

5元ブロック共重合体を作る 二次元12回対称準周期タイリングの構造的特徴

松下 裕 秀*

Structural Features of Quasiperiodic Tiling with Dodecagonal Symmetry from Four-component Pentablock Polymers

Yushu MATSUSHITA*



*松下 裕秀 フェロー

Block polymers with incompatible components are known to form various self-assembled structures. Particularly assembly of cylinders or rods in matrix phases give two-dimensional periodic/apperiodic tiling patterns as their cross-sectional views. Many of them are periodic patterns including Archimedean tiling (AT), while quasiperiodic patterns have also been found in several types of molecules. Recently, co-existence of (3.3.4.3.4) periodic tiling, known as a Frank-Casper σ -phase, and a quasicrystalline tiling with dodecagonal symmetry (DDQC) have been found in a single four-component pentablock polymer molecule of the AS_1IS_2P type (A: poly(4-vinylbenzyl dimethylamine), S: polystyrene, I: polyisoprene, P: poly(2-vinylpyridine)), whose molecular weight is 149 kg/mol and the asymmetric factor $\rho (= \phi_{S1}/\phi_{S2})$ is 0.93. In this report, the stability and the strength of phason strain included in the DDQC tilings was investigated by varying the ρ value by preparing various kinds of binary and ternary blends from three AS_1IS_2P molecules with different ρ , while keeping ϕ_A , ϕ_I , ϕ_P constant. It has been clarified that binary and also ternary blends predominantly reveals DDQC, whose triangle/square ratio are close enough to the theoretical value, $4/\sqrt{3} \div 2.31$ covering fairly wide window, $0.80 \leq \rho \leq 1.00$. Among them, a tiling from ternary blend, 4/5/6_90/5/5, reveals very weak phason strain, and the pattern is confirmed to possess a feature of random tiling rather than the theoretically ideal quasicrystalline tiling, where inflation-deflation operation can be applied.

非相溶成分から構成されるブロック共重合体では、濃厚系あるいはバルクにおいて自発的に自己集合し周期構造を形成するが、そのうち柱状/棒状構造の断面は二次元周期パターンを与えるとされてきた。本研究では4成分5元ブロック共重合体から発見された12回対称準結晶構造の安定性と内在するフェイズン歪について詳細に検討した。これまでの研究で5元共重合体単体から準結晶状態が発見されていることから、その試料の周辺を詳細に探索した。試料はアニオン重合により合成された3種の4成分5元共重合体 AS_1IS_2P (A: poly(4-vinylbenzyl dimethylamine), S: polystyrene), I: polyisoprene, P: poly(2-vinylpyridine))である。これらはいずれも両端ブロックA, Pの体積分率に関しては対称であり、これらに隣接する S_1, S_2 の長さの比 $\rho (= \phi_{S1}/\phi_{S2})$ を変えたものである。透過型電子顕微鏡 (TEM) とX線小角散乱 (SAXS) による詳しい構造観察の結果、 $0.80 \leq \rho \leq 1.00$ の広い範囲で $\Delta/\square$ 比 η が $\eta = 4/\sqrt{3} \div 2.31$ となり、12回対称準結晶タイリングの基本条件を満たしていることが判った。さらに画像処理の手法で三様ブレンド4/5/6_90/5/5の像を詳しく調べたところ、比較的狭い範囲に限ればフェイズン空間上の歪が極めて小さな領域が存在することが判明し、かつSCFT理論から発生したランダムタイリングと酷似していることが明らかになった。一方、垂直空間を活用した解析の結果、自己相似性が成り立つ理想準結晶タイリングからのずれは観察領域が広がるほど大きくなることも明らかになった。

1. はじめに

斥力相互作用を持つ異種高分子成分が共有結合により繋がったブロック共重合体・グラフト共重合体では、分子内に存在する異種成分間に働く斥力のため分子内相分

離が起き、分子の長さが反映された10 nm–100 nmのメソスケール周期を持つ規則構造を自発的に作り出すことが知られる。この相分離構造は、ホモポリマー同士が非平衡状態で示す μm オーダーのマクロ相分離構造と対比され、伝統的にミクロ相分離構造と呼ばれる。これらの共重合体のようにメソスケールの周期を示す高分子物質は、他では出せない空間長を与えるため各種高機能材料

2024年3月31日 受理

* 豊田理化学研究所フェロー

名古屋大学名誉教授、工学博士

専門分野：高分子材料科学、高分子形態学

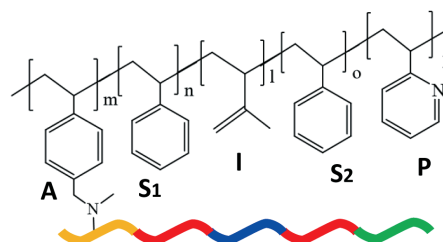
の有力候補として注目度が増しており、特に近年は国内外で極めて活発に研究されている。近年の方向性は、半導体の超精密ラインピッチ実現を追い求める10 nm以下の超微細周期構造と可視光制御が可能になる100 nm超の巨大周期構築の両者がある。

ミクロ相分離構造では、共重合体の分子量や組成、そして結合様式の違いにより多様なモルフォロジーが生み出される。このうち組成に依存した構造変化を見ると、例えばもっとも単純なAB2成分系では、A/B比に応じて球状海島構造（三次元周期）、柱状・棒状構造（二次元周期）、二相連続構造（三次元周期）、交互ラメラ積層構造（一次元周期）と系統的に変化する事が知られる¹⁻⁴⁾。当該研究ではこのうち、二次元周期・準周期を持つ柱状・棒状構造を研究対象とする。

