

金属の色と金属光沢

原稿受付 2007年10月1日
 “トライボロジスト” 第53巻 第5号 (2008) 287~293

佐藤 勝 昭

(独)科学技術振興機構

(〒102-0075 東京都千代田区三番町5 三番町ビル)

1. はじめに

最近、金属工学の世界で、金属や合金の色や光沢への関心が強くなっている。これは、金属を単なる構造材料や機能材料としてだけでなく、ヒューマンファクターにも配慮して利用しようという作今の流れの中にあるのではないかと思う。

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。金の色は、白色光が金によって反射を受けたときに、赤-緑の波長領域の反射率が高いため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、可視光線のすべ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金属のもつどのような物理学的性質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バンド間遷移が関係している。

この小文では、はじめに金属の色の測色学的起源について述べ、ついで、その電子的起源を述べる。

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原色ですべての色を表している。なぜ色を3原色で表せるので

あろうか。

網膜には桿体(かんたい)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3種類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。このため、人間の目はナトリウムD線のような単色の橙色と、RとGのある混合比で作った橙色とを区別できないのである。

RGBを感じる細胞の3色の感度曲線を「RGB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、図1(b)に示すような「XYZ等色曲線」が考案された。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にはば対応する三つの刺激値X、Y、Zを使って表す表色系で、これだとXは赤・青二つのピークをもち、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

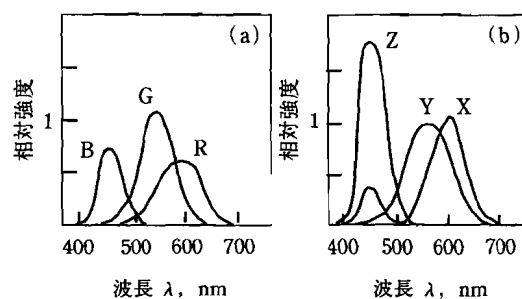


図1 (a)RGB感度曲線と(b)XYZ等色曲線
 [出典:文献2])

Physical Origin of Metal Colors and Metallic Luster

By Katsuaki SATO, Japan Science and Technology Agency (Sanbanchō Building, 5 Sanban-chō, Chiyoda-ku, Tokyo 102-0075, E-mail: katsuaki.sato@nifty.com)

Key Words: metal color, mineral color, optical reflectivity, free electron plasma, interband transition, dielectric constant

1931年 CIE (Commission Internationale de l'Éclairage, 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3刺激値で与えられる²⁾。

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 二つの座標系ですべての色を表すのが CIE の色度図³⁾で、テレビモニタ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。

3. 金属の色

さて、話を貴金属の色に戻そう。図2に、三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600 nm より波長の長い光(橙、赤)をよく反射するが、その付近で急落し、550 nm 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と同時に、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。一方、金は、550 nm より長波長で高い反射率をもち、520 nm 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、可視光すべての波長領域において高い反射率を示し、X, Y, Zすべ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。

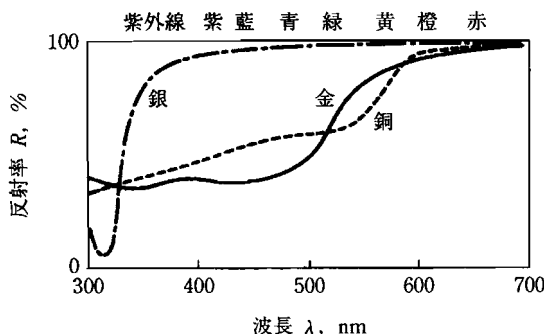


図2 金、銀、銅の反射スペクトルと各波長の色
〔出典：文献1〕

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. 金属光沢

金属光沢とはなんだろうか。物質を研磨したとき高い反射率で鏡面反射するとき金属光沢を示すという。アルミニウムの可視光領域の反射率は波長に対して一律に90%を超えている。鉄は、金属ではあるが、可視光の反射率は65%以下で、いわゆる黒光りである⁴⁾。一方、金属でなくてもシリコンが金属光沢をもつことはよく知られている。シリコンの可視光領域の反射率は赤の領域で35%、青紫の領域で53%に達している⁵⁾。この高い反射率は、4~6に達する大きな屈折率によるもので金属とは起源を異にする。

