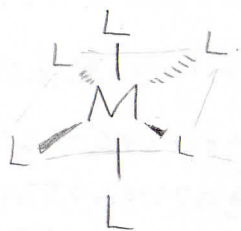


配位子場分裂と宝石の色

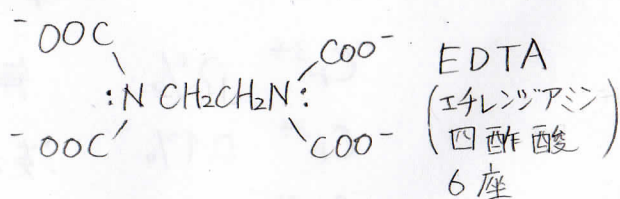
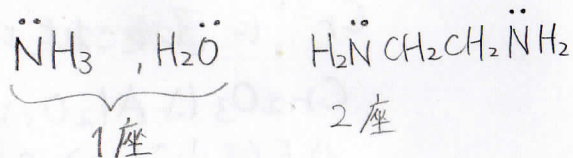
☆ 金属錯体の基本



錯体：中心原子に配位子が配位したものの
リガンド(Ligand)

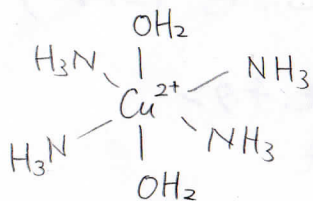
配位結合：
一方が電子対を供与することで形成される結合 $M \leftarrow :L$ と表すこともある

配位子の種類

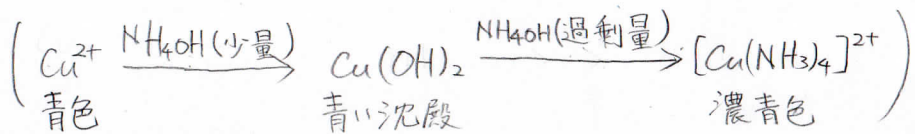


☆ 錯体(錯イオン)の立体構造

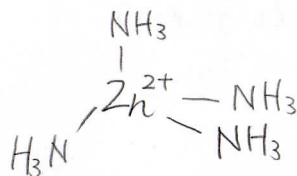
・ 八面体6配位



$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
テトラアンミン銅(II)イオン
濃青色



四面体4配位

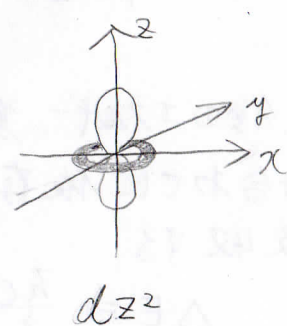
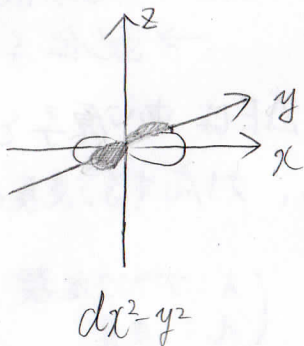
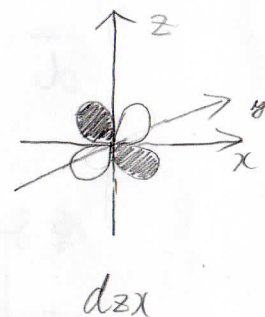
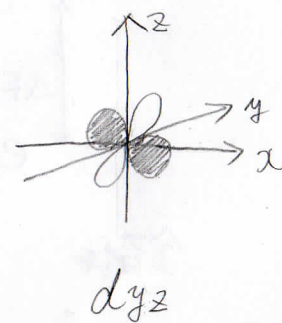
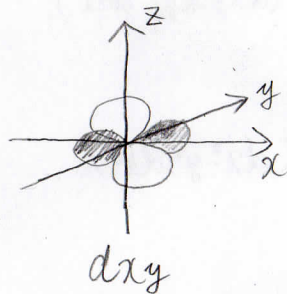


$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
テトラアンミン亜鉛(II)イオン
無色

☆ d軌道の分裂

角運動量(方位)量子数 $l=2$

磁気量子数 $m=0, \pm 1, \pm 2$ (全部で5つ)

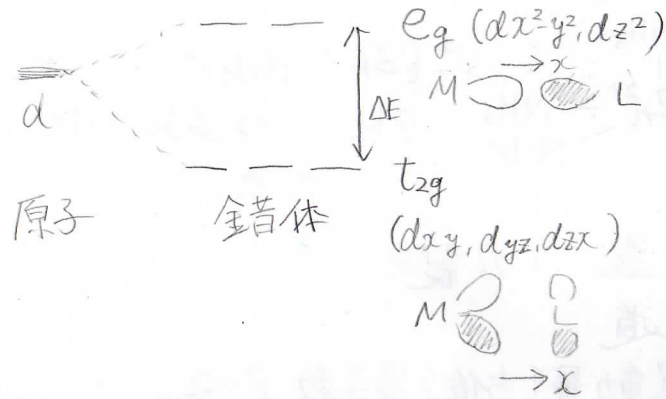


座標軸方向 $d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$

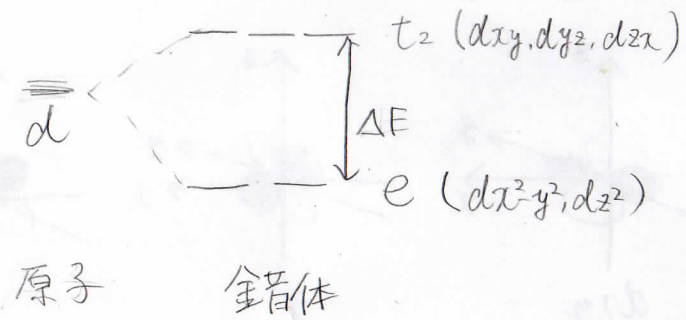
座標軸から45°傾いた方向 d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}

配位子が持つ電子とd電子の反発に違い

八面体



四面体



- d軌道が対称性が同じ配位子との相互作用で分裂
→ 配位子場分裂
- 分裂後のエネルギー差 ΔE は中心原子と配位子の組み合わせに依存し、対応する波長の電磁波を吸収する

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda} \quad \left(\begin{array}{l} h: \text{プランク定数, } c: \text{光速} \\ \lambda: \text{波長} \end{array} \right)$$

☆ ルビー、サファイアの色

ルビー(赤色)とサファイア(青、緑、ピンクなど)は同じ石!
コランダムと呼ばれるアルミナ(Al_2O_3)結晶の鉱物



○: O^{2-} 赤色のコランダム → ルビー
●: Al^{3+} 青色のコランダム → サファイア(狭義)
赤以外のコランダム → サファイア(広義)

Al^{3+} はしばしば不純物である他の金属イオンに置換される

Cr^{3+} に置換された場合

Cr_2O_3 は Al_2O_3 より結合距離僅か長く、
 ΔE が小さい → Cr^{3+} が少ないほど ΔE が大きい

Cr^{3+} 0%	無色 (無色サファイア)
Cr^{3+} 0.1%	淡赤色 (ピンクサファイア)
Cr^{3+} 1%	濃赤色 (ルビー)
Cr^{3+} 2~3%	緑色 (グリーンサファイア)
Cr^{3+} 5%以上	灰色、黒色 (エメラルド)

青色サファイア ... 鉄、チタン
黄色サファイア ... 鉄