原子レベル電子顕微鏡と光学的処理 方法を併用した鉱物の構造解析

Application of high resolution electron microscopy and
optical diffraction to the structure
analysis of minerals

橋本初次郎 (Hatsujiro Hashimoto)*

熊尾 章宏 (Akihiro Kumao)**

Abstract

A model for the Ca/Na positions in the superstructure of labradorite feldspar with approximately 50 mol % anorthite is proposed on the basis of high resolution electron microscopic structure images and a comparison of the electron diffraction patterns with optical diffraction patterns obtained from masks representing the projected Ca and Na atoms. Good agreement in corresponding positions is found between these optical diffraction patterns and the electron diffraction patterns for projections along the four different axes [010], [311], [131] and $[5\bar{1}1]$. The model proposed is the only one which does not contradict the images taken along different crystal directions and the average structure of labradorite (An 55) analyzed by X-ray diffraction.

1. はじめに

鉱物の生成条件や生成機構, 安定関係や物性を知る上で, その微細構造を理解することは重要であり, その方面の研究が盛んになってきている。その中でも特に斜長石は, その生成過程の違いによって非常に複雑な微細構造—離溶 (exsolution) あるいは薄層 (lamella) 構造, 分域 (domain) 構造, 超構造 (superstructure) など—をもっており, 多くのX線結晶学者によって構造解析が試みられ, さまざまな構造モデルが提案されてきた。(Megaw *et al.* (1960), Korekawa and Jagodzinski (1967), Toman and Frueh (1976), Kitamura and Morimoto (1977), Wenk *et al.* (1980), Horst *et al.* (1981))。しかしながら, X線による構造解析は試料全体の平均構造を与えるのみで, 鉱物生成の歴史あるいは産状によって局部的に組成が異なったり, 微妙に変化する微細構造が混在する斜長石の構造解析には限界があるように思える。この限界を越えるため, 電子顕微鏡 (以下 電顕), 分析電顕 (Cliff *et al.* 1976), 中性子回折 (Tagai *et al.* 1980) 等が用いられるようになり新たな情報が提供され始めたが, 超構造や不完全構造の研究には原子レベル (高分解能) 電顕による多波格子像法が有力である (Hashimoto *et al.* (1975), Nakajima *et al.* (1977), Kumao *et al.*

* 大阪大学工学部

** 京都工芸繊維大学

(1981))。すなわち、多数の回折波を用いて結像された格子像のコントラストは、撮影条件をうまく選べば構造の電荷密度分布を二次元的に投影したものに对应するので、電顕像を解釈することによって原子の種類や位置を推定することができ、計算機によるシミュレーションによって構造を確認することができる。

一方、電子線回折と光回折との類似性を利用して、二次元的に小孔を配列したマスクによる光回折像を電子回折像と比較し、銅—金合金における超格子の形成を論じた報告がある。

(Lipson and Michael, 1974)。両者の回折像が一致したからといって、マスクに印された構造モデルが唯一の正しいモデルの投影とは言えないが、高分解能電顕像やこの像の光回折像を併用することによって正しいモデルを導き出すことができる。斜長石にみられる反位相境界を含んだ超構造の像計算は、単位胞が大きくなり、その中に含まれる原子の数が多すぎて、現時点では計算することが困難なので、ここでは、電顕像、電子回折像、小孔による二次元構造モデルやその光回折像を併用して、ラブラドライト長石の Ca と Na の位置を 1 個 1 個区別して決定した方法について述べる。

2. ラブラドライトの構造像における Ca および Na 原子のコントラストの差

斜長石は $\text{Ca}_x\text{Na}_{1-x}\text{Al}_{1+x}\text{Si}_{3-x}\text{O}_8$ ($0 \leq x \leq 1$) で表すことができる。 $x=1$ のときをアノサイト (An), $x=0$ のときをアルバイト (Ab) と呼び、中間の組成は $\text{An}100x$ で表す。Ca と Na が同数含まれていると $\text{An}50$ となる。一般に、 $\text{An}40 \sim \text{An}60$ の領域をラブラドライトと称するが、 $\text{An}25 \sim \text{An}75$ の範囲においては X 線や電子回折像に特殊な衛星反射を生じる。この衛星反射は e^- 反射と呼ばれ斜長石の超構造に起因しているものである。

薄い結晶に入射した電子波は、結晶内のポテンシャル場で散乱され結晶の下面に干渉図形をつくる。軽い原子で構成され、弱い位相物体とみなされるような非常に薄い結晶に対しては、干渉図形のコントラストは、入射電子線方向に投影した結晶のポテンシャル分布に比例する (Cowley, 1959)。結晶下面にできた電子波の強度分布は、収差のある電子レンズによって像面に投影されるが、最適な focus 条件 (Scherzer, 1949) においては球面収差の影響

