

|         |  |
|---------|--|
| 氏名・(本籍) | み　　うら　　やす　　のり<br>三　　浦　　保　　範  |
| 学位の種類   | 理　学　博　士  |
| 学位記番号   | 理　第　5　1　8　号  |
| 学位授与年月日 | 昭和52年　1月26日  |
| 学位授与の要件 | 学位規則第5条第2項該当   |
| 最終学歴    | 昭和45年　3月<br>山口大学文理学部卒業   |
| 学位論文題目  | Theoretical and experimental studies of<br>labradorescence<br>(ラブラドレッセンスの理論的実験的研究) |
| 論文審査委員  | (主査)<br>教　授　砂　川　一　郎　　教　授　菅　木　浅　彦<br>教　授　植　田　良　夫　　教　授　青　木　謙　一郎<br>助教授　秋　月　瑞　彦       |

## 論　文　目　次

Abstract

Contents

Acknowledgement

Chapter 1 Introduction

Experimental works

Theoretical works

Labradorescence and the purpose of this thesis

Chapter 2 Experimental

2-1 Sample

2-2 Spectral distribution of labradorescence

2-3 Electron microscopical observations

2-4 Electron probe microanalysis

- 2-5 Combined electron microscopy and microprobe analysis  
(Analytical electron microscopy)
- 2-6 Ion microprobe mass analysis
- 2-7 Summary of experimental results

### Chapter 3 Theory

- 3-1 Infinte layer model
  - Method of calculation
- 3-2 Finite layer model
  - Relation between D and E
  - Boundary conditions
  - Recursion relation of lamellar multilayer
  - Average refractive indices of alternate lamellae
  - Different states of polarization of incident light
  - Direction and rate of energy flow in biaxial anisotropic crystal
  - Method of calculation
- 3-3 Snmmary of theoretical results

### Chapter 4 Discussion of results

- 4-1 Correlation between experimental and theoretical results
  - 4-1-1 Relationships among An content, lamellar thickness  
and thickness percent of "a"-lamella
  - 4-1-2 Optimum combination of refractive indices in the finite  
layer model
  - 4-1-3 Optimum combination of refractive indices in the finite  
layer model
  - 4-1-4 Spectral distributions
    - From infinite layer model
    - From finite layer model
  - 4-1-5 Optical and compositional differences in alternate  
lamellae
  - 4-1-6 Consideration of experimental and theoretical results  
R<sub>max</sub>-shift

Relation among An content, lamellar thickness, iridescent  
colour and its wavelength

Limit of labradorescence

Roughened boundaries of lamellae

4-2 Colour zoning

Chapter 5 Conclusions

References

## 論 文 内 容 要 旨

深成岩 または、それと同じ徐冷条件下で生成した岩石中のアンデシン ( $An_{35}$ ) から、ラブラドライト ( $An_{65}$ ) 組成の低温型斜長石には、特定方向からあてた白色光線でラブラドレッセンスと呼ばれる光の干渉色現象が観察されるものがあり、これは、100ナノメートル・オーダーの2種のラメラの周期的積重なり構造によるとされてきた。ラブラドレッセンスの原因及び発色機構については、古くから議論されているが、定性的な説明しか与えられてこなかった。そこで、ラブラドレッセンスのスペクトルや、電子顕微鏡観察から得た値をもとにし、無限層および有限層モデルを用いて、発色機構の定量的な検討を行った。

本論文の第1章では、ラブラドライトの研磨面に、白色光線を入射して観察される4種の光学的現象を区別し、そのうち、ラブラドレッセンスは、ラメラ構造による白色光の干渉現象であることを指摘した。また、従来のラブラドレッセンスについての実験的研究を概説し、未解決の問題点を指摘し、さらに、理論的研究の概説についても同様の問題提起を行った。

第2章では、実験方法およびその結果を述べた。

第1節では、本研究に用いたカナダ Labrador 産試料の説明を行い、試料の広い範囲にわたって一定の特性色を示すものと、色が累帯状に変化するものがあることを示した。

第2節では、ラブラドレッセンスのスペクトル分布曲線の測定方法および測定結果を説明し、ラブラドライトが特定のスペクトル分布を示すことを明らかにした。

第3節では、電子顕微鏡の2段レプリカ法、および透過法によって、ラメラの層厚を測定した結果を述べた。ラメラ層の2層繰り返し周期は  $An_{48.9}$  から  $An_{58.1}$  になるにつれて漸次 125 ( $nm$ ) から 245 ( $nm$ ) に増加し、またイリデッセンスの特性色も紫色から赤色に変化することが明らかになった。即ち、「Bøggild則」がなりたっている。またラメラ面が  $(04\bar{1})$  および  $(\bar{1}12.1)$  にはほぼ平行に積み重なっていることも明らかにされた。

