

金属の色の物理的起源

東京農工大学
佐藤勝昭

1. はじめに

シロガネ(銀)、コガネ(金)、アカガネ(銅)、クロガネ(鉄)、ハッキン(白金)など金属の和名は色にちなんで付けられていることが多い。私が、金属の色に興味をもったのは、貴金属の金色と黄銅鉱や黄鉄鉱の金色はどう違うかという疑問からであった。測色学的に見れば、金色というのは、赤-緑の波長領域の反射率が高いため、白色光に対しこれらの色が選択反射されることによって視覚にもたらされる色である。銅は、赤の波長域を選択反射する。銀は、可視光線の全ての波長域を均等に反射するため色は付かない。一方、鉄は、可視光線の全ての波長域で反射率が低いため黒く見える。

ここでは、このような金属が示す固有の選択反射性がどのような物理的起源から生じているのかについて電子論の立場から記述したい。金属の高い反射率は自由電子の集団運動がもたらすものであるが、その色を決めている反射率の急変する波長には束縛電子が関与している。一方、鉱物の色は束縛電子が関与する電子遷移によって着色している。

色には、電子的な起源によるほかに、コガネムシやタマムシのような構造色もある。構造色とはその微細周期構造が光の波長に近いことから生じる一種の干渉フィルタの効果による特定の波長領域が選択反射されることによる着色であり、最近話題のフォトニック結晶に相当する概念なのである。

この小文では、はじめに金色の測色学的起源について述べ、ついで、金色の電子的起源を述べ、最後に構造色について述べる。

2. 人が色を感じる仕組み

色のことを論じる前に、人間が色を感じる仕組みについて述べておこう。カラーテレビでは赤 (R)、緑 (G)、青 (B) の光の3原色で表している。なぜ色を3原色で表せるのであろうか。網膜には桿体と呼ばれる光を感じる細胞と錐体と呼ばれる色を感じる細胞があり、錐体には R,G,B を感じる3種類のものがある。これらの三種の錐体の送り出す信号の強さの違いによりさまざまな色を感じることができるのである。

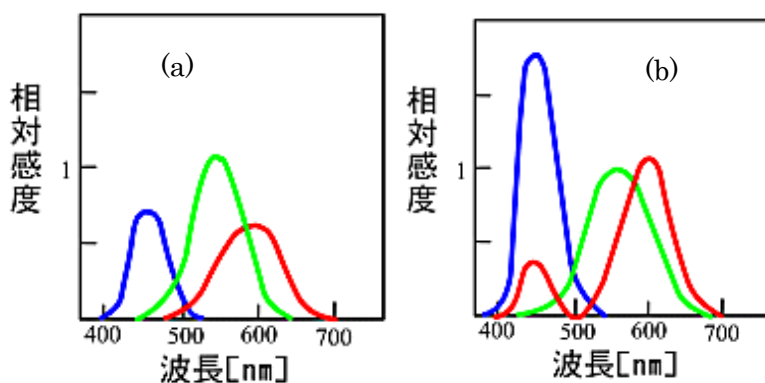


図1 (a) RGB 感度曲線と (b)XYZ 等色曲線
http://www.shokabo.co.jp/sp_opt/spectrum/color3/color3.htmによる

これらの三種の錐体の送り出す信号の強さの違いによりさまざまな色を感じることができるのである。

R G Bを感じる細胞の3色の感度曲線をR G B感度曲線という。これを図1(a)に示す。しかし、この曲線では、波長430nm付近の光を紫と感じるような働きを説明できない。目の色に対する働きをより正確に表すために「XYZ 等色曲線」というグラフが

ある。白色光をプリズムや分光器を通して単色光を取り出したときに人が感じる色と等しくなるよう R、G、B にほぼ対応する 3 つの刺激値 X,Y,Z を使って表す表色系で、これだと X は赤・青 2 つのピークをもち、Z は青の領域にピークをもつため、X と Z を使って紫を表現できる。この等色関数は 1931 年 CIE(国際照明委員会)で定められ、現在にいたるまで使われている。すべての色は XYZ の 2 刺激値で与えられる。

