

天然水晶と人工水晶の鑑別

桑 田 信一郎*, 関 川 義 明*, 藤 田 桂 一*

1 緒 言

水晶は、その美しさと硬さのため古来から装飾品などとして珍重されてきたが、19世紀になって、その圧電現象が発見され、さらにその後のエレクトロニクス的发展に伴って、発振器など、電気通信方面での需要は著しく伸びて来た。その他にも光学用などに利用されている。

良質の水晶はブラジル、マダガスカルなどに産出するが、人工的にも水熱合成によって大量に生産されている。このような天然水晶と人工水晶の間には、Li, Na, K, Al, Hなどの不純物の含有率(いずれも $10^{16} \sim 10^{18}$ ion/cm³未満¹⁾)にわずかな差があるだけで、物理的性質などはほとんど同じであるといわれている。

筆者らは、紫外線吸収スペクトル、赤外線吸収スペクトル及び偏光赤外線吸収スペクトルを用いて天然水晶と人工水晶の鑑別法を検討した。その結果、赤外線吸収スペクトルにより簡便で的確な鑑別が可能であったので報告する。

2 実 験

2・1 使用機器

- (1)二波長自記分光光度計：日立 356 型
- (2)赤外分光光度計：日本分光 DS - 701G 型
日立 225 型
日立 EPI - G2 型
日立 215 型

2・2 試 料

今回検討した水晶の試料を Table 1 に示した。天然水晶には試料番号に N を、人工水晶には S を付け、それぞれを区別した。

N - 1, N - 9 及び S - 1 は軸方向に切り出した一辺が 1cm の立方体である。N - 2, N - 3, N - 4 及び N - 8 は自然の六角柱状である。その他のものは直方体に近い六面体である。試料の大きさは一辺が 1cm ~ 約 3cm である。

Table 1 List of quartz samples

	No.	Description and origin
Natural quartz	N-1	Natural clear quartz (Brazil)
	N-2	Natural clear quartz (Yamanashi, Japan)
	N-3	Natural clear quartz (Minas Gerais Area, Brazil)
	N-4	Natural clear quartz (Madagascar)
	N-5	Natural clear quartz (Unknown)
	N-6	Natural clear quartz (Unknown)
	N-7	Natural clear quartz (Unknown)
	N-8	Natural sphenitic quartz (Yamanashi, Japan)
	N-9	Natural smoky quartz (Brazil)
Synthetic quartz	S-1	Synthetic quartz (Toyo Chem. Equip. Co., Ltd.)
	S-2	Synthetic quartz (Unknown)
	S-3	Synthetic quartz (Unknown)
	S-4	Synthetic quartz (Unknown)
	S-5	Synthetic quartz (Unknown)
	S-6	Synthetic quartz (Unknown)
	S-7	Synthetic quartz (Unknown)
	S-8	Synthetic quartz (Unknown)
	S-9	Synthetic quartz (Unknown)
	S-10	Synthetic quartz (Unknown)
	S-11	Synthetic quartz (Unknown)

2・3 実 験 法

(1) 紫外線吸収スペクトル

紫外線吸収スペクトルは、試料の相対する二面を透明になるまで研磨し、研磨面に紫外線を入射させ、試料室に窒素ガスを流しながら測定した。測定範囲は 350nm ~ 180nm で、60nm/min. で走査させた。

(2) 赤外線吸収スペクトル

自然の六角柱状の試料については、研磨せずに側面である $m(10\bar{1}0)$ 面に垂直に赤外線を入射させ、スペクトルを測定した。その他の試料については、一部は相対する二面を研磨し、他のものは試料そのままの切断面にヌジョールを塗布し、KBr 板ではさんで測定を行なった。

