

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 2 日現在

機関番号：34315

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25610127

研究課題名(和文)流動下での高分子過冷却液体の有効温度

研究課題名(英文)Effective temperature of polymer supercooled liquid under flow

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) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：光ピンセットを用いて、有効温度測定を行うことを目的として、光ピンセットの立ち上げを行った。1) レーザーの光路の改良により、2種類の微粒子をそれぞれ異なる位置で光トラップでき、レーザーの光路を変動させることで、補足した微粒子の位置を自由に制御できるように調整した。2) トラップした微粒子の熱運動の様子を4分割フォトダイオードを用いて観測するシステムを構築した。これにより、空間・時間分解能を10nm、10 μ sスケールに向上させることができた。残念ながら、期間内での研究目的の遂行は出来なかったが、今後も研究を続け、マイクロレオロジー実験により、有効温度の定量的な評価、その破れについて議論を行う。

研究成果の概要(英文)：We developed optical tweezers system in order to measure effective temperature of the non-equilibrium glassy system. First, we built up measurement system as follows: 1) Polarized beam splitter and half-wavelength plate were inserted into optical path to acquire the availability of two laser paths. We confirmed that two different particles could be optically trapped on independent locations. Furthermore, it became also possible to control the position of the trapped particle as we like. 2) We built up the system by which we can observe thermal motions of trapped particles using quadrant photo diodes. With this system, we could obtain spacial and temporal resolution of 10 nm and 10 μ s. To our regret, we have not yet attained the final destination until now. Even after finishing the planned research period, we shall continue this research project. We will try to do micro rheology experiment to measure effective temperature quantitatively and will discuss the observed results.

研究分野：ソフトマター物理学

キーワード：非平衡 光ピンセット マイクロレオロジー 光トラップ 有効温度

1. 研究開始当初の背景

熱平衡状態では、物理量の熱揺らぎの相関関数と外部からの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、非平衡状態では一般にFDTが破れることが知られている。しかし、FDTが破れていても、有効温度をうまく定義することにより、見かけ上、FDTが回復することが知られている。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明らかになっている。

非平衡状態であるガラス状態を理解するための第1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破れの機構を理解し、それを制御することが重要な課題となっている。

2. 研究の目的

本研究では高分子液体・過冷却液体に対して、外場を印加することにより、強制的に、平衡状態、準平衡状態、非平衡状態を作り出し、それぞれの状態で有効温度を測定することが目的である。当初の予定では電気回路のノイズ測定より、FDTを評価する予定であったが、光ピンセットを用いたactive, passiveマイクロレオロジーを用いることにより、より有効な議論が可能であることがわかった。そのため、まずは、光ピンセットの立ち上げを行い、それを用いて、最終目的へのアプローチを行うこととした。

3. 研究の方法

(1) 光ピンセットシステムの構築

本研究では、まず Figure 1 示す光ピンセットシステムを構築した。装置は、IRレーザー(Cobolt製)、光学素子(シグマ光機製、ソーラボ製)、4分割フォトダイオード(ソーラボ製)、光学顕微鏡(NIKON製)から構成される。レーザー光源から出力されたレーザー光(CW, $\lambda=1064\text{nm}$)は、偏光ビームスプリッター(PRS)を用いて2本に分岐させた。

分岐させたレーザー光のうちの1本はガルバノミラーを通して、光路を空間的にスキャンさせられるように設定した。2本のレーザー光はそれぞれ、顕微鏡対物レンズの焦点位置で集光されるように調整した。サンプルセルを透過した2本のレーザー光は、コンデンサーレンズを用いて再度集光し、そのうちの1本を4分割フォトダイオードに導入させた。

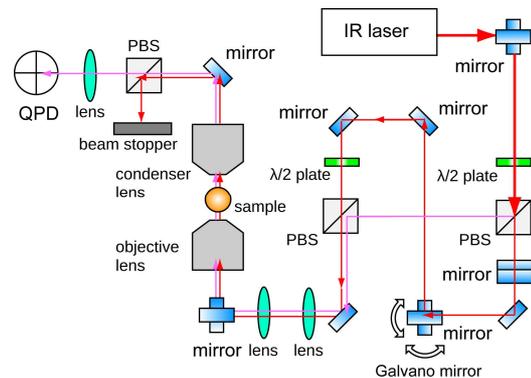


Figure 1: 本研究で構築した光ピンセットシステムの概観。

(2) レーザー光に捕捉された微粒子の力学測定

直径 $1.1\ \mu\text{m}$ のポリスチレンビーズ(シグマ・アルドリッチ製)を水で希釈し、厚さ 1.5mm の試料セル中に密封し、顕微鏡ステージ上に設置した。まず、1本のレーザー光を用いて1個のポリスチレンビーズを捕捉し、このビーズの熱揺らぎの様子を顕微鏡カメラ(Watec)及び4分割フォトダイオードで観測した。次に、2本のレーザー光を用いて2個のポリスチレンビーズをそれぞれ異なる位置で捕捉し、その挙動を観測した。

