準結晶構造の数理：物質科学の視点から

豊田理化学研究所　石政　勉

参考文献、参考書

・ M. Baake, "A Guide to Mathematical Quasicrystals", arXiv:math-ph/9901014v1 20 Jan 1999.
・ W. Steurer and S. Deloudi, "Crystallography of Quasicrystals", Springer series in materials science 126, Springer, 2009, ISBN 978-3-642-01899-2.
・ A. Yamamoto, Acta Crystallogr., **A52** (1996) 509.
・"The Physics of Quasicrystals", edited by P.J. Steinhardt and S. Ostlund, World Scientific, 1987 ISBN 9971-50-226-7.
・ 平賀賢二、「準結晶の不思議な構造」 アグネ技術センター
・ 竹内 伸、枝川圭一、蔡 安邦、木村 薫、「準結晶の物理」 朝倉書店

Outline

1. 準備：電子顕微鏡像と電子回折図形
2. 準結晶とは「結晶では許されない回折対称性」を示すもの
3. 準周期性：正12角形準結晶の数理
   3.1 Inflationによる準格子の作り方
   3.2 高次元周期構造との関連
   3.3 Dodecagonal準格子を作る。回転対称性の導入
4. 合金系正12角形準結晶の構造
5. 正20面体準結晶
   5.1 その特徴
   5.2 正20面体準結晶の数理

数学の観点では、フーリェ変換と線形代数の応用例

おもしろく、また難しいところは、「合金を作って準結晶を探す実験」から高次元解析までを行なう必要があるところ。

1. 準備：電子顕微鏡像と電子回折図形

薄膜の仮定

後焦点面での電子波

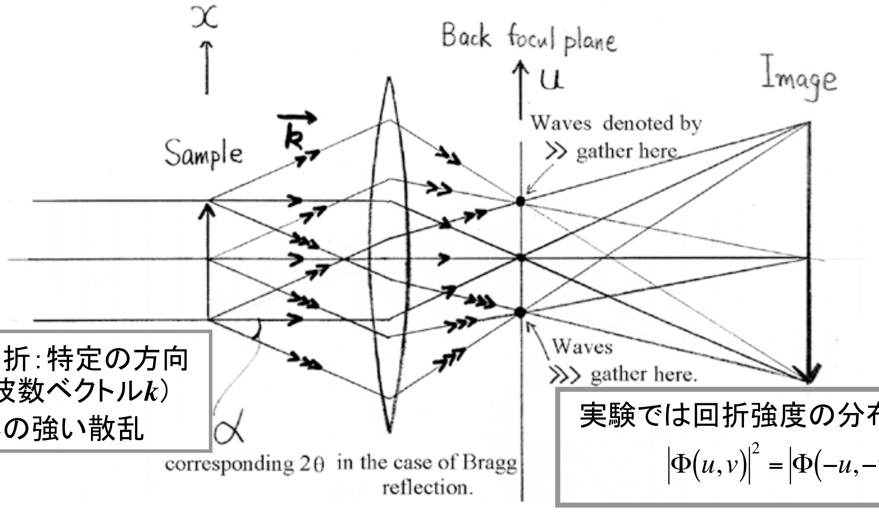
S は物体の底面、(u, v)は逆空間の座標

この講演における
フーリエ変換の定
義式

$$\Phi(u,v) \propto \mathscr{F}[\phi(x,y)] = \iint_S \phi(x,y)\exp\{-2\pi i(ux+vy)\}dxdy$$

物体の投影電位

$\phi(x,y)$



回折：特定の方向
（波数ベクトル$\boldsymbol{k}$）
への強い散乱

実験では回折強度の分布が観察される。

$$|\Phi(u,v)|^2 = |\Phi(-u,-v)|^2$$

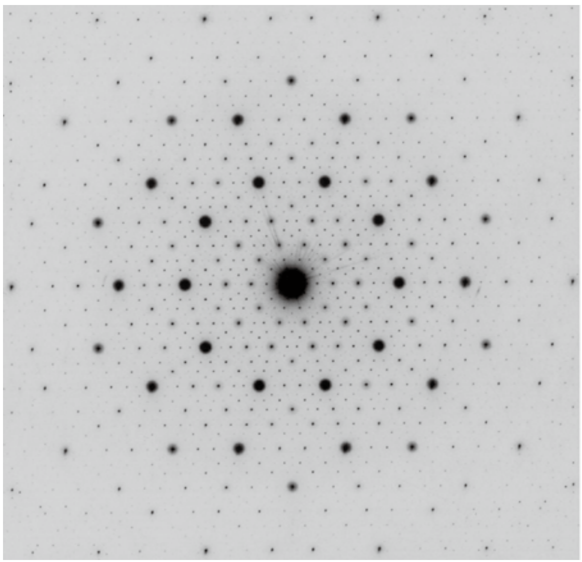
J.M. Cowley, "Diffraction physics" 2nd edition, North-Holland, 1981.

試料を回転することによって3次元の
回折対称性を調べることができる。

2. 準結晶とは「結晶では許されない回折対称性」を示すもの

正20面体準結晶

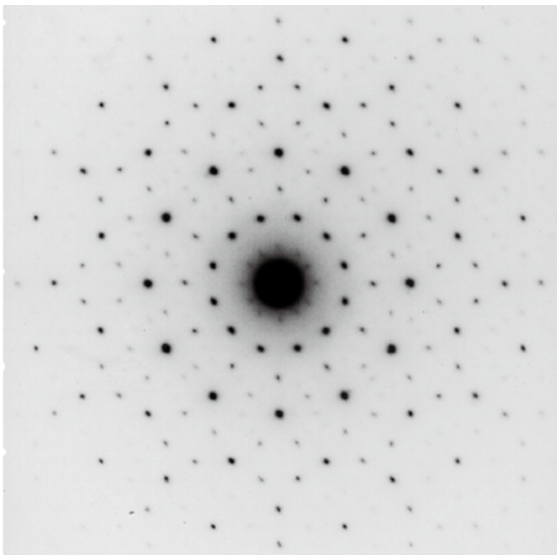
5回軸入射の電子回折図形



黄金比τ＝（1+√5）/2で特徴付けられる
等比数列的な長距離秩序　$Zn_{80}Mg_5Sc_{15}$

正12角形準結晶

12回軸入射の電子回折図形



固有の無理数：2+√3

$Mn_{74}Cr_{10}Ni_1Si_{15}$

後に見るように、理想的な準結晶の回折点はδ関数である。

準結晶の多様性

結晶学的な観点
準格子：準周期的な並進対称性
回折対称性
局所的な構造（準格子を修飾するもの）：
原子クラスター、コラム
構成元素の観点
金属・合金、セラミックス、高分子、コロイド系....

準結晶
Quasicrystals

2次元準結晶（1軸方向に周期的）
正8角形, 正10角形, 正12角形準結晶
Octagonal, Decagonal and Dodecagonal quasicrystals

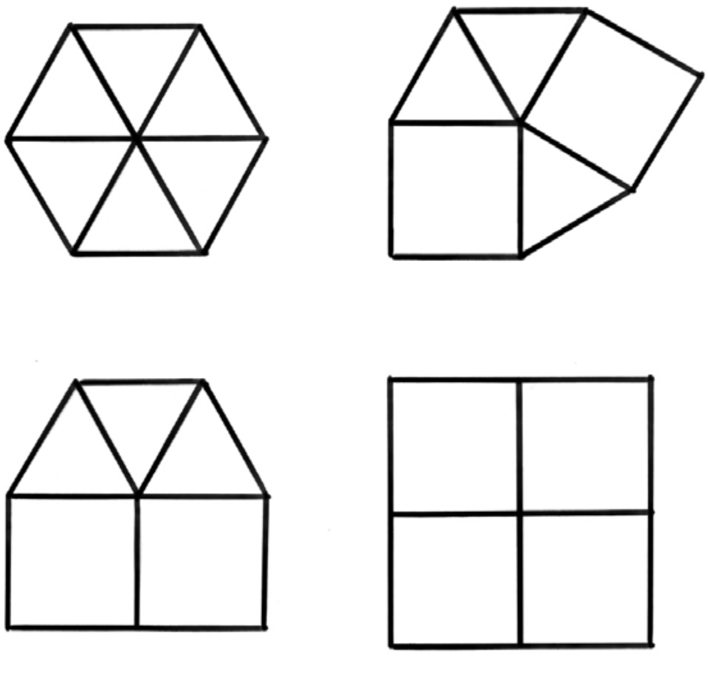
3次元準結晶
正20面体準結晶
Icosahedral quasicrystal

近似結晶
(準結晶探索の出発物質、
物性の参照物質）

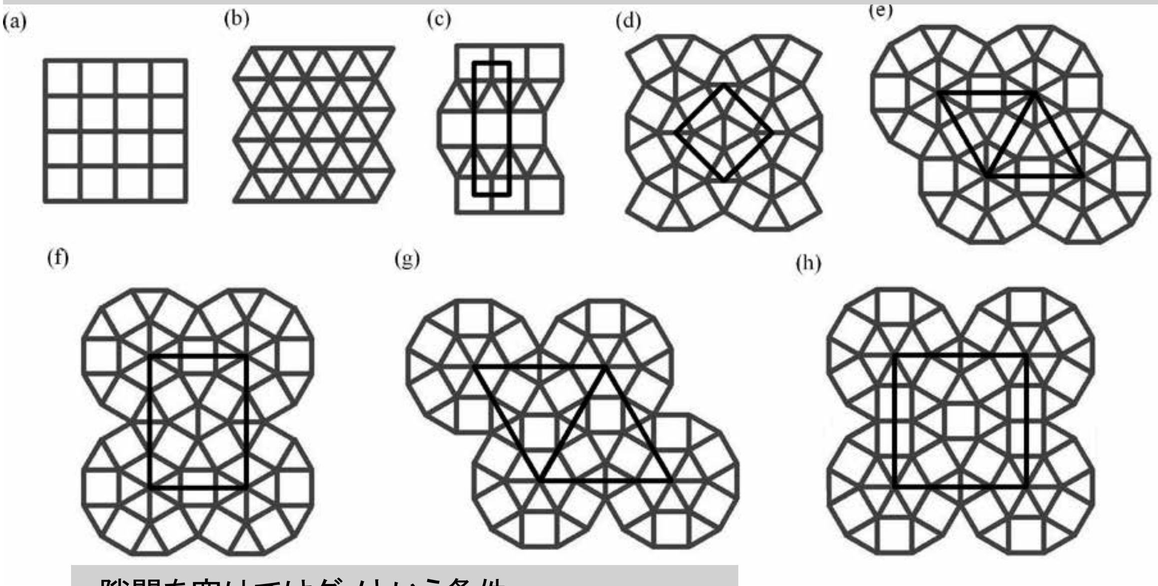
ここからの議論では、まず準格子を取り扱い、次にそれを原子で修飾して、準結晶の構造を理解する。

