

準結晶の不思議な構造

東北大金研 平賀賢二

はじめに

金属や半導体などの無機固体の性質や構造を研究している人（固体物理研究者）は、しばしば、周期という規則が絶対的なものとして考えてしまう。それは、ガラス（非晶質体と呼ばれ、原子が無秩序に配列している）などの一部の例外を除いて、固体のほとんどすべてが、結晶、すなわち、単位胞と呼ぶ原子配列の単位が3次元空間を周期的に隙間なく埋めた構造で作られているためである。しかし、この結晶に見られる周期は、自然界に存在する様々な規則の内の1つでしかないことを認識し、そして、無機固体の中でさえも、周期以外の奇麗な規則で作られた構造が存在していることに目を向けねばならない。

1984年、原子の周期配列でできた結晶には存在することができない5回回転対称がアルミニウムとマンガンの金属合金で発見された（Shechtman et al., Phys. Rev. Lett., 53 (1984) 1951）。この発見は、結晶および非晶質体に属さない構造、すなわち、周期以外の規則で原子が配列している新しい構造、の存在を示唆するもので、固体に対する基本的な概念を変えなければならない衝撃的なものでした。イスラエル人と米国人、フランス人の4名によって発見された、この新しい物質は、結晶に存在することができない正20面体の対称性（5回回転対称をもつ）をとることから、正20面体相あるいは正20面体準結晶と呼ばれている。この発見の当初、筆者は、奇怪な相（phase）”怪相20面体”と呼び、紹介したが（バウンダリー、1985年9月号）、その後、正20面体以外の対称性をとる物質も幾つかの合金系で見出されてきた。この新しい物質群は準結晶（quasicrystal）と呼ばれ、現在でも、多くの研究者の興味の対象になっている。

この準結晶の構造は、神秘的な無理数として古くからヨーロッパの人々に崇拜されてきた（すこし大げさですが）”黄金分割（golden mean）”に関連し、それが準結晶の構造を考える上に複雑にからみあっている。この黄金分割は、一度関係すると、思ってもいない所で顔をだす不思議な性質と、また、それに関った人々の心を虜にする不思議な魅力をもっている。本論文では、黄金分割の不思議な性質から入り、現実の準結晶の構造までを、できるだけ分かりやすく説明したいと思う。

司馬遼太郎の小説では頻繁に横道にそれた説明が加えられており、小説の流れとは関係ない、その説明が、司馬遼太郎小説の魅力ともなっている。本論文では、そのような、本文の中に入れられなかった、蛇足的な説明を、”寄り道”として挿入します。お茶でも飲みながら、気楽に読んで頂きたいと思います。

では、さっそく、”寄り道”を入れてみます。

寄り道 1-1: サイエンスとアート

東北大学の図書館のリレー連載・科学百話第一話のなかで大阪大学名誉教授伊達宗行先生（前物理学会会長）が”理科ばなれ”に関する小論の中で非常に興味深い事を述べています。達筆な文章を味わい、内容を正確に受け取ってもらうには、全文を載せるべきであるが、2 頁にわたるものであるため、筆者が最も興味深く受けとめた所を要約することをお許し頂きたい。

「西欧では、科学の進歩がもたらした産業革命までは、芸術（アート）と科学（サイエンス）が一体のもので、アルスと呼ばれ、創造の中核であった。その中から科学が異常なまでに成功を収め、ひとり抜け出して産業革命をもたらし、社会構造に重大な影響を与えた時、アンチテーゼとしてアートが生まれた。アルスは分離され、崩壊したのである。このアルスの崩壊を経験したヨーロッパとは異なり、日本はすでにアルスから分離したサイエンスとアートを別個のものとして受容してきた。それが、現在の日本の”理科ばなれ”を対処ができずにいる一因となっている。

胎児が母体内で、かつて生物が海中から陸に上がった古代の歴史をリフレインするかのよう、アルスの歴史の変化が子供の知能の発展のなかににみられるのではなかろうか。子供の世界では、その発展期においてアートとサイエンスの区別がないアルスの世界があるように印象を受ける。

現在の状況は、アルスを理解する人達を集め、アートとサイエンスの共通の感性を伸ばす教育が強調されるべき時代になっていると思われる。」

この小論を読んで、目からうろこが落ちる感じがしました。レオナルド・ダ・ビンチあるいはアルブレヒト・デューラーにしろ、中世のヨーロッパには科学者であり芸術家である巨人がしばしば出現している。また、現在においてもサイエンスとアートをつなぐ多くの著書を見ることが出来る。それに比較して、日本では、最近”形の科学”が注目されつつあるが、かつてサイエンスがアートと一体であったとの認識は皆無であると言える。

準結晶の研究は、いくらこじつけても”金”にはなるとは言えない。しかし、研究の根底にアルスがある。これが、学生を叱咤する言葉となっている。このシリーズものを通して、アルスを感じて頂ければ幸いです。

1. 黄金比の幾何学

§1-1. 対称

一般の人は、対称という言葉から平等院の建物のような左右対称な形を思い浮かべると思うが、その左右対称な形は、中央に鏡を置いたような見えることから、結晶学では鏡面对称と呼んでいる。

結晶学で出てくる、もう一つシンプルな対称として、回転対称がある。例えば、桜の花をちょっと失敬して、花軸をつまみながら回転してみてください。5 弁の花びらは、360 度を 5 でわった 72 度をまわす度に、同じ形が現れてくる。このような対称性を 5 回回転対称（ここでは”回転”を省略する場合がある）と呼んでいる。同じように、ある点を中心にして、360 度のある整数 n で割った角度 ($360^\circ/n$) で

回転していくと回転前と同じものが現れる文様や形を、その点を中心に n 回回転対称があるといい、そして、回転の軸を n 回回転軸と言う。回転対称の模様の代表例はお祭りの屋台で見られる万華鏡です。子供時代、覗きながらまわしていくと現れるさまざまな模様の不思議な世界に夢中になった経験があると思うが、その模様は、万華鏡に入っている鏡の数によってきめられた回転対称になっている。

自然界では、簡単な模様や形に回転対称が現れている。例えば、最もよく見るものとして植物の花があり、花卉の数によって、3 回対称、5 回対称、6 回対称がある。しかし、ランの花のように鏡面对称はあるが、回転対称のないものも存在する。このように、単体のものは、中心に対して回転してみればすぐに対称性がわかる。動物の形はほとんどが左右対称の鏡面对称で回転対称が少ないが、ヒトデやウニなどの一部に 5 回対称を見ることができる。ヒトデは外形からすぐに 5 回対称がわかるが、ウニもきれいな 5 回対称をとっていることを知っている人は少ないのではないのでしょうか。刺し身を盛った中の小さな板の上にのったウニしか見たことのない人にはわからないと思うが、採り立ての生きたウニの下の部分（口）を割って実（卵巣）をスプーンで食べる時に、きれいな黄色の実が 5 回対称に並んでいるのを見ることができる。また、海岸の波打ち際で拾ったウニの殻をよく調べてみると、針が欠けた後の小さな突起の規則正しい並びに 5 回対称を見ることが出来る。私は、ハワイのホテルの飾り窓に並んだ、直径 20cm ほどの大きな馬ふんウニの殻を見た時に、自然が作りだした繊細な模様感激したのを今でも思いだす。ウニの殻を見たことない人のために、図 I-1 に示しておいた。生きている時にはわからなかった規則正しく並んだ 5 回対称が、ウニの針が欠けた突起からはっきり見ることが出来る。このような精巧な模様の 5 回対称は自然界では他に見ることができない。

人工的な建設物では榎本武陽が設計した五稜郭が 5 回対称の代表例としてあげられる。榎本武陽が留学した時、西洋のお城から学んで設計したといわれる、この五稜郭は、非常にきれいな 5 回対称の外形をとっており、世界に誇れる 5 回対称の建設物と言える。

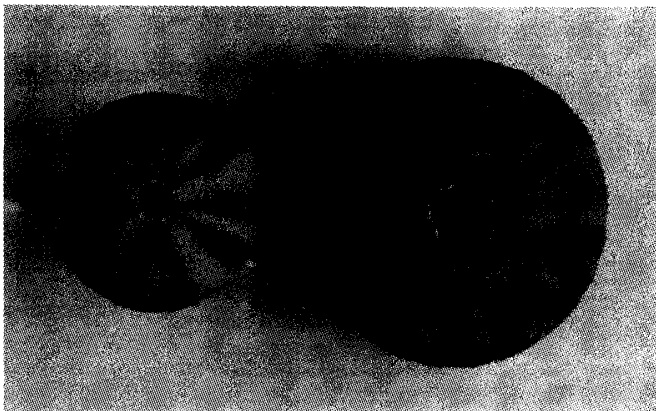


図 I-1 ウニのから

§1-2. 多角形タイル張りとは回転対称

ここでは、小学校の算数で勉強した色々な多角形を調べてみたい。その中心で回転してみると、長方形は 2 回対称、正 3 角形は 3 回対称、正方形は 4 回対称、正 5 角形は 5 回対称、正 6 角形は 6 回対称があることが容易にわかる。しかし、3 角形でも 2 等辺 3 角形になると、鏡面对称のみになってしまう。

次に、平面をある一つの形で埋め尽くした一種のタイル張り（以後タイルングと呼ぶ）では、どんな対称性があるかを見てみる。それは、色々な形の多角形で平面を隙間なくタイルングしてみると、すぐにわかる。図 I-2 を調べて下さい。例えば長方形のタイルングでは色々な所で 2 回対称軸をとることができる。同じように、正方形では 4 回対称、正 3 角形では 3 回対称（頂点の所では 6 回対称）、正 6 角形のタイルングでは 6 回あるいは 3 回対称軸をとることができる。

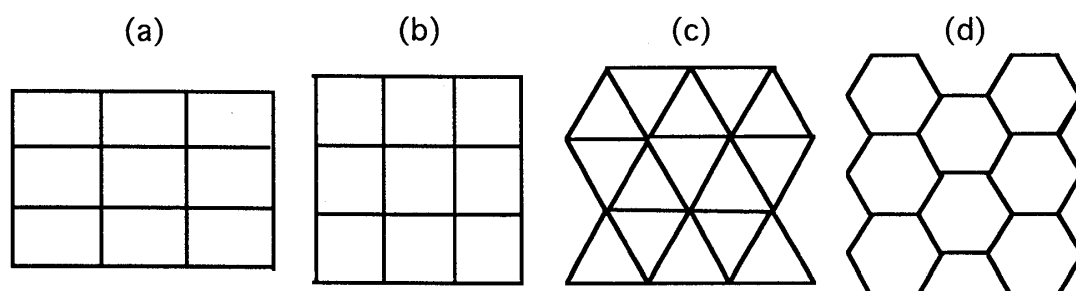


図 I-2 多角形のタイルング。色々な所で回転対称軸がとれる。

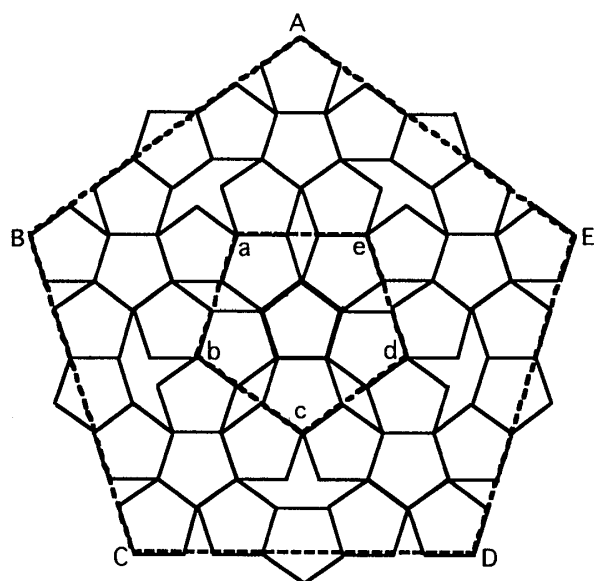
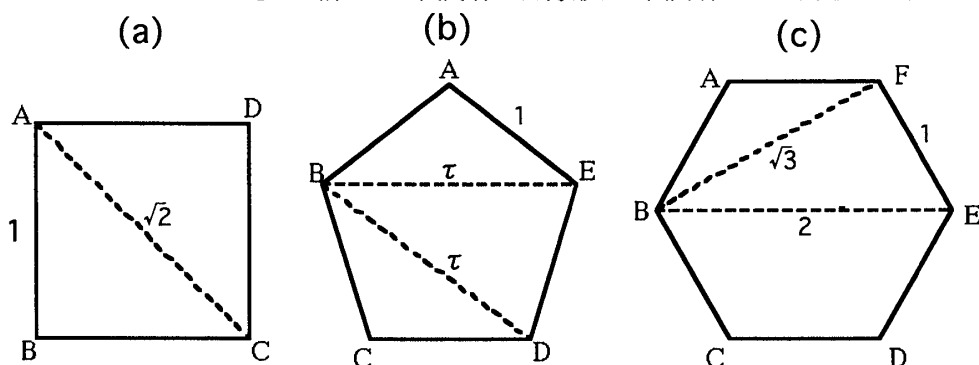


図 I-3 中心に 5 回対称軸をもつ 5 角形タイルング

しかし、他の正多角形と違って、正 5 角形だけは、それだけで平面を埋めようとすると、どうしても隙間ができてしまう。図 I-3 には、中心に 5 回軸のある 1 つの 5 角形タイルングを示した。このタイルングは、正 5 角形 5 枚で一回り大きな正 5 角形 (abcde) が作られ、その大きな 5 角形を 5 つ合わせて、さらに大きな 5 角形 (ABCDE) と、空間を広がっていくタイルングを示している。このタイルングは、中心に 5 回軸があるが、周期性もなく、また隙間がどうしても残ってしまう。結晶は、ある構造単位の多面体（結晶学では単位胞と呼ぶ）が 3 次元空間を周期的に隙間なく埋めた構造をとっている。2 次元のタイルングの議論からわかるように、単位胞が周期的に隙間なく配列した結晶には、方向によってさまざまな回転軸（2,3,4,6 回）が存在するが、5 回回転対称軸は存在し得ないことになる。

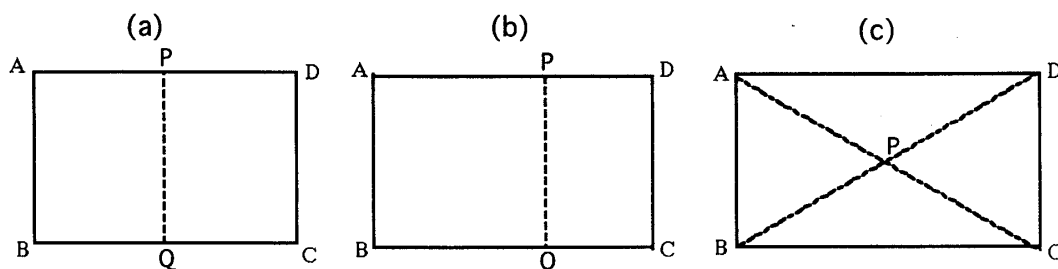
§1-3. 正多角形の中の無理数

周期構造の結晶には存在できないが、自然界でしばしば目にする5回対称には、色々な面白い性質が隠されている。それを述べる前に、4回対称の正方形、6回対称の正6角形から眺めてみよう(図I-4)。



図I-4 正多角形と対角線

きちんとして、なにも面白みのない正方形でも、辺の長さ和对角線の比を考えてみると、そこには $\sqrt{2}$ という無理数(約1.414)が存在する(図I-4(a))。この無理数は、後で述べる”黄金比”に対抗して、”白銀比”と、仰々しい名前と呼ぶことがある。この1と $\sqrt{2}$ の長さをとる長方形(白銀長方形と呼ばれる)は日常よく目にすることができる。例えばA4紙と呼ばれる形が、この長方形となっている(図I-5(a))。この形は、半分に折ることによって、同じ形の一回り小さな白銀長方形が現れる性質をもっている。たとえば、図I-5(a)において、白銀長方形ABCDを半分に折ったできたABQPは、また、白銀長方形になっている。すなわち、半分に折るという動作によってサイズの異なる白銀長方形が現われるという性質をもっている。これは、数学的に考えれば、長い辺($\sqrt{2}$)の半分は $\sqrt{2}/2=1/\sqrt{2}$ になり、短い辺の1は $1/\sqrt{2}$ の $\sqrt{2}$ 倍になっていることわかる。この白銀長方形は、東洋人に好まれる形と言われており、そう見れば、A4紙の形は、なんとなく安定した、それなりに使いやすい形と言えるのではないのでしょうか。



図I-5 正多角形の辺と対角線による長方形

6回対称をとる正6角形の場合はどうでしょうか。この多角形には長さの違う2つの対角線がある。それぞれ、辺の長さの2倍と $\sqrt{3}$ (≈ 1.732)倍になっている(図I-4(c))。この $\sqrt{3}$ の無理数の長方形は(図I-5(c))、ちょっとながほそすぎて、普段目にする形ではない。そのため、1と $\sqrt{3}$ の比には特別な呼び名が使われていない。この長方形は、正3角形のタイリングの中に現れるもので、例えば、対角線を引いて作られる3角形(ABP)は正3角形となっている。

最後に、5 回対称の正 5 角形にはどんな無理数が隠れているのでしょうか。この多角形は頂点から同じ長さの 2 本の対角線が引ける (図 I-4(b))。この対角線の長さは辺の長さに対して $2\cos 36^\circ \approx 1.618$ の無理数倍となっている。この数は昔から西欧の人々に愛されている無理数で、黄金比(golden ratio)と仰々しい名前と呼ばれている。黄金比はギリシャ文字の ϕ あるいは τ で記述されているが、ここでは τ を用いることにする。黄金比の長さをとる 2 辺で作られた長方形は黄金長方形(golden rectangle)と呼ばれている (図 I-5(b))。この長方形は、世の中では、名刺の形がこれに似ている。この黄金長方形から正方形を取り除くと、一回り小さな黄金長方形が残るという性質をもっている。すなわち、ABCD の黄金長方形から ABQP の正方形を取り除くと、PQCD の一回り小さな黄金長方形が残る。この長方形の興味ある性質については後でまた触れたいと思う。

寄り道 I-2 : 黄金比と美

黄金分割および黄金比は、西欧では古代ギリシャ時代から美の根底をなすものとして過剰なほどに崇拜され、建築、彫刻、工芸に広く使われてきた。例えば、古代ギリシャ時代に作られたパルテノン神殿の外形は黄金長方形に基づいており、さらに細部に至まで厳密な黄金比が使われていることがわかっている。また、人体の理想的プロポーションには黄金比が関係しているとの考えから、古代彫刻にはさまざまな所で黄金比が用いられてきた。例えば、美女の代名詞として使われるミロのビーナスでは、おへその位置が背の高さの黄金分割の位置になっており、またその他の所にも多くの黄金比が使われている。

日本では室町時代に黄金比が中国から伝来したらしく、足利義満によって建立された金閣寺に黄金比が使われている。池に面した金閣寺の南側の高さの比が黄金比となっていることが知られている。江戸時代の浮世絵画家、葛飾北斎の「富嶽三十六景・神奈川沖浪裏」の構図には、意図したものかどうかはわからないが、対数らせん (図 I-8) や黄金比の関係が構図に見られることは有名である。

§ I-4. 黄金比と黄金分割

正 5 角形の対角線と辺の長さの比が黄金比と呼ばれる無理数 (約 1.618) であることを述べた。ここでは、黄金比の不思議な性質を述べてみたい。

線分を黄金比になるように分ける仕方を黄金分割 (golden mean) と呼んでいる (黄金分割の作りかたは図 I-7(a)参照)。例えば、線分 AB を C で分けた時に、 AC/CB が黄金比 τ になるような分け方を黄金分割と呼び、それは $AC/CB=AB/AC=\tau$ の関係が成り立つ C 点になっている (図 I-6(a))。黄金比の無理数 τ は、 τ に 1 を加えた値が τ の 2 乗に等しく、 τ から 1 をひいた値が τ の逆数になるという、不思議な性質をもっている。すなわち、 τ は 1.618... ですから、 τ^2 は 2.618... で、 $1/\tau$ は 0.618... となる。この関係から、 τ は $\tau^2=\tau+1$ の 2 次方程式の解の一つであるのがわかる。また、この 2 次方程式は $AC/CB=AB/AC=\tau$ の関係から容易に導かれる。それですから、 τ は $(1+\sqrt{5})/2 \approx 1.618$ という無理数である。図 I-6(b)に示したように、正 5 角形の中には、いろいろな所に黄金比の関係が現れている (正 5 角形の作りかたは図 I-7(c)参照)。すなわち、P, Q 等の点是对角線の黄金分割位置になっている。また、

Q は PC の黄金分割位置となっている。そのため、中心に現れた正 5 角形は外側の大きな 5 角形の $1/\tau^2$ の辺の長さになっている。

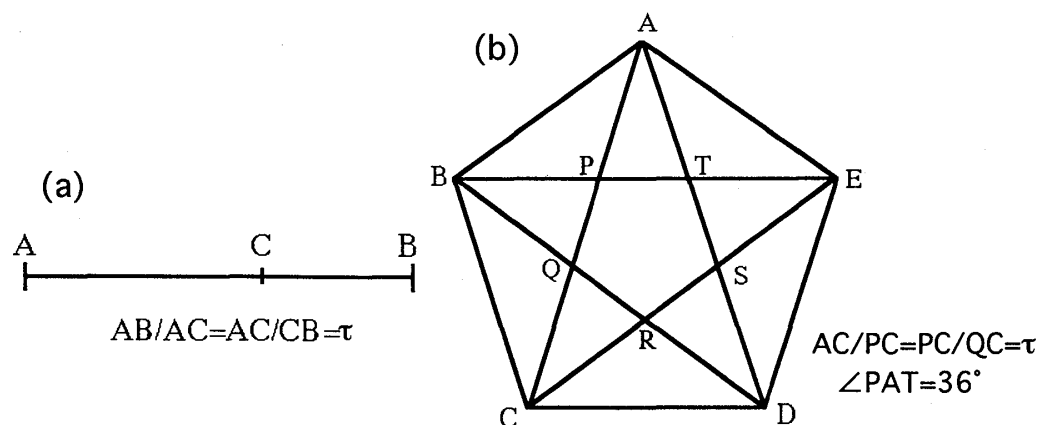


図 I-6 黄金分割(a)と正 5 角形(b)

正 5 角形の対角線で作られる一筆書きの星型は、5 点星 (pentagram) と呼ばれ、人々が星を描くときに使ってきた。この星型をソロモンの星と呼び、2 つの向きの異なる正 3 角形を重ねて作られる 6 角形の星型をダビデ (ソロモンの父) の星とも呼んでいる。この 5 点星は、驚くことに、世界の国旗の 3 割近くにも使われている。このことは、世界の人々が最もきれいな形として認めているのではないのでしょうか。ちなみに、ダビデの星は、イスラエルなどの一部の国旗にしか見ることができない。5 点から 6 点へのわずかな違いでも、複雑すぎて”すっきりした美”を感じられないのではないのでしょうか。また、日本や韓国の国旗に見られる円は、円満な形として日本人には愛されていますが、あまりに単純すぎて美を感じられないのは私だけではないかと思う。この円には有名な無理数 π が関係していることは皆様御承知のところであります。この 5 点星も図のように置いている時は安定していますが、それをひっくり返して見ますと、不安定のみならず、なんとなく不吉な形を感じます。美しさと醜さ、不吉さは、ほんの紙一重と言えるのではないのでしょうか。この 5 点星は、古代ギリシャの数学グループのピタゴラス派のシンボルマークとして使われていたと言われている。黄金比という無理数をはじめて発見したピタゴラスは、神が作った整数に対して悪魔の数の無理数を見出したとして迫害されたというテレビ番組を見たことがあります。事実はわかりませんが、多分間違いのない事と思います。また、日本では平安時代の陰陽師、安倍清明が加持祈祷に用いた五行説のシンボルとして使っております。

”悪魔の数”の無理数も、正方形では $\sqrt{2}$ 、正 5 角形では τ 、正 6 角形では $\sqrt{3}$ 、円では π と、多くの形の中に潜んでいるのは興味深いことです。

寄道 I-3: 定規とコンパスによる黄金分割、黄金長方形、正 5 角形の作図。

A. 黄金分割の作り方 (図 I-7(a)参照)。

1) 線分 AB の B 点から垂直に $AB/2$ の長さの直線 BC を描く。

2) C を中心に半径 BC の円を描き、直線 AC との交点を F とする。

3) A を中心に半径 AF の円を描き、直線 AB との交点を G とする。

G は直線 AB の黄金分割位置になる。

B. 黄金長方形の作り方 (図 I-7(b)参照)。

1) 正方形を描く。

2) AB の中点 F を中心に FC の半径の円を描き、AB の延長線との交点を G とする。

3) G から垂線 $GH=AB$ を描く。

ABGH は黄金長方形になる。

C. 正 5 角形の作り方。

円に接する正 6 角形から、図 I-7(c)のようにして描ける。

D. 幾何の問題 (中学時代を思い出してやってみて下さい)

図 I-6(b)で線分 AB と CR の長さが黄金比になることを証明せよ。

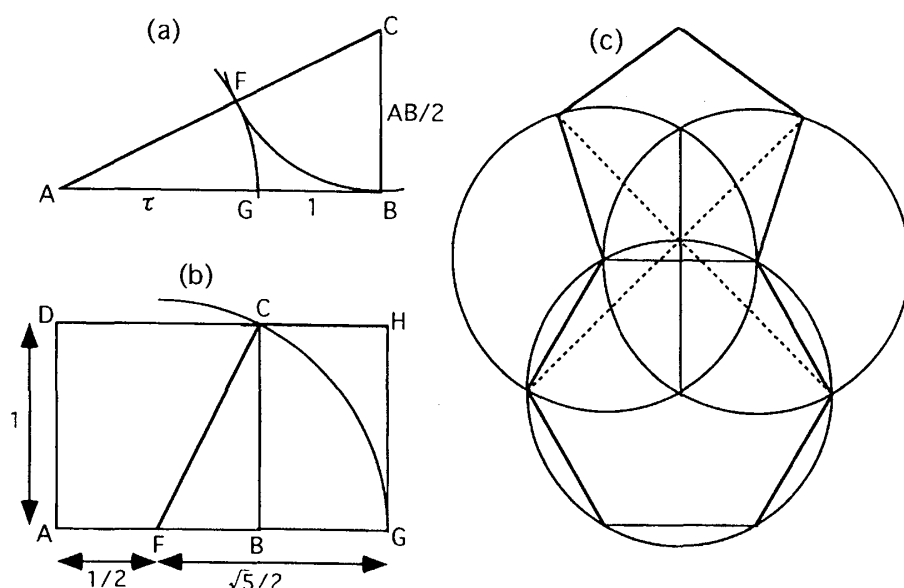


図 I-7 定規とコンパスによる黄金分割(a)、黄金長方形(b)、正 5 角形(c)の作図

§ I-5. 黄金比に関係した多角形

辺の長さが黄金比になっている黄金長方形をまた考えてみる (黄金長方形の作りかたは図 I-7(b)参照)。ちょっと長めの形ではありますが、日常では、名刺の形にこの長方形が似ていることを述べた。この黄金長方形は、黄金比と共に、中世の絵画などの構図の中にしばしば用いられている。この長方形は面白い性質をもっている。例えば、黄金長方形から正方形を取り除くと、一回り小さな (黄金比分の 1) 黄金長方形が現れてくる。このことを、図 I-8 のように繰り返していくと、一点に収斂していく無限の黄金長方形が現れる。また、長方形の長い辺の所に正方形を加えて行くことによって、無限に大きな黄金長

方形が作られていく。この一点に収縮あるいは無限に拡大していく黄金長方形に図 I-8 のように接線を引くと、数学的に大切な対数らせんが現れる。このらせんは、自然界ではオーム貝の巻き貝の形に見られることが知られている。

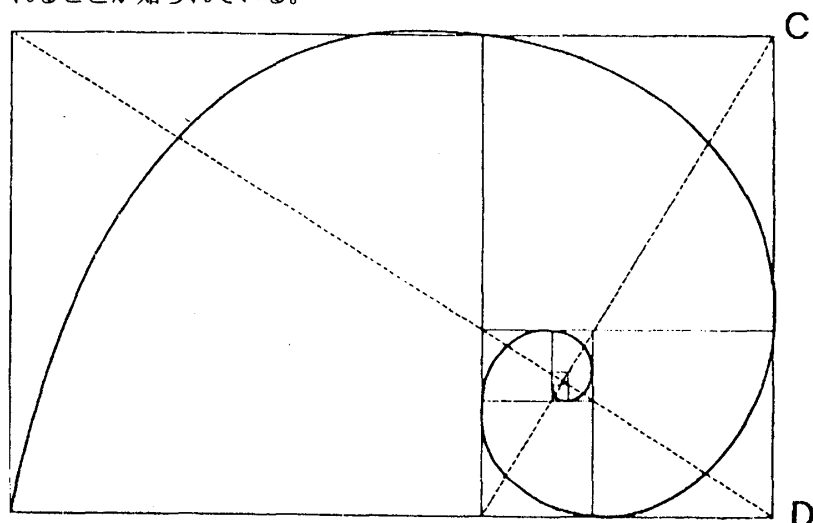


図 I-8 黄金長方形と対数らせん

この黄金長方形あるいは対数らせんが収縮・拡大に向かう性質は何を意味しているのでしょうか。虫眼鏡で拡大した中心近くのらせんあるいは黄金長方形も、遠くからみた外側のそれらも、おおきさは違っていても、同じ形となっている。常に同じ形（自己相似性）で、一点に収縮あるいは空間を無限に広がっていく不思議な性質を持っている。これは、これから段々わかってくると思うが、黄金比の根本にある性質と言える。例えば、図 I-3 の正 5 角形タイリングにおいても、異なるサイズの正 5 角形が作られながら空間を広がっていく規則を見ることができる。

次に、黄金比の長さの辺で作られた 2 等辺 3 角形を見てみよう（黄金 2 等辺 3 角形(golden isosceles triangle)と呼ぶ）。この 2 等辺 3 角形には、底辺が $1/\tau$ 倍の短いものと τ 倍の長いものの 2 種類がある（図 I-9(a)(b)）。正 5 角形に内接する 5 点星の図 I-6(b)の中には、この 2 種類の黄金 2 等辺 3 角形が色々な所に現われている。例えば、3 角形 CAD や PAT は背の高い黄金 2 等辺 3 角形であり、ABE や ATE の 3 角形は背の低い黄金 2 等辺 3 角形になっている。この黄金 2 等辺 3 角形に、長い辺の黄金分割位置 P と頂点を結ぶ線を引きますと、サイズは異なりますが（黄金比分の一の）同じ形の黄金 2 等辺 3 角形が現れてくる（図 I-9(a)(b)）。例えば、図 I-9(b)において、APC は背の低い黄金 2 等辺 3 角形であり、ABP は背の高い黄金 2 等辺 3 角形となっている。すなわち、長い辺の黄金分割位置と頂点を結ぶことを繰り返していくと、黄金比のスケールリングで、いくらでも小さな黄金 2 等辺 3 角形が現れてくる（図 I-9(a)）。また、その逆に黄金 2 等辺 3 角形を付け加えていくと、いくらでも大きな黄金 2 等辺 3 角形が作られ、空間を広がっていく。ここにも黄金比特有の、自己相似性で収縮・拡大していく性質が現れてい。

図 I-9 の(a)および(b)の 3 角形の底辺を突合せると、細い菱形と太い菱形ができます（図 I-9(c)(d)）。この菱形は、後で述べるが、平面を隙間なく埋めるペンローズタイリング（1974 年英国の Penrose によって見出されたタイリング（図 II-4 参照））の基本的菱形として大切なものです。

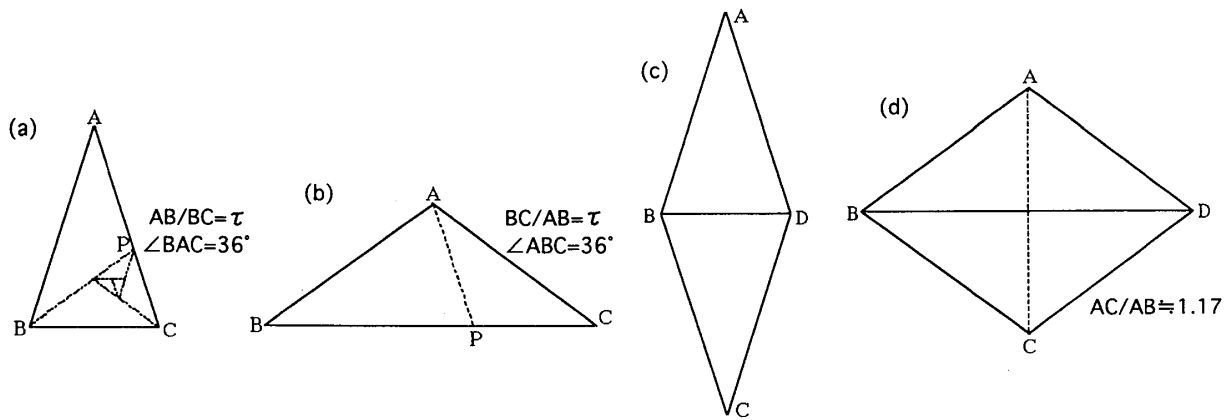


図 I-9 2 種類の黄金 2 等辺 3 角形(a)(b)とそれから作られる菱形(c)(d)

図 I-3 の 5 角形タイリングに現れる隙間を調べてみる。正 5 角形 5 枚で一回り大きな正 5 角形 (abcde) が作られ、その大きな 5 角形を 5 つ合わせて、さらに大きな 5 角形(ABCDE)と、空間を広がっていくタイリングを示している。このような繰り返により、隙間は段々大きくなっていく。その隙間は基本の正 5 角形で一部を埋めることができるが、図 I-3 に示したように、隙間が残ってしまう。この隙間は、図 I-10 に示したように、2 種類の黄金 2 等辺 3 角形で完全に埋めることができる。また、正 5 角形も黄金 2 等辺 3 角形に分割できるので、図 I-3 のタイリングは、2 種類の黄金 2 等辺 3 角形で隙間なく埋めたタイリングとして描き直すことができる。すなわち、2 種類の黄金 2 等辺 3 角形の非周期配列によって平面を隙間なく埋めるタイリングが作られたことになる。このような考察から、後で触れる、有名なペンローズタイリングが見つけれられたものと考えられる(II 章で述べる)。

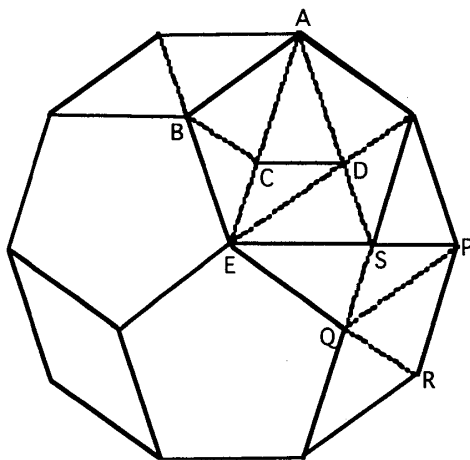


図 I-10 正 5 角形タイリングを埋める黄金 2 等辺 3 角形

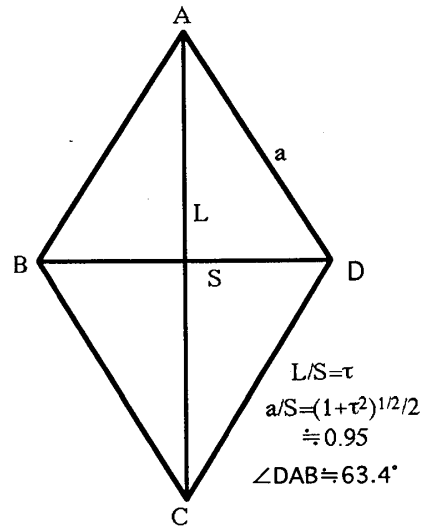


図 I-11 黄金ダイヤ

黄金 2 等辺 3 角形から作られた 2 種類の菱形 (図 I-9(c)(d)) は、辺の長さとお角線の長さが黄金比の関係になっているが、2 つのお角線の長さの比が黄金比をとる菱形も大切な多角形です (図 I-11)。こ

