

平成 30 年 5 月 30 日現在

機関番号：34315

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K13868

研究課題名(和文)コロイド分散系におけるエイジングと揺動散逸定理の破れ

研究課題名(英文) Aging and violation of fluctuation dissipation theorem in colloidal systems

研究代表者

深尾 浩次 (Fukao, Koji)

立命館大学・理工学部・教授

研究者番号：50189908

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：揺動散逸定理のずり流動下での破れの検出を最終目標として、マイクロレオロジー測定システムの構築を行った。1064nmのレーザー光でビーズのトラップと振動を行い、830nmのレーザー光でビーズの位置測定を行う。これらの刺激と応答の関係より感受率を求め、動的弾性率、粘度の測定に成功した。これらの測定をラポナイト懸濁液に用いることにより、エイジング過程の粘度の増大を観測することができた。今後はこの測定システムにずり流動装置を組み込むことにより、本来の目標であるずり流動下での揺動散逸定理の破れの観測に挑戦する。

研究成果の概要(英文)：A microrheology system has been developed in order to observe the violation of fluctuation dissipation theorems. Using this microrheology system, the viscosity of Laponite suspension systems could be observed during the aging process at room temperature. This observation suggests that the microrheology system can be used to determine the validity of the fluctuation dissipation theorem. In near future, this measurements will be done under shear flow.

研究分野：ソフトマター物理学

キーワード：マイクロレオロジー 粘度 ラポナイト 揺動散逸定理 アクティブ パッシブ

1. 研究開始当初の背景

熱平衡状態では、ある物理量の熱揺らぎの相関関数と外部からの微小な擾乱に対する応答関数の間には揺動散逸定理 (FDT) が成立する。それに対して、ガラス状態のような非平衡状態では一般に FDT が破れることが知られている。これに関連する国内外の研究動向として、欧州ではスピングラス系のエイジング領域では FDT が破れるが、有効温度をうまく定義することにより、見かけ上、FDT が回復することが、Cugliandolo, Kurchan & Peliti のシミュレーションにより見出されている。さらに、ずり流動下でも FDT が破れ、その破れの程度は有効温度で記述されることが、Yamamoto のシミュレーションにより明らかになっている。しかしながら、ずり流動下での FDT の破れと有効温度の存在に関する実験は皆無である。私たちはこれまでにガラス転移点近傍での平衡状態でのダイナミクスに関して、誘電緩和スペクトロスコピー法を用いた実験を行い、十分な理解を得ている。したがって、残されたガラス状態の理解がガラス転移機構の解明にとって重要であるとの理解に至った。非平衡状態であるガラス状態を理解するための第一ステップとして、熱平衡状態である液体状態や準安定な過冷却液体状態に外場を印加することにより、非平衡状態へ変化させ、FDT の破れをコントロールする本研究を提案したい。

2. 研究の目的

本研究では過冷却液体状態 (準平衡状態) にある物質に対して、ずり流動を印加することにより、非平衡状態を実現し、そこでの揺動散逸定理の破れを振動回路のノイズのパワースペクトルを測定することにより、実験的に検証することが当初の目的であった。実際には、研究の進捗に鑑みて、マイクロレオロジー測定システムを用いて、揺動散逸定理へのアプローチを行うこととし、マイクロレオロジー測定システムの構築を第一の目的とした。さらに、ずり印加により、平衡状態から非平衡状態への動的な変化を引き起こし、それによる揺動散逸定理の有無を明らかとすることが最終的な目標である。なお、本研究ではダイナミクスの特徴的な時間スケールが遅く、ダイナミクス測定が容易であるコロイド分散系を対象として測定を行う。とくに、Laponite などのコロイド分散系では、エイジングによる自発的な非平衡化が起こるので、ずりの印加による強制的な非平衡化との比較により、揺動散逸定理の破れを詳細に議論できる。

3. 研究の方法

図1に示すように、1064nm の YAG レーザーを偏向ビームスプリッターで2本に分岐したのち、一方の粒子をガルバノミラーに通すことにより、集光されたトラップサイトに正弦関数的な時間変動を与える、つまり、粒子をトラップするとともに、正弦関数的な揺動の印加を可能とする。これは、粒子が感じる調和

ポテンシャルの位置を振動させ、粒子への正弦関数的な外力 (外場) の印加を意味する。これに対して、830nm レーザーを1064nm レーザーの集光位置に集光させ、粒子の位置のモニターを行う。つまり、外場によって擾乱を受けた粒子が示す応答としての位置座標の検出を行うことになる。この2本のレーザー光の位置を図2に示すように、4分割フォトダイオードにより検出し、コンピュータでの解析を可能とする。

