

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 3 日現在

機関番号：32621

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2012

課題番号：22550022

研究課題名（和文） 気体電子回折装置の新規ノズルとデータ検出系の開発

研究課題名（英文） Development of the new nozzle and detector system in the gas-phase electron diffraction apparatus

研究代表者

久世信彦 (KUZE NOBUHIKO)

上智大学・理工学部・准教授

研究者番号：80286757

研究成果の概要（和文）：

本研究の目的は「気体電子回折装置の多機能化」である。気体試料を電子回折装置の真空チャンバー内で噴き出すため、ノズルの新規製作を行い、多目的な実験用途に対応できるよう、その操作性を高めた。同時に回折データ検出系の開発を行った。具体的には真空装置内に XYZ ステージを組み込むことによって、電子ビームに対するノズル位置の微調整が格段に向上した。またステンレスパイプと石英ガラスを組み合わせた高温熱分解システムを作製し、真空チャンバー横にこれを設置し、XYZ ステージと接続した。そして新規開発したノズルを用いて気体電子回折の実験を行うことが可能となった。

研究成果の概要（英文）：

The purpose of this research project is the renovation of the gas-phase electron diffraction apparatus. In this project, we have designed and made a new nozzle system for the jet gas samples in the vacuum chamber of the apparatus, have modified for better handling and multifunctional capability. We have also developed a new detection system of the diffraction patterns. The introduction of new XYZ-stage manipulator has made it easier to get the precise control of the nozzle. We have developed the high-temperature-pyrolysis vacuum line, made from the quartz tube and stainless-steel pipes. This system have been settled beside the diffraction chamber and it was connected to the nozzle on the XYZ-stage. Finally, we have constructed the prototype apparatus using the new nozzle and have carried out some experiments to observe the diffraction pattern of small molecule in the gas phase..

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2011 年度	500,000	150,000	650,000
2012 年度	500,000	150,000	650,000
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

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

## 1. 研究開始当初の背景

気体電子回折はマイクロ波分光法と並び、気体状態の精密な分子構造を研究する有力な実験手法である。

真空装置内で気体分子が高速電子と弾性散乱することによって回折像が得られ、それを解析することで、原子間距離を 0.1 pm のオーダーで直接的に決定できるという、高い実験精度をもつ。

しかし (1)試料の気化、(2)短寿命分子の回折像の測定が困難、(3)データ解析にあたっては回折像に含まれているすべての分子種・異性体の構造を考慮しなくてはならない、といった問題点のため、各種分光法に比べると実験対象の幅が狭かった。

このような現状を打破し、気体電子回折法が持っている特徴を生かした上で、様々なタイプの実験を行うことができるように実験装置の開発を行うことが課題となっている。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は「気体電子回折装置の多機能化」にある。具体的には高温熱ノズルおよびレーザーアブレーション・ノズルの製作と回折データ検出系の開発を行うことで、超分子・クラスター・化学反応の中間体といった分子を対象とした、気体電子回折の新しい研究手法の確立を目指す。これまで気体電子回折法は安定分子の構造解析の研究が主であり、短寿命分子への応用はマイクロ波分光法に比べると極めて少ない。本研究では回折像の検出システムを工夫し、得られた回折データをマイクロ波分光データと組み合わせることにより、先行研究よりも精度の良い構造データを得ることを目標としている。その第1段階として本研究で開発した装置を用いて、最近発見された直線炭素鎖分子の精密な分子構造の決定と反応メカニズムの解明を試みる。

## 3. 研究の方法

### 2010年度

現在所有している気体電子回折装置 (Fig. 1A を参照) に改造を施す。以下に具体的な装置の特徴を述べる。

### (1) ノズルの新規開発

現在の気体電子回折装置は、真空装置内にノズルを設置し、装置外から気体試料をジェットとしてノズルへ送りこむタイプであるが、現在は蒸気圧の高い安定分子しかジェットにできない仕様である。このため本研究では、ノズルの性能向上と多目的用途を目指し、新規に2タイプのノズルを設計・製作する。

