準周期タイル張りの幾何学と準結晶の構造

東北大多元研　藤田伸尚

背景

準結晶の構造：

クラスタ、局所的原子配列 → シェル構造

（局所的特性）

非結晶学的対称性、準周期 → ◎タイリング

（大域的特性）

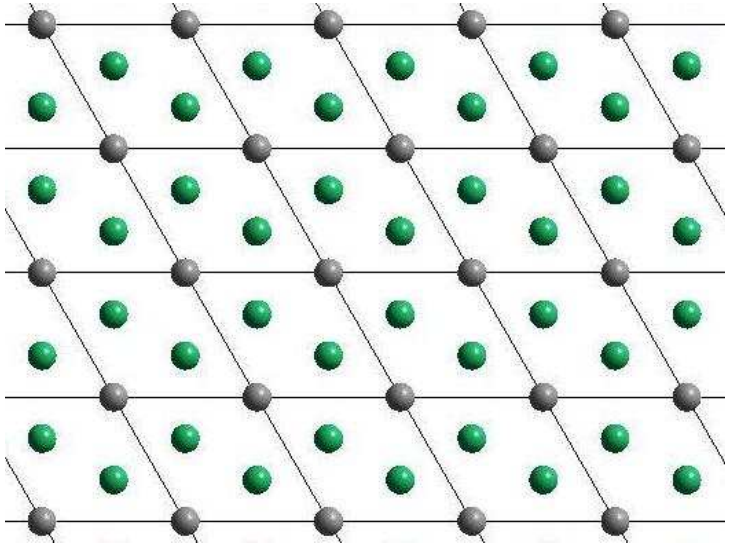
系統的理解の必要性 ⇩

構造形成の物理、物質設計、物理現象

準結晶の構造 ↔ タイリング

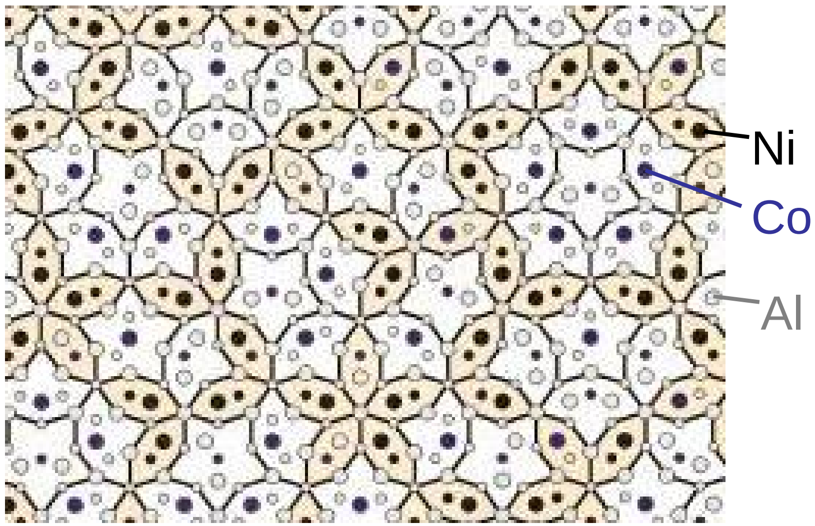
結晶）

一定の原子修飾を
持つ単一の単位胞
の周期的配列



準結晶）

一定の原子修飾を
持つ複数のタイル
によるタイリング



M. Mihalkovic et al., *Phys. Rev*. B 65, 104205 (2002)

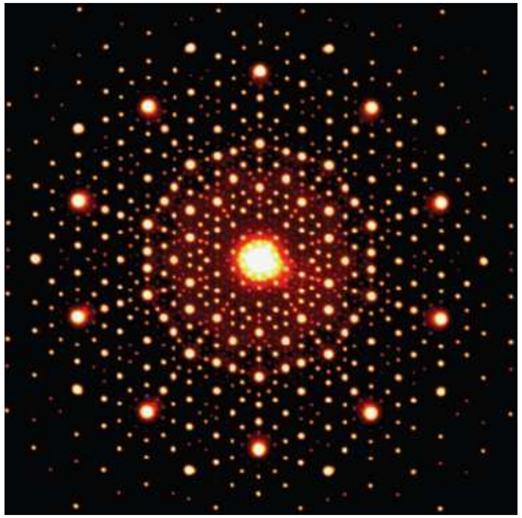
講演の骨子

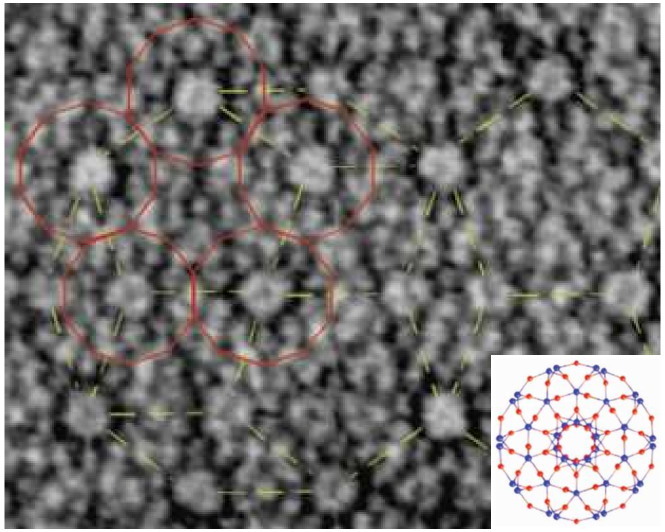
1. 準周期タイリングの幾何学
2. 準周期タイリングの分類法
3. 準周期タイリングの作成法
4. フェイゾン揺らぎ

準結晶

定義: ある構造が次の二つの条件を満たすとき、これを「準結晶」と呼ぶ。

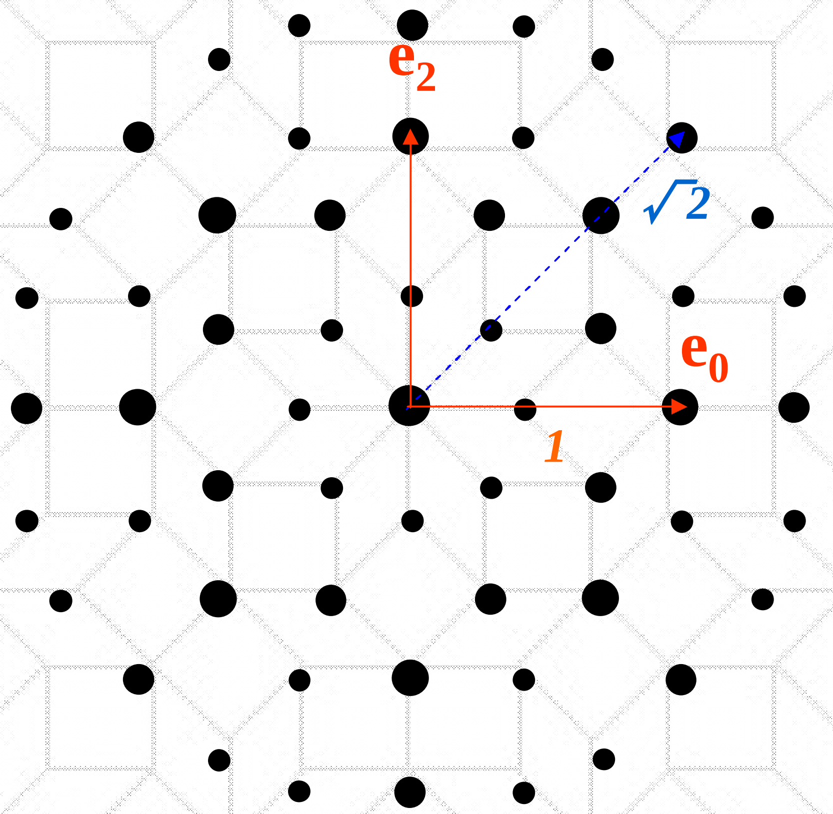
1. 準周期的な長距離秩序を有する
2. 結晶学的に許されない点対称性を有する
   例） **5**, 7, **8**, 9, **10**, 11, **12**回対称性





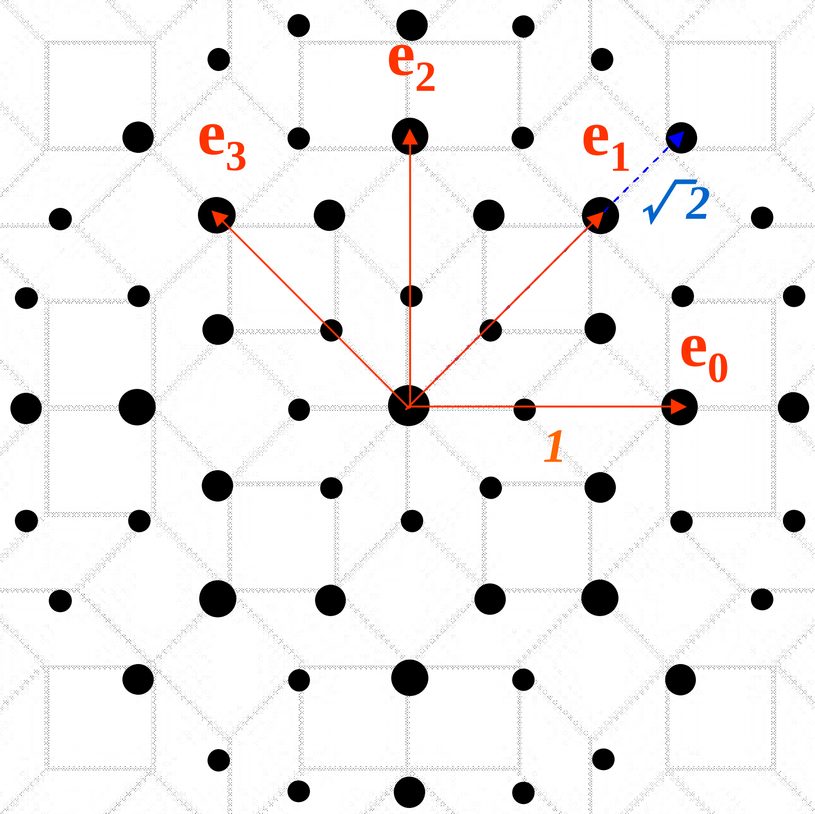
E. Abe, Y. Yan and S.J. Pennycook, Nat. Mat. **3**, 759 (2004).

八回対称の場合



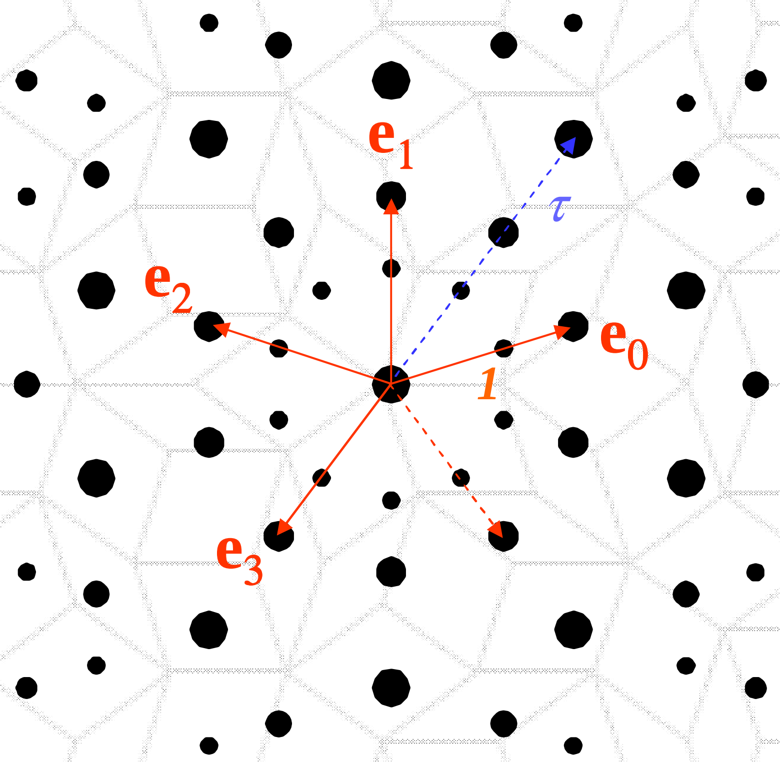
$$\mathbf{M}_8 := \{n_0\mathbf{e}_0 + n_1\mathbf{e}_1 + n_2\mathbf{e}_2 + n_3\mathbf{e}_3 \mid n_j \in \mathrm{Z}\}$$

八回対称の場合



$$\mathbf{M}_8 := \{ n_0\mathbf{e}_0 + n_1\mathbf{e}_1 + n_2\mathbf{e}_2 + n_3\mathbf{e}_3 \mid n_j \in \mathrm{Z} \}$$

十回対称の場合

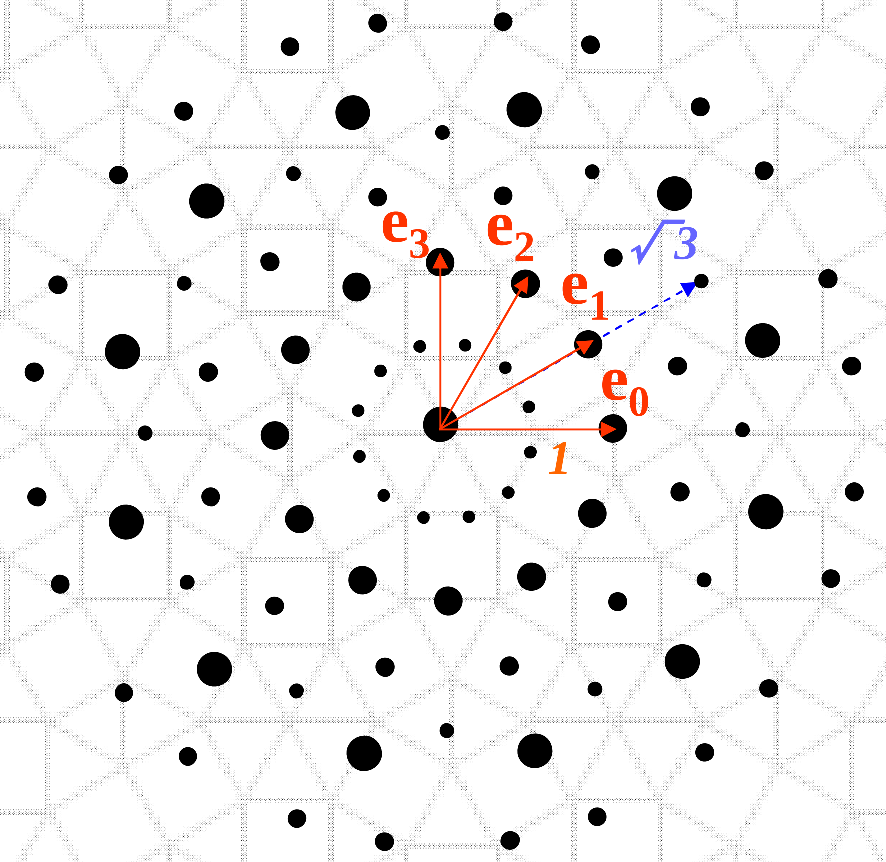


$$\tau = \frac{1+\sqrt{5}}{2}$$

(黄金比)

$$\mathbf{M}_{10} := \{ n_0\mathbf{e}_0 + n_1\mathbf{e}_1 + n_2\mathbf{e}_2 + n_3\mathbf{e}_3 \mid n_j \in \mathrm{Z} \}$$

