

Direct Methods

徐 日 煥

충남대학교 물리학과

요 약

1960년대까지는 단결정 구조를 해석할 때 주로 Patterson 방법으로 중원자(heavy atom)를 찾고 이 중원자에 의한 위상에 기초하여 구조를 해석해 왔다. 회절점의 위상을 수학적으로 결정하는 직접법(direct method)은 1948년 Harker와 Kasper에 의해서 최초의 논문이 발표된 이후, 50-60년대에 이론적인 기초가 구축되었으며, 70년대부터 컴퓨터 프로그램화되어 실용되기 시작하였다. 본 해설문에서는 직접법에 사용되는 정규화된 구조 인자(normalized structure factor)와 unitary 구조 인자의 정의를 소개한 후, 직접법의 기본식인 Sayre 방정식으로부터 유도되는 반전적 혹은 대칭중심적(centric)인 경우에서 성립하는 부호 관계(sign relationship) 및 Σ_2 -관계(Σ_2 -relation)와 비반전적(acentric) 경우에서 성립하는 탄젠트 공식(tangent formula)의 유도 과정을 설명하였고, 부호 관계와 탄젠트 공식이 필요로 하는 처음 몇 개의 회절점의 위상을 정하는 과정도 보였다.

1. Normalized Structure Factor and Unitary Structure Factor

측정된 회절 강도에 대한 자료 변환(data reduction)을 수행한 후 바로 계산할 것이 소위 “정규화(normalization)”이라는 것이다. 이 과정에서 위상의 결정에 주요한 역할을 하는 양들이 유도되는데, 이것들은 “정규화된 구조 인자(normalized structure factor)”라 하며 대개 기울어진 대문자 $E(\vec{d}^*)$ 로 나타내어지고 “E-값(E-value)”이라 알려져 있다. 직접법과 관련하여 후에 E-값의 사용을 논할 것이지만, 정규화 과정에서 또 다른 정보를 유도하기 위하여, 자료 변환과 함께 또는 자료 변환 후 즉시 정규화를 하는 것이 관례이다.

E-값의 정의를 내리기 전에 그들의 물리적인 배경을 설명해 보자. 구조 인자 $F(\vec{d}^*)$ 는 온도 인자(temperature factor) 표현으로 설명되는, 열적 운동을 하는 유한한 크기의 여러 가지 다른 전자 밀도들을 갖는 N개의 원자들의 모형에 기초되어 있다. 이론적인 고려를 위하여 열적 운동을 하지 않는 독특한(unique) 전자 밀도의 점 원자(point-atom)들로 된 이상적인 모형을 상상하는 것이 편리하다.

준정규 구조 인자(quasi-normalized structure fac-

tor) $E'(\vec{d}^*)$ 는 다음 식으로 정의된다.¹⁾

$$E'(\vec{d}^*) = \frac{|F_e(\vec{d}^*)|^2}{\sum_{j=1}^N f_j^2} \tag{1.1}$$

여기서 $F_e(\vec{d}^*) = \sum_{j=1}^N f_j \exp(2\pi i \vec{d}^* \cdot \vec{r}_j)$ 로 열적 운동 인자 $\exp(-B \sin^2 \theta / \lambda^2)$ 이 제외된 구조 인자이다. 그 단위 세포 내에 있는 모든 원자들이 동일하면 $f_j = f$ 이고 방정식 (1.1)은 다음이 된다.

$$E'(\vec{d}^*)^2 = \frac{f^2 \left| \sum_{j=1}^N \exp(2\pi i \vec{d}^* \cdot \vec{r}_j) \right|^2}{Nf^2}$$

그리고 다음과 같이 된다.

$$\left| E'(\vec{d}^*) \right| = \frac{1}{\sqrt{N}} \left| \sum_{j=1}^N \exp(2\pi i \vec{d}^* \cdot \vec{r}_j) \right|$$

따라서 E'-값은 동일하고 독특한 전자 밀도를 가지며 열적 운동이 없는 이상적인 모형의 구조 인자라고 할 수 있다.

정규화된 구조 인자 또는 E -값들은 다음과 같이 정의된다.

$$E(\vec{d}^*)^2 = \frac{E'(\vec{d}^*)^2}{\varepsilon} = \frac{|F_e(\vec{d}^*)|^2}{\left(\sum_{j=1}^N f_j^2\right) \cdot \varepsilon} \quad (1.2)$$

여기서 $\varepsilon = \{\text{공간 군의 일반적 좌표}\} / \{(hkl)\text{의 동등한 면 수}\}$ 는 가능한 한 좋은 $|E|$ 값을 얻기 위한 증진 인자(enhancement factor)로 그 공간 군의 대칭성에 의하는 작은 양의 정수이다. 그것은 일반적인 회절점에 대하여는 1과 같으나 대칭에 따라서 어떤 회절급(reflection classes)에 대하여는 큰 값을 가질 수도 있다. 그래서 예를 들어 공간 군 $P2_12_12_1$ 에서 $h00$, $0k0$, $00l$ 계열에 대하여 $\varepsilon = 2$ 이고, 모든 다른 회절점에 대하여는 ε 이 1이다. 모든 공간 군의 각 회절급에 대한 정확한 ε -값들은 International Tables for X-ray Crystallography, Vol. II, edited by J. Kasper & K. Lonsdale. D. Reidel Publishing Company, pp. 355-357, 1985에 기록되어 있다.

방정식 (1.1)이나 (1.2)도 E' -값 혹은 E -값의 위상을 정하지는 못한다. F 의 위상을 같은 회절점의 E -값에 할당하는 것이 관례이므로, E 의 위상이 결정되면 F 의 위상이 결정되며 역도 동일하다. 준정규 구조 인자와 정규화된 구조 인자들은 다만 인자 ε 만이 다르므로 E -값의 물리적 설명은 E' -값의 것과 동일하다. 실험적으로 유도된 F_o 에서 E -값을 계산하는 때는, 크기(혹은 축적) 인자(scale factor) t 와 온도 인자 B 가 알려지지 않았기 때문에 어려움이 있다. 측정된 구조 인자는 다음과 같이 표현된다.

$$F_o(\vec{d}^*) = t \left| \sum_{j=1}^N f_j \exp[2\pi i \vec{d}^* \cdot \vec{r}_j] \exp[-(B_j \sin^2 \theta) / \lambda^2] \right|$$

첫 번째 가정으로 모든 원자의 B_j 가 같다면 (즉, 각 등방성 B_j 들이 ‘전등방적(overall isotropic)’ B 로 대체된다면) 다음을 얻는다.

$$F_o(\vec{d}^*) = t \exp[-(B \sin^2 \theta) / \lambda^2] |F_e(\vec{d}^*)|$$

또는

$$|F_e(\vec{d}^*)|^2 = \frac{F_o(\vec{d}^*)^2}{t^2 \exp[-(2B \sin^2 \theta) / \lambda^2]} \quad (1.3)$$

$|F_e(\vec{d}^*)|^2$ 은 E -값들의 계산을 위하여 필요하며 F_o 는 실험 자료로부터 얻어진다. 아직 모르는 양들은 t 와 B 인데, 그들은 Wilson이 제안한 방법을 따라서 추정될 수 있다.²⁾ 변수 $s = \sin \theta / \lambda$ 를 도입하고 한 주어진 s 에 대하여 평균값 $\langle |F_e(\vec{d}^*)|^2 \rangle$ 과 $\langle F_o(\vec{d}^*)^2 \rangle$ 를 취함으로써 다음을 얻는다.

$$t^2 \exp[-2Bs^2] = \frac{\langle [F_o(\vec{d}^*)]^2 \rangle}{\langle |F_e(\vec{d}^*)|^2 \rangle}$$

평균 $\langle |F_e(\vec{d}^*)|^2 \rangle$ 은 다음과 같이 계산될 수 있다.

$$\begin{aligned} |F_e(\vec{d}^*)|^2 &= F_e(\vec{d}^*) F_e(\vec{d}^*)^* \\ &= \left(\sum_{j=1}^N f_j \exp(2\pi i \vec{d}^* \cdot \vec{r}_j) \right) \left(\sum_{j=1}^N f_j \exp(-2\pi i \vec{d}^* \cdot \vec{r}_j) \right) \end{aligned}$$

이것은 다음으로 분리될 수 있다.

$$\begin{aligned} |F_e(\vec{d}^*)|^2 &= \sum_{j=1}^N f_j^2 \\ &+ \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^N f_n f_m \exp[2\pi i \vec{d}^* \cdot (\vec{r}_n - \vec{r}_m)] \end{aligned}$$

2중 합(double sum)에는 $n \neq m$ 인 것들이다. 평균을 취하면, 모든 \vec{d}^* 에 대한 합이 필요한데 두 번째 합에 같은 수의 양의 항과 음의 항들이 만들어지므로, 이들은 영이 될 것이므로 다음이 나온다.

$$\langle |F_e(\vec{d}^*)|^2 \rangle = \sum_{j=1}^N f_j^2 \quad (1.4)$$

그러면 다음이 나온다.

$$t^2 \exp[-2Bs^2] = \frac{\langle F_o(\vec{d}^*)^2 \rangle}{\sum_{j=1}^N f_j^2} = K(s)$$

양쪽에 자연 대수를 취하면 다음이 된다.

$$\ln t^2 - 2Bs^2 = \ln[K(s)] \tag{1.5}$$

이식은 $c + ax = y$ 의 직선 형태로 $\ln[K(s)]$ 대 s^2 를 그리면, 방정식 (1.5)는 직선이 되며 기울기에서 $-2B$ 값이 얻어지고 $s^2=0$ 에서 $\ln t^2 = \ln[K(s)]$ 의 교점이 있다. 실제로 이 그래프는 다음과 같이 만들어진다. 많은 수의 $\sin \theta/\lambda$ 간격들이 선택된다. 각 간격 내의 모든 반사들에 대하여 이 간격의 중간 원자의 산란 인자를 사용하여 $[K(s)]$ 의 분포 내에 있는 합과 함께 평균 F_0^2 이 계산된다. 이 방법으로 $\ln[K(s)]$ 가 얻어질 수 있으며 s^2 의 함수로 그린다(Wilson plot). 이 그림을 직선으로 어림잡음으로써 그의 기울기 $-2B$ 가 “전체 온도 인자(overall temperature factor)” B 를 주며, $s^2=0$ 에서의 교점은 $\ln t^2$ 이며 이로부터 크기 인자 t 가 유도될 수 있다. Wilson plot의 한 예가 Fig. 1.1에 보여져 있다.³⁾

B 와 t 가 알려지면 $\left| F_e(\vec{d}) \right|^2$ 이 방정식 (1.3)으로부터 계산될 수 있고, 그러면 방정식 (1.2)로부터 E -값이 나온다. 이 계산을 위한 각 컴퓨터 프로그램은 입력 자료로서 단위 세포, 공간 군 정보, F_0 들(대개 자료 변환 프로그램에서 나온다), 원자의 산란 인자, 그리고 마지막으로 f_j^2 합계를 계산하기 위하여 단위 세포 내용물들이 요구된다. 만일 연구하려는 화합물

의 화학적인 구조가 완전히 알려지지 않으면 마지막 계산은 실현하기가 어렵다. 그러나 실제로 대략적인 단위 세포 내용물들을 입력시키면 충분하다. 진짜 단위 세포 내용물들과 상당한 편차가 있더라도, E -값 계산에는 현저하게 영향을 끼치지 않음이 보여졌다. 그래서 예를 들면, $C_{18}H_{35}O_5$ 인 분자가 단위 세포 내에 분자 4개가 있다면 이 단계에서는 $4 \times (C_{20}H_{40})$ 로 단위 세포 내용물들을 가정해도 충분하다.

