

XPSにおけるポリマーの価電子帯のスペクトル解析

n-mer (n=2~5)モデルによるMO計算からの考察

遠藤一央

三菱製紙(株) 〒 300-42 つくば市和台 46

1) はじめに

最近BeamsonとBriggs¹⁾によって纏められたポリマーのXPSスペクトル集は大変参考になる。ところが、意外にそのスペクトルについて理論的に触れた研究が少ない。そこで著者らは、5年前からポリマーのモデル分子を用いたMO計算によってポリマーの電子状態とスペクトルのシミュレーションについて追究している。2)-12) ここでは代表的なポリマー [(CH₂-CHR)_n (R=H, CH₃, OH, COOH, F, Cl), (CH₂-CR₂)_n (R= F, Cl), (CH₂-CH₂-O)_n, (CH₂-CH₂-NH)_n] のn-mer (n=2~5)モデルによるMO計算から価電子帯のスペクトル解析を行う。

2) 理論的背景及び計算方法

ポリマーの価電子帯の光電子スペクトルを正確に解析する為には、SlaterのTransition Stateの概念¹³⁾を取入れたMO法を選択することが重要である。この概念によるMO法を用いた分子のSCF計算では、その固有値はKoopmans値の代わりにvertical ionization potential(VIP)を直接与えることができる。この種のMO法には色々あるが我々は、半経験的MO法HAM/3¹⁴⁾-16)及び非経験的deMon¹⁷⁾密度汎関数法を用いた。

(A)ポリマーとモデル分子とのエネルギー準位の関係

XPSの測定から得られるポリマーの結合エネルギー(I_k(EF))は、Fermi準位基準であるから、MO計算によるモデル分子の結合エネルギー(又はVIP_s)をI'_kとすれば、I_k(EF) = I'_k - WDが成立する。ここでWD¹⁸⁾は、ポリマーの仕事関数と他のエネルギー

(polarization energy, the width of the interchain band formation and the peak broadening in the solid state)との和である。19)-24)

(B)モデル分子のVIP_sの計算

価電子帯のVIPの計算は、rDI(restricted diffuse ionization)モデルを用いた。このDIモデルは、AbsrinkによってHAM/3法で提唱されたもので、HAM/3及びdeMonプログラムによる計算でのrDIモデルでは、1/2の電子を価電子帯の全被占軌道から等分に取り去り、これ

をinputしてSCF計算する。(例えばC₂H₂分子を考えれば、価電子帯の5個の被占軌道は、10個の電子を持っているので、rDIモデルでの各軌道(αスピン軌道とβスピン軌道を別々にSCF計算する)は、0.95の電子を所有することになる)。この計算結果のMO固有値の絶対値がモデル分子のVIP_sに対応する。これは一回の計算で全VIPを得るので便利である。

ポリマーのモデル分子としては、[H-(CH₂-CHR)_n-H (R=H, CH₃, OH, COOH, F, Cl), H-(CH₂-CR₂)_n-H (R= F, Cl), H-(CH₂-CH₂-O)_n-H, H-(CH₂-CH₂-NH)_n-H]を用いた。HAM/3法では、PE、PP、PVA、PVF、PEG及びPEIに関してはn=2~5を、他はn=3を計算した。deMon密度汎関数法ではn=2を計算した。

モデル分子の構造最適化は、半経験的MO法AM1(version 6.0)²⁵⁾で行い、Koopmansの値は非経験的MO法HONDO7プログラム²⁶⁾を使用した。この計算での基底関数はC、N、O、Fは(3s2p)、H及びClは(2s)と(4s3p)である。27)、28)

deMonプログラム計算では、電子交換-電子相関のポテンシャルはB88/P8629)³⁰⁾を使用しnon-random gridを用いた。基底関数はpVDZ(polarized valence double-zeta) (C、N、O、Fは、(621/41/1*)、Hは(41)、Clは(6321/521/1*))を用い、そのAuxiliary fitting関数としては、C、N、O、Fが(4,4;4,4)、Hは(3,1;3,1)、Clは(5,4;5,4)を用いた。

