

Patterson Method (heavy-atom method)

徐 日 煥

충남대학교 물리학과

요 약

결정학의 핵심 과제는 위상(phase) 문제의 해결이다. 이 위상 문제를 해결하는 한 방법으로 요즘의 고속 컴퓨터를 사용하는 시행착오법(trial and error method)을 가상해 볼 수 있다. 간단한 예를 들면, centrosymmetric인 삼사정계(triclinic system)에 속한 비교적 작은 유기화합물인 경우, 전형적으로 3000개 정도의 회절 강도가 측정된다. Centrosymmetric 공간군(space group)의 구조 인자(structure factor)는 위상이 0° 이거나 180° 이기 때문에, 구조 인자는 “+” 이거나 “-” 부호를 가지므로 3000개 각각에 두 가지 부호를 배당할 수 있다. 이 3000개의 부호를 조합할 수 있는 개수는 2³⁰⁰⁰ 개로 이 개수만큼의 Fourier 지도들을 작도하면 그 중의 하나는 옳은 것이다. Fourier 지도 한 개를 작도하는데 1분이 소요된다고 가정하면, 이들을 모두 계산하는데 2²⁹⁸¹년의 계산 시간이 소요된다(참고로 2¹⁰ = 1084). 따라서 시행착오법으로는 도저히 불가능함을 알 수 있다. 더구나, noncentrosymmetric 공간군에서는 더욱 어렵게 된다. 그리하여 위상 문제를 해결하려는 많은 시도가 행해졌는데, 그것들 중의 하나가 Patterson 방법이다.

1. Patterson 함수

결정학에서 구조 인자는 다음과 같다.¹⁾

$$\begin{aligned}
 F(hkl) &= \sum_{j=0}^n f_j \exp 2\pi i(kx_j + ky_j + lz_j) \exp \left[-B_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \right] \\
 &= |F(hkl)| \exp i\alpha(hkl) \quad (1)
 \end{aligned}$$

실험적으로 얻어지는 회절 강도는 회절파들의合成 진폭(resultant amplitude)인 구조 인자의 크기 $|F(hkl)|$ 의 제곱에 비례하기 때문에 구조 인자의 위상인 $\alpha(hkl)$ 값을 주지 못하므로, $|F(hkl)|$ 값만 가지고는 결정 구조를 알 수 없다.

1935년 Patterson은 위상의 정보가 없는 회절 강도만을 가지고 결정 구조를 풀 수 있게 하는 Fourier 급수(series)를 고안하였는데, 그 원리는 다음과 같다.²⁾ 어떤 한 결정의 전자 밀도 지도(electron density map) 두 개를 가지고 한 개는 고정하고 다른 한 개를 x, y, z 방향으로 각각 u, v, w 만큼씩 옮겨 두 전자 밀도 지도를 포개는 후, 포개진 전자 밀도 값들을 곱한 후 그 값을 모두 합쳐 u, v, w 만큼 옮겨진 전자

밀도 지도의 원점(origin)에 기록함으로써 원자들의 위치 벡터를 알 수 있는 이 함수는 다음과 같으며, 이를 Patterson function라 한다.

$$\begin{aligned}
 P(uvw) &= \int_0^1 \rho(x, y, z) \rho(x+u, y+v, z+w) dx dy dz \quad (2)
 \end{aligned}$$

이러한 적분을 convolution square라 정의한다. $u = v = w = 0$ 일 때 모든 전자 밀도가 겹쳐져서 $P(uvw)$ 값이 가장 클 것이고, 일반적인 uvw 값에서는 무거운 원자들이 포개질 때 크게 된다. $\rho(xyz) = 1/V \sum_{hkl=-\infty}^{\infty} |F(hkl)| \cos [2\pi(hx + ky + lz) - \alpha(hkl)]^3$ 이므로 방정식 (2)에 방정식 (1)을 대입하면,

$$\begin{aligned}
 P(uvw) &= \frac{1}{V^2} \int_0^1 \sum_{hkl=-\infty}^{\infty} F(hkl) \exp \{-2\pi i(hx + ky + lz)\} \\
 &\quad \times \sum_{h'k'l'=-\infty}^{\infty} F(h'k'l') \exp \{-2\pi i\{h'(x+u) \\
 &\quad + k'(y+v) + l'(z+w)\}\} dx dy dz
 \end{aligned}$$

hkl 과 $h'k'l'$ 은 $\rho(xyz)$ 와 $\rho(x+u, y+v, z+w)$ 의 Fourier

급수 사이의 구별을 위한 것이다. $P(uvw)$ 를 다시 쓰면 다음과 같다.