これは、トランプのダイヤの形に似ており、黄金ダイヤ (golden diamond) あるいは黄金菱形 (golden rhombus) と呼ばれている。この黄金ダイヤは、後で述べるが、多面体を作る時に大切な形であり、6枚の黄金ダイヤで作られた平行 6 面体は 3 次元空間を隙間なく埋めるための多角形として知られている (図 I-26, II 章で述べる)。

すなわち、黄金 2 等辺 3 角形から作られた菱形は 2 次元平面を隙間なく埋めるタイリングに、黄金ダイヤは 3 次元空間を隙間なく埋める多面体の面として使われることになる。

ついでに、この黄金ダイヤを二つにわってできる 2 等辺 3 角形も多面体を作る時に大切なものですので触れておきたいと思う。この 3 角形は、側辺の長さが底辺の $(1+\tau)^{1/2}/2 \approx 0.95$ 倍となっており、正 3 角形からわずかにつぶれている。3 角形 ABD を眺めて下さい。一見、正 3 角形と間違えるほど似ている。そのため、ここでは、この 3 角形を黄金正 3 角形と呼ぶことにする。

寄り道 I-4: 黄金比は”数学のなかの民話”である。

山本幸一氏の「フィボナッチ数列 (§ II 章で述べる) や黄金数 (黄金比) は数学のなかの民話のようなものである」との表現に対して、筑波大学の小川泰先生は、次のようなことを述べている (かたちの科学、朝倉書店、1987, p72)。

”フィボナッチ数列や黄金数は、美しい法則性に満ちており、だれでもちょっとこれらと戯れてみれば、自分でなんらかの関係に気づき、発見の喜びと美しさに魅せられるであろう。

しかしそれらは、すでにどこかのだれかが気づいており、真の発見者を突きとめるのが不可能である、という意味でも’民話’という表現はいいえて妙である。”

寄り道 I-5: 対数らせん

隣り合う曲線の距離が対数関数的に広がっていくらせんを対数らせんと呼ぶ。このらせんは、2つの弧が相似形 (大きさは異なるが形は同じ) の唯一のらせんである。らせんは自然界の成長と発展の現象のなかにミクロな世界から宇宙規模の世界にまで広く存在し、そして、対数らせんは成長の過程を表わす理想的なものとしてされている。

§ I-6. 正多面体

今まで、平面的 (2 次元) な形の多角形を見てきたが、ここでは、立体的 (3 次元) へと進み、多面体の性質を考えてみたい。

まず、同一の面で作られ、頂点では同数の面が合わさる、との条件をもつ多面体は、5 種類が存在し、プラトンの正多面体と呼ばれている (図 I-12)。このうち、正 4 面体は独立だが、正 6 面体と正 8 面体、正 12 面体と正 20 面体は、それぞれ兄弟の関係にある。例えば、正 6 面体の面 (正方形) の中心を結ぶと正 8 面体が現れてくる。同様に、正 8 面体の面の中心を結ぶと正 6 面体ができる。同じ関係が、正 12 面体と正 20 面体の間にも存在する。すなわち、正 6 面体と正 8 面体は同じ対称性 (回転軸の方向が同じ)、正 12 面体と正 20 面体も同じ対称性ということになり、対称性で分類すると正多面体は 3

種類だけと言える。

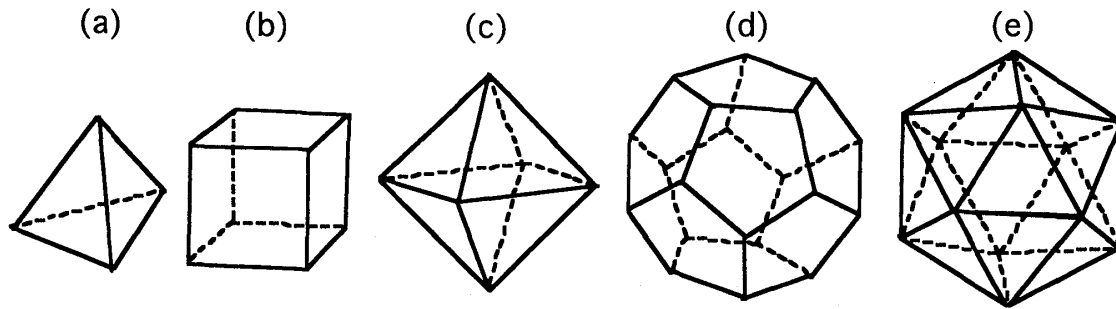


図 I-12 プラトンの正多面体

ここで、5 回対称をもつ正 20 面体の対称を調べてみたい。正 20 面体には、中心と頂点を結ぶ方向に 5 回回転対称軸が存在し、中心と面の中心および辺の中心を結ぶ方向には、それぞれ、3 回および 2 回対称軸が存在する。すなわち、正 20 面体には 5 本の 5 回、10 本の 3 回、15 本の 2 回対称軸が存在し、正多面体の中では最も球に近い多面体である。図 I-13 に 2 回、3 回、5 回軸から眺めた正 20 面体を示したが、容易に回転対称がわかると思う。そして、2 回、3 回、5 回軸相互の関係は、後の方になるが、図 I-17(a)に示してある。図 I-17(a)に示した、2 回軸 (2Fa) と 5 回軸(5F), 5 回軸(5F)と 3 回軸(3F), 3 回軸(3F)と 2 回軸(2Fb)の角度は、それぞれ、31.71, 37.37, 20.92 度となっている。このように、2 回、3 回、5 回軸をもち、それらの軸の関係 (角度) が正 20 面体のそれと同じものを、正 20 面体対称と呼ぶ。兄弟関係の正 12 面体も正 20 面体対称となる。

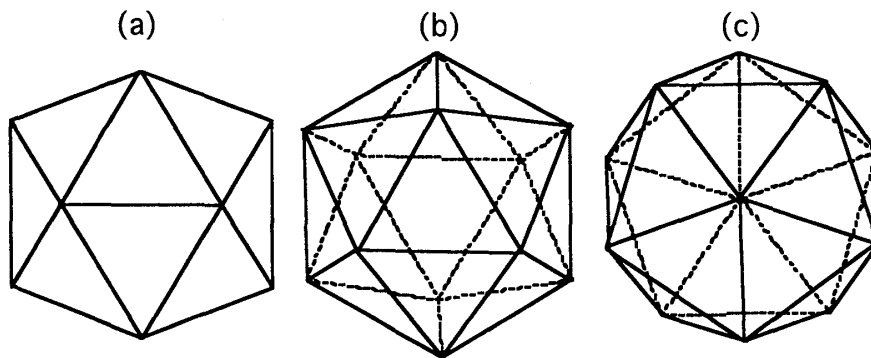


図 I-13 2 回、3 回、5 回対称軸から眺めた正 20 面体

§ I-7. 剛体球の積み重ねと正多面体

多面体は結晶の中のローカルな原子配列を理解する上で助けになる。

金属合金の構造の多くは、原子を堅い球として、それを密に詰めた構造で理解できる。その様な構造を最密充填構造と呼び、金や銅に見られる面心立方構造や亜鉛やマグネシウムの最密六方構造がその代表である。その構造は、4 つの球が接してできた 4 面体配列 (球の中心をむすぶと正 4 面体ができる) と、6 つの球の 8 面体配列 (球の中心を結ぶと正 8 面体ができる) で構成されている (図 I-14(a)(b))。

例えば、図 I-15 の面心立方構造の単位胞（一般には 4 つの原子を含む面心立方を単位胞にとるが、最小の単位胞は原子 1 つを含む平行 6 面体である）の平行 6 面体は、2 つの正 4 面体と 1 つの正 8 面体によってできている。すなわち、面心立方の構造は、正 6 面体とその倍の数の正 4 面体によって隙間なく埋めた構造とすることができる。金属合金などでは、この 4 面体、8 面体の原子配列の中心の隙間に原子半径の小さな原子などが入り込み、4 面体、8 面体格子間位置として重要となっている。



図 I-14 球の充填による正 4 面体配列(a)、正 8 面体配列(b)と正 20 面体配列(c)

次に、球の充填配列で正 20 面体を考えてみたい。12 個の球をお互いに接して作ると、正 20 面体配列ができる（図 I-14(c)）。この 20 面体配列の中心には、同じ大きさの球は入れないが、約 10% ほど小さな半径の球を、まわりの 12 個の球のすべてに接するようにして、置くことができる（図 I-14(c)）。このことは、正 20 面体の頂点と中心の距離が、辺の長さの $(1 + \tau^2)^{1/2} / 2 \approx 0.95$ 倍の短い距離であることによる（図 I-16 参照）。すなわち、正 20 面体配列は、12 個の球とわずかに小さな 1 つの球の最密充填構造と言える。このようにして、原子半径の異なる原子で作られた合金などでは、正 20 面体配列が最密充填構造として存在することが考えられる。実際、4 面体および 8 面体配列と共に、20 面体配列は、非晶質体のローカルな原子配列を理解する上で大切な構造単位として知られている。また、多くの結晶相にも、構造単位として 20 面体原子配列の存在が見出されている。

寄り道 I-6：球による構造モデルの構築

図 I-14 のような、球を用いて構造モデルを作る場合、ハップウステロールが安くて便利である。DIY の店屋で種々のサイズが容易に手に入る。色付けは、竹串に刺してポスターカラーに漬けて、乾かすことによってでき、ボールの接着には乾くと透明になる速乾性の木工ボンドが便利です。

§ I-8. 正 20 面体および正 12 面体と黄金比

正 20 面体には、正 5 角形と同じように、色々な所に黄金比の関係が隠れている。黄金長方形の真ん中に切り込みをいれて、3 枚をそれぞれ垂直に合わせる。そして、その長方形の頂点を結ぶと正 20 面体ができる（図 I-16(a)）。すなわち、正 20 面体の対角線（2 種類の内の短い方）と辺の長さは黄金比の関

係になっている。一方、長い対角線は正 20 面体の中心を通る対角線で、その長さは、黄金長方形の対角線に対応するので、長さは $(1+\tau^2)^{1/2}/2 \approx 1.90$ になり、その結果、正 20 面体の中心と頂点までの距離 (1.90 の半分の 0.95) は辺の長さの 5 % 程小さくなる (図 I-16(b))。また、図 I-16(b)の黄金長方形の中の三角形 ABC は、先に述べた、黄金ダイヤを 2 つに分けてできる黄金正 3 角形になっている。前に述べたように、長方形の中心を結んで出来る 3 角形 ABC が正 3 角形になるのは、正 6 角形の対角線と辺の長さでできた $1:\sqrt{3}$ の長方形 (図 I-5(c)) です、それから、どのくらいつぶれているか見当がつくと思う。

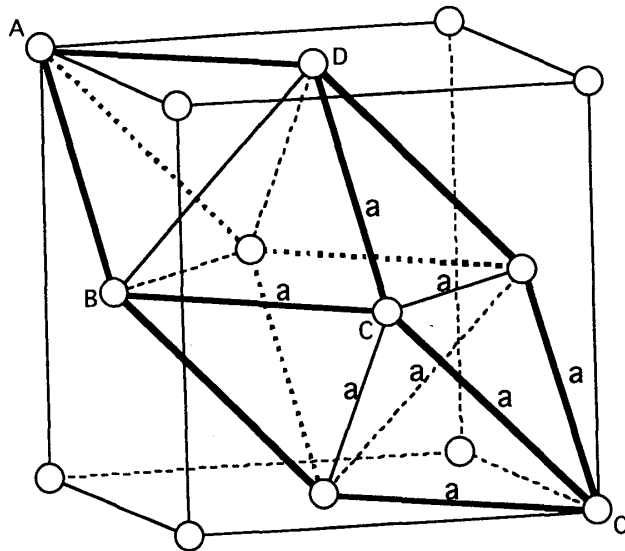


図 I-15 面心立方構造と平行 6 面体単位胞

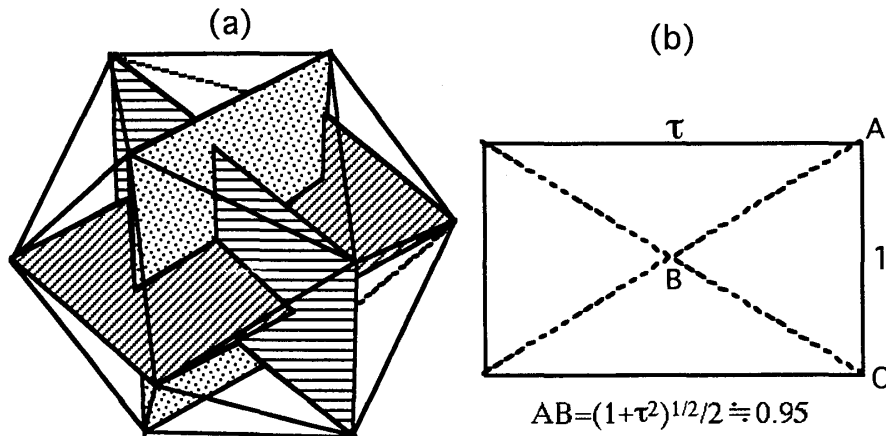


図 I-16 黄金長方形 3 枚でできた正 20 面体(a)と黄金長方形(b)

正 20 面体は、辺を接して、立方体に内接して置くことができる (図 I-17(a))。その時、立方体の辺に平行な方向 ($\langle 100 \rangle$ 方向) に 2 回回転軸、立方体の中心 (体心) を通る対角線方向 ($\langle 111 \rangle$ 方向) に 3 回回転軸が対応する (図 I-17(a))。それを 2 回軸に添って投影した図 I-17(b)において、黄金比の関係をはっきり見ることができる。また、その図から、長方形 ABCD は黄金長方形であることも容易にわかる。

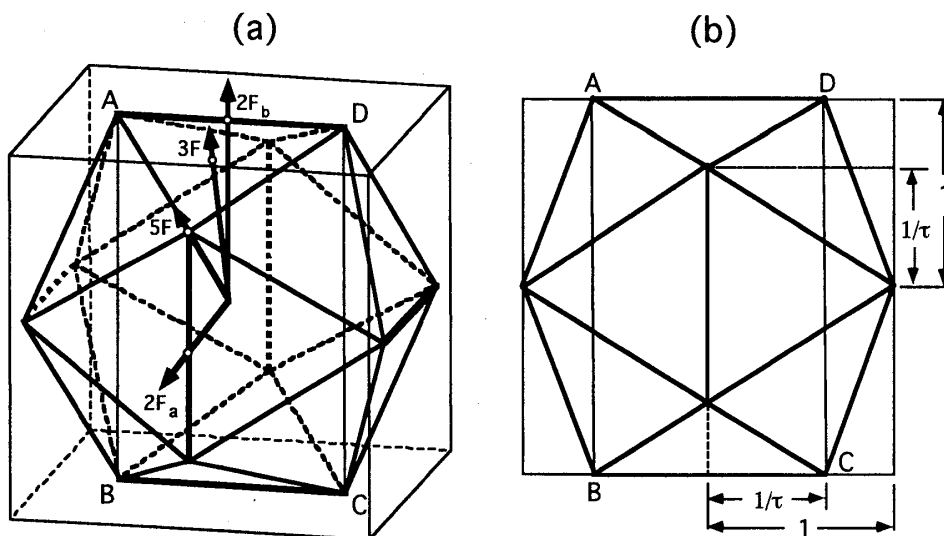


図 I-17 立方体に内接する正 20 面体(a)とその投影図(b)。

正 5 角形を合わせていくと一回り大きな正 5 角形（辺の長さが τ^2 倍）が形成するが（図 I-3 参照）、同じように、辺を合わせて正 20 面体をつないでいくと、12 個の正 20 面体で一回り大きな正 20 面体ができる（図 I-18）。この大きな正 20 面体は、もとの正 20 面体の τ^2 倍の長さの辺をもっている。ちなみに、こうして作られた正 20 面体の中心には、正 20 面体の頂点を共有しながら、一回り小さな（辺の長さが $1/\tau$ ）20 面体を置くことができる。

正 20 面体の兄弟の関係にある正 12 面体の中にも色々な所に黄金比の関係が隠れている。例えば、正 12 面体を内接する立方体 ABCDEFGH（正 12 面体の 6 本の辺が立方体の面に接する）と、正 12 面体内に内接する立方体 abcdefgh（正 12 面体の 8 個の頂点を結んで作られる）を作ることができるが、それらの辺の長さの関係は丁度黄金比になっている（図 I-19(a)）。これは大切ですので、頭の中に入れておいて下さい。この黄金比の関係は 2 回軸から投影した正 12 面体（図 I-19(b)）から容易にわかる。

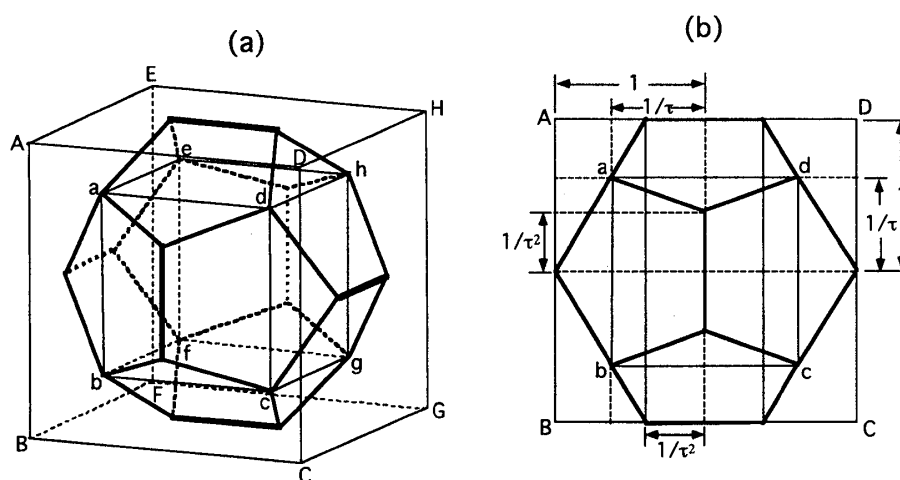


図 I-19 立方体に内接する正 12 面体(a)とその投影図(b)

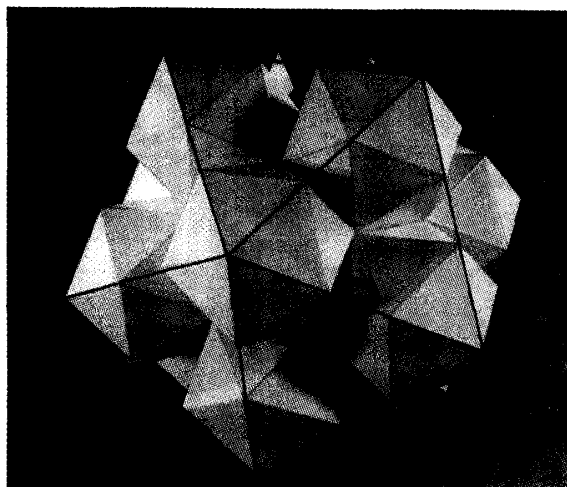


図 I-18 12 個の正 20 面体による正 20 面体配列

§ I-9. 正 20 面体対称の多面体

正 20 面体と同じ対称を有する多面体は多数ある。例えば、正 20 面体および正 12 面体を基本にして、頂点と中心を結ぶ線に垂直な面ですべての頂点を均等に切っていくと、正 20 面体対称を保ったまま色々な多面体が現れてくる。図 I-20(c)-(g)に、そうやって作られる幾つかの興味ある多面体を示した。これらの多面体は、正 20 面体および正 12 面体の頂点を切ることによって作られることから、切頭 20 面体とか切頭 12 面体など、物騒な名前が付けられている。”頭を切る”ではあまりにも物騒なので、切頂 20 面体あるいは切頂 12 面体と呼んでいる人もいる。英語では、Truncated icosahedron あるいは Truncated dodecahedron になる。

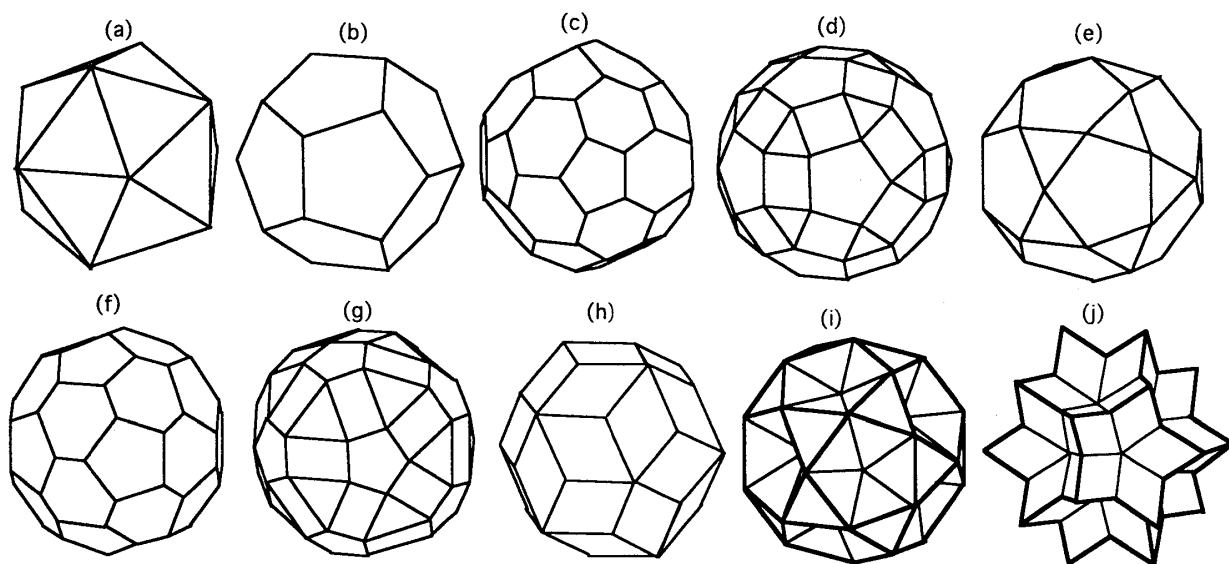


図 I-20 正 20 面体対称の多面体

頭を切ることによって、より多くの面が現れ、それによって、より球に近い形になっている。その結果、例えば、(c)の多面体はサッカーボールを作る時の面に利用されている。

図 I-20(c)-(e)は、正多角形を面とするシンプルな多面体ですが、黄金比の関係を重視すれば、(f),(g)の方がより正 20 面体対称の多面体として大切なものと言える。(f)に見られる歪んだ 6 角形および(g)の多面体の中の長方形は、正 20 面体の頭を切る高さを変えることによって色々に変形するが、ここでは黄金比を念頭に置いて切られている。そのため、(f)の多面体の 6 角形は 2 種類の辺の長さの比が黄金比になっている黄金 6 角形で、また、(g)の長方形は黄金長方形である。

前章で、正 20 面体 12 個の正 20 面体配列の中心に、頂点を共有して、黄金比分の一の小さな正 20 面体を置くことができることを述べた。図 I-20 の正 20 面体対称の多面体の多くは、同じように、12 個合わせて、正 20 面体配列を作ることができる。その時、中心にどんな多面体が頂点共有でおさまるか考えてみて下さい。考えても、そう簡単にわかるものではありません。実際、正 20 面体配列を作ってみるとわかるが、(b)の正 12 面体の正 20 面体配列の中心に(e)が、(d)の多面体の正 20 面体配列に(f)の多面体が、(c)の多面体の正 20 面体配列に(g)の多面体が、頂点あるいは面を共有して収まる、関係になっている。

以上は、正 20 面体および正 12 面体を基本にして頭を切ることによって作られた多面体でしたが、その他の正 20 面体対称の多面体が図 20(h)-(j)に示してある。(h)の多面体は黄金ダイヤの面を 30 枚合わせて作られた有名な多面体で菱形 30 面体と呼ばれている。その他の二つは、凹面をもつ多面体です。(j)は黄金ダイヤを 60 枚合わせて作られたもので、5 枚の黄金ダイヤ(5 弁の花に見える)が 12 面体的に並んでいることから、花形 12 面体と呼んでいる。(i)は、(e)の多面体と似ているが、5 回軸の所に凹面がある。この多面体の 3 回軸の所の 3 角形は正 3 角形ですが、5 回軸の周りの凹面にある 5 枚の 3 角形は、黄金ダイヤを半分にした、黄金正 3 角形になっている。また、(i)の多面体は(j)の多面体の出っ張った頂点を切るによっても作ることが出来る。

§ I-10. 黄金正 3 角形の多面体

正 20 面体を違う観点から調べてみると、20 個の 4 面体に分割できることがわかる(図 I-21)。その時の 4 面体は、辺の長さ a の正 3 角形 1 枚と、 a の長さの底辺と a' の長さの 2 辺で作られた 2 等辺 3 角形 3 枚、によって作られている。 a は正 20 面体の辺の長さで、 a' は正 20 面体の中心と頂点の距離に対応するので、 a' は a の $(1+\tau^2)^{1/2}/2 \approx 0.95$ 倍の関係にある。この 3 角形は、前の章で述べた黄金正 3 角形に対応する。すなわち、正 20 面体を作っている 4 面体は、1 枚の正 3 角形と 3 枚の黄金正 3 角形で作られており、正 4 面体に比べて、わずかにつぶれた 4 面体となっている(図 I-22(a))。この 4 面体をつぶれた 4 面体と呼ぶにはあまりにひどいので、ここでは“黄金 4 面体”という、大層の名前で呼ぶことにする。さらに、正 3 角形 2 枚と黄金正 3 角形 6 枚で作られた 8 面体(図 I-22(b))を“黄金 8 面体”と呼ぶことにする。

黄金 4 面体 2 つと黄金 8 面体 1 つを合わせると、菱形 6 面体ができる(図 I-22(c))。この 6 面体は、黄金ダイヤを面とする 6 面体となり、鋭角という意味の Acute を用いて、アキュート黄金 6 面体と呼ばれている。この 6 面体は、面心立方構造の単位胞(図 I-15)とよく似ているが、その場合は、正 4 面体と正 8 面体でできているために、菱形の面が正 3 角形を 2 枚合わせた形になっている。

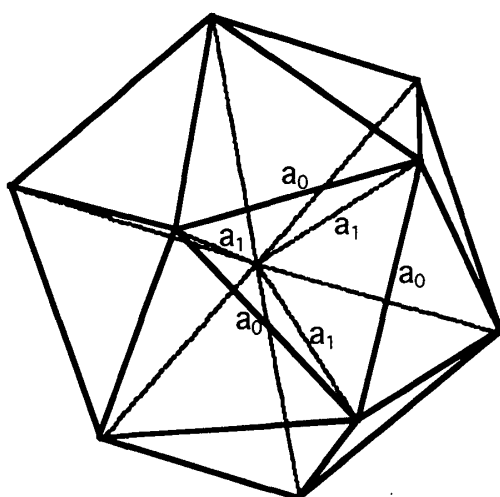


図 I-21 正 20 面体を作っている 4 面体

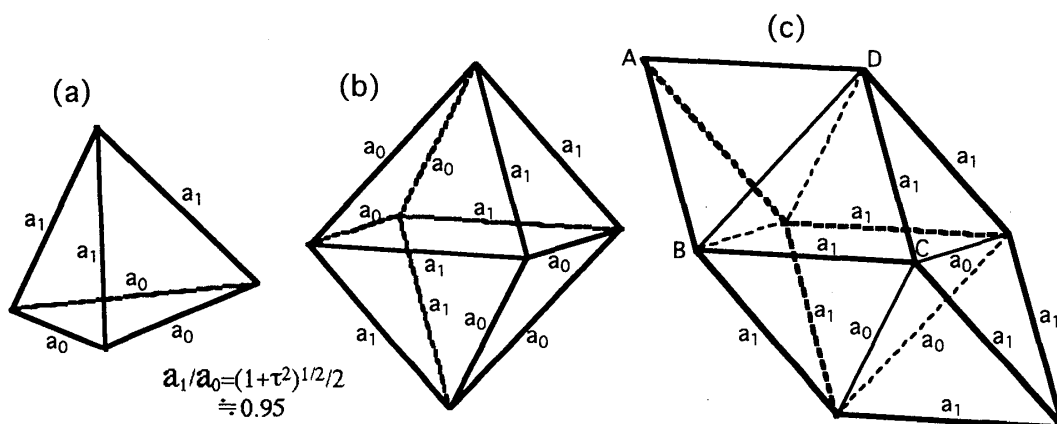


図 I-22 黄金 4 面体(a)、黄金 8 面体(b)とそれらで作られたアキュート黄金 6 面体(c)

正 20 面体の上に面を接して黄金 4 面体をのせて、その頂点を結ぶと正 12 面体ができる (図 I-23)。また、正 20 面体の面の上に黄金 8 面体をのせていくと、図 I-24 のように、正 3 角形 (3 回軸と交わる面) 20 枚と黄金正 3 角形 60 枚の多面体ができる。この時、5 回軸の周りの 5 枚の黄金正 3 角形で作られた面は凹んでおり、これは図 I-20(i)の多面体となっている。面白いことに、5 回軸の凹みの所には、黄金 4 面体を 5 つをはめ込むことができ、そうすると、一回り大きな正 20 面体が現れてくる。この正 20 面体は最初の正 20 面体の 2 倍の長さの辺をもつ。この 2 倍の辺の正 20 面体の上に、辺の長さが 2 倍の黄金 8 面体と黄金 4 面体をのせると、さらに一回り大きな正 20 面体を作ることができる。このようにして、2 倍のスケールで空間を広がっていく一連の正 20 面体を作ることができる。辺の長さが 2 倍の黄金 8 面体と黄金 4 面体はもとの小さな黄金 8 面体と黄金 4 面体を合わせて作ることができるので、2 倍のスケールで大きくなっていった正 20 面体は、基本の黄金 8 面体と黄金 4 面体の積み重ねで出来ていることになる。このようにして大きくなっていった正 20 面体を良く調べると、アキュート黄金 6 面体の単位胞の周期構造を基本として、その中に正 20 面体対称になるように双晶面を入れた多重双晶構造となっているのがわかる。

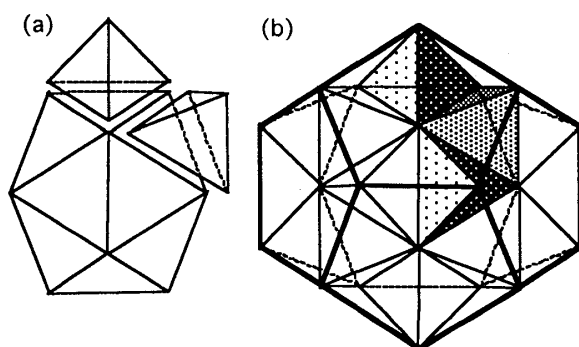


図 I-23 正 20 面体の上に黄金 4 面体をのせて
できる正 12 面体

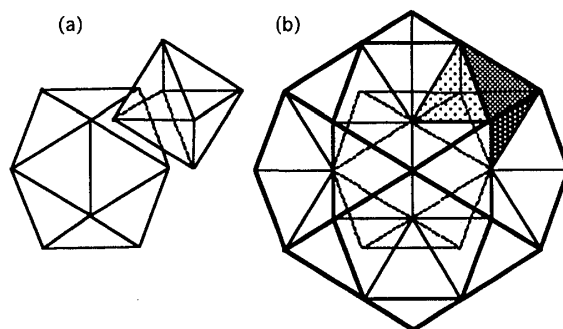


図 I-24 正 20 面体の上に黄金 8 面体をのせて
できる多面体

面心構造をとる金属微粒子でしばしば形成される多重双晶粒子は、図 I-15 の平行 6 面体の周期構造に双晶が導入されてできている。そのときは、双晶面を入れて立体的に積んでいくと、どうしても隙間ができる。その隙間を埋めるように歪ました時にできる平行 6 面体がアキュート黄金 6 面体ということになる。ちなみに、アキュート黄金 6 面体の主対角線（とんがった頂点を結ぶ、3 回軸の対角線）の長さは辺の長さの約 2.384 倍です。面心構造の単位胞の平行 6 面体の主対角線は辺の長さの約 2.449 倍ですので、アキュート黄金 6 面体は、それからわずかに 3%ほど、主対角線に沿ってつぶれた平行 6 面体となっている。

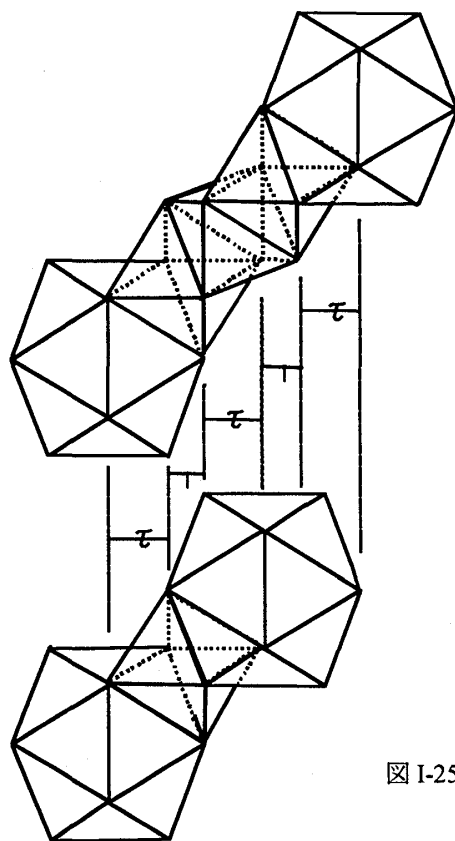


図 I-25 黄金 8 面体による正 20 面体の連結

黄金 8 面体は、正 20 面体をつなぐ時に都合のよい多面体です。例えば、図 I-25 に示したように、黄金 8 面体の面（正 3 角形）を接して同じ向きの正 20 面体をつなぐことができる。この時、正 20 面体を結ぶ方向は 3 回軸に対応し、それは、正 20 面体を内接する立方体（図 I-17）の[111]方向になる。このつながりには色々な所で黄金比の関係を見ることができる。例えば、3 つの黄金 8 面体でつないだ 2 つの正 20 面体の距離は、1 つの黄金 8 面体でつないだ場合の、丁度、黄金比倍になっている。これも、黄金比に関係した多角形の特徴と言える。

§ I-11. 黄金ダイヤの多面体

今までの記述の中で、黄金ダイヤを面とする多面体を幾つか見てきた。例えば、アキュート黄金 6 面体 (図 I-22(c))、菱形 30 面体 (図 I-20(h))、花形 12 面体 (図 I-20(j)) がそれである。ここで、黄金ダイヤを面とする多面体をまとめてみたい。黄金ダイヤを面とする多面体として 5 種類が知られている。すなわち、2 種類の 6 面体と、12 面体、20 面体、30 面体で、それらは黄金ゾノヘドロン (zonohedron) と、奇怪な名前で呼ばれている。その内、2 種類の 6 面体を図 I-26 に示した。とんがった形の 6 面体は、“鋭角の” という意味のアキュート (acute) 黄金 6 面体 (図 I-22(c)と同じ) と呼ばれ、平べったい 6 面体は、“鈍角の” の意味のオブテューズ (obtuse) 黄金 6 面体と呼ばれている。それらは、それぞれ、A6、O6 と記述している。A6 は、図 I-15 の平行 6 面体からわずかに歪んだものですので、立体的な形が想像がつくと思うが、O6 は、予想以上に平べったい 6 面体で、主対角線 (体心を通る 3 回軸の対角線) が辺の長さの約 0.563 倍と短くなっている。黄金 12 面体は 2 つの A6 と 2 つの O6 を合わせて作ることができる。さらに、20 面体はそれぞれ 5 つの A6 と O6 で、30 面体は 10 個の A6 と 10 個の O6 を合わせて作ることができる。黄金 30 面体は、図 I-20(h)に示したように、正 20 面体対称をとり、球に近い形をとっている。一方、黄金 20 面体は、黄金 30 面体を 1 本の 5 回軸にそってつぶれた回転楕円体の形をとっている。

この黄金ゾノヘドロンに含まれないが、正 20 面体対称の花形 12 面体 (図 I-20(j)) も黄金ダイヤを面としている。この多面体は A6 のみを 20 個合わせて作られ、凹みの所には菱形 30 面体や黄金 20 面体がすっぽりおさまる関係になっている。

