報 文

一般報文

(昭和55年6月13日受理)

偏光蛍光法による高分子非結晶鎖の配向評価^{*1}

名古屋工業大学高分子工学科 日比貞雄・藤田健一・前田松夫
野田明志^{*2}・鈴木基弘^{*3}・尾崎樹男

EVALUATION OF POLYMER NONCRYSTALLINE CHAIN ORIENTATION WITH A POLARIZED FLUORESCENCE METHOD^{*1}

By Sadao Hibi, Kenichi Fujita, Matsuo Maeda, Akeshi Noda^{*2},
Motohiro Suzuki^{*3} and Mikio Ozaki

(Department of Polymer Engineering Technology, Nagoya Institute
of Technology, Showa-ku, Nagoya, Japan)

The object of this paper is to introduce an equation for polarized fluorescence to evaluate the orientation of amorphous molecules in bi-axially stretched polymer films.

Especially, in deriving the equation the effects of light absorption and birefringence yields in the sample are taken into account, and the precise corrections of absorption and birefringence for the reflective measurement are also considered.

(Received June 13, 1980)

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¹⁾ 赤外二色性²⁾及び複屈折の加減性式よりの評価³⁾など、これまで数多くの研究例が報告され

^{*1} この報文を「結晶性高分子フィルムの延伸により発現する光学的異方性の定量的評価に関する研究(第3報), Studies on Quantitative Evaluation of Optical Anisotropy caused by Stretching of Semi-crystalline Polymeric Films(part 3)」とする。

^{*2} 現在の所属: ブリヂストンタイヤ株式会社, 横浜市戸塚区柏尾町

Present address: Bridgestone Tire Company Limited, Kashio-cho, Tozuka-ku, Yokohama City.

^{*3} 現在の所属: 名古屋市立昭和橋中学校, 名古屋市中川区八剣町

Present address: Showabashi Junior High School, Hachiken-cho, Nakagawa-ku, Nagoya City.

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Onogiら⁴⁾、Desperら⁵⁾及びNobbsら⁶⁾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と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⁷⁾)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示す。

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⁶⁾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 $\hat{A}_j$ 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、 $\hat{P}_1, \hat{P}_2$ 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^{4,7,8)}。

$$i_{A_j} = K \cos^2 \hat{A}_j \cdot \hat{P}_1 \cdot \cos^2 \hat{A}_j \cdot \hat{P}_2 \quad (1)$$

ここで、 $\hat{A}_j \cdot \hat{P}_1$ 及び $\hat{A}_j \cdot \hat{P}_2$ はそれぞれ $\hat{A}_j$ と $\hat{P}_1$ 及び $\hat{A}_j$ と $\hat{P}_2$ 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 $q^j(\cos \theta_j, \phi_j)$ を用いれば次式で与えられる。

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

ここで、 θ_j 及び ϕ_j は図1に示す試料内に固定した座標系 $o-x_1x_2x_3$ に関する $\hat{A}_j$ ベクトルの極角及び方位角であり、 $q^j(\cos \theta_j, \phi_j)$ は蛍光分子の規格化配向分布関数である。

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

$$i_{A_j} = \sum_{l=0}^4 \sum_{m=-l}^l \kappa_{lm} \phi_{lm}^*(\cos \theta_j, \phi_j) \quad (3)^a$$

ここで、 κ_{lm} は展開係数であり、 ϕ_{lm}^* は ϕ_{lm} の共役形で

^a ここで、 $\phi_{lm}(\cos \theta_j, \phi_j)$ は以後 ϕ_{lm} と略記する。

ある。 ϕ_{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 $\Pi_l^m(\cos \theta_j)$ とは次の関数で与えられる。

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

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

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

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。

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

以上の結果を整理すれば、測定される全強度 I_{A_j} は、

$$I_{A_j} = \langle i_{A_j} \rangle = \sum_{l=0}^4 \sum_{m=-l}^l \kappa_{lm} \langle \phi_{lm}^* \rangle = \sum_{l=0}^4 \sum_{m=-l}^l \kappa_{lm} Q'_{lm} \quad (7)$$

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 $o-u_1u_2u_3$ (図1参照)と試料に固定した座標系 $o-x_1x_2x_3$ (図2参照)との座標変換を Euler 角 θ, ϕ, η であらわし(図3参照)、それ

Fig. 1 Polar and azimuthal angles θ_j and ϕ_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.

Fig. 2 Polar and azimuthal angles θ_j and ϕ_j specifying the orientation of the j -th vector of the fluorescent group with respect to the principal axes $o-u_1u_2u_3$ of the structural unit.

Fig. 3 Euler angles θ , ϕ and η , specifying the relation between the principal axes $o-u_1u_2u_3$ and the Cartesian coordinates $o-x_1x_2x_3$.

それぞれの座標系に対する発光基ベクトルの幾何関係 (図1及び図2)を用いて座標変換を行なうと次の関係をうる。

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

ここで、

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

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 $w(\cos \theta, \phi, \eta)$ で定義し、一般化した球面調和関数を級数展開すると次式をうる。

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

一方、(8)式に一般化した Legendre の加法定理を適用すると、

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

あるいは、

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

であらわされる。

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

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

あるいは、

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

(5)式、(10)式の関係を用いると、

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

の関係をうる。

この(12-c)式および(12-a)式を(7)式に代入すると、

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

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

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

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

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

ここで、

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

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 κ_{lm} あるいは N_{lm} を求めるには、次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なう。

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

(13)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^{7,8)}。しかし、高分子延伸フィルム中に存在する蛍光発光基の割合は非常にわずかであって、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として蛍光発光基をとりまいている。この媒体は、また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。Polarizer を通過した直線偏光がまず媒体によって吸収の異方性あるいは複屈折の影響をうけた光線とかわり、この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 Analyzer に光線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(13)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⁷⁾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 偏光蛍光強度の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二方向の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、 $n_3 > n_2 > n_1$ であらわされるような二軸延伸試料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ならびに二つの異常光線の振動方向を考える。二軸性及び一軸性試料とも二つの光線波の進行方向は、それぞれの光線波に対してホイヘンスの原理⁹⁾にもとづく進行方向ならびに振動方向が与えられる。したがって高分子媒体中の偏光波の進行方向は二つあることになる。しかし、二つの異常光線の進行方向及び振動方向を厳密に設定すると非常に計算が複雑化するので、ここでは、媒体の複屈折を補正する第一段階として計算を単純化すべく、両異常光線の進行方

向^{*c}を同一と近似するとともに、両異常光線の振動方向は互いに直交し、両者は更に進行方向とも直交する幾何関係で近似して以下の計算を進めることにする。

図4は同一進行方向とみなすときの二方向の異常光線の振動方向及び屈折率曲面を示す¹¹⁾。

Fig. 4 Refractive index, vibrating direction (indicated by arrow at each point) and transmitting direction of light in the bi-axially stretched specimen: e_1 denotes vibrating direction of extraordinary light 1 and e_2 denotes that of extraordinary light 2.

一方、二軸性試料では光線軸(Optic axis)は二つの方向に存在するので、図5に示すように試料中を進行する光線の進行方向 s まわりで、2方向に分かれる異常光線の振動方向 e_1 及び e_2 のtilt角 ω を考えなければならない(一軸性試料では、 $\omega = 0^\circ$ である)。Hは試料内を

Fig. 5 A geometrical relation of vibrating direction of a polarized light wave in the bi-axially stretched specimen.

*c 我々が用いる延伸フィルムはPETをのぞいて一般に最大屈折率差は 60×10^{-3} 程度である¹⁰⁾。この場合の二つの異常光線波の進行方向の角度のずれは 1° 程度である。

進む入射光線の進行方向 $\underline{s}$ と単位円の交点とすると、図5に示した $\triangle A\alpha_3 H$ 及び $\triangle B\alpha_3 H$ に関する球面三角形の加法定理から、

$$2\omega = \cot^{-1} \left(\frac{\cot^2 \xi \sin^2 \delta - \cos^2 \delta \cos^2 \alpha_1 + \sin^2 \alpha_1}{\sin 2\alpha_1 \cos \delta} \right) \quad (15)$$

ここで、角度 δ は $\underline{s}$ と x_3 軸とのなす角であり(図5参照)、角 α_1 は、直線偏光振動ベクトルの方位角であり、角 ξ は Optic axis と x_3 軸とのなす角である。

次に入射直線偏光が屈折角 r (図6参照)で試料に進入し、複屈折媒体によって二つの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 $\underline{P}_1$ と $\underline{e}_1$ 及び $\underline{e}_2$ の幾何関係を考える。今単位ベクトル $\underline{P}_1$ と $\underline{s}$ に直交する方向の単位ベクトルを $\underline{Q}$ とすると試料固定座標系 $o-x_1 x_2 x_3$ と直交ベクトル $\underline{Q}$, $\underline{P}_1$, $\underline{s}$ の間に次の関係をうる(図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、図6を参照して、

$$\begin{aligned} & \begin{Bmatrix} \underline{Q} \\ \underline{P}_1 \\ \underline{s} \end{Bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ \sin r & 0 & \cos r \\ -\cos r & 0 & \sin r \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \beta_1 & \sin \beta_1 \\ 0 & -\sin \beta_1 & \cos \beta_1 \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{Bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} 0 & \cos \beta_1 & \sin \beta_1 \\ -\sin r & -\cos r \sin \beta_1 & \cos r \cos \beta_1 \\ \cos r & -\sin r \sin \beta_1 & \sin r \cos \beta_1 \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{Bmatrix} \quad (16) \end{aligned}$$