$$\begin{aligned} P(uvw) &= \frac{1}{V^2} \sum_{hkl=-\infty}^{\infty} \sum_{h'k'l'=-\infty}^{\infty} F(hkl)F(h'k'l') \\ &\quad \exp\{-2\pi i(h'u + k'v + l'w)\} \times \int_0^1 \exp \\ &\quad [-2\pi i\{(h+h')x + (k+k')y + (l+l')z\}] dx dy dz \quad (3) \end{aligned}$$

이 식의 적분 항은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \int_0^1 \exp\{-2\pi i(h+h')x\} dx \\ = \frac{\exp\{-2\pi i(h+h')x\}}{-2\pi i(h+h')} \Big|_0^1 \quad (4) \end{aligned}$$

h 와 h' 은 정수이므로 $\exp\{2\pi i(h+h')\}$ 은 1이 되어 방정식 (4)는 영(zero)이다. 그러나 $h=h'$ 인 경우 1이 되는데, 이것은 분수 좌표(fractional coordinate)로의 표시이고 실제 한 주기 거리는 a 에 해당된다. 따라서 $h=h'$, $k=k'$, $l=l'$ 일 때 적분항은 $V=abc$ 가 되어 방정식 (3)은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} P(uvw) &= \frac{1}{V} \sum_{hkl=-h-k-l} F(hkl)F(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) \\ &\quad \exp\{2\pi i(hu + kv + lw)\} \end{aligned}$$

Friedel 법칙에 의하여 $P(uvw)$ 는 다음과 같다.

$$\begin{aligned} P(uvw) &= \frac{1}{V} \sum_{hkl=-\infty}^{\infty} |F(hkl)|^2 \exp\{2\pi i(hu + kv + lw)\} \end{aligned}$$

여기서 $hkl = -\infty \sim +\infty$ 인데 $hkl = 0 + \infty$ 로 놓기 위하여 두 구간으로 분리하면

$$\begin{aligned} P(uvw) &= \frac{1}{V} \sum_{hkl=0}^{\infty} [|F(hkl)|^2 \exp\{-2\pi i(hu + kv + lw)\} \\ &\quad + |F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})|^2 \exp\{-2\pi i(hu + kv + lw)\}] \end{aligned}$$

Euler 공식을 사용하면 3차원 Patterson 함수는 다음과 같다.

$$\begin{aligned} P(uvw) &= \frac{2}{V} \sum_{hkl=0}^{\infty} |F(hkl)|^2 \cos 2\pi(hu + kv + lw) \\ &= \frac{1}{V} \sum_{hkl=-\infty}^{\infty} |F(hkl)|^2 \cos 2\pi(hu + kv + lw) \quad (5) \end{aligned}$$

Patterson 함수의 특징은 첫째, 실험적으로 측정되는 회절 강도를 이용한다는 것이며 둘째, 공통 원점으로부터 측정되는 모든 원자들 사이 거리를 보여준다는 것이다. 1개의 단위세포에 N 개 원자가 있는 구조에서 각 원자는 자기 자신을 포함한 N 개의 원자들과의 벡터를 형성하므로, 원점을 포함하여 N^2 개의 피크들이 생기어 피크들을 해석하는데 어려움이 있다. 원점에 N 개의 중첩된 피크들이 있고, 원점을 제외한 단위세포 내에 $N^2 - N$ 피크가 분포되어 있다.