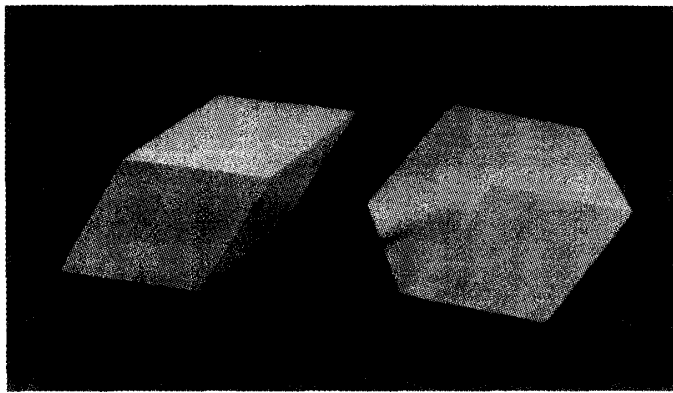


図 I-26 アキュート黄金 6 面体とオブテューズ黄金 6 面体

休憩 I-7: メランコリア I の多面体

北方ルネサンス最大の画家として知られているアルブレヒト・デューラー(1471-1528 年、ドイツ人)は、また、レオナルド・ダ・ビンチと同様、傑出した数学的、科学的頭脳の持ち主であった。彼の書いた幾何学的建築の関する本「コンパスと定規による線、面、そして対象全体の測定に関する約束」(1525 年刊行)の中で、ペンローズ・パターンとつながる正 5 角形の非周期配列の問題を論じている(最新科学シリーズ 24、最新形の科学—らせんが宇宙を支配する!—、学習研究社 1994、p107 より)。

彼の最高傑作のひとつとして知られている銅版画のメランコリア I (図 I-27) には、コンパスや天秤、さらに魔方陣など、なにか知性を象徴するかのように置かれた飾り物と共に、中心的役割を占めている

かのように神秘的な 6 面体が置かれている。この 6 面体がどんな多面体でなにを意味するかの長年の疑問に対して、画家の榎本和子氏がある解答を提供している（日経アート、1998 年 9 月号 P.68）。榎本氏は、この多面体が、黄金 2 等辺 3 角形を 2 つ合わせてできる菱形（図 I-9(c)）を 6 枚合わせてできるアキュート 6 面体の 2 つの頂点を、辺を $1:\tau$ に分ける点で切った多面体であるとした。

この考えを確認するために、実際に多面体を作り、ほぼ同じ方向から撮影してみた（図 I-28）。銅版画の多面体とよく似ているとするか、銅版画の方がわずかにつぶれているかのように見えるとするかは、読者の判断に任せる。この多面体は、中心から等距離に全ての頂点があり、球に内接することを榎本氏は見出している。



図 I-27 アルブレヒト・デューラーの 銅版画のメランコリア I

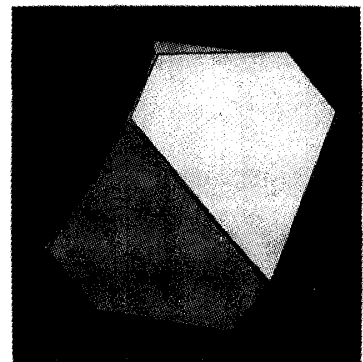


図 I-28 榎本氏が見出した多面体

II. 準周期格子

結晶はある平行 6 面体の構造単位 (単位胞) が周期的に隙間なく並んだ構造をとっている。そして、単位胞の平行 6 面体が並んだ周期格子の中に原子を置く (時にはデコレーションと呼ぶ) ことによって結晶の原子配列が表される。これから徐々に説明するが、準結晶は、周期格子をとらず、ある規則性をもった非周期格子 (準周期格子と呼ぶ) が基本となっている。ここでは、準結晶の原子配列を理解するための準周期格子について述べたい。

§ II-1. フィボナッチの配列

まず、中世の数学者であるピサのレオナルドの本に記載されている不思議な配列 (フィボナッチの配列) を紹介する。子ウサギがおりました。一年後には子ウサギは親ウサギになりました。さらに 1 年後には親ウサギが子ウサギを生みました。このように、子ウサギは親ウサギになり、親ウサギは子ウサギを生む、このことを繰り返していくと、数年後には子ウサギと親ウサギはそれぞれ何匹になるのでしょうか。このような繰り返しを図 II-1 に示した。この繰り返しの中には不思議な性質 (あるいは規則) が隠されている。例えば、図 II-1 をよく調べ、7 年目にどんな配列が現れるかを考えて見て下さい (解答は寄り道 II-1)。

一見、黄金比と関係がないように思われるフィボナッチの配列も、この繰り返しを無限に行っていくと、親ウサギの数と子ウサギの数の比が黄金比に近づいていきます。またウサギの総数に対する親ウサギおよび子ウサギの数も、それぞれ、黄金比の逆数および 2 乗の逆数になっていく。このように、このフィボナッチの配列は黄金比と密接に関係している。また、このフィボナッチの配列にも、黄金長方形 (図 I-7) などで見えてきたように、黄金比特有の、スケールの異なる所に同じような形 (パターン) が繰り返し現れてくる、性質を見ることができる (寄り道 II-1 参照)。

数列で、 n 項の数 A_n 、 $n-1$ 項の数 A_{n-1} および $n-2$ 項の数 A_{n-2} に、 $A_n = A_{n-1} + A_{n-2}$ の関係がある数の並び、例えば、1, 2, 3, 5, 8, 13, 21, 34, --- のような数列を、フィボナッチの数列と呼んでいる。ここでは、 n を無限にすると A_n/A_{n-1} は黄金比に近づいていく。この数列に関係した規則が自然界でしばしば見られることが生物学者によって見出されている。例えば、松ぼっくりの実のつき方あるいはヒマワリの実のつき方などがフィボナッチの数列の数字で記述できることが知られている。

寄り道 II-1: フィボナッチ配列の作り方

図 II-1 の 7 年度の配列は、6 年度の配列をそのまま下ろして、その前に 5 年度の配列を加えることによって得られる。これは、2 年度の親ウサギに 1 年度の子ウサギを加えて 3 年度の配列 (親ウサギが子ウサギを生む) を作る操作が、スケールを大きくして、 n 年度の配列が $n-1$ 年度の配列に $n-2$ 年度の配列を加える操作となっている。これも、正 5 角形タイル (図 I-3)、黄金長方形 (図 I-7)、黄金 2 等辺 3 角形 (図 I-8) などみてきた、黄金比特有の拡大・収縮の性質と同じものと言える。

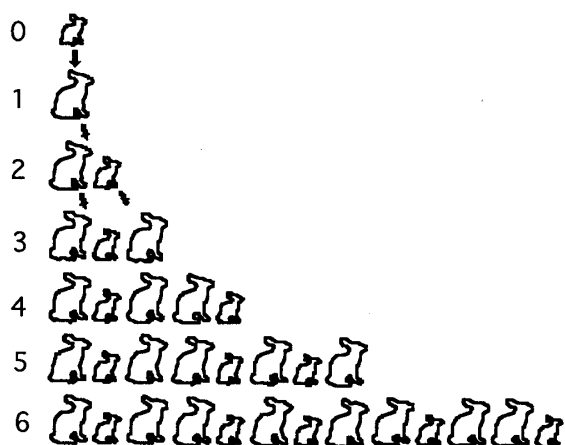


図 II-1 子ウサギが親ウサギになり、親ウサギが子ウサギも生む、という操作でできるフィボナッチの配列

§ II-2. 2次元周期格子の投影とフィボナッチ配列 (1次元の準周期配列)

次に、フィボナッチの配列を作る違う方法を紹介する。2次元の正方格子を描き、その原点から黄金比の逆数（黄金比でもよい）の勾配の直線を引く（図 II-2）。この直線に点線で示した帯に含まれる格子点を投影すると、そこに黄金比の長さの関係にある L, S ($L=S \cdot \tau$) の配列ができる。投影する直線は、無理数の勾配のために、原点以外の格子点を通ることはない。そのため、 L, S の配列は非周期配列になる。しかし、この配列は無秩序でなく、高い規則性の元に作られていることは推測される。この2つの間隔の非周期配列を1次元の準周期配列と呼んでいる。ここで L を親ウサギ、 S を子ウサギとすると、図 II-1 でみたフィボナッチと同じような配列となっている。このようにして、無限年で作られたフィボナッチの配列は1次元の準周期配列に対応し、それらが密接に黄金比と関係していることがわかる。

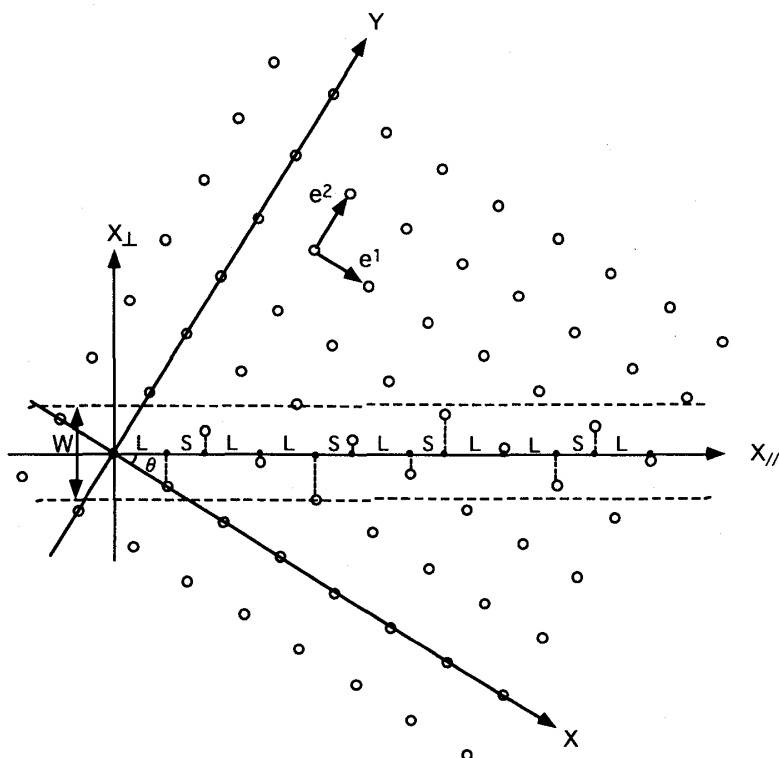


図 II-2 正方格子の投影で作られる 1次元の準周期配列（フィボナッチの配列）

1 次元の準周期配列の興味深い点は、次元を高めた 2 次元空間では周期配列であることです。その作り方を、もう一度詳しく説明したい。2 次元正方格子の格子点は、 X, Y 座標の単位ベクトル e^1, e^2 で $n_1 e^1 + n_2 e^2$ (n_1, n_2 は整数) で表される。ここに、 X, Y 座標と角度 θ ($=1/\tau$) だけ回転した $X_\perp, X_\parallel$ の座標を考える (図 II-2)。この $X_\perp$ および $X_\parallel$ 軸にそった 1 次元の空間をそれぞれ直交補空間および物理空間と呼んでいる。すなわち、2 次元正方格子の空間は我々が目にしない多次元の空間であり、直交補空間は多次元空間の格子点を制限するための補助的な空間、物理空間は、多次元空間の格子点を投影し、実際我々が目にするようになった空間と言える。

格子点 $n_1 e^1 + n_2 e^2$ を、 $X_\perp$ 軸 (直交補空間) および $X_\parallel$ 軸 (物理空間) に投影すると、それぞれ、 $-n_1 e^1 \sin \theta + n_2 e^2 \cos \theta$ および $n_1 e^1 \cos \theta + n_2 e^2 \sin \theta$ になる。 $X_\parallel$ 軸に投影した格子点 ($-n_1 e^1 \sin \theta + n_2 e^2 \cos \theta$) が W で示された領域 (窓と呼ぶ) の外にあれば、この格子点は除外する。もし、窓の中に入っている場合は、その格子点を $X_\parallel$ 軸に投影し、物理空間の点 ($n_1 e^1 \cos \theta + n_2 e^2 \sin \theta$) を作る。このような操作を 2 次元の正方格子のすべての格子点で行うと、1 次元の準周期配列が得られる。

無限に並んだ 1 次元の準周期の格子点に散乱体において回折パターンを作ると、デルタ関数で記述できるシャープな回折ピークが現れる。それは、数学的には、次のように理解できる。図 II-2 の帯に含まれる格子点は、2 次元の正方格子点を示す関数 $f(x, y) = \sum \delta(x - n_1 a, y - n_2 a)$ (a は正方格子の間隔) と帯を示すスリット関数 $g(x, y)$ (帯の中では 1、外では 0 になる関数) の積、すなわち $f(x, y) \cdot g(x, y)$ で記述できる。それをフーリエ変換すると、それぞれの関数をフーリエ変換した関数、 $F(h, k)$ と $G(h, k)$ 、のコンボリューション ($F(h, k) * G(h, k)$) となる。そして、回折パターンの強度は、フーリエ変換した関数の 2 乗 ($|F(h, k) * G(h, k)|^2$) となる。 $F(h, k)$ は 2 次元の逆格子 (実空間の正方格子の間隔を a とすれば、 $1/a$ の格子間隔の正方格子) を作る。そして、スリット関数 $g(x, y)$ をフーリエ変換して得られる $G(h, k)$ は、 $g(x, y)$ が帯に垂直な方向に薄いことから、帯に垂直な方向に伸びた関数 (中心で最大で距離が離れると共に段々振動しながら小さくなる関数) になる。すなわち、2 次元の逆格子点すべてに 1 方向に伸びた関数 ($G(h, k)$) がコンボリューションされたものになる (図 II-3)。

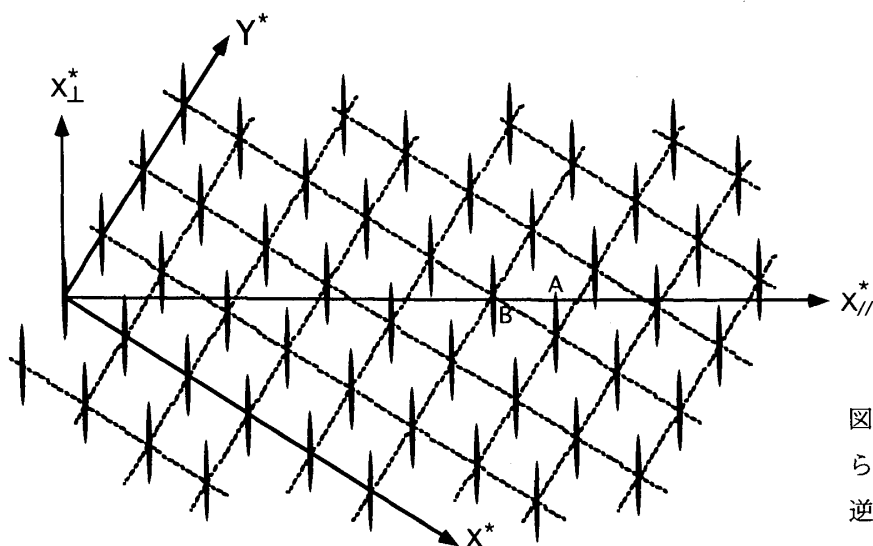


図 II-3 正方格子の投影で作られる 1 次元の準周期配列の逆格子表示

実空間と同じように、逆格子に θ の勾配の直線を引き、一方向に延びた関数 $G(h,k)$ と直線の交点が、逆空間の回折振幅（強度は $|G(h,k)|^2$ ）となる。ここでは、フーリエ変換の性質である「ある方向に投影した構造のフーリエ変換は、逆空間では投影方向に垂直な面上の回折振幅になる」を用いている。この性質は、例えば斜方晶構造の場合、逆空間の $(0kl)$ 面の強度分布は $[100]$ 軸に添って投影されて構造のフーリエ変換の 2 乗となっていることを示しており、しばしば構造解析の過程で利用されている。

関数 $G(h,k)$ は $X_\perp$ 軸方向に延びているが、 $X_\parallel$ 軸方向ではデルタ関数的に狭いので、観察される回折ピークはシャープになることになる。そして、図 II-3 からわかるように、1 次元の準周期格子の回折パターンもまた、周期的な間隔をとらず、黄金比のスケールで記述できる位置に反射が現れている。

図 II-2 の投影法をもう一度みて下さい。図 II-2 では窓の中心が原点を通るようにとってあるが、この窓を直交補空間に添って移動すると異なる準周期配列が現れる。この準周期配列は、原点を通る窓で作られた準周期配列とは、完全には同じものではないが、同形の配列となっている。また、図 II-2 では、窓の大きさを正方格子の単位胞を直交補空間に投影した大きさにとっているが、その大きさを変えると異なる配列が現れてくる。例えば、わずかに大きな窓を用いると、 S/τ の新しい間隔が現れてくる。また、窓を小さくすると、幾つかの点が消えて、 $L \cdot \tau$ の長い間隔が現れてくる。このようにして窓の位置やサイズを変えることによって様々な準周期配列を作ることができるが、先の議論と同じように、それらはすべてシャープな回折パターンを作ることになる。

§ II-3. ペンローズ格子

正 5 角形 5 枚で一回り大きな正 5 角形ができ、その大きな正 5 角形 5 枚でさらに大きな正 5 角形を作るという操作によって空間を広がっていくタイリング（図 I-3）は、2 種類の黄金 2 等辺 3 角形の非周期タイリング（隙間のない）で置き換えることができることを図 I-8 で述べてきた。このようなことを調べたのだと思うが、英国の物理学者ペンローズは、1974 年に、2 種類の多角形で平面を隙間なく埋めるタイリングを見出した（図 II-4(a)）。これは、ペンローズパターンと呼ばれるもので、カイト（西洋風）（図 I-9 の BEDC の多角形）とダート（矢）（図 I-9 の ABCD の多角形）と呼ばれる 2 種類のタイルで隙間なくタイリングされている。その後、そのタイルに代わって 2 種類の菱形によるタイリングが広くペンローズパターンとして知られるようになった（図 II-4(b)）。そこでは、黄金 2 等辺 3 角形で作られた 2 種類の菱形（図 I-8）でタイリングされている。

ペンローズパターンを図 II-4(b) に示した 10 回対称の方向から眺めると、格子点は一直線上に並んでおり、その直線が、黄金比の関係にある 2 つの間隔、すなわち、 L と $S(L=S \cdot \tau)$ の非周期配列となっている。この非周期配列はフィボナッチの配列と同じような準周期配列となっている。すなわち、ペンローズ格子の格子点は、5 つの方向の準周期格子の交点にのっている。そのため、格子点に散乱体をおいて回折パターンを作ると、10 回対称のシャープな回折点のパターンができる。このように、ペンローズパターンは、1 次元準周期（フィボナッチの配列）を拡張した 2 次元版準周期格子と言える。そのため、今後、ペンローズパターンをペンローズ格子あるいは 2 次元準周期格子と呼ぶ。

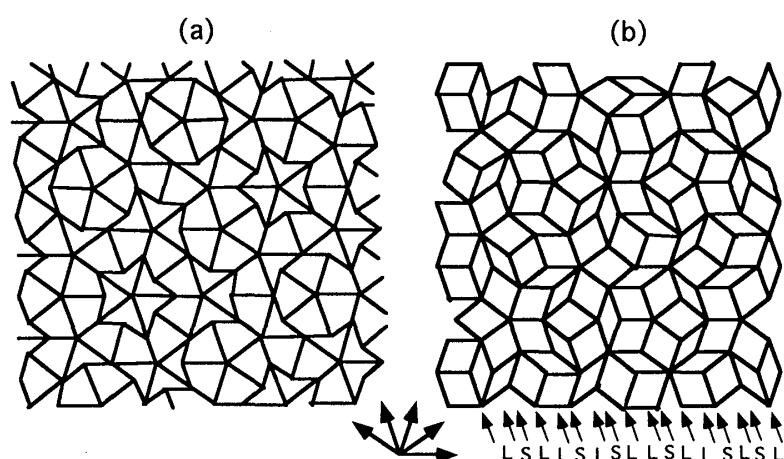


図 II-4 2 種類のペンローズパターン

このペンローズ格子も、色々な所で黄金比の関係が顔を出している。細い菱形と太った菱形に見られる黄金比の関係は図 I-8 から理解できるが、さらに、無限に引きつめた時、使われる太ったタイルの数と細いタイルの数も黄金比の関係となっている。ペンローズ格子は、2 種類の菱形に図 II-5(c)のような模様をつけ、その模様が一致するように（マッチングルールと呼ばれる）配列することによって得られる。しかし、模様をつけた 2 種類のタイルで実際にペンローズパターンを作ってみればわかるが、マッチングルールだけでパターンを作っていくとすぐに行き詰まり、長い目でみた規則を考えて作る必要が求められる。すなわち、ペンローズ格子は長距離の相関の下で作られた配列である。

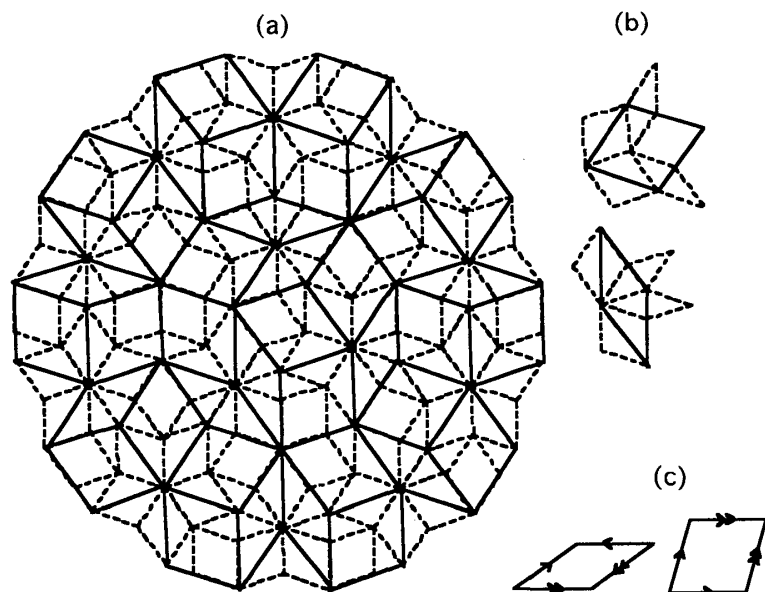


図 II-5 菱形ペンローズ格子のインフレーションルール(b)とマッチングルール(c)

ペンローズ格子の格子点の間の隣接距離には、菱形の辺の長さ、その $1/\tau$ 倍の短い距離（細い菱形の短い対角線の長さ）と約 1.17 倍（太い菱形の短い対角線の長さ）の 3 種類が存在する。格子点に円で描いた原子を置いた場合、細い菱形の短い対角線の距離が異常に短く問題となってくるが、この点に関し

ては後で再び触れたいと思う。

寄り道 II-2 ペンローズ格子の拡大・収縮の規則

ペンローズ格子にも、異なるスケールにおいて、同じようなパターンが繰り返し現れるという黄金比特有の性質を見ることができる。例えば、図 II-5(b)に示したように、点線で示したタイルの配列に大きな菱形をとると、一回り大きなタイルのペンローズ格子が得られる（図 II-5(a)の実線）。また、実線のタイルの中に小さなタイルの配列（点線）を作るような絵柄（図 II-5(b)）を描くことによって、一回り小さなタイルの配列（図 II-5(a)の点線）を作ることができる。この繰り返しによって、いくらでも拡大あるいは縮小した（タイルのサイズが）ペンローズ格子を作ることができる。この規則をインフレーションルール（inflation rule）およびデフレーションルール（deflation rule）とも呼んでいる。

寄り道 II-3 ペンローズパターンと数学ゲームの課題

英国の宇宙物理学者である R. Penrose は遺伝学者である父 L. S. Penrose の血を受けついで、数学パズルに興味をもっていた。ペンローズは、周期配列ができないタイルを 2 種類あるいはそれ以上用いて、非周期タイリングが可能なのがあるのか、という数学ゲームの課題からこのタイリングを見つけた。（日本版「サイエンス」1977 年 3 月号、マーチン・ガードナー）。それからすると、この課題に対するタイリングは図 II-4(a)である。図 II-4(b)のひし形タイルは周期配列を作ることができるために、数学ゲームの課題には満足していないことになる。彼は、このタイリングが商業的なパズルになりうることから、英国、米国、日本の特許を申請した。

§ II-4. 投影法によるペンローズ格子

ペンローズ格子の格子点は、数学的には、5 次元の超立方格子の格子点を平面に投影することによって得られる。3 次元空間に住んでいる人間にとっては、数学的な空想の産物である 5 次元の超立方格子をイメージすることはできないが、実際には、5 次元超立方格子は見えなくても、それを物理空間と直交補空間へ投影したものがわかれば、ペンローズ格子を作製することができる。5 次元超立方格子を投影する物理空間は 2 次元空間で直交補空間は 3 次元空間となる。

5 次元の超立方格子の単位ベクトル e^0, e^1, e^2, e^3, e^4 から、5 次元の格子点は $n_0e^0 + n_1e^1 + n_2e^2 + n_3e^3 + n_4e^4$ (n_0, n_1, n_2, n_3, n_4 は整数) で記述できる。超立方格子の単位ベクトルは、物理空間では、図 II-6(a)のように、2 次元空間の 5 つのベクトルに投影される。すなわち、ペンローズ格子の格子点は、この 5 つのベクトルで $n_0e_{//}^0 + n_1e_{//}^1 + n_2e_{//}^2 + n_3e_{//}^3 + n_4e_{//}^4$ の形で表される。直交補空間では、超立方格子の単位ベクトルは図 II-6(b)のような 3 次元空間の 5 つのベクトルに投影される。この 5 つのベクトルを垂直方向に投影したものを図 II-6(c)に示したが、物理空間のベクトルは 75 度ずつ回転しているが（図 II-6(a)）、直交補空間のベクトル（図 II-6(c)）は 144 度ずつ回転している。

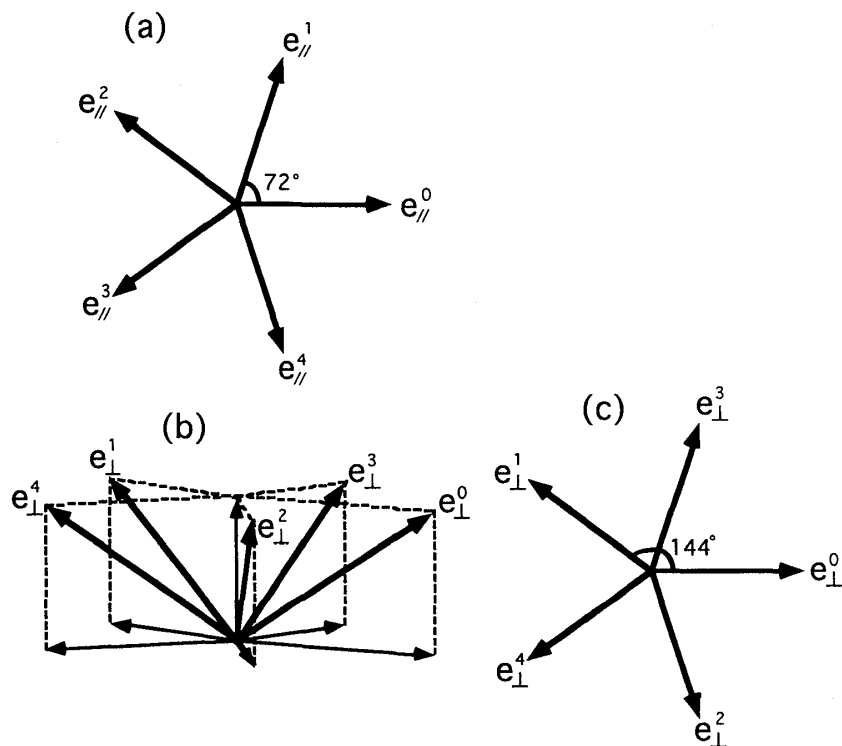


図 II-6 5次元超立方格子の単位ベクトルを物理空間に投影したベクトル (a), 直交補空間に投影したベクトル (b), それの垂直方向の投影図 (c)

直交補空間に投影された 5 次元の超立方格子点は、 $n_0e_{\perp}^0+n_1e_{\perp}^1+n_2e_{\perp}^2+n_3e_{\perp}^3+n_4e_{\perp}^4$ になり、それが ある 3 次元の窓の中に入っているとき、格子点が物理空間に投影され、平面上の $n_0e_{//}^0+n_1e_{//}^1+n_2e_{//}^2+n_3e_{//}^3+n_4e_{//}^4$ の座標の格子点となる。このプロセスを多くの超立方格子点で行えば、ペンローズ格子を作ることができる。

ペンローズ格子を作る方法がわかったので、実際に窓を考え、作ってみたいと思う。 n_0, n_1, n_2, n_3, n_4 で指数付けられた 5 次元の超立方格子を直交補空間に投影する場合、 $n_0+n_1+n_2+n_3+n_4=5n, 5n+1, 5n+2, 5n+3$ or $5n+4$ の 5 つに区分して考えることができる。それらは、それぞれ、図 II-7(a) の A, B, C, D, E 面内になり、3 次元の窓空間は、その面内の 2 次元の窓で置き換えることができる。例えば、図 II-7(a) の多角形の窓は、A, B, C, D, E 面内に置かれた、正 5 角形の窓 (図 II-7(b)) で置き換えることになる。まず、手続きとして、5 次元の格子点 $n_0e^0+n_1e^1+n_2e^2+n_3e^3+n_4e^4$ は、 $n_0+n_1+n_2+n_3+n_4=5n, 5n+1, 5n+2, 5n+3$ or $5n+4$ によって区別され、その後、 $n_0+n_1+n_2+n_3+n_4=5n$ では A の 2 次元の窓に入っているか、また、 $n_0+n_1+n_2+n_3+n_4=5n+1$ では、B の窓に入っているかというように、A, B, C, D, E の窓で調べられる。もし、窓の中に入っている時は、5 次元の格子点は、物理空間へ投影され、 $n_0e_{//}^0+n_1e_{//}^1+n_2e_{//}^2+n_3e_{//}^3+n_4e_{//}^4$ の座標の格子点となる。この操作を行うことによって、ペンローズ格子ができる。

$n_0+n_1+n_2+n_3+n_4=5n, 5n+1, 5n+2, 5n+3$ or $5n+4$ で区別された A, B, C, D 面内に、図 II-7(b) の窓を置くと、図 II-7(c) の菱形を基本としたペンローズ格子が得られる。先に述べたように、細い菱形の短い対角線の距離が原子を格子点に置くには近すぎる。この短い距離は、前の 1 次元の準周期格子で述べたように、窓のサイズを変えることによって取り除くことができることが推測される。例えば、図 II-7(b)

の窓の内の2つの小さな(A, D 面上の) 5 角形の窓を閉じる (なくする) と、ある特殊な格子点が消えて、図 II-7(d)図の格子が得られる。この格子には、細い菱形の短い対角線の関係がなくなり、つぶれた 6 角形、船形 8 角形、星型 5 角形の 3 種類の多角形のタイリングとなっている。この格子の格子点は、辺の長さとその 1.17 倍の長さの隣接位置関係のみで作られているため、格子点に円で記述した原子を置いた時に、密に詰めた構造になっている (この時、星型 5 角形の中心にも原子を置く必要がある)。この格子の格子点に散乱体を (例えば原子を) 置いた時の回折パターンは、図 II-7(c)の格子のパターンと強度分布は異なってくるが、シャープな回折点を作ることには変わらない。

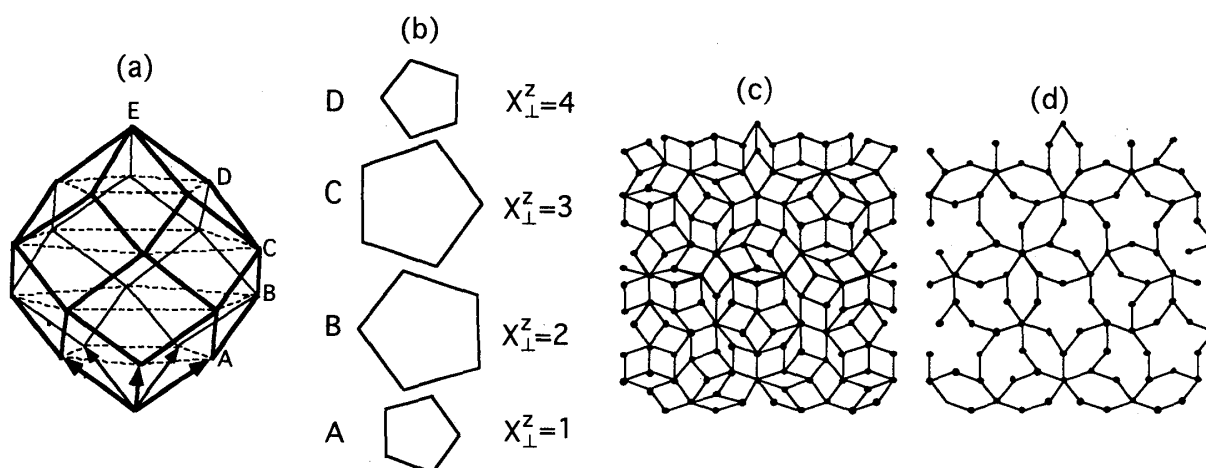


図 II-7 菱形ペンローズ格子を作るための 3 次元の窓(a)、(a)の A, B, C, D 面上の 2 次元の窓(b)、(b)の窓で作られた菱形ペンローズ格子(c)、(b)の C, B の 5 角形の窓のみで得られたペンローズ格子(d)

次に、 $n_0+n_1+n_2+n_3+n_4=5n, 5n+1, 5n+2, 5n+3$ or $5n+4$ で区別された、A, B, C, D, E 面内の窓を同じ多角形にした時に得られるペンローズ格子を考えてみたい。まず、正 10 角形の窓 (図 II-8(d) の A) を置くと、主に正 5 角形で作られたタイリング (5 角形ペンローズ格子と呼ぶ) が得られる (図 II-8(a))。さらに、正 10 角形の周辺をカットした窓 (図 II-8(d) の B) を用いると、5 角形ペンローズ格子の特殊な格子点が消えたタイリング (図 II-8(b)) が得られる。さらに、窓を小さく (図 II-8(d) の C) すると、図 II-8(c) のような、細い菱形のタイルが消え、主に正 5 角形と正 10 角形のタイルによる格子ができる。

このようにして、5 次元超立方格子の格子点をどんな形の窓を通して投影するかによって、さまざまなペンローズ格子を作ることができ、それらの回折パターンは、強度分布が違ってくるが、すべてシャープな 10 回対称のパターンを作っている。

菱形ペンローズ格子 (図 II-7(c)) と 5 角形ペンローズ格子 (図 II-8(a)) の格子点に散乱体を置いて得られた回折パターンを図 II-9 に示した。回折点の強度を円のサイズで示したが、強度分布は異なるが、両方ともシャープな回折点で作られている。図 II-9(a)に見られるように、菱形ペンローズ格子の回折パターンには、5 角形ペンローズ格子のパターンにはない余分な回折点 (黒丸で示した) が現れている。この回折点は、菱形ペンローズ格子に存在する、太った菱形の短い対角線 (辺の長さの 1.17 倍の長さを取り、

その方向は辺の方向と異なる) の隣接関係によるもので、5 角形ペンローズ格子にはその隣接関係が存在しないために回折点が消えている。このように、2 次元準周期格子の種類によって、回折パターンの強度分布のみならず回折点の出現の様子も異なってくる。

