Growth Sector と Ordering の Optics

Optics of growth sector and atomic ordering

秋月 瑞彦 (Mizuhiko Akizuki)*

Abstract

Ordering of two kinds of atoms will occur on a side face of growth step due to the charge balance and the difference in ionic radii. When a crystal grows in a solution with low supersaturation, a three-dimensional lattice is produced by the stacking of two-dimensional lattices. The two-dimensional atomic arrangements exposed on the side planes of the growth steps and their symmetry affect the degree of ordering produced during growth, that is, order-disorder structure is determined by the direction of growth step. Optical method is useful to detect a very small variation of the ordering.

1. はじめに

ここで言う optics とは、偏光顕微鏡下でのことである。最近, optics で研究する人は大へん少なくなった。今や optics は造岩鉱物の同定にのみ使われている感さえある。それさえも micro-probe で同定したがる人達が多くなったように思える。なぜ optics がかくも軽視されるようになって来たのであろうか。

19世紀の鉱物学, 結晶学は形態の問題, 鉱物の化学組成の問題, それに optics であったと言えよう。形態と化学組成の問題は多くの人々の努力により絶えまなく進展して来たが, optics の方はどうであろうか。19世紀の終りでほとんど死んでしまったと言えよう。それは optics で何が分るのか, 何も分らないではないか, と言うことに原因がある。例えば, 石英の屈折率が1.54で, それが分って, では石英の何が分るのかと言うとほとんど何も分らない。一方, 20世紀に入ってからX線はいろいろなことを我々に教えてくれた。我々が何か言うとき, 「それ, X線で調べたか」と言われる。このような訳で, optics は急速に衰えていった。

光学異常という言葉はすでに19世紀の中頃には使われている。19世紀には光学異常は大へんよく研究されて来た問題であったが, 20世紀に入るとピタッと止んでしまう。例えばあるゼオライトの光学異常に関する最も新しい論文を, と捜すと何んと1890年代のものに行きつく。いくら伝統のある鉱物学でも最も新しい文献が19世紀のものであるなどはめったにあるものではない。

結晶の対称性は19世紀には結晶の形態により, そして20世紀にはX線により決定されて来

* 東北大学理学部岩石鉱物鉱床学教室

た。オールマイティーと思われたX線の示す対称性と、光の示す対称性が異なれば、我々はX線の方が正しいと考え光の方が異常だと判断した。その一方で異常になる原因が気に掛る。多くの人々は分域境界での歪などが原因で対称性が下ったのだと考えた。これは古い話ではなく、極く最近まで多くの鉱物でそのように思われていた。歪だとすると、結晶化学としては興味の薄い問題で、ほとんど構造の立場では研究されて来なかった。これが歪ではなく2種類の原子の ordering であるとなれば、結晶化学としての面白さが出てくる。

光は結晶構造に対し大へん敏感であったのも、異常と見なされる原因に成った。例えば、grandite ザクロ石には強い複屈折が見られるが、X線の的にも等軸晶系ではない、とのデーターの出たのはほんの数年前のことである。今のところ、屈折率を理論的に導き出すことはできない。optics が独立した強力な研究方法には未だ成り得ない。しかし、X線での解析に際し、保助手段として optics は大へん有益である。U ステージを利用することにより、顕微鏡下に見える小さな場所の対称性などに関して、瞬時に必要なデーターが得られる。

いわゆる光学異常の問題は2つに分けられる。1つは何が原因で光の対称性がX線の対称性より低くなったのか、という問題である。もう1つは、光学異常を示す鉱物が例外なく持っている複雑な組織の成因である。ここに 光学顕微鏡下の組織の成因を結晶成長で生じる2種類の原子の ordering にて説明してみよう。精密構造解析の進歩と筆者の光学顕微鏡下の研究によって、長く眠り続けた光学異常の問題は今日ざめつつある。歪も決して無視できないが、ここでは全く取り扱わない。

