セキエイの遠赤外吸収スペクトルと 吸収帯の解析*

Far-infrared Absorption Spectrum of Quartz and the Analysis of Absorption Bands

大 森 啓 一 (Keiichi Omori)**

1. 序 言

セキエイのラーマンスペクトルについては Krishnan (1945) の研究があり、ラーマン及び赤外スペクトルについては Saksena (1940, 1958) の詳細な研究があり、又 Barriol (1946) 及び Wood (1957) は赤外スペクトルを論じ、Keller 及び Pickett (1949), Simon 及び McMahon (1953), Lippincott et al. (1958), Sidorov (1958), Sclar et al. (1962) 等もセキエイ及び同質多像の赤外スペクトルを述べ、Sun (1962), Jones et al. (1964) はタンパク石について報告、筆者 (1961, 1964) も本邦産 セキエイの赤外吸収スペクトルについて既述した。しかし、セキエイの遠赤外スペクトルに関しては発表されていないので、これを以下に述べることにする。

セキエイの遠赤外並びに赤外領域のスペクトルの吸収帯について、波数及び強度を比較したところ、これらは波動の減衰曲線の合成として説明し得ることが判った。このような考え方でセキエイの赤外スペクトルの全領域を説明した試みは未だ発表されていないようである。尙この際、 SiO_4 分子の基準振動が基礎になるので、この概要もここに述べることにする。

最近、Angino (1967) は炭酸塩鉱物の遠赤外スペクトルを述べ、ホウカイ石族とアラゴナイト族の吸収帯の変化を陽イオンの重量及び半径と関係ずけて説明しているが、詳細を将来の研究に残している。

* この概要は昭和42年10月13日名古屋大学に於ける地学関係5学会の連合学術大会で発表した。

** 東北大学理学部岩石鉱物鉱床学教室

2. セキエイの遠赤外吸収スペクトル

実験方法 日立 FIS-1 型遠赤外分光光度計を用いて複光束法により、波数領域 $500\sim 60\text{ cm}^{-1}$ (波長領域 $20\sim 166\text{ }\mu$) の吸収スペクトルを、岐阜県苗木ペグマタイト産無色透明セキエイについて記録した。この際、空気中の水蒸気及び炭酸ガスの吸収を防ぐため、分光光度計の光学系中のセキエイの粉末測定試料を真空中に保った。

上記の領域で赤外に透明な物質はポリエチレン、パラフィン (nujol)、ダイヤモンド等に限られているため、ここではポリエチレン薄板を試料の窓材とした。

予めメノウ乳鉢で微粉にしたセキエイの約 10 mg を、低融点 ($45\sim 46^\circ\text{C}$) パラフィンの $100\sim 200\text{ mg}$ にまぜてよく練った後、これを厚さ 0.5 mm の軟質ポリエチレン薄板上に加熱塗布した。

この際、ポリエチレン薄板は予め四塩化炭素で付着した脂などのよごれを

第1図 FIS-1 型遠赤外分光光度計の光学系

A: 試料室	L ₁ : グローバー燈
L ₂ : 水銀燈	R ₁ , R ₂ : レストシュトラレン
Ch ₁ , Ch ₂ : チョップパー	フィルタ
T ₂ : 対照側減光器	T ₁ : 試料側減光器
G: 回折格子	S ₁ , S ₂ : スリット
M ₁ ~M ₁₄ : 反射鏡	D: ゴーレイ検知器

洗い去った後、この片側表面上記のセキエイを混入したパラフィンを、金属製のへらで塗布しつつ伸ばし、更にこれを電気こころ上で暖めて、表面の気泡その他揮発物を飛散せしめ、又熔融して均一の厚さにした。

かくして得たポリエチレン薄板を試料ホルダーにとりつけて分光光度計に入れ、真空中に保って遠赤外吸収スペクトルを記録した。この際、ポリエチレン薄板の両面が平行な場合には、これによって生じた干涉縞が記録紙上に細かく現われるので、これをさける工夫が必要である。

