



# HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	X線光電子分光によるP・VDF <sub>[x]</sub> /TrFE <sub>[1-x]</sub> の双極子モーメントの決定
Author(s)	上野, 時宏; Ueno, Tokihiro; 小田島, 晟 他
Citation	北海道大學工学部研究報告, 125, 15-20
Issue Date	1985-03-29
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/41922">https://hdl.handle.net/2115/41922</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	125_15-20.pdf



# X線光電子分光による $P \cdot VDF_x / TrFE_{1-x}$ の双極子モーメントの決定

上野 時 宏 小田島 晟  
(昭和59年11月30日受理)

## Determination of Dipole Moments in $P \cdot VDF_x / TrFE_{1-x}$ by X-Ray Photoelectron Spectroscopy

Tokihiro UENO and Akira ODAJIMA  
(Received November 30, 1984)

### Abstract

X-ray photoelectron spectra of  $P \cdot VDF_x / TrFE_{1-x}$  have been observed for  $x = 0, 0.52, 0.65, 0.72$  and  $1.00$ . Charges on C of  $-CF_2-$ ,  $-CHF-$  and  $-CH_2-$  are obtained from the binding energies of the C 1s spectra using the charge potential model; those on C of  $-CF_2-$  are 0.44 in units of electron charge for  $x = 0$  and 0.45, 0.65, 0.72 and 0.42 for  $x = 1.00$ . In contrast to  $-CF_2-$ , charges on C of  $-CHF-$  and  $-CH_2-$  are less in quantity. Electric dipole moments of  $-CF_2-$  are evaluated at 1.6~1.7D through the data on the C-F distance and the F-C-F bond angle. This new method for evaluation of the dipole moments in solids is discussed.

### 1. はじめに

フッ化ビニリデン/三フッ化エチレン共重合体 ( $P \cdot VDF / TrFE$ ) は、最近強誘電的相転移を示すことが注目されている<sup>1)</sup>。ところで、物質の誘電的性質を原子論的に考察する時の立役者は双極子モーメントであり、上記の共重合体においては  $-CF_2-$  結合基による双極子モーメントがその強誘電的相転移に寄与するといわれている<sup>2)</sup>。孤立分子の双極子モーメントの測定法としては、従来誘電率の温度変化法、屈折率法、マイクロ波分光法などが知られている。一方、このモーメントは原子間距離と化学結合により再分布した電荷との積で与えられるが、前者の値が電子線・X線回折などで既知の場合は、電荷の測定から双極子モーメントを求めることができる。しかし、双極子の凝集系については双極子モーメントないし電荷の値を直接的に測定する方法はほとんど報告されていない。このような系の双極子モーメントを評価するために、1970年以降めざましく発展してきたX線光電子分光 (XPS) によって電荷の値を求めると、直接的に目的を達することが可能と考えられる。

本報告は、固体の双極子モーメントを決定するためにはじめてXPSを用い、 $P \cdot VDF / TrFE$  の  $-CF_2-$ 、 $-CHF-$ 、 $-CH_2-$  結合基の電荷分布を求め、双極子モーメントを評価したものである。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料の作成

XPSの測定には、膜厚1000Å以下のキャスト薄膜試料を用いた。これら薄膜試料の作成には、ダイキン工業より提供された粉末状高分子 ( $P \cdot VDF_x / TrFE_{1-x}$ ;  $x=0.72, 0.65, 0.52$ , PTrFE:  $x=0$ ), および呉羽化学工業より提供された膜状のPVDF ( $x=1$ )を使用した。 $x=0, 1$ の試料の溶媒にはジメチルホルムアミドを、その他の試料の溶媒には2-ブタノンを用いた。膜厚は、溶媒に溶かした試料の濃度から算出した。得られた薄膜試料は、結晶化度を向上させるために、融点直下の温度で、真空または $N_2$ ガス雰囲気中において数時間焼鈍した。

