鉱物微結晶の偏光可視光吸収スペクトルの測定*

進 野 勇**

Measurement of Polarized Visible-ray Absorption Spectra of Microcrystals*

Isamu SHINNO**

Abstract

To measure the optical spectra of microcrystals up to $\sim 20 \mu\text{m}$ in diameter, microcomputer processed, polarizing microscope-spectrophotometer method has been introduced. The 2nd optical source, Hg-lamp (Epi-illuminator), is mounted in the polarizing microscope to measure the fluorescence spectrum. Transmittance of reference (I_0) and that of a sample (I) are measured independently in the same single beam condition, and each optical data are stored in the floppy disk of microcomputer. Absorbance, $\log(I_0/I)$, can be calculated using the data stored in the disk.

The power of detection and resolution of the spectrophotometer is tested by using ruby and Hg spectra. The weak spin-forbidden transitions, R and B-lines of Cr^{+3} in ruby are clearly detected. Precision of the spectral position and resolution (full width at half maximum Γ), are obtained: ruby fluorescence R1 $694.32 \pm 0.07 \text{ nm}$, Γ 0.69, R2 $692.89 \pm 0.06 \text{ nm}$, Γ 0.62; Hg Γ 0.05 nm at 546.074 nm. Some examples of visible absorption spectra are given.

1. はじめに

一般に複数の遷移元素やその他の元素を固溶する天然の鉱物の光吸収スペクトルの研究はその帰属が非常に難しく、これまでこの方面の研究はスペクトルの帰属に問題が集中していた。そこで、組成を制御できる合成物を用いて各遷移元素のスペクトルの帰属を確立してから、天然の鉱物にこれを適用して行くべきであろう。しかし、合成物は一般に微細結晶でしかも複数の相が共存している。このような場合、顕微鏡観察と同時にその分光測定ができれば簡単に新しい情報を得ることができて好都合である。このような立場で筆者は既に偏光顕微鏡とマイコンを組込んだ蛍光および可

* 1983年6月7日 日本鉱物学会年会シンポジウム(神戸市)において講演。

** 九州大学 教養部 地学教室

Institute of Earth sciences, College of General Education, Kyushu University 4-2-1 Ropponmatsu, Fukuoka 810

視分光光度計について発表した¹⁾。当シンポジウムは光学的測定法を主としたテーマであったが紙面の制限もあるので、測定装置の詳細は上の報告書にゆずって、測定例を許すかぎり多く示す。なお、日本の鉱物学分野におけるこの方面の研究は後の文献リストからも分るように非常に少ない。筆者は γ 線分光法における雲母の四配位中の Fe^{3+} の吸収異方性（非対称四極分裂）と可視光吸収の異方性（多色性）の類似性からこの方面の研究にも興味をもつようになった^{2), 3), 4)}。

2. 偏光顕微分光法の発達

鉱物や岩石の研究において、偏光顕微鏡法は多くの情報を、例えば第1図の右側半分に示すような事を提供してくれる。この手法は偏光顕微鏡がそれほど高価でないうえに、非常に扱いが簡便であるので広く利用されている。しかし、これを用いた定量的な鉱物の光学的性質の測定ということには限度がある。例えば、鉱物の軸色を記載する場合は非常に主観的な形容詞で表現されていて、その方法は昔から変らない。

顕微分光光度計は偏光顕微鏡に一台の分光器とその分光された微弱光の処理機器とを加えたものである。このような機器を附加した手法は通常の偏光顕微鏡による情報のみでなく、鉱物微結晶の可視光や蛍光のスペクトルの測定から新たな情報を得ようとする機能を増した方法である（第1図参照）。

鉱物の色は主にそれらに含まれる遷移元素の d 電子のエネルギー遷移や電荷移動に基く可視光部の吸収によっている。その吸収スペクトルの形や波長位置から鉱物の色だけでなく、遷移元素の同定あるいは鉱物そのものの同定が可能な場合がある。鉱物の多色性はその可視光部の吸収異方性によっている。

