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—

2種類の3成分系高分子がバルク状態でつくるメゾスケールの構造を対象として、高分子と結晶対称性について述べた。一つはABC線状分子の3相共連続周期構造であり、もう一つはABC星型分子の二次元周期構造、アルキメデスタイリングである。また星型分子が示す構造の特異例として、結晶に当てはまらない秩序構造である準結晶タイリングも紹介した。

松下裕秀*・堂寺知成**

Symmetry in Polymers—Tricontinuous Cubic and Tiling Structures—

Yushu MATSUSHITA* and Tomonari DOTERA**

Dept. of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Nagoya University*

E-mail: yushu@apchem.nagoya-u.ac.jp*

Abstract: Tricontinuous cubic structures and tilings with mesoscopic length scale for two kinds of three-component block copolymers with different architectures have been introduced in conjunction with three- and two-dimensional symmetry in crystallography. A typical example of the former is the tricontinuous Gyroid structure, whose space group is $I_{41}32$, formed by an ABC linear block terpolymer, while the latter are periodic Archimedean tiling structures of (6, 6, 6), (4, 8, 8), (4, 6, 12) and (3, 3, 4, 3, 4), whose space group are $p3m1$, $p4mm$, $p6mm$ and $p4gm$, respectively, observed for star-shaped terpolymers of the $I_{1,0}S_{1,0}P_X$ type, where I, S and P denote polyisoprene, polystyrene and poly(2-vinylpyridine). Furthermore, a mesoscopic quasicrystalline structure with dodecagonal symmetry has been found for the blend of a star-shaped terpolymer and a homopolymer with the composition of $I_{1,0}S_{2,7}P_{2,5}$.

Keywords: Crystallography/Gyroid/Space Group/Block Terpolymer/Archimedean Tiling/Quasicrystal

はじめに

理論的に古典結晶学が確立したのは19世紀のことであり、回転対称性と並進対称性をまとめて17の平面群（二次元空間群）または230の空間群として整理された。実験的に結晶対称性を初めて確認したのは、ラウエらが閃亜鉛鉱構造（ZnS）のX線回折斑点を見た1912年のことである。以来、物質構造解析と対称性とは切っても切れない関係にある。しかし、液晶相の多様な秩序構造に比べ、高分子1本を見ればその対称性は低く、結晶性高分子はあるものの、1本であれ集合体であれ、元来柔らかな高分子と結晶という観点での対称性の結びつきは一見弱く見える。

ブロック共重合体の自己組織化構造研究は、AB型のもっとも単純なものから始まり、組成変化に伴って球状ドメイン構造（三次元BCC格子）-柱状ドメイン構造（二次元6方充填格子）-交互ラメラ（一次元格子）間で構造転移することはあまりによく知られている^{1), 2)}。後に、より複雑

な分子からさまざまな形態・周期をもつ自己組織化構造が発見されるにつれ、高分子でも高い結晶対称性が得られるようになった³⁾。この小論では、ABC線状高分子がつくる立方晶系である共連続構造と、ABC星型高分子がつくる二次元結晶であるアルキメデスタイリング構造に焦点をあて、高分子と結晶対称性のかかわりを議論する。最後に、1980年代に金属合金系で発見された、結晶にあてはまらない秩序構造である準結晶にまで広がった高分子の世界に案内する。

界面のかたちと曲率

対称性からは少し離れるが、共連続立方相を説明する準備として曲面を記述する数学を簡単に述べる。空間上に一つの曲面を考え、曲面上に点Pをおく。Pからこの曲面に法線を立て、法線を含む面と曲面との交線（一般に曲線）を考える。法線を含む面のなかで、得られた曲線の曲率

*（左）

名古屋大学大学院工学研究科（464-8603 名古屋市千種区不老町）・教授、工学博士。1982年名古屋大学大学院工学研究科博士課程修了。専門は高分子材料科学。

**（右）

京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻（615-8510 京都市左京区京都大学桂）・准教授、博士(理学)。1989年東京大学大学院理学系研究科第一種博士課程修了。専門は物性物理学。