第4節ではEPMAによる試料の全分析の方法と分析結果を示した。累帯状に、色の変化を示す試料の分析には「X線カウンター図法」による2次元解析が必要であることを述べ、その作成法および得られた結果を説明した。これらの結果から、一様な特性色を示す試料については、 $An$  含有量が増加するにつれて、特性色が紫から赤に変化する、いわゆる「Bøggild則」が完全に成立し、同一試料内で、累帯状に色の変化を示すものについては、全体として、それが成りたつことが、明らかになった。

第5節では、分析電子顕微鏡 (AEM) を用いて行った100ナノメートルオーダーのラメラの化学分析結果を述べた。

第6節では、各ラメラ層の定量分析を、イオンマイクロプロブマスアナリシス (IMA) によって行なう方法、および結果について述べた。これらの結果から、2種のラメラは、 $An_{39.5}$

(±3.0) Or 3.7 (±1.4) と An61.2 (±3.1) Or 2.4 (±0.9) になることが分り、組成差は、IMA分析から An21.7, AEM分析から An25.6 (±5.5) となった。

第7節は、実験結果の総括である。次のようにまとめられる。：(1)ラブラドレッセンスのスペクトル分布曲線を紫青色、緑黄色、そして橙赤色の特性色や、累帯状イリデッセンスを示す試料について測定した。(2)ラメラの電子顕微鏡写真から、Bøggild組成領域 (An44~An61) にわたって、Bøggild則が系統的に成立し、ラメラ面はほぼ(041̄)と(1̄.12.1)に平行であることが明らかになった。(3)試料のEPMA分析値とスペクトル分布曲線の対比から、Bøggild則が成りたつことが分った。試料全域にわたっての、微小領域の分析は、「X線強度の等濃度マップ(X線カウンター図法)」によって行い、累帯状イリデッセンスの領域での組成の微小変化が明瞭に示された。(4)分析電顕(AEM)による分析から2種のラメラのAn含有量の差が25.6(±5.5)であることが分った。(5)IMA分析から2種のラメラの化学組成は、An39.5(±3.6) Or 3.7(±1.4)とAn61.2(±3.1) Or 2.4(±0.9)であることが分った。

第3章はラブラドレッセンスの定量的な解析法としての無限層モデルと有限層モデルの特徴および限界について述べ、前章の実験値を使う計算手順を説明し、またそれぞれのモデルの得失を論じた。

第1節では、ラブラドレッセンスの解明の最初の理論的考察として導入された“無限層モデル”理論の展開を行った。ここでは、Boltonら(1966)のアイデアを出発点として次式によって平均観察強度Iを求めた。

$$I \simeq \frac{\exp 2(-\alpha_a - \alpha_b) \{1 + \exp(-2\alpha_a) - 2 \exp(-\alpha_a) \cos La\}}{1 + \exp 2(-\alpha_a - \alpha_b) - 2 \exp(-\alpha_a - \alpha_b) \cos La} \dots\dots(1)$$

ここで $\alpha$ は特性分布関数 $f(\tau_n)$ のキムラントであり、 $La = 4\pi \sin \theta / \lambda$  ( $\theta$ はラメラ面からの角度、 $\lambda$ は波長)である。本モデルの概略図と計算手順は図1に示した。

第2節では、更に詳細にラブラドレッセンスを取り扱える“有限層モデル”理論を多層膜交互層型干渉フィルターのアイデアを出発点として、動力学的電磁場論を展開し、次式によって反射率Rを求めた：

$$R = \frac{f_j + r_j \bar{r}_j \exp(-2i\phi_j)}{1 + f_{j-1} r_j \bar{r}_j (2i\phi_j)} \dots\dots(2)$$

ここで $r_j \bar{r}_j = f_j = f_j - r_j$ で、 $\phi_j$ はラメラ層厚、 $f_{j-1} = (\hat{n}_{j-1} - \hat{n}_j) / (\hat{n}_{j-1} + \hat{n}_j)$  および  $\hat{n}_j = n - ik_j$  ( $j = 1, 2, \dots, \ell$ ) で与えられる複素屈折率である。このモデルの概略図と計算手順を示したフローチャートは図2に示した。

