

オパールの合成とその光学的性質

野口久美子、芝本真伸、中田博保

大阪教育大学大学院 教育学研究科 総合基礎科学専攻 自然研究講座

〒582-8582 大阪府柏原市旭ヶ丘4丁目6-9-8 番1

Synthesized opal and their optical properties

K.Noguchi, M.Shibamoto and H.Nakata
Osaka Kyoiku University,

Department of Arts and Sciences, Faculty of Education Osaka-Kyoiku University
4-698-1 Asahigaoka, Kashiwara, Osaka 573-0128, Japan

Abstract

We synthesized opals with play of color from ethanol, water, aqueous ammonia, and tetraethoxysilane. They are assemblies of silica spheres with diameters of about 420nm. The diameter of silica decreased with increasing the concentration of the aqueous ammonia. The peaks of Bragg reflection were observed in reflection spectrum.

1. はじめに

オパール ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) は珪酸 (SiO_2) の小さな粒が規則正しく配列してできている、水を成分に含んでいて水晶 (SiO_2) とは異なり非晶質である。もろく壊れやすく、成分の水が枯れるとひび割れてしまう。オパールには堆積岩中にできる堆積性のものと火山岩中にできる火山性のものとの2種類があるが、堆積性のオパールの方が安定度は高い。どちらも珪酸分を含む熱水が流れ込むことで生成する。

オパールは見る方向によって虹色に変化する美しい宝石で、一定の色を持たない。これを『遊色』といい、オパールのもっとも大きな特徴はこの『遊色効果』と言える

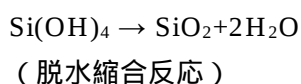
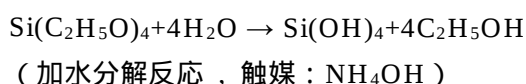
であろう。遊色効果は珪酸の球の規則正しい配列によって起こる。珪酸の球の大きさは一般的に 150 ~ 500nm であり、規則正しく並んだ珪酸の球は可視光と同程度の周期構造を持つ。このため、見る角度によってブラッグ反射が起き、光が回折・干渉することで遊色が発生すると考えられている。そのため、球の並びが不規則であると遊色効果が弱くなる。このようなブラッグ反射による遊色効果はオパール以外でも自然界に多数存在する。例えば、孔雀の羽やかなぶんの背、モルフォ蝶の羽などである。

本研究では、オパールを作製し、可視光付近での反射測定によりその光学的性質を調べた。合成過程において溶液の条件を変

えることで珪酸球のサイズを調節することを試みた。また、作製したオパールを走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した。

2. 試料作製法

水 15、オルト珪酸エチル ($\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$) 15、エタノール 70 の割合で混合して溶液 A を作り、水 40、エタノール 40、アンモニア 20 の割合で溶液 B を作る。溶液 A をかき混ぜながら溶液 B をゆっくり加えていくと白濁し始めるので 1 時間ほどゆっくりとかき混ぜる。合成過程の化学式は次のようになる。



オルト珪酸エチル、エタノール、水を混合し、これに加水分解用の水及び触媒として酸またはアンモニアを加え、室温 ~ 80 で攪拌、反応を行い、保持すると上式に示すようなオルト珪酸エチルの加水分解・脱水縮合により透明なゲルが得られる。得られたゲルからエタノール、水を蒸発させて

収縮固化させることで SiO_2 の球ができる。

シャーレの底に薄いガラス板を敷き、液体状態のオパールを入れて約 1 ヶ月間ほぼ密閉状態にして安置し、沈殿させた。ある程度時間をかけて試料を作製すると、 SiO_2 の球が整然と並んだオパールができる。今回の実験ではアンモニアの濃度を下げたものも作製し、比較した。

3. 実験方法

SEM での観察

SEM を用いてオパールの拡大画像の写真撮影を行った。電子の加速電圧は 6kV で行った。オパールは絶縁体なので、SEM で観察するために金薄膜を蒸着し、膜厚は 80nm で蒸着した。

オパールの反射スペクトル測定

反射測定は図 1 のような装置で行った。光源はハロゲンランプを用いた。分光器は日本分光 CT-25C を使い、スリットは 8 ~ 15 μm とした。反射光はフォトマルチプライヤで検出し、ロックインアンプで処理した。測定範囲は 390nm ~ 650nm、測定間隔は 1nm で行った。