### 2.2 XPSの測定

使用した装置は、全学共同利用の Vacuum Generators ESCA IIIである。X線源には、 $MgK\alpha$  ( $h\nu=1253.6eV$ )を用いた。一般に、高分子材料はX線などの放射線を照射を照射することにより架橋または崩壊などの化学作用を受けることが知られている。したがって、XPSのスペクトルは、その形状とか位置が測定中に変化するおそれがある。本研究においては、無機材料などの測定に用いられる条件よりはるかに低い線源電力10KV, 5 mA で測定した。光電子の運動エネルギーは、約 $2 \times 10^{-9}$ Torrの真空度で測定された。また、光電子の結合エネルギーは、試料表面に島状に蒸着したAuの4  $f_{7/2}$ 線の結合エネルギー (フェルミ面から測って84.0eV)を基準にして決定した。C1s, 2s, 2p線およびF1s, 2s, 2p, KLLオージェ線を観測したが、以後C1s, F1s線を中心に研究を進めることにする。

## 3. 実験結果

作成した試料は一度大気にさらさざるをえなかったため、まず大気中の酸素及び炭化水素による試料表面の汚染を調べた。一例として、 $x=0.52$ の試料のC1sとO1sスペクトルを、それぞれFig. 1(a), (b)に示す。C1sスペクトルは4つのピークを示すが、結合エネルギーの高い方に位置する3つのピークは試料固有のものである。最も結合エネルギーの低いピークの位置は、従来当研

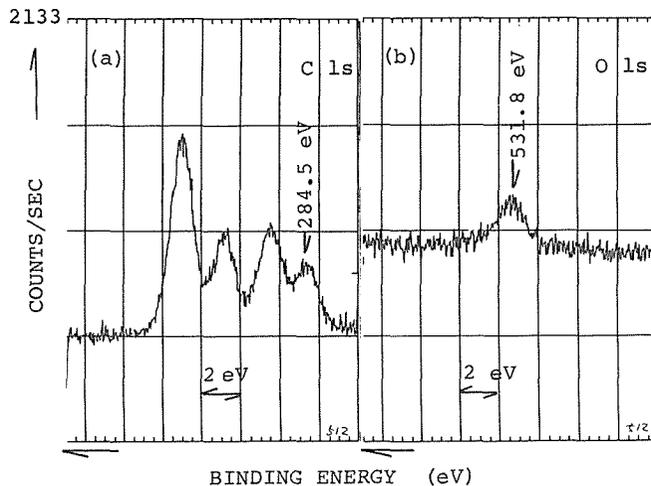


Fig. 1. (a) C 1s and (b) O 1s spectra observed by surface contamination.

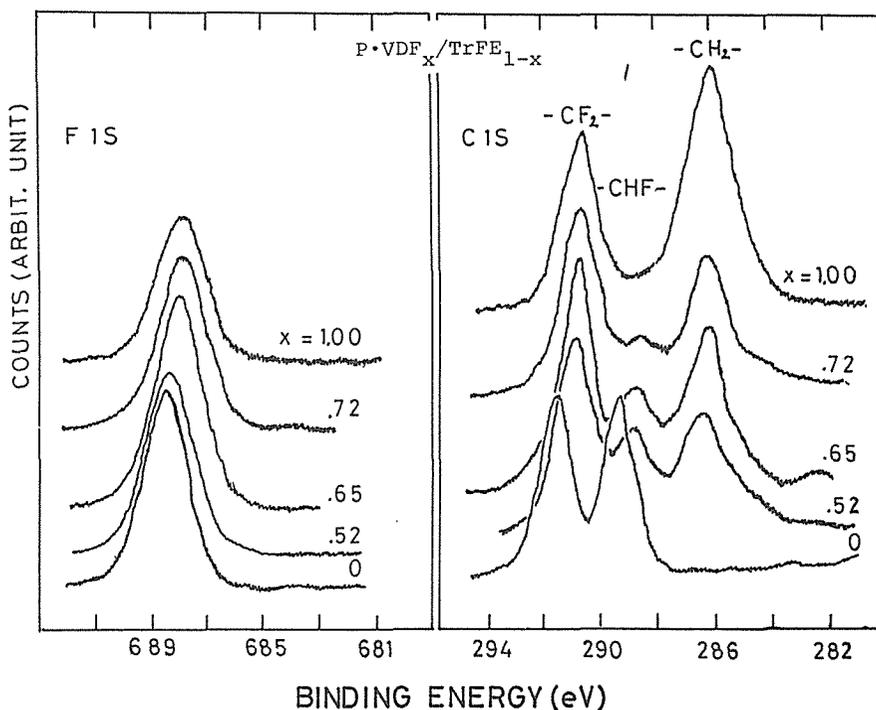


Fig. 2. (a) C 1s and (b) F 1s spectra of P·VDF<sub>x</sub>/TrFE<sub>1-x</sub>.

