九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

有機化合物のための電子エネルギーロススペクトル測定装置の試作

吉留，俊史
九州大学大学院総合理工学研究科分子工学専攻

山本，悦嗣
九州大学大学院総合理工学研究科分子工学専攻

河済，博文
九州大学大学院総合理工学研究科分子工学専攻

小川，禎一郎
九州大学大学院総合理工学研究科分子工学専攻

https://doi.org/10.15017/17158

出版情報：九州大学大学院総合理工学報告. 11 (3), pp.297-304, 1989-12-01. 九州大学大学院総合理工学研究科
バージョン：
権利関係：

九州大学総合理工学研究科報告
第11巻 第3号 297-304頁 平成元年12月

Engineering Sciences Reports, Kyushu University
(KYUSHU DAIGAKU SOGORIKOGAKU KENKYUKA HOKOKU)
Vol. 11, No. 3 pp. 297 - 304 December 1989

有機化合物のための電子エネルギーロススペクトル測定装置の試作

吉留俊史*・山本悦嗣**
河済博文***・小川禎一郎***

(平成元年8月31日 受理)

Design and Construction of an Electron Energy-Loss Spectrometer for Organic Compounds

Toshifumi YOSHIDOME, Etsuji YAMAMOTO,
Hirofumi KAWAZUMI and Teiichiro OGAWA

An electron energy-loss spectrometer was designed and constructed. It consists of a stainless-steel collision chamber, two sets of hemispherical electron energy analyzers, four sets of electrostatic lenses, an electron gun, a sample compartment, a Celatron detector, two turbomolecular pumps, power supply units and a set of electronics for counting, controlling and data analysis. The electron energy analyzers, one is for selection and the other is for analysis, are made of oxygen-free copper and their diameters are 90 mm along the electron path. The electrostatic lenses have three or four components and were designed on the basis of a trajectory calculation. The scattering angle can be varied from −5° to 110°. The energy resolution of the spectrometer was determined to be 60 meV from a half-width of the 1s-2p transition of He. The spectra and its angular dependence of He agreed with the previous results. The spectra of nitrogen and methanol at low electron energies and at various scattering angles were measured, and several features have been assigned as singlet-triplet transitions.

1. 緒　　言

原子・分子エネルギー準位の測定はその性質や構造の理解，化学反応メカニズムの解明に基礎的データを提供する．このような研究は従来主に光吸収スペクトルにより行われてきたが，光による分子の励起には特有の選択則が存在し，すべてのエネルギー状態を知ることはできない．

電子と分子の衝突相互作用は，高励起状態への遷移の測定が容易であるとか，一重項→三重項遷移等の光学禁制遷移の測定が容易であるといった特徴を有する．したがって電子エネルギーロススペクトル法によれば光吸収法と同様のスペクトルを得ることもでき，また条件を選べば上記の特徴を生かし光吸収法では得られない情報を得ることができる．

*分子工学専攻博士課程
**分子工学専攻修士課程
***分子工学専攻

分子の高励起状態は Brion 等[1] Hitchcock 等[2]により衝突エネルギー数十－数千 eV の領域で多くの系統的な研究が行われ，ケミカルシフトの系統性等が研究されている．一重項－三重項遷移は励起面積が小さくエネルギーが低いために実験的に困難で，これまでヘリウム，窒素等や，有機分子ではアセチレン，ブタジエン，ベンゼン等を除いて研究例は少ない[3,4]．

三重項状態のエネルギー準位を決定する方法として，りん光スペクトル法，電子捕獲法の二つが用いられてきた．りん光スペクトル法では最低三重項状態の情報しか得られない．電子捕獲法は分解能が原理的に悪く，また電子エネルギーロススペクトルにおける散乱角に相当するパラメーターがないので解析が困難である．それに対し電子エネルギーロススペクトル法はS→T遷移観測に非常に有用で豊富な情報が得られる．

電子エネルギーロススペクトル測定装置は研究目的に応じて様々な形式のものが考案されている．Comer 等[5]はモリブデン製同心半球型電子エネルギー分析器

にモリブデン製平行平板型電子レンズ系，ポジションセンシティブディテクターを組み合わせて 20～30meV の高分解能をえて，塩化水素の自動イオン化等の研究を行っている．また片瀬等[6]は分析器に円筒鏡型を用い水，メタン等の弾性散乱断面積等を測定している．

