吸収性物質を含む延伸高分子フィルムのラマン散乱強度及び偏光蛍光強度の解析法

日比貞雄・前田松夫・伊藤恵子・横山明宏・藤田健一
高分子工学科
（1984年9月8日受理）

Analysis of Raman Scattering and Fluorescent Intensity of Polymeric Film including the Absorbing Materials

Sadao HIBI, Matsuo MAEDA, Keiko ITOH, Akihiro YOKOYAMA and Kenichi FUJITA
Department of Polymer Engineering
(Received September 8, 1984)

The evaluating methods of the intensity of Raman scattering and/or of fluorescence in the stretched polymeric films by using the complex representation of the plane wave is presented.

The corrected absorbing coefficients in medium are derived from the elements of 2-nd rank tensors yielded in the incident and emitting (scattering) pathes, respectively.

1．緒　　言

延伸高分子フィルムの分子配向挙動を評価する方法として，レーザーラマン散乱強度[1)2)]及び偏光蛍光強度の解析[3)4)5)]が高分子結晶鎖あるいは非結晶鎖の配向量を求める手段として有効であることはよく知られている。しかし，結晶性高分子延伸フィルムでは，それ自身吸収性物質であったり，あるいは結晶界面などでの吸収が生ずる場合がある。しかし，吸収の量は偏光用のフィルム等[6)]をのぞけば一般には小さな量である。

このような吸収の寄与のある延伸高分子フィルムのラマン散乱及び偏光蛍光強度の解析に，調和振動平面波の複素数表示を利用する方法を示す。

2．複素表示調和振動平面波を使用したラマン散乱強度と偏光蛍光強度の解析法

2.1　複素表示調和振動平面波と機器補正項

調和振動平面波に複素数を使用すると，高分子フィルムの入射波の電場は，[7)]

$$\underset{\sim}{E}=\underset{\sim}{E}_o\exp\{i[\hat{\underset{\sim}{K}}_s\cdot\underset{\sim}{r}-\omega t]\} \qquad (1)$$

ここで，

$$\hat{\underset{\sim}{K}}_s=\omega\,\hat{\underset{\sim}{n}}_s/c=\omega[\underset{\sim}{n}_s+i(\underset{\sim}{n}\,\kappa)_s]/c \qquad (2)$$

で与えられ，さらに

$$\hat{\underset{\sim}{n}}_s=\hat{n}\cdot\underset{\sim}{s},\quad \underset{\sim}{n}_s=n\cdot\underset{\sim}{s},\quad (\underset{\sim}{n}\,\kappa)_s=(n\kappa)\cdot\underset{\sim}{s} \qquad (2')$$

κ；減衰率テンソル，ω；角速度，c；真空中の光の速度，$\underset{\sim}{s}$；平面波の伝播方向を示す単位ベクトル，$\underset{\sim}{r}$；位置ベクトル，$\hat{n}$；媒体の複素屈折率テンソル，n；その実数屈折率であり，$(n\kappa)=n:\kappa$ は2つの2階テンソルの内積によって出来る2階テンソルである。

(2)式を(1)式に代入すると，

$$\underset{\sim}{E}=\underset{\sim}{E}_o\exp\{-\frac{\omega}{c}\underset{\sim}{r}\cdot(n\kappa)\cdot\underset{\sim}{s}\}\exp\{i\omega[\frac{1}{c}\underset{\sim}{r}\cdot n\cdot\underset{\sim}{s}-t]\} \qquad (3\text{-a})$$

及び複素共役系に対して

$$\underset{\sim}{E}^*=\underset{\sim}{E}_o\exp\{-\frac{\omega}{c}\underset{\sim}{r}\cdot(n\kappa)\cdot\underset{\sim}{s}\}\exp\{-i\omega[\frac{1}{c}\underset{\sim}{r}\cdot n\cdot\underset{\sim}{s}-t]\} \qquad (3\text{-b})$$

となる。ここで，(1)，(2)式の複素共役系は，

$$\underset{\sim}{E}^*=\underset{\sim}{E}_o\exp\{-i[\hat{\underset{\sim}{K}}_s^*\cdot\underset{\sim}{r}-\omega t]\} \qquad (1')$$

$$\hat{\underset{\sim}{K}}_s^*=\omega\,\hat{\underset{\sim}{n}}_s^*/c=\omega[\underset{\sim}{n}_s-i(\underset{\sim}{n}\,\kappa)_s]/c \qquad (2')$$