방정식 (1.2)과 (1.4)부터 평균 $\langle E^2 \rangle$ 은 다음과 같이 나온다.

$$\langle E^2 \rangle = 1 \tag{1.6}$$

따라서 E -값의 크기는 실제의 구조에 독립적이며, 1로부터 크게 다르지 않다. 대개 한 구조의 가장 큰 E -값들은 3 또는 4보다 작다. 매우 큰 E -값이 있는지를 조사하는 것은 회절 강도 자료에 중대한 오류가 있는지를 확인하는 좋은 방법이다. 만일 8 정도의 E -값을 갖는 회절점이 발견되면 이 회절점의 강도에는 오류가 있다는 것이 거의 확실하다.

방정식 (1.4)과 (1.6)의 결과와 유사하게, E -값들에 대한 또 다른 평균들이 계산되어질 수 있다. E -값들의 분포뿐만 아니라 그 평균들도 실제 구조에 의존하지 않고 그 구조가 반전적인지의 여부에 의존한다. Wilson은 평균 $\langle E \rangle$ 가 다음 값들을 가짐을 보였다.⁴⁾

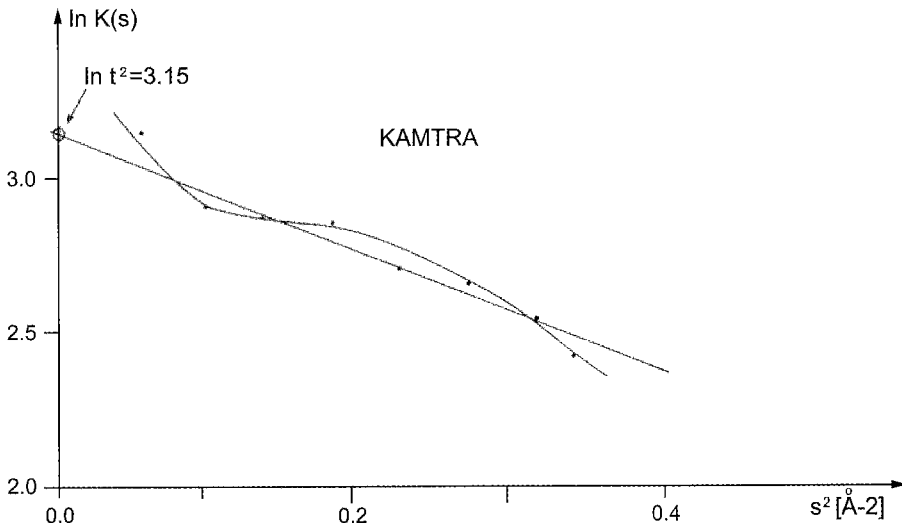


Fig. 1.1. An example of Wilson plot.

Table 1.1. Some theoretical values related to the distribution of normalized structure factors

	Centrosymmetric	Acentric
$\langle E^2 \rangle$	1.0	1.0
$\langle E \rangle$	0.798	0.886
$\langle E^2 - 1 \rangle$	0.968	0.736
Amount with $ E > 1$	31.7%	36.8%
Amount with $ E > 2$	4.6%	1.8%
Amount with $ E > 2.5$	1.2%	0.2%
Amount with $ E > 3$	0.3%	0.01%

$$\left. \begin{aligned} \langle E \rangle &= \sqrt{\frac{2}{\pi}} = 0.798 : \text{for centrosymmetric structures} \\ \langle E \rangle &= \frac{1}{2}\sqrt{\pi} = 0.886 : \text{for acentric structures} \end{aligned} \right\} (1.7)$$

Table 1.1에 주어진 이론 값들은 현재 밝히고 있는 구조가 반전적인지의 여부를 결정하는데 사용될 수 있다. 회절 강도의 정규화와 관련된 모든 컴퓨터 프로그램은 대개 이 값들을 계산하며, 이것은 사용자 하여금 그 값을 이론 값과 비교할 수 있게 한다. 비록 그 실험 값들이 이론 값과 완전히 맞지 않는다 하더라도(이론적인 평균은 무한한 개수의 회절 강도들에 기초되고 있는데 대하여, 실험적 오차와 유한한 개수의 회절 강도들이 고려되었다는 사실 때문에), 그것은 대개 그들이 반전적인가 또는 비반전적인가를 결정하는 것이 가능하다. 만일 이 값들이 반전적이나 또는 비반전적인 값과 크게 다르면, 이것은 실험 자료에 무엇인가 잘못이 있다는 것이 확실한 것이다.

직접법에서 대단히 자주 사용되는 양은 다음같이 정의되는 unitary 구조 인자 $U(\vec{d}^*)$ 이다.⁵⁾

$$\begin{aligned} U(\vec{d}^*) &= \frac{F(\vec{d}^*)}{\sum_{j=1}^N f_j} \\ U(\vec{d}^*) &= \sum_{j=1}^N n_j \exp(2\pi i \vec{d}^* \cdot \vec{r}_j) \end{aligned} \quad (1.8)$$

여기서 $n_j = \frac{f_j}{\sum_{j=1}^N f_j}$ 이며 $\left(\sum_i n_i \right) = \frac{f_i}{\sum_{j=1}^N f_j} = 1$ 이다.

$\sum_{j=1}^N f_j$ 는 $F(\vec{d}^*)$ 의 최대 가능한 값이기 때문에, $U(\vec{d}^*)$ 는 구조 인자에게 최대 가능한 값의 분율(fraction)을 준다. 그러므로, $U(\vec{d}^*)$ 값은 -1 에서 $+1$ 범위를 갖는다.

$$-1 \leq U(\vec{d}^*) \leq 1$$

U 는 F 와 동일한 위상을 갖는 구조 인자지만, 이것의 절대값은 0 에서 $+1$ 범위를 갖고, 최대값은 모든 원자들이 동일한 위상으로 산란할 경우에 해당된다. 구조 인자 E 와 U 는 $E = U \langle U^2 \rangle^{1/2}$ 로 관련되어 있다. 통상적인 구조 인자 F 대신에 구조 인자 E 혹은 U 를 사용하는 것은 명백한 원자 산란 인자를 사용하는 것을 피할 수 있어, 결과적인 표현들이 간결하고 강력하다. 이런 변형된 구조 인자들은, 통계학적으로 말하면, $\sin \theta/\lambda$ 가 증가해도 어떠한 감소도 보여주지 않는다는 것에 유의해야 한다.

2. Harker-Kasper's Inequality

60년대 초반까지 구조를 결정하는 주요한 방법은 Patterson 함수의 설명에 의존하였다. 따라서 많은 화합물들 특히 가벼운 원자들로 구성된 유기화합물 구조들을 단결정 구조 해석 방법으로 연구하기에는 대단히 어렵거나 또는 불가능했었다. 그런데 위상의 결정에 대한 소위 직접법들의 개발로 인하여 이 제한이 일소되었다.

이 "직접적(direct)"이란 용어는 X-ray 회절 강도 자료를 가지고 수학적 방법으로 직접적으로 구조 인자의 위상을 유도하는 방법에 사용된다. 직접법의 원리는 실험 자료인 $|F_i^*|$ 가 이미 구조 인자의 위상에 대한 정보를 갖고 있다는 사실에 기초하고 있다. 이것은 소위 "Harker-Kasper 부등식(inequalities)"에서 지적되었다.⁶⁾ 사실은 이들 전에도 많은 결정학자들은 구조 인자들 사이에 존재하는 일종의 초보적인 관계를 알고 있었다. 즉, 반전성 구조에 대하여 $F(h)$ 와 $F(2h)$ 의 값이 크면 $F(2h)$ 의 부호는 "+"이라는 것이다. 반전성 결정일 때 구조 인자는 다음과 같이 cosine 항만 남고 위상 α 는 0 또는 π 이다.

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N 2f_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)$$

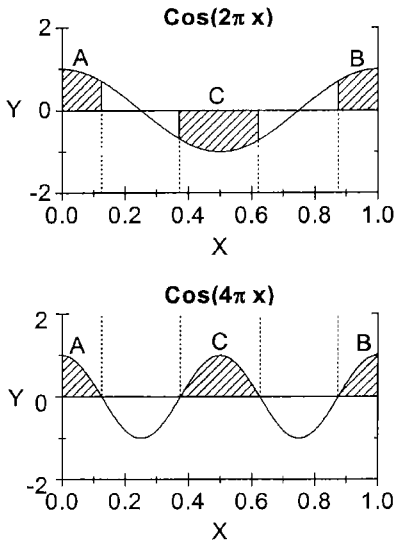


Fig. 2.1. The shaded regions correspond to larger values of $|\cos 2\pi x|$ for which $\cos 4\pi x$ is positive.

$$= |F(hkl)| \cos \alpha(hkl)$$

반전성 결정에서 $|F(hkl)|$ 와 $|F(2h2k2l)|$ 가 크다고 상상하자. 이 값을 그림으로 그리면 Fig. 2.1과 같다. 원자가 $x=0$ 에 있으면 $F(1) = +2f = |F(1)| \cos a(1)$ 로 되어, 위상 α 는 0 radian으로 $F(1)$ 의 부호는 “+”이다. 원자가 $x=0.5$ 에 있으면 $F(1) = -2f = |F(1)| \cos a(1)$ 로 되어, 위상 α 는 π radian으로 $F(1)$ 의 부호는 “-”이다.

만일 $F(1)$ 이 크고 양(positive)라면, 많은 원자들이 $x=0 \sim 1/4$ ($0^\circ \sim 90^\circ$)과 $x=3/4 \sim 1$ ($270^\circ \sim 360^\circ$) 영역에 있는 좌표들을 가질 것이다. 만일 $F(1)$ 이 크고 음(negative)라면, 많은 원자들이 $x=1/4 \sim 3/4$ ($90^\circ \sim 270^\circ$) 영역에 있는 좌표들을 가질 것이다. 이에 대하여 $F(2)$ 은 $x=0 \sim 0.5/4$, $1.5/4 \sim 2.5/4$, $3.5/4 \sim 1$ 어느 곳에 원자가 있더라도 “+”이다. 따라서 $\cos 2\pi x$ 와 $\cos 2\pi 2x$ 가 모두 큰 값을 가지면 A, B, C 영역에 원자가 있어야 하며, 이러한 조건이 만족되면 $\cos 4\pi x$ 는 “+”이다. 이 관계는 Harker-Kasper 부등식에 대응한다. Fig. 2.1의 어두운 영역을 보면 구조 인자의 값이 작을 때는 상술한 논리가 맞지 않음을 알 수 있다.

