

# 研 究 報 告 書

## 「補空間次元を介した物質系のトポロジカル制御」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 2015 年 10 月 ~ 2019 年 3 月

研 究 者: 藤田 伸尚

### 1. 研究のねらい

物質はそれが自然界に存在するものであれ人工的に合成されたものであれ、それぞれに固有の構造を持っている。新構造・新機能開拓を目指した物質研究においては、多様な物質構造の間にある関係性を系統的に明らかにし、構造制御のための合成指針や、構造由来の物性を理解することが基本的に重要である。本研究の主眼は、物質構造の多様性や構造間相転移、さらには構造由来の物性を、物質が「埋め込まれた空間」に遡って考察することである。特に、3次元の「物理空間」ととどまらず、物理空間と直交する仮想的補助空間次元、すなわち「補空間」を導入し、両者を統合した「超空間」において物質構造を記述する。そのねらいは、「補空間」上にある種の「補助線」を引くことで物質構造間の隠された関係性をあぶり出し、複数の異なる物質構造を「超空間」上に置かれた共通の「上位構造」の異なる断面として記述することで、物質構造、構造相転移、さらには物性を調べるための新たな切り口を得ることである。この枠組みを用いて多様かつ複雑な物質構造群を俯瞰的にとらえ直すことで、合理的な構造制御や構造由来の物性の解明が可能となる。

本研究では、「補空間」の有効性が期待される物質系に着目し、具体的な構造科学上の課題に取り組む中でその有効性に対する理解を深め、応用を模索する、というスタンスをとった。具体的な物質系としては、A. 準結晶とその関連物質群、および B. ソフトマター等で実現する共連続構造群、の2種類に着目した。前者は原子クラスタを基本構造単位にもち、それが高度な規則性を有する複雑な空間配列ネットワークを形成する。また、後者は周期的極小曲面と呼ばれる幾何学的に美しい曲面構造で表された分子膜(または界面)で特徴づけられる。いずれも、共通の局所構造からなる構造多形群とみなすことができ、6次元の「超空間」上で記述された上位の構造を3次元の物理空間に投影したものとして記述することができる。これらの物質系における構造科学上の課題に取り組む中で、構造形成における「補空間」の役割を明らかにすることを目指した。一方、「補空間」の記述法が適用可能な上記の二種類以外の新しい物質系を見出すことを目指し、シリコン同素体、ジントル相化合物、ゼオライト等の原子ネットワークを統一的に理解するための理論的枠組みを模索した。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

初年度から第3年度までの期間を通して、物質系 A「準結晶関連物質系」における新物質探索、試料作製条件の最適化、および構造解析に注力した。これらの物質は正20面体クラスタを基本構成ユニットする多様な配列ネットワークを有する。特に、アルミと遷移金属からなる合金で見出されている正20面体準結晶、およびその近似結晶群の構造に関しては、多く

の未解明の問題が残されている。本研究では、2種類の基本クラスタを幾何学タイリング上に配列することで構造を統一的に記述する方法を提唱し、この方法を用いて構造未知相の構造解析に成功した。また、いくつかの近似結晶においてメロヘドラル双晶の形成を見出し、その形成機構を説明するうえでも上記の記述法が重要な役割を果たすことを見出した。また、多様な複雑結晶多型の相形成を「補空間」の観点から整理し、補空間パラメタと相形成(または試料作製)条件の間に何らかの相関性が存在する可能性を見出した。

また、初年度から第4年度にわたる国際共同研究の一環として、物質系 B「共連続構造体」における双晶形成に関する理論解析を行った。モデル設定や解析の方法について試行錯誤が長引き中断した時期もあったが、最終的に、メソスケールの連続曲面として記述される共連続構造においては双晶近傍で生じる曲面のひずみが構造の安定性やモルフォロジーを理解するうえで重要な役割を果たすことを見出した。この点は、周期格子上の原子配列で表される通常の結晶とは対照的である。しかし、共連続構造の双晶境界は構造欠陥であるため数学的に「補空間」の枠組みで記述することが難しく、計算上のテクニカルな面を超えて双晶形成における「補空間」の役割を解明するには至らなかった。