分光光度計の光学系を絹巻 丞他 (1965) より引用して第1図に掲げる。こゝにレストシュトラレーン透過フィルターと回析格子の組合せは第1表の如くで、これら夫々の切換えは自動的に行われ、又ゴーレイ検知器は赤外分光光度計の検知器より遙かに高感度である。

第1表

レストシュトラレーン		回析格子	透過フィルター
500~410 cm^{-1}	LiF	30 l/mm	—
410~260	NaF	30	—
265~180	BaF ₂	20	BeO+ZnO
180~142.5	KCl	20	セキエイ
142.5~117.5	KBr	20	LiF+SrF ₂
123~ 60	TlCl	8	セキエイ+ポリエチレン+Be+ZnO+NaF+KCl

セキエイの遠赤外吸収スペクトル (500~60 cm^{-1}) このようにして得たセキエイの遠赤外吸収スペクトルを第2図Aに示す。又同じ試料についてさきに得た赤外吸収スペクトルの波数領域 900~400 cm^{-1} を同図Bに (Omori 1964), 波数領域 2000~650 cm^{-1} を同図Cに (Omori 1961) 掲げる。これらのスペクトル端は互いに重複しているが、2000~60 cm^{-1} 間のスペクトルを追跡することができる。

但し、検知器の感度に違いがあるため、吸収帯の強度を図上から直接比較することは適当でない。一般に遠赤外領域の吸収帯の強度は赤外領域吸収帯の強度に比し、遙かに弱い。

第 2 図

第 2 表

振 動 型		振 動 数	振 動 の 名 称
A'	1	465 cm^{-1}	Si-O はさみ振動
	4	207 1075	ねじれ Si-O 伸縮
B'	2	370 795	ねじれ Si 伸縮
	3	480 1170	Si-O はさみ Si-O 伸縮
E'	5	128	ねじれ
		394	Si-O はさみ
		696	Si 伸縮
		1150	Si-O 伸縮
	6	264	Si-O はさみ
		780	Si 伸縮
		1250	Si-O 伸縮

3. セキエイの赤外吸収帯

赤外吸収帯とこれらの帰属 第2図に示した吸収帯の波数(振動数)を振動型及び振動の名称と併記して第2表に掲げる。

第2表の振動型欄のAはセキエイのc軸回転に関して対称のある振動型、Bはc軸回転に関して逆対称の振動型、又Eは二重縮重振動を示し、これら各々につけたダッシュ(′)はc軸に垂直な面に関して、振動が対称的なことを意味する。

次にセキエイの SiO_4 四面体の配列と、単位格子のc軸方向の対称要素を第3図左上に掲げる。図では便宜上、高温右セキエイを示したが、左セキエイについてはこれらが対掌的に逆であり、以下に関しても同様であるが、赤外吸収スペクトルでは、右セキエイと左セキエイの区別はできない。

単位格子内の3個の SiO_4 四面体の振動型は6種に分類され、これをBarriol (1946)に従って第3図(1)~(6)に示す。

セキエイには対称面は存在せず、6回旋回軸、3回旋回軸及び2回対称軸が図に示したようにあり、他方、 SiO_4 四面体には対称面があるので、O及

第3図

び Si 原子はこれらの対称要素を満足するように振動する。

第3図 (1) は SiO_4 四面体の4隅の O 原子が同時に矢印方向に動き、次に平衡位置に戻り、更に逆方向に動くような振動を意味し、この大きさを U で示す。以下同図 (2)~(6) の符号も同様である。同一座標軸の大きさを U, V, W で表わし、他の座標軸に関する大きさを X, Y, Z とする。

これら各振動型の振動数をカイザー単位 (cm^{-1}) で示すと、第3図の数値及び第2表のようになる。第3図の符号 B は Si-O はさみ振動, S は Si-O 伸縮振動, T はねじれ振動, 又 S' は Si-Si 伸縮振動を示すものとする。

