

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 8 日現在

機関番号：32621

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410026

研究課題名(和文) 気体電子回折によるエアロゾルの構造解析に向けた新規実験装置の開発

研究課題名(英文) Development of the gas-phase electron diffraction apparatus for the structural determination of aerosols

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的は、「大気エアロゾル粒子の構造決定手法の確立」にある。気体分子の精密構造決定ができる気体電子回折の手法でこの目的を実現するために、本研究ではクラスターやエアロゾルを効率よく生成するためのエアロダイナミック・レンズ(Aerodynamic Lens)を設計・製作し、真空装置内に取り付けた。また実験装置全体を小さくするため、排気系を設計し直し、テーブルトップの実験装置を開発した。また多種多様な分子の回折データに対応するため、データ解析プログラムの一部を新たに開発した。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this research project is to establish a structure determination method of atmospheric aerosols. In order to achieve this objective, we have developed a gas electron diffraction GED apparatus. GED is a powerful experimental method for the precise structural determination for the gas molecule. In this study, we had designed and manufactured a new type of gas nozzle, aerodynamic lens, in order to efficiently generate a cluster or aerosol. It was covered by the metal jacket and attached to the vacuum chamber of GED apparatus. We also redesigned and developed the vacuum line of the apparatus to make the table-top size of the entire experimental apparatus. Further, new computer program was developed for the data analysis of the diffraction data. It can be used for the wide variety of the target molecules.

研究分野：物理化学

キーワード：気体電子回折 エアロゾル クラスター エアロダイナミック・レンズ

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。

我々は上記の問題点を検討し、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装置の改良を進めてきた。これまで気体試料を電子回折装置の真空チェンバー内で噴き出すためのノズルの新規製作を行い、真空装置内に XYZ ステージを組み込むことでノズルの操作性を高めた。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、真空チェンバーの横にこれを設置することで気体電子回折の実験を行うことが可能となった。

2. 研究の目的

本研究の目的は、「大気エアロゾル粒子の構造決定手法の確立」にある。

大気中に液滴および固体で存在している浮遊性微粒子である大気エアロゾルには様々な起源や種類がある。海塩粒子や火山性ガスを起源とする硫酸エアロゾル、炭素からなるスス粒子、有機化合物を主体とした有機エアロゾルなどがある。

気体電子回折では原子間距離を実験的に決定できるため、クラスターの会合数だけではなく、全体的な形に関する実験的情報を手に入れることができる。

本研究ではこの気体電子回折の手法を用い、エアロゾルの粒径をコントロールして作り出すためのノズルの開発と実験装置の改良を行った。

まずクラスターやエアロゾルを効率よく生成するためのエアロダイナミック・レンズ (Aerodynamic Lens) を設計し、これを真空装置内に取り付ける機構を開発することを第一目標に掲げた。同時に実験装置全体のコンパクト化を図ることも目的とした。具体的には試料導入部について、簡便にセッティングが変更できるようにしたうえで、排気系を設計し直し、テーブルトップの実験装置を開発することを目指した。さらに効率の良いデータ解析手法の開発も視野に入れた。

この装置を応用することによって超分子やクラスターを対象とした、気体電子回折の新しい研究手法の確立を目指す。

3. 研究の方法

現在所有している気体電子回折装置 (Fig. 1 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。

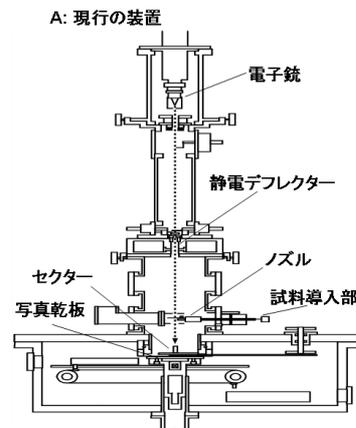


Fig. 1 気体電子回折装置 (断面図)

