



目 次

分析機器解説シリーズ (18) 1
光電子分光法 - XPS、UPSについて -

センター装置の配置 5

センター装置利用経費 7

センター装置利用状況 10

お 知 ら せ 13

分析機器解説シリーズ

光電子分光法 - XPS、UPSについて-

中央分析センター 西山 宣昭

エスカスキャンニングオージェ表面分析装置 (ESCA) が本センターに設置されて約 10 年が経過し、利用者も、かなりの数にのぼっている。本装置は、各種電子分光測定 of 機能を持つが、中でも緑光電子分光 (XPS)、及び紫外光電子分光 (UPS) は、原子、分子の電子構造に関する直接的な情報を与え、化学における有力な研究手段といえる。今回は、XPS、UPS について、その原理、測定例を紹介するとともに、近年進歩の目覚ましい分子軌道計算との関連についてふれ、どのような知見が得られるかについて解説したい。

まず、XPS、UPS の原理について概説したい。X 線、又は紫外線が試料に照射されると光電子が放出する。この光電子は、電子エネルギー分析器に導入され、その運動エネルギー T が測定される。(本装置自体についてはくわしい解説⁽¹⁾があるので参照されたい。)

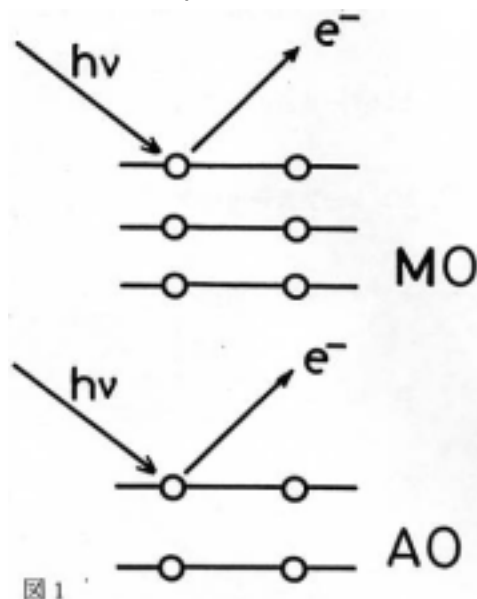
図 1 に示すような特定の分子軌道に属する電子が放出するために必要なイオン化エネルギー I_p は、次式によって与えられる。

