

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 5 日現在

機関番号：34315

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23654154

研究課題名(和文)超薄膜電気容量測定による臨界カシミール効果の直接観察

研究課題名(英文)Direct observation of critical Casimir effect using capacitance measurements for thin polymer films

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) 2,900,000円、(間接経費) 870,000円

研究成果の概要(和文)：臨界組成のポリジメチルシロキサン/ポリエチルメチルシロキサン超薄膜系に対して、カシミール力の存在検証を目的として、電気容量の精密測定を行った。100kHzでの電気容量測定により、臨界温度近傍で引力的相互作用の存在が確認され、カシミール力の存在を示唆する結果が得られた。しかし、超薄膜での測定には成功せず、定量的な評価にまでは至っていない。また、ポリスチレンとポリ2クロロスチレン(P2CS)の多層膜に対して、様々な位置でのP2CSの過程による誘電緩和のシグナルのみを選択的に取り出し、過程の位置依存性観測に成功した。この結果はカシミール力の定量的な評価に向けて重要なものであると期待される。

研究成果の概要(英文)：The purpose of the present study was to elucidate the existence of Casimir force for thin films of polymer blends with a critical component. We made precise measurements of electric capacitance at 100kHz for thin films of poly(dimethyl siloxane)/poly(ethyl methyl siloxane) with 55 % wt fraction of PEMS. The electric capacitance decreases with increasing temperature above the glass transition temperature and then shows a plateau around the critical temperatures. This results suggest that there is an attractive interaction between two electrodes. The origin of the attractive force might be due to the Casimir forces, although the detailed measurements could not yet be done successfully. Secondly, we measured the dynamics of alpha-process of poly(2-chlorostyrene) thin films between two polystyrene thin films with various thicknesses using dielectric spectroscopy for annealing process. This experiment will be important for understanding of the microscopic mechanism of the Casimir effect.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学、生物物理・化学物理

キーワード：微小力測定 臨界カシミール効果 高分子ブレンド系 過程 界面相互作用

1. 研究開始当初の背景

媒質に固有の揺らぎが拘束された境界に働く有効的な力を生み出すことは良く知られている。特に、ソフトマター物理学の分野においては、P.G.de Gennes & M.E.Fischer により、流体での秩序パラメータの熱揺らぎが量子電磁気学での真空エネルギーの揺らぎに対応することが示されている。その結果、秩序パラメータの熱揺らぎの空間相関長が発散するブレンド系の臨界点近傍などで、臨界カシミール力が発生することが理論的に示された。

2. 研究の目的

臨界組成の高分子ブレンド超薄膜系を対象として、このようなカシミール力の存在を実験的に検証することが本研究の目標であった。臨界カシミール力の検出のために必要な極板間隔の微小な変化量を直接高精度で測定することが不可欠であり、その手法として、これまでに研究代表者により確立されてきた capacitive dilatometry 法を用いることを提案した。研究の進行とともに、当初想定した手法の適用が難しいことが判明したので、研究目的を相溶性高分子の界面でのダイナミクス測定にシフトし、カシミール力が発生する可能性がある高分子2成分ブレンド系の臨界点近傍で誘電緩和挙動を特に、界面近傍に限定して調べることとした。

3. 研究の方法

(1) 対象とする高分子ブレンドとして、まず、PDMS(ポリジメチルシロキサン)-PEMS(ポリエチルメチルシロキサン)ブレンド系を選択し、その臨界点近傍で誘電挙動を調べることとした。capacitive dilatometry 法を用いるために、電極間に PDMS-PEMS ブレンドを挟み込む必要がある。しかし、PDMS-PEMS ブレンド系は、室温では液体であり、上部電極の蒸着は難航した。金属板間に挟むことも可能であるが、超薄膜での測定が必要であるために、蒸着法を用いたコンデンサー作製手法を開発する必要があった。

(2) 相溶性の高分子ブレンド系として、ポリスチレン(PS)とポリ2クロロスチレン(P2CS)を選び、PS 薄膜中の異なる位置に P2CS 薄膜を挟み込んだ多層膜を作製した。

(3) 上記の手法により作製した試料に対して、インピーダンスアナライザーを用いた誘電緩和スペクトロスコピー法を適用することにより、ダイナミクス測定を行う。また、電気容量の絶対値測定より、極板間隔の精密測

