リンカイ石の PO_4 イオンの基準振動と 吸収帯の分裂*

Normal Modes of Vibrations of PO_4 Ion in Apatite and Splittings of the Absorption Bands

大 森 啓 一 (Keiichi Omori)**

序

鉱物の振動スペクトルは構成イオンの内部振動に基づくものであるため、振動数は自由イオンの振動数に近似するが、鉱物ではイオンの形のゆがみによる振動数の変化、更に同一振動の異なるイオン間の結合による縮重振動の分裂などが生じ、これらを究明しようとする研究が続けられている。

さきに筆者はリンカイ石とリョクエン鉱の赤外及び遠赤外吸収スペクトル(大森1969)を述べ、Adler (1968), Bhatnagar (1968 a, b, c), Kravitz et al. (1968), Kingsley et al. (1968), Nakamoto et al. (1969), Brunel 及び Vierende (1970), Grisafe 及び Hummel (1970), Harada et al. (1971) はリンカイ石族の赤外、ラマン或は光学スペクトルを記載し、又 Ito (1968) 及び McConnell (1970) はリンカイ石族の結晶化学について詳細に述べている。しかし、この PO_4 イオンの基準振動の GF 行列法による解析は見当らないので、この概要をここに記して参考に供し、併せて吸収帯の分裂を述べ、不備の点についての御叱正を仰ぎたいと思う。

これを記すに当り、数多くの計算を援助された東北大学大型計算機センターに対して、厚く感謝の意を表する。

因子群解析

メキシコ Durango 産フッソリンカイ石と宮城県松保土鉱山産リョクエン

* 昭和47年6月8日、日本鉱物学会年会にて発表

** 東北大学理学部岩石鉱物鉱床学教室

鉱の4000~60 cm⁻¹ の赤外吸収スペクトル及び吸収帯の波数はさきに述べた(大森1969) ので、ここでは省略する。

リンカイ石の空間群は C_{6h}^2 で、この Bravais 単位格子には $Ca_{10}(PO_4)_6(F, Cl)_2$ が含まれている。デカルト座標に対する振動の自由度は $42 \times 3 = 126$ である。この因子群解析(大森1970 a)の結果は

$$N = 12A_g + 9A_u + 9B_g + 12B_u + 9E_{1g} + 12E_{1u} + 12E_{2g} + 9E_{2u}$$

$$T = A_u + E_{1u}$$

$$T' = 5A_g + 3A_u + 4B_g + 5B_u + 4E_{1g} + 4E_{1u} + 5E_{2g} + 4E_{2u}$$

$$R' = A_g + 2A_u + 2B_g + 2B_u + 2E_{1g} + E_{1u} + E_{2g} + 2E_{2u}$$

$$n = N - T - T' - R'$$

$$= 6A_g + 3A_u + 3B_g + 6B_u + 3E_{1g} + 6E_{1u} + 6E_{2g} + 3E_{2u}$$

である。ここにNは全体の振動の自由度、Tは格子の並進に対する自由度、T' は PO_4 イオンの並進に対する自由度、R' は PO_4 イオンの回転に対する自由度であって、T' 及び R' は格子振動に属する。n は6個の PO_4 イオンの内部振動の自由度であって、この総数は

$$6 \times (5 \times 3 - 6) = 54 \text{ に等しい。}$$

選択律は A_u 及び E_{1u} は赤外活性、 A_g, E_{1g} 及び E_{2g} はラマン活性、他は両者とも不活性である。

リンカイ石の PO_4^{3-} イオンの形は Mehmel (1930) によると、正四面体と考えられている。自由イオンの場合はこの点群 T_d の対称を満足するように振動する。単位格子中の6個の PO_4 イオンの内部振動の自由度 $6 \times (5 \times 3 - 6) = 54$ は

$$T_d \cdots 6A_1 + 6E + 6F_2 + 6F_2$$

に分布し、この中、赤外活性種は3重縮重種の F_2 である。

リンカイ石の PO_4 の席対称は C_s である。

上記の54自由度は

$$C_s \cdots 3 \times 6A'(\phi) + 3 \times 6A'(\eta) + 3 \times 6A''(\zeta)$$

に分布する。空間群 C_{6h}^2 では、これらの分解したものが結合して

$$C_{6h}^2 \cdots 2 \times 3A_g + 3A_u + 3B_g + 2 \times 3B_u + 3E_{1g} + 2 \times 3E_{1u} + 2 \times 3E_{2g} + 3E_{2u}$$

