Korean J. Crystallography
Vol. 13, No. 1, pp.1~11, 2002

거울상 이성질체와 절대 배열

김인회[a] · 서승욱[a] · 서일환[b]*
[a]건양대학교 화학과, [b]대전시 서구 삼천동 국화Ⓐ 505-1207호

비반전성 (acentric) 공간 군에 속한 화합물에 변칙 산란자 (anomalous scatterer)가 포함되어 있을 때, 변칙 분산 (anomalous dispersion) 효과가 나타나며, 이로 인하여 X-ray 회절 강도들 사이에 Friedel 법칙이 깨지게 된다. 이러한 현상이 이용되면, 화합물 내의 중원자 (heavy atom)의 위치를 찾은 후 나머지 원자의 위치를 찾아 구조를 밝힐 수 있다. 키랄성 (chiral) 화합물의 결정들은 230개의 공간 군들 중에서 65개 거울상 (혹은 광학 활성적인, enantiomorphic) 공간들 중 하나에 속하며, 그것들의 절대 배열은 따로 확인되어야 한다. 다시 말하면, 키랄성 화합물의 결정이 키랄성 결정 격자들의 공간 군들 중에 속한다면, 우리는 화합물의 절대 배열을 확인하여야한다.

(1) 거울상 이성질체들 (enantiomers)

한 분자와 그것의 거울상이 회전이나 병진 (translation)으로 서로 중첩되지 않으면, 두 화합물은 거울상 이성질체들 (enantiomers) 또는 광학 이성질체들 (optical isomers)라고 일컬어진다.[1] 만일 라세믹 (racemic) 혼합물이 아니면, 이것들은 광학 활성을 띄게 되며 키랄성 분자들이라고도 일컬어진다. 예를 들면, 정사면체 구조의 각 꼭지점에 4개의 서로 다른 작용기가 붙어 있는 아미노산은 반사 혹은 반전 대칭성을 가지고 있지 않아서, 서로 중첩되지 않는 두 거울상들로 존재할 수 있다. 왼손을 거울에 비추어서 얻어지는 오른손의 관계와 같은 관계를 이것들은 가지고 있다. 반사 혹은 반전 대칭 작용은 한 화합물을 그것의 거울상으로 변환시킨다.

모든 분자들은 거울상을 가질 수 있으나, 키랄성과 비키랄성 분자들의 차이는 키랄 분자의 쌍만 서로 포개지지 않는다는 것이다. 키랄 환경이 아닌 보통의 조건에서는 거울 상 쌍의 각 이성질체들은 물리적, 화학적 성질이 아주 유사하지만, 생체와 같은 키랄 환경에서는 각각 다르게 반응하여 서로 다른 생리 활성을 나타낸다. 예를 들면, 이들 각 이성질체들 중에서 하나는 질병을 치료하거나 좋은 맛을 낼 수 있지만, 다른 하나는 독성을 띠거나 비위에 거슬리는 맛을 내거나 혹은 불활성일 수 있다. 한편, 비키랄성 화합물인 $NaClO_4$ 용액은 저어주면 자발적으로 순수한 우선성 (right-handed) 구조 (R) 혹은 좌선성 (left-handed) 구조 (L)를 갖고 결정화하기도 한다. 정팔면체 구조를 갖는 *cis*-$[Co(NH_3)_2(H_2O)_2Cl_2]^+$ 착물 이온의 두 구조는 회전시키더라도 겹쳐질 수 없기 때문에 키랄성이다. 사각 평면을 이루는 4개의 리간드에 의해 둘러싸인 중심 원자는 키랄 중심이 될 수 없다. 사각 평면의 중심 원자와 주위 리간드에 의해 형성된 거울상은 회전만 시키면 동일하게 되기 때문이다.

키랄성 화합물인 아미노산에서 R과 S의 배열을 정하는 규칙은 다음과 같다.[2]

(1) 키랄 탄소에 결합된 4개의 원자를 원자 번호가 큰 순서로 우선 순위의 서열을 정한다.

(2) 아미노산에서 원자 번호가 가장 낮은 원자 (수소)가 뒤로 가도록 분자를 놓았을 때, 그 우선 순위가 시계 방향이면 R 배열 즉 우선성 (R)이고, 반시계 방향이면 S 배열 즉 좌선성 (L)이다 (Fig. 1 참조).

따라서 L-구조와 R-구조는 서로 거울상이다. 이 가상 거울 면 방향으로 R-구조를 2중 회전시키면, 이들의 배열에는 변함이 없고 L-구조와 이 R-구조 내의 원자들의 좌표 사이에는 다음과 같은 반전성 관계가 있다:

$$r_j(R) = -r_j(L),\ j = 1,\ 2,\ \ldots,\ n$$

자연에 존재하는 20가지의 아미노산 중에서

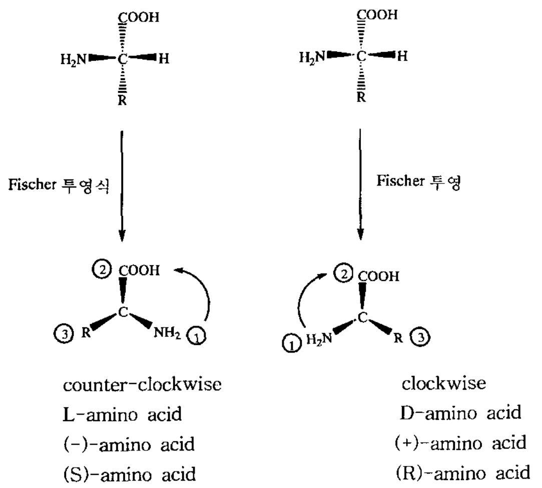

Fig. 1. 아미노산의 L-형과 D-형.

glycine을 제외한 19가지가 바로 비대칭 탄소를 가진 키랄성 분자들이다. 또한 인체에 에너지를 공급해주는 탄수화물도 대부분 여러 개의 비대칭 탄소를 가진 키랄성 분자이다. 따라서 좌선성과 우선성의 차이는 우리 몸의 가장 기본적인 단위에서부터 매우 중요한 역할을 하고 있다고 볼 수 있다.

인체는 본질적으로 *L*-아미노산과 *D*-glucose로 구성되어 있기 때문에 키랄 환경을 제공한다. 어떤 두 분자가 서로 겹칠 수 없는 3차원적 구조에 기인하여 거울상 관계에 있을 때, 이 의약품은 키랄성 의약품으로 분류된다. 현재 전 세계적으로 시판되고 있는 의약품들 중에서 키랄성 화합물이 50% 이상을 차지한다. 그러나 두 거울상 이성질체를 분리하여 광학적으로 순수한 하나의 거울상 이성질체 형태로 판매되는 의약품은 그 중에서도 50% 이하이다. 특히 합성의 방법으로 얻어진 키랄성 의약품은 10% 이하만 광학적으로 순수한 형태로 판매되고 있다. 왜냐하면 이들의 물리 · 화학적 성질이 비슷하여 각각의 이성질체로 분리하기가 어렵기 때문이다.

역사적으로 많은 키랄성 의약품들 중에서 두 거울상 이성질체가 반반씩 혼합된 상태로 판매하였다가 인체에 독성을 유발하여 판매 금지된 의약품들이 있었다. 대표적인 경우로 thalidomide의 (*R*)-이성질체는 진정제 혹은 수면제로 좋은 약리 활성을 나타내지만, (*S*)-이성질체는 임산부가 복용하였을 경우 태아의 기형을 유발시키는 부작용으로 1950년대 말 유럽에서 판매되다가 심각한 비극을 초래한 바 있다. 또한 소염진통제 중에서 benoxaprofen은 (*S*)-이성질체만 약리 활성을 가지고, (*R*)-이성질체는 체내 대사 과정에서 (*S*)-이성질체로 전환되어 나이 많은 환자에게 신진대사 및 배설 속도를 느리게 함으로써 심한 간장 장애를 유발시킨다. 미국에서 이 의약품을 복용한 26명이 사망하는 사고가 발생하여 benoxaprofen을 원료로 하는 의약품이 판매 금지된 일이 있었다. 이들 뿐만 아니라, 의약품의 두 이성질체가 생체 내에서 다른 생리활성을 나타내는 예는 무수히 많다. 예를 들어 *D*-glucose는 단맛을 내지만, *L*-glucose는 단맛이 없다. 우리들에게 마약류의 성분으로 잘 알려져 있는 amphetamin의 경우 (+)-이성질체는 효과적인 중추신경 자극제로 알려져 있는 반면에, (–)-이성질체는 거의 효과가 없는 것으로 알려져 있다. 따라서 오늘날 거울상 이성질체들을 분리하는 기술의 개발은 화학, 농약, 의약 분야에서 크게 주목받고 있으며, 보다 정확하고 간편한 방법으로 이들을 분리하려는 연구가 전 세계적으로 활발하게 진행되고 있다.

