## 福岡教育大学紀要, 第71号, 第3分冊, 1-11 (2022)

# 小型分光器を用いた複屈折の簡易測定と解析 --- OPPフィルムを用いた教育用実験への試行---

Basic measurements and analysis of birefringence using a spectroscope — Trial for educational experiments using OPP film —

宇 藤 茂 憲

Shigenori UTOH

福岡教育大学 教育学部 理科教育ユニット

Science Education Course, Department of Education, University of Teacher Education Fukuoka

(令和3年10月12日受付,令和3年12月23日受理)

キーワード: 複屈折, 光学遅延 (リターゼーション), 干渉次数, 波長分散, 偏光板, 小型分光器, OPPフィルム

偏光方向を直交させた2枚の偏光板を重ねて、一方の偏光板(ポーラライザ:以下  $P_{ol}$ )から白色光を入 射させて他方の偏光板(アナライザ:以下、 $A_{na}$ )から覗くと光は遮断される。しかし、複数枚の透明な複 屈折フィルムを様々な方向にずらせ、厚みを変化させて重ねたものをこの直交する偏光板2枚の間にはさ んだ後、 $P_{ol}$ 側から白色光を入射させて $A_{na}$ から観察すると、幾つもの色が出現する。<sup>1)</sup>フィルムの複屈折現 象によるこの発色は、複屈折率(以下、複屈折:  $\Delta n$ )とフィルム厚 d の積である光学遅延  $d\Delta n$ (リターゼー ション)で理解できる。<sup>2)</sup>  $A_{na}$  からの透過偏向光強度を小型分光器で測定して複屈折  $\Delta n$  を解析する課題を、 高等学校および教育系大学での基礎物理学の教育用実験として提示した。

#### 1. はじめに

光の電場で生じる物質内の分極が、物質の分子構造や配向状態によって特定の方向に偏るものを光学異方 性物質という。<sup>2)</sup> ガラスなどの光学的に等方な物質とは違って、このような物質では、屈折率や光吸収係数 などの光学定数が光の結晶軸に、或いは屈折率楕円体に入射する方向によって異なるため、光学異方性物質 を通過する光の振る舞いは特異である。例えば、方解石を用いて文字が二重にみえる現象などは高等学校に

おいても紹介されている。高分子フィルムの製造 プロセスでは,延伸力を強めることで高分子内の 結晶領域の配向度が向上(図1)し,複屈折の光 学異方性が発現する。1軸方向に延伸する極限状 態である完全1軸配向における固有複屈折(*Ano*) は高分子の種類によってその値は異なる。また, 複屈折の値は延伸力の程度(例,2次元延伸)や フィルムを成型する際の融解温度などにも依存す る。<sup>3)</sup>複屈折はフィルムなどの(高分子分子鎖) 配向度を測る指標の1つにもなっている。

偏光板2枚の間に複屈折フィルムをはさんで生 じる発色現象を教育(小中)現場の出張講義や 地域活動での科学啓発実験で演示する場合,使 用する複屈折フィルムとして廉価な市販品 OPP (Oriented Poly Propylene)テープを用いている。 ポリプロピレン(以下, PP) 製テープは,テー



図1 高分子フィルムの非晶質と結晶の概念図 (a)高分子フィルム製造過程の延伸力作用前の状態(非晶質), (b)延伸力を作用させたときの結晶領域とその配向,(c)更に 延伸力を作用させると結晶の配向度が高まる

プの長さ方向の屈折率と幅方向の屈折率に差のある複屈折フィルムとして知られている。この OPP テープの 複屈折 *An* などの光学的特性を,つまりこの素材の基礎的な物性量を OPP 製造元が検証していないこと を切っ掛けとして,教育用実験の試行をおこなった。複屈折現象の基礎を修得しながら廉価な光学器具や小 型分光器を用いて簡便に測定して *An* をデータ解析でき,かつ時間的制約内(約2.5時間)での実施を目指 した教育用実験の試みである。

#### 2. 原理<sup>2)</sup>

光学異方性物質では、結晶に侵入する入射光の角度によって屈折率が 異なる。屈折率の記載の仕方として、3次元の各方向に対する屈折率を 作図した屈折率楕円体がよく使われている(図2)。この楕円体の中心 (図の原点)を通る平面で屈折率楕円体を切ると、円になる角度が存在 し、この円の面に垂直な軸を"光学軸"という。光学軸が1つであれば 「光学的1軸性」、2つであれば「光学的2軸性」という。屈折率楕円体 の*x*-*y*-*z*各軸の屈折率を*n<sub>x</sub>*, *n<sub>y</sub>*, *n<sub>z</sub>*で表記すると、



- (1)  $n_x = n_y = n_z$  では, 楕円体は球となり複屈折現象は生じない
- (2) *n<sub>x</sub>=n<sub>y</sub>≠n<sub>z</sub>*では,1軸性結晶で楕円体の光学軸は*z*軸で,*z*軸方向に進行する光は複屈折現象を示さない。他の方向に進む光は常光(光学軸に垂直に振動)と異常光(常光と垂直に振動)に分離する。
- (3) n<sub>x</sub> ≠ n<sub>y</sub> ≠ n<sub>z</sub> では、光学軸が2つ存在し、光学軸以外の方向に進む光は複屈折現象を示すが、光は何れ も異常光である。