をうる。

ここで、角度 β_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 $\underline{e}_1$ 及び $\underline{e}_2$ と $\underline{s}$ に対する幾何関係は(図7(a)参照)、

$$\begin{Bmatrix} \underline{e}_1 \\ \underline{e}_2 \\ \underline{s} \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \omega \sin \alpha_1 + \sin \omega \cos \alpha_1 \cos \delta & -\cos \omega \cos \alpha_1 + \sin \omega \sin \alpha_1 \cos \delta & \sin \omega \sin \delta \\ \sin \omega \sin \alpha_1 + \cos \omega \cos \alpha_1 \cos \delta & -\sin \omega \cos \alpha_1 + \cos \omega \sin \alpha_1 \cos \delta & \cos \omega \sin \delta \\ -\cos \alpha_1 \sin \delta & -\sin \alpha_1 \sin \delta & \cos \delta \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{Bmatrix} \quad (17)$$

で与えられる。

ここで、角 ω は x_3 軸と $\underline{s}$ を含む大円上の点 H での接線と $\underline{e}_2$ との間の角で、 $\underline{e}_1$, $\underline{e}_2$ の $\underline{s}$ まわりの回転角である。(16)式と(17)式の $\underline{s}$ の各成分を等しくおくことにより、

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

の関係が与えられ、これより、

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

Fig. 6 Angular relation of vibrating direction of polarizer vector $\underline{P}_1$ and transmitting direction $\underline{s}$ in the incident beam, referring to the Cartesian coordinates ($o-x_1 x_2 x_3$).

Fig. 7 (a) Angular relation of $\underline{e}_1$, $\underline{e}_2$ and transmitting direction $\underline{s}$, referring to the Cartesian coordinates ($o-x_1 x_2 x_3$) fixed in the biaxially stretched specimen.

(b) Angular relation of $\underline{e}$, $\underline{e}_2$ and $\underline{s}$ referring to the Cartesian coordinates ($o-x_1 x_2 x_3$) fixed in the uni-axially stretched specimen.

と評価できない α_1 と δ は既知の角の関数であらわされる。

(16)式及び(17)式で与えられる $\underline{P}_1$ と $\underline{e}_1$ 及び $\underline{e}_2$ の内積を求めると、入射直線偏光の $\underline{e}_1$ 及び $\underline{e}_2$ 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)。

$\underline{P}_1$, $\underline{e}_1$ 及び $\underline{e}_2$ を $0-x_1x_2x_3$ 座標系で単位ベクトル $\underline{i}$, $\underline{j}$, $\underline{k}$ を用いてあらわすと、

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

$$\underline{e}_1 = \underline{i} (-\cos \omega \sin \alpha_1 + \sin \omega \cos \alpha_1 \cos \delta) + \underline{j} (\cos \omega \cos \alpha_1 + \sin \omega \sin \alpha_1 \cos \delta) + \underline{k} \sin \omega \sin \delta \quad (21)$$

$$\underline{e}_2 = \underline{i} (\sin \omega \sin \alpha_1 + \cos \omega \cos \alpha_1 \cos \delta) + \underline{j} (-\sin \omega \cos \alpha_1 + \cos \omega \sin \alpha_1 \cos \delta) + \underline{k} \cos \omega \sin \delta \quad (22)$$

で与えられ、 $\underline{P}_1$ の大きさを P_1 として、 $\underline{P}_1$ と $\underline{e}_2$ 及び $\underline{P}_1$ と $\underline{e}_1$ の内積を求め、(18)及び(19)式の関係を用いて測定可能な角 r 及び β_1 で整理すると、

$$(\underline{P}_1 \cdot \underline{e}_2) = \frac{P_1}{\sqrt{\cos^2 \beta_1 \cos^2 r + \sin^2 \beta_1}} [\cos \omega \cos r \cos \beta_1 + \sin \omega \sin \beta_1] \quad (23)$$

$$((\underline{P}_1 \cdot \underline{e}_1) = \frac{P_1}{\sqrt{\cos^2 \beta_1 \cos^2 r + \sin^2 \beta_1}} [\cos \omega \sin \beta_1 + \sin \omega \cos r \cos \beta_1] \quad (24)$$

また、(18)、(19)式を(17)式に代入すれば次の関係をうる。

$$\begin{aligned} \begin{Bmatrix} \underline{e}_1 \\ \underline{e}_2 \\ \underline{s} \end{Bmatrix} &= \frac{1}{\sqrt{\cos^2 \beta_1 \cos^2 r + \sin^2 \beta_1}} \\ &\times \begin{bmatrix} \cos \omega \sin r \sin \beta_1 + \sin \omega \cos r \sin r \cos \beta_1, & \cos \omega \cos r + \sin \omega \sin^2 r \cos \beta_1 \sin \beta_1, & \sin \omega (\cos^2 \beta_1 \cos^2 r + \sin^2 \beta_1) \\ \sin \omega \sin r \sin \beta_1 + \cos \omega \cos r \sin r \cos \beta_1, & -\sin \omega \cos r + \cos \omega \sin^2 r \cos \beta_1 \sin \beta_1, & \cos \omega (\cos^2 \beta_1 \cos^2 r + \sin^2 \beta_1) \\ -(\cos^2 \beta_1 \cos^2 r + \sin^2 \beta_1) \cos r, & -(\cos^2 \beta_1 \cos^2 r + \sin^2 \beta_1) \sin r \sin \beta_1, & \sin r \cos \beta_1 \end{bmatrix} \\ &\times \begin{Bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{Bmatrix} \end{aligned} \quad (25)$$

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' Vector¹²⁾の表示を用いてあらわすと、

$$P_{1,e} = (\underline{P}_1 \cdot \underline{e}_2) = \frac{P_1}{\sqrt{\cos^2 \beta_1 \cos^2 r + \sin^2 \beta_1}} [\cos \omega \cos r \cos \beta_1 + \sin \omega \sin \beta_1] \quad (23')^{*d}$$

$$P_{1,o} = (\underline{P}_1 \cdot \underline{e}_1) = \frac{P_1}{\sqrt{\cos^2 \beta_1 \cos^2 r + \sin^2 \beta_1}} [\cos \omega \sin \beta_1 + \sin \omega \cos r \cos \beta_1] \quad (24')^{*d}$$

$$\underline{e}_2 : [e^{-\eta_{1,e}} e^{-i\delta_1}, e^{-\eta_{2,e}} e^{-i\delta_2}, e^{-\eta_{3,e}} e^{-i\delta_3}] \quad (26)$$

$$\underline{e}_1 : [e^{-\eta_{1,o}}, e^{-\eta_{2,o}}, e^{-\eta_{3,o}}] \quad (27)$$

で与えられる。

ここで、 $\eta_{i,e}$ 及び $\eta_{i,o}$ は各 $0-x_1x_2x_3$ 座標系に関する吸収係数の寄与量であり、 δ_i は異常光線 $\underline{e}_1$ に対する異常光線 $\underline{e}_2$ 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 $\underline{P}_2$ が図6に示した x_2x_3 軸を含む大円上の $\underline{e}_1$ 及び $\underline{e}_2$ ベクトルであらわされるので、

$$\underline{P}'_{2,e} = \underline{P}_2 \cos \beta_2 \quad (28) \quad \underline{P}'_{2,o} = \underline{P}_2 \sin \beta_2 \quad (29)$$

$$\underline{e}_2 : [0, 0, e^{-\eta_{3,e}} e^{-i\delta'_3}] \quad (30)$$

$$\underline{e}_1 : [0, e^{-\eta'_{2,o}}, 0] \quad (31)$$

であらわされる。さらに蛍光発光基 A_j の $0-x_1x_2x_3$ 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、入射光線及び発光光線のベクトル $\underline{P}_1$, $\underline{P}_2$ をそれぞれ、

$$\underline{P}_1 = \underline{P}_{1,o} + \underline{P}_{1,e}, \quad \underline{P}_2 = \underline{P}_{2,o} + \underline{P}_{2,e} \quad (33)$$

*d 以後、suffixの単純化のため、表示 $e_1=0$, $e_2=e$ としてあらわし、一軸延伸試料では e_1 表示成分が常光線成分に変わる。

で示し, また x_1, x_2, x_3 軸方向の単位ベクトル $\tilde{e}$ を用いて, $\mathcal{P}_{1,0}, \mathcal{P}_{1,e}, \mathcal{P}_{2,0}$ 及び $\mathcal{P}_{2,e}$ を,

$$\left. \begin{aligned} \mathcal{P}_{1,0} &= P_{k,0} e^{-\eta_{k,0}} \tilde{e}_k, & \mathcal{P}_{1,e} &= P_{l,e} e^{-\eta_{l,e}} e^{-i\delta_l} \tilde{e}_l \\ \mathcal{P}_{2,0} &= P'_{k,0} e^{-\eta'_{k,0}} \tilde{e}_k, & \mathcal{P}_{2,e} &= P'_{l,e} e^{-\eta'_{l,e}} e^{-i\delta'_l} \tilde{e}_l \end{aligned} \right\} \quad (34)$$

