

要旨

いくつかの遷移元素の酸化物を用いてサファイアの結晶を作製したところ、淡青色のものが多くできた。これらは用いた試料中に不純物として含まれる化学成分によって着色されたと考えられるため、結晶の反射スペクトルを測定したり、結晶に含まれる化学成分をX線光電子分光(XPS)で測定したりして着色の原因を調べた。その結果、淡青色の結晶は試料に用いた氷晶石に不純物として含まれる酸化鉄(Ⅲ)(Fe_2O_3)による影響で着色されているのだと考えられた。そのため、これらは次の着色の法則性の調査からは除外した。

着色の法則性を調べたところ、試料に用いた遷移元素の酸化物の反射スペクトルが短波長側にずれたものが、結晶の反射スペクトルになることが分かった。また、遷移元素のイオンと酸化物イオン(O^{2-})の原子間距離が、アルミニウムイオン(Al^{3+})と酸化物イオンの原子間距離よりも大きいほど、波長の移動が大きくなっていることが分かった。

1. 動機と目的

サファイアとは、酸化アルミニウム(Al_2O_3)からなる無色鉱物であるコランダムに遷移元素のイオンが含まれることで、色がついたものである。例えば、クロム(Ⅲ)イオン(Cr^{3+})が含まれると赤色に着色され、これはルビーと呼ばれる。

私たちは、含まれる遷移元素のイオンによるサファイアの色の違いに興味を持ち、法則性があるかどうかを探ることにした。これまでの研究でサファイアの作製方法は調べることができたので、今回はいくつかの遷移元素の酸化物を用いて結晶を作製し、着色の法則性を探ることにした。

なお、本研究では作製したサファイアの結晶を「合成結晶」、試料に用いた遷移元素の酸化物を単に「酸化物」と呼ぶことにする。

2. サファイアの発色の原理

(1) 研究の対象とした発色の原理

サファイアの発色には、大きく分けて原理の異なる2種類のものがある。ひとつは、コランダムの単位格子中のアルミニウムイオン(Al^{3+})が1種類の遷移元素のイオンと置換されたものである。もうひとつは、コランダムの連なった単位格子2つに2種類のイオンが対になって入ることで、着色されたものである。この2種類のうち、本研究では前者である1種類の遷移元素のイオンがコランダムの単位格子中のアルミニウムイオンと置換される場合について研究を行うことにした。

(2) 遷移元素のイオンが1種類の場合

1種類の遷移元素が原因で着色されているサファイアに、ルビーがある。そこで、ルビーの着色の原理を文献^{[1][2]}で調べ、参考にした。その原理について説明する。

まず、ルビーの結晶を作製するときに用いる緑色の物質である酸化クロム(Ⅲ)(Cr_2O_3)の着色原理について説明する。クロム(Cr)などの遷移元素は、d軌道に電子を持っている。d軌道には図1のように5つの軌道があり、通常それぞれの軌道がもつエネルギーの大きさは同じである。しかし、酸化物イオン(O^{2-})などが遷移元素のイオンの周りに配位すると、それぞれの軌道が持つエネルギーの大きさが変わる。例えば6配位の遷移元素の酸化物の場合、図2のようにエネルギーの低い3つの軌道とエネルギーの高い2つの軌道にわかれる。酸化クロム(Ⅲ)は6配位のクロム(Ⅲ)イオン(Cr^{3+})と酸化物イオンからなるため、d軌道は図2のように分裂している。

基底状態では電子はエネルギーの最も低い軌道に入っているが、可視光が照射されると電子の励起が起こる。このとき、エネルギーの高い軌道と低い軌道のエネルギーの差を ΔE とすると、 ΔE に相当する波長の光が吸収されるため、その波長の色の補色に着色して見える。酸化クロム(Ⅲ)の場合は赤色に当たる波長の光が吸収されるため、緑色に着色される。

次に、ルビーの着色について説明する。酸化アルミニウム (Al_2O_3) の結晶構造は、図3の左図のようにアルミニウムイオン (Al^{3+}) が酸化物イオンに囲まれた八面体 (以下、酸化アルミニウムの八面体) である。また、酸化クロム(Ⅲ)の結晶構造も、図3の右図のようにクロム(Ⅲ)イオンが酸化物イオンに囲まれた八面体 (以下、酸化クロムの八面体) である。

この2つの八面体の大きさを比較すると、酸化アルミニウムの八面体のほうが少し小さくなっている。そのため、酸化アルミニウムの八面体中のアルミニウムイオンがクロム(Ⅲ)イオンと置換されると、クロム(Ⅲ)イオンが元よりも小さい八面体に閉じ込められることになる。すると、クロム(Ⅲ)イオンが酸化物イオンとより強く結合するようになり、その結果 3d 軌道電子のエネルギーの低い軌道と高い軌道のエネルギーの差が大きくなる。そのため、吸収される光の波長が短波長側にずれ、ルビーは酸化クロム(Ⅲ)の色である緑色とは異なる赤色を示す。これが、ルビーの着色の原理である。

本研究では、このように1種類の遷移元素のイオンが可視光を吸収することが原因で着色されているサファイアを研究の対象にした。

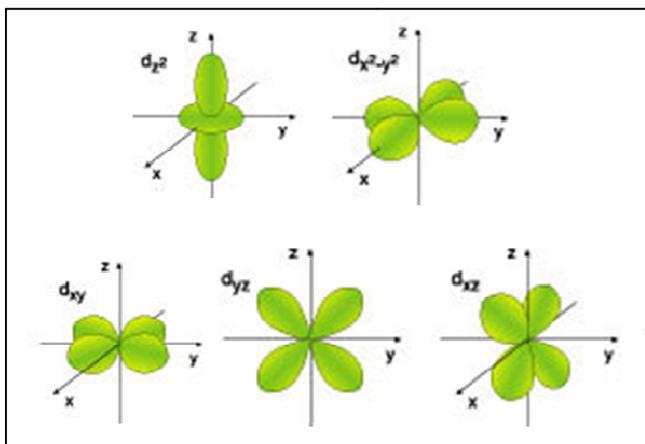


図1 d軌道の種類

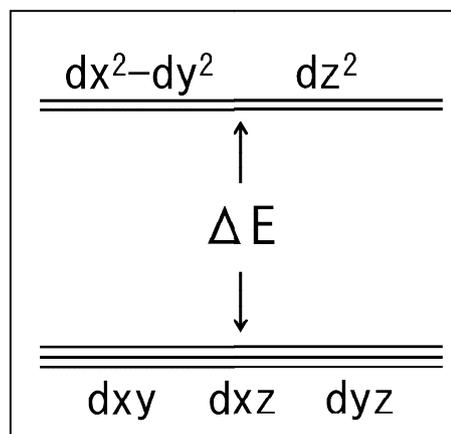


図2 d軌道の分裂
(6配位の遷移元素の酸化物)

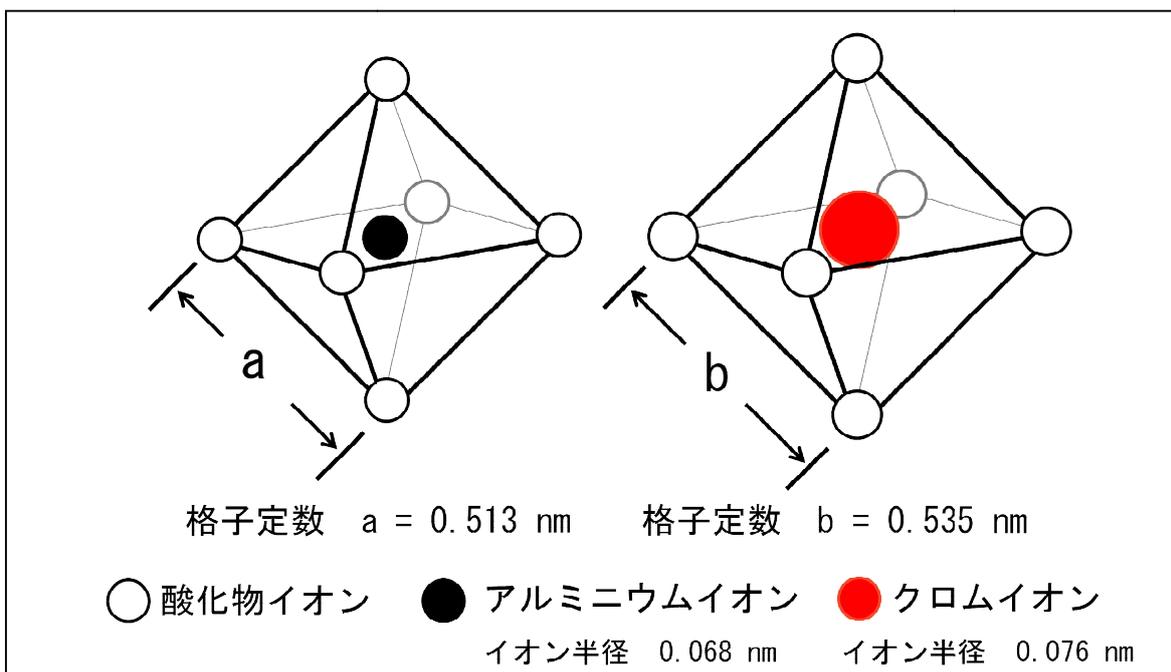


図3 酸化アルミニウムの結晶構造 (左) と酸化クロム(Ⅲ)の結晶構造 (右)