は除かれ、像の強度はポテンシャル分布に比例することになる。ある程度の厚さをもった実際の結晶に対しては、結晶下面の電子波の強度分布は結晶内のポテンシャル分布に正確には比例しない。そのズレの原因は、多重反射により散乱電子波の位相がずれるためである。

先に述べたように、斜長石の構造は複雑でその解析は今なお続行中のものが多いが、アノサイトの構造は解析されているので (Wainwright and Starkey, 1971)、この構造の中で Ca 原子の半数を Na 原子で置き換えたモデルを使い、電子回折の動力学理論を用いて Ca と Na 原子の像コントラストを計算した結果 (Hashimoto *et al.*, 1975) を第 1 図に示す。第 1 図(a)は上に述べた構造を ac 面に投影したもので、(b)は実際のレンズ (球面収差係数 $C_s = 0.7 \text{ mm}$) に対応し、焦点のはずれ量 $\Delta f = 600 \text{ \AA}$,

第 1 図 (a) アノサイトの構造の中で、Ca 原子の半数を Na 原子で置き換えたモデルを ac 面に投影したものの。酸素原子は省略してある。(b)モデルの計算像。

結晶の厚さを $60 \text{ \AA}$ としたときの計算像である。励起波の数は 107, 対物絞りを通して結像に寄与する波の数を 22 としてある。第 1 図の矢印は Ca と Na 原子の位置を示しているが, Ca の位置におけるコントラストは Na のそれよりも暗い。したがって, 結晶の厚さが約 $60 \text{ \AA}$ 程度ならば, ラブラドライトの電顕像において Ca 原子は Na 原子より暗いコントラストを生じると言ってもよい。

3. 薄い結晶の電子回折像と, 構造像あるいは構造を投影した二次元モデルから得られた光回折像との関係

結晶の高分解能電顕写真が最適な focus 条件で撮られたものならば, その写真 (元のネガフィルム) の光回折像は結晶学的な情報を得るのに役立つ (Tanji and Hashimoto, 1978)。結晶が薄く, 弱い位相物体とみなされるとき, 位相物体の透過関数 $q(x, y)$ は

$$q(x, y) = 1 - i\sigma\varphi(x, y) \quad (1)$$

で与えられる。 σ は interaction constant と呼ばれ, 電圧 E で加速された真空中の電子波の波長を λ_0 とすると $\sigma = \pi/\lambda_0 E$ である。 $\varphi(x, y)$ は入射電子線方向に投影された結晶のポテンシャルを表す。このとき, 電子回折像の振幅分布は (1) 式のフーリエ変換になり, その強度 $E(u, v)$ は振幅の二乗で与えられるので

$$E(u, v) = \delta(u, v) + \sigma^2 \Phi^2(u, v) \quad (2)$$

となる。 $\Phi(u, v)$ は $\varphi(x, y)$ のフーリエ変換, $\delta(u, v)$ は二次元のデルタ関数である。電顕像の振幅分布 $\varphi(x_i, y_i)$ は電子回折像の振幅分布をフーリエ変換したものになるが, その二乗が像の強度 $I_i(x_i, y_i)$ を与える。

$$I_i(x_i, y_i) = 1 - 2\sigma\varphi(x_i, y_i) * F(\sin \gamma) \quad (3)$$

* はコンボリューションを表し, γ は対物レンズの後焦点面における電子波の位相のズレで

$$\gamma = -\frac{\pi}{2\lambda} (C_s \alpha^4 - 2\Delta f \cdot \alpha^2) \quad (4)$$

で与えられる。 λ は電子波の波長, α は散乱された電子が光軸となす角である。

(3) 式で与えられる強度分布をもつ電顕像から作られた回折像の強度分布 $L(U, V)$ は

$$L(U, V) = \delta(U, V) + 4\sigma^2 \Phi^2(U, V) \cdot \sin^2 \gamma \quad (5)$$

で与えられる。(5) 式を (2) 式と比べると, もし $\sin^2 \gamma = 1$ ならば $L(U, V)$ は $E(u, v)$ に比例することがわかる。すなわち, $\sin^2 \gamma = 1$ は「最適な focus 条件」に対応し, 光回折像は電子回折像と同じになる。しかしながら注意しなければならないのは, この関係は弱い位相物体近似が適用できるような非常に薄い結晶に対してのみ成り立つということである。厚さ $60 \text{ \AA}$ 程度のラブラドライトに対しては, 弱い位相物体近似よりも位相物体近似の方が適当であるかも知れないが, 両者の違いは回折斑点の強度に差を生じる程度であろう。

