

# 美しく複雑な秩序

Keyword: 準結晶

## 1. 準結晶とは

1982年4月8日、液体急冷で得たアルミニウム・マンガン (Al-Mn) 合金の準安定相を透過電子顕微鏡で調べていたイスラエルの金属学者 Dan Shechtman (Israel Institute of Technology) は、それまでの常識では考えられない回折像を観察した。それは、10回の回転対称性を持つ明瞭な回折斑点像であった(図1)。10回回転対称は結晶の並進対称性と両立しない対称性だが、明瞭な回折斑点は、構造に長距離秩序があることを示している。Shechtman は、様々な方位から観察することで、この合金が正20面体と同じ回転対称性を持つことを明らかにした。<sup>1)</sup> この常識を覆す構造の物質は、結晶でもアモルファスでもない第3の固体として「準結晶」と名付けられた。<sup>\*1</sup> Shechtman の発見した準結晶は、今日正20面体相とよばれる準結晶の一つで、この発見に対し2011年のノーベル化学賞が授与された。正20面体相では、その対称性を反映して、ときに花弁状に成長した美しい固体(ナノフラワー)が得られる(表紙)。

正20面体相は、あらゆる方向に原子が準周期的に配列した3次元準結晶であるが、準周期構造を持つ原子面が、面の法線方向に周期的に積層した2次元準結晶も存在する。2次元準結晶には、準周期面の回転対称性に応じて、正8, 10, 12角形相などがある。なお、並進対称性と相容れない長距離秩序構造を準周期構造と言ひ、これに加えて2, 3, 4, 6回以外の回転対称性を持つ場合を準結晶構造と呼ぶ。

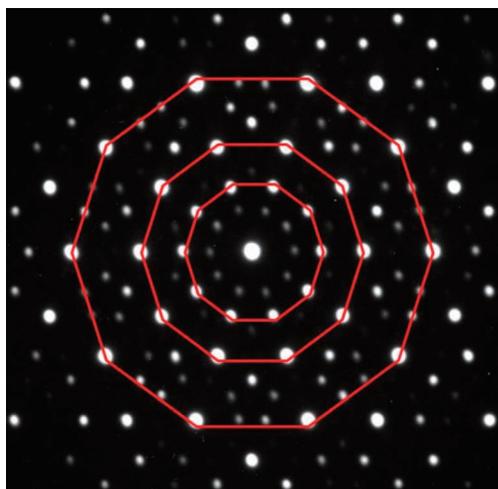


図1 正20面体相 Al-Mn の電子線回折像。(提供: 蔡安邦(東北大))

## 2. 原子はどこに?

準結晶は、周期性がない上に2種類以上の元素からなり、しかも多くの場合ケミカルディスオーダー(異種の元素が同じサイトを確率的に占める状態)が存在するので、その原子構造を決定することは大変難しい。

一般に、準結晶の構造は、骨格としての準周期格子とそれを修飾する原子クラスターの組み合わせで記述される。2次元準結晶の正10角形相における準周期格子は、2種類の菱形による平面を隙間なく、かつ非周期的に充填して得られるペンローズ格子である。

正20面体相準結晶の場合、準周期格子はペンローズ格子の3次元版とも言うべきもので、2種類の菱面体を単位胞とする、3次元空間の非周期充填構造である。原子クラスターは、複数の多面体からなる多重殻構造になっており、殻構造の異なる複数の型が知られている。このうち Tsai 型クラスターは、図2に示すような5つの殻から構成されている。

Tsai 型クラスターを持つ典型的な準結晶に正20面体相カドミウム・イッテルビウム (Cd-Yb) がある。その特徴は、第3殻の12面体を Yb が、それ以外の殻を Cd が占めており、ケミカルディスオーダーが全くないことである。しかも、30個の Tsai 型クラスターが集まって1つの切頭12面体 (Tsai 型クラスターの第4殻の多面体) を構成し、それがさらに30個集まってより大きな切頭12面体を成すという、複雑ではあるが美しい階層構造を持つことが判っている。この合金は、2つの元素が X 線で良く識別できるという好

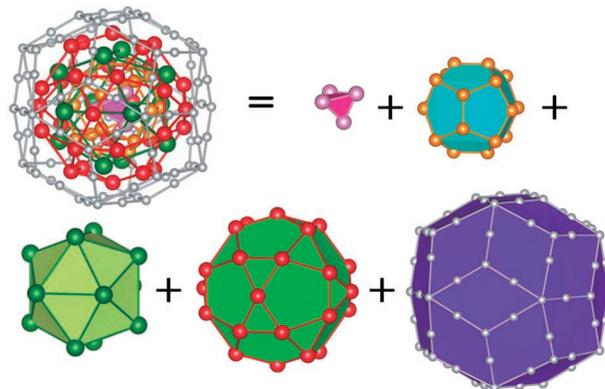


図2 Tsai 型クラスターの多重殻構造。内側から4面体, 12面体, 20面体, 切頭12面体, 菱形30面体の5重構造。(提供: 野澤和生(鹿児島大))

