

点集合置換法による正二十面体対称準周期タイリングの作成

東北大学・多元物質科学研究所 藤田 伸尚 (Nobuhisa Fujita)

Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University

1. はじめに

合金系準結晶の理想的な構造因子は、長距離構造秩序を表すディラックピーク (Dirac peak) のみからなり、五回、八回、十回、又は十二回等の回転対称性を含む非結晶学的点対称性を示す。これに対応する物理空間上の構造は、原子あるいは原子クラスタの準周期的空間配列により理解され、しばしば適当な準周期タイリングを二種類ないし三種類の金属元素を用いて化学修飾したモデルによって表される。

多くの準周期タイリングの頂点は、非結晶学的点対称性を持つ Z 加群 (Z -module) の部分集合として与えられる。 Z 加群は物理空間の次元数 d より大きな階数 (rank) r を持ち、 r 次元の適当なブラヴェ格子 (Bravais lattice) を d 次元部分空間上へ直交射影したものとして表現できる。このとき、 d 次元の準周期タイリングの頂点集合は r 次元のブラヴェ格子から適当な窓 (window) を用いた切断射影法 (cut-and-projection method) により構成される。

与えられた対称性を持つ Z 加群の内、最小の階数を持つものが重要である。例えば、 n 回対称性を持つ平面上の Z 加群の最小の階数はオイラー関数 $\varphi(n)$ (n より小さな正の整数の内、 n と互いに素であるものの個数) で与えられることが知られている。一方、三次元空間上で正二十面体対称性を持つ Z 加群に対する最小の階数は $r=6$ であるが、これは正二十面体点群 $\bar{5}32/m$ (Hermann-Mauguin 表示)¹ と同型な部分群を含む対称性を持つ最小次元のブラヴェ格子が六次元の超立方ブラヴェ格子 (P 型, F 型, I 型の三種類) [1-3] であることに対応する。

正二十面体対称性を有する準周期タイリング (以下、正二十面体的準周期タイリング) としては、アンマン-クラマータイリング (Ammann-Kramer tiling) [4, 5] が最も有名である。菱形ペンローズタイリング (rhombic Penrose tiling) [6, 7] の三次元版としてしばしば三次元ペンローズタイリング (3D Penrose tiling) とも呼ばれるこのタイリングは、アンマン菱面体 (Ammann rhombohedra) と呼ばれる二種類の菱形六面体 (図 1) をプロトタイルに持つ。² アンマン-クラマータイリングは P 型の六次元超立方ブラヴェ格子から切断射影法により構成され、六次元の超立方単位胞を直交補空間に投影して得られる菱形三十面体 (rhombic

¹ Schönflies 表示では I_h と表記される。

² アンマン菱面体の各稜は正二十面体の五回回転対称軸方向 (六種類) に沿った一定長の線分で与えられる。これらの線分は六次元の超立方ブラベ格子の正規直交基底の物理空間への投影に他ならない。

triacontahedron) が窓として用いられる[4]。この窓の各稜は、ブラヴェ格子の正規直交基底ベクトルの直交補空間への投影として得られる六種類の基本ベクトル³に対応する。アンマン-クラマータイリングの他にも、 $T^{*(D_6)}$ タイリング[8]やダンツァータイリング (Danzer tiling) [9, 10] (共に F 型) 等の正二十面体的準周期タイリングが知られているが、その数 (種類) は二次元平面上の準周期タイリングに比べて限定的である。

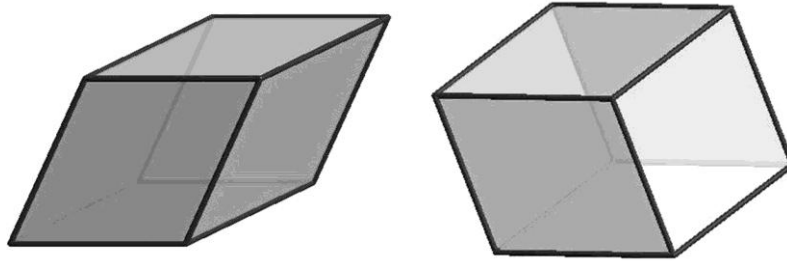


図 1 : 二種類のアンマン菱面体。二種類の対角線の長さの比が黄金比で与えられる菱形の面を持つ。左が鋭角菱面体(acute rhombohedron、以下、AR)、右が鈍角菱面体(obtuse rhombohedron、以下、OR)と呼ばれる。全ての稜は正二十面体的 Z 加群 (第 3 節) の基底 $\mathbf{e}_j$ ($j = 1, 2, \dots, 6$) のどれかに対応する。

準周期タイリングを構成する手法としては、切断射影法の他にも断面法(section method)、裏格子法(dual-grid method)、及び、置換法(substitution)が一般的に知られている[11]。菱形ペンローズタイリングやアンマン-クラマータイリングなどの主要な準周期タイリングに対して上記の手法は等価であることが知られ、実用性の観点から最も簡便なものを選択することが出来る。一方で、より多様なタイリングの作成を目的として手法の一般化を図る場合、手法の違いが明瞭になる。例えば、切断射影法 (又は、断面法) は任意の窓 (又は、原子表面(atomic surface)) を用いることで多様な構造を作成できるが、任意の窓が数理的考察に適した綺麗なタイリングの頂点集合を与えるとは限らない。従って、未知の準周期タイリングの探索手段としてこれらの手法は必ずしも効率的ではない。また、裏格子法の場合、高次元周期格子の一般化による準周期タイリングの一般化が可能であるが[12]、対応する窓の形状は高次元格子のボロノイ胞あるいはデローネ胞の直交補空間への投影として与えられる凸多角形 (二次元) や凸多面体 (三次元) に限定される。

