

戦略的創造研究推進事業
発展研究 (SORST)

研究終了報告書

研究課題
「準周期構造を利用した新物質の創製」

研究期間：平成14年 3月 1日～
平成19年 3月31日

蔡 安邦
(東北大学、教授)

1. 研究課題名

準周期構造を利用した新物質の創製

2. 研究実施の概要

本研究はCRESTで発見した準結晶、材料創製法および開発した構造解析手法を発展させ、準周期構造を利用した新物質の創製および材料の開発を目的としている。特に準周期表面という新しい表面科学分野を開拓し、準結晶表面を利用した物質・材料開発を目指している。新物質の創製、構造解析とのためのソフトウェアの開発、準結晶得意な磁気構造の出現および表面構造等、全体的に多くの成果を得たほか、触媒材料の新しい設計コンセプトが意外な波及効果として現れた。グループ間の綿密な連携は重要な原因と考えられる。研究全体は“バルク”と“表面”とに分けて推進したが、分かりやすく記述するために、以下の四つの項目を順に説明する。

1) 物質創製と材料開発

物質科学において分野問わず、新物質の発見は常に最重要な課題である。準結晶もその例外ではない。本研究においてさらに多くの新準結晶が発見された。Zn-Mg-Sc系準結晶に対して、Mgの代わりに遷移金属で、ScのかわりにTi, ZrおよびHfでそれぞれ置換することによって10以上の新しい準結晶合金を開発した。その中、ZnMgHf系の準結晶および近似結晶にはクラスター間のケミカルオーダーが存在することを明らかにした。In-Ag-RE (RE: 希土類金属) のかわりにAu-Sn-RE合金系において新たに多くの近似結晶が発見された。単結晶の構造解析を行った結果、これらの近似結晶はAg-In-REやCd-REと同様な原子クラスターを有し、ともに価電子濃度で整理できるHume-Rothery電子化合物であることを明らかにした。多くの合金が好んでこのよう複雑な構造を取る原因の解明は物質の凝縮機構を理解する重要な手がかりであろう。もう一つ重要な発見はCu基合金準結晶の発見である。Cu₄₈Ga₃₄Sc₁₈及びCu₄₆Al₃₈Sc₁₆合金において正20面体準結晶を発見した。

一方、精密な実験を行うために、状態図を作成し、それに基づき単準結晶を育成した。本研究においてAl-Cu-Fe, Al-Pd-Mn, Al-Ni-Co, Zn-Mg-Ho, In-Ag-CaおよびIn-Ag-Yb系等多くの良質単準結晶を作製し、構造解析および物性測定に供し、構造、表面および物性の解明に大きく貢献した。

材料開発の面では、Al-Cu-Fe準結晶触媒について適切水溶液で処理した結果、メタノールの水蒸気改質において高い触媒性能を示し、耐熱Cu系触媒材料として期待される。さらに大気中で焼成を行ったAl-Cu-Fe準結晶がメタノールの水蒸気改質反応に対して高温においても、Cuがシタリングせず、高い触媒活性が保たれる。詳細な調査により、リーチおよび空気焼成により準結晶表面にCuFe₂O₄およびCuAl₂O₄の2種類のスピネル酸化物の形成が高活性・高耐熱性をもたらすことを明らかにした。また、金属間化合物が触媒的に金属元素を代替できることを発見した。Zn-Mg-TM (TM=Ti, Zr, Hf) 基合金において、F型とP型準結晶そして、近似結晶の形成領域を詳細に解明した。また、これらの準結晶や近似結晶を前駆体として用い場合、Mg基地に細かいZn-TM金属間化合物が分散される組織が得られることが明らかとなった。

2) 構造解析

今までAl-Pd-Mn準結晶の構造を精密化し、結晶と同じ精度の構造モデルを提案している。準結晶においてこれは3種類の原子位置が完全に解かれたはじめての例であり、物性と表面の研究に基礎的な情報となる。さらにCd-Yb, Al-Cu-FeおよびZn-Mg-Hoなどの準結晶の構造解析を行った結果、いずれの構造を解明した。X線放射光および高次元断面法を併用して、Al-Pd-Mn, Cd-YbおよびZn-Mg-Ho準結

晶の構造解析の精密化を行った。特筆すべきはCd-Yb系準結晶と1/1および2/1近似結晶の構造は同じクラスターをもっていてそのクラスター間の貫入の仕方の違いによって構成されることを初めて実験的に示した。Cd-Yb系の準結晶から一連の近似結晶を統一な原子クラスターで記述できることを実例として示したことは、準結晶構造そのものの凝縮機構を理解するのに極めて重要な結果である。また、P型とF型の両方の構造をとるi-Zn-Mg-HoのF型の構造で、i-Cd-Ybの構造と同様に、クラスターが密充填構造をとるモデルを考えた。Zn-Mg-Hf系1/1近似結晶の構造を決定した。

準結晶の構造解析のためのソフトやプログラムを開発し、公開した。準結晶の精密構造解析はこれまで、我々の提唱した高次元クラスターモデルに基づいて行われてきた。これは高次元空間における原子の占有領域を、クラスター中心の占有領域で分割する方法である。この分割が正20面体晶準結晶では困難な作業であり、分割を行わず精度よく解析できる、占有領域の内部で連続な変調関数を提唱した。近似結晶の構造解析に用いる、高分解能粉末回折カメラがSPRING-8のNIMSのビームラインに設置されたため、これを用いた高分解能実験に必要な回折角補正プログラムを開発した。これによって今まで用いてきた高分解能粉末回折計の1/100の時間で回折データが取れるようにした。

3) 物性解明

Cd-Yb等多くの近似結晶の低温相転移あるいは圧力誘起相転移を発見し、これに関する比熱、電気抵抗、磁性等の物性測定を行い、多くの基礎知見を得た。この相転移はクラスター芯の配置に起因するものと考えられ準結晶研究分野に注目された話題となり、多くの理論屋の注目を集めている。また、安定性についてともに準結晶と近似結晶に存在するクラスター芯に焦点を当て議論されている。AlNiCo正10角形準結晶(d-AlNiCo)の高温におけるDebye-Wallerの異常を観測している。

低温高分解能紫外光電子分光測定及び電子比熱測定を行い、異常な高抵抗率と特異な負の温度係数を有するAl系準結晶及び近似結晶のフェルミ準位極近傍の価電子帯構造を詳細に測定した結果、Al-Pd-Re系準結晶の E_F 極近傍に鋭く深い落ち込みがあることが判明した。同様の落ち込みは、程度は小さいもののAl-Pd-Mn系準結晶においても見られ、この E_F における鋭く深い落ち込みがAl系準結晶の特異な負の温度係数の一因であることが判明した。Al-Pd-Re系、Al-Pd-Mn系準結晶のいずれにおいてもHe I 価電子帯スペクトルの方が E_F での落ち込みが深いことが判明した。このことは、 E_F での鋭く深い落ち込みが主に、s, p状態よりもd状態によって形成されていることを示すものである。

磁性準結晶の磁気揺動に関しては、これまで一貫して行ってきており、(a) Zn-Mg-Tb 準結晶中の磁気揺動の理論的理解、(b) p-型および f-型準結晶における磁気揺動の比較、(c) Zn-Mg-Ho 準結晶に見られた奇妙な温度不依存磁気励起の起源に関する研究を行なった。

4) 表面科学

蒸着によりAl-Pd-Mnの近似結晶上に約2nmのPdクラスターが数多く存在することを発見した。さらに700°Cの高温においてもこれらのクラスターが安定に存在し、耐熱触媒への展開が期待されることは注目すべきである。Al-Cu-Fe準結晶表面の原子レベルのSTM像の観測を成功にした。構造解析で得たバルクの構造モデルを用いて、表面で観測された準周期ステップの起源を明快に解明した。また、Al-Cu-Fe準結晶表面に様々な元素を堆積させ、量子サイズ効果のような現象を観測した。i-AgInYb準結晶の清浄5回対称面のSTM像の観測を試みた結果、適当な処理条件のもとではAl系準結晶同様ステップ-テラス構造が生じることがわかつ

た。特にテラスはAl系準結晶では見られなかったほど広いもので、 $1\ \mu$ を超える幅を持つものも現れる。ステップの高さは一定ではなく、約 2.5\AA およびその整数倍の値を中心に分布していることが判った。この様子はLとSの2種類のステップがフィボナッチ列をなして積層しているAl-Pd-MnやAl-Cu-Feとは全く様子が異なる。本研究で明らかにされたバルクの構造と比較すると、5回軸方向にはYbが多く存在する層が約 2.5\AA ごとに現れることから、これらの層とテラスを作る安定な表面とは何らかの相関があると考えられる。トンネリングスペクトルを観測することにより、表面の電子状態分布の観測に成功した。

前にも述べたように、本チームでは研究グループ間の連携が大きな成果をあげる一要因であるので、厳密に各グループの単独な研究成果を分けるのは難しい。ここで、各グループが主に担当する研究概要をグループごとに記述する。

- a. 物質創製グループ：主に新しい準結晶の開発と単準結晶の作製を担っており、SORST 研究期間中で、発見した安定な準結晶の数は 20 にものぼっており、近似結晶を含めれば 100 を超えている。準結晶を前駆体とした触媒と Mg 合金の開発を行った。このほか、単準結晶を育成し、構造解析および表面の研究に供した。
- b. 構造解析グループ：主に準結晶と近似結晶の構造を解き、準周期構造の物性への理解および表面構造の解釈に与えた。SORST の研究期間中において、クラスターが互いに貫入するという概念を提案し、これに基づいてほとんどの準結晶構造を解明した。また、理論グループに精密な構造モデルを提供し、準結晶の安定性を検討した。さらに一連の準結晶構造を解析するために、独自の解析ソフトウェアを開発した。
- c. 表面グループ：準結晶の表面を理解し、構造グループで解析した構造を検証するほか、特徴付ける 5 回対称面上に金属を堆積させ、クラスターないし単元素の準結晶の作製を試みた。また、表面解析から準結晶の触媒活性を理解した。バルクの構造モデルに基づいた解析した結果、Al-Cu-Fe 準結晶の 5 回対称面の表面に現れた準周期なステップの起源は準結晶構造自身に由来することが分かった。また、末端構造の生成ルールを見出し、末端構造に Al 濃度が高い必然性についても矛盾なく解釈した。膜成長の研究では、準結晶表面上に様々な元素の膜は一定な層（4 層）をもって成長するという量子サイズ効果を発見した。
- d. 理論グループ：理論の立場から計算を通じて準結晶および近似結晶の電子状態、相転移および表面の安定性を理解し、実験結果の検証および実験方向に対して提言した。Cd 系準結晶の近似結晶と考えられている Cd_6Ca 立方晶では、正 20 面体対称のクラスターの中心部分にその対称性を破った芯（四面体）が低温の相転移の起源とされている。計算した結果、この立方晶で単位胞の頂点と体心に置かれた 2 つのクラスターの芯の配向についても簡単なルールが見出され、相転移に関連して興味深い結果を得ている。具体的にクラスター芯の最適構造として 6 通りの構造が得られた。このような原子位置の変化は構造解析で大きな温度因子をもつとされたサイト大きく現れていて実験結果と一致した。また、Cd 系や Zn 系の近似結晶について混成軌道が形成することによって、フェルミエネルギーの近傍に擬ギャップが形成されたことを明らかにした。
- e. 原子直視グループ：環状暗視野検出器と組み合わせた STEM（環状暗視野走査透過電子顕微鏡法（ADF-STEM）と呼ばれる）手法を用いて、 AlNiCo 準結晶の原子像を、室温と高温で撮影した結果、高温状態ではある特定の位置での像強度が著しく上昇することが判明した。この強度上昇は、これらの位置におけるアルミニウムの原子振動振幅が異常に大きくなっていると考えるとよく説明できた。周期性・非周期性を問わず、固体中の局所的な熱振動異常を直接観察した初めての例である。
- f. 中性子散乱グループ：主として中性子散乱を行い、磁気測定した結果と対応させ、

準周期構造に特有な磁気構造を解明した。Zn-Mg-Tb の磁気揺動の解明、P 型と F 型の準結晶の磁気揺動の違いを解明したほか、Cd-Yb 系近似結晶の 2/1—1/1 近似結晶の相転移を観測した。

3. 研究構想

本研究では準周期構造を利用し、新しい物質を創製することを目的としており、金属以外の無機物準結晶の開発、半導体をドーブした準結晶合金そして準結晶表面を利用した新物質の開発を狙っている。研究全体を“バルク”と“表面”の2つのキーワードで展開する。

バルク CREST で発見した Cd 系および Zn 系準結晶には従来と異なる構造的特徴を示している。従来の準結晶はクラスターで考える場合、最内層から 20 面体対称性をもつクラスターで一層一層きっちりと積みあげるのに対して、Cd 系準結晶には最内層は4つの Cd 原子からなる 4 面体で構成され、Zn 系には最内層は完全に空いている状態である。これらの準結晶に比較的大きな隙間 (0.2~0.4nm) が存在すると考えられる。このような隙間に大きな原子径の元素が入り込む可能性が高い。また、大きな原子の入り込むことによって準結晶構造をさらに安定化させることも考えられる。Cd,Zn および In などには CdS, ZnS, ZnO および InP などの半導体が形成され、工業的に重要な光関連の半導体として知られている。結合の観点から、これらを主元素とした準結晶は上記の S,P,O などの元素を受容すると考えられ、準結晶の電子状態を大きく変化させることが期待される。他方、Cd 系合金に大きな準結晶グループが発見され、これらの準結晶の形成には近似結晶の存在が重要な指針になっている。今後、この新しい指導原理に基づき、金属以外に酸化物や有機化合物などにも準結晶の探索を化学的な手法で行う。

表面 エピタキシャル成長では、バルクでは存在し得ない非平衡相を薄膜として実現させることができる。実際、結晶表面上のエピタキシャル成長では新材料が得られた例は多数知られている。本研究では、準結晶の準周期表面上にさまざまな物質 (金属だけでなく、半導体や酸化物、有機分子) を膜として安定化させることにより、新たな機能・特性を持った材料の創製を目的としている。究極には、単元素準結晶の開発または準結晶のクラスター構造の中心特異性を利用した準周期構造に特有な量子ドットの創製を目指している。準結晶は極めて脆くて粉碎加工しやすいため、大きな表面積が求められる触媒に適している。CREST において Al-Cu-Fe 準結晶は工業触媒と同等なメタノールの水蒸気改質の高い触媒活性を示すことを見出した。適切な処理を行えば、準結晶にも優れた触媒活性があることを明らかにした。メタノールの水蒸気改質反応とは、メタノールと水蒸気から水素を生成する反応である。最近、CO₂ の排出量増加による地球温暖化などの環境問題の観点から、クリーンエネルギーとして水素の利用が注目され、この反応は重要になっている。この成果を発展させるために、準結晶の高触媒特性の起因を解明するほか、新たな触媒反応への適用の可能性を調べていく必要がある。ここで、準結晶表面のエピタキシャル成長および触媒はいずれも表面を利用した材料開発である。上記の目的を達成するためには、四つの研究グループで連携して研究を進めてきた。各グループおよびそれぞれの役割を以下に記述する。また、チームメンバーの移動に伴い、見掛け上2つのグループが増えたが、研究の推進はほぼチーム発足当初の連携で行っている。

- 1) 物質グループ：蔡が担当する。主として準結晶の創製と探索を行い、a) 新準結晶物質の探索、b) 半導体元素ドーブによる新機能の発現、c) 準結晶触媒の開発、d) 単準結晶の作製を担当する。ここで、探索した物質を構造解析グループで構造解析し、表面グループで電子物性を評価し、理論グループにて電子構造を計算する。また、単準結晶を作製し、表面エピタキシャル成長に供する。
- 2) 表面グループ：下田が担当する。主として、準結晶表面エピタキシャル成長とそ

- の構造、物性解析を行う。例えば、準結晶表面および表面エピタキシャル層のトンネル分光も行う。また、表面解析によって触媒活性のメカニズムを解明する。
- 3) 構造グループ：山本が担当する。準結晶の構造解析を担当し、CREST で開発した測定システムおよび解析法を活かして、新準結晶の構造を解明する。また、準結晶の構造は表面エピタキシャル成長で得た新しい原子層の構造解析に重要な情報を提供する。
- 4) 理論グループ：石井が担当する。実験で得られた近似結晶の構造データをもとに電子構造と化学的な安定性、さらに新たな元素の置換・添加の可能性を検討し、物質探索グループへフィードバックする。基板となる準結晶の構造に基づき、表面エピタキシャル成長で得た原子層がとるべき構造と物性を電子論の立場から予測する。

4. 研究実施内容

チーム発足で策定された項目を必ずしもすべてを実行することができなかった。例えば、準結晶の表面に半導体を形成させることについて、試料酸化の問題で思うようにうまく進められなかった。また、 $Zn_{17}Sc_3$ 近似結晶のクラスター中心の空洞に原子をドーピングしてクラスレートのように新奇の物性の出現が期待されたが、新たな構造解析により、この近似結晶のクラスター芯は空洞ではなく、 Cd_6Yb と同じように3~4個の原子が入っていることが分かった。その一方、結晶構造の完全な解明、準結晶表面の形成則の発見、近似結晶の相転移の一般性と多様性の発見、新合金の開発、触媒の展開等で多くの予想外の成果が得られたので、全般的に成功したと考えている。

4. 1 物質の創製と材料の開発 (物質創製グループ)”

(1)実施の内容

①研究のねらい：準結晶の構造と物性を総合的に解明するために、新しい準結晶の開発、単準結晶の作製、準結晶の物性解明および準結晶材料の開発を行っている。また、作製した試料を各グループに配布し必要な実験を行う。

②研究実施方法：準結晶の探索は今までの経験則および関連結晶の構造に基づき行う。単準結晶の作製には基本的に通常の Bridgman 法を用いる。磁性には超伝導量子干渉計、電気抵抗には四端子法、電子構造には放射光に備え付ける光電子分光をそれぞれ用いる。触媒の開発は、通常の合金を作製し水溶液でリーチした後、固定床流量式反応装置にて触媒特性を評価する。

