

物性化学 第4回

色 (色素) ・ 屈折材料

物性の分野では，光と物質との相互作用は非常に重要なテーマの一つである。
今回はそのような中から，有機物の色および光の屈折に関して扱っていく。

有機物の色

その構造と色との関係

物質の色 ≡ 光の吸収

分子（や原子）は特定の波長の光を吸収できる。

光の吸収とは、分子がその光のもつエネルギーを丁度吸収できることを意味する。

短波長



γ 線*：原子核内の励起のエネルギー領域

X線*：内殻電子の励起のエネルギー領域

紫外線：価電子励起（結合のエネルギー領域）

可視光：価電子励起（電荷移動，錯体内での励起）

赤外線：主に分子内での振動の励起



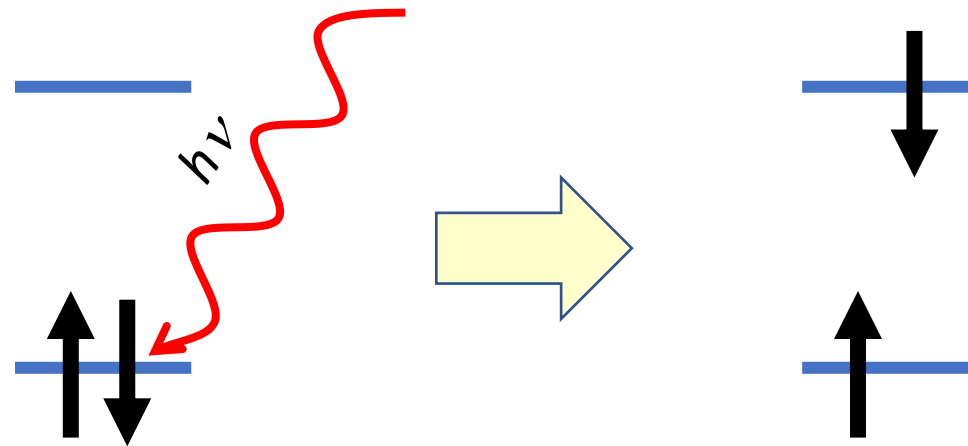
マイクロ波：主に分子間での振動や分子回転の励起

長波長

*本来，X線と γ 線は発生原因で区別される（励起状態の原子核が緩和するときに出てくるのが γ 線）のだが， 0.1 \AA 以下程度の波長（ 0.1 MeV 以上のエネルギー）の光を γ 線と呼ぶことも良くある。

(紫外線や) 可視光の吸収：価電子の励起

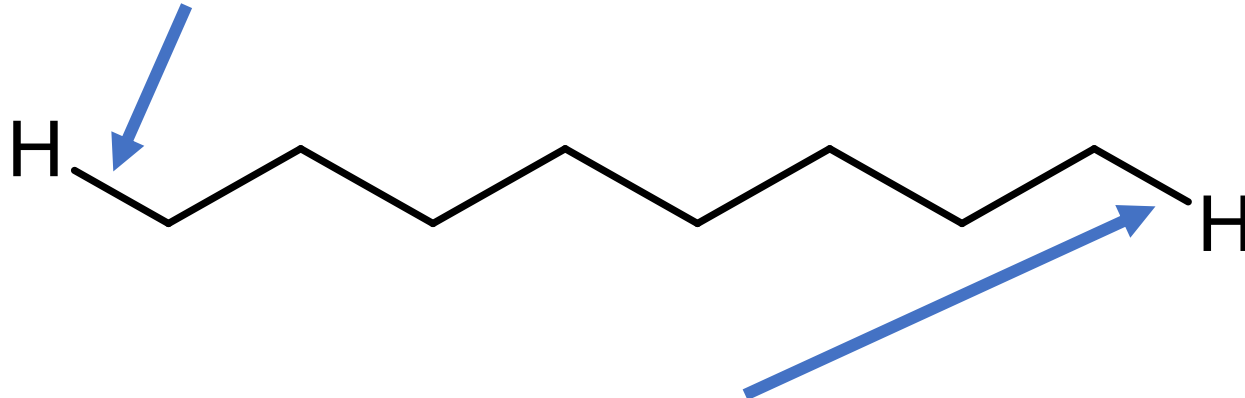
価電子の励起では，電子がエネルギーの低い軌道から，エネルギーの高い別の軌道に叩き上げられる。



この時、「最初に電子がいる軌道」と「最終的に電子がいる軌道」との間にある程度の軌道の重なりがないと、電子は移動することができない。

(電子が移動するには、軌道の重なりが必要)

そのため、この辺の結合の電子が



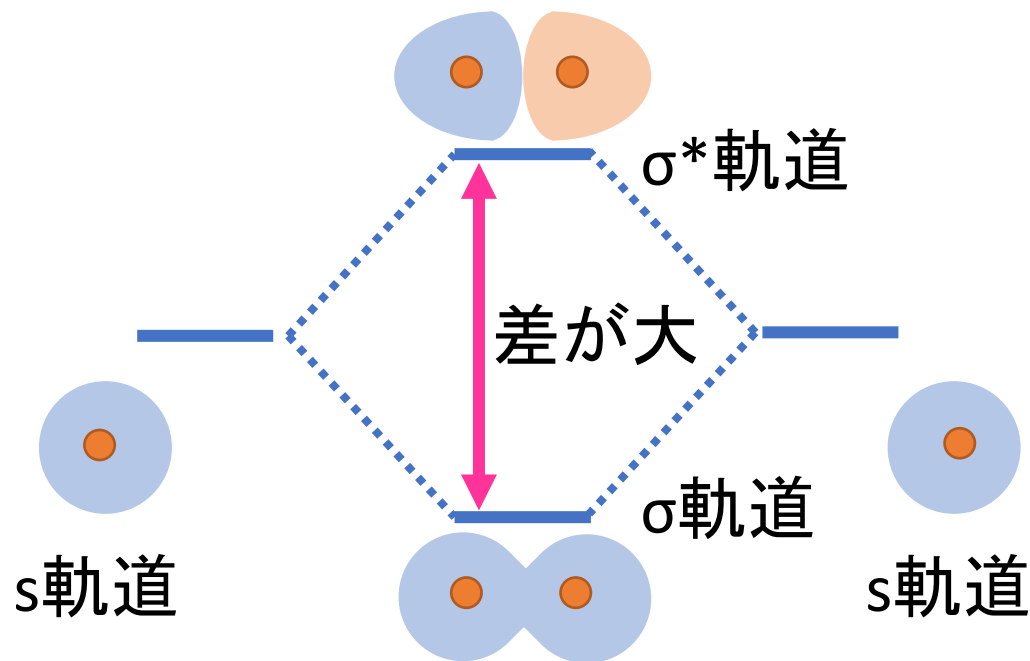
こちらの軌道に飛ぶことはほぼ不可能

※ σ 結合の軌道は局在しているのです、遠くの軌道との重なりはほぼゼロ。(π 軌道で繋がっているなら別)

もし、今考えている軌道が σ 結合の結合性軌道なら、電子が励起で移動しやすいのは同じ場所の反結合性軌道になる。

(実際には細かいルールがあるが、ここでは省略)

ところが σ 結合の場合、結合性軌道と反結合性軌道のエネルギー差は非常に大きく、紫外線より短波長の光でしか励起できない。



エネルギー差：

1000 kJ/mol前後

単純計算した波長：

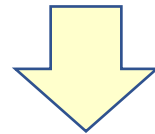
100 nm前後 (紫外線)

※通常の分子では、 σ 結合だとほぼ確実に200 nm以下

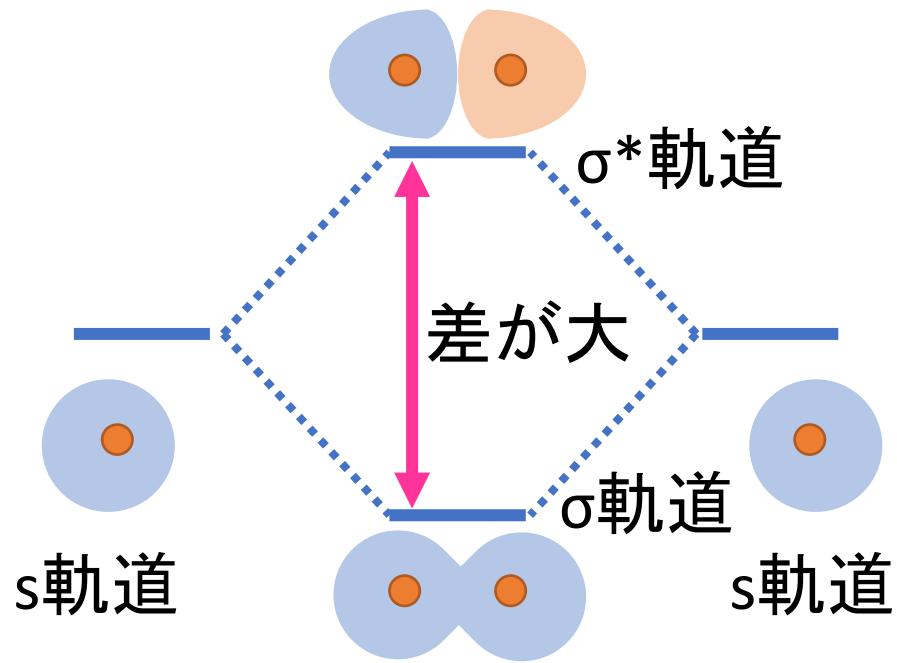
もっと長波長（→ 可視光に近い側）の光を吸収して，目に見える色にするにはどうすれば良いか？

