見る方向や光の偏光によって三色に変化する物質

－5*d*電子系化合物が示す新たな機能性

物質設計評価施設　　平井 大悟郎

物質の色

太古の昔から私たちは宝石の美しい色に魅了されてきました。様々な色の宝石がありますが、どのようにこれらの美しい色は表れるのでしょうか？光は波の性質を持っており、私たちの目で見える光（可視光）は 380～750 nm という波長をもちます。波長が違う光はそれぞれ異なる色に対応しており、そのエネルギーも異なります。宝石のような無機物質が色をもつ原因は多くの場合、結晶の中にある電子が特定のエネルギー（つまり特定の色）をもつ光を吸収するためです。電子がよりエネルギーの高い状態に励起できるとき、そのエネルギー差に対応した光が吸収されます。例えば、ルビーは透明なアルミニウムの酸化物に少しだけ 3*d* 遷移金属元素のクロムが入っています。クロムの電子は緑色の光を吸収することでエネルギーの高い軌道に移り、補色である赤色がルビーの色として私たちの目に届くわけです。クロムでは 3*d* 軌道に電子が中途半端に入っているため、より高いエネルギーにある非占有軌道に電子を励起することができます。

このような光による電子の励起はいつでも起こるわけではなく、光の偏光と電子軌道の対称性の関係によって励起できるかできないかが決まります。このため、ある偏光をもった光は吸収するが、違う偏光では吸収しないということが起こり、見る方向によって違う色を示す可能性があります。実は、見る方向によって色が変化する性質は「多色性」として知られており、鉱物学では鉱物を識別する際などに利用される性質です。多くの鉱物がこの性質を示すものの、トルマリンやアイオライトのように限られた鉱物だけが色の大きな変化を示します。今回の私たちが合成した新物質$Ca_3ReO_5Cl_2$(図1a)は、最も劇的な色の変化を示す天然鉱物に匹敵するほどの鮮やかな多色性を示します。

発見の経緯

$Ca_3ReO_5Cl_2$ は 5*d* 遷移金属化合物の単結晶育成を行っているときに偶然に合成できました。原子番号の大きな元素で顕著に現れるスピン軌道相互作用に近年大きな注目が集まっています。特殊な表面状態を持つトポロジカル絶縁体やワイル半金属などのスピン軌道相互作用に起因した新しい量子相が見つかっており、世界中で活発な研究が行われています。そんな中、私たちは周期表の第6周期の元素である 5*d* 遷移金属元素に着目して研究を行っています。強いスピン軌道相互作用に加えて、比較的狭い*d*軌道に由来する電子相関の効果が期待され、両者の複合物性が現れると考えたからです。鉄や銅など馴染み深い 3*d* 遷移金属元素と比較して、白金やレニウムといった 5*d* 元素は希少であり、化学反応を起こしにくいため、これまであまり研究が行われていませんでした。磁性に興味をもち、カルシウム(Ca)-レニウム(Re)-酸素(O)を含む化合物の単結晶を育成しようとしたところ、フラックスに用いた塩化カルシウム($CaCl_2$)が反応し、カルシウム(Ca)-レニウム(Re)-酸素(O)-塩素(Cl)を全て含む化合物 $Ca_3ReO_5Cl_2$ が合成できました。

