

광각 X-선 회절을 이용한 고분자 구조해석

홍 성 권

1. 서 론

X-선 회절은 물질의 내부 미세구조를 밝히는데 매우 유용한 수단이다. X-ray가 처음 발견된 것은 지금으로부터 100년전인 1895년 독일의 물리학자 Röntgen에 의해서였으나 그것이 물질의 내부를 밝히는데 있어 단순히 X-선의 투과력에 의한 10^{-1} cm 정도의 해상력(resolution)에 국한하는 'radiography' 뿐만 아니라 원자구조 수준인 10^{-8} cm(=1Å) 정도의 물질의 내부구조를 밝히는데 이용될 수 있다는 소위 'X-ray diffraction' 현상이 확립된 것은 1912년 독일의 Laue에 의해 X-선 회절이론이 확립된 이후이며 이것은 또한 X-선의 파동성과 결정내의 원자의 규칙적인 배열을 동시에 입증한 계기가 되기도 하였다. 한편 Laue에 의한 X-선 회절현상 및 이론을 같은 해 영국의 Bragg는 훌륭하게 이를 다시 다른 각도에서 해석하였고 Laue가 사용했던 수식보다 더욱 간단한 수식으로 회절에 필요한 조건을 'Bragg's Law'로 나타내었으며 이 X-선 회절현상을 이용하여 각종 물질의 결정구조를 밝히는 일에 성공하였다.

X-선 회절에 이용되는 X-ray는 대략 파장이 0.5-2.5 (Å) 정도로 감마선과 자외선 사이의 영역에 해당하는 빛과 같은 성질의 전자기파로 알려져 있다. X-선 회절법은 초기에 비교적 단순한 형태의 결정구조를 밝히는 것을 시작으로 하여 많은 해석기법의 개발에 따라 현재 거대분자의 구조를 연구하기 위하여 이용가능한 가장 강력한 방법 중 하나로써 알려져 있으며 특히 1953년 Watson & Creek이 X-선 회절을 이용해 DNA의 이중나선구조를 해명한 이후 1955년 Hodgkin에 의한 Insulin, 1962년 Perutz에 의한 Hemoglobin, 그리고 1965년 Phillips에 의한 Lysozyme의 구조해석이 X-선 회절법을 이용해 이

루어지면서 단백질이나 핵산 결정과 같은 분야에 이르기까지 많은 고분자 구조를 밝히는데 결정적 역할을 하여왔다. 또한 최근에는 종래의 X-선보다 강도가 수십, 수백만배에 달하는 입자가속에 의한 synchrotron radiation의 이용이 확대되면서 순간적인 구조변화의 관찰이 요구되는 소위 'time-resolved X-ray diffraction'이 가능해지면서 그 응용이 더욱 다양화되고 있다.

본고에서는 X-선 회절법을 이용한 고분자 물질의 구조 결정 및 구조적 정보를 얻기 위한 기본 배경으로서의 X-선의 생산 및 성질, X-선 회절이론, X-선 회절기기, 그리고 얻어진 회절 데이터로부터 결정구조를 얻기 위한 기본 원리와 방법의 개괄적인 소개와 함께 X-선 회절의 실제 고분자 분야에의 적용 및 응용에 대해 광각 X-선 회절(WAXD)을 중심으로 고찰해 보고자 하며 소각 X-선 산란(SAXS)과 물질표면으로부터 X-선에 의한 2차 전자의 관찰을 통한 물질조성 및 기타 성질을 관찰하는 소위 'X-ray spectroscopy'에 대해서는 본고에서는 다루지 않기로 한다.

2. X-선의 발생 및 성질



홍성권

1978 서울대학교 화학공학과(학사)
1981 한국과학기술원 화학공학과(석사)
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