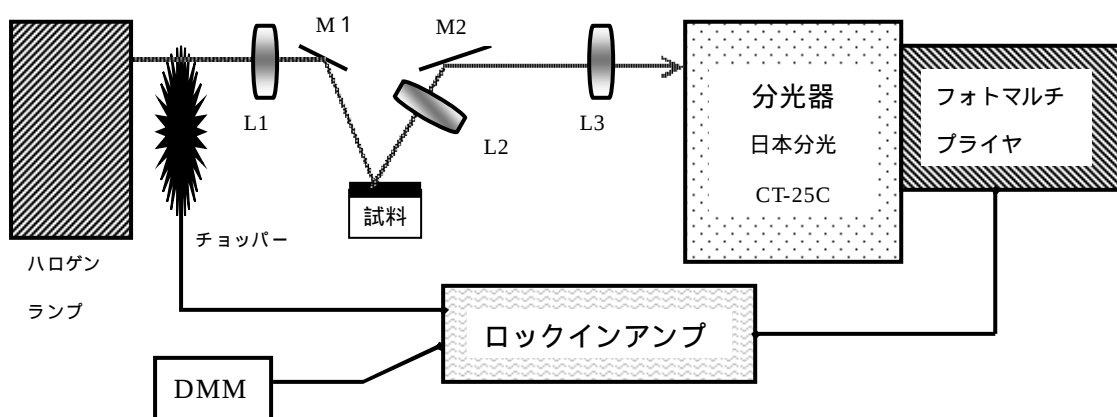


図 1: 反射測定装置の概略図。矢印が光路

4. 実験結果と議論

SEM での観察

図 2 が作成したオパールである。見る方向によって虹色に変化する遊色効果が確認できた。図 3 はオパールの拡大写真である。図 3 より、オパールの球形サイズが約 420nm であることがわかった。この SEM による画像から、オパールの珪酸球の周期的配列を確認することができた。



図 2: 作製したオパール(角度を変えて撮影)

アンモニア水の濃度を変えることで珪酸球の直径に変化が見られた。図 4 がアンモニア濃度を下げて作製したオパールの拡大画像である。この画像から珪酸球の直径は約 490nm と算出できた。このことからアンモニア水の濃度が下がるとオパール中の珪酸球の直径が小さくなることがわかった。これは触媒であるアンモニア水の濃度が高くなると加水分解反応が早く進み、生成した珪酸球の粒の沈殿速度が速くなるためではないかと思われる。よって、オパールの珪酸球の直径は触媒であるアンモニア水の濃度を変えることで操作することが可能であることがわかった。この結果をふまえて珪酸球の径の異なるオパールを作製することで、配列の周期を変えたオパールを作成することができると考えられる。また、触媒を他の、酸性の溶液等に変えることでまた珪酸球の球径の操作が可能であると考えられる。

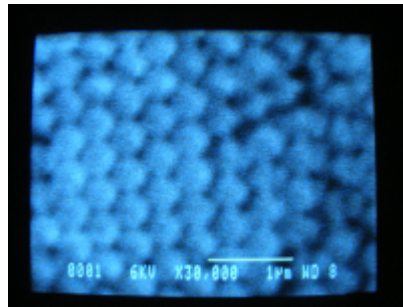
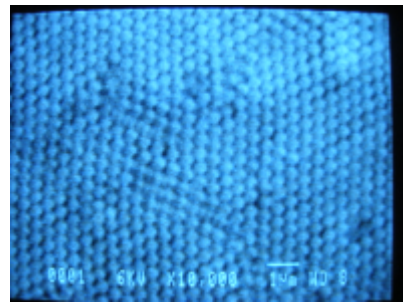


図 3: オパールの拡大画像

(SEM、上: $\times 10,000$ 下: $\times 30,000$)

