

九州大学中央分析センター

64

センター  
ニュース

平成11年4月

## 目 次

分析機器解説シリーズ (62) .....	1
SHG スペクトル法による界面測定	
トピックス .....	7
天然および合成角閃石の赤外 OH 伸縮振動バンドの微細構造	

# ★ 分析機器解説シリーズ (62) ★

## SHG スペクトル法による界面測定

工学研究科 材料物性工学専攻 新 留 康 郎

はじめに

表面第2高調波発生 (Second Harmonic Generation : SHG) 測定<sup>1~7)</sup> は、光を用いて原子レベルの厚みの表面情報を得ることができる測定手法である。表面SHG測定では、XPSなどの電子分光法と異なり測定に真空チャンバーの必要がないので、固体表面に限らず気-液界面や液-液界面についてもその場 (*in-situ*) 測定が可能であるという大きな利点がある。また、絶縁物を電子分光法で分析する際にしばしば問題になる帯電 (チャージアップ) は、この測定法では原理的に起こらないので、有機材料やセラミックなどの絶縁材料の表面評価にも大変適した計測法であるといえる。

SHG とは、 $\omega$  の振動数を持つ2個の光子が  $2\omega$  の振動数をもつ1個の光子に変換される2次の非線形光学現象である。一般に電場によって誘起される分極は

$$P = \chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E : E + \chi^{(3)} E : E : E + \dots$$

と表される。光の強度があまり強くない場合の分極については、光の電場  $E$  に比例した第一項目にのみを考慮すれば十分である。 $\chi^{(1)}$  は電場に比例する分極を表す比例定数 (電気感受率) であり、物質が電場に対して異方性のある応答を示すことを反映する為にテンソルで表される。高強度の光を入射すると電場  $E$  の2乗や3乗に比例する分極を無視できなくなる。SHGを始めた2次の非線形光学現象は電場  $E$  の2乗に比例する分極に由来する。この場合の比例定数  $\chi^{(2)}$  も非線形感受率と呼ばれるテンソルであり、その成分は非線形分極の大きさと密度に依存する。

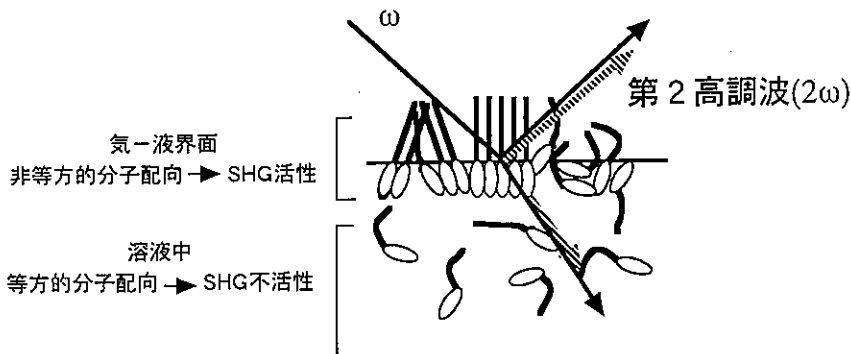


図1 界面SHGの模式図

また、非線形分極の配向が等法的な場合には2次の非線形光学現象は発現しない。したがって、どんなに大きな非線形分極を持つ材料でも対称性の高い結晶やアモルファス材料はSHG活性を示さない。しかしながら、たとえNaClやSiのような結晶性の材料であっても、表面に極めて近い領域に存在する原子や分子は対称性の低い場にある為にSHG活性を示すことが知られている。表面SHG測定では、表面の存在により等方向性が壊れている極めて薄い領域に由来するSHGを観測することで、表面における非線形分極の配向方向や密度を検出することができる。

有機分子集合系の場合でも、SHGが発現する為には非線形分極が対称中心をもたない非等方的な配列を形成する必要がある。図1に示す気-液界面の例のように通常ランダムな配向をしているバルク（溶液部分）はSHG不活性であり、等方向的な配向が壊れている部分、つまり界面に非等方的に配列した分子集合系がSHGを発生させる。

ラマン散乱などの他の光学現象と同様に、SHGでも物質の持つ固有振動数の付近で共鳴的に非線形分極が大きくなることが知られている。有機物の電子遷移に共鳴すると、非共鳴の場合の10倍以上のSHG強度が得られるので、単分子膜からのSHGでも容易に観察することができる。共鳴SHGによる界面の分子集合系のセンシングは、その簡便性と*in-situ*測定が可能であるという特長から、固体表面<sup>1,2)</sup>に限らず、気-液界面<sup>3-6)</sup>、液-液界面<sup>6,7)</sup>などでも多くの研究成果が報告されている。

SHG測定の際に入射する光の波長を変えることにより、SHGの波長依存性（SHGスペクトル）を測定することができる。SHGが分子の電子遷移と共鳴する場合には、吸収スペクトルに対応するSHGスペクトルを得ることができる。前述の通り、SHGはバルク溶液中にランダムに存在する物質については活性が無いので、SHGスペクトル測定では界面で配向している化学種のスペクトルだけをバルク相の影響を受けずに検出できる。この特長をいかすことで、界面に何らかの物質が吸着する系について、その配向や吸着量を見積もるだけでなく、吸着した化学種が何であるかをSHGスペクトルによって知ることができる<sup>8,9)</sup>。ここでは、両親媒性色素のLB膜中の色素分子の凝集状態をSHGスペクトルで評価した結果について紹介する。

### SHGスペクトル測定

有機物が特徴的な吸収ピークを示すことが多い300nmから600nmの領域のスペクトルを得るには600nmから1200nmまでの光を取り出せるレーザーが必要である。従来は複数のレーザー色素を用いて必要な波長領域をカバーするのが一般的な方法であったが、近年固体レーザーの急速な進歩により色素交換の煩雑さを伴わずに広い波長範囲にわたって高強度のレーザー光を得られるようになった。なかでも、光パラメトリック発振（Optical Parametric Oscillator : OPO）レーザーは可視域から近赤外まで（おおよそ420nm~2290nm）の間で高

