

● レイリー散乱は電磁場で振動がおこるのだと思いますが、ミー散乱、回折、多重散乱は違うから色も違うのですか。

● レイリー散乱で青色が散乱されやすいのはなぜか。エネルギーが高いからか。

→ 質問者氏の「電磁場で振動がおこる」ということが何を意図しているのか分かりかねますが、原子や分子がそこにある時、原子核は正の電荷を持ち軌道電子は負の電荷を持っているので、必ずそこに電場があります。そこに光（電磁波）がやってきたときに、相互作用をするわけです。光子のエネルギーが軌道エネルギー差に等しい場合には光の吸収が起きますが、それ以外の相互作用の仕方として散乱があるわけです。

ウィキペディア「光散乱」の「古典論による説明」によれば、「光散乱は光の反射と同じく、入射光によって誘起された電気双極子の振動から 2 次波が放出されることによるものである」とあります。これは、厳密にはもちろん間違いですが、ゴムの板に剛球を衝突させたときの動きとイメージを重ねることができるかもしれません。ゴムの板が凹んでから、また元の形状に戻る際に剛球を押し返しますね。このゴムの変形に相当するものが「入射光によって誘起された電気双極子の振動」というようなイメージになるわけです。

幾何光学的には、たとえば屈折率の異なる媒体が接した界面（水面、レンズの表面など）に光が斜めに入射したときの振る舞いとして、波長による異なる角度に屈折されるのは、よくご存じのとおりです。プリズムが分光効果をもつ理由でもありますね。同様に、散乱が生じている際にも、波長によって、入射光とそこにある電氣的構造の不連続な変化（つまり原子や分子、粒子など）に対して誘発される表面電流や分極電流の度合いに差があり、結果的に散乱強度に波長依存性がみられることがある、ということになります。レイリー散乱の場合はこの散乱強度が波長の 4 乗に反比例するという式になりますので、波長の短い青色が散乱されやすいという言い方になっているわけです。もちろん、光の波長は、光子のエネルギーと直接関係していますから、レイリー散乱の式の中にある波長を、光子のエネルギーに書き換えた式に変形してから、光子のエネルギーの大小で散乱の仕方に差がある、と説明することもできないわけではありません。

さて、レイリー散乱とミー散乱では、そもそも散乱の強度に大きな差がありますし、光の波長に対する依存性の有無以外にも、粒子に対する入射光と散乱光の強度の角度の関係（レイリー散乱は、角度依存性がほとんどない（等方散乱）ののですが、ミー散乱では、入射光の前方と後方、側方で強度が異なる（異方散乱））など、結果的には大きな差があるように見えますが、レイリー散乱とミー散乱は、本来は、統一的に同じ原理で説明されるべき現象だと思います。つまり、弾性散乱（入射光と散乱光が同じ波長であるもの）が起きたとき、散乱を起こす粒子の大きさと波長とを比較し、粒子径が光の波長よりずっと小さい領域であればレイリー散乱の式に基づいて解析され、粒子径が光の波長程度の時にミー散乱の式に基づいて解析されるのであって、どこかで切り替えがあるのではなく、現象としては、連続しています。さらに、粒子のサイズが光の波長の 10 倍程度を超えてくると、そこで生じる現象を解析するのに幾何光学的な近似が用いられるようです。

関連して、二酸化炭素の超臨界状態を見せてくれる動画（二酸化炭素の状態変化（超臨界流体→液体・気体））があります。（ULI <https://www.youtube.com/watch?v=LihAqVj09nA>）は、日本分光株式会社が YouTube に上げたもので、タイトルの通りの変化の様子を見ることができます。開始後 33 秒ほどでは、均一な流体として振る舞っている超臨界状態（セルの中全体に均一に広がっている）の二酸化炭素の温度を下げていくと、40 秒を過ぎたあたりから着色がみられるようになります。80 秒付近までの赤色が目立つようになる変化は、超臨界流体の中に、不均一な小粒子が生じはじめ、レイリー散乱が生じていることを示唆します。その後、100 秒程度のところまでに掛けて、粒子のサイズが大きくなりはじめ、散乱の強度が上がるとともに青色だけではなく、赤色の光も散乱されるようになり（ミー散乱）、視野は暗くなっていきます。さらに温度が下がり、「霧が晴れるように」して、下方にたまる液体（細かな気泡によるミー散乱で暗く見えています）と上方の気体に分離していきます。やがて気泡もおさまると、下方の液体も透明になっていきます。