また、遷移元素の酸化やスピンの状態、配位数や陽イオン席におけるイオンの占有率なども決定できる場合がある。例えば、透輝石中の四、六配位をランダムに占める Al と Cr^{3+} において、 Cr^{3+} は四配位中では低スピン状態にあり、結晶化温度が高くなると六配位中に高スピン状態をとって秩序化することが知られている。この時、その結晶の色は青色から緑色に変化する^{5), 6), 7)}。Ni-カンラン石の陽イオン席 M1, M2 中の Ni の占有率も光吸収スペクトル法で決定された例である⁸⁾。これらの研究では合成された微細な結晶を赤外吸収スペクトルの場合と同様に KBr 錠剤法で試料を加工し、透過あるいは反射のスペクトルをとっている。このような微粉末試料による測定は結晶による吸収異方性を平均化して、既に計算されている立方対称場の d 電子のエネルギー図（田辺・菅野ダイヤグラム）に基いて、スペクトルの帰属が簡単に行なえるので非常に有効な方法である。

しかし、一般に鉱物の可視光スペクトルの研究の多くは良質の大型の両面を精密に研磨した単結晶において、各結晶方位ごとのスペクトルの測定が行なわれた。この点、X線鉱物学よりも研究試料での制約を大きく受けることになる。しかし、この方面の研究はカナダやソ連の学者によって精力的に行なわれた。Marfunin (1979)^{9), 10)}はこの分野の仕事を総括している。

これに対して、岩石薄片中の微結晶をそのままの状態で、その光吸収スペクトルの測定ができれば非常に簡単に新たな情報を手にすることができる。Burns (1966)¹¹⁾ は試料部の大きな Cary 14 型の分光光度計に自在回転台をつけた 2 台の偏光顕微鏡をすえつけ、一方に参照物質、一方にセク

Fig. 1

ション中の定方位結晶をつけて、2光束の偏光吸収スペクトルを測定する方法を用いた。この場合、 $50\mu\text{m}$ 径位までの結晶が対象になった。このようにして求められたスペクトルは Burns (1970)¹²⁾ に集大成されている*。

Langer と Frentrup (1979)¹³⁾ はミニコンを組込んだシングルビームの顕微分光光度計を組立て、 $10\mu\text{m}$ 径位の結晶の測定を可能にした。この場合は参照物質と試料を交互に単一光束下に置くよう、試料ステージを制御して測定した。

進野 (1983)¹⁴⁾ は Langer らの方法と似ているが独自に、もっと簡単で少ない費用で顕微分光光度計を組立てて報告した。これは最近の高性能なマイクロコンピュータと電子機器の発達によっている。とくに、偏光顕微鏡で観察した部分の微結晶 ($\sim 20\mu\text{m}$ 径位) がそのまま光吸収だけでなく、蛍光スペクトルも測定可能である点が特色である。しかし、測定波長範囲は後述するように可視光部だけに限定している。

3. 測定装置と原理

偏光顕微鏡の三眼鏡頭の1つから出る光を集めて、90度光路を曲げて分光器の光軸に平行に光を導いた。分光された微弱光の検出・増巾には光電子増倍管とロックインアンプを用いた¹⁴⁾。これよりのアナログ出力はマイコンのAD変換器に入力し、その後はBASIC言語を用いたプログラムで対話形式でスペクトルの測定データを得た¹⁾。

結晶の光吸収スペクトルは偏光顕微鏡の光源ハロゲンランプ 100W より出た光の強度 I_0 に対して、それが試料台上の結晶を透過した光の強度を I とすると $E = \log I_0/I$ (吸収度, absorbance) を各波長に対して求めたものである。この I_0 と I は分光光度計に使用されている回折格子と光電子増倍管の特性に大きく依存している。第2図にハロゲンランプの光強度分布、増倍管の感度、回

* 同様な手法は Abu-Eid (1974)¹⁵⁾ によってダイヤモンドアンビルを用いた高圧下の吸収スペクトルの測定にも用いられた。

Fig. 2 Some characteristics of the microscope spectrophotometer
 Photomultiplier: HAMAMASTU TV R955
 Grating: NIKON P250