1 軸性結晶(2)の例として,高分子複屈折フィルムの光学遅延による複屈折現象を考える。Pol と Ana を平行, 或いは直交させ,Pol と複屈折フィルムは 45°に設定して測定後,データ解析をおこなう。以下では,それぞ れの角度設定は任意として取り扱った(図 4)。

図3に示すように、複屈折フィルムに垂直な Y 軸を光の進行方向とし、複屈折フィルムの遅相軸(テー プ長方向:屈折率  $n_y$ )を Z 軸に、また進相軸(テープの幅方向:屈折率  $n_a$ )を X 軸とする。ここで、複屈 折は、 $\Delta n = n_y - n_a$  である。この複屈折フィルムの Z-X 面において、 $P_{ol}$ の偏光方向(青色矢印)および  $A_{ma}$ の 偏光方向(白抜き赤矢印)を図4に示す。Z 軸と  $P_{ol}$  偏光方向のなす角度を  $\theta_0$  [°]、Z 軸と  $A_{ma}$  偏光方向の なす角度を  $\theta_2$  [°] とすると、 $P_{ol}$ と  $A_{ma}$ のなす角度は  $\theta_1$  [°] である( $\theta_0 = \theta_1 + \theta_2$ )。これらの設定において、 白色光を  $P_{ol}$  で直線偏光した後、複屈折フィルムを通過させて、 $A_{ma}$  から出射する光の強度をもとめる。

直線偏向光が複屈折フィルム(d:厚み)内を、つまりY軸上を0からdまで進行したときの光の位相差  $\delta$ は、

$$\delta = k_Z d - k_X d = d(2\pi/\lambda_Z - 2\pi/\lambda_X) = d(2\pi n_y/\lambda_0 - 2\pi n_a/\lambda_0) = 2\pi \Delta n d/\lambda_0 \tag{1}$$

但し, kは角波数, Aは光の波長である。添え字は複屈折フィルムの遅相軸および進相軸を意味する。また,



図3 複屈折フィルムに固定した X-Y-Z軸と  $P_{ol}$  および  $A_{na}$ の位置関係(立体図) Y 軸は複屈折フィルム平面に垂直で、実験光学系の光軸に一致する。 $P_{ol}$ 、複屈折フィルム、  $A_{na}$ の各面は平行に設置する。Z 軸は OPP テープの長さ(遅相軸)方向で、X 軸は同テープの 幅(進相軸)方向である。X 軸、Y 軸、Z 軸は互いに直交する。



図4 複屈折フィルムに固定した Z-X 軸と Pol および Ana の偏向方向の位置関係(平面図)  $\theta_0: Z$ 軸と P<sub>ol</sub> 偏光方向のなす角度,  $\theta_1: P_{ol} \ge A_{na}$ のな す角度,  $\theta_2: Z$ 軸と A<sub>na</sub> 偏光方向のなす角である。Y軸 は紙面奥から手間へ向いている。



図5 Anaから出力される偏向光の強度の計算図 Pol による偏向光が複屈折フィルムを通過した後, Ef は  $E_0 \sin\theta$  の  $A_{na}$  方向成分,  $E_s$  は  $E_0 \cos\theta$  の  $A_{na}$  方向成分 を示す。

(2)

(3)

(6)

λ<sub>0</sub>はフィルム入射前の波長を示す。ここで, Δnd は光学遅延(リターゼーション)である。

Pol で直線偏光した光は、複屈折フィルムで Z 軸成分と X 軸成分に分離される。この2つの直線偏向光は Anaの偏向方向成分に合成されて、Anaから出射する(図5)。Anaの偏光方向の単位ベクトルを el とすれば、

$$\vec{E_f} = E_f \exp[i(\varpi t - ky)] \vec{e_A}$$
(2)
$$\vec{E_f} = E_f \exp[i(\varpi t - ky)] \vec{e_A}$$

$$E_s = E_s \exp[i(\varpi t - ky + \delta)] e_A^{\prime}$$

となる (図 5)。 $P_{ol}$ を通過した直線偏向光の電場の強度を $E_0$ とすると,

$$E_f = E_0 \sin\theta_0 \cos(90 - \theta_2) = E_0 \sin\theta_0 \sin\theta_2 \tag{4}$$

$$E_s = E_0 \cos\theta_0 \cos\theta_2 \tag{5}$$

であり、合成波は、

$$\vec{E} = \vec{E_f} + \vec{E_s} = [E_f + E_s \exp(i\delta)] \exp[i(\varpi t - ky)] \vec{e_A}$$

$$\therefore \quad \left| \vec{E} \right|^2 = E_f^2 + E_s^2 + E_f E_s \cos \delta$$

となる。

上記の式に、(4)と(5)を代入して整理すると、

$$\therefore \quad \left| \vec{E} \right|^2 = E_0^2 \{ \cos^2(\theta_0 - \theta_2) - \sin 2\theta_0 \sin 2\theta_2 \sin^2(\delta/2) \}$$
(7)

