準結晶
―結晶でもアモルファスでもない秩序構造物質―

東京大学生産技術研究所
枝川　圭一

Quasicrystals
―Structurally ordered materials not belonging to crystalline nor amorphous materials―

Keiichi Edagawa
Institute of Industrial Science, The University of Tokyo

1．はじめに

水晶など天然の鉱物の多くが，きれいな多面体の外形をしていることは昔から人々の関心をよんできた。18 世紀には，そのような多面体の面間の角度の現れ方に一定の法則があることが見出され，これが周期的な原子配列秩序に起因するとする説が提唱された。そのような原子配列秩序の存在は 20 世紀初頭の X 線回折現象の発見により実験的に証明され，それ以後，外形にかかわらず多くの固体物質が周期的原子配列秩序をもつことが示された。そのような固体物質を総じて結晶とよぶ。一方，周期性のような原子配列秩序が存在しない固体物質をアモルファスまたはガラスとよぶ。一般に，アモルファス（ガラス）は高温の液体状態から温度低下とともに過冷却液体状態を経て，その構造が凍結したものである。

長い間，固体の原子配列の秩序形態は結晶とアモルファスの 2 種類に分けられると思われていた。ところが，1984 年にイスラエルのシェヒットマンによって，結晶とは異なる全く新しいタイプの原子配列秩序をもった物質が発見された[1)]。それが準結晶である。固体の原子配列の秩序形態にどのようなものがあるかは，自然科学において基礎的で重要な問題の一つだが，結晶とアモルファス（ガラス）の 2 種類に分けられるものとして，この問題はとっくに解決済みと思われていた。それが準結晶の発見により覆ったのである。その後の準結晶研究の進展により，これが真に，自然科学史上の画期的な発見の一つと認識されるに至り，本年のノーベル化学賞が発見者のシェヒットマンに贈られた。本稿では準結晶の原子配列秩序の特徴，および準結晶にどのような種類があるかを解説し，この発見がいかに画期的なものであったかについて述べる。

〒153-8505　東京都目黒区駒場 4－6－1
TEL　03-5452-6109
FAX　03-5452-6106
E-mail : edagawa@iis. u-tokyo. ac. jp

2．準結晶の原子配列秩序

一般に，固体の原子配列秩序の特徴は，X 線や電子線の回折スペクトル，回折図形に端的に表れる。回折実験で測定されるものは，回折強度関数 $I(\mathbf{k})=|F(\mathbf{k})|^2=\left|\int\rho(\mathbf{r})\exp(-2\pi i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})d\mathbf{r}\right|^2$ である。ここで $\rho(\mathbf{r})$ は原子配列を表す関数で $F(\mathbf{k})$ はそのフーリエ変換である。図 1 に結晶，アモルファス，準結晶の電子回折図形の例を示す。電子回折図形は一般に，電子線入射方向を法線方向とする $I(\mathbf{k})$ の 2 次元断面に対応する。図 1（a）の結晶の回折図形は，鋭い輝点で構成されている。これは，この物質の原子配列が，原子間隔に比べて十分長い距離に亘る秩序（長距離秩序）をもっていることを示す。一方，図 1（b）のアモルファスの回折図形には輝点は見られない。このことはこの物質の原子配列に長距離秩序が存在しないことを示している。その代わりに，ハローとよばれる低強度で幅の広いリング状コントラストが見られているが，これはアモルファスの原子配列がある程度の短距離秩序をもつことを反映したものである。

図 1（c）の回折図形は結晶と同様に鋭い輝点で構成されている。このことは，この物質の原子配列に何らかの長距離秩序が存在することを示しており，従ってこの物質はアモルファスではない。一方，この回折図形は 10 回回転対称性（$2\pi/10$ の回転操作に関する対称性）をもっている。このこととフーリエ変換の基本的な性質から，この物質の原子配列を電子線入射方向に投影した構造が 5 回または 10 回の回転対称性をもつことがわかる。周期構造，すなわち結晶に許される回転対称性は 2 回，3 回，4 回，6 回のみであり，いかなる 3 次元周期構造の 2 次元投影構造も 5 回や 10 回の回転対称性をもつことはない。これは数学的に証明できる事実である。従って図 1（c）の物質は結晶でもない。まとめると，図 1（c）の物質の原子配列は，i）鋭い回折点を生じるような長距離秩序をもち，かつ ii）結晶に許されない回転対称性をもっており，従ってこの物質はアモルファスとも結晶とも異なるものであると結論できる。一般にこのような原子配列秩序をもつ物質を準結晶とよぶ。実は図 1（c）は，10 回回転対称性をもった正 10 角形準結晶とよばれる種類の準結晶の 10 回回転対称軸入射の電子回折図形である。