Wide-Angle X-ray Diffraction and Its Application to Polymers

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

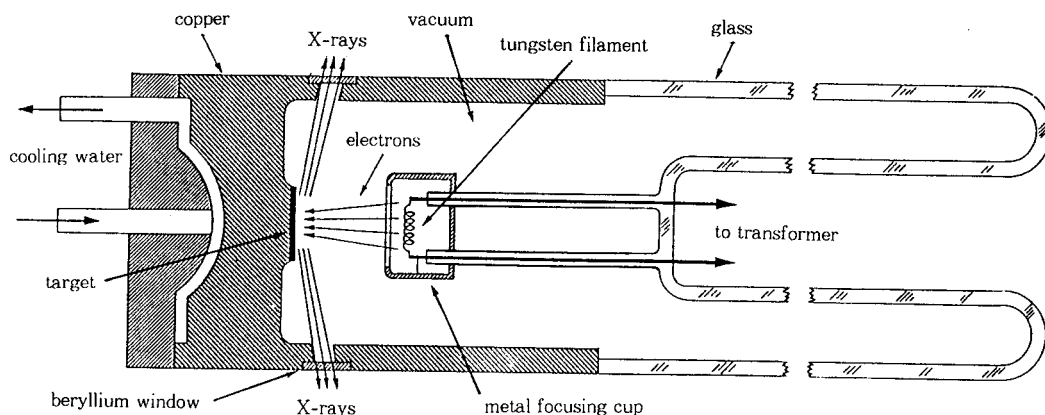


그림 1. Cross section of sealed-off filament X-ray tube(schematic).

X-ray는 전기적 성질을 띤 가속된 전자와 같은 입자를 의미하는데 X-선을 발생시키는 선관에는 전자의 공급원으로 음극의 역할을 하는 filament와 양극의 역할을 하는 target material의 두 개의 전극이 있으며 이 양극 사이에 수천에서 수만볼트의 전압이 걸리게 된다(그림 1). 따라서 음극인 filament에서 튀어나온 전자가 고속으로 양극인 target material에 충돌하게 되며 이때 충돌한 지점에서 X-선이 발생하여 모든 방향으로 방사하게 된다.

양극 사이의 전압을 V 라고 할 때 충돌시의 전자의 에너지는 다음과 같이 표시되는데,

$$E_k = eV = 1/2mv^2$$

$$e: 4.80 \times 10^{-10}(\text{esu})$$

$$m: \text{전자질량}(9.11 \times 10^{-28} \text{g})$$

$$v: \text{전자속도}$$

$$V: \text{양극간 전압}$$

이 전자의 운동에너지는 충돌시 대부분 열로 전환되어지며 단지 1% 미만의 에너지만이 X-선을 발생시키는데 이용된다.

한편 이용되는 target material로는 보통 Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, W 등이 사용된다. 한편 타겟에서 나오는 X-ray spectrum을 관찰하면 여러 파장으로 구성된 소위 continuous spectrum을 나타내고 있으며(그림 2) 이는 전자가 target과 충돌시 여러 차례 충돌하면서 그 운동에너지를 점차로 상실하기 때문이며 또한 일정 전압 하에서 탄생되는 연속 spectrum에는 단파장의 한계, 즉 short wavelength limit (SWL)이 존재하는데 이는 단 1회의 충돌로 전자가 완전히 정지할 경우에 해당된다.

즉,

$$eV = h\nu_{\max} = (hc)/\lambda_{\text{swl}}$$

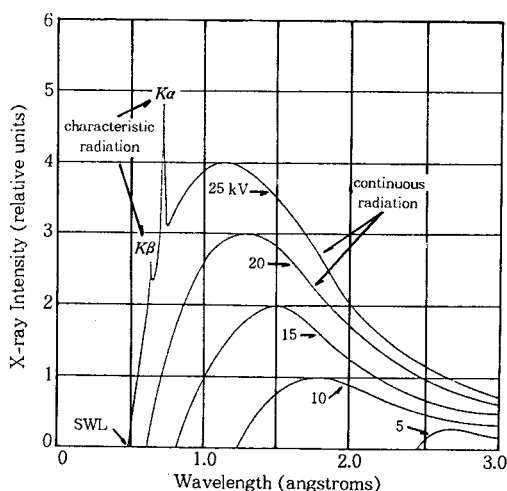


그림 2. X-ray spectrum of molybdenum as a function of applied voltage.

$$\lambda_{\text{swl}} = (hc)/(eV) = 12,400/V(\text{\AA})$$

따라서 short wavelength limit은 사용되는 target material의 종류에는 관계가 없고, 단지 이용되는 전압에 의해서만 결정된다.