となる。

測定では、PolとAmを垂直(L)および平行(//)に配置して、その間に複屈折フィルムを設置するので、

I. 
$$P_{ol} \ge A_{na}$$
が垂直の場合,図4に示す $\theta_0 = \theta_1 + \theta_2 \ge \theta_1 = 90^\circ$ より、 $\theta_2 = \theta_0 - 90$   
 $\left| \vec{E} \right|_{\perp}^2 = E_0^2 \sin^2 2\theta_0 \sin^2(\delta/2) = E_0^2 \sin^2 2\theta_0 \sin^2(\pi \Delta n d/\lambda_0)$  (8)

II.  $P_{ol} \ge A_{na}$ が平行の場合,同図に示す $\theta_0 = \theta_1 + \theta_2 \ge \theta_1 = 0^\circ$ より, $\theta_2 = \theta_0$  $\left|\vec{E}\right|_{I}^{2} = E_{0}^{2} \{1 - \sin^{2} 2\theta_{0} \sin^{2}(\delta/2)\} = E_{0}^{2} \{1 - \sin^{2} 2\theta_{0} \sin^{2}(\pi \Delta n d/\lambda_{0})\}$ (9) (8) 式と(9) 式より,

$$\left|\vec{E}\right|_{\perp}^{2} / \left(\left|\vec{E}\right|_{\perp}^{2} + \left|\vec{E}\right|_{//}^{2}\right) = \sin^{2} 2\theta_{0} \sin^{2}(\pi \Delta n d/\lambda_{0})$$
(10)

$$\left|\vec{E}\right|_{1}^{2}/\left(\left|\vec{E}\right|_{1}^{2}+\left|\vec{E}\right|_{1}^{2}\right)=1-\sin^{2}2\theta_{0}\sin^{2}(\pi\Delta nd/\lambda_{0})$$
(11)

となる。複屈折フィルムに固定した Z軸と Pol 偏光方向のなす角度 θo=45°で測定をおこなうので、

$$\left|\vec{E}\right|_{\perp}^{2} / \left(\left|\vec{E}\right|_{\perp}^{2} + \left|\vec{E}\right|_{\perp}^{2}\right) = \sin^{2}(\pi \Delta n d/\lambda_{0})$$
(12)

$$\left|\vec{E}\right|_{1}^{2}/\left(\left|\vec{E}\right|_{\perp}^{2}+\left|\vec{E}\right|_{1}^{2}\right)=\cos^{2}(\pi\Delta nd/\lambda_{0})$$
(13)

また、(13)-(12)より、

 $\left(\left|\vec{E}\right|_{//}^{2} - \left|\vec{E}\right|_{\perp}^{2}\right) / \left(\left|\vec{E}\right|_{\perp}^{2} + \left|\vec{E}\right|_{//}^{2}\right) = \cos\left(2\pi\Delta nd/\lambda_{0}\right)$ (14)

となる。本報告では (12) 式に基づいてデータ解析をおこなう。ここで、 $\left|\vec{E}\right|_{\perp}^{2} + \left|\vec{E}\right|_{//}^{2} = E_{0}^{2}$ である。以下  $I_{\perp} = \left|\vec{E}\right|_{\perp}^{2}$  、 $I_{//} = \left|\vec{E}\right|_{//}^{2}$ と表示する。

## 3. 実験方法

複屈折を測定する方法は、大きく2つに分類 される。屈折率の直接測定とスペクトルを測定 して複屈折を計算する方法である。<sup>2.4)</sup>前者は、 例えば偏光板を用いて複屈折物質の各偏向方向 に対して屈折計などで測定する方法である。偏 光顕微鏡による測定も直接測定に属する。後者 は、分光器などを用いたスペクトル測定から複 屈折を算出する方法である。本報告では、後者 のスペクトル法を用いて、干渉現象の1例とし て高校生および大学生向け基礎実験として取り 上げる。

実験のようすを写真1(a)(b)と図6に示 す(番号は写真と図に対応)。<br />
①光ファイバ [Tokina, LFG6B-500S] と固定台(シグマ 光機, U1/4-67), ② Pol [シグマ光機, 偏光 板 SPF-50C-32 ( $\lambda$ =400~700 nm) 50 $\phi$  mm, 3<sup>t</sup> mm]と回転式固定台(シグマ光機, PH-50-ARS)、③複屈折フィルム(3M 製 OPP film) と回転式固定台(シグマ光機, PH-50-ARS), ④ A<sub>na</sub>と固定台(③と同じ), ⑤片平凸レン ズ(焦点距離25mm, エドモンドジャパン SLB-25-40P ノーコート). ⑥光ファイバ「エ ドモンドジャパン VIS/NIR ファイバ (340 -2500 nm), コア径 600 µm, 1.5 m]と固定 台(シグマ光機、U1/4-67)の光学器具を経て、 ⑨小型分光器「ラムダビジョン、SA-100W (*λ*=220~1000 nm), 分解能 0.8 nm] で波長 別の強度を測定した。⑦は白色光源 [Tokina, KTX-100 (ハロゲンランプ:HLX64637)] で、



写真1 (a) 測定のようす (b) P<sub>ol</sub>, 複屈折フィルムと A<sub>na</sub> 周辺の 光学機器 写真の番号は図6および本文と一致する



