Korean J. Crystallography
Vol. 16, No. 2, pp.81~88, 2005

特殊位置에서의 非等方性溫度因子

金榮相 · 高在中 · 姜相旭 · 孫瑚振 · 孫基喆 · 韓元植 · 徐日煥 · 金潤中[a] · 金珍圭[a]
高麗大學校 科學技術大學 新素材化學科 (瑞倉 campus)
[a]電子顯微鏡硏究部, 韓國基礎科學支援硏究院

Anisotropic Temperature Factors at Special Positions

Young-Sang Kim, Jaejung Ko, Sang Ook Kang, Ho-Jin Son, Ki-Chul Son, Won-Sik Han, Il-Hwan Suh, Youn-Joong Kim[a] and Jin-Gyu Kim[a]
Department of Material Chemistry, Korea University, 208 Seochang, Chochiwon, Chungnam 339-700 Korea
[a]Division of Electron Microscopic Research, Korea Basic Science Institute, 52 Yeoeun-Dong, Yusung-Gu, Daejeon 305-333, Korea

抄　　錄

結晶內에 있는 原子들이 一般位置에 놓이면 그 原子들은 1-fold rotation symmetry를 갖는 熱的인 ellipsoid의 運動을 한다. 마찬가지로 special position에 놓인 原子는 special position의 對稱에 맞는 熱的運動을 하여야 한다. 이 paper에서는 special position에 놓인 原子의 非等方性溫度因子의 計算方法을 보였다.

Abstract

The atoms located at a general position in a crystal do thermally ellipsoidal vibration satisfying 1-fold rotation symmetry. Likewise the thermal vibration of atom at special position must comply with the symmetry of the special position. This paper shows how to calculate the anisotropic temperature factors of the atoms located at special positions.

1. Introduction

Structure factor式에서 原子의 熱振動에 依해 나타나는 一般的인 anisotropic temperature factor는 原子가 1-fold rotation symmetry를 갖는 一般位置에 있을 때 다음과 같이 6個의 項으로 表現되어 ellipsoid의 모양을 하고 있다.[1)] 마찬가지로 원자가 higher symmetry를 갖는 特殊位置에 놓이게 되면 그 symmetry에 따라 그 ellipsoid의 모양도 變해야 한다.

$$\exp\left[-2\pi^2\left(h^2\frac{u_x^2}{a^2}+k^2\frac{u_y^2}{b^2}+l^2\frac{u_z^2}{c^2}+2hk\frac{u_x}{a}\frac{u_y}{b}+2hl\frac{u_x}{a}\frac{u_z}{c}+2kl\frac{u_y}{b}\frac{u_z}{c}\right)\right]$$

$$=\exp[-(\beta_{11}h^2+\beta_{22}k^2+\beta_{33}l^2+2\beta_{12}hk+2\beta_{13}hl+2\beta_{23}kl)]=\exp(-\beta_{ij})$$

參考로 結晶構造解析用 computer program인 SHELX-97에서는 非等方性溫度因子를 U_{11} U_{22} U_{33} U_{23} U_{13} U_{12}의 順序로 羅列한다.[2)]

上式은 다음과 같이 3×3 matrix로 나타내어 진다.

$$\beta_{ij}=(h\ k\ l)\begin{pmatrix}\beta_{11} & \beta_{12} & \beta_{13}\\ \beta_{12} & \beta_{22} & \beta_{23}\\ \beta_{13} & \beta_{23} & \beta_{33}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}h\\ k\\ l\end{pmatrix}$$

β_{ij}에는 Miller index가 包含되어 있는데 Miller index의 symmetry는 crystal lattice의 symmetry에 의존 한다.[3)] 따라서 Miller index의 symmetry matrix와 그의 transpose matrix를 各各 $\begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}$와 $(h\,k\,l)$에 代入하므로서 anisotropic temperature factor의 變換性을 알 수 있다.

Displacement와 inversion은 熱的 ellipsoid의 方向을 바꾸지 않으므로 β_{ij}의 一般形에는 아무 影響도 없다. 또한 mirror plane과 glide plane은 그 面에 對한 垂直線을 따르는 2-fold rotation axis와 같은 效果를 갖고 screw axis나 2 보다 높은 次數의 inversion axes는 그에 對應하는 rotation axis와 같은 效果를 준다. 그래서 special position에 있는 원자의 anisotropic thermal parameters의 coefficient β_{ij}의 計算은 2-, 3-, 4-, 6-fold rotation axis들에 對한 效果만 調査하면 된다.

Peterse와 Palm 그리고 Willis와 Pryor는 1966년 230個 space group들에 屬한 special position에 있는 原子의 非等方性溫度因子 coefficient β_{ij}의 制限되는 數는 모두 18가지 種類뿐임을 밝혀 圖表로 作成하였다.[4,5)]

2. Theory

(1.1) Space group *P*2(3)의 Wyckoff letter a, b, c, d는 2-fold symmetry를 갖는 special position이다.