한편 단위시간당 발생되는 X-선의 전강도는 다음과 같이 나타내지게 되는데,

$$I = AiZV^m$$

$$A: \text{비례상수}$$

$$m: \text{상수(약 2)}$$

$$Z: \text{원자번호}$$

일정한 전압과 전류 하에서 강한 연속 X-선을 필요로 할 때는 소위 텅스텐($Z=72$)과 같은 중금속을 이용하면

된다. 한편 X-선과의 전압은 특정 임계전압(target metal의 특성) 이상으로 올리면 상기의 연속 스펙트럼 이외에 특정 파장위치에 sharp peak가 나타나게 되는데 이 파장은 target metal에 따라 일정한 고유의 값을 가지게 되므로 특성 X-선이라고 불리며(그림 2) K, L, M, ... 등의 계열로 분류된다. 예를 들면 특성 K-방사란 광전 효과에 의해 K-각에서 쫓겨난 전자의 빈자리는 L 또는 M-각의 전자가 채우는 과정에서 그 에너지차가 빛으로 방출되었을 경우를 말하는데 L-각인 경우는 $K\alpha$ 선, M-각인 경우는 $K\beta$ 선이라고 부르며 Cu의 경우 $K\alpha: 1.542 \text{ \AA}$, Mo의 경우 $K\alpha: 0.711 \text{ \AA}$ 의 값으로 주어진다(그림 3).

이와 같은 특성 X-선의 강도는 매우 크고 그 파장폭도 매우 좁아, 예를 들면 Mo의 경우 35 kV에서 연속스펙트럼 강도의 약 90배이고 강도 1/2인 지점에서의 파장폭은 $0.001 \text{ \AA}$ 이하로서 이와 같은 강도가 크고 폭이 좁은 sharp한 $K\alpha$ 를 이용하여 monochromatic X-선이 요구되는 연구가 가능하게 되는 것이다.

한편 $K\alpha$ 선 이외에 발생하는 $K\beta$ 선 및 연속 X-선 등은 $K\alpha$ 선의 강도는 그다지 줄이지 않고 필요없는 X-선만을 흡수해버리는, 즉 필터재료의 K-absorption edge의 파장이 target metal의 $K\alpha$ 선과 $K\beta$ 선 사이에 오는, filter를 사용하여 monochromatic X-선을 발생시키고 있는데 이러한 filter의 물질은 보통 target metal보다 원자번호가 1 또는 2 적은 물질에 해당된다.

현재 널리 쓰이고 있는 X-선 발생장치(X-ray tube)로는 고진공의 유리관 속에 target metal을 양극으로, tungsten filament를 음극으로 하여 30-50 kV의 전압과 10-25 kV의 튜브 전류를 사용하여 X-선을 발생시키는 필라멘트 튜브(그림 1)가 있으나 전술한 바와 같이 target metal에 전자충돌시 발생하는 열의 제거능력의 한계 때문에 사용전압의 한계가 있게 되며 따라서 특정강도 이상의 X-선을 얻기가 어려워 최근에는 target metal을 고정시키는 것이 아니라 회전(rotation)함에 의해 계속하여 새로운 충돌지점을 제공해 줄 수 있는, 따라서 보다 높은 전압의 사용에 의한 보다 강한 X-선을 발생시킬 수 있는 소위 rotating anode X-ray generator가 점차 널리 보급되고 있다.

한편 X-선을 검출하는데는 보통 ZnS, CdS 등의 형광도료를 코팅한 형광판(fluorescent screen), 회절된 X-선에 의해 감광, 즉 정량적으로 흑화되는 사진필름(photographic film), 그리고 X-선을 전기적 신호(pulsating electric current)로 바꾸어 기록하는 계수관(counter) 등이 사용되고 있으며 최근에는 2-D 계수관의 기능을 가진 position sensitive detector (PSD)의 등장으로 X-선 회절패턴을 직접 컴퓨터로 영상화하여 자유로이 관찰 및 편집이 가능하게 되었다.

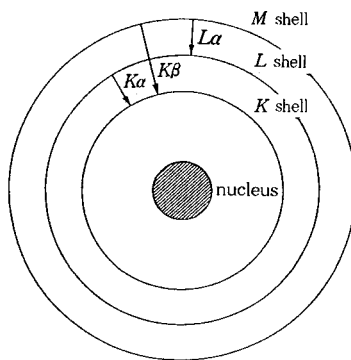


그림 3. Electronic transitions in an atom (schematic).

3. X-선의 회절원리 및 이론

회절(diffraction)현상은 본질적으로 산란(scattering) 현상이며, X-선과 원자 사이에 새로운 어떤 상호작용이 존재하는 것이 아니다. 원자는 입사 X-선을 모든 방향으로 산란시킨다. 따라서 어떤 특정한 한 방향으로 산란된 X-선 빔들이 서로 그 위상(phase)들이 일치할 때 결과적으로 강도(intensity)를 높여서 회절된 X-선 빔을 형성하게 되는 것이다.