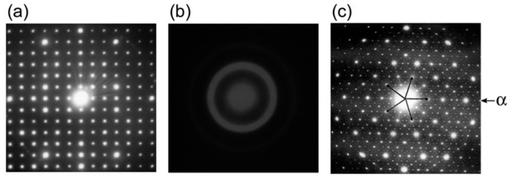

図 1　結晶（a），アモルファス（b），準結晶（c）の電子回折図形の例。

さて，図 1（c）の電子回折図形をもう少し詳しくみてみよう。図 2（a）に図 1（c）の回折図形中の $\boldsymbol{\alpha}$ の点列を拡大して示す。図のように，この点列は，ベクトル $\mathbf{a}_1^*$ の長さを 1 として τ^n（n：整数）の間隔で構成されている。ここで τ は黄金比とよばれる無理数（$\tau=(1+\sqrt{5})/2$）である。τ は $\tau^2=\tau+1$，$\tau^3=2\tau+1$，…，また $\tau^{-1}=\tau-1$，$\tau^{-2}=-\tau+2$，…，などを満たすことから，この点列の各回折点は，

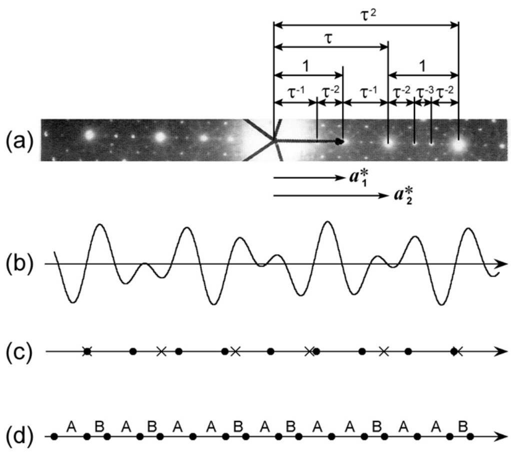

図 2　（a）：図 1（c）の電子回折図形の一部。（b）：準周期関数の例。（c）：2 つの cosine 関数の位相が 0 の位置に●と×を置いたもの。（d）：●と×に 2 つの間隔 A と B を対応させて作成したフィボナッチ格子とよばれる準周期点列。

長さ１の$\mathbf{a}_1^*$と長さτの$\mathbf{a}_2^*$の２つの基本ベクトルを用いて，$\mathbf{G}_{m1,m2}=m_1\mathbf{a}_1^*+m_2\mathbf{a}_2^*$（$m_1, m_2$：整数）という形で指数づけできることがわかる。ここで，もし$\mathbf{a}_1^*$と$\mathbf{a}_2^*$の長さの比が有理数であれば適当な１つの基本ベクトルで指数づけし直すことができるが，無理数なので２ベクトル必要である。$\mathbf{a}_1^*$，$\mathbf{a}_2^*$は図１（c）の電子回折図形中に示した５回対称の５ベクトル$\mathbf{p}_i^*=p(\cos(2i\pi/5), \sin(2i\pi/5))$ $(i=1,...,5)$と，$\mathbf{a}_1^*=\mathbf{p}_5^*$，$\mathbf{a}_2^*=-(\mathbf{p}_2^*+\mathbf{p}_3^*)$なる関係があり，長さの比$\tau$は５回対称性に起因して生じていることがわかる。$\tau$は正５角形の１辺と対角長さの比でもある。結晶の回折図形中の１次元点列は必ず１つの基本ベクトル$\mathbf{a}^*$で$\mathbf{G}_m=m\mathbf{a}^*$と表せる配列をしている。これは一般に周期構造のフーリエ変換に生じる配列である。これに対し，図２（a）のような長さが無理数比の２ベクトルで指数づけされる回折点の配列を示す構造がもつ長距離秩序を一般に準周期性とよぶ。周期性とは共存しない５回や10回の回転対称性は準周期性とは共存できるのである。

