

# フォトクロミックガラス

大阪工業技術試験所\* 上野 力

## 1. はじめに

最近の新聞、雑誌などに、太陽光にあたると透明な状態からシックなグレーに変色し、しかも光の量に応じて色のトーンが変わり、有害な紫外線とまぶしさから眼を保護する、「生きているメガネレンズ」が大きく広告された。このレンズのように固体あるいは溶液のなかには光を照射すると、すみやかに色が変わり、照射をやめるともとの色にかえる可逆的な変色現象を示すものがある。

ある一つの化学物質が異なった吸収スペクトルを持つ二つの状態の間を可逆的に変化し、その際少くとも一つの方向への変化が紫外線などの電磁波の照射により起るものをフォトトロピーと呼び、特に二つの状態のうち的一方が可視光を吸収する場合はフォトクロミズムと呼ばれる。光化学反応を起こす物質は多いが、光による変化が可逆的であることがフォトトロピーの特徴である。

フォトクロミズムを示す物質は約100年前から有機物において知られていたが、約10年前から注目され始めた。最近では前述のガラスのように透明固体にもこの性質が見いだされ、サングラスには実用され始めたほか、種々の応用が期待されるに至っている。本稿ではこの種ガラスの製造法、特性、用途などの概要を紹介する。

## 2. 有機物のフォトトロピーを利用したガラス

有機物では、isomeric あるいは tautomeric 遷移、励起状態への遷移、イオンやラジカルへの分解、酸化還元反応などが起こる際にフォトクロミックな変化が見られる。たとえばロフィンXのベンゼン溶液を暗所に放置したとき、これに太陽光を照射したときの透過率曲線を図1に示した<sup>1)</sup>。照射着色物を暗所にもどすと可逆的にもとの状態にもどる。この色素で染色したプチラル膜を中間にはさんで接着した合わせガラスは、日光により透過率が可逆的に変化する「夢の窓ガラス」として数年前に紹介されたが、有機物のフォトクロミズムを利用する限り、その寿命にはある限界があり、使用時間とともに

紫外線によりフォトクロミズムが破壊され、寿命数百時間を越すものは得られていない<sup>2)</sup>。

このほかにも有機物の透過率変化とガラスとを組み合わせたものがある。たとえば、含水ポリビニルアセトアルデヒドに塩化カルシウムのような無機塩類、あるいはポリビニルエーテルを混合したものは低温では相互に溶解して透明であるが、約30°C以上の温度になると2相に分離して白濁する。この混合物をフィルム状にして2枚の透明板ガラスの間にはさむと、温度上昇により白濁して光の透過率を減じ、しゃ断、防眩の役目を果している。また、dipole cell 状の構造で、光の変化を電圧に変え、電気的に透過率を変化させるものがアメリカで発表されている。これは透明な導電被膜をつけた2枚の板ガラスの間に dipole を懸濁した液体をいれたもので、両電極の間に電圧がかかると dipole の配列はランダムであるので不透明であるが、電圧がかかると dipole は電場の方向に整列するので透明となり、電圧の高さにより透明度も変化する。光を光電池で受け、これと dipole cell とを電気的に連絡すると自動調光ガラスができ、必要に応じて自動と手動とを使いわけるとも可能となる。電圧の変化にともなう透過率変化の応答は、明るくするときで約 10 $\mu$  sec、暗くするときで約 10m sec と言われる<sup>2)</sup>。

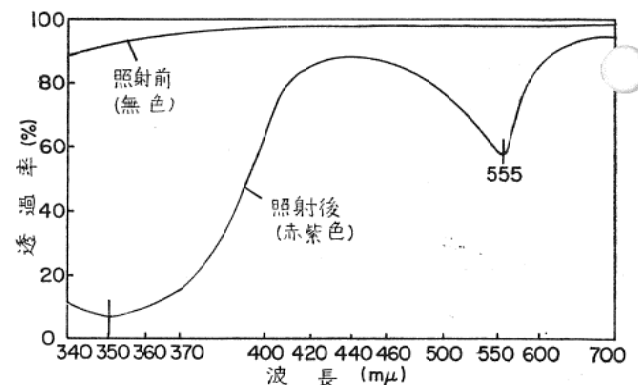


図1 ロフィンXのベンゼン溶液の透過率曲線

## 3. ガラス自身でフォトクロミズムを示すもの

ガラスの含有成分によっては紫外線を照射すると着色

\* 池田市緑丘1-8-31

するものがあることは古くから知られ、ソーラリゼーションと呼ばれている。この着色は比較的安定で、加熱あるいは特定波長の光で長く照射するとはじめて消失する。ところが最近になって、紫外線の照射により可逆的に着色あるいは消色するガラスが、以下のように数種発表された。このようにガラスにフォトクロミズムを持たせることができると、その製品にはガラスの持つ溶解性、作業性、加工性などの特長を保持させることができ、いろいろの形のものゝを安価に製造できる可能性がある。

