鉱物の OH イオンの力の定数と核間距離

Force Constant and Internuclear Distance of OH Ions in Minerals

大 森 啓 一 (Keiichi Omori)*

OH イオンの実測波数と力の定数

2 原子分子の位置エネルギー (V) は原子核間距離 (r) の関数で、これは Morse 関数と呼ばれ、次式で示される (Herzberg 1950, 町田勝之輔 1965, 島内武彦 1968)。

$$V(r) = D \{1 - e^{-a(r-r_e)}\}^2$$

ここに、 D は解離エネルギー、 a は曲率に関する定数、又 r_e は平衡原子核間距離、即ち $V(r)$ が極小値の時の r の値である。

この曲線は近似的に同じ曲率の放物線で示され、展開式は 3 次以上の項を省略した次式となる。

$$V(r) = V(r_e) + \frac{dV(r_e)}{dr}(r-r_e) + \frac{1}{2} \frac{d^2V(r_e)}{dr^2}(r-r_e)^2 \quad (1)$$

ここに右辺の第 1 及び第 2 項は 0 となるので、第 3 項の係数を $d^2V(r_e)/dr^2 = k$ 及び $(r-r_e) = q$ とすると、 $V(q) = \frac{1}{2}kq^2$ を得る。

これは原子核が核間距離の変化 q に比例する $-kq$ の力をうけて運動することを意味し、ここに k は力の定数、又位置エネルギー曲線の平衡位置付近の曲率である。

正確な力の定数を求めるためには、(1)式で省略した 3 次及び 4 次の項を含む位置エネルギーを用いて、波動方程式からエネルギー固有値 Ev を求める。この固有値は非調和項を含んでいる。即ち

$$Ev = h\nu_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - h\nu_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2$$