一方、置換法ではプロトタイルの自己相似変換 (置換則) を用いて再帰的に準周期タイリングが作成される。五角形ペンローズタイリング(pentagonal Penrose tiling)[13]やダンツァータイリング、さらにスタンプフリタイリング(Stampfli tiling)[14, 15]等、置換法により発見された準周期タイリングは数多い。一般に、置換法を用いる場合にはタイリングが自己相似性を持つことを前提とするため、自己無撞着な (即ち、どれだけ繰り返して適用しても構造的矛盾を発生させない) 置換則を同定することが重要である。構成されるタイリング

³ これらの基本ベクトルは正二十面体の五回回転対称軸方向を向いている。

の窓は、一般に **iterated function system** の固定点に対応し、多角形や多面体以外にフラクタル的な形状が許される。スタンプフリタイリングは、フラクタル的な窓を持つタイリングの代表である。近年、フラクタル的な窓を持つ多様な準周期タイリングの報告が相次いでおり[16-21]、さらに多数の未知のタイリングが存在することは確実である。その中には準結晶の構造モデルへの応用上重要なものも存在するであろう。

2. 点集合置換法

未知の準周期タイリング（頂点集合 Σ が $\mathbb{Z}$ 加群の部分集合で与えられるものに限定する）に対する自己無撞着な置換則を探索する一般的指針は以下のように考えることができる。まず、スケール変換の比率 η として、 $\mathbb{Z}$ 加群の作用域に対応する整数環 $\mathbb{Z}[\rho]$ の Pisot 単位 ρ の自然数乗を選択する。但し、数理的考察の観点から、比率が出来るだけ小さな置換則が望ましい。従って、出来るだけ小さな比率 ($\eta = \rho, \rho^2, \dots$) を選択し、その比率で拡大したプロトタイルを元のサイズのタイルで分割する規則を探索すれば良い。これにより自己無撞着な置換則が同定できれば、再帰的に準周期タイリングを作成することが可能となる。

点集合置換法[20, 21]は、非結晶学的点群 G を持つ準周期タイリングに対する自己無撞着な置換則を系統的に探索する為の方法論として提案された。この手法では、置換則は三つの手順の合成プロセスとして記述される。

手順 S 1 : 初期タイリングを η 倍に拡大する。

$$\eta\Sigma$$

手順 S 2 : 拡大したタイリングの全ての頂点を中心として、 $\mathbb{Z}$ 加群の元からなる G -symmetric な有限点集合 S （基本モチーフ）を配置し、その和集合を得る。⁴

$$\eta\Sigma + S$$

手順 S 3 : 得られた離散的点集合から不要な点を消去し、タイリングの頂点集合 Σ' を作成する。但し、消去される点は拡大したタイルの局所的な配置に依存して決定される。

$$\Sigma' \subset \eta\Sigma + S.$$

上記の三つの手順は、未知の準周期タイリングに対する自己無撞着な置換則を同定する為の実用的な指針として用いることができる。実際に、これを平面上の正十回対称準周期タイリングの作成に適用した結果、その有効性が確かめられた[20, 21]。現在筆者はこの手法を三次元に拡張し、未知の正二十面体的準周期タイリングの探索に活用している。特

⁴ 但し、集合に対する + 記号は、 $\mathbf{A} + \mathbf{B} \equiv \{a + b \mid a \in \mathbf{A}, \forall b \in \mathbf{B}\}$ と定義する。

に、カノニカルセル（第 4 節参照）を用いた準周期タイリングの作成の試みについて、基本的なアイデアと途中経過を以下で述べる。

3. 正二十面体的 $\mathbf{Z}$ 加群

P 型、F 型、及び I 型の正二十面体的ブラヴェ類[1-3]に対応する三種類の $\mathbf{Z}$ 加群をそれぞれ $\mathbf{Z}_P$ 、 $\mathbf{Z}_F$ 、及び $\mathbf{Z}_I$ と表す。物理空間における六つの基底ベクトル $\mathbf{e}_i$ ($i = 1, 2, \dots, 6$) を

$$(\mathbf{e}_1 \quad \mathbf{e}_2 \quad \mathbf{e}_3 \quad \mathbf{e}_4 \quad \mathbf{e}_5 \quad \mathbf{e}_6) = \begin{pmatrix} \tau & 0 & 1 & 1 & -\tau & 0 \\ 1 & \tau & 0 & 0 & 1 & -\tau \\ 0 & 1 & \tau & -\tau & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

と定義すると、これらの基底ベクトルは $\mathbf{Z}_P$ の生成元を与える。一方、 $\mathbf{Z}_F$ は指数の和が偶数であるものからなる $\mathbf{Z}_P$ の部分集合として、また $\mathbf{Z}_I$ は $\mathbf{Z}_P$ 及び $\mathbf{Z}_F$ を $(\mathbf{e}_1 + \mathbf{e}_2 + \dots + \mathbf{e}_6)/2$ だけ平行移動したものの和集合として与えられる。

$$\begin{aligned} \mathbf{Z}_P &= \{n_1\mathbf{e}_1 + n_2\mathbf{e}_2 + n_3\mathbf{e}_3 + n_4\mathbf{e}_4 + n_5\mathbf{e}_5 + n_6\mathbf{e}_6 \mid (n_j) \in \mathbf{Z}^6\}, \\ \mathbf{Z}_F &= \left\{n_1\mathbf{e}_1 + n_2\mathbf{e}_2 + n_3\mathbf{e}_3 + n_4\mathbf{e}_4 + n_5\mathbf{e}_5 + n_6\mathbf{e}_6 \mid \sum_j n_j = 0 \bmod 2, (n_j) \in \mathbf{Z}^6\right\}, \\ \mathbf{Z}_I &= \left\{v_1\mathbf{e}_1 + v_2\mathbf{e}_2 + v_3\mathbf{e}_3 + v_4\mathbf{e}_4 + v_5\mathbf{e}_5 + v_6\mathbf{e}_6 \mid (v_j) \in \mathbf{Z}^6 \cup \mathbf{Z}^6 + \frac{1}{2}(111111)\right\}. \end{aligned}$$

