

身近な表面光学現象の科学

馬 場 宣 良

中央大学理工学部 112 東京都文京区春日 1-13-27

(1995年8月18日受理)

Surface Optical Phenomena in Daily Life

Nobuyoshi BABA

Faculty of Science and Engineering, Chuo University
1-13-27 Kasuga, Bunkyo-ku, Tokyo 112

(Received August 18, 1995)

物体を見るというごく身近な光学現象の中で意外にわかっていないことや最新の測定機器を用いても区別できないようなことがたくさんある。ここでは宝石、金属の色と光沢、粉末の色、カラーサッシの色などをとりあげ、また、ホログラフィーなどの現象にも言及した。

は じ め に

最近の応用物理学会の講演大会プログラム中で光学という分野をみると、ここ数年では非線形光学素子の話題が多数を占めており、また、画像処理、表示素子のようなハイテクな題目に大方の関心が集まっているようである。ところが身近な現象である物体を見るということは日常生活でのごく当たり前のことであるが、その原理がよくわかっていない現象が意外に多く、その測定法や評価法とハイテクな科学との間にはギャップがあるように思われる。

たとえば遷移金属錯体溶液の色を調べるときに、目視的には微妙な違いが見られるものが、UV-可視吸収スペクトルでは区別できないことがしばしばである。私はタングステンの錯体合成の研究を何年か行ってきたが、合成された錯体溶液の色が美しく澄んでいるときは合成が成功で、錯体の収率が高く、少しでもくすんで見えるときは収率が低かった経験がある。しかしそれらのUV-可視吸収スペクトルをとって比較してみてもその形からは区別できなかった。また、幾種類かの塗料を混ぜ合わせて塗料の色を決めるには色彩学で定義された表現方法によって評価されるのであるが、最終的には人が見てその色合い、感覚で判断し決定する場合が普通である。どんなに高度な測定機を用いても自然界に存在するものの

色の微妙な違いを定量的に表わし、識別する方法は人間の感覚にはかなわないということだろうか？そこには人間の感性とか芸術性が入り込む原因ともなっている所以である。

そこで色についてはつぎのような表現がよく使われている：とき色、れんが色、うぐいす色、肌色、クリーム色、空色、水色、からすの濡れ羽色、……などなど。

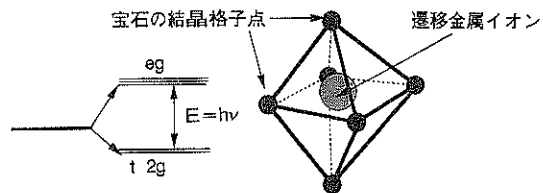
つぎに身近な光学現象についていくつかの例を考察してみよう。

(I) 宝石の色と光沢

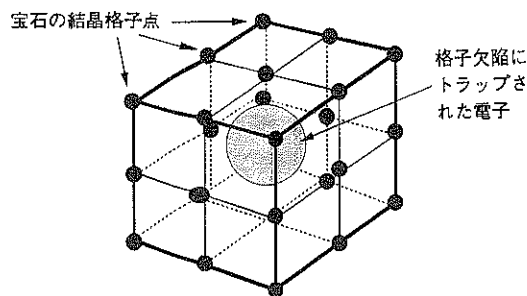
宝石と呼ばれているものはつぎのような条件を備えたものをいうらしい。

1. 天然に産出するもので主に無機の結晶質のもの（最近では人工宝石もあり、有機物起源の非晶質もある）。
2. 産出量が少なく、いわゆる希少価値がある。
3. 独特の光沢があり、その表面の色合い、光沢は永久に変わらない。
4. 表面の硬度が高く傷つきにくい。

これらの条件の中で光沢は物質の屈折率に関係があることはすでに明らかにされている。透明で屈折率が高い物質は表面での入射光の角度が小さくても全反射が起こりやすいので、多面体にカットされた各表面が光を全反射してきらきらと輝き、宝石としての特徴を示す。それ



