準結晶構造に関する研究の現状と展望

東京大学物性研究所 枝川圭一, 竹内 伸

Keiichi EDAGAWA and Shin TAKEUCHI: Present Status and Prospect of Researches on Quasicrystals

The established concept of quasicrystals is described, in which quasicrystals are defined as the structure having (1) a long-range quasiperiodicity and (2) a crystallographically-forbidden rotational symmetry. It is shown that the quasicrystalline structure is regarded as a section of a higher-dimensional crystalline structure. The concepts of phason strain, random tiling model and approximant crystal are introduced according to the higher-dimensional description of the quasicrystalline structure. Experimental investigations made so far on the structure of the quasicrystalline phases are discussed in the light of these concepts. Important roles of approximant crystals in the research of quasicrystals are emphasized.

1. はじめに

準結晶という概念は1984年秋にPhys. Rev. Lett. にShechtmanらが発表したAl-Mn正20面体相(その電子回折図形は正20面体の対称性を示す)に端を発している¹⁾。準結晶(quasicrystal)という言葉の定義を行ったのは、その直後に発表されたLevineとSteinhardtの論文である²⁻⁴⁾。その後、現実にはさまざまな種類の「準結晶合金」が発見されて準結晶という概念が定着した。準結晶の発見は、結晶に属さない新しい秩序構造の存在を示したものである。結晶学の歴史の中でも一大エポックであるといえる。当然、結晶学者の大きな関心を喚起したわけであるが、金属学研究者、物性物理研究者、材料研究者の間にも、この新しい秩序構造物質の安定性の起源、電子状態、物性などに強い関心をもたれ、幅広く研究が行われてきた。

本解説では、準結晶に関する幅広い研究の中で、主にその構造に関する部分に焦点を当てて、研究の現状と展望を行ってみたい。

2. 準結晶という概念について

2.1 準結晶の定義

ShechtmanらがAl-Mn急冷合金中に見出した正20面体相¹⁾はその電子回折図形が(1)輝点から構成されており、(2)空間的に正20面体の対称性をもつ。(1)の特徴からこの相は明らかに非晶質ではない。また正20面体対称(これは5回対称軸をもつ)は従来の結晶学では許されない(周期性と相容れない)ものであり、従って(2)よりこの相は結晶でもない。このような非晶質でも結晶でもない物質の構造を説明するものとして準結晶という概念がSteinhardtらによって提出された²⁻⁴⁾。

散乱強度

$$I(\mathbf{q}) \equiv |S(\mathbf{q})|^2 \equiv \left| \int \rho(\mathbf{r}) \exp(2\pi i \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \right|^2,$$

(ここに $\rho(\mathbf{r})$ は実空間の密度関数)を用いて、原子配列の秩序性の観点から固体は第1図に示すように分類される。まず「長距離並進秩序構造」とは $I(\mathbf{q})$ が δ 関数の組となるものである。これ以外のものを「非長距離並進秩序構造」とよび、非晶質はこれに含まれる。「長距離並進秩序構造」の中で、 $I(\mathbf{q})$ を構成する δ 関数の位置の集合 $\{\mathbf{q}_i\}$ (逆格子)を指数付けするために必要最少な逆格子基本ベクトル $\{\mathbf{g}_i\}$ の数(階数 k)が、考えている構造の次元数 d と等しい($k=d$)もの

第1図 原子配列の秩序性の違いによる固体の分類

を「結晶」とよび、 $k > d$ なるものを「準周期構造」とよぶ。なお $k = d$ という条件は関数 $\rho(r)$ が d 次元周期関数であることと同値である。「準周期構造」において $I(q)$ の点群 $[I(q)]$ を不変に保つ逆格子空間の原点のまわりの点対称操作 (回転, 鏡影, 反転) のなす群が従来の結晶学で許されるものである構造を「非整合 (インコメンシュレート) 結晶」とよび、許されない構造を「準結晶」とよぶ。以上をまとめると、準結晶とは次の2つの条件を満たす構造として定義される。

