偏光螢光法による高分子非結晶鎖の配向評価

日比貞雄・伊藤恵子・横山明宏・前田松夫
材料工学科（有機材料コース）
（1985年9月7日受理）

The Evaluation of Orientation of Non-crystalline Polymeric Chain with a Polarized Fluorescence Method

Sadao HIBI, Keiko ITOH, Akihiro YOKOYAMA and Matsuo MAEDA,
Department of Material Science and Engineering
(Received September 7, 1985)

Synopsis

The effects of the two factors; the optical properties of the optically bi-axial substance which give rise to extraordinary lights in the sample and the molecular structures of the optically anisotropic polymer solid dyed with a fluorescent dyestuff, on the polarized fluorescent intensity are introduced into the formulae used for evaluating the molecular distributions. In this formulae, the measured fluorescent intensity has been expressed in terms of the appreciable values by separating into the two terms, the one is depending on the molecular orientation and the other is concerning the nature of the molecular structures and the device of optical measurement, so that it has been possible to pick up the terms associated with the fourth moment of direction cosines of the noncrystalline molecular chain axis. The influence of the electric amplitude difference between reflected and refracted polarized lights on the fluorescent intensity is also considered on the basis of electro-magnetic view point.

1．緒　　言

前報で[1]我々は偏光蛍光法による実験結果から分子配向を評価する上で、試料内の複屈折効果を考慮する方法を検討し、蛍光強度を評価する式を導びいた。しかし、この報告では、蛍光分子中の吸収軸と発光軸を一致させて考えたが、厳密には、Nobbsら[2]やNishio[3]が指摘しているように両者を区別して考えるべきである。実際には、2つの軸を異なった2つのベクトルとして特定の角度関係を持つことが必要である。NobbsやNishioによって与えられる評価法では、高分子非結晶鎖と蛍光分子が平行染着し，吸収軸，発光軸が区別されたモデルを用いている。しかし，一般に染着状態は平行ではない[4]ので，より一般的な評価法を提示する。さらに、これ迄の報告では偏光の電気ベクトルに対し、吸収及び発光軸のスカラー成分が考えられている。しかし、吸収染料の二色性解析[5]の場合，我々は吸収単位の2階テンソルを考えている。したがって，蛍光分子中の吸収及び発光単位の光学的性質をあらわす2階テンソルの2重積による評価を行う。

透過法，偏光が試料面に垂直に入射する。[4]

反射法；偏光は試料面に対し任意の入射角で入射し，実際の測定法は後者の特別な場合が前者の方法である。

したがって，この報告は反射法を主に検討する。しかし、この場合，2つの異常光線が異方性試料中で異なった伝播方向を持つことを考えるとともに，さらに試料面の反射率及び試料中での内部反射による蛍光強度変化を考慮する補正法も後述する。

2．蛍光強度による非結晶高分子鎖の分子配向評価

2．1　スカラー2重積による蛍光強度表示

bulkな試料中に固定した座標系で与えられる吸収及び発光単位の2階テンソルを$\underset{\sim}{\mathfrak{A}}$と$\underset{\sim}{\mathfrak{F}}$としよう。また，ポラライザー及びアナライザーの電気振動ベクトルを$\underset{\sim}{\mathrm{P}}_1=\mathrm{P}_1\underset{\sim}{\widehat{e}_1}$及び$\underset{\sim}{\mathrm{P}}_2=\mathrm{P}_2\underset{\sim}{\widehat{e}_2}$とすれば，1個の蛍光分子による蛍光強度は次式で与えられる。

$$i_{AF}=\mathrm{P}_1^2(\underset{\sim}{\widehat{e}_1}\cdot\underset{\sim}{\mathfrak{A}}\cdot\underset{\sim}{\widehat{e}_1})\cdot\cdot(\underset{\sim}{\widehat{e}_2}\cdot\underset{\sim}{\mathfrak{F}}\cdot\underset{\sim}{\widehat{e}_2})\ \mathrm{P}_2^2 \qquad (1)$$

試料の全蛍光強度は蛍光分子軸の配向分布関数$w'(\cos\theta', \phi', \eta')$をかけたすべての方向にわたる積分で与えられ、次式となる

$$\mathrm{I}=\int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} w'(\cos\theta', \phi', \eta')\ i_{AF}\sin\theta' d\theta' d\phi' d\eta' \qquad (2)$$

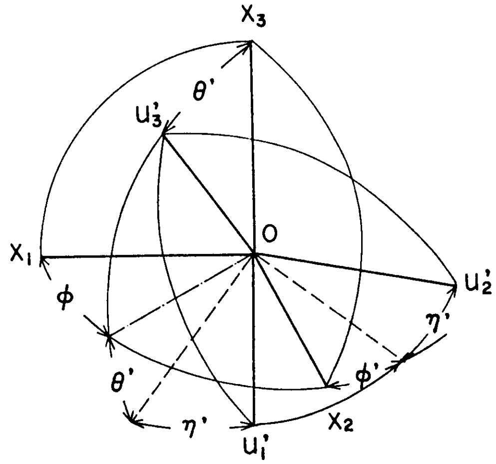

Fig. 1 Eulerian angles θ', ϕ' and η' specifying the relation between the principal axes O $-u_1'u_2'u_3'$ and the Cartesian coordinates O $-x_1x_2x_3$.

ここで，蛍光分子軸に関する極角θ'，方位角ϕ'及び回転角η'は試料中に固定した直交座標系x_1, x_2及びx_3がフィルムの厚さ方向，幅方向及び延伸方向の各軸系と蛍光分子中の主軸をu_3'とした座標系O-$u_1'u_2'u_3'$との間にFig. 1に示す関係であらわされる。式(2)中のi_{AF}及びw' $(\cos\theta', \phi', \eta')$は球面調和関数の級数で展開できる。

$$i_{AF}=\sum_{\ell=0}^{4}\sum_{m=-\ell}^{\ell}\sum_{n=-\ell}^{\ell} K_{\ell mn}\,\Psi^{*}_{\ell mn}\ (\cos\theta', \phi', \eta') \tag{3}$$

ここで$\kappa_{\ell mn}$は展開係数であり，$\Psi^{*}_{\ell mn}$は一般化球面調和関数の共役関数である。$\Psi_{\ell mn}$は次に示すJacobiの多項式，$Z'_{\ell mn}$ $(\cos\theta')$との関係で与えられる。

$$\Psi_{\ell mn}=\frac{1}{2\pi}Z'_{\ell mn}\ (\cos\theta')\,exp\,\{-i\ (m\phi'+n\eta')\} \tag{4}$$

規格化分布関数w' $(\cos\theta', \phi', \eta')$の展開は次式で与えられる。

$$w'\ (\cos\theta', \phi', \eta')=\sum_{\ell=0}^{4}\sum_{m=-\ell}^{\ell}\sum_{n=-\ell}^{\ell} W'_{\ell mn}Z'_{\ell mn}\ (\cos\theta')$$

$$\times\, exp\,\{-i\ (m\phi'+n\eta')\} \tag{5}$$

及び

$$2\pi W'_{\ell mn}=\langle\Psi^{*}_{\ell mn}\rangle$$

$$=\int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} w'\ (\cos\theta', \phi', \eta')\Psi^{*}_{\ell mn}\sin\theta'\, d\theta'\, d\phi'\, d\eta'$$

$$=\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} w'\ (\cos\theta', \phi', \eta')\ Z'_{\ell mn}(\cos\theta')$$

$$\times\, exp\,\{i\ (m\phi'+n\eta')\}\sin\theta' d\theta' d\phi' d\eta' \tag{6}$$

今後，表示〈 〉は全空間平均を意味する。上の結果を(2)式に代入すると次式をうる。

$$I=\sum_{\ell=0}^{4}\sum_{m=-\ell}^{\ell}\sum_{n=-\ell}^{\ell}\kappa_{\ell mn}\langle\Psi^{*}_{\ell mn}\rangle$$

$$=2\pi\sum_{l=0}^{4}\sum_{m=-l}^{\ell}\sum_{n=-l}^{\ell}\kappa_{\ell mn}W'_{\ell mn} \tag{7}$$

$\kappa_{\ell mn}$及びW'_{mn}の実際的な数値を求める式は文献6)のFig. 2に示す2つの座標系 O-$u_1'u_2'u_3'$ と O-$x_1x_2x_3$及び2つの2階テンソルA，Fの間の幾何関係を考慮してみちびける。吸収及び発光単位のテンソル$\mathfrak{A}$及び$\mathfrak{J}$の座標変換は，試料中のベクトルE_m, E_n' $(m, n=1,2)$であらわされる方向の2つの異常光線を考えて行われ，次式をうる。

$$i_{AF}=(P_1\cdot E)^2(E\cdot\mathfrak{A}\cdot E)\cdot\cdot(E'\cdot\mathfrak{J}\cdot E')(E'\cdot P_2)^2$$

$$=\sum_{m}^{2}\sum_{n}^{2}\sum_{m'}^{2}\sum_{n'}^{2}(P_1\cdot E_m)(P_1\cdot E_n)(P_2\cdot E'_{m'})(P_2\cdot E'_{n'})$$

$$\times(E_m\cdot\mathfrak{A}\cdot E_n)\cdot\cdot(E'_{m'}\cdot\mathfrak{F}\cdot E'_{n'}) \tag{8}$$