또한 회절된 X-선의 방향은 단위격자(unit cell)의 모양과 크기에 따라 결정되지만 그 강도에 영향을 주는 것은 격자내의 원자의 위치에 달려 있다. 따라서 산란빔의 강도를 측정, 관찰함으로써 격자내 원자의 위치를 정할 수 있게 된다. 그러나 원자의 위치와 산란빔 사이의 정확한 관계를 수립하기 위해서는 많은 인자가 관계되기 때문에 매우 복잡한 양상을 띄게 된다. X-선의 원자에 의한 산란은 원래 원자 안의 전자에 의한 산란현상에 의한 것이며 결국 그 산란 진폭은 원자내 개개 전자에 의한 산란파가 서로 간섭되어 합쳐진 결과이다.

따라서 결정에 대한 회절 X-선의 강도를 이해하기 위해서는 전자 한 개에 의한 산란, 그러한 전자들을 포함한 원자에 의한 산란, 또한 결정의 최소 단위인 단위격자 내의 모든 원자들에 의한 산란, 그리고 결국 결정에 의한 산란의 원리와 양상을 이해해야 하는 것이 요구된다.

3.1 전자에 의한 산란

가속 또는 감속하는 전자는 전자파를 방출하게 되는데 진동상태의 X-선이 전자에 부딪히면 X-선 입자의 에너지가 전자에 전달되고 전자 또한 진동상태의 연속적인 가속 또는 감속운동을 하게 되며 그 결과로 새로운 전자파를 발산하게 되는데 이러한 에너지의 전달, 발산현상을 전자가 X-선을 산란하였다고 말한다. 한편 이 산란빔의 입사 X-선과 같은 파장과 진동수를 가질 때 이러한 산란을 coherent scattering이라고 부른다.

X-선은 전자에 의해 모든 방향으로 산란되지만 산란

X-선의 강도는 산란각에 따라 달라지게 된다. 만약 입사 X-선의 연장선과 각이 2θ 인 방향에서의 산란 X-선의 강도를 I 라 하면 I 는 입사 X-선의 강도 I_0 와 다음과 같은 Thomson equation으로 나타낸다.

$$I = I_0 \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right)$$

e : 전자의 전하

m : 전자의 질량

r : 전자에서 관측점까지의 거리

c : 광속도

한편 위 관계식으로부터 같은 위치에서 관측할 때의 산란 X-선의 강도는 (e^4/m^2) 에 비례하게 됨을 알 수 있으며 따라서 전자의 전하가 큰 정도에 비해 질량이 큰 원자핵에 의한 산란은 무시할 수 있을 정도로 작다. 따라서 전자만이 X-선 산란에 기여한다고 볼 수 있다. 한편 전자가 X-선을 산란시키는 또 다른 방법으로써 'Compton effect'라 불리는 경우인데 이는 약하게 결합된 전자 또는 자유전자에 의해 산란된 X-선의 경우 간섭효과를 내지 못한 채 회절에 관여함이 없이 단지 background를 강하게 해줄 뿐인데, 이 때 입사 X-선 λ_1 과 산란된 X-선 λ_2 사이의 파장의 차이는 다음과 같이 주어진다.

$$\Delta\lambda = \lambda_2 - \lambda_1 = 0.0243 (1 - \cos 2\theta)$$

3.2 원자에 의한 산란

원자는 원자핵과 마찬가지로 외각전자들로 구성되어 있으나 전술한 바와 같이 원자핵에 의한 X-선의 산란은 무시할 수 있을 만큼 작기 때문에 원자에 의한 X-선의 산란을 원자 중의 전자들에 의한 산란의 합이라고 본다.

그림 4와 같이 원점 O와 R 지점에 각각 위치한 2개의 전자에 의한 산란의 경우를 고려해 보자. 입사 X-선의 방향과 산란 X-선의 방향을 그 크기가 $|K_0| = |K| = 1/\lambda$ 인 단위벡터 K_0 및 K 로 나타내면 입사 X-선이 각각 R 및 원점 O에서 산란되어 K 방향으로 진행 될 때의 행로차(path difference)는 $(K \cdot r) - (K_0 \cdot r) = (K - K_0) \cdot r$ 로 주어지며 위상차(path difference)는 $\phi = 2\pi(K - K_0) \cdot r$ 로 주어진다. 여기서 $S = K - K_0$ 로 정의하면 위상차 $\phi = 2\pi S \cdot r$ 으로 되며 원점 O에 상대적인 점 R에 의한 산란 X-선은 $f \exp(2\pi i(K - K_0) \cdot r) = f \exp(2\pi i S \cdot r)$ 의 형태로 주어지게 된다. 여기서 f 는 원자산란계수(atomic scattering factor)라 불리는 진폭의 비로 원자에 의하여 어떤 방향으로 산란될 경우의 효율을 나타내며 진폭의 비로서 정의된다.