- ・ $I(q)$ が δ 関数の組で表され、逆格子を指数付けするために必要最小な逆格子基本ベクトルの数が次元数より多い。
- ・ $I(q)$ の点群が従来の結晶学で許されない。

以下の記述では、本節で定義した用語を厳密にその意味で用いる場合には括弧をつけて表すことにする (例えば「準結晶」というように)。

2.2 高次元結晶を用いた準結晶構造の記述

「準結晶」の構造は、ある高次元結晶の切断面として記述することができる⁵⁾。実際に、「準結晶」と「非整合結晶」を含む「準周期構造」のすべてのものがこの方法で記述できることを以下に示す。階数 k の d 次元「準周期構造」 (定義より $k > d$) の密度関数 $\rho(r)$ は次式で書ける。

$$\rho(r) = \sum_{n_1 \dots n_k} \{ A_{n_1 \dots n_k} \exp(-2\pi i \sum_i n_i g_i \cdot r) \} \quad (1)$$

ここに $g_1 \dots g_k$ は逆格子基本ベクトルであり $A_{n_1 \dots n_k}$ は逆格子点 $q = (\sum_i n_i g_i)$ における $\rho(r)$ のフーリエ成分である。ここで新たに k 変数関数 $P(t_1, \dots, t_k)$ を次式で定義する。

$$P(t_1, \dots, t_k) = \sum_{n_1 \dots n_k} \{ A_{n_1 \dots n_k} \exp(-2\pi i \sum_i n_i t_i) \} \quad (2)$$

これは各々の変数に関して周期1の周期関数である。

式(1)および(2)より、

$$\rho(r) = P(t_1, \dots, t_k) \quad (3)$$

ただし、

$$t_i = g_i \cdot r \quad (i = 1 \dots k) \quad (4)$$

今、 $t = (t_1, \dots, t_k)$ を k 次元空間 R^k における位置ベクトルとみなすと、 r を d 次元実空間内で走査すると k 次元ベクトル t は R^k の d 次元部分空間を軌跡として描く。すなわち d 次元関数 $\rho(r)$ は $t \in R^k$ で定義された k 次元周期関数 $P(t)$ を式(4)で与えられる R^k の d 次元部分空間で切り出したものに対応する。

例としてまず階数2の1次元「準周期構造」を考える。1次元構造の $I(q)$ の点群は $\bar{1}$ のみであり、この点群は周期構造 (結晶) と相容れるものである。従って前節の定義より、1次元「準周期構造」はすべて「非整合結晶」である。しかしながらこれは2次元3次元における「準結晶」構造と多くの性質を共有する。

階数2の1次元「準周期構造」の密度関数 $\rho(r)$ は、式(2)で表される2次元周期関数 $P(t_1, t_2)$ の式(4)に対応する1次元直線 $E_{\parallel} (t_1 = g_1 r \text{ かつ } t_2 = g_2 r)$ すなわち $t_2 = (g_2/g_1) t_1$ 上の点の値として与えられる。ここで t_1, t_2 は2次元平面の正規直交基底に対する座標とする。階数の定義より直線の傾き (g_2/g_1) は無理数である。この場合に $\rho(r)$ は周期的 (並進対称) ではないある種の秩序性をもち、これを準周期性とよぶ。第2図に具体例を示す。前節の定義からは2次元関数 $P(t_1, t_2)$ には周期関数である以外は何等制限が付いていず、一般的には第2図(a)のような関数 $\rho(r)$ も「準周期構造」の条件を満たしている。しかしながら、現実の物質に対しては $\rho(r)$ は各原子位置に δ 関数をもつような関数である必要がある (関数 $\rho(r)$ は回折実験における散乱体の密度としてよく、これは原子位置に局在しているとみなせる)。そのためには関数 $P(t_1, t_2)$ は第2図(b)(c)に示すように直線 (または曲線) の線分の集まりでなくてはならない。第2図(b)に示す構造は1次元フィボナッチ格子とよばれ、2次元5回対称 (または10回対称) 「準結晶」および3次元正20面体対称「準結晶」の構造と関連が深い。第2図(b)において $E_{\parallel}$ の傾き $\theta = \tan^{-1}(g_2/g_1)$ は黄金比 $\tau = (1 + \sqrt{5})/2$ であり、原子位置を与える $E_{\parallel}$ に垂直な線分の長さは $(\cos \theta + \sin \theta)$ である。このと