4. 吸収帯の解析

吸収帯の形の類似とこれらの解析 今、 4000 cm^{-1} 付近の光源エネルギーを1とすると、 400 cm^{-1} 付近のこれは $10^{-3}\sim 10^{-4}$ 、更に $100\sim 60\text{ cm}^{-1}$ 付近では 10^{-6} に減ずる。従って遠赤外領域では試料の量を増し、光源のスリット巾を大きくし、又検知器の感度を高めて、弱い吸収帯を大きく記録している。従って吸収帯の強度を記録紙上からそのまま他と比較することは適当でない。

しかし、こゝでは便宜上 $1600\sim 100\text{ cm}^{-1}$ 間のスペクトルをまとめて第4図に掲げる。図の吸収帯に付記した (1)~(6) の番号は第2表及び第3図の振動型を示し、又イタリック体で示した波数は吸収帯間の赤外スペクトルの透明な位置である。

第4図

第4図に於いて、吸収帯 A, B, C, E 及び F はそれぞれ A', B', C', E' 及び F' と、又赤外透明部 D は D' と、曲線の形がよく類似している。

第5図左下に示したように A', B' 及び C' の波数を、これと 40° 斜交す

第5図

る線上に投影すると A_1' , B_1' 及び C_1' となり, 更に図上の a' , b' 及び c' で明かなように, これらは A, B 及び C の波数関係と類似している。

従って, 横軸上に A, B, C, D, E 及び F の波数を取り, 縦軸上に A' , B' , C' , D' , E' 及び F' の波数をとって, これらから得た a, b, c, d, e 及び f を結ぶと, 第5図の様に原点を通る楕円が得られ, 楕円の式

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} = 1 \quad (1)$$

に於て, $a=864.36 \text{ cm}^{-1}$ 及び $b=648.57 \text{ cm}^{-1}$ となる。

(1) 式の x に A~F の実測値を代入して, y 即ち $A' \sim F'$ を求めると第3表 (1) が得られ, 又同様に y に実測値を代入して x を求めると第3表 (2) が

第3表 (1)

	x	y'	y' (=648.57 - y')	y (実測値)
a	795 cm^{-1}	254.56 cm^{-1}	394.01 cm^{-1}	394 cm^{-1}
b	780	279.47	369.10	370
c	696	384.59	263.98	264
d	710	369.89	279.68	278
e	740	335.16	313.41	313
f	515	520.88	127.69	128

第3表 (2)

	y	y' (=648.57-y)	x	x(実測値)
a	394 cm^{-1}	254.57 cm^{-1}	795.00 cm^{-1}	795 cm^{-1}
b	370	278.57	780.57	780
c	264	384.57	696.02	696
d	278	370.57	709.38	710
e	313	335.57	739.68	740
f	128	520.57	515.56	515

得られ、何れもよく一致し、楕円上に a~f のあることが判る。

以上のことから、吸収帯は正弦を含む関係式で表わされるものと考えて差支えない。

尙第5図左上に示した様に、aは振動型2及び5、bは振動型6及び2、又cは振動型5及び6に属する(図が重なるため、各点は便宜上左上方に移動して示した)。

波動として取扱った吸収帯とその減衰 次に振動型(5)に見られる4種の吸収帯について波数を吟味してみよう。第4表に示した様に、吸収帯間の波数の差は順次小さくなっているが、今 $\lambda/2=303\text{ }cm^{-1}$ とすると、これらは $3/4 \cdot \lambda$, $2/4 \cdot \lambda$ 及び $1.75/4 \cdot \lambda$ ($\doteq 2/4 \cdot \lambda$) となり、又吸収帯 $1150\text{ }cm^{-1}$ を原点とすると、吸収帯 $696\text{ }cm^{-1}$ は $3\pi/2$, 吸収帯 $394\text{ }cm^{-1}$ は $5\pi/2$, 吸収帯 $128\text{ }cm^{-1}$ は近似的に $7\pi/2$ にある。

第4表

吸 収 帯	吸収帯の差	$\lambda/2=303\text{ }cm^{-1}$ とするとき	π
1150 cm^{-1}	454 cm^{-1} 302 266	$3\lambda/4=454.5\text{ }cm^{-1}$	0
696		$2\lambda/4=303$	$3\pi/2$
394		$1.75\lambda/4=265$	$5\pi/2$
128			$7\pi/2$