我々は有機分子のエネルギー状態の研究，特にS→T遷移観測を目的に電子エネルギーロススペクトル測定装置を試作した．ここにその概要と特徴を報告する．

2. 設　　計

2.1 設計方針

装置の設計方針は次の通りである．

1) 多原子分子が対象なので，分解能が半値全幅で 100meV 以下であること．

2) 有機分子が装置内に入っても長時間安定であること．

3) 低エネルギー電子を高効率で制御できること．

4) 幅広い散乱角をカバーできること．

これらの基本方針に従い，Comer 等[5]，片瀬等[6]，鈴木等[7]の実験装置を参考に試作した．

2.2 装置の概略

試作した装置の概略を **Fig. 1** に示す．装置はチェンバー，その中にあり心臓部にあたる電子衝突スペクトロメーター，排気系，電源及び計測制御系より構成される．

電子衝突スペクトロメーター（**Fig. 2**）はエネルギーの揃った電子ビームを作るセレクティング部，衝突室，散乱電子を分光するアナライジング部，および検出器の四つの部分から成っている．セレクティング部は衝突領域の回りに－5～110°の範囲で回転でき，角度分解能は±2°である．電子銃からでた電子は最初の四電極レンズ系でセレクター入射アパーチャーに集束されセレクターでエネルギー選別される．エネルギーの揃った電子ビームは四電極レンズ系で衝突領域に集束され，試料吹き出しノズルから 2 mm 下で試料と衝突する．散乱電子は四電極レンズ系でアナライザー入射アパーチャーに集束されアナライザーで分光後，三電極レンズ系でセラトロン（村田 EMS-6081B）入射に集束され検出される．

スペクトロメーターを収容するチェンバーはターボ分子ポンプ（島津 TMP550, 5501/s）で排気し，到達圧力は 5×10^{-7} Torr であった．衝突室は別にターボ分子ポンプ（大阪真空 TF160, 1501/s）で排気した．

チェンバー外周にニクロム線を巻き，内部にはハロゲンランプを取り付け装置の加熱脱ガスを行った．チェンバー内部の温度を熱電対でモニターしながら，温度コントローラー（CHINO MODEL KP）とソリドス

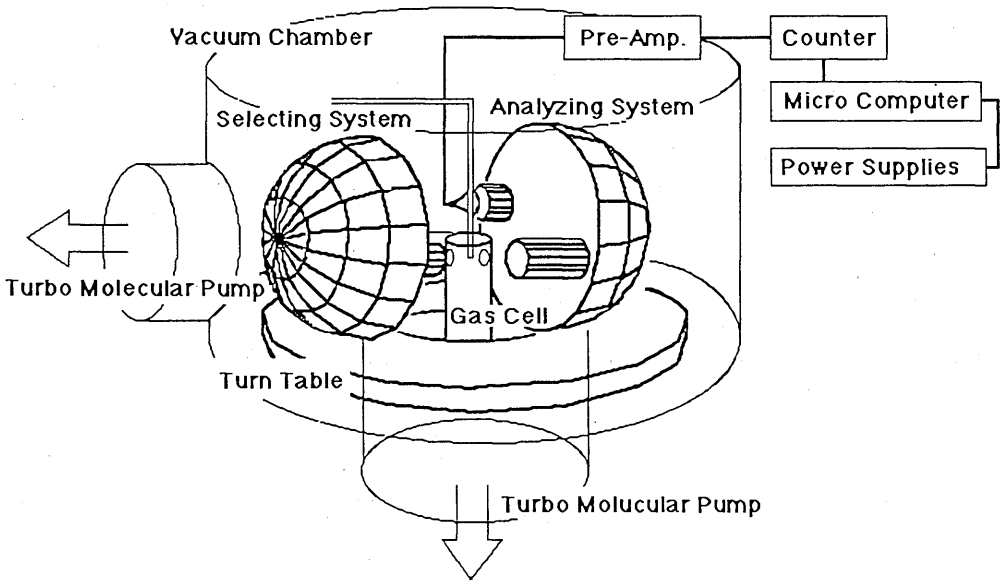

Fig. 1　Schematic diagram of the apparatus.

