SiC の回折対称の上昇*

The Diffraction Enhancement of Symmetry in SiC

月 村 勝 宏 (Katsuhiko Tsukimura)**

1. はじめに

結晶構造解析を行なう際、回折図形に4回軸があれば、結晶にも4回軸、 4_1 軸、 4_2 軸、 4_3 軸のうちいずれかがあると仮定することが普通であり、しかも、それが結晶構造を決めるときの大きな拠り所となっている。しかし、実在の結晶にはこのような仮定が成り立たないものが存在する。それでは、どのような構造のときこの仮定が成り立たなくなるのだろうか。

結晶の対称、回折図形の対称、格子点の対称、それぞれの関係を4回軸を例にとり示したのが第1図である。結晶に4回軸と isogonal な対称要素(4回軸、 4_1 軸、 4_2 軸、 4_3 軸)があれば、回折図形は必ず4回軸をもつ。しかし、この逆は成り立たない。回折図形に4回軸があっても、結晶に4回軸と isogonal な対称要素が存在しない場合がある。このように、結晶の対称より回折図形の対称の方が高くなっていくことを、回折対称の上昇 (Diffraction Enhancement of Symmetry)¹⁾という。ただし、どのような結晶であっても、

結晶	回折図形	格子点
4	4	4
4_1		
4_2		
4_3		

第1図 結晶・回折図形・格子点の対称

* 昭和54年度日本鉱物学会年会において講演(1979年5月27日東京大学教養学部)

** 工業技術院地質調査所

Friedel の法則により、回折図形は一般に対称要素 $\bar{1}$ をもつから、このときは特に回折対称の上昇と言わない。

回折対称の上昇に関する理論的研究はいくつか行なわれている。2層モデルが適用される場合^{1), 2), 3), 4)}、および部分構造の重ね合せが適用される場合⁵⁾があるが、これらの研究は、いずれも仮定された構造モデルから出発して、それが与える回折対称の上昇の十分条件を決定しようとの試みである。これらに対してある回折対称を与える構造の対称的な特徴を一般の場合について研究して回折対称の上昇の必要条件も求められている⁶⁾。

ここに発表する研究では、実際との対応を重視して、ZnS, SiC 型ポリタイプ⁷⁾の回折対称の上昇の必要十分条件を考察する。ZnS, SiC 型ポリタイプで回折対称の上昇をするものには Ramsdell 型⁷⁾と2層型⁴⁾が知られている。ここでまず問題となるのは、この2つですべてであるか、あるいは他にも回折対称の上昇をするポリタイプがあるかという点である。

2. 問題の定式化

2.1 SiC の構造と対称

ZnS と SiC は同型であるから、SiC で話を進める。SiC の構造は Si と C が結合したものが、C 軸方向 (hexagonal setting) に最密充填したものである。各層は同一の形の層であり、1層の対称は $p6mm$ となる。1層を ab 面に投影すると、Si と C 原子はともに第2図の○の位置にくる。A層 (0,0) の上には、B層 (3/2, 3/1) またはC層 (3/1, 3/2) が積み重なる。積み重なるのちが

第2図 最密充填構造の積層の仕方

いによって様々なポリタイプができるが、対称は立方 ($F\bar{4}3m$), 六方 ($P6_3mc$), 三方 ($P3m$ または $R3m$) のどれかになる。

2.2 Hägg の記号と SiC ポリタイプの対称

最密充填構造の積み重なり方を表わす記号にはいろいろあるが、あとで Hägg の記号を用いるので、これを説明しておこう。積み重なり方が、A から B, B から C, C から A へのどれかになるとき + で表し, B から A, C から B, A から C へのどれかになるとき - で表す。これを順に並べる方法で積み重なり方を表すことができる。例えば, ABCB のものは ++-- と表わすことができる。本論文では + を 1, - を 2 と表わし, ++-- は 1122 と表わすことにする。