図1 ガウス曲率が負となる負曲率曲面の例

(曲率半径の逆数)の最大値, 最小値 k_1, k_2 を用いると曲面の性質は次の2種の曲率で決定される^{4), 5)}。

$$H = \frac{k_1 + k_2}{2} \quad K = k_1 k_2$$

ここで H を平均曲率, K をガウス曲率という。 K が正のとき正曲率曲面, 0 のとき平坦な曲面, 負のとき負曲率曲面という。古典モルホロジー(球状ドメイン構造, 柱状ドメイン構造, 交互ラメラ)の界面はいずれも $|H| \geq 0, K \geq 0$, の条件を満たしている。

ラグランジュ以来, 閉曲線内の面積最小の曲面への追求は $H=0$ を満たす極小曲面の定義につながった。平面を除けば $H=0$ から $K < 0$ となって極小曲面は負曲率曲面とわかる⁶⁾。その一部を図1に示す。すなわち, 図1の点Pを通る k_1, k_2 の絶対値が等しく, 符号が逆の曲面である。

物理的にはたとえば, ラプラスの式 $p - p' = 2\gamma H$ からわかるように, 曲面の両側の圧力 p, p' が拮抗しているときにこのような曲面が表れる。ここで γ は表面張力である。閉じた枠に張った石けん膜が $H=0$ を満たす曲面になることは古くからよく知られている。

周期的極小曲面と共連続構造

前項で扱った極小曲面は, 微分幾何での研究が先行した⁷⁾。以下, 本稿で扱うのは三次元的に結晶対称性をもつ三次元周期的極小曲面 (Triply Periodic Minimal Surface; TPMS 補足1 参照) である。

界面活性剤を試料として用いた研究によれば, 図2に示すように2分子膜をつくる親油性アルキル鎖がつくる相の中央に曲面を概念上考えると, それが極小曲面になった共連続構造が観察されている。有機物質がつくるものとしては液晶, そして本稿の主役であるブロック共重合体が, 無機物質では多孔質シリカ, ゼオライトなどでも類似の共連続構造をつくることが知られている。このように, 共連続構造は, 空間スケールを異にするさまざまな物質に普遍的に見られる構造と理解して良い⁸⁾。

共重合体が示すモルホロジーでは, 極小曲面を中心として二つの平行曲面を界面として利用する二重ネットワーク (Double Network; DN) 構造が知られている。表1には三つの極小曲面から派生する単一ネットワーク (Single Network; SN) 構造, および二重ネットワーク構造 (ネット

図2 両親媒性分子がつくる三次元周期的極小曲面の例

a) シュヴァルツのP曲面*, b) 極小曲面と分子の集合状態, c) 極小曲面 (点線) と2分子膜 (実線).

*補足1 参照

表1 G曲面, D曲面, P曲面の近似式と単一ネットワーク (SN), 二重ネットワーク (DN) の空間群

曲面	曲面の近似式	SN	DN-I	DN-II (部分群)
G	$\sin x \cos y + \sin y \cos z + \sin z \cos x = 0$	$I4_132$	$Ia\bar{3}d$	$I4_132$
D	$\sin x \sin y \sin z + \sin x \cos y \cos z + \cos x \sin y \cos z + \cos x \cos y \sin z = 0$	$Fd\bar{3}m$	$Pn\bar{3}m$	$Fd\bar{3}m$
P	$\cos x + \cos y + \cos z = 0$	$Pm\bar{3}m$	$Im\bar{3}m$	$Pm\bar{3}m$

ワークの高分子種が同じもの: DN-I, 異なるもの: DN-II) の三次元結晶空間群を比較した。SN, DN-IIの空間群は同じであり, DN-Iの白黒部分群になっている。立方晶系のブラベー格子には単純立方格子 (P), 面心立方格子 (F), 体心立方格子 (I) の三つがあり, 表1の空間群の最初の文字に対応している。P曲面とD曲面ではIかIIかで, ブラベー格子が異なることを注意したい。

