

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2007～2009

課題番号：19540365

研究課題名（和文） 高分子準結晶の発見-新準結晶の構造と物性の理論的研究

研究課題名（英文） The Discovery of Polymeric Quasicrystals: Theoretical Study of Structures and Physical Properties of Novel Quasicrystalline Materials

研究代表者

堂寺 知成 (DOTERA TOMONARI)

近畿大学・理工学部・教授

研究者番号：30217616

研究成果の概要（和文）：

古典結晶学で許されない回転対称性を持つ「準結晶」の発見は20世紀後半の物質科学上の大発見の1つであるが、その発見は合金系であり、高分子系では準結晶のような複雑な構造は発見されていなかった。本研究計画において研究代表者ははじめて高分子準結晶を発見し、さらに理論研究を推進することによって、金属（ハードマター）だけでなく高分子（ソフトマター）にも準結晶が存在することを明らかにし、準結晶構造の普遍性を示した。物理と化学の両業界から大きな反響を呼んだ。

研究成果の概要（英文）：

The discovery of quasicrystals that have non-crystallographic rotational symmetry is one of great milestones in physics and material sciences in the late 20th-century. However, quasicrystalline structures had not been observed in any polymeric systems. In this research project the author showed evidence of a "polymeric quasicrystal" tiling for the first time, and studied polymeric quasicrystals theoretically. The present results elucidated the universal nature of quasicrystalline order from metals (hard matter) to polymers (soft matter). The work attracted much attention from both physics and chemistry fields.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2100,000	630,000	2730,000
2008年度	700,000	210,000	910,000
2009年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3500,000	1050,000	4550,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性II

キーワード：(E) 金属

科学研究費補助金研究成果報告書

1. 研究開始当初の背景

- (1) 古典結晶学で許されない回転対称性を持つ「準結晶」の発見は 20 世紀後半の物質科学上の大発見の 1 つに数えられている。すなわち、固体の構造はそれまで結晶あるいはアモルファス（ガラス）構造と考えられてきたが、準結晶はそのどちらにも属さない第 3 の固体構造と考えられる。その後、研究は主に合金系で閉じられていた。一方、近年ナノテクノロジーの隆盛も相まって、ソフトマターにおける自己組織化構造が注目を浴びているが、準結晶のような複雑な構造は発見もされていなければ、認識されてもいなかった。
- (2) 90 年代後半より研究代表者はシミュレーションにより星型 ABC ブロック共重合体の作る複雑なアルキメデスタイリング構造を発見してきたが、2004 年 Xeng らによって超分子デンドリマー液晶系で 12 回対称準結晶が発見されると同時期、研究代表者は高野・松下ら（名大）と高分子系において図 1 に示す正 12 角形相の近似結晶構造（Frank-Kasper 相 σ ）を発見した。これまで実験的に確認できたタイリングの 1 辺の長さで言えば、合金系（0.5nm）、カルコゲナイド系（2nm）、超分子系（10nm）、高分子系（80nm）と物質の階層に関わらず同様の複雑構造がある。

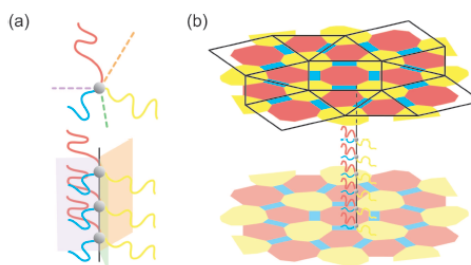


図 1：星型高分子の概念図および正 12 角形相の近似結晶構造。（論文⑦より）

- (3) 研究代表者は高分子系でも準結晶構造が存在しうると予測し、高分子多体系分子モデルの 12 回対称高分子準結晶のモンテカルロ・シミュレーションに成功した。

2. 研究の目的

この研究題目の研究目的は、高分子準結晶の実験的発見、および発見されるべき高分子準結晶の構造と物性の理論的研究を推進することである。具体的には研究で明らかにすべきことは以下の 3 点である。

- (1) 計算および理論研究によって高分子準結晶と関連するアルキメデスタイリン

グ相の生成原理と生成条件を探求し、実験家に適切な指針を与え、世界に向けて高分子準結晶発見の成果を発信する。

- (2) 分子の運動が把握できる高分子シミュレーション研究や、現象論的に定性的予想ができる平均場理論を利用して、「準結晶とは何か」について理論的に考察する。
- (3) フォトニック準結晶のバンド計算を行う。準結晶はブラッグピークも多く、バンドが開きやすいと考えられている。高分子の分子量調整で特徴的長さは可視光領域で制御でき、自己組織化フォトニック準結晶の候補と考えられるからである。