(C)スペクトル強度

ポリマーがエネルギー約1.5keVのAl(Kα)X線で照射されれば、飛散する価電子帯の光電子は平面波で記述できるので、Gellius-Siegbahnは次式を提唱した。31)

$$\sigma_j^{MO} = \sum P_a \lambda_i \sigma_A \lambda^{AO}$$

ここで σ_j^{MO} $\sigma_A \lambda^{AO}$ はMO、AOの光イオン化

断面積(PICS)、PA_jは原子Aに於けるAOのpopulationである。AOのPICSの値は、弾性

衝突の問題として、不動の中心力場に存在する1粒子の散乱のschrodinger方程式から求められる。この式ではX線を平面波、散乱される光電子を球面波と考えて解く。このPICSは、最近ではYeh³²)によっても与えられていて、ここでは彼の理論値を用いた。

(D)スペクトル幅についての考察

スペクトルはガウス線型関数の重ね合わせを考え、このガウス関数の線幅としては、ホール寿命を考察して一義的に決められる $WH(k) = 0.10Ik$ (VIPの10%則)を導入した。この10%則の要因として著者は、観測される価電子帯のs軌道のホール寿命が、p軌道に比べて短い原因として「2sのホールは、uv emission又はradiationless transitionを経て2p電子によって埋められる。」を提唱した。6)-8)

3) 実験方法

XPSは、PHI 5400 MC(モノクロマー装置)を用いた。試料は市販品ポリマー(Aldrich、和光、Scientific Polymer等)を使用、PVFはdiscのまま、他は、溶媒で溶かしてAl基板上に塗布しフィルム状で測定した。PVCのスペクトルは、BeamsonとBriggs¹)の結果を引用した。

4) 結果及び考察

MO計算によるモデル分子のシミュレーションスペクトルは、ポリマーとモデル分子とのエネルギー準位の関係 ($I_k(EF) = I'k - WD$)を考えればWD(eV)だけシフトさせれば実測スペクトルに一致する筈である。図1a、b)にはPVFのHAM/3法によるn-mer(n=2-5)モデルの a)ガウス線型関数の重ね合わせ、b)輝線スペクトルの結果を示した。同様のn=2-5モデル分子によるPP及びPVAの理論スペクトルを実測スペクトルと共に図2、3に示した。図4-7には、PEG、PVDF、PVC及びPVCのdemonプログラムによるdimerモデルのシミュレーションと実測スペクトルを示した。これらもかなり良い一致である。この理論と実測スペクトルの一致は先に述べた理論的背景 ((1)ポリマーとモデル分子とのエネルギー準位の関係 (2)SlaterのTransition Stateの概念¹³)を取入れたMO法を選択 (3)Gelius-Siegbahnモデルの妥当性 (4)ガウス線型関数の線幅としてVIPの10% (VIP10%則)を用いることの妥当性)を裏付けるものである。

更に両スペクトルの一致からXPSにおけるポリマーの電子状態及びWDを決定でき、表1-3にはPP、PVF、PEIの各スペクトルピークに由来する主なAOのPICS及びorbital natureを示した。各ポリマーのWDは、PPが5.5eV、PVFが4.5eV、PEIが5.0eVを得た。以上数例を述べたが著者らは66種のポリマーについての

シミュレーションから以下の纏めを得た。

この研究から「0.5eV前後の分解能では、ポリマーの価電子帯スペクトルは、立体異性の差を敏感に反映せず、官能基の違いを特徴的に反映する。」が云える。XPSに於ける実測と理論の一致から、ポリマーの電子状態を大別してみるとF2sは30~35eV、O2sは25~30eV、N2sは20~25eV、C2sは15~20eVに結合エネルギーを持ち、sσが高エネルギー側にpσが低エネルギー側に出現する。これら元素の2p軌道は、5~15eVの結合エネルギーである。又価電子帯のスペクトル幅に関しては、「15eV以下のスペクトル幅は、隣接して密に分離しているp電子のMOレベルに依存するのに対し、20~35eVのスペクトル幅は、Inner valence領域のs電子のMOレベルのホール寿命(スペクトルの線形解析から10-15秒)に依存する。」が云える。このs軌道のホール寿命が、p軌道に比べて短い原因として「2sのホールは、uv emission 又はradiationless transition を経て2p電子によって埋められる。」を提唱した。この提唱は、先にも述べたガウス関数の線幅として $WH(k) = 0.10 \cdot Ik$ に対応している。ポリマーのWDは価電子帯のスペクトル解析からは4.0-5.5eVが得られた。更に著者らは内殻の結合エネルギーの解析から各ポリマーのWDを計算していることを付記する。