条件も重なり、構造が最も精度よく解明されている準結晶である。

### 3. 安定性の起源

周期性のない準結晶の構造が、どうして安定なのか。この問題を考える上で、準結晶の探索がこれまで Hume-Rothery 則に従って戦略的になされたという経緯がヒントになる。これは、特定の結晶構造を持つ合金は、1 原子あたりの平均価電子数 ( $e/a$ ) が特定の値を持つとき出現しやすいと教える経験則である。例えばアルミニウム・パラジウム・マンガン (Al-Pd-Mn) 系の準結晶では、 $e/a=1.75$  を保ったまま 3 元素の種類と組成を調整することで、数多くの関連する準結晶が発見された。

一般に、Hume-Rothery 則に従う合金では、ブリルアンゾーンの境界でエネルギーギャップが生じて状態密度が変調され、エネルギー的に有利になる位置にフェルミ面が来ることで構造が安定化すると考えられている。準結晶でもこのような機構が働いていると考えられる。実際、多くの準結晶で、電子比熱や光電子分光の測定でフェルミ準位付近に状態密度の落ち込み (擬ギャップ) が観測されている。<sup>\*2</sup>

一方、このような金属電子論的描像とは異なる、共有結合性の寄与を示す実験結果も同じ準結晶において得られており、共有結合に基づく安定化の機構も提案されている。現在、準結晶合金は金属結合と共有結合が共存した系とみなされており、安定性の議論は未だ決着していない。

### 4. 準結晶から複雑秩序へ

近年、非金属物質系でも準結晶構造が次々と発見されている。それに伴い、準結晶研究は複雑秩序、すなわち準結晶構造およびそれに近似する長距離秩序に関する、物性から応用技術までを総合的に扱う複雑秩序研究へと進化した。

これまでに準結晶構造が自発的に出現することが確認された複雑秩序構造物質としては、デンドライト状液晶、ポリマーブロック共重合体、2 元ナノ粒子コロイド、メソポーラスシリカ、ペロブスカイト酸素欠損薄膜<sup>2)</sup> が挙げられる。このように相互作用の大きさや空間スケールが異なる様々な系で準結晶が出現することで、安定化の起源の議論に新たな視点が加わり、また準結晶構造との関係を議論すべき物性も豊富になった。現在、半導体、クラスレート化合物、イオン液体などでも準結晶構造が探索されている。

一方、単一の物質を準結晶的なポテンシャル上に強制的に並べることで、準結晶構造の物性をより制御された系で調べようという研究もある。こうした考えに基づくものに、準結晶合金の準周期表面をテンプレートとして用いた単元

素金属薄膜<sup>3)</sup> レーザー光で作った 10 回対称干渉パターン上の帯電ポリスチレンコロイドなどの研究が挙げられる。

複雑秩序構造が応用された技術としては、放射光施設では電子ビームの高調波制御のために準周期アンジュレータが実用化されている。また、フォトニック準結晶は、完全フォトニックバンドギャップを持つ光制御素子として期待されている。合金系では、準結晶合金の脆性や構造の特徴を利用した準結晶触媒、熱電特性を利用した熱スイッチや熱ダイオードの研究が注目されている。

準結晶構造に本質的に由来する物性を明らかにすることも、準結晶研究の重要なテーマである。これまでに電子物性・力学物性に関わる多数の研究があるが、真に準結晶特有とみなせる物性は観測されていなかった。ところが最近、希土類元素が中間価数状態にあり磁性を持つ準結晶、正 20 面体相アルミニウム・金・イッテルビウム (Al-Au-Yb) が発見され<sup>4)</sup> 磁化率の測定で量子臨界現象が観測された。その独特な振る舞いは、準結晶特有の電子状態に由来するものとして注目されている。<sup>5)</sup> 今後、複雑秩序における強相関電子系や準周期磁気フラストレーションなどの研究が発展していくことが期待される。

本稿で、準結晶研究の課題と近年の多様な分野への発展を理解していただければ幸いである。より詳しい解説および元論文については文献 6 を、最近のトピックは、ノーベル賞受賞を記念して編まれた雑誌の特集号 (文献 7) を参照されたい。文献 2~5 は、これらに含まれない最新の成果である。

#### 参考文献

- 1) D. Shechtman, *et al.*: Phys. Rev. Lett. **53** (1984) 1951.
- 2) S. Förster, *et al.*: Nature **502** (2013) 215.
- 3) H. R. Sharma, *et al.*: Nat. Commun. **4** (2013) 2715.
- 4) T. Ishimasa, *et al.*: Philos. Mag. **91** (2011) 4218.
- 5) K. Deguchi, *et al.*: Nat. Mater. **11** (2012) 1013.
- 6) 竹内 伸, 枝川圭一, 蔡 安邦, 木村 薫: 『準結晶の物理』(朝倉書店, 2012).
- 7) P. A. Thiel, *et al.*: Israel J. Chem. **51** (2011) 1141.

下田正彦 (物質・材料研究機構)

(2013 年 11 月 25 日原稿受付)

\*1 今日では、国際結晶学会による結晶の定義が「本質的に離散的な回折斑点を示す固体」と改定され、準結晶も結晶として扱われるようになっていく。

\*2 周期性がない準結晶には、ブリルアンゾーンは存在しないが、回折像に現れる強いピークに基づいて「擬ブリルアンゾーン」を定義することができる。