

固体構造の概念を変えた新秩序構造 ～準結晶～

東北大学多元物質化学研究所 教授 蔡安邦

1. はじめに

2011年のノーベル化学賞はイスラエルの金属学者ダン・シェヒトマン(Dan Shechtman)に授与されたが、その授賞理由は“準結晶の発見”(for the discovery of quasicrystal)である。久しぶりの単独受賞であるため、話題になった。また、馴染みがないだけに“準結晶”が忽ち注目されるようになった。

しかし、構造が複雑で、格式が高いという印象があるために、多くの研究者から敬遠されている。ノーベル賞を受賞したものの、準結晶は必ずしも理解されていない。本稿では、準結晶について分かりやすく解説し、その発見の意義ならびにノーベル賞受賞の理由を記述する。

2. 結晶とアモルファス

準結晶が発見される前の時点で物質を構造で分類すると、結晶とアモルファスの二種類に分けられる。図1に示すように結晶は規則正しく原子が配列するのに対して、アモルファスでは原子の配列に明瞭な秩序が存在しない。結晶では、ある原子に着目したとき、その他のすべての原子の位置を知ることができる。しかし、アモルファスの場合は秩序がない故に原子の正確な位置を知ることができない。また、結晶には明確な原子面(原子が規則的に並んでいる

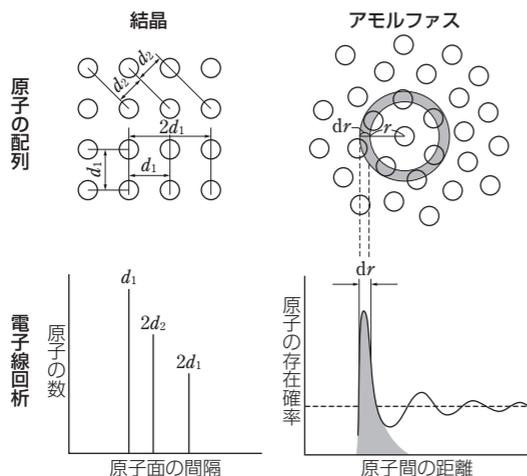


図1 結晶とアモルファスの回折ピークの違い

平面)が存在するが、アモルファスには存在しない。結晶では、図1の左上図に示すようにある原子面(面に垂直な方向から見ているため、直線で表した)を見た場合、一定の距離において一定数の原子が存在し、どの距離にどれくらいの原子が存在するかがはっきりと分かる。一方、アモルファスでは、明確な原子面がないため、ある原子からある距離の付近($r \sim r + dr$)に平均的にどれくらいの原子が存在するのかわからない。その結果として、電子線回折(後述)を行うと、図1下段に示すように、結晶では原子面間隔(d_1 の整数倍、 d_2 の偶数倍)に対応したシャープな(=幅をもたない)回折ピークが現れるが、アモルファスでは、原子間隔の平均としてブロードな(=幅をもった)ピークを示す。

電子線回折の実験結果において、シャープな回折ピークの有るかないかによって結晶とアモルファスを区別することができる。さらに、シャープな回折ピークがある場合には、原子面の間隔から原子の並び方を推測することができ、結晶の精密な構造解析が可能である。

3. なぜ回折ピークが生じる?

なぜ準結晶が特異であるかを理解するために、結晶構造と回折の仕組みを理解しておく必要がある。結晶をある方向から眺めると、図2のように、等間隔の格子面(=結晶における原子面)が無数に並んでいる。この結晶に電子線を入射させると、入射角と

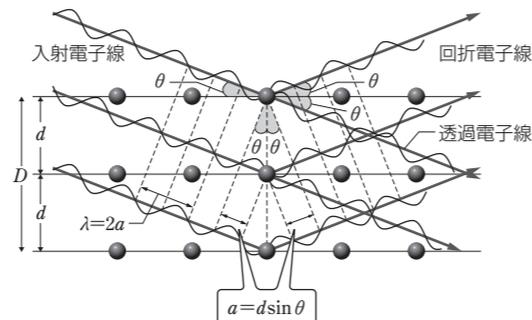


図2 回折の原理

同じ角度で反射される。電子線の一部は、第一格子面を透過し、さらに第二、第三の格子面で反射される。このとき、第一格子面と第二格子面で反射された電子線の行路差を $2a$ とすると、格子面と入射電子線とのなす角を θ として、 $a = d \sin \theta$ が成り立ち、 $2a = \lambda$ (λ =電子線の波長)あるいは $2a = n\lambda$ のとき、各格子面に反射された電子線どうしの干渉(波の強め合い)が生じ、ピークが現れる。これを回折ピークという。回折ピークが発生する条件は、回折条件とよばれ、次式で表される。