図6 写真1(b)の概念図(番号は本文と対応)

使用した光学機器	適正波長 範囲〔nm〕(公表値)	備考		
ハロゲンランプ	$360 \sim 3000$	印加電圧(発熱温度)依存有		
偏光板	$400 \sim 700$	可視光域		
ガラスファイバ	$340\sim 2500$	VIS/NIR ファイバ		
小型分光器	$220 \sim 1000$	分光器の CCD などに依存		

表1 実験で用いた光学器具および小型分光器の適正使用波長範囲

⑧は①から⑥の光学器具, ⑨'は小型分光器制御および解析用パソコンである。尚, 各光学機器の適正使用 波長範囲を表1に示す。

小型分光器の制御およびデータ収集は、小型分光器付属のソフト(Spectra View S)を用いた。露光時間 を1msに設定して10回積算でデータ収集した。バックグラウンド測定のときは、小型分光器に接続して いる光ファイバ部分のみを遮光板で覆った。データ収集するときは遮光板を外して測定した。何れの場合 も、天井照明を点灯した実験室で写真1(a)の⑧全体を暗幕で覆っておこなった。バックグラウンドの測定

後、 $P_{ol}$ 、 サンプル (複屈折フィルム)、 $A_{na}$ の各角度を設定して順次 ( $I_{//} \ge I_{\perp}$ ) 測定した。バックグラウンドを除去したデータで解析した。 $A_{na}$  通過後の偏向光強度を分光器で測定する場合、広帯域偏光解消板を用いることが多いが、本測定では  $A_{na}$  通過光を光ファイバで小型分光器に導いたので必要としなかった。尚、データは「.csv」方式で保存し、データ解析は汎用表計算ソフト (マイクロソフトExcel) でおこなった。 $P_{ol}$ 、PP フィルム、 $A_{na}$ の幾何学的配置の測定条件は、複屈折フィルムは  $P_{ol}$ に対して 45°に固定し、 $P_{ol} // A_{na}$  および  $P_{ol} \perp A_{na}$  である。

複屈折フィルムとして、市販品の 3M 製の透明な 2 軸延 伸 OPP フィルム巻テープを用いた。膜厚は 65  $\mu$ m で、厚 みの内訳は OPP フィルムが 40  $\mu$ m で粘着層が 25  $\mu$ m であ る。例えば、テープ 12 枚を重ねて使用する場合、粘着層 を付けたままで 40  $\mu$ m×12 枚=480000 nm 厚みの複屈折 フィルムとして測定に用いた。但し、粘着層は複屈折現象 に関与しないとして実験をおこなった。

## 3. データ解析と結果

### 3-1. データ解析1:干渉次数を用いた複屈折の評価

小型分光器で測定したデータ(バックグラウンド除 去済)を図7(a)に示す。(12)式左辺に示す測定データ を処理した後の"透過光強度 vs. 波長"のスペクトルを 図7(b)に示す。照射光および透過光を単色( $\lambda_{single}$ )と仮 定すると、複屈折の増減、或いはフィルムの厚みが増減す ることで光学遅延は連続的に変化し、透過光強度は周期的 に変化するため、(12)式右辺の位相は、

 $\Delta nd = p\lambda_{single} + \delta \left( 0 \le \delta \le \lambda_{single} \right) \tag{15}$ 

と示せる。ここで、pは干渉次数と定義される。<sup>2)</sup> 一方、 光学遅延  $\Delta nd$  を一定にして光の波長を連続的に変化させ て照射する場合、つまり白色光を照射して分光測定をおこ なうと周期的変化 [例, 図 7(b) の  $I_1/(I_1+I_{I/})$ ] が生じる。



(a) 小型分光器で測定したバックグラウンド 除去後のスペクトル

青色点線は*I*//, 橙色実線は*I* を示す。横軸は波 長(nm),縦軸は強度〔任意の値〕である。

(b) (12)式と(13)式の各左辺に基づいて 測定データを処理したスペクトル

青色点線は $I_{I/}$ ( $I_1 + I_{I/}$ ), 橙色実線は $I_1$ ( $I_1 + I_{I/}$ ) を示す。何れも、複屈折フィルムの遅相軸を $P_{ol}$ に対して45°傾けている。横軸は波長(nm),縦軸は 強度〔規格値〕である。 透過光強度が極小となる場合を考えると、干 渉次数は波長の増加に伴い1つずつ減少する ので、(15)式より、次の関係式で光学遅延 および干渉次数をもとめることができる。

$$p\lambda_1 = (p - m)\lambda_2 = \Delta nd \tag{16}$$

$$p = m\lambda_2 / (\lambda_2 - \lambda_1) \tag{17}$$

(18)

但し, mは干渉次数の差, このmの差の関 係にある波長が $\lambda_2$ と $\lambda_1$ である。m=1であ れば、連続する極小値の波長を示す。複屈折 は.

