

X線光電子分光法 (XPS) 詳細版

XPSの基本：ここから！

X線を物質に当てると、表面から電子が飛び出してくる（光電効果）。その飛び出した電子の「エネルギー」を測定することで、物質の表面にどんな元素が、どんな化学状態で存在しているかを調べる分析手法。

【光電効果の基本式】 $E_k = h\nu - E_B - \phi$

- E_k ：光電子の運動エネルギー
- $h\nu$ ：X線のエネルギー
- E_B ：結合エネルギー
- ϕ ：仕事関数

XPSは表面分析の王様と呼ばれ、半導体・触媒・電池・医療材料などあらゆる分野で使われている。測定深さは約1~10 nm（ナノメートル）と非常に薄い表面領域だけを見ることができる。

第1問：化学シフトの微視的起源（初期状態と最終状態）

「化学シフト」とは何か？

XPSで金属（例：鉄 Fe）を測定すると、ある特定のエネルギー位置にピーク（山）が現れる。ところが、その鉄が「酸化鉄 (Fe_2O_3)」になっているとピークの位置がずれる（シフトする）ことがわかっている。この「ピーク位置のずれ」を化学シフト（Chemical Shift）と呼ぶ。

化学シフトが起きる理由は大きく2つ：①出る前の話（初期状態効果）と②出た後の話（最終状態効果）。この2つを混同しないことが、この問題の核心。

(1) 初期状態効果 (Initial State Effect)

【物理的メカニズム】

金属が酸化されると ($M \rightarrow M^{n+}$)、価電子（外側の電子）が酸素原子に奪われる。すると金

属イオンは正の電荷を帯びる。正電荷が増えると、残った電子（特に内殻電子）は原子核の正電荷によってより強く引きつけられる。

これを静電ポテンシャルの観点で言うと：価電子密度が減少することで内殻電子が感じる「静電遮蔽」が弱まり、原子核の正電荷がより直接的に内殻電子に作用する。結果として内殻準位のエネルギーが深くなり (E_B が増大)、高結合エネルギー側にピークがシフトする。

【重要な公式イメージ】 $\Delta E_B(\text{初期状態}) \approx \Delta q \times k/r$

(q : 電荷変化、 k : クーロン定数、 r : 軌道半径)

(1) 最終状態効果 (Final State Effect)

【たとえば理解しよう】

誰かが席を立った（電子が抜けた）瞬間、周りの人たちが「空いた！」と座りに来るようなイメージ。その「場が落ち着く（安定化する）エネルギー」が、飛び出す電子に追加のエネルギーとして渡される。

【最終状態効果の詳細】

電子が原子から飛び出した後、残されたイオン ($N - 1$ 電子系) は「ホール (hole)」を持つ不安定な状態になる。このホールに向かって周囲の電子が素早く再配置され、系のエネルギーが下がる（緩和：Relaxation）。

結合エネルギーの厳密な定義（Koopmans則を超えた表現）：

$$E_B = E^*(N - 1) - E(N)$$

- $E^*(N - 1)$: 光電子放出後の緩和を含む最終状態のエネルギー
- $E(N)$: 光電子放出前の基底状態のエネルギー

緩和エネルギー R_{ea} が大きいほど $E^*(N - 1)$ が下がるため、測定される E_B が小さく（低結合エネルギー側に）なる。つまり、「緩和しやすい系ほど、見かけ上の結合エネルギーが小さく測定される」。

(2) 金属 vs 絶縁体：緩和エネルギーの違い

比較項目	金属（例：Fe, Cu, Au）	絶縁体・酸化物（例： Fe_2O_3 ）
自由電子	多数存在（伝導帯に常駐）	ほぼ存在しない
遮蔽の種類	伝導電子による超高速遮蔽	イオン・分子の誘電分極のみ
緩和速度	フェムト秒以下（超高速）	遅い（分極に時間がかかる）

比較項目	金属（例：Fe, Cu, Au）	絶縁体・酸化物（例： Fe_2O_3 ）
緩和エネルギー R_{ea}	大きい（～数eV）	小さい（～1eV以下）
測定される E_B	小さく（低結合エネルギー側）	大きく（高結合エネルギー側）