**Hackemanite 型ガラス** Hackemanite とは  $18(\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) \cdot 3\text{NaCl} \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$  の化学組成を持ち、天然に存在する結晶であるが、 $\text{B}_2\text{O}_3$  のようなフラックスとともに溶解すると半透明から透明に近いガラスとなる。フラックスの量が適当であると、できたガラスは紫外線で黒化し、これを可視線で照射すると消色する。しかし、紫外線の照射を中止したときの自然消色は常におそいと報告がある<sup>3)</sup>。

**強還元アルカリケイ酸ガラス** 高純度の原料を、黒鉛ルツボを用いて強い還元ふんい気で溶解したガラスは、酸素イオンが不足した状態となり、これに紫外線を照射すると放出された電子は、からになった酸素イオン位置に捕えられて図2に示すように色中心となる。紫外線の照射をやめると捕えられた電子は熱的なエネルギーを得て解離し、ガラスは再び無色にもどる。また、発生した

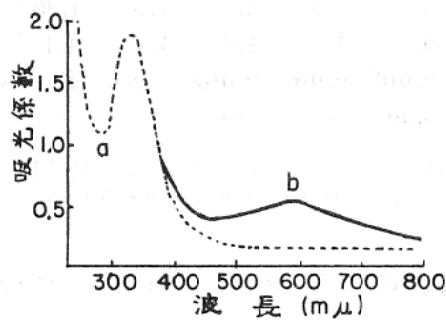


図2 Euを含むケイ酸ソーダガラスの吸収スペクトルの変化。a:  $\text{NaO} \cdot 2.5\text{SiO}_2 + 0.01\% \text{Eu}$  末照射, b: 366m $\mu$ で13分間照射後

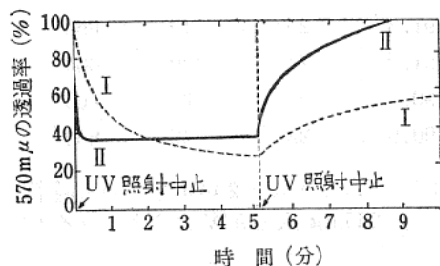


図3 希元素を含むガラスの光応答性。  
I: ケイ酸ソーダガラス+Zr, (2537Åで照射)  
II: ケイ酸ソーダガラス+Eu, (3660Åで照射)

色中心は可視部の長波長側の光で照射しても逆反応を起して消色する。

$\text{Eu}^{2+}$  や  $\text{Ce}^{3+}$  はガラス中に容易に生成させることができ、そのイオン構造から特に光電子を放出しやすいので、これらをそれぞれ0.005%または0.1%ドープするとフォトクロミズムが促進され、逆にPb, Feのような重金属イオンにより抑制される。図3に示したように着色、消色はほぼ数分で平衡値に達する<sup>4)</sup>。着色と消色のくり返しは可能であるが、着色の原因となる可視部の吸収帯の強さは使用とともに減少する。しかし、2537Åのような短波長の光で照射すると、反応性を一時的には回復させることができる<sup>4)</sup>。このガラスは不純物に敏感であり、また熔融ふんい気も強還元であるため実用化はまだ進んでいないようである。

**結晶を含むガラス** ハロゲン化銀や塩化タリウムのような感光性の結晶を、溶解、成形後のガラスに熱処理を施して析出させたものである。このガラスは上述の強還元ガラスのように連続使用による感度の低下がなく、その上、基材ガラスとなるホウケイ酸ガラスの組成範囲も広いので、透明性、耐久性にすぐれ、溶解、成形が容易などの一般ガラスの特長とフォトクロミズムの双方を合わせ持つのできわめて有用と期待されている。

#### 4. ハロゲン化物結晶を含むフォトクロミックガラス

##### 4.1 ハロゲン化銀を含むガラス

基材ガラスとして知られているもので最も簡単なのは酸化ホウ素単味のガラスで、あるいはこれを主成分とし他の成分を加えたものもある。これに少量のハロゲン化銀と、増感剤となる少量の酸化銅を加えて溶解すると、そのまま急冷してもフォトクロミズムを示すガラスができ、しかも後述のケイ酸塩系にくらべるとホウ酸系は結合力が弱いので、光に対する応答速度が速く、有機フォトローピーに匹敵すると言われる。その一例を図4に示した<sup>5)</sup>。

