

基礎現代化学

～第6回～

物質の色の起源

教養学部統合自然科学科・小島憲道

2014.05.14

第1章 原子

§ 1 元素の誕生

§ 2 原子の電子構造と周期性

第2章 分子の形成

§ 1 化学結合と分子の形成

§ 2 分子の形と異性体

第3章 光と分子

§ 1 分子の中の電子

§ 2 物質の色の起源

§ 3 分子を測る

第4章 化学反応

§ 1 気相の反応、液相の反応

§ 2 分子を創る

第5章 分子の集団

§ 1 分子間に働く力

§ 2 分子集合体とその性質 I

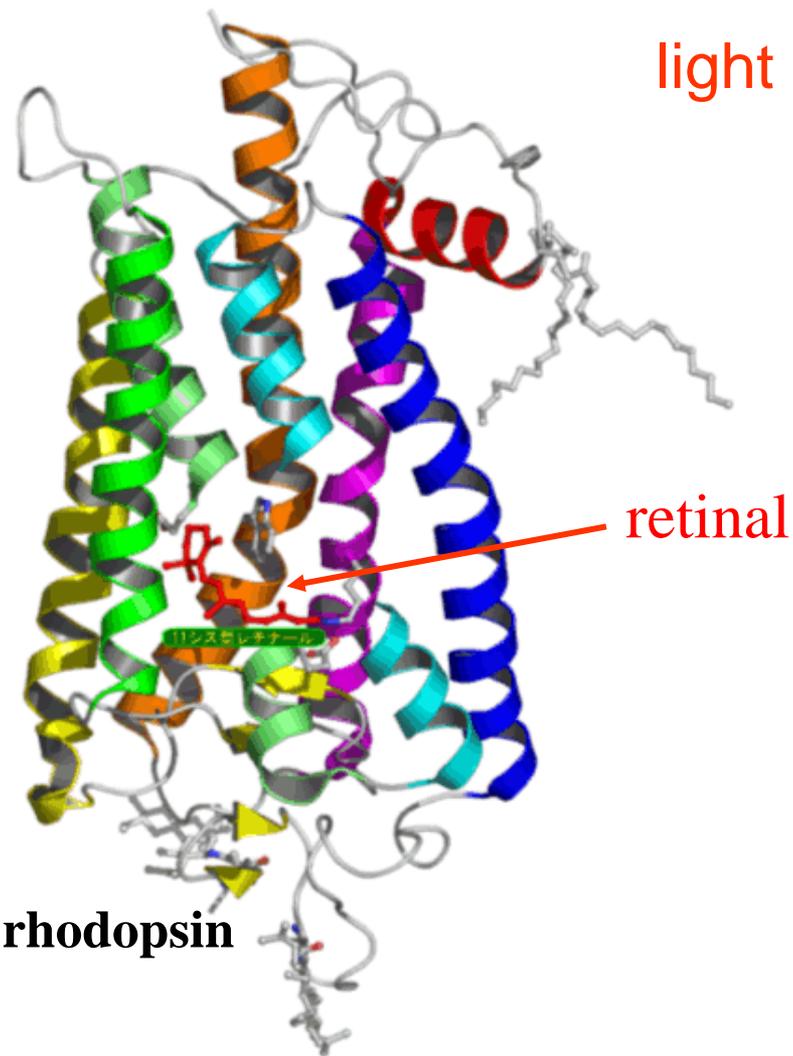
§ 3 分子集合体とその性質 II

参考書

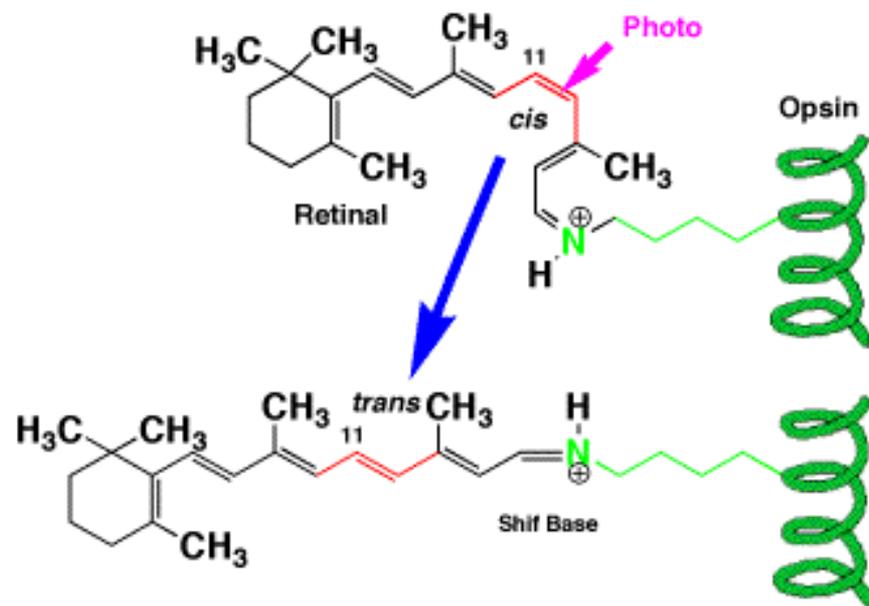
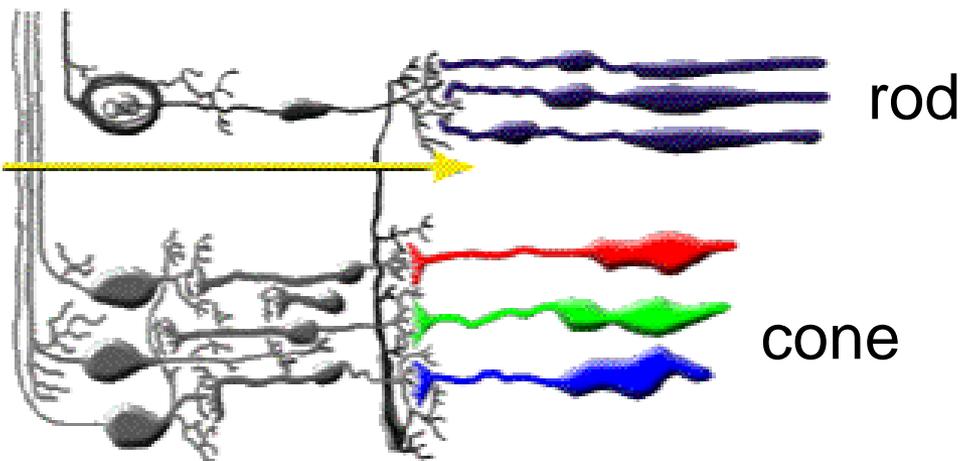
『現代物性化学の基礎』小川桂一郎・小島憲道 共編(講談社サイエンティフィック)

『原子・分子の現代化学』田中政志・佐野充 著(学術図書)

視細胞のメカニズム



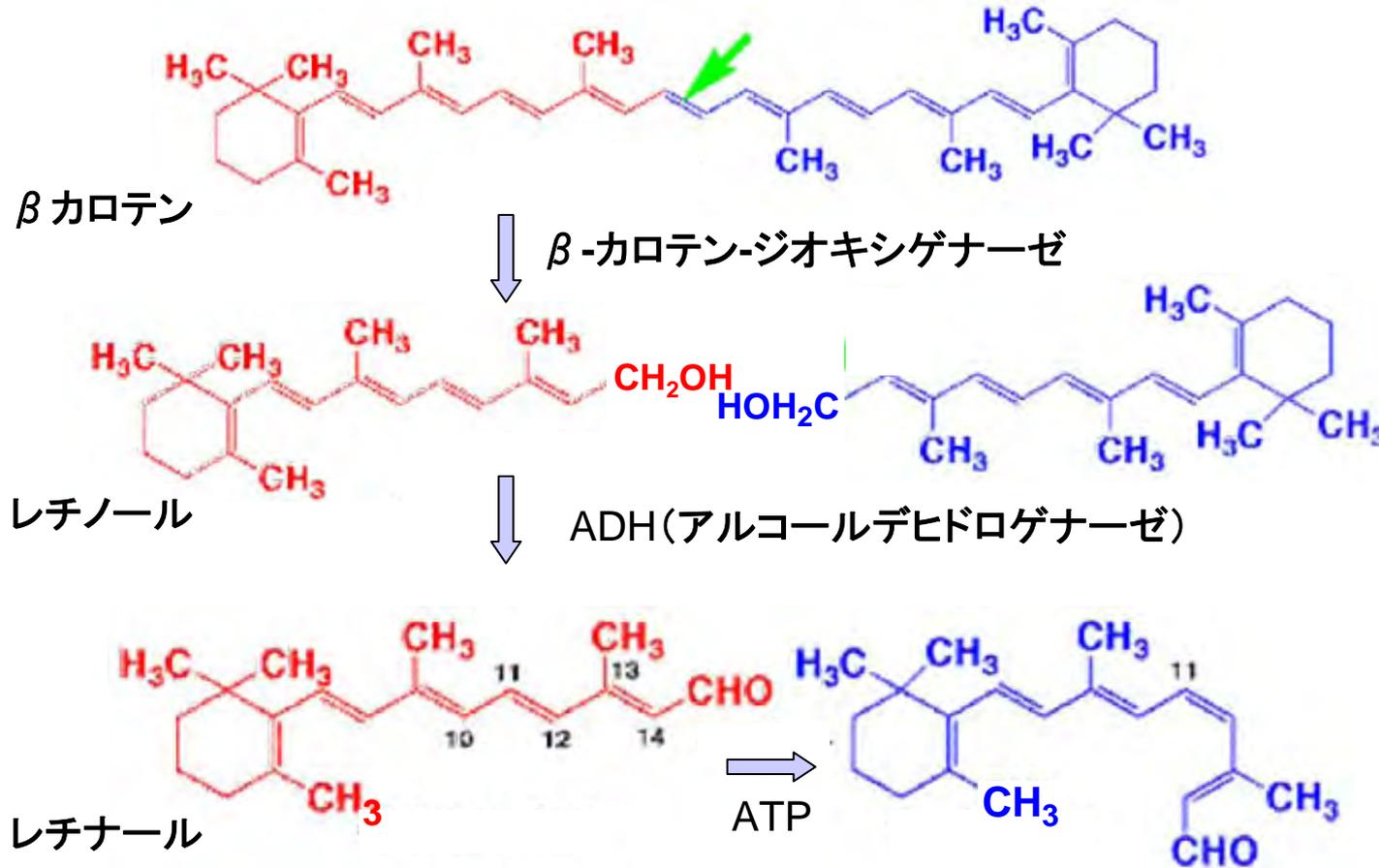
light



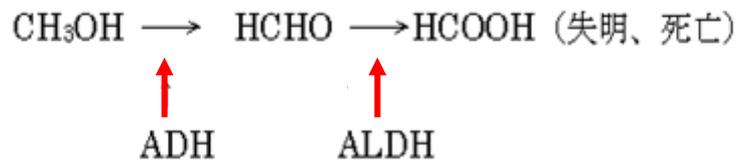
レチナールの光異性化が膜タンパク(ロドプシン)にストレスを与え、膜のイオンチャンネルが開き、膜電位の変化が起こる。

cis-trans photoisomerization of retinal

βカロテン → ビタミンA(レチノール) → レチナール 変換の仕組み



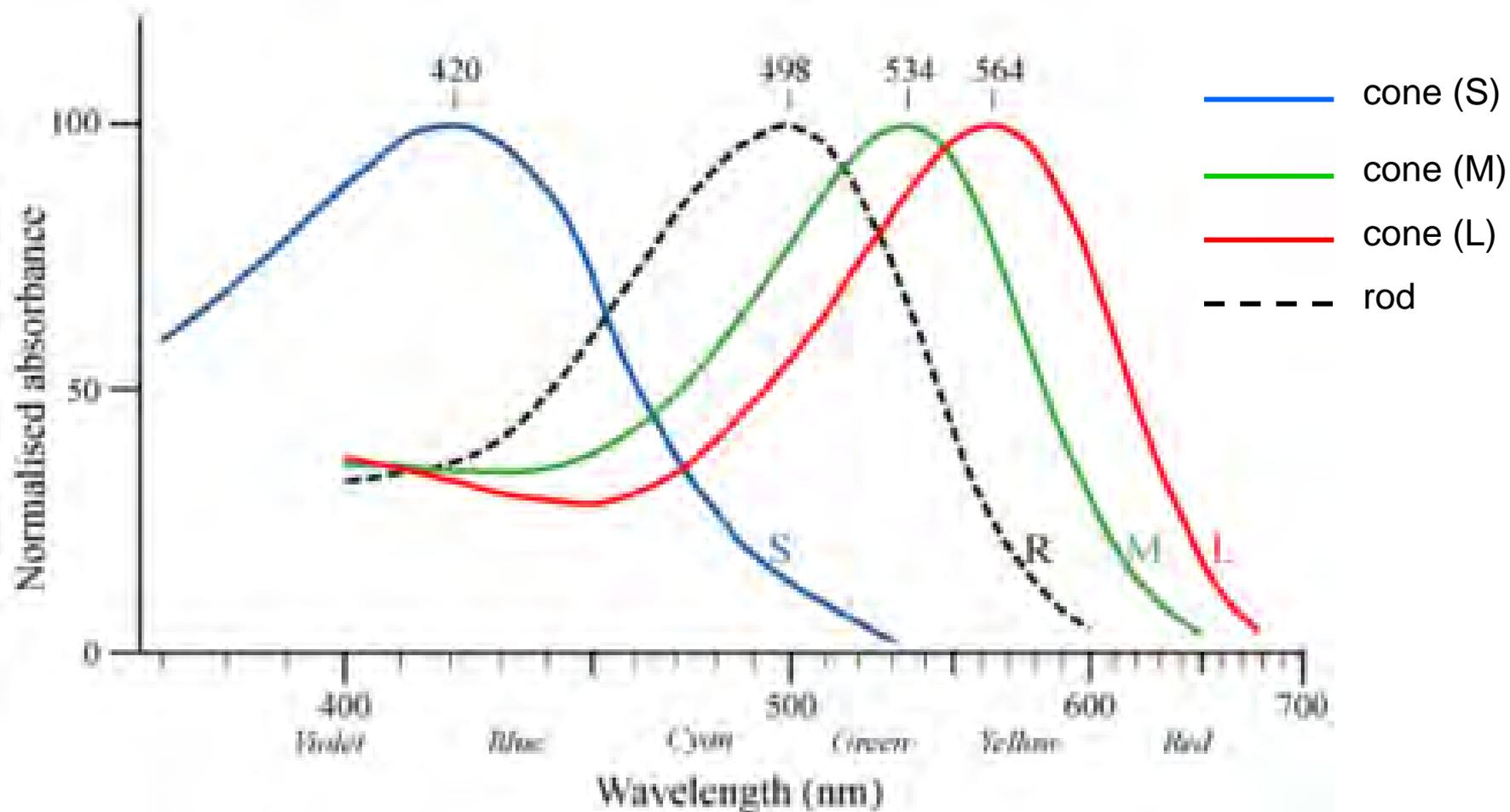
メタノール フォルムアルデヒド 蟻酸



メタノールによる失明の仕組み:

アルコール脱水素酵素およびアルデヒド脱水素酵素は肝臓および眼の網膜に多く分布している。この酵素により網膜でメタノールから極めて毒性の高い蟻酸が作られ、視細胞を破壊する。これが失明の原因である。