準周期構造の簡単な例として$F(\mathbf{G}_{1,0})=F(\mathbf{G}_{-1,0})=F(\mathbf{G}_{0,1})=F(\mathbf{G}_{0,-1})=1/2$，その他の$m_1$，$m_2$に対して$F(\mathbf{G}_{m1,m2})=0$の構造を考えよう。つまり，$\pm\mathbf{a}_1^*$と$\pm\mathbf{a}_2^*$のみに等強度の回折点が生ずる実空間構造を調べよう。フーリエ逆変換により$\rho(r)=\cos(2\pi r)+\cos(2\pi\tau r)$となる。この関数を図２（b）に示す。これは周期の比がτの２つのcosine関数の和になっている。図２（c）に２つのcosine関数の位相０の位置を数直線上に●と×で示す。原点で両関数の位相が合っているが，それ以外に位相が合う地点は存在しない。このことから図２（b）の関数が周期性をもたないことがわかる。しかしながら，当然この関数はある種の長距離の秩序をもっており，それが準周期性というわけである。

図２（d）にフィボナッチ格子とよばれる構造を示す。これは長さの比がτの２つの間隔ＡとＢからなる点列構造で，図２（c）の●と×にＡとＢを対応させて順に並べたものである。原点で●と×が重なっているが，●配列と×配列を任意の微小距離ずらせばこの縮退は解ける。この作成手順からわかるように，この構造には周期性は存在しないが，明確な長距離秩序をもち，それがやはり準周期性に対応する。実際，この構造のフーリエ変換は高次の$\mathbf{G}_{m1,m2}$を含め，さらに強度分布に関しても図２（a）の回折点の配列に非常によく似たものとなる。このことは図１（c）の準結晶のα方向（および10回対称で関係する他の方向）を法線とする原子面の配列構造がフィボナッチ格子に近いものになっていることを示している。

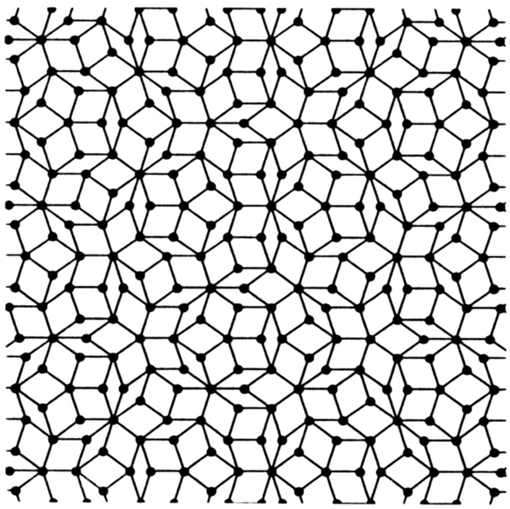

図３　正10角形準結晶の典型例でペンローズ格子とよばれる構造。

図１（c）の２次元回折図形全体については，これとよく似た回折図形を与える２次元構造として，ペンローズ格子が知られている。図３にこれを示す。この構造は２種類の菱形のタイリングからなり，実際の正10角形準結晶の原子配列の骨格構造と考えられている。

以上まとめると，準結晶構造は，i）準周期性と，ii）結晶に許されない回転対称性，によって特徴づけられる長距離秩序をもつ。このとき，i）の準周期性を生成する無理数比はii）の回転対称性によって決められる。次節で述べるが，最初に発見されたAl-Mn系やこれに引き

続いて発見された初期の Al–TM（TM：遷移金属）2 元系準結晶は安定相ではないため，アモルファス金属と同様に液体状態から急冷することで作製される。このため準結晶としての構造完全性は低く，初期においては，準結晶は一般に結晶とアモルファスの中間的な秩序を有するといわれていた。その後，熱力学的に安定な準結晶が続々と発見され，それらは高温で焼鈍することにより極めて構造完全性が高くなることが示された。それら準結晶の回折ピーク幅は最も良質の結晶と同程度に小さく，ピーク位置は実験精度の範囲内で完全に理想位置と一致する。

3．準結晶の種類

表 1 に次元性および対称性による準結晶の分類を示す。3 次元準結晶としては正 20 面体準結晶がある。これは 3 次元的に正 20 面体対称性をもつもので，準結晶の条件である結晶に許されない回転対称性として 5 回回転対称軸を 6 本もつ。その他は 2 次元準結晶である。これには回転対称性の種類によって正 10 角形準結晶，正 8 角形準結晶，正 12 角形準結晶などが存在する。数学的には，2, 3, 4, 6 以外の任意の整数 n による n 角形準結晶が存在する。