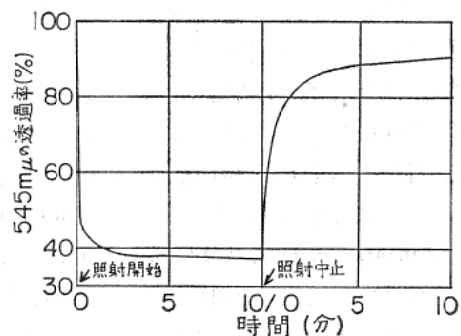


図4 ハロゲン化銀を含むホウ酸塩ガラスの光応答性

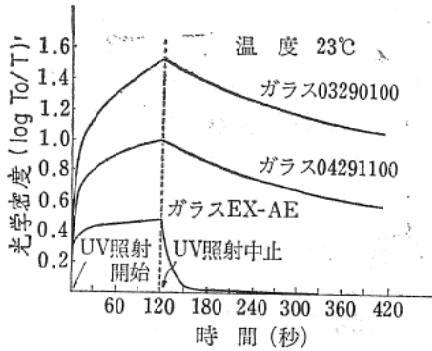


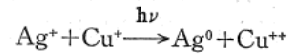
図5 ハロゲン化銀を含むホウケイ酸ガラスの光応答性

しかし酸化ホウ素を主体とするガラスは耐久性に問題があり、実用となるのは Armisied と Stookey により最初に報告されたホウケイ酸系である<sup>6)</sup>。この系の光応答性の一例を図5に示した。この基材ガラスは、たとえば  $\text{SiO}_2\text{-R}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  系 ( $\text{SiO}_2$  40~76%,  $\text{B}_2\text{O}_3$  4~26%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  4~26%,  $\text{R}_2\text{O}=\text{Li}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}, \text{Rb}_2\text{O}, \text{Cs}_2\text{O}$  のうちいずれか) を母体とし、これに感光性を与える成分として、少くとも塩素0.2%, 臭素0.1%, ヨウ素0.08%のうち一つを含み、塩素の場合には0.2%, 臭素の場合には0.05%, ヨウ素の場合には0.03%以上の銀を含むガラスである。ハロゲンは食塩や臭化カリのようなアルカリ塩の形で、銀は硝酸銀の形で原料に加えられ、1450°Cで熔融してガラス化し、成形後冷却した後、後述の処方で熱処理し、ハロゲン化銀の結晶を析出させる<sup>7)</sup>。

このような製造法で、銀の含有率が0.7%を越すと半透明または乳白色のフォトクロミック体となる。また、ハロゲンのガラスへの溶解限界は約2%であるが透明なフォトクロミック体を得るには0.6%程度の添加で十分と言われる。なお原料にはハロゲンのみを加え、熔融、成形されたガラスを硝酸銀融液に漬け、銀イオンをガラス中に侵入させる方法で表面層にのみハロゲン化銀の結晶を析出させてもフォトクロミック体が得られる報告もある<sup>8)</sup>。

この系ではガラスの物理的、化学的性質を改善する目的で、さらに他の成分を添加してもフォトクロミズムに変化が少ない。たとえば、耐久性をよくするために  $\text{MgO}, \text{CaO}, \text{SrO}, \text{BaO}$  などを、また眼鏡レンズなどに利用する場合に屈折率を高くするため数%の  $\text{PbO}$  を加えることもある。さらに特性を改良するため、 $\text{SnO}$  0.002~0.1%,  $\text{FeO}$  0.002~0.02%,  $\text{Cu}_2\text{O}$  0.01~0.1%,  $\text{As}_2\text{O}_3, \text{Sb}_2\text{O}_3$  のような低温還元剤を加えることもある。特許に示された適当な組成の一例を表1に示した<sup>7)</sup>。この表に見られる  $\text{CuO}$  はガラスに適量添加されると光応答性を著しく増大させる。 $\text{CuO}$  はハロゲン化銀の結晶内に

入り、



の反応を行ない感光させると考えられている。

また、 $\text{CdO}$  は0.05~0.12%添加されても、ガラス中に析出するハロゲン化銀に明らかな構造変化を起こさせたり、あるいは異種の結晶を析出させる作用は認められないが、紫外線照射をやめたときの消色速度を増大させ、表2のように半消色時間を60~20秒まで短縮する<sup>9)</sup>。この速さであると眼鏡レンズとして使用でき、陽光の戸外ではサングラスとして働き、室内に入ったときにも眼鏡をはずさなくてもよい程度の速さで無色となる。

表1 ハロゲン化銀を含むフォトクロミックガラスの組成

	19	13	6	14	34	27
$\text{SiO}_2$	74.5	68.7	62.8	62.8	58.5	42.9
$\text{Al}_2\text{O}_3$	10.0	10.0	10.0	4.0	9.2	25.7
$\text{B}_2\text{O}_3$	4.0	10.9	20.9	19.9	19.9	20.0
$\text{Na}_2\text{O}$	10.9	10.0	5.9	12.9	11.0	10.9
$\text{CaO}$	—	—	—	—	1.0	—
$\text{Ag}$	0.38	0.38	0.38	0.38	0.35	0.51
$\text{F}$	2.5	2.5	2.5	2.5	1.45	1.45
$\text{Cl}$	0.3	1.7	1.6	1.7	0.4	0.4
$\text{CuO}$	0.016	0.016	0.016	0.016	0.015	0.016
$\text{Sb}_2\text{O}_3$	0.10	—	—	—	—	—
外観	透明	透明	半透明	透明	透明	透明

2表  $\text{CdO}$  を加えたフォトクロミックガラス

No.	$T_0$ (%)	$T_0^M$ (%)	hft(秒)	熱処理条件	
1	92.0	45	30	475°C	24hr
3	91.7	32	60	575	10
4	90.6	27	24	605	4
6	91.3	25	18	660	1
7	91.2	24	20	660	1
9	90.5	55	32	660	1
14	90.9	22	48	800	1/2