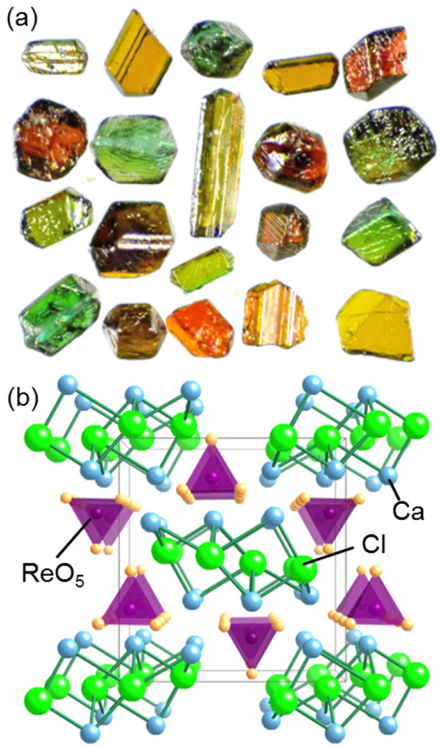

図 1　合成した新物質 $Ca_3ReO_5Cl_2$ の結晶の写真と結晶構造
(a) 偏光板を使って撮影した $Ca_3ReO_5Cl_2$ の結晶の写真。赤・黄・緑と異なる色に見えている結晶はすべて同じ化学組成を持つ結晶で、結晶の向きだけが異なっている。(b) $Ca_3ReO_5Cl_2$ の結晶構造。多色性の発現の鍵となる 5*d* 遷移金属元素のレニウム(Re)は 5 つの酸素にピラミッド型に配位されている。ReO_5 ピラミッドは Ca と Cl でできたブロックによってそれぞれ隔てられている。

$Ca_3ReO_5Cl_2$ の多色性

$Ca_3ReO_5Cl_2$ の色は見る方向によって緑から茶色に変化し、さらに入射光の偏光により、信号機のように赤・黄・緑の 3 つの全く異なる色を示します(図 2)。この物質は、陽イオンとして 5*d* 遷移金属元素のレニウム(Re^{6+})とカルシウム(Ca^{2+})を、陰イオンとして酸素(O^{2-})と塩素(Cl^-)を含みます。結晶構造の解析を行ったところ、Re^{6+}の周りにはピラミッド型に 5 つの酸素が結合し、このピラミッドは Ca^{2+}と塩素とによってできたブロックで隔てられているような構造(図 1b)をもつことがわかりました。

図 2 に示す透過率および吸光度のスペクトルを測定することで、色の違いをより詳細に知ることができます。図 2a のように、結晶の *bc* 面を見るとオレンジ色に、それ以外の方位から見ると緑色に見えますが、緑色に見える面も、*ab* 面と *ac* 面では、微妙に色味が異なっています。実際に、透過スペクトルも 3 つの面で、それぞれ異なっています。オレンジ色に見える *bc* 面と緑色に見える *ab*、*ac* 面のスペクトルの大きな違いは、緑色に対応する 2.4 eV 付近の光を透過するかしないかです。*bc* 面ではこのエネルギーはほとんど透過せず、よりエネルギーの低い赤い光のみを透過するため、結晶はオレンジ色に見えます。2.4 eV 付近のエネルギーを透過するため緑色に見える *ab*、*ac* 面も 2.0 eV 以下の領域でスペクトルに違いがあり、やや結晶の色味が異なります。これらの色は、入射光に垂直な面内の 2 つの偏光(つまり *bc* 面では *b* 偏光と *c* 偏光)に対する吸収の足し合わせとなっており、偏光板で観察することで、それぞれの吸収を分離することができます。図 2b に示すように、結晶の色は *a* 偏光では緑、*b* 偏光では赤、*c* 偏光では黄色とまったく違う色を示し、これに対応して吸光度のスペクトルも異なります。*a* 偏光は、1.4、1.9 eV と 3.0 eV に吸収ピークが存在し、谷間の緑に対応する 2.4 eV の光を透過します。一方、*b*, *c* 偏光では 2.4 eV 以上に非常に強い連続的な吸収が存在し、それよりも低エネルギーで、*b* 偏光では 1.4 eV と 2.3 eV に、*c* 偏光では 1.4 eV と 1.9 eV に吸収ピークが存在します。この結果、*b* 偏光では 1.7 eV の赤い光、*c* 偏光では 2.1 eV の黄色い光を透過します。

観測された吸収ピークは、その吸収の強さやエネルギーから、どのような電子遷移に起因するかを推測することができます。遷移金属化合物の光吸収の起源は、占有された *d* 軌道から非占有の *d* 軌道への遷移である *d*-*d* 遷移と配位子と遷移金属間の電荷移動遷移の 2 つが考えらます。一般に、Laprute 禁制である弱く鋭い *d*-*d* 遷移と比べ、Laprute 許容である電荷移動遷移による光の吸収は、吸光度が高くブロードです。このことから、*b*, *c* 偏光で 2.4 eV 以上の、*a* 偏光で 3.0 eV 以上にある連続的な強い吸収は、酸素の 2*p* 軌道とレニウムの 5*d* 軌道との間の電荷移動遷移に由来すると考えられます。一方、1.4, 1.9, 2.3 eV の 3 つのピークは *d*-*d* 遷移と対応付けることができます。これらの電荷移動遷移と *d*-*d* 遷移が可視光領域に存在し、光吸収に強い偏光依存性があることが、$Ca_3ReO_5Cl_2$ が強い多色性を示す起源であることがわかりました。