(2) 결정의 대칭성

결정 격자에는 10개의 기본 대칭 (1-, 2-, 3-, 4-, 6-중 회전 대칭, $\bar{1}$-, $\bar{2}$, $\bar{3}$-, $\bar{4}$-, $\bar{6}$-중 반사-반전 대칭)이 있으며 이들을 조합함으로서 32개의 점 군 (point group)들이 유도된다. 32개 점 군들은 11개의 반전성 점 군들인 Laue 군들과 21개의 비반전성 점 군들로 분류된다. 21개 비반전성 점 군들은 10개의 극성 및 11개의 비극성 점 군으로 분류되며, 또한 21개 비반전성 점 군들에는 11개의 거울상 점 군들이 있다.[3]

결정 격자에는 전체 병진 벡터를 갖는 14개의 Bravais 격자들이 있고, 외부 대칭적인 점 군들 외에 내부 대칭적인 개별 병진 벡터를 갖는 활강 면 (glide plane)과 나선 축(screw axis)이 있다. 32개 점 군과 14개 Bravais 격자 그리고 5가지 활강 면 및 11가지 나선 축들을 조합하면, 모두 230개의 공간 군(space group)들이 유도된다. 이들은 11개

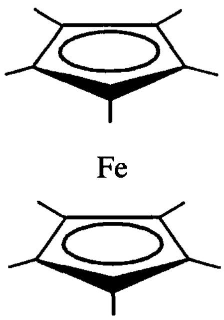

Fig. 2. Ferrocene의 5중 회전 대칭성.

의 Laue 점 군들로부터 유도된 92개의 반전성 공간 군들과, 21개의 비반전성 점 군들로부터 유도되는 138개의 비반전성 공간 군들의 합이다. 또한 138개 비반전성 공간 군들 중에는 10개의 극성 점 군들로부터 유도되는 58개의 극성 공간 군들이 있고, 또한 거울 면이나 대칭 중심을 포함하지 않는 11개의 거울상 점 군들인 1, 2, 222, 4, 422, 6, 622, 3, 32, 23, 432로부터 유도된 65개의 거울상 공간 군들이 있다.

결정 격자에 있는 대칭성이 고립된 분자에 없을 수도 있다. 예를 들면, 결정 격자에는 다만 2-, 3-, 4- 또는 6-중 회전 대칭성만이 있고 5-중 대칭성은 있을 수 없는데 반하여, ferrocene((C_5H_5)$_2$Fe) 분자는 5-중 회전 대칭성을 갖는다(Fig. 2).

(3) 키랄성 분자에 가능한 65개의 공간 군

230개 공간 군들 중에서 165개는 반사(거울 또는 활강 거울) 또는 반전 대칭 원소(대칭 중심 점, 반사 면, 또는 반사-반전 축)를 갖는다. 이러한 대칭 원소는 한 키랄성 분자를 그의 거울상으로 전환한다. 따라서 키랄성 분자들이 반전성 공간 군으로 결정화되었다면, 라세믹 혼합물라 불러지는 두 거울상들이 1:1 혼합물로 존재하여 구조를 정

Table 1. 키랄성 분자에 가능한 65개의 공간 군

Crystal class	공간 군		공간 군		공간 군	
	Symbol	No.	Symbol	No.	Symbol	No.
Triclinic	P_1	1				
Monoclinic	P_2	3	$P2_1$	4	$C2$	5
Orthorhombic	$P222$	16	$P222_1$	17	$P2_12_12$	18
	$P2_12_12_1$	19	$C222_1$	20	$C222$	21
	$F222$	22	$I222$	23	$I2_12_12_1$	24
Tetragonal	$P4$	75	$P4_1$	76	$P4_2$	77
	$P4_3$	78	$I4$	79	$I4_1$	80
	$P422$	89	$P42_12$	90	$P4_122$	91
	$P4_12_12$	92	$P4_222$	93	$P4_22_12$	94
	$P4_322$	95	$P4_32_12$	96	$I422$	97
	$I4_122$	98				
Trigonal	$P3$	143	$P3_1$	144	$P3_2$	145
	$R3$	146	$P312$	149	$P321$	150
	$P3_112$	151	$P3_121$	152	$P3_212$	153
	$P3_221$	154	$R32$	155		
Hexagonal	$P6$	168	$P6_1$	169	$P6_5$	170
	$P6_2$	171	$P6_4$	172	$P6_3$	173
	$P622$	177	$P6_122$	178	$P6_522$	179
	$P6_222$	180	$P6_422$	181	$P6_322$	182
Cubic	$P23$	195	$F23$	196	$I23$	197
	$P2_13$	198	$I2_13$	199	$P432$	207
	$P4_232$	208	$F432$	209	$F4_132$	210
	$I432$	211	$P4_332$	212	$P4_132$	213
	$I4_132$	214				

밀화 때 이들 쌍의 좌표를 반전시켰는지의 여부에 무관하게 구조 인자 값이 동일하여 절대 배열을 알 수 없다.

절대 배열이 확인되려면, 광학 활성을 갖는 키랄성 화합물이 라세믹이 아닌 1개의 거울상으로 구성되어 있어야하며, 그 화합물은 Table 1에서 보인 65개의 거울상 공간 군들 중 하나로 결정화되어야 한다. 그런데 절대 배열을 확인하는 방법은 처음의 원자들의 좌표를 사용하여 계산한 결정학적 자료와 원자들의 좌표들을 $r_j(R) = -r_j(L)$, $j = 1, 2, ..., n$으로 반전시켜 계산한 결정학적 자료를 비교하는 것인데, 만일 키랄성 분자들이 불규칙 산란자가 없이 가벼운 원자들로만 구성되어 있으면 그들의 좌표를 반전시켜도 구조 인자의 위상은 그의 부호만 바뀔 뿐 회절 강도가 동일하여 역시 절대 배열을 판단할 수가 없다.[4]

$$\alpha(hkl) = \arctan\frac{\sum_{j=1}^{n} f_j \sin(hx_j + ky_j + lz_j)}{\sum_{j=1}^{n} f_j \cos(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

따라서 한 분자의 절대 배열을 확인하기 위하여는 그 분자가 불규칙 산란자를 포함하고 비반전성 공간 군에 속하여야 하며, 그 비반전성 공간 군에는 거울 대칭성이 없는 Table 1에 있는 65개 공간 군들 중의 하나이어야 한다. 왜냐하면 반사 작용은 라세믹 짝을 만들기 때문이다. 따라서 한 화합물이 이들 65개의 공간 군들 중의 하나로 구조가 풀렸으면, 최종 정밀화 단계에서 이 화합물의 절대 배열을 확인하기 위하여 모든 원자들의 좌표를 반전시켜 $r_j(R) = -r_j(L)$, $j = 1, 2, ..., n$으로 대입한 후 다시 정밀화하여 좋은 결과를 주는 쪽을 택하여야 한다. 예로서, 공간 군 $C2$를 갖는 $C_{24}H_{23}N_4O_4S^+Cl^- \cdot C_{24}H_{23}N_4O_4SCl$ 화합물의 절대 구조는 합성할 때 출발 물질로 사용되었던 (*S*)-phenylglycinol의 절대 배열 뿐만 아니라, 3715개의 Friedel 쌍들을 이용하여 거울 대칭성에 민감한 매개 변수(Flack[5])를 정밀화하여 결정되었다.[6]

(4) 활강 면(glide plane)과 나선 축(screw axis)[2]

결정학은 각 분자의 대칭성뿐만 아니라 결정 격자의 병진 성분에 의하여 생기는 대칭성도 다룬다. 각 분자에 적용되는 순수 대칭성 원소에 병진을 결합하는 대칭성에는 2가지가 있는데 그들은 활강 면과 나선 축이다(Fig. 3). Fig. 3에는 2-isopropyl-5-methyl-cyclohexanol($C_{10}H_{17}O$) 분자의 활강 면과 21 나선 축이 나타나 있는데, 활강-반사 작용에서 생긴 두 분자의 배열들은 다르지만, 21 나선 축의 작용에 의한 배열은 동일함을 알 수 있다.