5. 金属の反射：定性的説明

金、銀、銅の反射率はなぜ長波長側で高いのであろうか。これらの金属では可視光より長波長の赤外線の領域でも高い反射率をもつのであろうか。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3に示しておこう。図3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 E (eV) と波長 λ (nm) の関係は、 $E=1239.8/\lambda$ で与えられる。

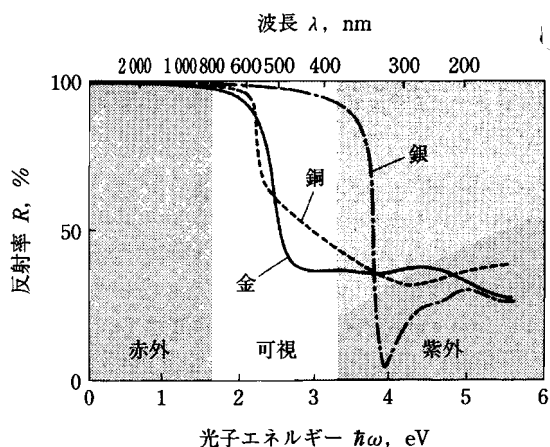


図3 貴金属の反射スペクトル(エネルギー表示)
〔出典：文献1〕

光子エネルギーで表すのは、光の波長でなく光子エネルギー（光の角振動数を ω とすると $\hbar\omega$ ）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 ($\hbar\omega \rightarrow 0$) において反射率は 100% になっている。

光は電磁波の一種である。金属に光が入ると金属中に振動電界が生じる。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もっているので、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、電気分極が生じる。したがって、金属に外から光の電界が進入しようとするとき、逆向きの電気分極が生じて電界を遮へいしてしまつて光は金属中に入れないのである。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を意味する。

それでは、なぜ、ある光子エネルギー、いかえれば、ある振動数のところで反射率は急落するのであろうか。それは、電子が質量をもつため、その運動はある振動数より速い電界の変化についていけなくなるため遮へいが働かなくなるからである。この角振動数のことをプラズマ角振動数 ω_p と呼ぶ。しかし、反射率が急落するエネルギーが金属ごとに違うことを説明するには、自由電子プラズマだけでは不十分で、後述のようにバンド間遷移を考えねばならない。

6. 金属の反射：電子論による説明

前章で述べたことを電子論と電磁気学の言葉で表そう⁹⁾。多少、数式を使って説明するが、お許しいただきたい。以下では、光子エネルギーの代わりに角振動数 ω を使って説明する。

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 は電気分極である。

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

光の電界によって自由電子の集団運動が誘起されると、それによって振動する電気分極 P が生じる。このような自由電子の運動は、古典的な運動方程式によって説明できる。

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

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

これより変位の振幅 u_0 は電界の振幅 E_0 の関数として次のように表される。

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

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、

$$P_0 = Nq u_0 = -\frac{Nq^2}{m^* \omega(\omega + i/\tau)} E_0 \quad (6)$$

これを式(1)に代入して

$$D_0 = \epsilon_0 E_0 + P_0 = \epsilon_0 E_0 - \frac{Nq^2}{m^* \omega(\omega + i/\tau)} E_0 \equiv \epsilon_r \epsilon_0 E_0 \quad (7)$$

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。

$$\epsilon_r = 1 - \frac{Nq^2}{m^* \epsilon_0 \omega(\omega + i/\tau)} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i/\tau)} \quad (8)$$

ここに ω_p はプラズマ角振動数で

$$\omega_p^2 = \frac{Nq^2}{m^* \epsilon_0} \quad (9)$$

で与えられる。式(8)を DRUDE 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(8)は実数部のみとなり

