

準結晶

東京大学名誉教授 木下 實

1. 準結晶の発見

イスラエルのダン・シェヒトマン (Dan Shechtman) は研究休暇を利用して1981年に渡米して国立標準局 (NBS, 現在の国立標準・技術研究所 NIST) に滞在していた。ここで Al 合金を熔融状態から急冷凝固させて、その構造を電子顕微鏡を使って調べていた。Al-Mn の合金で組成比を変えて実験を行い、Mn が25%のときに図1に示すようなシャープな回折パターンを観測した¹⁾。シャープな回折斑点が見えることは、長距離秩序は持っていることを示していて、普通の結晶では何も不思議はないのである。

ところが、図1には10回 (5回) 回転対称性が見えている。これは並進対称性とは相いれないものである。全く予期していなかったことであって、そのためにシェヒトマンは、研究ノートの1982年4月8日のところに“10 Fold ???”と記入している²⁾。

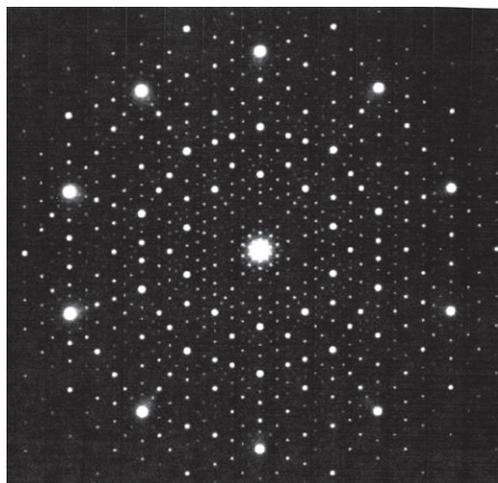


図1 Al-Mn 急冷凝固試料の電子線回折

2. 準結晶の不思議

従来の結晶学では、単位格子が周期的に並んで大きな結晶ができて (原理的には) 空間を埋め尽くすと考えられていたから、5回 (10回) 回転対称性のある結晶は存在してはいけないものである。簡単に二次元平面で考えて、平面を正多角形で隙間なく埋め尽くそうとすると、2回、3回、4回、6回回転対称の図形に限られる。このことは直感的に明らかであるが、次のように容易に証明できる。正 n 角形の頂点で二辺がなす角度は $\pi - (2\pi/n)$ であるから、頂点に正 n 角形が隙間なく集まるためには、この角度が 2π の約数でなければならない。つまり、この角度と 2π の比 $2n/(n-2)$ が整数でなければならない。とすると、 $n=3, 4, 6$ のみが許され、 $n=5, n>6$ は禁制になることが分かる。

ところが、図1の回折パターンには、2回、3回の回転対称に加えて、5回回転対称性の斑点が見えている。このような対称性は正20面体や正12面体がもつ回転対称性に対応している。正20面体は、図2 (次ページ) に示すようなもので、12個の頂点、20個の正三角形の面、30個の稜をもつ。図には2回対称軸、3回対称軸、5回対称軸の方向から見た図を加えておく。対頂点を結ぶ軸は6本あり、これらは5回回転軸になる。正三角形の中心を通る軸は10本あって、3回回転軸になり、各稜に平行な15本の2回回転軸がある。

シェヒトマンのこのような不思議な発見を共有できる科学者は、なかなか見つからなかった。シェヒトマンに協力したのは、イスラエルの同僚のブレハ (I. Blech) であった。しかし、共著で書いた論文は最初に投稿した科学雑誌に掲載を拒否