第2図 階数2の1次元「準周期構造」の例(a)–(c)とその回折図形(d)

き関数 $\rho(r)$ は間隔 $\sin \theta$ (L) と $\cos \theta$ (S) がフィボナッチ列をなすような δ 関数の集合となる. 実際の原子配列は例えば第2図(c)のように与えられる. 第2図(c)においてはA原子(散乱因子=1)がフィボナッチ格子の格子点を占め, B原子(散乱因子=0.5)が間隔Lの中点を占めている.

これらの「準周期構造」の回折図形は第2図(d)のように与えられる. 2次元周期関数 $P(t_1, t_2)$ のフーリエ変換 $S'(q_1, q_2)$ は2次元逆格子点 $\mathbf{G} = n_1 \mathbf{e}_1^* + n_2 \mathbf{e}_2^*$ のみに値をもつ. $\mathbf{G} = \mathbf{G}_{\parallel} + \mathbf{G}_{\perp}$ ($\mathbf{G}_{\parallel} \in E_{\parallel}^*$, $\mathbf{G}_{\perp} \in E_{\perp}^*$) と書いたとき, 関数 $\rho(r)$ のフーリエ変換 $S(q)$ は $E_{\parallel}^*$ 上で $\mathbf{G}_{\parallel}$ の位置に $S'(\mathbf{G})$ の値をもった δ 関数の集合として与えられる. $E_{\parallel}^*$ の2次元逆格子に対する傾きが無理数であるため逆格子点は $E_{\parallel}^*$ を密に埋める. 実際は特定の逆格子点が大い構造因子をもち, 回折図形

は離散的な点の集合に見える.

2次元「準結晶」の例としては非結晶点群10mmをもつペンローズ格子がよく知られている⁶⁾. この構造は階数4(逆格子基本ベクトルは正五角形の中心から各頂点に向かう5つのベクトルのうちの任意の4つ)であるため4次元の周期構造の2次元切断面として記述できる. ここでは便宜的に5次元空間の周期構造を使う方法を示す. 今5次元空間内に超立方格子を考え, この直交基底を $\mathbf{e}_1 \cdots \mathbf{e}_5$ とする. 5次元空間内に実2次元平面 $E_{\parallel}$ を $E_{\parallel} = \{ \sum_i r_i \mathbf{t}_i \mid -\infty < r_i < \infty, \mathbf{t}_1 = (c_1, c_2, c_3, c_4, c_5), \mathbf{t}_2 = (s_1, s_2, s_3, s_4, s_5) \}$ (ただし $cn = \cos(2n\pi/5)$, $sn = \sin(2n\pi/5)$) と決める. このとき $\mathbf{e}_1 \cdots \mathbf{e}_5$ の $E_{\parallel}$ 上への射影ベクトル $\mathbf{a}_1 \cdots \mathbf{a}_5$ は正五角形の中心から各頂点に向かうベクトルとなる. 第2図(b)において, 各2次元格子点に $E_{\perp}$ に平行に $(\cos \theta + \sin \theta)$ の長さの線分

第3図 ペンローズ格子(a)とこれを生成するために5次元空間中に置かれる菱形20面体(b)

を置いたのに対応して、各5次元超立方格子点に $E_{\perp}$ (今の場合これは3次元空間) に平行に第3図(b)に示す菱形20面体 ($=\{\sum_i r_i \mathbf{a}_i' \mid 0 \leq r_i \leq 1, \mathbf{a}_i' \text{は} \mathbf{e}_i \text{の} E_{\perp} \text{上射影ベクトル}\}$) を置く. この5次元空間の構造の2次元 $E_{\parallel}$ 切断面は第3図(a)のようになり, これはペンローズ格子とよばれる. この図形は1970年代にイギリスの宇宙物理学者 R. Penrose が幾何学的変換法を用いて考案した2種類の10回対称図形の内の1つと同じなのでこのようによばれる. 第2図(b)のフィボナッチ格子の場合, 単位胞 (点の間隔) が L と S であったのに対応して, いまの場合単位胞は $\mathbf{a}_1 \cdots \mathbf{a}_5$ の内の任意の2つのベクトルが作る菱形となる (頂角 $2\pi/5, 4\pi/5$ の2種類の菱形). この構造は2次元正10角形相 (次章参照) の基本構造と考えられている.

