



美しい準結晶パターンとその構造

準結晶研究の経緯

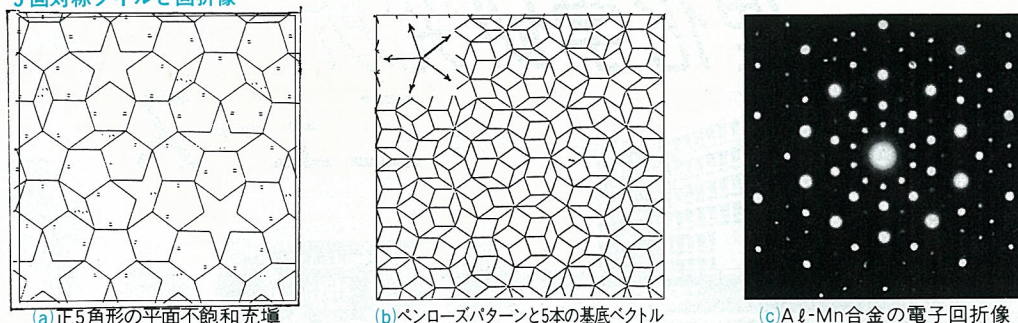
最近現代物理学の常識を覆すような二つの興味深い発見がありました。それは高温超伝導体と準結晶の発見です。前者についてはそのフィーバーぶりはよくご存知の通りですが、ミュラーらのノーベル賞受賞によって頂点に達した感があります。準結晶の方はこれに比べるとずっと地味ですが、アモルファスと結晶の中間構造として注目され、新素材としての物理的性質の基礎研究も始められています。また従来の結晶学の枠を破る概念が必要となり、結晶や合金の構造研究者にとって大変魅力ある研究対象となっています。

自然科学の新しい発見にはエピソードはつきものですが、準結晶発見の経緯にも一寸面白い話があります。イスラム教モスクの美しいアラベスクは正多角形を基調としたタイルですが、イギリスの数理論理学者ペンローズは非周期的なアラベスクに興味を持っていました。彼は1974年にこの5回対称アラベスクをモチーフとした非周期タイルを発表しました。それから10年経過した1984年秋イスラエルのシェヒトマンらは急冷したAl-Mn合金の電子回折像に結晶では許されない10回対称のパターンが現われているのを発見しました(図1-c)。

アメリカのスタインハートらはいち早くペンローズタイルに基調を置いた構造モデルによってAl-Mnの回折像が説明できることを示し世界中の研究者をアッと驚かせたのです。一方ヨーロッパではすでに1981年このタイルの数学的研究が始まっていました。オランダの数学者ド・ブルーインはタイルが5次元空間の超立方格子を平面に投影したものであることを示し、準周期、準格子の概念を与えていました。イギリスの結晶学者マックイはタイルを発生する規則(自己相似法)を発見し、さらに2次元タイルを3次元に拡張し、光の回折を用いてタイルの回折像を実験的に求め10回対称のパターンを示しましたが、まさか本当にこれと同様な回折像を与えるAl-Mnのような物質が存在するとは予想もしませんでした。我国においても当時伏見康治氏が5回対称の非周期タイルの研究を行っていました。シェヒトマンらの発見を契機に準結晶の研究は急速に進みましたが、その背景には純粹に学問的興味からなされた非周期タイルの長年にわたる地道な研究の蓄積が大きく貢献していることは見逃せません。