4. 研究成果

(1) 1本のレーザー光を用いた微粒子の捕捉と、その捕捉力の測定

Figure 2は、位置を固定した1本のレーザー光に捕捉されたポリスチレンビーズを顕微鏡カメラで6.7秒観測し、その重心位置をトレースした結果である。レーザーの強度を

大きくすることで、ポリスチレンビーズの揺らぎの空間スケールが小さくなる様子が分かる。ここで、レーザー光による微粒子の捕捉力は、バネ定数 k を用いて $F = kx$ に従うことが知られており、捕捉力を含めたランジュバン方程式

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -\gamma \frac{dx}{dt} + F_{\text{random}} - kx \quad (1)$$

を解くと

$$k = \frac{K_B T}{\langle x^2 \rangle} \quad (2)$$

が導かれる。式(2)に実験値を代入したところ、レーザーの強度が 30mW と 400mW の場合でそれぞれ、 $k = 1.5 \text{ pN}/\mu\text{m}$ 及び $k = 1.2 \times 10^2 \text{ pN}/\mu\text{m}$ となることが分かった。

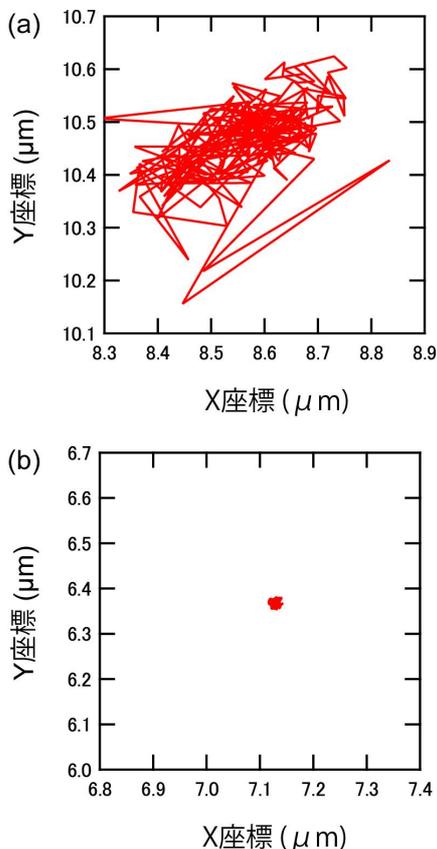


Figure 2: 1本のレーザー光に捕捉されたポリスチレンビーズを顕微鏡カメラで6.7秒観測し、その重心位置をトレースした結果。(a) レーザー光の強度が 30mW のとき。(b) レーザー光の強度が 400mW のとき。

このように、ポリスチレンビーズの熱揺らぎを顕微鏡カメラで観測することで、ビーズに働く捕捉力のバネ定数を見積もることが

できることが確認できた。しかしながら、(i) 顕微鏡カメラのフレームレートは通常 30 フレーム/秒であるため、これよりも速い時間スケールで熱揺らぎを測定することができない。また、(ii) 顕微鏡画像の分解能は $1 \mu\text{m}$ スケールであるため、これよりも微小な空間スケールで熱揺らぎを測定することは不可能である。これら2つの問題点があるため、光ピンセットシステムを用いてマイクロレオロジー実験を精密に行うためには、画像解析以外の方法を用いる必要がある。そこで我々は、最大 150kHz の周波数と nm スケールの空間サイズで微粒子の熱揺らぎを測定できる4分割フォトダイオードを更に導入して、捕捉力のバネ定数 k の見積もりを引き続き行

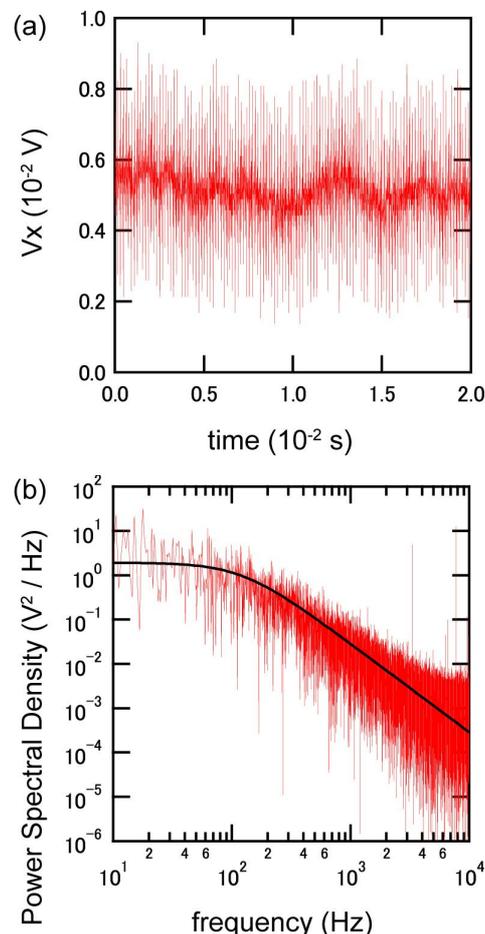


Figure 3: (a) 直径 $1.1 \mu\text{m}$ のポリスチレンビーズを 500mW のレーザーで捕捉したときに観測された、4分割フォトダイオードの信号の時間依存性。(b) (a)の信号のパワースペクトル密度。実線は式(3)によるフィッティングの結果を示す。

