

サファイアの色についての研究

兵庫県立神戸高等学校 自然科学研究会化学班 3年 木村和郎 伊勢尚輝

1. 動機と目的

サファイアとは、 Al_2O_3 （酸化アルミニウム）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、 Cr^{3+} （クロム(Ⅲ)イオン）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

サファイアの発色原理には、大きく分けて2種類ある。ひとつは、コランダムの単位格子中の Al^{3+} （アルミニウムイオン）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 Al^{3+} と置換される場合について研究することにした。

(2) 遷移元素のイオンが1種類の場合

ルビーは、1種類の遷移元素が原因で着色されている。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 Cr_2O_3 （酸化クロム(Ⅲ)）は緑色の物質であるが、これは Cr^{3+} （クロム(Ⅲ)イオン）の分裂したd軌道間の電子が遷移することで、赤色の可視光を吸収することが原因とされている。

次に、ルビーの着色について考える。 Al_2O_3 （酸化アルミニウム）の結晶構造は、図1の左図のように Al^{3+} （アルミニウムイオン）が O^{2-} （酸化物イオン）に囲まれた八面体（以下、 Al_2O_3 の八面体）である。また Cr_2O_3 の結晶構造も、図1の右図のように Cr^{3+} が O^{2-} に囲まれた八面体（以下、 Cr_2O_3 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、 Al_2O_3 の八面体のほうが少し小さくなっている。そのため、 Al_2O_3 の八面体中の Al^{3+} が Cr^{3+} と置換されると、 Cr^{3+} 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、 Cr^{3+} が O^{2-} 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 Cr_2O_3 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。

(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、 Ti^{4+} （チタン(Ⅳ)イオン）と Fe^{2+} （鉄(Ⅱ)イオン）が図2のように、コランダムの単位格子2つに対になって入る。このとき、 Ti^{4+} と Fe^{2+} 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。