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

で表される。比誘電率 ϵ_r は、図4に示すように $\omega < \omega_p$ のとき負の値をとる（この図は $\hbar\omega_p = 2 \text{ eV}$ として計算した）。

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

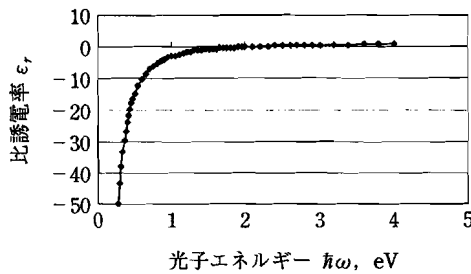


図4 ダンピングがないときのDRUDEの式に基づく比誘電率のスペクトル

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

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

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

と表される。

$\omega < \omega_p$ のとき比誘電率が負の実数であれば、垂直入射の反射率は $\epsilon_r = -a$ (a は正の実数)とすると、

$$R = \left| \frac{\sqrt{-a} - 1}{\sqrt{-a} + 1} \right|^2 = \left| \frac{i\sqrt{a} - 1}{i\sqrt{a} + 1} \right|^2 = \frac{a+1}{a+1} = 1 \quad (13)$$

となり、100%反射することがわかる。

図5は、図4の誘電率を式(12)に代入して得られた反射率のスペクトルである。 $\omega < \omega_p$ では $R=1$ であるが $\omega > \omega_p$ においては ω とともに急速に低下することがわかる。しかし、実際の金属の反射スペクトル(図2)には図5のような角張った急落は見られない。

変化が緩やかになるのは、実際の金属の誘電率

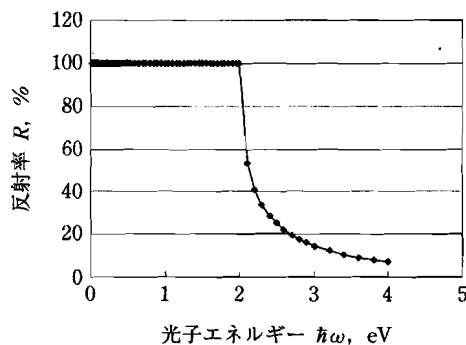


図5 ダンピングのない場合の自由電子運動によるDRUDE反射のスペクトル ($\hbar\omega_p=2$ eVとして計算)

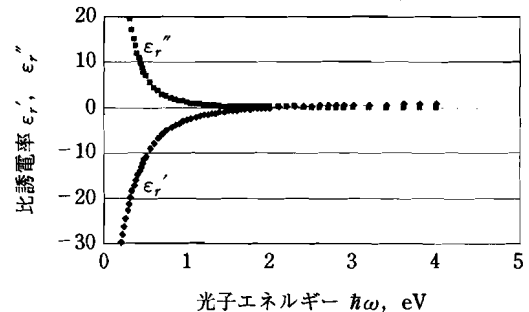


図6 ダンピングのある場合のDRUDEの式に基づく比誘電率

には虚数部(すなわち誘電損失:光吸収)が存在するからである。これは、式(8)において τ が有限であること、つまりダンピングのあることによる。このときの誘電率のスペクトルを図6に示す。この図は、 $\hbar\omega_p=2$ eV、 $\hbar/\tau=0.3$ eVとして作図したものである。

誘電率の実数部(ϵ_r')は、図4の場合と同様に低エネルギー側で負の値をとり、プラズマ周波数付近で0を横切るのに対し、虚数部(ϵ_r'')は、周波数の増大とともに単調に減少して0に近づく。なお、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

$$\omega_p' = \sqrt{\omega_p^2 - 1/\tau^2} \quad (14)$$

にシフトする。

この結果、反射率のスペクトルは、図7に示すように ω_p 付近での変化が緩やかなものになっている。また ω_p 以下の反射率も1よりかなり減少している。

図7は実際の金属の反射スペクトルにかなり近づいたが、まだ、図2の銀のスペクトルに見られ

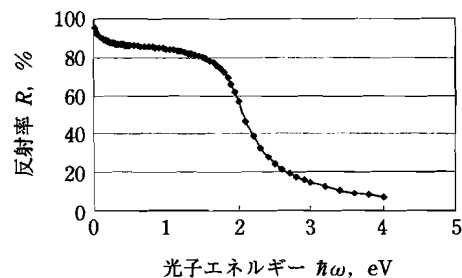


図7 ダンピングがある場合の自由電子プラズマのDRUDE反射スペクトル ($\hbar\omega_p=2$ eV、 $\hbar/\tau=0.3$ eVとして計算)