SiC ポリタイプの対称が Hägg の記号でどのように表現されているかを述べておこう。立方対称の SiC は 111 または 222 である。六方対称の SiC はその空間群 $P6_3mc$ によって、層の数を N (N は偶数) とすると、すべての n ($1 \leq n \leq N/2$) について、 n 番目のものと $n+N/2$ 番目のものが逆になっている。つまり、 n 番目が 1 であれば $n+N/2$ 番目は 2, n 番目が 2 であれば、 $n+N/2$ 番目は 1 となる (第 3 図)。三方対称 $R3m$ の SiC は単位格子中の層の数を N (N は 3 の倍数) とすると、 $N/3$ 個ずつ同じものが 3 回くり返している。ただし、ひとつの $N/3$ 個の中の 1 と 2 の個数の差は 3 の倍数でない。例えば、112112112 のような SiC が三方対称 $R3m$ である。ひとつの $N/3$ 個の中の 1 と 2 の個数の差が 3 の倍数であれば $N/3$ 個を単位格子とする六方格子となる。立方対称、六方対称三方対称 $R3m$ 以外の SiC が三方対称 $P3m$

第 3 図 六方 $P6_3mc$ の例

ットは図 6 (1) のようになる。この 3 種類のベクトルサブセットは同じになるので 1 と書くことにする。B から A, C から B, A から C へのベクトルサブセットは、図 6 (2) のように同じになるので、2 と書くことにする。A から A, B から B, C から C へのベクトルサブセットは図 6 (3) のように同じになるので 0 と書くことにする。前に述べた Hägg の記号は隣り合う層の間のベクトルサブセット (1 または 2) を順に並べたものである。

都合のいいことに $\{0, 1, 2\}$ は群を成し (第 1 表), 層の位置関係と演算の間には第 7 図のような関係がある。この関係を使えば, n 番目の層から m 番目の層へのベクトルサブセットがどの種類のものになるかを簡単に求めることができる。Hägg の記号で, n 番目の層と m 番目の層の間に $m-n$ ある個の元をすべてたせばよい。例えば, 111222 のような SiC ポリタイプの第 1 層から第 5 層へのベクトルサブセットは $1+1+1+2=2$ と求めることができる。

2.4 回析図形の点群

第 6 図 (1)ベクトルサブセット 1
(2)ベクトルサブセット 2
(3)ベクトルサブセット 0

第 7 図 層の位置関係と群 $\{0, 1, 2\}$

回折図形の点群は格子点の点群の部分群であり、かつ結晶の点群と点群 $\{1\}$ を部分群としてもつ。以上を考慮して、SiC ポリタイプの回折図形の可能な点群を導こう。

第 1 表 群表

	0	1	2
0	0	1	2
1	1	2	0
2	2	0	1

立方 ($F\bar{4}3m$) では格子点の点群が $m\bar{3}m$ で結晶の点群が $m\bar{3}m$ であるからその回折図形の点群は $m\bar{3}m$ に限られる。六方 ($P6_3mc$) では格子点の点群が $6/mmm$ で結晶の点群が $6mm$ であるから、その回折図形の点群は $6/mmm$ に限られる。三方 ($R\bar{3}m$) では格子点の点群が $\bar{3}m$ で結晶の点群が $\bar{3}m$ であるからその回折図形の点群は $\bar{3}m$ に限られる。三方 ($P\bar{3}m$) では格子点の点群が $6/mmm$ で結晶の点群が $\bar{3}m$ である

から、その回折図形の点群は $6/mmm$ または $\bar{3}m$ に限られる。

したがって、回折対称の上昇を起こす可能性があるのは三方 ($P3m$) の c 軸方向の 3 回軸から 6 回軸だけということになる。

2.5 C—C 間ベクトルセット

SiC ポリタイプには c 軸方向の 3 回軸が必ずあるので、回折図形に c 軸方向の 6 回軸が存在することと c 軸方向の 2 回軸が存在することは同値である。C 原子の中心位置の点集合から導かれるベクトルセットを C—C 間ベクトルセットと言うことにしよう。SiC の回折図形の c 軸方向に 2 回軸が存在することと、C—C 間ベクトルセットの c 軸方向に 2 回軸が存在することは同値になる*。

以上より SiC の回折対称が上昇するための必要十分条件は

- (i) 結晶の対称が三方 ($P3m$) である。
- (ii) C—C 間ベクトルセットの c 軸方向に 2 回軸が存在する。

の 2 つであることがわかった。

2.6 拡張された Hägg の記号と回折対称

図 6 を見ればわかる通り 0 は 6 回軸をもっている。1 と 2 はそれぞれ 3 回軸をもっているが、1 と 2 が重ね合わされば、2 回軸が付け加わり、6 回軸をもつ可能性があることが第 6 図によってわかる。