なお、多重散乱は、文字通り散乱が多重に生じていることを示している言葉です。煙や霧が、波長の片寄りはないが、後方にある物質の形状等に関する情報が失われている状態として白く見えることを説明する際に用いられたりする用語です。

● レイリー散乱のしやすさは波長に依存し、波長が短いほど強度が大きいということですが、これはなぜでしょうか。光の波長よりずっと小さな粒子による散乱だとすれば、波長の長い電磁波の方が散乱に関与できる粒子サイズの範囲が広いので、強度は大きくなるイメージがあります。（イメージ図：割愛）

→ 質問者氏の書いてくれたイメージ図よりも、ずっと粒子の小さい領域を考えて下さい。たとえば可視光のうち、短い側の光子の波長は 400 nm 程度ですが、空気の分子などは、1 nm (=10 Å) の数分の一以下です。

なお、理論の詳細はここでは割愛しますが、ウィキペディア「レイリー散乱」などを参照してみてください。

● 水分子でレイリー散乱が起こるなら、うまくやれば赤い水がつかれるのですか。

→ 訂正します。授業では、勘違いをしたまま説明をしてしまいました。水の透過色は、光路が長くても青いままで、海などの水が青く見える主な原因がレイリー散乱によるものだという説明は間違いです。大気中の空気分子は、縦、横、高さ方向に、(液体や固体の 1000 倍の体積として計算して) 平均して分子径の 10 倍程度離れています。ひとつずつの分子の周囲は真空です。なので、散乱する光子にとってみれば、空気は均一媒体ではなく不均一な(原子核や電子による)電場であるということになります。これに対し、液体として溜まっている水は、そこに個々の分子があるにしても、連続的、均一な媒体として振る舞うと思われれます。

ウィキペディア「水の青」によると、水が青く見えるのは、水が本質的にその色を備えているのだそうです。次の段落は、同記事からの引用です。

「レイリー卿は空の青色の原因を、微粒子による光の散乱によるものと考えた。これをレイリー散乱と呼ぶ。また、レイリーは海の青も空の青の反射の結果であると考えた。チャンドラセカール・ラマンは水分子自体の光の散乱によるものであると推測し、1922 年に論文を発表している。しかしながら、海の青色の原因の一部は空の色の反射も寄与し、レイリー散乱の寄与も完全には否定されていないものの、青色は主に水自身の光の吸収に起因するものであることが、現在では判明している。また、水自身の色の主因がレイリー散乱によるものと仮定すれば、夕焼けのように透過光では赤色に見えるはずであるが、水の透過光は青色である。」

● 以前に「市販の白色染料などよりも、その白色にわずかに青色を混ぜ込んだものが、日本人には白色に見える」といった話を聞いたことがあるのですが、この話が正しいとすると、錐体細胞が感じる光の強度などによってこのようなことが生じるのでしょうか。

→ 白色の定義が太陽光と同じ RGB の相対強度である状態ということになるのであれば、錐体細胞の感度とは別の話じゃないでしょうか。たとえ、ある個人や人種が、錐体細胞に感度の差が持っていたとしても、太陽光を基準として、同じ RGB の相対強度の光を白色と感じる以上、そこに僅かにでも青色を混ぜ込んだら、基準の太陽光と比較して青色に見えるはずですよ。