③研究結果：

a) 新しい準結晶の開発と単準結晶の作製

CREST にて Cd-Yb 安定な2元準結晶とその近似結晶の発見に端を発して大きな準結晶物質群を開発することに至った。CdをInとAgとで置換したIn-Ag-Yb準結晶はCd-Yb準結晶と同じ電子対原子比(e/a)を有している。これは単なる一準結晶の発見だけでなく、主構成元素を替えても e/a (=2.0) を替えることなく安定な準結晶が形成される、という Hume-Rothery 則を直接に実証することにもなる。さらに、同様な知見で Au-Sn-RE 系において数多くの近似結晶を発見した。この経験則に基づき Zn-Mg-Sc の代わりに Cu-Ga-Mg-Sc にも安定な準結晶が形成されることが確認されている。その後、Zn-M-Sc (M=Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt) 合金系において次々と安定な準結晶を発見した。ここで注目すべきは、構成元素の価数を問わず、合金全体の e/a の値を合わせ、同じ Tsai 型クラスターを形成することである。もう一つ重要な発見は Cu 基合金準結晶の発見である。Cu₄₈Ga₃₄Sc₁₈ 及び Cu₄₆Al₃₈Sc₁₆ 合金において正20面体準結晶を発見した。これらの準結晶は P 型に属する。また、構成元素や組成比から Tsai 型クラスターを含むものと推定された。一方、Zn-Mg-Zr (Hf) のような4価元素を含む合金においても Hume-Rothery 則を満たす安定な準結晶が発見された。近似結晶の構造解析から、これらの準結晶は Bergman クラスターを含むものと明らかになった。興味深いことに、これらの準結晶はいずれも Zn₈₀Mg₅Sc₁₅ と同じ e/a=2.15 を有することから、一定な e/a

の値を保つために、クラスターが Tsai 型から Bergman 型へと変化させることが分かった。クラスター自身の構成と e/a の間に深い関係を持っていることを示している。さらに、P (単純) 型構造をもつ一連の準結晶とは違って、この新しい準結晶は F 型 (面心) 構造を有している。SORST において当研究チームで発見したこの系列の安定な準結晶の数は表 1 に示すように、10 以上になっており、近似結晶を含めれば 100 を超えており、準結晶あるいは金属間化合物の系譜を大きく塗り替えた。また、図 1 に示すように In-Ag-Yb 系の部分平衡状態図を作成し、準結晶、1/1 および 2/1 近似結晶が近い組成をもって存在することを明らかにし、状態図に基づき ~10mm 径の単準結晶の作製を成功にしている。Cd-Yb(Ca)系に対して、Cd を In-Ag で置換したところ、準結晶だけでなく近似結晶までが形成されることは合金を理解する上、極めて重要な結果である。

表 1 本研究において発見された安定な準結晶

Alloys	Type of Cluster	e/a	年
$\text{Cu}_{48}\text{Ga}_{34}\text{Mg}_3\text{Sc}_{15}$	Tsai	2.01	2002
$\text{Zn}_{77}\text{Fe}_7\text{Sc}_{16}$	Tsai	2.09	2004
$\text{Zn}_{78}\text{Co}_6\text{Sc}_{16}$	Tsai	2.09	2004
$\text{Zn}_{74}\text{Ni}_{10}\text{Sc}_{16}$	Tsai	2.02	2004
$\text{Zn}_{75}\text{Pd}_9\text{Sc}_{16}$	Tsai	2.07	2003
$\text{Zn}_{74}\text{Ag}_{10}\text{Sc}_{16}$	Tsai	2.06	2003
$\text{Zn}_{74}\text{Mg}_{19}\text{Hf}_7$	Bergman	2.14	2003
$\text{Zn}_{77}\text{Fe}_7\text{Sc}_8\text{Ho}_8$	Tsai	2.09	2007
$\text{Zn}_{77}\text{Fe}_7\text{Sc}_8\text{Er}_8$	Tsai	2.09	2007
$\text{Zn}_{77}\text{Fe}_7\text{Sc}_7\text{TM}_9$	Tsai	2.09	2007
$\text{Zn}_{74}\text{Mg}_{19}\text{Zr}_7$	Bergman	2.14	2006

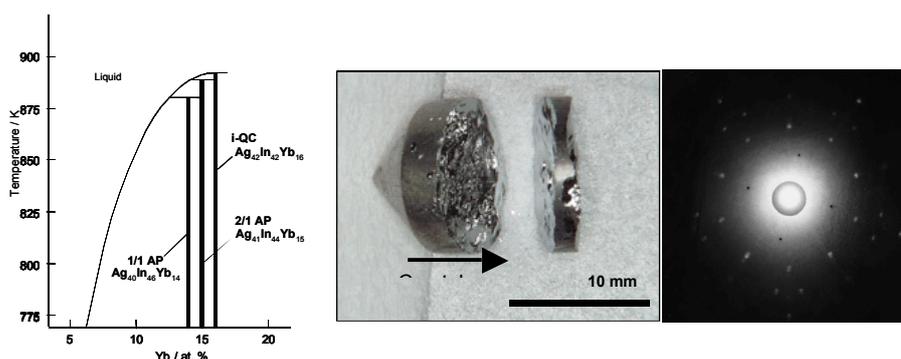


図 1 In-Ag-Yb 系之状態図と Bridgman 法で作製した単準結晶および 5 回軸から得た背面ラウエ回折パターン

b) 物性解明

Cd_6Yb 及び Cd_6Ca 準結晶・近似結晶の電子状態に関して、高分解能紫外光光電子分光 (UPS) 測定を行った結果、フェルミ準位直下に共通してピーク構造が観測された。また、フェルミ準位がこのピークの肩を切ることで、つまり、擬ギャップの底にはないことが分かった。さらに、ピークの起源を調べるために、Cd-Ca 準結晶、2/1、1/1 近似結晶について Ca2p-3d 共鳴光電子分光測定を行った結果、共鳴時にフェルミ準位直

下の状態がエンハンスされることを判明した。これは、フェルミ準位直下に Ca の 3d 状態が存在すること、すなわち、準結晶あるいは近似結晶構造をつくることで、原子の状態では占有されていない Ca の 3d 状態がフェルミ準位以下に下りていることを示す実験的証拠である。このことから、UPS で観測されたピーク構造が Cd 2p と Ca 3d の混成によって生じているものと考えられる。以上のことより、Cd-Ca 系準結晶、近似結晶の安定性の起源には共通して p d 混成が効いていることが分かった。この結果は 1/1 近似結晶に関するバンド計算の結果と良い一致を示している。

$Zn_{77}Fe_7Sc_{16-x}L_x$ (L = Ho, Er, Tm) の組成を持つ P 型正 20 面体準結晶をほぼ $0 \leq x \leq 8$ の領域で見いだした。これらの準結晶は、少なくとも 700°C 付近において安定であり、徐冷法により mm サイズの正 12 面体形状の単準結晶が形成されることもあった。これらの準結晶においては、ランタノイドだけでなく Fe 原子も磁性に寄与していることを磁気測定の結果は示していた。また、Tm の場合、凍結温度 9K を持つスピングラス特性を示した。

c) 準結晶触媒の展開

準結晶は準周期性をもつために極めて脆いが、高い熱安定性を有している。これまで、Al-Cu 系準結晶のメタノール水蒸気改質反応 ($CH_3OH + H_2O \rightarrow 3H_2 + CO_2$) に対する触媒特性を検討してきた。NaOH や Na_2CO_3 でリーチした準結晶は従来の工業用 Cu 触媒に匹敵する触媒活性を示している。リーチした準結晶を大気中焼成 (約 600°C) を行うと図 2 のように触媒活性が向上することを発見した。通常の Raney や担持系触媒が高温に曝されるとシンタリング (sintering) が生じて活性が著しく低減することに対して、準結晶触媒は逆に温度とともに活性が増大する。活性の増大は大気中焼成に

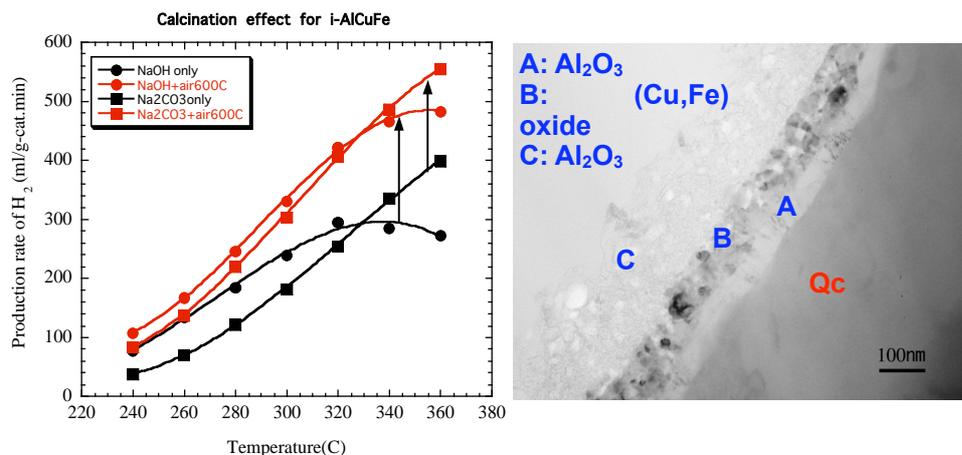


図 2 AlCuFe 準結晶触媒 (リーチ後) 空气中焼成による活性の上昇および焼成後の電子顕微鏡の断面写真

よる表面積の増加に起因するものではなく、触媒自身に本質的な変化によるものである。詳細な調査により、活性が焼成時の雰囲気強く依存することが分かった。例えば、大気中で焼成した試料を水素雰囲気中にて熱処理 (600°C) を施すことにより、活性が酸化前の試料よりも小さくなる。試料をさらに酸化させると、活性が還元処理前の水準に戻る。つまり、酸化・還元反応の処理によって触媒活性が可逆的に変化する。図 2 (右) に示すように触媒粒子の断面試料の透過電子顕微鏡観察の結果から、酸化物の形成が活性の向上と上記の可逆反応に重要な役割を果たしていると考えた。また、 $CuFe_2O_4$ および Fe の酸化物の形成が高活性、高耐熱性に大きく寄与していると推測し、スピネル $CuFe_2O_4$ 酸化物について調べた。

上述のように準結晶触媒の開発で解明した結果に基づいて、直接酸化物を用いる着想に行き着いた。今年度では担体や準結晶前駆体を用いることなく、還元処理のみを行

ったスピネル酸化物粉末を用いて、高い触媒活性を実現した。図3（左）は4種類

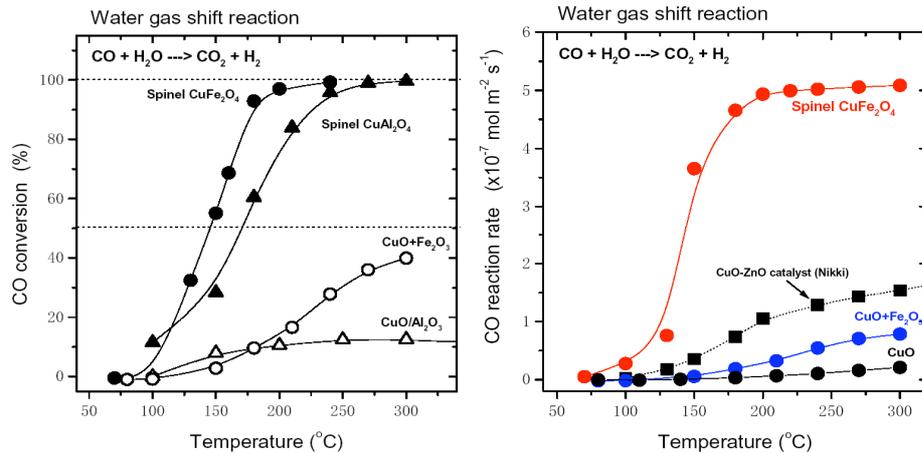


図3 スピネル構造と物理混合した酸化物および担持系触媒のシフト反応における転化率の温度依存性（左）および各種触媒の単位表面積当たりの反応速度（右）

試料のシフト反応($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$)における転化率の温度依存性を示している。シフト反応とはメタノール水蒸気改質反応と同様に Cu 触媒を特徴づける典型的な反応であり、同一触媒において両者の活性および転化率が常に同じ傾向を示す。図3に示すようにスピネル CuFe_2O_4 および CuAl_2O_4 は高い転化率を示している。ちなみに、 $(\text{CuO} + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ （物理混合のみ）と $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ （Cu を Al_2O_3 上に担持させた）を高温で焼成すると、それぞれスピネル CuFe_2O_4 とスピネル CuAl_2O_4 が形成される。つまり、同じ組成であっても、一旦スピネル構造が生成した方が微細な Cu 分散粒子が形成され、それに相応する高い活性が得られる。 CuAl_2O_4 も同様な結果を示す。

興味深いことに還元処理したスピネル CuFe_2O_4 の表面積は高々 $2\text{m}^2/\text{g}$ に過ぎず、含漬法で作製した $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ の数 $10\text{m}^2/\text{g}$ に比べて遥かに小さいにもかかわらず、スピネル CuFe_2O_4 は高い触媒活性を示している。表面積の大小からも分かるように、用いたスピネル CuFe_2O_4 は従来の触媒に比べてほぼバルク状態といっても良い。従って表面積を顧慮した場合、スピネル CuFe_2O_4 の触媒活性はさらに際立つ。図3（右）に示しているように表面積当たりの活性についてスピネル CuFe_2O_4 は市販の Cu 触媒に比べて低温域では一桁、高温域では4倍程高くなっている。もう一つ注意すべき点は CuO に Fe_2O_3 を混合させただけで触媒活性は倍以上向上したことである。スピネル CuFe_2O_4 に高い活性を示す原因は次2つが考えられる。(I)3次元のナノポーラス組織の形成：還元処理を行ったスピネル CuFe_2O_4 は $\text{Cu} + \text{Fe}_3\text{O}_4$ という複合組織になっている。元のスピネル CuFe_2O_4 は原子レベル的に均一になっており、還元の際して Cu ナノ粒子が形成され、これに伴って Cu が抜けた後に数十ナノスケールポーラスが密に詰まっている Fe_3O_4 が形成される。(図4)

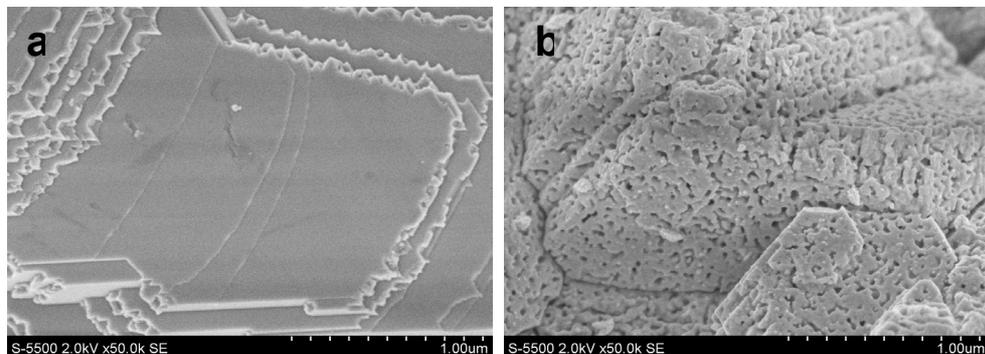


図4 触媒反応前(a)および触媒反応後(360°C)の Spinel CuFe_2O_4 の SEM 写真

(II) Cu ナノ粒子の閉じ込め：触媒活性に対する Fe_3O_4 中のナノポーラスの効果は表面積を増大させるのではなく、これらのポーラスの中に Cu ナノ粒子が閉じ込められ、触媒反応に供するのである。前述のようにこのようなナノポーラス Fe_3O_4 の表面積が小さいが、ほぼ反応サイトになっている一方、通常の酸化物担持系触媒における Cu 粒子のサイズは $\sim 10\text{nm}$ と極めて小さいが、担体の上で点在し、場所によって不均一な部分も多く存在する。仮に全表面積が $100\text{m}^2/\text{g}$ であっても、正味の活性サイト (Cu サイト) が極めて少ない。また、このような 2 次元構造である故、Cu のシタリングは容易に生じる。これに対してスピネルでは反応サイトである Cu 粒子はポーラスに閉じ込められているので、そのサイズ (\sim 数十ナノ) より大きくなることはない。このような 3 次元のネットワーク構造が触媒の高耐熱性をもたらすと考えられる。さらに還元されたスピネル CuFe_2O_4 (Cu+ Fe_3O_4) あるいは Cu+Fe) をさらに焼成を施すことによって元の Cu+ Fe_3O_4 単一構造に戻る。つまり、酸化・還元を行うことにより、触媒の組織・構造を可逆的に変化させることができる。(図 5) これは担持系触媒にない特徴である。

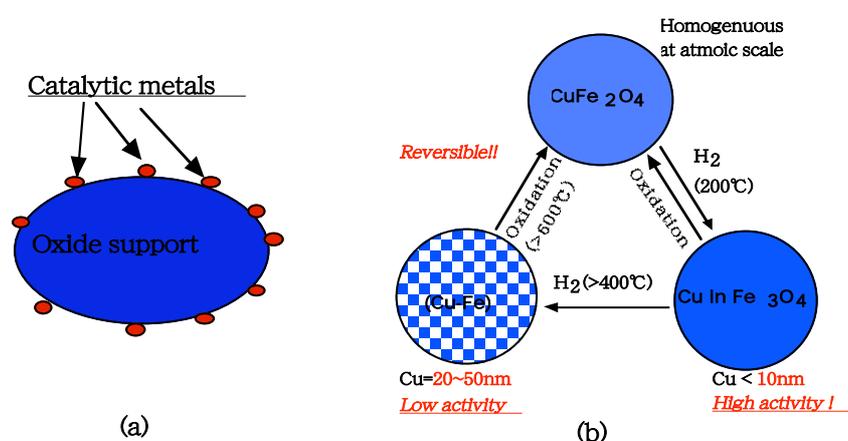


図 5 (a)従来の担持系触媒と (b) 本研究の触媒。酸化・還元によるスピネル CuFe_2O_4 の可逆的な組織変化を注目すべきである。

(2)得られた研究成果の状況及び今後期待される効果

本研究で得られた成果の状況および波及効果について下記のように分けて説明する。

(a) 新しい準結晶合金の発見と単準結晶の作製

一連の新準結晶合金の開発あるいは単準結晶作製の成功はいずれも世界の比類のない展開を見せており、多くの研究分野に貢献するとともに今後の世界の準結晶研究を牽引することは間違いない。また、多くの準結晶や近似結晶の発見により、準結晶構造の安定性や共通な凝縮機構の起源を解明することは期待される。Zn-Mg-(Zr,Ti)準結晶を前駆物質として用いた高強度 Mg 合金の作製法は、希土類金属の添加により高強度化を図る従来の手法に対して、希少金属の希土類金属を用いることなく、強度の向上が期待されることを注目すべきである。