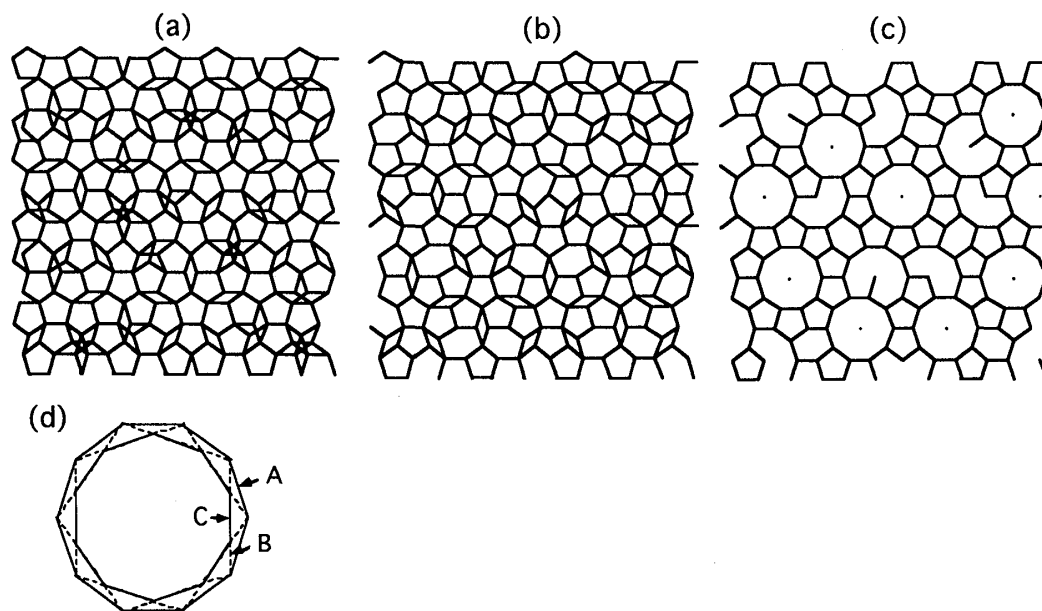


図 II-8 図 II-7(a)の A, B, C, D, E 面上に置かれた窓(d)と、(d)の A の窓で作られた 5 角形ペンローズ格子(a)、B の窓によるペンローズ格子(b)、C の窓によるペンローズ格子(c)

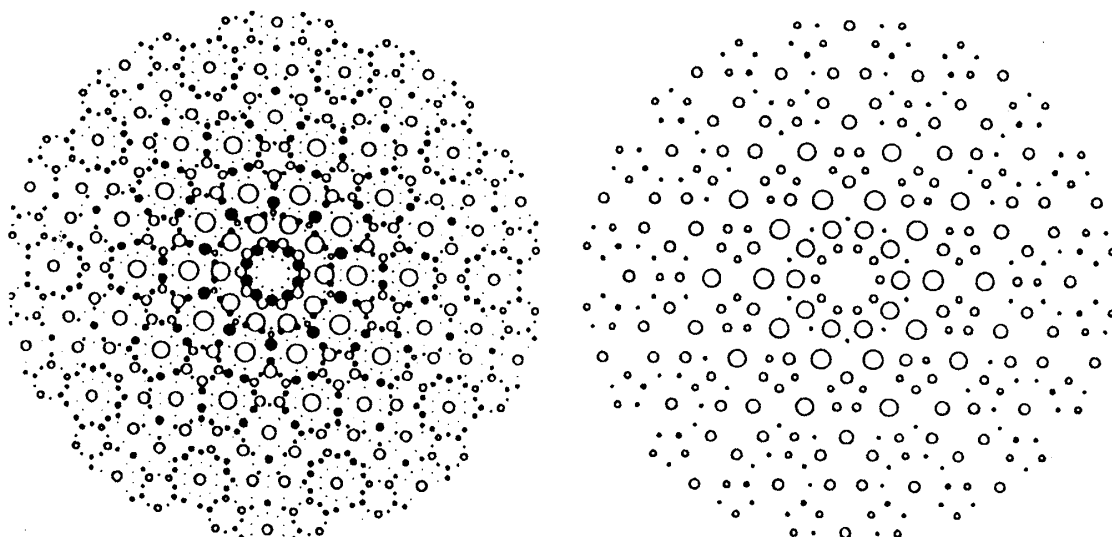


図 II-9 菱形ペンローズ格子 (図 II-7(c)) (a)および 5 角形ペンローズ格子 (図 II-8(a)) (b)の格子点に散乱体を置いて得られた回折パターン

§ II-5. 3次元のペンローズ格子

2種類の菱形で平面を非周期的に隙間なく埋めるペンローズ格子を述べてきたが、さらに3次元に拡張したものが3次元のペンローズ格子あるいは3次元の準周期格子と呼ばれるものである。この場合、2次元のペンローズ格子(図 II-4(b))の2種類の菱形に代わるものが図 I-26 で示した2つの黄金6面体で、その2種類の6面体で3次元空間を非周期的配列に隙間なく埋めることができる。2次元のペンローズ格子は10回対称の回折パターンを作るが、3次元のペンローズ格子の回折パターンは正20面体対称(もちろんシャープな回折点でできている)を作る。この3次元のペンローズ格子は、6次元の超立方格子を3次元の物理空間に投影することによって数学的に得られる。その時、直交補空間も3次元空間となる。6次元の超立方格子の単位ベクトルを物理空間および直交補空間に投影したベクトルを、それぞれ、図 II-10(a)と(b)に示した。また、3次元のペンローズ格子を作るための直交補空間の窓を図 II-10(c)に示した。これだけわかれば、6次元の超立方格子をイメージしなくとも、計算機を使って3次元のペンローズ格子を作ることができる。

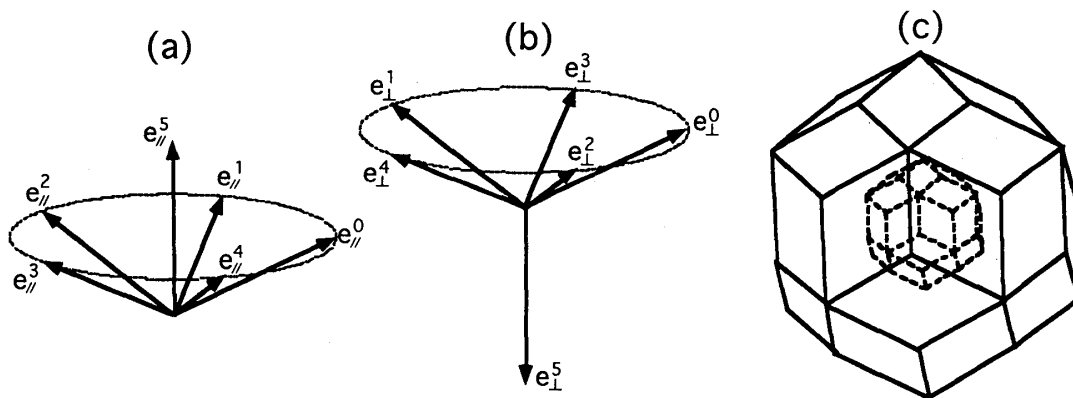


図 II-10 3次元のペンローズ格子を作るための、6次元の超立方格子の基本ベクトルを投影した物理空間(a)および直交補空間のベクトル(b)、と3次元の窓(c)

3次元のペンローズ格子を平面上に描くのは難しいので、その格子点を、5回および2回回転軸に添って投影した格子点(黄金6面体の頂点)を図 II-11 に示した。図 II-11(b)は、図 II-8(a)と同じ正5角形タイリングになっているのは興味深い。

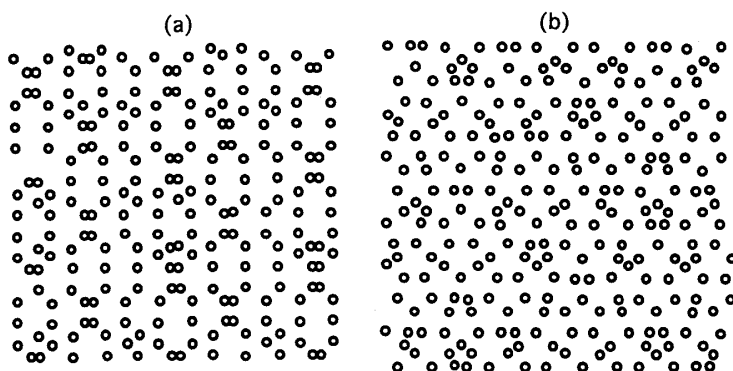


図 II-11 3次元ペンローズ格子の2回軸(a)および5回軸投影図(b)。白丸は格子点を示す。

投影法で数学的に 3 次元のペンローズ格子を作れるが、実際に 2 つの 6 面体を合わせながら空間を埋めて作る方法が見出されている (T. Ogawa, J. Phys. Soc. Jpn., 54 (1985) 3205)。図 II-12(a)のボールと棒で作られた 6 面体を合わせて行くと、一回り大きな同じ形の 6 面体 (辺の長さが τ^2 倍) (図 II-12(b)(c)) を作ることができる。この大きな 6 面体によって、さらに大きな 6 面体を作るという操作を繰り返して、空間を広げていく。これが、3 次元ペンローズ格子のインフレーションルールである。

図 II-12(a)の太った 6 面体と(b)の薄い 6 面体は、2 次元のペンローズ格子の太った菱形と細い菱形に対応する。そのため、3 次元のペンローズ格子においても、薄い 6 面体の対角線の長さが、他の格子点の距離に比べて、異常に短いという問題 (格子点の原子を置いた場合) が生じてくる。この問題は、2 次元のペンローズ格子の時と同じように、小さな窓を用いて 3 次元ペンローズ格子の短い隣接対を作る格子点を取り除くことによって解決することができると推測されるが、どんな窓を用いるかは筆者は知らない。

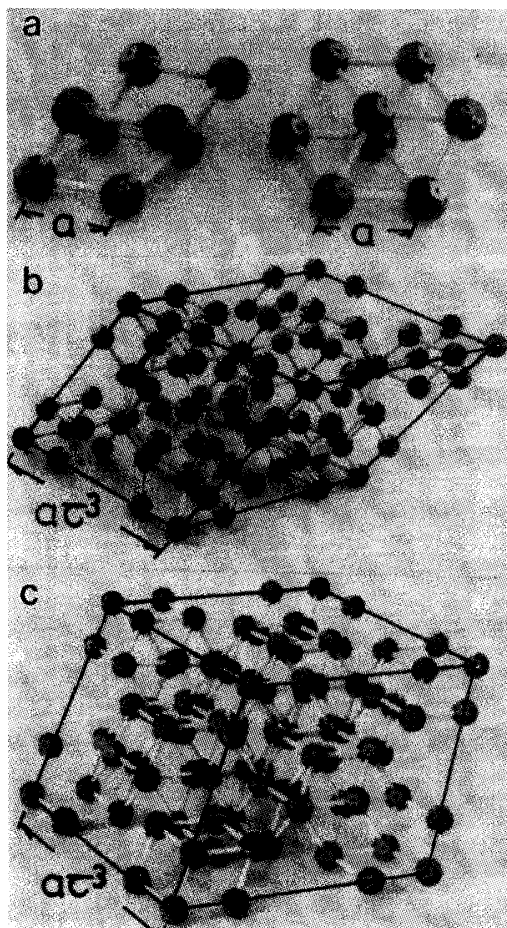


図 II-12 3 次元ペンローズ格子の基本の黄金 6 面体(a)、それから作られた τ^2 倍の大きさのアキュート黄金 6 面体(b)とオブテューズ黄金 6 面体(c)

II-6. ペンローズ格子のランダムフェイズン歪み

寄り道 II-4 高次元結晶

ここで言う高次元は、時間などの異なる物理量を含めた次元でなく、空間次元を多次元にすることを意味する。そうすることによって、3 次元では非整数で座標が指定される実空間あるいは逆空間の位置が、高次元の 4 つ以上の指数を用いて整数で指定できる。例えば、ペンローズ格子の格子点は、2 次元座標で考えると複雑な非整数で位置付けられるが、ボンド (格子) の方向の 5 つの単位ベクトル (72 づつ回転した方向) を用いると、すべて、5 つの指数の整数で指定できる。この 5 つの単位ベクトルは 5 次元の直交ベクトルを 2 次元に投影したものになる。

準周期格子は、直交補空間の窓を通して、高次元空間の周期格子の一部を我々の見える空間 (2 次元あるいは 3 次元空間) に持ってきたものと考えられる。そう言う意味で、準周期格子で理解できる準結晶は、高次元では周期格子をとる高次元結晶とも言える。

ペンローズ格子は、窓の直交補空間の位置 ($X_{\perp}$ の原点からの距離 (位相)) が物理空間の位置 ($X_{//}$ の座標) によらず一定であるとして作製してきた。その仮定を崩すと、図 II-13 のように、窓の位置が物理空間の座標によって変わることになる。この場合、平均的な勾配の θ は一定で、場所的に窓の位相のずれを生じていることになる。このような乱れによって、(LS)L(SL)L(SL)LSL の配列が (SL)L(SL)L(SL)LSL と、括弧の中の L,S の配列がひっくり返ってくる。このように、窓の位相が場所によって変化することによってできた欠陥を、位相の英語名 "Phase" を用いて、ランダムフェイゾン歪み (Random phason strain) と名付けている。そして、L,S の配列のひっくり返りをフリップ (flip) と呼んでいる。

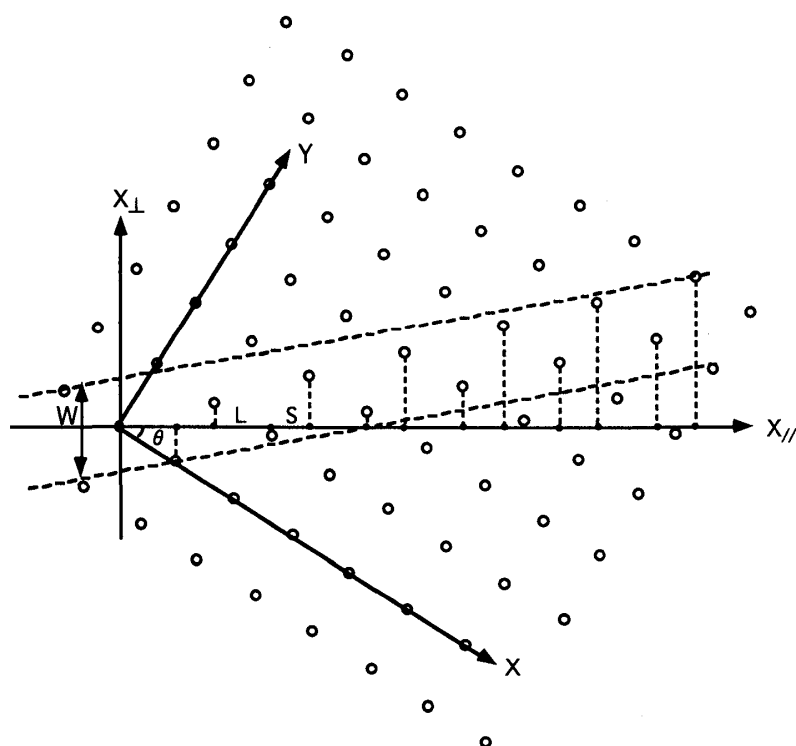


図 II-13 1次元準周期配列におけるランダムフェイゾン歪みによる配列変化

窓の位相が場所によって変化すると同じように、窓を示す関数 $g(x,y)$ が矩形的な関数 (窓内は 1、外は 0) から、端の方で乱れが生じ、なだらかな関数へと変化することによっても、ランダムフェイゾン歪みが理解される。窓関数が矩形的な形からなだらかな関数へ変化すると、その結果、逆格子点上の線状の関数 (窓関数のフーリエ変換した関数) の伸びが短くなることになる。その結果として、ランダムフェイゾン歪みを含んだペンローズ格子の回折パターンでは、図 II-3 の A のような、線状の分布の端の方で直線と交わっている回折点 (強度が弱い) の強度が弱くなるかあるいは消えることになる。あとの章で触れるが、実際、準結晶の構造の規則性の高い低いは、どこまで弱い反射が現れるかによって見積もることができる。2次元のペンローズ格子にランダムフェイゾン歪みが入ると、図 II-14 のようなタイリングのフリップが起こる。その結果として、ペンローズ格子のマッチングルールが部分的に乱れてくる。

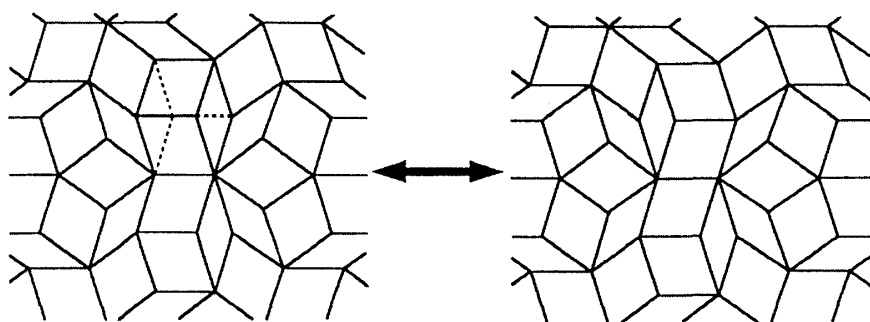


図 II-14 ランダムフェイゾン歪みによるペンローズ格子の配列

§ II-7. ペンローズ格子のリニアーフエイゾン歪みと周期配列

窓の平均的な位置は変わらず、場所によってふらつくことによる欠陥（ランダムフェイゾン歪み）の他に、窓の位置が物理空間の座標の関数として変化する欠陥が考えられる。

窓の位置（位相）が物理空間の座標に対して 1 次の線形関数で変わると、図 II-15 に示したように L, S の長距離の配列が変わってくる。その結果、逆空間では、帯の傾斜によって線状に延びた関数の方向が変わることになり（図 II-16）、その結果回折点の位置がずれることになる。ずれの量は、格子点の近くで直線と交わっている強度の強い回折点（例えば図 II-16 の B）では小さいが、端の方で直線と交差している弱い回折点（例えば図 II-16 の A）では大きくなる。この欠陥はリニアーフエイゾン歪み（linear phason strain）と呼ばれ、実際、準結晶にはしばしば観察されている。あとの章で触れるが、リニアーフエイゾン歪みの存在は、高分解能電子顕微鏡像では格子縞のずれとして、回折パターンでは弱い反射のずれとして、知ることができる。

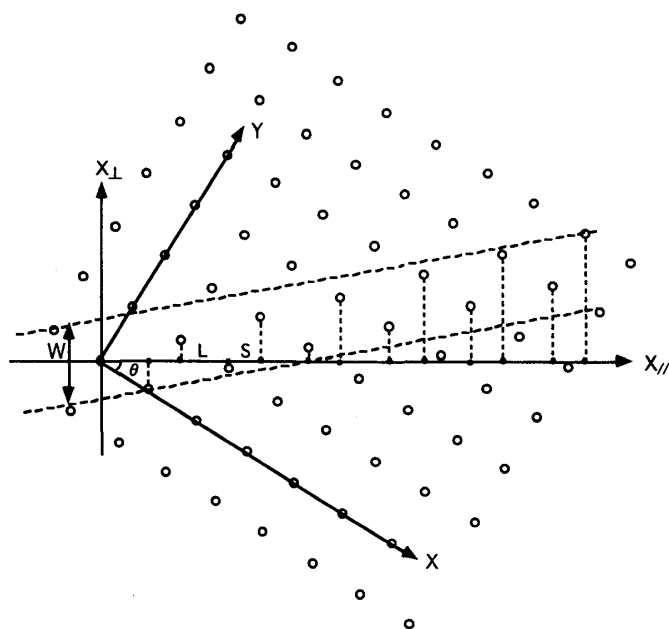


図 II-15 1次元準周期配列におけるリニアーフエイゾン歪みによる配列の変化

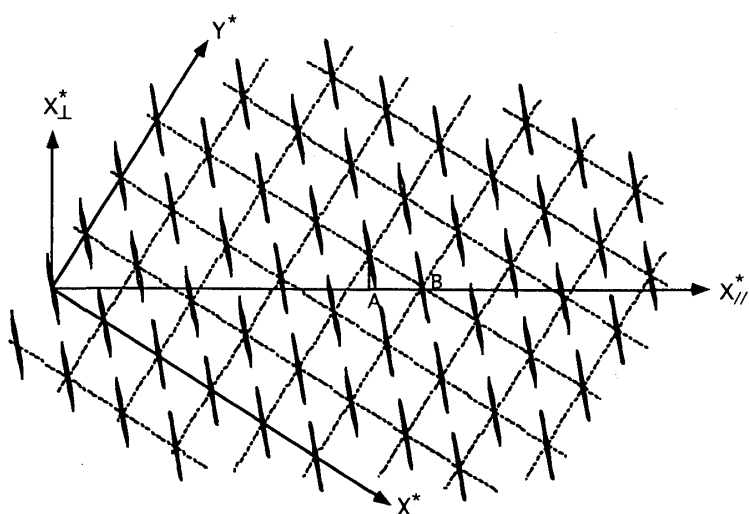


図 II-16 1次元準周期配列におけるリニアーフエイゾン歪みによる逆格子の変化

帯の勾配の変化によって、無理数から有理数の勾配になると、L と S の周期配列が現れてくる。このように、黄金比（無理数）に近い有理数をとることによって、準周期配列に近い周期配列を作ることができる。この時、黄金比（無理数）に近い有理数ほど近似度が高いと言う。あとの章で述べるが、無理数の勾配から作られた準周期配列が準結晶の構造で、有理数の勾配から作られた周期配列が、準結晶の周辺で形成する結晶相、近似結晶（crystalline approximant）として理解できる。

図 II-2 の 1 次元の準周期配列から有理数近似（注：ここでは黄金比の逆数に近い有理数を考えている）の周期配列を考えてみると表 II-1 のようになる。

表 II-1 有理数の勾配と周期配列

勾配	1 周期内の配列
1/1	LS
1/2	LSL
2/3	LSLLS
3/5	LSLLSLSL
5/8	LSLLSLSLLSLS

どこかで見た配列でありませんか。面白いことに、図 II-1 の親ウサギと子ウサギの生成の形とまったく同じものになっています。勾配が黄金比の逆数でできる準周期配列（フィボナッチの配列）LSL₁SL₂SLLSLLSLSLSLLSLSLLSLSLLSLLS---- と例えば勾配 3/5 の周期配列(LSL₁LSL₂) (LSL₁LSL₂)-----を調べてみて下さい、ほとんど同じ配列となっているのがわかる。

このように、有理数近似の周期配列と準周期配列は、短範囲の配列ではほとんど同じで、長範囲の配列を眺めてみてはじめて違いがわかる。どこまで遠くまで眺められるかによって、どこまでの有理近似の周期配列と準周期配列の違いが識別できるかが決まってくることになる。表 II-1 をもう一度眺めて下

さい。1/1 から 1/2 へと、1/2 から 2/3 へと、近似度が高くなるにつれて、1 周期の長さが黄金比倍と大きくなっている。すなわち、近似度があがるにつれて、黄金比のスケールで周期が長くなっていく。後の章で述べるが、実際、黄金比の倍数で表される単位胞の大きさをとる結晶 (Crystalline approximant; 近似結晶) が見出されている。

この有理数近似でできる周期構造を、投影法を用いて、2 次元の格子で考えてみる。この場合、物理空間の基本ベクトルは変化させず、直交補空間の基本ベクトルを歪ませることになる。図 II-6(c)の直交補空間のベクトルにおいて、水平方向では $\tau e_{\perp 0} = (e_{\perp}^1 + e_{\perp}^4)$ の関係と、垂直方向では $\tau(e_{\perp}^1 - e_{\perp}^4) = (e_{\perp}^2 - e_{\perp}^3)$ の関係が存在する。周期格子を得るためには、 τ の有理近似、 p/q (水平方向) と r/s (垂直方向) を用いて、直交補空間の基本ベクトルを、 $p e_{\perp 0} = q(e_{\perp}^1 + e_{\perp}^4)$, $r(e_{\perp}^1 - e_{\perp}^4) = s(e_{\perp}^2 - e_{\perp}^3)$ の関係を満足するように変形させればよい。ここで、 p/q , r/s は、表 II-1 のような、1/1, 2/1, 3/2, 5/3 (注: 表 II-1 は $1/\tau$ の有理近似で示してあるため逆数になっている) のような連続するフィボナッチ数である。例えば、 $p/q = 5/3$, $r/s = 3/2$ の時の周期格子の一例を図 II-17 に示した。図 II-8(a)の 5 角形ペンローズ格子とよく似ているが、点線で示した単位胞の周期格子となっている。

1 次元準周期格子を作製する場合、直交補空間における窓の位置 (位相) によって、完全には同じでないが、同形の準周期格子ができることを述べた (§ II-2 章)。同じように、2 次元周期格子を作る時、変形した窓の中心を 5 次元超立方格子のどのような特殊位置に置くかによって、色々な対称性 (鏡面对称の位置などが異なる) の周期格子ができる。すなわち、同じ単位胞のサイズの近似結晶でも種々の対称性の近似結晶ができることになる。

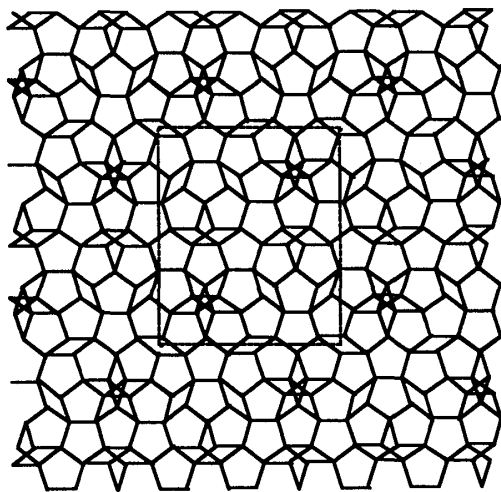


図 II-17 有理近似 $p/q=5/3$, $r/s=3/2$ の 5 角形周期格子。単位胞は点線で示した。

寄り道 II-5 準周期格子とその近似周期格子

なんの前知識なく図 II-17 を眺め、準周期格子 (図 II-8(a)) とは異なる周期格子と気づく人はほとんどいないと思う。そのため、一部の人は準結晶と単位胞の大きな近似結晶は区別ができないと主張している。それは、実験を知らない人の言うことで、例えば数 10 nm の周期の近似結晶があったとしても、電子回折パターンから容易に識別できる。

III. 回折パターンから見た準結晶

準結晶の構造を目指すための外堀は埋めてきたが、まだまだ、実際の準結晶の構造に向かう道のりは遠い。しかし、現実から離れた議論はそろそろ終わりにして、実際の準結晶に目を向けてみたい。ここでは、準結晶とはどんなものであるのか、回折パターンを通して、結晶との違い、準結晶の構造的特徴など、基礎的なところを述べることにする。

III-1. 準結晶とは

準結晶は、実験的には、次のように定義付けできる。ある物質の回折パターンがシャープな回折点で作られ、さらに、結晶に存在し得ない対称性を示す時、この物質を準結晶と呼ぶ。結晶に存在することができない対称性をもつということは、構造が原子の非周期配列で出来ていることを意味し、シャープな回折点をもたらす周期以外のなんらかの規則性の存在を示唆している。その規則は、前章で述べたような、理論的には高次元からの投影によって理解される。

結晶にも、非周期配列でありながらシャープな回折点を生じる構造が存在する。例えば、基本の格子の周期とそれに変調をもたらしている副格子の周期が、お互いに、無理数倍の関係にあるとき、それらを重ねた実際の構造には周期がないことになる。このような構造を非整合構造 (incommensurate structure) と呼び、種々の結晶に見出されている。もちろん、非整合構造は基本格子および副格子がそれぞれ周期をもつので回折点はシャープであるが、回折点の位置は無理数で指数付けされる。しかし、その対称性は結晶の対称性の範疇に入っている。

準結晶は、非周期構造でありながらシャープな回折点を生じるという点では非整合構造と似ているが、結晶に存在できない対称性をとることから、非整合構造とは区別される。この本で中心的に述べられている準結晶は、5 回あるいは 10 回回転対称の回折パターンを示すが、I-2 章で述べたように、それらの回転対称は結晶では存在できない対称性である。ここで注意しなければならないのは、準結晶の対称性は回折パターンの対称性で示しており、実際の原子配列に厳密な意味での 5 回回転対称があることを示してはいない。

寄り道 III-1 : 結晶の中の 5 回回転対称 (多重双晶粒子)

結晶に 5 回回転対称が存在できないといっても、マクロな構造では、双晶を都合よく導入することによって 5 回回転対称を作ることができる。有名なものとして多重双晶粒子がそれに当たる。面心立方構造の金属あるいはダイヤモンド構造をとるシリコンなどの微粒子では、しばしば正 20 面体の形状の粒子が観察される。それは周期構造を基本とし、それに 3 次元的に双晶面を導入してできたもので、マクロ的に見て正 20 面体対称をとっている。

図 III-1 はアルミニウム中に析出したシリコン結晶の高分解能電子顕微鏡像である (Lee et al., J. Mater. Res., 9 (1994) 2519)。アルミニウムのマトリクスの中に、ある決まった方位関係をもって析出したシリコン結晶は、この軸から眺めると、5 つの双晶面が導入されており、双晶面の交点を中心として 5 つのドメインの 5 回回転対称を見ることができる。そして交点を中心に囲んで電子回折パターンをとれば、

それは 5 回回転対称をとっている。面心立方構造やダイヤモンド構造に、この方位[110]に平行に 5 つの双晶面を入れると、約 353 度になり、360 に 7 度ほど足りない。この足りない分 (ミスフィット (misfit) と呼ぶ) は内部歪みによって緩和しなければならないため、この種の構造の多重双晶粒子は一般に大きくなれない。この写真に見られるシリコン結晶では、ミスフィットの緩和のために A,B,C,D,E のドメインの[110]軸が平行からずれており、そのため像の対称性がくずれているのがわかる。

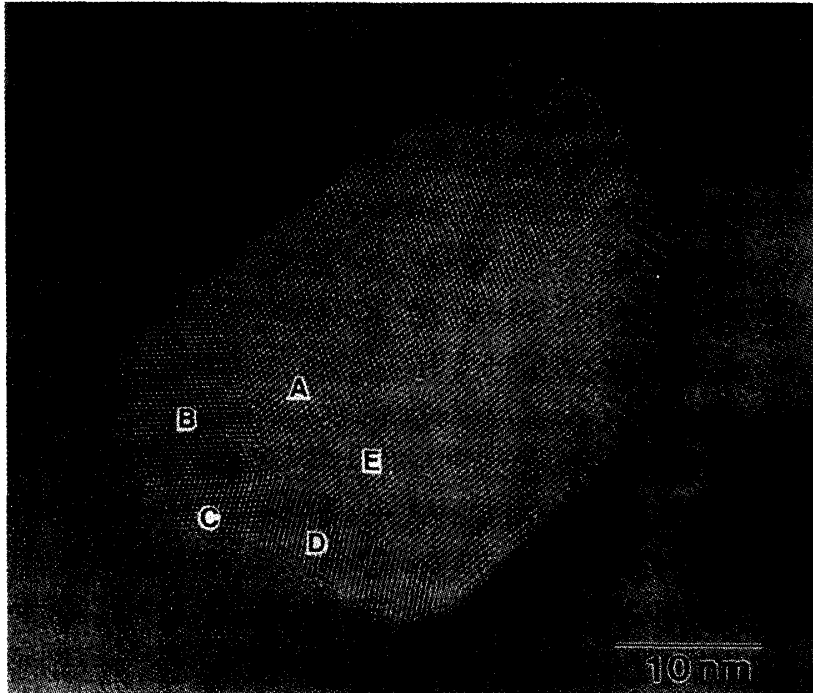


図 III-1 Al マトリックス中に析出したシリコン多重双晶粒子の高分解能電子顕微鏡像

図 III-2 は、面心立方構造やダイヤモンド構造以外ではじめて観察された多重双晶粒子である (Hiraga et al., J. Mater. Sci. Lett., 8(1989) 130)。ここでは、乱れた構造 (ターボストラテック構造) をとる窒化硅素のマトリックスの中に、5 点星の形をもって六方晶窒化硅素の析出粒子が観察されている (左上)。その 1 つから撮られた電子回折パターン (右上) には、マトリックスの乱れた構造のリングパターンと共に、析出物の回折点が 10 回回転対称を示している。また、その中心を拡大して見た高分解能電子顕微鏡像 (中央) から 5 つの双晶面による多重双晶粒子であることがわかる。この六方晶窒化硅素の(112)という奇妙な面に 5 つの双晶面を導入する (左下) ことによって、360 度からわずか 1.6 度のミスフィットしか生じない 5 回回転対称の粒子ができる。ミスフィットの大きさから見ると、面心立方構造やダイヤモンド構造の多重双晶粒子に比べて安定と考えられ、事実、大きく成長した粒子として観察されている。

なぜ、双晶を導入してまで 5 回対称を作っているのでしょうか？ 粒成長のスタートの段階から 5 回回転対称を作っており、原子スケールの段階で、双晶面を導入しても 5 回対称の配列が安定であることを示している。ここにも、5 回回転対称の不思議な神秘を感じざるを得ない。詳細は、セラミックスの中に五颗星を見つけたというタイトルの解説記事 (バウンダリー 1989 年 2 月号 p34) を見て下さい。

歪み (ミスフィット) のない正 20 面体対称の多重双晶粒子は黄金 4 面体と黄金 6 面体配列の組み合わせ

せで理解され (I-10 章を参照)、2 種類以上の半径のわずかにことなる剛体球の稠密構造になっている。
周期というものを考えない時、正 20 面体原子配列は球に近く、表面エネルギーの関係からしても安定な構造であることは容易に理解できる。

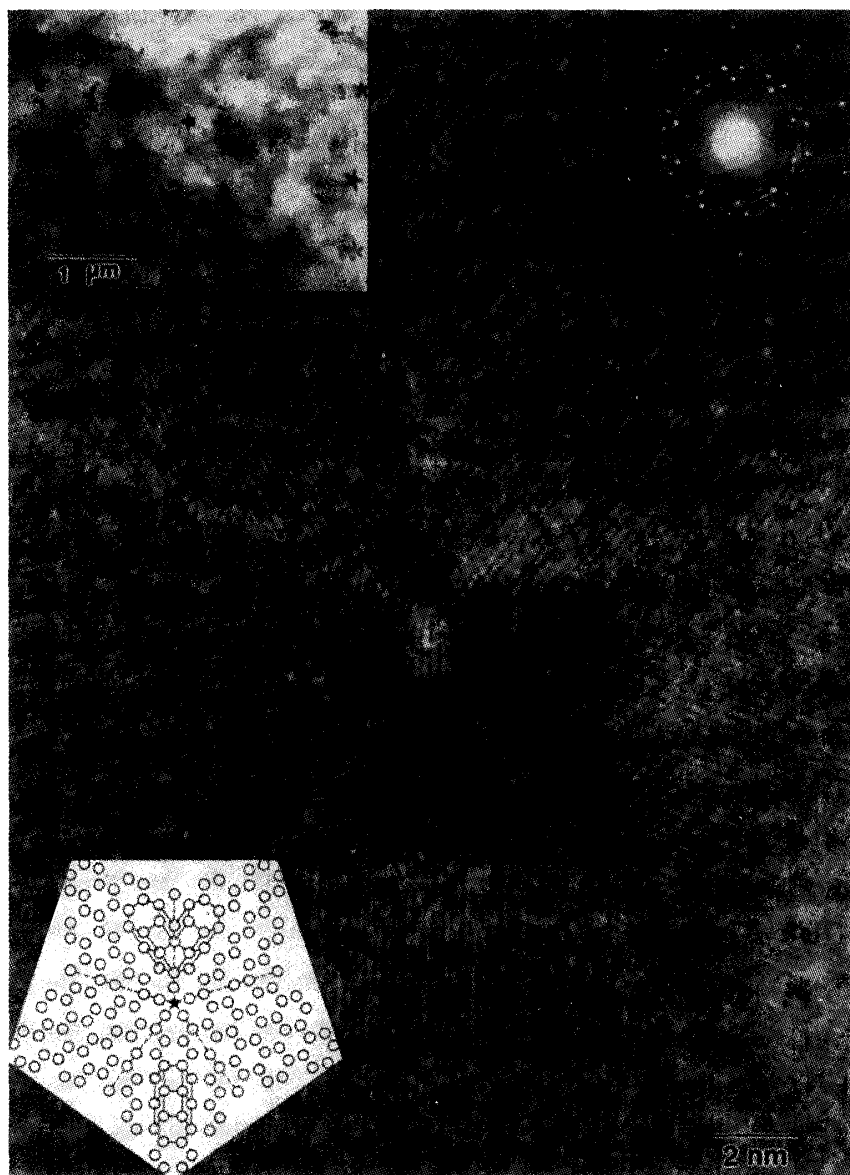


図 III-2 化学気相析出法で作られた窒化硼素 (BN) に観察された六方晶 BN 多重双晶析出粒子の透過電子顕微鏡像 (左上)、電子回折パターン (右上)、高分解能電子顕微鏡像 (中央) と構造モデル (左下)

III-2. 準結晶の電子回折パターン

準結晶の対称性は、平均構造すなわち回折パターンの対称性で記述される。ここでは、電子回折パターンから見た準結晶の特徴を述べてみたい。

1) 3 次元の準結晶 (正 20 面体準結晶)