電子が励起される際，もともと電子がいる軌道（今の話の例では，エネルギーの低い結合性軌道）と，励起された先の軌道（エネルギーの高い反結合性軌道）のエネルギー差が小さければ良い。

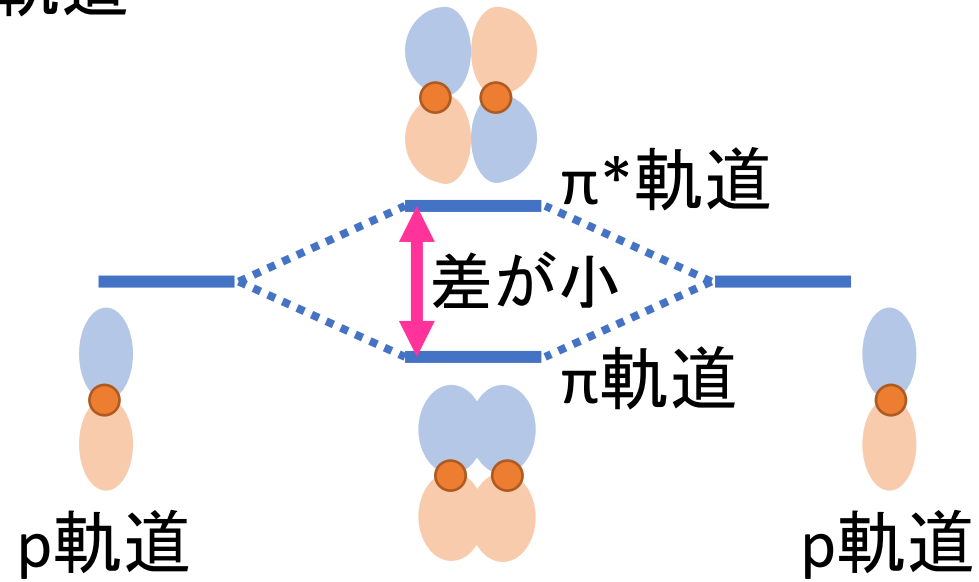
分子軌道の分裂幅を小さくするには？

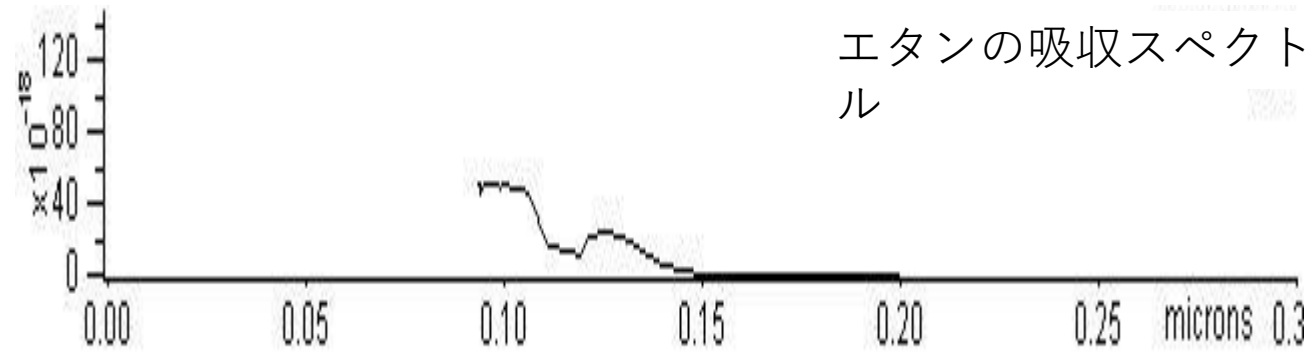


重なりが小さい π 結合の利用

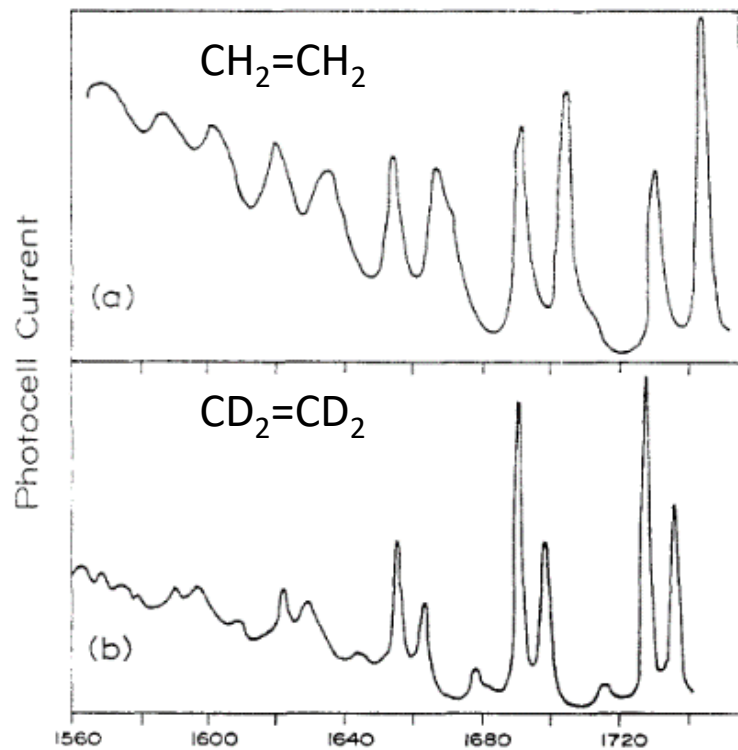


重なりが小さいほど、
分裂幅は小さい
(重なり0 = 分裂0)





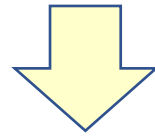
<http://vpl.astro.washington.edu> & Dave Crisp



π 結合をもつエチレンは長波長側に吸収がズレてくる。しかし、可視光にはまだ足りない。

Wavelength (\AA) A.J. Merer and R.S. Mulliken, *Chem. Rev.*, 69, pp 639–656 (1969)

軌道の間隔をもっと狭くするには，どうすれば良い？



π 系をもっと広げれば良い

物理の側からの説明

電子のエネルギー（等）はシュレディンガー方程式を解いて求めることができる。

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right\} \psi(r) = E \psi(r) \quad \left(\psi(r) \equiv \psi(x, y, z), \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$$

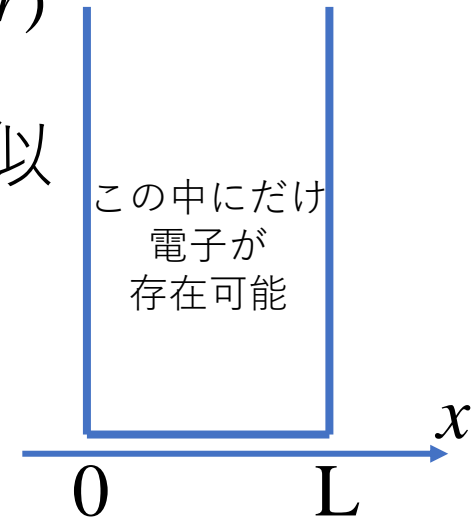
3次元だと解くのは大変なので、とりあえず1次元を考える。

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x)$$

π 電子系のポテンシャルを、井戸型で近似

$$V(x) = 0 \quad (0 \leq x \leq L)$$

$$V(x) = \infty \quad (x < 0, L < x)$$



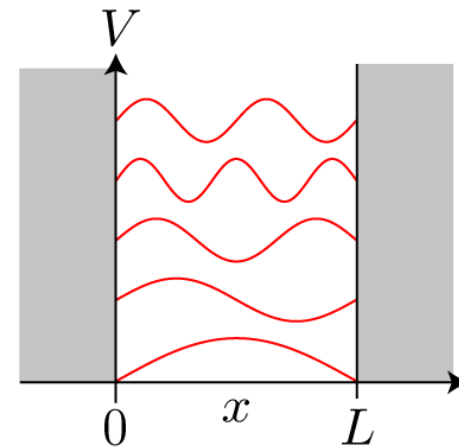
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = E\psi(x) \quad (0 \leq x \leq L)$$

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \infty \right\} \psi(x) = E\psi(x) \quad \therefore \psi(x) = 0 \quad (x < 0, x > L)$$

- 2階微分してもとの関数の定数倍 (sinやcosが該当)
- $x=0$ と $x=L$ で $\psi=0$ に一致 (sin($n\pi x/L$) が満たす)
- 二乗して全空間で積分すると1 (規格化定数が決まる)

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \quad n: \text{正の整数}$$

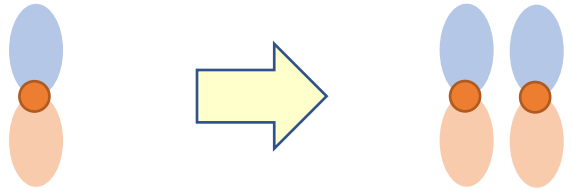
$$E = \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2mL^2}$$