[010]에 나란한 2-fold symmetry axis의 transformation을 다음과 같이 나타내자.

$$2[010] : (S_2)=\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}=(S_2)^T$$

$$\beta_{ij}=\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \beta_{11} & \beta_{12} & \beta_{13} \\ \beta_{12} & \beta_{22} & \beta_{23} \\ \beta_{13} & \beta_{23} & \beta_{33} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$=\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} -\beta_{11} & \beta_{12} & -\beta_{13} \\ -\beta_{12} & \beta_{22} & -\beta_{23} \\ -\beta_{13} & \beta_{23} & -\beta_{33} \end{pmatrix}$$

$$=\begin{pmatrix} \beta_{11} & -\beta_{12} & \beta_{13} \\ -\beta_{12} & \beta_{22} & -\beta_{23} \\ \beta_{13} & -\beta_{23} & \beta_{33} \end{pmatrix}$$

2-fold symmetry가 있는 點에 位置한 原子는 2-fold symmetry를 操作하기 前과 後에 溫度因子가 같아야하므로 다음 關係가 成立하여야 한다.

$$\beta_{ij}=\begin{pmatrix} \beta_{11} & -\beta_{12} & \beta_{13} \\ -\beta_{12} & \beta_{22} & -\beta_{23} \\ \beta_{13} & -\beta_{23} & \beta_{33} \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} \beta_{11} & \beta_{12} & \beta_{13} \\ \beta_{12} & \beta_{22} & \beta_{23} \\ \beta_{13} & \beta_{23} & \beta_{33} \end{pmatrix}$$

$$\beta_{12}=-\beta_{12},\ \beta_{23}=-\beta_{23}\quad \therefore \beta_{12}=\beta_{23}=0$$

$$\therefore \beta_{ij}=\begin{pmatrix} \beta_{11} & 0 & \beta_{13} \\ 0 & \beta_{22} & 0 \\ \beta_{13} & 0 & \beta_{33} \end{pmatrix}$$

獨立 溫度因子係數는 4個로 非等方性溫度因子는 다음으로 된다.

$$\exp[-(\beta_{11}h^2+\beta_{22}k^2+\beta_{33}l^2+2\beta_{13}hl)]$$

(1.2) Space group $P4_12_12$(92)의 Wyckoff letter a는 2[110]을 갖는 special position이다.

2[110]의 transformation matrix를 다음과 같이 나타내자.

$$2[110] : (S_2)=\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}=(S_2)^T$$

$$\beta_{ij}=\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \beta_{11} & \beta_{12} & \beta_{13} \\ \beta_{12} & \beta_{22} & \beta_{23} \\ \beta_{13} & \beta_{23} & \beta_{33} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$=\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \beta_{12} & \beta_{11} & -\beta_{13} \\ \beta_{22} & \beta_{12} & -\beta_{23} \\ \beta_{23} & \beta_{13} & -\beta_{33} \end{pmatrix}$$

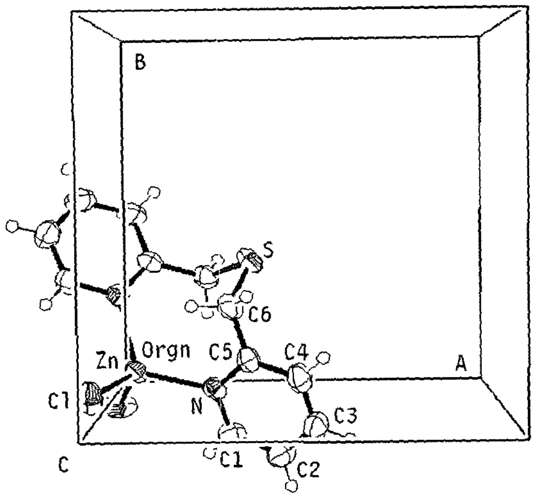

Fig. 1. One molecule, $C_{12}H_{12}N_2SCl_2Zn$, belonging to space group $P4_12_12$ is shown. Zn and S atoms lie at special positions satisfying 2[110] so that a half molecule labeled is an asymmetric unit.

$$=\begin{pmatrix} \beta_{22} & \beta_{12} & -\beta_{23} \\ \beta_{12} & \beta_{11} & -\beta_{13} \\ -\beta_{23} & -\beta_{13} & \beta_{33} \end{pmatrix}$$

2-fold symmetry가 있는 點에 位置한 原子는 2-fold symmetry를 操作하기 前과 後에 溫度因子가 같아야하므로 다음 關係가 成立하여야 한다.

$$\beta_{11}=\beta_{22},\ \beta_{13}=-\beta_{23}$$

$$\therefore \beta_{ij}=\begin{pmatrix} \beta_{11} & \beta_{12} & \beta_{13} \\ \beta_{12} & \beta_{11} & -\beta_{13} \\ \beta_{13} & -\beta_{13} & \beta_{33} \end{pmatrix}$$

獨立 溫度因子係數는 4個이다.

(例) $C_{12}H_{12}N_2SCl_2Zn$ [space group $P4_12_12(92)$]의 Zn와 S가 다음의 ins file에서와 같이 • • 2의 對稱點에 놓여 있다(see Fig. 1).[6]

