

鉱物学雑誌

10巻

1号

1970年9月

論 説

メ ヨ ウバン石の基準振動*

(Normal Modes of Vibration of Alunite)

大 森 啓 一 (Keiichi Omori)**

序

曩に筆者は等軸晶系に属する sulfosalite の SO_4 イオンについて、基準振動と Urey-Bradley 力の場の力の定数を述べた (大森, 1970b)。又 Hezel 及び Ross(1968) は $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{X}$ 及び $[2\text{Co}(\text{NH}_3)_4\cdot\text{NH}_2\cdot\text{SO}_4]\text{X}_3$ (ここに $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3$) の基準振動の解析から、一座配子化合物よりも二座配子化合物の方が結合 S—O 伸縮振動の F 行列要素は大きく、逆に自由 S—O 伸縮振動の F 行列要素は小さいことを見出した。

六方晶系に属するメ ヨ ウバン石の、 SO_4 イオンと OH イオンの基準振動の性質を理解する目的で試みた解析結果をここに記し、不備の点の叱正を仰ぎたいと思う。

ここに、数々の援助を賜った東北大学工学部応用理学教室会田高陽教授並びに東北大学大型計算機センターに対して深謝の意を表す。

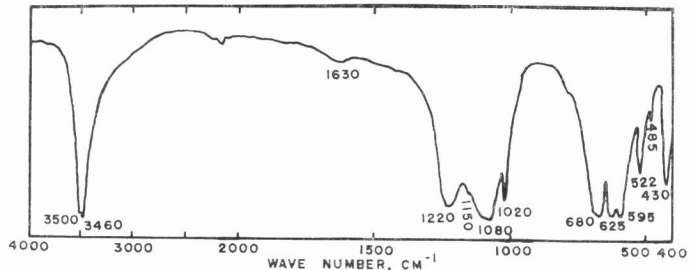
* 昭和44年10月12日、三鉱学会連合秋季学術講演会にて発表

** 東北大学理学部岩石鉱物鉱床学教室

メ ヨ ウバン石の赤外吸収スペクトル

実験に用いたメ ヨ ウバン石は米国 Utah 州 Marysvale 産で、産状及び鉱物学的諸性質は Kerr et al.(1957) の詳しい記載がある。

このメ ヨ ウバン石の赤外吸収スペクトルは既に波数範囲 4000~650 cm⁻¹ (Omori and Kerr, 1963) 及び 900~400 cm⁻¹ (Omori and Kerr, 1964) について記したが、今回は同じ試料の KBr disk で、Perkin-Elmer 125 型によって、4000~400 cm⁻¹ を記録した。これを第 1 図に示す。このスペクトルの吸収帯の波数、強度及び帰属は第 1 表の如くである。



第 1 図 メ ヨ ウバン石の赤外吸収スペクトル

第 1 表 メ ヨ ウバン石の吸収帯

No.	波数 (cm ⁻¹)	強度	帰 属	No.	波数 (cm ⁻¹)	強度	帰 属
1	3500	s	} OH A ₁	8	680	s	} SO ₄ E
2	3460	s		9	625	s	
3	1630	w (b)	OH E	10	595	s	SO ₄ A ₁
4	1220	s	SO ₄ A ₁	11	522	m	OH 格子振動
5	1150	s (sh)	} SO ₄ E	12	485	m	OH 格子振動
6	1080	s (b)		7	430	s	SO ₄ E
7	1020	s	SO ₄ A ₁				

s は強, m は中, w は弱, 又 (b) は broad, (sh) は shoulder の略

メヨウバン石の因子群解析

メヨウバン石の結晶構造は Hendricks(1937) によって明かにされた。即ち、空間群は C_{3v}^5-R3m で、 $a_0=6.96\text{\AA}$ 、 $c_0=17.35\text{\AA}$ の六方単位格子中に、 $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$ の 3 分子が含まれている。 SO_4 イオンは正四面体状を呈するものと考えられ、S—O 結合距離は 1.52\AA である。3 回回転軸上に、S イオンと 1 個の O^* イオンが位置し、 SO_4 イオンは上下で逆向きになっている。又 6 個の OH イオンは 3 個が 1 組になって、3 回回転軸のまわりに並び、O—H 結合は上記 O^* イオンと $O—H\cdots O^*$ 結合をしている。

