一軸延伸ポリエチレンフィルムのレーザーラマン散乱強度と分子配向

日比貞雄, 前田松夫, 勝野歳康, 片山裕之, 西山　淳

高分子工学科

(1982年9月4日受理)

Molecular Orientation and Laser Raman Scattering Intensity of Uniaxially Stretched Polyethylene Films

Sadao HIBI, Matsuo MAEDA, Toshiyasu KATSUNO, Hiroyuki KATAYAMA and Jun NISHIYAMA

Polymer Engineering

(Received September 4. 1982)

Several works dealing with the application of Raman scattering effect to the evaluation of molecular orientation in polymer have been proposed recently.

In this paper, however, the evaluation method of orientation of polymer chain is led more quantitatively on the basis of the fundamental relation between Raman Scattering intensity and molecular orientation in anisotropic solids of polymer and the evaluation is performed by expanding addition theory of generallized Legendre's function.

Particularly improved points in comparison with the previous works are as follows.

1) Effects of birefringence are taken into account in the evaluation by separating these effects ; the one occurs before collision of incident light with chemical bond in a molecular chain and the other appears in transmission of scattered light.

2) Anisotropy of the scattering intensity, about the normal axis to the surface of the sample film, in which influence of birefringence is considered is connected with the molecular orientation to make the quantitative evaluation more reasonable.

3) The intensity of Raman scattering of oriented polyethylene film is evaluated on the basis of the calculation of polarizability tensor of each chemical species of a chain.

1. 緒　言

レーザーラマン法による延伸高分子の分子配向挙動と散乱強度の関係を定量的に評価する方法は Bower ら[1)2)3)]により提示され，同時に，高分子媒体の複屈折の寄与を補正する方法も示されている。このレーザーラマン法は，波数100～4000cm^{-1}の領域の吸収帰属を明確にして，個々の分子運動に基づいてラマン活性スペクトルのそれぞれの系を分類すれば，分子配向挙動を検討することが可能になる。赤外吸収の場合[4)]と本質的にラマン散乱評価が異なる点は，テンソルの座標変換量をとおして表われる配向の4次モーメントの評価を可能にする点であり，ラマン散乱強度と分子配向との対応を定量的に評価できる。

これまで，Bower は構造単位を分極率単位として設定する方法を提示しているが，彼は分極率単位と結晶単位胞とを同一視する方法で解析評価法を示している。しかし，田所[5)]をはじめ多くの研究者[6)7)8)]によれば，高分子鎖内の各種結合の因子群解析の結果と結晶における因子群解析の結果が異なることは自明の事実であるから，両因子群解析の結果の差異を考慮した幾何関係を拡張された Legendre の加法定理[9)]を適用したラマン散乱強度評価式を示す。ラマン散乱強度測定は一般に入射光路と散乱光路とが90°異なる方向で行なわれる。これまで，フィルム状試料の測定はフィルム面法線に斜めに入射する場合について反射法あるいは屈折法を用いることが好ましい方法とされるが，この場合の屈折光光路に関する幾何光学的計算を複雑にするので，この方法を用いて厳密に散乱光強度を計算した例はない。したがって，本報では斜め入射の場合のラマン散乱強度評価式の複屈折に関する補正法を確立するとともに，一例として具体的に一軸延伸

ポリエチレンの分子配向とラマン散乱強度との関係を評価するにあたり，線群及び空間群の対称種分類を確立し，各帰属にもとづく散乱強度の異方性を評価する一般式をみちびくことを目的とする。

2. 延伸高分子のレーザーラマン散乱強度と分子配向

レーザーラマン散乱は試料中の分子の分極率が変化することによって生ずるものであって，誘起双極子モーメントベクトルを $\boldsymbol{P}$ とし，電場のベクトルを $\boldsymbol{E}$ とすれば，

$$P_i=\alpha_{ij}^0E_j \tag{1}$$

で与えられる。

ここで，α_{ij}^0は2階対称テンソルであり，注目する散乱単位の分極率（ラマン）テンソルである。したがって，レーザーラマン散乱強度は上の結果を拡張し，ポラライザー $\boldsymbol{P}_1$から入射した偏光がアナライザー $\boldsymbol{P}_2$を通過する場合の強度で与えられる。

$$I_s=\sum_m^N(\boldsymbol{P}_2[\alpha_{ij}^0]\boldsymbol{P}_1)^2$$

$$=i_0\sum_m^N\sum_i^3\sum_j^3\sum_k^3\sum_l^3\left[(\lfloor a_i^s\rfloor[\alpha_{ij}^0]\{a_j^l\})(\lfloor a_k^s\rfloor[\alpha_{kl}^0]\{a_l^l\})\right]_m \tag{2}$$

ここで，$\sum_m^N$は散乱強度に寄与する試料内にある散乱単位の総和を示す。また式中のa_j^lは Fig.1に示すように試料の対称軸に平行にとった直交座標系（試料固定座標系）$O-X_1X_2X_3$に対する Polarizer の電気ベクトルの振動方向の方向余弦を，a_i^sは Analyzer の電気ベクトルの振動方向の方向余弦をあらわす。α_{ij}^0は，この座標系で求める分極率テンソルであり，i_0は入射光線の強度及び測定機器に関係する定数である。

あるスペクトル線の観測される強度は入射光線によって励起される多数の同種散乱単位の寄与であり，これらの単位は試料の分子配向の法則に規定されて配向分布している。そこで，注目する散乱単位に対して，その分極率テンソルの主軸 $O-u'_1u'_2u'_3$を設定（ただし，u'_3を個々の結合の方向と平行にとるか，あるいは各帰属の遷移モーメントの方向に平行にとるかなどで考えればよい）して，これに関する分極率をα'_{mn}とすると，(2)式の分極率α_{ij}^0は2階テンソルの座標変換則によって

$$\alpha_{ij}^0=[a_{im}'][\alpha_{mn}'][a_{nj}']^T \tag{3}*$$

で与えられるので，(2)式に代入して平均値をとると散乱強度は，次式であらわされる。

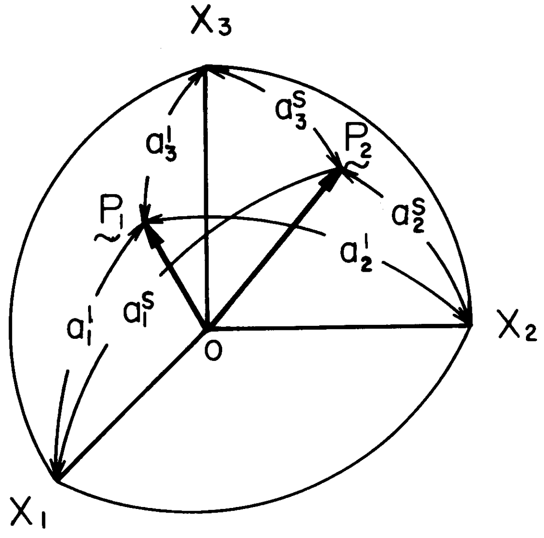

Fig. 1 Vibration directions of Polarizer ; P_1 and Analyzer ; P_2 with respect to the Catesian coordinates O-$X_1X_2X_3$ fixed in the specimen.

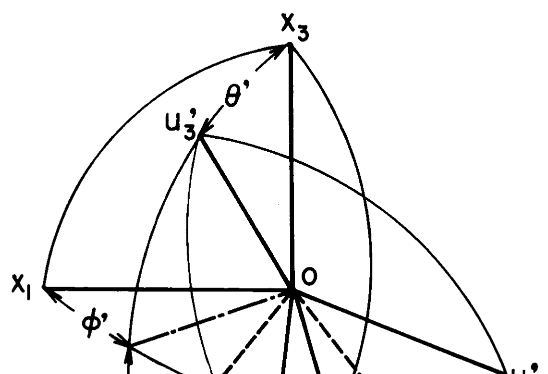

Fig. 2 Eulerian angles θ', $\phi'$and η'specifying the relation between the principal axes O-$u_1'u_2'u_3'$ fixed in the polarizability unit (single chain) and the Cartesian coordinates O-$X_1X_2X_3$.

* $[a_{nj}']^T$は$[a_{jn}']$ の転置行列である。

$$I_s = I_o < (\sum_i^3 [a_i^s][a_{im}'][\alpha_{mn}'][a'_{nj}]^{\mathrm{T}}\{a_j^1\})$$
$$\times (\sum_k^3 [a_k^s][a_{ko}'][\alpha_{op}'][a_{pl}']^{\mathrm{T}}\{a_l^1\}) > \qquad (4)$$
$(I_o = i_o N\ ;\ N$：単位の総数)

ここで，a_{im}'等は O-$X_1X_2X_3$と O-$u'_1u'_2u'_3$座標系間の方向余弦マトリックス成分であり（Fig. 2参照），<>は散乱単位の主軸 O-$u'_1u'_2u'_3$の方位に関する空間平均を意味する。

以上は，散乱単位の配向分布に注目して散乱強度を誘導したが，実用的には構造単位（その主軸に分子鎖軸を含み分子配向を規定する最小単位で，微結晶集合体では結晶単位胞をとる）の配向の状況を知ることが要求されるので，この構造単位に固定した直交座標系 O-$u_1u_2u_3$を媒介とした散乱強度の表示を以下に示す。ただし，u_3軸は分子鎖軸方向とする。

一般的に散乱単位（個々の帰属の遷移モーメントの方向）と構造単位の間の相対配位には決った関係（Fig. 3参照）が成立するので，O-$u_1u_2u_3$座標軸の試料固定座標系に関する配向分布（Fig. 4参照）は O-$u'_1u'_2u'_3$軸の配向分布と事実上等価な関係を有する[10]。

また，分極率テンソル $[\alpha_{mn}']$ と $[\alpha_{ij}^o]$ の間には，構造単位座標系 O-$u_1u_2u_3$を媒介として使用すると，(3)式は次のように表示される。

$$\alpha_{ij}^o = [a_{im}'][\alpha_{mn}'][a_{nj}']^{\mathrm{T}} = [a_{io}][\alpha_{op}][a_{pj}]^{\mathrm{T}}$$
$$= [a_{io}][a_{om}''][\alpha_{mn}'][a''_{np}]^{\mathrm{T}}[a_{pj}]^{\mathrm{T}} \qquad (5)$$

が成立するので，これを(2)式に代入して空間平均をとると，(4)式は

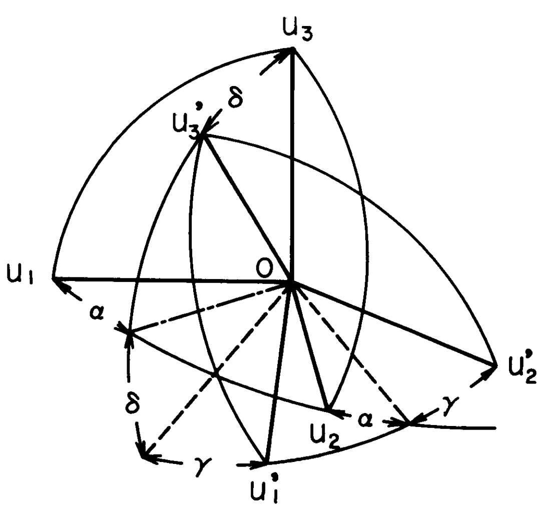

Fig. 3　Eulerian angles δ, α and γ relating the principal axes of a polarizability unit O-$u_1'u_2'u_3'$ to that of the crystalline unit cell, O-$u_1u_2u_3$.