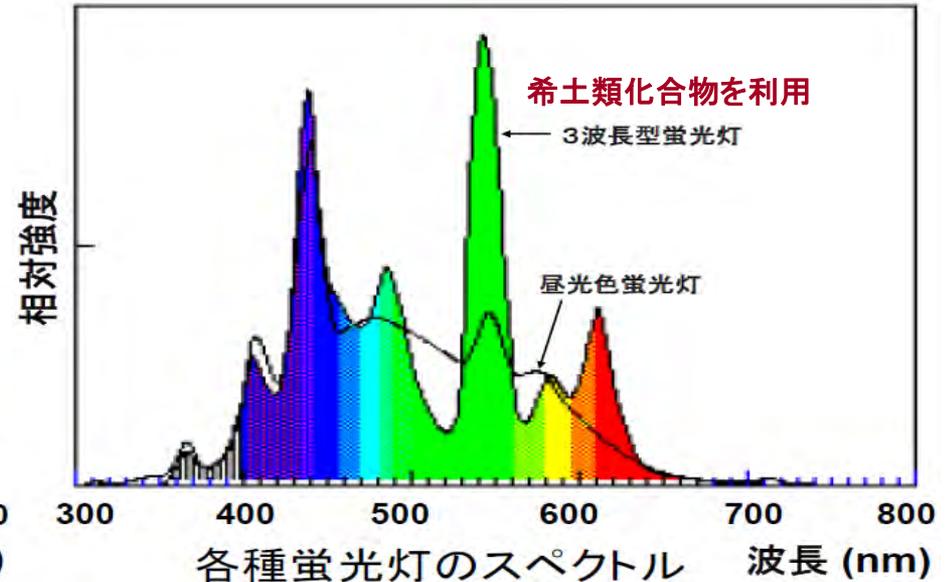
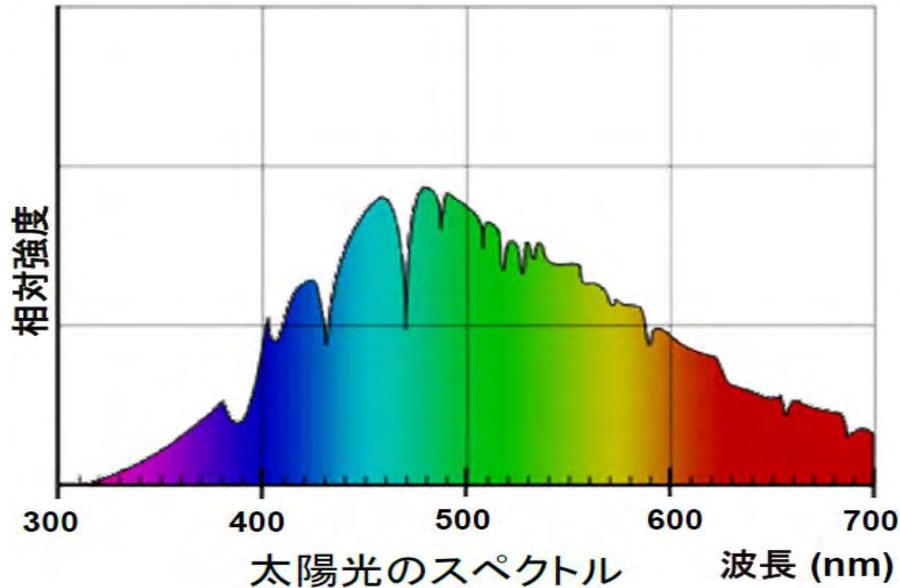
視細胞の感度曲線



第一世代の蛍光灯と第二世代の蛍光灯の発想の違い

第一世代の蛍光灯: 太陽光に近づけた連続スペクトルの蛍光灯

第二世代の蛍光灯: 視細胞の最大感度の波長に一致させた離散スペクトルの蛍光灯



物質の色: 15種類の起源

【 Vibrations and Simple Excitations 】

1. 黒体放射: 白熱電球、太陽光 (5700°C)
2. ガスの励起: ナトリウムランプ、ネオンサイン、オーロラ
3. 振動・回転による励起: 水の青色 (振動の高調波による光吸収)

【 Transitions Involving Ligand Field Effects 】

4. 遷移金属化合物の発色 (d軌道間の遷移): 硫酸銅の青色
5. 不純物遷移金属元素による発色: ルビーの赤色

【 Transitions Between Molecular Orbitals 】

6. 有機化合物: 有機色素の発色、有機電荷移動錯体の発色
7. 電荷移動遷移による発色: ブルーサファイヤ、プルシアンブルー

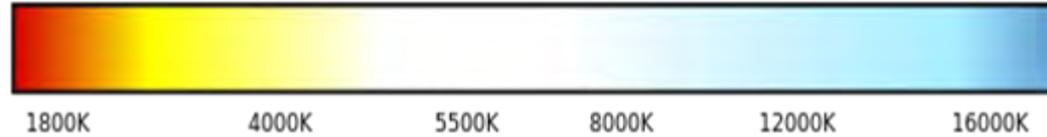
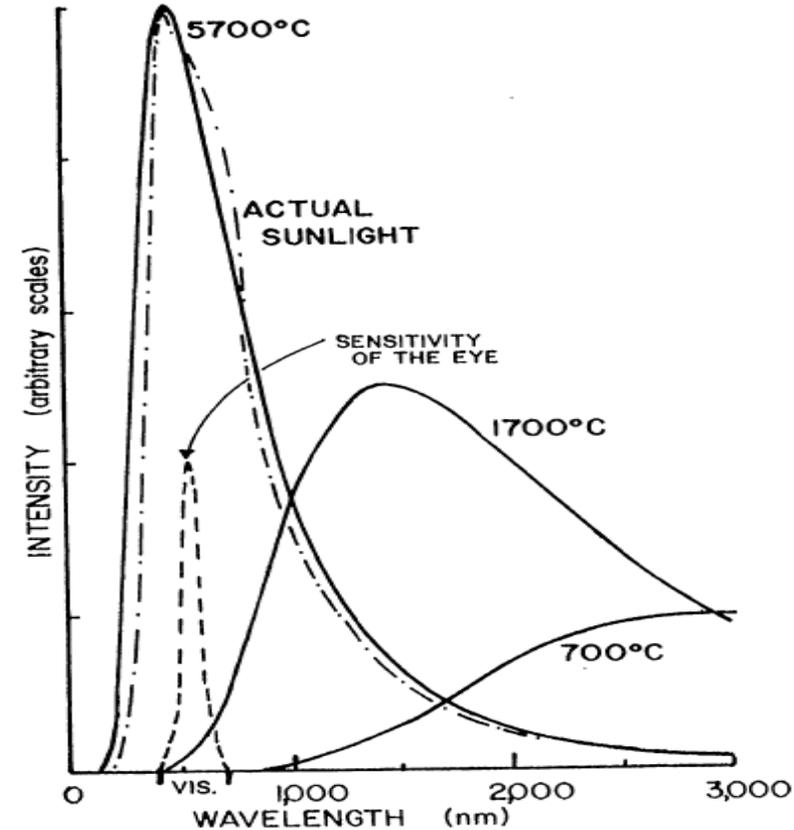
【 Transition Involving Energy Bands 】

8. 金属の光沢: 金の黄金色、真鍮の黄金色、銀の銀白色
9. 真性半導体の色: 珪素の銀白色、硫化水銀の朱色
10. n(p)型半導体の発色: 有色ダイヤモンド、半導体レーザー
11. 色中心: 紫水晶、黒水晶

【 Geometrical and Physical Optics 】

12. 拡散反射: 虹、ハロー
13. 光の散乱: レイリー散乱、ラマン散乱
14. 光の干渉: シャボン玉の色、
15. 光の回折: 液晶の発色、オパール

物質の色の起源(1): 黒体放射



恒星	星座	表面温度
アンタレス	さそり座	3,500 K
ベテルギウス	オリオン座	3,500 K
デネブ	白鳥座	8,400 K
シリウス	おおいぬ座	9,900 K

- 黒体放射
- · - · 太陽光
- - - 眼の感度

黒体は、温度が低い時は暗いオレンジ色であり、温度が高くなるにつれて黄色みを帯びた白になり、さらに高くなると青みがかかった白に近くなる。理想的な黒体を想定すると、ある温度において黒体が放射する光の波長の分布を導き出すことができる。**太陽光の強度の波長依存性は5,700 °Cの黒体放射の理論曲線と一致することから、太陽の表面温度は5,700 °Cと推定される。**

物質の色の起源(2):ガスの励起(オーロラ)



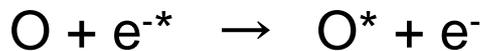
アラスカのオーロラ



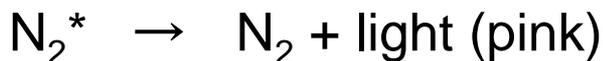
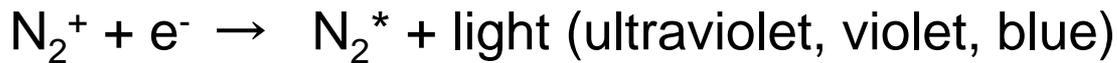
フェアバンクスのオーロラ

<http://ja.wikipedia.org/wiki/>

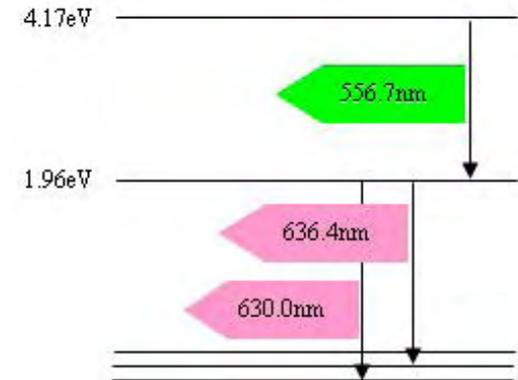
太陽風の荷電粒子と大気との衝突反応



オーロラの様々な色の発現機構

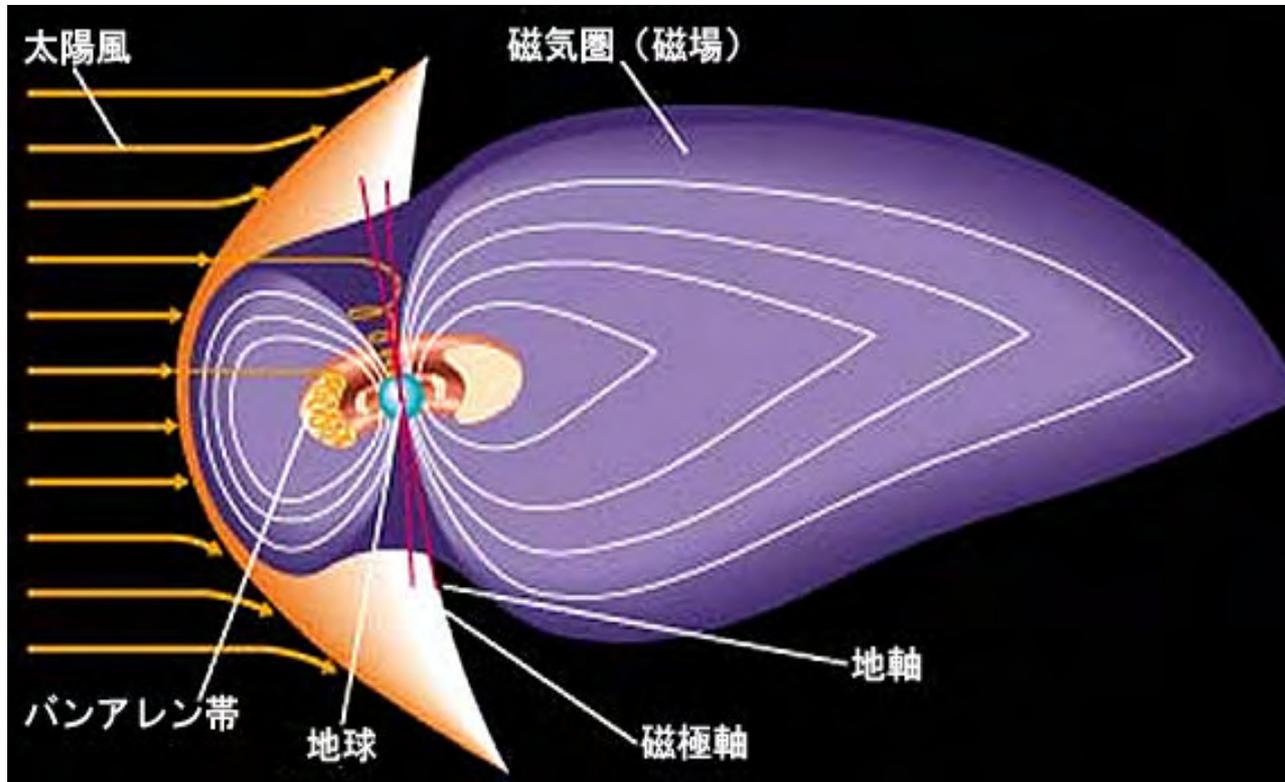


* 高いエネルギーの状態 (励起状態)