厳密には複素関数論を用いてワイエルシュトラス-エンペの表現⁹⁾で極小曲面が生成できるが, 化学者には使いにくい。そこで対称性を正確に反映した関係式として, 表1のような三角関数で表される等式がよく用いられている¹⁰⁾。

ABC型3成分共重合体では, A/B, B/Cの二つの界面をもつため, A, Cの比率が余り違わなければ, 対称性の高い凝集構造をつくりやすいことが知られる¹¹⁾。polyisoprene (I), polystyrene (S), poly(2-vinylpyridine) (P) を成分とした対称形の共重合体からは, 図3に示したようなGyroid⁸⁾曲面の平行曲面で近似される二つの互いに交わらない界面で空間分割される3相共連続の周期構造がつくられやすいことが報告されている¹²⁾。図3b), c) には, I/S/P=0.26/0.48/0.26のISP三元共重合体のTEM観察像と平行曲面を仮定したシミュレーション像を比べてある。両者は驚くほどよく一致している¹³⁾。このとき表1の三角関数式の右辺がゼロでなく一定値になる関係式を満たす点の集合で平行曲面を代用している。

三次元周期的極小曲面 (補足1) で簡単に紹介する三つの極小曲面の特徴を比べてみると, G曲面がマイクロドメインの厚さの局所的変位および界面積がもっとも小さい¹⁴⁾。このため, 3成分高分子はこの構造を優先的に採用すると説明される。2成分系でも非常に狭い組成の範囲ではある

図3 ISP三元共重合体がつくる構造

a) Gyroidの2枚の平行曲面, b) TEM観察像, c) モデルに対応するTEMシミュレーション図。

が、二重ネットワークとなったGyroid構造の優位性が報告されている^{15), 16)}。

ABC型3成分共重合体とA, Cのホモポリマーのブレンド系格子モンテカルロシミュレーションでは、ホモポリマーの添加とともにG→D→Pの転移が観察されているものの¹⁷⁾、実験的には圧倒的にG曲面が優位であった。しかし、分子の全体長が等しいとき、組成に大きな分布があるとG曲面の優位性が崩れるようである。

周期的二次元タイリング —アルキメデスタイリング—

1点から三つの異なる高分子鎖が分岐した共重合体では、図4に示すように結合点が線状にしか並べないため、組成に応じて線状分子とはまったく異なる特徴ある集合様式を採る。とくに三つの成分の長さが極端に違わなければ、棒状の構造になりやすい。したがって構造の決定は、その断面のかたち、すなわちタイリングの様式を決めることに簡略化される。棒状構造の形成は格子モンテカルロシミュレーションで予想されていたが、図5に一つのシリーズの実験結果を示す^{18)~21)}。前述のI, S, Pの3成分を用いた $I_{1.0}S_{1.0}P_X$ 型（添え字は相対的体積分率、Iを1として規格化）の試料に関するもので、Pの長さのみが変数である。シミュレーションの予想とは、細部には違いもあるが、おおむね両者はよく一致した。Xがもっとも小さい0.7では、三つとも六角形をしていて蜂の巣状に並んでいる。平面幾何学で知られるアルキメデスタイリング(補足2)^{22), 23)}の記法を用いれば(6.6.6)となる。またX=1.2, 1.9では多角形の角数が異なり各々(4.8.8), (4.6.12)である。

(6.6.6), (4.8.8), (4.6.12)の3種のタイリングは偶数多角形のみからつくられ、3色塗り分けタイリングとして見た場合、3回、4回、6回の回転対称性をもっているため、二次元空間群はそれぞれ $p3m1$, $p4mm$, $p6mm$ である。タイリングに現れる頂点を1種類に限れば、この3種しかないことが証明される(偶数多角形定理¹⁸⁾)。頂点が1種なのは、分子論的には星型高分子の頂点周りの環境が1種であることを意味している重要である。