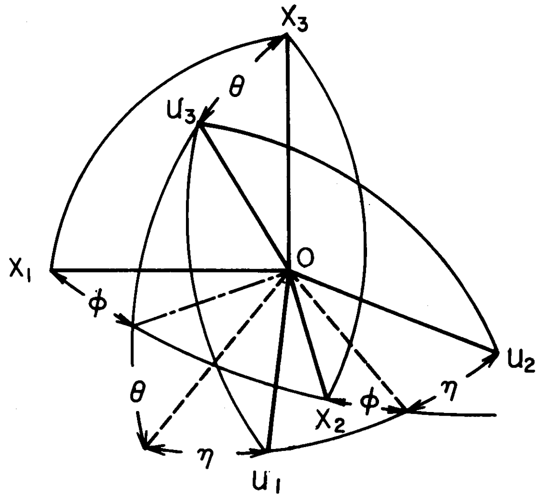

Fig. 4　Eulerian angles θ, ϕ and η relating the principal axes O-$u_1u_2u_3$ to the Cartesian coordinates O-$X_1X_2X_3$.

$$I_s = I_o < (\sum_i^3\sum_j^3 [a_i^s][a_{io}][a_{om}''][\alpha_{mn}'][a_{np}'']^{\mathrm{T}}[a_{pj}]^{\mathrm{T}}\{a_j^1\})$$
$$\times (\sum_k^3\sum_l^3 [a_k^s][a_{ko}][a_{om}''][\alpha_{mn}'][a_{np}'']^{\mathrm{T}}[a_{pl}]^{\mathrm{T}}\{a_l^1\}) > \qquad (4')$$

となる。

ここで，$[a_{io}]$ と $[a_{om}'']$ 等は，それぞれ，試料固定座標系 O-$X_1X_2X_3$と構造単位固定座標系 O-$u_1u_2u_3$，ならびに O-$u_1u_2u_3$座標系と O-$u'_1u'_2u'_3$座標系に対する方向余弦マトリックスである。

以上の評価は，入射直線偏光が散乱単位に入射することによって生じた分極により発したラマン散乱光をアナライザーで受けるときのラマン散乱強度をあらわす式である。しかし，高分子延伸物は一般に複屈折性を示し，直線偏光が試料に入射すると，この複屈折性により，Fig. 5に示すように，2つの異常光線になり，それぞれの光が散乱体に衝突してラマン散乱を生ずる。この散乱光もその後2つの異常光線として進行し，アナライザーで受けられることになる。したがって，一般には入射及び散乱過程での媒体の複屈折性の寄与を強度式の中に補正することが必要である。

次に媒体の複屈折効果をマトリックス $[C]$，$[C']$ を導入して表示し，さらに振動ベクトル$\boldsymbol{P}_1$を有する入射光は試料中で振動ベクトル $\boldsymbol{E}_{1\beta N}$，$\boldsymbol{E}_{2\beta N}$を有する2つの異常光線に分れて進行することを考慮すると，(4)式はアナラ

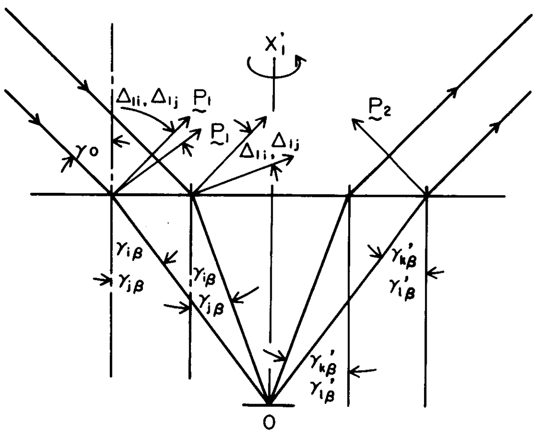

Fig. 5 Incident and scattering pathes in reflecting method of laser raman scattering measurement.

イザーの振動ベクトル P_2に対する $E'_{1\beta N}, E'_{2\beta N}$の電気振動をもつ異常光線を導入して，結局

$$I_s = I_0 < \left\{ \sum_{i}^{2}\sum_{k}^{2} (P_2\cdot P_{2k})(P_{2k}\cdot E'_{k\beta N}) \lfloor E'_{k\beta N} \rfloor [C'][a][a''] \right.$$

$$\left. \times [\alpha'][a'']^T[a]^T[C]\{E_{i\beta N}\}(E_{i\beta N}\cdot P_{1i})(P_{1i}\cdot P_1) \right\}$$

$$\times \left\{ \sum_{j}^{2}\sum_{l}^{2} (P_2\cdot P_{2l})(P_{2l}\cdot E'_{l\beta N})^* \lfloor E'_{l\beta N} \rfloor^* [C']^*[a][a''][\alpha'] \right.$$

$$\left. \times [a'']^T[a]^T[C]^*\{E_{j\beta N}\}^*(E_{j\beta N}\cdot P_{1j})^*(P_{1j}\cdot P_1) \right\} >$$

$$= I_0 \sum_i^2\sum_j^2\sum_k^2\sum_l^2 (P_2\cdot P_{2k})(P_{1i}\cdot P_1)(P_2\cdot P_{2l})(P_{1j}\cdot P_1)(P_{2k}\cdot$$

$$E'_{k\beta N})(E_{i\beta N}\cdot P_{1i})(P_{2l}\cdot E'_{l\beta N})^*(E_{j\beta N}\cdot P_{1j})^* < \lfloor E'_{k\beta N} \rfloor [C']$$

$$\times [\alpha_0][C]\{E_{i\beta N}\} \lfloor E'_{l\beta N} \rfloor^* [C']^*[\alpha_0][C]^*\{E_{j\beta N}\}^* > \quad (4'')$$

で与えられる。ここで，式中の$(P_2\cdot P_{2k})$, $(P_{1i}\cdot P_1)$, $(P_2\cdot P_{2l})$, $(P_{1j}\cdot P_1)$は，入射角$\gamma_0(\gamma'_0)$，屈折角$\gamma_{m\beta}(\gamma'_{m\beta})$で与えられるポラライザー，アナライザーを通過する光線の電気ベクトルの入射光線，屈折光線を含む面内での屈折光線に垂直なベクトルに対する成分であって，例えば，$(E_{j\beta N}\cdot P_{1j})\times(P_{1j}\cdot P_1)$によって P_1は$E_{j\beta N}$上に射影される。したがって(4'')式中の

$$(P_2\cdot P_{2k})(P_{1i}\cdot P_1)(P_2\cdot P_{2l})(P_{1j}\cdot P_1) = F_{ijkl}$$
$$= \cos(\gamma_0 - \gamma_{i\beta})\cos(\gamma_0 - \gamma_{j\beta})\cos(\gamma'_0 - \gamma'_{k\beta})$$
$$\times \cos(\gamma'_0 - \gamma'_{l\beta})$$

$$\fallingdotseq 1 - \left(\frac{\Delta^2_{1i}}{2} + \frac{\Delta^2_{1j}}{2} + \frac{\Delta^2_{2k}}{2} + \frac{\Delta^2_{2l}}{2}\right)$$

$$\Delta_{1i} = \gamma_0 - \gamma_{i\beta},\ i=1,2,\ \ \Delta_{2k} = \gamma'_0 - \gamma'_{k\beta},\ k=1,2$$
$$\Delta_{1j} = \gamma_0 - \gamma_{j\beta},\ j=1,2,\ \ \Delta_{2l} = \gamma'_0 - \gamma'_{l\beta},\ l=1,2 \quad (6)$$

で与えられる。またマトリックス$[C]$, $[C']$, $[C]^*$, $[C']^*$は速い速度の異常光線に対する遅い異常光線の位相差を導入するための演算子であり，いずれも記号：1で示される速い方の異常光線の振動ベクトル$E_{1\beta N}$, $E'_{1\beta N}$に作用する場合$(i,j,k,l=1)$は$[C]=[C']=[C]^*=[C']^*=I$で単位マトリックスとなり，$E_{2\beta N}$, $E'_{2\beta N}$に作用する場合$(i,j,k,l=2)$は以下の定義にしたがう。すなわち

$$[C] = \begin{bmatrix} e^{-i\delta_1} & 0 & 0 \\ 0 & e^{-i\delta_2} & 0 \\ 0 & 0 & e^{-i\delta_3} \end{bmatrix}, [C'] = \begin{bmatrix} e^{-i\delta'_1} & 0 & 0 \\ 0 & e^{-i\delta'_2} & 0 \\ 0 & 0 & e^{-i\delta'_3} \end{bmatrix}$$