1 層の c 軸方向の厚さを 1 とする。いま、 c 軸方向の長さが n であるすべてのベクトルサブセットを考える。このとき、1 と 2 の個数が等しければこれらのベクトルサブセットの和集合は 6 回軸をもつ。このことがすべての長さ n について成立すれば、全体の C—C 間ベクトルセットにも 2 回軸が付け加わり、6 回軸が存在するようになる。これは回折図形の c 軸方向に 6 回軸が存在することに他ならない。

Hägg の記号で **111222** と表わされるポリタイプに以上を適用してみよう。 c 軸方向の長さが 3 となるベクトルサブセット全体の和集合の対称を調べてみる。第 8 図にもあるように、 c 軸方向の長さが 1 の連続する 3 個のベクトルサブセットをすべての場合についてたして、長さ 3 のベクトルサブセットの種類をすべて求めてやればよい。この場合には、 0 が 2 個、1 が 2 個、2 が 2 個となり、1 と 2 の個数が等しいので、長さ 3 のベクトルサブセット全体

* 証明は附録 5.1

第8図 長さ3のベクトルサブセットの求め方

の和集合は6回軸をもつ。以上のような計算を、長さ2から長さ5まで実行すると、すべての長さで1と2の個数が等しくなるので、このポリタイプの回折図形には6回軸のあることがわかる。

2.7 問題の定式化と定理1

SiC 構造の回折対称の上昇の問題がいかなる形に置き換えることができたか、ここで整理しておくことにする。

- (i) 集合 $\{0, 1, 2\}$ がある。この元の間には表1のような演算が定義されている。これは3を法とする加群となる。
- (ii) N 個の1と2を第9図のように円のまわりに並べることによって、 N 層よりなるあるSiC構造を表わす。なお、これは円の1ヶ所を切って直線上に並べれば Hägg の記号になる。また、このときの1の個数を $N_1(1)$ 、2の個数を $N_1(2)$ と書くことにする。

第9図 Hägg の記号を円上に並べたもの

第10図 対称的な円順列

- (iii) 連続する n 個の元をたし合わせる方法は N 通りある。この N 通りのたし算を実行すると、値は $0, 1, 2$ のどれかになる。値が 0 になるもの、 1 になるもの、 2 になるもの、それぞれの個数を $N_n(0)$, $N_n(1)$, $N_n(2)$ と書くことにする。 $N_n(0)$, $N_n(1)$, $N_n(2)$ は、それぞれ c 軸方向の長さが n であるベクトルサブセット $0, 1, 2$ の個数に対応している。
- (iv) 第 10 図のように、円順列上で向い合う元が 1 と 2 の組合せになるとき、この円順列は対称的であると言うことにする。対称的であることは、SiC ポリタイプが六方 ($P6_3mc$) であることに対応している。
- (v) 円順列が対称的であるとき

$$\begin{cases} N_1(1) = N_1(2) \\ N_2(1) = N_2(2) \\ \vdots \\ N_{N-1}(1) = N_{N-1}(2) \end{cases} \quad (1)$$

が成り立つが、一方、(1)の関係が成り立つにもかかわらず円順列が対称的でないのはどのような場合であるかを後に考察する。なお、(1)の関係は回折図形が c 軸方向の 2 回軸 (6 回軸) をもっていることに対応しており、次の定理が得られる。

定理 1 回折図形が 6 回軸をもつ必要十分条件は

$$\begin{cases} N_1(1) = N_1(2) \\ N_2(1) = N_2(2) \\ \vdots \\ N_{N-1}(1) = N_{N-1}(2) \end{cases}$$

である。

3. SiC ポリタイプの回折対称の上昇

回折対称の上昇を起こす可能性があるのは、三方 $P3m$ の c 軸方向の 3 回軸から 6 回軸だけであった。そこで、定理 1 を用い回折図形の C 軸方向に 6 回軸のあるポリタイプの集合を求めて、その中から六方 ($P6_3mc$) のものを除くという方法で、回折対称の上昇をするポリタイプを求めることにする。以下、その具体的方法について述べる。

3.1 ねじれていないポリタイプ

$N_1(1) = N_1(2)$ は回折図形の c 軸方向に 6 回軸が存在するための必要条件

第11図 「ねじれているポリタイプ」と「ねじれていないポリタイプ」

であることが定理 1 からわかる。したがって、この条件を満たさないものは、回折対称の上昇を起こさないので考慮の対象から排除しておこう。

これ以後、 $N_1(1)=N_1(2)$ となるポリタイプだけを考えることにし、このようなポリタイプをねじれていないポリタイプとすることにする。これ以外のものをねじれているポリタイプとすることにする。なお、 $N_1(1)=N_1(2)$ は、最初に並べた 1 と 2 が同数であったことを意味しており、立方と三方はこの段階で排除されている。また、ねじれていないと名付けた理由は第 11 図に示した。