質問者氏の引用がどこまで正確なのかわかりかねますが、ひょっとすると、洗剤などに入れられることのある蛍光増白剤のことではないでしょうか。黄色は、その補色である紫色の光が欠損した状態ですので、木綿などの繊維が黄ばんできたとき、太陽光の下で、増白剤の蛍光(青紫色)が重なると、黄色が打ち消されて、より白く見えるという効果を持ちます。

● エキシマー形成で、励起状態分子が基底状態分子と相互作用するとき、なぜ吸収帯の変化がないのか。

→ エキシマーは励起分子が基底状態分子と会合をとるものです。基底状態では相互作用がないので、基底状態分子同士では会合しません。なので、存在していない会合体の吸収もありません。

● ポリアセチレンの(ように)共役長を伸ばしていくと、表の上では、最終的にすごく長い光を吸収することになるような気がします。黒色ということは部分部分でいろいろな波長を吸収しているのですか。

→ HOMO-LUMO 間の遷移しか生じないのであれば、共役長の増大に伴い、吸収が赤外域に達して可視光を吸収しなくなるように思えます。つまり、再び無色透明に戻るということになります。実際には、ポリアセチレンという高分子がいろいろな配座を取ることで、共役長が高分子全体にわたって広がっているというわけではないだろうということ、また、占有軌道が作る価電子帯の任意の位置から、空軌道がつくる導電帯の任意の位置への遷移が可能になるわけですから、エネルギー差の最も小さい遷移だけを考えなくてもよいだろうということ、などにより、可視光全体をまんべんなく吸収してしまい、黒色になっているのだと考えられます。

● 白川英樹先生のポリアセチレンのドーピングによる導電性の発見は、具体的にどのようなもの(製品)に応用されているのか。

→ 授業で紹介した導電性ポリマーの利用例は、たとえば折り畳み式のモバイル PC などの、折り畳み部などにポリマーの導線が使われたり、などです。その他にもいろいろあると思います。ウィキペディア「ポリチオフェン」の利用の項目から以下、引用しておきましょう。

「可能性のあるアプリケーションに、電界効果トランジスタ、エレクトロルミネセント素子、太陽電池、フォトレジスト、非線形光学素子、電池、ダイオード、そして化学センサーがある。一般に、伝導性ポリマーのアプリケーションには2つのカテゴリーがある。静的アプリケーションは、高分子材料に共通する加工の容易さと材料特性に加え、材料の真性導電率を活用するものである。動的アプリケーションでは、電位の負荷または環境刺激から生じる導電性と光学特性の変化が利用される。」

● フタロシアニンは退色しにくいとのことですが、赤系などの退色しやすい顔料となりが違うのか。
→ 別の物質です。

一般論となりますが、光を吸収して生じた励起状態が、速やかに基底状態に失活するような過程をもつ場合、耐光性が上がります。逆に、 S_1 の寿命が長いと、失活過程の一つとして T_1 への項間交差が競争するようになってきます。 T_1 はスピン禁制であるため、比較的長い時間にわたって生き残るので、酸素 O_2 との分子間反応が可能になります。酸素 O_2 は基底状態が三重項であるため、デキスター型の励起エネルギー移動



を引き起こし、 T_1 の励起状態分子 $^3M^*$ を消光し、同時に一重項酸素（活性酸素）を生じるのです。この一重項酸素が分子の二重結合位置などを攻撃すると、色素の退色が生じたりするわけです。

● （構造色の話のところででてきた）タチウオのむき出しのグアニン板状結晶はどのように採取するのでしょう。

→ たとえば、こんな記事がありました。（ULI <https://backnumber.dailyportalz.jp/2010/03/09/b/>）「タチウオで真珠を作りたい」この記事によると、「釣ってきたピカピカのタチウオをまな板に寝かせて、軽くキッチンペーパーを押し当てて水分を拭き取る。バターナイフ的なもの（ここではあさり剥きという道具を使用）を押し当てて、尾っぽの方からグアニン箔をはがしていく。」鱗をもたないタチウオからグアニン板状結晶を採取する方法は、単純に物理的にそぎ取るだけでした。