上記のタイリングの頂点は120度、90度、60度回転の

図4 ABCスターポリマーの自己集合状態と凝集構造構築

図5 $I_{1.0}S_{1.0}P_X$ シリーズのXに伴う構造転移

上段: TEM像, 下段: 模式図, コントラスト; 黒: I, 白: S, グレー: P.

a) X=0.7, b) X=1.2, c) X=1.3, d) X=1.9

図6 $I_{1.0}SY_{2.0}$ シリーズのYに伴う構造転移

a) Y=1.3, b) Y=1.8, c) Y=2.3, d) Y=2.7

中心であり、結晶構造を形成する。しかし、4回、6回の中間の組成では高分子はどうふるまうであろうか。72度回転すなわち5回対称性と周期性は相容れない。そこで、4回、6回の中間の組成X=1.3では、72度五つの代わりに60度三つ90度二つが集まって、どの頂点も正三角形三つと正方形二つで(3.3.4.3.4)となるように配置するのである。これもアルキメデスタイリングの一つとして知られる周期構造で、二次元空間群は $p4gm$ である²⁰⁾。この場合、分子環境は5種類あり、対称性が破れて複雑性が増している。

図6にはもう一つのシリーズ $I_{1.0}SY_{2.0}$ のYに依存して変わるタイリング4種を比べた²⁴⁾。明らかに図6(a) (Y=1.3)は(4.6.12)タイリングを、図6(d) (Y=2.7)は(4.8.8)タイリングを示している。一方、図6(b) (Y=1.8), 図6(c) (Y=2.3)は単純なタイリングでは表せない。これらのTEM像とSAXS回折像を図7に比べた。図7(b) (Y=1.8)はたいへんきれいな6回対称パターンである。TEM像のS相(白)上に点を置いてこれらを結ぶと図7(a)のように

図7 $I_{1.0}S_{1.8}P_{2.0}$ (a & b) と $I_{1.0}S_{2.3}P_{2.0}$ (c & d) の構造比較

(3. 4. 6. 4) アルキメデスタイリングが得られる。また図7(d) はたいへん珍しい回折パターンである。この構造では P ドメインを結ぶと再び (3. 3. 4. 3. 4) 構造が浮かび上がった。この構造の 3 角/4 角の比は 2 である。

非結晶学的対称性 —12 回対称準結晶の出現—

タイリングのおもしろさはまだ続く。格子モンテカルロシミュレーションでは (3. 3. 4. 3. 4) 構造と (4. 6. 12) 構造の間に新しい相が出現した²⁵⁾。そこで $I_{1.0}S_{1.8}P_{2.5}$ 型の共重合体に分子量の小さな S ホモポリマーを混ぜて組成を変えてみたところ、図 8(a) のように 3 角 6 枚の部位がところどころに表れた。そしてこの試料の散乱実験では、図 8(b) のように回折スポット 12 個が、時計の文字盤のように円周上にはほぼ等間隔に並んだ²⁶⁾。高分子準結晶の誕生である。古典結晶学的には 2 回、3 回、4 回、6 回回転対称性しか許されず、ありえないことである。

準結晶は 1980 年代に発見された非結晶学的回転対称性 (5 回、8 回、10 回、12 回対称性、または 20 面体対称性) と準周期性をもつ構造で、ガラス、アモルファス物質のように非平衡相ではなく、鋭いブラッグ反射をもった新しい秩序相として注目を集めてきた⁵⁾。12 回対称準結晶 (正十二角形相) は、 $360/12=30$ 度の倍数の内角をもつ正三角形と正方形のタイリングで表現され、その数比は無理数 $4/\sqrt{3} \cong 2.31$ になっている。数比が 2 をとる (3. 3. 4. 3. 4) 相は準結晶 ($4/\sqrt{3}$) の有理数近似構造と見なせ、12 回対称準結晶の近似結晶と呼ばれている。図 8 よりもはるかに広範囲にわたる TEM 像の秩序領域に存在する 600 枚以上のタイルの三角/四角比を数えたところ約 2.31 であった。この実験値は上記理論値に非常に近い²⁷⁾。

