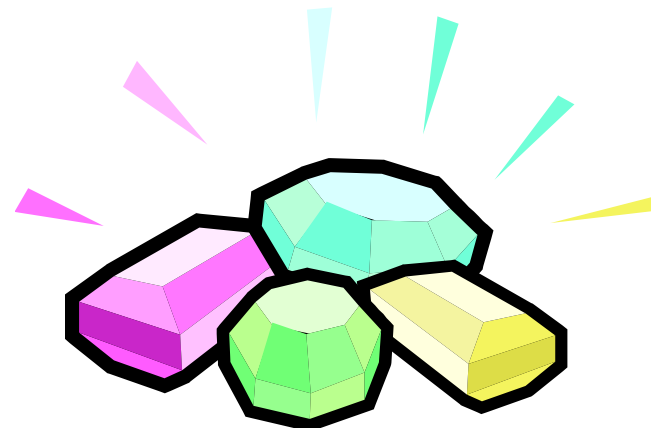


サファイアの色の 変化の研究



兵庫県立神戸高等学校

自然科学研究会化学班

2年 木村和郎 伊勢尚輝

サファイアとは

酸化アルミニウム (Al_2O_3) の結晶からなる鉱物であるコランダムに不純物イオンが含まれ色がついたもの

赤いものはルビーと呼ばれる



コランダム

出典: Wikipedia - コランダム



ルビーの原石

出典: Wikipedia - ルビー

様々な色のサファイア



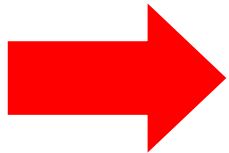
出典:じゅえりーみ〜て's すたっふブログ

<http://miitestaff.junglekouen.com/d2010-07.html> (2012/11/08 閲覧)

