

色素といわれて最初に何を思い浮かべますか。この業界(?)の方々であれば光学の教科書に登場してきた色素レーザーを思い浮かべるでしょうか。色素といっても特別なものではなく身の回りのいたるところにあります。例えばジーンズを染める青色の染料にはインジゴという色素が使われていますし、カレーやたくあんの黄色はクルクミンという色素が含まれています。ここでは光学材料として使われている色素をいくつか紹介します。

### 1. キサンテン色素

図1のようなキサンテンの構造をもつ色素をキサンテン色素といい、エオシン( $X=Br$ )、エリスロシン( $X=I$ )などが研究によく用いられます。キサンテン色素の特徴はレーザーなどの強い光照射によって飽和吸収を示すことです。簡単のために色素のエネルギー準位を図2のような三準位で近似して示します。基底一重項準位1にある色素分子に準位1-2間に相当するエネルギーの光が入射すると、色素分子は光を吸収して励起一重項準位2へ遷移します。この後、一部は蛍光などにより準位1に遷移し、残りは項間交差により励起三重項準位3へ遷移します。励起準位3からは燐光などにより基底準位1に遷移しますが、準位3の寿命(燐光寿命)が長い場合、入射光強度の増加とともに比較的低い入射光強度で準位3の占有確率が無視できなくなるとともに、準位1の占有確率が減少します。その結果準位1-2間の吸収が入射光強度とともに減少し、透過率が増加します。このような現象を飽和吸収といいま

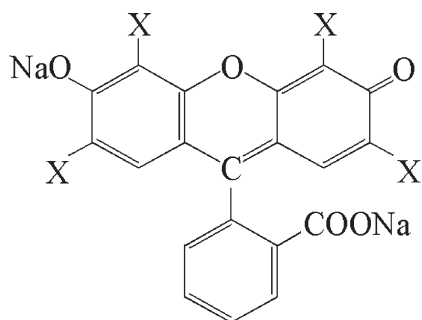


図1 キサンテン色素の分子構造。エオシンの場合  $X=Br$ 、エリスロシンの場合  $X=I$ 。

す。またキサンテン色素はある程度以上の強度の光を照射すると、色素分子が破壊されて吸収を示さなくなる光褪色という現象も起きます。キサンテン色素の多くは2-メトキシエタノールやジメチルスルホキシドなどの有機溶媒に容易に溶解し、ポリメチルメタクリレート (PMMA) やポリビニルアルコール (PVA) もまたこれらの有機溶媒に溶解することから、キャスト法やスピニング法によって色素含有高分子膜を簡単に作製することができます。これを試料として用い、位相共役波発生<sup>1,2)</sup> や二光波混合、励起状態吸収を考慮した四準位以上のモデルによる実験結果の解析<sup>3)</sup> などの研究が数多く行われています。

### 2. アゾ色素<sup>4)</sup>

図3のようにアゾ基 ( $-N=N-$ ) からなる色素をアゾ色素といい、メチルレッド、メチルオレンジなどがあります。アゾ色素は光照射によってトランス-シス光異性を示します。熱的に安定なトランス型のアゾ色素は光を吸収することによってアゾ結合が回転しシス型に異性化します。シス型は熱または光吸収によってトランス型に変化しますが、主軸が交差方向をむく場合もあります。高分子膜中などに分散させた場合、アゾ色素の分子はランダムな方向を向くために等方的といえますが、特定の方向に偏光した光を照射するとその方向に主軸をもつトランス型のアゾ色素は光異性を示すために、試料全体でみると方向によって屈折率や吸収係数が異なる光誘起異方性をもつようになります。アゾ色素はキサンテン色素と同様に多くの有機溶媒に容易に溶解することから、高分子膜を作製して光非線形性の研究<sup>5)</sup> などに用いられることがあります。色素の棒

