

X-선 회절을 이용한 고분자 구조해석(II)

홍 성 권

1. 머리말

전 호에서는 X-선 회절을 이용한 고분자 물질의 구조 결정 및 구조적 정보를 얻기위한 기본 배경으로서 1) X-선의 발생 및 성질, 2) X-선 회절원리 및 이론, 3) X-선 회절과 역격자 이론 등에 관해서 소개하였다. 지난 호에 이어 본고에서는 4) X-선 회절을 이용한 원자구조 (Atomic Structure) 및 결정구조 해석(Crystal Structure Determination)에의 응용과 5) Wide Angle X-ray Camera, Small Angle X-ray Camera 그리고 X-ray Diffractometer로 대별되는 X-ray Instruments 들에 대해 소개하고 6) X-선 회절을 이용한 결정 및 입자의 크기 측정 (Crystal & Particle Size), 결정화도 측정 (Degree of Crystallinity), 분자 배향성 (Molecular Orientation) 그리고 기타 구조해석 등에의 응용에 관해 개괄적으로 소개하고자 한다.

2. 원자배열의 결정 및 결정구조 해석에의 응용

전 호에서 서술한 바와 같이 결정내 단위격자안의 원자의 위치와 구조인자사이에는

$$F(hkl) = \sum f_j \exp 2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)$$

의 관계가 성립되고 회절강도 $I(hkl)$ 과 구조인자 사이에는 $I \propto |F|^2$ 의 관계가 성립된다.

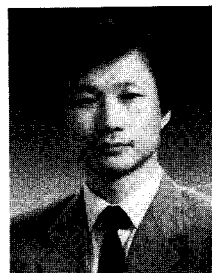
따라서 단위격자안의 원자의 위치, 즉 원자 배열 상태에 따라서 회절선의 강도가 달라지게 되며 측정된 회절선의 상대 강도를 이용하여 결정구조, 즉 결정내 원자배열을 알아낼 수 있게 되는데 회절 반점의 강도로부터 알아

낼 수 있는 구조인자는 $|F|$ 이며 $F(=|F|e^{i\phi})$ 가 아니므로 관측된 회절반점의 상대강도로부터 직접 위상을 포함하는 구조인자 F 를 구하는 방법을 고안해 내야 하나 현재 그러한 방법이 고안돼 있지 못하므로 (Phase Problem) 여러가지 간접적인 방법들을 이용하여 측정된 회절강도로 부터 원자배열을 결정하고 있다. 대표적인 몇 가지 방법들을 소개하면 다음과 같다.

2.1. Trial and Error Method

이 방법은 결정의 물성, 분자의 모양과 크기, 단위격자의 모양과 크기등을 기초로 하여 space group 을 만족시키는 적절한 원자배열 model 을 가정하고 다음 그 원자 배열 구조에 따른 $|F_o(hk1)|$ 을 계산하여 실제값 $|F_o(hk1)|$ 과 비교하면서 model의 원자좌표 및 배열을 변화시켜 가면서 양자의 일치정도를 확인하는 방법으로 실측과의 일치가 만족할 만한 상태로 될때까지 반복하여 계산을 하는 방법으로 현재 LALS(Linked Atom Least Square) 방법등 몇가지 결정구조를 결정하는 program 이 이 방법에 기초하여 개발되어 있다.

한편 model 로 부터의 계산값 $|F_o(hk1)|$ 과 실제 측정값 $|F_o(hk1)|$ 사이의 일치정도는 다음식의 R의



홍성권

1978 서울대학교 화학공학과(공학사)
 1981 한국과학기술원 화학공학과(공학석사)
 1988 미국 Case Western Reserve University 고분자과(공학박사)
 1989 영국 Univ. of Bristol, H.H.Wills Physics Lab.(Post-Doc.)
 1990~ 현재 충남대학교 고분자공학과 부교수

X-ray Crystallography and Its Application to Polymers(II)

충남대학교 고분자공학과(Sung-Kwon Hong, Dept. of Polymer Science & Engineering Chungnam National University, Taejeon 305-764, Korea)

값에 따라 판정하는데

$$R = \frac{\sum(|F_o(hkl)| - |F_c(hkl)|)}{\sum(|F_o(hkl)|)}$$

$|F_c(hkl)|$ 와 $|F_o(hkl)|$ 의 일치가 잘될수록 R의 값은 작아짐, 또 $|F_o(hkl)|$

의 실측치가 많을수록 신뢰도가 커진다. 보통 간단한 monomer 구조의 경우 R의 값은 0.03 이하, 그리고 복잡한 고분자 구조의 경우 0.25 이하의 R 값이면 일단 신뢰할만한 구조로 인정한다.

2.2. Heavy Atom Method

Trial and Error 방법은 비교적 간단한 경우에 적용되면 거대 유기 화합물이나 단백질과 같은 복잡한 구조에는 heavy atom을 이용한 Fourier Method가 많이 사용된다. 만약 분석하고자 하는 구조가 대다수의 원자번호가 낮은 원자(light atom)들 중에 하나 또는 그 이상의 X-ray를 강하게 산란시키는 원자번호가 큰 원자를 포함하고 있다면 구조해석은 상당히 용이해 지게 되는데 그것은 기본적으로 heavy atom의 Structure Factor, $F(hkl)$,에 미치는 기여도가 상대적으로 대단히 크기 때문에 쉽게 그 위치를 결정할 수 있으며 이는 여타 원자들의 전체 위치를 결정하는데 중요한 출발점이 되기 때문이다.

결정안의 원자배열을 결정한다는 것은 Electron Density Distribution, $\rho(x,y,z)$ 를 알면 극대인 곳에 원자가 존재하기 때문이다. 이 때의 구조인자는 앞 절에서 소개한 바와 같이

$$F(hkl) = V \int \int \int \rho(x,y,z) \exp 2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)$$

로 주어지며 이것을 Fourier Inversion 할 경우

$$\rho(x,y,z) = (1/V) \sum_h \sum_k \sum_l F(hkl) \exp -2\pi i(hx + ky + lz)$$

또는 이 때 $F(hkl) = |F(hkl)| e^{i\alpha(hkl)}$ 로 주어지므로 전자밀도분포는

$$\rho(x,y,z) = (1/V) \sum_h \sum_k \sum_l |F(hkl)| \exp -2\pi i\{hx + ky + lz - \alpha(hkl)/2\pi\}$$

로 주어지게 된다.