3. 準周期性：正12角形準結晶の数理

正方形と正三角形のタイルを使って平面を埋める問題



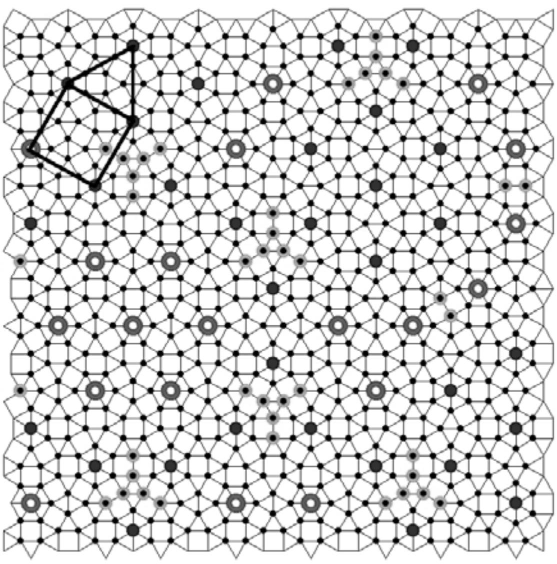
正方形と正3角形の周期的タイリング、すなわち近似結晶

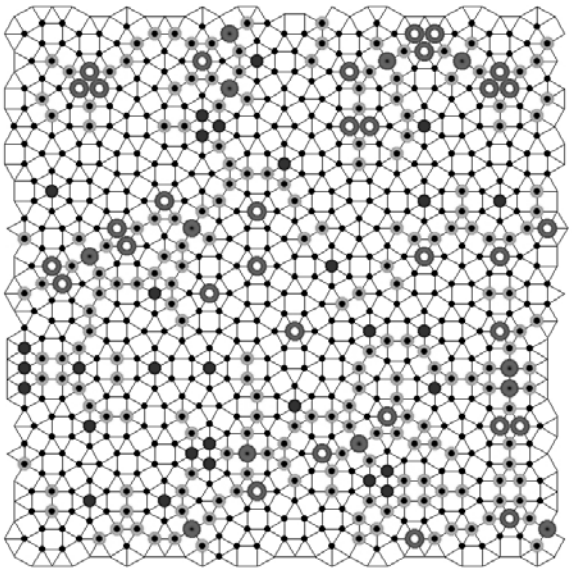


・隙間を空けてはダメという条件
・2種類のタイルを使うことから生じる自由度
正3角形と正方形のタイル貼りは単純ではない。

疑問：周期性を持たないタイル貼りもあるのか？例えば「でたらめ」に？
あるいは、周期的でなく規則的に？

正12角形準結晶の準格子：準周期モデルとランダムタイリングモデル





$2+\sqrt{3}$による等比数列的秩序：正12角形の中心を直線で結ぶと、第2世代の3角4角タリングが現れる。3角4角の個数は$4:\sqrt{3}$

M.Baake et al., Physica A, **191**（1992） 554.

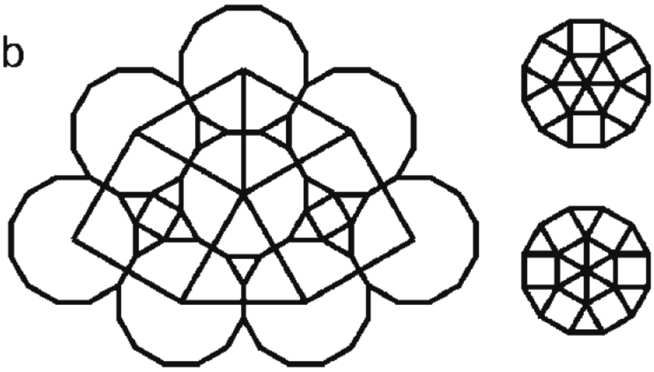
配置のエントロピーで安定化？
エントロピーは3角4角の個数が$4:\sqrt{3}$で最大

H. Kawamura, Prog. Theor. Phys. **70** (1983) 352.

両者で3角4角の比が一致する理由は大きな謎

3.1. Inflationによる準格子の作り方

b



Stampfliモデルでは2種類の正12角形の選択をランダムに行なう。

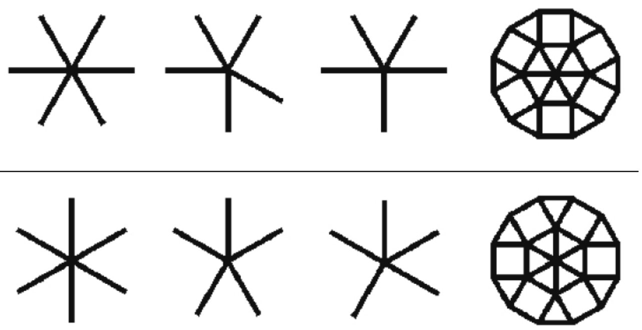
P. Stampfli, Helv. Phys. Acta, **59** (1986) 1260.

2+√3倍に拡大し、頂点に正12角形を配置

c

場合分け1

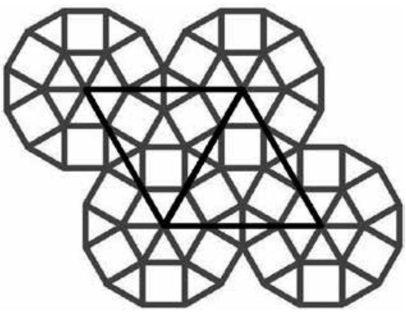
場合分け2



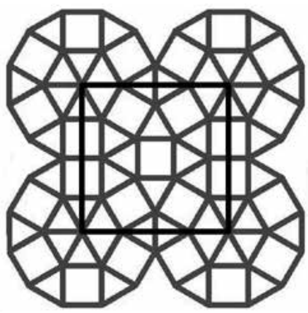
Schlottmannらのモデルでは、正12角形の選択を前世代の頂点の種類で場合分けする

M.Baake, R. Klitzling and M. Schlottmann, Physica A **191** (1992) 554.
X. Zeng and G. Unger, Phil. Mag. **86** (2006) 1093.

準周期性（等比数列的な長距離秩序）



第2世代の正3角形には
小さな正方形3個、正3角形7個



第2世代の正方形には
小さな正方形7個、正3角形16個

第n世代における正方形の数S_nと正三角形の数T_nについての漸化式

$$\begin{pmatrix} S_{n+1} \\ T_{n+1} \end{pmatrix} = A \begin{pmatrix} S_n \\ T_n \end{pmatrix} \qquad A = \begin{pmatrix} 7 & 3 \\ 16 & 7 \end{pmatrix}$$

$$n \to \infty, \quad \begin{pmatrix} 7 & 3 \\ 16 & 7 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S \\ T \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} S \\ T \end{pmatrix}$$

公比λは行列Aの固有値の一つ:

$$\lambda = 7 + 4\sqrt{3} = \left(2 + \sqrt{3}\right)^2$$

上のモデルでは、辺の長さの比も2+√3倍 （長さの条件は使わなかったのに、2+√3ができた！）

3.2. 高次元周期構造との関連

A. Katz and M. Duneau, J. Physique, **47** (1986) 181.
V. Elser, Acta Crystallogr., **A42** (1986) 36.A. Yamamoto, Acta Crystallogr., **A52** (1996) 509.

簡単のため、2次元正方格子から1次元準格子を作る場合を考える。
傾きが無理数の別の直交座標($r_{//}$, $r_\perp$)を設定する。(後のため、$\boldsymbol{r}_{//}$, $\boldsymbol{r}_\perp$をベクトルとして表記))

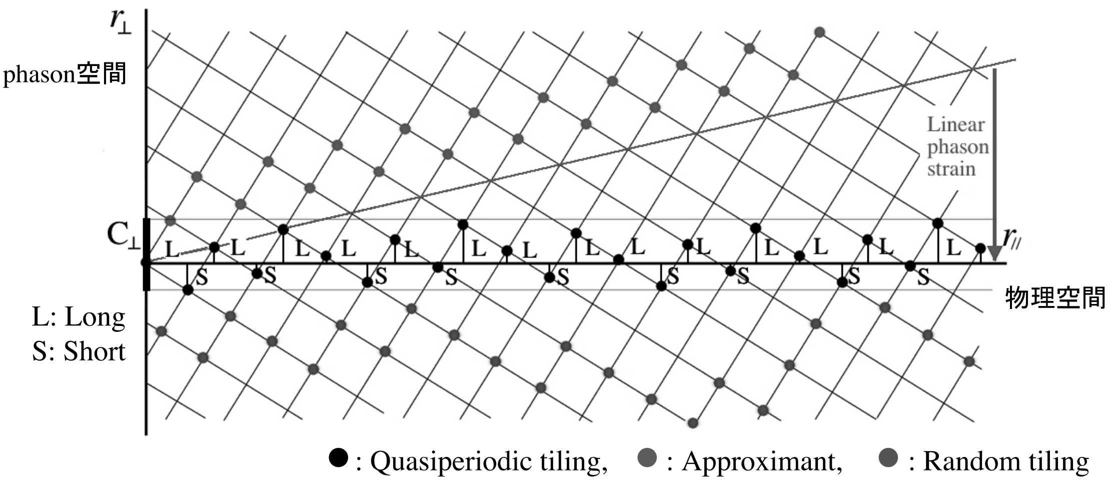
・窓 $C_\perp$による格子点の選択、次に選択された格子点の物理空間への射影

$$\{\boldsymbol{r}_{//} \mid \boldsymbol{r}_\perp \in C_\perp\}$$

窓$C_\perp$をうまく設定すると、2種類の長さLとSで物理空間が埋められる。

・物理空間成分に比例するphason歪Dを導入すると、周期配列を作れる。

$$\{\boldsymbol{r}_{//} \mid \boldsymbol{r}_\perp + \Delta\boldsymbol{r}_\perp \in C_\perp\},\quad \Delta\boldsymbol{r}_\perp = D\boldsymbol{r}_{//}$$



「2次元正方格子→1次元準格子」のまとめ

格子定数aの2次元正方格子はδ関数の周期配列として表される。その関数Lは格子点でだけ値を持ち、それ以外では0である。また、位置ベクトル$\boldsymbol{r}$の物理空間とphason空間成分を、それぞれ$\boldsymbol{r}_{//}$と$\boldsymbol{r}_\perp$とする。

$$L(\boldsymbol{r}_{//}, \boldsymbol{r}_\perp) = \sum_{n,m=-\infty}^{\infty} \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_{nm}), \qquad \boldsymbol{r} = \boldsymbol{r}_{//} + \boldsymbol{r}_\perp, \qquad \boldsymbol{r}_{nm} = a(n\boldsymbol{e}_1 + m\boldsymbol{e}_2)$$

ただし、$\boldsymbol{e}_1$と$\boldsymbol{e}_2$は正規直交基底、n、mは整数である。関数Lは周期格子を表すので、そのフーリエ変換は逆格子となる。すなわち、h、kが整数である逆格子点だけで値をもつ。なお、$\boldsymbol{u}$は逆空間の位置ベクトルである。

$$\mathscr{F}\left[L(\boldsymbol{r})\right] = \frac{1}{a^2} \sum_{h,k=-\infty}^{\infty} \delta(\boldsymbol{u} - \boldsymbol{u}_{hk}), \qquad \boldsymbol{u}_{hk} = \frac{1}{a}(h\boldsymbol{e}_1 + k\boldsymbol{e}_2)$$

準格子を表す関数ϕは、窓を表す関数Wを関数Lにかけて格子点の選択を行ない、次に物理空間に射影して得られる。

$$W(\boldsymbol{r}_{//}, \boldsymbol{r}_\perp) = \begin{cases} 1 & \boldsymbol{r}_\perp \in C_\perp \quad \text{の場合} \\ 0 & \text{それ以外} \end{cases}$$

$$\phi(\boldsymbol{r}_{//}) = \int_{-\infty}^{\infty} L(\boldsymbol{r}_{//}, \boldsymbol{r}_\perp) W(\boldsymbol{r}_{//}, \boldsymbol{r}_\perp) dr_\perp$$

