

令和元年6月6日現在

機関番号：34419

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04037

研究課題名(和文) ソフトマター準結晶と複雑結晶のデザイン-ソフトマター結晶学の創成

研究課題名(英文) Design of soft matter quasicrystals and complex crystals - establishing soft matter crystallography

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,900,000円

研究成果の概要(和文)：黄金比に基づく10回対称Penrose Tiling、白銀比に基づく8回対称Ammann-Beenkerタイルリングが1970年代から1980年代にかけて発見された。これらは1980年代に実験的に発見された準結晶の数学的基礎を与えている。研究代表者は、別宮、Ziherlらとこれらのタイルリングの系列で3番目の金属比である青銅比に基づく6回対称準結晶タイルリングを分子シミュレーション法(Nature 2014)を用いて発見、理論的にも整備して、2017年Nature Materials誌に発表した。これらは自己相似タイルリング理論の40年ぶりの革新と言える。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来の準結晶の特徴は、正20面体、正12角形、正10角形または正8角形で特徴付けられる非伝統的な回転対称性であった。これらの物質の対称性および非周期性は、その構造を制御する黄金比、白銀比などの無理数比に由来していた。これまでに他の金属比タイルリングは発見されていなかったが、本研究計画では、自己相似的な青銅比6回対称準結晶パターンを発見した。数値シミュレーションを用いることによって、コア・シェル構造を有するソフト高分子コロイド粒子系でこの準結晶のランダムタイルリングが実現できることも明らかになった。準周期タイルリングの可能性を広げた点、結晶と同じ六方対称性の準周期物質の可能性を示唆した点で意義がある。

研究成果の概要(英文)：The most striking feature of conventional quasicrystals is their non-traditional symmetry characterized by icosahedral, dodecagonal, decagonal or octagonal axes. The symmetry and the aperiodicity of these materials stem from an irrational ratio of two or more length scales controlling their structure, the best-known examples being the Penrose and the Ammann-Beenker tiling as two-dimensional models related to the golden and the silver mean, respectively. Surprisingly, no other metallic-mean tilings have been discovered so far. In this project, we found a self-similar bronze-mean hexagonal pattern. We use numerical simulations to demonstrate that a disordered variant of this quasicrystal can be materialized in soft polymeric colloidal particles with a core-shell architecture.

研究分野：物性物理学

キーワード：ソフトマター 準結晶 ジャイロイド 極小曲面 物性物理学 結晶学 分子シミュレーション

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

古典結晶学で許されない回転対称性を持つ Shechtman, Steinhardt らの「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、2011 年に Shechtman にノーベル賞が授与された。超分子デンドリマー液晶準結晶、高分子準結晶 (研究代表者 PRL2007)、金属ナノ粒子準結晶の発見もノーベル賞発表で言及されたが、準結晶がノーベル賞で注目を浴びて以来、金属系以外の準結晶研究が爆発的に展開され、コロイドミセル準結晶、メソ多孔体準結晶、ペロブスカイト準結晶、フェロセン-カルボン酸水素結合準結晶、水、シリコン薄膜、クラスレート、多面体パッキングなど金属系以外の準結晶が つぎつぎに明らかにされ、物質の種類、階層に関わらず普遍的に準結晶構造があることがわかってきた。

これと対応するように金属系、ソフトマター系研究者が入り乱れて準結晶を含む複雑構造の統計力学的研究や計算研究を始め、新たな勢いを生み出している。研究代表者もソフト系の複雑構造探究の計算研究の先駆者 (物理学会誌 2006 表紙) として高分子準結晶に遭遇し、2014 年、2 つの長さスケールをもつ簡単な斥力ポテンシャルによって、系統的に 10 回、12 回、18 回、24 回対称性のモザイク準結晶を作成し、Nature に発表した。このように金属物理学の一隅にあった準結晶研究は、物質系として広がり、数学、物理学、化学、ナノテクノロジーなど学問領域としても広がり、発見 30 年を経て新たな段階に入りつつある。