(3) 遷移元素のイオンが2種類の場合

一般的な青色のサファイアでは、チタン(IV)イオン(Ti^{4+})と鉄(II)イオン(Fe^{2+})が図4のように、コランダム単位格子2つに対になって入る。このとき、チタン(IV)イオンと鉄(II)イオンとの間で電子のやり取りが行われることで赤色の光が吸収されるため、サファイアは青色に着色される。このような原理で着色されているものについては、本研究では対象外とした。

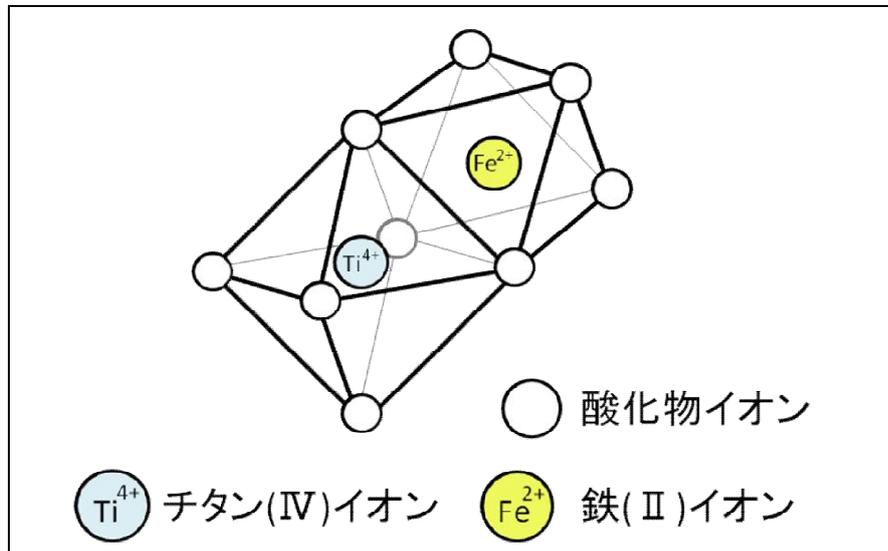


図4 一般的な青色のサファイアの結晶構造

3. 研究内容

[実験1] 合成結晶の作製

(1) 実験に用いた手法

本研究では、フラックス法という手法を用いている。一般的に、酸化アルミニウム(Al_2O_3)の融点は約2000℃であるのに対し、本校の電気炉で到達可能な温度は1200℃である。そのため、酸化アルミニウムを融解することができない。しかし、融点が約1000℃である氷晶石(Na_3AlF_6)を混ぜると、融解した氷晶石に酸化アルミニウムが溶けるため、融解することができる。文献^[3]によると、このとき酸化アルミニウムの融点は約960℃になるため、高温まで熱した試料を約960℃までゆっくりと冷却し、結晶を作製した。また、磁性のるつぼを実験に用いるとるつぼが溶け出して穴があいてしまうので、アルミナ(酸化アルミニウム)製のるつぼを用いた。

(2) 実験の手順

①表1の薬品を乳鉢ですりつぶし、試料とした。試料に用いた酸化物は表2に示す。また、用いた氷晶石は純度97%以上のものであり、不純物が含まれていると考えられたので、氷晶石と酸化アルミニウムだけの試料でも実験を行い、試料にもとから含まれる不純物による影響を調べることにした。

ここで、試料の配合を表1のようにした理由について説明する。文献^[1]には、コランダム中のアルミニウムイオン(Al^{3+})の1%程度がクロム(III)イオン(Cr^{3+})に置換されるとルビーの赤色になると書かれていた。そこで、酸化アルミニウムに対する酸化クロム(III)の質量を1%にして実験を行ったところ、ルビーの結晶を作製することができたので、酸化アルミニウムに対する酸化物の質量が1%になるように試料を作って実験した。

②試料10gをアルミナ製のるつぼに入れたものを図5のようにマッフル炉に入れ、アルミナ製の炉床板で上下にふたをして、電気炉で加熱・冷却した。電気炉の温度・時間設定は図6に示す。実験に用いた電気炉はアサヒ理化製作所(株)の卓上電気炉AMF-2Pである。

③電気炉の加熱が止まった後、常温まで自然冷却した。その後電気炉からるつぼを取り出し、ふたを開けて内部を観察した。

④サファイアの結晶は六角平面状であるため、双眼実体顕微鏡を用いて合成結晶の形を調べ、作製した合成結晶がサファイアかどうかを判別した。

表2 試料に用いた酸化物

表1 試料の配合

・酸化アルミニウム (Al ₂ O ₃)	10 g
・氷晶石 (Na ₃ AlF ₆)	40 g
・酸化物	0.10 g

・酸化チタン(IV) TiO ₂	・酸化鉄(III) Fe ₂ O ₃
・酸化バナジウム(III) V ₂ O ₃	・酸化ニッケル(II) NiO
・酸化バナジウム(V) V ₂ O ₅	・酸化銅(II) CuO
・酸化クロム(III) Cr ₂ O ₃	・酸化モリブデン(VI) MoO ₃
・酸化マンガン(IV) MnO ₂	



図5 アルミナ製のるつぼをマッフル炉に入れ、炉床板でふたをしている様子

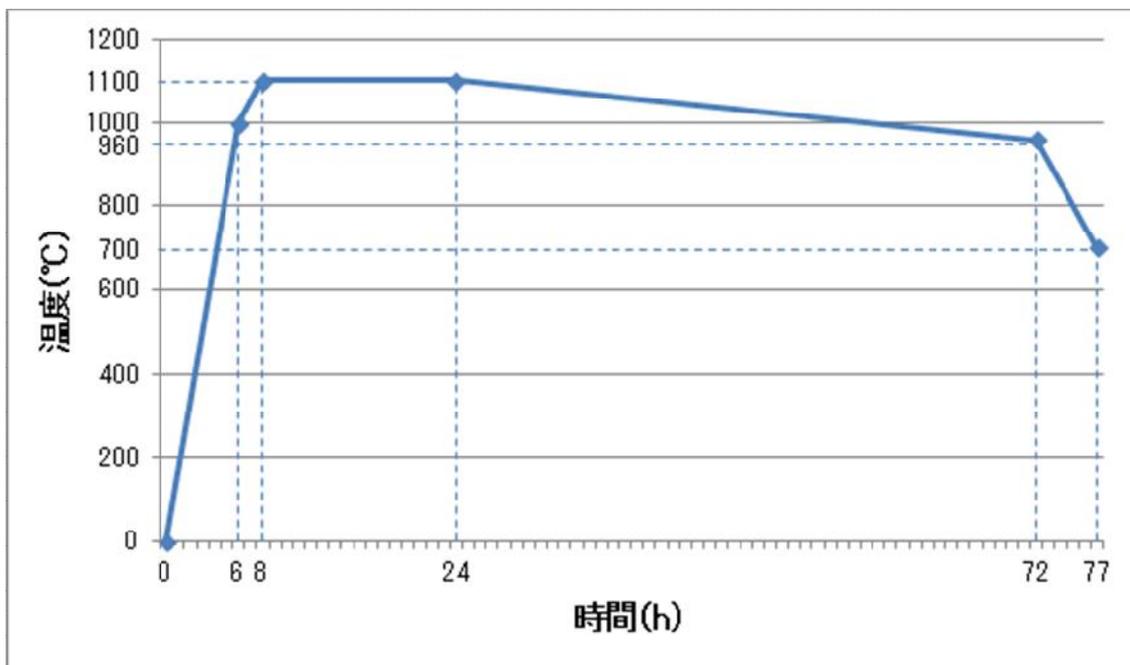


図6 電気炉の温度と時間の設定

(3) 仮説 I

緑色の物質である酸化クロム(III)を用いた場合には赤色の合成結晶ができるので、合成結晶の色は試料に用いた酸化物の色の補色になるのではないかと考えた。それを確かめるために、試料に用いた薬品の色と、合成結晶の色を比較してみることにした。なおこの仮説を立てたときは、1・2 ページに記したルビーの発色原理をまだ知らなかったもので、電子の励起による可視光の吸収といったことは考えずに立てた仮説である。

(4) 結果 I

全ての試料で合成結晶ができた。合成結晶はるつぼの内壁にできていた。試料に用いた酸化物と、合成結晶の写真を図7に示す。また、結果を表3にまとめた。表の1・2 段目はそれぞれ試料に用いた酸化物とその色、3 段目は合成結晶の色を示す。また、合成結晶の形を双眼実体顕微鏡で調べたところ、すべて六角平面状になっていた。一例として、酸化クロム(III)の合成結晶と酸化ニッケル(II)の合成結晶を双眼実体顕微鏡で観察した様子を図8に示す。