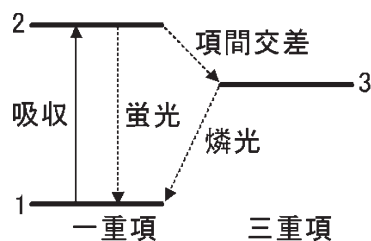


図2 キサンテン色素のエネルギー準位。

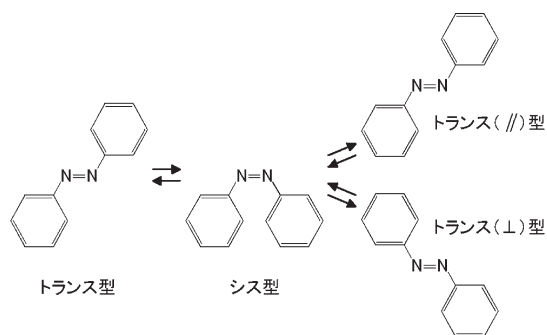


図3 アゾ色素の光異性化。

状の構造を生かしてネマチック液晶に分散させたゲスト-ホスト液晶材料として使用される<sup>6)</sup> こともあります。液晶は分子が秩序をもって配向していて、その中に分散させたアゾ色素は液晶の影響を受けて配向するために、光学異方性材料として扱うことができます。また高分子の側鎖としてアゾ色素を結合させた材料は、大きな非線形光学現象を誘起することができるために、ホログラム記録材料などとして最近数多くの研究に用いられています。

### 3. スピロピラン色素<sup>7)</sup>

スピロピランは光によって物質が可逆的な色変化を示すフォトクロミック材料として知られています。スピロピランは図4のような分子構造をもち、熱的に安定な状態の消色型は、紫外光照射によってスピロ炭素と窒素原子間の結合をイオン開裂して着色型に変化します。この状態は熱的に不安定であり、熱または可視光を照射することによって消色型に戻ります。消色型および着色型では吸収スペクトルが図5のように変化します。このような現象を利用して、紫外光照射によって着色型にした試料に可視光によって情報の記録を行おうという試みなどが行われています。

以上、研究用として用いられている色素のいくつかを紹介しました。まだまだたくさんの色素が光学材料として研究されています。色素はその種類によって吸収スペクトルや光照射によって起こる現象が異なります。色素含有高分子膜などでは色素を取り

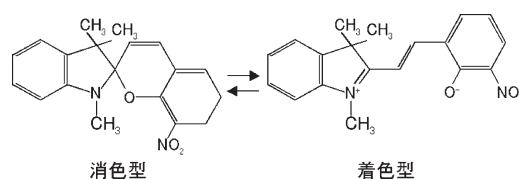


図4 スピロピラン色素のフォトクロミズム。

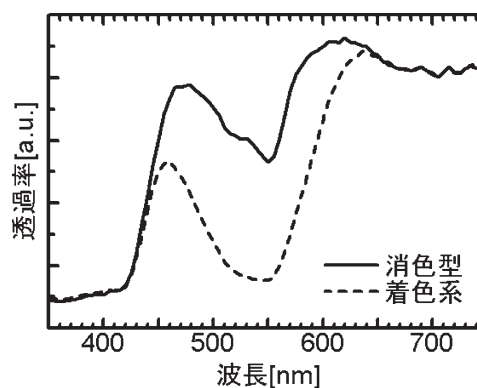


図5 スピロピランの透過スペクトル。

囲む高分子の種類で、光照射によって発生する現象の大きさや応答時間が変化します。色素はとても奥の深い光学材料といえるでしょう。色素を用いた光学材料は大がかりな装置を必要とせず簡単に作製することができるために、これからも多くの研究に用いられるかもしれません。

この記事に関するご意見、お問い合わせは [nitanai@sys.wakayama-u.ac.jp](mailto:nitanai@sys.wakayama-u.ac.jp), [kadono@mech.saitama-u.ac.jp](mailto:kadono@mech.saitama-u.ac.jp) または [ura@dj.kit.ac.jp](mailto:ura@dj.kit.ac.jp) までお寄せください。(和歌山大学 似内映之)

### 文 献

- 1) 藤原裕文, 中川一夫: 光学, **18** (1989) 122-131.
- 2) 佐藤 勉, 宮永滋己: 光学, **27** (1998) 229-234.
- 3) 宮永滋己: 光学, **23** (1994) 466-472.
- 4) 大河原信, 松岡 賢, 平島恒亮, 北尾悌次郎: 機能性色素 (講談社サイエンティフィック, 1992).
- 5) 藤原裕文, 武田知明: 光学, **23** (1994) 479-485.
- 6) 森崎 孝, 小野浩司: 電子情報通信学会論文誌, **J87-C** (2004) 132-140.
- 7) 松岡 賢: 色素の化学と応用 (大日本図書, 1994).