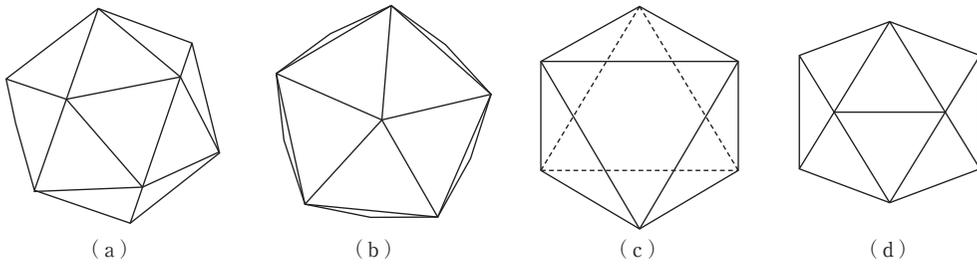


図2 (a) 正 20 面体, (b) 5 回回転軸, (c) 3 回回転軸, (d) 2 回回転軸方向から見た図

された。書き直した論文が受理されたのは 1984 年末で、それまでに 2 年半を要した。科学の世界で新しい考え方が生まれる際には、簡単には受け入れられないことはよくある。たとえば第 1 回のノーベル化学賞を授与されたファント・ホッフ (J. H. van't Hoff) の分子の立体構造の提案, 第 3 回ノーベル化学賞に輝いたアレニウス (S. A. Arrhenius) の電解質の解離理論なども最初は奇異なものとして受け取られていた。

3. 準結晶とは何か

一言で答えれば、この世のものとは思えない摩訶不思議なものということになる。つまり、3 次元空間では考えにくく、6 次元空間の話とみなされるものである。

シェヒトマンの論文の題目は、“Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry” となっている。長距離秩序は持っているが、並進対称性はないというのである¹⁾。並進対称性のない結晶を考えることは、従来からの結晶の概念を根底から覆すものであったから、この論文が認められるまでには紆余曲折があった。特に、化学の大御所であったポーリング (L. Pauling) は双晶の可能性を指摘し、いくつも論文を書いている。初め単位格子あたり 1,120 個の原子からなる結晶の双晶で説明しようと試みたが、次第に数を増やし 19,400 個の原子からなる単位格子にまで拡張している³⁾。

シェヒトマンらが、Al-Mn の論文を発表してから 5 週間後に、このような結晶を準結晶と呼ぶことが提案された⁴⁾。スタインハートは、準周期

的 (準周期性とは不規則な周期性のこと) な構造を理論的に検討していたが、たまたまシェヒトマンらの投稿論文の審査を行うことになった。そこですぐに対応する理論的な論文を書くことができ、さらにここで準結晶 (quasicrystal) という名称を提案したのである。準周期的 (quasiperiodic) な構造をもつ結晶という意味である。

一方、準周期の問題として一次元のフィボナッチ列や 2 次元ペンローズ・パターンが知られている。フィボナッチ列は、次のようなものである。規則 ($L \rightarrow LS, S \rightarrow L$) にしたがって L, S を並べると、次のような非周期の列になる。

$$F_1 = L$$

$$F_2 = LS$$

$$F_3 = LSL$$

$$F_4 = LSLLS$$

$$F_5 = LSLLSLSL$$

$$F_6 = LSLLSLSLLSLSL$$

...

これは一般式 $F_n = F_{n-1} + F_{n-2}$ で表されている L と S の個数の総和は 1, 2, 3, 5, 8, 13, ... となり、フィボナッチ数列を与える。 $n \rightarrow \infty$ で $F_n/F_{n-1} = \tau = (1 + \sqrt{5})/2$ である。この τ は黄金比で、これは準結晶を理解するうえで一つのキーワードになっている。ここで L と S を線分の長さとして、 $L' = \tau, S = 1$ として、 $L' \rightarrow L + S, S' \rightarrow L$ と変更してフィボナッチ列に従うように L', S' を並べると、長さが一回り長く相似比が τ のフィボナッチ列が得られる。これを自己相似性 (フラクタル) という。

図 1 の回折パターンでは、中心から半径方向に

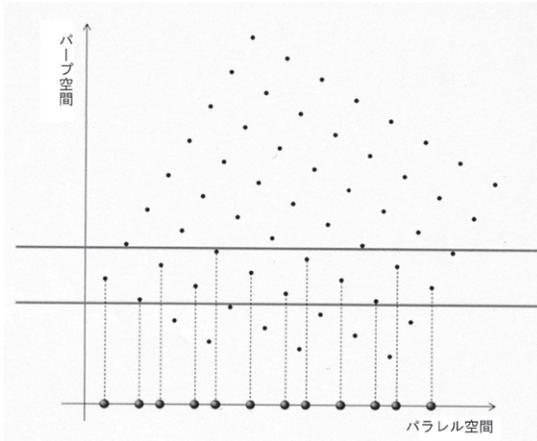


図3 正方格子とフィボナッチ列

並んだ斑点を見て、最初の斑点までの距離を1とすると、その次の斑点までは τ になっている。さらに三番目の斑点までの距離は τ^2 になっている。その他に回折斑点をよく見ると所々に大きさの違う正五角形が見られる。これも自己相似性である。

