

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

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

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

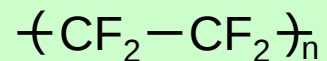
フッ素，水素を多く含むと小

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

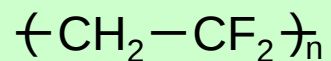
具体的な結合分極率

化学結合		P
C-C		$4.9 \times 10^{-25} \text{ cm}^3$
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

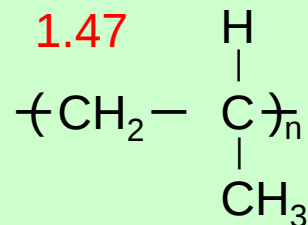


PVDF 1.43

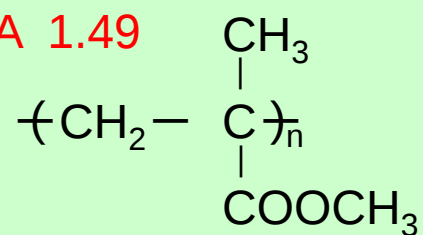


PP

1.47

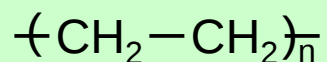


PMMA 1.49

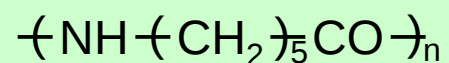


PE

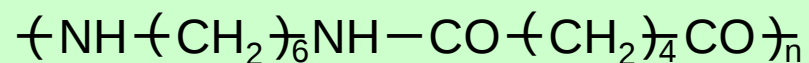
1.51



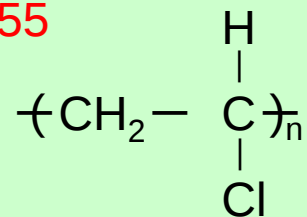
PA6 1.53



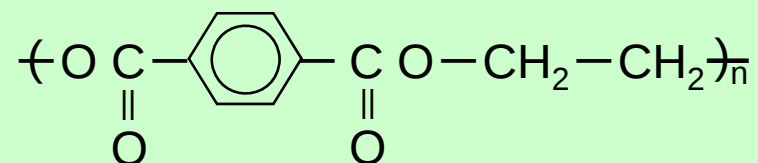
PA66 1.53



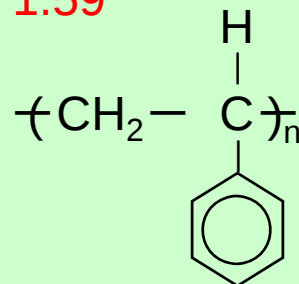
PVC 1.55



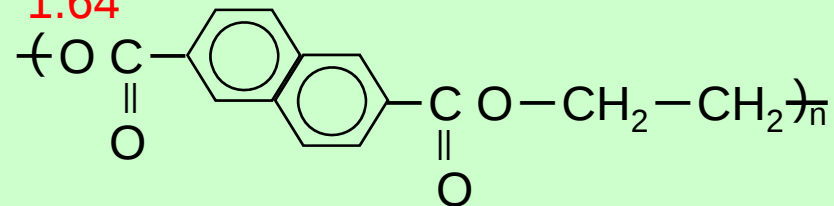
PET 1.58



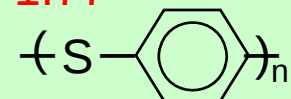
PS 1.59



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

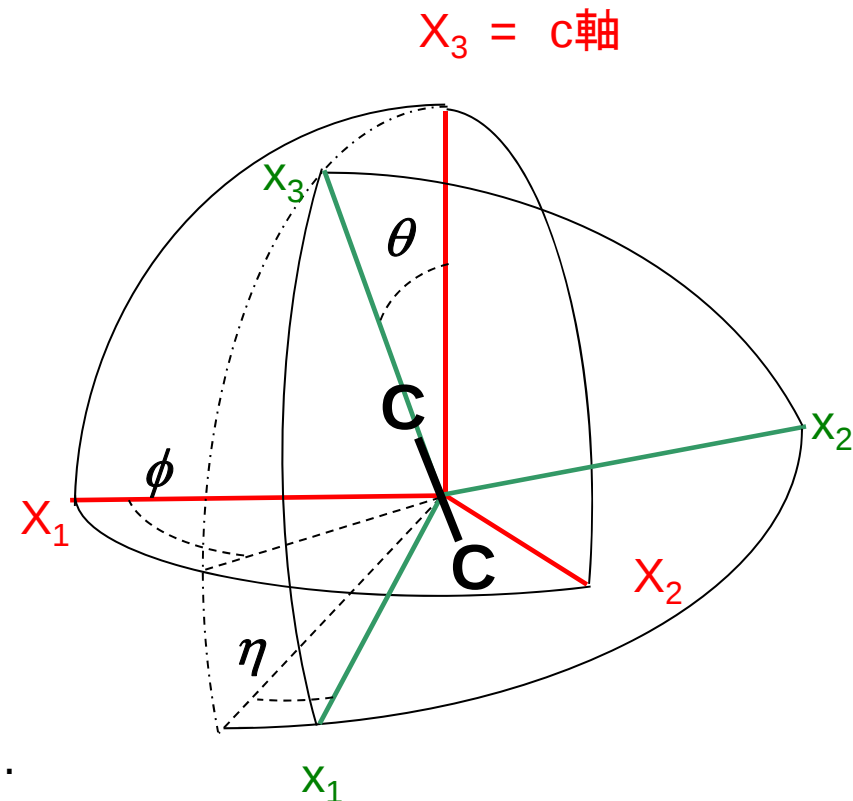
例えばC-C結合を考え, 結合軸を
O- $x_1x_2x_3$ 直行座標系の x_3 軸の
方向におくと,

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

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,

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

$$P_{ij} = a_{ik} a_{jl} P_{kl}^0 \quad \text{注) Einstein規約 (同じ添字があるときは, 1-3までの和をとる)}$$

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

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

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi N P \quad \text{両辺を微分すると} \quad \Delta n \cong \frac{2}{9} \pi \frac{(\bar{n}^2 + 2)^2}{\bar{n}} \frac{\rho N}{M} \Delta P$$

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，

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

具体的な結合分極率

化学結合	P_L	P_T	P
C-C	$9.7 \times 10^{-25} \text{cm}^3$	2.5	4.9
C-H	8.2	6.0	6.7
$C_{\text{aro}}-C_{\text{aro}}$	22.5	4.8	10.7
$C_{\text{aro}}-C_{\text{ali}}$	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
$C_{\text{aro}}-S$	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 $\times 10^3$
PE	120
PP	40 – 60
PET	220 – 290
PEN	490
PS	負
PA6	80 – 100
PAN	-43
PC	182

