X 線結晶学から 高分解能電子顕微鏡への四十年

平 林 眞*

1. はじめに

今年は戦後六十年の節目という。「まてりあ」の読者の大半は六十歳以下と想定すれば、戦時中の大学生活から書きはじめるのがよいと思う。戦後、苦しかったが明るく過ごした旧制大学院を経て、追いつき追い越すために走った半世紀を振り返りつつ、国際学界の先陣に立つまでの道程を記したい。途中、わき道にそれることもあるが、規則合金や金属間化合物の X 線回折と電子顕微鏡による研究を主題として、中性子回折や陽電子消滅実験についても述べ、その時々環境についてもふれるつもりである。

2. 大学院特別研究生の4年間—1950年前後

私が東大第二工学部冶金学科に入学したのは1944年9月で、戦局は悪くなる一方で勉学どころではなかった。翌年、敗戦からは休講がさらに増え、校庭を耕して芋畑にする時間が多かった⁽¹⁾。冶金教室にはあまり魅力を感じなかったので、卒業実験を共通教室(応用物理)の高木 豊研究室でやらずして貰い、学力不足のまま大学院に進むことにした。高木先生(当時助教授)は、1941年に規則-不規則変態に関する統計熱力学理論を発表し、1947年6月の金属学会分科会では「二元合金状態図の演繹」⁽²⁾を報告していた。また、金研の夏期講習会にも参加し、本多光太郎、村上武次郎両先生の講義を受けたことを伺った。

1948年春、高木先生が東京工業大学教授として新設の物理教室に転任することになり、大学院生も一緒に移籍した。現在、院生の転入学は簡単ではないけれども、同級の数人と

共にいつの間にか東工大の大学院生になっていた。ずっとあとになってから金属工学科の山田良之助教授(当時学生部長)の特段の配慮があったことを知った。

東工大では、卒論のテーマの延長で Mg-Cd と Au-Cu 合金の規則-不規則変態の比熱測定などを行い、1949年、50年に長崎誠三、間庭秀世、長洲秀夫さんとの共著論文4編を金属学会誌に発表した。このころ高木研究室では、藤田英一さんが長崎-高木式の比熱測定装置で二元合金状態図の研究をしていた。また永く Brookhaven 研究所で中性子グループを率い、惜しくも今年2月に亡くなられた白根 元さんらがチタン酸バリウムなど強誘電体の相転移について活発な研究を繰り広げていた。当時の賑やかな研究室の様子は、チタバリ開発の歴史とともに克明に記録されている⁽³⁾。

隣の研究室は、三宅静雄、本庄五郎両先生の X 線と電子回折のグループで、金属工学科の長倉繁磨さんも時々訪れておられた。三宅研に星埜禎男さん(阪大化学、仁田研出身)がおられ、デバイ写真の撮り方や、X 線回折実験のイロハを教えてもらった。大学院の数年間に、これらの優れた人々から受けた強い影響は、他に替えられない無形の財産になった。

研究室の輪講では、W. H. & W. L. Bragg の The Crystal-line State(1934年)や F. Seitz の The Modern Theory of Solids(1940年)などを読んだが、原書ではなく古本屋で探したりプリント版を使った。戦後しばらくは、海外の学術雑誌を見ることも難しく、新しい情報を知るために日比谷にあったアメリカ文化センターの図書室に通った。もちろんコピーは無かったから、論文を読みながら万年筆でノートに筆記した。今も手もとに残っている1冊には、T. S. Kê の内部摩擦の論文(1947年)がある。

1950年には、X 線回折で Au₃Cu の規則格子反射を検出し

* 東北大学名誉教授、北見工業大学名誉教授

The Forty Years from X-ray Crystallography to High Resolution Electron Microscopy; Makoto Hirabayashi

Keywords: long-period superstructure, interstitial order, metal hydride, intermetallic compound, Fermiology, crystal structure analysis, historical review