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (n \text{ は整数}) \dots \dots \dots (1)$$

この式は、有名なブラッグの法則(Bragg's law)であり、結晶を扱う際に欠かせない重要な式である。電子線の波長、入射角度、結晶の原子面間隔が式(1)を満たすとき、回折ピークが発生する。図2で見ると、 d は、無数の等間隔な原子面の存在を意味し、回折ピークの発生に“周期性”が必要な条件であることを示唆している。また、波長が一定の場合、 $\sin \theta$ と d の間には反比例の関係が成り立つ。実際の電子顕微鏡(電顕)の中では図3のように、電子線が試料を透過・回折し、スクリーンにおいてそれぞれ透過と回折ピークとして現れる。

図3に示されている $1/\lambda$ 、 $1/d$ と θ との関係はまさしくブラッグの法則である。通常の観測条件では、図2あるいは式(1)からも分かるように電子線の波長は短く(約0.003nm)、 $\sin \theta$ が極めて小さくなり、 $\sin \theta \approx \theta$ に見なすことができ、式(1)を $n\lambda/2d = \theta$ に近似でき

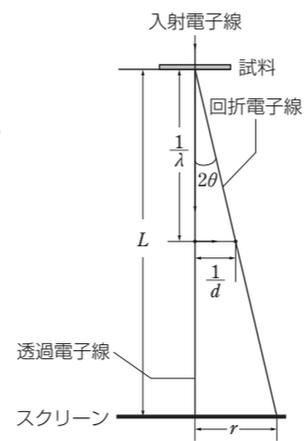


図3 電子線回折の概要

一方、電顕において試料とスクリーンとの距離 L は装置固有のパラメーターとして決まっており、観測された回折ピークの中心からの距離 r はこれに比例している。 r を測れば θ あるいは d を求めることができる。図3には電子線の入射(透過)電子線と回

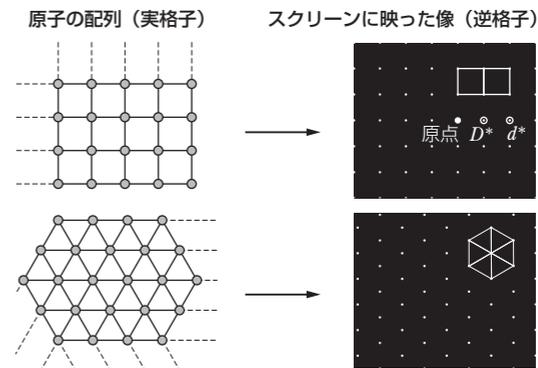


図4 原子の配列と回折像

折電子線とのベクトルの角度をとっているため、ブラッグの法則は 2θ で表示される。ここで、重要なのは d と r (中心から回折ピークまでの距離)の反比例関係である。例えば、図4の電子線回折図形において d^* は図2に示す格子面間隔 d に対応する回折ピークであり、格子面間隔 $D (= 2d)$ に対応する回折ピーク D^* が $d^*/2$ の位置にある。これは、実際原子の位置を表す格子が“実格子”と呼ばれるのに対して、回折図形は“逆格子”と呼ばれる所以である。両方の格子を表すベクトルの間には直交関係が存在する。また、周期的な原子面によって回折されたスポットの間にも必ず周期性が存在することになる。

さらに2次元へ拡張し、図4に正方格子と正三角格子およびそれぞれの回折図形を示す。いくつかの方向で周期配列が存在し、それぞれに対応する回折ピークの点列が現れる。正方格子と正三角格子に対応して、それぞれの回折図形には正方形と正三角形が存在し、元格子の形は必ず回折図形に現れる、という性質がある。また、正方形、正三角形および正六角形のいずれでタイル貼りしても、隙間なく平面を埋め尽くせることが分かる。しかし、正五角形を用いた場合、図に示すように隙間が生じ、平面に敷き詰めることはできない。同じ理由で3次元へ拡張すると、正五角形の要素が含まれる正二十面体や正十二面体のような構造単位では、空間を隙間なく充填することができない。したがって、正五角形の構造単位は結晶学では許されなかったのである。

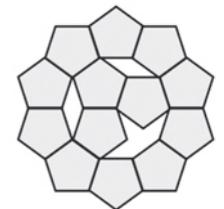


図5 正五角形のタイル貼り

4. 結晶の定義を覆す“準結晶”

一方、準結晶は電子線回折によって図6に示すように、鋭い回折ピークを示すにもかかわらず、その動径方向(中央の輝点から外に向かった方向)におけるピークの配列が等間隔、す

