



文部科学省科学研究費助成事業

新学術領域研究（2019年度－2023年度）

Hypermaterials News Letter Vol.6

CONTENTS

特集 準結晶安定化をめぐる謎：構造変調の視点から 2
石政 勉 北海道大学 名誉教授

インタビュー

「わからないから面白い！ ハイパーマテリアルってなに？」
に込められた思いとは？！
高際 良樹 グループリーダー（物質・材料研究機構）に聞きました 6

研究報告

合金・酸化物ハイパーマテリアルの合成と構造 8
山田 庸公 東京理科大学 助教

ハイパーマテリアルの表面構造観察を目指した
高分解能2次電子顕微鏡法の研究 10
齋藤 晃 名古屋大学 教授

ハイパーマテリアル表面の第一原理計算 12
野澤 和生 鹿児島大学 准教授

ハイパーマテリアル特有の磁気構造の解析 14
古賀 昌久 東京工業大学 准教授

若手研究者紹介 16

Farid Labib 東京理科大学 博士研究員
藤田 絵梨奈 物質・材料研究機構 エンジニア

会議・研究会等報告 18

2022年度下半期 活動記録 20

受賞
開催セミナー・イベント
今後の予定

特集

準結晶安定化をめぐる謎： 構造変調の視点から

石政 勉
北海道大学 名誉教授



D. Shechtman らによる Al-Mn 正20面体準結晶の発見、さらには A.P. Tsai らによる安定相 Al-Cu-Fe 準結晶の発見から30年以上を経過し、準結晶についての結晶学的、金属学的、物理的理解は深まって来た。しかし、「準結晶がなぜ安定に存在できるのか?」という基本的な問題は今も未解決である。ここでは、この問題を構造変調の視点から見直してみよう。

結晶における構造変調は、概念的には濃度型と変位型に大別される(両者が同時に起きることもある)。準結晶構造を高次元結晶から理解する立場では、変位型はさらに物理空間成分を持つものとフェイゾン空間(垂直空間)成分を持つものに分類される[1]。物理空間成分の変位はタイルやクラスターを変形させたり、サイズを変化させたりする。一方、フェイゾン空間成分は以下のようなおもしろい現象を生じる。正方格子から一次元準格子を作成する例、図1を考えよう。ここではフェイゾン変位を格子点ではなく、窓(バンド)のフェイゾン方向変位として表している。図1(a)は、窓が理想的な傾きを持つ場合で準周期的なタイル張りが生じる。さらに、格子点が規則化する濃度変調型が生じる場合もある。

実際の準結晶では格子点以外の特殊位置にも原子があり、準周期的枠組み(タイル張り)だけでなく内包されるクラスターの原子修飾の規則化も生じる。Al-遷移金属や Zn-Mg-希土類で形成する F 型正20面体準結晶は濃度変調型の例である。図1(b)ではフェイゾン方向にランダムな変位が生じている。この場合、格子点の選択に乱れが生じ、タイルの形状はそのまま、タイル張りの秩序に乱れが生じる。逆空間では回折点がボケて、弱い反射が見えにくくなる。図1(c)は窓が物理空間と平行ではなく傾いている場合である。このようにフェイゾン変位が物理空間成分に比例する場合をリニアーフエイゾン歪と呼ぶ。特に正方格子に対する傾きが有理数の場合は、準周期性が失われて近似結晶となる。図1(d)はフェイゾン変位が正弦波で変化する場合である。このとき変調型準結晶が生じて、逆空間にはサテライト反射が現れる。また変調波が格子と整合する場合には、超格子型準結晶となる。さらに、三角波の場合には近似結晶の集合体が生じることもある。

このような簡単なモデルをもとに、1990年代に盛んに議論された「準周期モデルとランダムタイリ

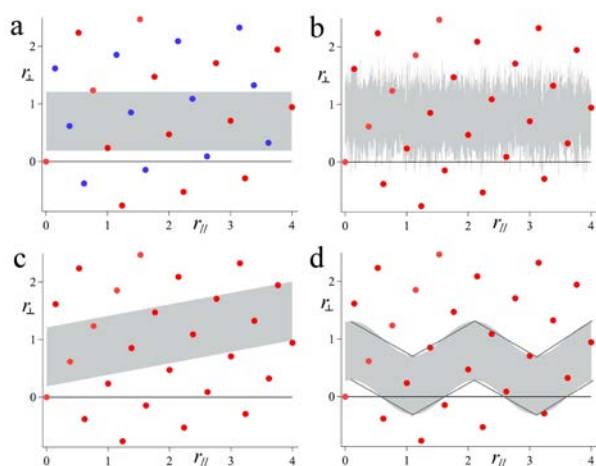


図1 正方格子からの射影として形成される1次元準結晶。窓(バンド)内にある格子点を選択され、物理空間に射影される。目盛りは、窓の幅を基準とした。(a) 窓が理想的な傾きを持つ場合。特に濃度変調型の場合には、格子点などが区別される。(b) 窓がランダムに揺らいでいる場合。(c) 物理空間に対して窓が傾いている場合。(d) 窓が正弦波で揺らいでいる場合。

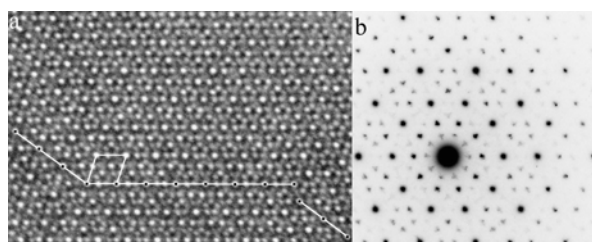


図2 Al_{66.3}Cu_{20.4}Fe_{13.3}合金に形成した近似結晶の(a)電子顕微鏡像と(b)その擬似5回軸入射の電子回折図形。800°Cで焼鈍後、540°Cまで0.53K/分で徐冷、その後室温まで炉冷した試料。(a)に示した辺長16.5Åの菱形2×2個が菱面体結晶の単位胞に対応する。菱形の頂点を中心として正10角形に似た構造が見られる。(b)の回折図形は正20面体準結晶のものと似ているが各反射が分裂している。

ングモデルのどちらが正しいか」という議論を振り返ってみよう。準周期モデルでは、「周期性と同様に準周期性も内部エネルギー最小の状態（その系の基底状態）を作りうる」と考える。一方、ランダムタイリングモデルでは「タイリングの自由度がもたらすエントロピーの寄与により高温において準結晶は安定化しているが、低温での安定状態は結晶」と考える。

この安定化起源の問題と関連して、安定相 Al-Cu-Fe と Al-Pd-Mn の示す構造不安定性が注目された。その実験結果を少し詳しく見てみよう。Al-Cu-Fe 準結晶は $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ の組成付近で形成する F 型の安定相である。この組成では 800°C から 540°C まで徐冷しても準結晶に大きな構造変化は無いように見えた。しかし、少し異なる組成では 600°C 以下で菱面体近似結晶 ($a=37.70\text{\AA}$, $\alpha=63.43^\circ$: これは Prolate 菱面体の形) へ変態するなど不安定性を示した [図2]。さらに、その近似結晶への中間状態として 5 回軸方向の変調構造や「2 種類の正五角形準結晶の 2 相状態」が生じるとされている [2]。しかし、いずれも複雑な構造のため、状況証拠はあるが直接的証拠は無い状況である（例えば、正五角形準結晶の対称性を示す回折図形は示されていない）。

一方、Al-Pd-Mn 準結晶は $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{21}\text{Mn}_9$ 付近で生じる F 型の安定相である。Boudard らは [3] 中性子散乱の実験から、 $\text{Al}_{68.2}\text{Pd}_{22.8}\text{Mn}_9$ の組成では、

$600 \sim 800^\circ\text{C}$ の間に可逆的な変化があり、温度を上げるとブラッグ反射周りの散漫散乱が減少すると報告している。これは「高い温度におけるよりも低温側では乱れが多い」ことを示している。さらに、Mn 濃度がわずかに少ない $\text{Al}_{71}\text{Pd}_{21}\text{Mn}_8$ 付近では、 700°C 以下で 3 回軸方向の不安定性を生じ、F 型準結晶 ($a_F = \tau a_P$) が超格子型正 20 面体準結晶 ($a_P = \tau a_F$) を中間状態として立方準結晶に相転移する [4-6]。この立方準結晶では正 20 面体対称から対称性が落ちており、多数のサテライト反射を持つ回折図形 [図3] が観察された。この複雑な状態が本当に低温側の安定相なのか疑問が残っている。さらに、 700K 以上の高温で観察されている過剰比熱 [7] との関連も含めて、不安定性を理解する必要があるであろう。

このように Al 基 F 型正 20 面体準結晶では、ランダムタイリングモデルのシナリオを思わせるような相転移が観察された。しかし、 600°C 以下の低温焼鈍では遅い kinetics のために「平衡状態が実現しているのかわからない」という実験上の困難があり、この重要課題は解決していない。ところで、低温側での不安定性は Al 基正 20 面体準結晶だけの問題だろうか？

蔡型の Cu-Al-Sc 正 20 面体準結晶 ($a_P=6.949\text{\AA}$) は $\text{Cu}_{45}\text{Al}_{40}\text{Sc}_{15}$ の組成付近で as-cast として形成する準安定相であり、この組成における安定相は

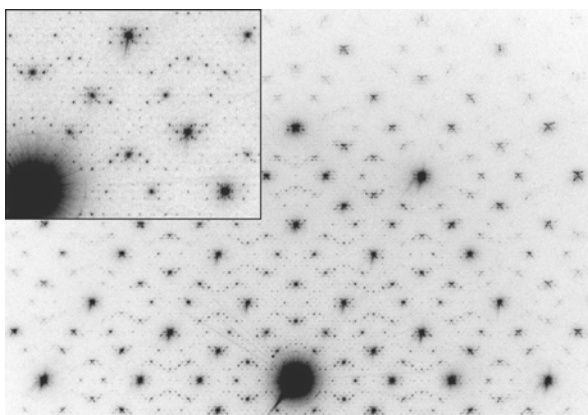


図3 多数のサテライト反射を持つ Al-Pd-Mn 立方準結晶の電子回折図形 (2 回軸入射)。中心部の部分拡大を左上に示した。 $\text{Al}_{71.0}\text{Pd}_{20.5}\text{Mn}_{8.5}$ を 625°C で 720h 焼鈍した試料。

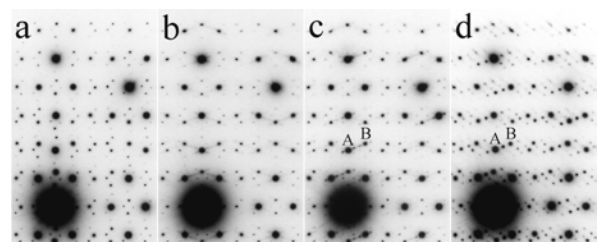


図4 準安定 $\text{Cu}_{46}\text{Al}_{38}\text{Sc}_{16}$ 準結晶の相転移。(a) アーク炉で作製した as-cast 状態。弱い反射の位置が対称位置からずれている。(b) 500°C で 61h 熱処理後焼き入れた試料。3 回軸方向にストリークが見られる。(c) 774°C で 61h。AB 間に 2 個のサテライト反射。(d) 804°C で 5h。AB 間の中点に反射。