Cosine 함수는 짝수 함수(even function)이므로, Patterson 지도에는 항상 대칭중심(center of symmetry)이 있으며, 중원자법(heavy-atom method)은 $(\sum z_{heavy}^2) / (\sum z_{light}^2) \approx 1$ 일 때 올바른 구조를 줄 가능성이 높다.

Patterson 방법으로 중원자의 위치를 찾았으면, 구조 인자의 위상은 이 무거운 원자에 의하여 좌우된다고 생각하고, 다음 두 가지 다른 식으로 표시되는 difference Fourier synthesis를 하여 나머지 원자들의 위치를 찾는다.

$$\begin{aligned} \Delta\rho(xyz) &= \frac{1}{V} \sum_{hkl=-\infty}^{\infty} (|F_o| - |F_H|) \\ &\quad \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \end{aligned}$$

위 식에서 $(|F_o| - |F_H|)$ 의 위상은 F_H 의 것으로 한다. 여기서 F_o 는 측정된 구조 인자이고, F_H 는 무거운 원자에 의한 구조 인자로, 위 식은 다음과 같이 표시될 수도 있다.

$$\begin{aligned} \Delta\rho(xyz) &= \frac{1}{V} \sum_{hkl=-\infty}^{\infty} \|F_o| - |F_H| \\ &\quad \cos[2\pi(hx + ky + lz) - \alpha_H(hkl)] \end{aligned}$$

2. 7개 결정계의 Patterson 함수들

Patterson 함수인 방정식 (5)에는 회절 강도를 나타

내는 $|F(hkl)|^2$ 이 있다. 한계구(limiting sphere) 내의 역격자 점(reciprocal lattice point)들을 8개 영역으로 나누어, 그 8개 영역에 존재하는 회절 강도의 등가관계를 Patterson 함수에 대입함으로써 7개 결정계 각각이 만족하는 Patterson 함수들이 유도될 수 있다.

2-1. Triclinic 및 trigonal 결정계의 Patterson 함수
모든 결정계에 대하여 Patterson 함수는 방정식 (5)와 같이 표시된다.

$$\begin{aligned} P(uvw) &= \frac{1}{V} \sum_{hkl=0}^{\infty} |F(hkl)|^2 \cos 2\pi(hu + kv + lw) \\ &= \frac{2}{V} \sum_{hkl=0}^{\infty} |F(hkl)|^2 \\ &\quad \{ \cos 2\pi hu \cos 2\pi kv \cos 2\pi lw \\ &\quad - \cos 2\pi hu \sin 2\pi kv \sin 2\pi lw \\ &\quad - \sin 2\pi hu \cos 2\pi kv \sin 2\pi lw \\ &\quad - \sin 2\pi hu \sin 2\pi kv \cos 2\pi lw \} \end{aligned}$$

Triclinic과 trigonal 결정계에는 회절 강도들 사이에 다음 관계가 있으므로,⁴⁾

$$|F(hkl)|^2 = |F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})|^2 = |F(\bar{h}kl)|^2 = |F(h\bar{k}\bar{l})|^2 = |F(hk\bar{l})|^2$$

이를 대입하면 Patterson 함수는 다음과 같이 된다.

$$\begin{aligned} P(uvw) &= \frac{2}{V} \sum_{hkl=0}^{\infty} |F(hkl)|^2 \cos 2\pi(hu + kv + lw) \\ &\quad + |F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})|^2 \cos 2\pi(-hu + kv + lw) \\ &\quad + |F(\bar{h}kl)|^2 \cos 2\pi(hu - kv + lw) \\ &\quad + |F(h\bar{k}\bar{l})|^2 \cos 2\pi(hu + kv - lw) \quad (6) \end{aligned}$$

위 식은 공간군 No. 2, $P\bar{1}$ 의 전자 밀도 방정식과 유사하며, 단위세포의 반에 해당하는 구간(u, v, w 중 1개=0~0.5, 그리고 다른 두 개=0~1)의 Patterson 지도를 작도하면 충분하다.

