

銅酸化皮膜の構造色

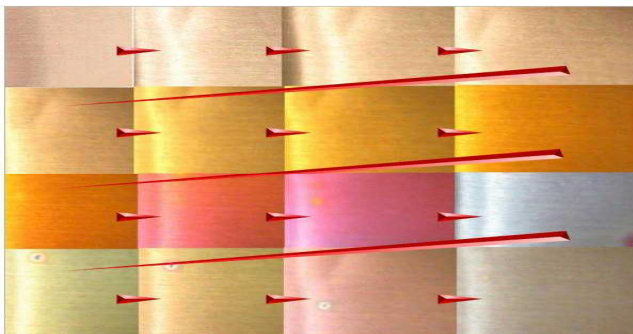
山形県立山形中央高等学校 化学部

I 研究の始まり

高速可逆メッキを開発した先輩方は子供たちに金銀の風車やアクセサリーを作り続ける中、児童の要望で銅板の半分だけメッキ液処理し加熱したのから鮮やかな金と赤橙色のメッキができた(左図上)。ここから半年、失敗の道が続いた。誤解の原因は赤橙色は丹色に近く、『丹銅』ができたと考え、様々な条件を試み失敗を重ねた。左図下の上段は各温度のメッキ液を塗布した銅板、下段は加熱後で、他の実験も汚れた褐色ばかりだった。

II 発見とその後

解決は突然訪れた。メッキ液は全く要らなかった!!? ポットウォーマーで加熱するだけで変色し、しかも下のような様々な色を示した。矢印は変色順序で、最後は古い10円玉の色になった。



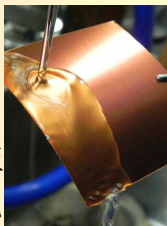
その後数年間、上の色の風車を作っていた。近年は、造幣局との確認が取れ、貨幣損傷等取締法に触れること無く、要望により実際の10円玉を金色にする内容も加わった。



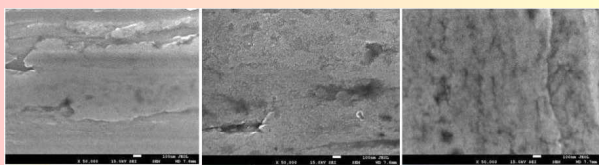
II 構造色基本原理の探求

一昨年卒業の先輩方は構造色に4種類あることを動機に、具体的に原理を調べた。構造色は

- 1 微細突起の散乱 (モルフォ蝶や甲虫)
 - 2 微粒子による散乱 (宝石のオパール)
 - 3 多層膜による散乱 (貝殻や真珠)
 - 4 薄膜干渉による散乱 (シャボン玉)
- 以上が知られている。



ここで発見があった。赤紫色の銅板に水をかけた時、膜厚が変化し地色の銅が出た。乾けば赤紫色に戻り、4の薄膜干渉による構造色であると考えられた。尚、酸化物の薄膜は透明とされる。山形大学理学部物質生命化学科の先生方のご高配で電子顕微鏡像を戴いたが、1のような突起は無かった。



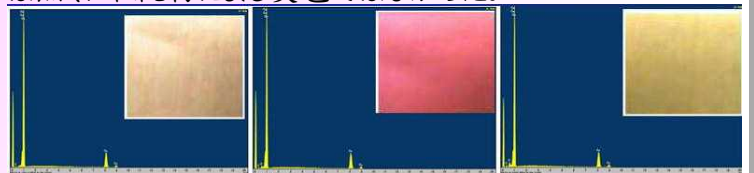
無処理銅板 赤紫色 金色
← 約 2.1 μm →

III 構造色の探求

分析すると色の要素が複数有り、一つ一つについて分析を進めた。

1) 材質について

銅板は市販のものだが電解精錬製で99.99の純銅とされ金や赤紫色の銅板にもX線分析結果、銅以外のサインは無く、不純物による変色ではなかった。



2) 地色について

基本的な色に銅の色及び酸化銅(I)がある。

3) 金属光沢について

全てにおいて、金属光沢が観察された



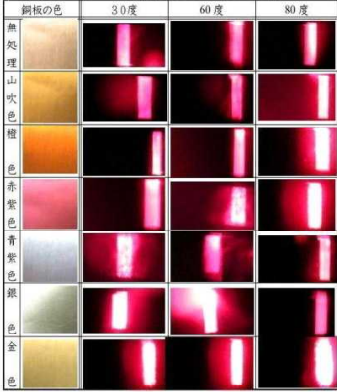
4) 銅の励起光

大阪大学木下先生より「レーザーの反射光を用いると良い」旨ご指導を戴き、赤・緑・青紫レーザー それぞれ 650・532・405nm を角度を変えて照射し反射光を調べた

