

마그네사이트의 赤外線 吸收 스펙트럼 解析

오 기 동
부산대 공대
(1977년 7월 26일 접수)

Analysis of the Infrared Absorption Spectrums of Magnesite

Ki-Dong Oh

College of Eng. Busan National University

(Received July 7, 1977)

ABSTRACT

The infrared absorption spectrum of Synthesized magnesite is shown in the wave number region 2510 and 745 cm^{-1} . By using Wilson's GF matrices the force constants of the Urey-Bradley force field were determined from the infrared absorption frequencies. For magnesite the stretching force constant $K=5.41$, the bending force constant $H=0.46$, the repulsive force constant $F=1.97$, and the force constant for the out-of-plane vibration $f\theta=0.65\text{md}/\text{\AA}$. For calcite they are $K=5.51$, $H=0.38$, $F=1.88$ and $f\theta=0.64\text{md}/\text{\AA}$.

I. 실 험

칼사이트(CaCO_3), 마그네사이트(MgCO_3), 및 도로마이트($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$)에 대하여, 1956년 Krishnamurti¹⁾는 Raman 吸收 스펙트럼의 측정결과로부터, 또한 1960년 Huang²⁾ 등과 1963년 Alder³⁾ 등은 赤外線吸收 스펙트럼의 측정결과로부터 同型의 炭酸鹽 사이에 吸收帶의 波數가 다르다는것을 定性的으로 기술하였다. 또 1971년 Elderfield⁴⁾ 등은 三方晶系에 屬하는 炭酸鹽과 斜方晶系에 屬하는 炭酸鹽間에는 波長이 相異하고, 炭酸이온의 振動은 이들 炭酸鹽의 格子의 陽이온에 관계된다고 報告 하였다.

本研究에서는 精密하게 決定된 마그네사이트의 C-O 原子間距離⁵⁾를 利用해서 마그네사이트의 赤外線 吸收 스펙트럼 解析을 行하여, 마그네사이트의 CO_3 이온의 힘의 常數를 求하였다. 또한 CO_3 이온의 基準振動에 대하여 검토 하였다.

2. 실험 방법

실험에 사용된 赤外線 吸收 스펙트럼 측정기는 JAS-

CO IR-G 쥘이다. 合成마그네사이트 시료를 약 300mesh로 微粉碎하고 이 시료중에서 약 1~2mg의 평균시료를 採取하여 약 400mg의 KBr 시약을 혼합한후 13mm ϕ \times 1mm의 Disk形으로 성형 하였다. 이때의 성형압력은 약 800 kg/cm^2 이었고, 성형한 시편은 濕기 속에서 방치한 후 시료로 사용 하였다.

3. 실험 결과

3-1. 赤外線 吸收 스펙트럼

合成마그네사이트와 天然마그네사이트의 赤外線 吸收 스펙트럼을 측정한 結果를 Fig. 1에 표시 하였다. 1440, 880 및 745 cm^{-1} 의 위치에 각각 ν_3 , ν_2 및 ν_4 의 CO_3 이온의 吸收帶가 나타나 있다. 이것은 1960년 Huang 등이 報告한 마그네사이트의 吸收帶의 位置와 一致하고 있다. 또 合成마그네사이트와 天然마그네사이트의 吸收帶의 位置가 서로 符合되고 있다.

3-2. CO_3 이온의 振動 mode

마그네사이트의 CO_3 이온의 振動 mode를 Fig. 2에 표시 하였다. Fig. 2에서 ν_1 mode는 對稱振動으로 Raman 活性, 赤外線不活性이기 때문에 赤外線으로는

實測 할수없다. ν_2 mode는 紙面의 上下로 振動 한다. 힘의 常數 θ 가 크면 C軸 方向으로 산소원자의 電子雲이 쫓겨간다. ν_3 mode는 2重縮重種으로 伸縮을 나타낸것이며, 힘의 常數 K가 크면 산소원자의 電子雲을 a軸 方向으로 쫓겨간다. ν_4 mode도 2重縮重種으로 變角을 나타낸다. 힘의 常數 H가 크면 CO₃ 面內에서 a軸에 垂直인 方向으로 電子雲이 쫓겨간다. 反撥力이 크면 산소원자의 電子雲을 a軸 方向과 CO₃ 面內에서 a軸에 垂直인 方向 中 2 方向으로 電子雲을 쫓겨간다.

ν_1 과 ν_2 , ν_3 와 ν_4 는 각각 組로 되어있다. ν_1 과 ν_2 의 G行列要素는 120°의 極限에서 零으로 되어 계산을 할수 없기 때문에 面外振動으로 移行 된다. 그러므로 CO₃ 面의 外側으로 산소원자가 움직인다고 취급 하였다. 面外振動의 힘의 常數는 Fig. 1의 波數를 사용하여 계산 하였다. 그 결과를 Table 1에 표시 하였다.

