

# 見る方向や光の偏光によって三色に変化する物質 ——特異な物性を示す複合アニオン化合物

平井大悟郎 〈東京大学物性研究所 dhirai@issp.u-tokyo.ac.jp〉

廣井善二 〈東京大学物性研究所 hiroi@issp.u-tokyo.ac.jp〉

物質が色をもつ理由には様々なものがある。例えば、光の波長程度の構造に由来する構造色や伝導電子によってもたらされる金属特有の光沢などがある。なかでも、宝石は様々な色で人類を魅了してきた。しかし実は、宝石として知られる無機結晶の多くは典型元素だけを主成分とし、純粋なものは無色透明である。様々な色は、微量に混じった遷移金属元素によりもたらされている。例えば、無色透明なアルミニウム酸化物のコランダムに、およそ1%以下のクロムが混じると赤い色のルビーとなり、鉄やチタンが混じると青いサファイアとなる。結晶中では遷移金属イオンの $d$ 軌道が分裂し、その分裂幅に対応したエネルギーをもつ光、つまり特定の色が吸収される。そして吸収された色の補色が、私たちの見ている宝石の色となる。 $d$ 軌道の分裂幅や吸収の強さは、遷移金属イオンの周りの陰イオン(アニオン)の配置やその対称性に強く依存する。このため、同じクロムが入っていても、コランダムでは赤色のルビーに、緑柱石では緑色のエメラルドとなる。

ほとんどの宝石の色は1色だけだが、最近我々が合成した**複合アニオン化合物**  $\text{Ca}_3\text{ReO}_5\text{Cl}_2$  は、ある方向から結晶を見ると茶色であり、それと垂直な方向から見ると緑色に見えるというユニークな光学特性を示す。さらに、入射光の偏光を結晶軸  $a$ ,  $b$ ,  $c$  と平行にすると、それぞれ緑、赤、黄の3色に変化する。見る方向や入射光の偏光によって色が変化する光学特性は「多色性」とよばれ古くから知られているが、

$\text{Ca}_3\text{ReO}_5\text{Cl}_2$  のような劇的な色の変化を示す物質は非常に珍しい。

$\text{Ca}_3\text{ReO}_5\text{Cl}_2$  の場合も、遷移金属元素である Re (レニウム) の  $d$  軌道の分裂幅に対応した光が吸収され色がつく。特徴的なのは、入射光の偏光状態に応じて吸収される光のエネルギーが変化するという点である。この性質は、レニウムを二種類のアニオン、酸素と塩素が取り囲んでいるために生じることを私たちは明らかにした。

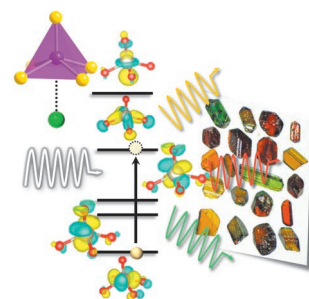
酸化物のように1種類しかアニオンを含まない物質では、ほとんどの場合  $d$  軌道は2つの準位にしか分裂しないので、1つのエネルギーの光しか吸収せず1色となる。 $\text{Ca}_3\text{ReO}_5\text{Cl}_2$  では、2種類のアニオンが作る複雑な結晶場によってレニウムの  $d$  軌道は5つのばらばらなエネルギー準位に分裂し、様々なエネルギーの光を吸収できるようになる。さらに、 $d$  軌道と偏光の対称性の関係によって、光による電子励起が許される軌道が異なるため、光の偏光に応じて色が変わる。 $\text{Ca}_3\text{ReO}_5\text{Cl}_2$  の多色性を生む電子状態の特徴は、複数のアニオンが陽イオンに配位する「複合アニオン化合物」では普遍的に見られるものである。

このように複合アニオン化合物では、1種類しかアニオンを含まない物質では実現が難しい、もしくは不可能な物性を実現できることがある。最近、複合アニオン化合物の物質開発が盛んに行われており、今後、ユニークな電子状態に起因した特異な物性のさらなる発見が期待される。

## 用語説明

### 複合アニオン化合物：

既存の無機物質の多くが、酸化物や窒化物などのように1種類しかアニオンを含まない。これに対して、複数のアニオンが同一化合物に含まれる「複合アニオン化合物」が近年注目を集めている。複合アニオン化合物では特異な配位構造や結晶構造が得られるため、単アニオン化合物とは根源的に異なる物性や革新的機能が現れる可能性が秘められている。しかし、地球上にありふれた形で存在する酸化物などの単アニオン化合物とは異なり、複合アニオン化合物の殆どは、制御された条件の下で生み出される人工化合物である。現在、合成や分析の方法論確立を目指し、精力的な研究が進められている。



$\text{Ca}_3\text{ReO}_5\text{Cl}_2$  の示す多色性の模式図。複合アニオン配位による複雑な結晶場で  $5d$  軌道が分裂し、偏光に応じて異なるエネルギーの光を吸収するため、偏光板を通して見ると結晶は様々な色に見える。(表紙も参照)