一般に遠赤外領域の吸収帯は重い原子間の振動、或は離れた原子間の弱い結合の振動等に帰因し、各振動レベルは更に回転レベルに分れるが、この際高いレベル程この差が小さくなるものと考えられている。

今、波動の概念をこれに導入して、又上記第4表の $1.75 \lambda/4$ を近似的に $2\lambda/4$ に等しく見做し、順次 $3/4 \cdot \lambda$, $5/4 \cdot \lambda$, $7/4 \cdot \lambda$(即ち $3\pi/2$, $5\pi/2$, $7\pi/2$) で振幅が大きくなる正弦を含む関係式を求めると、この最も簡単な式は $y = \sin x/x$ である。こゝに y は波動の振幅、又 x は波数単位で示した数値によるものとする。第6図に示したように、この曲線は一種の減衰曲線である。

第6図

以上により、セキエイの一振動型に属する吸収帯は総て、近似的に $y = \sin x/x$ で示される減衰振動の、振幅の大きな位置(波数)に現われたものと見做すことができよう。

従って、これより振幅(A)は、その振動型の振動の原点の波数を ν_0 とするとき、任意の波数 ν_x では

$$A = \frac{\sin \left\{ \left(\frac{\nu_0 \sim \nu_x}{\nu_{\lambda/2}} \right) \times 180^\circ \right\}}{\left(\frac{\nu_0 \sim \nu_x}{\nu_{\lambda/2}} \right) \times \pi} \quad (2)$$

で求められる。

次に吸収強度(I)は A^2 で得られ、かくしてセキエイの赤外スペクトルの任意の波数の吸収強度を上記各振動型から求めた A^2 の総和、即ち

$$I = \sum A_i^2 \quad (3)$$

から求めることができる。

5. 波動として求めた吸収スペクトル

各振動型の原点と $\lambda/2$ セキエイの上記各振動型の吸収帯について、実測した波数と波動の原点及び $\lambda/2(=\pi)$ 、並びにこれらから求めた各吸収帯の計算値を一括して第5表に掲げる。実測値と計算値はほぼ一致している。

尚振動型 (1) には吸収帯が1個しか現われないため、 $\lambda/2$ を求めることができず、これは計算から除外することにした。因みに、計算値で得られた吸収帯のうち実測値に見られないものは巾の広い吸収帯中に含まれるもの、或は弱い吸収帯として現われるものである。

第5表

振 動 型		5	6	3	4	2
吸 収 帯						
実 測 値 (ν)	0	cm^{-1} 1150*	cm^{-1} 1250	cm^{-1} 1170*	cm^{-1} 1075*	cm^{-1} 795*
	$3/2 \cdot \pi$	696*	780*	480*	207*	370*
	$5/2 \cdot \pi$	394	264*	—	—	—
	$7/2 \cdot \pi$	128	—	—	—	—
計 算 値 (ν)	原 点 (ν_0)	1150	780	1170	1075	795
	$\lambda/2 (= \pi)$	302.6	344.0	460.0	578.6	283.4
	$-7/2 \cdot \pi$	—	1984	—	2100.2	1784.8
	$-5/2 \cdot \pi$	1906.6	1640	2320	1521.6	1501.4
	$-3/2 \cdot \pi$	1604	1296	1860	1943	1218
	0	1150	780	1170	1075	795
	$3/2 \cdot \pi$	696	264	480	207	370
	$5/2 \cdot \pi$	393.4	—	20	—	86.6
	$7/2 \cdot \pi$	90.8	—	—	—	—

(* 印は $\lambda/2$ を求めた吸収帯を示す)

計算で求めた吸収スペクトル 任意の波数 (ν_x) の吸収 スペクトル 強度は上記 (3) 式で求められる。即ち (2) 式の ν_0 と $\nu_{\lambda/2}$ に第5表の各振動型の数値を代入して得られた A の2乗の総和である。

この計算を迅速に行うため $y^2 = \sin^2 x / x^2$ を算出した。x が 0° 乃至 800° の y^2 を第6表に掲げる。尚この曲線は第6図に併示した如くである。