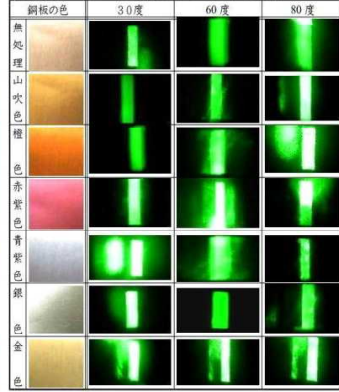
① 赤・緑レーザー

赤・緑光は ほぼ全反射していることが判った

赤色レーザー反射光のスペクトル分析



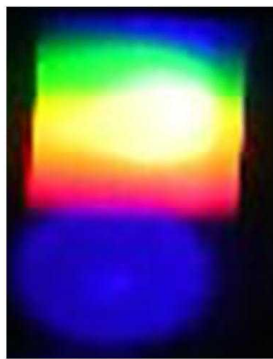
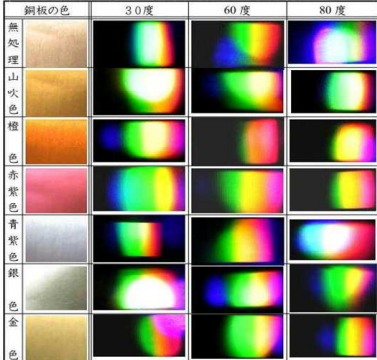
緑色レーザー反射光のスペクトル分析



② 青紫レーザー

青紫が弱くなり, 単一スペクトルと推定される赤と緑が観察された。銅には2つの励起状態があると考えられた。

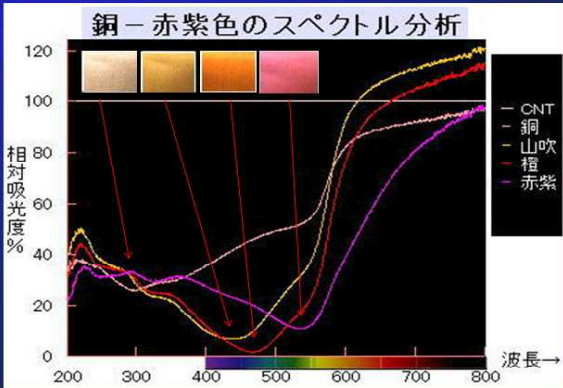
青紫色レーザー反射光のスペクトル分析



IV 吸光度分析

山形大学のご厚意で, 吸光度分析器をお借りした。結果, I の変色順序に従い, 吸光度のディップ(谷の部分)が長波長域にずれることが確認できた。

d スペクトル分析及び薄膜干渉色 銅-山吹-橙-赤紫色の変化について

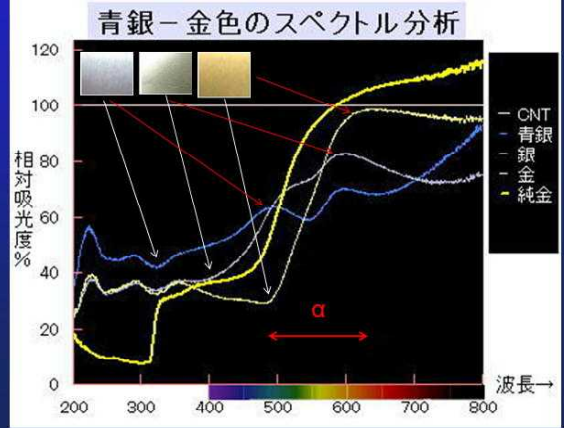


尚, ディップから銅薄膜の厚みが推定できた。複素屈折率を考慮せずに計算すると, 山吹・橙・赤紫色それぞれで約80・85・100nmと算出できた。

参考文献:

知っておきたい物理の疑問55 講談社

d スペクトル分析及び薄膜干渉色 青銀色-銀色-金色の変化について



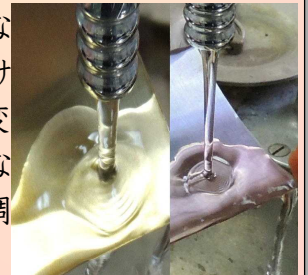
青銀-金色の分析では, 吸光度のディップの他にピーク(山の部分)も長波長域にずれることが分かった。

図中黄色は純金, クリーム色の線は金色に見える銅板の吸光度で, 赤文字αの示す範囲がヒトの視感度が高い領域である。この範囲内で, 比較すると純金と金色に見える銅板の吸光度変化は似ており, この現象が金色に見えることに関わっていると考えられる。一方青が銀色に見える銅板の吸光度であるが, αの範囲内では比較的大きな差はない。

V まとめ

変色過程は, まず透明な酸化銅(I)薄膜が生じ, 加熱に伴い肥厚する。肥厚に伴い吸光度のディップは紫外線領域から長波長領域にずれるため, 膜自体の色が変化する。銅板の様々な色は, この色と銅および酸化銅(I)の地色と金属光沢より生じたと考えた。

しかし, 全て解決されてはいない。右は金と銀の銅板に水をかけたものである。色調に多少の変化はあるが, 銅の地色は出ていない。多層膜干渉や他の要因を調べる必要がある。



また, 観察中複数の部員が青紫レーザーをあてた銅板表面には橙色及び白色の光点, 金色に見える銅板表面には赤及び緑色の光点を, 肉眼で直接観察している。これは先輩の辿り着いた薄膜干渉だけでは説明できない。共にIII-②の赤と緑の励起光が関わっている可能性がある。金属光沢は光で形成された振動電場はクラスター(集団)を形成し, 鏡面反射と異なる偏光のない光をラマン効果に従い散乱することでできる。光点の観察も含め, 銅板表面に何らかのクラスターができている可能性も考えられたが, 普通高校の機材では何もできない。最後に山形大学の鶴浦先生, 栗山先生, 栗原先生, 大阪大学の木下先生に深く感謝申し上げます。