<kor500p41.ins for $C_{12}H_{12}N_2SCl_2Zn$>

```
TITL C12 H12 N2 S Cl2 Zn in P 41 21 2 (92)
CELL  0.71073   8.8734   8.8734  18.6115   90.000   90.000   90.000
ZERR     4.00   0.0002   0.0002   0.0007    0.000    0.000    0.000
LATT  -1
SYMM  1/2 + X, 1/2 - Y, 3/4 - Z
SYMM  - X, - Y, 1/2 + Z
SYMM  1/2 - X, 1/2 + Y, 1/4 - Z
SYMM    Y,   X, - Z
SYMM  1/2 + Y, 1/2 - X, 3/4 + Z
SYMM  1/2 - Y, 1/2 + X, 1/4 + Z
SYMM  - Y, - X, 1/2 - Z
SFAC  C    H    N   S   CL   ZN
UNIT  48   48   8   4   8    4
...
FVAR       0.60608
Zn   6    0.029616    0.029616    0.000000    10.50000    0.03460    0.03460 =
          0.03983     0.00827     -0.00827    -0.00800
Cl   5   -0.088962   -0.031854    0.101278    11.00000    0.03843    0.08374 =
          0.05926     0.03748     0.00096     -0.00271
S    4    0.353750    0.353750    0.000000    10.50000    0.04209    0.04209 =
          0.07623     0.00562     -0.00562    -0.01599
...
HKLF    4
END
```

Zn의 $U_{11}=U_{22}=0.03460$, $U_{23}=0.00827$, $U_{13}=-0.00827$

S의 $U_{11}=U_{22}=0.04209$, $U_{23}=0.00562$, $U_{13}=-0.00562$ 이다.

(2) Space group *Pm*(6)의 Wyckoff letter a, b는 mirror symmetry를 갖는 special position이다.

$$\mathrm{m}[010] : (S_m)=\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}=(S_m)^T$$

$$\beta_{ij}=\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \beta_{11} & \beta_{12} & \beta_{13} \\ \beta_{12} & \beta_{22} & \beta_{23} \\ \beta_{13} & \beta_{23} & \beta_{33} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$=\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \beta_{11} & -\beta_{12} & \beta_{13} \\ \beta_{12} & -\beta_{22} & \beta_{23} \\ \beta_{13} & -\beta_{23} & \beta_{33} \end{pmatrix}$$

$$=\begin{pmatrix} \beta_{11} & -\beta_{12} & \beta_{13} \\ -\beta_{12} & \beta_{22} & -\beta_{23} \\ \beta_{13} & -\beta_{23} & \beta_{33} \end{pmatrix}$$

이 結果는 (1.1)節의 것과 同一하다. 따라서 m=$\bar{2}$과 는 같은 效果를 준다.

(3) Space group *P*222(16)의 Wyckoff letter a, b, c, d, e, f, g, h는 222 symmetry를 갖는 special position이다.

첫째, a-軸을 따르는 2-fold rotation symmetry에서는 다음 결과가 나온다.

$$2[100] : (S_2)=\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}=(S_2)^T$$

$$\beta_{ij}=\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \beta_{11} & \beta_{12} & \beta_{13} \\ \beta_{12} & \beta_{22} & \beta_{23} \\ \beta_{13} & \beta_{23} & \beta_{33} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$=\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \beta_{11} & -\beta_{12} & -\beta_{13} \\ \beta_{12} & -\beta_{22} & -\beta_{23} \\ \beta_{13} & -\beta_{23} & -\beta_{33} \end{pmatrix}$$

$$=\begin{pmatrix} \beta_{11} & -\beta_{12} & -\beta_{13} \\ -\beta_{12} & \beta_{22} & \beta_{23} \\ -\beta_{13} & \beta_{23} & \beta_{33} \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} \beta_{11} & \beta_{12} & \beta_{13} \\ \beta_{12} & \beta_{22} & \beta_{23} \\ \beta_{13} & \beta_{23} & \beta_{33} \end{pmatrix}$$

$$\beta_{12}=-\beta_{12}\ \ \beta_{13}=-\beta_{13}\quad \therefore \beta_{12}=\beta_{13}=0$$

이어야 한다.

둘째, b-軸을 따르는 2-fold rotation symmetry를 操作하면 다음과 같이 된다.

$$2[010] : (S_2)=\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}=(S_2)^T$$

$$\beta_{ij}=\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \beta_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \beta_{22} & \beta_{23} \\ 0 & \beta_{23} & \beta_{33} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$=\begin{pmatrix}-1&0&0\\0&1&0\\0&0&-1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}-\beta_{11}&0&0\\0&\beta_{22}&-\beta_{23}\\0&\beta_{23}&-\beta_{33}\end{pmatrix}$$

$$=\begin{pmatrix}\beta_{11}&0&0\\0&\beta_{22}&-\beta_{23}\\0&-\beta_{23}&\beta_{33}\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\beta_{11}&\beta_{12}&\beta_{13}\\\beta_{12}&\beta_{22}&\beta_{23}\\\beta_{13}&\beta_{23}&\beta_{33}\end{pmatrix}$$

$\beta_{23}=\beta_{23}=0$ 이어야 한다. 따라서 다음이 成立하여야하며 獨立變數는 3個로 다음 관계가 얻어진다.

$$\beta_{ij}=\begin{pmatrix}\beta_{11}&0&0\\0&\beta_{22}&0\\0&0&\beta_{33}\end{pmatrix}$$

셋째, c-軸을 따르는 2-fold rotation symmetry의 操作은

$$2[001]:(S_2)=\begin{pmatrix}-1&0&0\\0&-1&0\\0&0&1\end{pmatrix}=(S_2)^T$$

이므로 이를 操作하여도 위와 같은 結果가 나온다.

따라서 非等方性溫度因子는 다음으로 된다.

$\exp[-(\beta_{11}h^2+\beta_{22}k^2+\beta_{33}l^2)]$.