* 東北大学理学部岩石鉱物鉱床学教室

第1表 OH イオンの波数 (cm^{-1}) と力の定数 ($\text{md}/\text{\AA}$) の対照表

cm^{-1}	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
3200	6.2563	2602	2641	2680	2719	2758	2798	2837	2876	2915
3210	6.2954	2994	3033	3072	3111	3151	3190	3229	3269	3308
3220	6.3347	3387	3426	3465	3505	3544	3584	3623	3662	3702
3230	6.3741	3781	3820	3860	3899	3939	3978	4018	4057	4097
3240	6.4137	4176	4216	4255	4295	4335	4374	4414	4454	4493
3250	6.4533	4573	4613	4652	4692	4732	4772	4811	4851	4891
3260	6.4931	4971	5011	5050	5090	5130	5170	5210	5250	5290
3270	6.5330	5370	5410	5450	5490	5530	5570	5610	5650	5690
3280	6.5730	5770	5810	5850	5890	5931	5971	6011	6051	6091
3290	6.6131	6172	6212	6252	6292	6333	6373	6413	6453	6494
3300	6.6534	6574	6615	6655	6695	6736	6776	6817	6857	6897
3310	6.6938	6978	7019	7059	7100	7140	7181	7221	7262	7302
3320	6.7343	7384	7424	7465	7505	7546	7587	7627	7668	7709
3330	6.7749	7790	7831	7871	7912	7953	7994	8034	8075	8116
3340	6.8157	8198	8238	8279	8320	8361	8402	8443	8484	8525
3350	6.8566	8606	8647	8688	8729	8770	8811	8852	8893	8934
3360	6.8975	9017	9058	9099	9140	9181	9222	9263	9304	9345
3370	6.9387	9428	9469	9510	9551	9593	9634	9675	9716	9758
3380	6.9799	9840	9882	9923	9964	0006	0047	0088	0130	0171
3390	7.0213	0254	0296	0337	0378	0420	0461	0503	0544	0586
3400	7.0628	0669	0711	0752	0794	0835	0877	0919	0960	1002
3410	7.1044	1085	1127	1169	1210	1252	1294	1336	1377	1419
3420	7.1461	1503	1544	1586	1628	1670	1712	1754	1796	1837
3430	7.1879	1921	1963	2005	2047	2089	2131	2173	2215	2257
3440	7.2299	2341	2383	2425	2467	2509	2552	2594	2636	2678
3450	7.2720	2762	2804	2847	2889	2931	2973	3015	3058	3100
3460	7.3142	3185	3227	3269	3311	3354	3396	3439	3481	3523
3470	7.3566	3608	3650	3693	3735	3778	3820	3863	3905	3948
3480	7.3990	4033	4075	4118	4160	4203	4246	4288	4331	4373
3490	7.4416	4459	4501	4544	4587	4629	4672	4715	4758	4800
3500	7.4843	4886	4929	4972	5014	5057	5100	5143	5186	5229
3510	7.5271	5314	5357	5400	5443	5486	5529	5572	5615	5658
3520	7.5701	5744	5787	5830	5873	5916	5959	6002	6045	6089
3530	7.6132	6175	6218	6261	6304	6348	6391	6434	6477	6520
3540	7.6564	6607	6650	6693	6737	6780	6823	6867	6910	6953
3550	7.6997	7040	7084	7127	7170	7214	7257	7301	7344	7388
3560	7.7431	7475	7518	7562	7605	7649	7692	7736	7780	7823
3570	7.7867	7910	7954	7998	8041	8085	8129	8173	8216	8260
3580	7.8304	8347	8391	8435	8479	8523	8566	8610	8654	8698
3590	7.8742	8786	8830	8873	8917	8961	9005	9049	9093	9137
3600	7.9181	9225	9269	9313	9357	9401	9445	9489	9533	9577
3610	7.9622	9666	9710	9754	9798	9842	9886	9931	9975	0019
3620	8.0063	0108	0152	0196	0240	0285	0329	0373	0418	0462
3630	8.0506	0551	0595	0639	0684	0728	0773	0817	0861	0906
3640	8.0950	0995	1039	1084	1128	1173	1217	1262	1307	1351
3650	8.1396	1440	1485	1530	1574	1619	1664	1708	1753	1798
3660	8.1842	1887	1932	1977	2021	2066	2111	2156	2201	2245
3670	8.2290	2335	2380	2425	2470	2515	2560	2604	2649	2694
3680	8.2739	2784	2829	2874	2919	2964	3009	3054	3099	3144
3690	8.3190	3235	3280	3325	3370	3415	3460	3505	3551	3596
3700	8.3641	3686	3732	3777	3822	3867	3913	3958	4003	4048
3710	8.4094	4139	4184	4230	4275	4321	4366	4411	4457	4502
3720	8.4548	4593	4639	4684	4730	4775	4821	4866	4912	4957
3730	8.5003	5049	5094	5140	5185	5231	5277	5322	5368	5414
3740	8.5459	5505	5551	5596	5642	5688	5734	5780	5825	5871
3750	8.5917	5963	6009	6054	6100	6146	6192	6238	6284	6330
3760	8.6376	6422	6468	6514	6560	6606	6652	6698	6744	6790
3770	8.6836	6882	6928	6974	7020	7066	7112	7159	7205	7251
3780	8.7297	7343	7389	7436	7482	7528	7574	7621	7667	7713
3790	8.7760	7806	7852	7899	7945	7991	8038	8084	8130	8177
3800	8.8223	8270	8316	8363	8409	8456	8502	8549	8595	8642

ここに ν は振動数, v は振動量子数, 又 x_e は非調和定数である。

これより, 量子数 $v=0$ の基底状態と $v=1$ の励起状態との間の遷移に対する振動数として,

$$\nu_0 = \frac{1}{h}(E_1 - E_0) = \nu_e(1 - 2x_e)$$

を得る。

ここに ν_0 は実測された振動数, 又 ν_e は基準振動の振動数である。これより ν_0 を非調和定数 x_e で補正した ν_e を用いて, 2 原子分子の力の定数が求められる。

今, OH イオンの赤外吸収帯の実測波数 3200 乃至 3809 cm^{-1} 間について, 各力の定数 ($\text{md}/\text{\AA}$) を算出すると, 第1表のようになる。これから, 各種鉱物中の OH イオンの力の定数が容易に求められる。