2-2. Monoclinic(c-축이 unique axis), tetragonal (point groups 4, $\bar{4}$, 4/m) 그리고 hexagonal 결정계의 Patterson 함수

c-축이 unique axis인 monoclinic 결정계와 점군(point group) 4, $\bar{4}$, 4/m에 속한 tetragonal 결정계의 회절 강도들 사이에는 다음과 관계가 있다.

$$\begin{aligned} |F(hkl)| &= |F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})| = |F(h\bar{k}\bar{l})| = |F(\bar{h}kl)|, \\ |F(\bar{h}kl)| &= |F(h\bar{k}\bar{l})| \end{aligned}$$

이 관계를 Patterson 함수 방정식 (5)에 대입하면 다음의 결과가 나온다.

$$\begin{aligned} P(uvw) &= \frac{2}{V} \sum_{hkl=0}^{\infty} |F(hkl)|^2 \cos 2\pi(hu + kv + lw) \\ &= \frac{2}{V} \sum_{hkl=0}^{\infty} |F(hkl)|^2 \cos 2\pi(hu + kv + lw) \\ &\quad + |F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})|^2 \cos 2\pi(hu + kv - lw) \\ &\quad + |F(\bar{h}kl)|^2 \cos 2\pi(-hu + kv + lw) \\ &\quad + |F(h\bar{k}\bar{l})|^2 \cos 2\pi(hu - kv + lw) \\ &= \frac{2}{V} \sum_{hkl=0}^{\infty} |F(hkl)|^2 \\ &\quad \{ \cos 2\pi(hu + kv) \cos 2\pi lw \\ &\quad - \sin 2\pi(hu + kv) \sin 2\pi lw \} \\ &\quad + |F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})|^2 \{ \cos 2\pi(hu + kv) \cos 2\pi lw \\ &\quad + \sin 2\pi(hu + kv) \sin 2\pi lw \} \\ &\quad + |F(\bar{h}kl)|^2 \{ \cos 2\pi(-hu + kv) \cos 2\pi lw \\ &\quad - \sin 2\pi(-hu + kv) \sin 2\pi lw \} \\ &\quad + |F(h\bar{k}\bar{l})|^2 \{ \cos 2\pi(hu - kv) \cos 2\pi lw \\ &\quad - \sin 2\pi(hu - kv) \sin 2\pi lw \} \\ &= \frac{4}{V} \sum_{hkl=0}^{\infty} |F(hkl)|^2 \cos 2\pi(hu + kv) \\ &\quad \cos 2\pi lw \\ &\quad + |F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})|^2 \cos 2\pi(-hu + kv) \cos 2\pi lw \\ &= \frac{4}{V} \sum_{hkl=0}^{\infty} \{ |F(hkl)|^2 \cos 2\pi(hu + kv) \\ &\quad + |F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})|^2 \cos 2\pi(hu - kv) \} \cos 2\pi lw \quad (7) \end{aligned}$$

위 식은 c-축이 unique axis인 monoclinic 결정계의 공간군 No. 10, $P2/m$ 의 전자 밀도 방정식과 유사하여 Patterson 지도는 단위세포의 1/4 구간 (w 와 u, v 중 1개=0~0.5 그리고 u, v 중 다른 1개=0~1)만 작도하면 충분하다.

2-3. Monoclinic 결정계(b-축이 unique axis)의 Patterson 함수

b-축이 unique axis인 monoclinic 결정계에서는,

회절 강도들 사이에 다음과 같은 관계가 있다.

$$|F(hkl)| = |F(\bar{h}kl)| = |F(h\bar{k}l)| = |F(h\bar{k}l)|,$$

$$|F(\bar{h}kl)| = |F(h\bar{k}l)|$$

이 식을 방정식 (5)에 대입하면 다음의 결과가 나온다.