二次元格子は柱状あるいは棒状のドメイン配列の断面の模様として現れる。最もよく知られているものは、AB、ABA型の2成分共重合体のA/B比が0.3/0.7程度の組成の時に見られる六方充填柱状ドメイン構造である¹⁾。成分AとCが組成上対等のABC3成分系では、対称性維持のため棒の充填様式が正方状であることが知られるが⁵⁻⁷⁾、線状共重合体の場合には、成分数にかかわらずマイナー成分が作る棒状・柱状ドメインは、メジャー成分であるマトリックス成分により隔てられ孤立している点は共通している。六方充填にしる正方充填にしるしばしば補助線を引く必要が生じる。一方、3成分共重合体の三種の高分子成分を1点で結んだ星型共重合体では、結合点が線状にしか配置できないためにドメインは棒状になりやすく、加えてドメイン界面上に結合点がなく界面が平面になるためその断面は組成比の違いにより3回対称、4回対称、6回対称などのタイリングパターンが順次直接表れ⁸⁻¹²⁾、それらのパターンの多くは周期タイリングとして知られるアルキメデスタイリングとして整理されている¹³⁾。2021年度までの S_1IS_2P 4元共重合体および AS_1IS_2P 5元共重合体に関する研究からこれまで未発見だった2種の3.3.3.3.6 (3⁴.6) に極めて近い周期構造が得られ、3.12.12タイリングが見つければアルキメデスタイリングマップはほぼ埋め尽くされる。5元共重合体および二様ブレンドから断片的に準結晶タイリングが発見されたことをうけ、仕上げ段階ではより安定した準結晶タイリング構築の条件とその構造特性について詳細に検討した。併せて準結晶タイルの中に点在する周期構造、とりわけアルキメデスタイリング部位にも注目する。本最終報告では既報のものも含めて総まとめとして周期・準周期構造について報告する。

2. 試料の調製および構造観察

4成分共重合体の構成成分としては、電子顕微鏡観察(TEM)、X線回折実験(SAXS)の双方でコントラスト



A: poly(4-vinylbenzyltrimethylammonium), S₁, S₂: polystyrene, I: polyisoprene P: poly(2-vinylpyridine)

図1 AS_1IS_2P 型4成分5元ブロック共重合体の分子構造。

がつけやすいことを重要視し、重合条件も加味してpoly(4-vinylbenzyltrimethylammonium) (A), polystyrene (S), polyisoprene (I), poly(2-vinylpyridine) (P) を選んだ。A, S, I, S, Pの順に逐次アニオン重合で合成したことから、試料のコードは AS_1IS_2P とする¹⁴⁾。一番鎖長が短い成分でもその分子量が2万程度でないと明確な相分離構造を呈さないで、全体分子量が15万を超える分子量の大きな高分子を設計・調製した。試料の化学的な分子構造を図1に示す。試料はクミルカリウムを開始剤として、テトラヒドロフラン (THF) 溶媒中、 -78°C にてアニオン重合法で合成した。ここには分子量分布の様子を示さないが、3種類の分子量分布が狭い共重合体を得られた。NMRやGPC/MALS法で決定した3種の5元共重合体の分子特性を表1に示す。

表1 3種の4成分5元ブロック共重合体の分子特性

Sample code	M_n^a (kg/mol)	volume fraction ^b					M_w/M_n^c	ρ ϕ_{S1}/ϕ_{S2}
		A	S ₁	I	S ₂	P		
AS_1IS_2P-4	149	0.121	0.269	0.196	0.287	0.127	1.04	0.93
AS_1IS_2P-5	165	0.126	0.200	0.186	0.358	0.130	1.04	0.56
AS_1IS_2P-6	172	0.127	0.371	0.185	0.193	0.124	1.05	1.94

^aDetermined by GPC-MALS and ¹H NMR. ^bEstimated from ¹H NMR.

^cMeasured from GPC chromatograms calibrated with PS.

また、本研究ではこれらの親ポリマーから二様および三様ブレンドを調製してブレンドが示す新規構造を調べた。それらの特性を表2、3に掲げる。

得られた試料からTHF中で稀薄溶液を調製し、溶媒キャスト法により約2週間かけて薄膜を作成したのち、160 $^{\circ}\text{C}$ において3日間熱処理したものをモルフォロジー観察用のフィルムとした。試料フィルムのモルフォロジー観察は、透過型電子顕微鏡 (TEM) 法とX線小角散乱 (SAXS) 法により行った。TEM用には、2種の染色剤を用いた。一つはオスミウム酸で、I相>A相>P相のようにコントラストをつけることが可能である。もう一つはジヨウドブタンによる蒸気染色であり、この染色法ではP相とA相を選択的に浮かびあがらせることができる。TEM用超薄切片の厚みは60–80 nmとした。使用した電子顕微鏡は日本電子社製のJEM-1400であり、加

表2 5元共重合体二様ブレンドの特性

Sample code (ASISP-4/ ASISP-m_X/Y)	Volume fraction					ρ_{ave}	η (N_3/N_4)	morphology
	A	S_{Iave}	I	S_{2ave}	P			
4/5_90/10	0.122	0.261	0.195	0.295	0.127	0.88	~2.3	DDQC
4/5_80/20	0.122	0.254	0.194	0.302	0.127	0.84	~2.3	DDQC
4/5_70/30	0.123	0.248	0.193	0.309	0.128	0.80	~2.3	DDQC
4/6_90/10	0.122	0.278	0.195	0.278	0.127	1.00	~2.3	DDQC
4/6_80/20	0.122	0.289	0.194	0.269	0.126	1.07	2.01	3.3.4.3.4
4/6_70/30	0.123	0.299	0.192	0.259	0.126	1.15	2.01	3.3.4.3.4

表3 5元共重合体三様ブレンドの特性

Sample code l/m/n_X/Y/Z	Volume fraction: v					ρ_{ave}	η (N_3/N_4)	morphology
	A	S_{Iave}	I	S_{2ave}	P			
4/5/6_92/5/3	0.122	0.272	0.195	0.285	0.127	0.97	~2.3	DDQC
4/5/6_90/5/5	0.122	0.270	0.195	0.287	0.127	0.96	~2.3	DDQC
4/5/6_86/8/6	0.122	0.267	0.194	0.290	0.127	0.94	~2.3	DDQC
4/5/6_80/15/5	0.122	0.263	0.194	0.294	0.127	0.92	~2.3	DDQC
4/5/6_70/25/5	0.123	0.256	0.193	0.300	0.127	0.89	2.10	3.3.4.3.4

Captions for Table 1 and -2 and -3: ρ is the ratio of two polystyrene blocks, i.e., $\rho(\phi_{S1}/\phi_{S2})$, η values and morphologies are experimental results.

