

ガラスの光学的性質 II.

京都工芸繊維大学 物質工学部門

角野 広平

Optical properties of glasses II.

Kohei Kadono

Division of Chemistry and Materials Technology, Kyoto Institute of Technology

1. はじめに

ガラス（物質）の基本的な光学的性質，すなわち，光の透過，吸収，散乱，屈折などについて，それらの現象が，ガラスを構成するイオンのどのような特性と関係があるのかを中心に，前号¹⁾，本号の2回に分けて述べている。本号では，光の吸収（前号からの続き）と，散乱，屈折についてまとめた²⁻¹³⁾。

2. ガラスにおける光の吸収と透過—透明波長域での吸収—

ガラスは固体の溶媒として種々のイオンやナノ微粒子などを含有することができる。これらの添加物は，「ガラスの光学的性質 I.（以下前稿）2.3, 4」で述べた紫外・赤外域での吸収の他に，紫外・赤外吸収の間の透明波長域で吸収を持ち，ガラスに種々の着色をもたらす。イオンによる着色としては，d-d 遷移による吸収をもつ遷移金属イオン，f-f 遷移による吸収をもつ希土類イオンがあげられる。d-d 遷移，f-f 遷移はもともと Laporte の選択則によれば禁制遷移であるが，この条件は，固体中では対称

性の乱れにより緩和され，遷移が部分的に許容される。しかし，もともと禁制であるため，前稿 2.3 で述べた電荷移動遷移に比べて強度が小さい（特に，f-f 遷移）。

2. 1 遷移金属イオンによる吸収

孤立した遷移金属イオンの d 軌道のエネルギーは縮退しているが，遷移金属イオンが陰イオン（配位子）に囲まれると，配位子のクーロン場（配位子場）と d 電子との反発によってこの縮退が解け，エネルギーが分裂する。遷移金属イオンによる吸収はこの分裂した d 軌道間の遷移である。d 軌道は外側にあり配位子場の影響を直接受けるので，分裂した d 軌道のエネルギー準位は，配位環境，すなわち陰イオンの種類やその配置の仕方に非常に敏感に影響される。従って d-d 遷移による吸収スペクトルも媒質によって大きく変化する。また，遷移金属イオンは，2 つ以上の安定な酸化段階を取ることが多いので，ガラス作製時の酸化還元平衡によってそれぞれの価数のイオンの割合が変化し，これも吸収スペクトルの大きな変化の原因となる。従って，遷移金属イオンによりガラスを着色させるとき，遷移金属イオンの種類や濃度だけではなく，ガラスの種類や組成，作製条件も厳密に調整する必要がある。図 1 にソーダ石灰ガラス，これに鉄を Fe_2O_3 として 0.07

〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎
TEL 075-724-7565
FAX 075-724-7565
E-mail: kadono@kit.ac.jp

wt%含有させた鉄含有ソーダ石灰ガラスの透過スペクトルをビールびんガラス（後述）のそれとともに示す。鉄含有ソーダ石灰ガラスは、通常雰囲気中で溶融したガラスと酸化雰囲気中で溶融したガラスについて示した。800 nm～1500 nm 付近のブロードな吸収は6個のO²⁻で配位されたFe²⁺におけるd-d遷移によるとされている。鉄を多く含むガラスはこの吸収のため青緑色になる。酸化雰囲気中で溶融したガラスの方がこの吸収が小さい、すなわち、Fe²⁺の割合が少ないことが分かる。

ビールびんやドリンク剤の茶色は、(カーボン)アンバーと呼ばれる。着色の原因は、ガラス中に含まれる鉄イオンと硫化物イオンとの化合物であり、それぞれの酸化還元状態を調整するために溶融時にカーボンが添加される。図1にアンバー色の透過スペクトルも示した。

2.2 希土類イオンによる吸収

CeからYbまでの希土類イオンでは、4f電子のf-f遷移による吸収が近紫外～近赤外の範囲に見られる。4f軌道は外側の5p, 6s軌道に遮蔽されているため配位子場による分裂は小さく、それよりもスピンと軌道角運動量との相互作用による分裂の方が大きい。配位子場による影響は小さいので、ガラスの組成が変わっても吸収スペクトルの位置はわずかしき変化しない