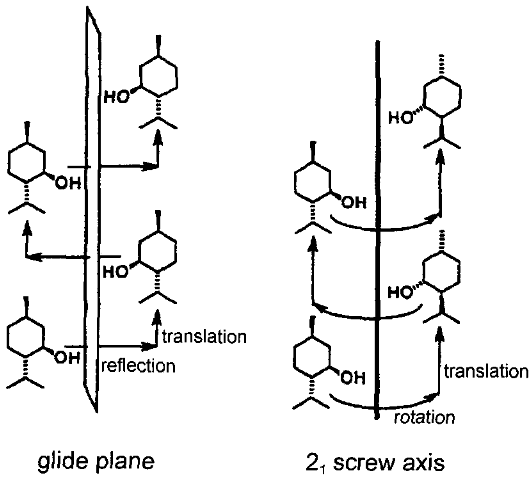

Fig. 3. 2-Isopropyl-5-methyl-cyclohexanol의 활강 면과 21 나선 축.

활강-반사는 물체를 한 면에 반사시킨 후, 그 면에 평행한 한 축을 따라 단위 세포 길이의 1/2만큼 병진하는 것이다. 나선 축은 아래 첨자를 갖는 n_m으로 표시하는데 여기서 n은 그 축의 차수이다. 나선 축에서 $m < n$이며, n은 2, 3, 4, 혹은 6이어야 한다. 따라서 n_m 축은 한 축에 대하여 $(360/n)^o$ 만큼 회전시킨 후, 그 축을 따라 m/n 만큼 병진하는 것이다. 예를 들면, 31 나선 축은 $(360/3)^o$를 회전시킨 후, 그 축을 따라 축 길이의 1/3만큼 병진시키는 것이다. 32 나선 축은 한 축 주위로 $(360/3)^o$ 회전시킨 후 그 축을 따라 2/3를 병진시키는 것이다. 결정의 주기성 때문에 그 축을 따라 단위 세포의 m/n 만큼의 병진은 반대 방향으로 그 축을 따라 $(n - m)/n$ 만큼의 병진에 해당한다. 따라서 3_1과 3_2, 4_1과 4_3, 6_1과 6_5, 그리고 6_2와 6_4 등의 나선 축들은 서로 거울상 관계이다. Fig. 4에는 6개의 7중 축들이 나타나 있다.

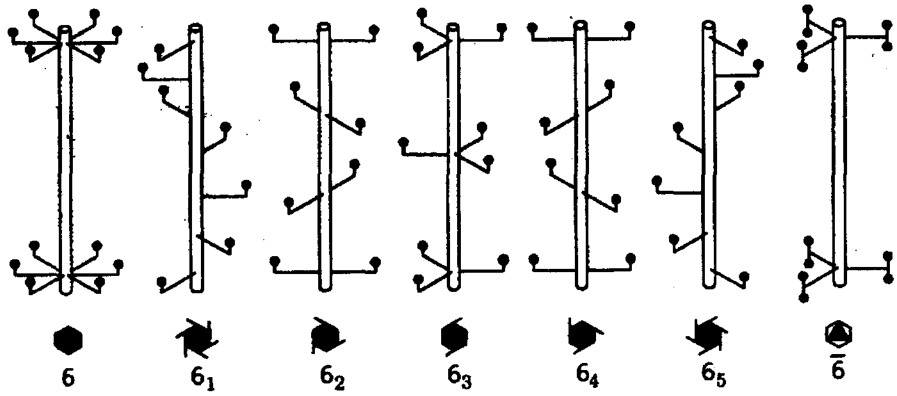

Fig. 4. Types of six-fold axes.

Table 2. 키랄성 공간 군

공간 군		공간 군		공간 군	
$P3_1$	$(P3_2)$	$P3_112$	$(P3_212)$	$P3_121$	$(P3_221)$
$P4_1$	$(P4_3)$	$P4_122$	$(P4_322)$	$P4_12_12$	$(P4_32_12)$
$P6_1$	$(P6_5)$	$P6_2$	$(P6_4)$	$P6_122$	$(P6_522)$
$P6_222$	$(P6_422)$	$P4_132$	$(P4_332)$		

Table 2에는 Table 1에 있는 65개의 공간 군들 중에서 발췌한 22개의 공간 군들(이들은 실제로 11개의 거울상 공간 군들의 쌍이다)로서 괄호가 없는 것과 괄호가 있는 것은 서로 거울상 관계를 가지고 있어 결정 격자에서 서로 거울상을 형성한다. Table 2에 있는 공간 군들인 $P3_1$과 $P3_2$, $P4_1$과 $P4_3$의 두 쌍만의 동등한 위치들, 구조 인자, 반사 조건 그리고 회절 강도 식들이 비교되어 있다. 또한 다른 두 개의 공간 군 쌍인 $P6_1$과 $P6_5$, 그리고 $P6_2$와 $P6_4$에는 동등한 자리들, 구조 인자 그리고 반사 조건만이 주어져 있다.[5]

구조 인자는 $F(hkl) = \sum_{j=1}^{n} f_j \exp 2\pi i\,(hx_j + ky_j + lz_j) = A + iB$이다.

(1-1) 공간 군 No. 144: $P3_1$

1) 동등한 위치들:

(x, y, z), $(-y, x-y, z+1/3)$, $(-x+y, -x, z+2/3)$

2) 구조 인자:

$$A(hkl) = \cos 2\pi(hx + ky + lz) + \cos 2\pi(kx + iy + lz + l/3) + \cos 2\pi(ix + hy + lz - l/3)$$

$$B(hkl) = \sin 2\pi(hx + ky + lz) + \sin 2\pi(kx + iy + lz + l/3) + \sin 2\pi i(ix + hy + lz - l/3)$$

3) 반사 조건: $00l$: $l = 3n$

4) 회절 강도:

$$\begin{aligned}
I(hkl) = A^2 + B^2 &= \{\cos 2\pi(hx + ky + lz) \\
&+ \cos 2\pi(kx + iy + lz + l/3) \\
&+ \cos 2\pi(ix + hy + lz - l/3)\}^2 \\
&+ \{\sin 2\pi(hx + ky + lz) \\
&+ \sin 2\pi(kx + iy + lz + l/3) \\
&+ \sin 2\pi i(ix + hy + lz - l/3)\}^2 \\
&= 3 + 2\cos 2\pi(hx + ky + lz) \\
&\quad \cos 2\pi(kx + iy + lz + l/3) \\
&+ 2\cos 2\pi(hx + ky + lz) \\
&\quad \cos 2\pi(ix + hy + lz - l/3) \\
&+ 2\cos 2\pi(kx + iy + lz + l/3) \\
&\quad \cos 2\pi(ix + hy + lz - l/3) \\
&+ 2\sin 2\pi(hx + ky + lz)\sin 2\pi(ix + hy + lz - l/3) \\
&+ 2\sin 2\pi(hx + ky + lz)\sin 2\pi(kx + iy + lz + l/3) \\
&+ 2\sin 2\pi(kx + iy + lz + l/3) \\
&\quad \sin 2\pi(ix + hy + lz - l/3) \\
&= 3 + 2\cos 2\pi(hx + ky + lz)[\cos 2\pi(kx + iy + lz) \\
&\quad \cos 2\pi l/3 - \sin 2\pi(kx + iy + lz)\sin 2\pi l/3] \\
&+ 2\cos 2\pi(hx + ky + lz)[\cos 2\pi(ix + hy + lz) \\
&\quad \cos 2\pi l/3 + \sin 2\pi(ix + hy + lz)\sin 2\pi l/3] \\
&+ 2[\cos 2\pi(kx + iy + lz)\cos 2\pi l/3 \\
&- \sin 2\pi(kx + iy + lz)\sin 2\pi l/3] \\
&\times [\cos 2\pi(ix + hy + lz)\cos 2\pi l/3
\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
&+ \sin2\pi(ix + hy + lz)\sin2\pi l/3] \\
&+ 2\sin2\pi(hx + ky + lz)[\sin2\pi(ix + hy + lz) \\
&\quad \cos2\pi l/3 - \cos2\pi(ix + hy + lz)\sin2\pi l/3] \\
&+ 2\sin2\pi(hx + ky + lz)[\sin2\pi(kx + iy + lz) \\
&\quad \cos2\pi l/3 + \cos2\pi(kx + iy + lz)\sin2\pi l/3] \\
&+ 2[\sin2\pi(kx + iy + lz)\cos2\pi l/3 \\
&+ \cos2\pi(kx + iy + lz)\sin2\pi l/3] \\
&\times[\sin2\pi(ix + hy + lz)\cos2\pi l/3 \\
&- \cos2\pi(ix + hy + lz)\sin2\pi l/3]
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
I(hk0) = 3 &+ 2\cos2\pi(hx + ky + lz)\cos2\pi(kx + iy + lz) \\
&+ 2\cos2\pi(hx + ky + lz)\cos2\pi(ix + hy + lz) \\
&+ 2\cos2\pi(kx + iy + lz)\cos2\pi(ix + hy + lz) \\
&+ 2\sin2\pi(hx + ky + lz)\sin2\pi(kx + iy + lz) \\
&+ 2\sin2\pi(hx + ky + lz)\sin2\pi(ix + hy + lz) \\
&+ 2\sin2\pi(kx + iy + lz)\sin2\pi(ix + hy + lz)
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
I(hk1) = 3 &+ 2\cos2\pi(hx + ky + lz) \\
&\quad [\cos2\pi(kx + iy + lz)(-1/2) \\
&- \sin2\pi(kx + iy + lz)(\sqrt{3}/2)] \\
&+ 2\cos2\pi(hx + ky + lz) \\
&\quad [\cos2\pi(ix + hy + lz)(-1/2) \\
&+ \sin2\pi(ix + hy + lz)(\sqrt{3}/2)] \\
&+ 2[\cos2\pi(kx + iy + lz)(-1/2) \\
&- \sin2\pi(ix + hy + lz)(\sqrt{3}/2)] \\
&\times[\cos2\pi(ix + hy + lz)(-1/2) \\
&+ \sin2\pi(ix + hy + lz)(\sqrt{3}/2)] \\
&+ 2\sin2\pi(hx + ky + lz)[\sin2\pi(ix + hy + lz) \\
&\quad (-1/2) - \cos2\pi(ix + hy + lz)(\sqrt{3}/2)] \\
&+ 2\sin2\pi(hx + ky + lz)[\sin2\pi(kx + iy + lz) \\
&\quad (-1/2) + \cos2\pi(kx + iy + lz)(\sqrt{3}/2)] \\
&+ 2[\sin2\pi(kx + iy + lz)(-1/2) \\
&+ \cos2\pi(kx + iy + lz)(\sqrt{3}/2)] \\
&\times[\sin2\pi(ix + hy + lz)(-1/2) \\
&- \cos2\pi(ix + hy + lz)(\sqrt{3}/2)] \\
&= 3 - \cos2\pi(hx + ky + lz)[\cos2\pi(kx + iy + lz) \\
&+ \sqrt{3}\sin2\pi(kx + iy + lz)] + \cos2\pi(hx + ky + lz) \\
&\quad [-\cos2\pi(\mathrm{ix+hy+lz}) + \sqrt{3}\sin2\pi(ix + hy + lz)] \\
&- [\cos2\pi(kx + iy + lz) + \sqrt{3}\sin2\pi(ix + hy + lz)] \\
&\times[(-1/2)\cos2\pi(ix + hy + lz) \\
&+ (\sqrt{3}/2)\sin2\pi(ix + hy + lz)] \\
&- \sin2\pi(hx + ky + lz)[\sin2\pi(ix + hy + lz) \\
&+ \sqrt{3}\cos2\pi(ix + hy + lz)] \\
&+ \sin2\pi(hx + ky + lz)[-\sin2\pi(kx + iy + lz) \\
&+ \sqrt{3}\cos2\pi(kx + iy + lz)] \\
&- [(-1/2)\sin2\pi(kx + iy + lz) \\
&+ (\sqrt{3}/2)\cos2\pi(kx + iy + lz)] \\
&\times[\sin2\pi(ix + hy + lz) + \sqrt{3}\cos2\pi(ix + hy + lz)]
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
I(hk2) = 3 &+ 2\cos2\pi(hx + ky + lz) \\
&\quad [\cos2\pi(kx + iy + lz)(-1/2) \\
&- \sin2\pi(kx + iy + lz)(-\sqrt{3}/2)] \\
&+ 2\cos2\pi(hx + ky + lz)[\cos2\pi(ix + hy + lz) \\
&\quad (-1/2) + \sin2\pi(ix + hy + lz)(-\sqrt{3}/2)] \\
&+ 2[\cos2\pi(kx + iy + lz)(-1/2) \\
&- \sin2\pi(ix + hy + lz)(-\sqrt{3}/2)] \\
&\times[\cos2\pi(ix + hy + lz)(-1/2) \\
&+ \sin2\pi(ix + hy + lz)(-\sqrt{3}/2)] \\
&+ 2\sin2\pi(hx + ky + lz)[\sin2\pi(ix + hy + lz) \\
&\quad (-1/2) - \cos2\pi(ix + hy + lz)(-\sqrt{3}/2)] \\
&+ 2\sin2\pi(hx + ky + lz)[\sin2\pi(kx + iy + lz) \\
&\quad (-1/2) + \cos2\pi(kx + iy + lz)(-\sqrt{3}/2)] \\
&+ 2[\sin2\pi(kx + iy + lz)(-1/2) \\
&+ \cos2\pi(kx + iy + lz)(-\sqrt{3}/2)] \\
&\times[\sin2\pi(ix + hy + lz)(-1/2) \\
&- \cos2\pi(ix + hy + lz)(-\sqrt{3}/2)] \\
&= 3 - \cos2\pi(hx + ky + lz)[\cos2\pi(kx + iy + lz) \\
&- \sqrt{3}\sin2\pi(kx + iy + lz)] - \cos2\pi(hx + ky + lz) \\
&\quad [\cos2\pi(ix + hy + lz) + \sqrt{3}\sin2\pi(ix + hy + lz)] \\
&+ [\cos2\pi(kx + iy + lz) - \sqrt{3}\sin2\pi(ix + hy + lz)] \\
&\times[(1/2)\cos2\pi(ix + hy + lz) \\
&+ (\sqrt{3}/2)\sin2\pi(ix + hy + lz)] \\
&- \sin2\pi(hx + ky + lz)[\sin2\pi(ix + hy + lz) \\
&- \sqrt{3}\cos2\pi(ix + hy + lz)] - \sin2\pi(hx + ky + lz) \\
&[\sin2\pi(kx + iy + lz) + \sqrt{3}\cos2\pi(kx + iy + lz)] \\
&+ [\sin2\pi(kx + iy + lz) + \sqrt{3}\cos2\pi(kx + iy + lz)] \\
&\times[(1/2)\sin2\pi(ix + hy + lz) \\
&- (\sqrt{3}/2)\cos2\pi(ix + hy + lz)]
\end{aligned}
$$