Table 1. Observed peaks, calculated VIP, main AO PICS, orbital nature and functional group for valence XPS of PP ((the shift between observed and calculated VIPs) = 5.5 eV)

Peak (eV)	VIP (eV)	Main AO PICS	Orbital nature†	Functional group
20.0 (18–23)†	25.76;24.50 23.24	C2s	$s\sigma(C2s-2s)-B$ $s\sigma(C2s-2s)-B$	—C(main chain),—CH ₃ —CH ₃ ,—C(main chain)
17.0 (15.5–18)†	21.49;21.44;21.06	C2s	$s\sigma(C2s-2s)-B$	—CH ₃ ,—C(main chain)
14.5 (12–15.5)†	19.43;18.50;18.38	C2s	$p\sigma(C2s-2p)-B$	—C(main chain),—CH ₃
7.5 (4–12)†	12.91;12.76;12.49 12.38;12.14;11.94 15.67;15.46;15.14 13.3–14.5 11.0–11.6	C2p C2p C2p C2p C2p	$p\sigma(C2p-2s)-B$ $p\sigma(C2p-2s)-B$ $p\sigma(C2p-2s)-B$ $\pi_p(C2p-2p)-B$ $\pi_p(C2p-2p)-B$	—C(main chain),—CH ₃ —C(main chain),—CH ₃ —C(main chain),—CH ₃ —C(main chain),—CH ₃ —C(main chain),—CH ₃

† Shows the peak range.

‡ π_p indicates the pseudo π orbitals of the CH₂ groups. B and NB mean bonding and non-bonding, respectively. (C2s–2s), (C2s–2p) mean (C2s–C2s), (C2s–2p), respectively.

Table 2. Observed peaks, calculated VIP, main AO PICS, orbital nature and functional group for valence XPS of PVF ((the shift between observed and calculated VIPs) = 4.5 eV)

Peak (eV)	VIP (eV)	Main AO PICS	Orbital nature†	Functional group
32.5 (29–36)†	36.88;36.45;36.19	F2s	$s\sigma(F2s-C2s)-B$, $p\sigma(F2s-C2p)-B$	F–C F–C
19.0 (18–23)†	25.14;23.75;22.07	C2s(0.7),F2s(0.3)	$s\sigma(C2s-2s)-B$	—C(main chain),C–F
15.5 (13.5–17.5)†	20.35;19.43;19.23	C2s(0.5),F2p,F2s	$p\sigma(C2s-F2p)-B$ $p\sigma(C2s-2p)-B$	C–F,—C(main chain) —C(main chain)
11.0 (4–13)†	below 17.26 eV many adjacent levels 12.27;11.98;11.78 11.57;11.45;10.85	F2p,C2p,F2s,C2s F2p F2p	$p\sigma(F,C2p-2s)-B$ $p\pi_p(C2p,F2p-C2p)-B$ $p\pi(\text{lone pair})-NB$ $p\pi(\text{lone pair})-NB$	C–F,—C(main chain) —C(main chain),C–F C–F C–F

† Shows the peak range.

‡ Indicates the pseudo π orbitals of the C–F. B and NB mean bonding and non-bonding, respectively. (C,F2s–2p) means (C2s–C2p) and (F2s–F2p), (C2p,F2p–C2p) denotes (C2p–C2p) and (F2p–C2p), and so on.

Table 3. Observed peaks, calculated VIP, main AO PICS, orbital nature and functional group for valence XPS of PEI ((the shift between observed and calculated VIPs) = 5.0 eV)