高次元結晶学を用いれば、散乱スポットから構成多角形の辺の長さは約 47 nm と計算できる。この値は金属合金 (0.5 nm)²⁸⁾、カルコゲン (2 nm)²⁹⁾、液晶分子 (8 nm)³⁰⁾ を大

図8 $I_{1.0}S_{2.7}P_{2.5}$ の実格子 (a) と X 線回折パターン (b)

きく超えたもので、広い物質界にわたる準結晶の普遍性を示すものである。高分子準結晶の発見のインパクトは高分子科学にとどまらず、無機化学、物性物理学、とくに金属、結晶、統計物理、フォトニック結晶²¹⁾などに及んでいる。

おわりに

このように、2 種類の 3 成分高分子がつくるメゾスケールの自己組織化構造について、三次元および二次元の対称性を、幾何学的・結晶学的視点から眺めてきた。同じ成分から成り立っていても、分子がもつ一次構造が変わると凝集構造は似ても似つかぬものに行き着くことがわかりただけだと思う。どちらの共重合体も、源の分子のかたち・集合様式などを変えると、まだまだわれわれが見たこともない周期構造・準周期構造を生み出す潜在能力を秘めていると考えている。また、結合の方法を共有結合に限らずに、水素結合、イオン結合、配位結合に広げると多様な分子構築、凝集構造構築が可能になる。高分子は構造の特性長が長いだけに、メゾスケールの分離材料や、光学材料が続々と生まれる日もそれほど遠くない。

文 献

- 1) M. Matuo, S. Sagae, H. Arai: *Polymer*, **10**, 29 (1969)
- 2) G. E. Molau: "Block Polymers", Aggarval, Ed., Plenum Press, New York, 1970, p. 79
- 3) E. L. Thomas, D. B. Alward, C. S. Henkee, D. Hoffman: *Nature*, **334**, 598 (1988)
- 4) A. Gray: "Modern Differential Geometry of Curves and Surfaces," CRC Press, 1983
- 5) 生井澤 寛: 複雑システム科学 [新訂], 放送大学教育振興会, 2007, 3 章-5 章
- 6) S. Hildebrandt, A. Tromba: "Mathematics and Optimal Form," Scientific American, New York, 1985
- 7) H. Schwarz: "Ges. Math. Abh. Berlin," Springer, 1890
- 8) A. Schoen: *NASA Technical Note*, D-5541 (1970)
- 9) K. Weierstrass: "Monatsber Berlin Akad.," Berlin, 1866
- 10) H. G. Schnering, R. Nesper: *Angew. Chem.*, **26**, 1059 (1987)
- 11) Y. Mogi, M. Nomura, H. Kotsuji, K. Ohnishi, Y. Matsushita, I. Noda: *Macromolecules*, **27**, 6755 (1994)
- 12) J. Suzuki, M. Seki, Y. Matsushita: *J. Chem. Phys.*, **112**, 4862 (2000)
- 13) Y. Matsushita, J. Suzuki, T. Seki: *Physica B*, **248**, 238 (1998)
- 14) M. W. Matsen: *J. Chem. Phys.*, **108**, 785 (1998)
- 15) D. A. Hajduk, P. E. Harper, S. M. Grunner, C. C. Heneker, G.