第3年度の後半から第4年度にかけては、「補空間」の視点を新たな物質系に拡張する試みを行った。注目したのは、シリコン同素体やジントル相、ゼオライト、MOF 等における4配位ネットワークである。これらの構造多型を周期的境界条件により折りたたんだ有限グラフを考え、そのホモロジー群を解析することで、様々な4配位ネットワークの間に隠された関係性を明らかにした。また、有限グラフを高次元の周期格子上に展開し、それを3次元へ投影することで多様な4配位ネットワークが得られることを示し、4配位ネットワークの探索アルゴリズムとして実装した。

## (2) 詳細

物質系 A に関するテーマ:「準結晶関連物質における複雑結晶多型」

本テーマでは、遷移金属を含むアルミ基合金系 Al-Pd-M および Al-Cu-M (M は遷移金属元素)に着目し、作製条件(組成・温度等)を振ることで新しい複雑結晶多型(F 型正二十面体準結晶に対する近似結晶)を探索した。その結果、(1) Al-Pd-Mo-Fe 系合金における新規の複雑結晶(超周期を有する  $3/2$  近似結晶)を見出し、それが  $750^{\circ}\text{C}$  を境として高温側と低温側で異なるクラスタ配置を実現していることを発見した。(2) Al-Pd-Ru 系複雑結晶( $3/2$  近似結晶)において  $50\sim 100\text{nm}$  程度のドメインサイズを持つメロヘドラル双晶の形成を発見した。(3) Al-Cu-Ru 系複雑結晶( $2/1$  近似結晶)においても  $100\text{nm}$  超のドメインサイズのメロヘドラル双晶を見出した。

これらの複雑結晶の構造を解明するため、良質の単結晶を作製し X 線回折による構造解析を行った。その際、これまでの解析や様々な傍証に基づき、共通の二種類の基本クラスタをある種の幾何学タイリングに従って配列したモデルを初期モデルとして採用し、双晶の存在を仮定した解析を行った。その結果、上記のモデルがこれらの結晶多型を記述する統一的枠組みとして有効であることを確認された。また、最も対称性が高い理想的なタイリングで表される構造に対して、タイルの配列自由度を用いて対称性を低下させたり、ある種の配列欠陥

を人為的に導入することで、上記(2)及び(3)に見られたメロヘドラル双晶境界の形成が理解できることを見出し、双晶形成のモンテカルロシミュレーションでそれを確かめた。

一方、関連する幾何学タイリングが周期構造だけでなく準周期構造にも拡張できることを証明し、近似結晶と準結晶を切れ目なくつなぐ幾何学的枠組みとして確立することに成功した。最後に、これらの複雑結晶多型の構造制御因子を明らかにするために、原子サイズや組成比、価電子濃度などにより定義した制御パラメタ空間上に構造タイプを表した「相形成マップ」の作成を行い、「補空間」の分類による構造タイプが制御パラメタ空間上の異なる領域に対応していることを示し、構造制御因子の解明に向けた足掛かりを得た。

#### 物質系 B に関するテーマ:「共連続構造体における双晶境界」

透過型電子顕微鏡を用いた観察により、最近、ダイヤモンド曲面やジャイロイド曲面で特徴づけられる共連続相メソポーラスシリカにおいて双晶の形成が報告された(J. Am. Chem. Soc. **133** (2011) 6106–6109)。しかし、共連続構造における双晶形成機構の理解はほとんど進んでいない。そこで、実験グループとの国際共同研究として、共連続相メソポーラスシリカにおける双晶境界の特徴づけを行い、その形成機構を解明するための数値シミュレーションや理論的解析を行った。

