

電子顕微鏡で原子を見る

橋本初次郎*

1. 顕微鏡の進歩

光学顕微鏡は、今から300年余り前、2つのとつレンズを組合せて作られた。性能がよくなるにつれてどんなに小さなものでもみえる。と200年程は信じられていた。だが104年前に、光で物を見る限り0.4マイクロン（1マイクロンは1,000分の1ミリ）位までしかみえないことがはっきりして、この希望は消えた。その代りにデビューしたのが電子顕微鏡である。光のかわりに電子を用い、硝子レンズの代りに電磁石を用いるもので、最初ドイツで今から46年前に作られた。しかしこの世界最初の電子顕微鏡は、金網を13倍に拡大できた程度のもので、電子虫めがねという方がぴったりするものであった。その後アメリカ、イギリス、日本でも研究がすすみ、理在性能のよいものなら、原子の1個1個を分離してみえてもよい位の分解能2～3オングストローム（1オングストロームは1,000万分の1ミリ）になってきた。しかしその像を実際にうつすと、いろいろの難関があることもわかってきた。

電子顕微鏡は、光学顕微鏡よりも100倍以上も小さな構造がみえるために、今迄材料科学、金属学、医学、生物学、鉱物学等で、数々の進歩がもたらされた。それは枚挙にいとまがない程だが、1、2の例をあげてみよう。金属は延性展性にとみ、しかも強じんである。これをきめているのが金属内の原子のならば方の不秩序部分（格子欠陥という）の存在一転位とか積層欠陥と言う名がついていて、この発見に筆者もイギリスの子者と共に一役買った一や、混入している異種原子との相互作用である。これらの振舞が直接目でみえるようになり、金属の特質を向上させるのに非常な貢献をした。自動車、船舶、電車、工作機械等々性能が最近益々よくな

っている陰に電子顕微鏡による材料構造研究の成果がある。医学生物学の分野では、光学顕微鏡ではみえない沢山のウイルスが発見され、これにより数多くの病気が治り、また各種の生体機能が明らかにされ、生物物理学といった学問分野が誕生し、これらの研究で我国でも学士院賞に輝く研究もなされた。

2. 原子の粒を電子顕微鏡でみること

原子の大きさは2～3オングストロームであるから、これと同じ分解能をもつ電子顕微鏡を用いると直ちにみえるように思われるが、なかなか簡単にはいかない。その理由の1番大きなものは像のコントラスト（明暗の度合）である。分解能があってもみえないことは、「暗夜のからす」や「雪面上のピンポン玉」の例でもよくわかる。逆に分解能がなくてもコントラストがつくと、その存在を認めることはできる。例えば肉眼でも、また望遠鏡を用いても恒星の大きさを認めることはできないが、夜になって背景がくらくらになると、そのコントラストがつくため星の存在を認めることができる。

さて原子の像のコントラストはどうしてできるのであろうか。電子顕微鏡で原子を見るときは、電子を10万ボルト位に加速して原子を照射する。照射された電子は原子の内で屈折して散乱されるが、吸収されないで殆んど全部でてくる。ちょうど非常に小さな透明な水晶の粒に光をあてるのと同じである。もう少し具体的にいうと、原子を目から25cm離して電子を照射して観察するとする。これは大阪城の天守閣の屋根のしゃち鉾の尾先に50マイクロンの水晶粒をおき、丁度真赤な太陽がその後側で沈みつつあるとき、比叡山の山頂より望遠鏡で観察するのと同じである。

この時は望遠鏡のピントを水晶粒にあわせると、水晶粒の像は背景の太陽の中にとけ込んで見えなくなってしまう。一般に透明なものをみ

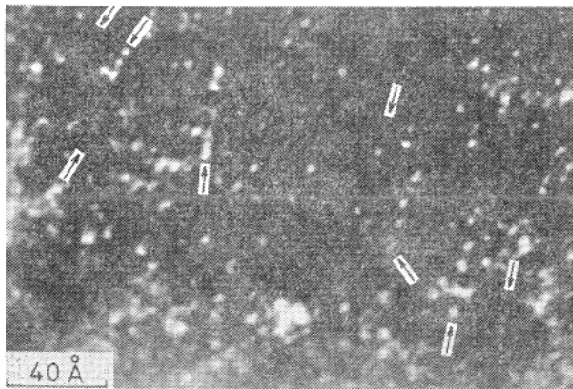
* 橋本初次郎 (Hatsujiro HASHIMOTO), 大阪大学, 工学部, 応用物理学科, 理学博士