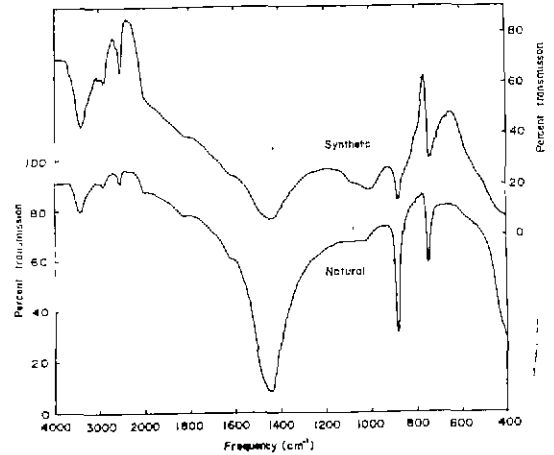


Fig. 1. Infrared Spectra of Magnesite.

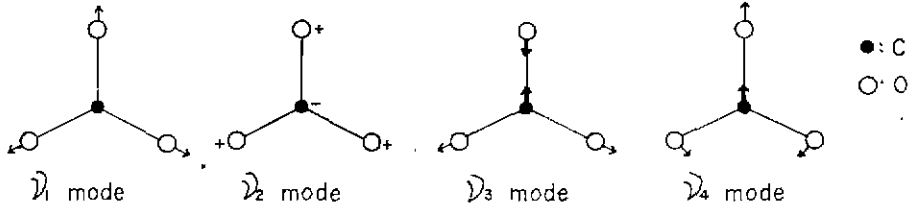


Fig. 2 Normal Mode of Vibration for the CO₃ ion in Magnesite.

ν_3 과 ν_4 는 힘의 常數가 달라짐에 따라 兩者의 波數가 變한다. 따라서 마그네사이트에서 CO₃ 이온의 힘의 常數를 求할수 있다.

Fig. 1의 赤外線 吸收 스펙트럼의 吸收帶의 波數와 C-O 原子間거리 1.283Å으로 부터 Urey-Bradley의 force field의 힘의 常數는 Wilson의 GF matrix를 사용하여 계산 하였다.

Table 1. Summary of Infrared Analyses.

Interatomic distance(Å)	Magnesite	Calcite		
C-O	1.283	1.283		
Force constant(md/Å)				
Stretching (K)	5.41	5.51		
Bending (H)	0.46	0.38		
Repulsive (F)	1.97	1.88		
Out of plane(fθ) vibration	0.65	0.64		
Absorption band(cm ⁻¹)	Calc	Obs	Calc	Obs
ν_1 (Raman)	—	1969*	—	1087*
ν_2	—	880	—	877
ν_3	1440	1440	1435	1435 ⁺
ν_4	745	745	713	713 ⁺

* D. Krishnamurti; + C. K. Huang and P. F. Kerr.

G行列은

$$G=U_gU' \quad (1)$$

여기서 U는 對稱座標의 係數로 形成되는 行列, U'는 U의 轉置行列, g는 이온의 内部座標로 부터 얻어지는 運動에너지 行列이다.

F行列은

$$F=U_fU' \quad (2)$$

여기서 U와 U'는 G行列의 경우와 같고 f는 힘의 常數에 의해서 形成된 位置에너지 行列이다. G와 F行列을 含有한 다음의 固有方程式으로 부터 λ를 求할수 있다.

$$|GF-E\lambda|=0 \quad (3)$$

여기서 E는 單位行列이고 λ는 基準振動 mode에 대한 周波數의 Eigen value이다. 이 λ가 赤外線 吸收帶의 波數와 一致하면 힘의 常數를 求하게 된다.

G와 F 行列要素는 다음의 關係式으로 계산 된다.

G行列要素(運動 에너지)는

$$G_{11}=\mu_{(c)}+\mu_{(o)}-\mu_{(c)}\cos\alpha \quad (4)$$

$$G_{12}=\frac{-2\mu_{(c)}}{r} \cdot \frac{\cos\alpha(1-\cos\alpha)}{\sin\alpha} + \frac{\mu_{(c)}}{r} \cdot \sin\alpha \quad (5)$$

$$G_{22}=\frac{2}{r^2}(\mu_{(o)}+\mu_{(c)}(1-\cos\alpha))$$

$$-\left\{ \frac{\mu_{(a)}}{r^3} \cdot \frac{\cos\alpha}{1+\cos\alpha} + \frac{\mu_{(c)}}{r^2} \cdot \frac{(1+3\cos\alpha)(1-\cos\alpha)}{1+\cos\alpha} \right\} \quad (6)$$

여기서 $\mu_{(a)}$, $\mu_{(c)}$ 는 산소 및 탄소원자 질량의 역수이고 r 는 C-O원자간의 결합거리이다. α 는 CO₃가 3회 회전축 관계이므로 120°이다.