2/1 近似結晶 ($a=21.86\text{\AA}$) である。この準安定準結晶を $500\sim 800^\circ\text{C}$ で熱処理して、準結晶が近似結晶に変化する中間状態を調べた。その一連の電子回折図形を図4に示す。図4 (a) の as-cast 状態では、弱い回折点の位置が理想位置からズレている。それを 500°C で熱処理すると、弱い反射の強度がさらに弱くなり、3回軸方向のストリークが現れた [図4 (b)]。より高い温度での熱処理では3回軸方向にサテライト反射が生じ、正20面体対称性が壊れていた [図4 (c)、(d)]。このような3回軸方向の構造不安定性は、Al-Pd-Mn 準結晶で見られたものと類似している。この例は準安定な準結晶の場合であるが、安定な「Zn 基バグマン型や蔡型準結晶が低温側で構造不安定性を示すか？」という疑問は準結晶安定化の起源と関連するものであり、今後の研究が望まれる。

次に Zn-Sc 合金などの蔡型近似結晶で生じる「動的柔軟性」について見ていこう。準結晶や近似結晶は金属間化合物の一種であり硬くて脆い。この現象は、「硬くて脆い物質の中で原子集団が動き回っている」という驚くべき現象である。蔡型クラスターは、小さい方から順に、第1殻：正12面体 (Zn)、第2殻：正20面体 (Sc)、第3殻：12・20面体 (Zn) で構成されている。1/1 近似結晶ではこのクラスターが菱形30面体の構成する体心立方ネットワークに、準結晶では準周期的ネットワークに埋め込まれている。第1殻の中には4個の Zn 原子が含まれているが、クラスターの持つ正20面体対称性との不一致をど

う解消しているのか謎であった。この疑問を解決する契機となったのは、田村らによる Cd-Ca (Yb) 近似結晶の低温相転移の発見であった [8]。

ここでは $\text{Zn}_{85}\text{Sc}_{15}$ 1/1 近似結晶を例に詳しく見ていこう。この近似結晶は 153K に転移点を持ち、高温相は体心立方 (空間群： $Im\bar{3}$ 、格子定数 $a_H=13.852\text{\AA}$)、低温相は単斜晶 (空間群： $C2/c$ 、 $a_L\approx c_L\approx\sqrt{2}a_H$ 、 $b_L\approx a_H$ 、 $\beta\approx 90^\circ$) である [9]。高温相が単位胞あたり2個の蔡型クラスターを含むのに対して、低温相は単位胞あたり4個のクラスターを含む。低温相のX線構造解析によれば、各クラスターには正4面体を形作るように4個の Zn が含まれている。その正4面体は規則的に配列しており $(001)_L$ 面上では同方位を持っている。さらに、正4面体を内包する蔡型クラスターが正20面体対称から大きく歪んでいる様子が観察された [図5]。

一方、転移点を境にして、高温側では数ピコ秒の時間で $1.5\text{\AA}$ 程度の距離をジャンプする動的状態 (活性化エネルギー 60meV) が生じていることが中性子準弾性散乱実験により示された。現実的な2体間ポテンシャルを用いた分子動力学シミュレーションから、これはクラスター中心部に内包された Zn 正4面体が一体として運動している状態であることが明らかとなった [10]。この時、Zn 正4面体の動きに伴って、短い原子間距離を避けるように外殻も揺らいでいることが示された (文献 [10] には動画が含まれている)。このような現象は、「動的柔軟性」と呼ばれる。さらに、同様の現象が Zn-Mg-Sc 準結晶に

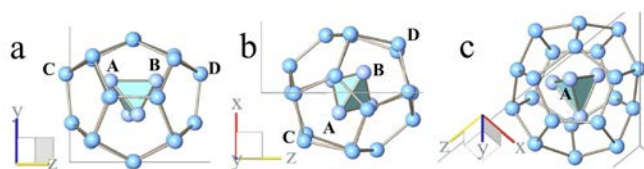


図5 低温相 Zn-Sc 近似結晶に含まれる蔡型クラスター中心部の Zn の配置。(a)： $[-101]_L$ 、(b)： $[010]_L$ 、(c)： $[-0.32, 0.90, -0.31]_L$ 投影図。第1殻は正12面体から著しく歪んでいる。

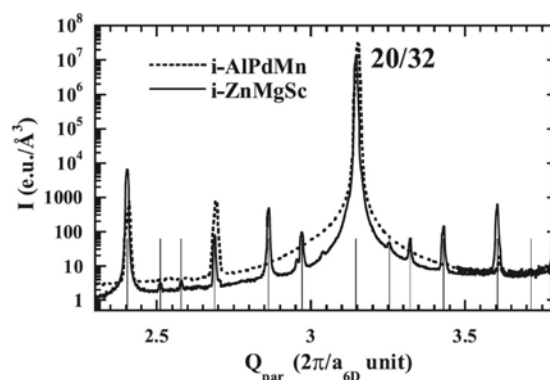


図6 放射光を用いて測定した Al-Pd-Mn と Zn-Mg-Sc 正20面体準結晶の回折強度分布。横軸は2回軸方向、20/32は2回軸上の最強反射。(文献 [13] :M. de Boissieu et al. (2005) より転載)

おいても示唆されている [11]。

高倉らによる Cd-Yb 正 20 面体準結晶の 6 次元構造モデルによれば、蔡型クラスター中心部の 4 個の原子は Vertex : [000000] と Body center : $1/2$ [111111] に置かれた窓の外周部に由来する [12]。窓の外周部はフェイゾン変位の影響を受けやすいことを考慮すると、このような付加的自由度がエントロピーを生じることが考えられる。従来の「準周期モデル」と「ランダムタイリングモデル」の議論ではタイリングの自由度が論じられたが、今後このようなクラスター内部の自由度の「準結晶安定化への寄与」も考えていく必要があると思われる。

最後に、「現実の準結晶がどのくらい完全か？」を調べた実験結果を紹介しよう。よく知られているように、理想的な準周期構造の回折図形には無数の回折ピークが分布する。ただし、その多くは強度が小さく、測定限界を設定すれば、回折ピークの分布は離散的に見えると考えられている。しかし、現実の準結晶では、そもそも弱い回折ピークは存在しない。図 6 に Al-Pd-Mn と Zn-Mg-Sc 安定準結晶の回折強度分布を示した。2 回軸方向の強度分布を 10^7 程度のダイナミックレンジで測定した結果である [13]。両者を比較すると、Al-Pd-Mn ではバックグラウンドが高めで、弱い回折ピークが見られないことがわかる。これは、フェイゾン空間での乱れによって引き起こされていると考えられる。一方、Zn-Mg-Sc 準結晶にはより多くの回折ピークが見られるが、それでも回折ピークの周りにフェイゾン由来の散漫散乱が測定されている。

以上の限られた実験結果から何が結論できるだろうか？ 安定な準結晶が形成する系もあれば、準安定なものしか形成しない系もあり、現実の準結晶はその系に特有の乱れを含んでいると思われる。準結晶の安定性や構造完全性は系に強く依存するので、安定化の起源は系によって異なるのかもしれない。従って、より完全に近い系を探し続けることが「準結晶安定化の謎に迫る」には大切なように思われる。

参考文献

- [1] JES Socolar, TC Lubensky, PJ Steinhard. Phonons, phasons, and dislocations in quasicrystals. *Phys Rev B* **34**, 3345–3360 (1986).
- [2] N Menguy, M Audier, P Guyot, et al. Pentagonal phases as a transient state of the reversible icosahedral-rhombohedral transformation in Al-Fe-Cu. *Philos Mag B* **68**, 595–606 (1993).
- [3] M Boudard, M de Boissieu, A Letoublon, et al. Phason softening in the AlPdMn icosahedral phase. *EPL* **33**, 199–204 (1996).
- [4] T Ishimasa. Superlattice ordering in the low-temperature icosahedral phase of Al-Pd-Mn. *Philos Mag Lett* **71**, 65–73 (1995).
- [5] M Audier, M Duneau, M de Boissieu, et al. Superlattice ordering of cubic symmetry in an icosahedral Al-Pd-Mn phase. *Philos Mag A* **79**, 255–270 (1999).
- [6] I Hirai, T Ishimasa, A Letoublon, et al. Formation conditions of two quasiperiodic modifications of Al-Pd-Mn icosahedral phase studied by annealing method. *Mater Sci Eng A* **294–296**, 33–36 (2000).
- [7] K Fukushima, H Suyama, Y Tokumoto, et al. Comparative study of high-temperature specific heat for Al-Pd-Mn icosahedral quasicrystals and crystal approximants. *J Phys Commun* **5**, 085002 (2021).
- [8] R Tamura, K Edagawa, K Shibata, et al. Group theoretical treatment of the low-temperature phase transition of the Cd₆Ca 1/1-cubic approximant. *Phys Rev B* **72**, 174211 (2005).
- [9] T Ishimasa, Y Kasano, A Tachibana, et al. Low-temperature phase of the Zn-Sc approximant. *Philos Mag* **87**, 2887–2897 (2007).
- [10] H Euchner, T Yamada, H Schober, et al. Ordering and dynamics of the central tetrahedron in the 1/1 Zn₆Sc periodic approximant to quasicrystal. *J Phys Condens Matter* **24**, 415403 (2012).
- [11] H Euchner, T Yamada, S Rols, et al. Tetrahedron dynamics in the icosahedral quasicrystals i-ZnMgSc and i-ZnAgSc and the cubic 1/1 approximant Zn₆Sc. *J Phys Condens Matter* **25**, 115405 (2013).
- [12] H Takakura, CP Gomez, A Yamamoto, et al. Atomic structure of the binary icosahedral Yb-Cd quasicrystal. *Nat Mater* **6**, 58–63 (2007).
- [13] M de Boissieu, S Francoual, Y Kaneko, et al. Diffuse scattering and phason fluctuations in the Zn-Mg-Sc icosahedral quasicrystal and the Zn-Sc periodic approximant. *Phys Rev Lett* **95**, 105503 (2005).

