

온도증가에 따른 삼팔면체운모 내 OH기의 구조변화 연구; 중성자 분말회절법을 이용한 *In-situ* 연구

이철규¹⁾ · 송윤구¹⁾ · 김신애²⁾ · 문희수¹⁾ · 전철민¹⁾ · 성기훈²⁾

1. 서론

삼팔면체 운모의 결정구조에 대한 연구는 많은 학자들에 의해 진행되어 왔다. 하지만 주로 X선 단결정법을 이용하였기 때문에 수소에 대한 정보는 부족하다. 온도의 증가나 풍화에 의해 결정구조의 변화는 수산화기의 길이나 방향성에 영향을 주는데 위와 같은 X선에 의한 연구로는 한계를 가지게 된다. 이러한 단점을 극복하기 위한 방법으로 중성자 단결정법이나 중성자분말회절법을 사용할 수 있으나 중성자 단결정법은 일정크기 이상(5×5×0.4mm, Rayner 1974)의 완전한 단결정을 대상시료로 이용해야 하는 단점이 있다. 실제로 자연상태로 산출되는 광물의 경우 이러한 크기의 단결정을 가지는 경우는 매우 드물다.

본 연구는 중성자 분말 회절법을 이용한 리트벨트법으로 온도가 증가하면서 나타나는 삼팔면체 운모의 결정구조의 변화와 수산화기의 길이 및 방향성의 변화에 대해 살펴보고자 한다. 또한 정확한 수산화기의 길이나 방향성을 살펴보기 위해서 원자들의 진동이 가장 최소가 되는 극저온(-263℃)에서도 실험을 실시하였다.

2. 대상시료 및 연구방법

시료는 WARDS사에서 판매하는 금운모(Parker Mine, Notre Dame-du-Laus, Quebec, Canada)를 이용하였다. Vibrating Sample Milling 기기(HEKO SAMPLE MILL TI-200)를 이용하여 분말을 만든 후 체를 통하여 20-50μm의 입도를 분리했다. 화학분석은 분말을 만들기 전에 한국기초과학지원연구원의 EPMA(SX-50, CAMECA)를 사용하여 실시하였다.

중성자분말회절분석은 한국원자력연구소의 연구용 원자로 하나로의 중성자를 이용한 고분해능회절장치($\lambda=1.836\text{\AA}$)를 이용하였다. 2θ 는 0도에서 165도까지 0.05도 간격으로 측정하였으며, 시료환경장치로는 저온장치(CCR)과 고온장치(Furnace)를 이용하였으며 온도조건은 -263℃, 상온, 150℃, 300℃, 450℃, 600℃에서 9시간씩 측정되었다.

연구에 사용된 프로그램은 FullProf(Laboratoire Leon Brillouin, CEA-CNRS, France)이며 refine의 초기모델은 Russell 과 Guggenheim(1999)의 X선 단결정법에 의한 금운모 결정구조를 이용하였다. 계산에 사용된 피크 함수는 Pseudo-Voigt 함수이며 기저선(background) 함수는 polynomial 함수를 이용하였다. 편향성(preferred orientation) 함수는 March 함수를 이용하였다.

3. 결과

화학식은 $K_2(\text{Mg}_{4.46}\text{Fe}_{0.83}\text{Al}_{0.34}\text{Ti}_{0.22})(\text{Si}_{13.51}\text{Al}_{2.49})\text{O}_{20}(\text{OH}_{3.59}\text{F}_{0.41})$ 이며, Rietveld refinement 결과의 완성도를 나타내어주는 지수인 R_p 와 R_{wp} 는 각각 2.35-2.7%, 3.01%-3.43%의 범위로 나타났다(Fig.1). 온도실험의 결과 결정축 a , b , c 와 부피(V)는 온도가 증가함에 따라 그 크기가 커지지만, a 축과 c 축 사이의 β 각은 오히려 감소하는 경향을 나타내고 있다. 극저온(-263℃)에서