(1) 結晶場によるd電子軌道エネルギーの分裂により宝石の着色が起こる



(2) 格子欠陥による着色 欠陥を中心とした球殻内に電子がトラップされ、これが可視光線を吸収して着色して見える

図1 宝石の着色のモデル図

1) 遷移金属イオンによる, 2) 格子欠陥による

と共に屈折によって分散された光が虹色を示すわけである。

結晶自体が色をもった化合物のこともあるが、色合いは多くの場合無色透明な単結晶の格子中にトラップされた微量の遷移金属イオンd電子の縮重したエネルギーレベルが周りの結晶場によって分裂した結果示す色であることがわかっている。有名なルビーの赤色は純粋なαアルミナ単結晶中に微量存在するクロムイオンによるものであり、これがレーザー光源としても利用されていることは周知のとおりである(図1)。

しかし、遷移金属イオンがまったく存在していなくても着色する場合がある、この場合は結晶格子の不完全性—F中心とかM中心によって色がでるということもある。そこで最近では原子炉から得られる強い放射線は無色の水晶に照射して、人工的に格子欠陥をつくり、着色水晶を得る技術が広く行われるようになった。

(II) 表面の微細構造と色

真珠は半透明な白色というか、いわゆる真珠色という独特な色彩と光沢をもっている。この色の原因はかなり科学的に解明されている。真珠貝の体内から分泌される炭酸カルシウムは光学的性質の異なる物質が交互に層をなして存在し、その界面での光の全反射と干渉の結果が真珠独特の光沢を示すのである。このような光の干渉による色彩は通常の測定機にはかからないので、これも定量化が困難なものである。美しい玉虫の羽根、あげは蝶

の羽根の色も同じ原因で発生するといわれている。このように生物に起因する色には表面の多層構造に起因するものが多い。

(III) 粒子のサイズと色

平滑で光沢ある表面と、粗い表面とでは同じ色のものでも異なった感じを受けることは日常よく経験することである。たとえば色ガラスを粉末にしていくとだんだん白っぽい色に変化していき、最初の色があたかも淡くなっていくように見える。また、モル吸光度の大きい染料の結晶は金属のような光沢(黒光している)を示すが、この染料を粉末にするとその染料に独特な色、たとえば赤なら濃厚な赤)を示すようになる。同様に、単体のヨードの結晶は紫色の金属光沢があるが、粉末にするとほとんど黒色となる。このように粒子サイズによって色彩が違って見える例は多い。この場合も拡散反射の吸収スペクトルをとってみても視覚的な違いを示すような明確な違いは検出されず、ただスペクトルがブロードになっているだけの違いである。

(IV) 金属の光沢

6価クロムの公害のことが話題になって久しい。6価クロムとは三酸化クロム(CrO_3)のことで、実際には CrO_3 と H_2SO_4 の混合液がクロムめっきを行うときの電解液として古くから用いられてきた。現在クロムめっきはいろいろなところで用いられているが、特に水周り用品、つまり台所の水道や洗面所の蛇口、トイレ用品などで独特の白色の光沢をもったクロムめっきは他の金属では代えられない特長をもっている。それはクロムめっきのもつ耐食性、色の不変性、高い硬度、そして防かび性といったものがあるので、食品を扱う電気冷蔵庫の取っ手などにも適しているのである。しかし、めっき業界では6価のクロムを使いたくないので、なんとか代替りの電解液がないかと研究が重ねられ、その結果3価のクロム化合物を用いる電解液が開発された。ところが、3価のクロム電解液より得られたクロムめっきの色は6価のクロムめっき液から得られたものに比べていわゆるクロムめっきらしい色合いと高級感がなく、消費者から受入れられなかったのでこの方法は普及しなかったという経緯があった。このように色彩感覚の微妙な違いは測定機で定量的に表現することは不可能であって、これは人間の感性の問題に帰着される。

金めっきの場合も同様な事情がある。本当の純金のめっきを行うと、その色合いは素人目にはあまり金らしく見えず、また、軟らかくて傷つきやすいので実用的ではない。そこで装飾めっきでは金にわずかに銅、ニッケル、銀などを合金化してめっきをするといわれる金らしい光沢となり、表面の硬度も増加して、腕時計のケース

や装身具の表面処理として実用化されているという現状がある。この場合もいわゆる金らしい光沢とはどのようなものなのかという定量的な測定や表現は非常に難しい。最終的には人の目で判断し、感覚的にこれが良いと判断することになるのである。