電子回折斑点や光回折斑点の強度は, 散乱機構の違いによっても異なってくる。薄い結晶中の電子の回折現象は, 三次元的に並んだ原子による電子の散乱であり, 光の回折現象は, 二次元的に配列した小孔による光の散乱である。電子に対する Ca と Na の原子散乱振幅が第 2 図(a)に示されているが, 散乱角の広い範囲にわたって, Ca 原子の散乱振幅は Na 原子のはば 2 倍になっている。一方, 半径 a の円形絞りに光があたったとき, 角度 θ 方向に回折された光の振幅は

$$A(\theta) = C(\pi a^2) \left\{ \frac{2J_1[(2\pi a \sin \theta)/\lambda]}{(2\pi a \sin \theta)/\lambda} \right\} \quad (6)$$

第2図 (a) 電子に対する Ca と Na の原子散乱振幅。(b) 円形絞りによって散乱された光の振幅。

いる。散乱角が小さい時は振幅の比が 2 : 1 であるが、ある角度 α で 1 : 1 となる。それ故、電子回折像と光回折像を比較する場合には、散乱角 α より内側の範囲が有効となる。

本研究では、入射電子線方向に並んだ原子の列が小孔で表されるが、その直径は各原子の散乱振幅の平方根に比例して描かれている。Ca と Na が重なる場合は、個々の原子の散乱振幅をたし合せ、その平均値を使う。このようにして、回折波の位相に寄与する結晶内の原子位置が、二次元的に配列した小孔の位置で表されることになる。この光学モデルの光回折像を電子回折像や電顕像の光回折像と比較して、結晶内の原子位置に関する情報を得ようとするものである。

4. Ca と Na の原子位置について

この実験に用いた試料は組成が An 54 で表されるラブラドライトである (Hashimoto *et al.* 1976)。現在までに、いろいろな組成の斜長石について構造解析された結果が報告されているが、それらは単に M 原子 (Ca か Na)、T 原子 (Al か Si) および酸素原子の位置を定めた平均構造を示しているにすぎず、また組成が同じであっても解析された結果は少しずつ

第1表 Ca あるいは Na 原子の座標。左端の番号は各原子に付けられたもので文中の説明を通して変ることはない。

Ca/Na	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
1	0.2689	0.9767	0.0832
1'	0.7689	0.4767	0.5832
2	0.7305	0.9729	0.4463
2'	0.2305	0.4729	0.9463
3	0.7305	0.9729	0.9463
3'	0.2305	0.4729	0.4463
4	0.2689	0.9767	0.5832
4'	0.7689	0.4767	0.0832

となることが良く知られている。 λ は光の波長、 $J_1(x)$ は一次のベッセル関数である。関数 $J_1(x)/x$ は $x=1.220\pi, 2.233\pi, 3.234\pi, \dots$, で零になるので、この方向に散乱された光の回折像は消える。すなわち半径 a の小孔の場合、最初に消える位置は $(\sin \theta)/\lambda = 1.22/(2a)$ の方向である。回折斑点を明瞭に、例えば間隔 d の格子面による三次の反射までを明瞭に見るためには $3/d < 1.22/(2a)$, つまり $a < 0.2d$ を満たさなければならない。(6)式からわかるように、回折波の振幅は絞りの面積に比例する。したがって、Ca と Na の原子散乱振幅の比が 2 : 1 であることに対応して、結晶構造を表す光学モデルにおいては、Ca と Na 原子を表す小孔の半径の比を $\sqrt{2} : 1$ にすればよい。このようにしたときの光の散乱振幅が第2図(b)に示されて

異なっている。本研究の目的は、超構造が Ca と Na の配列状態に依存して生ずるものとし、それらの位置を1個1個区別して明らかにすることにある。

光学モデルを作るためには原子の座標が必要だが、ここでは Toman and Frueh (1973) によって提案された An 55 の平均構造を与える原子の座標を使う。この構造において彼らはアルバイトの格子定数 ($c \sim 7 \text{ \AA}$) を用いているが、本研究では超構造をわかりやすく

第3図 観察方向に投影された単位胞内の Ca と Na の原子位置。
黒丸は Ca, 斜線をつけた丸は Na を示す。逆に, 黒丸が Na, 斜線の丸は Ca としても良い。(a) [010], (b) [131],
(c) [511], (d) [311].