強度のレーザー光が連続的に得られるのでSHGスペクトルの測定に非常に適している。OPOレーザーでは共振器の中で光パラメトリック増幅を起こすことで、より効率の高い光子変換効率を得ることができる。光パラメトリック増幅とは入射光振動数 $\omega_1$ からエネルギー保存則 $\omega_1 = \omega_2 + \omega_3$ に従って $\omega_2$ と $\omega_3$ が発生することをいい、入射光 $\omega_1$ と発生する2種類の光 $\omega_2$ と $\omega_3$ （一般にシグナル光 $\omega_s$ とアイドラー光 $\omega_i$ という( $\omega_s > \omega_i$ ))の位相整合特性により、レーザー発振の中心周波数を極めて広い波長領域で変えることができる。

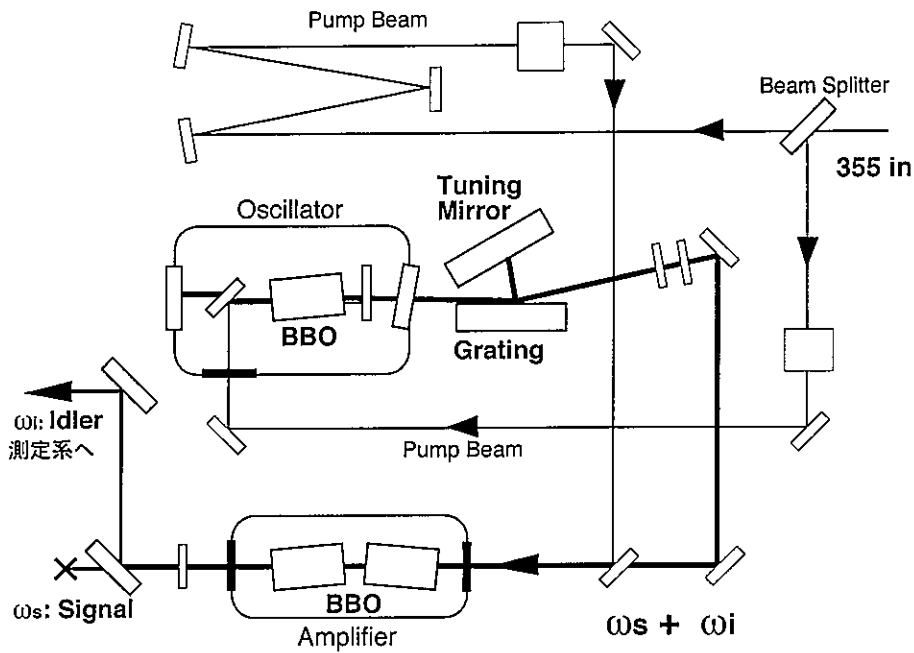


図2 OPOレーザー (Continuum Sunlite)

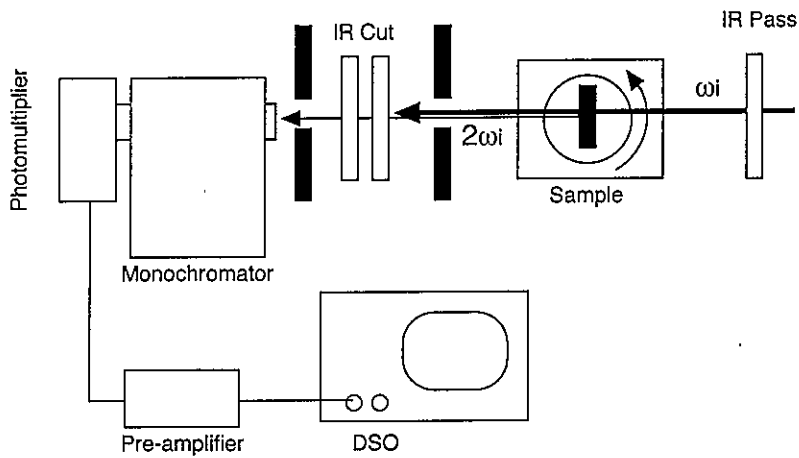


図3 SHG検出系

今回の測定で使用したOPOレーザーはHOYA Continuum製Sunlite OPOである(図2)。この装置では単一モード出力のNd:YAGレーザーの3倍波355nmの紫外光をポンプ光として $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (BBO) 結晶を用いた発振器に入射させる。OPOのスペクトル幅はそのままでは数 $\text{cm}^{-1}$ 以上と比較的広いので、色素レーザーと同様に斜入射型グレーティングで狭線幅のパルスを発生させ、後段のアンプに注入して増幅することによりスペクトル線幅の狭い高強度光を得ることができる。本測定ではアイドラー光を光源として、440nmから600nmの間でSHGスペクトルを測定した。

SHGの検出には分光器と光電子増倍管を用いた(図3)。高強度のレーザー光をカットする為に熱線カットフィルターも合わせて用いている。検出されたSHG信号は入射したレーザー光で規格化した後、フィルター・分光器・光電子増倍管の分光特性を補正した。

色素にはルテニウム錯体を親水部に持つ両親媒性色素(RuC16)<sup>9)</sup>を用いた(図4)。色素は純水上に展開し、表面圧45mN/mで基板にトランスファーした。水面の単分子膜は非常に安定であり、基板へのトランスファーレシオもほぼ1であった。