$T_0$  : 露光前のガラス (2 mm厚) の透過率

$T_0^M$  : 波長 365m $\mu$  入力 9 W のミネラライトで6分間露光したときの透過率

hft :  $T_0^M$  で着色したものの半消色時間

組成の一例 :  $\text{SiO}_2$  58.8,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  9.0,  $\text{B}_2\text{O}_3$  20.0,  $\text{Na}_2\text{O}$  10.0,  $\text{Ag}$  0.18,  $\text{Cl}$  0.55,  $\text{Br}$  0.05,  $\text{F}$  1.35,  $\text{CuO}$  0.016,  $\text{CdO}$  0.10wt%

4.2 熱処理

ハロゲン成分と銀とを含んだガラスでも、溶融後冷却したのみでは普通にはフォトクロミズムを示さない。ガラス中の成分の再配列が可能となるひずみ点と軟化点の間の温度(約 600°C)で処理すると、ハロゲン化銀の結晶が形成され、処理温度と時間を巧みに調整して結晶を適当な条件に制御できると、フォトクロミズムを示すようになる。熱処理条件と光応答の速さとは密接に関係し、たとえば同じ温度でも時間が長くなると結晶粒子が大となり、それにつれて着色速度は増すが、消色速度が減少する例がある。また、塩化銀結晶を析出させるための熱処理を行なった後、塩化銀の融点(455°C)付近の温度から冷却する速さが光応答に大きく影響する。図6に示すように、急冷したものの着色の速さや強さが徐冷したものよりも大きい。このことから着色反応は塩化銀の微結晶の状態にも依存していることがわかる<sup>10)</sup>。

なお、基材ガラスがアルカリホウケイ酸ガラスの場合は、上のような熱処理を施すと、組成の異なる2種類のガラスに微細に分かれる現象(この状態を分相と呼ぶ)が起こりやすく、この状態になると銀ハライドの微結晶が析出しやすいと考えられている。

熱処理により生成した粒子の大きさや数は電子顕微鏡あるいはX線小角散乱により測定することができる。一般に直径約 50 Å 以下の銀ハライド粒子はフォトクロミズムを示さない。熱処理時間または温度を増すと粒子数が減少して直径が増大する。粒子径約 100 Å までは結晶を含んでいてもガラスは透明であり、200 Å で半透明、300 Å 以上となると乳白となる。塩化銀の場合、粒径 50~100 Å、体積比で約 0.01%、結晶数が  $4 \times 10^{15}$  個/cm<sup>3</sup> くらいになるとフォトクロミズムに最適となる<sup>6)</sup>。

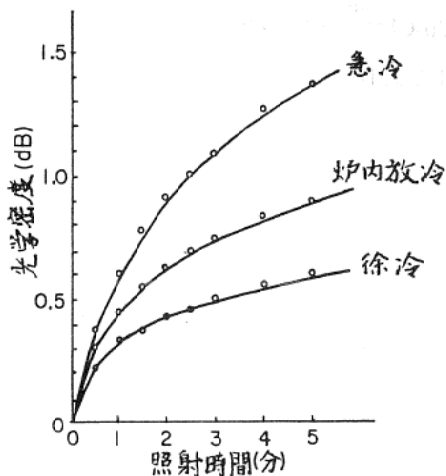


図6 冷却速度の効果、縦軸：dB で表わした光学密度

4.3 銀以外のハロゲン化物結晶を含むガラス

ハロゲン化銀を活性物質としたガラスでは用途により、着色の感度が高すぎたり、着色、消色の強さや速さの温度依存性が高すぎたり、活性物質が高価にすぎなどの原因で他の物質におきかえることが検討されている。たとえば、銅、カドミウムまたはそれらの混合物と塩素、臭素、ヨウ素のうちの一つと共存させたもので、Cu<sup>++</sup> と Cd<sup>++</sup> の含量は3%とし、これと当量のハロゲンを含ませたガラスを作り、適当な熱処理により、これらを結晶濃度 0.005~0.1 vol%、粒径 40~200 Å で析出させ、これ以外の結晶相を含ませないようにしたのがあり、ガラスの組成と性能の一例を表3に示した<sup>11)</sup>。また TlCl<sub>3</sub> を活性物質とするものも報告されている<sup>12)</sup>。

4.4 X線またはγ線の照射によるもの

ハロゲン化銀の結晶を析出させるに際し、熱処理中か、あるいはそれに先立ち、X線あるいはγ線を照射するとその線量に応じて表4に示すようにフォトクロミズムが改善されることがある。加熱前に照射を施した方が特性の均一なものが得られやすいことから、照射により結晶

表3 銅、カドミウムのハロゲン化物を含むフォトクロミックガラス

No.	T <sub>0</sub> (%)	T <sub>10</sub> (%)	hft(秒)	熱処理条件
4	91.4	24.1	20	850°C ¼hr
1	92.0	26.8	30	800 ½
5	89.8	41.3	30	700 1
10	90.2	35.6	45	700 1
13	91.9	27.8	60	700 1
22	91.5	34.2	95	525 8
23	90.8	36.1	89	525 12

T<sub>0</sub> : 露光前のガラス(2mm厚)の透過率

T<sub>10</sub> : 波長 365mμ 入力 9W のミネラライトで10分間露光したときの透過率

hft : T<sub>10</sub> で着色したものの半消色時間

組成の一例 : SiO<sub>2</sub> 54.4, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 9.0, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 20.0, Na<sub>2</sub>O 10.0, F 1.35, Br 4.5, Cu 0.3, Cd 0.5wt%.