研究室でなされてきた非晶質カルコゲナイドの研究の際に測定された汚染のピークと一致した<sup>3)</sup>。事実このピークの強度は、試料を一週間以上も大気中に放置したり、Auを蒸着するとき液体窒素のトラップを使用しなかった場合には著しく増加した。一方、O1sスペクトルは、結合エネルギーから考察すると<sup>4)</sup>、試料表面に吸着したO<sub>2</sub>ではなく溶媒に含まれるOによると考えた方が妥当である。本研究では、284.5eVのC1sピークの強度とO1sスペクトルの強度が、高エネルギー側にある3つのC1sピークの強度の1%以下であるような試料を用いた。

Fig. 2(a), (b)にP·VDF<sub>x</sub>/TrFE<sub>1-x</sub>のC1sとF1sスペクトルを示す。C1sスペクトルは、明らかに3つの成分に分かれている。これら3つのピークの相対強度比がxに依存すること及びC, H, Fの電気陰性度を考慮に入れると、3つのピークは結合エネルギーの高い方から順に-CF<sub>2</sub>-, -CHF-, -CH<sub>2</sub>-結合基に起因すると考えられる。C1s, F1sスペクトルは、ともにxが減少すると高エネルギー側へ僅かにシフトする。xの減少は、C原子1個当りのF原子の個数の増加を

Table I. Binding energies obtained by C 1s and F 1s spectra of P·VDF<sub>x</sub>/TrFE<sub>1-x</sub>.

x	C 1s (eV)			F 1s (eV)
	-CH <sub>2</sub> -	-CHF-	-CF <sub>2</sub> -	
0		289.3	291.6	688.5
0.52	286.2	288.6	290.9	688.3
0.65	286.2	288.6	290.8	688.1
0.72	286.2	288.6	290.7	687.9
1.00	286.3		290.7	687.9

るが、このような傾向は他のフッ素系高分子及び有機化合物において見られるものである<sup>5,6)</sup>。

Table I に、 $P \cdot VDF_x / TrFE_{1-x}$  の Cls, Fls スペクトルから求めた結合エネルギーの値を示す。 $x=0,1$  に関してはすでに Clark<sup>5)</sup> が報告しているが、彼らの示した値ときわめてよく一致する。

#### 4. 考 察

Cls スペクトルから得られた結合エネルギーを、荷電ポテンシャル・モデル (charge potential model) を用いて解析した。 $-CF_2-$ ,  $-CHF-$ ,  $-CH_2-$  結合基に起因する Cls の結合エネルギー  $E_{-CF_2-}^{ClS}$ ,  $E_{-CHF-}^{ClS}$ ,  $E_{-CH_2-}^{ClS}$  を eV 単位で表わすと、それぞれ

$$E_{-CF_2-}^{ClS} = 284.6 + 25q_{-CF_2-}^C + 27.2 \times \left\{ \frac{2q_{-CF_2-}^F}{r_{CF}} + (1-x) \cdot \frac{q_{-CHF-}^C}{r_{CC}} + x \cdot \frac{q_{-CH_2-}^C}{r_{CC}} + (1-x) \cdot \left( \frac{q_{-CHF-}^H}{R_{CH}} + \frac{q_{-CHF-}^F}{R_{CF}} \right) + x \cdot \frac{2q_{-CH_2-}^H}{R_{CH}} \right\} \quad (1)$$

$$E_{-CHF-}^{ClS} = 284.6 + 25q_{-CHF-}^C + 27.2 \times \left\{ \left( \frac{q_{-CHF-}^H}{r_{CH}} + \frac{q_{-CHF-}^F}{r_{CF}} \right) + \frac{1}{1-x} \cdot \frac{q_{-CF_2-}^C}{r_{CC}} + \frac{x}{1-x} \cdot \frac{q_{-CH_2-}^C}{r_{CC}} + \frac{1}{1-x} \cdot \frac{2q_{-CF_2-}^F}{R_{CF}} + \frac{x}{1-x} \cdot \frac{2q_{-CH_2-}^H}{R_{CH}} \right\} \quad (2)$$