インタビュー



広報
動画

「わからないから面白い！ ハイパーマテリアルってなに？」に込められた 思いとは？！



総括班（広報担当）の高際 良樹 グループリーダー（物質・材料研究機構）に聞きました

ハイパーマテリアルのことをもっと多くの方に知ってもらおうと、総括班で企画された動画「わからないから面白い！ハイパーマテリアルってなに？」。「ハイぴょん」と「マテリアルはかせ」というキャラクターが登場し、この1匹と一人のかけあいでストーリーが展開していく。キャラクターは、見

た目もかわいく、話し方もとっても穏やか。ターゲットは小・中学生だという。この動画制作を企画した総括班（広報担当）の高際氏に、この動画制作への思いや小・中学生に伝えたかったことについて話を聞いた。



■「研究」という世界の存在を知ってほしい

「ハイパーマテリアル研究は、『教科書を書き換えるくらいのインパクト』をもたらすものだと思います。そういう世界があるということを知ってもらいたい」

小・中学校にかぎらず学校では、教科書に書かれている内容を先生から教えてもらうということが中心になっている。「教科書を書き換える」というのは、どういうことだろうか。

「例えば、教科書には『チューリップの花びらの枚数は3枚ですよ』とか、『この部分はガクといいますよ』とかが書かれています。小・中学生の皆さんは、

これらを覚えて自分の知識にしていきますよね。それに対して我々研究者は、教科書に書かれていない、未だわかってないことを突きつめて、明らかにしていこうとしています。その結果によっては、教科書に新たな事項が追記されることもあるし、またこれまで正しいと思われていたことが、実は違っていたということもあります。そうすると教科書の記述は書き換えられることになります」と高際氏は話す。「わかってないことを突きつめていくことが研究であり、それはとても面白いことです。私はその面白味、そして皆さんがまだ体験していない、こんな世界があるということを知ってもらいたくて、この動画を作成しました」と続けた。

■大切なのは、自然に耳を傾け自分の身の回りの「不思議」に気づくこと

小・中学生に「研究」という世界を知ってもらおうとつくられたこの動画。そこにはいくつもの工夫がみられる。その一つは動画の導入部分。自然界には、共通のルールが潜んでおり、「フィボナッチ数列」に関連付け、そのことをわかりやすく説明している。

動画の導入部分



「誰も気に留めないような些細なことだけど、自分の身の回りで不思議だなんて思うようなことはありませんか？ 実はそんな小さな疑問が最先端の研究や新発見につながったりするんですよ」

確かに教科書には過去に明らかにされてきたことが載っている。誰もがそこから多くを学び、知識を身に付けてきた。それは言わずもがな大切なことだ。でもそこで終わりにせず、身に着けた知識を使って未知の問題を見つけ、その解決にチャレンジしていったほしいというのが、この動画からのメッセージのように思えた。

しかし、「知識を生かして未知の問題を見つけ、解決にチャレンジする」のは、そう簡単なことではないだろう。

「まずは自分の周りを見わたして、この動画に出てくる植物の共通のルールのように、何か不思議なことをを見つけることから始めてください。不思議なことをを見つけるのって楽しいですよ！」そう高際氏は話す。

■ハイパーマテリアル研究の本質を伝えたい

それにしても、この動画ではハイパーマテリアルの説明があまりない。この点について、高際氏は、「表面的な知識より本質的なところをわかってほしかったんです」と話す。

ハイパーマテリアル研究は現在進行中のプロジェクトだ。はっきりした形はなく、いつもぼんやりしているものを対象に「不思議アンテナ」を張り、常に姿をかえる得体の知れないものと格闘してみたり、仲良く遊んでみたり・・・そういう過程を経た後、ようやく何かがわかったりするのかもしれない。

「お話ししてきたように、ハイパーマテリアル研究をしている私たち研究者は、単に材料の研究を行っているのではなく、既存概念とは異なる新たな学問を構築するという新鮮なモチベーションで研究開発を進めています。これが、教科書を書き換えるとご説明したことに繋がっています。身近なフシギを通じて、未解明の課題があるということをお小・中学生に伝えたかったんです」



動画を通して小・中学生に研究の本質を伝えたかったという高際氏。小・中学生の頃はどんな子供だったのか気になった。

「理科と社会が好きで、理科か社会の先生になれたかった」という。なぜ理科と社会が好きだったかと尋ねると、少し考えてから、「数学や国語は、限られた範囲のことだが、社会と理科には広がりを感じられるからかなあ」と。その後大学生の頃には、決まった知識を教えるのではなく、未知なものを調べその結果を共有するという研究者になりたいと思うようになったという。その思いは、この動画制作にも表れていそうだ。

2022年4月25日 オンラインインタビュー
インタビュー、執筆：嶋田 かをり(株式会社ゼニス)

広報動画「わからないから面白い！ハイパーマテリアルってなに？」は、右記 QR コードよりご覧になれます。



わからないから面白い！
ハイパーマテリアルってなに？



わからないから面白い！
ハイパーマテリアルってなに？ II
＜クラスター編＞



私は A01 計画班の分担者として「酸化物ハイパーマテリアルの合成」に取り組んでいます。酸化物ハイパーマテリアル研究は 2013 年 Förster らによる Ti-O-Ba12 角形準結晶の発見に端を発します [1]。この準結晶は、白金の (111) 面上にスパッタ法で Ti-O-Ba 超薄膜を成膜後、特定の条件下でアニールすることで得られます。なぜ周期的な結晶表面に準周期構造ができるのか、構造中の原子はどのように配列しているのか？ などといった Ti-O-Ba 準結晶の形成メカニズムや原子の構造に興味を持っています。しかし、Ti-O-Ba 準結晶の合成には高度な成膜技術や高価なスパッタリング装置などが不可欠で、その合成は容易ではありません。幸いにも、すでに酸化物ハイパーマテリアルの合成に成功されている柚原淳司先生が A01 班公募班として参画されることとなったので、私は構造の観点から酸化物ハイパーマテリアルの研究に取り組むことにしました。この他、新学術領域では準結晶の高次元構造モデルの構築手法や準結晶相存在予測のための機械学習モデルの開発にも取り組んでいます。本稿では私の研究略歴とともにこれまでの研究内容についてご紹介します。

1. 研究略歴

私は学部 4 年から博士後期課程まで領域代表の田村隆治先生のもとで Zn_6Sc 近似結晶の構造相転移について研究しました [2]。博士課程 2 年次には、フランス南東部にあるグルノーブルに 1 年間留学し、Marc de Boissieu 先生のもとで放射光 X 線を用いた相転移の前駆現象の解明や低温相の構造解析に取り組みました。博士号取得後は、故蔡安邦先生の研究室で博士研究員として準結晶の構造解析に従事しました。その間、A02 班の研究代表者である高倉洋礼先生に指導していただきながら、 $\text{Zn}_{88}\text{Sc}_{12}$ 準結晶などの構造解析に取り組みました [3]。2018 年、現職に就いてからも引き続き準結晶の構造解析に取り組んでいます。

2. 高次元構造モデルの構築手法

準結晶の原子的構造は、 n 次元周期構造 ($n > 3$) の 3 次元断面として記述できます。この n 次元周期構造は実空間に垂直な $(n-3)$ 次元補空間で定義される仮想的な $(n-3)$ 次元物体 (超原子や占有領域などと呼ばれる) が周期配列したもので、準結晶の構造解析では占有領域の形状、位置、温度因子などの構造パラメータを決定します。山本昭二先生は長年構造解析手法の研究に取り組み、構造精密化用プログラムなどからなるソフトウェアパッケージ QUASI を開発されています [4]。しかし、高次元構造モデルを構築するためのソフトウェアはありません。新たなモデルの構築や既存モデルの改良には膨大な時間と労力が必要となるため、私は高次元構造モデルのための python ライブラリ PyQCstrc の開発に取り組みました [5]。

PyQCstrc は python ライブラリですので、インタラクティブに構造モデルを構築・改良することができます [図 1]。いまのところ 20 面体準結晶と 12 角形準結晶にのみ対応しており、10 角形準結晶については開発中です。構築した占有領域は A02 班の門馬綱一先生が開発されている VESTA3 [6] を用いて可視化することができ、上記 QUASI で用いられる 2 つの入力ファイル形式 (*.atm および *.pod) へ出力することもできます。PyQCstrc を準結晶の構造研究に活用していただけるよう、今後、アップデートしていく予定です。

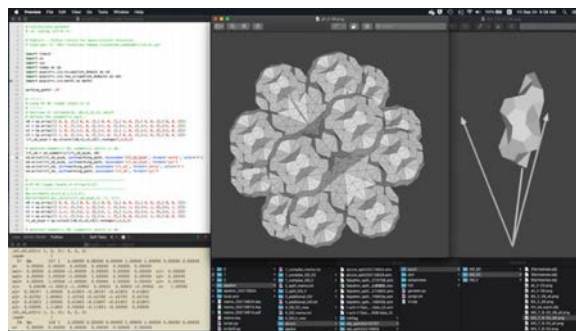


図 1 PyQCstrc を用いた高次元構造モデリングの様子

3. 酸化物ハイパーマテリアルの構造

Ti-O-Ba12角形準結晶の他に、Ti-O- (Ba,Sr) 系近似結晶が酸化物ハイパーマテリアルとして知られています [7]。第一原理計算を用いて近似結晶中の原子配列が調べられており [8]、その構造の情報に基づき PyQCstrc を用いて Ti-B-O12角形準結晶薄膜の4次元構造モデルを構築しました [9]。この構造モデルから得られる原子配列を図2に示します。また、この構造モデルにフェイゾン歪みを与えることで、様々な近似結晶の構造を導出でき、さらにこれらの組成を計算することができます。今後、新規ハイパーマテリアルの合成予測を目的として、第一原理計算などの計算手法を用いて導出した近似結晶構造を検証していきたいと考えています。

4. 準結晶相存在予測のための機械学習モデル

新規準結晶の探索法として、A03班の吉田亮先生らにより機械学習に基づくハイスループットスクリーニングが開発されています [10]。この手法では、大量の組成から絞り込まれた候補組成に基づいて試料を作製し、一つ一つの試料について準結晶相の有無を判別します。そのデータを追加することで予測精度が改善されていきます。ここで解決すべき課題の一つは「どのように効率よく相同定するのか？」です。物質探索を行っている研究室では大抵粉末X線回折(PXRD)装置が備わっています。PXRD図形は簡単・容易に測定できるため、これを相同定の手法として用いるのが良いと考えられます。しかし、物質探索で作製される試料のほとん

どは複数の相からなる多相試料であるため、PXRD図形の解析は困難になります。そこで、修士学生の瓜生寛堂氏とともに、多相PXRD図形から準結晶の存在を予測するディープニューラルネットワーク(DNN)を開発しました。まず仮想準結晶相を含む多相PXRD図形を大量に生成し、これらを教師データとしてDNNをトレーニングしました。現在までに、90%を超える予測正答率で準結晶相をスクリーニングすることに成功しています。今後、DNNの高性能化を図るとともに、訓練済みDNNを実際の準結晶探索に活用していく予定です。