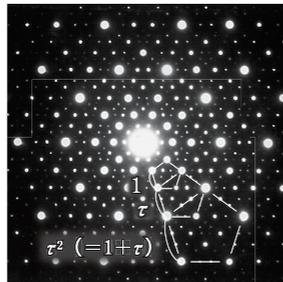


図6 準結晶の回折像

なわち周期的ではない。動径方向のピークの間隔は動径方向に従って τ (τ :黄金比 $= (1 + \sqrt{5})/2$)倍ずつ広がっている。5回対称(1/5回転すると元の図形に重なる正五角形のような図形)の構造単位が存在すると、正五角形において対角線と辺の長さの比は τ 、また交わる対角線同士の分割後の長さの比も τ (黄金分割)になっていることから、原子面の距離にも τ の関係が存在することが容易に推測される。実際に回折ピークの配置には多くの正五角形を成しており、正五角形の原子配列の存在を示している。回折ピークが等間隔に並ばないこと、正五角形の原子配列が存在することは結晶学の定義に反するもので、準結晶は従来の結晶学の枠組みでは収まらない物質であることが分かった。

準結晶の構造を理解するため、図7に示すペンローズ図形(Penrose Pattern)が用いられる。ペンローズ図形は鋭角がそれぞれ 36° と 72° の2種類の菱形のタイルを貼り合わせることによって構築される。この2種類の菱形はいずれも一辺の長さと同角

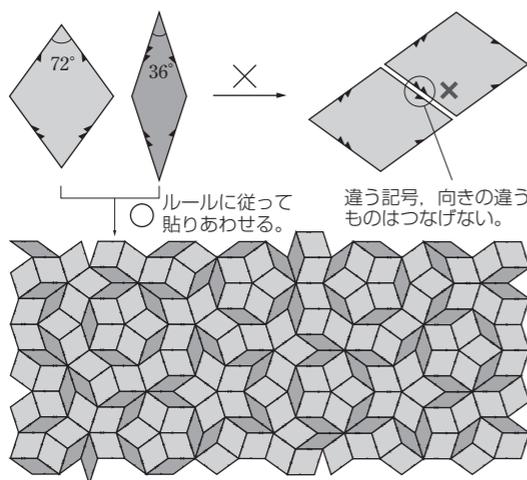


図7 ペンローズ図形とマッチングルール

線の長さとの間に $\tau:1$ または $1:\tau$ の関係が存在する。ペンローズ図形は菱形に記されている2重矢同士の重なりが重なるようにタイル貼りする、という厳格な規則で形成される。この規則はマッチングルール(matching rule)と呼ばれ、この規則に沿って無限に敷き詰める場合、2種類の菱形の数の比も $\tau:1$ になる。場所によっては、5回対称を示す局所領域が多く見られる。計算で求めたペンローズ図形の回折図形(逆格子)は準結晶と酷似(τ 配列と正五角形配置)していることから、ペンローズ図形は準結晶構造と深く関係していることが分かる。ペンローズ図形に適宜に原子を配置していくと、2次元準結晶構造が得られる。この場合、構造の基本単位は5(10)回対称を有し、原子を修飾した多角形(原子クラスター)になる。最初に観測された準結晶は3次元的なものであり、菱形の代わりに2種類の菱面体で構築される。菱面体を構成する菱形における長短対角線の長さの比は τ になっており、これが黄金菱形と呼ばれる。これも2次元のペンローズ図形と同じように、主稜の2面角がそれぞれ 72° と 144° の2種類の菱面体で一定なマッチングルールに沿って面どうしを貼り合わせていくことで、隙間なく空間を充填できることが証明されている。

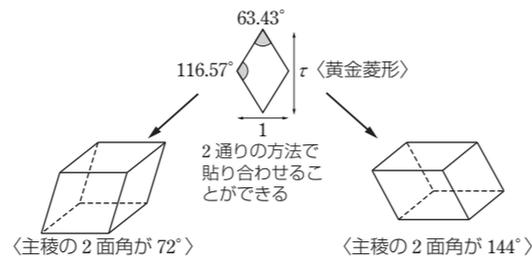


図8 2種類の菱面体

準結晶の構造解析では、この骨格構造のどこにどの原子を置くかを決める。3次元準結晶の場合、構造の基本単位は原子を修飾した正二十面体の対称性を有する多面体になる。後述する正十二面体構造も、正二十面体の各面の重心に原子を修飾した構造と見ることができる。

準結晶の発見は、結晶の定義を変えた。従来の結晶の定義は“特定の原子集団が並進秩序(周期的)配列している物質”であったが、“本質的に連続的な回折図形を示す物質”に変えられた。つまり、回折ピー