となる。これらの対比を第1図に示す。

リンカイ石の吸収帯 ν_3 及び ν_4 が2つに分裂するのはこの2重縮重種 E_{1u} の縮重が解けたためである。

第1図

自由イオン (T_d)、席対称 (C_s) 及び格子対称 (C_{6h}^2) の対称種の対比。I 及び R はそれぞれ赤外及びラマン活性を示す。図から、6 個の PO_4 イオンの振動について、対称種の変化を求めることができる。 T_d 及び C_s では、6(PO_4) の振動が結合し、 C_{6h}^2 では、3(PO_4) の振動が結合している。

基準振動の計算

さきに *sulfohalite* で述べた方法 (大森1970 b) に従って、リンカイ石中の T_d 型 PO_4 イオンの基準振動を計算した。この際、Urey-Bradley 力場の力の定数を種々変化して、波数の計算値が実測値と最も近似するまで、計算を繰り返した。この際、力の定数の変化の程度を知るためにヤコビアン行列を作った。

メキシコ Durango 産フッソリンカイ石に対し、力の定数 $K5.80$, $H0.53$, $F0.75 \text{ md}/\text{\AA}$ を用いると、波数は次のように何れもよく近似する。

	$\nu_1(A_1)$	$\nu_2(E)$	$\nu_3(F_2)$	$\nu_4(F_2)$
実測値 (cm^{-1})	960	470 (465 = 1040 - 575)	1090 1040	602 575
計算値 (cm^{-1})	966	507	1088	585

$\nu_1(A_1)$ はラマン活性，赤外不活性の振動であるが，単位格子中で3個の振動が結合 (A_u) した結果，赤外に現われたものである。この波数を Kravitz et al. (1968) はラマン・スペクトルで測定し， $\nu_1(A_1)(A_g)966\text{ cm}^{-1}$ としている。これは上記の計算値と一致する。

$\nu_2(E)$ もラマン活性，赤外不活性である。実測値 470 cm^{-1} は見掛けの ν_2 ではなくて， ν_3 と ν_4 の差から生じたものであろう。

$\nu_3(F_2)$ 及び $\nu_4(F_2)$ は共に計算値が実測値とほぼ一致している。この計算の際に判ったことは， ν_3 は 1090 cm^{-1} ，又 ν_4 は 575 cm^{-1} が主な振動であって，他の2つはこれらから分裂したものであることである。

次に Kravitz et al.(1968) 及び Brunel et al.(1970) の行った反射スペクトルを参考にして，上記の吸収帯の振動方向を考察しよう。デカルト座標 x 軸方向に進む 575 及び 1090 cm^{-1} 振動は何れも C_{6h}^2 の E_{1u} に属し，振動方向は y 軸に平行，且つ z 軸 (c 軸) に垂直である。 960 cm^{-1} 振動は A_u に属し， z 軸に平行，且つ y 軸に垂直な方向に振動する。

y 軸方向に進む 575 及び $1090\text{ cm}^{-1}(E_{1u})$ は何れも x 軸に平行，且つ z 軸に垂直に振動し，又 $960\text{ cm}^{-1}(A_u)$ は z 軸に平行，且つ x 軸に垂直に振動する。

$x y$ 面内の任意の方向に進む振動のうち， 575 及び 1090 cm^{-1} (共に E_{1u}) は $x y$ 面に平行，且つ z 軸に垂直な方向に振動する。 $960\text{ cm}^{-1}(A_u)$ は z 軸に平行に振動する。

次に， z 軸方向に進む振動は $575, 602, 1040$ 及び 1090 cm^{-1} (何れも E_{1u}) で，何れも $x y$ 面内のあらゆる方向に振動する。 575 及び 1090 は常光波に属し，これらが z 軸方向に進むとき， 575 cm^{-1} は弱まって，強い 602 cm^{-1} を生じ，同様に 1090 cm^{-1} は弱まって，強い 1040 cm^{-1} を生ずる。