折格子の回折効率を波長に対して示した*。この他に光路途中にあるレンズ類の吸収がさらに加わって、実際の光源強度 I_0 (透過率) は第2図の上部に示すように、ハロゲンランプ光源自体の光の強度分布の型とは大きく異なっていることに注意を要する。ハロゲンランプ自体は赤外線領域附近に最高強度をもつがこの装置では可視域に最高強度がある。これは可視光領域のみを高感度で高分解能に検出するために、回折格子の刻線 1200 本/mm とブレイズ波長 500 nm および増倍管の特性を第2図に示すようなもの (浜松テレビ, R 955) に選択したからである。また、第2図において強度 I_0 が大きく波うっているのは線状の格子、すなわち刻線をもつ回折格子の反射面における入射偏光波の回折強度の角度依存性 (ラウエ関数が効いている) のためである。

第2図の最上部に示すように、ニコルプリズムを用いて作った偏光波と回折格子による分光強度はより広い波長範囲で強度が強く、ポラロイドによる偏光波を用いたものより約5倍強い。また、偏光波を用いない場合の光強度分布にも、わずかであるが波がある。これは分光器系自体に平面や球面反射ミラーを使用しているので、偏光成分が生じてこのようになったものと考えられる。

上述のように入射光の強度 I_0 は波長と共に著しく変動するので、単一光束での吸収スペクトルの

* メーカー提供のデータによる。

Fig. 3 Some absorption spectra of crystals
 A= Cr^{3+} in Al_2O_3 (synthetic ruby), E//C (approximately)
 B=ferriphlogopite $\text{K}_2\text{Mg}_6(\text{Si}_{12}\text{Fe}_2\text{O}_{20})(\text{OH})_4$ (natural)
 pleochroism: upper spectrum=dark brown, lower=light brown
 C=cosmochlor $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$; upper=yellow, lower=green

測定は電気系の安定性が要求される。この強度 I_0 はマイコンで 100% の透過率に換算して、各波長ごとのその係数をフロッピーディスクの上に記録格納する。次に光源の強度を測定した時と同一条件下で、試料を透過した光の強度 I を測定する。ここで、試料の透過率 $t=I/I_0$ (transmittance), 透過パーセント $T=t \times 100$ (% transmittance), $E=\log(100/T)$ がマイコン上で計算される。スペクトルの帰属などで重要な情報になる場合がある吸収係数 $\alpha=E/d$ (d =結晶の厚さ) はここでは扱わなかった。この E や T はマイコンのディスプレイ上に表示され、必要に応じてプリンターでそれをコピーすることができる。その他に、スペクトルの特定部分を拡大縮小できるなど、デジタルなスペクトルデータの処理、保存ができる点、マイコンの性能が有効に利用されている。しかし、この手法は 2 光束の測定に比べて 2 倍の手間を要するのが欠点であるが、多数の試料を測定する際には光源の強度 I_0 は何回でもディスクから呼び出して使用できるのでこの欠点は小さくできる。

蛍光スペクトルは可視光吸収スペクトルの測定に比べて、参照物質の測定を行なう必要がないので簡単である。蛍光の励起光源としては落射型の Hg ランプを附加した。励起波長の設定は特定波長域を透過するフィルターを光源の前において行う。蛍光の分光系は吸収スペクトルの測定に使用

した部分が共通に使用できるので経費でのメリットが大きい。なお、蛍光は接着剤に吸収される場合が多いので、カバーガラスのついたセクション試料は不適當である。

鉱物の蛍光、とくにジルコンの蛍光測定については岩石鉱物鉱床学会誌に詳細を報告する予定である。そこでは特にロックインアンプのプレアンプに低雑音のものをを用いた効果についても述べてある。