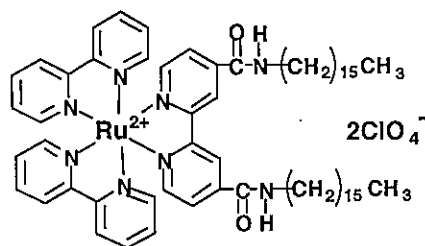


図4 RuC16

図5にRuC16のLB膜の吸収スペクトルとSHGスペクトルを示す。Ru錯体のMLCT吸収の波長でSHG

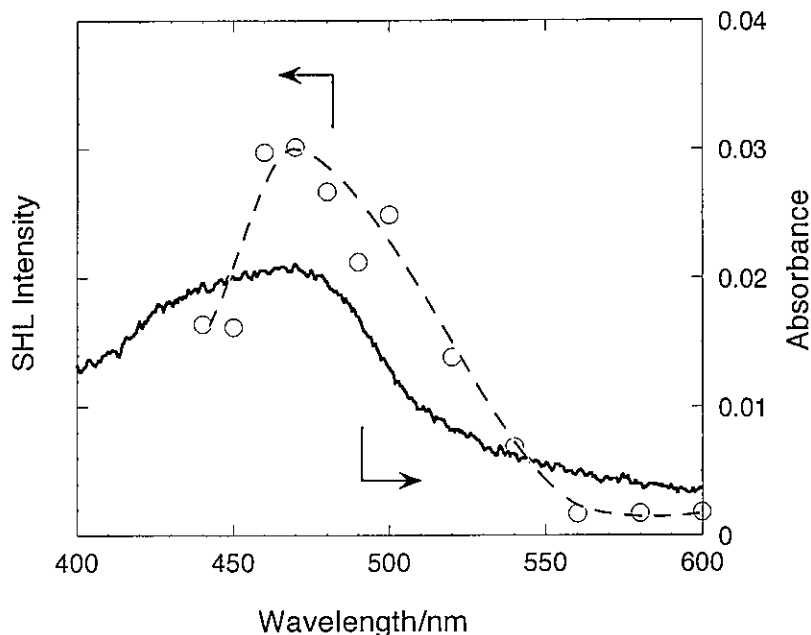


図5 RuC16のSHGスペクトルと吸収スペクトル

強度が大きくなっていることがわかる。この信号強度の増大がSHGの共鳴による効果である。SHGスペクトルはほぼMLCTバンドの長波長側ピークに相当する形状を示した。単波長側のショルダーの遷移は非線形分極とほとんど共鳴しないことが明らかになった。この例に示す通り、SHGスペクトルでは共鳴する電子遷移のみを反映したスペクトルを得ることができるので、界面で配向した分子周辺のミクロな環境をより詳細に考察することができる。

SHGスペクトルはLB膜に限らず界面に吸着する化学種を特定できる手法であると同時に、配向した吸着種の分子環境を知る為の有力な手段である。今後はこの手法を固-液や気-液界面に適用することにより、分子の吸着量・配向状態を知ると同時に、分子の凝集状態を明らかにすることができると思われる。

#### 参考文献

1. L. R. Girling, N. A. Cade, P. V. Kolinsky, J. D. Earls, G. H. Cross and I. R. Perterson, *Thin Solid Films*, **132**, 101 (1985).
2. R. M. Corn and D. A. Higgins, *Chem. Rev.*, **94**, 107 (1994).
3. 新留康郎、山田 淳、*化学*、**53**, 76 (1998).
4. K. B. Eisenthal, *Acc. Chem. Res.*, **26**, 636 (1993).
5. T. Nakano, Y. Yamada, T. Matsuo and S. Yamada, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 8569 (1998).
6. R. R. Naujok, H. J. Paul and R. M. Corn, *J. Phys. Chem.*, **100**, 10497 (1996).
7. J. C. Conboy and G. L. Richmond, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 983 (1997).
8. A. Yamaguchi, T. Uchida, N. Teramae and H. Kaneta, *Anal. Sci.*, **13**, 85 (1997).
9. H. Wang, E. Borguet and K. B. Eisenthal, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 4927 (1998).
10. S. Yamada and I-Yin S. Lee, *Anal. Sci.*, **14**, 1045 (1998).

## 天然および合成角閃石の 赤外 OH 伸縮振動バンドの微細構造

比較社会文化研究科地球自然環境講座 石田 清 隆  
 ニューヨーク州立大学（ビンガムトン校） D. M. Jenkins

### 1. はじめに

角閃石族鉱物はここ福岡近辺では、志賀島東北部に産する閃緑岩中に緑色の六角形や四角柱状の数センチ大の美晶としてみられる。また、篠栗の鳴淵ダム付近には、ときに10センチに達する巨晶がみられて有名である。角閃石族鉱物はこれらの地下深部で溶融したマグマから晶出した岩石（火成岩）に含まれるばかりでなく、固体反応で成長した鉱物からなる変成岩中にもひんぱんに産し、若杉山から飯塚にかけての三郡変成岩や、とくに飯場峠や曲淵ダムから雷山にかけての三郡変成岩中には多量に産する。宝石の虎目石（タイガーアイ）は、針状の角閃石が石英と縞状に互層しているものである。また、ヒスイの代わりに加工される軟玉は、化学組成  $\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$  のトレモラ閃石からなる。

角閃石の結晶構造は輝石と雲母族鉱物の中間的な両方の構造要素をもつ一見して複雑なものである（図1）。サンドウィッチのパンにあたるのが、珪素（ときにアルミニウムが置換する）と4個の酸素からなる四面体の2本の鎖がつながっている。なかのハムや野菜などにあたるのが

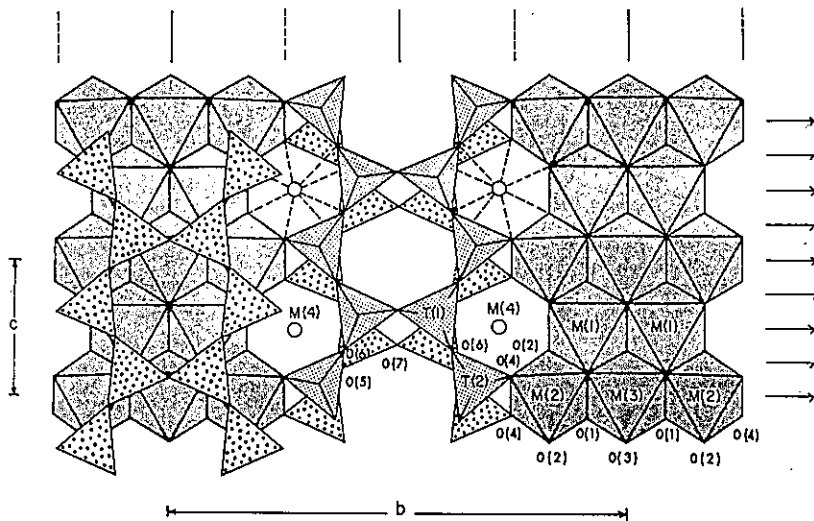


図1 空間群  $C2/m$ 、単斜晶系角閃石の結晶構造 (Hawthorne, 1983)。O(3) 位置に H がある。

M1からM4までの4種類の陽イオン席である。これらで輝石構造（単鎖であるが）に類似した1組のサンドウィッチになるが、サンドウィッチとサンドウィッチの間に、おおきなNaやKがはいるA席の存在と、2このM1と1このM3がつくる二等辺三角形の上下に配位した(OH)イオンが雲母と類似した要素である。