参考文献

- [1] S Förster, K Meinel, R Hammer, et al. Quasicrystalline structure formation in a classical crystalline thin-film system. *Nature* **502**, 215–218 (2013).
- [2] T Yamada, H Euchner, CP Gomez, et al. Short-and long-range ordering during the phase transition of the $\text{Zn}_{16}\text{Sc}_{1/1}$ cubic approximant. *J Phys Condens Matter* **25**, 205405 (2013).
- [3] T Yamada, H Takakura, H Euchner, et al. Atomic structure and phason modes of the Sc–Zn icosahedral quasicrystal. *IUCrJ* **3**, 247–258 (2016); T Yamada, H Takakura, T Kong, et al. Atomic structure of the i-R–Cd quasicrystals and consequences for magnetism. *Phys Rev B* **94**, 060103(R) (2016); T Yamada, H Takakura, M de Boissieu, et al. Atomic structures of ternary Yb–Cd–Mg icosahedral quasicrystals and a 1/1 approximant. *Acta Crystallogr B* **73**, 1125–1141 (2017).
- [4] A Yamamoto. Software package for structure analysis of quasicrystals. *Sci Technol Adv Mater* **9**, 013001 (2008).
- [5] T Yamada. PyQCstrc. ico: a computing package for structural modelling of icosahedral quasicrystals. *J Appl Crystallogr* **54**, 1252–1255 (2021).
- [6] K Momma, F Izumi. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J Appl Crystallogr* **44**, 1272–1276 (2011).
- [7] S Förster, M Trautmann, S Roy, et al. Observation and structure determination of an oxide quasicrystal approximant. *Phys Rev Lett* **117**, 095501 (2016).
- [8] E Cockayne, M Mihalkovič, CL Henley. Structure of periodic crystals and quasicrystals in ultrathin films of Ba–Ti–O. *Phys Rev B* **93**, 020101 (2016).
- [9] T Yamada. A four-dimensional model for the Ba–Ti–O dodecagonal quasicrystal. *Acta Crystallogr B* **78**, 247–252 (2022).
- [10] C Liu, E Fujita, Y Katsura, et al. Machine learning to predict quasicrystals from chemical compositions. *Adv Mater* **33**, 2102507 (2021).
- [11] PJ Lu, K Deffeyes, PJ Steinhardt, et al. Identifying and indexing icosahedral quasicrystals from powder diffraction patterns. *Phys Rev Lett* **87**, 275507 (2001).

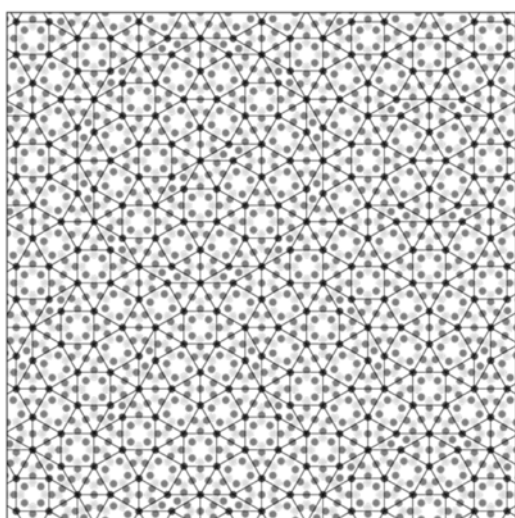
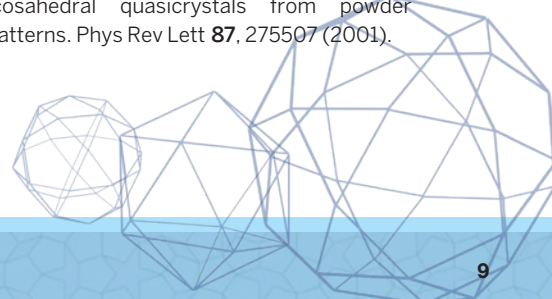
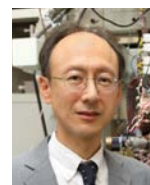


図2 Ti-O-Ba12角形準結晶薄膜の構造モデル。薄い灰色、濃い灰色、黒色の丸はそれぞれ Ti, O, Ba 原子を示す。



ハイパーマテリアルの表面構造観察を 目指した高分解能 2 次電子顕微鏡法の研究

齋藤 晃 名古屋大学 未来材料・システム研究所 教授



2013年、Förster らにより Pt (111) 表面上に堆積した Ba-Ti-O 系原子層膜が準周期構造を形成することが報告されました [1]。この報告は、周期構造をもつ表面に準周期構造が形成されたこと、および酸化物系初の準結晶であることから大変大きな関心を集めました。低エネルギー電子回折 (LEED) で 12 回対称性が確認され、走査トンネル顕微鏡 (STM) で正方形、三角形および菱形の基本構造からなる準周期タイリングを形成していることが判明しました。しかし、各基本構造内の原子配列については STM 像の空間分解能が不十分であることから未解明のままです。

2009年、Y. Zhu らは走査電子顕微鏡 (SEM) により単原子や結晶構造を原子分解能で観察できることを初めて示しました [2]。この報告は SEM の分解能の常識を覆す発見として電子顕微鏡分野の研究者にとって衝撃的なニュースとなりました。SEM は、おもに試料から放出される 2 次電子 (SE) をもちいて結像しますが、2 次電子生成領域は電子線入射位置近傍の 100 μ m 程度に及びます。そのうち、試料から脱出できる 2 次電子は入射表面側の数 nm ~ 10nm と言われており、したがって像の空間分解能は 10nm 程度になると考えられます。このため、2 次電子による原子分解能の観察は原理的に不可能で

あると信じられてきました。

Y. Zhu らの報告後、同じグループの H. Inada ら [3] や J. Ciston ら [4] により、SE 像が原子分解能をもつことが確認されました。J. Ciston らは SrTiO₃ の表面に形成された 2x6 超構造に対して原子分解能 SEM 観察を行い 2x6 表面再構成の構造を決定しました。SEM による原子分解能表面観察の報告があるのですが、論文数はそれほど多くなく、最初の報告から 10 年以上が経過している現在でも未解明の点が多く残されてます。SE 像による原子分解能観察の原理が解明し、新しい表面構造解析法として確立すれば、原子レベルでの表面構造解析の新しい道が開け、これまで未解決だった表面ハイパーマテリアル構造が初めて明らかになることが期待されます。本研究では、その第一歩として原子分解能 SE 像の元素弁別性、深さ敏感性、試料厚さ依存性およびディフォーカス依存性について、単原子、2 次元原子層物質、単結晶など種々の試料をもちいて調べました。

SEM 像および STEM 像の観察は、照射系に収差補正子を搭載した走査透過型電子顕微鏡 (日立ハイテク HF-5000) により行いました。この装置には、試料室の直上に Everhart-Tornley 型の 2 次電子検出器、また試料下流側に STEM 明視野検出器および

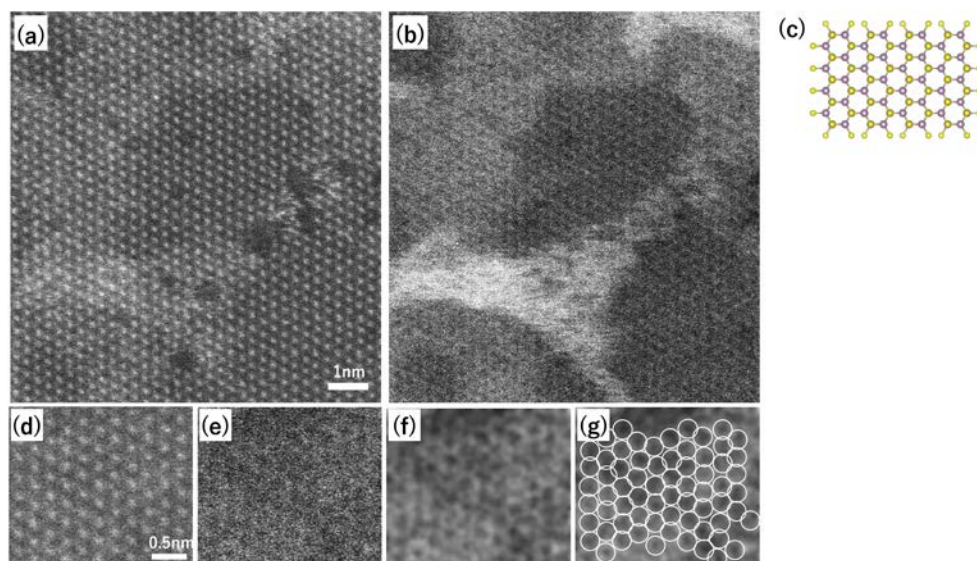


図1 MoS₂ [0001] 入射で同時取得した ADF-STEM 像 (a) および SE 像 (b)。(c) MoS₂ の [0001] 投影の結晶構造の模式図。(d) および (e) はそれぞれ (a) および (b) の像の同じ部分を拡大したもの。(f) (e) の像に 2 次元 Gaussian をコンボリューションしたもの。(g) (f) にみられるリング状の強度分布の配列を表したものの。

円環状暗視野 (ADF) 検出器を装備しており、SEM 像および STEM 像の同時取得が可能です。

まず Pt、Ag 単原子分散試料に対して ADF-STEM 像および SE 像の同時観察を行ったところ、ADF 像で単原子を表す輝点がみられた位置に SE 像でも輝点が確認され、SE 像で Pt および Ag の単原子が観察されることが確認できました。ただし明瞭な元素弁別性は確認されませんでした。

次に単結晶 Si および SrTiO₃ に対して ADF-STEM 像および SE 像の同時観察を行いました。ADF 像では Sr コラムと Ti-O コラムの像強度に明瞭なコントラストが見られるのに対して、SE 像では両コラムの像強度に明瞭なコントラストが見られず、元素依存性が弱いことが判明しました。また、SE 像の強度は、試料がある厚さを超えるとそれ以上増加しないこと、像コントラストは試料厚さによらずほぼ一定であることが判明しました。これは SE 像が表面の浅い領域から放出される 2 次電子で形成されるためと考えられます。

図1 (a)、(b) および (c) はそれぞれ MoS₂ の [0001] 入射で得た ADF-STEM 像、SE 像および MoS₂ 単層の [0001] 投影の模式図です。ADF 像は原子番号のほぼ 2 乗に比例するため Mo 原子がより明瞭に観察され、Mo 原子による六方格子が観察されます。SE 像に 2 次元 Gaussian のコンボリューションを施してノイズを低減させたところ図1 (e) のようにリング状の強度分布が確認されました。このリングは MoS₂ の六員環に対応しており、SE 像には Mo 原子だけでなく S 原子も観察されることが示唆されました。

また、2 つの MoS₂ 層が [0001] 軸の周りに 30 度回転して積層した領域 [図 2] では、投影構造を示す ADF 像では 12 回対称を示し、表面敏感な SE 像では 6 回対称を示すことが確認されました。今回の実験でそれぞれの層の厚さを決定することはできませんでしたが、SE 像が ADF 像と比べて高い表面敏感性を有していることが確認されました。

本新学術領域では、原子分解能 SEM による表面構造解析以外にも、収束電子回折をもちいた正 20 面体準結晶の対称性の研究や動力学回折シミュレーションをもちいた構造精密化なども行っています。特に正 20 面体準結晶の対称性の研究では、以前収束電子回折で観察された正 20 面体対称性の破れについて、電子回折トモグラフィーなど対称性を 3 次元的に観察する手法を適用して明らかにしたいと考えています。

参考文献

- [1] S Förster, K Meinel, R Hammer, et al. Quasi-crystalline structure formation in a classical crystalline thin film system. *Nature* **502**, 215–218 (2013).
- [2] Y Zhu, H Inada, K Nakamura, et al. Imaging single atoms using secondary electrons with an aberration corrected electron microscope. *Nat Mater* **8**, 808–812 (2009).
- [3] H Inada, D Su, RF Egerton, et al. Atomic imaging using secondary electrons in a scanning transmission electron microscope: experimental observations and possible mechanisms. *Ultramicroscopy* **111**, 865–876 (2011).
- [4] J Ciston, HG Brown, AJ D'Alfonso, et al. Surface determination through atomically resolved secondary-electron imaging. *Nat Commun* **6**, 7358 (2015).