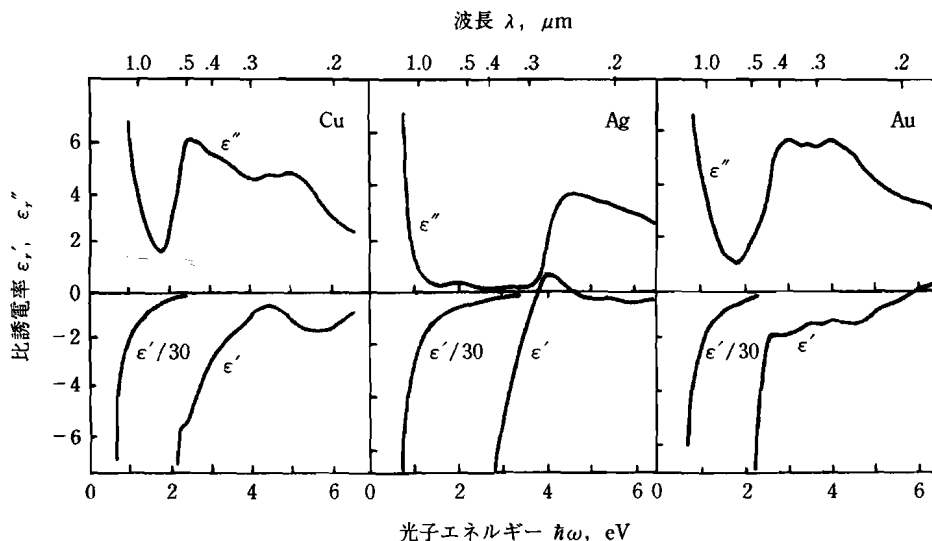


図8 貴金属において実測された比誘電率スペクトル (出典：文献7))

るような一度急落して再び上昇するような傾向を説明していない。実際の貴金属の比誘電率のスペクトルは、図8に示すように、図7ほど単純ではない⁷⁾。金銀銅とも、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。金属において電子はエネルギー帯 (バンド) を作っていて FERMI 準位 E_F 以下のバンドは占有され、 E_F 以上のバンドは空いている。バンド間遷移とは、光のエネルギーを吸収して、占有された電子状態から、満ちていない電子状態に電子励起が起きることである。Cu を例にとると、 E_F の下 2 eV 付近にある 3d 軌道からなる満ちたバンドから、4s4p 軌道からなるバンドの $E > E_F$ の空いた状態へのバンド間遷移が始まるのである。

バンド間遷移の誘電率のスペクトルを正確に表すには、量子力学による手続きが必要でありわかりにくいので、ここでは、古典論の描像を使って説明しておく。

電子励起を古典論で表すならば、電子が原子位置にバネで束縛されていて、外部から強制振動を受けて固有振動数で振動することに相当する。この場合の運動方程式は、自由振動の固有角振動数

を ω_0 として、

$$m^* \frac{d^2 u}{dt^2} + \frac{m^*}{\tau_0} \frac{du}{dt} + m^* \omega_0^2 u = qE \quad (15)$$

と表される。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 u は E の関数として次のように表される。

$$u_0 = \frac{qE_0}{m^*} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega/\tau_0} = \frac{q}{m^*} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega(\omega + i/\tau_0)} E_0 \quad (16)$$

これより比誘電率は、途中の誘導を省略して、

$$\epsilon_r = 1 + \frac{Nq^2}{m^* \epsilon_0} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega(\omega + i/\tau_0)} = 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega(\omega + i/\tau_0)} \quad (17)$$