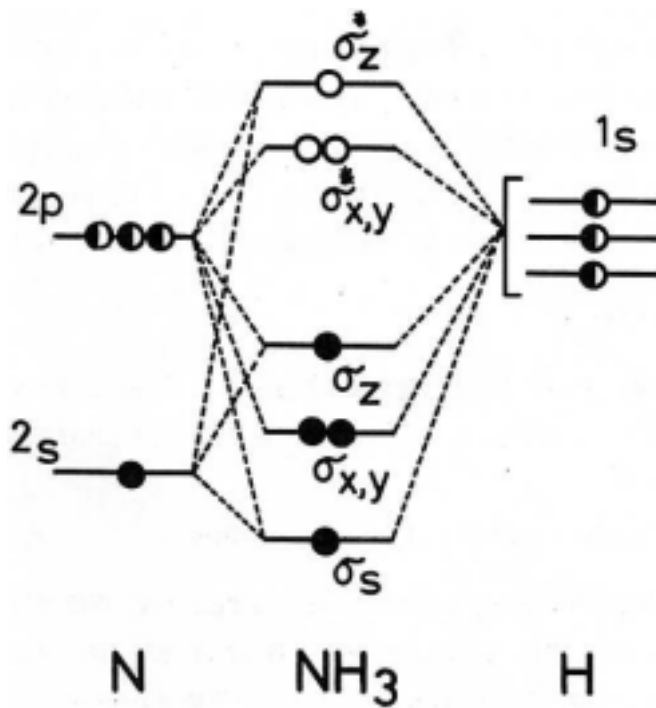
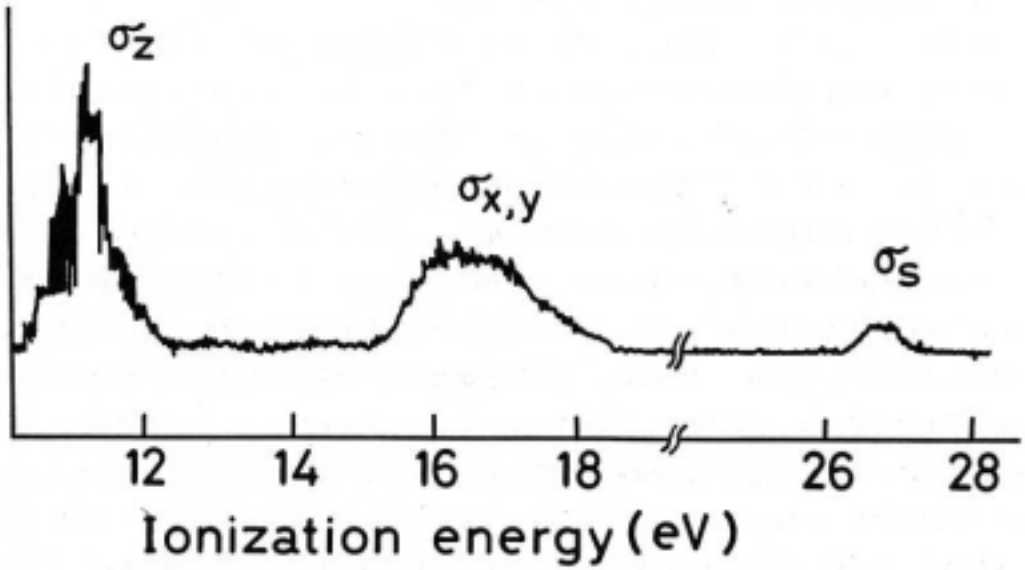
$$I_p = h\nu - T \quad (1)$$

h は、線又は紫外線のエネルギーである。イオン化エネルギー I_p は、その定義から分子の基底状態と光電子が放出した後のイオン化状態との電子エネルギー差で与えられるが、もし電子の属する分子軌道がイオン化の前後で変化しないとすれば、 I_p は、その軌道エネルギーに等しくなる。(Koopmanns の定理) ここで、光電子分光によって、いかに重要な知見が得られるかは明白である。すなわち、光電子分光によ

って、分子の各軌道エネルギーを直接的に推定することができ、分子軌道計算と組み合わせれば、波動関数、つまり分子中で電子がどのような分布をしているかを予測できることになる。分子内の電子分布を知ることは、分子間の相互作用、あるいは反応性を予測する上できわめて重要である。

上述した光電子スペクトルと分子軌道との関連性を具体的に示す UPS の測定例を紹介する。図 2 は、 NH_3 の価電帯に対応する光電子スペクトルを示したものであるが、スペクトルの 3 つのピークは、 NH_3 の分子軌道エネルギーに対応していると考えられる。図 2 下には、N 原子と H 原子の





原子軌道から、分子軌道の組み立てられる様子が示されている。軌道対称性の要請から、N原子の2つの2p軌道（例えば2p_x、2p_y）は、2s軌道と混ざり合わないために、zとx、yの縮重が解ける。以上より、光電子スペクトルの3つのピークをs（x及びy）、zに対応づけることができる。この例からわかるように、光電子スペクトルから、存在する分子軌道を直接的に検出することができる。この例において、N原子の1s軌道は、他の軌道に比べて十分にエネルギーが低く、