4. 測定装置の性能, 測定例

Burns¹²⁾や Langer¹³⁾らは彼等の使用した装置の性能を鉄カンラン石やガーネット中の Fe^{2+} のスペクトルを測定して検討している。しかし、これらの鉱物中の Fe^{2+} のスペクトルはかなり巾広い吸収を示し、その帰属は必ずしも確かでなくて、ラッカー変数等の報告もない。すなわち、これらの鉱物は分光計の性能を検討する上で不適當である。ここでは合成ルビーを用いて性能をチェックした。ルビー中の Cr^{3+} は三方対称場の六配位にあって、スピン禁制準位間の遷移は線スペクトル(R, B-線など)を与えることが知られている⁹⁾(第3, 4図参照)。ルビーの可視光部のスペクトルは第4図に示すような帰属になる。この中でR線は吸収線であると共に発光線にもなる。そこでV-励起(395~425 nm)法でR線をより高感度、高分解に検出してその位置と線巾を求めた¹⁾。その結果は第4図の下に示した。線巾はこれまでの報告値に比べて約2割小さい。また、Hgの546.074 nmの線巾は0.05 nmであった。この値は分光器自体の保証値より0.01 nm程よい。これらの事実はここに紹介した顕微分光光度計が十分な性能をもっていることを示している。

このような装置で、次のような測定例を示した。① 鉱物の多色性の発生機構の違う2種：フェリ全雲母、 $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{2+}$ 間の電荷移動に伴う可視部の吸収が結晶方位に依存する³⁾、一般に鉱物の多色性はこのタイプに属するものが多い、第3図B；コスモクロール、 Cr^{3+} の吸収が立方対称場より大きく歪んでいるため結晶方位によって禁制になる、第3図C、ここでは吸収の低い谷の位置がわずかにずれることによって黄色になったり青色になる。② ジルコンの吸収スペクトルと蛍光スペクトル(別報予定)。③ Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} , Ti^{4+} を含むメタシリケートガラス(別報予定)。④ 各種珪酸塩鉱物中の Cr^{3+} の10 Dqを与える吸収位置の変化、珪酸塩の構造型と10 Dqの値との間に必ずしも一様な規則性が見られない(第5図参照)。この原因の1つはこれらの中で Cr^{3+} が立方対称場になくことによる。今後の研究の余地があることになる。なお、第5図のもとになった資料は文献調査によるところが大きい。

謝辞：山口大学の池田 攻氏には Cr^{3+} -キ石の試料の提供を受けた。感謝の意を表す。

文 献

- 1) 進野 勇：九大・教養・地研報。23, 9(1983)
- 2) 進野 勇、諏訪兼位：岩鉱。76, 122(1981)
- 3) Shinno, I., Suwa, K.: 6th Prelim. Rept. Afr. Studies Nagoya Univ., 151(1981)
- 4) Shinno, I.: Rept. Earth Sci. Coll. Gen. Educ. Kyushu Univ. 23, 35(1983)
- 5) Ikeda, K., Ohashi, H.: Jour. Jap. Assoc. Pet. Econ. Geol., 69, 103(1974)
- 6) Ikeda, K., Yagi, K.: Cont. Mineral. Petrol., 61, 91(1977)

Fig. 4 Energy level diagram for $\text{Cr}^{3+}(\text{d}^3)$; splitting of levels due to crystalline field and spin-orbit interaction

* R1=694.32±0.07 nm, full width at half maximum (Γ) 0.69 nm, R2=692.89±0.06 nm, Γ 0.62 nm (precisely determined at the present study). Other energies of levels show approximate value.

Fig. 5

- 7) — : *ibid.*, 81, 113(1982)
- 8) 玉田 攻, 松井義人 : 鉱物学会講要。61(1973)
- 9) Marfunin, A. S. : *Physics of minerals and inorganic materials*, Springer-Verlag (1979)
- 10) — : *Spectroscopy, luminescence and radiation centers in minerals*, *ibid.* (1979)
- 11) Burns, R. G. : *Jour. Sci. Instruments* 43, 58(1966)
- 12) — : *Mineralogical applications of crystal field theory*, Cambridge Univ. Press (1970)
- 13) Langer, K., Frentrup, K. L. : *Jour. Microscopy*, 116, 311(1979)
- 14) 日本化学会編, 新実験化学講座, 基礎技術 3, 光(I), 丸善(1976)
- 15) Abu-Eid, R. M. : *The physics and chemistry of minerals and rocks*, John Wiley & Sons, 641(1974)