定を行う。

4. 研究成果

(1) 図1には、PDMS-PEMS ブレンド系の測定結果を示す。用いた試料は PEMS 重量分率が 55% の臨界組成のブレンドであり、臨界温度は 30 近傍である。図に示した結果は周波数 100kHz での複素電気容量実部 C' の温度分散である。170 K あたりにガラス転移に伴う C' のピークが観測されるが、その後は温度の上昇とともに、 C' の一様な低下が観測される。この C' の減少は温度上昇に伴う熱膨張に起因していると考えられる。しかし、臨界温度あたりで、プラトーを示すのがわかる。このことは、熱膨張による極板間隔の広がりに逆らって、極板間隔を縮める効果が働いている、言い換えると、極板間に引力的な相互作用が働いていることを示唆している。この引力相互作用の原因の一つとして、カシミール効果があることが期待される。図1の結果は 5wt% のトルエン溶液からスピコートにより作製した薄膜での結果であり、数百 nm の膜厚を持つバルクと見做せる系での結果である。カシミール効果の定量的な検証には、より超薄膜での同様の測定が不可欠であるが、残念ながら、これまでのところ、そのような測定に成功していない。

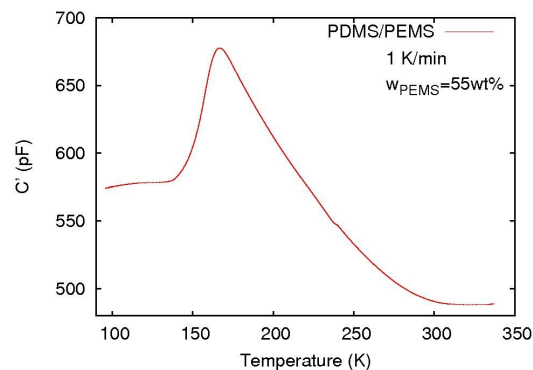


Fig.1 PDMS/PEMS (w_PEMS=55%) における複素電気容量実部の温度依存性

(2) PS/P2CS 多層膜に対して誘電緩和測定を行った結果を示す。図2は2枚のPS 薄膜の間に P2CS 薄膜を挟み込んだ多層膜の規格化された誘電損失の時間発展を表している。中央に観測される PS の過程のピークに加えて、低周波数側に P2CS の過程によるシグナルが観測されている。この P2CS のシグナルのみを選択的に取り出すことにより、様々な位置での P2CS の過程のダイナミク

スを調べることが可能となる．そのために，シリアルな等価回路を仮定し，誘電損失の周波数依存性より，P2CS の 過程の緩和率 f_{max} および誘電緩和強度 を評価した．図3にはガラス転移温度以上でのアニール過程における f_{max} の時間発展を示す．これらの結果より以下のことがわかる．

上部電極に近いところでは， 過程の緩和率はアニール過程の時間経過とともに，より速い過程に移行するが，下部電極および基板に近いところでは，逆により遅いダイナミクスへと変化することがわかる．この結果はこれまでの蛍光分子でのラベリングによる蛍光強度の測定や，重水素化した高分子層からのガラス転移温度の選択的な評価により得られている 過程ダイナミクスの位置依存性の結果とよい一致を示している．

図にはは示していないが，P2CS の 過程の緩和強度のアニール時間依存性も明確な位置依存性を示した．

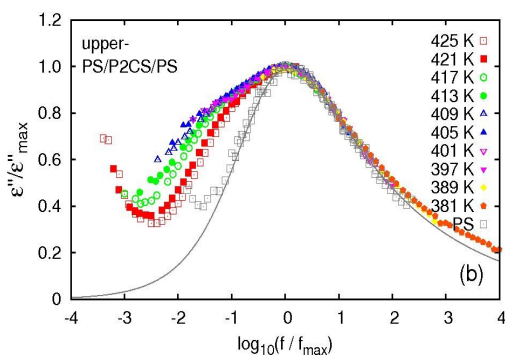


Fig.2 PS/P2CS/PS 多層膜における様々な温度での規格化された誘電損失スペクトル

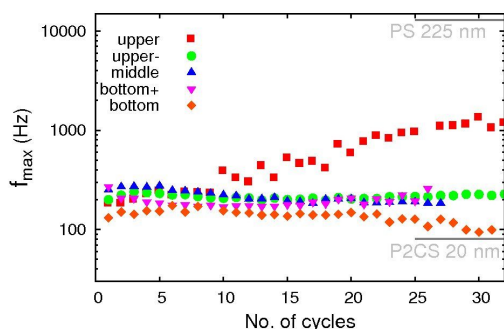


Fig.3 様々な位置での 過程の緩和時間のアニールサイクル数依存性

PS/P2CSはLCST型の相溶性高分子ブレンド系であり，臨界温度は140 近傍にあることが報告されている．本研究では，この臨界点近傍で，PSとP2CSのそれぞれからなる層界面での相互拡散の時間発展の位置依存性を

測定している．カシミール効果がこの高分子ブレンド系でも観測されるならば，界面での拡散機構にも影響を与えることが期待される．それゆえ，本研究成果はカシミール効果の直接観察のための重要な予備データとなることが期待される．

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12件)

T. Hayashi, K. Fukao, Segmental and local dynamics of stacked thin films of poly(methyl methacrylate), Phys. Rev. E, 89, 022602-1-10, (2014) (査読有), DOI:10.1103/PhysRevE.89.022602.