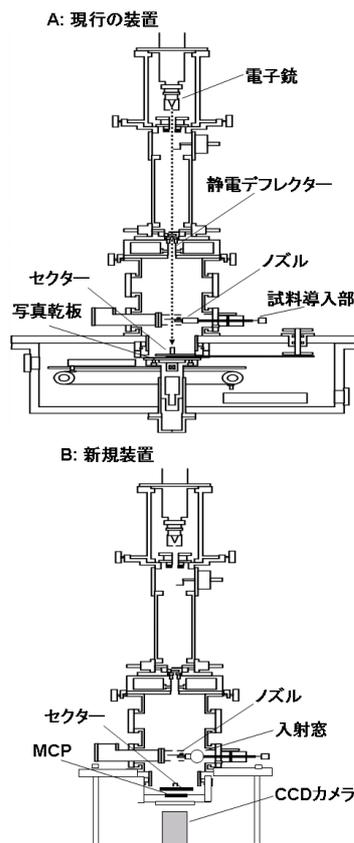


Fig. 1 気体電子回折装置 (断面図)

### (2) 回折パターンの検出システム (測光系) の構築

現在の装置 (Fig. 1A) は、写真乾板を用いて回折データを測定しているが、マイクロチャンネルプレート (MCP) と CCD カメラを用いて、回折パターンがリアルタイムで測定できるように装置を改造する (Fig. 1B 参照)。以下に詳細を示す。

#### ① 受光部の製作

2次元 MCP を真空装置に取り付けるためのフランジを新規製作する。また本課題で購入する高圧電源を使用して MCP のコントロールを行う。

#### ② 現有装置を用いた回折像の測定

本研究ではデータの検出システムに大幅な変更を行うため、十分なクオリティの回折データを取得するためには装置に様々な調整を行う必要があると考えられる。そこで現在の装置を用いて回折写真をあらかじめ撮影しておき、この回折パターンをリファレンスとして次年度以降の研究に用いることとする。気体試料には  $\text{CS}_2$  を用いる。

## 2011 年度

前年度組み立てた実験装置に関して以下の試験を行う。

### (1) ノズルの性能試験

ノズルを実際に装置に配し、装置の真空度のチェックや実験操作が安全かつ簡潔に行えるかどうかを調べる。電子線のコントロールとノズルのアライメントが同時かつスムーズに行えるかどうかを検討する。

### (2) 測光系・受光系の性能試験

測光系の位置調整と時間安定性の試験を行う。数時間安定に電子ビームが発生し、ばらつきのない回折データが記録できることを確認した後、参照試料として  $\text{CS}_2$  を使用し、MCP-CCD 検出による回折データを測定する。画像データの解像度とコントラストを調整した後、データ解析を行い、C=S 結合距離を主なパラメータとして、写真法で得られた回折データと比較し、評価する。光学レンズを用いて得られたデータはレンズによる収差が見られるので、写真法によるデータを参照しながら、横軸（散乱角）の補正関数を作成する。

### (3) (検出システムに不具合が生じた場合)

予期せぬトラブルのため、検出システムの開発や回折データの質的向上に時間を要する場合は、検出系を現行の写真法に切り替えて、ノズルの性能試験を進める。

## 2012 年度

新規検出系を用いて  $\text{HC}_4\text{OH}$  の回折像を測定する。またレーザーアブレーション・ノズルを用い、クラスターの電子回折像の測定を試みる。

### (1) 気体電子回折による $\text{HC}_4\text{OH}$ の精密な分子構造の決定

2-butynol および 2-butynol の熱分解反応（これにより  $\text{HC}_4\text{OH}$  が生成する）の回折データを測定する。その際、反応時間と反応温度を変化させる。さらにマイクロ波分光法で得られた回転定数を回折データと組み合わせることにより、より精密で信頼性の高い  $\text{HC}_4\text{OH}$  の分子構造を求めることを目標とする。熱分解反応生成物をすべて特定しなければならないので量子化学計算などのデータも解析に活用する。なお新規検出系に不具合が生じたときは写真法での実験データ測定を試みる。