となる。ここで，δ_i, δ'_iは入射光及び散乱光の位相差の x_i方向成分であり，$[C]^*$ $[C']^*$はそれぞれ$[C]$, $[C']$の複素共役マトリックスとして与えられる。以後′符号で散乱光に関係する操作を示す。

今，媒体の複屈折寄与は，

$\lfloor E'_{k\beta N} \rfloor [C']$, $[C]\{E_{i\beta N}\}$, $\lfloor E'_{l\beta N} \rfloor^* [C']^*$及び$[C]^* \times \{E_{j\beta N}\}^*$で与えられるが，入射，散乱系のそれぞれ２つの異常光線振動に対して，

$$\lfloor E'_{1\beta N} \rfloor [C'] = \lfloor E'_{1,1}, E'_{1,2}, E'_{1,3} \rfloor$$
$$\lfloor E'_{2\beta N} \rfloor [C'] = \lfloor E'_{2,1}e^{-i\delta'_1}, E'_{2,2}e^{-i\delta'_2}, E'_{2,3}e^{-i\delta'_3} \rfloor \quad (7)$$

等で与えられる。

以後，この $E'_{i,p}$などの４重積 $E_{i,o}E_{j,p}E'_{k,q}E'_{l,r}$を次のように定義する。

$$E_{i,o}E_{j,p}E'_{k,q}E'_{l,r} = N^{ijkl}_{opqr}$$

さらに

$$(P_{2k}\cdot E'_{k\beta N})(E_{i\beta N}\cdot P_{1i})(P_{2l}\cdot E'_{l\beta N})^*(E_{j\beta N}\cdot P_{1j})^*$$
$$= C_{1i}C_{1j}C_{2k}C_{2l}$$

としてあらわす。

次に残りの項を，式の単純化のため

$$[a][a''][\alpha'][a'']^T[a]^T = [a'][\alpha'][a']^T \quad (8)$$

とすれば，この(8)式は附録に示すように

$$[a'][\alpha'][a']^T = \begin{bmatrix} M_{11}, M_{12}, M_{13} \\ M_{12}, M_{22}, M_{23} \\ M_{13}, M_{23}, M_{33} \end{bmatrix} \quad (9)$$

と対称行列となる。散乱強度式(4'')では(9)式の２乗式となるので，この M_{op}, M_{qr}の積の空間平均値をT^{opqr}と表示すれば，

$$T^{opqr} = \sum_s^3\sum_t^3\sum_u^3\sum_v^3 < T^{opqr}_{stuv} > \alpha'_{st}\alpha'_{uv}$$

$$=\sum_{s}^{3}\sum_{t}^{3}\sum_{u}^{3}\sum_{v}^{3}\langle a'_{os}a'_{pt}a'_{qu}a'_{rv}\rangle\,\alpha'_{st}\alpha'_{uv}$$

より，例えば T^{1111} は

$$T^{1111}=M_{11}^{2}=(a'^{2}_{11}\alpha'_{11}+a'_{11}a'_{12}\alpha'_{12}+a'_{11}a'_{13}\alpha'_{13}+a'_{12}a'_{11}\alpha'_{12}+a'^{2}_{12}\alpha'_{22}+a'_{12}a'_{13}\alpha'_{23}+a'_{13}a'_{11}\alpha'_{13}+a'_{13}a'_{12}\alpha'_{23}+a'^{2}_{13}\alpha'_{33})^{2} \tag{10}$$

で与えられ，以下の各 T^{opqr} 成分も同様にあらわされる。

以上を整理して(4″)式を書き改めると，

$$I_s=I_0\sum_{i}^{2}\sum_{j}^{2}\sum_{k}^{2}\sum_{l}^{2}\sum_{o}^{3}\sum_{p}^{3}\sum_{q}^{3}\sum_{r}^{3}F_{ijkl}C_{1i}C_{1j}C_{2k}C_{2l}N^{ijkl}_{opqr}T^{opqr}\times e^{-i(\Delta_i\delta_o-\Delta_j\delta_p)}e^{-i(\Delta_k\delta'_q-\Delta_l\delta'_r)} \tag{11}$$

ここで，

$$\Delta_i,\ \Delta_j=\begin{cases}1 & i,j=2,\\ 0 & i,j=1,\end{cases}\qquad \Delta_k,\Delta_l=\begin{cases}1 & k,l=2\\ 0 & k,l=1\end{cases}$$

で与えられる。

この式中の測定方法及び試料の光学的性質に依存する項，$F_{ijkl}C_{1i}C_{1j}C_{2k}C_{2l}\cdot N^{ijkl}_{opqr}$ の計算を分子配向に依存する項，T^{opqr} に対応して各 type ごとにわけてあらわすことにする。まず，$F_{ijkl}\fallingdotseq 1$ で近似して・

$$C_{1i}C_{1j}C_{2k}C_{2l}\cdot N^{ijkl}_{opqr}=H^{opqr} \tag{12}$$

とすれば，各必要な $opqr$ の組合せは

1） $H^{pppp}=C_{11}^{2}C_{21}^{2}N^{1111}_{pppp}+C_{11}^{2}C_{22}^{2}N^{1122}_{pppp}+C_{12}^{2}C_{21}^{2}N^{2211}_{pppp}+C_{12}^{2}C_{22}^{2}N^{2222}_{pppp}+2(C_{11}C_{12}C_{22}^{2}N^{1222}_{pppp}\cos\delta_p+C_{12}^{2}C_{21}C_{22}N^{2221}_{pppp}\cos\delta'_p+2C_{12}C_{11}C_{21}C_{22}N^{2112}_{pppp}\cos\delta_p\cos\delta'_p+C_{11}^{2}C_{21}C_{22}N^{1121}_{pppp}\cos\delta'_p+C_{11}C_{12}C_{21}^{2}N^{1211}_{pppp}\cos\delta_p)$　　$(p=1,2,3)$　(13-a)

2） $H^{ppqq}=2\Big\{C_{11}^{2}C_{21}^{2}N^{1111}_{qpqp}+C_{11}^{2}C_{22}^{2}N^{1122}_{qpqp}\cos(\delta'_p-\delta'_q)+C_{12}^{2}C_{21}^{2}N^{2211}_{qpqp}\cos(\delta_p-\delta_q)+C_{12}^{2}C_{22}^{2}N^{2222}_{pqpq}\cos[(\delta_p-\delta_q)+(\delta'_p-\delta'_q)]+C_{11}C_{12}C_{22}^{2}\{N^{1222}_{qpqp}\cos[(\delta'_p-\delta'_q)+\delta_p]+N^{1222}_{pqpq}\cos[(\delta'_p-\delta'_q)-\delta_q]\}+C_{12}^{2}C_{21}C_{22}\{N^{2212}_{qpqp}\cos[(\delta_p-\delta_q)+\delta'_p]+N^{2212}_{pqpq}\cos[(\delta_p-\delta_q)-\delta'_q]\}+C_{11}C_{12}C_{21}C_{22}\{N^{2121}_{qpqp}\cos(\delta_q+\delta'_q)+N^{2121}_{pqpq}\cos(\delta_p+\delta'_p)+N^{2112}_{qpqp}\cos(\delta_q-\delta'_p)+N^{2112}_{pqpq}\cos(\delta_p-\delta'_q)\}+C_{11}^{2}C_{21}C_{22}(N^{1112}_{qpqp}\cos\delta'_p+N^{1112}_{pqpq}\cos\delta'_q)+C_{11}C_{12}C_{21}^{2}(N^{1211}_{qpqp}\cos\delta_p+\mathrm{N}^{1211}_{pqpq}\cos\delta_q)\Big\}$

$(p,\ q=1,\ 2,\ 3,\ p<q)$　(13-b)*

3） $H^{pqpq}=C_{11}^{2}C_{21}^{2}(N^{1111}_{ppqq}+N^{1111}_{qqpp}+2N^{1111}_{pqqp})+C_{11}^{2}C_{22}^{2}[N^{1122}_{ppqq}+N^{1122}_{qqpp}+2N^{1122}_{pqpq}\cos(\delta'_p-\delta'_q)]+C_{12}^{2}C_{21}^{2}[N^{2211}_{ppqq}+N^{2211}_{qqpp}+2N^{2211}_{qppq}\cos(\delta_p-\delta_q)]+2C_{12}^{2}C_{22}^{2}\{N^{2222}_{ppqq}+N^{2222}_{qqpp}+N^{2222}_{qppq}\cos[(\delta_p-\delta_q)-(\delta'_p-\delta'_q)]\}+2C_{11}C_{12}C_{22}^{2}\{N^{1222}_{ppqq}\cos\delta_p+N^{1222}_{qqpp}\cos\delta_q+N^{1222}_{pqqp}\cos[(\delta'_p-\delta'_q)+\delta_q]+N^{1222}_{qppq}\cos[(\delta'_p-\delta'_q)-\delta_p]\}+2C_{12}^{2}C_{21}C_{22}\{N^{2212}_{ppqq}\cos\delta'_q+N^{2212}_{qqpp}\cos\delta'_p+N^{2212}_{pqqp}\cos[(\delta_p-\delta_q)-\delta'_p]+N^{2212}_{qppq}\cos[(\delta_p-\delta_q)+\delta'_q]\}+2C_{11}C_{12}C_{21}C_{22}[(N^{2121}_{ppqq}+N^{2121}_{pqqp})\cos(\delta_p+\delta'_q)+(N^{2121}_{qqpp}+N^{2121}_{qppq})\cos(\delta_q+\delta'_p)+N^{2112}_{ppqq}\cos(\delta_p-\delta'_q)+N^{2112}_{qqpp}\cos(\delta_q-\delta'_p)+N^{2112}_{pqqp}\cos(\delta_p-\delta'_p)+N^{2112}_{qppq}\cos(\delta_q-\delta'_q)]+2C_{11}^{2}C_{21}C_{22}[(N^{1112}_{ppqq}+N^{1112}_{qppq})\cos\delta'_q+(N^{1112}_{qqpp}+N^{1112}_{pqqp})\cos\delta'_p]+2C_{11}C_{12}C_{21}^{2}[(N^{1211}_{ppqq}+N^{1211}_{qppq})\cos\delta_p+(N^{1211}_{qqpp}+N^{1211}_{pqqp})\cos\delta_q]$　　$(p,\ q=1,\ 2,\ 3,\ p<q)$　(13-c)

