

## 중성자분말회절법을 이용한 금운모 결정에 대한 리트벨트 구조분석

### The Rietveld Structure Refinement of Natural Phlogopite Using Neutron Powder Diffraction

이 철 규 (Chul-Kyoo Lee)<sup>1</sup> · 송 윤 구 (Yungoo Song)<sup>1,\*</sup> · 전 철 민 (Chul-Min Chon)<sup>1</sup> ·  
김 신 애 (Shin Ae Kim)<sup>2</sup> · 성 기 훈 (Ki-Hoon Sung)<sup>2</sup>

<sup>1</sup>연세대학교 지구시스템학과

(Department of Earth System Sciences, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea)

<sup>2</sup>한국원자력연구소 하나로이용기술개발부

(Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon 305-600, Korea)

요약 : 캐나다 퀘벡주 파커광산(Parker mine)에서 산출된 삼팔면체 운모인 금운모-1M 시료에 대하여 중성자분말회절 분석을 실시하고 리트벨트법을 통해 그 결정구조를 해석하였으며, 특히 X선 분말 회절법으로는 해석이 어려운 금운모 구조 내의 OH기의 크기 및 길이, 그리고 방향성을 결정하였다. 연구에 이용된 금운모의 화학조성은 EPMA 분석결과  $K_2(Mg_{4.46}Fe_{0.83}Al_{0.34}Ti_{0.22})(Si_{5.51}Al_{2.49})O_{20}(OH_{3.59}F_{0.41})$ 로 나타났다. 중성자 분말회절실험은 상온과 극저온(-263°C)에서 실시하였으며, 회절값으로부터 구한 금운모의 단위포 상수는  $a=5.30\sim 5.31$  Å,  $b=9.18\sim 9.20$  Å,  $c=10.18\sim 10.21$  Å,  $\beta=100.06\sim 100.08^\circ$ 로 결정되었다. R지수의 경우 극저온(-263°C)에서의 값이  $R_p=2.35\%$ ,  $R_{wp}=3.01\%$ 로, 상온에서의 값( $R_p=2.51\%$ ,  $R_{wp}=3.18\%$ )보다 다소 적게 나타났는데, 이는 낮은 온도에서 온도인자(B<sub>iso</sub>)에 대한 영향이 적어짐에 따라 나타나는 결과로 생각된다. OH기의 결합거리는 상온에서 0.93 Å, 저온에서 1.03 Å, 방향성은  $93.4^\circ\sim 93.6^\circ$ 로 측정되었다. 극저온에서 상온으로 온도가 상승하면서 OH기의 크기가 감소하는 것은 온도 상승에 따른 진동효과보다는 결정구조내의 수소결합과 관련있는 것으로 해석된다.

주요어 : 금운모, 리트벨트법, 중성자분말회절법, OH기

**ABSTRACT** : The Rietveld structure refinement for the natural trioctahedral mica, phlogopite-1M (Parker Mine, Quebec, Canada) has been done by high resolution neutron powder diffraction at 25°C and -263°C. The structural formula of phlogopite determined by electron probe microanalysis is  $K_2(Mg_{4.46}Fe_{0.83}Al_{0.34}Ti_{0.22})(Si_{5.51}Al_{2.49})O_{20}(OH_{3.59}F_{0.41})$ . Cell parameters are  $a=5.30\sim 5.31$  Å,  $b=9.18\sim 9.20$  Å,  $c=10.18\sim 10.21$  Å,  $\beta=100.06\sim 100.08^\circ$ . Refinements converged to R values in the range of  $R_p=2.35\sim 2.51\%$ ,  $R_{wp}=3.01\sim 3.18\%$ , respectively. In this study, the OH bond length is calculated to 0.93 Å at room temperature and 1.03 Å at -263°C, and the angles between OH vector and (001)

\*교신저자: yungoo@yonsei.ac.kr

plane are obtained 93.4°~93.6°. The decrease in the length of OH with the increase in temperature should be due to the hydrogen bonding in the structure of phlogopite.