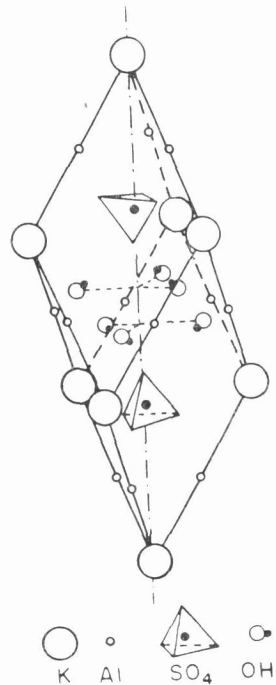
メヨウバン石の Bravais 単位格子は上記 1 分子より成り、これを第 2 図に掲げる。この Bravais 単位格子について行った因子群解析 (大森, 1970a) の結果を第 2 表に示す。

SO_4 イオンの振動型は対称種 A_1 と E に各 6、又 OH イオンの振動型は A_1 に 6、 A_2 に 2、E に 8 存在する。このうち、 A_1 と E が赤外活性である。

SO_4 イオンは T_d と考えられるので、 C_{3v} と T_d の対称種を対比した。又 1 個の OH イオンは直線状点群 $C_{\infty v}$ に属するので、 C_{3v} と $C_{\infty v}$ の対称種を対比した。これらを第 3 図に示す。この結果、赤外活性の SO_4 イオンの基準振動は対称種 A_1 と E に各 3、又赤外活性の OH イオンの基準振動は対称種 A_1 と E に各 1 となる。

SO_4 イオンの基準振動

SO_4 イオンは C_{3v} を満足するように振

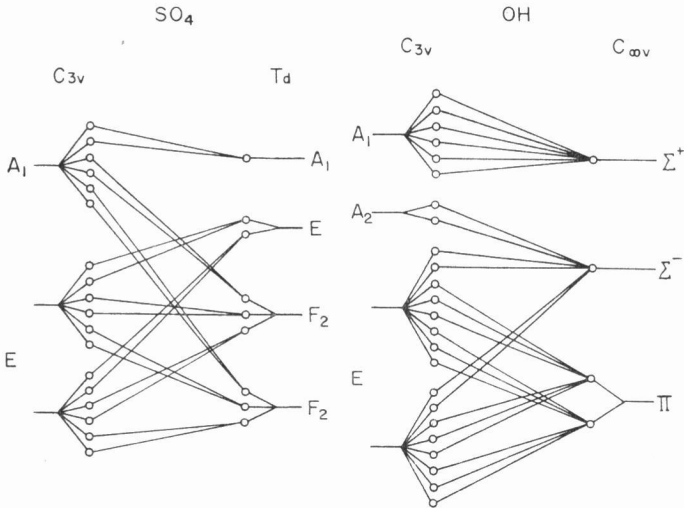


第 2 図 メヨウバン石の Bravais 単位格子

第2表 メヨウバン石の因子群解析

C_{3v}^5 ($g=6$)	I	$3C_3$	$3\sigma_v$	Alunite					SO_4				
				N	T	T'	R'	n	N	T	T'	R'	n
A_1	1	1	1	19	1	6	0	12	8	1	1	0	6
A_2	1	1	-1	7	0	1	4	2	2	0	0	2	0
E	2	-1	0	26	1	7	4	14	10	1	1	2	6

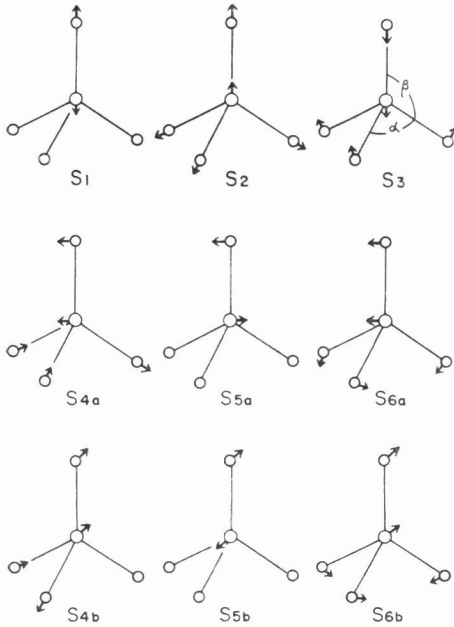
C_{3v}^5 ($g=6$)	OH					K					Al				
	N	T	T'	R'	n	N	T	T'	R'	n	N	T	T'	R'	n
A_1	8	1	1	0	6	1	1	0	0	0	2	1	1	0	0
A_2	4	0	0	2	2	0	0	0	0	0	1	0	1	0	0
E	12	1	1	2	8	1	1	0	0	0	3	1	2	0	0