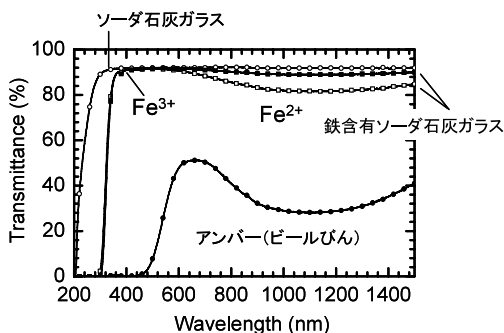


図1 ソーダ石灰ガラス (○)、鉄含有ソーダ石灰ガラス (□、■)、アンバーガラス (●) の透過スペクトル。厚みはアンバーガラスは3 mm。それ以外は2 mm。■は、酸化雰囲気中で溶融。

(吸収強度は変化する)。しかし、ガラス中では、それぞれの希土類イオンは少しずつ違った配位環境に置かれるため、エネルギー準位が少しずつ異なり、それに伴って、ピーク位置も少しずつずれる。そのためそれらが重なり合ったブロードなスペクトルとなる。図2に結晶(Y₃Al₅O₁₂, イットリウムアルミニウムガーネット)とガラスに含有されたNd³⁺のf-f遷移による発光スペクトルを示す(発光スペクトルは吸収スペクトルと同じく準位間のエネルギー差を反映するので吸収スペクトルと同様に見ていただきたい)。

希土類イオンによってはCe³⁺やEu²⁺の様にf-d遷移による吸収や発光が近紫外～可視域に観察される場合がある。d軌道は、上で述べた遷移金属の場合と同じで、配位子場の影響を直接受けるので、f-d遷移はf-f遷移に比べてブロードであり、また、ガラスの種類や組成によってピーク位置、強度は大きく異なる。

2.3 コロイド微粒子

ガラス中に数ナノ～数十ナノメートルサイズの金属コロイド微粒子を分散したガラスが、特有の着色を示す。表1に代表的な例を示した。これらの金属コロイドによる吸収スペクトルはガラスの種類(特に屈折率)や微粒子の大きさ、

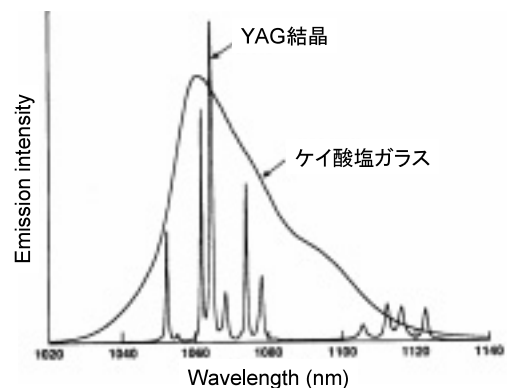


図2 ガラス及び、結晶中のNd³⁺の発光スペクトル。⁹⁾

形によって変化し、理論的な解釈もなされている。図3に各微粒子分散ガラスの吸収スペクトルを示す。

一方、CdS, CdSe や CuX (X = Cl, Br, I) などの半導体微粒子が急峻な吸収の立ち上がりを示すため、これらの微粒子を分散させたガラスがシャープカットフィルタとして用いられている。陰イオンの種類によって吸収位置が変化するのでカット波長を調整することができる。ま