角閃石のIRスペクトルは、その複雑な化学組成を反映してまず、四面体がSiのみで占められる種類の $3800\sim 3600\text{cm}^{-1}$ 間に出現するOH伸縮振動バンドの測定解析がなされてきた。これら四面体がSiのみからなるものではO-Hの向きは層にほぼ垂直であり、(M1, M1, M3)-O-H-Aとなっている。それでM1とM3を占める3この陽イオンが2種類の場合、4本に分裂した微細構造が観測される。たとえば、天然の角閃石で普通にみられる置換のMgと $\text{Fe}^{2+}$ の場合、(MgMgMg)-OH、(MgMg $\text{Fe}^{2+}$ )-OH、(Mg $\text{Fe}^{2+}$  $\text{Fe}^{2+}$ )-OH、( $\text{Fe}^{2+}$  $\text{Fe}^{2+}$  $\text{Fe}^{2+}$ )-OHと4本のOH伸縮振動バンドが観測され、イオンの電気陰性度が增大するにつれてその波数が減少する。それらのバンドの吸収強度はM1、M3の組成に依存して変化する。A席にイオンが存在すると、全体が約 $60\text{cm}^{-1}$ 程度高波数側にシフトする。これらのバンドの波数や吸収強度は(OH)の配位していないM2、M4、(OH)を置換するF、Cl、 $\text{O}^{2-}$ 、さらには四面体の陽イオンなどの影響を受ける。一方、四面体の一部をAlが置換するものでは、O-Hの向きが垂直から傾いて吸収もブロードになって測定や解析が難しくなり、最近になって合成物でくわしく研究されるようになった。

## 2. (OH)伸縮振動バンドの微細構造

水熱合成Mg-Niリヒター閃石、 $\text{K}(\text{NaCa})(\text{Mg}, \text{Ni})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ 、の(OH)伸縮振動バンドを、KBr錠剤にして中央分析センター工学分室のFT/IR-620を用いて測定した。(OH)含有量は水にして数重量パーセントと少量のため、約100mgのKBrに対して2mg程度の試料をもちい、測定は試料室を真空にして行った。測定後、スペクトル解析プログラムでベースライン処理をほどこし、カーブフィッティングプログラムでガウス関数とローレンツ関数の混合したいわゆるpseudo-Voigt関数に各ピークを解析した(図2)。 $3680\text{cm}^{-1}$ より高波数側の4本のバンドが、A席Kイオン

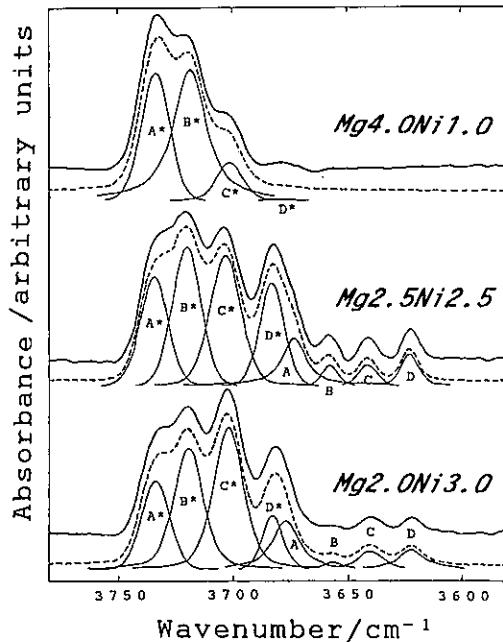


図2 水熱合成Mg-Niリヒター閃石の(OH)伸縮振動バンド。解析したバンドとその和(細い実線と波線)と、測定したスペクトルはずらして示す(以下同様)。



の充填によってシフトしたもので、低波数側の弱いバンドはA席が空席の(OH)伸縮振動バンドである。その面積強度はM1とM3に含まれるMgとNiイオンの分布がランダムと仮定したとき(バンド強度の和を1に規格化している;  $x$ はモル比、 $x = \text{Ni} / (\text{Mg} + \text{Ni})$ )、

$$(1-x)^3 : 3x(1-x)^2 : 3x^2(1-x) : x^3 \quad (\text{Vedder, 1965})$$

であらわれ、高波数側のバンドはこの式の値にほぼ一致する。ところが、 $3680\text{cm}^{-1}$ より低波数側のバンドは、それらの対応する高波数側のバンド強度とはかなり異なっていることがわかる。このことから、A席が空席の(OH)に配位するM1とM3の陽イオン分布は、A席を充填している(OH)に配位するM1とM3の陽イオン分布とかなり異なっていることが推定される。

### 3. 生成圧力とA席アルカリイオン占有率

内熱式鉱物合成装置とピストンシリンダー型高圧鉱物合成装置を用いて、A席占有率の圧力依存性を調べた。出発物質の化学組成は、以下の角閃石端成分モル比で $\text{Ri}_{46}\text{Tr}_{46}\text{Cm}_8$ に調合して準備した。