これらの振動をあらゆる方向についてまとめると， 1090 及び 1040 cm^{-1} の分裂した吸収帯 (ν_3)， 602 及び 575 cm^{-1} の分裂した吸収帯 (ν_4) となる。

なおこの計算で得られたヤコビアン行列と位置エネルギー分布はそれぞれ次の通りである。

$$\begin{array}{c}
 \nu_3 \qquad \qquad \nu_4 \\
 \begin{array}{c} K \\ H \\ F \end{array} \begin{pmatrix} 0.1046513 & 0.0008586 \\ 0.0940693 & 0.2029700 \\ 0.0535530 & 0.1183570 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0.7011657 & 0.0057526 \\ 0.0851331 & 0.1836886 \end{pmatrix}
 \end{array}$$

次に，これと比較のため，宮城県松保土鉾山産リョクエン鉾について同様

の計算を行なった。最終的に得られた力の定数は K 5.00, H 0.39 及び F 0.75 $\text{md}/\text{\AA}$ で、算出した波数は実測値と次のように良く近似している。

	$\nu_1(A_1)$	$\nu_2(E)$	$\nu_3(F_2)$	$\nu_4(F_2)$
実測値 (cm^{-1})	924	420 (425=965-540)	$\begin{cases} 1025 \\ 965 \end{cases}$	$\begin{cases} 571 \\ 540 \end{cases}$
計算値 (cm^{-1})	921	461	1010	540

この際得られたヤコビアン行列と位置エネルギー分布はそれぞれ次の通りである。

$$\begin{pmatrix} 0.1050934 & 0.0004165 \\ 0.0865664 & 0.2104729 \\ 0.0549379 & 0.1169721 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} 0.6200467 & 0.0024577 \\ 0.0662206 & 0.1610116 \end{pmatrix}$$

力の定数をリンカイ石とリョクエン鉱について比較すると、伸縮の力の定数(K)は5.80及び5.00 $\text{md}/\text{\AA}$ 、変角の力の定数(H)は0.53及び0.39 $\text{md}/\text{\AA}$ で、何れも前者が大きい。非結合酸素間の反撥の力の定数(F)は両者共に0.75 $\text{md}/\text{\AA}$ で、等しい。

ν_3 及び ν_4 吸収帯の分裂

リンカイ石の単位格子における PO_4 イオンの配列、 PO_4 イオンの双極子及び C_{6h}^{12} 空間群の双極子を Kravitz et al. (1968) に従って第2図(A),(B)及び(C)に示す。双極子を図のように ς, ϕ 及び η とすると、 PO_4 自由イオンの振動基底状態の固有関数 ψ は Kravitz et al. によると、

$$\psi_{n\alpha}^0 = \varsigma_{n\alpha}^0 \phi_{n\alpha}^0 \eta_{n\alpha}^0 \quad (1)$$

で示される。ここに添字 $n\alpha$ は n 番格子の α 位置 ($\alpha=0, 1, 2, 3, 4, 5$) を、又右肩の0はハミルトニアン $H^{(0)}$ に関係することを意味する。

この最低励起状態は

$$\begin{aligned} \psi_{n\alpha}^{\varsigma} &= \varsigma_{n\alpha}^1 \phi_{n\alpha}^0 \eta_{n\alpha}^0 \\ \psi_{n\alpha}^{\phi} &= \varsigma_{n\alpha}^0 \phi_{n\alpha}^1 \eta_{n\alpha}^0 \\ \psi_{n\alpha}^{\eta} &= \varsigma_{n\alpha}^0 \phi_{n\alpha}^0 \eta_{n\alpha}^1 \end{aligned} \quad (2)$$

で示され、それぞれ固有値 ν_{ς} 、 ν_{ϕ} 及び ν_{η} をもっている。

次にリンカイ石の空間群の、既約表現で変換される励起子類似固有状態を Davydov (1962) に従って作ると、 PO_4 格子の基底状態の波動関係 Ψ は(1)の積、即ち