그러나 앞에서 설명한 바와 같이 측정 회절강도로부터 알 수 있는 것은 $|F(hkl)|$ 이며 그 때의 위상각 $\alpha(hkl)$ 을 알수는 없다. 따라서 구조인자의 위상각 $F(hkl)$ 을 결정하는 문제가 결정구조 해석에 있어서의 가장 중요한 과제로 남게 된다.

Heavy Atom Method는 결정내에 heavy atom (원자번호가 큰 원자)이 존재할 경우 또는 인위적으로 heavy

atom을 특정위치에 첨가할 경우 heavy atom에 의한 강한 회절강도 때문에 heavy atom의 위치는 비교적 쉽게 측정할 수가 있으므로 heavy atom의 위치만을 기본으로 하는 위상각을 근사값으로 사용하여 대강의 원자배열을 결정하고 다시 이를 근거로 다른 light atom의 위치도 대강 결정하여 포함한 위상각 $\alpha(hkl)$ 를 계산하고 이를 근거로 $\rho(x,y,z)$ 를 다시 계산한다. 이와 같이 하여 구조인자 $F(hkl)$ 의 계산과 전자밀도분포 $\rho(x,y,z)$ 의 계산을 반복하여 정확한 전자밀도분포를 구해가는 것이다.

한편 heavy atom의 위치를 찾아내는 데는 다음의 Patterson 함수를 이용하는 것이 유용한데

$$P(uvw) = (1/v) \sum_h \sum_k \sum_l |F(hkl)|^2 \cos 2\pi(hu + kv + lw)$$

Patterson 함수는 $|F(hkl)|^2$ 을 계수로 하는 Fourier 함수이며 구조인자의 위상각을 필요로 하지 않으므로 관측한 상대강도의 자료로 쉽게 계산할 수 있다. 이 함수로 전자밀도분포를 직접 구하는 것은 어려우나 단위 격자내의 여러 원자간 상대위치, 즉 원자간 벡터에 관한 자료를 제공하여 각종 구조인자의 위상을 결정하는데 도움이 되며 결국 단위격자내 전자밀도분포를 작성하는데 이용되어 원자의 위치를 해명해준다.

2.3. Direct Method

이 방법은 특정한 $F(hkl)$ 이 어떤 위상각을 취하는 확률을 계산하여 확률도가 높은 위상을 붙여 전자밀도를 구하는 방법이다.

일반적으로 주어진 $|F(hkl)|$ 값들로 부터 reflection들의 위상각 $\alpha(hkl)$ 을 확률적으로 결정해 나가는 방법으로 Miller Indices가 서로 직선관계인 reflection들의 amplitude들 사이에 위상관계(phase relation)를 고려한다. 이는 위상은 원점(origin)의 선택에 의존하기 때문에 그 절대값보다 위상들 사이의 관계들이 결정되어야 하기 때문이다.

실제적으로는 대략 10개의 reference amplitude가 하나의 군(group)으로 선택되는데 주로 강한 amplitude들이 선택되며 그로부터 높은 확률의 Miller Indices가 할당되어진다. 한편 3개 또는 그 이하의 amplitude 들에 임의로 위상을 할당하는 것이 가능하데 이는 좌표 원점의 고정을 의미한다. 그 이후는 소위 symbolic addition method라 불리는 reference group의 amplitude들의 위상들에 번호가 주어지며 그들 사이에 모든 가능한 관계가 차례로 조사된다. Centrosymmetric 결정구조인 경우 위상각 $\alpha = 0, \Pi/2, \Pi, 3/2\Pi, \dots$ 등의 discrete 한 값들로 우선 가정하여 시작된다. 이렇게 하여 계속 다른 위상각들을 부여해 가며 그들 사이의 관계를 검색해 간다.

일단 근사구조가 정해지면 Fourier Series Method를 이용하여 원자좌표를 구하고 이렇게 결정된 원자좌표는

다시 최소자승법(Least Square Method)으로 정밀화하여 그 구조를 결정해 간다.

3. X-ray Instruments

X-선 기기는 기본적으로 회절선을 검출하는 방법에 따라 사진건판을 이용하는 카메라와 X-선 photon을 전기신호로 전환하여 정량화하는 계수기를 이용하는 소위 counter 형태로 나눌수 있으며, 측정하고자하는 회절각(Bragg Angle)의 범위에 따라 통상 $2\theta > 5^\circ$ 의 광각(Wide Angle)영역을 주로 측정하는 Wide Angle X-ray 장치(WAXD)와 $2\theta < 5^\circ$ 의 소각(Small Angle)영역을 주로 관찰하는 Small Angle X-ray 장치(SAXD) 그리고 counter를 장착하여 전영역을 한눈에 관찰하는 X-ray Diffractometer 등으로 대별할수 있다.

3.1. Wide Angle X-ray Cameras

Wide Angle X-ray Camera는 Laue Camera에서 유래한 Flat Film 형태(그림 1)의 장치와 Powder 등의 회절패턴 관찰에 용이한 Cylinder 형태의 Film을 사용하

는 Debye-Scherrer Camera(그림 2)로 나눌수 있으며 light atom이 주류를 이루는 고분자 화합물의 경우 시료와 감광판 사이를 진공으로 장치한 개방된 Laue Camera 형태의 장치들이 주로 사용되고 있다. 분말시료를 이용한 Debye-Scherrer 카메라의 사용 및 구조에 대해 간략히 소개하면 다음과 같다.

3.1.1. Debye-Scherrer 카메라의 구조

대표적인 Debye-Scherrer 카메라의 구조를 보면 앞의 그림(그림 2)과 같다. 이 카메라는 빛이 새지 않도록 뚜껑이 있는 원통형의 필름카세트, 입사빔을 받아들이고 또한 평행한 X-선 빔을 만드는 칼러메이터(collimator), 투과빔을 유도하고 이것을 정지시키는 빔 스톱(beam stop), 회전하는 시료대(sample holder) 등으로 구성되어 있다.

카메라의 크기는 보통 반지름이 57.3mm 것이 많이 사용되는데, 이것은 mm로 측정하는 S 값이 그대로 도수로 읽는 2θ 값이 되므로 계산이 편리하기 때문이다. 카메라의 지름이 커질수록 필름에 있는 2개의 선의 분리성, 즉 해상력(resolving power)이 커진다. 다음 그림(그림 3)에서 보듯 필름에서 투과빔이 나간 점에서 특정한 회절선까지의 거리 S는

$$S = 2\theta R, \text{ 그리고 } \Delta S = R \Delta 2\theta \text{ 이며,}$$

여기서 R은 카메라의 반지름을 나타낸다. 그러나 카메라의 지름이 커지면 시료에서의 거리가 증가하므로 회절빔의 강도가 감소될 뿐 아니라 또한 입사 및 반사빔이 카메라 안의 공기에 흡수되므로 그만큼 노출시간이 증가하여야 한다.