表4 X線, γ線照射の効果  
熱処理前, X線照射

X線量(r)	熱処理条件	T <sub>0</sub> (%)	T <sub>10</sub> (%)
10×10 <sup>3</sup>	610°Cに入れ30分後取出	93	15
"	585 "	93	25
"	560 "	93	67
7.5×10 <sup>3</sup>	4°C/分で550°C, 30分後取出	94	92
5.0×10 <sup>3</sup>	"	94	80

熱処理前,  $\gamma$  線照射

$\gamma$ 線量 (r)	熱処理条件	T <sub>0</sub> (%)	T <sub>10</sub> (%)
5.0×10 <sup>2</sup>	635°Cに入れて30分後取出	87	83
2.0×10 <sup>3</sup>	"	87	68
1.07×10 <sup>5</sup>	"	87	21
7.6×10 <sup>7</sup>	"	87	16
8.6×10 <sup>8</sup>	585 " "	87	69
"	540 " "	87	83

T<sub>0</sub> : 露光前のガラスの透過率

T<sub>10</sub> : 30Wの不可視線ケイ光ランプに10分間露光後の透過率

組成の一例: SiO<sub>2</sub> 59.8, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 9.9, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 19.2, Na<sub>2</sub>O 10.7, K<sub>2</sub>O 0.03, Cl 0.28, F 0.27, Ag 0.25, CuO 0.016wt%.

核の生成が促進され, その後の熱処理の際, この核を中心とした比較的均一な結晶化が進行するためと考えられている<sup>13)</sup>.

また, この照射を応用するとガラス中に析出させたモリブデン酸銀, タングステン酸銀あるいはマンガンとセリウムの混合酸化物などの結晶にフォトクロミズムを与えることができる<sup>13)</sup>. あるいは, 部分的な照射を行なうことにより, ガラスの所要部分にのみフォトクロミズムを持たせることもでき, 新しい応用面が生まれるであろう.

なお, 無機化合物でフォトクロミズムを示す物質には

表5のようなものがあり<sup>14)</sup>, ガラスの組成や熱処理を適当に制御して, これらの結晶を適当な粒径で析出させることができると, さらに特異な性能を持つフォトクロミックガラスを作ることが可能となる.

## 5. ハロゲン化銀含有ガラスのフォトクロミズム

### 5.1 着色最適波長

図7に示すように, ハロゲン化銀を含むガラスの着色に適した波長域は結晶の種類によって変化し, ハロゲンが重くなるにつれて長波長側に広がる<sup>6)</sup>. 塩化銀を含むものでは, 530m $\mu$ 以上の光で照射すると, 短波長の照射できていた着色中心が消滅してガラスはもとの無色にもどるが, 400~530m $\mu$ 付近の中間波長では照射光の

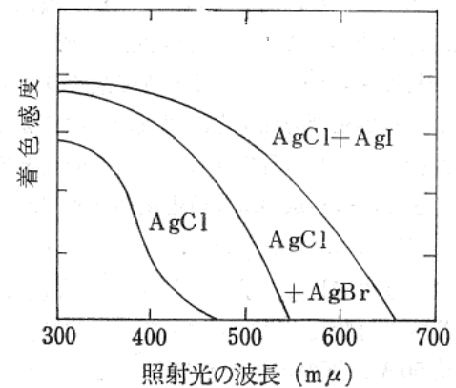


図7 ハロゲン化銀を含むガラスの着色感度

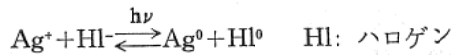
表5 フォトクロミズムを示す系

系	光化学反応式
クロムジピリジル錯体	$\text{Cr(dipy)}_3^0 + \text{Cr(dipy)}_3^{2+} \xrightleftharpoons{h\nu} 2\text{Cr(dipy)}_3^+$ , dipy = ジピリジル
銅, 水銀ハロゲン化物	$\text{Cu} + \text{Cu}^{2+} \xrightleftharpoons{h\nu} 2\text{Cu}^+$ , $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \xrightleftharpoons{h\nu} 2\text{Cu} + \text{Cl}_2$ $4\text{HgCl}_2 \xrightleftharpoons{h\nu} 2\text{Hg} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 3\text{Cl}_2$
酸化銅	$\text{Cu} + \text{Cu}_2\text{O} \xrightleftharpoons{h\nu} \text{CuO}$
ハロゲン化タリウム	$\text{TlCl} \xrightleftharpoons{h\nu} \text{Tl}^0 + \text{Cl}^0$
チタン酸-カルシウム, -バリウム	$\text{Ti(IV)} \xrightleftharpoons{h\nu} \text{Ti(III)}$
ヨウ化銀-ヨウ化水銀	$\text{Hg}_2\text{I}_2 \xrightleftharpoons{h\nu} \text{Hg} + \text{HgI}_2$
塩化鉛	$\text{PbCl}_2 \xrightleftharpoons{h\nu} \text{Pb} + 2\text{Cl}$
酸化タングステン-酸化チタン	
硫化水銀-ハロゲン化水銀	
$\text{Hg}_3\text{X}_2\text{S}_2$ , X = Cl, Br, I.	