第2図

- (A) リンカイ石の単位格子及び Bravais 単位格子における PO_4 イオンの分布。6 個の PO_4 イオンは 3 個ずつ、それぞれ席 0, 2 及び 4 を含む対称面、及び席 1, 3 及び 5 を含む対称面に P を置いてなんている。
- (B) C_s における 1 個の PO_4 イオンの双極子と対称種。x, y 及び z はデカルト座標を示す。
- (C) C_{sh}^2 における 6 個の PO_4 イオンの双極子と対称種。このうち、 A_u 及び E_{1u} が赤外活性である。

$$\Psi = \prod_{n\alpha} \psi_{n\alpha}^0 = \prod_{n\alpha} \varsigma_{n\alpha}^0 \phi_{n\alpha}^0 \eta_{n\alpha}^0 \quad (3)$$

で示される。格子中の 6 個の PO_4 イオンは結晶場で相互作用をするので、これを反映したハミルトニアン $H^{(1)}$ に対する ς^1 状態の励起は

$$\Psi_{m\beta}^{\varsigma} = \psi_{m\beta}^{\varsigma} \prod_{n\alpha \approx m\beta} \psi_{n\alpha}^0 \quad (4)$$

となる。ここに $m\beta$ は m 番格子の β イオンである。隣接格子の PO_4 イオンも同様に变化するので、 n 番格子の 6 個の PO_4 イオンの励起分布は波動関数

$$\Psi_{n\mathbf{l}}^{\varsigma} = \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{\alpha=0}^5 \Psi_{n\alpha}^{\varsigma} e^{i\mathbf{l}\alpha} \quad (5)$$

で示される。ここに $1/\sqrt{6}$ は規格化因子、 $e = e^{i\pi/3}$ 、又 $\mathbf{l}$ は 0, ± 1 , ± 2 , ± 3 である。 $\mathbf{l}=0$ は A_g 及び A_u を、 $\mathbf{l}=\pm 1$ は E_{1u} 及び E_{1g} を、 $\mathbf{l}=\pm 2$ は

E_{2g} 及び E_{2u} を, 又 $l = \pm 3$ は B_u 及び B_g を意味する。

この ς の代りに ρ を用いて ς, ϕ 及び η 状態を表わし, n 番格子の位置ベクトルを R_n , 又ブリルアン・ゾーンの中心付近の波動ベクトルを k で示すと, (5)式は

$$\Psi_1^\rho(k) = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_n \Psi_{n1}^\rho e^{ik \cdot R_n} \quad (6)$$

となる。

次に因子群分裂, 即ち Davydov 分裂をひきおこす相互作用のハミルトニアンを $H^{(2)}$ とすると, これは(6)式で $|k| \rightarrow 0$ の極限の場合である。 $|k| = 0$ とすると, (6)式は(5)式と等しくなり, これより同じ既約因子群表現のみが結合し得ることが判る。 $|k| \neq 0$ はブリルアン・ゾーンの中心から, 或る方向に動いた状態であって, この時には選択律は破られる。

次に双極子・双極子近似で(6)式状態間のハミルトニアン $H^{(2)}$ の行列要素を求め, これを $|k| \rightarrow 0$ の極限について示すと,

$$V_{11'}^{\rho\rho'}(\hat{k}) = (4\pi/V_0) \mu^{\rho*} \mu^{\rho'} \{ (P_1^{\rho*} \cdot \hat{k})(\hat{k} \cdot P_1^{\rho'}) + T_{11'}^{\rho\rho'} \} \quad (7)$$

$$\text{但し, } P_1^\rho = \sum_{\alpha=0}^5 \frac{1}{\sqrt{6}} \varepsilon^{1\alpha} (\mu_\alpha^\rho / \mu^\rho)$$

$$T_{11'}^{\rho\rho'} = \sum_{\alpha, \beta} \frac{1}{6} \varepsilon^{1\alpha} t_{\alpha\beta}^{\rho\rho'} \varepsilon^{1'\beta}$$