またこの式の中の$(E_m\cdot\mathfrak{A}\cdot E_n)$は O-$x_1x_2x_3$ 系の基本ベクトルe_iにより次のようにあらわされる。

$$(E_m\cdot\mathfrak{A}\cdot E_n)=\sum_{i=1}^{3}E_{mi}\,e_i\cdot\mathfrak{A}_{ij}e_ie_j\cdot\sum_{j=1}^{3}E_{nj}\,e_j$$

$$=\sum_{i}^{3}\sum_{j}^{3}E_{mi}E_{nj}\mathfrak{A}_{ij} \tag{9}$$

ここでE_{mi} $(m=1, 2;\ i=1, 2, 3)$はE_mの成分である。同様に発光系では

$$(E'_{m'}\cdot\mathfrak{F}\cdot E'_{n'})=\sum_{k}^{3}\sum_{l}^{3}E'_{m'k}E'_{n'l}\mathfrak{J}_{kl} \tag{10}$$

となり，結局(8)式の2重積は次のように定義できる。

$$(E_m\cdot\mathfrak{A}\cdot E_n)\cdot\cdot(E'_{m'}\cdot\mathfrak{F}\cdot E'_{n'})$$

$$=\sum_{o}^{3}\sum_{p}^{3}\sum_{q}^{3}\sum_{r}^{3}E_{mo}E_{np}E'_{m'q}E'_{n'r}\mathfrak{A}_{op}\mathfrak{J}_{qr} \tag{11}$$ *1

次に(11)式の表示が座標系O-$x_1x_2x_3$に固定した2階テンソルの2重積で定義されるので、2つの座標系O-$u_1^a u_2^a u_3^a$及びO-$u_1^f u_2^f u_3^f$に固定した固有の2階テンソル量$\mathfrak{A}=[A_{iJ}]$及び$\mathfrak{F}=[F_{iJ}]$を用いて，この2つの座標系からの座標変換を考える。

$$(E_m\cdot\mathfrak{A}\cdot E_n)\cdot\cdot(E'_{m'}\cdot\mathfrak{F}\cdot E'_{n'})=(E_mN\cdot A\cdot N^TE_n)\cdot\cdot$$

$$(E'_{m'}N'\cdot F\cdot N'^{T}E'_{n'})=\left(\sum_{o}^{3}\sum_{p}^{3}\sum_{i}^{3}\sum_{j}^{3}E_{mo}E_{np}N_{oi}N_{jp}A_{iJ}\delta_{ij}\right)\cdot\cdot$$

$$\left(\sum_{q}^{3}\sum_{r}^{3}\sum_{k}^{3}\sum_{l}^{3}E'_{m'q}E'_{n'r}N'_{qk}N'_{lr}F_{kl}\quad_{kl}\right)$$

$$=\sum_{o}^{3}\sum_{p}^{3}\sum_{q}^{3}\sum_{r}^{3}\sum_{i}^{3}\sum_{j}^{3}E_{mo}E_{np}E'_{m'q}E'_{n'r}N_{oi}N'_{qJ}N'_{Jr}A_{ii}F_{JJ} \tag{12}$$ *2

＊1 (8) 及び (9) 式の2重積を表示する際，suffix i，j，k，lをそれぞれ，o，p，q，rで置き換えを行った。

ここで，$N=[N_{ij}]$ 及び$N'=[N'_{ij}]$ は座標変換マトリックスをあらわし，肩付添字Tは転置をあらわす。蛍光分子中に固定した座標系$O\text{-}u'_1\,u'_2\,u'_3$ に対する座標変換マトリックスMとM' を用いて，(12)式を書き改めると，

$$
\begin{aligned}
&(\underset{\sim}{E}_m N\cdot\underset{\sim}{A}\cdot N^T \underset{\sim}{E}_n)\cdot\cdot(\underset{\sim}{E}'_{m'} N'\cdot\underset{\sim}{F}\cdot N'^T \underset{\sim}{E}'_{n'})\\
&=(\underset{\sim}{E}_m T'M\cdot\underset{\sim}{A}\cdot MT'^T \underset{\sim}{E}_n)\cdot\cdot(\underset{\sim}{E}'_{m'} T'M'\cdot\underset{\sim}{F}\cdot M'T'^T \underset{\sim}{E}'_{n'})\\
&=\Big(\sum_{o}^{3}\sum_{p}^{3}\sum_{i}^{3}\sum_{s}^{3}\sum_{t}^{3} E_{mo}E_{np}T'_{os}T'_{pt}M_{si}M_{ti}A_{ii}\Big)\\
&\cdot\cdot\Big(\sum_{q}^{3}\sum_{r}^{3}\sum_{j}^{3}\sum_{u}^{3}\sum_{v}^{3} E'_{m'q}E'_{n'r}T'_{qu}T'_{rv}M'_{uj}M'_{vj}F_{jj}\Big)\\
&=\sum_{o}^{3}\sum_{p}^{3}\sum_{q}^{3}\sum_{r}^{3}\Big(\sum_{s}^{3}\sum_{t}^{3}\sum_{u}^{3}\sum_{v}^{3}\sum_{i}^{3}\sum_{j}^{3} E_{mo}E_{np}E'_{m'q}E'_{n'r}\\
&\quad T'_{os}T'_{pt}T'_{qu}T'_{rv}M_{si}M_{ti}M'_{uj}M'_{vj}A_{ii}F_{jj}\Big)
\end{aligned}
\tag{13}
$$

ここで，T' は $O\text{-}u'_1\,u'_2\,u'_3$（蛍光分子固定座標系）から$O\text{-}x_1\,x_2\,x_3$ 系への変換マトリックスを示す。またこの (13) 式はその特性から対称テンソルである。

(8) 式にこの (13) 式を代入すると，1個の蛍光単位の蛍光強度をうる。

$$
\begin{aligned}
i_{AF}=&\sum_{m}^{2}\sum_{n}^{2}\sum_{m}^{2}\sum_{n}^{2}(\underset{\sim}{P}_1\cdot\underset{\sim}{E}_m)(\underset{\sim}{P}_1\cdot\underset{\sim}{E}_n)(\underset{\sim}{P}_2\cdot\underset{\sim}{E}'_m)(\underset{\sim}{P}_2\cdot\underset{\sim}{E}'_n)\\
&\times\Big[\sum_{o}^{3}\sum_{p}^{3}\sum_{q}^{3}\sum_{r}^{3}\sum_{s}^{3}\sum_{t}^{3}\sum_{u}^{3}\sum_{v}^{3}\sum_{i}^{3}\sum_{j}^{3} E_{mo}E_{np}E'_{m'q}E'_{n'r}T'_{os}\\
&\quad T'_{pt}T'_{qu}T'_{ru}M_{si}M_{ti}M'_{uj}M'_{vj}A_{ii}F_{jj}\Big]
\end{aligned}
$$

ここで，T'_{ij} とM_{ij}，M'_{ij} はそれぞれ次の変換行列で与えられる。

$$
T'_{ij}=\begin{bmatrix}
\cos\theta'\cos\phi'\cos\eta'-\sin\phi'\sin\eta', & -\cos\theta'\cos\phi'\sin\eta'-\sin\phi'\cos\eta', & \sin\theta'\cos\phi'\\
\cos\theta'\sin\phi'\cos\eta'+\sin\phi'\sin\eta', & -\cos\theta'\sin\phi'\sin\eta'+\cos\phi'\cos\eta', & \sin\theta'\sin\phi'\\
-\sin\theta'\cos\eta', & \sin\theta'\sin\eta', & \cos\theta'
\end{bmatrix}
\tag{15-a}
$$

$$
M_{ij}=\begin{bmatrix}
\cos\Phi_a\cos\Theta_a, & -\sin\Phi_a, & \cos\Phi_a\sin\Theta_a\\
\sin\Phi_a\cos\Theta_a, & \cos\Phi_a, & \sin\Phi_a\sin\Theta_a\\
-\sin\Theta_a, & 0, & \cos\Theta_a
\end{bmatrix}
\tag{15-b}
$$

(15− b)＊3

$$
M'_{ij}=\begin{bmatrix}
\cos\Phi_f\cos\Theta_f, & -\sin\Phi_f, & \cos\Phi_f\sin\Theta_f\\
\sin\Phi_f\cos\Theta_f, & \cos\Phi_f, & \sin\Phi_f\sin\Theta_f\\
-\sin\Theta_f, & 0, & \cos\Theta_f
\end{bmatrix}
\tag{15-c}
$$

