光学特性測定法

高分子の光学特性の測定法として、屈折率分布および不均一構造について示す。屈折率分布については、光線方程式をルンゲクッタ法を用いて直接数値積分して得られる結果と、測定結果とを一致させて求める方法を、ポリマー内の不均一構造については、そのポリマーからの散乱光の角度依存性の測定値を、デバイの式へ代入し、求める方法を示す。

小池 康博

Yasuhiro Koike

二瓶 栄輔

Eisuke Nihei

慶応義塾大学理工学部

前回は¹⁾、高分子の光学測定法として屈折率、複屈折の基本的な測定法について解説した。ここでは、高分子の膨潤挙動などを知る上で有用な、屈折率分布を非破壊で連続的に精度良く測定できる方法を紹介する。また、高分子固体内のミクロな不均一構造 (10⁻² ~ 10 nm の大きさ) を、散乱光の角度依存性から求める方法について述べる。

1. 光線追跡による屈折率分布測定

現在までに、屈折率の変化する媒体 (GRIN 媒体) 中での光線追跡に関する研究についての報告は、Montagnino, Moore, Streifer と Paxton, Marchand 等により示されているが²⁾、いずれも数学的に難しい数値積分を行うために、非常に多くの計算時間を費すものであった。ところが、近年 Sharma らによって幾何学的な光線の方程式について、変数変換することにより、数値積分させる部分にルンゲクッタ法を応用することを可能とした方法が示された³⁾。この解析法を応用すると、以下に述べるように、高精度な屈折率分布の非破壊測定が可能となる。

1-1. 光線追跡式

光線上の点の位置ベクトルを r とし、それが光線に

沿って測った長さ s の関数と考えると、幾何学的な光線方程式は以下のように示される (Maxwell の電磁方程式)³⁾。

$$\frac{d}{ds} \left[n(r) \frac{dr}{ds} \right] = \nabla n(r) \quad (1)$$

ここで、 r は $r = xi + yj + zk$ である (i, j, k はそれぞれ x, y, z 各軸の単位ベクトル)。 $n(r)$ は位置 r における屈折率であり、 ds は光線に沿った単位ベクトルである。(1) 式の形では直接数値積分が困難なため、新しい変数 t を以下のように定義する³⁾。

$$t = \int \frac{ds}{n}, \quad dt = \frac{ds}{n} \quad (2)$$

このように変数を変換すると幾何学的な光線の方程式は以下になる。

$$\frac{d^2 r}{dt^2} = n \nabla n \quad (3)$$

さらに、光線ベクトル T を次のように定義する。

$$\begin{aligned} T &\equiv \frac{dr}{dt} \equiv n \frac{dr}{ds} \equiv in \frac{dx}{ds} + jn \frac{dy}{ds} + kn \frac{dz}{ds} \\ &\equiv i \cos \alpha + j \cos \beta + k \cos \gamma \end{aligned} \quad (4)$$

このように、ベクトルの成分が光学的な3つの方向の余弦で観測される。ここで α, β, γ はそれぞれ x, y, z 軸と光線のなす角である。

(3) 式は、高次のルンゲクッタ式に一致するため、容易に数値積分することができ、さらに、光学的な光

Measurement Methods of Optical Properties

小池康博 慶応義塾大学理工学部応用化学科 (223 横浜市港北区日吉3-14-1) 助教授、工博 (写真左)

1982 年慶應大大学院理工学研究科博士課程修了。1983 年慶應大助手、1988 年講師、1989 年より 1990 年まで米国ベル研究所研究員、1992 年より慶應大助教授。＜趣味＞テニス、ピアノ作曲など

二瓶栄輔 同上・助手、工博 (写真右)

1990 年慶應大理工学部博士課程修了。同年より慶應大助手。専門は高分子化学、光学。＜趣味＞水泳、テニス

図1 膨潤相の屈折率分布の測定系 (模式図)

線ベクトルの傾きに関する項 T が数値積分中に同時に得られるという利点がある。これはいろいろな光学面 (オプティカルサーフェス) での屈折率の計算をも単純化する。

1-2. 解析方法

(3) 式は1次元の配列を用いることによって同時に解くことができる3つの成分を持つ。

$$R = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}; T = \begin{pmatrix} Tx \\ Ty \\ Tz \end{pmatrix} = n \begin{pmatrix} dx/ds \\ dy/ds \\ dz/ds \end{pmatrix} \quad (5)$$

$$D = n \begin{pmatrix} \partial n / \partial x \\ \partial n / \partial y \\ \partial n / \partial z \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \partial n^2 / \partial x \\ \partial n^2 / \partial y \\ \partial n^2 / \partial z \end{pmatrix} \quad (6)$$