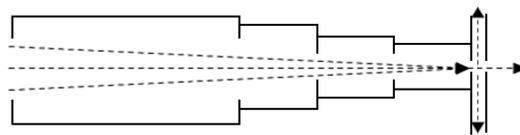
気体電子回折の装置は上部に電子ビームの発生部と制御系を持ち、中央に試料導入部を有する真空メインチェンバー、下部に検出系を有する。電子銃の周りは電子顕微鏡の部品を流用できるが、基本的に手作りの装置である。

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。

エアロダイナミック・レンズ

エアロダイナミック・レンズの概略を下の断面図に示す。パイプの内側に何段階かの仕切りを設け、ガスを流す (図の点線)。その仕切りの径を徐々に小さくすることによってガスを絞り込み、粒径のそろったクラスターをつくり出す。エアロダイナミック・レンズの製作後、これを真空装置内 (Fig. 1 の試料導入部) に組み込むための架台を作製する。実験データの回折像はノズルの下側で記録されるため、同心円状の回折像の記録に支障がないようにレンズとその架台の位置を設定する必要がある。

Fig. 2 エアロダイナミック・レンズ



レーザーアブレーション用ノズル

気化しにくい化合物のクラスターを生成するためのノズルとなり、有機エアロゾルやススの研究のモデル分子を生成するためのものである。ノズル内に固体試料を収め、装置外からガスを導入する。レーザー光は装置正面から入射し、電子線と直交する形となる。ノズル部分は金属ジャケットで覆い、その内側を差動排気できるような構造にする。

また本研究では以下の方法で真空装置排

気系の改良を進めた。

エアロダイナミック・レンズ排気系

エアロダイナミック・レンズから発生する余分なフロー(bulk flow)は金属製のジャケットによって外部への漏えいを保護する形とする。また装置外部とジャケットの間をフレキシブルチューブでつなぎ、ポンプによってbulk flowを排気する。このチューブの規格、真空装置内の接続部品について試作を何回か行い、最適な排気系を構築する。

装置全体の排気系

現在の実験装置は2台の油拡散ポンプとそのバックアップ用の油回転ポンプによって排気が行われている。現有の排気系では真空装置の到達真空度がやや高いことと、装置内にオイルミストが生じてしまう問題点がある。さらにエアロダイナミック・レンズによりガスを噴射した際の効果的な排気考えた場合、ターボポンプを使用したより良い排気系を組み込む必要がある。そこで真空装置本体と電子線の発生部にそれぞれターボポンプを配し、現有の排気パイプを整理することによって、よりコンパクトで高機能の真空装置の構築を目的とした。

さらに回折データの測光系・受光系の開発と性能チェック、実験データの解析プログラムの高機能化も視野に入れて研究を進めた。

4. 研究成果

エアロダイナミック・レンズ

エアロゾル、クラスター生成用のエアロダイナミック・レンズの設計と製作を行った。計画当初は市販の製品の利用を考えていたが、検討を行った結果、自作で様々な形状の部品を作った方が良いと判断した。最終的に外径12 mm、全長185 mmミリのステンレスパイプの内側に仕切り板をつけた管を入れる方法で製作した。またSwagelokの1/4インチ管を30 mmの長さでパイプの入り口側に取り付けることで、簡便にガスの配管を行えるようにした。

気体電子回折実験のメイン真空装置は30 cm立方のサイズであり、電子ビームはその中心を通るため、今回のエアロダイナミック・レンズはすべてを真空装置内に収められない。そこで真空漏れを起こさないよう、棒状のエアロダイナミック・レンズを外側から真空チャンバー内部に差しこむように取り付ける必要がある。またエアロダイナミック・レンズを電子ビーム方向に対して適切な位置に調整できるような機構を設けなくてはならない。さらにエアロダイナミック・レンズから噴出されるガスによって装置内の真空度が急激に悪化しないように、差動排気システムを導入する必要がある。

