

## 4C12

### 密度汎関数理論計算と二次元相関法を用いたナイロン 11 の電場誘起赤外スペクトルの解析

(早大院・先進理工) ○磯田 隼人, 古川 行夫

### Analysis of electric field induced infrared spectra of nylon 11 using density functional theory calculations and two-dimensional correlation method

(Graduate school of Advanced science and engineering, Waseda University)

○Hayato Isoda, Yukio Furukawa

【序】ナイロンは、アルキル主鎖とアミド結合からなる高分子で、強誘電体としても知られており、メモリや圧電素子などへの応用が検討されている。ナイロン 11 (図 1) は、熔融後の急冷延伸処理を施すことで結晶系が三斜晶 ( $\alpha$ ) から擬六方晶 ( $\delta'$ ) へ相転移を生じ、強誘電性を発現する。

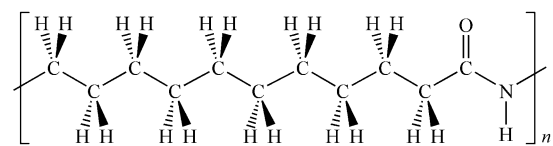


図 1. ナイロン 11

$\alpha$ と $\delta'$ 相では、高分子鎖は、図 1 に示したように、直鎖構造 (アルキル鎖は全トランス型) をとり、アミド結合は逆平行 $\beta$ シート構造をとっている。 $\delta'$ 相におけるシート構造の面間距離は、 $\alpha$ 相よりも広い。我々は、ナイロン 11 の急冷延伸フィルム の電場誘起赤外スペクトルから、極性をもつアミド結合とアルキル鎖の電場応答挙動が異なることを既に報告した。しかしながら、外部電場印加に伴う分子・固体構造変化と強誘電性発現との関連は未解明な点が多い。

本研究では、段階的に電場を印加した幾つかのスペクトルに二次元相関法を適用し、各バンドにおける強度変化の相関から結晶、非晶質バンドを帰属し、また、密度汎関数理論計算を用いて、ナイロン 11 のモデル化合物の赤外スペクトルを計算し、アルキル主鎖の振動を帰属して、外部電場に対する応答を検討した。

【実験】ペレット状のナイロン 11 (m.p. 198 °C) を Al シートで挟んで、ユニバーサルフィルムメーカー (エスティ・ジャパン) を使用し、250 °C に加熱して 10 トンの圧力をかけてフィルムとした後、氷水中で急冷し、Al シートを剥がして一軸延伸機で 3 倍に延伸した。膜厚は 7.0  $\mu\text{m}$  であった。延伸フィルム両面に Au 電極 9.0 nm を真空蒸着し、フィルムに垂直に外部電場を段階的に印加し (電場の大きさ, 0.0 ~ +1.4 MV/cm), 延伸方向に垂直の偏光で透過赤外吸収スペクトルを測定した。これらの一連のスペクトルに対して二次元相関解析を行った。ナイロン 11 のモデル化合物として、 $\text{CD}_3\text{NHCO}(\text{CH}_2)_{10}\text{NHCOD}_3$  に関して密度汎関数理論 (B3LYP/6-311++G\*\*レベル) により赤外スペクトルを計算し、観測スペクトルの帰属を行った。

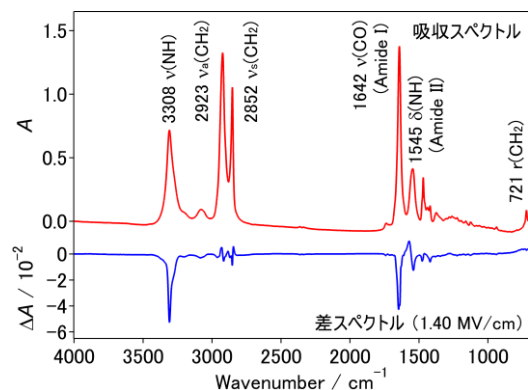


図 2. ナイロン 11 の赤外スペクトル

【結果と考察】急冷延伸フィルムに対して、外部

電場印加時と印加前の赤外スペクトルの差を計算して図 2 に示した。電場印加に対して、電気双極子モーメントを有するアミド結合由来のバンド、 $3308\text{ cm}^{-1}$  (NH 伸縮)、 $1642\text{ cm}^{-1}$  (アミド I, CO 伸縮)、 $1545\text{ cm}^{-1}$  (アミド II, NH 変角) の強度変化は大きく、電気双極子モーメントをもたないアルキル鎖に由来するバンドの強度変化は小さい。電場印加に伴うアミド結合とアルキル主鎖の応答は異なると考えられる。