第 6 表

y^2	0°	1°	2°	3°	4°	5°	6°	7°	8°	9°	10°
0	1.0000	.9999	.9996	.9991	.9984	.9975	.9963	.9950	.9935	.9918	.9899
1	.9899	.9878	.9855	.9830	.9803	.9774	.9743	.9710	.9675	.9639	.9600
2	.9600	.9560	.9518	.9474	.9429	.9381	.9332	.9281	.9229	.9175	.9119
3	.9119	.9062	.9003	.8942	.8880	.8816	.8751	.8685	.8617	.8548	.8477
4	.8447	.8405	.8332	.8258	.8182	.8106	.8028	.7949	.7869	.7788	.7706
5	.7706	.7623	.7539	.7454	.7368	.7282	.7195	.7107	.7018	.6929	.6839
6	.6839	.6749	.6658	.6566	.6474	.6382	.6290	.6197	.6103	.6010	.5916
7	.5916	.5822	.5728	.5634	.5539	.5445	.5351	.5257	.5163	.5069	.4975
8	.4975	.4881	.4788	.4694	.4602	.4509	.4417	.4325	.4234	.4143	.4053
9	.4053	.3963	.3874	.3785	.3697	.3610	.3523	.3437	.3352	.3267	.3184
10	.3184	.3101	.3019	.2933	.2857	.2778	.2700	.2622	.2546	.2470	.2396
11	.2396	.2322	.2250	.2178	.2108	.2039	.1971	.1904	.1838	.1773	.1710
12	.1710	.1647	.1586	.1526	.1467	.1410	.1353	.1298	.1244	.1191	.1140
13	.1140	.1090	.1040	.0993	.0946	.0901	.0856	.0814	.0772	.0731	.0692
14	.0692	.0654	.0617	.0581	.0547	.0514	.0482	.0451	.0421	.0392	.0365
15	.0365	.0338	.0313	.0289	.0266	.0244	.0223	.0203	.0185	.0167	.0150
16	.0150	.0134	.0119	.0106	.0093	.0081	.0070	.0060	.0050	.0042	.0034
17	.0034	.0027	.0021	.0016	.0012	.0008	.0005	.0003	.0001	.0000	.0000
18	.0000	.0000	.0001	.0003	.0005	.0007	.0010	.0014	.0018	.0022	.0027
19	.0027	.0033	.0038	.0045	.0051	.0058	.0065	.0072	.0080	.0088	.0096
20	.0096	.0104	.0113	.0122	.0132	.0140	.0149	.0158	.0167	.0177	.0186
21	.0186	.0196	.0205	.0215	.0224	.0234	.0243	.0252	.0262	.0271	.0280
22	.0280	.0289	.0298	.0307	.0316	.0324	.0333	.0341	.0349	.0357	.0364
23	.0364	.0372	.0379	.0386	.0392	.0399	.0405	.0411	.0417	.0422	.0427
24	.0427	.0432	.0437	.0441	.0445	.0449	.0453	.0456	.0459	.0461	.0464
25	.0464	.0466	.0468	.0469	.0470	.0471	.0472	.0472	.0472	.0472	.0471
26	.0471	.0470	.0469	.0468	.0466	.0464	.0462	.0459	.0457	.0454	.0450
27	.0450	.0447	.0443	.0439	.0435	.0431	.0426	.0421	.0417	.0411	.0406
28	.0406	.0401	.0395	.0389	.0383	.0377	.0371	.0364	.0358	.0351	.0345
29	.0345	.0338	.0331	.0324	.0317	.0310	.0303	.0295	.0288	.0281	.0274
30	.0274	.0266	.0259	.0251	.0244	.0237	.0229	.0222	.0215	.0208	.0200
31	.0200	.0193	.0186	.0179	.0172	.0165	.0159	.0152	.0145	.0139	.0132
32	.0132	.0126	.0120	.0114	.0108	.0102	.0097	.0091	.0086	.0080	.0075
33	.0075	.0070	.0066	.0061	.0057	.0052	.0048	.0044	.0040	.0037	.0033
34	.0033	.0030	.0027	.0024	.0021	.0018	.0016	.0014	.0012	.0010	.0008
35	.0008	.0007	.0005	.0004	.0003	.0002	.0001	.0001	.0000	.0000	.0000
36	.0000	.0000	.0000	.0001	.0001	.0002	.0003	.0004	.0005	.0006	.0007
37	.0007	.0009	.0010	.0012	.0014	.0016	.0018	.0020	.0022	.0024	.0027
38	.0027	.0029	.0032	.0034	.0037	.0040	.0042	.0045	.0048	.0051	.0054
39	.0054	.0057	.0060	.0063	.0066	.0069	.0072	.0075	.0079	.0082	.0085
40	.0085	.0088	.0091	.0094	.0097	.0100	.0103	.0106	.0109	.0112	.0115
41	.0115	.0117	.0120	.0123	.0125	.0128	.0130	.0133	.0135	.0137	.0140
42	.0140	.0142	.0144	.0146	.0148	.0149	.0151	.0153	.0154	.0155	.0157
43	.0157	.0158	.0159	.0160	.0161	.0162	.0163	.0163	.0164	.0164	.0164
44	.0164	.0165	.0165	.0165	.0165	.0165	.0164	.0164	.0163	.0163	.0162
45	.0162	.0161	.0160	.0160	.0158	.0157	.0156	.0155	.0153	.0152	.0150
46	.0150	.0149	.0147	.0145	.0144	.0142	.0140	.0138	.0136	.0133	.0131
47	.0131	.0129	.0127	.0124	.0122	.0120	.0117	.0115	.0112	.0109	.0107
48	.0107	.0104	.0102	.0099	.0096	.0094	.0091	.0088	.0086	.0083	.0080
49	.0080	.0078	.0075	.0072	.0070	.0067	.0064	.0062	.0059	.0057	.0054
50	.0054	.0052	.0049	.0047	.0045	.0042	.0040	.0038	.0036	.0034	.0032