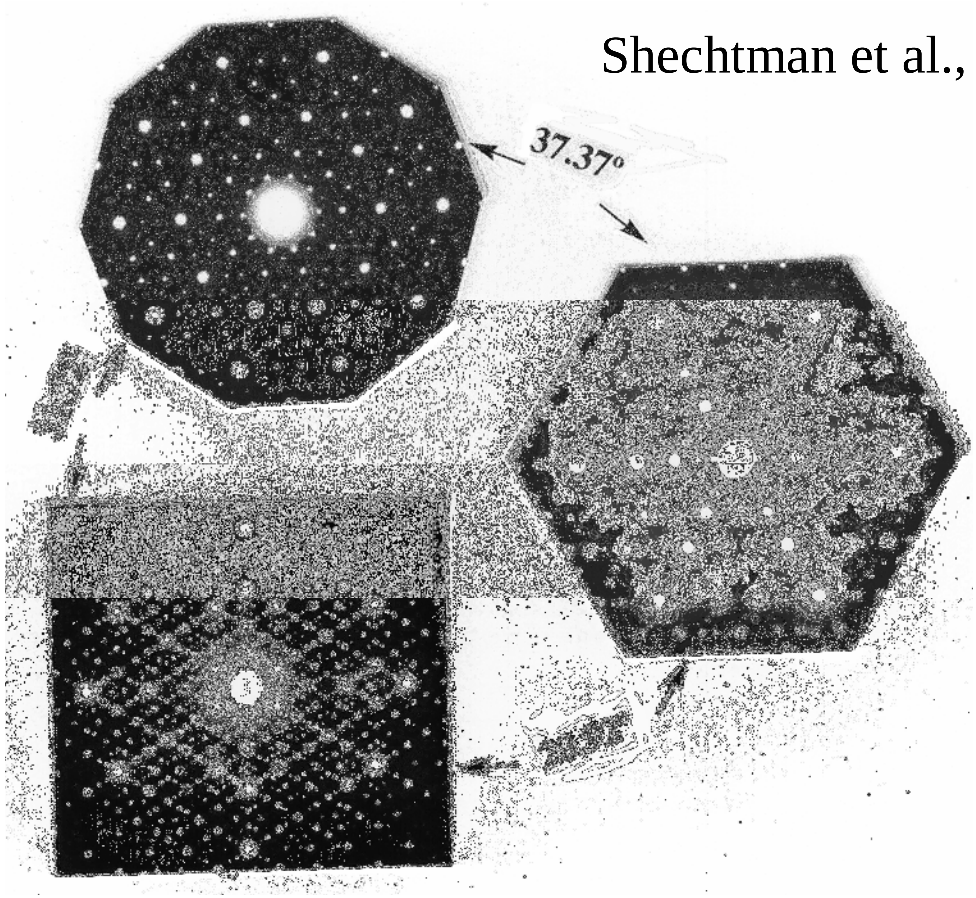
十二回対称の場合

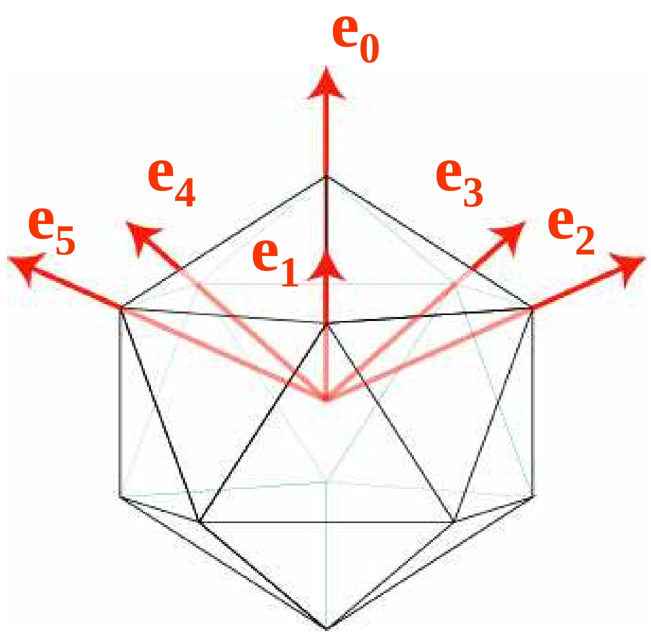


$$\mathbf{M}_{12} := \{n_0\mathbf{e}_0 + n_1\mathbf{e}_1 + n_2\mathbf{e}_2 + n_3\mathbf{e}_3 \mid n_j \in \mathrm{Z}\}$$

非結晶学的点対称性 (3次元)

Shechtman et al., *Phys.Rev.Lett*. **53**, 1951 (1984)





$(d = 3,\ r = 6)$

$$\mathbf{M}_P := \{ n_0\mathbf{e}_0 + n_1\mathbf{e}_1 + n_2\mathbf{e}_2 + n_3\mathbf{e}_3 + n_4\mathbf{e}_4 + n_5\mathbf{e}_5 \mid n_j \in Z \}$$

Z加群

$$\mathbf{M}_8 := \{n_0\mathbf{e}_0 + n_1\mathbf{e}_1 + n_2\mathbf{e}_2 + n_3\mathbf{e}_3 \mid n_j \in \mathrm{Z}\}$$

$$\mathbf{M}_{10} := \{n_0\mathbf{e}_0 + n_1\mathbf{e}_1 + n_2\mathbf{e}_2 + n_3\mathbf{e}_3 \mid n_j \in \mathrm{Z}\}$$

$$\mathbf{M}_{12} := \{n_0\mathbf{e}_0 + n_1\mathbf{e}_1 + n_2\mathbf{e}_2 + n_3\mathbf{e}_3 \mid n_j \in \mathrm{Z}\}$$

$$\mathbf{M}_P := \{n_0\mathbf{e}_0 + n_1\mathbf{e}_1 + n_2\mathbf{e}_2 + n_3\mathbf{e}_3 + n_4\mathbf{e}_4 + n_5\mathbf{e}_5 \mid n_j \in \mathrm{Z}\}$$

$$\rho = 1 + \sqrt{2}$$

$$\rho = \tau$$

$$\rho = 2 + \sqrt{3}$$

$$\rho = \tau^3$$

Z加群 = 整数環 Z[ρ] 上の加群

ρ : Pisot単位

$$\mathbf{Z}[\rho] := \{m\rho + n \mid m, n \in \mathbf{Z}\}$$

$$^{\forall}\alpha \in \mathbf{Z}[\rho],$$

$$\mathbf{x} \in \mathbf{M}_\delta \Rightarrow \alpha\mathbf{x} \in \mathbf{M}_\delta$$

$$\mathbf{x}, \mathbf{y} \in \mathbf{M}_\delta \Rightarrow \alpha(\mathbf{x} + \mathbf{y}) = \alpha\mathbf{x} + \alpha\mathbf{y}$$

$$\Downarrow$$

$$\rho^{-1} \in \mathbf{Z}[\rho]$$

$$\therefore \quad \rho\mathbf{M}_\delta = \mathbf{M}_\delta$$

(Z加群のスケール不変性)

高次元による表現

d 次元における r 階の Z加群は、r 次元の周期格子をd 次元へ投影したもの

$$\mathbf{M}_{10} := \{n_0\mathbf{e}_0 + n_1\mathbf{e}_1 + n_2\mathbf{e}_2 + n_3\mathbf{e}_3 \mid n_j \in \mathrm{Z}\}$$

$$\Lambda_{10} := \{n_0\,\boldsymbol{\varepsilon}_0 + n_1\,\boldsymbol{\varepsilon}_1 + n_2\boldsymbol{\varepsilon}_2 + n_3\,\boldsymbol{\varepsilon}_3 \mid n_j \in \mathrm{Z}\}$$

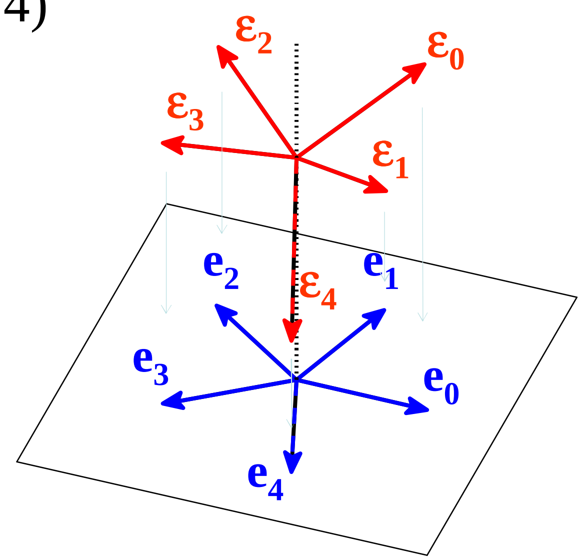
(十方格子, $r = 4$)

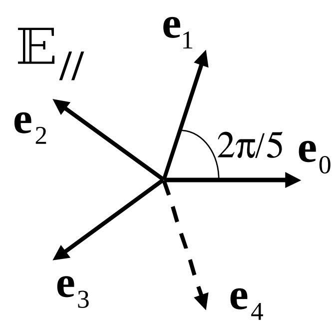
$$\boldsymbol{\varepsilon}_j = (\mathbf{e}_j, \mathbf{e}_j^{\perp})$$

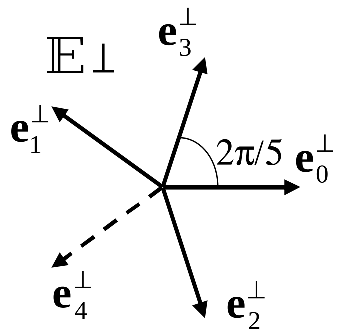
$$\mathbf{e}_j = (\cos\frac{2\pi j}{5}, \sin\frac{2\pi j}{5})$$

$$\mathbf{e}_j^{\perp} = (\cos\frac{4\pi j}{5}, \sin\frac{4\pi j}{5})$$

（基底ベクトル）



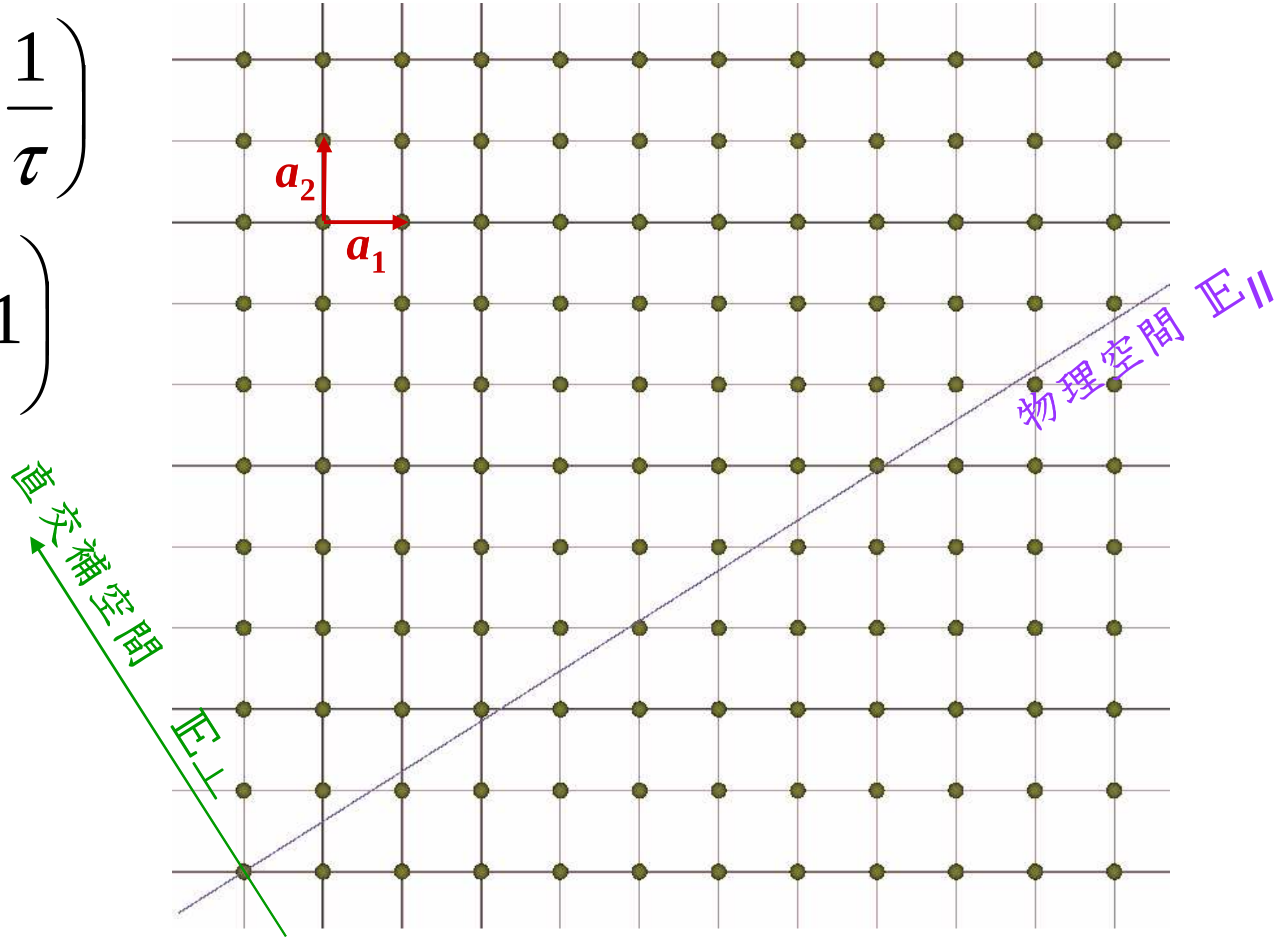




準周期格子の構成
～切断射影法～

$$\vec{a}_1 = \left(1, \quad -\frac{1}{\tau}\right)$$

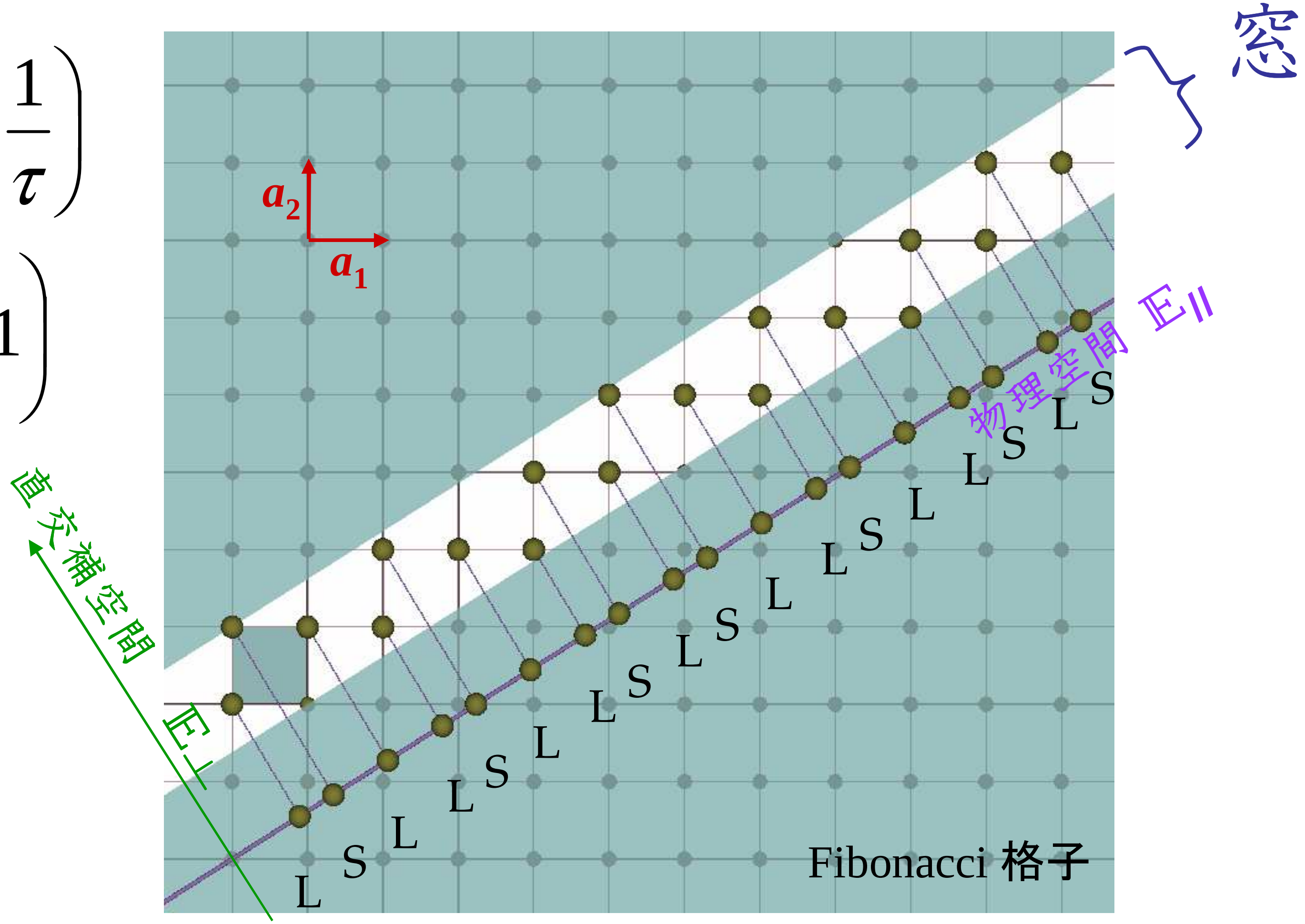
$$\vec{a}_2 = \left(\frac{1}{\tau}, \quad 1\right)$$



