セ ル ロ ー ス 類 の ESCA

東京農工大学農学部 佐渡 篤, 高島藤順

ESCA of Some Celluloses

Atsushi Sawatari and Tohjun Takashima

Faculty of Agriculture, Tokyo University of Agriculture and Technology
Saiwaicho 3-5-8, Fuchu-shi, Tokyo

ESCA of celluloses with various crystallinity was discussed. The ionization potential W_1 (eV) of C_{1s} electron varied with the crystallinity index Cr (%) of the cellulose. The linear relation was observed between W_1 and Cr. Namely, the following relation was obtained.

$$W_1 = -0.03049 Cr + 284.6 \quad (r=0.643^{**}, n=17)$$

Possible interpretation of the shift of the C_{1s} signals are as follows:

(1) The electron of hydrogen atom attracted to oxygen of proton donor in cellulose molecule.

(2) The contaminant carbon or charges on cellulose surface may influenced on C_{1s} signals.

At present, no definite conclusion was obtained concerning above-mentioned interpretations.

要 旨

結晶化度の異なるセルロースの ESCA スペクトルを水素結合状態に着目して検討した。その結果、結晶化指数の大きなセルロースについて C_{1s} Peak を観測すると、結晶化指数の小さい試料に比べてイオン化ポテンシャルの小さいところに Peak が現れた。 C_{1s} を示すイオン化ポテンシャル W_1 (eV) と結晶化指数 Cr(%) の間には直線関係が認められ、非晶から結晶に変化するにつれて約 3 eV の減少が認められた。即ち、次式によって示される。

$$W_1 = -0.03049 Cr + 284.6 \quad (r=0.643^{**}, n=17)$$

この結果は、観測された C_{1s} Peak がセルロース分子のそれである場合は、水素の電子の供与体酸素の側への移動の効果によって説明されるものと思われる。

また、観測結果がセルロース表面の汚染物の炭素などの影響をかなり受けている場合は、セルロースの C_{1s} Peak を示すイオン化ポテンシャルは約 283 eV であり、通常の合成高分子等に比べて 2~3 eV 低い値であると言える。観測された事実が上述のいずれによっているのかは目下帰着しがたい。

1. 緒 言

筆者らは 2 年程前から ESCA という分光法に着目していたが、今回結晶化指数の異なるセルロースの ESCA スペクトルについて実験結果について報告する。

まず ESCA とは何かという点に若干触れることとする。ESCA は Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (化学的な解析のための電子分光法) の

略号であり、その有力な開発者である K. Siegbahn によって命名された¹⁾。この電子分光学の内容は、アルカリ金属以外の元素(目下水素は除外)であっても充分な感度と分解能をもって光電効果が再現性よく観測できるようになったこと、ならびにこの分光法により物理的・化学的に重要なデータが得られるようになったことの 2 点である。

光電効果とは、アルカリ金属などに光が入射するとき、その光の波長がその金属元素によって決まる一定の値より短い場合に、その金属から電子が飛び出してくる現象のことというが、この現象は今世紀初頭には充分確かめられていた。この現象は A. Einstein の考えによって次のように説明される²⁾。「金属中の電子の一つと衝突する光子はそのエネルギー $h\nu$ の総てを金属中の電子に与える。このエネルギーを受けとった電子は金属から飛び出す。しかしながらこのときその電子は金属表面から飛び出す前に、光子からもらったエネルギーの一部を金属から出るために必要な仕事 W に費やす。」この考えによって飛び出して来る電子のエネルギー $\frac{1}{2}mv^2$ を表わすと次の①式を得る。