るとき、ピントを合わせると見えなくなってしまうが、この場合も同じ現象が起こるのである。この時はピントを少しずつずらすと、光の波がすこしずれて弱いコントラストが現れ、水晶粒がすこし暗い点になり、そのまわりに環状のコントラストがつく。それでも、なかなか目に見えるコントラストにはなりにくい。原子の粒をみるには、分解能のほかにコントラストを如何にしてつけるか、ということが非常に大切となってくる。

このコントラストを上げるため透過電子波の通路に薄膜を入れたり、一部分の波を環状の紋りでとったりする工夫が、世界の各研究室で試みられたが、昭和46年迄は1個の原子をみることはできなかった。筆者の研究室では、星が夜空でみえることに想を發し、いわゆる暗視野照明方法を実施して、原子の粒をみることに成功した。これは大阪城天守閣の水晶粒を斜の横から照明して光らせ、真暗闇の夜に輝く点としてこれを観察するのと同じである。

第1図は、トリウム原子を数珠玉のように高分子でつないだ形をしているトリウムピロメリテート分子を、グラファイトの薄膜の上のせて撮影したもので、矢印の点列がトリウム原子である。トリウム以外の炭素とか水素の原子は、くら過ぎてみえない。第2図は、酸化トリウムの微結晶の中のトリウム原子の像で、六方稠密格子型にならんでいるのがみえる。酸素原子はくらくてみえない。

3. 原子の内部構造を電子顕微鏡でみること すでにのべたごとく、1個の原子は大きな原

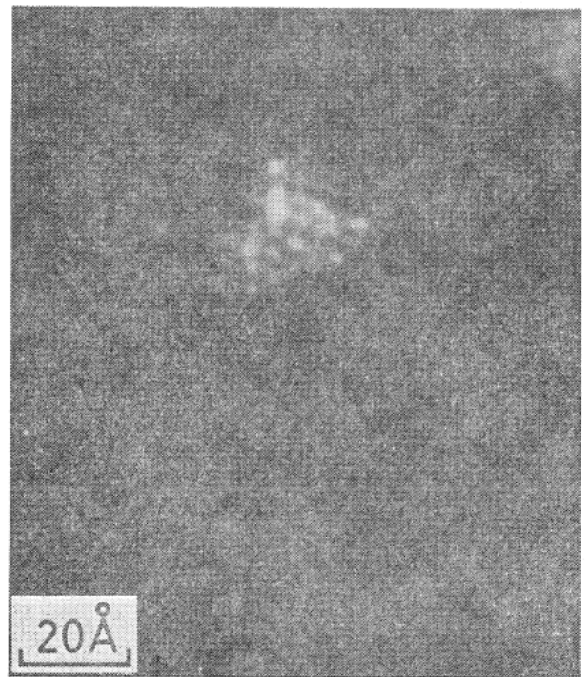


第1図 紐状のトリウムピロメリテートの写真矢印の方向にトリウム原子がならんでいる

子がやっとコントラストがついてみえる程度のものであるから、その内部の構造をみるなど殆んど不可能と思われる。しかし原子が規則正しく並んだ結晶になると、原子が積重なった方向から眺めるようにできる。そのため結晶が厚ければ充分観察できるコントラストになる可能性がある。

しかしコントラストがついても原子の内部構造を分解してみることのできる分解能をもった電子顕微鏡ができないことには、内造をみることはできない。将来のことはいざしらずすでにのべたごとく現在の電子顕微鏡は分解能においてもやっと原子1個を分解しうる程度であるから、原子の内部構造を見ることなどは思いもよらない。と言って原子の内部の像がうつらないと断念するのは早計である。

それは光学レンズで収差を充分補正すると光の波長程度のものが見えることを考えると、電子の場合は100 kVで加速された電子では0.037 Å, 1 MeVでは0.0087 Åの短波長になるので、何とか工夫すれば分解能をせめてもう一桁位改善することはできるのではないと思われるからである。現在のものに比べたら、比べものにならない位の性能の悪いピストルを用いて