測定領域は $4,000 \sim 2,800\text{cm}^{-1}$ である。

3 結果及び考察

3・1 紫外線吸収スペクトル

水晶の基礎吸収端は 150nm といわれ²⁾理論的には 150nm より短波長の光を強く吸収する。水晶には Li や Al な

*大蔵省関税中央分析所 271 千葉県松戸市岩瀬 531

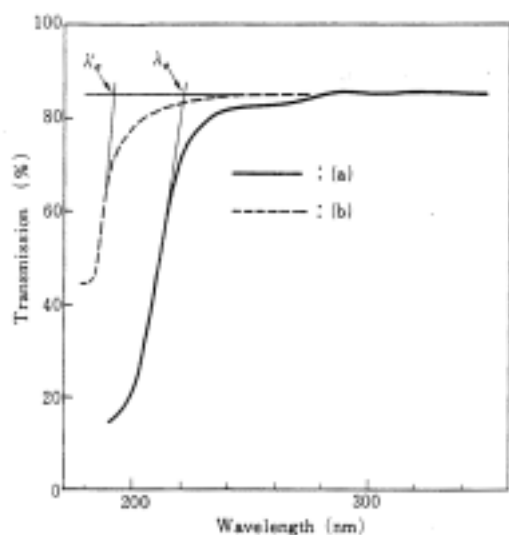


Fig.1 The UV Absorption spectra: (a) natural quartz, (b) synthetic quartz.

どの不純物が微量含まれており、不純物が多い程吸収端は長波長側へ移動する。人工水晶は天然水晶より純度が高く、吸収が少ない。³⁾このことは、人工水晶が水熱合成という一種の再結晶で製造されるためである (Na, K は水熱合成時に NaOH などを使用するので天然水晶より若干増加する)。

試料について測定した紫外線吸収スペクトルの一例を Fig.1 に示す。

吸収の立ち上がりの波長 (Fig.1 中 e 又は 'e) をそれぞれの吸収端として測定し、Table2 を得た。

Table2 The UV absorption edges of quartz samples

No.	Absorption edge	No.	Absorption edge
N-1	223 nm	S-1	190 nm
N-2	224 nm	S-2	191 nm
N-3	223 nm	S-3	192 nm
N-4	220 nm	S-4	192 nm
N-7	222 nm	S-5	?
N-9	?	S-6	194 nm
		S-7	194 nm
		S-8	192 nm