不純物の色と結晶の色の関係は不明・・・

研究の目的

含まれる不純物の色とサファイアの色の関係性を調べたい

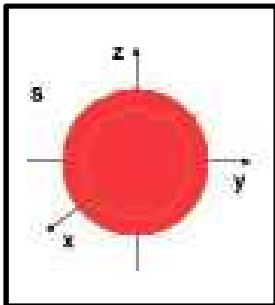


- ・サファイアの結晶を生成する
- ・不純物と生成した結晶の反射スペクトルを測定し比較する

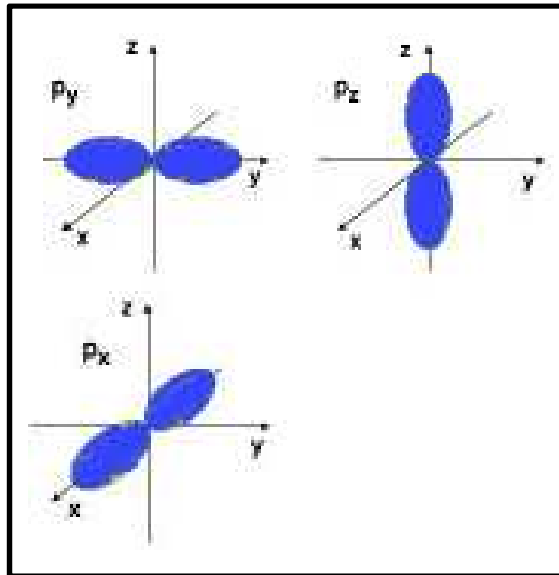
電子の軌道

原子内の電子が動く領域を電子の軌道という
一つの軌道に電子が2つまで入る

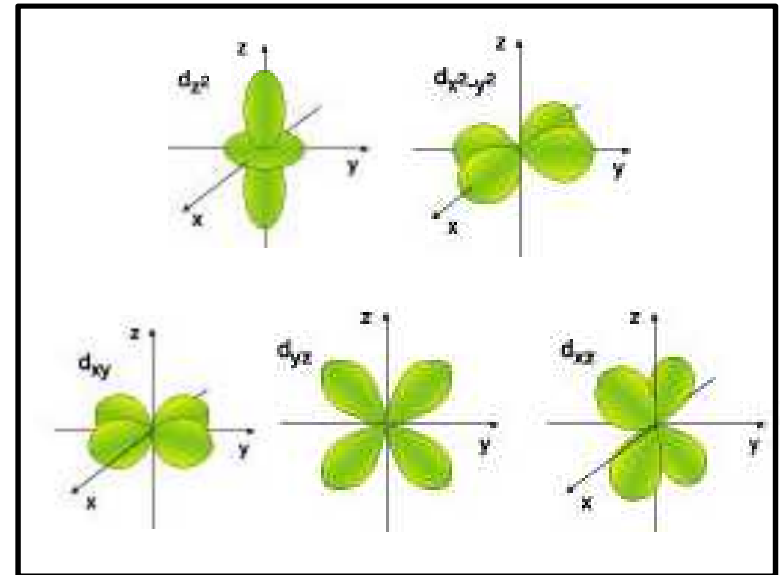
s軌道



p軌道



d軌道



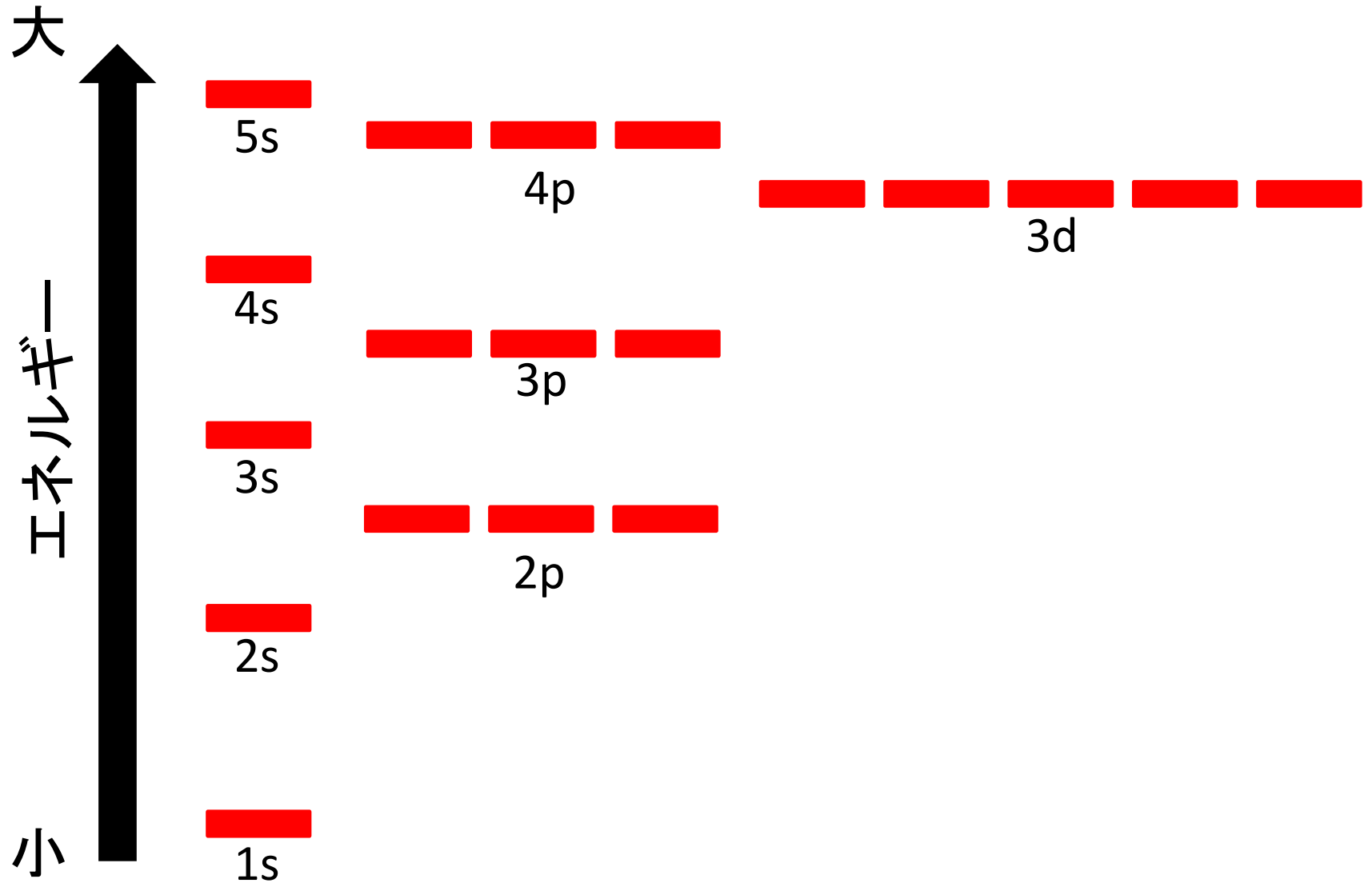
出典:キリヤ化学 色と化学のQ&A

<http://www.kiriya-chem.co.jp/q&a/q62.html> (2012/11/08 閲覧)

電子殻ごとの電子の軌道

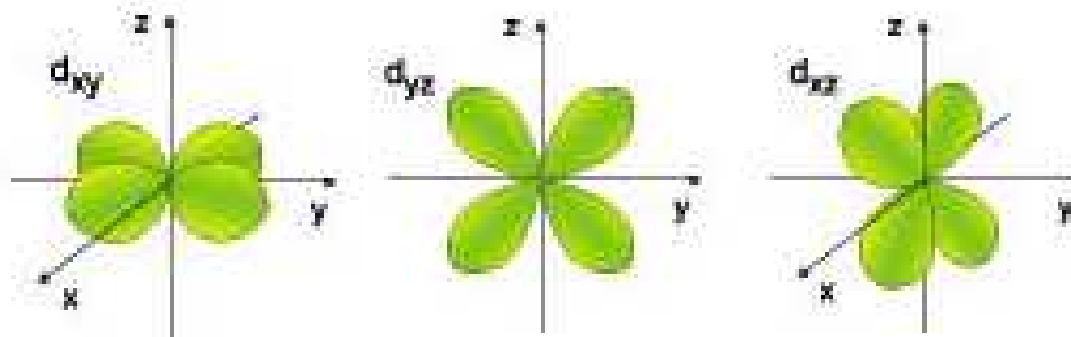
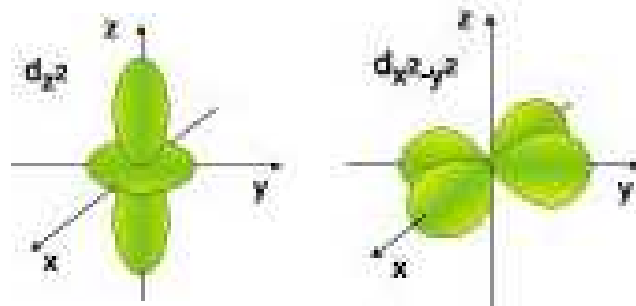
K殻	1s
L殻	2s 2p
M殻	3s 3p 3d
N殻	4s 4p 4d 4f