$$\frac{1}{2}mv^2 = h\nu - W \quad \text{.....①}$$

ここに $h\nu$ は光子のエネルギー、 W は電子を金属から解放するために必要な最低のエネルギーである。

今、後のために①式を書き換えて②式を得る。

$$W = h\nu - \frac{1}{2}mv^2 \quad \text{.....②}$$

つぎに、②式の W の物理的意味を考えて見る。この W 以上の大きさをもつ光子が入射しないと電子は飛

Table 1 Electron Binding Energies in eV

	K	L _I	L _{II}	L _{III}	M _I	M _{II}	M _{III}	M _{IV}	M _V
1 H	14								
2 He	25								
3 Li	55								
4 Be	112								
5 B	188								
6 C	284								
7 N	402								
8 O	532								
9 F	686								
10 Ne	867			19					
11 Na	1072			31					
12 Mg	1305	63		52					
13 Al	1560	87		73					
14 Si	1839	118	100	99					
15 P	2149	153	136	135					
16 S	2472	193	165	164	17		8		
17 Cl	2822	238	202	200	17		10		
18 A	3202	287	247	245	27		12		
19 K	3607	341	297	294	34		18		
20 Ca	4038	400	350	346	44		25		5
21 Sc	4493	463	407	403	54		32		7
22 Ti	4965	531	460	454	59		33		2
23 V	5465	604	520	513	67		38		2
24 Cr	5989	682	583	574	74		43		2
25 Mn	6540	754	652	641	84		49		4
26 Fe	7112	842	721	709	94		54		3
27 Co	7709	929	794	779	101		60		3
28 Ni	8333	1012	872	855	113		69		4
29 Cu	8979	1100	952	932	120	77	74		2
30 Zn	9659	1196	1044	1021	139		88		9
31 Ga	10367	1302	1142	1115	158	106	102		17
32 Ge	11104	1414	1249	1218	181	126	122	31	30
33 As	11868	1530	1360	1325	206	148	142	43	42
34 Se	12658	1653	1477	1436	232	169	162	58	57
35 Br	13474	1782	1596	1550	257	189	183	70	70
36 Kr	14322	1920	1726	1675	288	220	211		87
37 Rb	15200	2065	1863	1805	322	249	238	112	110
38 Sr	16105	2216	2007	1940	358	279	269	136	134
39 Y	17039	2373	2156	2080	395	313	301	160	158
40 Zr	17998	2532	2307	2223	431	344	330	183	180
41 Nb	18986	2698	2465	2371	468	378	362	208	205
42 Mo	19999	2866	2625	2520	505	409	392	230	227
43 Tc	21045	3043	2793	2677	544	446	426	256	253
44 Ru	22117	3224	2967	2838	585	484	461	283	279
45 Rh	23220	3412	3146	3003	627	521	496	311	307
46 Pd	24350	3605	3330	3173	670	559	531	340	334
47 Ag	25514	3806	3524	3351	717	602	571	371	367
48 Cd	26711	4018	3727	3537	770	651	617	411	404
49 In	27940	4238	3938	3730	825	702	664	451	443
50 Sn	29200	4465	4156	3929	884	757	715	493	485
51 Sb	30491	4698	4381	4132	944	812	766	537	528
52 Te	31813	4939	4612	4341	1006	870	818	582	572

び出せない、それはその電子が原子中に束縛されているからである。したがって W は基本的にその電子が束縛されている強さを意味している。また電子が1個飛び出すとき、その原子は+にイオン化するので W はイオン化ポテンシャルの値に等しい。

今、一定のエネルギー $h\nu_0$ をもつ光量子をある原子にあてて飛び出して来る電子の速度 v_1 を測定すれば、その運動エネルギー $\frac{1}{2}mv_1^2$ を求めることができるので、②式からその差 $h\nu_0 - \frac{1}{2}mv_1^2$ によってその原子のイオン化ポテンシャル W_1 を求めることができる。実際的には、光量子としては自然幅の小さなX線やHeの共鳴線が用いられ、飛び出して来た電子の運動エネルギーは電場型や磁場型のアナライザーによって求める。

K. Siegbahn および C. Nordling ら、D. W. Turner らそして F. I. Vilesov らは、この光電効果はアルカリ金属以外の元素においても必ず観測される筈であると考え、多くの実験の後に、諸種の元素から光電効果を再現性よく観測することに成功した。その鍵は主として、アナライザー中の地磁気の影響の除去、高真空技術の向上および電子計測技術の向上にあったが、これらの点に関しては他の優れた総説があるのでそれらにゆずる^{1), 3), 4)}。