として求めたものである。

延伸高分子フィルムを考えるので，試料固定座標系（o-$x_1x_2x_3$系）での成分を考えると，(3)式は次式に改められる。

$$\underset{\sim}{E}_p=E_p\exp\{-\frac{\omega}{c}\chi_p(n\kappa)_{s,\,x_p}\}\times\exp\{i\omega[\frac{1}{c}\chi_p\cdot n_{s,\,x_p}-t]\}\cdot\underset{\sim}{e}_p \qquad (4\text{-a})^{*1}$$

$$\underset{\sim}{E}^*_p=E_p\exp\{-\frac{\omega}{c}\chi_p(n\kappa)_{s,\,x_p}\}\times\exp\{-i\omega[\frac{1}{c}\chi_p\cdot n_{s,\,x_p}-t]\}\cdot\underset{\sim}{e}_p \qquad (4\text{-b})$$

---

*1　2階テンソル，$\underset{\sim}{r}\cdot(n\kappa)\cdot\underset{\sim}{s}\equiv\chi_P(n\kappa)_{s,x_P}$，$\underset{\sim}{r}\cdot n\cdot\underset{\sim}{s}\equiv\chi_P\cdot n_{s,x_P}$とそれぞれ定義した

ここで，x_1, x_2, x_3に対応して，$p=1, 2, 3$，$\underset{\sim}{e}_p$はx_p軸の基本ベクトルである。

異方性媒体を通過する光線を考えるので，実際には2つの異常光線に分かれることを考慮すると，$\underset{\sim}{E}=\underset{\sim}{E}_1+\underset{\sim}{E}_2$であるから，これらの2つを指標$m=1, 2$で指示すると，(4)式は，

$$\underset{\sim}{E}_{mp}=E_{mp}\exp\{-\frac{\omega}{c}\chi_p(n\boldsymbol{x})^m_{s,\ x_p}\}\times\exp\{i\omega[\frac{1}{c}\chi_p n^m_{s,\ x_p}-t]\}\cdot\underset{\sim}{e}_p \quad (5\text{-a})$$

$$\underset{\sim}{E}^*_{mp}=E_{mp}\exp\{-\frac{\omega}{c}\chi_p(n\boldsymbol{x})^m_{s,\ x_p}\}\times\exp\{-i\omega[\frac{1}{c}\chi_p n^m_{s,\ x_p}-t]\}\cdot\underset{\sim}{e}_p \quad (5\text{-b})$$

であらわされる。

吸収の影響を考えないラマン散乱及び蛍光強度に対するこれ迄の表示[1)2)]は以下のようになる。

a）ラマン散乱の場合

$$I_s=I_o\sum_m^2\sum_n^2\sum_{m'}^2\sum_{n'}^2(\underset{\sim}{P}_2\cdot\underset{\sim}{E}'_{m'})(\underset{\sim}{E}_m\cdot\underset{\sim}{P}_1)(\underset{\sim}{P}_2\cdot\underset{\sim}{E}'_{n'})^*(\underset{\sim}{E}_n\cdot\underset{\sim}{P}_1)^*$$
$$\times\langle\llcorner\underset{\sim}{E}'_{n'}\lrcorner[c'][\boldsymbol{\alpha}^o][c]\{\underset{\sim}{E}_m\}\llcorner\underset{\sim}{E}_{n'}\lrcorner[c']^*[\boldsymbol{\alpha}^o][c]^*\{\underset{\sim}{E}_n\}\rangle$$
$$=I_o\sum_m^2\sum_n^2\sum_{m'}^2\sum_{n'}^2\sum_o^3\sum_p^3\sum_q^3\sum_r^3 C_{1m}C_{1n}C_{2m'}C_{2n'}\times E_{mq}E_{nr}E'_{m'o}E'_{n'p}\langle T^{opqr}\rangle\times\exp\{-i(\Delta_m\delta_q-\Delta_n\delta_r)-i(\Delta_{m'}\delta'_o-\Delta_{n'}\delta'_p)\} \quad (6\text{-a})$$

ここで，

$$\langle T^{opqr}\rangle\equiv\sum_s^3\sum_t^3\sum_u^3\sum_v^3\langle T^{opqr}_{stuv}\rangle\alpha_{st}\alpha_{uv} \quad (6\text{-b})$$