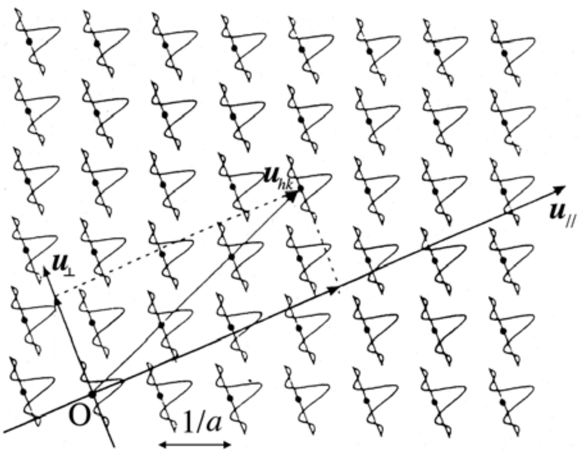
準格子のフーリエ変換、回折強度

$\phi(\boldsymbol{r}_{//})$ のフーリエ変換$\Phi(\boldsymbol{u}_{//})$の計算

「射影のフーリエ変換」
＝「2次元フーリエ変換の断面」

$$\Phi(\boldsymbol{u}_{//}) = \mathscr{F}[\phi(\boldsymbol{r}_{//})]$$
$$= \int_{-\infty}^{\infty}\left(\int_{-\infty}^{\infty} L(\boldsymbol{r}_{//},\boldsymbol{r}_{\perp})W(\boldsymbol{r}_{//},\boldsymbol{r}_{\perp})d\boldsymbol{r}_{\perp}\right)\exp\left(-2\pi i\boldsymbol{r}_{//}\cdot\boldsymbol{u}_{//}\right)d\boldsymbol{r}_{//}$$
$$= \left\{\mathscr{F}\left[L(\boldsymbol{r}_{//},\boldsymbol{r}_{\perp})W(\boldsymbol{r}_{//},\boldsymbol{r}_{\perp})\right]\right\}_{\boldsymbol{u}_{\perp}=0}$$
$$= \left\{\mathscr{F}\left[L(\boldsymbol{r}_{//},\boldsymbol{r}_{\perp})\right]*\mathscr{F}\left[W(\boldsymbol{r}_{//},\boldsymbol{r}_{\perp})\right]\right\}_{\boldsymbol{u}_{\perp}=0}$$
$$= \left\{\frac{1}{a^2}\sum_{h.k=-\infty}^{\infty}\delta(\boldsymbol{u}-\boldsymbol{u}_{hk})*\mathscr{F}\left[W(\boldsymbol{r}_{//},\boldsymbol{r}_{\perp})\right]\right\}_{\boldsymbol{u}_{\perp}=0}$$

*は畳込み積分、aは正方格子の一辺の長さ



M. de Boissieu, Lectures on Quasicrystals (1994)に加筆

従って、準格子はデルタ関数の回折点を生じる。

この考え方を「高次元周期格子 → 2次元、3次元準格子」に拡張して適用する。
（高次元格子と窓Wが回転対称性を満たして、そこから回折対称性が生じる。）

A. Katz and M. Duneau, J. Physique, **47** (1986) 181. V. Elser, Acta Crystallogr., **A42** (1986) 36.

さらに、高次元周期結晶の単位胞内に窓を設定して、原子配置を取り扱う。
準結晶の構造解析とは、回折強度｜$\Phi(\boldsymbol{u}_{//})$｜^{2}から高次元結晶の構造を決める事。

A. Yamamoto, Acta Crystallogr., **A52** (1996) 509.

3.3 Dodecagonal準格子を作る。回転対称性の導入

4次元空間では、12回対称の格子、dodecagonal格子がただ1つ存在する事が知られている。そのdodecagonal格子は、以下の2つのgenerator から構成される。

H. Brown et al., "Crystallographic Groups of Four-Dimensional Space", John Wiley & Sons, Inc, 1978, ISBN 0-471-03095-3

$$R_{12} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \qquad R_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$R_{12}^{12} = E$ ：R_{12}は12回の回転操作ではあるが、正規直交基底の回転行列ではない。

以下では、R_{12}に相似で正規直交基底に基づく以下の行列を考える。

物理空間での回転

$$A = \begin{pmatrix} \cos\frac{\pi}{6} & -\sin\frac{\pi}{6} & 0 & 0 \\ \sin\frac{\pi}{6} & \cos\frac{\pi}{6} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \cos\frac{-5\pi}{6} & -\sin\frac{-5\pi}{6} \\ 0 & 0 & \sin\frac{-5\pi}{6} & \cos\frac{-5\pi}{6} \end{pmatrix} = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} \sqrt{3} & -1 & 0 & 0 \\ 1 & \sqrt{3} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\sqrt{3} & 1 \\ 0 & 0 & -1 & -\sqrt{3} \end{pmatrix}$$

phason空間での回転

重要：2つの2次元空間において12回対称性が保存されている。

P.W.Leung, C.L.Henley, G.V.Chester, Phys. Rev. B, **39** (1989) 446.
W. Steurer and S. Deloudi, "Crystallography of Quasicrystals", Springer, 2009.

R_{12}とAを関係づける行列 B

行列R_{12}とAは相似　　$A = BR_{12}B^{-1}$

ここで、行列Bは

$$B = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 2 & \sqrt{3} & 1 & 0 \\ 0 & 1 & \sqrt{3} & 2 \\ -2 & \sqrt{3} & -1 & 0 \\ 0 & 1 & -\sqrt{3} & 2 \end{pmatrix}, \qquad B^{-1} = \frac{1}{2\sqrt{3}}\begin{pmatrix} \sqrt{3} & -1 & -\sqrt{3} & 1 \\ 2 & 0 & 2 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & -2 \\ -1 & \sqrt{3} & -1 & \sqrt{3} \end{pmatrix}$$

Bはdodecagonal系での座標を正規直交系に変換する行列なので、

$$\begin{pmatrix}1\\0\\0\\0\end{pmatrix} \to \begin{pmatrix}1\\0\\-1\\0\end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix}0\\1\\0\\0\end{pmatrix} \to \begin{pmatrix}\sqrt{3}/2\\1/2\\\sqrt{3}/2\\1/2\end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix}0\\0\\1\\0\end{pmatrix} \to \begin{pmatrix}1/2\\\sqrt{3}/2\\-1/2\\-\sqrt{3}/2\end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix}0\\0\\0\\1\end{pmatrix} \to \begin{pmatrix}0\\1\\0\\1\end{pmatrix}$$

Dodecagonalの基底ベクトルは、このように変換される。

R_2の相似変換

$$R_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \qquad C = BR_2B^{-1} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}$$

物理空間とphason空間、それぞれにおける鏡映を意味する。4次元Dodecagonal格子の点群はD$_{12}$であり、それが両2次元空間において保たれていることが分かる。

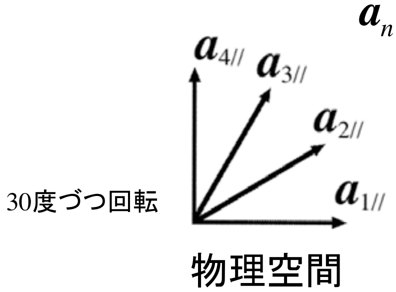
Dodecagonal格子の格子ベクトル $\boldsymbol{a}_n$

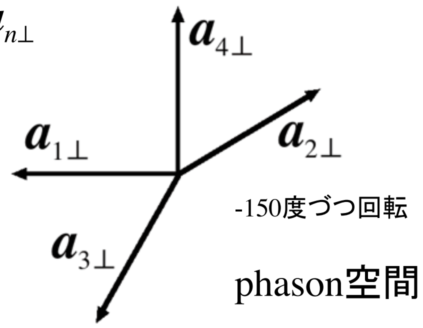
前ページの変換をもとに格子定数a_{DD}のdodecagonal格子を定義する。

$$\boldsymbol{a}_1 = \frac{a_{\mathrm{DD}}}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\0\\-1\\0\end{pmatrix}, \qquad \boldsymbol{a}_n = A^{n-1}\boldsymbol{a}_1, \quad n = 1 \sim 12$$

このうち、nが5以上のベクトルはn＝1~4の線形結合で表される。
ベクトルの成分の内、上の2つが物理空間成分を、下の2つがphason空間成分を与える。

$$\boldsymbol{a}_n = \boldsymbol{a}_{n//} + \boldsymbol{a}_{n\perp}$$



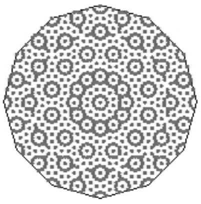


Phason空間に窓C$_\perp$を設定し格子点の選択を行ない、次にその物理空間成分を求めると準格子を作図できる。（射影法）ただし、窓C$_\perp$は点群D$_{12}$を満たす必要がある。（窓C$_\perp$のフーリエ変換が回折強度を決めることに注意）

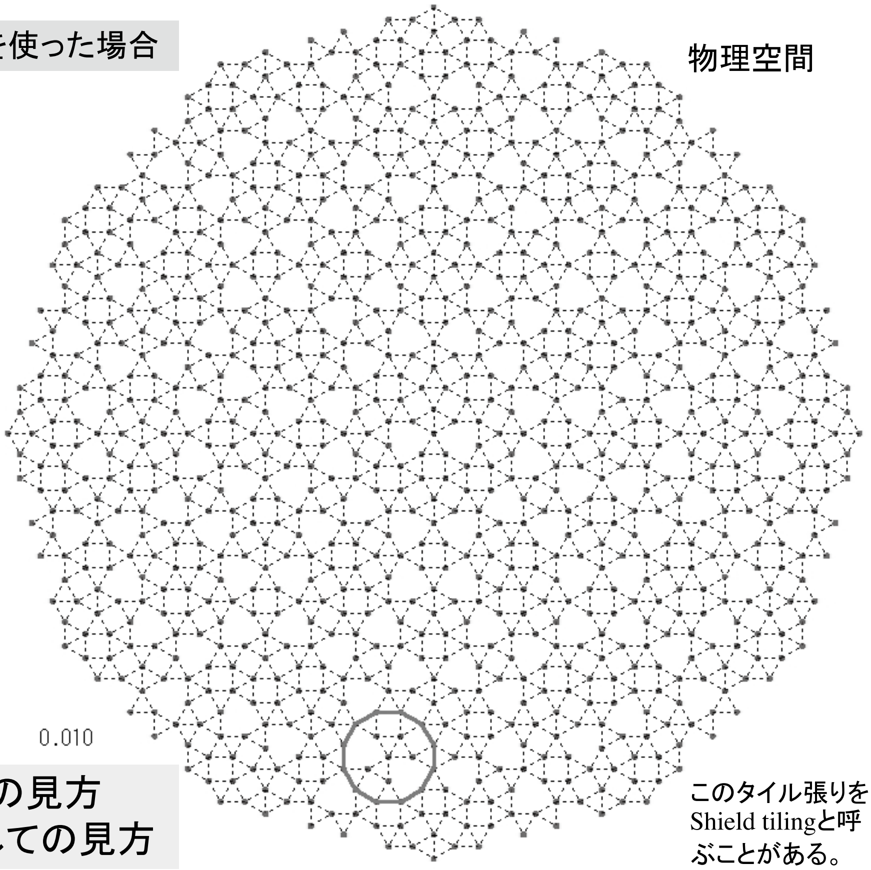
正12角形の窓 $C_\perp$を使った場合

$\{\boldsymbol{r}_{//} \mid \boldsymbol{r}_\perp \in C_\perp\}$

F. Gähler, PhD thesis
Diss. ETH No. 8414,
ETH Zürich, 1988.



Phason空間



物理空間

StageMax = 20
Xshift, Yshift = 0.000 0.010

(1) tilingとしての見方
(2) coveringとしての見方

このタイル張りをShield tilingと呼ぶことがある。

正3角形・正方形タイリングを得るにはフラクタルの窓を使う事が必要と知られている。

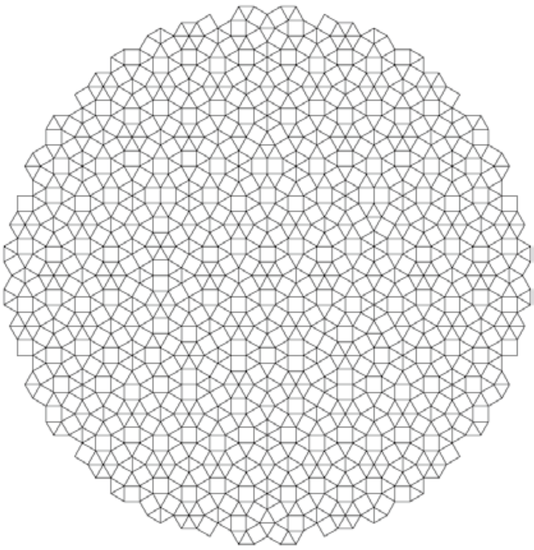


Fig. 5.1. Finite patch of a quasiperiodic square-triangle tiling.

