

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 τ^3 、体積が τ^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 τ である。

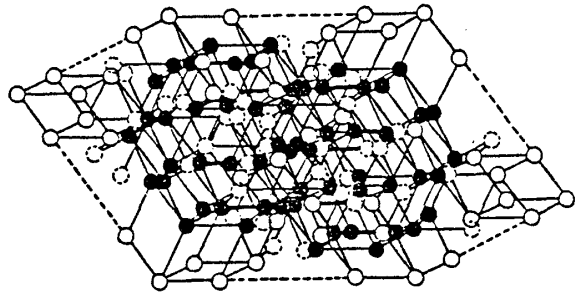


図1 小川モデルの1階層上の大きな鋭角菱形平行六面体 A_6 。黒丸は二つの菱形三十面体 K_{36} の外殻上の Al 原子

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

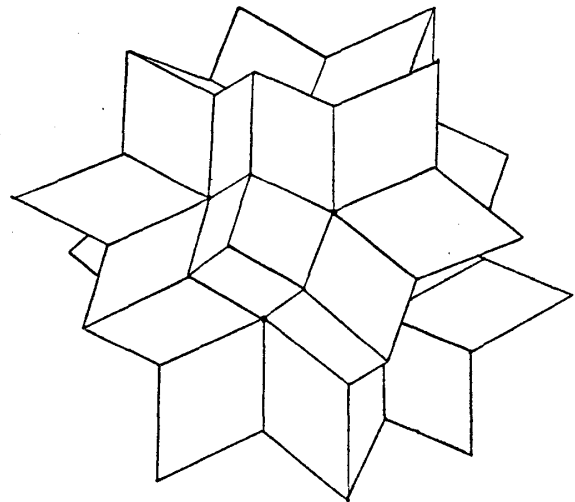


図2 20個の A_6 でできる星形六十面体 S_{60}

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。

一方、Mackay² 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

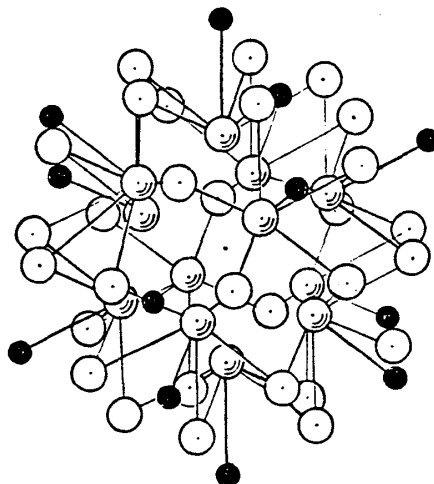


図3 $Al_{42}Mn_{12}$ クラスタ。黒丸、影付き白丸は5回対称位置にある12個の Mn、12個の Al 原子で、白丸は2回対称位置にある30個の Al 原子

十面体対称性をもつ $\text{Al}_{12}\text{Mn}_{12}$ 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、 $\text{Al}_{114}\text{Mn}_{24}$ 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 $\text{Al}_{12}\text{Mn}_{12}$ 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_0 および O_0 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_0 の主対角線を、クラスターがある頂点から無い方へ $1:\tau$ 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_0 と O_0 で K_{30} を作ったが、準結晶全体を作することは出来なかった。

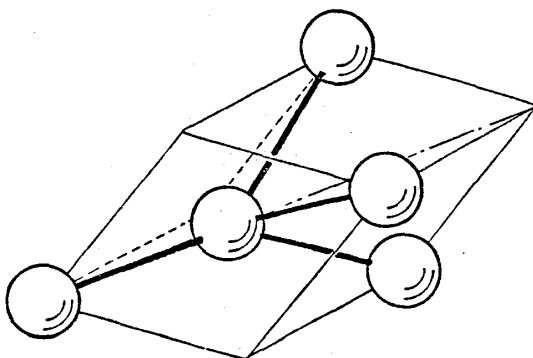


図4 3回軸方向で結合した5個の $\text{Al}_{12}\text{Mn}_{12}$ クラスターでできた A_0 。図では、白丸が $\text{Al}_{12}\text{Mn}_{12}$ クラスターを示す

まず、 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、一对の $\text{Al}_{12}\text{Mn}_{12}$ 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_0 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_0 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_{60} 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_{60} を置き、その隣の頂点に別の S_{60} 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_0 の立体異性体を仮定すれば、2個の S_{60} の間の F_{20} や、6個の S_{60} の間の K_{30} 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_{60} では、 A_0 の対角線上のクラスターで、隣り合う A_0 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_0 単位胞は2個のクラスターをもち、 O_0 は1個のクラスターをもつこと、 A_0 と O_0 の存在比は τ であること、 A_0 と O_0 の体積比がやはり τ であり、 $t=1/\sqrt{5}$ として、 A_0 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 Å 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 $3.5 \sim 3.6 \text{ g/cm}^3$ 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_{60} の、隣合う A_0 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 $1:\tau$ 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_{60} 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_{6h} 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-X α 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 に比べて相当高く、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_{6h} 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。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、欄付け原子である。