準周期格子の構成
～切断射影法～

$$\vec{a}_1 = \left(1, \quad -\frac{1}{\tau}\right)$$

$$\vec{a}_2 = \left(\frac{1}{\tau}, \quad 1\right)$$

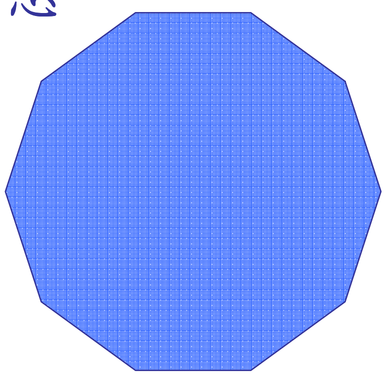


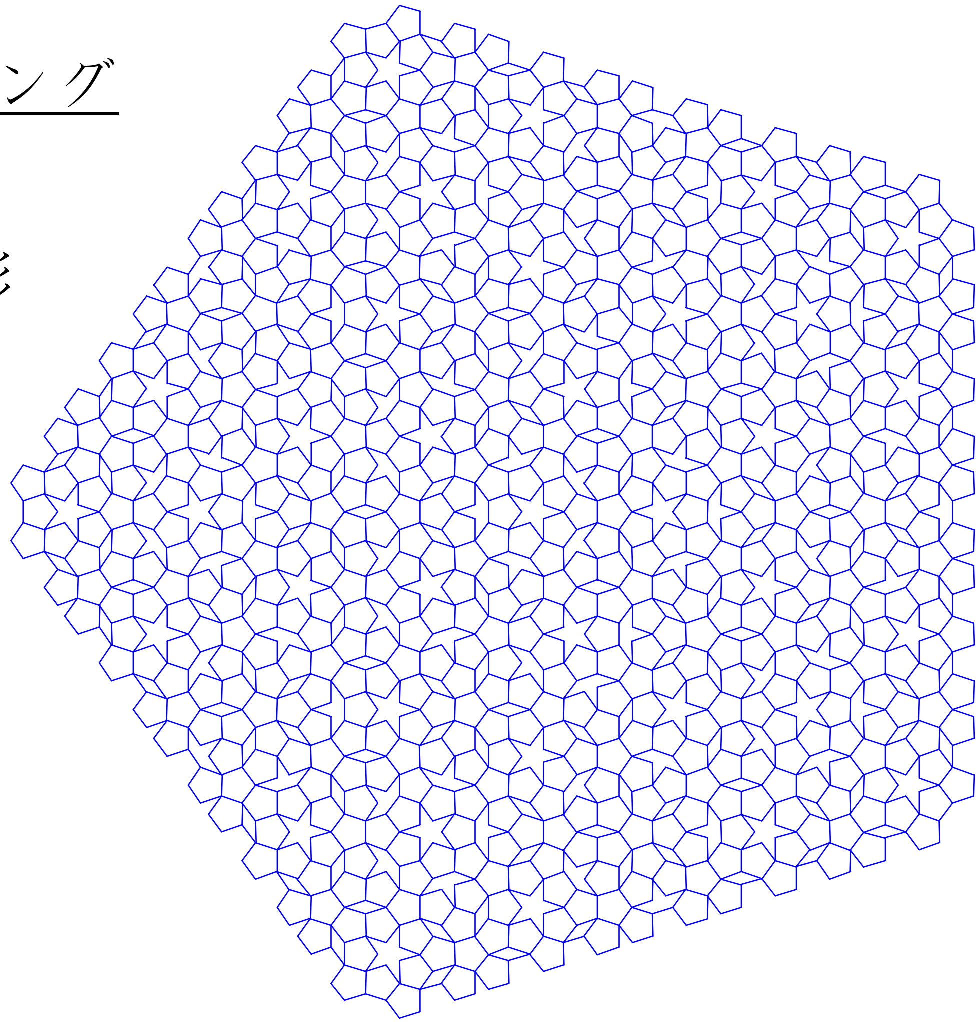
十回対称タイリング

<u>5角形Penroseタイリング</u>

4次元周期格子の
2次元への直交射影

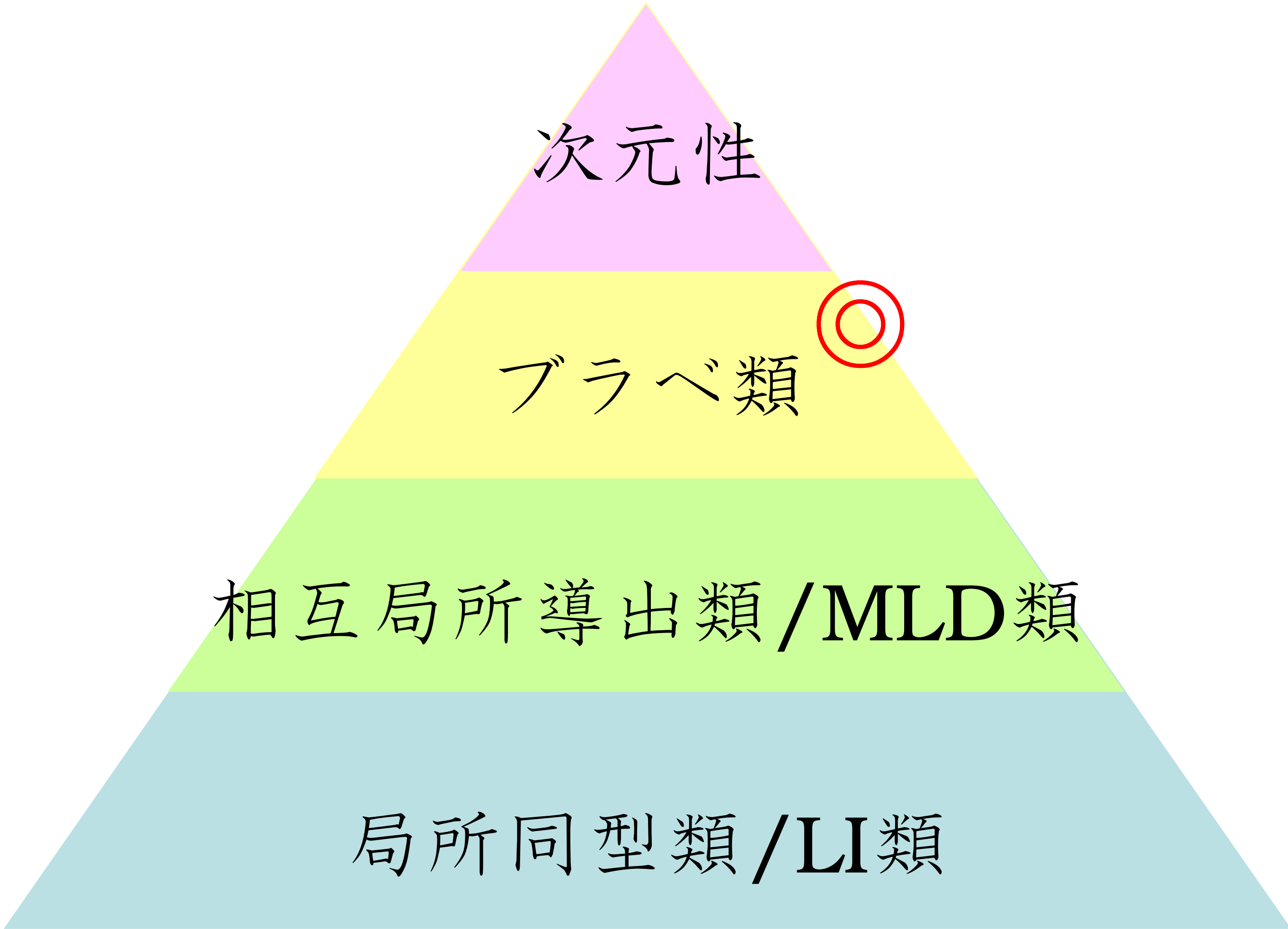
窓





R. Penrose, Bull. Inst. Math. Appl. 10 (1974) 266.

分類の枠組み



ブラベ類（六種類）

Z加群 → 高次元周期格子

ρ : Pisot単位

$\mathbf{M}_8 := \{n_0\mathbf{e}_0 + n_1\mathbf{e}_1 + n_2\mathbf{e}_2 + n_3\mathbf{e}_3 \mid n_j \in \mathrm{Z}\}$	$\rho = 1+\sqrt{2}$
$\mathbf{M}_{10} := \{n_0\mathbf{e}_0 + n_1\mathbf{e}_1 + n_2\mathbf{e}_2 + n_3\mathbf{e}_3 \mid n_j \in \mathrm{Z}\}$	$\rho = \tau$
$\mathbf{M}_{12} := \{n_0\mathbf{e}_0 + n_1\mathbf{e}_1 + n_2\mathbf{e}_2 + n_3\mathbf{e}_3 \mid n_j \in \mathrm{Z}\}$	$\rho = 2+\sqrt{3}$
$\mathbf{M}_P := \{n_0\mathbf{e}_0 + n_1\mathbf{e}_1 + n_2\mathbf{e}_2 + n_3\mathbf{e}_3 + n_4\mathbf{e}_4 + n_5\mathbf{e}_5 \mid n_j \in \mathrm{Z}\}$	$\rho = \tau^3$

ブラベ類（六種類）

Z加群 → 高次元周期格子

ρ: Pisot単位

$\Lambda_8 := \{n_0\,\boldsymbol{\varepsilon}_0 + n_1\,\boldsymbol{\varepsilon}_1 + n_2\,\boldsymbol{\varepsilon}_2 + n_3\,\boldsymbol{\varepsilon}_3 \mid n_j \in \mathrm{Z}\}$	$\rho = 1 + \sqrt{2}$
$\Lambda_{10} := \{n_0\,\boldsymbol{\varepsilon}_0 + n_1\,\boldsymbol{\varepsilon}_1 + n_2\,\boldsymbol{\varepsilon}_2 + n_3\,\boldsymbol{\varepsilon}_3 \mid n_j \in \mathrm{Z}\}$	$\rho = \tau$
$\Lambda_{12} := \{n_0\,\boldsymbol{\varepsilon}_0 + n_1\,\boldsymbol{\varepsilon}_1 + n_2\,\boldsymbol{\varepsilon}_2 + n_3\,\boldsymbol{\varepsilon}_3 \mid n_j \in \mathrm{Z}\}$	$\rho = 2 + \sqrt{3}$
$\Lambda_{\mathrm{P}} := \{n_0\,\boldsymbol{\varepsilon}_0 + n_1\,\boldsymbol{\varepsilon}_1 + n_2\,\boldsymbol{\varepsilon}_2 + n_3\,\boldsymbol{\varepsilon}_3 + n_4\,\boldsymbol{\varepsilon}_4 + n_5\,\boldsymbol{\varepsilon}_5 \mid n_j \in \mathrm{Z}\}$	$\rho = \tau^3$

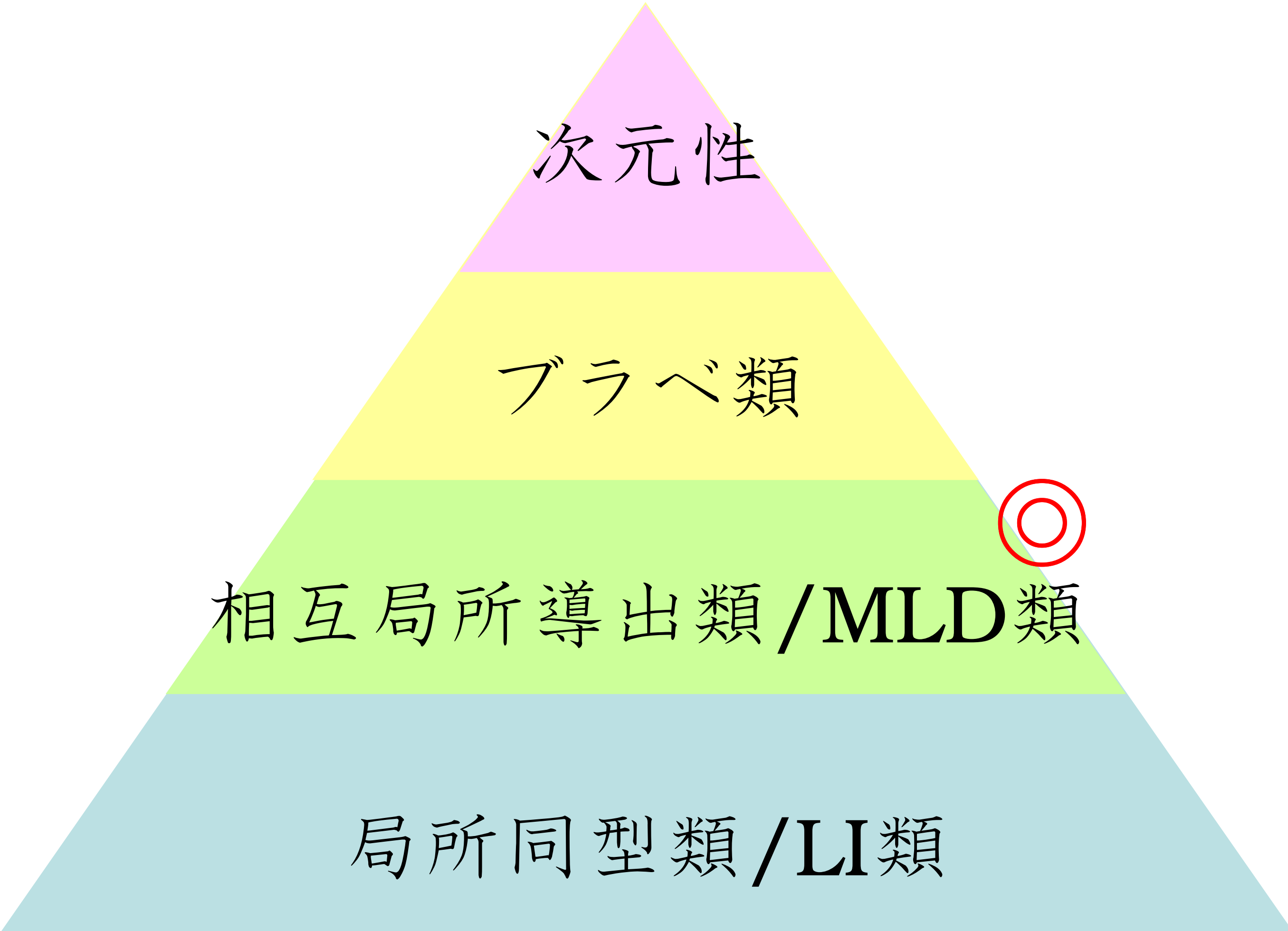
ブラベ類（六種類）

Z加群 → 高次元周期格子

ρ: Pisot単位

$\Lambda_8 := \{n_0 \boldsymbol{\varepsilon}_0 + n_1 \boldsymbol{\varepsilon}_1 + n_2 \boldsymbol{\varepsilon}_2 + n_3 \boldsymbol{\varepsilon}_3 \mid n_j \in \mathrm{Z}\}$	$\rho = 1 + \sqrt{2}$
$\Lambda_{10} := \{n_0 \boldsymbol{\varepsilon}_0 + n_1 \boldsymbol{\varepsilon}_1 + n_2 \boldsymbol{\varepsilon}_2 + n_3 \boldsymbol{\varepsilon}_3 \mid n_j \in \mathrm{Z}\}$	$\rho = \tau$
$\Lambda_{12} := \{n_0 \boldsymbol{\varepsilon}_0 + n_1 \boldsymbol{\varepsilon}_1 + n_2 \boldsymbol{\varepsilon}_2 + n_3 \boldsymbol{\varepsilon}_3 \mid n_j \in \mathrm{Z}\}$	$\rho = 2 + \sqrt{3}$
$\Lambda_{\mathrm{P}} := \{n_0 \boldsymbol{\varepsilon}_0 + n_1 \boldsymbol{\varepsilon}_1 + n_2 \boldsymbol{\varepsilon}_2 + n_3 \boldsymbol{\varepsilon}_3 + n_4 \boldsymbol{\varepsilon}_4 + n_5 \boldsymbol{\varepsilon}_5 \mid n_j \in \mathrm{Z}\}$	$\rho = \tau^3$
$\Lambda_{\mathrm{F}} := \{n_0 \boldsymbol{\varepsilon}_0 + n_1 \boldsymbol{\varepsilon}_1 + n_2 \boldsymbol{\varepsilon}_2 + n_3 \boldsymbol{\varepsilon}_3 + n_4 \boldsymbol{\varepsilon}_4 + n_5 \boldsymbol{\varepsilon}_5 \mid \sum_j n_j = 0 \bmod 2, n_j \in \mathrm{Z}\}$	$\rho = \tau$
$\Lambda_{\mathrm{I}} := \{n_0 \boldsymbol{\varepsilon}_0 + n_1 \boldsymbol{\varepsilon}_1 + n_2 \boldsymbol{\varepsilon}_2 + n_3 \boldsymbol{\varepsilon}_3 + n_4 \boldsymbol{\varepsilon}_4 + n_5 \boldsymbol{\varepsilon}_5 \mid (n_j) = (000000) \text{ or } (111111) \bmod 2, n_j \in \mathrm{Z}\}$	$\rho = \tau$