κ_{lmn}とW$'_{lmn}$の計算を行う場合，(14) 式の分子配向に関して平均をとり，高分子フィルムの複屈折効果を考慮すると，次のように書き改められる。

$$
\begin{aligned}
I=&K\sum_{m}^{2}\sum_{n}^{2}\sum_{m}^{2}\sum_{n}^{2}(\underset{\sim}{P}_1\cdot\underset{\sim}{E}_m)\lfloor c\rfloor\{c\}^*(\underset{\sim}{P}_1\cdot\underset{\sim}{E}_n)(\underset{\sim}{P}_2\cdot\underset{\sim}{E}'_{m'})\\
&\lfloor c'\rfloor\{c'\}^*(\underset{\sim}{P}_2\cdot\underset{\sim}{E}'_{n'})\\
&\times\Big\{\sum_{o}^{3}\sum_{p}^{3}\sum_{q}^{3}\sum_{r}^{3}\Big[\sum_{s}^{3}\sum_{t}^{3}\sum_{u}^{3}\sum_{v}^{3}\sum_{i}^{3}\sum_{j}^{3}E_{mo}E_{np}E'_{mq}E'_{nr}\\
&\quad\langle T'_{os}T'_{pt}T'_{q}\ T'_{rv}\rangle M_{si}M_{ti}M'_{uj}M'_{vj}A_{ii}F_{jj}\Big]\Big\}
\end{aligned}
\tag{16}
$$

ここで，オペレータ$\lfloor c\rfloor$と$\lfloor c'\rfloor$ などは異常光線$\underset{\sim}{E}_m$ あるいは$\underset{\sim}{E}'_{m'}$間の位相差であり，＊は複素共役を示す。この報告では，透明な高分子フィルムで吸収効果がない場合として無視する。

(16) 式の実際の計算は空間積分することにより，積$T'_{os}\cdot T'_{pt}\cdot T'_{qu}\cdot T'_{rv}$ を平均することである。変換行列T'の要素の4次モーメントは次のようにあらわされる。

$$
\begin{aligned}
T'_{os}T'_{pt}T'_{qu}T'_{rv}=&\Big\langle\sum_{i=1}^{16}\cos^{a_i}\theta'\sin^{b_i}\theta'\cos^{c_i}\phi'\\
&\times\sin^{d_i}\phi'\cos^{e_i}\eta'\sin^{f_i}\eta'\Big\rangle
\end{aligned}
\tag{17}
$$

$0\leqq a_i+b_i,\ c_i+d_i,\ e_i+f_i\leqq 4$

この量を今後，表示T^{opqr}_{stuv} であらわし，Jacobi の多項式で展開すると，次式をうる。

$$
\begin{aligned}
\langle T^{opqr}_{stuv}\rangle\equiv&\langle T'_{os}T'_{pt}T'_{qu}T'_{rv}\rangle\\
=&\sum_{\ell=0}^{4}\sum_{m=-\ell}^{\ell}\sum_{n=-\ell}^{\ell}X^{opqrstuv}_{\ell mn}\\
&\langle Z'_{\ell mn}(\cos\theta')\,exp\{i(m\phi'+n\eta')\}\rangle\\
=&4\pi^2\sum_{\ell=0}^{4}\sum_{m=-\ell}^{\ell}\sum_{n=-\ell}^{\ell}X^{opqr,\,stuv}_{\ell mn}W'_{\ell mn}
\end{aligned}
\tag{18}
$$

ここで，

$\langle Z'_{\ell mn}(\cos\theta')\,exp\{i(m\phi'+n\eta')\}\rangle=4\pi^2 W'_{\ell mn}$

＊2　吸収及び発光単位の2階テンソルは斜方対称を有する対角成分を仮定する。

＊3　(15− b) 及び (15− c) 式は蛍光分子まわり吸収及び発光単位の選択性がない場合を意味する。

$$=\int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} w'(\cos\theta', \phi' \eta')\, Z'_{\ell mn}(\cos\theta')$$

$$\times\, exp\{\, i(\, m\phi' + n\eta'\,)\,\}\ \sin\theta'\, d\theta'\, d\phi'\, d\eta' \quad (19)$$

であり，(18) 式の係数$X_{lmn}^{opqr,\ stuv}$は直交規格化条件を用いて次のように与えられる。

$$X_{lmn}^{opqr,\ stuv} = \frac{1}{4\pi^2}\int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} T_{stuv}^{opqr}\, Z'_{lmn}(\cos\theta')$$

$$\times\, e^{-im\phi'}\, e^{-im\eta'} \sin\theta'\, d\theta'\, d\phi'\, d\eta'$$

$$= E_{lmn}^{opqr,\ stuv} - iG_{lmn}^{opqr,\ stuv} \quad (20)$$

$$E_{lmn}^{opqr,\ stuv} = \frac{1}{4\pi_2}\int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} T_{stuv}^{opqr} Z'_{lmn}(\cos\theta')$$

$$\times \cos(\, m\phi' + n\eta'\,) \sin\theta'\, d\theta'\, d\phi'\, d\eta'$$

$$(21-a)$$

$$G_{lmn}^{opqr,\ stuv} = \frac{1}{4\pi^2}\int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} T_{stuv}^{opqr}\, Z'_{lmn}(\cos\theta')$$

$$\times \sin(\, m\phi' + n\eta'\,) \sin\theta'\, d\theta'\, d\phi'\, d\eta'$$

$$(21-b)$$

後の節まで複屈折効果を無視して，(7)式中の係数κ_{lmn}は次の関係で$X_{lmn}^{opqr,\ stuv}$と関係づけれる。

$$\kappa_{lmn} = 2\pi K \sum_{m}^{2}\sum_{n}^{2}\sum_{m'}^{2}\sum_{n'}^{2}\sum_{o}^{3}\sum_{p}^{3}\sum_{q}^{3}\sum_{r}^{3} (\underset{\sim}{P}_1 \cdot \underset{\sim}{E}_m)(\underset{\sim}{P}_1 \cdot \underset{\sim}{E}_n)$$

$$(\underset{\sim}{P}_2 \cdot \underset{\sim}{E}'_{m'})(\underset{\sim}{P}_2 \cdot \underset{\sim}{E}'_{n'})$$

$$\times E_{mo}\, E_{np}\, E'_{m'q}\, E'_{n'r} (\sum_{s}^{3}\sum_{t}^{3}\sum_{u}^{3}\sum_{v}^{3}\sum_{i}^{3}\sum_{j}^{3} M_{si}\, M_{ti}$$

$$M'_{uj}\, M'_{vj}\, A_{ii}\, F_{jj}\, X_{lmn}^{opqr,\ stuv} \quad (22)$$

ここで，$\underset{\sim}{P}_1$と$\underset{\sim}{P}_2$は分子配向には関係なく測定法に関係あり，またM_{ij}，M'_{ij}とA_{ij}，F_{jj}は構造定数であり，さらに$\underset{\sim}{E}_m = (E_{mj})$と$\underset{\sim}{E}'_{n'} = (E_{n'j})$はまた分子配向に依存しない点などを考慮して、$\kappa_{lmn}$の計算は$X_{lmn}^{opqr,stuv}$すなわち$E_{lmn}^{opqr,stuv}$と$G_{lmn}^{opqr,stuv}$の 値を求めれば可能である。

一方，(18) 式に示した$\langle T_{stuv}^{opqr}\rangle$は，$W'_{lmn}$; A'_{lmn}とB'_{lmn}の実数部と虚数部を代入して，(16)式の左辺が実数であることを考慮すると，次式をうる。

$$\langle T_{stuv}^{opqr}\rangle = 4\pi^2 \sum_{l=0}^{4} [\, A'_{loo} E_{loo}^{opqr,\ stuv}$$

$$+ 2\sum_{m=2}^{\ell} (\, A'_{lmo} E_{lmo}^{opqr,\ stuv} + B'_{lmo} G_{lmo}^{opqr,\ stuv}\,)$$

$$+ 2\sum_{n=2}^{\ell} (\, A'_{lon} E_{lon}^{opqr,\ stuv} + B'_{lon} G_{lon}^{opqr,\ stuv}\,)$$

$$+ 4\sum_{m=2}^{\ell}\sum_{n=2}^{\ell} (\, A'_{lmn} E_{lmn}^{opqr,\ stuv}$$

$$+ B'_{lmn} G_{lmn}^{opqr,\ stuv}\,)\,] \quad (23)$$

(15－a) 式の変換行列の要素を考え，(21)式を積分すると，文献6) のTable 2に示した4次モーメント

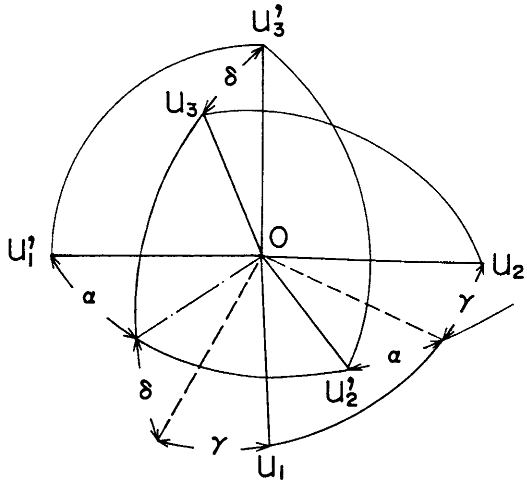

Fig. 2 Eulerian angles δ, α and γ specifying the relation between the principal axes of a fluorescent molecule O-u1'u2'u3' and that of the relevant amorphous chain O-u1u2u3.