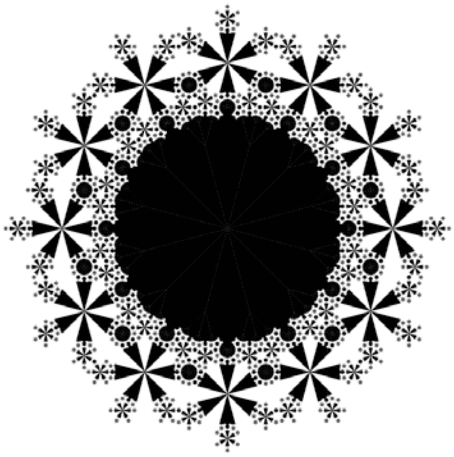


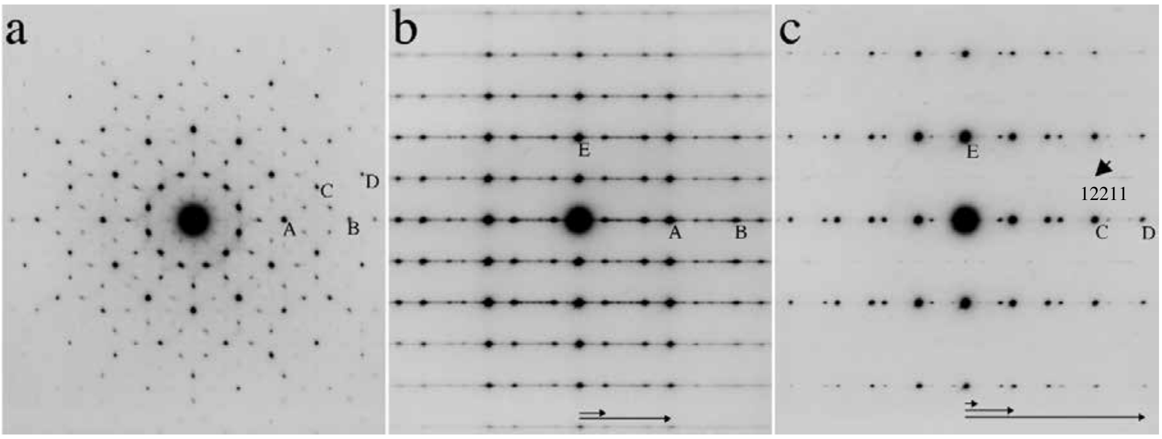
Fig. 5.2. Window for the square-triangle tiling of Figure 5.1.

M. Baake, "A Guide to Mathematical Quasicrystals", arXiv:math-ph/9901014v1 20 Jan 1999.

準周期構造とランダムタイリングの違いは、定まった窓$C_\perp$の有無。
この基準で、両者を識別できる。

4. 合金系正12角形準結晶の構造

Mn-Cr-Ni-Si合金中に形成した正12角形準結晶の電子回折図形



12回軸方向に周期性を持つ。
以下では、12回軸方向への投影構造を準格子の観点で解析する。

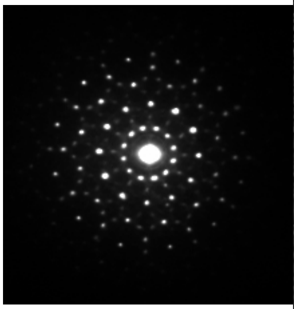
A: 1 2 1 0 0, B: 2 3 2 0 0,
C: 1 2 2 1 0, D: 1 3 3 1 0,
E: 0 0 0 0 2
5番目の指数は、周期軸方向を表す。

S. Iwami and T. Ishimasa, Phil. Mag. Lett., 95 (2015) 229.

現実の準結晶は、
準周期？
ランダムタイリング？

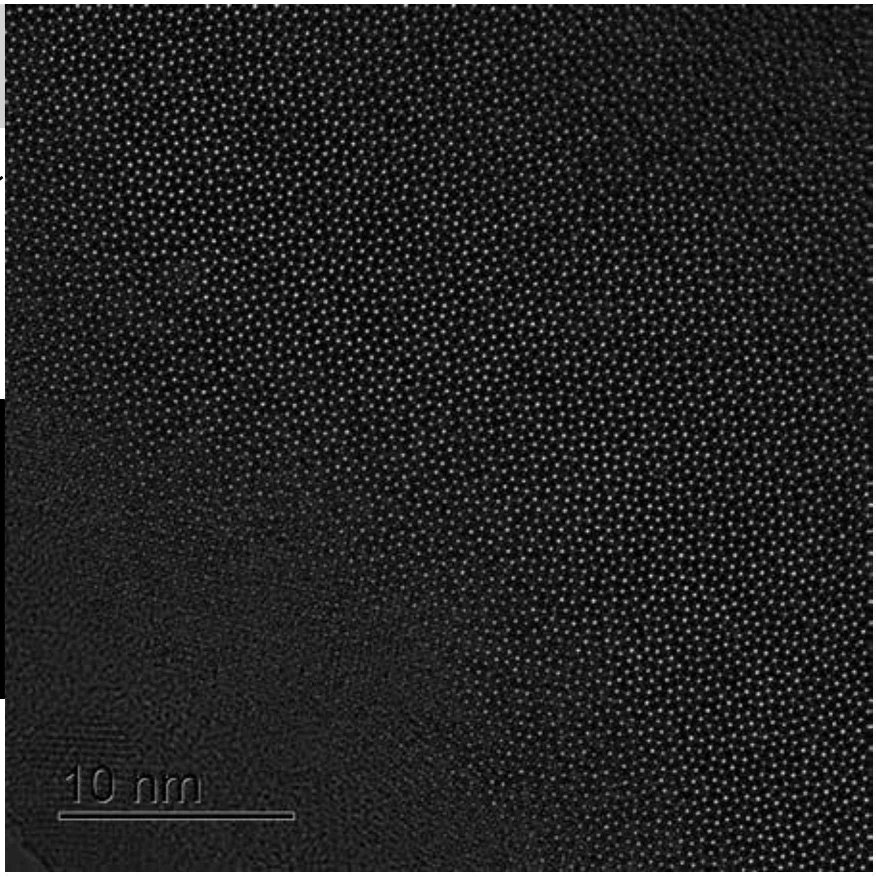
12回対称軸から観察したMn-Cr-Ni-Si合金の電子顕微鏡像

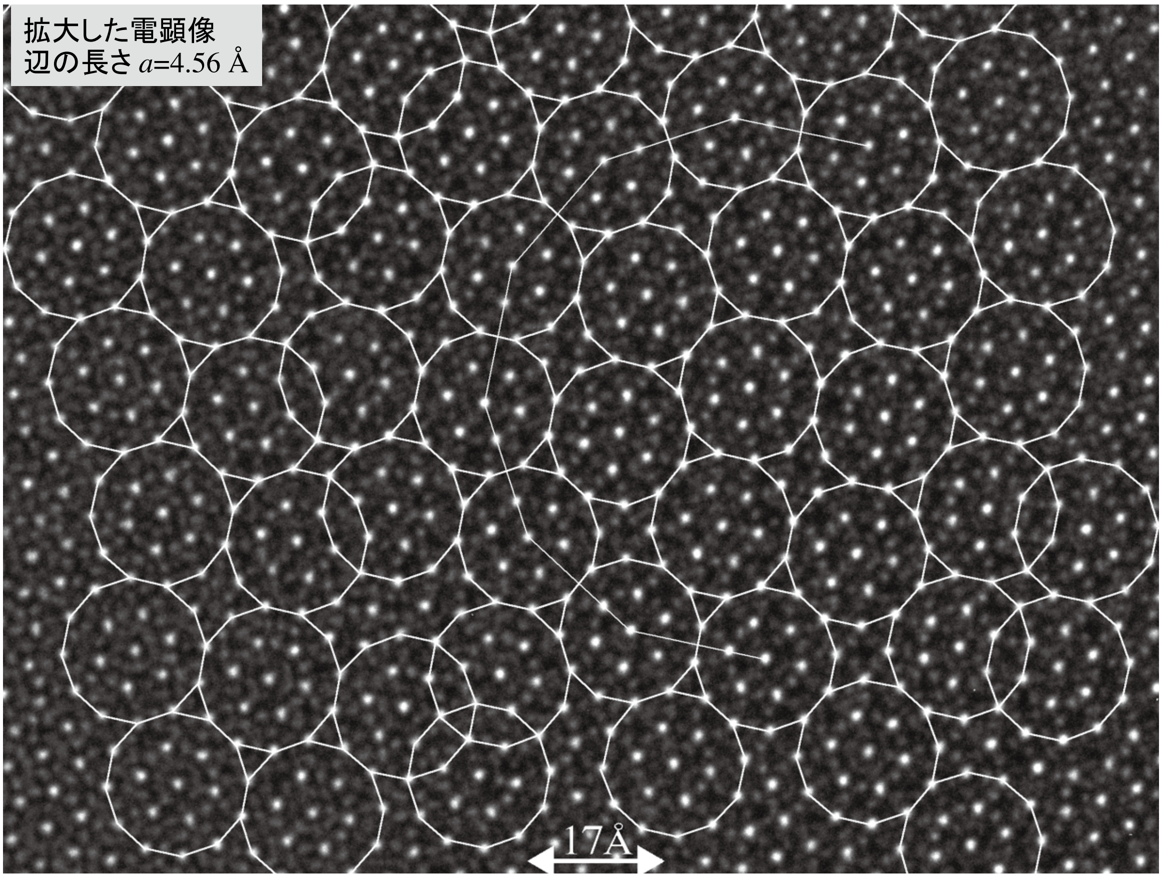
白点の間隔：4.56 Å



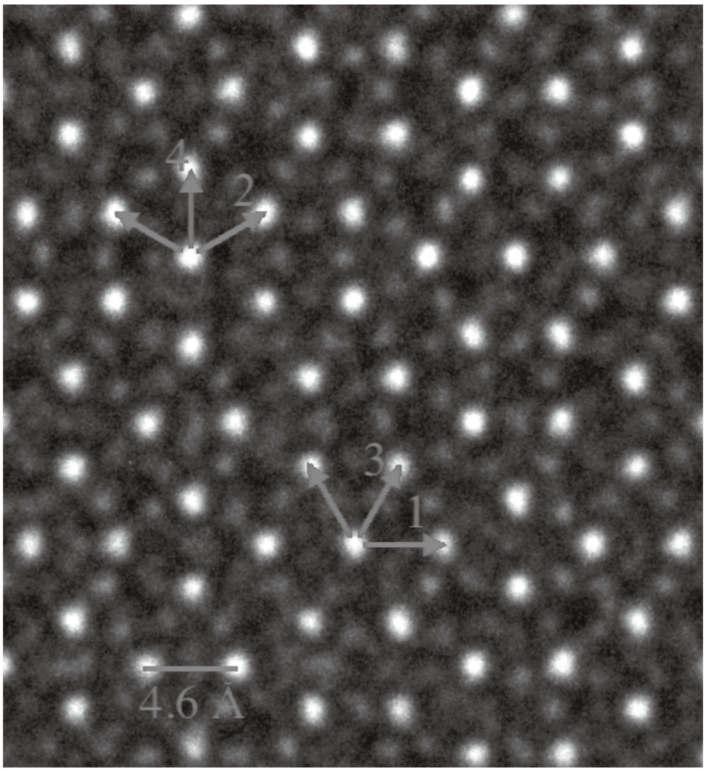
電子回折図形

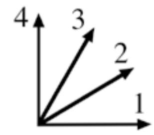
T. Ishimasa et al., Phil. Mag., **95** (2015) 3745.