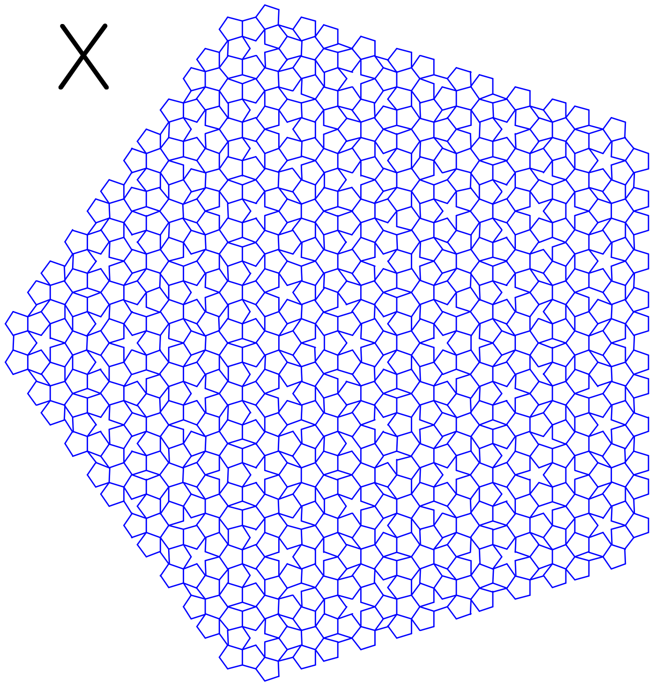
分類の枠組み



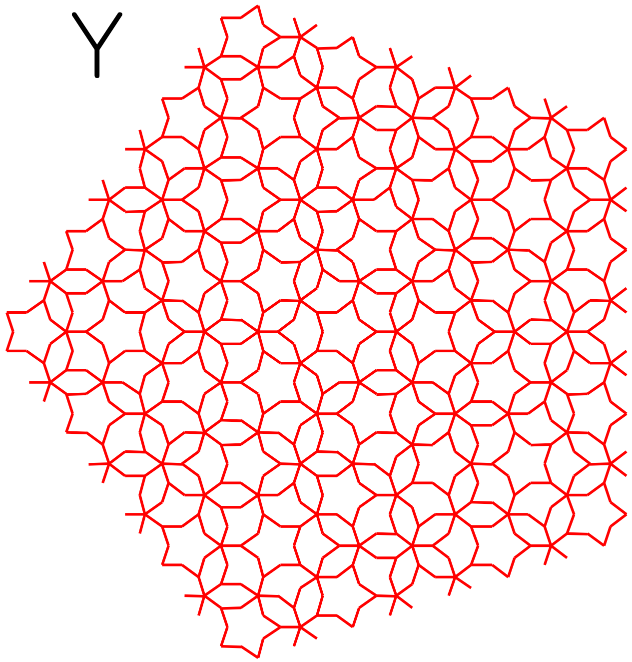
ＭＬＤ類（無限種類）

二つのタイリングＸ，Ｙが互いに局所的変換規則で移り変われるとき、タイリングＸとＹは同値である(Ｘ～Ｙ)と言う

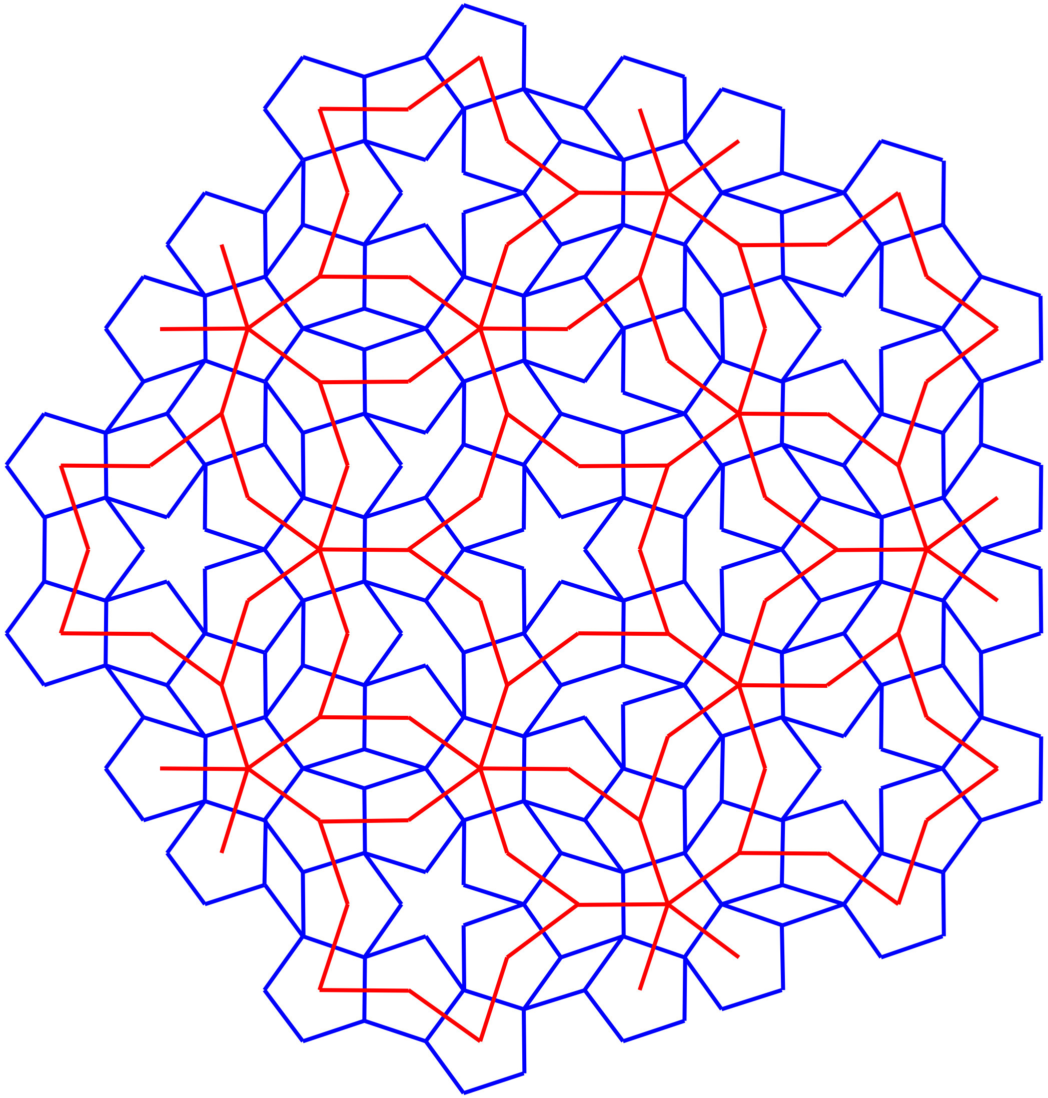
Ｘ



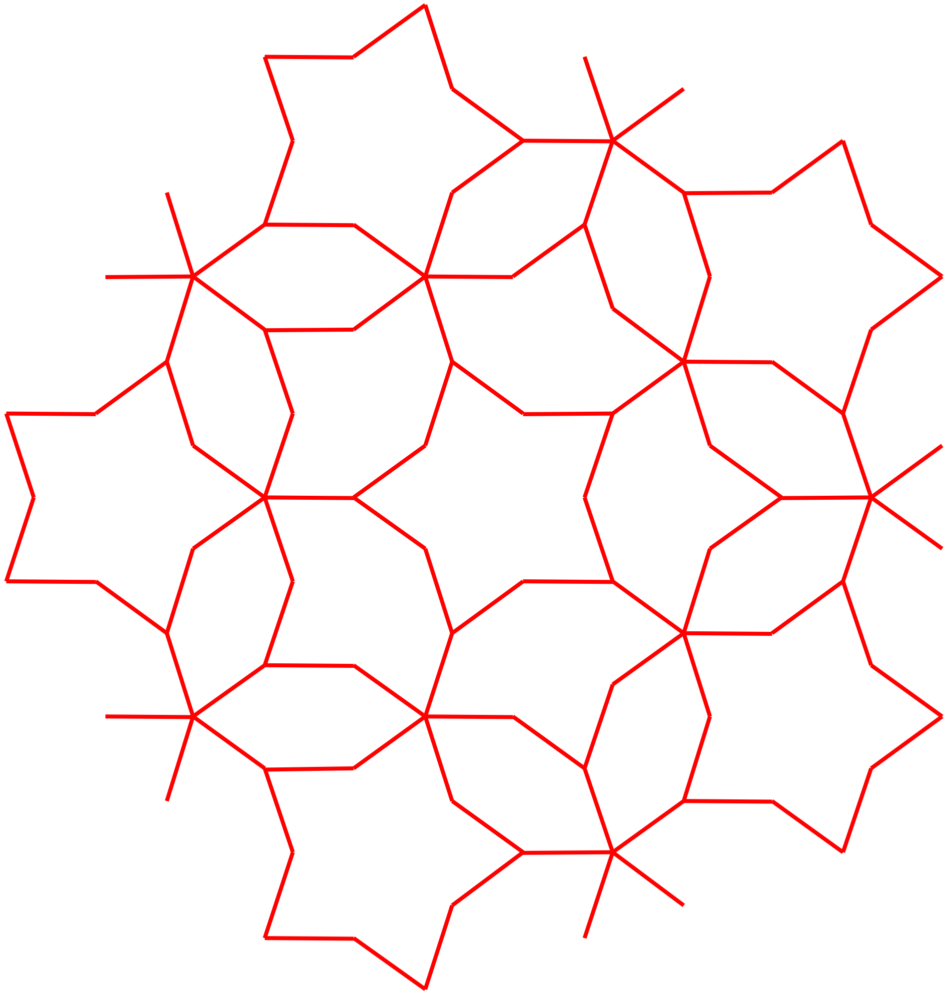
Ｙ



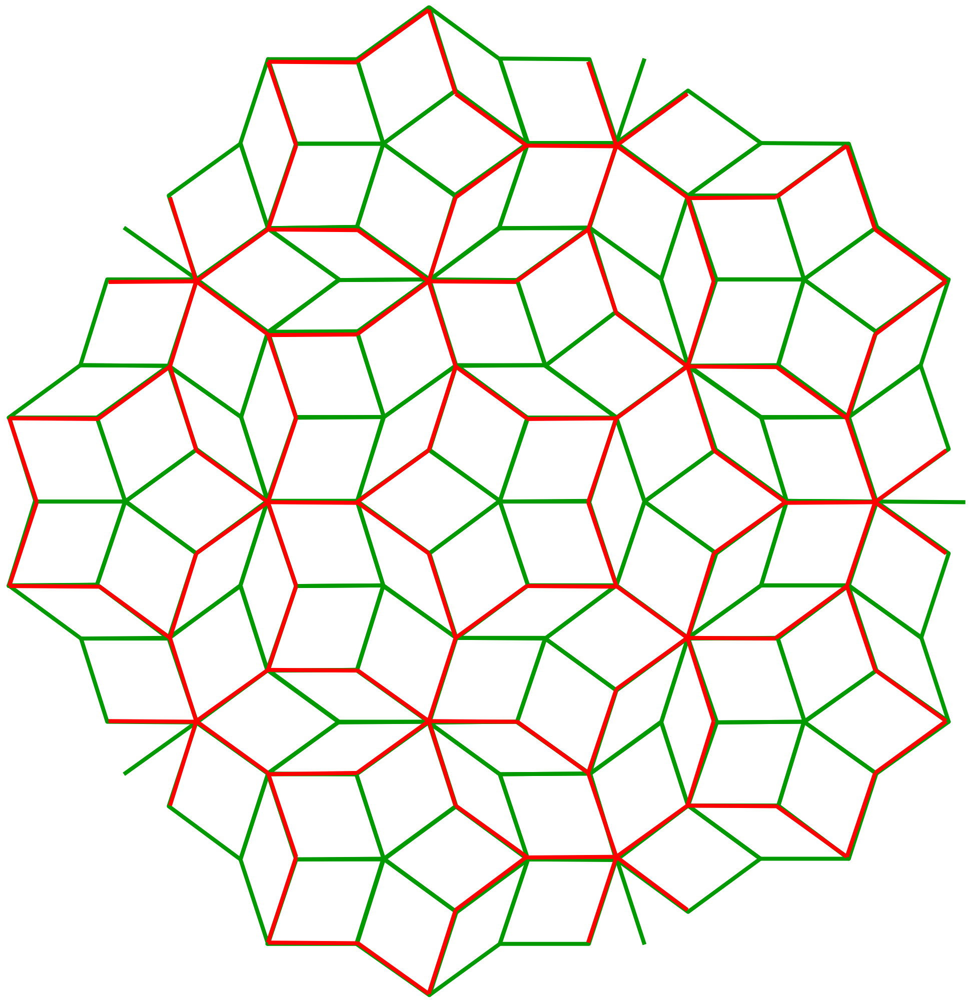
M. Baake et al., J. Phys. A: Math. Gen. 24, 4637 (1991).



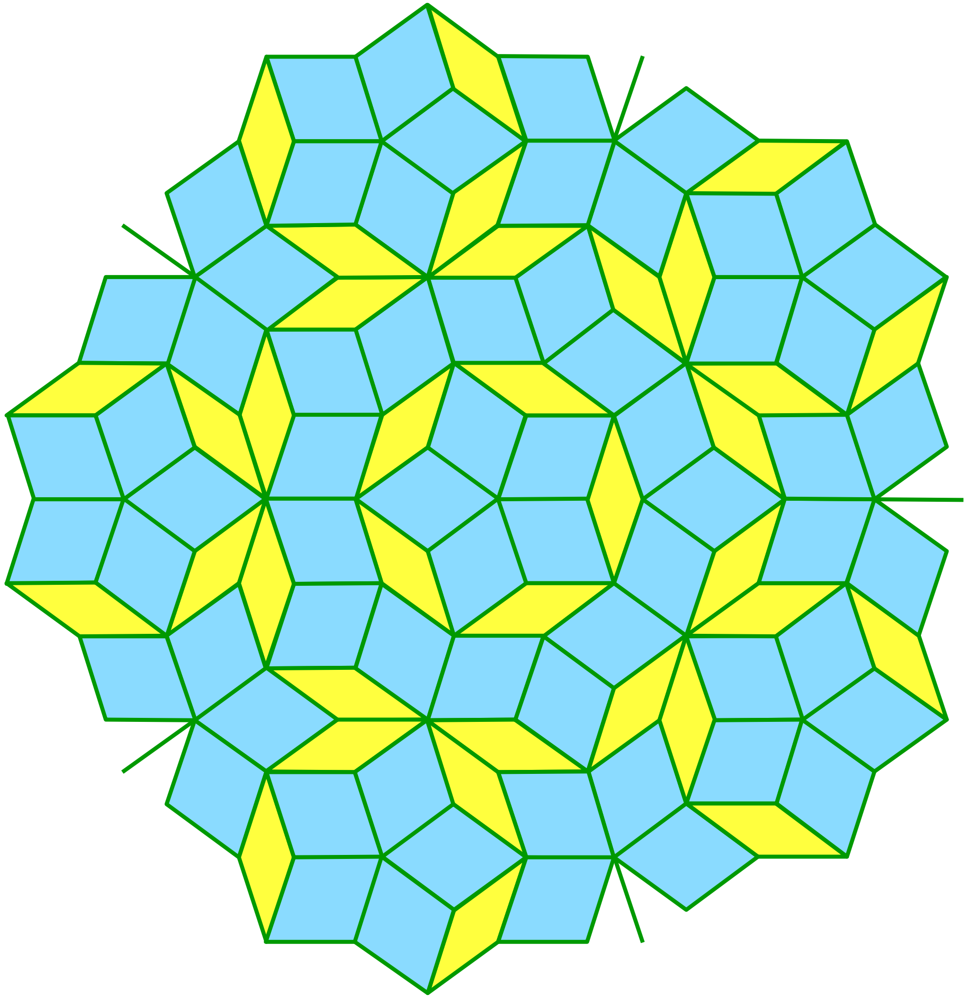
5角形Penrose(P1)〜HBS



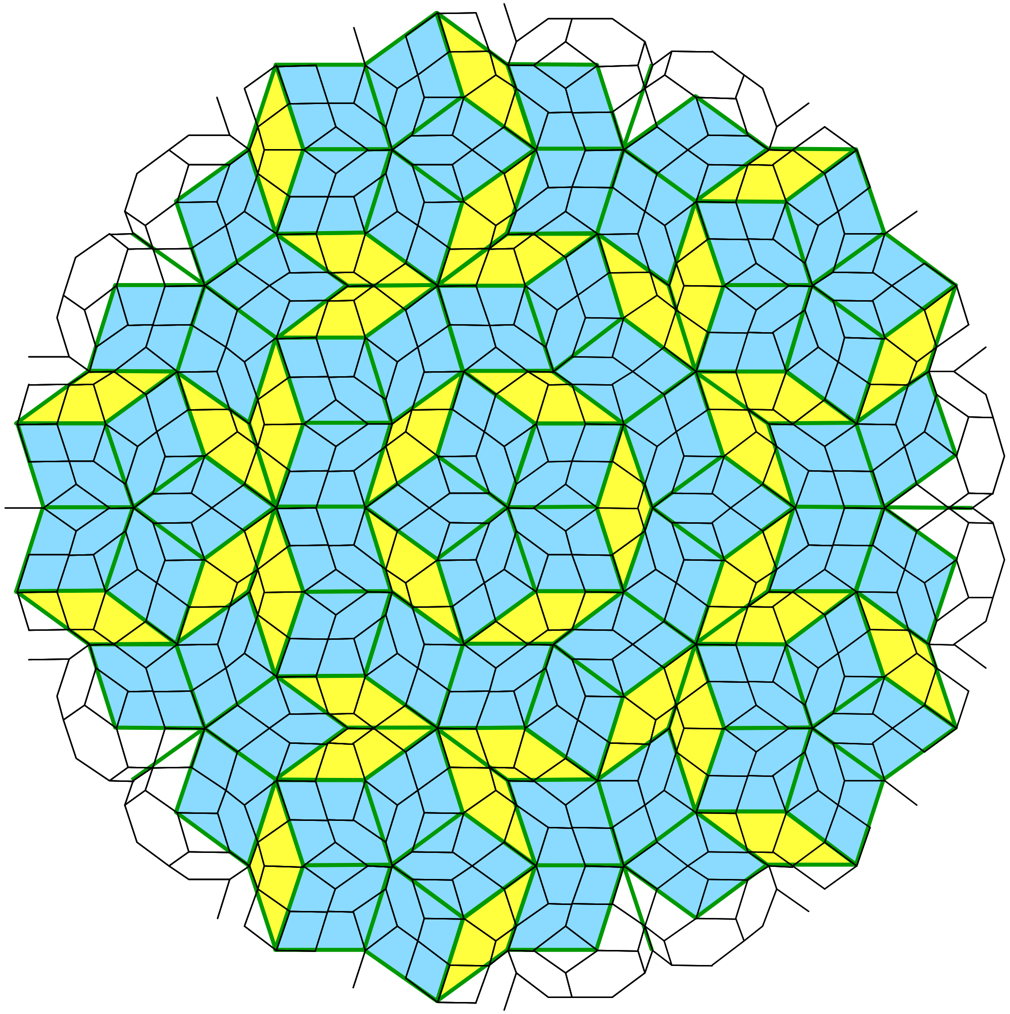
HBS〜菱形Penrose(P3)



