

氏 名	石 塚 和 夫 いしづかかずお
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 博 第 500 号
学位授与の日付	昭 和 53 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	理 学 研 究 科 化 学 専 攻
学位論文題目	電 子 光 学 的 分 子 構 造 解 析 理 論

論文調査委員 (主査) 教授 植田 夏 教授 竹中 亨 教授 大杉治郎

論 文 内 容 の 要 旨

一般の電子顕微鏡は、光源である電子線の波長が、原子の直径や結合距離より2桁も小さく、十分な分解能が予想されるにもかかわらず、分子や結晶の構造を直接的に決定する目的に対しては、なお多くの問題を残している。電子レンズによる結像の機構は、X線構造解析と本質的に同一であり、電子レンズの作用は、構造因子に対応する回折波のフーリエ合成を行うことに外ならない。回折法のように位相に関する情報が失われることがなく、より直接的な結果を与える利点があるが、他方対物レンズの持つ球面収差のため、回折波の位相が変化を受けしかもレンズの焦点偏位置によって敏感に左右される。一方電子線は原子との相互作用が強く、回折波は結晶内で動力学的効果と呼ばれる複雑な挙動を示し、像の解釈をさらに複雑にする。申請者は主論文でこれらの難点が像の形成および分解能に及ぼす効果に注目し、分子及び結晶の構造を、原子オーダーの解像度で決定するための方法や条件について、理論的な展開を試みた。

結晶を通過し散乱する電子の動力学的効果は従来種々の方法で取扱われて来ているが、申請者は仮想的な薄層に分けて各層を通過する度に、入射波や回折波がフーリエ変換によって受ける位相と振幅の変化を逐次計算する Multislice 法の考えに基づき、電子波の挙動を Schrödinger 方程式を解くことによって記述している。また入射波や回折波を現わす関数同志のコンボリューションを直接フーリエ変換することにより、計算を簡易化する方法を考案し、回折波の振幅と位相およびこれに及ぼす電子線の波長や結晶の厚さの効果について、実際の結晶について詳細かつ組織的な計算データを与えている。

次いで申請者は回折波が対物レンズに採り込まれたとき、球面収差と焦点変化が波の位相にどのような影響を及ぼすかを、種々な加速電圧、したがって波長について検討し、実存する分子の像がどのような状態で出現するかを、コンピューターでシミュレートし、原子オーダーの分解能を得るために必要な波長と球面収差の関係を明かにしている。動力学的効果によって像が影響を受けないために、結晶が持つべき限界条件や、許容し得る焦点偏位置の範囲などを規定することにも成功している。一方焦点距離

を僅かに変化させることで分子像が著しく変化することを指摘し、高分解能観察の時予測される新たな問題点をも提起した。

申請者は最後に、この新たな問題点に取り組み、正しい分子像を得るための新しい手法に関する理論を展開している。これは実際に分子像が得られたとき、像の強度分布を測定して2次元フーリエ変換を行い、レンズを通過した直後の回折波の振幅と位相を計算によって求め、焦点偏位量と球面収差によって受ける位相の乱れを推定して修正を施し、再び逆フーリエ変換を行うことで正しい像を再合成しようという趣旨である。此の場合正確な焦点偏位量を決定することが不可欠であるが、これは別に一連の偏位量を仮定して上記の正逆フーリエ変換を行い再合成像を作らせたとき、仮定した偏位量が実際に像撮影のときのそれと一致しないと、異常な特異点を持った合成像が出現するという事実に基づいて行われ同じくコンピューターによるシミュレーションによって証明している。

参考論文はX線構造解析に関する2編を含んで、直接的・間接的に本研究の基礎もしくは先駆をなすものであり、上に展開された手法を実際に撮影された結晶の高分解能像の解釈や新しい構造の決定に適用した2, 3の応用例も加えられている。

論文審査の結果の要旨

電子顕微鏡によって分子や結晶の構造を直接的に決定しようとする試みが最近盛に行われるようになったが、これが確立した手法となるためには、装置の安定性などの技術面の向上に加えて、電子レンズには不可避である球面収差および結像の際の焦点偏位が、終段像の状態や分解能に重大な影響を及ぼすことなど、波動光学上本質的な難点の解決がなされねばならない。また分子を固定する意味で結晶性試料を対象とした場合、像形成に寄与する透過波と散乱波が、結晶内で示す動力学的效果の影響も度外視することはできない。

申請者はこれらの諸問題を総合的な見地から理論的に解明し、実際の観測の場合試料および結像系の満たすべき諸条件を規定するとともに、正しい結果を導くための新しい手法を開発している。動力学的效果を伴う回折波と透過波を記述するに当って、結晶を仮想的な薄層に分け、各層ごとに電子波のうける位相変化を考慮する Multislice 法は先に Cowley らによって提唱されたものであるが、その計算法は古典光学的であり、且膨大な計算量を必要とし現実性に欠くらいがあった。Schrödinger 方程式に基づいて各層を通過する波の挙動を記述することに成功した申請者は、従来の手法に始めて量子論的な根拠を与えたものと解され高く評価できる。

また、透過波や回折波の振幅と位相の実際的な算出に当っては、従来見過されていた数学上の公式を適用することで、膨大な過程を極めて簡略化し得ることに気が付き、計算プログラムを完成した。これは本研究の骨子である分子の像形成を取扱う上に大きい寄与をなしたばかりでなく、電子線構造解析において、従来本質的な難点であった回折強度の計算に対しても益する所が大きい。

電子顕微鏡像の理論的取扱いにも、単原子のコントラストについては今までにも二、三の実例があったが、構造を持つ分子について、原子レベルの分解能の観点から、波長、球面収差、焦点偏位などが、終段像に及ぼす影響を組織的に取扱ったのは本研究が始めてである。これは上記 Multislice 法に関する

る基礎的開発に負う所が大きいが、これによって期待される像の状態が示された。また従来巷間に流布された原子レベルの分解能に関する学説の誤謬を指摘するとともに、真の高分解能観察に必要な、装置並に試料の保持すべき諸条件を規定したことは意義が深い。

申請者はさらに終段像が対物レンズの焦点偏位により、敏感に変化することを如実に示し、本来の目的である構造未知の分子を対象とした場合に予測される問題点を指摘するとともに、その解決法をも同時に提案している。正しい構造を反映した像を与える対物レンズの焦点位置とその前後の僅かな許容範囲を越えると、球面収差により回折波の位相が急激に乱れ、分子像は偽構造を与える。

申請者は、任意の焦点位置で得られた偽像であっても、その強度分布のフーリエ変換を、仮定された一連の焦点偏位量に基づいて修正し、計算によって再合成した像中に出現する特異点の多小を判定の規準として正像を導出し得ることを示した。これは高分解能法の問題点の一つの解決を意味するばかりでなく、回折波の位相決定に対する新しいカテゴリーを開くものとして注目されよう。

申請者が主論文に展開した新手法は、今日実際の観察にも適用され、参考論文にも明かなように、金属酸化物結晶の新しい構造の解析にも寄与し、酸素原子の位置を決定し得たことは興味深い。主論文、参考論文を通じこれらの研究成果は、内外の学界からも高く評価されている。以上の如く申請者は独創的な研究能力と、広い学識を持つことは明かで、高分解能電子顕微鏡学並にこれが深いかかわりを持つ結晶学の新しい分野の発展に多くの貢献をなしていると思われる。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。