Peak (eV)	VIP (eV)	Main AO PICS	Orbital nature†	Functional group
22.5 (20–26)†	(28.33;27.81;26.94;26.81)	N2s(0.8).C2s(0.2)	$s\sigma(n2s-C2s)-B$, $p\sigma(N2s-C2p)-B$	—N–C(main chain) —N–C(main chain)
18.0 (16–20)†	(22.78;21.60;20.54)	C2s(0.7)	$s\sigma(C2s-2s)-B$	—C—(main chain)
15.0 (13–16)†	(19.72;19.27;18.94)	N2s(0.2),N2p(0.1)	$s\sigma(C2s-N2s)-B$	—N–C(main chain)
5.5–12)†	below 16.22 many adjacent levels (8.35;8.34;8.13;8.13)	C2s(0.7),N2p,C2p N2p,C2p N2p	$p\sigma(C2s-N2p)-B$ $p\sigma(C2s-2p)-B$ { $p\sigma(N,C2p-C2s)-B$, $p\pi_p(C,N2p-C2p)-B$ } $p\pi(\text{lone pair})-NB$	—C–N—(main chain) —C—(main chain) —C–C–N—(main chain) —C–C–N—(main chain) C–N—

† Shows the peak range.

‡ B and NB mean bonding and non-bonding, respectively. (C,N2s–2p) means (C2s–C2p) and (N2s–N2p), (C2p,N2p–C2p) denotes (C2p–C2p) and (N2p–C2p), and so on.

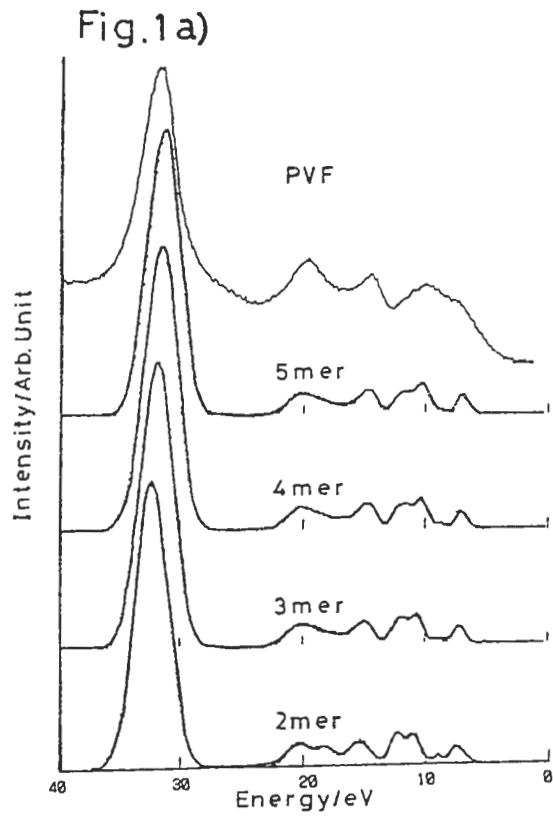


Fig.1b)