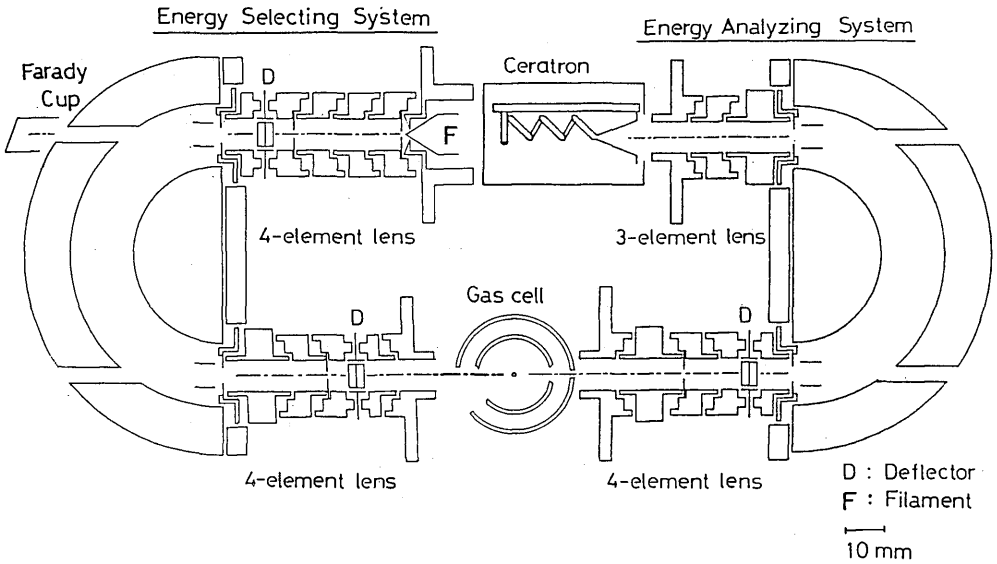

Fig. 2　Cross section drawing of the electron energy-loss spectrometer.

テートリレー（CHINO MSR-1010）によりハロゲンランプをオンオフし電子衝突スペクトロメーターを定温に保った．

セラトロンの電子パルス測定はフォトンカウンター（ORTEC 9315）を用いエレクトロンカウンティング法で行った．フォトンカウンターおよび電源の制御はデジタルI/Oボード，GP-IBインターフェイスを介してマイクロコンピューター(NEC PC-8801)で行った．

2.3　電子エネルギー分析器[5,7,8]

アナライザー，セレクターとなる電子エネルギー分析器には種々のものが提案されているが，我々は理論分解能が最も高い同心半球型を採用した．材料には無酸素銅を使用した．

分析器の分解能は電子の中心軌道半径に比例するので，地磁気や部品の磁化による局所磁場を十分小さくできるならばスペースの許す限り大きくするのがよい．本装置ではこれらの点を考慮して中心軌道半径を45mmとした．

分析器の内外球間隔は理想的な分析器ならば任意であるが，実際は間隔が狭いと半球表面での電子の反射が大きくなり，逆に広いとへりでの電場の乱れが大きくなり，いずれも分解能低下の原因となる．表面での電子の反射の影響が大きいのはセレクターである．エネルギー広がり0.5eVの電子ビームを通過エネルギー5eVでエネルギー選別する場合を考えると，中心軌道からの最大ずれは約10mmである．これらのことを考慮して内外球間隔は22mmに決定した．

入出射口付近での電場の乱れによりピークが分裂するなどの現象が生じる．これを防ぐために電場補正用の電極（ガードリング）を取り付けた．

本分析器に直径0.5mmのアパーチャーをセットしたときの理論分解能（半値全幅/通過エネルギー）は約143である．

2.4　電子レンズ[7,9,10]