직접법의 시초는 1948년 Harker와 Kasper가 처음 설명한 구조 인자들 사이의 부등성 관계까지 더듬어 올라간다.⁶⁾ Harker와 Kasper는 다음의 Cauchy-

Schwartz 부등식을 사용하였다.

$$\left| \sum_{j=1}^n a_j b_j \right|^2 \leq \left(\sum_{j=1}^n |a_j|^2 \right) \left(\sum_{j=1}^n |b_j|^2 \right)$$

(증명)

$$\sum_{i,j=1}^n (a_i b_j - a_j b_i)^2 \geq 0 \text{ 이다. 이 식을 전개하면}$$

$$\sum_{i,j=1}^n a_i^2 b_j^2 - 2 \sum_{i,j=1}^n a_i b_j a_j b_i + \sum_{i,j=1}^n a_j^2 b_i^2 \geq 0$$

처음 항은 다음같이 되고,

$$\sum_{i,j=1}^n a_i^2 b_j^2 = a_1^2 (b_1^2 + b_2^2 + \dots + b_n^2)$$

$$+ a_2^2 (b_1^2 + b_2^2 + \dots + b_n^2)$$

$$+ \dots + a_n^2 (b_1^2 + b_2^2 + \dots + b_n^2)$$

$$= (a_1^2 + a_2^2 + \dots + a_n^2) (b_1^2 + b_2^2 + \dots + b_n^2)$$

$$= \left(\sum_{i=1}^n a_i^2 \right) \left(\sum_{i=1}^n b_i^2 \right)$$

둘째 항은 다음같이 되어,

$$\sum_{i,j=1}^n a_i b_j a_j b_i = a_1 b_1 (a_1 b_1 + a_2 b_2 + \dots + a_n b_n)$$

$$+ a_2 b_2 (a_1 b_1 + a_2 b_2 + \dots + a_n b_n)$$

$$+ \dots + a_n b_n (a_1 b_1 + a_2 b_2 + \dots + a_n b_n)$$

$$= (a_1 b_1 + a_2 b_2 + \dots + a_n b_n)$$

$$(a_1 b_1 + a_2 b_2 + \dots + a_n b_n)$$

$$= \left(\sum_{i=1}^n a_i b_i \right) \left(\sum_{i=1}^n a_i b_i \right) = \left(\sum_{i=1}^n a_i b_i \right)^2$$

다음 식이 나온다.

$$\left(\sum_{i=1}^n a_i^2 \right) \left(\sum_{i=1}^n b_i^2 \right) - 2 \left(\sum_{i=1}^n a_i b_i \right)^2 + \left(\sum_{i=1}^n a_i^2 \right) \left(\sum_{i=1}^n b_i^2 \right) \geq 0$$

$$\left(\sum_{i=1}^n a_i b_i \right)^2 \leq \left(\sum_{i=1}^n a_i^2 \right) \left(\sum_{i=1}^n b_i^2 \right)$$

이것이 Cauchy-Schwartz 부등식이다. Cauchy-Schwartz 부등식에서 등식이 성립될 조건은 $a_j b_j - a_j b_i =$

0 이므로 $\frac{b_1}{a_1} = \frac{b_2}{a_2} = \dots = \frac{b_n}{a_n}$ 이다. <끝>

Cauchy-Schwartz 부등식에 unitary 구조 인자 $U(\vec{d}^*)$ 를 적용해보자.

$$U(\vec{d}^*) = \sum_{j=1}^N n_j \exp(2\pi i \vec{d}^* \cdot \vec{x}_j)$$

$a_j = \sqrt{n_j}, b_j = \sqrt{n_j} \exp(2\pi i \vec{d}^* \cdot \vec{x}_j)$ 로 취하면 $n_j = \frac{f_j}{\sum_{j=1}^n f_j}$ 는 양수이므로

왼쪽:

$$\begin{aligned} \left| \sum_j a_j b_j \right|^2 &= \left| \sum_{j=1}^N n_j \exp(2\pi i \vec{d}^* \cdot \vec{x}_j) \right|^2 \\ &= \left| n_1 \exp(2\pi i \vec{d}^* \cdot \vec{x}_1) + n_1 \exp(2\pi i \vec{d}^* \cdot \vec{x}_2) \right. \\ &\quad \left. + \dots + n_n \exp(2\pi i \vec{d}^* \cdot \vec{x}_n) \right|^2 = \left| U(\vec{d}^*) \right|^2 \end{aligned}$$

오른쪽:

$$\begin{aligned} &\left(\sum_{j=1}^n |a_j|^2 \right) \left(\sum_{j=1}^n |b_j|^2 \right) \\ &= \left(\sum_{j=1}^n n_j \right) \left(\sum_j n_j \left| \exp(2\pi i \vec{d}^* \cdot \vec{x}_j) \right|^2 \right) = \sum_j (n_j)^2 \\ \therefore |U_{hkl}|^2 &\leq \left(\sum_{j=1}^n n_j \right)^2 \text{ 이며 } \sum_j n_j = 1 \text{ 임으로} \end{aligned}$$

$|U_{hkl}|^2 \leq 1$ 이다. 이 결과는 이미 1절에서 얻어졌다.

2.1. 대칭성 $\bar{1}$ 을 갖는 구조의 부등식

반전성 구조에 대한 unitary 구조 인자는

$$U_h = \sum_{j=1}^n n_j \cos 2\pi \vec{h} \cdot \vec{r}_j$$

다음과 같이 취하자

$$a_j = \sqrt{n_j}, b_j = \sqrt{n_j} \cos 2\pi \vec{h} \cdot \vec{r}_j$$

그러면 $\sum_{j=1}^n a_j^2 = \sum_{j=1}^n n_j = 1$ 이다.

Cauchy-Schwartz 부등식 $\left| \sum_j a_j b_j \right|^2 \leq \left(\sum_{j=1}^n |a_j|^2 \right) \left(\sum_{j=1}^n |b_j|^2 \right)$ 에 대입하면

$$\begin{aligned} \left(\sum_{j=1}^n n_j \cos 2\pi \vec{h} \cdot \vec{r}_j \right)^2 &\leq \sum_{j=1}^n n_j^2 (\cos^2 2\pi \vec{h} \cdot \vec{r}_j) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n (1 + \cos 2\pi \vec{h} \cdot \vec{r}_j) \end{aligned}$$

$$U_h^2 \leq \frac{1}{2} (1 + U_{2h})$$

(ex) $|U_h| = 0.6$ 그리고 $|U_{2h}| = 0.5$ 을 위 식에 대입하면 $0.36 \leq 1/2(1 \pm 0.5)$ 에서 우변은 “+” 일 때 0.75이고, “-” 일 때 0.25이므로 $U_{2h} = +0.5$ 일 때만 성립한다. 만일 $|U_h| = 0.4$ 그리고 $|U_{2h}| = 0.5$ 을 위 식에 대입하면 $0.16 \leq 1/2(1 \pm 0.5)$ 에서 우변은 “+” 일 때 0.75이고, “-” 일 때 0.25이므로 두 경우 모두 성립하여 위상을 정할 수 없다. Harker-Kasper 부등식으로 위상을 판단하기 위해서는 U_h 와 U_{2h} 가 큰 값이어야 한다.

2.2. 2중 회전축에 대한 부등식

원자들의 좌표는 $(x, y, z), (-x, y, -z)$ 임으로 unitary 구조 인자는

$$\begin{aligned} U_{hkl} &= \sum_{j=1}^{N/2} n_j [\exp 2\pi i (hx + ky + lz) \\ &\quad + \exp 2\pi i (-hx + ky - lz)] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} U_{hkl} &= \sum_{j=1}^{N/2} n_j \exp 2\pi i ky [\exp 2\pi i (hx + lz) \\ &\quad + \exp 2\pi i (-hx - lz)] \end{aligned}$$

$$U_{hkl} = 2 \sum_{j=1}^{N/2} n_j \exp 2\pi i ky \cos 2\pi (hx + lz)$$

$$a_j = \sqrt{n_j} \exp 2\pi i ky$$

$$b_j = \sqrt{n_j} \cos 2\pi (hx + lz)$$

$$|U_{hkl}|^2 \leq \cos^2 2\pi (hx + lz)$$

$$= \frac{1}{2} [1 + \cos 2 \cdot 2\pi (hx_j + lz_j)]$$

$$|U_{hkl}|^2 \leq \frac{1}{2} (1 + U_{2h, 0, 2l})$$

2.3. 2 + 1̄ 대칭성에 대한 부등식

원자들의 좌표는 ±(x, y, z; -x, y, -z)임으로 구조 인자는

$$U_{hkl} = 2 \sum_{j=1}^{N/4} n_j [\cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) + \cos 2\pi(-hx_j + ky_j - lz_j)]$$

$$= 4 \sum_{j=1}^{N/4} n_j \cos 2\pi(ky_j) \cos 2\pi(kx_j + lz_j)$$

이식으로부터 다음 같은 두 가지 부등식을 얻는다.

(1) $a_j = \sqrt{n_j} \cos 2\pi(ky_j)$
 $b_j = \sqrt{n_j} \cos 2\pi(hx_j + lz_j)$

$$|U_{hkl}|^2 \leq \frac{1}{4} (1 + U_{0,2k,0})(1 + U_{2h,0,2l})$$

(2) $a_j = \sqrt{n_j}$
 $b_j = \sqrt{n_j} \cos 2\pi(ky_j) \cos 2\pi(hx_j + lz_j)$

$$|U_{hkl}|^2 \leq \cos^2 2\pi ky_j \cos^2 2\pi(hx_j + lz_j)$$

$$= \frac{1}{2} [1 + \cos 2 \cdot 2\pi ky_j]$$

$$\frac{1}{2} [1 + \cos 2 \cdot 2\pi(hx_j + lz_j)]$$

$$|U_{hkl}|^2 \leq \frac{1}{4} (1 + U_{0,2k,0})(1 + U_{2h,0,2l})$$

$$= \frac{1}{4} (1 + U_{0,2k,0} + U_{2h,0,2l} + U_{0,2k,0} U_{2h,0,2l})$$

$$= \frac{1}{4} (1 + U_{0,2k,0} + U_{2h,0,2l} + U_{2h,2k,2l})$$

2.4. 2중 나선축, 2₁

일반적인 원자 좌표들은 (x, y, z), (-x, y + 1/2, -z) 임으로 unitary 구조 인자는

$$U_{hkl} = 2 \sum_{j=1}^{N/2} n_j \exp 2\pi ky_j \cos 2\pi(hx_j + lz_j), k \text{ (짝수)}$$

or $U_{hkl} = 2 \sum_{j=1}^{N/2} n_j \exp 2\pi ky_j \sin 2\pi(hx_j + lz_j), k \text{ (홀수)}$

부등식: $|U_{hkl}|^2 \leq \frac{1}{2} \{1 + (-1)^k U_{2h,0,2l}\}$

이외에 2₁ + 1̄, m + 1̄, a + 1̄, n + 1̄ 등등에 대한 많은

부등식들이 유도될 수 있다.⁵⁾

3. Sayre 방정식

Harker-Kasper 부등식은 여러 가지 대칭 원소들에 대하여도 적용될 수 있지만, 일반적으로 큰 U 값을 갖는 회절점들이 드물며, 그리하여 불충분한 수의 위상만이 결정될 수 있으므로 Harker-Kasper 부등식의 사용은 제한되어 있다. 그러므로 Harker-Kasper 부등식은 실제적인 구조 해석에는 응용되지 않는다. 그럼에도 불구하고 구조 인자의 크기와 상 사이의 관계가 있음을 보인 것은, 상을 직접적으로 결정하는데 좀더 강력한 방법을 개발하게 된 중요한 계기가 되어 이 주제에 관한 많은 연구가 수행되어 졌으며, 초기에 이룬 중요한 결과 중 하나가 1952년에 개발된 Sayre 방정식이었다.⁷⁾ 이것이 “직접법”의 기본 방정식 중 하나이다.

Sayre 방정식은 이상적인 구조 모형을 사용함으로써 간단히 유도된다.