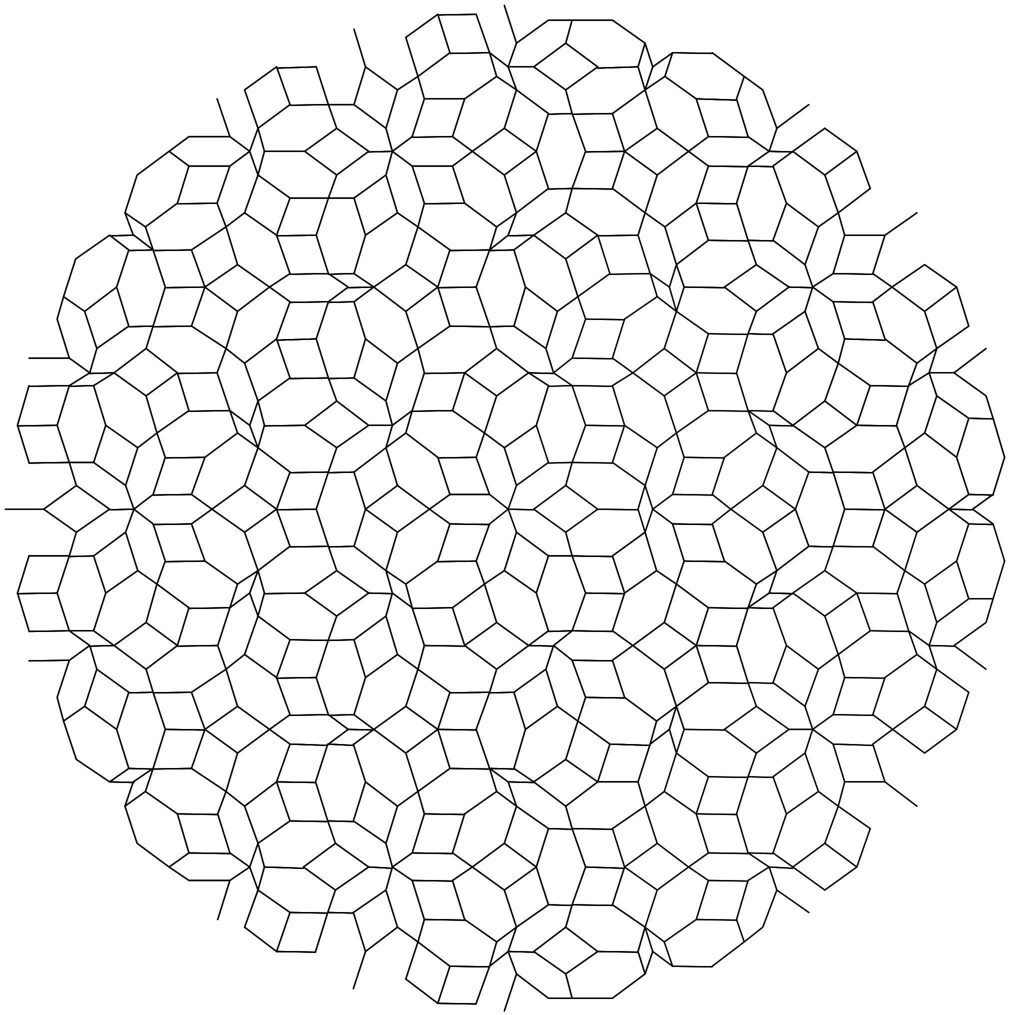
HBS～菱形Penrose(P3)



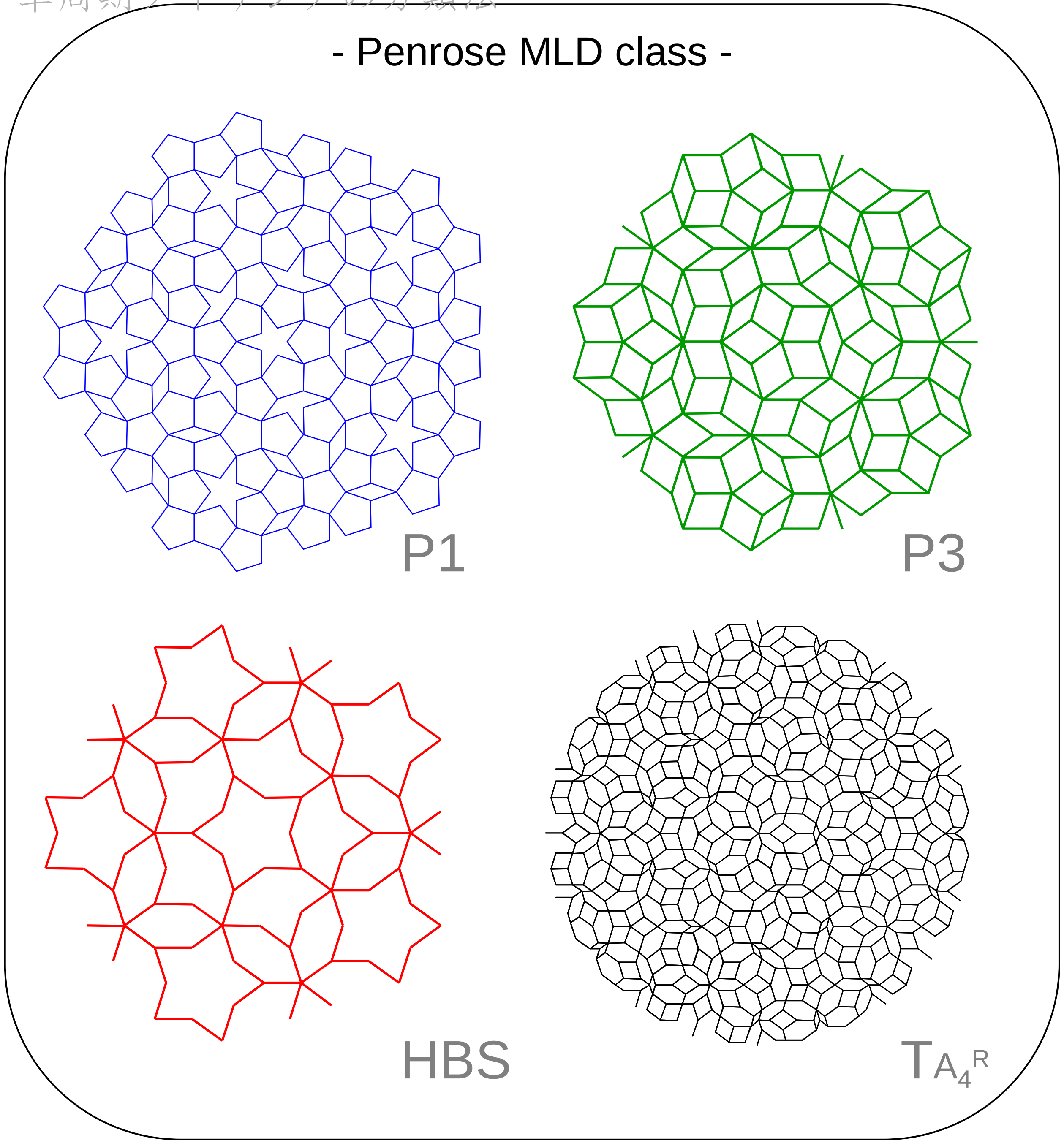
菱形Penrose(P3)



菱形Penrose $\sim T_{A4}^{R}$

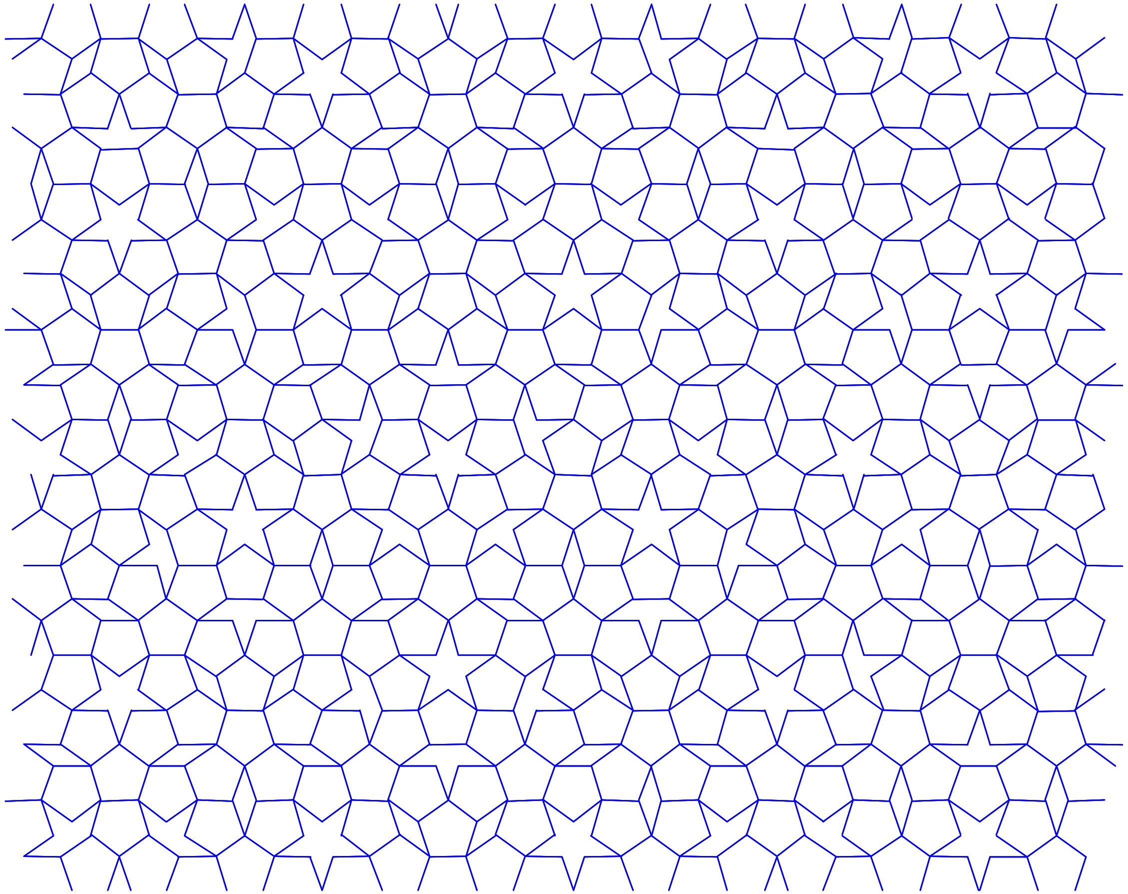


$T_{A4}{}^{R}$



タイルの形状、
種類（数）、
大きさに一貫
性はない

準周期タイリングの自己相似性

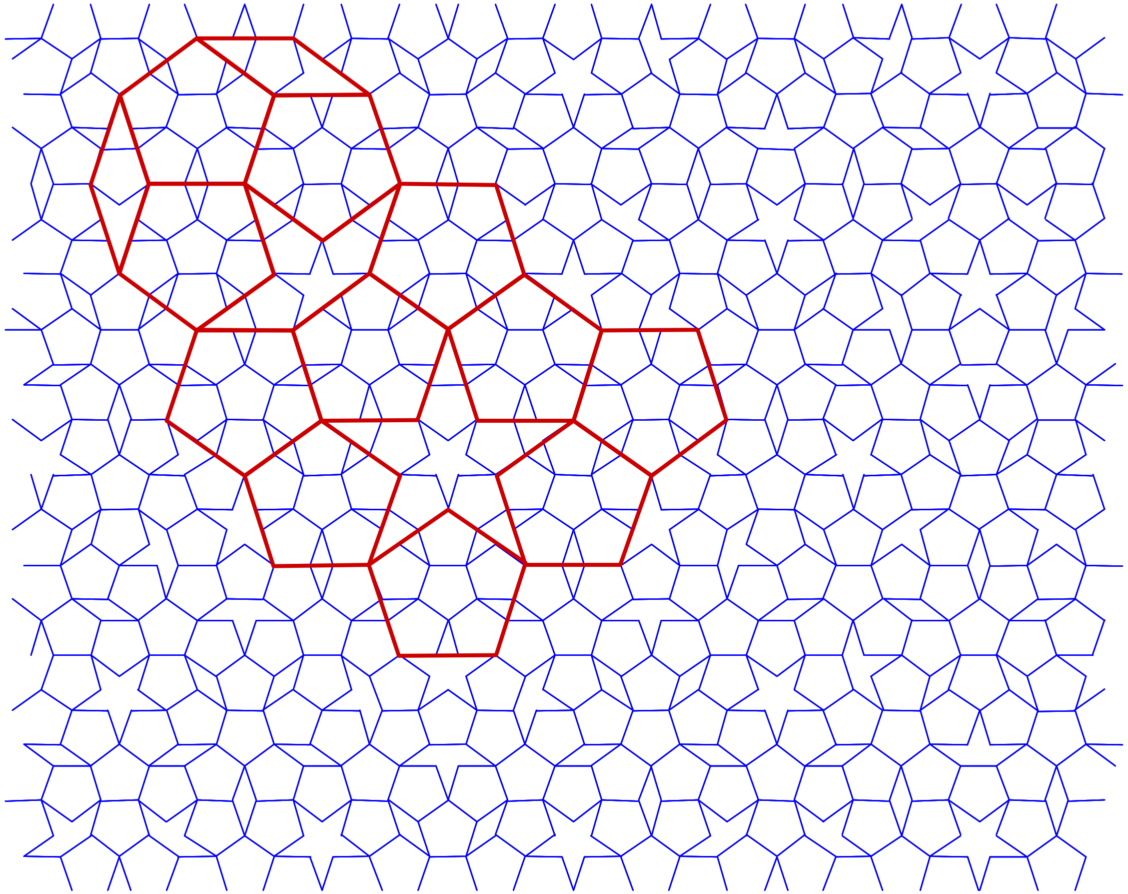


R. Penrose, Bull. Inst. Math. Appl. 10 (1974) 266.

$$\rho \mathbf{M}_\delta = \mathbf{M}_\delta$$

Z加群のスケール
不変性を反映した
ρ^n倍の自己相似性

準周期タイリングの自己相似性



R. Penrose, Bull. Inst. Math. Appl. 10 (1974) 266.

$$\rho \mathbf{M}_\delta = \mathbf{M}_\delta$$

Z加群のスケール
不変性を反映した
ρ^n倍の自己相似性

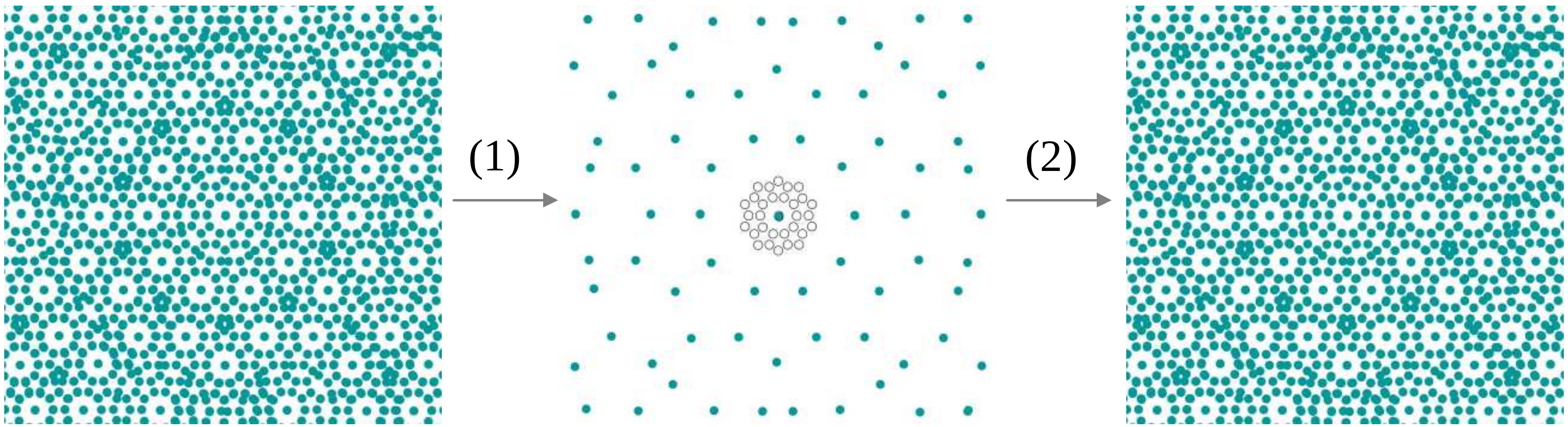
Point Inflation Rule

(準周期的な離散点集合を構成する一般的手法)

