

## 偏光蛍光法による高分子非結晶鎖の配向評価法

日比貞雄・前田松夫

繊維高分子工学科  
(1978年9月8日受理)Orientation Evaluation of Polymeric Noncrystalline  
Chain with Polarized Fluorescence Method.

Sadao HIBI and Matsuo MAEDA

Department of Fiber and Polymer Engineering.  
(Received September 8, 1978)

A formula of polarized fluorescence method appropriate to evaluate orientation of amorphous molecules in oriented polymer films are introduced.

Especially, in the formula, the effects of light absorption and birefringence produced in the sample are taken into account, and the precise correction for reflective method is also considered.

## 1. 緒 言

延伸高分子フィルムの非結晶鎖の配向評価の方法として、可視二色性<sup>1)</sup> 赤外二色性<sup>2)</sup> 及び複屈折の加成性式よりの評価<sup>3)</sup> など、これまで数多くの研究例が報告されている。しかし上述の評価はいずれも2階テンソルの座標変換量にもとづいて計算される分子鎖の方向位に関する2次のモーメントの評価にすぎない。

一方、ここで報告する偏光蛍光法の場合には、吸収及び発光の過程をとり入れた計算を行なうので、前述の評価例と異なり、4階テンソルすなわち4次モーメントの配向量を評価することが可能である。この偏光蛍光法の評価は西島ら<sup>4)</sup> 及び Kimura ら<sup>5)</sup> Ward ら<sup>6)</sup> によってそれぞれ評価方法の確立が試みられている。しかし、高分子フィルム中の蛍光基とそれを取りまく異方性媒体の複屈折効果ならびに吸収の効果が、評価の上で厳密に補正されていないのが実状である。ここではこの媒体の複屈折効果ならびに吸収効果を偏光蛍光強度分布評価の式へ導入する方法ならびに偏光蛍光強度を測定する際、用いる反射法及び透過法に対する測定機構にもとづく補正について議論を進めてゆきたい。

## 2. 偏光蛍光法による高分子非結晶鎖の配向評価の一般論

一般に蛍光分子は特定の波長の光を吸収し、さらには

蛍光が励起発光される。この原理を用いて高分子鎖内に化学的に蛍光発光基 (例えば、ポリエン基<sup>7)</sup>) を生ぜしめるか、あるいは染色によって高分子鎖に蛍光染料を吸着させることにより、蛍光強度の測定は可能になる。このような反応及び染色を結晶性高分子の結晶相で起すことは困難とされており、一般にそれらの反応は非結晶部の分子鎖に対するものと定説化されている。したがって、非結晶部に蛍光基を吸着させるかあるいは、反応により蛍光基を生ぜしめた高分子フィルムを延伸すれば、延伸にともなう分子鎖の配向の変化を、蛍光基の配向変化によって推定可能になると考えられる。そこでここでは蛍光基の配向変化より高分子非結晶鎖の配向変化を評価する方法を以下に報告する。

まず Bulk なフィルム中の蛍光分子1ヶをとり上げ、この蛍光分子の集合体がフィルムを形成していると考えることとしよう。試料内に存在する蛍光分子1ヶの吸収軸と発光軸 (ここで吸収する光の振動方向及び発光する光の振動方向を厳密に考えるならば異なる場合とするのが一般的である<sup>8)</sup> が、その間の角度は現在不明である) を同一の振動方向とし、その電気ベクトルを  $A_j$  とする。蛍光強度の評価は偏光下で行なわれるので、Polarizer 及び Analyzer の振動方向の電気ベクトルをそれぞれ、 $P, P'$  とすると、1ヶの蛍光分子による偏光蛍光強度は次式で与えられる。<sup>4)7)8)</sup>

$$i_{A_j} = K \cos^2 \hat{A}_j P_1 \cdot \cos^2 \hat{A}_j P_2 \quad (1)$$

ここで、 $\hat{A}_j P_1$  及び  $\hat{A}_j P_2$  はそれぞれ  $A_j$  と  $P_1$  及び  $A_j$  と  $P_2$  とのなす角であり、 $K$  は定数である。

試料内全蛍光分子による蛍光強度の分布は蛍光分子の配向分布関数  $q(\cos \theta_j, \phi_j)$  を用いれば次式で与えられる。

$$I_{A_j} = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi q(\cos \theta_j, \phi_j) i_{A_j} \sin \theta_j d\theta_j d\phi_j \quad (2)$$

ここで、 $\theta_j$  及び  $\phi_j$  は Fig. 1 に示す試料内に固定した座標系  $O-x_1x_2x_3$  に関する  $A_j$  ベクトルの極角及び方位角であり、 $q(\cos \theta_j, \phi_j)$  は蛍光分子の規格化配向分布関数である。

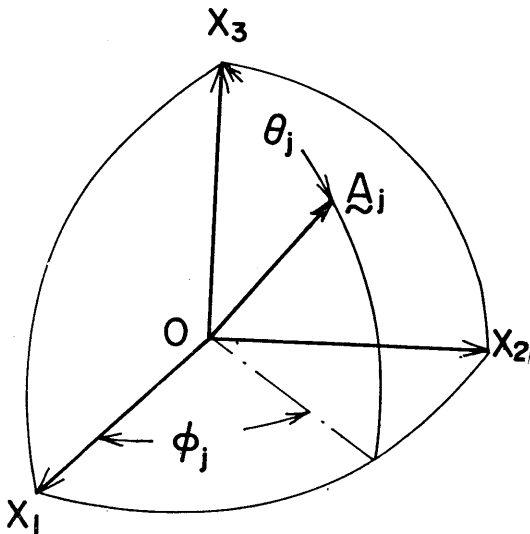


Fig. 1 Polar and azimuthal angles  $\theta_j$  and  $\phi_j$  specifying the orientation of the given  $j$ -th vector of fluorescent group with respect to the Cartesian coordinates  $O-x_1x_2x_3$  fixed in the specimen.

(2)式の  $I_{A_j}$  を評価するには  $i_{A_j}$  及び  $q(\cos \theta_j, \phi_j)$  をそれぞれ、球面調和関数の級数展開を行なう。

$$i_{A_j} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \kappa_{lm} \Psi_{lm}^*(\cos \theta_j, \phi_j) \quad (3)$$

$$[T_{ij}] = \begin{pmatrix} \cos \theta \cos \phi \cos \eta - \sin \phi \sin \eta, & -\cos \theta \cos \phi \sin \eta - \sin \phi \cos \eta, & \sin \theta \cos \phi \\ \sin \theta \cos \phi \cos \eta + \cos \theta \sin \eta, & -\cos \theta \sin \phi \sin \eta + \cos \phi \cos \eta, & \sin \theta \sin \phi \\ -\sin \theta \cos \eta, & \sin \theta \sin \eta, & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (9)$$

で与えられる座標変換マトリックスである。

高分子鎖軸の規格化された配向分布関数を  $w(\cos \theta, \phi,$

ここで、 $\kappa_{lm}$  は展開係数であり、 $\Psi_{lm}^*$  は  $\Psi_{lm}$  の共役形である。 $\Psi_{lm}$  は Legendre の陪多項式の  $P_l^m(\cos \theta_j)$  及び規格化された Legendre の陪多項式の  $\Pi_l^m(\cos \theta_j)$  とは次の関係で与えられる。

$$\begin{aligned} \Psi_{lm} &= \left\{ \frac{2l+1}{2} \cdot \frac{(l-m)!}{(l+m)!} \right\}^{1/2} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} P_l^m(\cos \theta_j) e^{-im\phi}, \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \Pi_l^m(\cos \theta_j) e^{-im\phi} \end{aligned} \quad (4)$$

一方蛍光分子の規格化配向分布関数  $q(\cos \theta_j, \phi_j)$  の級数展開は次式であらわされる。

$$\begin{aligned} q(\cos \theta_j, \phi_j) &= \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l Q'_{lm} \Psi_{lm} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \langle \Psi_{lm}^* \rangle \Psi_{lm} \\ &= \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l Q_{lm} \Pi_l^m(\cos \theta_j) e^{-im\phi} \end{aligned} \quad (5)$$

ここで、 $\langle \rangle$  は配向分布関数を用いた空間平均をあらわし、(5)式中の  $Q'_{lm}$  と  $Q_{lm}$  との間には次の関係がある。

$$\begin{aligned} Q'_{lm} &= \sqrt{2\pi} Q_{lm} \\ &= \langle \Psi_{lm}^* \rangle = \iint q(\cos \theta_j, \phi_j) \Psi_{lm}^* \sin \theta_j d\theta_j d\phi_j \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi q(\cos \theta_j, \phi_j) \Pi_l^m(\cos \theta_j) e^{im\phi_j} \\ &\quad \times \sin \theta_j d\theta_j d\phi_j \end{aligned} \quad (6)$$

以上の結果を整理すれば、測定される全強度  $I_{A_j}$  は

$$I_{A_j} = \langle i_{A_j} \rangle = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \kappa_{lm} \langle \Psi_{lm}^* \rangle = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \kappa_{lm} Q'_{lm} \quad (7)$$