た、微粒子の大きさによっても吸収波長は変化する(量子サイズ効果)。図4にCdSの一部をSeに置き換えたときの透過スペクトルの変化を示す。

Cu₂Oも半導体であり、銅赤ガラスの着色は、Cu金属コロイドだけではなくCu₂O微粒子にもよると考えられている。

表1 金属コロイドによるガラスの着色

金属	吸収波長 (nm)	ガラスの色
Au	~530	赤
Ag	~410	黄色
Cu	~550	赤
Pt, Pd	可視域	茶
Se	~500	ピンク

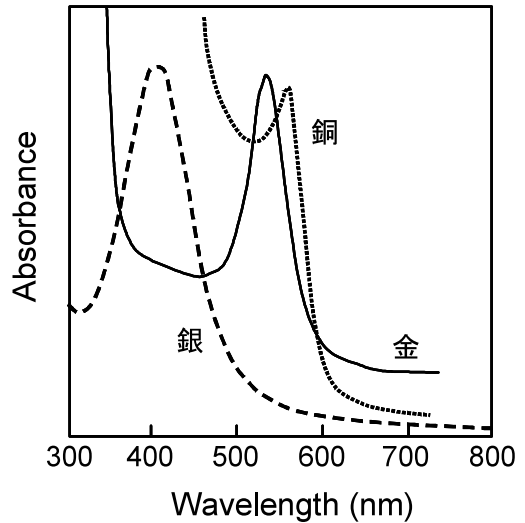


図3 各微粒子分散ガラスのスペクトル。

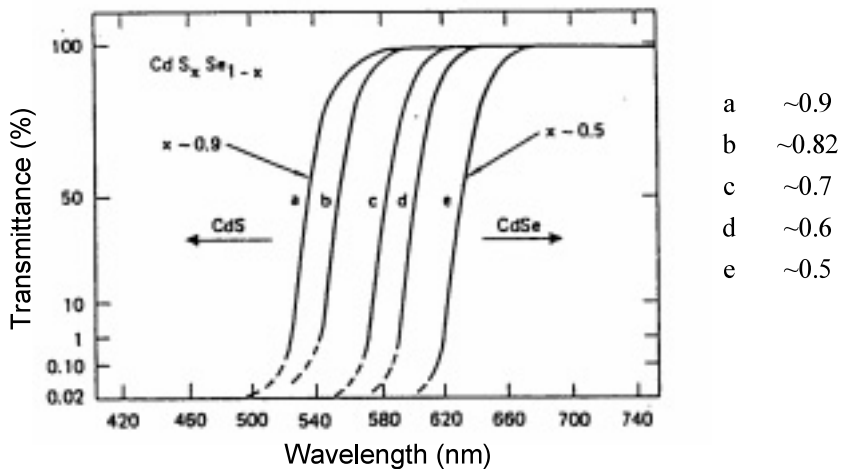


図4 CdS_xSe_{1-x}分散ガラスにおけるxの変化に対する透過スペクトルの変化。¹⁴⁾

2. 4 欠陥による吸収

ガラスに紫外線, X線, γ 線などの高エネルギー電磁波を照射すると, さまざまな欠陥(Defect)が生成される。これらの光誘起欠陥は, トラップされた電子とホールから形成されるが, 多くの場合紫外域で強い吸収を示す。表2にシリカ系ガラスに生成される欠陥とその吸収位置の例を示す。多成分系ガラスでは非架橋酸素の電子が放出された非架橋酸素ホールセンタが生成されるが, これは, 図5に示すように可視域で吸収を持ちガラスを茶色に着色させる。一方, ガラスを長期間紫外線にさらすと着色する現象(ソーラリゼーションという)は, ガラス中に含まれる無色のイオン(例えば, 清澄剤として加えられたAsや不純物として混入したMnなど)が紫外線照射により酸化還元反応を起こし, 着色イオンに変化するためである。光誘起欠陥の生成は可逆的で, 加熱によって消滅する。

表2 シリカ系ガラス中の代表的な光誘起欠陥と吸収位置⁸⁾

ディフェクト		吸収位置	
名称	構造	(eV)	(nm)
パーオキシシラジカル	$\equiv\text{Si}-\text{O}\cdot$	7.6	~160
E'センタ	$\equiv\text{Si}\cdot$	5.85	~210
非架橋酸素ホールセンタ	$\equiv\text{Si}-\text{O}\cdot$	2.9, 2.0	~430, ~620

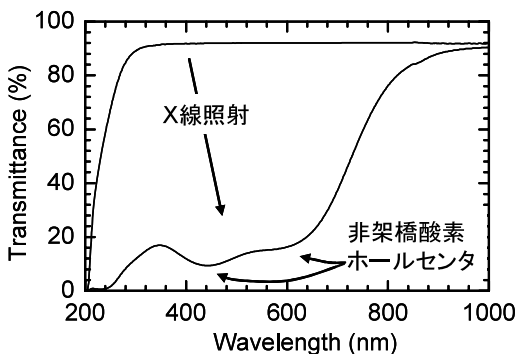


図5 ソーダ石灰ガラスにX線を照射したときの透過スペクトルの変化。ガラスの厚みは2mm。440nm, 620nm付近の吸収は非架橋酸素ホールセンタ(表2)による吸収。ガラスはX線照射によって茶色に着色する。