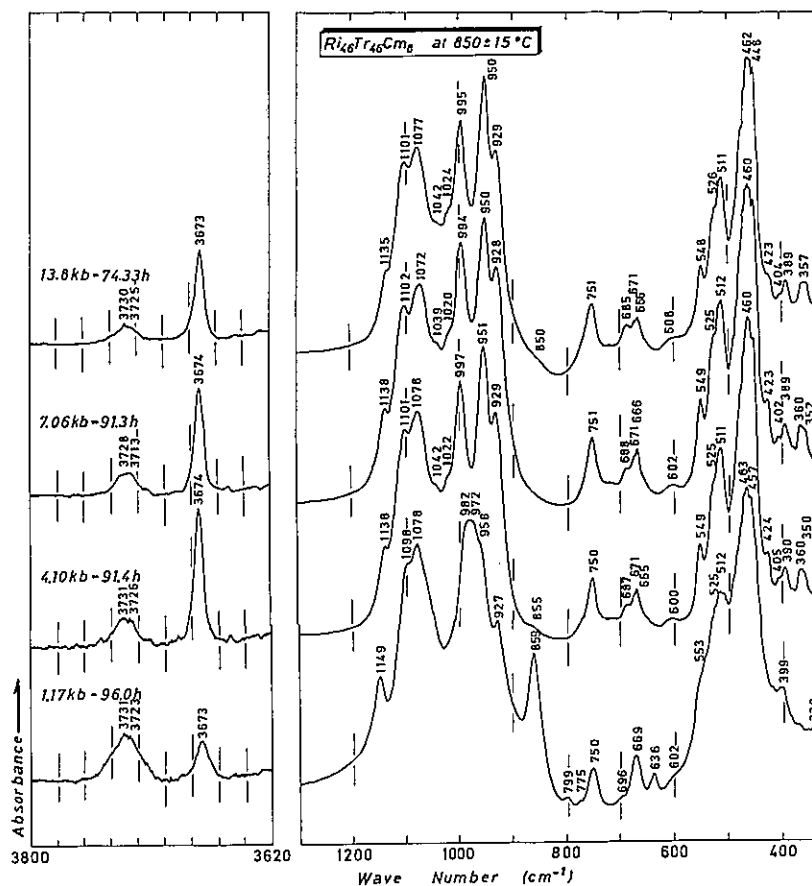


図3 合成角閃石の化学組成の圧力変化。

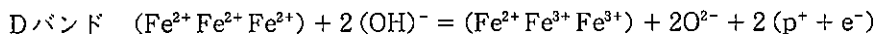
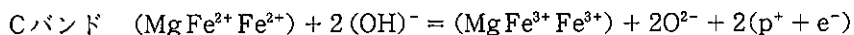
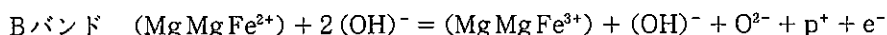
Ri	Na(NaCa)Mg <sub>5</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>22</sub> (OH) <sub>2</sub>	リヒター閃石成分
Tr	☆ Ca <sub>2</sub> Mg <sub>5</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>22</sub> (OH) <sub>2</sub>	トレモラ閃石成分
Cm	☆ Mg <sub>7</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>22</sub> (OH) <sub>2</sub>	カミングトン閃石成分

(☆は、A席が空席をしめす)

試料約100mgと水20mgを白金パイプに溶接封入して、温度850℃の一定で圧力を1~14キロバル (1キロバルは地下約3kmの深さに相当する) に変化して合成した。生成物はX線リートベルト法による結晶構造の検討とIRスペクトルを測定した (図3)。3800~3600cm<sup>-1</sup>間のOH伸縮振動バンドの強度は、3680cm<sup>-1</sup>付近を境にして高波数側のバンドが圧力の増加につれて急に減少し、A席が空席の格子が多くなることがわかる。A席がアルカリイオンで充填すると格子定数が大きくなるので、合成圧力の増加は体積を減少させるような組成の角閃石が生成することがわかる。実際に低温高圧型の変成岩に産出する角閃石は、A席が空席のラン閃石である。この角閃石ではM2はFe<sup>3+</sup>よりもイオン半径の小さいAlを主体にしている。一方、圧力を一定にして温度を変化した場合は、高温ほど大きな格子が適しているため、A席充填率の高いリヒター閃石組成になると考えられる。

#### 4. 酸化脱水素過程 - A席が空席の場合

M1からM4にはMgのほかFe、Mnなどの遷移元素をふくむので、空气中で加熱していくとそれらの酸化にともなって(OH)が分解してO<sup>2-</sup>と陽子に分解し、つぎにこの放出された陽子は酸化した遷移元素からの電子と合わさって水素となり、結晶表面のほうに移動するものと考えられる。そのとき、1組の(M1M1M3)の上下に(OH)が存在するので、2個の(OH)によって同数のM1とM3の陽イオンが酸化される。それで各バンドは、加熱によって次のように変化する。



したがって、加熱酸化につれてAのバンドはそのままの強度で残り、Bバンドは半分の強度となる。Cバンドはちょうど消失し、Dバンドは1この2価の鉄を残して消失する。このDバンドの2価の鉄はさらに加熱につれて、M2とM4に含まれる遷移元素とともにAとBバンドの脱水素で酸化される。もしも酸化される遷移元素がM2やM4に含まれておらず、M1とM3のみに含まれていてDバンドが弱い角閃石の場合、すなわちMgに比較的富むものでは、Dバンドの1この2価の鉄を酸化してもなおAとBのバンドが観測されると推測される。そのさい、Bバンドは(MgMgFe<sup>3+</sup>)-(OH)となるのでその波数は(MgMgFe<sup>2+</sup>)-(OH)より低波数側にシフトする。