第2図 酸化トリウムの微結晶、白く光るのがトリウム原子

百発百中の名人芸をやったのけたアメリカの開拓時代のガンマンは自分のピストルの性能を充分知ってその悪い所を補正して使用したものと思われる。電子顕微鏡のレンズの性能を下げている理由をよく知って、それを補正するか、それに抵触しないように使えばもっと高解像度の像が得られるはずである。(写した像の写真的収差を補正する処理が画像処理である。) 殊に結晶の場合、3 Å程度の分解能の100 kV電頭を用いて、0.8 Åや、0.72 Åや、0.51 Åの結晶格子面縞が撮影されているので、レンズ結像のキャラクリをよく知って、レンズの性能を下げないように工夫すれば可能なように思われる。最近筆者の所で試みたことをのべてみよう。

3. 1 無収差レンズによる原子像

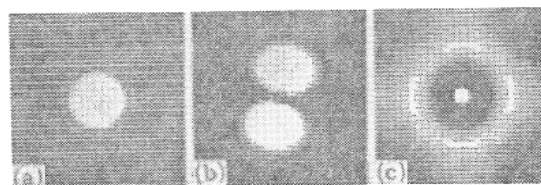
レンズに収差がなければ、その分解能は100 kVで0.02 Åとなるので直径が2.5 Å程度である原子の内部構造がうつされることになる。原子の内部は原子核と電子雲からできているので、その像がうつることになる。

ここでうつると簡単にのべたが、これはもっと慎重な表現がある。我々は光で物を見ることにならされているので、写真機で写した人物写真をみる感覚で電子顕微鏡像を判断するととんでもない間違いを起こす。電子顕微鏡では電子で物を見るのである。一般に像とは試料にあたったビームが散乱され、(散乱ビームは試料の情報をもこの時もらって出てくる)これが像面で干渉し再生されて作られるので散乱のメカニズムが像のコントラストを決める。試料に入った電子は何によって散乱されるかと言うと、電子は負の電荷をもっているので原子核と電子雲でできた静電位(ポテンシャル)の場で散乱されるのである。だから原子の電子顕微鏡像は原子内のポテンシャルの像である。しかしこれから直ちに原子のポテンシャルの形がそのままうつると考えるのはあやまりである。電子は原子のポテンシャル場のような狭い空間では量子力学的粒子として振舞うので、その振舞に応じた像になって現れることになる。今ここでは原子の大きさよりも小さい分解能の像を論じているので、入射した電子が、規則正しい原子配列をもつ結晶薄膜内の原子列でどのように散乱され、

どのような軌道を通して結晶外に出るかを、1個の原子の断面領域で考察してみよう。収差のないレンズをもつ電子顕微鏡によるピントの合った像は、試料の下面における入射電子の分布図になるので、入射電子が原子列の中をどのように通りぬけてくるかを知ることができれば、像がどのようになるかがわかる。

さて入射電子は光速度に近い位の非常な高速で結晶にとび込む。そして一瞬のうちに試料結晶の外にとび出す。この時間は非常に短いけれど、入射電子は、進行方向に直角な方向には速度成分をもたず、原子列の断面内ではあたかも、もともと原子に所属していた電子と同じ振舞をすることになる。すなわち入射電子は外から入った電子であるが、この断面でみる限りもとから原子に所属した電子のように振舞うことになる。

金の原子列に電子が入射した場合について理論計算の結果を第3図に示す。電子は少しずつ



第3図 100kV電子が金の結晶に入ったとき、エネルギーの異なるいくつかの準位にわかれ、高い方から順番に束縛準位に入る。エネルギーの高い方から1S', 2P', 2S', 3d'……などと名前をつけることができる。(a)1S', (b)2P', (c)2S', の状態の電子分布を示す。

運動のエネルギーの異なるいくつかの準位に分かれ、エネルギーの高い方から束縛準位に入る。これをみると水素の原子に所属する電子のエネルギー準位と非常によく似たものとなるので、これに倣ってエネルギーの高い方から1S', 2P'(m=0), 2P'(m=1), 2S', 3d'……などと名前をつけることができる。これは入射した電子の分布であるが、原子にもともと所属している電子と同じような分布をとることは非常に興味がある。結晶外から入った電子が、結晶内の原子列内を走っている間は、原子にもともと所属している電子と同じ振舞をするのである。