2005年4月27日受理

た。この頃の仕事については、以前にも書いたので、ここでは省略する⁽⁴⁾。

3. 長周期規則合金の X 線構造解析

(1) 1951年10月に金研の小川四郎研究室の助手となり、X線回折を本業とすることになった。小川先生は最年少の教授で、渡辺伝次郎さんとともに水平型の電子回折装置を使って、真空蒸着法で作った Cu-Au や Cu-Pd 合金薄膜の長周期規則構造を研究しておられた。X線関係では、戦前からの実験装置を使ってデバイ写真法による研究が行われていたが、全般に沈滞ムードを感じた。

X線実験の入門には、「X線金相学」⁽⁵⁾や「X線結晶学」⁽⁶⁾が役に立った。前者には、大日方^{イチジ}一司先生が旅順工科大学在職中(1929-31年)に研究した Cu-Al 合金の共析変態に関する結果が詳しく記されていた。また、三宅先生の「X線の回折」⁽⁷⁾は、なんども読み返した記憶がある。

新しい設備を買う研究費の余裕もなく、もっぱら工場を活用して装置を作った。大学院時代の経験をもとにして、長崎-高木式比熱測定装置や開放型 X線発生装置(図1)をはじめ、ラウエ写真用のフィルムカセットや単結晶試料用ゴニオメーターなども工場で作ってもらった。また研究室の片隅に、写真現像用の暗室をベニヤとカーテンで作り、天井には製図板を乗せて仮眠用ベッドとした。この方式は1970年代まで徹夜の院生諸君に活用されていたように思う。

1950年代後半には、X線装置も一応整って単結晶による実験をはじめた。まず、AuCu 合金の不規則状態から $L1_0$ 型に規則化する初期段階で強い散漫散乱が現れることを見つけ、その原因が立方から正方への格子ひずみであることを示した(1956年)。その後 Cu_3Pd (1957年)、 Ag_3Mg (1958年)、 Au_3Zn (1959年)などの一次元あるいは二次元の長周期規則構造の解析結果を報告した。これら一連の実験は、逆位相長周期規則構造が蒸着薄膜特有のものでなくバルク合金の結晶構造として存在すること、および逆位相周期は組成(価電子濃度)に依存し一般には非整数となることを実証したものであ

図1 開放型 X線管(1950年頃)。

った。しかし、フィルムに記録したのは限られた逆格子断面だけで、X線回折強度の定量的な評価は出来ず、結晶構造解析としては不十分であった。単結晶試料の回折強度測定からフーリエ解析法で電子密度分布を求めるには、ワイセンベルグカメラが必要であったが、予算の工面ができて購入されたのは1960年以降であったと思う。1965年に発表した Au_3Cd の電子密度分布(図2-a)は、国内では最初の合金結晶の X線フーリエ解析であり、岩崎 博さんの努力の産物であった。これらは、小川研究室関連の研究成果集⁽⁸⁾にまとめている。

1950年代半ばに、共通設備として回転対陰極の強力 X線発生装置(徳田製作所製)が購入されたが、回転部の真空保持が悪く使い勝手は良くなかった。また1960年ころに、初めてデフракトメーター(GE-XRD5)がアメリカから輸入され共同利用に供された。この装置は長周期構造の解析には不向きであったが、その水平型ゴニオメーターは後に中性子回折の実験装置を作る上で参考になった。

X線回折で逆格子断面を歪みなく撮影するプリセッションカメラを購入できたのは、1970年代になってからである。このカメラが威力を発揮したのは、Co に 1-5 at%Fe を加えた合金で最密原子面の積層が ABAC の二重最密六方構造(dhcp)が存在することを明らかにした研究であった(1972年)。これは Co-Fe 合金で異常な結晶磁気異方性を見出し、その原因を究明していた脇山徳雄さん(工学部)との共著論文になった。

不十分な装置で実験した昔から考えると、現在の解析用ソ

図2 Au_3Cd のフーリエ解析図(a)と超高压電子顕微鏡写真(b)。

フト付きコンピュータ制御自動回折計は、ブラックボックス化していて実験の楽しみや苦しみを味わうことは難しく、教育には不向きで、誤った結果を鵜呑みにする恐れもあるのでとは危惧している。