3.1.2. Debye-Scherrer 카메라의 실험방법

(1) 시료의 준비

Debye-Scherrer 카메라용 시료는 분말을 지름 0.5mm 이하, 길이 약 1cm의 봉상으로 하여 사용한다. 이러한 시료를 만드는 방법은 여러가지가 있다. 가장 간단

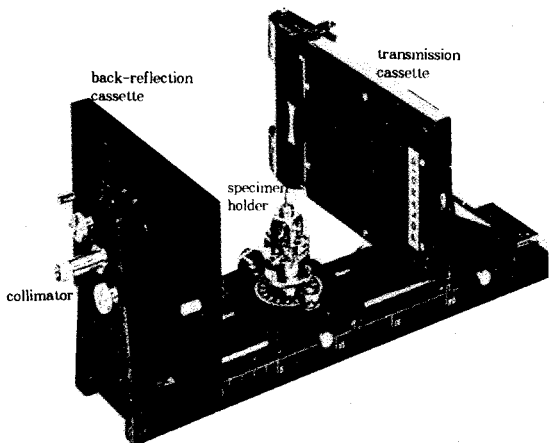


그림 1. Transmission and Back-Reflection Laue Camera.

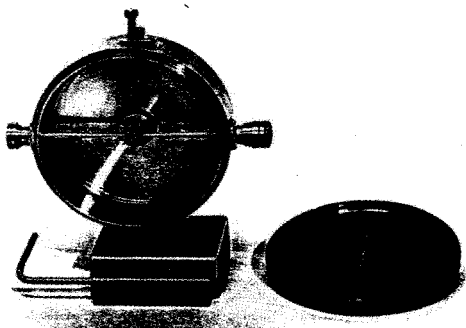


그림 2. Debye-Scherrer Camera With Cover Plate Removed.

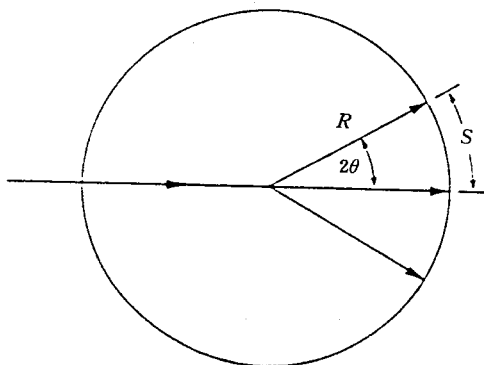


그림 3. Geometry of Debye-Scherrer Method.

한 방법은 가는 유리섬유 표면에 소량의 접착제를 이용하여 시료분말을 부착시키는 방법이다. 이 밖에도 셀로판 또는 봉산리튬유리같은 흡수가 작은 물질로 된 세관에 분말을 충전하든가 또는 적당한 바인더(binder)를 분말과 혼합하여 작은 구멍에서 압출하여 만드는 방법도 있다.

금속 및 합금의 분말은 줄질 (filing) 하여 만들며, 또한 약질구에서 시료를 분취하여 분말로 하기도 한다. 어느방법이든 연속된 회절선을 얻으려면 분말을 325 mesh 의 체를 통과할 정도로 고운 것이 바람직하다.

이렇게 만든 분말은 파쇄할 때 생긴 스트레인을 제거하기 위하여 유리관 또는 석영관에 넣고 진공으로 한 다음, 어니일링 (annealing) 하는 것이 보통이다. 이와 같이하여 만든 시료는 시료지지대에 장치할 때, 시료지지대를 회전시키면서 시료봉이 카메라의 축과 정확히 일치하도록 해야한다.

노출중의 시료의 회전은 회절을 일으킬 수 있는 방위를 가진 결정립의 수가 증가하여 연속된 회절선을 얻기 위한 것이다.

(2) 필름의 준비

X 선 필름은 보통의 사진 필름과 본질적으로는 같지만 X 선의 투과력이 크기 때문에 감도를 높이기 위하여 필름양면에 감광유제가 도포되어 있으며 또한 유제의 입자도 비교적 粗大하다. 다음 그림(그림 4)에서 보통 Debye-Scherrer 카메라의 필름을 장치하는 경우 collimator 와 beam stopper 를 통하게 하기 위하여 필름에 2개의 구멍이 뚫려있다.

3.2. Small Angle X-ray Cameras

Small Angle X-ray는 기본적으로 진공을 갖춘 Laue 형태의 Wide Angle X-ray 와 그 원리가 같으나 소각영역을 높은 분해능 (high resolution) 으로 정밀하게 관찰하여야 함에따라 X-선 Beam 의 Focussing, Collimation 그리고 Beam의 강도 증가등을 위한 다소 복잡하고

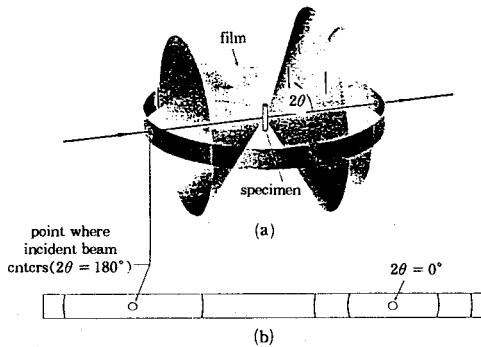


그림 4. Debye-Scherrer Powder Method: (a) Relation of Film to Specimen and Incident Beam; (b) Appearance of Film When Laid Out Flat.

정교한 광학적 (Optics) 장치의 설계가 요구되며 X-선 beam 의 Collimation 방식에 따라 전통적인 Pin Hole 형태의 Statton 또는 Kissig Camera(그림 5), Slit 형태로 X-선 Beam의 강도를 증가 시킴은 물론 Parasitic Scattering의 방지에 의해 극소각 영역에서의 분해능을 증가시켜 2θ 가 약 0.01° 영역까지 관찰이 가능하게한 Optics 를 채택한 Kratky Camera(그림 6) 그리고 두개의 교차된 glass plates를 이용하여 입사 X-선을 전부 반사시킴(total reflection)에 의해 beam을 강하게 초점화 시켜 beam의 강도를 현저히 증가시킨 Franks Camera(그림 7) 등으로 나눌수 있다.