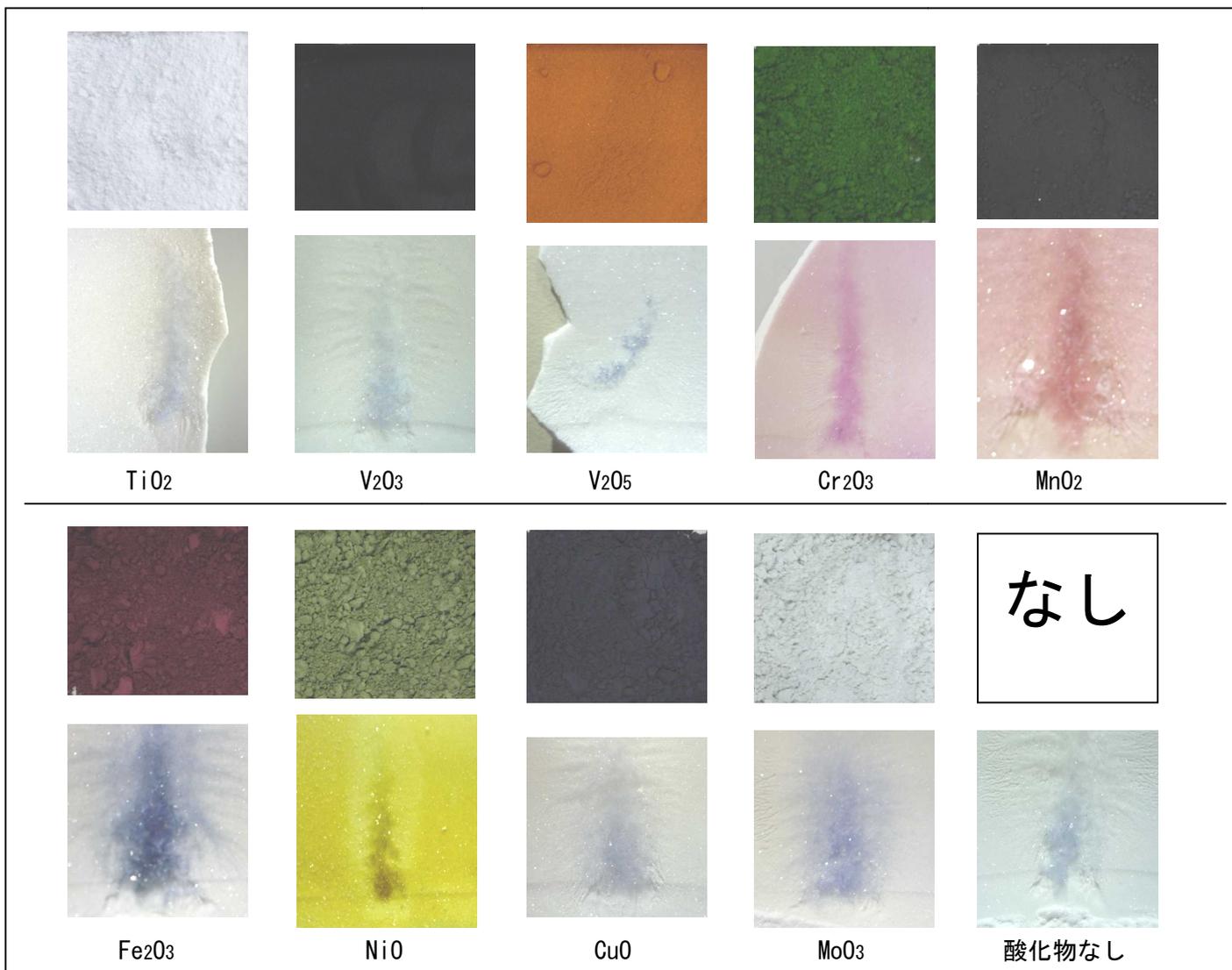


図 7 試料に用いた酸化物（上）と合成結晶（下）の写真

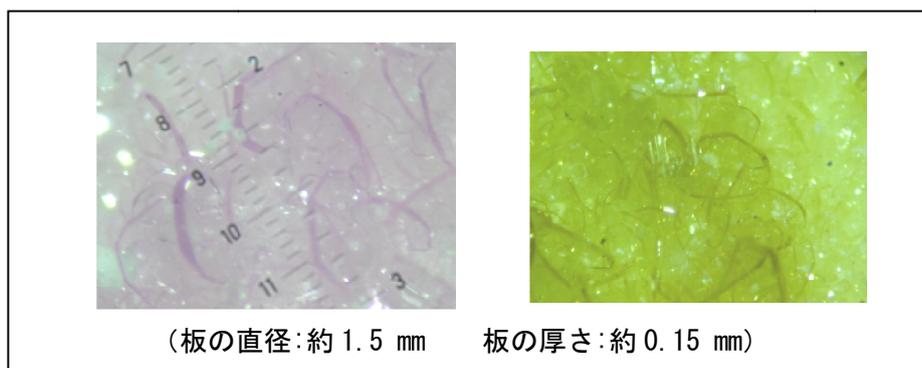


図 8 双眼実体顕微鏡で観察した酸化クロム(Ⅲ) (左) と酸化ニッケル(Ⅱ) (右) の合成結晶

表 3 用いた酸化物と合成結晶の色の比較

用いた酸化物	TiO ₂	V ₂ O ₃	V ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	MnO ₂
酸化物の色	白色	黒色	赤褐色	緑色	黒色
合成結晶の色	淡青色	淡青色	淡青色	赤色	赤橙色
用いた酸化物	Fe ₂ O ₃	NiO	CuO	MoO ₃	なし
酸化物の色	褐色	薄緑色	黒色	白色	—
合成結晶の色	深青色	黄緑色	淡青色	淡青色	淡青色

(5) 考察 I

図8から分かるように、六角平面状の結晶ができていた。よって、作製できた合成結晶はサファイアであると考えられる。最大で板の直径が1.5 mm、厚さが0.15 mmほどの合成結晶ができた。

表3と図9から、仮説Iが成り立っていないことが見て取れる。例えば、酸化ニッケル(II) (NiO)の合成結晶の色は黄緑色であるが、黄緑色の補色は紫色である。また、酸化マンガン(IV) (MnO₂)の合成結晶の色は赤橙色であるが、赤橙色の補色は青緑色である。これは実際の物質の色と異なる。よって、合成結晶の色は試料に用いた酸化物の色の補色になるとは限らないと考えられる。

酸化物を用いなかった試料では淡青色の合成結晶ができていた。これは、試料に用いた氷晶石にもとから含まれる不純物の影響ではないかと考えられる。そのため、他の淡青色の合成結晶も同じ原因で着色されているのではないかと考えた。そこで、淡青色の合成結晶の着色の原因を調べることにした。また、合成結晶の色が本当に電子の励起によって吸収される光の補色に当たる色に着色されているのかどうか確かめることにした。そのために、合成結晶の反射スペクトルを測定することにした。



図9 補色の関係

[実験2] 淡青色の合成結晶の比較

(1) 仮説II

酸化物を用いなかった合成結晶が淡青色に着色している原因について、氷晶石中に不純物として含まれる酸化鉄(III) (Fe₂O₃)による影響で着色されているのではないかという仮説を立てた。このように考えた根拠は以下の通りである。

まず、淡青色の合成結晶の色が以前の研究で作った青色のサファイアの色と似ていたため、何か関係があるのではないかと考えた。そこでもう一度、一般的な青色のサファイアの着色原理についてWebページ等で調べてみることにした。その結果、図10のように鉄(II)イオン(Fe²⁺)と鉄(III)イオン(Fe³⁺)が対になって入ることで赤色の光が吸収され、青色に着色されることが分かった^[4]。また別の資料^[5]によると、密閉空間・酸欠状態で加熱することで、鉄(III)イオンが還元されて鉄(II)イオンになることが分かった。電気炉で加熱している、るつぼの中の試料はこの状態であると考えられる。

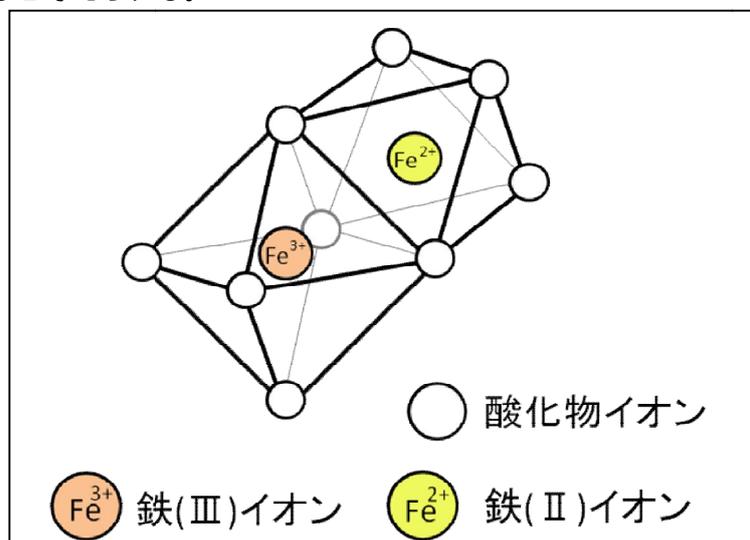


図10 2種類の鉄イオンからなる青色サファイアの結晶構造

また、氷晶石に含まれる化学成分を調べたところ、表4のとおりであった。表4のうち、遷移元素の酸化物であるのは酸化鉄(Ⅲ)だけである。

表4 氷晶石に含まれる化学成分(%)^[6]

