展 望

高分子研究における蛍光現象の応用

(II) 分子運動の研究

西 島 安 則

1. 緒 論

高分子溶融体や濃厚溶液から繊維やフィルムを形成する過程における高分子鎖の運動状態の変化過程を高分子鎖セグメントの回転運動の緩和時間を尺度として見ると、溶融体や溶液中での $10^{-9} \sim 10^{-8}$ 秒程度の緩和時間に対応するミクロブラウン運動は、固化の過程でその緩和時間は $10^{-7} \sim 10^{-5}$ 秒程度となり、ついで微細構造の形成が進行すると考えられる。高分子固体においては、その supramolecular structure に対応して、高分子鎖の運動はさらに広い緩和時間の領域にわたる各種の mode の ensemble を構成しているが、これは例えば、多重転移現象や、物理的諸性質の分散として観察される。いわゆるガラス転移温度の近傍あるいはそれ以下の温度領域においても、高分子鎖の小さい部分や側鎖の基は $10^{-8} \sim 10^{-4}$ 秒の緩和時間に対応するような運動をしている場合が多く観察されている。

このような高分子系における分子鎖の運動状態は力学的分散の測定、核磁気共鳴の測定あるいは誘電特性の測定などによって次第に明らかになりつつある。しかしまだ必ずしも、それらの測定結果と分子運動との対応が十分解明されているとはいえない。また多くの場合、特に極く短い緩和時間の領域での測定には多くの困難が伴い、種々の条件下での高分子の運動の連続測定による追跡は容易ではない。

ここでは、蛍光性分子の励起状態の寿命 ($10^{-10} \sim 10^{-7}$ 秒程度) を緩和時間測定の基準時間尺度として、蛍光の強度や偏光度から分子運動を観察する方法の原理について述べ、高分子溶液、溶融体および固体における二、三の測定の結果について考察する。この蛍光法は測定方法が極めて簡単であり、特に他の諸方法では測定困難な

$10^{-10} \sim 10^{-7}$ 秒の極く短い緩和時間の領域における分子運動の状態を測定するのに適している。高分子溶液や溶融体から固体への過程における分子運動の変化機構や、高分子固体における多重転移現象を連続的に観察することができるので、繊維やフィルムの形成機構の研究や、高分子固体物性の研究に有効に応用されることが期待できる^{1-8, 8, 9)}。

2. 測定の原理

2.1 回転拡散による蛍光の偏光解消

蛍光性分子が励起光を吸収するとき、蛍光を発光する際に示す光学的異方性による蛍光の偏光特性については前編においても述べた^{4, 7, 9)}。そこでの取扱いにおいては、蛍光性分子は媒体中で静止しており分子軸は励起と発光の間全く同じ位置で同じ方向を保っているとした。しかしながら、系中の蛍光性分子がブラウン運動によってその分子軸の方向が時々刻々不規則に変化している場合には、蛍光発光時の分子軸の方向は必ずしもその分子が励起光を吸収した瞬間における分子軸の方向とは一致しない。そしてこの分子の回転拡散運動による励起分子の分子軸方向の乱れによって、系から発する蛍光の偏光度は、全分子が静止しているとして理論的に求めたものよりも低下する。この現象を回転拡散による蛍光の偏光解消と呼ぶ。

この偏光解消の度合いは、蛍光性分子の分子軸が励起から蛍光発光までの励起寿命の間にどれだけ回転したかによって決まるので、蛍光の偏光度(p)は分子回転の緩和時間(ρ)と励起寿命(τ)の比の函数としてつぎのように表わすことができる。

$$\frac{p_0}{p} = 1 + A \left(\frac{\tau}{\rho} \right) \quad (1)$$

ここで、 p_0 は分子が全く静止している場合 ($\rho \rightarrow \infty$) の偏光度であり、分子が不規則に分散している系を第1図に示すような光学系で線偏光で励起した場合には、前編でも述べたように、理論的に $I_{\parallel} = 3I_{\perp}$ となり、 $[(I_{\parallel} - I_{\perp}) / (I_{\parallel} + I_{\perp})]$ で定義される偏光度は0.5となる。なお、