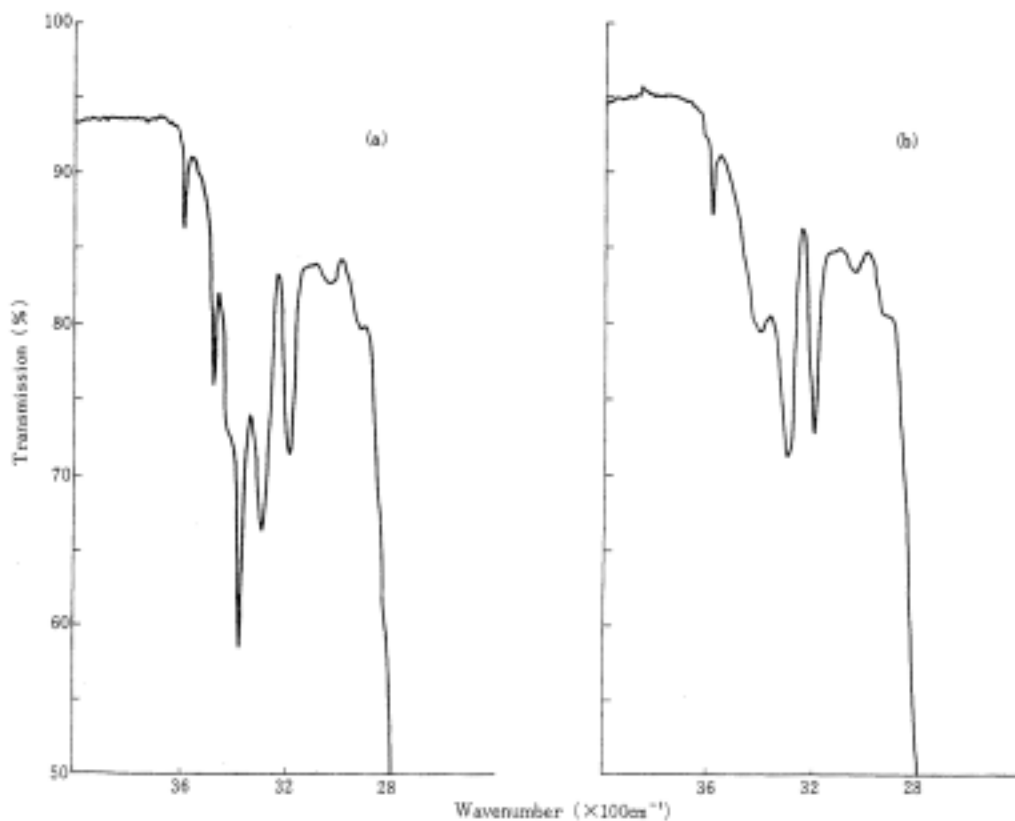


Fig.2 The infrared absorption spectra of natural quartz and synthetic quartz:

(a) natural quartz, (b) synthetic quartz.

その結果、天然水晶の試料では220nm付近に吸収端があるが、人工水晶の試料では190nm付近まで透明であった。そこで吸収端を測定することによって両者の鑑別は可能であると思われる。しかし、N-9（煙水晶：茶褐色に着色している）については透過率が悪く、S-5（無色透明）についてはただらと透過率が変化し、いずれも明確な吸収端を示さなかった。さらにこの鑑別法の欠点は、試料の二面を透明になるまで研磨する必要があり、破壊分析となるうえ、水晶は高硬度であるので研磨に長時間要することである。

3・2 赤外線吸収スペクトル

水晶は $2,800\text{cm}^{-1}$ より短波長の近赤外領域では透過率が良いが、その領域の $3,600 \sim 3,000\text{cm}^{-1}$ 付近に数本の弱い吸収帯が存在する。Kats⁴⁾やDoddら⁵⁾によるとこれらの吸収帯はSi-O振動の倍音又は結合音によるものや、不純物として存在する水素によるO-H振動が、LiやNaなどの他の不純物に影響されたものであるといわれている。

大型赤外分光光度計を用いて測定したこの領域のスペ

クトルの一例をFig.2に示す。Fig.2のスペクトルは厚さが1cmの標準試料N-1及びS-1のものであり、吸収強度が弱かったので、透過率を2倍に拡大して記録した。

Fig.2の両者のスペクトルを比較してみると、天然水晶の試料の方が全体として透過率がやや低く、シャープな吸収の数が多いこと、又両者の似た吸収帯の波数を比べると、ほとんど同じ波数の吸収帯もあるが、 $3,600\text{cm}^{-1}$ 付近の吸収帯のようにわずかながら差のあるものもみられる。

両者のスペクトルをより明確に比較するため、波数軸の方向に拡大記録した。そのようにして得られたスペクトルをFig.3に示す。Fig.3においてN-5のスペクトルは通常のまま記録させたが、N-1とS-1については透過率を2倍に拡大して記録した。又認められた各吸収帯を低波数側から～の番号を付けた。