【解答例】

緩和エネルギーは金属の方が大きい。理由：金属には伝導帯に自由電子が多数存在するため、内殻ホールが生成された瞬間に超高速で集まり、正電荷を効果的に遮蔽（スクリーニング）できる（伝導電子による遮蔽効果）。一方、酸化物（絶縁体）では自由電子が存在せず、誘電分極による遮蔽しか起きないため、緩和効果が弱い。その結果、絶縁体のピークは金属状態より高結合エネルギー側に観測される。

【参考情報】

- Koopmans定理：電子の結合エネルギーを軌道エネルギーで近似する定理（軌道凍結近似）
- Extra-atomic relaxation（原子外緩和）：隣接原子の電子による遮蔽効果
- Citrin & Thomas (1972)：金属と酸化物の化学シフトの系統的な研究
- 推薦書：「X線光電子分光法」（丸善）

第2問：非弾性平均自由行程（IMFP）と散乱機構

「IMFP」とは何か？

物質の中を電子が移動するとき、途中で他の電子や原子核にぶつかってエネルギーを失う。これを**非弾性散乱**と呼ぶ。

IMFP (λ : Inelastic Mean Free Path、非弾性平均自由行程) とは、電子がエネルギーを失わずに物質中を直進できる平均距離のこと。この距離が短いほど、深い場所からの電子は表面に届く前にエネルギーを失ってしまう。XPSはこのIMFPが短い（数nm～10nm程度）ことを利用して表面のみを分析できる。

ユニバーサルカーブとは？

【ユニバーサルカーブの全体像】

物質の種類を問わず、電子の運動エネルギー (E_k) とIMFP (λ) の関係はほぼ同じ曲線（ユニバーサルカーブ）に乗る。これは散乱機構が物質依存性より電子エネルギー依存性の方が圧

倒的に強いたためだ。

曲線の特徴：

- 低エネルギー (< 50 eV) : λ が比較的大きい (散乱しにくい)
- 50~100 eV 付近 : λ が最小 (極小値) → 表面感度が最大
- 高エネルギー (> 1 keV) : λ が再び増大 (深部情報が得られる)

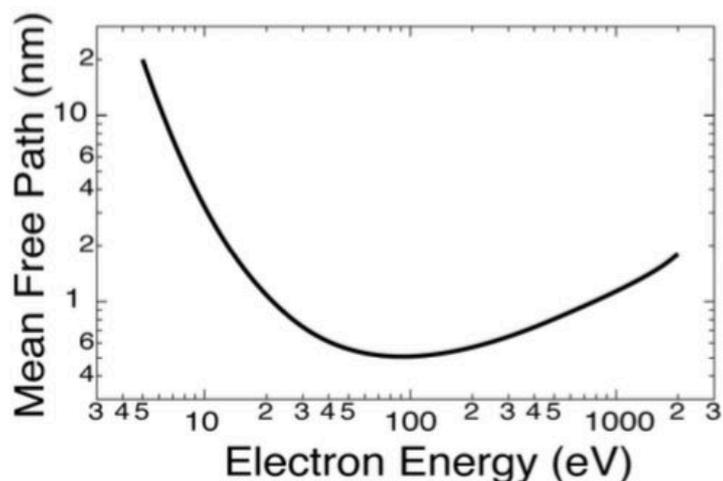


図3 固体内部における電子の弾性散乱の平均自由行程 (ユニバーサルカーブ).

(1) 50~100 eV でIMFPが極小になる理由

【たとえで理解しよう】

ルール無用の食堂の行列で考える。めちゃくちゃ空腹 (低エネルギー) だと周りの景色に溶け込んで誰にも気づかれずに抜かされる、逆にめちゃくちゃ元気な (高エネルギー) 奴は、人をなぎ倒して進む。ちょうど「そこそこ元気」くらいの奴 (50~100eV電子) が一番、周りの行列 (他の電子) に捕まって進めなくなる。また、ちょうどよいタイミングで「集団の波 (プラズモン)」に乗らされてしまう。

散乱過程	エネルギー範囲	物理的説明
バルクプラズモン励起	10~100 eV	価電子の集団振動 (プラズマ振動) が引き起こされる。典型的なプラズモンエネルギーは数eV~30eV程度。この励起確率がこの領域で最も高い。
電子-電子散乱	~10 eV ~ 数keV	伝導電子との直接衝突によりエネルギーを失う。バンド間遷移 (interband transition) も含む。