ここで、XYZ から $x=X/(X+Y+Z)$, $y=Y/(X+Y+Z)$ という正規化変換をして、x、y 2 つの座標系で全ての色を表すのが、図 2 に示す CIE の色度図である。この図はテレビモニターなどのディスプレイの色再現を表すためによく使われているので目にされた方も多いと思う。

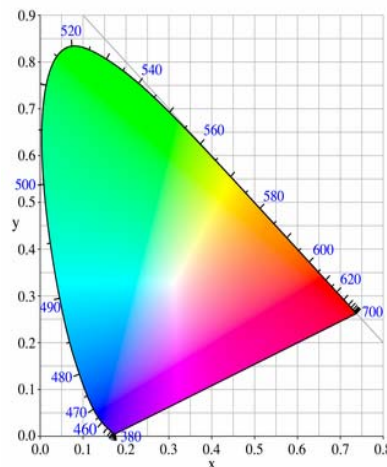


図 2 CIE 色度図

3. 貴金属の色¹⁾

さて、話を貴金属の色に戻そう。図 3 に、3 つの貴金属である金、銀、銅の分光反射率 (反射スペクトル) を示す。銅は 600nm より波長の長い光 (橙、赤) はよく反射するが、その付近で急落し、550nm より短い光の反射率は低くなる。このため、銅は赤色を選択反射するが、青から緑の光も 50%程度反射するので、白っぽい赤色を示すのである。

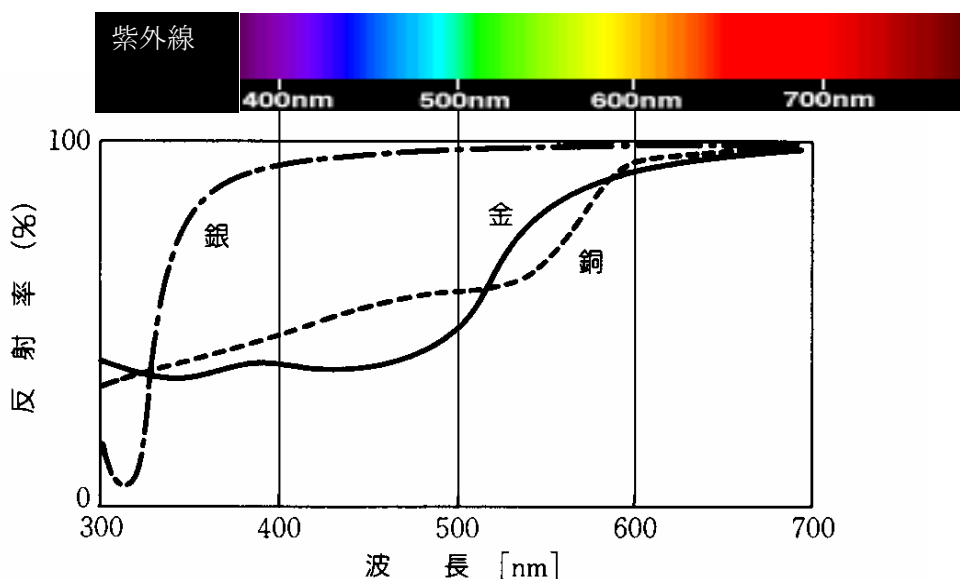


図 3 金、銀、銅の反射スペクトルと各波長の色

一方、金は、550nm より長波長で高い反射率をもち、520nm 付近で急落する。青から紫にかけての反射率は 40%程度に下がっており、この結果、赤・橙・黄・黄緑の光を強く反射し、青緑・青・紫の光の反射が弱い。この結果を図 1(b)と比較することにより、X と Y が同程度刺激され反射光は黄色であることがわかる。