(2) ここで1950年代の金研の状況について、多少補足したい。この頃は転位論研究の勃興期で、金研では鈴木 平、鈴木秀次、藤田英一さんなど若手助教授や助手が集まって勉強会(塑性論雑誌会)を開いていた。この会について、鈴木秀次さんが遺された記事を紹介する⁽⁹⁾。

「金研は非常に固い研究室制度を維持していたが、この制度は転位論の発展期には役立たず、その枠をはみ出した研究者集団が重要な役割を果たした。終戦後の困難な時代で、研究設備や研究費を含めた意味で研究室を完全に管理することができなかったために、このような制度的裏づけのないグループが活動できたのだと思っている。その後研究費や研究設備の充実とともにこのグループの主要メンバーは金研内で研究を続けることが困難になったり、より良い研究環境が必要になって全国に四散した」。

大学や研究機関の新設が相次いだ時期であったが、優れた若手研究者が国内あるいは国外に移った激動期の状況を記録している。私は取り残されたような気分を感じていた頃、S. Weissmann 教授(Rutgers 大学)の研究室に留学しておられた井村 徹さんからお誘いがあり、喜んでお受けした。1959年夏に、立川基地から米軍将兵と一緒にプロペラ機に乗って、太平洋の島伝いに渡米した。2年余の滞米期間は、藤田広志さんや中島耕一さんなども多少重なり、収束 X 線回折と透過電子顕微鏡の実験をやった。与えられたテーマは、亜鉛単結晶の表面に圧痕をつけ、その周辺のひずみを収束 X 線回折法で調べるというものであったが、これと並行して電子顕微鏡の仕事を始めた。

4. 電子顕微鏡の事始めと「規則格子と規則-不規則変態」

(1) 1951年、小川研究室では池田健二さんが熱陰極放射型顕微鏡を用いて、チタンの α - β 変態のその場観察をやっていた。この装置は、戦後間ないころ本多先生が陸軍の研究機関に「電子顕微鏡」があるとの情報を得られ、その指示で広根・小川両先生が貰い受けたものであった。本多先生はマルテンサイト変態の組織観察に使うことを考えておられたという。図3は日比忠俊研究室(旧科学計測研究所)のものであるが、これとはほぼ同型であった⁽¹⁰⁾。試料表面にBaOを塗布し、裏から加熱して放射される電子束を電磁レンズで拡大する方式の高温顕微鏡で、倍率は百倍程度であった。金研における「電子」顕微鏡の第一号と言えるかもしれない。

1952年ころには、公称加速電圧50 kV、分解能3 nmの電子顕微鏡(HU-7)が設置されたが、蒸着薄膜の観察と電子回折が主で、やや厚い試料の透過観察は出来なかった。アメリカでは、当時の主流であったSiemensかRCAあるいはPhilips製の電子顕微鏡が使えるかと期待したが、日立製の

図3 熱陰極放射電子顕微鏡(日比研究室, 1939年頃)。

HU10を使う巡り合わせになった。国産の電子顕微鏡が海外に進出し始めた時期で、駐在技術者のメンテナンスサービスは手厚かった。日本から持参したAuCu試料を使って、規則化過程を調べることにしたが、真空度が上がらず加速電圧100 kVをかけられないことも多かった。また電解研磨による試料作りに苦労したが、規則化初期に散漫散乱とツイード模様が出ることや、その後の双晶形成などを観察できた(1962年)。ツイード模様は、後に強磁性規則合金(L1₀型)CoPtやFePdでも観測されている。