Applications of Fluorescence in Polymer Research
YASUNORI NISHIJIMA

Department of Polymer Chemistry, Faculty of
Engineering, Kyoto University, Kyoto, Japan
京都大学工学部高分子化学教室

第1図 蛍光偏光度測定的光学座標系

第2図 蛍光偏光度(p)と回転の緩和時間(ρ)の関係

A は定数で第1図のような光学系では、 $A=(3-p_0)$ となる^{1,10)}。回転の緩和時間と励起寿命の比と、偏光度の関係を第2図に示す。この式から明らかなように、励起寿命が判っている蛍光性分子では、系から発する蛍光の偏光度を測定すれば、その媒体中での分子回転の緩和時間を知ることができる。第2図にも示されるように、励起寿命の $1/10$ から 100 倍程度の時間尺度領域にある緩和時間が精度よく測定できる。蛍光性分子の励起寿命は普通 10^{-10} 秒 $\sim 10^{-7}$ 秒の範囲にあるので、この方法で測定できる緩和時間の領域は 10^{-11} 秒程度から 10^{-5} 秒程度にわたっている。この時間領域は諸論にも述べたように、高分子の溶液、溶融体および固体を通じて、分子鎖の運動状態を知る上で最も重要な緩和時間の範囲に一致している⁹⁾。

ここで、媒体中での蛍光性分子のブラウン運動による不規則な回転運動の度合いを表わす尺度として、回転の緩和時間を用いたが、球形粒子については、絶対温度(T)、粘度(η)の媒体中での回転の緩和時間(ρ_0)はつき

第3図 ウラニンのグリセリン-水混合液の蛍光偏光度(p)と媒体の絶対温度(T)と粘度(η)の比との関係

の式で与えられる。

$$\frac{1}{\rho_0} = \frac{kT}{3v_0\eta} \quad (2)$$

ここで、 v_0 は球形粒子の体積、 k はボルツマン定数である。この関係を(1)式に代入すると、

$$\frac{p_0}{p} = 1 + A \frac{kT}{3v_0\eta} \tau \quad (3)$$

となり、系から発する蛍光の偏光度の逆数($1/p$)は、媒体の絶対温度と粘度の比(T/η)に比例することを示している。この式は Perrin-Levshin の式と呼ばれている¹¹⁻¹³⁾。第3図には、ウラニンのグリセリン溶液から発する蛍光の偏光度の逆数を(3)式によって媒体の(T/η)に対してプロットした結果を示す。測定値を(T/η)→0へ外挿した点はこの蛍光性分子の系中で全く静止した場合の偏光度(p_0)を与えるが、この場合は、蛍光性分子を完全異方性の線振動軸として求められる $p_0=0.5$ の値よりは少し小さくなっている^{1,4,9)}。しかし、プロットはよい直線性を示しており、蛍光の偏光度の値から媒体の状態を直ちに知ることができる。

2.2 分子内回転と蛍光強度の関係

芳香族有機化合物が蛍光を発するための条件の一つとして、その分子が平面構造を有することが挙げられる。一般に平面構造が固定されているような蛍光性分子ではその系中に消光作用をもつ分子が存在しない場合には、その蛍光強度および励起寿命は媒体の粘度や温度によって殆んど影響を受けず一定の値を示す。しかし、蛍光性分子が分子内回転の可能な構造を持つときは、蛍光強度や励起寿命は媒体の温度や粘度に著しく影響される。一例として第4図にウラニン(a)とオーラミンO(b)の構造を示すが、前者は固定された平面構造を持っているのに対して、後者は分子内回転が可能な構造を示している。これらの蛍光性分子をそれぞれグリセリン中に濃度 10^{-5} mol/l 程度になるように溶解して、その溶液から発