これに対し、銀は、可視光全ての波長領域において高い反射率を示し、X,Y,Z 全てが等しく刺激されるため反射光は着色せず、単なる鏡面となる。

このように、金、銀、銅は、長い波長で高い反射率をもつが、ある波長付近で反射率の急落を示し、この結果選択反射がおきるということがよく理解できるであろう。

4. 貴金属の反射スペクトルの物理的起源

金、銀、銅の反射率はなぜ長波長側で高いのであろうか。これらの金属では図3の領域より長波長の赤外線の領域でも高い反射率を持つのであろうか。このような疑問に答えるために、もっと広い領域での反射スペクトルを図4に示しておこう。図4では、横軸を波長でなく光子エネルギー(単位 eV)で示してある。エネルギーを $E[\text{eV}]$ と波長を $\lambda[\text{nm}]$ の関係は、 $E=1239.8/\lambda$ で与えられる。なぜ、波長でなく、光子エネルギーで表すのであろうか。これは、後で述べるように、光の波長でなく光子エネルギーを用いた方が、電子の集団運動や電子遷移を表すのに適しているからである。さて、図を見ると長波長の極限(光子エネルギーゼロ)において反射率は100%になっている。

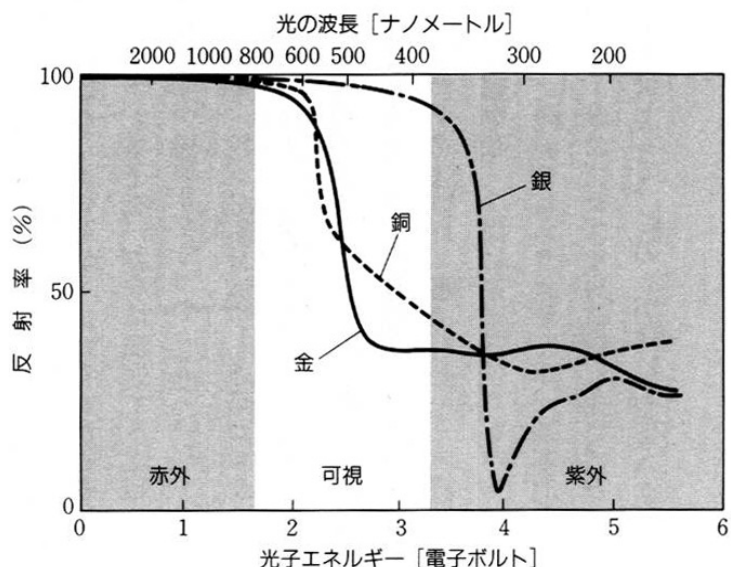


図4 貴金属の反射スペクトル (エネルギー表示)

光は電磁波の一種である。つまりテレビやラジオの電波と同じように電界と磁界が振動しながら伝わっていく。金属中に光がはいると金属中に振動電界ができる。この電界を受けて自由電子が加速され集団的に動く。電子はマイナスの電荷を持っているので、電位の高い方に引き寄せられる。その結果電位の高い方にマイナスの電荷がたまり、電位の低い側にプラスの電荷がたまって、電気分極が起きる。以下では、式を使って説明しておこう。

外から金属に光の電界が進入しようとする、逆向きの電気分極が生じて電界を遮蔽してしまつて光は金属中に入れないことを示す。光が入れないということは、いかえれば、光が全部反射されてしまうということの意味する。