● 普通の蛹は緑色とかが多いが、オオゴマダラの蛹は何故金色なのか。どんな成分か。

→ キチン質の層状構造による構造色だと思われます。キチンとは、昆虫やエビの殻の成分で、含窒素の多糖高分子（ポリ-β1-4-N-アセチルグルコサミン）です。

● ダマスカス鋼も CD の表面や蝶の羽のような光の干渉によるものなのか。

→ 違うと思います。ダマスカス鋼は虹色に輝いているわけではありませんし、その表面の縞模様は、ヒトの目でも認識できる程度（1 ミリに 10 本程度）です。また、その縞模様も、そもそも規則正しく並んでいるわけでもありません。古代インドで使用されていたウーツ鋼（狭義のダマスカス鋼）の模様は、るつぼによる製鋼における内部結晶作用に起因するものであるそうです。

● p101 基底状態が中性・低極性の場合に長波長シフトする理由がよくわかりません。

→ 図 5.11 をよく見て考えましょう。

まず、ここで問題になっている色素分子は、図中のどこに描かれているか分かりますか。探してみてください。溶媒（無極性の場合は白丸で、極性の場合は棒磁石のような細長い楕円で、それぞれ描かれています）に取り囲まれた中央付近に、行倒れになった雪だるまのようなものが見えますね。(a)の「基底状態がイオン性の分子」では、励起状態になることにより、分極が減っているのが読み取れますね。一方、(b)「基底状態が中性・低極性の分子」では、励起状態になることにより相対的に分極が増しています。この違いが、それぞれの種類の溶媒の中での溶媒和の大きさの大小を変えているわけです。

● H 会合と J 会合がどのような会合の仕かわからなかった。

● J 会合の話のところという「会合数」とは何のことをさしているのでしょうか。

→ ある分子の遷移双極子モーメント（基底状態と励起状態での双極子モーメントの差、基底状態から励起状態になるときの分子内の電子の動き）の方向を「|」で表すものとしましょう。

H 会合は、| | | | | と並ぶもの

J 会合は、----- と並ぶもの

です。上の例では、いずれも会合数が 5 です。

● H 会合体と J 会合体を作り分けることができますか。

→ ばらばらに振る舞う色素分子を会合させるとき、常にこちらの思惑通りに並んでくれるとは限りませんが、まあ条件をいろいろ変える中で作りわけができる場合もあると思います。その色素が有機分子であるなら、適切なリンカーで結合させてやれば、二量体分子の並びを精密に制御できます。たとえば、パラフェニレン（すなわち、ベンゼン-1,4-ジイル）で結合された色素分子は一直線上に（J 会合体的に）並びますし、アントラセン-1,8-ジイルで結合された色素分子は対面型に（H 会合体的に）並びます。

● H 会合や J 会合の話で扱う分子は、分子中に双極子モーメントをもつ分子でなければ扱えないという認識（たとえば、ベンゼンは扱えない、など）でよろしいでしょうか。

→ 双極子モーメントではなく、遷移双極子モーメント（励起状態と基底状態での電子状態の差）が考慮の対象になっていますので、分子が無極性（双極子モーメントを持たない）であっても構いません。

● プリント 3 枚目、図 3 で、H 会合のとき、不安定な双極子がパラレルのときに許容なのか。

→ 2 つの色素分子が相対的に固定されているものとします。2 つの分子の遷移双極子モーメントが H 型にならんでいるとき、その向きが同じ方向を向く（↑↑）遷移が許容で、その向きが逆の方向を向く（↑↓）遷移が禁制となりますので、この二量体分子の光吸収（1 光子の吸収ですが、励起子は 2 つの分子に広がります）では、（↑↑）遷移が生じ、ブルーシフトが生じます。2 つの分子の遷移双極子モーメントが J 型にならんでいる場合でも、その向きが同じ方向を向く（→→）遷移が許容で、その向きが逆の方向を向く（→←）遷移が禁制となりますので、この二量体分子の光吸収（1 光子の吸収ですが、励起子は 2 つの分子に広がります）では、（→→）遷移が生じ、レッドシフトが生じます。