すべての方向に準周期構造をとる 3 次元の準結晶では、現在のところ、正 20 面体対称 (I-6 章参照) のみが見出されており、それらを正 20 面体準結晶 (icosahedral quasicrystal) あるいは正 20 面体相 (icosahedral phase) と呼んでいる。図 III-3 に、3 つの方向 (2、3、5 回軸) から撮られた Al-Fe-Cu 正 20 面体相の電子回折パターンを示した (2、3、5 回軸の角度関係は図 I-17 を参照)。図 III-3(a)-(c) の準結晶の回折パターンは、結晶性の高い化合物のように、非常にシャープな回折点でできている。例えば図 III-3(a) の回折点の配列は、図 II-9(b) とよく似ており、2 次元座標で指数付けると黄金比で表される位置を占めている。この無理数で指数付けられる位置に回折点が見れるのが準結晶の特徴である。正 20 面体は、図 I-13 に見られるように、3 次元的には 2 回、3 回、5 回回転対称軸があるが、投影した構造では 3 回は 6 回回転対称となり、5 回は 10 回回転対称になってくる。通常の電子回折パターンは、電子線方向に投影された構造の対称性を表しているため、図 III-3 の回折パターンでは、2 回(a)、6 回(b)、10 回(c) の回転対称を見ることができる。一方、電子顕微鏡のカメラ半径を短くして、高次の反射 (原点を通らない一段上の逆格子面の反射) を取り込んだ回折パターンおよびキクチパターン (図 III-3(d)-(f) に帯状および白黒の線として見える) には 3 次元の対称性が現れている。(e) および (f) を詳細に調べると、それぞれ 3 回および 5 回の回転対称を見ることができる。

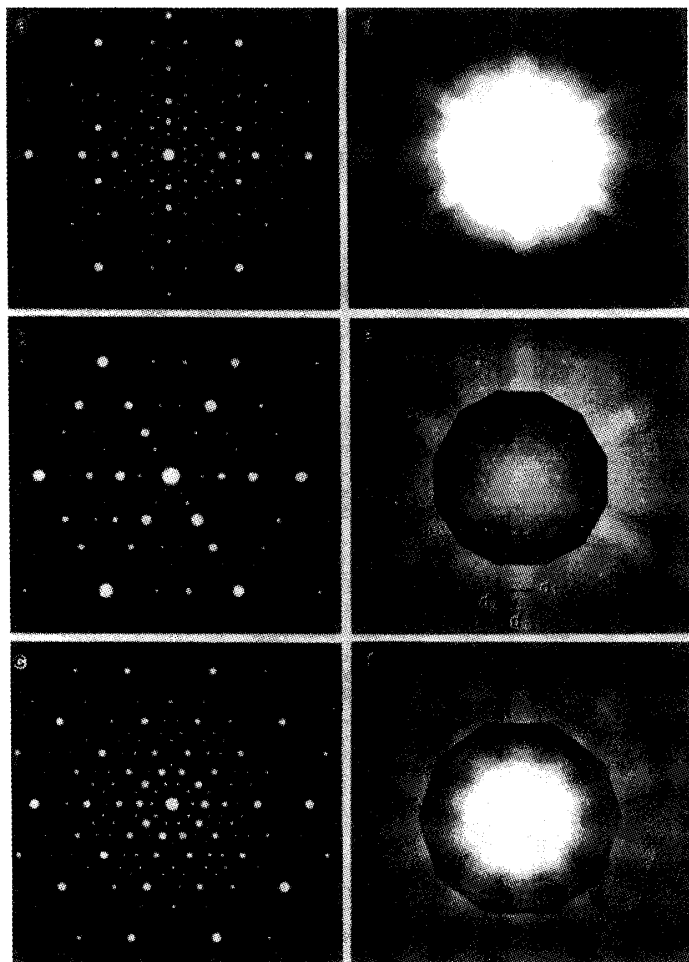


図 III-3 Al-Fe-Cu 正 20 面体準結晶の電子回折パターン ((a),(b),(c)) とキクチパターン((d),(e),(f))

正 20 面体準結晶の構造は、6 次元の超立方格子を 3 次元に投影した準周期格子で理解できる (II-5 章)。そのため、図 III-3 の回折パターンの反射は 6 つの指数 $h_0, h_1, h_2, h_3, h_4, h_5$ で用いると整数で記述できる。一般に、結晶では、周期格子の種類によって回折パターンに現れる反射の指数に規則 (消滅則) が現れる。単純立方格子の回折パターンには全ての反射が現れる (消滅則がない) が、面心立方では 3 つの指数が全て偶数あるいは奇数のみの反射が現れ、偶数と奇数の指数が混じった反射は消えるという消滅則が存在する。また、体心立方格子の場合には、3 つの指数の和が偶数のみが現れ、和が奇数の反射が消える消滅則が存在する。同じように、6 次元の超立方格子が単純立方、面心立方あるいは体心立方格子であるかによって、その回折パターンに消滅則が現れる。超立方格子が単純立方格子の場合には、回折パターンにおいて全ての反射が生じ、消滅則はない。それが面心立方格子になると、 $h_0, h_1, h_2, h_3, h_4, h_5$ の 6 つの指数全てが偶数あるいは奇数である反射のみが現れることになる。また、超立方格子が体心立方格子であれば、その 6 つの指数の和、 $h_0+h_1+h_2+h_3+h_4+h_5$ が偶数のみの反射が現れることになる。

現在のところ、超立方格子が単純立方格子で理解できる正 20 面体準結晶 (単純立方の primitive cubic の P をとって P-型と呼ばれる) と面心立方格子の正 20 面体準結晶 (面心立方の face-centered cubic の F をとって F-型と呼ばれる) が見出されている。図 III-4 に P-型正 20 面体準結晶 Al-Li-Cu(a) と F-型正 20 面体準結晶 Al-Fe-Cu(b) の電子回折パターン (2 回軸から撮られた) を示した。P-型と F-型正 20 面体準結晶の違いは、2 回対称の電子回折パターンの 5 回軸 (5-) と 3 回軸 (3-) に添った線上の反射の出現の特徴からはっきり見ることができる。例えば、(a) では、5 回軸に沿って、強い回折点の $1/\tau^3$ の所に弱い回折点が見られているが、(b) では $1/\tau$, $1/\tau^2$, $1/\tau^3$ と $1/\tau$ のスケールのすべての所 (小さな矢印) に現れている。F-型正 20 面体準結晶の回折点は、P-型正 20 面体準結晶と同じ格子定数を考えると、 $1/2(111111)$ あるいは $1/2(311111)$ のように指数付けられる。すなわち、F-型正 20 面体準結晶の回折点は、P-型正 20 面体準結晶の 2 倍の格子定数の単位胞をとり、その単位胞で面心立方格子の対称性をもっていることを示している。このような構造としては、例えば、結晶では、単純立方構造を $2 \times 2 \times 2$ 倍にし、面心立方の対称性をとる、岩塩 (NaCl) 型構造が考えられる。

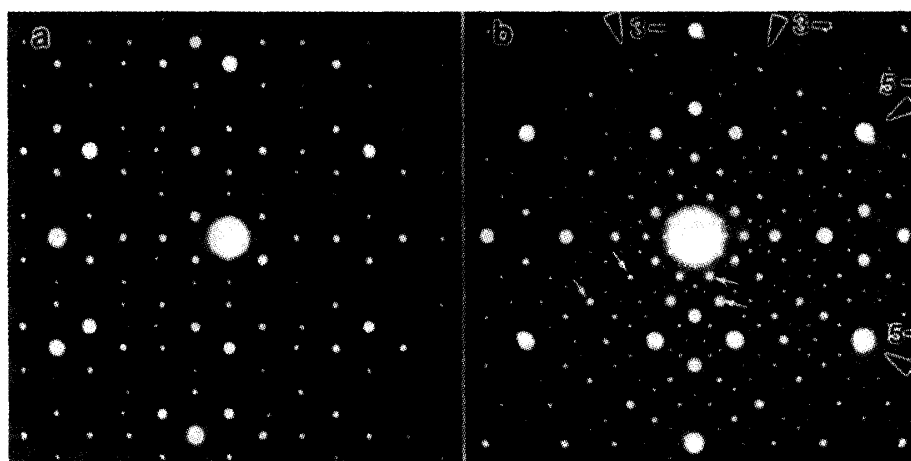


図 III-4 2 回軸に入射して撮られた、P-型 Al-Li-Cu(a) と F-型 Al-Fe-Cu(b) 正 10 角形準結晶の電子回折パターン

2) 2次元の準結晶 (正 10 角形準結晶)

1 方向に周期配列があり、その周期軸に垂直な平面内で準周期配列をとる、2 次元の準結晶が存在する。この 2 次元の準周期構造には、幾つかの対称性が見出されている。例えば、周期軸に平行に、10 回回転対称および 5 回対称、さらに 12 回回転対称 (Ni-Cr 微粒子) あるいは 8 回回転対称 (Cr-Ni-Si 合金) 等が報告されている。しかし、10 回回転対称および 5 回対称以外の対称の構造は、回折点のシャープさから見て準結晶と呼んでいいかは疑問があるので、ここでは触れないことにする。10 回および 5 回回転対称をとる準結晶は、まとめて、正 10 角形準結晶 (decagonal quasicrystal) あるいは正 10 角形相 (decagonal phase) と呼んでいる。

正 10 角形相 Al-Ni-Co の電子回折パターン (図 III-5) の周期軸から撮られたパターン(a)には、準結晶特有の無理数で指数付けられる位置に回折点が現れている。一方、周期軸に垂直な方向に電子線を入射して撮られた回折パターン (図 III-5(b)) では、垂直方向に、回折点の並んだ面 (この回折パターンでは直線となっている) が周期的に現れており、その方向に周期があることを示している。すなわち、正 10 角形相は平面内 (図 III-5(a)) で準周期構造をとり、それに垂直な方向 (図 III-5(b)の垂直方向) で周期をとる、2 次元の準結晶である。正 10 角形相には、周期軸に添って約 0.4 nm, 0.8 nm, 1.2 nm, 1.6 nm などの周期の異なる多形が存在する。また、準周期面内の対称性の異なる準結晶など、様々な多形が見出されているが、それらの詳細は後で述べることにする。

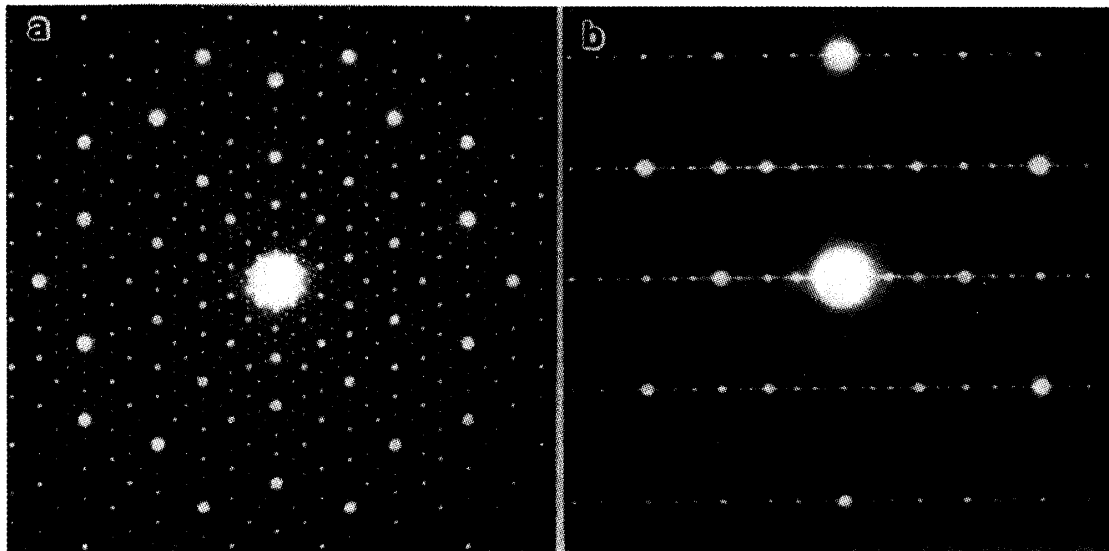


図 III-5 Al-Ni-Co 正 10 角形準結晶の電子回折パターン

3) 1次元の準結晶

正 10 角形相の 2 次元準周期面内の構造が変調を起こすことにより 1 方向に周期が生じた、1 次元の準結晶が見出されている。図 III-6 は、その電子回折パターンである。図 III-6(a)のパターンは、一見、正 10 角形相の電子回折パターンとよく似ているが、D0 方向の回折点が周期的に並んでいる。この D0 方向

に垂直に入射して撮られた回折パターン（図 III-6(b)）には、はっきりと回折点の周期配列が観察されている。一方、他の方向（D1,D2 など）では、それに垂直な入射線で撮影された回折パターン（図 III-6(d),(f)）からわかるように、準周期が保たれている。

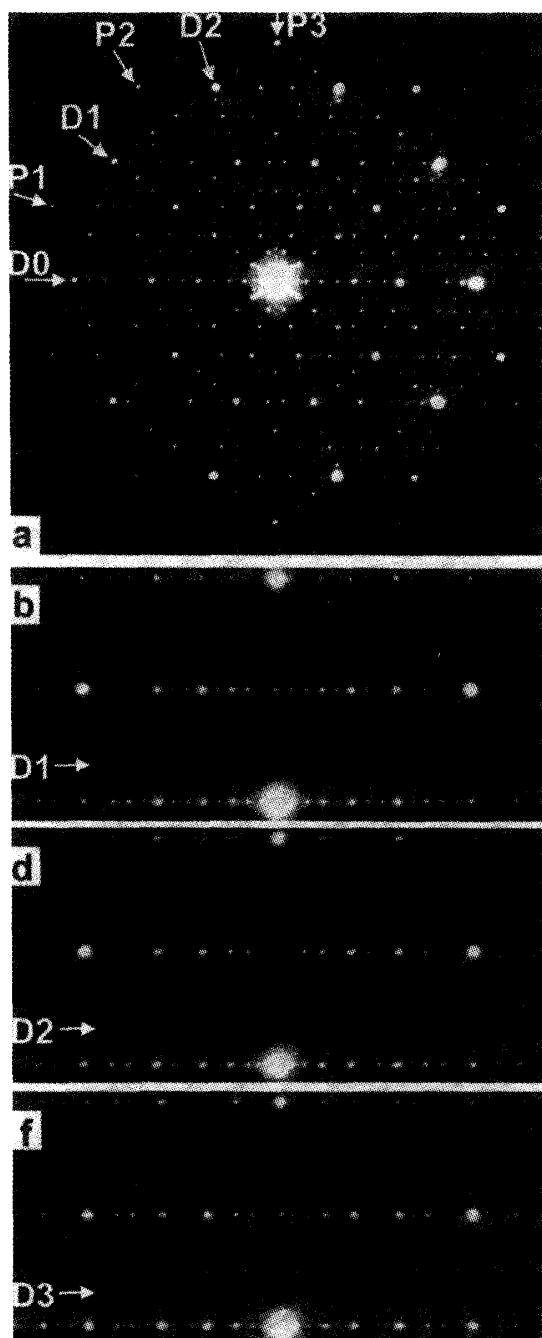


図 III-6 Al-Ni-Co 1次元準結晶の電子回折パターン

III-3. 電子回折パターンから見た準結晶の規則度

1) 高い規則性および低い規則性の準結晶

図 III-7 に、5 回回転軸および 10 回回転軸に入射して撮影された、正 20 面体相 ((a),(b)) および正 10

角形相((c),(d))の電子回折パターンを示した。(a)は最初に液体急冷合金中で発見された準安定相の Al-Mn 正 20 面体相の回折パターンである。一方、(b)は、普通の溶解法で作製の後、850℃で 48 時間の焼鈍を行った Al-Fe-Cu 合金に形成した、安定な正 20 面体相の電子回折パターンである。比較してみると、はっきりわかるように、(b)に見られる弱い反射の多くが(a)では消えている。この弱い回折点の消滅に関しては、II-6 章のランダムフェイズンのところで説明したように、数学的には窓関数のぼやけに起因するもので、構造的には準周期格子からの部分的な乱れによる長距離の相関の喪失が原因といえる。

原点あるいは強いブラッグ反射の周りの弱い反射がどのくらい近くまで現れるかによって、長距離の相関の程度を評価することができる。例えば、(b)では、矢印の反射 (ほぼ 0.2 nm の面間隔をとる) の $1/\tau^5$ の位置に反射が現れており、(a)では $1/\tau^3$ の位置までしか現れておらず、Al-Fe-Cu 正 20 面体相の構造には、Al-Mn 正 20 面体相に比べて、 τ^2 倍の距離の長い相関があることが定性的に言える。

図 III-7(c)(d)には、周期軸 (10 回回転軸) に平行に入射して撮られた準安定相 Al-Mn(a)と安定相 Al-Ni-Co(b)正 10 角形相の電子回折パターンである。この 2 つの正 10 角形準結晶の 2 次元準周期格子は、それぞれ(a)菱形ペンローズ格子 (図 II-7(d)参照) と(b)5 角形ペンローズ格子 (図 II-8 参照) の違いがあるため、回折点のかたに違い (図 II-9 参照) が生じている。しかし、それを無視しても、Al-Ni-Co 正 10 角形相(d)は、Al-Mn 正 10 角形相(c)に比べて、より高い規則性の準結晶であることが電子回折パターンから明らかである。このように、準結晶は、高い規則度のものから低い規則度へと広い範囲の構造をとっており、真の準結晶の構造を理解するためには高い規則度の準結晶を用いることが大切となる。

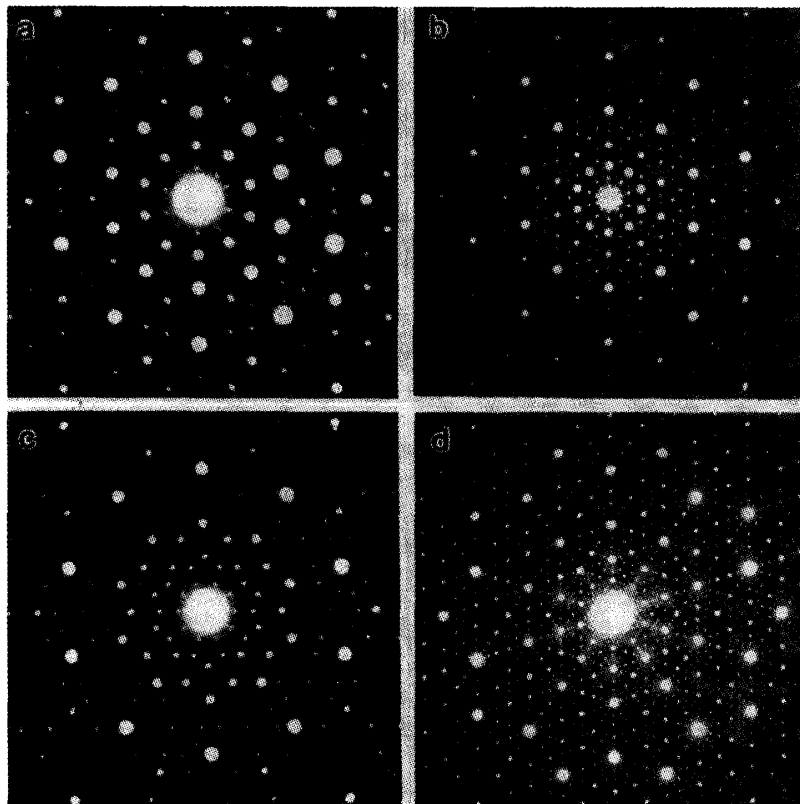


図 III-7 Al-Mn(a), Al-Fe-Cu(b) 正 20 面体準結晶および Al-Mn(c), Al-Ni-Co(d)正 10 角形準結晶の電子回折パターン

2) 電子回折パターンに見られる散漫散乱

準結晶の構造は、後で述べるが、規則度が高く、長距離の相関を持って配列していても、完全な準周期格子（投影法で作られた厳密な意味）を基本にすると、ローカルな配列に多くの欠陥（多くの場合ランダムフェイズ歪みとして理解できる）が生じている。ローカルな準周期からの乱れは、ブラッグ反射の強度を低下させ、その分がバックグラウンドの散漫散乱を作ることになる。この散漫散乱は強いブラッグ反射の周辺に現れる。散漫散乱は、正 20 面体相の回折パターンでは 3 次元的になるが、正 10 角形相では 2 次元平面内に収束するので、正 10 角形相の電子回折パターンでは、正 20 面体相のそれに比べて、はっきりと散漫散乱を見ることができる（図 III-(d)）。実際に、透過電子顕微鏡で正 10 角形相の電子回折パターンを撮影した人はわかると思うが、試料を傾斜して 10 回対称のパターンを得ようとする、散漫散乱の明るいバックグラウンドの存在をはっきり見ることができる。

VI 高分解能格子像から見た準結晶

前章では回折パターンから逆空間上での準結晶の特徴を述べてきたが、ここでは、高分解能電子顕微鏡像で見た実空間上での準結晶の構造について述べることにする。まず、準結晶研究の初期に観察された高分解能格子像をもとに、実際の準結晶合金の準周期格子の幾何学的特徴と理論的な準周期格子 (II 章) との比較、さらに準結晶の格子欠陥について述べることにする。

VI-1 準結晶の高分解能格子像

前章の寄り道 III-1 で多重双晶粒子について述べたが、結晶に双晶を導入することによって 10 回回転対称の回折パターンを得ることができる。そのため、準結晶の発見当初、観察された電子回折パターンを説明するための多重双晶モデルが多くのもので提出された。特に、ノーベル賞受賞者ポーリング博士が双晶モデルに固執していたために議論が紛糾した。その双晶モデルを打ち消したのが、実空間の構造を目にすることができる高分解能電子顕微鏡像であった。

1) 正 20 面体準結晶の高分解能格子像

図 VI-1(a)は、準結晶研究の最も早い時期に観察された、Al-Mn 正 20 面体準結晶 (Al-14.3%Mn) の 5 回軸に沿って撮られた高分解能電子顕微鏡像である。ここでは、電子回折パターン(b)と、レーザー光を使って得た観察像のフーリエ変換パターン(c)が挿入されている。使用した電子顕微鏡が原子配列を直接映し出すほど分解能 (0.23nm) が高くないことから、高分解能像の明るい点の配列は準周期格子の幾何学的特徴を反映するものと考えてほしい。そのため、格子像と呼んでいる。

像を眺めて初めに気が付くのが明るい点の均質な分布であり、図 III-1,III-2 のようなマクロなドメインと双晶面は観察されていない。また、明るい点は 10 回回転対称の方向に平行な直線上に並んでいるが、その直線上の明るい点の並びに周期を見出すことができない。高分解能像はある厚さ (数 nm) の投影された像である。それでも明るい”点”として写っていることは、厚さ方向でも明るい点の直線的な並びがあることを意味している。すなわち、明るい点は、周期配列をとっていないが、正 20 面体対称の直線上に並んでいることになる。ここで見られる明るい点の 10 回回転の方向での並びが 10 回対称の回折パターンをもたらす原因となっている。また、詳細に調べると格子面は黄金比に関係した間隔 d_1 と d_2 ($d_1 = \tau \cdot d_2$) の並びとして理解でき、それらの並びがフィボナッチの配列 (II-1 と II-2 章参照) とよく似ていることがわかる。

高分解能像の明るい点を結んでみると、図 VI-1(d)のように正 5 角形を基本タイルとしたタイリングが得られる。もちろん正 5 角形だけでは平面を埋めることが出来ないので菱形などが隙間を埋めている。正 5 角形タイルの辺を接しながら作られたタイリングでは、すべての 5 角形の辺の方向が 10 回回転対称の方向に平行になっており、その結果として、5 角形の頂点にある明るい点は 10 回対称の方向に平行な直線上にのっていることになる。図 VI-1(d)の正 5 角形タイリングは、図 II-8 の正 5 角形ペンローズタイリングあるいは 3 次元のペンローズ格子の投影 (図 II-11) とよく似ているのがわかる。すなわち、図 VI-1(a)の高分解能像の明るい点の配列の幾何学的特徴は、3 次元ペンローズ格子を 5 回軸に沿って投影

した格子点の配列で理解できることになる。

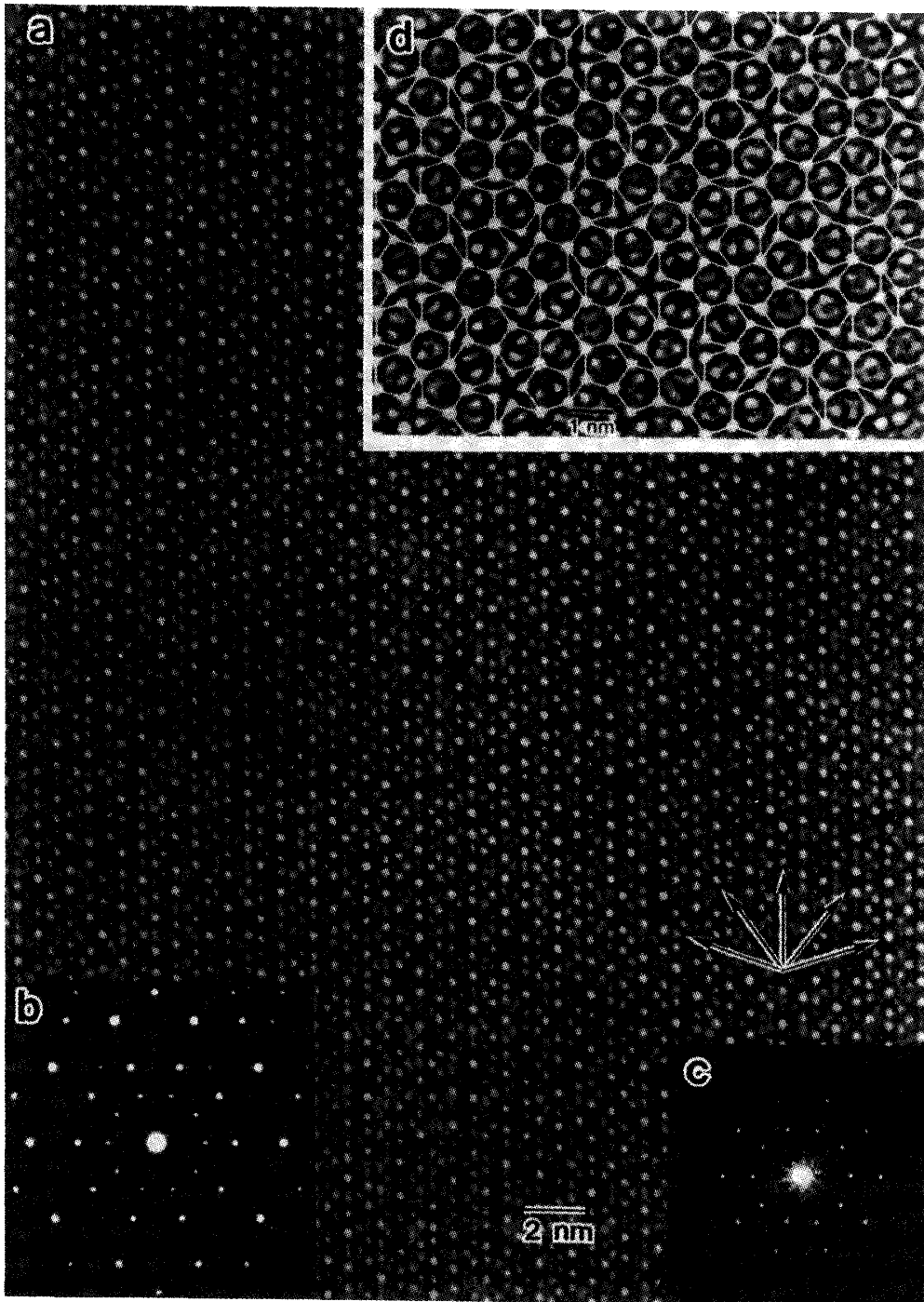


図 VI-1 (a) ; 5 回軸に沿って撮られた Al-Mn ($\text{Al}_{85.4}\text{Mn}_{14.6}$) 正 20 面体準結晶の高分解能格子像。(b) ; 電子回折パターン、(c) : レーザー光を用いて得られた観察像のフーリエ変換パターン、(c) ; 観察像の明るい点を結んでできた 5 角形タイリング

寄り道 VI-1

準結晶の発見の論文は 1984 年の 11 月号 (Phys. Rev. Lett. 53 (1984) 1951) に記載され、その翌月号にはその理論的解釈の論文が発表されている。この時間的な不可思議は、準結晶の発見の論文が受理される前に広く知れ渡っていたことを意味している。事実、発見から論文受理までに相当の時間を要したといわれており、その間に準結晶の発見が米国の研究者の間で評判になっていたようである。筆者が最初の論文を目にしたのは翌年 (1985 年) の 1 月であった。増本健先生 (現在東北大学名誉教授) に論文のコピーを見せられた時、多くの人が考えると同じように、最初多重双晶粒子からのものと思ってしまった。増本健先生に液体急冷 Al-Mn 試料をいただき、早速 200kV の電子顕微鏡で撮影したのが図 VI-1 の高分解能像である。これは 1 日で撮影に成功したが、しかし、その後何回かトライしたがこれ以上の像はこの試料では得ることができなかった。それはこの Al-Mn 準結晶がわずかに方位の異なる細かいドメインに別れていることに原因しており、この試料でこれだけの高分解能像が撮れたのは幸運といえる。この高分解能像は東北大の研究所のレポート (SCI. REP. RITU, A-32 (1985) 189) のあまり有名でない雑誌に記載されたが、広く認められ、準結晶研究の初期に発行された論文集 (The Physics of Quasicrystals, edited by P. J. Steinhardt and S. Ostlund (World Scientific, 1987) に集録されている。また、その後、Al-Mn 合金に Si を僅か(6at%)に添加するとことにより、よい準結晶が出来るようになり、そこで撮影した像と共に、この最初の高分解能像が多くの本や論文に引用されている。実際には見ていないのであるが、ブリタニカの百科辞典から記載の許しと写真の要求がきたので、そこに載っているものと思われる。現代の科学の急激な発展によってすぐに忘れられてしまう多くの研究の中で、私にとって後世に残る唯一の写真となるのかもしれない。

2) 正 10 角形準結晶の高分解能格子像

正 10 角形準結晶は 1 方向に周期軸があり、それに沿って電子線を入射して撮影した高分解像から 2 次元の準周期構造を直接知ることができる。図 VI-2 は Al-Pd-Mn 正 10 角形準結晶の周期軸に沿って撮られた高分解能格子像である。ここで見られるリング状のコントラストはあるカラム状の原子クラスターに対応し、原子カラム状クラスターの 2 次元配列がリングコントラストの配列から一義的に決定される。この格子像は広い厚さ領域で観察が可能であることから、原子カラムの配列を広い範囲で調べるのに使われる。実際、このような格子像から原子カラムの 2 次元配列が、どのようなタイリングを取っているかが議論されている。例えば、図 VI-2 のリングコントラストを結んでできたタイリングを図 VI-3 に示した。ここには、理論的 (投影法) に作られたタイリング (II 章) とは異なるが、これもまた 5 回対称のシャープな回折点を作る準周期タイリングである。

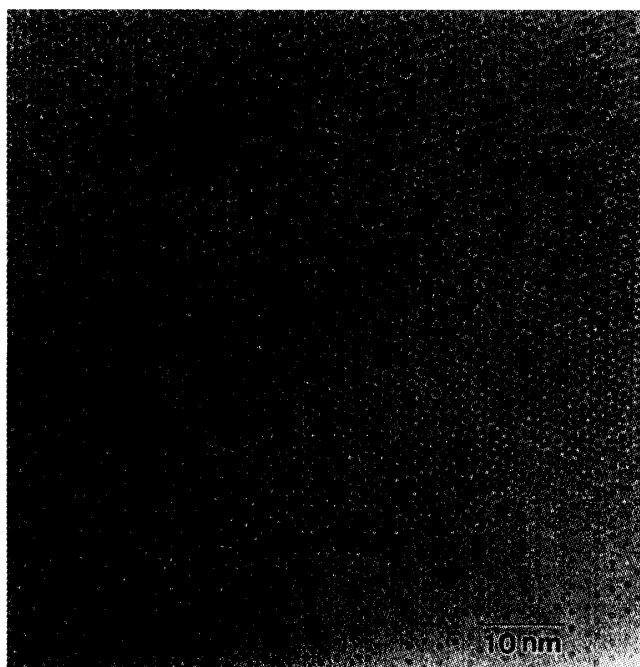


図 VI-2 Al-Pd-Mn ($\text{Al}_{70}\text{Pd}_{13}\text{Mn}_{17}$) 正 10 角形準結晶の周期軸に沿って撮られた高分解能格子像

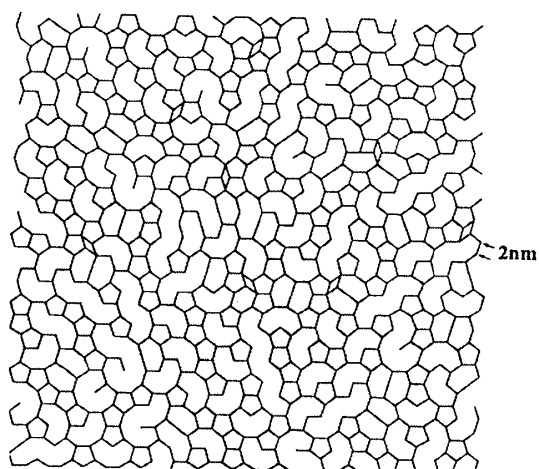


図 VI-3 図 VI-2 のリングコントラストを結んでできた準周期タイリング

VI-2 正 20 面体準結晶の格子欠陥

1) リニアーフエイゾン歪み

図 VI-1 の写真を斜めにして眺め (例えば垂直方向) ながら詳細に調べると明るい点列 (格子面) が所々でステップ状にずれを起こしているのが気が付くと思う。これはリニアーフエイゾン歪み (linear phason strain) と呼ばれる欠陥 (II-7 章参照) で、これらのステップの出現頻度が方向によって異なると、回折パターンは 10 回回転対称から歪んでくる。このような欠陥は、ほとんどの準結晶に存在するもので、準結晶が成長するときの方向性が原因となっている。

図 VI-4(a)には、液体急冷した $\text{Al}_{74}\text{Mn}_{20}\text{Si}_6$ 合金中の準結晶のデンドライト成長を示す透過電子顕微鏡像とその長方形の領域の高分解能像である。図 VI-4(a)のデンドライトの形態から矢印のように準結晶の成長が進んだものと思われる。その成長の方向に関してリニアーフエイゾン歪みが形成されている様子を高分解能像から見るができる。写真中に格子 (明るい点の並び) のステップ状のずれの様子を白い線で示した。また、5 つの方向の格子のずれの模式図は図 VI-5 に示した。そこからわかるように、結晶の成長の方向に平行な格子にはずれがなくそれに垂直な方向に行くにつれ格子のずれが頻繁に起こっている。すなわち、結晶の成長方向に垂直な方向に、黄金比からの勾配のずれ (II-7 章参照) が起き、リニアーフエイゾン歪が生じている。この方向性を持ったリニアーフエイゾン歪により、回折パターンが 10 回対称から歪み、1 方向に沿った回折点のずれが起きてくる ((b)の光り回折パターンで矢印の方向のずれが見られる)。