電子レンズは電子の加速，減速や捕集効率を高めるために重要である．その特性は明るさ，収差，電位可変幅，倍率で評価される．

本研究では有機化合物のS→T遷移の測定を重要な目標としている．この励起断面積は一般に非常に小さいので，電子レンズは明るいことが第一の要件である

電子レンズにおいても光学レンズと同様にトラジェクトリーの高次項は近軸軌道からずれて収差を生じ，スペクトルの分解能やコントラストを悪くする原因の一つとなる．本装置ではアパーチャーがϕ 0.5mmと小さい（したがって物面が小さい）ので球面収差の影響が大きい．初速度の違いで現れる色収差のためスペクトルの強度分布がひづみ，レンズ系の調整が困難になる．これらの収差が小さくなるよう設計した．

本研究では衝突エネルギーが数eVから数十eVまでなので電子レンズ系のエネルギー可変範囲を特に大

きくする必要はない．

電子レンズ系の集束条件を変えるとそれに伴い倍率が変化する．したがって正しいスペクトルを得るためには倍率の変化が小さいことが必要である．

上記の条件を満たす最も単純なズームレンズは三電極で構成できる．しかし三電極レンズ系は両端の電極電位を与えると集束条件は二通りに決まり自由度に乏しく，倍率の変化も大きいので，四電極構成で設計した．電極の形は電子が直接スペーサーを見ないように工夫し，材料には取扱やすい SUS310 を使用した．設計の手順は次の通りである．

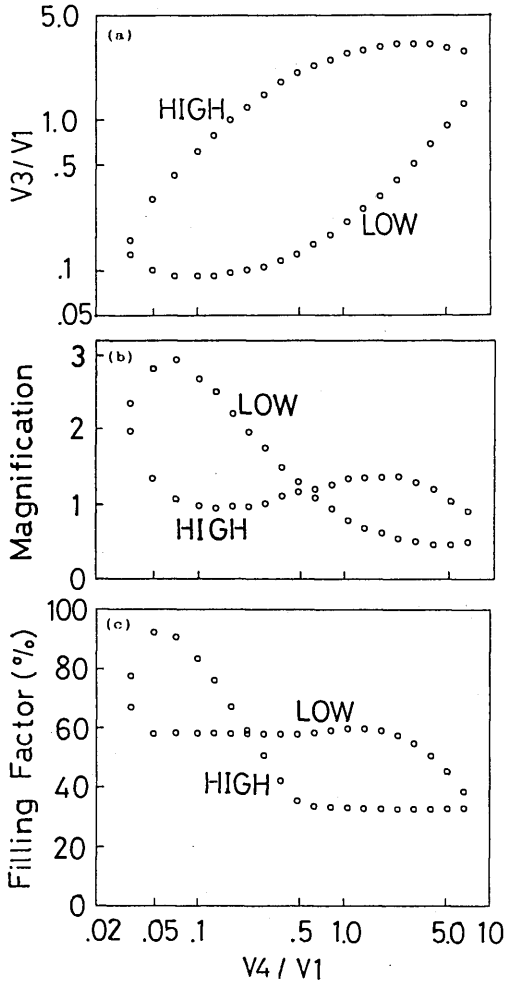

Fig. 3　Focal properties of the 4 elements lenses; (a) Zoom lens curve, (b) Magnification curve, (c) Filling curve.

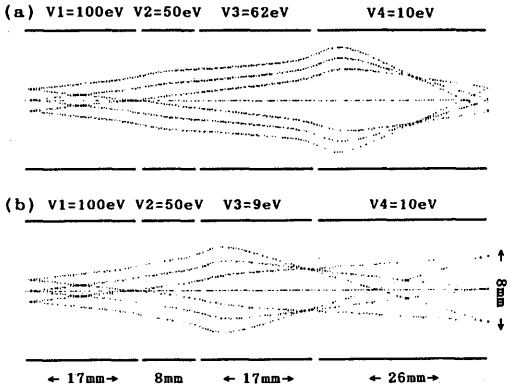

Fig. 4　Trajectories calculated for the 4 element lenses.
L1＝17, L2＝8, L3＝17, L4＝26, D＝8mm.