第3節では、無限層および有限層モデルによる理論と計算手順などを総括した。

第4章では、実験結果と計算結果との対比を行った。

第1節では、試料のAn含有量、ラメラ層厚および、一方の“a”-ラメラの層厚パーセントの関係式の導入方法およびその回帰式を示した。An含有量とラメラ層厚dとの間に、次式が成り立つことが分った。

$$d_a(\%) = 3,440 \times (\text{An. mol}\%) - 119,891 (\sigma : 0.844) \dots\dots(4)$$

第2節では、無限層モデルに基づく計算結果から、ラブラドレッセンスを生ずるに最適な2種のラメラの屈折率を示した。Bøggild組成領域では、ラメラの繰り返し周期はAn<sub>37</sub>からAn<sub>63</sub>になるにつれて、10.7(nm)から313.0(nm)に直線的に増加している。しかし、Na-richの“a”-ラメラはAn<sub>50</sub>をさかいに、9.9(nm)から77.1(nm)に放物線状に増減しているが、Ca-richの“b”ラメラは、10.7(nm)から303.1(nm)にほぼ直線的に増加している。

第3節では、有限層モデルに基づく計算結果から、最適屈折率を求めた。その結果、最適平均屈折率の組み合わせは(1.550, 1.570)であることが明らかになった。またラブラドレッセンスが生ずる角度は、Ribbe(1975)などが指摘しているように $\theta \doteq 0^\circ$ でなく、 $\theta = 10^\circ \sim 40^\circ$ であることが分った(図3)。

第4節では、各モデル計算からプロットされたスペクトル曲線(実線)と実験スペクトル(破線)を対比し、両者がほぼ一致していることを示した(図4)。また無限層モデルによる赤色イリデッセンスの強度図を図5に、有限層モデルによる青色イリデッセンスの強度図を図6に示した。

第5節では、互層ラメラの屈折率差と組成差について述べた。平均屈折率差は有限層モデルから求めたスペクトルと実験スペクトルの特性色を示すピークの高さの比例配分から $|n_b - n_a| \doteq 0.017 (\pm 0.002)$ であることが分った(図7)。化学組成差はAEMとIMAの分析結果から15~30(mol%An)である。これはNissen(1971), Wenkら(1975)による他の方法からの推定とよく一致する。

第6節では、上記以外の特性、すなわち、Rmax-シフト、ラブラドレッセンスの発生限界、Bøggild組成範囲でのラメラ層厚の変化図、ラメラ境界面が不平坦な場合の考察、およびラメラとドメインとの関係について論じた。ラブラドレッセンスのスペクトルは、その特性色を示す特性波長の位置および角度と、角度による特性色の変化によって特徴づけられる。角度による特性波長の変化量 $\Delta\lambda/\Delta\theta$ (nm/degree)は、無限層および有限層モデルの両者とも1.3~1.4(青色)、2.1~2.2(赤色)で、実験値と一致している。しかし、Boltonら(1966)の計算スペクトル位置を、彼らの計算値を図から読みとつても、また彼らの計算式から求めても、4.3(青)と9.1(赤)になり、実験値と全く食い違っている。これから、今回提出のモデルがより妥当であることがわかる。

また、式(3), (4)から特性色を呈す最大波長 $\lambda_{\max}$ (nm)と、ラメラ層厚との間に、次の回帰式がなりたつ：

$$\lambda_{\max} = 3.105(d) - 2.118 \quad (\sigma = 0.999) \dots (5)$$

式(3), (4)と(5)から, Bóggild組成領域でのラメラ層厚, 特性色などが図示できる(図8)。

また, ラブラドレッセンスの発生する限界が平行ラメラ層の積み重なり規則性から求められ, 積み重なりに20%以上の誤差が生ずると, 強烈な特性色をもつラブラドレッセンスが生じなく, 白色化してくることが分った。

ラメラの境界層が波状になった場合, イリデッセンスのスペクトルは, バックグラウンドの上昇によって, 白色化するが, 特性波長位置は, そのままである。

ラメラとドメインとの関係は, 組成差および構造状態の異なる大小ドメインの統計的な分布により, ラメラ間に, 組成差を生ずるが, ラメラ境界は, コヒーレントになっているものと, 考えられる。

第4章の最後の節では, ラブラドレッセンスが一定の特性色を示さず, 累帯状に変化する試料でのラメラ層厚の変化について述べた。この場合, 図9に示すように, 3次元的にラメラ層厚の変化が著しく, それに応じて様々な特性色が生ずる。このような試料の点分析には, “X線カウンタ図法”から知られるように, 充分注意を払わねばならない。