ところで、1949年に3次元空間で非結晶学的な対称操作はより高い次元の格子では結晶学的な対称操作に対応していることが示されていた⁵⁾。たとえば簡単な例として、ここでは1次元の準周期フィボナッチ列が、もとを正せば2次元の正方格子の適当な投影と考えられることを示しておく。

図3のように2次元の格子面を描く。正方形の網目で平面が覆われている。この格子に傾きが τ の直線を2本描く。この直線の方法はパラレル空間（物理空間）と言われ、現実の世の中である。これに直交する方向はパーブ空間（仮想空間）と呼ばれ、あの世に相当する。パラレル空間の2本の平行線に囲まれた領域の中に入るすべての格子点を取り、その点をパラレル空間の直線に投影したところに原子を置くと、原子間距離が異なる1次元の図ができる。この原子間距離は、準周期的で上記のフィボナッチ列になっている。

つまり2次元の正方格子を特別な勾配の直線に投影すると、準周期的な図形が得られる。逆に1次元の空間で準周期的に見える図形も、より高次の2次元の空間では周期性のある正方格子の構造

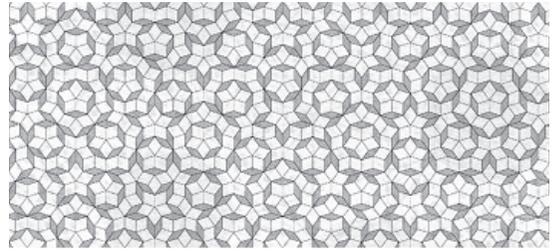


図4 ペンローズ図形

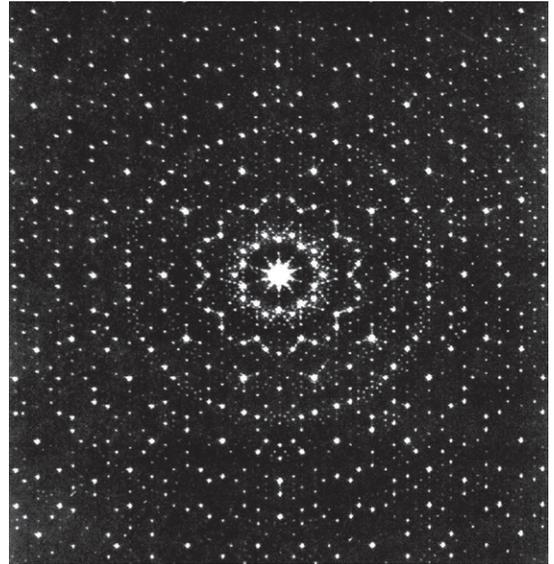


図5 ペンローズ図形の光学的な回折像

であったことになる。

2次元の準周期的な図形としては、ペンローズ・パターンが知られている。これは図4に示すようなものであって、細い菱形と太い菱形からなる²⁾。これらの菱形を一定のマッチングルールにしたがって並べていくと、平面全体を覆うことができる。図4をよく見ると、局所的に5回回転対称の図形があるが、それが不規則に並んでいる。

この2次元準周期の図形のペンローズ・パターンも5次元正方格子の投影であると考えられている。実際にペンローズ・パターンの各頂点に原子を想定した散乱体において、光を当てた実験が行われていて、図5のような10回回転の対称性を示す回折パターンが得られている⁶⁾。

準結晶は3次元のものであるが、以上の例から類推すれば、6次元の立方格子が正20面体の点

群のもとでは規則正しいのだが、3次元空間へ投影することによって、その写像が準周期的な結晶になって観測されていると考えてよさそうである。つまり、準結晶の3次元空間での不思議な回折パターンは、実は6次元構造の投影として捉えることができる。