このように天然水晶の試料と人工水晶の試料のスペクトルの間には明らかに差が認められた。

Table1に掲げた全試料についてこれらの～の吸収帯の波数を測定した結果をTable3に示す。

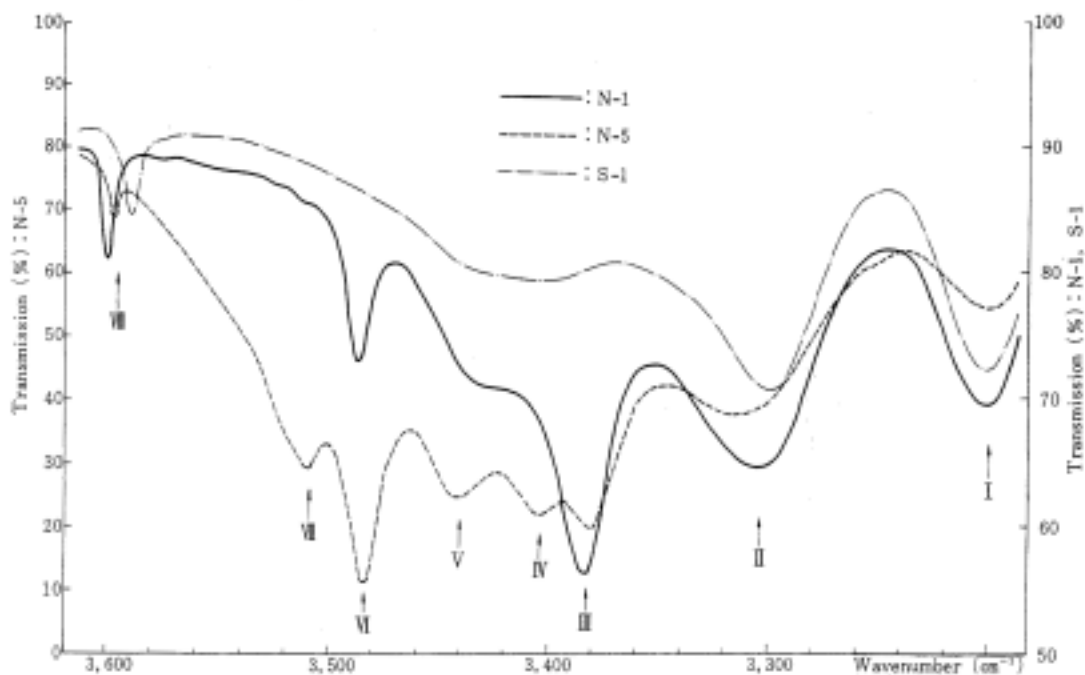


Fig.3 The infrared absorption spectra of Natural quartz and synthetic quartz.

Table3 The frequencies of 3,600 - 3,150cm⁻¹ absorption bands.

No.	IR absorption band (cm ⁻¹)							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
N-1	3,200	3,304	3,382	sh	—	3,486	—	3,598
N-2	3,200	3,315	3,380	sh	3,430	3,485	3,510	3,599
N-3	3,195	3,310	3,378	3,408	3,438	3,485	3,510	3,599
N-4	3,200	3,305	3,385	sh	—	3,490	—	3,600
N-5	3,200	3,314	3,382	3,404	3,444	3,485	3,510	3,597
N-6	3,200	3,317	3,382	3,404	3,442	3,485	3,511	3,597
N-7	3,197	3,305	3,381	sh	3,436	3,485	3,511	3,597
N-8	3,190	3,312	3,380	sh	3,430	3,481	3,510	3,598
N-9	3,200	3,310	3,382	sh	3,430	3,486	sh	3,598
S-1	3,200	3,300	—	br	—	—	—	3,588
S-2	3,197	3,299	—	br	—	—	—	3,588
S-3	3,194	3,295	—	br	sh	—	—	3,586
S-4	3,195	3,295	—	br	sh	—	—	3,584
S-5	3,195	3,295	—	br	—	—	—	3,588
S-6	3,195	3,298	—	br	—	—	—	3,588
S-7	3,190	3,295	—	br	—	—	—	3,588
S-8	3,195	3,294	—	br	—	—	—	3,588
S-9	3,180	3,294	—	br	—	—	sh	3,584
S-10	3,190	3,292	—	br	sh	—	—	3,584
S-11	3,190	3,293	—	br	—	—	—	3,585

sh : shoulder, br : broad, — : not appear

天然水晶と人工水晶について各吸収波数を比較してみると次のようなことが見出せる。

Iの吸収帯は天然水晶と人工水晶の間にほとんど差は

ない。

の吸収帯は天然水晶の方が少し高波数に現われているようであるが、ブロードであるので誤差もあり、大差はない。

の吸収帯は非常に特徴的で、測定した天然水晶の全試料について 3,380cm⁻¹ 付近に現われており、しかもほとんどの天然の試料についてこの領域における最大吸収となっている。一方人工水晶の全試料については の吸収帯は現われておらず、両者の鑑別に有用な吸収帯であると考えられる。