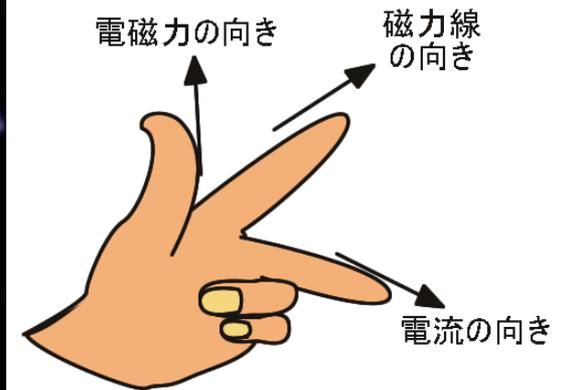


○原子の電子準位

太陽風とバンアレン帯



フレミングの左手の法則



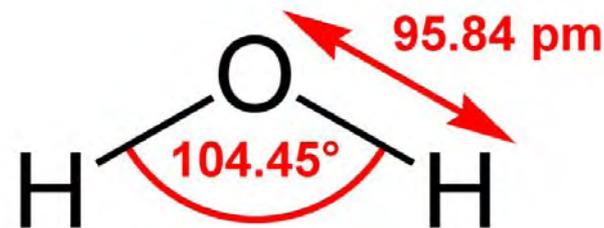
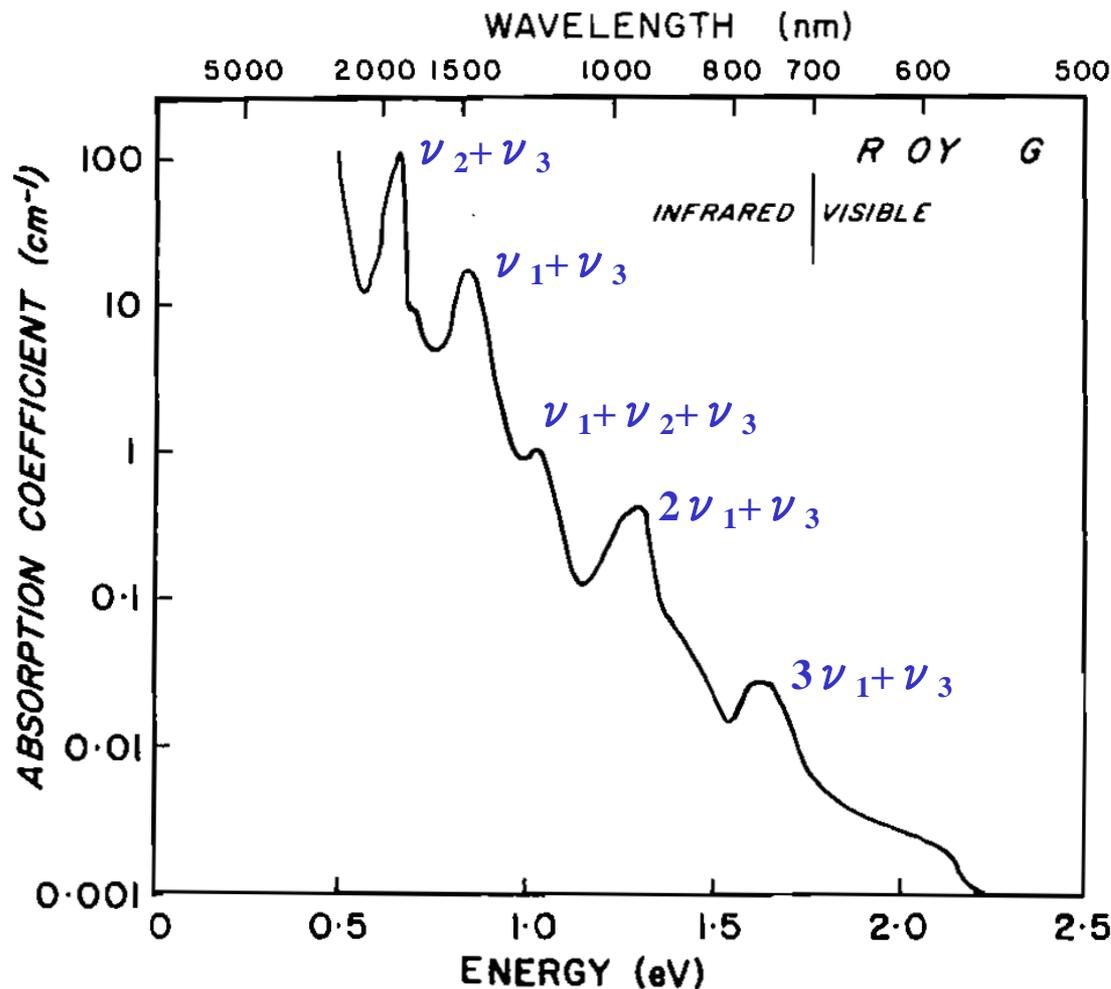
<http://www.planetary.or.jp/earth.html>

バンアレン帯:地球の赤道上空に、荷電粒子が地球の磁場にとらえられてたまっている場所があり、発見者の名を取ってそれをバンアレン帯という。1958年アメリカが最初に打ち上げた人工衛星エクスポローラー1号のデータを解析したバン・アレン博士が発見した。この荷電粒子の起源は太陽風ばかりではなく、遠くの宇宙からのものも含まれる。

物質の色の起源(3): 分子振動による水の青色

水の青色の起源: H_2O の分子振動の数倍音による赤色領域の吸収

空の青色の起源: Rayleigh散乱($I \propto 1/\lambda^4$)



水分子の振動モード

- 対称伸縮振動 (ν_1) (3657 cm^{-1})
- 変角振動 (ν_2) (1595 cm^{-1})
- 非対称伸縮振動 (ν_3) (3756 cm^{-1})

エネルギーを表す物理量

$$1 \text{ eV} \approx 8,066 \text{ cm}^{-1}$$

水(軽水)は何故青い？

ν_1 : 3657 cm^{-1} : 対称伸縮振動

ν_2 : 1595 cm^{-1} : 変角振動

ν_3 : 3756 cm^{-1} : 非対称伸縮振動

水のヒドロキシル基 (-OH) は高い極性を持ち、伸縮振動および変角振動により分子の双極子モーメントが著しく変化するため赤外線の高い吸収帯が存在する。3つの基本振動は何れも赤外領域にあり、これらは水の色に直接関係しないが、**対称伸縮振動および非対称伸縮振動の3倍音、4倍音の結合音は可視領域に達する**。3 mの厚さの水を透過した660 nmの波長の光は44%まで減衰する。

重水は何故無色？

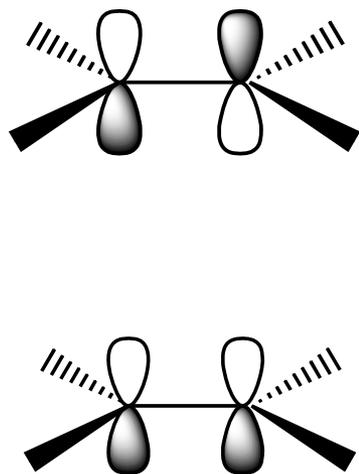
ヒドロキシル基の水素原子が約2倍程度の質量を有する重水素に置換されるとフックの法則に従って、O-D伸縮振動の周波数はO-Hに対して1/1.4程度に低下する。これに伴い軽水における可視領域の吸収帯 $3\nu_1 + \nu_3$ などとも全て赤外領域にシフトする。そのため重水の吸収が可視領域に達するためにはさらに吸収の弱い5倍音以上の振動に拠らなければならない。

このため重水は通常の水と異なりほとんど無色であり、3m程度の長さのチューブに入れて観測すると無色であることが観測される。

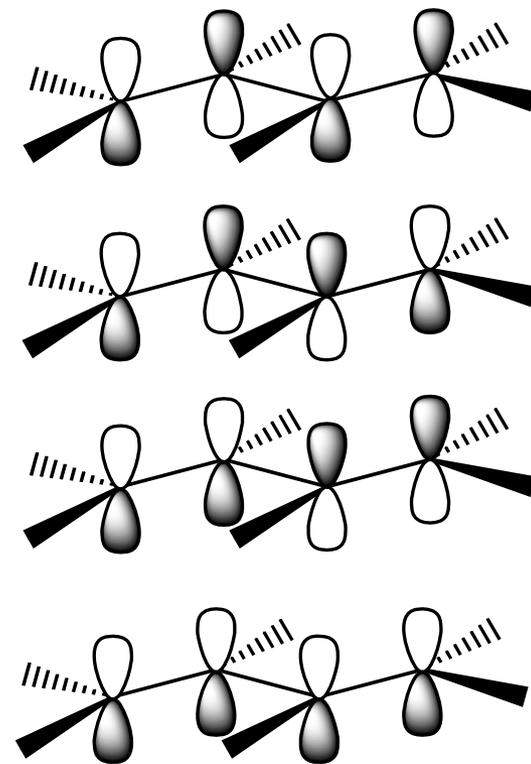
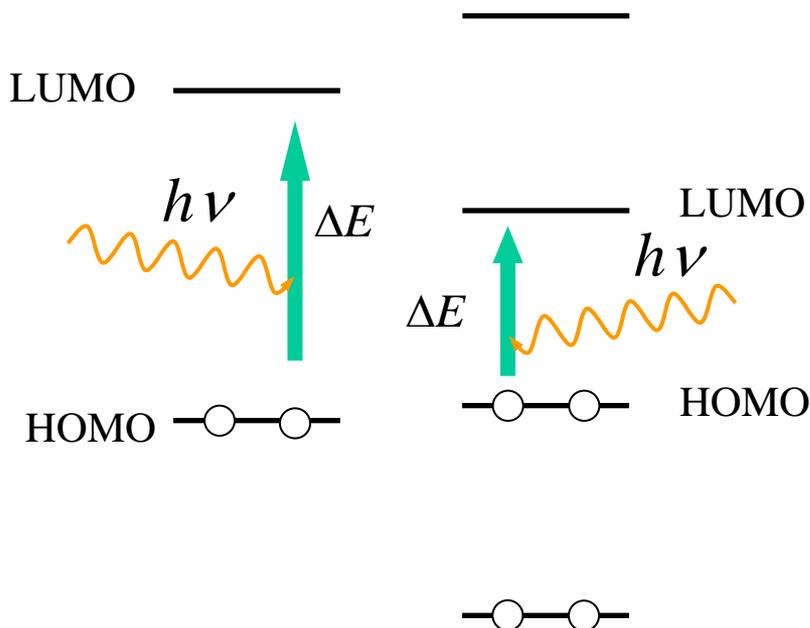
$\pi-\pi^*$ 遷移による光吸収

共役系が伸びるに従い、小さいエネルギーの光吸収で励起される。

$$h\nu = \Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} \text{ を満たす光のみ吸収される。}$$



エチレン



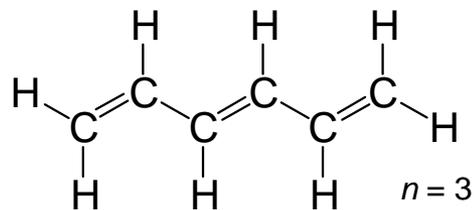
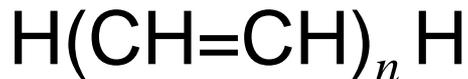
ブタジエン

HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) : 最高被占軌道
電子の入った軌道のうちで、エネルギーのもっとも高いもの。

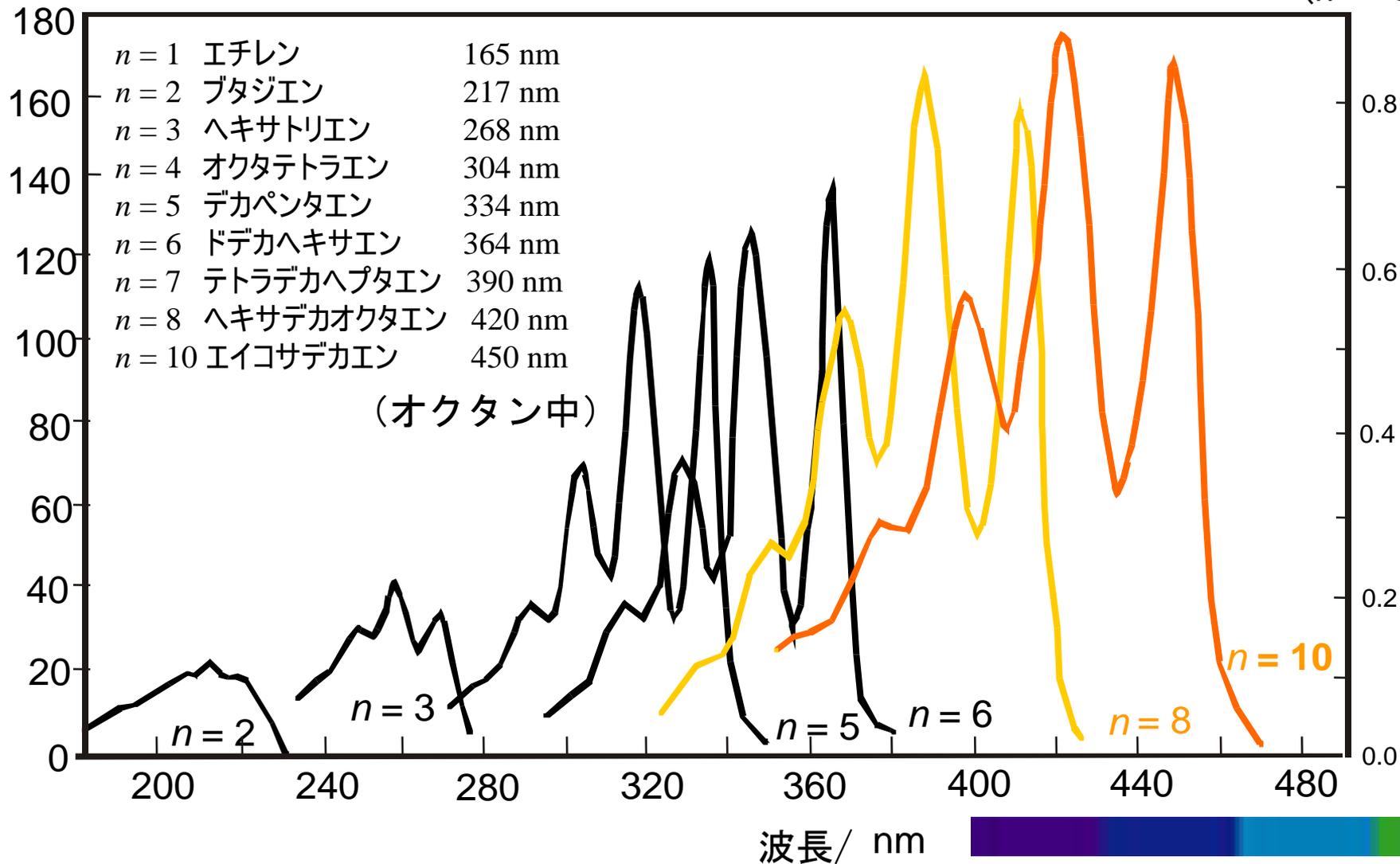
LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) : 最低空軌道
空軌道のうちで、エネルギーのもっとも低いもの。

共役ポリエンの溶液の色

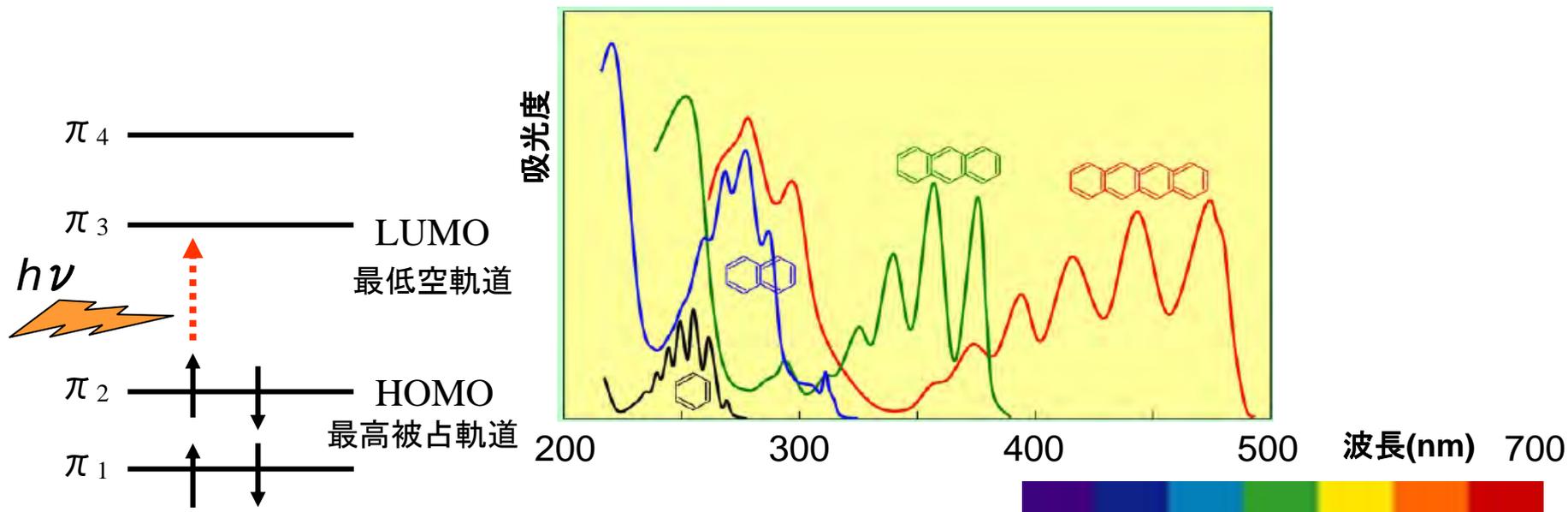
$\epsilon \times 10^{-3}$
($n = 2, 3, 5, 6$)



