

## 第3の固体「準結晶」の特異な秩序形成の謎に迫る

1. 発表者： 枝川 圭一（東京大学 生産技術研究所 教授）

### 2. 発表のポイント：

- ◆原子が集まって準結晶の特異な秩序が形成する過程を電子顕微鏡を用いて直接観察することに、世界で初めて成功しました。
- ◆本研究により、長年謎であった準結晶の秩序形成メカニズムが明らかになりました。
- ◆今回の成果は、物質科学における基礎的な重要問題の一つに答えを与えるものであり、物質の成り立ちに対する理解を一步進めた意味があります。

### 3. 発表概要：

19世紀から続く物質科学の長い歴史の中でごく最近まで、固体の原子配列は、結晶（単一のユニットが周期的に繰り返された構造）か、アモルファス（秩序をもたない構造）のどちらかであると信じられていましたが、1984年に結晶とは異なる全く新しいタイプの原子配列秩序をもった第3の固体「準結晶」が発見されました。その後の準結晶研究の進展により、これが真に、自然科学史上の画期的な発見の一つと認識されるに至り、2011年のノーベル化学賞が発見者のシェヒトマン教授に授与されました。現在までに準結晶に関する多くの研究がなされてきましたが、成長のメカニズム、つまり原子が集まって準結晶秩序を形成するメカニズムは未だによくわかっていませんでした。この問題に関しては、今までに、理論モデルは提案されていますが、決定的な実験がなく未解明でした。

今回、東京大学工学系研究科の長尾佳祐修士学生と東京大学生産技術研究所の枝川圭一教授らは、透過電子顕微鏡を用いて Al-Ni-Co 系準結晶が 900°C で成長する過程を直接観察することに世界で初めて成功しました。その結果、成長過程で頻繁に秩序の乱れの導入とその修復が繰り返されることがわかりました。この修復は準結晶特有のフェイズン自由度（注1）に関連したタイル構造の再配列によって起こります。本研究により、このようなフェイズン自由度に関連した修復過程が準結晶の秩序形成に本質的な役割を果たすことが明らかになりました。これは従来の理論モデルを明確に否定するものです。

第3の固体である準結晶の秩序形成メカニズムがどうなっているかは、物質科学における基礎的な重要問題の一つです。今回の成果は、この問題に一つの答えを与えるもので、物質の成り立ちに対する理解を一步進めた意味があります。本成果を報告した論文は、米物理学専門誌 *Physical Review Letters* に掲載されます。この論文は編集長によって「注目論文」に選ばれました。

### 4. 発表内容：

準結晶は、原子配列が正5角形や正10角形の回転対称性をもって長距離（原子間距離に比べて十分長い距離）にわたって秩序を保った構造をもつ物質です。正5角形や正10角形の回転対称性は、結晶（単一のユニットが周期的に繰り返された構造）には許されないものです。つまり準結晶の構造は、結晶のように単一のユニットの周期配列とはなっておらず、2つの異

なる周期が競合するような特殊な秩序をもつことが知られています。図 1 に典型的な準結晶構造として知られるペンローズタイリングを示します。これは、2 種類のひし形がある秩序で配列していますが、周期性はもちません。従来、固体の原子配列は結晶か、アモルファス（秩序をもたない構造）のどちらかであると信じられていましたが、1984 年に準結晶が発見され、固体に第 3 の秩序形態があることがわかりました。その後の準結晶研究の進展により、これが真に、自然科学史上の画期的な発見の一つと認識されるに至り、2011 年のノーベル化学賞が発見者のシェヒトマン教授に授与されました。

現在までにこの新物質に関する多くの研究がなされてきましたが、未解決の重要問題の一つに成長の問題があります。つまり、そもそも原子が集まって準結晶の特異な原子配列秩序が形成するメカニズムがわかっていませんでした。図 2(a) に示しますように、通常の結晶固体が成長する場合、周期構造のおかげで、固体表面にやってきた原子がどこに付くべきかが表面の局所領域の原子の並びをみるだけで容易にわかります。このような局所的なルールに原子間相互作用が合っていれば、結晶が物理的に成長可能となるわけです。一方、図 2(b) に示しますように、準結晶の場合、周期構造をもたないため、次に原子が付くべき位置を決めるような局所ルールは存在しないように思われます。もしそうなら準結晶はどのようにして正しく成長することができるのでしょうか。この問題は準結晶の発見直後から重要な問題と認識され、特に理論物理学者の関心をよび、さかんに議論されました。現在広く信じられている成長モデルは 1988 年に Steinhardt 教授ら (Phys. Rev. Lett. 60(1988) 2653) によって提案されたものです。彼らは、ペンローズタイリングについて、それまでの認識に反して、正しい構造が成長するような巧妙なタイルの貼り付けルールが存在することを発見しました。彼らは、実際の準結晶にもそのような巧妙な局所ルールが存在して、そのルールに従って原子が付いていくことにより準結晶が正しく成長すると考えました。この考えは広く信じられてきましたが、これを支持するような実験の報告はありません。