の吸収帯は天然水晶の試料に比較的シャープに現われているが強度の弱い場合が多く、肩吸収となり確認できない場合もある。人工水晶については と の吸収帯付近にかけて非常にブロードな吸収帯が存在する。

の吸収帯は天然水晶の大部分の試料について現われているが、強度は弱い。

の吸収帯は の吸収帯と同様に天然水晶の全試料について 3,485cm⁻¹ 付近に非常に顕著に現われ、一部の試料ではこの領域における最大吸収であった。一方人工水晶の全試料では の吸収帯は全く認められない。

の吸収帯は天然水晶のほとんど試料についてあまり強くはないがシャープに現われている。

の吸収帯は天然水晶の試料の方が約 10cm⁻¹ 高波数側に現われており、両者の鑑別に有用な吸収帯であると考えられる。

3,600cm⁻¹ ~ 3,150cm⁻¹ 領域の赤外線吸収スペクトルについて、天然水晶と人工水晶の間に見い出された以上の差を Table4 にまとめた。

、 、 、 及び の吸収帯を検討することによって天然水晶と人工水晶の鑑別は可能である。特に 、 及び の吸収帯についての両者の差は顕著であった。

Table 4 The differences between natural quartz and synthetic quartz on the 3,600 - 3,150cm⁻¹ absorption bands.

No.	Natural quartz	Synthetic quartz
III	appear at about 3,380cm ⁻¹ remarkably (often as the maximum absorption in this region)	not appear
V	appear at about 3,430cm ⁻¹ on most samples	not appear on most samples
VI	appear at about 3,480cm ⁻¹ remarkably (sometimes as the maximum absorption in this region)	not appear
VII	appear at about 3,510cm ⁻¹ on most samples	not appear on most samples
VIII	appear at about 3,598cm ⁻¹	appear at about 3,588cm ⁻¹

3・3 赤外線吸収スペクトルにおける天然水晶と人工水晶の間の差の原因についての推定

人工水晶は天然水晶を原料として水熱合成によって製造され、その際アルカリ (NaOH など) を溶媒として使用するので、天然水晶に比べ Li や Al や H が少なく、Na や K はやゝ多く含まれている。

人工水晶の全試料について、 ν_2 などの吸収帯がみられないことからこれらの吸収帯が不純物の H による ν_2 OH に基因するものであると推定される。

ν_2 の吸収帯も ν_2 OH に基因するものと考えられるが、その吸収波数が天然水晶と人工水晶の間に相異しているのは不純物の種類による差であろう。

不純物は結晶の格子の中にとり込まれているのであり、その占め得る位置及びそのまわりの (Li や Al など他の不純物による影響を含めた) 環境は数種類存在するが、他の位置を占めることや連続的な変化はあり得ないと考えられる。これら数種類の位置及びその環境の差によ

て、 ν_2 、 ν_3 、 ν_4 、 ν_5 のように、 ν_2 OH の吸収波数に相異が生じるものと推定される。天然水晶と人工水晶の間の吸収波数の相異も同様に、不純物の差による環境の違いのため生じるものと考えられる。

一方、 ν_1 、 ν_2 の吸収帯 (他の吸収帯に比べややブロードである) や ν_3 のバックグラウンドとして存在するブロードな吸収帯は、天然水晶と人工水晶の間にほとんど差がないことから、これらの吸収帯は Si - O 振動の倍音又は結合音に基因するものと推定される。