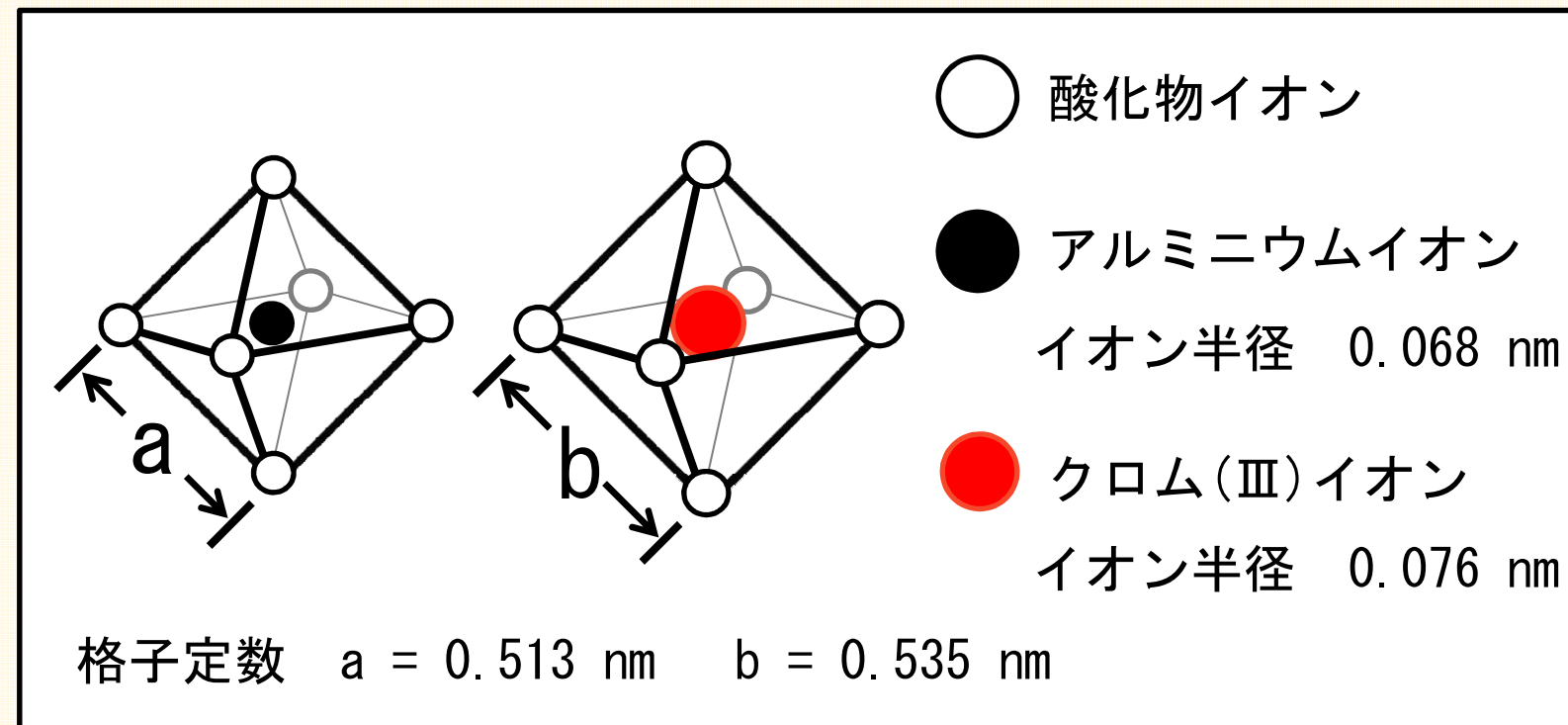


図1 Al_2O_3 の結晶構造（左）と Cr_2O_3 の結晶構造（右）

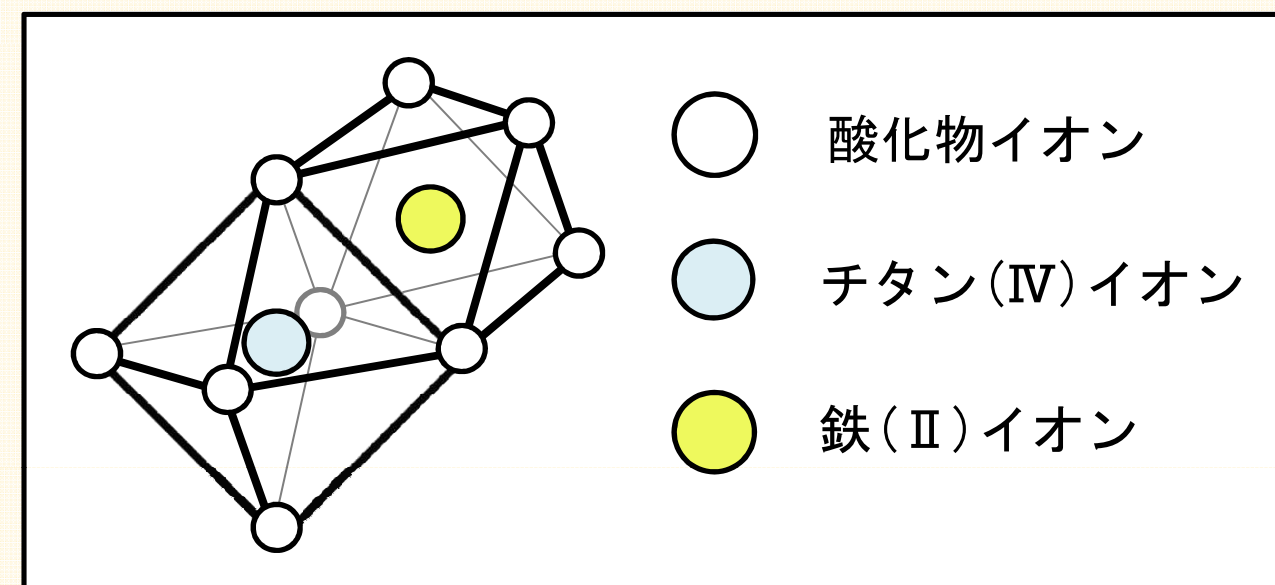


図2 一般的な青色のサファイアの結晶構造

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 Al_2O_3 （酸化アルミニウム）を融解している。文献^[3]によると、このとき Al_2O_3 の融点は約 960 °C になるため、高温まで熱した試料を約 960 °C 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) 実験方法

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(Na_3AlF_6)は「純度97 % 以上」と表示されており、不純物が含まれていると考えられたので、氷晶石と Al_2O_3 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。

表1 試料の配合

・ Al_2O_3	酸化アルミニウム	10 g
・ Na_3AlF_6	氷晶石	40 g
・ 酸化物		0.10 g

表2 試料に用いた酸化物

・ TiO_2	酸化チタン(Ⅳ)
・ V_2O_3	酸化バナジウム(Ⅲ)
・ V_2O_5	酸化バナジウム(Ⅴ)
・ Cr_2O_3	酸化クロム(Ⅲ)
・ MnO_2	酸化マンガン(Ⅳ)
・ Fe_2O_3	酸化鉄(Ⅲ)
・ NiO	酸化ニッケル(Ⅱ)
・ CuO	酸化銅(Ⅱ)
・ MoO_3	酸化モリブデン(Ⅵ)