第3図 メヨウバン石の分子内振動の対称性

動するものと考えられるので、この解析を試みた。この内部座標と対称座標の変換行列は次のようになる。

	R	r_1	r_2	r_3	α_1	α_2	α_3	β_1	β_2	β_3
S_1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
S_2	0	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	0	0	0	0	0	0
S_3	0	0	0	0	$\frac{1}{\sqrt{6}}$	$\frac{1}{\sqrt{6}}$	$\frac{1}{\sqrt{6}}$	$\frac{-1}{\sqrt{6}}$	$\frac{-1}{\sqrt{6}}$	$\frac{-1}{\sqrt{6}}$
S_{4a}	0	$\frac{2}{\sqrt{6}}$	$\frac{-1}{\sqrt{6}}$	$\frac{-1}{\sqrt{6}}$	0	0	0	0	0	0
$\mathbf{U} = S_{5a}$	0	0	0	0	0	0	0	$\frac{2}{\sqrt{6}}$	$\frac{-1}{\sqrt{6}}$	$\frac{-1}{\sqrt{6}}$
S_{6a}	0	0	0	0	$\frac{2}{\sqrt{6}}$	$\frac{-1}{\sqrt{6}}$	$\frac{-1}{\sqrt{6}}$	0	0	0
S_{4b}	0	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{-1}{\sqrt{2}}$	0	0	0	0	0	0
S_{5b}	0	0	0	0	0	0	0	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{-1}{\sqrt{2}}$
S_{6b}	0	0	0	0	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{-1}{\sqrt{2}}$	0	0	0



第4図 SO₄ の対称座標

この対称座標を第4図に示す。対称種 A_1 に属する対称座標は S_1, S_2 及び S_3 の3で、又対称種 E に属する対称座標は S_{4a} と S_{4b} の1組, S_{5a} と S_{5b} の1組, S_{6a} と S_{6b} の1組の計3である。後者は2重縮重種である。

上記の変換行列によって対称座標の G 行列及び F 行列が求められ、次に永年方程式 $|\mathbf{GF} - \mathbf{E}\lambda| = 0$ を解いて、固有値、振動数パラメーター及び波数が求められる (大森, 1970b)。ここに、 G 行列及び F 行列の要素は次の如くである。

Elements of the G matrix

$$G_{11} = \mu_s + \mu_o$$

$$G_{22} = 1/3 \cdot \mu_s + \mu_o$$

$$G_{33} = 16/3 \cdot \rho_2^2 \mu_s + 2\rho_2^2 \mu_o$$

$$G_{12} = -1/\sqrt{3} \cdot \mu_s$$

$$G_{13} = 4/\sqrt{3} \cdot \rho_2 \mu_s$$

$$G_{23} = -4/3 \cdot \rho_2 \mu_s$$

$$G_{44} = 4/3 \cdot \mu_s + \mu_o$$

$$G_{55} = (3/2 \cdot \rho_1^2 + 1/6 \cdot \rho_2^2 + \rho_1 \rho_2) \mu_s + (3/2 \cdot \rho_1^2 + \rho_2^2) \mu_o$$

$$G_{66} = 8/3 \cdot \rho_2^3 \mu_s + 5/2 \cdot \rho_2^2 \mu_o$$

$$G_{45} = -\sqrt{2}/3 (3\rho_1 + \rho_2) \mu_s$$

$$G_{46} = 4\sqrt{2}/3 \cdot \rho_2 \mu_s$$

$$G_{56} = -2/3 (\rho_2^2 + 3\rho_1 \rho_2) \mu_s + 1/2 \cdot \rho_2^2 \mu_o$$

μ_s : Reciprocal mass of S

μ_o : Reciprocal mass of O

ρ_1 : $1/R$, where R is a bond distance between S and O^* .

ρ_2 : $1/r$, where r is a bond distance between S and O.