今回、東京大学工学系研究科の長尾佳祐修士学生と東京大学生産技術研究所の枝川圭一教授らは、高分解能透過電子顕微鏡法 (HRTEM 法) (注 2) を用いて Al-Ni-Co 系正 10 角形準結晶 (注 3) が 900°C で成長する過程を直接観察することに世界で初めて成功しました。試料はアーク溶解法により母合金を作製し、液体急冷法により微細粒 (注 4) からなる準結晶の多結晶を得ました。粒サイズは約 1.5  $\mu\text{m}$  です。高温試料ホルダーを備えた透過電子顕微鏡 (JEOL 製 JEM-2010F) を用いて 1183K で準結晶粒が成長する過程を HRTEM 法で観察しました。記録した動画から一連の静止画を抽出し、解析しました。

図 3(a) に抽出された静止画の 1 例を示します。A B 2 つの準結晶粒が赤線の粒界をはさんで存在しています。A の準結晶粒は 10 回対称軸が電子線入射方向と一致しており、白点の配列構造がみられます。この白点は原子一個一個に対応しているわけではなく、複数の原子の集合体に対応しています。B の準結晶粒は対称軸と電子線入射方向が異なるためコントラストがついていません。図 3(b) は A の準結晶粒の領域から白点位置を抽出してタイリング構造を描いたものです。タイルの一边は約 2.0nm で、このタイリング構造は原子集合体の配列に対応します。本研究グループは、この後、準結晶粒 A が準結晶粒 B を侵食して、約 15 秒間に約 18nm 成長する様子をとらえることに成功しました。また、タイリング構造を解析することにより、成長過程で頻りに秩序の乱れの導入とその修復が繰り返されることがわかりました。この観察結果は、Steinhardt 教授らの成長モデルで仮定されている局所ルールは実際には働いていないことを示唆しています。つまり Steinhardt 教授らが提案したように、巧妙な局所ルールによって秩序性を常に保ったまま成長しているのではなく、ある程度秩序性を保たずに新たなタイルが加わって乱れが導入された後に、タイルの再配列が起こってその乱れを修復することがわかりま

した。この修復は準結晶特有のフェイズン自由度に関連したタイル構造の再配列によって起こります。本研究により、このようなフェイズン自由度に関連した修復過程が準結晶の秩序形成に本質的な役割を果たすことが明らかになりました。

第3の固体である準結晶の秩序形成メカニズムがどうなっているかは、物質科学における基礎的な重要問題の一つです。今回の成果は、この問題に一つの答えを与えるもので、物質の成り立ちに対する理解を一步進めた意味があります。

#### 5. 発表雑誌：

雑誌名：Physical Review Letters 注目論文 (Editor's Suggestion) に選出

論文タイトル：Experimental Observation of Quasicrystal Growth

著者：Keisuke Nagao, Tomoaki Inuzuka, Kazue Nishimoto and Keiichi Edagawa\*

#### 6. 問い合わせ先：

東京大学生産技術研究所

教授 枝川 圭一

Tel: 03-5452-6109

E-mail: edagawa@iis.u-tokyo.ac.jp

#### 7. 用語解説：

(注1) フェイズン自由度：準結晶特有の構造自由度。競合する2つの周期の位相差に対応する。

(注2) 高分解能透過電子顕微鏡法：透過電子顕微鏡による観察手法の一種。高次の回折波を結像に取り入れるため高い分解能が得られる。

(注3) 正10角形準結晶：正10角形の対称性をもった2次元準結晶がその2次元平面に垂直な方向に周期的に積層した構造をもつ準結晶。

(注4) 粒：通常「結晶粒」とよび、原子が単一結晶方位に配列した領域、すなわち単結晶領域。異なる方位の結晶粒が集まった構造体を多結晶体とよぶ。準結晶についても粒が存在し、これが集まった構造体は多(準)結晶体とよべる。