第4図 ウラニン(a)とオーラミンO(b)の分子構造

第5図 ウラニン(a)とオーラミンO(b)のグリセリン溶液における蛍光収率(Q)と媒体温度(T)の関係

する蛍光の収率を溶液温度に対してプロットすれば第5図に示すような明らかな相異が見られる。すなわち(a)の曲線で示すウラニンの蛍光強度は媒体の温度および粘度の変化に対して殆んど無関係であるが、(b)の曲線で示すオーラミンOの蛍光の強度は媒体の温度の上昇と粘度の低下に伴って著しく減少している。この現象はオーラミンO分子がその励起寿命中に分子内回転によってその平面性が失われ蛍光を発し得なくなるものとして理解することができる。この分子内回転は前述の分子回転と同様に媒体の温度と粘度に依存する回転拡散として取り扱うことができる^{2,6,13,14)}。第6図にはこのオーラミンOのグリセリン溶液から発する蛍光の収率の逆数(1/Q)を媒体の絶対温度と粘度の比に対してプロットした結果を示すが、この直線関係は蛍光の発光が分子内回転

第6図 オーラミンの蛍光収率(Q)と媒体の絶対温度(T)と粘度(η)の比との関係

の拡散支配によっていることを証明するものである。したがってこのような蛍光性分子を含む系では、蛍光の強度の測定によって媒体の内部構造を知ることができる。分子内回転の緩和時間を ρ_{in} で表わすと、蛍光収率および励起寿命と分子内回転の関係はつぎの式で与えられる^{2,13)}。

$$\frac{Q}{Q'} = \frac{\tau}{\tau'} = 1 + B \left(\frac{\tau}{\rho_{in}} \right) \quad (4)$$

ここで、Qと τ はそれぞれ分子内回転のない場合の蛍光収率および励起寿命であり、Q'および τ' は分子内回転のある場合を示す。Bは比例定数である。結局、蛍光の収率はその分子の励起寿命中に分子内回転によってどれだけ平面構造からずれるかによって決まる。前述の分子全体の回転と蛍光の偏光度の関係を示す(3)式とこの(4)式を組合わせるとつぎの関係が得られる^{6,15)}。

$$\frac{p'}{p_0} = \frac{1 + B \left(\frac{\tau}{\rho_{in}} \right)}{1 + A \left(\frac{\tau}{\rho_{ex}} \right) + B \left(\frac{\tau}{\rho_{in}} \right)} \quad (5)$$

ここで、 p' はこのような分子内回転の可能な蛍光性分子が分散している系から発する蛍光の偏光度であり、 ρ_{ex} および ρ_{in} はそれぞれ分子全体の回転および分子内回転の緩和時間を示す。蛍光の強度と偏光度を測定すれば、(4)および(5)式の関係から、その媒体中での蛍光性分子の分子内回転と分子回転の両方の緩和時間を求めることができる。この事は、のちにも述べるように、高分子の固体や熔融体における多重転移現象の観察と、その分子鎖運動との関係を究明する上に有力な研究手段となる。

第7図 蛍光測定装置

第8図 蛍光測定装置

3. 測定の方法と装置

ここで述べる蛍光法は、蛍光の偏光度あるいは強度の測定によって系中での分子運動の状態を知ろうとするもので、種々の系において幅広い応用が考えられ、それぞれの目的に応じて具体的な測定の装置が考案されるが、いずれの場合も、原理的には第1図に示したような光学系において、蛍光の二つの偏光強度成分 $I_{\theta}(\theta=0^\circ)$ および $I_{\perp}(\theta=90^\circ)$ を求めることに帰せられる。蛍光の偏光度(p)および蛍光の強度(I_f)はそれぞれつぎのように与えられる。