(4) Space group $P4$(75)의 Wyckoff letter a, b는 4・・의 對稱을 갖는 special position이다.

$$4[001]:(S_4)=\begin{pmatrix}0&1&0\\-1&0&0\\0&0&1\end{pmatrix},\ (S_4)^T=\begin{pmatrix}0&-1&0\\1&0&0\\0&0&1\end{pmatrix}$$

$$\beta_{ij}=\begin{pmatrix}0&-1&0\\1&0&0\\0&0&1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\beta_{11}&\beta_{12}&\beta_{13}\\\beta_{12}&\beta_{22}&\beta_{23}\\\beta_{13}&\beta_{23}&\beta_{33}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0&1&0\\-1&0&0\\0&0&1\end{pmatrix}$$

$$=\begin{pmatrix}0&-1&0\\1&0&0\\0&0&1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}-\beta_{12}&\beta_{11}&\beta_{13}\\-\beta_{22}&\beta_{12}&\beta_{23}\\-\beta_{23}&\beta_{13}&\beta_{33}\end{pmatrix}$$

$$=\begin{pmatrix}\beta_{22}&-\beta_{12}&-\beta_{23}\\-\beta_{12}&\beta_{11}&\beta_{13}\\-\beta_{23}&\beta_{13}&\beta_{33}\end{pmatrix}$$

따라서 $\beta_{11}=\beta_{22}$, $\beta_{12}=-\beta_{12}$, $\beta_{13}=-\beta_{23}$, $\beta_{23}=\beta_{12}$ 이어야 한다.

故로 $\beta_{12}=\beta_{13}=\beta_{23}=0$이어야 한다.

$$\therefore\ \beta_{ij}=\begin{pmatrix}\beta_{11}&0&\beta_{13}\\0&\beta_{11}&-\beta_{13}\\\beta_{13}&-\beta_{13}&\beta_{33}\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}A&0&0\\0&A&0\\0&0&\beta_{33}\end{pmatrix}$$

故로 4-fold symmetry가 있는 위치의 獨立溫度因子係數는 2個로 非等方性溫度因子는 다음으로 된다.

$\exp[-(\beta_{11}(h^2+k^2)+\beta_{33}l^2)]$

(5) Space group $P\bar{4}$(81)의 Wyckoff letter a, b, c는 $\bar{4}$의 對稱을 갖는 special position이다.

$$\bar{4}[001]:(S_{\bar{4}})=\begin{pmatrix}0&-1&0\\1&0&0\\0&0&-1\end{pmatrix},\ (S_{\bar{4}})^T=\begin{pmatrix}0&1&0\\-1&0&0\\0&0&-1\end{pmatrix}$$

$$\beta_{ij}=\begin{pmatrix}0&1&0\\-1&0&0\\0&0&-1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\beta_{11}&\beta_{12}&\beta_{13}\\\beta_{12}&\beta_{22}&\beta_{23}\\\beta_{13}&\beta_{23}&\beta_{33}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0&-1&0\\1&0&0\\0&0&-1\end{pmatrix}$$

$$=\begin{pmatrix}0&1&0\\-1&0&0\\0&0&-1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\beta_{12}&-\beta_{11}&-\beta_{13}\\\beta_{22}&-\beta_{12}&-\beta_{23}\\\beta_{23}&-\beta_{13}&-\beta_{33}\end{pmatrix}$$

$$=\begin{pmatrix}\beta_{22}&-\beta_{12}&-\beta_{23}\\-\beta_{12}&\beta_{11}&\beta_{13}\\-\beta_{23}&\beta_{13}&\beta_{33}\end{pmatrix}$$

故로 4-fold symmetry와 $\bar{4}$-fold symmetry는 같은 效果를 준다.

(例) $CaMoO_4$ [space group $I4_1/a$(88), origin choice 2]의 Ca(Wyckofff letter 4a)와 Mo(Wyckoff letter 4b)는 모두 $\bar{4}$ • •의 對稱點에 놓여 있다(다음의

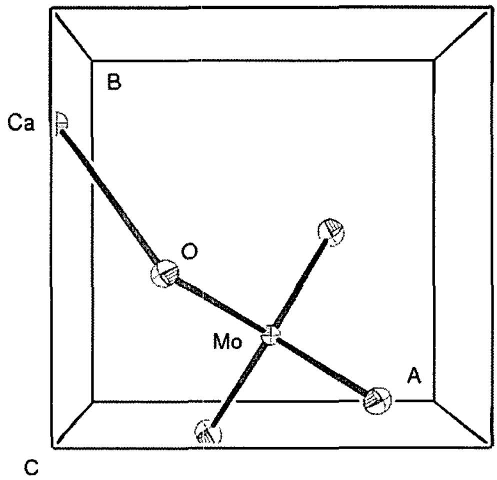

Fig. 2. A molecule, $CaMoO_4$, belonging to space group $I4_1/a$ is shown. Ca and Mo atoms lie at special positions satisfying $\bar{4}$ • • so that a quarter molecule labeled is an asymmetric unit.

Fig. 2와 ins file 參照: 高麗大學校 瑞倉 campus 新素材化學科 X-ray室 提供).

