# Al-Mn準結晶の原子構造

（静大工）山口豪、藤岡信久

いわゆる、小川モデル[1]によって、準結晶の“形”は決定されたが、その具体的な原子配置の決定はまだ試行錯誤の段階である。

小川は、まず、対角線の長さの比が黄金比 $\tau=(1+\sqrt{5})/2$ の黄金菱形から成る、2種類の平行六面体の単位胞を仮定した。すなわち、主頂点の立体角が $\pi/5$ の鋭角六面体 $A_6$、および、$7\pi/5$ の鈍角六面体 $O_6$ である。そして、55個の $A_6$ と34個の $O_6$ で、図1に示した1階層上の大きな $A_6$ を作り、34個の $A_6$ と21個の $O_6$ で1階層上の大きな $O_6$ を作る変換を得た。小さな $A_6$ や $O_6$ から大きな $A_6$ や $O_6$ への変換の拡大比は、長さが $\tau^3$、体積が $\tau^9$ である。何階層もの変換を行った後の、$A_6$ と $O_6$ の存在比は $\tau$ である。

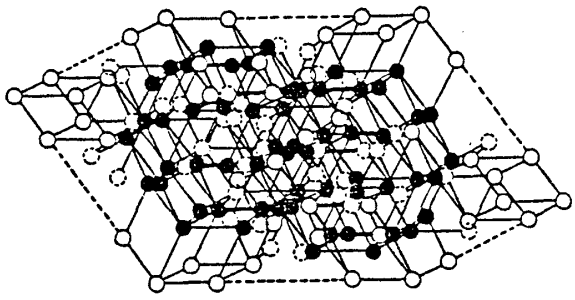

図1　小川モデルの1階層上の大きな鋭角菱形平行六面体 $A_6$。黒丸は二つの菱形三十面体 $K_{30}$ の外殻上のAl原子

小川モデルの大きな $A_6$ と $O_6$ の全ての頂点には、図2に示した、表面に60個の黄金菱形をもつ星形六十面体 $S_{60}$ がある。この $S_{60}$ は20個の $A_6$ から成り、正二十面体対称性をもつ。大きな $A_6$ と $O_6$ の稜に沿って、2個の $S_{60}$ の中間には黄金二十面体 $F_{20}$ がある。大きな $A_6$ の内部には、6個の $S_{60}$ に囲まれて、2個の黄金三十面体 $K_{30}$ があり、この2個の $K_{30}$ は1個の小さな $O_6$ を共有している。大きな $O_6$ の主頂点にある2個の $S_{60}$ は1個の小さな $A_6$ を共有し、この2個の $S_{60}$ の間には6個の小さな $O_6$ がある。

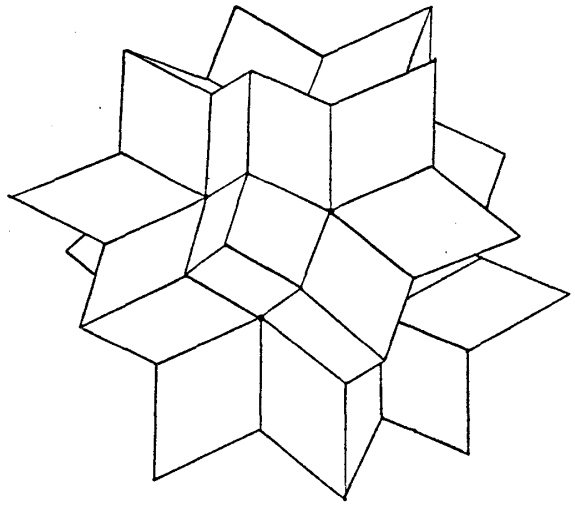

図2　20個の $A_6$ で できる星形六十面体 $S_{60}$

一方、Mackay[2] は、空間を密に、非結晶学的に充填するのに、図3に示した、正二

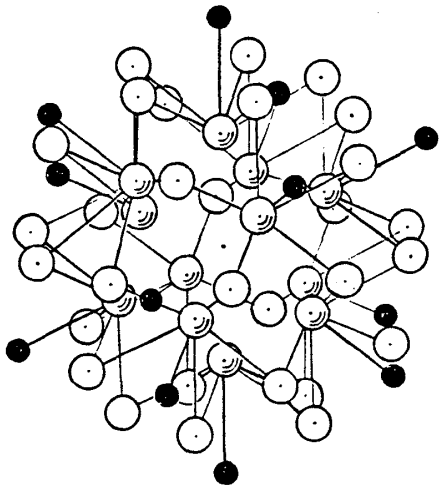

図3　$Al_{42}Mn_{12}$ クラスター。黒丸、影付き白丸は5回対称位置にある12個のMn、12個のAl原子で、白丸は2回対称位置にある30個のAl原子