V4/V1＝1（Vi：第 i 電極電位）に固定し，第 i 電極の軸方向の長さをレンズ直径で割った値（Li）を 1，1，1，1から3，3，3，3まで変化させ，それぞれについて電子レンズ系の明るさをフィリングファクター（電子のトラジェクトリーの軸からの距離×100/レンズ半径）で評価した．この値が小さいほど明るいレンズである．トラジェクトリーは電子レンズ系の電位分布を計算し電子の近軸軌道方程式を解いて求めた．続いて収差等の特性を計算し，レンズ系の総合的評価を行った．

結像特性，像の倍率，フィリングファクターの計算例を，L1, L2, L3, L4＝2, 1, 2, 3, V2/V1＝0.5 の場合について **Fig. 3** に軌道の例を **Fig. 4** に示す．レンズの結像特性は V4/V1 に対する V3/V1 の変化の曲線で示され，これにより衝突領域で散乱された電子アナライザー入射アパーチャー上に常に集束することができる．V3 を変化させる際上の曲線（HIGH）を選ぶと V4 のある領域では倍率の変化が非常に小さい．

四電極レンズ系は V2/V1 を変えることで三電極レンズ系よりさらに広い範囲の V4 をカバーしたり，倍率の変化を小さく抑えることができる．

2.5　電子銃

試作した電子銃はヘアピン型タングステンフィラメント，ウェネルト電極，引き出し電極の三極で構成し，形状及び寸法は経験的に決定した[10]．フィラメントは ϕ 0.2mm トリウム入りタングステン，ウェネルト及び引き出し電極の材料には SUS310 を使用した．

2.6 衝突室

有機物による電極や電子エネルギー分析器等の汚れは分解能の低下，エネルギーシフト，スペクトルのコントラストの低下などを引き起こす．したがって衝突室は電子と分子が効率良く衝突し，かつ試料分子が漏れ出さないものでなければならない．

材料は主に SUS 310 を使用し，電子の出入り口付近はモリブデンを使用した．衝突室は二重円筒式[6]と一重円筒式の二種類試作し比較した．

二重円筒式の相互作用領域は内筒内全域で，電子は内筒内に滞留している試料分子と衝突する．外筒と内筒の間隙を衝突室排気用ターボ分子ポンプで排気した．電子の入出射口をできるだけ小さく，数も極力少なくすることで内筒内と衝突室外との差圧は計算で約1,000倍，実測で300～400倍であった．

一重円筒式では ϕ 0.2mm のステンレス製ノズルから自由噴流状態で吹き出させた分子ビームを利用する．自由噴流状態の分子ビームでは径に対して十分長いノズルを用いればかなりの指向性が期待できる．光学モデルから，軸方向の長さが内径の15倍のノズルでは先端から内径の3倍の位置において九割以上の分子が内径の範囲に分布すると推定されている[11]．相互作用領域は電子ビームと分布ビームの交差部であり，分子数密度は試料流量一定の条件下（したがって衝突室外の圧力は等しい）で比較すると二重円筒式より計算上約6倍高い．

二重円筒式は一重円筒式と比較すると分子数密度の面で劣り，また散乱角によって見込み角が変化するという欠点がある．また一重円筒式では分子ビームと交差する電子ビームは ϕ 1～1.5mm と小さいので工作誤差を小さくし，光軸調整を厳密にしなければならない．これらのことから本装置では一重円筒式を使用した．

2.7 磁場対策

電子衝突実験では磁場対策は大きな課題であり，地磁気のシールドと部品の消磁が必要である．

ステンレス製電極やネジ等は強く磁化しているものもあり，市販の汎用消磁器を用いて数 mG まで消磁した．

磁気シールドには一対のヘルムホルツコイルと二重円筒ミューメタルを用いた．本装置の場合相互作用領域を中心に少なくとも半径 150mm の領域で磁場は小さくかつ均一でなければならない．一対の正方形コイルが作る磁場は一辺 1,500mm 以上なら半径 150mm の領域で均一（変化率≦0.1）である．これより一辺を1400mm にし，地磁気の大きさを考慮して巻数を決定した．ミューメタルによりチェンバーの溶接箇所などに発生する局所磁場をも有効にシールドすることができる．無限長円筒ではシールド効果は半径に反比例するので，二重円筒を用い内筒をできるだけ小さくした．