8. 添付資料：

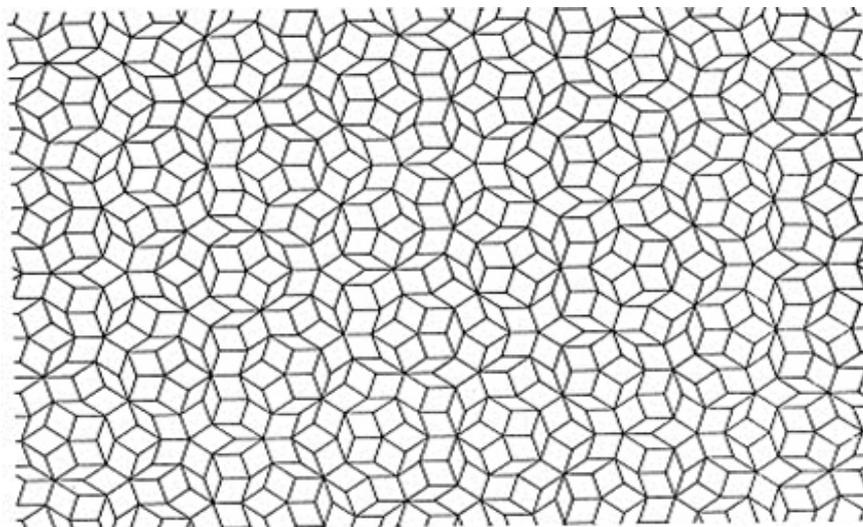


図1 ペンローズタイリング

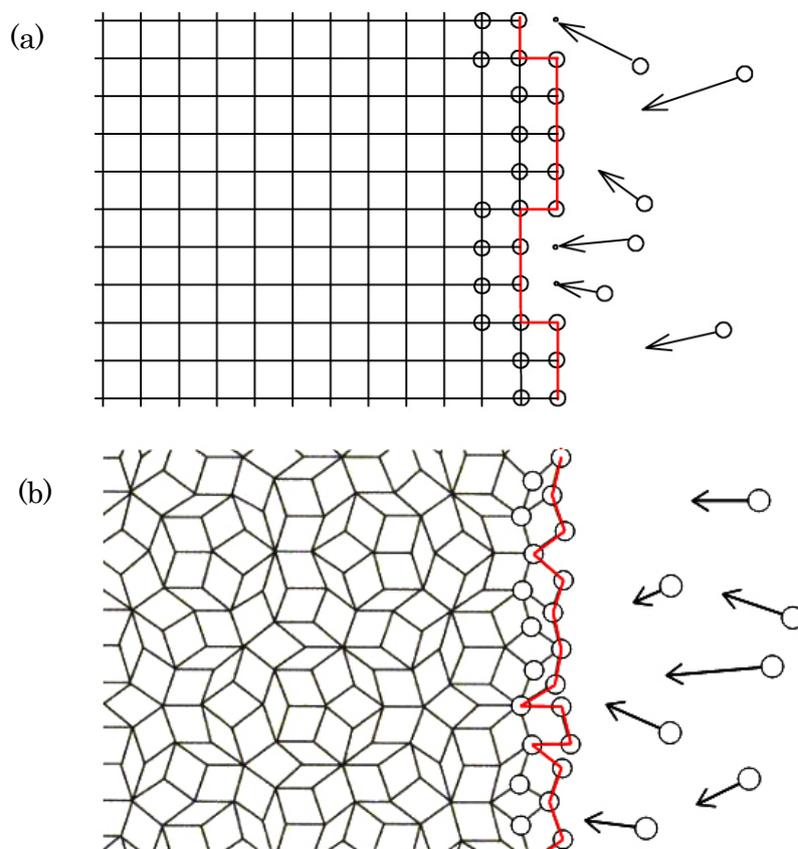


図2 結晶(a)と準結晶(b)の成長過程の模式図

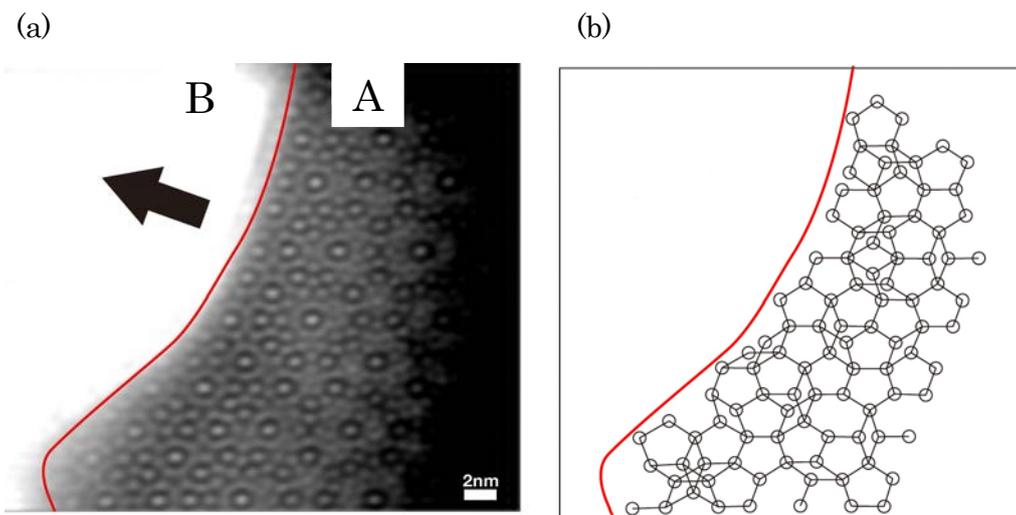


図3 (a): HRTEM 像の例。A,B は2つの準結晶粒を示す。A が B を侵食して成長する様子を観察した。  
(b): (a)の準結晶粒 A の白点の配列を抽出して描いたタイリング構造

図表につきましては、下記を参照願います。

<https://webfs.iis.u-tokyo.ac.jp/public/MuAAsMyI2AKOAB8WZOLPyQOuWirmOLGthcgT1tS3te>