

水晶や雪の結晶など、我々の目に見える結晶の美しさは分子や原子が規則正しく並んでいることから生まれる。

そしてその「規則正しさ」には数学的な美しさが隠されている。

結晶格子、その未知なる可能性について、化学者と数学者、それぞれの視点から語っていただいた。

(2010年12月3日、第20回理学懇話会より)

五角形の雪はつくれるか

松本正和 岡山大学大学院自然科学研究科 准教授

五角形の結晶はつくれるのか

雪は、六花ともよばれ、美しい六角形の結晶で知られていますが、雑誌やディスプレイのデザインでは、五角形や八角形の雪を見ることがあります。氷や雪の研究者は、デザイナーが描いた五角形の雪の結晶を見ると、「また間違っただけを描いている」と笑うのですが、本当にこういう雪はありえないのでしょうか。我々の生活している環境では、たまたま雪は六角形ですが、遠い宇宙のどこかには、圧力や温度が違う環境があって、そこでは雪は五角形なのかもしれません。本当に五角形の結晶をつくることはできないのか、あらゆる可能性を考えてみたいと思います。

雪の結晶について考える前に、そもそも五角形の結晶はつくれるのでしょうか。答えはいエスでありノーでもあります。

まずは、五角形の結晶がつかれない理由を説明しましょう。結晶とは、原子が周期的に並んだ構造です。周期的に並んだ構造は、ある角度回転すると、元の構造に重ねることができ、回転しても元の構造に重なる性質のことを、回転対称性とよびます。

結晶の回転対称性には、6回対称性以外に、4、3、2回の対称性があり、それぞれ60、90、120、180度回すと元の格子に重なります。回転しても元の格子に重ならない、回転対称性のない構造というものもあります。



Masakazu Matsumoto

1967年生まれ、1995年総合研究大学院大学大学院数物科学研究科博士課程中退。名古屋大学助手、同助教を経て2010年より現職。専門は分子動力学の理論的研究。とくに、水および水溶液系の基礎物性の解明。多数の分子が関与する複雑な現象を、過度に単純化することなくとらえる解析手法を追究している。

では、5回対称性はどうか、という、結晶の点の間隔をどんなに調節しても、72度回転して元の格子に重なるような格子をつくることはできないことが幾何学的に示されます。

ところが、イスラム寺院を飾る多種多様なタイルングの中には、変わったタイルングが見つ

かっています。イランのイスファハンにあるこの寺院のタイルングには、至るところに五角形や十回対称性が見られる一方、通常のタイルのような、周期構造が見えません。かといって、同心円状の模様のように、どこかにタイルングの中心があるわけでもありません(図1)。

このようなタイルングは、ペンローズ^{*1}によって再発見され、ペンローズ・タイルングという名で広く知られています。ペンローズ・タイルングでは、2種類の菱形のタイルが、ある規則に沿って、整然と並んでいます。決して周期的な構造にはなりません。こういうタイルングを準周期タイルングといいます。準周期タイルングでは、2種類のタイルはランダムに並んでいるように見えますが、必ず5つの方向のいずれかを向いています。

この図形はどういう意味をもつのでしょうか。ペンローズ・タイルングの規則性に従って、原子を並べることができれば、その物質は巨視的な5回対称性や10回対称性をもちます。このような物質は、準結晶とよばれています。そんなに都合よく原子を並べることができるのでしょうか。実は、1984年に、シェヒトマン^{*2}は、実際に5回対称性をもつ準結晶を現実の合金でつくってしまいました。現実にはこのような物質がつけられたことで、結晶学は大きな

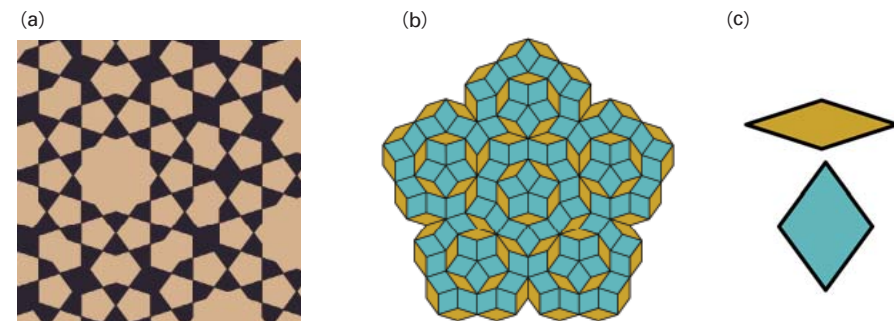


図1 イスファハンの寺院のタイルングとペンローズ・タイルング
(a)イスラム寺院のタイルング。正五角形のモチーフが随所に現れる。(b)ペンローズ・タイルング。(c)2種類の菱形タイル。2辺のなす角度はどれも $180 \div 5 = 36$ 度の倍数である。