十面体対称性をもつ $Al_{42}Mn_{12}$ クラスターを考えた。このクラスターは、５回対称の位置に12個ずつの Al、Mn 原子を、２回対称の位置に30個の Al 原子をもち、中心には原子が無い。

ところで、α相 AlMn 結晶の体心立方単位胞は、$Al_{114}Mn_{24}$ 原子を含むことが知られているが、Guyotら[3] は、この単位胞が２個の $Al_{42}Mn_{12}$ クラスターと30個の“糊付け”(glue) Al 原子から成ると仮定した。準結晶相では、図４に示したように、小さな$A_6$および$O_6$の８個の頂点のうち、一つおきに４個がこのクラスターで占められているとした。さらに、$A_6$の主対角線を、クラスターがある頂点から無い方へ１：τに内分する位置に、もう１個のクラスターをおいた。彼らはこの$A_6$と$O_6$で$K_{38}$を作ったが、準結晶全体を作ることは出来なかった。

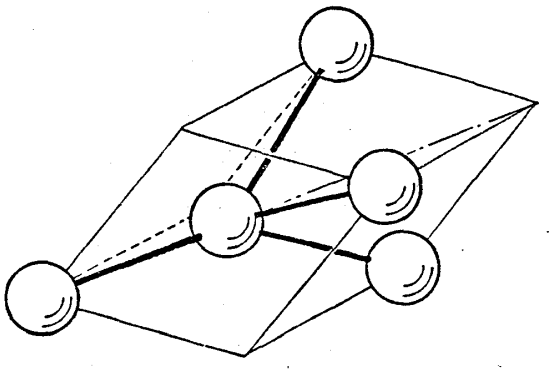

図４　３回軸方向で結合した５個の $Al_{42}Mn_{12}$ クラスターでできた$A_6$。図では、白丸が $Al_{42}Mn_{12}$ クラスターを示す

先ず、α相結晶の原子構造と、準結晶の小川モデルの対称性を用い、Guyot らのモデルを発展させて準結晶を作ることが出来るかどうかを調べる。

Guyot らのモデルでは、一対の $Al_{42}Mn_{12}$ クラスターは３回軸の方向で結合し、クラスターの中心から、小さな$A_6$の対角線の長さだけ離れた位置に、１個の糊付け Al 原子を共有する。20個の$A_6$で、中心にクラスターをもつものと、もたないものとの２種類の$S_{66}$を作ることが出来る。小川モデルの一つの頂点に一つの$S_{66}$を置き、その隣の頂点に別の$S_{66}$を置く、云々、によって、準結晶の骨格を作る。もし、２種類の$O_6$の立体異性体を仮定すれば、２個の$S_{66}$の間の$F_{28}$や、６個の$S_{66}$の間の$K_{38}$を充填することができるので、準結晶を作れる。なお、中心にクラスターのある$S_{66}$では、$A_6$の対角線上のクラスターで、隣り合う$A_6$に属するものが、互いに接触して２回対称の位置にある Al 原子を共有する。

$A_6$単位胞は２個のクラスターをもち、$O_6$は１個のクラスターをもつこと、$A_6$と$O_6$の存在比はτであること、$A_6$と$O_6$の体積比がやはりτであり、$t=1/\sqrt{5}$として、$A_6$の体積は $t\sqrt{2(1+t)}$ であること、および、Al-Al 間の単位長さが 2.86 A であることを使って、このモデルの密度は 1.638 $g/cm^{-3}$ と計算される。もし、α相結晶と同じ割合で糊付けAl原子が存在すると仮定すると、密度は 2.010 $g/cm^{-3}$ になる。実験値は、α相結晶で3.55 $g/cm^{-3}$ であり、準結晶で 3.5 ～ 3.6 $g/cm^{-3}$ といわれているので、随分小さい。

そこで、クラスター間の距離が Guyot らのものより短くて、中心にクラスターのある$S_{66}$の、隣合う$A_6$の対角線上にある２個のクラスターが、黄金菱形の長い対角線 D を１：τに内分するように相交わるとする。２個のクラスターの距離はτD、単位胞の稜の長さは $\sqrt{3}\tau^2 D/2$ である。密度は、糊付け原子が無いとすると 3.094 $g/cm^{-3}$、あるとすると 3.796 $g/cm^{-3}$ である。このとき、単位胞の稜に沿う２個のクラスターの６個の Al 原子は、３回軸方向に随分縮んだ正八面体構造になる。さらに、中心にクラスターのある$S_{66}$にお