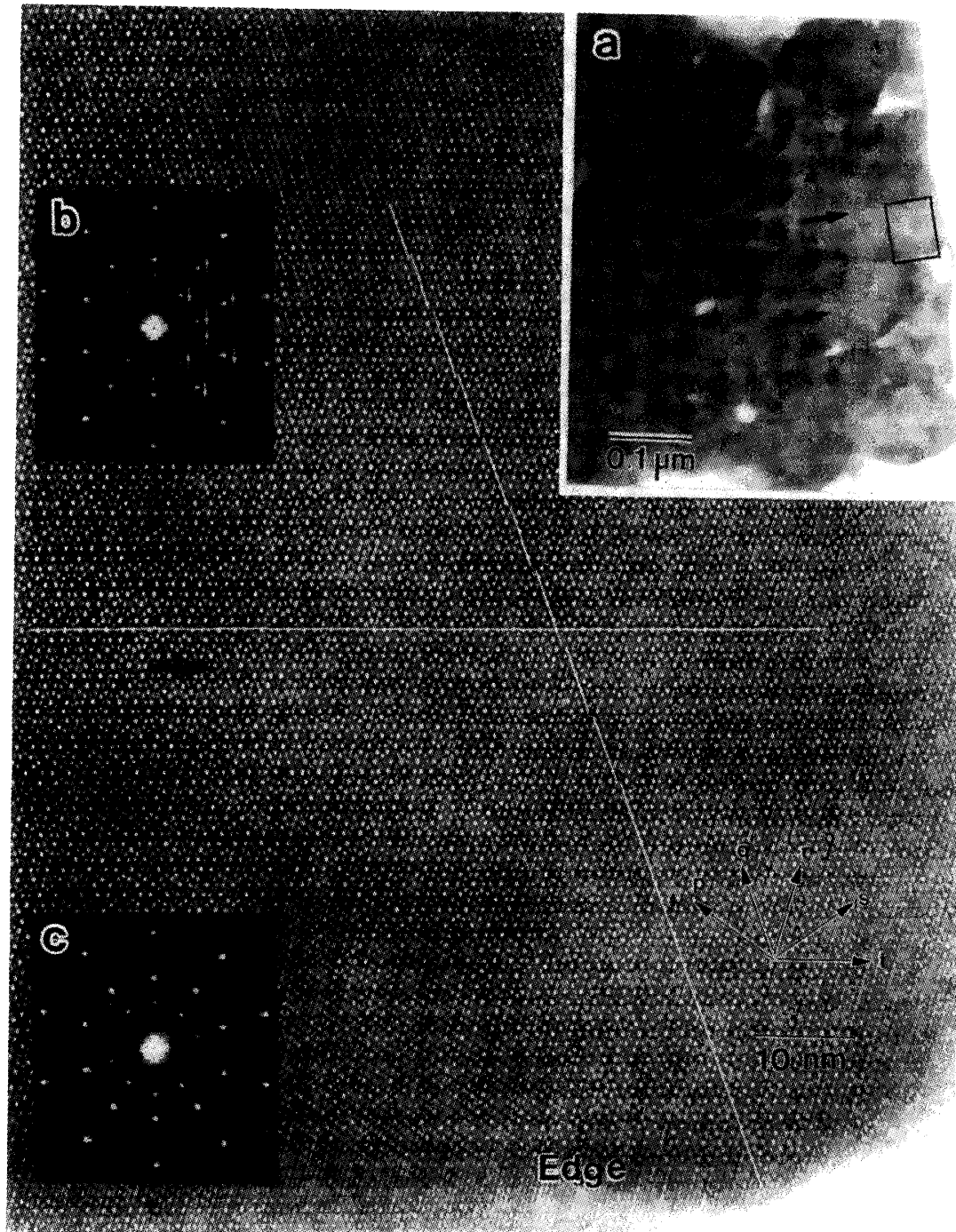


図 VI-4 Al-Mn-Si ($\text{Al}_{74}\text{Mn}_{20}\text{Si}_6$) 正 20 面体準結晶 ((a)の長方形の領域) の高分解能像。格子面のずれを白線で示した。(a); デンドライト組織の透過電子顕微鏡像とそれぞれの領域の光り回折パターン(b),(c)が挿入されている。

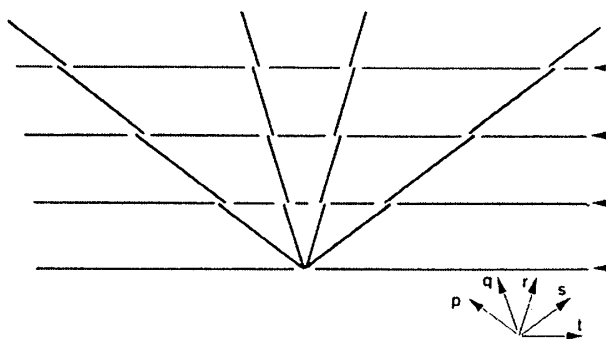


図 VI-5 5つの方向の格子面のずれの
模式図

このリニア-フェイゾン歪は準結晶粒の端（写真の下側）では消滅し、格子のずれや光回折パターン（図 VI-4(c)）での回折点のずれが観察されていない。すなわち、試料端でリニア-フェイゾン歪の緩和が起きていることを示している。このことは、この一種の格子欠陥であるリニア-フェイゾン歪は熱処理で取り除くことが出来ることを意味している。Al-Mn 準結晶は準安定相であるため、リニア-フェイゾン歪を消すように高温で焼鈍すると、結晶に相変態してしまう。しかし、高温まで安定な準結晶では高温で焼鈍することによって、リニア-フェイゾン歪を完全に取り除くことができる。

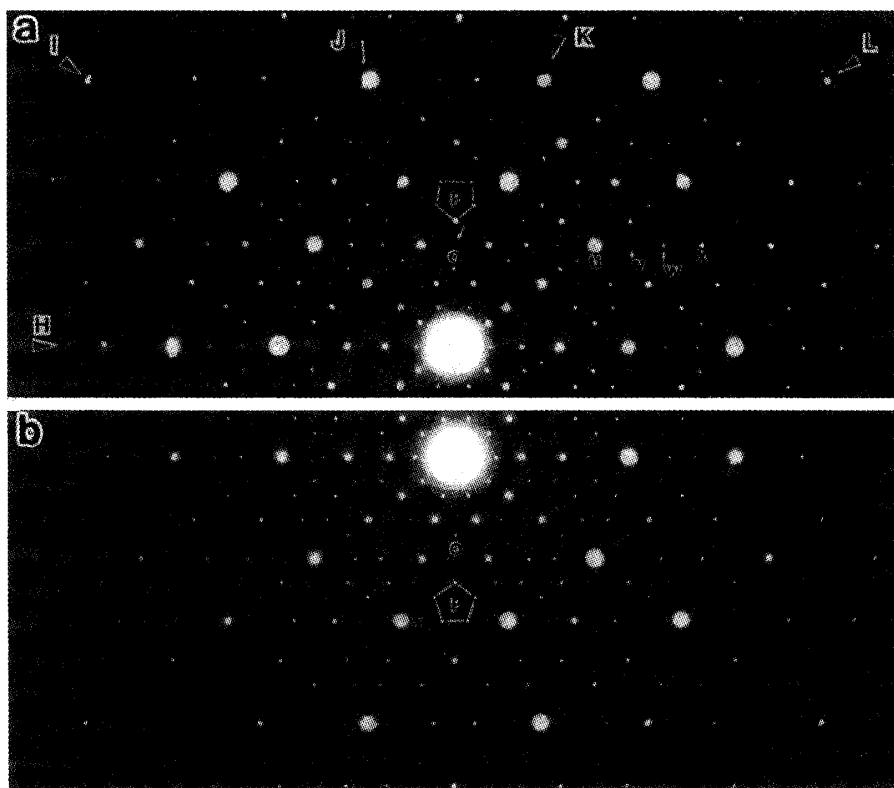


図 VI-6 Al-Ru-Cu ($\text{Al}_{65}\text{Ru}_{15}\text{Cu}_{20}$) 正 20 面体準結晶の溶解試料 (a) とそれを 850°C で焼鈍した試料(b)の電子回折パターン

図 VI-6 は Al-Ru-Cu 正 20 面体準結晶の溶解直後 (a) とそれを 850℃ (融点の約 50℃ 下) で焼鈍した試料 (b) で撮られた電子回折パターンである。非常にシャープな回折点の並びを詳細に調べると、図 VI-6(a) の特に弱い反射が正規の位置 (図 VI-6(b)) からずれている (水平方向に) のが認められ、それによって回折点による 5 角形が歪んでいるのが判ると思う。リニア-フェイゾン歪による回折点のずれは弱い反射で大きくなる (II-7 章参照) ために小さな回折点の 5 角形配列ほど、その歪みが大きいことが見てとれる。高温で焼鈍すると図 VI-6(b) に見られるように完全に方向性のずれがなく (リニア-フェイゾン歪が完全に消滅した) すべての 5 角形配列が正 5 角形となっているのがわかる。ここで注意してもらおきたいのは、リニア-フェイゾン歪みがある図 VI-6(a) の回折点が非常にシャープであることである。広い範囲で一定なリニア-フェイゾン歪みが生じていることを示している。

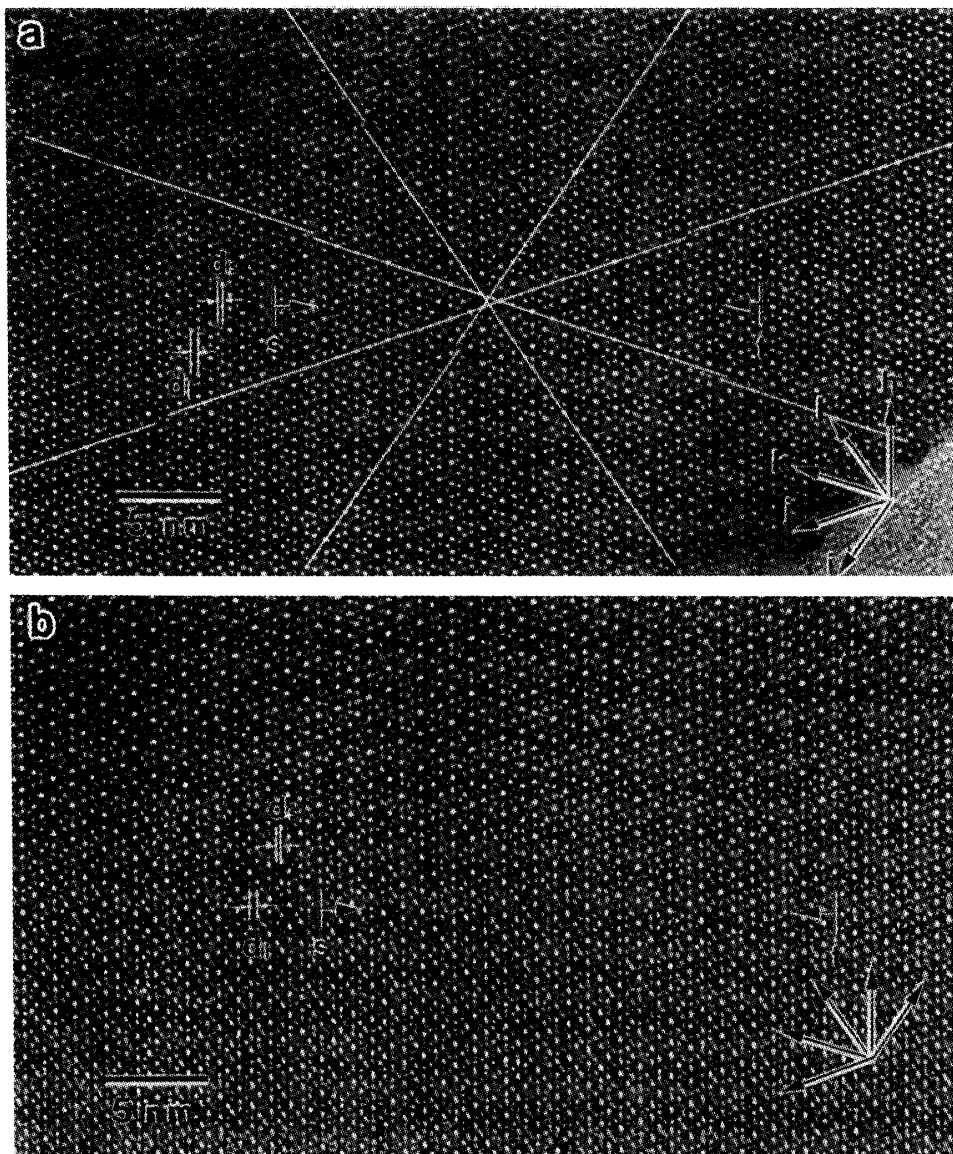


図 VI-7 図 VI-6 の回折パターンに対応した高分解能格子像

図 VI-6 の回折パターンに対応して高分解能格子像を撮影したのが図 VI-7 である。写真を斜めにして格子（明るい点の並び）を眺めると、図 VI-7(b)ではまったく格子のずれがないが、図 VI-7(a)では僅かに起きているのがわかる。図 VI-7 の s から t の間の垂直方向の格子の並びを d_s と $d_t(d_t = \tau \cdot d_s)$ の面間隔の並びで読み取り、 d_s を縦軸の単位ベクトルと d_t を横軸の単位ベクトルとして配列を描いてみると図 VI-8 のようになる。その点列の勾配がリニアフェイズン歪がない(b)では $1/\tau$ の勾配であるのに比べ、リニアフェイズン歪がある(a)では $1/\tau$ からずれて $2/3$ の勾配に近づいているのがわかる。このステップ状の点列が $1/\tau$ の勾配から傾斜していることは、図 II-15 の帯が傾斜していることに対応している。

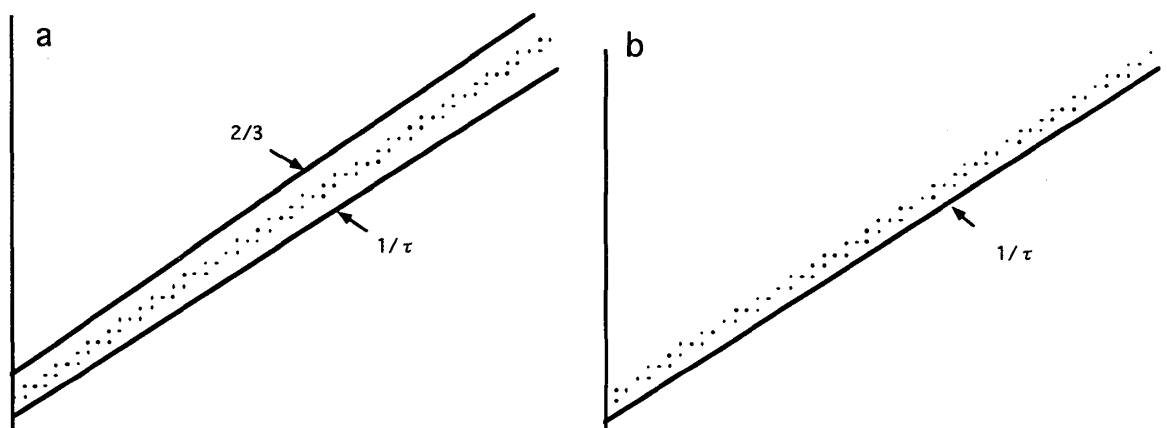


図 VI-8 図 VI-7 の s から t の間の垂直方向の格子面の並びを d_s と $d_t(d_t = \tau \cdot d_s)$ の面間隔で並びで読み取り、 d_s を縦軸の単位ベクトルと d_t を横軸の単位ベクトルとして描いた配列

2) ランダムフェイズン歪み

II 章では 5 次元の超立方格子を 2 次元平面に投影して 2 次元の準周期格子を作る方法を示した。その時、5 次元の格子点は $n_0 e^0 + n_1 e^1 + n_2 e^2 + n_3 e^3 + n_4 e^4$ (n_0, n_1, n_2, n_3, n_4 は整数) は、直交補空間では、 $n_0 e_{\perp}^0 + n_1 e_{\perp}^1 + n_2 e_{\perp}^2 + n_3 e_{\perp}^3 + n_4 e_{\perp}^4$ になり、物理空間では $n_0 e_{//}^0 + n_1 e_{//}^1 + n_2 e_{//}^2 + n_3 e_{//}^3 + n_4 e_{//}^4$ 座標の格子点となることを示した。この物理空間の格子点の配列が実際高分解能像などで目にするようになる。では高分解能像などで見られる原子集団（例えば図 VI-2 に見られるリングコントラスト）の位置を $e_{//}^0, e_{//}^1, e_{//}^2, e_{//}^3, e_{//}^4$ のベクトルで n_0, n_1, n_2, n_3, n_4 指数で読み取り、その指数をもって直交補空間に投影することができる ($n_0 e_{\perp}^0 + n_1 e_{\perp}^1 + n_2 e_{\perp}^2 + n_3 e_{\perp}^3 + n_4 e_{\perp}^4$ になる)。そうして得られた一例として、Al-Ni-Co 正 10 角形準結晶の高分解能像のリングコントラストの直交補空間での分布を図 VI-9(a)に示した ((b)は 5 角形ペンローズ格子 (図 II-8(a)) の投影図)。図 VI-9(a)に分布している格子点は物理空間の色々な場所から来たもので、例えば、窓の外に位置する格子点は物理空間に投影する時窓が正規の位置からずれていた結果 (II-6 章参照) としてみることができる。このように、窓（ずれを考えない時の）の外に位置する格子点がたまたま物理空間に投影されてしまったり、窓内に入っている格子点が物理空間の投影されなかったりしてできる部分的な欠陥がランダムフェイズン歪みである (II-6 章参照)。実際の高分解能像においては、格子点の直線上の並びの中に部分的な格子点のランダムなずれ（ある一定間隔で）

として現れる。現実の準結晶は理論的に得られるタイリングからみると多くの部分的な配列ミス（ランダムフェイズン歪み）を含んでいる。

図 VI-9(a)のような直交補空間に投影した分布から準結晶の品質（規則性）の判定することができる。すなわち、直交補空間での格子点の密度分布が実際の準結晶の窓を示す関数に対応付けられ、準結晶の品質が高くなると共に直交補空間での格子点の分布の広がり（窓関数がシャープになる）、品質が低くなると格子点の分布が広がってくる（窓関数がブロードになる）。この分布（窓関数）のフーリエ変換でできた伸びた関数（図 II-3）は、格子の分布が狭まるとともに広がり、分布が広がると共に狭まるという逆の関係となっている。フーリエ変換での伸びが長いほど多くの回折点が現れ、フーリエ変換の伸びが短いほど回折点が消えてくる（II-3 章参照）。準結晶の品質（規則性）は、回折パターン上では弱い回折点の出現（図 II-7）、実空間上では直交補空間での格子点の分布の”シャープさ”から知ることができる。この議論に関しては後の章で再度述べることになると思う。ここで付け加えておくが、図 VI-9(a)は最も規則性の高い準結晶のものである。

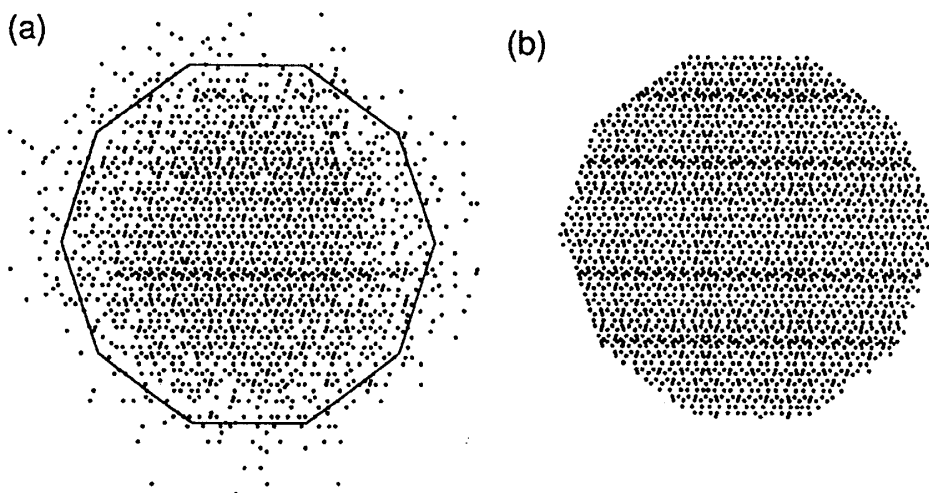


図 VI-9 高分解能像 (Al-Ni-Co ($\text{Al}_{70}\text{Ni}_{15}\text{Co}_{15}$) 正 10 角形準結晶) のリングコントラストの直交補空間での配列分布

3) 転位

準結晶中の転位は高分解能観察で最初に見いだされた。Al-Mn-Si 正 20 面体準結晶（液体急冷合金で形成する準安定相）では Al-Mn 準結晶に比べてより広い範囲で高分解能高分解能格子像が観察できるようになるってきた。それと共に、所々で、歪みコントラストを伴い格子像が乱れた所が観察された。これらの場所を囲むようにして、格子面の数を (d_s と $d_l(d_l = \tau \cdot d_s)$) で数えると余剰な格子面が現れている。例えば、図 VI-10(a)では黒線を引いて A 方向に平行な格子面を数え、B 方向の格子は白線で数えると、黒線では S から T と S から U のパスでは $10d_s - 6d_l = (10 - 6\tau)d_s$ の差が、白線では P-Q と P-R では $(2\tau - 3)d_s$ の差が現れている。このようにして、5 つの方向に対して格子面の数の差は、次のようになる。

$$\Delta_A = (10 - 6\tau)d_s$$

$$\Delta_B = \Delta_E = (2\tau - 3)d_s$$

$$\Delta_C = \Delta_D = (5\tau - 8)d_s$$

また、図 VI-10(b)の Y 転位の周りでは、

$$\Delta_A = \Delta_B = (5 - 3\tau)d_s$$

$$\Delta_C = \Delta_E = (5\tau - 8)d_s$$

$$\Delta_D = 0$$

となり、余剰原子面が存在することがわかる。このようにして調べてみると、X と Y の転位は互いに正負の関係にある転位であり、また(a)の転位は X, Y 転位の 2 倍のバーガスベクトルをとる転位（同じ向きの 2 つの転位の存在として理解できる）であることがわかる。

最近、通常の透過電子顕微鏡法で準結晶の転位の観察が広く行われるようになり、バーガスベクトルの決定や高温での動的観察などが行われている。室温ではもろい準結晶も高温では転位の動きによる塑性変形も起きるようである。

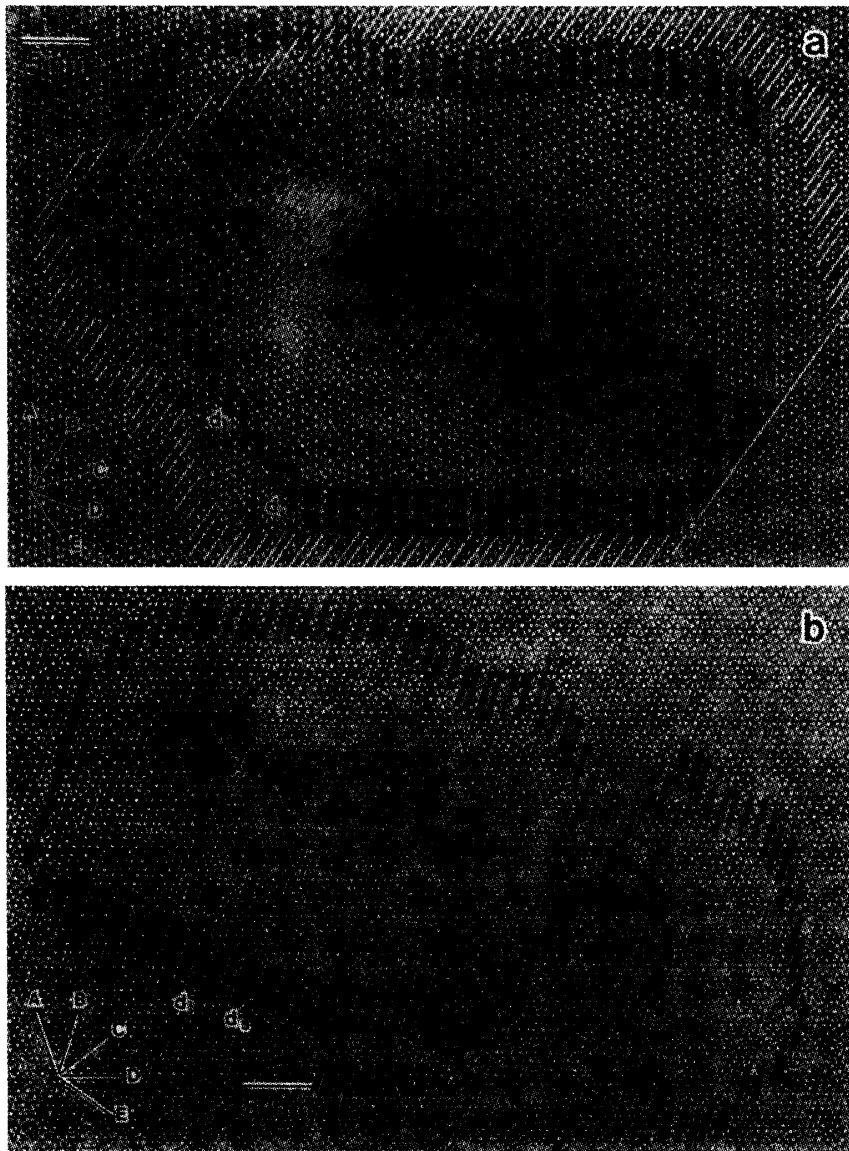


図 VI-10 転位芯を囲む
格 子 像 (Al-Mn-Si
($\text{Al}_{74}\text{Mn}_{20}\text{Si}_6$) 正 20 面
体準結晶)。格子面の数
を数えるための線 (白あ
るいは黒) が描かれてい
る。

寄り道 VI-2

この章では高分解能電子顕微鏡像の中で格子像と呼ばれる像を述べてきた。準結晶の研究で報告されているほとんど全ての高分解能像はこの格子像である。しかし、後の章で出てくるものに構造像と呼ばれる原子配列の情報を持っている高分解能像がある。その区別をここで述べておきたい。高分解能電子顕微鏡では、撮影方法、分解能、試料厚さなどによって様々な像が観察される。それらの詳細は、電子顕微鏡の本 (例えば、手前みそになるが、進藤、平賀; 材料評価のための高分解能電子顕微鏡法 (共立出版)) で勉強してもらうことにして、ここでは、準結晶に限って格子像と構造像の違いを述べておく。

図 VI-11 に 200kV(200CX, 分解能 0.23 nm)と 400kV 電子顕微鏡 (4000EX, 分解能 0.17 nm) で撮影した正 20 面体準結晶の格子像と構造像を示した。同じサイズの五角形を白線で示したが、構造像がより高い分解能の像であることがわかる。格子像のフーリエ変換パターン (b) (レーザーで変換した)、構造像のフーリエ変換パターン (c) (計算機で変換) と電子回折パターン (a) との比較から次のことが

わかる。X線パターンに矢印で示した強い強度の反射（約 0.2 nm の面間隔をとる、最隣接原子対によって生じた）は、電子回折パターンの矢印で示した反射に対応する。この強い反射は、格子像のフーリエ変換パターン（b）には現われていないが、（c）の構造像のフーリエ変換パターンにははっきり現われている。この原子配列を理解する上に大切な最隣接原子対による反射が像に寄与しているかいないかが、格子像と構造像の大きな違いとなっている。

構造像は非常に薄い試料（約 5nm）で撮影が可能であるが、試料が厚くなると、強い 0.2nm の反射が弱くなり、その内側の弱い反射が励起して強くなり、それによって、格子像に変化する。その試料厚さによって像が変わる変化は図 VI-11 の構造像に見ることができる。その写真で、左下が薄く、右上が厚くなっており、像が構造像から格子像に連続的に変化していく様子がわかる。準結晶の構造の研究においては、ローカルな原子配列の知見は構造像から、また広い範囲の準周期配列などの知見は格子像からと、両高分解能像が利用されている。

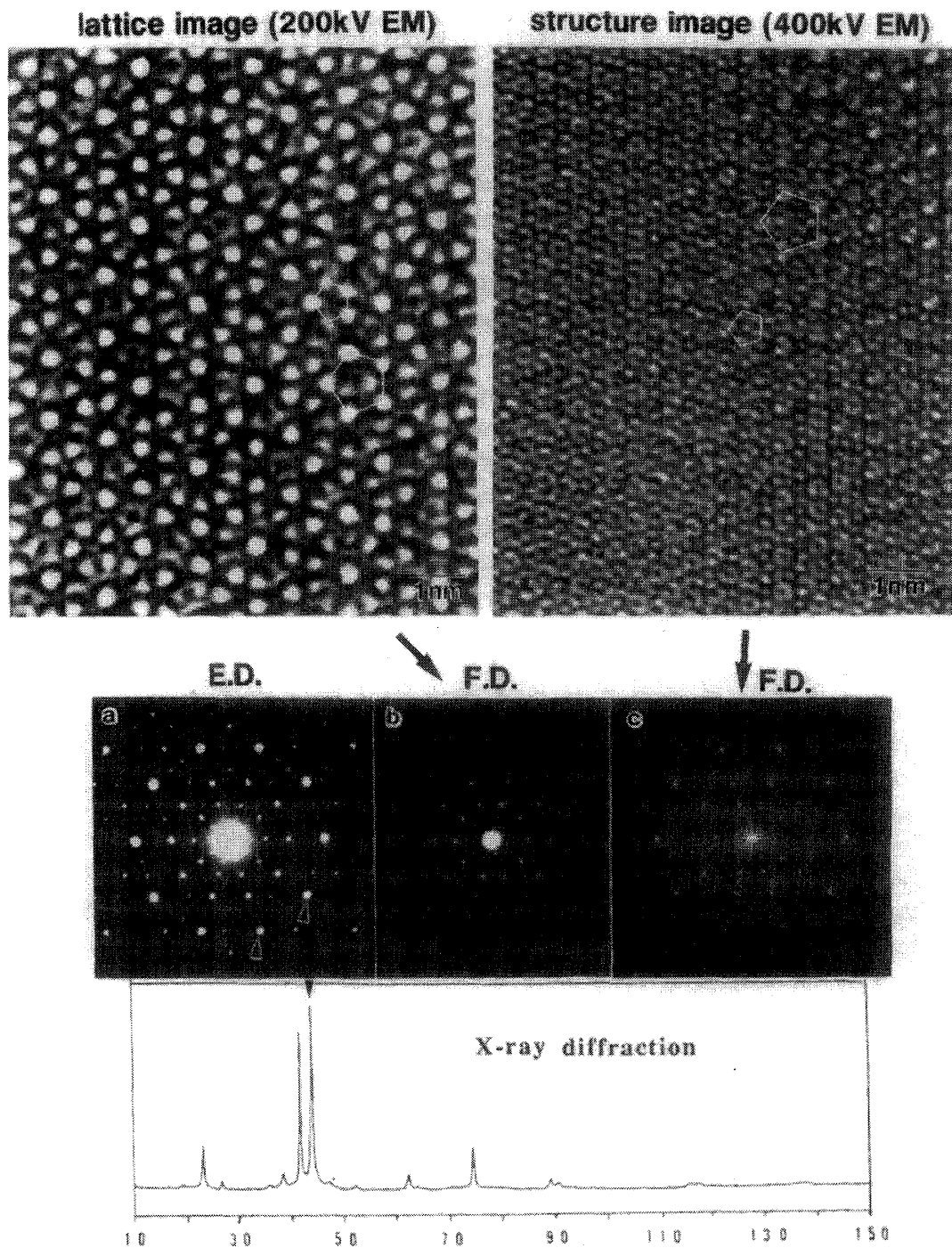


図 VI-11 正 20 面体準結晶の格子像と構造像、それらのフーリエ変換パターン(b),(c)と電子回折(a)および粉末X線回折パターン

V. 正 10 角形準結晶と近似結晶相の構造

外堀は埋めてきた。そろそろ本丸の攻撃に取り掛かりたい。読者は、今までのペンローズ格子に代表される準周期格子の議論 (II 章) や前章の格子像の観察などから、準結晶の構造は結晶のそれとは全く異質なもので、そう簡単には攻略できないのではないかと心配しているかもしれない。しかし、ここでは、準結晶の構造という本丸を直接攻撃するような無謀なことはしない。準結晶の周辺に現れてくる結晶相を見方に取り込むことによって、それらを手掛かりに準結晶の構造の解析へと進みたい。また、1 方向に沿って投影された 2 次元の構造しか映し出すことが出来ない実験手段 (高分解能電子顕微鏡法) を主に用いているために、直接攻撃をかけることができるのは 2 次元の準結晶 (正 10 角形準結晶) であり、3 次元の準結晶 (正 20 面体準結晶) の構造に関しては正 10 角形準結晶の構造をたよりにして推測せざるを得ない。

準結晶の構造は結晶のそれと大きく変わるものではない。その原子配列は金属合金特有の最密充填構造をとり、ローカルな原子配列を見るかぎり、ある種の結晶の原子配列と変わらない。この”ある種の結晶”というものが、準結晶の周辺に現れる特異な構造の結晶群であり、近似結晶 (II-7 章参照) あるいは周辺結晶相と呼ばれるものである。古くから、その一部は知られていたが、最近の研究によって特異な構造単位で構成されている一群の結晶相の存在が明らかになり、その構造が X 線回折法で解析されてきた。その構造を手掛かりに準結晶の構造の解釈を進めたい。今の準結晶の構造の研究は (正確には我々のグループの研究と言うべきである)、近似結晶の構造から構造単位の正確な原子配列とその結びつきを、高分解能電子顕微鏡観察から構造単位の長範囲の準周期配列を、明らかにするという方法で進められている。準結晶とその近似結晶は、構造単位はほぼ同じで、その構造単位の周期配列 (近似結晶) および準周期配列 (準結晶) によって区別されると考えられる。本章では、正 10 角形準結晶とその近似結晶相の構造を、構造単位である原子カラム (カラム軸に沿って周期をもつ) の 2 次元配列として捉え、その特徴を述べてみたい。この章から、引用文献が多くなるために、文末にまとめて記載することにした。

寄り道 V-1 X 線回折法と高分解能電子顕微鏡法

ここで、構造解析の手段としての単結晶 X 線回折法と高分解能電子顕微鏡法について述べておく。わざわざ単結晶 X 線回折法と断ったのは、最近の粉末 X 線回折法の華々しい発展とは区別しておきたいからである。

単結晶 X 線回折法は古くから結晶構造解析法として用いられ、現在はほぼルーティン化され、完成された手法となっている。一方、高分解能電子顕微鏡法は比較的新しく、電子顕微鏡の性能の向上と共に今なお発展している手法と言える。こう言ってしまうと、完成された古い手法より発展途上の手法に目が行ってしまうのは無理もない。そして、最新鋭の電子顕微鏡を買えば、それを用いて無理を承知で成果を出さざるを得なくなってくる。また、古い装置 (X 線回折) の結果よりも、最新鋭の装置 (電子顕微鏡) による結果の方が価値あるように見えてしまうのは世の常である。筆者は古くは X 線回折法を使っていたが、今は誰が見ても高分解能電子顕微鏡屋である。しかし、最近、科学研究費でまとまったお

金が入った時に、最新鋭の電子顕微鏡ではなく、古いスタイルの単結晶 X 線回折計を購入した。それは、高分解能法の欠点を知り、どうしても X 線回折法の手助けが必要であったからである。ここでは、高分解能電子顕微鏡法をよく知る者として、高分解能電子顕微鏡屋に対する辛口の批判と、X 線回折屋との協力体制の必要性を述べてみたい。

高分解能電子顕微鏡像は高々数 10 個の反射で作られた像である。一方、回折法は数百から数千の反射を用いて構造解析が行なわれる。また、高分解能電子顕微鏡の最高分解能 0.1 nm は、回折法で決められる原子座標の精度 (<0.01 nm) に比べて 1 桁以上悪い。X 線、中性子は物質との相互作用が小さいために 1 回散乱の近似 (運動学近似) で解析できるが、電子は、物質の強い相互作用のために、多重散乱の効果 (動力学近似) を常に考慮しなければならない。このように並べると、いかに高分解能電子顕微鏡が構造解析に有力な手段の 1 つであると主張しても、回折法には太刀打ちできないと言わざるを得ない。事実、単結晶試料を手に入れば、よく知っている者であれば回折法で結晶構造解析を行なう。そして、そこから得られた構造モデルに対しては誰も疑いを持たずに受けとめられる。一方、高分解能電子顕微鏡から提出された構造には疑いの目で眺めざるを得ない。これは、実験条件によって高分解能電子顕微鏡が敏感に変わるにもかかわらず、悪い条件でもある程度の高分解能像が得られ点にある。そして、1 枚の高分解能写真をもって、シャルテアーホーカス (最適フォーカス量) で撮影したあるいはコンピューターシミュレーションとよく合うとの” 錦の御旗 ”のもとで多くの間違えた議論がなされており、それらがより高分解能電子顕微鏡から提出した構造モデルに疑いをかけざるをえなくしている。しかし、最適条件で撮影した高分解能像には結晶構造に関する多くの価値ある情報を含んでいることも事実である。そして、それらの情報の幾つかは回折法では得ることが難しいあるいは得ることができないものである。電子顕微鏡屋は回折法を、X 線結晶構造解析屋は高分解能顕微鏡を、勉強して、それらの長所を生かし、短所を補いながら、両方の手段を利用して構造解析を進めれば、より強力な手段となってくる。例えば、準周期構造の直接解析は高分解能電子顕微鏡法の独壇場であると共に、その準周期構造の精密な原子配列の解析には X 線回折法の手助けが必要となってくる。従来、X 線構造解析屋と高分解能電子顕微鏡屋は仲が悪く (?), お互いの実験手段を利用し合うことはほとんどなかった。ここで、準結晶を仲人にして、お互い仲良くなり、それぞれの実験手段の利点を活かした共同研究が進められることを期待したい。

