

《子供たちに聞かせてあげたいノーベル賞 2011》



The Nobel Prize in Chemistry 2011
Dan Shechtman

2011 年ノーベル化学賞
for the discovery of quasicrystals

準結晶の発見

2011 年のノーベル化学賞はイスラエル工科大学のダニエル・シェヒトマン特別教授（70）でした。

かつて固体の構造は結晶とアモルファスの2種類だとされていましたが、シェヒトマン博士は結晶でもアモルファスでもない第三の固体状態である「準結晶」を発見しました。

1982 年 4 月 8 日の朝、シェヒトマン博士は研究対象のアルミニウムとマンガンの混合物の原子配列を電子顕微鏡で観察していました。そこで博士が見ていたのは 10 個の点が同心円上に等間隔で並んでいる様子でした（下図）。この様子はそれまでの理論に明らかに反していました。



このとき顕微鏡で見ていたのは熱く溶かした金属を急速に冷やした塊に、電子を照射して得られる干渉縞¹のようなものでした。金属は温度の急激な変化によって原子がバラバラに集まった無秩序状態を作り出すはずでしたので、そこに電子を照射すると雑然とした屈折が起き、得られる干渉縞も規則正しくはならないはずでした。



Photo: Technion - Israel Institute of Technology

Dan Shechtman

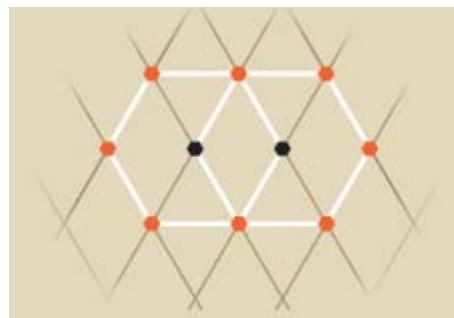
その予想に反して、見えているのは規則的な配列で、この映像は金属の原子が規則正しく配置されていることを示しています。規則正しくなることは異常なことではありません。ただ、この映像

¹光の波が格子を通過して移動する場合、それらは、防波堤の隙間を通過して移動する波浪と同じ方法で屈折します。格子の反対側に、波は半円となって広がり、他の波と交差します。波の凸と凹がお互いを強めたり打ち消したりします。

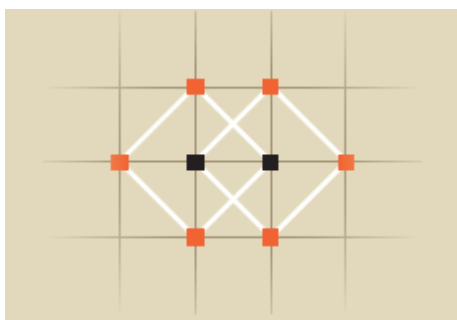
単色光源を使って干渉の実験をすると、干渉を成す成分波の振動の位相が同位相となる個所では光は強くなり、逆位相となる個所では光は弱くなる。このような条件は交互に生じるので明暗の縞模様が現れます。

[ブリタニカ国際大百科事典 小項目版 2009]

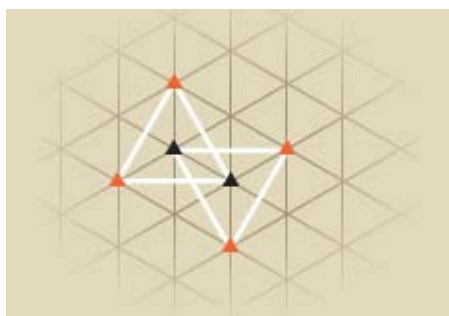
で異常なのは同心円上に「10個」の点があることで、それは結晶の知識の無い人が見ると美しく配列された原子のように見えます。ところが、結晶の専門家が見ると4個や6個ならばあり得るのですが、10個並ぶ結晶など、これまで誰も見たことがなく、理論的にもあり得ないはずのものでした。



結晶の中で原子がどのように並んでいるかのぞいてみると原子はその性質に依存したパターンを繰り返して配列しています。たとえば、ある原子を中心として原子同士の結合角度が90度ならば、ジャングルジムのパイプとパイプの接続部分に原子が配置されるような立体になります。



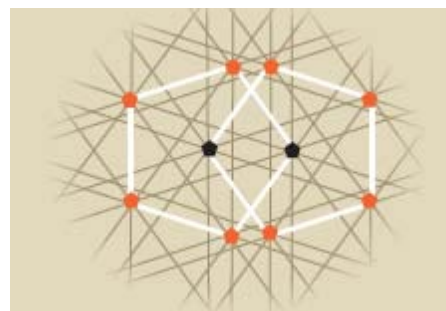
同様の規則正しい配列は原子3個で正三角形を作る場合にも成立します。



6個の原子が炭素で言えば六角形の亀の甲羅の形のベンゼン環のような配置を規則正しく作る場合なども存在します。

これらの例では原子が規則正しく配置されていますので、物質を回転させると同じ見た目に戻ります。原子が正三角形に配置されている場合は60度回転させるごとに同じパターンになりますし、ジャングルジム型は90度、ベンゼン環タイプは60度回転させると同じパターンになります。