Figure3は直径1.1 μmのポリスチレンビーズを500mWのレーザーで捕捉したときに観測された、4分割フォトダイオードの信号の時間依存性(a)とそのパワースペクトル密度(b)である。パワースペクトル密度は

$$S_{vv} = \frac{\rho^2 k_B T}{6\pi^2 \eta R ((k/12\pi^2 \eta R)^2 + f^2)} \quad (3)$$

に従うことが知られているが、本研究結果も式(3)で説明できることが確認された。また、式(3)によるフィッティングからバネ定数 k を求めたところ、 $k = 3.0 \times 10^2$ pN/μm が得られた。この値は、400mWでの k を画像解析から求めた値 ($k = 1.2 \times 10^2$ pN/μm) と比較しても辻褃が合う。

(2) 2本のレーザー光を用いた微粒子の捕捉

更に我々は、2本のレーザー光を用いて2個の微粒子を捕捉させて実験を行った。Figure 4は現在得られている予備的な結果である。直径1.1 μmのポリスチレンビーズA、Bをそれぞれ異なる位置で捕捉し、更にAを右回りに0.6Hzで回転運動をさせている。今後は、ビーズAの空間的なスキャンがビーズBの熱揺らぎに与える影響に着目して更に実験を行う。これにより、光ピンセットシステムを用いた「アクティブマイクロレオロジー」測定を実現させる予定である。

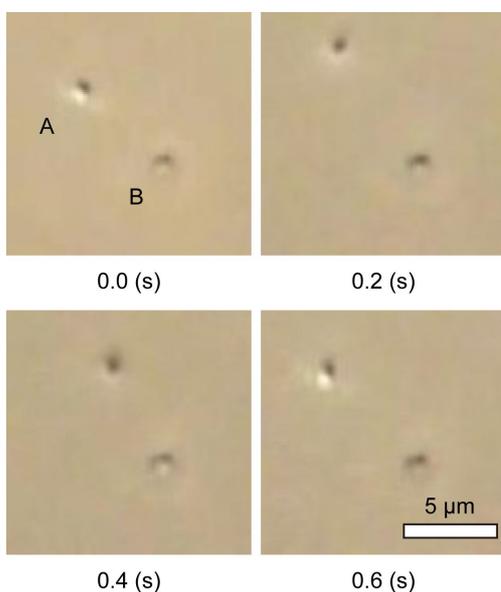


Figure 4: 2本のレーザー光で捕捉した直径1.1 μmのポリスチレンビーズ。Aのビー

ズは0.6Hzで右回りに回転運動をさせている。

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)

N.Taniguchi, K.Fukao, P.Sotta, D. R. Long, Dielectric relaxation of thin films of polyamide random copolymers, Phys. Rev. E 91, 052605 (2015) (査読有)
10.1103/PhysRevE91.052605.

Qui Tran-Cong-Miyata, T.Kawamoto, Dan-Thuy Van-Pham, H. Nakanishi, T. Norisuye, K.Fukao, Effects of Molecular Weight on the Local Deformation of Photo-Cross-linked Polymer Blends Studied by Mach-Zehnder Interferometry, Polymer Journal, 46, 819-822, 2014.
10.1038/pj.2014.63 (査読有)

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

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) 10.1678/rheology.41.21.

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

〔学会発表〕(計40件)

深尾浩次, 高分子薄膜のガラス転移, 結晶化とダイナミクス, 先端化学・材料技術部会・コンピュータケミストリ分科会・高分子WG講演会, 平成26年11月5日, ホテル鞠水亭, 浜松(静岡県)(招待講演)

深尾浩次, 高分子薄膜の結晶化とガラス転移, 第26回高分子基礎物性研究会講座「高分子結晶の基礎と応用」平成26年10月9日, 東京大学山上会館(東京都)(招待講演)

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, 2013.7.24, Barcelona, Spain (招待講演)

〔図書〕(計4件)

深尾浩次, 高分子材料の交流インピーダンス法による誘電評価, 正しい電気特性の測定, 評価とデータ解釈, (株) 技術情報協会, 第 6 章, 第 1 節, 印刷中, (2015).

K. Fukao, H. Takaki, T. Hayashi,
Heterogeneous dynamics of Multilayered thin polymer films, Chap.9 in “Advances in Dielectrics” (2014), 179-212.

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).

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).

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

貞包 浩一郎 (SADAKANE, Koichiro)
立命館大学・理工学部・助教
研究者番号 : 50585148

(3) 研究協力者

藤井 洋介 (FUJII, Yosuke)
立命館大学大学院・理工学研究科・M1