で与えられる。

一方蛍光基と高分子鎖軸とのなす角、すなわち両者の幾何関係を次にあらわす。

高分子鎖に固定した座標系  $O-u_1u_2u_3$  と試料に固定した座標系 (Fig. 1 参照)  $O-x_1x_2x_3$  との座標変換を Euler 角  $\theta, \phi, \eta$  であらわし (Fig. 3)、それぞれの座標系に対する発光基ベクトルの幾何関係 (Fig. 1 及び Fig. 2) を用いて座標変換を行なうと次の関係をうる。

$$\begin{pmatrix} \sin \theta_j \cos \phi_j \\ \sin \theta_j \sin \phi_j \\ \cos \theta_j \end{pmatrix} = [T_{ij}] \begin{pmatrix} \sin \theta \cos \phi_j \\ \sin \theta \sin \phi_j \\ \cos \theta \end{pmatrix} \quad (8)$$

ここで

$\eta$ ) で定義し、一般化した球面調和関数で級数展開すると次式をうる。

\* ここで  $\Psi_{lm}(\cos \theta_j, \phi_j)$  は以後  $\Psi_{lm}$  と略記する。

$$\begin{aligned}
 w(\cos \theta, \phi, \eta) &= \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \sum_{n=-l}^l W'_{lmn} \Psi_{lmn} \\
 &= \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \sum_{n=-l}^l \langle \Psi^*_{lmn} \rangle \Psi_{lmn} \\
 &= \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \sum_{n=-l}^l W_{lmn} Z_{lmn}(\cos \theta) e^{-i(m\phi+n\eta)} \quad (10)^*
 \end{aligned}$$

一方(8)式に一般化した Legendre の加法定理を適用すると、

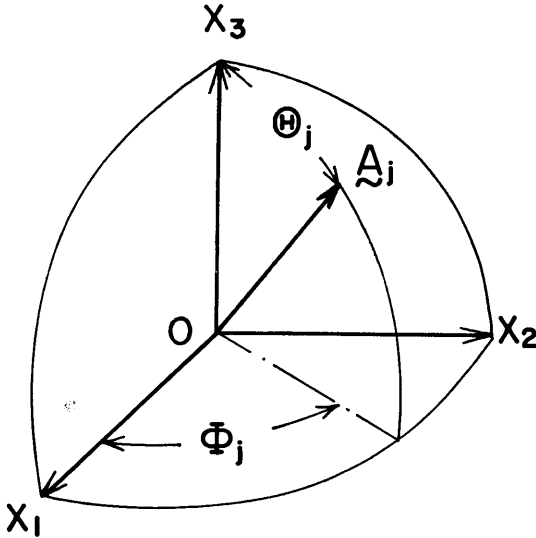


Fig. 2 Polar and azimuthal angles  $\theta_j$  and  $\phi_j$ , specifying the orientation of the  $j$ -th vector of the fluorescent group with respect to the principal axes  $0-u_1u_2u_3$  of the structural unit.

$$\begin{aligned}
 \Pi_l^m(\cos \theta_j) e^{im\phi_j} &= \left\{ \frac{2}{2l+1} \right\}^{1/2} \sum_{n=-l}^l Z_{lmn}(\cos \theta) \\
 &\times e^{i(m\phi+n\eta)} \Pi_l^m(\cos \theta_j)^* e^{in\phi_j} \quad (11-a)
 \end{aligned}$$

あるいは

$$\Psi^*_{lm} = 2\pi \left\{ \frac{2}{2l+1} \right\}^{1/2} \sum_{n=-l}^l \Psi^*_{lmn} \cdot \Psi^*_{ln} \quad (11-b)$$

であらわされる。

この (11-a) あるいは (11-b) 上式の両辺に  $w(\cos \theta, \phi, \eta)$  及び  $q(\cos \theta, \phi_j)$  を掛けて全空間積分を行なうと、

$$\langle \Psi^*_{lm} \rangle = 2\pi \left\{ \frac{2}{2l+1} \right\}^{1/2} \sum_{n=-l}^l \langle \Psi^*_{lmn} \rangle \Psi^*_{ln} \quad (12-a)$$

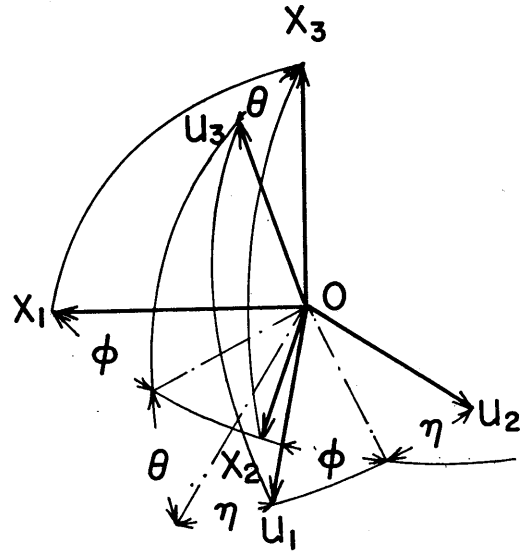


Fig. 3 Euler angles,  $\theta$ ,  $\phi$ , and  $\eta$ , specifying the relation between the principal axes  $0-u_1u_2u_3$  and the Cartesian coordinates  $0-x_1x_2x_3$ .

あるいは

$$Q_{lm} = 2\pi \left\{ \frac{2}{2l+1} \right\}^{1/2} \sum_{n=-l}^l W_{lmn} \Pi_l^m(\cos \theta_j)^* e^{in\phi_j} \quad (12-b)$$

(5)式, (10)式の関係を用いると、

$$Q'_{lm} = 2\pi \left\{ \frac{2}{2l+1} \right\}^{1/2} \sum_{n=-l}^l W'_{lmn} \Psi^*_{ln} \quad (12-c)$$

の関係を用いる。

この (12-c) 式および (12-a) 式を (7) 式に代入する

$$\begin{aligned}
 I_{A_j} &= \sum_{l=0}^4 \sum_{m=-l}^l \sum_{n=-l}^l \kappa_{lm} \cdot 2\pi \left\{ \frac{2}{2l+1} \right\}^{1/2} W'_{lmn} \Psi^*_{ln} \\
 &= (2\pi)^2 \left\{ \frac{2}{2l+1} \right\}^{1/2} \sum_{l=0}^4 \sum_{m=-l}^l \sum_{n=-l}^l N_{lm} \\
 &\times W_{lmn} \Pi_l^m(\cos \theta_j)^* e^{in\phi_j} \quad (13)
 \end{aligned}$$

ここで  $\kappa_{lm} = \sqrt{2\pi} \cdot N_{lm}$  (14)

をうる。

(13)式から高分子鎖軸と特定の幾何関係にある蛍光基によって生ずる蛍光強度を高分子鎖軸の配向分布にしたがって統計的に平均することにより、延伸フィルム試料の蛍光強度の評価が可能になる。

この(13)式中の係数  $\kappa_{lm}$  あるいは  $N_{lm}$  を求めるには、次

\* 展開係数  $W_{lmn}$ ,  $W'_{lmn}$ , 及び  $\langle \Psi^*_{lmn} \rangle$  の間の関係は、それぞれ次の関係がある。

$$\begin{aligned}
 \langle \Psi^*_{lmn} \rangle &= W'_{lmn} = 2\pi W_{lmn} \\
 &= \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi w(\cos \theta, \delta, \eta) Z_{lmn}(\cos \theta) e^{-i(m\delta+n\eta)} \sin \theta d\theta d\phi d\eta
 \end{aligned}$$

ここで  $Z_{lmn}(\cos \theta)$  は、規格化された Jacobi の多項式で規格化 Legendre の陪多項式との間には次の関係が成立する。

$$\Pi_l^m(\cos \theta) = Z_{lmn}(\cos \theta)$$

節で示す高分子媒体の吸収及び複屈折効果を取り入れて検討を行はう。

3. 偏光蛍光強度評価における、高分子媒体の複屈折及び吸収効果の補正

(3)式を用いて延伸高分子フィルムの偏光蛍光強度を評価する場合、Polarizer 及び Analyzer を通過する偏光はいずれも直線偏光を仮定して計算を進めている。しかし高分子延伸フィルム中の蛍光発光基の存在する割合は非常にわずかであり、フィルムを形成する分子の大半は発光に寄与しない媒体である。またこの媒体は、吸収は起っても励起発光にまでいたらない部分も考えられよう。このように考えれば、媒体によってひきおこされる吸収の異方性あるいは、複屈折の影響を受けた光線が蛍光基に吸収され、かつ励起発光され、発光過程で又複屈折、吸収効果をうけて Analyzer に光が到達すると考えるべきである。このように Polarizer を通過した直線偏光の吸収、発光過程における前述の補正を(3)式に導入する方法をここで示す。