これらの問題を検討するため、エアロダイナミック・レンズの先端部を覆うようなステンレスカバーの設計と製作を行った。カバーは複数の部品から成り立っており、エアロダイナミック・レンズの延長上には市販のスキ

マーを取り付けられるようにした。スキマーとエアロダイナミック・レンズの間の距離が変えられるような設計にするとともに、カバー自体の長さも微調整できるようにした。これは電子ビームとエアロダイナミック・レンズの間隔調整を容易にするためのものである。また気体をエアロダイナミック・レンズのノズルから噴射した際に、カバー内の圧力が急上昇すると考えられるが、別系統の真空ポンプで差動排気できるように配管の設計を行った。

なお本研究ではエアロダイナミック・レンズの開発に重点をおいたため、レーザーアブレーション用ノズルについては設計段階にとどまった。

装置全体の排気系

本研究で製作した排気系の写真をFig. 3に示す。この写真は実験装置を正面左側から撮ったものであり、右上に電子銃、その下に伸びているのがビーム制御用の鏡筒部と呼ばれている部分である。

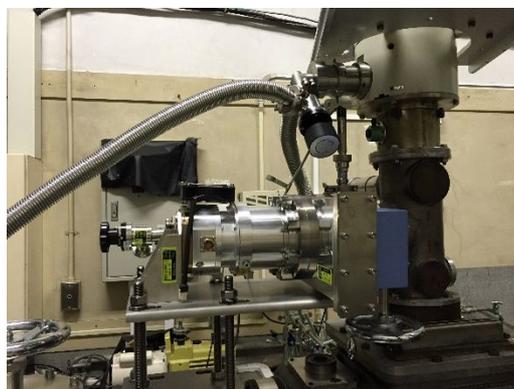


Fig. 2 排気系

新規にターボポンプを実験装置の背後に取り付けた。ポンプ自体の重量のため、鏡筒部に負荷がかかるのを防ぐため、ポンプをしたから固定する台を設置した。これによって複雑な配置を取っていた現有の排気パイプを整理することができ、よりコンパクトな装置サイズとなったが、真空装置の到達真空度が高くなってしまったため、真空漏れのチェックおよび排気系の検討を行った。最終的にはFig. 3に見られるようにターボポンプ上部の電子銃の部分にベローズとバルブで配管することによって真空度の向上を図った。

呼ばれる量をこれまでと違った形で計算するためのプログラムを新たに開発した。

装置全体の排気系

さらに今後の回折データの解析を見据えて、解析プログラムの一部を刷新した。回折強度の理論値を計算するのに必要なミュー・ファクターと呼ばれる量をこれまでと違った形で計算するためのプログラムを新たに開発した。

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4件)すべて査読有

- (1) Nobuhiko Kuze, Takashi Watado, Yuri Takahashi, Takeshi Sakaizumi, Osamu Ohashi, Minako, Kiuchi, Kinya Iijima
Molecular structure and internal rotation of CH₂Cl group of chloropropanone oxime: gas electron diffraction, microwave spectroscopy, and quantum chemical calculation studies
Structural Chemistry, **26**, 1241-1257 (2015).
doi: 10.1007/s11224-015-0649-x
- (2) Nobuhiko Kuze, Atsushi Ishikawa, Maho Kono, Takayuki Kobayashi, Noriyuki Fuchisawa, Takemasa Tsuji, and Hiroshi Takeuchi
Molecular Structure and Internal Rotation of CF₃ Group of Methyl Trifluoroacetate: Gas Electron Diffraction, Microwave Spectroscopy, and Quantum Chemical Calculation Studies
The Journal of Physical Chemistry A, **119**, 1774-1786 (2015).
doi: 10.1021/jp508447b
- (3) Satoshi Kosugi, Masatomi Iizawa, Yu Kawarai, Yosuke Kuriyama, A L David Kilcoyne, Fumihiro Koike, Nobuhiko Kuze, Daniel S. Slaughter and Yoshiro Azuma
PCI effects and the gradual formation of Rydberg series due to photoelectron recapture, in the Auger satellite lines upon Xe 4d⁻¹_{5/2} photoionization
Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, **48** 115003-1-115003-4 (2015).
doi:10.1088/0953-4075/48/11/115003
- (4) Toshiaki Okabayashi, Hirofumi Kubota, Hiromichi Yamabe, Mitsunori Araki, Nobuhiko Kuze
Microwave spectroscopy of AgCCH and AuCCH in the $\tilde{X}^1\Sigma^+$ states
Chemical Physics Letters, **577**, 11-15 (2013).
doi: 10.1016/j.cplett.2013.05.027