4） $H^{pqrr}=2\Big\{C_{11}^{2}C_{21}^{2}(N^{1111}_{rqrp}+N^{1111}_{rprq})+C_{11}^{2}C_{22}^{2}[N^{1122}_{rqrp}\cos(\delta'_p-\delta'_r)+N^{1122}_{rprq}\cos(\delta'_q-\delta'_r)]+C_{12}^{2}C_{21}^{2}[N^{2211}_{rqrp}\cos(\delta_q-\delta_r)+N^{2211}_{rprq}\cos(\delta_p-\delta_r)]+C_{12}^{2}C_{22}^{2}\{N^{2222}_{rqrp}\cos[(\delta_q-\delta_r)+(\delta'_p-\delta'_r)]+N^{2222}_{rprq}\cos[(\delta_p-\delta_r)+(\delta'_q-\delta'_r)]\}+C_{11}C_{12}C_{22}^{2}[N^{1222}_{rqrp}\cos(\delta_q+\delta'_p-\delta'_r)+N^{1222}_{rprq}\cos(\delta_p+\delta'_q-\delta'_r)+N^{1222}_{prqr}\cos(\delta_r+\delta'_r-\delta'_q)+N^{1222}_{qrpr}\cos(\delta_r+\delta'_r-\delta'_p)]+C_{12}^{2}C_{21}C_{22}[N^{2212}_{rqrp}\cos(\delta_p-\delta_r+\delta'_p)+N^{2212}_{rprq}\cos(\delta_p-\delta_r+\delta'_q)+N^{2212}_{prqr}\cos(\delta_r-\delta_p+\delta'_r)+N^{2212}_{qrpr}\cos(\delta_r-\delta_q+\delta'_r)]+C_{11}C_{12}C_{21}C_{22}[N^{2121}_{rqrp}\cos(\delta_r+\delta'_r)+N^{2121}_{rprq}\cos(\delta_r+\delta'_r)+N^{2121}_{qrpr}\cos(\delta_q+\delta'_p)+N^{2121}_{prqr}\cos(\delta_p+\delta'_q)+N^{2112}_{rqrp}\cos(\delta'_q-\delta_r)+N^{2112}_{rprq}\cos(\delta'_q-\delta_r)+N^{2112}_{prqr}\cos(\delta'_r-\delta_p)+N^{2112}_{qrpr}\cos(\delta_r-\delta_q)]+C_{11}^{2}C_{21}C_{22}[(N^{1112}_{qrpr}+N^{1112}_{prqr})\cos\delta'_r+N^{1112}_{rqrp}\cos\delta'_p+N^{1112}_{rprq}\cos\delta'_q]+C_{11}C_{12}C_{21}^{2}[(N^{1211}_{qrpr}+N^{1211}_{prqr})\cos\delta_r+N^{1211}_{rqrp}\cos\delta_q+N^{1211}_{rprq}\cos\delta_p]\Big\}$

$(p=1,\ q=2,\ r=1,\ 2,\ 3)$　(13-d)*

5） $H^{qrpp}=2\Big\{C_{11}^{2}C_{21}^{2}(N^{1111}_{qprr}+N^{1111}_{rrqp}+N^{1111}_{qrpr}+N^{1111}_{prqr})+C_{11}^{2}C_{22}^{2}[N^{1122}_{qprr}+N^{1122}_{rqpr}\cos(\delta'_p-\delta'_r)+N^{1122}_{rrqp}\cos(\delta'_p-\delta'_q)+N^{1122}_{prrp}\cos(\delta'_q-\delta'_r)]+C_{12}^{2}C_{21}^{2}[N^{2211}_{qprr}\cos(\delta_p-\delta_q)+N^{2211}_{rqpr}\cos(\delta_q-\delta_r)+N^{2211}_{rrqp}+N^{2211}_{prrq}\cos(\delta_p-\delta_r)]+C_{12}^{2}C_{22}^{2}\{N^{2222}_{qprr}\cos(\delta_p-\delta_q)+N^{2222}_{rrpq}\cos(\delta'_p-\delta'_q)+N^{2222}_{qrpr}\cos[(\delta_q-\delta_r)+(\delta'_p-\delta'_r)]+N^{2222}_{rpqr}\cos[(\delta_p-\delta_r)-(\delta'_q-\delta'_r)]\}+C_{11}C_{12}C_{22}^{2}\{N^{1222}_{qprr}\cos\delta_p+N^{1222}_{pqrr}\cos\delta_q+N^{1222}_{rqpr}\cos[(\delta'_p-\delta'_r)-\delta_q]+N^{1222}_{qrrp}\cos[(\delta'_p-\delta'_r)+\delta_r]+N^{1222}_{rrqp}\cos(\delta'_p-\delta'_q)\cos\delta_r+N^{1222}_{prrq}\cos[(\delta'_q-\delta'_r)+\delta_r]+N^{1222}_{rpqr}\cos[(\delta'_q-\delta'_r)-\delta_p]\}+C_{12}^{2}C_{21}C_{22}\{N^{2212}_{qprr}\cos(\delta_p-\delta_q)\cos\delta'_r+N^{2212}_{rqpr}\cos[(\delta_q-\delta_r)+\delta'_r]+N^{2212}_{qrrp}\cos[(\delta_q-\delta_r)-\delta'_p]+N^{2212}_{rrqp}\cos\delta'_p+N^{2212}_{prrq}\cos[(\delta_p-\delta_r)-\delta'_q]+N^{2212}_{rrpq}\cos\delta'_q+N^{2212}_{rpqr}\cos[(\delta_p-\delta_r)+\delta'_r]\}+C_{11}C_{12}C_{21}C_{22}[(N^{2121}_{qprr}+N^{2121}_{qrrp})\cos(\delta_q+\delta'_r)+(N^{2121}_{pqrr}+N^{2121}_{prrq})\cos(\delta_p+\delta'_r)+(N^{2121}_{rqpr}+N^{2121}_{rrpq})\cos(\delta_r+\delta'_p)+(N^{2121}_{rrqp}+N^{2121}_{rpqr})\cos(\delta_r+\delta'_q)+N^{2112}_{qprr}\cos(\delta_q-\delta'_r)+N^{2112}_{pqrr}\cos(\delta_p-\delta'_r)+(N^{2112}_{rqpr}+N^{2112}_{rpqr})\cos(\delta_r-\delta'_r)+N^{2112}_{qrrp}\cos(\delta_q-\delta'_p)+N^{2112}_{rrpq}\cos(\delta_r-\delta'_q)+N^{2112}_{rrqp}\cos(\delta_r-\delta'_p)+N^{2112}_{prrq}\cos(\delta_p-\delta'_q)]+C_{11}^{2}C_{22}C_{21}[(2N^{1112}_{qprr}+$

* ここに示す H^{ppqq}, H^{pqpq} 及び H^{pqrr} は対応する T^{ppqr} 以下の各係数を整理した結果であるから，右辺の N_{opqr} の並びには対応していない。

$$N^{1112}_{rqpr}+N^{1112}_{rpqr})\cos\delta'_r+(N^{1112}_{prrq}+N^{1112}_{rrpq})\cos\delta'_q+(N^{1112}_{qrrp}+N^{1112}_{rrqp})\cos\delta'_p]+C_{11}C_{12}C^2_{21}[(N^{1211}_{qprr}+N^{1211}_{rpqr})\cos\delta_p+(N^{1211}_{pqrr}+N^{1211}_{rqpr})\cos\delta_q+(N^{1211}_{qrrp}+N^{1211}_{prrq}+2N^{1211}_{rrqp})\cos\delta_r]\Big\}$$

$$(p=1, q=2, r=3) \quad (13\text{-}e)$$

の13種類が有効な成分として残り，(11)式は，この(13)式を用いてあらわせば，

$$I_s=I_0<\Big\{\sum_{p=1}^{3}H^{pppp}T^{pppp}+2\sum_{\substack{p<q\\p=1}}^{3}H^{ppqq}T^{ppqq}+\sum_{\substack{p<q\\p=1}}^{3}(H^{pqpq}\times T^{pqpq}+H^{qpqp}T^{qpqp}+2H^{pqqp}T^{pqqp})+2\sum_{\substack{p\neq q\neq r\\p,q,r=1}}^{3}(H^{pqqr}\times T^{pqqr}+H^{qpqr}T^{qpqr}+H^{pqrq}T^{pqrq}+H^{qprq}T^{qprq})+2\sum_{\substack{p<r\\p,q=1}}^{3}(H^{ppqr}T^{ppqr}+H^{pprq}T^{pprq})\Big\}> \quad (14)$$

であらわされ，(14)式中の T^{opqr} はそれぞれ3つのグループであらわされる。今，分極率テンソル $[\alpha'_{mn}]$ は斜方対称に相当する対称テンソルで与えられるとし，さらに空間平均 $\langle T^{opqr}_{stuv}\rangle=\langle a'_{os}a'_{pt}a'_{qu}a'_{rv}\rangle$ のうちで零になるものを省略すると以下になる。*1

1） T^{pppp} 及び T^{ppqq} の場合

$$T^{ppqq}=T^{ppqq}_{1111}\alpha'^2_{11}+T^{ppqq}_{2222}\alpha'^2_{22}+T^{ppqq}_{3333}\alpha'^2_{33}+2(T^{ppqq}_{1122}\alpha'_{11}\alpha'_{22}+T^{ppqq}_{2233}\alpha'_{22}\alpha'_{33}+T^{ppqq}_{1133}\alpha'_{11}\alpha'_{33})+4(T^{ppqq}_{1112}\alpha'_{11}\alpha'_{12}+T^{ppqq}_{2212}\alpha'_{22}\alpha'_{12}+T^{ppqq}_{3312}\alpha'_{33}\alpha'_{12}+T^{ppqq}_{2323}\alpha'^2_{23}+T^{ppqq}_{1313}\alpha'^2_{13}+T^{ppqq}_{1212}\alpha'^2_{12}+8T^{ppqq}_{1323}\alpha'_{13}\alpha'_{23}) \quad (15\text{-}a)$$