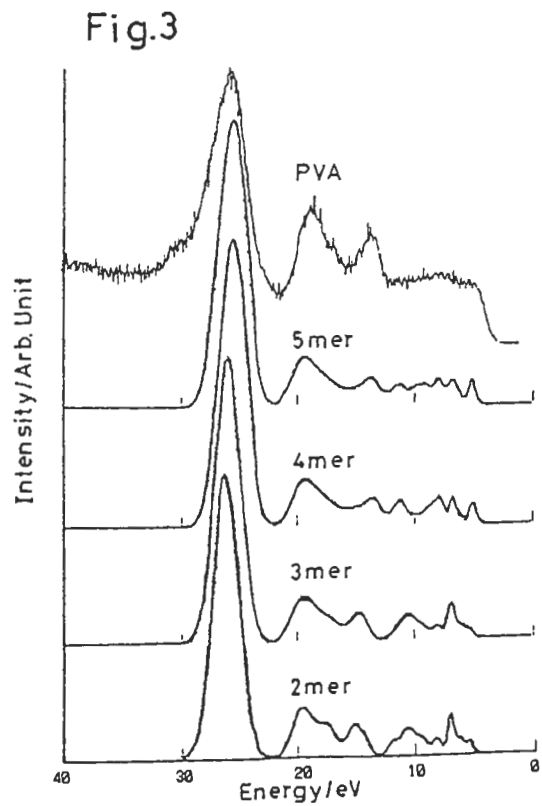
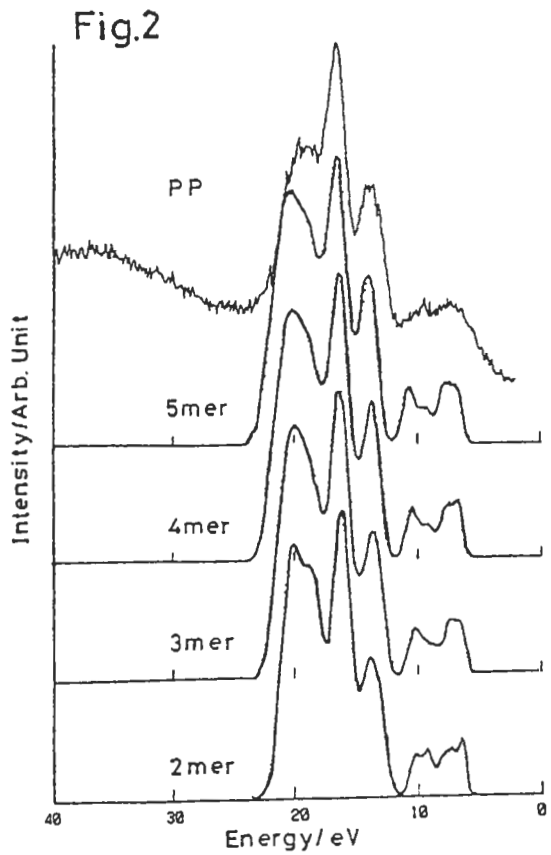
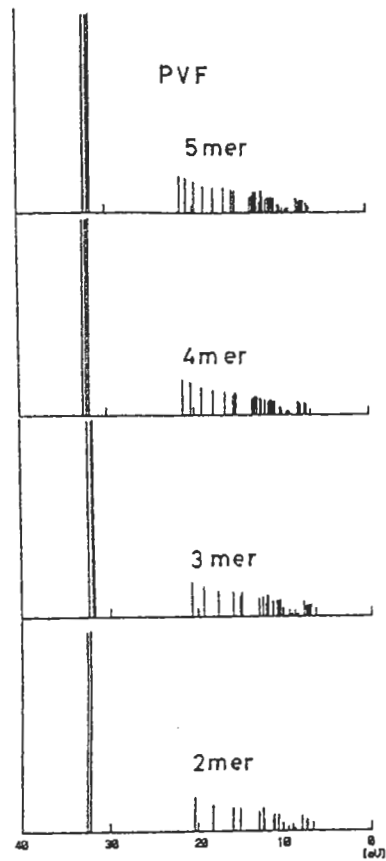