## 4. 研究成果

### 2010 年度

電子回折装置の真空装置の改良、高温ノズルの新規設計、回折像の検出システムの試作を行い、現有の気体電子回折装置の高機能化を行った。研究対象である  $\text{HC}_4\text{OH}$  の生成法については、回転スペクトルの観測データを参考にすることにより、熱分解反応の最適な実験条件が見出されたので、これを気体電子回折のデータ測定に応用するため、装置のレイアウトを検討した。また現在使用している写真法と CCD カメラによる検出システムを簡便に切り替えられるような装置をデザインし、試作した。

以下に研究内容の詳細を記す。

### (1) ノズル用 XYZ ステージの製作

ノズルの先端と電子ビームの位置を調整するためには真空装置外からノズルを精密に移動する必要がある。本研究では市販の XYZ ステージを改造して真空チェンバーの右サイドに取り付けた (Fig. 2)。これにより電子ビームに対するノズル位置の微調整が格段に向上した。



Fig. 2 XYZ ステージ

XYZ ステージを固定するフランジには他に 3 つのポートを付け、ケーブルなどを真空装置内に引き込めるような仕様にした。またこのフランジを上下逆さにして取り付ける事が出来る仕様にした。そうするとノズルの Z 方向のポジションを大きく変える事が出来るため、散乱角の異なる回折像が観測可能となる。

次ページの Fig. 3 に真空装置内のノズルの写真を示す。XYZ ステージからステンレスのアームを伸ばし、アームの先端部のパーツを取り換える事によって、色々なタイプのノズルを使用できるようにした。写真のノズルのタイプは最も一般的なもので、気体試料はアームに沿って配したステンレスパイプを通して真空装置外から導入される。

### (2) 高温熱ノズル

真空装置の右横に石英管を直結し、石英管のまわりにカンタル線ヒーターを設置する。

実験スペースの問題があるので、ノズルの操作も含め、スムーズで安全な実験操作ができるように、設計・製作を行った。今回作製した高温熱分解システムは 900°C 以上の温度に耐えられるよう設計した。



Fig. 3 ノズル (真空装置内部)

### (3) 受光部フランジの製作

2次元 MCP を真空装置に取り付けるためのフランジを新規製作した。

### 2011 年度

2011年3月11日におこった東日本大震災のため計画の大きな変更を迫られた。実験装置は上智大学四谷キャンパスの地下1階に設置してあったため、幸いにも大きな被害は免れた。実験装置についてはこれまでも地震対策を講じていたが、さらなる耐震補強の対策を実行した。また真空装置の排気系に問題が生じたため、こちらの調整も行い、最終的に電子ビームの発生を行うことができた。

### 2012 年度

#### (1) 現有装置を用いた回折像の測定

写真法を用いて、新規ノズルを使用した  $CS_2$  の回折写真を撮影した。回折写真から散乱強度のデータを読み取るためには、市販のスキヤナーで写真データをデジタル化し、専用開発されたソフトウェアで数値化する必要がある。このプロセスにおいて、データ処理にまだ問題があることがわかり、改良の余地が残されていることがわかった。

#### (2) 高温熱ノズル

石英管を位置と配管を見直し、これらのパーツの設計・製作を行った。最終的に真空装置にこれら真空ラインを接続し、真空のチェックを行った。

#### (3) 回折パターンの検出システム

また MCP を用いた検出系については、実験装置の到達真空度が  $10^{-5}$  Torr のオーダーにとどまっているため新システムを稼働するためにはさらなる真空度の向上が必要であると結論した。