OH イオンの原子核間距離

2 原子分子の力の定数と核間距離の関係式は種々発表されているが, Badger (1935) の式が広く用いられている。これによって力の定数から O-H 核間距離を算出することができる。

実例 Sideronatrite

Chile, San Simon 鉱山産 sideronatrite $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の赤外吸収スペクトルでは, 第1図に示したように, OH イオンと H_2O 分子の吸収帯が現われている。ここに縦軸は吸収率である。

これらの吸収帯について, 波数, 吸収率, 力の定数及び O-H 核間距離を

第1図 Sideronatrite の赤外吸収スペクトル

示すと、次のようになる。

波数(cm^{-1})	吸収率	力の定数($\text{md}/\text{\AA}$)	O-H核間距離($\text{\AA}$)
3590	0.16	$\nu(\text{OH})$ $K=7.87$	0.96
3380	0.25	ν_3	1.01
2920	0.12	ν_1	
1630	0.11	ν_2	
		$\left\{ \begin{array}{l} K=6.00 \\ H=1.60 \\ F=-1.40 \end{array} \right\}$	

OH イオンの吸収帯 伸縮振動吸収帯 $\nu=3590 \text{ cm}^{-1}$ について、第1表から力の定数を求めると $K=7.87 \text{ md}/\text{\AA}$ 、又この力の定数から O-H 核間距離を算出すると $r_e=0.96 \text{ \AA}$ となる。

H₂O の吸収帯 3つの吸収帯 $\nu_1=2920$, $\nu_2=1630$, $\nu_3=3380 \text{ cm}^{-1}$ がある。 ν_1 は対称伸縮振動、 ν_2 は変角振動、又 ν_3 は逆対称伸縮振動で、これらは総て選択律から赤外活性である。H₂O 分子の原子価角は 90° より大きいので、 $\nu_3 > \nu_1$ となる。この比 $\nu_3/\nu_1=1.157$ が気体の H₂O の比 1.028 より大きいのは力の定数の異なるためである。GF 行列法でこの力の定数を求めると、 $K=6.00$, $H=1.60$, $F=-1.40 \text{ md}/\text{\AA}$ となり、これより O-H 核間距離として $r_e=1.01 \text{ \AA}$ を得る。

これを別に、Nakagawa et al. (1955) に従って水素結合間距離(O-H...O)を求めると $2.70 \text{ \AA}$ 、更に Lippincott et al. (1955) に従って O-H 距離を求めると $1.02 \text{ \AA}$ となり、上記とほぼ一致する。

一般に水素結合(O-H...O)のプロトンの位置は結合の強さに応じて変化し、赤外吸収帯の波数も変化する。比較のため一例を示すと、セッコウの H₂O では O-H= $1.002 \text{ \AA}$ 及び $0.981 \text{ \AA}$ 、又 H₂O と SO₄ の O の水素結合間距離は O-H...O= $2.816 \text{ \AA}$ 及び $2.824 \text{ \AA}$ である (Atoji and Rundle 1958)。Sideronatrile の結晶構造及び中性子回折の結果は未だ発表されていないが、O-H距離は上記に近いであろう。

この研究を懇懇された東京大学鉱物学教室竹内慶夫博士並びに計算でお世話になった東北大学大型計算機センターに対して厚く感謝する。(1970年7月2日受理)

文 献

- 1) Atoji, M. and R. E. Rundle (1958) J. Chem. Phys. **29**, 1306-1311.
- 2) Badger, R. M. (1935) J. Chem. Phys. **3**, 710-714.
- 3) Herzberg, G. (1950) Molecular Spectra and Molecular Structure I, 1-658.

- 4) Lippincott, E. R. and R. Schroeder (1955) J. Chem. Phys. **23**, 1099-1106.
- 5) 町田勝之輔 (1965) 赤外・ラマンスペクトルの解釈 1-130.
- 6) Nakagawa, K., M. Margoshes and R. E. Rundle (1955) J. Am. Chem. Soc. **77**, 6480-6486.
- 7) 島内武彦 (1968) 分子力場と力の定数, 化学の領域 増刊 85 号 35-63.