3. 散乱

紫外吸収と赤外吸収の間, すなわち可視~近赤外の透明領域での透過損失の原因として散乱があげられる。光の波長程度以上の大きさの微細な結晶の析出や分相が起こると, それらの相(異質相)とガラスとの界面で屈折率の違いにより光が散乱される。また, これらの異質相がない場合でも, ガラス中の密度のゆらぎ, すなわち屈折率のゆらぎによって光は散乱される。これは原子配置がランダムな状態で融液から凍結されるガラスの本質的な特性である。このような散乱はレーリー散乱であり, 波長 λ に対して $1/\lambda^4$ に比例するので, 短波長ほど散乱が大きい。この散乱が問題になるのは光ファイバのような長距離での光の伝送の場合である。図6に示すように光ファイバの最低損失波長はレーリー散乱曲線と赤外域でのイオン間の振動励起(前稿2.4)による吸収曲線の交点で決まる。従って, 赤外域の吸収端が長波長であるガラスほど最低損失波長は長波長側にシフトし, 予想される損失は小さくなる。1980年代にフッ化

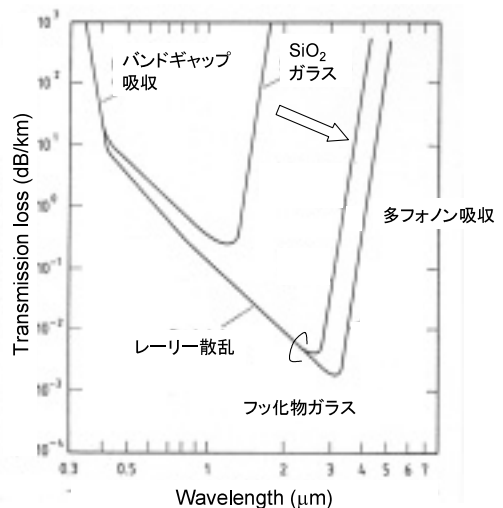


図6 光ファイバの波長に対する損失の変化(フッ化物ガラスは理論曲線)¹⁹⁾。紫外側のバンド間遷移による吸収と赤外側の振動励起による吸収の間は, 散乱による損失となる。

物ガラスを用いた通信用光ファイバの開発が行われたのはこのためである。しかし、フッ化物ガラスでは、理論通りの通信用光ファイバは実現しなかった。

現在、通信用シリカファイバで達成されている最低損失としては、0.1484 dB/km (at 1.57 μm) という報告がある。これは、実に1 km でわずか3%の損失という透明さである。50 km 伝送させても約18%もの光が透過する。

4. ガラスによる光の屈折と分散, 反射

屈折率が異なる界面を光が通過するとき、反射と屈折が起こる。吸収のない等方的な媒質1, 2が接している場合を考える。それぞれの媒質の屈折率を n_1, n_2 とし、図7に示すように入射角, 反射角を θ_1 , 屈折角を θ_2 とすれば、

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2 \quad \text{スネル (Snell) の法則}$$

が成り立つ。反射率は、入射光の偏光方向, 入射角に依存するが、垂直に入射する場合 ($\theta_1 = \theta_2 = 0^\circ$), (強度) 反射率 R は、

$$R = \left| \frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1} \right|^2 \quad (1)$$

となる。 $n_1 = 1.0$ (空気), $n_2 \sim 1.5$ (ガラス) とすれば、 $R \sim 0.04$ となる。裏面からの反射も含めると無色のガラスの透過率は最大で92%程度となる (図1のソーダ石灰ガラスの透過スペクトル参照)。

4. 1 屈折率

物質の屈折率は、光と物質を構成する電子との相互作用によって決まる。ガラスをイオンの集合体と考えれば、屈折率 n は、各イオンの分極率, 数密度をそれぞれ、 α, N として、次式で表される。

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4}{3} \pi \sum_j N_j \alpha_j \quad (2)$$

ローレンツ-ローレンツの式

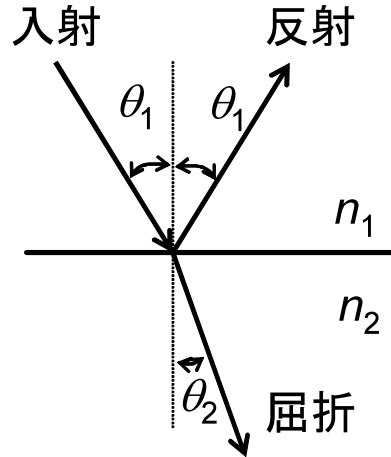


図7 屈折率 n_1, n_2 の媒質の界面での光の反射と屈折。

すなわち分極率の高いイオンを密に充填すれば屈折率が高くなる。表3にいくつかのイオンの分極率を示した。

ガラスを構成するイオンとしては酸化イオン O^{2-} の分極率が大きい。非架橋酸素は架橋酸素より分極率が高いので図8に示すようにアルカリ酸化物を導入すると屈折率が高くなる。逆に、アルカリ酸化物をアルミナで置き換えると、非架橋酸素が減少するので屈折率は小さくなる。また、酸化イオンをフッ化物イオンで置き換えても屈折率は減少する。一方、分極率の大きな陽イオンとしては、重金属低価数の Pb^{2+}, Tl^+, Bi^{3+} や Ba^{2+}, Cs^+ などがあり、これらを含むガラスは屈折率が高い。 $Ti^{4+}, Zr^{4+}, Nb^{5+}$ などを含むガラスも高い屈折率を示す。