試料の配合について

文献^[1]には、コランダム中の Al^{3+} （アルミニウムイオン）の1 % 程度が Cr^{3+} （クロム(Ⅲ)イオン）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、 Al_2O_3 に対する Cr_2O_3 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、 Al_2O_3 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10 g をアルミナ製のるつぼに入れたものを図3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4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。



図3 アルミナ製のるつぼをマッフル炉に入れて炉床板でふたをしている様子

(3) 仮説Ⅰ 合成結晶の色は試料に用いた酸化物の色の補色になる

緑色の物質である Cr_2O_3 を用いた場合には赤色の合成結晶（ルビー）ができる。赤色は緑色の補色であるので、他の酸化物と合成結晶の間にも補色の関係が成り立つのではないかと考えた。この仮説が成り立つかどうかを確かめるために、試料に用いた酸化物の色と、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、上記したルビーの着色原理をまだ知らなかったため、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5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、 Cr_2O_3 の合成結晶と NiO の合成結晶を双眼実体顕微鏡で観察した様子を図6に示す。

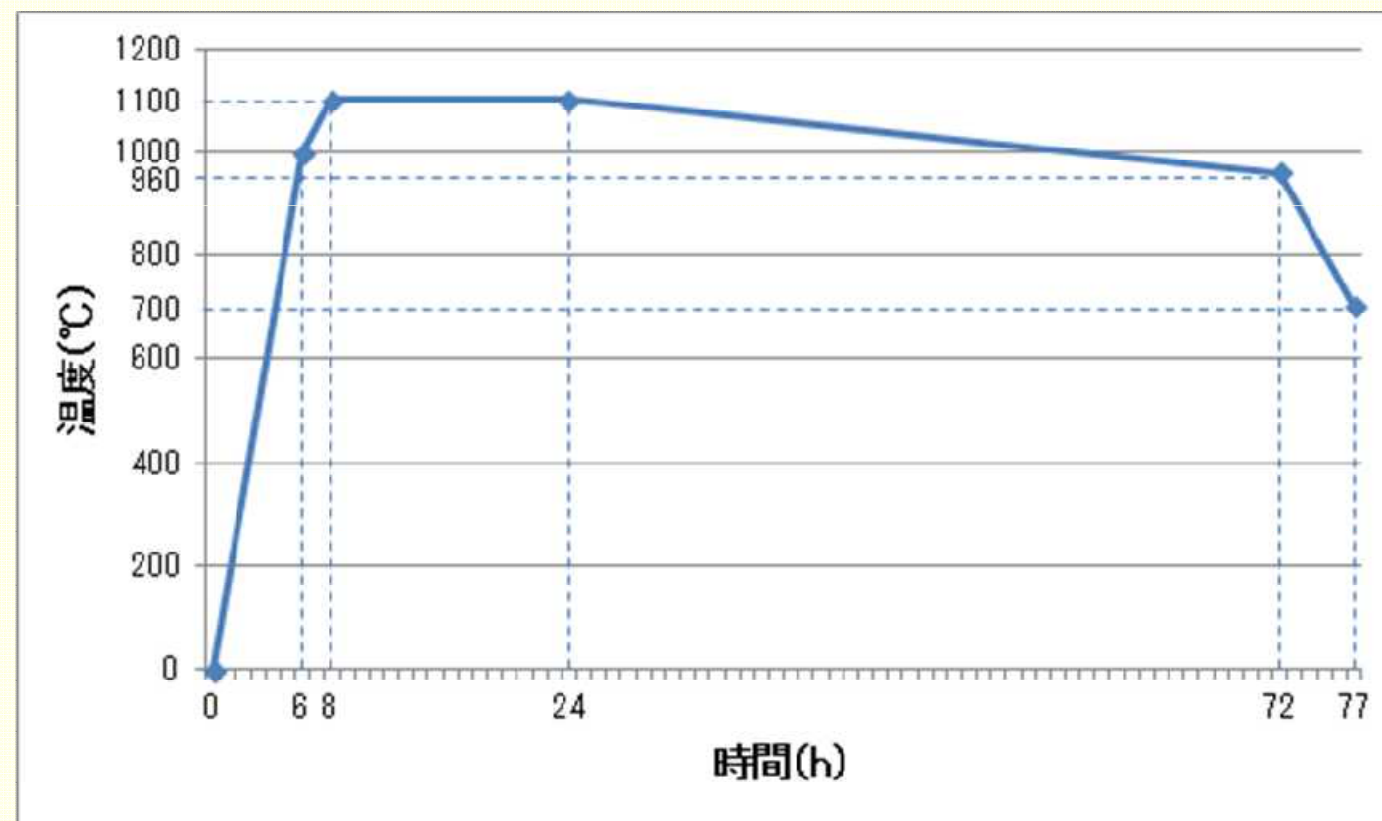


図4 電気炉の温度と時間の設定

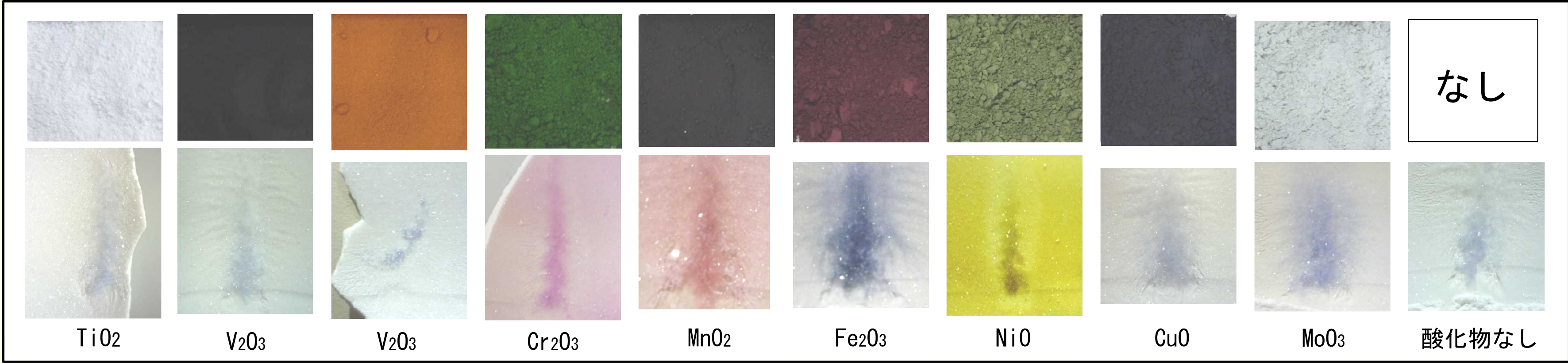


図5 試料に用いた酸化物（上）と合成結晶（下）の写真

表3 用いた酸化物と合成結晶の色

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