**Key words** : phlogopite, Rietveld refinement, neutron powder diffraction, hydroxyl ion

## 서 론

금운모는 이상적인 화학식이  $K_2Mg_6(Si_6Al_2)O_{20}(OH,F)$ 로 표현되며 팔면체에 빈자리(vacant site) 없이 모두 Mg으로 채워져 있는 삼팔면체 운모의 한 단종이다. 금운모의 결정구조에 대한 연구는 오래전부터 시작되었으며(Hendricks and Jefferson, 1939; Pabst, 1955), 중성자 단결정 회절분석(Joswig, 1972; Rayner, 1974)이 성공한 이후로, X선으로는 측정이 어려운 수소이온의 위치나 방향성에 대해서도 풍부한 정보를 얻을 수 있게 되었다. 현재에도 많은 학자들이 금운모 결정구조를 연구하고 있으며(Alietti *et al.*, 1995; Hawthorne *et al.*, 1999; Redhammer and Roth, 2002), 상온뿐만 아니라 고온에서의 구조변화 실험도 진행되고 있다(Russell and Guggenheim, 1999; Chon *et al.*, 2003).

최근까지 장치에 대한 접근의 용이성과 시료 준비가 쉽고 적은 양으로도 실험이 가능하다는 장점 때문에 금운모 결정구조에 대한 대부분의 연구에 X선 단결정 회절법이 이용되었다. 그러나 X선 회절 실험으로는 금운모 구조내의 수소원자 위치에 대한 정보를 직접적으로 얻을 수 없는 단점이 있다. 이와는 달리 중성자는 전자와의 반응이 아닌 핵과의 반응이기 때문에 중성자의 회절 결과들은 수소에 대한 정보까지 포함하게 된다. 이는 수소를 함유하고 있는 구조에 대한 보다 정확한 구조해석을 가능하게 할 수 있다. 따라서 중성자 회절법을 이용하게 되면 금운모 내 수산화기에 대한 직접적인 정보를 얻을 수 있게 된다.

운모구조 내에서의 수산화기는 결정구조의 특성을 좌우하는 중요한 역할을 한다. Guggenheim (1984)는 수산화기의 수소이온이 층간의 K이온과 반발력을 만들어 내면서 층간의 결합력에 관련된 역할을 수행하며, Ohta 등. (1982)은 산화흑운모(oxybiotite)를 이용하여 흑운모내의 수산화기가 다구조형을 형성에 미치는 영향을 연구하였다. 하지만 이러한 연구들이 주로 X선에 의해서 이루어졌기 때문에 수소에 대한 간접적인 정보만

을 얻어 냈을 뿐 직접적인 정보를 통한 연구는 아니었다.

단결정 시료를 사용하는 단결정법은 결정구조 연구에 가장 좋은 방법이지만, 최근에는 분말법으로도 충분히 가능하게 되었다. 분말시료에 대한 중성자(또는 X-선) 회절법을 이용한 결정구조 해석은 피크의 중첩성과 회전 데이터의 수치화가 어려워 상용화되지 못하였으나, 리트벨트법(Rietveld, 1967, 1969)의 도입과 step-scan 방식의 데이터 수집을 통해 가능하게 되었다. 특히 중성자 분말회절법은 경원소로서 위치결정이 불안정한 수소원자에 대한 비교적 정확한 정보를 얻을 수 있으며, 단결정법에 비해 시료 준비의 편의성과 운모구조의 특성상 피하기 힘든 시료 준비과정에서의 구조적 편향성(preferred orientation)을 최소화시킬 수 있는 장점이 있어, X-선 회절법에 비해 운모 결정구조 연구에 매우 효율적이다(phenigite: Mookherjee *et al.*, 2001; Pavese *et al.*, 1997, biotite: Chon *et al.*, 2003).

이번 연구에서는 금운모를 대상으로 중성자 분말회절법을 통해 취득한 자료를 리트벨트법을 이용하여 결정구조 분석을 실시하였다. 특히 X선 회절에 의해서는 분석하기 어려운 금운모 구조내의 OH기 결합거리와 방향성에 대한 정보를 정량적으로 산출하였다. 이러한 연구결과는 중성자 분말회절법의 장점을 극대화할 수 있는 결정구조 연구 분야, 즉, 수소원자와 같은 가벼운 원소를 함유하는 광물의 결정구조 해석에 활용할 수 있는 가능성을 제시할 것이며, 국내 유일의 연구용 원자로인 하나로의 이용 활성화에 기여할 것으로 기대된다.

## 실험방법

### 시료준비와 화학분석

시료는 WARDS사에서 판매하는 금운모-1M (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 25~45 μm의 입도를 분리했다. 금운모의 화학조성 분석은 원 시료 시편에 대하여 한국기초과학지원연구원의 EPMA (SX-50, CAMECA)를 사용하여 실시하였다.