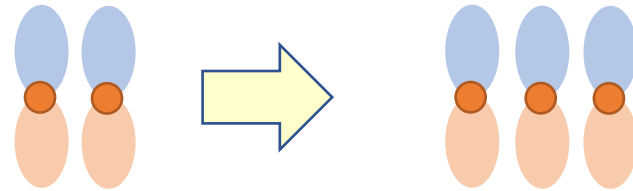
電子が閉じ込められている範囲 (L) が大きいほど、エネルギー準位の差は狭い。

化学の側からの簡単な説明

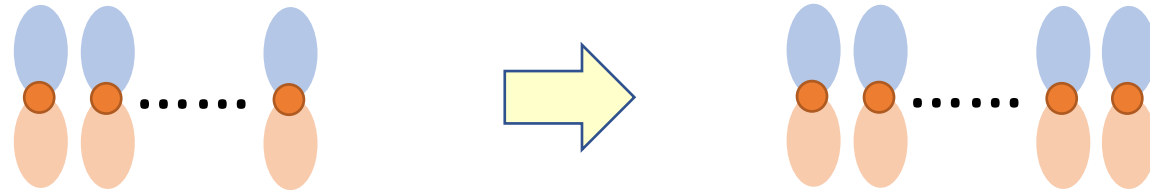
n 個のp軌道からは、 n 個の π 軌道（分子軌道）が出来る。



1から2：変化は大きい

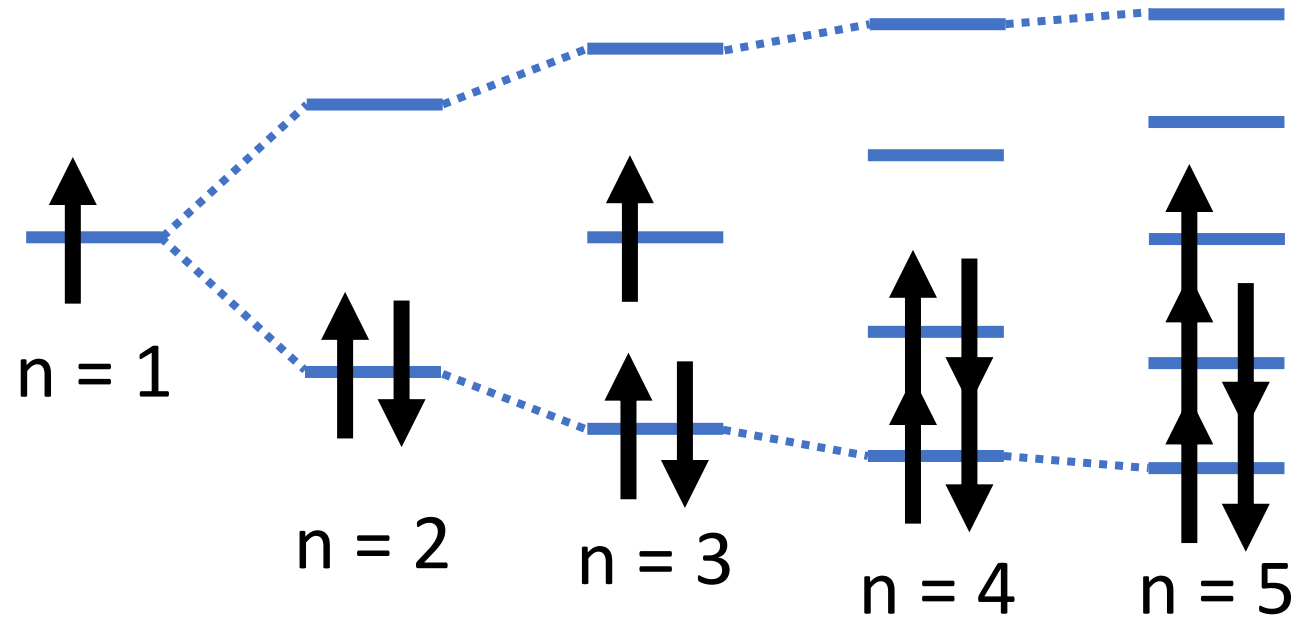


2から3：変化は減るはず



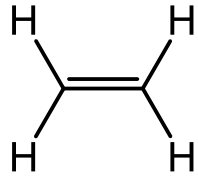
1000から1001：1つぐらい軌道を増やしても、ほとんど変化しないはず

軌道のエネルギーで予想すると..... (下図は適当)

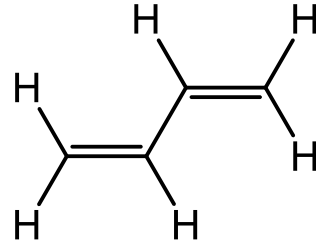


π 結合に参加する軌道の数が増えるほど、最もエネルギーの高い軌道と最も低い軌道の差の増え方は減る。一方、その間にある軌道の数も1ずつ増えるので、結果として軌道の間隔は狭くなっていく。

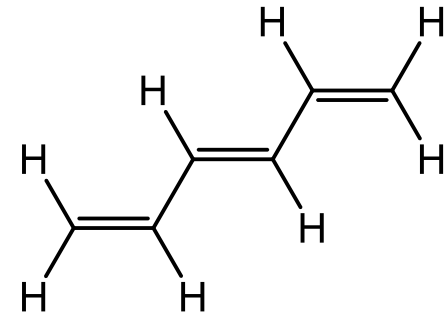
具体例：



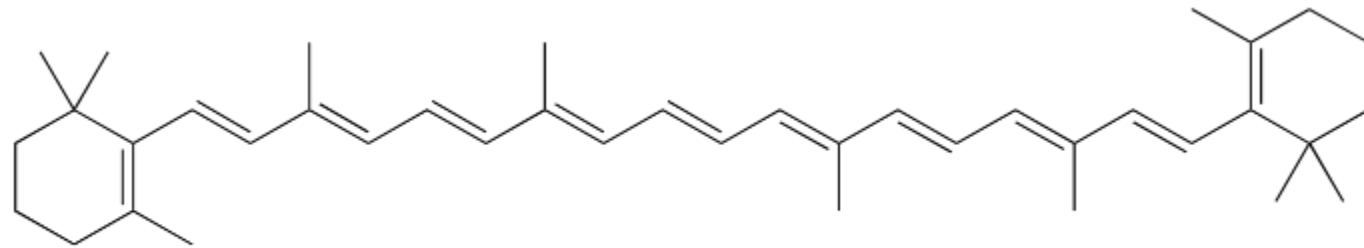
$$\lambda_{\max} = 165 \text{ nm}$$



$$\lambda_{\max} = 217 \text{ nm}$$



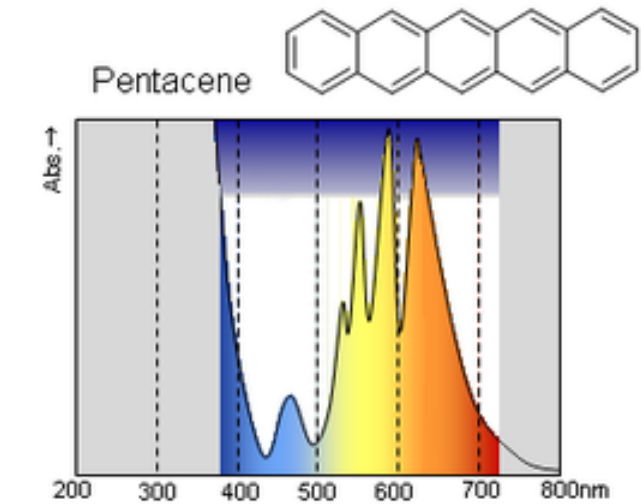
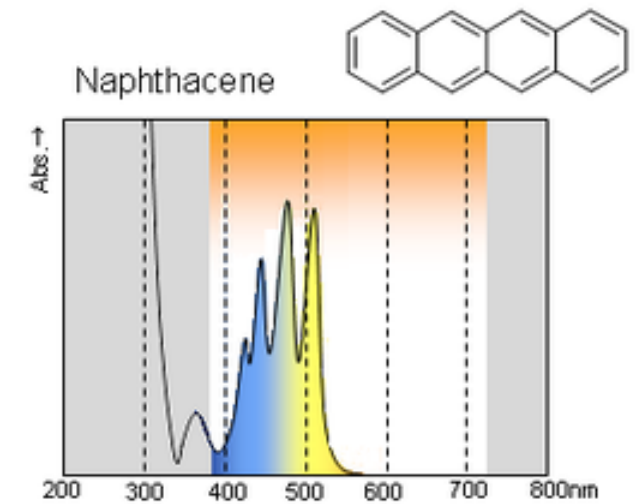
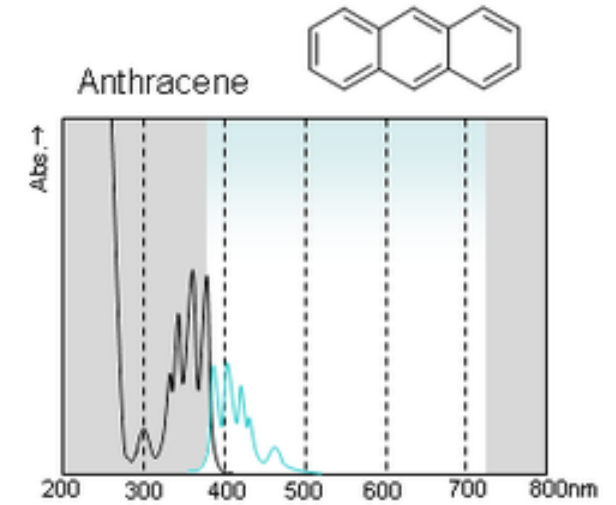
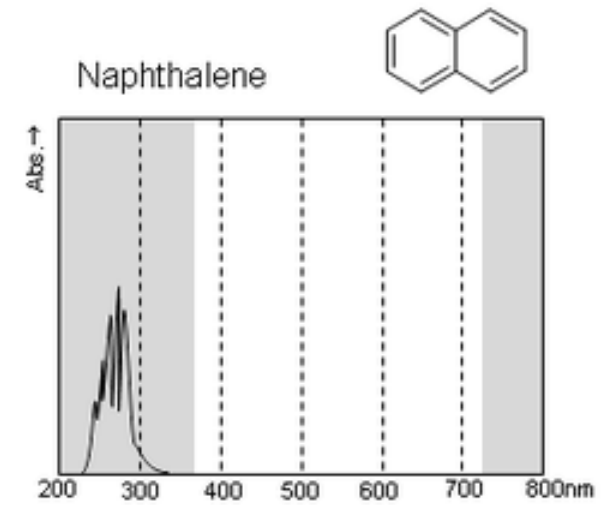
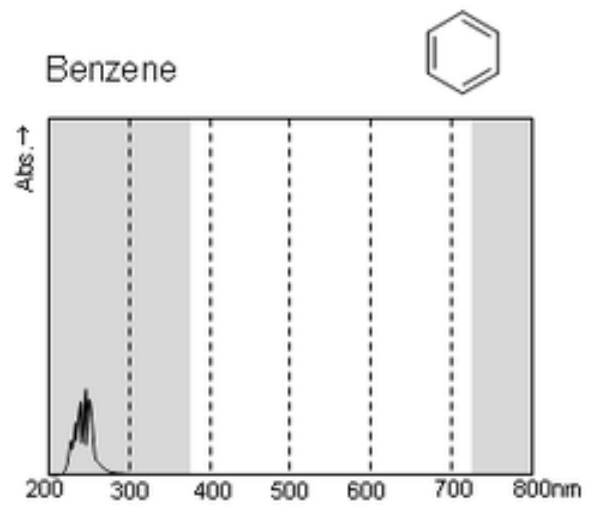
$$\lambda_{\max} = 258 \text{ nm}$$