$$p = \frac{I_{\theta} - I_{\perp}}{I_{\theta} + I_{\perp}} \quad (6)$$

$$I_f = I_{\theta} + 2I_{\perp} \quad (7)$$

蛍光の収率(Q)は蛍光光量と吸収光量の比として決まるが、一度装置に対する係数が求められれば、 I_f から容

易に換算することができる^{1,2,10)}。

測定装置の光学系の一例を第7図に示す。これは通常の光散乱光度計を一部改造したもので、溶液および熔融体での測定に適している。光源(S)からの光束はレンズ系(L)および単色光フィルター(F_1)を通して、励起波長の単色光平行光束となる。偏光板(P_1)を通った線偏光励起光は試料セル(O)中の溶液に分散している蛍光性分子を励起し、発する蛍光の偏光強度成分は測光側の偏光板(P_2)を通して、光電子増倍管(MP)によって測光される。このとき、 P_1 と P_2 を透過する線偏光の電気ベクトルの方向を平行にした場合の強度は I_{θ} であり、 P_2 を 90° 回転して、電気ベクトルの方向を直交させた場合の強度が $I_{\perp}$ となる。測光側のフィルター(F_2)は蛍光のみを透過し、反射や散乱により来る励起光を遮断するような波長特性をもつカットフィルターを選ぶ。試料の温度は試料セルのまわりの温度調節槽(T)によって制御する。なお、偏光特性をもつ光電子増倍管には適当な散乱消偏光板(D)をつける必要がある。

同様の光学系を用いて、特に高分子固体や熔融体での測定に便利のように設計した装置の一例を第8図に示す。この装置では試料は金属製の試料皿(S)の上に置かれ、試料温度は試料皿に直結した金属棒(C)を通して制御される。試料室内は必要に応じて真空あるいは窒素置換される。これらの装置で、蛍光の強度や偏光度を連続的に自動測定する場合には、測光側の偏光板(P_2)をモーターで回転させ、光電流を時間あるいは温度に対して記録する。このときは、 P_2 の回転に伴い極大値(I_{θ})と極小値($I_{\perp}$)が交互に記録されるので、(6)および(7)式によって、偏光度と強度の変化を求めることができる¹⁰⁾。励起光束の波長は単色光フィルター(F_1)が決まるが、前編においても述べたように、蛍光の偏光度の測定においては、励起光の波長は常に蛍光性分子の吸収スペクトルの長波長側の主吸収帯に一致するように選ぶ。この場合には蛍光性分子の光学的異方性を表わす吸収軸と発光軸は一つの分子軸に一致するとして取り扱うことができ、結果の取り扱いが単純になる¹⁻³⁾。

測定において注意すべき今一つの点は、蛍光性分子の媒体中での濃度である。一般に蛍光性分子の溶液で濃度が 10^{-3} mol/l を超えると著しい濃度消偏光と濃度消光が見られる。蛍光性分子の濃度は 10^{-5} mol/l 程度の低濃度に保つべきで、例えば上記のような光学系で 100W の水銀灯を光源に用い、光電子増倍管を測光に用いるときには、 10^{-5} mol/l 以下の濃度でも十分高い精度で蛍光の偏光成分強度が測定される³⁾。

一般に蛍光の測光は励起光の入射側で行う方が光学的に単純であり、強度や偏光度の測定精度も高い。励起光

の入射光束の側方から蛍光を測定する際には、試料槽内での励起光の吸収について特に注意する必要がある。

4. 結果と考察

溶液から発する蛍光の偏光解消と蛍偏性分子の回転拡散との関係を示す(3)式を用いてコロイド粒子や蛋白質分子の大きさを測定する方法は Singletery¹⁷⁾や Weber¹⁸⁾ によって開発され、蛍光法は生物物理の分野での研究に盛んに応用されている¹⁹⁻²¹⁾。最近、前節に述べた原理に基づいて、高分子鎖のミクロブラウン運動や、高分子濃厚溶液や熔融体の内部構造、あるいは高分子固体での緩和現象など、広い意味での分子運動の研究がなされつつある¹⁻³⁾。ここでは、これらの応用の二、三の例を挙げて、蛍光現象を応用した分子運動の研究開発について考察する。

4.1 高分子鎖の溶液中でのミクロブラウン運動

形や大きさの固定している巨大分子に蛍光性基を結合させ、その溶液から発する蛍光の偏光解消の度合いから、巨大分子の回転拡散係数を求め、分子の形や大きさについての知見を得る方法¹⁸⁻²²⁾から発展し、屈曲性の高分子鎖に蛍光性基を結合させて、その分子鎖のミクロブラウン運動の緩和時間を直接求める方法が開発された²³⁻²⁷⁾。