強さが大きくてもガラスの色に変化が起こらない。

### 5.2 光学密度の変化

着色や消色の機構については決定的なものがまだ確立されていないが、以下のように考えられている。熱処理の間にガラス中の各所に分散生成した微細なハロゲン化銀の液滴は、冷却により固化して微結晶となる。これに図7のような最適波長の光が入射すると、ハロゲン化銀が分解して銀原子 ( $Ag^0$ ) を生成し、このためガラスは可視域全体にブロードな吸収を生じ灰色ないし暗褐色に着色する。



ここまでは写真乳剤中のハロゲン化銀の感光と同様であるが、このとき銀原子と同時に生成したハロゲン原子は写真乳剤の場合には移動しやすく、反応系外に去るため反応は不可逆となるが、ガラス中の微結晶では反応系から離れることができない、そのため光の照射を中止すると熱的エネルギーを得て再び銀と化合し、ハロゲン化銀にもどるためガラスは無色となる。このため温度が上ると速く消色する(熱的消色)。また上述のように着色したものに長波長の光を照射しても消色し、その速さは全く光のない、熱だけのときよりも大きい。このことから、光エネルギーによっても消色反応が活性化されることがわかる(光による消色)<sup>9)</sup>。

着色および消色過程の速度論的取扱についてはいろいろと報告されているが<sup>15)16)17)</sup>、簡単な式でよく表現することは困難なようである。

着色の程度を表すには、次式によって定義される光学密度 (D) を用いることが多い。

$$D = \log I_1 / I_2 = \log T^{-1}$$

$I_1, I_2$ : 入射光, 透過光の強さ,  $T$ : 透過率

また光学密度は次式の値を10倍して dB で示されることもある。

ある光で照射したときのフォトクロミックガラスの光学密度の変化は、1)ハロゲン化銀結晶の種類、その活性度、粒径、数、2)照射光の波長分布、3)温度、4)ガラスの厚さ、5)照射光の密度などにより影響されると考えられる。写真乳剤や有機質フォトクロミック物質で、変色をはっきり識別するには数 $\mu$ の厚さのものでよいが、ガラスの場合にははるかに厚い、100 $\mu$ 以上のものが必要である。また図8に示すように、同じ光量の照射を受けても、ガラスの厚さが違うと光学密度の変化に差が生ずる<sup>16)</sup>。また入射光のエネルギー密度によるガラスの光学密度の変化も図8に示したが、エネルギー密度が高いほど、光学密度ははやく平衡値に達する。

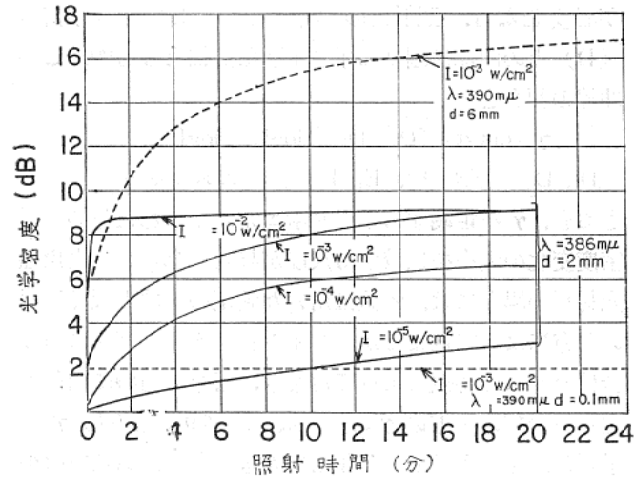


図8 ガラスの厚さ、照射光の強さと光写密度の変化 (測定波長 600m $\mu$ )

感光材料の感度は光学密度の変化が 1 dB に達するために必要な照射エネルギーを求めることで比較できる。Megla<sup>16)</sup>によるとフォトクロミックガラスの着色には 50mJ/cm<sup>2</sup>/dB, 消色には 30~50mJ/cm<sup>2</sup>/dB が必要である。これに対し ASA 32 の感光材料では 6 dB の変色を起こさせるのに、1lm/m<sup>2</sup> の光で 0.25 秒の露光が必要で、中心波長を 555m $\mu$  とすると 1lm/m<sup>2</sup> は 0.161 w/cm<sup>2</sup> となるので、光学密度の変化 1dB については  $7 \times 10^{-6}$  mJ/cm<sup>2</sup> のエネルギーでよいこととなる。したがって、現在のところでは最高の感度のフォトクロミックガラスでも、写真に用いられる感光材料よりも約 5 桁感度が低いこととなり、これをフィルム乳剤の代りに用いることはむづかしい。しかし十分に強い光源で照射すると、写真材料で得られているのと同様な光学密度の変化したものが得られ、しかも写真のように潜像を現像する必要がなく、速かに像を形成できる利点がある。

