

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 1 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630290

研究課題名(和文) Mg-Al系合金における立方対称準結晶の探索

研究課題名(英文) A search for quasiperiodic cubic crystals in Mg-Al alloys

研究代表者

阿部 英司 (Abe, Eiji)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：70354222

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：準結晶は原子の準周期的配列により構築されるが、その物理的起源は周期性と相容れない特異な回転対称性(例えば5回回転対称性)に起因すると考えられてきた。本研究では、急冷凝固したMg-60at%Al合金において、通常の立方対称を持つ準周期結晶(準周期立方結晶)が形成されることを、電子回折図形の高次元結晶解析、および高分解能電子顕微鏡による構造直接観察を通して、実験的に検証することに初めて成功した。この実験事実は、原子の準周期秩序構造が特異な回転対称性に強いられてではなく、原子間相互作用そのものから発生することを示す重要な結果となる。

研究成果の概要(英文)：Quasicrystals are constructed by quasiperiodic arrays of atoms, and their physical origin has been attributed to the unique rotational symmetry (e.g., five-fold rotational symmetry) that is incompatible with conventional periodic order. In the present study, we show that, for the first time, the quasiperiodic atomic structure occurs with a normal cubic symmetry (i.e., quasiperiodic cubic crystal) in a rapidly solidified Mg-60at%Al alloy, based on hyperspace crystallography analysis of the electron diffraction patterns and the direct structure observations by high-resolution electron microscopy. The present observations suggest that the quasiperiodic order is governed not by underlying specific symmetry but perhaps by intrinsic interactions between the atoms/molecules, providing an important hint on the hierarchical principle how the atoms build up periodic/apperiodic materials.

研究分野：材料科学

キーワード：準結晶 電子顕微鏡 結晶学 原子配列 マグネシウム合金 複雑合金相

1. 研究開始当初の背景

2011年のノーベル化学賞に輝いた準結晶は、結晶・アモルファスに次ぐ第3の固体構造として確立されるに至った。準結晶の発見は、周期構造をベースに確立された物質科学に大きなパラダイムシフトをもたらしたのである。周期配列こそが原子構造の最も調和・安定した状態を与える、という描像は、いわば物質科学者の長年の思い込みに過ぎなかった。シェヒトマン博士らによる最初の準結晶相発見の直後から、爆発的に多数の報告が相次ぎ、現在では100種類以上の合金系や、さらには高分子系においてさえも準結晶形成が確認されるに至っている。

準結晶が物質に普遍的な形態であることは確立されたが、それは同時に「準結晶はなぜできるのか？」という、物質科学の大きな課題をもたらした。準周期秩序は、数学的には無理数で規定される2つの長さスケールの非周期秩序配列によりあらわされる。代表的な例としてフィボナッチ列があるが、ここでは黄金比 $(1+\sqrt{5})/2$ を持つ二つの長さが厳密な準周期秩序に沿って配列している(図1)。実際の原子系を考えたとき、無理数比の長さスケールを自発的に産み出す原子間相互作用が考えにくい。準結晶の形成には無理数秩序を強いる特異な回転対称性が不可欠要素と考えられてきた。すなわち、並進性と両立しない回転対称性によって非整合秩序(無理数秩序)が強られるため、準結晶形成のための物理的起源を与えると考えられてきたのである。急速凝固 Al_6Mn 合金中に最初の正20面体準結晶が発見されて以来、これまで実験的に見いだされた準結晶相は8回・10回・12回回転といった、並進性と相容れない特異な回転対称性を持つものが殆どであった。ごく数例、通常回転対称を持つ準結晶相(立方対称準結晶)の可能性を示唆する報告[1]がなされていた。しかしながら、それらは電子回折実験のみに基づく定性的な解釈に留まっており、実験的検証が不十分であったため、通常対称準結晶の存在を確定するには至っていなかった。

分であったため、通常対称準結晶の存在を確定するには至っていなかった。

2. 研究の目的

現在の準結晶の一般的な定義には、準周期秩序に加えて回転対称性に関する項目が追加される。一方、理論家の一部は、準結晶の定義に回転対称性は不要[2]と主張している。この論争は、実際に通常対称準結晶が形成されるのか、十分な実験的検証がなされていないため、物質科学者を含めた総体での議論が活性化されるには至っていない。