共連続構造における双晶境界は、前者を表す周期的極小曲面を最も直角に近い角度で横切る平面において発生し、境界面で構造が折り返された形状をしている。実験的には、ダイヤモンド曲面では[111]、ジャイロイド曲面では[211]の面方位を持つ双晶境界が観察された。これらの境界面の近傍においては曲面の折り返しに起因する突端は表面緩和により解消されているが、よく調べると単純に滑らかな曲面になめされているだけでなく、境界面に沿って圧縮され垂直に引き延ばされるような特徴的なひずみが発生していることが分かった。ひずみの発生要因についての理論的検討を進めた結果、「曲面上のガウス曲率の非一様性が双晶境界の近傍で局部的に著しく増大し曲面が不安定化するのを回避するために、曲率の一様性を回復する方向にひずみが誘起される」と考えるのが妥当であることが分かった。この知見は、共連続構造における双晶境界の形成機構のみならず、共連続構造自体の構造制御についても示唆を与えている。関連する論文については近く投稿予定である。

#### 物質系 C「シリコン同素体、ジントル相化合物、ゼオライト、MOF 等における4配位ネットワークの新理論」

パリティ誌 2017 年 8 月号に掲載された「シリコンのエキゾチックな形態」という記事において、Si が高圧下で多様な同素体構造を実現することや、仮想的な Si 同素体の理論予想、さらには化学合成法による新規同素体の合成が紹介されている。この記事に触れたことがきっかけで、「補空間」の視点を Si 同素体群に適用できないか考え始めた。まず、Si-I(ダイヤモンド構造)、Si-IV(Lonsdaleite または六方晶ダイヤモンド構造)、Si-III(BC8 構造)等、室温常圧下で結晶構造が保持される例を手始めに検討を開始した。その結果、Si-III(BC8 構造)がI型正二十面体準結晶の 1/1 近似結晶として解釈できることが判明し、Si-III を理論的に拡張した準周期ネットワークの構築を試みた。しかし、この試みは成功せず、また同じ議論を Si-III 以外の同素体へと拡張することができない点が課題となった。

そこで、より一般的な四配位ネットワークが持つトポロジーを個別に解析し、相互に比較するための方法を構築した。最初は、与えられた構造における Si 原子間結合を表すベクトルを独立な基底に対応付けることで、高次元格子上で構造を表すことを考えた。その際に、四配位ネットワークに含まれる 5 員環、6 員環などの環状構造を数え上げ、その中で最も基本的な環状基底を結合ベクトルの和=0という数式で表現することで、トポロジカルな拘束条件を表現した。この枠組みで比較的単純な構造の解析を行うなかで小谷アドバイザーの有益な助言をいただき、周期的境界条件の下で得られる4配位有限グラフのホモロジー解析を理論的な枠組みに取り入れることで、多様な4配位ネットワークを統一的に記述するための高次元投影法を考案した。この方法を用いることで、任意の頂点数  $n$  を持つ四配位有限グラフ上に環状基底に対応する  $b_1-3$  個の単純閉路(ただし、 $b_1$  は有限グラフの Betti 数と呼ばれ、辺の数-頂点数+連結成分数で定義される)を与えれば、高次元の周期格子から3次元への投影として様々な4配位ネットワークを一意的に構成することができる。実際に、この方法により新しいタイプの4配位ネットワークを発見することに成功した。