Fig. 3.1a에서 보인 바와 같이 equal resolved atom 들을 포함한 1차원 전자 밀도 분포 ρ(x)(=f_{d*})에 대한 구조 인자는 다음과 같다.

$$F(\vec{d}^*) = \sum_{j=1}^N f_{d^*} \exp(2\pi i \vec{d}^* \cdot \vec{r}_j) \tag{3.1}$$

f_{d*}는 원자들 각각의 산란 인자이며 또한 F(\vec{d}^*)의

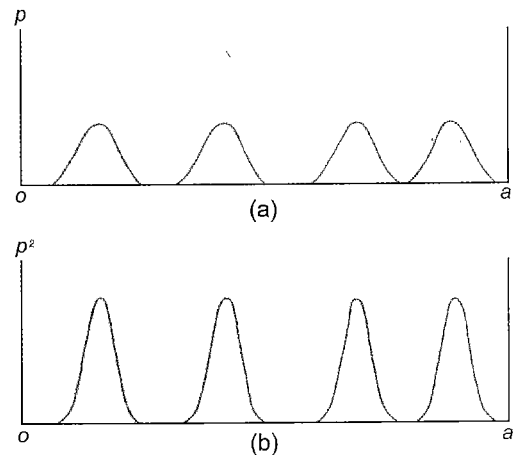


Fig. 3.1. A comparison of the functions ρ and ρ² for an equal atom structure.

Fourier 변환(transformation)이다. 이 전자 밀도를 제공한 $\rho^2(x)(=g_{d^*})$ 이 Fig. 3.1b에 주어졌는데 이것도 equal resolved peak들로 이루어졌다. 따라서 (3.1)식과 유사하게 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$G(\vec{d}^*) = \sum_{j=1}^N g_{d^*} \exp(2\pi i \vec{d}^* \cdot \vec{r}_j) \quad (3.2)$$

여기서 g_{d^*} 는 $G(\vec{d}^*)$ 의 Fourier 변환이다. 식 (3.1)과 식 (3.2)로부터 다음이 나온다.

$$\begin{aligned} F(\vec{d}^*) &= \frac{f_{d^*}}{g_{d^*}} G(\vec{d}^*) \left[= \frac{f_{d^*}}{g_{d^*}} g_{d^*} \exp(2\pi i \vec{d}^* \cdot \vec{r}) \right] \\ &= \theta_{d^*} G(\vec{d}^*) \end{aligned} \quad (3.3)$$

전자밀도식 $\rho(r) = \frac{1}{V} \sum_{d^*=-\infty}^{\infty} F(d^*) \exp[-2\pi i (\vec{d}^* \cdot \vec{r})]$

로부터 $\rho(r)$ 의 Fourier 계수는 $\frac{1}{V} F(\vec{d}^*)$ 인 것 같이, 제곱 함수 $\rho^2(r)$ 의 계수는 $\frac{1}{V} G(\vec{d}^*)$ 이다. Convolution square인 Patterson 함수는 $P(u) = \sum_{r=0}^1 \rho(r)\rho(r+u)$ 이므로, $\rho^2(r)[=P(u)]$ 의 Fourier 계수 $\frac{1}{V} G(\vec{d}^*)$ 는 $\rho(r)$ 의 Fourier 계수 $\frac{1}{V} F(\vec{d}^*)$ 의 self-convolution으로 다음 같이 주어진다:

$$\frac{1}{V} G(\vec{d}_1^*) = \sum_{d_2^*} \frac{1}{V} V(\vec{d}_1^*) \frac{1}{V} F(\vec{d}_1^* - \vec{d}_2^*)$$

식 (3.3)을 사용하면

$$F(\vec{d}_1^*) = \frac{\theta_{d_1^*}}{V} \sum_{d_2^*} F(\vec{d}_2^*) F(\vec{d}_1^* - \vec{d}_2^*)$$

구조 인자와 정규화된 구조 인자는 서로 대응되므로 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$E(\vec{d}_1^*) = T \sum_{d_2^*} E(\vec{d}_2^*) E(\vec{d}_1^* - \vec{d}_2^*) \quad (3.4)$$

방정식 (3.4)가 Sayre 방정식이며 “직접법”의 이론에서 핵심 공식이다. Non-negative 인자인 T 는 계산될 수 있으므로 그의 응용에 영향을 미치지 않는다

다. 비록 이 방정식이 매우 특별한 모형으로부터 유도되었지만, 그것은 일반적으로 타당하다. 다만 실제(real) 구조 모형에 대하여는 다른 인수 T 가 도입되어야 한다. Sayre 방정식으로부터 실제 위상 결정에 응용될 두 공식이 나오는데, 그것들은 대상 구조가 반전성(혹은 대칭 중심성)이 있느냐에 따라 다른 것이다. 왜냐하면 반전성 구조 인자는 0과 π 로 제한된 위상을 갖으며, 비반전성 구조 인자는 0부터 2π 까지의 전 영역에 있는 위상을 갖기 때문에, 반전성 구조 인자의 두 개의 가능한 값을 결정하는 것이 쉬우므로 이 두 경우를 분리하여 취급하는 것이 관습으로 되어 왔다. 만일 공간 군의 결정에서 반전성의 존재 여부를 명백히 결정할 수 없으면, Table 1.1에서 논한 E 값의 분포와 평균치가 그의 판단 표준으로 추가로 사용될 수 있다.

반전성인 경우, E -값은 + 또는 - 부호를 갖는다. 그러면 Sayre 방정식은 다음과 같이 설명될 수 있다. 충분히 큰 $|E(\vec{d}_1^*)|$ 를 갖는 회절점 \vec{d}_1^* 에 대하여 방정식 (3.4)의 우측의 합은 $|E(\vec{d}_1^*)|$ 의 부호와 같은 부호를 갖는 항 $|E(\vec{d}_2^*)| |E(\vec{d}_1^* - \vec{d}_2^*)|$ 이, $|E(\vec{d}_1^*)|$ 의 부호와는 반대 부호를 갖는 항보다 더 많을 것이다. 그렇지 않으면 방정식 (3.4)은 성립될 수 없다. 이것은 특별히 $|E(\vec{d}_2^*)|$ 과 $|E(\vec{d}_1^* - \vec{d}_2^*)|$ 가 클수록 더욱 그렇다. 왜냐하면 그들이 그 합에 주로 기여하기 때문이다. 그래서 큰 E -값들에 대하여

$$s(\vec{d}_1^*) = s(\vec{d}_2^*) s(\vec{d}_1^* - \vec{d}_2^*)$$

일 확률은 50% 보다 더 높다. 여기서 $s(\vec{d}_1^*)$ 는 $E(\vec{d}_1^*)$ 의 부호를 나타낸다. 왼편의 \vec{d}_1^* 가 $-\vec{d}_1^*$ 로 대체되어도 [반전성 공간 군에서는 $s(\vec{d}_1^*) = s(-\vec{d}_1^*)$ 이므로] 이 방정식은 유효하다. $\vec{d}_1^* - \vec{d}_2^* = \vec{d}_3^*$ 로 놓으면 마지막으로 다음의 부호 관계를 얻는다.

$$s(\vec{d}_1^*) = s(\vec{d}_2^*) s(\vec{d}_3^*)$$

또는

$$s(\vec{d}_1^*)s(\vec{d}_2^*)s(\vec{d}_3^*) = +1 \tag{3.5}$$

그리고 $\vec{d}_1 - \vec{d}_2 = \vec{d}_3$ 에 위의 정의를 대입하면,
 $(-\vec{d}_1^*) - \vec{d}_2^* = \vec{d}_3^*$ 로 되어 다음 식을 만족한다.

$$\vec{d}_1^* + \vec{d}_2^* + \vec{d}_3^* = 0 \tag{3.6}$$

방정식 (3.6)을 만족하는 회절점 3중쌍들(reflection triplets)은 Σ_2 -관계(Σ_2 -relation)를 이루고 있다고 일컬어진다. 앞으로 알겠지만, 이 Σ_2 -관계는 직접법의 모든 응용에서 중요한 역할을 한다. 방정식 (3.5)의 유도로부터 알 수 있듯이, 방정식 (3.5)가 엄밀하게 맞는 것이 아님으로 “=”라고 쓰는 대신에 “≈”라고 쓰는 것이 좋을 것이다. 다행이 어떤 주어진 구조에 대하여 방정식 (3.5)가 유효할 확률은 Cochran과 Woolfson⁸⁾이 처음에 계산한 것 같이 계산될 수 있다.

f_j 가 그 단위 세포 내의 N 개 원자들의 atomic-form factors 일 때

$$n_j = \frac{f_j}{\sum_{j=1}^N f_j} \tag{3.7}$$

과

$$\sigma_k = \sum_{j=1}^N n_j^k \tag{3.8}$$

라 놓으면, 방정식 (3.5)가 성립하는 확률 p 는 다음으로 표시될 수 있다.

$$p = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \tanh \left[\frac{\sigma_3}{\sigma_2^{3/2}} \left| E(\vec{d}_1^*)E(\vec{d}_2^*)E(\vec{d}_3^*) \right| \right] \tag{3.9}$$

쉽게 설명하기 위하여 방정식 (3.9)를 동일한 유형의 N 개 원자들의 경우로 변환하자. 그러면

$$n_j = n = \frac{f}{Nf} = \frac{1}{N}$$

$$\sigma_k = N \frac{1}{N^k} = \frac{1}{N^{k-1}}$$

$$\frac{\sigma_3}{\sigma_2^{3/2}} = \frac{1/N^2}{1/N\sqrt{N}} = \frac{1}{\sqrt{N}}$$

이며 다음을 얻는다.

$$p = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \tanh \left[\frac{1}{\sqrt{N}} \left| E(\vec{d}_1^*)E(\vec{d}_2^*)E(\vec{d}_3^*) \right| \right] \tag{3.10}$$

이제 방정식 (3.9) 또는 (3.10)과 함께 부호 관계 방정식 (3.5)를 다음과 같이 설명할 수 있다. 단일 Σ_2 -관계인 방정식 (3.6)에 맞는 3개의 회절점들이 있고, 그들 중 두 개의 부호가 알려져 있으면, 세 번째 회절점의 부호는 방정식 (3.9)로 주어진 확률로 방정식 (3.5)로부터 추정할 수 있다. 이 확률은 기여하는 E 들의 크기와 함께 증가하나, 방정식 (3.10)에 의하여 보인 바와 같이, 그 단위 세포 내에 있는 원자 수에 따라서 그 구조의 크기와 함께 감소한다. 방정식 (3.5)에 대한 이 설명에 대하여 몇 개의 의문이 생긴다. 그 첫째 것은 “그 부호 관계에 응용될 수 있는 알려진 부호들을 어디서 얻느냐?”라는 것이다. 이 문제는 4절에서 논의될 것이다. 우리가 알게 되겠지만 알려진 부호들을 갖는 출발 집합(starting set)을 얻는 것은 가능하다. 또 두 번째 의문은 “방정식 (3.9)로 계산된 확률이 충분히 커서 방정식 (3.5)로부터 결정된 부호가 유효한가?”라는 것이다. p 의 크기에 관한 impression을 얻기 위하여, $\left| E(\vec{d}_1^*) \right| = \left| E(\vec{d}_2^*) \right| = \left| E(\vec{d}_3^*) \right| = E$ 로 가정하여 N 의 여러 가지 값에 대하여 그리고 E 의 여러 크기에 대하여 방정식 (3.10)으로부터 p 가 계산되었다 [이것은 (3.9)식과 크게 다르지 않다]. Table 3.1에 주어진 그 결과는 단위 세포 내에 $N=120$ 원자들을 갖는 중간 크기의 구조에 대하여 모든 3개의 기여하는 회절점들이 2.5 보다 큰 E -값을 가질 때만 p 가 95% 보다 크다는 것을 보여주고 있다.