密度汎関数理論計算によって全トランス型の直鎖構造が安定構造として求まった。 $\text{CH}_2$  はさみ振動領域の計算スペクトル (スケール因子: 0.9675) を図 3 に示した。 $1470$  と  $1476\text{ cm}^{-1}$  バンドはアミド II であり、計算スペクトルでは非常に低い波数となっており、 $\text{CH}_2$  はさみ振動の考察から除外する。 $1420\text{ cm}^{-1}$  バンドはアミド結合の CO 基に隣接する  $\text{CH}_2$  基の振動の寄与が大きく、 $1478\text{ cm}^{-1}$  バンドはアミド結合の NH 基に隣接する  $\text{CH}_2$  基の振動による寄与が大きい。最も強い  $1466\text{ cm}^{-1}$  バンドは振動の位相が揃った  $\text{CH}_2$  はさみ振動である。赤外スペクトルと電場誘起赤外スペクトルを図 4 に示した。計算結果を基にして、実測された  $1419$ 、 $1477$ 、 $1469\text{ cm}^{-1}$  バンドを、それぞれ、CO 隣接  $\text{CH}_2$  基の、NH 隣接  $\text{CH}_2$  基の、振動位相が揃った  $\text{CH}_2$  はさみ振動に帰属した。電場誘起赤外スペクトルにおいて、 $1419$  と  $1477\text{ cm}^{-1}$  の両バンドは電場印加にともなう強度減少が大きく、それ以外のバンドは複雑な挙動を示している (図 4)。したがって、電場印加に伴い、アルキル主鎖の構造に変化が起こっていると考えられる。電気双極子モーメントをもつアミド結合は、電場の力で配向が変化し、それに引きずられてアルキル主鎖のコンフォメーションが変化していると考えられる。

NH 伸縮振動に関する異時相関スペクトルを図 5 に示す。 $3327$ 、 $3309$ 、 $3296\text{ cm}^{-1}$  に異時相関ピークが観測された。波数の値から、 $3327\text{ cm}^{-1}$  は非晶質由来の NH 伸縮振動に帰属でき、 $3309$  と  $3296\text{ cm}^{-1}$  は結晶の NH 伸縮振動に帰属される。今回の試料では、 $\alpha$  と  $\delta'$  相が混在しているといえる。また、CH 伸縮振動、アミド I、 $\text{CH}_2$  はさみ振動に関しても、非晶質と結晶のバンドが重なっていると予想される。図 6 に示したように、電場誘起赤外スペクトルにおいて、結晶由来の NH 伸縮振動の変化は、非晶質の変化よりも大きい。ナイロンでは電気双極子モーメントを持つアミド結合と持たないアルキル主鎖との電場応答性に違いがあり、今後、このような性質と強誘電性の関連の研究を進める予定である。

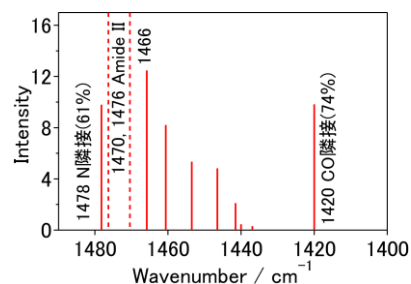


図 3 計算スペクトル  
( $\text{CH}_2$  はさみ振動)

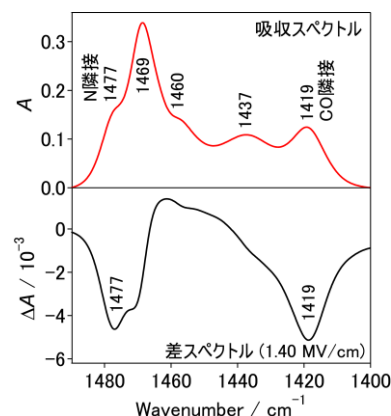


図 4. 電場誘起赤外スペクトル  
( $\text{CH}_2$  はさみ振動)

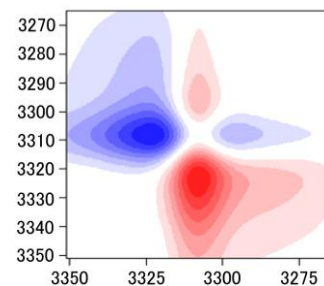


図 5. NH 伸縮振動の異時相関  
スペクトル

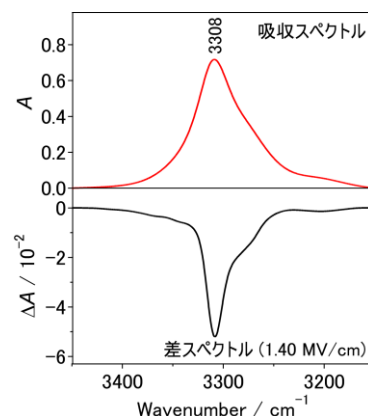


図 6. 電場誘起赤外スペクトル  
(NH 伸縮振動)