측정된 OH 벡터의 길이는 1.03Å이고 (001)면과 이루는 각도로 나타내어지는 방향성은 86.4°이다. 온도가 600°C까지 상승하면서 길이는 0.72Å로, 방향성은 82°까지 감소함을 알 수 있다.(Fig. 2-3)

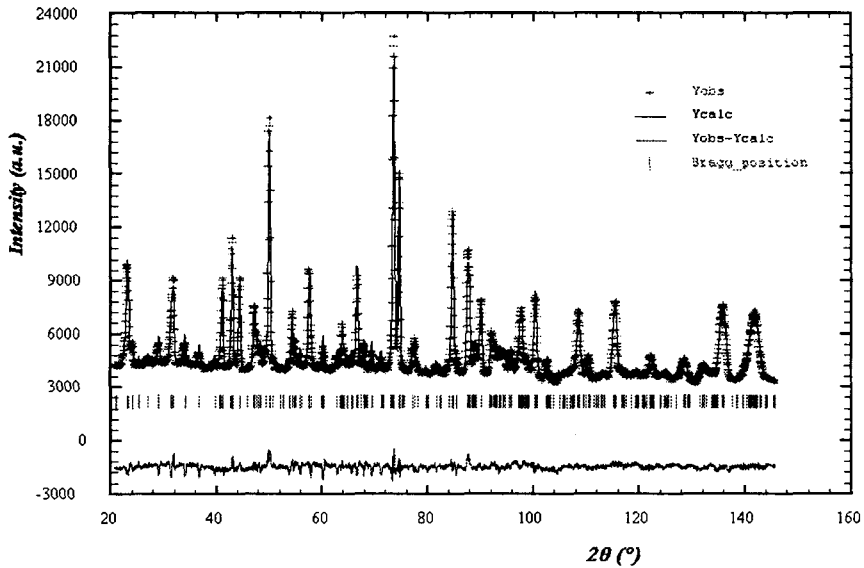


Fig. 1. Comparison of measured(crosses, Y_{obs}) and calculated(solid line, Y_{calc}) diffraction pattern(Rietveld refinement of the crystal structure) of phlogopite. The lower curve shows the differences, and thick marks show the peak position.

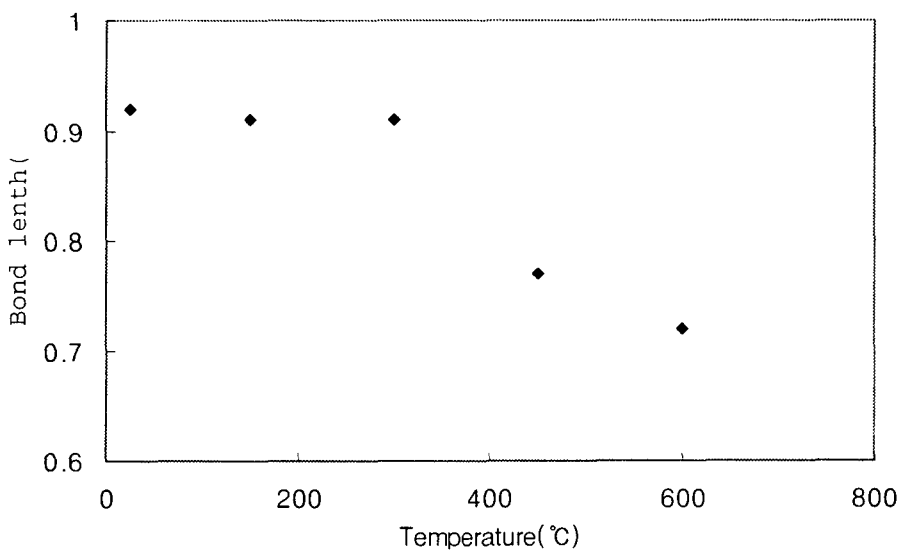


Fig. 2. Variation of O(4)-H bond length with temperature.