電子の軌道のエネルギー

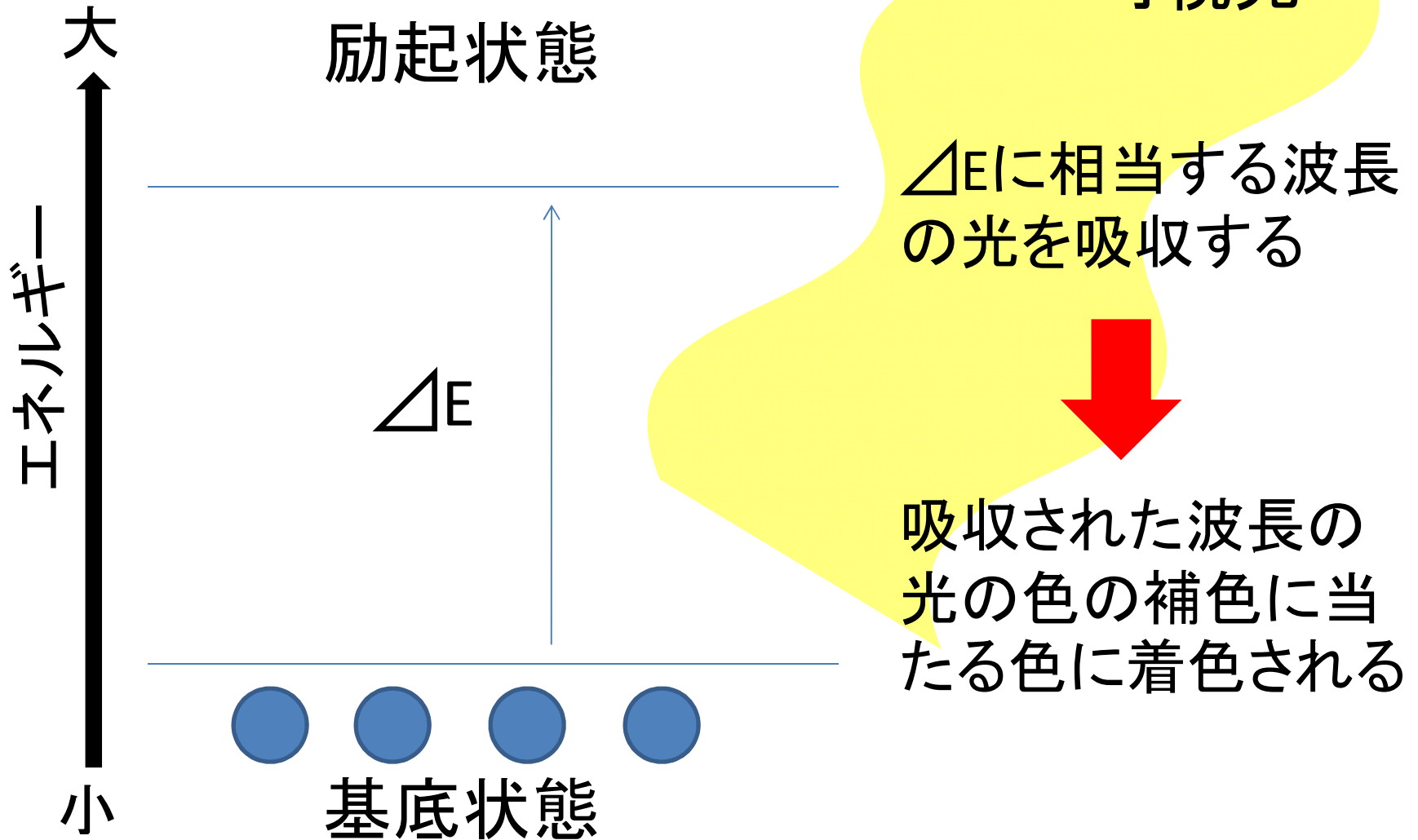


d軌道の分裂

大
↑
エネルギー
↓
小



電子の励起



実験方法

試料を10 g 量りとしてアルミナ(酸化アルミニウム)製のるつぼに入れ、マッフル炉の中に入れて電気炉で加熱・冷却する

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

10 g



実験で用いた試料の配合

アルミナ製のるつぼ

フラックス法

酸化アルミニウムの融点 約2000 °C

融解させるのは困難

そこで…

融点の低い氷晶石（約1000°C）
と酸化アルミニウムを混ぜる

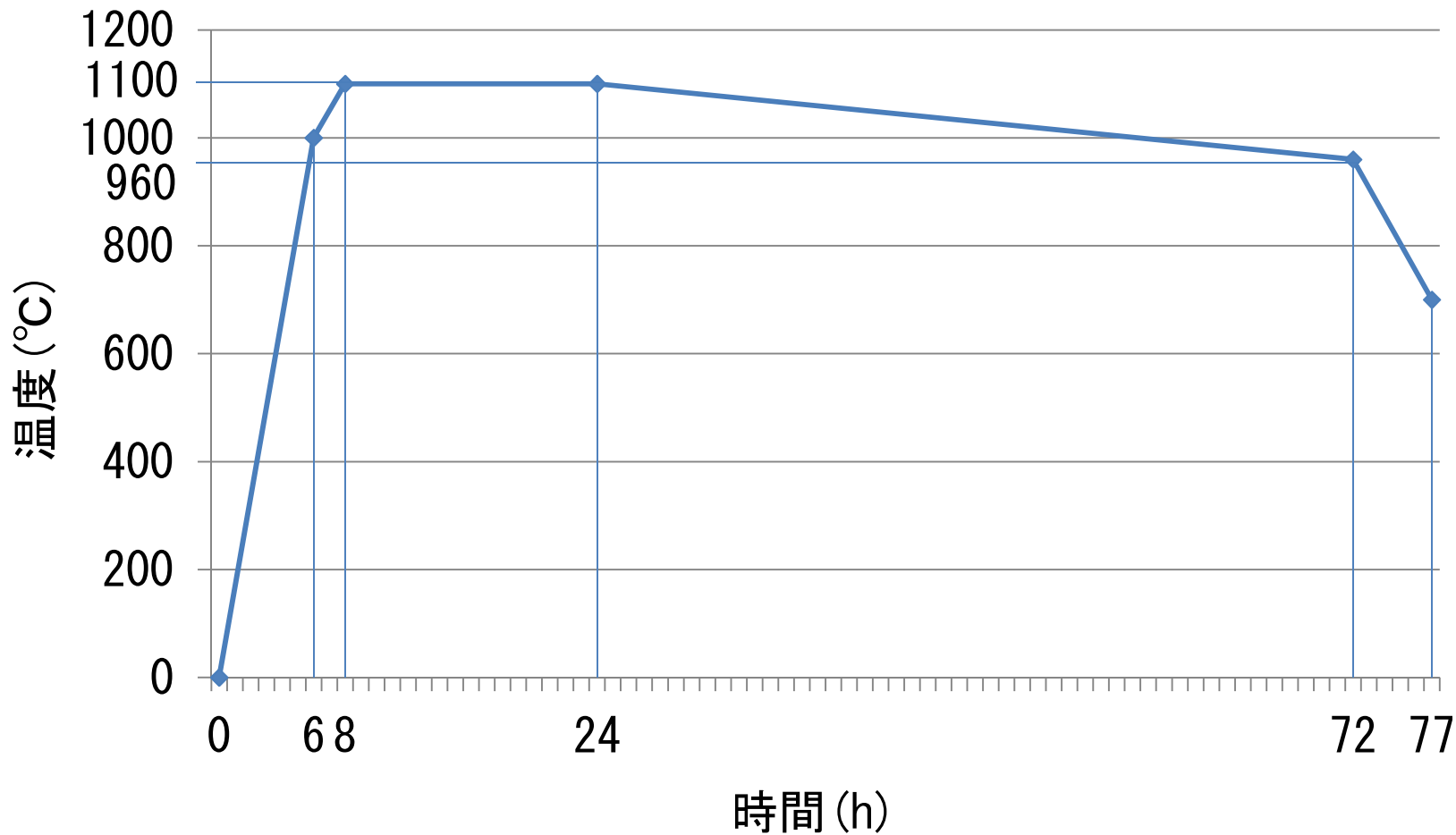


氷晶石に酸化アルミニウムが溶け
融点が約960 °Cまで下がる！



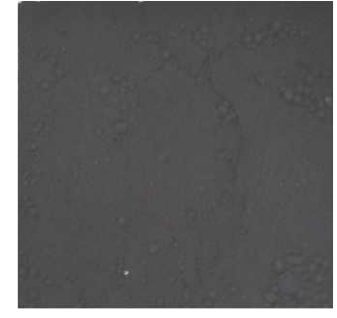
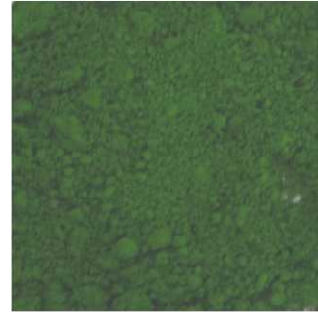
本校の電気炉

温度設定



温度設定のグラフ

合成結晶の写真①



TiO₂

V₂O₃

Cr₂O₃

MnO₂

酸化チタン(Ⅳ)

酸化バナジウム(Ⅲ)

酸化クロム(Ⅲ)

酸化マンガン(Ⅳ)