3・5 における偏光赤外線吸収スペクトルの結果も、この推定を支持していると考えられる。

3・4 赤外線の入射方向によるスペクトルの変化

3・2 における赤外線吸収スペクトルは、N - 1、N - 9 及び S - 1 については Z 軸 (c 軸) 方向から赤外線を入射させて得たものであり、N - 2、N - 3、N - 4 及び N - 8 については Y 軸 (a 軸及び c 軸に垂直) 方向から入射させ

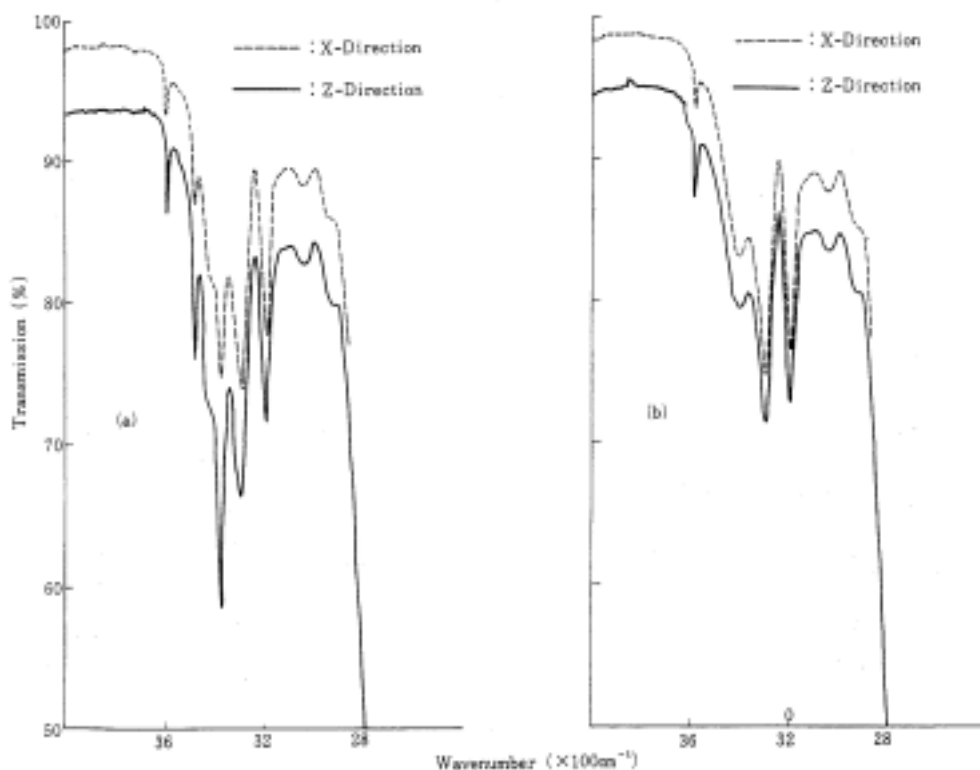


Fig.4 The influence of incident direction on the infrared absorption spectra:
(a) natural quartz, (b) synthetic quartz.

て測定したものであるが、他の試料についての入射方向は任意であった。

結晶の赤外線吸収スペクトルを議論する場合、赤外線の偏光や入射方向など、結晶の異方性にかかわる問題を考慮する必要がある。

そこで、結晶に対する赤外線の入射方向によるスペクトルのパターンの変化を検討した。

Fig.4は軸方向に切り出した立方体であるN-1とS-1について、それぞれにX軸方向から又はZ軸方向から赤外線を入射させて得たスペクトルである。

この結果、鑑別に有効な、 ν_1 、 ν_2 などの吸収帯は、X軸方向から赤外線を入射させて測定した場合、強度が1/2程度に減少している。このことから、鑑別のためのスペクトルはZ軸方向から赤外線を入射させて測定した方が明確に判断できることが認められた。

3・5 偏光赤外線吸収スペクトル

3・4で述べたように、 ν_1 、 ν_2 などの吸収帯には異方性のあることが判ったが、さらにこの異方性を追求し鑑別上の留意点を見い出すために偏光赤外線吸収スペクトルを測定した。

