

3P04

内殻イオン化エネルギーの理論計算による ポリプロピレンのXPSスペクトル解析

○里園浩, 望月崇宏

浜松ホトニクス株式会社 中央研究所 (〒434-8601 静岡県浜松市浜北区平口 5000)

【緒言】

ポリプロピレン(PP)は純粋な炭化水素であるが、その表面は酸化や光劣化もしくは積極的に表面処理などにより、様々な化学種が存在する。表面上の化学種はPPの実用上の性質に大きく影響することから、これらの化学種を正確に分析することは重要である。X線光電子分光法(XPS)は表面の状態に敏感な計測手法であり、表面上の化学種を同定するのに適している。XPSの内殻領域のスペクトルにおいて、そのピークは対象元素の化学結合状態によってわずかにシフトする(ケミカルシフト)。測定されたXPSスペクトルからこのケミカルシフト量を求めることで、化学結合状態、すなわち化学種の分析が可能となるが、そのためには前もって各化学種のケミカルシフトの量を知る必要がある。しかしながらこれらの実験値は報告により様々で、どの値を採用するかで結果が変わってしまう。高分子のXPS分析に関しては文献¹⁾に詳しいが、分子種によっては実験値に0.5eV程度の幅がある。これは表面化学種の複雑性によるものであり、化学種の単純な分類でケミカルシフト量を決めることができないことを示すものである。

一方、ケミカルシフト量の見積もりに必要な内殻イオン化エネルギー計算において、電子相関理論の発展とプログラムパッケージの整備、コンピュータの高速・大容量化により、非常に精密な計算が比較的容易にできるようになった²⁾。このような精密な理論計算を用いて、具体的な表面化学種に対してケミカルシフト量を見積もることで、より正確なスペクトルの分析ができること期待される。このような観点から、我々はクラスター展開法の一つであるEOM-CCSD法を用いて、PP表面化学種の内殻イオン化エネルギーの計算を行い、ケミカルシフトの見積りとXPSスペクトル解析への適用を試みた。

【分子モデル】

試料はプラズマ処理されたPP樹脂である。元素分析の結果から、PP表面上の主な化学種は酸化物のみであったため、酸化生成物として考え得る表面官能基を含んだクラスターモデルを作成した。またクラスターモデルのサイズによる影響を考察するため、主鎖の長さを変化させたモデルについても作成した。これらのモデルの構造を図1に示す。

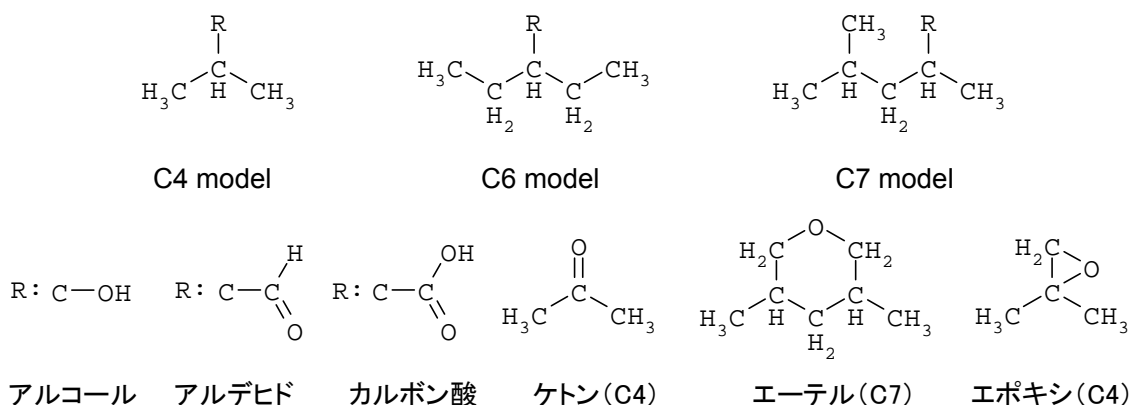


図1 計算に用いたPP表面化学種のクラスターモデル

【計算方法】

各クラスターモデルは、最初に 6-311G(d,p)基底を使った B3LYP 法による幾何構造最適化計算で分子構造を決定し、EOM-CCSD 法を用いて内殻イオン化エネルギーを計算した。EOM-CCSD 計算における基底関数は、C4、C6 モデルでは Ahlrichs-pVTZ を、C7 モデルでは Ahlrichs-pVDZ を用いた。幾何構造最適化計算には Gaussian03 を、内殻イオン化エネルギー計算にはフロリダ大の Bartlett 等が開発した ACES II³⁾を、それぞれ用いた。

【EOM-CCSD 計算の精度】

クラスターモデルの計算に先立ち、13 個の低分子の内殻イオン化エネルギー計算を行い、他の計算値²⁾や実験値と比較した。Ahlrichs-pVDZ 基底における、実験値との差の平均は 2.66eV、ケミカルシフトのような相対値での比較で重要となる平均偏差は 0.20eV となった。Ahlrichs-pVTZ における差の平均は 0.91eV、平均偏差は 0.13eV である。平均偏差に関してはより高度な方法である SAC-CI General-R 法 (平均偏差 0.09eV)²⁾と比較しても遜色のない結果となった。

【ケミカルシフト量の計算結果】

各モデルにおける官能基の炭素 1s 及び酸素 1s の、ケミカルシフトの計算結果を表 1 に示す。炭素 1s については飽和炭化水素の内殻イオン化エネルギーを基準とした。ケトンの C7 モデルにおいては、2 つの異性体が考えられたため、それぞれについて計算を行った。

表 1 各表面化学種におけるケミカルシフトの計算結果 (単位 eV)

	表面化学種	モデル			文献値 ¹⁾
		C4	C6	C7	
炭素 1s	アルコール C-OH	1.58	1.59	1.55	1.55 (1.47~1.73)
	アルデヒド CHO	3.41	3.41	3.43	
	ケトン C=O	3.49	3.20	2.89, 3.22	2.90 (2.81~2.97)
	カルボン酸 COOH	4.84	4.86	4.81	4.26 (4.18~4.33)
	エポキシ	1.78	1.71	1.71	2.02
	エーテル C-O-C	1.68	-	1.44	1.45 (1.13~1.75)

炭素 1s において、計算結果は定性的には文献値と一致しているが、カルボン酸については高く見積もられている。逆にエポキシについては低めの結果となった。またケトンとアルデヒドで、ケミカルシフト量が若干異なることが示された。クラスターサイズの効果については、ケトンとエーテルを除き、ほとんど影響は見られなかった。ケトンは、クラスターサイズや幾何構造によるケミカルシフトへの影響が最も大きかった。

より詳細な結果 (他の基底関数による計算精度の評価、酸素 1s の計算結果、XPS スペクトル解析への適用など) は、当日発表する。

【参考文献】

- 1) D. Briggs, "Surface analysis of polymers by XPS and static SIMS", Cambridge Univ. Press (1998)
- 2) K. Kuramoto, M. Ehara, H. Nakatsuji, J. Chem. Phys., 122, 014304 (2005)
- 3) J. F. Stanton, J. Gauss, J. D. Watts, W. J. Lauderdale, R. J. Bartlett, Int. J. Quantum Chem. S26, 879 (1992)