価電子状態には関与しない。N1s 軌道のような内核電子は、XPS によって検出できる。

内核電子は、核近傍に十分局在化しており、結合に参加しない。しかし、この内核電子は、価電子及び分子を構成するその他の原子との間に、静電的な相互作用があるために、その結合エネルギーは、周囲の電子的環境に応じてシフトを起こす。例えばアセトン(CH₃)₂CO のXPSスペクトルを測定すると、C1s 軌道に対応するピークが2つ現われる。カルボニル炭素は、メチル基の炭素に比べて、O原子の電子吸引によって、電子密度が小さい。したがって、電子のしゃへい効果が小さくなり、C1s 軌道に属する電子の結合エネルギーが増大する。カルボニル基とメチル基の炭素についてのC1s 結合エネルギーシフトは、2.6eV となり、十分に分離する。以上のことから、内核電子の結合エネルギーシフトから、間接的に、その原子周辺の電子分布を予想することが可能である。比較的簡単な分子では、価電子帯に対応する光電子スペクトルの解析から、分子軌道計算と組み合わせることによって、直接的に、分子軌道の電子分布を得ることが可能であるが、分子が大きくなると、そのスペクトルは、構造を持たないブロードなものとなり、分子軌道の帰属が困難になる。大きな分子の電子構造研究には、内核電子の結合エネルギーシフトの測定が有効であり、この領域ではXPSの独壇場となる。

結合エネルギーシフトの解析もまた、分子軌道計算に負うところが大きい。一般に、光電子が放出されると、生じた正空孔の方へ、その他の電子が移動する電子再配列が起こる。先に述べたKoopmanns の定理は、この再配列が起こらないとする仮定に基づいているが、内核電子の放出に際しては、再配列に伴う系のエネルギー変化が無視できなくなる。内核電子の周囲の電子的環境との相互作用は、主として静電的なものであり、内核電子の受ける静電ポテンシャルを k とすると、

$$k = V_{nuc} + V_{el} \quad (2)$$

ここで、 V_{nuc} は、その他の内核電子を含む有効核による静電ポテンシャル、また V_{el} は、すべての価電子による静電ポテンシャルである。したがって、同じ原子種に対する内核電子の結合エネルギーシフト E_B は、

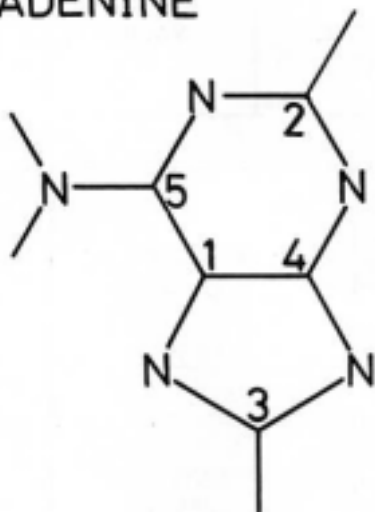
$$E_B = k + (k^* - k) = \text{relax} \quad (3)$$

ここで、 k^* は電子再配列後のポテンシャルを示している。 relax は、再配列過程を考慮していることを明示したものである。 k 、 k^* は、分子軌道計算において得られるから、XPSスペクトルから実測された結合エネルギーシフト E_B と、シフトの計算値 relax とを比較することによって、シフトしたスペクトルピークの帰属が可能となる。表1にアデニンのC1s 軌道に対する結合エネルギーシフトの実験値 E_B と計算値 relax とを比較した。⁽²⁾ 計算において、基底状態と光電子が放出した後のイオン化状態に対して、半経験的CNDO/2法を用い、 k 、 k^* を得た。なお、イオン化状態に対しては、equivalent core 近似を用いることによって、基底状態と同様の価電子配置を仮定した。実験値と計算値の一致は、あまりよくないが、シフトしたスペクトルピー

表1

C atoms	Exp · E _B (eV)	E _B (eV)	relax (eV)
C1	284.7	-	-
C2	285.7	1.0	0.074
C3	286.2	1.5	0.475
C4	286.6	1.9	1.090
C5	287.8	3.1	1.223