2. 研究の目的

「ソフトマター結晶学の創成」とは、固体物理学中心の結晶学に、より俯瞰的に、常識破りの革命的視点を付与することである。ソフトマテリアルの分子デザインの無限の可能性を利用して、数学、物理学、化学、結晶学、ナノテクノロジーの分野横断的発想で、従来の固体物理学の枠に収まらない予想外の秩序構造をさらに探究し「ソフトマター結晶学」を創成することを目的としている。

研究代表者は 1996 年以来ソフトマターがつくるタイリング構造の研究を行い、平成 18-20 年の基盤研究 (C) の最大の成果は高分子準結晶タイリングの発見 (PRL, 2007) でノーベル賞でも言及された。引き続き平成 21-24 年の基盤研究 (C) では、準結晶は特殊なものではなく 2 つの長さスケールをもつ斥力ポテンシャルで簡単に準結晶ができることを明らかにした (Nature, 2014、右図)。これらを踏まえて、本計画で成果を挙げたいと考えることは、さらに新奇性に富む新しい準結晶および複雑結晶構造があることを示すことにある。これまで発見されたソフトマター準結晶は、12 回対称性を中心とする準結晶であった。これは端緒にすぎない。実際、われわれは 18 回および 24 回対称性の準結晶を Nature に発表した。分子デザインによって、さらに多くの未知の可能性と、それに付随するあらたな物性がありうることを示したい。

3. 研究の方法

理論的には統計力学、結晶学、物性物理学の方法を用いてさまざまなタイリング構造について、統一的観点からソフトマター結晶学の構築を試みる。特に準結晶においては高次元結晶学を用いる。分子シミュレーションの方法はモンテカルロ法 (タイリングシミュレーション、コロイドシミュレーション) を中心として、過去に開発し成果を挙げた計算コードを中心に進める。分子シミュレーションの新しい手法も取り入れ、ナノマシーンへの応用展開まで考える。

1. 研究成果

(1) 黄金比に基づく 10 回対称 Penrose Tiling、白銀比に基づく 8 回対称 Ammann-Beenker タイリングが 1970 年代から 1980 年代にかけて発見された。これらは 1980 年代に実験的に発

見された準結晶の数学的基礎を与えている。研究代表者は、これらのタイリングの系列で3番目の金属比である青銅比に基づく6回対称準結晶タイリングを発見した。この成果は準結晶研究の歴史に永遠に残る成果である。この青銅比タイリングは数学的真実であるのみならず、2014年にNature誌に発表した2つの長さスケールを持つモザイクソフトマター準結晶として、コアシェル型ポテンシャルを用いてシミュレーションで作成することにも成功した。これらの成果を第13回準結晶国際会議で開会冒頭の招待講演「Bronze-mean hexagonal quasicrystal」として発表、2017年Nature Materials誌に発表した。これらは自己相似タイリング理論の40年ぶりの革新と言える。