となる。ここに μ は(1)及び(2)式に示した状態間の双極子行列要素, $\hat{k}$ は k 方向の単位ベクトル, V_0 は単位格子の体積である。

P_1^ρ は単位格子の平均双極子モーメントを示す。対称心に関して対称振動するラマン活性 A_g, E_{1g} 及び E_{2g} では, (7)式の第1項は零となる。 $P_1^\rho \neq 0$, $P_1^\rho \cdot k = 0$ の純粋横波状態, 即ち赤外活性の $A_u(\hat{k} \perp c, \rho = \varsigma)$ 及び $E_{1u}(\hat{k} \parallel c, \rho = \phi$ 又は $\rho = \eta)$ でも, 第1項は無視することができる。

$T_{11}^{\rho\rho'}$ は双極子相互作用の大きさを示し, これは異なる因子群表現1の基底状態間で零になる。零でない $T_{11'}^{\rho\rho'}$ 値は巡回指標 $t_{\alpha\beta}^{\rho\rho'} = t_{\alpha+n, \beta+n}^{\rho\rho'}$ (ここに n は整数) から求めることができる。

(7)式の $(P_1^{\rho*} \cdot \hat{k})(\hat{k} \cdot P_1^{\rho'})$ 項が無視できる時には, 永年方程式は簡単になる。即ち, A_u 及び E_{1g} の振動数 ν_1 は

$$\nu_1 = \nu_c + \beta T_1^{\varsigma\varsigma} \quad (8)$$

となる。ここに $\beta = 4\pi|\mu^\varsigma|^2/V_0$, 又 $l=0$ が A_u , $l = \pm 1$ が E_{1g} である。

次に, $A_g(1=0)$, $E_{1u}(1=\pm 1)$ 及び $E_{2g}(1=\pm 2)$ の振動数は

$$\begin{vmatrix} \nu_c + \beta T_{11}^{\phi\phi} - \nu_1 & \beta T_{11}^{\phi\eta} \\ \beta T_{11}^{\eta\phi} & \nu_\eta + \beta T_{11}^{\eta\eta} - \nu_1 \end{vmatrix} = 0 \quad (9)$$

より求められる。ここに $\beta = 4\pi|\mu|^2/V_0$, 但し $\mu = |\mu^\phi| = |\mu^\eta|$ である。

(9)式を ν_1 について解き, 2 根の差を求めると,

$$\Delta\nu_1 = [\{(\nu_\phi - \nu_\eta) + \beta(T_{11}^{\phi\phi} - T_{11}^{\eta\eta})\}^2 - 4\beta^2 T_{11}^{\phi\eta} T_{11}^{\eta\phi}]^{\frac{1}{2}} \quad (10)$$

となる。これより吸収帯の分裂は結晶場分裂エネルギー ($\nu_\phi - \nu_\eta$) 及び双極子相互作用エネルギー (β) に支配されることが判る。ここに $1=\pm 1$ が赤外活性 E_{1u} である。

あらゆる方向をもつ粉末結晶のスペクトルに現われる吸収帯の分裂は単結晶で測定される分裂に対して近似的である。上述のリンカイ石の ν_3 及び ν_4 の分裂 ($\Delta\nu$) はそれぞれ 50 及び 27 cm^{-1} である。(10)式よりこれにあてはまる ($\nu_\phi - \nu_\eta$) 及び β を求めると, ν_3 に対してそれぞれ 14 及び 17 cm^{-1} , 又 ν_4 に対してそれぞれ -31 及び 10 cm^{-1} となり, これらは Kravitz et al. (1968) の得た値と近似している。併し, 更に正確な値を求めるためには, 単結晶についてのスペクトルを測定する必要がある, 又偏極に対する補正 (Kingsley et al. 1968) を要するので, これらは今後の問題として残し, ここではふれない。

結 語

リンカイ石の赤外吸収スペクトルに現われる縮重吸収帯 ν_3 及び ν_4 は共に縮重が解けて, 2 つに分裂している。これは, 因子群解析から, C_{6h}^2 の 2 重縮重種 E_{1u} が解けたことによるものと考えられる。