であらわして, さらに,

$$\mathcal{A}_j = A_k \tilde{e}_k \quad (35)$$

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

$$\begin{aligned} i_{A_j} &= (\mathcal{P}_1 \cdot \mathcal{A}_j) (\overline{\mathcal{P}_1 \cdot \mathcal{A}_j}) \\ &= (\mathcal{P}_{1,0} \cdot \mathcal{A}_j) (\overline{\mathcal{P}_{1,0} \cdot \mathcal{A}_j}) + (\mathcal{P}_{1,e} \cdot \mathcal{A}_j) (\overline{\mathcal{P}_{1,e} \cdot \mathcal{A}_j}) + (\mathcal{P}_{1,0} \cdot \mathcal{A}_j) (\overline{\mathcal{P}_{1,e} \cdot \mathcal{A}_j}) + (\overline{\mathcal{P}_{1,0} \cdot \mathcal{A}_j}) (\mathcal{P}_{1,e} \cdot \mathcal{A}_j) \\ &= \sum_k \sum_l [A_k A_l P_{k,0} P_{l,0} e^{-\eta_{k,0}} e^{-\eta_{l,0}} e^{-i\delta_l} + A_k A_l P_{k,e} P_{l,e} e^{-\eta_{k,e}} e^{-\eta_{l,e}} e^{-i(\delta_k - \delta_l)} \\ &\quad + A_k A_l P_{k,0} P_{l,0} e^{-\eta_{k,0}} e^{-\eta_{l,e}} e^{i\delta_l} + A_k A_l P_{l,0} P_{k,e} e^{-\eta_{l,0}} e^{-\eta_{k,e}} e^{-i\delta_k}] \end{aligned} \quad (36-a)^{*e}$$

同じように発光系では^{*f}

$$\begin{aligned} i'_{A_j} &= (\mathcal{P}_2 \cdot \mathcal{A}_j) (\overline{\mathcal{P}_2 \cdot \mathcal{A}_j}) \\ &= \sum_m \sum_n [A_m A_n P'_{m,0} P'_{n,0} e^{-\eta'_{m,0}} e^{-\eta'_{n,0}} + A_m A_n P'_{m,e} P'_{n,e} e^{-\eta'_{m,e}} e^{-\eta'_{n,e}} e^{-i(\delta'_m - \delta'_n)} \\ &\quad + A_m A_n P'_{m,0} P'_{n,e} e^{-\eta'_{m,0}} e^{-\eta'_{n,e}} e^{i\delta'_n} + A_m A_n P'_{n,0} P'_{m,e} e^{-\eta'_{n,0}} e^{-\eta'_{m,e}} e^{-i\delta'_m}] \end{aligned} \quad (36-b)^{*f}$$

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

$$\begin{aligned} I_{A_j} &= (\mathcal{P}_1 \cdot \mathcal{A}_j) (\overline{\mathcal{P}_1 \cdot \mathcal{A}_j}) (\mathcal{P}_2 \cdot \mathcal{A}_j) (\overline{\mathcal{P}_2 \cdot \mathcal{A}_j}) \\ &= \sum_k \sum_l \sum_m \sum_n \langle A_k A_l A_m A_n \rangle [P_{k,0} P_{l,0} P'_{m,0} P'_{n,0} e^{-(\eta_{k,0} + \eta_{l,0})} e^{-(\eta'_{m,0} + \eta'_{n,0})} \\ &\quad + P_{k,e} P_{l,e} P'_{m,0} P'_{n,0} e^{-(\eta_{k,e} + \eta_{l,e})} e^{-(\eta'_{m,0} + \eta'_{n,0})} e^{-i(\delta_k - \delta_l)} + P_{k,0} P_{l,0} P'_{m,e} P'_{n,e} \\ &\quad \times e^{-(\eta_{k,0} + \eta_{l,0})} e^{-(\eta'_{m,e} + \eta'_{n,e})} e^{-i(\delta'_m - \delta'_n)} + P_{k,e} P_{l,e} P'_{m,e} P'_{n,e} e^{-(\eta_{k,e} + \eta_{l,e})} e^{-(\eta'_{m,e} + \eta'_{n,e})} \\ &\quad \times e^{-i(\delta_k - \delta_l)} e^{-i(\delta'_m - \delta'_n)} + 2 P_{k,0} P_{l,e} P'_{m,0} P'_{n,0} e^{-\eta_{k,0}} e^{-\eta_{l,e}} e^{-(\eta'_{m,0} + \eta'_{n,0})} \cos \delta_l \\ &\quad + 2 P_{k,0} P_{l,e} P'_{m,e} P'_{n,e} e^{-\eta_{k,0}} e^{-\eta_{l,e}} e^{-(\eta'_{m,e} + \eta'_{n,e})} e^{-i(\delta'_m - \delta'_n)} \cos \delta_l \\ &\quad + 4 P_{k,0} P_{l,e} P'_{m,0} P'_{n,e} e^{-\eta_{k,0}} e^{-\eta_{l,e}} e^{-\eta'_{m,0}} e^{-\eta'_{n,e}} \cos \delta_l \cos \delta'_n \\ &\quad + 2 P_{k,0} P_{l,0} P'_{m,0} P'_{n,e} e^{-(\eta_{k,0} + \eta_{l,0})} e^{-\eta'_{m,0}} e^{-\eta'_{n,e}} \cos \delta'_n \\ &\quad + 2 P_{k,e} P_{l,e} P'_{m,0} P'_{n,e} e^{-(\eta_{k,e} + \eta_{l,e})} e^{-i(\delta_k - \delta_l)} e^{-\eta'_{m,0}} e^{-\eta'_{n,e}} \cos \delta'_n] \end{aligned} \quad (37)$$

であらわされる。

この (37) 式に (23) 式から (35) 式に示した各成分を代入し, 整理してあらわすと (附録 I 参照),

$$\begin{aligned} I_{A_j} &= \frac{P_1^2 P_2^2}{R_0^2} \{ \sin^2 \beta_2 [\{ O_0^2 O_1^2 e^{-2\eta_{1,0} - 2\eta'_{2,0}} + E_0^2 E_1^2 e^{-2\eta_{1,e} - 2\eta'_{2,0}} + 2 O_0 O_1 E_0 E_1 \\ &\quad \times e^{-\eta_{1,0} - \eta_{1,e} - 2\eta'_{2,0}} \cos \delta_1 \} \langle \sin^2 \theta_j \cos^2 \phi_j \sin^2 \phi_j \rangle + \{ O_0^2 O_2^2 e^{-2\eta'_{2,0} - 2\eta'_{3,0}} \\ &\quad + E_0^2 E_2^2 e^{-2\eta_{2,e} - 2\eta'_{3,0}} + 2 O_0 O_2 E_0 E_2 e^{-\eta_{2,0} - \eta_{2,e} - 2\eta'_{3,0}} \cos \delta_2 \} \langle \sin^4 \theta_j \sin^4 \phi_j \rangle \\ &\quad + R_0^2 \{ O_0^2 e^{-2\eta_{3,0} - 2\eta'_{3,0}} \sin^2 \omega + E_0^2 e^{-2\eta_{3,e} - 2\eta'_{3,0}} \cos^2 \omega + 2 O_0 E_0 e^{-2\eta'_{3,0} - \eta_{3,0} - \eta_{3,e}} \sin \omega \cos \omega \cos \delta_3 \} \\ &\quad \times \langle \sin^2 \theta_j \cos^2 \theta_j \sin^2 \phi_j \rangle + \cos^2 \beta_2 [\{ O_0^2 O_1^2 e^{-2\eta_{1,0} - 2\eta'_{2,e}} + E_0^2 E_1^2 e^{-2\eta_{1,e} - 2\eta'_{2,e}} \\ &\quad + 2 O_0 O_1 E_0 E_1 e^{-2\eta'_{2,e} - \eta_{1,0} - \eta_{1,e}} \cos \delta_1 \} \langle \sin^2 \theta_j \cos^2 \theta_j \cos^2 \phi_j \rangle \\ &\quad + \{ O_0^2 O_2^2 e^{-2\eta_{2,0} - 2\eta'_{3,e}} + E_0^2 E_2^2 e^{-2\eta_{2,e} - 2\eta'_{3,e}} + 2 O_0 O_2 E_0 E_2 e^{-\eta_{2,0} - \eta_{2,e} - 2\eta'_{3,e}} \cos \delta_2 \} \\ &\quad \times \langle \sin^2 \theta_j \cos^2 \theta_j \sin^2 \phi_j \rangle + R_0^2 \{ O_0^2 e^{-2\eta_{3,0} - 2\eta'_{3,e}} \sin^2 \omega + E_0^2 e^{-2\eta_{3,e} - 2\eta'_{3,e}} \cos^2 \omega \\ &\quad + 2 O_0 E_0 e^{-\eta_{3,0} - \eta_{3,e} - 2\eta'_{3,e}} \sin \omega \cos \omega \cos \delta_3 \} \langle \cos^4 \theta_j \rangle + 4 R_0 \sin \beta_2 \cos \beta_2 \\ &\quad \times \{ O_0^2 O_2^2 e^{-(\eta_{2,0} + \eta_{3,0} + \eta'_{2,0} + \eta'_{3,0})} \sin \omega \cos \delta'_3 + E_0^2 E_2^2 e^{-(\eta_{2,e} + \eta_{3,e} + \eta'_{2,0} + \eta'_{3,e})} \cos \omega \\ &\quad \times \cos(\delta_2 - \delta'_3) \cos \delta'_3 + O_0 O_2 E_0 e^{-(\eta_{2,0} + \eta_{3,e} + \eta'_{2,0} + \eta'_{3,e})} \cos \omega \cos \delta_3 \cos \delta'_3 \\ &\quad + O_0 E_0 E_2 e^{-(\eta_{3,0} + \eta_{2,e} + \eta'_{3,0} + \eta'_{2,e})} \sin \omega \cos \delta_2 \cos \delta'_3 \} \langle \sin^2 \theta_j \cos^2 \theta_j \sin^2 \phi_j \rangle \} \end{aligned} \quad (38)$$