相対強度
($n = 8, 10$)



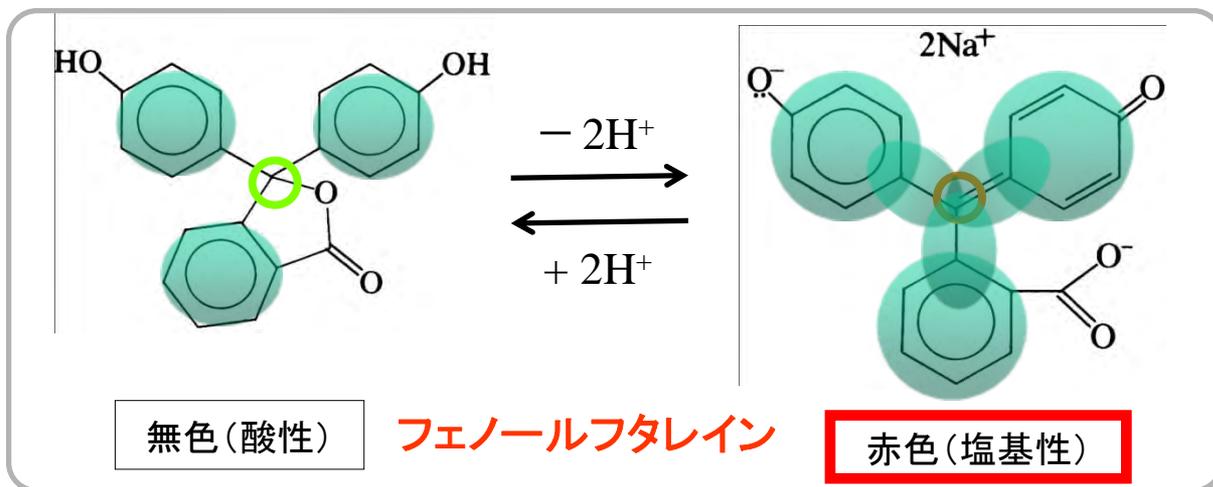
物質の色の起源(6): 有機分子のπ電子の広がりと色変化



ベンゼン環の数の増大とともに吸収スペクトルが波長側にシフト

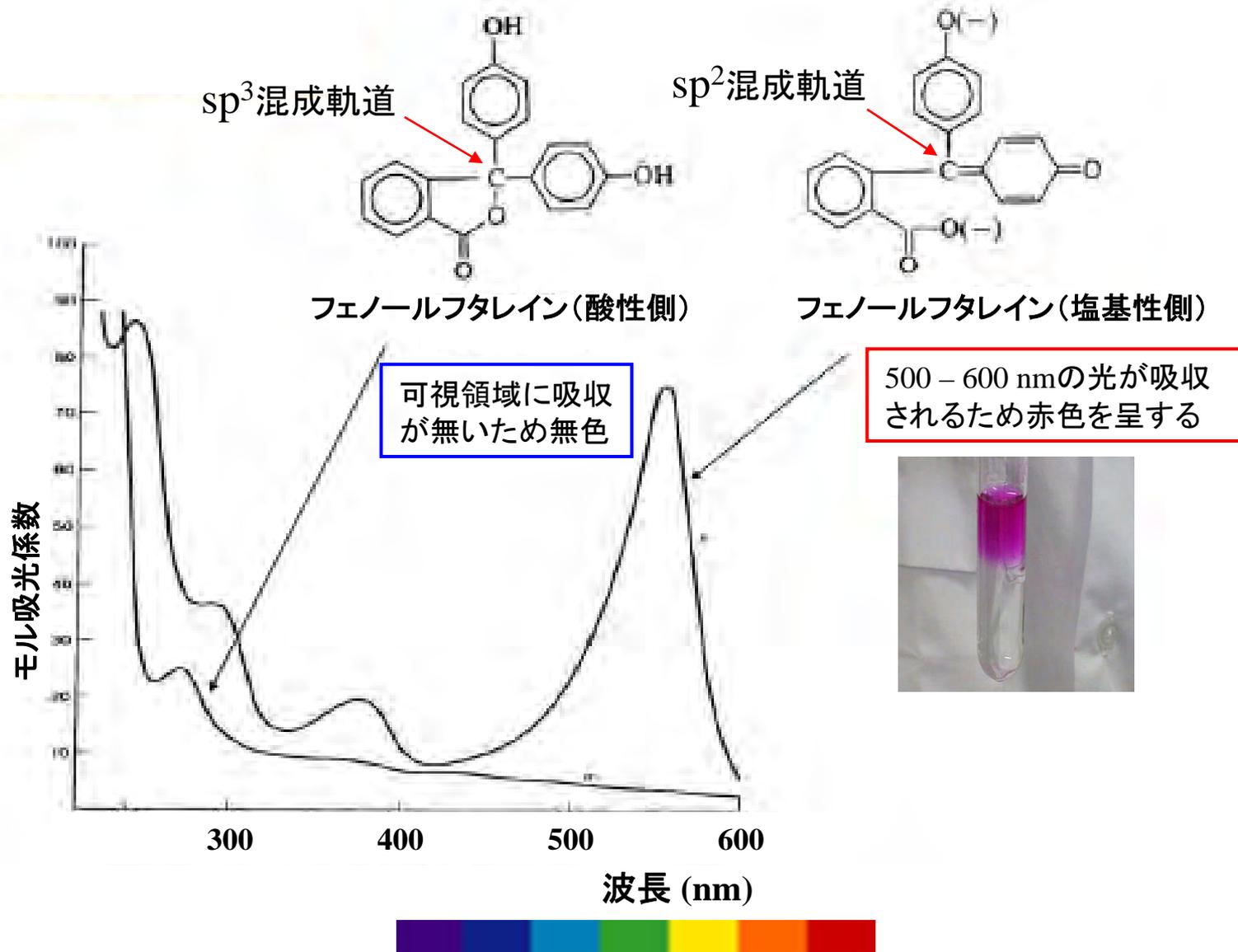
酸性側(無色)
 sp^3 混成 (π 電子なし)

塩基性側(赤色)
 sp^2 混成 (π 電子有り)



フェノールフタレインは、塩基性側では π 電子が分子全体に非局在化するため、 π - π^* 遷移が可視領域になる。

フェノールフタレインの光吸収スペクトル



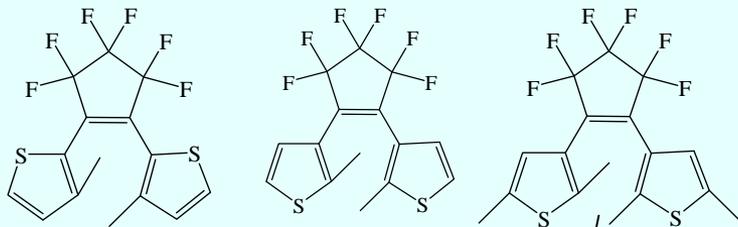
物質の色の起源: 有機化合物の着色

ジアリールエテンの光異性化と色変化

T. Fukaminato, S. Kobatake, T. Kawai, and M. Irie, *Proc. Japan Acad., Ser. B*, 77, 30 (2001).

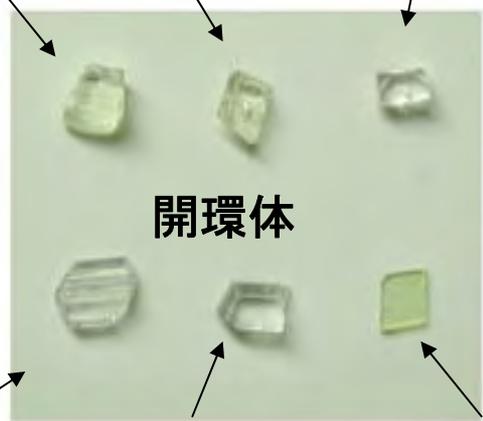
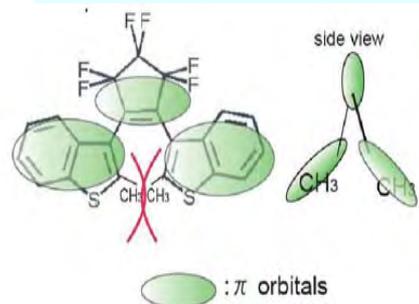
分子が光を吸収することにより分子の構造が変化する現象を光異性化と呼ぶ。

開環体



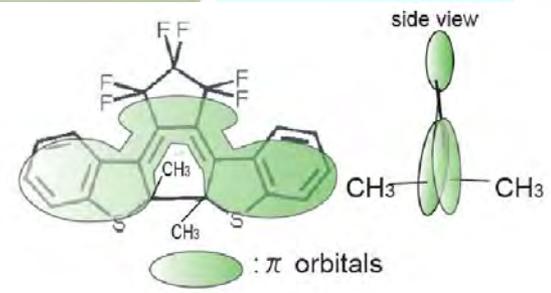
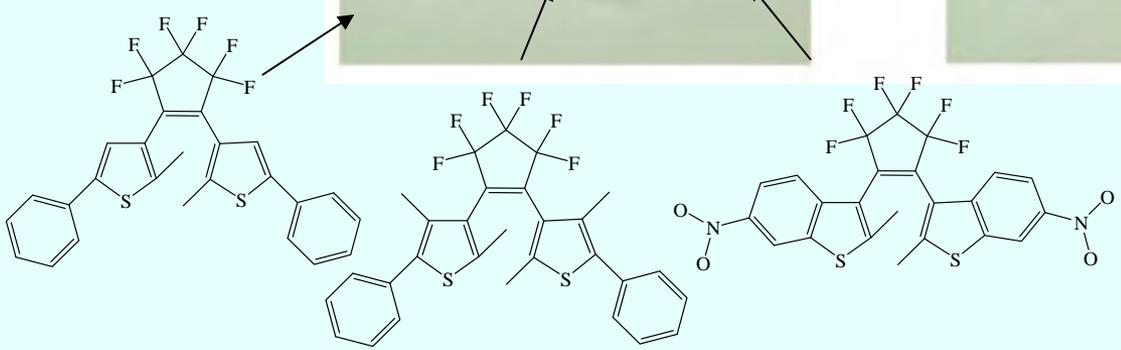
閉環体では π 電子が分子全体に非局在化するため、 π - π^* 遷移が可視領域になる。

π 電子が分断



UV
Vis.

閉環体

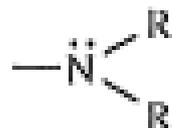


π 電子が非局在化

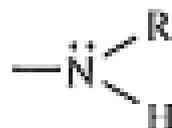
有機色素の分子設計：高いHOMOと低いLUMOの組合せ

Donor Groups (孤立電子対)

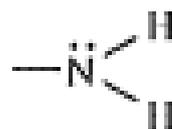
Acceptor Groups (低い π^* 軌道)



Tertiary amine



Secondary amine



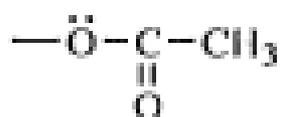
Primary amine



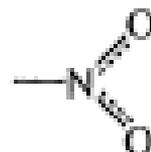
Alkoxide



Hydroxide



Acetate



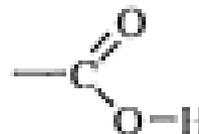
Nitrate



Cyanide



Alkyl sulfite



Carboxylate

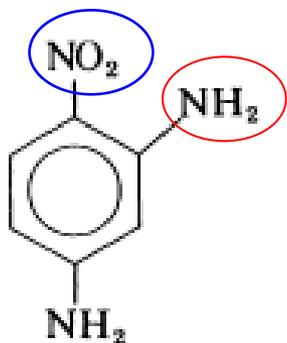


Nitrite

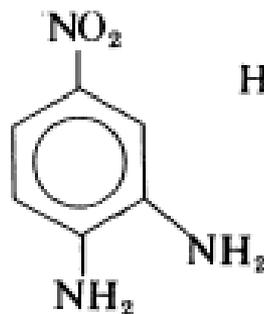


Carbonate

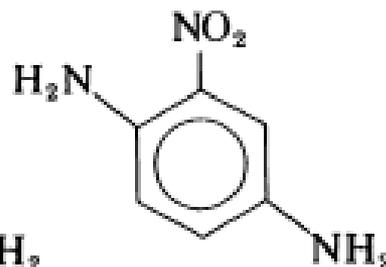
様々な有機色素：高いHOMOと低いLUMOの組合せが共通して存在する。



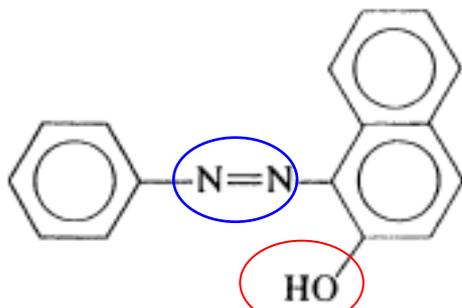
$\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$
(6-34)



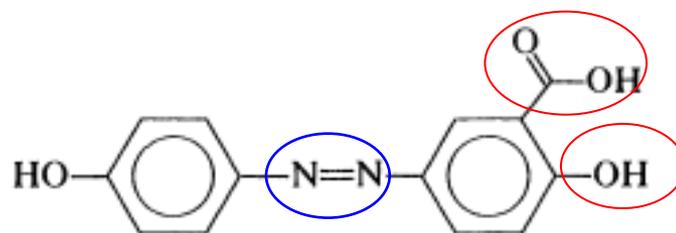
$\lambda_{\text{max}} = 408 \text{ nm}$
(6-35)



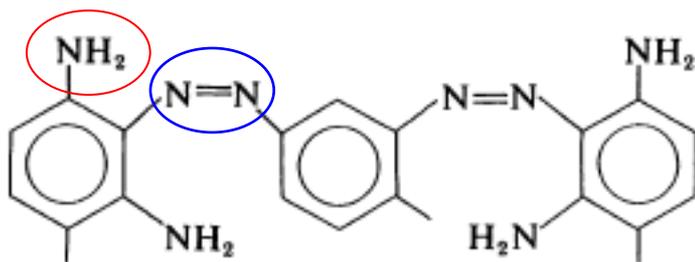
$\lambda_{\text{max}} = 470 \text{ nm}$
(6-36)