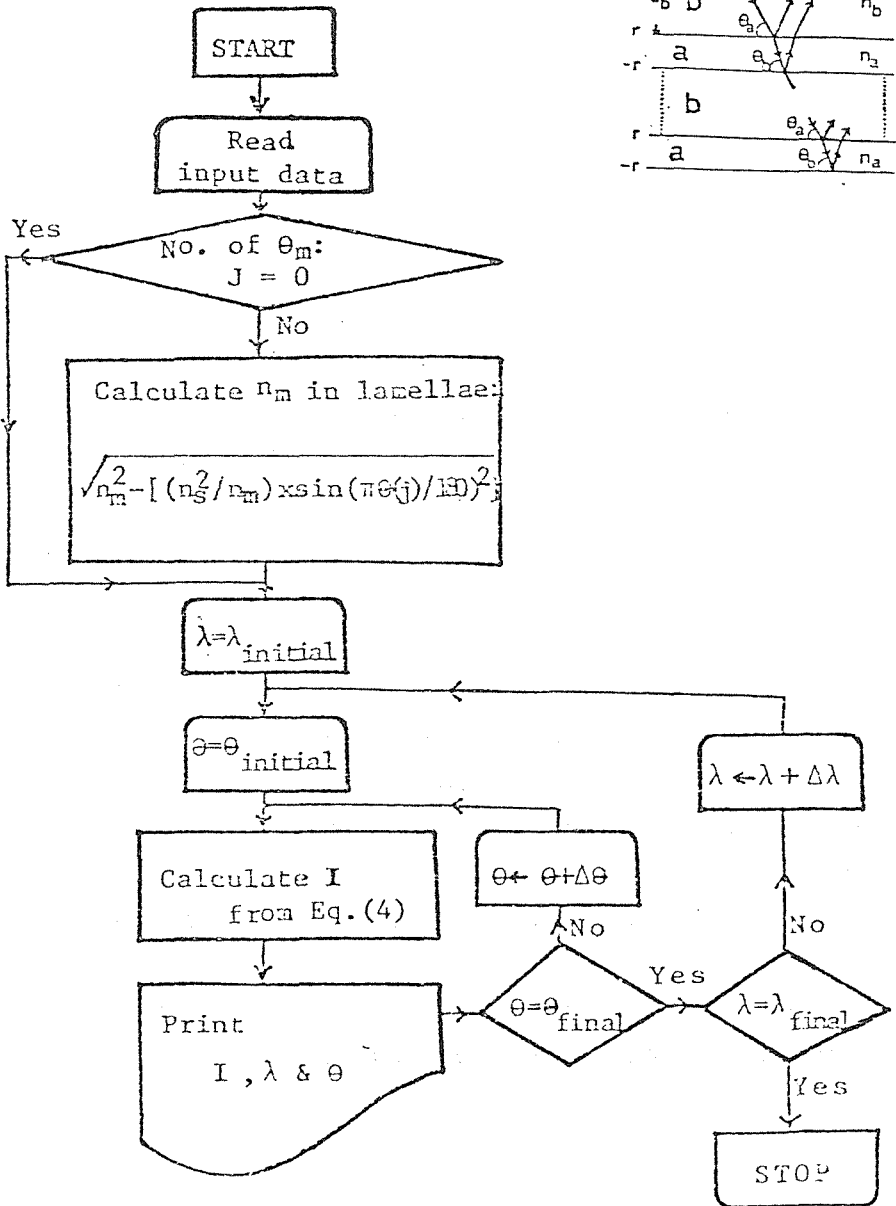
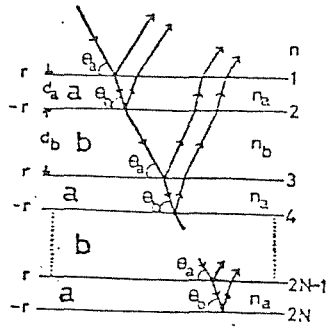
第5章は, 以上, 各章で述べた結果および考察をまとめた「結論」である。

本研究は, ラブラドレッセンスの特性スペクトル, ラメラの層厚, 化学組成, 屈折率などの実測値を用いて, 無限層および有限層モデルによる計算を行い, ラブラドレッセンスを定量的に取り扱ったものである。実験スペクトルの特性波長の位置および最大強度を示す特性波長の位置の角度によるシフト量が一致するので, 両モデルともラブラドレッセンスの発色機構を定量的に説明するに充分妥当であることが分った。

したがって, ラブラドレッセンスは, 異なった化学組成や屈折率をもつ2相が規則的に繰り返したラメラ多層膜による入射白色光線の各ラメラ面での反射波の干渉による現象であることが, 定量的に説明された。ラブラドレッセンスの特性色を示すスペクトル強度が大きいことからして超顕微鏡的ラメラの積み重なり規則性は著しく顕著で, ほぼ平行な平面状ラメラよりなることが理解される。すなわち, ラブラドレッセンスは僅少な屈折率差ではあるが, ラメラ層を重ねることにより, 強烈な特性色を生ずる「多層膜交互型光干渉フィルター」と同じような現象といえる。