V-1 基本の原子配列

金属合金の多くが、面心立方晶構造や最密六方晶構造に代表されるように、原子を剛体球として密に充填した配列で理解される。その最密充填構造の一つとして正 20 面体配列があげられる (I-7 章)。正 20 面体配列の中心は別として、取り囲む 12 個の原子はお互いに接しながら最密充填配列を作っている (図 V-1(a))。この配列を 5 回軸を垂直方向にして考えてみると、5 角形配列 (F) と 180 度回転した 5 角形配列 (F') および 5 角形の中心位置 (C) の積み重なり (CF'FC) となっている (図 V-1(b))。このように、5 角形配列と中心位置の原子の積み重なりによって、種々の最密充填配列のカラム状配列を作ることができる。この原子カラムは、5 角形カラムと呼び、多くの正 10 角形準結晶およびその近似結晶の基本の構造となっている。

正 10 角形準結晶やその近似結晶の構造の多くは、5 角形カラムを基本にしてさらに大きな原子カラムを作り、それらが 2 次元配列した構造として特徴づけられる。そして、カラム軸に沿った原子の積み重なるの周期には、0.2 nm を基本として、その 2 倍 (0.4 nm)、4 倍(0.8 nm)、6 倍(1.2 nm)、8 倍 (1.6 nm) などが見出されている。

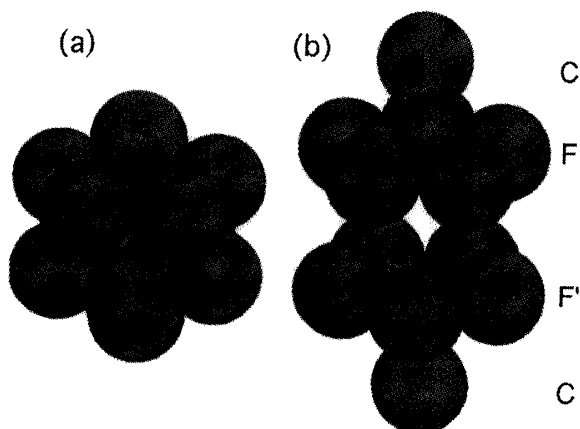


図 V-1 (a) 剛体球の正 20 面体配列。(b) 正 20 面体配列の 5 回軸に沿った原子カラム。5 角形配列 (F, F') と中心原子 (C) の CF₅C 積み重ねでできている。

V-2 1.2 nm 周期の正 10 角形準結晶と近似結晶

正 10 角形準結晶の中で最もよくわかっている 1.2nm 周期の正 10 角形準結晶とその近似結晶を詳しく述べてみたい。ここから、準結晶と近似結晶との関係、準結晶の構造の基本的な考えなどを理解して欲しい。1.2nm 周期の近似結晶の代表は Al₃Mn 相である。この結晶相は、正 20 面体準結晶が最初に発見された液体急冷 Al-Mn 合金の組成 (Al-20at%Mn) の近くに安定相として存在する。この結晶相の構造は単結晶を用いた X 線回折実験から精度良く決定され、1.2 nm 周期の正 10 角形準結晶の構造を理解するための大切な情報を与えてくれた。

図 V-2 に Al₃Mn 結晶相 ((a)-(c)) と Al-Pd-Mn 正 10 角形準結晶 ((d)-(f)) の対応する方位の電子回折パターンを示した。周期構造と準周期構造の違いのために回折点の分布はもちろん異なるが、図中に矢印で示した強い反射の位置がお互いよく一致しているのがわかる。これは、長範囲の配列は異なるが、ローカルな原子配列が似ていることを示している。特に、正 10 角形準結晶の周期軸 (図 V-2(e)の垂直方向) と Al₃Mn 結晶相の k 軸 (図 V-2(b)を参照) では原点と強い反射の間を 6 等分するように弱い反射が見られ、両者とも 0.2 nm の 6 倍の周期 (約 1.2 nm) がこれらの軸にあることを示している。また、回折点の強度分布 (X 線回折法から得た) を直接フーリエ変換して得たパターンソンマップにおいて、それらの一致が顕著に認められる (図 V-3)。観察した回折点の強度分布の違いのためにマッピングの精度が異なっているが、ピークの位置や強度など、Al₃Mn 結晶相 (図 V-3(d-f)) と Al-Pd-Mn 正 10 角形準結晶(a-c)でほとんど一致しているのが見てとれる。パターンソンマップはローカルな原子相関のベクトルの総和を示すもので、このマッピングから原子相関を読み取り構造を導いてきた。このように、電子回折パターンの強い反射の分布のみならずパターンソンマップが酷似していることは、準結晶と近似結晶の構造を作っている構造単位やそのつながりが似ていることを示している。

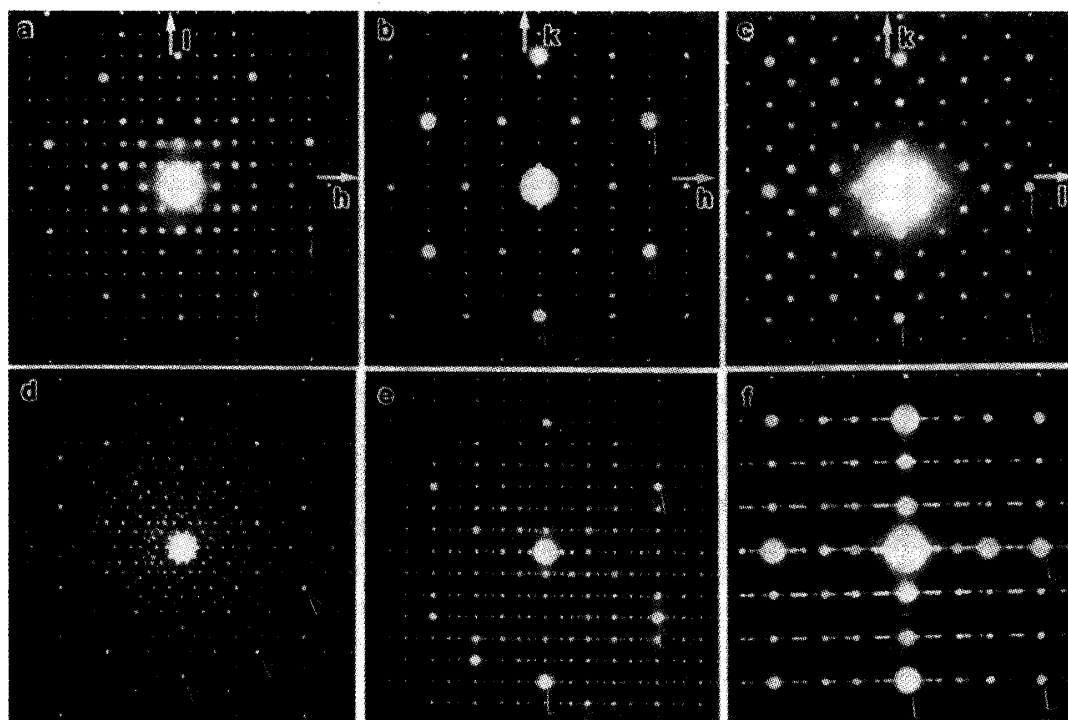


図 V-2 Al_3Mn 結晶相 (a-c) と Al-Pd-Mn 正 10 角形準結晶 (d-f) の対応する方位の電子回折パターン

図 V-4(a)には、 Al_3Mn 結晶相の b 軸に沿って投影したパターンマップを示した。そこには、正 5 角形あるいは正 10 角形的なピークの配列が見られ、原子が常に正 5 角形あるいは正 10 角形に関連する位置関係に配列していることを示している。このパターンマップのそれぞれのピークがどのような位置関係に対応するかを示したものが図 V-4(b)である。パターンマップの原点からピークまでのベクトルが、構造の中の原子間の相対的なベクトルに対応している。例えば、原点の周りに正 10 角形配列しているピーク (U で代表した) は、それぞれ図 V-4(b)の U のベクトルで示したように、正 10 角形の中心と角を結ぶベクトルに対応する。次の正 10 角形配列 T の位置は、半径が τ 倍の正 10 角形の角と中心とのベクトルに対応している。また、S のピークは、その大きな正 10 角形の角を 1 つ挟んで結んだベクトルになっている。すなわち、パターンマップの S までの距離の全てのピークは、半径 U と T ($T = \tau \cdot U$) の正 10 角形の中心と角あるいは角同士を結ぶベクトルとして理解できる。S より外側のピークは正 10 角形を結ぶベクトル R, P (図 V-4(b)) と考えることができる。そこから、大きな正 10 角形がそれぞれ辺を接したり、入り込んで連結した関係が存在していることを示唆している。

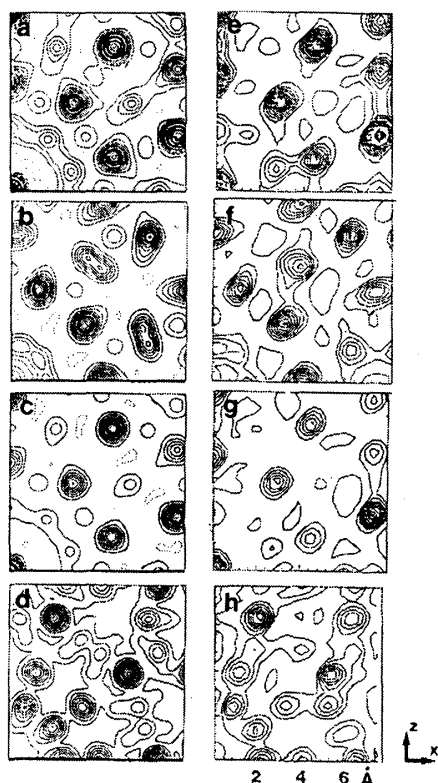


図 V-3 Al-Pd-Mn 正 10 角形準結晶 (a-c) と Al_3Mn 結晶相 (d-f) の b 軸に垂直な種々の面のパターンソングマップ

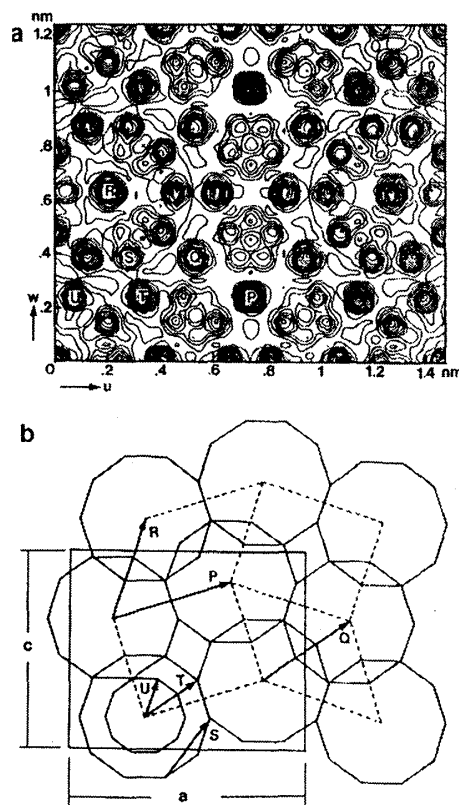


図 V-4 Al_3Mn 結晶相の b 軸に沿って投影したパターンソングマップ (a) と正 10 角形配列 (b)

1) Al_3Mn 結晶相およびそれに関係した近似結晶の構造

単結晶 X 線回折法から決定された Al_3Mn 相の構造は、 $a=1.483 \text{ nm}$, $b=1.243 \text{ nm}$, $c=1.251 \text{ nm}$ の格子定数の斜方晶で空間群は Pnma (No. 62) である(1)。単位胞には約 156 個の原子が含まれている。この構造は b 軸に垂直な原子面の積み重なりで記述できる層状構造である。図 V-5 には b 軸に垂直な面上の原子配列を模式的に示した。各面での原子配列は、実線に結んで示したように、特徴ある 5 角形配列を示している。b 軸に沿った原子面の積み重なりは、(a) と (f) の面が鏡面となっているので、 $a-b-c-d-e-f-e-d-c-b-a$ となっている。

図 V-5(a) の L で示した位置での b 軸に沿った原子の積み重なりを中心 C と 5 角形配列 F, F' (F と F' は 180 度回転している (図 V-1(b))) で記述してみると、 CFCFCFCFCFCFC の積み重なりでできた原子カラムであるのがわかる (図 V-6(a))。同じように、K の位置では F'CF'CF'CF'CF'CF' となっており、L のカラムを 180 度回転して b 軸に沿って $b/2$ だけずらした 2 回のらせん対称の関係になっている。この 5 角形カラムの周りをさらに原子が取り囲み、図 V-6(b), (c) のような原子カラムを作っている。その原子カラムの投影図 (図 V-6(b), (c) の下の図) からわかるように、2 重の原子の正 10 角形的配列 (U, T) が存在する (点線で示した)。それらがパターンソングマップから推測された U, T の正 10 角形に対応する。2 回らせん対称の 2 種類の原子カラムは、それぞれの投影図に示したように、2 方向の 5 角形 (実線) で

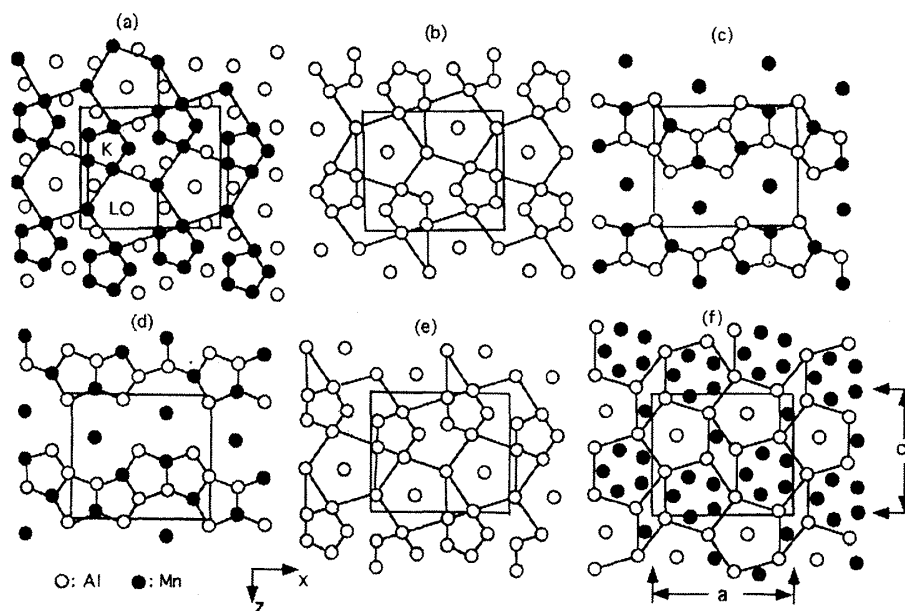


図 V-5 Al_3Mn 結晶相の構造モデル。(a) $y=1/4$, (b) $y=0.38$, (c) $y=0.44$, (d) $y=0.56$, (e), $y=0.62$, (f) $y=3/4$ の面の原子配列を示した。

特徴づけられ、それらが辺を共有して配列した構造として記述できる。その 5 角形タイリングの様子は、図 V-5(f)で見ることができるとおり、KL の関係が 5 角形の辺共有のつながりになっている。LL' の関係は T の 10 角形の辺共有のつながりとなっている。10 角形の辺共有のタイリングとしても記述できるが (図 V-4(b))、2 種類のカラムを区別するには 5 角形タイリングの方が都合がよい (2 方向の 5 角形で区別できる) ので、ここでは、5 角形の辺共有のつながりを基にタイリングを記述する。すなわち、図 V-6 の(b)と(c)で示した原子カラムのつながりを 5 角形が辺共有しながら配列した 2 次元周期配列 (5 角形タイリング) として記述する。

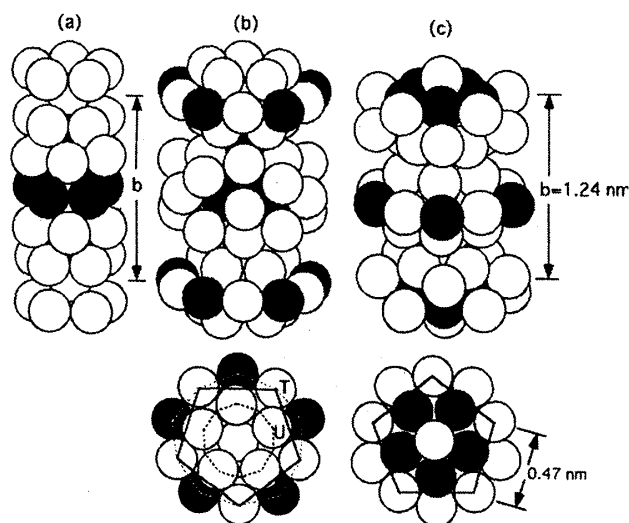


図 V-6 Al_3Mn 結晶相の原子カラム。図 V-5(a)の L 位置における 5 角形配列の積み重なる 5 角形カラム(a)とその周りを原子が 10 角形配列してできた原子カラム; (b)。 (b) の 2 回のらせん対称の原子カラム; (c)

5 角形タイリングを考えてみた場合、最も簡単なタイリングとして図 V-7 があげられる。5 角形の配列でできたつづれた 6 角形のタイル（点線）を考えると、図 V-7(a)は 2 種類の方向の 6 角形タイルで、(b)は 1 種類の方向の 6 角形タイルのタイリングで、できている。 Al_3Mn 相の構造は(a)であり、(b)は π 相と呼ばれる結晶相のタイリングとなっている。

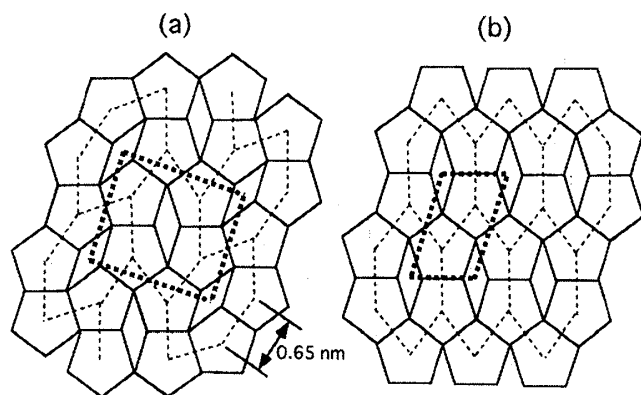


図 V-7 5 角形タイルによる 2 種類のタイリング。(a)は Al_3Mn 結晶相、(b)は π 相に見られる。

原子カラムの 2 次元配列は、カラム軸に平行に電子線を入射して撮られた高分解能電子顕微鏡像から直接知ることができる。図 V-8 は Al_3Mn 構造の b 軸に沿って投影した原子配列と b 軸入射の高分解能像の計算機シミュレーション像である。(b)はシェルターフォーカスと呼ばれる最適フォーカス量で撮られた高分解能構造像である。(a)と(b)の比較からわかるように、原子カラムは中心の暗いスポットと明るいリングで特徴づけられるコントラスト（リングコントラストと呼ぶ）となっている。そこでは高分解能構造像の特徴である、原子位置が暗く、原子の隙間が明るくなっている。すなわち、図 6(b),(c)のカラムにおいて、中心の原子がリングコントラストの中央の暗いスポット、中心と小さな正 10 角形原子配列の間が明るいリングコントラスト、小さな 10 角形原子配列 (U) が暗いリング、さらに大きな正 10 角形原子配列 (T) の隙間が 10 個の明るいスポットになっている。この構造像の撮影は限られた条件（シェルターフォーカスの近く）のみで得られるものがある。一方、図 V-8(c)に示したような原子カラムの中心が明るいスポットとなる条件が、最適フォーカス量から外れた、広いアンダーフォーカス (80 nm

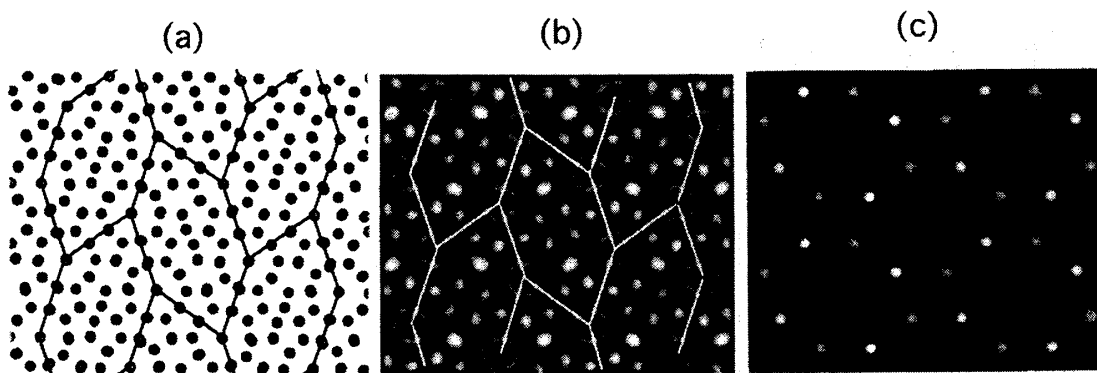


図 V-8 Al_3Mn 結晶相の b 軸に沿って投影した原子配列；(a)と計算機シミュレーション像；(b, c)。(b)はシェルターフォーカス (45 nm)、(c)は 80 nm のアンダーフォーカスでの像

付近)の領域で観察される。しばしばこのような高分解能像(リングコントラストより見やすくなる)で原子カラムの配列を議論する場合がある。このように、高分解能像のリングコントラストあるいは明るいスポットの配列を通して、原子カラムの 2 次元配列を直接知ることが出来る。

図 V-9 は Al_3Mn 構造の b 軸に沿った入射電子線で撮られた高分解能構造像である。図 V-8(b)のシミュレーション像とよく一致しているのが見られ、リングコントラストを結ぶことによって原子カラムの 6 角形タイリングの様子を知ることができる。図 V-10 の高分解能像には、明るいスポットとして原子カラムが写っているが、そこには、 Al_3Mn 構造の領域の中に、 π 相の一方の 6 角形タイルでできた周期配列をみることができる。この両者の構造は広い合金組成で見られ、しばしば共存して出現する。このように、カラム軸に沿って撮られた高分解能像から原子カラムの 2 次元配列を直接知ることができる。6 角形タイルの他にも、正 5 角形の辺共有で特徴ある多角形(タイル)が作られる(図 V-11)。船型 8 角形(b)、星型 5 角形(c)、正 10 角形(d)が代表的なタイルである。実際、正 10 角形準結晶の近似結晶の多くは、この様なタイルによる周期構造として理解できる。しかし、 Al_3Mn 構造の原子カラムを基本とした構造では(b)の船型 8 角形が安定に存在しないという特徴をもっており、今まで見出された近似結晶に(b)のタイルが見出されていない。図 V-12 には実際の結晶相に見出された、6 角形(a)と星型 5 角形(c)のタイルによる、周期構造を示した。これらの構造は(a) $\text{AlCuFeCr}(2)$, (b) $\text{AlCuFeCr}(2)$, (c) $\text{AlMnNi}(3)$, $\text{AlCrPd}(4)$ 等で見出されている。

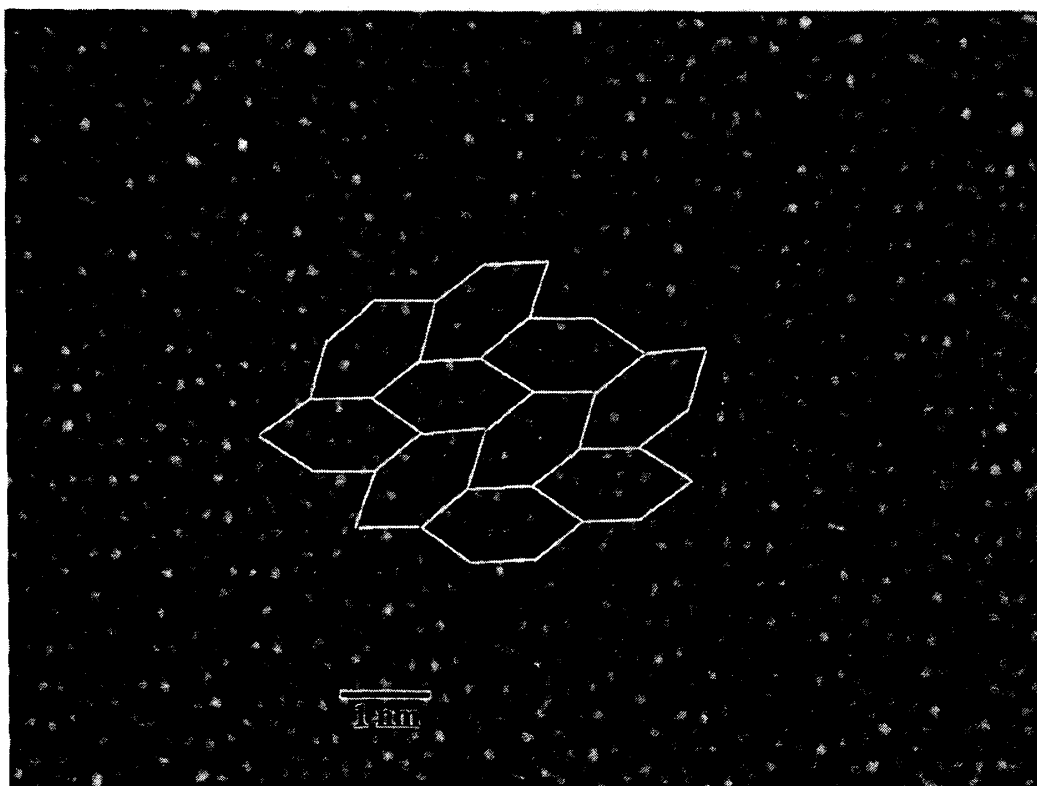


図 V-9 Al_3Mn 結晶相の b 軸に沿って撮られた高分解能構造像。リングコントラストを結ぶと 6 角形タイリングができる。

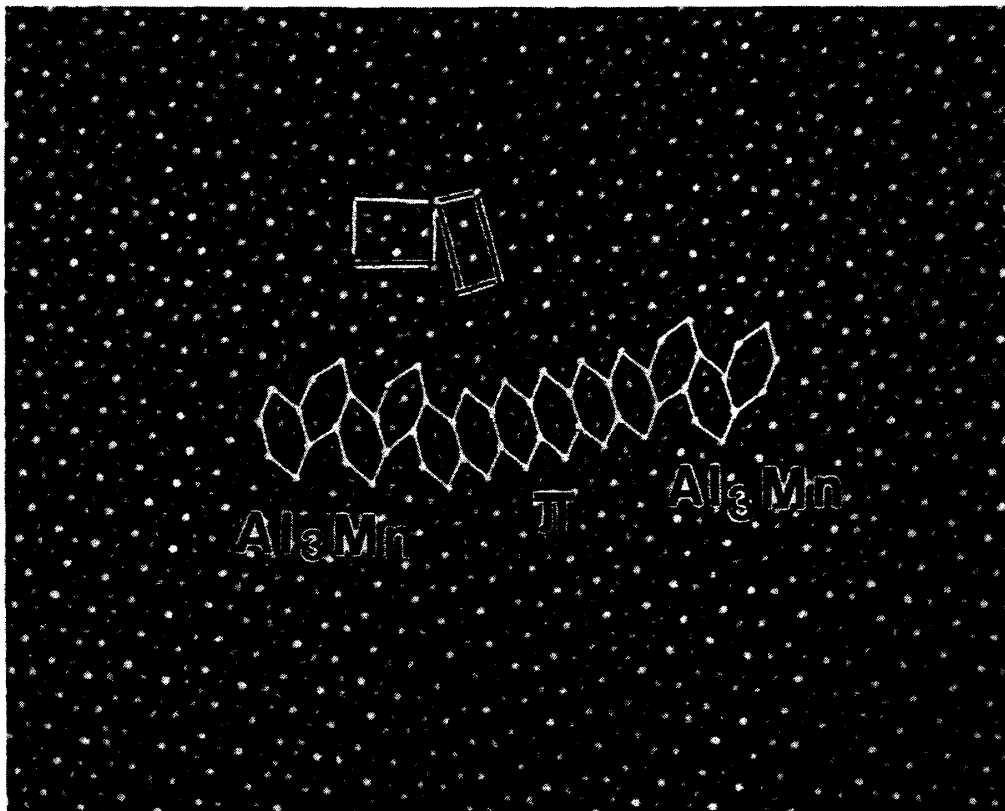


図 V-10 Al_3Mn 結晶相と π 相の共存状態を示す高分解能像。ここでは原子カラムが明るい点として写っている。

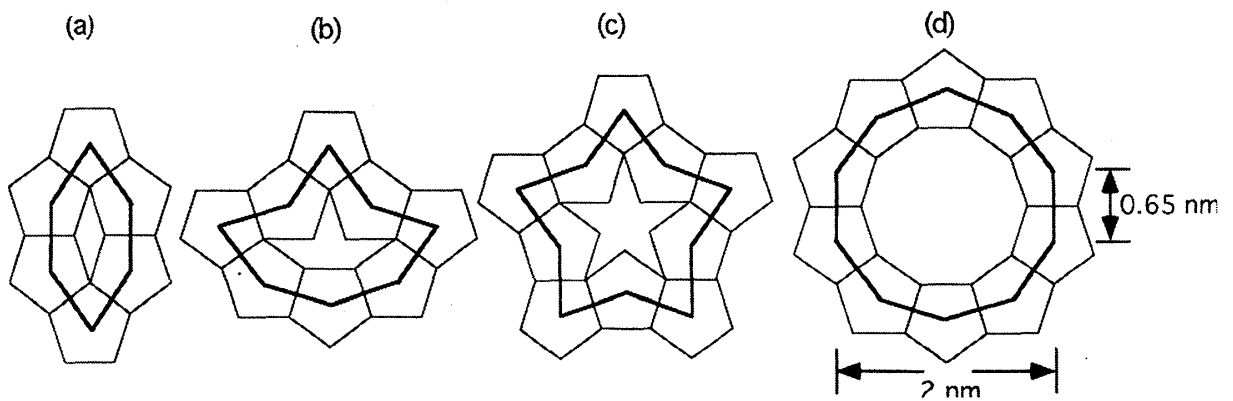


図 V-11 5 角形タイルでできる種々の多角形タイル。(a) ; 6 角形タイル、(b) ; 船形 8 角形タイル、(c) ; 星型 5 角形タイル、(d) ; 正 10 角形タイル

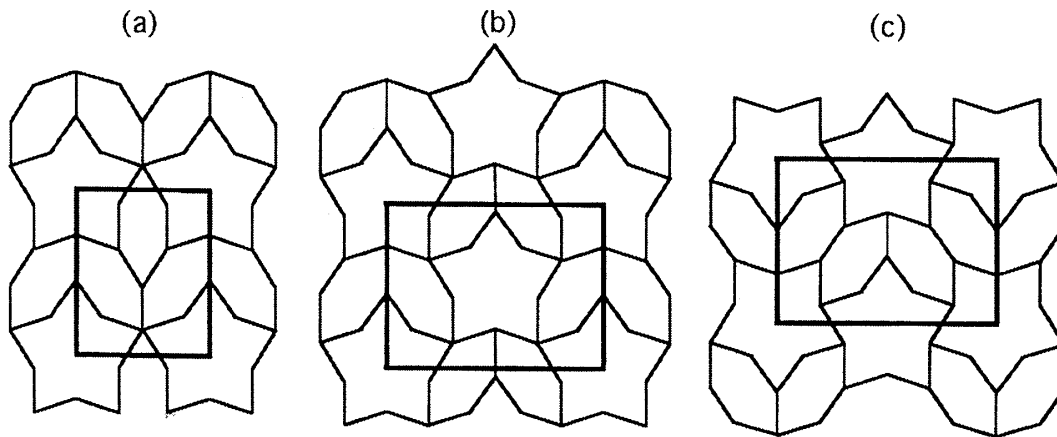


図 V-12 6 角形タイルと星型 5 角形タイルでできた 3 種類の周期タイリング

図 V-13 には図 V-12(c)のタイリングをとる O-AlCrPd 結晶相 (800℃で 36 時間焼鈍した $\text{Al}_{72}\text{Pd}_{18}\text{Cr}_{10}$ 合金で見出された) の高分解能構造像を示した(4)。原子カラムに対応するリングコントラストの配列から、6 角形および星型 5 角形タイルの周期配列が読み取れる。この構造の電子回折パターン (図 V-14(a)-(c)) を正 10 角形準結晶 (図 V-2(d)-(f)) と比べてみるとわかるように、強い反射点の分布が一致しており、この構造も正 10 角形準結晶と似た構造をとる近似結晶であることを示している。この構造は電子回折パターンから見出され、高分解能像 (図 V-13) から原子カラムの 2 次元配列が決定されたものである。アーク溶解したままの $\text{Al}_{72}\text{Pd}_{18}\text{Cr}_{10}$ 合金では、図 V-14(d)のような一見準結晶のようであるが (強い回折点は準結晶特有の非整数位置を占めている)、多くの散漫な反射を示す電子回折パターンが観察された。そこから撮られた高分解能像 (図 V-15) から、原子カラム (明るい点として写っている) の非周期配列を読み取ることができる (図 V-16) (4)。原子カラムの中心を結んでできた図 V-16 の非周期タイリングは、1 つの 10 角形タイルの存在を除けば、6 角形と星型タイルの非周期タイリングである。5 角形タイルの辺共有のタイリングを基本としているために、5 つの方向のボンド (5 角形カラムの中心を結ぶ線) で作られている。このボンドの方向が決められているのを Bond orientational order (BOO) と呼び準結晶の構造の特徴の 1 つとなっている。しかし、BOO のみで作られた非周期配列では、図 V-14(d)のような回折パターンしか生じないことに注意しなければならない。準結晶の本当 (シャープな回折点をとる高い規則性) の構造では BOO に加えて長範囲の相関の存在が不可欠となってくる。この点に関してはすぐ後で述べるが、図 V-16 のタイリングは BOO 規則で作られた非周期構造として準周期構造とは区別すべきであろう (しかし、この区別は一般には難しい)。事実、図 V-16 のタイリングの一部には O-AlCrPd 結晶相の単位胞 (図 V-12(c)) やそれと良く似た星型 5 角形の配列が存在し、O-AlCrPd 結晶相の乱れた構造の様子を見ることができる。実際、投影法などで 6 角形および星型 5 角形のみで準周期タイリングを作ることは不可能と思われる (船形 8 角形の出現が不可欠)。