- (2) しかし、上記の理論的発見は端緒に過ぎなかった。2018年度以降はこの成果を土台として、中蔵、松澤、Ziherlらの協力を得て、2種類の3倍数(6, 9, 12, ...)の金属比をもつ自己相似タイリング列を発見した。同時に金属比以外にも無限種類の自己相似タイリングの構成法も発見した。これまで数種しかなかった自己相似タイリングを無限に広げることになった。上記の3の倍数の金属比について無限の極限をとることによって、周期的結晶である三角格子が得られた。ここから準周期結晶の近似列の先に周期的結晶がある「近似準結晶」という概念を提唱した。この「近似準結晶」の考え方は、これまで知られていた「近似結晶」と相補的概念となっている。以上のように周期および準周期結晶学について革新的研究を展開できた。本研究計画の次の研究課題として今後の研究の発展が期待される。
- (3) 青銅比タイリングの物性研究として、電子状態について研究した。頂点モデルを採用し、強束縛近似を用いて数値計算を行った。その結果、ほとんどの波動関数が臨界状態であることが確認された。また、閉じ込め状態の波動関数も確認された。直交補空間での波動関数の分布をみることで、閉じ込め状態・臨界状態の波動関数とタイリングの局所環境との関係性が明らかになった。成果を日本物理学会年会で発表した。
- (4) ビリヤード台の平面上にビリヤード球を並べると、1つの球のまわりに6つの球が並ぶ。この構造は電子、原子から始まり、コロイド球、界面活性剤や高分子が作る構造に至るまで普遍的な規則構造として知られている。球状ウィルスのように、正曲率曲面である球面状の規則構造もよく知られている。しかし、馬の鞍型(負曲率)曲面上の物理的規則構造の研究はなされていなかった。研究代表者らはソフトマターによく発見される3重周期極小曲面(プリミティブ曲面、ジャイロイド曲面、ダイヤモンド曲面)上で剛体球のシミュレーションを行い、エントロピーを駆動力とするアルダー転移を観察することによって規則構造を多数発見した。これをキャスパーとクルーグの20面体ウィルスの配列を説明するT数とよく似たH数を定義して、規則構造を作る球のマジックナンバーを明らかにした。この成果をまとめて、英国の結晶学者アラン・マツカイ教授の90歳記念論文集として出版した。
- (5) 新奇性に富む新しい複雑結晶構造があることを計算機実験によって示した。(a)黄金比の2乗のハードコア-ソフトショルダー粒子系のつくる2種の黄金樽タイリング構造、(b)正六角形が自己組織化した切頭8面体周期構造、(c)散逸粒子動力学法によるコアシェル型スターポリマーの形成する結晶構造。これらの成果を日本物理学会年会で発表した。(b)についてオーストラリア国立大学との海外共同研究に着手した。
- (6) 金沢大学生越らが発見した電荷を帯びた5角および6角のピラーアレーン分子が同種分子(形)を選択して積層する現象(セルフソーティング)について、計算研究の立場で解析を担当した。その成果がCommunications Chemistryに掲載された。

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計 5 件) うち査読付論文 5 件 / うち国際共著論文 3 件 / うちオープンアクセス 3 件

1. “Ring shape-dependent self-sorting of pillar[n]arenes assembled on a surface” T. Ogoshi, S. Takashima, N. Inada, H. Asakawa, T. Fukuma, Y. Shoji, T. Kajitani, T. Fukushima, T. Tada, T. Dotera, T. Kakuta & T. Yamagishi, *Commun. Chem.* 1, 92 (2018) (査読有).
2. “Bronze-mean hexagonal quasicrystal” *T. Dotera, S. Bekku, P. Ziherl, *Nature Mater.* 16, Letter, 987–992 (2017) (査読有).
3. “Origin of 18-fold quasicrystal” S. Bekku, P. Ziherl and *T. Dotera, *J. Phys. Conference Series.* 809, 012003 (2017) (査読有).
4. “A geometric view of structure formation in soft colloids” P. Ziherl & T. Dotera, *Proceedings of the International School of Physics "Enrico Fermi". 193, "Soft Matter Self-Assembly"*, 307-329 (2016) (査読有).
5. “Hexagulation numbers: the magic numbers of equal spheres on triply periodic minimal surfaces” T. Dotera, H. Tanaka and Y. Takahashi, *Struct. Chem.* 28, 105-112 (2016) (査読有).