$\therefore I(hk3) = I(hk0)$

(1-2) 공간 군 No 145: $P3_2$

1) 동등한 위치들:

$(x,\ y,\ z),\ (-y,\ x-y,\ z+2/3),\ (-x+y,\ -x,\ z+1/3)$

2) 구조 인자:

$$\begin{aligned}A(hkl) &= \cos2\pi(hx+ky+lz) + \cos2\pi(kx+iy+lz\\&\quad - l/3) + \cos2\pi(ix+hy+lz+l/3)\\ B(hkl) &= \sin2\pi(hx+ky+lz) + \sin2\pi(kx+iy+lz\\&\quad - l/3) + \sin2\pi i(ix+hy+lz+l/3)\end{aligned}$$

3) 반사 조건: 00l: $l = 3n$

4) 회절 강도:

$$\begin{aligned}I(hkl) &= A^2 + B^2 = \{\cos2\pi(hx+ky+lz)\\
&\quad + \cos2\pi(kx+iy+lz-l/3)\\
&\quad + \cos2\pi(ix+hy+lz+l/3)\}^2\\
&\quad + \{\sin2\pi(hx+ky+lz)\\
&\quad + \sin2\pi(kx+iy+lz-l/3)\\
&\quad + \sin2\pi i(ix+hy+lz+l/3)\}^2\\
&= 3 + 2\cos2\pi(hx+ky+lz)\\
&\qquad \cos2\pi(kx+iy+lz-l/3)\\
&\quad + 2\cos2\pi(hx+ky+lz)\\
&\qquad \cos2\pi(ix+hy+lz+l/3)\\
&\quad + 2\cos2\pi(kx+iy+lz-l/3)\\
&\qquad \cos2\pi(ix+hy+lz+l/3)\\
&\quad + 2\sin2\pi(hx+ky+lz)\sin2\pi(ix+hy+lz+l/3)\\
&\quad + 2\sin2\pi(hx+ky+lz)\sin2\pi(kx+iy+lz-l/3)\\
&= 3 + 2\cos2\pi(hx+ky+lz)[\cos2\pi(kx+iy+lz)\\
&\qquad \cos2\pi l/3 + \sin2\pi(kx+iy+lz)\sin2\pi l/3]\\
&\quad + 2\cos2\pi(hx+ky+lz)[\cos2\pi(ix+hy+lz)\\
&\qquad \cos2\pi l/3 - \sin2\pi(ix+hy+lz)\sin2\pi l/3]\\
&\quad + 2[\cos2\pi(kx+iy+lz)\cos2\pi l/3\\
&\quad + \sin2\pi(kx+iy+lz)\sin2\pi l/3]\\
&\quad \times[\cos2\pi(ix+hy+lz)\cos2\pi l/3\\
&\quad - \sin2\pi(ix+hy+lz)\sin2\pi l/3]\\
&\quad + 2\sin2\pi(hx+ky+lz)[\sin2\pi(ix+hy+lz)\\
&\qquad \cos2\pi l/3 + \cos2\pi(ix+hy+lz)\sin2\pi l/3]\\
&\quad + 2\sin2\pi(hx+ky+lz)[\sin2\pi(kx+iy+lz)\\
&\qquad \cos2\pi l/3 - \cos2\pi(kx+iy+lz)\sin2\pi l/3]\\
&\quad + 2[\sin2\pi(kx+iy+lz)\cos2\pi l/3\\
&\quad - \cos2\pi(kx+iy+lz)\sin2\pi l/3]\\
&\quad \times[\sin2\pi(ix+hy+lz)\cos2\pi l/3\\
&\quad + \cos2\pi(ix+hy+lz)\sin2\pi l/3]\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}I(hk0) &= 3 + 2\cos2\pi(hx+ky+lz)\cos2\pi(kx+iy+lz)\\
&\quad + 2\cos2\pi(hx+ky+lz)\cos2\pi(ix+hy+lz)\\
&\quad + 2\cos2\pi(kx+iy+lz)\cos2\pi(ix+hy+lz)\\
&\quad + 2\sin2\pi(hx+ky+lz)\sin2\pi(ix+hy+lz)\\
&\quad + 2\sin2\pi(hx+ky+lz)\sin2\pi(kx+iy+lz)\\
&\quad + 2\sin2\pi(kx+iy+lz)\sin2\pi(ix+hy+lz)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}I(hk1) &= 3 + 2\cos2\pi(hx+ky+lz)\\
&\qquad [\cos2\pi(kx+iy+lz)(-1/2)\\
&\quad + \sin2\pi(kx+iy+lz)(\sqrt{3}/2)]\\
&\quad + 2\cos2\pi(hx+ky+lz)\\
&\qquad [\cos2\pi(ix+hy+lz)(-1/2)\\
&\quad - \sin2\pi(ix+hy+lz)(\sqrt{3}/2)]\\
&\quad + 2[\cos2\pi(kx+iy+lz)(-1/2)\\
&\quad + \sin2\pi(ix+hy+lz)(\sqrt{3}/2)]\\
&\quad \times[\cos2\pi(ix+hy+lz)(-1/2)\\
&\quad - \sin2\pi(ix+hy+lz)(\sqrt{3}/2)]\\
&\quad + 2\sin2\pi(hx+ky+lz)[\sin2\pi(ix+hy+lz)\\
&\qquad (-1/2) + \cos2\pi(ix+hy+lz)(\sqrt{3}/2)]\\
&\quad + 2\sin2\pi(hx+ky+lz)[\sin2\pi(kx+iy+lz)\\
&\qquad (-1/2) - \cos2\pi(kx+iy+lz)(\sqrt{3}/2)]\\
&\quad + 2[\sin2\pi(kx+iy+lz)(-1/2)\\
&\quad - \cos2\pi(kx+iy+lz)(\sqrt{3}/2)]\\
&\quad \times[\sin2\pi(ix+hy+lz)(-1/2)\\
&\quad + \cos2\pi(ix+hy+lz)(\sqrt{3}/2)]\\
&= 3 + \cos2\pi(hx+ky+lz)[-\cos2\pi(kx+iy+lz)\\
&\quad + \sqrt{3}\sin2\pi(kx+iy+lz)] - \cos2\pi(hx+ky+lz)\\
&\qquad [\cos2\pi(ix+hy+lz) + \sqrt{3}\sin2\pi(ix+hy+lz)]\\
&\quad - [-\cos2\pi(kx+iy+lz) + \sqrt{3}\sin2\pi(ix+hy+lz)]\\
&\quad \times[(1/2)\cos2\pi(ix+hy+lz)\\
&\quad + (\sqrt{3}/2)\sin2\pi(ix+hy+lz)]\\
&\quad + \sin2\pi(hx+ky+lz)[-\sin2\pi(ix+hy+lz)\\
&\quad + \sqrt{3}\cos2\pi(ix+hy+lz)]\\
&\quad - \sin2\pi(hx+ky+lz)[\sin2\pi(kx+iy+lz)\\
&\quad + \sqrt{3}\cos2\pi(kx+iy+lz)]\\
&\quad - [\sin2\pi(kx+iy+lz) + (\sqrt{3}/2)\cos2\pi(kx+iy+lz)]\\
&\quad \times[(-\sin2\pi(ix+hy+lz) + \sqrt{3}\cos2\pi(ix+hy+lz)]\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}I(hk2) &= 3 + 2\cos2\pi(hx+ky+lz)\\
&\qquad [\cos2\pi(kx+iy+lz)(-1/2)\\
&\quad + \sin2\pi(kx+iy+lz)(-\sqrt{3}/2)]\\
&\quad + 2\cos2\pi(hx+ky+lz)[\cos2\pi(ix+hy+lz)\\
&\qquad (-1/2) - \sin2\pi(ix+hy+lz)(-\sqrt{3}/2)]\\
&\quad + 2[\cos2\pi(kx+iy+lz)(-1/2)\end{aligned}$$