$$E_{-CH_2-}^{ClS} = 284.6 + 25q_{-CH_2-}^C + 27.2 \times \left\{ \frac{2q_{-CH_2-}^C}{r_{CH}} + \frac{1}{x} \cdot \frac{q_{-CF_2-}^C}{r_{CC}} + \frac{1-x}{x} \cdot \frac{q_{-CHF-}^C}{r_{CC}} + \frac{1}{x} \cdot \frac{2q_{-CF_2-}^F}{R_{CF}} + \frac{1-x}{x} \cdot \left( \frac{q_{-CHF-}^H}{R_{CH}} + \frac{q_{-CHF-}^F}{R_{CF}} \right) \right\} \quad (3)$$

で与えられる。 $q$  は、C, H, F 原子の化学結合による電荷の再分布を電子の電荷単位で表わしたものである。 $r, R$  は Fig. 3 に示される原子間距離であり、ボーア半径 (0.529 Å) 単位とする。 $q, r, R$  にこのような単位を用いると、第 3 項の  $\{ \}$  内のポテンシャルはよく知られているように 27.2 を乗ずることにより、eV 単位で表わされる。 $E, q, r, R$  の上つき及び下つき添字の意味は、これまでの説明から容易に理解しうるはずである。Fls についても同じような式を導きうるが、結合エネルギーの  $x$  依存性が Cls よりも小さいので、 $E^{ClS}$  のみを用いることにした。

(1)–(3) 式の第 1 項 284.6 は  $q=0$  に対する  $E^{ClS}$  の値、第 2 項は着目している C 原子に関する  $E^{ClS}$  の  $q^C$  による変化であり、単位電荷あたり 25eV シフトすることを示す<sup>5,6)</sup>。第 3 項は、周囲の原子によるポテンシャル・エネルギーの変化であり、Fig. 3 に示す隣接原子からの寄与を考慮に入れた。 $r, R$  及び結合角の値は、 $P \cdot VDF_x / TrFE_{1-x}$  の結晶構造解析で得られたデータ<sup>1,7)</sup> を基にして求めた。また、 $q^C, q^F, q^H$  の間には、下記の条件を与えると仮定した。

$$q_{-CF_2-}^C + 2q_{-CF_2-}^F = 0, \quad q_{-CHF-}^C + (q_{-CHF-}^H + q_{-CHF-}^F) = 0, \quad q_{-CH_2-}^C + 2q_{-CH_2-}^H = 0, \quad (4)$$

$$q_{-CHF-}^H = q_{-CH_2-}^H, \quad q_{-CHF-}^F = q_{-CF_2-}^F. \quad (5)$$

(4), (5) 式の条件を用いると、(1)–(3) 式は  $q_{-CF_2-}^C, q_{-CHF-}^C, q_{-CH_2-}^C$  に関する 3 元一次連立方程式となる。 $E_{-CF_2-}^{ClS}, E_{-CHF-}^{ClS}, E_{-CH_2-}^{ClS}$  に Table I に示した測定値を用いると、Table II に示した結果が得られた。