尚偏光蛍光強度の測定法<sup>7)</sup>には反射法及び透過法があるので、それぞれの方法を対比して以下に示す。

3-1. 偏光蛍光強度評価における反射法の取扱い

Polarizer を通過した直線偏光が高分子延伸フィルムに到達すると複屈折効果を受けて常光線及び異常光線に分かれ、媒体中を進行する高分子媒体の屈折率楕円体が、

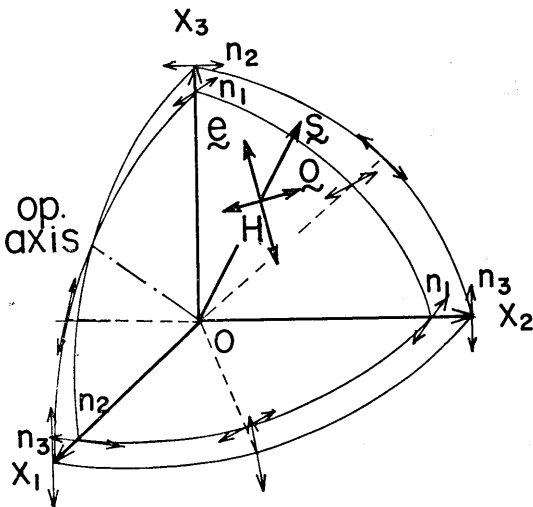


Fig. 4 Refractive index, vibrating direction (indicated by arrow at each point) and transmitting direction of light in the biaxially stretched specimen: 0 denotes vibrating direction of ordinary light and e denotes that of extraordinary light.

$n_3 > n_2 > n_1$  であらわされる二軸性試料の場合を考えることが一般的であろう。

このような場合の屈折率曲面及び常光線ならびに異常光線の振動方向は Fig. 4 に示す関係<sup>9)</sup>で、光線軸(Optic axis)は2つの方向に存在する。一軸性試料では光線軸方向を大円とする方向の振動が異常光線の振動方向  $e$  であるのに対し、二軸性試料の場合には Fig. 5 に示すように試料に入射する光線の進行方向  $s$ 、まわりの常光線及び異常光線の振動方向  $o$  及び  $e$  の tilt 角  $\omega$  を考えなければならない。(一軸性試料では  $\omega = 0$  である)  $H$  は試料内を進む入射光線の進行方向  $s$  と単位円の交点とすると、Fig. 5 に示した  $\Delta Ax_3H$  及び  $\Delta Bx_3H$  に関する球面三角形の加法定理から、

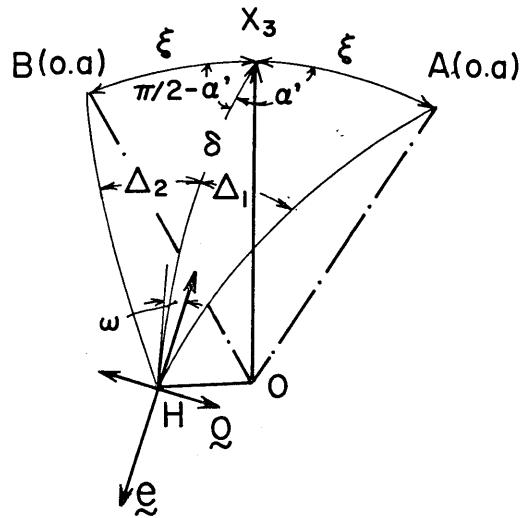


Fig. 5 A Geometrical relation of vibration direction of a polarized light wave in the biaxially stretched specimen.

$$2\omega = \cot^{-1} \left( \frac{\cot^2 \delta - \cos^2 \alpha_1 + \sin^2 \alpha_1}{\sin^2 \alpha_1 \cos \delta} \right) \quad (5)$$

ここで角度  $\delta$  は  $s$  と  $x_3$  軸とのなす角であり、(Fig. 5 参照) 角  $\alpha_1$  は直線偏光振動ベクトルの方位角であり、角  $\xi$  は Optic axis と  $x_3$  軸とのなす角である。

次に入射直線偏光が入射角  $\gamma$  (Fig. 6 参照) で試料に入射し、複屈折媒体によって常光線と異常光線に分かれて進行するときの入射偏光の振動方向  $P_1$  と  $e$  及び  $o$  の幾何関係を考える。

今単位ベクトル  $P_1$  と  $s$  に直交する方向の単位ベクトルを  $Q$  とすると試料固定座標系  $O-x_1x_2x_3$  と直交ベクトル  $Q, P_1, s$  の間に次の関係をうる。(Fig. 6 参照) 試料は厚さ方向  $x_1$  軸まわりに回転を行なって蛍光強度分布の測定が行なわれるので、Fig. 6 を参照して

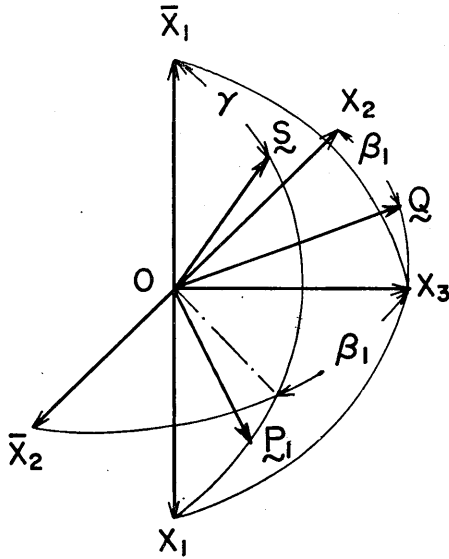


Fig. 6 Angular relation of vibrating directing of polarizer, Vector  $\bar{Q}$  and transmitting direction  $\bar{s}$  in the incident beam, referring to the Cartesian coordinate  $(0-x_1x_2x_3)$ .

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} \bar{Q} \\ \bar{P}_1 \\ \bar{s} \end{pmatrix} &= \begin{bmatrix} 0, & 1, & 0 \\ \sin \gamma, & 0, & \cos \gamma \\ -\cos \gamma, & 0, & \sin \gamma \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1, & 0, & 0 \\ 0, & \cos \beta_1, & \sin \beta_1 \\ 0, & -\sin \beta_1, & \cos \beta_1 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} 0 & \cos \beta_1, & \sin \beta_1 \\ \sin \gamma, & -\cos \gamma \sin \beta_1, & \cos \gamma \cos \beta_1 \\ -\cos \gamma, & -\sin \gamma \sin \beta_1, & \sin \gamma \cos \beta_1 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} \quad (16) \end{aligned}$$

をうる。

ここで角度  $\beta_1$  は座標変換を  $x_1$  軸まわりに行なったときの回転角である。

一方複屈折媒体によって生ずる  $o$  及び  $e$  と  $\bar{s}$  に対する幾何関係は (Fig. 7 参照)。

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} o \\ e \\ s \end{pmatrix} &= \begin{bmatrix} -\cos \omega \sin \alpha_1 + \sin \omega \cos \alpha_1 \cos \delta, & \cos \omega \cos \alpha_1 \\ \sin \omega \sin \alpha_1 + \cos \omega \cos \alpha_1 \cos \delta, & -\sin \omega \cos \alpha_1 \\ -\cos \alpha_1 \sin \delta, & -\sin \alpha_1 \sin \delta, \\ +\sin \omega \sin \alpha_1 \cos \delta, & \sin \omega \sin \delta \\ +\cos \omega \sin \alpha_1 \cos \delta, & \cos \omega \sin \delta \\ & \cos \delta \end{bmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} \quad (17) \end{aligned}$$

で与えられる。

ここで角  $\omega$  は  $x_3$  軸  $\bar{s}$  を含む大円上の点  $H$  での接線と  $e$  との間の角で,  $o, e$  の  $\bar{s}$  まわりの回転角である。

(16)式と(17)式の  $\bar{s}$  の各成分を等しくおくことにより

$$\begin{aligned} \cos \gamma &= \sin \delta \cos \alpha_1, \quad \sin \gamma \sin \beta_1 = \sin \delta \sin \alpha_1, \quad \sin \gamma \\ \times \cos \beta_1 &= \cos \delta \quad (18) \end{aligned}$$

これより

$$\begin{aligned} \sin \delta &= \sqrt{1 - \sin^2 \gamma \cos^2 \beta_1} \\ \cos \alpha_1 &= \frac{\cos \gamma}{\sqrt{\cos^2 \beta_1 \cos^2 \gamma + \sin^2 \beta_1}} \\ \sin \alpha_1 &= \frac{\sin \gamma \sin \beta_1}{\sqrt{\cos^2 \beta_1 \cos^2 \gamma + \sin^2 \beta_1}} \quad (19) \end{aligned}$$

と評価できない角  $\delta$  と  $\alpha_1$  は 既知の角の関数であらわされる。

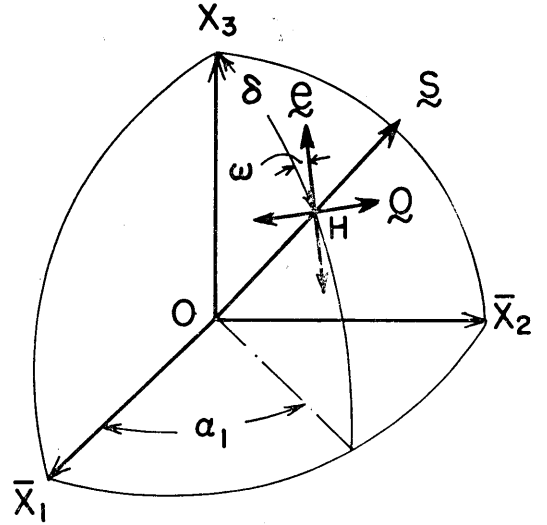


Fig. 7(a) Angular relation of  $e, o$  and transmitting direction  $\bar{s}$ , referring to the Cartesian coordinates  $(0-x_1x_2x_3)$  fixed in the biaxially stretched specimen.