化学成分	F	Al	Na	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	SO ₄	P ₂ O ₅
特級	53	13	32	0.25	0.05	0.7	0.02
一級	53	13	32	0.36	0.08	1.0	0.03

以上のことから、酸化物を加えなかった合成結晶は氷晶石中に不純物として含まれる酸化鉄(Ⅲ)による影響で着色されているのではないかと考えた。そこで、酸化物を加えなかった合成結晶の反射スペクトルを測定し、これと同様の反射スペクトルの波形を示す合成結晶は今回の研究から除外することにした。

(2) 実験の手順

実験1で作製した合成結晶の反射スペクトルを測定し、酸化物を加えなかった合成結晶の反射スペクトルと比較した。測定には、K-MAC社のLab. Junior kit-SV2100を用いた。

(3) 結果Ⅱ

酸化物を加えなかった合成結晶と同様の反射スペクトルの波形を示したものは図11のとおりだった。

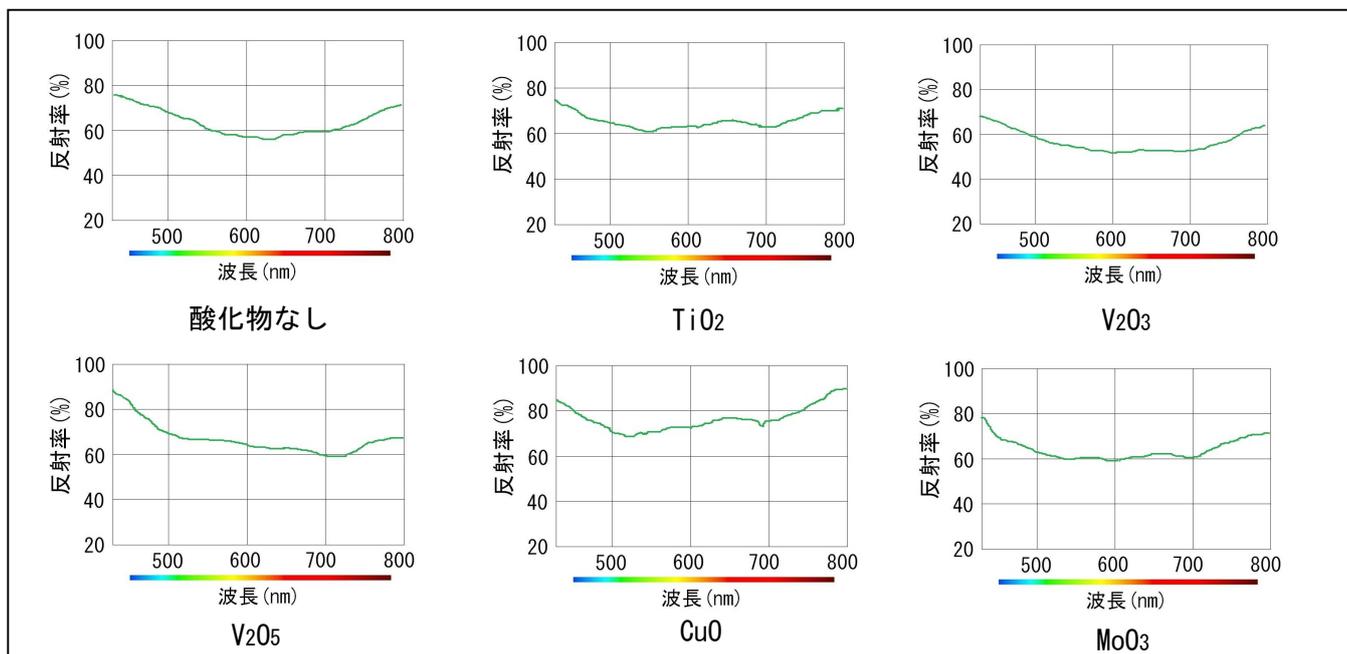


図11 淡青色の合成結晶の反射スペクトル

(4) 考察Ⅱ

仮説Ⅱに書いたとおり、淡青色の合成結晶は氷晶石中に含まれている不純物である酸化鉄(Ⅲ)によって着色されていると考えられる。もしくは、試料中に微量にチタン(Ti)が含まれており、チタン(Ⅳ)イオン(Ti⁴⁺)と鉄(Ⅱ)イオン(Fe²⁺)による影響で着色されていると考えられる。

これらの合成結晶の着色原因を詳しく調べるために、神戸大学の内野先生に依頼し、試料に用いた酸化アルミニウム(Al₂O₃)と氷晶石(Na₃AlF₆)および淡青色の合成結晶に含まれる化学成分を測定していただくことにした。

[実験 3] 試料および淡青色の合成結晶に含まれる化学成分の測定

(1) 仮説Ⅲ

表 4 にはチタン(Ti)が氷晶石(Na_3AlF_6)の化学成分として含まれておらず、酸化鉄(Ⅲ)(Fe_2O_3)が含まれている。そのため、淡青色の合成結晶は仮説Ⅱのように鉄(Ⅱ)イオン(Fe^{2+})と鉄(Ⅲ)イオン(Fe^{3+})による影響で着色されているのではないかと考えた。

(2) 実験方法

プラスチック製の葉さじでるつぼの内壁に付着している合成結晶をそぎ落としたものと、実験 1 に用いた酸化アルミニウム・氷晶石を X 線光電子分光(XPS)で測定した。測定を行ったのは、酸化チタン(Ⅳ)(TiO_2)・酸化モリブデン(Ⅵ)(MoO_3)を用いた合成結晶と、酸化物を用いなかった合成結晶である。

(3) 結果Ⅲ

実験 3 の結果(XPS のデータ)は論文の最後に資料としてまとめた。酸化アルミニウムと氷晶石の測定結果は資料 1 のようになった。酸化アルミニウムにはほとんど不純物が含まれていなかったが、微量の銅(Cu)が含まれていた。氷晶石には鉄(Fe)と微量のチタン(Ti)が含まれており、ごく微量のバナジウム(V)なども含まれていた。

また、酸化チタン(Ⅳ)・酸化モリブデン(Ⅵ)を用いた合成結晶の測定結果は資料 2、酸化物を用いなかった合成結晶の測定結果は資料 3 のようになった。いずれの合成結晶にも鉄が含まれており、チタンはほとんど含まれていなかった。また、ナトリウム(Na)やフッ素(F)、ごく微量の銅などが含まれていた。

(4) 考察Ⅲ

資料 1 から分かるように、氷晶石には鉄と微量のチタンが化学成分として含まれていた。しかし、資料 2・3 から分かるように、作製できた合成結晶にはチタンはほとんど含まれておらず、鉄が化学成分として含まれていた。

また、測定結果では多量のナトリウムとフッ素が検出されていた。これは、試料に用いた氷晶石が合成結晶中に取り込まれたかもしくは、合成結晶の表面や結晶どうしの隙間に凝固した氷晶石が付着していたのではないかと考えられる。ただし、X 線光電子分光は表面に存在する元素を特に敏感に検出するうえ、これほど多量のナトリウムやフッ素が合成結晶に含まれているとは考えにくいので、これらは合成結晶の表面に付着したものである可能性が高いと考えられる。

仮にナトリウムやフッ素が合成結晶中に取り込まれている場合、実験 3 で測定を行ったもの以外の合成結晶にもこれらの化学成分が含まれていると考えられる。しかし、氷晶石を用いて作製したルビーは赤色の発色を示したので、ナトリウムやフッ素による発色への影響はないのではないかと考えられる。

そのほか、測定結果では炭素(C)が検出されていた。神戸大学の内野先生によると、炭素は CO_2 として大気中のあらゆるところに存在するため、高真空にしても試料表面に付着した炭素がどうしても検出されてしまうとのことだった。そのため、検出された炭素は合成結晶の着色に影響していないと考えられる。