F行列要素(位置에너지)는

$$F_{11} = K + \left[\sin^2 \frac{\alpha}{2} - (0.3) \cos^2 \frac{\alpha}{2} \right] F \quad (7)$$

$$F_{12} = -(0.9)r \cdot F \cdot \sin \frac{\alpha}{2} \cdot \cos \frac{\alpha}{2} \quad (8)$$

$$F_{22} = r^2 \left[H + F \left\{ \cos^2 \frac{\alpha}{2} + (0.1) \sin^2 \frac{\alpha}{2} \right\} \right] \quad (9)$$

여기서 K, H 및 F는 Urey-Bradley⁷⁾의 force field의 힘의 상수이다. CO₃ 이온에 대하여 K는 C-O간의伸缩力の 상수이고, H는 O-C-O간의 bending force의 상수이고, F는 2개의 산소원자 O...O간의反撥力の 상수이다. 힘의 상수를 여러가지로 변화 시키면서固有方程式을 풀고 Jacobian matrix를 사용하여 힘의 상수 K=5.41, H=0.46 및 F=1.97md/Å을 얻었다. 산출한波數 $\nu_3=1440$ 및 $\nu_4=745\text{cm}^{-1}$ 는實測値와一致하였다.

마그네사이트와 비교 하기 위하여 위와 같은 방법으로 계산한 칼사이트의 힘의 상수 K=5.51, H=0.38 및 F=1.88md/Å는 Huang나 Kerr (1960)에 의해서 보고된赤外線吸收 스펙트럼의 값과 Chessin (1965) 등에 의해서 보고된 C-O 결합거리를 이용하여 산출하였다. 칼사이트에 대하여 산출한波數 $\nu_3=1435$ 와 $\nu_4=713\text{cm}^{-1}$ 는 보고된 값과一致하였다. 이들의 값을 Table. 1에 표시 하였다

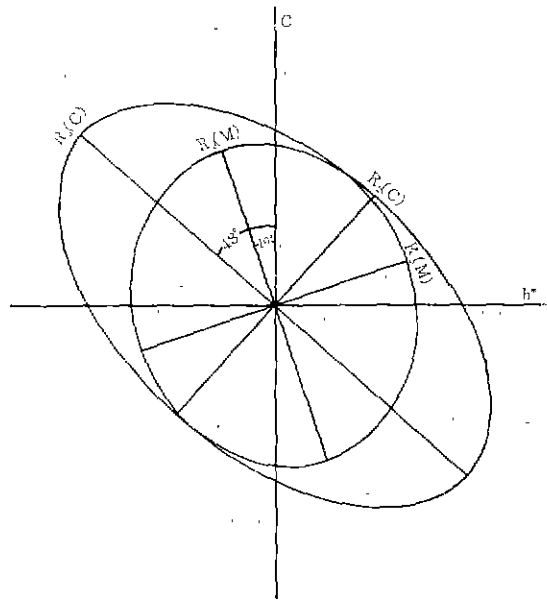


Fig. 3. Oxygen Thermal Ellipsoids of Magnesite (M) and Calcite (R(C)) viewed along a-axis.

4. 고찰

伸缩力の 상수는 다른 상수보다 커졌다. 位置에너지를 고려하면 산소원자의電子雲은 a軸에垂直인 방향보다 오히려 a軸 방향으로 더制限되어 있다. 따라서 본 실험 결과에서도 CO₃ 이온中的 산소원자의熱振動楕圓의 a軸 방향으로壓縮되어 있다. 赤外線吸收 스펙트럼解析에 의해서 얻은熱振動楕圓의形은 X線構造解析으로 얻어진回轉楕圓體 (Fig. 3)와 定性的으로

Table 2. Relationships between ν_4 Mode and C-O Bond Length (Å)

	Wavelength*	C-O Bond Length (Å)			References
	(μm)	Average			
Trigonal Carbonates					
Magnesite	13.40, 13.42	1.283(1)	—	—	Present study
Dolomite	13.76	1.283	—	—	Steinfink
Calcite	14.08	1.283(1)	—	—	Chessin
Orthorhombic Carbonates					
Aragonite	14.08, 14.39	1.282,	1.279(5),	1.284(3)	De Villiers
	—	1.284,	1.280(5),	1.287(3)	Dal Negro
Strontianite	14.24, 14.34	1.285,	1.269(10),	1.287(3)	De Villiers
Witherite	14.56	1.287,	1.282(12),	1.289(7)	De Villiers

*Wavelength: 13.42 (Magnesite); Present study
The rest of values; Elderfield

一致하고 있다.

matrix의 계산에서 중요한 因子인 마그네사이트中の C-O 결합거리와, 다른 碳酸鹽의 C-O 결합거리를 비교 검토 하였다. 지금까지 構造를 解析한 碳酸鹽은 1959년 Steinfink⁸⁾ 등에 의한 도로마이트(CaCO₃·MgCO₃) 1965년 Chessin 등에 의한 칼사이트(CaCO₃), 1971년 Negro 등에 의한 aragonite (CaCO₃), strontianite (SrCO₃), witherite (BaCO₃) 등이다. 이들의 데이터를 본 실험 결과와 함께 Table. 2에 기재 하였다.