であり，α_{st}等は散乱単位固定座標系についての誘起分極率テンソル成分，$\langle T^{opqr}_{stuv}\rangle$は散乱単位の配向に関する4次モーメントである。またC_{1m} C_{1n} $C_{2m'}$ $C_{2n'}$は測定装置及び試料の光学的特性に関する定数である。

b）偏光蛍光強度の場合

$$I_{AF}=K\sum_m^2\sum_n^2\sum_{m'}^2\sum_{n'}^2(\underset{\sim}{P}_1\cdot\underset{\sim}{E}_m)\llcorner c\lrcorner\{c\}^*(\underset{\sim}{P}_1\cdot\underset{\sim}{E}_n)^*(\underset{\sim}{E}_m\cdot\boldsymbol{\mathfrak{a}}\cdot\underset{\sim}{E}_n)$$
$$\cdot\cdot(\underset{\sim}{E}'_{m'}\cdot\boldsymbol{\mathfrak{J}}\cdot\underset{\sim}{E}'_{n'})(\underset{\sim}{P}_2\cdot\underset{\sim}{E}'_{m'})\llcorner c'\lrcorner\{c'\}^*(\underset{\sim}{P}_2\cdot\underset{\sim}{E}'_{n'})^*$$
$$=K\sum_m^2\sum_n^2\sum_{m'}^2\sum_{n'}^2\sum_o^3\sum_p^3\sum_q^3\sum_r^3 C_{1m}C_{1n}C_{2m'}C_{2n'}E_{mo}E_{np}E'_{m'q}E'_{n'r}\times\langle T^{opqr}\rangle MM'\bar{A}\bar{F}\exp\{-i(\Delta_m\delta_o-\Delta_n\delta_p)-i(\Delta'_{m'}\delta'_q-\Delta_{n'}\delta'_r)\} \quad (7\text{-a})$$

ここで，

$$\langle T^{opqr}\rangle MM'\bar{A}\bar{F}=\sum_s^3\sum_t^3\sum_u^3\sum_v^3\sum_i^2\sum_j^2\langle T^{opqr}_{stuv}\rangle\times M^{st}_i M'^{uv}_j A_{ii}F_{jj} \quad (7\text{-b})$$

$$\left.\begin{matrix}\Delta_m,\ \Delta_n\\ \Delta'_{m'},\ \Delta'_{n'}\end{matrix}\right\}=\left.\begin{matrix}1 & m,\ n,\ m',\ n'=2\\ 0 & m,\ n,\ m',\ n'=1\end{matrix}\right\} \quad (7\text{-c})$$

で与えられる。

については，$(\underset{\sim}{P}_1\cdot\underset{\sim}{E}_m)(\underset{\sim}{P}_1\cdot\underset{\sim}{E}_n)^*$及び$(\underset{\sim}{P}_2\cdot\underset{\sim}{E}'_{m'})(\underset{\sim}{P}_2\cdot\underset{\sim}{E}'_{n'})^*$の各積を(5)式の表示を用いて次に考える。

上述のようにラマン散乱強度，蛍光強度とも入力，出力光線の電気ベクトルの参照座標系（試料固定座標系）成分の4乗積を成分とする4階テンソルに比例するので，まず入力光線の電気ベクトルの2階テンソルの$\underset{\sim}{e}_o\underset{\sim}{e}_p$成分を記述する。光線強度を表示するので複素共役ベクトルを用いて

$$\underset{\sim}{E}_{mo}\underset{\sim}{E}^*_{np}=E_{mo}E_{np}\exp\{-\frac{\omega}{c}[\chi_o(n\boldsymbol{x})^m_{s,\ x_o}+\chi_p(n\boldsymbol{x})^n_{s,\ x_p}]\}\times\exp\{i\frac{\omega}{c}[\chi_o n^m_{s,\ x_o}-\chi_p n^n_{s,\ x_p}]\}$$
$$=E_{mo}E_{np}\exp\{-\chi^{mn}_{op}\}\exp\{-i(\delta^m_o-\delta^n_p)\} \quad (8\text{-a})$$

であらわされ，同様に出力光線より2階テンソルの$\underset{\sim}{e}_q\underset{\sim}{e}_r$成分は，

$$\underset{\sim}{E}'_{m'q}\underset{\sim}{E}^{*\prime}_{n'r}=E'_{m'q}E'_{n'r}\exp\{-\chi^{m'n'}_{qr}\}\times\exp\{-i(\delta'^{m'}_q-\delta'^{n'}_r)\} \quad (8\text{-b})$$

ここで，

$$\left.\begin{matrix}\chi^{mn}_{op}\equiv\frac{\omega}{c}[\chi_o(n\boldsymbol{x})^m_{s,\ x_o}+\chi_p(n\boldsymbol{x})^n_{s,\ x_p}]\\ \chi^{m'n'}_{qr}\equiv\frac{\omega}{c}[\chi_q(n\boldsymbol{x})^{m'}_{s,\ x_q}+\chi_r(n\boldsymbol{x})^{n'}_{s,\ x_r}]\end{matrix}\right\} \quad (8\text{-c})$$

$$\left.\begin{matrix}\delta^m_o=\frac{\omega}{c}n^m_{s,\ x_o}\chi_o,\quad \delta^n_p=\frac{\omega}{c}n^n_{s,\ x_p}\chi_p\\ \delta'^{m'}_q=\frac{\omega}{c}n^{m'}_{s,\ x_q}\chi_q,\quad \delta'^{n'}_r=\frac{\omega}{c}n^{n'}_{s,\ x_r}\chi_r\end{matrix}\right\} \quad (8\text{-d})$$