(1)　離散点集合（$\subset \mathbf{M}_\delta$）を比率$\sigma=\rho^n$で拡大する（$\rho$：**Pisot**単位）

(2)　各頂点に基本モチーフ S（$\subset \mathbf{M}_\delta$）を配置する

K. Niizeki, J. Phys. A: Math. Theor. 41, 175208 (2008)



Generalized point substitution processes

(準周期タイリングを構成する一般的手法)

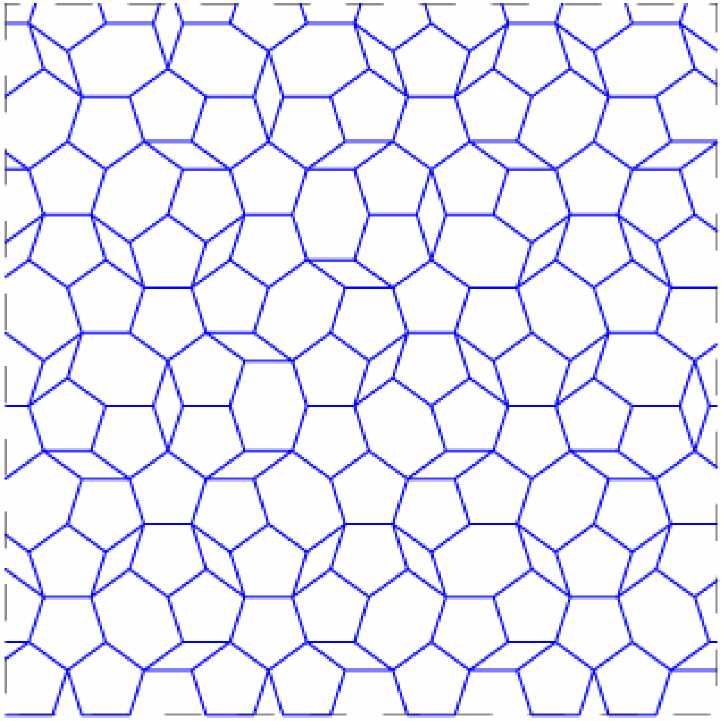
(1) タイリング（頂点集合⊂$\mathbf{M}_\delta$）を比率 $\boldsymbol{\sigma=\rho^n}$で拡大する **(** $\boldsymbol{\rho}$ ：**Pisot** 単位 **)**

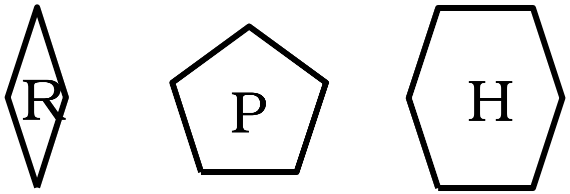
(2) 各頂点に基本モチーフ $\boldsymbol{S}$（⊂$\mathbf{M}_\delta$）を配置する

(3) 上記**(1),(2)**により生成した点集合からタイルの頂点として不要な点を消去（局所的規則による）

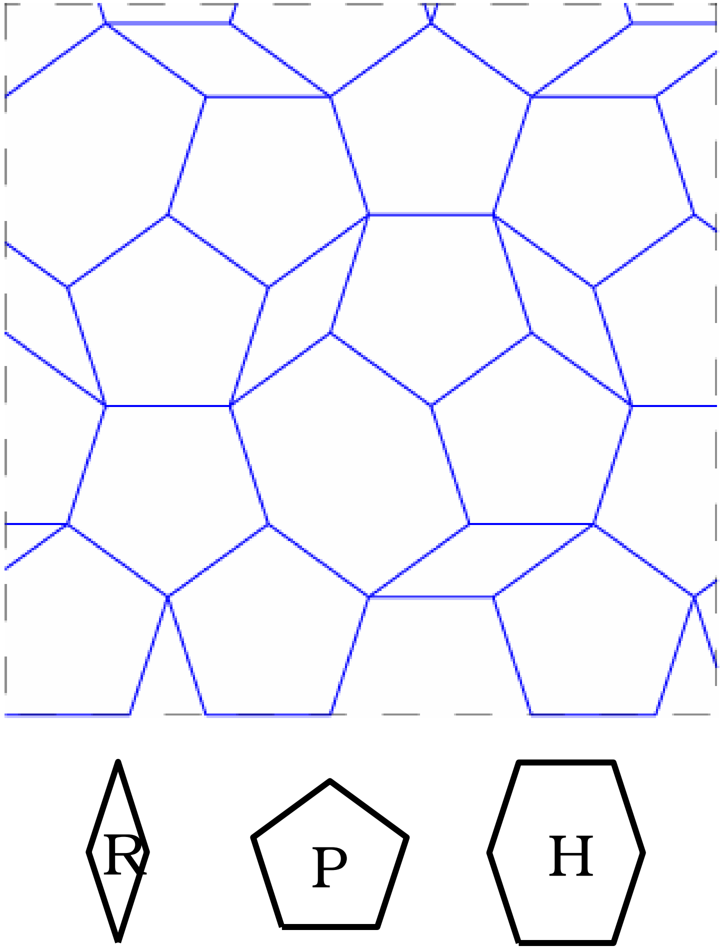
N. Fujita, Acta Cryst. A 65, 342 (2009)