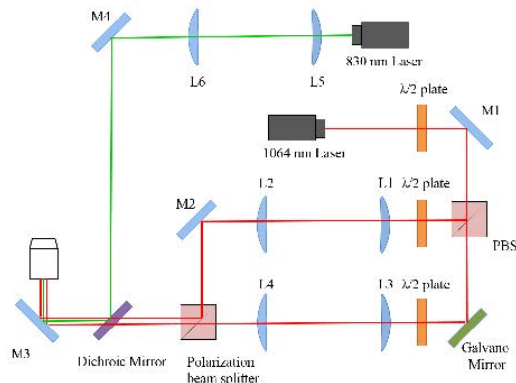


図1: 試料までの光学系ダイアグラム

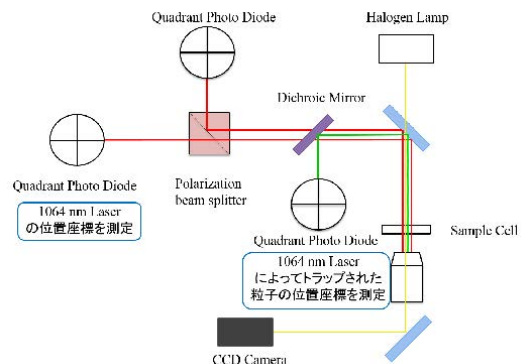


図2: 試料通過後の検出系ダイアグラム

4. 研究成果

50wt%グリセリン水溶液内のラテックス粒子 (直径 $2\mu\text{m}$) をトラップし、周波数 f で振動する外力を印加する。この外力に対する粒子位置の同一周波数での変化より求めた感受率を周波数の関数として、図3に示す。外力に対応する 1064nm の粒子位置を $x_L(t)$ とし、830nm のレーザーによる粒子の位置 $x(t)$ とすると、粒子の運動の基本方程式は

$$m\ddot{x} + \zeta\dot{x} + kx(t) + k_p x(t) = k_{OP}(x_L - x(t))$$

とかける。ここで、

$$x_L(t) = A_L \exp(i\omega t)$$

$$x(t) = A_P \exp(i\omega t - i\delta)$$

とすると、感受率は

$$\alpha^*(\omega) = \frac{k_{OT}}{i\omega\zeta + k + k_p + k_{OT}}$$

となる。ここで、 ζ および k はそれぞれ媒質の粘性摩擦、弾性に対応した量であり、これらより、媒質の粘弾性の評価が可能となる。

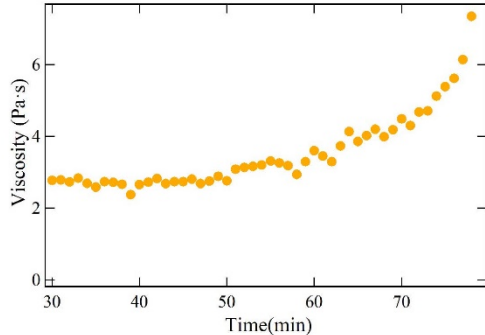


図3：50wt%グリセリン水溶液中におけるビーズの応答関数の実部・虚部の周波数依存性

これがマイクロレオロジーの基礎となる。また、 k_p および k_{OT} はそれぞれ位置測定用およびトラップ用レーザーによるばね定数である。図3より、100Hzあたりで感受率実部が低下し、感受率虚部がピークをもつことがわかり、本測定システムで線形応答が観測されていることがわかる。これにより、媒質の動的弾性率を評価することが、さらには、粘度の評価も可能となる。

この測定系を用いて、2.8wt%のラポナイト懸濁液の粘度の室温での時間発展を測定した結果が図4である。

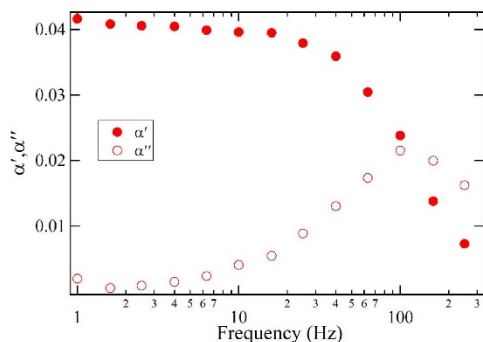


図4：振動周波数5Hzにおける2.8wt%ラポナイト懸濁液の粘度のエイジング時間依存性

図4に示すように、室温でのエイジング時間の経過とともに、粘度が単調の増加することが観測されている。ラポナイトはシアッキングが観測される典型的な物質群であることが知られており、今回のマイクロレオロジー測定により、そのレオロジー挙動が見事に観測されたといえる。これはこの測定システムの妥当性を示している。

今後は、本測定システムを用いて、ビーズ

の運動に対するパッシブおよびアクティブマイクロレオロジー測定を行い、揺動散逸定理の成否を確認する。さらには、ずり流動印加装置を組み込むことにより、平衡から非平衡状態への遷移をずり流動によって引き起こし、同様の測定を行い、本来の目的を達成するために研究を進める予定である。