$\langle T_{stuv}^{opqr}\rangle$中の$o$，$p$，$q$，$r$と$s$，$t$，$u$，$v$の組合せの中で41個の項が残る。またこの (23) 式中の展開係数をT_{stuv}^{opqr}の組の記述を用いてそれぞれ，文献6)のTable 1に示した。

次に，(23) 式中の統計的平均は，試料に固定したo- x_1 x_2 x_3 座標系に関する蛍光分子の主軸の配向分布関数である$w'(\cos\theta', \phi', \eta')$ を用いて行ったが，このw'の代りにO-$x_1x_2x_3$系に関する非結晶高分子鎖の配向分布関数w ($\cos\theta$, ϕ, η)を用いることが実際には必要である。これら2つの配向分布関数の関係はFig. 2に示すように非結晶高分子鎖と蛍光分子との間に保たれる幾何関係を適用すれば与えられ，一般化球面調和関数の加法定理を用いて次のように与えられる。[7)]

$$W'_{lmn} = \left(\frac{1}{2l+1}\right)^{\frac{1}{2}} \sum_{p=-l}^{\ell} W_{lmp}\, Z_{lpn}(\cos\delta)\, e^{ip\alpha}\, e^{in\gamma}$$

$$(24)$$

ここで，

$$W_{lmp} = \frac{1}{4\pi^2}\int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} w\,(\cos\theta, \phi, \eta)\, Z_{lmp}(\cos\theta)$$

$$\times e^{im\phi}\, e^{ip\eta} \sin\theta\, d\theta\, d\phi\, d\eta \quad (25)$$

で与えられる。

斜方晶の対称に等しいかあるいはより高い対称性を有する試料の場合，(24) 式の計算は次のように行われる。

W'_{lmn}及びW_{lmp}の実数部と虚数部のゼロにならない場合をZ_{lmp}と対応づけてTable 1に示した。対称性から$B_{lmp} = 0$を考慮して，W'_{lmn}の実数部A'_{lmn}と虚数部B'_{lmn}は (24) 式を用いてW_{lmp}の実数部A_{lmp}と虚数部B_{lmp}との関係で次式のようにあらわされる。

$$A'_{lmn}=\left(\frac{1}{2l+1}\right)^{1/2}\Big\{A_{lmo}Z_{lon}(\cos\delta)\cos n\gamma+\sum_{p=2}^{l}A_{lmp}\{[Z_{lpn}(\cos\delta)+Z_{l\bar{p}n}(\cos\delta)]\times\cos p\alpha\cos n\gamma-[Z_{lpn}(\cos\delta)-Z_{l\bar{p}n}(\cos\delta)]\times\sin p\alpha\cos n\gamma\}\Big\} \quad (26)$$

$$B'_{lmn}=\left(\frac{1}{2l+1}\right)^{1/2}\Big\{A_{lmo}Z_{lon}(\cos\delta)\sin n\gamma+\sum_{p=2}^{l}A_{lmp}\{[Z_{lpn}(\cos\delta)+Z_{l\bar{p}n}(\cos\delta)]\times\cos p\alpha\sin n\gamma+[Z_{lpn}(\cos\delta)-Z_{l\bar{p}n}(\cos\delta)]\times\sin p\alpha\cos n\gamma\}\Big\} \quad (27)$$

(23) 式中のA'_{lmn}とB'_{lmn}の項に (26) 及び (27) 式の各右辺を代入すると，次の表示をうる。

$$\begin{aligned}\langle T^{opqr}_{stuv}\rangle=4\pi^2\sum_{l=0}^{4}\left(\tfrac{1}{2}l+1\right)^{1/2}\Big\{&\{A_{loo}Z_{loo}(\cos\delta)+\sum_{p=2}^{l}A_{lop}[Z_{lpo}(\cos\delta)+Z_{l\bar{p}o}(\cos\delta)]\times\cos p\alpha\}E^{opqr,stuv}_{loo}+2\sum_{m=2}^{l}\\&\{A_{lmo}Z_{loo}(\cos\delta)+\sum_{p=2}^{l}A_{lmp}[Z_{lpo}(\cos\delta)+Z_{l\bar{p}o}(\cos\delta)]\cos p\alpha\}E^{opqr,stuv}_{lmo}\\&+2\sum_{p=2}^{l}\Big[A_{loo}Z_{lon}(\cos\delta)\cos n\gamma+\sum_{p=2}^{l}A_{lop}\{[Z_{lpn}(\cos\delta)+Z_{l\bar{p}n}(\cos\delta)]\cos p\alpha\cos n\gamma\\&-[Z_{lpn}(\cos\delta)-Z_{l\bar{p}n}(\cos\delta)]\sin p\alpha\sin n\gamma\}\Big]\\&\times E^{opqr,stuv}_{lon}+2\sum_{n=2}^{l}\Big[A_{loo}Z_{lon}(\cos\delta)\sin n\gamma+\sum_{p=2}^{l}A_{lop}\{[Z_{lpn}(\cos\delta)\\&+Z_{l\bar{p}n}(\cos\delta)]\cos p\alpha\sin n\gamma+[Z_{lpn}(\cos\delta)-Z_{l\bar{p}n}(\cos\delta)]\sin p\alpha\\&\times\cos n\gamma\}\Big]G^{opqr,stuv}_{lon}+4\sum_{m=2}^{l}\sum_{n=2}^{l}\Big[A_{lmo}\times Z_{lon}(\cos\delta)\cos n\gamma+\sum_{p=2}^{l}A_{lmp}\{[Z_{lpn}(\cos\delta)\\&+Z_{lpn}(\cos\delta)]\cos p\alpha\cos n\gamma-[Z_{lpn}(\cos\delta)-Z_{l\bar{p}n}(\cos\delta)]\sin p\alpha\\&\times\sin n\gamma\}\Big]E^{opqr,stuv}_{lmn}+4\sum_{m=2}^{l}\sum_{n=2}^{l}\Big[A_{lmo}\times Z_{lon}(\cos\delta)\sin n\gamma+\sum_{p=2}^{l}A_{lmp}\{[Z_{lpn}(\cos\delta)\\&+Z_{l\bar{p}n}(\cos\delta)]\cos p\alpha\sin n\gamma+[Z_{lpn}(\cos\delta)-Z_{l\bar{p}n}(\cos\delta)]\sin p\alpha\cos n\gamma\}\Big]\\&\times G^{opqr,stuv}_{lmn}\Big\}\end{aligned} \quad (28)$$

(22) 式及び (7) 式中のκ_{lmn}は，M_{si} M_{ti} M'_{uj} M'_{vj} A_{ii} F_{jj} $X^{opqr,stuv}_{lmn}$ であらわされ,測定法に依存する。又 (15−b) 及び (15−c) 式で定義される係数，M_{si} M_{ti} M_{uj} M_{vj} A_{ii} F_{jj} を蛍光分子の特性定数とみなす。ここで$E^{opqr,stuv}_{lmn}$と$G^{opqr,stuv}_{lmn}$の各値を適用すると測定蛍光強度から高分子非結晶鎖の配向評価が可能になる。

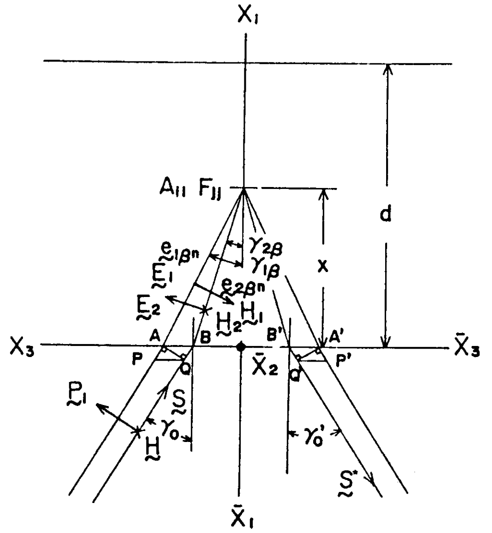

Fig. 3 (a) The evaluation of the average retardations in the oblique incident extraordinary lights.

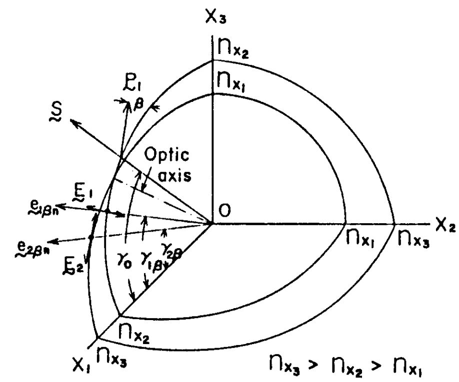

Fig. 3 (b) the shematic representation of the vectors $\underset{\sim}{P}_1$, $\underset{\sim}{S}$, $\underset{\sim}{e}_{1\beta n}$, $\underset{\sim}{e}_{2\beta n}$, $\underset{\sim}{E}_1$ and $\underset{\sim}{E}_2$ in the refractive curved surface of the biaxially stretched polymeric films.