고분해능 분말 회절장치(High Resolution Powder Diffractometer: HRPD)

중성자분말회절분석은 한국원자력연구소의 연구용 원자로 하나로의 중성자를 이용한 고분해능 회절장치(λ=1.836 Å)를 이용하였다. 대상 시료에 대하여 2θ는 0°에서 165°까지 0.05° 간격으로 상온에서 회절 값을 측정하였으며, 정확한 OH기의 방향성과 길이를 알기 위하여 저온장치(CCR)를 이용, -263°C에서 상온과 동일한 2θ 범위에서 회절 값을 측정하였다.

리트벨트 정련(refinement)

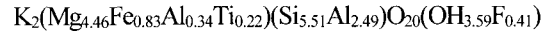
연구에 이용한 프로그램은 FULLPROF(Rodríguez-Carvajal, 2001)이다. 정련의 초기모델로는 Russel and Guggenheim (1999)의 X선 단결정법에 의한 금운모 결정구조를 이용하였다. 계산에 사용된 피크 함수는 Pseudo-Voigt 함수이며, 기저선(background)함수는 polynomial 함수를 이용하였다. 편향성 함수는 March-Doollas 함수를 이용하였다.

계산을 수행하는데 있어서 다음과 같은 제한사항을 두었다. (1) 모든 원소의 온도인자(thermal factor)는 등방성이라 가정하였다. (2) 치환이 이루어져 있지 않은 자리(O1, O2, O3)는 점유율(occupancy)을 1로 가정하였으며, 치환이 이루어진 자리는 일단 정련에 참여시킨 후 화학분석 값과 차이가 최소로 된 상태에서 고정시켰다. (3) 2θ의 범위는 20~150°의 범위로 제한시켰는데, 그 이유는 10°까지의 저각에서 측정된 피크는 왜곡되었고 150° 이상의 피크들은 기저 강도(background intensity)와 구별이 되지 않았기 때문이다.

## 결과 및 토의

금운모의 화학식과 Rietveld Refinement

EPMA를 사용하여 얻은 금운모의 화학식은 다음과 같다.



리트벨트 계산에 의해 얻은 단위포 상수와 R 지수는 Table 1, 2에, 각 원자들의 위치와 온도인자는 Table 3, 그리고 원자간 거리는 Table 4에 각각 제시하였다. 각 실험에 대한 회절 패턴은 Fig. 1에 나타내었다.

금운모의 단위포 상수는 a=5.30~5.31 Å, b=9.18~9.20 Å, c=10.18~10.21 Å, β=100.06~100.08°로 기존의 중성자 단결정법과 X선 회절법을 이용하여 구한 값과 거의 동일한 결과를 나타낸다(Table 1, Rayner, 1974; Russell and Guggenheim, 1999). R지수의 경우 극저온(-263°C)에서의 값이 R<sub>p</sub>=2.35%, R<sub>wp</sub>=3.01%로, 상온에서의 값(R<sub>p</sub>=2.51%, R<sub>wp</sub>=3.18%)보다 다소 적게 나타나는데(Table 2), 이는 낮은 온도에서 온도인자(B<sub>iso</sub>)에 대한 영향이 적어짐에 따라 나타나는 결과로 생각된다(Table 3). 특히, 수소원자의 온도인자는 다른 원자들에 비해서 큰 것을 볼 수 있는데(Table 3, 8.42~8.44), 이는 수소원자의 진동이 큰 것을 의미한다. 따라서 수산화기의 크기와 방향성에 대한 정보는 상온이상의 온도영역보다는 저온영역에서의 측정을 통해 보다 정확히 얻을 수 있을 것으로 생각된다.

OH벡터의 방향성과 길이

수산화기의 길이나 방향성을 실험하기 위하여 구조해석 결과 나타나는 O(4)와 H의 좌표 값을 통해 두 개의 점으로 나타내고 그것을 연결한 벡

Table 1. Cell parameters for phlogopite

	-263 °C	25 °C
a (Å)	5.3031(4)	5.3138(1)
b (Å)	9.1853(7)	9.2033(5)
c (Å)	10.1815(6)	10.2112(4)
β (°)	100.0766(1)	100.0622(1)
V (Å <sup>3</sup> )	488.300(2)	491.693(2)

**Table 2.** Refine informations for phlogopite

	-263℃	25℃
Data collection and Least-square parameters		
2θ scan range (°)	21 ~ 146	
Step size (°)	0.05	
No. of fitted parameters	47	
No. of reflections	345	346
N-P+C	2452	2452
Refinement index		
R <sub>p</sub> (%)	2.35	2.51
R <sub>wp</sub> (%)	3.01	3.18
R <sub>exp</sub> (%)	1.44	1.44
S(GoF)	2.09	2.20
R <sub>F</sub> (%)	3.98	4.99
R <sub>B</sub> (%)	2.33	3.46
DW-Statistics	0.52	0.55
Full Width at Half Maximum (FWHM)		
U	0.562	0.598
V	-0.622	-0.711
W	0.361	0.359