説明するためアノサイトの格子定数 ($c \sim 14 \text{ \AA}$) を使う。

$$a=8.17, \quad b=12.86, \quad c=14.22 \text{ \AA}$$

$$\alpha=93.6, \quad \beta=116.2, \quad \gamma=89.8.^\circ$$

Korekawa and Jagodzinski (1967) が導入した座標移行の式 $\mathbf{c}/2$, $(\mathbf{a}+\mathbf{b})/2$, $(\mathbf{a}+\mathbf{b}+\mathbf{c})/2$ を使うと, 1 個の原子位置から 4 個の位置が導きだされる。こうして求めた M 原子の座標が第 1 表に示されている。第 3 図はこの実験で観察された入射電子線の方法 [010], [131], [511], [311] に垂直な面に投影された単位胞内の M 原子の位置を示している。黒丸と斜線をつけた丸は原子の種類の違い (Ca であるか Na であるか) を表す。この区別は電顕像から判断するのであるが, これについてはあとで述べる。番号 1, 1', 2, 2' など各原子に付けられたもので, 第 1 表および今後の記述の中で変えることはない。点線の丸は注目している単位胞以外の M 原子の位置である。この図からわかるように, 原子 1 と 1' は投影面上で 1 つの直線上にのり, 原子 2 と 2' はこの直線と平行な他の直線上にあることがわかる。3, 3' の原子, 4, 4' の原子についても同様のことが言えるが, これらの直線上には他の番号の原子がくることはない。これらの直線は [010], [131] 投影では $(10\bar{1})$ 面に平行であり, 原子の列 1—1' と 2—2', 3—3' と 4—4' はそれぞれ近接している。[511] 投影では (011) 面, [311] 投影では $(01\bar{1})$ 面がそれぞれ直線と平行になるが, いずれも 1—1' と 3—3', 2—2' と 4—4' が近接していることがわかる。

5. 構造像と回折像

ラブラドライトをメノウの乳鉢ですりつぶし, これをマイクログリッド上に分散して JEM 100 C 電顕を用いて加速電圧 100 kV で観察した。厚さ $50 \sim 100 \text{ \AA}$ の試料に対して, 焦点を変えた一連の電顕写真が撮影された。第 4 図, 5 図, 6 図に電顕像とその光回折像, 電子

第4図 (a) [311] 方向から撮影された組成 An 54 のラブラドライ
トの電顕像。(b) 光回折用モデル。(c) 電顕像の光回折像。
(d) 電子回折像。(e) モデルの光回折像。

回折像，構造を投影したモデルとその光回折像が示されている。各電顕像には $(11\bar{4})$ にはほぼ平行な境界をもった，間隔約 $30 \text{ \AA}$ の領域がいくつか見えるが，この境界は写真の面に垂直になっている。第4図は $[311]$ 投影の場合であるが，(a)の電顕像には， $(01\bar{1})$ 面あるいは a 軸に平行に白い点が並んでいるのがわかる。この写真のコントラストと第3図(d)に示されたM原子の投影位置とを比較すると，1, 1', 3, 3' の原子は Ca に対応させ，2, 2', 4, 4' の原子は Na に対応させると都合が良いことがわかる。この仮定は，原子 1—1' と 3—3' は互いに近接し黒いバンドとして現れ，2—2' と 4—4' はもう少し明るいコントラストのバンドを形成するという事実に基づいている。これらのバンドのコントラストは， a 軸に沿って9個の単位胞ごとに，単位胞内のすべての Ca 原子が Na 原子と入れ変り，また逆に，Na であった場所は Ca で占有されることを示している。すなわち， a 軸に沿って9個の単位胞ごとに反位相境界が形成されることになる。第4図(b)は $[311]$ 方向に投影された Ca と Na の位置を写真(a)と同じスケールで表した光回折用モデルである。大きな黒丸は2個の Ca 原子が重なったものを表し，小さな黒丸は2個の Na 原子の重なりを示す。反位相境界に所々見られる中間の大きさの黒丸は1個の Ca と1個の Na が重なったものである。この場合，大中小の黒丸の直径の比は， $\sqrt{2+2} : \sqrt{2+1} : \sqrt{1+1} = \sqrt{2} : \sqrt{1.5} : 1$ としてある。各原子列を表す番号を図の右下に表示しておいた。第4図(a)の電顕像から得られた

第5図 (a) $[131]$ 方向から撮影された電顕像。(b) 光学モデル。
(c) 電顕像の光回折像。(d) 電子回折像。(e) モデルの光回折像。

光回折像(c)と電子回折像(d)は良い対応を示している。このことは、電顕像が最適な focus 条件で撮影されていることを意味している。モデル(b)の光回折像(e)における2つの回折斑点 $1\bar{3}0$ と $\bar{1}30$ が消滅していることを除いて、これら3つの回折像は同等の位置に回折斑点を生じている。回折斑点の消滅は、光学モデルに使われた一对の孔の距離に依存して現れるのであるが、これについては次節で述べる。回折像に見られる一对の e^- 衛星反射の間隔は、隣り合う反位相境界の間隔に対応するものであり、一对の e^- 反射を結ぶ方向はその境界に垂直な方向である。第4図(c)や(d)に見られるこの方向は、(e)のそれと多少異なっている。これは構造や化学組成が局部的に不均質なため、境界面にゆらぎが生じるためである。ここで特に強調しておきたいことは、第4図(e)と同様の回折像を与える他の光学モデルもあり得るが、Toman and Frueh (1973) によって提案された平均の結晶構造と電子顕微鏡像両者に矛盾しないモデルは、第4図(b)のモデルだけである、ということである。