<kor634.ins for $CaMoO_4$>

```
TITL Ca Mo O4 in I4(1)/a (88)
CELL 0.71073   5.2384   5.2384  11.4249  90.000  90.000  90.000
ZERR    4.00   0.0017   0.0017   0.0073   0.000   0.000   0.000
LATT  2
SYMM 0.5-X, -Y, 0.5+Z
SYMM 0.75-Y, 0.25+X, 0.25+Z
SYMM 0.75+Y, 0.75-X, 0.75+Z
SFAC O CA MO
UNIT 16 4 4
...
Mo    3    0.500000    0.250000    0.875000    10.25000    0.00614    0.00614 =
        0.00670    0.00000    0.00000    0.00000
Ca    2    0.000000    0.750000    0.875000    10.25000    0.00737    0.00737 =
        0.00441    0.00000    0.00000    0.00000
O     1    0.256502    0.397993    0.959436    11.00000    0.01225    0.01122 =
        0.00961    0.00084    0.00196    0.00109
HKLF 4
END
```

Mo의 $U_{11}=U_{22}=0.00614$, $U_{23}=U_{13}=U_{12}=0$
Ca의 $U_{11}=U_{22}=0.00737$, $U_{23}=U_{13}=U_{12}=0$이다.

(例) Hazen, R. M., Finger, L. W. and Mariathasan, J. W. E.가 同一 試料 $CaMoO_4$에 對하여 얻은 다음 資料도 同一한 結果이다.[7] 여기서 Mo는 Wyckoff 4a에 그리고 Ca는 Wyckoff letter 4b에 있다. 그러나 모두 $\bar{4}\cdot\cdot$의 symmetry를 갖는다.

<Data of Hazen, R. M., Finger, L. W. and Mariathasan, J. W. E.>

$a=b=5.222(1)$, $c=11.425(3)$, $V=311.5(2)$ Å^3, space group: $I4_1/a(88)$

atom	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Mo	0.0	0.25	0.125	0.0066(2)	0.0066(2)	0.0017(1)	0.0	0.0	0.0
Ca	0.0	0.25	0.625	0.0082(3)	0.0082(3)	0.0016(1)	0.0	0.0	0.0
O	0.1490	0.0069	0.2089	0.0091(11)	0.0012(11)	0.0020(2)	0.0016(8)	−0.0001(4)	0.0015(4)

(6) Space group *R*3(146)의 Wyckoff letter a는 3-fold symmetry를 갖는 special position이다

$$3[111]:(S_3)=\begin{pmatrix}0&1&0\\0&0&1\\1&0&0\end{pmatrix},\ (S_3)^T=\begin{pmatrix}0&0&1\\1&0&0\\0&1&0\end{pmatrix}$$

$$\beta_{ij}=\begin{pmatrix}0&0&1\\1&0&0\\0&1&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\beta_{11}&\beta_{12}&\beta_{13}\\\beta_{12}&\beta_{22}&\beta_{23}\\\beta_{13}&\beta_{23}&\beta_{33}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0&1&0\\0&0&1\\1&0&0\end{pmatrix}$$

$$=\begin{pmatrix}0&0&1\\1&0&0\\0&1&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\beta_{13}&\beta_{11}&\beta_{12}\\\beta_{23}&\beta_{12}&\beta_{22}\\\beta_{33}&\beta_{13}&\beta_{23}\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\beta_{33}&\beta_{13}&\beta_{23}\\\beta_{13}&\beta_{11}&\beta_{12}\\\beta_{23}&\beta_{12}&\beta_{22}\end{pmatrix}$$

다음 關係가 成立하여야 한다.

$$\beta_{ij}=\begin{pmatrix}\beta_{33}&\beta_{13}&\beta_{23}\\\beta_{13}&\beta_{11}&\beta_{12}\\\beta_{23}&\beta_{12}&\beta_{22}\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\beta_{11}&\beta_{12}&\beta_{13}\\\beta_{12}&\beta_{22}&\beta_{23}\\\beta_{13}&\beta_{23}&\beta_{33}\end{pmatrix}$$

$$\therefore \beta_{11}=\beta_{22}=\beta_{33},\ \beta_{12}=\beta_{13}=\beta_{23}$$

$$\therefore \beta_{ij}=\begin{pmatrix}A&B&B\\B&A&B\\B&B&A\end{pmatrix}$$

故로 獨立溫度因子係數는 2個로 비등방성온도인자는 다음으로 된다.

$$\exp[-(\beta_{11}(h^2+k^2+l^2)+2\beta_{12}(hk+hl+kl))]$$

(7) Space group $R\bar{3}$(168)의 Wyckoff letter a, b는 $\bar{3}$-fold symmetry를 갖는 special position이다.

$$3[111]:(S_{\bar{3}})=\begin{pmatrix}0&-1&0\\0&0&-1\\-1&0&0\end{pmatrix},\ (S_{\bar{3}})^T=\begin{pmatrix}0&0&-1\\-1&0&0\\0&-1&0\end{pmatrix}$$

$$\beta_{ij}=\begin{pmatrix}0&0&-1\\-1&0&0\\0&-1&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\beta_{11}&\beta_{12}&\beta_{13}\\\beta_{12}&\beta_{22}&\beta_{23}\\\beta_{13}&\beta_{23}&\beta_{33}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0&-1&0\\0&0&-1\\-1&0&0\end{pmatrix}$$

$$=\begin{pmatrix}0&0&-1\\-1&0&0\\0&-1&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}-\beta_{13}&-\beta_{11}&-\beta_{12}\\-\beta_{23}&-\beta_{12}&-\beta_{22}\\-\beta_{33}&-\beta_{13}&-\beta_{23}\end{pmatrix}$$

$$=\begin{pmatrix}\beta_{33}&\beta_{13}&\beta_{23}\\\beta_{13}&\beta_{11}&\beta_{12}\\\beta_{23}&\beta_{12}&\beta_{22}\end{pmatrix}$$

故로 3-fold symmetry와 $\bar{3}$-fold symmetry는 같은 效果를 준다.