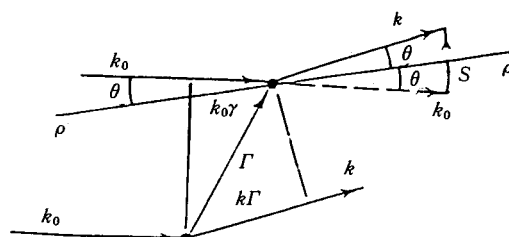


그림 4. Scattering at two centers.

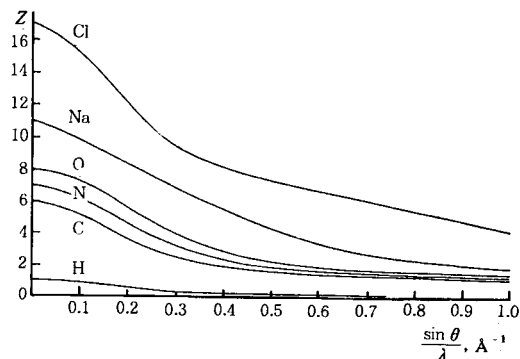


그림 5. Atomic scattering curves for X-rays for some elements.

$$f = \frac{\text{amplitude of the wave scattered by an atom}}{\text{amplitude of the wave scattered by an electron}}$$

한편 f 가 $(\sin \theta / \lambda)$ 에 비례하므로(그림 5) 어떤 원자에서도 산란각, $\theta=0$ 일 때 즉 전방으로 산란될 때는 $f=Z$ (원자번호)가 되며 θ 가 커질수록 개개의 전자에 의하여 산란된 파는 위상이 맞아지지 않는 정도가 커지며 또 θ 가 일정하더라도 λ 가 짧아지면 경로차가 파장에 비하여 커지므로 산란 X-선 사이의 간섭이 커지게 된다. 따라서 위치 r_j 그리고 산란능 f_j 를 가진 n 개의 전자들에 의한 산란 X-선은 다음과 같이 주어진다.

$$\sum f_j \exp(2\pi i S \cdot r_j)$$

3.3 단위격자(Unit Cell)에 의한 산란

결정은 단지 단위격자를 무수하게 배열시킨 것이므로 1개의 단위격자의 원자의 배열이 회절선의 강도에 미치는 영향을 고려하면 된다. n 개의 원자를 포함하는 단위격자내의 원자들의 fractional 좌표를 (x_j, y_j, z_j) 라 하면 $r_j = x_j a + y_j b + z_j c$ 로 주어지고 (hkl) 면으로부터 나타내어진 역격자벡터(reciprocal lattice vector)로 주어진다.

따라서,

$$S \cdot r_j = (ha^* + kb^* + lc^*) \cdot (x_j a + y_j b + z_j c)$$

$$F(hkl) = \sum_{j=0}^n f_j \exp 2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)$$

여기서 $F(hkl)$ 는 구조인자(structure factor) 또는 structure amplitude라 불리며 일반적으로 복소수이며 산란파의 진폭과 위상을 나타낸다.

$$F = |F| e^{i\alpha}$$

F : amplitude

α : phase angle

또한 회절 X-선 빔의 강도는 산란파의 진폭의 절대값의 제곱에 비례한다.

$$I \propto |F|^2$$

한편 위의 경우는 단위격자내에 구상인 원자가 불연속하게 분포되어 있을 경우이며 이 때의 단위격자내의 전자 밀도분포(electron density distribution)가 연속적이라 볼 때는 다음의 일반식을 이용한다.

$$F(hkl)$$

$$= v \iiint \rho(x, y, z) \exp 2\pi i(hx + ky + lz) dx dy dz$$

여기서 $\rho(xyz)$ 는 단위격자내에 전자밀도분포함수를 나타낸다. 여기서 위의 함수를 Fourier 변환하면

$$\rho(x, y, z)$$

$$= (1/v) \sum_h \sum_k \sum_l F(hkl) \exp -2\pi i(hx + ky + lz)$$

$$= (1/v) \sum_h \sum_k \sum_l |F(hkl)| \exp -2\pi i\{(hx + ky + lz - \phi(hkl)/2\pi)\}$$

로 주어지게 된다. 여기서 $\phi(hkl)$ 은 위상각이다.