- Kim, E. L. Thomas, L. J. Fetters: *Macromolecules*, **27**, 4063 (1994)
- 16) D. A. Hajduk, P. E. Harper, S. M. Grunner, C. C. Heneker, E. L. Thomas, L. J. Fetters: *Macromolecules*, **28**, 2570 (1995)
- 17) T. Dotera, *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 205502 (2002)
- 18) T. Gemma, A. Hatano, T. Dotera: *Macromolecules*, **35**, 3225 (2002)
- 19) A. Takano, S. Wada, S. Sato, T. Araki, K. Hirahara, T. Kazama, S. Kawahara, Y. Isono, A. Ohno, N. Tanaka, Y. Matsushita: *Macromolecules*, **37**, 9941 (2004)
- 20) A. Takano, W. Kawashima, A. Noro, Y. Isono, N. Tanaka, T. Dotera, Y. Matsushita: *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **43**, 2427 (2005)
- 21) K. Ueda, T. Dotera, and T. Gemma, *Phys. Rev. B*, **75**, 195122 (2007)
- 22) B. Grünbaum, G. C. Shephard: "Tilings and Patterns," Freeman, New York, 1986
- 23) 堂寺知成: 日本物理学会誌, **61**, 598 (2006)
- 24) K. Hayashida, A. Takano, S. Arai, Y. Shinohara, Y. Amemiya, Y. Matsushita: *Macromolecules*, **39**, 9402 (2006)
- 25) T. Dotera and T. Gemma: *Phil. Mag.*, **86**, 1085 (2006)
- 26) K. Hayashida, T. Dotera, A. Takano, Y. Matsushita: *Phys. Rev. Lett.*, **98**, 195502 (2007)
- 27) P. Stampfli: *Helv. Phys. Acta*, **59**, 1260 (1986)
- 28) T. Ishimasa, H.-U. Nissen, Y. Fukano: *Phys. Rev. Lett.*, **55**, 511 (1985).
- 29) M. Conrad, F. Kurneich, B. Harbrecht: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **37**, 1383 (1998)
- 30) X. Zeng, G. Ungar, Y. Liu, V. Percec, A. E. Dulcey, J. K. Hobbs: *Nature*, **428**, 157 (2004)

補足 1 三次元周期的極小曲面

多くの極小曲面群の存在が知られ、それらは三次元周期的極小曲面 (Triply periodic minimal surface; TPMS) と総称される。19 世紀シュヴァルツによって発見され、数学分野での研究史は長い⁷⁾。TPMS の代表例は三つの直交軸の 6 方向につながりをもつ P (Primitive) 曲面と、ダイヤモンド構造として馴染みの D 曲面である。ここでは P 曲面、D 曲面に加えて 20 世紀の後半に認識されたシェーンの G 曲面 (Gyroid)⁸⁾ も加えて図補 1 に比べる。どれも 1 枚の曲面で三次元空間を等分し、二つの等価な部分をつくっているのが特徴である。

図補 1 3 種の三次元周期的極小曲面の比較

図補 2 正多角形からなる 12 種のアルキメデスタイリング

補足 2 アルキメデスタイリング

正多角形のみで二次元平面を埋めるとき、多角形の頂点の周りの環境がすべて等しくなるタイリング様式のことを言い、アルキメデスが研究されたと伝えられるためにこの名がある。図補 2 に示すように、同じ正多角形のみからつくられる 3 種 $(3^6), (4^4), (6^3)$ と複数の正多角形からなる 8 種の合計 11 種類が知られている。ただし、 $(3^4.6)$ には右手型、左手型があるためこれらを併せて示してある。図中の記号 $(l, m, n, \dots)$ は、正 l 角形、正 m 角形、正 n 角形、 $\dots$ が順に頂点の周りにあるという意味である。正 m 角形が p 回連続する場合は m^p のように略記することもある。

補足 3 高次元結晶学

“周期的”結晶でない準結晶にブラッグピークが生ずるのは、準周期並進対称性があるためである。ブラッグピークが生ずることを正確に説明するには紙数を要するが、簡単に言えば 12 回対称準結晶は六次元（または四次元）単純立方格子からの射影と見なせるので、高次元単純立方格子のフーリエ変換から生ずるブラッグピークが見えているということである。準結晶発見以来、非結晶学的回転対称性および準周期性を扱う高次元結晶学が発展した。