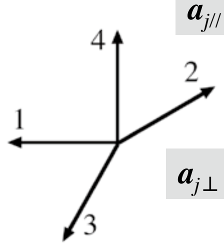


電子顕微鏡像に見られるタイル張りの指数付け





$\boldsymbol{a}_{j//}$（物理空間）



$\boldsymbol{a}_{j\perp}$（phason空間）

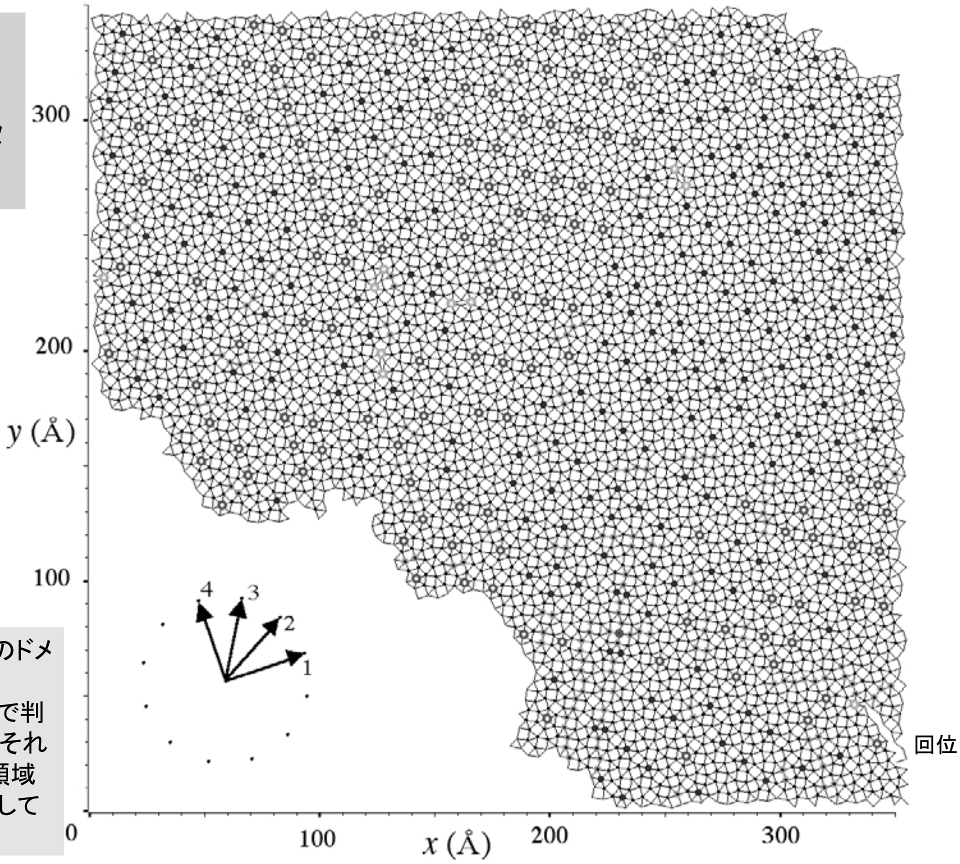
$$\boldsymbol{r}_{//} = \sum_{j=1}^{4} m_j \boldsymbol{a}_{j//}$$

$$\boldsymbol{r}_{\perp} = \sum_{j=1}^{4} m_j \boldsymbol{a}_{j\perp}$$

m_j : index

像に観察される全ての明点の位置は、4つの$\boldsymbol{a}_{j//}$ベクトルの整数係数線形結合として記述される。

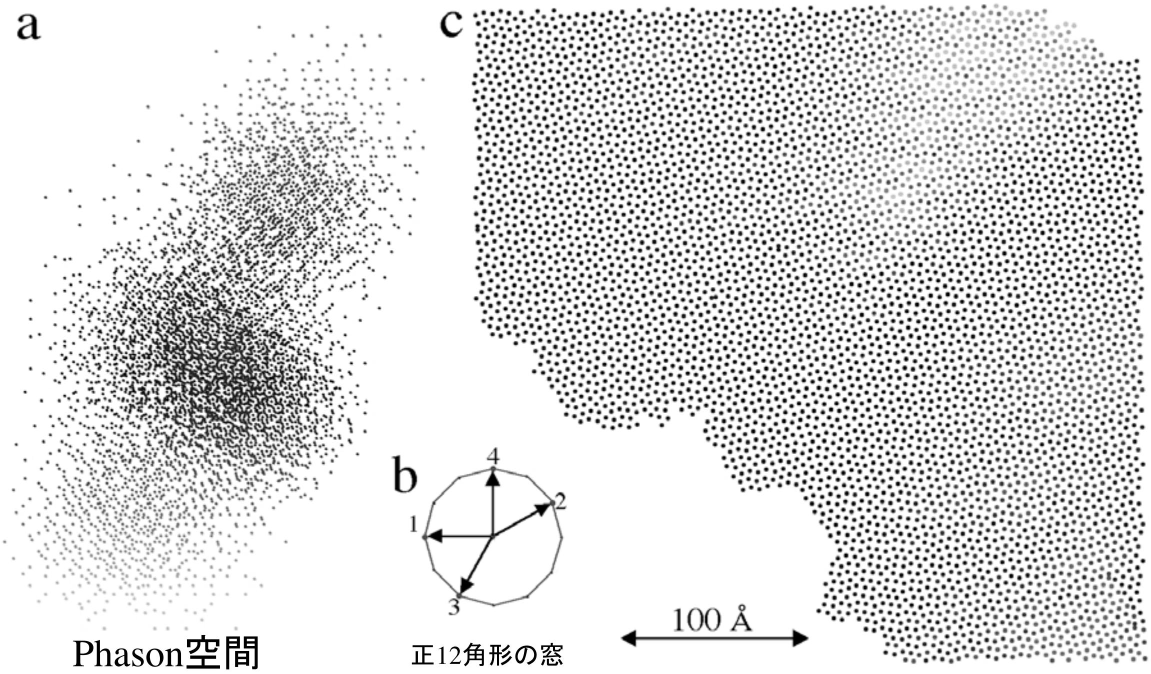
電子顕微鏡像から抽出したタイリング



一見、赤や青のドメインが見える。
次のスライドで判明するように、それらは、準結晶領域の境界に対応している。

4次元解析で見えた準結晶領域

T. Ishimasa et al., Phil. Mag., **95** (2015) 3745.



Phason空間

正12角形の窓

物理空間

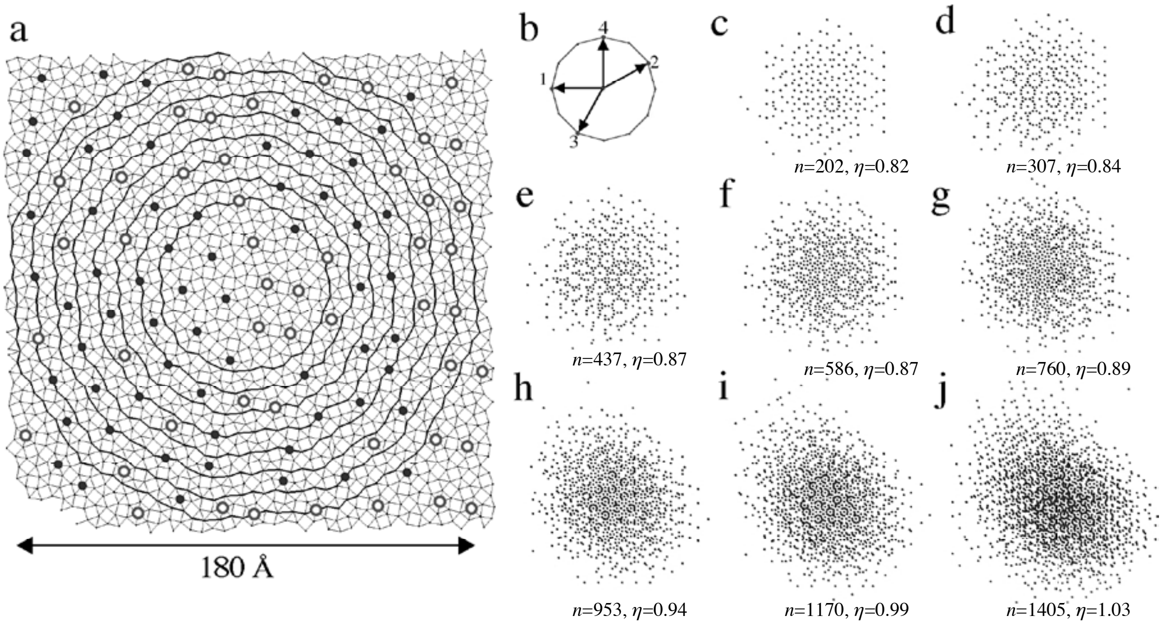
物理空間とphason空間におけるタイル頂点の対応関係を調べた結果、サンプルは3つの準結晶領域から構成されていることが判明した。それらの3つの領域は、中心が異なる窓を持っている。

準結晶形成の決定的証拠

（1） フェイゾン空間では、閉じた一つの領域に集中する。
（2） 自己相似な配置がフェイゾン空間に生じている。

$$\eta = \sqrt{\frac{1}{n}\sum_{j=1}^{n}\left|\boldsymbol{r}_{j\perp} - \boldsymbol{c}_{\perp}\right|^2}$$

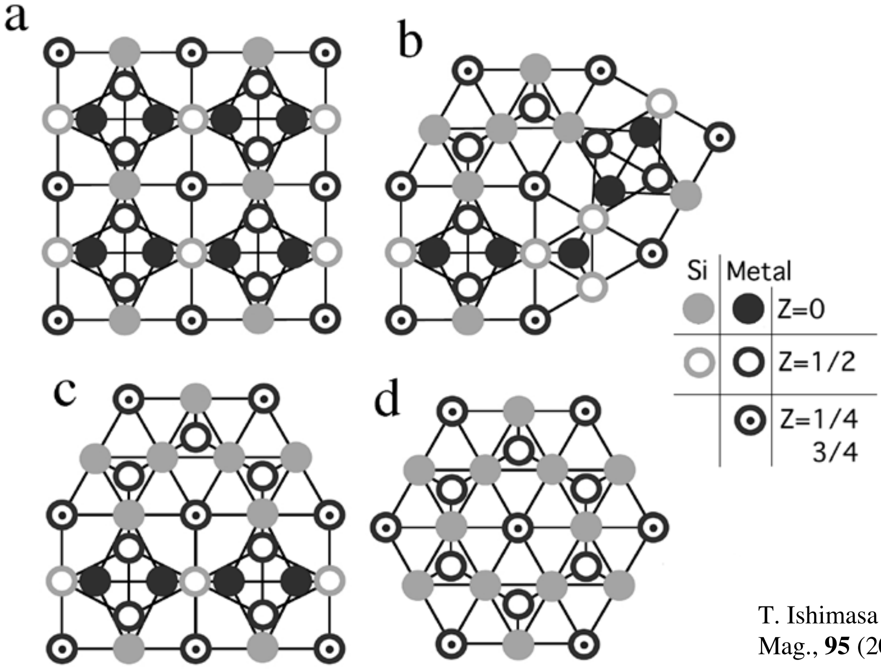
n: number of vertices



物理空間における領域の大きさに対して、Phason空間の分布がどのように変化するかを調べた。その結果、窓に対応する「一定の領域」の存在が明らかとなった。これは、ランダムタイリングではなく、準周期モデルを意味する。