$$P(uvw) = \frac{2}{V} \sum_{hkl=0}^{\infty} [|F(hkl)|^2 \{ \cos 2\pi(hu + kv + lw) + \cos 2\pi(hu - kv + lw) \} + |F(\bar{h}kl)|^2 \{ \cos 2\pi(-hu + kv + lw) + \cos 2\pi(hu + kv - lw) \}]$$

$$= \frac{2}{V} \sum_{hkl=0}^{\infty} [|F(hkl)|^2 \{ \cos 2\pi(hu + lw) \cos 2\pi kv - \sin 2\pi(hu + lw) \sin 2\pi kv \} + \cos 2\pi(hu + lw) \cos 2\pi kv + \sin 2\pi(hu + lw) \sin 2\pi kv \} + |F(\bar{h}kl)|^2 \{ \cos 2\pi(-hu + lw) \cos 2\pi kv - \sin 2\pi(-hu + lw) \sin 2\pi kv \} + \cos 2\pi(hu - lw) \cos 2\pi kv - \sin 2\pi(hu - lw) \sin 2\pi kv \}]$$

$$= \frac{4}{V} \sum_{hkl=0}^{\infty} \{ |F(hkl)|^2 \cos 2\pi(hu + lw) + |F(\bar{h}kl)|^2 \cos 2\pi(hu - lw) \} \cos 2\pi kv \quad (8)$$

위 식은 *b*-축이 unique axis 인 공간군 No. 10, *P2/m* 의 전자 밀도 방정식과 유사하여, 단위 세포의 1/4 구간(*v*와 *u*, *w* 중 1개=0~0.5 그리고 *u*, *w* 중 다른 1개=0~1)만의 Patterson 지도면 족하다.

2-4. Orthorhombic, tetragonal(점군 422, 4mm, $\bar{4}2m$, 4/mmm), 그리고 cubic 결정계의 Patterson 함수

Orthorhombic 결정계와 점군 4/mmm(tetragonal) 그리고 cubic 결정계의 회절 강도들 사이에 다음의 관계들이 성립된다.

$$|F(hkl)|^2 = |F(\bar{h}kl)|^2 = |F(h\bar{k}l)|^2 = |F(hkl)|^2 = |F(h\bar{k}l)|^2$$

Table 1. Patterson functions for seven crystal systems

System	Patterson function	Symmetry	유일 영역	식
triclinic and trigonal	$\frac{2}{V} \sum_{hkl=0}^{\infty} F(hkl) ^2 \cos 2\pi(hu+kv+lw) + F(\bar{h}kl) ^2 \cos 2\pi(-hu+kv+lw) + F(h\bar{k}l) ^2 \cos 2\pi(hu-kv+lw) + F(hkl) ^2 \cos 2\pi(hu+kv-lw)$	대칭중심	단위세포의 1/2	(6)
monoclinic: (c-axis unique); tetragonal: (point groups: 4, 4, 4/m); hexagonal	$\frac{4}{V} \sum_{hkl=0}^{\infty} \{ F(hkl) ^2 \cos 2\pi(hu+kv) + F(\bar{h}kl) ^2 \cos 2\pi(hu-kv) \} \cos 2\pi lw$	<i>c</i> -축을 따르는 2/m	단위세포의 1/4	(7)
monoclinic (<i>b</i> -axis unique)	$\frac{4}{V} \sum_{hkl=0}^{\infty} \{ F(hkl) ^2 \cos 2\pi(hu+lw) + F(\bar{h}kl) ^2 \cos 2\pi(hu-lw) \} \cos 2\pi kv$	<i>b</i> -축을 따르는 2/m	단위세포의 1/4	(8)
orthorhombic; tetragonal: (point groups: 422, 4 m m, 4 2 m, 4/mmm); cubic	$\frac{8}{V} \sum_{hkl=0}^{\infty} F(hkl) ^2 \cos 2\pi hu \cos 2\pi kv \cos 2\pi lw$	mmm	단위세포의 1/8	(9)

이 관계를 Patterson 함수식 (5)에 대입하자.