2） T^{pqpq}, T^{qpqp}, $2T^{pqqp}$ と T^{pqqr}, T^{qpqr}, T^{pqrq}, T^{qprq} の場合

$$T^{pqpq}=T^{pqpq}_{1111}\alpha'^2_{11}+T^{pqpq}_{2222}\alpha'^2_{22}+T^{pqpq}_{3333}\alpha'^2_{33}+2(T^{pqpq}_{1122}\alpha'_{11}\alpha'_{22}+T^{pqpq}_{2233}\alpha'_{22}\alpha'_{33}+T^{pqpq}_{1133}\alpha'_{11}\alpha'_{33})+2\Big\{(T^{pqpq}_{1112}+T^{pqpq}_{1121})\alpha'_{11}\alpha'_{12}+(T^{pqpq}_{2212}+T^{pqpq}_{2221})\alpha'_{22}\alpha'_{12}+(T^{pqpq}_{3312}+T^{pqpq}_{3321})\alpha'_{33}\alpha'_{12}\Big\}+(T^{pqpq}_{1212}+T^{pqpq}_{2121}+2T^{pqpq}_{1221})\alpha'^2_{12}+(T^{pqpq}_{1313}+T^{pqpq}_{3131}+2T^{pqpq}_{1331})\alpha'^2_{13}+(T^{pqpq}_{2323}+T^{pqpq}_{3232}+2T^{pqpq}_{2332})\alpha'^2_{23}+2(T^{pqpq}_{3132}+T^{pqpq}_{1332}+T^{pqpq}_{3123}+T^{pqpq}_{1323})\times\alpha'_{13}\alpha'_{23} \quad (15\text{-}b)^{*2}$$

3） T^{ppqr}, T^{pprq} の場合

$$T^{ppqr}=T^{ppqr}_{1111}\alpha'^2_{11}+T^{ppqr}_{2222}\alpha'^2_{22}+T^{ppqr}_{3333}\alpha'^2_{33}+(T^{ppqr}_{1133}+T^{ppqr}_{3311})\alpha'_{11}\alpha'_{33}+(T^{ppqr}_{2233}+T^{ppqr}_{3322})\alpha'_{22}\alpha'_{33}+(T^{ppqr}_{1122}+T^{ppqr}_{2211})\alpha'_{11}\alpha'_{22}+(T^{ppqr}_{1112}+T^{ppqr}_{1121}+2T^{ppqr}_{1211})\alpha'_{11}\alpha'_{12}+(T^{ppqr}_{2212}+T^{ppqr}_{2221}+2T^{ppqr}_{1222})\alpha'_{22}\alpha'_{12}+(T^{ppqr}_{3312}+T^{ppqr}_{3321}+2T^{ppqr}_{1233})\alpha'_{33}\alpha'_{12}+2\{(T^{ppqr}_{1212}+T^{ppqr}_{1221})\alpha'^2_{12}+(T^{ppqr}_{1313}+T^{ppqr}_{1331})\alpha'^2_{13}+(T^{ppqr}_{2323}+T^{ppqr}_{2332})\alpha'^2_{23}+(T^{ppqr}_{1323}+T^{ppqr}_{1332}+T^{ppqr}_{2313}+T^{ppqr}_{2331})\alpha'_{13}\alpha'_{23}\} \quad (15\text{-}c)^{*2}$$

の3つの形式であらわされる。

この(15)式中の方向余弦の4つの積，T^{opqr}_{stuv} は Euler 角の各成分によってあらわされ，一軸延伸ポリエチレンの実際の評価の例は後述する。

3. レーザーラマン散乱強度計算に及ぼす偏光光路と測定方法の影響

レーザーラマン散乱強度の具体的な測定評価を行なうにあたり，一軸延伸高密度ポリエチレン（主として散乱が結晶の集合体により発生すると考えられる）を例として，高分子媒体の複屈折の影響ならびに光路系の影響を散乱強度に反映させて補正評価する必要がある。

これまで，ラマン散乱は田所[5]によって示されているように特殊な試料形状にして測定されることが多く[7]，Gall ら[8]が示しているような試料フィルム面法線に対して45°を保って直線偏光を入射させて反射及び屈折法によって測定する方法は，高分子延伸フィルムのラマン散乱強度の異方性評価には有効な方法である。しかし，この方法は斜め入射に伴なう屈折光に関する幾何光学的計算を複雑化するので，この方法による散乱強度の厳密な計算はなされていないのが実状である。

ここでは，直線偏光が試料フィルム面に斜めに入射する場合について Fig. 5に示す光路系で試料は O-X'_1 軸（試料の厚さ方向）まわりの回転を行なう場合のラマン散乱強度より分子配向評価を行なうための計算法を示す。

先ず，具体的な測定例を検討する上で，線群（分子群），空間群（結晶）内の対称種の励起する分極率テンソルの帰属がよく調べられているポリエチレン[5)6)7)]を試料に採用して以下の計算を進める。ポリエチレンの線群(line group)[6)8)]を散乱単位とみたてた分極率テンソルと対称種との対応は，田所[5]によれば Table 1に示すように分類されている。さらに結晶単位胞主軸と散乱単位主軸との相対的方位が，ここでは幾何学的に与えられているものと仮定して，試料固定座標系（O-$X_1X_2X_3$）でみるラマン

Table 1 Correlation between the polarizability tensors and the species in the line group of polyethylene.

A_g	$\begin{bmatrix}\alpha'_{11} & 0 & 0\\ 0 & \alpha'_{22} & 0\\ 0 & 0 & \alpha'_{33}\end{bmatrix}$	B_{3g}	$\begin{bmatrix}0 & \alpha'_{12} & 0\\ \alpha'_{12} & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0\end{bmatrix}$
B_{1g}	$\begin{bmatrix}0 & 0 & \alpha'_{13}\\ 0 & 0 & 0\\ \alpha'_{13} & 0 & 0\end{bmatrix}$	B_{2g}	$\begin{bmatrix}0 & 0 & 0\\ 0 & 0 & \alpha'_{23}\\ 0 & \alpha'_{23} & 0\end{bmatrix}$

*1 (15)式の両辺の $\langle T^{opqr}\rangle$ 及び $\langle T^{opqr}_{stuv}\rangle$ の表示で，空間平均をあらわす〈 〉は省略してあらわした。

*2 前頁の脚注，T^{pqqr} 等の場合，(15-b)式の $T^{pqpq}\rightarrow T^{pqqr}$ と上付き指標の置換えを行なえば，まったく同じ表示をうる。

散乱強度式と対称種との対応を行なっていく。

ポリエチレンの対称種ごとの分極率テンソル, Table 1 を用いれば，(15-a)～(15-c)式は単純化され，各対称種ごとの評価式は Table 2 のように与えられる。

Bower[1]が示している4つの散乱系；1)H-H 散乱，2)V-V 散乱，3)V- H散乱，4)H-V 散乱について以下，散乱強度の評価を行なうために，まず光路補正係数 C_{ij} 及びN^{hijk}_{opqr}の具体的な計算を進める。

評価にあたり，方向余弦の4乗平均値 $\langle T^{opqr}_{stuv}\rangle$ を球面調和関数の級数展開によって表わす方法については，すでに報告[10]しており，一般に(15)式中の各 $\langle T^{opqr}_{stuv}\rangle$ は，

$$\langle T^{opqr}_{stuv}\rangle=4\pi^2\sum_{l=0}^{4}\Big[A'_{loo}E^{opqr,stuv}_{loo}+2\sum_{m=2}^{l}(A'_{lmo}E^{opqr,stuv}_{lmo}+B'_{lmo}G^{opqr,stuv}_{lmo})+2\sum_{n=2}^{l}(A'_{lon}E^{opqr,stuv}_{lon}+B'_{lon}G^{opqr,stuv}_{lon})+4\sum_{m=2}^{l}\sum_{n=2}^{l}(A'_{lmn}E^{opqr,stuv}_{lmn}+B'_{lmn}G^{opqr,stuv}_{lmn})\Big] \tag{16}$$

で与えられ，散乱単位の配向パラメータ，A'_{lmn}，B'_{lmn}と T^{opqr}_{stuv}の展開係数 $E^{opqr,stuv}_{lmn}$，$G^{opqr,stuv}_{lmn}$で評価できる。

さらに，前述のように Fig. 3及び Fig. 4の幾何関係を用いて，散乱単位主軸と結晶分子鎖軸との間には Legendre の加法定理を拡張してあらわせば，A_{lmn}，B_{lmn}は構造単位に関する配向パラメータ

$$\frac{1}{4\pi^2}\int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}w(\cos\theta,\phi,\eta)Z_{lpn}(\cos\theta)\times e^{ip\phi}e^{in\eta}\sin\theta d\theta d\phi d\eta=W_{lpn}=A_{lpn}+iB_{lpn} \tag{17}$$

によって表わすことが可能になる。ここで，$w(\cos\theta,\phi,\eta)$は構造単位主軸 u_3の X_i座標系に関する配向分布関数であり，$Z_{lpn}(\cos\theta)e^{ip\phi}e^{in\eta}$は一般化された球面調和関数である。

(16)式右辺から構造単位の配向を評価する方法は，既に詳細に検討されているから[10]，途中を省略して一軸延伸

Table 2 Specification of each term of the 4th power of direction cosines appearing in raman scattering intensity in terms of the group species of polyethylene,
(a) the terms belonging to the A_g group species.
(b) the terms belonging to the B_{ig} group species.