最近ニッケルめっきを装身具に使うことがニッケルアレルギーの原因であるとして数年前からヨーロッパでは使用が禁止された。そこでニッケルらしい光沢をもつ代替の合金めっきの研究が盛んであるが、金属光沢の定量的な測定が確立されていないので、代替めっきについての理論的な指針がなく、試行錯誤で模索する方法しかとられていない。

以上の例にあるように金属の独特の色合い、光沢を得ることは非常に難しく、特にある金属の代替めっきの方法となるとほとんど人の目、感覚に頼る以外に方法がないのが現状で、このようなことがもっと理論的に明確になって測定で定量的な数字に表わされるような表面光学の理論および応用技術の開発が望まれる。

(V) アルミニウムカラーサッシの色

家庭や事務所、ビルなどにカラーサッシが普及している。この着色原因もいくつかあって簡単に説明できないが、大きく分けるとつぎのように分類できるだろう。

1. 無色透明な陽極酸化アルミナ中に分散した母材合金成分の微粒子によるもの、合金発色という。
アルミの合金成分を調整して色調をだす。
2. 陽極酸化アルミナ中に取り込まれた電解質アニオンに起因するもの、自然発色という。
電解質アニオンは電解液中の有機酸によるもので、シュウ酸、マロン酸、スルホサリチル酸などが有名である。
3. 多孔質陽極酸化アルミナ中に2次電解で析出した

金属微粒子によるもの、電解着色という。

析出させる金属微粒子はニッケル、スズが普通で色調は淡いブロンズから黒色に近い色合いまで出せることができ、非常に普及している。

4. アルミニウムの陽極酸化のときに単純な直流や交流電源ではなく、パルス波形電源などを使って発色させる方法、その着色原因はさまざまな機器分析、表面分析の研究にもかかわらずまだはっきりわかっていない。

ここで最も原因がはっきりわかった第3の電解着色機構について詳しく述べる。

アルミニウム表面上の多孔質の陽極酸化皮膜の構造は図2にあるように孔径10~50nmの微細な孔が無数にしかも規則正しく空いており、その孔の中に金属を電気めっきすることによりブロンズ色から黒色に近い着色を得ることができる。その着色の原因として、アルミニウム表面皮膜の微細孔のなかに析出した金属コロイド微粒子の光散乱が原因であることが一般に認められている。そこで微細孔の孔径やその形状を自由に制御し、その中に析出する金属コロイドの作製条件を変化させることも可能になった。こうしてブロンズ系の色だけではなく、パステル調の青色、緑色、あるいは赤味かかった褐色などの色が出せるようになってアルミニウム表面の着色にバリエーションが出ている。さらに虹のような干渉色を示す着色法も開発されて、電解着色の技術は基礎理論とあいまって非常に進歩を遂げている。