ここでは私達が発表した8回対称の準結晶格子の例を用いてその構造の一端を紹介しましょう。

図1 5回対称タイルと回折像



(a)正五角形の平面不飽和充填

(b)ペンローズパターンと5本の基底ベクトル

(c)Al-Mn合金の電子回折像

準結晶の概念

まず2次元の結晶格子を考えましょう。結晶格子は2本の基底ベクトルで作る平行四辺形（長方形、菱形、正方形を含む）の一種類の単位胞を並進して、周期的に平面を充填したもので、長さの等しい2つのベクトルのなす角が 60° のとき3回または6回、 90° のとき4回、それ以外のとき2回対称を示します。したがって結晶の回転対称性は2、3、4、6回に限られ、それ以外は許されません。このことは平行四辺形、正三角形、正方形、正六角形が平面を周期的に充填することに対応しています。またその回折像は回転対称性を反映して2、4、6回（3回のような奇数次の回転対称は反転ベクトルも回折像に反映するから6回となる）対称に限られます。3次元になると単位胞は3本の基本ベクトルによる平行六面体となりますが、回転対称の制限は2次元と同様です。それでは正五角形はどうでしょうか。正五角形はそれのみで平面を充填することはできません(図1-a)。しかしペンローズは正五角形とその隙き間が形成する平面を2種類の菱形単位胞で非周期的に分割する規則を発見しました(図1-b)。ペンローズタイルに変換された事によって結晶格子との対応がつかうようになりました。結晶における2本の基底ベクトルはペンローズタイルの場合5回対称を持った5本の基底ベクトルに対応し、全ての格子点はこの5本の基底ベクトルの整数和によって表わされます。単位胞は2種類ありますが結晶のようにこれらの単位胞の並進による周期性（並進秩序という）はありません。5回回転対称性（配向秩序という）は保存されて回折像に反映し10回対称を持った回折パターンがスポットとなって現われます。また3次元のペンローズタイルの場合には5回対称を示す正20面体の中心を通る6本の基本ベクトルによ

て準結晶格子が形成され、2種類の菱面体がその単位胞になります。準結晶格子は結晶格子に比べると乱れていますが、アモルファスのように乱雑ではなく配向秩序を持っていますので非晶質と結晶の中間状態に位置づけられ、アモルファス合金の研究者に注目されています。

2次元8回対称準結晶構造モデル

準結晶格子の発生法には主として自己相似分割法および高次元超立方格子投影法があります。自己相似法は1個の超立方体の中心を通る対角線方向から2次元へ投影した図形を用います。例えば3次元の立方体をその中心を通る対角線から2次元へ投影して眺めると図2-aのように見えることは明瞭です。4、5、8次元の超立方体について同様な投影を行うと中心に回転対称を持ったゾーン多角形と呼ばれる正 $2n$ 角形が得られます。5回対称ゾーン多角形にはペンローズタイルの2種類の単位胞が見出されます(図2-c)。我々は8回対称のゾーン多角形を用いて正方形と菱形の2種類の単位胞を得、それぞれの単位胞の自己相似分割（1つの菱形は6個の菱形と4個の正方形に、1つの正方形は8個の菱形と6個の正方形に分割(図3)）をくり返して、8回対称を持つ準結晶格子を得ました。菱形の単位胞の中の分割の様子を図4-a~cに示します。またその格子点に点原子を置いて回折像を計算し、8回対称を示すことを確認しました。本年(1987年)9月上旬北京で開催された準結晶の国際会議で中国科学院電子顕微鏡実験室の郭可信らのグループはNi-Cr-Si合金が8回対称の回折像(図5-a)を与え、その強度分布は我々が計算で求めた分布と類似していることを示しました(図5-b)。5回対称に次いで8回対称の準結晶合金が発見されたわけです。

