

夢多き新物質－準結晶－を熱で覗けば

準結晶。あまりなじみの無い用語かもしれませんが、今回はこの物質についてご報告したいと思います。結晶では、単位格子が周期的に配列していて、基本ベクトルの3方向について並進対称性があります。このため、回転対称性としては1回、2回、3回、4回、6回対称に限られます。ところが1984年にAl-Mn合金系において、このような常識を覆す物質が発見されました。これがいわゆる準結晶と呼ばれる物質で、その回折パターンをとってみると非常にはっきりとしたブラッグスポットを示し、しかもそれが結晶では許されないような5回対称性をもっているのです。それまで、アモルファスでは局所構造として5回軸の存在は考えられていましたが、アモルファスならハローが見えるはずなのですが準結晶の場合、ブラッグスポットがはっきりと現われています。では5回軸をもちながら、しかも空間を完全に埋めつくすにはどのような構造をとればよいのでしょうか。実は、こういった試みは以前から数学の世界ではなされていたのです。そこで、2次元のペンローズ格子(図1)を眺めてみることにしましょう。こ

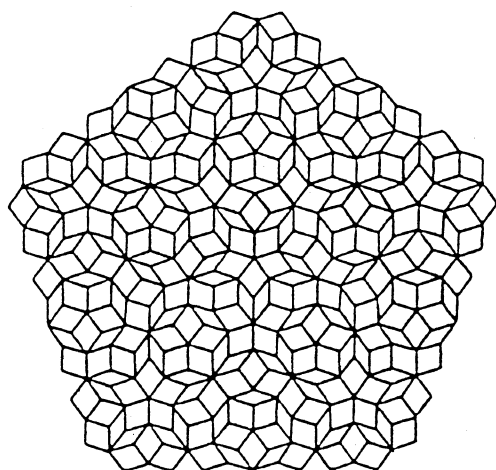


Fig.1 Penrose tiling

の図のように単位格子を2種類用意すれば、5回軸をもちながら空間を完全に埋めつくす構造が可能になることがお分り頂けると思います。実際の準結晶はこのような格子が3次的に広がった構造をとっていると考えられています。

結晶には格子欠陥がありますが、準結晶には、フェイゾン(位相欠陥)と呼ばれる欠陥があります。これは、簡単に言ってしまうと、2種類の単位格子の並び方が乱れたものです。液体を急冷して得られる準結晶はフェイゾンを多く含んでいますが、熱力学的に安定な準結晶では高温でアニールすることでフェイゾンは取り除かれて、欠陥のない完全な準結晶が得られることが分っています。このフェイゾンは、準結晶と結晶とを橋わたしする役割をもっています。というのは、フェイゾンが一樣に入ると構造パターンが周期的になって、準結晶が結晶になるからです。このような結晶は近似結晶と呼ばれており、局所的な構造が準結晶に類似しています。

これまで、固体の電子状態や格子振動状態は結晶の周期性を前提として理解されてきたわけですが、周期性をもたない準結晶の場合はどうなのでしょう。それはまだまだ未知の分野です。そこで熱容量測定によってこれを調べてみることにしました。測定に用いた試料はフェイゾンを含まない完全準結晶 $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Ru}_{15}$ です。比較のためにフェイゾンを含む準結晶 $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Ru}_{15}$ および近似結晶 $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Ru}_{10}$ についても測定を行いました。いずれの試料も1~310 Kの温度域で顕著な熱異常は観測されませんでした。低温で得られた結果を図2に示します。 C_p/T を T^2 に対してプロットしています。金属の低温での熱容量には電子と格子振動の寄与がありますから、 T の1乗と3乗と5乗の項で表せるとしてフィッティングすると、切片の値から電子比熱係数 γ が見積もられます。これを見ると完全準結晶の電子比熱係数が非常に小さく、絶縁体のようなふるまいを示していることが分ります。このことは、安定な準結晶の電子状態密度

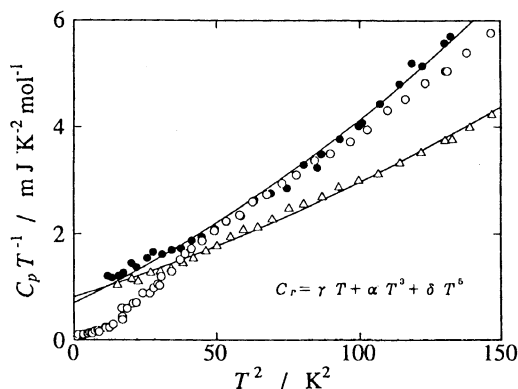


Fig.2 Low temperature heat capacities plotted in the form of C_p/T against T^2 for the quasicrystals of $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Ru}_{15}$ (○, phason free ; ●, with phason strain) and the crystal approximant of $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Ru}_{10}$ (△).

が構造に誘起される極小値（擬ギャップ）をもっていて、フェルミレベルがちょうどそのギャップ中に存在しているという、これまでの指摘に矛盾しません。ここで、4 K以上で完全準結晶の C_p/T の値が急速に盛り上がっているのは、なんらかの低エネルギー励起によると考えられます。

準結晶の格子振動についてはどうでしょうか。熱容量測定の結果から格子振動を議論する場合、いくつかのやり方がありますが、ここでは、測定によって得られた熱容量から、電子による寄与を差し引いたあとでデバイ温度を算出し、その温度依存性を3つの試料について比較してみました。高温側では一般に非調和項のためにデバイ温度が減少（熱容量が増加）するのですが、今回の場合は、 C_v からでなく C_p からデバイ温度を算出したため、試料の膨張による寄与がこのデバイ温度の減少にかなり影響していると思われる。このような寄与がなく、調和振動を仮定すれば、デバイ温度は高温で一定値 θ_∞ に漸近するはずで。各試料について求めた θ_∞ で縦軸、横軸とも換算すると、図3のようにな

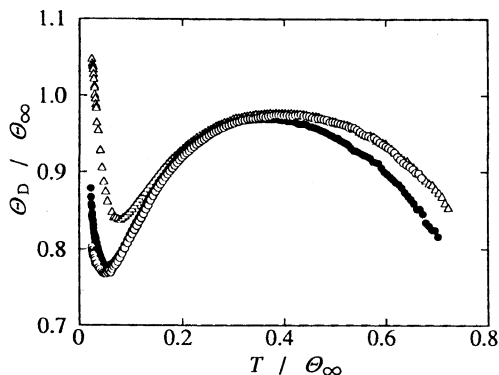


Fig.3 A reduced plot of apparent Debye characteristic temperatures against temperature derived from the vibrational heat capacities for the quasicrystals (○, phason free ; ●, with phason strain) and the crystal approximant (△).

ります。こうした換算をするのは、3つの試料について比較を行うためです。低温側で2つの準結晶の方が近似結晶より低温側に深い極小をもっています。言い換えればこの温度に相当するエネルギーのところで余分の状態密度をもっていることになります。一方、高温側ではフェイゾンを含んだ準結晶がほかの2つに比べてわずかに小さな値をとっています。これはフェイゾンを含むことによって引き起こされる特有の効果に違いありません。

準周期構造やフェイゾン歪の有無が格子振動状態に及ぼす効果については、理論的にもまだよく分っていません。これまでの結晶学の固定概念を打ち破る「準結晶」の発見からわずか10年、今後の展開に興味がもたれます。

(石田知子)

参考文献

石田知子, 稲葉 章, 松尾隆祐, 柴田 薫, 蔡安邦, 分子構造総合討論会 (東京), 4 B 07 (1994).