β-carotene

$$\lambda_{\max} = 451 \text{ nm} \text{ (青色光. 補色は黄色)}$$

中央で切断されビタミンAに変換. いわゆるカロテン (カロチン).
生成したビタミンAは光受容体のロドプシンでも使用される.



wikipedia日本語版より (<https://ja.wikipedia.org/wiki/アセン>) .
図は概略であり，正確ではない。

要するに，色素として利用できるような有機物は，広い π 系を持った分子が多い。

（遷移金属錯体の可能性もあるが，今回は省略）

π 系の形状によって，吸収できる光の波長がほぼ決まってくる。

その基本骨格にさまざまな置換基を導入することで，吸収波長を微妙にずらしたり（色の調整），吸光度を上げて色を濃くしたり，といった事が行われている。

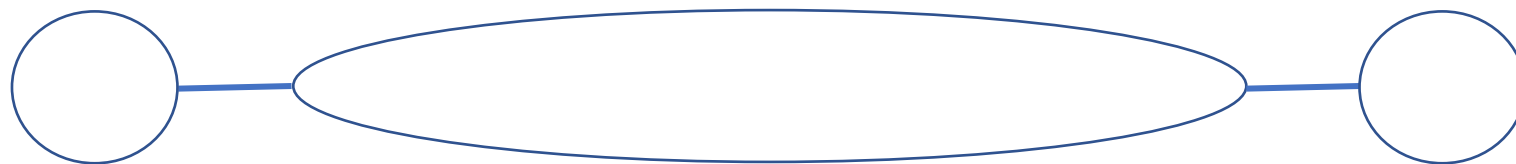
Push-Pull型の分子設計

先に示したように、 π 系化合物の多くは紫外や紫といった短波長領域に吸収をもつ。そのため色素を設計する際には「どうやって長波長の光を吸収させるか？」が問題となる。

良く利用されている分子設計が、共役系の両端それぞれに

- ・ 電子供与性の置換基 (π 系に電子を押し込む。Push)
- ・ 電子吸引性の置換基 (π 系から電子を引き込む。Pull)

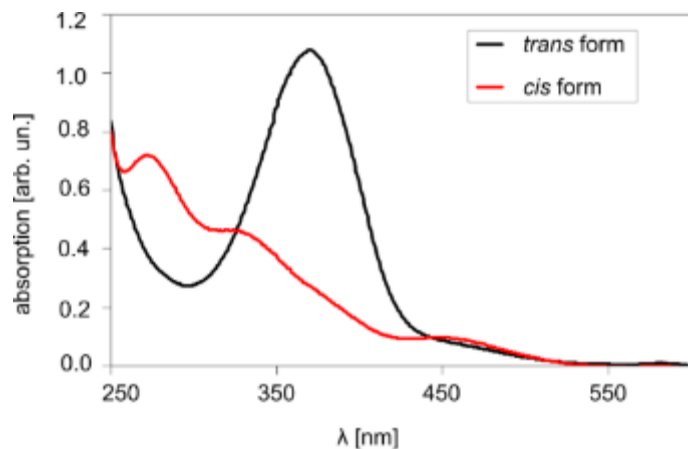
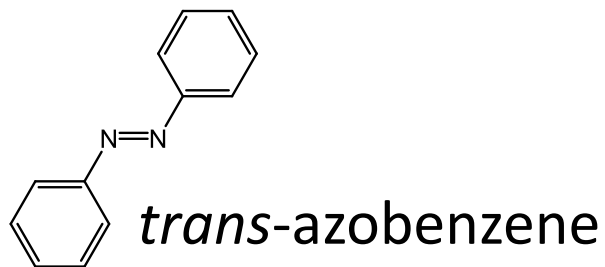
という2種類の置換基を導入する手法である (Push-Pull型)。



電子供与基

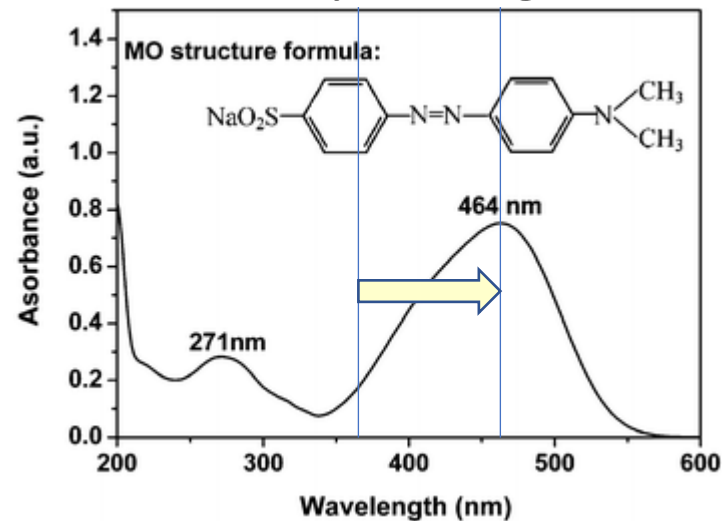
電子吸引基

Push-Pull型の分子設計

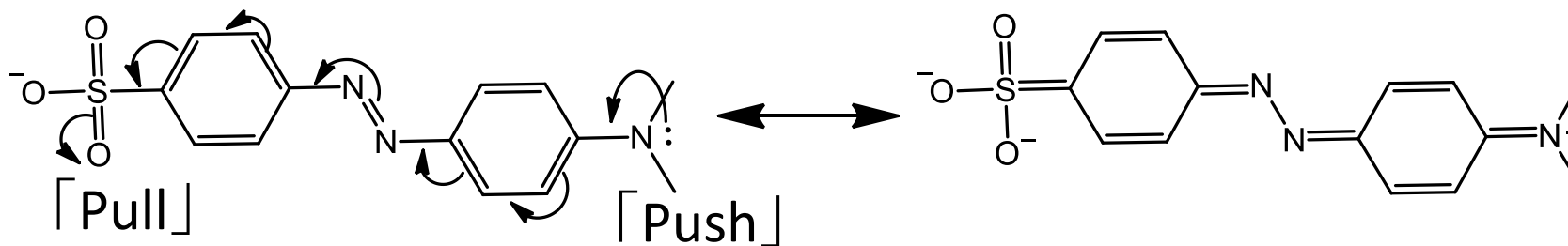


doi:10.3762/bjnano.2.93

methyl Orange

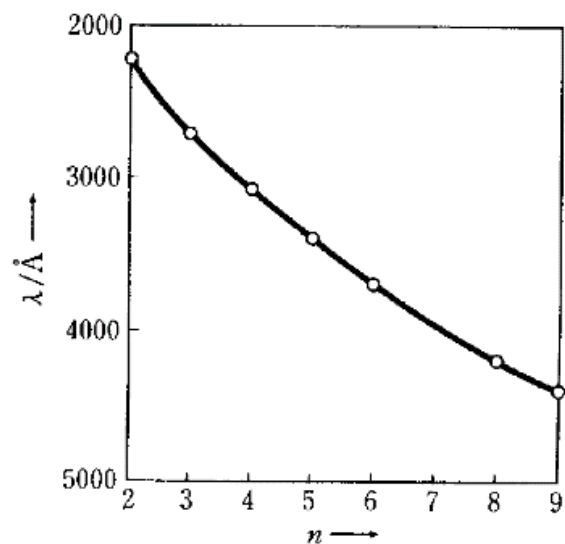
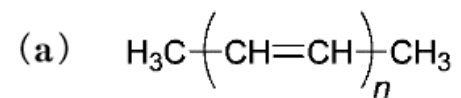