本研究では、「通常回転対称を持つ準結晶の実験的検証」という、物質科学の未解決問題に取り組む。本研究によって「通常対称準結晶」の存在が確立されれば、それは単に新たに分類される準結晶相を見いだした、という博物学の範疇にとどまらない。すなわち、なぜ準周期構造が形成されるのかという、物理的な起源の本質を問う極めて重要な結果となる。それは、原子が物質を構成していくときの新たな法則や、さらには新しい概念への展開へとつながっていくことが大いに期待される。

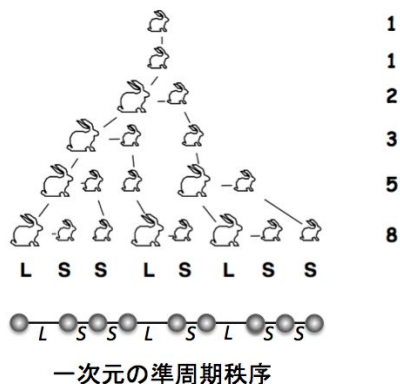
3. 研究の方法

準周期構造の検証には「二つの(もしくはそれより多くの)長さスケールの準周期秩序配列」の検証が必要不可欠であり、回折実験のみで結論することは難しい。本研究では、原子構造を直接観察できる最先端電子顕微鏡(STEM)を用いることにより、Mg-Al系の急速凝固合金中に「立方対称準結晶」と示唆されている一連の非整合結晶の構造解析を行い、準結晶形成の可能性を検証する。

4. 研究成果

Mg-60at%Al液体急冷凝固試料中には、電子回折図形において2回・3回・4回の回転対称軸、すなわち立方対称を示す構造が存在していた(図2)。回折ピークは非周期的に配列しており、特に2回軸のパターンには準

フィボナッチ列 - うさぎの世代繁栄に例えて -



原子系で実現可能なのか?

図1: 一次元の準周期秩序 (フィボナッチ配列)

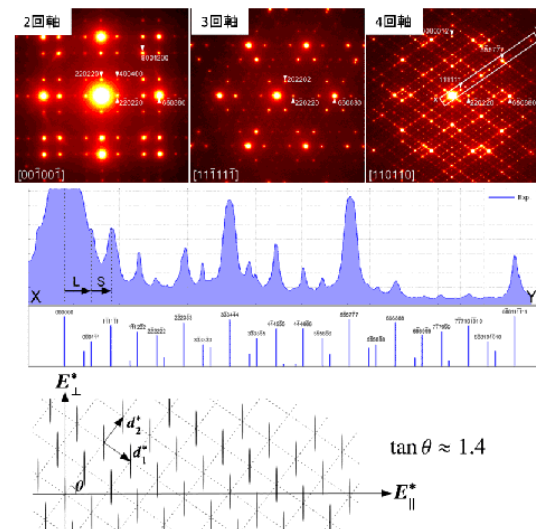


図2: 立方対称 Mg-Al 準結晶相の回折パターン

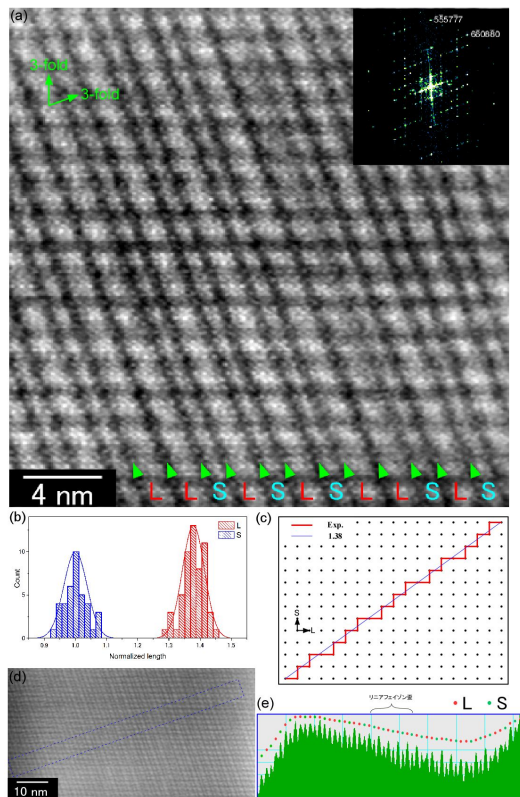


図3 (a) 立方対称準結晶の2回軸方向から得たSTEM高分解能像 (b)L, S二つの長さスケール分布 (c) 3回軸方向に沿った1次元準周期配列のトレース (d) 広範囲のSTEM像と、そこから得た(e)長距離の1次元準周期配列。