3. 研究の方法

(1) 研究体制

- ① 大学院生：1 名または 2 名程度と下記の計画に協力して理論的研究を行う。
- ② 共同研究：名古屋大学の松下研究室と高分子系準結晶の実験的発見を目的として共同研究を行う。

(2) 研究計画

- ① 平成 19 年度の重点テーマ：高分子準結晶の発見を公表、ABC 星型高分子の相転移理論の研究。
- ② 平成 20 年度以降の重点テーマ：高分子準結晶の生成条件、熱力学的性質、光物性の研究。

(3) 研究方法

研究目的を達成するための研究方法は下記の者で十分準備ができています。

① モンテカルロ・シミュレーション

研究代表者が開発した格子高分子モデルのシミュレーション法で、複雑な共連続相をシミュレーションできる（PRL 表紙，図 2）。



図 2 共連続相の格子高分子シミュレーション。

② 平均場理論

ランダムウ理論を拡張した理論で、新たな 3 次項を加えることにより ABC 星形共重合体の作るアルキメデス相にうまく適用できる。

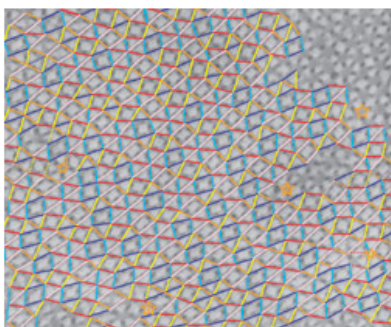
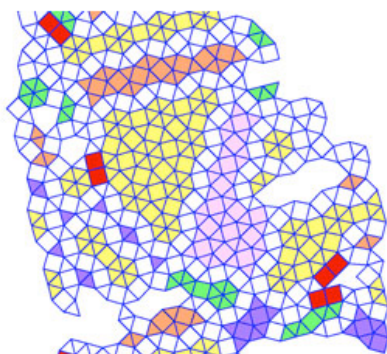
- (3) 高次元解析：準結晶の乱れを解析する標準的方法である。
- (4) フォトニックバンド計算：平面波近似法お

よび時間領域差分法を用いたフォトニックバンド数値計算法である。

4. 研究成果

2007年度、高分子準結晶発見の論文を公表した。金属だけでなく高分子(ソフトマター)にも準結晶が存在することを明らかにし、スケールによらない準結晶構造の普遍性を示した。これは物質科学上の大きな発見といえ、アメリカ物理学会の Phys. Rev. Focus(図3)、アメリカ化学会機関誌 Chemical Engineering News、雑誌 Nature、雑誌 Science、高分子学会誌表紙でも取り上げられ、また日本物理学会でも企画講演、シンポジウムで取り上げられるなど話題を呼んだ。さらに2008、2009年度は準結晶国際会議(スイス)、第11回国際結晶学連合会議など招待講演を行うなど各地で成果の公表を行った。また、解説論文を複数執筆公表した。これらのことを通し

Physical Review
Focus



Phys. Rev. Lett. **98**, 195502 (2007)

Plastic mosaic. Researchers "connected the dots" in an electron microscope image of a polymer mixture (bottom) to show the first example of a polymer quasicrystal—an ordered pattern that never repeats (top).

図3: ポリイソブレン(ゴム)、ポリスチレン(プラスチック)、ポリ2ビニルピリジンからできた準結晶。

て、高分子系ソフト準結晶を準結晶研究分野に確立し、同時に、準結晶構造を高分子研究分野に確立する端緒になった。

この高分子準結晶の長さスケールは金属系の数百倍スケールアップしたメソ領域、すなわち光波長に近く、光コンピューターへの夢を持つフォトニック結晶への応用への夢も広がる。そこで準結晶に関連するアルキメデスパターンのフォトニックバンド計算を行い、論文を公表した。

また、こういった複雑なパターンの平均場理論計算を行い、それらがなぜ出来るかの起源論を議論する論文を発表した。数値シミュレーションで比熱を測定し、高温での比熱の増加することを観察し公表した。これは金属系でも議論されている準結晶特有の性質によると考えられ、準結晶の起源論を考察する上で重要な成果である。

まとめると、初年度の高分子準結晶発見という大発見からはじまり、3年間で関連するさまざまな理論研究を進めることができた。大きな成果を得たと言える。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計9件)