帰国してから数年後、金研に100 kV電子顕微鏡(HU11)が共通設備として設置されたが、他よりだいぶ遅れたように思う。それを使って稔野宗次さん(阪大)のグループと協力して、ニクロム系Ni₂Crの規則構造や超転位を研究した(1969年)。またAu₃Cdについて新しい最密六方晶長周期規則構造を見出したが、これは面心立方晶を基礎とする長周期規則構造とは別のカテゴリーに属するものであり、里洋さん(Ford Motors 研究所)の興味を惹き、共同研究に発展した(1969, 1970年)。その後、Cu-Sb合金(18-20 at% Sb ϵ 相)でも同様の最密六方晶長周期規則構造を見出した(1972年)。また、Ni₃V(D0₂₂型)-Co₃V(六方)系の擬二元金属間化合物物に一連の長周期積層構造が現れることを見出し、二波格子像法によって積層周期を解明した(1973年)。

(2) 米国から帰国して間もなく、金属学会の「金属学新書」シリーズに規則格子合金について書いてはどうか、というお奨めを頂いた。すぐに、Progress in Metal PhysicsにあったH. Lipsonの論文⁽¹¹⁾を思い浮かべた。これは1950年の発行で、すでに10年以上も前のもので、しかも日本における研究には一切触れていないので、最近のデータを盛り込んだ総説を書くことは有意義と考えた。特に、長周期規則合金の構造解析が一段落し、里-Tothと立木-寺本の理論が発表され、また規則合金や金属間化合物の降伏強度の逆温度依存性について種々のモデルが提案されていた時期であったので、

岩崎 博さんに協力をお願いして早速執筆にかかった⁽¹²⁾。規則合金の結晶構造を分かり易い図面にすることや、透過電子顕微鏡観察の新しい結果を載せることなどに時間がかかった。今から見ると、磁性と規則格子の関連、三元規則合金や実用材料に関する記述が欠けているなど不十分な点が目に付く。「金属学新書」は、売れ行きが悪かったのか、あるいは編集方針の変更のためか、3巻だけで終わってしまった。講座シリーズとは違ったモノグラフ的な出版物は、研究者集団としての学会にとって大切な知的財産であると思うと残念な気がする。

5. 中性子回折と陽電子消滅実験

(1) 中性子回折は、金属中に侵入した水素、炭素、酸素など軽元素の格子位置を決定する重要な手段であるが、日本での研究は欧米より10年以上おくれた。1960年代から、日本原子力研究所の原子炉に取り付けた中性子回折装置(TOG, 東北大-大阪大-原研)を利用して、高融点遷移金属と軽元素との侵入型合金の研究を始めた。まず Ti-O 系について、酸素の格子間位置や存在確率の濃度および温度依存性を明らかにし、侵入型合金の規則構造と規則-不規則変態温度を決定した。幸い東レ科学技術研究助成費を貰うことができ、これで単結晶用ゴニオメーターを作製した。中性子回折計は、パンチドテープで計数管を制御する方式で、温度変化の測定は人手を要する徹夜仕事であった。中性子回折の結果と熱力学的計算や電子回折、比熱測定の結果とともに一連の論文とした⁽⁸⁾。

当時ソ連の I. I. Kornilov らは、Ti-O や Zr-O 系の一次固溶体中に Ti_6O , Zr_6O という化合物(suboxide)の存在を主張する論文を発表していた。彼らとの間で別刷交換をしたところ、1968年5月にモスクワで開かれた‘D. K. Chernov による鉄鋼の相変態発見100年記念シンポジウム’⁽¹³⁾に招待されるとのレターを受け取ったが、冷戦の最中でビザ取得も容易でない事や、ロシア語の講演では何も分からないであろうと考え辞退した。その後7月にマンチェスターでの相変態の国際会議で Ti-O の論文を発表し、その帰路ソ連に入って、Baikov 金属研究所に Kornilov (図4)を訪ねた。研究所内は夏休み中で閑散としていたが、モスクワ市街に展示されたチタン製ロケットの実物には驚かされた。スプートニクで意気盛んな時であったが、高融点金属の研究が航空宇宙産業の基盤になっている実態を認識した。数年後に協同研究者から Kornilov 教授急逝の知らせが届き、以来交流が絶えたのは残念であった。

