

平成22年 4月30日現在

研究種目：特定領域研究

研究期間：2008～2009

課題番号：20045006

研究課題名（和文） 多元高分子配列ナノ空間物質の構造設計と物性理論

研究課題名（英文） Structural design and theory for multicomponent polymer materials using regulated space concept

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）：ダイヤモンド結晶格子の130倍の大きさを持つ「ジंकブレンド (ZnS) 構造」を多元高分子の自己組織化を用いて実験的に構築した。未来の光デバイスにも応用が期待される。また「双曲タイリング構造」を実験的に構築することにも成功した。理論的に「ZnS構造」のフォトニック結晶への応用可能性も確認し、これまで高分子科学で議論されなかった偏光実験を提案した。これらの研究は物質科学、物理、数学および化学の進展に大きく貢献する。

研究成果の概要（英文）：Using self-assembling phenomena of multi-component polymers, we constructed the zincblende (ZnS) structure with a lattice constant of 45 nm, 130 times larger than the diamond lattice, which is a promising candidate for bottom-up photonic crystals. We also constructed a hyperbolic tiling structure. In addition, we confirmed the applicability of the ZnS structure for photonic crystals theoretically and proposed a new photonic experiment, which has never been discussed in polymer sciences. These works greatly contributed to material sciences, physics, mathematics, and chemistry.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1100,000	0	1100,000
2009年度	1100,000	0	1100,000
年度			
年度			
年度			
総計	2200,000	0	2200,000

研究分野：特定領域研究

科研費の分科・細目：配列ナノ空間を利用した新物質科学

キーワード：ユビキタス戦略

1. 研究開始当初の背景

- ① カーボン系、シリコン系、アルミノケイ酸塩系、アルミナ系、ホウ素系などの多種多様なナノ空間構造物質が知られ

ているが、ソフトマターにおける自己組織化構造もナノ空間構造物質の1つである。とりわけ、2元高分子による自己組織化構造(ラメラ構造やシリンダー構

造)の基礎研究およびナノパターンングなどの応用研究も盛んであるが、合成化学の進歩により、一層フレキシブルな多



図1 日本物理学会誌 2006.8月号(最近の研究から)。高分子がつくる配列ナノ空間構造。

孔質構造体・高機能材料構築の夢が実現しつつある。

- ② 申請者が物理学会誌(図1)で説明したように多元高分子は全く新しい2次元配列空間構造を作る。これらの構造はこれまで全く知られていなかったものであるため専門誌(J. Polym. Sci. Part B: Polymer Physics)で過去2年の最優秀論文として Polymer Physics Prize 2007を受賞した。
- ③ さらに研究は進展し、シミュレーションによる予測(Phil. Mag. 2006)を経て、準結晶構造の実験での検証にも成功し、反響を呼んだ(PRL 2007)。すなわち、主に合金に限られていた準結晶構造研究の地平を数百倍スケールアップしたメゾ領域に拡大した。
- ④ 高分子系では Gyroid(G)相と呼ばれる共連続構造がよく知られているが、われわれは Diamond(D)相、Primitive(P)相をシミュレーションで予測し(PRL2002およびPRL誌表紙)、それが現実の複合高分子系で実現しつつある。これらの3次元周期的極小曲面を利用した構造の電子物性は理論的にも興味深い。また、これらによるメゾポーラス構造は、分離・医用材料、光学材料、電子材料などに幅広く応用が検討されている。

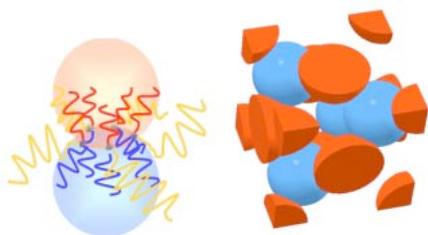


図2: 多元高分子による ZnS 構造の概念図。

- ⑤ われわれはメゾスケールのダイヤモンド構造(メゾスコピックダイヤモンド)を予測し、実際にメゾスコピックジंकブレンド(ZnS)構造を実験的に得た(図2)。これらの結晶構造は半導体ではギャップを有する構造であり、自己組織化フォトニック結晶の有力候補として検討している。

2. 研究の目的

この研究題目の研究目的は、多元高分子による全く新しい配列ナノ空間構造を設計構築し、その新規物性の理論研究を行うことである。背景に記したように高分子による配列ナノ空間構造は、多くの可能性を含み、構造予測研究と物性研究を推進し、その新規物質の創成を世界に発信することが本研究の目的である。2年間の研究期間内に以下の研究を行う。

- ① 計算および理論研究によって高分子による3次元ダイヤモンド配列ナノ空間構造の生成原理と生成条件を探索し、実験家に適切な指針を与え、世界に向けてダイヤモンド構造発見の成果を発信する。コロイド結晶でFCC構造は作れるが、格子の密度が低いダイヤモンド格子はできていない。
- ② メゾスコピック・ダイヤモンド構造の物性発現としてフォトニック結晶としての応用可能性を研究する。トップダウン方式による3次元フォトニック結晶の微細加工技術は極めて困難である。逆に、自己組織化では短いスケールの構築が容易である。具体的には構造研究とバンド計算を行う。

3. 研究の方法

- ① 3次元高分子配列ナノ構造の理論的探索: 計算および理論研究によって高分子による3次元ダイヤモンド配列ナノ空間構造の生成原理と生成条件を探索し、実験家に適切な指針を与える。方法はモンテカルロ・シミュレーションおよび平均場理論である。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(J. Chem. Phys. 1996)は複雑な共連続相をシミュレーションできるなど世界に秀でた方法である(Phys. Rev. Lett. 2002, 同誌表紙)。
- ② 3次元高分子メゾスコピックダイヤモンド構造のフォトニックバンド計算: 高分子メゾスコピックダイヤモンドおよびジंकブレンドの3次元誘電構造のフォトニックバンド計算を行う。
- ③ 3次元高分子配列ナノ構造の実験的探索: ダイヤモンド構造、ジंकブレンド(ZnS)構造などの実験的研究を行い、世