3.3. X-ray Diffractometers

앞서도 언급했듯이 counter를 장착하여 소각에서 광각까지 회절 beam을 관찰할수 있는 장치를 특별히 X-ray diffractometer 로 부르고 있으며 그 도식적 모형은 다음 그림(그림 8)과 같다. 그림에서 S는 X-ray source, C는 specimen, T는 X-ray tube, G는 counter 그리고 A, B, F는 slits을 나타낸다. 특히 counter의 회전 방법에 따라 수평하게 회전하며 회절 beam을 collect하는 Horizontal Diffractometer와 수직하게 회전하며 회절

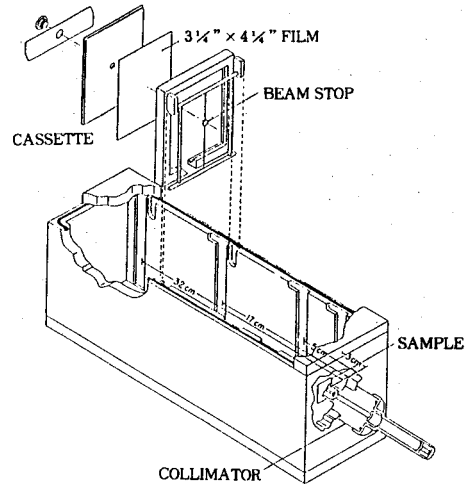


그림 5. Statton Small Angle Scattering Camera.

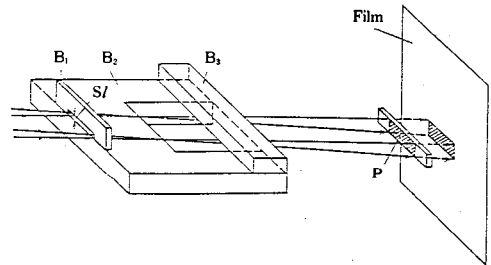


그림 6. Schematic Perspective of Kratky Small Angle Camera.

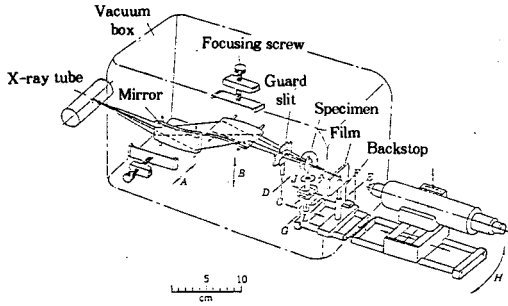


그림 7. Schematic Perspective Diagram of Franks Small Angle Camera.

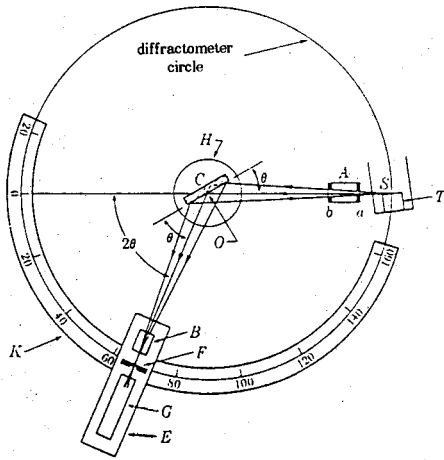


그림 8. Schematic of X-ray Diffractometer.

beam을 collect하는 소위 Vertical Diffractometer의 두 가지 유형이 있으나 기본 원리는 같다. Diffractometer의 구조적 특징, 사용방법 및 기타 사항들을 간략히 소개하면 다음과 같다.

3.3.1 디프랙토미터(Diffractometer)의 구조적 특징

분말카메라는 그 장치가 매우 단순하지만 장시간의 노출이 필요하며 또한 강도의 측정이 어렵다는 결점이 있다. 최근에는 필름대신에 계수관(counter)에 의한 자동 기록방식을 이용한 diffractometer(X선 회절계)가 개발되어 측정도 단시간에 끝나며, 회절빔강도와 그 위치를 직접 X선 검출기로 관측하게 되어 있다. 또한 근접된 회절선의 해상력(resolving power)도 Debye-Scherrer 카메라보다 훨씬 우수하다.

디프랙토미터는 원리적으로 Debye-Scherrer 카메라와 같지만 필름대신 시료주위에 회전하는 계수관을 사용한다. 계수관은 시료의 2배로 회전하도록 되어 있으며, 시료에 대하여 입사각과 반사각은 언제나 같게 되어 있다. 그 구체적인 구조는 제작회사에 따라 약간씩 다르지만 기본적으로 X선 발생장치, 회절용 고니아미터(goniometer), 자동계수기록장치로 구성되어 있으며, 계수관은 비례계수관(proportional counter) 또는 신틸레이션 계수관(scintillation counter)을 많이 사용한다.

ter), 자동계수기록장치로 구성되어 있으며, 계수관은 비례계수관(proportional counter) 또는 신틸레이션 계수관(scintillation counter)을 많이 사용한다.

3.3.2 디프랙토미터를 이용한 실험방법

분말카메라에서는 모든 회절선이 동시에 기록되기 때문에 노출중의 입사 X선 빔의 강도 변동은 회절선의 비례강도에는 영향을 미치지 않는다. 그러나 디프랙토미터에서는 회절선이 한개씩 순차로 기록되기 때문에 각 회절선의 상대강도를 정확히 측정하려면 입사빔의 강도를 항상 일정하게 유지해야 한다. 그러기 위하여 전압안정장치 및 X선관 전류안정 장치가 장착되어 있어야 한다.

(1) 시료의 준비

디프랙토미터에 사용하는 분말시료는 Debye-Scherrer 법에서 사용하는 것과 같으며, 미세한(325 mesh 이하) 결정이 완전히 무질서한 배향을 갖도록 한다. 시료의 입자가 커지면 회절에 기여하는 결정의 수가 적어지므로 결과의 재현성이 나빠진다. (입자가 커지면 Debye 룬이 반점상으로 된다.) 한편, 0.1m 이하의 미결정으로 되면 Debye 룬의 폭이 넓어진다.

물론 분취할때 결정에 스트레인이 생기면 Debye 룬의 폭이 많이 넓어지므로 열처리를 하여 스트레인을 제거한다.