3.4 결정에 의한 산란(Bragg의 회절조건)

결정에는 여러가지 결정면 (hkl)을 생각할 수 있는데 **그림 6**에 나타난 것같이 결정면간 거리가 d 인 일련의 평행한 (hkl)면에 원자들이 놓여 있고 파장이 λ 인 단파장 X-선이 이 결정면과 θ 각으로 입사하고 있다고 생각할 때 특정방향으로 회절이 일어나기 위한 조건을 찾아보기로 하자. 입사광 중에서 1과 1a는 원자면의 원자 K와 P에 입사되어 모든 방향으로 산란되지만 1'와 1a' 방향으로 산란된 빔은 그 경로차가 다음과 같이 0이 되어, 즉 그 위상이 일치하여 서로 그 강도를 증폭시킨다.

$$QK - PR = (PK \cos \theta) - (PK \cos \theta) = 0$$

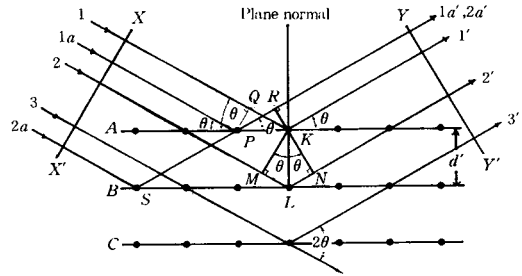


그림 6. Diffraction of X-rays by a crystal.

즉 같은 원자면의 원자들에 의한 산란빔의 경로차는 0이 된다. 또 서로 다른 원자면에 있는 원자들에 의해서 산란되는 경우, 즉 입사 X-선 1과 2가 원자 K와 L에 의해서 산란될 때 X-선 1 K 1'와 2 L 2'의 위상차가 파장의 정수배와 같다면 산란 X-선 1'와 2'의 위상은 일치하게 된다.

즉,

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

이 관계를 Bragg's Law라고 하며 결정에서 회절이 일어나기 위한 본질적인 조건을 나타내준다.

한편 위의 조건 이외의 공간의 다른 모든 방향에서는 산란 beam의 위상이 같지 않으므로 서로 소멸되고 만다. 즉 특정한 방향으로만 회절빔이 형성되는 것이다. 또한 이 회절빔의 방향은 원자면과 θ 이지만 투과빔과 회절빔과의 각은 2θ 이며 이 각을 산란각이라 하며 실험에서 실제 측정되는 값이다. Bragg's Law는 또한 다음과 같이 써서,

$$\lambda = 2(d/n) \sin \theta$$

실제 결정면간 거리 D_{hkl} 의 $(1/n)$ 인 가상적인 결정면 (nh, nk, nl)에서의 1차 반사(first order reflection)라고 생각할 수 있으며 따라서 보통 n 을 생략하고 다음과 같이 표시한다.

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

또 회절각 2θ 에 대한 회절조건, 즉 파장 λ 인 선의 분해능(resolution)을 살펴보면 $\lambda/2d = \sin \theta < 1$ 의 관계로부터 $\lambda < 2d$ 즉 이용되는 X-선의 파장이 최소한 원자간 거리 즉 결정면간 거리의 2배보다 적어야 회절현상에 의해 구체적 원자배열, 즉 결정구조를 밝힐 수 있음을 알 수 있다.

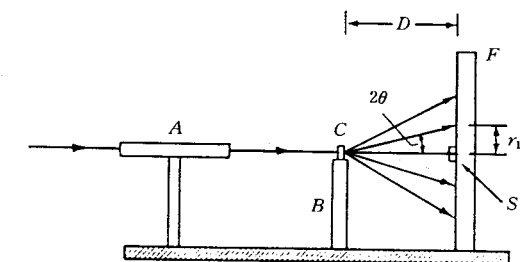
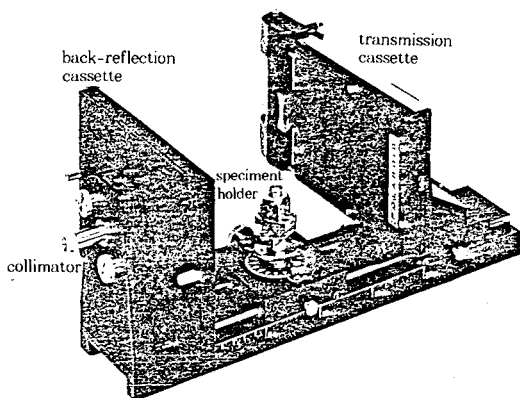


그림 7. Transmission and back-reflection laue camera.