＊4 βは偏光の入射方向まわりポラライザー$\underset{\sim}{P}_1$ の回転角である。

＊5 主屈折率が$n_{x_2}<n_{x_1}<n_{x_3}$ のときx_2-x_3 面上に光軸が存在する。

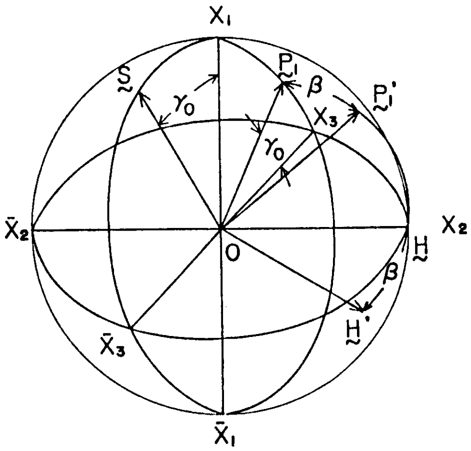

Fig. 4 (a) Shematic representation of incident linearly polarized light on the stretched polymeric films.

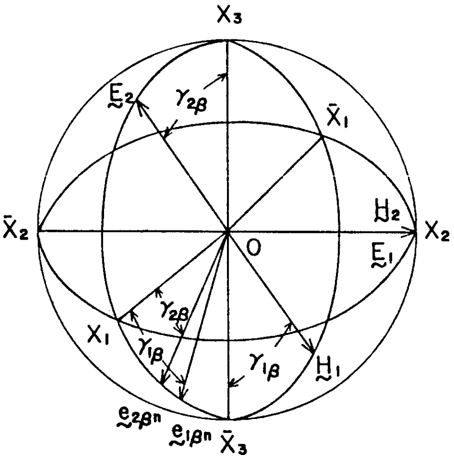

Fig. 4 (b) shematic representation of incident two extraordinary lights in the biaxially stretched polymeric films.

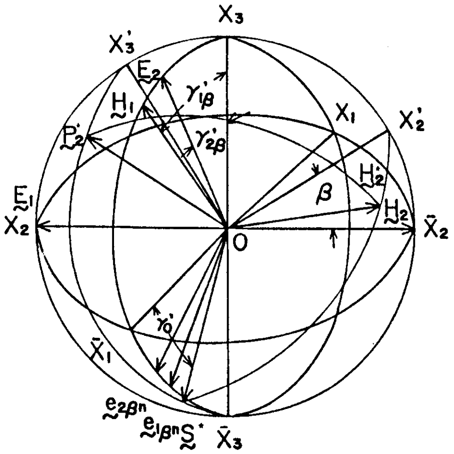

Fig. 4 (c) shematic representation of emitting two extraordinary lights in the stretched polymeric films.

2.2 蛍光強度の測定法とその幾何学的関係

Fig. 3 に示すように x_1-x_3 面上で電気振動ベクトル$\underset{\sim}{P}_1$ をもつ直線偏光$\underset{\sim}{S}$ が，試料の表面に入射角 γ_0 で達するとき，つづいて試料面で光線は屈折角 $\gamma_{1\beta}$ と $\gamma_{2\beta}^{*4}$ をもつ2つの異常光線に分解され，それぞれ，方向$\underset{\sim}{e}_{1\beta n}$と$\underset{\sim}{e}_{2\beta n}$に進み深さ$x$ で蛍光分子に衝突する。以後，この過程を吸収過程と呼ぶ。次に，蛍光が発光してアナライザー$\underset{\sim}{P}_2$ にいたる過程も類似の関係が保たれるが，この過程を発光過程と称し，肩に ' をつけてあらわす。主屈折率n_{x_1}，n_{x_2}及びn_{x_3}で，いわゆる$n_{x_1}<n_{x_2}<n_{x_3}$の関係にあり，x_1-x_3 面上*5 に2つの光軸がある光学的に2軸性の試料の場合を考える。

Fig. 4 (a)と(b)を参照して，それぞれのベクトルを分解してあらわすと次のようになる。

$$\underset{\sim}{P}_1=\sin\gamma_0\cdot\underset{\sim}{e}_1+\cos\gamma_0\ \sin\beta\cdot\underset{\sim}{e}_2+\cos\gamma_0\ \cos\beta\cdot\underset{\sim}{e}_3 \qquad (29)$$

$$\underset{\sim}{e}_{j\beta n}=\cos\gamma_{j\beta}\cdot\underset{\sim}{e}_1-\sin\gamma_{j\beta}\cdot\underset{\sim}{e}_3 \qquad (30)$$

$$\underset{\sim}{E}_1=\underset{\sim}{e}_2 \qquad (31-a)$$

$$\underset{\sim}{E}_2=\sin\gamma_{2\beta}\cdot\underset{\sim}{e}_1+\cos\gamma_{2\beta}\cdot\underset{\sim}{e}_3 \qquad (31-b)$$

$$\underset{\sim}{H}_1=-\sin\gamma_{1\beta}\cdot\underset{\sim}{e}_1-\cos\gamma_{1\beta}\cdot\underset{\sim}{e}_3 \qquad (32-a)$$

$$\underset{\sim}{H}_2=\underset{\sim}{e}_2 \qquad (32-b)$$

ここで，$\underset{\sim}{E}_j$ は2つの入射異常光線の電気振動方向であり，伝播方向$\underset{\sim}{e}_{j\beta n}$ と電場に垂直な2つの磁場ベクトル$\underset{\sim}{H}_1$ と$\underset{\sim}{H}_2$ を考えた。

一方，Fig.4 (c)に示すように発光過程を考えると，吸収系と逆方向で同じ幾何関係を保持するので次の関係をうる。

$$\underset{\sim}{e}^{*}_{j\beta n}=-\cos\gamma'_{j\beta}\cdot\underset{\sim}{e}_1-\sin\gamma'_{j\beta}\cdot\underset{\sim}{e}_3 \qquad (33-a)$$

$$\underset{\sim}{E}^{*}_1=\underset{\sim}{e}_2 \qquad (33-b)$$

$$\underset{\sim}{E}^{*}_2=-\sin\gamma'_{2\beta}\cdot\underset{\sim}{e}_1+\cos\gamma'_{2\beta}\cdot\underset{\sim}{e}_3 \qquad (33-c)$$

$$\underset{\sim}{H}^{*}_1=-\sin\gamma'_{1\beta}\cdot\underset{\sim}{e}+\cos\gamma'_{1\beta}\cdot\underset{\sim}{e}_3 \qquad (33-d)$$

$$\underset{\sim}{H}^{*}_2=-\underset{\sim}{e}_2 \qquad (33-e)$$

さらに試料中を発光光が伝播し，空気中に屈折しアナライザーで次の電気ベクトルが受けられる。

$$\underset{\sim}{P}_2=-\sin\gamma'_0\cdot\underset{\sim}{e}_1+\cos\gamma'_0\ \sin\beta'\cdot\underset{\sim}{e}_2+\cos\gamma'_0\ \cos\beta'\cdot\underset{\sim}{e}_3 \qquad (34)$$

次に (22) 式の記述を単純化すべく，積$E_{mo}\,E_{np}\,E'_{m'q}\,E'_{n'r}$ を次の表示を用いる。

$$N^{mnm'n'}_{opqr}\equiv E_{mo}\ E_{nq}\ E'_{m'q}\ E'_{n'r} \qquad (35)$$

したがって，(22) 式の最初の部分は次式のように簡略化される。

$$(\underset{\sim}{P}_1\cdot\underset{\sim}{E}_m)(\underset{\sim}{P}_1\cdot\underset{\sim}{E}_n)(\underset{\sim}{P}_2\cdot\underset{\sim}{E}'_{m'})(\underset{\sim}{P}_2\cdot\underset{\sim}{E}'_{n'})\,N^{mnm'n'}_{opqr} \tag{36}$$

さらに単純化すべく，(16) 式中の次の部分を短縮表示する。

$$\sum_s^3\sum_t^3\sum_u^3\sum_v^3\sum_i^3\sum_j^3 \langle T^{opqr}_{stuv}\rangle M_{si}\,M_{ti}\,M'_{uj}\,M'_{vj}\,A_{ii}\,F_{jj} \equiv D_{opqr} \tag{37}$$

ここで (35) 式に示した$N^{mnm'n'}_{opqr}$を構成する要素E_{mo}は測定によって評価可能な係数である。すなわち，E_{mo}, E_{np}, $E'_{m'q}$と$E'_{n'r}$ $(m, n, m', n'=1,2,\ o,p,q,r=1,2,3)$ のそれぞれは (31)式と (33) 式に示した単位ベクトル$\underset{\sim}{E}_j$ 及び$\underset{\sim}{E}'_j$ の成分である。
$N^{mnm'n'}_{opqr}$ は次の関係がある。

$$N^{mnm'n'}_{opqr}=N^{nmm'n'}_{opqr}=N^{nmn'm'}_{opqr}=N^{mnn'm'}_{opqr} \tag{38}$$