一例として、ポリアクリルアミドの分子鎖末端に前述のウランを結合させた蛍光性高分子の希薄水溶液についての結果を第9図に示す。蛍光の偏光度の逆数 ($1/p$) は溶媒の (T/η) に対して直線関係を示す。この直線の傾斜から(1)式によつて分子鎖セグメントの回転の緩和時間(ρ)を求めることができる。その緩和時間と高分子の分子量との関係を第10図に示す。緩和時間は 10^{-9} 秒程度であるが分子量の増加と共に増加し、希薄溶液で

第9図 ポリアクリルアミド分子鎖末端にウランを結合した蛍光性高分子の水溶液における蛍光の偏光度(p)と溶媒の(T/η)の関係。高分子の濃度は 10^{-2} g/100 ml, 分子量は $a: 23 \times 10^4$, $b: 8.4 \times 10^4$, $c: 3.5 \times 10^4$

第10図 ポリアクリルアミドの希薄水溶液における分子鎖セグメントの回転の緩和時間(ρ)と分子量との関係。但し●は遊離のウランの水溶液中での回転の緩和時間。

第11図 ポリアクリルアミドの濃厚水溶液における分子鎖セグメントの回転の緩和時間(a, b), および同溶液中での遊離ウランの回転の緩和時間(c)と高分子濃度(c)との関係

の分子鎖運動と分子鎖長の関係を示している。また溶液中で高分子鎖の分子内あるいは分子間の相互作用によってミクロブラウン運動が変化する場合は、例えば helix-coil の転移が起るようなときには、蛍光の偏光度が顕著に変化することが観察されている^{20, 21)}。

4.2 高分子濃厚溶液の内部粘度

溶液中の高分子の濃度が高くなるにつれて、分子間の相互作用のために、分子鎖のミクロブラウン運動は次第に緩慢になり、緩和時間は 10^{-9} 秒程度から 10^{-7} 秒近

くになることが、蛍光の偏光度から観察される。第11図には第9図に示した偏光性ポリアクリルアミドの水溶液から発する蛍光の偏光度から求めた緩和時間を濃度100%までの全濃度領域にわたって示す。濃度が50%以上で分子鎖運動の分子量依存性は見られなくなっている。同じ図に、ポリアクリルアミド水溶液中に分散させた高分子鎖に結合していない遊離のウラン分子からの蛍光の偏光度から求めた緩和時間も高分子濃度に対してプロットしてあるが、この遊離蛍光性分子の回転の緩和時間は希薄高分子溶液では 10^{-10} 秒程度であるが、極く濃厚溶液ではほぼ分子鎖セグメントとの運動の緩和時間 10^{-7} 秒近くになっている²⁸⁾。

高分子溶液中での低分子の拡散から溶液内の局所的な分子運動の指標としての local viscosity (内部粘度)を知ることができる²⁸⁾。蛍光性分子の高分子溶液内での回転の緩和時間と同じ分子の純溶媒中での緩和時間の比からこの local viscosity を求めることができる。ナフタ

第12図 ナフタセンの回転拡散から求めたポリスチレンベンゼン溶液の内部粘度 (local viscosity) と高分子濃度との関係

第13図 ホワイトテックス蛍光性染料のアミルアルコール溶液における蛍光偏光度(p)と溶媒の (T/η) との関係

セン分子のポリスチレンベンゼン溶液中での回転の緩和時間から求めた local viscosity と高分子濃度の関係を第12図に示す¹⁹⁾。濃度の増加と共に段階的に内部構造が形成されて行くことがよく表われている。