[学会発表](計 32 件) うち招待講演 8 件 / うち国際学会 14 件

1. Metallic-mean quasicrystals: Sequences of quasicrystals that approach crystals, Tomonari Dotera, Interdisciplinary Symposium for Quasicrystals and Strongly Correlated Electron Systems (23-27 June, 2019, Tohoku University) 2019 年 6 月 26 日, 招待有り
2. Metallic-mean quasicrystals: Sequences of quasicrystals that approach crystals, Tomonari Dotera, International Workshop on Soft Matter: Analysis, Computation, and Applications (14-16 June, 2019, Jilin University, Changchun, China) 2019 年 6 月 15 日, 招待有り
3. Metallic-mean quasicrystals: Sequences of quasicrystals that approach crystals, Tomonari Dotera, The 14th International Conference on Quasicrystals (ICQ14) (May 26-31, Kranjska Gora, Slovenia) 2019 年 5 月 30 日, 招待有り
4. 15a202-3 アンマン・ブーンカータイリングから派生する準周期的タイリング構造, 中蔵丈一郎, 堂寺知成, 日本物理学会第 74 回年次大会 (九州大学伊都キャンパス)
5. ハードコア-ソフトシェル粒子系の準結晶形成, 堂寺知成, 『結晶成長の数理』第 13 回研究会 結晶成長とモンテカルロシミュレーション (学習院大学), 2018 年 12 月 25 日, 招待有り
6. 青銅比準結晶から派生する非周期的タイリング構造 II, 中蔵丈一郎, 堂寺知成, Primoz Ziherl, 松澤淳一, 準結晶研究会 (東京理科大葛飾), 2018 年 12 月 18 日
7. Self-assembly of hexagons into infinite bicontinuous cubic polyhedral, Tomonari Dotera, 23rd Australian Institute of Physics (AIP) Congress (University of Western Australia, Perth, Australia), 9H - Focus Session - 50 years of Bicontinuous Cubic Phases, 2018 年 12 月 12 日
8. Two extensions of crystallography: Bronze-mean quasicrystal and crystals on saddle-shaped surfaces, 堂寺知成, 第 47 回結晶成長国内会議 (JCCG-47) (仙台市戦災復興記念館), 2018 年 11 月 2 日, 招待有り
9. 青銅比準結晶から派生する非周期的タイリング構造, 中蔵丈一郎, 近畿大学大学院第 8 回院生サミット, 2018 年 9 月 16 日
10. 9pA220-5 青銅比準結晶から派生する非周期的タイリング構造 II, 中蔵丈一郎, 堂寺知成, Primoz Ziherl, 松澤淳一, 日本物理学会秋季大会 (同志社大学田辺), 2018 年 9 月 9 日
11. Bronze-mean quasiperiodic tiling and its extensions, 堂寺知成, Quasicrystals: pattern formation and aperiodic order (June 4-8, International Center for Mathematical Sciences, Edinburgh, Scotland), 2018 年 06 月 06 日, 招待有り
12. Associated tilings derived from the bronze-mean quasicrystal, 中蔵丈一郎, 堂寺知成, プリモシュ・ジハール, Quasicrystals: pattern formation and aperiodic order (June 4-8, International Center for Mathematical Sciences, Edinburgh, Scotland), 2018 年 06 月 04 日
13. 青銅比準周期タイリングとその拡張, 堂寺知成, AIMaP 研究会「結晶構造と準結晶の数理」(筑波大学), 2018 年 03 月 27 日, 招待有り
14. 25aPS-74 散逸粒子動力学法によるコアシェル型スターポリマーの自己集合挙動, 高橋佑輔, 荒井規允, 堂寺知成, 日本物理学会年次大会 (東京理科大学野田), 2018 年 03 月 25 日
15. 22pK701-12 正六角形の自己組織化による切頭 8 面体の周期構造, 田中秀明, 堂寺知成, 日本物理学会年次大会 (東京理科大学野田), 2018 年 03 月 22 日