(b) 触媒材料への展開

準結晶の材料の応用に関して、欧米では熱遮蔽材や小さい摩擦係数を有することを利用した材料開発はほとんどであり、触媒という視点は皆無であった。本研究で準結晶を前駆体として、適切な処理を施すことにより従来の銅触媒に比べて高活性・高耐熱性を有することを発見したことは、本研究のオリジナリティーである。材料としての可能性は充分にあるので、耐久性実験および用途を検討しているところである。また、高触媒活性の起源は準結晶の表面に形成された CuFe_2O_4 酸化物に由来することが明らかになり、つまり Cu の選択還元によりメゾポーラス状の組織が形成されることは高活性にもたらす原因であり、Cu と Fe や Fe の酸化物との非固溶効果は高い耐熱性を与えると考えられる。このような酸化還元状態の操作による触媒活性の制御は触媒設計に新しい概念を与えるだけでなく、既

存の担持系触媒の活性の起源の理解に役立つことが注目に値し、科学技術的に重要な意義をもっている。

4. 2 準結晶の構造解析とその解析法の開発 (構造解析グループ)

(1) 実施の内容

①研究のねらい：準結晶と近似結晶の構造を解き、準周期構造の物性への理解および表面構造の解釈に与える。

②研究実施方法：通常の 4 軸 X 線回折計および SPring-8 の IP ワイセンベルグカメラを用いて単準結晶のデータを収集する。データ解析は独自で開発した高次元法を用いた。

③研究結果：

a) 準結晶のバルク構造

先の CERST では主に準結晶測定ができるように装置および解析ソフトウェアの開発を行った。その結果として、最終年度において初めて正 20 面体対称 Al-Pd-Mn(i-Al-Pd-Mn)の構造を解明した。引き続き SORST では i-Al-Cu-Fe,i-Al-Cu-Ru,i-Al-Pd-Re, i-Zn-Mg-Ho および i-Cd-Yb の構造を解明した。これによって i-Al-Cu-Fe,i-Al-Pd-Ru および、i-Al-Pd-Re の構造は i-Al-Pd-Mn と同形であることを示した。また i-Zn-Mg-Ho および i-Cd-Yb の構造はこれらとは違い新しいグループに属することを明らかにした。また i-Cd-Yb 型の準結晶の構造はその 2/1 近似結晶の構造から考察し、互いに貫入した菱形 30 面体を単位として考えると、これが密に詰まった構造と考えられることを見いだした。高次元投影法、放射光実験および近似結晶の構造を Cd-Yb 正 20 面体準結晶の構造を完全に解明した。図 6 に示すように a(1/1),b(2/1)は近似結晶の構造において発見した菱形 30 面体の連結仕方であり、つまり 3 回対称方向では扁平な菱形 6 面体を共有し、2 回対称方向では黄金菱形を共有する。菱形の中身は g に示すようないわゆる Tsai 型クラスターである。一方、低密度消去法で求めた i-Cd-Yb 準結晶の初期モデルでは、近似結晶と同じような Tsai クラスターが確認された。従って、準結晶と近似結晶とは同じ原子クラスター有するが、違うのは原子クラスターの連結の仕方である。さらに、投影法で得られた仮想な 3/2 近似結晶の構造を調べた結果、d (菱形 30 面体),e (鋭形菱形 6 面体),f (扁平菱形 6 面体) の 3 種類の単位胞用いれば 2/1 および 3/2 近似結晶の構造を密に充填できることが分かった。これを拡張すると、上記の三種類の単位胞で準周期的に配置すれば、3 次元準結晶の実構造を作れると考えられる。従来の準結晶が含有するクラスターの構造は図 6g のように切頭 20 面体までしか考えられていなかったため、d の表面にある半分の原子サイトが特定しない糊付原子として扱われていた。本研究において、原子クラスターを菱形 30 面体で考えることによって、上記の糊付原子が 5%以下になり、5 千個の回折反射から得た構造の信頼度因子が 10%を切っており、極めて精度の高い構造解析を達成した。

図 7 に上記の三つの単位胞で準結晶構造を構成する一部の様子を示している。a は上の一部を剥がした後の内部構造を示し、b は局所で見られる Bergman クラスターを示す。図 8 に 5 回対称方向からある厚さを持った断面における菱形 30 面体の分布(a)とその 3 次元配置(b)を示す。図上の小さな球は菱形 30 面体に対応している。菱形 30 面体の分布は τ^3 のスケールで周期性を有することなく空間で拡張することが分かる。 τ ($=[1+\sqrt{5}]/2$) は黄金比である。i-Zn-Mg-Ho について新しく考案した 6 次元モデルに基づいて解析を行ない、この構造は Bergman クラスターが、i-Cd-Yb と同じように菱形 30 面体クラスターとして考え、密に非周期配列をした構造になることを見いだした。一連の構造解析に用いた初期モデルは、回折強度から CREST で開発した低密度消去法を適用して得た電子密度に基づいて作成した、高次元クラスターモデルである。これまでに解析に成功した 3 つの正 20 面体準結晶 i-Al-Pd-Mn, i-Zn-Mg-Ho, i-Cd-Yb

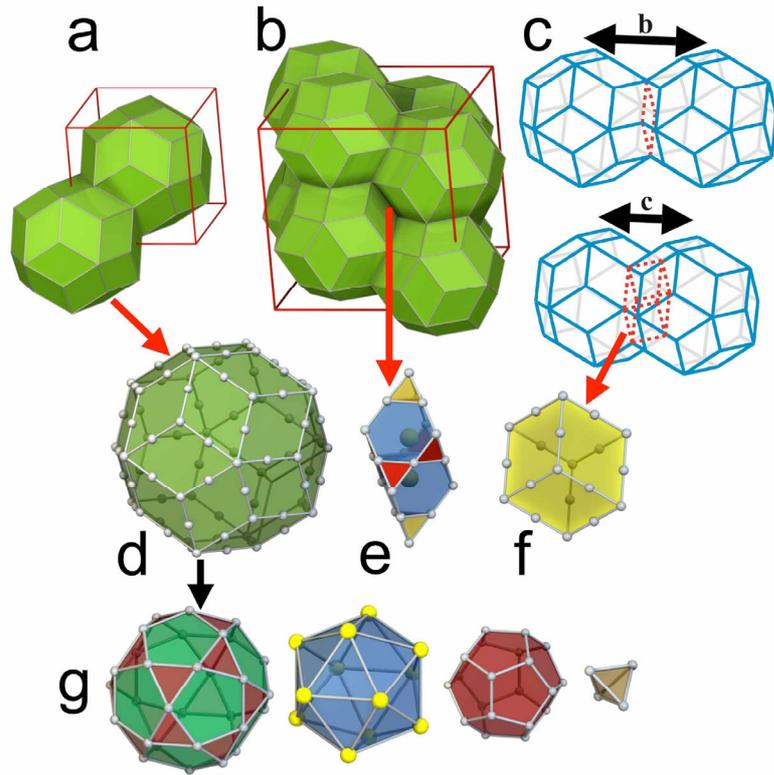


図6 1/1(a)と2/1(b)近似結晶における菱形30面体の内部構造とその連結

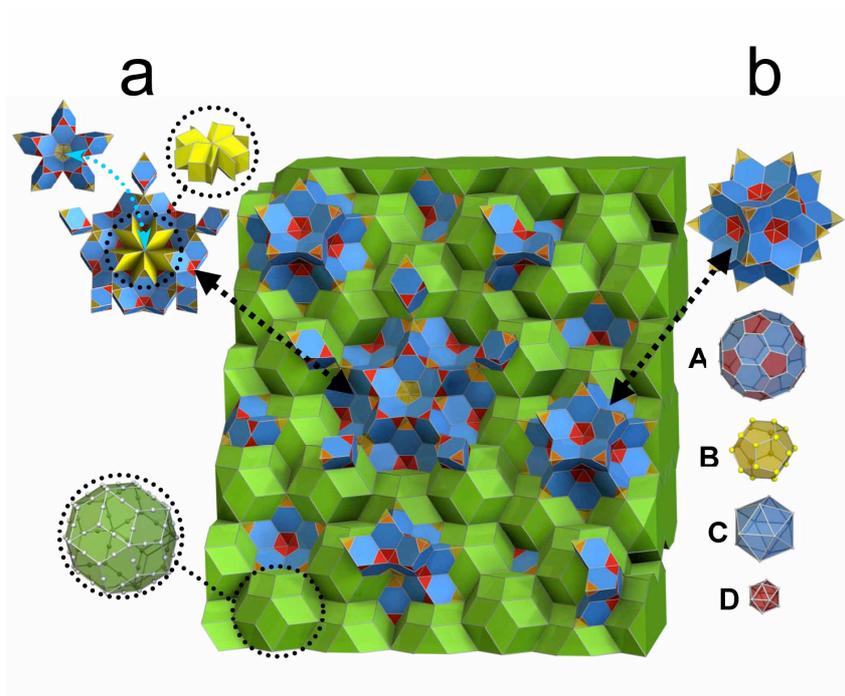
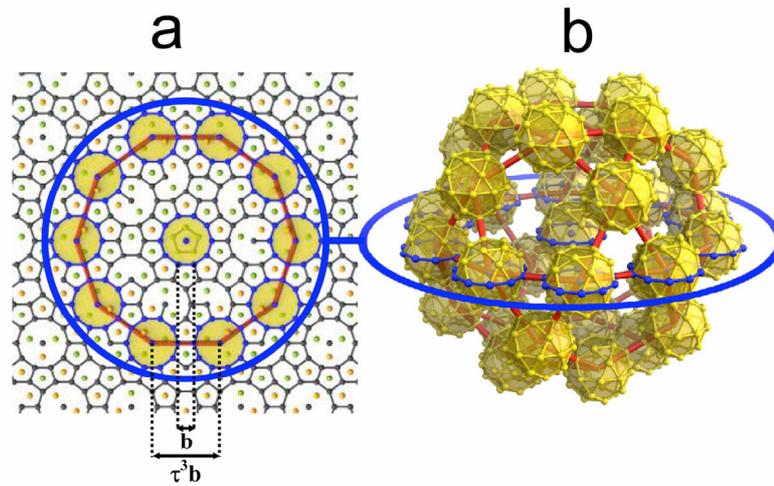


図7 $\text{Cd}_{5.7}\text{Yb}$ 準結晶における単位胞の空間充填

および 10 回対称準結晶 d-Al-Ni-Co は多くの準結晶の中で典型的なものである。これらの結果は我々の開発してきた高次元クラスターモデルと低密度消去法の組み合わせで全ての準結晶の構造が解析出来ることを実証した。現在では Zn-Mg- (Hf,Zr) 新し

い準結晶の構造解析を行っており、近い将来には解明される見通しである。



8 図 5 回対称軸方向への菱形 30 面体の分布。(a)ある断片の投影、(b) 3 次元空間の分布。

b) 投影による準結晶の表面構造

本研究では *i*-Al-Pd-Mn の精密な結晶構造の情報から表面の構造を推定する理論を提唱した。これは X 線構造解析で決定される 6 次元空間の周期構造から、任意の 1 次元あるいは 2 次元投影構造を計算するもので、これによって正 20 面体準結晶は一般に同じ 2 次元面をもたず、したがってその表面はすべて異なっていることを示した。図 9 に *i*-Al-Pd-Mn 構造の 5 回対称軸方向に垂直な異なる 2 つの断面の投影図を示し、青、白と紫はそれぞれ、Al, Pd と Mn 原子を表している。(a)と(b)は極端な 2 つの断面であり、見て分かるように、(a)では Al 原子が約 50%の割合を占めているのに対して(b)では Al 原子が 90%を超えている。構造を緩和させた後、この Al 量の多い断面の安定性が高いことが明らかになり、これまでに行なわれて来た表面の実験の解釈にあらたな視点を与えた。表面グループとの連携により、準結晶表面の研究に大きな一歩を踏み出したと言える。

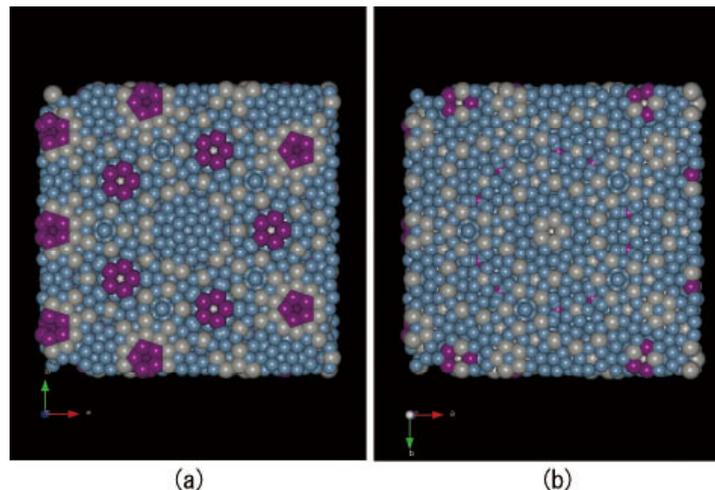


図 9 *i*AlPdMn 準結晶の 5 回対称軸に垂直する 2 つの断面における原子分布。(a)は Al 原子が少ない (約 50%) 面であり、(b)は Al が 80%を超える面である。
Al 原子：青 Pd 原子：白 Mn 原子：紫

c) 近似結晶の構造

(I) Tsai 型クラスターの 1/1 近似結晶

$\text{Cd}_{5,7}\text{Yb}$ 準結晶を皮切りに一連の Cd_6Yb 近似結晶が Cd_6RE おいて存在することが確認され、構造について詳細に調べられるようになった。このタイプの近似結晶は Cd_6Yb を例にして、図 10 に示すようなクラスターが体心立方配置で構成されている。

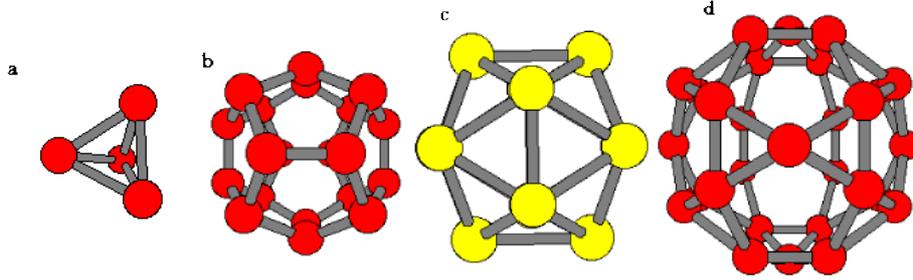


図 10 Tsai 型クラスターを構成する原子層

この 20 面体クラスターは多重層構造を有しており、その中心には Cd4 原子からなる 4 面体その周りを Cd20 原子からなる正 12 面体、次いで Ca もしくは RE12 原子からなる正 20 面体、さらにその外側を Cd30 原子からなる切頭 20 面体を取り囲んでいる。前述したようにこの正 20 面体クラスターが準結晶に、近似結晶にも存在することが確認されているが、近似結晶中ではこの正 20 面体クラスターは立方対称場によりひずむことになる。本研究では構成元素の原子サイズ比は異なるが Cd_6Yb と同型 (空間群 $Im-3$) の近似結晶を形成する Cd_6Yb , $\text{Zn}_{17}\text{Yb}_3$ および $\text{Zn}_{17}\text{Sc}_3$ の構造解析を改めて行った。特に $\text{Zn}_{17}\text{Sc}_3$ は以前の研究では原子クラスターの芯に四つの原子ではなく空洞になっていると報告された。本研究では $\text{Zn}_{17}\text{Sc}_3$ は Cd_6Yb と全く同じ構造を有するが、 $\text{Zn}_{17}\text{Yb}_3$ との間には顕著な違いが見られる。体心にあるクラスター芯は $\text{Zn}_{17}\text{Sc}_3$ では 3~4 個の Zn 原子によって占められ、 $\text{Zn}_{17}\text{Yb}_3$ では 1 個の Yb 原子に占有される。また、芯を囲む 12 面体をなす 12 個の Zn 原子の結合距離は $\text{Zn}_{17}\text{Sc}_3$ では 2.77~2.64Å 程度、 $\text{Zn}_{17}\text{Yb}_3$ では 2.53Å となっている。Zn の結合状態は前者では金属結合的、後者では共有結合的であることが明らかになった。 Cd-Yb および Zn-Sc 近似結晶ではわずかな組成の変化によって準結晶が安定になるのに対し、 Zn-Yb 近似結晶では組成を変えても準結晶が安定化しないことから、準結晶の安定性にはクラスター芯の構造が寄与していると推察される。さらに本研究では In-Ag-Yb 系の 1/1、2/1 および Au-Sn-RE 系近似結晶について構造解析した結果、いずれも Cd-Yb 系と同様な構造、つまり Tsai クラスターを有することを明らかにした。これらの近似結晶では、価電子数の多い In と Sn がクラスター芯の四面体を占めるという共通点が観測された。