乾式紡糸やフィルムの形成時における高分子鎖の挙動と固体構造の形成過程もこのような方法によって連続的に観察することが可能である。

4.3 高分子溶融体の内部構造

高分子溶融体の内部構造も、濃厚溶液の場合と同様に、適当な蛍光性分子を系中に分散させて蛍光の偏光度を測定することによって研究することができる。この場合にも観察の対象となる内部構造の領域は使用する蛍光性分子の大きさとその励起寿命によって規定される。一例として、スチルベン誘導体の蛍光性分子 whitex (住友化学) の分子構造とその低分子溶媒中での蛍光偏光度と媒体の (T/η) との関係を第13図に示す。この蛍光性分子の場合も(3)式に示された関係がよく成立していることが判る。したがって、蛍光の偏光度から直接媒体の内部状態を local viscosity あるいは回転の緩和時間を指標として測定することができる。この蛍光性分子をポリエチレン(高密度)溶融体中に分散させて、蛍光の偏光度を温度の函数として求めた結果を第14図に示す。溶融体の温度の低下と共に分子運動は抑制され、蛍光の偏光度は上昇する。媒体の固化温度に達すると結晶化によって蛍光は散乱され測定される偏光度は点線で示すように急激に落ちる。同様の測定を低分子の n -パラフィンから高分子のポリエチレンに至る広い分子量範囲の溶融体について行った結果をまとめて第15図に示す。同一の温度では勿論媒体の分子量の大きいほど分子運動はおそく蛍光の偏光度は高い。この蛍光偏光度から求めたそれぞれの溶融体の local viscosity と温度との関係を第

第14図 ホワイトテックスの溶融ポリエチレン(高密度)中での蛍光偏光度(p)と媒体の温度との関係。

第 15 図 n -パラフィンおよびポリエチレン溶融体中のホワイテックスからの蛍光偏光度と媒体温度との関係

第 16 図 n -パラフィンおよびポリエチレン溶融体の内部粘度 (local viscosity) と温度との関係

16図に示す。local viscosity およびその見かけの活性化エネルギーも分子量と共に増加しているが、興味あることは local viscosity は高分子量のポリエチレンになるにつれて分子量に無関係となり、むしろ分子鎖の分岐の影響が顕われてくることである。低密度のポリエチレンの方が高密度のそれよりも一般に高い local viscosity を示し、分子鎖の分岐によってセグメント運動が束縛されていることをあらわしている。このような方法によって測定される local viscosity は内部構造におけるセグメントの運動を反映しているため、溶融体のマクロな溶融粘度とは第 17 図に示すように著しく異なっている。特に local viscosity が分子量に無関係となる高分子領

第 17 図 パラフィン溶融体の溶融粘度と内部粘度の分子量依存性

第 18 図 6-ナイロン中に分散したオーラミンOの蛍光収率と蛍光偏光度の温度依存性

域において溶融粘度は急激に増大する。溶融体の固化点近傍における内部構造は結晶化機構と関連して今後の興味ある研究課題である^{8,30,31)}。

4.4 高分子固体の多重転移現象

高分子固体に2.2で述べたような分子内回転の可能な蛍光性分子を分散させて、蛍光の強度を温度を変えながら測定すると、固体内での分子鎖部分の運動を反映して蛍光強度が変化する^{2,6,32-34)}。

一例として、第 18 図に 6-ナイロンに分散させた前述のオーラミンOが発する蛍光の強度と偏光度の温度変化の状態を示す。第 5 図に示したグリセリン溶液の場合と異なり、蛍光の収率は温度の上昇と共にいくつかの転移現象を示しながら低下している。この蛍光収率と偏光度の値から(4)および(5)式によって、固体中での蛍光性分子の分子内回転の緩和時間(ρ_{in})と分子全体の回転の

第 19 図 種々のナイロン中でのオラミン O の分子内回転の緩和時間 (ρ_{in}) の温度依存性

緩和時間 (ρ_{ex}) を求めることができる。 ρ_{in} は特にガラス転移温度以下の低温部での多重転移現象をよく反映し、一方 ρ_{ex} はガラス転移温度以上での分子鎖の運動状態を表わす。第 19 図には種々のナイロンについてこの ρ_{in} の温度変化を示した。低温部での多重転移とその高分子構造との関係が明らかにあらわれている。ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリアクリロニトリルなどその他種々の高分子固体において、この方法で多重転移の現象が観察されている。この測定では単に転移温度を観察するのみでなく、広い温度範囲にわたって分子運動の状態を連続的に測定することができる。高分子固体の熱処理過程における分子鎖の挙動や、重合条件の異なる重合体の熱的性質の相異を分子鎖の構造と運動状態の関係から究明するのに有効な研究手段となり得る。