ADENINE



クの帰属には十分に役立つことがわかる。

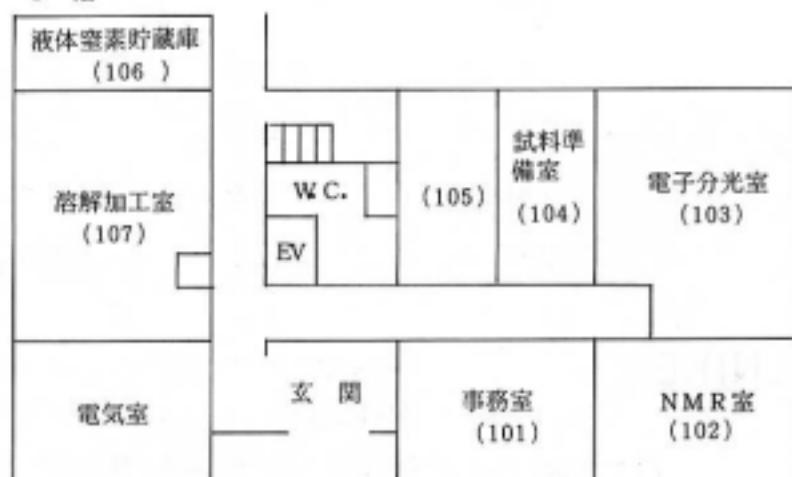
以上、XPS、UPSの測定と分子軌道計算との組み合わせによって、分子の電子構造についての情報が得られることを例示してきた。分子軌道計算では、最近の計算機の高速度化、記憶容量の増大化によって、かなり大きな分子についての計算が可能となりつつある。PS、UPSの測定データが、これら分子計算結果と直接的に比較しうることを考えると、今後光電子分光法が広範に応用されることが期待される。なお、ab initio分子軌道計算のためのプログラムが九大大型計算機センターにも用意されていることを付記しておく。

(参考文献)

- (1) 山添昇、麻生功、九州大学工学部附属分析機器センターニュース No.24・25・26(昭和55年)
- (2) M. Bossa, F. A. Gianturco and F. Marashini J. Electron Spec. 6, 27 (1975)