- ① **解説**「ソフト準結晶発見に向けて-シミュレーションの立場から-」、堂寺知成、日本結晶成長学会誌、査読有、36第1号 pp. 16-23 (2009)。
- ② 「高分子によるメソスケールの準結晶とアルキメデスタイリング」、堂寺知成、日本結晶学会誌、査読有、51第1号 pp. 124-126 (2009)。
- ③ 高分子学会誌表紙「高分子と対称性-共連続立方相とアルキメデスタイリング」、松下裕秀、堂寺知成、高分子、査読有、57(2008)2月号, pp.71-75。
- ④ Communication to the Editor「Giant Zincblende Structures Formed by an ABC Star-Shaped Terpolymer/Homopolymer Blend System」、K. Hayashida, A. Takano, T. Dotera, and Y. Matsushita、Macromolecules、査読有、41(17), 6269-6271, 2008。
- ⑤ 「Dodecagonal quasicrystal in a polymeric alloy II: specific heat」、T. Dotera, Phil. Mag. 査読有、88, 2245 (2008)。
- ⑥ 「Pearl-Necklace Structures in Core-Shell Molecular Brushes」、A. Mueller, T. Dotera, O. Borisov, 他5、Macromolecules、査読有、41(11), 4020-4028, 2008。

- ⑦ 「 Polymeric quasicrystal: Mesoscopic quasicrystalline tiling in ABC star polymers」、K. Hayashida, T. Dotera, A. Takano, and Y. Matsushita, Phys. Rev. Lett. 査読有、98, (2007) 195502。米国物理学会 Physical Review Focus、米国化学会雑誌記事 Chemical Engineering News、雑誌 Nature, Research Highlight 欄、雑誌 Science, Editor's Choice 欄などで注目。
- ⑧ 「 Photonic band structure calculations of two-dimensional Archimedean tiling patterns」、K. Ueda, T. Dotera, and T. Gemma, Phys. Rev. 査読有、 B 75 (2007) 195122。
- ⑨ 「 Mean-Field Theory of Archimedean and Quasicrystalline Tilings」、T. Dotera, Phil. Mag. 査読有、87, pp.3011-3019 (2007)。

[学会発表] (計 27 件)

以下に、招待講演、国際会議発表などを記す。日本物理学会及び高分子学会、研究会などの学会講演は多数のため略す。パーソナ WEB に掲載。

- ① 招待講演「多元高分子系における幾何学問題」、堂寺知成、奈良女子大学大学院 GP 特別講演会。
- ② 「Quasicrystalline long-range order in an ABC star block copolymer」、T. Dotera、米国物理学会 (Pittsburgh, PA) 査読無。
- ③ 招待講演「 Quasicrystalline and Archimedean Phases in Polymeric Alloys」、T. Dotera、第 10 回準結晶国際会議(ICQ10,Zurich)、査読無。
- ④ 「 Mean-Field Theory of Archimedean and Quasicrystalline Tilings」、T. Dotera、第 10 回準結晶国際会議(ICQ10, July 6 - 11, Zurich, Switzerland)、査読無。
- ⑤ 招待講演「 Mesoscopic quasicrystalline and Archimedean tilings in polymer alloys」、T. Dotera、国際結晶学連合 IUCr2008 (Osaka) 査読無。
- ⑥ 招待講演「高分子準結晶とその応用」、堂寺知成、中化連の特別討論会「究極の構造・物性・機能を創出する高分子化学」(名古屋大学)、査読無。
- ⑦ シンポジウム講演「高分子アルキメデス相と正 12 角形相の理論」、堂寺知成、

領域 6 シンポジウム「複雑秩序系における幾何学と物理」、物理学会 (近畿大学) 査読無。

- ⑧ 物理学会企画講演「高分子準結晶 - ABC 星形共重合体のメソスコピック準結晶タイリング」、堂寺知成、物理学会 (北大)、査読無。
- ⑨ 招待講演「マイクロ世界のラビリンス、タイリング、準結晶」、堂寺知成、数学・物理学・情報科学の研究交流シンポジウム (奈良女子大学)、査読無。
- ⑩ 招待講演「高分子がつくるアルキメデスタイリングと準結晶」、堂寺知成、北大 COE「トポロジー理工学の創成」、査読無。
- ⑪ 「高分子がつくるアルキメデスタイリングと準結晶」、堂寺知成、準周期構造のスペクトル解析と関連する話題 (京大数理解析研究所)。

[図書] (計 2 件)

- ① 工学基礎 熱力学・統計力学 (新・工科系の物理学 4) 堂寺知成 著、(数理工学社 2009.1) ISBN 978-4-901683-63-0。
- ② 『新訂 複雑システム科学』、生井澤寛 著、堂寺知成 3-5 章 (3 章、準結晶：複雑さの中の美しさ、4 章、複雑分子：秩序構造の建築家、5 章、共連続相：マイクロ世界のラビリンス) 分担執筆 pp.40-79 (放送大学教育振興会 2007.4)。

[その他]

ホームページ等

<http://softmatter.phys.kindai.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

堂寺 知成 (DOTERA TOMONARI)

近畿大学・理工学部・教授

研究者番号：3 0 2 1 7 6 1 6

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：