ねじれていないポリタイプに関して、以下の定理と系が成り立つ。

定理 2* ねじれていないポリタイプ ($N_1(1)=N_1(2)$) では

* 証明は附録 5.2

$$\begin{cases} N_1(1) = N_{N-1}(2) \\ N_2(1) = N_{N-2}(2) \\ \vdots \\ N_{N-1}(1) = N_1(2) \end{cases}$$

が成り立つ。

第12図 巾2, 巾3, 巾4の例

定理 1 と定理 2 から次の系が得られる。

系 ねじれていないポリタイプの回折図形が 6 回軸をもつ必要十分条件は

$$\begin{cases} N_2(1) = N_2(2) \\ N_3(1) = N_3(2) \\ \vdots \\ N_{(N/2)-1}(1) = N_{(N/2)-1}(2) \end{cases}$$

である。

つまり、20 層のポリタイプであれば、長さ 2 から長さ 9 まで調べれば十分ということになる。

3.2 幅の概念

Hägg の記号において、任意の個数の連続する元を取ったとき、そのときの 1 と 2 の個数の差を考える。これらのうちの最大値を幅ということにする。なお、幅という言葉はねじれていないポリタイプだけに使うと限定しておく。

第 2 表 巾が 2 のとき、ある長さのベクトルサブセットを構成する長さ 1 のベクトルサブセット 1 および 2 の個数

	1 の個数	2 の個数	長さ $2M$ または $2M+1$ のベクトルサブセット
①	$M-1$	$M+1$	1
$2M$ ②	M	M	2
③	$M+1$	$M-1$	3
④	$M+1$	M	1
$2M+1$ ⑤	M	$M+1$	2

第13図 巾 2 のポリタイプは必ず 2 層型となることの説明

第3表 巾が3のとき、ある長さのベクトルサブセットを構成する長さ1のベクトルサブセット1および2の個数

	1の個数	2の個数	長さ $2M$ または $2M+1$ のベクトルセット
①	$M-1$	$M+1$	1
$2M$ ②	M	M	0
③	$M+1$	$M-1$	2
④	$M-1$	$M+2$	0
$2M+1$ ⑤	M	$M+1$	2
⑥	$M+1$	M	1
⑦	$M+2$	$M-1$	0

幅が1のポリタイプは12だけしかなく、六方対称となるので、回折対称の上昇を起こさない。

3.3 幅が2のポリタイプ

このポリタイプの特徴は連続する元をいくつ取ってみても、1と2の個数の差が2以下ということである。第2表に示したように、長さが偶数($2M$)のとき3通り、長さが奇数($2n+1$)のとき2通りに分類できる。

この場合、ねじれていないポリタイプに限っているため $N_1(1)=N_1(2)$ が成り立ち

$$\left\{ \begin{array}{l} N_2(1)=N_2(2) \\ N_3(1)=N_3(2) \\ \vdots \\ N_{N-1}(1)=N_{N-1}(2) \end{array} \right.$$

を満足する*。これは回折図形が6回軸をもつことを意味している。したがって、幅が2の三方対称のものはすべて回折対称の上昇をすることになる。ただし、第13図を見ればわかる通り、2個ずつに区切ると、幅2のものはすべて2層型となっている。

3.4 幅が3のポリタイプ

幅が3のポリタイプには2層型以外のものもある。幅が3になると少し複雑になる。第3表にあるように、長さが偶数($2M$)のとき3通り、長さが奇数($2M+1$)のとき4通りある。長さが奇数の場合、0となるのは、1が2より3つ多いときと、2が1より3つ多いときの2通りである。各長さで第

* 証明は附録 5.3

第14図 問題の置き換えの説明

3表の④の①と⑦の①が同数であるとき、そしてそのときのみ回折図形は6回軸をもつ*。したがって、第14図を見ればわかるように、これは以下のような問題に置き換えることができる。

第15図(a)のように、円周上に黒と白の点が並んでいる。黒と黒、白と白のきよりは偶数であり、黒と白のきよりは3以上の奇数である。黒から白のベクトルセットと白から黒へのベクトルセットを考える。この両者が一致するとき、そしてそのときのみ回折図形は6回軸をもつ。六方 ($P6_3mc$) のときは回転させると色ちがいと同位する。

