

分光光度法による二色性の検討



著者

N.S. Kozlova, E.V. Zabelina,
I.S. Didenko, A.P. Kozlova,
Zh.A. Goreeva, T
NUST "MISiS", Russia

はじめに

多色性（古代ギリシャ語で πλεόν «より多くの» + χρώμα «色»）は、透明な結晶をさまざまな角度からながめたときに結晶がさまざまな色をもつ光学現象です（1）。時には、色の変化は淡いピンクから濃いピンクのように、陰影の変化に限られることがあります（2）。

結晶は、光学等方性（立方晶系）、光学異方性一軸性（六方晶系、三方晶系、正方晶系）および光学異方性二軸性（斜方晶系、単斜晶系、三斜晶系）に分類されます。

最大の変化は3色までに限られます。これは、二軸性結晶で観察することができ、三色性と呼ばれます。2色変化は一軸性結晶で観察することができ、二色性と呼ばれます。多色性は多くの場合、この両方を含める用語です（2）。

多色性は、結晶の光学異方性によって生じます (1 ~ 3)。光学異方性結晶における光の吸収は、光波の周波数と偏光 (光波の電界ベクトルの方向) に依存します (3, 4)。

通常、光学異方性結晶の任意の光線は、互いに垂直になる偏光で、屈折率 (n_1 , n_2) に反比例する異なる速度 (v_1 , v_2) を持つ 2 つの光線に分割されます (4)。

一軸性結晶には、光学異方性を支配する 1 つの方向があり、その 1 つの方向に対して垂直な (または特定の角度の) すべての方向が光学的に等価となります。したがって、この軸を中心に物質を回転させても、その光学挙動は変化しません。この特別な方向は、物質の光学軸として知られています (5)。この方向は、最高次の対称軸と並行です。つまり、六方では 6、三方では 3、正方では 4 です (6)。偏光が光学軸に対して垂直となる光は屈折率 n_o となります (「常光線」)。偏光が光学軸の方向となる光は、屈折率 n_e となります (「異常光線」)。すべての光線方向に、常光線という光学軸に垂直な直線偏光方向があります。しかし、光学軸に平行でない光線方向の場合、常光線の偏光に垂直な偏光方向は、一部が光学軸の方向となり、これは異常光線と呼ばれます。常光線は常に屈折率 n_o となります。一方、異常光線の屈折率は、屈折率楕円体で説明される光線方向に依存して、 n_o と n_e の間となります。(5)

このため、光が光学軸に沿って結晶中を進む場合、光の進行方向を回転軸とするサンプルの回転によって色や陰影が変化することはありません。

光が光学軸に対して垂直な方向に進む場合は、光の進行方向を回転軸とするサンプルの回転によって色や陰影の変化を観察できます。これが二色性です。

次に、二色性の重要な点を示します (2, 7, 8)。

- 二色性は一軸性結晶のみで観察できます
- 有色の一軸性結晶は二色性ではありません (二色性は小さいために肉眼では観察できず、高精度光学機器で検出が可能です)。
- 可視光の波長範囲では、無色の結晶は、UV または IR 波長範囲で二色性を示すことがあります。

二色性は、吸収異方性であるという証拠です。(7)。

二色性は、非偏光でも観察されますが、偏光では結晶中を常光線または異常光線で伝播する光の偏光面と入射光の偏光面が一致する場合により顕著に観察されます。

光線の吸光度の違いは小さくても、光学特性のレポート作成時や結晶使用時には二色性は重要で考慮する必要があります。以上のことが、一軸性結晶が二色性について調査されるべき理由です。