図2 (a)3次元、(b)4次元、(c)5次元の超立方体投影図

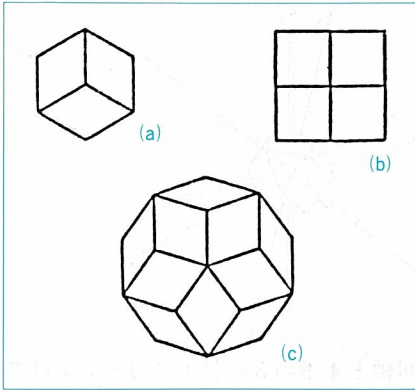


図4 菱形単位胞内の自己分割

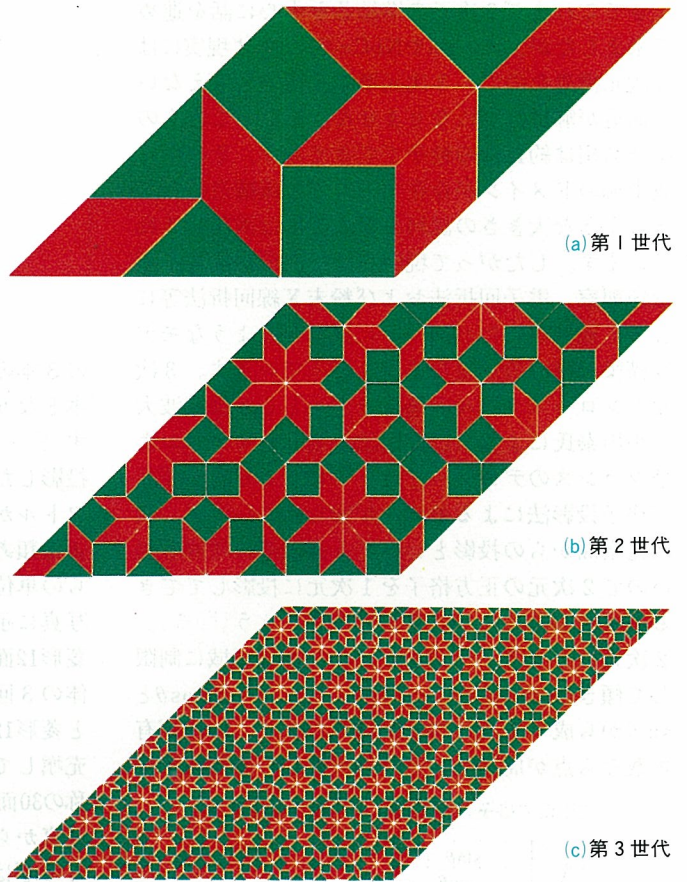


図3 8次元超立方体投影図と自己分割パターン

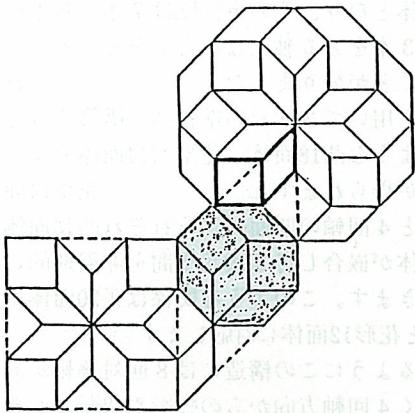
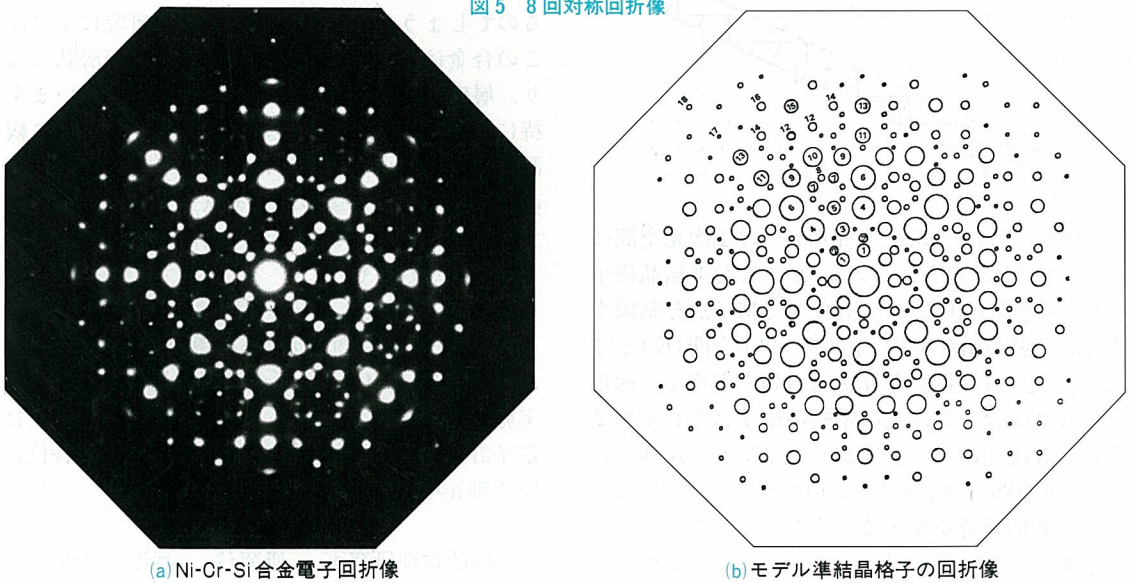