速電圧120 kVで観察した。一方, SAXSは, Spring-8施設BL-40XUステーションに装備された小角散乱装置のマイクロビームモードを使用した。マイクロビーム測定では, 試料を厚さ5–10 μm に切り出し, その薄膜の切り出し面方向からカメラ距離約3 m, ビームサイズ直径5 μm および10 μm , 露光時間1–2秒の条件で波長0.154 nmのX線を照射した。

3. 結果と考察

3.1. 5元共重合体の周期・準周期構造

図2にブレンドの親ポリマーとして働く5元共重合体 AS_1IS_2P 3種の構造を比べる。¹⁵⁾ 図2-(a)は AS_1IS_2P-5 ($\rho = \phi_{S1}/\phi_{S2} = 0.56$) の構造である。P (灰) の大きなドメイン

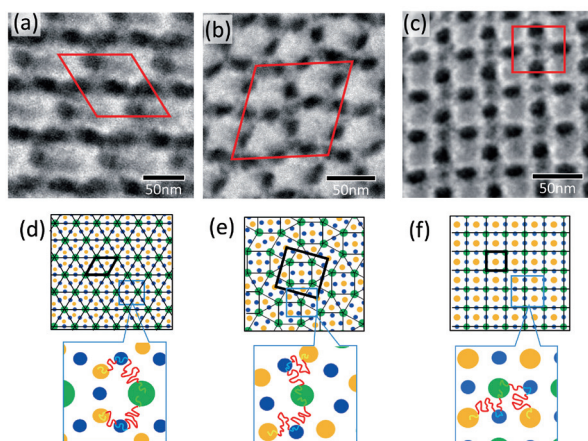


図2 5元共重合体のTEM像。

(a) AS_1IS_2P-5 , (b) AS_1IS_2P-4 , (c) AS_1IS_2P-6 。(a), (b), (c) 中赤枠で表した平行四辺形, 長方形は単位格子 (d), (e), (f) は, (a), (b), (c) に対応する構造模式図と構造内の分子形態模式図。黒枠は単位格子。

とそれを6個で囲むI (黒) のドメインが明瞭に観察され, 中間のAドメインは3個のIドメインに囲まれて, P に対しては配位数6である。P (灰) を結べば3⁶ AT タイリングになり, I (黒) ドメインを結べば3.6.3.6 AT (6回対称) になる。図2-(b)は AS_1IS_2P-4 ($\rho = 0.93$) が示す構造である。Pに対するIの配位数が5であり, 特殊な構造ではあるがTEM上に赤で示した大きな単位格子を選ぶことができ, 周期構造である。

これらに対して, 図2-(c)は AS_1IS_2P-6 ($\rho = 1.94$) が示した配位数4で4回対称を表す像であり正方単位格子が書ける。a)–c) に対応する構造模式図を, 格子の対称性を高めてd)–f) に示し, 格子中に入る分子も書き入れた。緑で表したPドメインに対する青のIドメインの配位数は左から6, 5, 4と系統的に減っている。配位数6, 4の場合は比較的単純な周期構造であるが, 配位数5の場合も緑の中心を結ぶとFrank-Kasper相に分類される(3.3.4.3.4) ATが浮かび上がる。この AS_1IS_2P-4 ($\rho = 0.93$) が示す構造を詳細に観察したところ, 図2-b) のような周期構造よりも準周期構造の方が優勢であることが分かった。この分子が周期構造と準周期構造の臨界組成を持っていることを裏付けている。

図3には(3.3.4.3.4) AT構造 (a) とDuanらによる理論的なランダムタイリング構造を比べている。¹⁶⁾ 両者の違いはa) と比べてb) には12角形の中心を占める $\triangle$ 6個の集合体と $\triangle$ 3個, $\square$ 2個からなる(3.3.3.4.4) ATユニットが多数ある事である。マイクロドメイン中の分子鎖の配置を考えると3角のクラスターを増やすにはAの隣の S_1 が短い方が有利で, $\square$ を増やすには S_1 が長い方が良いことが分かる。そこで S_1 が中間の AS_1IS_2P-4 に対して短い AS_1IS_2P-5 や長い AS_1IS_2P-6 を少量混ぜた二様ブレンド (4/5 及び 4/6 シリーズ) と両方を少量混ぜた三様ブレンド (4/5/6 シリーズ) の構造を詳細に観察した。

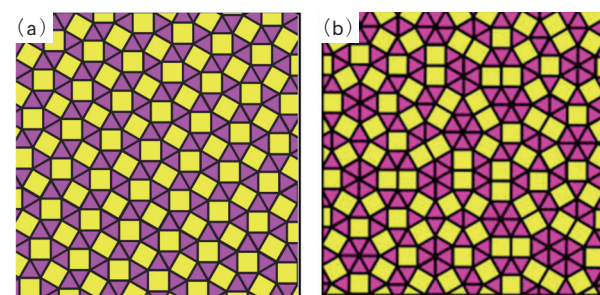


図3 $\triangle$ と $\square$ からなる (a) 3.3.4.3.4周期タイリング (F-K σ -phase, $\triangle/\square$ 比2) と (b) ランダムタイリング ($\triangle/\square$ 比約2.31). C. Duan, et al. *Macromolecules*, 51 (2018) 7713. ACSより掲載許可。

図4には観察の一例を示す。試料は二様ブレンド 4/5_90/10である。図4-(a)はTEM上にP (灰) ドメインを結んだ $\triangle/\square$ タイルを青で上書きしている。赤の円は生成した $\triangle$ 6個の集合体を, 黄色の楕円は(3.3.3.4.4.) ユ

