

機関番号：32607

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008～2010

課題番号：20550020

研究課題名（和文） 小型で可搬な気体電子回折装置の開発

研究課題名（英文） Development of a small and portable gas-electron diffraction apparatus.

研究代表者

江川 徹 (EGAWA TORU)

北里大学・一般教育部・教授

研究者番号：50201364

研究成果の概要（和文）：小型の走査型電子顕微鏡を改造して、小型で操作の簡便な気体電子回折装置を製作した。改造に際しては、走査型電子顕微鏡の本体及び内部の部品を直接加工することをせず、新たに製作した部品を元の部品と交換するようにした。そのため、部品を元に戻せば、そのまま元の走査型電子顕微鏡として使用可能である。走査型電子顕微鏡から電子回折装置への変換は、調整も含めて1～2日で完了する。逆の変換は数時間で完了する。

研究成果の概要（英文）：A small and easy-to-use gas electron diffraction (GED) apparatus has been made by modifying a small scanning electron microscope (SEM). The modification has been carried out in which the original inner parts of the SEM had been replaced by some new parts that have been made in this project. So the new GED apparatus can be change back into the original SEM apparatus. The change from the SEM to GED apparatus takes a couple of days including the setup and adjustment. The reverse change takes only a couple of hours.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2009年度	500,000	150,000	650,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：分子構造，気体電子回折，装置開発，小型化，走査型電子顕微鏡

1. 研究開始当初の背景

気体電子回折法は、気体分子の構造を精密に測定するほぼ唯一の実験手段であり、50年以上の歴史を持っている。しかしながら、近年では必ずしも活発に用いられてはいない。

この原因として、一つには分子軌道法や密度汎関数法などの理論計算の手法によって、ある程度の確度で分子構造の予測ができるようになったことがある。しかしそれだけで

なく、気体電子回折の実験手法の側にも、それが広く用いられない理由がある。それは装置の問題と解析法の問題である。

（1）装置に関しての問題点の第一は、市販の装置が存在せず、一台一台、研究組織ごとにいわば「手作り」で作られている点である。装置の設計には、実際に気体電子回折法の実験に携わった経験が最低限必要で、製作も含めるとかなりの日数と費用が必要である。こ

のことが、気体電子回折法への研究者の新規参入を妨げる原因にもなっている。

(2) 装置の問題点の第二は、上記のような事情から、あまり自動化の進んだ装置が作れないという点である。そのため、例えば市販の種々の分析装置と異なり、操作に熟練を要することになる。研究組織によっては、装置の操作だけを専門のオペレーターに任せている所もある。

(3) 次に解析の問題であるが、これまでの気体電子回折の実験では、実験が完了してから実際の分子構造の決定まで、試行錯誤しながらの数ヶ月の解析を要した。これも装置の製作や操作と同様に、経験を要する作業である。

以上まとめると、気体電子回折という実験手法の問題点は、それが良くも悪くも「職人芸」の世界であるということである。これは必ずしも気体電子回折だけの特徴とは言えず、物理化学的な実験手段においては、装置が手作りであったり、操作に習熟を要するという事は、ある程度共通した特徴ではある。しかしながら、例えばX線回折や種々の分光的分析法において、操作の簡単な装置が市販で用意され、結果が出るまでが半ば自動化されているという事情と比べると、対照的といえる。気体電子回折法が、汎用的な実験手法となるためには、このような状況を改善する必要がある。

2. 研究の目的

本研究では、上記の背景に鑑み、気体電子回折法を新しいスタンダードな実験手法としてとらえ直すため、「どこでも誰でも利用できる」汎用性のある実験手法として生まれ変わらせるための第一歩を踏み出すことを目的とした。すなわち、NMR や赤外分光の装置のように、ある程度の規模の研究機関に標準的な測定装置の一つとして備えられ、対象分子の構造決定を必要とする研究者自身によって操作され、信頼できる結果が簡単に得られることを目標に置いた。具体的には、そのために大幅に小型化して簡単に使える新しい装置のプロトタイプ製作と、半自動化したデータ解析用プログラムの作成を目指した。

本研究の計画段階で目指した装置について、備えるべき特徴を以下に示す。

(1) まず、装置全体を可能な限り小型化し可搬にする。実験室に広いスペースを占めて恒久的に据え付けるのではなく、例えばクラスターの構造決定をめざすならクラスター

の生成装置のところへ運んで接続するようなフレキシブルな使いかたが出来るようにする。そのため、ユニット化した構成とする。

(2) 実験後、すぐに結果が確認できるようにする。そのために、散乱電子強度の測定に従来のような写真乾板やフィルムを使わないようにするのは当然だが、一部で使われている冷却CCDではなく、近年飛躍的に性能が向上してきたデジタル一眼レフカメラの使用を試みる。これは測定の効率化だけでなく、乾板送りの機構を省けることにより(1)の装置の小型化にも、下記(4)の部品点数の抑制、量産化にも寄与する。