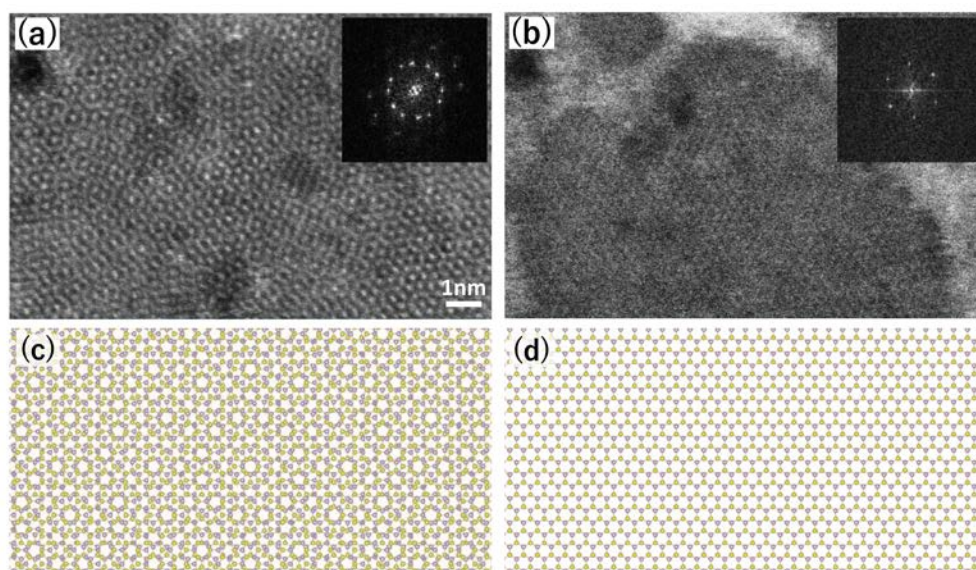


図2 互いに [0001] 軸の周りに 30 度回転して積層した MoS₂ 層の STEM-ADF 像 (a) および SE 像 (b)。各像の右上に FFT パターンを示す。(c) および (d) はそれぞれ (a) および (b) に対応する投影構造の模式図。

A03

ハイパーマテリアル表面の第一原理計算

野澤 和生 鹿児島大学 理工学研究科 准教授



我々のグループでは、準結晶表面特有の化学的特性を見出すことを目的に、第一原理計算を主軸とした計算物質科学の手法によって表面原子構造や原子・分子の吸着現象を調べています。このたび機会をいただきましたので、私の研究略歴と現在新学術のプロジェクトで行っている研究の紹介をさせていただきます。

私は、学生時代は表面物理の研究室に所属しており、先輩や後輩は吸着や結晶成長、STMの理論などの研究をしていました。私も修士のころはAg表面上の水素吸着の計算をしていたのですが、博士課程在学中にSPring-8 (JASRI) の奨励研究員にいただいたため、博士論文では当時SPring-8で行われていた固体酸素の圧力誘起構造相転移の実験に関係する理論計算に取り組みました[1]。学位を取った後はJASRIで半年ほどポスドクをした後、石井靖先生にお声がけいただいて、蔡安邦先生が代表をされていたSORSTのポスドクになりました。これが2002年のことですので、準結晶の研究を始めて20年ほど経つことになります。石井研に移ってから取り組んだのは、田村隆治先生が発見されたTsai型近似結晶の秩序-無秩序転移の問題[2]や、Al-Cu-Li準結晶の擬ギャップ形成機構に関する研究[3]、リバプール大のグループが実験をしていたPbの単元素準結晶薄膜の研究[4]などです。リバプール大との共同研究は現在も継続しており、2019年度には国際共同研究強化(A)に採択され、当地で在外研究を行いました。余談ですが、この時帰国したのは2020年2月1日ですので、武漢が都市封鎖された直後であり、イギリスやドイツ国内で数名の感染者が出始めていたころでした。正直なところ、指導していた学生の修論発表会のために渋々この時期に帰ってきたのですが、今思えば年度末まで現地にいたらしばらく帰国できなかったかもしれません。このリバプール滞在記は、ニュースレターVol.1に掲載されています。少し脱線しましたが、石井研在籍時には、石井先生が蔡先生、亀岡聡先生(A04班)と始められた触媒の研究にも参加させていただきました[5,6]。先述したように、学生時代は表面物理の研究室におりましたのでもともと固体表面や触媒には

興味があり、現在私の研究室の学生の研究テーマは、約半数が準結晶表面、残りの半数が触媒という構成になっています。

新学術で現在取り組んでいる研究は主に3つあり、1つは亀岡先生と共同研究をさせていただいている $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ に微量添加した金属原子の触媒特性に関する研究です。近年、固体中に異種原子を導入すると、その原子がバルクである時とは異なる化学的特性を持つ例がいくつか報告されており、希少金属の使用量低減や、場合によっては全く異なる触媒機能が発現する可能性が期待されています。本テーマに関する我々の理論計算の研究はようやく軌道に乗りにかけているところで、まだここでご紹介できる成果はありませんが、今後は添加元素やその占有位置の違いによってどのような化学的特性の違いが現れるか、という点に着目して調べていきたいと考えています。2つ目は、第一原理計算と機械学習を併用した研究です。機械学習と一口に言ってもいろいろありますが、我々のところでもこの2つ目のテーマは細かく言えばさらに2つに分かれており、1つはガウス過程回帰を利用したもの、もう1つはニューラルネットワーク(NN)を利用するものです。ただ、いずれも、我々自身の第一原理計算の結果を利用して準結晶表面の計算の効率化を図ろうとしている点では共通しています。NNを用いた研究はこれまでも多くなされていますが、準結晶には並進対称性がないということと、我々の目的としては吸着現象だけ扱うことができれば良いということから、先行研究とは少し異なったモデルを考えています。ただ(神戸で行われた第9回領域会議で現状をご報告した通り)、まだ導入していない効果やフィッティングパラメータがあり、今後はこれらを導入した上でモデルの検証をしていきたいと考えています。3つ目はAg-In-Yb準結晶表面上の分子吸着に関する研究ですが、これについては少し詳しくご紹介いたします。

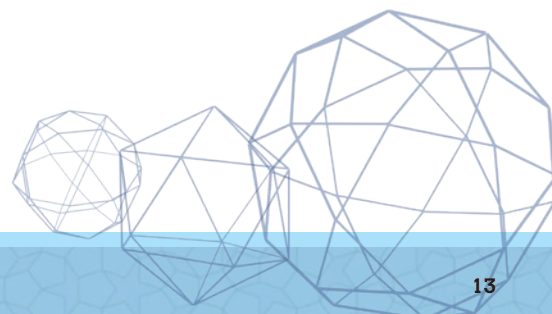
吸着した原子が準結晶表面上に準周期構造を形成するものに加え、近年では分子が準周期構造を形成するものも見つかっています。その一例がAg-In-Yb準結晶表面上のペンタセン(Pn)であり、5回軸

表面 [7] に次いで2回軸表面 [8] でも準周期構造の形成が確認されています。Tsai 型準結晶の2回軸表面内(表面平行方向)には2回軸と5回軸が2本ずつありますが、吸着初期段階のSTM像には、このうち1本の2回軸方向に分子軸を向けるPnはほとんど観察されません[8]。著者らによって、Pnの2つのベンゼン環に、表面上にあるRhombic Triacandahedron (RTH) クラスターの2つのYb原子がちょうど入るような配置が安定吸着構造として提案されています。我々はこの問題をDFT計算で調べました。Pb/Ag-In-Yb系の時[4]と同様に準結晶表面を円盤状クラスターで近似し、その中心に1つのPnを表面に平行に配置してポテンシャルエネルギー面を計算しました。事前の検証の結果、原子吸着の場合[4, 9]とは異なり、Pnが吸着子の場合は相対的な吸着エネルギーが円盤状クラスターの厚さにあまり依存しないことがわかりました。最表面の1原子層だけを使用しても、安定な吸着位置はかなり良い精度で求めることができます。したがって、最表面原子層だけを使った規模の小さな計算で広いエリアを探索し、ここで得られたエネルギー極小位置周辺で高精度な計算を行うことにより、多くの吸着候補サイトを見出すことができました。計算で得られた安定サイトは全て、実験で指摘されたようにPnのベンゼン環に複数のYb原子が入るようなサイトでした。しかしながら、計算では実験で提案されたサイトよりも遥かに安定なサイトが見つかり、このような安定サイトは全てRTHクラスターの隙間を埋めるacute rhombohedron (AR) に関するサイトでした[10]。AR内部には2つのYb原子がありますが、準結晶中のARの多くは複数個集まってcogwheel complex、stellate polyhedron [11] と呼ばれる構造ユニット(ここではARが複数個集まっているという点だけに着目して、仮にAR複合体と呼ぶことにします)を構成していますので、隣接するARのYbとあわせて、表面上にYbが3つ連なるサイトも形成されます。我々の計算では、このようなサイトが最も安定な吸着サイトになりました。実験で報告されたPnの異方的な配向分布も説明できます。ただそれよりも私が個人的に面白いと思っているのは、ここで安定吸着サイトとしてAR複合体が出てきたことです。Tsai型準結晶の主要構成要素はRTHクラスターであり、ほとんどの原子がRTHクラスターに属しています。それに関わらず、Pnの(低被覆率時の)吸着構造を決めているのは、少数派であるAR複合体であるということです。RTH

クラスターは、多少の差異を無視すれば同じものが近似結晶中にもあります。一方でARは1/1近似結晶中にはなく、2/1近似結晶中には存在するものの、AR「複合体」はありません。この意味では、AR複合体の存在こそが準結晶と結晶の決定的な違いであると考えられることもできます。準結晶特有の構造であるAR複合体が吸着構造を決定する可能性が見出されたことで、この吸着傾向をうまく利用することで準結晶表面特有の化学的特性を見出す、あるいは引き出すことができるのではないかと期待しています。