2. 結晶成長と ordering

2種類の原子の ordering と言えば相転移の問題と考えられがちであるが、結晶成長の問題としても重要である。ordering は成長面上のステップの側面できり、成長面とステップの向きによってさまざまな ordering の現われることを Akizuki (1981 a) が初めて見出し、さらに ordering する一般的機構を論じた。ordering の原因としては (1) 電荷のバランスと (2)イオン半径の違いの2種類がある。

(1) 電荷のバランスによる ordering

Al イオンと Si イオンの大きさは似ているがために、アルミノシリケートでは Al が Si を置換できる。しかし、Si は4価で Al は3価であるから、電荷のバランスを保つためには Na, K や Ca などの陽イオンが必要である。Pauling の第2法則を持ち出すまでもなく、狭い範囲内で電荷のバランスは保たれなければならない。結晶の外へ向っては電荷のバランスは保たれていない。そのためイオン性結晶は成長できる。この電荷のバランスは結晶の中と同様に、成長の表面に沿っても保たれているはずである。すなわち、(Si, Al) O_4 の四面体とアルカリイオンとが成長のステップの側面上でどのような位置関係にあるかによって、order したり disorder になったりする。

第1図はアルカリ長石の結晶構造図で横軸は b 軸であり紙面は (001) である。 $T_1(o)$, $T_2(o)$, $T_1(m)$, $T_2(m)$ の4つのサイトに 1 Al と 3 Si が入る。(001) の面上でステップが b 軸と平行にあるとき、 $T_1(o)$ と $T_1(m)$ および $T_2(o)$ と $T_2(m)$ はカリウムに対してそれぞれ等価な位置にあり、従って Al, Si の占有率は $T_1(o)$ と $T_1(m)$, $T_2(o)$ と $T_2(m)$ でそれぞれ等しくその構造は単斜晶系である。しかし、図の太線 [110] と平行にステップが動くならば、 $T_1(o)$ サイトと K イオンは同一ステップの側面上にのる。このとき、電荷のバランスを保つために $T_1(o)$ サイトを Al イオンが占め、他の3つのサイトを Si イ

第1図 (001) に投影した単斜晶系カリ長石の結晶構造。(110) に平行な太い線(成長のステップ)上で, $T_1(o)$ サイトはカリウムイオン(K)と接している。

第2図 chabazite の結晶構造の一部の図(hkil) 微斜面上では12の Al/Si サイトは等価ではない。黒丸は Al に富むサイトを示している。この図は可能な order 構造の一つを示している。

オンが占める。その対称性は三斜晶系である (Akizuki, 1981 c)。

ordering は成長方向と共に成長温度と成長速度にも深く関係する。成長温度が高く成長速度が遅いと、新しくイオンが吸着し三次

元的な構造に成る過程で Si と Al イオンはその温度・圧力で平衡な構造に再配列する。もし、成長温度が低いと再配列することなく、ステップの側面上で生じた準安定な構造はそのまま凍結されて保存される。従って、コオリ長石やゼオライトのように低温で生じる鉱物にいろいろな ordering からなる分域が認められる。

結晶の成長速度が早いと, disorder な構造ができあがる。熱水カリ長石を合成するとマイクロクリンに成らずにサニディンになるのは成長速度が早いからである。たとえ成長速度が早くても disorder な構造になっても、ステップの側面上で $T_1(o)$ と $T_1(m)$ の両サイトが等価でなければその対称性は三斜晶系になる。すなわち、高温型サニディン程度に disorder であっても三斜晶系のカリ長石は生じる。コオリ長石の {110} 分域は正しくこの disorder で三斜晶系の構造からなる (Akizuki and Sunagawa, 1978; Akizuki, 1981 c)。