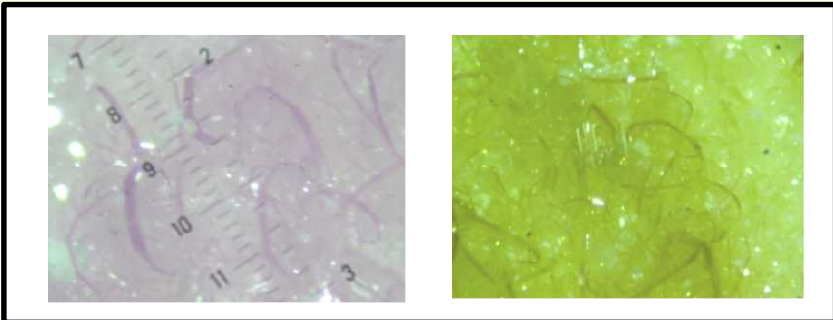


図6 Cr₂O₃（左）とNiO（右）の合成結晶の写真

(5) 考察Ⅰ

図6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。表3と図7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、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。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、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たので、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7 補色の関係

[実験2] 淡青色の合成結晶の比較

(1) 仮説Ⅱ 淡青色の合成結晶は氷晶石中のFe₂O₃ による影響で着色されている

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、このような仮説を立てた。その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ので、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8のようにFe²⁺（鉄(Ⅱ)イオン）とFe³⁺（鉄(Ⅲ)イオン）が対になって入ることでも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、Fe³⁺が還元されてFe²⁺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。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Fe₂O₃だけである。

以上より、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Fe₂O₃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着色の法則性の調査から除外することにした。