51	.0032	.0030	.0028	.0026	.0024	.0022	.0020	.0019	.0017	.0014	.0014
52	.0014	.0013	.0012	.0010	.0009	.0008	.0007	.0006	.0005	.0004	.0004
53	.0004	.0003	.0002	.0002	.0001	.0001	.0001	.0000	.0000	.0000	.0000
54	.0000	.0000	.0000	.0000	.0001	.0001	.0001	.0002	.0002	.0003	.0003
55	.0003	.0004	.0005	.0005	.0006	.0007	.0008	.0009	.0010	.0011	.0012
56	.0012	.0013	.0015	.0016	.0017	.0018	.0020	.0021	.0022	.0024	.0025
57	.0025	.0027	.0028	.0030	.0031	.0033	.0034	.0036	.0037	.0039	.0040
58	.0040	.0042	.0043	.0045	.0046	.0048	.0049	.0051	.0052	.0054	.0055
59	.0055	.0057	.0058	.0060	.0061	.0062	.0064	.0065	.0066	.0067	.0068
60	.0068	.0070	.0071	.0072	.0073	.0074	.0075	.0075	.0076	.0077	.0078
61	.0078	.0079	.0079	.0080	.0080	.0081	.0081	.0082	.0082	.0083	.0083
62	.0083	.0083	.0083	.0083	.0083	.0083	.0083	.0083	.0083	.0083	.0083
63	.0083	.0082	.0082	.0082	.0081	.0081	.0080	.0080	.0079	.0078	.0078
64	.0078	.0077	.0076	.0075	.0075	.0074	.0074	.0072	.0071	.0070	.0069
65	.0069	.0068	.0066	.0065	.0064	.0063	.0062	.0060	.0059	.0058	.0057
66	.0057	.0055	.0054	.0053	.0051	.0050	.0048	.0047	.0046	.0044	.0043
67	.0043	.0042	.0040	.0039	.0037	.0036	.0035	.0033	.0032	.0031	.0029
68	.0029	.0028	.0027	.0025	.0024	.0023	.0022	.0021	.0019	.0018	.0017
69	.0017	.0016	.0015	.0014	.0013	.0012	.0011	.0010	.0009	.0009	.0008
70	.0008	.0007	.0006	.0006	.0005	.0004	.0004	.0003	.0003	.0002	.0002
71	.0002	.0002	.0001	.0001	.0001	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000
72	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0001	.0001	.0001	.0002	.0002
73	.0002	.0002	.0003	.0003	.0004	.0004	.0005	.0005	.0006	.0006	.0007
74	.0007	.0008	.0008	.0009	.0010	.0011	.0011	.0012	.0013	.0014	.0015
75	.0015	.0015	.0016	.0017	.0018	.0019	.0020	.0021	.0022	.0023	.0023
76	.0023	.0024	.0025	.0026	.0027	.0028	.0029	.0030	.0031	.0032	.0032
77	.0032	.0033	.0034	.0035	.0036	.0037	.0037	.0038	.0039	.0040	.0040
78	.0040	.0041	.0042	.0043	.0043	.0044	.0044	.0045	.0045	.0046	.0046
79	.0046	.0047	.0047	.0048	.0048	.0048	.0049	.0049	.0049	.0050	.0050