また, ラブラドレッセンスは光学現象のみならず, ラメラ層厚やその構造状態, そしてその試料の生成機構を知る上で, 重要な手掛かりとなる微細構造のインディケータであることが分る。

8/





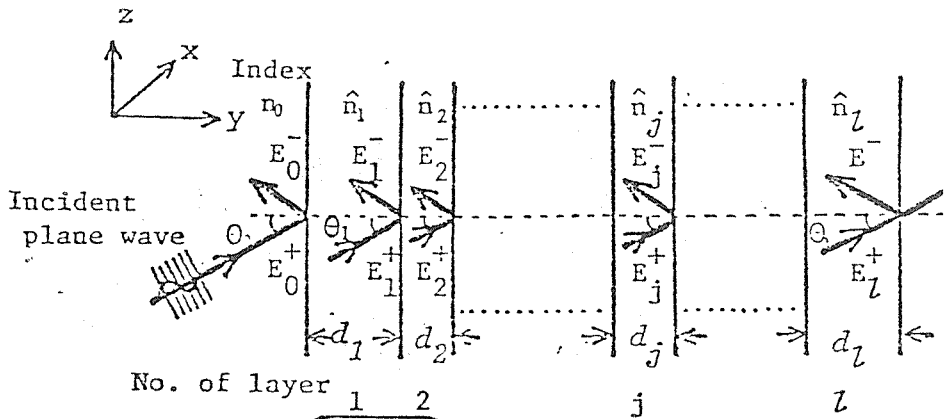
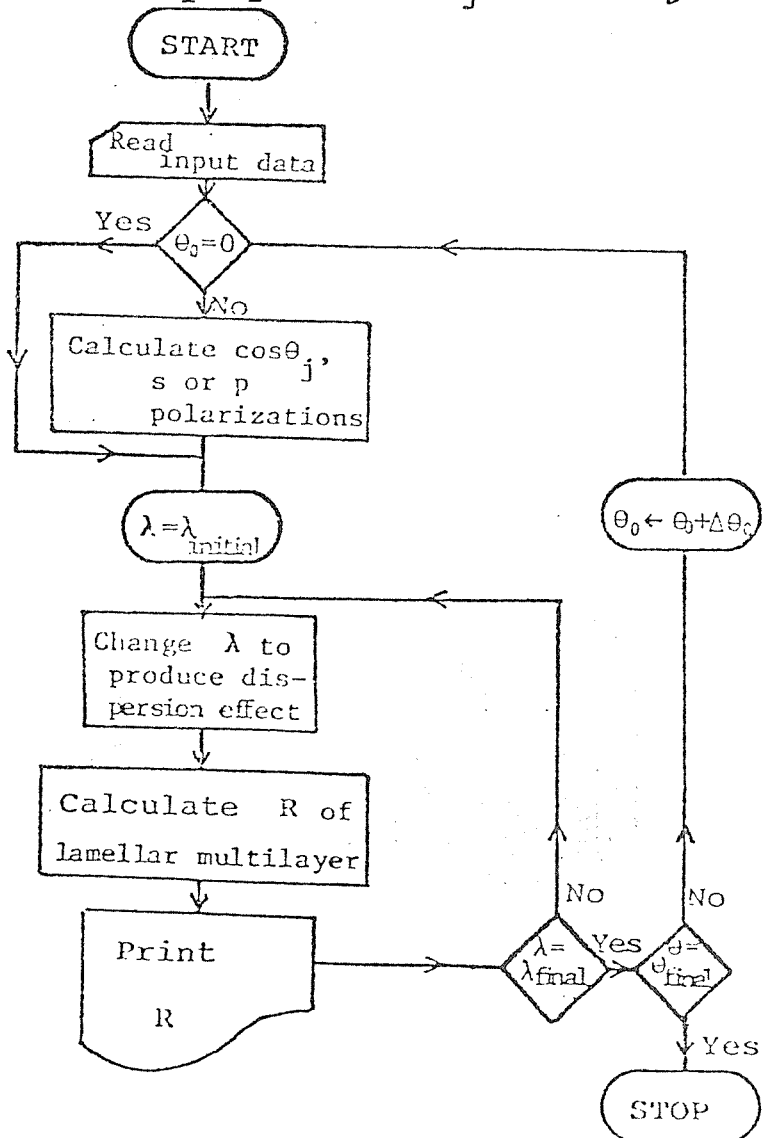
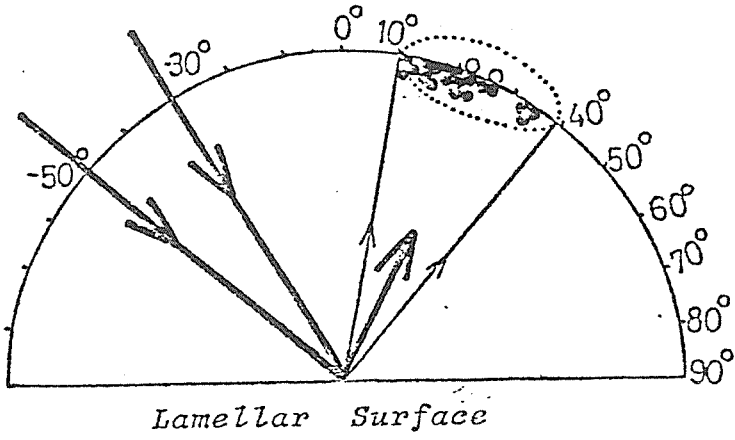