(3) 装置の操作も解析も誰でも出来るように簡単にする。そのため、今まで実験操作や解析において職人芸的な経験を要した部分の大半を、コンピュータープログラムによる装置の自動制御・解析の半自動化によって行なうようにする。

(4) これら全体のシステムを参考にして、同等な性能のものが簡単に他の研究者によって製作できるようなものとする。さらに、将来的な量産の可能性も視野に入れたものにする。そのため、部品点数を少なくするなどの工夫をする。

3. 研究の方法

実際の研究方法は、当初の計画とは異なる部分が生じた。当初の計画では、電子顕微鏡用の電子銃や排気系を含めて現有のものを流用して、装置の鏡頭部を製作することになっていた。また高圧電源は、以前所属した研究機関において予備として購入したまま全く使用せずにいたものを用いることを考えていた。しかし作業に着手した時点になって、電源と電子銃を接続するケーブルおよびコネクタの入手が、電源メーカーによる製造中止とその後のメーカーそのものの吸収合併による消滅によって、事実上不可能になっていることが判明した。この時点で、可能な限り現有の機器や部品を流用するという当初の計画に必ずしもこだわらず、高圧電源・ケーブル・電子銃までを入手する方策を種々検討した。その結果、最終的には国内メーカーの中古の走査型電子顕微鏡を購入して、その高圧電源・ケーブル・電子銃・鏡頭部ならびにこの部分を排気する真空ポンプまでを流用する事に決定した。

入手した走査型電子顕微鏡の鏡頭部は最初の計画のものに比べ、格段に小型化されており、これを用いることで、最終的には本研究の目的の一つである装置の小型化が、より確実に達成できるものと期待された。また、

鏡頭部が小型であることの利点を活かすため、全体の構成を申請時に計画したような、電子ビームが水平方向に走るものから、垂直に走るものに変更することを考え、全体的な設計変更を行った。

改造に際しての基本方針として、走査型電子顕微鏡の本体及び内部の部品を直接加工することをせず、試料ステージなどの、本来の電子顕微鏡としての部品を取り外し、新たに製作した部品と交換するようにした。これは、部品を元に戻せばそのまま元の走査型電子顕微鏡として使用可能な状態にするためである。言い換えれば、「走査型電子顕微鏡を気体電子回折装置としても使用可能にするためのオプション部品」を製作することにした。

内部に組み込む部品の主な構成としては、①試料気体を電子ビームの横から噴出するためのノズルとそれを支えるフレーム、②散乱した電子を光にかえる蛍光板、③蛍光板からの光を装置外に導くためのミラー、である。

上記の中で特徴的なものは③のミラーである。電子ビームは上から下に垂直に走るのので②の蛍光板は電子顕微鏡底部に水平に置かれる。この光をビームの後方（すなわち底面）から取り出そうとすると大幅な改造が必要となり、前述の基本方針通りにならない。そこで、蛍光板からの光を、蛍光板上部に斜め 45° の角度で置いたミラーで前方に反射させ、電子顕微鏡装置前面に設けた窓から取り出すようにした（図1）。装置前面には元々試料ステージ取り付けのための大きな開口部があるので、本体を加工する必要は無い。