Note: N-P+C = no. of observation(steps)-no. of least-squares parameters+no. of phase,  $R_p = 100 |Y_{io} - Y_{ic}| / Y_{io}$  (R-pattern),  $R_{wp} = 100 [w_i(Y_{io} - Y_{ic})^2 / w_i Y_{io}^2]^{1/2}$  (R-weighted pattern),  $R_{exp} = [(N-P) / w_i Y_{io}^2]^{1/2}$  (R-expected pattern),  $R_B = 100 ||I_{K0l} - |I_{Kcl}|| / |I_{K0l}|$  (R-Bragg factor),  $R_F = 100 ||I_{K0l}^{1/2} - |I_{Kcl}^{1/2}|| / |I_{K0l}^{1/2}|$  (R-structure factor),  $H^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W$  (Young, 1993).

터를 OH 벡터로 정의하였다(Fig. 2).  $c^*$ 는 a, b축이 이루는 평면과 수직인 방향의 벡터를 나타낸다. 이 두 벡터에 대하여 Metric Matrix와 코사인 법칙을 이용하면 OH벡터의 길이와 (001)면과의 각도로 나타내어지는 방향성을 다음의 계산과정을 통해 알 수 있다(Mookherjee *et al.*, 2001).

$$r_1 = x_1 a + y_1 b + z_1 c$$

$$r_2 = x_2 a + y_2 b + z_2 c$$

$$r_1 \cdot r_2 = (x_1, y_1, z_1)$$

$$\begin{pmatrix} a \times a & a \times b \cos \beta & a \times c \cos \beta \\ b \times a \cos \gamma & b \times b & b \times c \cos \alpha \\ c \times a \cos \beta & c \times b \cos \alpha & c \times c \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{pmatrix} = X^T G X$$

여기서 G를 metric matrix라고 한다.

$$r_1 \cdot r_1 = r_1^T G r_1 = |r_1|^2$$

**Table 3.** Positional coordinates and displacement parameter for phlogopite

		-263℃	25℃
T	x	0.071(1)	0.072(1)
	y	0.1673(5)	0.1652(5)
	z	0.2248(3)	0.2241(3)
	B_iso	0.89(6)	0.62(5)
M1	x	0	0
	y	0	0
	z	0.5	0.5
	B_iso	0.7(1)	0.5(1)
M2	x	0	0
	y	0.3301(3)	0.3306(4)
	z	0.5	0.5
	B_iso	0.71(8)	0.55(8)
K	x	0	0
	y	0.5	0.5
	z	0	0
	B_iso	0.2(1)	2.2(1)
O1	x	0.0014(8)	0.005(1)
	y	0	0
	z	0.1646(5)	0.1653(6)
	B_iso	1.0(1)	1.3(1)
O2	x	0.3257(8)	0.3262(8)
	y	0.2246(2)	0.2299(3)
	z	0.1681(3)	0.1697(4)
	B_iso	1.01(8)	1.28(7)
O3	x	0.1385(8)	0.126(1)
	y	0.1664(3)	0.1662(3)
	z	0.3913(2)	0.3904(2)
	B_iso	0.14(6)	0.30(5)
O4/F	x	0.144(1)	0.130(1)
	y	0.5	0.5
	z	0.4008(5)	0.3994(5)
	B_iso	0.84(9)	0.72(9)
H	x	0.097(2)	0.110(2)
	y	0.5	0.5
	z	0.297(1)	0.307(1)
	B_iso	8.42(4)	8.44(4)

$$|r_1| = \sqrt{r_1^t Gr_1}$$

$$r_1 \cdot r_2 = |r_1| \times |r_2| \cos\phi$$

$$\cos\phi = \frac{r_1^t Gr_2}{\sqrt{r_1^t Gr_1} \sqrt{r_2^t Gr_2}}$$

여기서  $\gamma_1$ 을  $\vec{OH}$ ,  $\gamma_2$ 는  $\vec{c}^*$ 로 생각하면 각각의 길이와 OH벡터가  $c^*$ 와 이루는 각  $\phi$ 를 구할 수 있고, (001)면과 이루는 각  $\rho=90-\phi$ 가 된다. Fig. 2를 참고하면 OH벡터가  $c^*$ 와 이루는 각도와 a축으로 표현되는 (001)면과의 각도인  $\rho$ 도 계산할 수 있다.