doi:10.1155/2012/767905



※余分な形式電荷が出るので、実際には右の共鳴構造の寄与は大きくない

Push-Pull無し



Push-Pull有り

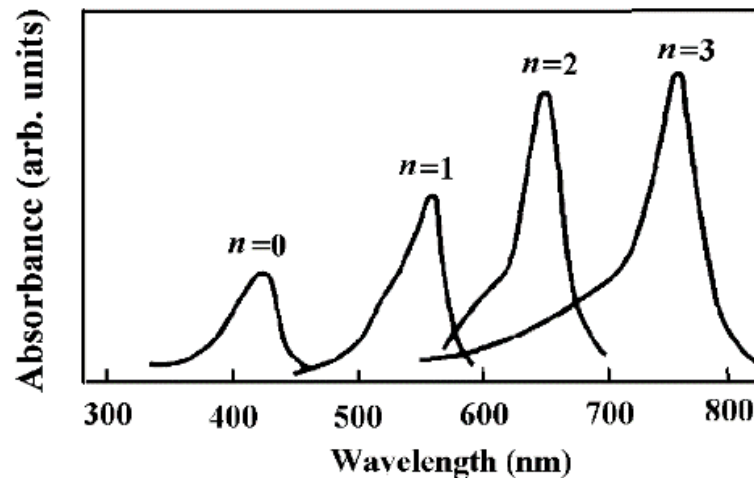
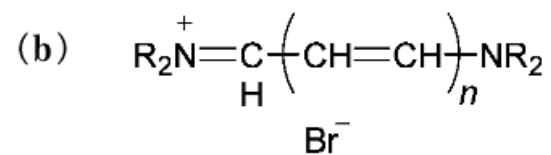
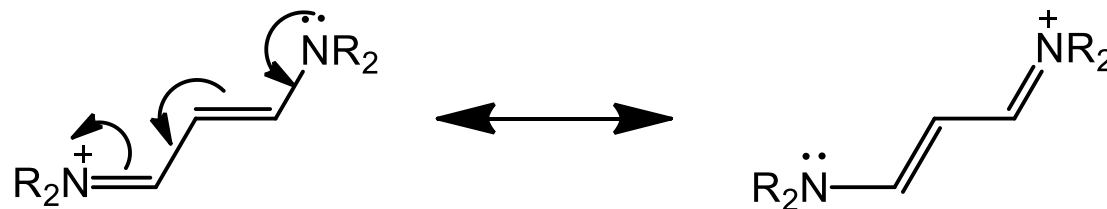


Fig. 8 ポリエンとシアニン色素の吸収極大

水口 仁：「物質の色と構造について(1)」より



Push-Pull型の分子設計が効く理由

- π 系の端にあるPush側から，反対の端のPull側までの広い領域で電子がきっちり移動できるので，広い π 系の共鳴が起こる（ π 系が大きく広がる \rightarrow 準位間隔下がる）
- Push側 = 電子を押し出しやすい
= 既に電子の入っている軌道の準位が高い
- Pull側 = 電子を受け取りやすい = 空の軌道の準位が低い
∴ 埋まっている軌道と空いている軌道の間隔が近づく

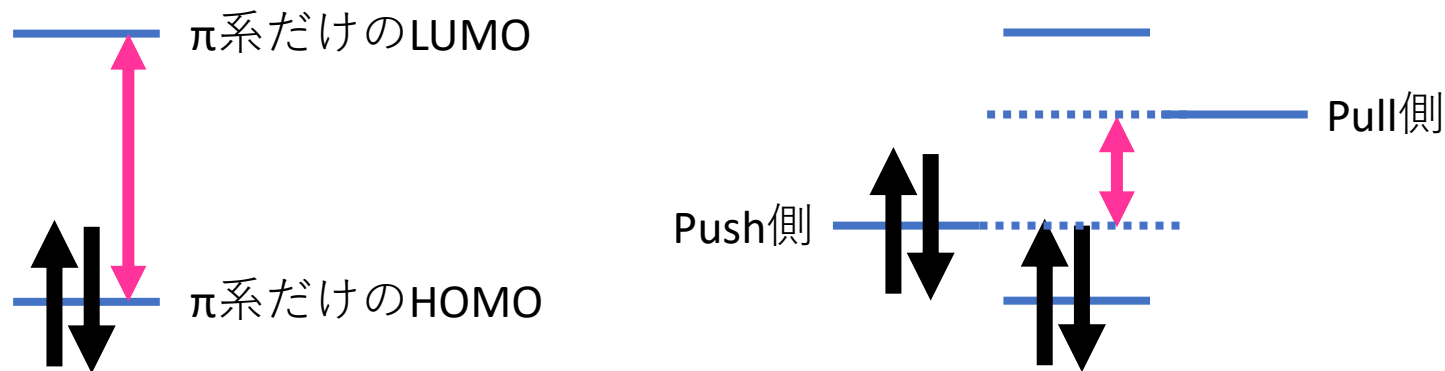
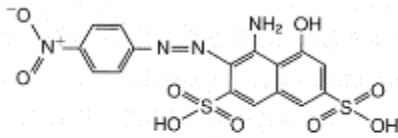
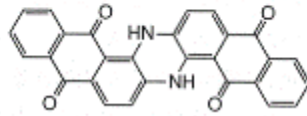
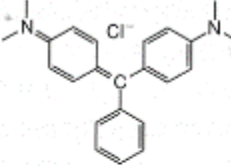
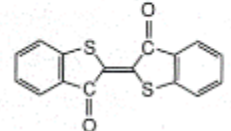


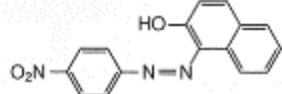
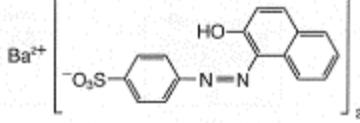
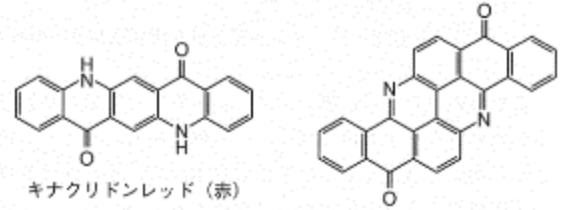
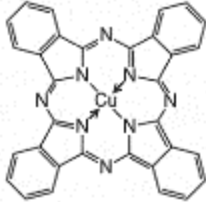
表 2・4 代表的な染料の構造

種類	特徴	代表的な例
アゾ染料	発色団としてアゾ基をもち、多くの種類があり、使用されている染料の大半を占める。	 <p>ナフトール・ブルーブラックB</p>
アントラキノロン染料	アントラキノロン骨格をもつ多環芳香族化合物で、アゾ染料につぐ重要な染料。光安定性にすぐれ、色調も鮮やか。	 <p>インダントロン</p>
塩基性染料 (カチオン染料)	色素イオンがカチオンとなる染料。鮮やかで直接染色できるが、やや耐光性に劣る。トリアリールメタン系、アゾメチン系などがある。	 <p>マラカイトグリーン</p>
インジゴイド染料	-CO-C=C-CO-発色団をもつ染料。インジゴやチオインジゴなど。	 <p>チオインジゴ</p>

代表的な染料

(染料：水か溶媒に溶ける)

表 2・5 代表的な顔料の構造

種類	代表的な例
不溶性アゾ顔料	 <p>バラレッド (赤)</p>
アゾレーキ顔料	 <p>オレンジII (橙)</p>
縮合多環顔料	 <p>キナクリドンレッド (赤) スレンイエローG (黄)</p>
フタロシアニン顔料	 <p>フタロシアニンブルー (青)</p>

代表的な顔料

(顔料：水や溶媒に溶けにくい)

※不溶な微粒子が分散した状態で使用

なお，固体中では，分子がどのように集積しているか（どのような重なり方をしているか）でも色が変わる．

このため，溶液中（分子が孤立している状態）での色と，固体中での色が大きく異なる場合もある．

※特に， π が重なったりすると色の変化が出やすい．

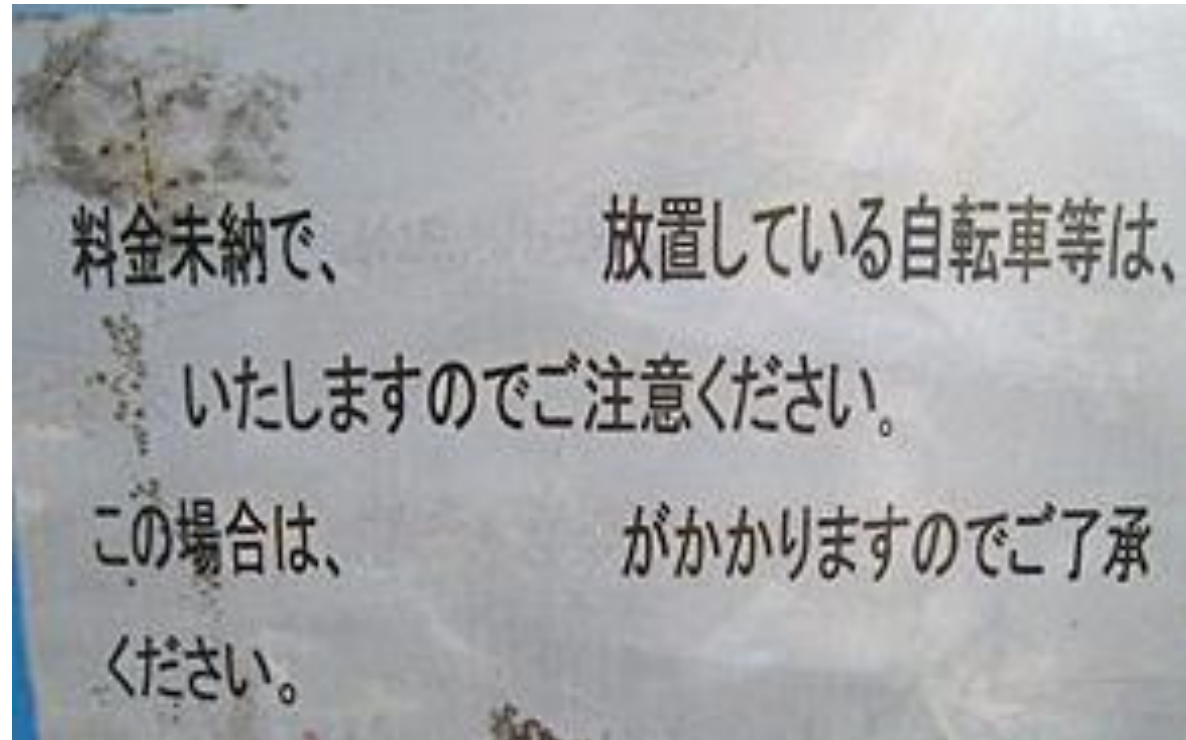
このあたりをきちんと扱うには，分子の励起状態での相互作用など色々と考える必要があるのだが，今回は時間の関係上省略する．