$$+ \sin 2\pi(ix + hy + lz)(-\sqrt{3}/2)]$$
$$\times [\cos 2\pi(ix + hy + lz)(-1/2)$$
$$- \sin 2\pi(ix + hy + lz)(-\sqrt{3}/2)]$$
$$+ 2\sin 2\pi(hx + ky + lz)[\sin 2\pi(ix + hy + lz)$$
$$(-1/2) + \cos 2\pi(ix + hy + lz)(-\sqrt{3}/2)]$$
$$+ 2\sin 2\pi(hx + ky + lz)[\sin 2\pi(kx + iy + lz)$$
$$(-1/2) - \cos 2\pi(kx + iy + lz)(-\sqrt{3}/2)]$$
$$+ 2[\sin 2\pi(kx + iy + lz)(-1/2)$$
$$- \cos 2\pi(kx + iy + lz)(-\sqrt{3}/2)]$$
$$\times [\sin 2\pi(ix + hy + lz)(-1/2)$$
$$+ \cos 2\pi(ix + hy + lz)(-\sqrt{3}/2)]$$
$$= 3 - \cos 2\pi(hx + ky + lz)[\cos 2\pi(kx + iy + lz)$$
$$+ \sqrt{3}\sin 2\pi(kx + iy + lz)] - \cos 2\pi(hx + ky + lz)$$
$$[\cos 2\pi(ix + hy + lz) - \sqrt{3}\sin 2\pi(ix + hy + lz)]$$
$$+ [\cos 2\pi(kx + iy + lz) + \sqrt{3}\sin 2\pi(ix + hy + lz)]$$
$$\times [(1/2)\cos 2\pi(ix + hy + lz)$$
$$- (\sqrt{3}/2)\sin 2\pi(ix + hy + lz)]$$
$$- \sin 2\pi(hx + ky + lz)[\sin 2\pi(ix + hy + lz)$$
$$+ \sqrt{3}\cos 2\pi(ix + hy + lz)] - \sin 2\pi(hx + ky + lz)$$
$$[\sin 2\pi(kx + iy + lz) - \sqrt{3}\cos 2\pi(kx + iy + lz)]$$
$$+ [\sin 2\pi(kx + iy + lz) - \sqrt{3}\cos 2\pi(kx + iy + lz)]$$
$$\times [(1/2)\sin 2\pi(ix + hy + lz)$$
$$+ (\sqrt{3}/2)\cos 2\pi(ix + hy + lz)]$$

$\therefore I(hk3) = I(hk0)$

공간 군 $P3_1$과 $P3_2$에서 다음이 성립한다.

$I_{P3_1}(hk0) = I_{P3_1}(hk3) = I_{P3_2}(hk0) = I_{P3_2}(hk3)$
$I_{P3_1}(hk1) \neq I_{P3_2}(hk1)$
$I_{P3_1}(hk2) \neq I_{P3_2}(hk2)$

따라서 두 공간 군들 $P3_1$과 $P3_2$는 반사 조건으로서는 구별할 수 없으나 회절 강도 자료를 비교하면 구별된다.

(2-1) 공간 군 No. 76: $P4_1$

1) 동등한 위치들:

(x, y, z), $(-y, x, z + 1/4)$, $(-x, -y, z + 1/2)$, $(y, -x, z + 3/4)$

2) 구조 인자:

$$A(hkl) = 2[\cos 2\pi(hx + ky - l/4)\cos 2\pi(lz + l/4)$$
$$+ \cos 2\pi(hy - kx - l/4)\cos 2\pi lz]$$

$$B(hkl) = 2[\cos 2\pi(hx + ky - l/4)\sin 2\pi(lz + l/4)$$
$$+ \cos 2\pi(hy - kx - l/4)\sin 2\pi lz]$$

3) 반사 조건: $l = 4n$

4) 회절 강도:

$$I(hkl) = A^2 + B^2$$
$$= [\cos 2\pi(hx + ky - l/4)\cos 2\pi(lz + l/4)$$
$$+ \cos 2\pi(hy - kx - l/4)\cos 2\pi lz]^2$$
$$+ [\cos 2\pi(hx + ky - l/4)\sin 2\pi(lz + l/4)$$
$$+ \cos 2\pi(hy - kx - l/4)\sin 2\pi lz]^2$$
$$= [\cos 2\pi(hx + ky - l/4)]^2[\cos 2\pi(lz + l/4)]^2$$
$$+ [\cos 2\pi(hy - kx - l/4)]^2[\cos 2\pi lz]^2$$
$$+ 2[\cos 2\pi(hx + ky - l/4)]\ [\cos 2\pi(lz + l/4)]$$
$$[\cos 2\pi(hy - kx - l/4)][\cos 2\pi lz]$$
$$+ [\cos 2\pi(hx + ky - l/4)]^2[\sin 2\pi(lz + l/4)]^2$$
$$+ [\cos 2\pi(hy - kx - l/4)]^2[\sin 2\pi lz]^2$$
$$+ 2[\cos 2\pi(hx + ky - l/4)][\sin 2\pi(lz + l/4)]$$
$$[\cos 2\pi(hy - kx - l/4)][\sin 2\pi lz]$$
$$= 2[\cos 2\pi(hx + ky - l/4)]^2$$
$$+ 2[\cos 2\pi(hy - kx - l/4)]^2$$
$$+ 2[\cos 2\pi(hx + ky - l/4)][\cos 2\pi(lz + l/4)]$$
$$[\cos 2\pi(hy - kx - l/4)][\cos 2\pi lz]$$
$$+ 2[\cos 2\pi(hx + ky - l/4)][\sin 2\pi(lz + l/4)]$$
$$[\cos 2\pi(hy - kx - l/4)][\sin 2\pi lz]$$

$$I(hkl) = 2[\cos 2\pi(hx + ky)\cos 2\pi(l/4)$$
$$+ \sin 2\pi(hx + ky)\sin 2\pi(l/4)]^2$$
$$+ 2[\cos 2\pi(hy - kx)\cos 2\pi(l/4)$$
$$+ \sin 2\pi(hy - kx)\sin 2\pi(l/4)]^2$$
$$+ 2[\cos 2\pi(hx + ky)\cos 2\pi(l/4)$$
$$+ \sin 2\pi(hx + ky)\sin 2\pi(l/4)]$$
$$\times [\cos 2\pi(lz)\cos 2\pi(l/4) - \sin 2\pi(lz)\sin 2\pi(l/4)]$$
$$\times [\cos 2\pi(hy - kx)\cos 2\pi(l/4)$$
$$+ \sin 2\pi(hy - kx)\sin 2\pi(l/4)][\cos 2\pi lz]$$
$$+ 2[\cos 2\pi(hx + ky)\cos 2\pi(l/4)$$
$$+ \sin 2\pi(hx + ky)\sin 2\pi(l/4)]$$
$$\times [\sin 2\pi(lz)\cos 2\pi(l/4) + \cos 2\pi(lz)\sin 2\pi(l/4)]$$
$$\times [\cos 2\pi(hy - kx)\cos 2\pi(l/4)$$
$$+ \sin 2\pi(hy - kx)\sin 2\pi(l/4)][\sin 2\pi lz]$$

$$I(hk0) = 2[\cos 2\pi(hx + ky)]^2 + 2[\cos 2\pi(hy - kx)]^2$$
$$+ 2[\cos 2\pi(hx + ky)\cos 2\pi(lz)\cos 2\pi(hy - kx)]$$

$$[\cos 2\pi lz] + 2[\cos 2\pi(hx+ky)\sin 2\pi(lz)\cos 2\pi(hy-kx)] [\sin 2\pi lz]$$

$$I(hk1) = 2[\sin 2\pi(hx+ky)]^2 + 2[\sin 2\pi(hy-kx)]^2 - 2[\sin 2\pi(hx+ky)][\sin 2\pi(lz)][\sin 2\pi(hy-kx)] [\cos 2\pi lz] + 2[\sin 2\pi(hx+ky)][\cos 2\pi(lz)] [\sin 2\pi(hy-kx)][\sin 2\pi lz]$$

$$I(hk2) = 2[\cos 2\pi(hx+ky)]^2 + 2[\cos 2\pi(hy-kx)]^2 - 2[\cos 2\pi(hx+ky)][\cos 2\pi(lz)] [\cos 2\pi(hy-kx)][\cos 2\pi lz] - 2[\cos 2\pi(hx+ky)][\sin 2\pi(lz)] [\cos 2\pi(hy-kx)]\ [\sin 2\pi lz]$$

$$I(hk3) = -2[\sin 2\pi(hx+ky)]^2 - 2[\sin 2\pi(hy-kx)]^2 + 2[\sin 2\pi(hx+ky)][\sin 2\pi(lz)] [\sin 2\pi(hy-kx)][\cos 2\pi lz] - 2[\sin 2\pi(hx+ky)][\cos 2\pi(lz)] [\sin 2\pi(hy-kx)][\sin 2\pi lz]$$