その後、多数の準結晶が見出されてきた。そのため国際結晶学連合 (International Union of Crystallography : IUCr) では、1992年に結晶の定義を変更することになった。以前の定義では、「結晶とは、構成する原子、分子、イオンが規則正しく並び、3次的に繰り返した物質である」とされ、並進対称性が必要であった。しかし、新しい定義では、「基本的に不連続な回折パターンを与える固体」を結晶とするとあっていて、準結晶も含めるように改訂されている。

4. 準結晶の構造

準結晶は、フラレンや高温超電導体とともに1980年代の物性科学や固体材料の三大発見の一つとされている。しかし、準結晶にはフラレンや高温超電導体で話題になったような派手な物性はなく、むしろ構造的な面に興味を持たれている。

シェヒトマンが急冷凝固して得た Al-Mn 合金の準結晶は正20面体クラスターの対称性を示し、その集合体とされている。その後、二種または三種の金属元素からなる準結晶が百以上も見つかっており、その内の約半分は熔融状態から急凍凝固で得られる準結晶で準安定相である。つまり加熱していくと発熱して、より安定な相に変化する。

しかし、安定相の準結晶も知られるようになり、約20種類の正10面体の安定な準結晶、約50種の正20面体の安定な準結晶が得られている。たとえば、Al-Cu-M (M = Fe, Ru, Os) の合金系では、800℃に加熱しても安定である。他に正8面体、正12面体の対称性を示す準結晶も知られている。これら8, 10, 12面体の準結晶は層状構造であって、層内では準周期的であるが、層に直角の方向には周期構造が見られる。また、当初は微細な準結晶で研究されていたが、最近では cm スケ

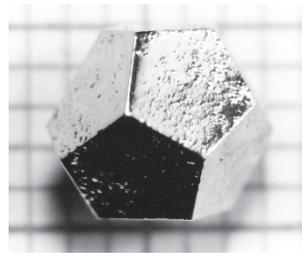


図6 Zn-Mg-Ho 準結晶の単結晶⁸⁾

ルの「単」準結晶ができるようになり、詳しい構造や物性の研究が行えるようになった (図6参照)。

結晶の構造解析の最終目的は、すべての原子の座標を決めることである。しかし、これは準結晶においては容易ではない。通常の結晶であれば、周期性があるので、単位格子の中の原子の配置を決めれば済むことであるが、準結晶には周期性がないから、極端なことを言えば、すべての原子の座標を決めなければならない。現在いろいろなモデルを使って構造解析の試みがなされている。

その一例として、Cd-Ybの準結晶の近似結晶に見られるクラスターを次の図7に示しておく。内側から順に正4面体のCdクラスター、正20面体のCdクラスター、正12面体のYbクラスター、20・12面体のCdクラスターが同心で多層構造になっている⁷⁾。正20面体と正12面体の間には相関があって、後者の5角形の面の中心を順次つないでいくと、前者つまり正20面体を得られる。逆に、正20面体の三角形の面の中心を順次結んでいくと、正12面体を得られる。つまり、両者は二重 (dual) の性格をもっている。このことは、図7に示すように、多面体が多層構造を取ることができることを意味する。実際に準結晶には、このような多層構造のものが単位になっているらしい。

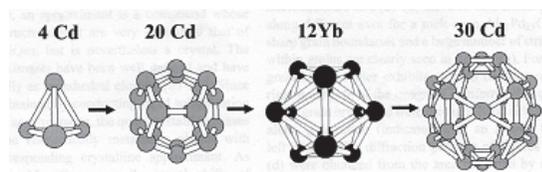


図7 Cd-Yb 準結晶の近似結晶に見られる同心の多層構造⁷⁾

5. 準結晶の化学組成

このような複雑な構造でありながら、原子が自分の位置を間違えなく探し出して収まることは驚嘆に値する。主な準結晶の化学組成を次の表にまとめておく。なお、準結晶は人工的なものばかりでなく、東ロシアの Khatyrka 川で採取された鉱石の中に天然の準結晶が見つかっている。この組成は、 $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{13}$ とされている⁹⁾。