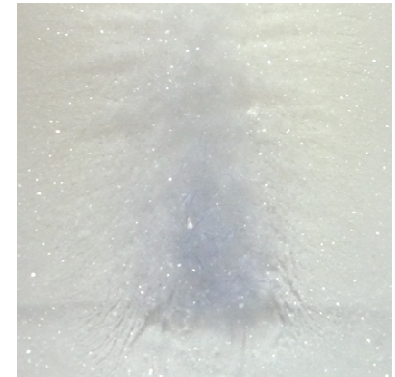
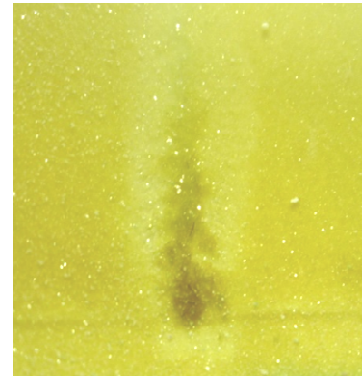
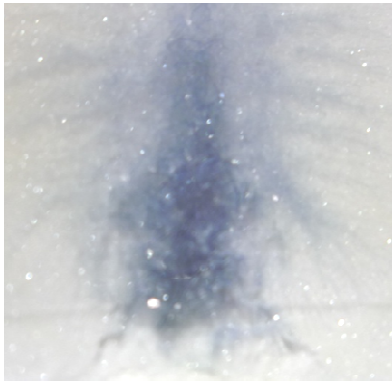
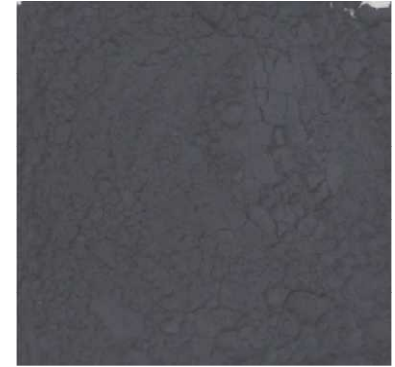
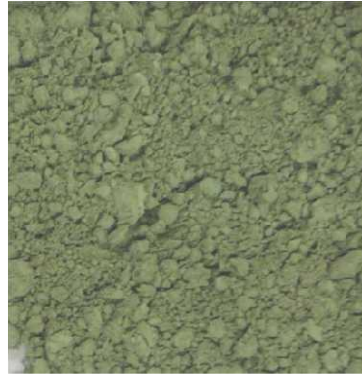
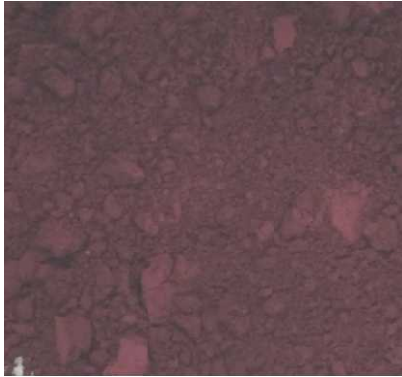
淡青色

淡青色

赤色

赤橙色

合成結晶の写真②



Fe_2O_3

NiO

CuO

酸化鉄(Ⅲ)

酸化ニッケル(Ⅱ)

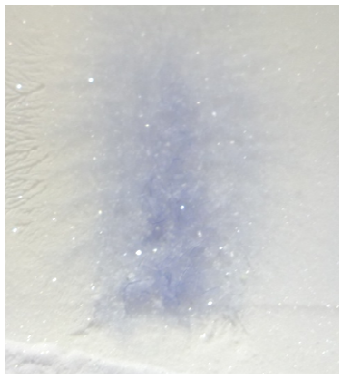
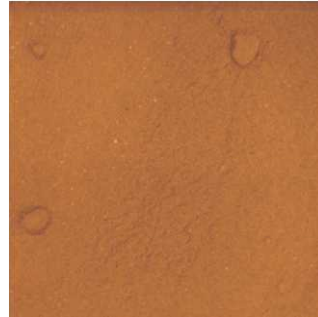
酸化銅(Ⅱ)

深青色

黄緑色

淡青色

合成結晶の写真③



MoO₃

酸化モリブデン(VI)

淡青色

V₂O₅

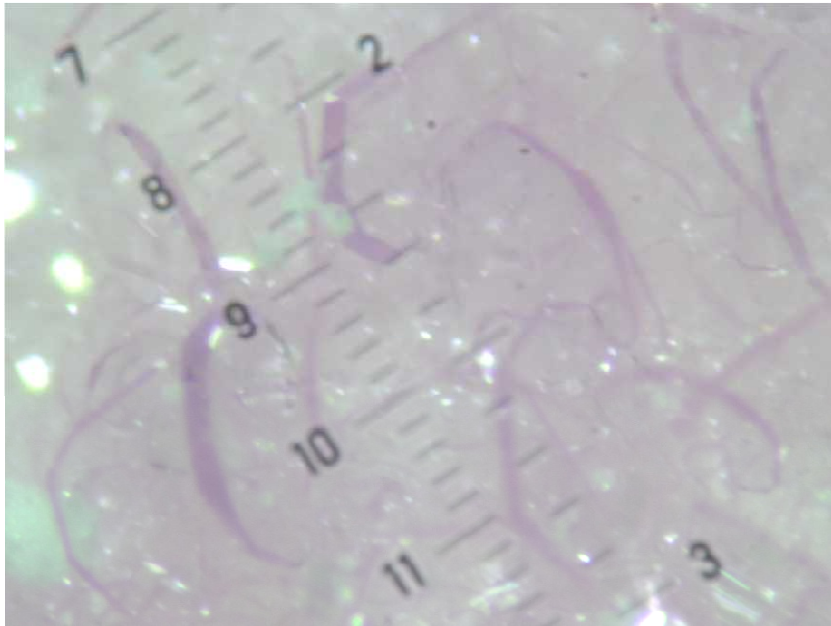
酸化バナジウム(V)

淡青色

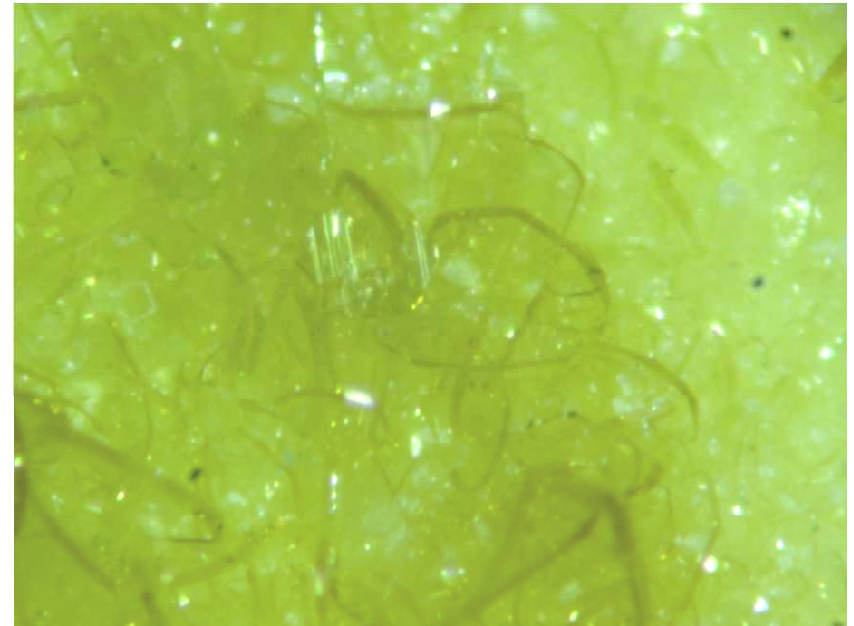
酸化物なし

淡青色

合成結晶の写真④



酸化物Cr₂O₃の合成
結晶の拡大画像



酸化物NiOの合成
結晶の拡大画像

六角平面状の結晶が見られた！

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
酸化物の色	白色	黒色	赤褐色	緑色
合成結晶の色	淡青色	淡青色	淡青色	赤色

