

Title	Computer Simulation of Structural Changes in the Ferroelectric Phase Transition of Vinylidene Fluoride-Trifluoroethylene Copolymers
Author(s)	阿部, 幸浩
Citation	大阪大学, 2001, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/42534">https://hdl.handle.net/11094/42534</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">＜a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"&gt;https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> >大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏 名	あ べ ゆき ひろ 阿 部 幸 浩
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	第 1 5 9 9 8 号
学 位 授 与 年 月 日	平 成 13 年 3 月 23 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第4条第1項該当 理学研究科高分子科学専攻
学 位 論 文 名	Computer Simulation of Structural Changes in the Ferroelectric Phase Transition of Vinylidene Fluoride-Trifluoroethylene Copolymers (フッ化ビニリデン-トリフルオロエチレン共重合体の強誘電相転移における構造変化の計算機シミュレーション)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 則 末 尚 志  (副査) 教 授 後 藤 祐 児      助教授 楠 木 正 巳

### 論 文 内 容 の 要 旨

数多くの強誘電性物質の中でも極めて異彩を放っている物質としてフッ化ビニリデン-トリフルオロエチレン共重合体がある。この共重合体は、今からおよそ20年ほど前に、高分子として初めて強誘電-常誘電結晶相転移現象が発見された物質であり、この現象に伴って起こる構造変化は、試料の圧電定数、誘電率、弾性率など様々の物理的性質に著しい変化を与える。実用的にも非常に重要なこの相転移現象に対して行われたX線回折や振動分光などの研究の結果、低温の強誘電相は全トランス型分子鎖が平行充填した極性構造をとるが高温の常誘電相ではトランス型からゴーシュ型への大きな分子鎖形態変化が起こり、かつそれらの分子鎖が激しく軸周りに回転運動をしていること、そして、これらの変化が電気物性や力学物性の著しい変化の直接原因であることなどが判明された。しかし、イオン性強誘電物質などとは全く異なる、極めて大きなこの構造変化を引き起こす原因が果たしてどこにあるのか？数多くの実験や理論解釈が試みられてきたが、今日に至る長い年月の中で、この相転移現象の本質はほとんど解明されてこなかった。本研究は、コンピュータシミュレーション、特に分子動力学 (MD) 計算手法を駆使して、この難問解決に初めて成功したものである。

フッ化ビニリデン-トリフルオロエチレン共重合体の強誘電相転移現象の MD シミュレーションを行うにあたって、まず、分子内および分子間相互作用に関する、高い精度のポテンシャル関数パラメータの確保が絶対的に必要であった。そこで、組成比の異なる一連の共重合体試料についての赤外・ラマンスペクトルやX線からの構造情報などをできる限り正確に再現できるように、全てのパラメータの決定を行った。こうして得られたポテンシャル関数を基に、多くの結晶構造モデルについて、低温から高温に至る昇温過程においてMDシミュレーションを実行した。その結果、(1)ある温度に到達すると急激に分子鎖はトランス型からゴーシュ型へと変化する、(2)それに伴って分子鎖の回転的および並進的運動が激しく起こるようになり、(3)その結果、結晶全体としての体積の急激な膨張と極性の消失が生じるなど、これまでに実験に基づいて提出されてきた様々の特徴をほぼ全て再現することができた。また、この相転移現象を支配する重要因子を探索し、相転移は分子内相互作用と分子間相互作用との極めて微妙なバランスによって引き起こされること、また、分子鎖中のモノマー配列や局所的構造欠陥、さらには結晶中の分域境界の存在などが大きな影響を与えていることも明らかになった。

以上のように、本研究は、フッ化ビニリデン-トリフルオロエチレン共重合体の強誘電相転移現象発現機構の分子レベルからの解明にコンピュータシミュレーション技法によって初めて成功したものであるが、そのみにとどまら

ず、高分子固体全般における分子鎖の形態変化や運動性の本質の議論に不可欠な極めて有用な情報を与え得たものと考えられる。

#### 論文審査の結果の要旨

本研究は強誘電結晶相転移を示す唯一の高分子であるフッ化ビニリデン共重合体について、相転移における構造変化ならびに転移挙動を支配している種々の要因を分子力学ならびに分子動力学計算手法を用いて世界で初めて明らかにし、高分子固体全般の転移機構の本質を探る上で極めて重要な知見を与え得たものであり、博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。