ここで「非整合結晶」と「準結晶」の違いについて次の点を指摘しておきたい. 1次元フィボナッチ格子においては, 非整合な基本長さの比 (g_2/g_1 ,

この場合 τ) は構造の対称性から決まるものではない. 一般的に「非整合結晶」の場合, この非整合な基本長さの比 (基本格子の周期と変調の周期の比) は対称性から決まるものではなく, 従って, 温度や圧力などの外的条件によって連続的に変わり得る. それに対し準結晶の場合には, この比は構造の対称性から決定される (例えばペンローズ格子の場合 $c_2/c_1 = -\tau^2$, $s_1/s_2 = \tau$ など). 従って非整合な基本長さの比の変化は対称性を落とし, 必ず構造相転移をとらなう.

3次元「準結晶」の例としては非結晶点群 $m\bar{3}5$ (正20面体対称) をもつ3次元ペンローズ格子がある⁷⁾. これは2次元ペンローズ格子の拡張としてこのようによばれる. 幾何学的変換法による3次元ペンローズ格子の作成法は小川によって考案された⁸⁾. この構造は正20面体相の基本構造であると考えられており, 6次元空間内の6次元超立方格子を用いて記述される. この6次元空間内に実3次元空間 $E_{\parallel}$ を $E_{\parallel} = \{\sum_i r_i \mathbf{t}_i \mid -\infty < r_i < \infty, \mathbf{t}_1 = (0, 0, \tau, 1, -1, -\tau), \mathbf{t}_2 = (1, -1, 0, \tau, \tau, 0), \mathbf{t}_3 = (\tau, \tau, 1, 0, 0, 1)\}$ と決める. このとき6次元超立方格子の直交基底 $\mathbf{e}_1 \cdots \mathbf{e}_6$ の $E_{\perp}$ 上への射影ベクトル $\mathbf{a}_1 \cdots \mathbf{a}_6$ は第4図(a)のように正20面体の中心から各頂点に向かうベクトルとなる. 各6次元超立方格子点に $E_{\parallel}$ と平行に菱形30面体 ($=\{\sum_i r_i \mathbf{a}_i' \mid 0 \leq r_i \leq 1, \mathbf{a}_i' \text{は} \mathbf{e}_i \text{の} E_{\perp} \text{上射影ベクトル}\}$) を置く. この6次元空間の構造の3次元 $E_{\parallel}$ 切断面が3次元ペンローズ格子となる. この構造は第4図(b)に示す2つの菱面体単位胞によって構成される.

第4図 3次元ペンローズ格子の基本ベクトル(a)と3次元ペンローズ格子を構成する2種類の菱面体単位胞(b)

第5図 理想的なフィボナッチ格子(a)とこれに種々のphasonを導入した構造(b)-(d)

2.3 phason について

「準周期構造」に対しては、系の自由エネルギーを不変に保つ自由度として、系全体の並進に対応する u (phonon の自由度) に加え非整合な密度波の位相差に関連した w (phason の自由度) が定義できる⁹⁾。第5図にフィボナッチ格子を例にしてこのことを説明する。第5図(a)のフィボナッチ格子の密度関数 $\rho(r)$ は2次元周期関数 $P(t_1, t_2)$ を用いて $\rho(r) = P(r \cos \theta, r \sin \theta)$ (ただし $\theta = \tan^{-1} \tau$) と書ける。これに対し、ある2次元ベクトル $U = (X, Y)$ に対し $\rho'(r) = P(r \cos \theta + X, r \sin \theta + Y)$ を考える。もし $U // E_{\parallel}$ なら $\rho'(r)$ は $\rho(r)$ を $E_{\parallel}$ 内で単に平行移動したものとなる。一方、 $U // E_{\perp}$ の場合は第5図(b)に示すように $\rho'(r)$ は $P(t_1, t_2)$ の $E_{\parallel}'$ 切断面に対応するので第5図(a)の $\rho(r)$ の L と S を並べかえたものと