タイリングの作成例





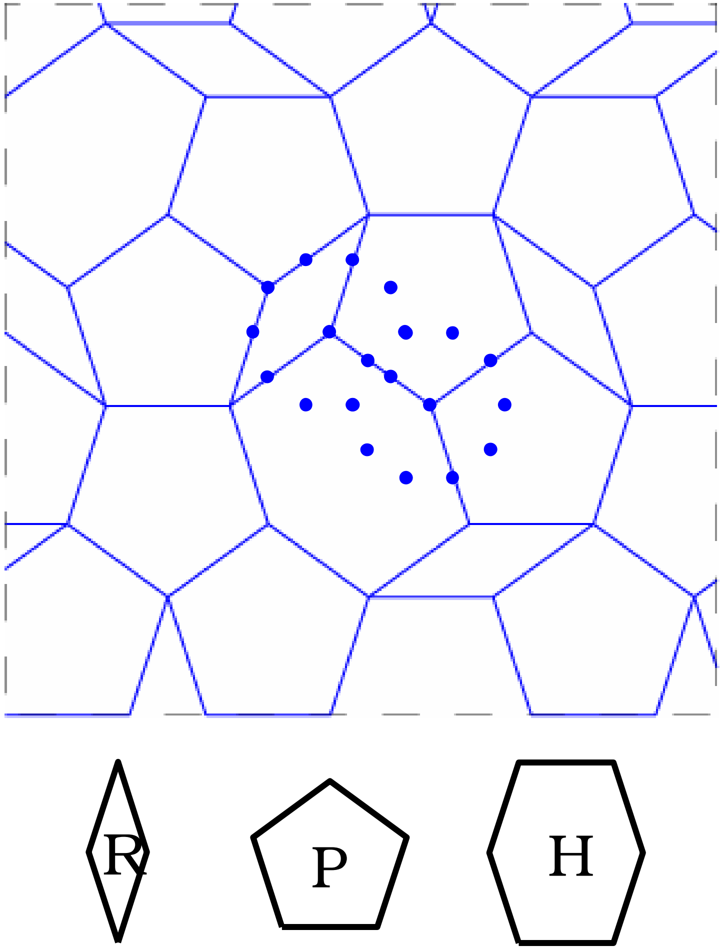
タイリングの作成例



(S1)拡大相似変換

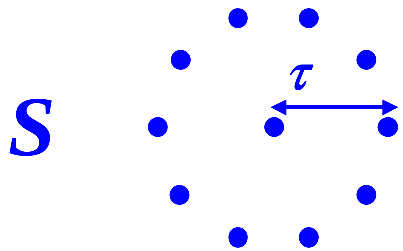
（比率 $\sigma = \tau^2 \simeq 2.618$）

タイリングの作成例

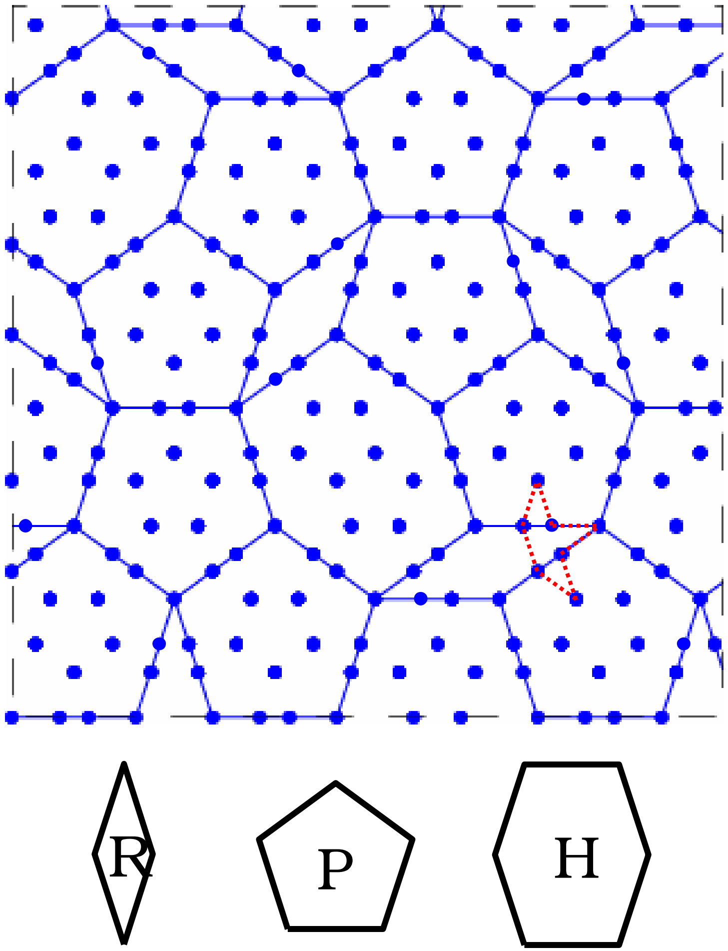


(S1)拡大相似変換
（比率 $\sigma=\tau^2\simeq 2.618$）

(S2)基本点集合モチーフ
S を全頂点に配置



タイリングの作成例

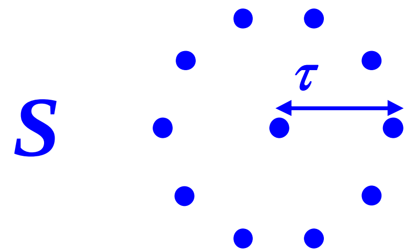


(S1)拡大相似変換

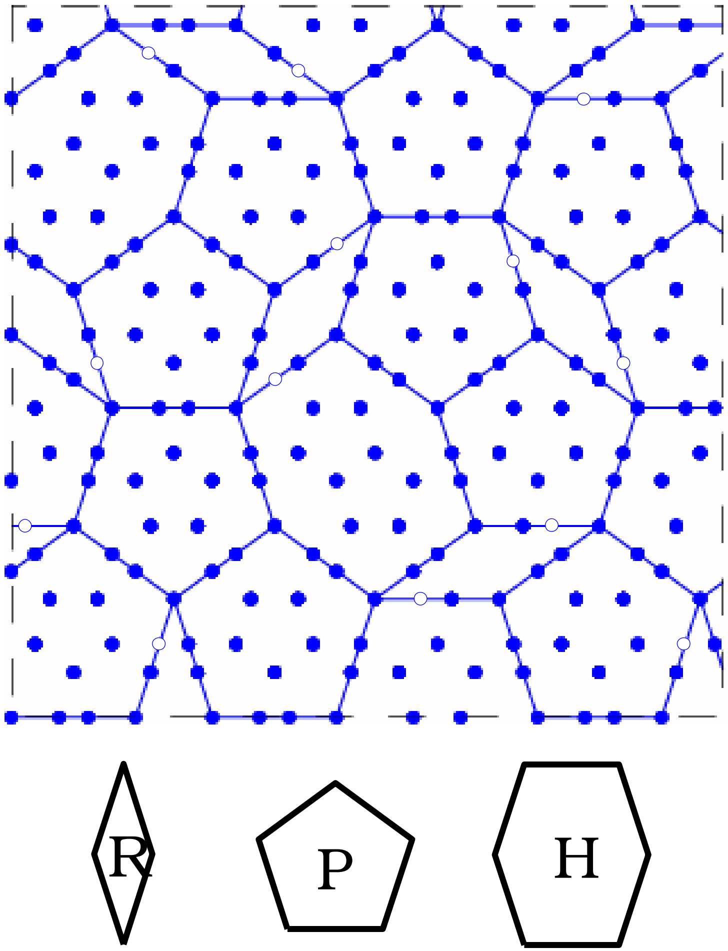
（比率 $\sigma=\tau^2\simeq 2.618$）

(S2)基本点集合モチーフ

S を全頂点に配置



タイリングの作成例



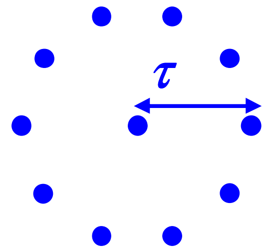
(S1)拡大相似変換

（比率 $\sigma=\tau^2\simeq2.618$）

(S2)基本点集合モチーフ

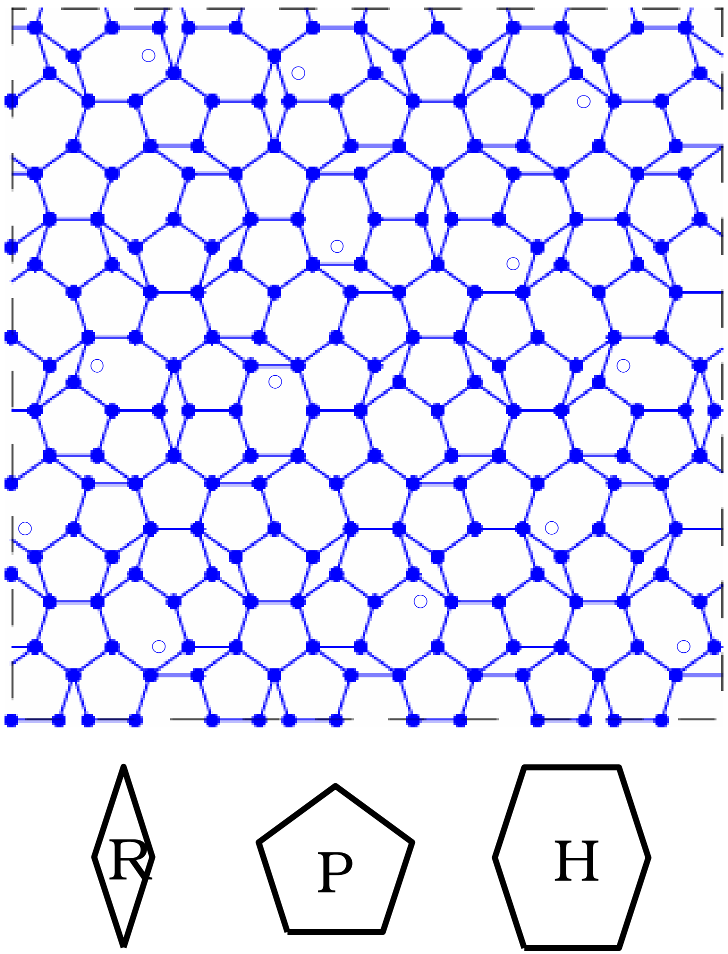
$\boldsymbol{S}$ を全頂点に配置

$\boldsymbol{S}$



(S3)過剰な点を削除

タイリングの作成例

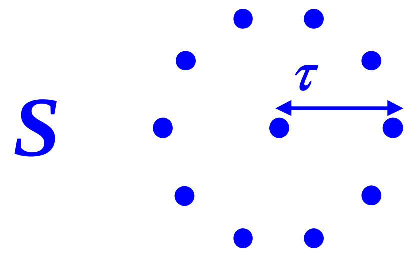


(S1)拡大相似変換

（比率 $\sigma=\tau^2\simeq2.618$）

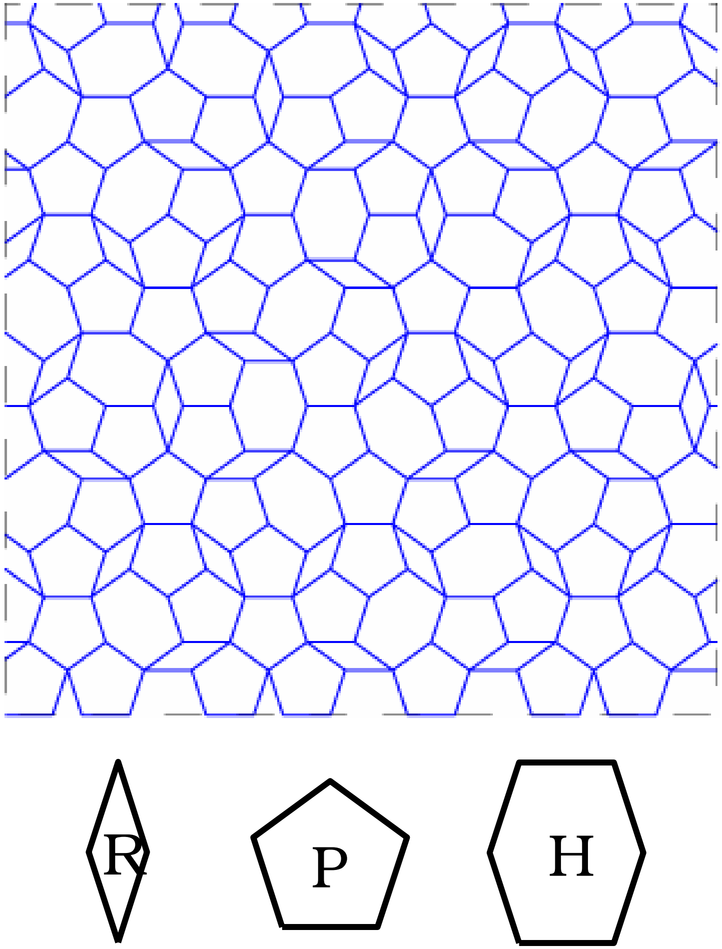
(S2)基本点集合モチーフ

S を全頂点に配置



(S3)過剰な点を削除

タイリングの作成例

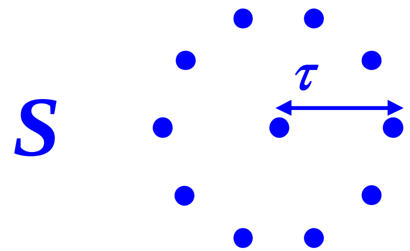


(S1)拡大相似変換

（比率 $\sigma=\tau^2\simeq 2.618$）

(S2)基本点集合モチーフ

$\boldsymbol{S}$ を全頂点に配置

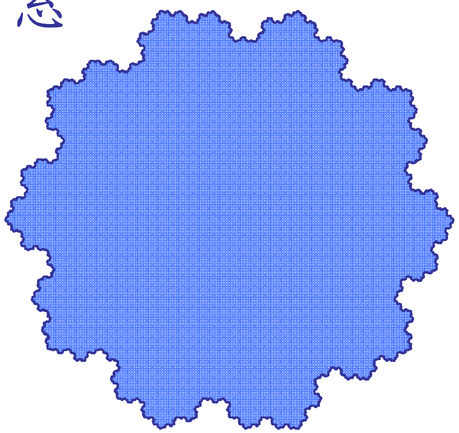


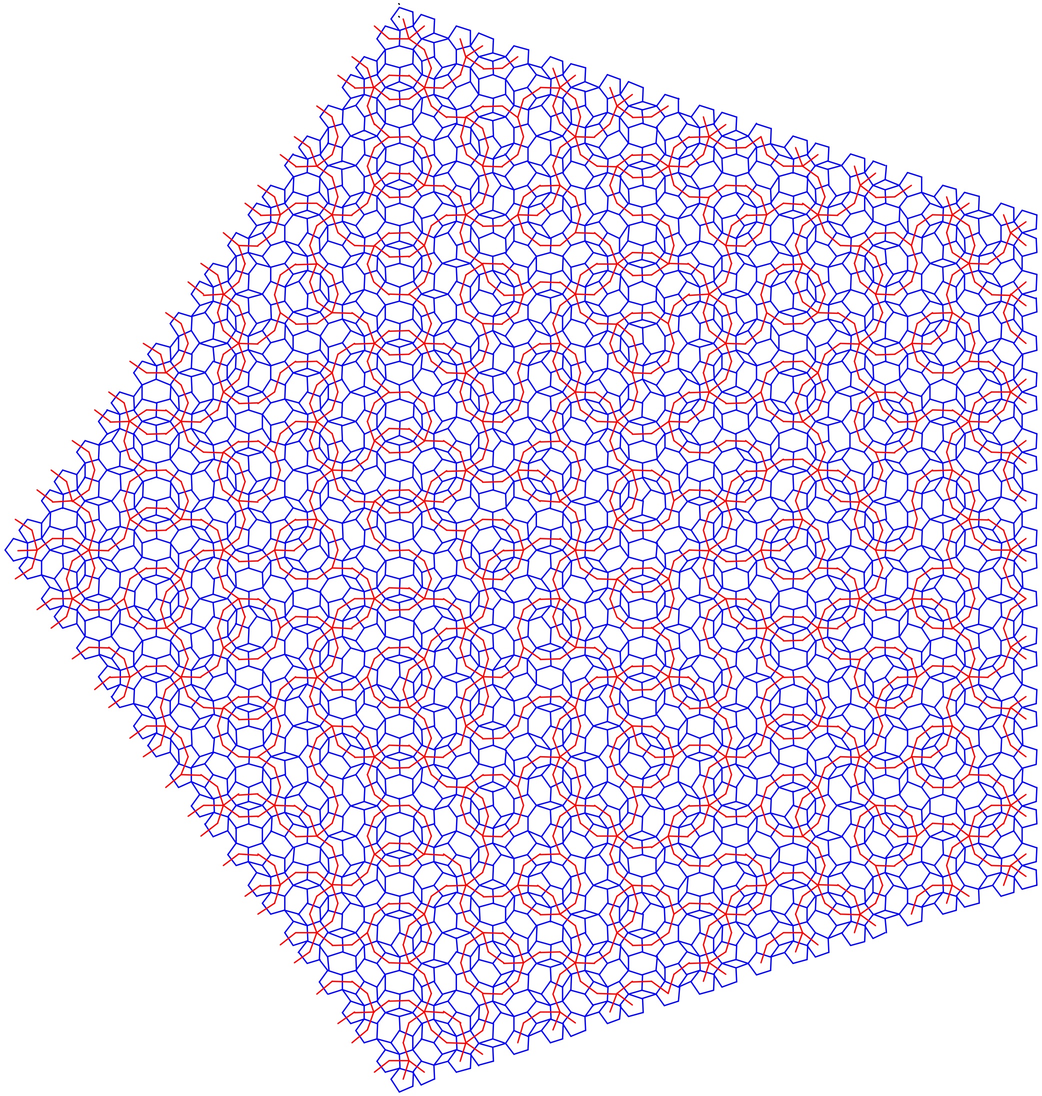
(S3)過剰な点を削除

von Koch 曲線
フラクタル次元

$$\dim(\partial W) = \frac{\ln(3)}{\ln(\tau^2)} \cong 1.1415$$

窓



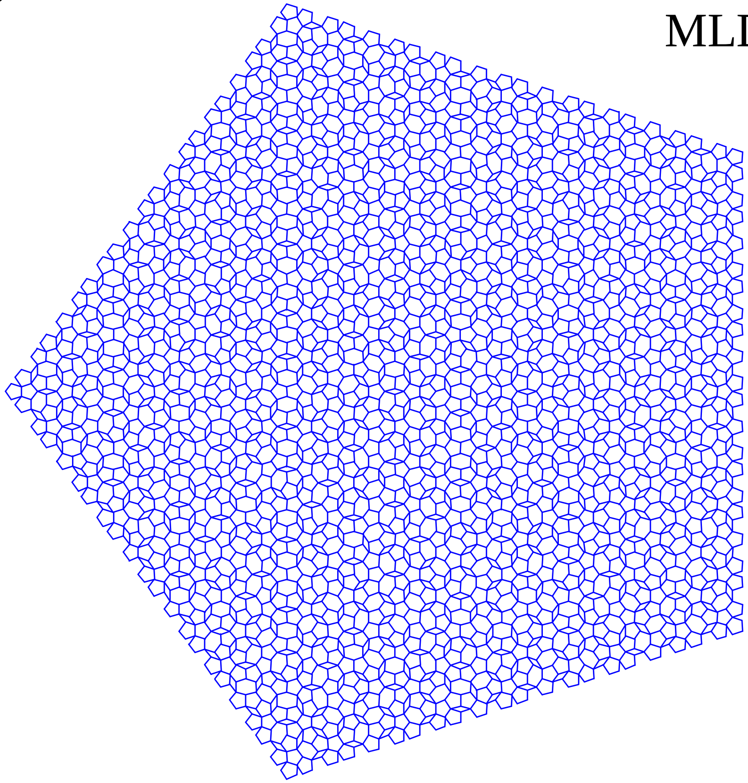


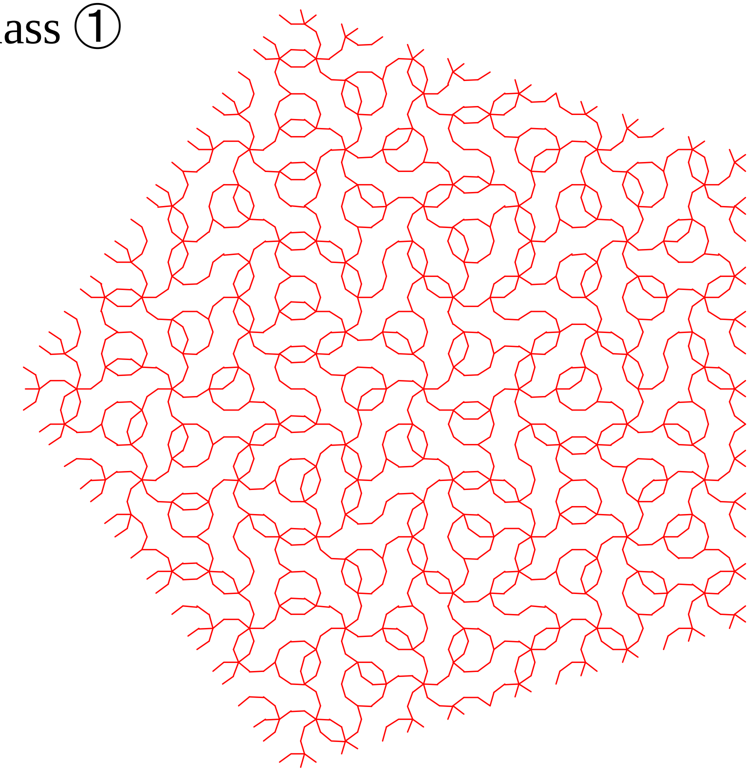