$\mathbf{Z}$ 加群 $\mathbf{Z}_P$ 、 $\mathbf{Z}_F$ 、及び $\mathbf{Z}_I$ は、それぞれ整数環 $\mathbf{Z}[\tau^3]$ 、 $\mathbf{Z}[\tau]$ 、及び $\mathbf{Z}[\tau]$ を作用域に持つ（但し $\tau = (1 + \sqrt{5})/2$ は黄金比）[1-3]。その帰結として、これらの $\mathbf{Z}$ 加群は τ^3 倍、 τ 倍、及び τ 倍のスケール変換に対して不変である（即ち、 $\tau^3 \mathbf{Z}_P = \mathbf{Z}_P$ 、 $\tau \mathbf{Z}_F = \mathbf{Z}_F$ 、 $\tau \mathbf{Z}_I = \mathbf{Z}_I$ ）。点集合置換法を適用する場合、これらの比率の任意の自然数乗をスケール変換の比率 η として用いることが出来る。

4. カノニカルセルタイリング

正二十面体準結晶(icosahedral quasicrystals)の原子配列を厳密に決定することは、結晶学における難題の一つである。伝統的な結晶学の枠組みは周期性を前提としている為、準結晶の基本構造単位の同定やその空間配列の決定に直接適用することが出来ない。通常用いられる方法では、近似結晶を用いた結晶構造解析により準結晶を構成する正二十面体的クラスタが同定され、その準周期的な空間配列を決定するモデルとして準周期タイリングが採用される。この場合、クラスタ同士の間隙を占める原子配列にしばしば不定性を伴うため、全ての原子位置を理論的に完全に決定することが容易ではなかった。

最近、高倉らは通常より大きな基本クラスタを採用することでクラスタ同士の間隙を最小化し、後者を二種類の菱形六面体ユニット（図 2）で充填することで P 型正二十面体準結晶 Cd-Yb の原子配列が完全に決定できることを見出した[22]。このモデルでは、アンマン-クラマータイリングの頂点集合から十二配位（十二個の隣点）を持つものからなる部分集合を取り、それを用いて基本クラスタの配列が決定されている⁵[23]。このとき、クラスタ間の距離の最小値は $c = (\sqrt{3}/2) b$ で与えられ、 $b = 2(\tau^3/\sqrt{5})^{1/2} a_R$ は二番目に小さな距離を与える。但し、 a_R はアンマン菱面体の稜の長さであり、 b は二回回転対称軸方向、 c は三回回転対称軸方向に伸びる結合子である。この空間配置は十二配位充填と呼ばれ[23]、一定半径の剛体球による高密度な正二十面体的空間充填を与えることが知られている[24-26]。即ち、上記の Cd-Yb 準結晶の構造モデルは、正二十面体対称性を満たす剛体球の空間充填モデルに基づいて準結晶中のクラスタの空間配列を決定したものである。

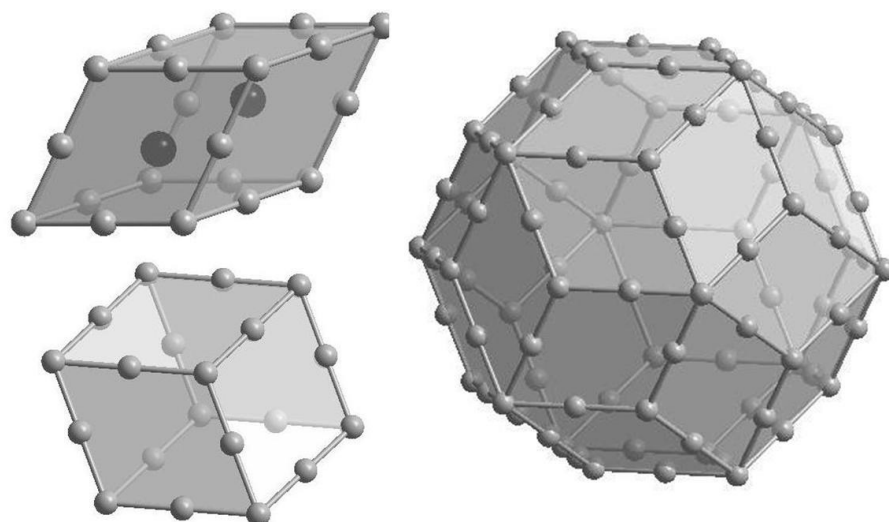


図 2: 正二十面体準結晶 Cd-Yb の構造モデルに用いられる三種類のユニットの原子装飾[22]。AR ユニット（左上）は AR の頂点と稜の midpoint に Cd 原子(灰色)が、長軸（立体対角線）を $\tau^{-2} : \tau^{-3} : \tau^{-2}$ に区切る二点に Yb 原子(黒)が配置される（但し、 τ は黄金比）。OR ユニット（左下）は OR の頂点と稜の midpoint に Cd 原子が配置される。菱形三十面体 (RT) ユニットは五つのシェルから構成され、最も外側のシェル(右)は RT の頂点と稜の midpoint に Cd 原子が配置される。

より一般に、合金系準結晶やその近似結晶（以下、両者をまとめて‘複雑構造合金’と呼ぶ）は、特定の正二十面体的金属クラスタを基本的な構造ユニットとし、それが準周期的、あるいは周期的に配列した構造を持つと考えることが出来る。複雑構造合金にお