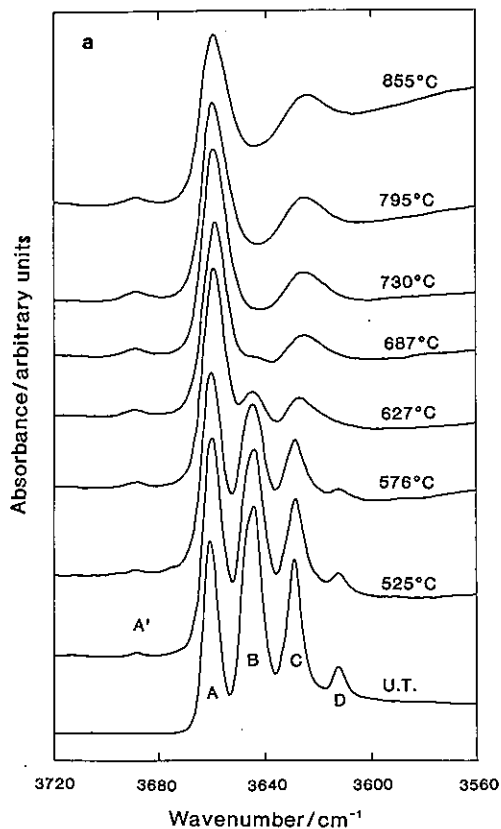


図4 ホルムキスト閃石の酸化脱水素過程。

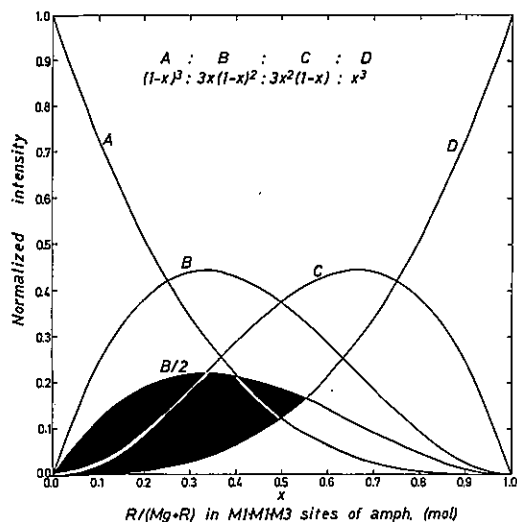


図5 酸化脱水素過程にともない新たに出現するバンドの強度。

1例としてホルムキスト閃石という、M4にLiを含みM2が $\text{Fe}^{3+}$ とAlからなり、M1とM3はMgと $\text{Fe}^{2+}$ からなる角閃石の加熱脱水素過程をFT/IR-620で測定したものを示す(図4)。加熱温度の上昇につれてAバンドはブロードになり、B、C、Dバンドは消失して、Cバンドより低波数がわに弱いブロードなバンドが出現する。このバンドは、Bバンドの1つの $\text{Fe}^{2+}$ が酸化して、厳密に書けば、 $\text{O}^{2-} - (\text{Mg Mg Fe}^{3+}) - (\text{OH})^-$ と表される(OH)伸縮振動の吸収バンドである。この例のように酸化できる遷移元素をM1とM3にのみ含み、また、それらの元素がランダムに分布しているとき、 $(\text{Mg Mg Fe}^{3+}) - (\text{OH})$ 伸縮振動バンドの強度変化は図5に黒くぬりつぶして示す領域のようになる。この図ではDバンドの酸化で残った1この $\text{Fe}^{2+}$ はBバンドの(OH)を還元するものとしてBバンドの半分の強度からDバンドの強度を引いて示してある。

### 5. 酸化脱水素過程—A席が充填していく場合

四面体がSiのみを含みA席が充填していくシリーズの角閃石は、わが国やインドなどの熱変成を被ったマンガン鉱床から報告されている。これらの角閃石はM1からM3まで、ときにはM4までFeやMnを含み、著量のTiを含むものも産する。これらの角閃石の加熱脱水素過程をFT/IR-620で測定したものを示す(図6)。3680 $\text{cm}^{-1}$ を境にした両側のバンドの強度分布は類似しており、A席にアルカリイオンが充填している方のM1とM3席の陽イオン分布も、A席が

空位のM1とM3席の陽イオン分布もほぼ等しいことがわかる。しかしそれらのバンドの半価幅は、高波数側のバンドが低波数側のバンドの半価幅にくらべて1.5倍以上大きい。これはA席のアルカリイオンの占める位置が対称位置からずれたいわゆるpositional-disorderによるもので、K(またはNa)-(OH)の結合距離にちがいができ、したがって波数のことになった吸収がそれぞれあわさっているためである (Hawthorne et al, 1993)。

加熱温度の上昇につれて高波数側と低波数側のバンドの変化に著しい相違がみられる。低波数側のバンドの変化はA席が空位の場合と同様に解釈できる。すなわち、これらの角閃石では、温度の上昇につれて $3670\text{cm}^{-1}$ のAバンドと、弱い $3640\text{cm}^{-1}$ の1この遷移元素が酸化した(MgMgFe<sup>3+</sup>/Mn<sup>3+</sup>)の吸収が残る。一方、高波数側のバンドはこれとちがって、高温までのこのバンドの波数が化学組成によって変化する。著しい違いは(MgMgMg)-(OH)-AのA\*バンドが低温ですみやかに消えて行くことである。試料TG64ではB\*バンド付近に吸収が残り、試料TG68ではC\*付近に吸収が残る。この解釈はまだ出来ていないが、今のところA\*バンドの(MgMgMg)のうち1つがM2もしくはM4のFe<sup>2+</sup>またはMn<sup>2+</sup>と置き換わり酸化した、(MgMgFe<sup>3+</sup>/Mn<sup>3+</sup>)-(OH)-Aの吸収バンドとして出現したものと考えられる。このバンドにはB\*の1つの遷移元素が酸化してシフトした吸収も含まれる。