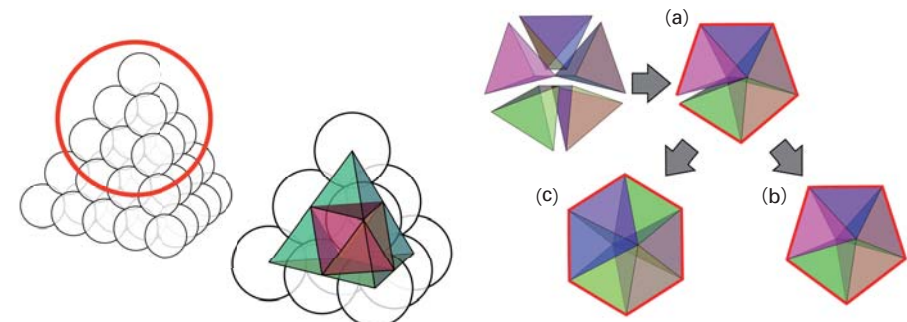


図2 最密充填構造
球を最も密につめあわせた構造(最密充填構造)は、正四面体(緑)と正八面体(赤)でできている。

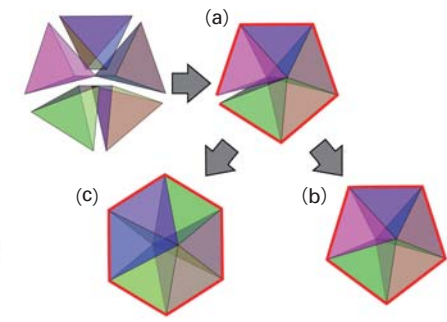


図3 ギャップのある双五角錐、双五角錐、双六角錐
(a)正四面体を5つにつけるとすきまができてしまう。(b)外周の辺(赤線)を少し伸ばして、すきまを埋めると双五角錐になる。(c)外周の辺を少し縮め、もう1つ四面体を入れると双六角錐ができる。



衝撃を受け、またこの発見によって大きな飛躍を遂げました。その後、数々の合金で準結晶が発見され、現在では100種類も知られています。

準結晶の構造を考える

準結晶の構造の中で、原子がどんなふうに並んでいるかを見てみましょう。

金属などの結晶のかたちを決めるのは、原子の「つめあわせ」です。一番簡単なケースとして、球のつめあわせを考えます。最もすきまが小さくなるように、三角形に球をつみあげたかたちを最密充填構造とよびます(図2)。

この最密充填構造を分解すると、球が正四面体型に4つ組み合わせられている部分と、正八面体型に6つ組み合わせられている部分が混在していますが、厳密には、正四面体のほうが、すきまが少しだけ小さいのです。

それでは正四面体だけで空間を埋めつくすことができたら、超最密充填構造ができるのではないのでしょうか。

しかし、この構造には無理があります。正四面体をあわせていくと、2面角が70.5度なので、5個で352.5度になり、少しギャップができます。このギャップは、四面体をどんどんはりあわせていくほど開いていき、つなげればつなげるほど、ごまかせなくなります。このため、正四面体では空間をうめつくすことはできません(図3)。

*1 R.ペンローズ(1931-) イギリスの数学者。

*2 D.シェヒトマン(1941-) イスラエルの科学者。

このギャップを克服するために、四面体をすこしだけ歪めてもいいことにしましょう。1つは、すこしだけ辺を伸ばすことを許せば、双五角錐がつけれます。もう1つは、逆に辺を少し縮め、ギャップに四面体を1つ余分に押しこむと、双六角錐もつけれます。双五角錐と双六角錐をうまい比率で組みあわせると、ギャップをつくることなく、四面体だけをつめあわせた結晶構造をつくることができます。このような構造のことを、四面体充填構造とよびます。