### 5.3 $\gamma$ 値

フォトクロミックガラスの応用に際しては、照射光のエネルギー変化に応じて生ずるガラスの光学密度変化の大きいものや、それほど大きくないものなど種々のもの

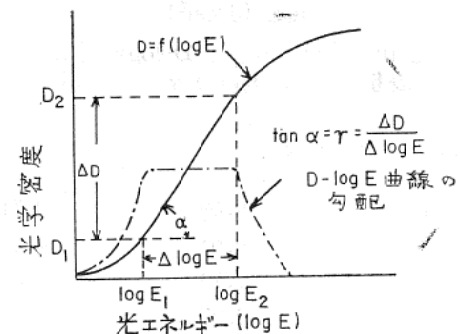


図9 D-logE 曲線と  $\gamma$  数

が必要となる。照射光のエネルギー (E) と光学密度 (D) との関係は図9に示すような曲線となる<sup>15)</sup>。この曲線の傾きを

$$\gamma = \tan \alpha = (D_2 - D_1) / (\log E_2 - \log E_1)$$

$D_1, D_2$ : 光学密度,  $E_1, E_2$ : 照射エネルギー  
とおき,  $\gamma$  を定義すると, 照射エネルギーあたりの光学密度変化の大きさを比較する尺度が与えられる。写真用感光材料の場合には,  $\gamma$  値は用いた乳剤の特性と現象過程の双方によって定まるが, フォトクロミックガラスの場合はガラスの特性によって定まり, 着色と同時に消色も起こるので, 両方の  $\gamma$  の差となる。図9の点線は  $\gamma$  を示した。光エネルギーが非常に大きいとき, あるいは小さいときには  $\gamma=0$  となるが,  $D-\log E$  曲線の傾きが最大となる部分を直線と見なすと,  $\gamma$  はほぼ一定値を示す。

入射光のエネルギーと光学密度との間の直線関係が要求されるのは, 情報をアナログ量として, たとえば写真の濃淡として記録する場合などで, このときには  $\gamma$  が一定値となるエネルギー範囲がかなり広いことが必要となる。また逆に, この範囲内にはいるように露光を加減する必要がある。

数種のガラスについて  $D-\log E$  曲線を図10に, その  $\gamma$  数を表6に示した<sup>16)</sup>。ガラスの種類によりいろいろのものが作られている。

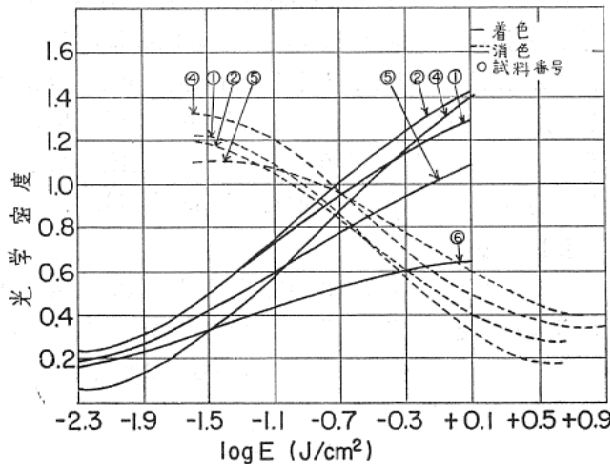


図10 着色, 消色の  $D-\log E$  曲線  
表6 着色, 消色の  $\gamma$  数 (室温)

試料番号	着色	消色
1	0.59	0.71
2	0.61	0.6
4	0.74	0.64
5	0.27	0.16
6	0.23	0.16

#### 5.4 P ファクター (レシプロシティ)

照射光のエネルギー E は光の強さ I と照射時間 t との積で表わされる

$$E = I \cdot t$$

E が一定であれば, その照射によって生ずる光学密度の変化 ( $\Delta D$ ) は一定となり

$$\Delta D = f(I \cdot t)$$

で表わされる。これがレシプロシティ (相反則) であるこの関係は写真乳剤については成立するが, フォトクロミックガラスでは照射中に着色と同時に消色反応も起こるために成立しなくなり

$$\Delta D = f(I \cdot t^p)$$

の形となる。を P 求めるには, その強度を変えた 2 種類の露光によって生ずる光学密度が等しければ

$$I_1 / I_2 = (t_2 / t_1)^p$$

となり, この関係を用いればよい。

さきに  $\gamma$  数を E と D との関数として定義したが, フォトクロミックガラスについては光の強度 I を一定に保ち照射時間をかえたときの  $\gamma$  数,  $\gamma_t$  と, 照射時間を一定に保ち強度を変えたときの  $\gamma_l$  とが存在することとなり, これらの間にも

$$p = \gamma_t / \gamma_l$$

の関係が成立する。

前述のように, 着色過程では消色も同時に進行するので  $p < 1$  であり, 光による消色過程では熱的消色が重なるために  $p > 1$  となる。P の測定例を表7に示した<sup>15)</sup>。