準結晶の化学組成の例

$\text{Al}_{78}\text{Mn}_{22}$	$\text{Al}_{73}\text{Mn}_{21}\text{Si}_6$
$\text{Al}_{71}\text{Mn}_8\text{Pd}_{21}$	$\text{Al}_{70}\text{Mn}_{17}\text{Pd}_{13}$
$\text{Al}_{70}\text{Mn}_{10}\text{Pd}_{20}$	$\text{Al}_{57}\text{Cu}_{11}\text{Li}_{32}$
$\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{13}$	$\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25}\text{Ru}_{13}$
$\text{Al}_{65}\text{Co}_{15}\text{Cu}_{20}$	$\text{Al}_{70}\text{Co}_{20}\text{Ni}_{10}$
$\text{Al}_{70}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{15}$	$\text{Al}_{72}\text{Co}_8\text{Ni}_{20}$

6. 準結晶の性質と利用

新規な構造のものは、不思議な物性を持ち、何か特別な用途があると考えられる。すでにフラーレンで経験したように、このような考え方は、まさに準結晶の初期の研究の推進力であった。しかし、このような考え方は、準結晶では次第にしばらく行き、フライパンの表面のコーティングのような割と地味な用途が拓けている。

準結晶は特殊な構造を持っていて、周期性がないために原子面が滑りにくく、劈開しにくい。そのため準結晶は非常に硬く変形しにくい。スウェーデンの会社で作られた鋼には強靱で、驚くほど耐久性のあるものがある。その原子構造を調べてみると二つの相があって、柔らかい鋼鉄相と硬い準結晶の鋼鉄相からなっている。準結晶は鎧のような役割をしている。現在、この鋼鉄は剃刀の刃や眼科手術用の特殊な細い針に使われている。

金属や合金の電気伝導や熱伝導は、もともと結晶の周期性に由来している。しかし、準結晶には周期性がないので、熱や電気をほとんど通さない。電気抵抗の値は、普通の金属や合金の千倍から一万倍程度にもなる。電気抵抗の温度依存性は通常

の金属とは逆で、低温になるほど電気抵抗は大きくなる。熱伝導性が悪いことから、熱電変換素子として廃熱の再利用に使える可能性がある。また、LED の材料としても使われようとしている。

あとがき

2011 年のノーベル化学賞は、「準結晶の発見」に対してダン・シェヒトマンが受賞した。あと半年ほどで発見から、30 年になろうとしている。筆者は現役時代に同僚が準結晶の研究をしていたので、不思議なものがあることは知っていて、ペンローズ図形などに興味をもって調べてはいたが、専門が違うのであまり深く関わることはしていなかった。今回、この原稿を依頼されて慌てて調べることになった。調べてみると、研究が随分と進展しているので驚いた。

今回、特に驚いたのは、このような準周期的な図形が、イスラエル、イラン、トルコなどでペンローズ図形よりも数百年も以前に考案され、モスクの壁面などを飾っていたということであった。イスラエルのシェヒトマンが受賞したことは、真に相応しいことであったと思う。

参考文献

- 1) D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias and J. W. Cahn, *Phys. Rev. Lett.*, 53 (1984) 1951 – 1953.
- 2) http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2011/advanced-chemistryprize2011.pdf
- 3) L. Pauling, *Nature*, 317 (1985) 512 – 514, *Phys. Rev. Lett.*, 58 (1987) 365 – 368, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 86 (1989) 8595 – 8599, etc.
- 4) D. Levine and R. Steinhardt, *Phys. Rev. Lett.*, 53 (1984) 2477 – 2480.
- 5) C. Hermann, *Acta Cryst.*, 2 (1949) 139 – 145.
- 6) A. L. Mackay, *Physica*, 114a (1982) 609 – 613.
- 7) A. P. Tsai, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 9 (2008) 013008.
- 8) Wikipedia, "Quasicrystal".
- 9) L. Bindi, P. J. Steinhardt, N. Yao and P. J. Lu, *Science*, 324 (2009) 1306 – 1309.