⁵ 但し、アンマン菱面体の稜で隔てられた十二配位頂点のペアに対しては同時に二個のクラスタを置くことができないので、ある規則に従って一方の頂点のみが採用される。

るクラスタの多様な空間配列を系統的に記述する為に、カノニカルセル(canonical cells)と呼ばれる四種類の多面体 (Aセル、Bセル、Cセル、Dセル) (図3) を用いたタイリング (カノニカルセルタイリング) が提唱されている[27]。これらのセルの稜は、正二十面体の二回回転対称軸方向に伸びる b 結合子と三回回転対称軸方向に伸びる c 結合子のみが許され、これらの長さの比は $c = (\sqrt{3}/2) b$ で与えられる。カノニカルセルタイリングに対しては、全頂点に高倉らの構造モデル[22]と同じRTユニットを配置した場合に、クラスタの間隙をARユニットのみによって充填することが可能であり[28]、ORユニットは不要である。また、以上により個々のカノニカルセルタイリングに対応する原子配列は一意的に決まる。

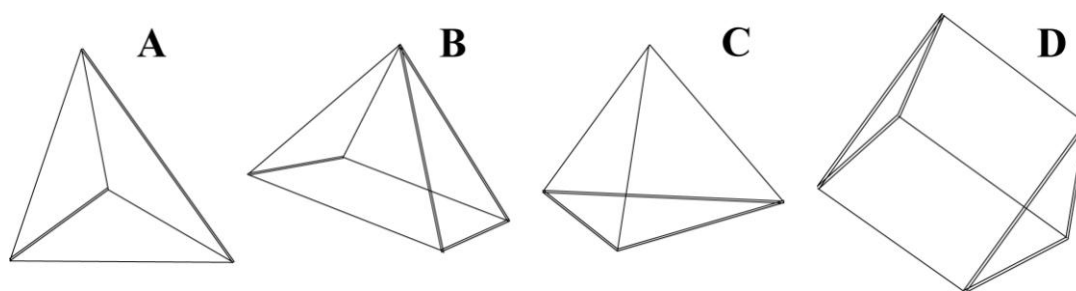


図3：四種類のカノニカルセル。各稜は b 結合子 (二重線)、又は c 結合子 (単線) のいずれかになっている。

カノニカルセルは複雑構造合金の構造モデリングの一般的枠組みとして重要である。しかし、準周期カノニカルセルタイリングの存在が証明されていないため、現状では準結晶との対応付けが出来ない。モンテカルロ密度最適化アルゴリズム[29]や層状累進による徹底探索アルゴリズム[30]など、コンピュータを用いた長周期カノニカルセルタイリングの探索手法が考案されたが、これらは周期的境界条件の下でのみ適用可能であるとともに周期の増大と共に計算量が指数関数的に発散するという弱点がある⁶。また、準周期カノニカルセルタイリングに対しては、窓の形状が非常に複雑 (フラクタル的) である可能性が高く、多面体の窓を用いた通常切断射影法、断面法、あるいは裏格子法は適用できない。従って、準周期カノニカルセルタイリングの作成は非常に困難と考えられているが⁷、以下ではこの問題に対する点集合置換法の適用可能性について検討する。

5. 点集合置換法による長周期カノニカルセルタイリングの作成

準周期カノニカルセルタイリングの存在を証明することが難しいのは、想定される窓

⁶ これまでに得られた最も長周期のカノニカルセルタイリングは、モンテカルロ密度最適化アルゴリズム[29]を用いて作成されたもので、単位胞当り 44,200 個の頂点を含む[31]。

⁷ 四種類のカノニカルセルに対して一定の置換則を仮定した場合、非周期的カノニカルセルタイリングの作成は不可能と言われている[32]。

の形状の複雑さに加えて、セルの配置の自由度が大きいことが原因である。四種類のカノニカルセルに対して、face-to-face の条件下で許される頂点配位は 32 種類存在する[27]。以下、これらを 32 種類の“正常配位”と呼ぶことにする。また、セルの配置の幾何学的拘束条件は長距離に及び、全ての頂点が正常配位の条件を満たし構造全体として矛盾を含まないセルの配置を同定することは一筋縄では行かない。

点集合置換法を適用する際、スケール変換の比率 η と基本モチーフ $\mathbf{S}$ をあらかじめ決めておく必要がある。カノニカルセルタイリングの頂点集合は P 型の $\mathbf{Z}$ 加群 $\mathbf{Z}_P$ の真部分集合であるため、 η の値としては τ^3 の自然数乗が許される。ここでは、最小の比率 $\eta = \tau^3$ を採用する。また、 $\mathbf{Z}_P$ の元からなる基本モチーフ $\mathbf{S}$ の選択が重要であるが、今回採用したものは 363 個の点を含む有限点集合である（図 4）。この基本モチーフは 10 個のシェルから構成され、各シェルはそれに含まれる任意の一点の正二十面体点群 $\bar{5}32/m$ による写像として生成された点集合である。各シェルの多重度（点の数）を表 1 に示す。シェルの番号は半径の小さな順序である。多重度が 1 のシェルは原点を表す。また、多重度が 12、20、30 のシェルはそれぞれ正二十面体の五回、三回、二回回転対称軸上に点を持つシェルである。多重度が 60 のシェルは鏡映対称面上に点を持つ。