(16)式及び(17)式で与えられる  $\bar{P}_1$  と  $o$  及び  $e$  の内積を求めると, 入射直線偏光の  $o$  及び  $e$  への寄与を求めることが可能となる。(振幅の寄与を求める)

$\bar{P}_1, o$  及び  $e$  を  $o-x_1x_2x_3$  座標系で単位ベクトル  $i, j, k$  を用いてあらわすと

$$\bar{P}_1 = i \sin \gamma - j \cos \gamma \sin \beta_1 + k \cos \gamma \cos \beta_1 \quad (20)$$

$$\begin{aligned} o &= i(-\cos \omega \sin \alpha_1 + \sin \omega \cos \alpha_1 \cos \delta) \\ &+ j(\cos \omega \cos \alpha_1 + \sin \omega \sin \alpha_1 \cos \delta) \\ &+ k \sin \omega \sin \delta \quad (21) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} e &= i(\sin \omega \sin \alpha_1 + \cos \omega \cos \alpha_1 \cos \delta) \\ &+ j(-\sin \omega \cos \alpha_1 + \cos \omega \sin \alpha_1 \cos \delta) \\ &+ k \cos \omega \sin \delta \quad (22) \end{aligned}$$

で与えられ,  $\bar{P}_1$  大きさを  $P_1$  とし  $\bar{P}_1$  と  $e$  及び  $\bar{P}_1$  と  $o$  の内積を求め, (18), (19) 式の関係を用いて測定可能な角  $\gamma, \beta_1$  で整理すると。

$$\begin{aligned} (\bar{P}_1 \cdot e) &= \frac{P_1}{\sqrt{\cos^2 \beta_1 \cos^2 \gamma + \sin^2 \beta_1}} \\ &\times [\cos \omega \cos \gamma \cos \beta_1 + \sin \omega \sin \beta_1] \quad (23) \end{aligned}$$

$$(P_1 \cdot o) = \frac{P_1}{\sqrt{\cos^2 \beta_1 \cos^2 \gamma + \sin^2 \beta_1}} \times [-\cos \omega \sin \beta_1 + \sin \omega \cos \gamma \cos \beta_1] \quad (24)$$

また(18), (19)式を(21)式に代入すれば次の関係をうる。

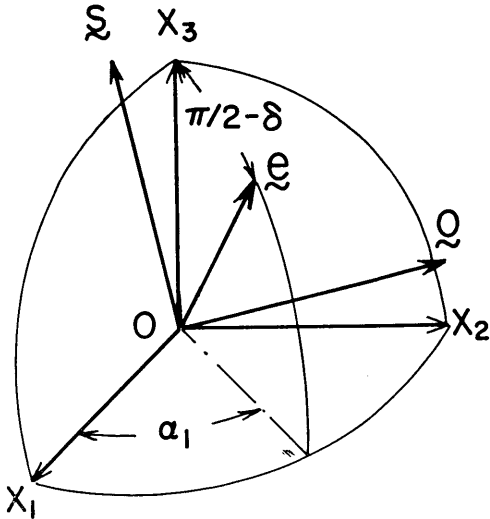


Fig. 7(b) Angular relation of e, o and s referring to the Cartesian coordinate set (0-x<sub>1</sub>x<sub>2</sub>x<sub>3</sub>) fixed in the uniaxially stretched specimen.

$$\begin{cases} o \\ e \\ s \end{cases} = \frac{1}{\sqrt{\cos^2 \beta_1 \cos^2 \gamma + \sin^2 \beta_1}} \times \begin{cases} -\cos \omega \sin \gamma \sin \beta_1 + \sin \omega \cos \gamma \sin \gamma \cos \beta_1, \\ \sin \omega \sin \gamma \sin \beta_1 + \cos \omega \sin \gamma \cos \gamma \cos \beta_1, \\ -(\cos^2 \beta_1 \cos^2 \gamma + \sin^2 \beta_1) \cos \gamma, \\ \cos \omega \cos \gamma + \sin \omega \sin^2 \gamma \cos \beta_1 \sin \beta_1, \\ \sin \omega (\cos^2 \beta_1 \cos^2 \gamma + \sin^2 \beta_1) \\ -\sin \omega \cos \gamma + \cos \omega \sin^2 \gamma \cos \beta_1 \sin \beta_1, \\ \cos \omega (\cos^2 \beta_1 \cos^2 \gamma + \sin^2 \beta_1) \\ -(\cos^2 \beta_1 \cos^2 \gamma + \sin^2 \beta_1) \sin \gamma \sin \beta_1, \\ \sin \gamma \cos \beta_1 \end{cases} \begin{cases} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{cases} \quad (25)$$

一方複屈折媒体による吸収と複屈折の影響を考えなければならない。まず吸収系におけるこれらの寄与を Jones's vector<sup>10)</sup>の表示などを用いてあらわすと、

$$P_{1,e} = (P_1 \cdot e) = \frac{P_1}{\sqrt{\cos^2 \beta_1 \cos^2 \gamma + \sin^2 \beta_1}} \times [\cos \omega \cos \gamma \cos \beta_1 + \sin \omega \sin \beta_1] \quad (23')$$

$$P_{1,o} = (P_1 \cdot o) = \frac{P_1}{\sqrt{\cos^2 \beta_1 \cos^2 \gamma + \sin^2 \beta_1}} \times [-\cos \omega \sin \beta_1 + \sin \omega \cos \gamma \cos \beta_1] \quad (24')$$

$$e : [e^{-\eta_{1,e}}, e^{-i\delta_1}, e^{-\eta_{1,e}}, e^{-i\delta_1}, e^{-\eta_{1,e}}, e^{-i\delta_1}] \quad (26)$$

$$o : [e^{-\eta_{1,o}}, e^{-\eta_{1,o}}, e^{-\eta_{1,o}}] \quad (27)$$

で与えられる。

ここで、 $\eta_{1,e}$  及び  $\eta_{1,o}$  は各 0-x<sub>1</sub>x<sub>2</sub>x<sub>3</sub> 座標系に関する吸収係数の寄与量であり、 $\delta_1$  は常光線 (o) に対する異常光線 (e) の位相の遅れをあらわす位相角である。

次に発光過程では、実際使用される測定装置の Analyzer が試料フィルム平面と平行であり、したがって Analyzer で受ける直線偏光振幅  $P_2$  が Fig. 8 に示した x<sub>2</sub>x<sub>3</sub> 軸を含む大円上の o 及び e ベクトルであらわされるので

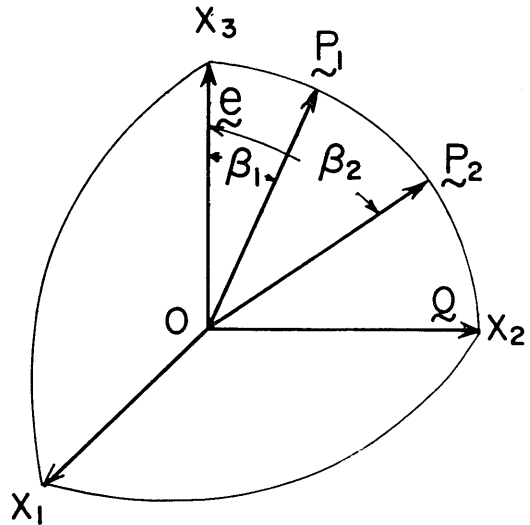


Fig. 8 Angular relation between polarizer and analyzer, referring to the Cartesian coordinate (0-x<sub>1</sub>x<sub>2</sub>x<sub>3</sub>).

$$P'_{2,e} = P_2 \cos \beta_2 \quad (28) \quad P_{2,o} = P_2 \sin \beta_2 \quad (29)$$

$$e : [o, o, e^{-\eta'_{1,e}}, e^{-i\delta'_{1,e}}] \quad (30)$$

$$o : [o, e^{-\eta'_{1,o}}, o] \quad (31)$$

であらわされる。さらに蛍光発光基 A<sub>i</sub> の (0-x<sub>1</sub>x<sub>2</sub>x<sub>3</sub> 座標系に対する幾何関係は

$$[A_1, A_2, A_3] = [\sin \theta_j \cos \phi_j, \sin \theta_j \sin \phi_j, \cos \theta_j] \quad (32)$$