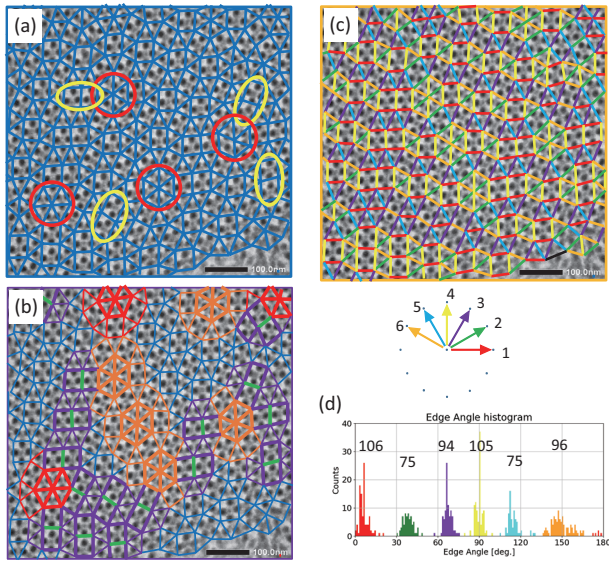


図4 5元共重合体二様ブレンドの構造, 試料: 4/5_90/10.
(a) P相(灰色)を結んだTEM像上へ $\triangle/\square$ タイリング。(b) 30度方向が異なる2種の12角形(赤, オレンジ)と3.3.3.4.4 AT(紫)が書きこんであり, 周辺の青は3.3.4.3.4タイリング。(c) 辺の6方向を色分けした図で (d) はそのヒストグラム。

ニットを示している。 $\triangle/\square$ 比は $233/102=2.28_4$ で準結晶タイルの必要条件 $4/\sqrt{3} \div 2.30_9$ をほぼ満たしている。¹⁷⁾ 図4-(b)には互いに30度回転した赤と橙2種の12角形, および(3.3.3.4.4)ユニットを紫で示している。このタイリングの対称性を見るために, 図4-(c)には多角形の辺の方向毎に色分けした図を示し, 図4-(d)はそのヒストグラムである。(d)の中に頻度数を書き込んであるが, 90度おきに頻度が等しい。つまりこのパターンは4回対称の性質を持っていると判断できる。

図5にはもう一つの観察例を示す。図5-(a)は二様ブレンド4/6_90/10のTEM像である。ここでも図4と同様の色付けタイリングが施してあり, 2種の12角形の分布は図3より周期性が低い。 $\triangle/\square$ 比は $544/235=2.31_4$ でこのパターンも12回対称準結晶の必要条件を満たして

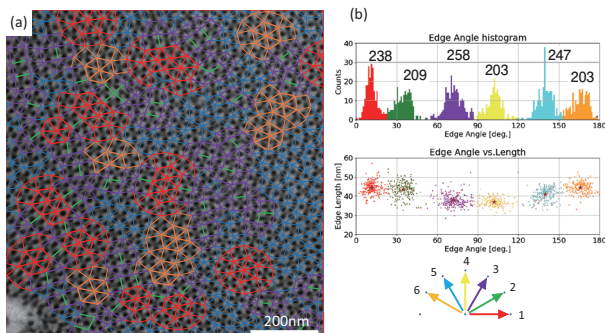


図5 5元共重合体二様ブレンドの構造, 試料: 4/6_90/10.
(a) 30度方向が異なる2種の12角形(赤, オレンジ)と3.3.3.4.4 AT(紫)を書き入れた。(b) 辺の6方向のヒストグラム(上段)とその長さ分布(下段)。

いる。この試料についても辺の角度分布をとり図5-(b)に示した。この試料では辺の出現頻度は60度おきに強弱があることは明白で, 6回対称性を持ったタイリングであることが分かる。このように $4/\sqrt{3} \div 2.30_9$ を満たしていても, 異なる対称性を持った $\triangle/\square$ タイリングが実現していることが明らかになった。

ここからは三様ブレンドの構造特性について紹介する。図6は三様ブレンド4/5/6_90/5/5のTEM観察結果である。二様ブレンドと同様の表示をしたものが図6-(a)である。図4, 図5の二様ブレンドの例よりもさらに12角形配置の乱雑度が高いように見受けられる。 $\triangle/\square$ 比は $293/127=2.30_7$ で条件を満たしている。図6-(b)はマイクロビーム小角散乱の結果得られた回折図で, 検出器の中心から等距離に12個の $\{1101\}$ 回折スポットが見られる。これらの回折点の平均の q^* 値は 0.155 nm^{-1} であり, これからタイルの辺長を l を $l = 2\pi \frac{\sqrt{2+\sqrt{3}}}{\sqrt{3}} q^*$ の関係から求めると $l_{\text{SAXS}} = 45.2 \text{ nm}$ が得られる。¹⁸⁾ 図6-(c)上段は6方向のヒストグラムであり, 図5で示したもののより相関が弱い6回対称性を有している。同下段を見ると辺長の揺れ幅が極めて小さいきれいなタイリングでありその平均値は $l_{\text{TEM}} = 40.5 \text{ nm}$ となり, 逆格子のデータとおおむね一致している。

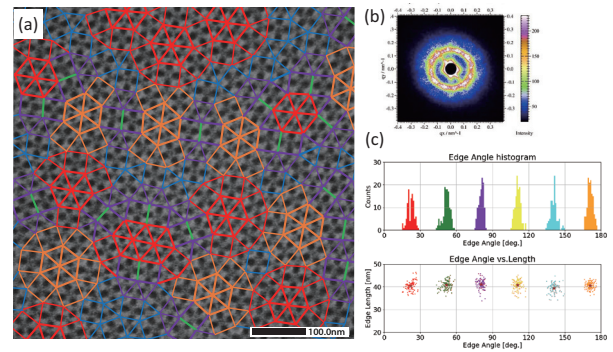


図6 5元共重合体三様ブレンドの構造, 試料: 4/5/6_90/5/5.
(a) 30度方向が異なる2種の12角形(赤, オレンジ)と3.3.3.4.4 AT(紫)を書き入れたタイリング。周辺の青は3.3.4.3.4タイルを示したものである。 $\triangle/\square$ 比は $\eta = 293/127=2.30_7$ 。(b) X線小角散乱回折図。(c) 辺の6方向のヒストグラム(上段)とその長さ分布(下段)。