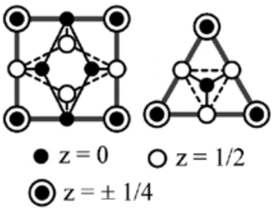
正方形、正三角形に原子を配置して、3次元構造モデルを構成できる。

投影図：投影方向には、正方形の一辺aと同じ周期をもつ。
正方形→立方体、正三角形→三角柱
下図のように原子を配置するとFrank-Kasperの配位多面体だけで構成できる。

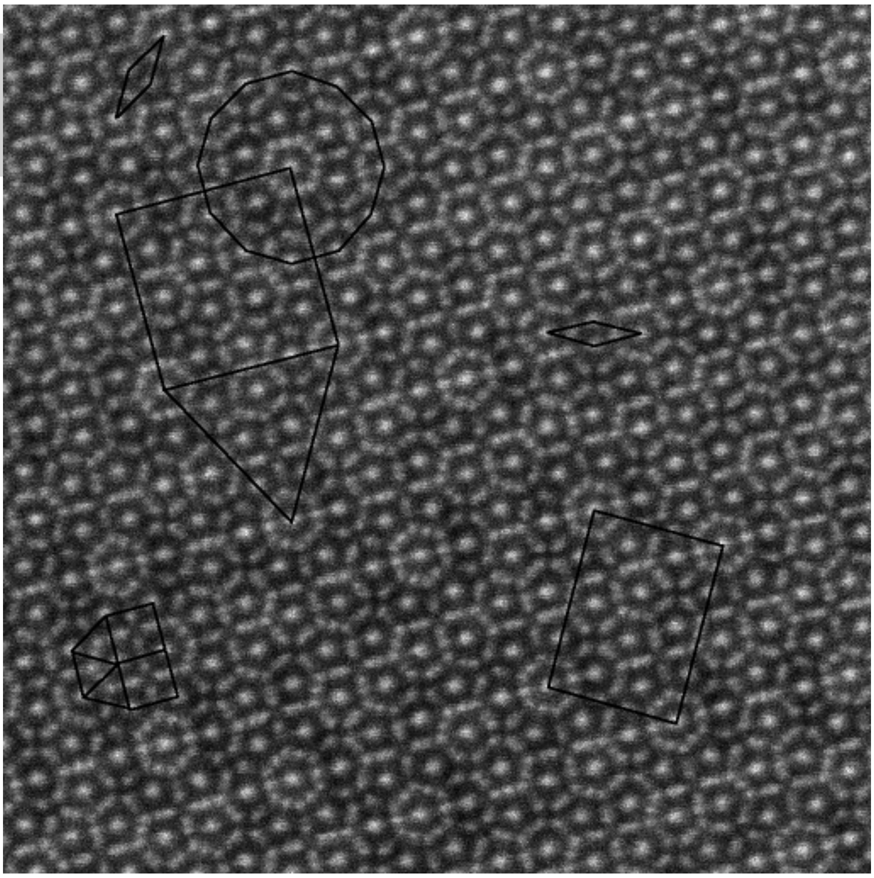


T. Ishimasa et al., Phil. Mag., **95** (2015) 3745.

HAADF-STEM法
による電顕像
正3角形と正方形の中が見える。



辺の長さ 4.56 Å

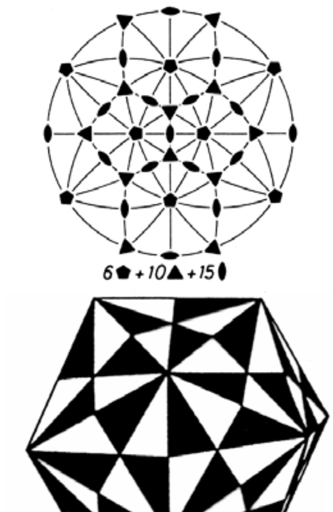


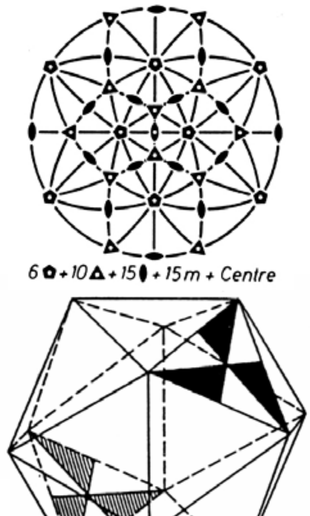
5. 正20面体準結晶

正20面体対称性

点群 235
order（要素の数）:60

点群 $m\bar{3}\bar{5}$
order：120



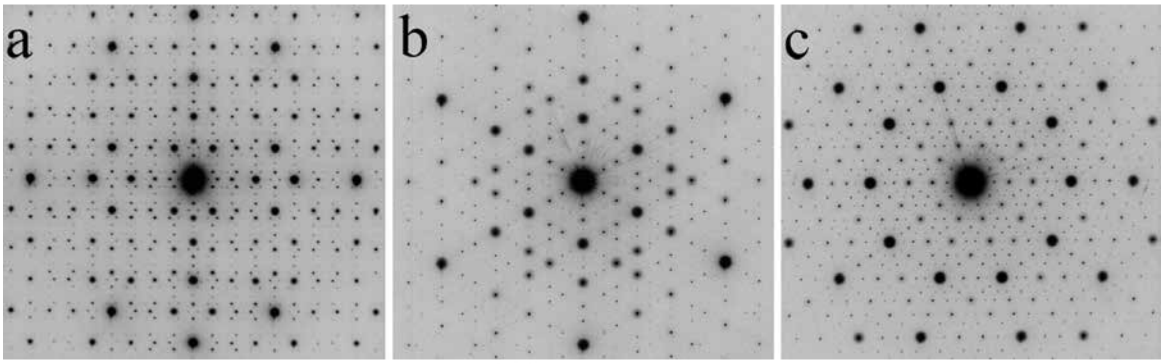


J. Rhyner, PhD thesis
Diss. ETH No. 8451,
ETH Zürich, 1987.
p.39より転載

回折強度は、中心対称なので、回折実験では$m\bar{3}\bar{5}$に見える。

5.1 正20面体準結晶の特徴

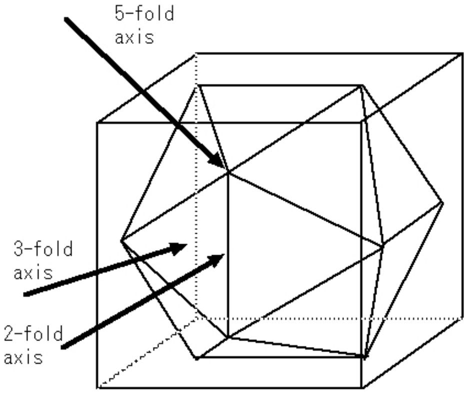
特徴1:正20面体回折対称性



D. Shechtman, I Blech,
D. Gratias and J.W. Cahn,
Phys. Rev. Lett., **53**
(1984) 1951.

$Zn_{80}Mg_5Sc_{15}$

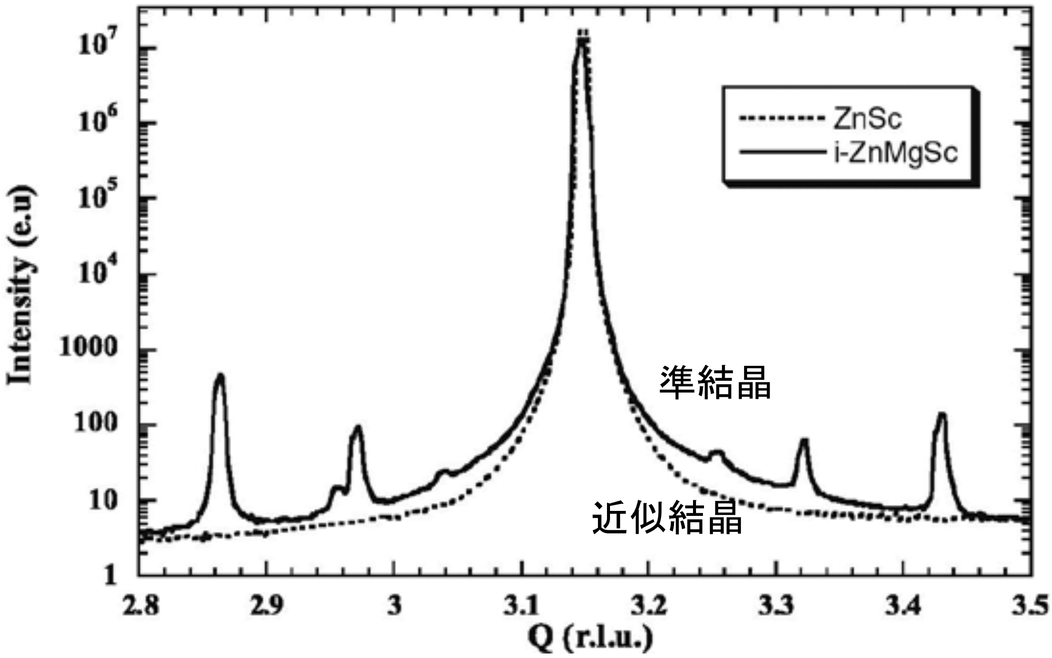
Y.Kaneko, Y.Arichika,
T. Ishimasa, Phil. Mag.
Lett., **81** (2001) 777.



3次元的な準周期構造なので、構造解析は難しい。

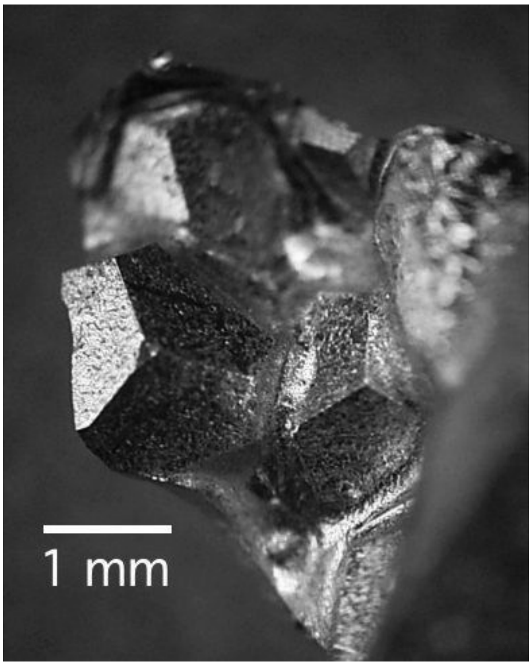
特徴2:結晶に匹敵するほど長距離秩序が完全なものもある

放射光を利用した単結晶X線回折で、回折点の形状がδ関数に近いか調べた。



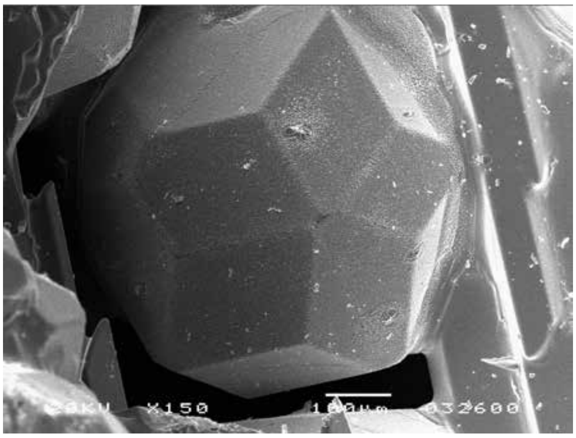
M.de Boissieu, S. Francoual, Y. Kaneko, T. Ishimasa, Phys. Rev. Lett. **95** (2005) 105503.