$\therefore I(hk4) = I(hk0)$

(2-2) 공간 군 No. 78: $P4_3$

1) 동등한 위치들:

(x, y, z), $(y, -x, z+1/4)$, $(-x, -y, z+1/2)$, $(-y, x, z+3/4)$

2) 구조 인자:

$$A = 2[\cos 2\pi(hx+ky-l/4)\cos 2\pi(lz+l/4) + \cos 2\pi(hy-kx+l/4)\cos 2\pi lz]$$

$$B = 2[\cos 2\pi(hx+ky-l/4)\sin 2\pi(lz+l/4) + \cos 2\pi(hy-kx+l/4)\sin 2\pi lz]$$

3) 반사 조건: $l = 4n$

4) 회절 강도:

$$\begin{aligned} I(hkl) &= A^2 + B^2 \\ &= [\cos 2\pi(hx+ky-l/4)\cos 2\pi(lz+l/4) + \cos 2\pi(hy-kx+l/4)\cos 2\pi lz]^2 \\ &\quad + [\cos 2\pi(hx+ky-l/4)\sin 2\pi(lz+l/4) + \cos 2\pi(hy-kx+l/4)\sin 2\pi lz]^2 \\ &= [\cos 2\pi(hx+ky-l/4)]^2[\cos 2\pi(lz+l/4)]^2 + [\cos 2\pi(hy-kx+l/4)]^2[\cos 2\pi lz]^2 \\ &\quad + 2[\cos 2\pi(hx+ky-l/4)]\ [\cos 2\pi(lz+l/4)] [\cos 2\pi(hy-kx+l/4)][\cos 2\pi lz] \\ &\quad + [\cos 2\pi(hx+ky-l/4)]^2[\sin 2\pi(lz+l/4)]^2 + [\cos 2\pi(hy-kx+l/4)]^2[\sin 2\pi lz]^2 \\ &\quad + 2[\cos 2\pi(hx+ky-l/4)][\sin 2\pi(lz+l/4)] [\cos 2\pi(hy-kx+l/4)][\sin 2\pi lz] \\ &= 2[\cos 2\pi(hx+ky-l/4)]^2 + 2[\cos 2\pi(hy-kx+l/4)]^2 \\ &\quad + 2[\cos 2\pi(hx+ky-l/4)][\cos 2\pi(lz+l/4)] [\cos 2\pi(hy-kx+l/4)][\cos 2\pi lz] \\ &\quad + 2[\cos 2\pi(hx+ky-l/4)][\sin 2\pi(lz+l/4)] [\cos 2\pi(hy-kx+l/4)][\sin 2\pi lz] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} I(hkl) &= 2[\cos 2\pi(hx+ky)\cos 2\pi(l/4) + \sin 2\pi(hx+ky)\sin 2\pi(l/4)]^2 \\ &\quad + 2[\cos 2\pi(hy-kx)\cos 2\pi(l/4) - \sin 2\pi(hy-kx)\sin 2\pi(l/4)]^2 \\ &\quad + 2[\cos 2\pi(hx+ky)\cos 2\pi(l/4) + \sin 2\pi(hx+ky)\sin 2\pi(l/4)] \\ &\quad \times [\cos 2\pi(lz)\cos 2\pi(l/4) - \sin 2\pi(lz)\sin 2\pi(l/4)] \\ &\quad \times [\cos 2\pi(hy-kx)\cos 2\pi(l/4) - \sin 2\pi(hy-kx)\sin 2\pi(l/4)][\cos 2\pi lz] \\ &\quad + 2[\cos 2\pi(hx+ky)\cos 2\pi(l/4) + \sin 2\pi(hx+ky)\sin 2\pi(l/4)] \\ &\quad \times [\sin 2\pi(lz)\cos 2\pi(l/4) + \cos 2\pi(lz)\sin 2\pi(l/4)] \\ &\quad \times [\cos 2\pi(hy-kx)\cos 2\pi(l/4) - \sin 2\pi(hy-kx)\sin 2\pi(l/4)][\sin 2\pi lz] \end{aligned}$$

$$I(hk0) = 2[\cos 2\pi(hx+ky)]^2 + 2[\cos 2\pi(hy-kx)]^2 + 2[\cos 2\pi(hx+ky)\cos 2\pi(lz)\cos 2\pi(hy-kx)] [\cos 2\pi lz] + 2[\cos 2\pi(hx+ky)\sin 2\pi(lz)\cos 2\pi(hy-kx)] [\sin 2\pi lz]$$

$$I(hk1) = 2[\sin 2\pi(hx+ky)]^2 - 2[\sin 2\pi(hy-kx)]^2 + 2[\sin 2\pi(hx+ky)][\sin 2\pi(lz)][\sin 2\pi(hy-kx)] [\cos 2\pi lz] - 2[\sin 2\pi(hx+ky)][\cos 2\pi(lz)] [\sin 2\pi(hy-kx)][\sin 2\pi lz]$$

$$I(hk2) = 2[\cos 2\pi(hx+ky)]^2 + 2[\cos 2\pi(hy-kx)]^2 - 2[\cos 2\pi(hx+ky)][\cos 2\pi(lz)] [\cos 2\pi(hy-kx)][\cos 2\pi lz] - 2[\cos 2\pi(hx+ky)][\sin 2\pi(lz)]$$

$$[\cos 2\pi(hy-kx)]\ [\sin 2\pi lz]$$

$$I(hk3) = -2[\sin 2\pi(hx+ky)]^2 + 2[\sin 2\pi(hy-kx)]^2 - 2[\sin 2\pi(hx+ky)][\sin 2\pi(lz)][\sin 2\pi(hy-kx)][\cos 2\pi lz] + 2[\sin 2\pi(hx+ky)][\cos 2\pi(lz)][\sin 2\pi(hy-kx)][\sin 2\pi lz]$$

$$\therefore I(hk4) = I(hk0)$$

공간 군s $P4_1$과 $P4_3$에서 다음이 成立한다.

$$I_{P4_1}(hk0) = I_{P4_1}(hk4) = I_{P4_3}(hk0) = I_{P4_3}(hk4)$$
$$I_{P4_1}(hk1) \neq I_{P4_3}(hk1)$$
$$I_{P4_1}(hk2) = I_{P4_3}(hk2)$$
$$I_{P4_1}(hk3) \neq I_{P4_3}(hk3)$$

따라서 상술한 두 쌍의 공간 군들 $P3_1$과 $P3_2$, 그리고 $P4_1$과 $P4_3$는 반사 조건으로서는 구별할 수 없으나, 회절 강도 자료를 비교하면 구별된다. 이들 2쌍의 공간 군들간에 존재하는 특성을 미루어 보아 다음에 보인 $P6_1$과 $P6_5$, 그리고 $P6_2$와 $P6_4$ 사이에도 회절 강도 자료의 차이가 있을 것임을 확신할 수 있다. 따라서 나중의 두 쌍의 공간 군들 $P6_1$과 $P6_5$, 그리고 $P6_2$와 $P6_4$에 대하여는 각각의 동등한 자리들, 구조 인자, 및 반사 조건만을 기록한다.