散乱過程	エネルギー範囲	物理的説明
電子-正孔対生成	数eV 以上	フェルミ面近傍の電子を励起し、電子-正孔対を生成する過程。特に金属で重要。

【なぜ最小になるのか？】

この領域では、電子の速度（波長）が物質中の典型的な電子間距離（原子間距離：数Å）と同程度になる。この条件のとき、電子と物質の相互作用断面積が最大化する。直感的には「ちょうど『共鳴』しやすい条件」だと言える。エネルギーが高すぎると電子が速すぎて相互作用時間が短く（散乱しにくい）、低すぎると波長が長すぎて個々の原子を「見えない」（散乱しにくい）。

(2) HAXPES：深い場所まで見る最先端技術

【HAXPES（ハックスペス）の世界】

通常のXPS（ $AlK\alpha$ 線：1486.6 eV）では、光電子の運動エネルギーは高く1000~1400 eV程度。この領域でのIMFPは数nm程度になる。

一方、HAXPESでは硬X線（6~8 keV）を使うため、光電子の E_k は最大で数keVになる。ユニバーサルカーブの右側（高エネルギー領域）では λ が長くなるため、数nm~10nm以上の深部からの信号も得ることができる。

- メリット：表面汚染・酸化層・界面などの影響を受けずに「バルクの真の電子状態」が観測できる。
- デメリット：大型放射光施設（SPring-8など）が必要。

【解答例】

HAXPESではより深い領域（バルク）の情報が得られる。理由：光源に硬X線（6~8 keV）を使うと、光電子の運動エネルギー E_k が従来のXPS（ $AlK\alpha$ ：1486.6 eV）より大幅に高くなる。ユニバーサルカーブより、 E_k が高いほどIMFP λ が増大するため、深部から放出された光電子も表面まで到達できる。これにより、表面汚染や界面層の影響を受けないバルク固有の電子状態が観測できる。

第3問：角度分解XPS（ARXPS）と幾何学的減衰

「ARXPS」とは何か？

通常のXPSは試料に垂直な方向から電子を検出する。ARXPSはこれを斜め向き（角度 θ ）から検出することで、深さ方向の分布を調べる技術だ。「斜めから見るか、真上から見るか」、それだけ。

「チルト」の魔法：サンプルを斜めにする（放出角 θ を大きくする）と、電子が外に出るまでに通らなきゃいけない「物質内の距離」が長くなるだろ？すると、深いところから出た電子は途中で力尽きて、表面ギリギリから出た電子しか外に届かなくなる。

【ここが重要！】

つまり、角度をつければつけるほど「表面だけに超敏感」になれる。「表面の汚れだけを見たいのか」「中身まで見たいのか」を、角度一つでコントロールできる。これを数式で表すと $3\lambda\cos\theta$ なんてなるが、要は「斜めに見れば、浅いところしか見えないよね」っていう、日常の視覚効果と同じなんだよ！

(1) 「有効脱出深さ (Effective Escape Depth)」とは？

【幾何学的解説】

深さ z にある電子が、表面法線から θ の角度で飛び出すとき、電子が物質内を通る実際の移動距離は $z/\cos\theta$ になる。

- $\theta = 0^\circ$ （垂直）のとき：移動距離 = $z/\cos 0^\circ = z$ （最短、深い情報が得られる）
- $\theta = 60^\circ$ のとき：移動距離 = $z/\cos 60^\circ = z/0.5 = 2z$ （2倍の距離を移動）
- $\theta = 80^\circ$ のとき：移動距離 = $z/\cos 80^\circ \approx 5.8z$ （約6倍の距離！）

減衰式 $I(z, \theta) \propto \exp(-z/\lambda\cos\theta)$ における分母「 $\lambda\cos\theta$ 」が、角度 θ のときの有効脱出深さだ。

放出角 θ	$\cos\theta$	有効脱出深さ ($\lambda = 1\text{nm}$ 時)	サンプリング深さ ($3\lambda\cos\theta$)
0° (垂直)	1.000	1.0 nm	3.0 nm
60°	0.500	0.50 nm	1.5 nm
80° (斜出射)	0.174	0.17 nm	0.52 nm (原子1~2層！)