であり，それぞれ新らしく定義した減衰率及び位相差である。

すでに別報[2)5)]で詳述しているように複屈折効果を導入する場合，上記（7－b）式のように2つの異常光線のうち，速い速度の異常光線に対する遅い異常光線の位相差を問題にするので，（8－d)式をΔ_m，$\Delta'_{n'}$等を用いれば，$\delta^m_o=\Delta_m\delta_o$，$\delta^n_p=\Delta_n\delta_p$，$\delta'^{m'}_q=\Delta'_{m'}\delta'_q$，$\delta'^{n'}_r=\Delta'_{n'}\delta'_r$であらわす。

以上によって形成される入力及び出力光線の電気ベクトル成分から形成される4階テンソル成分は，

$$E_{mo}E_{np}E'_{m'q}E'_{n'r}\exp\{-\chi^{mn}_{op}-\chi^{m'n'}_{qr}\}\times\exp\{i(\Delta_m\delta_o-\Delta_n\delta_p)+i(\Delta'_{m'}\delta'_q-\Delta'_{n'}\delta'_r)\} \quad (9)$$

となる。次にこの結果をラマン散乱，偏光蛍光法の場合に適用した結果を示す。

1）ラマン散乱強度

散乱単位（単分子鎖系）固定座標系$o\text{-}u'_1u'_2u'_3$によって与えられるラマンテンソル量（誘起分極率）α_{ij}から試料固定座標系$o\text{-}x_1x_2x_3$で求めるラマン散乱強度は次式で与えられる。[1)]

$$I_s=I_o\sum_m^2\sum_n^2\sum_{m'}^2\sum_{n'}^2(\underset{\sim}{P}_2\cdot\underset{\sim}{E}'_{m'})(\underset{\sim}{E}_m\cdot\underset{\sim}{P}_1)(\underset{\sim}{P}_2\cdot\underset{\sim}{E}'_{n'})^*(\underset{\sim}{E}_n\cdot\underset{\sim}{P}_1)^*$$
$$\times\langle\llcorner\underset{\sim}{E}'_{m'}\lrcorner[c'][\boldsymbol{\alpha}^o][c]\{\underset{\sim}{E}_m\}\llcorner\underset{\sim}{E}'_{n'}\lrcorner^*[c']^*[\boldsymbol{\alpha}^o][c]^*\{\underset{\sim}{E}_n\}^*\rangle$$
$$=I_o\sum_m^2\sum_n^2\sum_{m'}^2\sum_{n'}^2\sum_o^3\sum_p^3\sum_q^3\sum_r^3 C_{1m}C_{1n}C_{2m'}C_{2n'}\times\exp\{-\chi^{mn}_{qr}-\chi^{m'n'}_{op}\}E_{mq}E_{nr}E'_{m'o}E'_{n'p}\times T^{opqr}\exp\{i(\Delta_m\delta_q-\Delta_n\delta_r)+i(\Delta'_{m'}\delta'_o-\Delta'_{n'}\delta_p)\} \quad (10)$$

となる。

2）偏光蛍光強度

$$I_{AF}=K\sum_{m}^{2}\sum_{n}^{2}\sum_{m'}^{2}\sum_{n'}^{2}\sum_{o}^{3}\sum_{p}^{3}\sum_{q}^{3}\sum_{r}^{3}C_{1m}C_{1n}C_{2m'}C_{2n'}$$
$$\times\exp\{-\chi_{op}^{mn}-\chi_{qr}^{m'n'}\}\times E_{mo}E_{np}E'_{m'q}E'_{n'r}D^{opqr}$$
$$\times\exp\{i(\Delta_m\delta_o-\Delta_n\delta_p)+i(\Delta'_{m'}\delta'_q-\Delta'_{n'}\delta'_r)\} \quad (11)$$

ここで

$$\sum_{s}^{3}\sum_{t}^{3}\sum_{u}^{3}\sum_{v}^{3}\sum_{i}^{3}\sum_{j}^{3}$$
$$\langle T_{stuv}^{opqr}\rangle M_i^{st}M_j'^{uv}A_{ii}F_{jj}\equiv\langle T^{opqr}\rangle MM'\bar{A}\bar{F}\equiv D^{opqr} \quad (12)$$