디프랙토미터에서 시료면을 평면으로 하고 또한 이면이 goniometer의 회전축과 일치해야 한다. 따라서 시료면의 평면 精度가 높고 시료판의 면과 일치하도록 하는 것이 중요하다. 시료지지판은 보통 Al판(35×50mm², t=1.5mm)에 20×18mm²의 구멍을 뚫은 것과 이와 같은 크기의 유리판에 시료층(20×18mm²) (깊이 0.2mm 또는 0.5mm)를 부식시켜서 만든것을 사용한다. 판상 및 괴상인 시료는 적당한 크기로 절단한 다음, 표면의 요철을 없애고 시료판의 위치와 같은面相 위에 놓는다.

(2) 측정조건의 선정

디프랙토미터에 의한 측정에 있어 장치의 여러가지 변수, 즉 X선 강도 계수관의 주사속도, ratemeter의 time constant, 슬릿의 폭 등의 사이에 적당한 조화가 이루어진 조건을 선택해야 한다. 광측의 조정을 위하여 2θ=0° 위치에서 X선 초점, 고니아미터의 회전축, 시료면, 슬릿계, 계수관이 일직선상에 배열되어야 한다. 아래 그림(그림 9)은 회절된 빔이 기록계에 나타나기까지의 도상모형을 보여준다.

4. Application of X-ray Diffraction

4.1. 구조적 정보에 관한 일반적인 사항

(WHAT CAN BE LEARNED FROM X-RAY DIFFRACTION PATTERN)

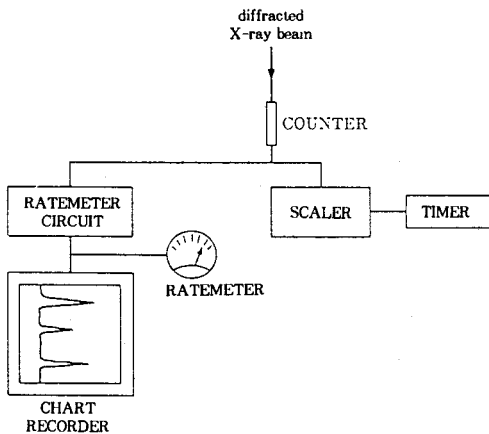


그림 9. Block Diagram of Detector Circuits for a Diffractometer.

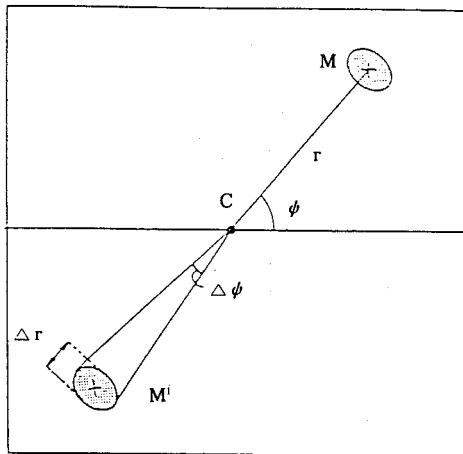


그림 10. Illustration of X-ray Diffraction Pattern.

위 그림(그림 10)에서 보이는 일반적인 X-선 회절모 형으로부터 얻을 수 있는 구조적 정보를 정리해보면, 첫째, 회절점이 equator 또는 meridian으로 부터 기울어진 정도(azimuthal width of the reflection)에 따라 분자배향(molecular orientation)에 관한 정보를 얻을 수 있으며, 둘째, 회절점의 중심으로부터의 거리(radial position of the diffraction maxima)로 부터 분자의 배치(molecular packing)에 관한 사항중 분자(molecular length) 또는 분자간 평균 거리(average distance)를 알수가 있고 셋째, 회절점의 원방향의 분포정도(tangential arc of the diffraction maxima)로 부터 분자들이 얼마나 규칙적으로 배치(regularity of molecular packing)가 되어 있는지를 알수가 있다.

그리고 하나 이상의 회절점들의 상관관계로 부터 분자 결정구조(type of packing)에 관한 정보를 이끌어 낼

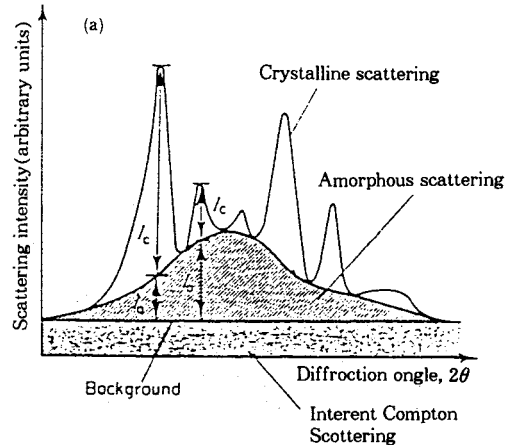


그림 11. Differentiation between Crystalline and Amorphous Scattering for Semicrystalline Polymer.

수가 있다. 그외에도 반경방향(radial width of the diffraction maxima)의 회절점의 분포로부터 입자 또는 결정의 크기(particle or crystal size)를 계산할 수 있는 등 여러정보를 해석할수 있으며 이문제는 뒷부분에서 좀 더 자세히 다루기로 한다.

4.2. 결정화도(Degree of Crystallinity)

X-선 회절에 의한 결정화도 측정은 순수하게 비결정(completely amorphous)이거나 순수하게 결정성(completely crystalline)인 표준시료(reference specimens)를 a) 얻을 수 없는 경우와, b) 얻을수 있는 경우로 나누어 생각할수 있는데 먼저 일반적으로 a) 얻을 수 없는 경우에 위의 그림(그림 11)에서 보듯 결정성 피크의 최소점을 잇는 선을 그린후 각 피크의 결정부분 강도(I_c)와 비결정부분 강도(I_a)를 각각 측정하여 다음의 식으로 구한다.

$$x_c = \int_0^{\infty} s^2 I_c(s) ds / \int_0^{\infty} s^2 I(s) ds$$

여기서 $I(s)$ 는 I_a 와 I_c 의 합이며 S 는 역격자 벡터의 크기이고 다음과 같이 주어진다.

$$S = 2 \sin \theta / \lambda$$

그러나 위식을 이용하는 외에 통상적으로 결정영역의 면적(A_c)과 비결정영역의 면적(A_a)을 구하여 다음과 같이 결정화도를 계산하기도 한다.

$$x_c = (A_c / A_a + A_c) \times 100\%$$

한편 b) 표준시료를 얻을 수 있는 경우는 아래의 그림

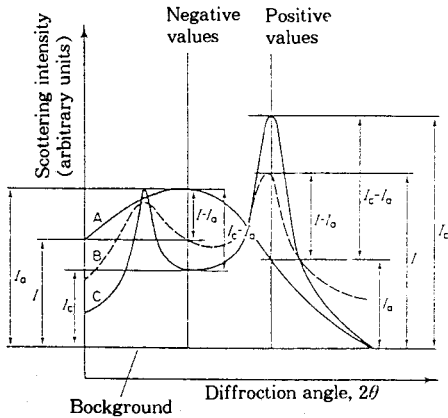


그림 12. Diffraction Intensity Curves for: Curve A, amorphous; Curve B, unknown, and Curve C, Crystalline Specimens.