なる。しかし、 $E_{\parallel}$ ($E_{\parallel}'$) の2次元格子に対する傾きが無理数であるため、第5図(a)の $\rho(r)$ の任意の有限範囲 (いくら広くとってもよい) の構造を第5図(b)の $\rho'(r)$ に見出すことができる。したがって、 $\rho(r)$ と $\rho'(r)$ の系全体の自由エネルギーは同一である。 $U = u + w$ ($u \in E_{\parallel}$, $w \in E_{\perp}$) と書いたとき u が通常の結晶にも存在する phonon の自由度、 w が準周期系特有な phason の自由度に対応する。 U が $E_{\parallel}$ 上の点の関数 ($U(r) = u(r) + w(r)$) であるとした場合 $\partial u(r) / \partial r$ が通常の歪 (phonon 歪) に対応し $\partial w(r) / \partial r$ が phason 歪に対応する。フィボナッチ格子に phason 歪が入った構造の例を第5図(c), (d)に示す。第5図(c)のような $\langle w(r) \rangle = 0$ (random-phason 歪) の構造に対しては $G_{\perp}$ に依存したスポットの強度の減少または幅の増加が起こる。第5図(d)のように

第1表 主な準結晶合金

3次元準結晶	2次元準結晶
◎正20面体相 ・MI型 Al-Mn, Al-Si-Mn, Al-Si-V Al-Cu-Fe ^{*!} , Al-Cu-V, Al-Pd-Mn ^{*!} Al-Pd-Re ^{*!} ・TC型 Al-Li-Cu [!] , Al-Li-Zn, Mg-Al-Zn Mg-Ga-Zn [!]	◎正10角形相 Al-Mn, Al-Fe, Al-Pd Al-Cu-Co [!] , Al-Ni-Co [!] ◎正8角形相 Cr-Ni-Si, V-Ni-Si, Mn-Si ◎正12角形相 Cr-Ni, V-Ni-Si

* F型正20面体相

! 安定相

$w(r) = M \cdot r$ (linear-phason 歪) の構造に対しては $G_{\perp}$ に依存したスポットの位置の移動が生じる。2次元, 3次元「準結晶」の場合 linear-phason 歪が入った場合, 系全体の対称性がくずれる¹⁰⁾ (この歪は非整合な基本長さの比を変える)。液体急冷法などの方法で作製される準安定な準結晶相にはその回折図形に上述の phason 歪の効果がしばしば観測される。また, 第5図(d)において $E_{\parallel}$ の傾きが有理数となった場合 $\rho(r)$ は周期関数(結晶)となる。このような結晶は準結晶相に近い局所構造をもつので近似結晶とよばれ, 準結晶相が生成する合金組成近傍でしばしば生成する。

2.4 ランダムタイリングモデル

現実の準結晶合金の基本構造として, 上述の「準結晶」以外に(1)正20面体ガラスモデル¹¹⁾(2)巨大単位胞結晶モデル¹²⁾(3)ランダムタイリングモデル^{13,14)}などのモデルが提出されている。この中で, 特に秩序性の高い熱力学的安定準結晶相に対しては, (3)のランダムタイリングモデルが唯一「準結晶」に対抗する重要なモデルとして生き残っている。このモデルは「準結晶」構造に(1) $\langle w(r) \rangle = 0$, (2) $\langle |w(r+r_0) - w(r)|^2 \rangle \rightarrow \text{有限値 as } r_0 \rightarrow \infty$ という2つの条件を満たす random-phason 歪を導入した構造である。後者の条件を満たすという意味でこの構造はある種の長距離秩序を保っており δ 関数の回折ピークは保持される (ただしピーク強度は $G_{\perp}$ に依存した Debye-Waller 因子によって減少し, その分, 散漫散乱が生じる。)。このモデルにおいてはこの種の phason による乱れが配置のエントロピーを生成し, この配置エントロピーが相の安定性に本質的に寄与すると考える。この