#	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
多重度	1	20	30	60	12	30	60	60	60	30

表 1：筆者がカノニカルセルタイリングを作成するために用いた基本モチーフ $\mathbf{S}$ （図 4）の各シェルの多重度。

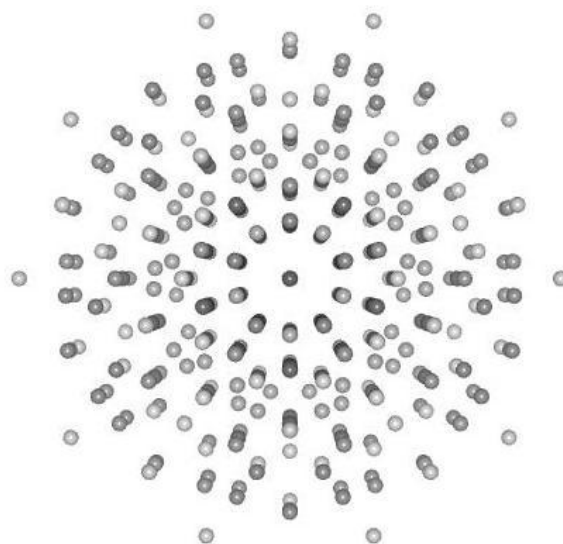


図 4：筆者がカノニカルセルタイリングを作成するために用いた基本モチーフ $\mathbf{S}$ を五回回転対称軸方向から眺めたもの。

筆者はこれまでに、上記の η と $\mathbf{S}$ の組み合わせを用いた点集合置換法を幾つかの短周

期カノニカルセルタイリングに適用し、周期が τ^3 倍の長周期カノニカルセルタイリングを作成することに成功した。ここで用いた短周期カノニカルセルタイリングは、*A-packing* ($\text{Im } \bar{3}$), *BC-packing* ($\text{R } \bar{3} m$), *D-packing* ($\text{P } \bar{3} m1$), 及び *2/1 cubic packing* ($\text{Pa } \bar{3}$) の四種類である[27]。但し、カッコ内はタイリングの空間群 (Hermann-Mauguin 表示) である。以下、*A-packing* の例に即して詳述する。

A-packing は文字通り Aセルのみからなるタイリングであり、その頂点集合が体心立方 (b.c.c.) 格子を構成する。Aセルの稜は、b.c.c.格子の(100)方向と等価な方向(四回回転対称軸方向)の周期に対応する *b* 結合子、及び立方体単位胞の頂点から体心をつぶ *c* 結合子からなる (図 5)。立方体単位胞当りには十二個の Aセルが含まれる⁸。*A-packing* の各頂点は対称性に関して等価であり、六個の *b* 結合子と八個の *c* 結合子により隣点と結ばれる。このタイプの正常配位を $(68)_0$ と表記する (正常配位の一般的表記法に関しては文献[27]を参照)。

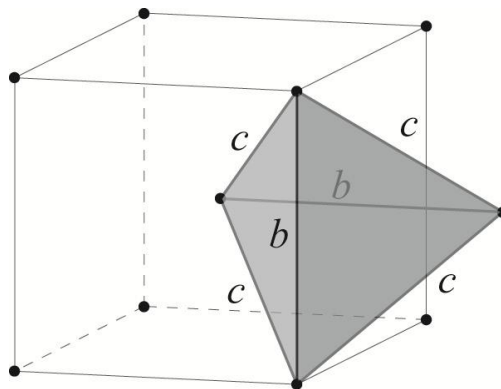


図 5 : 体心立方 (b. c. c.) 格子の立方体単位胞に対する Aセルの配置。Aセルの各稜に対応する結合子のタイプを付記した。

点集合置換法の手順 S 1 により、まず *A-packing* に対して $\eta = \tau^3$ 倍の拡大変換を行う。次に手順 S 2 により、得られた各頂点に基本モチーフ *S* を配置する。その結果得られた離散的点集合を図 6 ①に示す。手順 S 2 までは、機械的に進めることができる。次の手順 S 3 では、得られた離散的点集合から不要な点を消去しカノニカルセルタイリングの頂点集合を構成しなければならないが、単位胞当りの点の数が多いため取捨選択を行う指針が必要となる。本研究で筆者が用いた指針を以下に記す。

指針 G 1 : 手順 S 2 で配置した全ての基本モチーフ *S* の中心点 (即ち、手順 S 1 の結果得られた頂点) が正常配位 $(68)_0$ を持つと仮定する。但し、この正常配位は正二十面体対称性を破るため五種類の非等価な方位を持ちうる。そこで、その中から任意の方位を採用する。これにより、各基本モチーフの中心点の正常配位 (種類 $(68)_0$)

⁸ カノニカルセルをアンマン菱面体で分割する標準的な方法[27]により、*A-packing* から 3 次元ペンローズタイリングの 1/1 周期近似 (1/1 近似結晶) が構成される。このため、*A-packing* は 1/1 cubic packing と呼ばれる。

及び方位) が固定され(Fixed)、中心点に隣接する頂点の配置も決定される。但し、後者の頂点は占有されることが確定しただけでその正常配位は未定である(Occupied)。

指針 G 2 : ある点がタイリングの頂点として Fixed または Occupied であることが確定したら、その点の周囲の点の分布は必然的に拘束を受ける。具体的には、Fixed である頂点の近傍にある点の内、この頂点の正常配位に適合するもの以外は消去される。また、Occupied である頂点から c 結合子より近距離にある全ての点も消去される。消去された点はタイリングの頂点として占有されないことが確定する(Unoccupied)。Fixed、Occupied、又は Unoccupied であることが確定した点以外は Unlabelled とする。

指針 G 3 : 手順 S 2 で得られた離散点集合の各点に対して四種類のラベルが確定したら、全ての Occupied 点の近傍における Unoccupied 以外の点の分布が 3 2 種類の正常配位のいずれに適合するかを調べる。もし、単一の正常配位 (種類及び方位) のみが適合する場合、その点に対して許される正常配位が一意的に決定される。このようにして正常配位が決定した全ての点同士が互いに競合しない場合に限り、これらの点に対する正常配位を固定しラベルを Occupied から Fixed に更新する。また、新たに正常配位が固定された全ての頂点の周囲の点分布を指針 G 2 に従い更新する。

指針 G 4 : 全ての点が Fixed 又は Unoccupied になるまで指針 G 3 を繰り返す。この条件が達成された場合、完全なカノニカルセルタイリングの頂点集合が Fixed ラベルを持つ点によって与えられる。