ここで,

^{*e} () は () の複素共役系として表示している。

^{*f} 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。

$$\begin{aligned}
O_0 &= \cos \omega \sin \beta_1 + \sin \omega \cos \gamma \cos \beta_1 \\
O_1 &= \cos \omega \sin \gamma \sin \beta_1 + \sin \omega \sin \gamma \cos \gamma \cos \beta_1 \\
O_2 &= \cos \omega \cos \gamma + \sin \omega \sin^2 \gamma \cos \beta_1 \sin \beta_1 \\
E_0 &= \cos \omega \cos \gamma \cos \beta_1 + \sin \omega \sin \beta_1 \\
E_1 &= \sin \omega \sin \gamma \sin \beta_1 + \cos \omega \sin \gamma \cos \gamma \cos \beta_1 \\
E_2 &= -\sin \omega \cos \gamma + \cos \omega \sin^2 \gamma \cos \beta_1 \sin \beta_1 \\
R_0 &= \cos^2 \beta_1 \cos^2 \gamma + \sin^2 \beta_1
\end{aligned} \quad (39)$$

である。

この(38)式を試料の厚さ方向(図8(a)参照)に関して、吸収及び複屈折寄与に対する平均値評価を行なうと次式となる(表1, 2, 3参照)。

$$\begin{aligned}
I_{A_j} &= \frac{P_1^2 P_2^2}{P_0^2} \{ \sin^2 \beta_2 \{ T_{11} \langle \sin^4 \theta_j \cos^2 \phi_j \sin^2 \phi_j \rangle + T_{12} \langle \sin^4 \theta_j \sin^4 \phi_j \rangle \\
&\quad + R_0^2 T_{13} \langle \sin^2 \theta_j \cos^2 \theta_j \sin^2 \phi_j \rangle \} + \cos^2 \beta_2 \{ T_{21} \langle \sin^2 \theta_j \cos^2 \theta_j \cos^2 \phi_j \rangle \\
&\quad + T_{22} \langle \sin^2 \theta_j \cos^2 \theta_j \sin^2 \phi_j \rangle + R_0^2 T_{23} \langle \cos^4 \theta_j \rangle \} + 4 R_0 \sin \beta_2 \cos \beta_2 \\
&\quad \times T_{33} \langle \sin^2 \theta_j \cos^2 \theta_j \sin^2 \phi_j \rangle \}
\end{aligned} \quad (40)$$

一方、前節(13)式に示した級数展開の形式であらわされる I_{A_j} と、この(40)式の I_{A_j} とは等価であるから、この(40)式を用いて(13)式中の展開係数 N_{lm} を求めれば、次のようにあらわされる(計算の詳細は附録Ⅱに示す(表4参照))。

$$C_{00} = \frac{1}{15 R_0^2} \{ A_{001R} \sin^2 \beta_2 + A_{002R} \cos^2 \beta_2 + 4 R_0 T_{33} \sin \beta_2 \cos \beta_2 \} \quad (41)$$

Fig. 8 A geometrical relation of incident and radiating paths in the measurements of the fluorescent intensity,
(a) reflective method,
(b) transmitting method.

Table 1 Coefficients D_i used in eq. (40)–(45), (50)–(53), (59)–(64) and eq. (66)–(68), respectively.

$ \begin{aligned} D_1 &= \frac{\sin l_1 d}{d l_1} \\ D_2 &= \frac{\sin l_2 d}{d l_2} \\ D_3 &= \frac{\sin l_3 d}{d l_3} \\ D_4 &= \frac{\sin l_4 d}{d l_4} \end{aligned} $	$ \left. \begin{aligned} & \right\} l_i = \frac{2\pi(n_{e,i} - n_{o,i})}{\lambda_0 \cos \gamma} \quad (i=1, 2, 3) \end{aligned} $
$ D_5 = \frac{1}{2d} \left\{ \frac{\sin(l_3 + l_4)d}{(l_3 + l_4)} + \frac{\sin(l_3 - l_4)d}{(l_3 - l_4)} \right\} $	$ l_4 = \frac{2\pi(n'_{e,3} - n'_{o,3})}{\lambda'_0} $
$ D_6 = \frac{1}{2d} \left\{ \frac{\sin(l_5 + l_4)d}{(l_5 + l_4)} + \frac{\sin(l_5 - l_4)d}{(l_5 - l_4)} \right\} \quad *) $	
$ D_7 = \frac{1}{2d} \left\{ \frac{\sin(l_2 + l_4)d}{(l_2 + l_4)} + \frac{\sin(l_2 - l_4)d}{(l_2 - l_4)} \right\} $	
$ D_8 = \frac{1}{d} \frac{(l_6 \sin l_6 d - l_4 \sin l_4 d)}{(l_6^2 - l_4^2)} \quad *)*) $	

$$*) \quad l_5 = \frac{2\pi[(n_{e,2} - n_{o,2}) - (n_{e,3} - n_{o,3})]}{\lambda_0 \cos \gamma}$$

$$*)*) \quad l_6 = \frac{2\pi(n_{e,3} - n_{o,3})}{\lambda_0}$$

λ_0, λ'_0 are the wave length of the incident and radiating lights.

Table 2 Coefficients B_{ij} used in eq. (40)-(46).

$B_{11} = \frac{\cos \gamma}{(2\eta_{1,0} + 2\eta'_{1,0} \cos \gamma) d} \{1 - e^{-\frac{2\eta_{1,0} + 2\eta'_{1,0}}{\cos \gamma} d}\}$	$B_{12} = \frac{\cos \gamma}{(2\eta_{1,e} + 2\eta'_{2,0} \cos \gamma) d} \{1 - e^{-\frac{2\eta_{1,e} + 2\eta'_{2,0}}{\cos \gamma} d}\}$	$B_{13} = \frac{\cos \gamma}{(\eta_{1,0} + \eta_{1,e}) + 2\eta'_{2,0} \cos \gamma} \{1 - e^{-\frac{\eta_{1,0} + \eta_{1,e} + 2\eta'_{2,0}}{\cos \gamma} d}\}$
$B_{21} = \frac{\cos \gamma}{(2\eta_{2,0} + 2\eta'_{2,0} \cos \gamma) d} \{1 - e^{-\frac{2\eta_{2,0} + 2\eta'_{2,0}}{\cos \gamma} d}\}$	$B_{22} = \frac{\cos \gamma}{(2\eta_{2,e} + 2\eta'_{2,0} \cos \gamma) d} \{1 - e^{-\frac{2\eta_{2,e} + 2\eta'_{2,0}}{\cos \gamma} d}\}$	$B_{23} = \frac{\cos \gamma}{(\eta_{2,0} + \eta_{2,e}) + 2\eta'_{2,0} \cos \gamma} \{1 - e^{-\frac{\eta_{2,0} + \eta_{2,e} + 2\eta'_{2,0}}{\cos \gamma} d}\}$
$B_{31} = \frac{\cos \gamma}{(2\eta_{3,0} + 2\eta'_{3,0} \cos \gamma) d} \{1 - e^{-\frac{2\eta_{3,0} + 2\eta'_{3,0}}{\cos \gamma} d}\}$	$B_{32} = \frac{\cos \gamma}{(2\eta_{3,e} + 2\eta'_{2,0} \cos \gamma) d} \{1 - e^{-\frac{2\eta_{3,e} + 2\eta'_{2,0}}{\cos \gamma} d}\}$	$B_{33} = \frac{\cos \gamma}{(\eta_{3,0} + \eta_{3,e}) + 2\eta'_{2,0} \cos \gamma} \{1 - e^{-\frac{\eta_{3,0} + \eta_{3,e} + 2\eta'_{2,0}}{\cos \gamma} d}\}$
$B_{41} = \frac{\cos \gamma}{(2\eta_{1,e} + 2\eta'_{3,0} \cos \gamma) d} \{1 - e^{-\frac{2\eta_{1,e} + 2\eta'_{3,0}}{\cos \gamma} d}\}$	$B_{42} = \frac{\cos \gamma}{(2\eta_{1,0} + 2\eta'_{3,e} \cos \gamma) d} \{1 - e^{-\frac{2\eta_{1,0} + 2\eta'_{3,e}}{\cos \gamma} d}\}$	$B_{43} = \frac{\cos \gamma}{(\eta_{1,0} + \eta_{1,e}) + 2\eta'_{3,e} \cos \gamma} \{1 - e^{-\frac{\eta_{1,0} + \eta_{1,e} + 2\eta'_{3,e}}{\cos \gamma} d}\}$
$B_{51} = \frac{\cos \gamma}{(2\eta_{2,0} + 2\eta'_{3,0} \cos \gamma) d} \{1 - e^{-\frac{2\eta_{2,0} + 2\eta'_{3,0}}{\cos \gamma} d}\}$	$B_{52} = \frac{\cos \gamma}{(2\eta_{2,e} + 2\eta'_{3,e} \cos \gamma) d} \{1 - e^{-\frac{2\eta_{2,e} + 2\eta'_{3,e}}{\cos \gamma} d}\}$	$B_{53} = \frac{\cos \gamma}{(\eta_{2,0} + \eta_{2,e}) + 2\eta'_{3,e} \cos \gamma} \{1 - e^{-\frac{\eta_{2,0} + \eta_{2,e} + 2\eta'_{3,e}}{\cos \gamma} d}\}$
$B_{61} = \frac{\cos \gamma}{(2\eta_{3,0} + 2\eta'_{3,0} \cos \gamma) d} \{1 - e^{-\frac{2\eta_{3,0} + 2\eta'_{3,0}}{\cos \gamma} d}\}$	$B_{62} = \frac{\cos \gamma}{(2\eta_{3,e} + 2\eta'_{3,e} \cos \gamma) d} \{1 - e^{-\frac{2\eta_{3,e} + 2\eta'_{3,e}}{\cos \gamma} d}\}$	$B_{63} = \frac{\cos \gamma}{(\eta_{3,0} + \eta_{3,e}) + 2\eta'_{3,e} \cos \gamma} \{1 - e^{-\frac{\eta_{3,0} + \eta_{3,e} + 2\eta'_{3,e}}{\cos \gamma} d}\}$
$B_{71} = \frac{\cos \gamma}{(\eta_{2,0} + \eta_{3,0}) + (\eta'_{2,0} + \eta'_{3,0}) \cos \gamma} \{1 - e^{-\frac{\eta_{2,0} + \eta_{3,0} + \eta'_{2,0} + \eta'_{3,0}}{\cos \gamma} d}\}$	$B_{72} = \frac{\cos \gamma}{(\eta_{2,e} + \eta_{3,e}) + (\eta'_{2,0} + \eta'_{3,e}) \cos \gamma} \{1 - e^{-\frac{\eta_{2,e} + \eta_{3,e} + \eta'_{2,0} + \eta'_{3,e}}{\cos \gamma} d}\}$	
$B_{73} = \frac{\cos \gamma}{(\eta_{2,0} + \eta_{3,0}) + (\eta'_{2,0} + \eta'_{3,0}) \cos \gamma} \{1 - e^{-\frac{\eta_{2,0} + \eta_{3,0} + \eta'_{2,0} + \eta'_{3,0}}{\cos \gamma} d}\}$	$B_{74} = \frac{\cos \gamma}{(\eta_{3,0} + \eta_{3,e}) + (\eta'_{2,0} + \eta'_{3,e}) \cos \gamma} \{1 - e^{-\frac{\eta_{3,0} + \eta_{3,e} + \eta'_{2,0} + \eta'_{3,e}}{\cos \gamma} d}\}$	