これを LORENTZ の式という。

自由電子系と束縛電子系を併せてもつと、DRUDE の式と LORENTZ の式の和となる。図9は、バンド間遷移の中心 (束縛電子系の固有振動数) を $\hbar\omega_0 = 1.5$ eV、ダンピングを $\hbar/\tau = 0.1$ eV として描いた図である。図9(a)は比誘電率、図9(b)は反射率のスペクトルである。バンド間遷移の実際の金属で見られる図8の比誘電率スペクトルや図2の反射スペクトルを定性的に説明することができた。

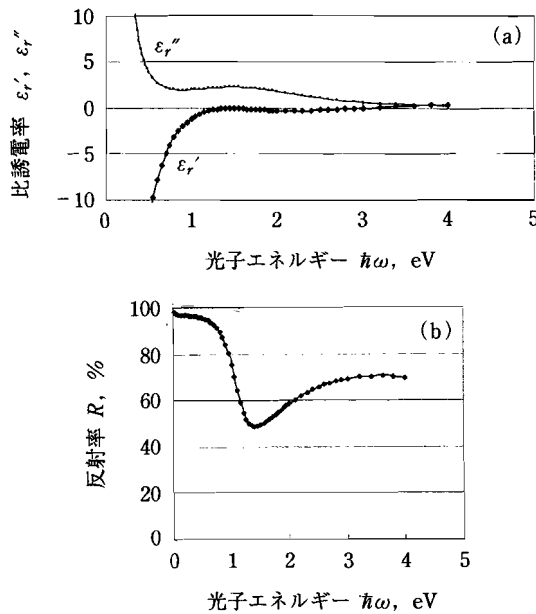


図9 DRUDE項とLORENTZ項からなる(a)比誘電率と(b)反射率(ここで、自由電子系のパラメータとして、 $\hbar\omega_p=2\text{ eV}$ 、 $\hbar/\tau=0.1\text{ eV}$ を仮定し、束縛電子系のパラメータとして $\hbar\omega_0=1.5\text{ eV}$ 、 $\hbar/\tau_0=0.1\text{ eV}$ を仮定した.)

すなわち、束縛電子系の光吸収(LORENTZの式)が始まるとその中心エネルギー付近で、実数部 ϵ_r' のDRUDE曲線にこぶができて比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、古典論で扱ったのではね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、バンド間遷移の始まるエネルギー位置 $\hbar\omega_0=1.5\text{ eV}$ 付近で反射率の急落が生じていることがわかる。

バンド間遷移の存在のため、光学的にみた電子の集団運動のプラズマ振動数が見かけ上変化しているのである。このような状態をハイブリッドプラズマ状態と称している。

貴金属以外の金属の色に少しだけ触れておこう。鉄はなぜ黒いのであろうか。鉄の比誘電率の実数部は可視光領域でわずかに負である。これは、強いバンド間遷移による正の成分が存在することによって、自由電子プラズマによる負の誘電率を打ち消しているのである。このため、可視光領域の反射率は60%以下で、いわゆる黒光りをしているのである。

金色を示す合金としては、黄銅が知られる。黄銅は銅と亜鉛の合金である。銅は赤色、亜鉛は白色である。銅-亜鉛合金の色は、亜鉛の組成比によって変化する。亜鉛組成が5~20%では赤色、30%では黄色、40%となると黄金色を示す。おそらく電子構造の変化によるハイブリッドプラズマ周波数のシフトが原因と考えられるが、系統的な研究は行われていない。

いままで述べたように、金属の反射率は自由電子の集団運動によるため、短波長側がカットされ、赤、橙、黄という着色はあるが、短波長で高い反射率をもつ金属は見られない。本来、緑色や青の金属は存在しないし、ピンクや紫の金属もないはずである。金と銅の合金の中にはピンクの輝きを示すものがあるが、偏析した銅の表面に青色の酸化被膜が形成され、Auの赤の成分との混色でピンクっぽい金色を示すものと考えられる。