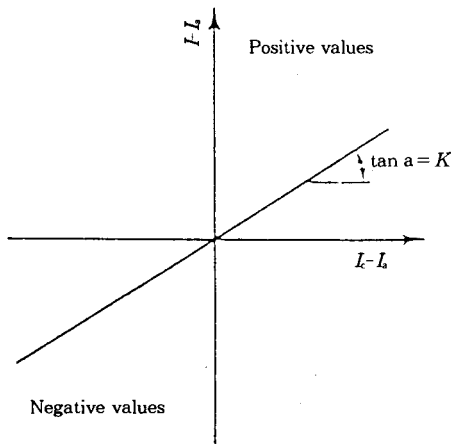


그림 13. Plot of Scattering Intensity Differences.

(그림 12)에서 보듯 다음 세가지 시료에 대한 회절 모형을 놓고 임의의 구간 간격을 정하여 특정 회절각 (2θ)에서의 일련의 ($I_c - I_a$)와 ($I - I_a$)를 위의 그림(그림 13)에서와 같이 각각 X 축과 Y 축으로 Plotting하여 그 기울기 K를 구한다음 이를 이용하여 다음식과 같이 결정화도를 구한다.

- (A) an amorphous reference specimen
- (B) a crystalline reference specimen
- (C) a specimen of unknown specimen

$$X_c = \frac{(I - I_a)_i - K}{(I_c - I_a)_i}$$

4.3. 입자 또는 결정의 크기(Particle or Crystal Size)

분말회절 무늬(powder X-ray diffraction)에 대한 이

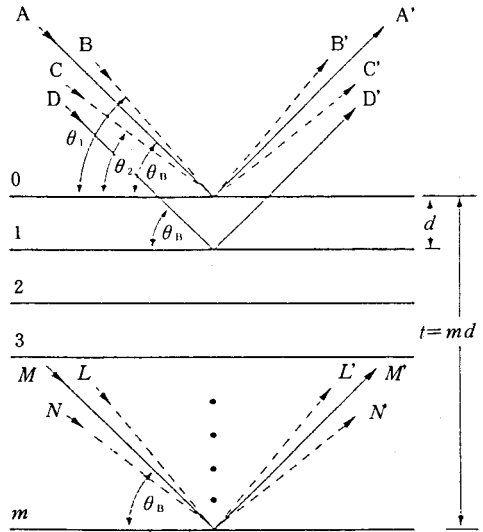


그림 14. Effect of Crystal Size on Diffraction.

상적인 결정립의 크기는 다결정물질(polycrystalline aggregates)의 완전성에 관계되지만 보통 $10^{-3} \sim 5 \times 10^{-5}$ cm 정도이다. 결정립이 이보다 작으면 회절선이 넓어지고(broaden) 희미해진다. 반대로 결정립의 크기가 이보다 커지면 회절선은 반점상(spotty)으로 불연속한 Debye ring을 나타내며 실제로 회절선의 폭의 구분이 없어져 line broadening에 의한 입도측정은 불가능하게 된다. X-선 회절의 line broadening을 이용한 구체적 측정방법을 소개하면 아래와 같다.

4.3.1. Particle Size

일반적으로 입자의 크기가 $0.1\mu\text{m}$ 이하인 경우를 "particle size"라고 부르며 이 범위에 결정입자들은 X-선 회절선의 line broadening을 일으키게된다.

그러면 결정입자의 크기가 작아서 회절선의 폭이 넓어지는 경우를 이론적으로 고찰해보면 다음과 같다. 위의 그림(그림 14)과 같이 두께가 t인 결정입자에서 완전히 평행하지 못한 입사 X 선에 의하여 회절되는 모양을 살펴보기로 하자.

위 그림에서 입사 X 선 A, D, ..., M은 반사면에 대하여 정확한 Bragg 각 θ_B 를 취하고 있다. 따라서 산란과 A'와 D'는 λ 만큼 위상차가 있고 A'와 M'은 $m\lambda$ 만큼 위상차가 생기므로, 회절각 $2\theta_B$ 방향으로 산란된 파 A', D', ..., M'은 그 위상이 완전히 일치하여 진폭최대의 회절빔을 형성한다.

한편 θ_B 보다 약간 큰 입사각 $\theta_1 (= \theta_B + \Delta\theta)$ 을 가진 입사 X 선 B, ..., L은 약간의 위상차를 가져오며, 예컨대 표면에 의한 산란 B'가 m번째의 격자면에 의한 산란 L'와 $(m+1)\lambda$ 의 행로차를 일으키는 방향으로 입사된 것이라고 하자. 이 경우 결정의 중간에 있는 격자면을 생

각하면, 거기서 산란된 파는 표면에 의한 산란과 B'와 $\lambda/2$ [실제로는 $(m+1/2)\lambda$]의 행로차가 일어나는 셈이다. 따라서 이 두 파는 서로 상쇄한다. 결정 전체에 대해서 보면 결정의 반보다 위에서 산란된 파는 반보다 밑에서 산란된 파와 상쇄되므로 $2\theta_1$ 방향으로 회절되는 빔의 강도는 0이 된다.

같은 방법으로 θ_B 보다 약간 작은 입사각 $\theta_2(\theta_B - \Delta\theta)$ 인 입사 X 선 C... N은 표면에서의 산란과 C'와 m번째 면에서의 산란과 N'은 $(m-1)\lambda$ 의 행로차로 입사하면, $2\theta_2$ 방향의 회절빔의 강도도 0이 된다. 즉 이것은 $2\theta_1$ 과 $2\theta_2$ 사이 방향으로 회절되는 X 선 강도는 0이 아니고, $2\theta_B$ 에서의 최대강도와 0 사이의 값을 갖는다. 따라서 회절 X 선 비임의 강도와 2θ 와의 관계는 다음 그림(그림 15(a))과 같이 된다.