このようにすると、(3) 式は以下のようなマトリックス式に書ける。

$$\frac{d^2 R}{dt^2} = D(R) \quad (7)$$

(7) 式は、既知の量、 $R = R_0(x_0, y_0, z_0)$, $T = T_0$ での初期条件の下で解くことができ、任意の点および任意の傾きからはじめて連続的に数値積分していくことにより光線追跡することができる。つまり、以下に示されるようなルンゲクッタアルゴリズムを用いて媒体を通る光線を容易にトレースすることができる。

$$R_{n+1} = R_n + \Delta t \left[T_n + \frac{1}{6}(A + 2B) \right] \quad (8)$$

$$T_{n+1} = T_n + \frac{1}{6}(A + 4B + C) \quad (9)$$

ここでマトリックス A, B, C は次のように定義される。

$$\begin{aligned} A &= \Delta t D(R_n), \\ B &= \Delta t D \left(R_n + \frac{\Delta t}{2} T_n + \frac{1}{8} \Delta t A \right), \\ C &= \Delta t D \left(R_n + \Delta t T_n + \frac{1}{2} \Delta t B \right) \end{aligned} \quad (10)$$

ここで Δt は t の微小増加分である。 D は t に依存しないので、実際の t の値は重要ではなく、微小増加分 Δt だけが計算方法に必要とされる。 Δt の値は、要求される精度と、条件下での屈折率分布によって決

まる。 Δt が小さいほど精度は高くなるが、多くの計算時間を費す。

以上の方法を用いることにより、屈折率分布を非破壊で連続的に測定することができる。以下に、実際に測定を行った例として、ポリマーが溶媒中に徐々に拡散していく測定例について述べる。

1-3. 測定例

微小区間 (Δt) の進行に相当) 内での y 方向の屈折率分布が、

$$n_i(y) = ay + n_{i-1} \quad (11)$$

の形になると仮定し、ルンゲクッタ法により光線追跡を行った。図1に測定例を示す。キューベット内では、下側に PMMA が配置され、上側の MMA モノマーと接しており、モノマーとの接触面からポリマーが徐々に膨潤している。このキューベットの横側から、距離 y の位置に He-Ne レーザービームを入射し、膨潤相を透過してきた光のスポットをスクリーンで受け、出射光の傾き θ を測定した。このようにして入射光の位置 y と曲がり角 θ の大きさを測定しておき、光線追跡の (8), (9) 式を用い (11) 式の屈折率の係数 a をそれぞれの測定点について求めた。 $i=1$ から順に (11) 式を求めることにより、測定範囲内での屈折率分布が決定される。

このようにして、膨潤しているポリマーの、ある位置 y での屈折率 $n(y)$ が求まることになる。図2は、このキューベットを 55°C 中で5時間まで膨潤させた時の屈折率分布の時間変化を示している。この様に、ポリマーの拡散現象などを屈折率変化として非破壊で高精度に求めることができる。この屈折率分布は、Lorentz-Lorenz 式⁴⁾を用いて簡単に組成分布に変換される。

2. 光散乱法によるポリマー固体の不均一構造の測定

2-1. 光散乱と不均一構造

透明ポリマー固体での光散乱の研究では、自然光の散乱のほか、垂直偏光を入射し、散乱光の垂直成分

図2 PMMAのMMAへの膨潤挙動(膨潤温度55°C)

図3 各成分に分けた V_v 散乱

(V_v) および水平成分 (H_v) を測定し、不均一構造との関係をさまざまなモデルをもとに議論されている^{5)~8)}。

V_v 散乱は、ポリマーが無定形であり、異方性が小さい場合 (H_v が小さい) には、(12) 式からわかるように、物質の等方性の不均一性 (屈折率揺らぎ) に起因している。屈折率揺らぎをもたらし散乱体が光の波長に比べて十分に小さい場合、散乱強度 V_v は散乱角の θ には依存しないが、散乱体が大きくなり、波長のオーダーに近づいていくと散乱光の干渉効果により前方散乱強度が増し、 V_v は θ に依存する (図3)⁵⁾。

そこで、角度依存性のない等方性散乱強度を V_{v1}^{iso} 、ある大きさの屈折率不均一領域から生じる角度依存性を示す等方性散乱強度を V_{v2}^{iso} とし、 H_v に角度依存性がないとすると、 V_v は (12) 式となる⁹⁾。

$$V_v = V_{v1}^{iso} + V_{v2}^{iso} + \frac{4}{3} H_v \quad (12)$$

V_{v2}^{iso} の角度依存性は、一つの不均一領域内にいくつかの双極子が誘起され、それらの双極子からの散乱光同士が干渉しあうことにより生じる。したがって、 V_{v2}^{iso} の散乱角度依存性を調べることで、逆にその不均一構造の大きさや屈折率の揺らぎを求めることができる。Debye は、近傍の2点から θ 方向へ散乱する光の干渉効果を考慮して、等方性の媒体中での V_{v2}^{iso} は (13) 式で表されることを示した¹⁰⁾。

$$V_{v2}^{iso} = \frac{4 < \eta^2 > \pi^3}{\lambda_0^4} \int_0^\infty \frac{\sin(\nu sr)}{\nu sr} r^2 \gamma(r) dr \quad (13)$$

$$\nu = 2\pi/\lambda, s = 2\sin(\theta/2)$$

λ および λ_0 はそれぞれ、媒体および真空中での光線波長である。

ここで、 $\gamma(r)$ は相関関数と呼ばれ、(14) 式で定義される。

$$\gamma(r) = \frac{\langle \eta_i \cdot \eta_j \rangle r}{\langle \eta^2 \rangle} \quad (14)$$