第5図は $[131]$ 投影の場合であるが、電顕写真(a)に見られる白い点は、紙面に垂直な $(10\bar{1})$ 面に平行に並んでいる。この投影方向では、第3図(b)に示されたように、投影された Ca と Na の位置は非常に接近しているのに対して、Ca どうしあるいは Na どうしは離れているので、それらが作るバンド間のコントラストの差は小さい。しかしながら、Ca や Na の位置を示す第5図(b)のモデルと写真のコントラストとの対応は良く、Ca や Na

第6図 (a) $[5\bar{1}1]$ 方向から撮影された電顕像。(b) 光学モデル。
(c) 電顕像の光回折像。(d) 電子回折像。(e) モデルの光回折像。

原子の位置は、 b 軸に沿って9個の単位胞ごとに置換していることがわかる。第5図(c)は電顕像の光回折像、(d)は電子回折像、(e)はモデルの光回折像であるが、回折斑点の位置関係は良い対応を示している。

第6図は $[5\bar{1}1]$ 投影の場合で、写真とモデルがそれぞれ(a)と(b)に示されている。写真の黒いコントラストのバンドはCa原子の投影位置に対応しており、(011)面あるいは a 軸に平行に並んでいることがわかる。 $[311]$ 投影の場合と違って、反位相境界が明瞭でないが、これは電子線に対して試料が部分的に傾いてブラッグ条件からはずれているためである。第6図(c)は電顕像から得られた光回折像、(d)は電子回折像である。この回折像からわかることは、試料がやや厚く、明るい像を得るためビームを絞り、そのためビームの開き角が大きくなって回折斑点がぼけてしまったことである。また、試料全体も電子線に対して正確に $[5\bar{1}1]$ 方向にないこともあって、 e^- 反射が明確に分離されていない。電子回折像を第6図(c)およびモデルの光回折像(e)と比較する時は、上記の事柄を考慮しなければならない。

6. ラブラドライトの超構造モデルの組立て

Ca や Na の投影位置について述べてきたが、厚さ方向の重なり具合はどうなっているのだろうか。 $[010]$ 投影では言うまでもなく、ある単位胞内の番号1や2の原子の上下には、

1 2 3 4	1 2 3 4	- - - -
- 2' 3' -	1' 2' 3' 4'	- - 2' 3' -
1' - - 4'	- - - -	1' - - 4'
1 2 3 4	1 2 3 4	- - - -
- 2' 3' -	1' 2' 3' 4'	1 2 3 4
1' - - 4'	- - - -	- - 2' 3' -
1 2 3 4	1 2 3 4	- 2' 3' -
- 2' 3' -	1' 2' 3' 4'	1' - - 4'
1' - - 4'	- - - -	- - - -
1 2 3 4	1 2 3 4	1 2 3 4

(a)

(b)

(c)

第7図 (a) $[311]$, (b) $[131]$, (c) $[5\bar{1}1]$ 方向の Ca あるいは Na 原子の積み重なり方を示す。番号は第1表や第3図に示された原子に対応している。

第8図 組成 An_{50} の超構造モデル。白い部分と斜線部分では, Ca と Na の位置が反位相の関係になっている。

同じ番号の原子がある。 $[311]$, $[131]$, $[5\bar{1}1]$ 方向の投影に対するM原子の重なり方は, それぞれ第7図(a), (b), (c)に示されている。この図からわかることは, $[311]$, $[131]$ 投影では3層ごとに同じ番号の原子が繰り返し積み重なり, $[5\bar{1}1]$ 投影では5層ごとに同じ原子が繰り返し現れることである。先に, 水平方向で1—1' や 2—2' の原子による列ができることを述べたが, 垂直方向でも1—1' や 2—2' の原子によるグループができることがわかる。したがって, 試料が厚くなっても1—1', 2—2', 3—3', 4—4' の各グループの原子数の割合はほとんど変わらず, それらのグループによる投影方向のポテンシャルの比は一定とみなすことができる。第4図, 5図, 6図の光回折モデルは, 繰り返しの単位(3層あるいは5層)を用いて描いてある。