以上のことから、図 11 で分析した淡青色の合成結晶は仮説Ⅱのように、鉄(Ⅱ)イオンと鉄(Ⅲ)イオンの影響で着色されていると考えられる。つまり、試料に用いた酸化チタン(Ⅳ)や酸化バナジウム(Ⅴ)、酸化銅(Ⅱ)、酸化モリブデン(Ⅵ)などの酸化物が酸化アルミニウムの結晶格子中に取り込まれて着色することはないと考えられる。よって淡青色の合成結晶は、2 種類の遷移元素のイオンが着色原因になっているサファイアであり、本研究では対象としていないため、法則性の調査からは除外することにした。また、合成結晶に銅などの化学成分がごく微量に含まれ、いくつかのイオンが原因になって着色している可能性も考えられるが、この場合も本研究の対象とは異なるため、研究対象から除外した。

[実験 4] 法則性の調査

(1) 仮説Ⅳ

合成結晶の着色の法則性について、まずルビーの着色の原理を参考にして仮説を立てた。試料に用いた酸化物について、遷移元素のイオンと酸化物イオンの原子間距離が、酸化アルミニウムにおけるアルミニウムイオンと酸化物イオンの原子間距離よりも大きい場合、イオンが置換されると、図 12 のように遷移元素のイオンがより狭い空間に閉じ込められることになる。その結果、遷移元素のイオンと酸化物イオンがより強く結合するようになるため、吸収される光が短波長側にずれるのではないかと考えた^[2]。

そこで、今回の研究で試料に用いた酸化物の原子間距離を調べたところ、表 5 のようにいずれもアルミニウムイオンと酸化物イオンの原子間距離よりも大きくなっていった。よって、酸化物の反射スペクトルが短波長側にずれたものが、合成結晶の反射スペクトルになるのではないかと予想した。また、遷移元素のイオンと酸化物イオンの原子間距離が大きいほど、波長の移動が大きくなるのではないかと考えた。これを確かめるために実験を行った。

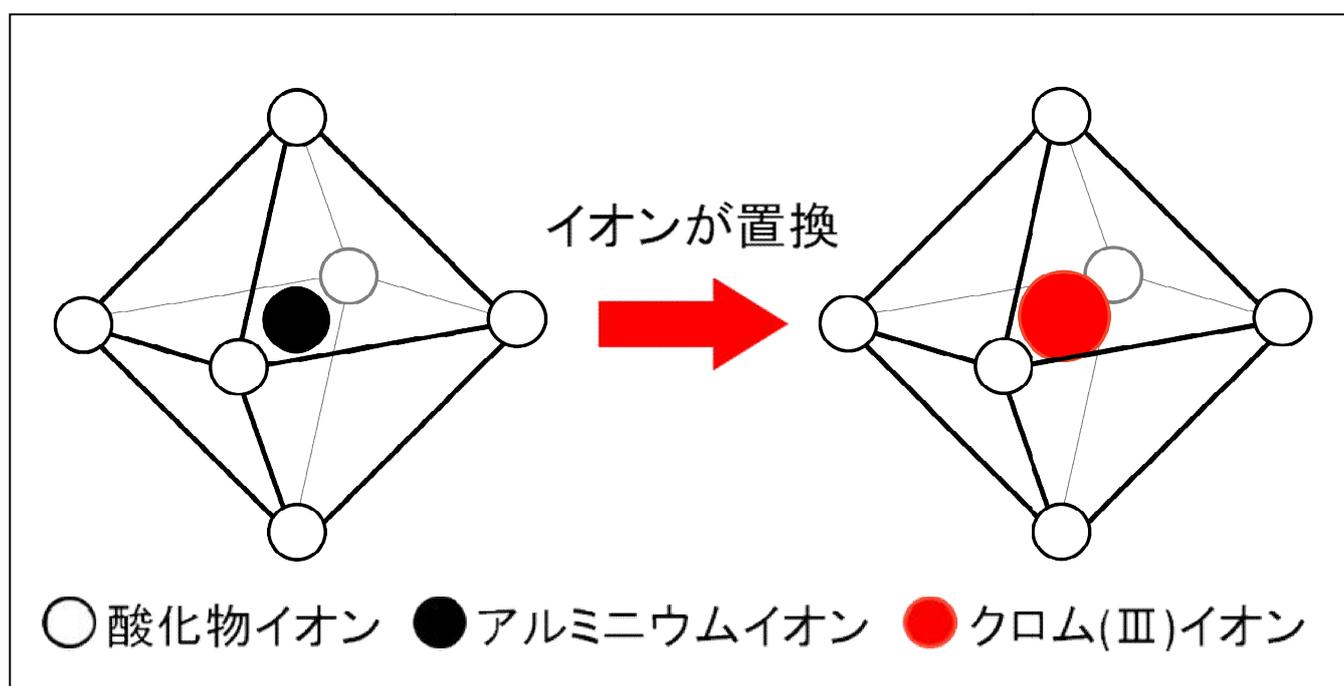


図 12 アルミニウムイオンと遷移元素のイオンの置換

表 5 原子間距離の代表値^[7]

原子対	原子間距離の代表値 (nm)
Al-O	0.1852
Mn-O	0.2206
Fe-O	0.213
Ni-O	0.2050 ~ 0.2080
Cr-O	0.197, 0.202

(2) 実験の手順

実験 2・3 の結果除外したもの以外の合成結晶と試料に用いた酸化物の反射スペクトルを測定し、スペクトル変化の法則性を調べた。今回の実験で除外したもの、除外しなかったものは表 6 に示した。用いた機材は実験 2 と同様である。

表 6 実験 3 で実験を行った合成結晶

除外したもの	実験を行ったもの
<ul style="list-style-type: none"> ・ 酸化チタン(Ⅱ) (TiO₂) ・ 酸化バナジウム(Ⅲ) (V₂O₃) ・ 酸化バナジウム(Ⅴ) (V₂O₅) ・ 酸化銅(Ⅱ) (CuO) ・ 酸化モリブデン(Ⅵ) (MoO₃) ・ 酸化物なし 	<ul style="list-style-type: none"> ・ 酸化クロム(Ⅲ) (Cr₂O₃) ・ 酸化マンガン(Ⅳ) (MnO₂) ・ 酸化鉄(Ⅲ) (Fe₂O₃) ・ 酸化ニッケル(Ⅱ) (NiO)

(3) 結果Ⅳ

結果は図 13 のようになった。図 13 の左は試料に加えた酸化物の、右は合成結晶の反射スペクトルである。なお、酸化マンガン(Ⅳ) (MnO₂) は図 7 から分かるように黒色の物質であり、反射スペクトルを測定できなかったため図 13 から除外した。