[学会発表](計11件)

国際学会 8件, 国内学会 3件

- (1) 26th Austin Symposium on Molecular Structure and Dynamics @ Dallas (Dallas, Texas, USA; 3 March 2016) L42 (Oral presentation (Invited))
2D Potential Energy Surfaces of *N*-Benzylidene Aniline and 1,3-Dichloropropanone Oxime by Gas

Electron Diffraction and Computational Methods

Nobuhiko Kuze

- (2) 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2015) (Honolulu, Hawaii, USA; 17 December 2015) (Poster presentation)
Effects of the anharmonic vibrational corrections on molecular structures of acetates and oximes: gas-phase electron diffraction and quantum-chemical studies
Nobuhiko Kuze, Yuuki Tajimi and Atsushi Ishikawa
- (3) 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2015) (Honolulu, Hawaii, USA; 17 December 2015) (Poster presentation)
Rotational spectrum and quantum chemical calculations for methyl trimethyl acetate
Yuuki Tajimi, Rie Nomura and Nobuhiko Kuze
- (4) 16th European Symposium on Gas Electron Diffraction (Frauenchiemsee, Germany; 23 June 2015) p10 (Oral presentation)
Large-amplitude motions for methyl trifluoroacetate and 2,5-dimethylfuran by GED, MW and quantum chemical calculation
Nobuhiko Kuze, Atsushi Ishikawa, Yuya Ono, Hiroshi Takeuchi, Shigehiro Konaka
- (5) Workshop on Interstellar Matter (Sapporo, Hokkaido, Japan; 3 March 2015) P15 (Poster presentation)
Detectability of prolate symmetric-top molecules in diffuse clouds by a "hot-axis effect"
Mitsunori Araki, Shuro Takano, Nobuhiko Kuze, Takahiro Oyama, Koichi Tsukiyama
- (6) 25th Austin Symposium on Molecular Structure and Dynamics @ Dallas (Dallas, Texas, USA; 3 March 2014) P18 (Poster presentation)
Molecular structures of methyl trimethylacetate and methyl trifluoroacetate by gas-phase electron diffraction and quantum chemical calculation
Atsushi Ishikawa, Nobuhiko Kuze, Maho Kohno, Kiyomi Kunii, Noriyuki Fuchikawa, Takemasa Tsuji, Hiroshi Takeuchi, Shigehiro Konaka
- (7) 25th Austin Symposium on Molecular Structure and Dynamics @ Dallas (Dallas, Texas, USA; 2 March 2014)

L23 (Oral presentation (Invited))
Three topics in gas-phase structures of
maltol, diacetylene and ethylene: gas
electron diffraction, IR and MD studies
Nobuhiko Kuze, Ryosuke Tanemura,
Ryo Noda, and Tomoko Soyama

- (8) 15th European Symposium on Gas
Electron Diffraction (Frauenchiemsee,
Germany; 26 June 2013) p58
(Poster presentation)
Large-amplitude motions for methyl
trifluoroacetate and 2, 5-dimethylfuran
by GED, MW and quantum chemical
calculation
Nobuhiko Kuze, Atsushi Ishikawa, Yuya
Ono

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