### 3. 今後の展開

#### 物質系 A「準結晶関連物質」に関する今後の展開

アルミと遷移金属からなる合金系に対する平衡状態図の調査が2000年以降にドイツのグループによって集中的に行われ、正二十面体準結晶および関連する複雑結晶多型の形成条件について全体的な傾向がようやく見え始めたところである。これらの物質の個々の結晶構造については研究代表者らによる研究が最も進んでいるが、依然として多くの相の構造が未解明であり、元素混合による新たな結晶多型の形成も大いに期待できることから、新物質探索・構造解析のいずれに関しても大いに開拓の余地が残されている。従って、関連する新物質探索を今後継続して行うとともに、構造解析の精度向上を図り知見をさらに蓄積する。一方、本研究で提唱したクラスタの幾何学的パッキングに基づく描像の妥当性は、本研究によってある程度確認が取れたことから、これを土台として複雑結晶多型の構造制御因子についての考察を本格的に開始する。具体的には、本研究で初歩的な検討を行った相形成マップの精密化を図るため、相形成条件の実験的調査に加えて、複雑結晶の構造理解に基づいた電子構造計算を行い、電子論的な構造制御因子の抽出を行う。アップデートした相形成マップをさらに新物質探索の手掛かりとして用いることで、正のフィードバックにより当該物質系の相形成に対する総合的な学理を構築することを目指す。

#### 物質系 B「共連続構造体」に関する今後の展開

本研究では、ダイヤモンド曲面やジャイロイド曲面といった具体的な共連続構造における双晶境界の観察結果をもとに、その共通の特徴を経験則として抽出した。今後、得られた知見を用いて、別のタイプの共連続構造における双晶境界を理論的に予想し、該当する共連続構造で実際に観察されるかどうか実験的に調べる、という課題が考えられる。また、より広く共連続構造における双晶境界一般を記述できるような数学的枠組みや、あるいは個々の周期極小局面に対する双晶形成可能性の評価アルゴリズムが開発できれば、個々の構造に依拠せず双晶境界の形成



条件を予測できる可能性がある。また、本研究では、共連続構造体における双晶境界の近傍において、曲面上のガウス曲率の変動幅を抑制しようとする作用が特徴的な局所ひずみの発生要因であることを見出した。これを逆の視点で見ると、分子設計を用いて曲率の最適値や許容幅を調整することができれば、双晶境界や構造相変態を意図的に誘起できることを示唆している。それを実験的に確かめるための共同研究を打診することを検討する。

#### 物質系 C「4配位ネットワーク」に関する今後の展開

本研究は、トポロジーの数学を応用することで、幅広い物質構造が「超空間」の枠組みで統一的に理解できることを明らかにした画期的なものであるととらえており、様々な新しい展開が期待できる。まず、同様の理論的枠組みが、4配位ネットワークに限らず幅広い構造への拡張性がある点が挙げられる。従って、例えばマツカイ結晶などの3配位ネットワークや配位数の一致でない原子ネットワーク(例えばリン系化合物等で見出されている原子空孔を含むネットワーク等)へと理論的に拡張することが、より広範な物質系を取り扱うために重要な課題となる。また、この理論的枠組みを現実の物質構造や構造相転移の解釈に応用する試みを進めれば、「補空間」を介した構造制御の指針が明確化することが期待される。さらに、本研究の手法を用いて理論的に構成することに成功した、新しいタイプの4配位ネットワークに関して構造安定性や物性を第一原理計算を用いて定量的に評価し、新機能材料(光電変換素子、トポロジカル量子現象など)としての応用可能性も検討するという方向性も考えられる。