参考文献

- [1] K Nozawa, N Shima, K Makoshi. Theoretical Study of Structures of Solid Oxygen under High Pressure. *J Phys Soc Jpn* **71**, 377 (2002).
- [2] K Nozawa, Y Ishii. First-principles studies for structural transitions in ordered phase of cubic approximant Cd_6Ca . *J Phys Condens Matter* **20**, 315206 (2008).
- [3] K Nozawa, Y Ishii. Structure-Induced Covalent Bonding in Al-Li Compounds. *Phys Rev Lett* **104**, 226406 (2010).
- [4] HR Sharma, K Nozawa, JA Smerdon, et al. Templated Three Dimensional Growth of Quasicrystalline Pb. *Nat Commun* **4**, 2715 (2013).
- [5] K Nozawa, N Endo, S Kameoka, et al. Catalytic Properties Dominated by Electronic Structures in PdZn, NiZn, and PtZn Intermetallic Compounds. *J Phys Soc Jpn* **80**, 064801 (2011).
- [6] AP Tsai, S Kameoka, K Nozawa, et al. Intermetallic: A Pseudoelement for Catalysis. *Acc Chem Res* **50**, 2879 (2017).
- [7] JA Smerdon, KM Young, M Lowe, et al. Templated Quasicrystalline Molecular Ordering. *Nano Lett* **14**, 1184 (2014).
- [8] A Alofi, D Burnie, S Coates, et al. Adsorption of Pentacene on the 2-Fold Surface of the Icosahedral Ag-In-Yb Quasicrystal. *Mat Trans* **62**, 312 (2021).
- [9] M Sato, T Hiroto, Y Matsushita, et al. Accuracy of Cluster Model Calculations for Quasicrystal Surface. *Mat Trans* **62**, 350 (2021).
- [10] M Sato, T Hiroto, Y Matsushita, et al. First-principles study of the initial stage of Pentacene adsorption on the twofold surface of the Ag-In-Yb quasicrystal, in press.
- [11] H Takakura, CP Gómez, A Yamamoto, et al. Atomic structure of the binary icosahedral Yb-Cd quasicrystal. *Nat Matter* **6**, 58 (2007).





準結晶の発見以来、準周期構造を持つ格子における特異な物性が注目されている。中でも、Au-Al-Yb 準結晶の量子臨界現象の観測 [1] により、強相関系が注目され始めた。さらに最近では、Al-Zn-Mg 準結晶における超伝導状態 [2]、Au-Ga-Gd 準結晶や Au-Ga-Tb 準結晶における磁気秩序状態 [3] など対称性の破れた秩序の観測により、準周期系における強相関効果がますます注目されている。新学術領域において我々は、「準周期構造に特徴的な物性とは何か?」という基礎的な問題に取り組んでいる。準周期系では、すべてのサイトは非等価であるが、ランダムではなく規則性がある。このことに注目し、特に、遍歴電子系におけるハイパーマテリアルの磁性の研究を行っている。

我々の研究では、第一歩として、準周期系特有と考えられる電子状態について考えてきた。準周期系の電子状態は一般に臨界的であることが知られているが、それ以外に束縛状態の存在が知られている。Penrose タイル [図1 (a)] 上のタイトバインディングモデルにおける電子状態はよく調べられており、ゼロエネルギーに縮退した状態が存在する。適当な線形結合をとることにより、これらの状態は6つの厳密な束縛状態に分類できる [4, 5] [図2]。これらの状態は図2の太線に囲まれた領域に存在し、その領域は Penrose タイル上で準周期的に無限に存在するため、マクロに縮退していることがわかる。ゼロエネルギーに出現するこれらの状態は、ハーフ

フィリングで相互作用が小さい場合、磁性に重要な役割を示す。実際、弱相関のハバード模型においては、これらマクロに縮退した束縛状態の空間構造に対応した興味深い磁化分布が現れる。図3に示すように、赤もしくは青で塗られた領域においては、片方の副格子のみで磁化が現れており、そのため、領域内では強磁性的である。一方、隣の領域では、もう片方の副格子においてのみ磁化が現れ、逆向きの磁化をもつ強磁性的な磁性が出現する。Penrose タイルは、様々な大きさの領域から成り立っているため、通常の反強磁性とは全く異なる磁性を示していることがわかる。さらに領域内では、サイトに応じて、大きさの異なる磁化が現れる。このような奇妙な磁気秩序状態が Penrose ハバード模型において実現する [6]。一見、空間的にばらばらに散らばっている磁化分布は、補空間解析を行うことで、その規則性をはっきりと理解することができる。ちなみに、実空間において同一の周辺構造を持つサイトは、Conway の定理によりある距離を隔てて存在するが、補空間ではある領域に集約される。例えば、各格子点 (バーテックス) は、最近接格子点との結合により、8種類に分類され、補空間では図4 (d) のように領域分けされる。すべてのサイトは五角形の中に均一にマップされるため、領域の大きさが実空間における存在確率に対応する。図4(a) より、弱相関側で細かい構造が現れていることから、磁化の値は、様々な値を取り広く分布していることがわかる。これは、上記のゼロエネルギーに出現する束縛状態を

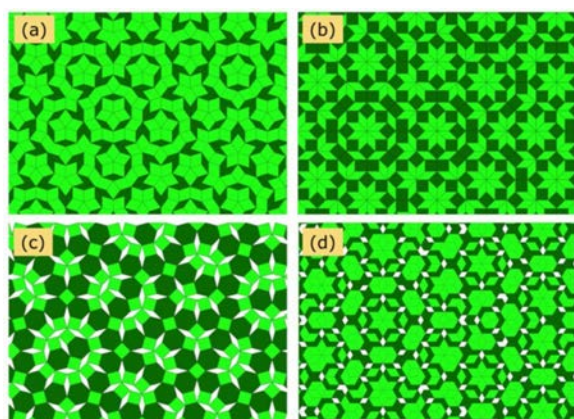


図1 (a) Penrose タイル, (b) Ammann-Beenker タイル, (c) Socolar 12回対称タイル, (d) 6回対称黄金比タイル

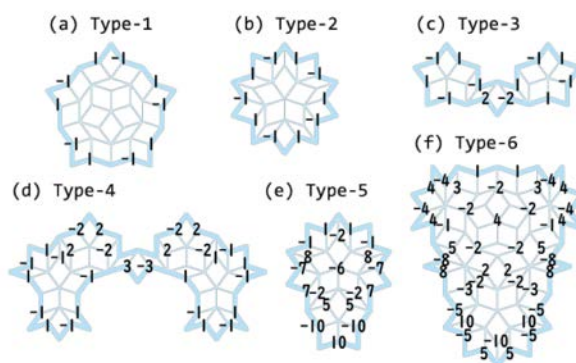


図2 ペンローズタイル上タイトバインディングモデルにおける6種類の束縛状態。格子点上の数字は、波動関数の係数を表している。

反映したものである。一方で強相関側では、磁化の値は、ほぼ五種類に分類され、パーテックスの補空間構造と一致していることから、最近接格子点数に依存する磁性が現れていることがわかる [図4 (c)]。そのため、相互作用を変化することで、束縛状態の物理からパーテックスの物理のクロスオーバーを見ることができる [6]。このような空間構造の変化は周期系では現れることがない準周期系特有の性質といえる。

10回対称性を持つ Penrose タイルを取り上げたが、準周期系の磁性にユニバーサルなものなのかどうか明らかではない。そこで我々は8回対称性を持つ Ammann-Beenker タイル [7]、12回対称性を持つ Socolar タイル [8]、6回対称性をもつ黄金比タイル [9] についても系統的に調べた。共通点、相違点について結果を図5に示す。回転対称性の異なるタイル上のタイトバインディング模型すべてにおいて、エネルギーゼロの束縛状態がある。その種類に関しては、Penrose タイルのみ六種類に限定され、それ以外のタイルにおいては無限に種類が存在する。すべてのタイルにおいて、副格子構造を持っているが、6回対称の黄金比タイルのみ副格子のサイト数にインバランスがある。そのため、6回対称の黄金比タイルの系ではフェリ磁性が出現し、その他の系では、一様な自発磁化を持たない反強磁性が実現する。束縛状態の物理からパーテックスの物理へのクロスオーバーが起こる相互作用に依存した磁性は、どの格子でも同様に見られた。

これまでに4つの bipartite のタイルにおける磁性について調べたが、ユニバーサルな性質があるの

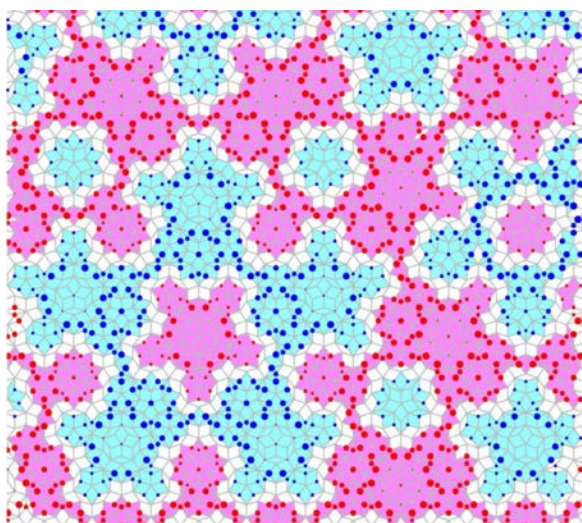


図3 ペンローズタイル上ハバード模型における磁化分布。円の大きさは、磁化の大きさを表している。

かどうか確信の持てる結果を得ていない。様々な準周期タイルやその格子模型に対する系統的な解析を続けることですべてのサイトが非等価な準周期系特有の性質を明らかにしていきたい。

本研究は、物性研究所常次宏一氏、東京工業大学松原虎之介氏、東京理科大学 Sam Coates 氏、田村隆治氏の協力のもとで実施しています。

参考文献

- [1] K Deguchi, S Matsukawa, NK Sato, et al. Quantum critical state in a magnetic quasicrystal. Nat Mater **11**, 1013 (2012).
- [2] K Kamiya, T Takeuchi, N Kabeya, et al. Discovery of superconductivity in quasicrystal. Nat Commun **9**, 154 (2018).
- [3] R Tamura, A Ishikawa, S Suzuki, et al. Experimental Observation of Long-Range Magnetic Order in Icosahedral Quasicrystals. J Am Chem Soc **143**, 19938 (2021).
- [4] M Kohmoto, B Sutherland. Electronic States on a Penrose Lattice. Phys Rev Lett **56**, 2740 (1986).
- [5] M Arai, T Tokihiro, T Fujiwara, et al. Strictly localized states on a two-dimensional Penrose lattice. Phys Rev B **38**, 1621 (1988).
- [6] A Koga, H Tsunetsugu. Antiferromagnetic order in the Hubbard model on the Penrose lattice. Phys Rev B **96**, 214402 (2017).
- [7] A Koga. Superlattice structure in the antiferromagnetically ordered state in the Hubbard model on the Ammann-Beenker tiling. Phys Rev B **102**, 115125 (2020).
- [8] A Koga. Antiferromagnetically Ordered State in the Half-Filled Hubbard Model on the Socolar Dodecagonal Tiling. Mater Trans **62**, 360 (2021).
- [9] A Koga, S Coates. Ferrimagnetically ordered states in the Hubbard model on the hexagonal golden-mean tiling. Phys Rev B **105**, 104410 (2022).