(3-1) 공간 군 No. 169: $P6_1$

1) 동등한 위치들:

(x, y, z), $(-y, x-y, z+1/3)$, $(-x+y, -x, z+2/3)$, $(-x, -y, z+1/2)$, $(y, -x+y, z+5/6)$, $(x-y, x, z+1/6)$

2) 구조 인자:

$$A = 2\{\cos 2\pi(hx+ky+l/4)\cos 2\pi(lz-l/4) + \cos 2\pi(kx+iy+l/4)\cos 2\pi(lz+l/12) + \cos 2\pi(ix+hy-l/4)\cos 2\pi(lz-l/12)\}$$
$$B = 2\{\cos 2\pi(hx+ky+l/4)\sin 2\pi(lz-l/4) + \cos 2\pi(kx+iy+l/4)\sin 2\pi(lz+l/12) + \cos 2\pi(ix+hy-l/4)\sin 2\pi(lz-l/12)\}$$

3) 반사 조건: $00l$: $l = 6n$

(3-2) 공간 군 No. 170: $P6_5$

1) 동등한 위치들:

(x, y, z), $(-y, x-y, z+2/3)$, $(-x+y, -x, z+1/3)$, $(-x, -y, z+1/2)$, $(y, -x+y, z+1/6)$, $(x-y, x, z+5/6)$

2) 구조 인자:

$$A = 2\{\cos 2\pi(hx+ky-l/4)\cos 2\pi(lz-l/4) + \cos 2\pi(kx+iy-l/4)\cos 2\pi(lz-l/12) + \cos 2\pi(ix+hy+l/4)\cos 2\pi(lz+l/12)\}$$
$$B = 2\{\cos 2\pi(hx+ky+l/4)\sin 2\pi(lz-l/4) + \cos 2\pi(kx+iy-l/4)\sin 2\pi(lz-l/12) + \cos 2\pi(ix+hy+l/4)\sin 2\pi(lz+l/12)\}$$

3) 반사 조건: $00l$: $l = 6n$

(4-1) 공간 군 No. 171: $P6_2$

1) 동등한 위치들:

(x, y, z), $(-y, x-y, z+2/3)$, $(-x+y, -x, z+1/3)$, $(-x, -y, z)$, $(y, -x+y, z+2/3)$, $(x-y, x, z+1/3)$

2) 구조 인자:

$$A = 2\{\cos 2\pi(hx+ky)\cos 2\pi lz + \cos 2\pi(kx+iy)\cos 2\pi(lz-l/3) + \cos 2\pi(ix+hy)\cos 2\pi(lz+l/3)\}$$
$$B = 2\{\cos 2\pi(hx+ky)\sin 2\pi lz + \cos 2\pi(kx+iy)\sin 2\pi(lz-l/3) + \cos 2\pi(ix+hy)\sin 2\pi(lz+l/3)\}$$

3) 반사 조건: $00l$: $l = 3n$

(4-2) 공간 군 No. 172: $P6_4$

1) 동등한 위치들:

(x, y, z), $(-y, x-y, z+1/3)$, $(-x+y, -x, z+2/3)$, $(-x, -y, z)$, $(y, -x+y, z+1/3)$, $(x-y, x, z+2/3)$

2) 구조 인자:

$$A = 2\{\cos 2\pi(hx+ky)\cos 2\pi lz + \cos 2\pi(kx+iy)\cos 2\pi(lz+l/3) + \cos 2\pi(ix+hy)\cos 2\pi(lz-l/3)\}$$
$$B = 2\{\cos 2\pi(hx+ky)\sin 2\pi lz + \cos 2\pi(kx+iy)\sin 2\pi(lz+l/3) + \cos 2\pi(ix+hy)\sin 2\pi(lz-l/3)\}$$

3) 반사 조건: $00l$: $l = 3n$

위 식들에서 알 수 있는 바와 같이, Table 2에

보이는 결정 격자에서 서로 거울상 관계에 있는 각 쌍의 공간 군들의 구조 인자 식들과 회절 강도 식들은 다르나 반사 조건은 동일하다. 따라서 반사 조건만으로는 이들 두 쌍 공간 군의 차이를 구별할 수 없으나, 회절 강도 값을 비교하면 구별할 수 있다. 결론적으로, 결정 격자의 절대 배열을 얻기 위해서는 한 공간 군으로 화합물의 구조를 마지막까지 정밀화한 후, 이 공간 군의 거울상 공간 군으로 구조를 다시 정밀화하여 좋은 결과를 주는 공간 군을 택하여야 한다. 실제 예를 들면, Marcus, Gahan & Bernhardt는 Flack[6] 매개변수 [0.00(2)]를 사용하여 $[Ni(C_{18}H_{17}NO_2S)(H_2O)_2(NO_3)_2]$ 착물의 공간 군이 $P6_1$이라는 것을 명쾌하게 밝혔다.[8]

(5) Conclusion

X-ray 결정학에 의하여 구조가 결정된 많은 분자들은 키랄성이며, 그들은 2개의 거울상 형들 중 하나로서 존재할 수 있는데, X-ray 결정 구조 분석은 중성자 또는 전자 회절 방법에서는 할 수 없는 이들 키랄성 화합물들의 절대 배열을 지정할 수 있다. 비반전성 공간 군에 속한 화합물에 불규칙 산란자가 포함되어 있을 때만 불규칙 분산 효과가 나타나 X-ray 회절 강도에는 Friedel 법칙이 성립되지 못한다(즉, $I(hkl) \neq I(\overline{hkl})$). 따라서 21개의 비반전성 점 군에 속하는 X-ray 회절 강도의 비대칭 단위를 이용하던가 또는 $I(hkl)$와 $I(\overline{hkl})$의 차인 $\Delta I = I(hkl) - I(\overline{hkl})$의 값을 이용하여, Patterson 방법으로 무거운 원자의 위치를 찾은 후 나머지 원자들의 위치를 찾을 수 있다. 이 찾은 분자는 Table 1에서 보인 65개 공간 군들 중 하나에 속하며 *L*- 또는 *R*-형 중 하나의 형태를 갖는데, 그들의 절대 배열을 밝히는 방법은 원자들의 좌표를 반전시킨 후 구조를 정밀화하여 원자들의 좌표를 반전하기 전후의 결정학적 자료를 비교하여 좋은 쪽을 택하는 것이다.

이상과 같이 하여 한 거울상이 선택되고 이 거울상이 Table 2에 제시된 공간 군들 중 하나에 속한다면(예를 들어 공간 군 $P3_1$ 또는 $P3_2$일 수 있다면), 이들의 반사 조건들은 같으나 결정 격자의 구조는 서로 거울상에 있으므로 그들의 회절 강도 자료 값이 다르다. 따라서 결정 격자의 절대 배열을 밝히는 방법은 이들 두 가지 공간 군 각각으로 구조를 정밀화하여 좋은 결정학적 자료를 보이는 공간 군을 택하여야 하는데, 이 결과는 Flack 매개변수로 확인할 수 있다.

참고문헌

1) Wulfsberg, G., *Inorganic Chemistry*, p. 431, University Science Books Sausalito, California (2000).
2) Suh, I.-H., Park, K. H., Jensen, W. P. and Lewis, D. E., *J. Chem. Edu.*, **74**, 800 (1997).
3) 徐日煥, 金文執, X-線單結晶構造解析, pp. 92-95, 북스힐 (2001).
4) 徐日煥, 金文執, 基礎結晶學과 Weissenberg, De Jong-Bouman, Buerger precession 寫眞法, p. 224, 淸文閣 (1995).
5) Flack, H. D., *Acta Cryst.*, **A39**, 876 (1983).
6) Park, K.-L., Moon, B.-G., Jung, S.-H., Kim J.-G. and Suh, I.-H., *Acta Cryst.*, **C56**, 1247 (2000).
7) Henry, N. F. M. and Lonsdale, K., International Tables for X-ray Crystallography, Vol. I, pp. 373-525, The Kynoch Press, Birmingham, England (1969).
8) Marcus, S. T., Gahan, L. R. and Bernhardt, P. V., *Acta Cryst.*, **C56**, 655 (2000).