이러한 방법으로 구해진 OH기의 결합거리(H-O4)와 방향성( $\rho$ )은 극저온(-263°C)에서 1.03 Å 및 93.6°, 상온에서 0.93 Å 및 93.4°로 각각 나타났다(Table 4). 기존의 X선 회절법, 중성자 단결정법 및 전기력 계산법(electrostatic energy calculation)을 이용해 결정된 삼팔면체 운모 구조내 OH기의 크기와 방향성의 결과를 Table 5에 비교하여 제시하였다. 이 결과를 보면, OH의 방향성은 88.6~93.1°로 본 연구의 결과와 유사하며, 모두가 (001)면에 수직하게 존재하고 있음을 알 수 있다. 반면, OH 크기는 0.73~1.03 Å으로 연구자에 따라 다소의 차이를 보이고 있으며, 본 연구의 결과(0.93~1.03 Å)는 Joswing (1972) (1.03 Å) 및 Rayner (1974) (0.93 Å)의 중성자 단결정법 결과와 매우 유사하게 결정되었다. X선 회절에 의해서는 수소에 대한 정보를 직접적으로 얻을 수 없기 때문에 간접적인 방법에 의거하여 수소의 위치를 가정할 수밖에 없다. Redhammer and Roth (2002)는 DED (Difference electron density) map을 이용하여 수소의 위치를 결정하였으며(0.73~0.82 Å), Hawthorne 등 (1999)은 Rayner (1974)의 결과 값을 초기 모델로 하여 수소의 위치를 Difference-Fourier map을 통하여 결정하였는데, 그때 OH크기를 약 0.97 Å로 가정하였다.

Redhammer and Roth (2002)와 같이 OH크기를 가정하지 않은 경우 그 크기가 0.9 Å 이하로 나오는 경우가 생긴다. 자연상에서 존재하는 광물에서 OH의 크기가 이렇게 나타나는 것은 납득하기 힘들다(Libowitzky, 1999). X선 회절의 경우 OH기의 결합거리가 실제보다 짧게 나타나는 것은 X선이 핵과 핵 간의 거리가 아닌 전자와 전자 사이의 거리에 대한 정보를 주기 때문이며, 따라서 OH에 대한 정확한 정보를 얻기 위해서는 중

**Table 4.** Calculated interatomic distances and structural parameters for phlogopite

	-263°C	25°C
T-O1 (Å)	1.643(7)	1.655(8)
T-O2 (Å)	1.659(7)	1.642(8)
T-O2 (Å)	1.672(5)	1.651(5)
T-O3 (Å)	1.669(4)	1.672(4)
<T-O> (Å)	1.661	1.655
$\alpha^*$ (°)	9.950	7.896
M1-O3x4 (Å)	2.094(3)	2.075(4)
M1-O4x2 (Å)	1.978(6)	2.049(8)
<M1-O> (Å)	2.056	2.067
M2-O3x2 (Å)	2.075(4)	2.062(5)
M2-O3x2 (Å)	2.039(4)	2.101(7)
M2-O4x2 (Å)	2.075(4)	2.053(5)
<M2-O> (Å)	2.063	2.072
$t_{oct}^{**}$ (Å)	2.115	2.143
$\Psi^{\delta}M1$ (°)	59.040	58.776
$\Psi^{\delta}M2$ (°)	59.167	58.869
	59.125	58.838
K-O1x2 (Å)	2.884(5)	2.913(6)
K-O2x4 (Å)	2.932(3)	2.982(4)
<K-O>inner (Å)	2.916	2.960
K-O1x2 (Å)	3.369(5)	3.361(6)
K-O2x4 (Å)	3.357(3)	3.337(4)
<K-O>outer (Å)	3.362	3.345
$\Delta(K-O)$	0.445	0.386
H-O4 (Å)	1.03(1)	0.93(1)
$\rho$ (°)	93.6	93.4
Interlayer_t (Å)	3.347	3.384
$\Psi_{interlayer}$ (°)	54.976	55.125

Notes:  $\alpha^*$ =tetrahedral rotation angle;  $\tan \alpha = \frac{2b(0.25 - y_{OH})}{0.5a}$ ,  
 $t_{oct}^{**}$  = octahedron thickness;  $t_{oct} = 2\left(0.5 - \frac{2(Z_{O3}) + Z_{OH}}{3}\right)$   
 $c_0 \sin \beta$ ,  $\Psi^{\delta}$  = octahedral flattening angle:  $\cos \Psi = \frac{t_{oct}}{2d_0}$ ,  
 $d_0$  = mean <M-O> distance, (Hazen and Burnham, 1973);  
 Interlayer = K-octahedral flattening angle:  $\cos \Psi = \frac{(K - octahedral\ thickness)}{2(\text{mean} \langle K - O \rangle_{inner} \text{ distance})}$  (Takeda and Donnay, 1966).