用いた酸化物	MnO ₂	Fe ₂ O ₃	Co ₂ O ₃	NiO
酸化物の色	黒色	褐色	黒色	薄緑色
合成結晶の色	赤橙色	深青色	×	黄緑色

用いた酸化物	CuO	Y ₂ O ₃	MoO ₃	なし
酸化物の色	黒色	白色	白色	白色
合成結晶の色	淡青色	×	淡青色	淡青色

×は結晶が生成できなかったことを表す

実験の考察

多くの試料で淡青色の合成結晶ができた

酸化物を用いなかった試料でも淡青色の合成結晶

↳ 氷晶石に含まれる化学成分による着色では？

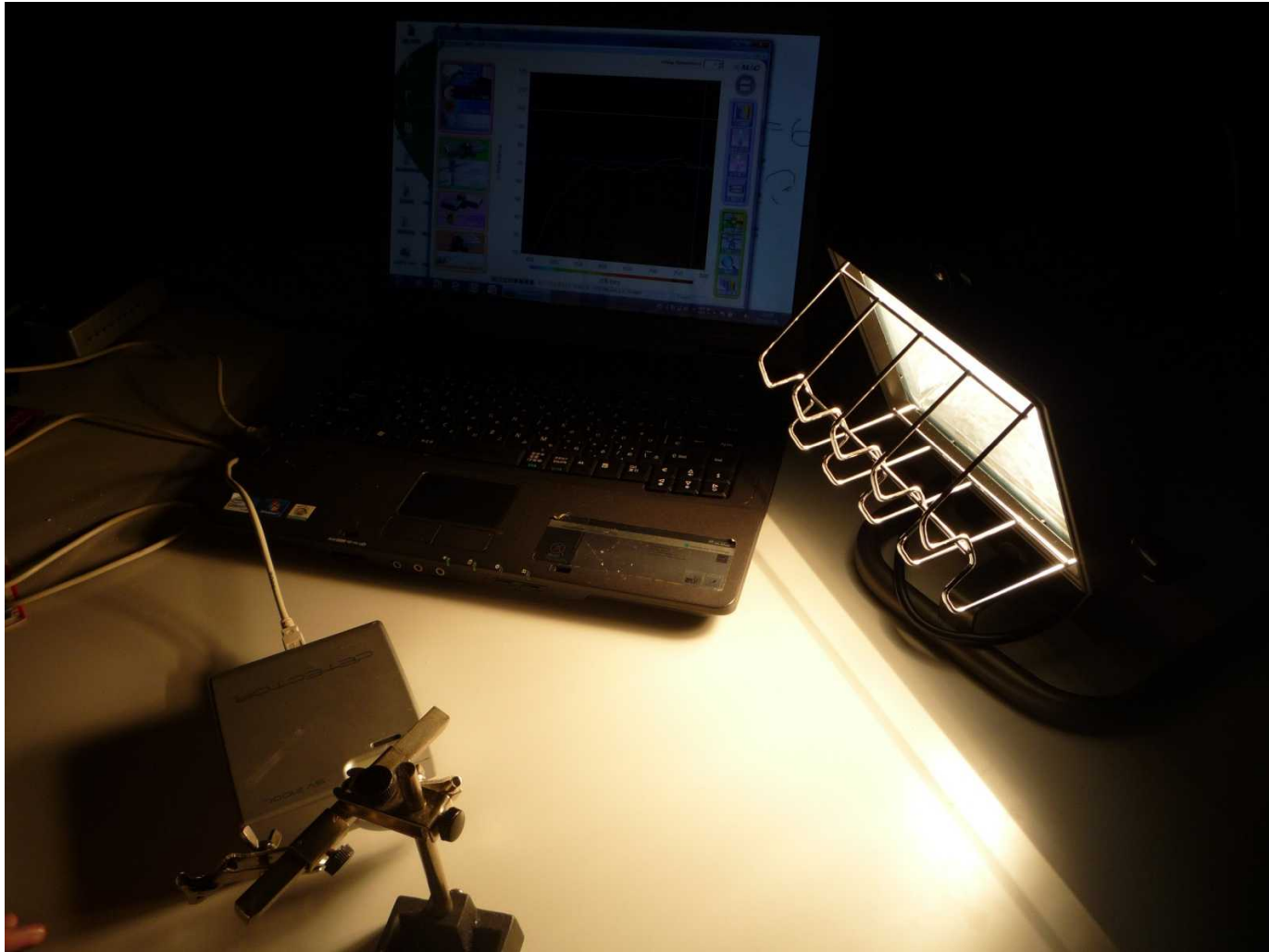
化学成分	F	Al	Na	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	SO ₄	P ₂ O ₅
特級	53	13	32	0.25	0.05	0.7	0.02
一級	53	13	32	0.36	0.08	1.0	0.03

氷晶石に含まれる化学成分

出典 : Alibaba JAPAN

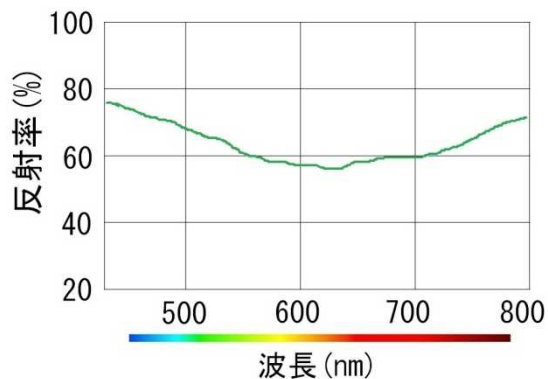
<http://www.alibaba.co.jp/pdetail-free/513669780.htm> (2012/11/08 閲覧)

