

【構成員】

教授:杉山 和正/准教授:林 好一/助教:志村 玲子、有馬寛/研究員[1名]、大学院生[3名]

【研究成果】

本研究部門は、回折法を応用して得られる原子レベルの構造情報に基づき、材料特性の最適化や興味ある特性の発現メカニズムの解明に取り組んでいる。

今世紀初頭より、金属化合物が五回対称あるいは正二十面体クラスターという2つの新しい概念を基盤に大きな進展を遂げている事実を踏まえて、金属間化合物に存在する特殊構造の発現メカニズムに関する研究展開を行っている。より具体的には、準周期構造をもつ準結晶の近傍に存在する複雑な構造を持つ近似結晶の構造解析およびX線異常散乱法を用いた非晶質金属の精密構造解析という研究を推進している。

本年度は、このような金属複雑化合物に関する研究成果のひとつとして、Al-Ni-Ru系およびAl-Co-Pd系近似結晶の構造解析に成功している。例えばAl-Ni-Ru近似結晶の解析では、これまで2次元準結晶の構造単位であると考えられていた正十角形コラム状クラスターの配列様式に新しいパターンがあることを単結晶構造解析によって解明した(Ref.1)。そして、昨年度からの一連の研究成果を進展させ2次元近似結晶相に頻繁に観察される双晶界面構造の原子レベルでの理解を発展させた。また、Al-Pd-Co系近似結晶相の構造解析では、Mackayクラスターに関する原子配列を詳細に記載できる新しい分類方式を提案している(Ref.2)。Mackayクラスターは、準結晶の基本構造単位として注目を集めているが、これまでの解析結果には、遷移金属の正二十面体およびAlの切頭十二面体から構成されるMackayクラスターの中心部に位置する原子配列に関して詳細な議論がされてこなかった。本研究グループでは、これまでの本研究グループの解析結果およびAl-Pd-Co系の近似結晶相の構造を詳細に検討することによって、Mackayクラスターの原子配列様式の整理に成功し、準結晶の基本構造単位としてのMackayクラスターの多様性と重要性を改めて報告した。昨年度から継続推進する非晶質金属の構造解析に関しては、放射光源を応用したX線異常散乱(AXS)法とreverse Monte Carlo(RMC)法をドッキングしたAXS-RMC法を駆使して実施した構造解析を系統的に進めている。本研究グループは非晶質金属の原子レベルの構造解析だけではなく、その物理化学的特性を構造から解明する研究も推進しており、本年度実施した冷間圧延を行ったZr系非晶質合金の構造変化に関する研究成果はその一例である(Ref.3)。複雑な結晶構造を解明することは物質の記載という意味では重要な基礎的な研究であると考えられる。しかし、様々な方法論で合成した複雑化合物の

原子配列の記載という研究推進のみでは、物質科学の進展を効率的に進めることはできない。このような観点から、本研究グループは複雑構造の制御メカニズムを解明できる理論結晶学の基礎研究も推進している。そして、本年度は天然硫塩鉱物の複雑構造に関する国際共同研究にも大きな成果があった(**Ref. 4**)。天然鉱物アンドライトシリーズには、複雑化学組成に起因する長周期構造が報告されており、複雑構造のため構造データは極めて限られていた。この問題に対して、本研究グループの解析技術と海外の理論結晶学者の知見のドッキングによって本鉱物シリーズの構造を整理する最終結果を得ることができた。本研究成果は、材料研究に直接利用することはできないが、複雑構造発現のメカニズムの解明にひとつの方向性を与える研究と評価できる。また、本研究部門では発光材料としての複雑系酸化物の開発研究も行っている。中性子シンチレータやX線シンチレータに応用可能なホウ酸塩の構造と発光元素の環境構造を決定する一連の応用研究も推進した(**Ref. 5**)。

Ref.1 S. Suzuki, R. Muraio, R. Simura and K. Sugiyama: Crystal structure of tridecaaluminium tetra-(nickel,ruthenium), $Al_{13}Ni_{1.26}Ru_{2.74}$. Z.Kristallogr. NCS, **227** 5-6 (2012).

Ref.2 S.Suzuki, R.Simura, and K.Sugiyama: Features of the Mackay clusters with and without a center atom in Al based approximants of icosahedral quasicrystals. Key Engineer. Mater., **508** 353-355(2012).

Ref.3 O.Haruyama, K.Kisara, A.Yamashita, K.Kogure, Y.Yokoyama and K.Sugiyama: Characterization of free volume in cold-rolled $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ bulk metallic glasses. Acta Materialia, **61**, 3224-3232(2013).

Ref. 4 M.Nespolo, T.Ozawa, Y.Kawasaki and K.Sugiyama: Structural relations and pseudosymmetries in the andorite homologous series. J. Mineral. Petro. Sci., **107**, 226-243 (2012).

Ref. 5 R.Simura, T.Yagi, K.Sugiyama, T.Yanagida and A.Yoshikawa: Growth of Ce-doped $Ba_3Gd(BO_3)_3$ and $Sr_3Gd(BO_3)_3$ single crystals by micro-pulling-down method and analysis of luminescence properties. J. Crystal Growth, **362**, 296-299(2013).

【研究計画】

平成 25 年度も、優れた機能を有するランダム系物質の特性発現機構解明のために、原子レベ

ルの構造解析を中心に研究推進する計画である。具体的には、ランダム無機構造の解析分野では、①非晶質金属の定量的構造評価を継続推進し、多元系非晶質金属の構造的原理を明らかにする研究および②準結晶近傍に存在する近似結晶相を探索し、特殊なアトムクラスター構造の解明に関する構造的な研究を推進したい。本研究グループで独自に開発した AXS-RMC 法は、非晶質合金に存在するアトムクラスターの詳細やその連結様式を解明する目的には最適であり、これまで非晶質合金の構造解析に汎用されてきた通常の動径分布解析より格段に優れた構造イメージを議論することができる。そして、これまでの系統的な研究で、金属非晶質合金の構成元素の構造的役割を定量的に示すことができたことは、非晶質金属の構造的な研究に大きなインパクトを与えることができたと自負している。これまでの研究推進によって Zr 系金属の構造解析はほぼ終了しているため、昨年度よりは金属・非金属系非晶質合金の構造解析に軸足を移した研究展開を実施している。今後この研究を大きく進展させるキーポイントとして、昨年度より我々の得意とする X線異常散乱法に J-PARC で実施できる中性子線回折をドッキングする新しい試みを開始した。現状、東北大震災および J-PARC の事故などのため、系統的实验データを積み上げることはできていないが、今後非晶質研究は大規模量子ビームを積極的に利用した方向で大きく発展させていきたい。また今般、結晶でもない非晶質でもないランダム系複雑構造解析の研究分野では、高エネルギー X線回折法を用いた PDF 解析が注目を集めている。さらに、今般注目を集めているナノ結晶材料の微細構造評価にも同様の PDF 解析が効果的である。このような PDF 解析に関しても、我々の得意とする X線異常散乱法をドッキングすることによって、独自の進展が確実であるので積極的に取り組みたいと考えている。