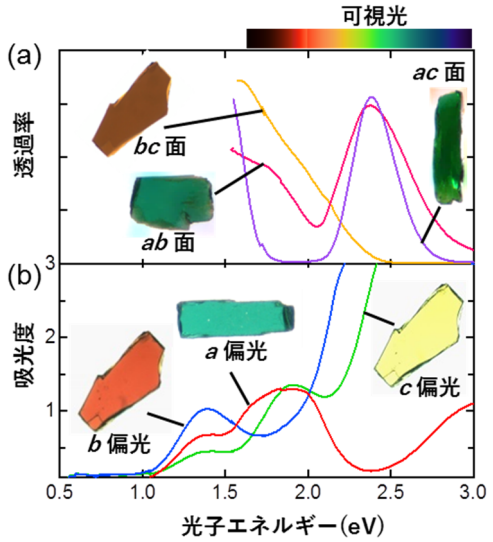

図 2　$Ca_3ReO_5Cl_2$ の透過率および吸光度のスペクトル
(a) $Ca_3ReO_5Cl_2$ 単結晶の可視光領域での透過率のスペクトル。*ac*、*ab*、*bc* 面に垂直に光を入射させたスペクトルと実際の結晶の写真をそれぞれ示している。(b) *a*、*b*、*c* 軸に平行な偏光をもつ入射光によって測定した吸光度のスペクトルと結晶の写真。1.0–3.0 eV の領域にレニウムの 5*d* 軌道の *d*-*d* 遷移に対応したピーク構造が存在する。

多色性のメカニズム

このような光吸収の強い偏光依存性は、*d*-*d* 遷移の光吸収の選択則を考えることで理解できます。そのために、まず第一原理計算によってレニウムの 5*d* 軌道の電子状態を調べました。その結果、図 3 の模式図に示すように、*d* 電子が占有している最もエネルギーが低い軌道が d_{xy} 軌道、そこからエネルギーの低い順に非占有の d_{xz-yz}、d_{xz+yz}、d_{z2}、d_{x2-y2} 軌道という配列になっていることがわかりました。$Ca_3ReO_5Cl_2$ 中には Re サイトは 1 サイトしかなく、その局所的な対称性として *b* 軸に垂直な鏡映面を持ちます。$Ca_3ReO_5Cl_2$ の多色性は Re が担っているため、光学遷移の選択則は Re サイトにおける偏光と 5*d* 軌道の対称性を考えることで理解できます。*b* 軸に垂直な鏡映面に対して *d* 軌道のパリティは図 3 に示すように、それぞれ d_{xy} 軌道(even)、d_{xz-yz} 軌道(odd)、d_{xz+yz} 軌道(even)、d_{z2} 軌道(even)、

d_{x2-y2} 軌道(odd)となります。これらの基底・励起状態の軌道に対して偏光の異なる、つまり電場の振動成分の方向が異なる光を入れたときの遷移の選択則を考えます。

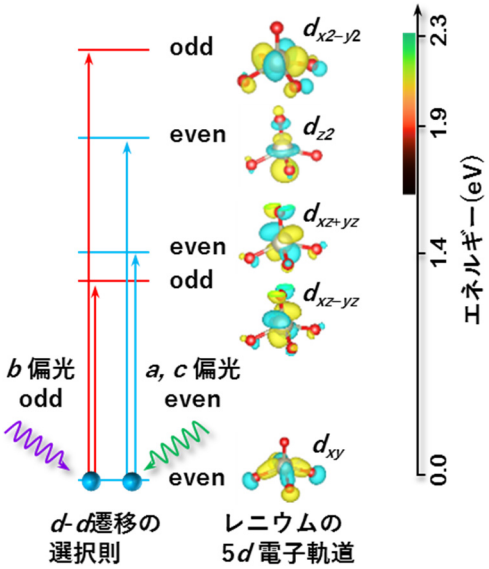

図 3　$Ca_3ReO_5Cl_2$ のレニウム 5*d* 軌道のエネルギー配列と光学遷移の選択則
レニウムの 5*d* 軌道はピラミッド型に配位した酸素の結晶場によって分裂しており、もっともエネルギーの低い d_{xy} 軌道を電子が占有している。*b* 軸に垂直な鏡映面に対して odd のパリティをもつ *b* 偏光では、同じく odd のパリティをもつ d_{xz+yz} 軌道と d_{z2} 軌道への光学遷移が許され、*a, c* 偏光では even パリティを持つ d_{xz+yz} 軌道と d_{z2} 軌道への遷移が許される。