5. 古典電子論と電磁気学による説明²⁾

これを古典電子論と電磁気学の言葉で表そう。光の電界 E が印加されたとき電束密度 D は次式で表される。ここに P は電子分極である。

$$D = \epsilon_0 E + P \quad (1)$$

光の電界によって自由電子の集団運動が誘起されると、それによって電子分極 P が生じる。これを古典的な運動方程式によって説明しよう。

電子の位置を u 、有効質量を m^* 、散乱の緩和時間を τ とすると、自由電子に対する運動方程式は、

$$m^* \frac{d^2 u}{dt^2} + \frac{m^*}{\tau} \frac{du}{dt} = qE \quad (2)$$

によって与えられる。ここで、 E 、 u として $E = E_0 \exp(-i\omega t)$ および $u = u_0 \exp(-i\omega t)$ を代入すると

$$\left(-m\omega^2 - \frac{i m \omega}{\tau} \right) u_0 \exp(-i\omega t) = qE_0 \exp(-i\omega t) \quad (3)$$

これより変位 u は E の関数として次のように表される。

$$u_0 = qE_0 / \left(-m\omega^2 - \frac{im\omega}{\tau} \right) = -\frac{q}{m} \frac{1}{\omega(\omega + i/\tau)} E_0 \quad (4)$$

自由電子による分極は、電子密度を N として、

$$P = -Nqu \quad (5)$$

で与えられる。 $P = P_0 \exp(-i\omega t)$ とすれば、

$$P_0 = Nqu_0 = -\frac{Nq^2}{m} \frac{1}{\omega(\omega + i/\tau)} E_0 \quad (6)$$

これを式(1)に代入して

$$\begin{aligned} D_0 &= \varepsilon_0 E_0 + P_0 \\ &= \varepsilon_0 E_0 - \frac{Nq^2}{m} \frac{1}{\omega(\omega + i/\tau)} E_0 \equiv \varepsilon_r \varepsilon_0 E_0 \end{aligned} \quad (7)$$

となるので、これより、複素誘電率 ε_r が次式のように得られる。

$$\varepsilon_r = 1 - \frac{Nq^2}{m^* \varepsilon_0} \frac{1}{\omega(\omega + i/\tau)} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i/\tau)} \quad (8)$$

ここに ω_p はプラズマ振動数で

$$\omega_p^2 = \frac{Nq^2}{m^* \varepsilon_0} \quad (9)$$

で与えられる。式(8)をドルーデの式 という。

もし、運動方程式(2)においてダンピングがないとすると、 $\tau \rightarrow \infty$ として、式(7)は実数部のみとなり

$$\varepsilon_r = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (10)$$

出表される。比誘電率 ε_r は、図 5 に示すように $\omega < \omega_p$ のとき負の値をとる。

電磁気学によれば垂直入射の反射率 R は複素屈折率 \hat{n} として

$$R = \left| \frac{\hat{n} - 1}{\hat{n} + 1} \right|^2 \quad (11)$$

で表され、 \hat{n} は $\hat{n} = \sqrt{\varepsilon_r}$ なので、式(11)は

$$R = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon_r} - 1}{\sqrt{\varepsilon_r} + 1} \right|^2 \quad (12)$$