中央分析センター（筑紫地区）

1 階



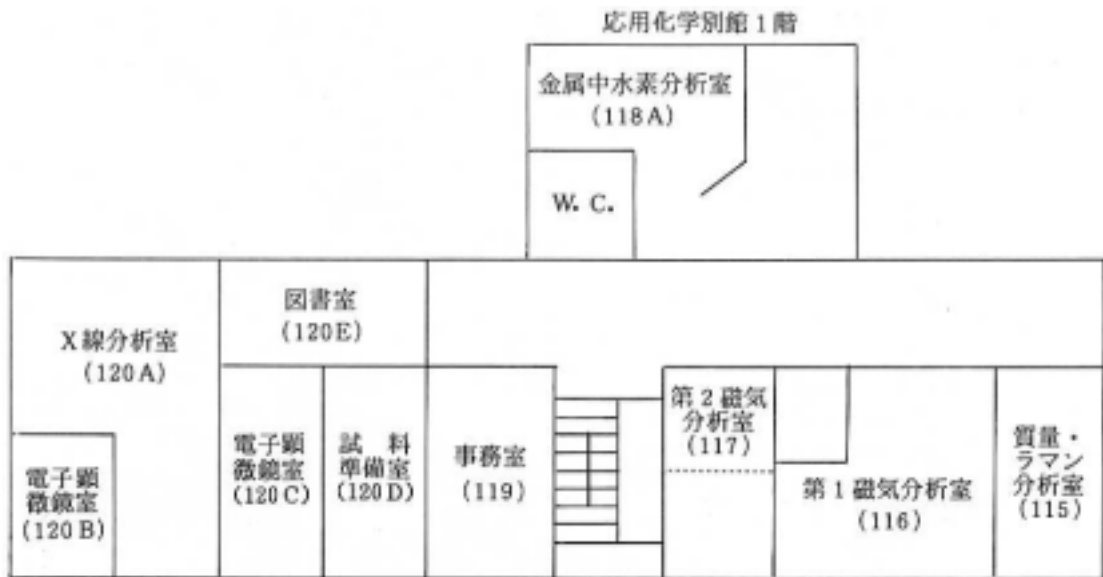
2 階



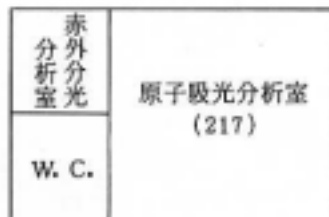
3 階



中央分析センター工学分室（箱崎地区）



応用化学別館 2 階



中央分析センター（筑紫地区）装置利用経費表

No.	装 置 名	利 用 経 費 (円)				備 考
		A		B		
		1件当り	1時間当り	1件当り	1時間当り	
1	*エスカスキャンニングオージェ表面分析装置	4,000	3,000			件数 + 時間
2	走査電子顕微鏡	2,000		1,000		+ 200 円/写真 1 枚
3	蛍光 X 線分析装置			1,000		
4	エネルギー分散型 X 線回折計	2,000		1,000		件数又は日
5	* 4 軸型自動 X 線回折計	10,000				
6	島津 X 線回折計			500		
7	集中法粉末 X 線回折計	2,000	2,000	1,000	1,000	
8	Weissenberg カメラ	2,000		1,000		
10	* 質量分析計 (JEOL-OISG-2 型)			(1) LM(m/e < 800) 5,000 (2) LM(m/e 800) 10,000 (3) GC-LM 8,000 (4) HM 8,000 (5) GC-HM 15,000		LM の解析は m/e 1500 データ解析の場合は以下の 経費を加算 2,000 円/ピーク 2,000 円/ピーク 5,000 円/ピーク
11	電子スピン共鳴装置	1,500		500		
12	核磁気共鳴吸収装置(R-24 型)			500		
13	核磁気共鳴吸収装置(JNM-PHX 型)			500		
14	* 核磁気共鳴吸収装置(JNM-FX-100 型)		3,000			試料は依頼者が調整
15	* 多核種用 F T 型 N M R (JNM-FX-100 型)		3,000			試料は依頼者が調整
16	自記分光光度計			500		
17	赤外分光光度計(IR-440 型)			500		チャート 1 枚
18	赤外分光光度計(5670 型)			700		チャート 1 枚
19	回折格子遠赤外分光光度計			500		
20	分光蛍光光度計				300	
21	フーリエ変換赤外分光時計			5,000		+ 100 円/チャート
22	* 原子吸光・炎光発光・分光分析装置		1,200			原子吸光は光源に限られる
23	* C, H, N 元素分析計	550 900 350				C, H C, H, N N
24	* 電子式精密自動天秤	300				
25	磁気天秤			1,000		
26	示差走査熱量計			1,000 1,500	500 1,000	標準型 低温型
27	双子型恒温壁熱量計				800	
28	メスバウアー分光分析装置			5,000		件数又は日
29	誘電率測定装置				1,000	
30	汎用型滴定記録装置			500		
31	雰囲気中液体急冷装置			5,000		ノズル持参
32	引上げ法単結晶作成装置			2,000		
33	* 単結晶育成炉	10,000				1 日
34	高周波 2 極スパッタ装置	2,000		1,000		
35	動的粘弾性測定装置			1,000		+ 液体室素実費
36	ラバープレス	1,000		500		1 回
37	* 水銀圧入式ポロシメーター	1,000				
38	* 超伝導核磁気共鳴装置	2,000	6,000			1 件は 20 分以内、 20 分増すごとに 2,000 円追加

