



光学薄膜の新パラダイム —光学薄膜は水の第4の相と関連するか？

神戸芸術工科大学 名誉教授
小倉繁太郎 OGURA, Shigetaro

春からのコロナ禍で世界的な鬱に包まれた6月、たまたま Kaizer & Pulker 編；*薄膜干渉コーティング：応用編*¹⁾の拙訳を上梓した後のことである。共感疲労状態時こそそこから逃れるのに、光学薄膜と異分野に共通する薄膜現象の本質が見出せるかもしれないとフト思った。本誌およびオプトロニクスの愛読者が痛感しているように、光学関連分野で光学薄膜の応用がますます活発に展開しており、一段と厳しくかつ微妙な光学現象の理解とそれに向けた光学薄膜の最先端技術の構築が要請されている。この拙訳が、かかる状況下の若い薄膜関係者の一助になれば幸いである。

若い頃私自身、EB 成膜法以前のフッ化物・硫化物および以後の酸化物構成を主体とする光学薄膜の挙動（成膜前・中・後の光学、応力特性の経時変化）の理解のために、たまたま出合った de Boer²⁾のマクロレベルの水蒸気（水）の吸脱着現象に基いた光学薄膜の屈折率（分光特性挙動）の経時変化を、導入した円錐台の膜構造モデルに関連させて解析し、あわせて傾斜膜への水蒸気吸脱着前後での屈折率変化の挙動、および膜応力の動的変化などについて、おおよその挙動が捉えられたと思っていた。この際、光学・機械特性の解析には、分光・応力特性の in-situ 測定が必須であり、現在の wide-band in-situ 測定と同等な装置化を初めて実施した。

ただし、膜応力については特に初期応力の発生因について、このマイクロな原子・分子レベルの挙動まで踏み込む必要があるのではと危惧していた。マイクロレベルの in-situ 測定となると、成膜中の分子レベルとその後の大気中での一連の連続観察が必須となる。そのためには、透過電子顕微鏡の鏡筒内（学習院大・木下教授、名大・上田教授）、走査トンネル顕微鏡内に蒸発源を組み込み初期薄膜構造成長中の分子レベルの観察と、引き続いて大気中でも分子レベルの膜構造観察が必須となる。

話は変わって、光学薄膜以外の分野、例えば触媒の分野では、高圧（大気圧を含む）下での走査電子顕微鏡観察や同様の高圧下での走査トンネル顕微鏡による、分子レベルの in-situ 観察がすでに実施³⁾されていることを知った。それは極めて高価な装置になり、さらにナノ秒パルスを使用した 2 光速干渉計⁴⁾などを組込む必要がある。このように複合化して、分子・原子レベルでの触媒の新たな知見がはじめて得られる。しかし触媒と同様な検討は、きわめて高価な装置化が必要であり、残念ながら現在まで光学薄膜の分野では見当たらない。

そんなことを考えていた今年8月、G. H. Pollack 著、*第4の水の相—固体・液体・気体を超えて*⁴⁾が目にとまった。われわれの身近に見られる水関連事象には、第4の水の相、EZ（排除）層の存在を示す証拠が多々あるという。とくに親水性の表面とその上の堆積膜に隣接して、周囲の赤外光（波長域 3~15 μm ）の光吸収により、溶媒の水や異物を排除する負の電荷をもつ、構造化したゲル様・液晶様の EZ 層が形成・成長し、一方バルクの溶媒（例えば水）には FZ 層と分離された陽子化（ヒドロニウムイオン）電荷分布が形成される。この電荷の分離の結果、われわれの見慣れた種々の現象が引き起こされる。すなわち、①上記した液晶様の負に帯電した結晶化ゲル状の EZ 層が、親水性の表面

に隣接して第 4 の相 (層) として創生される。この EZ 層が, Pollack らが提唱する水の第 4 の相である。②水は外周からの赤外線エネルギーを媒体内に貯蓄する (水電池)。③水は光エネルギーを獲得し, EZ 層はいわばフィルタレスフィルタとなり, 入射電磁エネルギーによる水の浄化 (浄水器への応用が可) および分極した陽子 (ヒドロニウムイオン) による液体の流れの制御と, さらにポテンシャルエネルギーを貯蓄 (電池として可) する。すなわち $E = H_2O$ (エネルギーは水に蓄えられる)。④同じ符号の電荷を帯びた物質はその間に存在する陽子を介して, 互いに引き寄せ合う。これらの基本的事項の内, 特に④は同じ電荷は反発し, 従来の一般的にはそれを否定した事実として広く受け入れられてきたはずである。