となる。

比誘電率が負の実数であれば、垂直入射の反射率は 1 すなわち 100%となる。

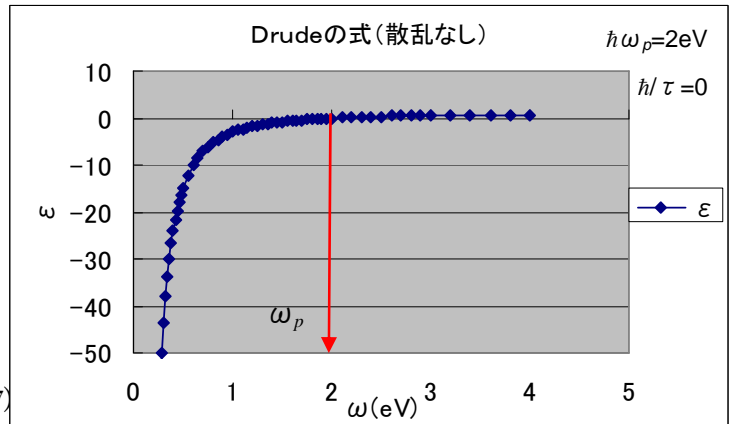


図 5 ダンピングがないときのドルーデの式

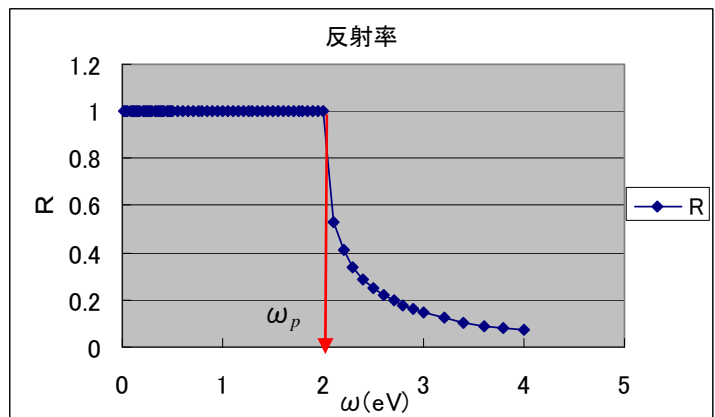


図 6 ダンピングのない場合の自由電子運動による反射率のスペクトル

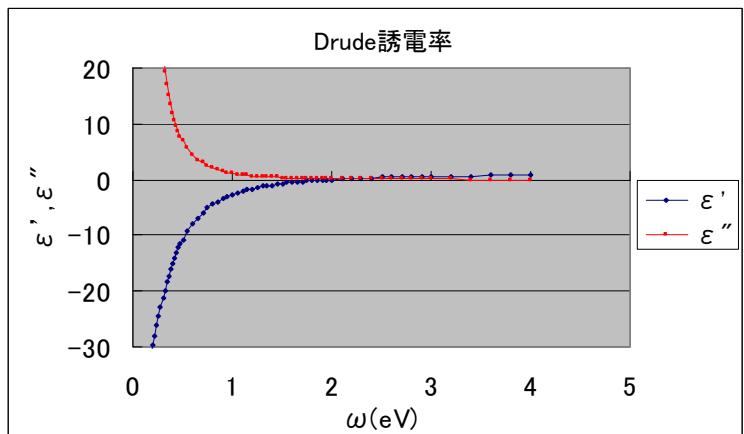


図 7 ダンピングのある場合のドルーデ誘電率

普通の金属では有限の τ があるため、図7に示すように比誘電率の実数部がゼロを横切る角振動数は、 ω_p からずれて

$$\omega = \sqrt{\omega_p^2 - 1/\tau^2} \quad (13)$$

にシフトする。また誘電率の虚数部（すなわち光吸収）が存在する。このような場合の反射率のスペクトルは、図8に示すように反射率の変化が緩やかになっている。また ω_p 以下の反射率も1よりかなり減少している。

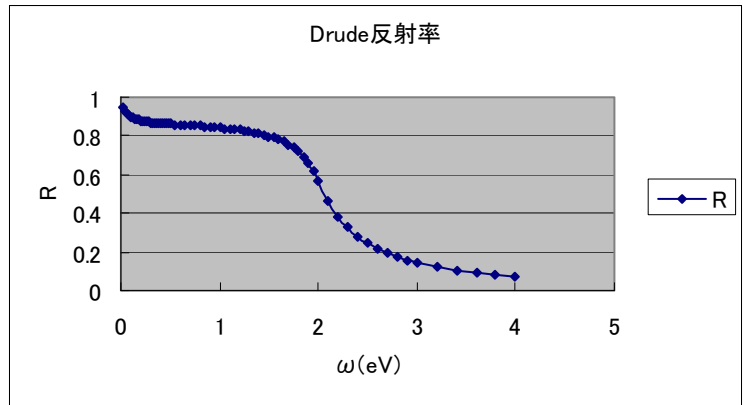


図8 ダンピングがある場合の自由電子プラズマのドルーデ反射スペクトル

実際の貴金属の比誘電率のスペクトルは、図9に示すようにこれほど単純ではない³⁾。比誘電率の虚数部 ϵ'' は一度極小値をとった後、高エネルギー領域で再び増大している。

