

【1】スピネル, $MgAl_2O_4$, の振動解析はこれまで LO-TO 分裂や力場を中心に研究^{1,2)}されてきたが, 赤外強度についての報告はない。本来, LO-TO 分裂と赤外強度に相関が期待できるが, $MgAl_2O_4$ ではその相関が見られない。そこで赤外強度について検討した。

【2】剛体イオンモデルを用いて基準振動計算を行った。近距離相互作用では二原子間に伸縮の力の定数を, 八面体型 AlO_6 と四面体型 MgO_4 では変角の力の定数を用いた。各イオンの内部では伸縮-伸縮の力の定数も用いた。またクーロン相互作用による項も用いた。遠距離相互作用は電荷-電荷相互作用による力場を用いた。近距離相互作用行列 F_x とクーロン相互作用行列 C_x を合わせ F 行列とし, GF 行列法を用いて固有値と固有ベクトルを求めた。

赤外強度はゼロ次近似である変位と実効電荷より単位格子あたりの双極子モーメントを計算し, その二乗を相対強度とした。

【3】Table 1 に振動解析の結果を示す。実測値は石井等の文献を引用した。ラマン活性モードは 5 本, 赤外活性モードは 4 本で, これらは LO-TO 分裂する。実効電荷は石井等のものを用いた。これを Table 2 に示す。得られた力の定数を Table 3 に示す。全部で 12 個用いたが実測値が 13 あることから妥当といえる。K(Mg-O), K(Al-O) の値は石井等のものより 10% 程小さい。Table 3 では相互作用の力の定数, I_i がかなり大きな値となった。Table 1 での一致は石井等に比べ幾分悪いが, 全体としては良好といえる。

Table 1. Observed and calculated frequencies

Symmetry species	Frequencies(cm^{-1})	
	Obs. ^{a)}	Calc.
A_{1g}	772	788
E_g	410	420
T_{2g}	671	645
	492	476
	311	293
$T_{1u}(TO)$	670	672
	485	493
	428	445
	305	321
$T_{1u}(LO)$	855	872
	630	613
	428	448
	309	321

^{a)} Refs.1 and 2.

Table 2. Values of effective ionic charges (e)

Z_{Mg}	Z_{Al}	Z_O
0.6	1.92	-1.11

Fig.1 に赤外スペクトルを示す。これは誘電率の虚数部から求められている²⁾。Table 1 で 670 cm^{-1} の LO-TO 分裂が最も大きい。赤外強度は明らかに 485 cm^{-1} が強い。そこでゼロ次近似の強度を求め比較した。結果を Fig.1 に示した。305 cm^{-1} バンドを除きほぼ一致することがわかる。

LST 式では次式が成り立つ。

$$\frac{\epsilon'_s}{n^2} = \prod_i \left(\frac{\nu_{li}}{\nu_{ti}} \right)^2 \quad (1)$$

ここで ϵ_s は静電誘電率, n は屈折率, ν_l, ν_t は縦波, 横波振動数である。各モードでは次式となる。

$$\frac{\epsilon'_s}{n'^2} = \left(\frac{\nu_{li}}{\nu_{ti}} \right)^2 \quad (2)$$

強度パラメータは分極率 α_{ir} であり, Frohlich³⁾ によると誘電率などと次式の関係がある。

$$\frac{\alpha_{ir}}{a_m^3} = \frac{\epsilon'_s - 1}{\epsilon'_s + 2} - \frac{n'^2 - 1}{n'^2 + 2} \quad (3)$$

ここで第2項を無視すると上式は次式となる。

$$\frac{\alpha_{ir}}{a_m^3} = \frac{n'^2 (\nu_{li} / \nu_{ti})^2 - 1}{n'^2 (\nu_{li} / \nu_{ti})^2 + 2} \quad (4)$$

赤外強度は α_{ir}^2 に比例するが, 670 と 485 cm^{-1} バンドとも ν_l / ν_t が同じなので, n' が 485 cm^{-1} で大きいとして実測スペクトルは説明される。

References

1. M. Ishii, J. Hiraishi, and T. Yamanaka, Phys. Chem. Minerals 8, 64 (1982).
2. N W Grimes, P J O' Connor and P Thompson, J. Phys. C: Solid State Phys. 11, L505 (1978).
3. H. Frohlich, Theory of dielectrics, Clarendon Press, Oxford, (1958)

Table 3. Values of short range force constants^{a)}

	F.C.	r/Å
K(Mg-O)	171.0	1.93
K(Al-O)	148.0	1.92
K(Al-O)	5.0	3.38
K(O...O)	22.8	2.58
K(O...O)	15.2	2.86
K(O...O)	-20.2	3.13
H(OAlO)	4.0	
H(OMgO)	40.5	
I(AIO,AIO)	97.9	84.1 ^{b)}
I(AIO,AIO)	-26.2	95.9 ^{b)}
I(AIO,AIO)	47.6	180.0 ^{b)}
I(MgO,MgO)	55.2	

^{a)} K and I in Nm^{-1} and H in $10^{-20}\text{Nmrad}^{-2}$.

^{b)} Angles of str. - str. in degree.

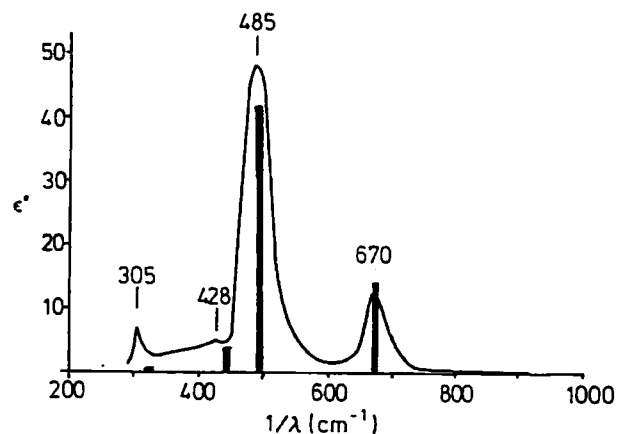


Fig. 1. Imaginary part of the dielectric constant and calculated line intensities.