色（吸収波長）と濃さ（吸光度の大きさ）以外でも、色素には重要な点がある。それが耐候性・耐光性である。

色素は光を強く吸収する。という事は励起状態の分子が生じるため、そこそこ反応性が高い。これが空気中の酸素などと反応すると、色素が酸化により分解され、色を失ってしまう（褪色）。特に有機色素の多くは π 電子系を持ち、これもまた酸化に比較的弱い（ π 結合が切れ、酸素と結合を作ってしまう）。

※特に黄色（紫～青を吸収）～赤系（青～緑を吸収）の色素は、エネルギーの高い短波長の光を吸収する（また、緑は地上に届く太陽光で一番総エネルギーが大きい）ため、分子が高いエネルギーを持ちやすく、劣化が早い。

良くあるパターン：強調したいところほど消える
(昔からよくネタにされがちである)



<https://dailyportalz.jp/b/cs/koneta/detail/081015084104/1.htm>

耐光性を上げる手段としては、

- ・ 反応しやすい部分（例えばある場所のHが外れやすい）をあらかじめ見極め、その部分に反応性の低い置換基を付ける事で反応を防ぐ。
- ・ 染料と共に酸化防止剤を混合し、そちらが犠牲となり酸化を防ぐ。
- ・ 塗料などでは色素に保護剤（コーティング剤）を混ぜたり上塗りするなどし、酸素との接触をできるだけ減らす。

などの手段があり、かなり耐光性・耐候性は向上してきている。

しかし、やはり耐久性という意味では無機顔料（遷移金属酸化物などの鉱物）の方が圧倒的に上である。

色素の応用：指示薬

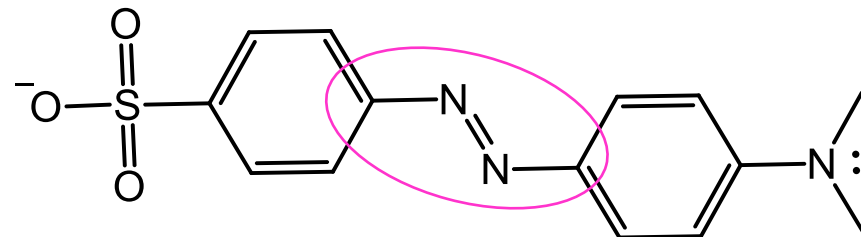
指示薬 = 何らかの化学種の濃度が一定値以上だったり、
温度などが一定値以上だと色が変わる。

どう実現しているか？

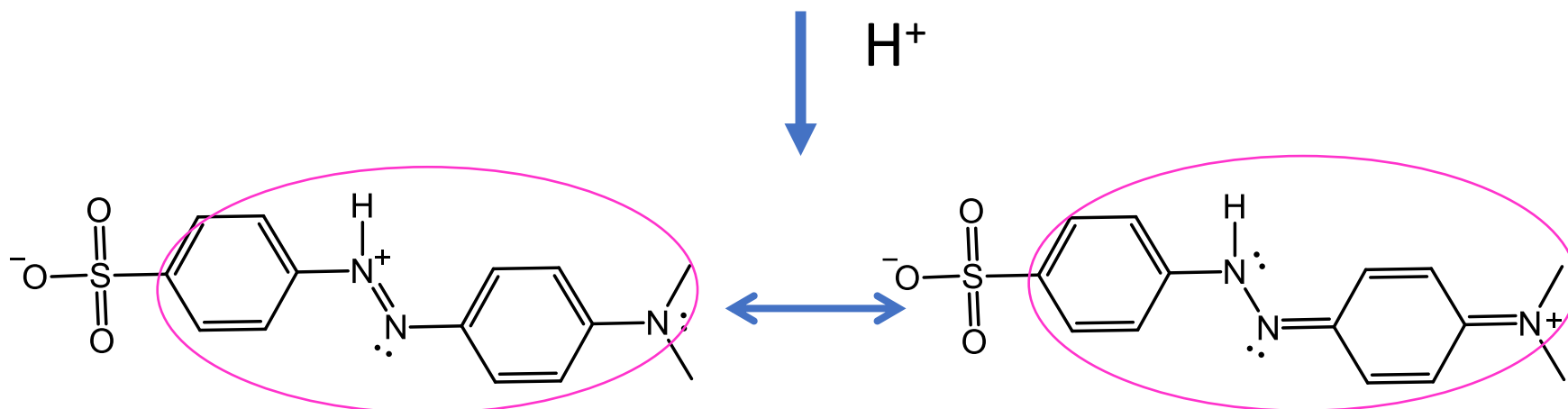
化学物質の濃度や温度で分子の構造が変わる

→ 共役系の長さが変わったり， push-pullが無く
なったり， 中心となる発色団が変わったりする。

例1：メチルオレンジ



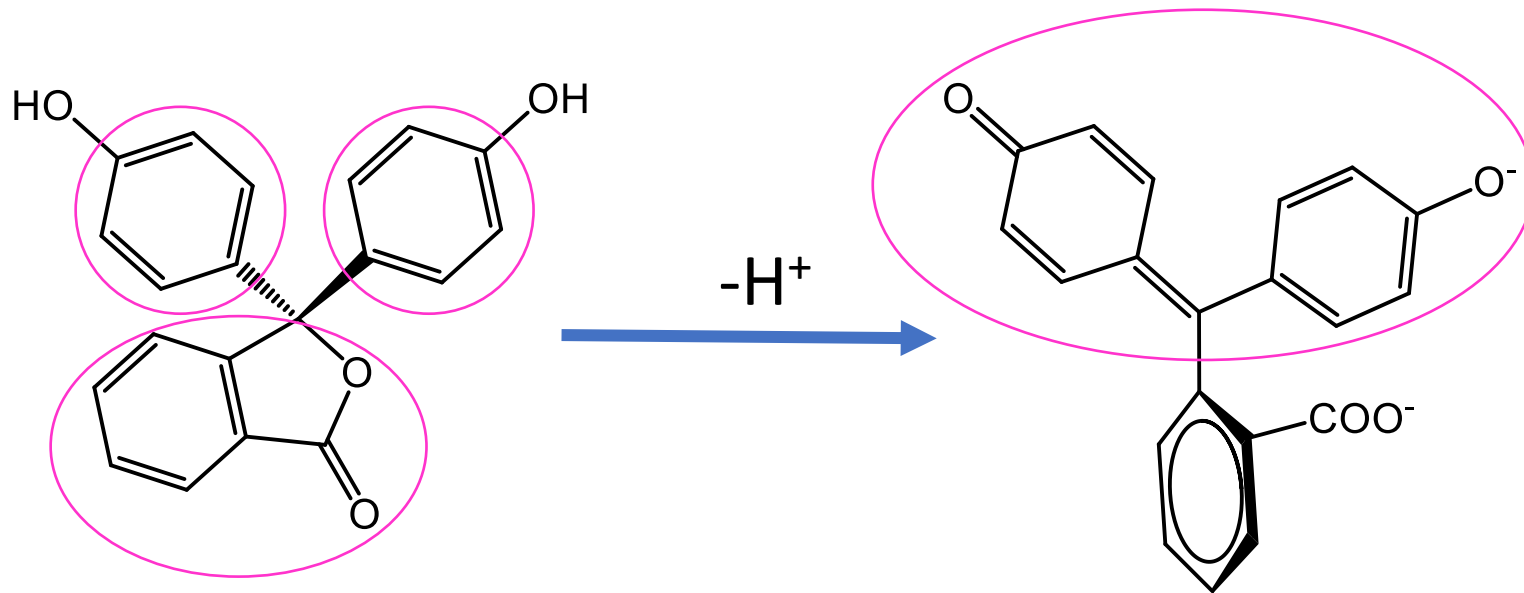
中心部分で発色，吸収 = 464 nm（青 = オレンジの補色）
（N=N部分が中心的な発色団として働く）