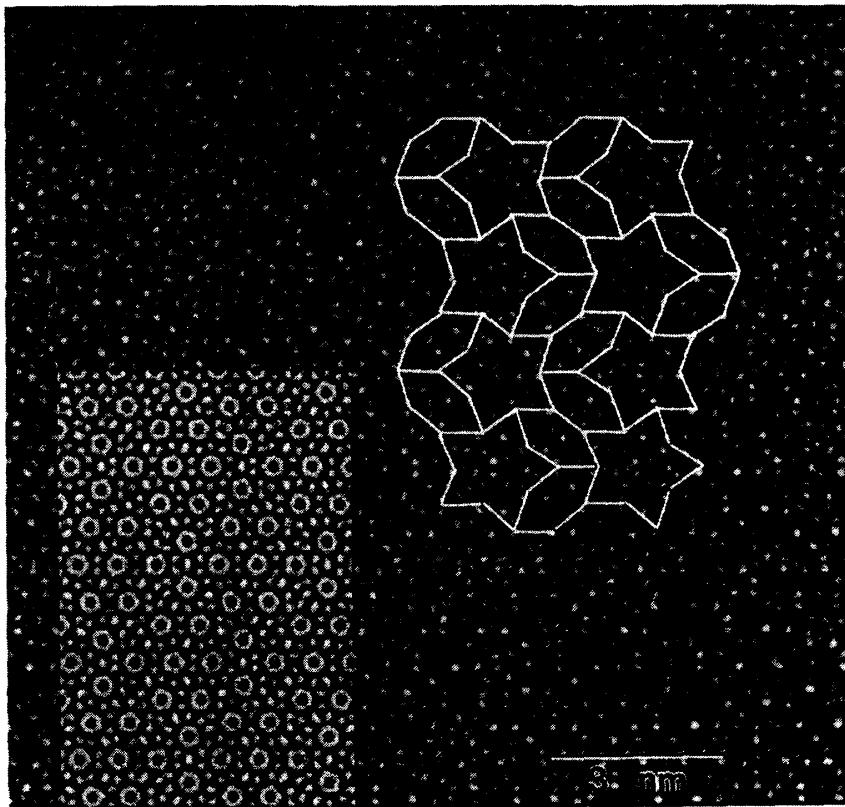


図 V-13 O-AlCrPd 結晶相の高分解能構造像。リングコントラストを結ぶと図 V-12(c)のタイリングができる。計算機シミュレーション像が挿入されている。

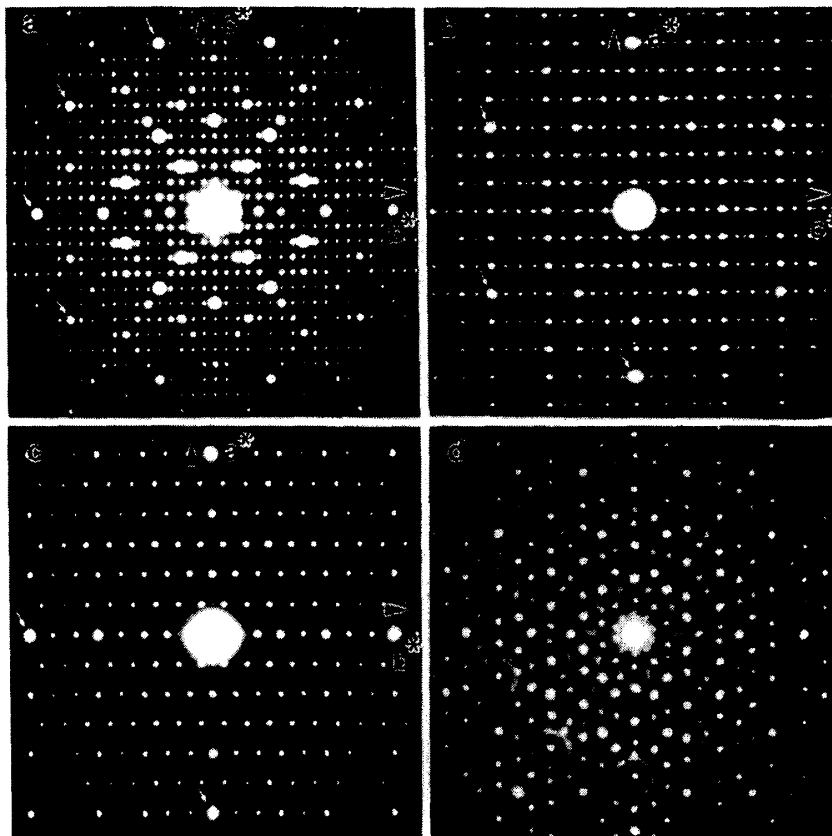


図 V-14 O-AlCrPd 結晶相（800℃で 36 時間焼鈍した $\text{Al}_{72}\text{Pd}_{18}\text{Cr}_{10}$ 合金で見出された）の電子回折パターン；（a-c）とアーク溶解したままの $\text{Al}_{72}\text{Pd}_{18}\text{Cr}_{10}$ 合金から得られた電子回折パターン；（d）

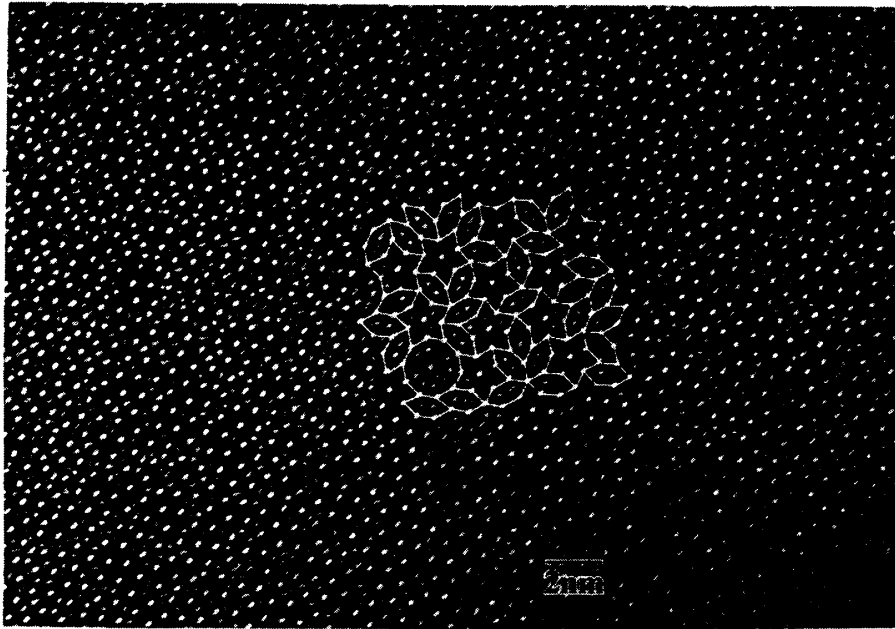


図 V-15 図 V-14(d) の電子回折パターンから撮られた高分解能像。ここでは明るい点が原子カラムに対応する。明るい点を結ぶと 6 角形と星型 5 角形のタイリングが得られる。

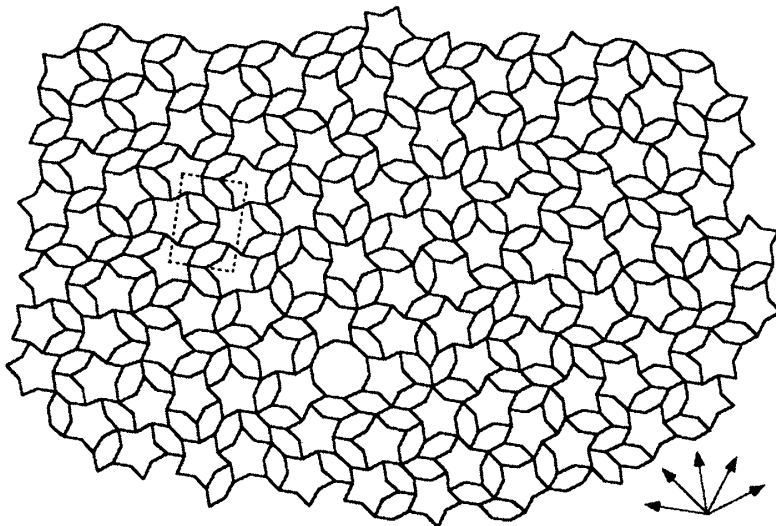


図 V-16 図 V-15 から得られた原子カラムのタイリング。1 つの 10 角形タイルを除いて、6 角形と星型 5 角形のタイルの非周期タイリングが見られる。点線で示した長方形は O-AlCrPd 結晶相の単位胞に対応する。

準結晶 (正 20 面体相) 発見当初、同じ方向を向いた正 20 面体の辺共有で構造を理解しようとする Icosahedral grass model (IG モデル) が提出された(5)。このモデルは同じ方向を向いた正 20 面体の辺共有という条件によって BOO を満足させている。図 V-16 のタイリングは、船形 8 面体タイルを作ることが構造上不安定であるとの条件があるが、BOO のみの制限でできる IG モデルとよく似ている。準結晶発見当初の低い規則性の準結晶の構造では IG モデルで理解できる場合があったが、その後の規則性の高い準結晶の発見によって、BOO のみによる IG モデルでは準結晶の構造を説明できなくなってきた。その後で述べられるが、準結晶の構造には、BOO 以外の長範囲の規則性が存在している。

この節で述べてきたように、1.2 nm 周期の正 10 角形準結晶の周辺に現れる近似結晶相の全ては 5 角形カラムの辺共有の 2 次元配列の構造として理解された。もちろん、それらの近似結晶の 5 角形カラム

の詳細な原子配列は同じではないが、カラムの原子の積み重ねの特徴は Al_3Mn 近似結晶で決定されたもの (図 V-6) と考えてもよいであろう。そして、5 角形カラムの 2 次元配列は周期および非周期であれ高分解能像から直接知ることができる。このような構造の特徴が正 10 角形準結晶でも見られ、そして、5 角形カラムの準周期配列が高分解能電子顕微鏡から直接知ることができる。

2) Al-Pd-Mn 正 10 角形準結晶の構造

2-1 ローカルな原子配列

1.2nm 周期の正 10 角形準結晶の代表として Al-Pd-Mn 正 10 角形準結晶があげられる。この相は $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{10}\text{Mn}_{20}$ の組成の近くに安定相として生成する(6,7)。また、準安定相としては、最初に見出された Al-Mn 正 10 角形準結晶が 1.2nm 周期である。Al-Mn 正 10 角形準結晶は準安定相であるために乱れた構造 (低い規則性) をとっているが、安定相である Al-Pd-Mn 正 10 角形準結晶は構造の議論に充分耐える高い規則性を有しているといえる。III-3 章で示したように、準結晶は低い規則性のものから高い規則性のものまで広い構造の領域に存在する。そのため、準結晶の真の構造 (規則性) を議論するためには高い規則をとる準結晶を用いることが大切となってくる。

5 角形カラムの理想的な 2 次元準周期構造として、投影法から得られた 5 角形ペンローズタイリングがある (図 V-17)。そのタイリングの 5 角形の中心を結ぶと、そのタイリングは図 V-11 の(a)、(b)、(c) のタイルでできているのがわかる。このように、5 角形タイルの辺共有の準周期配列あるいは図 V-9 の(a)、(b)、(c) のタイルの準周期タイリングは最も単純な準周期構造として考えられる。しかし、このような準周期構造は、現在のところ、1.2nm 周期の正 10 角形準結晶では見出されていない。図 V-17 のタイリングで 2 つの 6 角形と 1 つの船形 8 角形で 10 角形ができています。その 10 角形の中の 3 つの 5 角形カラムの配列に回転の自由度 (II-6 章で述べたフェイズンフリップによって) をもたせ、その延長として 10 回対称の配列を考えることができる。Al-Pd-Mn 正 10 角形準結晶の構造は、この 10 回対称の 10 角形タイルが基本の構造単位となっている。

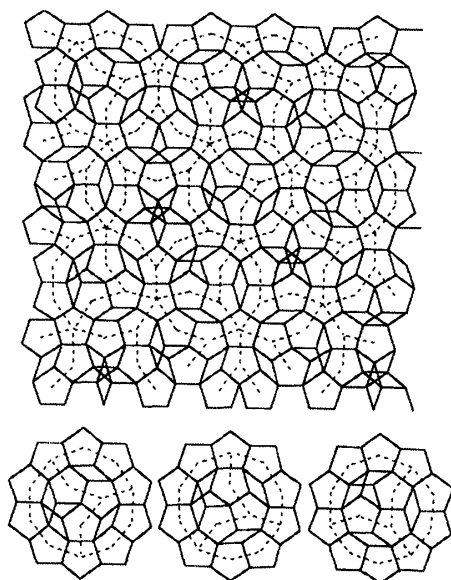


図 V-17 投影法から得られた 5 角形ペンローズタイリングと 5 角形の中心を結んで作られる 6 角形、船形 8 角形、星型 5 角形によるタイリング。下には 2 つの 6 角形と 1 つの船形 8 角形の配列の回転の自由度を示した。

Al-Pd-Mn 正 10 角形準結晶の構造は図 V-11(d)の 10 角形タイルを構造単位としている(8)。この大きな 10 角形(直約 2 nm)が辺共有(3 次元的には 10 角柱の側面共有)あるいは 2 つの 5 角形タイルを共有してつながり(図 V-18(a)) 2 次元タイリングを作っている。そして、その 10 角形タイルの配列の隙間を 6 角形および星型 5 角形タイルで埋めている。そのため、6 角形、星型 5 角形、10 角形のタイルの非周期タイリングとしても理解できる。その様子は、図 V-19 の高分解能構造像から直接読取ことができる。高分解能像の 5 角形原子カラムに対応するリングコントラストの配列から、6 角形、星型 5 角形、10 角形のタイルによるタイリングの様子を知ることができる(図 V-20)。この高分解能像から、5 角形カラムがしっかり保たれ、それからできた 6 角形、星型 5 角形、10 角形のタイルで平面を隙間なく埋めた構造をとっていることがわかる。また、重要な構造単位である 10 角形タイルは、辺を共有して、途切れることなくつながっている。そのため、すべての 10 角形は同一方向を向いていることになる。そのため、6 角形、星型 5 角形、10 角形のタイルの準周期タイリングと言うよりは、10 角形の辺共有の配列が基本で、その隙間を 6 角形、星型 5 角形タイルで埋めていると考えるべきであろう。また、隙間が、船型 8 角形を使わず、6 角形、星型 5 角形のみで埋められるように 10 角形タイルが配列していることに注目しなければならない。すなわち、この準結晶の構造においても、近似結晶で述べてきたと同じように、船型 8 角形タイルが不安定であることを意味している。この船型 8 角形タイルの不安定性は 5 角形タイルに図 V-6 の原子カラムを置いたときに一部の原子配列に不都合が生じることによるものと考えられる。大きな構造単位(2 nm 直径の 10 角形カラム)や種々の規則で作られていることを考えると、この準結晶のローカルな原子配列は近似結晶相(6 角形や星型 5 角形の小さな構造単位でできている)よりも高い規則性の原子配列をとっていると言える。

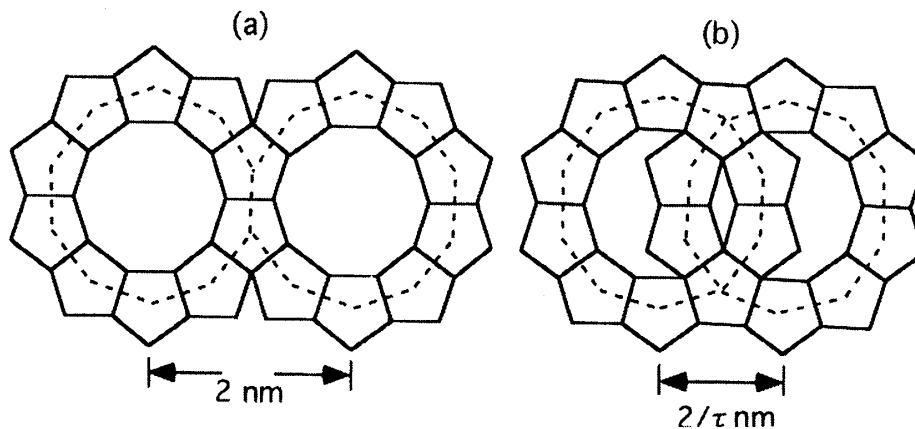


図 V-18 正 10 角形タイルのつながり方。正 10 角形の辺共有あるいは 2 つの正 5 角形を共有するつながり方；(a) と入り込んだつながり方；(b)

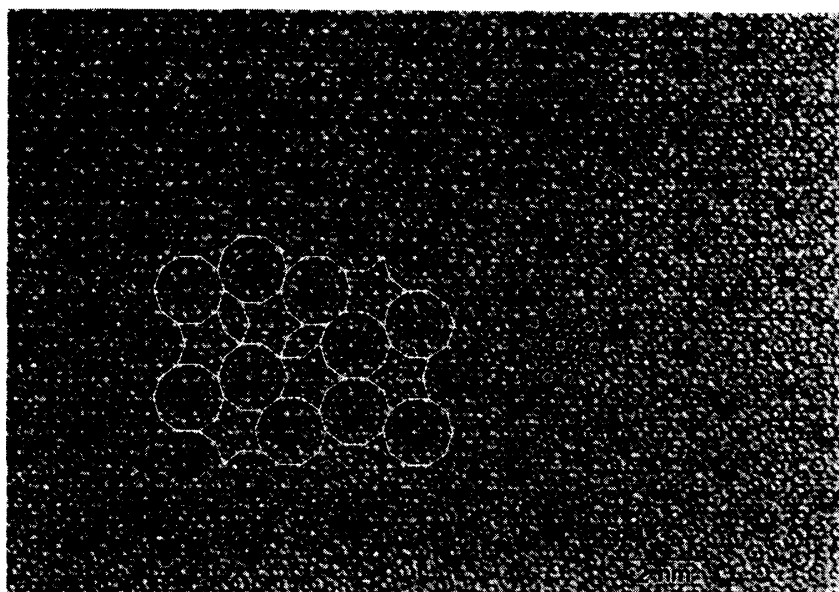


図 V-19 Al-Pd-Mn 正 10 角形準結晶の 10 回軸に沿って撮られた高分解能構造像。リングコントラストを結ぶと、正 10 角形、星型 5 角形、6 角形のタイリングが得られる。図 V-21 の正 10 角形タイルの構造モデルから計算されたシミュレーション像が挿入されている。

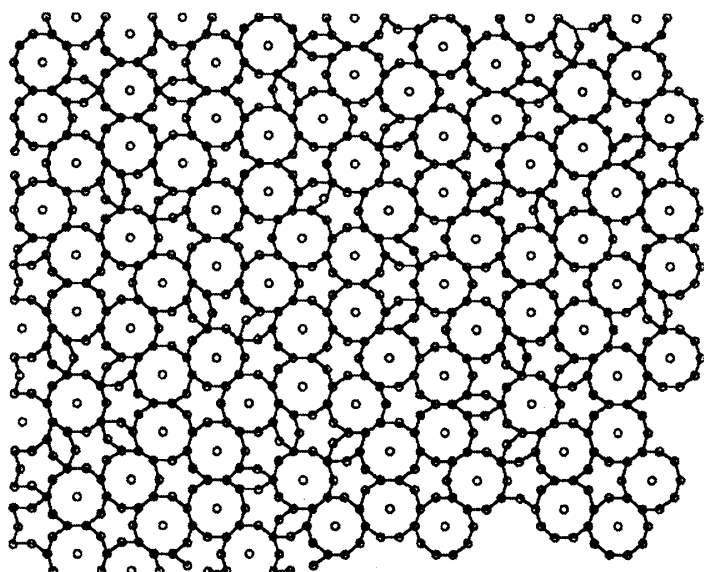


図 V-20 図 V-19 のリングコントラスト（原子カラムに対応する）を結んでできた正 10 角形、星型 5 角形、6 角形のタイリング

実際の原子配列は、図 V-11 の 5 角形タイルの所に図 V-6 の原子カラムを入れることによって得ることができるが、図 V-6(c)の 10 角形タイルの場合には中心付近の原子の配列が決定できない。しかし、こでの原子の配列は高分解能像のコントラストと周辺の配列とのつながりから、ある程度推測することができる(8)。その原子配列モデルが図 V-21 に 6 角形タイルと星型 5 角形タイルと共に示されている。ここでは理想的な原子配列を菱形ペンローズ格子を基本にして作ってある。このモデルは、原子を円とした時に、ほぼ密に配列した構造となっている。この原子配列を基本として計算された正 10 角形タイルのシミュレーション像が図 V-19 の高分解能像に装入されている。観察像のコントラストとよく一致しているのがわかると思う。図 V-21 の原子配列モデル中の Pd の位置は、約 5at%Pd を含んだ $\text{Al}_3(\text{Mn}, \text{Pd})$ 相の Pd の位置から推測されている(9)。このようにして、X線回折法で決められた近似結晶の原子配列の知見と高分解能像から、準結晶のローカルな原子配列を推測することができた。

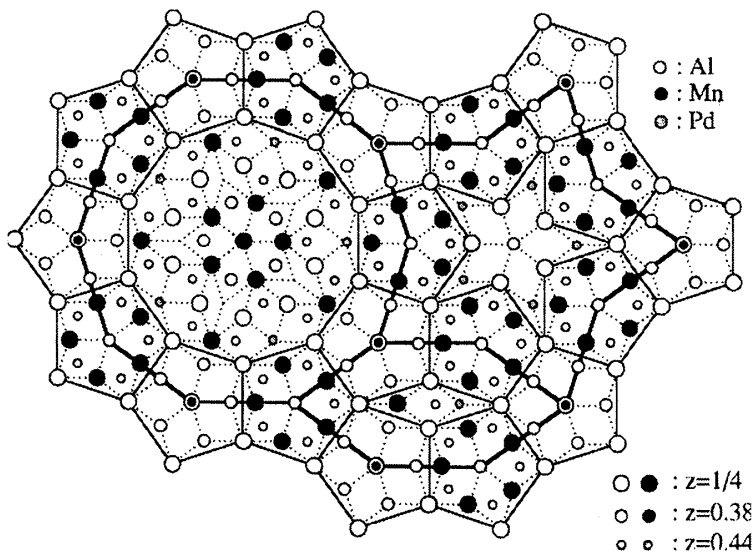


図 V-21 10 角形、星型 5 角形、6 角形タイルの中の原子配列モデル

2-2 10 角形カラムの長範囲の配列

ローカルな原子配列を見ている限り近似結晶相も準結晶もあまり変わらないことがわかったと思う。準結晶の構造には長範囲の配列の規則性に面白さがある。次に、長範囲の配列における準結晶構造の特徴を見てみたい。

構造単位である 10 角形カラムの広い範囲の 2 次元配列は、比較的厚い試料で観察される高分解能格子像 (IV 章参照) から知ることができる。Al-Pd-Mn 正 10 角形準結晶は、アーク溶解した $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{10}\text{Mn}_{20}$ 合金に形成される近似結晶相を 800℃ で熱処理することによって、準結晶に変態させて作る。このようにして作られた正 10 角形準結晶は、結晶の方位に関係した強いリニアフェイズンを含んでいる。そのため、 $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Mn}_{10}$ (Mn 濃度が正 20 面体準結晶の定比組成 ($\text{Al}_{70}\text{Pd}_{22}\text{Mn}_8$) より少し高い) 合金で生成した正 20 面体準結晶を熱処理することによって、正 20 面体準結晶から正 10 角形準結晶を析出させ、比較的にリニアフェイズンの少ない試料を得ることができた(10)。そのような試料から得られた Al-Pd-Mn 正 10 角形準結晶の高分解能格子像を図 V-22 に示した。そこで見られるリングコントラストは 10 角形カラムに対応するもので、そのリングコントラストの配列から 10 角形カラムの 2 次元配列を広い範囲で知ることができる。図 V-23 には高分解能像から得られた 10 角形カラムの位置とそれを結んでできたタイリングを示してある。図 V-23(a)を矢印で示した 5 つの方向から眺めてみるとわかるが、10 角形カラムが並んだ格子面にずれがみられ、それらが方向によってわずかに異なっている。これは弱いながらもリニアフェイズンが存在することを示している。しかし、t の方向から眺めて見ると、10 角形カラムが約 100 nm の長さに渡って直線上に並んでいるが見られる。このような 10 角形カラムの直線的な並びが高い規則性の準結晶の特徴となっている。もちろんローカルな乱れ (直線上からずれを起こす) はあるが、平均的に見たときに、5 方向に平行な直線的な並び (格子面がはっきりしている) が多くの反射点を生ずる高い規則性の準結晶の特徴である。

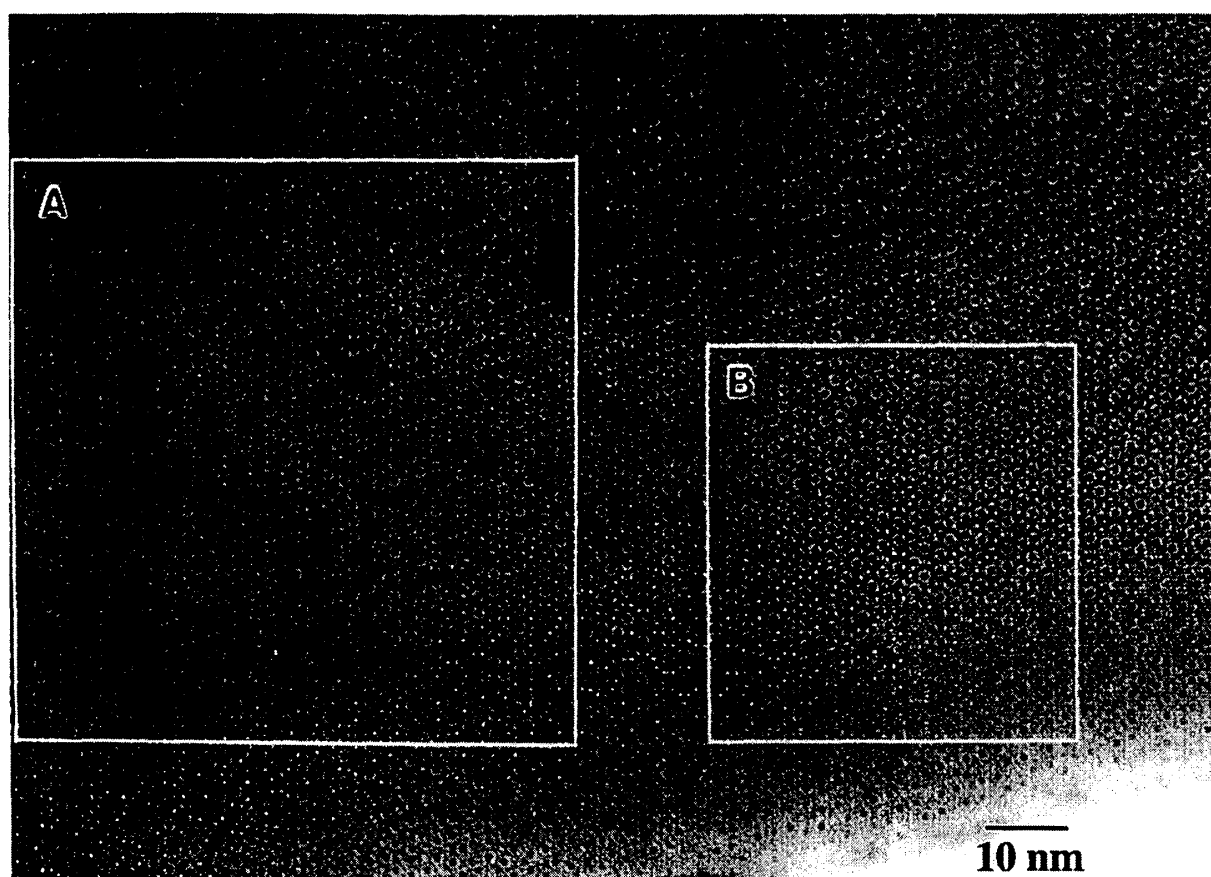


図 V-22 Al-Pd-Mn 正 10 角形準結晶の 10 回軸に沿って撮られた高分解能格子像

図 V-23(a)に稀に見られる 10 角形カラム間の短い距離は図 V-18(b)のつながりである。しかし、この準結晶では、稀にしか見られないことから、不安定なつながりと言える。すなわち、この準結晶では、短い距離のつながりはローカルな乱れすなわち欠陥と考えることができる。しかし、組成の異なる Al-Pd-Mn 合金では、このつながりが多く存在するようになり、図 V-18(b)のつながりの安定性は合金組成に依存することがわかっている。

図 V-23(c)のタイリングに W で示した多角形では、正 10 角形タイルの配列の隙間に船形 8 角形タイルが現れる（図 V-24 に O で示した）。しかし、これも稀にしか見られず、乱れによって生じた欠陥と言える。

図 V-23(a)や(c)で見られるように、図 V-22 の A の領域は準周期配列がよく保たれている。しかし、そこからわずかに離れた B の領域では正 10 角形カラムの準周期配列が大きく乱れている。例えば、図 V-23(b)を r 方向から眺めて見るとその乱れがはっきりわかる。このような乱れによって、図 V-23(b)に示した単位胞あるいは図 V-23(d)に示した 2 種類の単位胞の部分的な周期構造が現れている。このことは準周期配列と周期配列（ローカルな原子配列がほとんど同じと考えられる）のエネルギー差が非常に小さいことを示している。このことは、高品質の準結晶であっても高い規則性の準周期配列がミクロンスケールの広い範囲で保たれることはほとんどなく、常に乱れ（部分的な周期構造やリニアフェイズ

ンなど) が共存していることを示している。すなわち、電子顕微鏡スケールで高い規則の準周期配列が見い出されていても、X線回折スケール ($100\ \mu\text{m}$) では多くの乱れ (部分的に周期配列をとる等の) の領域を含んでいるものとして考えておかねばならない。

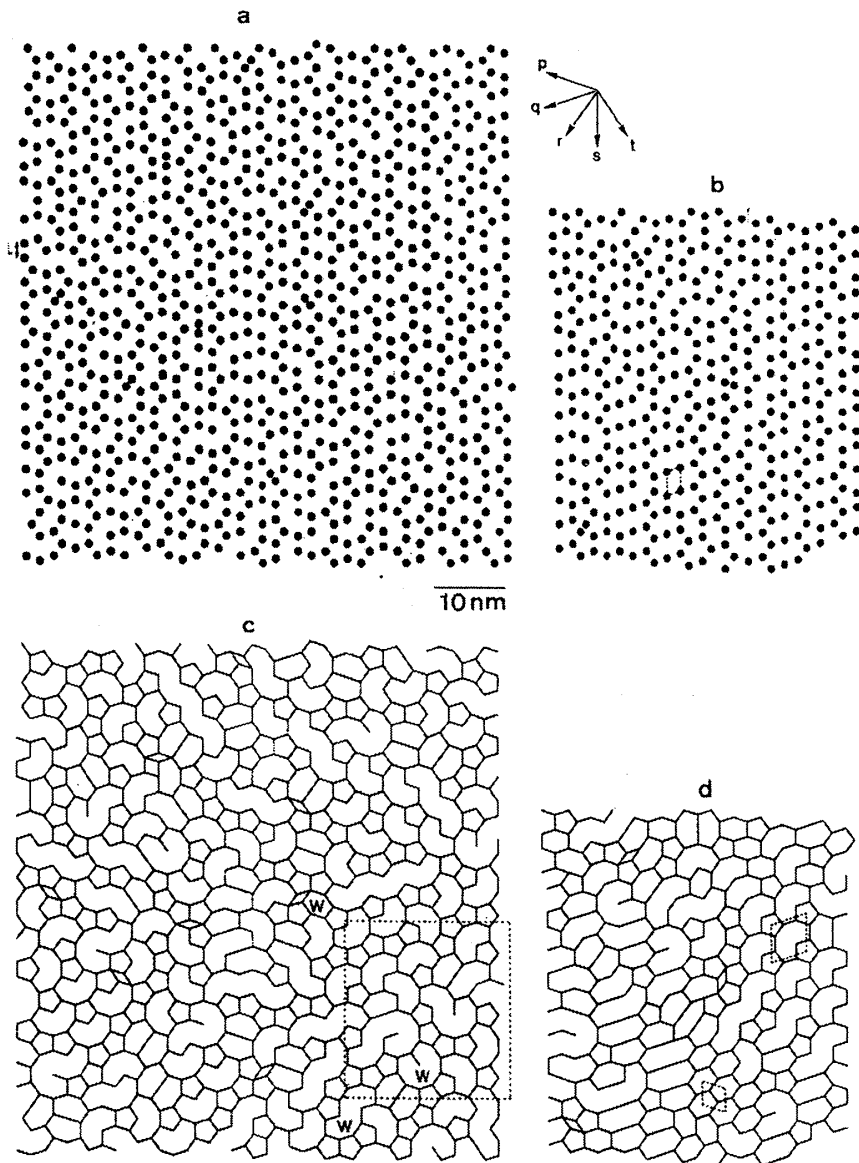


図 V-23 図 V-22 の A,B の領域のリングコントラスト (正 10 角形カラムに対応する) の位置 ; (a,b) とそれを結んで作られたタイリング ; (c,d)。(b)に点線で示した単位胞の部分的な周期配列、(d)に点線で示した 2 種類の単位胞の部分的な周期配列が存在する。(c)の W は船形 8 角形タイルが存在する所を示した。

図 V-24 に、図 V-23(c)の点線の 4 角形の領域の正 10 角形タイリングを示した。図 V-23(c)の W の所に船形 8 角形が現れているが、その他の所では、正 10 角形タイリングの隙間は 6 角形と星型 5 角形で完全に埋め尽くされているのがわかる。すなわち、この正 10 角形準結晶では、船形 8 角形は不安定な構造で、乱れ (欠陥) として現れていると言える。部分的な欠陥を除くと、Al-Pd-Mn 正 10 角形準結晶の構造は、 Al_3Mn の基本の原子カラムからできる 6 角形、星型 5 角形、正 10 角形タイルの 2 次元タイリングで記述できることを見てきた。ここで、この 3 種類のタイルによるタイリングは高次元からの投影

法では得られないことを指摘しておかねばならない。図 V-17 に示したように、投影法では船形 8 面体が現れて来てしまう。このように、実際の準結晶では、その合金系特有の構造の特殊性（例えば船形 8 面体が不安定）から、ある制限あるいは規則の基で色々な準周期配列を作っている。すなわち、今後の議論でわかってくるが、準結晶の構造は 1 つではなく、合金系によって異なる準周期配列が存在するのである。それらを総合的に理解するには多くの合金系の準結晶の構造を知らなければならない。

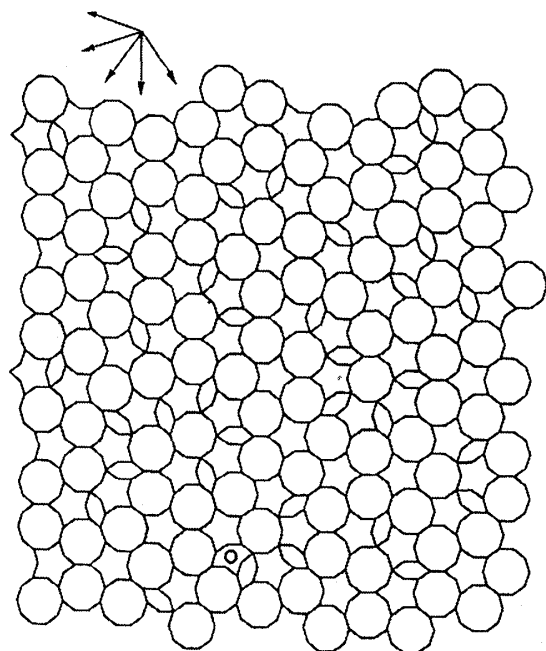


図 V-24 図 V-23(d)の点線の領域の正 10 角形タイリング。W の領域に船形 8 角形タイル (O) が 1 つあるが、その他は正 10 角形、星型 5 角形、5 角形で平面が完全に埋め尽くされている。

文献

- 1) K. Hiraga, M. Kaneko, Y. Matsuo and S. Hashimoto; Phil. Mag. B67 (1993) 193.
- 2) X. Z. Li, C. Dong and J. M. Dubois, J. Appl. Cryst., 28 (1995) 96.
- 3) G. Van Tendeloo, J. Van Landuyt, S. Amelinckx and S. Ranganathan, J. Microsc., 149 (1998) 1.
- 4) W. Sun, K. Yubuta and K. Hiraga; Phil. Mag., B71 (1995) 71.
- 5) P. W. Stephens and A. I. Goldman; Phys. Rev. Lett., 56 (1986) 1168.
- 6) C. Beeli, H. -U. Nissen and J. Robadey; Phil. Mag. Lett., 63 (1991) 87.
- 7) K. Hiraga, W. Sun, F. J. Lincoln, M. Kaneko and Y. Matsuo; Jpn. J. Appl. Phys., 30 (1991) 2028.
- 8) K. Hiraga and W. Sun; Phil. Mag. Lett., 67 (1993) 117.
- 9) Y. Matsuo, M. Kaneko, T. Yamanoi, N. Kaji, K. Sugiyama and K. Hiraga; Phil. Mag. Lett., 76 (1997) 357.
- 10) K. Hiraga and W. Sun; J. Phys. Soc. Jpn., 62 (1993) 1833.