いて、クラスターが相交わることは、歪エネルギーの原因になる。小川モデルでは$S_{68}$が骨格を構成するが、この骨格の半分が高い歪エネルギーをもつことになる。従って、$Al_{42}Mn_{12}$クラスターを３回軸方向で結合しても、準結晶を得るのは困難である。

準結晶の我々のモデルについて述べる。ＤＶ-Ｘαクラスター法を使った我々の計算によると、まだ初歩的な段階ではあるが、中心に１個と、正二十面体の頂点に12個の Al 原子から成る $Al_{13}$ クラスターは安定ではない。これは、60個の対称操作をもつ正二十面体対称群$I_h$の対称性が、24個の対称操作をもつ立方対称群$O_h$に較べて相当高くて、球対称に近いので、$s^2p$（$^2P$）電子配置をもつ中心の Al 原子はエネルギー的に不安定で、周りの12個の Al 原子から電子が流れ込んで $p^6$（$^1S$）の電子配置をより好むからである。従って、Mackay の $Al_{42}Mn_{12}$ クラスターも、中心には原子が無いのであると思われる。

我々は、準結晶の基本構成単位は、小川モデルの骨格をなす$S_{68}$の全ての頂点に Al 原子を置き、中心の Al 原子を取り除き、５回対称の位置に12個の Mn 原子を置いた、図５に示した $Al_{62}Mn_{12}$ クラスターであると考える。もし、このクラスターから３回対称の位置にある20個の Al 原子を取り除くと、Mackay の $Al_{42}Mn_{12}$ クラスターを得る。従って、$Al_{62}Mn_{12}$ クラスター１個あたり20個の Al 原子が、いわゆる、糊付け原子である。

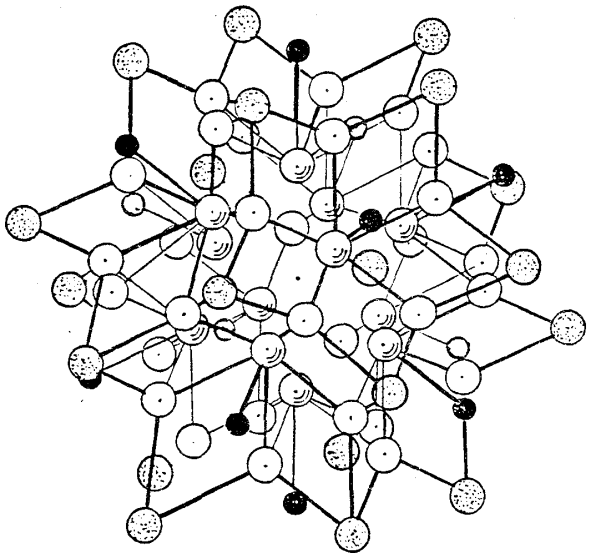

図５ $Al_{62}Mn_{12}$ クラスター。ハッチした丸は３回対称位置にある20個の Al 原子

また、体心立方空間群と正二十面体点群に共通な対称操作は３回回転であるので、α相結晶では $Al_{42}Mn_{12}$ クラスターが３回軸方向で結合していたと考える。準結晶では、最も重要な対称操作は５回回転であるので、$Al_{62}Mn_{12}$ クラスターが５回軸方向で結合していると仮定する。

モデル１　$Al_{62}Mn_{12}$ クラスターを陵の長さが$\tau^3$（＝ 4.2360）の単位胞$A_6$と$O_6$の全ての頂点に置き、クラスターを５回軸方向で結合する。すなわち、Al“副格子”は、頂点の上、陵の中間の$F_{28}$の内部、および、$A_6$の中の$K_{38}$の内部に原子が無いことを除くと、小川モデルと同じである。表面の黄金菱形の短い対角線に沿って向かい合った２個のクラスターは、２個の Al 原子を共有する。Mn 原子は、$F_{28}$の中に２個、$K_{38}$の中に３個ある。前と同様にして密度を計算すると、$A_6$も$O_6$も、共に、１個の $Al_{62}Mn_{12}$ クラスターをもつので、3.143 g/cm$^{-3}$ となり、実験値よりも約10％小さい。簡単のために、Mn と Al 原子の距離を Al-Al 間の距離に等しいとすると、$F_{28}$の中の２個の Mn原子の距離は $2\tau-3$（＝ 0.2360）で、$F_{28}$の内部に歪がある。また、$O_6$の主頂点にある２個の $Al_{62}Mn_{12}$ クラスターは相交わり、中間にある小さな$O_6$の黄金菱形の長い対角線を１：τに分割する位置

