

2P118 ab initio MO 計算による SiO₂ 化合物の紫外可視吸収スペクトルの研究

金沢大理 後藤英貴 遠藤一央

【序】天然の水晶およびトパーズは黄、青、緑など様々な色をもつ。水晶とトパーズの色はそれぞれ、原因の異なるいくつかの吸収帯の組み合わせによって表れるため、光照射や熱処理によって電子状態や結晶構造が変化することによって簡単に変色が起こる。多次元で高品質な結晶構造をもち、このような魅力的な色彩を兼ね備え、おまけに低価格なため、水晶とトパーズはたいへん人気のある宝石である。

天然水晶およびトパーズの色については多くの分光学的研究がなされており、なかでもけむり水晶(smoky quartz)と黄色(yellow)およびピンクトパーズ(pink topaz)は、結晶中のケイ素をアルミニウムやクロムのような遷移金属で置換することによって生じる不対電子によるものであると考えられている。この不対電子は ESR によって確認されている。しかしながらこの不対電子と吸収との関係については未だ明らかにされていない。

本研究では水晶およびトパーズについてモデル分子を用いた分子軌道計算から、その色の原因および電子状態について解析する。

【計算方法】水晶のモデルクラスターはケイ素を中心とした四面体、トパーズではケイ素を中心とした四面体とアルミニウムとクロムをそれぞれ中心とした2つの八面体を考慮した(Figure1)。これらは XRD により得られた結晶構造を用いた。H 原子は半経験的 AM1 法によって構造最適化した。

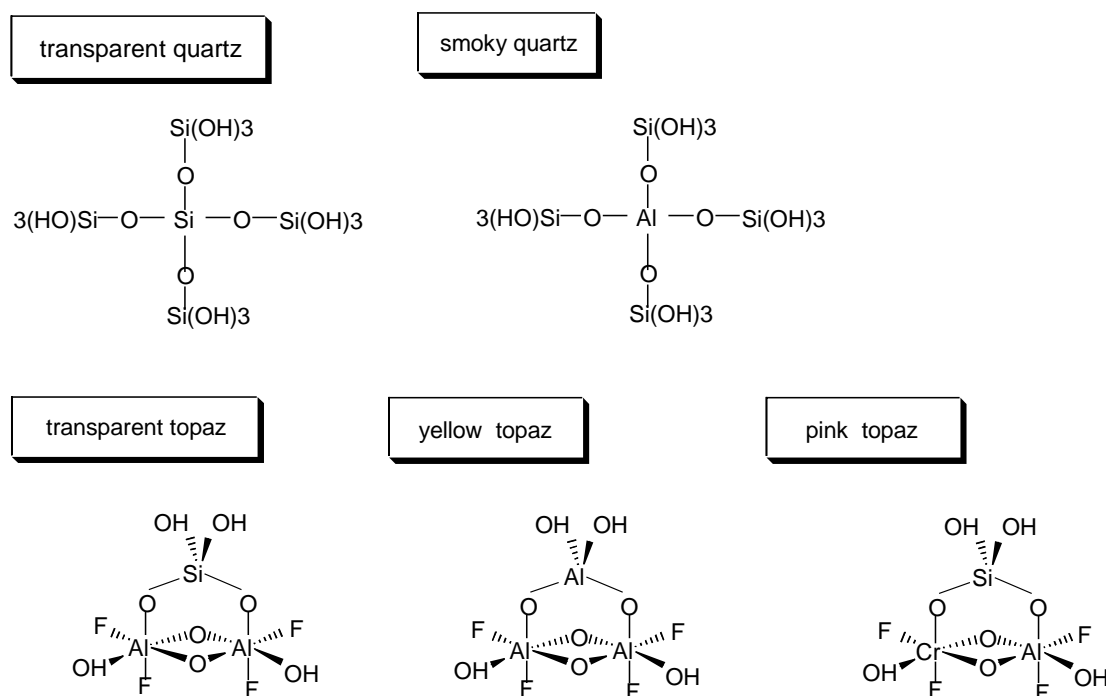


Figure 1. model clusters of quartz and topaz

紫外 - 可視吸収スペクトルのエネルギーおよびスペクトル強度は、閉殻系に RHF 法を、開殻系に UHF 法を用いて CIS 計算を行った。基底関数は 6-311(2d,2p)を用いた。理論スペクトルは、各帰線スペクトルに対する Gauss 型関数の重ね合わせとした。