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6 件) すべて査読有

- (1) Mitsunori Araki, Shuro Takano, Hiromichi Yamabe, Koichi Tsukiyama, and Nobuhiko Kuze, Radio Search for  $H_2CCC$  toward HD 183143 as a Candidate for a Diffuse Interstellar Band Carrier, *Astrophysical Journal Letters*, **753:L11**, 1-3 (2012).  
doi:10.1088/2041-8205/753/1/L11
- (2) Nobuhiko Kuze, Chiaki Ohno, Shinya Morisaki, Yo Sugawara, Koichi Tamagawa, Shigehiro Konaka, A study of the structure and conformation of 1,1-dicyclopropylethene by gas electron diffraction and ab initio calculations *J.Mol. Struct.*, **1014**, 26-31 (2012).  
doi:10.1016/j.molstruc.2012.01.050
- (3) Mitsunori Araki, Shuro Takano, Hiromichi Yamabe, Naohiro Koshikawa, Koichi Tsukiyama, Aya Nakane, Toshiaki Okabayashi, Arisa Kunitatsu, and Nobuhiko Kuze, A search for interstellar carbon-chain alcohol  $HC_4OH$  in star-forming region L1527 and dark cloud TMC-1, *The Astrophysical Journal*, **744**, 163 (2011).
- (4) R. Puttner, V. Sekushin, H. Fukuzawa, T. Uhl'kova', V. S'pirko, T. Asahina, N. Kuze, H. Kato, M. Hoshino, H. Tanaka, T. D. Thomas, E. Kuk, Y. Tamenori, G. Kaindl and K. Ueda, Metastable states in  $NO_2^+$  probed with Auger spectroscopy, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **13**, 18436-18446(2011).
- (5) T. D. Thomas, E. Kuk, T. Ouchi, A. Yamada, H. Fukuzawa, K. Ueda, R. Püttner, I. Higuchi, Y. Tamenori, T. Asahina, N. Kuze, H. Kato, M. Hoshino, H. Tanaka, A. Lindblad and L. J. Sæthre Valence photoelectron spectroscopy of  $N_2$  and  $CO$ : Recoil-induced rotational excitation, relative intensities, and atomic orbital composition of molecular orbitals, *J.Chem. Phys.*, **133**, 174312 (2010).
- (6) Nobuhiko Kuze, Takeshi Sakaizumi, Osamu Ohashi, Yutaka Yokouchi, Kinya Iijima, Molecular structure of (*E*)-benzaldehyde oxime from gas-phase electron diffraction, quantum-chemical calculations and microwave spectroscopy, *J. Mol. Struct.*, **978**, 195-200 (2010).

[学会発表] (計 15 件)

- (1) The 22nd International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy (Praha, Czech Republic, 4 September 2012) D16, MICROWAVE SPECTRA OF THE LINEAR CARBON-CHAIN ALCOHOL HC4OH Arisa Kunimatsu, Saori Tanabe, Satoshi Ogawa, Nobuhiko Kuze
- (2) The 22nd International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy (Praha, Czech Republic, 6 September 2012) J3, RADIO SEARCH FOR H2CCC TOWARD HD 183143 AS A CANDIDATE FOR A DIFUSE INTERSTELLAR BAND CARRIER Mitsunori Araki, Shuro Takano and Nobuhiko Kuze
- (3) 24th Austin Symposium on Molecular Structure (Austin, Texas, USA; March 3 and 6 2012), MOLECULAR STRUCTURE OF CAMPHOR BY GAS-PHASE ELECTRON DIFFRACTION, ROTATIONAL SPECTROSCOPY AND QUANTUM CHEMICAL CALCULATION Nobuhiko Kuze, Ari Tokuda, Mariko Ikeuchi, Takamune Yamagami, Hiroshi Takeuchi, Shigehiro Konaka
- (4) 14th European Symposium on Gas Electron Diffraction (Moscow, Russia; 27 June 2011):Oral presentation THE MOLECULAR STRUCTURE OF CAMPHOR BY GAS ELECTRON DIFFRACTION AND QUANTUM-CHEMICAL CALCULATIONS, Nobuhiko Kuze, Mariko Ikeuchi, Takamune Yamagami, Shigehiro Konaka
- (5) International Symposium on Molecular Spectroscopy 66th Meeting (Columbus, Ohio, USA, June 2011), SEARCH FOR INTERSTELLAR CARBON-CHAIN ALCOHOL HC4OH IN THE STAR FORMING REGION L1527 Mitsunori Araki, Shuro Takano Hiromichi Yamabe Naohiro Koshikawa, Koichi Tsukiyama, Aya Nakane, Toshiaki Okabayashi, Arisa Kunimatsu and Nobuhiko Kuze

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

久世信彦 (KUZE NOBUHIKO)

上智大学・理工学部・准教授

研究者番号：80286757