Fig.4

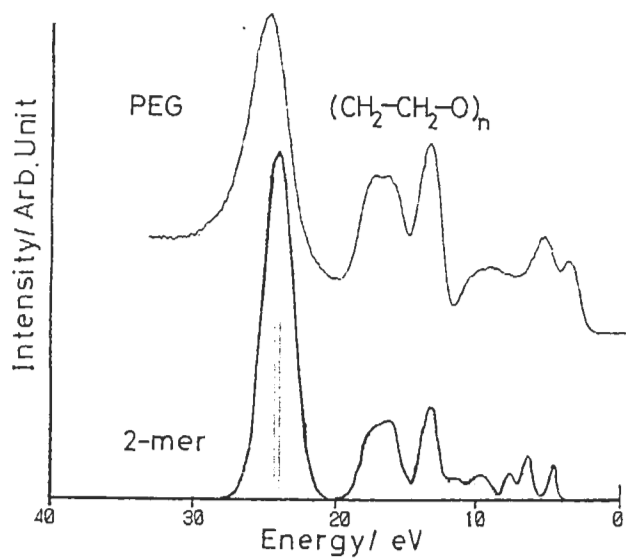


Fig.5

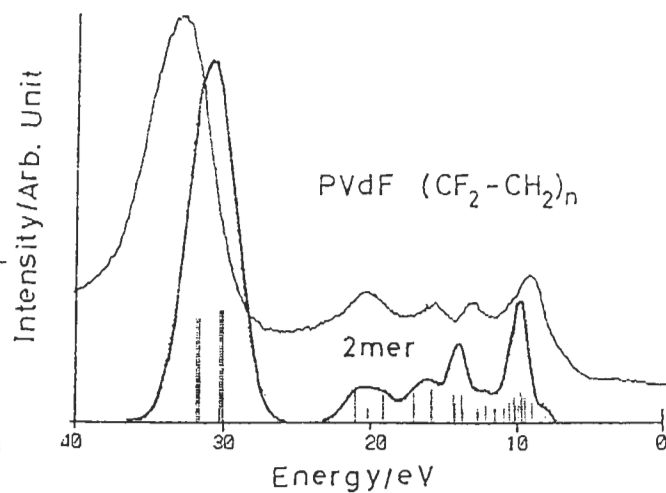


Fig.6

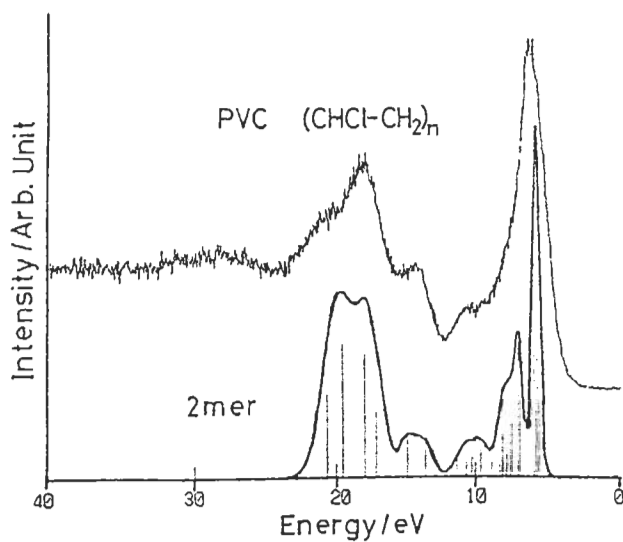
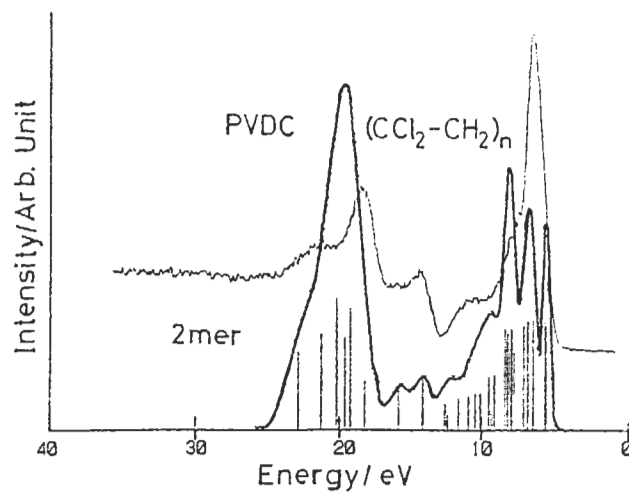


