

## 準重原子를 포함하는 結晶의 새로운 構造解析法

金直泰·申鉉昭·具廷會\*

동국대학교 공과대학 고분자공학과

(1971. 12. 9 接受)

## A Method of Structure Analysis for Crystals Containing Semi-heavy Atom

Jik Teo Kim, Hyun So Shin and Chung Hoe Koo

Department of Polymer Science, College of Engineering, Dongguk University

(Received Dec. 9, 1971)

**Abstract** A method is described to obtain the refined atomic coordinates from two dimensional electron density projections containing partially or completely overlapped semiheavy atoms. Benzidine perchlorate and hydrazonium diphosphate were used in this work as examples. The results show that the suggested method gives an excellent guide.

### 緒 論

單位細胞內的 電子密度는 座標의 原點에 對稱 中心이 있을 경우 다음과 같이 표시 된다<sup>1</sup>.

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V_C} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} \cdot \cos 2\pi(hx + ky + lz)$$

$$F_{hkl} = \sum_j f_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)$$

여기서

$\rho(x, y, z)$  : 電子密度

$V$  : 單位細胞의 부피

$F_{hkl}$  : 結晶構造 因子

$f_j$  :  $j$  번째 原子의 原子散亂因子

$x_j, y_j, z_j$  :  $j$  번째 原子의 座標值

結晶構造를 解析하는 最大의 난관은 X-線 廻折實驗에서 얻은  $F_{hkl}$ 의 位相을 決定하는 일이며  $F_{hkl}$ 의 位相을 定하는 方法으로는 다음과 같은 몇가지가 있다. 즉 實驗으로 부터 얻은  $|F_{hkl}|^2$ 을 利用하여 原子間 벡터를 나타내는 Patterson 級數를 合成하고 이를 解析하여 대략적인 原子座標를 求하여  $F_{hkl}$  位相을 決定하는 方法<sup>2</sup>과 結晶의 空間群, 化學結合 및 結晶學的인 知識을 利用하여 構造에 대한 모형을 가정하고 이로부터 位相을 決定하는 試行錯誤法<sup>3</sup> 및  $F_{hkl}$ 의 位相을 統計的인 方法으로 定하는 direct method<sup>4</sup> 등이 있다. 이들 方法들은 다루는 結晶의 種類에 따라 적절히 利用된다.

처음에 언급한 Patterson 級數를 利用하는 有力한 수단중의 하나로 重原子法<sup>5</sup>이 있다. 이 方法은 分子中에 한개 以上の 原子의 原子番號가 다른 原子에 比하여 특히 클 경우  $F_{hkl}$ 의 位相은 이 原子에 의하여 주로 支配된다는 點을 利用한 것이다. 이러한 原子를 重原子라 칭하고

\* 서울대학교 물리학과 대학

이 重原子가  $F_{hkl}$ 에 미치는 寄與가 나머지 全體 原子의 寄與와 대략 같거나 클때 이 方法은 效果的이다. 그러나 重原子의 寄與度가 減少함에 따라  $F_{hkl}$ 의 位相을 重原子法으로 決定하기가 어려워 지기 때문에 이 方法에 의한 構造解析은 곤란하다.

여기에서는 原子番號가 比較的 큰 原子의  $F_{hkl}$ 에 대한 寄與度가 全體 原子의 寄與의 1/3 以下인 原子(準重原子)가 存在하는 경우 이 準重原子와 輕原子가 電子密度 投影에서 重첩할때 準重原子의 座標만을 우선 求하여 單位細胞內의 輕原子들의 電子密度를 얻을수 있는 構造解析에 관한 方法을 새로이 創案하고 실제로 몇개의 構造解析에 적용하여 매우 좋은 結果를 얻었다.

### 適用原理

다음과 같은 記號를 結晶學의 상에 따라 定義한다.

$F_o$ : 實驗에 의한 構造因子. 단 Wilson 法에 의하여 absolute scale로 換算한 값.