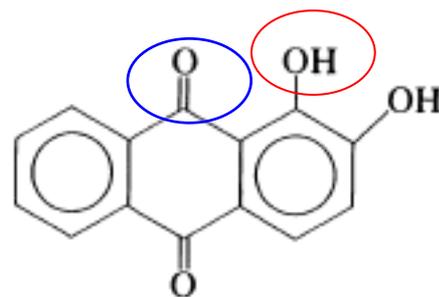
(6-37) Toluidine red



(6-38) Alizarin yellow R

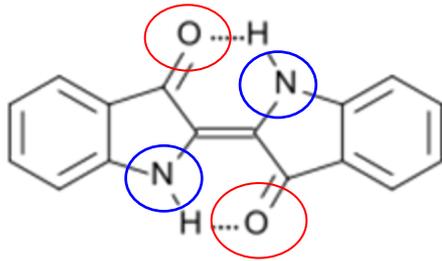


(6-39) Bismark brown R

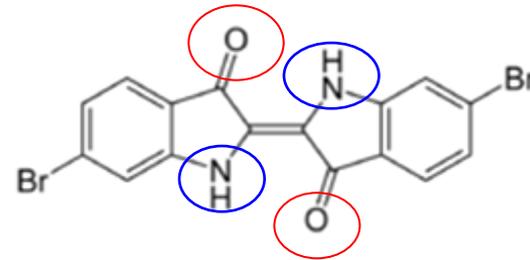


(6-42) Alizarin

藍と貝紫



藍(Indigo)



貝紫の6,6'-ジブロモインジゴ

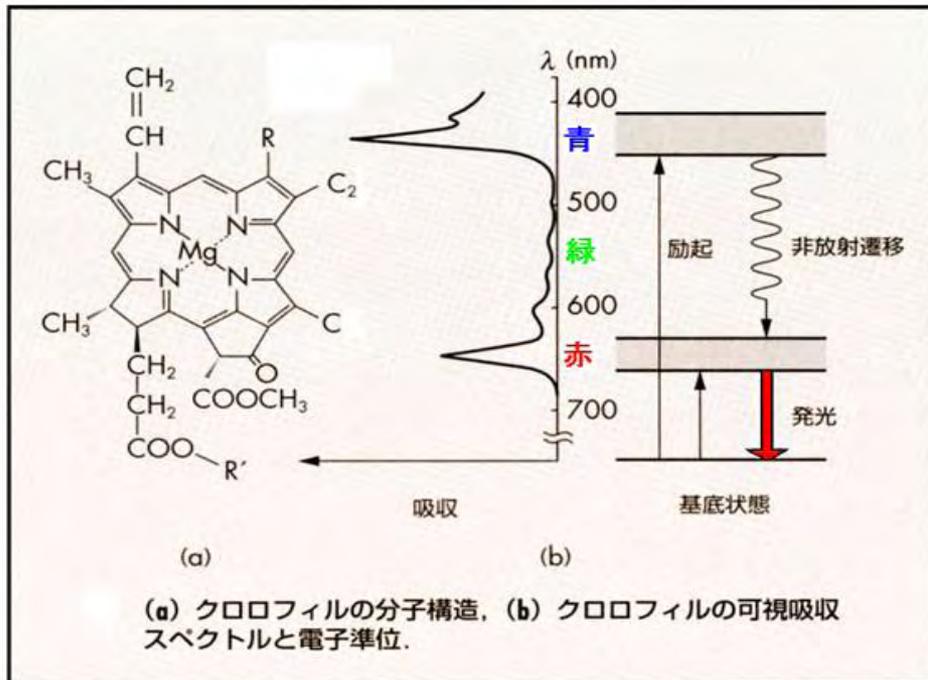
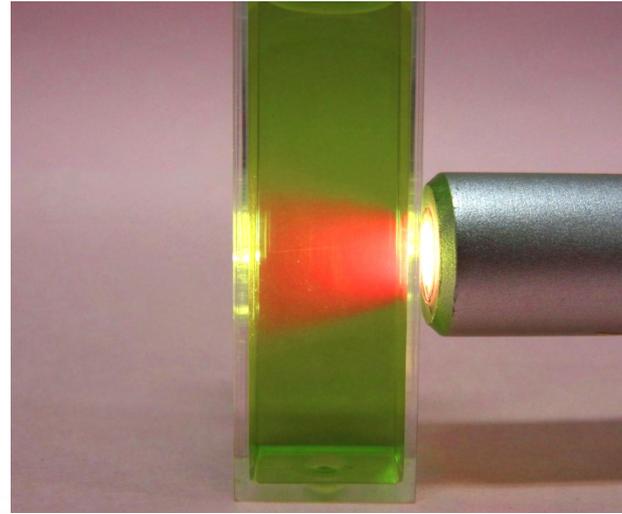


貝紫に用いたシリアツブリガイ

貝紫の名前はアッキガイ科の分泌物を染料としてもちいたことに由来し、紀元前1600年ごろから古代東地中海のフェニキア諸都市は地中海産のシリアツブリガイ (*Haustellum brandaris*) を用いた染物をはじめ、紀元前1000年ごろには高価な特産物として輸出して経済的に繁栄し、ローマ帝国などでは非常に高価な染物として特権階級にふさわしいものともてはやされた。

なかでも、カエサルの紫のマント、プトレマイオス朝エジプトの女王クレオパトラの旗艦の帆がこの貝紫に染められていたことは有名である。

透過の色と発光の色：若葉から抽出したクロロフィルのアルコール溶液は緑色であるが、光を照射すると赤色の強い蛍光を発する。



光を吸収したクロロフィルは、最低励起状態である赤色領域の電子準位から赤色の光を放出して基底状態に戻る。その結果、私達の眼には、クロロフィルの光吸収の補色である緑色(500 - 600 nm)と発光の赤色(650 nm)が合わさり、眩しい若草色に見えるのである。650 nm付近の光のみを通すフィルターで新緑の野山を眺めると、植物の若葉が光り輝いて見えるはずである。

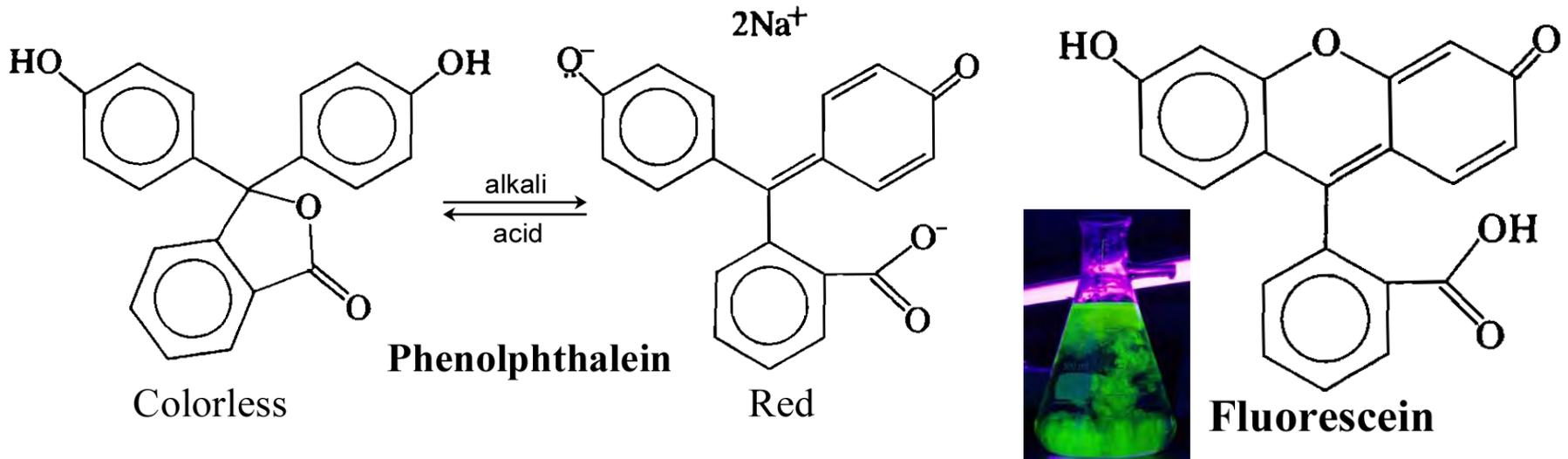
物質の色の起源: 有機化合物の着色と発光

何故フェノールフタレインは発光しないのに、フルオレッセインは発光するのか？

光を吸収して高いエネルギー状態(励起状態)に上がった電子が安定な状態(基底状態)に戻る2種類の過程

(1) 発光過程: 励起状態のエネルギーを光として放出し、基底状態に戻る過程

(2) 非放射過程(無輻射過程): 励起状態のエネルギーを振動エネルギーに変換して基底状態に戻る過程



フルオレッセインでは、分子構造から分かるように、酸素原子が2つの芳香族環を固定し、振動モードの数が少なくなるため非放射過程の確率が減少し、発光過程が優勢になる。

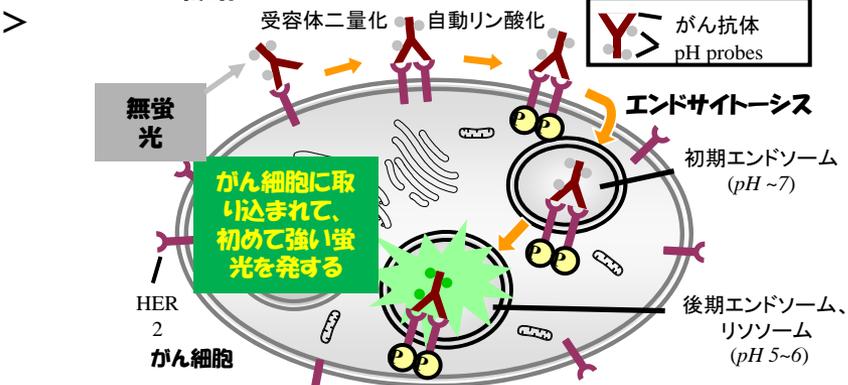
光機能性材料の科学—化学に基づく新医療技術の創出

大学院医学系研究科生体情報学分野 浦野 泰照

蛍光プローブという「**がん細胞だけを光らせる賢い機能を持つ分子**」を設計・開発すれば、1 mm以下の微小がんであってもこれを取り残さないがん外科手術が可能となる！ → **化学によって医療は格段に進歩する。**

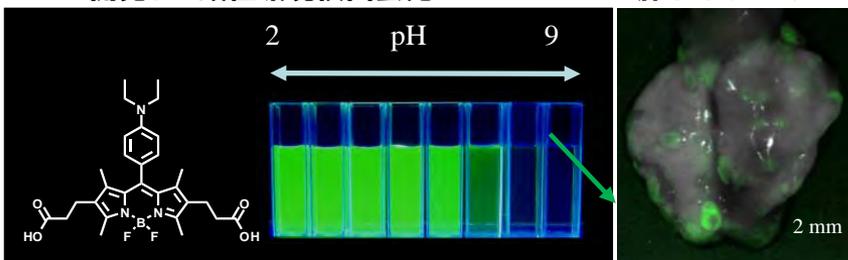
弱酸性検出蛍光プローブ—がん抗体による微小がんイメージング

<イメージング戦略>



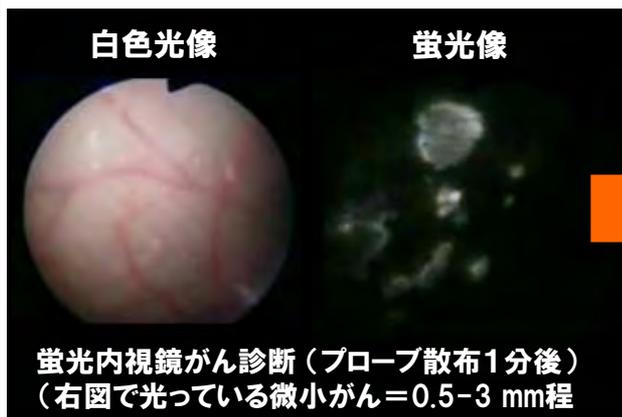
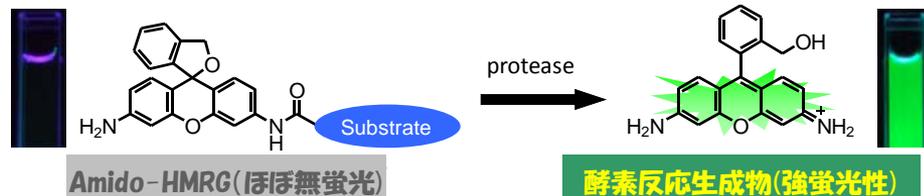
開発した酸性環境検出蛍光プローブ

肺がんイメージング



Nat. Med. 2009, 15, 104-109.

がん特異的プロテアーゼ検出蛍光プローブによる迅速がん診断の実現



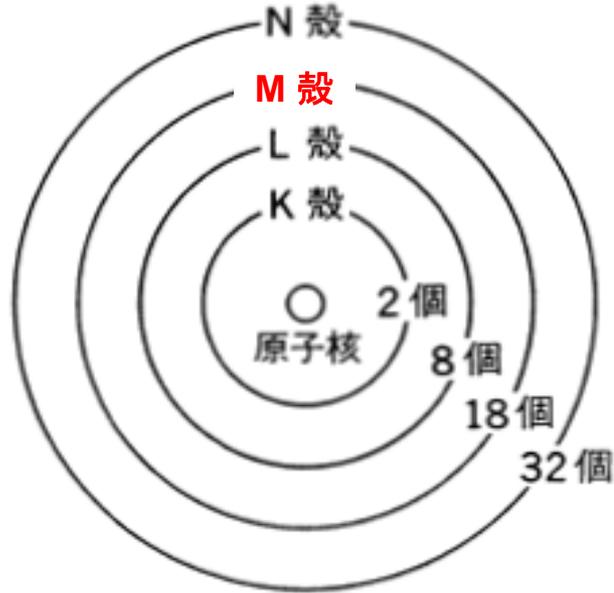
蛍光内視鏡がん診断 (プローブ散布1分後)
(右図で光っている微小がん=0.5-3 mm程)

ヒトがん摘出
サンプルでの
前臨床実験
開始

- ・東大病院
- ・がん研有明
- ・九大別府病院
- ・信州大学
- ・久留米大学

Sci. Transl. Med., 2011, 3, 110ra119.