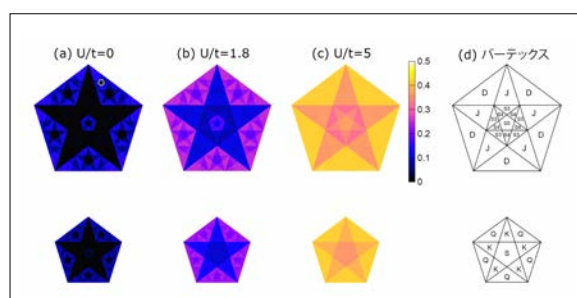


図4 磁化分布の補空間マッピング。(a) $U/t=0$, (b) $U/t=1.8$, (c) $U/t=5$. (d) パーテックスの補空間マップ。

	回転対称性	束縛状態	種類	束縛状態の個数	磁性
Penrose	10	あり	6	厳密	反強磁性
Ammann-Beenker	8	あり	無限	厳密	反強磁性
Socolar タイル	12	あり	無限	厳密解はまだ	反強磁性
黄金比タイル	6	あり	無限	ほぼ厳密	フェリ磁性

図5 二次元準周期タイル上の磁性における共通点・相違点

Interconnection between atomic structure and physical properties in Tsai-type quasicrystals and their approximant crystals

Farid Labib 東京理科大学 先進工学部 博士研究員



After earning my M.S. degree from the University of Tehran in the field of Materials Science and Engineering in 2016, it was during my Ph.D. research at Tohoku University under the supervision of former Prof. An-Pang Tsai that I developed a passion for quasicrystals (QCs) and the wonderful world within. During my Ph.D. and under the directions of Prof. Taku J. Sato and Prof. Nobuhisa Fujita, both from the Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, I became interested in exploring interconnections between physical properties and atomic structures of QCs and their closely-related phases called approximant crystals (ACs). Since 2021, as a post-doctoral researcher at Tokyo University of Science under the guidance of Prof. Ryuji Tamura, I try to address some of the unsolved aspects of QCs and ACs ranging from their stability and atomic structure to physical properties. Such an interesting journey requires me to constantly expand my knowledge to meet the requirements of starting collaborations with top experts in different scientific fields.

My research interest, within a general scope, includes but is not limited to: strongly correlated electron systems such as QCs and ACs, physical properties including magnetism and superconductivity, and atomic structure investigation.

In recent years, the interconnection between the atomic structure and physical properties of QCs and ACs has drawn my special attention. When it comes to their magnetism, for example, understanding such interconnection alongside the theoretical framework will enable us to tune the structure in atomic scale to obtain not only Long-Range Magnetic order (LRMO) but also other intriguing states such as magnetic skyrmion in QCs and ACs. It must be stressed that recently a very powerful guideline under a rigid band approximation has been proposed, which has enabled worldwide researchers to discover dozens of Tsai-type compounds with LRMO just by following simple steps [1]. In a similar effort, I seek to unveil atomic scale contributors in establishing LRMO (especially of antiferromagnetic type) that could be used as a tool for engineering the structure to achieve a desirable magnetic ground state in compounds with an initial ground state of spin-glass. The preliminary results in this direction (as displayed in Fig. 1 for Ga-based 1/1 AC [2], as a representative example) are quite satisfactory.

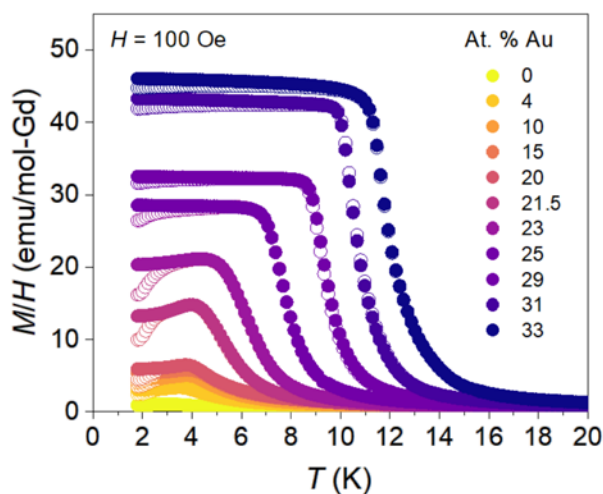


Fig. 1. Temperature-dependence of field-cooled and zero-field-cooled magnetic susceptibilities (M/H) of the Ga-Pd-Au-Gd 1/1 ACs with various Au content within $1.8 < T < 20$ K [2].

参考文献

- [1] A Ishikawa, T Fujii, T Takeuchi, et al. Antiferromagnetic order is possible in ternary quasicrystal approximants. *Phys Rev B* **98**, 220403(R) (2018).
- [2] F Labib, S Suzuki, A Ishikawa, et al., Emergence of long-range magnetic order from spin-glass state by tuning electron density in a stoichiometric Ga-based quasicrystal approximant. *Phys Rev B* **106**, 174436 (2022).

準結晶近似結晶の機械可読データセットの構築とその応用

藤田 絵梨奈 物質・材料研究機構 エネルギー・環境材料開発拠点 エンジニア



この度は私の研究についてお話させて頂ける機会を頂き光栄です。私は学士(工学)取得後、化学系企業での6年の実験経験を経た後、実験データセットの構築とデータ解析に携わり今年で7年目になります。2022年6月から、物質・材料研究機構に所属しています。

データセットと聞くと、AIが自動で抽出してくれるんじゃないの？ というイメージをお持ちの方もいるかもしれません。しかし正確なデータをAIだけで抽出するにはもう少し発展を待たなければいけない状態だと思います。具体的にはテキストマイニングでは複雑な文章内に含まれる試料と複数の情報のペアリングが難しく、グラフ読み込みではスケールと単位の抽出、試料情報の紐付けなどが障害になっているように感じます。

現在までに3つの機械可読データセットを構築しました。データは私自身が文献を読んで情報を拾ったり、画像を地道に加工して、機械が適切に読み込めるデータセットへ変換されていきます。加工と整備の工程では主に Python を用いた自家製ツールで効率化を図っており、部分的な自動処理を行っています。せっかく多くの研究者が時間をかけて出した

結果なのでできるだけ丁寧に、情報量を落とさないような加工を意識しています。

データセットの1つ、組成データセットには延べ2118の準結晶・近似結晶の組成などが収録されています。現在、この組成を用いて特徴量解析を行っています。具体的には収録組成について58の元素特徴量[1](イオン化エネルギー、電気陰性度、ファンデルワールス半径など、一部は機械学習の結果で関連が示唆されています[2])の、組成平均値を算出しています。また、準結晶の周期結晶に対する特異性や、準結晶タイプにおける傾向などについての統計的な解析を行っています。解析結果から新しい経験則が発見されるのでは？ と楽しみに研究を進めています。

データセットはプロジェクト内で共有できますのでご興味をお持ちの方は是非お声がけ下さい。

参考文献

- [1] “XenonPy” <https://xenonpy.readthedocs.io/en/latest/index.html>
- [2] C Liu, E Fujita, Y Katsura, et al. Machine Learning to Predict Quasicrystals from Chemical Compositions. *Adv Mater* **33**, 2102507 (2021).

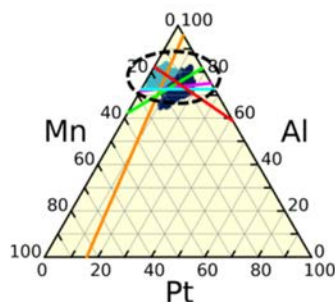
Practical application of composition dataset

The machine learning model revealed five features that are closely related to the formation of quasicrystals.

- van der Waals radius UFF
- Electronegativity - Ghosh
- Filled p valence orbital
- Ground state energy
- First ionisation energy

And 53 more features...

And 53 more features...



**Statistical approach
now in progress!**

Composition dataset
2118 compositions in total,
1119 unique compositions

[illegible]

図1 Composition dataset の組成を用いた特徴量の統計的解析

会議・研究会等報告

第16回物性科学領域横断研究会

Zoomにて開催

開催日：2022年11月25日～26日

松浦 直人(総合科学研究機構)

第16回物性科学領域横断研究会が11/25(金)～26(土)に渡って、オンラインで開催されました。研究会では、本ハイパーマテリアル新学術領域を含む10件の新学術領域研究および学術変革領域研究(A)から推薦を受けた学生および若手研究者による発表、凝縮系科学賞授賞式と記念講演が行われました。本領域からは、初日に若手講演として野末悟郎氏(大阪大学)、浜野晃太郎氏(東京大学)、堀眞弘氏(東京理科大学)、2日目に一般講演として私、松浦直人(CROSS)と、渡辺真仁氏(九州工業大学)から準結晶に関する最新の研究成果が発表され、活発な議論

が行われました。また、若手講演者の中から優れた発表者に授与される奨励賞を浜野氏が受賞いたしました。本領域外にも、格子欠陥、2.5次元物質のモアレ構造、急速凝固による新物質合成など、通常のバルクな結晶とは異なる設計指針による機能性物質創成に関する多くの発表があり、従来の結晶を超えた物性物理が着目を集めている印象を受けました。本領域の補空間における物質科学とこれらの一見異なる領域との間で今後シナジー効果が生じることが期待されます。

第4回若手研究会

開催場所：KKR 京都くに荘

開催日：2022年12月5日～7日

杉本 貴則(大阪大学)

去る2022年12月5日～7日の日程で、第4回ハイパーマテリアル若手研究会が、京都市にて開催されました。本研究会は、新学術領域「ハイパーマテリアル」に携わる若手研究者育成と、当分野研究を志す学生の交流を目的にしたものです。この目的に鑑み、本研究会は、かねてよりオンサイト形式、特に合宿形式での開催が期待されていましたが、コロナ感染予防のため、何度も直前でオンライン形式への変更を余儀なくされた経緯がありました。今回は、念願叶ってようやくの合宿形式での開催とあって、それぞれ20件を超える口頭発表とポスター発表があり、多くの学生に参加して頂きました。



写真1 グループ・ディスカッション

今回の若手研究会では、若手研究者や学生の国際的な研究力の向上を目的に、発表や議論は基本的に英語で行いました。また、本新学術領域で創出する研究分野の共通基盤醸成のため、ハイパーマテリアルの先駆的研究を行う先生方を代表して、フランスのパリ＝サクレ大学のア・ジャガナンthan 教授、グルノーブル＝アルプ大学のM. de Boissieu 教授、愛知工業大学の佐藤憲昭教授に、ハイパーマテリアルの基本物性に関する講義を行って頂きました。さらに、他大学の学生間の交流を活発化する目的で、ハイパーマテリアルのアウトリーチをテーマとしてグループ・ディスカッションを行いました(写真1)。先生方のインストラクティブで要点をついた講義も然ることながら、個人的には、グループ・ディスカッションも非常に良い試みだったと感じ、実際、シニアな研究者には思いつかないような斬新でタイムリーな話題提供が学生によって多くなされたと思います。