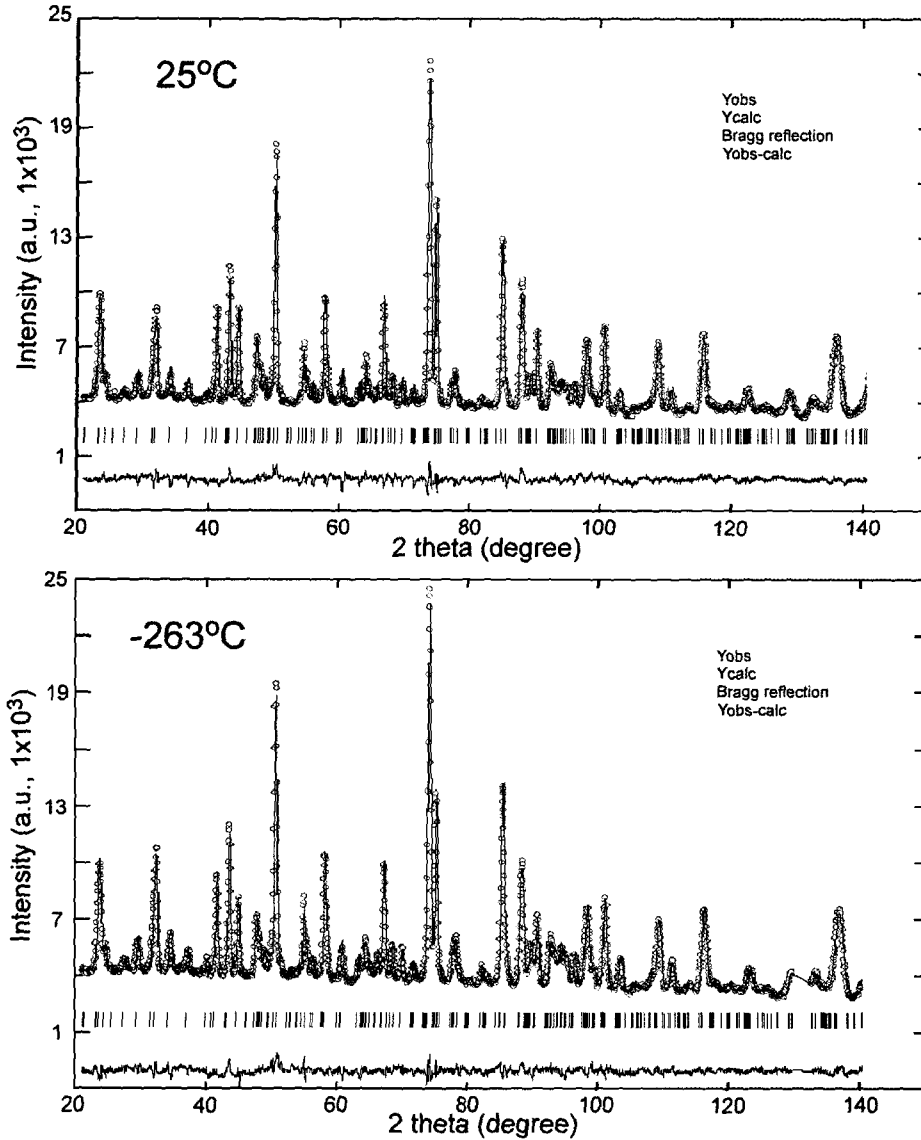


Fig. 1. Comparison of measured (crosses, Yobs) and calculated (solid line, Ycalc) diffraction pattern (Rietveld refinement of the crystal structure) of phlogopites. The lower curve shows the differences, and vertical bars show the bragg reflections.

성자 회절법의 적용이 필수적이다.