Table 3.1. Probabilities for the sign relationship calculated for various parameters E and N

E	$N =$	40	80	120	160	200
3.0		1.00	1.00	0.99	0.99	0.98
2.5		0.99	0.97	0.95	0.92	0.90
2.0		0.93	0.86	0.81	0.78	0.76
1.5		0.74	0.68	0.65	0.63	0.62
1.0		0.58	0.55	0.54	0.54	0.53

Table 1.1에서 나오는 것 같이, 반전성 구조에서 모든 회절점들의 약 1% 만이 그 크기의 E -값을 갖는다. 예를 들면 만일 우리가 3000개의 회절점을 가지고 있다면 그 중에서 30개의 회절점만이 2.5 보다 큰 E -값을 가질 것이며 이 30개 중에서 Σ_2 -관계들을 찾아야 한다. 비록 그 높은 확률의 관계들이 드물게 얻어지지만, 낮은 확률들을 받아드리는 것은 위험하다. 90%의 확률은 10개의 Σ_2 -관계들 중 1개의 부호는 잘못 결정된 것이라는 것을 의미한다. 회절점의 수가 많을수록 Σ_2 -관계들도 늘어나므로, 상당한 수의 부호 결정이 잘못일 것이라는 것이 명백하다. 더욱이 한 Σ_2 -관계로부터 결정된 모든 부호는 그 밖의 관계의 입력으로 사용될 수 있어서, 위상 결정의 첫 단계에서 잘못 결정된 부호는 전 위상 결정 과정으로 전파될 것이다.

부호 결정의 마지막 단계에서 많은 수의 부호들이 알려지면, 알지 못하는 한 개의 회절 \vec{d}_1^* 가 한 개 이상의 Σ_2 -관계에 포함될 수 있다. 그러면 물론

$$s(\vec{d}_1^*) = \sum_{d_2^*} s(\vec{d}_2^*) s(\vec{d}_1^* - \vec{d}_2^*) \quad (3.11)$$

은 Sayre 방정식의 좀더 낮은 가정이 되며, 이 경우에 \vec{d}_1^* 의 부호가 “+”일 확률은 다음으로 주어지며,

$$p_+(\vec{d}_1^*) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \tanh \left[\frac{\sigma_3}{\sigma_2^{3/2}} \left| E(\vec{d}_1^*) \right| \sum_{d_2^*} E(\vec{d}_2^*) E(\vec{d}_1^* - \vec{d}_2^*) \right] \quad (3.12)$$

부호가 “-”일 확률 $P_-(\vec{d}_1^*)$ 는 다음으로 주어진다.

$$p_-(\vec{d}_1^*) = 1 - p_+(\vec{d}_1^*) \quad (3.13)$$

비반전성인 경우에서의 위상 결정에 대한 또 한 가지 공식이 Sayre 방정식에서 유도될 수 있다. 방정식 (3.4)를 허수 부분과 실수 부분으로 분리하면 다음이 된다.

$$\left| E(\vec{d}_1^*) \right| \sin \alpha(\vec{d}_1^*) = T \sum_{d_2^*} \left| E(\vec{d}_2^*) E(\vec{d}_1^* - \vec{d}_2^*) \right|$$

$$\sin \left[\alpha(\vec{d}_2^*) + \alpha(\vec{d}_1^* - \vec{d}_2^*) \right]$$

$$\left| E(\vec{d}_1^*) \right| \cos \alpha(\vec{d}_1^*) = T \sum_{d_2^*} \left| E(\vec{d}_2^*) E(\vec{d}_1^* - \vec{d}_2^*) \right|$$

$$\cos \left[\alpha(\vec{d}_2^*) + \alpha(\vec{d}_1^* - \vec{d}_2^*) \right]$$

위 식을 밑의 식으로 나누면 다음을 얻는다.

$$\tan \alpha(\vec{d}_1^*) = \frac{\left(\sum_{d_2^*} \left| E(\vec{d}_2^*) E(\vec{d}_1^* - \vec{d}_2^*) \right| \sin \left[\alpha(\vec{d}_2^*) + \alpha(\vec{d}_1^* - \vec{d}_2^*) \right] \right)}{\left(\sum_{d_2^*} \left| E(\vec{d}_2^*) E(\vec{d}_1^* - \vec{d}_2^*) \right| \cos \left[\alpha(\vec{d}_2^*) + \alpha(\vec{d}_1^* - \vec{d}_2^*) \right] \right)} \quad (3.14)$$

이 식이 1956년 Karle와 Hauptman이 유도한 잘 알려진 “탄젠트 공식(tangent formula)”이다.⁹⁾ 식 (3.5)가 반전성인 경우에 위상 결정을 위한 핵심 공식인 것 같이, 탄젠트 공식은 비반전성인 경우에 위상 결정을 위한 핵심 공식이다.

식 (3.14)을 응용하여 위상을 결정하는 과정은, 원리상 반전성인 경우와 같아서, Σ_2 -관계가 발견되어야만 하며, 두 개 회절의 위상이 알려지면 이 관계는 세 번째 회절의 위상을 결정하기 위하여 식 (3.14)의 입력으로 사용될 수 있는 것이다. 합(summation)은 모든 (\vec{d}_2^*) 에 대하여 취하여졌을 때만 식 (3.14)이 정확히 성립한다는 것을 주목하라. 그러나 실제적인 응용에서는, 다만 몇 개의 항들만 사용될 수 있다. 위상을 결정하는 첫 단계에서는, 한 개의 항만이 이용할 수 있는 때가 있다. 그러면 식 (3.14)의 결과는 다만 $\alpha(\vec{d}_1^*)$ 의 1차적인 근사이지만, 더 큰 집합으로 위상 결정을 확장한 후에, 새로이 위상 결정을 하는 과정이 탄젠트 합(sums) 내에 더 많은 항을 사용하여 시작될 수 있다. 많은 경우에 반복적인 확장과 re-phasing 과정에 의하여 충분히 맞는 위상의 한 집합으로 수렴될 수 있다. 다시 언급하는데 식 (3.14)의 합에 크게 기여하는 것들은 큰 $|E|$ -값들을 갖는 항인

것이 사실이다. 그래서 반전성에서와 같이 큰 $|E|$ -값의 회절들을 포함하는 관계들을 가지고 시작한다.

직접법의 모든 이론적인 결과를 요약하면, 다음 세 조건이 맞을 때 이 방법의 실제적인 응용이 가능하다고 말할 수 있다.

첫째, 구조가 너무 크지 않을 때

둘째, 알고 있는 위상들의 집합이 얻어질 수 있을 때

셋째, 이 집합이 부가적인 위상 결정을 위하여 큰 E -값들의 회절들간의 충분한 수의 Σ_2 -관계들에 사용될 수 있을 때

상기한 모든 상황으로부터 볼 때, 직접법에 의한 위상 결정은 성공을 보증하지 않는다는 것을 알 수 있다. 그러나 정교한 절차를 사용하여 매우 효능이 있는 프로그램들이 개발되어 세계적으로 분포되어 있다. 지난 수년간의 경험은 모든 공식들이 근사(approximation)임에도 불구하고, 직접법은 현재 얻을 수 있는 위상 결정을 위한 가장 강력한 일반적인 방법임을 보였다. 합리적으로 정확한 회절 강도 자료가 얻어지면, 비대칭 단위 내의 원자들의 수가 100개보다 크지 않으면(수소는 제외), 거의 예외 없이 구조가 풀려질 것이다. 100개 원자들을 갖는 비반전성 구조에 대하여는 종종 실패하는데, 원리상으로는 반전성 구조에 대하여도 이것은 같다.

4. 원점 Definition, Choice of Starting Set

직접법을 사용하려면 위상이 알려진 회절점들의 집합이 있어야 함을 앞부분에서 보았다. 다행히 단위 세포 원점의 정의에 의하여 알고 있는 3개까지의 위상의 집합을 얻을 수 있다. 결정의 대칭성 논의에서 지적된 바와 같이 한 단위 세포의 원점은 대칭 원소들에 관련된 특별한(special) 위치에 있도록 선택된다. 예를 들면, 반전성 세포에서 그 원점은 항상 반전 중심과 일치하여야만 한다. 모든 반전성 세포에서 반전 중심은 (000) 점에 있을 뿐만 아니라 7개의 다른 위치에도 있으므로 모두 8 개의 반전 중심이 발견될 수 있다. 그들은 다음위치에 있다(Fig. 4.1을 보라).

이들 8개의 반전 중심들은 동일하지 않다. 왜냐하면 이 점들 각각의 주위의 구조적 반복 단위(motifs)가 단위 세포 병진(translation)에 의하여 관계되어

(0, 0, 0), (1/2, 0, 0), (0, 1/2, 0), (0, 0, 1/2)
 (1/2, 1/2, 0), (1/2, 0, 1/2), (0, 1/2, 1/2), (1/2, 1/2, 1/2)

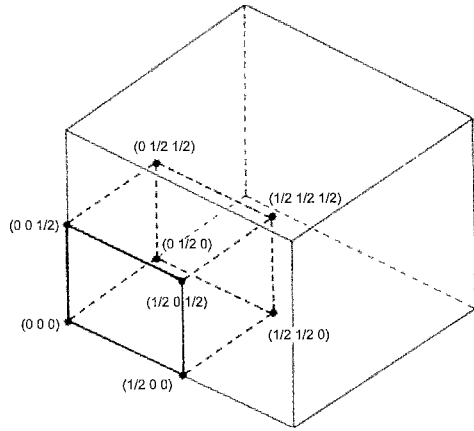


Fig. 4.1. Positions of inversion centers in a centric cell.

있는 반전 중심들의 것과 비교할 때 다르기 때문이다. 그러므로 반전 중심에 원점을 택하는데는 8가지 방법이 있을 수 있다. 비반전성 구조에 대하여도 한 개 이상의 원점이 선택될 수 있으므로 원점을 정의하는 것이 구조 인자에 어떤 영향을 미치는지 논해야 한다.

만일 O 와 O' 이 원점 이동 벡터 Δr 을 갖는 두 원점(Fig. 4.2를 보라)이라면 점 P 는 O 에 대한 벡터 \vec{r} 과 O' 에 대한 벡터 \vec{r}' 에 의하여 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\vec{r} = \vec{\Delta r} + \vec{r}'$$

원점 O 에 대한 한 면의 구조 인자의 표현은 다음과

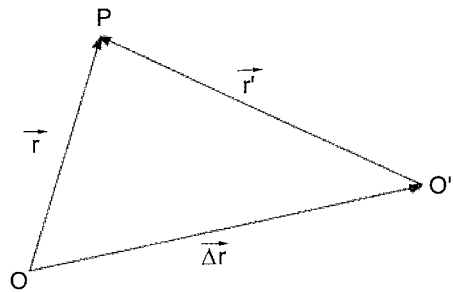


Fig. 4.2. Relation between position vector \vec{r} and \vec{r}' and origin shift $\vec{\Delta r}$.