もし, 反位相境界が正確に $(11\bar{4})$ だとすれば, n を整数として, 原点が $n(\mathbf{a}-\mathbf{b})$, $n(\mathbf{c}+4\mathbf{a})$, $n(\mathbf{c}+4\mathbf{b})$ にある単位胞内の原子は, 原点にある単位胞内の原子と全く同じ配置をとらねばならない。なぜならば, それらの単位胞の原点は $(11\bar{4})$ に平行な同一の面内にあり, 電顕像や光学モデルから解るように, 2つの境界にはさまれた領域では単位胞内の原子の配列状態は同じになる必要があるからである。ここに述べた規則性と, 前節で述べた a 軸および b 軸に沿って9個の単位胞ごとに Ca と Na が置換する規則を考えると, 第8図のような超構造モデルができる。白い領域では, 原子 1, 1', 3, 3' は Ca であり, 2, 2', 4, 4' は Na である。斜線部分では逆で, 原子 1, 1', 3, 3' は Na, 2, 2', 4, 4' は Ca である。すなわち, 両者は反位相の関係になっている。

このモデルを用いて, b 軸方向の1層に含まれる Ca と Na 原子を ac 面に投影した光学モデルが第9図(a)である。大きい黒丸は Ca, 小さいものは Na である。また, 第8図に対応して反位相境界が点線で示してある。このモデルの光回折像が第9図(d)であるが, (c)の電子回折像と比べて, 余分な位置に衛星反射が生じている。これは, $[010]$ 投影の場合には, 反位相境界 $(11\bar{4})$ が b 軸に対して傾いているため, 境界付近の原子配列の乱れが回折像に影響を及ぼすからである。第9図(a)に示された点線付近の Ca と Na の配置を改善したモデルが(b)であり, その光回折像が(e)であるが, 回折斑点の位置は電子回折像と良い一致を示している。第10図は第9図(a)と(b)の光学モデルの違いを簡単に表したものである。第9図(a)において, a 軸に沿って単位胞に番号をつけ, 1~9の単位胞では原子 1, 1', 3, 3' が Ca (黒丸), 原子 2, 2', 4, 4' は Na (白丸) とする。10~18の単位胞では全く逆の配置状態である。第9図(b)の改良されたモデルでは, 番号1と2の単位胞で 2' の Na 原子と3の

第9図 b 軸方向の1層に含まれる Ca と Na を ac 面に投影した光学モデル。反位相境界(点線)における Ca と Na の配置の乱れを考慮しないモデル(a)と考慮したモデル(b)。両者の違いは第10図に示されている。(c)電子回折像。(d)モデル(a)の光回折像。(e)モデル(b)の光回折像。

第10図 境界付近での Ca と Na の配置状態の違いを示す $[010]$ 投影の略図。黒丸は Ca, 白丸は Na。(a)第9図(a)のモデル。(b)第9図(b)の改良されたモデル。

Ca 原子をそれぞれ Ca と Na に置き換える。また8と9の単位胞では原子1を Na に, $4'$ を Ca に置き換える。同様にして, 番号10と11の単位胞では原子 $2'$ と 3 を, 17と18の単位胞では1と $4'$ の原子をそれぞれ置き換えることによって正しいモデルを得ることができる。

この改良されたモデルを用いて, b 軸方向に9層重ねた場合の光回折用モデルが第11図(a)に示されている。この投影方向では, 反位相境界が斜めになっているため, Ca と Na の重なり方が場所によって異なってくる。一番大きな黒丸は9個の Ca の重なりを表し, 一番小

第11図 (a) b 軸方向の9層に含まれる Ca と Na の重なり具合を示す光学モデル。(b) このモデルの光回折像。

小さな黒丸は9個の Na が重なったものである。点線で表した反位相境界に挟まれた中央部分は, Ca と Na がほぼ同数重なるので黒丸の大きさもほぼ同じになっている。これらの黒丸の直径は, Ca と Na の重なり具合を考慮して, それらの原子散乱振幅の平均値の平方根に比例して描かれている。第11図(b)はモデル(a)の光回折像であるが, 1層だけのモデルの光回折像, 第9図(e)と比べてほとんど同じである。

ところで, モデルの光回折像には回折斑点が消滅していたり, 強度が非常に弱かったりすることがある。例えば第11図(b)で, 303 や $\bar{3}07$ の衛星反射が消えているが, これは3節で述べたように, 小孔による光の回折現象に依存するものである。一方, $20\bar{4}$ や $\bar{2}04$ は他の α -反射 (分離していない反射) に比べて非常に弱いし, $30\bar{1}$ や $\bar{3}01$ の衛星反射は消滅している。これらの現象は一对の小孔による回折効果によって説明することができる。いま, 間隔 d だけ離れた一对の小孔が, これらを結ぶ方向に $D(D > d)$ の間隔で沢山並んでいる場合を考えてみる。これによる光の回折像は, 孔の列に垂直で, 間隔 $1/D$ で並んだ直線として現れるのであるが, $1/2d, 3/2d, 5/2d, \dots$ の位置では回折強度は零になる。第6図(e)は典型的な例で, 第6図(b)に見られる $(11\bar{4})$ 面上の一对の小孔に垂直な方向では, 033 より大きな指数の回折斑点が消えている。この効果による回折斑点の消滅や弱まりは他の光回折像においても見ることができる。