#### 4. 自己評価

当初の研究目的を全て達成したとは言えないが、3年半という短期間の成果としては目的に向けた十分な進展が得られた。具体的に述べると、物質系 A(準結晶関連物質)についてはいくつかの未知構造物質の構造解析に成功し、現実の準結晶と密接に関連した幾何学的タイリングに関する重要論文も出版できた。しかし、「補空間」を介した構造制御因子の解明については、初歩的な検討の段階にとどまった点は若干心残りである。ただ、この点についてはより長期にわたる調査研究が不可欠であり、引き続いて科研費基盤(C)の研究テーマとして推進することになっている。また、物質系 B(共連続構造体)については、当初、周期的極小曲面上を運動する電子の量子論的な特性を「補空間」の枠組みを用いて解析することを目指していたが、いくつかの事情から共連続構造における双晶形成機構の理論的検討を行うように目的を変更した。このテーマは紆余曲折があり、1年以上の中断を余儀なくされたが、最終年度になってようやく共連続構造を特徴づける極小曲面上のガウス曲率が双晶境界近傍に生ずる歪みを理解する重要な手掛かりであることに気が付き、論文の最終稿に向けて大きく前進した。さらに、当初は想定外であった物質系 C(4配位ネットワーク)に「補空間」の枠組みが適用できる可能性を模索した結果、ホモロジー理論の助けを借りて新しい理論的枠組みの構築に至ったことについては、予想外の大きな収穫といえる。当初の目的の一つが、物質系 A,B 以外に「補空間」の視点が有効な物質系を新しく見出すことであったので、本さきがけ研究課題の一つの重要な目的は達成ができた、と考えている。

本研究課題は研究代表者(藤田)が単独で推進することを前提に提案したものである。しかし、物質系 A(準結晶関連)については、個々の物質の試料作製や構造評価を修士論文のテーマと

して提案し、2名の学生の協力を得ながら進めることができた。研究費の執行は、第三年度に一部を第四年度に繰り越した他は、ほぼ予定通りである。

物質系 A、B のそれぞれについて得られた成果は、これらの物質系における構造およびその形成機構に関する重要な知見を与えるものである。一方で、物質系 C について本研究で構築した枠組みは、ゼオライトや MOF などの分野で3次元的に記述されてきた多様な構造群を、まったく新しい視点から理解する方法論を提供し、これらの研究分野に新しい展開をもたらす可能性がある。また、この枠組みはこれらの既存の研究コミュニティを超えて物質科学全般にも応用可能であり、より広範囲に我々の物質構造の理解にインパクトを与える可能性がある。

## 5. 主な研究成果リスト

### (1) 論文(原著論文)発表

- |   |
|---|
| 1. Y. Hatakeyama, N. Fujita and A. P. Tsai, “Atomic structure of the primitive cubic phase P40 in the Al-Pd-Ru system”, Journal of Physics: Conf. Series, 2017 年, 809 巻, 012007.  |
| 2. Nobuhisa Fujita, “Quasiperiodic canonical-cell tiling with pseudo icosahedral symmetry”, Annals of Physics, 2017 年, 385 巻 10 号, pp. 225-286.   |
| 3. R. Tanaka, S. Ohhashi, N. Fujita, M. Demura, A. Yamamoto, A. Kato, A.P. Tsai, “Application of electron backscatter diffraction (EBSD) to quasicrystal-containing microstructures in the Mg-Cd-Yb system”, Acta Materialia, 2016 年, 119 巻, 193-202. |

### (2) 特許出願

研究期間累積件数:0 件

### (3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

主要な学会発表:

1. 藤田伸尚, “アルミ基合金系近似結晶におけるクラスタ配列の秩序・無秩序転移”, 日本物理学会 第 72 回年次大会, 大阪, 2017.3.20.
2. 藤田伸尚, 畠山勇輔, 西本一恵, “Al-Pd-Ru 系 3/2 立方近似結晶における merohedral twinning”, 日本物理学会 2016 年秋季大会, 金沢, 2016/9/14.
3. Nobuhisa Fujita, “Canonical-cell icosahedral quasicrystals?”, 13th International Conference on Quasicrystals (ICQ13), Kathmandu (Nepal), 2016/9/21.
4. 藤田伸尚, “Al-Pd-Mo-Fe 系正二十面体相近似結晶における超格子秩序と相転移”, 日本物理学会 2017 年秋季大会, 盛岡, 2017/9/23.
5. (招待講演) Nobuhisa Fujita, “Canonical-cell approach to icosahedral quasicrystals and their approximants”, the 24th Congress of the International Union of Crystallography (IUCr), Hyderabad (India), 2017/8/27.