横磁場はミューメタルのみでシールドし約 3 mG，縦磁場はヘルムホルツコイルを併用して約 2 mG にした．

2.8 表面処理

電極，エネルギー分析器，衝突室の表面状態は電子の集束性や装置の分解能に大きな影響を及ぼす．これらの表面について色々な処理法が提案されている[8]．我々は表面を鏡面に近い状態まで仕上げた後，ステンレス部品はアセトンで洗浄後，蒸留水で煮沸した．モリブデン部品は仕上げ後アセトンで洗浄，銅部品はメタノールで拭き取った．

3. 実　　験

試料圧はチャンバー壁でヘリウムの場合 0.9～1.2 $\times 10^{-5}$ Torr（電離真空計感度未補正），窒素の場合 0.8～1.0$\times 10^{-5}$ Torr とした．1回の測定時間及び積算回数はヘリウムの場合約 100s，10回，窒素の場合約 6,000s，10回，メタノールの場合約 6,000s，50回とした．

電子銃からセレクターに入射する電流は窒素の低エネルギー衝突の場合 30～60nA であった．

電子レンズ系の集束条件は近軸軌道方程式を解いて求めた結像特性（2.4 を参照）を参考に，実験的に決定した．高エネルギー衝突の場合は衝突エネルギーを固定し，散乱電子のエネルギーを分析した．低エネルギー衝突の場合は散乱電子のエネルギー（残余エネルギー E_r）が常に一定となるように衝突エネルギーも同時にスキャンした．これによりしきい値の上数 eV の領域に励起断面積のピークを持つ S→T 遷移のスペクトルが容易に観測できた．

4. 結　　果

4.1 ヘリウム

ロスエネルギー 19.5～24.5eV，衝突エネルギー（E_i）40eV，散乱角（θ）0°で測定したヘリウムの電子エネルギーロススペクトルを **Fig. 5** に示す．こ

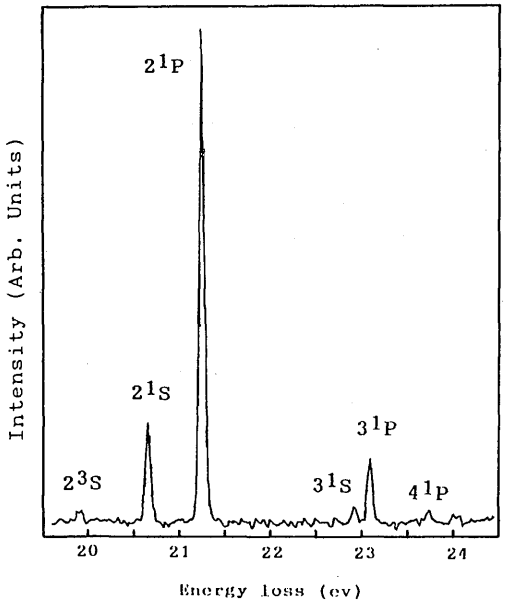

Fig. 5 Electron energy-loss spectrum of helium. Instrumental resolution: 60meV, incident electron energy: 41eV, scattering angle: 0°.

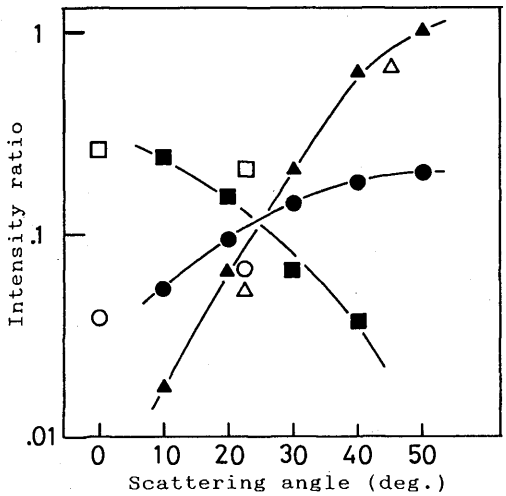

Fig. 6 Intensity rations of a few transitions relative to the $1^1S \rightarrow 2^1P$ transition as a function of scattering angle at an incident energy of 41 eV.
$2^3S/2^1P$ ○ : this work, ● : Ref. 12
$2^1S/2^1P$ □ : this work, ■ : Ref. 12
$2^3P/2^1P$ △ : this work, ▲ : Ref. 12.