또 赤外線 吸收스펙트럼의 CO₃ 이온의 ν_4 mode 는 C-O 결합거리나, 금속 이온과 산소원자의 결합거리에 相關이 있다고 논의 되고 있으므로, Elderfield 등이 보고한 ν_4 mode의 波長을 함께 표시 하였다. 본 실험에서 사용한 합성 마그네사이트의 波長은 13.5 μ m이고 천연 마그네사이트의 波長은 13.4 μ m인데, Elderfield 등이 보고한 값 13.40 μ m과 符合 한다.

三方晶系の 碳酸鹽인 마그네사이트, 도로마이트, 칼사이트의 C-O 결합거리는, 각각 1.283(1), 1.283, 1.283(1)Å로 그 값이 일치하고 있지만 ν_4 mode의 波長은 열거한 순서대로 점차로 길어지고 있다.

한편 斜方晶系の 碳酸鹽에 9配位와 11配位の 陽이온이 있고 2종류의 C-O 결합거리가 있다. aragonite의 C-O 결합거리는 Negro 등에 의하면 1.280(5)과 1.287(3)Å이다. Villiers¹⁰⁾ 등에 의하면 strontianite의 C-O 결합거리는 1.269(10)와 1.287(3)Å, witherite 는 1.282(12)와 1.289(7)Å 이다. 이상과 같이 斜方晶系에 속하는 碳酸鹽들의 C-O 결합거리의 差는 陽이온 종류의 相違와 周波數에 相關이 있는것 같다. 즉 ν_4 mode의 波長의 변화는 C-O 결합거리가 커질수록 증가하고 있다.

5. 결 론

마그네사이트의 CO₃ 이온에 대하여 그 振動의 ν_3 및 ν_4 mode를 GF 行列을 사용하여 Wilson 법에 의해서 解析 하였다. 또한 赤外線 吸收帶의 波數로부터 Urey-Bradley의 force field의 힘의 常數를 求하였다. 마그네사이트의 경우는 K=5.41, H=0.46, F=1.97 및 $f\theta=0.65\text{md}/\text{\AA}$ 이고, 칼사이트의 경우는 K=5.51, H=0.38, F=1.88 및 $\theta=0.64\text{md}/\text{\AA}$ 이었다.

謝 辭

본 연구를 수행하는 과정에서 精절한 助言과 敎示를 하여주신 東京工業大學 工業材料研究所 敎授 岩井津一博士 및 同助手 森川日出貴博士에게 깊은 謝意를 表한다. 또한 碳酸이온의 基準振動에 대하여 有益한 助言을 하여주신 東北大學理學部 敎授 大森啓一博士에게 謝意를 表한다.

References

- 1) D. Krishnamurti, "Raman spectrum of magnesite", *Proc. Indian Acad. Sci.* **43A**, 210-212 (1956).
- 2) C. K. Huang and P. F. Kerr, "Infrared study of the carbonate minerals", *Amer. Mineral.* **45**, 311-324 (1960).
- 3) H. H. Alder and P. F. Kerr, "Infrared absorption frequency trends for anhydrous normal carbonates", *Amer. Mineral.* **48**, 124-137 (1963).
- 4) H. Elderfield and R. Chester, "The effect of periodicity on the infrared absorption frequency ν_4 of anhydrous normal carbonate minerals", *Amer. Mineral.* **56**, 1600-1606 (1971).
- 5) 吳基東, "마그네사이트의 결정구조에 관한 연구" 대한요업학회지, **12**, 66-70 (1975).
- 6) E. B. Wilson, J. C. Decius and P. C. Cross, "Molecular vibration" McGraw-Hill (1955).
- 7) H. C. Urey and C. A. Bradley, "The vibrations of pentatonic tetrahedral molecules", *Phys. Rev.* **38**, 1969-1978 (1931).
- 8) H. Steinfink and F. T. Sans, "Refinement of the crystal structure of dolomite," *Amer. Mineral.* **44**, 679-682 (1959).
- 9) A. Dal Negro and L. Ungaretti, "Refinement of the crystal structure of aragonite." *Amer. Mineral.* **56**, 768-772 (1971).
- 10) J. P. R. De Villiers, "Crystal structure of aragonite, strontianite, and Witherite", *Amer. Mineral.* **56**, 758-767 (1971).