(1) 上記経費表中、A 欄は担当オペレーターに依頼、B 欄は依頼者が装置を利用した場合の経費を示します。

(2) 上記経費表中の * 印は、担当オペレーターが操作する装置で依頼者は操作できません。

(3) 利用時間は 1 時間単位で計算します。

中央分析センター工学分室（箱崎地区）装置利用経費表（その1）

No.	装 置 名	利 用 経 費 (円)				備 考	
		A		B			
		1件当り	1時間当り	1件当り	1時間当り		
1	核磁気共鳴吸収装置 (R-24B)			700			
2	" (R-24B)	1,000		700			
3	" (R-20)			700			
4	* " (R-600)	2,000					
5	* " (WH-90)	3,000					
6	* 常磁性共鳴吸収装置 (JESME-3X)	1,000					
7	ガスクロマトグラフ質量分析計	3,000		1,000		チャート 2m 以上の場合は A : 1,000 円/m, B : 500 円/m を加算	
8	X線回折計 (ADG-302)	1,500	1,500		500		
9	X線回折計 (JDX-5S)	1,500	1,500		500		
10	X線発生装置	1,500	1,500		500		
11	デバイセラーカメラ	300			300		
12	* 走査型電子顕微鏡	3,000		1,000		200 円/写真 1 枚	
13	* 透過型電子顕微鏡	4,000					
14	* イオンコーティング装置		500				
15	* イオンシニング装置	2,000					
16	フーリエ変換赤外分光光度計	1,500		500		Nujol 法 KBr 法	注1件についての 測定時間が1時間を 超える場合は1時間 につき1件とみなし て件数を加算する
		2,500		1,000		溶液法 ATR 法	
					500	メモリー使用によるデータ処理	
17	赤外分光光度計 (403G)	700			300	Nujol 法、KBr 法	
		1,000			700	溶液法	
18	二波長分光光度計		500		250		
19	分光けい光光度計	700			300		
20	レーザーラマン分光光度計	1,500			1,000		
21	円二色分散計				500		
22	原子吸光分析装置	200		100		基本経費 500 円を加算 検量線作成 500 円/件	
23	* 発光分析装置	1,000					
24	熱天秤 (RG)	1,000			500		
25	熱天秤 (TG-30)	1,000			500		
26	示差熱分析装置 (DTA-30)	1,000			500		
27	示差熱分析装置	1,000			500		
28	示差走査熱量計	1,000			500		
29	双子型恒温壁熱量計	3,000			2,000		
30	金属中水素分析装置	600		300		校正 A:1,000 円/回 B: 600 円/回	
31	微量水測定装置				150		
32	シンクログラフ				100	チャート 1m 当り 1 時間	
33	シンクログラフ				100	シンクロは利用者負担	
34	* ゼーマン水銀分析計	200				基本経費 1,000 円を加算	
35	マイクロフォトメーター			50		チャート 100 円/m を加算	
36	表面張力測定装置		600		300		
37	直読式自動旋光計				300		
38	インピーダンス測定装置				100		

中央分析センター工学分室（箱崎地区）装置利用経費表（その2）

No.	装 置 名	利 用 経 費 (円)				備 考
		A		B		
		1件当り	1件当り	1件当り	1件当り	
39	光透過式粒度分布測定器	1,000			500	
40	表面積測定装置	1,000			500	
41	精密分留装置		400		200	
42	NO _x 標準ガス発生装置				1,000	単位時間は1日とする NO _x ガスは利用者負担
43	精密天秤	300			100	
44	プラズマデポジション装置				1,000	
45	ガラスキャピラリー作成装置				1,000	単位時間は4時間とする
46	金属顕微鏡				100	フィルムは各自持参
47	電気炉				100	

- (1) 上記経費表中、A欄は担当オペレーターに依頼、B欄は依頼者が装置を利用した場合の経費を示します。
 (2) 上記経費表中の*印は、担当オペレーターが操作する装置で依頼者は操作できません。
 (3) 利用時間は1時間単位で計算します。

中央分析センター(筑紫地区)装置利用状況

(昭和61年1月~12月)