5. 主な発表論文等(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計5件)

- ① R.Inoue, T.Kanaya, T.Yamada, K.Shibata, K.Fukao, Experimental investigation of the glass transition of polystyrene thin films in a broad frequency range, *Physical Review E* 97, 012501, (2018) (査読有). DOI:10.1103/PhysRevE.97.012501.
- ② 深尾浩次, 高分子積層薄膜のダイナミクスと界面相互作用, *日本接着学会誌*, 53/9, 303-309, 2017 (査読無).
- ③ T. Hayashi, K.Segawa, K.Sadakane, K.Fukao, N.L.Yamada, Interfacial interaction and glassy dynamics in stacked thin films of poly(methyl methacrylate), *J. Chem. Phys.* 146, 203305, 2017(査読有). DOI:10.1063/1.4974835.
- ④ Y.Nozaki, K. Yamaguchi, K. Tomida, N. Taniguchi, H.Hara, Y.Takikawa, K. Sadakane, K. Nakamura, T. Konishi, K. Fukao, Phase Transition and Dynamics in Imidazolium-Based Ionic Liquid Crystals through a Metastable Highly Ordered Smectic Phase, *J. Phys. Chem. B*, 120, 5291-5300, (2016) (査読有). DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b03804.
- ⑤ T.Konishi, W.Sakatsuji, K.Fukao, Y.Miyamoto, Temperature Dependence of Lamellar Thickness in Isothermally Crystallized Poly (butylene tere- phthalate), *Macromolecules*, 49, 2272-2280, (2016) (査読有). DOI: 10.1021/acs.macromol.6b00126.

[学会発表](計10件)

- ① K.Fukao, Discussion meeting on Changing properties of polymers via processing, *Experimental Polymer Physics*, 2018.
- ② 深尾浩次, 「高分子積層薄膜のダイナミクスと界構造」, 17-1 高分子基礎物性研究会「高分子の薄膜・界面解析の新展開」, 2017年.
- ③ 林達彦, 瀬川健太, 貞包浩一朗, 山田悟史, 深尾浩次, 「誘電緩和・中性子反射率測定による高分子積層薄膜のガラス転移ダイナミクス」, 平成29年度ソフトマター中性子散乱研究会, J-PARC MLF 利用者懇談会主催, 2017年.
- ④ K.Fukao, T.Hayashi, K.Sadakane, N.L.Yamada, P.Sotta, D.Long, 'Heterogeneous dynamics in thin polymer films', *Workshop on Recent Advances in Polymer Dynamics and Crystallization*, 2017.

- ⑤ T.Hayashi, K.Segawa, K.Sadakane, K. Fukao, N.L. Yamada, Interfacial interaction and glassy dynamics in stacked thin films of poly(methyl methacrylate), The 8th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems, 2017.
- ⑥ K.Fukao, N.Taniguchi, T.Hayashi, K.Sadakane, N.L. Yamada, P. Sotta, D. Long, Heterogeneous dynamics in single and stacked thin polymer films, Symposium on Structure and Behavior of Polymers from Equilibrium to Far-From-Equilibrium, Kyoto Institute of Technology, 2017.
- ⑦ Y. Nozaki, K. Yamaguchi, K. Tomida, N. Taniguchi, H. Hara, Y. Takikawa, K. Sadakane, K.Nakamura, T.Konishi, K.Fukao, Phase Transition and Dynamics in Ionic Liquid Crystals, EMN Meeting on Ionic Liquids Energy Materials Nanotechnology, 2016 (招待講演).
- ⑧ N.Taniguchi, K. Fukao, P. Sotta, D. Long, Electrode Polarization and Glassy Dynamics in Thin Films of Polyamide Random Copolymers, 9th International Conference on Broadband Dielectric Spectroscopy and its Application, 2016 (口頭発表).
- ⑨ N.Taniguchi, K. Fukao, P. Sotta, D. Long, Electrode Polarization Process and Glassy Dynamics in Thin Films of Polyamide Random Copolymers, XVII-th International Congress on Rheology (ICR2016), 2016 (口頭発表).
- ⑩ M.Hachiya, K.Sadakane, K.Fukao, Surface-inactive effect induced by adding nonionic surfactants on a mixture of water and organic solvent, EMN Meeting on droplets 2016, 2016 (招待講演).

[図書] (計 1 件)

- ① 鈴木祥仁, 深尾浩次 共訳, 界面の物理と化学, 丸善, 1-422 (2016), ISBN: 978-4-621-30079-4

6. 研究組織

(1) 研究代表者

深尾 浩次 (FUKAO, Koji)
立命館大学・理工学部・教授
研究者番号：50189908

(2) 研究分担者

瀧川 佳紀 (TAKIKAWA, Yoshinori)
立命館大学・理工学部・助教
研究者番号：20755483