같고,

$$F(\vec{d}) = \sum_{j=1}^N f_j \exp(2\pi i \vec{d} \cdot \vec{r}_j) = \left| F(\vec{d}) \right| \exp(i\alpha)$$

원점 O'에 대한 그 같은 면의 구조 인자의 표현은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} F'(\vec{d}^*) &= \left| F'(\vec{d}^*) \right| \exp(i\alpha') = \sum_{j=1}^N f_j \exp(2\pi i \vec{d}^* \cdot \vec{r}_j') \\ &= \sum_{j=1}^N f_j \exp\left[2\pi i \vec{d}^* \cdot (\vec{r}_j - \Delta\vec{r})\right] \\ &= F(\vec{d}) \exp\left[-i(2\pi \vec{d}^* \cdot \Delta\vec{r})\right] \\ &= \left| F(\vec{d}) \right| \exp[\alpha - \Delta\alpha] \end{aligned}$$

여기서

$$\Delta\alpha = 2\pi \vec{d}^* \cdot \Delta\vec{r} = 2\pi(h\Delta x + k\Delta y + l\Delta z) \quad (4.1)$$

F 와 F' 의 진폭(amplitude)은 같은데, 위상은 원점을 달리 택함으로써 식 (4.1)만큼 변화하게 되어 이 결과는 중요하여 설명을 요한다. 원점이 특정되지 않으면 위상 결정이 불가능하거나 아니면 그 위상이 애매하다는 것이 직접적인 결과이다. 이와 관련하여 부호 관계식 (3.5)나 탄젠트 공식 (3.14)에서는, 원점을 정의함이 없이 위상 값들을 운운하니 어떻게 이 식들이 정확할까 하는 의문이 생긴다. 사실 이것은 이 두 공식에 포함된 회절점들이 Σ_2 -관계를 만족시키며, 더구나 한 Σ_2 -관계에 포함된 3개 회절점들의 위상 합 $a_1 + a_2 + a_3$ 가 소위 “구조-불변적(structure invariant)”임을 보일 수 있기 때문에 가능한 것이다.

위상들 또는 위상 조합들(combinations)이 원점 변환에 따라 변하지 않을 때 그들은 “구조-불변적(structure invariants)”라고 말한다. 이와 관련되어 사용되는 두 번째 表示는 “구조-반불변적(structure semi-invariant)”이다. 만일 한 위상이나 또는 위상 조합들이 어떤 주어진 구조에 대하여 원점을 이동시켜도 불변이면 그것이 “구조-반불변적”이다. 모든 구조-불변적인 것들은 구조-반불변적인 것들이다. 그러나 일반적으로 그 역은 성립하지 않는다. 이들 표기들은 두 가지 예에 의하여 설명될 수 있다. 공간 군

$P4/m$ (No. 83)에서 만일 원점이 4-중 회전축 위에 있는 반전점들에만 놓여 있으면, 회절(점)(111)의 위상은 불변임을 알 수 있다.

공간 군 $P4/m$ 의 구조 인자는 다음과 같다:

$$A(hkl) = 8 \cos\pi[(h-k)x + (h+k)y] \cos\pi[(h+k)x - (h-k)y] \cos 2\pi z$$

$$A(111) = 8 \cos 2\pi y \cos 2\pi x \cos 2\pi z$$

원점 (0 0 0)이 (0.5 0.5 0), (1 0 0), (0 1 0) 또는 (1 1 0)으로 이동되면, 식 (5.35)의 $\vec{d}^* \cdot \Delta\vec{r} = +1$ 이 되어 $A(111) = +8$ 이다. 즉 (111)의 위상은 불변이다.

다른 공간 군들 예를 들면 공간 군 No. 2, $P\bar{1}$ 에서 이 회절(점) (111)은 원점 선택에 의존한다. $P\bar{1}$ 의 구조 인자는 다음과 같다.

$$A(hkl) = 2\cos 2\pi(hx + ky + lz)$$

$$A(111) = 2\cos 2\pi(x + y + z)$$

원점 (0 0 0)이 (0.5 0.5 0), (0.5 0 0.5) 또는 (0 0.5 0.5)으로 이동되면 $\vec{d}^* \cdot \Delta\vec{r} = +1$ 이 되어 $A(111) = +2$ 이고, 원점 (0 0 0)이 (0.5 0 0), (0 0.5 0), (0 0 0.5) 또는 (0.5 0.5 0.5)로 이동되면 $\vec{d}^* \cdot \Delta\vec{r} = 0.5$ 로 되어 $A(111) = -2$ 이다. 따라서 (111)의 위상은 변한다. 그래서 만일 원점이 4-중 회전축에서만 선택되면, 회절 (111)은 $P4/m$ 내의 한 구조에 대하여는 구조-반불변적이다. 그러나 그것은 구조-불변적이지는 않다.

반면에 3개의 회절들이 $\vec{d}_1^* + \vec{d}_2^* + \vec{d}_3^* = 0$ 을 만족한다면, 그 위상 합 $\alpha(\vec{d}_1^*) + \alpha(\vec{d}_2^*) + \alpha(\vec{d}_3^*)$ 는 불변적이며, 이것은 모든 공간 군에 대하여 참이다. 이는 식 (4.1)의 유도와 같이, 위상 이동으로부터 쉽게 보여질 수 있다. Fig. 4.2의 O와 O'에 대한 구조 인자들을 $F(\vec{d})$ 와 $F'(\vec{d})$ 라 하면, $F(\vec{d})$ 는

$$\begin{aligned} F(\vec{d}_1^*) F(\vec{d}_2^*) F(\vec{d}_3^*) \\ = \left| F(\vec{d}_1^*) \right| \left| F(\vec{d}_2^*) \right| \left| F(\vec{d}_3^*) \right| \exp[\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3] \end{aligned}$$

이며 그리고 $F'(\vec{d})$ 은 다음과 같다.

$$\begin{aligned}
 & F'(\vec{d}_1^*) F'(\vec{d}_2^*) F'(\vec{d}_3^*) \\
 &= \left| F'(\vec{d}_1^*) \right| \left| F'(\vec{d}_2^*) \right| \left| F'(\vec{d}_3^*) \right| \exp[\alpha_1' + \alpha_2' + \alpha_3'] \\
 &= \sum_{j=1}^N f_j^3 \exp\left(2\pi i \vec{d}_1^* \cdot \vec{r}_j'\right) \\
 &\quad \exp\left(2\pi i \vec{d}_2^* \cdot \vec{r}_j'\right) \exp\left(2\pi i \vec{d}_3^* \cdot \vec{r}_j'\right) \\
 &= \sum_{j=1}^N f_j^3 \exp\left[2\pi i \vec{d}_1^* \cdot (\vec{r}_j - \Delta\vec{r})\right] \\
 &\quad \exp\left[2\pi i \vec{d}_2^* \cdot (\vec{r}_j - \Delta\vec{r})\right] \exp\left[2\pi i \vec{d}_3^* \cdot (\vec{r}_j - \Delta\vec{r})\right] \\
 &= \left| F(\vec{d}_1^*) \right| \left| F(\vec{d}_2^*) \right| \left| F(\vec{d}_3^*) \right| \exp[i(\alpha_1 - \Delta\alpha_1)] \\
 &\quad \exp[i(\alpha_2 - \Delta\alpha_2)] \exp[i(\alpha_3 - \Delta\alpha_3)] \\
 &= \left| F(\vec{d}_1^*) \right| \left| F(\vec{d}_2^*) \right| \left| F(\vec{d}_3^*) \right| \exp\left\{i[\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 \right. \\
 &\quad \left. - 2\pi(\vec{d}_1^* + \vec{d}_2^* + \vec{d}_3^*) \cdot \Delta\vec{r}]\right\}
 \end{aligned}$$

만일 $\vec{d}_1^* + \vec{d}_2^* + \vec{d}_3^* = 0$ 이면, $\Delta\alpha = 0$ 이다. F 와 F' 의 진폭은 동일함으로 $a_1' + a_2' + a_3' = a_1 + a_2 + a_3$ 로 되어 $a_1 + a_2 + a_3$ 는 구조-불변적이다. 이 성질이 왜 부호 관계식 (3.5)와 탄젠트 공식 (3.14)로부터 위상 결정이 가능한가 하는 이유이다. 왜냐하면, 이들 두 공식은 원점 선택에 독립인 구조-불변적인 위상들을 정의하기 때문이다.

원점 정의가 위상들을 이는데 어떻게 사용되는지 이해하기 위하여, 공간 군 $P1$ 에 대한 문제를 연구하자. 이 공간 군은 Fig. 4.1에서 보여진 것같이 8개의 대칭 중심들을 갖는데 이들 각각은 원점으로 선택될 수 있다. 이것은 반전성 세포이기 때문에 다만 π 또는 2π 만이 가능한 위상 이동이므로, 스칼라(Scalar) 곱 $\vec{d}^* \cdot \Delta\vec{r}$ 이 1/2의 홀수 배인가 또는 짝수 배인가만이 관심이다. 그래서 위상 이동을 고려할 때는 회절점의 지수들의 그 실제적인 값들은 중요하지 않고, 다만 그들이 홀수이나 또는 짝수이나를 아는 것이 필요하다. 그러므로 모든 회절점들은 eee, oee, eoe, eoe, ooe, oeo, eoo, ooo (e = 짝수, o = 홀수)로 표시되는 8개의 범주로 분류될 수 있다. 이 범주들은 홀

Table 4.1. Relative Sign Relationships for Possible Origins in $P1$

Origin	Shift	Reflection Kind							
		eee	oee	eoe	eeo	ooe	oeo	ooo	ooo
1	0	+	+	+	+	+	+	+	+
2	$a/2$	+	-	+	+	-	-	+	-
3	$b/2$	+	+	-	+	-	+	-	-
4	$c/2$	+	+	+	-	+	-	-	-
5	$(a+b)/2$	+	-	-	+	+	-	-	+
6	$(a+c)/2$	+	-	+	-	-	+	-	+
7	$(b+c)/2$	+	+	-	-	-	-	+	+
8	$(a+b+c)/2$	+	-	-	-	+	+	+	-

짝군(parity groups)이라 명명된다. 같은 홀짝 군에 속하는 모든 회절점들은 한 위상 이동에 관하여 같은 성질을 갖는다. 이제 우리는 원점이 (000)으로부터 다른 가능한 위치로 옮겨질 때 각 홀짝 군의 위상 이동을 계산할 수 있다. 이 결과는 Table 4.1에 주어져 있다.

한 원점 이동 “+”는 한 회절의 부호를 변화시키지 않으며, 이동 “-”는 반대 부호로의 변화를 의미한다. 예를 들면, 홀짝 군 ooo에 속하는 회절 (111)은 만일 원점이 각 축 방향으로 1/2 만큼 변위되거나 또는 모두 1/2, 1/2, 1/2 만큼 변위되면, 그의 부호는 변화하고 다른 원점 이동에 대하여 부호는 불변이다. 반면에 홀짝 군 eee 회절은 완전히 그 구조에 의하여 결정되며, 원점 이동에는 관계하지 않는다. 그리하여 모든 eee 회절들은 이 공간 군에 대하여 구조-반불변적이며 Table 4.1에서 보여진 것 같이 eee 홀짝 군만이 이러한 성질을 갖는다.

Table 4.1에 기록된 결과는 다음과 같이 구조 정의에 사용될 수 있다. 홀짝 군 eee 홀짝 군의 위상은 어떤 원점을 택하던 변하지 않는 구조-반불변적으로 원점을 정하는데 기여할 수 없다. 그러나 다른 홀짝 군의 회절들을 볼 때 4개의 원점의 위상은 “+”이고 다른 4개의 원점의 위상은 “-”이다.