基底状態の d_{xy} 軌道は even なので、遷移が起こるためには励起状態と入射偏光は同じパリティを持つ必要があります。まず、*b* 偏光を考えます。*b* 偏光は鏡映面に垂直に電場が振動しているので、odd のパリティをもちます。ですので、遷移可能な励起軌道は odd パリティを持つ、d_{xz-yz} 軌道と d_{x2-y2} 軌道となります。*b* 偏光の吸光度スペクトルで観測された 1.4 eV と 2.3 eV の光吸収のピークは d_{xz-yz} 軌道、d_{x2-y2} 軌道への遷移に対応することがわかります。次に、*a, c* 偏光を考えます。これらの光は鏡映面の面内で電場が振動しているので even のパリティをもちます。このため even パリティを持つ d_{xz+yz} 軌道と d_{z2} 軌道への遷移が許されます。実際、*a, c* 偏光の光吸収スペクトルでは共に 1.4 eV と 1.9 eV に明確な吸収ピークが存在し、d_{xz+yz} 軌道と d_{z2} 軌道への遷移に対応しています。d_{xz-yz} 軌道と d_{xz+yz} 軌道の分裂は ReO_5 ピラミッドのわずかな変形に起因しており、両者はほとんどエネルギーに差がないため、同じ 1.4 eV 付近で *b* 偏光では d_{xz-yz} 軌道へ *a, c* 偏光では d_{xz+yz} 軌道への遷移に対応する吸収が観測されています。

d 軌道のエネルギー配列から、電荷移動遷移に由来する吸収が *b, c* 偏光では 2.4 eV で、*a* 偏光ではより高エネルギーの 3.0 eV 以上から現れる理由についても理解できます。結晶構造を見ると、すべての ReO_5 ピラミッドは *a* の正または負の方向を向いているので、*a* 偏光による遷移はピラミッドの頂点にある酸素から、頂点酸素方向を向いている d_{z2} 軌道を通しての遷移となります。一方で、*b, c* 偏光ではピラミッドの底面の酸素から d_{xz-yz}、d_{xz+yz}、d_{xy}、d_{x2-y2} 軌道を通して電荷移動が起こります。*b, c* 偏光では d_{z2} 軌道よりもエネルギーの低い軌道への遷移が可能なので、*a* 偏光による電荷移動遷移に起因する光吸収は *b,c* 偏光よりも高いエネルギーとなります。

このように、レニウムの *d* 軌道の状態から光学遷移の選択則を考えることで、$Ca_3ReO_5Cl_2$ の示す多色性は矛盾なく理解することができました。

おわりに

以上のように、私たちは 5*d* 遷移金属元素を含む新しい化合物を見つけることで、そこで現れる劇的な多色性という性質を発見しました。5*d* 遷移金属元素を含む物質の研究はまだまだ始まったばかりです。今後研究がすすみさらに新しい物質が発見されれば、今回のような驚くような性質をもった物質の発見が期待されます。

謝辞

本研究は矢島健、浜根大輔、金昌秀、秋山英文、河村光晶、三澤貴宏、廣井善二（物性研）、阿部伸行、有馬孝尚（東大新領域）各氏との共同研究の成果です。SPring-8 で（課題番号 20160093）X 線吸収測定を行い、科学研究費(15K17695)日本学術振興会(Core-to-Core Program for Advanced Research Networks)、科学技術振興機構(先端計測分析技術・機器開発プログラム)、産総研・東大 先端オペランド計測技術オープンイノベーションラボラトリ、APSA、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構の助成を受けて行われました。ここに感謝の意を表します。

参考文献

"Visible" 5d Orbital States in a Pleochroic Oxychloride", Daigorou Hirai, Takeshi Yajima, Daisuke Nishio-Hamane, Changsu Kim, Hidefumi Akiyama, Mitsuaki Kawamura, Takahiro Misawa, Nobuyuki Abe, Takahisa Arima, and Zenji Hiroi, *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 10784 (2017).