(II) Bergman 型の 1/1 近似結晶

本研究で発見した Zn-Mg-Zr および Zn-Mg-Hf 合金系準結晶は Cd-Yb 系や Zn-Mg-Sc 系準結晶と異なる F タイプの構造を有することを明らかにした。さらに F タイプ準結晶の近似結晶を見だし、近似結晶における 2 種類のクラスター間の秩序が存在することを実験的に証明した。図 11(a)に P 型 $\text{Zn}_{80}\text{Mg}_5\text{Sc}_{15}$ 準結晶 (左上) と F 型 $\text{Zn}_{84}\text{Mg}_{19}\text{Hf}_7$ 準結晶 (右上) の 2 回対称軸入射の回折パターンおよびそれぞれに対応する 1/1 近似結晶の [100] 入射の回折パターンを示している。F 型準結晶とその 1/1 近似結晶の回折パターン (右) には小矢印で示される超格子の回折反射が現れており、規則格子の存在を示唆している。単結晶 X 線構造解析により、 Zn-Mg-(Ti,Zr,Hf) 近似結晶のいずれも Pm-3 の空間群を有しており、図 1 2 (a) に示す (Zn-Mg-Hf) ように頂点と体心に位置する 2 種類 Bergman クラスターの規則化が存在することを明らかにした。この構造モデルを高分解 HAADF-STEM で検証した結果、Hf の原子サイトについて構造モデルとよく一致した。図 1 2 (b) は Zn-Mg-Hf 近似結晶の [100] に投影した Hf の原子サイトであり、図 1 2 (c) は HAADF-STEM 像であり、白く光っているコントラストが重い Hf 原子に対応しており、構造モデルを再現している。Hf 原子が互いに重なる大きな (約格子常数と同様) 20 面体と 12 面体

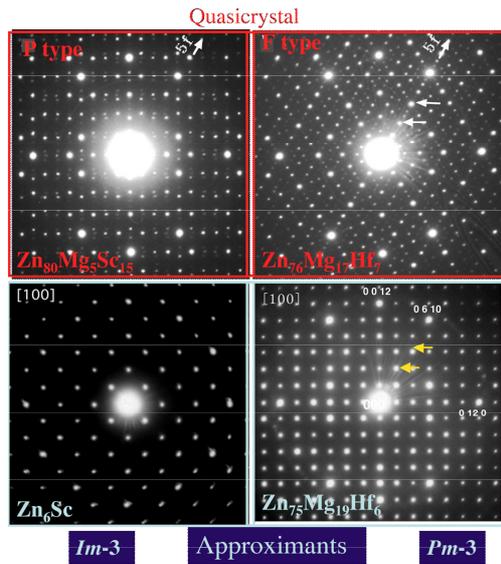


図 11 Zn-Mg-Sc と Zn-Mg-Hf 系それぞれの準結晶の 2 回軸（上）と近似結晶の[100]軸から得た電子線回折パターン

を成している。従って、格子の規則化に対する Hf の寄与が極めて少なく、両クラスターを構成する Zn と Mg 割合の違いによるものと結論できる。図 1 2(a)では全ての最外殻の原子が菱形 30 面体を形成している。この菱形 30 面体一つで、3 回対称軸方向では扁平な菱形を、2 回対称軸方向では黄金菱形を共有することにより、近似結晶を記述することができる。クラスターの中身が異なるものの、空間のクラスター充填の仕方は Cd-Yb 系と全く同じである。前で述べた構造モデルは準結晶/近似結晶の構造を統一的に理解する突破口になると言える。

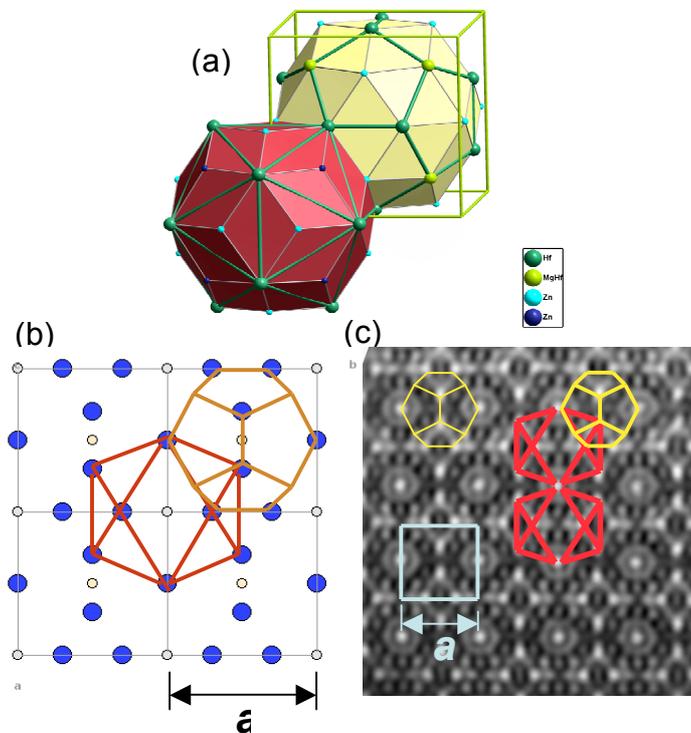


図 1 2 ZnMgHf 系 1/1 近似結晶の構造。(a) 単結晶 X 線の構造解析で得た構造モデル。(b) [100]方向に投影した Hf 原子の配置。(c) HAADF-STEM 像。

(d) 近似結晶における相転移

Cd_6M 近似結晶は、正 20 面体クラスターが bcc 充填したケージ型クラスター固体であり、室温では正 20 面体クラスターの芯は乱れていることが知られている。 Cd_6M 近似結晶における低温相転移の発見と Cd_6Ca 近似結晶の低温相の空間群決定である。 Cd_6Yb 及び Cd_6Ca 近似結晶がそれぞれ約 110K、100K の低温で相転移を起こすことを電気抵抗、比熱、電子線・X 線回折測定 of 全てにより突き止めた。低温における電顕観察の結果、 Cd_6Yb 及び Cd_6Ca 近似結晶は、低温で超格子反射が生成して [110] 方向に周期が倍化し、立方対称が破れて斜方晶以下に対称性が低下すること、また、比熱測定から見積もった転移エントロピー値はクラスター当たり 2 通りの配置エントロピーに対応することが分かった。このことからクラスター芯にある Cd4 面体の方位に関する秩序・無秩序型の転移によるものと解釈された。さらに、同等の構造を有する Cd_6Y 近似結晶についても約 160K の低温で同じ相転移を起こすことが分かった。以上のことから、この構造相転移は Cd_6M 型の近似結晶に共通した現象であり、相転移の機構としては室温で乱れているクラスター芯にある Cd4 面体が [110] 方向に Antiferro 的に規則化するものと解釈した。

一方、 Cd_6Eu 及び Cd_6Ce 立方晶は長年 Cd_6Ca 立方晶と同様、 $Im\bar{3}$ の空間群を有すると考えられてきたが、近年構造解析がなされ正 20 面体クラスター中心の Cd4 面体が規則化することにより、 Cd_6Eu は $Fd\bar{3}$ 、 Cd_6Ce は $Pn\bar{3}$ の規則構造を取っていることが明らかにされた。本研究では、室温で Cd4 面体が規則化している Cd_6Eu 、 Cd_6Ce 立方晶に着目し、TEM 観察を行うことにより高温における相転移の有無、高温相の構造を明らかにした。 Cd_6Ce の室温と 200°C における [100]、[111] 方位入射電子線回折図形には違いが見られなかったが、[110] 方位入射図形では 200°C 以上でスポットが消滅することが認められた。高温相の反射は全て bcc の消滅則を満足しており、このことから Cd_6Ce 立方晶は 200°C 付近で bcc 相に相転移を起こすことが判明した。一方、 Cd_6Eu 立方晶においても、[111]、[100] 方位入射の回折図形では高温でスポットの消滅は見られなかったが、[110] 方位入射の回折図形では 300°C で 111 などの奇数次のスポットが消滅することが認められた。また、300°C の回折図形は bcc の消滅則を満足しており、 Cd_6Eu 立方晶は高温で周期が半分の bcc 相に相転移することが判明した。いずれの相転移も Cd_6M 立方晶中の Cd4 面体の配向が高温で不規則化したために生じたものと考えられる。

また、 Zn_6Sc 近似結晶の相転移点が熱処理条件に強く依存することが本研究で明らかにされた。低温 DSC 測定により、相転移の転移エントロピーを極めて正確に求めることに成功し、組成や熱処理条件によらず、正 20 面体クラスター中心にある Zn4 面体が高温で 2 通りの配置に乱れていたものが、低温で規則化することを示す結果が得られた。また、熱処理温度が低く、格子欠陥が少ない程、転移点が高くなること、従って、格子欠陥が転移点の支配因子であることも判明した。さらに、相転移機構に関しては、原則として 2 段の相転移を示し、低温側の急峻な転移と高温側の緩慢な転移の 2 つからなることが分かった。電気抵抗の異常は、2 段の相転移のうち急峻な転移の方に対応しており、格子欠陥の減少とともに、急峻な転移は高温側に移動し、次第に緩慢な転移を包摂していく様子が観測された。

一方、 $Zn_{85.5}Sc_{14.5}$ の組成をもち、良く焼鈍された 1/1 近似結晶は、電気抵抗の異常を伴って 153K で低温相に転移する。この低温相の構造を、92K 付近での電子線回折と粉末 X 線回折実験によって解析した。低温相は、高温相 BCC の 2 倍の体積の格子を持つ単斜晶で、空間群は $C2/c$ であった。低温相では、4 個の Zn から成る正 4 面体を含んだ結果、Tsai 型クラスターに歪みが生じていた。また、このようなクラスターが C 面心と c -glide に従って規則的に配置していることが判明した。これは、近似結晶低温

相においてクラスター内部の構造が観察された初めての結果である。

Cd_6Yb 1/1 近似結晶は低温高圧下では多様な構造秩序を示すことが明らかになった。これらの秩序構造の出現は Cd_4 面体の向きによると思われる。図 13 に Cd_6Yb 1/1 近似結晶の温度圧力相図を示す。前述の低温秩序に加えて、低温高圧下で新たに四つの相が見出された。これに加えて、III, IV 相の領域内では、相境界近傍で一部の超格子反射が消滅する領域もみられた。消滅した反射の指数の系統性が明瞭ではなく、新たな相として認定できないが、配向秩序になんらかの違いによるものと考えられる。また、標準の bcc (秩序がない) 構造と秩序相との境界において、I 相と II 相との間に大きなギャップが存在し、新たな配向秩序相が現れる可能性があると思われる。以上の相転移系列は、格子常数の収縮にして 3% の間に起こっており、 Cd_4 面体配向は圧力温度に応じて敏感に変化すると言える。

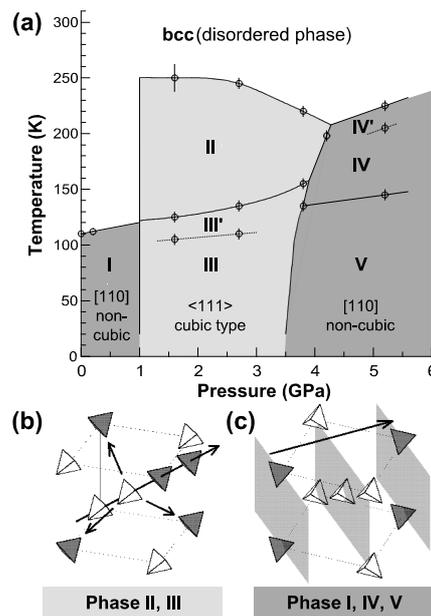


図 13 (a) Cd_6Yb 1/1 近似結晶の温度圧力相図。(b) II III 相における Cd_4 面体の主要秩序構造。(c) I 相および IV, V 相における主要秩序構造の候補。

(e) 正 10 角形 AlNiCo 準結晶における原子異常振動の直接観測

平成 13 年度では、環状暗視野検出器と組み合わせた STEM (環状暗視野走査透過電子顕微鏡法 (HAADF-STEM) と呼ばれる) 手法を用いて、 AlNiCo 準結晶の原子像を、室温と高温で撮影した。その結果、高温状態ではある特定の位置での像強度が著しく上昇することが判明した (図 14)。この強度上昇は、これらの位置におけるアルミニウムの原子振動振幅が (相対的に) 異常に大きくなっていると考えるとよく説明できた。周期性・非周期性を問わず、固体中の局所的な熱振動異常を直接観察した初めての例である。さらに、これらの特定のアルミニウム原子における局所的な熱振動異常は、フェイズンゆらぎとして解釈が可能であることも併せて示され、準結晶中のフェイズンゆらぎを原子レベルで直接捉えた最初の例ともなった。(a) は室温で、(b) は高温でそれぞれ撮影した。図 14 に赤で示した直径約 2 nm の 10 角形は、この準結晶の構造単位となる原子クラスターである。高温においては、5 角形を基本とする準格子 (b 中の黄点線) 点上にある特定クラスターの中心近傍でコントラストが著しく強くなっている。この強度上昇は、クラスター中心にある Al 原子の熱振動振幅が異常に大きいためであると考えられる。

(2) 得られた研究成果の状況及び今後期待される効果

本研究での準結晶構造に対する理解は、本研究 (SORST) を行う前の 20 年間に比べ

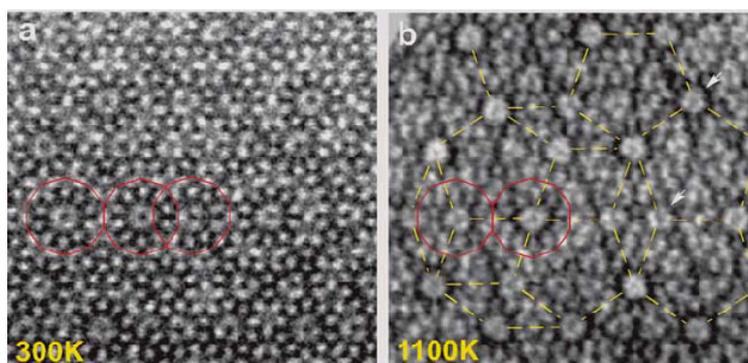


図 14 Al-Ni-Co 正 10 角形準結晶の ADF-STEM による原子像。

て遥かに凌いでいる。解明した構造の数だけでなく、前述のように新しいクラスター連結の考え方をを用いることによって、統一的に多くの準結晶構造を解明することが期待される。とりわけ当研究チーム内で表面や計算に様々な波及効果をもたらした。準結晶のみならず、全体の物質構造（特に金属）に大きなインパクトを与えたと言える。その象徴として、Cd-Yb 構造が掲載された論文は C&E (Chemical & Engineering) というアメリカ化学会の週刊誌および Physics Today (アメリカ物理学会の月刊誌) にトピクスとして相次ついでに取り上げられたことである。本研究で得られた成果は準結晶そのものだけでなく、数多くの近似結晶構造の発掘は金属間化合物の構造とその安定性に対して大きく貢献した。様々な基礎や材料分野において波及効果をもたらすのであろう。上記のいずれの成果も世界初で他国の研究の追従を許さないリーディング研究成果であることを申し添える。

4. 3 準結晶の表面科学（表面グループ）

- (1) 研究のねらい：準結晶の表面を理解し、特徴付ける 5 回対称面上に金属を堆積させ、クラスターないし単元素の準結晶の作製を試みる。また、表面解析から準結晶の触媒活性を理解する。
- (2) 研究実施方法：STM, UPS, RHEED, XPD 等の装置を用いた。
- (3) 実施の内容

近年、準結晶の清浄面の処理条件の確立により、準結晶表面の観察が可能になり、多くの観察結果が報告された。本研究の準結晶の表面科学では清浄表面の構造および準周期表面上のエピタキシャルの二つのテーマで展開した。初期の表面研究では準結晶の表面組成はバルク組成と大きく異なることから、表面再構成が起こっていると報告されたが、準結晶構造は分かっていないため、準結晶の表面構造は懸案となっている。一方、準結晶表面のエピタキシャルは単元素準結晶の形成が期待されるほか、準周期構造に起因する特有な物性の探索と新しい構造の創製も考えられる。バルクあつての表面なので、バルクの構造を理解しないことには展開できないということで、構造解析チームと緊密連携して最新の構造モデルに基づき表面構造解析を行った。その結果、大きな進展を達成した。

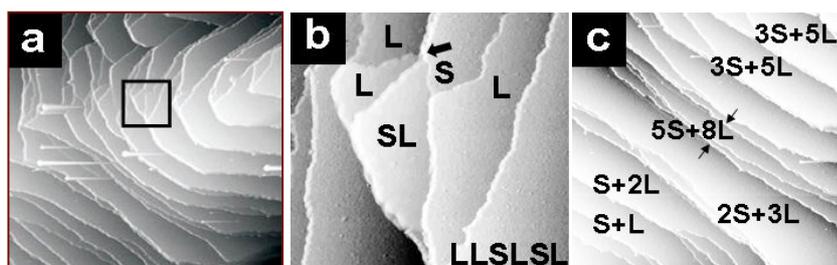


図 15 *i*-Al-Cu-Fe 5 回対称表面の広領域 STM 像。(a) ステップーテラス構造 ($1200 \times 1200 \text{ nm}^2$)。 (b) (a) の一部の拡大。ステップが LLSLSL のように

積層している。(c) 高いステップが見られる部分(600x600nm²)