指針 G 5 : 指針 G 3 において、Occupied ラベルを持つ複数の点のそれぞれに対して許される単一の正常配位が互いに競合した場合 (即ち、矛盾が発生した場合) には、手続きを中止して指針 G 1 に戻る。ここで、中心ノードの正常配位 $(68)_0$ の方位を変更して最初からやり直す。

指針 G 6 : 指針 G 3 において、Occupied ラベルを持つ全ての点のそれぞれに対して複数の正常配位が適合する場合には、正常配位の選択に任意性が生じる。このような場合には、幾つかの点の正常配位を人為的に固定することで、それ以後の手続きを続行することが出来る。⁹

A-packing に対して基本モチーフの中心点の正常配位を $(68)_0$ に固定し (指針 G 1)、これに伴い不要となった点を消去した (指針 G 2) 結果を図 6 ②に示す。ここで Occupied ラベルを持つ点 (黒で表示) の内、モチーフ中央部の立方体の二つの頂点に対して一意的な正常配位 $(67)_{333}$ が要請されることが分かった。そこで、これらの頂点を要請された正常配位に固定し、その周囲の点の配置を更新した (図 6 ③)。この段階では、依然として多くの点が Unlabelled (灰色で表示) である。ここで Occupied ラベルを持つ点 (黒)

⁹ 準周期カノニカルセルタイリングの作成アルゴリズムを定式化するためには、このような場合に正常配位の選択を行う一般的な指針を明らかにする必要がある。

の全てに対して二種類以上の正常配位が適合することが分かり、正常配位の選択に任意性が生じた。特に、モチーフ中央部の立方体の頂点に存在する **Occupied** ラベルを持つ全ての点に対して、二種類の正常配位 $(67)_{333}$ 、及び $(76)_{433}$ が適合する。そこで、これらの点に対して正常配位 $(67)_{333}$ を人為的に選択・固定し、周囲の点のラベルを更新した (図 6 ④)。その上で指針 G 3 を適用すると **Unlabelled** 点が消滅し (図 6 ⑤)、さらに指針 G 3 を適用すると全ての点が **Fixed** または **Unoccupied** のいずれかに落ち着いた (図 6 ⑥)。

上の議論から明らかなように、手順 S 3 において不要な点を消去するためにはかなり煩雑な手続きを踏む必要がある。特に、基本モチーフの中心に位置する頂点配位の自由度や、手続きの途中で任意性が生じた頂点配位の自由度に対して、選択を行うための指導原理が確立されておらず、現在は試行錯誤に頼っている。

本節の最後に、本研究で作成した長周期カノニカルセルタイリングの基本データを記す。**A-packing** を初期構造として得られた長周期のカノニカルセルタイリングは、立方体単位胞の一辺の長さが $\tau^3 b$ であり、単位胞当り頂点 $\times 138$ 個、Aセル $\times 348$ 個、Bセル $\times 136$ 個、Cセル $\times 136$ 個、Dセル $\times 24$ 個を含む。本研究では四種類の短周期カノニカルセルタイリングを初期構造として用い、長周期カノニカルセルタイリングの作成に成功した。表 2 に得られたタイリングの単位胞当りの頂点とセルの数をまとめた。

初期構造		作成した構造
A-packing	頂点 $\times 2$ 、 $A_{12}B_0C_0D_0$	頂点 $\times 138$ 、 $A_{348}B_{136}C_{136}D_{24}$
BC-packing	頂点 $\times 1$ 、 $A_0B_2C_2D_0$	頂点 $\times 77$ 、 $A_{192}B_{76}C_{76}D_{14}$
D-packing	頂点 $\times 1$ 、 $A_0B_0C_0D_2$	頂点 $\times 103$ 、 $A_{252}B_{102}C_{102}D_{20}$
2/1 cubic packing	頂点 $\times 8$ 、 $A_{24}B_8C_8D_0$	頂点 $\times 584$ 、 $A_{1464}B_{576}C_{576}D_{104}$