2．3 反射法測定の蛍光強度

異常光線間でx_l 方向の位相差をδ_l 及びδ'_l であらわし，(36)式と (37)式の表示及び複屈折効果[3)4)] を加えて，異方性試料の蛍光強度の表示として次式をうる。

$$\begin{aligned}I=K&\sum_m^2\sum_n^2\sum_{m'}^2\sum_{n'}^2\sum_o^3\sum_p^3\sum_q^3\sum_r^3 C_{1m}\,C_{1n}\,C'_{2m'}\,C'_{2n'}\,N^{mnm'n'}_{opqr}\\&\times D_{opqr}\,exp\left\{-i(\Delta_m\delta_o-\Delta_n\delta_p)\right\}\\&\times exp\left\{-i(\Delta'_m\delta'_q-\Delta'_n\delta'_r\right\}\end{aligned} \tag{39}$$

ここで，表示Δ_m, Δ_n, $\Delta'_{m'}$と$\Delta'_{n'}$ $(m, n, m', n'=1, 2)$ は次の規則をうける。

$$\Delta_m,\ \Delta_n=\begin{cases}1 & m,\ n=2\text{ の場合,}\\ 0 & m,\ n=1\text{ の場合}\end{cases}$$

$$\Delta'_{m'},\ \Delta'_{n}=\begin{cases}1 & m',\ n'=2\text{ の場合}\\ 0 & m',\ n'=1\text{ の場合}\end{cases}$$

さらに，(36) 式中の$(\underset{\sim}{P}_1\cdot\underset{\sim}{E}_m)(\underset{\sim}{P}_1\cdot\underset{\sim}{E}_n)(\underset{\sim}{P}_2\cdot\underset{\sim}{E}'_{m'})(\underset{\sim}{P}_2\cdot\underset{\sim}{E}'_{n'})$ は4重積$C_{1m}\,C_{1n}\,C'_{2m'}\,C'_{2n'}$であらわす。(30) 式と (31) 式，(33) 式と (34) 式をつかって，上のスカラー積の要素を求めると次のように与えられる。

$$C_{11}=\cos\gamma_o\,\sin\beta' \tag{40-a}$$

$$C_{12}=\sin\gamma_o\,\sin\gamma_{2\beta}+\cos\gamma_o\,\cos\gamma_{2\beta}\,\cos\beta \tag{40-b}$$

$$C'_{21}=\cos\gamma'_0\,\sin\beta \tag{40-c}$$

$$C'_{22}=\sin\gamma'_0\,\sin\gamma'_{2\beta}+\cos\gamma'_0\,\cos\gamma'_{2\beta}\,\cos\beta' \tag{40-d}$$

(39) 式中の表示δ_l とδ'_l は速い光線と遅い光線との平均位相差をあらわし，蛍光分子と高分子鎖が試料の厚さ方向で均一に分布しているものとの仮定にもとづいてあらわす。[3) 4)] (39) 式中のm, n, m', n'に関して加算すると次のようにあらわされる。

$$I=K\sum_o^3\sum_p^3\sum_q^3\sum_r^3 J_{opqr}\,D_{opqr} \tag{41}$$

ここで，$C_{1m}\,C_{1n}\,C'_{2m'}\,C'_{2n'}$の同じ値の頃をくくり出せば，係数$J_{opqr}$ は次式で与えられる。

$$\begin{aligned}J_{opqr}=&C^2_{11}C'^2_{21}\,N^{1111}_{opqr}+C^2_{11}\,C'^2_{22}\,N^{1122}_{opqr}\,e^{-i(\delta_q-\delta_r)}\\&+C^2_{12}\,C'^2_{12}\,N^{2211}_{opqr}\,e^{-i(\delta_o-\delta_p)}\\&+C^2_{12}\,C'^2_{22}\,N^{2222}_{opqr}\,e^{-i(\delta_o-\delta_q)}\,e^{-i(\delta'_q-\delta'_r)}\\&+C_{11}\,C_{12}\,C'^2_{22}\,[\,N^{1222}_{opqr}\,e^{i\delta_p}\,e^{-i(\delta'_q-\delta'_r)}\\&+N^{2122}_{opqr}\,e^{-i\delta_o}\,e^{-i(\delta_q-\delta'_r)}]+C^2_{12}\,C'_{21}\,C'_{22}\\&\times[\,N^{2212}_{opqr}\,e^{-i(\delta_o-\delta_p)}e^{i\delta'_r}\\&+N^{2221}_{opqr}\,e^{-i(\delta_o-\delta_p)}\,e^{-i\delta'_q}]\,]+C_{11}\,C_{12}\,C'_{21}\,C'_{22}\\&\times(N^{1221}_{opqr}\,e^{i\delta_p}\,e^{-i\delta'_q}+N^{2112}_{opqr}\,e^{-i\delta_o}\,e^{i\delta'_r}\\&+N^{1212}_{opqr}\,e^{i\delta_p}\,e^{i\delta'_r}+N^{2121}_{opqr}\,e^{-i\delta_o}\,e^{-i\delta'_q})\\&+C^2_{11}\,C'_{21}\,C'_{22}\,(N^{1112}_{opqr}\,e^{i\delta'_r}+N^{1121}_{opqr}\,e^{-i\delta'_q})\\&+C_{11}\,C_{12}\,C'^2_{21}\,(N^{1211}_{opqr}\,e^{i\delta_p}+N^{2111}_{opqr}\,e^{-i\delta_o})\end{aligned} \tag{42}$$

(41) 式はo, p, q, r＝1, 2, 3の組合せから81個の項から成立する。しかし，J_{opqr} とD_{opqr} の性質により次の5つの表示に簡略化される。

$$\begin{aligned}I=K(&\sum_{i=1}^3 H_{iiii}\,D_{iiii}+\sum_{\substack{i<j\\ i\cdot j=1}}^3 H_{iijj}\,D_{iijj}+\sum_{\substack{i\neq j\\ i\cdot j=1}}^3 H_{ijij}D_{ijij}\\&+\sum_{\substack{j\neq k\\ i\cdot j\cdot k=1}}^3 H_{iijk}D_{iijk}+\sum_{\substack{i\neq j\cdot k\neq l\\ i+j>k+l\\ i\cdot j,\,k,\,l=1}}^3 H_{ijkl}\,D_{ijkl})\end{aligned} \tag{43}$$
*6

$$H_{iiii}=J_{iiii},\ H_{iijj}=J_{iijj}+J_{jjii},$$

$$H_{ijij}=J_{ijij}+J_{ijji}$$

$$H_{iijk}=J_{iijk}+J_{jkii},\ H_{ijkl}=J_{ijkl}+J_{klij} \tag{44}$$

(13) 式に示したように，i, j, k, l の順序に依存しないD_{ijkl} の性質を (43) 式では用いている。また上に示した係数H_{ijkl} は (42) 式を用いて次のようにあら

＊6　(43) 式中のサフィックスo, p, q, rをi, j, k, lで置換えてあらわした。

わされる。

$$
\begin{aligned}
H_{ijkl} = 4 \Big\{ & C_{11}^{2} C_{21}'^{2} (N_{ijkl}^{1111} + N_{klij}^{1111}) + C_{11}^{2} C_{22}'^{2} \\
& \times [N_{ijkl}^{1122} \cos (\delta_l' - \delta_k') + N_{klij}^{1122} \cos (\delta_j' - \delta_i')] \\
& + C_{12}^{2} C_{21}'^{2} [N_{ijkl}^{2211} \cos (\delta_j - \delta_i) + N_{klij}^{2211} \\
& \times \cos (\delta_l - \delta_k)] + C_{12}^{2} C_{22}'^{2} [N_{ijkl}^{2222} \cos (\delta_j - \delta_i) \\
& \times \cos (\delta_l' - \delta_k') + N_{klij}^{2222} \cos (\delta_l - \delta_k) \\
& \times \cos (\delta_j' - \delta_i')] + C_{11} C_{12} C_{22}'^{2} [N_{ijkl}^{1222} \\
& \times \cos \delta_j \cos (\delta_l' - \delta_k') + N_{klij}^{1222} \cos \delta_l \\
& \times \cos (\delta_j' - \delta_i') + N_{lkij}^{1222} \cos \delta_k \cos (\delta_j' - \delta_i') \\
& + N_{jikl}^{1222} \cos \delta_i \cos (\delta_l' - \delta_k')] + C_{12}^{2} C_{21}' C_{22}' \\
& \times [N_{jilk}^{2212} \cos (\delta_i - \delta_j) \cos \delta_k' + N_{lkji}^{2212} \\
& \times \cos (\delta_k - \delta_l) \cos \delta_i' + N_{lkij}^{2212} \cos (\delta_k - \delta_l) \\
& \times \cos \delta_j' + N_{jikl}^{2212} \cos (\delta_i - \delta_j) \cos \delta_l'] \\
& + C_{11} C_{12} C_{21}' C_{22}' [N_{jikl}^{1212} \cos \delta_i \cos \delta_l' \\
& + N_{lkji}^{1212} \cos \delta_k \cos \delta_i' + N_{klji}^{1212} \cos \delta_l \cos \delta_i' \\
& + N_{lkij}^{1212} \cos \delta_k \cos \delta_j' + N_{jilk}^{1212} \cos \delta_i \cos \delta_k' \\
& + N_{ijkl}^{1212} \cos \delta_j \cos \delta_l' + N_{klij}^{1212} \cos \delta_l \cos \delta_j' \\
& + N_{ijlk}^{1212} \cos \delta_j \cos \delta_k'] + C_{11}^{2} C_{21}' C_{22}' \\
& \times [N_{jilk}^{1112} \cos \delta_k' + N_{lkji}^{1112} \cos \delta_i' + N_{lkij}^{1112} \cos \delta_j' \\
& + N_{jikl}^{1112} \cos \delta_l'] + C_{11} C_{12} C_{21}'^{2} [N_{jilk}^{1211} \cos \delta_i \\
& + N_{lkji}^{1211} \cos \delta_k + N_{ijlk}^{1211} \cos \delta_j + N_{klji}^{1211} \cos \delta_l] \Big\}
\end{aligned}
\qquad (45)^{*7}
$$