図5 8回対称回折像



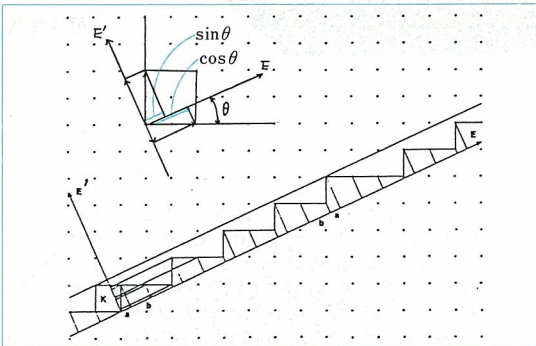
(a) Ni-Cr-Si合金電子回折像

(b) モデル準結晶格子の回折像

3次元モデル

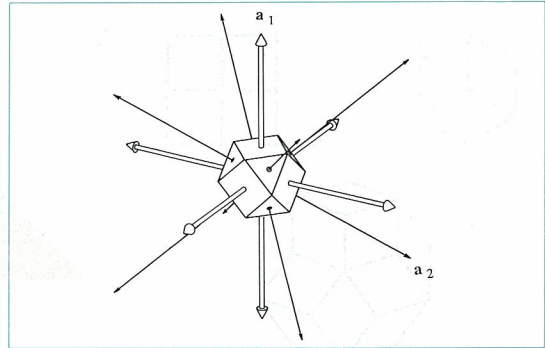
さてこれまで2次元の準結晶を中心に話を進めて来ましたが、Al-MnやNi-Cr-Si合金は現実には3次元構造なので、3次元準結晶格子を考えないと構造が解けた事になりません。しかしこれらの準結晶相は約1 μ mの粒子できており、その中に数十nmのドメインが存在するのでX線構造解析できるような大きさの試料を得ることは困難とされています。したがって現時点では高分解能電子顕微鏡観察、電子回折法および粉末X線回折法等によって観測されたパターンに良く合うようなモデル構築が研究の重要な手段となっています。3次元ペンローズタイルの構造モデルとしては筑波大の小川泰氏による自己相似法を用いたモデルおよびフランスのデュノーとカツによる6次元超立方格子投影法によるモデルが知られています。高次元空間からの投影といっても直観的に理解し難いので2次元の正方格子を1次元に投影してできる1次元準結晶格子で考えてみましょう(図6)。2次元の正方格子を斜線で示した帯状領域に制限して傾き $\tan\theta$ の直線上へ投影すると長さが $\cos\theta$ と $\sin\theta$ から成る1次元格子が得られます。 $\tan\theta$ が有理数なら点が周期的に並び無理数なら周期性を持

図6 2次元正方格子の投影による1次元準結晶格子



ちません。これは2次元空間を2つの1次元空間に分解したことに相当し、投影してできた準結晶格子をタイル空間(E)、これと直交して格子点を制限する帯状領域の中をきめる空間をテスト空間(E')と呼ぶことにします。投影をn次元の超立方格子に適用すれば2次元、3次元の準結晶格子はそれぞれ2次元、3次元のタイル空間をn-2次元、n-3次元のテスト空間に分けることに相当します。投影法によって8回対称を生ずるような3次元準結晶格子を求めてみると、その基底ベクトルは立方8面体上

図7 立方8面体上の7本の基本ベクトル



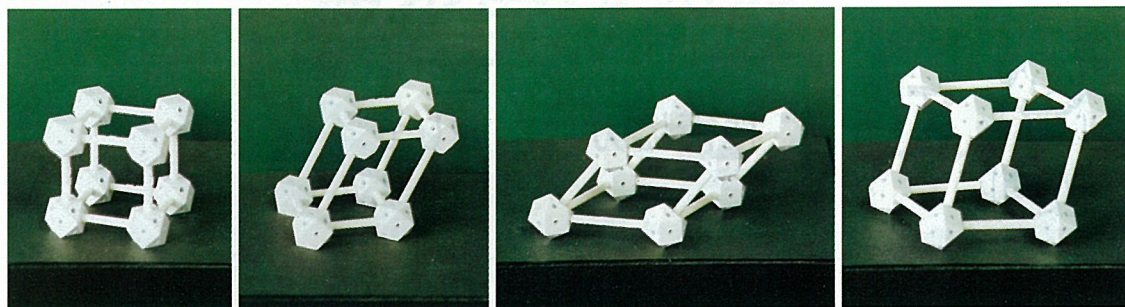
の3本の4回軸と4本の3回軸上に分布して計7本となり、その大きさはそれぞれ1と $\frac{\sqrt{6}}{2}$ となります(図7)。即ち7次元空間の超立方体を3次元へ投影した立体となり、その単位胞は7本の基本ベクトルから3本をとる独立な組合せを考えるので4種類あることが分りました(図8-a~d)。これらの単位胞を用いて3次元の準結晶を構築すると写真に示すような凸18面体、花型凹14面体および菱形12面体が得られます(図9-a~c)。花型14面体の3回軸と4回軸の凹面にはそれぞれ凸18面体と菱形12面体が嵌合して3次元空間を非周期的に充填してゆきます。このような関係は正20面体対称の30面体と花形12面体に対応します(図10-a,b)。写真から分るようにこの構造には8回対称軸があるのではなく4回軸方向からの投影や切断面が8回対称を示すことが判明しました。