Elements of the F matrix

$$F_{11} = K^* + 3t_{12}^2 F^{*'} + 3s_{12}^2 F^*$$

$$F_{22} = K + t_{21}^2 F^{*'} + s_{12}^2 F^* + 2s_{23}^2 F - 2t_{23}t_{32} F' + 2s_{23}s_{32} F$$

$$F_{33} = 1/2 (RrH^* + r^2H - Rrs_{12}s_{21} F^{*'} + Rrt_{12}t_{21} F^* - r^2s_{23}s_{32} F' + r^2t_{23}t_{32} F) + 3/\sqrt{8} \cdot \kappa$$

$$F_{12} = -\sqrt{3} t_{12}t_{21} F^{*'} + \sqrt{3} s_{12}s_{21} F^*$$

$$F_{13} = 3/\sqrt{6} (rt_{12}S_{21}F^{*'} + rt_{21}S_{12}F^{*})$$

$$F_{23} = 1/\sqrt{2} (Rt_{21}S_{12}F^{*'} + Rt_{12}S_{21}F^{*}) - \sqrt{2} (rt_{23}S_{32}F' + rt_{32}S_{23}F)$$

$$F_{44} = K + t_{21}^2 F^{*'} + s_{12}^2 F^{*} - t_{23}t_{32}F' + s_{23}(2s_{23} - s_{32})F$$

$$F_{55} = RrH^{*} - Rrs_{12}S_{21}F^{*'} + Rrt_{12}t_{21}F^{*} + 1/\sqrt{8} \cdot \kappa$$

$$F_{66} = r^2H - r^2s_{23}S_{32}F' + r^2t_{23}t_{32}F + 1/\sqrt{8} \cdot \kappa$$

$$F_{45} = Rt_{21}S_{12}F^{*'} + Rt_{12}S_{21}F^{*}$$

$$F_{46} = -rt_{23}S_{32}F' - rt_{32}S_{23}F$$

$$F_{56} = -1/\sqrt{2} \cdot \kappa$$

$$s_{12} = R - r \cos\alpha/q^{*}, \text{ where } q^{*} \text{ is a distance between O and O}^{*}.$$

$$s_{21} = r - R \cos\alpha/q^{*}$$

$$s_{23} = s_{32} = r(1 - \cos\alpha)/q, \text{ where } q \text{ is a distance between O and O}.$$

$$t_{12} = r \sin\alpha/q^{*}$$

$$t_{21} = R \sin\alpha/q^{*}$$

$$t_{23} = t_{32} = r \sin\alpha/q$$

Force constants (UBFF)

K^{*} , K , H^{*} , H , F^{*} , F , $F^{*'}$, F' and κ

Urey-Bradley 力の場 (UBFF) の力の定数を種々に選んで波数を算出した。実測値に最も近い波数を与える力の定数は次のようである。

$K^{*} = 5.80 \text{ md}/\text{\AA}$, $K = 6.00$, $H^{*} = 0.40$, $H = 0.43$, $F^{*} = 0.75$, $F = 0.70$,
 $F^{*' } = -0.075$, $F' = -0.070$, $\kappa = 1.00 \text{ md}\text{\AA}$,

ここに * 印は 3 回回転軸上の O* イオンに関する定数である。計算値と実測値の波数を第 3 表に示す。

第 3 表 メヨウバン石の SO₄ イオンの波数 (cm⁻¹)

	A ₁	E	A ₁	E	A ₁	E
計 算 値	1226	1123	982	654	572	423
実 測 値	1220	{ 1150 1080	1020	{ 680 625	595	430

対称種 E の吸収帯の実測値に分岐したものがあるのは、2 個の SO₄ イオンの、 x 軸及び y 軸方向 (3 回回転軸に直交する方向) の振動が異なることによる。

次に固有ベクトル行列から求めた位置エネルギー分布を示すと、次のよう

になる。

	572 cm ⁻¹	982 cm ⁻¹	1226 cm ⁻¹
S ₁	0.0506334	0.1073255	0.5195251
S ₂	0.0208922	0.4000074	0.1913225
S ₃	0.1591703	0.0000581	0.1719303
	654 cm ⁻¹	423 cm ⁻¹	1123 cm ⁻¹
S ₄	0.0182334	0.0000097	0.7071430
S ₅	0.0783631	0.0821456	0.0464388
S ₆	0.0803532	0.0808020	0.0480037