$F_{hkl}$ : 準重原子만의 座標로 부터 計算한 構造因子

$F_h$ :  $F_o - F_{hkl}$

$\rho'(x,y)$ :  $F_h$ 를 Fourier 係數로 하여 合成한 電子密度

$F_{hkl}$ 의 부호가  $F_o$ 의 부호와 같다고 생각되는  $F_h$ 를 택하여  $F_h$ 를 求하면 이 값은 輕原子만의  $F_h$ 에 대한 寄與를 의미한다. 그러므로  $F_h$ 를 係數로 하여 二次元的인  $\rho'(x,y)$ ,  $\rho'(x,z)$  및  $\rho'(y,z)$ 의 電子密度 投影圖를 만들면 準重原子의 영향을 제거한 輕原子만의 電子密度 投影圖를 얻을수 있으며 특히 準重原子를 포함하는 경우 重原子法은 有用하지 못하나 準重原子法은 構造解析에 有力하게 適用된다.

첫째 경우는 電子密度 投影圖에서 輕原子가 準重原子와 重첩되어 있기 때문에 輕原子의 正確한 座標를 얻을수 없을 때이고 다음으로는 準重原子와 輕原子가 重첩되어 있지 않으나 準重原子의 영향으로 輕原子의 座標를 定할수 없을 때이다.

### 適用例

Benzidine perchlorate<sup>6</sup>와 hydrazoneium diphosphate<sup>7</sup>에 대하여 實驗에서 얻은  $F_o$ 의 값을 Wilson 統計法으로 absolute scale로 換算한 후 本法을 適用하여 좋은 結果를 얻었다. 이때 사용한 Wilson 式은 다음과 같다.

$$\ln\left(\frac{|\bar{F}_o|^2}{\sum F_i^2}\right) = \ln K - 2\beta\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2$$

$k$ : Scale factor     $\beta$ : Temperature factor

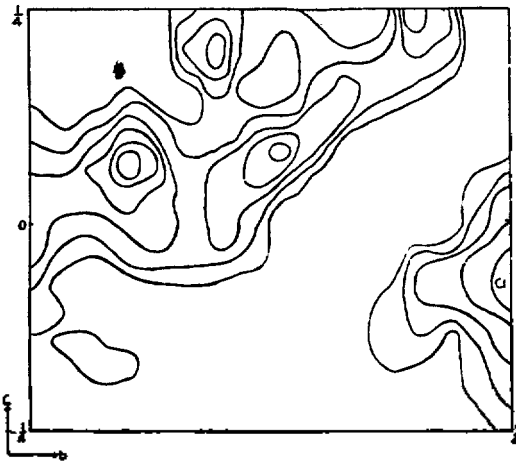


Fig. 1. Electron density projection of benzidine perchlorate on the plane normal to  $a$ -axis, obtained using  $F_o$  as Fourier coefficients.

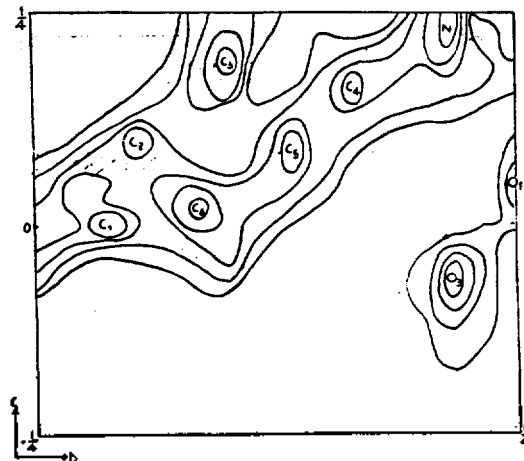


Fig. 2. Electron density projection of benzidine perchlorate on the plane normal to  $a$ -axis, obtained using  $F_h = F_o - F_{Cl}$  as Fourier coefficients.

Fig. 1은 모든 原子의 寄與를 가정하여 決定한  $F_0$ 를 사용하여 얻은 Benzidine perchlorate의  $a$ 軸에 따른 電子密度 投影圖이며 Fig. 2는 本法에 따라서  $F_0$ 에서 鹽素原子의 寄與를 뺀  $F_1$ 를 係數로 하여 合成한  $a$ 軸에 따른 電子密度 投影圖이다.