图2



☒3



☒5

Red-iridescence

☒4

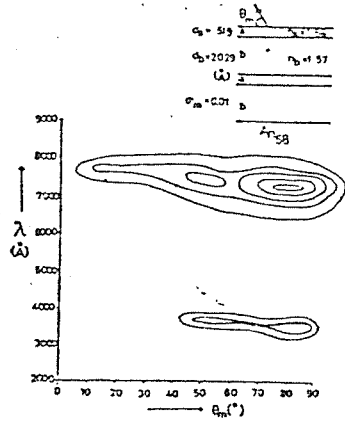
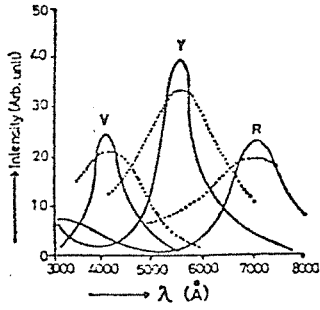


图 6

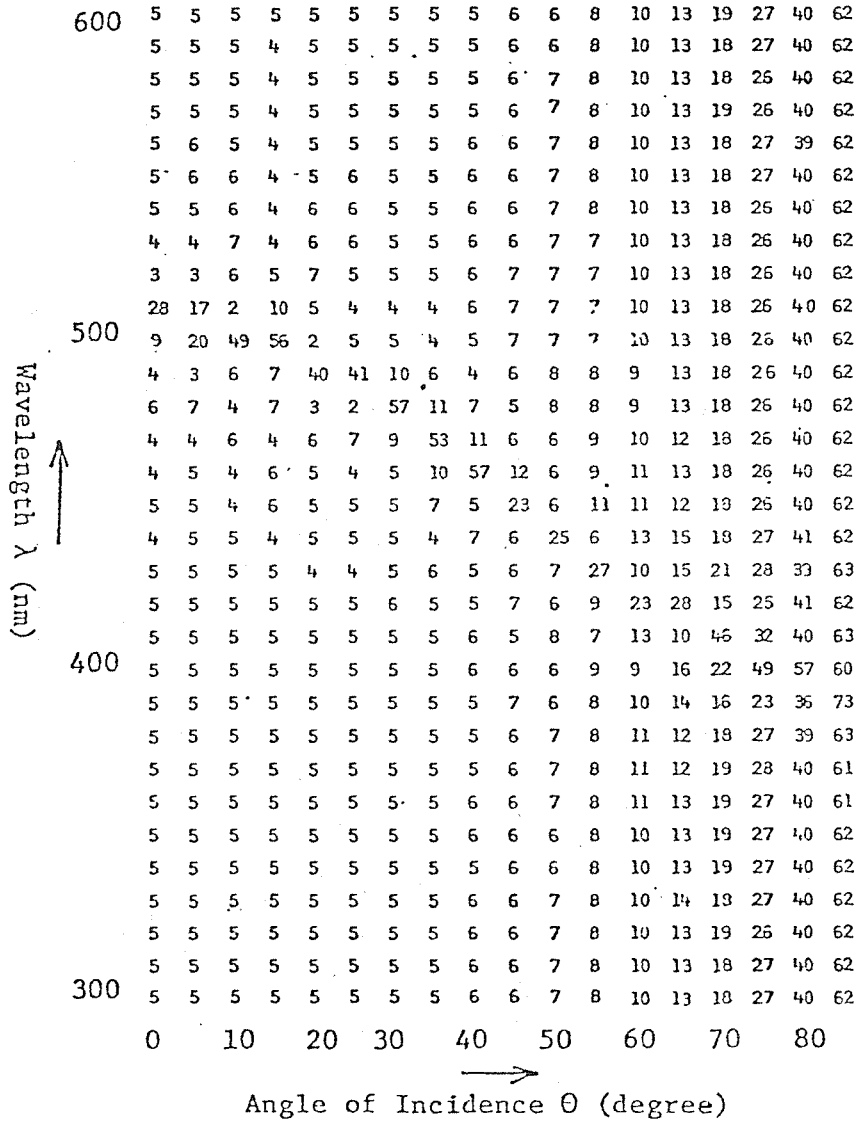
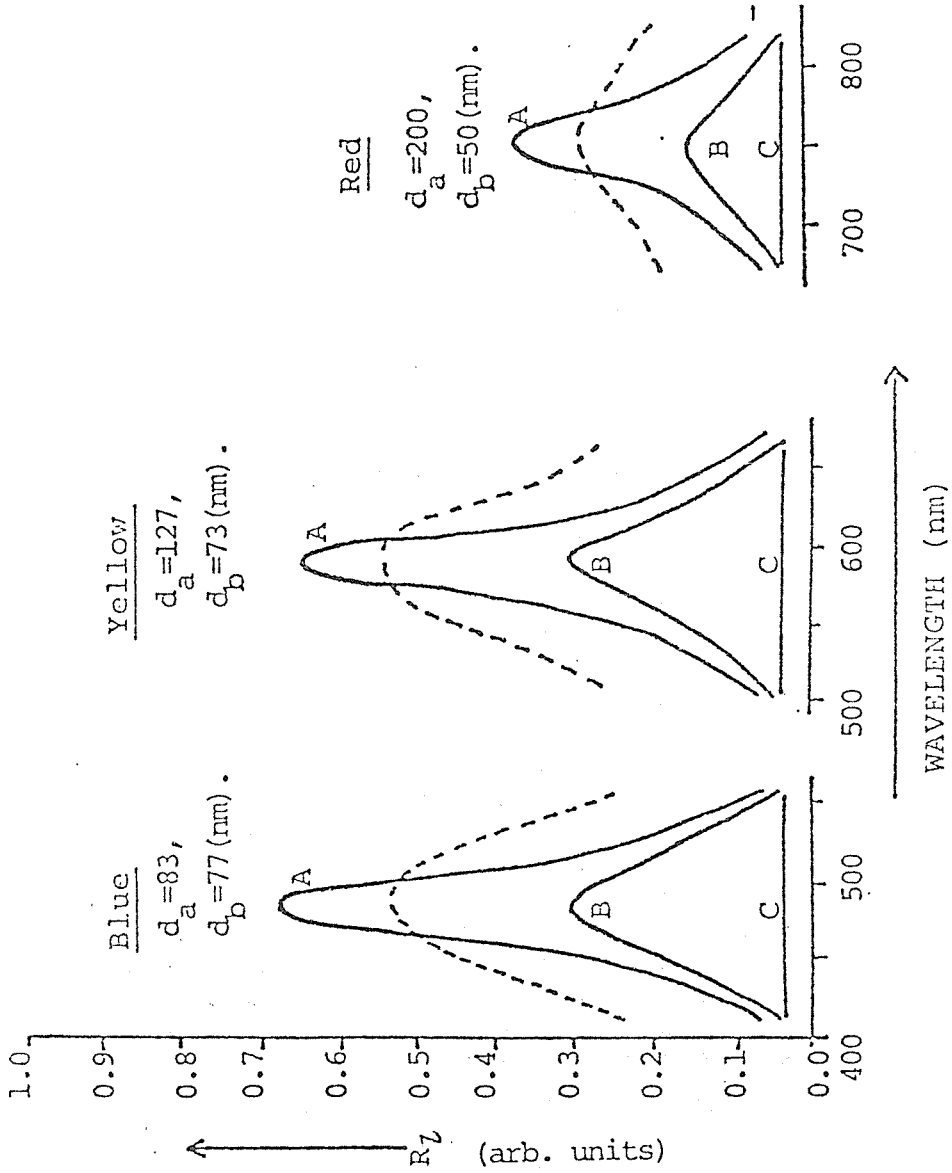
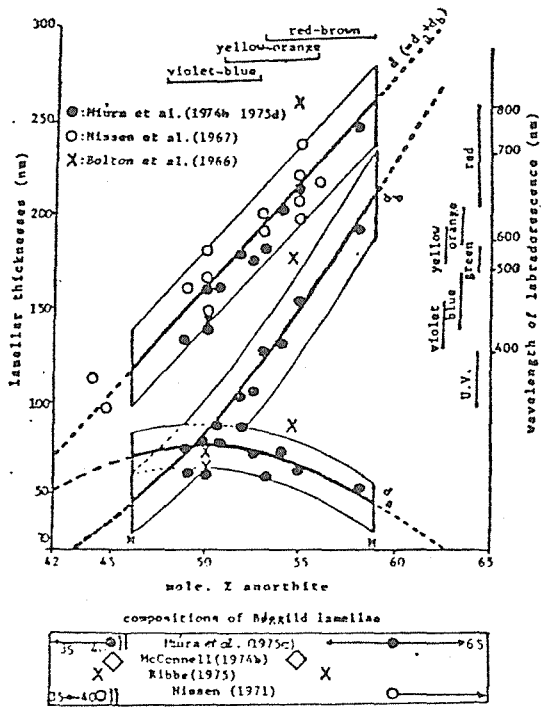