4. 2 分散

屈折率は光の波長によって変化する。屈折率の波長依存性を分散といい、吸収がない波長域

表3 イオンの分極率 (10^{-3}nm^3)⁴⁾

Li^+	0.03	Be^{2+}	(0.01)	Al^{3+}	0.052	O^{2-}	6.2
Na^+	0.41	Mg^{2+}	0.09	Si^{4+}	0.016	S^{2-}	(8.9)
K^+	1.33	Ca^{2+}	1.1				
Rb^+	1.98	Si^{2+}	1.6	La^{3+}	1.04	F^-	(0.81)
Cs^+	3.34	Ba^{2+}	2.5			Cl^-	(2.98)
Tl^+	5.20	Zn^{2+}	0.8				
		Pb^{2+}	4.9				

()は、引用文献16)より

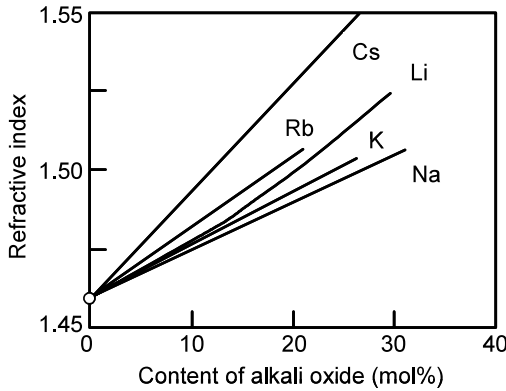


図8 屈折率に対するアルカリ酸化物の影響。¹⁰⁾

(波長が長くなると屈折率が減少する正常分散の領域)では次のような式によって近似される。

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \quad (3)$$

コーシー (Cauchy) の分散式

$$n^2 = 1 + \frac{A_1\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_1^2} + \frac{A_2\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_2^2} + \frac{A_3\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_3^2} \quad (4)$$

セルマイヤー (Sellmeier) の分散式

ここで, $A, B, C, A_1, \lambda_1 \dots$ などは, 物質固有の定数であり, ガラスでは組成が異なれば変わる。

また, 次式で示されるアッペ数 (Abbe number) v_d がガラスの分散の程度を示す値として非常に重要である。

$$v_d = \frac{n_d - 1}{n_f - n_c} \quad (5)$$

ここで, n_d, n_f, n_c はそれぞれ, He-d 線 (587.56 nm), H-F 線 (486.13 nm), H-C 線 (656.27 nm) での屈折率である。屈折率の波長依存性が大きい, すなわち分散が大きいガラスでは, アッペ数は小さくなる。

屈折率の波長依存性は, 例えば, 凸レンズで白色光を集光するとき, 波長によって焦点距離が異なるので1点に集光しないという問題を生じさせる。このような現象を色収差という。レ

ンズにはこの他にもいくつかの種類の収差が知られている。これらの収差は, カメラなどの精密な光学系では像のぼけの原因となるので好ましくない。異なる屈折率と分散からなるレンズを何枚か重ねることによってこれらの収差を抑えることができる。このために, いろいろな屈折率, 分散をもつ光学ガラス系が開発されてきた。これらは, 横軸にアッペ数 v_d , 縦軸に屈折率 n_d をとってプロットしたアッペダイアグラムと呼ばれるグラフにまとめられている。図9には, 各ガラス系がアッペダイアグラム上だいたいどの位置にあるのかが示されている。このグラフでは, アッペ数は右に行くほど小さくなっている。すなわち分散が大きくなる。この図から分かるように一般に屈折率が大きくなると分散が大きくなる。最近, 光学設計のため高屈折率低分散, 低屈折率高分散のガラス系も求められている。また, モールド成形技術の進展に伴い, より低温で軟化し, かつ鉛フリー高屈折率ガラスの開発も活発に行われている。

5. おわりに

前号でも述べたように, ガラスの光材料としての最も重要な特性は, その透明性である。これと, 優れた加工性を活かして, ガラスはレンズや光ファイバとして用いられてきた。また,