 $\Delta n = p\lambda_1 / d$ 

となる。<sup>脚注1</sup>透過光強度の極大値で解析す る場合も同様に考えることができる。但し, (12)式右辺の sin の位相より,極小値では干 渉次数は整数値(1/2の偶数倍)となり、極 大値では 1/2, 3/2, 5/2 …… の値 (1/2の 奇数倍)となる。

図 7(b) の  $I_{\perp}/(I_{\perp}+I_{\prime\prime})$  スペクトルの  $\lambda=$ 400 nm 近傍から 700 nm 辺りの極小値およ び極大値から、(17)と(18)式でおこなっ たデータ解析を表 2(a) (b) に示す。干渉次 数の差を m=1 として, 計算した結果を表 の「p 値 (17) 式」の D 列に示している。例 えば、計算した極小値のp値が21.53の場 合, (12) 式右辺より極小値でのp 値は整数 となるので、21 或いは22と推定できる。極 小値でこれを順次繰り返して得た推定値を表 2(a) の E 列 8 行から 16 行に記載している。 各極小値のp値は連続する整数値になるので 各極小値のp値をこの表のF列8行から16 行に示すように決定した。一方、同じグラフ の極大値から同様なもとめ方でp値を決定 する。表2(b)のE列21行から29行に推定 値を, F列 21 行から 29 行干渉次数の決定値 を示している。これらの結果より *∆n* の値を 干渉次数よりもとめ(G列8行から16行お よび21行から29行)、平均値 <u>An</u>=17.0×10<sup>-3</sup> を得た。ここで、この方法は波長に依存しな いと仮定した An 値の検証となる。

表2 干渉次数で複屈折をもとめる「データ解析その1」 の汎用表計算ソフトの解析画面 (例として, m=1の場合を表示)

(a) 極小値からのもとめ方

- (ア) 干渉次数でデータ解析する mの値をセル(4, C)に、フィ ルムの厚み [μm] をセル(5, C)に記入 (イ) (12)式左辺のデータ処理したデータ[図7(b)の*I*<sub>1</sub>/
- (I<sub>1</sub>+I<sub>1</sub>)]から各極小値の波長の値[nm]を低波長側からB列 8行以下に記入
- (ウ) C列に「λ<sub>2</sub>-λ<sub>1</sub>」の計算を, D列に(17)式を実行(セルに 各式を組込済)
- (エ) 計算で得た D 列の値から, E 列 8 行以下に各極小値での推 定値(1/2の偶数倍: 整数)を記入
- (オ) F列に決定値(8行以下は連続した整数値)を記入
- (カ) G 列で(18)式右辺の計算を実行(セルに式を組込済)
- (b) 極大値からのもとめ方[(ア), (ウ)および(カ)は(a)と同じ]
- (ア) 干渉次数でデータ解析する mの値をセル(4, C)に, フィ ルムの厚み[µm]をセル(5, C)に記入
- (イ') (12)式左辺に基づいて処理したデータ[図7(b)のI」/ (*I*<sub>1</sub>+*I*<sub>1</sub>)]から各極大値の波長の値[nm]を低波長側から B 列 21 行以下に記入
- (ウ) C 列に「λ2-λ1」の計算を, D 列に(17)式を実行(セルに各 式を組込済)
- (r) 計算で得た D 列の値から, E 列 21 行以下に各極大値での 推定値(1/2の奇数倍)を記入
- (オ) F列に決定値[21 行以下は 1/2 × 奇数で上下セルの値の差 が1]を記入
- (カ) G 列で(18)式右辺の計算を実行(セルに式を組込済)

		А	В	С	D	E	F	G	н
	1								
	2								
	3								
	4		m の値	1					
	5		厚み [µm]	480					
	6			<干渉次	数は整数値>				
	7		Imin. [λnm]	$\lambda 2 - \lambda 1$	p值(17)式	<b>p</b> 値の候補	p 値	Δn (18)式	
	8		390	19	21.53	21 or 22	21	0.0171	
	9		409	21	20.48	20 or 21	20	0.0170	
	10		430	24	18.92	18 or 19	19	0.0170	
	11		454	26	18.46	18 or 19	18	0.0170	
	12		480	30	17.00	17,	17	0.0170	
	13		510	35	15.57	15 or 16	16	0.0170	
	14		545	40	14.63	14 or 15	15	0.0170	
( <i>a</i> )	15		585	47	13.45	13 or 14	14	0.0171	
	16		632	56	12.29	12 or 13	13	0.0171	
	17		688					0.01704	← <u>Ān</u>
	18								
	19			<干渉)	欠数はm/2 の	(m:奇数)値>	>		
(b)	20		I max. [ $\lambda$ nm]	$\lambda 2 - \lambda 1$	p值(17)式	<b>p</b> 値の候補	p 値	Δn (18)式	
	21		382	18	22.22	21.5 or 22.5	21.5	0.0171	
	22		400	20	21.00	20.5 or 21.5	20.5	0.0171	
	23		420	22	20.09	19.5 or 20.5	<b>19.5</b>	0.0171	
	24		442	26	18.00	17.5 or 18.5	18.5	0.0170	
	25		468	28	17.71	17.5 or 18.5	17.5	0.0171	
	26		496	32	16.50	16.5,	<b>16.5</b>	0.0171	
	27		528	38	14.89	14.5 or 15.5	15.5	0.0171	
	28		566	44	13.86	13.5 or 14.5	14.5	0.0171	
	29		610	51	12.96	12.5 or 13.5	13.5	0.0172	
	30		661					0.01708	← <u>An</u>
	31							0.01706	← 平均: <u>Δ</u> n