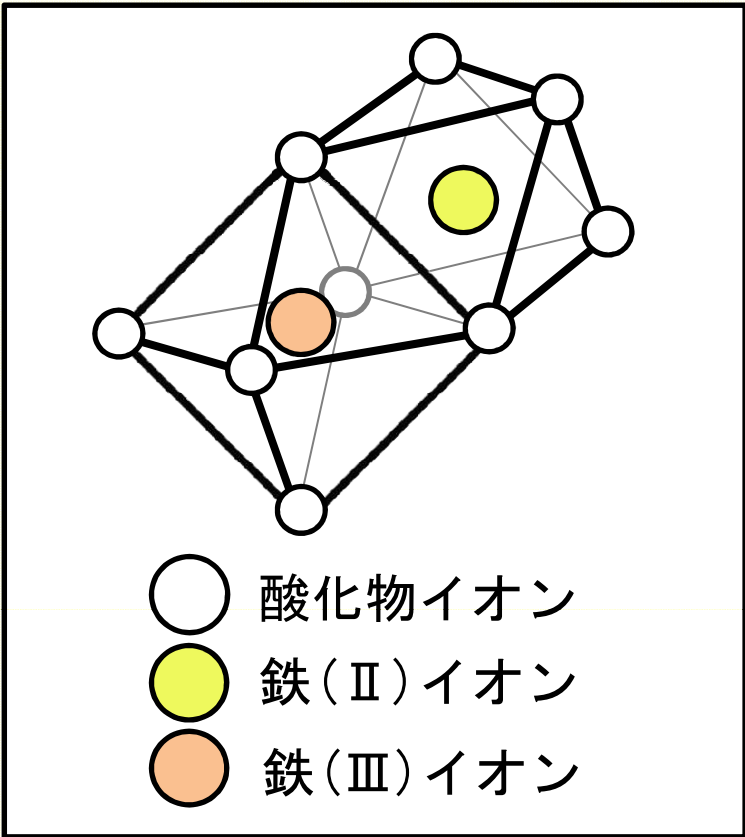


図8 2種類の鉄イオンからなる青色のサファイアの結晶構造

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

(2) 実験方法

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9のとおりだった。

(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Fe₂O₃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Ti（チタン）が含まれており、Ti⁴⁺（チタン(Ⅳ)イオン）と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Al₂O₃とNa₃AlF₆（氷晶石）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。