Space Group A_g	Line Group
1. T^{pppp}, T^{ppqq} $T^{ppqq}=T^{ppqq}_{1111}\alpha'^2_{11}+T^{ppqq}_{2222}\alpha'^2_{22}+T^{ppqq}_{3333}\alpha'^2_{33}+2(T^{ppqq}_{2233}\alpha'_{22}\alpha'_{33}$ $+T^{ppqq}_{1133}\alpha'_{11}\alpha'_{33}+T^{ppqq}_{1122}\alpha'_{11}\alpha'_{22})$	A_g
2. $T^{pqpq}+T^{qpqp}+T^{pqqp}+T^{qppq}$ $T^{pqqr}+T^{qpqr}+T^{pqrq}+T^{qprq}$ $T^{pqpq}=T^{pqpq}_{1111}\alpha'^2_{11}+T^{pqpq}_{2222}\alpha'^2_{22}+T^{pqpq}_{3333}\alpha'^2_{33}+2(T^{pqpq}_{2233}\alpha'_{22}\alpha'_{33}$ $+T^{pqpq}_{1133}\alpha'_{11}\alpha'_{33}+T^{pqpq}_{1122}\alpha'_{11}\alpha'_{22})$	A_g
3. $T^{ppqr}+T^{pprq}$ $T^{ppqr}=T^{ppqr}_{1111}\alpha'^2_{11}+T^{ppqr}_{2222}\alpha'^2_{22}+T^{ppqr}_{3333}\alpha'^2_{33}+2(T^{ppqr}_{2233}\alpha'_{22}\alpha'_{33}$ $+T^{ppqr}_{1133}\alpha'_{11}\alpha'_{33}+T^{ppqr}_{1122}\alpha'_{11}\alpha'_{22})$	A_g

Space Group B_{ig}	Line Group
1. T^{pppp}, T^{ppqq}	
a) $T^{ppqq}=(T^{ppqq}_{1212}+T^{ppqq}_{2121}+T^{ppqq}_{1221}+T^{ppqq}_{2112})\ \alpha'^2_{12}$	B_{3g}
b) $T^{ppqq}=(T^{ppqq}_{1313}+T^{ppqq}_{3131}+T^{ppqq}_{1331}+T^{ppqq}_{3113})\ \alpha'^2_{13}$	B_{1g}
c) $T^{ppqq}=(T^{ppqq}_{2323}+T^{ppqq}_{3232}+T^{ppqq}_{2332}+T^{ppqq}_{3223})\ \alpha'^2_{23}$	B_{2g}
2. $T^{pqpq}+T^{qpqp}+T^{pqqp}+T^{qppq}$ $T^{pqqr}+T^{qpqr}+T^{pqrq}+T^{qprq}$	
a) $T^{pqpq}=(T^{pqpq}_{1212}+T^{pqpq}_{2121}+T^{pqpq}_{1221}+T^{pqpq}_{2112})\ \alpha'^2_{12}$	B_{3g}
b) $T^{pqpq}=(T^{pqpq}_{1313}+T^{pqpq}_{3131}+T^{pqpq}_{1331}+T^{pqpq}_{3113})\ \alpha'^2_{13}$	B_{1g}
c) $T^{pqpq}=(T^{pqpq}_{2323}+T^{pqpq}_{3232}+T^{pqpq}_{2332}+T^{pqpq}_{3223})\ \alpha'^2_{23}$	B_{2g}
3. $T^{ppqr}+T^{pprq}$	
a) $T^{ppqr}=(T^{ppqr}_{1212}+T^{ppqr}_{2121}+T^{ppqr}_{1221}+T^{ppqr}_{2112})\ \alpha'^2_{12}$	B_{3g}
b) $T^{ppqr}=(T^{ppqr}_{1313}+T^{ppqr}_{3131}+T^{ppqr}_{1331}+T^{ppqr}_{3113})\ \alpha'^2_{13}$	B_{1g}
c) $T^{ppqr}=(T^{ppqr}_{2323}+T^{ppqr}_{3232}+T^{ppqr}_{2332}+T^{ppqr}_{3223})\ \alpha'^2_{23}$	B_{2g}

フィルムに対する結果を記述すると，結局

$$\langle T^{opqr}_{stuv}\rangle = 4\pi^2\sum_{l=0}^{4}\left\{A_{loo}\left[\Pi_l(\cos\delta)E^{opqr,stuv}_{loo} + 2\sum_{n=2}^{l}\Pi_l^n(\cos\delta)\cos n\gamma E^{opqr,stuv}_{lon}\right]\right\} \quad (18)$$

で与えられる。ここで，$Z_{loo}(\cos\delta)=\Pi_l(\cos\delta)$, $Z_{lon}(\cos\delta)=\Pi_l^n(\cos\delta)$ とした。

1) H-H 散乱

Fig. 5に示した斜め入射に伴なう散乱体までの２つの異常光線振動ベクトル $\boldsymbol{E}_{1\beta N}$ 及び $\boldsymbol{E}_{2\beta N}$ の位相差は，$\boldsymbol{E}_{1\beta N}$ に対する $\boldsymbol{E}_{2\beta N}$ 振動の遅れとしてあらわされ，既に与えられている(7)式に対して

$$[C]\{E_{1\beta N}\}=(\lfloor E_{1,1},E_{1,2},E_{1,3}\rfloor)^T$$

$$[C]\{E_{2\beta N}\}=(\lfloor E_{2,1}e^{-i\delta_1},E_{2,2}e^{-i\delta_2},E_{2,3}e^{-i\delta_3}\rfloor)^T \quad (7)'$$

で与えられる。

散乱光については，既に(7)式で与えられ，前述のように式中の＊印の部分は複素共役形である。

一方，Fig. 6に示す２つの異常光線の波面法線 $\mathbf{e}_{1\beta N}$，$\mathbf{e}_{2\beta N}$ 及び両者の振動方向は[11]

$$\mathbf{e}_{j\beta N}=\cos\gamma_j\cos\alpha_j\mathbf{e}_1+\cos\gamma_j\sin\alpha_j\mathbf{e}_2-\sin\gamma_j\mathbf{e}_3, \quad (j=1,2) \quad (19)$$

$$\begin{aligned}\boldsymbol{E}_{1\beta N}=&(-\cos\omega_1\sin\alpha_1+\sin\omega_1\sin\gamma_1\cos\alpha_1)\mathbf{e}_1\\&+(\cos\omega_1\cos\alpha_1+\sin\omega_1\sin\gamma_1\sin\alpha_1)\mathbf{e}_2\\&+\sin\omega_1\cos\gamma_1\mathbf{e}_3\end{aligned} \quad (20\text{-}a)$$

$$\begin{aligned}\boldsymbol{E}_{2\beta N}=&(\sin\omega_2\sin\alpha_2+\cos\omega_2\sin\delta_2\cos\alpha_2)\mathbf{e}_1\\&+(-\sin\omega_2\cos\alpha_2+\cos\omega_2\sin\gamma_2\sin\alpha_2)\mathbf{e}_2\\&+\cos\omega_2\cos\gamma_2\mathbf{e}_3\end{aligned} \quad (20\text{-}b)$$

で与えられ，式中の $\omega_j,\alpha_j,\delta_j,\gamma_j$ は既知の角度

$$\omega_j=\cot^{-1}\left(\frac{\cot^2\xi\sin^2\delta_j-\cos^2\delta_j\cos^2\alpha_j+\sin^2\alpha_j}{\sin2\alpha_j\cos\delta_j}\right) \quad (21)$$

及び

$$\begin{aligned}&\sin\alpha_j=\sin\gamma_{j\beta}\sin\beta_1/R_{1,j}^{1/2}\\&\cos\alpha_j=\cos\delta_{j\beta}/R_{1,j}^{1/2}\\&\cos\gamma_j=(\sin^2\gamma_{j\beta}\sin^2\beta_1+\cos^2\gamma_{j\beta})^{1/2}=R_{1,j}^{1/2}\\&\sin\gamma_j=\sin\gamma_{j\beta}\cos\beta_1\\&\cos\delta_j=-\sin\gamma_{j\beta}\cos\beta_1(j=1,2)\end{aligned} \quad (22)$$

で与えられる。ここで，角度ξは光軸角の半角である。

試料に入射して屈折した瞬間の直線偏光ベクトルを $\boldsymbol{P}_{1j}$ と仮定すれば（Fig. 5参照）

$$\boldsymbol{P}_{1j}=\sin\gamma_{j\beta}\mathbf{e}_1-\cos\gamma_{j\beta}\sin\beta_1\mathbf{e}_2+\cos\gamma_{j\beta}\cos\beta_1\mathbf{e}_3 \quad (23)$$

と(20)式で与えられる　$\boldsymbol{E}_{j\beta N}$ との内積は(4″)式に示す $(\boldsymbol{E}_{j\beta N}\cdot\boldsymbol{P}_{1j})$ 及び $(\boldsymbol{E}_{j\beta N}\cdot\boldsymbol{P}_{1j})^*$ を評価することであり，(13)式の C_{1j}，$j=1,2$を評価できる。一方，同じ評価のし方で，散乱系に対しても適用できる。したがって，例えば後述(25)式のように(20)式を評価可能な変数で表わして，上記スカラー積を計算すると，H-H 散乱系では，（Fig. 7参照）

$$\left.\begin{aligned}C_{11}=&(\sin^2\gamma_{1\beta}O_o+\cos\gamma_{1\beta}\sin\beta_1\cos\beta_1O_2\\&+\cos\gamma_{1\beta}\sin\omega_1R_{1,1})/R_{1,1}^{1/2}\\C_{12}=&(\sin^2\gamma_{1\beta}M_0+\cos\gamma_{2\beta}\sin\beta_1M_2\\&+\cos\gamma_{2\beta}\cos\beta_1\cos\omega_2R_{1,2})/R_{1,2}^{1/2}\end{aligned}\right\}(\text{H-1})$$

及び

$$\left.\begin{aligned}C_{21}=&(\sin^2\gamma_{1\beta}O'_0+\cos\gamma_{1\beta}\sin\beta_2O'_2\\&-\cos\gamma_{1\beta}\cos\beta_2\sin\omega'_1R_{2,1})/R_{2,1}^{1/2}\\C_{22}=&(\sin^2\gamma_{2\beta}M'_0+\cos\gamma'_{2\beta}\sin\beta_2M'_2\\&-\cos\gamma'_{2\beta}\cos\beta_2\cos\omega'_2R_{2,2})/R_{2,2}^{1/2}\end{aligned}\right\}(\text{H-2})$$

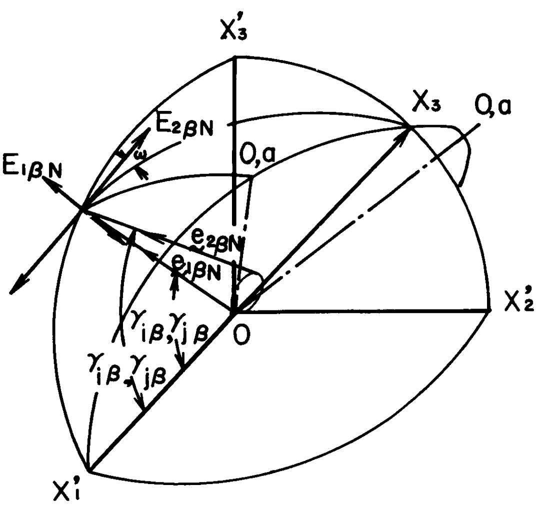

Fig. 6 Vibrations and refractive angles of two extra-ordinary rays in the stretched polymeric film.