とおいた。

(10)式及び(11)式は4階テンソル T^{opqr}, D^{opqr} の内容に差はあるが，形式的にはまったく同じであり，電気ベクトルの複素表示によって吸収及び複屈折の効果が自動的に導入されることを示す。

(10)式及び(11)式を用いて吸収性物質を含む高分子延伸物のラマン散乱及び偏光蛍光強度の評価が可能になるが，次の問題点は，上述の機器補正因子の計算で複素ベクトルを使用する点である。現実に機器補正を行なう場合，複素屈折角及び複素屈折率を測定評価することは不可能である。したがって，以下にはそれぞれ複素表示の物理量の実数部のみを取りあげて測定量と対応させた場合，屈折率，屈折角に対して，どの程度近似できるかを考える。

まず屈折角に対して，(2)式で定義したように屈折率曲面を複素屈折率として取扱うとで，屈折に関するSnellの法測を考えると入射角 γ_o に対して，

$$\sin\gamma_{mo}=\sin\gamma_o/\hat{n}_{mo} \quad (13)$$

で与えられる。

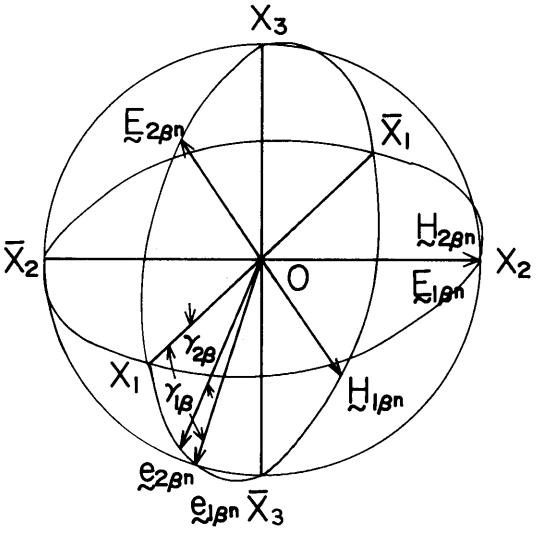

Fig. 1 Schematic representation of incident two extra-ordinary lights in the stretched polymeric films.

ラマン散乱，蛍光強度を評価する上で，これ迄の記述を参照して，[2)5)] この表示を試料内に入射した2つの異常光線の波面法線の進行方向 $\underset{\sim}{e}_{1\beta n}$, $\underset{\sim}{e}_{2\beta n}$ に対し適用すると，(Fig. 1参照)

$$\sin\hat{\gamma}_{1\beta}=\sin\gamma_o/\hat{n}_{e_1} \quad (14\text{-a})$$
$$\sin\hat{\gamma}_{2\beta}=\sin\gamma_o/\hat{n}_{e_2} \quad (14\text{-b})$$

であらわされる。このSnellの法測に，以下試料の厚さ方向 x_1，延伸方向 x_3，幅方向 x_2 を明示し，減衰率の2乗 $\varkappa_{x_1}^2$ が $\varkappa_{x_1}$ に対し小さい，すなわち減衰が比較的小さいとすれば，例えば，(14－a) 式は

$$\hat{n}_{e_1}=\hat{n}_{x_2}=\sin\gamma_o/\sin\hat{\gamma}_{1\beta}=n_{x_2}[1+i(n\varkappa)_{s,x_2}]$$
$$\equiv n[1+i\varkappa_{x_2}] \quad (15)$$

より

$$\sin\hat{\gamma}_{1\beta}=\frac{\sin\gamma_o(1-i\varkappa_{x_2})}{n_{x_2}(1+\varkappa_{x_2}^2)}\fallingdotseq\frac{\sin\gamma_o}{n_{x_2}}(1-i\varkappa_{x_2}) \quad (16)$$

ここで，複素屈折角を実数部と虚数部であらわし，

$$\hat{\gamma}_{1\beta}=\gamma_{1\beta}+i\gamma'_{1\beta}$$

とすれば，

$$\sin\hat{\gamma}_{1\beta}=\sin(\gamma_{1\beta}+i\gamma'_{1\beta})=\sin\gamma_{1\beta}\coth\gamma'_{1\beta}$$
$$+i\cos\gamma_{1\beta}\sinh\gamma'_{1\beta} \quad (17)$$

となり，(16)及び(17)式の実数部，虚数部を比較すると，

$$\cosh\gamma'_{1\beta}=\sin\gamma_o/(n_{x_2}\sin\gamma_{1\beta}) \quad (18\text{-a})$$
$$\sinh\gamma'_{1\beta}=-\varkappa_{x_2}\sin\gamma_o/(n_{x_2}\cos\gamma_{1\beta}) \quad (18\text{-b})$$