表7 フォトクロミックガラスの P ファクター

試料番号	着色			消色		
	波長	P	$\gamma_t$	波長	P	$\gamma_l$
2	m $\mu$	1.0	0.61	m $\mu$	1.5	0.6
	390			600		
6	333	0.74	0.23	566	2.6	0.16
	0.31			0.06		

#### 6. フォトクロミックガラスの応用

ハロゲン化銀で活性化したフォトクロミックガラスは 2 年間の風化作用によっても変化せず, また着色と消色のサイクルを数十万回くり返してもその特性に変化がないと言われる。さらに, ガラスの組成やハロゲン化銀の種類, 性質などを制御できると, 広い範囲の光応答特性を持ったガラスが作られるので多くの用途が期待される。

サングラスにはすでに実用化されていて, 自動的に光の透過率が調節されるので眼が疲れない, 防眩効果があり, 日常生活でのいろいろなまぶしさを防ぐ, 330m $\mu$  以下

の有害な紫外線を吸収する、着色した場合でもどの波長をも平均に吸収するので見る物体の色彩が変わらないなどの特長がうたわれている。図11に市販サングラスの吸収曲線の一例を示した。

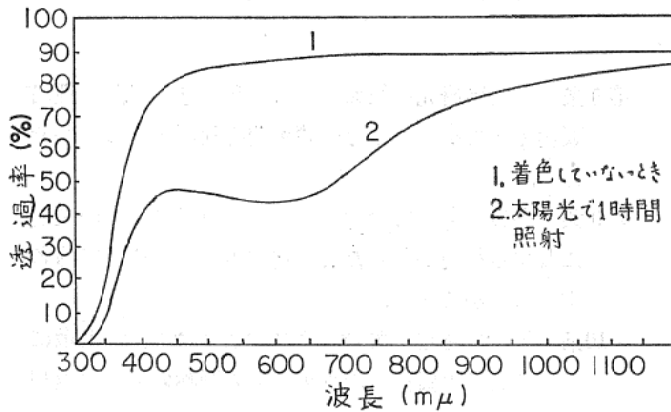


図11 市販サングラスの透過率曲線

またこのガラスをビルや自動車などの窓ガラスとして用いると、日光が直射すると暗色化して光をさえぎり、日照の変化に応じて着色度を変えるので、光の透過を自動的に調節する窓となる。同様な目的で保護眼鏡や、人工紫外線により着色度を調節する光的可変減衰器。さらに応答速度の速いものができるとフィルターに用いて、露出計を必要としないカメラが開発される可能性がある。エレクトロニクス関係では、レーザ用の Q スイッチ

や光による情報の伝達、記憶、処理などに応用できる。室温での熱的消色速度が小さく、光による消色速度の大きいガラスが得られると、他の光学材料に比べて活性物質の粒径がはるかに小さいので、解像力が大きく、使い方によると、記憶量が 1 mm につき 2100 ビット、三次元になると  $9.2 \times 10^9$  ビット/mm<sup>3</sup> に達すると言われる<sup>18)</sup>。

#### 参考文献

- 1) 郡・成沢; 旭硝子研究報告, 12, (1) 57 (1962).
- 2) 友真; 化学工業, 臨時増刊, 最近の無機化学工業, P. 119 (1968).
- 3) R. Radler and D. Chenot; Tech. Doc. Rept. AL TDR 64-170. (Oct. 1964).
- 4) E. L. Swarts and J. P. Pressau; *J. Am. Ceram. Soc.*, 48, 333 (1965).
- 5) G. Gliemeroth; *Glas-Email-Keramo-Tech.*, 19 (8) 269 (1968).
- 6) W. H. Armistead and S. D. Stookey; *Science*, 144, 150 (1964).
- 7) 特許公告, 昭40-11944
- 8) H. M. Garfinkel; *Appl. Opt.*, 7, 789 (1968).
- 9) 特許公告, 昭42-7478
- 10) 田中・上野・福田; 窯業協会研究発表会 (1967).
- 11) 特許公告, 昭42-6359
- 12) 作花; 8th International Congress on Glass (1968).
- 13) 特許公告, 昭42-4349
- 14) S. D. Cohen and G. A. Newman; *J. Photo. Sci.*, 15, 290 (1967).
- 15) 山下, 中川, 第1回窯協ガラス部会討論会要旨集 p. 52 (1967).
- 16) G. K. Megla; *Appl. Opt.*, 5, 945 (1966).
- 17) R. J. Araujo; *Appl. Opt.*, 7, 781 (1968).
- 18) W. J. Baldwin; *Appl. Opt.*, 6, 1428 (1967).