K. Nakamura, K. Fukao, Dielectric relaxation behavior of polymerized ionic liquids with various charge densities, Polymer, 54, 3306-3313, (2013) (査読有), DOI:10.1016/j.polymer.2013.04.039.

K. Nakamura, K. Fukao, T. Inoue, Viscoelastic behavior of polymerized ionic liquids with various charge densities, Nihon Reoroji Gakkaishi, 41, 21-27 (2013) (査読有), DOI: 10.1678/rheology.41.21.

K. Fukao, T. Terasawa, Y. Oda, K. Nakamura, D. Tahara, Glass transition and aging dynamics in single and stacked thin polymer films, J. Soc. Rheo. Jpn., 40, 121-128 (2012) (査読有), DOI:10.1678/rheology.40.121.

A. Harada, T. Oikawa, H. Yao, K. Fukao, Y. Saruyama, A Kinetic study on the response of the relaxation time of the process to quick temperature change around the glass transition, J. Phys. Soc. Jpn. 81 065001-1-2 (2012) (査読有), DOI:10.1143/JPSJ.81.065001.

K. Nakamura, K. Fukao, T. Inoue, Dielectric relaxation and viscoelastic behavior of polymerized ionic liquids with various counter anions, Macromolecules, 45, 3850-3858, (2012) (査読有), DOI:10.1021/ma300040b

K. Fukao, T. Terasawa, Y. Oda, K. Nakamura, D. Tahara, Glass transition dynamics of stacked thin polymer films,

Phys. Rev. E 84,041808 (2011) (査読有), DOI:10.1103/PhysRevE.84.041808.
T. Konishi, W. Sakatsuji, K. Fukao, Y. Miyamoto, Polymer crystallization mechanism through a meso-morphic state, Phys. Rev. B 84, 132102 (2011) (査読有), DOI:10.1103/PhysRevB.84.132102.
M. Mizuno, K. Nakamura, T. Konishi, K. Fukao, Glass transition and thermal expansivity in silica-polystyrene nanocomposites, J. Non-Cryst. Solids, 357, 594-597 (2011) (査読有), DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2010.06.061.
K. Nakamura, K. Fukao, T. Saiwaki, T. Inoue, Viscoelastic behavior of the polymerized ionic liquid poly(1-ethyl-3-vinylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonylimide)), Macromolecules, 44, 7719-7726 (2011) (査読有), DOI:10.1021/ma201611q.
K. Nakamura, K. Fukao, Systematic dielectric relaxation study of solid-like polyelectrolyte surfactant complexes formed between poly(styrene sulfonate) and cationic surfactants, Macromolecules, 44, 3053-3061, (2011), (査読有), DOI:10.1021/ma102808y.
深尾 浩次, 誘電測定で見る高分子薄膜のガラス転移と非平衡緩和, 高分子, 60(4), 174-177, (2011) (査読無).

[学会発表](計 55 件)

K. Fukao, H. Takaki, T. Hayashi, Glass transition and dynamics of multi-layered thin polymer films, 7th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems (Jul. 24, 2013), Barcelona, Spain (招待講演).
K. Fukao, H. Takaki, T. Terasawa, K. Nakamura, D. Tahara, Heterogeneous and aging dynamics in single and stacked thin polymer films, 7th International Conference on Broadband Dielectric Spectroscopy and its Applications (Sep. 6, 2012), Leipzig, Germany (招待講演).
K. Fukao, T. Terasawa, Y. Oda, K. Nakamura, D. Tahara, Glass transition dynamics of stacked thin films of polymers, French-Japanese meeting on Jamming, Glasses and Phase transitions, Institut Henri Poincare, Paris, France,

December 7 2011 (招待講演).

K. Fukao, T. Terasawa, Y. Oda, K. Nakamura, D. Tahara, Glass transition dynamics of stacked thin films of polymers, Discussion Meeting: Challenges in and Potential of Polymer Physics, Schluchsee, Germany, May 5, 2011 (依頼講演).

[図書](計 3 件)

K. Fukao, H. Takaki, T. Hayashi, Heterogeneous dynamics of multi-layered thin polymer films, Chap.9 of "Advances in Dielectrics", Springer, (2014) (印刷中).

K. Fukao, T. Terasawa, Y. Oda, K. Nakamura, D. Tahara, Heterogeneous and aging dynamics in single and stacked thin polymer films, Adv. Polym. Sci., 25, 65-106 (2013).

深尾 浩次, 高分子の誘電インピーダンス測定の原理, 測定例と注意点, 電気化学/インピーダンス測定のノウハウと正しいデータ解釈, (株) 技術情報協会, 5章 5 節, 508-511, (2013).

[産業財産権]

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

[その他]

研究代表者のホームページ

<http://www.softmat.se.ritsumeai.ac.jp>

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

なし

(3)連携研究者

なし