No.	センター機器名	件数	時間	利用料金(円)
1	エスカ・オージェ表面分析装置	60	112	189,600
2	走査電子顕微鏡	72	184	43,770
3	蛍光X線分析装置	85	131	85,000
4	エネルギー分散型X線回折計	25	180	25,000
5	4軸型自動X線回折計	3	15	158,000
6	島津X線回折計	8	78	8,000
7	集中法粉末X線回折計	119	846	123,000
8	赤外分光光度計 IR-440	315	156	31,500
9	示差走査熱量計	108	221	46,800
10	雰囲気中液体急冷装置	48	134	48,000
11	高周波1極スパッタ装置	194	2,356	194,000
12	ラバープレス	111	134	100,000
13	真空蒸着装置	370	286	115,000
14	セイコー熱分析装置	303	1,084	155,550
			小計	1,323,220
No.	登録機器名	件数	時間	利用料金(円)
1	核磁気共鳴吸収装置	3	1	3,000
			小計	3,000
			合計	1,326,220

中央分析センター工学分室利用状況

(昭和61年4月1日～昭和62年3月31日)

装置名	所属	件数	時間	装置名	所属	件数	時間	
X線回折計(ADG-302)	センター	347	348	分光けい光光度計	工分	121	131	
X線回折計(JDX-5S)		0	0	レーザーラマン分光光度計	合・5	18	52	
フーリエ変換赤外分光光度計		198	192	円二色分散計	電子・5	123	458	
原子吸光分光装置		765	126	発光分析装置	冶・2	25	75	
熱天秤(TG-30)		4	12	熱天秤(RG)	応・1	0	0	
示差熱分析装置(DTA-30)		84	137	示差熱分析装置(高温型)		0	0	
双子型恒温壁熱量計		0	0	示差走査熱量計	応・2	128	299	
微量水分測定装置		65	15	走査型電子顕微鏡	応・1	595	649	
シンクログラフ		35	45	イオンコーティング装置		311	56	
マイクロフォトメーター		3	3	光透過式粒度分布測定装置	応・3	38	45	
ガラスキャピラリー作成装置		0	0	直読式自動旋光計	合・5	0	0	
表面張力測定装置		3	12	表面積測定装置	応・3	25	33	
X線発生装置		0	0	精密分留装置	応・4	6	30	
ゼーメン水銀分析計		0	0	シンクログラフ	合・4	907	188	
金属中水素分析装置		155	85	NOx標準ガス発生装置	合・5	0	0	
NMR(R-24B)		応・4	4,486	376	精密天秤	応・4	172	17
NMR(R-24B)		合・5	1,847	617	プラズマデポジション装置	応・2	227	177
NMR(R-20)		合・2	57	27	デバイセラーカメラ	応・1	0	0
NMR(R-600)		合・1	211	81	透過型電子顕微鏡	応・2	143	354
NMR(WH-90)	11		21	イオンシンニング装置		0	0	
ESR(JESME-3X)	合・2	1,023	1,815					
赤外分光光度計	合・5	41	38					
二波長分光光度計	工分	0	0					

お 知 ら せ

(1) 利用料金の改正

エネルギー分散型 X 線回折計の利用経費が 1 件あたり 2,000 円と安くなりましたので、なおいっそうの御利用をお願い致します。

(2) NMR 装置の設置

超伝導高分解能フーリエ変換核磁気共鳴吸収装置 (日本電子製) が 1988 年 3 月までに導入されます。中央分析センター (筑紫地区) に 500MHz、工学分室に 400MHz が設置されますので、より高度の研究が可能になります。

(3) 中央分析センター工学分室委員会委員の交替

工学分室委員に交替がありましたのでお知らせします。

新委員：高見沢 徹一郎 助教授 (工学部・応理)

旧委員：尾 山 外茂男 教授 (工学部・応理)

(4) 内線用電話の設置

中央分析センター (筑紫地区) の玄関左側壁に電話 (内線番号 284) が設置されました。センターの職員がいない時、緊急時にお使い下さい。