本報告においては、 $h\nu_0$ として Mg の K_{α} 線 (1253 eV) と Al の K_{α} 線 (1487 eV) を用いたので各々のX線を用いた場合のイオン化ポテンシャル W_1 は、②式によって次の③、④式のように求められる。

$$\text{Mg}K_{\alpha}: W_1 = 1253 - \frac{1}{2}mv_1^2 \text{ (eV)} \cdots \cdots \cdots \text{③}$$

$$\text{Al}K_{\alpha}: W_1 = 1487 - \frac{1}{2}mv_1^2 \text{ (eV)} \cdots \cdots \cdots \text{④}$$

Siegbahn らはこの W_1 をその電子が核の正電荷により結合されているためのエネルギーと考え Binding Energy と名付けた⁵⁾。各元素の各電子について彼等が決定した値^{1), 4)} を表1に示した。

従来、各元素のイオン化ポテンシャルの値は Landolt-Börnstein の表などに集成されているが、いずれもその元素が原子状態となっている場合の結果であって分子状態ではない。ところが ESCA の測定による場合は $10^{-6} \sim 10^{-10}$ Torr 中の固体試料にX線などをあて放出電子の速度を観測するという方法をとるので、固体状態におけるその原子の W_1 を求めることができる。ESCA は固体中の電子の各エネルギー・レベルを実験的に求め得るので、諸種の理論値と比較検討ができ、物性物理・量子化学・生物化学などの分野に大きな威力をもつものと言える。さらに応用面の特徴とし

て、ESCA スペクトルの Peak 位置が元素により異なるために分析（主として定性、定量も可能）に利用できること、化学シフトの観測によって化学結合によるエネルギー・レベルの変化を求めることができること、そして表面 ($\sim 100 \text{ \AA}$) の情報が得られることなどが掲げられる。いずれにせよこれらの特徴は ESCA がイオン化ポテンシャルを十分な分解能で再現性よく求めることができることに基因している。

また、今後、紙パルプ関係においても諸シートやフィルムなどの表面状態解析や表面物質の迅速分析などに用いられる可能性も充分あると思われる。

筆者らは叩解度の異なるパルプシートの水素結合に着目する立場から、各シートの水素結合状態を検索するために諸種の分光学的性質を観測しその意味を検討して来た。低分子化合物においては、水素結合のエネルギーはプロトン受容体のイオン化ポテンシャルと深く関係すること⁶⁾ が知られている。

水素結合状態が ESCA スペクトルに現れる例として、酢酸蒸気と固体状酢酸の O_{1s} スペクトルが異なること⁷⁾ やポリエステル中のカルボニル炭素の C_{1s} Peak が Doublet になって現れることなどがある。今回、筆者らは強い水素結合を示す NaHF_2 についてのスペクトル (F_{1s}) と NaF のそれを比較検討した。

Fig. 1 に示すように、 NaHF_2 の F_{1s} は NaF のそれより約 0.5 eV ほどイオン化ポテンシャルが小さくなっていることが認められた。また同様のことがジメチルグリオキシムの O_{1s} スペクトルからも認められた。

したがって、叩解度の異なったパルプから得られたシートについて ESCA による検索をおこなう方法が考えられる。

しかしながら、従来筆者らが叩解度の異なるパルプシートの広幅法 NMR を観測した結果では、二次モーメント $\langle \Delta H^2 \rangle$ の値は Fig. 2 に示すように叩解の進行につれて極く僅かながら減少する傾向を示した。

この結果は Pitman ら⁸⁾ がセルロースの Accessibility の増加は二次モーメント $\langle \Delta H^2 \rangle$ の減少をもたらすと報告していることと一致している。

NMR から得られる $\langle \Delta H^2 \rangle$ は Accessibility に依存するが、ESCA から得られる W_1 も Accessibility に依るか否かをまず検討する必要が生じる。

和田ら⁹⁾ は、絶乾状態に近いセルロースの非晶領域の OH 基は水素結合しておらず、セロファンの場合含水率約 5 (%) で水との水素結合が飽和に達するとの見解を述べ、そのことを含水率を変化させたときのセロファンの比重のデータから裏付けた。