脚注1 表 2 では,フィルムの厚みを d〔μm〕,波長をλ〔nm〕と指定しているので,(18)式右辺の分母に 1000 の単位 換算値を入れて計算した。

# 3-2. データ解析 2:最小自乗法を用いた複屈折 の評価

(12) 式の左辺の測定データの値を $I_{exp}(\lambda)$ とし、同右辺の数値計算で得る値を $I_{cal}(\lambda)$ とする。図8において、前者は青色で、後者は橙色で表示している。任意の波長 $\lambda_n$ における $I_{exp}(\lambda_n)$ と $I_{cal}(\lambda_n)$ の差を2乗し、一定の波長範囲( $\lambda_1$ から $\lambda_g$ )で総和をもとめる。

$$S = \sum_{n=1}^{q} \left| I_{\exp}(\lambda_n) - I_{cal}(\lambda_n) \right|^2$$
(19)

この*S*が最小値を得るようにデータ解析(最小自 乗法)をおこなう。

図7の $I_{exp}(\lambda)$ が示すように、照射する光の波 長が長くなるにつれて、 $I_{exp}(\lambda)$ の1周期の幅は 増加している。位相が一定間隔で変化する通常 の sin の形状ではない。一定膜厚 d の OPP フィ ルムを用いて白色光照射で測定したので、sin の 位相  $\Delta nd/\lambda_0$ より、複屈折 [ $\Delta n(\lambda)$ ] は波長依存



P<sub>ol</sub> ⊥ A<sub>m</sub> の条件で,青色は測定値,橙色は数値計算値を 示す。横軸は波長[nm],縦軸は強度[規格値]である。○印 は本文参照。尚,グラフ中の「実験値(②)」は表3のJ列 400 nm から700 nm の測定のスペクトルを,また「数値計 算(⑤)」は表3のP列 400 nm から700 nm の数値計算のス ペクトルを示す。

#### 表3 最小自乗法による「データ解析その2」の汎用表計算ソフトの解析画面

測定条件として、セル(1, Q)に OPP フィルムの厚み[µm]を、セル(2, Q)に OPP フィルムの枚数を代入する。セル に数式を組み込んでいるので、(タ)の測定データの表へのペーストで、(チ)から(ト)は自動実行となる。(ナ)で解析する波 長範囲を指定後、(ニ)で各パラメタに具体的数値を代入して、図 10 に示す極小値を検証する。

(タ) A列(波長 [nm]), C列(測定条件: P<sub>ol</sub> // A<sub>na</sub>)とD列(測定条件: P<sub>ol</sub> ⊥ A<sub>na</sub>)に測定したデータを13行以下にペースト
 (チ) セル(10, C)と(10, D)に, P<sub>ol</sub> // A<sub>na</sub>(C列)およびP<sub>ol</sub> ⊥ A<sub>na</sub>(D列)の解析波長範囲内での最大値を抽出(各セルに関数を組込済)。それぞれの値でC列およびD列の規格値をF列およびG列に算出して表示

- (ツ) (13)式左辺, (12)式左辺, そして (14)式左辺に基づいた各データ処理を,それぞれ I 列, J 列, そして L 列で実行 ( $\bar{\tau}$ ) (14)式右辺, (13)式右辺,そして (12)式右辺に基づいた各数値計算を,それぞれ M 列, O 列,そして P 列で実行 (ト) Q 列に (19)式右辺の  $|I_{esp}(\lambda_n)-I_{cal}(\lambda_n)|^2$  の計算を各波長別に実行
- 但し, (ツ)(テ)(ト)は13行目以下で実行

(ナ) 最小自乗法を適用する波長範囲を指定して,(19)式の総和Sをセル(6,Q)に表示(セルに関数を組込済)

(ニ) (20) 式の波長分散の係数 a, b と *An*'の値をそれぞれのセル(1, N), (2, N), (3, N)に記入し, (6, Q)に表示する S の値を記録して, S が極小値になるように係数 a, b と *An*'の値を変えて代入する

ここで、(20)式に基づいた波長分散式を、M列、O列およびP列の各13行目以下の数値計算で用いている。尚、表中のグラフは青色がデータ処理したJ列13行目以下のスペクトル、橙色が数値計算したP列13行目以下のスペクトル。



(波長分散)を示唆している。フィルムや繊維の配向度をもとめる精度の高いデータ解析を必要とする場合, (20)式に示す係数 a と b を用いた波長分散の実験式を用いて,  $I_{cal}(\lambda)$  を  $I_{exp}(\lambda)$  に"一致" させるようにして  $\Delta n'$  をもとめる工夫はさまざまおこなわれている。<sup>5.6.7)</sup>

 $\Delta n(\lambda) = \Delta n'(1 + a/\lambda^2 + b/\lambda^4)$ 

(20)