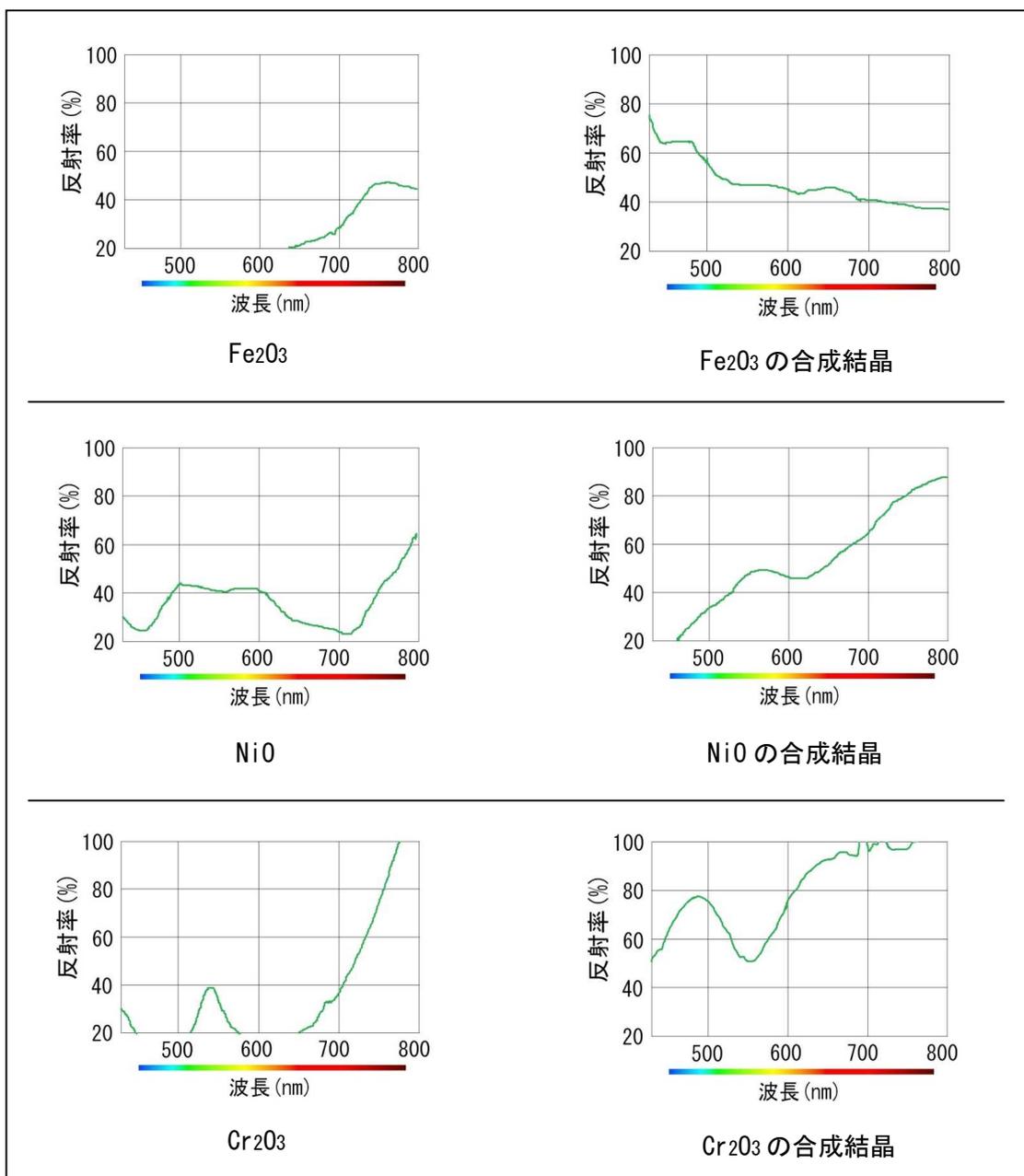


図 13 酸化物 (左) と合成結晶 (右) の反射スペクトル

(4) 考察Ⅳ

酸化ニッケル(Ⅱ) (NiO) の場合は、波長 710 nm 付近の吸収極大 (グラフの谷) が 620 nm 付近に -90 nm 移動している。酸化クロム(Ⅲ) (Cr₂O₃) の場合は、波長 620 nm 付近の吸収極大が 550 nm 付近に -70 nm 移動している。このように、酸化ニッケル(Ⅱ) と酸化クロム(Ⅲ) は酸化物の反射スペクトルが短波長側に移動したものが合成結晶の反射スペクトルになっている。また、Cr-O の原子間距離よりも Ni-O の原子間距離のほうが大きく、波長の移動も酸化ニッケル(Ⅱ) のほうが大きくなっていた。これは、クロム(Ⅲ) イオン (Cr³⁺) よりもニッケル(Ⅱ) イオン (Ni²⁺) のほうが酸化物イオン (O²⁻) と強く結合したためであると考えられる。

よって、酸化ニッケル(Ⅱ) と酸化クロム(Ⅲ) には仮説Ⅳが当てはまると考えられる。しかし、酸化鉄(Ⅲ) (Fe₂O₃) には仮説Ⅳが当てはまらないように見える。これは、酸化鉄(Ⅲ) の合成結晶が実験 2 の結果除外した淡青色の合成結晶と同じ原理で着色されているため、仮説Ⅳが当てはまらないのではないかと考えられる。

しかし、酸化鉄(Ⅲ) の合成結晶は深青色を呈しており、その反射スペクトルは実験 2 の結果除外した淡青色の合成結晶の反射スペクトルと 800 nm 付近の形状が異なる。ただし、800 nm 付近は可視光の長波長側の極限付近であるため視感度が小さく、この反射スペクトルの違いは肉眼で見える色の違いとしてはほとんど現れないと考えられる。

この反射スペクトルの違いは、試料に酸化物として酸化鉄(Ⅲ) を加えたことで、氷晶石中に不純物として含まれる酸化鉄(Ⅲ) が原因である場合より図 10 のような結晶構造の数が増え、合成結晶の色が濃くなった結果反射率が小さくなったからではないかと考えられる。

また、酸化クロム(Ⅲ) の合成結晶の反射スペクトルの吸収極大は波長 550 nm 付近であり、その波長に当たる色の補色である赤色に着色されていた。一方、酸化ニッケル(Ⅱ) の合成結晶の反射スペクトルの吸収極大は波長 620 nm 付近であり、その波長に当たる色の補色は青緑色であるが、合成結晶は黄緑色に着色されていた。これは、図 13 から分かるように酸化ニッケル(Ⅱ) の合成結晶の反射率が 620 nm よりも短波長側で低くなっており、吸収極大よりも多くの光を吸収しているからではないかと考えられる。酸化クロム(Ⅲ) の場合も吸収極大より短波長側で反射率が低くなっているが、吸収極大よりも反射率が低いのは 400 nm 付近であると考えられるため、合成結晶の色には影響を及ぼしていないのではないかと考えられる。

4. 結論

実験 1 の結果から淡青色や酸化鉄(Ⅲ) の合成結晶を除いても、試料に用いた酸化物と合成結晶の色が補色の関係になっていないことは明らかである。よって、仮説Ⅰは成り立たない。また可視光の範囲において、合成結晶の反射スペクトルの吸収極大で最も反射率が低くなる時、合成結晶はその吸収極大の波長に当たる色の補色に着色されるといえる。

実験 3 から、淡青色の合成結晶は鉄(Ⅱ) イオン (Fe²⁺) と鉄(Ⅲ) イオン (Fe³⁺) による影響で着色されている可能性が高く、仮説Ⅱ・Ⅲが成り立っているといえる。よって、淡青色の合成結晶は 2 種類の遷移元素のイオンが着色原因となっているサファイアであり、本研究では対象としていない。したがって、実験 4 の法則性の調査において淡青色の合成結晶を除外する判断は妥当であると考えられる。

実験 4 から、1 種類の遷移元素のイオンが原因で着色されている場合、鉄(Ⅲ) イオン (Fe³⁺) を除く、今回調べた遷移元素のイオンについては仮説Ⅳが成り立っているといえる。つまり、遷移元素のイオンと酸化物イオンの原子間距離が、アルミニウムイオンと酸化物イオンの原子間距離よりも大きければ、吸収される光が短波長側にずれるといえる。また、遷移元素のイオンと酸化物イオンの原子間距離が大きいほど、波長の移動が大きくなるといえる。

5. 今後の課題

より純度の高い試料を用いるなどして、淡青色の合成結晶ができた原因が鉄イオンにあることを検証したい。

その上で、今回淡青色の合成結晶ができた試料についても再度着色を調べる実験を行いたい。また、反射スペクトルを測定する以外の実験方法も考え、着色の法則性をより詳しく調べたい。

今回研究の対象としなかった、2種類のイオンが原因で着色されているサファイアについても合成方法や着色の法則性を調べ、その法則性を用いて思い通りに様々な色のサファイアを作れる可能性を広げたい。

6. 謝辞

本研究を進めるにあたり、神戸大学大学院理学研究科の内野隆司先生をはじめとする多くの方にご協力および助言をいただきました。心から感謝申し上げます。

7. 参考文献

[1]金森寛, 化学と教育 2010, 58, 170.

[2]宝石と鉱石の科学 発色の不思議

<http://homepage3.nifty.com/such/shumi/shumi2/color.html> (2013/9/18 閲覧)

[3]滋賀県立膳所高校 2006年課題研究 「ルビーの人工的な合成についての研究」

[4]キリヤ化学 色と化学についてのQ&A

<http://www.kiriya-chem.co.jp/q&a/q64.html> (2013/9/18 閲覧)