(8) Space group *P*6(173)의 Wyckoff letter a는 6-fold symmetry를 갖는 special position이다.

$$6[001]:(S_6)=\begin{pmatrix}1&1&0\\-1&0&0\\0&0&1\end{pmatrix},\ (S_6)^T=\begin{pmatrix}1&-1&0\\1&0&0\\0&0&1\end{pmatrix}$$

$$\beta_{ij}=\begin{pmatrix}1&-1&0\\1&0&0\\0&0&1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\beta_{11}&\beta_{12}&\beta_{13}\\\beta_{12}&\beta_{22}&\beta_{23}\\\beta_{13}&\beta_{23}&\beta_{33}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1&1&0\\-1&0&0\\0&0&1\end{pmatrix}$$

$$=\begin{pmatrix}1&-1&0\\1&0&0\\0&0&1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\beta_{11}-\beta_{12}&\beta_{11}&\beta_{13}\\\beta_{12}-\beta_{22}&\beta_{12}&\beta_{23}\\\beta_{13}-\beta_{23}&\beta_{13}&\beta_{33}\end{pmatrix}$$

$$=\begin{pmatrix}\beta_{11}-2\beta_{12}+\beta_{22}&\beta_{11}-\beta_{12}&\beta_{13}-\beta_{23}\\\beta_{11}-\beta_{12}&\beta_{11}&\beta_{13}\\\beta_{13}-\beta_{23}&\beta_{13}&\beta_{33}\end{pmatrix}$$

上式으로부터 다음 關係가 얻어진다.

$\beta_{11}=\beta_{22}$, $\beta_{11}=\beta_{11}-2\beta_{12}+\beta_{22}$ $\therefore \beta_{12}=\beta_{22}/2$

$\beta_{13}=\beta_{13}-\beta_{23}$ $\therefore \beta_{23}=0=\beta_{13}$

$$\therefore \beta_{ij}=\begin{pmatrix}A&A/2&0\\A/2&A&0\\0&0&\beta_{33}\end{pmatrix}$$

故로 獨立溫度因子 係數는 2個로 非等方性溫度因子는 다음으로 된다.

$$\exp[-(\beta_{11}(h^2+k^2+hk)+\beta_{33}l^2)]$$

(9) Space group $R\bar{3}c$(167, hexagonal axes)에서 (9-1) Wyckoff letter 6a는 32 symmetry를 갖는다.

첫째: $3[001]=(S_3)=\begin{pmatrix}0&1&0\\-1&-1&0\\0&0&1\end{pmatrix}$, $(S_3)^T=\begin{pmatrix}0&-1&0\\1&-1&0\\0&0&1\end{pmatrix}$

$$\beta_{ij}=\begin{pmatrix}0&-1&0\\1&-1&0\\0&0&1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\beta_{11}&\beta_{12}&\beta_{13}\\\beta_{12}&\beta_{22}&\beta_{23}\\\beta_{13}&\beta_{23}&\beta_{33}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0&1&0\\-1&-1&0\\0&0&1\end{pmatrix}$$

$$=\begin{pmatrix}0&-1&0\\1&-1&0\\0&0&1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}-\beta_{12}&\beta_{11}-\beta_{12}&\beta_{13}\\-\beta_{22}&\beta_{12}-\beta_{22}&\beta_{23}\\-\beta_{23}&\beta_{13}-\beta_{23}&\beta_{33}\end{pmatrix}$$

$$=\begin{bmatrix}\beta_{22}&-\beta_{11}+\beta_{22}&-\beta_{23}\\-\beta_{12}+\beta_{22}&\beta_{11}-2\beta_{12}+\beta_{22}&\beta_{13}-\beta_{23}\\-\beta_{23}&\beta_{13}-\beta_{23}&\beta_{33}\end{bmatrix}$$

$\beta_{11}=\beta_{22}$, $\beta_{12}=-\beta_{12}+\beta_{22}$ $\rightarrow$ $\beta_{11}=\beta_{22}=2\beta_{12}$, 그리고 $\beta_{13}=-\beta_{23}$, $\beta_{23}=\beta_{13}-\beta_{23}$ $\rightarrow$ $\beta_{13}=\beta_{23}$ 이어야 된다.

둘째: $2[100]=(S_2)=\begin{pmatrix}1&0&0\\-1&-1&0\\0&0&-1\end{pmatrix}$,

$$(S_2)^T=\begin{pmatrix}1&-1&0\\0&-1&0\\0&0&-1\end{pmatrix}$$

$$\beta_{ij}=\begin{pmatrix}1&-1&0\\0&-1&0\\0&0&-1\end{pmatrix}\begin{bmatrix}\beta_{11}&\beta_{11}/2&0\\\beta_{11}/2&\beta_{11}&0\\0&0&\beta_{33}\end{bmatrix}\begin{pmatrix}1&0&0\\-1&-1&0\\0&0&-1\end{pmatrix}$$

$$=\begin{pmatrix}1&-1&0\\0&-1&0\\0&0&-1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\beta_{11}-\beta_{11}/2&-\beta_{11}/2&0\\\beta_{11}/2-\beta_{11}&-\beta_{11}&0\\0&0&\beta_{33}\end{pmatrix}$$

$$=\begin{bmatrix}\beta_{11}&\beta_{11}/2&0\\\beta_{11}/2&\beta_{11}&0\\0&0&\beta_{33}\end{bmatrix}$$

: 다른 制限條件을 提供하지 못한다.