となる。この(18)式を，$\cosh^2\gamma'_{1\beta}-\sinh^2\gamma'_{1\beta}=1$ に代入すると，

$$(\sin\gamma_o/n_{x_2})^2(1/\sin^2\gamma_{1\beta}-\varkappa_{x_2}^2/\cos^2\gamma_{1\beta})=1$$

より

$$n_{x_2}^2\sin^4\gamma_{1\beta}-(n_{x_2}^2+\varkappa_{x_2}^2\sin^2\gamma_o+\sin^2\gamma_o)\sin^2\gamma_{x_2}$$
$$+\sin^2\gamma_o=0 \quad (19)$$

と $\sin\gamma_{1\beta}$ に関する4次方程式となるが，ここで $\varkappa_{x_2}^2$ の項を省略すると，

$$(n_{x_2}^2\sin^2\gamma_{1\beta}-\sin^2\gamma_o)(\sin^2\gamma_{1\beta}-1)=0$$

から，

$$n_{x_2}^2=\sin^2\gamma_o/\sin^2\gamma_{1\beta} \quad (20)$$

とSnellの法測の実数表示に帰着する。半吸収性材料の場合，Snellの法測に関しては，実数表示の屈折角で近似でき，異常光線2に対しても同じ取扱いが可能である。

一方，屈折率，位相速度などに複素数表示は上記の近似を用いると，両者はそれぞれ次式で与えられる。

$$\hat{n}_{e_1}=n_{e_1}(1+i\varkappa_{x_2}),\ \hat{v}_{pe_1}=c/[n_{e_1}(1+i\varkappa_{x_2})]$$
$$=v_{pe_1}(1-i\varkappa_{x_2}) \quad (21\text{-a})$$
$$\hat{n}_{e_2}=n_{e_2}(1+i\varkappa_{2\beta}),\ \hat{v}_{pe_2}=c/[n_{e_2}(1+i\varkappa_{2\beta})]$$
$$=v_{pe_2}(1-i\varkappa_{2\beta}) \quad (21\text{-b})$$

$\hat{n}_{e_1}$ の2乗は，上と同じように $\varkappa_{x_1}^2$, $\varkappa_{2\beta}^2$ の項を省略すれば，

$$\hat{n}_{e_1}^2=n_{e_1}^2(1+2i\varkappa_{x_2}) \quad (22\text{-a})$$

$$\hat{n}_{e_2}^2=\frac{n_{x_1}^2(1+2i\kappa_{x_1})n_{x_3}^2(1+2i\kappa_{x_3})}{n_{x_1}^2(1+2i\kappa_{x_1})\cos^2\gamma_{2\beta}+n_{x_3}^2(1+2i\kappa_{x_3})\sin^2\gamma_{2\beta}}$$

$$=\frac{\underset{\sim}{A}}{\underset{\sim}{B}} \qquad (22\text{-b})$$

$$\underset{\sim}{A}=n_{x_3}^2n_{x_1}^2(n_{x_3}^2\sin^2\gamma_{2\beta}+n_{x_1}^2\cos^2\gamma_{2\beta})$$
$$+2i\{[n_{x_3}^2n_{x_1}^2(\kappa_{x_3}+\kappa_{x_1})(n_{x_3}^2\sin^2\gamma_{2\beta}+n_{x_1}^2\cos^2\gamma_{2\beta})]$$
$$-n_{x_3}^2n_{x_1}^2(n_{x_3}^2\kappa_{x_3}\sin^2\gamma_{2\beta}+n_{x_1}^2\kappa_{x_1}\cos^2\gamma_{2\beta})\} \qquad (22\text{-c})$$

$$\underset{\sim}{B}=(n_{x_3}^2\sin^2\gamma_{2\beta}+n_{x_1}^2\cos^2\gamma_{2\beta})^2$$
$$+4(n_{x_3}^2\kappa_{x_3}\sin^2\gamma_{2\beta}+n_{x_1}^2\kappa_{x_1}\cos^2\gamma_{2\beta})^2 \qquad (22\text{-d})$$

この両式の実数部より屈折率n_{e_1}, n_{e_2}が，虚数部より減衰率κ_{x_1}が求められることになる。すなわち，異常光線1は(22−a) 式で与えられ，異常光線2は (22−b) の実数部より

$$n_{e_2}^2=n_{x_3}^2n_{x_1}^2(n_{x_3}^2\sin^2\gamma_{2\beta}+n_{x_1}^2\cos^2\gamma_{2\beta})/\underset{\sim}{B} \qquad (23\text{-a})$$