この ϵ'' の増大はバンド間遷移が始まることを表している。古典論の描像でいえば、電子が原子位置にバネで束縛されていることに相当する。運動方程式は

$$m \frac{d^2 \mathbf{u}}{dt^2} + \frac{m}{\tau_0} \frac{d\mathbf{u}}{dt} + m\omega_0^2 \mathbf{u} = q\mathbf{E} \quad (14)$$

で表される。ここで $\exp(-i\omega t)$ の形の解を仮定することによって、この式の解は簡単になり、変位 \mathbf{u} は \mathbf{E} の関数として次のように表される。

$$u_0 = qE_0/m \left(\omega_0^2 - \omega^2 - \frac{i\omega}{\tau_0} \right) = \frac{q}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega(\omega + i/\tau_0)} E_0 \quad (15)$$

これより比誘電率は、途中の誘導を省略して、

$$\epsilon_r = 1 + \frac{Nq^2}{m\epsilon_0} \cdot \frac{1}{\omega_0^2 - \omega(\omega + i/\tau_0)} = 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega(\omega + i/\tau_0)} \quad (16)$$

これをローレンツの式という。自由電子系と束縛電子系を併せてもつと、ドルーデの式とローレンツの式の和となり、図10のような誘電率と反射率のスペクトルが得られ、図9を定性的に説明する。

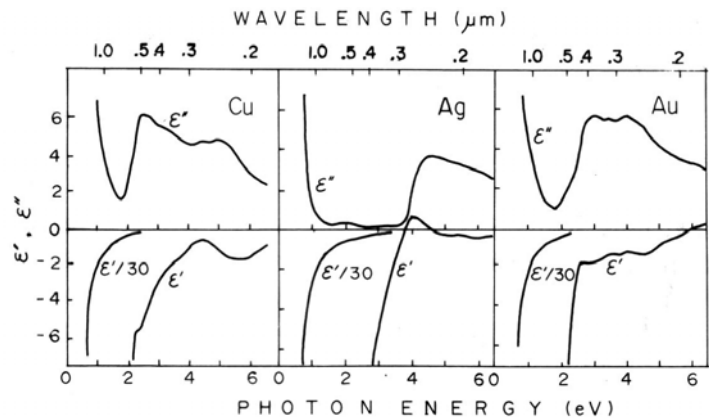


図9 貴金属において実測された比誘電率スペクトル

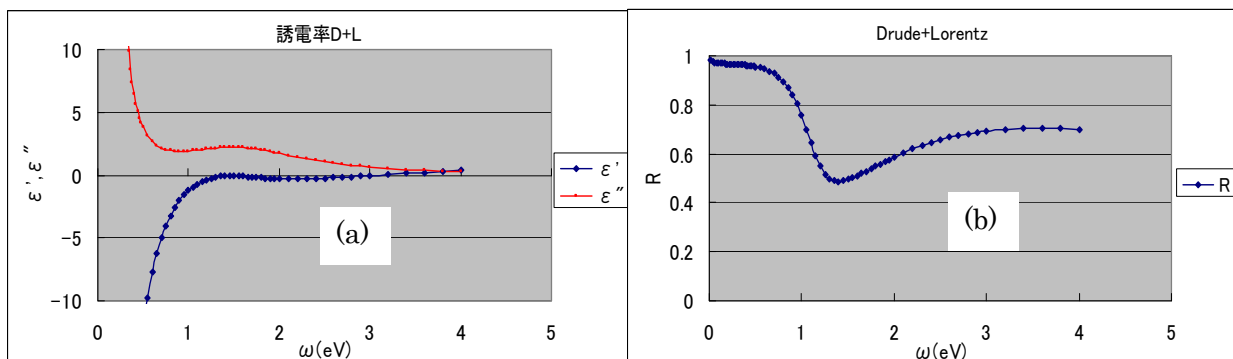


図10 ドルーデ項とローレンツ項からなる誘電率と反射率
自由電子系 $\hbar\omega_p=2\text{eV}$, $\hbar/\tau=0.1\text{eV}$, 束縛電子系 $\hbar\omega_0=1.5\text{eV}$, $\hbar/\tau_0=0.1\text{eV}$