これより少し前、互いに隣接する原子番号をもつ金属同士からなる三元合金 Cu_2ZnNi (洋白)の結晶構造を、星塾さん(東大物性研)の協力を得て中性子回折で調べた(1965年)。可能な三つの規則配列モデルを提案したが、十分な強度が得られず確定的な結論までには至らなかった。1980年代の入ってから、オランダのグループが Zn の同位体を用いた実験で、規則構造を決定したと聞いたが、その論文は残念ながら

図4 I. I. Kornilov 教授, Baikov 金属研究所前, 1968年7月。

手もとに見当たらない。また、1970年代後半には、東北大学原子核物理学研究施設(核理研)のパルス中性子源を用いて、 Cu_3Mn 単結晶の短範囲規則構造の解明を試み、モンテカルロ法で原子配列モデルを提案した(1978年)。この合金については、その後も詳しく解析されているようであるが、当時の実験設備や解析ソフトとしては満足できる結果であったと思う。

1970年代には、Zr-O, Hf-O 系や V-O 系の侵入型規則構造と規則-不規則変態の研究を行いつつ、重心を次第に遷移金属-水素系に移した。V-H(D), Nb-H(D), Ta-H(D)系における H あるいは D の存在位置と配列の温度変化を中性子回折法で調べ、いくつかの重要な知見を得た。特に、V-H, V-D 系の状態図と規則構造における同位体効果の発見⁽¹⁴⁾, V_2D のフーリエ解析による D の存在密度分布の決定、単結晶 $\alpha VD_{0.3}$ および $\alpha NbD_{0.2}$ に対する一軸応力効果の検証(図5)⁽¹⁵⁾, およびアモルファス Ni-Zr 合金中の H の局在モードと存在位置の決定などは記憶に残る実験であった。もう一つ付け加えるとすれば、Argonne のパルス中性子源を使った実験で、 Ta_2D の規則-不規則変態が β_1 - β_2 - α と二段階で起こる機構を解明したことを挙げたい(1984年)。金属-水素系の研究は、水素貯蔵材料や燃料電池の開発だけでなく、基礎的にも引き続き追求すべきテーマであろう。

表1は研究した侵入型規則合金の一覧である。侵入型合金は、低温では格子間原子の反発相互作用で規則配列が安定となるが、温度上昇につれて段階的に不規則固溶体に変態する。このような規則構造と規則-不規則変態は、多くの侵入型合金に普遍的な現象と認められ、材料科学および工学の百科事典に載録された(1986年)⁽¹⁶⁾。

(2) ここで結晶構造の研究から離れて、規則合金および金属間化合物の電子構造に関する研究について述べたい。1974年頃から、材料試験炉利用施設(現量子エネルギー材料

図5 NbD_{0.2}の差分フーリエ解析図，無負荷の状態ではDは4面体位置に等しく分布(a)．[001]方向に引張応力を加えると，4d位置の分布確率が増加(b)，圧縮応力を加えると8j位置の分布確率が増加(c)．

表1 侵入型合金における規則構造の研究．

合金	金属格子	格子間位置	規則相	年	研究方法
Ti-O	hcp	oct	$\alpha'' < 530^\circ\text{C}$ $\alpha' < 800^\circ\text{C}$	1969	ED ND TEM
Zr-O	hcp	oct	$\alpha'' < 450^\circ\text{C}$ $\alpha' < 800^\circ\text{C}$ s.r.o. $> 800^\circ\text{C}$	1970 1985	ED XD ND ND
Hf-O	hcp	oct	$\alpha' < 450^\circ\text{C}$	1972	ED
V-O	bct	oct	$\beta\text{VO}_{0.1-0.3}$ $\beta'\text{VO}_{1/8} < 500^\circ\text{C}$ $\beta''\text{VO}_{3/16} < 400^\circ\text{C}$	1973	ED XD TEM
V-H	bct	oct	$\beta_1\text{VH}_{1/2} < 170^\circ\text{C}$ $\beta_2\text{VH}_{1/2} 170-194^\circ\text{C}$ $\delta\text{VH}_{2/3} < -50^\circ\text{C}$	1973	ND XD
D	bct	oct	$\beta\text{VD}_{1/2} < 130^\circ\text{C}$	1989	ND
Ta-H	p. bct	tet	$\beta_1\text{TaH}_{1/2} < 38^\circ\text{C}$ $\beta_2\text{TaH}_{1/2} 38-59^\circ\text{C}$	1975	ND XD
D	p. bct	tet	$\beta_1\text{TaD}_{1/2} 54^\circ\text{C}$ $\beta_2\text{TaD}_{1/2} 54-58^\circ\text{C}$	1984	ND