一般に ESCA の測定は試料を 10^{-7} Torr 程度の真空中においておこなうので、少くともセルロースの非晶領域の OH は相互に水素結合していない数が多いと考えられる。したがって、非晶領域量の多いセルロースでは水素結合をしていない OH 基の数が多いために、イオン化ポテンシャル W_1 の変化として ESCA スペクトルに現れるのではないかと考えた。以上の観点に立って Accessibility の異なる諸セルロースの

Fig. 1 F_{1s} Spectra ($AlK\alpha$)

Fig. 2 Second Moment $\langle \Delta H^2 \rangle$ and Change in Accessibility vs Beating Time
NMR measurement were carried out at absolutely dried state.

ESCAについて検討することとした。

2. 実 験

セルロース試料は結晶化指数の小さいものから酢酸セルロース鹼化物、17.5(%)および13.0(%) KOH 処理 NBKP、市販セロファン、無添加セロファン、レーヨン、NBSP および NBKP、Avicell、綿リントー、ラミー、Valonia Macrophyssa、Valonia Ventricosa を用いた。レーヨンは熱水処理後水洗してシート状とし、他の繊維はアルコール・ベンゾール抽出後シート状とし、市販セロファンは水抽出後風乾し実験に供した。測定は英国 AEI 社製の ES-100 ならびに国際電気株式会社製 VK-5B を用い真空度は $(1 \pm 0.3) \times 10^{-7}$ Torr とし、基準 Peak としては Au の N_7 の運動エネルギーを 1403 eV に選んだ。各セルロース試料の結晶化指数の算出は X 線分析図から Norimoto¹⁰⁾ らの採用した方法によっておこなった。X 線回析図は日本電子 JDX-7S 型 X 線回析測定装置によって求めた。

3. 結 果

綿リントーの ESCA スペクトル (Wide Scanning) を Fig. 3 に示す。これから O_{1s} と C_{1s} の Peak が圧倒的に感度良く現れることがわかる。セルロース中の水素結合は $O \cdots H$ の型であるので H についての観測ができない現在、O のスペクトルを観測し検討する方法が考えられる。Fig. 4 に綿リントーの O_{1s} と無添加セロファンの O_{1s} を高分解能で記録したスペクトルを示す。Fig. 4 から O_{1s} には予期した差異が認められなかったが、この結果はセルロース中の O_{1s} によるものなのか、ポリエチレンの場合のように吸着酸素による¹¹⁾ものかは判定し難い。したがって、目下のところ O_{1s} Peak によってセルロースの水素結合のエネルギー状態を検索することは無理があると判断した。

次に C_{1s} Peak を比較した場合を Fig. 5 に示す。この場合は明らかに結晶化指数の大きいもの程イオン化ポテンシャルが小さくなっている。また、17.5(%) ならびに 13.0(%) KOH 処理 NBKP シートの C_{1s} Peak を Fig. 6 に示す。NBKP の C. S. F. 703cc, 417 cc, 262 cc であるパルプから得たシートの C_{1s} Peak を Fig. 7 に、NBSP の C. S. F. 727 cc, 572 cc であるパルプより得たシートの C_{1s} Peak を Fig. 8 に示す。

Fig. 7 から叩解の進行につれてイオン化ポテンシャルが僅かながら大きくなる傾向のあることがわかるが、Fig. 8 からはこの変化は認められない。測定した全試

料の結晶化指数を横軸にとり、縦軸に C_{1s} イオン化ポテンシャルをプロットして Fig. 9 に示す。

Fig. 9 より、結晶化指数の増加により C_{1s} のイオン化ポテンシャルが減少する傾向があり、両者の間にはばらつきながらも直線関係が認められ、非晶から結晶に変化するにつれて約 3 eV 減少することがわかる。

4. 考 察

Fig. 9 は観測された事実をプロットしたものであるが、この C_{1s} Peak がセルロースの炭素からの信号であるならば、結晶化指数の大きいセルロースの C_{1s} Peak はイオン化ポテンシャルの小さいところに現われると見なすことができる。このことは水素のもつ電