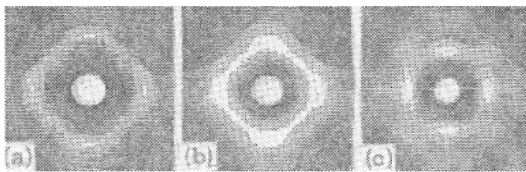
“郷に入っては郷に従え”, “ローマにいる間は

ローマ人として振舞え”と言う洋の東西に通ずる教訓を電子はちゃんと守っているのである。

“簇のよい電子”……と言うよりも、これが自然の法則なのである。

収差のないレンズを用い、くさび型結晶と特殊紋りを用いるとこの模様は像として写すことができる。以下の文章を読んで頂くと、これが実際に写される日もそう遠くないことが読者におわかり頂けると思うがここではのべずさきに話をすすめる。

さて結晶の中で第3図のようなエネルギー準位に分かれていた電子は結晶の外へ出ると、入射の時にもっていたエネルギーにもどり、第3図のように分かれていた分布が全部重り合ってしまう。厳密に言うとこれらの波の干渉図形になるのである。そのため試料結晶の厚さが異なるとかわることになるが、うすい間はあまりかわらない。これを示したのが第4図である。この



第4図 金結晶の膜厚が(a)45Å, (b)90Å, (c)360Åであるとき試料下面の1原子断面あたりに現れる電子の強度分布を示す。レンズが無収差で収りがないときの像はこのようになる。

図形は特別な工夫をしなくても普通の方法で、レンズの収差がなければうつすことができる。

以上は波動力学的な扱いによる結果を示したものであるが、古典的な粒子モデルと対比させることもできる。すなわち第4図に示したのは粒子としての電子の存在確率を示したもので、電子の結晶内通路を示しているとみてよい。

3, 2 普通の電子レンズを無収差に近くする可能性

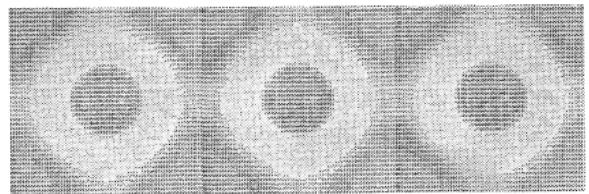
収差がレンズの分解能を下げている理由が明らかになりこれをうまく避けることができれば高分解能像を得ることができる。電子レンズの分解能を下げているのは球面収差である。この球面収差は試料を通り抜けた電子がレンズに入るとき、光軸と大きな角度をなすときは、正焦点の像面では波の位相がすすんでしまう。この

ためピントをレンズを弱く働かす方向にずらすと位相がおくれて丁度像面で位相が揃うようになる。このように調節するとかなりの大きな角度($\sim 10^\circ$ ラジアン以下)範囲まで位相が揃う。これをシェルツァー・フォーカスと呼ぶが、この位相が一様に揃う角度の最大の値に対応した分解能値が現在到達できている最高値とされているのである。

散乱角度が大きくなると、すでにのべた様に位相がずれるが、位相のずれは 2π を周期にして繰返しているのも更に大きな角度になると位相の揃う所が適当な角度に対応して次々と現われてくる。すなわちレンズには中心対称の環状のゾーンで位相の揃う所がある。いいかえるとレンズには同心環状の無収差になる領域があるので、この部分のみを通りぬけるような散乱波を出す試料の像は無収差レンズで結像したものと同じになる。結晶で散乱される電子波はいわゆるブラック反射波となり、特定の角度に散乱される。レンズの焦点を適当にずらすとこのブラック反射される多数の波をすべてこの位相の揃うレンズの領域を通すようにすることができる。この時の焦点位置はシェルツァー・フォーカスとは異ったピント位置である。

今このような条件がないかを金の結晶についてしらべてみると、ブラック反射して出てくる30~40個の波が、適当な焦点位置で試料内を真直に通る波と同じ位相に揃っていることがわかる。すなわちこれらの波は、完全に収差のないレンズで結像したのと同じ像コントラストを示すことになる。