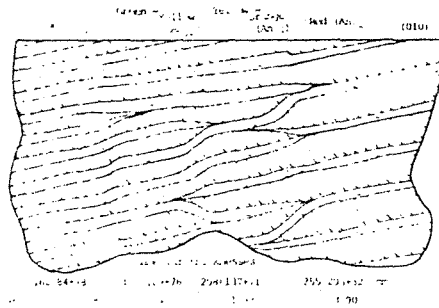
图 7



8



9



## 論文審査の結果の要旨

除冷条件でできた岩石中の低温型斜長石には、ラブラドレッセンスと呼ばれる、特有の干渉色を示す現象がみられるものがある。これは、特定の組成範囲内で起り、その特性色はAn組成の増加に応じて紫色から赤色に変化する。この関係は、Bøggild則と呼ばれる。ラブラドレッセンスは、成長時に一相であった斜長石が、除冷により組成の異なる二相に離溶してできた100(nm)オーダーのラメラの周期的積み重なり構造による干渉現象として定性的に理解されてきたが、定量的な取り扱いはほとんどなされてこなかった。三浦は、本研究で、理論および実験的にラブラドレッセンスの定量的な理解を試みた。

カナダLabrador産の種々の特性色を示す試料と、色が連続的に変化する試料をえらび、おのおのについてそのスペクトル分布を測定し、レプリカ法と透過電子顕微鏡法で、ラメラの層厚とラメラ方位を決定し、さらにエレクトロンマイクロプローブ、分析電顕、イオンマイクロアナライザーなどによってラメラの組成を決定した。とくに新たにX線カウンター図法を考案し、連続的に色が変化する試料中での組成決定を可能にしている。これらの実験結果から、スペクトル分布、組成、層厚の間にBøggild則が成立することが定量的に確認され、また2種のラメラの組成ないし組成差がはじめて正確に測定された。

次いで三浦は、無限層および有限層の2つのモデルを提唱した。無限層モデルでは、Bolton(1966)のアイデアを出発点として、屈折率および層厚の異なる二層のラメラが無限に周期的に積み重なった場合に期待される平均観察強度を求める式を導き出し、有限層モデルでは、多層膜交互層型干渉フィルターのアイデアをもとに、動力学的電磁場論を展開することにより、反射率を求める式を導き出した。

次いで、実験でえられた数値相互の間の関係式を導き、それをもとにして、2つのモデルに基づく計算を行ない、ラブラドレッセンスの生ずる最適な、2種のラメラの屈折率の組み合わせ、および組成変化に応ずるラメラの繰り返し周期の変化を求めた。計算でえられたスペクトル曲線と実験的なスペクトル曲線とはよい一致を示した。両曲線をもとに、互層ラメラの屈折率差と組成差を見積ることができ、その結果は他の方法でえられた値とよく一致する。さらに、最大反射強度位置のソフト、ラブラドレッセンスの発生限界、Bøggild組成範囲でのラメラの層厚の変化図、ラメラ境界面が不平坦の場合の考察、ラメラとドメインとの関係、色が連続的に変化する試料でのラメラ層厚の変化などについても検討し、いずれの場合も本論文で提出したモデルが妥当であることが示された。

三浦の行った上記の研究結果は、ラブラドレッセンスに対して、はじめて定量的な説明を与えたものであり、ラメラ層厚やラメラの構造状態、さらに結晶の生成機構を知る上でも重要な手がかりを与えたものと判断される。よって審査員一同は、三浦が独立して研究を行うに十分な学力と能力をもつものと認め、三浦保範提出の論文を合格と判定した。