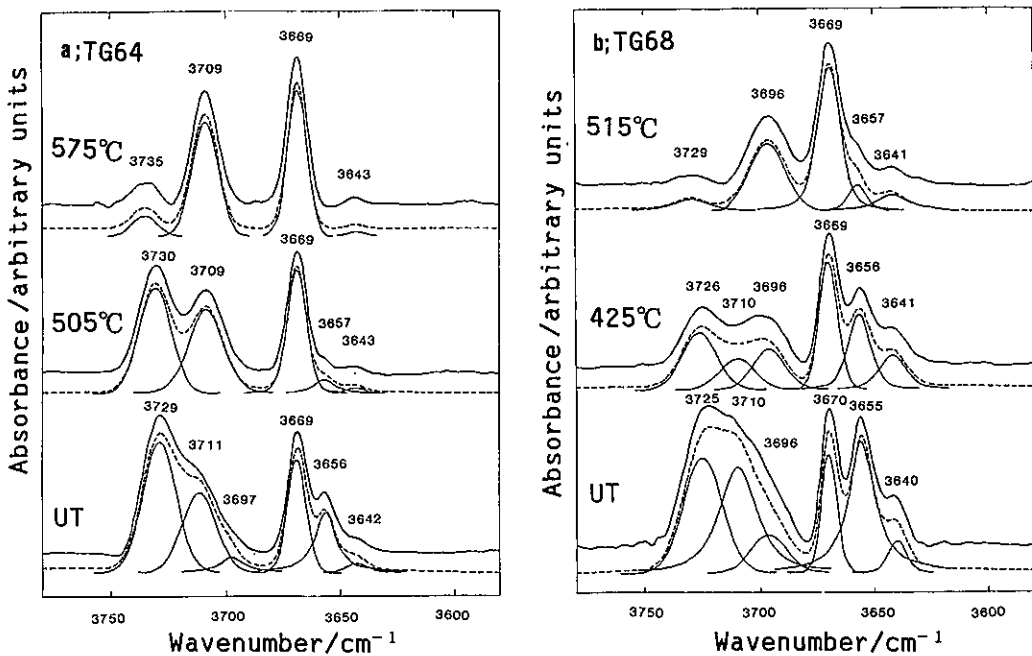


図6 含Mnリヒター閃石の酸化脱水素過程。

## 6. 合成Ge置換リヒター閃石

四面体のSiをGeで置換したNaリヒター閃石を内熱式鉱物合成装置を用い温度800~900℃、圧力7.2~7.6kb、反応時間40~70時間処理して合成した。X線リートベルト法による結晶構造の検討と赤外吸収スペクトルを測定した。理学部地球惑星科学科の日本分光A-302型赤外分光装置と同D-300型データプロセッサで得たスペクトルを図7に示す。(OH)伸縮振動領域ではA席Naの充填による高波数側の強いバンドとA席が空位の弱いバンドが観測され、Geの置換量が多くなるにしたがって両バンドの波数が減少するとともに、弱い低波数側のバンドの強度がさらに弱まり、Ge角閃石ではほぼ完全にA席は充填したものとなる。1300~330 $\text{cm}^{-1}$ 間のバンドは、(a) 1200~800 $\text{cm}^{-1}$  (Ge置換体では、1000~700 $\text{cm}^{-1}$ ) 間はSi-O (同Ge-O) 伸縮振動

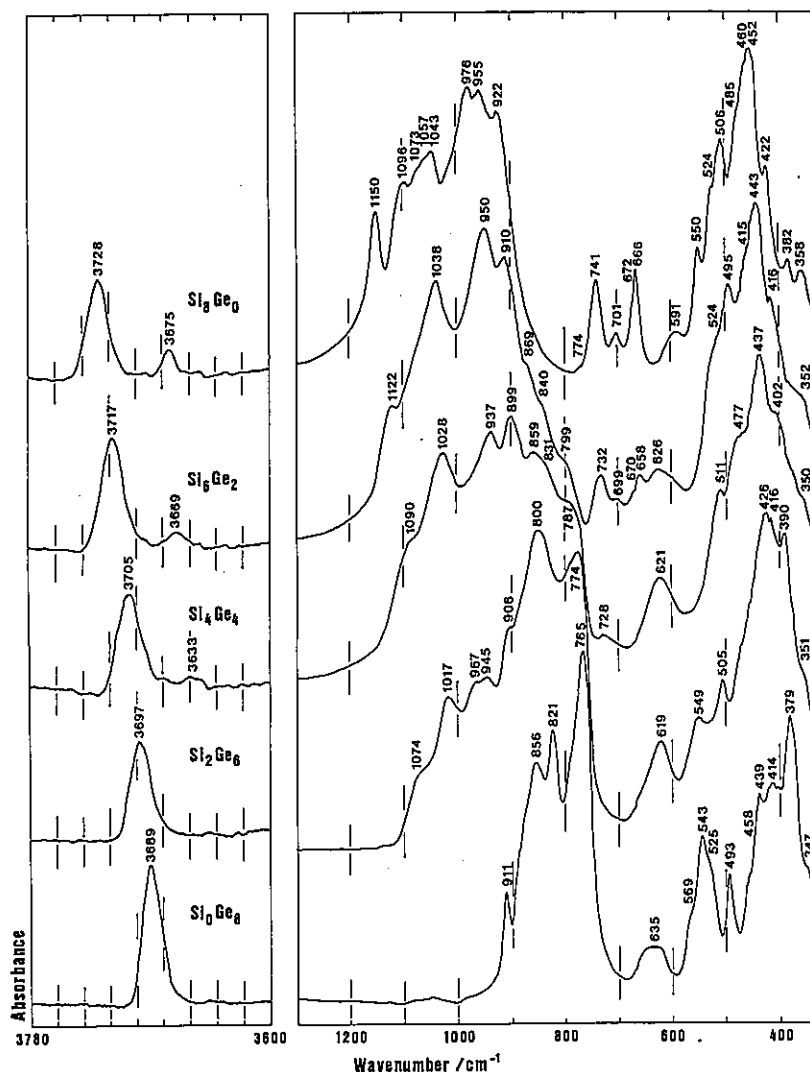


図7 Ge置換リヒター閃石。

領域のバンド、(b)  $800\sim 570\text{cm}^{-1}$  ( $700\sim 470\text{cm}^{-1}$ ) 間はチェーンの変角振動と(OH)変角振動のバンド、(c)  $570\sim 330\text{cm}^{-1}$  ( $470\sim 330\text{cm}^{-1}$ ) 間はMg-O伸縮振動とSi-O (Ge-O) 変角振動の多数の吸収バンドが観測される。Ge置換につれて、(a) の領域ではSi-OとGe-O伸縮振動バンドがあわさったスペクトルになるが、(b) の領域のチェーンの変角振動バンドはおおきく変化する。

## 7. 合成Ga置換フッ素トレモラ閃石-パーガス閃石

Alは四面体Siを置換しているほかに、M2席にも含まれる。両者はX線の原子散乱因子がにているので結晶化学的研究のため、Alの代わりにGaを使った含フッ素トレモラ閃石-パーガス閃石 ( $\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}\text{F}_2\cdot\text{NaCa}_2\text{Mg}_4\text{Ga}_3\text{Si}_5\text{O}_{22}\text{F}_2$ ) が合成されていたので (Jenkins and