四面体のかたちを歪めるということは、辺の長さがまちまちになるということです。2種類以上の大きさの球を組み合わせるほうが、つめ合わせがよくなることとなります。実際、四面体充填構造は、合金の構造でよく見られる構造です。また、双五角錐と双六角錐の

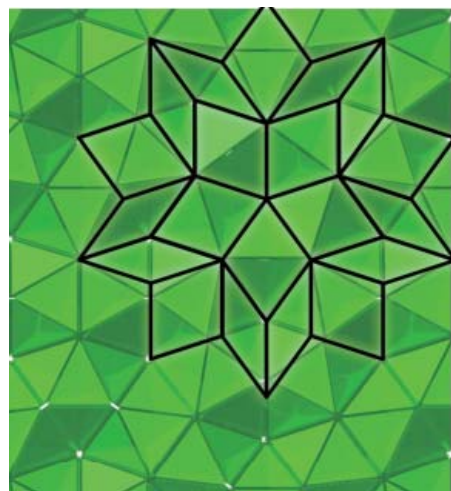


図4 四面体によるペンローズ・タイリング
双五角錐と双六角錐をうまくつめあわせると、ペンローズ・タイリング(太線)を模倣することができる。現実の原子の大きさにより、理想的なタイルのかたちから多少ずれる。



位置をうまく選ぶと、ペンローズ・タイリングをつくることもできます(図4)。これが、準結晶合金の基本的な構造です。

五角形の結晶はつくれるのか、という質問の答は、幾何学的な理由では五回対称性結晶は不可能ですが、合金のような準結晶を考えれば五回対称性の構造は可能、ということになります。

氷の準結晶はつくれるか

五回対称性をもつ構造は、ある特殊な条件ではつくれることもあることはわかりました。しかし、氷でそんなかたちをつくることはできるのでしょうか。

氷の結晶には、圧力によっていくつもの種類が存在しますが、もちろん、五回対称性をもつ準結晶はこれまで見つかっていません。そのような構造を理論的に予測するために、まず、普通の氷の中で、水分子がどんなふうに並んでいるかを見てみましょう。実は、氷の構造は、さきほど紹介した最密充填構造と深い関係があります。最密充填構造には、4つの球が四面体型につまっている部分と、6つの球が8面体型に合わさっている部分が

あります。この四面体の2つに1つを選んで新しい球を追加すると、氷の構造ができます。これはダイヤモンド構造ともよべれます。

これと同じ要領で、四面体充填準結晶構造の四面体のいくつかに球を追加することで、準結晶氷構造をつくれるのではないかと考え、いろんな可能性を試してみました。しかし、残念ながら、今のところそのような構造をデザインすることには成功していません。水だけで、準結晶をつくるのは難しそうです。

メタンハイドレートの可能性

発想を変えましょう。これまでに見つかった準結晶は、必ず2成分以上の合金です。それなら、水と何か別の混ぜ物といっしょに凍らせれば、準結晶になるのではないかと考えました。しかし、これも一筋縄ではいきません。

食塩のように、水によく溶けるものでも、氷が凍るときには必ず溶質は排除されて水だけの結晶ができてしまいます。水に少し他の分子が混ざった結晶は、通常つくれません。

ところが、水にはまったく溶けないのに、水といっしょに結晶になる物質が存在します。それはメタンハイドレートです。メタンハイドレート

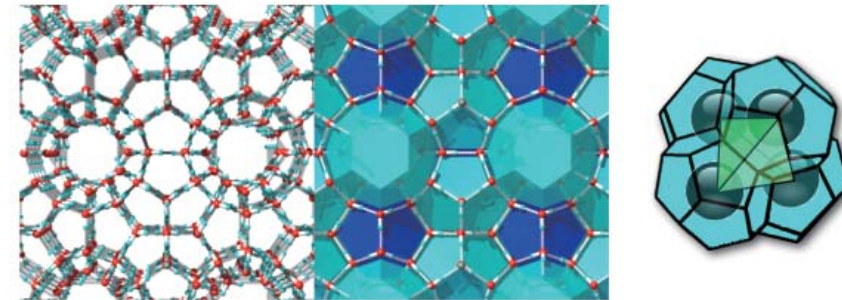


図5 ハイドレートの構造
左図は水分子の配置を、中図は水の酸素結合ネットワークがかたちづくるカゴ構造を示す。それぞれのカゴにメタン1分子が含まれる。右図はカゴの立体的なつめあわせ状態を表している。4つのカゴが四面体型につめあわせられている。