Fig. 1과 Fig. 2를 比較하면 Fig. 1에서는 輕原子의 座標를 얻을수 없었으나 Fig. 2에서는 各 輕原子들의 대략적인 座標를 얻을수 있었다.

Fig. 3~5는 Benzidine perchlorate의  $C$ 軸에 따른 電子密度 投影圖이다. Fig. 3은 鹽素原子만의 寄與를 考慮한 重原子法에 의한 電子密度 投影圖이며, Fig. 4는  $F_1 = F_0 - F_{Cl}$ 를 係數로 하여 合成한  $\rho'(xy_0)$ 를 표시하였고, Fig. 5는  $F_1 = F_0 - F_{ClO_4}$ 를 이용한  $\rho'(xy_0)$ 를 나타내고 있다.

Fig. 3에서는 鹽素原子 以外の 原子에 대하여서는 明確한 座標를 얻지 못하나, Fig. 4에서는 酸素原子의 位置가 明確히 나타났으며, Fig. 5

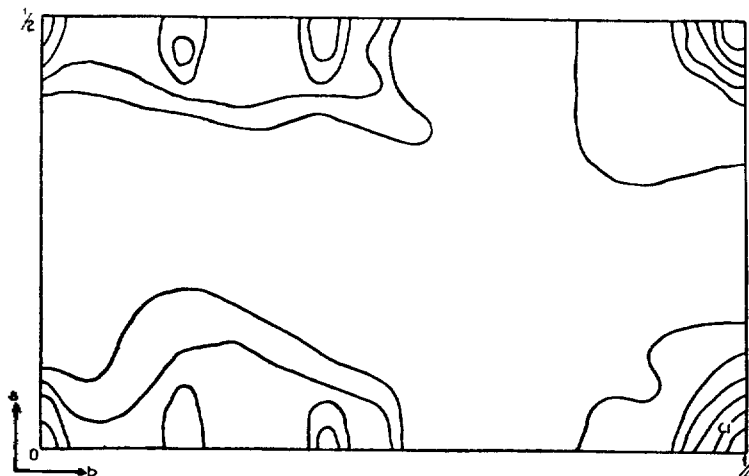


Fig. 3. Electron density projection of benzidine perchlorate on the plane normal to  $c$ -axis, obtained using  $F_0$  as Fourier coefficients.

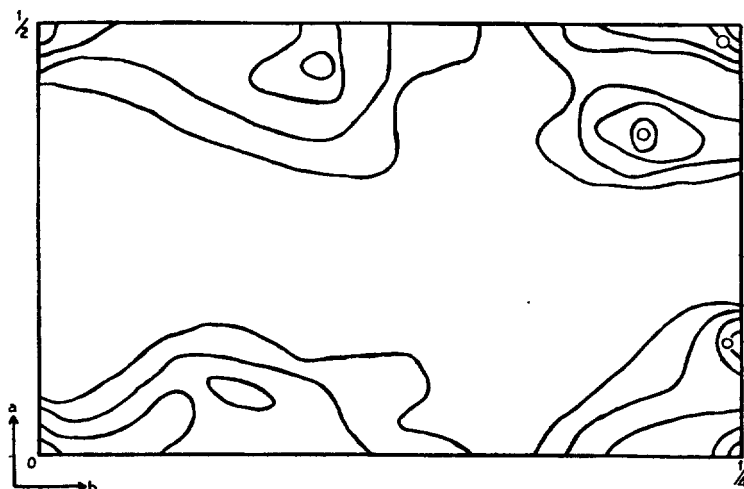


Fig. 4. Electron density projection of benzidine perchlorate on the plane normal to  $c$ -axis, obtained using  $F_1 = F_0 - F_{Cl}$  as Fourier coefficients.

에서는 Benzidine 分子의 座標가 明確히 나타나  
있다.