RPHタイリング

N. Fujita, Acta Cryst. A 65, 342 (2009)

3. 準周期タイリングの作成法

MLD class ①





MLD class ②

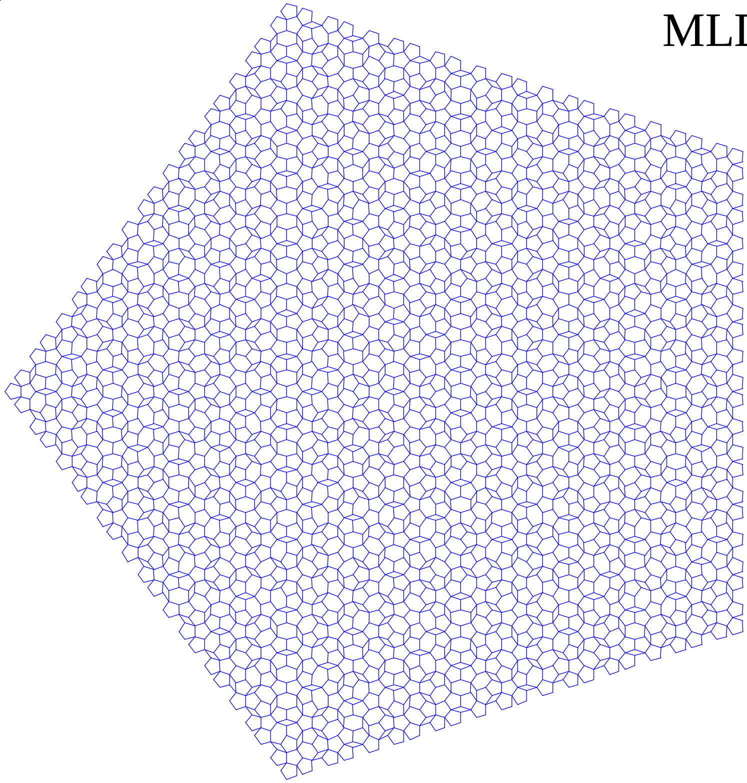
MLD class ③

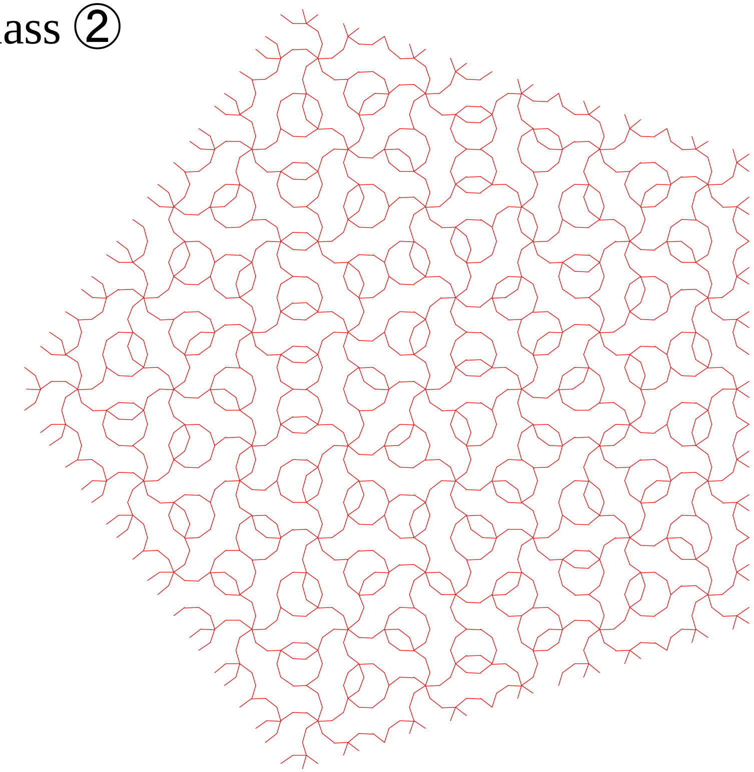
⋮

3. 準周期タイリングの作成法

MLD class ①

MLD class ②





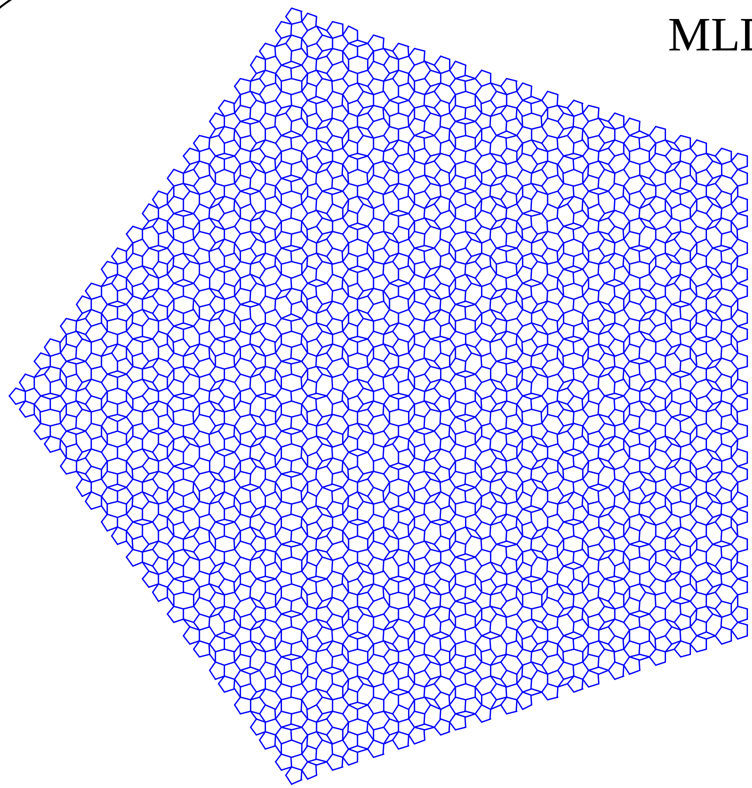
MLD class ③

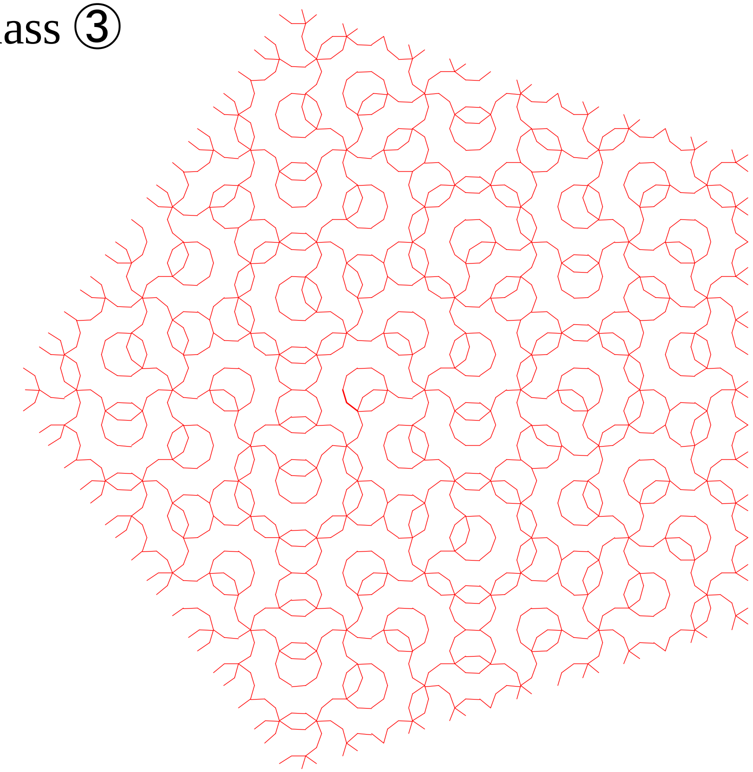
⋮

MLD class ①

MLD class ②

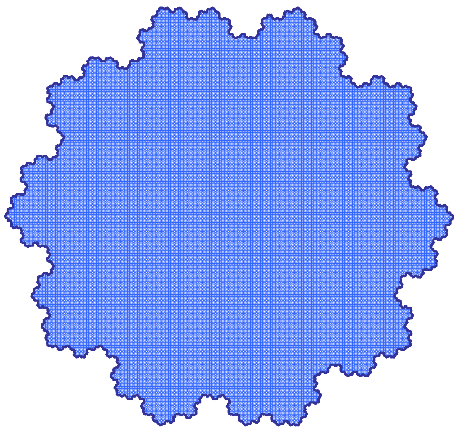
MLD class ③



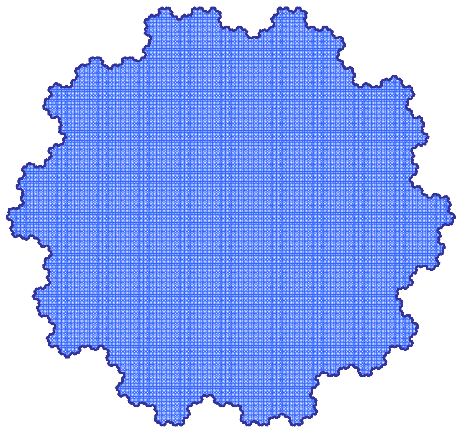


⋮

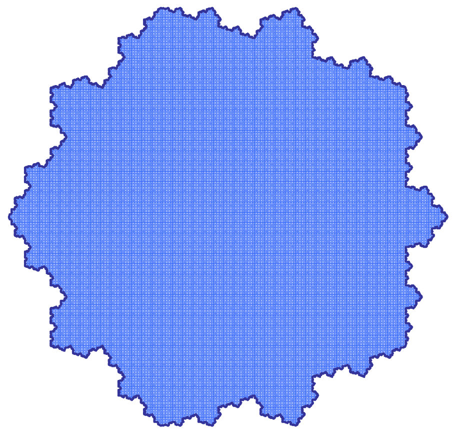
本手法により、消去の自由度を選択することで、多様なタイリングを比較的自由に作成することができるようになった



①

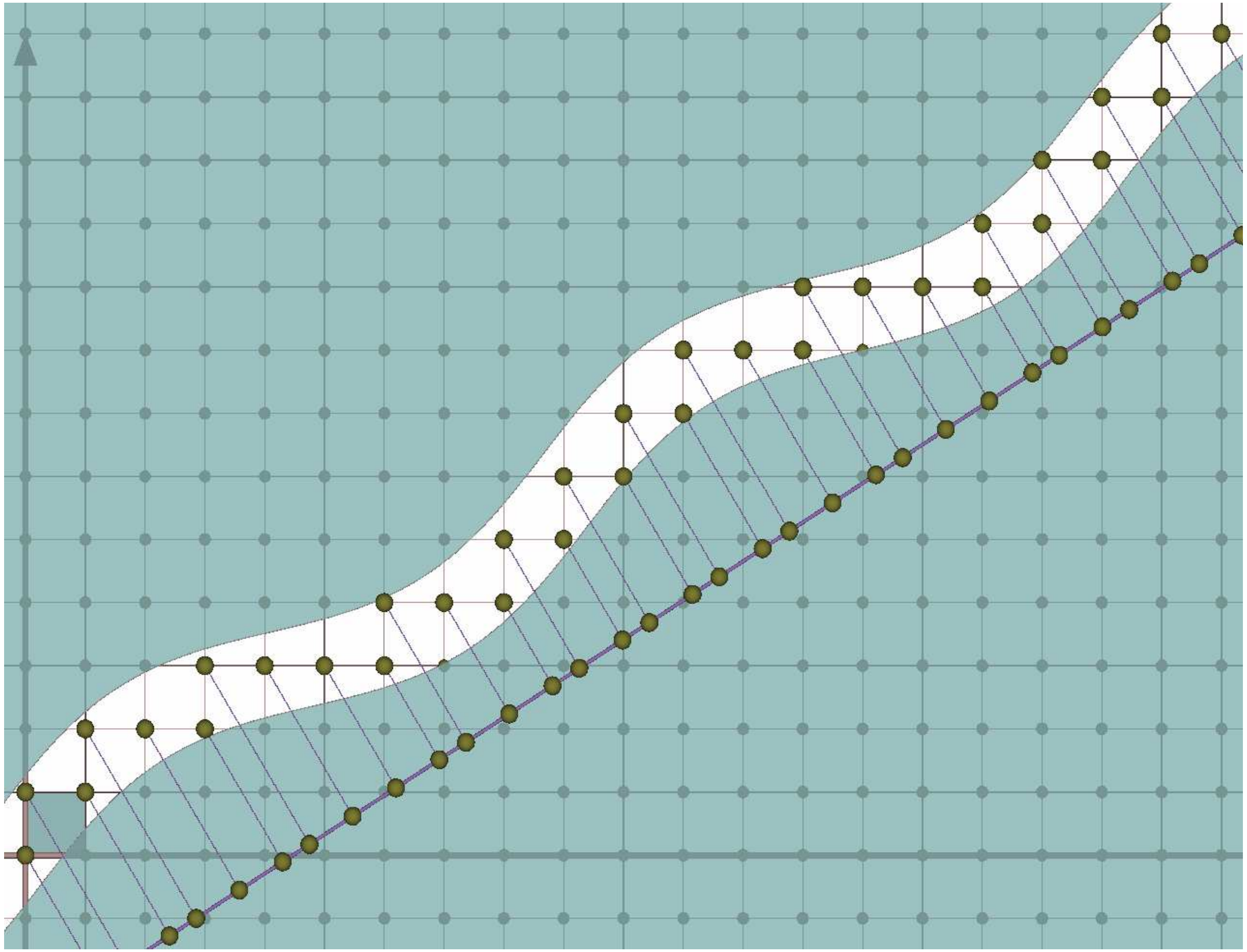


②

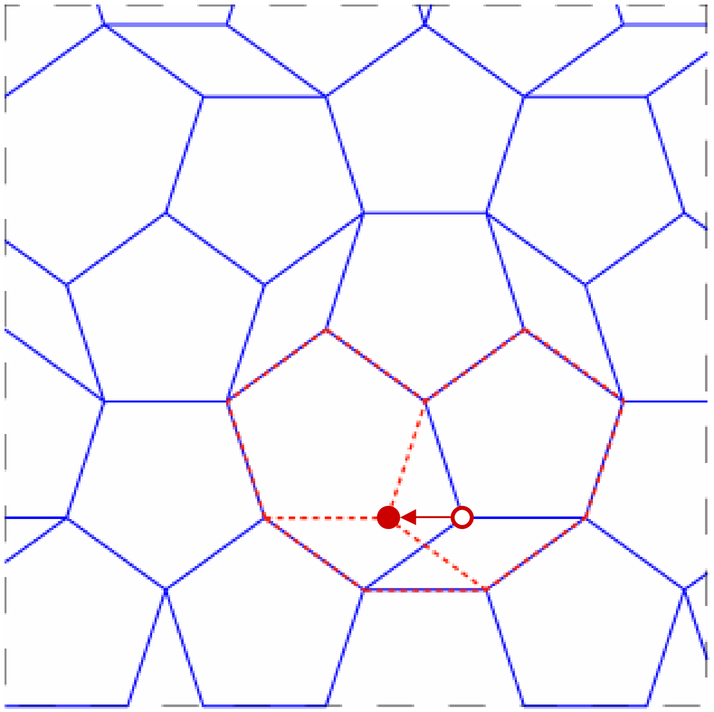


③

フェイゾン揺らぎ



フェイゾンフリップ（Phason flip）



K. Edagawa, K. Suzuki & S. Takeuchi,
Phys. Rev. Lett. 85 (2000) 1674.

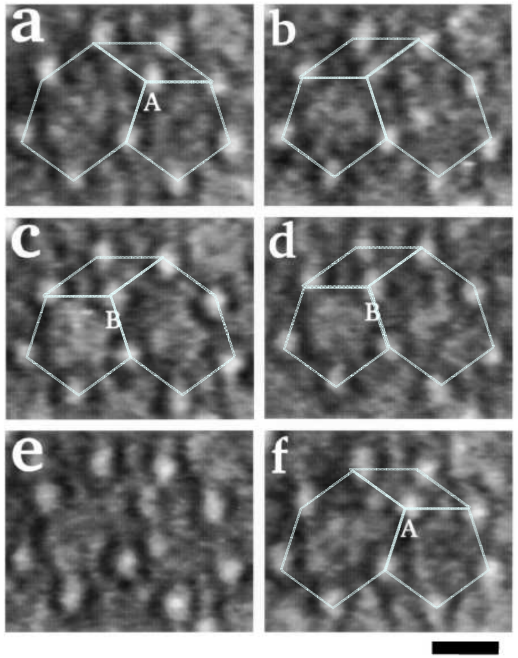
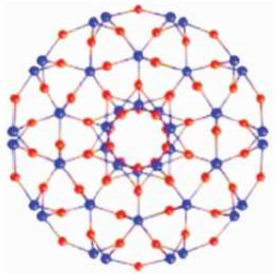
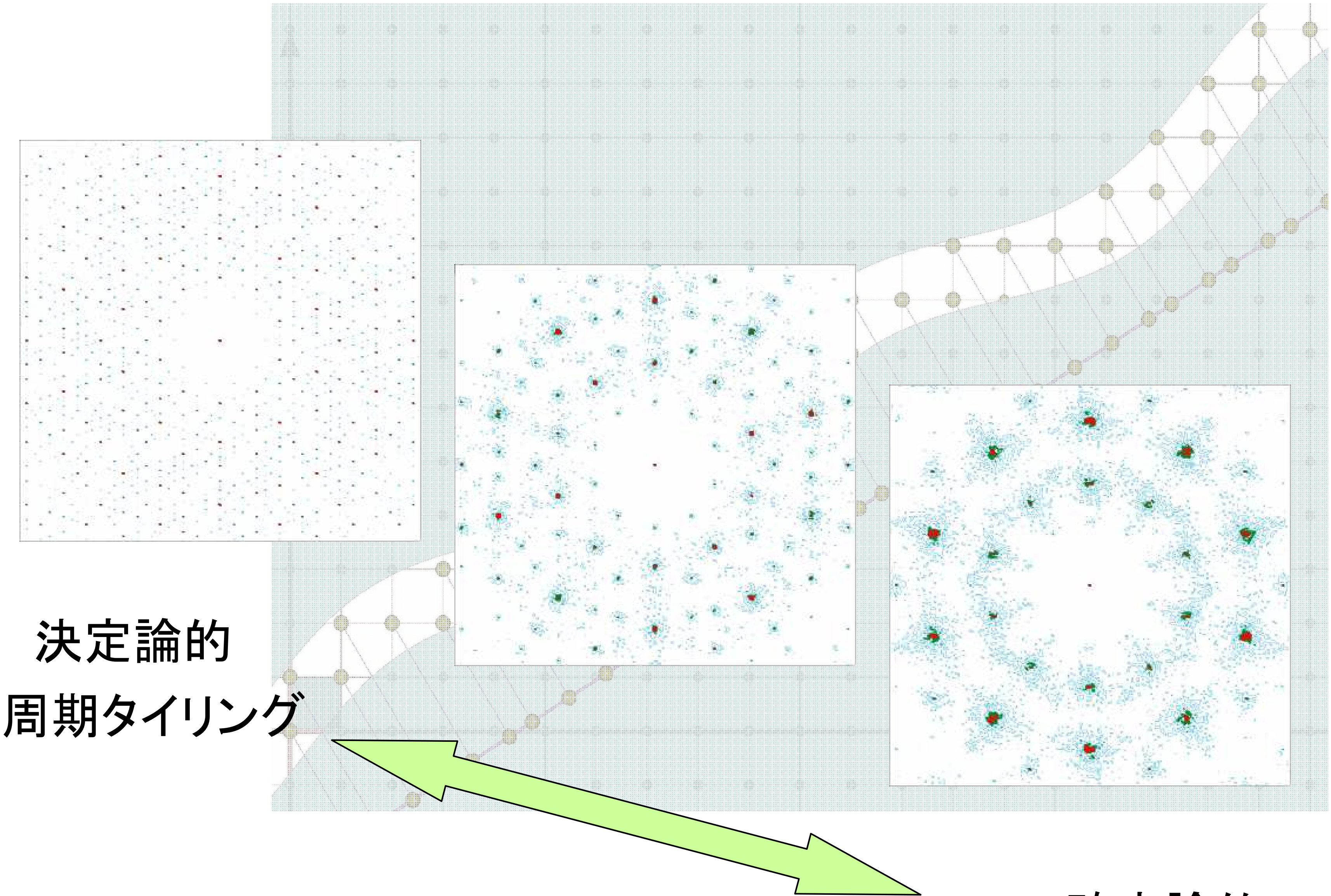


FIG. 2. An example of the change in the HRTEM image observed at 1123 K. Elapsed times for (a)–(f) are 0, 5, 8, 110, 113, and 115 s, respectively. The scale bar indicates 2.0 nm.



十回対称準結晶$Al_{65}Cu_{20}Co_{15}$
電子顕微鏡像（1123K）〜時間変化を追ったもの



決定論的
準周期タイリング

確率論的
ランダムタイリング

おわり

1. 準周期タイリングの幾何学

2. 準周期タイリングの分類法

3. 準周期タイリングの作成法

4. フェイゾン揺らぎ