一方、研究とは、直接関係しないところでも、対面形式ならではの楽しい思い出ができました。開催地である京都くに荘は、京都御苑と鴨川に挟まれた場所に位置し、時期もちょうど紅葉の見頃であったこともあり、講演の合間に行った京都散策も非常に好評だった

と記憶しています(写真2)。さらに、会期がサッカーのワールドカップ・カタール大会における日本・クロアチア戦と重なっており、有志を募って行なった深夜のサッカー観戦も、交流を深めるには非常に良い機会になったと感じています。このような体験は、対面形式、特に合宿形式だからこそ可能なものであり、オンラインで開催する研究会の良さを再認識させられる機会になりました。コロナ禍で急速に増えたオンライン形式の研究会も、確かに便利で効率的な手段であると思いますが、新学術分野における研究を行う主体は結局人であり、そのつながりが新しい複合知の創出に不可欠である以上、オンラインで開催する研究会も今後、徐々に復活していった欲しいと感じます。

最後に、この素晴らしい研究会の企画・運営を行なって頂いた竹森准教授、および領域秘書の奥山さんに感謝申し上げます。また、新学術領域「ハイパーマテリアル」にも、学生の旅費や開催費のサポートを行なって頂きましたこと、お礼申し上げたいと思います。



写真2 京都散策

第9回領域会議

開催場所：神戸ポートピアホテル

開催日：2022年12月20日～22日

木村 薫(物質・材料研究機構)

第9回領域会議は、昨年12月に3日間の日程で、2020年2月に開催された第2回領域会議(準結晶研究会を兼ねる)以来、約3年振りに完全対面で開催されました。新型コロナウイルス感染の第8波によって感染者数が増加しつつあったので心配しましたが、参加のキャンセルは多くなく、ホテルの感染対策もしっかりしていて、無事に終えることができ、ほっとしています。今回は、領域内の研究交流を促進するため、領域会議としては初めての合宿形式で行いました。プログラムは、口頭発表は20分で、これまでのオンラインの領域会議(15分)より長くして、さらに口頭発表と同じ内容のポスター発表もしていただきました。このポスター・セッションは、夕食や懇親会の時間になってもポスターの前で議論している方々がおられたので、有効だったのではないかと思います。

本領域全体の大目標としては、準結晶と強相関またはデータ科学との二つの学融合であることが、領域代表の田村隆治先生から強調されました。これらに直接かわる講演は、強相関が3件、データ科学が3件でした。その他は、磁性が7件、構造が5件、超伝導が4件、熱電物性が3件、表面が3件、電子状態が2件、ダイナミクスが2件、その他理論が2件、光物性、ポリマー、酸化物、熱物性、触媒が、それぞれ1件でした。これら口頭発表は39件で、ポスター発表は、独自のタイトルが7件、口頭発表と同じタイトルが29件でした。参加者は、評価者の石井靖先生と伊藤聡先生を含めた58人でした。合宿形式での2泊3日の領域会議により領域内の連携がさらに深まり、残り1年3ヶ月となった本領域において、実りある成果が得られることを期待しています。



第9回領域会議の集合写真

2022 年度下半期 活動記録

受賞

第4回(2022年度)物質・デバイス共同研究賞を受賞しました。

受賞者：【研究代表者】

鈴木 慎太郎(A01班)

東京理科大学 先進工学部 助教

【共同研究参加者】

佐藤 卓

東北大学 多元物質科学研究所 教授

那波 和宏(A04班)

東北大学 多元物質科学研究所 助教

宮尾 直哉

東京理科大学 大学院先進工学研究科 学生(現：三菱マテリアル株式会社)

田村 隆治(A01班)

東京理科大学 先進工学部 教授

元亮 明瑞紗

東京理科大学 大学院先進工学研究科 学生(現：三菱マテリアル株式会社)

受賞題目：Tsai 型近似結晶に対する低温での磁気基底状態探索

受賞日：2022年8月8日

第15回(2022年)日本熱電学会優秀論文賞を受賞しました。

受賞者：北原 功一

東京大学 大学院新領域創成科学研究科 助教(現：防衛大学校 電気情報学群 講師)

木村 薫(A01班)

東京大学 大学院新領域創成科学研究科 教授(現：物質・材料研究機構 エネルギー・環境材料研究拠点 NIMS 特別研究員)

受賞題目：Interband Contribution to Thermoelectric Properties of Al-Cu-Ir Quasicrystalline Approximant

受賞日：2022年8月10日

第70回 日本金属学会論文賞[物性部門]を受賞しました。

受賞者：鈴木 慎太郎(A01班)

東京理科大学 先進工学部 助教

田村 隆治(A01班)

東京理科大学 先進工学部 教授

杉本 貴則(A04班)

大阪大学 量子情報・量子生命研究センター 特任准教授

受賞題目：Classical and Quantum Magnetic Ground States on an Icosahedral Cluster

受賞日：2022年9月21日

第70回 日本金属学会論文賞[材料化学部門]を受賞しました。

受賞者：藤田 伸尚(A02班)

東北大学 多元物質科学研究所 講師

小柏 真

東北大学 大学院工学研究科(現：(株)日産自動車)

受賞題目：A Unified Geometrical Framework for Face-Centered Icosahedral Approximants in Al-Pd-TM (TM = Transition Metal) Systems

受賞日：2022年9月21日

第2回 日本金属学会新進論文賞 [Materials Transactions 部門]を受賞しました。

受賞者：岩崎 祐昂(A01班)

物質・材料研究機構 エネルギー・環境材料研究拠点 研究員

櫻村 知之

東京大学 工学部 学生(現：三井不動産(株))

北原 功一

東京大学 大学院新領域創成科学研究科 助教(現：防衛大学校 電気情報学群 講師)

木村 薫(A01班)

東京大学 大学院新領域創成科学研究科 教授(現：物質・材料研究機構 エネルギー・環境材料研究拠点 NIMS 特別研究員)

受賞題目：Possibility of Semiconducting Electronic Structure on Al-Pd-Co 1/1 Cubic Quasicrystalline Approximant

受賞日：2022年9月21日

日本物理学会 2022年秋季大会において、日本物理学会学生優秀発表賞(領域6)を受賞しました。

受賞者：小笠原 俊輔

東京理科大学 先進工学研究科 修士課程1年

指導教官：田村 隆治(A01班)

東京理科大学 先進工学部 教授

受賞題目：Au-SM-La (SM=Al, Ga) 系ハイパーマテリアルの合成と電子物性

受賞日：2022年10月8日

ALC'22国際会議において、優秀発表賞を受賞しました。

受賞者：李 旭

名古屋大学 大学院工学研究科 博士課程1年

指導教官：柚原 淳司(A01班)

名古屋大学 大学院工学研究科 准教授

受賞題目：Pt(111) 表面上の Ce-Ti-O 準結晶関連構造の創製

受賞日：2022年10月21日

第16回物性科学領域横断研究会(領域合同研究会)において、若手奨励賞を受賞しました。

受賞者：浜野 晃太郎

東京大学 大学院工学系研究科 修士課程1年

指導教官：枝川 圭一(A04班)

東京大学 生産技術研究所 教授

受賞題目：Ta-Te 系2次元ファンデルワールス準結晶の作製と超伝導

受賞日：2022年11月27日

開催セミナー・イベント

第23回ハイパーマテリアル・セミナー

開催日時：2022年9月26日
開催方法：Zoomによるビデオ会議
講演題目：周期ひずみ導入によるグラフェンのバンド構造制御
講師：友利 ひかり 氏(筑波大学 助教)

第24回ハイパーマテリアル・セミナー

開催日時：2022年10月4日
開催方法：Zoomによるビデオ会議
講演題目：エントロピーにもとづいた現象の評価とハイパーマテリアルの理解への応用
講師：橋爪 洋一郎 氏(東京理科大学 准教授)

第25回ハイパーマテリアル・セミナー

開催日時：2022年10月11日
開催方法：Zoomによるビデオ会議
講演題目：ハイパーマテリアルにおける超伝導の理論解析
講師：竹森 那由多 氏(大阪大学 特任准教授)

第16回物性科学領域横断研究会

開催日時：2022年11月25日～26日
開催方法：Zoomによるビデオ会議
内容：物性科学に関連した10件の新学術領域研究および学術変革領域研究(A)が合同で開催する研究会

第26回ハイパーマテリアル・セミナー

開催日時：2022年11月28日
開催方法：Zoomによるビデオ会議
講演題目：準周期表面構造解析のための表面電子顕微鏡法の開発
講師：齋藤 晃 氏(名古屋大学 教授)

Superconductivity, Structural Complexity and Topology of UTe₂ and Aperiodic Crystals

開催日時：2022年11月30日～12月2日
開催場所：IMR 東北大学 金属材料研究所
内容：相関電子物質と非周期系に関する最近の進歩について、研究者と学生の間で議論し、交流することを目的とする。

第4回若手研究会

開催日時：2022年12月5日～7日
開催場所：KKR 京都 くに荘
内容：若手交流促進のため、研究成果がまだ十分に出版していない学生にも参加・発表しやすいプログラムを提供し、多くの研究者と学生とがつながる事を目的とする。

第9回領域会議

開催日時：2022年12月20日～22日
開催場所：神戸ポートピアホテル
内容：全ての計画班と公募班の研究代表者と研究分担者が新学術領域に関する研究の現状を発表することで、領域内の交流を促進することを目的とする。

第27回ハイパーマテリアル・セミナー

開催日時：2023年1月12日
開催方法：Zoomによるビデオ会議
講演題目：走査透過電子顕微鏡法の開発とハイパーマテリアルへの応用
講師：関 岳人氏(東京大学 大学院工学系研究科 総合研究機構電子顕微鏡材料科学研究室 助教)

第27回準結晶研究会

開催日時：2023年2月27日～3月1日
開催場所：名古屋大学 千種キャンパス 坂田・平田ホール
内容：領域内外の研究者及び若手研究者による研究発表と交流促進を目的とする。

今後の予定

2023年	6月18日～23日	The 15th International Conference on Quasicrystals (ICQ15) 場所：Tel Aviv
	8月22日～29日	26th Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography 場所：Melbourne Convention & Exhibition Centre



Hypermaterials

新学術領域研究「ハイパーマテリアル：補空間が創る新物質科学」

ハイパーマテリアル News Letter **Vol.6**

編集委員 出口 和彦

松浦 直人

山田 庸公

室 裕司

藤田 伸尚

吉田 亮

枝川 圭一

発行 新学術領域研究「ハイパーマテリアル」事務局

〒125-8585 東京都葛飾区新宿6-3-1

東京理科大学 先進工学部 マテリアル創成工学科 田村研究室

TEL. 03-5876-1410

Email hyper-office@rs.tus.ac.jp

領域ウェブサイト <https://www.rs.tus.ac.jp/hypermaterials/index.html>

発行日：2023年3月20日