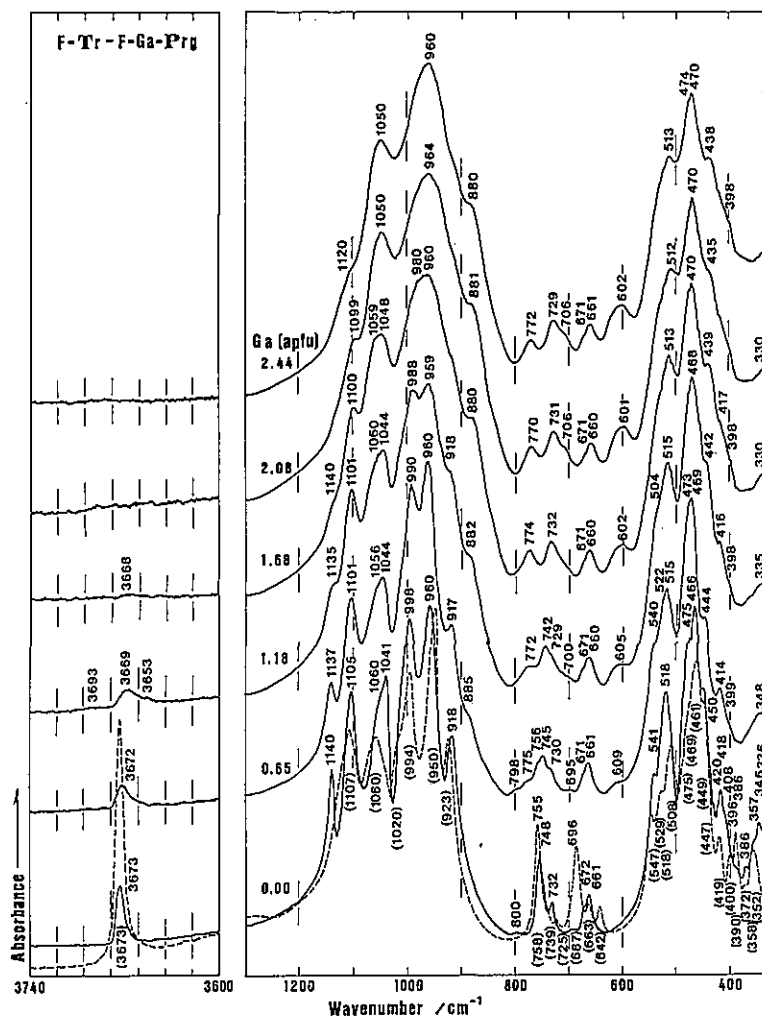


図8 含フッ素トレモラ閃石-パーガス閃石。

Hawthorne, 1995)、IR スペクトルを測定した (図8)。トレモラ閃石成分よりのものでは、弱い(OH)伸縮振動バンドが観測される。(a) Si-O伸縮振動領域では、Gaの置換の増加につれて、各バンドがブロードになってくる。とくに、(b) 800~570 $\text{cm}^{-1}$ 間のチェーンの変角振動と(OH)変角振動のバンドの領域では大きく変化し、波線で示した天然のトレモラ閃石と較べて、まず、687 $\text{cm}^{-1}$ と642 $\text{cm}^{-1}$ のバンドは(OH)変角振動バンドであることがわかる。そして、772 $\text{cm}^{-1}$ と602 $\text{cm}^{-1}$ の2つのバンドは、あらたに出現したチェーンの変角振動バンドであることがわかる。

## 8. おわりに

現在地球表面の約70%を占める海洋は、海洋プレートの沈み込みにともなって海水がマンテルに運ばれるので狭くなって行き、遠い将来には陸地ばかりになってしまうようである(丸山と磯崎、1998)。すなわち、中央海嶺に湧き出したマグマは海洋プレートとなってマンテル対流のり両側に分かれていく。それは海水で冷却され固化にともなって多数の割れ目が入り、上層は熱水変質を被り蛇紋岩化する。堆積物をのせ冷えて重くなったこの海洋プレートは大陸地殻の下に沈み込むことになる(図9)。沈み込みの深さが深まるにしたがって温度圧力は上昇して

いくので、含水鉱物は蛇紋石、緑泥石、角閃石、金雲母やヒューマイト類の順に安定になっていく。角閃石あたりまでくると絞り出された水は溶けやすい岩石成分を含みマグマも発生するであろう。発生したマグマは軽いので上昇していき火山となり一部の水を地表にもどすが、その量はそれほど多くない。このあたりまでの水は、主に構造水(OH)として含まれる。

さらに深くなって、これらの含水鉱物が不安定になってくると水がどのような相にどのような状態で含まれるか、現在もっともホットなテーマの1つである。その研究には、超高温高压での鉱物合成実験をはじめ

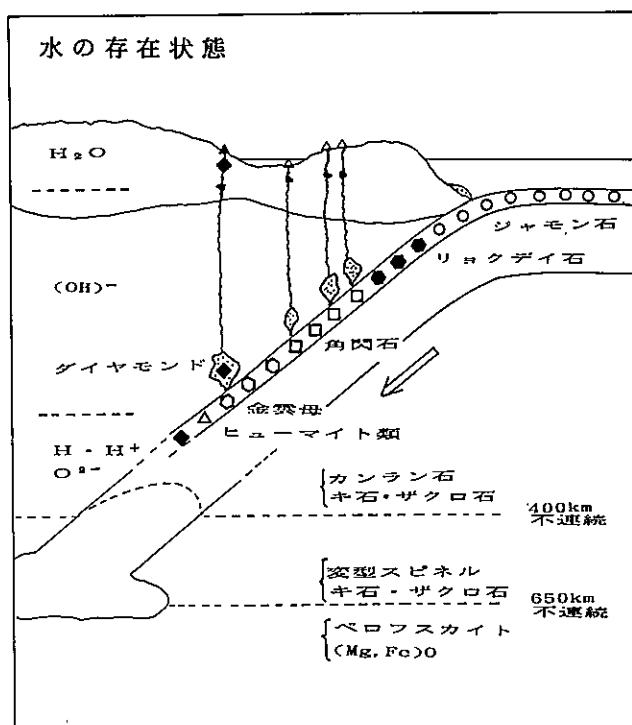


図9 沈み込み帯での水の存在状態。

め、生成物の X 線や中性子構造解析、赤外分析、ラマン分光分析、NMR、ESR スペクトルの測定など、多角的な実験が必要であろう。さらに地球科学上の 1 大テーマとして、コア（核）が純粋な鉄からなるとしては密度が小さすぎることがわかっており、それで含まれる軽元素の候補に水素、酸素、硫黄などがあがっている。このように金属岩石鉱物中の水の挙動は、将来とも様々な観点から研究されていくと考えられる。

謝辞：理学部青木義和教授をはじめ同地球惑星物質科学講座の皆様には永年にわたって赤外分光分析装置を使用させていただき、厚くお礼申し上げます。また、中央分析センターの渡辺美登里博士、柴田佐和子嬢には実験遂行上種々お世話になり、また本記事の執筆の機会をいただきお礼申し上げます。