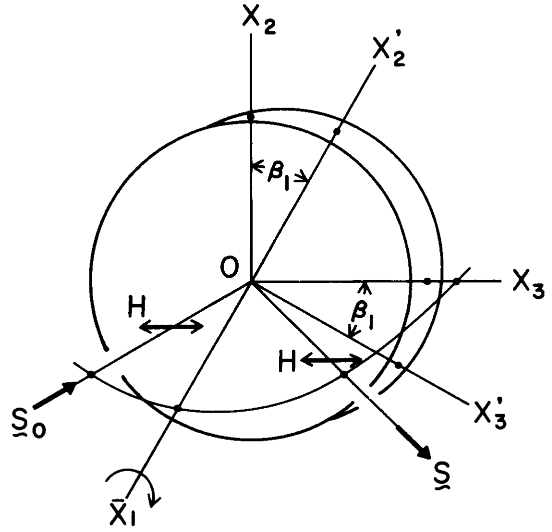

Fig. 7 Vibration directions of incident and scattered beams measured with H-H scattering method in relating with the specimen's rotation around $O-X_1$ axis.

で与えられる。ここで

$$R_{1,j}=\sin^2\gamma_{j\beta}\sin^2\beta_1+\cos^2\gamma_{j\beta}$$
$$R_{2,j}=\sin^2\gamma'_{j\beta}\sin^2\beta_2+\cos^2\gamma'_{j\beta}$$
$$O_0=-\cos\omega_1\sin\beta_1+\sin\omega_1\cos\beta_1\cos\gamma_{j\beta}$$
$$O_2=\cos\omega_1\cos\gamma_{1\beta}+\sin\omega_1\sin^2\gamma_{1\beta}\cos\beta_1\sin\beta_1$$
$$M_0=\sin\omega_2\sin\beta_1+\cos\omega_2\cos\beta_1\cos\gamma_{2\beta}$$
$$M_2=-\sin\omega_2\cos\gamma_{2\beta}+\cos\omega_2\sin^2\gamma_{2\beta}\cos\beta_1\sin\beta_1$$
$$O'_0=-\cos\omega'_1\sin\beta_2-\sin\omega'_1\cos\beta_2\cos\gamma_{1\beta}$$
$$O'_2=-\cos\omega'_1\cos\gamma'_{1\beta}+\sin\omega'_1\sin^2\gamma'_{2\beta}\cos\beta_2\sin\beta_2$$
$$M'_0=\sin\omega'_2\sin\beta_2-\cos\omega'_2\cos\beta_2\cos\gamma'_{2\beta}$$
$$M'_2=\sin\omega'_2\cos\gamma'_{2\beta}+\cos\omega'_2\sin^2\gamma'_{2\beta}\cos\beta_2\sin\beta_2 \qquad (24)$$

である。

一方，同じ(13)式中のN^{ijkl}_{opqr}係数は(20-a)，(20-b)式を(21)，(22)式の既知の角度関係を代入して

$$N^{ijkl}_{opqr}=E_{i,o}E_{j,p}E'_{k,q}E'_{l,r}$$

の関係により，次の各異常光線振動の各方向成分の4重積である。

a) 入射系

$$\mathbf{E}_{1\beta N}=E_{1,1}\mathbf{e}_1+E_{1,2}\mathbf{e}_2+E_{1,3}\mathbf{e}_3$$
$$=\{(\cos\omega_1\sin\gamma_{1\beta}\sin\beta_1+\sin\omega_1\sin\gamma_{1\beta}\cos\beta_1\cos\gamma_{1\beta})\mathbf{e}_1$$
$$+(\cos\omega_1\cos\gamma_{1\beta}+\sin\omega_1\sin^2\gamma_{1\beta}\cos\beta_1\sin\beta_1)\mathbf{e}_2$$
$$+\sin\omega_1 R_{1,1}\mathbf{e}_3\}/R_{1,1}^{1/2} \qquad (25\text{-}a)$$
$$\mathbf{E}_{2\beta N}=E_{2,1}\mathbf{e}_1+E_{2,2}\mathbf{e}_2+E_{2,3}\mathbf{e}_3$$
$$=\{\sin\gamma_{2\beta}(\sin\omega_2\sin\beta_1+\cos\omega_2\cos\beta_1\cos\gamma_{2\beta})\mathbf{e}_1$$
$$+(-\sin\omega_2\cos\gamma_{2\beta}+\cos\omega_2\sin^2\gamma_{2\beta}\cos\beta_1\sin\beta_1)\mathbf{e}_2$$
$$+\cos\omega_2 R_{1,2}\mathbf{e}_3\}/R_{1,2}^{1/2} \qquad (25\text{-}b)$$

及び

b) 散乱系

$$\mathbf{E}'_{1\beta N}=E'_{1,1}\mathbf{e}_1+E'_{1,2}\mathbf{e}_2+E'_{1,3}\mathbf{e}_3$$
$$=\{\sin\delta'_{1\beta}(-\cos\omega'_1\sin\beta_2+\sin\omega'_1\cos\beta_2\cos\gamma'_{1\beta})\mathbf{e}_1$$
$$+(\cos\omega'_1\cos\gamma'_{1\beta}+\sin\omega'_1\sin^2\gamma'_{1\beta}\cos\beta_2\sin\beta_2)\mathbf{e}_2$$
$$+\sin\omega'_1 R_{2,1}\mathbf{e}_3\}/R_{2,1}^{1/2} \qquad (26\text{-}a)$$
$$\mathbf{E}'_{2\beta N}=E'_{2,1}\mathbf{e}_1+E'_{2,2}\mathbf{e}_2+E'_{2,3}\mathbf{e}_3$$
$$=\{\sin\gamma'_{2\beta}(\sin\omega'_2\sin\beta_2+\cos\omega'_2\cos\beta_2\cos\gamma'_{2\beta})\mathbf{e}_1$$
$$+(-\sin\omega'_2\cos\gamma'_{1\beta}+\cos\omega'_2\sin^2\gamma'_{2\beta}\cos\beta_2\sin\beta_2)\mathbf{e}_2$$
$$+\cos\omega'_2 R_{2,2}\mathbf{e}_3\}/R_{2,2}^{1/2} \qquad (26\text{-}b)$$

の各$E_{i,j}$及び$E'_{i,j}$成分の積で与えられる。

さらに一軸延伸試料では，光学軸が$O\text{-}X_3$に一致するので，tilt 角ω_j，ω'_jは消滅し単純化される。

機器に関する補正項を使用し，各対称種に属する評価の式は，一軸延伸ポリエチレンの場合，Table 2 により評価可能であり，以下の各散乱系も同様である。

2） V-V 散乱系

前述の H-H 散乱系から，ポラライザー及びアナライザーの振動方向を Fig.8 に示すように，それぞれ90°回転して測定する。したがって，入射屈折した直線偏光ベクトル$\mathbf{P}_{1j}$は次式で与えられる。

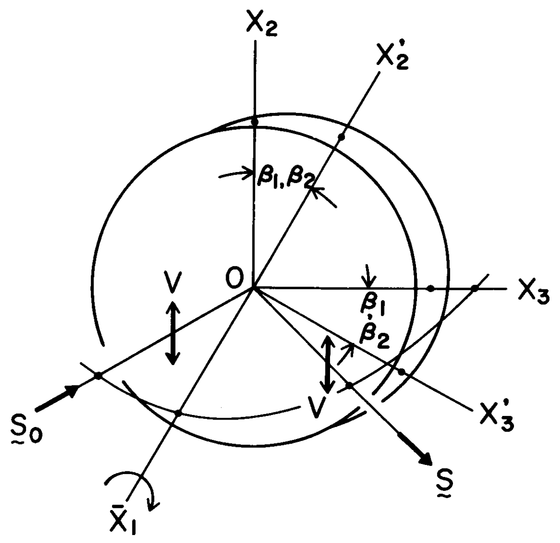

Fig. 8 Geometric relation of V-V scattering method.

$$\mathbf{P}_{1j}=\cos\beta_1\mathbf{e}_2+\sin\beta_1\mathbf{e}_3 \qquad (27)$$

一方，屈折後の2つの異常光線の振動$\mathbf{E}_{1\beta N}$，$\mathbf{E}_{2\beta N}$との関係を求めると

$$\left.\begin{aligned}C_{11}&=(\cos\beta_1 O_2+\sin\omega_1 R_{1,1}\sin\beta'_1)/R_{1,1}^{1/2}\\ C_{12}&=(\cos\beta_1 M_2+\cos\omega_2 R_{1,2}\sin\beta_1)/R_{1,2}^{1/2}\end{aligned}\right\}\quad (V\text{-}1)$$
$$\left.\begin{aligned}C_{21}&=(\cos\beta_2 O'_2+\sin\omega'_1 R_{2,1}\sin\beta_2)/R_{2,1}^{1/2}\\ C_{22}&=(\cos\beta_2 M'_2+\cos\omega'_2 R_{2,2}\sin\beta'_2)/R_{2,2}^{1/2}\end{aligned}\right\}\quad (V\text{-}2)$$