以上のように置き換えれば、回折対称の上昇をする幅3のポリタイプを容

* 証明は附録 5.4

第15図 回析対称の上昇をする巾3のポリタイプ

易に導くことができる。第 15 図(a)は回折対称の上昇をする例であるが、これをもとにもどすには、一端を切り直線上にのばし、Oの位置に上段のA、●の位置に下段のAが来るようにして折れ線を引けばよい。折れ線の引き方は一意的に決まるはずである。図 15 (b)がもとにもどした図であるが、これは Ramsdell 型でもないし、2層型でもない。つまり、新しい型の回折対称の上昇をする SiC 構造が見つかったことになる。

3.4 幅が4のポリタイプ

幅が4になるとさらに複雑になる。表4にあるように、長さが偶数 ($2M$) のとき5通り、長さが奇数 ($2M+1$) のとき4通りある。各長さで、第4表

第4表 巾が4のとき、ある長さのベクトルサブセットを構成する長さ1のベクトルサブセット1および2の個数

	1の個数	2の個数	長さ $2M$ または $2M+1$ のベクトルセット
①	$M-2$	$M+2$	2
②	$M-1$	$M+1$	1
$2M$ ③	M	M	0
④	$M+1$	$M-1$	2
⑤	$M+2$	$M-2$	1
⑥	$M-1$	$M+2$	0
⑦	M	$M+1$	2
$2M+1$ ⑧	$M+1$	M	1
⑨	$M+2$	$M-1$	0

の①と⑤が同数かつ⑥と⑨が同数のとき、そしてそのときのみ回折図形は6回軸をもつ。幅が3のときと同様に、次のような問題に置き換えることができる。

第16図(a)のように、小黑と小白の点が等間隔に並んでいる。小黑と小黑が隣り合う所では、その中点に大黒が入ることがあり、小白と小白が隣り合う所ではその中点に大白が入ることがある。いま、次の4種類のベクトルセットを考える。

- (1) 大黒から大白 (●→○)
- (2) 大白から大黒 (○→●)
- (3) 大黒から小白と小黑から大白 (●→○と●→○)
- (4) 大白から小黑と小白から大黒 (○→●と○→●)

(1)と(2)が一致し、かつ(3)と(4)が一致するとき、そしてそのときだけ回折図形は6回軸をもつ。六方 ($P6_3mc$) のときは 180° 回転させると色ちがいで同位する。

以上のように置き換えれば、回折対称の上昇をする幅が4のポリタイプを容易に導くことができる。第17図にその導き方の例を示す。まず、第17図(a)のように、(1)と(2)が一致するように大黒と大白を配置させる。次に、第17図(b)のように、(3)と(4)が一致しかつ六方とならないよう小黑と小白を配置させる。このようにして小黑と小白を最後まで並べつくと、第16図(a)のようになる。これをもとにもどすと、第16図(b)のような回折対称の上昇をす

第16図 回折対称の上昇をする巾4のポリタイプ

るポリタイプが求まる。第16図(b)の例は、Ramsdell 型でも2層型でもない新しい型の回折対称の上昇をするポリタイプである。

3.5 幅の拡張

ある回折対称の上昇をする SiC ポリタイプをもとにして、別の回折対称の上昇をする SiC ポリタイプを導く方法をひとつだけ示しておこう。それは幅の拡張と呼ばれるべきようなものである。ある回折対称の上昇をするポリタイプが Zhdanov の記号で $m_1 m_2 m_3 \cdots m_k$ と表わされているとすると、Zhda-

第17図 回折対称の上昇する巾4のポリタイプの導き方

いる。

回折対称の上昇をする SiC ポリタイプを整理すると

- (i) Ramsdell 型
- (ii) 2層型
- (iii) 新しい型

の3種類に分類できる。(i) と (ii) は以前から知られていたが、今回の研究で新しい型があることがわかった。30層までの SiC ポリタイプで回折対称の上昇する例を第5表にまとめておく。以上のように、回折対称の上昇をす

nov の記号で $(nm_1)(nm_2)(nm_3) \dots (nm_k)$ と表わされるポリタイプも回折対称の上昇をする。例えば、**311212211123** と表わされる、回折対称の上昇をするポリタイプをもとに、Zhdanov の記号の各々の元を2倍して、**622424422246** という、回折対称の上昇をするポリタイプが得られる。前者の幅は3であり、後者の幅は6である。