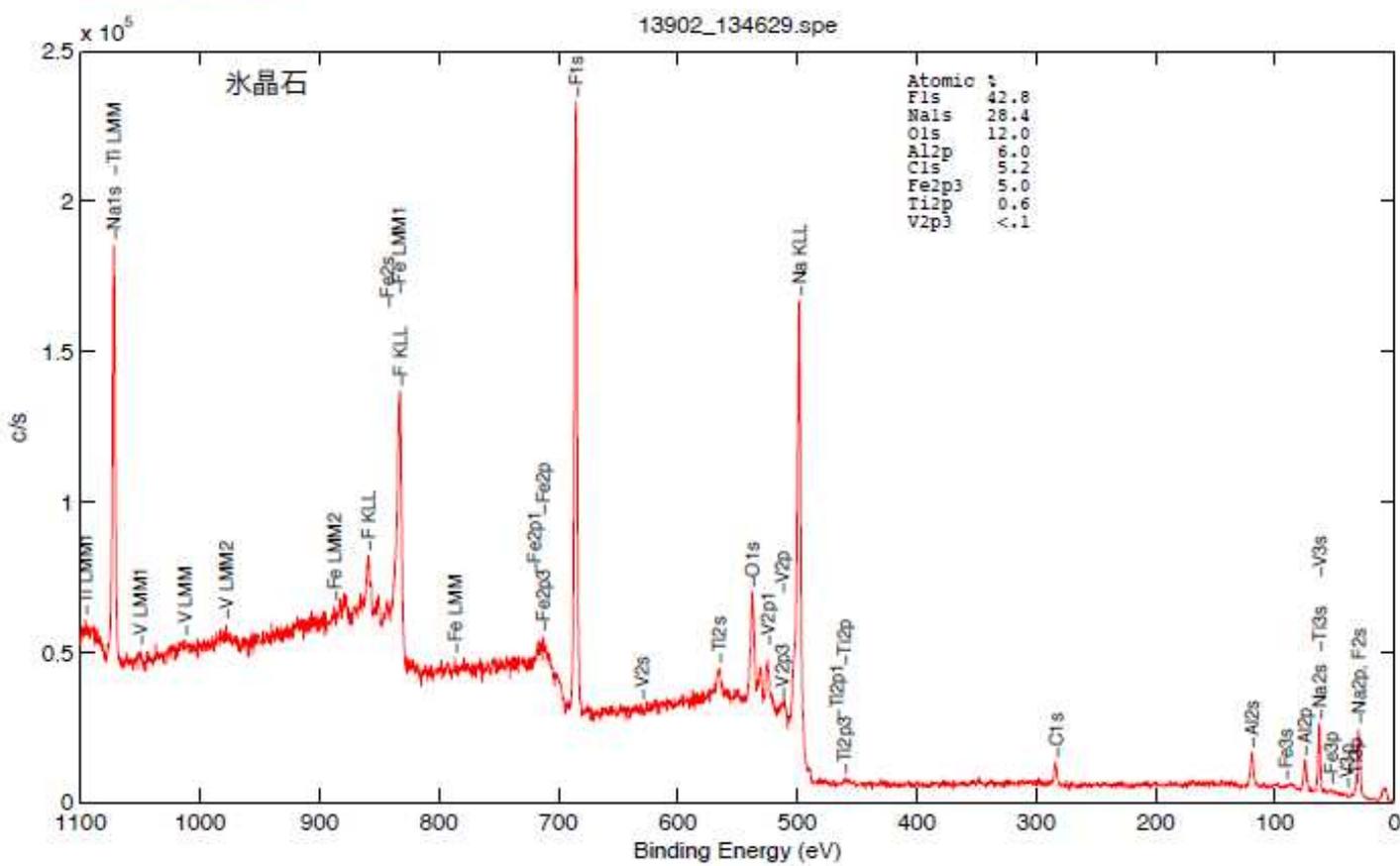
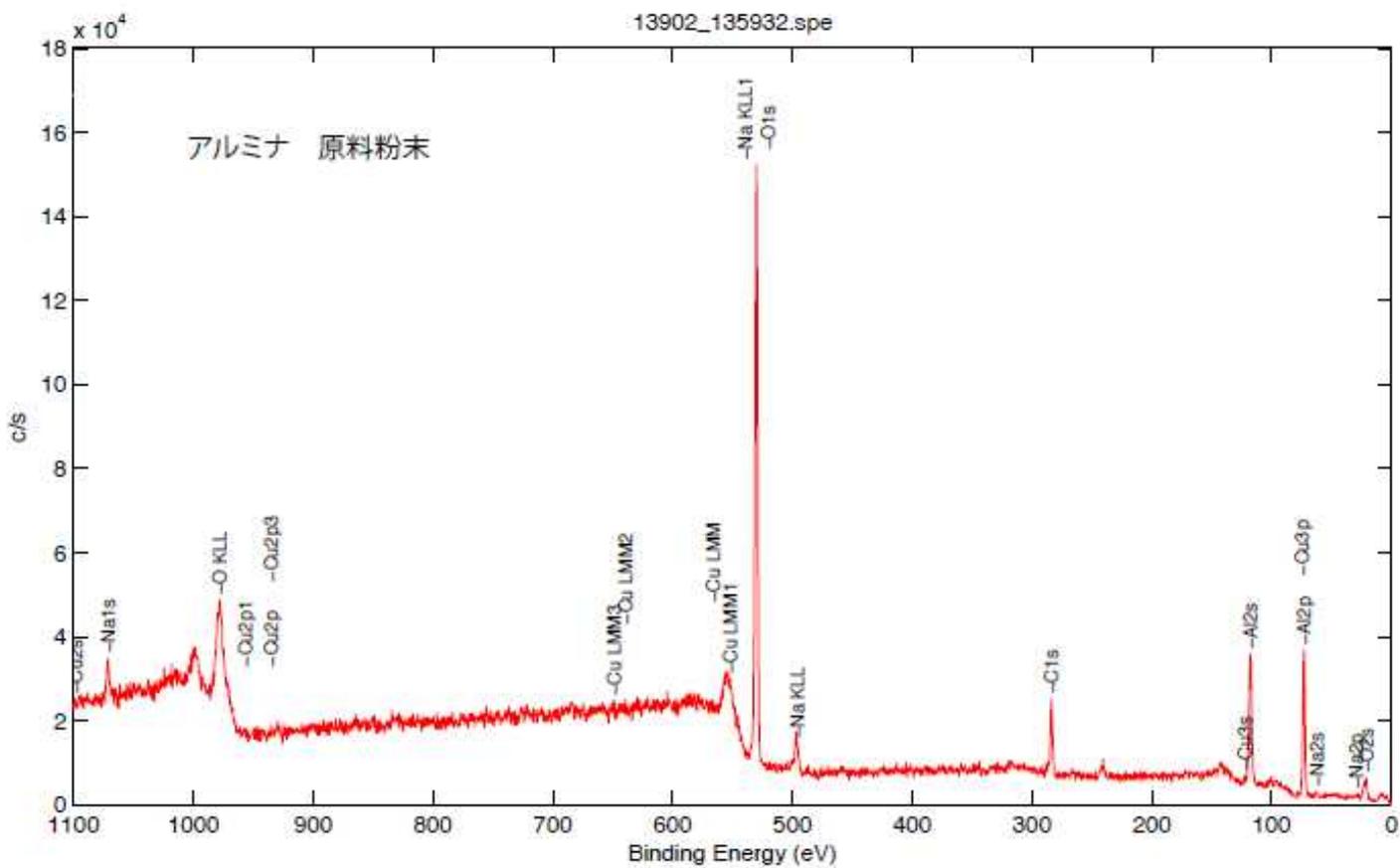
[5]アンティークアナスタシア 神戸トアロード コランダムと鉱物学的性質

http://antiquesanastasia.com/gemstones_&_jewelry/loose_gemstones/gemstones/corundums/mineralogical_description.html (2013/9/18 閲覧)

[6]Alibaba JAPAN

<http://www.alibaba.co.jp/pdetail-free/513669780.htm> (2013/9/18 閲覧)

[7] 日本化学会, 化学便覧 基礎編Ⅱ, 4版, 1993

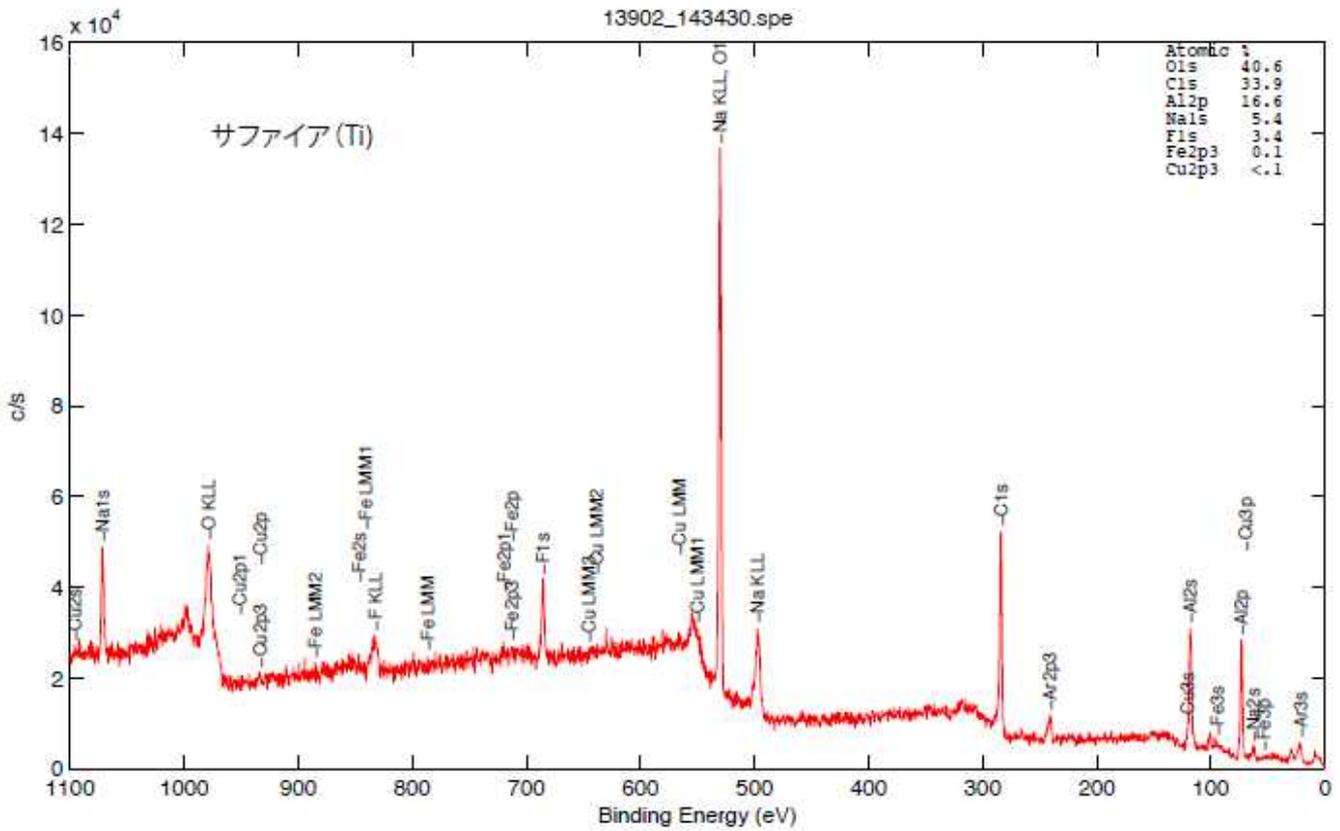


資料1 実験に用いた酸化アルミニウム（上）と氷晶石（下）に含まれる化学成分

13902_143430.spe:
 2013 Sep 2 Al Mono 97.7 W 98.2 fE 45.0 K 112.00 eV
 SURVEY/Point4: NEW/1