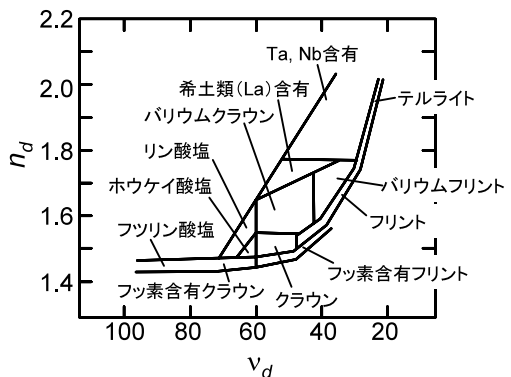


図9 屈折率と、アッペ数をプロットしたアッペダイアグラム。実際は, 各ガラスの n_d, v_d がプロットされている。³⁾

ガラスは光照射に対して安定で、優れた耐光性をもつということも重要な特徴である。一方、レーザが発明されて以来、透明な波長域でも光と物質との特異な相互作用（非線形光学効果）が研究されてきた。また、高強度のレーザ光は優れた耐光性を持つガラス材料に対しても様々な現象（光誘起現象）を引き起こすことが知られている。近年フェムト秒レーザに代表される高強度のレーザが比較的容易に入手可能になり、材料分野でも広い意味での非線形光学効果・光誘起現象を利用した新規なデバイス創製の研究が進められている。それは、ガラス材料においては、光に対する透明性（相互作用があまり無い）と高い感応（感受）性（強い相互作用がある）の繊細なバランスの上に成り立っている面が少なくないように思う。これらの分野は、本稿の範囲外であるが、分子や原子レベルでどのようなことが起こっているのかについて理解する必要があることは同じである（分からないことも多いのであるが）。このような Up-to-date な話題にも関心を持つ初学者や専門外の方が、本稿をきっかけとして、さらに進んで知識を深めていかれることになれば望外の喜びです。

最後に、本稿をまとめるにあたり多くの成書、文献を参考にさせていただいた。特に、柳田裕昭氏著「ニューガラス大学院基礎課程テキスト 5. ガラスの光学的性質（2006）」は、本稿の基になった文献¹³⁾をまとめる際、大変参考になりました。この場をお借りしてお礼を申し上げます。また、筆者の浅学、誤解などによる誤りを恐れる。もしお気づきの点がございましたらご連絡いただければ幸いです。

参考文献

- 1) 角野広平, New Glass, 24 (1), 59 (2009).
- 2) ガラスハンドブック 作花済夫他編集 朝倉書店 (1975).
- 3) ガラスの事典 作花済夫編集 朝倉書店 (1985).
- 4) 高機能性ガラス 安井至, 川副博司著 東京大学出版会 (1985).

- 5) ニューガラスハンドブック ニューガラスハンドブック編集委員会編 丸善 (1991).
- 6) Fluoride Glass Fiber Optics, ed. by I. D. Aggarwal, *et al.*, Academic Press, Inc. (1991).
- 7) ガラス工学ハンドブック 山根正之他編集 朝倉書店 (1999).
- 8) Optical Properties of Glass, ed. by D. R. Uhlmann, *et al.*, The American Ceramic Society, Inc. (1991).
- 9) Rare-Earth-Doped Fiber Lasers and Amplifiers, 2nd ed., ed. by M. J. F. Digonnet, Marcel Dekker, Inc. (2001).
- 10) Introduction to Glass Science and Technology, 2nd ed., J. E. Shelby, Ch. 10 Optical Properties, The Royal Society of Chemistry (2005).
- 11) 柳田裕昭 ニューガラス大学院基礎課程テキスト 5. ガラスの光学的性質 (2006).
- 12) 光物性の基礎と応用 光物性研究会組織委員会編 オプトロニクス社 (2006).
- 13) 角野広平 ニューガラス大学院基礎課程テキスト 6. ガラスの光学的性質 (2008).
- 14) R. K. Jain and R. C. Lind, "Degenerate four-wave mixing in semiconductor-doped glasses," J. Opt. Soc. Am., 73, 647-653 (1983).
- 15) J. Lucas and J.-L. Adam, "Halide glasses and their optical properties," *Glastech. Ber.*, 62, 422-440 (1989).
- 16) 桐山良一他 無機構造化学 I 共立全書 pp. 242 (1979).

(本文で参考もしくは引用した図は、筆者の責任で一部変更しています。)