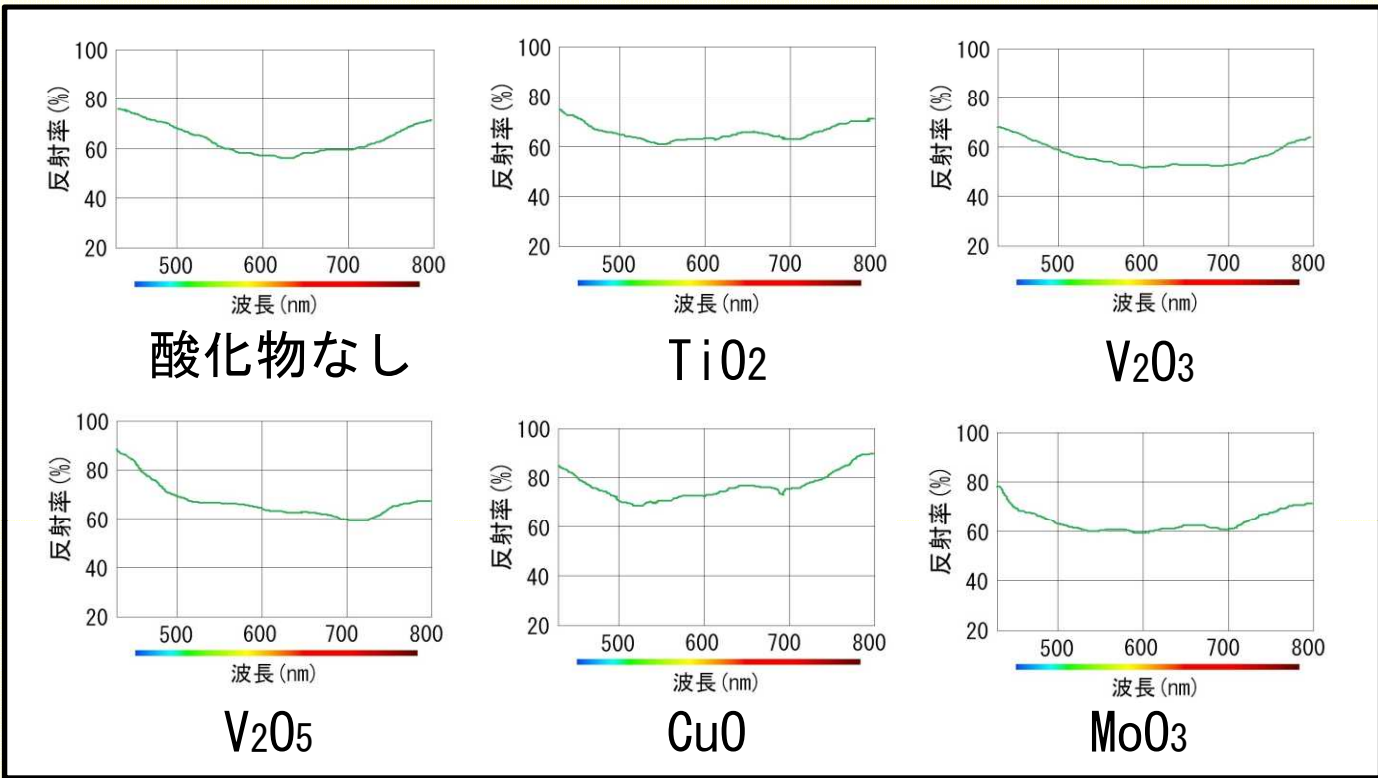


図9 淡青色の合成結晶の反射スペクトル

[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 淡青色の合成結晶はFe²⁺とFe³⁺による影響で着色されている

表4にはTiがNa₃AlF₆（氷晶石）の化学成分として含まれておらず、Fe₂O₃が含まれている。そのため、淡青色の合成結晶は仮説Ⅱに記したような原理で着色されていると考えた。

(2) 実験方法

プラスチック製の薬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Al₂O₃・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、TiO₂（酸化チタン(Ⅳ)）・MoO₃（酸化モリブデン(Ⅵ)）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

Al₂O₃と氷晶石の測定結果より、Al₂O₃にはほとんど不純物が含まれていないことが分かった。氷晶石にはFe（鉄）と微量のTi（チタン）が含まれていた。

また、酸化物を用いなかった合成結晶、TiO₂・MoO₃を用いた合成結晶のいずれにもFeが含まれており、Tiはほとんど含まれていなかった。その他、Na（ナトリウム）やF（フッ素）などが含まれていた。

(4) 考察Ⅲ

XPSの結果より、氷晶石にはFeと微量のTiが化学成分として含まれていた。作製できた合成結晶にはTiはほとんど含まれず、Feが化学成分として含まれていた。以上より、図9で分析した淡青色の合成結晶は仮説Ⅱのように、Fe²⁺とFe³⁺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TiO₂やV₂O₃、CuO、MoO₃などの酸化物がAl₂O₃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。