のときの分解能(半値全幅)は 60meV, ピークカウントは最大約 2,000counts/s, ベースカウントは約 40counts/s であった. 分解能の 60meV は理論値の約 1.5倍であった.

各遷移の光学許容遷移 2^1P (21.2eV) に対する相互強度の散乱角依存性を Hall 等[12]の結果と併せて **Fig. 6** に示す. 相対強度及びその傾向共に Hall 等の結果とほぼ一致した. したがって, 試作した装置が正常に動作していることが確認された.

4.2 窒 素

ロスエネルギー 5～14eV の領域で, E_i=51eV/θ=0°, E_i=20eV/θ=23°, E_r=2eV/θ=0°の各条件で測定した. 窒素の電子エネルギーロススペクトルを **Fig. 7** に示す. ベースラインは差し引き, 最大ピークで規格化した. 分解能は約 70meV で, ヘリウムの場合より悪いのは空間電荷効果による電子ビームの広が

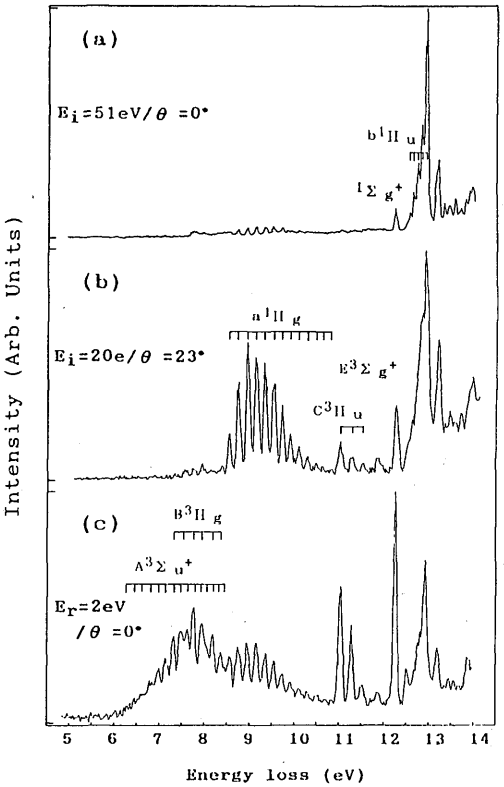

Fig. 7 Electron energy-loss spectra of nitrogen. E_i: incident electron energy, E_r: residual electron energy.

りが原因である．スペクトルのピークカウントとバックグラウンドノイズはそれぞれ（a）で約 2,500, 15counts/s,（b）で300, 10counts/s,（c）で350, 40～90counts/s であった．励起断面積が大きい条件での測定は容易であるが，励起断面積が小さいと，大きいバックグラウンドノイズのためS/Nが悪くなった．

（a）では光学許容遷移の強い $b^1\Pi_u$ (12.93eV)，対称禁制遷移の弱い $^1\Sigma_g^+$ (12.26eV) と $a^1\Pi_g$ (9.16eV) のみが観測され，典型的な高衝突エネルギー，低散乱角の電子エネルギーロススペクトル[13]を示した．衝突エネルギーを下げ散乱角を大きくするとスペクトル構造に大きな変化が見られ，（b）では対称禁制遷移 $a^1\Pi_g$ の光学許容遷移 $b^1\Pi_u$ に対する相対強度が非常に大きくなり，S→T遷移の $E^3\Sigma_g^+$, $C^3\Pi_u$, $B^3\Pi_g$ が現れ，(c) では衝突エネルギーが非常に低いため各S→T遷移の強度がS→S遷移を上回り，6.2eV から始まる $A^3\Sigma_u^+$ も観測された．

4.3 メタノール

Fig. 8 に E_r=2eV/θ=45°で測定したメタノールの電子エネルギーロススペクトルを示す．ピークカウントは最大約 100counts/s，バックグラウンドノイズは 35～60counts/s であった．図中矢印の位置にS→T遷移が観測され，電子捕獲法[14]や理論計算[15]をもとに 5.8～7.0eV のバンドを 2a"→3s (^{3}A"), 7.5, 8.4eV のバンドを 2a"→3p (^{3}A), 9.4eV のバンドを 2a"→4p (^{3}A) または 7a'→3p (^{3}A) に帰属した．