$$\begin{aligned}
 P(uvw) &= \frac{2}{V} \sum_{hkl=0}^{\infty} |F(hkl)|^2 \cos 2\pi(hu + kv + lw) \\
 &\quad + |F(\bar{h}kl)|^2 \cos 2\pi(-hu + kv + lw) \\
 &\quad + |F(h\bar{k}l)|^2 \cos 2\pi(hu - kv + lw) \\
 &\quad + |F(hk\bar{l})|^2 \cos 2\pi(hu + kv - lw) \\
 &= \frac{2}{V} \sum_{hkl=0}^{\infty} [|F(hkl)|^2 \{ \cos 2\pi(hu + kv + lw) \\
 &\quad + \cos 2\pi(-hu + kv + lw) \\
 &\quad + \cos 2\pi(hu - kv + lw) \\
 &\quad + \cos 2\pi(hu + kv - lw) \}]
 \end{aligned}$$

$P(uvw)$

$$= \frac{8}{V} \sum_{hkl=0}^{\infty} |F(hkl)|^2 \cos 2\pi hu \cos 2\pi kv \cos 2\pi lw \quad (9)$$

이 식은 공간군 No. 47, Pmmm의 전자 밀도 방정식과 유사하여, 단위세포의 1/8 영역 ($u, v, w = 0 \sim 0.5$)의 Patterson 함수면 족하다. 7개 결정계의 Patterson 함수는 Table 1에서와 같이 4가지로 분류된다.

3. Patterson 지도에서 중원자 위치 결정

이 계산에서는 비대칭 단위(asymmetric unit) 내에 한 개의 원자가 있다는 특별한 가정을 하자.

3-1. space group No. 1, P1

이 공간군에는 대칭성이 없으며 대칭적으로 동등한(symmetry-equivalent) 위치가 x, y, z 뿐이므로, 어느 점을 원점으로 택하던 Patterson 함수는 $u=v=w=0$ 위치에만 피크가 나타난다. 따라서 중원자의 위치를 임의로 택할 수 있다.

3-2. space group No. 2, P $\bar{1}$

centrosymmetric이며 두 개의 동등한 위치는 $x, y, z; -x, -y, -z$ 이다. Patterson 지도에서 피크의 위치는 이 두 좌표의 차이 벡터(difference vector)인 $u = \pm 2x, v = \pm 2y, w = \pm 2z$ 에서 나타나므로 그 중원자의 위치는 $x = \pm u/2, y = \pm v/2, z = \pm w/2$ 이다. 원자의

위치는 두 개의 동등한 위치 중 하나만 택하면 된다. 원점은 대칭 중심이 있는 점이다.

3-3. space group No. 4, P2 $_1$

b -축에 평행한 나선 축(2-fold screw)은 동등한 위치 $x, y, z; -x, y+1/2, -z$ 를 만들며, Patterson 지도에 나타나는 차이 벡터는 $u = x - (-x) = 2x, v = y - (y+1/2) = -1/2 = 1/2, w = z - (-z) = 2z$ 로서, 피크는 Harker plane에서만 나타나서 그 중원자의 x 및 z -좌표는 정해지나 b -축을 따라서는 unique 원점이 없다. 따라서 y -좌표는 임의로 택할 수 있다. 한 개 뿐인 원자의 y -좌표를 1/4로 잡으면 단위세포 내에 있는 두 원자의 좌표는 $x, 1/4, z$ 와 $-x, 3/4 = -1/4, -z$ 가 되어 구조 인자 방정식에는 cosine 항만 남아서 그 위상이 0 아니면 π 로 되어 대칭 중심이 있는 것 같이 된다.

3-4. space group No. 7, P c

b -면에 대한 c -glide는 동등한 위치들 $x, y, z; x, -y, 1/2 + z$ 를 만들며, Patterson 지도에 나타나는 차이 벡터는 $u = x - x = 0, v = y - (-y) = 2y, w = z - (1/2 + z) = 1/2$ 로서 피크는 Harker line에서만 나타나서, 그 중원자의 y -좌표는 정해지나 x 및 z -좌표는 임의적으로 지정된다. 만일 $x=0$ 과 $z=1/4$ 를 한 개뿐인 원자의 좌표로 잡으면, 단위세포 내에 있는 두 원자의 좌표는 $0, v/2, 1/4$ 와 $0, -v/2, -1/4$ 이 되어 구조 인자 방정식에는 cosine 항만 남아서, 그 위상이 0 아니면 π 로 되어 대칭 중심이 있는 것 같이 된다.