第 7 図

第 7 表

Mode	(5)	(6)	(3)	(4)	(2)	Calculated intensity (I)
ν_0	1150 cm^{-1}	780 cm^{-1}	1170 cm^{-1}	1075 cm^{-1}	795 cm^{-1}	
$\nu \lambda$ 2	303	344	460	579	283	
cm^{-1}						
2000	505°	638°	325°	290°	766°	0.0597
1900	445	585	286	256	703	0.1062
1800	386	534	247	226	638	0.0911
1700	327	481	208	194	576	0.0447
1600	268	429	168	163	512	0.0796
1500	208	377	129	132	448	0.2581
1400	149	324	90	101	385	0.7694
1300	89	272	51	70	321	1.8251
1250	59	246	31	54	289	2.4163
1200	30	220	12	39	258	2.8274
1170	12	204	0	30	238	2.9522
1150	0	194	8	23	226	2.9793
1100	30	167	27	8	194	2.8416
1075	45	154	37	0	178	2.7058
1000	89	115	67	23	130	2.2993
950	119	89	86	39	99	2.2148
920	137	73	98	48	80	2.2644
900	149	63	106	54	67	2.3223
850	178	37	125	70	35	2.4828
830	190	26	133	76	22	2.5221
820	196	21	137	79	16	2.5251
810	202	16	141	82	9	2.5216
800	208	10	145	86	3	2.4988
795	211	8	147	87	0	2.4907
780	220	0	153	92	10	2.4342
750	238	16	164	101	28	2.2583
720	255	32	176	110	48	1.9744
700	268	42	184	117	60	1.7537
650	297	68	204	132	92	1.1443
600	327	94	223	148	124	0.5983
550	356	120	243	163	156	0.2481
530	368	131	250	170	169	0.1635
500	386	147	262	179	188	0.0980
480	398	157	270	186	199	0.0830
450	416	173	282	194	220	0.0872
400	445	199	301	210	251	0.1171
394	449	202	304	212	255	0.1196
380	458	209	309	216	264	0.1247
370	464	214	313	219	270	0.1268
350	475	225	321	225	283	0.1283
300	505	251	341	241	315	0.1135
260	528	272	356	254	340	0.0952
250	535	277	360	256	347	0.0908
207	560	300	376	270	374	0.0768
200	565	304	380	272	378	0.0754
150	594	330	399	288	410	0.0691
128	607	341	408	294	425	0.0680
100	623	356	418	303	442	0.0735

波数 2000 cm^{-1} から 100 cm^{-1} に至るスペクトル強度の計算結果は第7表の如くで、これを図示すると第7図が得られる。

第7図はセキエイの $2000\sim 100\text{ cm}^{-1}$ 間の吸収スペクトルとよく一致している。特に遠赤外領域の吸収帯の強度が弱いことも、既述の通り一致している。こゝに 900 cm^{-1} 付近のスペクトルに少し違いがあるのは振動型 (1) を計算で除いたことによるものであろう。