すなわち、束縛電子系の光吸収(ローレンツの式)が始まるとその中心エネルギー付近で、 ϵ' のドローデ曲線にこぶができて誘電率の実数部がゼロを横切り、反射率の急変が起きる。ここでは、古典論なのでバネによる束縛を考えたが、実際にはバンド間遷移による吸収を考えるべきで、バンド間吸収の始まるエネルギー位置が見かけのプラズマ周波数になり、ここで反射率の急落がおきる。

6. 金色の石(黄鉄鉱)の反射スペクトルの物理的起源⁴⁾



図 11 黄鉄鉱の輝き

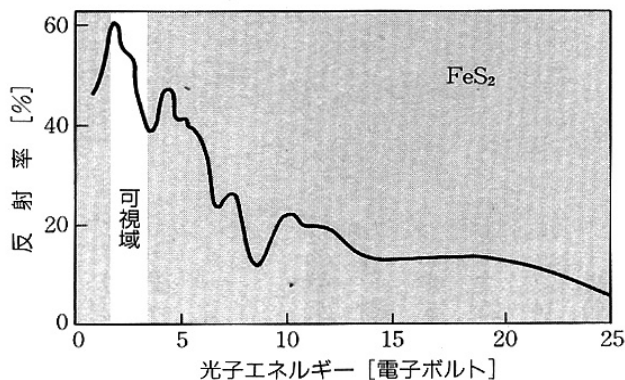


図 12 黄鉄鉱の反射スペクトル

道、伝導帯は 3d 由来の e_g 軌道から成り立っていて、ともに Fe に由来する狭い 3d バンドが関与しているため、光学遷移の際の結合状態密度が非常に高く、赤から緑にかけて強い吸収帯をもたらす。吸収が非常に強いと反射率も高くなるので、金色に見えるのである。

黄鉄鉱の他にも非金属で金色を示す物質がある。黄銅鉱(chalcopyrite, CuFeS_2)、キューバ鉱(Cubanite, CuFe_2S_3)、磁硫鉄鉱(Pyrrhotite, Fe_{1-x}S)、ペントランド鉱(Pentlandite, $(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8$)など硫化物が多い。黄鉄鉱と同様に狭いバンドの関与する光学遷移が近赤外から赤・橙・緑の波長領域に存在することによって考えられる。

図 11 に掲げるのは、米国デンバー空港のみやげ物屋で買った黄鉄鉱(pyrite, FeS_2)という極めてありふれた金色の鉱石である。この石は、fool's gold というありがたくない仇名をもらっている。

黄鉄鉱は半導体で、自由電子の密度は金に比べ桁違いに少ない。従って、反射率のスペクトルがドローデの式に従うことは考えにくい。

図 12 に黄鉄鉱の反射スペクトルを掲げる。これをみると、黄鉄鉱は 2eV 付近(赤)では 60%に及ぶ高い反射率のピークを示すが、2.5eV(緑)付近で

急落して、3eV(青紫)付近では 40%以下になっており、緑色付近での反射の急落が金色の原因であることがわかる。自由電子によるドローデの式に従うならば、反射率は低エネルギーに向かって単調増大するはずであるから、ピークを示すのは、Fe の 3d 電子が関与した強いバンド間遷移によるものである。FeS₂においては、図 13 の左端に示すように価電子帯は 3d 由来の t_{2g} 軌