物質の色の起源：遷移金属化合物の発色(d軌道間の遷移)



電子殻と収容される電子数

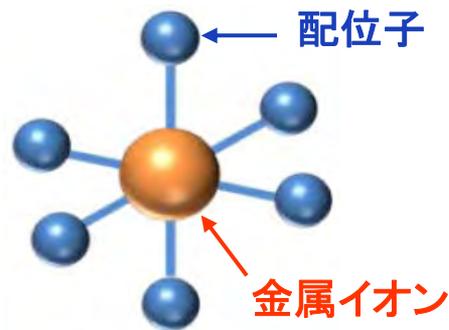
K殻: 副殻(1s軌道(2個))

L殻: 副殻(2s軌道(2個), 2p軌道(6個))

M殻: 副殻(3s軌道(2個), 3p軌道(6個), **3d軌道(10個)**)

N殻: 副殻(4s軌道(2個), 4p軌道(6個), 4d軌道(10個))
4f軌道(14個))

遷移元素: 周期表の3~12族の元素をさす。原子番号が増すに従ってd軌道またはf軌道に電子が満たされていく元素である。

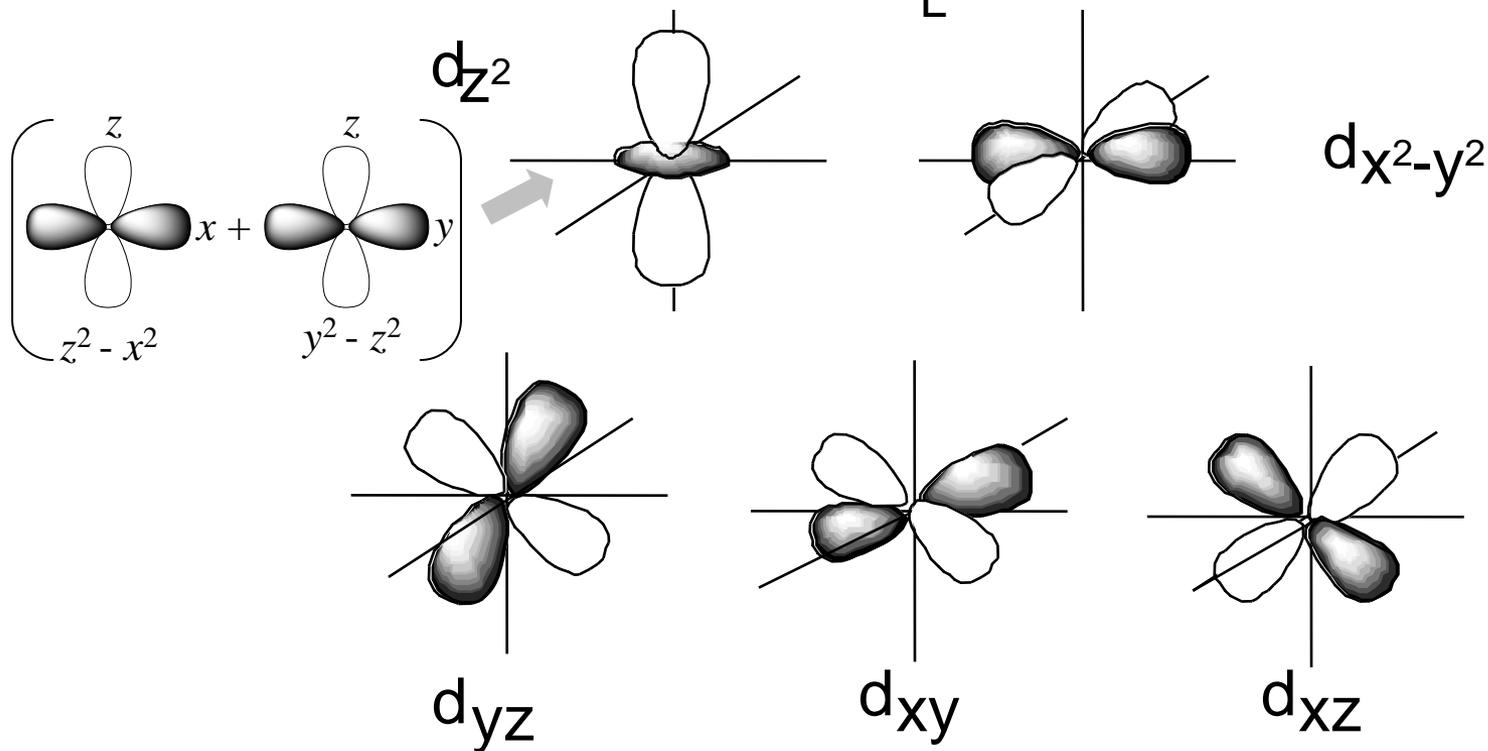
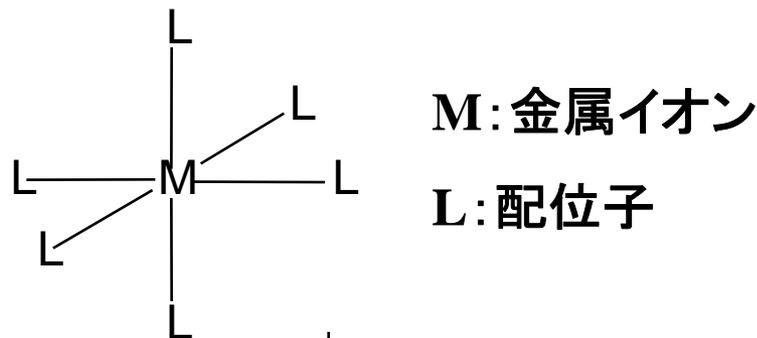


金属錯体

遷移金属化合物が着色している原因:

遷移金属イオンは金属錯体などの化合物を形成すると、M殻の副殻であるd軌道が2つのグループに分裂する。この分裂の間隔が可視光のエネルギーに相当するため、金属錯体は着色する。

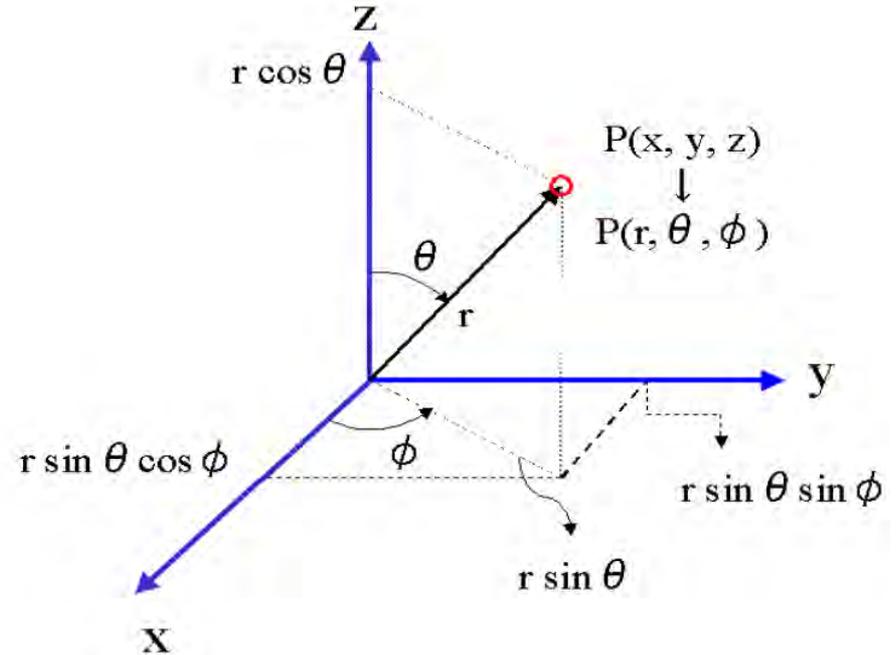
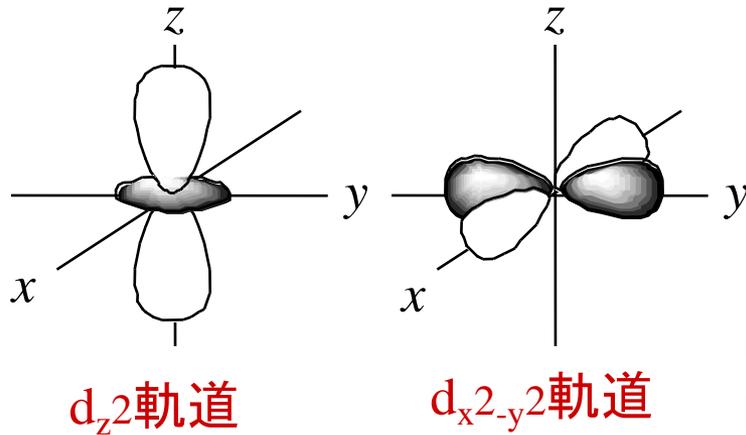
遷移元素における5種類のd軌道



配位子による静電場により、d軌道のエネルギーに差ができる
(縮重が解ける)

電子軌道：波動関数の軌跡と電子雲の形

d軌道の角度部分の関数は下記の式で表される。



$$d_{xy} = (15/16 \pi)^{1/2} \sin^2 \theta \sin 2 \phi = (15/4 \pi)^{1/2} (xy/r^2)$$

$$d_{yz} = (15/16 \pi)^{1/2} \sin 2 \theta \sin \phi = (15/4 \pi)^{1/2} (yz/r^2)$$

$$d_{zx} = (15/16 \pi)^{1/2} \sin 2 \theta \cos \phi = (15/4 \pi)^{1/2} (zx/r^2)$$

$$d_{x^2-y^2} = (15/16 \pi)^{1/2} \sin^2 \theta \cos 2 \phi = (15/16 \pi)^{1/2} \{(x^2 - y^2)/r^2\}$$

$$d_z^2 = (5/16 \pi)^{1/2} (3 \cos^2 \theta - 1) = (5/16 \pi)^{1/2} \{(3z^2 - r^2)/r^2\}$$

配位子場によるd軌道の分裂

配位子なし

配位子あり

孤立したd軌道

Lによる
平均的不安定化

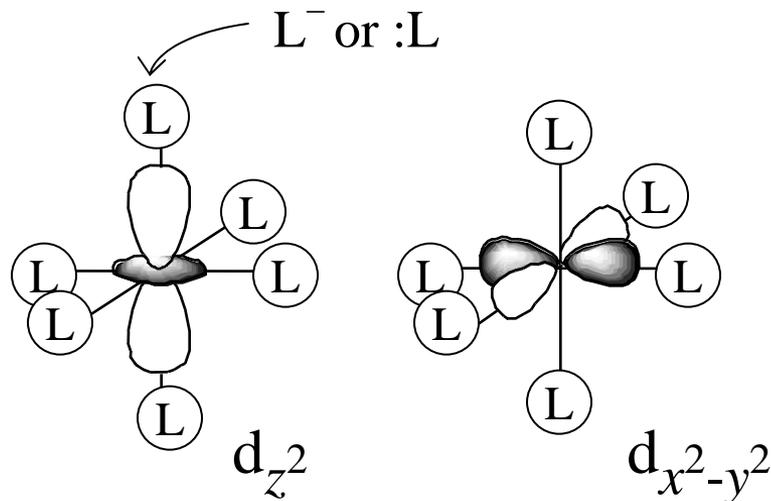
d_{xy} d_{yz} d_{zx}
 d_{z^2} $d_{x^2-y^2}$



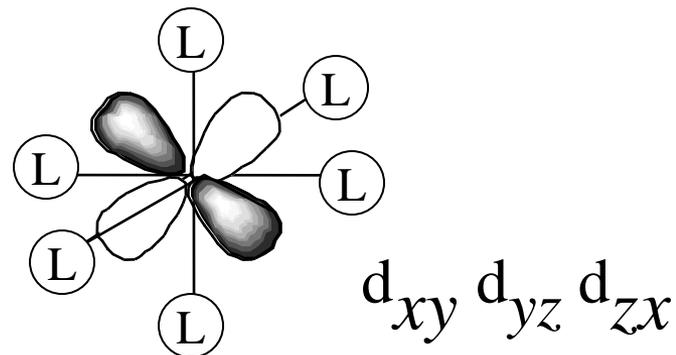
ΔE

5つのd軌道のエネルギーは
等しい(縮重)

配位子による静電場により
d軌道の縮重が解ける
(エネルギーに差ができる)

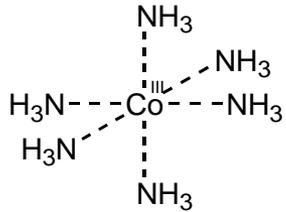
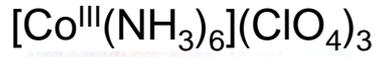


電子対を持つ六つの配位子が
d軌道と重なる方向から接近。(反発大)

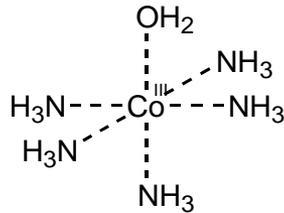
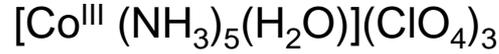


電子対を持つ六つの配位子が
d軌道の節面から接近。(反発小)

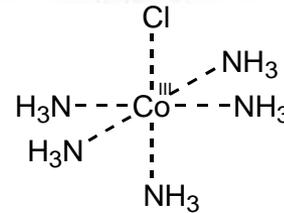
Co^{III}錯体の示す様々な色



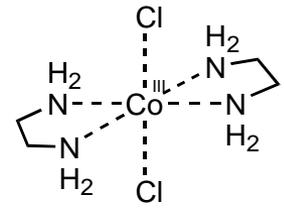
$\lambda = 476 \text{ nm}$



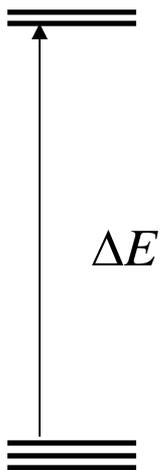
$\lambda = 487 \text{ nm}$



$\lambda = 530 \text{ nm}$



$\lambda = 618 \text{ nm}$



$\Delta E = h\nu = ch/\lambda$

[Co^{III}(NH₃)₆](ClO₄)₃ の場合

$\lambda = 476 \text{ nm}$ より

$\Delta E = 252 \text{ kJ/mol}$

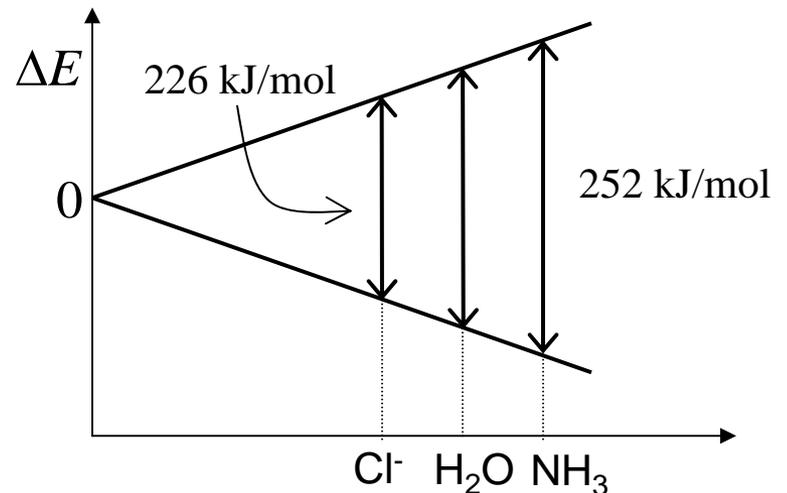
[Co^{III}Cl(NH₃)₅]Cl₂ の場合

$\lambda = 530 \text{ nm}$ より

$\Delta E = 226 \text{ kJ/mol}$

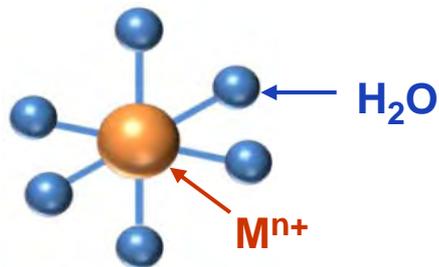
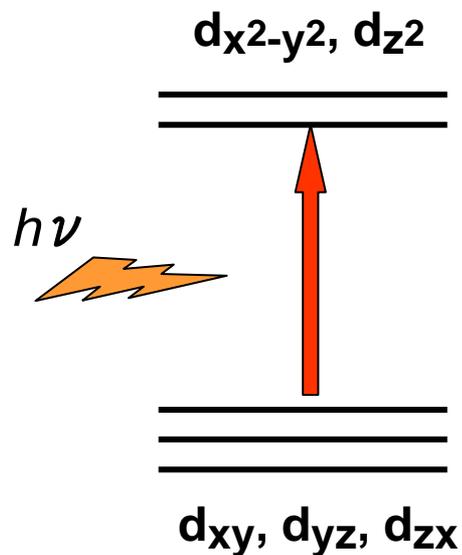
d-d遷移