水をめぐる種々の謎, 例えば小粒子の水中でのブラウン運動, 毛細管現象, 水滴と水泡の違いに関わる現象, 親水性表面, EZ 層と殻のモザイクパターンと蒸発プロセス, 水と氷 (例えば, 中谷宇吉郎の雪, スケートとスキーの滑る原理と EZ 層の役割などの秘められた水の営みなどに広く当てはまる。これらのなじみ深い幾つかの現象は, 古くは寺田寅彦, 随筆集や木下是雄ら, 新物理の散歩道 1~6, 木下是雄選集 I, 金属の霜, 寺尾宣, 壊れる, 平田森三, 平田モリ, キリンのまだら, および立花太郎, シャボン玉など寅彦一門の科学者たちによる, 日常生活で遭遇する物理化学現象などの解説などで馴染みのある事項である。がしかし, 彼らの解釈は水の第 4 の相のような他分野にも共通して成立するパラダイムによってではない。むしろ個々の事象を明快に読み解いた結果であり, 強い共通点を探るという考え方ではない。一方, Pollack は, 種々の現象を横断的に水の第 4 の相から解釈を試みた, いわば新規パラダイムを意図した解釈である。なお, ここで EZ 層の観察, 陽子の検出には, 簡易な pH 計, 紫外 (FZ 層の存在確認; 波長 at 270nm) - 赤外域 (周囲からの入力光エネルギーの検出; 波長 at 3~15 μ m) 用分光器, 赤外線カメラ, ms 程度の高速度カメラなど, 比較的容易に利用可能な分光器と, 一部 MRI などの水の構造を厳密に知るための機器を除き, 安価な道具で観察が可能な点も魅力的である。

Pollack は, 元々生物系, 例えばタンパク質 (生体の細胞膜, 脂質, 導管 (毛細管)) をはじめ, 水などの溶液の雰囲気中に囲まれた生体 (膜) を対象とする研究者であり, 光学薄膜よりも水は馴染みのある溶媒である。そこで光学薄膜を生体膜の視点から考え, 類似点や相違点, とくに EZ 層の有無について確認するのは意味があるのではないだろうか。差し当たっての問題は, 水以外の溶媒, 例えば気体 (大気) および真空中で光学薄膜に EZ 層が存在するか否かを分光器 (270nm のピーク) と分離した陽イオンの存在を pH 計などで確認するのは如何であろうか。この構造化した水の第 4 の相と光学薄膜表面を, 直接表示素子などの溶媒で密封した反応面として使用する場合, また例えば真空中に置かれた薄膜内部の空隙内に存在する水蒸気などに, エアロゾルとしての水蒸気などが存在するかの確認をするのも興味ある。上記排除層の形成と陽電子の分離による影響は, 気象学的な夏の雷雲や冬季の雪氷などに関して既に実証済みである。現在まで光学薄膜などでその有無が目された例はなく, 今後検討が必要ではないかと思考する。今後関連がありそうな自然現象の観察をさらに注意深くすすめ, 光学薄膜との関連を検討して行きたいと考えている。

この様に吸着・浸透・ブラウン運動・拡散・触媒などの諸現象を光学薄膜とあわせて考えてみるのは如何であろうか? 現時点では素朴な思い付きに過ぎないが, 必要な道具も一部を除き安価で小規模なものなので, コロナで閉じ込められた中でゆっくり取り組んでみようかと思っている。

参考文献

- 1) Kaizser&Pulker 著・小倉訳, 薄膜干渉コーティング (応用編) (丸善プラネット, 2020)
- 2) J.H.de Boer 著, *The Dynamic Character of Adsorption* (Oxford Univ.Press,1968) (未邦訳)
- 3) 松本吉泰著, 分子レベルで見た触媒の働き (講談社, 2015)
- 4) G. H. Pollack 著・榎本, 東川訳, 第四の水の相 (ナチュラルスピリット, 2020)