한편 정확한 Bragg 각 위치에서만 회절이 일어난다는 이상적인 조건에서의 회절선은 그림 15(b)와 같이 될 것이다. 회절선의 반가폭 B는 결정의 두께 m이 작아지면, 즉 $(2\theta_1 - 2\theta_2)$ 범위가 넓어지므로 커진다. 반가폭은 최대강도의 반이 되는 높이에서의 폭이며 간단하게 다음과 같이 계산한다.

$$B = 1/2(2\theta_1 - 2\theta_2) = \theta_1 - \theta_2$$

지금 반가폭과 결정립의 크기와 관계를 정량적으로 표시하는 식을 유도하기 위하여 θ_1 및 θ_2 로 X 선이 입사하였을 때의 각각의 Bragg 조건을 보면 다음과 같다.

$$2t \sin \theta_1 = (m+1)\lambda$$

$$2t \sin \theta_2 = (m-1)\lambda$$

두 식의 차는

$$t(\sin \theta_1 - \sin \theta_2) = \lambda$$

$$2t \cos[(\theta_1 + \theta_2)/2] \sin[(\theta_1 - \theta_2)/2] = \lambda$$

그런데 $\theta_1 = \theta_B + \Delta\theta$, $\theta_2 = \theta_B - \Delta\theta$ 라고 하면 $\theta_1 + \theta_2 = 2\theta_B$ 가 되고, 또한 $(\theta_1 - \theta_2)$ 는 매우 적은 값이므로

$$\sin[(\theta_1 - \theta_2)/2] \approx (\theta_1 - \theta_2)$$

또한 $\theta_1 - \theta_2 = B$ 이므로

$$t \cos \theta_B \times B = \lambda$$

즉 $t = \lambda / B \cos \theta_B$ 좀 더 정확히 계산을 하면

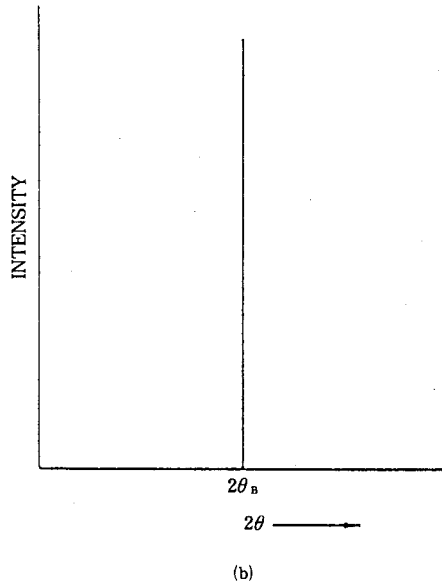
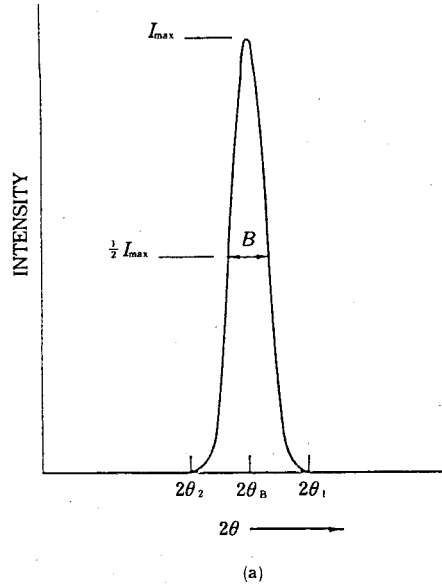


그림 15. Effect of Particle Size on Diffraction Curves (Schematic).

$$t = 0.9\lambda / B \cos \theta_B \quad (1)$$

이 식을 line broadening의 정도에 따른 결정입자의 크기를 나타내는 식으로서 Scherrer Formula 라고 부른다.

한편, 위의 식을 이용하여 입자의 크기를 결정하는 경우는 결정립들이 스트레인(strain)을 받지않은 경우이며 결정립들이 스트레인을 받을 경우 결정립의 미세화

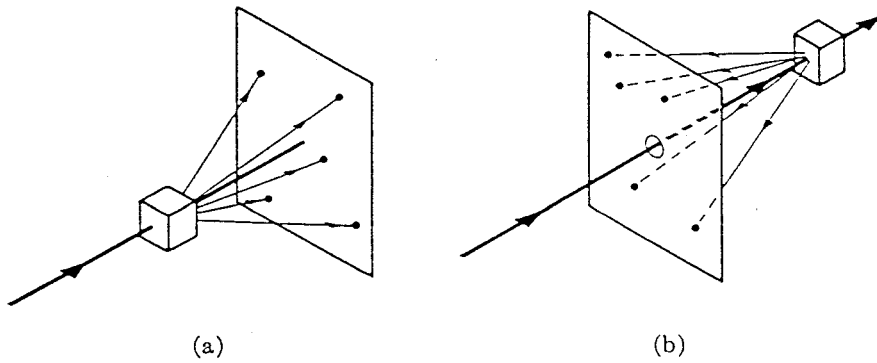


그림 16. (a) Transmission and (b) Back-Reflection Laue Methods.

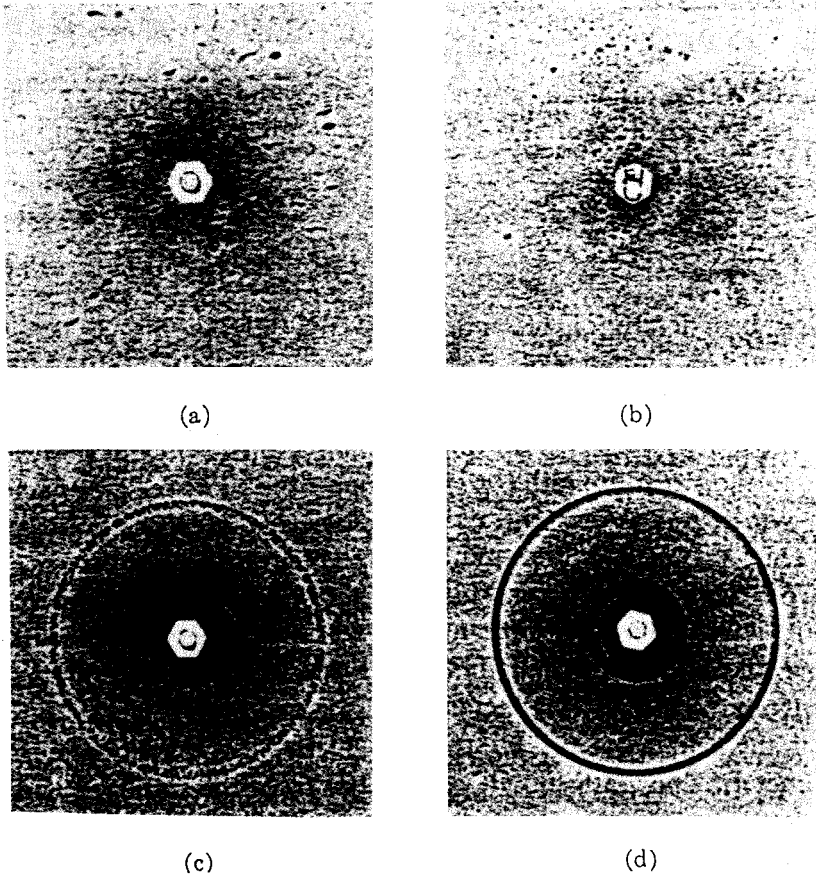


그림 17. Reflection Patterns According to Grain Sizes; Grain Size Decreases in the Order (a), (b), (c), (d).