(43) 式中にあらわれるD_{ijkl} の特別な組合せ要素のみが，文献 6 ）のTable 2 に示すようにゼロでなく残り，蛍光強度を計算するのにH_{ijkl} D_{ijkl} の特定の項が必要であり，要素D_{ijkl} 中のT_{stuv}^{opqr} の各平均値を求める展開係数は文献 6 ）のTable 1を用いる。反射法による蛍光強度は一般的な解析表示とみなされ，(43) ～ (45) 式であらわされることになる。特別な場合として透過法による測定蛍光強度の解析は，(43) ～ (45) 式を以下のようにそれぞれ単純化する。

透過法の場合，偏光はフィルム面に垂直に到達し，2 つの異常光線は入射時と同じ方向に進む。したがって，(29) ～ (34) 式中の光学係数のうち，

$$\gamma_0 = \gamma_{1\beta} = \gamma_{2\beta} = 0, \quad \gamma_0' = \gamma_{1\beta}' = \gamma_{2\beta}' = 0$$

となり，(31)，(33) 及び (40) 式にこれらの結果を代入すると次のようになる。

$$
\left.
\begin{aligned}
& E_{11} = 0, \ E_{12} = 1, \ E_{13} = 0, \ E_{21} = 0, \\
& E_{11}' = 0, \ E_{12}' = 1, \ E_{13}' = 0, \ E_{21}' = 0, \\
& E_{22}' = 0, \ E_{23} = 1 \\
& E_{22}' = 0, \ E_{23}' = 1
\end{aligned}
\right. \qquad (46)
$$

及び

$$
\begin{aligned}
& C_{11} = \sin \beta, \ C_{12} = \cos \beta, \\
& C_{21}' = \sin \beta', \ C_{22}' = \cos \beta'
\end{aligned}
\qquad (47)
$$

となる。(46) 式と文献 6 ）のTable 1を参照すると，

$$
\begin{aligned}
& D_{1111} = D_{1122} = D_{2211} = 0 \\
& D_{1211} = D_{2111} = D_{1112} = D_{1121} = 0 \\
& D_{1222} = D_{2122} = D_{2212} = D_{2221} = 0 \\
& D_{1233} = D_{2133} = D_{3312} = D_{3321} = 0 \\
& D_{1212} = D_{2121} = D_{1221} = D_{2112} = 0 \\
& D_{1313} = D_{3131} = D_{1331} = D_{3113} = 0 \\
& D_{1323} = D_{1332} = D_{3123} = D_{3132} = 0 \\
& D_{2313} = D_{2331} = D_{3213} = D_{3231} = 0
\end{aligned}
$$

となるので，結局，蛍光強度は次式で与えられる。[4]

$$
\begin{aligned}
I = K [& H_{2222} D_{2222} + H_{3333} D_{3333} + H_{2233} D_{2233} \\
& + (H_{2323} + H_{3232}) D_{2323}]
\end{aligned}
\qquad (48)
$$

ここで，

$$
\left.
\begin{aligned}
& H_{2222} = J_{2222} = C_{11}^{2} C_{11}'^{2} N_{2222}^{1111} \\
& H_{3333} = J_{3333} = C_{12}^{2} C_{22}'^{2} N_{3333}^{2222} \\
& H_{2233} = J_{2233} + J_{3322} = C_{11}^{2} C_{22}'^{2} N_{2233}^{1122} \\
& \qquad\qquad + C_{12}^{2} C_{21}'^{2} N_{3322}^{2211} \\
& H_{2323} + H_{3232} = J_{2323} + J_{2332} + J_{3232} + J_{3223} \\
& \qquad = 4 C_{11} C_{12} C_{21}' C_{22}' N_{2323}^{1212} \cos \delta_3 \cos \delta_3'
\end{aligned}
\right\} \qquad (49)
$$

である。(47) 式で与えられるC_{ij} 及びC_{ij}' の各値を(49) 式に代入すると (48) 式の蛍光強度は次式となる。

$$
\begin{aligned}
I = K [& \sin^2 \beta \sin^2 \beta' \cdot D_{2222} + \cos^2 \beta \cos^2 \beta' \cdot D_{3333} \\
& + (\sin^2 \beta \cos^2 \beta' + \cos^2 \beta \sin^2 \beta') D_{2233} \\
& + \sin 2\beta \sin 2\beta' \cdot D_{2323} \cos \delta_3 \cos \delta_3']
\end{aligned}
\qquad (50)
$$

一般的なD_{ijkl} の要素は (37) 式で記述されるが，D_{ijkl} の独立なものの数は文献 6 ）のTable 1と (50) 式に示されるように，13個から 4 個に減ずる。

2．4 入射及び屈折光の間の電気振動振幅の変化を蛍光強度の表示に導入する方法

これ迄の計算で，我々は 2 つの異常光線が同じ強度をもつと仮定している。しかし，2 つの異常光線間の振幅の違いが考えられると，その差が蛍光強度の異方性に影響すると考えられる。したがって，この節では電気振動の振幅の変化を導入して蛍光強度パターンを補正する方法を取扱う。直線偏光が斜め入射する場合，入射面（フィルム面）で一部の光線が反射し，残りの屈折光が蛍光強度に影響する。(Fig, 4 (a), (b) 参照)

電場$\underset{\sim}{E}$ と磁場$\underset{\sim}{H}$ は境界面($x_1 = 0$)で連続であり，Maxwell の方程式にしたがう。

$$\mu_0 \, \partial \underset{\sim}{H} / \partial t = curl \, \underset{\sim}{E}$$

ここでμ_0 は空気中の透磁率である。

これらの境界条件は異常光線の電気ベクトルに対して

＊7 この式は，(43) 式に示す各H_{ijkl}の最も一般的な形であり，タイプとして 1 ） $i=j=k=l$，2 ） $j=i$，$k=l=j$，3 ） $k=i$，$l=j$，4 ） $j=i$，$k=j$，$l=k$ が他に存在する。

振幅比E_i/Eと$E_i^{*\prime}/E_i^*$（$i=1$，2）は次のように与えられる。[6]

1）吸収過程の屈折光の振幅比，E_i/E

$$\frac{E_1}{E}=\frac{2n_1\cos\gamma_0\sin\beta}{n_{1\beta}\cos\gamma_{1\beta}+n_1\cos\gamma_0}\equiv C_{11} \qquad (51-a)$$

$$\frac{E_2}{E}=\frac{2n_1\cos\gamma_0\cos\beta}{n_{2\beta}\cos\gamma_0+n_1\cos\gamma_{2\beta}}\equiv C_{12} \qquad (51-b)$$

ここで，γ_0 ：直線偏光の入射角

n_1 ：空気の屈折率

E ：直線偏光の電気ベクトルの振幅

$n_{i\beta}$：異常光線の波面法線方向の屈折率である。

2）蛍光分子から発光した異常光の振幅と境界面で空気中への屈折光の振幅

実際的な測定はポラライザーとアナライザーの振幅方向が平行な場合と垂直な場合で行われる。したがって，我々はこの実際の場合の光線の電気振動振幅の値に注目する。 Fig. 4に示すように， 座標系O-$x_1'x_2'x_3'$は次のように設定する。まず，x_3'軸は直交系$\underset{\sim}{S}_2^*$，$\underset{\sim}{P}_2^*$，$\underset{\sim}{H}_2^*$とx_2-x_3面中の$\underset{\sim}{S}^*-\underset{\sim}{P}_2^*$面の交線から求める。$x_2'$は$x_2-x_3$面上で$x_3'$に垂直な方向にとる。したがって発光光の振幅$C_{2i}'$（$i=1$，2）は座標系 O-$x_1'x_2'x_3'$を用いて評価でき，次のように与えられる。

a）平行ニコル状態：

$$\frac{E_1^{*\prime}}{E_1^*}=\frac{2n_{1\beta}\cos\gamma_{1\beta}'\sin\beta'}{n_{1\beta}\cos\gamma_0'+n_1\cos\gamma_{1\beta}'}\equiv C_{21}' \qquad (52-a)^{*8}$$

$$\frac{E_2^{*\prime}}{E_2^*}=\frac{2n_{2\beta}\cos\gamma_{2\beta}'\cos\beta'}{n_{2\beta}\cos\gamma_0'+n_1\cos\gamma_{2\beta}'}\equiv C_{22}' \qquad (52-b)$$

b）垂直ニコル状態：

$$\frac{E_1^{*\prime}}{E_1^*}=\frac{2n_{1\beta}\cos\gamma_{1\beta}'\cos\beta'}{n_{1\beta}\cos\gamma_{1\beta}'+n_1\cos\gamma_0'}\equiv C_{21}' \qquad (53-a)$$

$$\frac{E_2^{*\prime}}{E_2^*}=\frac{2n_{2\beta}\cos\gamma_{2\beta}'\sin\beta'}{n_{2\beta}\cos\gamma_{2\beta}'+n_1\cos\gamma_0'}\equiv C_{22}' \qquad (53-b)$$