7. Al あるいは Si 原子の回折像に及ぼす役割

ラブラドライトの超構造を解明するにあたり, Al や Si, O 原子の存在を考慮しなかったが, ここでは, Al あるいは Si 原子を光回折モデルに付け加えてみる。X線解析で Ca と Na の位置を区別できなかったのと同じく, Al と Si も区別されていないので, 平均構造から求められた T 原子 (Al か Si) の座標を使う。また, Al と Si の原子散乱振幅は同じとみなして差支えないので, モデルの黒丸の大きさは Al の原子散乱振幅の平方根に比例す

第12図 (a) 図11(a)に Al 原子を加えた光学モデル。電顕像が同じスケールで挿入されている。(b) モデルの光回折像。

るように決めた。第12図(a)は、 $[010]$ 方向に単位胞を9個積み重ねた場合の、Ca, Na, Alを含んだ光回折モデルである。つまり、第11図(a)に Al が付け加わったものである。モデルと同じスケールで電顕写真が挿入されているが、反位相境界が紙面に垂直でないため、それによるコントラストの差は小さく観察されない。モデルの光回折像が第12図(b)であるが、第11図(b)とほとんど同じである。ただし、 204 と $\bar{2}04$ の回折斑点が非常に強くなっている。これは Al が付加されたために、もはや、前節で述べたような一対の黒丸が形成されなくなり、回折効果の影響が除かれ本来の強度が現れたものである。このように、Al を回折モデルに入れても回折斑点の位置は変わらず、超構造に依存する e^- 反射に何ら影響を及ぼさないことがわかる。実際には、Al と Si の間にわずかながら散乱振幅の差があるが、回折強度に及ぼすその差の影響は、Ca と Na の場合に比べて非常に小さく無視してよいであろう。また、酸素は原子散乱振幅が Al や Si の $1/3$ であり、反位相境界で特にその位置を変えることもないので、酸素原子を付加しても光回折強度が多少変る程度で、超構造モデルを考える際には酸素の存在を考慮しなくても良いと思われる。

8. おわりに

斜長石に複雑な構造があることが Chao and Taylor (1940) によって発見されて以来、X線解析に基づいたラブラドライトのさまざまな構造モデルが多くの研究者によって提案されてきたが、超構造の解析に関しては相入れない部分が多い。本稿では、高分解能電顕写真と電子回折像および光回折法を利用して、組成が An 50 のラブラドライトの構造、特に Ca と Na の位置を1個1個区別した方法について述べてきた。この方法は An 67 の斜長石にも応用され構造が解析されている (Kumao *et al.* 1982)。

現時点では、超構造を含む電顕像の計算をすることは困難なので、電子回折の多波力学

理論を用いて、仮のモデルを使って計算がなされ、Ca 原子の位置は Na より暗くなること
が示された。この結果から、第4図、5図、6図の電顕写真に見られる明暗の縞模様は、
Ca と Na の配列状態に依存して生じるものであることが結論づけられた。

一方、結晶構造の投影に対応して二次元的に小孔を配列したモデルによる光回折像は、特
に反位相境界が入射ビームと平行でない場合、境界における Ca と Na の位置を改善する
のに有効であった。第4図、5図、6図に示された光回折モデルは、この改良されたモデル
を用いて作られたものであったが、これらの図における投影方向 $[311]$, $[131]$, $[5\bar{1}1]$ は
反位相境界 $(11\bar{4})$ と平行になっている。したがって、境界付近の原子配列の乱れは深さ方向
の配列に影響を及ぼすのみで、モデルの光回折像には乱れの影響はほとんど現れない。

本研究に用いた試料は組成が An 54 であり、Ca と Na の原子位置を決めるためには
An 55 の平均構造を示す座標が使われ、また、超構造モデルは An 50 を仮定するという
ように組成は不統一であるが、現時点ではこれらを問題にする必要はない。図に示された電顕
写真には、不規則に分布した点状のコントラストの乱れが観察される。この異常なコントラ
ストは、Na であるべき所に Ca が入っているとといった組成上の乱れによって生ずるもので
ある。一般に、これらの乱れは電顕像には現れても、電子回折像で検出することは困難であ
る。したがって、不規則に分布する点欠陥が試料の組成に応じて存在するならば、An 50 と
An 54 における Ca と Na の位置の違いを識別することはできないであろう。本稿は光回
折法に限界があることを認めながらも、超構造を含む複雑な結晶構造を解析する手段とし
て、高分解能電顕像と電子回折像、および光回折法の併用が有効であることを指摘するもの
である。