Fig. 3 Wide Scanning Spectrum of Cellulose (Cotton Linter) (AlK_{α})

Fig. 4 O_{1s} Spectra (AlK_{α})

子の酸素側への移動の効果¹²⁾が酸素に結合している炭素によって観測されたためと考えられる。

Fig. 9 において観測された事実がセルロースの C_{1s} のみならず吸着された真空ポンプ油などの汚染物の C_{1s} にも依っている場合は、セルロース表面 ($\sim 100 \text{ \AA}$) に対する油分子の吸着量の相違が現われているものと考えられる。しかしながら、仮りに油分子の C_{1s} を多く観測している場合でも、油の C_{1s} のイオン化ポテンシャルは 286 eV 前後であるので、セルロース自体の C_{1s} は 283 eV という若干低い値をもつことが確認されたことになる。

目下のところ Fig. 9 の事実がセルロース中の水素の電子移動の効果によるのか表面汚染物あるいは表面電荷の影響などによるのかは判定し難い。

謝 辞

本研究をおこなうにあたり、種々の討論において大変お世話になった国際電気株式会社星野清氏、稲舟健治氏、吉松 進氏、Valonia の入手に御尽力戴いた東京農工大学日高敏隆教授ならびに種々御示唆戴いた東

Fig. 5
C_{1s} Spectra of
various Celluloses
(AlK_α)

Fig. 6
C_{1s} Spectra of
Hand Sheet from
Pulps Treated
with (MgK_α)

Fig. 7
C_{1s} Spectra of
Sheets from So-
ftwood Sulphate
Sulp (MgK_α)

Fig. 8 C_{1s} Spectra of Sheets from Softwood Sulphite Pulp (MgK α)

Fig. 9 Ionization Potential W_1 of C_{1s} vs. Crystallinity Index Cr of the Cellulose

- 1, 2: Saponified Acetate
- 3: Commercially Available Cellophane
- 4: Pure Cellophane
- 5: NBKP Treated with 17.5% KOH
- 6: NBKP Treated with 13.0% KOH
- 7: Rayon
- 8: Avicell
- 9: NBSP Sheet (CSF 727cc)
- 10: NBSP Sheet (CSF 572cc)
- 11: NBKP Sheet (CSF 703cc)
- 12: NBKP Sheet (CSF 417cc)
- 13: NBKP Sheet (CSF 262cc)
- 14: Cotton Linter
- 15: Ramie
- 16: Valonia Macrophysa
- 17: Valonia Ventricosa

京農工大学大江礼三郎助教授, 以上の方々に厚く御礼申し上げます。

(紙パルプ技術協会研究発表会 昭47.6.23において発表した)

文 献

- 1) K. Siegbahn et al; "ESCA, Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy", Uppsala (1967)
- 2) M. Born; Atomic Physics., p. 79, Blackie & Son limited, London (1953)
- 3) D. Hercules; Anal. Chem. 42, 1, 20 A (1970)
- 4) K. Siegbahn; "Alpha-, Beta-and Gamma-ray spectroscopy," p. 79 North-Holland Publ Co., Amsterdam (1965)
- 5) Ibid. p. 845
- 6) K. Nukasawa, J. Tanaka and S. Nagakura; J. Phys. Soc. Japan., 8, 792 (1953)
- 7) 千原秀昭; 現代化学, 1, 1 (1971)
- 8) R. A. Pitman and V. W. Tripp; J. Polymer. Sci., PART-A-2, 8, 969 (1970)
- 9) 和田八三久, 高分子., 12, 278 (1963)
広瀬英典, 柘植健司, 和田八三久, 応用物理., 30, 417 (1961)
- 10) M. Norimoto and T. Yamada; Wood Research., No.50 36 (1970)
- 11) 前田浩五郎, 星野 清; 日本化学会第24年会要旨集 p. 2040 (1971年4月 大阪)
- 12) 関 集三; 現代化学講座, 水素結合 p. 67 岩波 (1956)

(原稿受付 昭47.8.19)