界に向けてダイヤモンド構造など新規構造の発見の成果を公表する。

研究体制：研究代表者および七野雅史(京大院生、高分子ダイヤモンド構造のフォトニックバンド計算)。松下研究室(名古屋大学大学院応用化学、松下裕秀教授、高野敦志准教授)と連携研究を行う。

4. 研究成果

- ① 高分子系(ABC星型共重合体とホモポリマーの混合系)において格子定数45 nmの巨大ジंकブレンド(ZnS)構造が自己組織化されるという発見をMacromolecules誌の(Communication to the Editor)において報告した。高分子系ではフォトニック結晶への応用が期待されるダイヤモンド類似の配列ナノ空間が形成されたのは世界で初めてで物質科学的に極めて重要な成果である。
- ② Zincblende構造および計算実験から期待される類似の交代Gyroid構造のフォトニックバンド計算(FDTD法)を行いバンドギャップの存在を確かめた。
- ③ 高分子の作るシングルジャイロイド構造の螺旋軸に注目し、コレステリック液晶あるいは甲虫に見られる左右螺旋偏光の反射率が異なるという現象が、多元高分子配列ナノ空間物質でも生ずるという仮説を立て、数値実験で確かめた。
- ④ 新しく発見した新規構造の構造解析を行い、Gyroid曲面上の双曲タイリング構造(図3)を発見した。自然界における双曲タイリング構造の発見ははじめてである。
- ⑤ フォトニックバンド計算の精度を高めるべくコンパクト差分法を導入したFDTD法の開発を進めた。
- ⑥ この他に同じ高分子系の格子モンテカルロシミュレーションを行い、成分比を系統的に変化させることによって、アルキメデス相と高分子準結晶が生成すること、それらの比熱の違いを報告した。
- ⑦ 分子電線への応用が考えられるコア-シェルシリンダーブラシ高分子のパール・ネックレス構造への不安定性を実験、モンテカルロ計算、自己無撞着場理論で議論した。

まとめると多元高分子による全く新しい配列ナノ空間構造を設計し、自己組織化を用いて「ZnS構造」と「双曲タイリング構造」を構築することに成功した。このことは配列ナノ空間の物質科学を大きく押し進めたと言える。しかも理論的にフォトニック結晶への応用可能性も確認し、これまで議論されなかった偏光実験を提案するなど、この研究目的に照らして十分な成果を上げたと言える。

これらの研究は物質科学、物理および高分子化学の進展に貢献し、学術的にも意義の高いものである。また、結晶学、数学への関連も重要だと考えている。

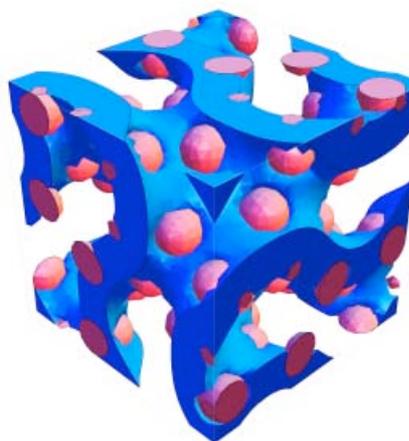


図3: 高分子による双曲タイリング構造。

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6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。

[学会発表] (計 16 件)

- ① 招待講演「多元高分子系の作る秩序構造-ラビリンス、準結晶タイリング、ダイヤモンド-」堂寺知成、多元研特別講演会 (東北大学多元研究所)
- ② 「多元高分子配列ナノ空間物質の構造設計と物性理論」、堂寺知成、第 3 回特定領域会議 (東京大学山上会館)
- ③ 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。
- ④ 「Quasicrystalline long-range order in an ABC star block copolymer」、T. Dotera、米国物理学会 (Pittsburgh, PA) 査読無。
- ⑤ 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。
- ⑥ 「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)、査読無。
- ⑦ 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。
- ⑧ 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。
- ⑨ 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。
- ⑩ 「多元高分子配列ナノ空間物質の構造設計と物性理論」、堂寺知成、特定領域研究「配列ナノ空間を利用した新物質科学 ユビキタス元素戦略」第 2 回領域会議 (大阪大学)
- ⑪ 「20 世紀後半の大発見・準結晶とは何か? - フィボナッチ数、黄金比、ペンローズタイルの不思議 -」、堂寺知成、三省堂サイエンスカフェ京都 (京都駅ビル専門店街ザ・キューブ B1 階)
- ⑫ 「高分子メゾスコピックジnkブレンド構造のフォトニックバンド計算」、七野雅史・堂寺知成、高分子討論会 (大阪市立大学 杉本キャンパス)
- ⑬ 「ABC 星型共重合体により形成される配列ナノ空間の光物性」、堂寺知成・上田和成、高分子討論会 (大阪市立大学 杉本キャンパス)
- ⑭ 「高分子メゾスコピックジnkブレンド構造のフォトニックバンド計算」、七野雅史・堂寺知成、高分子計算機科学・

高分子ナノテクノロジー研究会・合同討論会 (東工大)

- ⑮ 「多元高分子配列ナノ空間物質の構造設計と物性理論」、堂寺知成、特定領域研究「配列ナノ空間を利用した新物質科学 ユビキタス元素戦略」、堂寺知成、第 3 回領域会議 (東工大)
- ⑯ 「ABC 星型高分子の作る準結晶」、堂寺知成、高分子基礎研究会 (国民年金健康センター上越)

[図書] (計 1 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。

[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：