結晶構造特有の高密度の反射が観察される。これらの反射は、空間次元より多い6指数で矛盾無く指数付けされることが分かった。図2の中段に、2回軸パターン中に長四角で囲った範囲の強度プロファイルを示す。これらのピーク位置とおおよその強度分布は、高次元結晶（高次元正方格子）を物理空間に対して $\tan\theta \sim 1.4$ となる角度 θ だけ傾けて投影する（図2下段）ことで非常によく説明できる。

2回軸方位から得られたSTEM高分解能像は、いくつかの際だった特徴を示している（図3）。まず、二つの長さスケールL, Sが明瞭に観察され、これらは3回軸方向に準周期的に配列している（図3b, c）。LとSの長さの比は 1.38 ± 0.03 であり、LとSの数の比も約1.4であった。これらの観察結果は、前述の電子回折パターンの高次元結晶解析結果とよく一致している。すなわち（立方晶のa, b, c各結晶軸に対して）、6次元超立方格子を物理空間に対して $\tan\theta \sim 1.4$ の傾きで投影した結果得られる、立方対称準結晶であることを示している。この特徴を持った立方対称準結晶の高次元格子モデルを構築し、電子回折図形シミュレーションを行った結果、実験をよく再現することが確認できた。

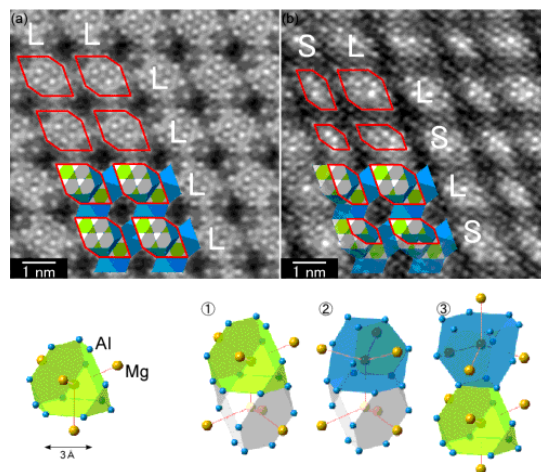


図4：立方対称準結晶相のSTEM原子像とMg-Al切頂四面体クラスター

STEM像をさらに詳細に解析すると、立方対称準結晶中の二つの長さスケールL, Sに対応する局所構造が、安定結晶相である $\beta\text{-Mg}_2\text{Al}_3$ 巨大結晶と $\gamma\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 結晶中に見られる切頂四面体クラスターで説明できることが分かった（図4）。切頂四面体クラスター同士は、図4下段に示す3種類のいずれかで連結できる。このとき、理想的な切頂四面体の連結により得られるLとSの比は1.375となり、実験により得られた値（1.38）と非常に近い。すなわち、準周期秩序を規定する2つの長さスケールは、安定結晶中にすでに存在していたことになる。立方対称準結晶では4つの3回軸方向にLとSの配列が存在するため、特定の12個の切頂四面体クラスターの連結様式があれば3次元的な空間充填が可能となると考えられる。

以上を基に、Mg-Al切頂四面体クラスターの連結による立方対称準結晶の構造モデルを構築した（図5）。これにより得られた準周期格子中の各切頂四面体中心は、6次元構造モデルから投影した格子点位置とよく一致していた。