図7-(a)には三様ブレンドのもう一つの代表的な像を載せている。このTEM像中には多くの12角形が存在し, 部分的に見れば結晶の要素を持っているのでそれら色分けした。ここでもDuanらの表記を用いると橙(QCAP- X_1 , $\eta = 2.28_6$), 黄(QCAP- X_2 , $\eta = 2.33_3$), 緑(QCAP- X_3 , $\eta = 2.40$), 赤(QCAP- X_4 , $\eta = 2.66_7$)の4種は二次元の周期タイリングであり, 明るい青は側面で重なりながら一次元の配列をしている。赤と緑は構成12角形が多く, 単位格子を白で示している。この比較的広い領域でも $\eta = N_3/N_4 = 1181/509 = 2.32_0$ となっている

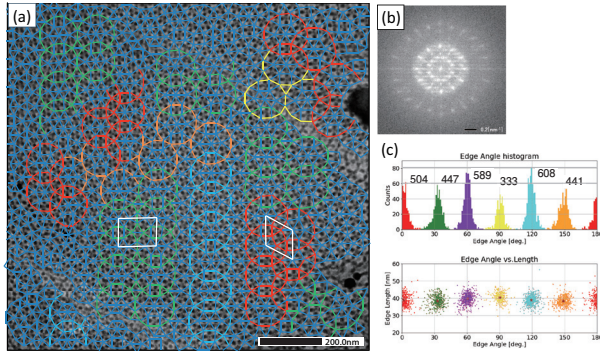


図7 5元共重合体三様ブレンドの構造，試料：4/5/6_90/5/5.

(a) 5種の微結晶領域が色分けしてある。Duan等の表現を使うと 橙 (QCAP-X₁), 黄 (QCAP-X₂), 緑 (QCAP-X₃), 赤 (QCAP-X₄) と単純な一次元連続体である明るい青からなり，周りの濃い青は3.3.4.3.4. (b) X線小角散乱回折図。 (c) 辺の6方向のヒストグラム (上段) とその長さ分布 (下段)。

ことは注目に値する。7-(b) にこのTEM像のFT図を載せているが，12個の回折点がきれいに並んでいて， η 値と呼応するタイリングになっているし，Duanらが実空間像に対応させて示したFTパターンを実証している。図7-(c) に辺のヒストグラムを載せているが，このような微結晶の集合体であることを反映して，6方向の相関は弱い。

色々の対称性を有するタイルが揃ったところで，準結晶タイル特有のフェイズン歪解析を行う。¹⁹⁾ その時 $\triangle/\square$ タイルネットワークの頂点位置と辺の角度の分布状態が問題になる。これらは通常の二次元空間では，図8-(a) のような30度毎の4本の基本ベクトルで記述できる。^{17, 20)} これを物理空間 (平行空間) と呼びその位置は $r_{\parallel}$ と記述する。一方，これと垂直な空間 (Phason空間ともいう) における位置 $r_{\perp}$ を定義するとフェイズン歪の解析が可能になる。垂直空間の4本の基本ベクトルを図8-(b) に示すが，この空間はマイナス π を基準として反時計周りに150回転した方向に基本ベクトルを持つ。物理空間，垂直空間におけるすべての頂点は次の二式で表現できる。

$$r_{\parallel} = \sum_{i=1}^4 n_i e_{i\parallel} \quad (1)$$

$$r_{\perp} = \sum_{i=1}^4 n_i e_{i\perp} \quad (2)$$

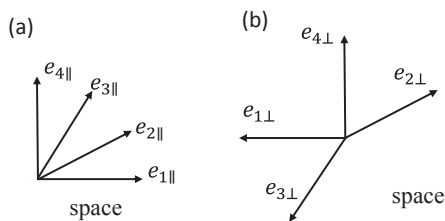


図8 物理空間 (a) と垂直空間 (b) の各々4本の基本ベクトル。

ここで一般の $\triangle/\square$ タイリングには垂直空間に構造の歪が表われることが知られる。それを $\mathbf{A}$ で表記すると， $r_{\parallel}$ と $r_{\perp}$ は近似的に

$$r_{\perp} \cong \mathbf{A} r_{\parallel} \quad (3)$$

と結ぶことができる。この $\mathbf{A}$ はフェイズン歪といわれ，その中身は次の3つの項で記述できる。

$$\mathbf{A} = \alpha \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} + \beta \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \gamma & \mu \\ \mu & -\gamma \end{bmatrix} \quad (4)$$

式 (4) の第1項，第2項は直交する二つの一次元歪要素であり，第3項は回転要素であるため実質的には $|\alpha|$, $|\beta|$ と $\sqrt{\gamma^2 + \mu^2}$ の値を求めれば $\mathbf{A}$ の大きさを評価できる。評価にあたっては，東北大藤田博士に提供いただいた解析プログラムを改良し，これまでに紹介して来た図4-7のTEM像上のタイリングに適用した。計算により求めた歪パラメーターを $\triangle/\square$ 比と併せて表4にまとめている。二様ブレンド4/5_90/10が示した4回対称のタイリングから得られた $\sqrt{\gamma^2 + \mu^2}$ と三様ブレンド4/5/6_90/5/5の微結集合部位である12角形クラスター (Cry-Clu) が作ったタイリングの $|\alpha|$ は比較的大きいが，他のパラメーターはどれも0.1以下で非常に小さい。このうち特に図6で示した三様ブレンド4/5/6_90/5/5はどのパラメーターも0.02程度と非常に小さく，この像の面積は広くないものの，フェイズン歪が極めて小さいタイルが得られていることがわかる。