16. 22aK509-6 青銅比タイリングの電子状態, 川邊 司, 堂寺知成, 日本物理学会年次大会(東京理科大学野田), 2018年03月22日
17. 22aK509-5 青銅比準結晶から派生する非周期的タイリング構造, 中蔵丈一郎, 堂寺知成, Primoz Zihlerl, 日本物理学会年次大会(東京理科大学野田), 2018年03月22日
18. 22aK509-4 ハードコア-ソフトシオルダー粒子系のつくる黄金樽タイリング構造, 太田勇輝, 別宮進一, 堂寺知成, Primoz Zihlerl, 日本物理学会年次大会(東京理科大学野田), 2018年03月22日
19. p15 2種類の正六角形の自己組織化による切頂8面体のネットワーク構造, 田中秀明, 堂寺知成, 第7回ソフトマター研究会(京都大学), 2017年10月23日
20. p08 剛体球によるP、G、D曲面上のアルダー転移, 高橋佑輔, 田中秀明, 堂寺知成, 第7回ソフトマター研究会(京都大学), 2017年10月23日
21. 24pN23-8 P、G、D曲面上の剛体球の相転移 II, 高橋佑輔, 田中秀明, 堂寺知成, 日本物理学会秋季大会(岩手大学), 2017年09月24日
22. 24pN23-7 P、G、D曲面上の剛体球の相転移 I, 田中秀明, 高橋佑輔, 堂寺知成, 日本物理学会秋季大会(岩手大学), 2017年09月24日
23. Two extensions: Bronze-mean quasicrystal and crystals on saddle-shaped surfaces, Tomonari Dotera, The 24th Congress & General Assembly of the International Union of Crystallography 2017 (IUCr24, Aug. 21 - 28, Hyderabad International Convention Centre, India), 2017年08月22日, 招待有り
24. The magic numbers of equal spheres on triply periodic minimal surfaces, Tomonari Dotera, The 10th Liquid Matter Conference (Liquids 17, July 17 - 21, The Cankarjev dom Cultural and Congress Centre in Ljubljana, Slovenia), 2017年07月18日
25. Two extensions in crystallography: Bronze-mean quasicrystal and crystals on saddle-shaped surfaces, Tomonari Dotera, Monday physics colloquium, Dept. of physics, Univ. of Ljubljana (Ljubljana, Slovenia), 2017年03月20日
26. 青銅比準結晶のシミュレーション, 堂寺知成, 準結晶研究会(北大工学部), 2017年03月03日
27. P、G、D曲面上の球状粒子がつくる結晶構造の相転移シミュレーション, 田中秀明、高橋佑輔、堂寺知成, 2016年度 高分子基礎物性研究会・高分子計算機科学研究会・高分子ナノテクノロジー研究会 合同討論会(東京農工大), 2016年12月09日
28. 3重周期極小曲面上の剛体球のアルダー転移に現れる魔法数, 堂寺知成、田中秀明、高橋佑輔, ソフトマター研究会(北大), 2016年10月25日
29. Bronze-mean hexagonal quasicrystal, Tomonari Dotera, 13th International Conference on Quasicrystals (ICQ13, Sept. 18 - 23, Kathmandu, Nepal), 2016年09月19日, 招待有り
30. Origin of 18-fold quasicrystal, S. Bekku, P. Zihlerl, and T. Dotera, 13th International Conference on Quasicrystals (ICQ13, Sept. 18 - 23, Kathmandu, Nepal), 2016年09月19日
31. Regular Arrangement on the P-Surface, Yusuke Takahashi and Tomonari Dotera, Animal Vegetal Mineral? Boden Research Conference (Sept. 19-23, Yallingup, Western Australia, Australia), 2016年09月19日
32. Regular Arrangement on the D-Surface, Hideaki Tanaka and Tomonari Dotera, Animal Vegetal Mineral? Boden Research Conference (Sept. 19-23, Yallingup, Western Australia, Australia), 2016年09月19日

[図書](計0件)

[産業財産権]

出願状況(計0件)

名称：
 発明者：
 権利者：
 種類：
 番号：
 出願年：
 国内外の別：

取得状況(計0件)

名称：
 発明者：
 権利者：

種類：
番号：
取得年：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

堂寺知成ホームページ <https://softmatter.phys.kindai.ac.jp>

Academist Journal 「青銅比準結晶？-黄金比でない準結晶を分子シミュレーションで生成」
<https://academist-cf.com/journal/?p=6516>

「近大志向×未来理工」理工学部 スポットライト Vol.1 堂寺知成

https://www.kindai.ac.jp/sci/research/forefront_research/doutera_tomonari.html

中蔵丈一郎「新たな発見は必ずできる」理工学部ページ 01 最先端研究のリアルを体験しよう！

<https://www.kindai.ac.jp/sci/movie/>

6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号（8桁）：

(2)研究協力者

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。