図3には合金による着色の原理を示す。合金の場合には透明な酸化アルミニウム中にシリコンが酸化されずにコロイド粒子となって分散し光を散乱する。

(VI) 水濡れと色

カラスの水濡れ羽色といえは美しい黒を表現する文学的

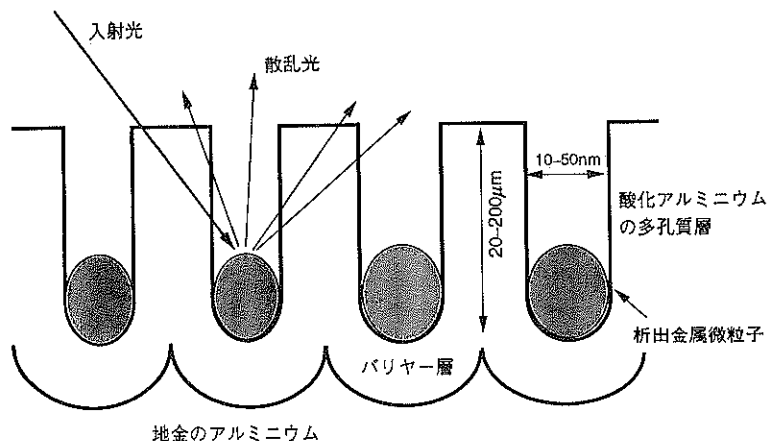


図2 カラーサッシ電解着色の原理

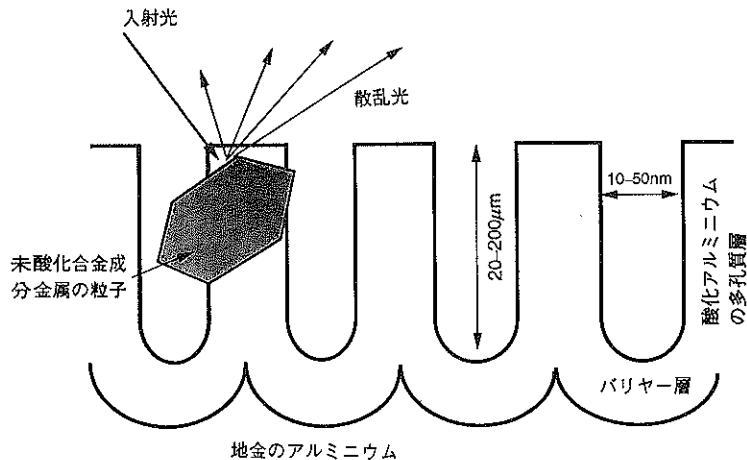


図3 カラーサッシの合金による着色の原理

な形容詞となっているようである。確かにカラスの羽根の色を見ると黒色ではあるが光沢がある。これが水で濡れるとどんな感じの色になるのか私は実際に見たことはないのでコメントすることはできない。

れんがのもつ色(酸化鉄の色)も乾いているときと水で濡れているときとは色合いに違いが見られる。乾いているときは何となく色合いは淡く、濡れたときのほうが色合いが濃く見えるのである。水が存在するときと存在しないときとでれんがを構成している材料の光の吸収スペクトルに変化が生じる理由は考えられないが、その表面に水の膜があるかないかでれんが微粒子表面での乱反射される光に変化が生じていることはあるだろう。

われわれはこのような変化を自然に経験的に体得し、たとえば車の運転のときに道路が雨に濡れているかどうかの判断材料にしているわけである。

(VII) ヴーチャルリアリティ

ホログラフィーでものを空中に立体的に浮き上がらせて見せる方法がある。私も何度かホログラフィーを見たことがあるが、そこに本当に物体があると心から信じるができるような映像をみたことはない。やはり本物とはどこか違う“作られた像”といえる感じが強いのである。それでは本物の物体とホログラフィーで映し出された物体と光学的測定をしたらどのような違いがあるのだろうか。これについては私は不勉強でよくわからないが、人の目で見える物体の像は遠近感を含めた複雑な光学的情報に、さらに生まれて以来これまで経験したことの情報の蓄積で物事を判断して、そこに本当に物体があるのかどうかを認識するので、おそらく現在の測定技術で

はとうてい定量化することができない複雑な情報をもっているのであろう。最近ではコンピュータを駆使したヴァーチャルリアリティの装置で航空機の操縦の訓練や自動車運転の体験をすることが行われているようであるが、ここでは視覚、聴覚、姿勢の平衡感覚まで含めた総合的な体験で人間の感覚をだますことになるのである。

最後に一総合的な表面光学の確立を

表示材料はコンピュータをはじめさまざまなエレクトロニクス機器の情報を人間に伝える最終段階として重要な役割をもっている。表示材料の示す色の中では液晶の示す白黒は色彩感覚の上では必要最低限の色合いである。これに対してエレクトロクロミック表示材料の色は多種多様であり、高貴な色といわれているが、それでは一体高貴な色とはどんな色かといえばこれを数字で定量的に表わすことはおそらくできないだろう。色彩感覚とはこのようにまだサイエンスの領域に入っておらず、感性とか芸術の領域なのかもしれない。色彩、光沢、そして物体から反射されてきた光を人が感覚的にとらえるものを表面光学の科学としてサイエンスの分野に引き入れることが必要であろう。あるいはこのような人間の感覚的なことは芸術の分野としてサイエンスはこれ以上立ち入ってはいけないのではないだろうか。最近では自然科学系の学部とは別に芸術学部とか人間科学部といった分野でこのような研究を行っている人がいるという。日本表面科学会でもこのような分野の人への積極的な入会を呼び掛けて、総合的、横断的な学問分野としての“表面科学”を確立する必要があるのではないだろうか。