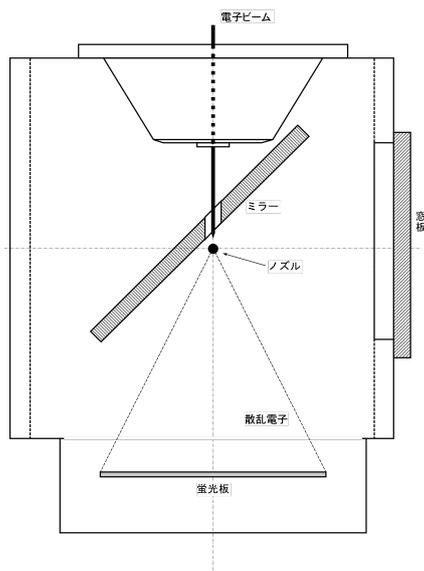


図1 装置概略図

従来型の気体電子回折装置には回転セクターが備え付けられているが、同等の効果をデジタルカメラの測定値に対する数値計算で得ることにして、取り付けないことにした。

その他に外部の部品として、本体の前にデジタルカメラを固定し、カメラの光軸の位置や向きを微調整するためのステージを作ることにした。

4. 研究成果

装置の全景を図2に示す。真鍮製の前扉とガラスの窓は今回製作した部品である。



図2 装置全景

内部の主要な部品の写真を図3と次頁の図4に示す。

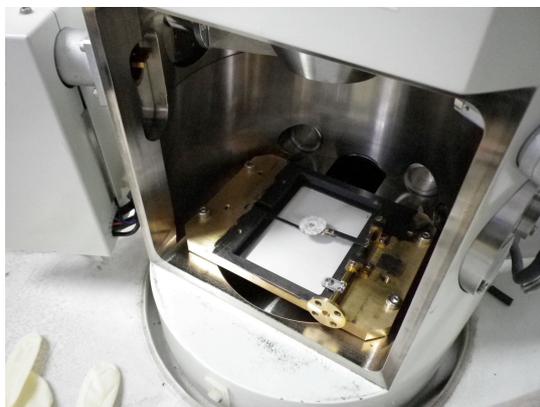


図3 電子顕微鏡装置に組み込まれた蛍光板など



図4 ミラー、ノズルなど

この装置を用いて、以下のように動作確認などを行った。

(1) 当初は、電子ビームとノズル先端の位置合わせには、従来の気体電子回折で用いられてきた、金箔による散乱を利用した方式を採用する予定であった。しかし、走査型電子顕微鏡が備えている二次電子検出システムを利用することで、あたかも電子銃の位置からノズルを見下ろしたような画像が CRT に表示されることがわかった。そのため、金箔を用いる必要がなくなり、装置外から金箔を操作して電子ビームの途中に出し入れする機構も不要になった。その画像の例を図5に示す。ノズル先端部、ノズルスリット出口、蛍光板中央にあるビームストッパーの穴が映っている。なお、この図は、まだノズルの位置合わせが正しくできていない段階のものである。



図5 ノズル先端の SEM 像

(2) 全体のシステムを簡便にするために、装置外からノズル位置を微調整する機構も

廃した。そのため、上に示した画像を確認しながら、一々ノズルシステムを装置外に取り出して位置調整をし、再び装置内に戻して電子ビームを出して位置調整、という手順を踏む必要がある。しかし従来の大型の気体電子回折装置で数時間かかった、真空のリーク・再排気・電子ビーム出し、というシーケンスが、わずか十数分で行うことができるようになり、この方法での位置合わせが極めて効率的であることがわかった。また、電子ビームの位置の安定性が従来の気体電子回折装置とは比較できないほど向上していて、一度ノズルの位置合わせをしておけば、事実上、それ以降は位置合わせの必要が無いこともわかった。これは、当初の目標であった「誰でも使える簡便な操作性を備えた装置の開発」という目的を満たすものであり、初年度において方針を「一からの装置製作」から「走査型電子顕微鏡の流用」に変更したことの妥当性が確認された。

(3) 本来、気体電子回折では電子ビームは静止させなければならないが走査型電子顕微鏡では電子ビームは常に掃引動作をしていて、静止させることができない。しかし、電子顕微鏡としての倍率を5万倍以上に設定することで、掃引範囲を数 μm 程度にすることができた。これは実質的にはむしろ従来の気体電子回折の典型的な電子ビーム径(数十 μm から 100 μm 程度)よりはるかに小さい値になっていて、問題は無いと思われる。

(4) 装置の基本的な性能を表す数値を記す。

- ① 電子の加速電圧: 30 kV (波長 $\lambda = 0.07 \text{ \AA}$)
- ② カメラ距離: 85 mm
- ③ 散乱パラメータ範囲: $2.6 < s < 41.2 \text{ \AA}^{-1}$
- ④ ノズル径: 0.2 mm (i.d.)

カメラ距離、ノズル径ともに従来の気体電子回折装置に比べてかなりコンパクトなものになっている。一方、散乱パラメータの範囲は、従来の典型的な装置に比べて遜色ないものになっている。

(5) 加速電圧約 30 kV の電子ビームに、ノズルから四塩化炭素 (CCl_4) を 30 Torr の押し圧で噴出させた。蛍光板上に、散乱電子によるハローが、設計通りにミラーによって正面の観測窓を通して、やや不明瞭ながら観察された。この時のビーム電流は、測定機構を備えていないので不明だが、ロード電流が 100 μA 程度であることから、1 μA 程度は出ていたと考えられる。

(6) 現在の所、この装置の排気系は走査型

電子顕微鏡装置が元々備えていたものを使用しており、真空トラップも内蔵されていない。これらについては早急に、排気ポンプの接続と、小型の真空トラップの組み込みを行う予定である。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

江川 徹 (EGAWA TORU)

北里大学・一般教育部・教授

研究者番号：50201364