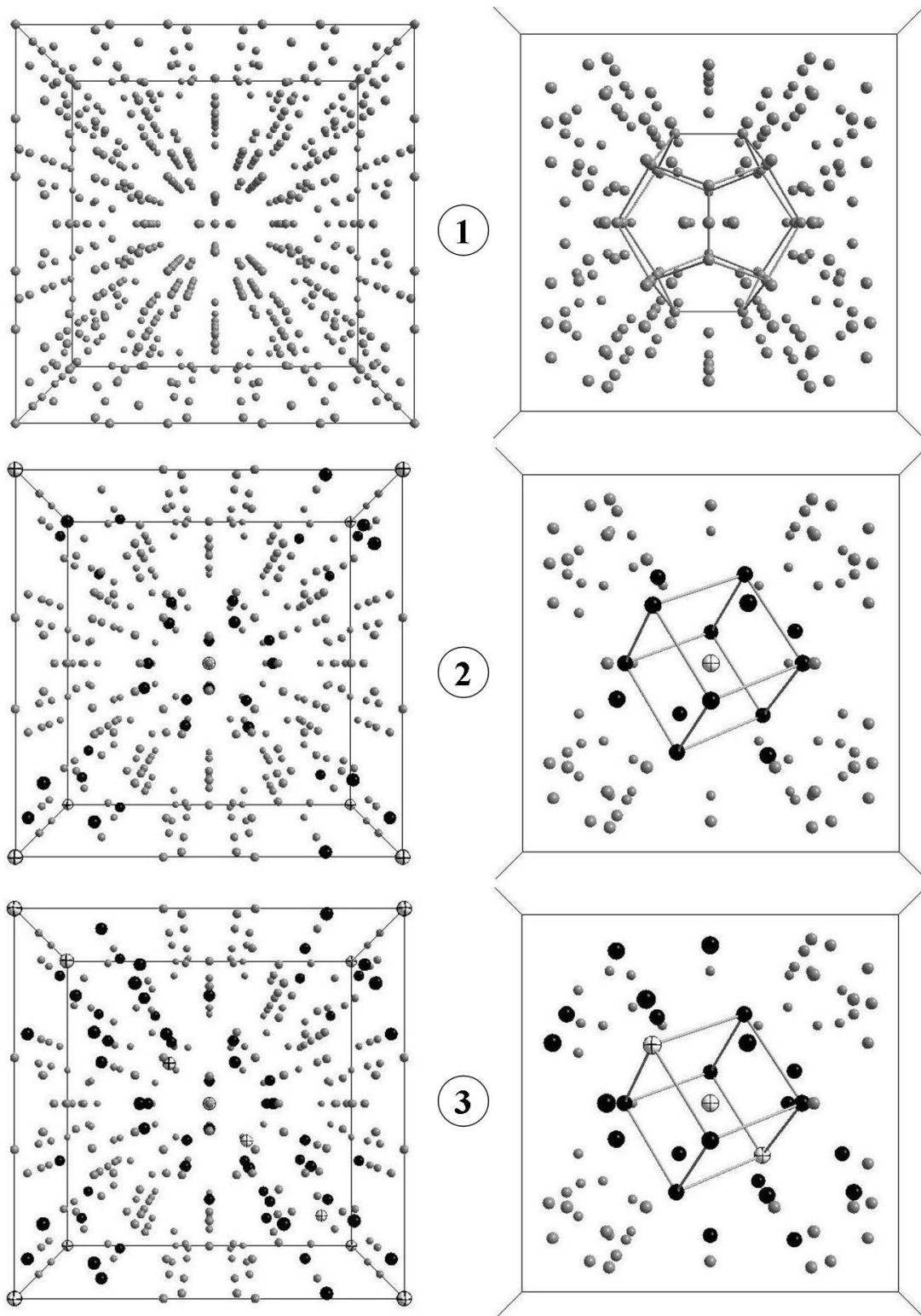
表 2：四種類の初期タイリング、及びそれらから点集合置換法により作成した長周期カノニカルセルタイリングに対する単位胞当りの頂点数、及びセル数。

6. 結び

本稿では、点集合置換法による正二十面体的準周期カノニカルセルタイリングの作成の試みを紹介した。これまでの試行錯誤の結果、四種類の単純な周期構造を出発点として、 τ^3 倍の周期を持つ長周期カノニカルセルタイリングを作成することに成功した。

本手法を用いて再帰的に準周期カノニカルセルタイリングを作成するためには、基本手順 S 1 - S 3 を自己無撞着な置換則として機能させる必要がある。しかし現時点では、任意の初期構造 (カノニカルセルタイリング) に対してこれらの手順が構造全体に矛盾を含まない解を与える保証は無い。上記の結果は、四種類の初期構造に限って無撞着な解の存在を示したに過ぎない。任意の初期構造に対する解の存否は、準周期カノニカルセルタイリングの作成可能性に関わる根本的な問題である。今後、より多様な初期構造を出発点

