HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	The physical space model of the icosahedral quasicrystal [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	Buganski, Ireneusz Jozef
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第14162号
Issue Date	2020-06-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/78929
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Ireneusz_Jozef_Buganski_review.pdf, 審査の要旨



Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称　博士 (工学)　氏名　Ireneusz Jozef Buganski

審査担当者　主　査　准教授　髙倉 洋礼
副　査　教　授　郷原 一壽
副　査　教　授　明楽 浩史

学位論文題名

The physical space model of the icosahedral quasicrystal
(正二十面体準結晶の物理空間モデル)

1982 年にダン・シェヒトマン氏によって準結晶が発見されて以来、準結晶の原子的構造に対する科学的関心は衰えることがない。準結晶は、普通の結晶がもつ 3 次元の周期性がないにもかかわらず、高度な秩序をもって原子が配列した構造をしている。それは準結晶が、シャープな回折スポットを伴う回折パターンを示すことにより、実験的に示される。準結晶に対しては、現在でも普通の結晶の構造決定に用いられるような確立した構造解析法がない。準結晶の構造解析法として主流なのは、高次元結晶学に基づく方法である。これは高次元で周期性を回復し、準結晶構造を高次元の結晶として記述するものである。これまでのところ、他の手法を含めても定量的に解析された準結晶構造は 20 例ほどしかない。このことは準結晶の構造解析の難しさを物語っている。Tsai 型原子クラスターで特徴づけられる一群の正二十面体準結晶は、最初の Cd-Yb 準結晶が 2000 年に発見されて以来、現在に至るまで多くの研究がおこなわれてきている。2007 年にはクラスターアプローチに基づいた高次元結晶解析による高精度な原子的構造モデルが提案され、それ以来この準結晶モデルは、同種の準結晶の構造および物性を理解する上での基礎となっている。

一方で、本論文で著者が研究している、Bergman 型原子クラスターで特徴づけられる正二十面体準結晶は、Cd-Yb 準結晶以前に最初のものが発見されたにも関わらず、現在に至るまで確立した原子的構造モデルはなく、その詳細構造は未知のままであった。Bergman 型準結晶のなかでも、Zn-Mg-*R*(*R* = 希土類元素) 準結晶は、*R* 原子が局在した 4f 電子をもち磁性を担う。この準結晶は、低温でスピングラス的振る舞いを示すことが実験的に示されているが、*R* 原子配列についての構造情報がないため、実験結果を説明できるような高精度な理論計算やシミュレーションを実現できていない。2019 年には Al-Mg-Zn 準結晶において、準結晶として初めて超伝導現象が発見されている。また、Bergman 型準結晶には回折パターンの指数付けにおいて、消滅則を示さない P 型と、消滅則を示す F 型の 2 種類が存在することが知られている。本論文で著者は、高次元を用いない構造解析手法である、準格子とその構造ユニットの原子修飾にもとづく Average Unite Cell (AUC) 法を、正二十面体準結晶に初めて応用した。そして、Bergman 型準結晶の詳細な原子的構造モデルを、単結晶 X 線回折実験にもとづいて提案している。

本論文は全 6 章より構成されている。以下、各章の要旨をまとめる。第 1 章では、準結晶発見から始まる歴史について、本研究全体の背景となる事柄について述べ、研究の目的をまとめている。第 2 章では、準結晶の結晶学の数学的基礎が与えられる。ここでは準周期構造を数学的に表現するために開発された、2 つの異なる方法について議論している。3 次元の準周期構造を得るために、

n>3 の n 次元周期構造を用いる高次元結晶学による方法と、n 次元を用いない AUC 法についてである。そして、これら 2 つのアプローチは、構造の n 次元表現が存在する限り、相補的なものであることが示される。第 3 章では、Ammann-Kramer-Neri タイリング (AKNt) と、その準結晶構造への応用が議論されている。AKNt は正二十面体準結晶に対して準格子の役割を果たす。ここで著者は、AUC 法による正二十面体準結晶の構造解析に必要となる、任意に原子修飾した AKNt の 2 つの菱面体構造ユニットに対しての幾何学的な構造因子式を与えている。第 4 章では、Zn-Mg-Tm P 型正 20 面体準結晶の構造解析の詳細が述べられている。単結晶 X 線回折実験による回折強度データを、charge flipping 法により位相回復し、得られた電子密度分布を詳細に調査した。その結果、Bergman 型原子クラスターを内部に含む、菱形 30 面体 (RT) クラスターの集合として構造が解釈できることを示した。また、Tsai 型準結晶で確認されている、2 回対称軸方向と 3 回対称軸方向へのクラスターの結合である *b*-linkage と *c*-linkage 以外に、5 回対称軸方向の短い *a*-linkage の存在を示した。さらに、辺長が 21.7 Åからなる AKNt の 2 つの菱面体構造ユニットに対する原子修飾を決定し、構造モデルを構築した。この原子的構造モデルを、3010 個の独立な Bragg 反射データを用いて、独自に開発した最適化プログラムを用いて精密化することにより、最終的に結晶学的信頼度因子 $R = 9.8\%$ という、準結晶の構造解析として非常に良い結果を得た。第 5 章では、Zn-Mg-Hf F 型正 20 面体準結晶の結晶成長と、その局所構造解析について述べている。著者は、この系の準結晶で初めて、高品質な単準結晶の育成に成功している。X 線回折強度データの位相回復により得られた、電子密度分布を詳細に調査し、この準結晶構造が Hf 原子配置の異なった、2 種類の RT クラスターで構成されることを示し、これが F 型という、P 型に対する超構造形成の理由であることを明らかにした。第 6 章では、本研究を総括している。

これを要するに、著者はいままで構造が未知であった、Bergman 型正二十面体準結晶に対して研究を進め、AUC 法をはじめて正二十面体準結晶に応用することによって、Zn-Mg-Tm P 型準結晶の X 線回折実験にもとづく精密化された構造モデルを提案している。それにより、Bergman 型正二十面体準結晶の原子的構造の詳細を明らかにした。その手法と結果は、結晶学及び応用物理学の進展に貢献すること大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格があるものと認める。