は、水分子約6に対しメタン1の割合でいっしょに凍ったものです。メタンハイドレートに含まれているメタンガスの量は、炭酸水に溶けている二酸化炭素の量の、実に100倍にもなります。ガス分子の密度でいえば、ガスボンベ(150気圧)に匹敵するほどの量です。天然のハイドレートは、雪か霜のような真っ白の固体ですが、実験室で時間をかけて結晶化させると、きれいな透明の単結晶をつくることができます。

水とメタンはどんな風に結晶をつくっているのかを説明します。

この結晶の中で、水分子同士は水素結合でつながって、多面体型のカゴ構造をつくっています。それぞれのカゴに、黒い球で示したメタン分子が1つずつ含まれています。ここで大事なことは、メタンを包むカゴが、全部四面体型に組み合わされているということです(図5)。それぞれのカゴにメタンが1分子ずつ入っているので、メタン分子の位置に注目すると、四面体充填構造になるということです。

たとえば、メタンハイドレートの結晶の中で、メタン分子の配置は、合金の結晶構造で

いえば、A15とよばれる四面体充填構造と同じです。四面体充填構造は、合金のデータベースをさがせばほかにもいくらでもあります。理論的には、どんな四面体充填結晶構造からも、ガスハイドレートの結晶構造をつくりだすことができます。

そして、四面体充填構造の合金の中には、準結晶もありますから、この合金の原子の位置にガス分子を並べ、それを囲むように水分子のカゴをつくれれば、準結晶のハイドレートをつくることはできるはず(図6)。現実そんな構造がありえるのかを確かめるために、コンピュータシミュレーションで、合金の構造から、準結晶ハイドレートの構造をつくり、安定性を予測しました。

計算の結果、この構造は、最安定構造にはなりませんが、別の最安定結晶に次ぐ、準安定構造になりうるということがわかりました。

通常の方法で結晶をつくると、必ず最も安定な結晶が生成しますから、準安定構造を実際につくるためには、実験上の工夫がいろいろ必要になります。実際の製造方法については、まだ研究途上ですが、いずれは

五回対称性をもつハイドレートの透明準結晶はつくれるだろうと見込んでいます。

五回対称性をもつ氷をつくって何かの役に立つのか、と必ず聞かれます。私は3つの答もっています。

1つは、未知の物性の発見です。合金の準結晶は、熱伝導性が低く、非常に固くて強靱、電気抵抗が非常に大きいといった、通常の結晶にはない性質をもちますが、準結晶ハイドレートがどんな性質を持つかはまだわかりません。

2つめは、結晶構造設計の可能性です。準結晶を実現する方法を見つけだすことで、結果的に、ハイドレートの結晶構造を自在につくりわける技術が得られます。実用的にはこれが最も重要です。

そして最後が、常識への挑戦です。準結晶ハイドレートは、誰もまだ見たことがないものですから、それを理論で予測し、実験で実際につくることができれば大きな驚きです。氷が五回対称性^{*3}をもつわけがない、という常識を打ちやぶることこそ理学の使命と私は考えています。本日はご静聴ありがとうございました。

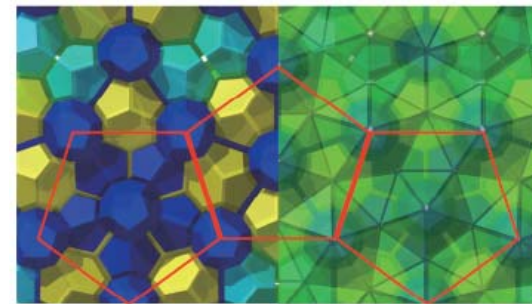


図6 準結晶ハイドレートの構造

左半分には、カゴのつめあわせ方が描かれている。右半分には、図4を重ねた。正五角形の局所構造がわかりやすいように、赤い補助線を引いた。

*3 五回対称性

今回の理学懇話会の質疑応答において、樋口敬二名古屋大学名誉教授より、正五角形以外の広い意味の五角形の結晶が存在することが紹介された。(Contributions from Inst. LowTemp. Sci., Hokkaido Univ. 1957)