前編において述べた分子配向の測定とこの分子運動の測定を同時に行ない、高分子繊維の熱処理による配向緩和の現象も観察され、高分子の糸条形成に関する多くの興味ある知見が得られている^{35,36)}。また高分子フィルムにおける分子運動と配向挙動の連続的観察によって、フィルムの熱延伸と熱収縮の機構についての研究もなされている³⁷⁾。

5. 結 論

前編では蛍光性分子の二重の光学的異方性を応用した分子配向挙動の新しい測定法について述べ、ここでは、同様の光学的異方性と励起寿命の両特性を組合せて、高分子系での分子運動を研究する方法についての考察を進

めた。高分子を含む系における分子運動の研究には緒論にも述べたように種々の方法が開発されているが、この蛍光法は特に分子鎖部分や側鎖の運動に対応する短い緩和時間の領域における直接的な測定方法として多くの特徴をもっている。

蛍光法はその測定装置が比較的簡単であり、また測定結果の連続的記録も容易であるため、高分子濃厚溶液や熔融体から固体への転移過程あるいは高分子固体の熱処理過程におけるミクロな領域での分子鎖挙動の研究に適用することができる。特に結晶性高分子についてはこれらの過程における内部構造の転換機構には未だ解明されない問題も多く、蛍光法によって得られる分子鎖の運動と配向挙動に関する知見と他の種々の分子挙動の測定法による結果との総合的な考察は今後の興味ある課題ということができる。

文 献

- 1) 西島安則; 高分子, 13, 80 (1964)
- 2) 西島安則; 高分子, 13, 166 (1964)
- 3) 西島安則; 高分子, 13, 238 (1964)
- 4) 西島安則; 高分子, 15, 868 (1966)
- 5) 西島安則; 日本化学繊維研究所講演集, 17, 29 (1960)
- 6) 西島安則; 日本化学繊維研究所講演集, 21, 23 (1964)
- 7) 西島安則; 日本化学繊維研究所講演集, 22, 1 (1965)
- 8) 西島安則; 日本化学繊維研究所講演集, 24, 1 (1967)
- 9) 西島安則; 繊維と工業, 1 (1968)
- 10) 西島安則; “拡散係数(液相)”, 実験化学講座, 続 I (日本化学会編), 第 5 章, 丸善, 1966
- 11) V. L. Levshin; Z. f. Phys., 26, 274 (1924)
- 12) F. Perrin; Ann. Phys., 12, 169 (1929)
- 13) G. Oster, Y. Nishijima; Forsch. Hochpolym-Forsch., 3, 313 (1964)
- 14) G. Oster, Y. Nishijima; J. Am. Chem. Soc., 78, 1581 (1956)
- 15) Y. Nishijima T. Midorikawa; Repts. Progr. Polymer Phys., Japan, 8, 135 (1965)
- 16) G. Oster, Y. Nishijima; “Fluorescence Techniques”, Newer Methods of Polymer Characterization, (ed. B. Ke), Chapt. 5, Interscience Publishers, New York, 1964
- 17) C. Singleterry, L. A. Weinberger; J. Am. Chem. Soc., 73, 4574 (1951)
- 18) G. Weber; Biochem. J., 51, 145, 155 (1952)
- 19) G. Weber; “Rotational brownian motion and polarization of the fluorescence of solution”, Advances in Protein Chemistry, Vol. VIII, (ed. M. L. Anson, K. Bailey J. T. Edsall) Academic Press, New York, 1953
- 20) 高木俊夫; “ケイ光の偏光解消”, 新しい生物物理化学研究法(上) (伊勢村寿三, 田仲二郎, 野田春