これは低エネルギー，大散乱角の測定によりメタノールのS→T遷移を観測した初めての例である．

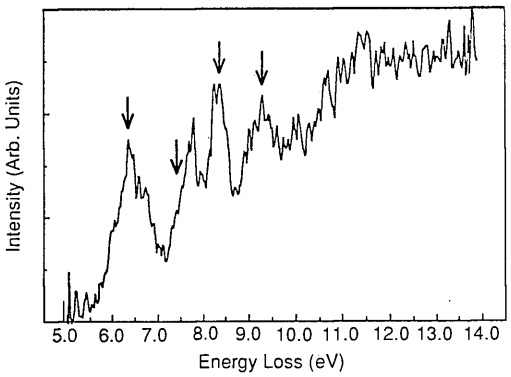

Fig. 8 Electron energy-loss spectrum of methanol. Residual electron energy: 2eV, scattering angle: 45°.

5. 結　　語

有機分子を対象とした電子エネルギーロススペクトル測定装置を試作し，ヘリウム，窒素，メタノールの測定を行った．

1) 装置の分解能として，振動構造を分離するのに最低必要な 100meV 以下の 60～70meV が得られた．

2) 窒素やメタノールで数日間の連続測定でも分解能やエネルギーシフトの大きな悪化は認められなかった．

3) 散乱角は物理的に－5～110°をカバーでき，90°でもスペクトルが得られた．

4) 低衝突エネルギーでバックグラウンドノイズが比較的大きい欠点があり，早急な改善が必要である．

これらの点より試作した装置は今後有機分子への幅広い応用が可能であると結論した．

謝　辞

本研究を進めるに当たり，有益な助言を頂いたマンチェスター大の Comer 博士，九州大の片瀬教授，栄博士，東工大の籏野教授，鵜飼博士，上智大の鈴木洋教授，脇谷博士，東京大の大野教授，ジョンホプキンス大の Doering 博士，オックスフォード大の Eland 博士に感謝します．

なお，本研究の一部は文部省科学研究費補助金（試験研究 61840015）の援助により行った．

参 考 文 献

1) W. C. Tam, C. E. Brion, J. Electron Spectrosc., **3**, 263 (1974).
2) A. P. Hitchcock, S. Beaulieu, T. Steel, J. Chem. Phys., **80**, 3927 (1984).
3) S. Trajmar, J. K. Rice, A. Kuppermann, Adv. Chem. Phys., **18**, 15 (1970).
4) A. Kuppermann, W. M. Flicker, O. A. Mosher, Chem. Rev., **79**, 77 (1979).
5) A. A. Cafolla, J. Comer, T. Redish, J. Phys. B: At. Mol. Phys., **21**, 3571 (1988).
6) A. Katase, K. Ishibashi, Y. Matumoto, T. Sakae, S. Maezono, E. Murakami, K. Watanabe, H. Maki, J. Phys. B: At. Mol. Phys., **19**, 2715 (1986).
7) H. Suzuki, A. Koshina, M. Yamamoto, K. Wakiya, J. Phys. Soc. Jpn., **28** 534 (1970).
8) 鈴木　洋，脇谷一義，吉野益弘，分光研究，**19**，18 (1970).
9) E. Kisker, Rev. Sci. Instrum., **53**, 114 (1982).
10) 菅田栄治（編），電子・イオンビームハンドブック第二版，日刊工業新聞社（1986）．

11) B. Adamczyk, L. Michalark, Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc., **69**, 163 (1986).
12) R. I. Hall, G. Joyez, J. Mazeau, J. Reinhardt, C. Schermann, J. de Physiqe, **34**, 827 (1973).
13) E. N. Lassettre, A. Skerbele, M. A. Dillon, K. J. Ross, J. Chem. Phys., **48**, 5066 (1968).
14) F. W. E. Knoop, H. H. Brongersma, L. J. Oosterhoff, Chem. Phys. Letters, **13**, 20 (1972).
15) W. R. Wadt, W. A. Goddard, Chem. Phys., **18**, 1 (1976).