(a) 清浄準周期表面の創出と表面形態

(I) ステップ テラス構造

iAlPdMn と同構造をもつ i-AlCuFe、および i-AlCuRu の5回面、i-AlPdMn の近似結晶 ξ' -AlPdMn の擬10回面について、それらの清浄表面を創出し、その構造や電子状態を、STM、RHEED、UPSなどで調べた。i-AlCuFe では、STMにより清浄5回面の原子像を高解像度で観測することに成功するとともに、同表面におけるステップ・テラス構造を詳しく解析し多く事実実を明らかにした。2000年頃から、欧米では Al-Pd-Mn や Al-Cu-Fe 準結晶の表面に準周期、つまりフィボナッチ数列に従うステップが観測されたが、明快な解釈はなされなかった。図15は表面処理した Al-Cu-Fe 準結晶の5回対称軸に垂直な面の STM 像である。試料の清浄表面は超高真空中にて Ar イオン照射(3kV, 30分)およびアニール(750°C、15~20分)を繰り返して得た。図15に示すように、 μm スケールの平らな面とカーブ状のステップが観測される。既に報告された準周期のステップの構造を本研究においても観測した。全体はステップの高さの異なる2種類の基本ステップ L と S から構成され、すべてのステップが $mS + nL$ (n, m は整数) のように表せる。ここで、 $L \sim 0.37\text{nm}$ で L と S の比は黄金比 (~ 1.618) に近い値をとる。この特徴を Al-Pd-Mn、Al-Cu-Fe と Al-Cu-Ru の5回対称面において共通に観測されている。これらのステップの規則性を詳細に調べると、L と S の配列はフィボナッチ数列の一部になっていることが分かった。例えば、図14bでは LLSLSL という配列が見えるが、これは第4世帯以降のフィボナッチ数列に現れるパターンである。一方、SS, LLL および LLSLSL のようなフィボナッチ数列では存在しない配列は観測されないから、L と S の積層はフィボナッチ数列をなしていると言える。しかし、図15bにみられるような高いステップの場合、L と S の関係は必ずしも明らかではないが、矢印で示した二つ以上のバンチングを起こす部分をみれば順序を知ることができる。

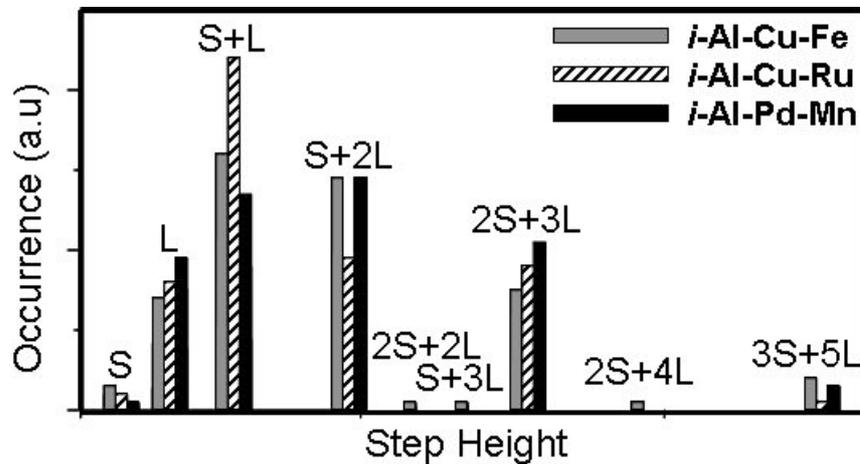


図16 ステップの出現頻度

図16に様々高さのステップの出現頻度を示し、Lが頻繁に現れるがS単独の出現が少ないことが分かった。むしろ S+L($\sim 0.58\text{nm}$)や S+2L($\sim 0.96\text{nm}$)といったバンチングしたステップがより頻繁に現れ、2S+3L以上の大きなものも多く観測されている。

テラスの相対的な大きさとその直下のステップとの間にも相関が存在する。例えば、出現頻度が小さいSは、比較的狭いテラスの直下に現れ、長さも短くすぐに大きなステップに飲み込まれてしまう傾向がある((図15b)。逆に広いテラスはLの他、S+L, S+2Lなどのバンチングしたステップの上に現れることが多く、テラスの直下はたいていLになっている。これらの事実から広いテラスを作る安定な表面はステップの上の

面だと言える。こうした事実は、バルクの構造モデルに次に述べる終端面生成ルールで説明される。

(II) 終端面の生成と表面の構造

図 17 はチームメンバー山本の構造モデル（緩和を行った）から得た座標値を基に、バルク構造を 5 回対称軸に垂直な方向へ投影した模式図である。ここでは、5 回軸方

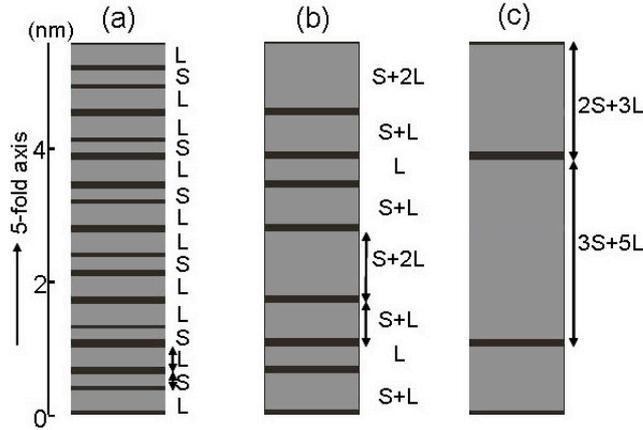


図 17 i-Al-Pd-Mn のバルク構造. 5 回軸に垂直な方向への投影図, 灰色：原子層、黒：ギャップ。(a) 厚い原子層 (L) と薄い原子層 (S) がフィボナッチ列を成している。(b) (a) で大きいギャップ (L_c) のみを残すと S がなくなり S+L、S+2L が現れる。(c) (a) で大きいギャップ (L_c) でかつギャップ直下の原子層の表面原子密度が高いところを残すと $2S+3L$ 以上の大きな原子層が出現し L、S+L、S+2L の相対出現頻度も変わる。

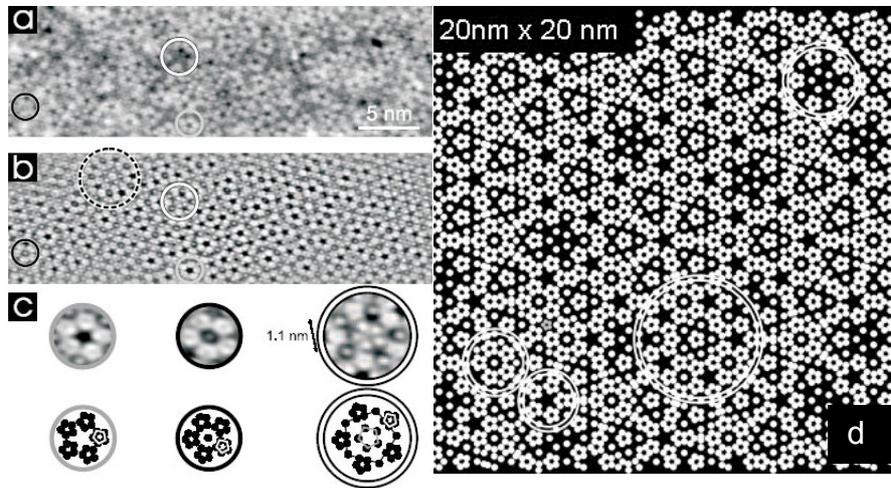


図 18 i-Al-Cu-Fe 5 回対称表面の高分解能 STM 像と予測した終端構造。(a) オリジナルの画像。(b) (a) を画像処理してパターンを強調したもの。(c) STM 像に頻繁に現れる 3 種類のモチーフと推定される原子配列。(d) 終端面生成ルールで得た終端面の構造 (図 9b と同構造)。丸で囲まれたモチーフは実験でも観測されている。

向で原子が存在しない部分 (ギャップ : 0.07nm 以上原子がない隙間と定義) と、それ以外の部分 (原子層) とに単純化して表示してある。図 17 a に示すように厚い原子層 (L) と薄い原子層 (S) がフィボナッチ列を成しているのが判る。また、原子層

と直下のギャップを併せた厚さは、 $0.40(\pm 0.04)$ nm または $0.24(\pm 0.03)$ nm となっていることから、これらが観測された2種類のステップ L、S に対応すると考えられる (STM で計測されるステップの高さは、上下にあるテラスの面間隔であり、モデルの原子層+ギャップに対応する)。実験では S ステップが単独で現れるのは稀で、L、S+L、S+2L のステップが大多数である。この事実は大きなギャップでのみ終端すると考えると説明がつく。実は、ギャップもそのサイズによって大小2種類、 $L_G=0.115 (\pm 0.010)$ nm と $S_G=0.07(\pm 0.01)$ nm、に分類できる。ここで大きなギャップ、すなわち L_G だけ残すと図 16b のようになり、L、S+L、S+2L の原子層が残る。さらに、**大きなギャップでかつ直下の原子層の表面原子密度が高いところ**で終端するとすれば、 $2S+3L$ 以上の大きな原子層が出現し、しかも L、S+L、S+2L の相対出現頻度も観測とほぼ一致する (図 16c)。これが終端面生成ルールである。このルールをバルクの構造に適用し、ステップテラス構造の特徴だけでなく、終端面の構造も説明することができた。図 18d は図 9b に示す方面構造に対応しており、終端面の原子配置がバルクの構造の断面で表されている。この図を実際の STM で観測した高分解能原子像 (18a) と比較してみると、両者とも丸で囲まれた領域が存在することが分かった。この面では原子密度が高く、Al 濃度が 80%にもなる。観測された面と予測している面と一致しているところは、観測精度の範囲では表面面内の再構成は生じていないということでも言える。ただし、面に垂直な方向への緩和がある。

(b) 準周期表面上の金属薄膜の構造と成長機構

(I) Pd@ ξ' -AlPdMn

図 19(a)は近似結晶 ξ' -AlPdMn で得られた擬 10 回対称面 (b 軸に垂直) 表面の STM 像である。 ξ' -AlPdMn は格子常数がそれぞれ $a=2.34\text{nm}$, $b=1.65\text{nm}$, $c=1.24\text{nm}$ の斜方晶であり、構造も物性も正 20 面体準結晶 AlPdMn に極めて近いので、薄膜の基板として研究上重要な素材である。LEED パターンでは 10 回対称を有することが確認されている。この表面全体には大きなテラス ($1\mu\text{m}^2$) が形成され、一般の金属に比べて比較的粗く約 0.2nm の凹凸が存在する。これは準結晶に特有なクラスター構造に起因し、STM のチップはいくつかの層をプローブしているので、図 2(a)の明るいコントラストはトップの不完全な層を反映している。その表面に Pd を蒸着させ、7 モノレアーの時点では図 19 (b) に示すように、高さが 0.26nm 、横幅が 2nm の Pd クラスターが形成されている。通常の Pd(111)単結晶へ蒸着させた場合、111 面に沿って層状的に成長するので、このようなクラスターの形成は基板の構造の複雑さに由来すると考えられる。さらに、これらのクラスターは極めて安定であり、 920K で保時しても成長しない。Pd 自身は触媒元素であり、準結晶を担体として用いる場合、高温においても触媒を安定化させる効果があることを示唆している。

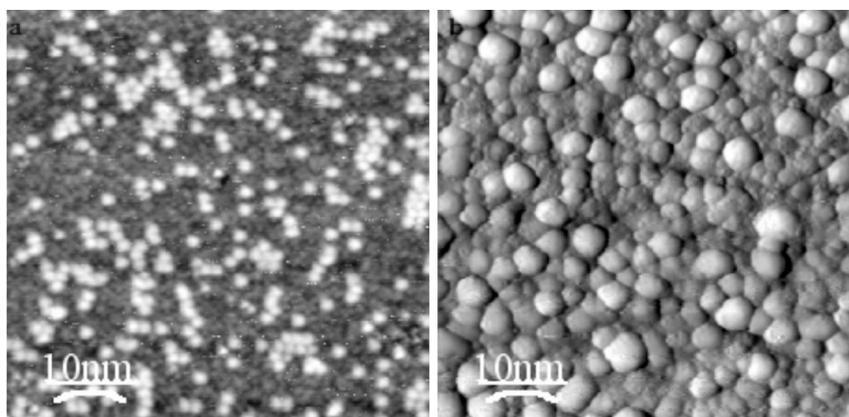


図19 近似結晶 ξ' -AlPdMnの擬10回対称面表面 (a) およびその上に7モノレアーのPdを付けた表面のSTM像

態との混成でフェルミ準位近傍の s p 状態が小さくなっていると考えられている。Bi のフェルミ準位近傍の電子は s p 状態が主であるから、**symmetry gap** が生じて閉じ込めが起きている可能性がある。実は i-Al-Pd-Mn 5 回対称表面上の Ag や d-Al-Ni-Co 10 回対称表面上の Bi でも **magic layer thickness** の現象が見られる。少ない例ではあるが下地の準結晶や薄膜の構造に関係なく見られる現象であることから、準結晶の共通した物性である「擬ギャップ」が関与している可能性は高いと考えている

(2) 得られた研究成果の状況及び今後期待される効果

表面研究で得られた成果はいずれも先駆的であった。準周期のステップテラスは数年前から欧米で観測されたが適当な解釈はなかった。その起源を研究チームが解き明かした構造に基づき丁寧に解析することによって明快に解明した。準周期ステップテラス形成の必然性は準結晶の構造そのものに由来することが判った。また、前述のような AlCuFe 準結晶の 5 回対称軸に垂直な面は、面によって Al の濃度が 50% にも達しており、バルク組成と大きく異なっている。この Al 量の欠如は、準結晶触媒の耐久性の高い要因と考えている。アルカリ水溶液でリーチの際、Al 量が少ない場合リーチが進まず、中心に準結晶が残ることになる。組成の近い結晶相を同じ条件でリーチした場合、結晶相が完全に消失した。これは、準周期構造が存在することによって、ある程度リーチに強いために準結晶が触媒の中心に残存することになる。このように表面の解析結果をもって準結晶触媒の耐久性を理解するは予想外の成果である。一方、今まで観測された準結晶表面はすべて Al 系合金のみであり、本研究において初めて非 Al の In-Ag-Yb 準結晶の観測に成功しており、現在その解析を進めている。

Pd@ ξ -AlPdMn ではナノオーダーの粒子が高温まで安定に存在していることから、準結晶や近似結晶が耐熱触媒の担体として有望であり、この視点で触媒の設計に展開することが期待される。

4. 4 準結晶の理論計算（理論グループ）

- (1) 究のねらい：理論の立場から計算を通じて準結晶および近似結晶の電子状態、相転移および表面の安定性を理解し、実験結果の検証および実験方向に対して提言する。
- (2) 研究実施方法：第一原理計算
- (3) 実施の内容：

(a) Cd 系 1/1 近似結晶のクラスター芯の配置と相転移

Cd 系準結晶の近似結晶相（立方晶）である Cd₆M (M=Yb, Ca, etc)で見出される 100K 付近に起きる秩序・無秩序転移についての知見を得るために、第一原理計算により近似結晶構造に存在する正 20 面体クラスターの芯の構造を調べた。クラスター芯は正 4 面体構造をもち、その 3 回軸が結晶の (111) 方向を向くとするモデルでは、計算によるとクラスター芯とすぐ外側の原子殻の原子との間に強い斥力が働き、正 20 面体対称の構造が大きく歪むことが示唆される。しかし、このモデルは必ずしも X 線構造解析の結果と一致しない。

一方、Gomez らが提案した正 4 面体の頂点が 3 つのサイトに分裂し、その内の 1 つを原子が占有するとする構造では、外側の原子殻との斥力が上手く緩和されていることが計算により示された。このモデルに基づき、占有率 1/3 の原子サイトに適当に原子を配置して、平面波基底の第一原理擬ポテンシャル法を用いて、最も低いエネルギーの構造を求めた。その結果は図 2 1 a に示すような構造が最適な配置として得られた。この構造は 3 回軸が(111)方向に向いた 4 面体クラスターを 2 回軸周りに少し回転し、変形に加えた構造になっており、2 回軸の選び方と回転の向きによって 6 通りの構造が存在する。次にこのクラスター芯の構造を初期配置として、単位胞内すべての原子に働く力を求め、それに従って原子を動かして全体として安定な構造を求めた。顕著な構造緩和が見られたのはクラスター芯の 4 面体とそのすぐ外側の 1 2 面体シェ

ルでその結果を図 2 1b に示す。4 面体クラスターの変形が解消して正 4 面体に近い形となり、4 面体クラスターとすぐ外側の 1 2 面体シェルの相互向きを含めて、 Zn_6Sc 近似結晶のに対する最近の構造解析と矛盾しない。さらに、4 面体クラスターの原子の近くにある 1 2 面体シェルの原子は大きく外側に移動し、極端に短い原子間距離が適当に緩和されている様子が見られる。このような原子位置の変化は、結晶構造解析では大きな温度因子をもつとされたサイトに大きく現れていて、実験結果と一致している。

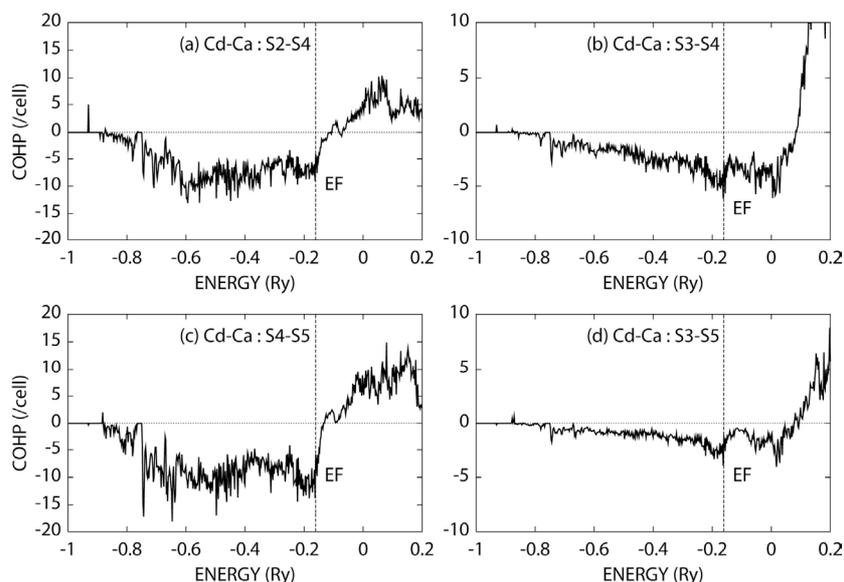


図 21 立方近似結晶 Cd_6Ca の電子状態における COHP。

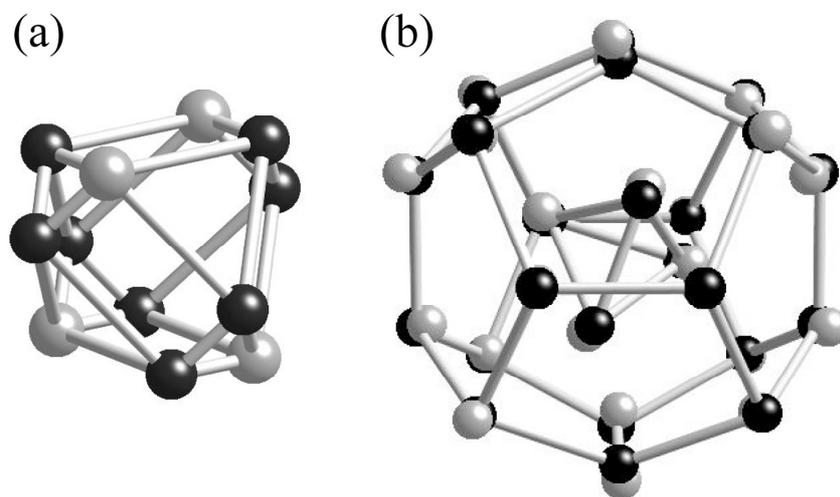


図 22 正 20 面体クラスターの最適構造。(a)第一シェルの原子配置：薄い色は占有サイト、濃い色は非占有サイトを表す。(b) 第一シェル、第二シェルの構造：薄い色の球は構造緩和後の原子位置、濃い色の球は緩和前の平均構造の原子位置を表す。