- 彦, 宮沢辰雄 編) 化学同人, 1967
- 21) 西島安則; “蛍光の偏光解消”, 統生物物理学講座 III, (日本生物物理学会編), 吉岡書店, 1968
 - 22) R. F. Steiner, H. Edelhoch; Chem. Rev., 62, 457 (1962)
 - 23) Ph. Wahl; J. Polymer Sci., 29, 375 (1958)
 - 24) Y. Nishijima; “Luminescence of Organic and Inorganic Materials”, (ed. H. P. Kallmann, G. M. Spruch), p. 235, John Wiley, New York, 1962
 - 25) Y. Nishijima, A. Teramoto, M. Yamamoto, S. Hiratsuka; J. Polymer Sci., A-2, 5, 23 (1967)
 - 26) A. Teramoto, S. Hiratsuka, Y. Nishijima; J. Polymer Sci., A-2, 5, 37 (1967)
 - 27) A. Teramoto, M. Morimoto, Y. Nishijima; J. Polymer Sci., A-1, 5, 1021 (1967)
 - 28) Y. Nishijima, G. Oster; J. Polymer Sci., 19, 337 (1956)
 - 29) Y. Nishijima, Y. Mito; Repts. Progr. Polymer Phys. Japan, 10, 139 (1967)
 - 30) Y. Nishijima, M. Saito; Repts. Progr. Polymer Phys. Japan, 10, 135 (1967)
 - 31) 西島安則, 古市逸郎; 第 17 回高分子学会年次大会要旨集, p. 322 (1968)
 - 32) Y. Nishijima, T. Miderikawa, F. Taki; Repts. Progr. Polymer Phys. Japan, 8, 139 (1965)
 - 33) Y. Nishijima, J. Seki, T. Kawai; Repts. Progr. Polymer Phys. Japan, 10, 473 (1967)
 - 34) 西島安則, 河合孝夫, 山本浩造; 第 17 回高分子学会年次大会要旨集, p. 289 (1968)
 - 35) 西島安則, 関 淳次; 日本化学会第 21 年会予稿集, p. 2676 (1968)
 - 36) 関 淳次; 学位論文, 京都大学工学部, 1968
 - 37) 西島安則, 小川貫山; 第 17 回高分子学会年次大会要旨集, p. 325 (1968)

70年代の電子計算機

1970年代のIBM電子計算機Xの計算機の設計について、フィラデルフィアで行なわれた(2月14~16日)国際回路会議でM. O. Paleyは次のように述べている。現在のIBM 360シリーズより1,000倍も高性能になるこの計算機Xは、1/3 ns 遅延と1 ns の伝搬時間をもつゲートが必要となり、この速度を達成するには1 in²あたり200回路を含むLSI(大規模集積回路)が使われるだろう。ただ問題は低速の周辺機器(たとえばブラウン管、写真プリンタ、データ通信装置系など)と高速計算機をいかに結合させるかである。今のところ360シリーズの50倍ぐらいしか速くできそうもない。

LSIは記憶装置としては最上で、その寸法が小さいために伝搬時間をきわめて短かくできるが、このような無理な集積化は疑問であるとベル電話研究所のT.

Finchは批判している。彼は、われわれの技術的社会で有益と思われる情報を提供するには数千万ビットの記憶容量が必要であるので、たしかに低価で高速の大容量集積化が必要であるといっている。

また同じベル電話研究所のM. G. Sticklerによると、LSIは内部結合および機能が複雑化してきたためさらに多くの計算機の助けを借りた設計が必要になり、今後システム中にLSIを使うには特に次の二つの問題点があるとしている。

(1) 売主と顧客の関係。顧客の独自の用途に合うようにするに多くの討議が必要となるのでこれをどうやって減らすか。

(2) 機能的(論理)および装置(電圧、電圧、ターン、オフ)の二つのレベルに関する試験。

C 397 Electron Design 16 [3] 21~22 (1968)

「日本科学技術情報センター「海外技術ハイライト」から転載)