であらわされる。

以下、入射光線及び発光々線のベクトル P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub> をそれぞれ

$$P_1 = P_{1,o} + P_{1,e}, \quad P_2 = P_{2,o} + P_{2,e} \quad (33)$$

で示し、また x<sub>1</sub>, x<sub>2</sub>, x<sub>3</sub> 軸方向の単位ベクトル e を用いて、

$$\begin{cases} P_{1,o}, P_{1,e}, P_{2,o} \text{ 及び } P_{2,e} \text{ を} \\ P_{1,o} = P_{k1o} e^{-\eta_{k1o}} \bar{e}_k, \quad P_{1,e} = P_{l1e} e^{-\eta_{l1e}} e^{-i\delta_{l1e}} \bar{e}_l \\ P_{2,o} = P'_{k2o} e^{-\eta'_{k2o}} \bar{e}_k, \quad P_{2,e} = P'_{l2e} e^{-\eta'_{l2e}} e^{-i\delta'_{l2e}} \bar{e}_l \end{cases} \quad (34)$$

であらわして、さらに

$$A_j = A_k \bar{e}_k \quad (35)$$

を用いると、蛍光基 1 個に対する強度  $i_{A_j}$  を(1)式により求める。まず吸収系の強度は

$$\begin{aligned}
 i_{Aj} &= (P_1 \cdot A_j) (\overline{P_1 \cdot A_j}) \\
 &= (P_{1,0} \cdot A_j) (\overline{P_{1,0} \cdot A_j}) + (P_{1,e} \cdot A_j) (\overline{P_{1,e} \cdot A_j}) \\
 &\quad + (P_{1,0} \cdot A_j) (\overline{P_{1,e} \cdot A_j}) + (P_{1,e} \cdot A_j) (\overline{P_{1,0} \cdot A_j}) \\
 &= \sum_k^3 \sum_l^3 [A_k A_l P_{k,0} P_{l,0} e^{-\eta_k} e^{-\eta_l} + A_k A_l P_{k,e} P_{l,e} \\
 &\quad \times e^{-\eta_k} e^{-\eta_l} e^{i(\delta_k - \delta_l)} + A_k A_l P_{k,0} P_{l,e} e^{-\eta_k} e^{-\eta_l} e^{i\delta_l} \\
 &\quad + A_k A_l P_{l,0} P_{k,e} e^{-\eta_l} e^{-\eta_k} e^{-i\delta_k}] \quad (36-a)
 \end{aligned}$$

同じように発光系では\*

$$\begin{aligned}
 i'_{Aj} &= (P_2 \cdot A_j) (\overline{P_2 \cdot A_j}) \\
 &= \sum_m^3 \sum_n^3 [A_m A_n P'_{m,0} P'_{n,0} e^{-\eta'_m} e^{-\eta'_n} + A_m A_n P'_{m,e} P'_{n,e} \\
 &\quad \times e^{-\eta'_m} e^{-\eta'_n} e^{-i(\delta'_m - \delta'_n)} + A_m A_n P'_{m,0} P'_{n,e} e^{-\eta'_m} e^{-\eta'_n} e^{i\delta'_n} \\
 &\quad + A_m A_n P'_{n,0} P'_{m,e} e^{-\eta'_n} e^{-\eta'_m} e^{-i\delta'_m}] \quad (36-b)
 \end{aligned}$$

で与えられ(1)式及び全螢光強度をあらわす(2)式を考慮して次にあらわすと、

$$\begin{aligned}
 I_{Aj} &= (P_1 \cdot A_j) (\overline{P_1 \cdot A_j}) (P_2 \cdot A_j) (\overline{P_2 \cdot A_j}) \\
 &= \sum_k^3 \sum_l^3 \sum_m^3 \sum_n^3 \langle A_k A_l A_m A_n \rangle [P_{k,0} P_{l,0} P'_{m,0} \\
 &\quad \times P'_{n,0} e^{-\eta_k} e^{-\eta_l} e^{-\eta'_m} e^{-\eta'_n} \\
 &\quad \times e^{-i(\eta'_m + \eta'_n)} + P_{k,e} P_{l,e} P'_{m,0} \\
 &\quad \times P'_{n,0} e^{-\eta_k} e^{-\eta_l} e^{-\eta'_m} e^{-\eta'_n} e^{-i(\delta_k - \delta_l)} \\
 &\quad + P_{k,0} P_{l,0} P'_{m,e} \\
 &\quad \times P'_{n,e} e^{-\eta_k} e^{-\eta_l} e^{-\eta'_m} e^{-\eta'_n} e^{-i(\delta'_m - \delta'_n)} \\
 &\quad + P_{k,e} P_{l,e} P'_{m,e} \\
 &\quad \times P'_{n,e} e^{-\eta_k} e^{-\eta_l} e^{-\eta'_m} e^{-\eta'_n} e^{-i(\delta_k - \delta_l)} e^{-i(\delta'_m - \delta'_n)} \\
 &\quad + 2P_{k,0} P_{l,e} P'_{m,0} \\
 &\quad \times P'_{n,0} e^{-\eta_k} e^{-\eta_l} e^{-\eta'_m} e^{-\eta'_n} \cos \delta_l \\
 &\quad + 2P_{k,0} P_{l,e} P'_{m,e} \\
 &\quad \times P'_{n,e} e^{-\eta_k} e^{-\eta_l} e^{-\eta'_m} e^{-\eta'_n} \cos \delta_l \\
 &\quad + 2P_{k,0} P_{l,e} P'_{m,e} \\
 &\quad \times P'_{n,0} e^{-\eta_k} e^{-\eta_l} e^{-\eta'_m} e^{-\eta'_n} \cos \delta_l \cos \delta'_n \\
 &\quad + 2P_{k,0} P_{l,0} P'_{m,0} \\
 &\quad \times P'_{n,e} e^{-\eta_k} e^{-\eta_l} e^{-\eta'_m} e^{-\eta'_n} \cos \delta'_n \\
 &\quad + 2P_{k,e} P_{l,e} P'_{m,0} \\
 &\quad \times P'_{n,e} e^{-\eta_k} e^{-\eta_l} e^{-\eta'_m} e^{-\eta'_n} \cos \delta'_n] \quad (37)
 \end{aligned}$$

この(37)式に(3)式から(5)式の各成分を代入し、整理してあらわすと

$$I_{Aj} = \frac{P_1^2 P_2^2}{R_0^2} \left\{ (e^{-2\eta'_1} e^{-2\eta_1} \sin^2 \beta_2 \langle \sin^4 \theta_j \cdot \cos^2 \phi_j \cdot \sin^2 \phi_j \rangle \right.$$

$$\begin{aligned}
 &+ e^{-2\eta'_1} e^{-2\eta_1} \cos^2 \beta_2 \langle \sin^2 \theta_j \cdot \cos^2 \theta_j \cdot \cos^2 \phi_j \rangle \} T_1 \\
 &+ \{ e^{-2\eta'_1} e^{-2\eta_1} \sin^2 \beta_2 \langle \sin^4 \theta_j \cdot \sin^4 \phi_j \rangle + e^{-2\eta'_1} e^{-2\eta_1} \\
 &\quad \times \cos^2 \beta_2 \langle \sin^2 \theta_j \cdot \cos^2 \theta_j \cdot \sin^2 \phi_j \rangle \} T_2 + R_0^2 e^{-2\eta_1} \\
 &\quad \times \{ e^{-2\eta'_1} \sin^2 \beta_2 \langle \sin^2 \theta_j \cdot \cos^2 \theta_j \cdot \sin^2 \phi_j \rangle \\
 &\quad \times e^{-2\eta'_1} \cos^2 \beta_2 \langle \cos^4 \theta_j \rangle \} T_3 \\
 &+ 4e^{-\eta'_1} e^{-\eta_1} e^{-\eta'_1} e^{-\eta_1} R_0 \sin \beta_2 \cos \beta_2 \\
 &\quad \times [ \{ O_2 O_0^2 \sin \omega e^{-\eta_1} e^{-\eta_1} \\
 &\quad + E_0^2 E_2 \cos \omega \cdot e^{-\eta_1} e^{-\eta_1} \cos (\delta_2 - \delta_3) \} \cos \delta'_3 \\
 &\quad + E_0 O_0 \{ O_2 \cos \omega e^{-\eta_1} e^{-\eta_1} \cos \delta_3 \\
 &\quad + E_2 \sin \omega e^{-\eta_1} e^{-\eta_1} \\
 &\quad \times \cos \delta_2 \} \cos \delta'_3 ] \langle \sin^2 \theta_j \cos^2 \theta_j \sin^2 \phi_j \rangle \quad (38)
 \end{aligned}$$