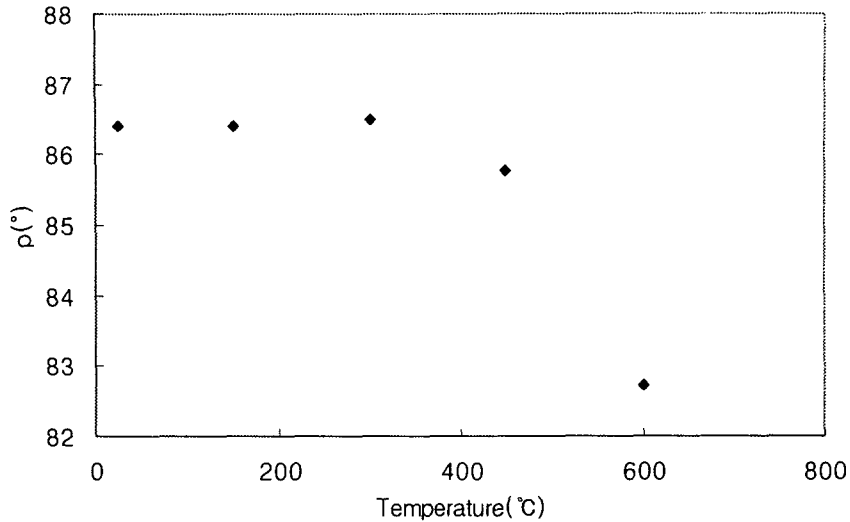


Fig. 3. Variation of ρ , the angle that O(4)-H vector makes with the (001) plane, with temperature.

4. 토의

삼팔면체 운모에서 온도의 증가는 구조적인 변형을 유발하며, 구조내의 수산화기의 길이와 방향성에 영향을 미친다. 결정구조내의 팔면체판(M1, M2)의 평면각(octahedral flattening angle)의 경우 온도의 증가에 따라서 뚜렷한 경향성을 보이지 않지만, 층간의 K-팔면체의 경우에는 팔면체의 크기가 증가하면서 평면각(Ψ)이 커지는 현상을 관찰할 수 있다(상온에서 55.12° , 600°C 에서 56.10°). 이는 온도가 증가하면서 구조적인 변형이 M1, M2 팔면체 보다는 층간의 팔면체에서 발생하며, 이러한 변형이 수산화기의 방향성에 영향을 미쳤을 것으로 생각된다.

수산화기의 길이가 작아지는 현상에 대해서는 두 가지의 가능성을 고려 할 수 있다. 첫째로 연구 결과 K와 수소의 온도인자(temperature factor)가 다른 원소에 비해 상대적으로 큰 것을 관찰할 수 있는데(상온에서 K와 H의 B_{iso} 값은 각각 2.1\AA , 1.8\AA) 이는 다른 원소들에 비해 진동이 큰 것을 의미하며, 온도가 상승하면서 그 값은 더욱 더 커지게 된다. 수소의 진동범위와 K의 진동범위가 증가한다는 것은 같은 양전하를 가지는 두 개의 이온의 거리가 가까워 진다는 것을 의미하며, 이는 전기적인 반발력을 크게 만들어 O(4)에 결합되어 있는 수소이온을 산소 이온쪽으로 끌어당겨 O-H 길이를 작게 만드는 결과를 가져온다고 추정된다. 두 번째는 O(4)-H.....O간이 매우 약한 수소 결합을 이루고 있는데 온도가 증가하면서 H.....O간의 결합이 약해지면서 O-H의 길이가 줄어들 수 있는 가능성을 생각해 볼 수 있다.

주요어 : 중성자분말회절법, 금운모, 수산화기

- 1) 연세대학교 지구시스템학과
- 2) 한국원자력연구소