場合 $\langle w(r) \rangle = 0$ すなわち平均としての対称性が準結晶の対称性 (例えば正20面体対称) となったとき最も大きな配置エントロピーを生むと仮定する。このモデルでは, 準結晶相がエントロピーの効果で安定化しているという仮定のため, 準結晶相は高温でのみ安定であり基底状態は結晶 (近似結晶) でなくてはならない。最近 Al-Cu-Fe 系において正20面体準結晶相 (高温側) - 近似結晶相 (低温側) の可逆相転移が報告された¹⁵⁻¹⁷⁾ がこれはランダムタイリングモデルを支持する。「準結晶」かランダムタイリングかの判定には, $G_{\perp}$ に依存した Debye-Waller 因子の温度依存性, 各ピークの回りの散漫散乱の形状などの詳細な研究が必要である¹⁴⁾。

3. 現実の準結晶合金の構造

現在までに見出されている準結晶合金の主なものを第1表に示す。ここで2次元準結晶とは, 2次元的に準結晶の構造をもち, それが残りの軸の方向に周期的に積層した構造をもつものをいい, 現在までに第1表に示した3種類の対称性のものが見出されている。3次元準結晶としては正20面体相のみが見つかっている。正20面体相は回折ピークの強度比の違いからMI型, TC型に大別される。これらの違いは構造の基本単位となる正20面体対称性をもった原子クラスターの違いを反映していると考えられている。また, 正20面体相には回折図形の消滅則からP型, F型の区別がある。F型準結晶はP型準結晶の構造にある種の超格子秩序が生じたものとして解釈できる¹⁸⁾。また正20面体相, 正10角形相には安定相が数多く見出されており¹⁹⁾

第6図 準結晶合金を構成していると考えられている原子クラスター, Mackay icosahedron (MI) クラスタ (a), triacontahedron (TC) クラスタ (b), 5回対称柱状クラスター (c)

数 mm サイズの“準結晶”も作製されている。

これらの準結晶合金の原子配列を決定するために多くの試みがなされてきている。まず「準結晶」の枠組みに沿えば、原子配列を決めることは第2図(c)のような高次元周期関数 $P(t_1, \dots, t_k)$ を決めることに相当する。第2図(d)に示したように、実空間における回折実験により高次元逆格子の回折強度が測定されるため、原理的には位相さえうまく決めることができればフーリエ変換によって関数 $P(t_1, \dots, t_k)$ を求めることができる。Al-Si-Mn系, Al-Li-Cu系正20面体相に対して、中性子回折実験のデータを位相を仮定してフーリエ変換することによりこの $P(t_1, \dots, t_k)$ を求める試みがJanotらによってなされている²⁰⁾。またAl-Cu-Co系正10角形相に対して単結晶X線回折実験のデータより高次元空間のパターン関数を求めこれから関数 $P(t_1, \dots, t_k)$ を求める試みがSteurerらによってなされている²¹⁾。これらの方法は通常の3次元の結晶における構造解析の高次元空間への拡張であるが、通常の結晶構造解析と比べると次の点で本質的な難点がある。通常の結晶構造解析の場合、一旦格子が決まると残されたパラメータは単位胞内の原子位置を決める有限個のパラメータであり、これらを回折ピークの強度から決めることになる。それに対して、準結晶の場合は高次元空間における原子位置が $(k-d)$ 次元に広がっている(第2図(c)参照)。このため原理的には、対称性、原子密度などを考慮したとしても、決めるべき原子位置のパラメータは無限個存在する。従って、たとえ回折実験データをよく再現する関数 $P(t_1, \dots, t_k)$ を得たとしても、そ