反射スペクトルの測定

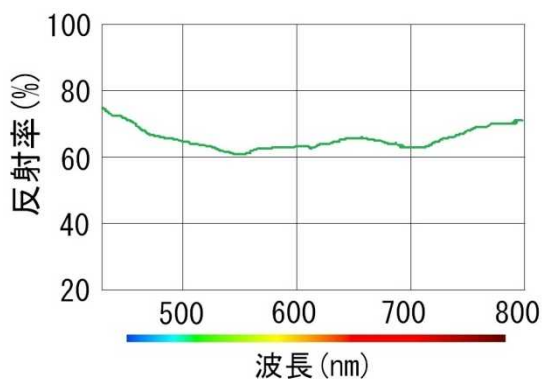


K-MAC社 Lab.Junior kit-SV2100

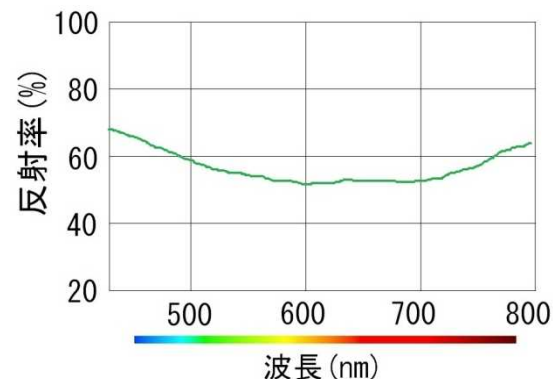
除外した合成結晶の反射スペクトル



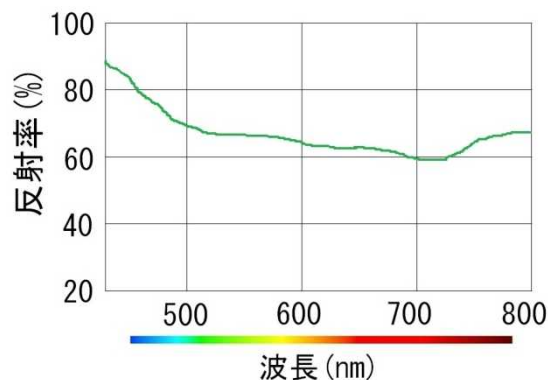
酸化物なし



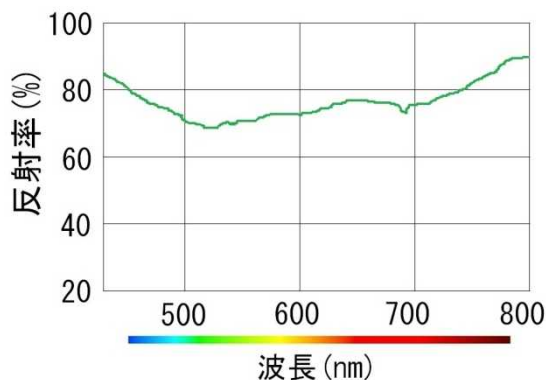
TiO₂



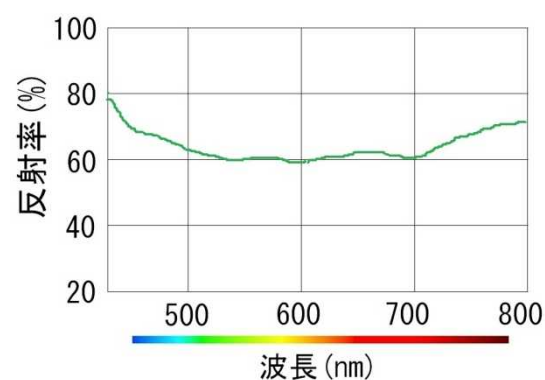
V₂O₃



V₂O₅

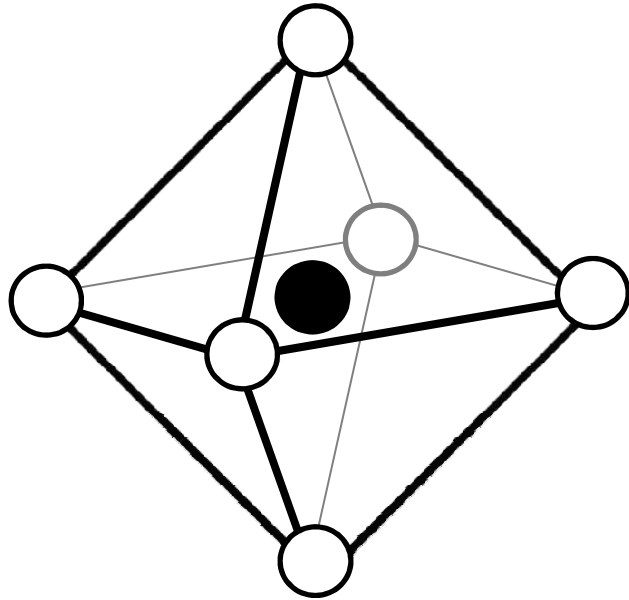


CuO



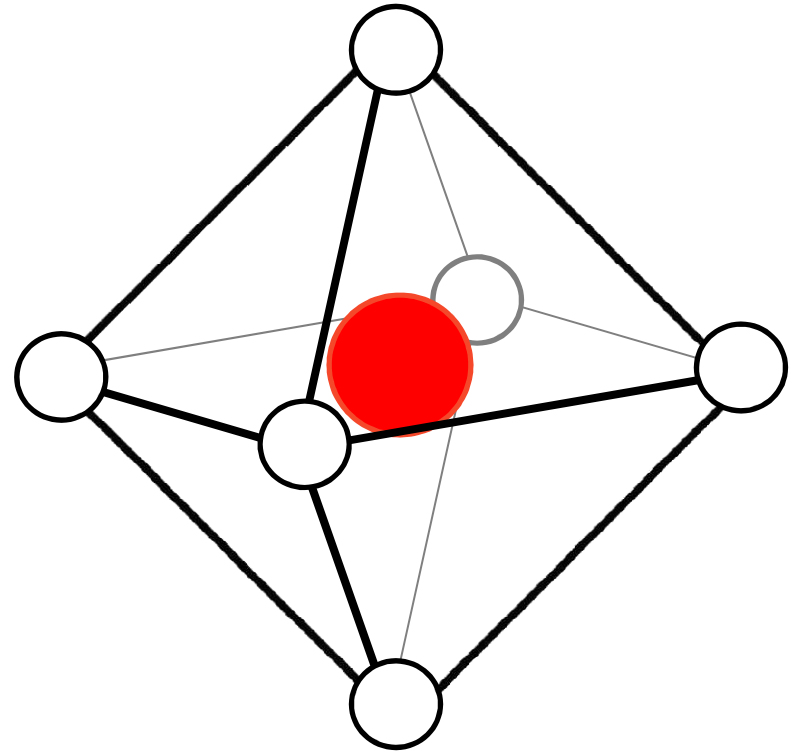
MoO₃

ルビーの着色の原理



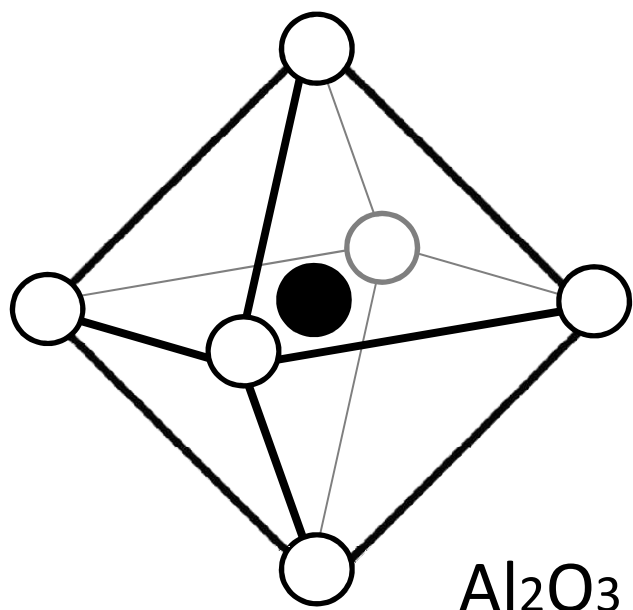
酸化アルミニウム
の八面体

- 酸化物イオン
- アルミニウムイオン

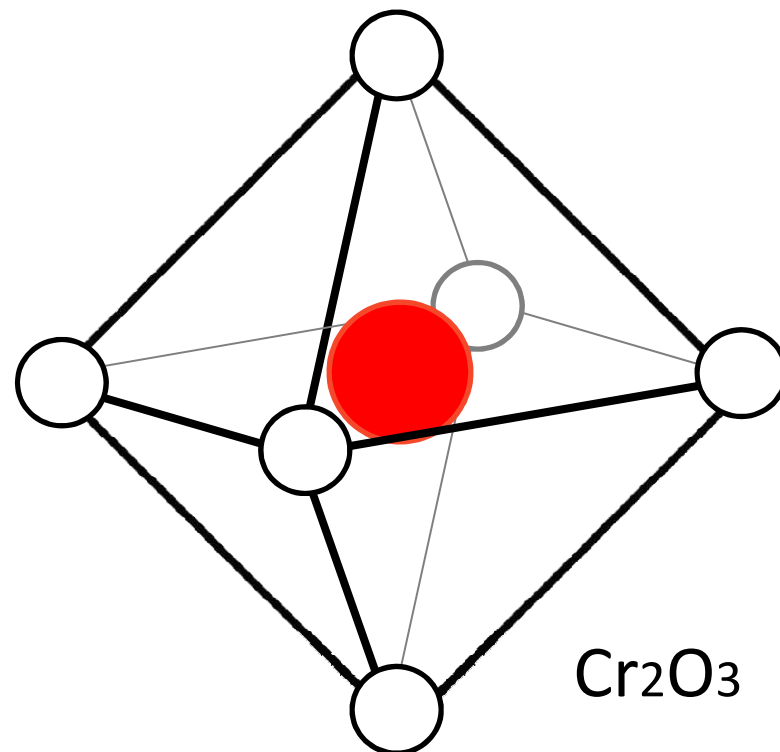