$$*) B_{11} = \frac{1}{d} \int_0^d e^{-2\eta_{1,0} \frac{x}{\cos \gamma} - 2\eta'_{2,0} x} dx = \frac{-\cos \gamma}{(2\eta_{1,0} + 2\eta'_{2,0} \cos \gamma) d} \{e^{-\frac{2\eta_{1,0} + 2\eta'_{2,0}}{\cos \gamma} d} - 1\}$$

$$C_{20} = \frac{1}{21 R_0^2} [A_{201R} \sin^2 \beta_2 + A_{202R} \cos^2 \beta_2 + 4 R_0 T_{33} \sin \beta_2 \cos \beta_2] \quad (42)$$

$$C_{40} = \frac{1}{35 R_0^2} [A_{401R} \sin^2 \beta_2 + A_{402R} \cos^2 \beta_2 - 16 R_0 T_{33} \sin \beta_2 \cos \beta_2] \quad (43)$$

$$C_{22} = \frac{1}{84 R_0^2} [A_{221R} \sin^2 \beta_2 + A_{222R} \cos^2 \beta_2 - 4 R_0 T_{33} \sin \beta_2 \cos \beta_2] \quad (44)$$

$$C_{42} = \frac{1}{210 R_0^2} [A_{421R} \sin^2 \beta_2 + A_{422R} \cos^2 \beta_2 - 4 R_0 T_{33} \sin \beta_2 \cos \beta_2] \quad (45)$$

$$C_{44} = \frac{1}{1680 R_0^2} [A_{441R} \sin^2 \beta_2] \quad (46)$$

であり、係数 C_{lm} と N_{lm} との関係は、

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

で与えられる。

(47)式までの各式は二軸延伸試料の斜め入射の反射法測定に適用する式であり、(41)～(46)式の各式及び表1～4で与えられる各係数及び(47)式の関係を整理して(13)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(図7(b)参照)。一軸延伸試料では、図5に示した角 ω の寄与がなくなり、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、(39)式は、

$$O_0 = \sin \beta_1, \quad O_1 = \sin \tau \sin \beta_1, \quad O_2 = \cos \tau \\ E_0 = \cos \tau \cos \beta_1, \quad E_1 = \sin \tau \cos \tau \cos \beta_1, \quad E_2 = \sin^2 \tau \cos \beta_1 \sin \beta_1 \quad (48)$$

及び

$$e^{-2\eta_{1,0}} = e^{-2\eta_{2,0}} = e^{-2\eta_{1,e}} = e^{-2\eta_{2,e}}, \quad e^{-\eta_{1,0}} = e^{-\eta_{2,0}} = e^{-\eta_{1,e}} = e^{-\eta_{2,e}} \\ e^{-2\eta'_{1,0}} = e^{-2\eta'_{2,0}} = e^{-2\eta'_{1,e}} = e^{-2\eta'_{2,e}} \\ e^{-\eta'_{1,0}} = e^{-\eta'_{2,0}} = e^{-\eta'_{1,e}} = e^{-\eta'_{2,e}} \quad (49)$$

と単純化でき、(40)式にかわる式として次式であらわされる(表1, 5参照)。

$$I_{A_j} = \frac{P_1^2 P_2^2}{R_0^2} \{ \sin^2 \beta_2 \{ U_1^2 b_{11} \langle \sin^4 \theta_j \cos^2 \phi_j \sin^2 \phi_j \rangle \\ + U_2^2 b_{11} \langle \sin^4 \theta_j \sin^4 \phi_j \rangle + R_0^2 E_0^2 b_{31} \\ \times \langle \sin^2 \theta_j \cos^2 \theta_j \sin^2 \phi_j \rangle \} + \cos^2 \beta_2 \\ \times \{ U_1^2 b_{13} \langle \sin^2 \theta_j \cos^2 \theta_j \cos^2 \phi_j \rangle \\ + U_2^2 b_{13} \langle \sin^2 \theta_j \cos^2 \theta_j \sin^2 \phi_j \rangle + R_0^2 E_0^2 b_{33} \langle \cos^4 \theta_j \rangle \\ + 4 b_{65} D_6 E_0 U_2 R_0 \sin \beta_2 \cos \beta_2 \langle \sin^2 \theta_j \cos^2 \theta_j \sin^2 \phi_j \rangle \} \quad (50)$$

ここで、

Table 3 Coefficients T_{ij} used in eq. (40)–(46).

$T_{11} = O_0^2 O_1^2 B_{11} + E_0^2 E_1^2 B_{12} + 2 O_0 O_1 E_0 E_1 B_{13} D_1$
$T_{12} = O_0^2 O_2^2 B_{21} + E_0^2 E_2^2 B_{22} + 2 O_0 O_2 E_0 E_2 B_{23} D_2$
$T_{13} = O_0^2 B_{31} \sin^2 \omega + E_0^2 B_{32} \cos^2 \omega + 2 O_0 E_0 B_{33} D_3 \sin \omega \times \cos \omega$
$T_{21} = O_0^2 O_1^2 B_{41} + E_0^2 E_1^2 B_{42} + 2 O_0 O_1 E_0 E_1 B_{43} D_1$
$T_{22} = O_0^2 O_2^2 B_{51} + E_0^2 E_2^2 B_{52} + 2 O_0 E_0 O_2 E_2 B_{53} D_2$
$T_{23} = O_0^2 B_{61} \sin^2 \omega + E_0^2 B_{62} \cos^2 \omega + 2 O_0 E_0 B_{63} D_3 \sin \omega \times \cos \omega$
$T_{33} = O_0^2 O_2 B_{71} D_4 \sin \omega + E_0^2 E_2 B_{72} D_6 \cos \omega \\ + O_0 O_2 E_0 B_{73} D_5 \cos \omega + O_0 E_0 E_2 B_{74} D_7 \sin \omega$

Table 4 Coefficients A_{lmR} used in eq. (41)–(46).