[Co^{III}(NH₃)₅X]型錯体の ΔE

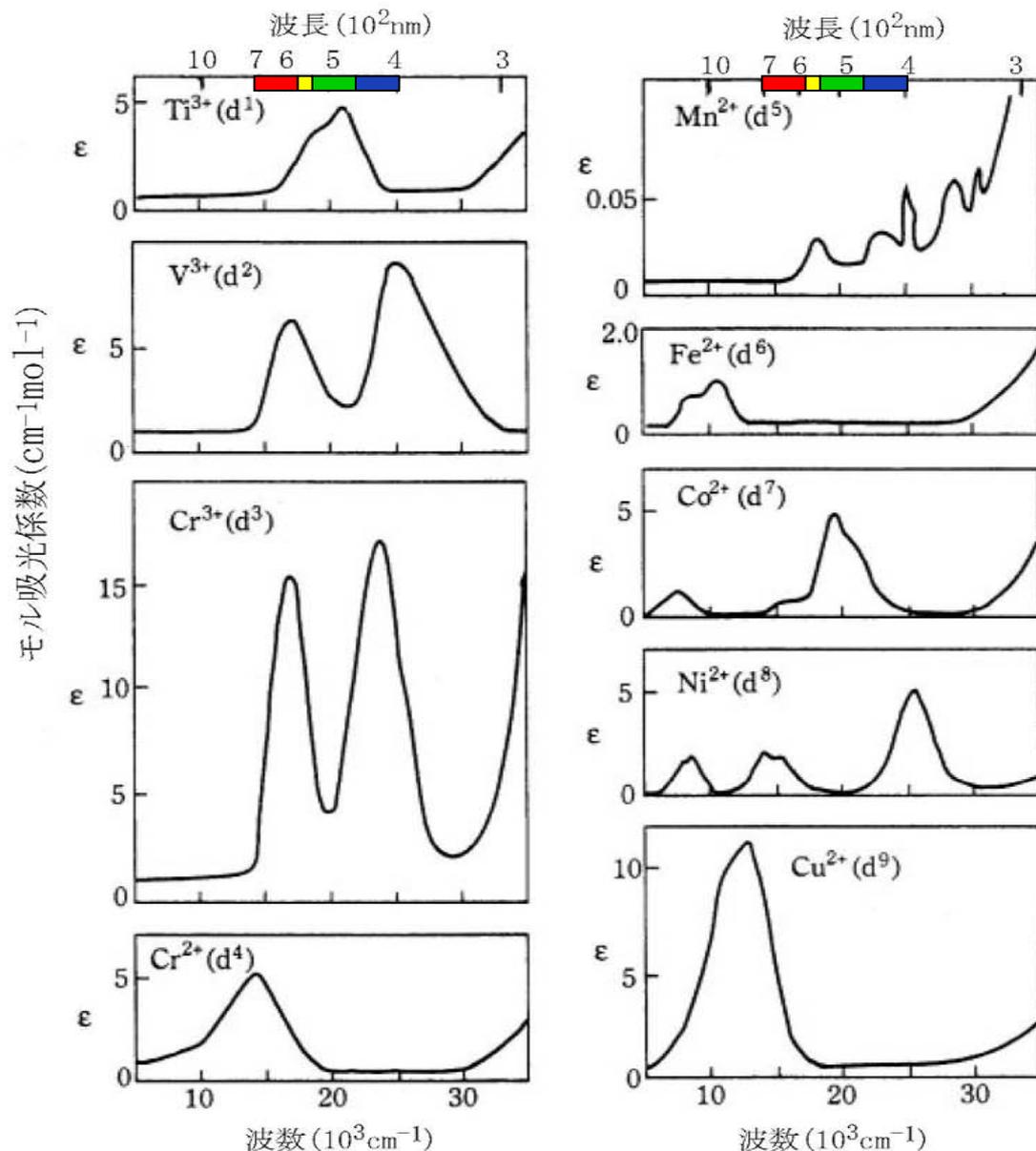


物質の色の起源 : d-d遷移によるアクア錯イオン $[M(H_2O)_6]^{n+}$ の可視吸収スペクトル

遷移金属化合物の着色
(d軌道間の遷移)

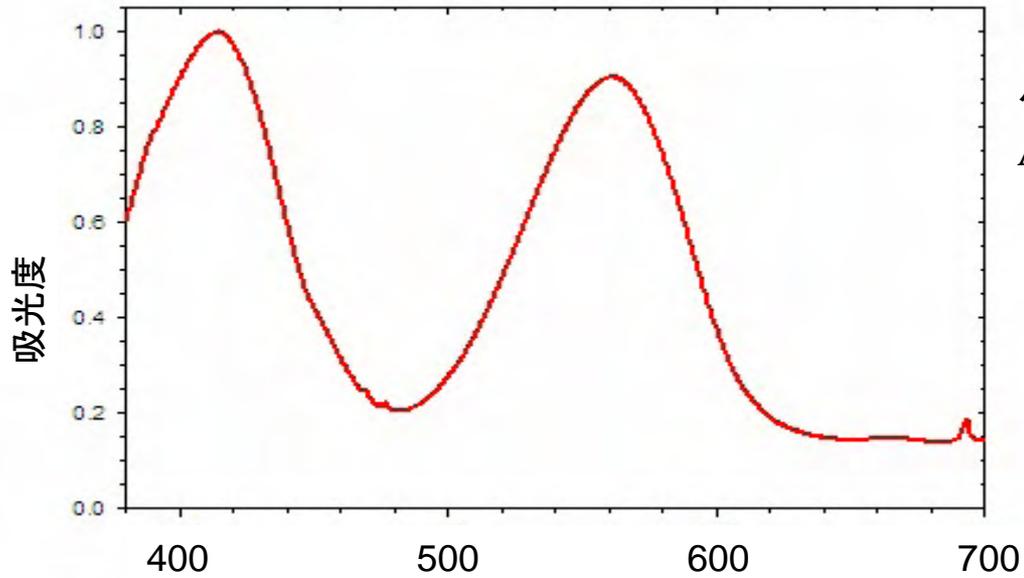
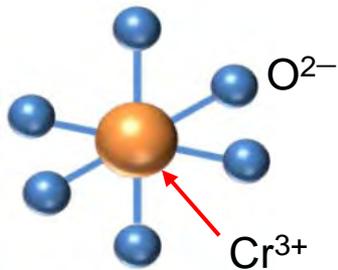


アクア錯イオン $[M(H_2O)_6]^{n+}$

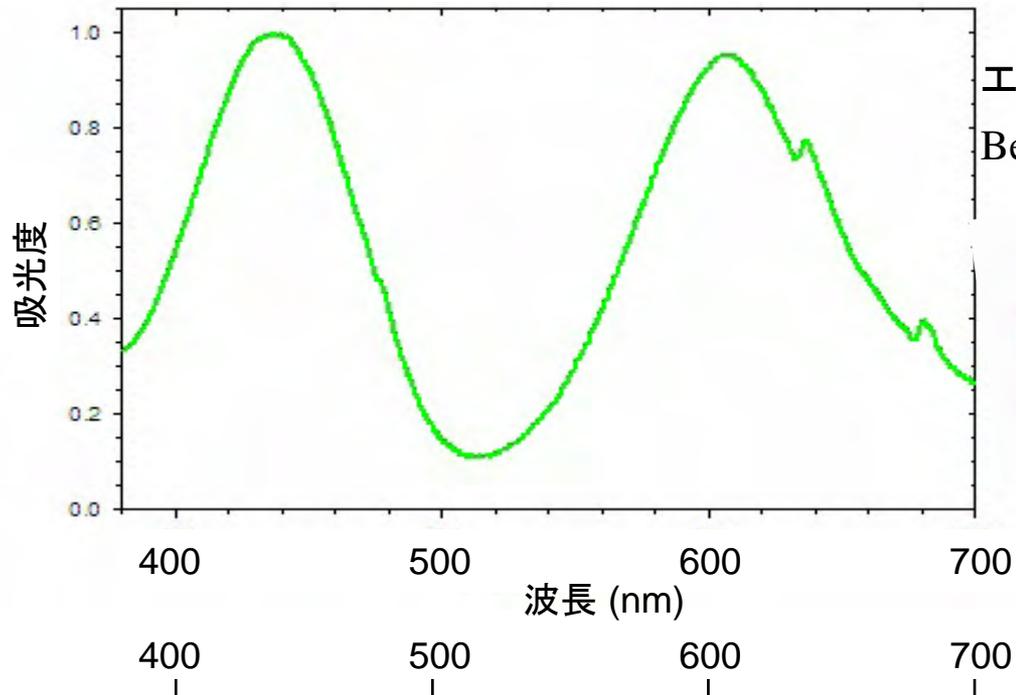


ルビーとエメラルドの色の起源

エメラルドの緑色とルビーの赤色は6個の酸化物イオンで取囲まれた Cr^{3+} のd電子が原因である。エメラルドの場合、 Cr^{3+} - O^{2-} 間距離がルビーの場合より長くなるため、3d軌道間の分裂が減少し、吸収スペクトルが長波長側にシフトする。



ルビー(Ruby)
 $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Cr}^{3+})$

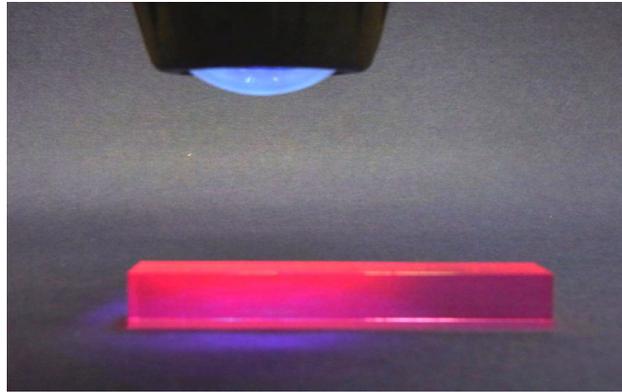
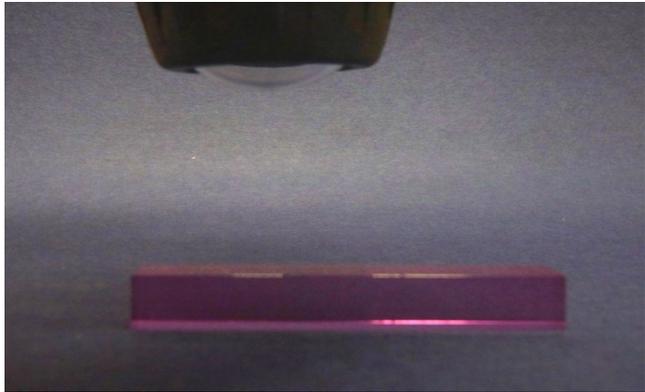


エメラルド(Emerald)
 $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{Cr}^{3+})$

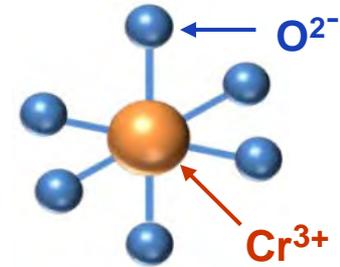


物質の色の起源：不純物遷移金属元素による着色

ルビーの発光：宝石のルビーは光を照射すると、3d電子が波長694 nmの強い蛍光を発する。この蛍光を利用して1960年、世界最初のレーザー光線が生まれた。

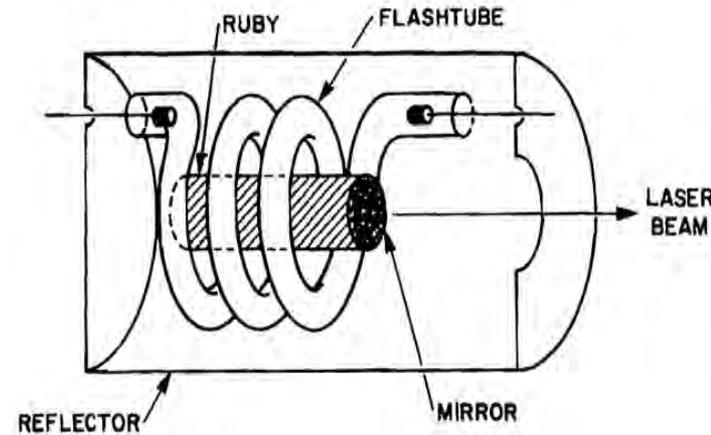
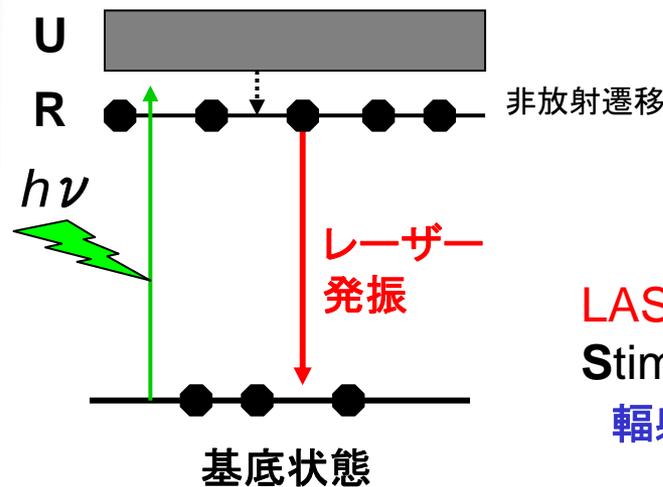


ルビー ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$)



ルビーレーザーの原理

R線に占有された電子数が基底状態の電子数より多くなる(逆転分布)と、レーザー発振が起こる。



LASER (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation)
輻射の誘導放射による光の増幅

