屈折率と複屈折

光　:　電磁波

屈折率

複屈折　:　屈折率異方性＝配向

屈折率と化学構造

Lorentz-Lorenzの式

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{M}{\rho}=\frac{4}{3}\pi NP$$

n : 屈折率
M : 分子量
ρ : 密度
N: アボガドロ数
P : 分極率

高分子の場合，繰り返し単位について考える

$$P=\sum_i P_i$$

P_i : 結合分極率

一般に屈折率は

フッ素以外のハロゲン，芳香環を含むと大

フッ素，水素を多く含むと小

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{M}{\rho}=\frac{4}{3}\pi NP$$

具体的な結合分極率

化学結合		P
C-C		4.9×10^{-25} cm^3
C-H		6.7
C_{aro}-C_{aro}		10.7
C_{aro}-C_{ali}		6.7
C=O		13.3
C-O		6.0
C-C		16.8
C_{aro}-S		21.3

PTFE 1.35

$$-\!\left(CF_2-CF_2\right)\!-_n$$

PVDF 1.43

$$-\!\left(CH_2-CF_2\right)\!-_n$$

PP 1.47

$$-\!\left(CH_2-\underset{CH_3}{\overset{H}{C}}\right)\!-_n$$

PMMA 1.49

$$-\!\left(CH_2-\underset{COOCH_3}{\overset{CH_3}{C}}\right)\!-_n$$

PE 1.51

$$-\!\left(CH_2-CH_2\right)\!-_n$$

PA6 1.53

$$-\!\left(NH-\!\left(CH_2\right)\!-_5CO\right)\!-_n$$

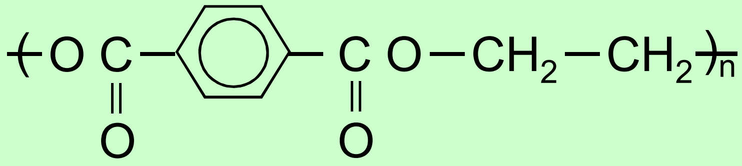
PA66 1.53

$$-\!\left(NH-\!\left(CH_2\right)\!-_6NH-CO-\!\left(CH_2\right)\!-_4CO\right)\!-_n$$