但し、aとbは定数である。ここで記載する"一致(フィッティング)"とは、図8に示す一点鎖線部分、つまりデータ処理したスペクトルと数値計算によるスペクトルの縦軸0.5における両者の波長の値(図8では 〇印部分、グラフ中央部の〇印は省略)を一致させることを意味する。数値計算では各極小値は0で各極大 値は1となり、 $0 \le I_{cal}(\lambda) \le 1$ だが、波長依存する光学機器や分光器特性のため、 $I_{exp}(\lambda)$ の各極大および各 極小の値は変動(図7および図8)している。(19)式の計算によるSの大小関係で、この"一致"の程度を 試行した。汎用表計算ソフトを用いた「データ解析その2」画面を表3に示す。Sを計算する波長範囲を、  $\lambda_1 = 360 \text{ nm} と \lambda_q = 680 \text{ nm} にした場合の結果を図9に示す。(20)式で波長分散を示す場合、これまでの報$ 告では係数aとbは、高分子の種類によって異なるが、同一高分子では同じ値である。OPPに対応するこ



図 9 波長範囲 360 nm から 680 nm で S を計算して極小値を示したときのスペクトル

データ解析の条件により極小値の数は4ヶとなる。青色は実験, 橙色は数値計算を示 す。(i) $\Delta n'$ =0.01695, a=1320, b=2.00×10<sup>7</sup>, (ii) $\Delta n'$ =0.01570, a=3400, b=3.00×10<sup>7</sup>, (iii)  $\Delta n'$ =0.01425, a=2450, b=2.20×10<sup>9</sup>, (iv) $\Delta n'$ =0.01250, a=16400, b=2.00×10<sup>9</sup> である。何 れも、横軸は波長〔nm〕, 縦軸は強度〔規格値〕である。尚, グラフ中の「実験値(②)」 は表3のJ列 350 nm から700 nm の測定のスペクトル、「数値計算(⑤)」は表3のP列 350 nm から700 nm の数値計算のスペクトルをそれぞれ示す。



図10 最小自乗法で得た4ヶの極小値

Sを計算した波長範囲は $\lambda$ =360~680 nm である。横軸 は $\Delta n'$ ,縦軸はS[任意の値]である。グラフ中の(i)(ii)(iii)(iv) は図9のそれらと対応している。





れらの係数がこれまでの報告では見当たらず、参考文献6の表 II の値を参考(例えば、Poly Carbonate: a=31×10<sup>3</sup>, b=2.7×10<sup>9</sup>, Polyethylene telephthalate: a=26~27×10<sup>3</sup>, b=3.8~4.6×10<sup>9</sup> などの a と b の桁数) にして、データ解析をおこなった。この結果(係数 a≈16400, b≈2.00×10<sup>9</sup>,  $\Delta n'$ =0.0125)を図9の(iv) に示す。Sの大小を比較して"一致"の程度をもとめるこの方法では、係数 a と b を他の高分子とほぼ同じ桁数に合わせると、データ解析1の"干渉次数"でもとめた複屈折の値とは約25%以上の差が生じた。このため、 $I_{cal}(\lambda) \ge I_{exp}(\lambda)$ が"一致"するように、これまでに公表された係数 a と b の桁数にとらわれないで各係数の値を変えて  $I_{cal}(\lambda) \ge I_{exp}(\lambda)$ のフィッティングを試行した。結果を図9の(i),(ii),(iii)に示す。<sup>WH22</sup> 同一サンプルで、S に 4 ヶの極小値を示す結果を得た(図10)。但し、この極小値の数については、極小値でのS の値を規制(例,極小値の上限制限)する仕方にも依存する。S を計算する波長範囲を 360~680 nm とした場合,図 10 より、4 ヶの極小値の中で(i)が最小値を示した。

*S*を計算する波長範囲(例, 360~680 nm, 400~680 nm, 400~600 nm)を変えて解析すると,図11 に示す結果を得た。*S*を計算する波長範囲によっては,(i)と(ii)の最小値の逆転が生じた。解析する波 長範囲の設定の仕方で,或いは係数 a と b のパラメタの取り方にも依存するので, $\Delta n' \varepsilon$  一義的に決め ることはできないため,「データ解析 1」との組み合わせで試行した。(i),(ii),(iii),(iv)の各値は,  $\Delta n'_{(i)} = 0.0170$ (or  $0.0169_6$ ),  $\Delta n'_{(ii)} = 0.0159$ ,  $\Delta n'_{(iii)} = 0.0147$ ,  $\Delta n'_{(iv)} = 0.0136$ となったが,「データ解析その 1」で示 した干渉次数でもとめた値と比較することによって,つまり  $\Delta n = 0.0170_6$ より, $\Delta n' = 0.0170$ (or  $0.0169_6$ )を 「データ解析その 2」の結論とした。

### 4. まとめ

本実験は講義形式での演示でおこなうため、分光測定の光軸合わせ、および Pol, サンプル, Ana の角度 補正や設定に受講生が時間を要することはなく、*I*//(条件:Pol // Ana)と *I*(条件:Pol ⊥ Ana)の測定自 体は 30~40 分程度で終了する。「データ解析その1」は汎用表計算ソフトでおこなえば、受講生がこのソ フトでワークシートを各自で作成したとしても 30~40 分程度で実行可能である。また、最小自乗法を用い る「データ解析その2」は、同ソフトの習得の度合いにも因るが、表3に示すワークシートをあらかじめ解