実験方法

装置

Agilent Cary 5000 UV-Vis-NIR 分光光度計と多角度可変自動測定アクセサリ (UMA) を用いて、二色性を調べました。

このシステムでは、次の波長範囲で実験を実行できます。

- 非偏光：190 ~ 2800 nm
- 偏光：250 ~ 2500 nm

偏光を使用して実験をするために、コンピュータで制御される自動偏光子をシステムに取り付けました。

Cary 5000 機器の精度は、二色性が非常に小さく肉眼ではサンプルが透明で無色に見える場合でも、二色性のデータを提供できるほど十分に高いものです。

サンプル

サンプルには、光学軸に平行な 2 つの平行した研磨面が必要です。

最適なサンプルは配向サンプルで、結晶軸 (対称要素と関連付けられる軸) の X と Y が特定される場所が正確に分かっている場合に用いられます。

メソッド

二色性を調べるには、サンプルの同じ領域で 2 つのスペクトルを得る必要があります。

- 非偏光の場合、サンプルを、光線の回りにサンプルホルダ内で 90 度回転させることが必要です、
- 偏光の場合、0 度位置、次いで 90 度の位置で偏光子を用いて、2 つのスペクトルが測定されます。

Cary 5000 では透過スペクトルまたは吸収スペクトルを測定することができます。さらに、得られたデータは、他の要求される値に再計算することが可能です。

二色性は、二色性の程度について、次の式で表されます (9、10)。

$$\Delta = \frac{D_1 - D_2}{D_1 + D_2} \quad (1)$$

ここで、 D_1 および D_2 はそれぞれサンプル位置 1 およびサンプル位置 2 のサンプルを透過する光の光学密度です。

また、次の式のようにも表せます。

$$\Delta = \frac{\mu_{\max} - \mu_{\min}}{\mu_{\max} + \mu_{\min}} \quad (2)$$

ここで、 μ_{\max} は実験波長の最大スペクトル減衰係数、 μ_{\min} は実験波長の最小スペクトル減衰係数です。

多重反射を考慮したスペクトル減衰係数 $\mu(\lambda)$ は、物質の屈折率 n を使用して分光透過率 $T(\lambda)$ の測定から計算して求めることができます。

$$\mu(\lambda) = -\frac{1}{d} \lg \tau_i(\lambda), \quad (3)$$

ここで、 d は試料の厚さ (cm)、 $\tau_i(\lambda)$ はサンプルの内部透過のスペクトル係数 (任意単位) です。

内部透過率 $\tau_i(\lambda)$ は次の式で求めます。

$$\tau_i(\lambda) = \sqrt{\left[\frac{1}{T(\lambda)} \cdot \frac{8n^2(\lambda)}{(n(\lambda)-1)^4} \right]^2 + \left[\frac{n(\lambda)+1}{n(\lambda)-1} \right]^4} - \frac{1}{T(\lambda)} \cdot \frac{8n^2(\lambda)}{(n(\lambda)-1)^4}, \quad (4)$$

ここで、 $T(\lambda)$ は分光光度計で測定されたスペクトル透過率で、 $n(\lambda)$ は物質の屈折率です。

結果

CaMoO₄ の配向立方体は Cary 5000 UMS で測定しました。立方体の平面は、光学軸 (Z、つまり 4 次対称軸) および 2 次軸 (X および Y) に対して垂直でした。CaMoO₄ は、正方晶対称に属し、2 つの屈折率 n_o と n_e の 2 つの屈折率によって特徴づけられます。

実験は、X、Y、Z 軸に沿って行いました。

肉眼による二色性

図 1 に示すように、CaMoO₄ 単結晶のサンプルでの二色性は肉眼で観察できます。

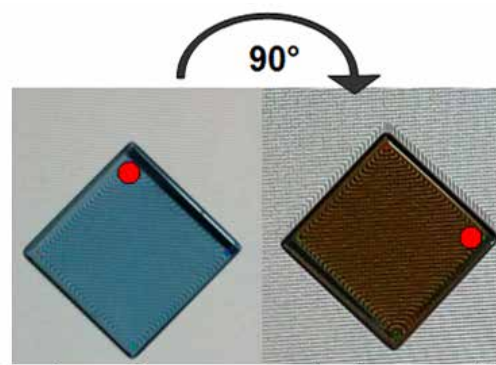


図 1. 2 つの方向の CaMoO₄ サンプルのイメージ。(左) 光学軸に平行な結晶 x 軸、(右) 光学軸に垂直な結晶 x 軸 (X + 90°)。

立方体サンプルを、結晶の光学軸に垂直な光の進行方向の軸に対して 90 度回転させました。一方の位置ではサンプルが青色となり、もう一方の位置では灰色がかったオレンジ色です。