(b) 近似結晶の化学結合状態

一方、Cd 系、Zn 系準結晶の電子構造における化学結合の様子を調べるために、化学結合の結合・反結合性の目安として COHP (Crystal Orbital Hamilton Population)と

いう量を評価して解析を行なった。本研究では、これらの合金系でしばしば作られる $\text{Cd}_{58}\text{Y}_{13}$ や Zn-Mg-Y の六方晶について解析を行った。その結果、 Cd-Cd 、 Zn-Zn の結合については擬ギャップを境として結合性から反結合性へと波動関数の性質が大きく変化するのに対して、 Cd-Y 、 Zn-Y の結合については擬ギャップの上下でいずれも結合的であり、複数の原子にまたがる混成軌道同士の結合・反結合分裂が擬ギャップを作り出している可能性が示唆される。

同様な解析を用いて Cd_6Ca 近似結晶における原子間の結合を調べた。図 2 2 に Cd_6Ca 近似結晶における各原子間の COHP を示す。図中の S2-S4 といった表示は図 10 に示したクラスターの第 2 シェル(Cd 原子)と第 4 シェル(Cd)原子の原子対に対する COHP 総和を計算したものである。S2-S4、S3-S5 の COHP がフェルミエネルギーを境にして符号を負から正に変化させていることから、フェルミエネルギーの下の状態は Cd 原子を結びつける働きをし、フェルミエネルギーのすぐ上の状態は逆に Cd 間の結合を弱める働きをすることが判る。このような状態をそれぞれ、結合、反結合状態と呼ぶが、エネルギーギャップを境にして結合的な状態から反結合状態に、電子状態の性格が変化の様子は半導体のような共有結合性がはっきりした系でしばしば見られる。さらに結合状態だけが占有され、反結合状態は非占有であるということから、Cd 原子間の結合をもっとも強くする電子状態が実現していると言える。一方、Ca 原子からなる第 3 シェルとほかのシェル上の Cd 原子の間の COHP は擬ギャップの上下でいずれも負の値をとり結合的であることを示している。このことから、Cd-M 系では Cd の p 軌道と M の d 軌道から結合軌道が作られ、この軌道の結合・反結合分裂により擬ギャップが生じていると示唆される。

一方、高分解能紫外光光電子分光 (UPS) 測定の結果、フェルミ準位直下に共通してピーク構造が観測され、フェルミ準位がこのピークの肩を切ることで、つまり、擬ギャップの底にはないことが分かった。また、ピークの電子状態の起源を調べるために、 $\text{Ca}2\text{p-}3\text{d}$ 共鳴光電子分光の測定を行った所、共鳴時にフェルミ準位直下の状態がエンハンスされることが分かった。これは、フェルミ準位直下に Ca の 3 d 状態が存在すること、すなわち、準結晶あるいは近似結晶構造をつくることで、原子の状態では占有されていない Ca の 3 d 状態がフェルミ準位以下に下りていることを示す。このことから、UPS で観測されたピーク構造が Cd 2 p と Ca 3 d の混成によって生じているものと考えられる。以上のことから、Cd-Ca 系準結晶、近似結晶の安定性の起源には p d 混成が効いていることが分かり、これまでのバンド計算の結果と良い一致を示している。

(c) Al-Ni-Co 正 10 角形準結晶の格子振動

第一原理計算を基に作られた原子間の 2 体ポテンシャルを用いて、Al-Ni-Co d-相準結晶の構造モデルを理論的に構築した。Ni-Co の組成を変えることにより、Ni-rich 側ではペンローズ図形から導かれる構造(HBS タイル)が得られるのに対して、Co-rich な組成ではそれに加えて 10 角形柱が得られるという傾向を見いだした。この構造モデルを用いて格子振動スペクトルを計算し、低エネルギーの所に現れるほとんど分散を持たない光学モードについて解析を行なった。第一原理計算から作られた原子間の 2 体ポテンシャルを用いた構造モデルの構築では、Al-Ni-Co d-相準結晶の近似結晶相に対応するような構造モデルがいくつか導かれた。これらの構造モデルを使って、格子振動スペクトルを計算した。その結果、数 meV の低いエネルギー領域から分散の殆どない光学振動モードが見いだされた。これらの低エネルギー振動モードとフェイズフリップに代表される準結晶特有の構造の揺らぎの関係を、実験データや他のシミュレーション結果と比べて議論した。

4. 5 中性子散乱による磁性準結晶研究 (中性子散乱グループ)

(1) 研究のねらい：準結晶は高い空間秩序を持つにも関わらず並進対象を持

たないという意味で結晶ともガラスとも異なる第 3 の固体である。したがって、その物理的性質は結晶ともガラスとも異なる可能性が考えられ、新規材料としての可能性を秘めた大変興味深い物質である。我々は本 **SORST** 研究期間中、磁性原子を含む準結晶（磁性準結晶）の磁気モーメントの運動を中性子非弾性散乱を用いて詳細に調べた。

(2) 研究実施方法：中性子散乱実験

(3) 実施の内容：準結晶構造に起因するであろうと考えられるいくつかの特異な磁気的性質を発見した。以下には代表的な 2 例についてその内容を簡単にまとめる。

(a) **f-Zn-Mg-Tb** 磁性準結晶における局在磁気励起モードの発見

f-Zn-Mg-Tb 準結晶は **Tb** が磁性希土類原子であり、この **Tb** の持つ磁気モーメントの運動が通常の結晶磁性体とどのように異なるかに大きな興味を持たれていた。通常の結晶では（電子波動関数が結晶全体に広がるのと同様な理由で）磁気モーメントの揺らぎも結晶全体に波として広がる。図 23(左)に **f-Zn-Mg-Tb** 準結晶の $T=1.5\text{K}$ での磁気励起スペクトルの測定例を示す。この結果より分かるように 2.5meV に明瞭な磁気励起ピークが見えるが、これは波数(Q)依存性を示さない。波数空間は実空間のフーリエ変換であるため、波数空間で広がった揺らぎは実空間では局在している事を意味する。従って、準結晶構造では（結晶と明らかに異なり）磁気モーメントの揺らぎが局在性質を持つ事が分かった。

(b) **f-Zn-Mg-Ho** 磁性準結晶における温度不依存な磁気揺動スペクトラムの発見

上に記した **Tb** 系はワイス温度から見積もられる特性温度が 30K 程度と大きい。一方で、希土類を **Ho** に変更した **f-Zn-Mg-Ho** 系では、特性温度が 6K 程度まで小さくなる。このような系では、量子揺らぎが系を支配する可能性がある。図 23(右)に **f-Zn-Mg-Ho** での磁気励起スペクトルの温度変化を示す。図より分かるように、磁気励起スペクトルは非常に広い範囲で温度依存性を示さない。系の揺らぎが熱的であれば当然温度により変化するはずであるので、このような特殊な揺らぎは何らかの量子的な原因を強く示唆する。実際、このような温度異存を示さない励起スペクトルは **UCuPd** 等の量子臨界点近傍の励起スペクトルに見られている。この物質との比較により、我々は **f-Zn-Mg-Ho** 準結晶が量子揺らぎが物性を支配する初めての準結晶である事を示唆した。大変興味深い結果であると考えられる。

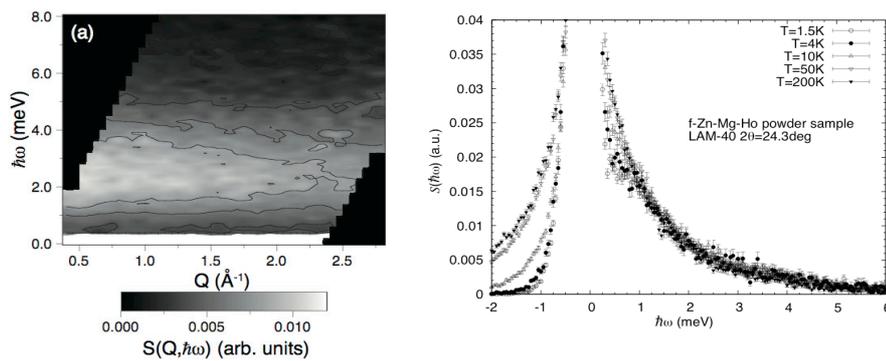


図 23 (右) **f-Zn-Mg-Tb** の $T = 1.5\text{K}$ における磁気励起強度の 2 次元マップ。明るいとところほど散乱強度が大きい。エネルギー($\hbar\omega$) = 2.5 meV 程度に波数(Q)に依存しない強度ピークが存在する事が分かる。(左) **f-Zn-Mg-Ho** の磁気励起スペクトル。 $1.5 < T < 200\text{K}$ の範囲が示されている。このような広い測定温度範囲に関わらず、磁気励起スペクトルが殆ど変化しない事が分かる。

5. 類似研究の国内外の研究動向・状況と本研究課題の位置づけ

国内の準結晶研究は国内の研究会からも分かるように、当研究チームのメンバーが中心的な役割を果たしてきている。その他の研究者が主に構造や物性等の地味な基礎研究を行っている。CREST 補足当時から、一貫して新しい準結晶の開発で世界をリードしてきた。また、準結晶の構造解析に関して、試料の作製、構造解析法や解析ソフトウェア等を全てチーム内で賄っている。10年間で殆どの準結晶の構造を解明した。国内外で他の研究グループから、上記の準結晶構造のモデルを提案した例は未だにない。こちらも対抗馬がなく、一貫して独走してきた。例えば、2007年にSORSTの最後にCd-Ybの構造解析論文がNature Materials(1月号)に掲載され、その中の図が雑誌の表紙に飾られた。直ぐさまに、アメリカの化学週刊誌(1月号)やPhysics Today(3月)にトピクスとしてクローズアップされた。この成果のインパクトの大きさが伺える。

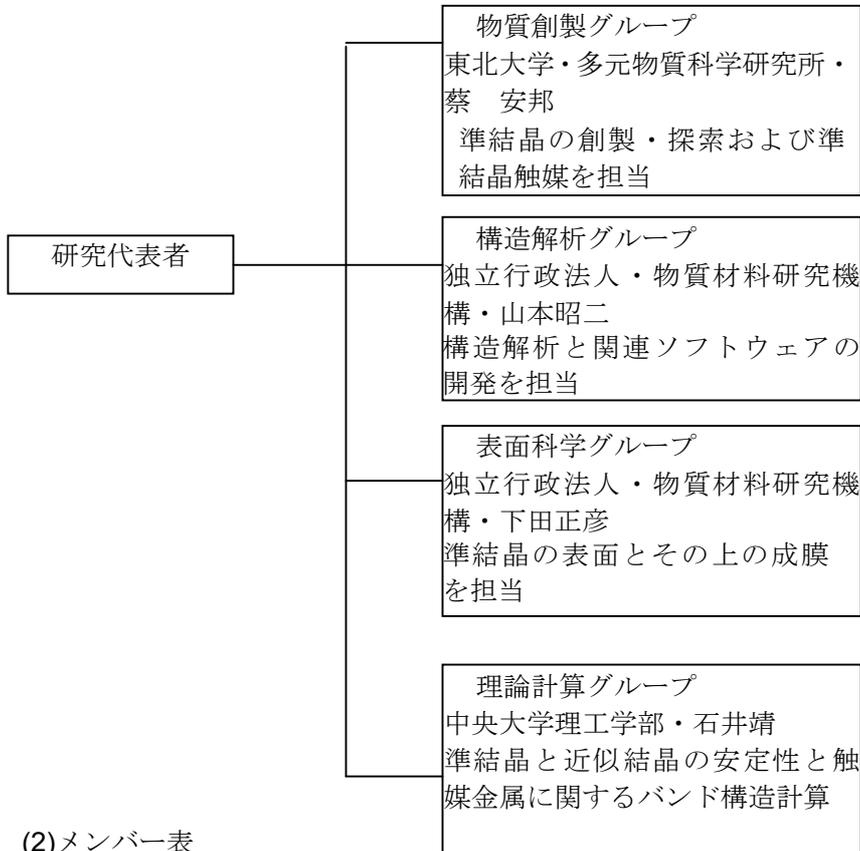
一方、海外ではアメリカ、イギリス、ドイツ、フランスにも一部の研究者が準結晶の研究を続けているが、その多くが準結晶の表面に力を入れている。元来、この表面の研究はコーティング材料という準結晶の応用の一環として組み込まれていたが、材料応用の方はうまく行かなかったが、準結晶表面の作製技術が確立され、今日の基礎を作った。しかし、準結晶表面の鮮明な高分解能のSTM像がとれるが、比較・解釈できず、思うように進まなかった。SORSTスタートして時点で準結晶の表面研究をはじめた(海外に比べて5年遅れのスタート)が、前述したバルク構造から準結晶表面へのアプローチは表面研究の定量化を可能にし、研究の活性化を促すことが予想される。また、国内外においても多く研究者が準結晶の構造解析を挑戦したが、今までに成功例はなかった。これに関して、CREST/SORST通して、独自開発して解析法をもって、多くの準結晶の構造を解いてきた。研究成果だけで言えば、過去数年間CREST、SORST通して、当チーム新準結晶合金の発見、構造解析、相転移の発見そして、実用に近い準結晶触媒の開発等、研究がバラエティーに富んでいるにも関わらず、どれをとっても一貫して世界をリードしてきた。この事実は過去数年間の国際会議の内容を見れば、一目瞭然である。

国内では予算的に準結晶研究は決して恵まれておらず、過去10年間ではCREST/SORSTは準結晶プロジェクトを推進している唯一な事業である。CRESTの研究者そしてCRESTが主催した研究会は、国内の準結晶研究のポテンシャルを保っている。現在、本研究課題が国内の準結晶研究を保っていると言っても過言ではない。国外ではアメリカのエムス研究所は長期的に準結晶の予算をもって研究を進めており、ヨーロッパでは2003年にドイツの準結晶国家プロジェクトが終了すると同時に、その発展版としてEU全体10カ国を巻き込んだCMA(Complex Metallic Alloys)という巨大なプロジェクト(年間数億円)が2004年にスタートを切った。このCMAプロジェクト実は近似結晶と準結晶を包括した複雑化合物のものであり、殆どの参加者は準結晶の研究者である。

このように世界中多くのプロジェクト中でも、当研究チームが研究をリードしてきたことは、特筆すべきである。

6. 研究実施体制

(1) 体制：四つの研究グループでスタートしたが、研究メンバーの移動などに伴い、支障なく研究を継続するために7つのグループまでに増えたが、基本的に当初の研究体制で研究を進めてきた。



(2)メンバー表

①物質グループ

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
蔡 安邦	東北大多元研	教授	統括、調整、創製	H14, 4~H19. 3. 31
亀岡 聡	東北大多元研	助手	触媒調製、評価	H14, 4~H19. 3. 31
寺内正己	同上	教授	微粒子の分光	H15, 4~H19. 3. 31
田村隆治	東理大理工	助手	電子物性の評価	H14, 4~H19. 3. 31
田辺豊和	東北大多元研	院生	触媒調製、評価	H14, 4~H19. 3. 31
大橋 諭	同上	技官	単準結晶の作製	H17, 4~H19. 3. 31
岡田美香	同上	院生	触媒機能の探索	H16. 4~H18. 3. 31
森田佳樹	同上	院生	準結晶合金の作製	H17, 4~H19. 3. 31
遠藤成輝	同上	院生	化合物の触媒機能	H17, 4~H19. 3. 31
千葉 薫	同上	院生	準結晶合金の作成	H18. 4~H19. 3. 31
佐藤 泰士	同上	院生	化合物の触媒機能	H18. 4~H19. 3. 31
山崎 誠士	同上	院生	化合物の触媒機能	H18. 4~H19. 3. 31
藤本 聡子	同上	研究補助員	事務担当	H16. 9~H19. 3. 31
Cesar P. Gomez	同上	JSPS Fellow	近似結晶構造解析	H18. 4~ H19. 3. 31
		JST 研究員	〃	H18. 10~H19. 3. 31
Machael Isa	同上	JSPS Fellow	準結晶触媒解析	H18. 4~H18. 9

②構造グループ

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
山本昭二 齋藤 晃	物材機構物質 名大工学部	フェロー 講師	高次元解析法開発 電子線回折	H14, 4~H19. 3. 31 H15, 4~H19. 3. 31