N-1について測定した偏光赤外線吸収スペクトルをFig.5に示す。

図から明らかなように、Z軸に平行に偏光した赤外線を入射させて測定した場合、天然水晶に特徴的であった

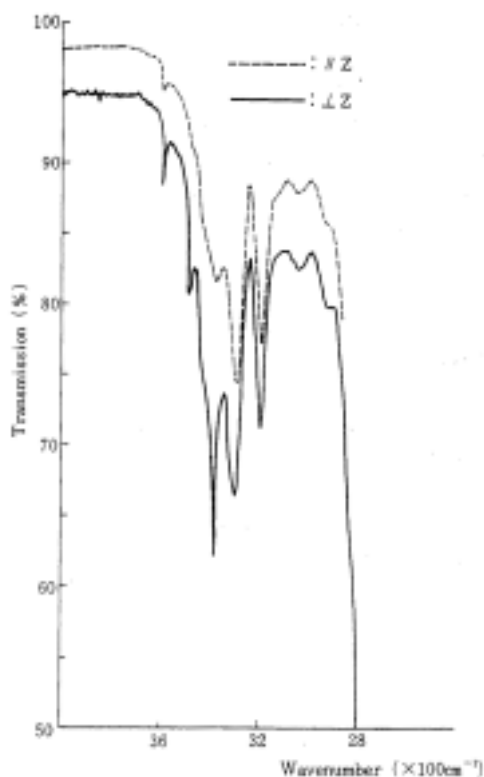


Fig.5 The polarized infrared absorption spectra of natural quartz.

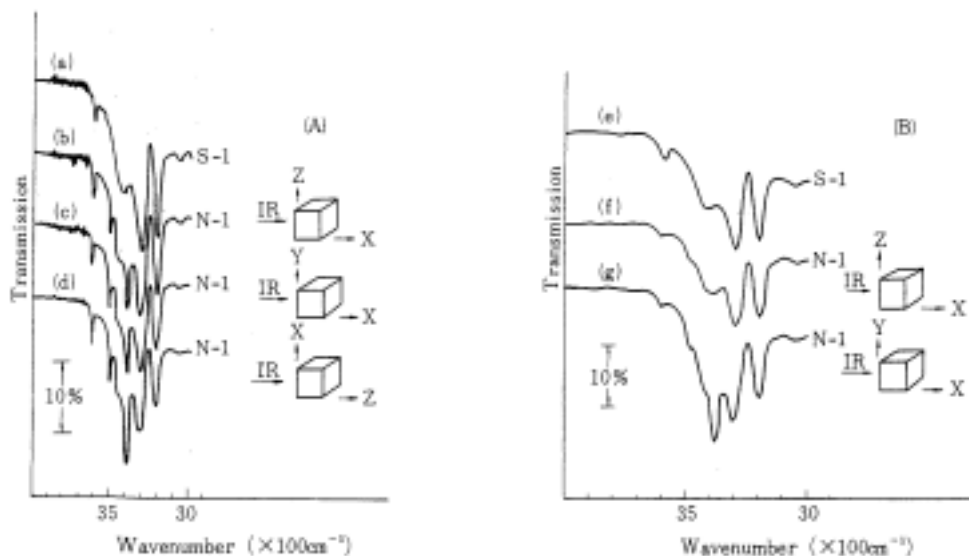


Fig. 6 The infrared spectra of quartz : (A) by Hitachi EPI - G2, (B) by Hitachi 225.