また虚数部より

$$n_{e_2}^2\kappa_{2\beta}=(\kappa_{x_3}n_{x_3}^2+\kappa_{x_1}n_{x_1}^2)(n_{x_3}^2\sin^2\gamma_{2\beta}$$
$$+n_{x_1}^2\cos^2\gamma_{2\beta})-n_{x_1}^2n_{x_3}^2(n_{x_3}^2\kappa_{x_3}\sin^2\gamma_{2\beta}$$
$$+n_{x_1}^2\kappa_{x_1}\cos^2\gamma_{2\beta})/\underset{\sim}{B} \qquad (23\text{-b})$$

で両者を評価できる。

次に複素表示したときの複屈折を求めよう。Fig. 2に示すように複屈折は

$$\delta=\frac{2\pi}{\lambda_0}\{(\overline{BQ}+\hat{n}_{e_2}\overline{A_{11}B})-\hat{n}_{e_1}\overline{AA_{11}}\} \qquad (24)$$

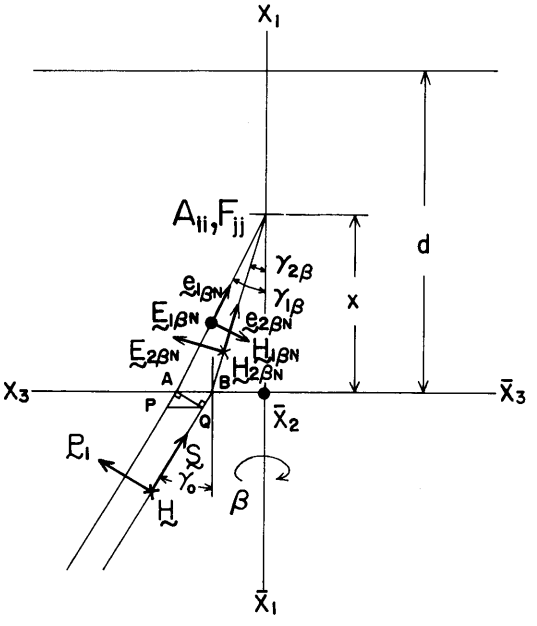

Fig. 2 The evaluation of the average retardations in the oblique incident extra-ordinary lights.

ここで，

$$\overline{A_{11}B}=x/\cos\gamma_{2\beta},\quad \overline{AA_{11}}=x/\cos\gamma_{1\beta}$$
$$\overline{AB}=x\{\tan\gamma_{1\beta}-\tan\gamma_{2\beta}\} \qquad (25)^{*2}$$

より

$$\overline{BQ}=x\{\tan\gamma_{1\beta}-\tan\gamma_{2\beta}\}\sin\gamma_0 \qquad (26)$$

となり厚さ方向の平均位相差を求めると，

$$\bar{\delta}=\frac{\pi d}{\lambda_0}\{(\tan\gamma_{1\beta}-\tan\gamma_{2\beta})\sin\gamma_0+\frac{\hat{n}_{e_2}}{\cos\gamma_{2\beta}}-\frac{\hat{n}_{e_1}}{\cos\gamma_{1\beta}}\} \qquad (27)$$

であらわされる。

ここで，複素屈折率$\hat{n}_{e_1}$及び$\hat{n}_{e_2}$は(22)式で与えられる各値を使用する。(しかし，現実には，複素屈折率を使用することは困難であることから，実際の複屈折補正計算では，第一近似としてそれぞれの屈折率の実数部を用いて計算を進める。)

試料フィルムに入射する光線の反射，屈折光の境界条件を考える際のMaxwellの方程式は[7]

$$-\frac{1}{c}\frac{\partial H}{\partial t}=\mathrm{curl}\,\underset{\sim}{E} \qquad (28)$$

で与えられるので，電場，磁場をあらわすと，

$$\underset{\sim}{E}_{mp}=E_{mp}\exp\{-\frac{\omega}{c}\chi_p(n\kappa)_{s,x_p}^m\}$$
$$\times\exp\{i\omega[\frac{1}{c}\chi_p\cdot n_{s,x_p}^m-t]\}\cdot\underset{\sim}{e}_p \qquad (5\text{-a})$$

及び

$$\underset{\sim}{H}_p=H_{mp}\exp\{-\frac{\omega}{c}\chi_p(n\kappa)_{s,x_p}^m\}$$
$$\times\exp\{i\omega[\frac{1}{c}\chi_p\cdot n_{s,x_p}^m-t]\}\cdot\underset{\sim}{e}_p \qquad (29)$$