ここで，E_i^*（$i=1$，2）は蛍光分子から発光した異常光線の振幅を示し，γ_0'は高分子から空気中への屈折角を示す。また角β'とβは一般に$\beta'=\beta$として取扱われる。

蛍光強度は（43）式で与えられるが，具体的な計算は，C_{1m}, $C_{2n'}'$（m, $n'=1$，2）と（45）式に（51）～（53）式の各値を代入して行われる。最後に直線偏光が試料面に垂直入射する透過法蛍光強度評価の補正法を考える。光線の一部が反射し，残りが透過し，この透過する2つの異常光線の電気振動の振幅がそれぞれ異なってくる。測定条件である吸収過程の$\gamma_0=\gamma_{1\beta}=\gamma_{2\beta}=0$を（51）式に代入すると，垂直入射測定の場合の振幅成分を次のようにうる。

$$\frac{E_1}{E}=\frac{2n_1\sin\beta}{n_{1\beta}+n_1}\equiv C_{11}^* \qquad (54-a)$$

$$\frac{E_2}{E}=\frac{2n_1\cos\beta}{n_{2\beta}+n_1}\equiv C_{12}^* \qquad (54-b)$$

さらに，フィルム面（試料裏面）から垂直に空気中へ出る発光光に対して，斜め入射の場合と同じく境界条件を適用すると，（54）式と同じ単純な式が（52）と（53）式の代りにえられる。

a）平行ニコルの場合：

$$\frac{E_1^{*\prime}}{E_1^*}=\frac{2n_{1\beta}\sin\beta'}{n_{1\beta}+n_1}\equiv C_{21}^{*\prime} \qquad (55-a)$$

$$\frac{E_2^{*\prime}}{E_2^*}=\frac{2n_{2\beta}\cos\beta'}{n_{2\beta}+n_1}\equiv C_{22}^{*\prime} \qquad (55-b)$$

b）垂直ニコルの場合：

$$\frac{E_1^{*\prime}}{E_1^*}=\frac{2n_{1\beta}\cos\beta'}{n_{1\beta}+n_1}\equiv C_{21}^{*\prime} \qquad (56-a)$$

$$\frac{E_2^{*\prime}}{E_2^*}=\frac{2n_{2\beta}\sin\beta'}{n_{2\beta}+n_1}\equiv C_{22}^{*\prime} \qquad (56-b)$$

（48）式から透過法の場合の蛍光強度が与えられるので，

$$\begin{aligned}I=K^*[&C_{11}^{*2}C_{21}^{*\prime 2}N_{2222}^{1111}D_{2222}+C_{12}^{*2}C_{22}^{*\prime 2}N_{3333}^{2222}D_{3333}\\&+(C_{11}^{*2}C_{22}^{*\prime 2}N_{2233}^{1122}+C_{12}^{*2}C_{21}^{*\prime 2}N_{3322}^{2211})D_{2233}\\&+4C_{11}^*C_{12}^*C_{21}^{*\prime}C_{22}^{*\prime}N_{2323}^{1212}\cos\delta_3\cos\delta_3'D_{2323}] \qquad (57)\end{aligned}$$

となり，ここで，（45）式と（37）式から上の$N_{ijkl}^{mnm'n'}$は$N_{2222}^{1111}=N_{3333}^{2222}=N_{2233}^{1122}=N_{3322}^{2211}=1$となる。さらに，$C_{11}^*$，$C_{12}^*$，$C_{21}^{*\prime}$と$C_{22}^{*\prime}$に（54）～（56）式に示す値を代入すると次式をうる。

a）平行ニコルの場合

$$\begin{aligned}I=K^*\Bigl\{&\frac{E_1^{*2}n_{1\beta}^2\sin^4\beta}{(n_{1\beta}+n_1)^4}D_{2222}+\frac{E_2^{*2}n_{2\beta}^2\cos^4\beta}{(n_{2\beta}+n_1)^4}D_{3333}\\&+\frac{\sin^2\beta\cos^2\beta}{(n_{1\beta}+n_1)^2\,(n_{2\beta}+n_1)^2}[(E_2^{*2}n_{2\beta}^2\\&+E_1^{*2}n_{1\beta}^2)D_{2233}+4E_1^*E_2^*n_{1\beta}n_{2\beta}\\&\times D_{2323}\cos\delta_3\cos\delta_3']\Bigr\} \qquad (58)\end{aligned}$$

b）垂直ニコルの場合

$$\begin{aligned}I=K^*\Bigl\{&\frac{E_1^{*2}n_{1\beta}^2\sin^2\beta\cos^2\beta}{(n_{1\beta}+n_1)^4}D_{2222}\\&+\frac{E_2^{*2}n_{2\beta}^2\sin^2\beta\cos^2\beta}{(n_{2\beta}+n_1)^4}D_{3333}+(n_{1\beta}+n_1)^{-2}\\&\times(n_{2\beta}+n_1)^{-2}[(E_2^{*2}n_{2\beta}^2\sin^4\beta+E_1^{*2}n_{1\beta}^2\\&\times\cos^4\beta)D_{2233}+E_1^*E_2^*n_{1\beta}n_{2\beta}D_{2323}\cos\delta_3\\&\times\cos\delta_3'\sin^2 2\beta]\Bigr\} \qquad (59)\end{aligned}$$

ここで，$K^*=16KE^2n_1^2$である。

この場合，（28）と（37）式であらわしたD_{ijkl}の値は，（58）及び（59）式，文献6）のTable 1に示すように13個から4個に減じている。ここで，入射系，反射系及び屈折光線の異常光線の振幅差を考えなければ，$E=E_1^*=E_2^*$であり，さらに（54）～（56）式に$n=n_{1\beta}=n_{2\beta}$を代入すると，蛍光強度の式は次のように単純化される。

$$\begin{aligned}I=K''[&\sin^2\beta\sin^2\beta'D_{2222}+\cos^2\beta\cos^2\beta'D_{3333}\\&+(\cos^2\beta\sin^2\beta'+\sin^2\beta\cos^2\beta')D_{2233}\\&+4\sin\beta\cos\beta\sin\beta'\cos\beta'D_{2323}]\end{aligned}$$

＊8 発光過程の屈折光の振幅をE_i^*（$i=1$，2）で置換えた。

ここで，K'' ＝E'K であり，上式に平行ニコルの場合に $\beta' = \beta$，垂直ニコルの場合 $\beta' = \beta + \pi/2$ を代入すれば，各偏光系の場合について与えられる。

3．結　　論

偏光蛍光強度を評価する式に2つの因子の効果がある。1つは高分子非結晶鎖の分子配向に依存する因子。もう1つは蛍光物質の分子構造，高分子非結晶鎖と蛍光物質との幾何学的関係及び反射法や透過法など測定法に依存する因子に分けられる。

本研究では，特に後者の因子を厳密に解析すべく，最も一般的測定法である反射法測定で高分子フィルムが，二軸性である場合について解析法を示した。また測定光路に対し，電場，磁場の境界条件を厳密に解くべく，Maxwell の方程式を適用し行った。

蛍光強度と高分子非結晶鎖の分子配向との関係を明らかにする上で，上述の各補正因子の評価が可能になったので，非結晶分子鎖軸の配向の尺度である方向余弦の4次，2次モーメントの評価が可能になった。

付　記　本研究の計算の妥当性は，国立共同機構分子科学研究所の電子計算機を使用した。

文　　献

1）日比貞雄，藤田健一，前田松夫，野田明志，鈴木基弘，尾崎樹男，纖学誌，37，T－215（1981）
2）J. H. Nobbs, D. I. Bower, I. M. Ward and D. Patterson, Polymer, 15, 287 (1974)
3）Y. Nishio, Dissertation of Kyoto University, " Molecular Orientation and Relaxation Phenomena in Polymer Solids Studied by Analysis of Fluorescence Polarization" P. 13, P. 95 (1981)
4）日比貞雄，前田松夫，河村昌寛，伊藤恵子，横山明宏，高分子論文集，39，379（1982）
5）日比貞雄，前田松夫，竹内雅則，野村春治，柴田裕三，河合弘迪，纖学誌，27，20（1971）
6）S. Hibi, M. Maeda, A. Yokoyama, K. Itoh and T. Katsuno to be submitted to J. Polym. Sci.,
日比貞雄，前田松夫，勝野歳康，横山明宏，鈴木基弘，名工大学報，35，113（1983）
7）R. J. Roe, J. Appl. Phys., 36, 2024 (1965)