この現象は、2 次 (X、Y) 軸の方向では明白で、4 次 (Z) 軸の方向では色の変化はありませんでした。

分光光度計による二色性

測定スキームに従い、入射光に対してサンプルのさまざまな位置で光透過を測定しました (図 2)。

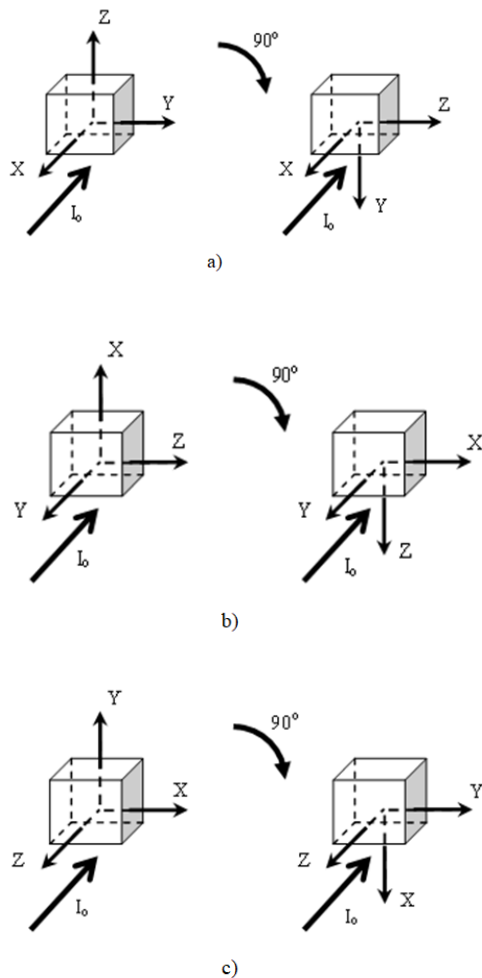


図 2. CaMoO₄ サンプルの測定スキーム：a) X 軸と (X + 90°) の測定、b) Y 軸と (Y + 90°) の測定、c) Z 軸と (Z + 90°) の測定。(X + 90°)、(Y + 90°)、(Z + 90°) サンプルはそれぞれ、X 軸、Y 軸、Z 軸の回りに 90° 回転させます。

式 (3) に従って減衰係数を、式 (2) に従って二色性の程度を計算し、それぞれのスペクトル依存性をプロットしました (それぞれ、図 3 の左および右の目盛り)。

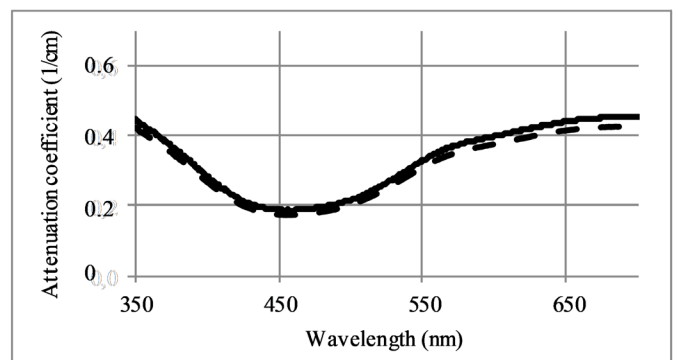
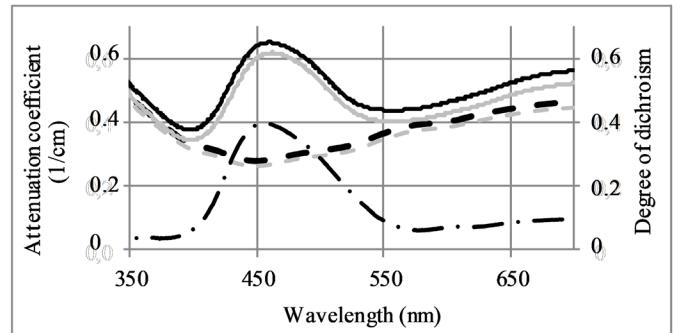


