

## 論文の内容の要旨

### 論文題目

レーザー干渉計による揺動散逸定理を応用したゴム粘弾性の精密測定

氏名 鍛島 麻理子

#### 1. はじめに

ゴムなどの高分子は、加えた力に対して瞬時に応答が現れる弾性的性質と、加えた力に対し、時間的な遅れを伴った応答を示す擬弾性の性質、そして、不可逆的な応答を伴う粘性の性質とを併せ持つ粘弾性を示す。粘弾性をあらわす量として、複素コンプライアンスなどが用いられる。

試料に周期的応力  $\sigma(t) = \sigma_0 e^{i\omega t}$  を加えたとき、その応答である変位を  $\gamma(t)$  とすると、

複素コンプライアンス  $J^*(i\omega)$  は

$$\gamma(t) = J^*(i\omega) \sigma(t) \quad (1)$$

とあらわされる。複素コンプライアンスを  $J^*(i\omega) = J'(\omega) - iJ''(\omega)$  のように実部と虚部に分けたとき、実部  $J'(\omega)$  を動的貯蔵コンプライアンス、虚部  $J''(\omega)$  を動的損失コンプライアンスとよぶ。これらの量から、試料の力学特性についての知識が得られるだけでなく、分子論的な特性についての知見も得られるため、粘弾性特性の測定は重要である。

現在市販されている粘弾性測定装置の多くは、最小変位振幅が数十 nm オーダーであるが、今回、レーザー干渉計をセンサとして用いた装置を作り、nm オーダーの変位振幅での粘弾性測定を行った。また、試料の熱揺らぎを直接測定し、熱揺らぎという力学の基本量と比較することにより、この測定系の線形、定常性を確かめ、また、測定に必要なパラメータの校正が正しいかを議論できる。た。このような微小振幅で測定を行うことにより、静置した、平衡状態のごく近傍での、試料の粘弾性特性を知ることができる。また、完全に線形な測定が行え、試料の破壊などの心配もないという利点がある。

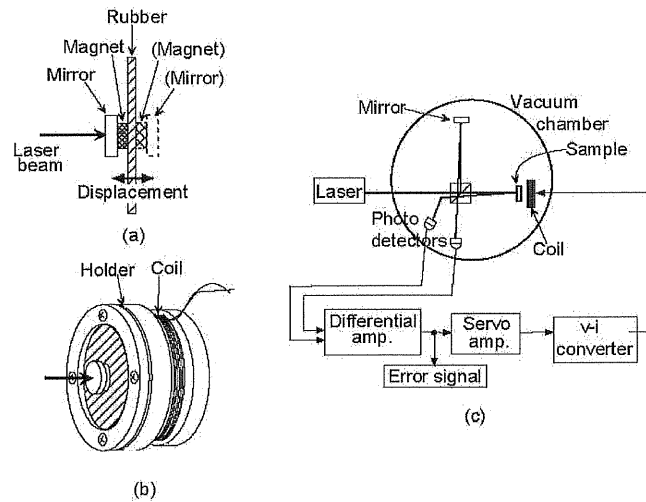
#### 2. 試料と装置

試料として、ネオプレンゴム、フッ素ゴム、シリコンゴムの直径 30 mm、厚さ 1 mm または 2 mm の円板を用いた。この板の表面に、マグネット、さらにその上にミラーをエポキシ系接着剤で貼り付けた(図(1(a)))。この試料を、アクリル樹脂製のホルダにはさんで固定した(図(1(b)))。ホルダにはコイルが巻いてあり、このコイルと試料表面のマグネットとで、試料に力を加える。

試料の、力に対する変位を測定するため、マイケルソン型レーザー干渉計を用いた(図(1(c)))。マイケルソン型干渉計では、片方の腕に試料、もう片方の腕に固定した参照鏡をとりつけることにより、試料の変位を測定することができる。

今回組み立てた干渉計では、腕の長さの差に比例した信号電圧が得られるが、これをサーボ回路を介して参照鏡に取り付けたピエゾアクチュエータにフィードバックすることにより、干渉計がもっとも感度のよい点で安定に動作するように制御した。