ここに, S₁, S₂ 及び S₃ 間に, 又 S₄, S₅ 及び S₆ 間にカップリングのあることが判る。

OH イオンの基準振動

OH イオンの振動の自由度は $3N-5=1$ (ここに $N=2$), 即ち吸収帯の数は 1 であるが, ヨウバン石では上述のように, O—H……O* 結合をしているので, 対称種 A₁ に属する伸縮振動と対称種 E に属する変角振動がある。

伸縮振動の振動数パラメーター λ_1 は

$$\lambda_1 = K/\mu_{OH} \quad (1)$$

で求められる。ここに K は伸縮の力の定数, 又 μ_{OH} は OH の換算質量である。

変角振動の振動数パラメーター λ_2 は

$$\lambda_2 = 2H\mu_{OH}/r_0^2 \quad (2)$$

で求められる。ここに H は変角の力の定数, 又 r_0 は平衡位置の OH 距離 (0.97 Å) である。

波数 3460 cm⁻¹ に相当する λ_1 を(1)式に, 又波数 1630 cm⁻¹ に相当する λ_2 を(2)式に代入して, 力の定数を求めると, $K=7.31 \text{ md}/\text{Å}$ 及び $H=0.85 \text{ md}/\text{Å}$ を得る。

一般に気体又は希薄溶液中の OH 伸縮振動は 3640~3520 cm⁻¹ に現われ, 3570 cm⁻¹ に於ける力の定数は $K=7.79 \text{ md}/\text{Å}$ である (町田勝之輔, 1965)。

この水素が他の原子Mと O—H……M の水素結合をすると、OH 伸縮振動の波数は減少し、力の定数Kは小さくなる。

メヨウバン石の A_1 吸収帯が 3460 cm^{-1} と 3500 cm^{-1} に分岐しているのは、隣接の OH 振動が加わったことによるものであろう。

尚、 522 cm^{-1} 及び 485 cm^{-1} の吸収帯は OH イオンの格子振動の吸収帯であり、ここでは述べない。

結 語

メヨウバン石中の SO_4 イオン及び OH イオンの分子内振動の数を因子群解析から求めた。次に SO_4 イオンについて、GF 行列法によって固有値 λ を算出し、これより波数を求めた。又固有ベクトル行列、ヤコビアン行列、位置エネルギー分布等を算出した。このうち、位置エネルギー分布がここに示されている。ここに用いた力の定数は $K^*=5.80\text{ md}/\text{\AA}$ 、 $K=6.00$ 、 $H^*=0.40$ 、 $H=0.43$ 、 $F^*=0.75$ 、 $F=0.70$ 、 $F'=-0.075$ 、 $F'=-0.070$ 、 $\kappa=1.00\text{ md}\text{\AA}$ である。又 OH イオンの力の定数としては $K=7.31\text{ md}/\text{\AA}$ 及び $H=0.85\text{ md}/\text{\AA}$ を得た。(1969年10月13日受理)

文 献

- 1) Hendricks, S. B. (1937) : The crystal structure of alunite and jarosites. *Am. Mineral.* **22**, 773—784.
- 2) Hezel, A. and Ross, S. D. (1968) : Forbidden transitions in the infrared spectra of tetrahedral anions. *Spectrochimica Acta* **24**, 985—992.
- 3) Kerr, P. F., Brophy, G. P., Dahl, H. M., Green, J. and Woolard, L. E. (1957) : Marysvale, Utah, uranium area. *Geol. Soc. Am.*, Special paper 64.
- 4) 町田勝之輔 (1965) : 赤外・ラマンスペクトルの解釈, 23.
- 5) Omori, K. and Kerr, P. F. (1963) : Infrared studies of saline sulfate minerals. *Geol. Soc. Am. Bull.* **74**, 709—734.
- 6) _____ and _____ (1964) : Infrared studies of sulfates from 11 to 25 microns. *Sci. Repts. Tohoku Univ.* (Ⅲ), **9**, 1—55.
- 7) 大森啓一 (1970a) : 鉱物の因子群解析. *鉱物学雑誌* **9**, 385—396.
- 8) _____ (1970b) : Sulfohalite 中の SO_4 イオンの基準振動. *鉱物学雑誌* **9**, 397—410

以 上