図 3. CaMoO₄ 単結晶の $\mu(\lambda)$ のスペクトル依存性および二色性の程度 Δ 。
 上のグラフ：X および Y 軸に沿って、黒色と灰色の実線および破線は左の目盛りを参照、黒色は結晶の X 軸、灰色は結晶の Y 軸、実線は最初の位置、破線はサンプルを入射光を回転軸として 90° 回転させた位置、一点鎖線は右の目盛りを参照
 下のグラフ：光学軸 Z に沿って、実線は最初の位置、破線は入射光を回転軸としてサンプルを 90° 回転させた位置

2 つの実線または 2 つの破線を比べると、減衰の異方性はわずかで、X 軸の値は Y 軸の値と一致しています (図 3 の上側)。しかし、2 つの黒色の線 (X 軸に沿って測定) または 2 つの灰色の線 (Y 軸に沿って測定) を比べると、2 つの位置で減衰に違いがあり、入射光を回転軸とした 90° 回転によって減衰は変化します。この違いは、450 nm で最大 0.3 cm^{-1} となります (図 3 の上側の一点鎖線)。これがスペクトル依存性による二色性です。

また、サンプルの回転によって、減衰帯域の最大値が移動し、その結果、色が変わります。

Z 方向 (光学軸と平行) に沿った場合、サンプルの 2 つの位置で減衰の大きな変化はありません (図 3 の下側)。

この現象は任意の他の複屈折物質でも生じる可能性があります。例えば、Kozlova N. S.、Buzanov O. A.、Zabelina E. V.、Kozlova A. P.、Bykova M. B. が「Point Defects and Dichroism in Langasite and Langatate Crystals」で三方晶の二色性を報告しています (Crystallography Reports. – 2016. - Vol. 61. - No. 2. - p. 275–284)。

結論

Cary 5000 UV-Vis-NIR 分光光度計に多角度可変自動測定アクセサリ (UMA) を取り付けると必要な測定に柔軟性が得られ、S/P 偏光制御により複屈折物質の二色性の程度を求めることができます。

結晶軸 (X、Y、Z) に沿って、非偏光および偏光 (光学軸に平行および垂直) で %R と %T の測定を行いました。サンプルの周囲 340 ° 内の任意のポイントに UMA 検出器を自動的に配置させることによって、分光光度測定を実現できました。

二色性は、複屈折物質の光学特性の研究や解釈をする際に考慮する必要があります。Cary 5000 と UMA の組み合わせは、このような分析に有用で利便性を提供することが実証されました。

参考文献

1. Bloss, F. Donald, *An Introduction to the Methods of Optical Crystallography*, New York: Holt, Rinehart and Winston. pp. 147–149, **1961**
2. <http://www.galleries.com/minerals/property/pleochro.htm>. Accessed November 2018.
3. Sears F.W., Zemansky M.W., Young H.D., *University Physics* 6th ed, Pearson,
4. Sivukhin D. V. *General course of physics*. 3rd edition, stereotyped. M.: Fizmatlit, Moscow, 2002. Vol. IV. Optics. [in Russian] 792 p.
5. <https://science-train.com/w/Birefringence/Explanation.html>. Accessed November 2018
6. http://reference.iucr.org/dictionary/Arithmetic_crystal_class. Accessed November 2018.
7. Herbert Smith F.S., Revised by Phillips, G.F., *Gemstones*, London, Chapman & Hall, 1972.

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタムコンタクトセンタ

0120-477-111

email_japan@agilent.com

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、医薬品医療機器等法に基づく登録を行っておりません。本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社
© Agilent Technologies, Inc. 2019
Printed in Japan, June 6, 2019
5994-0053JAJP

8. Maier A. A., *Physical Chemistry of Solids: Crystal Optics* (Izd-vo MKhTI, Moscow, 1984) [in Russian], pp 84.N.
9. Kozlova, O. Buzanov, A. Kozlova, E. Zabelina, V. Shayapov, Nikita Siminel, Radiation-induced defects and dichroism in $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ crystals, *Radiation & Applications*, vol. 1, issue 3, pp. 171 – 176, **2016**
10. Tudor T., Manea V., Symmetry between partially polarized light and partial polarizers in the vectorial Pauli algebraic formalism, *J. Mod. Opt.*, vol. 58, no 10, pp. 845-852, **2011**.