따라서 Wyckoff letter 6a에 位置한 原子의 anisotropic temperature factor는 $\beta_{11}=\beta_{22}=2\beta_{12}$와 $\beta_{13}=\beta_{23}=0$이다.

(9-2) Wyckoff letter 18e위치는 • 2의 symmetry를 갖는다.

$2[100]=(S_2)=\begin{pmatrix}1&0&0\\-1&-1&0\\0&0&-1\end{pmatrix}$, $(S_2)^T=\begin{pmatrix}1&-1&0\\0&-1&0\\0&0&-1\end{pmatrix}$

$$\beta_{ij}=\begin{pmatrix}1&-1&0\\0&-1&0\\0&0&-1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\beta_{11}&\beta_{12}&\beta_{13}\\\beta_{12}&\beta_{22}&\beta_{23}\\\beta_{13}&\beta_{23}&\beta_{33}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1&0&0\\-1&-1&0\\0&0&-1\end{pmatrix}$$

$$=\begin{pmatrix}1&-1&0\\0&-1&0\\0&0&-1\end{pmatrix}\begin{bmatrix}\beta_{11}-\beta_{12}&-\beta_{12}&-\beta_{13}\\\beta_{12}-\beta_{22}&-\beta_{22}&-\beta_{23}\\\beta_{13}-\beta_{23}&-\beta_{23}&-\beta_{33}\end{bmatrix}$$

$$=\begin{bmatrix}\beta_{11}-2\beta_{12}+\beta_{22}&-\beta_{12}+\beta_{22}&-\beta_{13}+\beta_{23}\\-\beta_{12}+\beta_{22}&\beta_{22}&\beta_{23}\\-\beta_{13}+\beta_{23}&\beta_{23}&\beta_{33}\end{bmatrix}$$

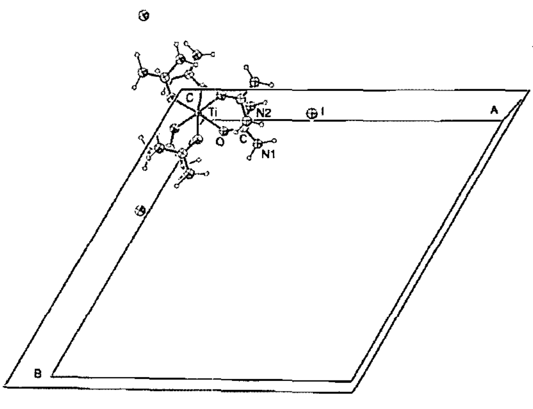

Fig. 3. A molecule, $Ti[OC(NH_2)_2]_6I_3$, belonging to space group $R\bar{3}c$ (167) is shown. Ti lies at special position satisfying 32 and I at special positions satisfying • 2 so that one sixth molecule labeled is an asymmetric unit.

따라서 $\beta_{11}=\beta_{11}-2\beta_{12}+\beta_{22} \rightarrow \beta_{22}=2\beta_{12}$ 그리고 $\beta_{13}=-\beta_{13}+\beta_{23} \rightarrow 2\beta_{13}=\beta_{23}$이어야 한다는 결과가 된다.

(例) Phillip H. Davis and J. S. Wood가 發表한 $Ti[OC(NH_2)_2]_6I_3$의 Fig. 3와 다음 data에서와 같이 本 compound는 space group $R\bar{3}c$(167)에 屬하며 titanium은 Wyckoff letter 6a에 그리고 iodine은 Wyckoff letter 18e에 위치하고 있다.[7)]

<Data for $Ti[OC(NH_2)_2]_6I_3$>

Hexagonal unit cell of dimensions a=17.67(2) and c=14.15(2) Å

atom	x	y	z	b11	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Ti	0.0	0.0	0.25	4.63(18)	4.63	3.82(17)	2.32	0.0	0.0
I	0.37023(4)	0.0	0.25	6.26(8)	3.66(6)	5.64(7)	1.83	−0.37(1)	-0.75

Ti에서 $\beta_{11}=\beta_{22}=2\beta_{12}=4.63$와 $\beta_{13}=\beta_{23}=0$이고 I에서 $\beta_{22}=2\beta_{12}=3.66$ 그리고 $2\beta_{13}=\beta_{23}=-0.75$이다.

(10) Space group $P\bar{6}$(174)의 Wyckoff letter a, b, c, d, e, f는 $\bar{6}$-fold symmetry를 갖는 special position이다.

$$\bar{6}[001] : (S_{\bar{6}})=\begin{pmatrix}-1 & -1 & 0\\ 1 & 0 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{pmatrix},\ (S_{\bar{6}})^T=\begin{pmatrix}-1 & 1 & 0\\ -1 & 0 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{pmatrix}$$

$$\beta_{ij}=\begin{pmatrix}-1 & 1 & 0\\ -1 & 0 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\beta_{11} & \beta_{12} & \beta_{13}\\ \beta_{12} & \beta_{22} & \beta_{23}\\ \beta_{13} & \beta_{23} & \beta_{33}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}-1 & -1 & 0\\ 1 & 0 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{pmatrix}$$

$$=\begin{pmatrix}-1 & 1 & 0\\ -1 & 0 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}-\beta_{11}+\beta_{12} & -\beta_{11}-\beta_{13}\\ -\beta_{12}+\beta_{22} & -\beta_{12}-\beta_{23}\\ -\beta_{13}+\beta_{23} & -\beta_{13}-\beta_{33}\end{pmatrix}$$

$$=\begin{pmatrix}\beta_{11}-2\beta_{12}+\beta_{22} & \beta_{11}-\beta_{12} & \beta_{13}-\beta_{23}\\ \beta_{11}-\beta_{12} & \beta_{11} & \beta_{13}\\ \beta_{13}-\beta_{23} & \beta_{13} & \beta_{33}\end{pmatrix}$$

故로 6-fold symmetry와 $\bar{6}$-fold symmetry는 같은 效果를 준다.