6. 結 語

気体及び液体状態の分子では、構成原子が何等さまげられることなく、自ら自由に振動し得るが、鉱物の結晶内の分子では、その振動に隣接原子の影響が加わり、吸収帯の振動を気体又は液体の場合の様に求めようとするには多くの困難が伴う。又吸収帯の形も波数も気体又は液体の場合と一致せず複雑である。

セキエイに於いて 1100 cm^{-1} 前後に現われる Si-O 伸縮振動による吸収帯、又 400 cm^{-1} 前後の Si-O はさみ振動の吸収帯が巾広く現われることについては充分な説明がなされていなかった。又 800 cm^{-1} 付近の Si 伸縮振動の吸収帯の強度が上記 Si-O 伸縮振動の吸収帯より弱いことも同様である。

これらは何れもこゝに述べたように、波動の減衰曲線の合成として説明し得る。従って結晶の赤外吸収スペクトルを考察する際には上記のような波動の取扱いが必要である。

この種の減衰曲線に従う結晶はセキエイの様な Si-O 四面体が三次元的に網状結合をする場合である。結晶内に独立した分子が存在する鉱物のスペクトルは他の形の減衰曲線で説明され、これについては改めて述べることにしよう。

本研究には文部省科学研究費の一部が用いられた。こゝに文部省の研究助成課に対して謝意を表する。

(1967年10月26日 受理)

文 献

- Angino, E. E. (1967). Far infrared ($500\sim 30\text{ cm}^{-1}$) spectra of some carbonate minerals. Amer. Mineral. 52, 137-148.
Barriol, J. (1946). Etude des vibrations du quartz actives dans les spectres

- de diffusion et d'absorption infrarouge. Jour. Phys. et Radium 7, 709-216.
- Jones, J. B., Sanders, J. V. and Segnit, E. R. (1964). Structure of opal. Nature 204, 990-991.
- Keller, W. D. and Pickett, E. E. (1949). Absorption of infrared radiation by powdered silica minerals. Amer. Mineral. 34, 855-868.
- 絹巻 蒸, 畑哲雄, 小塚宗輝, 武者義彦, 小野寺信治 (1965). 遠赤外スペクトル測定法—特殊セルの作り方と使用法, 東北大非水研報告 15, 5-24.
- Krishnan, R. S. (1945). Raman spectra of quartz. Nature 155, 452.
- Lippincott, E. R., Van Valkenburg, A., Weir, C. E. and Bunting, E. N. (1958). Infrared studies on polymorphs of silicon dioxide and germanium dioxide. Jour. Res. NBS. 61, 61-70.
- Omori, K. (1961). Infrared absorption spectra of some essential minerals. Sci. Repts. Tohoku Univ. (III) 7, 101-130.
- (1964). Infrared studies of essential minerals from 11 to 25 microns, Sci. Repts. Tohoku Univ. (III) 9, 65-97.
- Saksena, B. D. (1940). Analysis of the Raman and infrared spectra of α -quartz. Proc. Indian Acad. Sci. 12, 93-139.
- (1958) Infrared absorption spectra of α -quartz between 4 and 15 microns. Proc. Phys. Soc. 72, 9-16.
- Sclar, C. B., Carrison, L. C. and Schwartz, C. M. (1962). Relation of infrared spectra to coordination in quartz and two high-pressure polymorphs of SiO_2 . Science 138, 525-526.
- Sidorov, T. A. (1958). Infrared spectra at low temperature and the structure of quartz and cristobalite. Optics and Spect. (USSR) 4, 800-801 (Chem. Abst. 52, 16885 a より引用)
- Simon, I. and McMahon, H. O. (1953). Study of the structure of quartz, cristobalite and vitreous silica by reflection in infrared. J. Chem. Phys. 21, 23-30.
- Sun, Ming-Shan (1962). Tridymite (low form) in some opal of New Mexico. Amer. Mineral. 47, 1453-1455.
- Wood, D. L. (1957). Infrared absorption band in α -quartz. J. Chem. Phys. 27, 1438-1439.