キノイド構造の π 系で発色，吸収 = 507 nm（緑 = 赤の補色）

※キノイド型になると，共役系がベンゼン環側によく広がる

例2：フェノールフタレイン



短い π 系 (吸収は紫外)
無色

広い π 系 (吸収 = 553 nm)
緑 (赤の補色) を吸収

屈折材料

近年、高分子材料は屈折光学系用の材料として盛んに利用されている。例えばスマートフォンなどのレンズ系やメガネ・コンタクトのレンズなどではプラスチック製レンズが主流となっている。

プラスチックレンズの長所：

- ・型に流し込むことにより、複雑なレンズ形状が量産可能
 - 球面収差(*)の少ないレンズが容易に作成できる
 - 収差補正レンズが不要 = 薄くできる
- ・研磨無しで作れるので、安い
- ・軽くできる

*球面収差：作製しやすいのは球面状の表面をもつ凸レンズだが、実は球面レンズでは焦点が1点にならず、中心からの距離によって微妙に焦点距離がズレる。このため球面レンズは微妙な像のボケを生じる。

例：収差補正などのため、レンズ枚数が多く必要



SONYのXperiaのレンズ構成

<https://xperia.sony.jp/xperia/xperia1m3/camera.html>

プラスチックでレンズを作製する場合の問題点：
「屈折率が小さくなりがち」

代表的な無機材料および高分子類の屈折率

水：1.33

CaF₂：1.40

ガラス：1.4～1.6程度
(希土類添加の高屈折率用で
1.9程度)

石英：1.55

サファイヤ：1.76

ダイヤモンド：2.42

ルチル(TiO₂)：～2.9

ポリエチレン：1.53

ポリプロピレン：1.48

ポリアミド：1.53

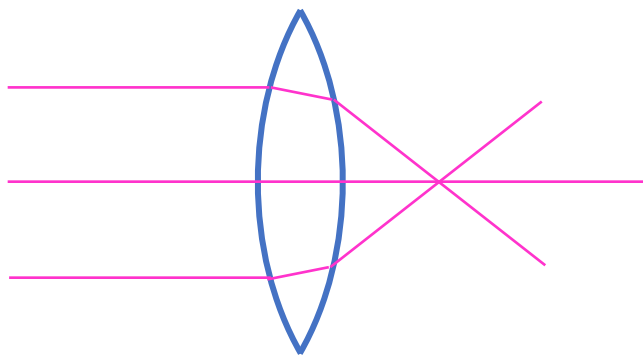
塩化ビニル：1.54

エポキシ樹脂：～1.58

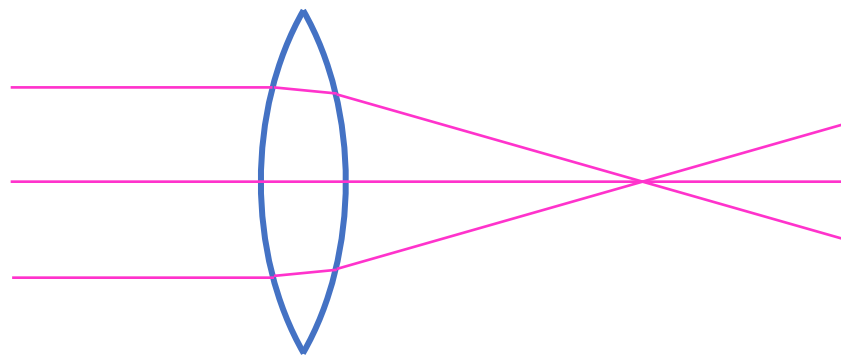
ベークライト：～1.60

光学プラスチック：～1.76

屈折率が大きいほど，光は急激に曲がる．



屈折率：大



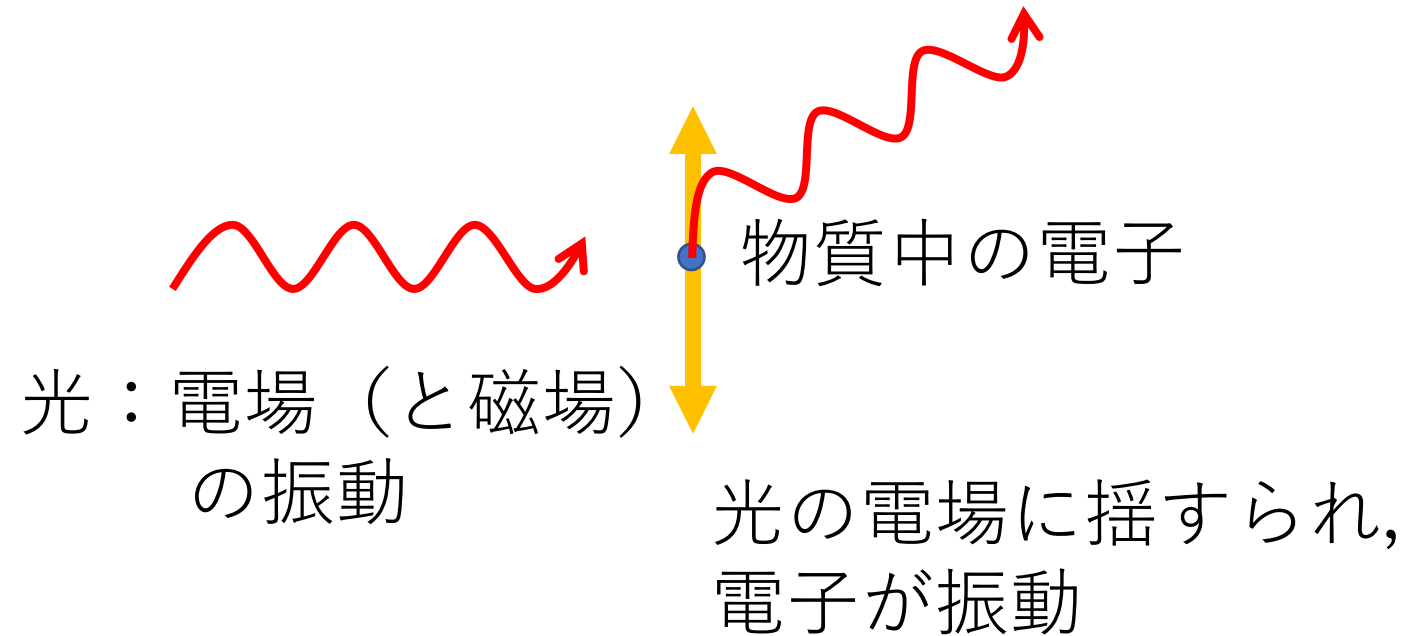
屈折率：小

逆に言えば，同じ距離に焦点を作ろうとすると，屈折率の低い材料ではレンズの厚みを厚くしないといけない．

→ プラスチックかつ高屈折率の材料が作りきたい

どうすれば屈折率が高い分子になるのだろうか？

屈折率：分子・原子（中の電子）と光との相互作用



振動する電子は光を放出する。この新たに出てきた光ともともとの光（の弱まったもの）の重ね合わせが、物質を通り抜けた光になる。

このとき、電子の振動により生じた光は元々の光よりも（位相が）遅れてくる。これと元の光を混ぜた結果、物質を通り抜ける光は（真空中での光に比べて）遅れる。
この「遅れの度合い」が「屈折率」である。

従って、

光と物質中の電子との相互作用が強い
= 光の振動電場で、電子が簡単に振動する

ほど屈折率が大きくなる。

「電場で電子が簡単に動く」のは，どういう場合？
→ 原子や分子の分極率が大きい場合にほぼ一致

復習：分極率が大きくなるのは.....

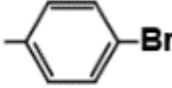
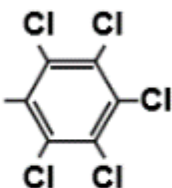
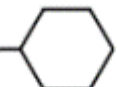
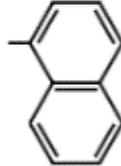

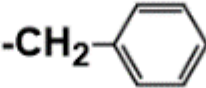
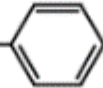
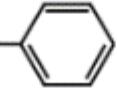
- ・ 周期表の下の方（最外殻が遠く，電子が動きやすい）
→ 重原子を入れると屈折率が高くなりやすい
 - ・ 周期表の左の方（有効核電荷が小さく，動きやすい）
- ※ただし，正イオンになるとダメ
- ・ π 電子系を持つと屈折率が高い

重原子や π 系の導入で，屈折率は顕著に上がる

例：有機光学材料の代表格，ポリメタクリル酸系の場合

Polymethacrylates

$$\left[\text{CH}_2 - \underset{\begin{array}{c} \text{O}=\text{C} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{R} \end{array}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right]$$

-R	n	-R	n
$-\text{CH}_2\text{CF}_3$	1.437	 -Br	1.596
$-\text{CH}_3$	1.489		1.608
	1.507		1.641
$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	1.517		1.710
$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	1.543		1.568
$-\text{CH}_2$ - 	1.568		1.571