この試料に、ある周波数の力を加え、それによる変位を測定する、ということをして、周波数を掃引して繰り返すことにより、広い周波数帯域でのコンプライアンスを測定することができる。



図(1) 試料と実験装置 (a)試料、(b)ホルダ、(c)実験ブロック図

### 3. 微小変位振幅での粘弾性測定

試料の複素コンプライアンス  $J^*(\omega)$  (m/N)は、干渉計への入力電圧  $V_{in}$  (V)と出力電圧  $V_{out}$  (V)から、干渉計の感度  $H_I$  (V/m)、V-I コンバータの変換係数  $R$  ( $\Omega$ )、コイルの力発生効率  $H_{coil}$  (N/A)を用いて、

$$J^*(\omega) = \frac{R}{H_I H_{coil}} \frac{V_{out}}{V_{in}} \quad (2)$$

と表される。これらのパラメータは全て実測できるので、これらを用いて、直接、コンプライアンスを得ることができる。

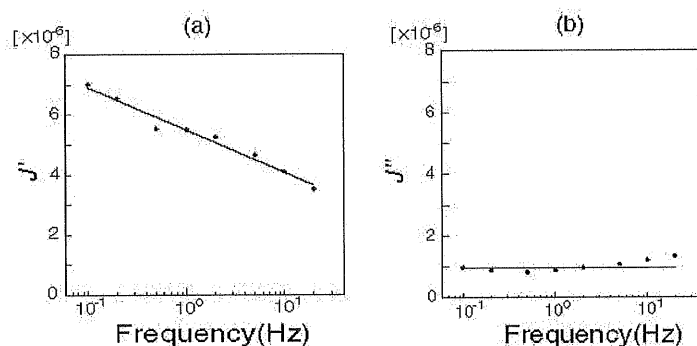
信号の取得は、まず、市販の FFT アナライザを用いて行った。後に、さらに低周波数での測定を定常状態で行うため、実験系をより細かく制御する必要が出てきたので、ロックインアンプを用いて信号を取得した。

図(2)に、フッ素ゴムについてのコンプライアンス測定の結果を示す。

ここで加えた力による変位振幅は、熱振動の大きさの十倍から百倍程度であり、このような非常に微小な振幅で粘弾性測定を行った例はほとんどない。

損失コンプライアンスは周波数によらずほぼ一定値をとり、ゴム状平坦領域が見えていると考えられる。マクスウェルモデルを  $1/\tau$  ( $\tau$ : 緩和時間)の重みをつけて重ね合わせた

一般的なモデルを、測定されたコンプライアンスにフィッティングした結果を図(2)に実線で示した。よくフィットできており、今回の測定周波数より広い範囲の時定数を持つ多くの緩和が存在することがわかる。



図(2) フッ素ゴムの(a)貯蔵コンプライアンス(b)損失コンプライアンス

#### 4. 変位換算熱揺らぎの測定

前述の粘弾性測定と同じマイケルソン干渉計を用いて、試料の変位換算熱揺らぎのパワースペクトルの直接測定を行った。熱揺らぎのパワースペクトル測定の際には、試料ホルダのコイルに電流を流さず、試料に力を加えない状態で静置して、試料の熱揺らぎによる自由振動を測定した。測定には市販のFFTアナライザを用いた。

線形、定常な系では、コンプライアンスの虚部は、熱揺らぎのパワースペクトルと、揺動散逸定理によって結び付けられる。熱揺らぎのパワースペクトルを  $S_x(\omega)$ 、力学損失を表すコンプライアンスの虚部を  $J''(\omega)$  とすると、揺動散逸定理は