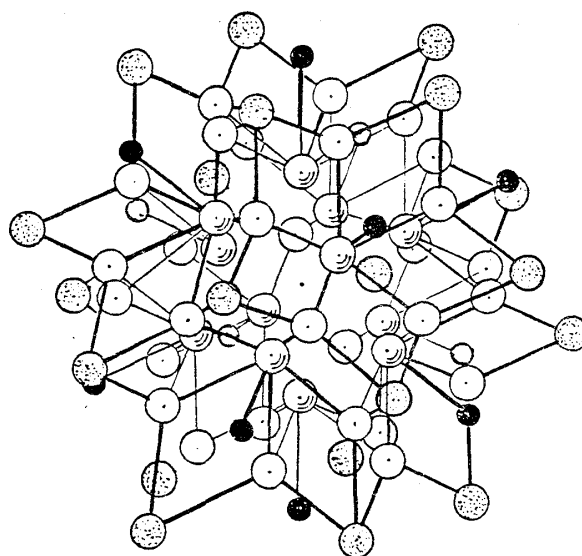


図5 $Al_{62}Mn_{12}$ クラスター。ハッチした丸は3回対称位置にある20個のAl原子

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 $Al_{62}Mn_{12}$ クラスターを稜の長さが $\tau^3 (= 4.2360)$ の単位胞 A_0 と O_0 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、稜の中間の F_{2g} の内部、および、 A_0 の中の K_{3g} 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_{2g} の中に2個、 K_{3g} の中に3個ある。前と同様にして密度を計算すると、 A_0 も O_0 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_{2g} の中の2個のMn原子の距離は $2\tau^{-3} (= 0.2360)$ で、 F_{2g} の内部に歪がある。また、 O_0 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_0 の黄金菱形の長い対角線を $1 : \tau$ 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_{3g}の5回対称軸上の Al 原子間の距離は 2τ ($= 5t + 1$) 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_{3g}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、A₆の中のK_{3g}の内部に、正二十面体の12個の Mn クラスターを置き、稜上のF_{2g}の内部に1個の Mn 原子を置く。前述した、O₆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_{6g}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 Al₄₂Mn₁₂ 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。

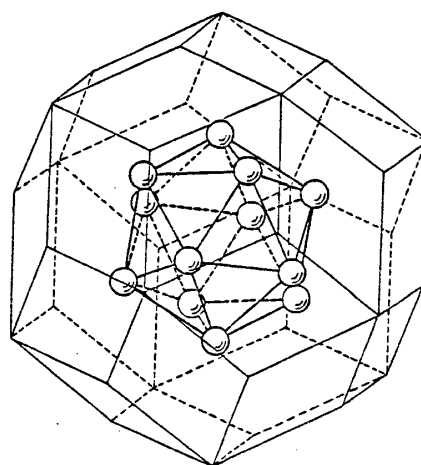
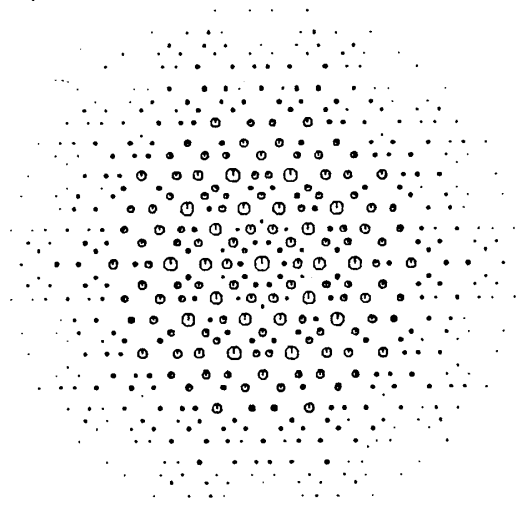


図6 32個の Al 原子で作られるK_{3g}の内部にある12個の Mn 原子の正二十面体

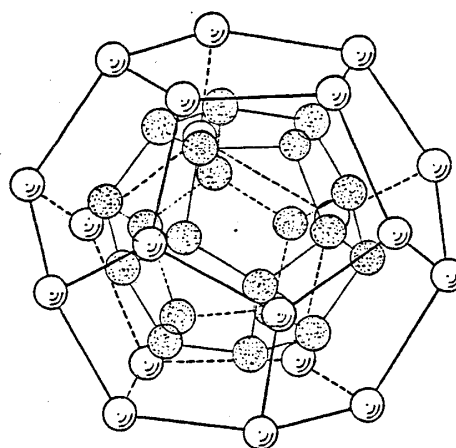


図7 S_{6g}内部の Mn クラスターでできる二重正十二面体。丸は12個の Mn 原子の正十二面体

図8 Al₄₂Mn₁₂ 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)