3準位系レーザーと4準位系レーザー

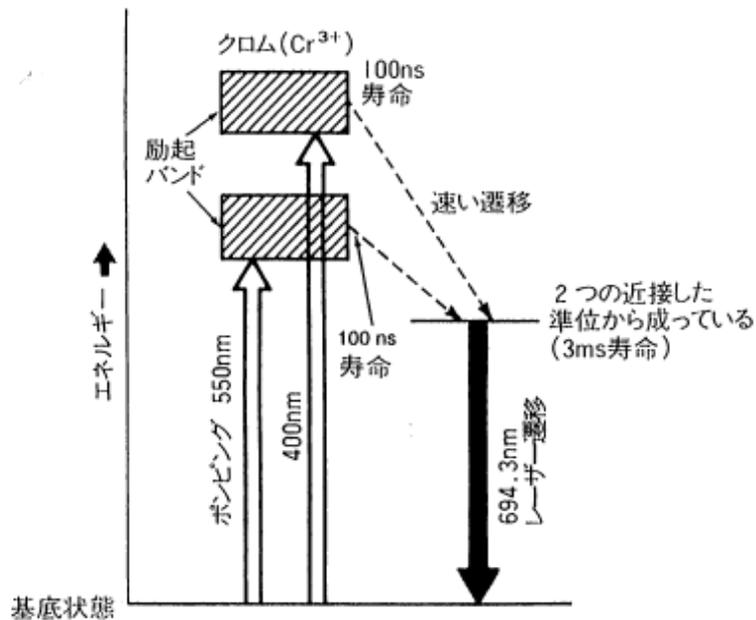
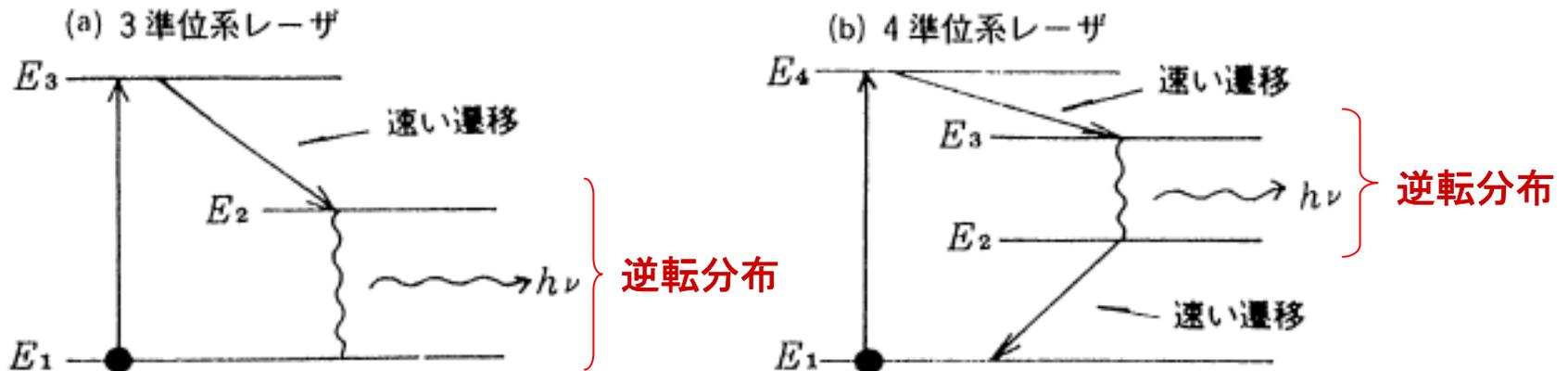


図6-7 ルビーレーザー内のクロム発光原子のエネルギー準位⁵⁾

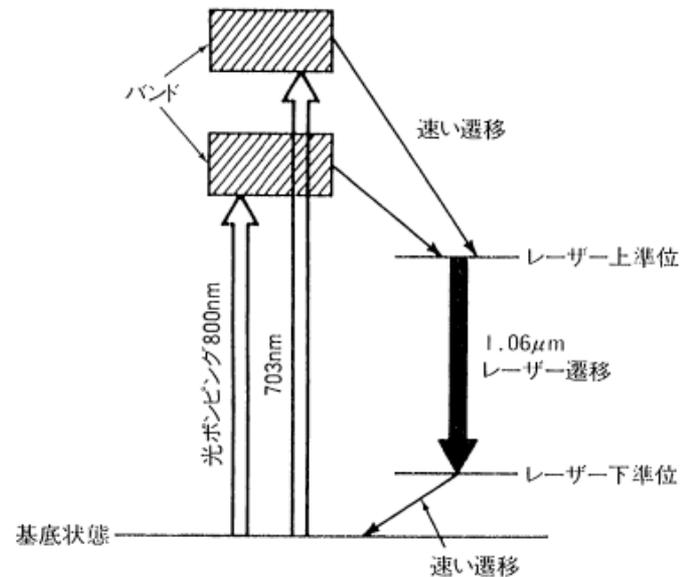


図6-8 1.06 μ mネオジウムレーザーにおけるエネルギー準位⁶⁾

遷移金属錯体の色の起源

(A) d軌道間の遷移 (d-d遷移)

(B) 電荷移動遷移

①配位子の軌道から金属イオンのd軌道への電荷移動遷移: LMCT (Ligand-Metal Charge Transfer)

例: 過マンガン酸イオン $[\text{MnO}_4]^-$ の濃赤紫色

②金属イオンのd軌道から配位子の軌道への電荷移動遷移: MLCT (Metal-Ligand Charge Transfer)

例: $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ (phen = フェナントロリン) の赤色

③金属イオンから金属イオンへの電荷移動遷移:
IVCT (Inter-Valence Charge Transfer)

例: プルシアンブルー $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ の濃青色

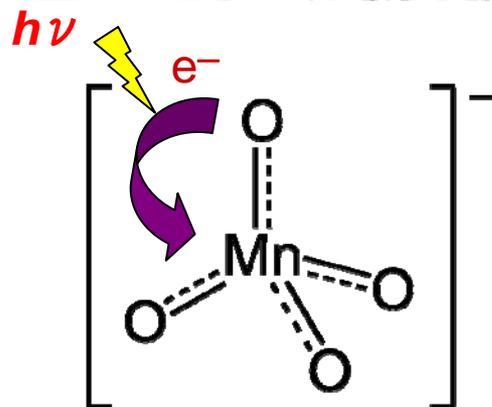
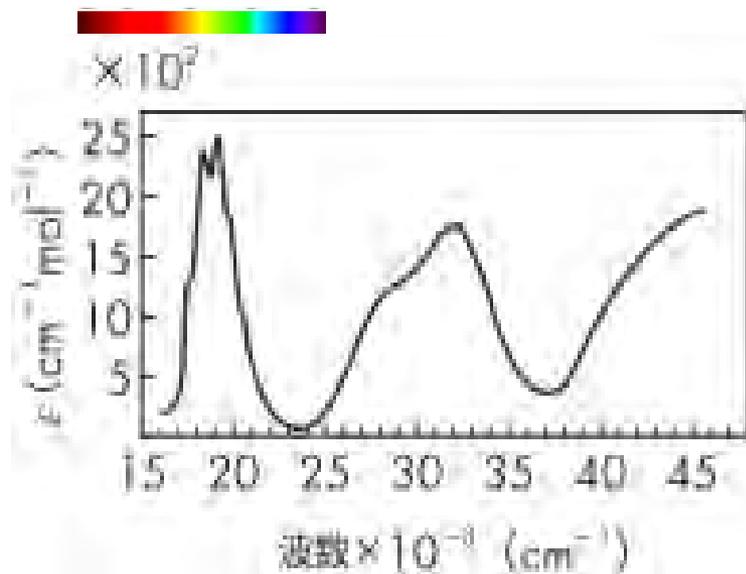
物質の色の起源：電荷移動遷移による着色

過マンガン酸イオン $[\text{MnO}_4]^-$ の濃赤紫色

Mnイオンの価数は7価で、3d 軌道の電子は無い。それにも係わらず濃赤紫色を呈するのは、緑色の光を吸収して、酸素イオンからMnイオンに電子が移動するためである。



過マンガン酸カリウム水溶液

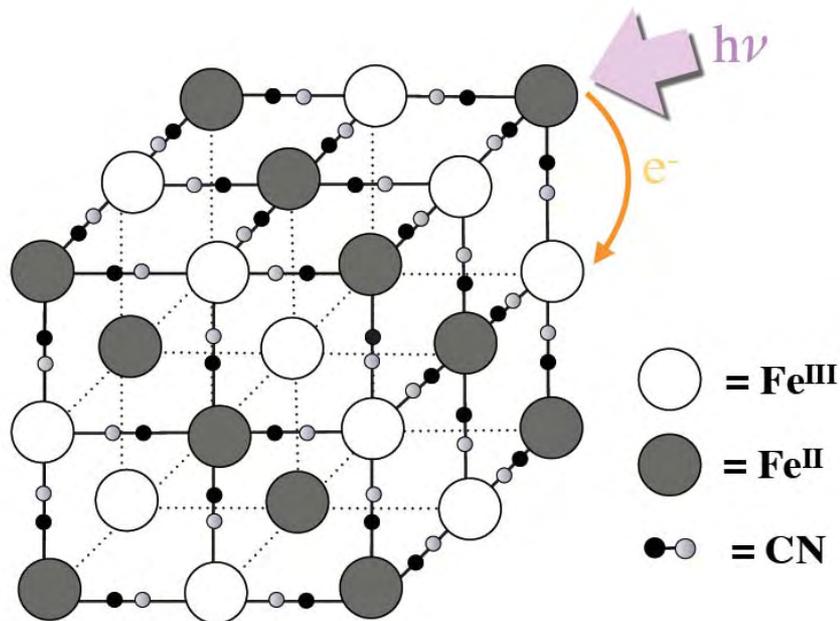


配位子の軌道から金属イオンの3d 軌道への電荷移動遷移

電荷移動遷移(IVCT)による色

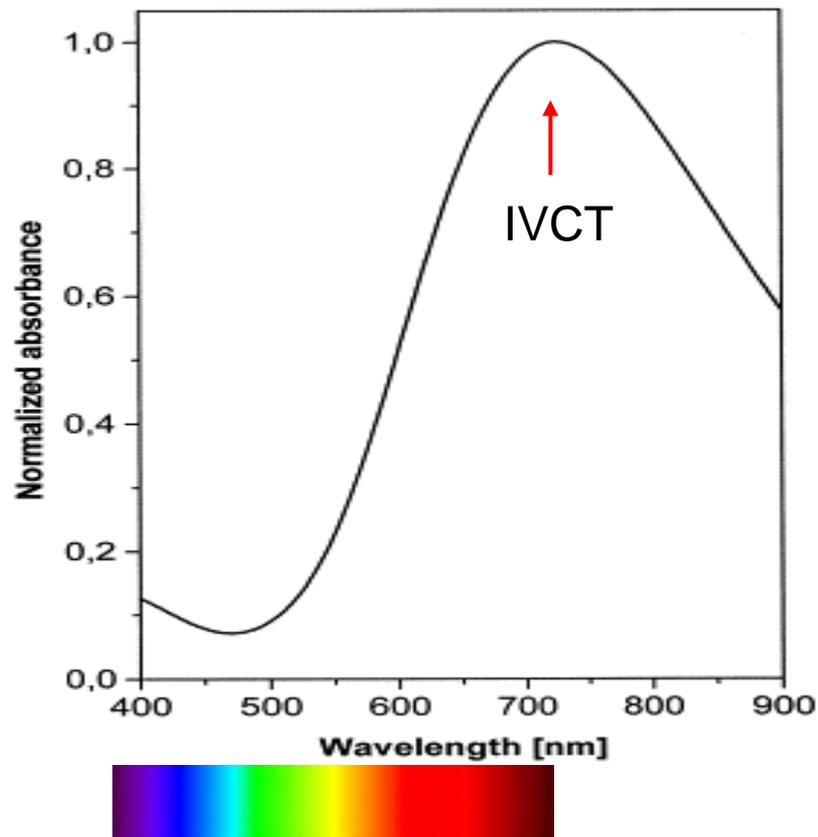
IVCT (Inter-Valence Charge Transfer)

プルシアンブルーの濃青色は、800 nm – 550 nmの光を吸収して Fe^{II} の電子が Fe^{III} に飛び移る。この結果、550 – 400 nmの光が透過し、濃紺色を呈する。

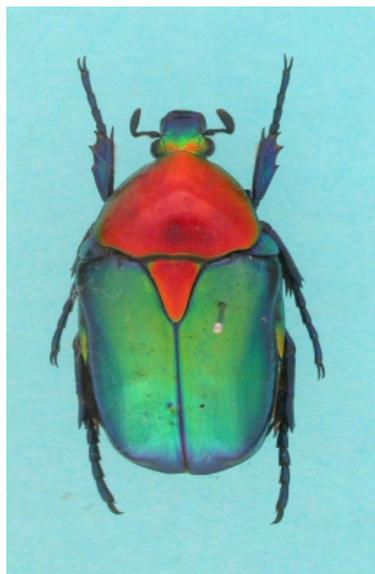


プルシアンブルー($\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$)
の基本骨格

【葛飾北斎 富嶽三十六景】



物質の色の起源(15):光の回折による昆虫の光沢

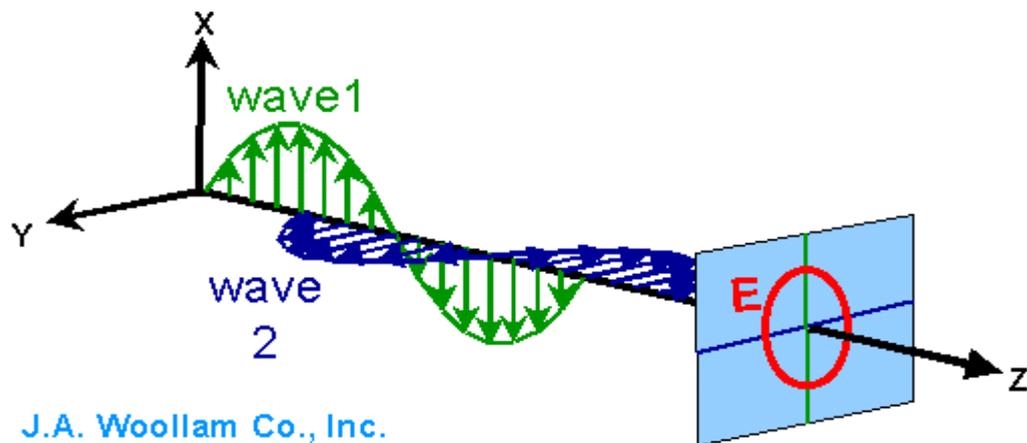


左円偏光で見たコガネムシ



右円偏光で見たコガネムシ

<http://www.op.titech.ac.jp/Take-ishi/html>



J.A. Woollam Co., Inc.

円偏光

偏光には直線偏光と円偏光がある。図に示した円偏光は、 E_x と E_y との2つの電場ベクトルの振幅は同じで90度位相がずれている。

物質の色の起源(15): 光の回折によるモルフォ蝶の光沢

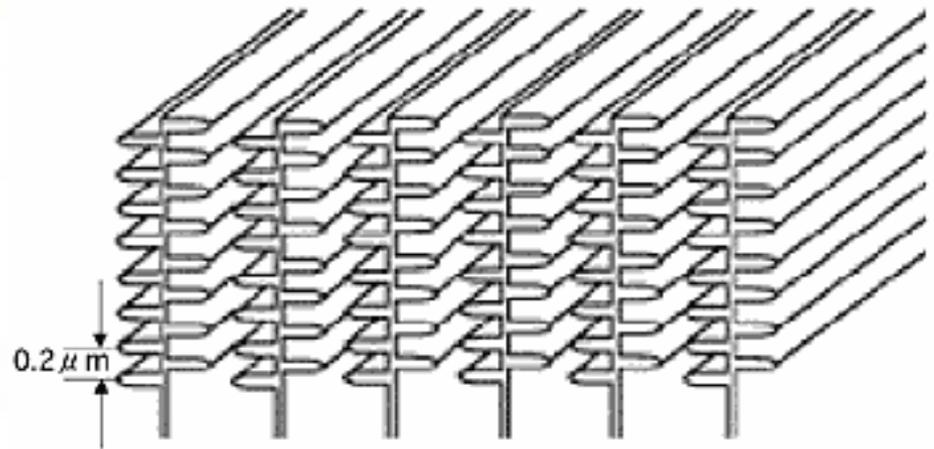


図1 鱗粉の断面構造のイメージ図

モルフォ蝶が青く見えるのは、鱗粉の襞と襞の間隔が青色の光の波長の半分に当たる $0.2\ \mu\text{m}$ になっている(図1参照)からだと言われている。これを実証するため、シリコン基板の上に直径10nm程の超微細な板状のカーボン積層させ、襞間隔を $0.2\ \mu\text{m}$ にすることでモルフォ蝶と同じ青色を出すことができる。