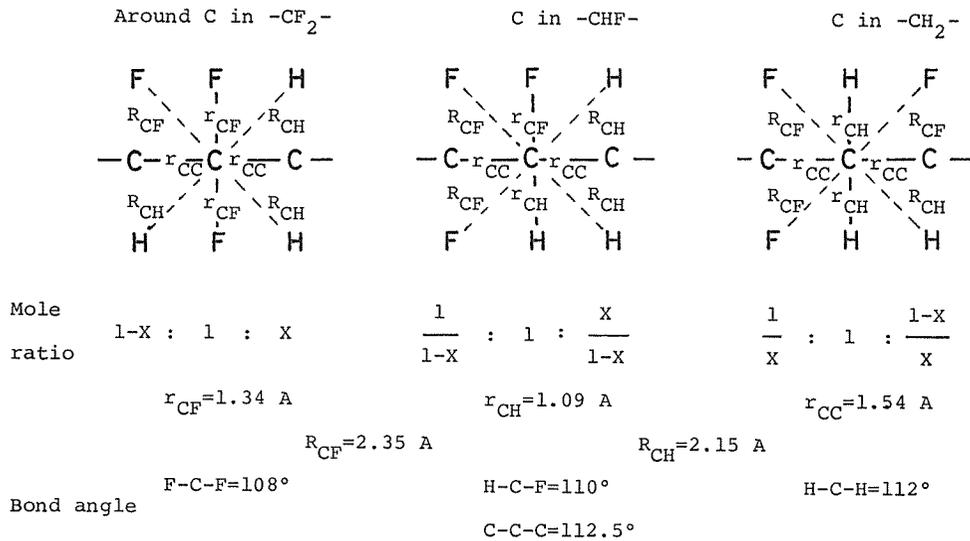


Fig. 3. Environments around the C atom in  $-\text{CF}_2-$ ,  $-\text{CHF}-$  and  $-\text{CH}_2-$  of P·VDF<sub>x</sub>/TrFE<sub>1-x</sub>.

Table II. Charges on C of  $-\text{CF}_2-$ ,  $-\text{CHF}-$  and  $-\text{CH}_2-$  in P·VDF<sub>x</sub>/TrFE<sub>1-x</sub>; electric dipole moments of  $-\text{CF}_2-$  are also listed.

$x$	Charges on C (units of electron charge)			Dipole moments of $-\text{CF}_2-$ (D units)*
	$-\text{CF}_2-$	$-\text{CHF}-$	$-\text{CH}_2-$	
0	0.44	0.23		1.7
0.52	0.45	0.12	-0.12	1.7
0.65	0.45	0.09	-0.04	1.7
0.72	0.45	0.05	-0.04	1.7
1.00	0.42		0.03	1.6

\* 1 D =  $18^{-18}$  c.g.s. esu.

Table IIに示した  $q_{\text{CF}_2}$  及び Fig. 3に示した  $r_{\text{CF}}$ , F—C—Fの値を用いて双極子モーメントの値を評価すると, Table IIの最後の欄に与えられてあるように $-\text{CF}_2-$ 結合基の双極子モーメントは1.6~1.7Dの値をとる。一方, C—F, C—H結合1個当りの双極子モーメントとしては, それぞれ1.41D, 0.4Dの値が知られている<sup>8)</sup>。この値を基にして $-\text{CF}_2-$ 結合基の双極子モーメントを求めると1.7Dとなり, Table IIに示した値ときわめてよく一致する。しかし,  $-\text{CH}_2-$ 結合基については, 同じように Table IIの  $q_{\text{CH}_2}$  の値及び Fig. 3に示した  $r_{\text{CH}}$ , H—C—H結合角の値を用いると, 0.3D ( $x=0.52$ ), 0.1D ( $x=0.65, 0.72, 1.00$ ) となり後者についてはあまりよい一致は見られない。このような食い違いについては, 1) 尾尾, 頭頭結合など不規則結合の存在<sup>1)</sup>, 2) (1)–(3)式の第3項において分子内原子の影響をどこまで拡大すべきか, 3) 同じく第3項において分子間原子の影響を考慮すべきかどうか, 以上3つの問題点が関与しているものと見られる。

最後に, 試料を提供していただいたダイキン工業・八木俊治博士, 呉羽化学工業・中村謙一,

寺本嘉一氏に謝意を表します。XPS の測定については工業分析第一講座・金野英隆博士，計算については片山直樹氏，有益な議論と試料の作成については応用物性学第二講座・石井文明氏に負う所大であり感謝の意を表します。

## 文 献

- 1) 小田島晟・田代孝二：日本結晶学会誌 26 (1984) 103.
- 2) P.J. Wheatlet : The Determination of Molecular Structure (Clarendon Press, Oxford, 1960) Chapter 11.
- 3) T. Ueno and A. Odajima : Jpn. J. Appl. Phys. **21** (1982) 230.
- 4) T.A. Carlson : *Photoelectron Spectroscopy and Auger Spectroscopy* (Plenum Press, New York and London, 1975) p.353.
- 5) D.T. Clark, W.J. Feast, D. Kilcast and W.K.R. Musgrave : J. Polymer Sci. Polymer Chem. **11** (1973) 389.
- 6) D.T. Clark and D. Kilcast : J. Chem. Soc. (**B**) (1971) 2243.
- 7) R. Hasegawa, Y. Takahashi, Y. Chatani and H. Tadokoro : Polymer J. **3** (1972) 591, 600.
- 8) C.P. Smyth : *Dielectric Behavior and Structure* (McGraw-Hill, New York, 1955) p. 244.