$m \setminus l$	0	2	4
0	$A_{001R} = T_{11} + 3 T_{12} + R_0^2 T_{13}$ $A_{002R} = T_{21} + T_{22} + 3 R_0^2 T_{23}$	$A_{201R} = -2 T_{11} - 6 T_{12} + R_0^2 T_{13}$ $A_{202R} = T_{21} + T_{22} + 12 R_0^2 T_{23}$	$A_{401R} = T_{11} + 3 T_{12} - 4 R_0^2 T_{13}$ $A_{402R} = -4 T_{21} - 4 T_{22} + 8 R_0^2 T_{23}$
2		$A_{221R} = -6 T_{12} - R_0^2 T_{13}$ $A_{222R} = T_{21} - T_{22}$	$A_{421R} = T_{12} - R_0^2 T_{13}$ $A_{422R} = T_{21} - T_{22}$
4			$A_{441R} = -T_{11} + T_{13}$

Table 5 Coefficients b_{ij} used in eq. (50)–(53).

$b_{11} = \frac{\cos r}{(2\eta_{1,0} + 2\eta'_{1,0} \cos r)d} \{1 - e^{-\frac{(2\eta_{1,0} + 2\eta'_{1,0})d}{\cos r}}\}$
$b_{31} = \frac{\cos r}{(2\eta_{3,e} + 2\eta'_{1,0} \cos r)d} \{1 - e^{-\frac{(2\eta_{3,e} + 2\eta'_{1,0})d}{\cos r}}\}$
$b_{13} = \frac{\cos r}{(2\eta_{1,0} + 2\eta'_{3,e} \cos r)d} \{1 - e^{-\frac{(2\eta_{1,0} + 2\eta'_{3,e})d}{\cos r}}\}$
$b_{33} = \frac{\cos r}{(2\eta_{3,e} + 2\eta'_{3,e} \cos r)d} \{1 - e^{-\frac{(2\eta_{3,e} + 2\eta'_{3,e})d}{\cos r}}\}$
$b_{55} = \frac{\cos r}{[\eta_{1,0} + \eta_{3,e} + (\eta'_{1,0} + \eta'_{3,e}) \cos r]d} \times \{1 - e^{-\frac{(\eta_{1,0} + \eta_{3,e} + \eta'_{1,0} + \eta'_{3,e})d}{\cos r}}\}$

$$U_1 = O_0 O_1 + E_0 E_1, \quad U_2 = O_0 O_2 + E_0 E_2$$

である。

この一軸延伸試料のときの展開係数は、次式となる(表6参照)。

$$C_{00} = \frac{1}{15R_0^2} [A_{01R} \sin^2 \beta_2 + A_{02R} \cos^2 \beta_2 + 4R_0 b_{55} D_6 E_0 U_2 \sin \beta_2 \cos \beta_2] \quad (51)$$

$$C_{20} = \frac{1}{21R_0^2} [A_{21R} \sin^2 \beta_2 + A_{22R} \cos^2 \beta_2 + 4R_0 b_{55} D_6 E_0 U_2 \sin \beta_2 \cos \beta_2] \quad (52)$$

$$C_{40} = \frac{1}{35R_0^2} [A_{41R} \sin^2 \beta_2 + A_{42R} \cos^2 \beta_2 - 16R_0 b_{55} D_6 E_0 U_2 \sin \beta_2 \cos \beta_2] \quad (53)$$

一軸延伸試料の場合も(48), (51)–(53)式ならびに(47)式を用いて(13)式を求めれば評価できる。

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、取扱いは非常に単純化できる。図9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)–(27)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。

$$P_{1,e_2} \equiv P_{1,e} = P_1 \cos \beta_1 \quad (54)$$

$$P_{1,e_1} \equiv P_{1,0} = P_1 \sin \beta_1 \quad (55)$$

$$\underline{e}_2 : \begin{bmatrix} 0, & 0, & e^{-\eta_{3,e}} e^{-i\delta_3} \end{bmatrix} \quad (56)$$

$$\underline{e}_1 : \begin{bmatrix} 0, & e^{-\eta_{2,0}} & 0 \end{bmatrix} \quad (57)$$

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(37)式以下の計算を同様にやって整理すると、透過法の場合、次式をうる。

$$I_{A_j} = P_1^2 P_2^2 \{ e^{-2\eta_{2,0}} \sin^2 \beta_2 \{ e^{-2\eta_{2,0}} \sin^2 \beta_1 \langle \sin^4 \theta_j \sin^4 \phi_j \rangle + e^{-2\eta_{3,e}} \cos^2 \beta_1 \langle \sin^2 \theta_j \cos^2 \theta_j \sin^2 \phi_j \rangle \} + e^{-2\eta_{3,e}} \cos^2 \beta_2 \{ e^{-2\eta_{2,0}} \sin^2 \beta_1 \langle \sin^2 \theta_j \cos^2 \theta_j \sin^2 \phi_j \rangle + e^{-2\eta_{3,e}} \cos^2 \beta_1 \langle \cos^4 \theta_j \rangle \} + \sin 2\beta_1 \sin 2\beta_2 \cdot e^{-\eta_{2,0} - \eta_{3,e} - \eta'_{2,0} - \eta'_{3,e}} \cos \delta_3 \cos \delta'_3 \langle \cos^2 \theta_j \sin^2 \theta_j \sin^2 \phi_j \rangle \} \quad (58)$$

この式をさらに一般化して、吸収、複屈折寄与に関して厚さ方向の平均値を求めて示すと(表1, 7参照),

$$I_{A_j} = P_1^2 P_2^2 \{ \sin^2 \beta_2 \{ b_{22} \sin^2 \beta_1 \langle \sin^4 \theta_j \sin^4 \phi_j \rangle + b'_{22} \cos^2 \beta_1 \langle \sin^2 \theta_j \cos^2 \theta_j \sin^2 \phi_j \rangle \} + \cos^2 \beta_2 \{ b'_{22} \sin^2 \beta_1 \langle \sin^2 \theta_j \cos^2 \theta_j \sin^2 \phi_j \rangle + b'_{33} \cos^2 \beta_1 \langle \cos^4 \theta_j \rangle \} + \sin 2\beta_1 \sin 2\beta_2 \cdot b'_{44} D_8 \langle \cos^2 \theta_j \sin^2 \theta_j \sin^2 \phi_j \rangle \} \quad (59)$$

Table 6 Coefficients A_{liR} used in eq. (51)–(53).

l	coefficient, A_{liR}
0	$A_{01R} = U_1^2 b_{11} + 3U_2^2 b_{11} + R_0^2 E_0^2 b_{31}$ $A_{02R} = U_1^2 b_{13} + U_2^2 b_{13} + 3R_0^2 E_0^2 b_{33}$
2	$A_{21R} = -2U_1^2 b_{11} - 6U_2^2 b_{11} + R_0^2 E_0^2 b_{31}$ $A_{22R} = U_1^2 b_{13} + U_2^2 b_{13} + 4R_0^2 E_0^2 b_{33}$
4	$A_{41R} = U_1^2 b_{11} + 3U_2^2 b_{11} - 4R_0^2 E_0^2 b_{31}$ $A_{42R} = -4U_1^2 b_{13} - 4U_2^2 b_{13} + 8R_0^2 E_0^2 b_{33}$

Fig. 9 Angular relation between polarizer and analyzer, referring to the Cartesian coordinates ($o-x_1x_2x_3$).

となり、(13)式に用いる展開係数は、表8を参照して次のようになる。

$$C_{00} = \frac{1}{15} [A_{001T} \sin^2 \beta_2 + A_{002T} \cos^2 \beta_2 + b'_{44} D_8 \sin 2\beta_1 \sin 2\beta_2] \quad (60)$$

$$C_{20} = \frac{1}{21} [A_{201T} \sin^2 \beta_2 + A_{202T} \cos^2 \beta_2 + b'_{44} D_8 \sin 2\beta_1 \sin 2\beta_2] \quad (61)$$

$$C_{40} = \frac{1}{35} [A_{401T} \sin^2 \beta_2 + A_{402T} \cos^2 \beta_2 - 4 b'_{44} D_8 \sin 2\beta_1 \sin 2\beta_2] \quad (62)$$

$$C_{22} = \frac{1}{84} [A_{221T} \sin^2 \beta_2 + A_{222T} \cos^2 \beta_2 - b'_{44} D_8 \sin 2\beta_1 \sin 2\beta_2] \quad (63)$$

$$C_{42} = \frac{1}{210} [A_{421T} \sin^2 \beta_2 + A_{422T} \cos^2 \beta_2 - b'_{44} D_8 \sin 2\beta_1 \sin 2\beta_2] \quad (64)$$

$$C_{44} = \frac{1}{1680} [A_{441T} \sin^2 \beta_2] \quad (65)$$

最後に評価例として最も簡単な透過法一軸延伸試料の場合には、展開係数は表9、10を参照して次式で与えられる。

$$C_{00} = \frac{1}{15} [A_{01T} \sin^2 \beta_2 + A_{02T} \cos^2 \beta_2 + b'_{66} D_8 \sin 2\beta_1 \sin 2\beta_2] \quad (66)$$

$$C_{20} = \frac{1}{21} [A_{21T} \sin^2 \beta_2 + A_{22T} \cos^2 \beta_2 + b'_{66} D_8 \sin 2\beta_1 \sin 2\beta_2] \quad (67)$$

Table 7 Coefficients b'_{ij} used in eq. (59)–(65).