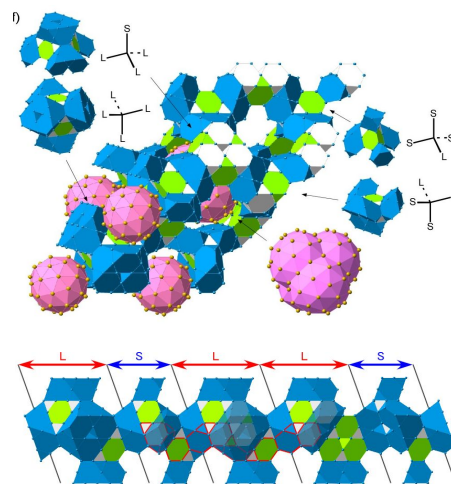


図5：切頂四面体クラスターのネットワークによる立方対称準結晶構造モデル

本研究は、立方対称準周期結晶の形成を実験的に検証した初めての成果となった。今回観察された準結晶は、通常結晶対称性を有しており、これまでの準結晶とは異なる新しいタイプの高次元結晶としての解釈ができた。今回の結果は、特異な回転対称性の助けがなくとも、原子自身が準周期秩序構造を構築できることを強く示唆しており、原子間相互作用に関する理解をさらに深めていく必要性を我々に求めている。さらに、今回の Mg-Al 立方対称準結晶は、切頂四面体クラスター自らが拘束する二つの長さスケール比に沿って準周期配列した結果である、とも言える。同一のクラスターが周期 / 非周期構造となると、それは一体どのような条件に支配されるのであろうか？特異な回転対称を持たない新たな準周期構造が発見されたことで、原子・分子がどのような階層ルールに従って複雑な物質構造を構築していくのか、新しい視点からの取り組みが必要であることが示された。

< 引用文献 >

P. Donnadieu *et al.*, *J.Phys. I France* 6 (1996), p. 1153
R.Lifshitz, *J. Alloys Comp.* 342 (2002) 186

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

Takehito Seki and Eiji Abe
“Local cluster symmetry of a highly ordered quasicrystalline $Al_{58}Cu_{26}Ir_{58}$ extracted through multivariate analysis of STEM images”
Microscopy, 64, 341-349 (2015).
オープンアクセス
<https://jmicro.oxfordjournals.org/content/64/5/341.full.pdf+html>
T. Ors, H. Takakura, E. Abe and W. Steurer,
“The quasiperiodic average structure of highly disordered decagonal Zn-Mg-Dy and its temperature dependence”
Acta Crystallographica Section B, 70, 315-330 (2014).
doi:10.1107/S2052520614001115

[学会発表] (計 2 1 件)

Eiji Abe (招待講演)
“Ultra-high-resolution STEM combined with multivariate analysis for quasicrystals”
International Conference on Quasicrystals 13 (ICQ13), 9/18~9/23 (2016), Kathmandu, Nepal.
Eiji Abe and Alok Singh (招待講演)
“Mg alloys strengthened by complex phases”

Magnesium Science and Technology : TMS12016, 2/15~2/19 (2016), Tennessee, USA.

Eiji Abe (招待講演)

“Electron microscopy of quasicrystals – the State of the Art”

18th International Microscopy Congress (IMC18), 9/7~9/11 (2014), Prague, Czech Republic.

T. Seki and E. Abe

“Direct observations of local electronic states in Al-based quasicrystals by EELS”

18th International Microscopy Congress (IMC18), 9/7~9/11 (2014), Prague, Czech Republic.

Eiji Abe (招待講演)

“Electron microscopy for atomic/electronic structure of quasicrystals”

International Union of Crystallography 2014 (IUCr2014), 8/5~8/12 (2014), Qubec, Canada.

T. Kato, T. Seki and E. Abe

“A cubic quasicrystal in a rapidly-solidified Mg-Al alloy”

International Union of Crystallography 2014 (IUCr2014), 8/5~8/12 (2014), Qubec, Canada.

加藤剛史, 関岳人, 阿部英司

「Mg-Al 系立方対称準結晶への微量 Zn 添加の影響」日本物理学会第 70 回年次大会 (3/21~3/24, 2015 年) 早稲田大学, 東京

加藤剛史, 関岳人, 阿部英司

「Mg-Al 液体急冷合金中に見出された立方対称準結晶」日本金属学会 2014 年秋期講演大会 (9/24~9/26, 2014 年) 名古屋大学, 名古屋

加藤剛史, 関岳人, 阿部英司

「通常結晶対称性を持つ準周期構造の実験的検証」日本顕微鏡学会 第 70 回記念学術講演会 (5/11~5/13, 2014 年) 幕張メッセ会議場, 千葉

6. 研究組織

(1) 研究代表者

阿部英司 (ABE, Eiji)

東京大学・大学院工学系研究科・准教授
研究者番号: 70354222

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者

(4) 研究協力者

加藤剛史 (KATO, Takeshi)

関岳人 (SEKI, Takehito)