Table 4.1에서 보는 바와 같이, 한 홀짝 군의 회절들, 예를 들면 oee 홀짝 군의 원점을 어떻게 취하느냐에 따라 이 군의 회절들의 위상이 “+” 또는 “-”로 정해진다. 즉 oee인 (742)의 위상을 “+”로 정하면 8가지 가능한 원점 중에서 1, 3, 4, 7번으로 제한된다. 이들 4개 원점에 대하여 eee와 oee와의 다른 group들은 두 원점에 대하여는 위상이 “+”이고 나머지 두

원점에 대하여는 “-”이다. 이 홀짝 군들 중 ooe 군인 입의 회절 (516)에 “+” 위상을 할당해주면, 원점의 선택의 여유는 1번과 4번으로 제한된다. 그런데 eoe 군은 원점 1번과 4번에서 “+”임으로 원점 선택의 군으로 생각할 수 없고, 나머지 군 eeo, oeo, eoo, ooo들은 원점 1번과 4번에서 “+”와 “-” 부호를 가지므로, 이들 중 하나가 원점을 고정하기 위한 세 번째 군으로 지정될 수 있다. 처음 2개의 위상들을 선택하는 것은 쉬우나 세 번째 것은 주의하여 선택하여야 한다.

홀짝 군들의 조합이 원점을 선택하는데 사용될 수 있는지의 여부는 원리상 위의 예에서 보여진 것 같이 결정될 수 있다. 그러나 다른 구조 인자에서도 유효한 방법을 얻기 위해서는 각 홀짝 군에 성분 0 또는 1을(0은 짝수성을, 1은 홀수성을 나타낸다) 갖는 벡터 $\vec{d} = (hkl)$ 를 도입하여야 한다. 그러면 다음의 8개의 벡터들이 있게된다.

$$eee = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}; oee = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}; eoe = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix};$$

$$eeo = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}; ooe = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}; oeo = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix};$$

$$eoo = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}; ooo = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

모든 벡터 $\vec{d} = (hkl)$ 에 대하여 이 같은 짝수 또는 홀수성을 얻기 위하여는 \vec{d}^* 's modulus 2의 변환 (reduction)에 의하여 얻어지는 벡터 $\vec{d}^*(m)$ 을 計算하여야 한다.

$$\vec{d}^*(m) = \vec{d}^* \bmod m \tag{4.2}$$

여기서 $m = \begin{pmatrix} 2 \\ 2 \\ 2 \end{pmatrix}$ 이다.

(a modulus b의 reduction은 다음과 같이 정의된다: a를 정수 division의 의미를 써서 b로 나눈다. 그러면 그 나머지가 그 원하는 양인 것이다. 실제로 $a \bmod b = a - [a/b]b$ 로 表示되는데 여기서 $[a/b]$ 는 정수 division을 나타낸다. 예를 들면 $12 \bmod 5 = 2$, $4 \bmod 2 = 0$ 이다. Modulus 2의 reduction 기법은 홀수 정수 또는 짝수 정수의 성질을 기술하는데 자주 사용된다. 만일 n이 홀수이면 $n \bmod 2 = 1$ 이고 n이 짝수이면 $n \bmod 2 = 0$ 이다.)

이 계산에 대한 몇 개의 예를 들자:

$$(a) \vec{d}_1^* = \begin{pmatrix} 4 \\ 2 \\ 0 \end{pmatrix}, \text{ 홀짝 군 } eee, \text{ 그리하여 } \vec{d}_1^* = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$\vec{d}_1^*(m)$ 를 계산하여 보면 같은 결과가 된다.

$$\vec{d}_1^*(m) = \begin{pmatrix} 4 \bmod 2 \\ 2 \bmod 2 \\ 0 \bmod 2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$(b) \vec{d}_5^* = \begin{pmatrix} 5 \\ -3 \\ 6 \end{pmatrix}, \text{ 홀짝 군 } ooe, \vec{d}_5^* = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix},$$

$$\vec{d}_5^*(m) = \begin{pmatrix} 5 \bmod 2 \\ -3 \bmod 2 \\ 6 \bmod 2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$(c) \vec{d}_8^* = \begin{pmatrix} -1 \\ -1 \\ 3 \end{pmatrix}, \text{ 홀짝 군 } ooo, \vec{d}_8^* = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix},$$

$$\vec{d}_8^*(m) = \begin{pmatrix} -1 \bmod 2 \\ -1 \bmod 2 \\ 3 \bmod 2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

그리하여 이 3개의 회절들에 대하여 그들이 원점의 선택에 적당한 지의 여부가 다음 규칙에 의하여 결

정될 수 있다. 회절들 $\vec{d}_1, \vec{d}_2^*, \vec{d}_3^*$ 은 그들의 parity 벡터들이 1차-독립적이거나 또는 벡터들 $\vec{d}_1^*(m), \vec{d}_2^*(m), \vec{d}_3^*(m)$ 으로 구성되는 determinant가 ± 1 일 때, 즉

$$D[\vec{d}^*(m)] = \begin{vmatrix} h_1(m) & k_1(m) & l_1(m) \\ h_2(m) & k_2(m) & l_2(m) \\ h_3(m) & k_3(m) & l_3(m) \end{vmatrix} = \pm 1 \quad (4.3)$$

일 때만 원점 정의에 사용될 수 있다.

한 회절 3중쌍(triplet)이 이 조건을 만족하는지 여부의 조사는 기하학적으로 또는 해석학적으로 수행될 수 있다. 만일 기하학적 방법이 선택되면, Fig. 4.3(a)에 보여진 것 같이 8개의 parity 벡터들을 정육면체의 모서리에 배열해 놓은 후 그 세 개 회절들에 속하는 3개 parity 벡터가 같은 평면에 있는지(coplanar)지를 점검해야한다. 그들이 모두 한 평면에 놓여있지 않아야만 원점을 고정하는데 적합하다. Fig. 4.3(b)는 홀짝 군의 불가능한 조합들의 예를 보이며, Fig. 4.3(c)에서는 parity 벡터들이 같은 평면 위에 있지 않아 원점 선택으로써 적당함을 보인다.

(4.3) 식의 해석학적 검증은 위해서는 그 회절 지수가 modulus 2를 취하여져야만 한다. 예로서 Fig. 4.3(b)에서 사용된 다음 세 개의 홀짝 군들을 사용해 보자.

$$\vec{d}_1^* = (2 - 3 4), \vec{d}_2^* = (1 0 3), \vec{d}_3^* = (-7 5 11)$$

그러면 다음을 얻는다.

$$D[\vec{d}_1^*(m)] = \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{vmatrix} = 0 \neq \pm 1$$

반면에 Fig. 4.3(c)와 같은 parity를 갖는 세 개 회절들 $\vec{d}_1^* = (2 2 5), \vec{d}_2^* = (2 7 - 4), \vec{d}_3^* = (1 1 - 6)$ 에 대하여는 다음을 얻는다.

$$D[\vec{d}^*(m)] = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \end{vmatrix} = -1$$

기하학적 작도에서와 같이, 두 번째의 회절 3중쌍들은 원점을 선택하는데 사용될 수 있으나, 첫 번째 3중쌍은 안 된다.

이 논의에서 사용된 $P\bar{1}$ 의 특성은 Fig. 4.1에 보여진 8개 점이 원점으로 선택되는 경우였으므로, 이 규칙은 이 8개 점들이 원점으로 정의될 수 있는 모든 구조 인자들에서 성립한다. 그리하여 이 조건은 많은 수의 구조 인자들 즉, triclinic, monoclinic, 그리고 orthorhombic 결정계 내의 모든 원시적이며 반전적 구조 인자들 그리고 결정급(crystal class) 222의 모든 원시적 비반전적 구조 인자들에서 성립한다. 많은 무기물과 대부분의 유기물 구조들은 이들 구조 인자 중 하나로 결정화되므로, 위에서 유도된 규칙은 많은 구조 결정에 사용될 수 있다.

상기한 집합 내에 포함되지 않은 구조 인자에도 원점-고정 규칙의 일반화가 주어져야한다. 모든 기

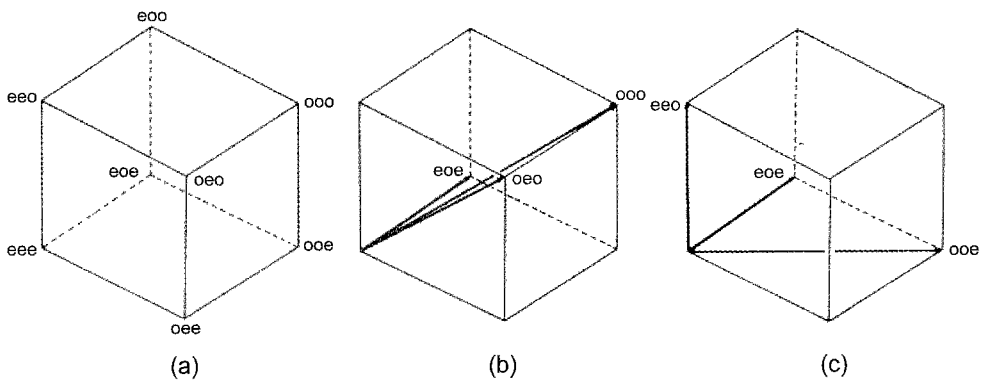


Fig. 4.3. (a) Geometrical representation of the parity vectors in a cube; (b) an invalid combination of parity groups; (c) an acceptable combination for origin-fixing.

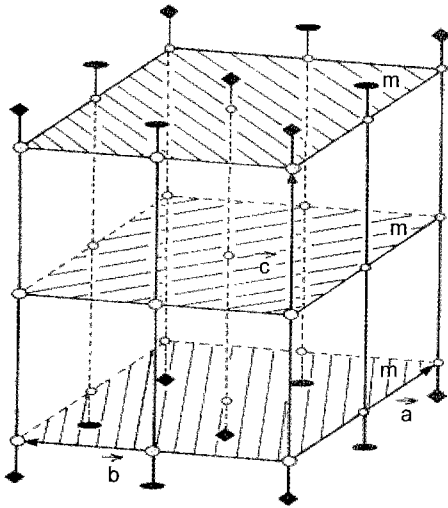


Fig. 4.4. Distribution of the symmetry elements in space group $P4/m$.

본적인 관점들은 이미 논의되어졌으므로 원점-고정 과정을 일반화할 때 알게 되는 중요한 성질을 지적 하면 된다. 예를 들면, Fig. 4.4에 보여진 구조 인자 $P4/m$ 에 있는 대칭 원소들을 고려하여 보자. 비록 반전 중심이 $P\bar{1}$ 에서와 같은 점에 놓여 있지만, 여기서는 그 상황이 다르다. 몇 개의 반전 중심들은 2-중 회전축과 관계되어 있으며, 또 다른 것들은 4-중 회전축과 관련되어 있다. 원점은 가장 높은 대칭성을 갖은 대칭 원소에 놓여있어야 하므로, 우리는 그 원점을 4-중 회전축 위에서만 그 원점을 택할 수 있다. 이들 위치들은 다음과이다.

$$(0, 0, 0), (1/2, 1/2, 0), (0, 0, 1/2), (1/2, 1/2, 1/2)$$

(4.1) 식을 사용하여 이들 원점에 대한 모든 회절 유형들의 위상들을 계산하여 보면 그 위상은 한 주어진 $\vec{d}^* = (hkl)$ 에 대하여 $h+k$ 가 짝수인지 홀수인지에, 또한 l 이 짝수인가 홀수인가에만 의한다는 것을 알게된다. 그리하여 이 구조 인자에 대하여 모든 회절들을 4개의 부류로 나눌 수 있다.