4. 結 論

SiC ポリタイプの回折対称が上昇するための必要条件として、次の2つが言える。

- (i) 回折対称の上昇をするのは三方対称 $P3m$ の c 軸方向の3回軸から6回軸だけである。
- (ii) 回折対称の上昇をするのはねじれていないポリタイプだけである。

今回、新しい型の回折対称の上昇をする SiC ポリタイプを探し求めたが、以上のことがその基礎となっ

第5表 回折対称の上昇をする新しい型のポリタイプ

	回折対称の上昇するポリタイプ
20層	212113321112
24層	2121111322111112
28層	212221133211111112
	21211111133211111112
	21211211122111112212
	212221133222112

るポリタイプは多様である。これらが統一的に説明づけられるか否かは後の課題である。3章の最後に示した幅の拡張法則はその試みのひとつである。

今回の研究は SiC ポリタイプの回折対称の上昇を究明することを目的としていたが、このために開発した手法が他の目的にも利用できる。同様の扱いが、SiC ポリタイプだけでなく、雲母の一部にも適用できるし、また、それはポリタイプの構造解析、特に層状不整格子の解析にも有用である。

上記の研究報告を行うにあたり、研究上種々の御指導をいただいた東京大学理学部鉱物学教室定永両一教授ならびに大隅一政博士に厚く御礼申し上げるとともに、終始激励と助言をしてくださった東京大学教養学部基礎科学科高野幸雄助教授、地質調査所佐々木昭博士ならびに金沢康夫博士に感謝の意を表する。

5. 附 録

5.1 「SiC ポリタイプの回折図形が c 軸方向の2回軸をもつ」 $\Leftrightarrow$ 「C—C間ベクトルセットが c 軸方向の2回軸をもつ」の証明

(i) R を直交変換（並進を含まない対称要素）、 $G(\mathbf{K})$ を $g(\mathbf{r})$ のフーリエ変換

$$G(\mathbf{K}) = \int g(\mathbf{r}) e^{2\pi i \mathbf{r} \cdot \mathbf{K}} d\mathbf{r}$$

とするとき、「 $g(\mathbf{r})$ が対称要素 R をもつ」 $\Leftrightarrow$ 「 $G(\mathbf{K})$ が対称要素 R をもつ」を最初に示しておく。

$g(\mathbf{r})$ が対称要素 R をもつことは

$$g(\mathbf{r}) = g(R\mathbf{r})$$

で表わせる。これが成立すると仮定すれば,

$$\begin{aligned} G(RK) &= \int g(r) e^{2\pi i r \cdot RK} dr \\ &= \int g(r) e^{2\pi i Rr \cdot K} dr \\ &\quad (\because R \text{ は直交変換}) \\ &= \int g(Rr) e^{2\pi i Rr \cdot K} dr \\ &= G(K) \end{aligned}$$

となる。これは $G(K)$ が対称要素 R をもつことを示している。また,

$$g(r) = \int G(K) e^{-2\pi i r \cdot K} dK$$

となるので逆も同様にして成立することがわかる。

(ii) 部分構造 $f_0(r)$ の並進の和で表される構造

$$f(r) = \left\{ \sum_n \delta(r - S_n) \right\} * f_0(r)$$

の回析図形は

$$\begin{aligned} |F(K)| &= \left| \int \left[\left\{ \sum_n \delta(r - S_n) \right\} * f_0(r) \right] e^{2\pi i r \cdot K} dr \right| \\ &= \int \left| \left\{ \sum_n \delta(r - S_n) \right\} e^{2\pi i r \cdot K} dr \right| \cdot \left| \int f_0(r) e^{2\pi i r \cdot K} dr \right| \end{aligned}$$

となる。

$$\begin{aligned} T(K) &= \int \left\{ \sum_n \delta(r - S_n) \right\} e^{2\pi i r \cdot K} dr \\ F_0(K) &= \int f_0(r) e^{2\pi i r \cdot K} dr \end{aligned}$$

とおけば

$$|F(K)| = |T(K)| \cdot |F_0(K)|$$

とかける。

(iii) $f_0(r) = f_0(Rr)$, $|T(K)| = |T(RK)|$ とすると

$$\begin{aligned} |F(K)| &= |T(K)| \cdot |F_0(K)| \\ &= |T(RK)| \cdot |F_0(K)| \\ &= |T(RK)| \cdot |F_0(RK)| \\ &\quad (\because f_0(r) = f_0(Rr) \iff F_0(r) = F_0(Rr)) \\ &= |F(RK)| \end{aligned}$$