온도가 극저온(-263°C)에서 상온으로 상승하면서 OH 크기가 1.03 Å에서 0.93 Å으로 짧아지는 것을 볼 수 있다(Table 4, 5). 이러한 현상에 대해서 Mookherjee 등 (2001)은 이팔면체인 펜자이트(phengite)에 대한 연구를 통해 O4...O2사이의 수소결합이 약해지면서 OH기의 크기가 작아

지거나 온도가 올라가면서 수소원자의 진동이 커지기 때문에 그 길보기 크기가 작아질 수 있다고 주장하였다. 하지만 이번 실험의 결과 극저온과 상온에서 수소원자의 진동에 큰 차이가 없으므로 나타난 점을 고려할 때(Table 3, B<sub>iso</sub>: 상온; 8.44, 극저온; 8.42), 온도 증가에 따른 OH기의 감소는 원자들의 진동에 의한 길보기 현상이

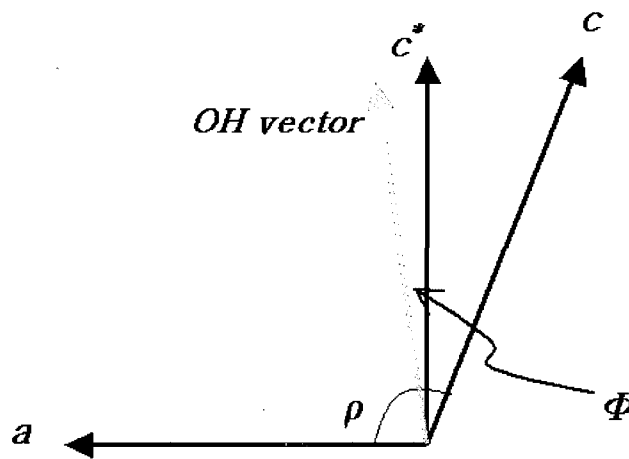
**Table 5.** OH bond length and orientation of trioctahedral micas

			<O(4)-H>(Å)	$\rho(^{\circ})$
This study	Neutron powder diffraction	phlogopite(25 °C)	0.93	93.4
		phlogopite(-263 °C)	1.03	93.6
Rayner (1974)	Neutron single crystal diffraction	phlogopite	0.93	93
Joswig (1972)	Neutron single crystal diffraction	phlogopite	1.03	90
Hawthorne <i>et al.</i> (1999)	X-ray single crystal diffraction	phlogopite	0.97 <sup>†</sup>	93 <sup>†</sup>
Redhammer and Roth (2002)	X-ray single crystal diffraction	synthetic trioctahedral	0.82*	92*
		mica	0.73*	91.4*
McCauley <i>et al.</i> (1971)		phlogopite		93.1 <sup>§</sup>
Takeda & Ross (1975)		biotite		88.6 <sup>§</sup>

Note: <sup>†</sup>; H-position is taken from a difference-Fourier map after some cycles of refinement, and H-position was refined subject to the soft constraint that O4-H~0.97 Å

\*; H-position is taken from difference electron density maps

§; These values are taken from Giese, (1984) and determined by electrostatic energy calculations.



**Fig. 2.** Simplified scheme showing the length and orientation of OH vector in phlogopite structure.

아닌 실제로 일어나는 현상이라 생각된다. 본 실험 결과는 수소결합을 이루고 있을 것이라고 생각되는 것은 O4-H...O2의 결합임을 지시한다. O4...O2간의 거리가 극저온(-263°C)에서 3.31 Å, 상온에서 3.36 Å을 이루고 있는데, 이는 약한 수소 결합을 이룰 가능성이 가장 큰 형태이다 (Libowitzky와의 개인적인 연락). 실제로 O4...O2가 3.31 Å에서 3.36 Å으로 증가하면서 OH기의 결합거리가 1.03 Å에서 0.93 Å으로 감소하는

것은 이러한 수소결합에 기인하는 것으로 해석할 수 있다.

### 결 언

중성자 분말회절법을 사용하여 금운모 시료를 분석한 결과  $R_p=2.35\sim 2.51\%$ ,  $R_{wp}=3.01\sim 3.18\%$ 로 나타났다.

중성자를 이용한 결정구조 연구는 수소이온에

대한 정보를 제공해 주기 때문에 구조 내 존재하는 OH기의 정량적 연구를 가능하게 한다. 이번 실험을 통해서 금운모 내 OH기의 크기는 0.93~1.03 Å, 방향성은 93.4°~93.6°로 결정되었다. 극저온에서 상온으로 온도가 상승하면서 OH기의 크기가 감소하는 것을 볼 수 있는데 이는 온도 상승에 따른 진동효과보다는 결정구조내의 수소 결합과 관련 있는 것으로 해석된다.