【結果と考察】 Figure 2 には、けむり水晶のモデルクラスターについて計算を行った理論スペクトルを示した。理論スペクトルと実測スペクトルはよく一致しており、透明水晶について同様な計算を行ったところ、250nm 付近に吸収ピークが現れたのに対し、けむり水晶は 400nm 付近に吸収ピークがみられる。したがって、けむり水晶のピークはモデルクラスター中心の Si を Al で置換することによって現れることがわかった。

Figure3 には、それぞれ黄色トパーズとピンクトパーズのモデルクラスターについて計算した理論スペクトルを示した。透明トパーズについても同様な計算を行ったところ 290nm 付近に吸収ピークが現れたのに対し、黄色トパーズは 500nm 付近、ピンクトパーズについては 430nm,470nm と 590nm 付近にそれぞれ吸収ピークがみられる。したがって黄色トパーズの吸収ピークはモデルクラスター内の Si を Al で置換することによって現れ、ピンクトパーズの吸収ピークは同じクラスター内の Si を Cr で置換することによって現ることがわかる。

けむり水晶と黄色トパーズ、およびピンクトパーズについて、遷移 MO の解析を行ったところ、前者は置換した金属に隣接する酸素原子上の電子が遷移ピークに寄与するが、後者のピンクトパーズについては、クロムの d 軌道が吸収ピークに大きく関与することがわかった。詳細については当日報告する。

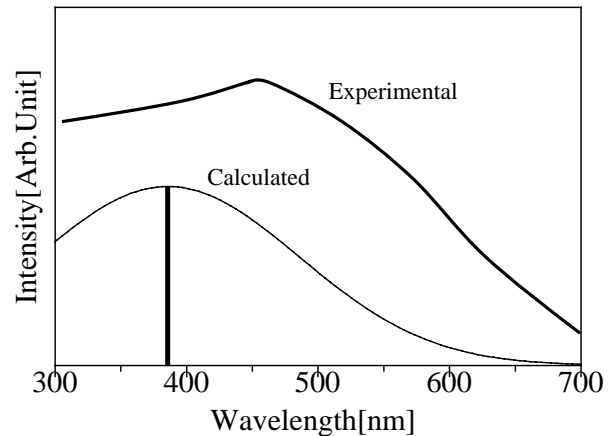


Figure 2. Theoretical UV-V absorption spectrum of smoky quartz

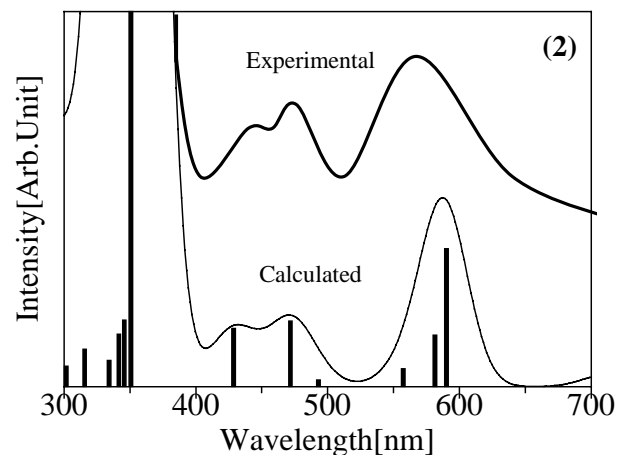
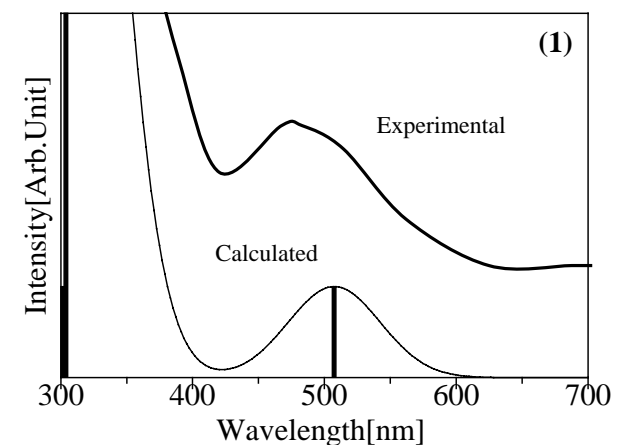


Figure 3. Theoretical UV-V absorption spectrum of yellow(1) and pink(2) topaz