

セルロースとリグニンの XPS 及び SIMS による解析

(金沢大院・自然) ○加藤謙一 高木裕介 松本大輔 井田朋智 遠藤一央

【序】セルロースとリグニンはこの自然界で最も豊富な有機物質である。特にセルロースは衣服、食品、医薬品、化粧品などの添加素材、たばこのフィルター、さらには人工腎臓素材にも利用されている。近年セルロースは環境にやさしい高分子素材として注目を浴び、セルロース素材の研究・開発はさまざまな研究機関で実施されている。一方リグニンはセルロース繊維質のマトリックス成分を硬直な木化細胞構造に結合させるための接着剤の働きをし、また難分解性を示す。したがってリグニン除去には多大なコストと時間を要し工業的には不利である。効率的に除去するにも、利用価値のあるものにするにも構造や化学的性質を知らなければならない。そこで本研究ではセルロースとリグニンの構造及び電子状態を究明する。表面機器分析法である XPS や SIMS からの測定スペクトルを解析するため、密度汎関数理論計算及び量子分子動力学計算からスペクトルのシミュレーションを行った。

【計算方法】

(a) XPS

モデル分子として、各分子の dimer を作成し、AM1 法で構造最適化した後、ADF プログラムを用いて内殻及び価電子帯のエネルギーを計算した。エネルギー計算には ΔE_{KS} 法を用い、WD は各炭素原子について実験値と計算値の差をとりその平均値とした。

$$CEBE = E_{CH} - E_{GS}$$

E_{CH} : energy at excited core hole state E_{GS} : energy at ground state

基底関数として TZP、交換相関ポテンシャルとして内殻の計算には PW86x, PW91c、価電子帯の計算には SAOP 法を用いた。価電子帯の強度の計算には各 MO について C2s、C2p、O2s、O2p それぞれの population を求め、それに C2s を 1 とする相対光イオン化断面積を掛け合わせたものの和を取り、その MO についての強度とした。

$$I_i \sim \sum_A \sum_{p(A)} |C_{ip(A)}|^2 \sigma_{p(A)}$$

スペクトルは、各輝線スペクトルに対してガウス型関数の重ね合わせとし、その線幅は内殻では一定の半値幅 0.5eV、価電子帯では $WH(k) = 0.10 I_k$ とした。 I_k は垂直イオン化ポテンシャルである。

(b) SIMS

セルロースのモデル分子として dimer を、リグニンのモデル分子として monomer と dimer を作成し、AM1 法で構造最適化し、それを初期位置とした。初期速度は Box-Muller 法を用いて設定した。Gear の予測子-修正子法を用いて運動方程式の数値積分を行った。このとき原子間に働く力はセルロースのモデル分子に関しては AM1 法で、リグニンの二つのモデル分子に関しては AM1 法と ab initio 法でそれぞれ見積もった。また速度スケーリングにより系の温度が 9000K に保たれるようにし、MD に用いた時間刻みは 1step=0.5fs で合計 3000step(1.5ps), 5000step(2.5ps) の計算を、初期速度をそれぞれ 30, 40 回変えて行った。

【結果及び考察】

(a) XPS

Fig. 1 にセルロースの内殻及び価電子帯のスペクトルのシミュレーションを実測値と共に示した。WD は内殻スペクトルの差から 5.75eV と見積もった。いずれのシミュレーションスペクトルも実験スペクトルを再現していることが分かる。

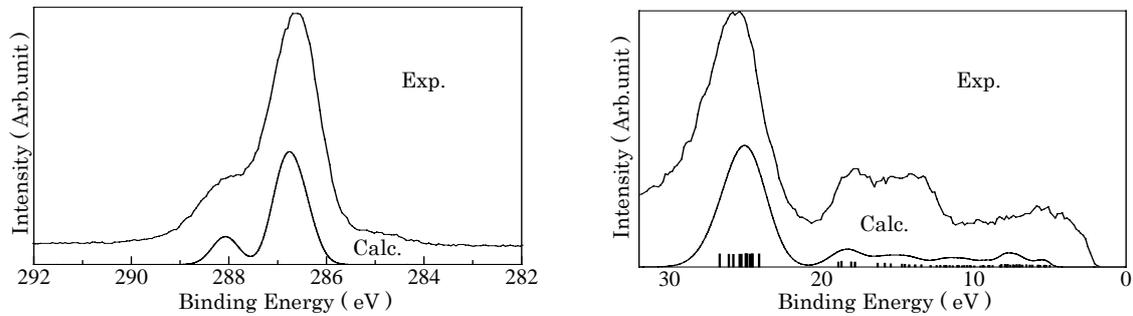


Fig. 1 セルロースのスペクトル (左) C1s (右) 価電子帯

(b) SIMS

Fig. 2, Fig. 3 の質量スペクトルはリグニンの dimer モデルの計算値と実測値である。この結果ではシミュレーションで得られたフラグメントは実測の質量数と対応している。質量スペクトルのフラグメントを同定するとベンゼン環が分解しにくいことが分かる。また、全フラグメントの 85%が neutral charge fragment、6 パーセントが positive charge fragment、9 パーセントが negative charge fragment と見積もられた。

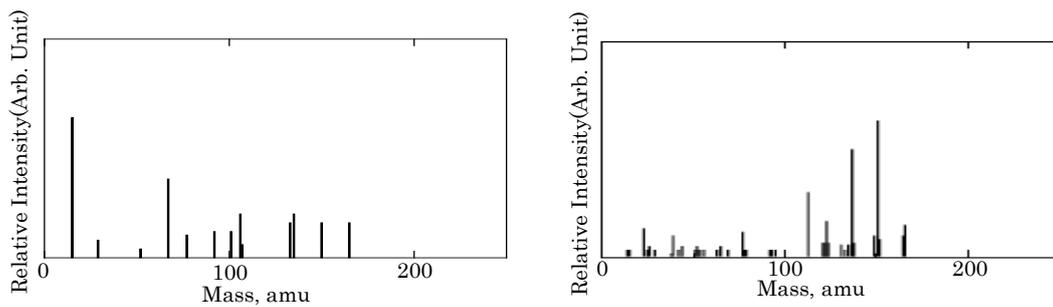


Fig. 2 dimer positive charge (左) 理論 (右) 実測

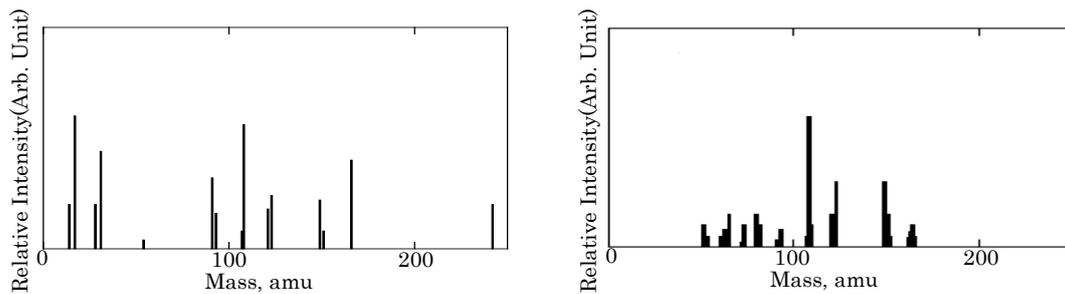


Fig. 3 dimer negative charge (左) 理論 (右) 実測