表4 5元共重合体二様および三様ブレンドが持つフェイズン歪

Label	4/5_90/10	4/6_90/10	4/5/6_90/5/5	4/5/6_90/5/5
type	Tet	Hex	Cyr-Clu	Hex
$ \alpha $	0.0260	0.0757	0.1155	0.0217
$ \beta $	0.0239	0.0160	0.0167	0.0040
γ	0.0286	0.0146	-0.0240	0.0197
μ	-0.1122	-0.0006	-0.0853	-0.0092
$\sqrt{\gamma^2 + \mu^2}$	0.1160	0.0146	0.0890	0.0217
$N_{\parallel}/N_{\perp}$	232/102	544/235	1181/509	293/127
η	2.27	2.31	2.32	2.31

次に上記で評価した歪の小さなタイルの構造的な性質をさらに掘り下げて評価し，理想タイルと比較する。理想タイルにも二種類あることが知られる。一つは理論的な自己相似性を持つタイリングで，これは図9に掲げている。自己相似性を示す3世代間のタイルサイズは黒で示しており，これらの相似比は $2 + \sqrt{3}$ である。また，もう一つの理想状態はランダムタイリングである。実際にDuanらによりSCFT手法で発生された論文中的図 (図3 (b)) を理想性評価のために用いた。これらの評価のためには，再び垂直空間を活用するのが良い。この時垂直空間における各頂点の座標 $r_{\perp}$ の相対的な位置付けを知る

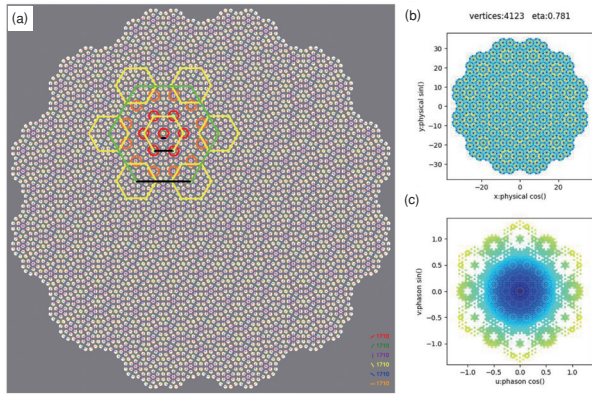


図9 (a) 自己相似比 $2 + \sqrt{3}$ で発生させた3世代の $\Delta/\square$ タイリング。図中に3世代の6角形(赤或いは橙, 黄, 緑)が表示してあり, 黒の横線が相似比を表す。(b) は4123個に及ぶ頂点数の物理空間分布で, (c) は対応する垂直空間マップ。(b) と (c) の色は対応している。

ために理想タイルの中心位置 $c_\perp$ を探すと解析が容易になる。具体的には, n 個の頂点を持つタイリングに対して, 次式で定義する“理想中心”からのずれの平均を求めると準結晶タイルの質の評価になる。

$$H = \left[(1/n) \sum_{j=1}^n |r_{j\perp} - c_\perp|^2 \right]^{1/2} \quad (5)$$

この指標 H (ギリシャ文字 η の大文字)は上記理想タイルでは n に拘わらず一定値約0.787を持ち, 歪を持ったタイルでは, n の増大につれて大きくなることが知られる。表からわかるようにランダムタイリング(RT_{SCFT})では理論タイル(IDDQC)よりも少し大きい。

表5 垂直空間データを用いた準結晶タイリングの質の評価
試料: 5元ブロック三様ブレンド 4/5/6_90_5_5

	N_3	N_4	η	n	H
IDDQC	4284	1854	2.31 ₀	4123	0.78 ₁
RT_{SCFT}	224	97	2.30 ₉	242	0.82 ₄
	100	45	2.22 ₂	115	0.82 ₉
	193	83	2.32 ₅	214	0.86 ₅
	356	154	2.31 ₂	318	0.95 ₃
	1098	477	2.30 ₂	1085	1.75 ₆
	2512	1090	2.30 ₅	2453	2.73 ₀

表5にこのように評価した H を比べた。上から2行は自己相似操作で発生させた理論的な理想12回対称準結晶タイル(IDDQC)とランダムタイリング(RT_{SCFT})に対する評価値である。境界の取り方にも依存する値であるが, IDDQCではほぼ理論値であり, ランダムタイリングではやや大きな値となっている。これに対して3行目からは図10に比べるTEM上の各領域(色付き□内)に対する計算値である。この表から明らかなように $\Delta/\square$ 比 η は面積に拘わらずほぼ一定値を保っていて, 対象領域が狭い場合(橙, 紫)は H が比較的小さいが, 赤, 緑, 青と n が大きくなるにつれて H は大きくなっている。これは共重合体を作る準結晶タイルが, 自己相似性が成り立つような理想タイルではなく, ランダムタイリングとして位置づけられることを明確に示している。