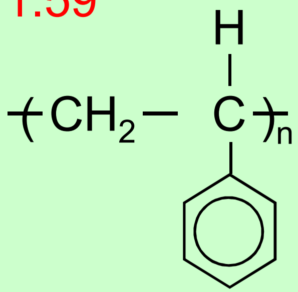
PVC 1.55

$$-\!\left(CH_2-\underset{Cl}{\overset{H}{C}}\right)\!-_n$$

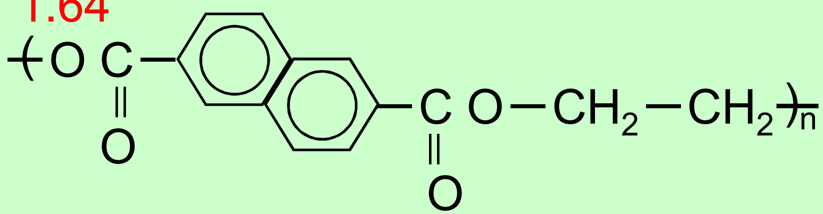
PET 1.58



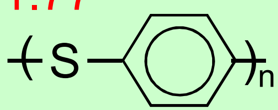
PS 1.59



PEN 1.64



PPS 1.77



複屈折　＝　屈折率異方性　＝　分極率異方性

固有複屈折（極限複屈折）　＝ 完全結晶の複屈折，完全配向物の複屈折

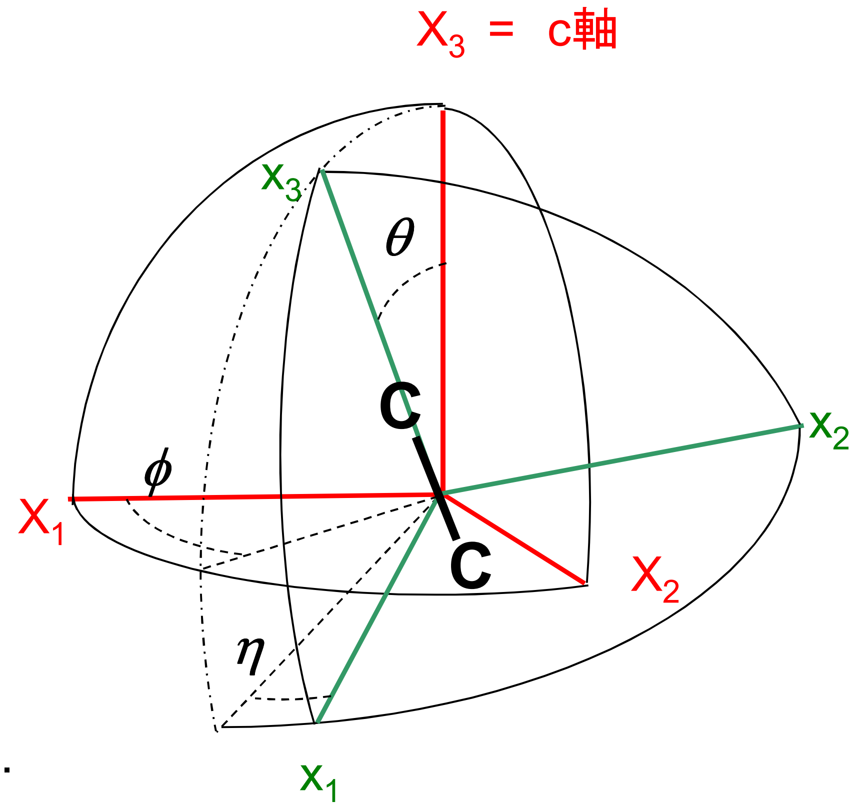
分極率は2階のテンソル量

例えばC-C結合を考え，結合軸を

O-$x_1x_2x_3$ 直行座標系のx_3軸の

方向におくと，

$$P_{kl}^{0} = \begin{pmatrix} P_T & 0 & 0 \\ 0 & P_T & 0 \\ 0 & 0 & P_L \end{pmatrix}$$



これを，O-$X_1X_2X_3$直交座標系に変換する.

ここで，O-$X_1X_2X_3$は試料に固定した座標系で，

たとえばX_3をMDとする

Euler 角 (θ,ϕ,η) とすれば，座標変換マトリックス a_{ij} は，

$$a_{ij}=\begin{pmatrix} \cos\theta\cos\phi\cos\eta-\sin\phi\sin\eta & -\cos\theta\cos\phi\sin\eta-\sin\phi\cos\eta & \sin\theta\cos\phi \\ \cos\theta\sin\phi\cos\eta+\cos\phi\sin\eta & -\cos\theta\sin\phi\sin\eta+\cos\phi\cos\eta & \sin\theta\sin\phi \\ -\sin\theta\cos\eta & \sin\theta\sin\eta & \cos\theta \end{pmatrix}$$

$$P_{ij}=a_{ik}a_{jl}P^0_{kl}$$

注） Einstein規約 （同じ添字があるときは，1-3までの和をとる）

$$P_{33}=P_c=\sin^2\theta P_T+\cos^2\theta P_L$$

各結合について分極率の加成性が成り立つとすれば，

$$P_C=\sum\sin^2\theta P_T+\sum\cos^2\theta P_L$$

同様にして，任意の方向の分極率が計算できる.

（結合軸と，任意の方向のなす角は，原子座標から算出できる）

Lorentz-Lorenz の式

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{M}{\rho}=\frac{4}{3}\pi NP$$

両辺を微分すると

$$\Delta n \cong \frac{2}{9}\pi\frac{\left(\bar{n}^2+2\right)^2}{\bar{n}}\frac{\rho N}{M}\Delta P$$

複屈折が，分極率差から計算できる．

繊維のような一軸対称構造の場合，$\Delta P = P_{//} - P_{\perp}$

$3\bar{P} = P_{//} + 2P_{\perp}$ （テンソルの不変量）とおけば，

$$\Delta P = \frac{3}{2}\left(P_{//} - \bar{P}\right)$$

具体的な結合分極率

化学結合	P_L	P_T	P
C-C	9.7 x $10^{-25}cm^3$	2.5	4.9
C-H	8.2	6.0	6.7
C_{aro}-C_{aro}	22.5	4.8	10.7
C_{aro}-C_{ali}	14.0	3.0	6.7
C=O	20.0	10.0	13.3
C-O	14.6	1.7	6.0
C-C	29.0	10.7	16.8
C_{aro}-S	33.2	15.4	21.3

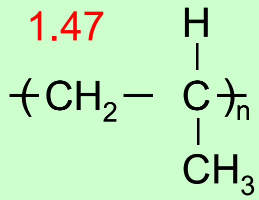
いくつかのポリマーの固有複屈折

ポリマー	固有複屈折 x 10^3
PE	120
PP	40 – 60
PET	220 – 290
PEN	490
PS	負
PA6	80 – 100
PAN	-43
PC	182

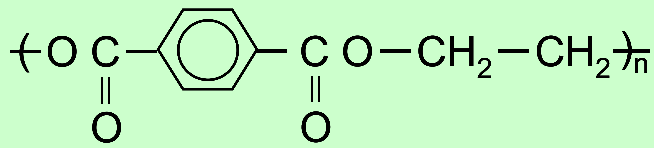
PE 1.51

$\text{-(}CH_2-CH_2\text{)-}_n$

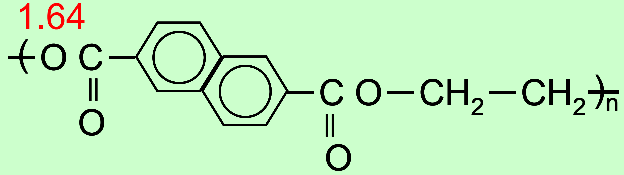
PP 1.47



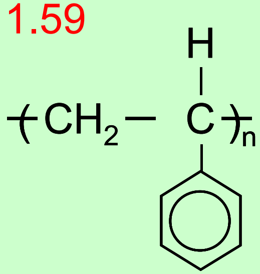
PET 1.58



PEN 1.64



PS 1.59



PA6 1.53

$\text{-(}NH\text{-(}CH_2\text{)-}_5CO\text{)-}_n$