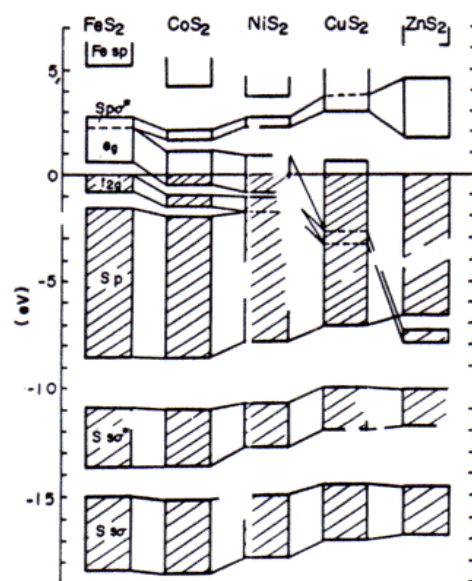


図 13 黄鉄鉱構造の一連の遷移金属硫化物のバンド構造

7. 構造色

コガネムシやタマムシの羽根の色、モルフォチョウの羽根の金属光沢、オオゴマダラのサナギの色などは、微細な構造を持つために光のブラッグ回折や干渉を起こして見える色で、構造色と呼ばれる。

図14に示すコガネムシの一種である *Plusiotis Batesi* の表皮はコレステリック液晶で形成されている⁵⁾。コレステリック液晶は1次元周期構造を持ち、その周期が可視光程度だと周期構造由来のブラッグ反射（構造色）を示す。コレステリック液晶に光が当たると、らせんの回転方向と同じ回転方向の円偏光はらせん構造と相互作用をして光の波長がその周期の2倍と一致したとき、多層膜と同様に反射されるので全反射する。一方、らせんの回転方向と逆の円偏光は相互作用せずにそのまま通り抜けてしまう。このため、反射光はどちらかの円偏光だけになる。タマムシは、見る角度によって様々な色になるが、コレステリック液晶の表面にクチクラの多層膜が出来ていて、多重干渉効果が加わって複雑な色になっている。オオゴマダラのサナギの色の場合は、誘電体多層膜による一種の干渉フィルタの効果で金色になっている⁶⁾。（昆虫の構造色の Web による）



図14 *Plusiotis batesi* という学名をもつ金色のコガネムシ

構造色は、オパールなどと同じフォトニックバンドギャップ結晶に通じるものがあり、人工的に構造を作ることによって染料や塗料を使わずに装飾できることから、繊維産業などで応用が進んでいる。フォトニクス最先端の話題と生物の色が共通性をもつことは極めて興味深いことである。人工的なフォトニック結晶は規則性が重要な要素になるが、生物においては、適度の不規則性が加わることで複雑な着色を示している。

8. おわりに

金属の色の物理的起源として、電子的起源と構造的起源があることを述べた。電子的起源として、金属の自由電子の集団運動によるものと、バンド間遷移による吸収によるものがあることを述べた。また、コガネムシなど生物が示す構造色についても触れたが、この話題は、金属のメゾスコピック構造、表面テクスチャーなど、このセミナーのトピックスに繋がるものとして興味深い。

参考文献

1. 佐藤勝昭：金色の石に魅せられて—新素材探求の旅（裳華房, 1990）
2. 山田興治、佐藤勝昭、八木駿郎、伊藤彰義、澤木宣彦、佐宗哲郎：機能材料のための量子工学（講談社サイエンティフィク, 1995）
3. Landolt-Börnstein New Ser. III-15b (Springer, 1985) Chap. 4, p. 210.
4. K. Sato: Pyrite Type Compounds-with Particular Reference to Optical Characterization; Prog. Crystal Growth and Charact. 11 (1985) pp. 109-154.
5. <http://www.op.titech.ac.jp/lab/Take-Ishi/html/ki/hg/et/sb/goldbug/old/goldbug.html>
6. <http://skino49.web.infoseek.co.jp/morphol/>