(11) The space group $Im\bar{3}m$(229)의 Wyckoff letter a는 site symmetry $m\bar{3}m$를 갖는 special position이다.

첫째. m[100]은 다음 結果를 준다.

$$\begin{pmatrix}\beta_{11} & 0 & 0\\ 0 & \beta_{22} & \beta_{23}\\ 0 & \beta_{23} & \beta_{33}\end{pmatrix}$$

둘째.

$$\bar{3}[111] : (S_{\bar{3}})=\begin{pmatrix}0 & -1 & 0\\ 0 & 0 & -1\\ -1 & 0 & 0\end{pmatrix},\ (S_{\bar{3}})^T=\begin{pmatrix}0 & 0 & -1\\ -1 & 0 & 0\\ 0 & -1 & 0\end{pmatrix}$$

$$\beta_{ij}=\begin{pmatrix}0 & 0 & -1\\ -1 & 0 & 0\\ 0 & -1 & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\beta_{11} & 0 & 0\\ 0 & \beta_{22} & \beta_{23}\\ 0 & \beta_{23} & \beta_{33}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0 & -1 & 0\\ 0 & 0 & -1\\ -1 & 0 & 0\end{pmatrix}$$

$$=\begin{pmatrix}0 & 0 & -1\\ -1 & 0 & 0\\ 0 & -1 & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0 & -\beta_{11} & 0\\ -\beta_{23} & 0 & -\beta_{22}\\ -\beta_{33} & 0 & -\beta_{23}\end{pmatrix}$$

$$=\begin{pmatrix}\beta_{23} & 0 & \beta_{23}\\ 0 & \beta_{11} & 0\\ \beta_{23} & 0 & \beta_{22}\end{pmatrix}$$

$$\beta_{ij}=\begin{pmatrix}A & 0 & 0\\ 0 & A & 0\\ 0 & 0 & A\end{pmatrix}$$

따라서 獨立溫度因子係數는 1個로 非等方性溫度因子는 다음으로 된다.

$$\exp[-\beta_{11}(h^2+k^2+l^2)]$$

3. Conclusion

結論的으로 structure를 refine할 때 special position에 있는 原子의 溫度因子 關係를 알기爲하여는 먼저 International Tables for X-ray Crystallography Vol. A의 各 space group에 나와 있는 site symmetry를 보고 이 位置의 symmetry matrix와 그의 transpose matrix를 求하여 이들을 anisotropic temperature factor에 操作하여 나온 溫度因子와 처음의 溫度因子를 동일시 한 후에 溫度因子의 制限條件이 얻어진다. 한 位置에 여러 個의 symmetry가 있으면 여러 個의 各各의 symmetry가 同時에 滿足하는 溫度因子를 찾아야 한다.

Special position의 symmetry에 따라 非等方性獨立溫度因子 coefficient는 6에서 4, 3, 2, 1로 줄며 230個 space group들에 屬한 special position에 있는 原子의 非等方性溫度因子 coefficient β_{ij}의 制限되는 數는 모두 18가지 種類이며 各 Wyckoff letter에 따른 자세한 ansiotropic thermal parameters 값들은 Peterse와 Palm 그리고 Willis와 Pryor의 논문을[4,5)] 參照하여야 한다.

Crystal structure를 refine할 때 溫度因子 成分이

零인 項은 零으로 固定시켜야하며 또한 몇 個項이 "A" 또는 "B"와 같이 同一値로 되는 경우는 한 個 成分만 變化시키고 나머지 同値 成分들은 固定하여 refine한 後 새로 생긴 溫度因子成分을 代置하여야 하는데 최신의 computer program은 이러한 過程을 自動으로 수행해 주고 있다.

참고문헌

1) William P. Jenson and Suh, I.-H., *Korean J. Crystallography*, **9**(2), 149-152 (1998).
2) Sheldrick, G. M., The SHELX-97 Manual, p. 7-9.
3) Suh, I.-H., *et al.*, *J. of the Korean Physical Society*, **19**(4), 280-285 (1986).
4) Peterse, W. J. A. M. and Palm, J. H., *Acta Cryst.*, **20**, 147-150 (1966).
5) Willis, B. T. M. and Pryor, A. W., Thermal Vibration in Crystallography, Cambridge University Press (1975).
6) Choi, K.-Y., *et al.*, *Korean J. Crystallography*, **15**(1), 21-29 (2005).
7) Hazen, R M., Finger, L. W. and Mariathasan, J. W. E., *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **46**, 253-263 (1985).
8) Phillip, H. Davis and Wood, J. S., *Inorganaic Chemistry*, **9**(5), 1111-1116 (1970).