ととなる。 $f_0(r) = f_0(Rr)$, $|F(K)| = |F(RK)|$ とすると

$$\begin{aligned} |T(K)| &= |F(K)| / |F_0(K)| \\ &= |F(RK)| / |F_0(RK)| \end{aligned}$$

$$= |T(RK)|$$

となる。したがって、条件 $f_0(\mathbf{r}) = f_0(R\mathbf{r})$ のもとでは

$$|T(\mathbf{K})| = |T(RK)| \iff |F(\mathbf{K})| = |F(RK)|$$

が成立する。

(iv) 並進の和を表す点集合のベクトルセット $P_T(\mathbf{r})$ は

$$P_T(\mathbf{r}) = \int |T(\mathbf{K})|^2 e^{-2\pi i \mathbf{r} \cdot \mathbf{K}} d\mathbf{K}$$

となるから

$$\begin{aligned} |T(\mathbf{K})| &= |T(RK)| \\ \iff |T(\mathbf{K})|^2 &= |T(RK)|^2 \\ \iff P_T(\mathbf{r}) &= P_T(R\mathbf{r}) \end{aligned}$$

(v) (iii) と (iv) より $f_0(\mathbf{r}) = f_0(R\mathbf{r})$ ならば

$$|F(\mathbf{K})| = |F(RK)| \iff |P_T(\mathbf{r})| = |P_T(R\mathbf{r})|$$

が成り立つ。

(vi) 以上を SiC に適用すれば証明は完了する。第 18 図のような隣り合う SiC と C が 1 個ずつ結合したものの電子密度関数を $f_0(\mathbf{r})$ とし、 $f_0(\mathbf{r})$ の原点を C 原子の中心にとれば、 $P_T(\mathbf{r})$ は C—C 間ベクトルセットになる。また、 R を c 軸方向の 180° 回転を表す対称要素とする。こうすると、 $f_0(\mathbf{r}) = f_0(R\mathbf{r})$ となるから、(v) は始めの命題と同じになる。

第18図 SiC の部分構造

5.2 定理 2 の証明

ある SiC 構造が Hägg の記号で $x_0 x_1 x_2 \cdots x_i \cdots x_{N-1}$ と表されているとする。ただし、 $x_{i+N} = x_i$ とする。

$$\begin{aligned} \sum_{j=0}^{N-1} x_j &= N_1(1) \cdot 1 + N_1(2) \cdot 2 \\ &= N_1(1) \cdot 1 + N_1(1) \cdot 2 \\ &= N_1(1) \cdot (1+2) \\ &= N_1(1) \cdot 0 \\ &= 0 \end{aligned}$$

が成り立つ。長さ K のベクトルサブセットは

$$\sum_{i=j}^{K+j-1} x_i (j = 0, 1, 2, \dots, N-1)$$

と表せる。長さ $N-K$ のベクトルサブセットは

$$\sum_{j=K+j}^{N+j-1} x_i (j = 0, 1, 2, \dots, N-1)$$

と表せる。また、任意の j について

$$\begin{aligned} \sum_{j=j}^{K+j-1} x_i + \sum_{j=K+j}^{N+j-1} x_i &= \sum_{j=j}^{N+j-1} x_i \\ &= \sum_{j=0}^{N-1} x_i \\ &= 0 \end{aligned}$$

が成り立つ。左辺の第1項（長さ K のベクトルサブセット）が1なら第2項（長さ $N-K$ のベクトルサブセット）は2、第1項が2なら第2項は1となる。したがって、任意の K について

$$\begin{cases} N_K(1) = N_{N-K}(2) \\ N_K(2) = N_{N-K}(1) \end{cases}$$

が成り立つ。

5.3 巾が2のとき回析図形は6回軸をもつことの証明

1がA個、2がB個（1, 2は長さ1のベクトルサブセット）から成る長さ $A+B$ のベクトルサブセットの個数を $V(A, B)$ と表わすことにすると、次の関係が成り立っている（第2表）。

$$\begin{cases} V(M+1, M-1) = N_{2M}(2) \cdots \cdots (1) \\ V(M, M) = N_{2M}(0) \cdots \cdots (2) \\ V(M-1, M+1) = N_{2M}(1) \cdots \cdots (3) \\ V(M+1, M) = N_{2M+1}(1) \cdots (4) \\ V(M, M+1) = N_{2M+1}(2) \cdots (5) \end{cases}$$