尚, 付加的であるが三様ブレンド4/5/6_90/5/5が示す構造をさらに丁寧に観察したところ, 図12に示した12角形のクラスター部位が見つかった。

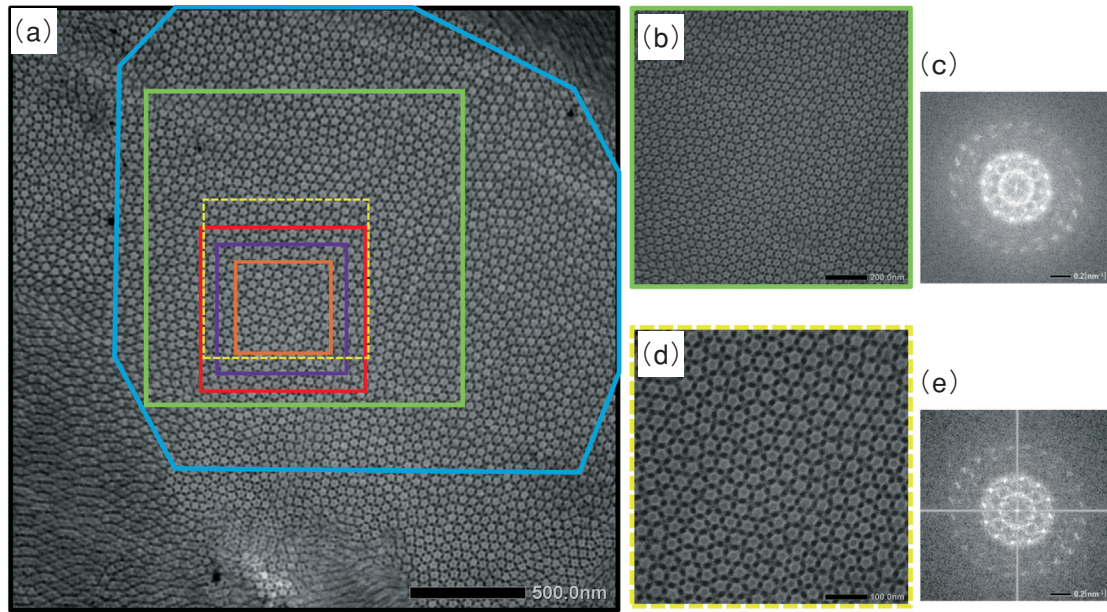


図10 5元共重合体三様ブレンドの構造。試料: 4/5/6_90/5/5。

(a) 広域TEM像中に色分けした理想度指標(H : ギリシャ文字 η の大文字)対象領域(図11参照)(b), (d)は(a)中の緑枠, 黄枠の領域で (c), (e)はそれらのFTイメージ。

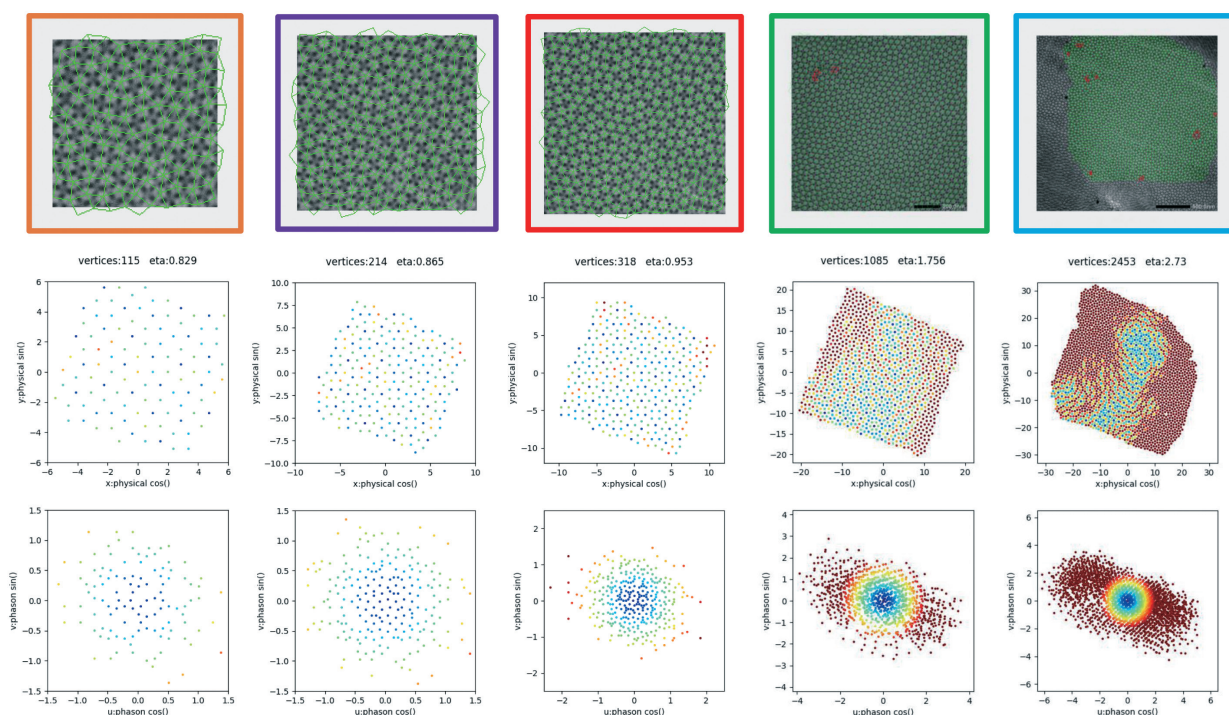


図11 5元共重合体三様ブレンドの構造評価。試料：4/5/6_90/5/5。

図10中に示した色囲いに相当する領域のTEM像上の $\triangle/\square$ タイリング（上段）と物理空間の頂点分布（中段）及び垂直空間の頂点分布（下段）。

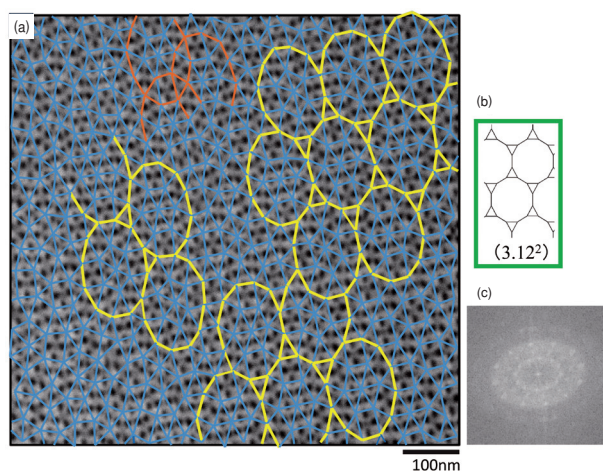


図12 (a) 5元共重合体三様ブレンドの4/5/6_90/5/5に発見された(3.12.12) AT (黄)。(b) は12角形3個が接する(3.12.12) タイリング模様。(c) はTEM像のFT像。