さてNi-Cr-Si合金はこのような構造を持っているのでしょうか。中国のグループの研究によれば、この合金は2次元8回対称準結晶格子が層状になり、層内でマイクロドメインが形成されています。特にモデルに存在する筈の3回対称が回折像に観測されていないので構造は異なっていると考えられます。しかし今迄の経過を見ると私達が求めた立方8面体の対称を有する準結晶もどこかに存在するかも知れません。

なお、この研究は当所情報科学研究室の相馬嵩副主任研究員、結晶物理研究室の伊藤正久研究員およびユニークデザインスタジオの別宮利昭氏と共同で実施したものです。また、図4作成に当たっては、電子計算機室の御協力を頂きました。関係各位に厚く御礼申し上げます。

結晶物理研究室 研究員 渡辺 泰成

図8 立方8面体対称準結晶の4種類の単位胞



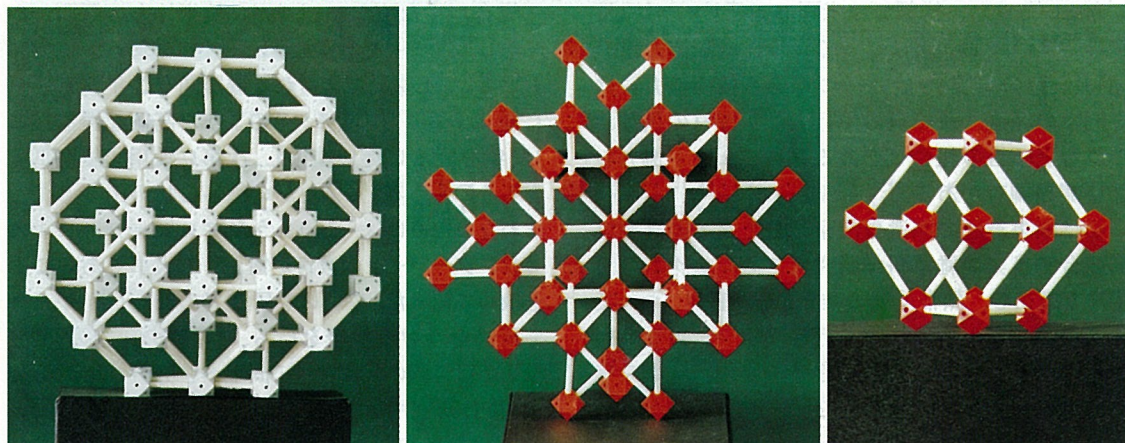
(a)立方体

(b)正方平行6面体

(c)菱形平行6面体

(d)菱面体

図9 立方8面体対称準結晶格子の三つの多面体

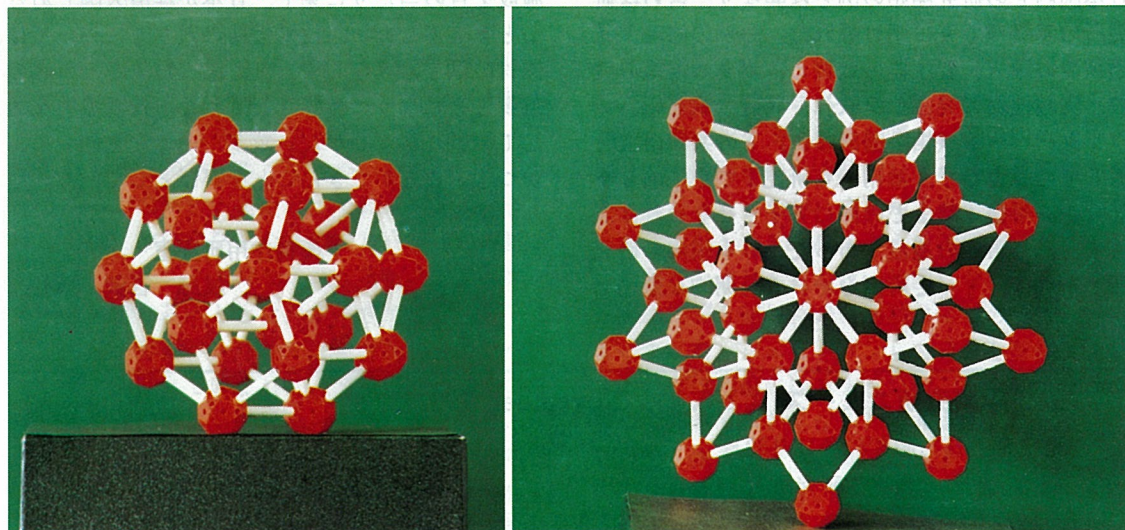


(a)凸18面体

(b)花形凹14面体

(c)菱形12面体

図10 正20面体対称準結晶格子の二つの多面体



(a)凸30面体

(b)菱形凹12面体



技術協力に参加して

日本の政府開発援助（ODA）は1986年は58億ドルで、GNP比や国民一人当たりの援助額は他の先進諸国に及ばず、贈与比率は18ヶ国中最下位である。しかし、総額では米国の98億ドルに次ぐ世界第二位の援助大国になっている。国際協力事業団（JICA）の事業内容の一つである技術協力には専門家の派遣、研修員の受け入れ、機材の供与、これら三項目の組合せであるプロジェクト協力および開発調査がある。

私は同事業団の派遣専門家としてタイ国農業協同組合省農業局雑草科学研究所プロジェクトに三年余り滞在し、熱帯地域の雑草とその制御について、タイの研究者と共同研究を行なう機会に恵まれた。タイの年平均気温は27～28℃であるが、乾期の後半3月から4月頃は猛暑となる。