、及びの吸収帯は非常に弱くなり、人工水晶のスペクトル (Fig.2(b)) によく似てくる。

この結果、O-HはZ軸に垂直に近い角度で伸縮振動しているものと推定できる。一方偏光方向による強度変化の少ない、及びとのバックグラウンドに存在する吸収帯は、Si-O振動の倍音又は結合音に基因するものと推定される。

3・6 簡易型赤外分光光度使用による鑑別の留意点

3・5で述べたように、鑑別に有効な、 ν_{OH} 、 ν_{Si-O} などの吸収帯は強い異方性を示す。

一般の簡易型分光光度計は入射線が回折格子やプリズムなどによって幾分偏光している可能性がある。そこで日立 EPI-G2型と215型分光光度計を用い、試料結晶の向きを変えてスペクトルを測定し、Fig.6を得た。

EPI-G2型は入射線の偏光が補償されているようで、N-1についてX軸方向から赤外線を入射させて測定した場合、Z軸を水平にしても垂直にしてもスペクトルの変化はほとんど認められず、人工水晶との鑑別は可能であった。なおZ軸方向から入射させた場合が最も鑑別が容易なことは3・4で述べたとおりである (Fig.6(b),(c),(d))。

一方215型の場合、X軸方向から試料に赤外線を入射させ、Z軸を分光器の上下方向に向けると、 ν_{OH} の吸収帯はほとんど認められなくなり、鑑別が非常に困難なスペクトルを示した (Fig.6(f))。試料をこの位置からX軸のまわりに90°回転させ、Z軸を水平方向にして測定するとこれらの吸収帯は現われ鑑別が可能となる (Fig.6(g))。すなわち使用した215型赤外分光光度計はビームが上下方向にかなり偏光していることが判明し、異方性の試料 (結晶、繊維、ロール延伸や引っばって作成したフィルムなど) の測定には注意を要することが

判った。

そこで簡易型赤外分光光度計で天然水晶と人工水晶を鑑別する場合には、偏光顕微鏡などでZ軸を見つけ、Z軸の方向又はそれに近い方向から赤外線を入射させてスペクトルを測定するか、軸の不明な場合は入射方向を変えて2,3度測定するとよい。

4 要 約

紫外線吸収スペクトルの吸収端を測定することによって天然水晶と人工水晶の鑑別は可能であるが、困難な試料も存在した。又、紫外線吸収スペクトル測定のためには試料の二面を透明に研磨する必要があり、長時間を要するうえ、破壊分析となる。

3,600~3,000 cm^{-1} 領域の赤外線吸収スペクトルを測定することにより、天然水晶と人工水晶は迅速かつ正確に鑑別しうる。その際厚さ3cm程度までの試料は研磨などの必要はなく、そのまま鑑別しうる。この領域の(3,380 cm^{-1} 付近)、(3,485 cm^{-1} 付近)及び(3,598 or 3,588 cm^{-1} 付近)の吸収帯は結晶格子中にとりこまれた水素によるOHが他の不純物であるLi, Al, Naなどに影響されたものと考えられ、これらはZ軸に対し垂直バンドであるので、OHはZ軸に対し垂直に近い方向に伸縮振動しているものと思われる。一方(3,200 cm^{-1} 付近)、(3,300 cm^{-1} 付近)及びとのバックグラウンドに存在する吸収帯は比較的等方的であり、又、天然水晶と人工水晶の間に吸収波数の差や強度差があまりないことからSi-O振動の倍音又は結合音に基因するものと推定される。

終りに、本研究を行なうに際し、軸方向に切り出した人工水晶の試料を提供下さった東洋通信機株式会社の浅沼氏に感謝します。

文 献

- 1) A. Kats, Philips Res. Rep., 17, 162 (1962).
- 2) 飯田修一ら編, 光学的測定, P. 6, 朝倉書店 (1967).
- 3) 結晶工学ハンドブック編集委員会編, 結晶工学ハンドブック, P. 931, 共立出版 (1971).
- 4) A. Kats, Philips Res. Rep., 17, 168 (1962).
- 5) D. M. Dodd, et al., J. Phys. Chem. Solids, 26, 677 (1965).

Identification of Natural Quartz and Synthetic Quartz

Shin-ichiro KUWATA*, Yoshiaki SEKIKAWA* and Keiichi FUJITA*

*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance
531, Iwase, Matsudo, Chiba-ken,
271 Japan