に Mn 原子があり、ここにも歪がある。

モデル2　スレータの原子半径の表によると、Al-Al の距離を1にとると、Al-Mn の距離は 2t (= 0.8944)、Mn-Mn の距離は4t-1 (= 0.7889) に、極めて近い。$K_{32}$の5回対称軸上の Al 原子間の距離は $2\tau$ (= 5t+1) だから、図6に示したように、12個の Mn 原子の正二十面体が、図1の Al 原子による$K_{32}$の内部に、この5回軸を共有して、ぴったりと入ることができる。

そこで、我々は、原子半径の大きな Al 原子で、モデル1と同じ Al の副格子を作る。この Al のマトリックスに、原子半径の小さな Mn 原子を配置する。すなわち、$A_6$の中の$K_{32}$の内部に、正二十面体の12個の Mn クラスターを置き、陵上の$F_{20}$の内部に1個の Mn 原子を置く。前述した、$O_6$の主対角線の周りの、歪の高い Mn 原子6個を取り除いて、このモデルの密度は、3.607 g/cm$^{-3}$ となる。なお、単位胞の各頂点にある$S_{60}$の中の12個の Mn クラスターは、図7に示したように、二重の正十二面体構造をしている。

Mackay の $Al_{42}Mn_{12}$ クラスターによる電子回折パターンを計算すると、図8のように、実験のものによく似たパターンを得た。Mn 正二十面体クラスターによる二重正十二面体構造の電子回折パターンはまだこれからである。

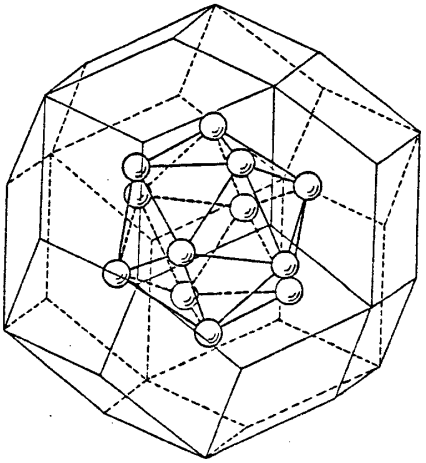

図6　32個の Al 原子で作られる$K_{32}$の内部にある12個の Mn 原子の正二十面体

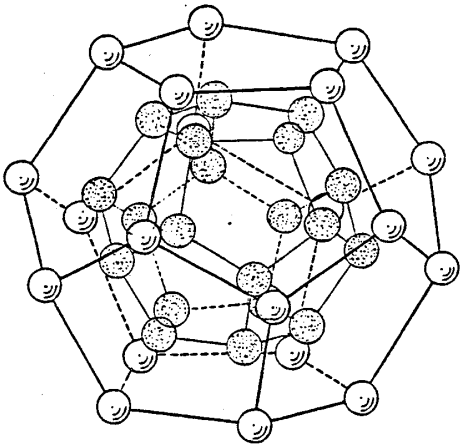

図7　$S_{60}$内部の Mn クラスターでできる二重正十二面体。丸は12個の Mn 原子の正十二面体

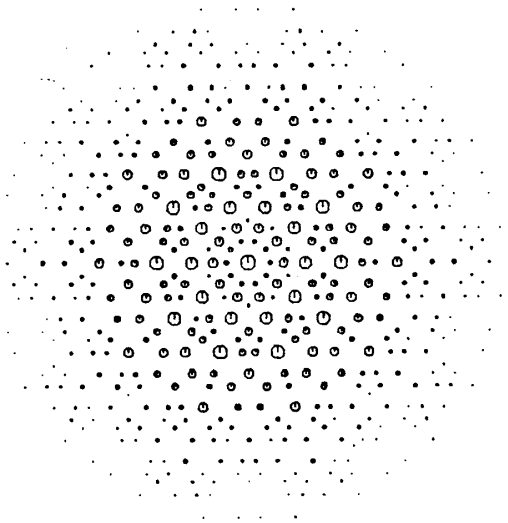

図8　$Al_{42}Mn_{12}$ クラスターによる電子回折パターン


References

1 T.Ogawa, J.Phys.Soc.Japan 54,3205(1985)

2 A.L.Mackay, Sov.Phys.Crystallogr. 26,517(1981); Physica 114A,609(1982)

3 P.Guyot and M.Audier, Phil.Mag. B52,L15(1985); ibid, B53,L43(1986)