であらわされる。一方，係数N^{ijkl}_{opqr}は(25)，(26)式により求められる値を使用する。

3） V-H 散乱

入射系の振動方向は(V-1)式を，散乱系では(H-2)式を組合せた評価になる。（Fig. 9参照）

4） H-V 散乱

3）の場合と入射，散乱系の振動方向が逆になり，(H-1)式と(V-2)式の組合せに変えれば評価できる。（Fig. 10参照）

以上，一軸延伸高密度ポリエチレンフィルムの場合を例として，具体的評価，解析の方法を示したが，紙面の都合により測定結果との比較は省略したので，次の機会に報告する。

4 結　　論

分極率テンソルの座標変換に基づくラマン散乱強度と分子配向との関係を評価する Bower[1)2)]の方法を改善し，分子群，結晶での対称種及び帰属が明確な[6)7)]ポリエチレ

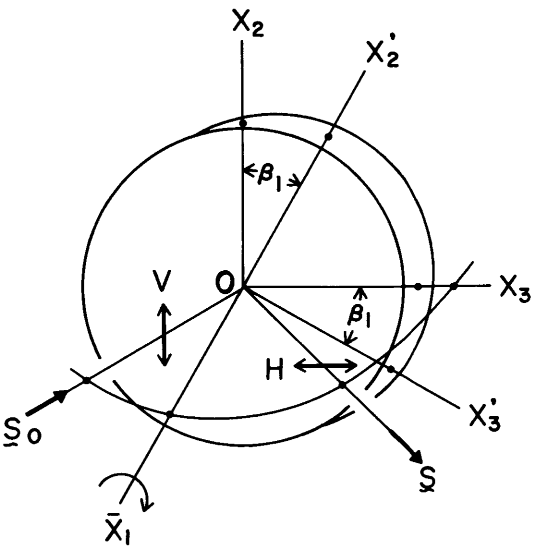

Fig. 9 Geometric relation of V-H scattering method.

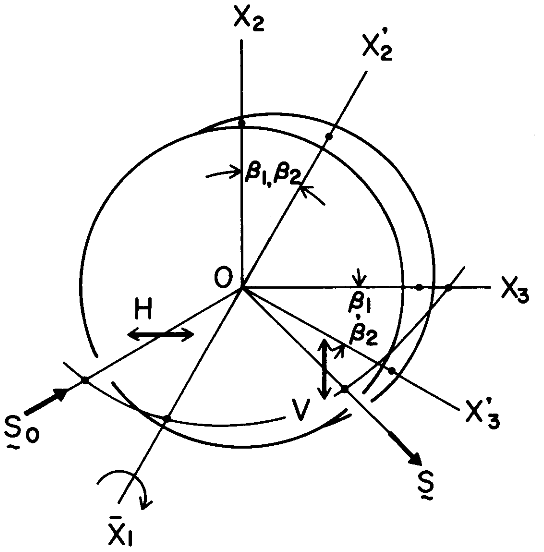

Fig. 10 Geometric relation of H-V scattering method.

ンの一軸延伸試料のラマン散乱強度評価の具体的計算法を示した。本報では，フィルム試料を対象とした斜め入射の方法を採用し，この時生ずる媒体の複屈折の補正を導入するとともに，分子群，結晶を区別して，散乱単位(分子群)の散乱強度(集合体)と結晶分子鎖軸の配向との関係を定量化すべく，Legendre の加法定理を拡張した評価法によって解析する一般式をみちびいた。

ラマン散乱強度の異方性は，試料フィルムの厚さ方向まわりの回転測定の結果を解析することが可能になった。

付　記：　計算，評価の方法の有効性の検討並びに本報に使用した展開係数の算出は岡崎国立共同機構分子科学研究所，電子計算機センターの電子計算機(HITAC M 200H)を利用した。

文　　献

1) D. I. Bower, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., **10**, 2135(1972)
2) D. I. Bower, J. Phys. B : Atom Molec. Phys., **9**, 3275(1976)
3) M. E. R, Robinson, D. I. Bower, W., F. Maddams, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., **16**, 2115(1978)
J. Purvis, D. I. Bower, ibid, **14**,1461(1976)
4) 日比貞雄，前田松夫，水野正春，野村春治，河合弘迪，繊学誌，**27**, 11(1971)
5) 田所宏行著，高分子の構造，化学同人，p.187(1976)
6) S. Krimm, C. Y. Liang, G. B. B. M. Sutherland, J. Chem. Phys., **25**,549(1956)
7) R. G. Snyder, J. Mol, Spectrosc., **36**, 222(1970)
R. G. Synder, ibid, **37**, 353(1971)
8) M. J. Gall, P. J. Hendra, C. J. Peacock, M. E. A. Cudby, H. A. Willis, Spectrochim. Acta, **28A**, 1485 (1972)
9) R. J. Roe, J. Appl. Phys., **36**, 2024(1965)
10) 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)
11) S. Hibi, M. Maeda, A. Yokoyama, K. Itoh, M. Kawamura, to be submmited to Polymer

附　　録

本文(8)式を具体的に示すと

$$\begin{bmatrix} a_{11}'a_{12}'a_{13}' \\ a_{21}'a_{22}'a_{23}' \\ a_{31}'a_{32}'a_{33}' \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \alpha_{11}'\alpha_{12}'\alpha_{13}' \\ \alpha_{12}'\alpha_{22}'\alpha_{23}' \\ \alpha_{13}'\alpha_{23}'\alpha_{33}' \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_{11}'a_{21}'a_{31}' \\ a_{12}'a_{22}'a_{32}' \\ a_{13}'a_{23}'a_{33}' \end{bmatrix}$$

$$= \left[\begin{array}{l} a_{11}'(a_{11}'\alpha_{11}'+a_{12}'\alpha_{12}'+a_{13}'\alpha_{13}')+a_{12}'(a_{11}'\alpha_{12}'+a_{12}' \\ \alpha_{22}'+a_{13}'\alpha_{23}')+a_{13}'(a_{11}'\alpha_{13}'+a_{12}'\alpha_{23}'+a_{13}'\alpha_{33}'), \\ a_{11}'(a_{21}'\alpha_{11}'+a_{22}'\alpha_{12}'+a_{23}'\alpha_{13}')+a_{12}'(a_{21}'\alpha_{12}'+a_{22}' \\ \alpha_{22}'+a_{23}'\alpha_{23}')+a_{13}'(a_{21}'\alpha_{13}'+a_{22}'\alpha_{23}'+a_{23}'\alpha_{33}'), \\ a_{11}'(a_{31}'\alpha_{11}'+a_{32}'\alpha_{12}'+a_{33}'\alpha_{13}')+a_{12}'(a_{31}'\alpha_{12}'+a_{32}' \\ \alpha_{22}'+a_{33}'\alpha_{23}')+a_{13}'(a_{31}'\alpha_{13}'+a_{32}'\alpha_{23}'+a_{33}'\alpha_{33}') \end{array} \right.$$

$$\begin{array}{l} a_{21}'(a_{11}'\alpha_{11}'+a_{12}'\alpha_{12}'+a_{13}'\alpha_{13}')+a_{22}'(a_{11}'\alpha_{12}'+a_{12}' \\ \alpha_{22}'+a_{13}'\alpha_{23}')+a_{23}'(a_{11}'\alpha_{13}'+a_{12}'\alpha_{23}'+a_{13}'\alpha_{33}'), \end{array}$$

$$a'_{21}(a'_{21}\alpha'_{11}+a'_{22}\alpha'_{12}+a'_{23}\alpha'_{13})+a'_{22}(a'_{21}\alpha'_{12}+a'_{22}$$
$$\alpha'_{22}+a'_{23}\alpha'_{23})+a'_{23}(a'_{21}\alpha'_{13}+a'_{22}\alpha'_{23}+a'_{23}\alpha'_{33}),$$
$$a'_{21}(a'_{31}\alpha'_{11}+a'_{32}\alpha'_{12}+a'_{33}\alpha'_{13})+a'_{22}(a'_{31}\alpha'_{12}+a'_{32}$$
$$\alpha'_{22}+a'_{33}\alpha'_{23})+a'_{23}(a'_{31}\alpha'_{13}+a'_{32}\alpha'_{23}+a'_{33}\alpha'_{33})$$
$$a'_{31}(a'_{11}\alpha'_{11}+a'_{12}\alpha'_{12}+a'_{13}\alpha'_{13})+a'_{32}(a'_{11}\alpha'_{12}+a'_{12}$$
$$\alpha'_{22}+a'_{13}\alpha'_{23})+a'_{33}(a'_{11}\alpha'_{13}+a'_{12}\alpha'_{23}+a'_{13}\alpha'_{33}),$$
$$a'_{31}(a'_{21}\alpha'_{11}+a'_{22}\alpha'_{12}+a'_{23}\alpha'_{13})+a'_{32}(a'_{21}\alpha'_{12}+a'_{22}$$
$$\alpha'_{22}+a'_{23}\alpha'_{23})+a'_{33}(a'_{21}\alpha'_{13}+a'_{22}\alpha'_{23}+a'_{23}\alpha'_{33}),$$
$$a'_{31}(a'_{31}\alpha'_{11}+a'_{32}\alpha'_{12}+a'_{33}\alpha'_{13})+a'_{32}(a'_{31}\alpha'_{12}+a'_{32}$$
$$\left.\alpha'_{22}+a'_{33}\alpha'_{23})+a'_{33}(a'_{31}\alpha'_{13}+a'_{32}\alpha'_{23}+a'_{33}\alpha'_{33}),\right]$$

$$=\begin{bmatrix} M_{11}, M_{12}, M_{13} \\ M_{12}, M_{22}, M_{23} \\ M_{13}, M_{23}, M_{33} \end{bmatrix}$$

とおいた。