$$\begin{aligned} b'_{22} &= \frac{e^{-2\eta'_{2,0}d} - e^{-2\eta'_{2,0}d}}{(2\eta'_{2,0} - 2\eta'_{2,0})d} \quad *) \\ b'_{32} &= \frac{e^{-2\eta'_{2,0}d} - e^{-2\eta'_{3,e}d}}{(2\eta'_{3,e} - 2\eta'_{2,0})d} \\ b'_{23} &= \frac{e^{-2\eta'_{3,e}d} - e^{-2\eta'_{2,0}d}}{(2\eta'_{2,0} - 2\eta'_{3,e})d} \\ b'_{33} &= \frac{e^{-2\eta'_{3,e}d} - e^{-2\eta'_{3,e}d}}{(2\eta'_{3,e} - 2\eta'_{3,e})d} \\ b'_{44} &= \frac{e^{-(\eta'_{2,0} + \eta'_{3,e})d} - e^{-(\eta'_{2,0} + \eta'_{3,e})d}}{[(\eta'_{2,0} + \eta'_{3,e}) - (\eta'_{2,0} + \eta'_{3,e})]d} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} *) \quad b_{22} &= \frac{1}{d} \int_0^d e^{-2\eta'_{2,0}x} e^{-2\eta'_{2,0}(d-x)} dx \\ &= \frac{e^{-2\eta'_{2,0}d}}{d} \int_0^d e^{-(2\eta'_{2,0} - 2\eta'_{2,0})x} dx \end{aligned}$$

Table 9 Coefficients b'_{ij} used in eq. (66)–(68).

$$\begin{aligned} b'_{11} &= \frac{e^{-2\eta'_{1,0}d} - e^{-2\eta'_{1,0}d}}{(2\eta'_{1,0} - 2\eta'_{1,0})d} \\ b'_{31} &= \frac{e^{-2\eta'_{1,0}d} - e^{-2\eta'_{3,e}d}}{(2\eta'_{3,e} - 2\eta'_{1,0})d} \\ b'_{13} &= \frac{e^{-2\eta'_{3,e}d} - e^{-2\eta'_{1,0}d}}{(2\eta'_{1,0} - 2\eta'_{3,e})d} \\ b'_{33} &= \frac{e^{-2\eta'_{3,e}d} - e^{-2\eta'_{3,e}d}}{(2\eta'_{3,e} - 2\eta'_{3,e})d} \\ b'_{66} &= \frac{e^{-(\eta'_{1,0} + \eta'_{3,e})d} - e^{-(\eta'_{1,0} + \eta'_{3,e})d}}{[(\eta'_{1,0} + \eta'_{3,e}) - (\eta'_{1,0} + \eta'_{3,e})]d} \end{aligned}$$

Table 10 Coefficients A_{liT} used in eq. (66)–(68).

l	coefficient, A_{liT}
0	$A_{01T} = 3b'_{11} \sin^2 \beta_1 + b'_{31} \cos^2 \beta_1$ $A_{02T} = b'_{13} \sin^2 \beta_1 + b'_{33} \cos^2 \beta_1$
2	$A_{21T} = -6b'_{11} \sin^2 \beta_1 + b'_{31} \cos^2 \beta_1$ $A_{22T} = b'_{13} \sin^2 \beta_1 + 12b'_{33} \cos^2 \beta_1$
4	$A_{41T} = 3b'_{11} \sin^2 \beta_1 - 4b'_{31} \cos^2 \beta_1$ $A_{42T} = -4b'_{13} \sin^2 \beta_1 + 8b'_{33} \cos^2 \beta_1$

Table 8 Coefficients A_{lmT} used in eq. (60)–(65).

$m \backslash l$	0	2	4
0	$A_{001T} = 3b'_{22} \sin^2 \beta_1 + b'_{32} \cos^2 \beta_1$ $A_{002T} = b'_{23} \sin^2 \beta_1 + 3b'_{33} \cos^2 \beta_1$	$A_{201T} = -6b'_{22} \sin^2 \beta_1 + b'_{32} \cos^2 \beta_1$ $A_{202T} = b'_{23} \sin^2 \beta_1 + 12b'_{33} \cos^2 \beta_1$	$A_{401T} = 3b'_{22} \sin^2 \beta_1 - 4b'_{32} \cos^2 \beta_1$ $A_{402T} = -4b'_{23} \sin^2 \beta_1 + 8b'_{33} \cos^2 \beta_1$
2		$A_{221T} = -6b'_{22} \sin^2 \beta_1 - b'_{32} \cos^2 \beta_1$ $A_{222T} = -b'_{23} \sin^2 \beta_1$	$A_{421T} = b'_{22} \sin^2 \beta_1 - b'_{32} \cos^2 \beta_1$ $A_{422T} = -b'_{23} \sin^2 \beta_1$
4			$A_{441T} = b'_{22} \sin^2 \beta_1$

$$C_{40} = \frac{1}{35} [A_{41T} \sin^2 \beta_2 + A_{42T} \cos^2 \beta_2 - 4 b'_{55} D_4 \sin 2\beta_1 \sin 2\beta_2] \quad (68)$$

反射法の場合と同様、それぞれについて、(13)式にこれら展開係数を代入すれば、透過法の場合についても偏光蛍光強度を高分子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。

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る。

本研究では、これ迄行なわれなかった反射法の場合で、かつ、二軸延伸試料に対しても評価が可能になるような式を導く、第一段階として、二つの屈折異常光線の進行方向を同じ方向に近似した仮定のもとに評価式を導いた。さらに、この式を単純化して、反射一軸、透過二軸及び一軸延伸試料測定系に対する評価式もそれぞれ示した。

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ひ、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¹⁹⁾。しかし、このモデル評価は解析を単純化すべく、蛍光分子の吸収、発光は一回のみ起るものとして評価している。しかし、一般には、フィルムの厚さ方向で特に、吸収、発光の繰返しが起っているものと考えられる。したがって今後は、このような点を考慮した補正法を求めると共に、二つの異常光線の進行方向を考えたより厳密な評価式を導くことが課題である。

また、これらの評価の方法を一軸延伸 PVA フィルムの場合に適用した結果は次の報告にゆずる。

付記：本研究を行なうにあたり、種々御指導賜りました京都大学工学部河合弘迪教授、京都工芸繊維大学繊維学部野村春治助教授に深謝致します。

本研究は昭和 54 年繊維学会年次大会(昭和 54 年 6 月、東京)で発表した。

計算、評価の方法の有効性を検討する場合、分子科学研究所電子計算機センターの電子計算機(HITAC M-180 及び M-200H)を利用した。

なお、本研究は、昭和 52、53 年度文部省科学研究補助金に負うことを付記し、謝意を表す。

文 献

- 1) S. Nomura, H. Kawai, *J. Polym. Sci., Part A-2*, **4**, 797 (1966)
日比貞雄, 前田松夫, 竹内雅則, 野村春治, 柴田祐三, 河合弘迪, 繊維誌, **27**, 20, 41 (1971)
- 2) R. S. Stein, F. H. Norris, *J. Polym. Sci.*, **21**, 381 (1956)
A. Cunningham, G. R. Davies, I. M. Ward, *Polymer*, **15**, 743 (1974)
- 3) R. J. Samuels, *J. Polym. Sci., Part A*, **3**, 1741 (1965)
- 4) Y. Onogi, Y. Nishijima, *Rep. Prog. Polym. Phys. Japan*, **14**, 533, 537, 541 (1971)
- 5) C. R. Desper, I. Kimura, *J. Appl. Phys.*, **38**, 4225 (1967)
- 6) J. H. Nobs, I. D. Bower, I. M. Ward, D. Patterson, *Polymer*, **15**, 287 (1974)
- 7) S. Hibi, M. Maeda, H. Kubota, T. Miura, *ibid.*, **18**, 143 (1977)
- 8) R. J. Roe, *J. Polym. Sci., Part A-2*, **8**, 1187 (1970)
- 9) 小川智哉著, 結晶物理学, 裳華房, p.68 (1976)
- 10) 高原弘和, 河合弘迪, 繊維と工業, **21**, S235 (1965)
- 11) 坪井誠太郎, 偏光顕微鏡, 岩波書店, p.98 (1959)
- 12) 応用物理学会光学懇話会編, 結晶光学, 森北出版, p.128 (1975)
- 13) 日比貞雄, 前田松夫, 鈴木基弘, 高分子学会予稿集, **27**, 459 (1978)

付 録 I

(37)式に示した試料の蛍光強度を求める式から(38)式をみちびくにあたり、(23)式~(35)式の各成分を代入して求めているので、一例として、(37)式右辺の第一項及び第二項の計算結果を次に示す。

1) 第一項(この場合、吸収及び発光系とも常光線について求める)

$$\begin{aligned} & \sum_{k=1}^3 \sum_{l=1}^3 \sum_{m=1}^3 \langle A_k A_l A_m A_n \rangle P_{k,0} P'_{l,0} P'_{m,0} P'_{n,0} e^{-(\eta_{k,0} + \eta_{l,0})} e^{-(\eta_{m,0} + \eta'_{n,0})} \\ &= \sum_{l=1}^3 \{ P_{l,0}^2 P'_{l,0} \langle A_l^4 \rangle + \sum_{k \neq l}^3 (P_{l,0}^2 P'_{k,0} \langle A_l^2 A_k^2 \rangle + P_{k,0}^2 P'_{l,0} \langle A_k^2 A_l^2 \rangle) \\ & \quad + 4 P_{l,0} P_{k,0} P'_{l,0} P'_{k,0} \langle A_l^2 A_k^2 \rangle \} e^{-(\eta_{k,0} + \eta_{l,0})} e^{-(\eta_{m,0} + \eta'_{n,0})} \quad (A-1) \end{aligned}$$