とした長周期カノニカルセルタイリングの作成を試みる中で、この問題への解答につながる知見を得たいと考えている。これは、そのための第一歩である。



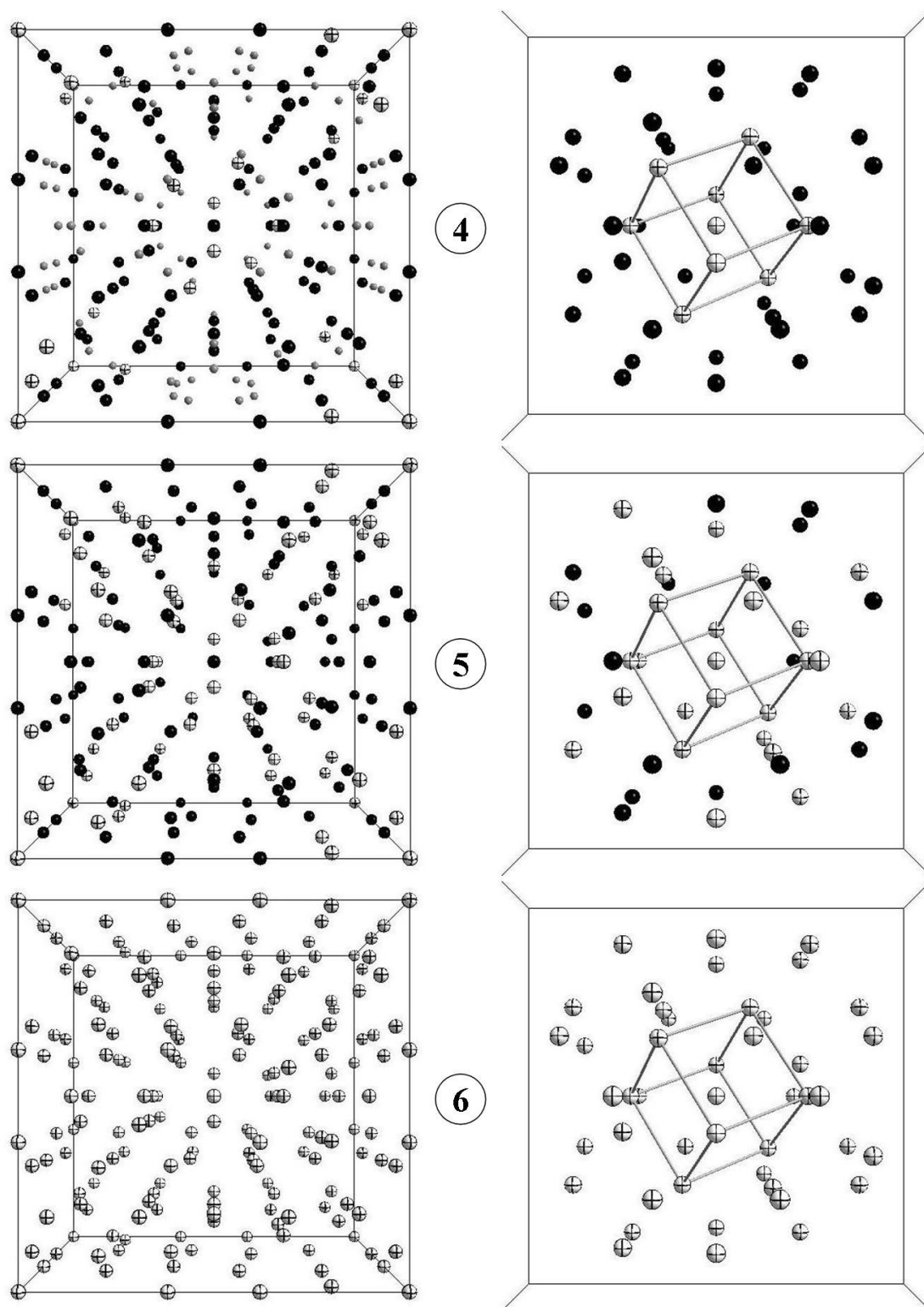


図 6 : ① A-packing に対して手順 S 1 及び S 2 を適用した結果として得られた離散的点集合。左は立方体単位胞の全体表示、右は立方体の中央部（体心付近）の拡大表示（②～⑥に関しても同様）。体心を中心とする最内殻シェルは、体心から距離 c

の位置にある正十二面体（線で表示）の頂点に対応する。② 基本モチーフの中心点の正常配位を $(68)_0$ と固定した結果。配位が固定された(Fixed)頂点を縁取られた白球、占有されることが確定したが配位が未定の(Occupied)頂点を黒球で表した。また、非占有(Unoccupied)となる点は消去した。体心から距離 c の位置にある Occupied ラベルを持つ頂点は立方体（線で表示）の頂点を成す。③ 立方体の二個の頂点に対して単一の正常配位が適合したため、この正常配位を固定した結果。④ 全ての Occupied ラベルを持つ点に対して複数の正常配位が適合したが、モチーフ中央部の立方体の六個の頂点に限り正常配位 $(67)_{333}$ を人為的に選択・固定した結果。⑤ 指針G 3の手続きを行った結果。⑥ さらに指針G 3の手続きを行った結果。この時点で正常配位を満たす頂点以外は全て消去することが出来た。

参考文献

1. T. Janssen, *Acta Cryst. A* **42**, 261 (1986).
2. L. S. Levitov and J. Rhyner, *Journal de Physique* **49**, 1835 (1988).
3. D. S. Rokhsar, N. D. Mermin and D. C. Wright, *Phys. Rev. B* **35**, 5487 (1987).
4. M. Duneau and A. Katz, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 2688 (1985).
5. P. Kramer and R. Neri, *Acta Cryst. A* **40**, 580 (1984).
6. M. Gardner, *Sci. Am.* **236**, 110 (1977).
7. N. G. de Bruijn, *Ned. Akad. Weten. Proc. Ser. A* **84**, 39 (1981).
8. P. Kramer, Z. Papadopolos and D. Zeidler, in *AIP Conference Proceedings 266*, ed. by A. Frank, T. H. Seligman, K. B. Wolf, American Institute of Physics, New York (1992) p. 179.
9. L. Danzer, *Discrete Math.* **76**, 1 (1989).
10. L. Danzer, in *Group theoretical methods in physics: proceedings of the XVIII International Colloquium held at Moscow, USSR*, Springer, Berlin (1991) p. 561.
11. T. Janssen, G. Chapuis and M.d. Boissieu, *Aperiodic Crystals - From Modulated Phases to Quasicrystals*, *IUCr Monographs on Crystallography* **20**, ed. International Union of Crystallography, Oxford Science Publications (2007) chapter 3.
12. M. Schlottmann, *Int. J. Mod. Phys. B* **7**, 1351 (1993).
13. R. Penrose, *Bull. Inst. Math. Appl.* **10**, 216 (1974).
14. P. Stampfli, *Helv. Phys. Acta* **59**, 1260 (1986).
15. J. Hermisson, C. Richard and M. Baake, *J. Phys. I France* **7**, 1003 (1997).
16. E. Zolotarev, *Acta Cryst. A* **48**, 328 (1992).
17. C. Godreche *et al.*, *J. Phys. I France* **3**, 1921 (1993).
18. E. Cockayne, *Phys. Rev. B* **51**, 14958 (1995).

19. K. Niizeki, *Phil. Mag.* **87**, 2855 (2007).
20. N. Fujita, *Acta Cryst. A* **65**, 342 (2009).
21. N. Fujita, *J. Phys.: Conf. Ser.* **226**, 012021 (2010).
22. H. Takakura *et al.*, *Nature Materials* **6**, 58 (2007).
23. C. L. Henley, *Phys. Rev. B* **34**, 797 (1986).
24. Z. Olami and S. Alexander, *Phys. Rev. B* **37**, 3973 (1988).
25. A. P. Smith, *Phys. Rev. B* **42**, 1189 (1990).
26. E. Cockayne, *Phys. Rev. B* **49**, 5896 (1994).
27. C. L. Henley, *Phys. Rev. B* **43**, 993 (1991).
28. M. Mihalkovic *et al.*, *Phys. Rev. B* **53**, 9002 (1996).
29. M. Mihalkovic and P. Mrafko, *Europhys. Lett.* **21**, 463 (1993).
30. M. E. J. Newman, C. L. Henley and M. Oxborrow, *Phil. Mag. B* **71**, 991 (1995).
31. M. Mihalkovic, unpublished result.
32. L. Danzer, unpublished result.