けれど、原子5個の場合は原子同士の距離が違う部分があるので、繰り返しパターンを作り出すことが出来ません。繰り返しパターンが得られないということはこのような原子5個の結晶は作ることができないということです。



シェヒトマン博士は自分がこれまでの科学会の常識から外れる画期的な発見をしたことを確信しました²。

このデータを結晶科学者に説明すると、ことごとく結果を否定され、あるときは嘲笑され、所属

² このときシェヒトマン博士は観察結果を誰か別の人にも見て確認して欲しくて、廊下をのぞいて人を探したそうですが、誰もいなかったとのことでした。非常に珍しい実験データが得られたときは第三者に確認してもらうことは重要です。

していた研究所のリーダーからは結晶学の教科書を渡されて勉強しろとまで言われました。その騒ぎはついに、上司がシェヒトマン博士に対して研究グループを離れることを要求するに至り、たいへんやっかいなことになってしまいました。ところが、今回の結果に興味を持った同僚の研究者³が現れ、どのような原子の配列ならば今回のような回折像を造り出すのかについていろいろと考察し、1984年に学術雑誌Journal of Applied Physicsに投稿しました。ところが、それは直ちに拒絶され、論文は返却されてしまいました⁴。

けれど、ちらほらとシェヒトマン博士の研究に興味を持つ科学者が現れ、実験にミスがないかどうかの検討が詳細に行われ⁵、同じく1984年に学術雑誌Physical Review Lettersに論文を投稿したところ、今度はその結晶科学の最も根本的な事実（と思われていたこと）に対し問いを投げかける爆弾のような論文として世間に発表されました。その結果、今回の不思議な結果はより多くの研究者に知られることになり、シェヒトマン博士はより多くの批判を受けることになりました⁶。

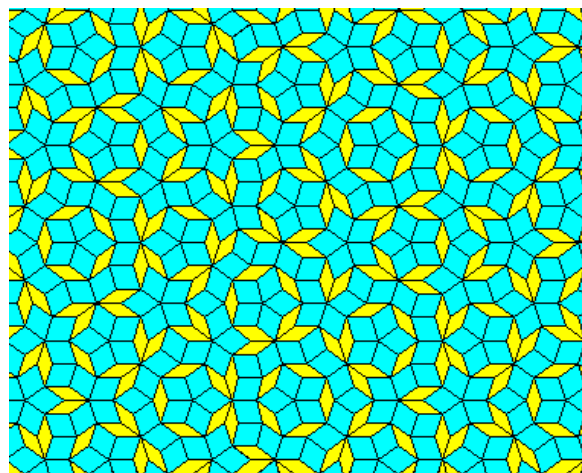
³ Ilan Blech

⁴ 学術雑誌に論文を掲載すると「エディター」と呼ばれる同分野の研究者が論文に目を通してその雑誌に掲載する価値のあるものかどうかを判断します。場合によっては自分の考えと異なっているというだけで掲載が却下されたりする場合があります。ですので、科学者はそれまで掲載されている論文の傾向などを把握して投稿する学術雑誌を選ばなければなりません。

⁵ Shechtman は知人で有名な物理学者 John Cahn を訪ねました。John Cahn はフランスの結晶学者 Denis Gratias に相談したところ、Gratias は彼自身が研究を進めていたら Shechtman と同じ方法で研究を進めていただろうと考えている、との答えを得ました。

⁶ けれど世界中の一部の結晶学者はデジャビュの瞬間を感じたといいます。彼らの多くは別の物質の分析をしているときに同様の回折像を得ていましたが、それは実験上の誤りとして処理していました。彼らは古い実験ノートの掘り返しを始め、

一方で、依然としてこの回折像を造り出すためには原子がどのように並んでいけばよいのかは謎のままでした。ここにヒントをもたらしたのは数学のモザイクタイル問題でした。ある限られた種類のタイルを使って美しい幾何学模様を作る一種の数学パズル問題が数学者の間で1960年ごろから流行していました。その最も美しい解は太いひし形と細いひし形のたった2種類のタイルだけで無限に繰り返しが広がるパターンを造り出すというもので、スペインのアルハンブラ宮殿やイランの寺院の門扉や天井を飾っているペンローズ・タイル⁷と呼ばれる一群の幾何学模様でした（下図）。