ここで  $O_0 = -\cos \omega \sin \beta_1 + \sin \omega \cos \gamma \cos \beta_1$

$$E_0 = \cos \omega \cos \gamma \cos \beta_1 + \sin \omega \sin \beta_1$$

$$O_1 = -\cos \omega \sin \gamma \sin \beta_1$$

$$+ \sin \omega \sin \gamma \cos \gamma \cos \beta_1$$

$$E_1 = \sin \omega \sin \gamma \sin \beta_1 + \cos \omega \sin \gamma \cos \gamma \cos \beta_1$$

$$O_2 = \cos \omega \cos \gamma + \sin \omega \sin^2 \gamma \cos \beta_1 \sin \beta_1$$

$$E_2 = -\sin \omega \cos \gamma + \cos \omega \sin^2 \gamma \cos \beta_1 \sin \beta_1$$

$$R_0 = \cos^2 \beta_1 \cos^2 \gamma + \sin^2 \beta_1$$

$$T_1 = O_0^2 O_1^2 + E_0^2 E_1^2 e^{-2\delta_1} + 2O_0 E_0 O_1 E_1 e^{-\delta_1} \cos \delta_1$$

$$T_2 = O_0^2 O_2^2 + E_0^2 E_2^2 e^{-2\delta_2} + 2O_0 E_0 O_2 E_2 e^{-\delta_2} \cos \delta_2$$

$$T_3 = O_0^2 \sin^2 \omega + E_0^2 \cos^2 \omega e^{-2\delta_3} + 2O_0 E_0 \sin \omega \cos \omega \times e^{-\delta_3} \cos \delta_3$$

$$e^{2\eta_1} e^{-2\eta'_1} = e^{-2\delta_1} \quad e^{2\eta_1} e^{-2\eta'_1} = e^{-2\delta_1}$$

$$e^{2\eta_1} e^{-2\eta'_1} = e^{-2\delta_1} \quad (39)$$

である。

一方前節(3)式に示した級数展開形式であらわされる  $I_{Aj}$  とこの(38)式の  $I_{Aj}$  とは等価であるから、この(38)式を用いて(3)式中の展開係数  $N_{lm}$  を求めれば次のようにあらわれる。

$$C_{00} = \frac{1}{15R_0^2} e^{-2\eta'_1} [e^{-2\eta_1} A_{01} T_1 + e^{-2\eta_1} A_{02} T_2 + R_0^2 e^{-2\eta_1} A_{03} T_3 + 4e^{-\delta_1} R_0 S_0 \sin \beta_2 \cos \beta_2] \quad (40)$$

$$C_{20} = \frac{1}{21R_0^2} e^{-2\eta'_1} [e^{-2\eta_1} A_{21} T_1 + e^{-2\eta_1} A_{22} T_2 + R_0^2 e^{-2\eta_1} A_{23} T_3 + 4e^{-\delta_1} R_0 S_0 \sin \beta_2 \cos \beta_2] \quad (41)$$

$$C_{40} = \frac{1}{35R_0^2} e^{-2\eta'_1} [e^{-2\eta_1} A_{41} T_1 + e^{-2\eta_1} A_{42} T_2 + R_0^2 e^{-2\eta_1} A_{43} T_3 - 16e^{-\delta_1} R_0 S_0 \sin \beta_2 \cos \beta_2] \quad (42)$$

$$C_{22} = \frac{1}{84R_0^2} e^{-2\eta'_1} [e^{-2\eta_1} A_{221} T_1 + e^{-2\eta_1} A_{222} T_2 + R_0^2 e^{-2\eta_1} A_{223} T_3 - 4e^{-\delta_1} R_0 S_0 \sin \beta_2 \cos \beta_2] \quad (43)$$

$$C_{42} = \frac{1}{210R_0^2} e^{-2\eta'_1} [e^{-2\eta_1} A_{421} T_1 + e^{-2\eta_1} A_{422} T_2 + R_0^2 e^{-2\eta_1} A_{423} T_3 - 4e^{-\delta_1} R_0 S_0 \sin \beta_2 \cos \beta_2] \quad (44)$$

$$C_{44} = \frac{1}{1680R_0^2} e^{-2\eta'_1} [e^{-2\eta_1} A_{441} T_1 + e^{-2\eta_1} A_{442} T_2] \quad (45)$$

\* 発光系の  $P_{i,0}$ ,  $P_{i,e}$ ,  $e^{-\eta_{i,0}}$ ,  $e^{\eta_{i,e}}$  及び  $e^{-i\delta_i}$  等にはそれぞれ吸収系と区別してあらわすべく、の記号を付した。

ここで、

$$S_0 = [ \{ O_0^2 O_2 \sin \omega e^{-\gamma_1, \sigma + \gamma_1, \sigma} + E_0^2 E_2 \cos \omega e^{-\gamma_1, \sigma + \gamma_1, \sigma} \cos(\delta_2 - \delta_3) \} + E_0 O_0 \{ O_2 \cos \omega e^{-\gamma_1, \sigma + \gamma_1, \sigma} \cos \delta_3 + E_2 \sin \omega e^{-\gamma_1, \sigma + \gamma_1, \sigma} \cos \delta_2 \} ] \cos \delta_3' \quad (46)$$

であり、 $C_{im}$  と  $N_{im}$  との関係は

$$N_{im} = \left\{ \frac{2}{2l+1} \right\}^{1/2} \left\{ \frac{(l+m)!}{(l-m)!} \right\}^{1/2} C_{im} \quad (47)$$

で与えられる。

(44)式までの名式は二軸延伸試料の斜め入射の反射法測定

に適用できる式であり、(37)~(43)の各式及び Table 1 の各  $A_{ij}$  及び  $A_{ijk}$  と(44)式との関係を(43)式に代入すれば、試料の全蛍光強度の分布を評価することが可能になる。

次に簡単な例として一軸延伸試料の場合を考える。一軸延伸試料の場合、Fig. 5 に示した角  $\omega$  の寄与がなくなるので、これまでの各式中  $\cos \omega = 1$ ,  $\sin \omega = 0$  で整理でき、さらに  $x_3$  軸まわりの  $x_1, x_2$  軸の対称性を考慮すれば、まず(43)式は

$$\begin{aligned} O_0 &= \sin \beta_1, O_1 = \sin \gamma \sin \beta_1, O_2 = \cos \gamma \\ E_0 &= \cos \gamma \cos \beta_1, E_1 = \sin \gamma \cos \gamma \cos \beta_1, \\ E_2 &= \sin^2 \gamma \cos \beta_1 \sin \beta_1 \end{aligned} \quad (48)$$

Table 1

$l \backslash m$	0	2	4
0	$A_{01} = \sin^2 \beta_2 + e^{-2d'}, \cos^2 \beta_2$ $A_{02} = 3 \sin^2 \beta_2 + e^{-2d'}, \cos^2 \beta_2$ $A_{03} = \sin^2 \beta_2 + 3e^{-2d'}, \cos^2 \beta_2$	$A_{21} = -2 \sin^2 \beta_2 + e^{-2d'}, \cos^2 \beta_2$ $A_{22} = -6 \sin^2 \beta_2 + e^{-2d'}, \cos^2 \beta_2$ $A_{23} = \sin^2 \beta_2 + 12e^{-2d'}, \cos^2 \beta_2$	$A_{41} = \sin^2 \beta_2 - 4e^{-2d'}, \cos^2 \beta_2$ $A_{42} = 3 \sin^2 \beta_2 - 4e^{-2d'}, \cos^2 \beta_2$ $A_{43} = -4 \sin^2 \beta_2 + 8e^{-2d'}, \cos^2 \beta_2$
2		$A_{221} = e^{-2d'}, \cos^2 \beta_2$ $A_{222} = -6 \sin^2 \beta_2 - e^{-2d'}, \cos^2 \beta_2$ $A_{223} = -\sin^2 \beta_2$	$A_{421} = e^{-2d'}, \cos^2 \beta_2$ $A_{422} = \sin^2 \beta_2 - e^{-2d'}, \cos^2 \beta_2$ $A_{423} = -\sin^2 \beta_2$
4			$A_{441} = -\sin^2 \beta_2$ $A_{442} = \sin^2 \beta_2$ $A_{443} = 0$