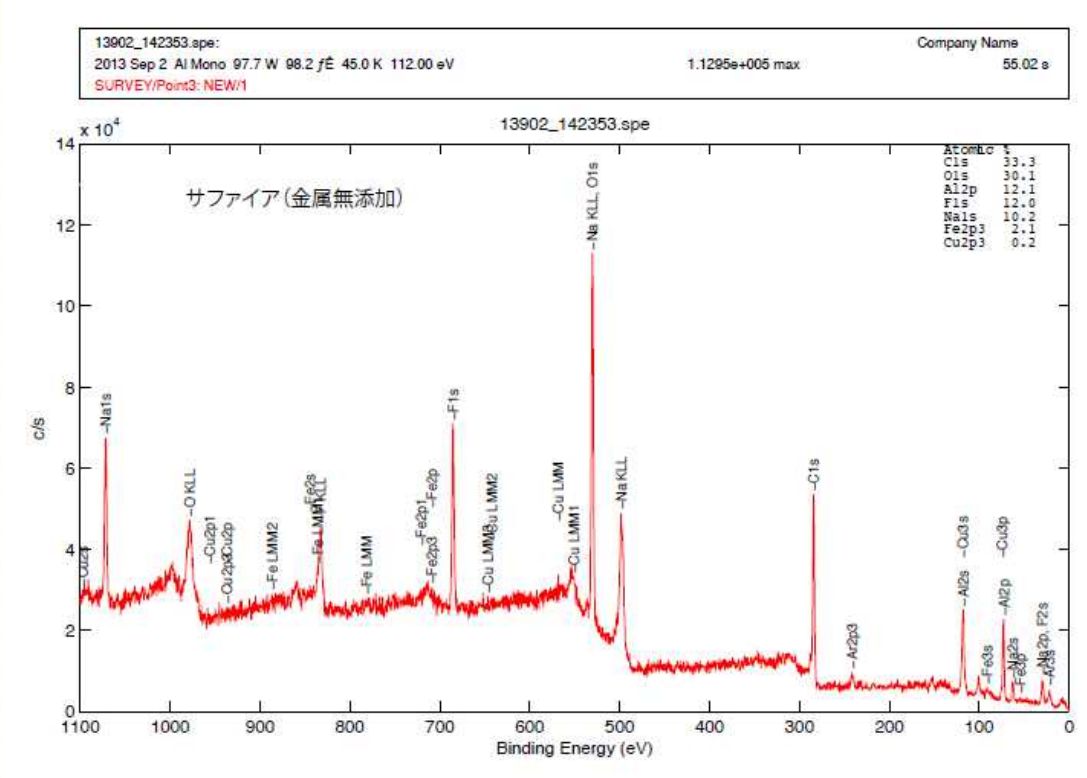


図10 酸化物を用いなかった合成結晶に含まれる化学成分（XPSのデータ）

[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
- 遷移元素のイオンと O^{2-} の原子間距離が、 Al_2O_3 における Al^{3+} と O^{2-} の原子間距離よりも大きい場合
- 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
- 遷移元素のイオンと O^{2-} の原子間距離が大きいほど、波長の移動が大きくなる

このような仮説を立てた根拠は以下のとおりである。

遷移元素のイオンと Al^{3+} が置換されると、図11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。すると、遷移元素のイオンと O^{2-} がより強く結合するようになるため、吸収される光の波長が短波長側にずれる。その結果、反射スペクトルが短波長側にずれるのではないかと考えた。

また、酸化物における遷移元素のイオンと O^{2-} の原子間距離が大きいほど、イオンが置換されたときに、遷移元素のイオンと O^{2-} の結合する力の大きさと Al_2O_3 における $Al-O$ の結合の力の大きさととの差がより大きくなる、すなわち波長の移動がより大きくなるのではないかと考えた。

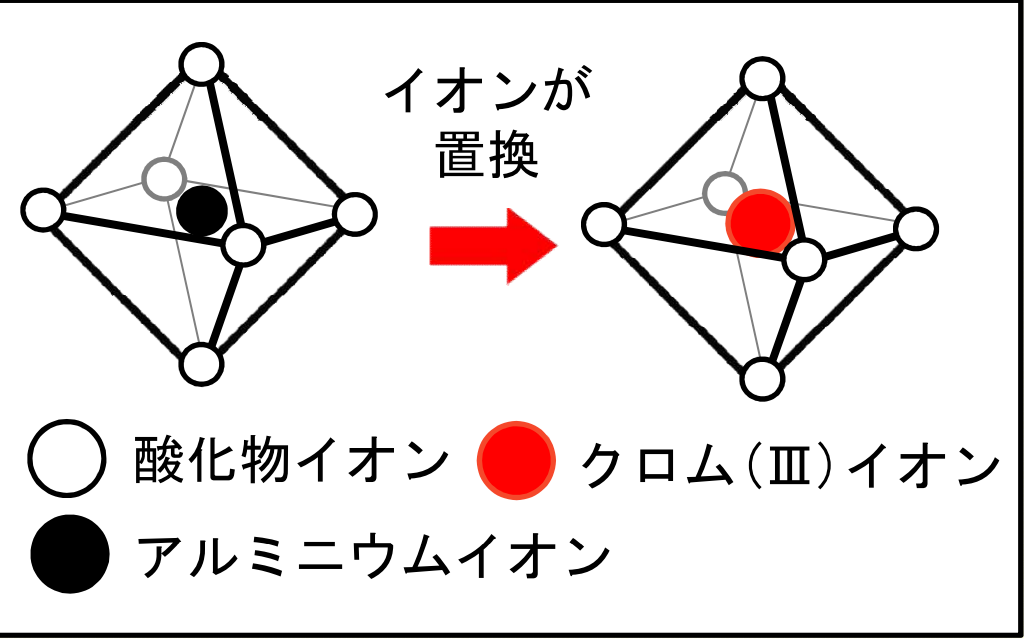


図11 イオンの置換

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

表6 実験4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
・ TiO_2 酸化チタン(Ⅱ) ・ V_2O_3 酸化バナジウム(Ⅲ) ・ V_2O_5 酸化バナジウム(Ⅴ) ・ CuO 酸化銅(Ⅱ) ・ MoO_3 酸化モリブデン(Ⅵ) ・ 酸化物なし	・ Cr_2O_3 酸化クロム(Ⅲ) ・ MnO_2 酸化マンガン(Ⅳ) ・ Fe_2O_3 酸化鉄(Ⅲ) ・ NiO 酸化ニッケル(Ⅱ)