이와같이  $F_1$ 의 값을 여러가지로 變化시킴으로  
서 各 原子의 精確한 座標를 C軸에 따른 投影

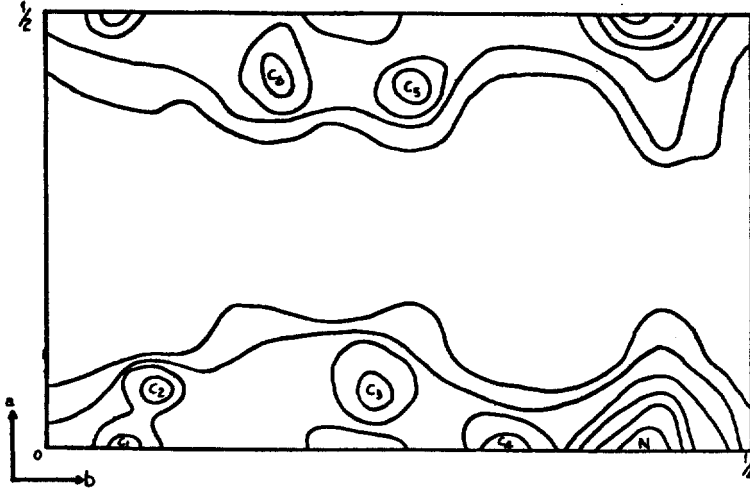


Fig. 5. Electron density projection of benzidine perchlorate on the plane normal to  $c$ -axis, obtained using  $F_1 = F_0 - F_{ClO_4}$ , as Fourier coefficients.

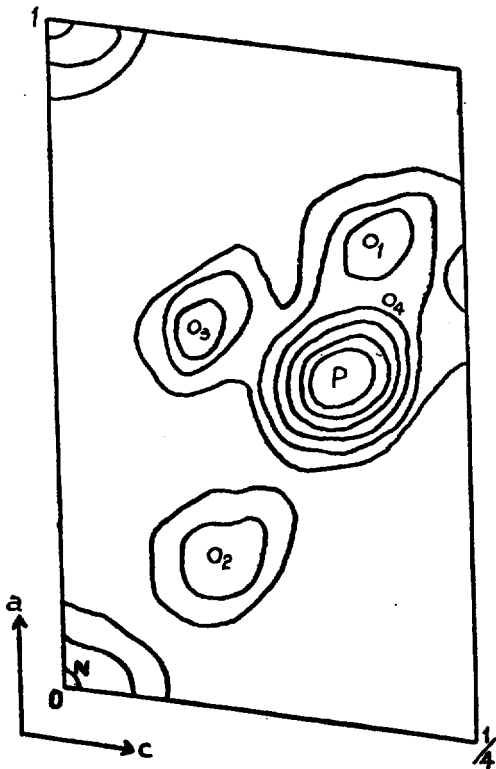


Fig. 6. Electron density projection of hydrazone diphosphate on the plane normal to  $b$ -axis, obtained using  $F_1$  as Fourier coefficients.

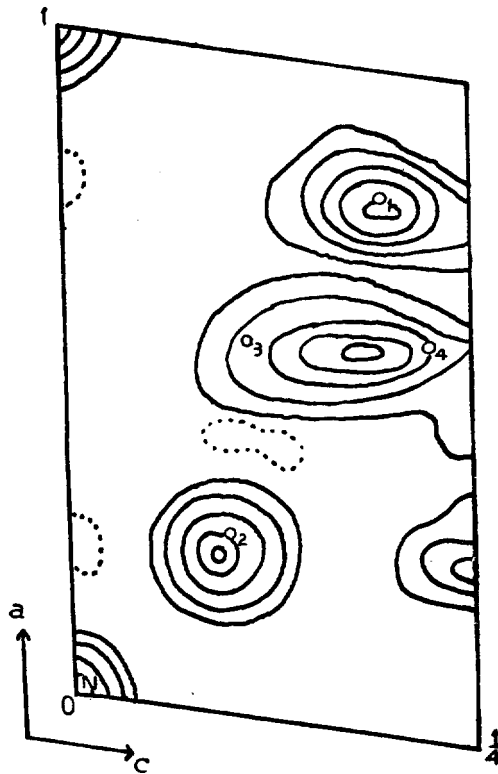


Fig. 7. Electron density projection of hydrazone diphosphate on the plane normal to  $b$ -axis, obtained using  $F_1 = F_0 - F_N$  as Fourier coefficients.