図9 正二十面体

クを発生する物質はすべて結晶である。

5. 新物質としての準結晶

初期に作られた準結晶は、多くの欠陥が含まれており、安定的ではなく、温度を上げると結晶へと変わってしまっていた。従来の物質の枠組み、例えばアモルファスと結晶の混合体としても十分に説明できたので、準結晶が新物質構造であることは、当初、必ずしも認められたわけではなかった。その後、安定で大きな準結晶が作られるようになった。正十二面体(約2mm)の形態をしている安定な準結晶(図10(a))とその正五角面(5回対称)、頂点(3回対称)と稜(2回対称)に垂直な方向から得たX線回折パターンをそれぞれ、図10(b), (c), (d)に示す。それぞれ、5回対称、3回対称、2回対称が認められ、無数の鋭い回折ピークが見られるのは、準結晶の構造が高い秩序を有する証である。構造が安定しているので、液体状態からゆっくり冷却しても準結晶構造が形成され、原子が安定な位置にあり、構造欠陥が少ない高い秩序が保たれる。かくして、準結晶の存在を疑う人はもういない。

最近では、種々の準結晶が報告されているが、生成、安定性、構造や物性が研究対象になるのは金属だけである。多くの合金で安定な準結晶の形成が確認されたことで、これらの合金の共通性から準結晶の安定性の要因が導きだされた。“電子対原子比”というパラメーターで整理すると、安定な準結晶は決

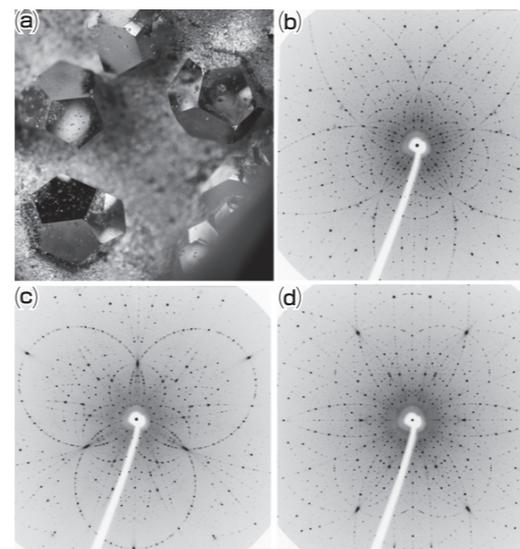


図10 さまざまな方向から得た準結晶の回折像

まった値をとることが分かっている。これは、安定な準結晶が極めて狭い化学量組成域で形成されることに対応し、準結晶が金属間化合物の一種であると言われる所以である。

準結晶は金属から構成されているにも関わらず、電気伝導性と熱伝導性が低く、極めて硬い性質を有している。硬い性質を利用して軽量で軟らかいMgや高分子基地に分散させ、強化材料として用いる研究も行われている。また、テフロンに匹敵する小さい摩擦係数を示すことから、熱遮蔽材やフライパンへの応用研究が進められている。

6. 準結晶発見の意義

2011年ノーベル化学賞の準結晶は、狙って発見されたものではなく、シェヒトマン博士が、サバティカルの滞在先の米国標準局(当時)で、急冷合金の組織を調べる過程で偶然に発見したのである。発見当時は、結晶の欠陥に由来するものであり本質的な構造ではない、という意見が大勢を占めた。ライナス・ポーリング(Linus Pauling)が準結晶の存在を強く反対していたのは、有名なエピソードとして知られている。今の準結晶の評価の尺度で見た場合、シェヒトマンが最初に観測したものは厳密に準結晶とは言えないのかもしれない。しかし、何か新しいものが潜んでいると思い、怠らずに研究を続けてきたからこそ、準結晶という新しい分野を開拓できた。シェヒトマン博士が信念を貫いた結果であると言える。

準結晶の出現は、結晶学において周期性という従来の“秩序概念”を変え、物質構造に新しいパラダイムをもたらしたという点において、単に際立った性質をもつ物質の発見以上の科学的価値を持つものであり、ノーベル賞の受賞は当然といえよう。また、科学者を目指す若い学生には“定義や定理は必ずしも正しいとは限らない”というメッセージもこもっている。

参考文献

- D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, J. W. Cahn, *Phys. Rev. Lett.*, 1984, 53, 1951.
 竹内 伸, 枝川圭一, 蔡 安邦, 木村 薫, 準結晶の物理, 朝倉書店, 2012.
 蔡 安邦, 秩序とは何かを問う“準結晶”, 岩波化学, Vol. 82, No. 1, 21-25, 2012