有機高分子のXPS計算とその解析

2023年12月26日

概要

XPS（X線光電子分光法、X-ray Photoelectron Spectroscopy、ESCAともいう）はX線照射により放出される光電子のエネルギーを測定し、試料の構成元素及び結合状態を分析する手法です。XPSの対象になる光電子は原子の内殻軌道のものであり、XPSスペクトルのエネルギー値は内殻軌道から電子一個を引き抜くのに要するエネルギーになります。

本資料では、有機高分子を対象として、DFTレベルの量子化学計算によって得られるモノマーの軌道エネルギーの絶対値をXPSスペクトルのピーク値とする近似的な方法を使います。

計算内容

ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリメチルメタクリレート（PMMA）、ポリトリフルオロ酢酸ビニル（PVTFA）について、それぞれのモノマーユニットの両端をメチル基で修飾した分子の構造最適化計算をB3LYP/6-31G*レベルで行い、得られた構造での内殻軌道エネルギーと軌道図を取得します。

計算結果

最適化構造での内殻軌道を図1のようにそれぞれ描画し、内殻軌道エネルギーと原子を対応付け、実験値[1]とともにXPSピーク値を表1にまとめました。

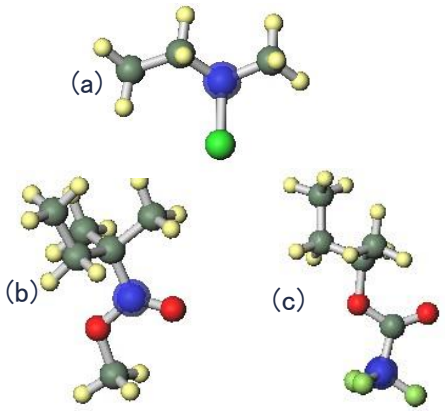
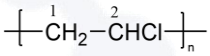
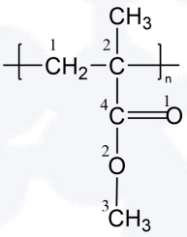


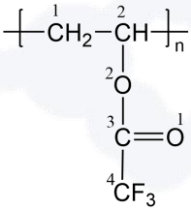
図1 軌道係数0.03の等高面を青で表示したPVCの^{2}Cの1s軌道(a)、PMMAの^{4}Cの1s軌道(b)、PVTFAの^{4}Cの1s軌道(c)

今回計算した3分子は空間対称性が無いため、内殻軌道はどれも特定の原子に局在化しており、対応付けは容易に行えました。

表1 PVC、PMMA、PVTFAのXPSピーク値(eV)







	計算値	実験値
PVC		
1C	277.46	285.90
2C	278.94	287.00
PMMA		
1C	277.18	285.00
2C	277.77	285.72
3C	278.60	286.79
4C	280.41	289.03
1O	520.58	532.21
2O	522.14	533.77
PVTFA		
1C	277.57	285.00
2C	279.30	286.71
3C	281.46	289.53
4C	284.22	292.65
1O	521.50	532.58
2O	522.85	533.78

炭素及び酸素原子の1s電子のXPSスペクトルピークの計算値は実験値とのずれが最大3%程度ありますが、1eV前後の差しか無いピークの順番は再現できています。両末端をメチル基で修飾したモノマーの軌道エネルギーによる近似的なアプローチではありますが、有機高分子のXPSピークの同定には有用であることがわかります。

Winmostarバージョン：11.5.8

対応ソルバ：GAMESS、Gaussian、NWChem

引用：[1] High resolution XPS of organic polymers: The Scienta ESCA 300 database, G. Beamson and D. Briggs, John Wiley & Sons, 1992.

Copyright 2008-2024 X-Ability Co., Ltd.