$$S_x(\omega) = -\frac{4k_B T}{\omega} J''(\omega) \quad (3)$$

とあらわされる。直接測定した熱揺らぎのパワースペクトルと、測定した損失コンプライアンスから(3)式を用いて計算されたパワースペクトルとを比較することができる。

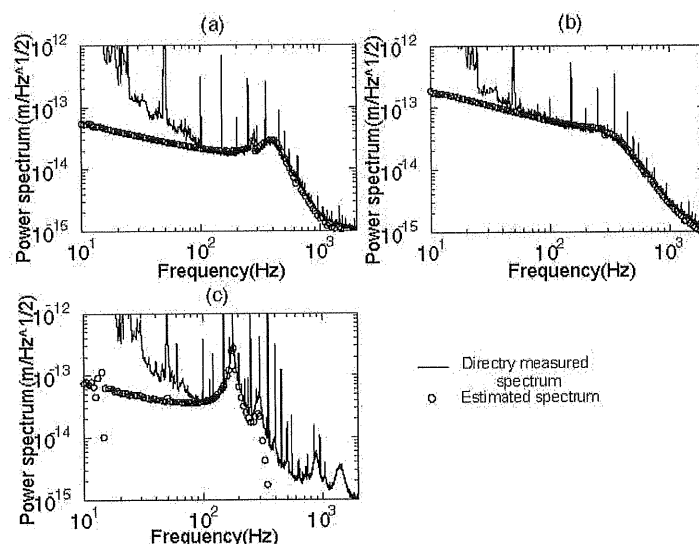
三種類の試料についての熱揺らぎの直接測定の結果と、コンプライアンスから(3)式を用いて計算されたパワースペクトルとを、図(3)に示した。

それぞれ 100 Hz から 2 kHz の間で、熱揺らぎのパワースペクトルが測定できている。ノイズスペクトルは、100 Hz 以下では地面振動などのノイズが大きく、また、2 kHz 以上は干渉計のショットノイズリミットに達してしまい、これらの周波数領域では熱揺らぎのスペクトルは見えていない。それぞれのスペクトルで数百 Hz に見られる大きなピークは、試料の形によって決まる力学共振のピークである。

直接測定した熱揺らぎのパワースペクトルと、コンプライアンスから(3)式を用いて計算したパワースペクトルとは、調整パラメータを用いずに 100 Hz から 2 kHz の間でよく一致した。このことから、今回行われた微小振幅でのコンプライアンスの測定が、揺動散逸定理が成り立つ、熱平衡状態の非常に近傍で、線形、定常の条件を満たして行われた、

ということが示される。

また、共振周波数より低周波側で損失コンプライアンスが周波数によらずほぼ一定値をとることから、これらの熱揺らぎのスペクトルには、共通して、 $1/f$ の周波数特性が見られる。力学系の熱揺らぎの低周波数領域における $1/f$ 特性は、多くの力学損失の少ない物質で見られることは知られていたが、力学損失の大きい試料でも $1/f$ 特性が見られることを示した。損失のメカニズムや大きさがまったく異なる物質で同様の現象が観察されることは何らかの普遍性の発現を示唆し、興味深いと考える。



図(3) 直接測定した熱揺らぎのパワースペクトル(実線)とコンプライアンスからの予想スペクトル(白丸)  
(a)ネオプレンゴム(b)フッ素ゴム(c)シリコンゴム

## 5. まとめ

レーザー干渉計を用いて、微小振幅でのコンプライアンスの測定を行った。また、試料の熱揺らぎを直接測定し、測定されたコンプライアンスとを、揺動散逸定理を用いて比較することにより、今回示したコンプライアンス測定が、正しい校正の元、非常に平衡に近い状態で、線形性、定常性を満たして行われたことを示した。

ゴムや高分子の分野では、その熱揺らぎについて議論されることはあまりない。しかし、ゴムにおいても、実験室レベルの短時間においては、十分熱揺らぎについて議論できる力学系として取り扱えることがわかった。今後、ゴムなどにおいても熱揺らぎについての議論をしていくことにより、さらに物性についての知見を深めていくことができる可能性を見出した。

また、今まで力学損失の小さい物質で知られていた熱揺らぎの $1/f$ の周波数特性が、ゴムという力学損失の大きな物質においても見られることを示した点も重要である。