天然ゼオライトは40種類程度が知られている。clinoptilolite や mordenite のように小さいものや細いものは光学顕微鏡下にその組織を観察するのはむづかしい。しかし、鏡下に観察できる大きさのゼオライトには、ほとんど例外なく複雑な組織が見出される。このときも、四面体とアルカリイオンの位置関係によって一個の結晶中にさまざまな度合の ordering からなる分域が生じる。

chabazite は日本語名が菱沸石で、菱面体のゼオライトである。しかし、その光学的対称性が三斜晶系であることは19世紀にすでに知られていたが、その対称性の低下が Al/Si の ordering で起ると言うことが分ったのは1964年のことである (Smith *et al.*, 1964)。そして複雑な組織がここで論じている機構で説明されたのは1981年のことである (Akizuki, 1981 b), 成長面はc軸に対し傾斜した $(10\bar{1}1)$ 面であり、その面上の微斜面は対称面 $(1\bar{2}10)$ に対し傾斜している。したがって、ステップの側面上では等価な Al, Si サイトはなく、各サイトで Al/Si の占有率は異なり対称性は三斜晶系まで下る。第2図は chabazite の結晶構造の一部である。Smith *et al.* (1964) は Al/Si の order な chabazite 構造について3種類が可能であると述べている。第2図はその内の1つであり、空間群は $P1$ とな

第3図 ブラジル産トパーズのc軸に垂直な薄片の偏光顕微鏡像のスケッチ。b軸は横軸，円の中の数字は $2V\gamma$ ，外の数字はb軸からの消光角

る。(10 $\bar{1}$ 1) 面上のステップの前進方向(矢印)は形態上の対称面(1 $\bar{2}$ 10)に対し対称であり、成長の結果双晶が生じる。

(2) イオン半径の違いによる ordering

電荷が同じであっても ordering する鉱物は存在する。例えばトパーズの OH^- と F^- , grandite ザクロ石の Fe^{3+} と Al^{3+} の ordering などはこの例である。電荷は同じでもイオン半径は両者間でかなり違っている (Al^{3+} : 0.57 Å, Fe^{3+} : 0.67 Å, OH^- : 1.53 Å, F^- : 1.36 Å)。

トパーズにおいては OH イオンはほぼ30モル%まで F イオンを置換する。OH イオンの多いトパーズには複雑な組織を示すものが多い(第3図)。光軸角と消光角は分域ごとに違い、本来の斜方晶系の分域以外に単斜晶系と三斜晶系の分域が存在する。この光学異常は分域境界での歪であるとの考えもあったが、筆者はこれも ordering によると想像した。order するとすれば OH と F の間にしか考えられない。トパーズの分域組織と光学的性質を OH/F の ordering として説明したのは1979年のことであった(Akizuki, 1979)。その翌年には早くもその通りである、との中性子回折の論文が発表される(Parise, 1980)。イオン半径の違いでも order な構造が作られるとの考えの正しさが証明された。ただこの場合、電荷のバランスと違って、どのサイトにいかなるイオンが入るかと予想するのはむづかしい。第4図は(001)に投影したトパーズの結晶構造図である。4つの OH/F のサイト(F_A, F_B, F_C, F_D)はステップの側面上では等価でなく、OH/F の ordering が起り対称性は低下する。

grossular-andradite のザクロ石には強い複屈折が認められ、光学異常を示す鉱物として昔から良く知られている。ザクロ石の光学異常に関する最も古い論文は 1853 年のものらし

第4図 (001)に投影したトパーズの結晶構造。フッ素(F)を通る成長面上のステップを書き加えてある。

第5図 単斜晶系ザクロ石の結晶格子。2回々転軸(b軸)は(110)成長面に垂直である。

のまわりに数度回転する。その回転角度は分域で異なる。もし、結晶軸bが成長面(110)に垂直にあれば、X軸//b軸であり、この結晶は単斜晶系になる。

Takéuchi *et al.* (1982) の釜石産ザクロ石のX線による解析例を見ると、 $a=c$ 、 $\beta \approx 90^\circ$ とある。 α と γ は 90° にきわめて近いがために、Takéuchi *et al.* (1982)はこのザクロ石を斜方晶系と考えた。 90° に近いけれども、データー通り $\alpha=\beta \approx 90^\circ$ とすれば、第5図のような格子を描くことができる。実線と点線は上下の互いに平行な格子である。これはこのザクロ石が単斜晶系で、b軸が(110)に垂直であることを示している。かくして、Eden