脚注2 同一サンプル(OPP フィルム)を用いての測定なので、過去に公表されている(精度を追求した)フィッティ ング解析では係数aとbの各値は一定(同じ高分子では同じ値の係数)である。しかし、汎用表計算ソフトを用い て (20)式で"一致(フィッティング)"の程度を評価する単純計算のため、「データ解析1」との組み合わせで試 行した。

析用に提供すれば,解析そのものは 60~90 分程度であ る。これらの時間を足し合わせても教育用実験の1回分 (2.5 時間)の課題として取扱可能である。プログラミン グ(例,汎用表計算ソフトに付属する Visual Basic for Application のマクロ)を兼ねた解析を展開すれば,よ り精度の良い"一致"を示す「データ解析その2」が見 込まれる。更に,大学で実施する高大連携などの高校生 向け教育用実験として,或いは教育現場での発展的な学 習に位置付けて実施すれば,講義を交えながらの2~3 回分(60分/回)の構成と考えている。

実験に用いた OPP フィルムの複屈折  $\Delta n(\lambda)$ を製造 業者は検証および公表をしていないので,試行した結 果の正確さは不明である。文献で公表されている 2 軸 延伸 OPP フィルムの複屈折  $\Delta n(590) = 0.01614$  の値[参



図12 (20)式に基づいた波長分散 図9の(i),(ii),(iii),(iv)別に $\Delta n(\lambda)$ を示す。 横軸は波長 $\lambda$ [nm],縦軸は $\Delta n(\lambda)$ である。

考文献2の3番目の第3章第3節]を参考にして比較すると、同程度(約5%の値の違い)となった。但 し、OPPフィルムの製造条件(製造過程おける融解温度,結晶化度および延伸力による配向度など)によっ て、複屈折の値は異なるため、参考値としての比較である。しかし、「データ解析2」で得た複屈折の波長 分散は既に公表されているグラフの特徴(例えば、光の低波長で顕著な波長分散を示すこと)を示せていな い(図12)。<sup>期注3)</sup>

複屈折の原理に基づいた「データ解析1」と最小自乗法による「データ解析2」の組み合わせで、この素 材の光学的物性量である複屈折や光学遅延を理解する教育用実験を提示した。最小自乗法による単純計算に よるフィッティングの試行では、これまでに公表されている波長分散の特徴を示すまでには至らず、更なる 工夫がもとめられる。

#### 参考文献

1) 例えば,

「光干渉発色性繊維に関する研究」松本喜代一, 岡田篤則, 堤直人, 清造剛, 繊維機械学会誌, Vol.42 No.2 (1989) pp.55-62 など

「光干渉発色性フィルムと繊維」SEN-I GAKKAISHI (繊維と工業), 松本喜代一, Vol.47 No.7 (1991) P.384-391

2) 例えば、
 「実用プラスティック成形加工辞典」産業調査会出版センタ(1997)
 「プラスティック成型品の高次構造解析入門」鞠屋雄士編集、プラスティック成形加工学会編、日刊工業新聞社(2006年)
 「LCD(米学材料における、信向、複同折の制御、測定と応用」情報は海協会(2008年)

「LCD/ 光学材料における 偏向・複屈折の制御・測定と応用」情報技術協会(2008 年)

3)例えば、 「ポリプロピレンの高速溶融紡糸過程における分子配向形成のオンライン計測」占部浩生、伊藤浩志、

鞠屋雄士, 奥居徳昌, Seikei-Kakou, Vol.12 No.11 (2000) pp.729-735

- 4)「複屈折の測定法と解析事例」鞠屋雄士, 宝田亘, SEN-I GAKKAISHI (繊維と工業), Vol.66 No.1 (2010) pp. 39-44 など
- 5) [Birefringende Dispersion in Oriented Polystyrene] Edward F. Gurnee, J. Polym. Sci.Vol.5 (1967) pp.817-828

脚注3 図12の(i),(ii),(iii),(iv)の各 $q=\Delta n(380)/\Delta n(620)$ の値は、=1.00,=1.02,=1.11,=1.14となった。高分子の種類や結晶化度の違いは生じるが、同様なq値が=1.1~13(条件によっては1.4を超える場合もある)であることを考慮すると、<sup>7)</sup>Sで"一致"を検証する単純計算では $\Delta n(\lambda)$ の波長分散の特徴を示す結果を導くまでには至っていない。但し、文献による値は、PC(Polycarbonate)およびPET(Polyethylene terephthalate)を用いたものである。

11

[Determination of Orientation in Thermotropic Liquid Crystalline Polymer Films by Spectrographic Measurement of the Birefringence] F. Beelmanns and A. Posthuma de Boer, Macromolecules, Vol.29 No.27 (1996) pp.8726-8733

- 6) [Effects of Wavelength on Strain-Induced Birefrigence Polymers] Tadashi Inoue, Shozo Kuwada, Deug-Soo Ryu, and Kunihiro Osaki, Polym. J. Vol.30 No.11 (1998) pp.929-934
- 7)「Technique for Absolute Birefringence Measurements and Applications」Abdellah Ajji, 成型加工, 第 11巻第2号 (1999) pp.115-120 など