表 2 に構成元素の種類，または構成要素による分類を示す。最初にシェヒットマンによって発見されたものは Al–Mn 系合金準結晶である。これは表 1 の分類では正 20 面体準結晶である。その後多くの 2 元および 3 元合金で，正 20 面体準結晶や表 1 の 3 種の 2 次元準結晶の生成が見出されてきた。その数は 70 を越える。ここでそれらの 2 次元準結晶は，それぞれの対称性の 2 次元的な準結晶構造がそれと垂直方向に周期的に積層した構造をもつ。前節で述べたように，Al–Mn 系をはじめ，初期の合金準結晶はいずれも熱力学的に安定ではなかったが，その後の研究で，正 20 面体準結晶と正 10 角形準結晶において，合わせて 40 ほどの合金系で熱力学的安定相として準結晶相が生成することが明らかにされている。一般にアモルファス（ガラス）は熱力学的に非平衡な状態であり，固体の安定平衡状態は必ず結晶であると長い間信じられていた。安定準結晶の発見は，この常識を覆した点で画期的である。

1984 年の Al–Mn 系準結晶の発見以後，最近まで準結晶はすべて合金準結晶であった。表 2 のその他のものは，ごく最近になって新たに発見されたものや，人工的に作られるようになったものである。高分子準結晶としては，最近，ブロック共重合体とよばれる高分子の「ミクロ相分離」とよばれる現象を用いた 2 次元の正 12 角形準結晶の作製が報告されている[2]。また，2 種類のコロイド粒子の自己組織化によってやはり正 12 角形準結晶が作製されている[3]。さらに光学干渉パターンを利用して荷電コロイド粒子を準結晶構造に配列することができることも示されている[4]。最後のフォトニック準結晶は，フォトニック結晶を準結晶構造で作製したものである。フォトニック結晶とは屈性率が光の波長程度の周期で変調した人工的な構造体で，これを用いて種々の新しいタイプの光制御素子を

表 1　次元性，対称性による準結晶の分類。

- 準結晶
  - 3 次元準結晶 ── 正 20 面体準結晶
  - 2 次元準結晶
    - 正 10 角形準結晶
    - 正 8 角形準結晶
    - 正 12 角形準結晶
    - ⋮

表 2　構成元素の種類または構成要素による準結晶の分類。

- 準結晶
  - 合金準結晶
  - 高分子準結晶
  - コロイド準結晶
  - フォトニック準結晶

実現するための研究が，最近盛んに行われている。これを正12角形準結晶や正10角形準結晶の構造で作製して光制御に応用しようとする研究が報告されている[5,6]。

4．まとめ

以上，準結晶の発見がいかに画期的であったかを中心に，ポイントを絞って解説した。まとめると，従来多くの人が信じていたであろう，次のような事柄が準結晶の発見によって覆ったのである。

１）5回対称性，10回対称性をもった長距離秩序構造は存在しない。

２）鋭い回折点を示す構造は，必ず結晶（周期構造）である。

３）固体の安定平衡状態は，必ず結晶（周期構造）である。

１）については，「5回対称性，10回対称性をもった結晶（周期構造）は存在しない。」とすれば，これは数学的に正しい事実であるが，実は準周期構造とよばれる長距離秩序構造があって，これは5回対称性，10回対称性をもち得るのである。２）は１）と密接に関連している事柄で，鋭い回折点を示す構造，すなわち長距離秩序構造には，周期構造以外に準周期構造があるわけである。３）は実験事実として，準結晶が安定平衡状態として存在することから否定された事柄であるが，その物理的機構は必ずしも解明されていない。

準結晶について，より詳しい内容を知りたい方は，筆者らによる解説書（文献7, 8）をお読みください。

引用文献

1）D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias and J. W. Cahn, Phys. Rev. Lett. 53, 1951（1984）.

2）K. Hayashita, T. Dotera, A. Takano and Y. Matsushita, Phys. Rev. Lett. 98, 195501（2007）.

3）D. V. Talapin, E. V. Shevchenko, M. I. Bodnarchuk, X. C. Ye, J. Chen, C. B. Murray, Nature, 461, 964（2009）.

4）J. Mikhael, J. Roth, L. Helden and C. Bechinger, Nature, 454, 501（2008）.

5）M. E. Zoorob, M. D. B. Charlton, G. J. Parker, J. J. Baumberg and M. C. Netti, Nature 404, 740（2000）.

6）M. Notomi, H. Suzuki, T. Tamamura and K. Edagawa, Phys. Rev. Lett. , 92, 123906（2004）.

7)「結晶・準結晶・アモルファス」竹内伸，枝川圭一（内田老鶴圃 1997）

8)「準結晶の物理」竹内伸，枝川圭一，蔡安邦，木村薫（朝倉書店 2012）