7. 鉱物の色

米国デンバー空港のみやげ物屋では金色の鉱石を買うことができる。黄鉄鉱(pyrite, FeS_2)である。この石は、fool's goldというありがたくないあだ名をもらっている。

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。したがって、反射率のスペクトルがDRUDEの式に従うことは考えにくい。図10に黄鉄鉱の反射スペクトルを掲げる⁸⁾。これを見ると、黄鉄鉱は2 eV付近(赤)では60%に及ぶ高い反射率のピークを示すが、2.5 eV(緑)付近で急落して、3 eV(青紫)付近では40%以

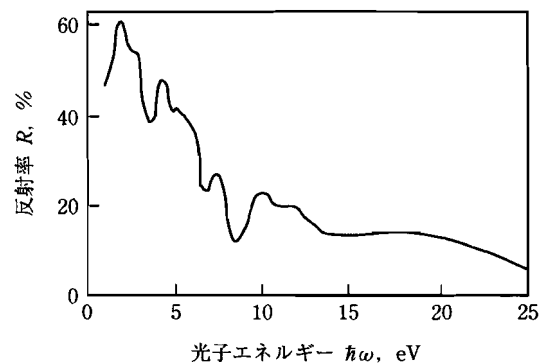


図10 黄鉄鉱の反射スペクトル〔出典：文献1〕

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DRUDE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が、2 eVでピークを示して低エネルギー側で低下している。このピークは、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、価電子帯は3d由来の t_{2g} 軌道、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。

8. おわりに—金属の色を人工的に変えるには—

以上述べたように、金属の色は、自由電子の集団運動をもたらす負の誘電率とバンド間電子遷移による誘電率の急激な変化とが重ね合わされることから生じることがわかる。

人工的に色を変えるには、合金化で電子構造を変調したり、メゾスコピックな構造を形成することによって誘電率を実効的に変調したりすればよい。また適切な表面処理によって、酸化物などの誘電被膜を形成し、その干渉色などを利用する。

合金の色の電子構造との関係については、物性の

はっきりした良質の試料を使った系統的な分光学研究と理論解析とを積み重ね、基礎データを蓄積する必要がある。

文 献

- 1) 佐藤勝昭：金色の石に魅せられて—新素材探求の旅、豪華房 (1990)。
- 2) 栗野論美・田島由起子・田鍋和仁・乗本祐慈・福江純：宇宙スペクトル博物館〈可視光編〉天空からの虹色の便り (CD-ROM版)、豪華房 (2001) 第1章。
- 3) 塩谷繁雄・豊沢 豊・国府田隆夫・柁元 宏 編：光物性ハンドブック、朝倉書店 (1984) 503。
- 4) 飯田修一・大野和郎・神前 熙・熊谷寛夫・沢田正三 編：新版物理定数表、朝倉書店 (1978) 172。
- 5) E. D. PALIK: Optical Constants of Solids, Vol. 1, Academic Press (1985) 547。
- 6) 山田興治・佐宗哲郎・澤木宣彦・佐藤勝昭・伊藤彰義・八木俊郎：機能材料のための量子力学、講談社サイエンスフィク (1995) 158。
- 7) Landolt-Börnstein, New Ser. III-15 b, Springer (1985) Chap. 4, p. 210。
- 8) 佐藤勝昭：光スペクトルから見たパイライト、応用物理, 53, 5 (1984) 394。

■■■■■■■■■■ 著者プロフィール ■■■■■■■■■■

佐藤 勝昭 1942年生まれ。京都大学大学院工学研究科修士課程修了。1966年日本放送協会、1984年東京農工大学部助教授、1989年同教授、2005年同副学長、2007年より(独)科学技術振興機構研究総括、工学博士。専門は、磁気光物性。主な著書、光と磁気(朝倉書店)、応用物性(オーム社)、金色の石に魅せられて(豪華房)。応用物理学会フェロー。他に日本応用磁気学会、日本結晶成長学会、電気学会、電子情報通信学会に所属。