文 献

- Chao, S. H. and Taylor, W. H. (1940): Isomorphous replacement and superlattice structures
in the plagioclase feldspars. *Proc. Roy. Soc. London*, **176 A**, 76—87.
- Cliff, G., Champness, P. E., Nissen, H.-U. and Lorimer, G. W. (1976): Analytical electron
microscopy of exsolution lamellae in plagioclase feldspars, in *Electron Microscopy in Mine-
ralogy*, (Ed) H.-R. Wenk *et al.*, Springer-Verlag, Berlin, pp. 258—265.
- Cowley, J. M. (1959): The electron-optical imaging of crystal lattices. *Acta Cryst.*, **12**, 367—
375.
- Hashimoto, H., Kumao, A., Endoh, H., Nissen, H.-U., Ono, A. and Watanabe, E. (1975):
Lattice image contrast in many-beam dynamical theory and structure determination of
labradorite feldspar, in *Developments in Electron Microscopy and Analysis*, (Ed) J. A.
Venables, Academic Press, London, pp. 245—250.
- Hashimoto, H., Nissen, H.-U., Ono, A., Kumao, A., Endoh, H. and Woensdregt, C. F. (1976):
High-resolution electron microscopy of labradorite feldspar, in *Electron Microscopy in
Mineralogy*, (Ed) H.-R. Wenk *et al.*, Springer-Verlag, Berlin, pp. 332—344.
- Horst, W., Tagai, T., Korekawa, M. and Jagodzinski, H. (1981): Modulated structure of a
plagioclase An 52, Theory and structure determination. *Z. Krist.*, **157**, 233—250.
- Kitamura, M. and Morimoto, N. (1977): The superstructure of plagioclase feldspars. *Phys.
Chem. Minerals*, **1**, 199—212.
- Korekawa, M. and Jagodzinski, H. (1967): Die Satellitenreflexe des Labradorits. *Schweiz.
Min. Petr. Mitt.*, **47**, 269—278.
- Kumao, A., Hashimoto, H., Nissen, H.-U. and Endoh, H. (1981): Ca and Na positions in

- labradorite feldspar as derived from high-resolution electron microscopy and optical diffraction. *Acta Cryst.*, **A 37**, 229—238.
- Kumao, A., Nissen, H.-U. Wessicken, R. and Naiki, T. (1982): Superstructure of calcic plagioclase studied by HREM and optical diffraction. *Proc. 10th Int. Congr. Electron Microscopy*, Hamburg, vol 2, 23—24.
- Lipson, H. and Michael, W. S. (1974): Optical-diffraction methods of studying the electron-diffraction patterns of thin films of copper-gold alloys. *J. Appl. Cryst.*, **7**, 577—585.
- Megaw, H. D. (1960): Order and disorder, **II**. Theory of diffraction effects in the intermediate plagioclase feldspars. **III**. The structure of the intermediate plagioclase feldspars. *Proc. Roy. Soc. London*, **259 A**, 159—183, 184—202.
- Nakajima, Y., Morimoto, N. and Kitamura, M. (1977): The superstructure of plagioclase feldspars. *Phys. Chem. Minerals*, **1**, 213—225.
- Scherzer, O. (1949): The theoretical resolution limit of the electron microscope. *J. Appl. Phys.*, **20**, 20—29.
- Tagai, T., Joswig, W., Korekawa, M. and Wenk, H.-R. (1980): Die Bestimmung der Al/Si-Verteilung mittels Neutronenbeugung in einem Plagioklas An 66. *Z. Krist.*, **151**, 77—89.
- Tanji, T. and Hashimoto, H. (1978): Optical selected-area diffraction patterns of high-resolution electron-microscope images for crystal analysis. *Acta Cryst.*, **A 34**, 453—459.
- Toman, K. and Frueh, A. J. (1976): Modulated structure of an intermediate plagioclase. **I**. Model and computation. **II**. Numerical results and discussion. *Acta Cryst.*, **B 32**, 521—525, 526—538.
- Toman, K. and Frueh, A. J. (1973): On the centrosymmetry of intermediate plagioclases. *Z. Krist.*, **138**, 337—342.
- Wainwright, J. E. and Starkey, J. (1971): A refinement of the structure of anorthite. *Z. Krist.*, **133**, 75—84.
- Wenk, H.-R., Joswig, W., Tagai, T., Korekawa, M. and Smith, B. K. (1980): The average structure of An 62—66 labradorite. *Am. Mineral.*, **65**, 81—95.

(昭和57年12月15日 受理)