2 つの遷移がともに完全に禁制にはならない場合は、両者の吸収がともに観測されます。この場合、もとの単分子の吸収よりもブルーシフトした位置とレッドシフトした位置の 2 つのピークに分裂します。これをダビドフ分裂と呼びます。

● 吸収帯の分裂の大きさ（エネルギー差）は、色素分子によって違うのか。

→ そういうことです。2 つの遷移双極子モーメントの間の相互作用が大きければ、ダビドフ分裂は大きくなり、相互作用が小さければダビドフ分裂も小さくなるということです。

● カシャの分子励起子モデルを説明する。

● カシャの分子励起子モデルにおいて、 54.7° は何を示しているのか。

● p98 図 5.8 の状態図の、H 会合体、K 会合体のエネルギー準位をつないだ X 印型の破線が書かれていますが、この角度などは物質固有ですか。

→ 教科書図 5.8 のグラフ横軸の角度 α は、2 つの遷移双極子の相対的位置関係を示しています。ハンドアウトでお渡しした図の方を見ていただければわかるはずです。すなわち、中心においた「→」に対し、もう一つの「→」が 0° の位置（時計の 3 時の位置）にあるのが J 会合ですが、 90° の位置（時計の 12 時の位置）にあるのが H 会合です。もちろん、教科書にもその α に対する記述はキチンと書いてあります。p98 の下から 2 行目を読んで下さい。

教科書の p99 の記述を読めば分かります。54.7° という角度は「 $\alpha = 54.7^\circ$ のときはたとえ会合していてもスペクトルシフトは見られず」すなわち、遷移双極子間の相互作用がゼロになるマジックアングルです。

また、3 人目の質問者氏のいう X 印型の破線とは、中心においた「→」に対するもう一つの「→」の相対位置関係が、（↑↑↑↑↑↑）と（→→→→→→）とを結んだ線（角度 α だけの違いなので、横軸角度 α で連続している）と、中心においた「→」に対するもう一つの「←」の相対位置関係が、（↑↓↑↓↑↓）と（→←→←→←）とを結んだ線のことでしょう。

● 光度調節コンタクトレンズというのをきいたことがあるが、その仕組みは何か。

→ 紫外線のほとんどない室内等では無色のレンズであるのに対し、紫外線がある環境下では褐色、青色等に（眼鏡ならサングラスに）変化します。そのため、明るさ（眼に入る可視光の光量）を調節します。この機能を実現しているのがフォトクロミズム（光により色を変えること）を用いる調光剤です。ガラスレンズに対しては臭化銀が添加されます。臭化銀は無色ですが、紫外線下で銀微粒子（黒から紫色）と臭素に変化しますが、ガラス中で紫外線がなければもとに戻ります。プラスチック系のレンズに対しては、メロシヤニン（青）↔ スピロオキサジン（無色）などが使われるようです。ただしプラスチック系の素材なら特にそうですが、無色透明のレンズでも、すでに紫外光はほとんど透過させません。また室内や車の運転席などでは、紫外線の大部分はカットされてしまっています。なので紫外線をカットする目的というよりも、（生来瞳の色の薄い人や、眼の本来持っている筈の調光機能が弱まってしまっていて）光量の多い屋外などにおいて眩しさを感じるような場合に便利という程度だと考えれば良いと思います。眼に入る紫外線の量は、調光レンズを使用することで瞳孔が開き、逆に増えてしまう可能性も否めないと思われます。また、このたび新発売されたコンタクトレンズの商品では分かりませんが、従来の光度調節レンズは、着色に掛かる時間より退色に掛かる時間の方が長くなるようです。瞳孔の機能が落ちている場合には、短時間に強い光量が入射して着色した直後に光量がもとに戻ると、視野がやや暗い状況が続いてしまう可能性もあるかもしれません。