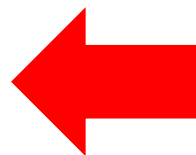


酸化クロム(Ⅲ)
の八面体

- クロムイオン



小



大

クロムイオンと酸化物イオンの結合が強くなる

↳ 吸収される光の波長が短波長側にずれる

仮説

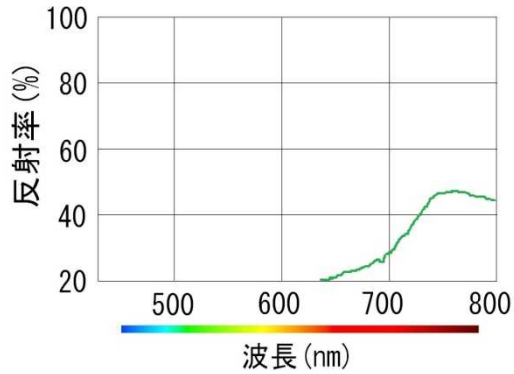
不純物イオンと酸化物イオンの原子間距離が
Al-Oの原子間距離よりも大きければ吸収される
光が短波長側にずれるのではないか？

原子対	原子間距離の代表値 (nm)
Al-O	0.1852
Fe-O	0.213
Ni-O	0.2205~0.2208
Cr-O	0.197,0.202

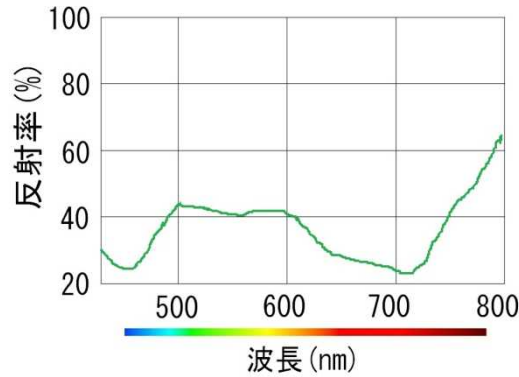
原子間距離の代表値

出典: 化学便覧 基礎編Ⅱ

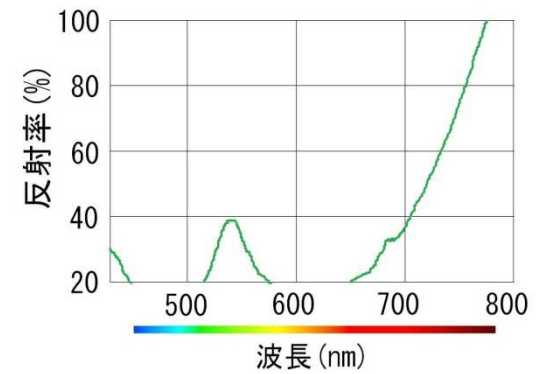
結果



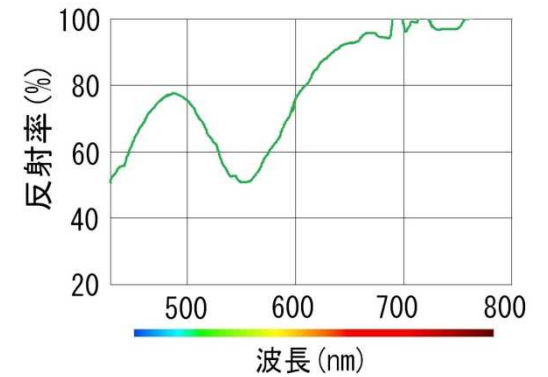
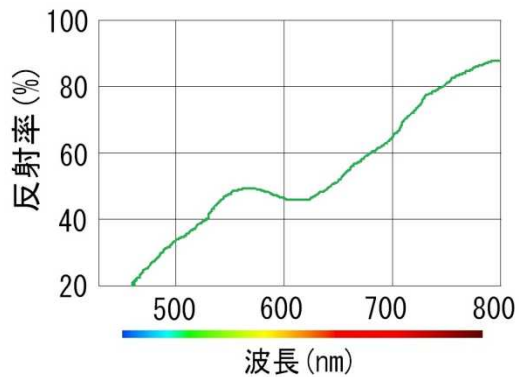
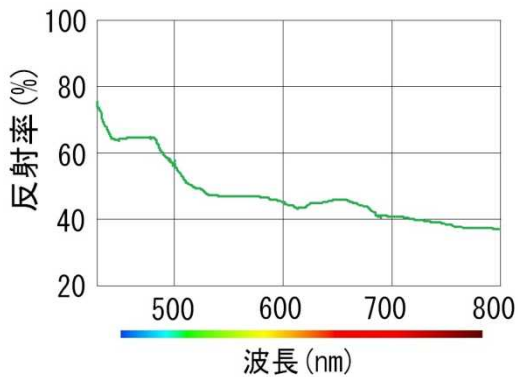
Fe₂O₃