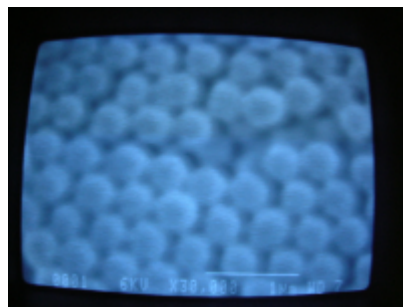


図 4: アンモニア水の濃度を低くして作製したオパールの拡大画像

(SEM、 $\times 30,000$)

オパールの反射スペクトル測定

図 5 は、視斜角 60° で光を入射させたときのオパールの反射スペクトルである。420nm 付近で最も大きいピークがあり、他にも 460nm・500~550nm など紫～青緑色の、短波長付近のピークが確認できた。

オパールの遊色効果は珪酸球の規則正しい配列から起こるブラッグ反射によるものであると考えられている。

そこで、オパールの遊色効果の原理を調

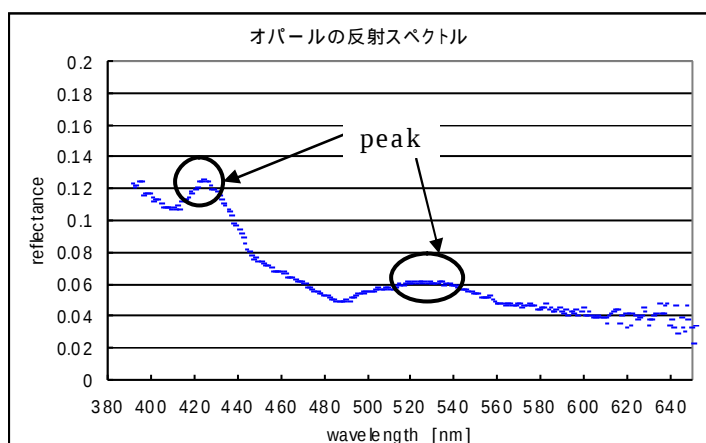


図 5：作製したオパールの
反射スペクトル
(視斜角 60 °)

べるために、これらのピークについてブラッグ反射の理論等に基づき解析を行った。オパールの内部の屈折率を 1.44 とし、強められる条件の波長の算出を行ったところ 530nm 付近のピークと理論値とが一致した。ピークが比較的なだらかなのは球の大きさにはばらつきがあることが原因と予想できる。そしてさらに、同一平面上でのブラッグ反射、すなわち珪酸球の表面の配列から回折格子のように干渉していると考えて解析を行ったところ、もっとも強い 420nm 付近のピークと解析結果が一致した。このことからオパールの遊色効果の原因は珪酸球の規則正しい配列によるブラッグ反射によるものであるということが確認できた。

また、短波長側の反射率が全体的に高くなっていることについては、珪酸球のサイズはおおよそ 420nm であり入射光の波長と同程度あるいは小さいことから、レイリー散乱やミー散乱によるものであると考えられる。レイリー散乱は電磁波の波長より散乱させる粒子の半径が小さいときに、ミー散乱は散乱させる粒子の半径が同じ程度の大きさである時に起こる。よって、420nm のピークは光の反射・干渉とミー散乱の 2 種類によるものではないかと予想できる。

5. まとめ

今回の実験ではオパールを作成し、その遊色効果を確認することができた。アンモニア水の濃度を変えた 2 種類を作製し、SEM により観察したところ、作成したオパールの球径が約 420nm と 490nm であることがわかった。反射率測定では 420nm と 530nm 付近にピーク値を得、これはブラッグ反射の解析結果と整合することが確認できた。今後はオパールの球のサイズの手続きと、より詳しい反射率の測定を行い遊色効果をスペクトルで示す予定である。

6. 謝辞

SEM での写真撮影に協力していただいた大阪教育大学の出野卓也助教授、オパールの作成法の指導をしていただいた大阪大学の瀬川智臣氏にします。

7. 参考文献

- [1] H. Nakata, T. Shibata, T. Oyama: Materials Processing for Properties and performance (MP³) Volume 3 p505 (2004)
- [2] T. Shibata, T. Oyama, H. Nakata,: 第 13 回光物性研究会論文集 p69 (2003)
- [3] 虹の結晶 装華房
- [4] タマムシの翅はなぜ玉虫色か ブルーボックス
- [5] 走査性プローブ顕微鏡のすべて 工業調査会