れが唯一の解である保証はない。ホモメトリックな構造が多数存在し得るからである。

準結晶相が生成する合金において、その相が生ずる組成近傍で(または同一の組成で温度の違いにより)2-3節で述べた近似結晶相がしばしば生成するという事実は、準結晶に含まれる構造単位がこれらの近似結晶中の構造単位に等しいであろうことを強く示唆している。例えばMI型正20面体相のAl-Si-Mn系に対しては α -AlSiMn相²²⁾、TC型のAl-Li-Cu系に対しては、R-AlLiCu相²³⁾、Al-遷移金属系正10角形相に対しては $\text{Al}_{13}\text{Fe}(\text{Co})_4$ 相²⁴⁾が近似結晶としてよく知られており、これらの構造は第6図に示すような正20面体対称、5回対称原子クラスターが周期的に配列したものとみなせる。そこで、“これらのクラスターが準周期的に配列したものが準結晶の構造である”という描像が成立し、これに従ってこれらのクラスターを3次元または2次元ペンローズ格子に配置した構造モデルが幾つか提出されており^{25, 26)}、回折データを再現することになり成功している(但しこの方法においてはクラスター間の連結の部分にあいまいさが残り各モデルで少しずつ違っている)。これに対して、原子クラスターを理想的な「準結晶」構造であるペンローズ格子上に配置するのではなく“カノニカル・セル”による充填構造の格子に配置する構造モデルがHenleyによって提出されている²⁷⁾。このカノニカル・セル構造はこれ自体、配置のdisorderを含んでおり、このモデルは2-4節で述べたランダムタイリングに沿った構造モデルである。但しこのモデルにおいては、無限遠まで全体の対称性を保ってカノニカル・セ

ルをパッキングする数学的な方法が見出されていないなどの問題点がある。

4. 今後の展望

以上、準結晶について確立した概念について述べ、実際の準結晶合金の構造に関する研究の現状を概観した。最後に本章では準結晶の構造研究の展望について著者が思いつくところを述べたい。まず準結晶合金の基本構造について「準結晶」とランダムタイリングのどちらが妥当なのかは早期に決着が付けられるべきであろう。これには2-4節で述べたように $G_{\perp}$ に依存したDebye-Waller因子の温度依存性、各ピークの回りの散漫散乱の形状などの詳細な研究が必要である。またAl-Cu-Fe系でみられたように、準結晶相が高温相であって、ある温度以下では近似結晶相の方が安定となることがあらゆる準結晶相に対して普遍的に成り立つことがわかれば、この事実はランダムタイリングモデルの妥当性を示すことになる。これと関連して、最近、3章で述べたような比較的低次の近似結晶に加え単位胞が大きく準結晶により近い高次の近似結晶が数多く報告されている²⁸⁾。これら一連の近似結晶はphasonのパラメーター（第5図(d)の $E_{||}$ 'の傾き）によって準結晶と結び付いており、結晶-準結晶の橋渡しの位置にある。従って、これらの近似結晶の構造や相互安定性などに関する研究は準結晶の理解に重要な知見を与えるものと思われる。さらに、近似結晶の知識を用いて幾つかの新しい正20面体相が発見された経緯があり²⁹⁾、現在まで良質な試料が得られていない正8角形相、正12角形相にこのことを応用してこれらの合金相を開発することも重要な課題であろう。

前に述べたように、準結晶構造については回折実験を再現するホモメトリック構造が多数ありうるので回折実験手法のみでなく、原子配列の局所構造を実空間で観察する手法を併用することが重要であろう。すでに高分解能電子顕微鏡による観察が数多く報告されており³⁰⁾、局所構造の多様性、phasonや転位等の欠陥の同定など、回折実験では得られない重要な知見が得られている。ただし、原子構造については、観察される像が100Åのオーダーの厚さの試料の平均的情報しか与えていないので、その解釈はそれ程単純ではない。STMに

よる観察例はまだ少ないが³¹⁾、STM技術の著しい進歩を考えると、試料の調整さえうまくいけば、今後は局所原子構造の決定に有力な手法として利用できると思われる。それでも重要なことは、限られた実空間の情報と逆格子空間の情報の両方を用いて、常に総合的に議論する必要があるという点である。