NiO

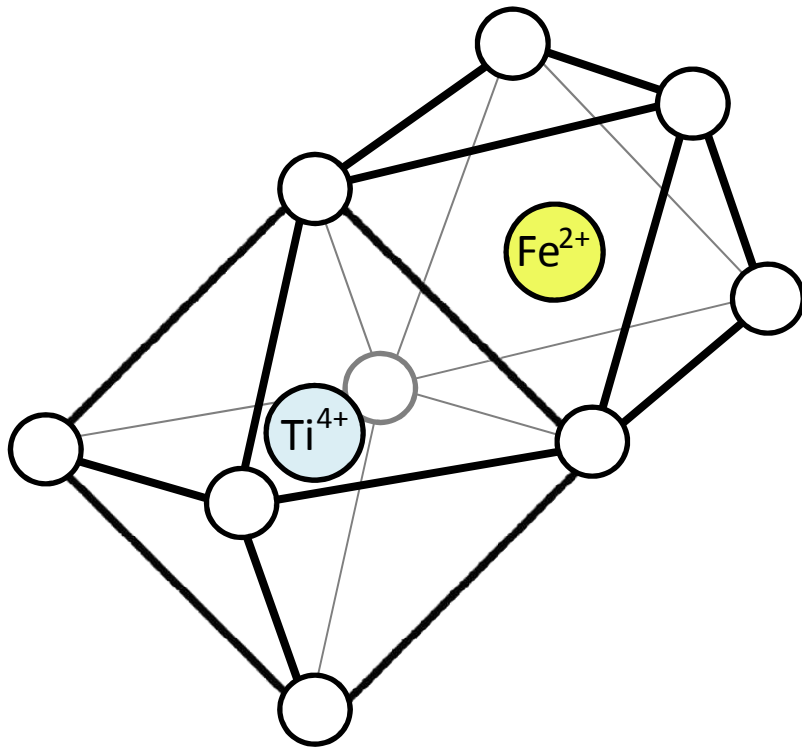


Cr₂O₃



酸化物(上)と合成結晶(下)の反射スペクトル

考察①

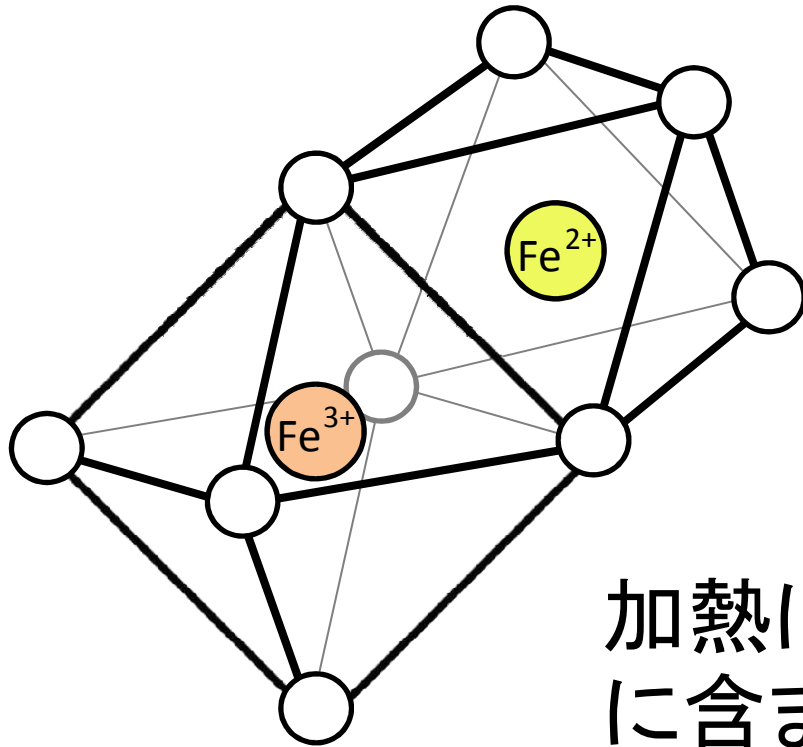


Fe(Ⅱ)イオンとTi(Ⅳ)イオンがコランダムに対になって入ると青色になる



試料中に微量に含まれるTiの影響ではないか

考察②



Fe(Ⅱ)イオンとFe(Ⅲ)イオンが対になって入ることでも青色になる



加熱によって生じたか、試料中に含まれていたFe(Ⅱ)イオンによる着色ではないか

考察③

氷晶石に酸化鉄（Ⅲ）が含まれている

↳ 鉄イオンが淡青色の合成結晶の着色の原因では？

酸化バナジウム（Ⅴ）の1回目の実験では合成結晶ができなかった

↳ 鉄（Ⅱ）イオンと鉄（Ⅲ）イオンが対になって入らなかったのでは？

結論

不純物イオンと酸化物イオンの原子間距離がAl-O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言える

酸化鉄(Ⅲ)が含まれる場合の仮説

- ・試料中に含まれるTiの影響ではないか
- ・試料中に含まれているか、加熱によって生じるFe(Ⅱ)イオンの影響ではないか

今後の課題

淡青色の合成結晶と酸化鉄(Ⅲ)を用いた合成結晶の着色の原因を調べたい

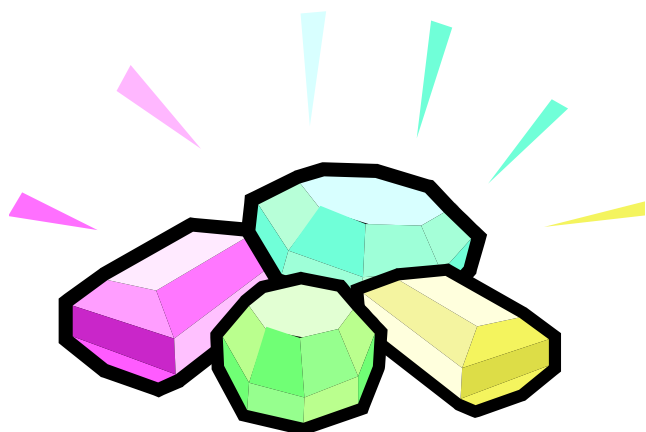
そのために

- ・純度の高い氷晶石を用いて実験を行い、色の濃さの違いを調べる
- ・X線による元素分析を依頼してTiが含まれているかどうかを調べる

参考文献

- 金森寛「なぜいろいろな色の宝石があるの?」,化学と教育
2010,58,170.
- 日本化学会,化学便覧 基礎編Ⅱ,4版,1993
- 宝石と鉱石の科学 発色の不思議
<http://homepage3.nifty.com/such/shumi/shumi2/color.html>
(2012/11/08 閲覧)
- 群馬県立高崎高等学校 2005年課題研究
「人工宝石の作成」
- Alibaba JAPAN
<http://www.alibaba.co.jp/pdetail-free/513669780.htm>
(2012/11/08 閲覧)

ご清聴
ありがとうございました



兵庫県立神戸高等学校
自然科学研究会化学班
2年 木村和郎 伊勢尚輝