(2) なぜ角度を大きくすると表面敏感になるのか？

【指数関数的減衰の詳細】

減衰式 $I(z, \theta) \propto \exp(-z/\lambda\cos\theta)$ をよく見てほしい。

- $\theta = 0^\circ : I \propto \exp(-z/\lambda)$ 深さ z が大きくても、ゆっくり減衰
- $\theta = 80^\circ : I \propto \exp(-5.8z/\lambda)$ 約6倍速く減衰！！
つまり、 θ が大きくなるほど「指数関数の肩（減衰の係数）」が大きくなり、深い場所からの信号が急激に小さくなる。

【解答例】

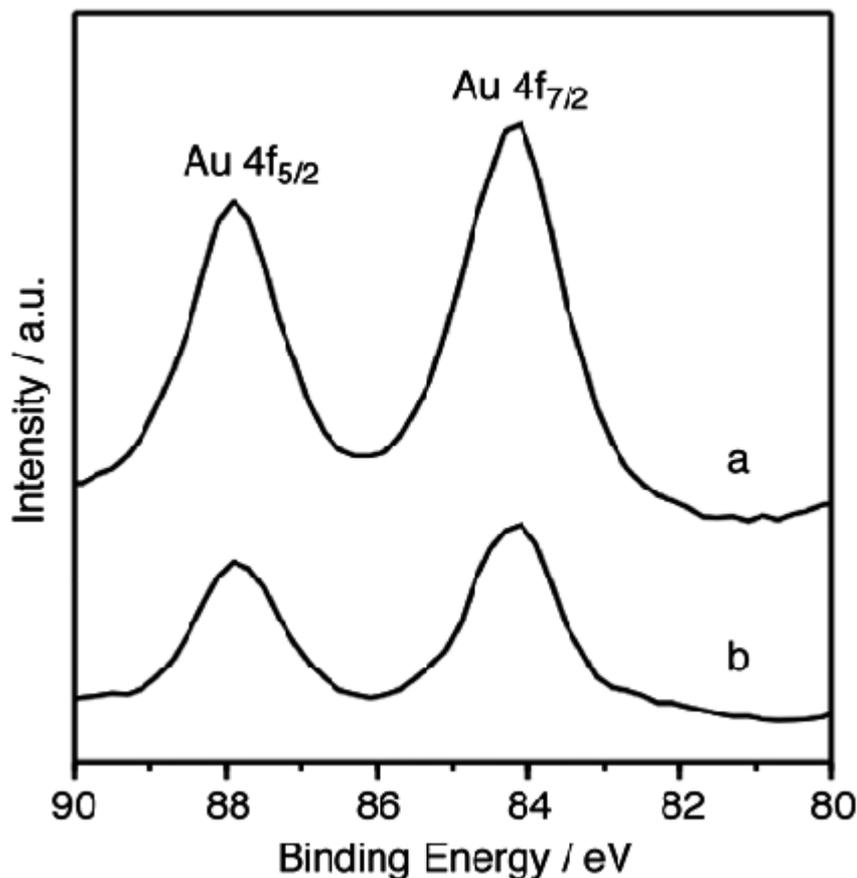
放出角 θ を大きくすると $\cos\theta$ が小さくなり、有効脱出深さ $\lambda\cos\theta$ が減少する。これにより減衰式の指数部分 $z/(\lambda\cos\theta)$ の値が急増するため、深い場所（大きい z ）から来る光電子の強度は指数関数的に急減する。結果として、検出される信号の大部分は表面近傍（小さい z ）から発生したものとなり、スペクトルは表面敏感になる。

第4問：スピン軌道相互作用と相対論的効果

まず「スピン軌道分裂」とは何か？ — 大前提の説明

XPSで重い元素（例：金 Au、鉛 Pb）を測定すると、内殻準位のピークが2つに分裂して現れる。これをスピン軌道分裂（Spin-Orbit Splitting）と呼ぶ。

例えば金（Au）の 4f 軌道は「 $4f_{7/2}$ （約84 eV）」と「 $4f_{5/2}$ （約88 eV）」の2つのピークに分かれている。一方、炭素（C）の 1s 軌道では分裂は見えない。なぜ重い元素ほど分裂が大きいのか？これがこの問題の核心だ。