(A-1)式は上のように統計的な対称性により $\langle A_k A_l A_m A_l \rangle$ が奇関数となる場合、消滅し単純化される。したがって、次に上式を具体的にあらわすと(ここで式を簡単化するため、吸収係数寄与 $e^{-\eta_{k,0}}$ はカッコの外にあらわした),

$$\begin{aligned}
&= [P_{1,0}^2 P_{1,0}'^2 \langle A_1^4 \rangle + P_{2,0}^2 P_{2,0}'^2 \langle A_2^4 \rangle + P_{3,0}^2 P_{3,0}'^2 \langle A_3^4 \rangle + P_{2,0}^2 P_{1,0}'^2 \langle A_2^2 A_1^2 \rangle \\
&\quad + P_{3,0}^2 P_{1,0}'^2 \langle A_3^2 A_1^2 \rangle + P_{3,0}^2 P_{2,0}'^2 \langle A_3^2 A_2^2 \rangle + P_{1,0}^2 P_{2,0}'^2 \langle A_1^2 A_2^2 \rangle \\
&\quad + P_{1,0}^2 P_{3,0}'^2 \langle A_1^2 A_3^2 \rangle + P_{2,0}^2 P_{3,0}'^2 \langle A_2^2 A_3^2 \rangle + 4 (P_{2,0} P_{1,0} P_{2,0}' P_{1,0}' \langle A_1^2 A_2^2 \rangle \\
&\quad + P_{3,0} P_{1,0} P_{3,0}' P_{1,0}' \langle A_1^2 A_3^2 \rangle + P_{3,0} P_{2,0} P_{3,0}' P_{2,0}' \langle A_2^2 A_3^2 \rangle) e^{-(\gamma_{k,0} + \gamma_{l,0})} e^{-(\gamma_{m,0} + \gamma_{n,0})}
\end{aligned}$$

ここで、(23)～(35)式を代入すると ($P_{2,0}$ の成分は x_2 軸、 $P_{3,0}$ の成分は x_3 軸方向のみが 0 でない)、

$$\begin{aligned}
&= P_{2,0}^2 P_{2,0}'^2 \langle \sin^4 \theta_j \sin^4 \phi_j \rangle e^{-2\gamma_{2,0}} e^{-2\gamma_{2,0}'} \\
&\quad + P_{1,0}^2 P_{2,0}'^2 \langle \sin^4 \theta_j \cos^2 \phi_j \sin^2 \phi_j \rangle e^{-2\gamma_{1,0}} e^{-2\gamma_{2,0}'} \\
&\quad + P_{3,0}^2 P_{2,0}'^2 \langle \cos^2 \theta_j \sin^2 \theta_j \sin^2 \phi_j \rangle e^{-2\gamma_{3,0}} e^{-2\gamma_{2,0}'} \\
&= \frac{P_1^2 P_2^2 (\cos \omega \sin \beta_1 + \sin \omega \cos \gamma \cos \beta_1)^2 \sin^2 \beta_2}{(\cos^2 \beta_1 \cos^2 \gamma + \sin^2 \beta_1)^2} [(\cos \omega \cos \gamma \\
&\quad + \sin \omega \sin^2 \gamma \cos \beta_1 \sin \beta_1)^2 \langle \sin^4 \theta_j \sin^4 \phi_j \rangle e^{-2\gamma_{2,0}} e^{-2\gamma_{2,0}'} \\
&\quad + (-\cos \omega \sin \gamma \sin \beta_1 + \cos \omega \sin \gamma \cos \beta_1)^2 \langle \sin^4 \theta_j \cos^2 \phi_j \sin^2 \phi_j \rangle e^{-2\gamma_{1,0}} e^{-2\gamma_{2,0}'} \\
&\quad + \sin^2 \omega (\cos^2 \beta_1 \cos^2 \gamma + \sin^2 \beta_1)^2 \langle \cos^2 \theta_j \sin^2 \theta_j \sin^2 \phi_j \rangle e^{-2\gamma_{3,0}} e^{-2\gamma_{2,0}'}]
\end{aligned} \tag{A-2}$$

をうる。同様に、

2) 第二項

$$\sum_k \sum_l \sum_m \sum_n \langle A_k A_l A_m A_n \rangle P_{k,e} P_{l,e} P_{m,0}' P_{n,0}' \times e^{-(\gamma_{k,e} + \gamma_{l,e})} e^{-(\gamma_{m,0}' + \gamma_{n,0}')} e^{-i(\delta_k - \delta_l)} \tag{A-3}$$

は、 $k, l=1, 2, 3$ で、 $m=n=2$ のときのみ成分が残るので、上式は

$$\begin{aligned}
&= A P_{1,e}^2 P_{2,0}'^2 \langle A_1^2 A_2^2 \rangle e^{-2\gamma_{1,e}} e^{-2\gamma_{2,0}'} + P_{2,e}^2 P_{2,0}'^2 \langle A_2^4 \rangle e^{-2\gamma_{2,e}} e^{-2\gamma_{2,0}'} + P_{3,e}^2 P_{2,0}'^2 \langle A_3^2 A_2^2 \rangle e^{-2\gamma_{3,e}} e^{-2\gamma_{2,0}'} \\
&= \frac{P_1^2 P_2^2 (\cos \omega \cos \gamma \cos \beta_1 + \sin \omega \sin \beta_1)^2 \sin^2 \beta_2}{(\cos^2 \beta_1 \cos^2 \gamma + \sin^2 \beta_1)^2} [(\sin \omega \sin \gamma \sin \beta_1 \\
&\quad + \cos \omega \sin \gamma \cos \beta_1 \cos \beta_1)^2 \langle \sin^4 \theta_j \cos^2 \phi_j \sin^2 \phi_j \rangle e^{-2\gamma_{1,e}} e^{-2\gamma_{2,0}'} \\
&\quad + (-\sin \omega \cos \gamma + \cos \omega \sin^2 \gamma \cos \beta_1 \sin \beta_1)^2 \langle \sin^4 \theta_j \sin^4 \phi_j \rangle e^{-2\gamma_{2,e}} e^{-2\gamma_{2,0}'} \\
&\quad + \cos^2 \omega (\cos^2 \beta_1 \cos^2 \gamma + \sin^2 \beta_1)^2 \langle \cos^2 \theta_j \sin^2 \theta_j \sin^2 \phi_j \rangle e^{-2\gamma_{3,e}} e^{-2\gamma_{2,0}'}]
\end{aligned} \tag{A-4}$$

となる。以下同じように (37) 式の各項を計算して整理すると、(38) 式をうる。

附 録 II

(40) 式を用いて C_{lm} を求める一例として、 C_{00} の場合について次に示す。

(40) 式を再記すると、

$$\begin{aligned}
I_{A_j} &= \frac{P_1^2 P_2^2}{R_0^2} [\sin^2 \beta_2 \{T_{11} \langle \sin^4 \theta_j \cos^2 \phi_j \sin^2 \phi_j \rangle + T_{12} \langle \sin^4 \theta_j \sin^4 \phi_j \rangle \\
&\quad + R_0^2 T_{13} \langle \sin^2 \theta_j \cos^2 \theta_j \sin^2 \phi_j \rangle + \cos^2 \beta_2 \{T_{21} \langle \sin^2 \theta_j \cos^2 \theta_j \cos^2 \phi_j \rangle \\
&\quad + T_{22} \langle \sin^2 \theta_j \cos^2 \theta_j \sin^2 \phi_j \rangle + R_0^2 T_{23} \langle \cos^4 \theta_j \rangle + 4 R_0 \sin \beta_2 \cos \beta_2 T_{33} \langle \sin^2 \theta_j \cos^2 \theta_j \sin^2 \phi_j \rangle\}
\end{aligned}$$

であり、(41) 式に示した C_{00} を求める場合、 $\langle \quad \rangle$ の方向余弦の平均値は、

$$\langle \sin^4 \theta_j \cos^4 \phi_j \rangle = 1/5, \quad \langle \sin^4 \theta_j \sin^4 \phi_j \rangle = 1/5, \quad \langle \cos^4 \theta_j \rangle = 1/5,$$

$$\langle \sin^4 \theta_j \cos^2 \phi_j \sin^2 \phi_j \rangle = 1/15, \quad \langle \cos^2 \theta_j \sin^2 \theta_j \cos^2 \phi_j \rangle = 1/15, \quad \langle \cos^2 \theta_j \sin^2 \theta_j \sin^2 \phi_j \rangle = 1/15$$

で与えられ、これらを上 (40) 式の各項に代入すると、

$$= \frac{P_1^2 P_2^2}{15 R_0^2} [\sin^2 \beta_2 \{T_{11} + 3 T_{12} + R_0^2 T_{13}\} + \cos^2 \beta_2 \{T_{21} + T_{22} + 3 R_0^2 T_{23}\} + 4 R_0 T_{33} \sin \beta_2 \cos \beta_2]$$

となり、式中の $\{ \quad \}$ を A_{00iR} (表 4 参照) で置きかえれば (41) 式となる。