T_d 型 PO_4 イオンの力の定数 (UBFF) をメキシコ Durango 産フッソリンカイ石に対して $K5.80$, $H0.53$, $F0.75 \text{ md/\AA}$ とすると, GF 行列法で求めた吸収帯 (ν_1, ν_3 及び ν_4) の波数は実測値とよく近似する。吸収帯 (ν_2) は 2 重縮重種 (E) ではなく, ($\nu_3 - \nu_4$) によるものと考えられる。

比較のため, 宮城県松保土鉱山産リョクエン鉱の力の定数を求めたところ, $K5.00$, $H0.39$ 及び $F0.75 \text{ md/\AA}$ となり, K 及び H は共にリンカイ石の方が大きい。

これらの吸収帯の振動方向をデカルト座標について述べた。このうち, 575 及び 1090 cm^{-1} の振動は常光波に属する。

次に、上記 ν_3 及び ν_4 吸収帯の因子群分裂を、Kravitz et al. に従って双極子・双極子近似で検討し、結晶場分裂及び双極子相互作用エネルギーの近似値を求めた。

(1972年1月25日受理)

文 献

- 1) Adler, H. H. : Infrared spectra of phosphate minerals: splitting and frequency shifts associated with substitution of PO_4^{3-} for AsO_4^{3-} in mimetite ($\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$). Amer. Mineral. **53**, 1740—1744. (1968)
- 2) Bhatnagar, V. M. : Infrared spectra of mineral apatites. Bull. soc. fr. minéral. cristallogr. **91**, 90—91. (1968 a)
- 3) Bhatnagar, V. M. : Infrared spectra of hydroxyapatite and fluorapatite. Bull. Soc. Chimique France. Special No. 1771. (1968 b)
- 4) Bhatnagar, V. W. : Spectres de la dentine et de l'email dans l'infra-rouge. Chimie Anal. (Paris) **50**, 647—654. (1968 c)
- 5) Brunel, R. and R. Vierende : Spectres de réflexion infrarouge de minéraux monocristallins on en poudre. II. Bull. soc. fr. minéral. cristallogr. **93**, 328—340. (1970)
- 6) Davydov, A. S. : Theory of Molecular Excitons (McGraw-Hill, New York). (1962)
- 7) Grisafe, D. A. and F. A. Hummel : Crystal chemistry and color in apatites containing cobalt, nickel, and rare-earth ions. Amer. Mineral. **55**, 1131—1145. (1970)
- 8) Harada, K., K. Nagashima, K. Nakao and A. Kato. : Hydroxyllestadite, a new apatite from Chichibu mine, Saitama Prefecture, Japan. Amer. Mineral. **56**, 1507—1518. (1971)
- 9) Ito, J. : Silicate apatites and oxyapatites. Amer. Mineral. **53**, 890—907. (1968)
- 10) Kingsley, J. D., G. D. Mahan and L. C. Kravitz. : Background polarization corrections to the Davydov splittings of phosphate vibrations. J. Chem. Phys. **49**, 4610—4617. (1968)
- 11) Kravitz, L. C., J. D. Kingsley and E. L. Elkin. : Raman and infrared studies of coupled PO_4^{3-} vibrations. J. Chem. Phys. **49**, 4600—4610 (1968)
- 12) McConnell, D. : Crystal chemistry of bone mineral: hydrated carbonate apatites. Amer. Mineral. **55**, 1659—1669 (1970)
- 13) Mehmel, M. : Über die Struktur des Apatits. Zeit. Krist. **75**, 323—331 (1930)
- 14) Nakamoto, A., Y. Urasima, S. Sugiura, H. Nakano, T. Yachi and K. Tadokoro. : Pyromorphite-mimetite minerals from the Otaru-Matsukura barite mine in Hokkaido, Japan. Mineral. J. (Tokyo) **6**, 85—101 (1969)
- 15) 大森啓一 : リンカイ石及びリョクエン鉱の遠赤外吸収スペクトル, 鉱物誌 **9**, 219—234 (1969)
- 16) ——— : 鉱物の因子群解析, 鉱物誌 **9**, 358—396 (1970 a)
- 17) ——— : Sulfahalite 中の SO_4 イオンの基準振動, 鉱物誌 **9**, 397—410 (1970 b)