東工大・高分子機能解析講座 安藤慎治先生の講義資料より

http://www.op.titech.ac.jp/polymer/lab/sando/Syllabus/Soft_Mater_1.pdf

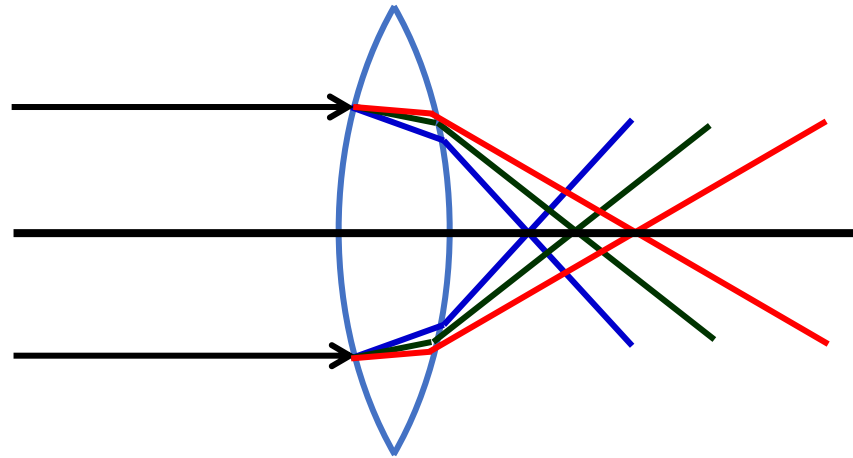
ただし、 π 系の利用には問題もある。

一般的に、 π 電子系は光の振動数（波長）によって電子の振動のしやすさがかなり違ってくる（=波長によって屈折率が違ってくる）。

※一般に、長波長の光で低屈折率

このため、レンズに複数の波長の光が入ると、違う距離に焦点を結び、光がバラバラになってしまう（色収差）。

これではレンズとして使いにくい。



※ちなみに、波長による屈折率の変化しにくさはアッベ数という値で表される。値が大きいほど屈折率変化が少ない良い素材。

置換基の選択に加え，高分子がより密に詰まるような分子設計も有効

密に詰まる（高密度） = 同じ体積に沢山の分子
→ 体積当たりでの相互作用がより強い
→ 屈折率が高くなる

ただし，密に詰め込むには高分子鎖間の相互作用が強い必要があるが，結晶化しやすくなってしまう点に注意が必要。

（結晶化しやすい = 透明度が下がる）

高屈折率高分子材料は、レンズだけではなく、
光ファイバー素材としても利用されている。

古くからあるガラス系（無機系）と比べると.....

1. 取り扱いが楽

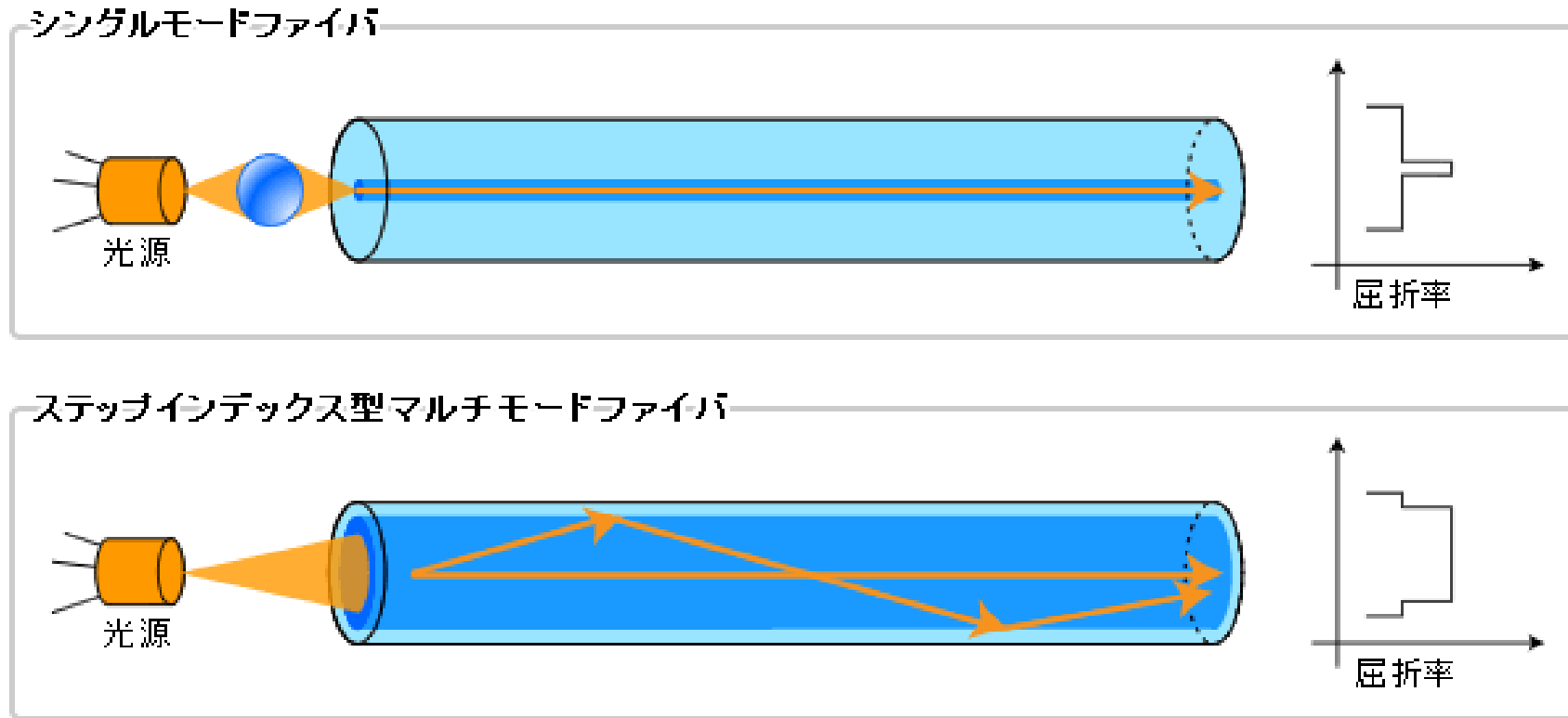
- ・ 柔らかく、曲げても折れにくい
- ・ 太いので、溶かして繋ぐ際に精度が要らない

2. 安い

- ・ 原料を溶かして引き延ばして作れるので、量産が容易で価格が安い

3. 高度な構造が作れる

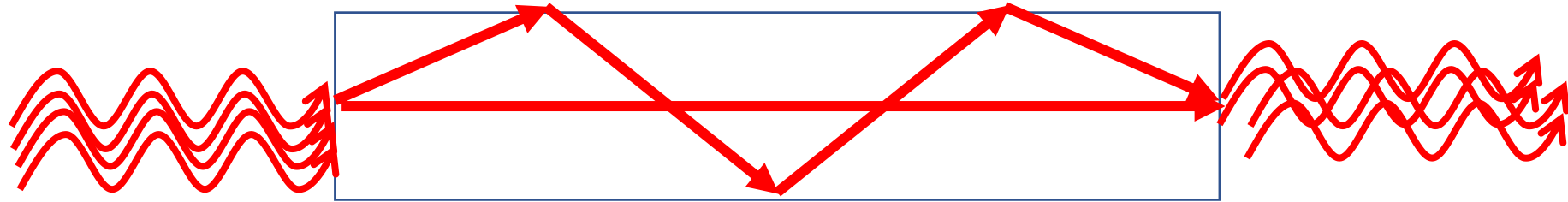
光ファイバーの構造：屈折率の変わるところで光が全反射され、
細い経路内を進む。



<http://j-net21.smrj.go.jp/develop/digital/entry/001-20090805-01.html>

太くすると経路により距離が違い、光の波形が崩れる

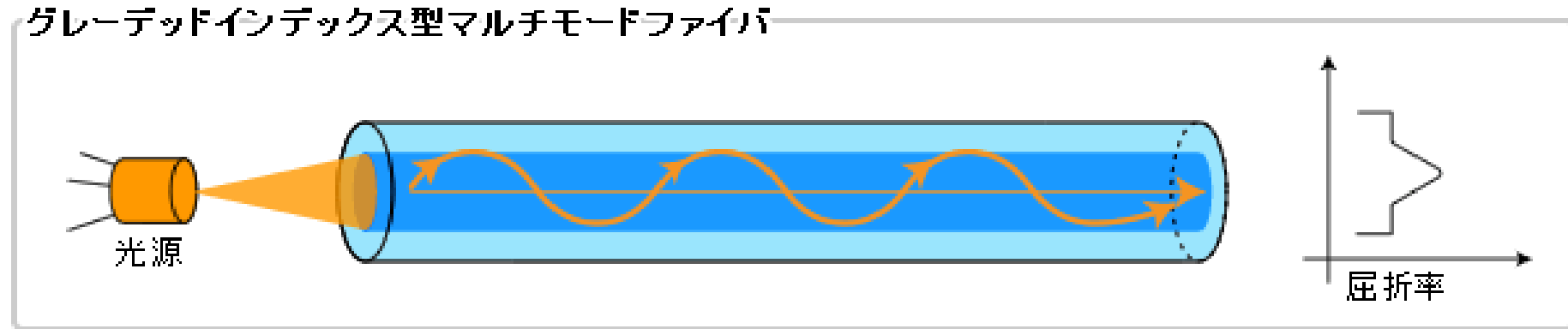
経路ごとに光がちょっとずつ遅れて届くので，末端での光の波形が崩れてくる。



※この影響を減らすため，最初からわざとずらした特別な波形にして伝送し，ズレが加わるとその結果元々のきれいな波形に戻る，というような技術も開発されている。

優れた解決策の一つ：GI型光ファイバー（ただし高価）

※有機・無機ともに存在



<http://j-net21.smrj.go.jp/develop/digital/entry/001-20090805-01.html>

ファイバーの中心から端に向かうにつれ屈折率が徐々に小さくなるように組成を変えたファイバー。
中心を直進する経路は距離は、短いが屈折率が大きく（=中を通る光の速度が遅い）、外を通ってきた光とほぼ同時に到着するので波形の崩れが抑制できる。