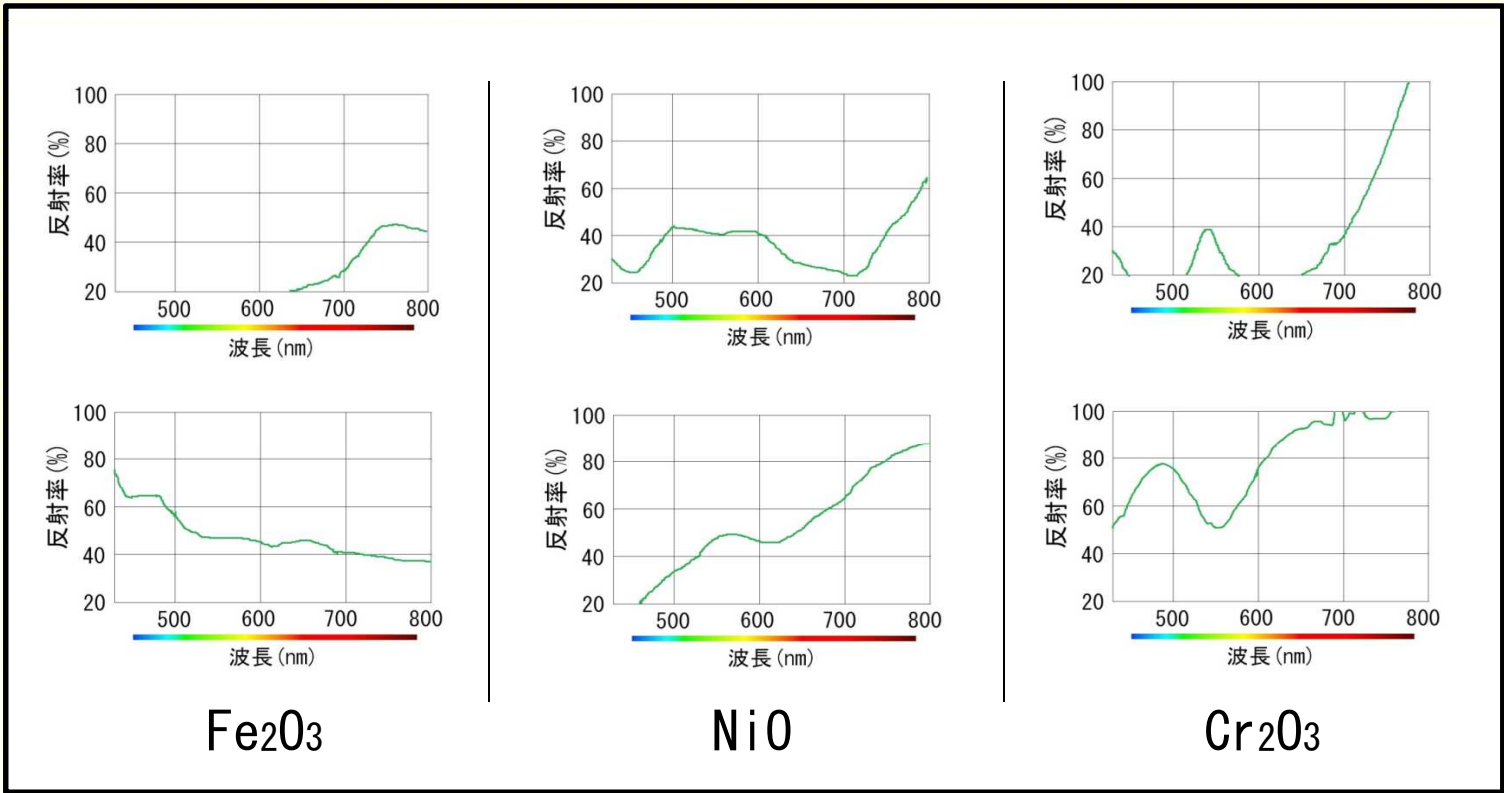


図12 酸化物（上）と合成結晶（下）の反射スペクトル

4. 結論

実験1の結果から淡青色や Fe_2O_3 （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。また実験4の結果から、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2・3から、淡青色の合成結晶は Fe^{2+} （鉄(Ⅱ)イオン）と Fe^{3+} （鉄(Ⅲ)イオン）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、 Fe_2O_3 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 O^{2-} （酸化物イオン）の原子間距離が、 Al^{3+} （アルミニウムイオン）と O^{2-} 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 O^{2-} 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

顧問の中澤克行先生、神戸大学大学院理学研究科の内野隆司先生をはじめ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 (Webページ 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 (Webページ 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 コランダムの鉱物学的性質 (Webページ 2013/9/18 閲覧)

[6]Alibaba JAPAN (Webページ 2013/9/18 閲覧)

[7]日本化学会, 化学便覧 基礎編Ⅱ, 4版, 1993