4. X-선 장치

X-선 기기는 기본적으로 회절선을 검출하는 방법에 따라 사진건판을 이용하는 카메라와, X-선 photon을 전기 신호로 전환하여 정량화하는 계수기를 이용하는 소위 counter 형태로 나눌 수 있다. 측정하고자 하는 회절각의 범위에 따라 통상 $2\theta > 5^\circ$ 의 광각 영역을 주로 측정하는 WAXD와 $2\theta < 5^\circ$ 의 소각 영역을 주로 관찰하는 SAXS 그리고 counter를 장착하여 전영역을 한눈에 관찰하는 X-ray diffractometer 등으로 대별할 수 있다.

4.1 Wide Angle X-ray Cameras

광각 X-선 카메라는 Laue 카메라에서 유래한 flat 필름 형태(그림 7)의 장치와 분말 등의 회절패턴 관찰에 용이한 실린더 형태의 필름을 사용하는 Debye-Scherrer camera(그림 8)로 나눌 수 있으며 가벼운 원자가 주류를 이루는 고분자 화합물의 경우 시료와 감광판 사이를 진공으로 장치한 개량된 Laue 카메라 형태의 장치들이 주로 사용되고 있다. 분말시료를 이용한 Debye-Scherrer 카메라의 사용 및 구조에 대해 간략히 소개하면 다음과 같다.

4.1.1 Debye-Scherrer 카메라의 구조

대표적인 Debye-Scherrer 카메라의 구조를 보면 그림 8과 같다. 이 카메라는 빛이 새지 않도록 뚜껑이 있는 원통형의 필름카세트, 입사빔을 받아들이고 또한 평행한 X-선 빔을 만드는 칼러메이터(collimator), 투과 빔을

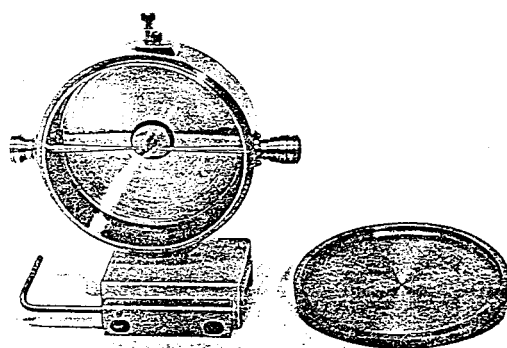


그림 8. Debye-scherrer camera with cover plate removed.

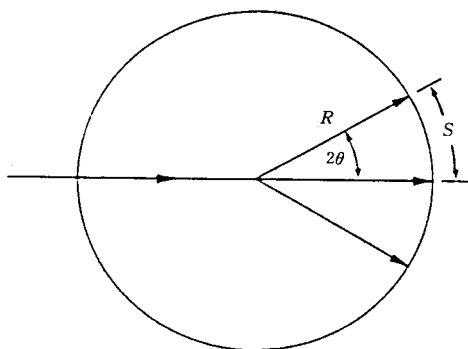


그림 9. Geometry of Debye-Scherrer method.

유도하고 이것을 정지시키는 빔 스톱(beam stop), 회절하는 시료대(sample holder) 등으로 구성되어 있다. 카메라의 크기는 보통 반지름이 57.3 mm 것이 많이 사용되는데, 이것은 mm로 측정한 S값이 그대로 度로 읽는 2θ 값이 되므로 계산이 편리하기 때문이다. 카메라의 지름이 커질수록 필름에 있는 2개의 선의 분리, 즉 해상력(resolving power)이 커진다. 그림 9에서 보듯 필름에서 투과빔이 나간 점에서 특정한 회절선까지의 거리 S는

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

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

4.1.2 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. Debye-Scherrer 카메라의 필름을 장치하는 경우 collimator와 beam stopper를 통하게 하

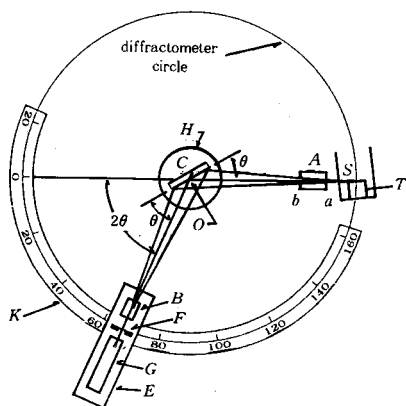


그림 10. Schematics of X-ray diffractometer.

기 위하여 필름에 2개의 구멍이 뚫려 있다.