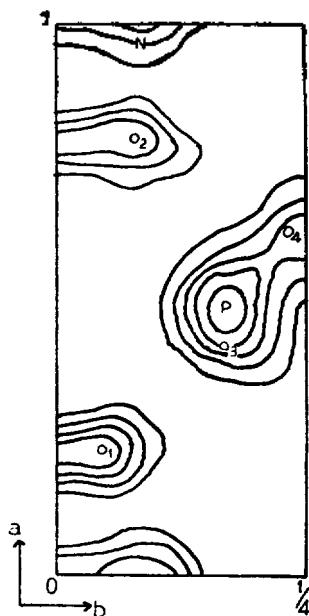


Fig. 8. Electron density projection of hydrazonium diphosphate along the c-axis, obtained using  $F_0$  as Fourier coefficients.

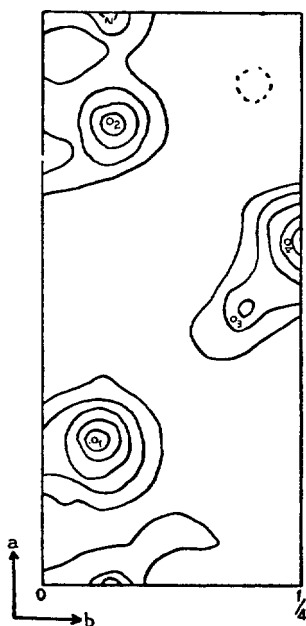


Fig. 9. Electron density projection of hydrazonium diphosphate along the c-axis, obtained using  $F_1 = F_0 - F_2$  as Fourier coefficients.

圖에서 얻을 수 있었다.

또한 本法을 hydrazonium diphosphate 에도 適用하였다. 즉 hydrazonium diphosphate 에서는 b 및 c 軸에 따른 投影圖에서  $PO_4^{-3}$ 의 두 개의 酸素原子가 磷原子와 重첩되어 이들 酸素原子의 精確한 座標를 정하기가 곤란하였으나  $F_1 = F_0 - F_2$ 를 係數로  $\rho'(x, z)$  및  $\rho'(x, y, z)$ 를 合成하여 重첩된 酸素原子의 精確한 座標를 얻었다.

Fig. 6과 Fig. 8은  $F_0$ 를 係數로 한 電子密度 投影圖이며, Fig. 7과 Fig. 9는 本法에 의한 電子密度 投影圖이다.

### 結 論

緒論과 適用例에서 例示한 바와 같이 電子密度의 投影圖에서 輕原子가 準重原子와 重첩되어 輕原子들의 電子密度를 얻기 곤란하거나 輕原子의 座標를 얻기 힘들 경우 本法을 이용하면 輕原子의 精確한 座標를 얻을 수 있다.

이 方法의 效果的인 이용을 위해서는 X-線 廻折強度의 精確한 測定과 準重原子의 座標가 精確할수록 效果的이다.

### 참 고 문 헌

1. N. F. M. Henry and K. Lonsdale, "International tables for X-ray crystallography," Vol. 1, Kynoch press, Birmingham, England.
2. A. L. Patterson, *Z. Krist.*, **90**, 517, 543 (1935).
3. M. J. Buerger, "Crystal Structure Analysis," John Wiley and Sons, N. Y. (1967).
4. D. Harker and J. S. Kasper, *J. Chem. Phys.*, **15**, 882-4 (1947).
5. M. J. Buerger, "Vector Spaces and Its Application in Crystal Structure Investigation," John Wiley and Sons, N. Y. (1959).
6. C. H. Koo, H. S. Shin and M. H. Kang, *J. Korean Chem. Soc.*, **14**, 123 (1970).
7. C. H. Koo, C. T. Ahn and S. H. Kim, *J. Korean Chem. Soc.*, **9**, 128 (1965).