oct：八面体位置 tet：四面体位置 p. bct：擬体心正方
s.r.o.：短範囲規則 ED：電子回折 XD：X線回折
ND：中性子回折 TEM：透過電子顕微鏡

科学国際研究センター)で陽電子消滅角相関法による二元合金のフェルミ面に関する一連の研究を行った。面心立方構造のCu-Ni, Cu-Pd系，および最密六方構造のMg-Cd系について，種々の濃度の合金単結晶を作り，陽電子・電子対消滅により生じる γ 線の角相関の結晶方位依存性を測定して，これら合金のフェルミ面に関する直接的な情報を求めた。規則構造生成にともなうスーパーゾーンは検出できなかったが，単結晶MgCd₃規則合金については，小川恵一さん(金材技研)のグループとの協力で，ドハース・ファンアルフェン効果の実験が行われ，フェルミ面の形状がより詳細に解析された(1985年)。また1982年には，Ag₂AlとCu₅Geと近似される組成のHume-Rothery型電子化合物(最密六方構造 γ 相)の陽電子消滅法によるフェルミ面の決定を試みた。価電子濃度比 e/a が1.4から1.8の範囲にある合金のフェルミ面の形状変化とブリルアン・ゾーンとの相互作用が明らかに示され

た(17)。

6. 高分解能電子顕微鏡による研究

原子レベルの高分解能観察を目的とする超高圧電子顕微鏡(JEM1000)が，東北大学の共同利用設備として活動を始めたのは1976年である。これにより，規則合金や金属間化合物に関する原子レベルの研究は大きく前進し，Au-Mn, Au-Cd, Au-Mg系などの長周期規則合金における金属原子列を直接観察することが出来た(18)-(20)。図2-(b)はAu₃Cdの規則構造像で，白点がCd原子位置に対応し，同図(a)のフーリエ解析図と合致している。また，Au-20-25 at%Mn合金については，渡辺伝次郎グループ(理学部物理)との協力で，D1a型原子配列(Au₄Mn)とD0₂₂型原子配列(Au₃Mn)とが整合的あるいは不整合的に混合した種々の規則構造となることを明らかにした。さらにAu-Cd合金の最密六方長周期構造において，非整数逆位相境界や最密原子面の積層長周期など，いくつかの新しい発見があった。これらの結果は，国際会議での招待講演や日米セミナーなどで発表された(1979, 1980年)。

超高圧高分解能電子顕微鏡法は，配位四面体が最密充填した構造を持つ金属間化合物Co₇Mo₈(μ 相，P相)やNb₃Sn(A15型)の研究にも用いられ，個々の原子像は識別できないが，配位多面体の配列状況から積層不整や双晶の存在を明らかにした(1983年)。また，液体ヘリウムによる試料冷却装置を試作し，超伝導化合物V₃SiおよびVRu(B2型)の低温観察を行い，超伝導転移点よりやや上の温度で起こる立方-正方格子変態を観察した。ツイード模様が生成・消滅する過程を追跡し，格子ひずみによる前駆現象であることを明らかにした(21)。

また200 kV電子顕微鏡(200CX)の加熱装置を用いて，Ag₃Mgにおける一次元非整合規則構造の生成過程を格子像法で動的に観察し，逆位相境界の移動や生滅を追跡した。これは里洋さん(Purdue大学)との最期の共著論文となった(1987年)(22)。

1980年代後半には，超高圧高分解能電子顕微鏡は，200あるいは400 kV級の高分解電子顕微鏡とともに，多方面の材