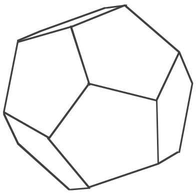
特徴3:外形が正20面体対称



Zn$_{77}$Fe$_{7}$Sc$_{8}$Er$_{8}$準結晶の光学顕微鏡写真

T. Ishimasa, Handbook of Metal Physics, Chapter 3, 2008, Elsevier.

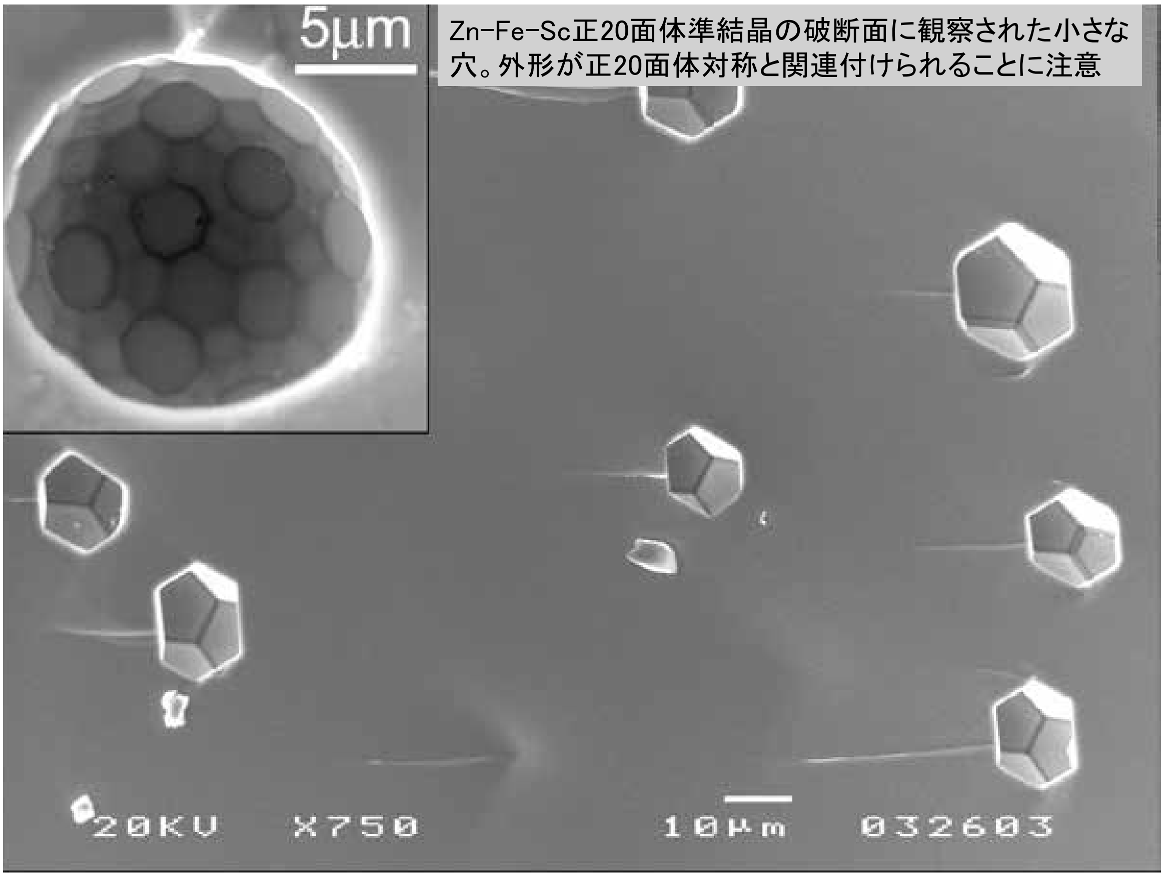




正12面体

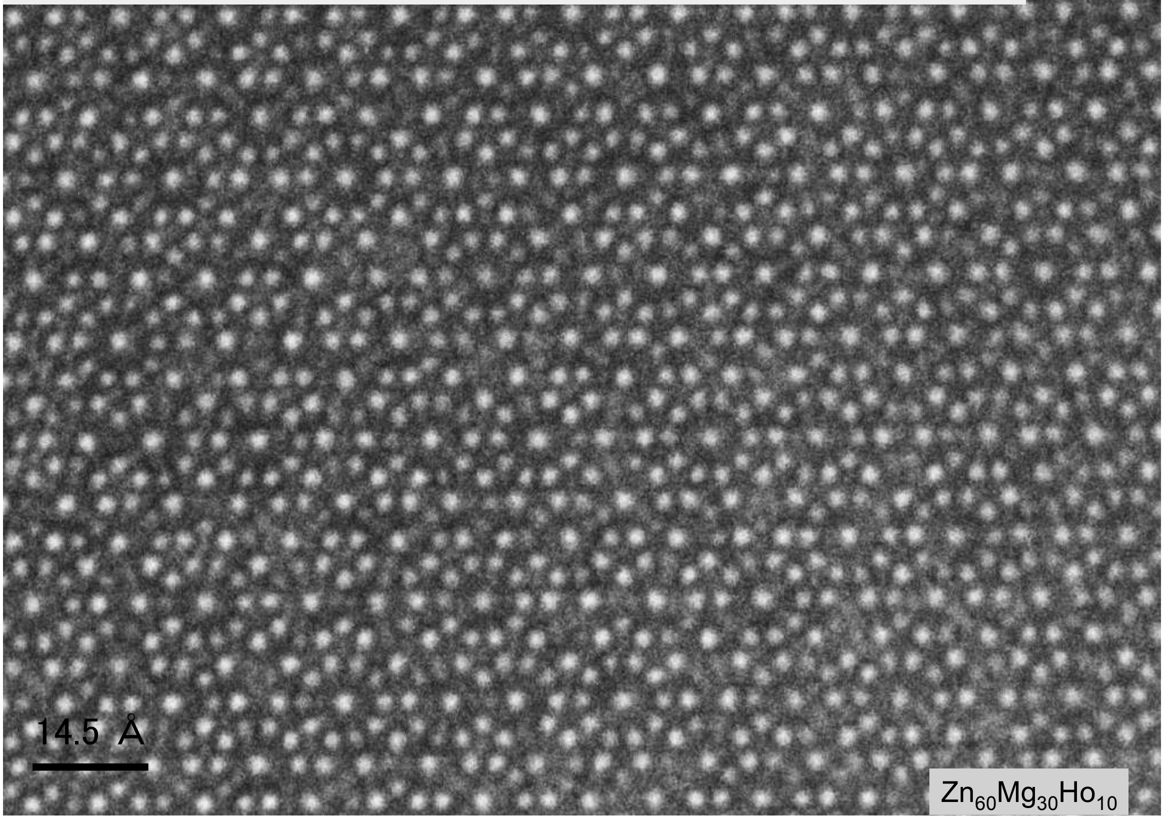
Zn-Mg-Sc準結晶の外形、
菱形30面体
(triacontahedron)

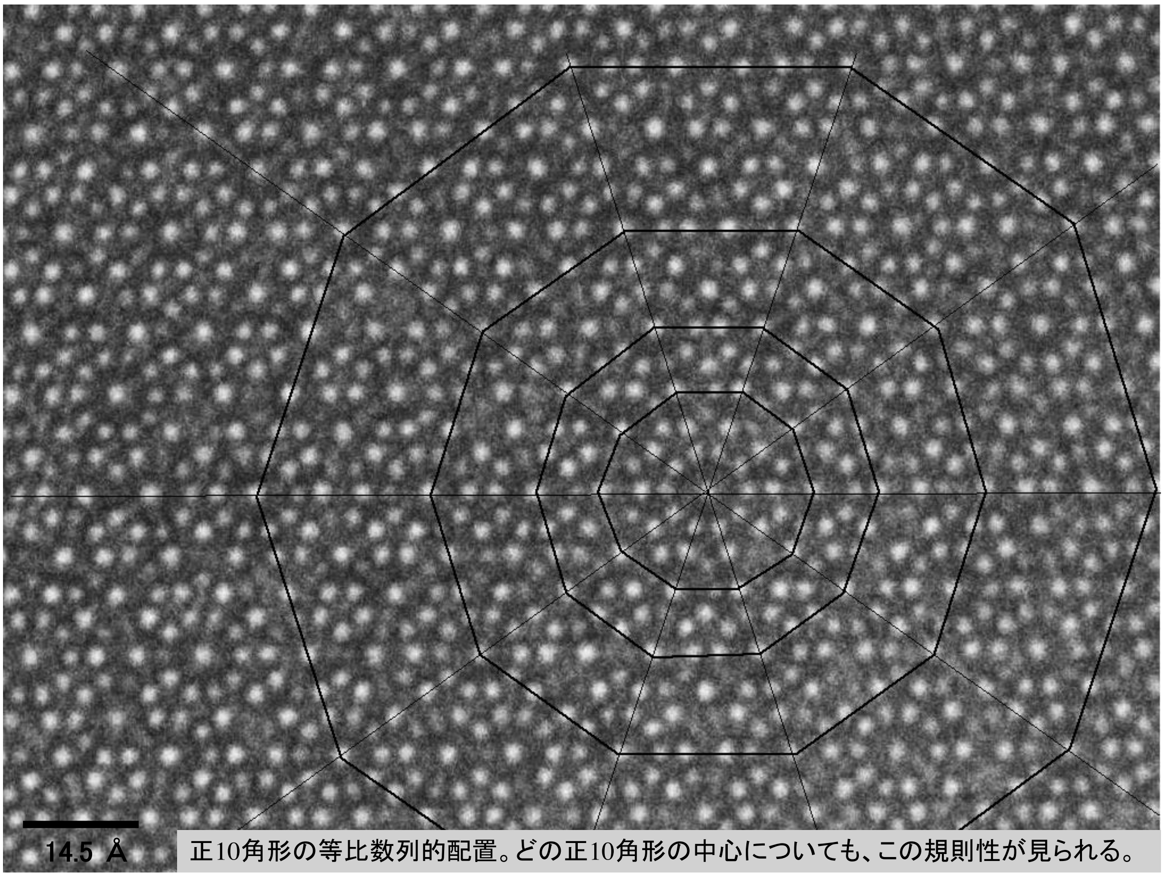
T. Ishimasa *et. al,* J. Non-Cryst. Solid, **334&335** (2004) 1.