また、長さ1のベクトルサブセットの個数に注目すると、巾が2のときは次の関係が成り立つ。

$$\begin{aligned} N_1(1) &= \frac{M+1}{2M} V(M+1, M-1) + \frac{M}{2M} V(M, M) \\ &\quad + \frac{M-1}{2M} V(M-1, M+1) \end{aligned} \quad (6)$$

$$N_1(2) = \frac{M+1}{2M} V(M-1, M+1) + \frac{M}{2M} V(M, M) \\ + \frac{M-1}{2M} V(M+1, M-1) \quad (7)$$

$$N_1(1) = \frac{M+1}{2M+1} V(M+1, M) + \frac{M}{2M+1} V(M, M+1) \quad (8)$$

$$N_1(2) = \frac{M+1}{2M+1} V(M, M+1) + \frac{M}{2M+1} V(M+1, M) \quad (9)$$

(1), (3), (6), (7) から

$$N_{2M}(1) = N_{2M}(2)$$

(4), (5), (8), (9) から

$$N_{2M+1}(1) = N_{2M+1}(2)$$

が導かれる。したがってし巾が2のとき、回析図形は6回軸をもつ。

5.4 巾が3のとき回析図形が6回軸をもつための条件の証明

第3表から次の関係が成り立つことがわかる。

$$V(M+1, M-1) = N_{2M}(2) \quad (1)$$

$$V(M, M) = N_{2M}(0) \quad (2)$$

$$V(M-1, M+1) = N_{2M}(1) \quad (3)$$

$$V(M+2, M-1) + V(M-1, M+2) = N_{2M+1}(0) \quad (4)$$

$$V(M+1, M) = N_{2M+1}(1) \quad (5)$$

$$V(M, M+1) = N_{2M+1}(2) \quad (6)$$

また、長さ1のベクトルセットの数に注目すると、巾が3のときは次の関係が成り立つ。

$$N_1(1) = \frac{M+1}{2M} V(M+1, M-1) + \frac{M}{2M} V(M, M) \\ + \frac{M-1}{2M} V(M-1, M+1) \quad (7)$$

$$N_1(2) = \frac{M+1}{2M} V(M-1, M+1) + \frac{M}{2M} V(M, M) \\ + \frac{M-1}{2M} V(M+1, M-1) \quad (8)$$

$$N_1(1) = \frac{M+2}{2M+1} V(M+2, M-1) + \frac{M+1}{2M+1} V(M+1, M) \\ + \frac{M}{2M+1} V(M, M+1) + \frac{M-1}{2M+1} V(M-1, M+2) \quad (9)$$

$$N_1(2) = \frac{M+2}{2M+1} V(M-1, M+2) + \frac{M+1}{2M+1} V(M, M+1) \\ + \frac{M}{2M+1} V(M+1, M) + \frac{M-1}{2M+1} V(M+2, M-1) \quad (10)$$

(1), (3), (7), (8) から

$$N_{2M}(1) = N_{2M}(2)$$

が導かれ, (5), (6), (9), (10) から

$$N_{2M+1}(1) - N_{2M+1}(2) = 4(V(M-1, M+2) - V(M+2, M-1))$$

が導かれる。これは、回析図形が6回軸をもつための必要十分条件が $V(M-1, M+2) = V(M+2, M-1)$ であることを示している。

(1980年5月29日受理)

文 献

- 1) SADANAGA, R. & H. TAKEDA: Acta Cryst. B 24, 144-149 (1968)
- 2) MARUMO, F. & Y. SAITO: Acta Cryst. B 28, 867-870 (1972)
- 3) SADANAGA, R., K. OHSUMI, & T. MATSUMOTO: Proc. Jpn Acad. 49, 609-614 (1973 a)
- 4) SADANAGA, R., K. OHSUMI, & T. MATSUMOTO: Proc. Jpn Acad. 49, 816-819 (1973 b)
- 5) IWASAKI, H.: Acta Cryst. A 28, 253-260 (1972)
- 6) SADANAGA, R. & K. OHSUMI: Acta Cryst. A 35 115-122 (1979)
- 7) RAMSDELL, L. S., & J. A. KOHN: Acta Cryst. 4, 111-113 (1951)
- 8) VERMA, A. R. & P. KRISHNA: Polymorphism and polytypism in crystals, JOHN WILEY & SONS, NEW YORK (1966)