スピンとは？軌道角運動量とは？ — 量子力学の基本

電子は2種類の「角運動量」を持っている：

1. **軌道角運動量 (L)**：電子が原子核の周りを回る運動に由来。量子数 l (s, p, d, f 軌道に対応)。
2. **スピン角運動量 (S)**：電子自身の「自転」に相当。量子数 $s = 1/2$ 。
これらが結合した**全角運動量** $J = L + S$ が、スピン軌道相互作用で重要。
 p 軌道 ($l = 1$) のとき： $J = 1 \pm 1/2$ により $3/2$ と $1/2$ の2状態に分裂。

(1) なぜ分裂が起きるのか？ — 相対論的效果

【たとえで理解しよう】

電子の立場になって考えてみる。電子から見ると、原子核（プラス電荷）がものすごいスピードで自分の周りを回っているように見える（相対性理論的な視点）。

「動く正電荷 = 電流」であり、電流が流れると磁場が発生する。つまり電子の周りには**磁場 B** が発生しているわけ。

電子自身は「スピン磁気モーメント（小さな磁石）」を持っている。この小さな磁石が外部の磁場 B と相互作用し、向きによってエネルギーが異なる ($E = -\mu \cdot B$)。これが分裂の原因！

【相対論的效果の詳細】

重元素ほど原子核の電荷 Z が大きく、内殻電子は $Z \times e^2$ の強い力で引かれ、その速度は光速 c に近づく。

速度が速くなる → 発生する磁場 B が強くなる → 分裂幅が増大。

スピン軌道ハミルトニアン： $H_{SO} \propto (1/r)(dV/dr)L \cdot S$

(2) スピン軌道分裂の Z 依存性： Z^4 に比例する理由

【 Z^4 則の導出】

- ステップ①：スピン軌道相互作用エネルギーは $(1/r)(dV/dr)$ に比例。
- ステップ②：クーロンポテンシャル $V = Ze^2/r$ より、 $dV/dr \propto Z/r^2$ 。∴
 $(1/r)(dV/dr) \propto Z/r^3$ 。
- ステップ③：ボーア模型より軌道半径 $r \propto 1/Z$ 。∴ $1/r^3 \propto Z^3$ 。
- ステップ④：これらを代入すると： $\Delta E_{SO} \propto Z \times Z^3 = Z^4$
これが「 Z^4 則」の由来だ！（※厳密には遮蔽効果等で指数は変わるが、極めて強い依存性を示す）

元素	原子番号 Z	スピン軌道分裂幅 ΔE
C (炭素)	6	分裂なし ($l = 0$ のため)
Si (ケイ素)	14	≈ 0.6 eV (小さい)
Fe (鉄)	26	≈ 13.1 eV (中程度)
Pb (鉛)	82	≈ 4.7 eV (大きい ※ 外殻軌道)
※注意：s軌道 ($l = 0$) では $L = 0$ のため J は $1/2$ の一種類しかなく、分裂は起きません。		

【解答例】

スピン軌道分裂幅はおよそ Z^4 に比例して増大する。理由：スピン軌道相互作用エネルギーは $(1/r)(dV/dr)$ に比例する。クーロンポテンシャル $V \propto Z/r$ より $\nabla V \propto Z/r^2$ となるため、項は Z/r^3 に比例する。ボーア模型より軌道半径 $r \propto 1/Z$ であるから $1/r^3 \propto Z^3$ 。これらを代入すると $\Delta E_{SO} \propto Z \times Z^3 = Z^4$ を得る。

総まとめ：XPSの4大物理概念

問	キーワード	一言で言うと	よくある間違い
第1問	化学シフト	酸化すると引力強化(初期)、金属は仲間に助けられ緩和エネルギー大(最終)	「酸化したから大きくなる」だけでは不十分。最終状態(緩和)まで説明が必要。
第2問	IMFP	50~100 eVが「鬼門」。プラズモン励起が最強で、 λ が最小。	「低エネルギーほど λ が長い」は誤解。実際はV字型になる。
第3問	ARXPS	角度 θ を大きくすると表面の電子しか届かなくなる。	「斜めにしたら深くなる」は完全に逆。斜め=浅くなる！

問	キーワード	一言で言うと	よくある間違い
第4問	スピン軌道分裂	重い元素ほど電子が速く(相対論)、磁場との相互作用が Z^4 比例で増大。	「 Z^2 に比例」等は不正解。 Z^4 (強い依存性) が正解。