を(28)式に代入すると

$$-\frac{i\omega}{c}H_{mp}\exp\{-\frac{\omega}{c}\chi_p(n\kappa)_{s,x_p}^m\}$$
$$\times\exp\{i\omega[-\frac{1}{c}\chi_p\cdot n_{s,x_p}^m-t]\}\cdot\underset{\sim}{e}_p$$
$$=E_{mp}\mathrm{curl}\{\exp[-\frac{\omega}{c}\chi_p(n\kappa)_{s,x_p}^m]$$
$$\times\exp\{i\omega[\frac{1}{c}\chi_p n_{s,x_p}^m-t]\}\} \qquad (28')$$

をうる

$\hat{n}_{x_1}$に対する位相条件が厳密には異なることになるが，境界面では，減衰率κ_{x_1}の影響は認められないので，実空間の取扱いを行なってもよい。

一方，波面法線$\underset{\sim}{e}_{i\beta n}$，電場$\underset{\sim}{E}_{i\beta n}$，磁場$\underset{\sim}{H}_{i\beta n}$に対して，Maxwellの方程式

$$\mathrm{curl}\,\underset{\sim}{E}=-\dot{\underset{\sim}{B}}/c \qquad (30)$$

より

$$\hat{n}_{e_1}\underset{\sim}{e}_{i\beta n}\Lambda\underset{\sim}{E}_{i\beta n}=\mu\underset{\sim}{H}_{i\beta n} \qquad (31\text{-a})$$
$$\underset{\sim}{B}_{i\beta n}=\mu\underset{\sim}{H}_{i\beta n} \qquad (31\text{-b})$$

の関係をうる。

＊2 (20)式に示した実数近似のSnellの法則にもとづく，屈折角$\gamma_{i\beta}$を使用する。

ここで，$\underset{\sim}{B}_{i\beta n}$は磁気誘導であり，$\mu$は透磁率で，$\dot{\underset{\sim}{B}}=\partial B/\partial t$，$\underset{\sim}{e}_{i\beta n}\Lambda\underset{\sim}{E}_{i\beta n}$はベクトル積である。

この(31)式より3つのベクトル$\underset{\sim}{e}_{i\beta n}$と$\underset{\sim}{E}_{i\beta n}$，$\underset{\sim}{H}_{i\beta n}$，$\underset{\sim}{H}_{i\beta n}$に対して直交関係が証明できたので，機器補正因子$c_{ij}$及び$N^{mnm'n'}_{opqr}$等は，これ迄の補正法と同様に，実空間の幾何光学を使用して評価できる。

3．結　　論

吸収性物質を有する高分子延伸フィルムのラマン散乱強度及び偏光蛍光強度を評価する場合に，調和振動平面波の複素数表示を行なって解析する方法を示し次の結論をえた。

1）吸収が小さい系では，屈折の法則であるSnellの法測は，実空間屈折率に近似して使用できる。

2）吸光係数の補正を，入射，発光（散乱）系に対してそれぞれ2階テンソルから誘導される係数の導入を行なった。

3）光の入射，散乱あるいは発光系に対し，反射率の補正を行なう場合，Maxwellの方程式を用いた境界条件では，実空間の幾何光学が可能である。

4）光路の平均位相差に複素屈折率を使用して評価することを可能にした。この結果，平均位相差に対し減衰率が小さい場合，屈折率$\hat{n}_{e_i}$の各実数部を用いて平均位相差をあらわせば，実空間で求めた位相差評価[2)5)]にほぼ一致した評価をうる。

5）本報は，これ迄の吸収性媒体による強度減衰補正を減衰率のみで処理する方法を改め，複素ベクトルを用いて厳密に計算する方法を示した。

付　記　本研究は第33回高分子学会年次大会（1984年5月；名古屋）及び昭和59年繊維学会年次大会（1984年5月；東京）で発表したものをまとめた。

本研究の計算の妥当性は国立共同機構，分子科学研究所電子計算機センター計算機HITAC M-200Hにより行なった。

文　　献

1）日比貞雄，前田松夫，勝野歳康，片山裕之，西山　淳，名工大学報，**34**，185（1982）

2）S. Hibi, M. Maeda, T. Katsuno and H. Katayama, to be submitted to Polymer Sci.

3）日比貞雄，藤田健一，前田松夫，野田明志，鈴木基弘，尾崎樹男，繊学誌，**37**，T215（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）S. Hibi, M. Maeda, K. Itoh, A. Yokoyama and K. Fujita, to be submitted to Polymer Sci.

6）B. Rossi, "Optics", 福田国弥，中井祥夫，加藤利三共訳，"光学下"，吉岡書店，p. 352（1967）

7）M. Born and E. Wolf, "Principles of Optics", 草川　徹，横田英嗣共訳，"光学の原理III"，東海大学出版会，p. 906（1975）