③表面グループ

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
下田正彦 Alok SINGH 枝川圭一 HemRaj SHARMA	物材機構材料 同上 東大生研 物材機構材料	主任研究員 主任研究員 助教授 研究員	表面堆積、分光 準結晶界面解析 表面トンネル分光 STM による表面観 察	H14, 4~H19. 3. 31 H14, 4~H19. 3. 31 H14, 4~H19. 3. 31 H16, 12~ H19. 3. 31
肖英紀 鹿子悟史	東大光学研究 科 //	院生 院生	準結晶の組成探索 と塑性変形 フォトニック準結 晶の研究	H18. 4~H19. 3. 31 18. 4~H19. 3. 31

④理論グループ

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
石井 靖	中央大理工	教授	電子構造の理論計 算	H14, 4~H19. 3. 31
野澤 和生 藤田伸尚	兵庫県立大学 東北大多元研	講師 助手	表面の電子構造 表面の電子構造	H14. 10~17. 11 H18. 4~H19. 3. 31

⑤X線回折グループ

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
高倉洋礼 石政 勉 柏本史郎	北大工学部 同上 同上	助教授 教授 助手	X線回折実験 近似結晶構造解析 X線回折実験	H14, 4~H19. 3. 31 H14. 4~H19. 3. 31 H16. 4~H19. 3. 31

⑥中性子散乱グループ

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
佐藤 卓	東大物性研	助教授	中性子散乱実験解 析	H17, 4~H19. 3. 31
鬼丸 孝博	東大物性研	JST 雇用研究 員	準結晶の中性子散 乱	H17. 4~H. 18. 9

⑦原子直視グループ

氏名	所属	役職	担当する研究項目	参加時期

阿部英司	東大工学研究科	助教授	高分解能電子顕微鏡観察	H17.4~H19.3.31
酒井 さくら	東大工学研究科 東京大学大学院工学系研究科	研究補助員 大学院生	データ収集	H17.7~H19.3.31
谷口 俊介			走査透過型電子顕微鏡直接観察によるアルミニウム、遷移金属系準結晶の局所構造ゆらぎに関する研究	H18.4~H19.3.31

7. 研究期間中の主な活動

(1) ワークショップ・シンポジウム等

年月日	名称	場所	参加人数	概要
H14.5.15 ~ 17	第9回準結晶研究発表会	物質・材料研究機構	69名	
H15.10.8 ~ 10	第10回準結晶研究発表会	北海道大学	72名	
H16.3.1~2	Cd系準結晶に関する討論会	東北大学多元物質科学研究所	20名	Cd系関連の成果を焦点にし、研究者毎に発表並びに議論を展開
H17.12.12 ~ 14	第11回準結晶研究会	東京大学物性研究所大講堂	76名	東京大学物性研究所と共同し、「準周期構造を利用した新物質の創製」の研究チームと共に外部参加者の発表を行う
H18.9.17 ~ 22	Aperiodic 2006	蔵王ロイヤルホテル	145名	従来の常識では考えられない準結晶をはじめとした非周期結晶の研究に携わる研究者が集まって、最新の研究成果を報告
H19.3.5~6	準結晶-この5年の歩み-	秋保ホテルクレセント	16名	5年間行ってきた研究の成果を確認・検討

(2) 招聘した研究者等

氏名(所属、役職)	招聘の目的	滞在先	滞在期間
Marc de Boissieu(フランス国立科学研究センター・教授)	弾性散乱の実験結果の解析、及び4軸X線回折実験	つくば	H14.4.12~21
Vincent Fourniee(国立金属材料科学研究所・研究員)	準結晶表面のエキピタシーに関する研究討論	つくば	H14.10.5~19
Jearn-Marie Dubois(国立金属材料科学技術研究所・所長)	準結晶の表面安定性と活性に関する研究討論	つくば	H15.3.20~4.16
Ho Sou Chen(ベル研究所・主任研究官)	準結晶分散Mg合金の強化機構及び高温における超塑性挙動について協議	つくば	H15.4.6~25
Vincent Fourniee(国立金属材料科学研究所・研究員)	金属薄膜の作製条件及び走査電子顕微鏡の観察技術について検討	つくば	H16.1.31~2.14
Sonia Francoual(フランス国立科学研究センター・大学院生)	Cd ₆ RE 近似結晶の低温構造解析	つくば	H16.3.14~27
Marc de Boissieu(フランス国立科学研究センター・教授)	CdYb 準結晶の比熱結果を討論	つくば、大阪	H16.3.14~27
Ronan McGrath(リバプール大学・教授)	単元素準結晶あるいはクラスター構造の創成について研究討論。物理学会で講演	つくば	H16.3.25~4.1
Jean-Christophe Valmalette(University of Toulon・教授)	準結晶触媒をAuやPdの貴金属触媒への展開を検討	仙台	H17.6.13~6.18
Dan Shechtman(イスラエル工科大学・教授)	準結晶とMg合金の濡れ性及び準結晶の分散の手法に関する討論	東京、仙台	H18.3.20~27
Joseph Gastaldi(フランス国立科学研究センター・研究部長)	ヨーロッパ共同放射光に設置された分光器の機能、分解能及びマシンタイムについて研究討論	札幌、仙台、蔵王	H18.9.9~25
Aslosio Janner(Radboud University of Nijmegen・教授)	Aperiodic 2006に参加し、若手メンバーに講義を行う	仙台、蔵王	H18.9.15~25
Renee Dhiel (Penn State University・教授)	Aperiodic 2006にて、Al-Ni-Co正10角形における貴金属薄膜の形成過程”と題する講演	蔵王	H18.9.17~23

Sonia Francoual(フランス国立科学 研究センター・研究員)	Aperiodic 2006 にて “正 20 面体準結晶 のフォノンダイナ ミックス” と題す る講演	蔵王	H18.9.17~23
Uwe Grimm(The Open University・ 研究員)	ピンホールパター ンと呼ばれる準 周期パターンとの 与える回折図形を 数学的に明らかに した成果を Aperi odic 2006 で紹介 、解説	蔵王	H18.9.17~23
Marian Krajci(Universitat Wien・研 究員)	Aperiodic 2006 に おいて、正 20 面 体 AlPdMn 準結晶 の 5 回対称面にお ける準周期アルカ リモノレーアの形 成”と題する講演	蔵王	H18.9.17~23
Ron Lifshitz (Tel Aviv University・ 教授)	Aperiodic2006 に て “準物質とソフト 準結晶” と題する 招待講演	蔵王	H18.9.17~23
Malcolm McMahon (The University of Edinburgh・教授)	高圧力下での X 線 構造解析の専門家 で、最近単一元素 が高圧力下で複合 結晶構造をとるこ とを初めて明らか にした。その成果 を Aperiodic 2006 で紹介、解説	蔵王	H18.9.17~23
Ivan Orlov (EPFL, Laboratoire de Cristallographie・研究員)	Aperiodic 2006 に て “Uniform model for hexagonal ferrites ” というタイトル で発表	蔵王	H18.9.17~23
Lukas PALATINUS (Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne・研究員)	Aperiodic 2006 に て “ Applications of charge flipping to solution of aperi odic structures: the ory and practice ” というタイトルで 発表	蔵王	H18.9.17~23
Sander Van Smaalen(Laboratory of Crystallography, University of Bayreuth・教授)	Aperiodic 2006 に て “Commensurate and incommensurate magnetic order in the spin-Peierls compounds TiOCl and TiOBr” という タイトルで発表	蔵王	H18.9.17~23
Thomas Weber (Laboratory of Crystallography ETH Zurich,	Aperiodic 2006 に て “準結晶の散漫散	蔵王	H18.9.17~23

Zurich・研究員)	“準結晶の散漫散乱”と題する講演		
Thomas Richard Welberry (Research School of Chemistry, Australian National University・教授)	Aperiodic 2006 にて “Deformed Penrose Tilings” というタイトルで発表	蔵王	H18.9.17~23
Xiangbing Zeng (The university of Sheffield・研究員)	Aperiodic2006 にて、液晶準結晶と題する招待講演を行う。	蔵王	H18.9.17~23

8. 発展研究による主な研究成果

(1)論文発表 (英文論文 105 件 邦文論文 0 件)

J.Q.Guo and A.P. Tsai, Stable icosahedral quasicrystals in the Ag-In-Ca, Ag-In-Yb, Ag-In-Ca-Mg and Ag-In-Yb-Mg systems, Philosophical Magazine Letters, 82, 349, 2002, June.

R. Tamura, Y. Murao, S. Takeuchi, T. Kiss, T. Yokoya, and S. Shin, Comparative study of the binary icosahedral quasicrystal Cd_{5.7}Yb and its crystalline approximant Cd₆Yb by low-temperature ultrahigh-resolution photoemission spectroscopy, Physical Review, B65, 224207 (2002).

R. Tamura, Y. Murao, S. Takeuchi, M. Ishihara, M. Isobe and Y. Ueda, A Low temperature order-disorder transition in a cubic Cd₆Yb Crystalline approximant, Jpn, J. Appl. Phys. 41, L524(2002). May 1, 2002.

K. Saito, Y. Saito, S. Sugawara, J.Q. Guo, A.P. Tsai, Y. Kamiura, K. Edagawa, Dissolution patterns caused by etching of low-indexed surfaces of Al-Pd-Mn icosahedral and Al-Cu-Co decagonal quasicrystals, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 342, 45-48, No. 1-2, 14 Aug. 2002

F. Frey, E. Weidner, K. Hradil, M. de Boissieu, A. Letoublon, G. McIntyre, R. Currat, A. P. Tsai, Temperature dependence of the 8-A superstructure in decagonal Al-Co-Ni, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 342, 57-64, No. 1-2, 14 Aug. 2002

H. Takakura, A. Yamamoto, M. Shinno, T. J. Sato, A. P. Tsai, Ab initio structure determination of quasicrystals by density modification method, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 342, 72-76, No. 1-2, 14 Aug. 2002

E. Weidner, F. Frey, K. Hradil, M. de Boissieu, G. McIntyre, A. P. Tsai, Transient ordering states in decagonal Al-Co-Ni at temperatures up to 1000C, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 342, 92-95, No. 1-2, 14 Aug. 2002

E. Abe, A.P. Tsai, Structure of a metastable Al₃Ni decagonal quasicrystal: comparison with a highly perfect Al₇₂Ni₂₀Co₈, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 342, 96-100, No. 1-2, 14 Aug. 2002

A. Yamamoto, H. Takakura, A.P. Tsai, Structure refinement of I-Al-Pd-Mn quasicrystals by IP-Weissenberg camera data, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 342, 159-163,

No. 1-2, 14 Aug. 2002

T. Yokosawa, K. Saitoh, M. Tanaka, A.P. Tsai, Structural variations in local areas of an Al₇₀Ni₁₅Fe₁₅ decagonal quasicrystal and the interpretation by the 1-nm column-pair scheme, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 342, 169-173, No. 1-2, 14 Aug. 2002

A. Singh, R. Divakar, V.S. Ranganathan, J.Q. Guo, A.P. Tsai, Nano-quasicrystalline phase formation in Mg-Cd-Yb alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 342, 261-264, No. 1-2, 14 Aug. 2002

M. de Boissieu, H. Takakura, M. Bletry, J.Q. Guo, A.P. Tsai, Phason fluctuations in I-AlPdRe and I-CdYb phases, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 342, 265-270, No. 1-2, 14 Aug. 2002

K. Shibata, M. de Boissieu, R. Currat, T. J. Sato, H. Takakura, A.P. Tsai, Dynamics of the ZnMgY icosahedral phase, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 342, 271-277, No. 1-2, 14 Aug. 2002

A. Inaba, R. Lortz, C. Meinagast, J.Q. Guo, A.P. Tsai, Heat capacity and thermal expansion of a decagonal Al-Co-Ni quasicrystal, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 342, 302-305, No. 1-2, 14 Aug. 2002

T. J. Sato, H. Takakura, J. Q. Guo, A.P. Tsai, K. Ohoyama, Magnetic correlations in the Cd-Mg-Tb icosahedral quasicrystal, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 342, 365-398, No. 1-2, 14 Aug. 2002

M. Shimoda, T.J. Sato, A.P. Tsai, J.Q. Guo, Epitaxial film growth on quasiperiodic surfaces, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 342, 441-444, No. 1-2, 14 Aug. 2002

M. Yoshimura, A.P. Tsai, Quasicrystal application on catalyst, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 342, 451-454, No. 1-2, 14 Aug. 2002

M. Yamasaki, A.P. Tsai, Oxidation behavior of quasicrystalline Al₆₃Cu₂₅Fe₁₂ alloys with additional elements, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 342, 473-476, No. 1-2, 14 Aug. 2002

Y. Ishii and T. Fujiwara, Electronic Structures and Cohesion Mechanism of Cd-based Quasicrystals, *J. Non-Crystalline Solids*, 312-314 (2002) 494.

K. Suzutya, K. Shibata, M. Seto, S. Kita, Y. Yoda, Y. Kashihara and A.P. Tsai, *J. Non-Crystalline Solids*, 312-314 (2002) 508.

E. Abe, S. J. Pennycook and A.P. Tsai, Direct observation of a local thermal vibration anomaly in a quasicrystal, *Nature* **42** (2003) 347-350.

Jack Barrow, Vincent Fournée, M. Shimoda, A. R. Ross, T. A. Lograsso, P. A. Thiel, A.P. Tsai, Photoemission Studies of the Sputter-induced Phase Transformation on *Scripta Materialia* 539, 54-62 (2003)

R. Tamura, T. Arai, S. Takeuchi, Is the Negative Temperature Coefficient of the Resistivity of the Quasicrystals due to Chemical Disorder?, *Physical Review Letters* Vol. 90, No. 22, 226401-4

- Vincent Fournee , Jack Barrow, M. Shimoda, A.R. Ross, T.A. Lograsso, P.A. Thiel , A.P. Tsai, Palladium clusters formed on the complex pseudo ten-fold surface of the x' -Al_{77.5}Pd₁₉Mn_{3.5} approximant crystal, *Surface Science* 541, 147-159 (2003)
- Alok Singh, A.P. Tsai, M. Nakamura, Nanoprecipitates of icosahedral phase in quasicrystal-strengthened Mg-Zn-Y alloys, *Philosophical Magazine Letters*, Sep. 2003 Vol. 83, No. 9, 543-551
- A. Yamamoto, H. Takakura, A.P. Tsai, Six-dimensional model of icosahedral Al-Pd-Mn quasicrystals, *Physical Review B* 68(2003) 094201
- K. Edagawa, K. Suzuki, P. Mandal, S. Takeuchi, Thermal phason fluctuation in an Al-Cu-Co decagonal quasicrystal , *Journal of Non-Crystalline Solids*
- A. Singh, A.P. Tsai, On the cubic W phase and its relationship to the icosahedral phase in Mg-Zn-Y alloys, *Scripta Materialia* 49, 143-148 (2003)
- A. Singh, M. Nakamura, M. Watanabe, A. Kato, A.P. Tsai, Quasicrystal strengthened Mg-Zn-Y alloys by extrusion, *Scripta Materialia* 49, 417-422 (2003)
- J. Dolinsek, Z. Jaglicic, J.Q. Guo, A.P. Tsai, Spin freezing in icosahedral Tb-Mg-Zn and Tb-Mg-Cd quasicrystals, *J. Phys. : Condens. Matter* 15, 7981-7996 (2003)
- A. Yamamoto, H. Takakura, T. Ozeki, A.P. Tsai, Y. Ohashi, Structure refinement of i-Al-Pd-Re quasicrystals by synchrotron radiation data, *J. of Non-Crystalline Solids* 334&335, 151-155 (2004)
- E. Abe, A.P. Tsai, Direct imaging of icosahedral clusters in a cubic Cd₆Ca approximant crystal, *J. of Non-Crystalline Solids* 334&335, 190-193 (2004)
- E. Abe, A.P. Tsai, Decagonal structure of Al₁₇Ni₂₀Co₈ studied by atomic-resolution electron microscopy, *J. of Non-Crystalline Solids* 334&335, 198-201 (2004)
- A.P. Tsai, A test of Hume-Rothery rules for stable quasicrystals, *J. of Non-Crystalline Solids* 334&335, 317-322 (2004)
- Y. Ishii and T. Fujiwara, Ab initio Studies on Chemical Bonding in Cd- and Zn-based Quasicrystals, *J. Non-cryst. Solids*, 334-335C, 336-341 (2004).
- Y. Ishii, K. Nozawa and T. Fujiwara, Chemical Bonding and Pseudogap in Zn- and Cd-based Compounds with Complex Hexagonal Structures, To be published in *Proc. Materials Research Society Meeting* (2004).
- K. Nozawa and Y. Ishii, First-Principles Structural Optimization of Cubic Approximant Cd₆Ca, To be published in *Proc. Materials Research Society Meeting* (2004).
- A. Yamamoto, H. Takakura, , "Relations between the six-dimensional structure of icosahedral Al-Pd-Mn and its 1/1 crystal approximants", *Phys. Rev.*, B68, (2003), 132201.
- A. Yamamoto, "Dodecagonal Ta-Te quasicrystal and a 5-dimensional model with fractal occupation domains ", *Acta Cryst.*, A60 (2004) 142-145.