Table 2

1	$C_{10}^T$	$C_{10}^R$	$C_{10}^{RB}$	$C_{10}^{TB}$
0	$\frac{B_0}{R_0^2} [\sin^2 \beta_1 \cos^2 \gamma \cdot A_{02} + R_0^2 \times \cos^2 \beta_1 \cos^2 \gamma \cdot e^{-2d}, A_{03}]$	$\frac{B_0}{R_0^2} [\sin^2 \beta_1 \cos^4 \beta_1 \cos^2 \gamma \sin^4 \gamma A_{02} + \sin^2 \gamma \{ \sin^4 \beta_1 + \cos^4 \beta_1 \cos^4 \gamma \} \times A_{01} + \frac{1}{8} \sin^2 2\gamma \sin^2 2\beta_1 \{ A_{01} + A_{02} \}]$	$\frac{B_0}{R_0^2} \cos^2 \gamma \sin^2 \gamma \cos^2 \beta_1 \times \sin 2\beta_1 \sin 2\beta_2 \cdot R_1$	$\frac{B_0}{R_0} \cos^2 \gamma \sin 2\beta_1 \times \sin 2\beta_2 \cdot R_1$
2	$\frac{B_2}{R_0^2} [\sin^2 \beta_1 \cos^2 \gamma \cdot A_{22} + R_0^2 \cos^2 \beta_1 \cos^2 \gamma \cdot e^{-2d}, A_{23}]$	$\frac{B_2}{R_0^2} [\sin^2 \beta_1 \cos^4 \beta_1 \cos^2 \gamma \sin^4 \gamma A_{22} + \sin^2 \gamma \{ \sin^4 \beta_1 + \cos^4 \beta_1 \cos^4 \gamma \} \times A_{22} + \frac{1}{8} \sin^2 2\gamma \sin^2 2\beta_1 \times \{ A_{21} + A_{22} \}]$	$\frac{B_2}{R_0^2} \cos^2 \gamma \sin^2 \gamma \cos^2 \beta_1 \times \sin 2\beta_1 \sin 2\beta_2 \cdot R_1$	$\frac{B_2}{R_0} \cos^2 \gamma \sin 2\beta_1 \times \sin 2\beta_2 \cdot R_1$
4	$\frac{B_4}{R_0^2} [\sin^2 \beta_1 \cos^2 \gamma A_{42} + R_0^2 \times \cos^2 \beta_1 \cos^2 \gamma \cdot e^{-2d}, A_{43}]$	$\frac{B_4}{R_0^2} [\sin^2 \beta_1 \cos^4 \beta_1 \cos^2 \gamma \sin^4 \gamma A_{42} + \sin^2 \gamma \{ \sin^4 \beta_1 + \cos^4 \beta_1 \cos^4 \gamma \} \times A_{41} + \frac{1}{8} \sin^2 2\gamma \sin^2 2\beta_1 \times \{ A_{41} + A_{42} \}]$	$\frac{B_4}{R_0} \cos^2 \gamma \sin^2 \gamma \cos^2 \beta_1 \times \sin 2\beta_1 \sin 2\beta_2 \cdot R_1$	$\frac{R_4}{R_0} \cos^2 \gamma \sin 2\beta_1 \times \sin 2\beta_2 \cdot R_1$
$B_0 = \frac{e^{-2d11}}{15}, B_2 = \frac{e^{-2d11}}{21}, B_4 = \frac{e^{-2d11}}{35}, R_1 = \cos \delta_3 \cos \delta_3' e^{-d}, e^{-d'}, e^{-2d11} = e^{-2\gamma_1, \sigma - 2\gamma_1, \sigma}$				

及び

$$\begin{aligned} e^{-2\gamma_1, \sigma} &= e^{-2\gamma_1, \sigma} = e^{-2\gamma_1, \sigma} = e^{-2\gamma_1, \sigma}, e^{-d_1} = e^{-d}, \\ e^{2\gamma_1, \sigma - 2\gamma_1, \sigma} &= e^{2\gamma_1, \sigma - 2\gamma_1, \sigma} = e^{-2d_1} = 1, e^{-2\gamma_1, \sigma} = 0 \end{aligned}$$

$$e^{-d_1} = e^{-d}, e^{-d'} = e^{-d'}, \cos \delta_2 = \cos \delta_1 = 1 \quad (49)$$

$$T_1 = \sin^2 \gamma \{ \sin^4 \beta_1 + \cos^4 \gamma \cos^4 \beta_1 + 2 \cos^2 \gamma \sin^2 \beta_1 \cos^2 \beta_1 \}$$

$$T_2 = \sin^2 \beta_1 \cos^2 \gamma \{ 1 + \sin^4 \gamma \cos^4 \beta_1 + 2 \sin^2 \gamma \cos^2 \beta_1 \}$$



$$\begin{aligned}
 T_3 &= \cos^2 \gamma \cos^2 \beta_1 e^{-2d}, \\
 S_0 &= \cos^2 \gamma \cos \beta_1 \sin \beta_1 e^{-2n_{1,o}} (\cos^2 \beta_1 \sin^2 \gamma + 1) \\
 &\quad \times \cos \delta_3 \cos \delta'_3 \cdot e^{-d}, \tag{50}
 \end{aligned}$$

と単純化できるので、係数  $C_{1o}$  は、Table 2 のように整理できる。この Table の中で

$$C_{1o} = C_{1o}^T + C_{1o}^R + C_{1o}^{RB} + C_{1o}^{TB} \tag{51}$$

を意味し、*affix* の  $T$  は透過、 $R$  は反射、 $B$  は複屈折寄りの項をそれぞれあらわしている。すなわち入射角  $\gamma$  が  $O$ 、すなわち重直入射になれば、 $C_{1o}^R$  及び  $C_{1o}^{RB}$  の項は消え、透過法の場合の式としてあらわされる。

3-2. 偏光蛍光強度評価における透過法の取扱い

透過法評価は試料面に垂直に偏光が進入するので、斜め入射の場合と異なり、取扱いは非常に簡単化できる。Fig. 8 に示すように反射法における発光過程と同じ取扱いを吸収系にも適用できる。すなわち (23)~(25) 式でそれぞれあらわした各式は、以下のように単純化できる。

$$\begin{aligned}
 P_{1,o} &= P_1 \cos \beta_1, \tag{52} & P_{1,o} &= P_1 \sin \beta_1 \tag{53} \\
 e &: [O, o, e^{-n_{1,o}}, e^{-i\delta_3}] \tag{54} \\
 O &: [O, e^{-n_{1,o}}, o] \tag{55}
 \end{aligned}$$

発光系は反射法の場合の (28)~(31) 式とまったく同じで、発光基の幾何関係は (32) 式によってあらわされる。

反射法の場合に示した (32) 式以下の計算を同様に行なって整理すると、透過法の場合次の式をうる。

$$\begin{aligned}
 I_{Aj} &= P_1^2 P_2^2 [\sin^2 \beta_2 e^{-2n_{1,o}} \{ \sin^2 \beta_1 \langle \sin^4 \theta_j \cdot \sin^4 \phi_j \rangle e^{-2n_{1,o}} \\
 &\quad + \cos^2 \beta_1 \langle \sin^2 \theta_j \cos^2 \theta_j \sin^2 \phi_j \rangle e^{-2n_{1,o}} \} \\
 &\quad + \cos^2 \beta_2 e^{-2n_{1,o}} \{ \sin^2 \beta_1 \langle \sin^2 \theta_j \cos^2 \theta_j \sin^2 \phi_j \rangle e^{-2n_{1,o}} \\
 &\quad + \cos^2 \beta_1 \langle \cos^4 \theta_j \rangle e^{-2n_{1,o}} \} + 4 \sin \beta_1 \cos \beta_1 \sin \beta_2 \cos \beta_2 \\
 &\quad \times \langle \cos^2 \theta_j \sin^2 \theta_j \sin^2 \phi_j \rangle e^{-n_{1,o} - n_{1,e} - n_{1,o} - n_{1,e}} \\
 &\quad \times \cos \delta_3 \cos \delta'_3] \\
 &= P_1^2 P_2^2 e^{-2(n_{1,o} + n_{1,e})} [\sin^2 \beta_2 \{ \sin^2 \beta_1 \langle \sin^4 \theta_j \sin^4 \phi_j \rangle \\
 &\quad + \cos^2 \beta_1 \langle \sin^2 \theta_j \cos^2 \theta_j \sin^2 \phi_j \rangle e^{-2d} \} \\
 &\quad + \cos^2 \beta_2 \{ \sin^2 \beta_1 \langle \sin^2 \theta_j \cos^2 \theta_j \sin^2 \phi_j \rangle e^{-2d'} \\
 &\quad + \cos^2 \beta_1 e^{-2d} e^{-2d'} \langle \cos^4 \theta_j \rangle \} \\
 &\quad + 4 \sin \beta_1 \cos \beta_1 \sin \beta_2 \cos \beta_2 \langle \cos^2 \theta_j \sin^2 \theta_j \sin^2 \phi_j \rangle \\
 &\quad \times e^{-d} e^{-d'} \cos \delta_3 \cos \delta'_3] \tag{56}
 \end{aligned}$$

この (56) 式から (57) 式中の展開係数を求める。Fig. 8 によれば、球面三角形の加法定理から

$$\cos \widehat{P_1 P_2} = \cos \beta_1 \cos \beta_2 + \sin \beta_1 \sin \beta_2$$

より

$$\begin{aligned}
 \cos^2 \widehat{P_1 P_2} &= \cos^2 \beta_1 \cos^2 \beta_2 + 2 \cos \beta_1 \cos \beta_2 \sin \beta_1 \sin \beta_2 \\
 &\quad + \sin^2 \beta_1 \sin^2 \beta_2 \tag{57}
 \end{aligned}$$

の関係を用いてあらわすと Table 3 の表をうる。

以上のように反射法及び透過法における偏光蛍光強度を媒体の複屈折及び吸収の補正を行なって評価が可能になるので、ここでは (57) 式に Table 3 に示した  $C_{1o}$  を代入して一軸延伸試料で透過法評価の場合につき、配向係数  $F_{1oo}$  を用いて評価する式を示す。