1.3675e+005 max

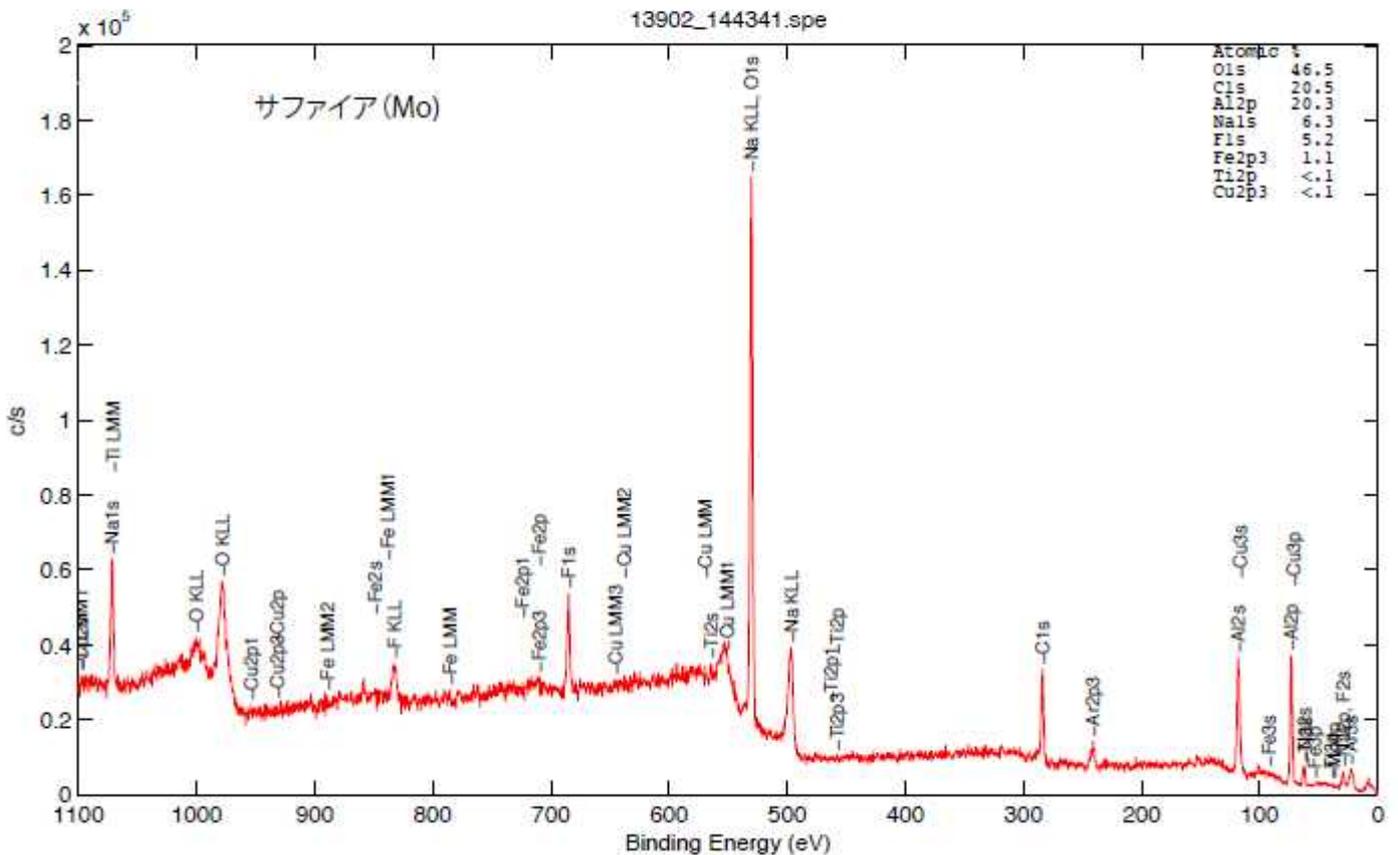
Company Name
 55.02 s



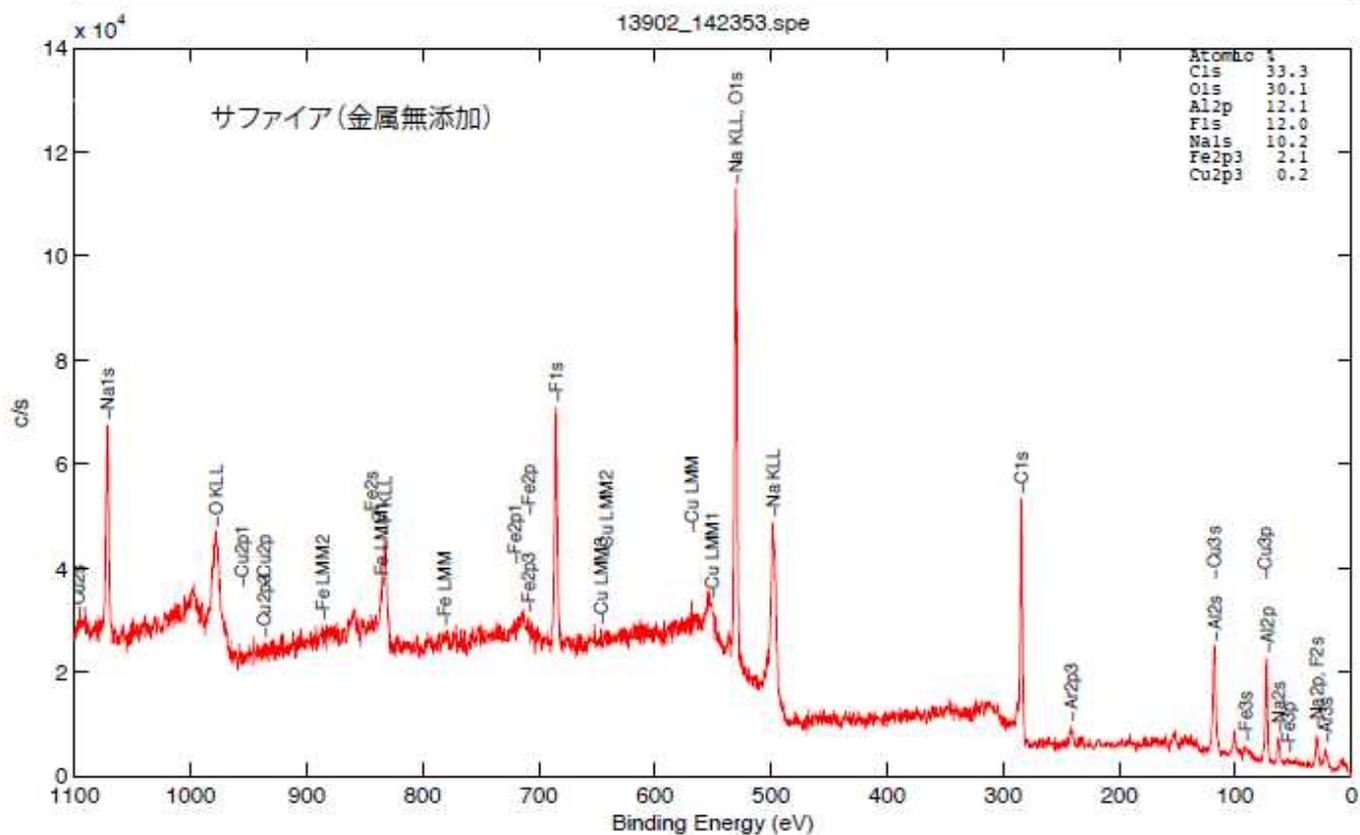
13902_144341.spe:
 2013 Sep 2 Al Mono 97.7 W 98.2 fE 45.0 K 112.00 eV
 SURVEY/Point5: NEW/1

1.6505e+005 max

Company Name
 55.02 s



資料2 酸化チタン(IV) (上) と酸化モリブデン(VI) (下) を用いた
 合成結晶に含まれる化学成分



資料 3 酸化物を用いなかった合成結晶に含まれる化学成分