(fragmentation) 현상이 일어나 위의 그림과 같이 회절선이 더욱 넓어지고 희미해진다. 이 회절선의 넓어지는 양을 측정하여 미세화된 결정립의 크기를 결정하는 연구도 많이 이루어지고 있다.

4.3.2. Grain Size

입자의 크기가 $1\mu\text{m}$ 에서 $1000\mu\text{m}$ 사이의 입자를 "grain size" 라고 부르며 이때의 입자의 크기는 현미경적 방법 또는 X 선 회절사진에 의해 판독한다.

(1) 현미경적 방법 (Microscopic Examination)

단위 면적당의 grain의 평균수를 결정하여 이것을 ASTM(American Society for Testing & Materials)에 의하여 확립된 다음과 같은 "Index Number"(N)와 관련지어 결정한다.

$$n = 2^{N-1} \quad (2)$$

여기서 n은 100 배로 확대하여 관찰할때 1in^2 당 grain의 수를 말하며, N은 ASTM의 "Index number" 또는 "grain size number"를 말한다. 예를 들면,

$$\begin{aligned} N = 4 & \text{-----} 90 \mu\text{m} \\ N = 8 & \text{-----} 22 \mu\text{m} \end{aligned}$$

(2) X 선 회절법 (X-ray Diffraction Method)

이 방법은 앞의 그림(그림 16)과 같은 Transmission 또는 Back Reflection Laue 방법에 의해 시료의 X 선 회절사진을 얻어 이를 바탕으로 grain의 크기, 결정의 질(crystal quality) 그리고 방향성(orientation) 등에 관한 반 정량적인 정보를 얻는다.

한편 전페이지 그림 17은 입자의 크기에 따라 나타나는 회절사진의 모형이 달라짐을 보여준다. a에서 d로 입자의 크기가 미세해질수록 Laue 반점상에서 연속 Debye Ring의 형태로 바뀌고 있음을 알 수 있다. 따라서 이미 크기가 알려진 입자들의 이러한 표준사진들과 동일한 조건하에, 미지의 입자크기를 가진 시료의 회절모형을 비교하여 그 크기를 결정할 수 있다.

5. 맺 음 말

X-선 회절법의 기본원리와 이를 이용한 고분자 결정구조 해석에 관한 여러가지 방법들에 관해 이해하기 쉽게 개괄적으로 기술하려고 노력하였다. 지면 관계상 지나치게 국한된 내용의 전개는 피하였으며 더 관심이 있는 독자는 관련 부분 전문 참고서를 참고해 주시기 바란다.

서론에서도 소개한 바와 같이 1912년 Laue에 의한 X-선 회절의 발견으로 결정은 규칙적으로 배열한 상태라는 것이 밝혀진 이후 X-선 회절은 결정의 구조해석에 유력한 수단으로 발전되어 왔다. X-선 회절이외에도 물질의 미세결정구조를 연구하는데는 사용물질에 따라 그 응용면에서 다소 차이가 나겠으나 기본적으로 Scattering,

그리고 Electron Microscopy 등의 방법이 이용되고 있으나 실험장치 및 시료를 준비하기 쉽고 풍부한 정보와 함께 결과 해석이 용이하다는 점에서 X-선 회절이 우수하여 널리 이용되어 왔다.

한편 이의 응용면에서 본고에 논의한 구조의 정성적 해석(structure analysis), 결정크기의 측정(crystal size), 결정화도(crystallinity), 결정의 방향성(orientation), 이외에 재료내의 잔류 응력 측정, 상평형(phase equilibrium), 그리고 Auger electron 등과 같이 2차 X-선 효과를 이용한 X-ray spectroscopy 등 다양한 분야에 걸쳐 응용되고 있는 실정이며 또한 실험장치의 전산화와 그리고 회절강도 측정기술등의 눈부신 발전과 함께 새로운 소재 분야에로의 응용이 더욱 기대된다 하겠다.

참 고 문 헌

1. M. J. Buerger, X-ray crystallography, Wiley, New York, 1942.
2. B. D. Cullity, Elements of X-ray diffraction, Addison-Wesley, Mass, 1978.
3. N. F. M. Henry, H. Lipson, and W. A. Wooster, The Interpretation of X-ray Diffraction Photographs, Mcmillan, New York, 1960.
4. L. E. Alexander, X-ray Diffraction Method in Polymer Science, Krieger, Malabar, 1969.
5. H. Tadokoro, Structure of Crystalline Polymers, Wiley-Interscience, New York, 1979.
6. B. K. Vainstein, Diffraction of X-ray by Chain Molecules, Elsevier, London, 1966.
7. H. Lipson and W. Cochran, The Determination of Crystal Structures, G. Bell, London, 1957.
8. M. Kakudo and N. Kasai, X-ray diffraction by polymers, Kodansha, Tokyo, 1972.
9. M. J. Buerger, Crystal Structure Analysis, Wiley, New York, 1960.
10. M. M. Wolfson, An Introduction to X-ray Crystallography, Cambridge Univ. Press, London, 1970.
11. C. W. Bunn and E. V. Garner, Proc. Roy. Soc. (Lond.), A189, 39 (1947).
12. J. H. Griffith and B. G. Randy, J. Polym. Sci., 44, 369 (1960).
13. H. A. Levy and R. D. Ellison, Acta Crystallogr., 13, 270 (1960).
14. J. D. Watson and F. H. C. Crick, Nature, 171, 737 (1953).
15. A. L. Patterson, Z. Krist., 90, 517 (1935).
16. S. Arnott and A. J. Wonacott, J. Mol. Biol., 21, 371 (1966).
17. R. W. Rex., Adv. in X-ray Analysis, 10, 366 (1967).