Zn−Fe−Sc正20面体準結晶の破断面に観察された小さな穴。外形が正20面体対称と関連付けられることに注意

特徴4：電子顕微鏡で見ると正5角形や正10角形が整然と配列





正10角形の等比数列的配置。どの正10角形の中心についても、この規則性が見られる。

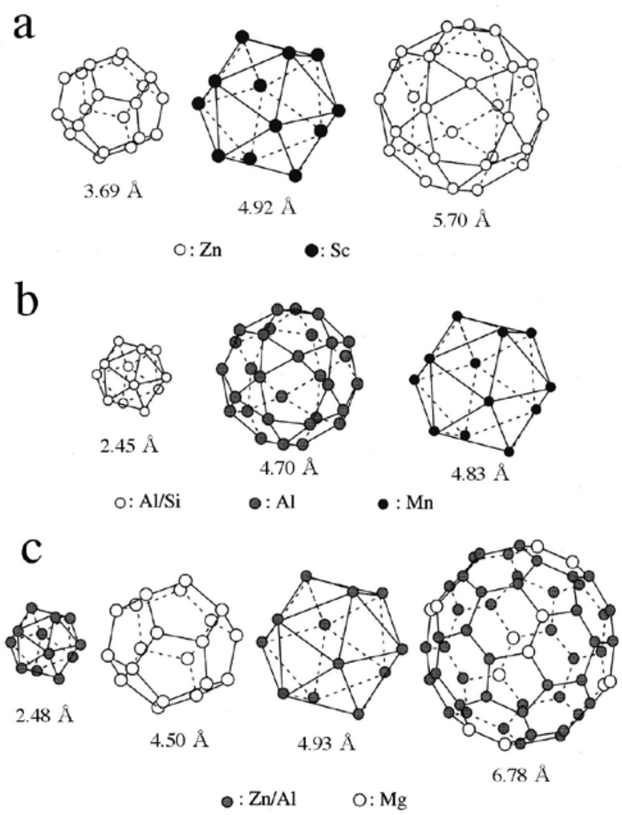
特徴5.
3種類のクラスター

正20面体準格子を修飾していると考えられている3種類の原子クラスターの構造モデル。
それぞれロシア人形（マトリョーシカ）のように入れ子になった多重殻である。

Tsai型

Mackay型

Bergman型



T. Ishimasa, "The Science of Complex Alloy Phases" , TMS, 2005. p 231-249.

特徴6　色々な合金で形成し、安定相も多い。

Al合金 （$Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$, $Al_{70}Pd_{21}Mn_{9}$ など）
Zn合金 （$Zn_{60}Mg_{30}Ho_{10}$、$Zn_{80}Mg_{5}Sc_{15}$など）
Cu合金 （$Cu_{46}Al_{38}Sc_{16}$など）
Cd合金 （$Cd_{85}Ca_{15}$, $Cd_{84}Yb_{16}$など）
Ag合金 （$Ag_{42}In_{42}Ca_{16}$など）
他にもTi合金、Au合金など

Prof. D. Shechtman Nobel Laureate Chemistry 2011
2006年小樽

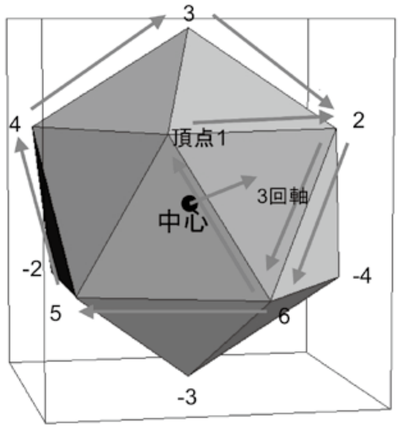
蔡 安邦教授、2006年Grenoble

5.2 正20面体準結晶の数理

6次元空間の正規直交基底の回転行列GとHを考える。6本の基底ベクトル $\vec{e}_n,\ n=1\sim 6$

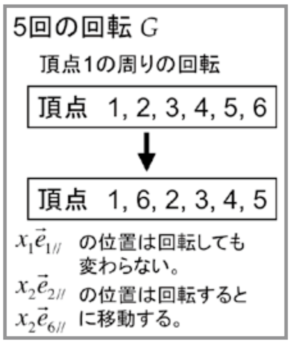
（1）５回の回転G

$$G=\begin{pmatrix}1&0&0&0&0&0\\0&0&1&0&0&0\\0&0&0&1&0&0\\0&0&0&0&1&0\\0&0&0&0&0&1\\0&1&0&0&0&0\end{pmatrix},\qquad G\begin{pmatrix}x_1\\x_2\\x_3\\x_4\\x_5\\x_6\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}x_1\\x_3\\x_4\\x_5\\x_6\\x_2\end{pmatrix}$$



⑵ 3回の回転 H

$$H=\begin{pmatrix}0&0&0&0&0&1\\1&0&0&0&0&0\\0&0&0&0&1&0\\0&0&-1&0&0&0\\0&0&0&-1&0&0\\0&1&0&0&0&0\end{pmatrix},\qquad H\begin{pmatrix}x_1\\x_2\\x_3\\x_4\\x_5\\x_6\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}x_6\\x_1\\x_5\\-x_3\\-x_4\\x_2\end{pmatrix}$$



G、HとInversion（反転：-E）を組み合わせると正20面体対称性を作り出せる。A. Katz and M. Duneau, J. Physique 47 (1986) 181-196.

5.3 6次元空間の分解

（1） 2つの3次元空間$S_{//}$（物理空間）と$S_\perp$（phason空間）

（2） $S_{//}$と$S_\perp$において正20面体対称性が保存するように分ける。

（3） $S_{//}$と$S_\perp$は互いにorthogonal complement

$$\vec{r}=\vec{r}_{//}+\vec{r}_\perp=P_{//}(\vec{r})+P_\perp(\vec{r})$$

6次元空間の分解、これは射影の行列$P_{//}$と$P_\perp$をどう決めるかという問題。

$$P_{//}=\frac{1}{\sqrt{20}}\begin{pmatrix}\sqrt{5}&1&1&1&1&1\\1&\sqrt{5}&1&-1&-1&1\\1&1&\sqrt{5}&1&-1&-1\\1&-1&1&\sqrt{5}&1&-1\\1&-1&-1&1&\sqrt{5}&1\\1&1&-1&-1&1&\sqrt{5}\end{pmatrix}\qquad P_\perp=\frac{1}{\sqrt{20}}\begin{pmatrix}\sqrt{5}&-1&-1&-1&-1&-1\\-1&\sqrt{5}&-1&1&1&-1\\-1&-1&\sqrt{5}&-1&1&1\\-1&1&-1&\sqrt{5}&-1&1\\-1&1&1&-1&\sqrt{5}&-1\\-1&-1&1&1&-1&\sqrt{5}\end{pmatrix}$$

A. Katz and M. Duneau, J. Physique, **47** (1986) 181.

これらは階数3の行列であり、次の関係を満たす。

$$P_{//}P_\perp=0,\quad P_\perp=E-P_{//}$$

「$S_{//}$と$S_\perp$において正20面体対称性が保存するように分ける。」がどのように実現されているか調べてみよう。

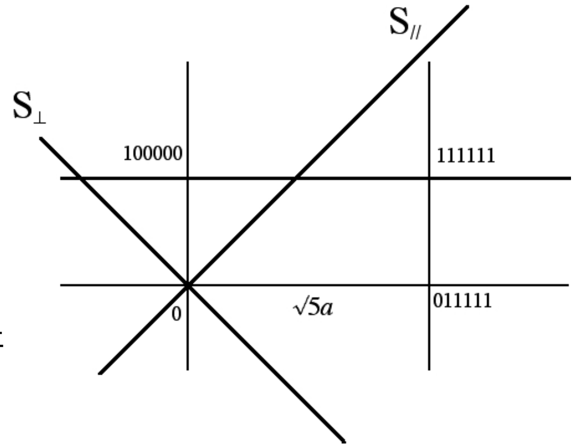
6次元格子の対称面と物理空間、phason空間の関係:5回対称面の場合

$$G=\begin{pmatrix}1&0&0&0&0&0\\0&0&1&0&0&0\\0&0&0&1&0&0\\0&0&0&0&1&0\\0&0&0&0&0&1\\0&1&0&0&0&0\end{pmatrix}$$

$GX=X$ を満たす $X=\begin{pmatrix}x_1\\x_2\\x_3\\x_4\\x_5\\x_6\end{pmatrix}$ を求めよう。

$$\boldsymbol{X}=x_1\begin{pmatrix}1\\0\\0\\0\\0\\0\end{pmatrix}+x_2\begin{pmatrix}0\\1\\1\\1\\1\\1\end{pmatrix}$$

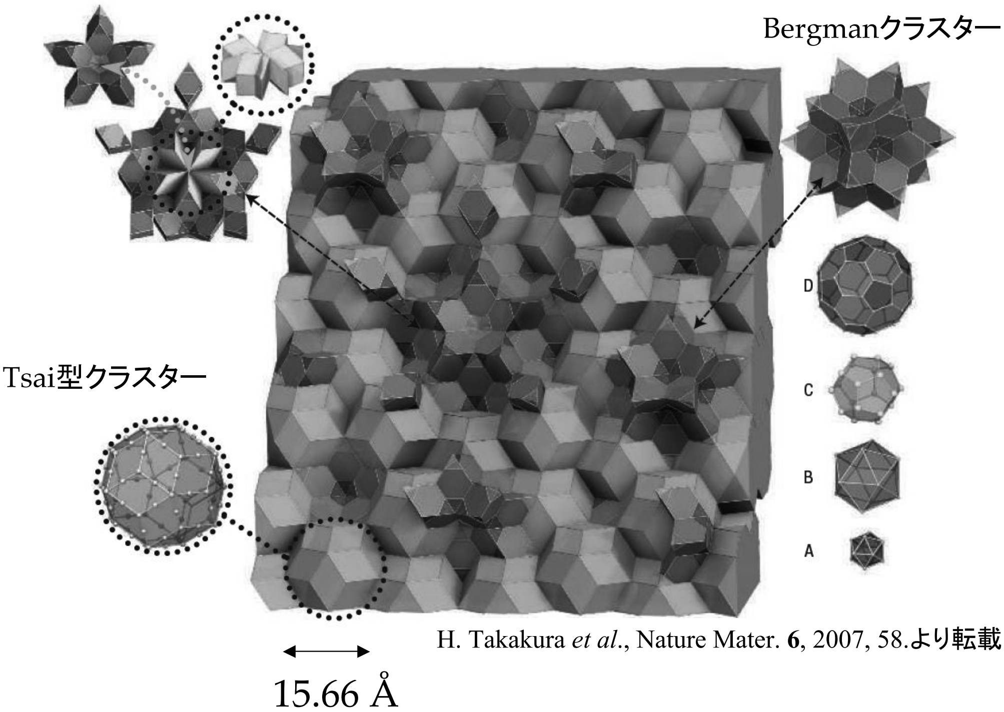
この式は2次元平面を表している。
これを5回対称面と呼ぶ。
この平面上の直線はどれでも5回対称軸となるので、直交する2つの5回軸を物理空間とphason空間に割り振る。（言い換えると $P_{//}(\vec{e}_1)=\vec{e}_{1//}$ と $P_{\perp}(\vec{e}_1)=\vec{e}_{1\perp}$ がこの平面上にのるように$P_{//}$と$P_{\perp}$を設定した。）
6個の5回対称面全てについて5回軸を割り振った結果が前ページの$P_{//}$と$P_{\perp}$である。



a: 6次元超立方格子の格子定数

3次元Penroseタイリングに基づくCd_6Yb正20面体準結晶の構造モデル

ARTICLES　Tsai型クラスターが準周期的に配置、隙間をBergmanクラスターの断片が埋める



H. Takakura *et al*., Nature Mater. **6**, 2007, 58.より転載

まとめにかえて:合金系準結晶の未解決問題

1. 準結晶安定化の起源

(1)タイル配置のエントロピーによって高温でのみ安定? それとも基底状態?
(2)準結晶合金の構成元素
構造の完全性が合金系で異なるのは何故?
近似結晶は形成するが準結晶はできない合金系。何が違う?
より理想に近い準結晶を作る為に満たすべき条件とは?
(3)電子構造の役割

2. 準結晶の構造

(1)高次元モデルで、本当に良いのか?(準格子レベル)
(2)準結晶における原子配置モデル (原子レベル)
(3)準結晶に固有の格子欠陥

3. 準結晶成長のメカニズム

ミリメートルの単準結晶が短時間で成長できるのは何故?

4. 準結晶の電子状態

理論:1次元系では波動関数は、広がってもいなし局在もしてもいない。
現実の準結晶ではどうか?

5. 準結晶に固有の物性はあるのか?

電気抵抗が大きい、熱伝導率が小さい、摩擦係数が小さい、ある種の準結晶は量子臨界性を示す、....
K. Deguchi et al. , Nature Materials **11** (2012) 1013.