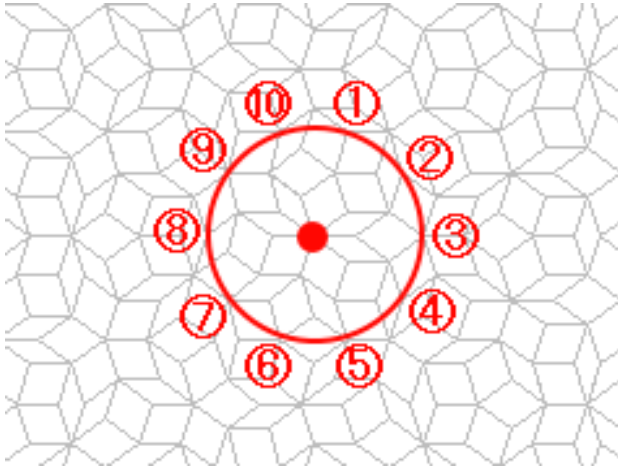


結晶学者アラン・マッケイはペンローズ・タイルのような幾何学図形が原子モザイクのようなパターンを形成することができるかどうかについて検討を加え、ある種のペンローズ・タイルの中

そしてすぐに8や12倍対称のような不可能なパターンが見つかり始めたといいます。

⁷ 1974年にペンローズ・Rが考案した準周期のタイル張り模様で、準結晶の基本概念。結晶学的な回転対称性をもつ正3、4、6角形なら単一要素で無限平面を隙間なく埋め尽くせる。正5角形ではどうなるか、周期性を拒絶するタイルの組合せの最小要素数はいくつか、という問題に対するペンローズの最初の解は、正5角形を含む4要素であった。本質的には同等だが、結晶との関係では、2種類の菱形を基本要素とした方がわかりやすい [株式会社岩波書店 岩波理化学辞典第5版]

の線の交点に原子を配置したとして、そこに仮想の円を描くと円周上に 10 個の交点、つまり原子が配置されるパターンがあることに気がつきました（下図）。



幾何学的検討と電子顕微鏡による観察結果が見事に結びつき、1984 年のクリスマスイブにこの結晶を既存の結晶でもない、アモルファスでもない、準結晶と名付けた論文が発行されました。

準結晶は特殊な原子配列のために⁸、性質も特殊で、熱も電気も通しにくく、表面に汚れがこびりつきにくくなっています。熱を伝えにくいという性質は熱を電気に変換する熱電材料として有用で自動車やトラックの廃熱から電気を作る研究などが行われていますし、フライパンの表面加工、省エネルギーの発光ダイオードなどについても研究されています。

【結晶の定義の改訂】

この新たな発見は 1992 年に国際結晶学連合に結晶の状態の定義を変更させました。それまでは結晶は、「規則的に順序づけられ繰り返す三次元立体構造で構成原子、分子あるいはイオンがパツ

⁸ 1982 年のそれらの発見以来、何百もの準結晶が世界中の研究所で合成されました。けれど 2009 年の夏に東ロシアの Khatyrka 川で準結晶の鉱物が発見されるまで、自然界では準結晶はみつかっていませんでした。

クされる物質」として定義されました。新しい定義は「本質的に個別の回折図がある任意の固体」になりました。この定義はより広く、他の種類の結晶が将来発見される可能性を考慮に入れています。

【準結晶と黄金比の不思議な関係】

準結晶および幾何学的モザイクの両方に共通する魅惑的であり不思議でもある点は、黄金比つまり、数学的定数 τ （タウ）が何度も繰り返してあらわれるということです。例えば、ペンローズのモザイク中の細い菱形と太い菱形の数の比率は τ （タウ）です。同様に、準結晶中の原子の様々な距離の比率は、常に τ （タウ）と関係があります。

数学的な定数 τ （タウ）は、13 世紀のイタリアの数学者フィボナッチが考え出した数列によって記述されます。この有名な数列は数はそれぞれ 2 つの前の数の合計で、たとえば次のようになります。1、1、2、3、5、8、13、21、34、55、89、144。フィボナッチ数列のより大きい数字で割り算をする（たとえば $144 \div 89$ ）と黄金比に近い数字が得られます。

【ノーベル賞について】

ダイナマイトの発明者として有名なスウェーデンの応用化学者、ノーベルがダイナマイトで築いた富を原資に 1901 年に設定された国際的な賞です。ダイナマイトで多くの人命が失われたことから、人類の幸福に具体的な貢献をした人に贈られます。賞は、化学賞、物理学賞、医学生理学賞、文学賞、平和賞、経済学賞の 6 分野に分かれます。受賞者にはノーベルの遺産から得られた利息や運用益で賞金が支給されます。受賞者の決定は物理学賞、化学賞、経済学賞はスウェーデン王立科学アカデミーが、医学生理学賞はカロリンスカ医

学研究所が、文学賞はスウェーデン・アカデミー
が、平和賞はノルウェー議会が行います。