い。1853年とは四隻の黒船でペリーがやって来た年である。ザクロ石の光学異常に関しては19世紀だけでも数編の論文があり、その後も数多くの論文を捜し出すことができるが、 Fe^{3+}/Al のorderingで対称性が低下することを示したのはTakéuchi and Haga (1976)が最初である。Takéuchi *et al.* (1982)はorderな構造が等軸晶系のdisorderなものからの相転移で生じたと考えた。しかし、少なくとも筆者の研究したザクロ石の組織および構造は成長過程で生じたものである(Akizuki, 1983)。

筆者の研究成果の一部を述べてみよう。米国ベルモント州Eden Hill産のhessonite(透明なgrossular)の(110)薄片をUステージを用いて観察した。光学的弾性軸Xは成長面(110)に垂直であり、YとZ軸はX軸

第6図 成長面上の成長丘。Aは対称面(m)に対し垂直な微斜面を持ち、Bは対称面に対し傾斜した微斜面を持つ、Cは両者の組合せからなる。

Hill 産 hessonite もまた単斜晶系と思われる。

3. growth sector と ordering の optics

第6図は結晶成長面上の成長丘の形と対称面の関係を描いてある。成長丘上の微斜面が対称面に対し垂直であれば、結晶構造もまた対称面を持つ。しかし、微斜面が対称面に対し傾斜しておれば、対称面をはさむ等価なサイトで原子の占有率が異なり対称面を失なう。すなわち、第6図Aでは disorder な、Bでは order な構造ができ上る(Akizuki, 1983)。AとBでの結晶構造の違いは極く僅かで、そのためX線で対称性の低下を検出することは、時には困難である。しかし、光学的性質は構造に対し敏感であり、容易にこの低下を知ることができる。超顕微鏡的な細かい組織が無い限り、光学的な対称性はその結晶が持っている真の対称性を示している。

成長丘の基本形は結晶構造に従っているから、同一鉱物であれば成長丘の形は互いに似ている。しかし、成長条件の変化でその形も変わり、それにつれ ordering の度合も変化する。成長丘は結晶学的に等価でない微斜面を有することが多い(第6図C)。等価でない微斜面上では生じる ordering も異なるから、一つの結晶内にいろいろな ordering からなる分域が生じる。結晶の形、成長丘の形、それに微斜面の方位を知ることにより、そこで生じる結晶構造が order するか、disorder になるかが予想できる。ザクロ石の(110)上の微斜面は第6図Bの型であり、この型の微斜面で成長するかぎり斜方晶系には成り得ず単斜晶系または三斜晶系まで対称性が下る。

鉱物の名前は化学組成や対称性により決まるとすれば、異なる名前の幾つかの鉱物が一つの結晶を作り上げていることになる。まず光学顕微鏡下に各分域の光学的性質を十分に調べ、その分域ごとにX線で解析することが必要である。束沸石は光学的に単斜晶系の分域と三斜晶系の分域とからなる(秋月, 1980)が、X線的には単斜晶系のみが知られている(Galli, 1971; Slaughter, 1970)。はたして如何なる分域を解析したのであろうか。

4. おわりに

光学異常の研究の歴史は古い。非等軸晶系 grandite ザクロ石の結晶構造は Takéuchi *et al.* (1982) によって明らかにされ、その組織と構造の成因は Akizuki (1983) により解明された。ザクロ石の光学異常に関して、黒船以来の最も重要な問題が解決された。コオリ長石や幾つかの沸石、それにトパーズの問題も解決した。この他にも同様な問題をもった鉱物を幾つか思い浮べることができるが、基本的には同じ機構で説明されるであろう。

硫化鉱物にも、ここで見て来た問題は無いのであろうか。例えば、天然 cubanite は低温