Fig.7



References

1. Beamson G., Briggs D., "High Resolution XPS of Organic Polymers. The Scienta ESCA 3000 Database." Wiley, Chichester (1992).
2. Endo K., Kobayashi N., Aida M., Inoue C., *J. Phys. Chem. Solids* (1993) 54, 887.
3. Endo K., Inoue C., Kobayashi N., Higashioji T., Nakatsuji H., *Bull. Chem. Soc., Jpn.*, (1993) 66, 3241.
4. Endo K., Inoue C., Kobayashi N., Aida M., *J. Phys. Chem. Solids*, (1994) 55, 471.
5. Aida M., Kaneda Y., Kobayashi N., Endo K., Chong D. P., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* (1994) 67, 2972.
6. Inoue C., Kaneda Y., Aida M., Endo K., *Polym. J.* (1995) 27, 300.
7. Endo K., Kaneda Y., Aida M., Chong D. P., *J. Phys. Chem. Solids*, (1995) 56, 1131.
8. Endo K., Inoue C., Kaneda Y., Aida M., Kobayashi N., Chong D. P., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* (1995) 68, 528.
9. Inoue C., Kobayashi N., Ishiguro M., Endo K., *Polym. J.* (1995) 27, 651.
10. Endo K., Chong D. P. to be published.
11. Endo K., Kaneda Y., Okada H., Chong D. P., Duffy P., to be published.
12. Endo K., Aida M., Okada H., Chong D. P., Duffy P., to be published.
13. Slater J. C., *Advan. Quantum Chem.* (1972) 6, 1.
14. Asbrink L., Fridh C., Lindholm E., *Chem. Phys. Lett.* (1977) 52, 63; *Quantum Chemistry Program Exchange* (1980) 12, No. 398.
15. Asbrink L., Fridh C., Lindholm E., *Chem. Phys. Lett.* (1977) 52, 69.
16. Lindholm E., Asbrink L., "Molecular Orbitals and their Energies, Studied by the Semiempirical HAM Method", by published by Springer-Verlag of Berlin in 1985.
17. St-Amant A., Salahub D. R., *Chem. Phys. Lett.* (1990) 169, 387; St-Amant A., Ph. D. Thesis, University of Montreal (1991).
18. Delhalle J., Andre J. M., Delhalle S., Pireaux J. J., Caudano R., Verbist J. J., *J. Chem. Phys.* (1974) 60, 595.
19. Seki K., in "Optical Techniques to Characterize Polymer Systems" (Edited by H. Baessler), p. 115, Elsevier, Amsterdam (1989).
20. Xian C. H., Seki K., Inokuchi J., Hashimoto S., Ueno N., Sugita K., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* (1985) 58, 890.
21. Lyons L. E., *J. Chem. Soc.* (1957) 5001.
22. Pireaux J. J., Caudano R., *Phys. Rev.* (1977) B15, 2242.
23. Duke C. B., in "Photon, Electron and Ion Probes of Polymer Structure and Properties", ACS Symp. (1981) Ser. 162, 113.
24. Salaneck W. R., in "Photon, Electron and Ion Probes of Polymer Structure and Properties", ACS Symp. (1981) Ser. 162, 121.
25. Dewar M. J. S. and Zoebisch E. G., *Theochem.* (1988) 180, 1; Dewar M. J. S., Zoebisch E. G., Healy E. F., and Stewart J. J. P., *J. Am. Chem. Soc.*, (1985) 107, 3902.
26. Dupuis M., Watts J. D., Villar H. G., and Hurst G. J. B., HONDO, version 7; Scientific and Engineering Computations Dept. 48B, IBM Corp; New York, 12401; 1978.
27. Dunning T. H., Jr, and Hay P. J., in "Methods of Electronic Structure Theory" (Edited by H. F. Schaefer III), Plenum, New York (1977).
28. Huzinaga S., Andzelm J., Klobukowski M., Radzio-Andzelm E., Sakai Y., and Takewaki H., *Gaussian Basic sets for Molecular Calculations*. Elsevier, Amsterdam (1984).
29. Becke A. D., *Phys. Rev.* (1988) A38, 3098.

30. Perdew J. P., Phys. Rev.(1986) B33 ,8822.
 31. Gelius U., Siegbahn K., Farada* Discus, Chem, Soc,(1972) 54 ,257; Gelius U.,J, Electron, Spectrosc, Relat, Phenom. (1974) 5 ,985.
 32. Yeh J. -J., "Atomic Calculation of Photoionization Cross Section and Asymmetry Parameters" by Gordon and Breach Science Publishers(1993).
-

Spectral Analysis of Valence X-ray Photoelectron of Polymers by MO Methods using the Model Molecules

Kazunaka Endo

Tsukuba Research Laboratory, Mitsubishi Paper Mills Ltd.
46 Wadai Tsukuba-City, Ibaraki 300-42, Japan

We introduce the analysis of valence XPS of representative polymers [(CH₂-CHR)_n (R = H, CH₃, OH, COOH, F, Cl), (CH₂-CR₂)_n (R = F, Cl), (CH₂-CH₂-O)_n, (CH₂-CH₂-NH)_n] by the semiempirical HAM/3 MO and ab initio deMon density functional calculations using the model oligomers. The results of the calculations can be directly compared with experiment, because it uses the idea of "transition state" rather than Koopmans' theorem to predict vertical ionization potentials (VIPs). The calculated Al K α photoelectron spectra were obtained

using Gaussianlineshape functions of an approximate linewidth (0.10 I_k); I_k = I'_k - WD , where I'_k is the vertical ionization potential(VIP) of each MO and WD is a shift to account for sample work function, polarization energy and other effects. To explain the broader linewidth for the inner valence spectra, we propose that the lifetime of the 2s hole states are shorter because the holes can be filled by 2p electrons in ultra-violet emission or radiationless transition. The theoretical spectra showed good agreement with the observed spectra of polymers between 0-40 eV.