先輩達の例に習い、日頃から心身を鍛え、かつ、コレラ、破傷風、肝炎、狂犬病の予防注射をうけたものの、初めての長期滞在でもあり、不安感がないわけではなかった。日本国内での研究開始の例とは異なり、言わば研究所の基礎づくりに明け暮れた。井戸の修理、濾過装置の購入、変圧器の取替え、ガラス温室の建設、実験機材の発注と受入れ、設置、試運転、カウンターパート（相手国研修員）との共同研究を通しての教育など、雑用から研究までを午前8時30分から午後4時までの間に完了させなければならず、難行苦行の連続であった。日本国内の研究所であれば、もっと時間をかけて長期的な整備を

行っただけで、研究の向上発展を目指すのが普通であろう。農学の研究の初期段階では物差しとはかりだけでも立派な基礎データの蓄積が可能である場合が少なくない。しかし、技術協力の期間があらかじめ定まっているために、プロジェクト協力においては、必要と考えられる機器類を3年位で一挙に購入することになる。そのような高価な機器類には、年を経るに従い損傷し、次第に使用頻度が低くなるものもある。うずたかい供与機材の山としてしまわないためには、このようなプロジェクトによるカウンターパートの教育が何よりも大事であることを改めて悟った。幸いにも研究者の80%以上が日本で研修をうける機会を持ち、その後の研究の発展、ひいては自国の食糧生産の向上へと努力している姿を、後日研究所を訪れた際にかいま見て、プロジェクト設立当初苦労したことなどは一挙に吹き飛び、安堵の胸をなで下ろした。

現地において、日本の援助で建設された多くの施設を目の当たりに見て、日本が経済大国であることを実感したが、技術援助のあり方については、機材の供与のみならず、上で述べた教育・研修の重要性を私なりに痛感させられた。技術協力を通して筆紙に尽くしがたい数多くのことを経験し、かつ学ぶことができたことを喜びとしている。

薬剤作用研究室

技師 百武 博

理化学研究所ニュース No. 95, November 1987

発行日・昭和62年11月30日

編集発行・理化学研究所

編集責任者・佐田 登志夫

問合せ先・開発調査室（内線 2303）

〒351-01 埼玉県和光市広沢2番1号

電話 (0484) 62-1111 (代表)