第5図は金の190Åの厚さの膜を100 kV電子で照射したとき125個のブラック反射波が励起され、そのうち真直に通る波も含めて37

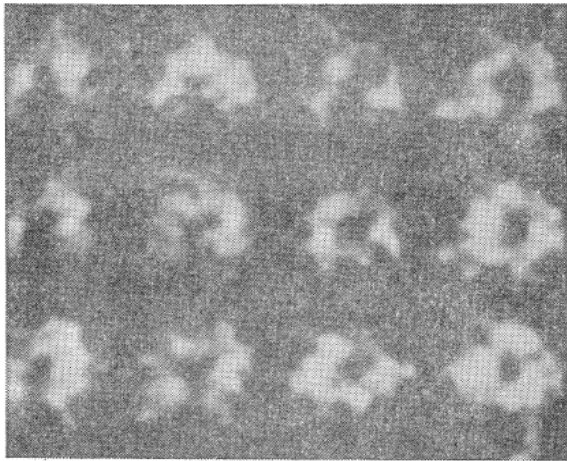


第5図 190Åの金の単結晶をCs=0.75mmのレンズを用いて553Åだけアンダーフォーカスにして撮影したときの像の単原子あたりに現れるドーナツ状コントラスト

個の波がレンズを通りぬけ結像に寄与したときの金の原子1個の領域の像コントラストである。原子1個の列の像がドーナツのようなコントラストを示すことがわかる。

3. 3 撮影の実際

第6図は約190Åの厚さの金の薄膜を筆者の所のJEM 100C型電子顕微鏡で撮影したものである。写真乳剤の粒子のため像にノイズは沢山残っているがドーナツ形のコントラストがみえる。



第6図 ほぼ190Åの厚さの単結晶膜をJEM100C電子顕微鏡で撮影した像。第5図の如きドーナツ状のコントラストがみえる。

3. 4 原子の電子顕微鏡像の内部構造の持つ意味

上にのべたごとく観察されるのは電子を用いてうつした原子（結晶内で周期的に配列している原子列）の像の内部構造である。電子顕微鏡像は入射電子が試料内よりもち出した情報が像面で再生されたものである。上に示した像は原子核と電子雲でできた静電ポテンシャルで散乱された入射電子が作った像であるから、像の微細構造は試料結晶内原子中の原子核と電子雲の像と言えが、すでにのべたことで明らかなように結晶内原子の原子核電子雲の形をそのまま、単純に投影したものでない。しかし結晶内原子の電子雲の投影と非常によく似たものになる。ただ似ているだけでなくこの像のコントラ

ストから結晶内原子の核と電子雲の構造について、詳しい情報を得られることは云うまでもない。この像コントラストは物質が異れば異って現れる。例えば金と銀は同じく面心立方格子型に結晶しその原子間隔も殆んど同じで区別しにくい。が、像の内造構造が異って現れる。これは今の所、理論計算から明らかになっているだけで、まだその写真はうつされていないが、将来そのような写真が写されるものと思われる。このようになると何れも白く輝く点としか見えなかった原子の顔に目鼻がついて、異なる原子を区別することができることになる。

電子顕微鏡による研究者の夢は少しずつ実現への道をたどっているが、すべての原子に目鼻立ちをつけて写すためには、超超高電圧の超超高分解能電子顕微鏡が必要なのでまだまだ遠い先のことである。

4. 原子像観察と物性研究

あらゆる固体材料は、それぞれの原子の結合の仕方によって特色ある性質を示し、いろいろの用途に用いられている。炭素が結合の仕方によってダイヤモンドになったりグラファイトになったりする例はよく知られているが、この時は原子内の電子の分布状況（電子雲の形）がかわっている。またX線や光や電磁波が出るのは原子内電子の急激な変化による。これらの変化に伴って原子内のポテンシャル場もかわるので、原子の像の微細構造にも変化が現われるものと思われる。これらの変化を追跡研究できるようになると、物性を利用した技術や研究に大いに貢献するものと思われる。

あとがき

表現に正確さを欠いてよみにくい点があると思われるが、少しくわしい解説は次の書を参考にされたい。

応用物理：42巻（1973）330P，45巻（1976）104P

科学：46巻（1976）266P

物理学会誌(英文)：42巻（1977）1073P