η_i, η_j は、お互いが距離 r 離れている点 i と j における誘電率が平均誘電率 ϵ_{av} からどれだけずれているか (ゆらぎ) を示し、 $\langle \eta^2 \rangle$ は系全体の誘電率ゆらぎの2重平均を示している。つまり $\gamma(r)$ は、誘電率揺らぎの形や大きさについての情報を与える関数である。

一般に PMMA 等の無定形ポリマー固体内の不均一構造の場合には、 $\gamma(r)$ は r に対して指数関数的に減少する¹⁰⁾。そこで、相関関数 $\gamma(r)$ は (15) 式で表される場合が多い。

$$\gamma(r) = \exp(-r/a) \quad (15)$$

ここで a は相関距離 (correlation length) と呼ばれ、不均一構造の大きさを議論するときの目安となる。 a が小さい場合には、 r の増大に対して $\gamma(r)$ は急激に0に近づいて相関性がなくなるが、 a が大きい場合は、 $\gamma(r)$ はなかなか0に近づかず、不均一構造と相関性を示す。したがって、大まかに見れば相関距離 a は不均一構造の大きさに対応した値である。

V_{v2}^{iso} は、(15) 式で近似して (13) 式を積分することにより、(16) 式で与えられ、 a の増大に伴い大きくなる。

$$V_{v2}^{iso} = \frac{8\pi^3 \langle \eta^2 \rangle a^3}{\epsilon^2 \lambda^4 (1 + \nu^2 s^2 a^2)} \quad (16)$$

ここで、 ϵ は固体の平均誘電率で、 $\lambda = n\lambda_0$ 、 $\epsilon = n^2$ である。

2-2. 測定例

(16) 式を変形すると、 $(V_{v2}^{iso})^{-1/2}$ と s^2 は線形な関係になる。 $(V_{v2}^{iso})^{-1/2}$ vs s^2 をプロットしたものを Debye プロットといい、このときの傾きと切片から、(17) 式より、相関距離 a が求められる。

図 4 光散乱測定装置 (模式図)

70°C(○), 100°C(△), 130°C(□)
(重合時間: 96 h)

図 5 重合温度を変化させた場合の PMMA 固体の V_V 散乱強度

$$a = (\lambda/2\pi) (\text{傾き/切片})^{1/2} \quad (17)$$

V_V を徐々に変化させて、最小二乗法により Debye プロットが最も直線に近くなるようにして、 V_V から V_{V1} と V_{V2}^{iso} を見積ることができる。また、相関関数 $\gamma(r)$ に対する式 (15) が成り立つ場合は、式 (16) から $\langle \eta^2 \rangle$ も決定することができる。

PMMA 固体の V_V 散乱強度の重合温度依存性について (波長 633 nm), 図 4 に示されるような光散乱測定装置を用いて測定した結果を図 5 に示す。この結果から、上記方法を用いて散乱パラメータを求めた結果を表 1 に示す。表 1 において、全光散乱損失 α_t が 62 dB/km から 14.4 dB/km に減少している。これは主に約 $a=700 \text{ \AA}$ で $\langle \eta^2 \rangle = 10.5 \times 10^{-9}$ の誘電率ゆらぎをもつ不均一領域が消滅したことによることがわかる。また、異方性散乱 α^{aniso} はほぼ一定であるので、

表 1 図 5 のサンプルの散乱パラメータ

重合温度 (°C)	a (Å)	$\langle \eta^2 \rangle$ ($\times 10^{-9}$)	α_1^{iso} (dB/km)	α_2^{iso} (dB/km)	α^{aniso} (dB/km)	α_t (dB/km)
70	676	10.5	16.8	40.8	4.4	62.0
100	312	20.0	8.9	18.8	4.0	31.7
130	—	—	9.7	—	4.7	14.4

重合温度上昇によって等方性散乱が大きく減少したことがわかる。

文 献

- 1) 小池康博: 高分子, **37**, 768 (1988)
- 2) A. Sharma, D.V. Kumar, A.K. Ghatak: *Appl. Opt.*, **21**, 984 (1982)
- 3) Max Born, Emil Wolf: *Principles of Optics I*, p. 169, 東海大学出版会
- 4) Y. Ohtsuka, Y. Koike: *Appl. Opt.*, **23**, 1774 (1984)
- 5) M. Dettenmaier, E.W. Fischer: *Kolloid-Z.U.Z. Polymer*, **251**, 922 (1973)
- 6) R.E. Judd, B. Crist: *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **18**, 717 (1980)
- 7) B. Crist, M. Marhic: *SPIE*, **297**, 169 (1981)
- 8) Y. Koike, S. Matsuoka, H.E. Bair: *Macromolecules*, **25**, 4807 (1992)
- 9) C. Claiborne, B. Crist: *Colloid & Polymer Sci.*, **257**, 457 (1979)
- 10) P. Debye *et al.*: *J. Appl. Phys.*, **28**, 679 (1957)