- R. Tamura, T. Takeuchi, C. Aoki, S. Takeuchi, T. Kiss, T. Yokoya, S. Shin, Experimental evidence for the p-d hybridization in the Cd-Ca quasicrystal: Origin of the pseudogap, Phys. Rev. Lett. accepted.
- R. Tamura, K. Edagawa, C. Aoki, S. Takeuchi, K. Suzuki, Low-temperature structural phase transition in a Cd₆Y 1/1 approximant, Phys. Rev. B 68 (2003) 174105.
- J. T. Okada, Y. Watanabe, S. Nanao, R. Tamura, S. Takeuchi, Y. Yokoyama, N. Hiraoka, M. Itou, Y. Sakurai, Electron momentum distribution of icosahedral Cd₈₄Yb₁₆ studied by Compton scattering, Phys. Rev. B 68 (2003) 132204.
- R. Tamura, Y. Murao, S. Takeuchi, K. Suzuki, K. Edagawa, M. Ichihara, M. Isobe and Y. Ueda, Order-disorder transition in cubic Cd₆Yb and Cd₆Ca, J. Non-Cryst.Solids, 334&335 (2004) 173.
- N. Koshikawa, S. Yoda, K. Edagawa, K. Minoda, R. Tamura and S. Takeuchi, Electrical resistivity of the Al₆₅Rh₂₇Si₈ 2/1 cubic approximant, J. Non-Cryst.Solids, 334&335 (2004) 372.
- J. Hasegawa, R. Tamura, S. Takeuchi, K. Tokiwa and T.Watanabe, Electronic Transport of the icosahedral Zn-Mg-Sc quasicrystal and its cubic approximants, J. Non-Cryst.Solids, 334&335 (2004) 368.
- Y. Imai, T. Shibuya, R. Tamura and S. Takeuchi, Plastic deformation of binary icosahedral quasicrystal of Cd-Yb, J. Non-Cryst.Solids, 334&335 (2004) 444.
- R. Tamura, T. Araki, and S. Takeuchi, Is the negative temperature coefficient of the resistivity of the quasicrystals due to chemical disorder?, Phys. Rev. Lett. 90 (2003) 226401.
- A. Yamamoto, H. Takakura, and A. P. Tsai, "Refinement of i-Al-Cu-Fe and i-Al-Cy-Ru Quasicrystal Structures", Ferroelectrics, 305 (2004) 279.
- A. Yamamoto, and H. Takakura, "Structure Refinement of Quasicrystals", Ferroelectrics, 305 (2004), 223.
- A. Yamamoto, "Seciton method for projected structures of icosahedral quasicrystals", Phys. Rev. Lett. 93 (2004) 195505.
- A. Yamamoto, "Generalized Quasiperiodic Patterns and Superstructures in Quasicrystals", Acta Cryst. A61 (2005) 185.
- Takakura, Y. Yamamoto and A.P. Tsai, Ab Initio Structure Solution of Icosahedral Cd-Yb. Quasicrystal by a Density Modification Method Ferroelectrics 305(2004)209.
- A. Yamamoto, H. Takakura, T. Ozeki, A.P. Tsai, Y. Ohashi, Structure refinement of i-Al-Pd-Re quasicrystals by synchrotron radiation data, J. of Non-Crystalline Solids 334&335, 151-155(2004).
- E. Abe, A.P. Tsai, Direct imaging of icosahedral clusters in a cubic Cd₆Ca approximant crystal, J. of Non-Crystalline Solids 334&335, 190-193(2004)
- E. Abe, A.P. Tsai, Decagonal structure of Al₁₇₂Ni₂₀Co₈ studied by atomic-resolution

- electron microscopy, *J. of Non-Crystalline Solids* 334&335, 198-201(2004)
- A.P. Tsai, A test of Hume-Rothery rules for stable quasicrystals, *J. of Non-Crystalline Solids* 334&335, 317-322(2004)
- H.R. Sharma, M. Shimoda, V. Fourne'e, A.R. Ross, T.A. Lograsso, and A.P. Tsai, "First steps in the growth of Cu thin films on the five-fold surface of the icosahedral Al-Cu-Fe quasicrystal", *Appl. Surf. Sci.* 241,256(2005).
- H. R. Sharma, V. F o u r n e'e, M. Shi moda , A. R. Ross, T. A. Lograsso, A. P. Tsai and A. Yamamoto, "Structure of the Fivefold Surface of the Icosahedral Al-Cu-Fe Quasicrystal: Experimental Evidence of Bulk Truncations at Larger Interlayer Spacings", *Phys. Rev. Lett.*, 93,165502(2004)
- S. Kameoka, T. Tanabe and A.P. Tsai, Al-Cu-Fe quasicrystals for steam reforming of methanol:a new form of copper catalyts, *Catalysis Today*, 93-95,23-26(2004)
- S. Kameoka, T. Tanabe and A.P. Tsai, Spinel CuFe₂O₄ :a precursor for copper catalyst with high thermal stability and activity, *Catalysis Letter*, 100, 89-93(2004).
- A.P. Tsai, S. Satoshi and Y. Ishii, PdZn=Cu: Can an intermetallic compound replace an element, *J. Phys. Soc. Jpn* 73, 3270-3273(2004).
- R. Tamura, K. Nishimoto, S. Takeuchi, K. Edagawa, M. Isobe and Y. Ueda, Universal low-temperature phase transition in Zn- and Cd- based 1/1-1/1-1/1 approximants, *Phys. Rev. B* 71 (2005) 092203.
- R. Tamura, T. Takeuchi, C. Aoki, S. Takeuchi, T. Kiss, T. Yokoya, S. Shin, Experimental evidence for the p-d hybridization in the Cd-Ca quasicrystal: Origin of the pseudogap, *Phys. Rev. Lett.* 92 (2004) 146402.
- R. Tamura, K. Edagawa, C. Aoki, S. Takeuchi and K. Suzuki, Novel phase transition in the Cd₆M intermetallics, *J. Alloys and Compounds*, 378 (2004) 290.
- R. Tamura, Y. Murao, S. Kishino, S. Takeuchi, K. Tokiwa and T. Watanabe, Electrical properties of the binary Icosahedral quasicrystals and its approximant in the Cd-Yb System, *Mater. Sci. & Eng. A*, 375-377 (2004) 1002
- R. Tamura, K. Edagawa, Y. Murao, S. Takeuchi, K. Suzuki, M. Ichihara, M. Isobe and Y. Ueda, Order-disorder transition in cubic Cd₆Yb and Cd₆Ca, *J. Non-Cryst. Solids*, 334&335 (2004) 173.
- N. Koshikawa, S. Yoda, K. Edagawa, K. Minoda, R. Tamura and S. Takeuchi, Electrical resistivity of the Al₆₅Rh₂₇Si₈ 2/1 cubic approximant, *J. Non-Cryst. Solids*, 334&335 (2004) 372.
- J. Hasegawa, R. Tamura, S. Takeuchi, K. Tokiwa and T. Watanabe, Electronic Transport of the icosahedral Zn-Mg-Sc quasicrystal and its 2/1 and 1/1 cubic approximants, *J. Non-Cryst. Solids*, 334&335 (2004) 368.
- M. Shimada, J.Q. Guo, T.J. Sato and A.P. Tsai, Thin Sn film induced by surface diffusion on a quasiperiodic surface of decagonal Al-Ni-Co, *J. Non-Crystalline Solids* 334&335 (2004) 505.

- Y. Ishii, K. Nozawa and T. Fujiwara, Chemical Bonding and Pseudogap in Zn- and Cd-based Compounds with Complex Hexagonal Structures, Materials Research Society Symposium Proc. vol.805, (2004) pp.129.
- K. Nozawa and Y. Ishii, First-Principles Structural Optimization of Cubic Approximant Cd6Ca
Materials Research Society Symposium Proc. vol.805, (2004) pp.47
- A. Yamamoto, H. Takakura "Recent development in structure determinations for quasicrystals", Phil. Mag., 86 (2006) 405-411.
- A. Yamamoto, H. Takakura and E. Abe "Five-dimensional model of the S1-superstructures in Al-Ni-Co quasicrystals", Phys. Rev. B72 (2005)144202
- V. Fournée, H. R. Sharma, M. Shimoda, A. -P. Tsai, B. Unal, A. R. Ross, T. A. Lograsso, P. A. Thiel,
"Quantum Size Effects in Metal Thin Films Grown on Quasicrystalline Substrates", Phys. Rev. Lett. 95 (2005) 155504.
- H. R. Sharma, M. Shimoda, A. R. Ross, T. A. Lograsso and A. -P. Tsai,
"Real-space observation of quasicrystalline Sn monolayer formed on the fivefold surface of icosahedral, Al-Cu-Fe quasicrystal", Phys. Rev. B72 (2005) 045428.
- H.R. Sharma, M. Shimoda, V. Fournée, A. R. Ross, T. A. Lograsso, and A. -P. Tsai,
"RHEED and STM studies of the pseudo-tenfold surface of the β' -Al_{77.5}Pd₁₉Mn_{3.5} approximant crystal", Phys. Rev. B71 (2005) 224201.
- H. R. Sharma, M. Shimoda, V. Fournée, A. R. Ross, T. A. Lograsso, and A. P. Tsai,
"First steps in the growth of Cu thin films on the fivefold surface of the icosahedral Al-Cu-Fe Quasicrystal", Appl. Surf. Sci. 241 (2005) 256-260
- M. Shimoda, H. R. Sharma, A. -P. Tsai,
"Scanning Tunneling Microscopy Study of the Fivefold Surface of Icosahedral Al-Cu-Ru Quasicrystal", Surf. Sci. 298 (2005) 88-95.
- R. Tamura, K. Edagawa, K. Shibata, K. Nishimoto, S. Takeuchi, K. Saitoh, M. Isobe and Y. Ueda, Group theoretical treatment of the low-temperature phase transition of the Cd6Ca 1/1-cubic approximant, Phys. Rev. B. 72 (2005) 174211-1-5.
- S. Iwano, K. Nishimoto, R. Tamura and S. Takeuchi, Formation condition of the icosahedral phase in rapidly-quenched Ag-In-RE (Rare Earth) alloys, Phil. Mag. 86 (2006) 435-441.
- K. Nishimoto, R. Tamura, S. Takeuchi, K. Edagawa and M. Ichihara, Low-temperature transmission electron microscopy studies of the Cd-based 2/1 approximants and quasicrystals, Phil. Mag. 86 (2006) 499-503.
- R. Tamura, K. Minoda, S. Takeuchi, T. Takeuchi, K. Edagawa, T. Kiss, T. Yokoya and S. Shin, Experimental investigations on the electronic structure and the low-temperature stability of Cd-based, quasicrystals and their 1/1 cubic approximants, Phil. Mag. 86 (2006) 489-497.

- Y. Takagiwa, T. Akiyama, K. Sato, I. Kanazawa, H. Murakami, Y. Kobayashi, R. Tamura and S. Takeuchi, The study of the binary quasicrystal Cd₁₇Ca₃ and its 1/1-approximant Cd₆Ca by positron annihilation, *Phil. Mag.* **86** (2006) 513-517.
- T. J. Sato, H. Takakura, A. P. Tsai and K. Shibata, Magnetic excitations in the Zn-Mg-Tb icosahedral quasicrystal: An inelastic neutron scattering study, *Phys. Rev. B* (in press).
- T. Watanuki, A. Machida, T. Ikeda, K. Aoki, H. Kaneko, T. Shobu, T. J. Sato and A. P. Tsai, Pressure-induced alternation of inner shell ordering directions in a Cd-Yb 1/1 approximant crystal, *Phys. Rev. Lett.* **96**(2006)105702.
- H. Takakura, A. Yamamoto, T. J. Sato, A. P. Tsai, Y. Ozawa, N. Yasuda, K. Toriumi, Ab initio reconstruction of p-type icosahedral Zn-Mg-Ho quasicrystal structures, *Philos. Mag.* **86** (2006) 621-627.
- T. J. Sato, Short-range order and spin-glass-like freezing in the A-Mg-R (A=Zn or Cd; R = rare-earth elements) magnetic quasicrystals, *Acta. Crystallogr. Sec. A* **61** (2005) 39.
- J. Hasegawa, S. Takeuchi, A.P. Tsai, Stable quasicrystals and approximants in Zn-Mg-Zr and Zn-Mg-Hf alloys, *Philos. Mag. Lett.*, **85**(2005)289-297.
- K. Sato, Y. Arakaki, S. Sugawara, R. Shindo, J.Q. Guo, A.P. Tsai, TEM observations of Al₇₂Ni₁₂Co₁₆ decagonal quasicrystal subjected to high-temperature indentation, *Mater. Sci. Engg.*, **A403**(2005)241-248.
- A. Singh, M. Watanabe, A. Kato, A.P. Tsai, Crystallographic orientations and interfaces of icosahedral quasicrystalline phase growing on cubic W phase in Mg-Zn-Y alloys, *Mater. Sci. Engg.*, **A397**(2005)22-34
- A. Singh, M. Watanabe, A. Kato, A.P. Tsai, Twinning and orientation relationships of icosahedral phase with the magnesium matrix, *Acta Materialia* **53**(2005)4733-4742.
- T. Tanabe, S. Kameoka and A.P. Tsai, A novel catalyst fabricated from Al-Cu-Fe quasicrystal for steam reforming of methanol, *Catalysis Today* **111**(2006)153-157.
- T. Tanabe, S. Kameoka, A.P. Tsai, A novel catalyst fabricated from Al-Cu-Fe quasicrystal for steam reforming of methanol, *Catalysis Today*, **111**, 153-157 (2006. 1)
- H. Takakura, A. Yamamoto, T. J. Sato, A. P. Tsai, Y. Ozawa, N. Yasuda, K. Toriumi Ab initio reconstruction of p-type icosahedral Zn-Mg-Ho quasicrystal structures *Philosophical Magazine*, **86**(3-5), 621-627 (2006. 2)
- Belin-Ferre, M. -F. Fontaine, J. Thirion, S. Kameoka, A. P. Tsai, J. M. Dubois, Electronic structure of leached Al-Cu-Fe quasicrystals used as catalysts, *Philosophical Magazine*, **86**, 687-692 (2006. 2)
- H. R. Sharma, M. Shimoda, A. R. Ross, T. A. Lograsso, A. P. Tsai, Terrace-dependent morphology of thin Sn films deposited on the fivefold surface of the icosahedral Al-Cu-Fe quasicrystal, *Philosophical Magazine*, **86**(6-8), 807-812 (2006. 2)

- A. Singh, M. Watanabe, A. Kato, A. P. Tsai, Strengthening effects of icosahedral phase in magnesium alloys, *Philosophical Magazine*, 86 (6-8), 951-956 (2006. 2)
- T. Watanuki, A. Machida, T. Ikeda, K. Aoki, H. Kaneko, T. Shobu, T. J. Sato & A. P. Tsai, Pressure-induced phase transitions in the Cd-Yb periodic approximant to quasicrystal, *Physical Review Letters*, 96, (2006)
- H. Takakura, C. Pay Gomez, M. deBossieu, A. Yamamoto & A. P. Tsai, Atomic structure of the binary icosahedral Yb-Cd quasicrystal, *Nature Materials*, 6, 58-63 (2007)
- S. Hiramatsu and Y. Ishii, "Theoretical Prediction of Phase Diagrams for Al-Co-Ni Decagonal quasicrystals", *J. Phys. Soc. Jpn.* 75, 054602 (2006).
- S. Hiramatsu and Y. Ishii, "Dynamic Properties of Al-Ni-Co Decagonal Quasicrystals modelled by ab-initio interatomic pair potentials", *J. Phys. Soc. Jpn.* 76, 034601 (2007).
- Yamamoto, H. Takakura, "Recent development in structure determinations for quasicrystals", *Phil. Mag.*, 86 (2006) 405-411.
- Y. Takagiwa, I. Kanazawa, K. Sato, H. Murakami, Y. Kobayashi, R. Tamura and S. Takeuchi, Comparative studies of positron annihilation lifetime and coincident Doppler broadening spectra for a binary Cd-based quasicrystal and 1/1-approximant crystal, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 092202.
- T. J. Sato, H. Takakura, A. P. Tsai and K. Shibata, Magnetic excitations in the Zn-Mg-Tb icosahedral quasicrystal: An inelastic neutron scattering study, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 054417

和文解説

- (1) 山本昭二 準結晶の構造解析法とその最近の進展：日本結晶学会誌第 49 巻第 1 号 (2007)p6-11.
- (2) 蔡 安邦 準結晶の合成とヒュームロザーリ則：日本結晶学会誌第 49 巻第 1 号 (2007)p12-17.
- (3) 石政 勉 新準結晶合金：その構造と形成条件：日本結晶学会誌第 49 巻第 1 号 (2007)p18-23.
- (4) 枝川圭一 準結晶の弾性論とフォノン・フェイゾン結合定数の評価：日本結晶学会誌第 49 巻第 1 号 (2007)p29-33.
- (5) 石井 靖 近似結晶の電子構造の第一原理計算：日本結晶学会誌第 49 巻第 1 号 (2007)p55-60.
- (6) 田村隆治 カドミウム系近似結晶の構造相転移：日本結晶学会誌第 49 巻第 1 号 (2007)p68-73.
- (7) 佐藤 卓 中性子散乱による準結晶磁性研究：日本結晶学会誌第 49 巻第 1 号 (2007)p74-79.

- (8) 下田正彦 準結晶の表面研究：日本結晶学会誌第 49 巻第 1 号
(2007)p80-84.

(2)口頭発表

①学会

国内 126 件, 海外 60 件

②その他

国内 55 件, 海外 2 件

- (3)特許出願 (本研究に係わり、JST から出願したものとで研究機関から出願したもの)

出願元	国内 (件数)	海外 (件数)
JST	2	
研究機関	1	
計		

(4)その他特記事項

9. 結び

戦略基礎研究に引き続き、発展的な基礎研究を推進させていただき、個人にとっても、準結晶という研究分野にとっても極めて重要でかつ有意義であると思わざるを得ない。研究予算に相応しい研究成果を得ているかどうかは判りかねるが、他のプロジェクトに比べて恥ずかしくない成果を得たと考えている。ひとえに、優秀なチームメンバーに恵まれたおかげである。この場を借りて、厚く御礼を表す。前述のように、ここ 10 年間 CREST/SORST で準結晶研究分野を支えてきた。準結晶という分野で言えば、紛れも無く、当研究チームは世界をリードしている。研究成果だけではなく、多くの若手研究者がこの研究を通じて立派に育ったことは、当研究チームの最大の自負である。チーム発足当初では、同じ研究所の所属だったが、研究を進めるうちに研究成果や能力が認められ、若くして各大学に助教授として迎えられた。そういう意味では、当チームは若手の顔が見えるチームであった。したがって、現在では論文や特許という目に見える研究成果で評価して頂くほか、10 (20) 年後にこれらの若手研究者が社会あるいは大学でいかに貢献しているか、を見てからもう一度評価して頂きたいと考えている。

最後、長年にわたって、研究の支援を頂いた科学技術振興機構に深くお礼を表す。CREST/SORST のサポートがなければ、最近の準結晶の発展がない。