3-5. space group No. 14, P2 $_1/c$

b -축에 나란한 2중-나선 축(2-fold screw)과 b -면에 대한 c -glide는 동등한 위치들 (1) x, y, z ; (2) $-x, y+1/2, -z+1/2$; (3) $-x, -y, -z$; (4) $x, -y+1/2, z+1/2$ 를 만든다. 차이 벡터들은 다음의 3개이다:

$$u = \pm 2x, v = 1/2, w = \pm 2z + 1/2$$

$$u = \pm 2x, v = \pm 2y, w = \pm 2z$$

$$u = 0, v = \pm 2y - 1/2, w = 1/2$$

Harker line에서 y 가 결정되고 Harker plane에서 x, z 가 결정된 후, 일반적인 차이 벡터들에서 이 좌표들이 확인될 수 있다.

**3-6. space group No. 19, $P2_12_12_1$
(noncentrosymmetric)**

동등한 위치들은 다음 4개이다. (1) x, y, z (2) $-x+1/2, -y, z+1/2$ (3) $-x, y+1/2, -z+1/2$ (4) $x+1/2, -y+1/2, -z$. Interatomic 벡터는 다음의 3개이다:

$$u = \pm 2x+1/2, v = \pm 2y, w = 1/2$$

$$u = \pm 2x, v = 1/2, w = \pm 2z+1/2$$

$$u = 1/2, v = \pm 2y+1/2, w = \pm 2z$$

나선 축들이 단위 세포의 원점으로부터 벗어나 있어서, 중원자 벡터들은 Harker plane 위에서 나타난다. 각 Harker plane에 대칭적으로 관계가 있는 4개의 피크들이 있으나, 대칭성 및 절대 구조(absolute configuration)를 고려하여 1개의 중원자의 위치를 택하여야 한다.

3-7. space group No. 61, $Pbca$ (centric)

동등한 위치들은 다음 8개이고 $P2_12_12_1$ 의 것에 대칭 중심을 추가한 것과 동일하다. (1) x, y, z ; (2) $-x+1/2, -y, z+1/2$; (3) $-x, y+1/2, -z+1/2$; (4) $x+1/2, -y+1/2, -z$; (5) $-x, -y, -z$; (6) $x+1/2, y, -z+1/2$; (7) $x, -y+1/2, z+1/2$; (8) $-x+1/2, y+1/2, z$. Interatomic 벡터들은 다음의 7개이다.

$$u = \pm 2x+1/2, v = \pm 2y, w = 1/2$$

$$u = \pm 2x, v = 1/2, w = \pm 2z+1/2$$

$$u = 1/2, v = \pm 2y+1/2, w = \pm 2z$$

$$u = \pm 2x, v = \pm 2y, w = \pm 2z$$

$$u = 0, v = \pm 2y+1/2, w = 1/2$$

$$u = \pm 2x+1/2, v = 1/2, w = 0$$

$$u = 1/2, v = 0, w = \pm z+1/2$$

먼저 Harker line에서 중원자의 좌표 x, y, z 를 찾고, 이 좌표를 Harker plane들과 차이 벡터들 식에 대입하여 모두 맞아야 한다.

참고문헌

- 1) Jensen, W. P. and Suh, I. H., *The Explicit Expression of the Atomic Thermal Parameters*, *Korean J. Crystallogr.*, **9**, 149 (1998).
- 2) Patterson, A. L. Z. *Krist.*, **A90**, 517, (1935).
- 3) Suh, I. H., *Structure Factor와 Electron Density*, *Korean J. Crystallogr.*, **11**, 243 (2000).
- 4) (a) Henry, N. F. M. and Lonsdale, K., *International Tables for X-ray crystallography*, Vol. 1, pp. 374-525, The Kynoch Press, Birmingham, England (1969);
(b) 徐日煥, 金文執. 基礎結晶學과 Weissenberg, de Jong-Bouman, Buerger precession 寫眞法, pp. 86-91, 청문각 (1995).