이러한 OH기에 대한 정량적 정보는 과거 단결정법에서만 가능하였는데, 중성자회절법을 이용할 경우 분말 데이터를 통해서도 직접적으로 얻을 수 있으며, 따라서 자연에서 산출되는 광물상에 대한 구조연구에 원자력연구소의 하나로 중성자를 이용할 경우, 보다 정밀하고 정량적인 광물 구조연구가 이루어질 수 있음을 보여준다.

## 사 사

본 연구는 과학기술부가 주관하는 2002년도 원자력기반확충사업 중 “하나로공동이용활성화사업”으로 수행되었습니다.

## 참 고 문 헌

- Alietti, E., Brigatti, M.F., and Poppi, L. (1995) The crystal structure and chemistry of high-aluminum phlogopite. *Mineralogical Magazine*, 59, 149-157.
- Chon, C.M., Kim S.A., and Moon H.S. (2003) Crystal structures of biotite at high temperature and heat-treated biotite using neutron powder diffraction. *Clays and Clay minerals* 51, 519-528.
- Giese, R.F. (1984) Electrostatic energy models of micas. *Mineralogical Society of America. Reviews in Mineralogy* 13, 105-144.
- Guggenheim, S. (1984) The brittle micas. In: Baily, S.W. (ed.), *Micas, Reviews in Mineralogy*, Vol. 13, Mineral. Soc. America, 61-104.
- Hawthorne, F.C., Teertstra, D.K., and Cerny, P. (1999) Crystal-structure refinement of a rubbidian cesian phlogopite. *American Mineralogist*, 84, 778-781.
- Hazen, R.M. and Burnham, C.W. (1973) The crystal structure of one-layer phlogopite and annite. *American mineralogist*, 58, 889-900.
- Hendricks, S.B. and Jefferson, M.E. (1939) Polymorphism of the micas with optical measurements. *American Mineralogist*, 24, 729-771.
- Joswig, W. (1972) Neutronenbeugungsmessungen an einem 1M-Phlogopit. *Neues Jahrbuch fuer Mineralogie Monatshefte (Band=Jahr)*, 1972, 1-11.
- Libowitzky, E. (1999) Correlation of O-H stretching frequencies and O-H...O hydrogen bond length in Minerals. *Monatshefte für Chemie*, 130, 1047-1059.
- Mookherjee, M., Redfern, S.A.T., and Zhang, M. (2001) Thermal response of structure and hydroxyl ion of phengite-2M<sub>1</sub>: an *in situ* neutron diffraction and FTIR study. *European Journal of Mineralogy*, 13, 545-555.
- Ohta, T., Takeda, H., and Takeuchi, Y. (1982) Mica polytypism: similarities in the crystal structures of coexisting 1M and 2M<sub>1</sub> oxybiotite. *American Mineralogist*, 67, 298-310.
- Pabst, A. (1955) Rediscription of the single layer structure of the micas. *American Mineralogist*, 40, 967-974.
- Pavese, A., Ferraris, G., Prencipe, M., and Ibberson, R. (1997) Cation site ordering in phengite from the Dora-Maira massif (western Alps): a variable-temperature neutron powder diffraction study, *European Journal of Mineralogy*, 9, 1183-1190.
- Rayner, J.H. (1974) The crystal structure of phlogopite by neutron diffraction. *Mineralogical Magazine*, 39, 850-856.
- Redhammer, G.J. and Roth, G. (2002) Single-crystal structure refinement and crystal chemistry of synthetic trioctahedral micas. *American Mineralogist*, 87, 1464-1476.
- Rietveld, H.M. (1967) Line profile of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Crystallographica*, 22, 151-152.
- Rietveld, H.M. (1969) A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, 2, 65-71.
- Rodriguez-Carvajal, J. (2001) An introduction to the program FullProf 2000 (version July2001). Laboratoire Leon Brillouin, CEA-CNRS, France.
- Russell, R.L. and Guggenheim S. (1999) Crystal structures of near-end-member phlogopite at high temperatures and heat-treated Fe-rich phlogopite: The influence of the O, OH, F site. *The Canadian Mineralogist*, 37, 711-729.
- Takeda, H. and Donnay, J.D.H. (1966) Trioctahedral one-layer micas. III. Crystal structure of a synthetic lithium fluormica. *Acta Crystallographica*, 20, 638-646.
- Young, R.A. (1993) *The Rietveld method*. International Union of Crystallography, Oxford University Press.

2003년 6월 3일 원고접수, 2003년 9월 6일 게재승인.