- (1) $h+k$ 짝수, l 짝수인 ee
- (2) $h+k$ 짝수, l 홀수인 eo
- (3) $h+k$ 홀수, l 짝수인 oe
- (4) $h+k$ 홀수, l 홀수인 oo

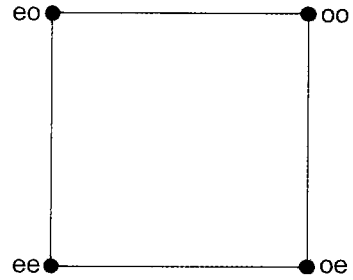


Fig. 4.5. Two-dimensional parity vectors represented in a square.

예를 들면, $(1\ 1\ 4)$ 는 ee 부류에 속하고, $(0\ 3\ 2)$ 는 oe 부류, 그리고 $(1\ 4\ 3)$ 은 oo 부류에 속한다. $P\bar{1}$ 에 대한 것과 같은 논리들을 사용하면 원점-고정 회절들의 선택에 대한 유사한 법칙을 발견한다. Fig. 4.5과 같이 사각형으로 나타내면 그의 4개의 모서리는 상술한 각각 한 개의 부류와 관련된 4개의 이차원 벡터들 $(0, 0)$, $(1, 0)$, $(0, 1)$, $(1, 1)$ 를 나타낸다. $P\bar{1}$ 에서와 같이 원점-고정 회절들은 1차-독립적 벡터들이어야 한다. 이차원에서는 다만 두 개 벡터만이 1차-독립적일 수 있으므로, 이 모양의 구조 인자에서 원점-고정을 위한 법칙은 다음과 같다: 두 개의 회절들의 부류 벡터가(Fig. 4.5) 1차-독립적이면 그 두 회절들은 원점-고정을 위하여 선택될 수 있다. 그와 똑같은 것이 해석적으로 표현될 수도 있다. 개개 회절(hkl)에 대하여

$$\vec{d}^*(m) = \begin{pmatrix} h+k \\ l \end{pmatrix} \text{mod } \vec{m} \tag{4.4}$$

에 의한 이차원 벡터 $\vec{d}^*(m)$ 를 계산하라.

여기서 $\vec{m} = \begin{pmatrix} 2 \\ 2 \end{pmatrix}$ 이다.

만일 $\vec{d}_1^*(m)$ 과 $\vec{d}_2^*(m)$ 으로 구성하고 있는 determinant가 ± 1 과 같다면 즉,

$$D[\vec{d}^*(m)] = \begin{vmatrix} (h_1+k_1)(m) & l_1(m) \\ (h_2+k_2)(m) & l_2(m) \end{vmatrix} = \pm 1 \tag{4.5}$$

이면 두 개의 회절 \vec{d}_1^* , \vec{d}_2^* 는 원점-정의에 사용될 수 있다.

예: 한 쌍 $\vec{d}_1^* = (0\ 3\ 2)$ 와 $\vec{d}_2^* = (1\ 4\ 3)$ 은 $\vec{d}_1^*(m) = (1\ 0)$, $\vec{d}_2^*(m) = (1\ 1)$ 그리고 $D[\vec{d}^*(m)] = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 1 & 1 \end{vmatrix} = 1$ 이므로 타당한 선택이다. 이에 대하여 $\vec{d}_1^* = (1\ 1\ 4)$ 와 $\vec{d}_2^* = (0\ 3\ 2)$ 는 부당한 선택이다. 왜냐하면 $\vec{d}_1^*(m) = (0\ 0)$, $\vec{d}_2^*(m) = (1\ 0)$ 이며, $D[\vec{d}^*(m)] = \begin{vmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{vmatrix} = 0$ 이기 때문이다.

공간 군 $P\bar{1}$ 으로 부터의 중요한 차이는 세 개가 회절 대신에 두 개의 회절만이 원점-정의에 사용될 수 있다는 것이다. 이것은 가능한 원점 위치들을 감소시키는 직접적인 결과이며, 따라서 좀더 높은 대칭성 구조 인자들에 대하여는 선택되는 회절들의 수가 한 개로 감소되던가 또는 아주 없을 수도 있다는 것이 합리적으로 보인다.

이제 위에서 논의한 구조 인자들 ($P\bar{1}$ 와 $P4/m$)에 대한 $D[\vec{d}^*(m)]$ determinant를 얻기 위한 일반적인 과정을 알아보자. 이 목적을 위해서는

$$\vec{d}^*(m) = M\vec{d} \pmod{\vec{m}} \tag{4.6}$$

에 의하여 $\vec{d}^*(m)$ 의 계산을 하게 하는 행렬 M 과 한 벡터 \vec{m} 을 도입하는 것만이 필요하다.

$$P\bar{1}\text{에 대하여는 } M = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \text{과 } \vec{m} = \begin{pmatrix} 2 \\ 2 \\ 2 \end{pmatrix} \text{이면}$$

식 (4.2)을 얻고

$$P4/m\text{에 대하여는 } M = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \text{과 } m = \begin{pmatrix} 2 \\ 2 \\ 0 \end{pmatrix}$$

이면 식 (4.4)을 얻는다. $\vec{d}^*(m)$ zero 성분은 무시한다고 약속한다)

그 행렬 M 은 구조-반불변적인 행렬이며 그 벡터 \vec{m} 은 구조-반불변적인 modulus라 불린다. 모든 구조 인자에 대하여 이들 두 양은 유도될 수 있다. $P\bar{1}$ 과 $P4/m$ 에서 발견한 것을 일반화함으로써, 모든 구조 인자에 타당한 원점 정의를 위한 다음 법칙을 나

타낼 수 있다.

원점-고정에 사용되는 회절들의 수 n 은 벡터 $\vec{d}^*(m)$ 의 0이 아닌 성분들의 수로 주어지는데 이 수 n 은 식 (4.6)을 계산한 후에 구조-반불변적인 행렬 M 과 구조-반불변적인 modulus \vec{m} 으로부터 얻어질 수 있다. n 개 회절들의 집합 $\vec{d}_1^*, \dots, \vec{d}_n^*$ 은 만일 벡터들 $\vec{d}_1^*(m), \dots, \vec{d}_n^*(m)$ 의 determinants가 ± 1 과 같으면 즉,

$$D[\vec{d}^*(m)] = \pm 1 \tag{4.7}$$

이면 원점-정의 회절들의 타당한 선택이다. (4.6) 식에 필요한 양들은 Karle & Hauptman에 의하여 계산되었으며 4개 논문들에 발표되어있다.¹⁰⁾ 그들은 International Tables for X-ray Crystallography, Vol. IV, pp. 337-358, The Kynoch Press(1984)에 요약되어있다.

비반전성 결정의 일반적인 회절의 위상은 복소수로 나타나므로 비반전성 결정의 원점 지정은 복잡하다. 그러나 많은 경우에 구조 인자의 대칭성 때문에 특별한 회절들의 위상들이 고정된 값으로 제한된다.¹¹⁾ 이 모양의 회절들은 위상 결정에 관련하여 “special 회절들”로 표기된다. 첫 번째로 예를 들면 공간 군 $P222$ 에서 구조인자는 다음같이 표시된다.

$$F(hkl) = A + iB$$

$$\text{여기서, } A = 4 \cos 2\pi hx \cos 2\pi ky \cos 2\pi lz \\ B = -4 \sin 2\pi hx \sin 2\pi ky \sin 2\pi lz$$

여기에서 다음이 나온다. 만일 $h=0$ 또는 $k=0$ 또는 $l=0$ 이면 $B=0$ 이다. 따라서 $hk0, h0l, 0kl$ 유형의 모든 회절들의 구조 인자는 복소수가 아니고 그의 위상은 반전적 구조에서와 같이 0 또는 π 로 제한된다. 고로 그 출발 집합으로서 특별한 회절들을 포함시키는 것이 바람직하다. 왜냐하면 그들은 시도되어야 하는 개수를 현저하게 감소시키기 때문이다.

두 번째로 매우 자주 나오는 공간 군 $P2_12_12_1$ 을 고려해 보자. 여기서는 허용 가능한 원점들이 서로 수직이고 교차하지 않는 3개의 2₁-축들의 중간에 있는 8개 점에 있고 구조 인자는 다음과 같다:

$$A = 4 \cos 2\pi \left(hx - \frac{h-k}{4} \right) \cos 2\pi \left(ky - \frac{k-l}{4} \right) \cos 2\pi \left(lz - \frac{l-h}{4} \right)$$

$$B = -4 \sin 2\pi \left(hx - \frac{h-k}{4} \right) \sin 2\pi \left(ky - \frac{k-l}{4} \right) \sin 2\pi \left(lz - \frac{l-h}{4} \right)$$

원점은 3개의 특별한 회절들 ($0kl$), ($h0l$), ($hk0$)에 속하는 회절들을 사용함으로써 간단히 고정시킬 수 있다. 이들 회절들의 위상은 순환적으로 0 다음의 Miller 지수가 짝수인가 또는 홀수인가에 따라 두 가지 값 $0, \pi$, 또는 $\pm \pi/2$ 로 제한되므로 $P1$ 에서 유도된 규칙들을 적용할 수 있다: 원점은 3개의 1차-독립적인 홀짝 군(eee 는 아님)에 속하는 3개의 특별한 회절들의 면들을 고정함으로써 고정된다.

가장 적합한 원점 회절의 선택은 위상 결정 과정에서 가장 중요한 결정 중의 하나이며 그 구조 결정이 성공되느냐 못되느냐에 큰 영향을 갖고 있는 것이다. 좋은 출발 집합의 선택을 위한 다음의 두 개의 기준이 중요하다:

(1) 그 출발 집합은 (3.14) 식에서 유도되는 부호의 높은 확률[반전적인 경우에 (3.9) 식을 보라]을 확실하게 하기 위하여 가능한 큰 E -값을 갖는 회절점들을 포함하여야 한다. 비반전적인 경우, 큰 E -값들의 합은 (3.14) 식에서 탄젠트 합들에 대해서 크게 기여하므로 그것들은 주로 $\alpha(\vec{d}^*)$ 을 결정할 것이다.

(2) 그 출발 회절들은 가능한 한 많은 Σ_2 -관계에 포함되어야 하며, 그래서 많은 수의 부가적인 위상들이 결정될 수 있다.

좋은 출발 집합을 발견하는 문제는 (1)과 (2) 양쪽이 만족되어야만 된다.

참고문헌

- 1) Karle, J. and Hauptman, H., *Acta Cryst.*, **9**, 635 (1956).
- 2) Wilson, A. J. C., *Nature*, **150**, 151 (1942).
- 3) Luger, P., *Modern X-ray Analysis on Single Crystals*, p. 215, Walter de Gruyter, Berlin, New York (1980).
- 4) Wilson, A. J. C., *Acta Cryst.*, **2**, 318 (1949).
- 5) Woolfson, M. M., *Direct Method in Crystallography*, Oxford University Press (1961).
- 6) Harker, D. and Kasper, J. S., *Acta Cryst.*, **1**, 70 (1948).
- 7) Sayre, D., *Acta Cryst.*, **5**, 60 (1952).
- 8) Cochran, W. and Woolfson, M. M., *Acta Cryst.*, **8**, 1 (1955).
- 9) Hauptman, H. and Karle, J., *Acta Cryst.*, **9**, 635 (1956).
- 10) Hauptman, H. and Karle, J., (a) *ACA Monograph No. 3*, Pittsburgh, Polycrystal Book Service, PA. USA (1953); (b) *Acta Cryst.*, **9**, 45 (1956); (c) *Acta Cryst.*, **12**, 93 (1959); (d) *Acta Cryst.*, **14**, 217 (1961).
- 11) Suh, I. H., *Acta Cryst.*, **A54**, 254 (1998).