ここでも η は約2.3であり、12回対称準結晶の近似結晶と位置付けられるが、12角形の連結様式は色付きの辺で示したように、黄(QCAP- X_2 , $\eta = 2.33_3$)がほとんどで橙(QCAP- X_4 , $\eta = 2.66_7$)が僅かに混じった連結をしている。この黄色12角形の連結様式は、(3.12.12) アルキメデスタイリングにほかならず、少なくとも高分子モルフォロジーで初めて発見された周期タイリングである。これで先に同じく5元共重合体で見られた鏡像体タイリング構造(豊田研究報告75, p.96参照)を2種の(3⁴.6)

ATの近似構造とみなせば、共重合体のモルフォロジーでアルキメデスタイリングマップを埋め尽くすことができる。

4. 5元共重合体の構造構築のまとめ

以上述べてきたように、すべての成分が非相溶な4成分共重合体では一つの成分（ここではS）のマトリックス中に3種の高分子種のマイクロドメインを配置させる方法で3種間に優劣を付け、周期タイリングを超えて準周期タイリングが作り出されることを突き止めた。多くの二様・三様ブレンドにおいて $\triangle/\square$ 比はいずれも広い組成範囲で12回対称準結晶の必要条件を満たしている。フェイズ歪解析では、三様ブレンドから極めて歪の小さな領域が発見された。さらに、準結晶タイルの質を調べると観察面積が広がると理論タイリングからのずれが大きくなることも判明した。より定量的には、タイル数が500以下の場合には、ほぼ理想的なランダムタイリングを形成することが明らかになった。尚、準結晶タイルの解析を進める過程で、各種の12角形クラスター微結晶が見られ、今まで高分子モルフォロジーで未発見であった(3.12.12) アルキメデスタイリングも発見された。

5. 最終年度の研究活動

著しい非対称組成を持つAB二元共重合体(A/B = 0.1/0.9)では、従来BCC型の球状ミセル構造ととされてきた

領域において、長いB鎖の末端は切頂八面体（Kelvin14面体）の外殻の位置に優先的に配置されていることをモンテカルロシミュレーションで明らかにした。そのほかにも、特徴的な構造をもつ環状高分子の構造特性に関する研究も行った（発表論文リスト参照）。最終年度は、研究成果の発表を国内外で積極的に行った（学会発表参照）。

謝 辞

本稿に記した項目3の前半までの研究は、高野敦志氏、鈴木真琴氏、北原綾音氏（以上名古屋大学工学研究科）との共同研究として、数々の議論・実験・解析を経て行われたものであり、ここに深く感謝申し上げたい。3の後半、特に3様ブレンドの研究は全て豊田理研で行われたものであり、電顕観察を担当してくれた鈴木教友氏、画像解析その他を担当してくれた太田充彦氏の寄与があってこそ挙げた成果である。また、X線小角散乱実験は、Spring-8施設の共同利用実験としてBL-40XUを用いて行われたものである（2023A1234, 2023B1127）。本研究を推進するにあたり、フェイズン歪解析に関しては藤田尚久博士（東北大学多元研）に多大なご教示と支援を頂いた。準結晶の構造的性質に関する解析では石政勉博士（北海道大学名誉教授）に幅広い教示を頂いた。両博士に大きな感謝の意を表したい。本研究は、科学研究費補助金基盤研究C（#21K05176）のサポートを得て実施したものであり、その財政支援に対し豊田理研からの財政面や人的サポートと併せて感謝するところ大である。

参 考 文 献

- 1) M. Matsuo, S. Sagae and A. Asai, *Polymer*, **10** (1969) 79.
- 2) E. Helfand and Y. Tagami, *J. Chem. Phys.*, **56** (1972) 3592.
- 3) L. Leibler, *Macromolecules*, **13** (1980) 1602.
- 4) M. W. Matsen and M. Schick, *Phys. Rev. Lett.*, **72** (1994) 2660.
- 5) Y. Mogi, H. Kotsuji, Y. Kaneko, K. Mori, Y. Matsushita and I. Noda, *Macromolecules*, **25** (1992) 5408.
- 6) Y. Asai, K. Yamada, M. Yamada, A. Takano and Y. Matsushita, *ACS Macro Lett.*, **3** (2014) 166.
- 7) A. Guliyeva, M. Vayer, F. Warmont, A.-M. Faugère, P. Andreazza, A. Takano, Y. Matsushita and C. Sinturel, *ACS Macro Lett.*, **7** (2018) 78.
- 8) C. Auschra and R. Stadler, *Macromolecules*, **26** (1993) 2171.
- 9) S. Sioula, N. Hadjichristidis and E. L. Thomas *Macromolecules*, **31** (1998) 8429.
- 10) A. Takano, W. Kawashima, A. Noro, Y. Isono, N. Tanaka, T. Dotera and Y. Matsushita, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **43** (2005) 2427.
- 11) K. Hayashida, A. Takano, S. Arai, Y. Shinohara, Y. Amemiya and Y. Matsushita, *Macromolecules*, **39** (2006) 9402.
- 12) K. Hayashida, A. Takano, T. Dotera and Y. Matsushita, *Phys. Rev. Lett.*, **98** (2007) 195502.
- 13) B. Grünbaum and G. C. Shephard, *Tilings and Patterns*, Freeman, 1987, Chap. 2.1, pp. 63.
- 14) M. Suzuki, J. Suzuki, A. Takano and Y. Matsushita, *ACS Macro Lett.*, **10** (2021) 359.
- 15) M. Suzuki, T. Orido, A. Takano and Y. Matsushita, *ACS Nano*, **16** (2022) 6111.
- 16) C. Duan, *et al.*, *Macromolecules*, **51** (2018) 7713.
- 17) P. W. Leung, *et al. Phys. Rev. B*, **39** (1989) 446.
- 18) P. Stampfli, *Helv. Phys. Acta*, **59** (1986) 1260.
- 19) C. Xiao, N. Fujita, K. Miyasaka, Y. Sakamoto and O. Terasaki, *Nature*, **487** (2012) 349.
- 20) D. Joseph, *et al.*, *Phys. Rev. B*, **55** (1997) 8175.
- 21) T. Ishimasa, S. Iwami, N. Sakaguchi, R. Oorta and M. Mihalkvic, *Phil. Mag.*, **95** (2015) 3745.