なお、準結晶構造に特有な電子論、物性等については全くふれることができなかったが最近の準結晶に関する総合報告^{32), 33)}を文献として最後に挙げておきたい。

文 献

- 1) D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias and J.W. Cahn: Phys. Rev. Lett. **53**, 1951 (1984).
- 2) D. Levine and P.J. Steinhardt: Phys. Rev. Lett. **53**, 2477 (1984).
- 3) D. Levine and P.J. Steinhardt: Phys. Rev. **B34**, 596, 617 (1986).
- 4) P.J. Steinhardt, S. Ostlund: "The Physics of Quasicrystals", p.1, World Scientific (1987).
- 5) 例えば P. Bak: Scripta Met. **20**, 1199 (1986)
- 6) 例えば M.V. Jaric: Phys. Rev. **B34**, 4685 (1986).
- 7) 例えば V. Elser: Acta Cryst. **A42**, 36 (1986)
- 8) T. Ogawa: J. Phys. Soc. Jpn. **54**, 3205 (1985).
- 9) J.E.S. Socolar, T.C. Lubensky and P.J. Steinhardt: Phys. **B34**, 3345 (1986).
- 10) Y. Ishii: Phys. Rev. **B39**, 11862 (1989).
- 11) P.W. Stephens and A.I. Goldman: Phys. Rev. Lett. **56**, 1168 (1986).
- 12) L. Pauling: Nature **317**, 512 (1985).
- 13) C.L. Henley: J. Phys. **A21**, 1649 (1985).
- 14) C.L. Henley: "Quasicrystals and Incommensurate Structure in Condensed Matter", p.152, World Scientific ed. by M.J. Yacaman, D. Romeu, V. Castano and A. Gomez (1989).
- 15) M. Audier and P. Guyot: "Quasicrystals and Incommensurate Structure in Condensed Matter", p. 288, World Scientific ed.

- by M.J. Yacaman, D. Romeu, V. Castano and A. Gomez (1989) p. 288.
- 16) P.A. Bancel: Phys. Rev. Lett. **63**, 2741 (1989) 2741.
 - 17) K. Edagawa, A. Waseda, K. Kimura and H. Ino: Mat. Sci. and Eng. **A134**, 939 (1991).
 - 18) N.K. Mukhopadhyay, S. Ranganathan and K. Chattopadhyay: Phil. Mag. Lett. **60**, 207 (1989).
 - 19) 例えば井上明久, 蔡安邦: 日本金属学会報 29 卷 10 号 (1990) p. 782.
 - 20) C. Janot and J.M. Dubois: J. Phys. F **13**, 2303 (1988).
 - 21) W. Steurer: Acta crystallogr. **B45**, 534 (1989).
 - 22) V. Elser and C.L. Henley: Phys. Rev. Lett. **55**, 2883 (1985).
 - 23) M. Audier and P. Guyot: "Extended Icosahedral Structures", p.1 Academic Press ed. by M.V. Jaric and D. Gratias (1989).
 - 24) C.L. Henley: J. Non-Cryst. Solids **75**, 91 (1985).
 - 25) 七尾進: 日本金属学会報 29 卷 10 号 (1990) p. 782.
 - 26) 山本昭二: 日本結晶学会誌 **29**, 406 (1987).
 - 27) C.L. Henley: submitted to Phys. Rev. B
 - 28) 例えば, K. Edagawa, K. Suzuki, M. Ichihara and S. Takeuchi: Phil. Mag. B (to be published).
 - 29) 例えば, W. Ohashi and F. Spaepen: Nature **330** (1987) 555.
 - 30) 例えば, 平賀賢二: 日本結晶学会誌 **29**, 279 (1987).
 - 31) H. Chen, S.E. Burkov, Y. He, S.J. Poon and G.J. Shiflet: Phys. Rev. Lett. **65**, 72 (1990).
 - 32) "特集・準結晶研究の発展", 日本金属学会報 29 卷 10 号 (1990)
 - 33) "QUASICRYSTALS, THE STATE OF THE ART", World Scientific ed. by P.J. Steinhart and D. DiVincenzo (in press).