Table 3

1	$m$	$C_{1m}^T$	$C_{1m}^{TB}$
0	0	$B_0 [2 \cos^2 \widehat{P_1 P_2} + 1 - \cos^2 \beta_1 (1 - e^{-2d}) - \cos^2 \beta_2 \times (1 - e^{-2d'}) - \cos^2 \beta_1 \cos^2 \beta_2 (1 + e^{-2d'} + e^{-2d} - 3e^{-2d} e^{-2d'})]$	$B_0 \sin 2\beta_1 \sin 2\beta_2 (e^{-d} e^{-d'} \cos \delta_3 \cos \delta'_3 - 1)$
2	0	$B_2 [2 \cos^2 \widehat{P_1 P_2} + 9 \cos (\beta_1 + \beta_2) \cos (\beta_1 - \beta_2) + 1 - 12 \cos^2 \beta_1 \cos^2 \beta_2 (1 - e^{-2d} e^{-2d'}) - \sin^2 \beta_1 \cos^2 \beta_2 \times (1 - e^{-2d'}) - \cos^2 \beta_1 \sin^2 \beta_2 (1 - e^{-2d})]$	$B_2 \sin 2\beta_1 \sin 2\beta_2 (e^{-d} e^{-d'} \cos \delta_3 \cos \delta'_3 - 1)$
2	2	$B_{22} [\sin^2 \beta_2 \{-6 \sin^2 \beta_1 - \cos^2 \beta_1 \cdot e^{-2d}\} - \cos^2 \beta_2 \sin^2 \beta_1 e^{-2d'}]$	$-B_{22} \sin 2\beta_1 \sin 2\beta_2 e^{-d} e^{-d'} \cos \delta_3 \cos \delta'_3$
4	0	$B_4 \{ [-8 \cos^2 \widehat{P_1 P_2} + 20 \cos^2 \beta_1 \cos^2 \beta_2 + 15 \sin^2 \beta_1 \sin^2 \beta_2 - 4] - 8 \cos^2 \beta_1 \cos^2 \beta_2 \times (1 - e^{-2d} e^{-2d'}) + 4 \sin^2 \beta_1 \cos^2 \beta_2 (1 - e^{-2d'}) + 4 \sin^2 \beta_2 \cos^2 \beta_1 (1 - e^{-2d}) \}$	$-4B_4 \sin 2\beta_1 \sin 2\beta_2 (e^{-d} e^{-d'} \cos \delta_3 \cos \delta'_3 - 1)$
4	2	$B_{42} [\sin^2 \beta_2 (\sin^2 \beta_1 - \cos^2 \beta_1 e^{-2d}) - \cos^2 \beta_2 \sin^2 \beta_1 \cdot e^{-2d'}]$	$-B_{42} \sin 2\beta_1 \sin 2\beta_2 e^{-d} e^{-d'} \cos \delta_3 \cos \delta'_3$
4	4	$B_{44} \sin^2 \beta_2 \sin^2 \beta_1$	

$$\begin{aligned}
I_{A_j} &= k \sum_{i=0}^4 N_{i_0} \cdot F_{i_0} \cdot P_i^2(\cos \theta_j) \\
&= k \sum_{i=0}^4 \left\{ \frac{2}{2l+1} \right\}^{1/2} C_{i_0} F_{i_0} \left\{ \frac{2l+1}{2} \right\}^{1/2} P_i(\cos \theta_j) \\
&= k \left[ \sum_{i=0}^4 C_{i_0}^T F_{i_0} P_i(\cos \theta_j) + \sum_{i=0}^4 C_{i_0}^{TB} F_{i_0} P_i(\cos \theta_j) \right] \\
&= k \{ B_0 [2 \cos^2 \hat{P}_1 \hat{P}_2 + 1 - \cos^2 \beta_1 (1 - e^{-2d}) \\
&\quad - \cos^2 \beta_2 (1 - e^{-2d'}) \\
&\quad - \cos^2 \beta_1 \cos^2 \beta_2 (1 + e^{-2d'} + e^{-2d} - 3e^{-2d} e^{-2d'})] \\
&\quad + B_0 \sin 2\beta_1 \sin 2\beta_2 (e^{-d} e^{-d'} \cos \delta_3 \cos \delta'_3 - 1) \\
&\quad + B_2 [2 \cos^2 \hat{P}_1 \hat{P}_2 + 9 \cos(\beta_1 + \beta_2) \cos(\beta_1 - \beta_2) + 1 \\
&\quad - 12 \cos^2 \beta_1 \cos^2 \beta_2 (1 - e^{-2d} e^{-2d'}) \\
&\quad - \sin^2 \beta_1 \cos^2 \beta_2 (1 - e^{-2d'}) \\
&\quad - \cos^2 \beta_1 \sin^2 \beta_2 (1 - e^{-2d})] F_{200} P_2(\cos \theta_j) \\
&\quad + B_2 \sin 2\beta_1 \sin 2\beta_2 (e^{-d} e^{-d'} \cos \delta_3 \cos \delta'_3 - 1) \\
&\quad + B_4 \{ -8 \cos^2 \hat{P}_1 \hat{P}_2 + 20 \cos^2 \beta_1 \cos^2 \beta_2 \\
&\quad + 15 \sin^2 \beta_1 \sin^2 \beta_2 - 4 \} - 8 \cos^2 \beta_1 \cos^2 \beta_2 \\
&\quad \times (1 - e^{-2d}) \} F_{400} P_4(\cos \theta_j) - 4B_4 \sin 2\beta_1 \sin 2\beta_2 \\
&\quad \times (e^{-d} e^{-d'} \cos \delta_3 \cos \delta'_3 - 1) F_{400} P_4(\cos \theta_j) \} \quad (58)
\end{aligned}$$

ここで配向係数  $F_{i_0}$  は

$$F_{200} = \frac{1}{2} (3 \langle \cos^2 \theta \rangle - 1) \quad \text{及び}$$

$$F_{400} = \frac{1}{8} (35 \langle \cos^4 \theta \rangle - 30 \langle \cos^2 \theta \rangle + 3)$$

で与えられる。

#### 4. 結 論

偏光蛍光法を用いて延伸高分子内非結晶鎖の配向を評価する場合、非蛍光分子である高分子媒体による吸収及び複屈折の影響を考慮すべきであり、本研究ではこれまで行なわれえなかった反射法の場合でかつ二軸延伸試料について適用可能な評価の式をみちびき、この式をもとに一軸の反射法、及び透過法の場合についてもそれぞれ示し、これまで一軸延伸試料で透過法の場合<sup>11)</sup>のみに有効だった評価の式をさらに一般化したものといえよう。

このように高分子媒体の吸収、複屈折寄与をそれぞれモデル的に取扱い、一軸延伸PVAフィルムの配向評価を試み、良好な結果をえている。<sup>12)</sup>しかしこれらはあく

までも一回の吸収、複屈折の結果の寄与をモデルとして検討しており、今後は多分子的衝突すなわち相互作用効果を考慮すべきと考えている。

また、PVAフィルムの配向評価の結果は別の機会に発表する予定である。

#### 文 献

- 1) Nomura, S. and Kawai, H.: J. Polym. Sci., Part A-2, vol. 4, 1966, pp. 797-816.  
日比貞雄, 前田松夫, 竹内雅則, 野村春治, 柴田祐三, 河合弘勉: 織学誌, vol. 27, 1971, pp. 20-29, pp. 41-48.
- 2) Stein, R.S. and Norris, F.H.: J. Polym. Sci., vol. 21, 1956, pp. 381-396.  
Cunningham, A., J. Davies, G. R. and Ward, I.M.: Polymer, vol. 15-11, 1974, pp. 743-748.
- 3) Samuels, R. J.: J. Polym. Sci., Part A, vol. 3, 1965, pp. 1741-1763.
- 4) Onogi, Y. and Nishijima, Y.: Rep. Prog. Polym. Phys. Japan, vol. 14, 1971, pp. 533-536, pp. 537-540, pp. 541-544.
- 5) Desper, C.R. and Kimura, I.: J. Appl. Phys., vol. 38, 1967, pp. 4225-4233.
- 6) Nobbs, J. H., Bower, D. I., Ward, I. M. and Patterson, D.: Polymer, vol. 15-5, 1974, pp. 287-300.
- 7) Hibi, S., Maeda, M., Kubota, H. and Miura, T.: ibid; vol. 18-2, 1977, pp. 143-150.
- 8) Roe, R.J.: J. Polym. Sci., Part A-2, vol. 8, 1970, pp. 1187-1194.
- 9) 坪井誠太郎: 偏光顕微鏡, 岩波書店, 1959, pp. 98.
- 10) 応用物理学会光学懇話会編: 結晶光学, 森北出版, 1975, pp. 128.
- 11) 日比貞雄, 前田松夫, 鈴木基弘, 高分子学会予稿集, vol. 26-2, 1977, pp. 382.
- 12) 日比貞雄, 前田松夫, 鈴木基弘: 高分子学会予稿集, vol. 27-3, 1978, pp. 459.