4.2 X-ray Diffractometers

앞서도 언급했듯이 counter를 장착하여 소각에서 광각까지 회절빔을 관찰할 수 있는 장치를 특별히 X-ray diffractometer로 부르고 있으며 그 도식적 모형은 그림 10과 같다. 그림에서 S는 X-ray source, C는 시료, T는 X-선 튜브, G는 counter 그리고 A, B, F는 slits을 나타낸다. 특히 counter의 회전방법에 따라 수평하게 회전하며 회절빔을 collect하는 horizontal diffractometer와 수직하게 회전하며 회절빔을 collect 하는 소위 vertical diffractometer의 두 가지 유형이 있으나 기본원리는 같다. Diffractometer의 구조적 특징, 사용방법 및 기타 사항들을 간략히 소개하면 다음과 같다.

4.2.1 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(X-선 회절계)가 개발되어 측정도 단시간에 끝나며, 회절빔 강도와 그 위치를 직접 X-선 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 구체적 구조는 제작회사에 따라 약간씩 다르지만 기본적으로 X-선 발생장치, 회절용 고니ामी터(goniometer), 자동계수 기록장치로 구성되어 있으며, 계수관은 비례 계수관(proportional counter) 또는 신틸레이션 계수관(scintillation counter)을 많이 사용한다.

4.2.2 디프랙토미터를 이용한 실험방법

분말카메라에서는 모든 회절선이 동시에 기록되기 때

문에 노출 중의 입사 X-선 빔의 강도 변동은 회절선의 비례 강도에는 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 X-선관 전류안정장치가 장치되어 있어야 한다.

4.2.2.1 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, 0.1 μ m 이하의 미결정으로 되면 Debye 룬의 폭이 넓어진다. 물론 분취할 때 결정에 스트레인이 생기면 Debye 룬의 폭이 넓어지므로 열처리를 하여 스트레인을 제거한다.

4.2.2.2 측정조건의 선정

디프랙토미터에 의한 측정에 있어 장치의 여러가지 변수, 즉 X-선 강도, 계수관의 주사속도, 속도계의 time constant, 슬릿의 폭 등의 사이에 적당한 조화가 이루어진 조건을 선택해야 한다. 광축의 조정을 위하여 $2\theta = 0^\circ$ 위치에서 X-선 초점, 고니ामी터의 회전축, 시료면, 슬릿계, 계수관이 일직선상에 배열되어야 한다.

5. X-선 산란의 응용

5.1 구조적 정보에 관한 일반적인 사항

그림 11에서 보이는 일반적인 X-선 회절모형으로부터 얻을 수 있는 구조적 정보를 정리해 보면 첫째, 회절점이 적도 또는 자외선으로부터 기울어진 정도에 따라 분자배향에 관한 정보를 얻을 수 있으며, 둘째, 회절점의 중심으로부터의 거리로부터 분자의 배치에 관한 사항 중 분자 또는 분자간 평균거리를 알 수가 있고 셋째, 회절점의 원 방향의 분포정도로부터 분자들이 얼마나 규칙적으로 배치가 되어 있는지를 알 수가 있다. 그리고 하나 이상의 회절점들의 상관관계로부터 분자결정구조에 관한 정보를 이끌어낼 수가 있다. 그외에도 반경방향의 회절점의 분포로부터 입자 또는 결정의 크기를 계산할 수 있는 등 여러 정보를 해석할 수 있으며 이 문제는 다음 항에서 좀더 자세히 다루기로 한다.

5.2 결정화도(Degree of Crystallinity)

X-선 회절에 의한 결정화도 측정은 순수하게 비결정이거나 순수하게 결정성인 표준시료를 a) 얻을 수 없는 경우와, b) 얻을 수 있는 경우로 나누어 생각할 수 있는데 먼저 일반적으로 a) 얻을 수 없는 경우에 그림 12에서 보듯 결정성 피크의 최소점을 잇는 선을 그린 후 각 피크

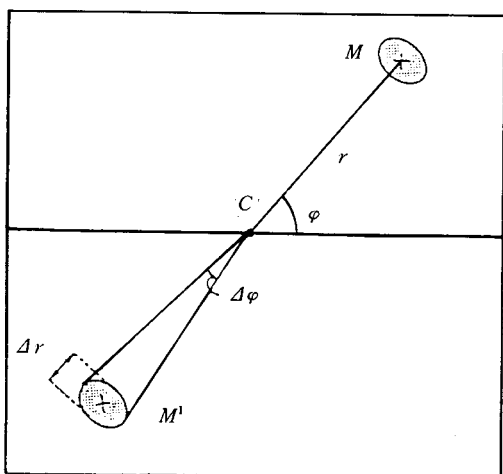


그림 11. Illustration of X-ray diffraction pattern.

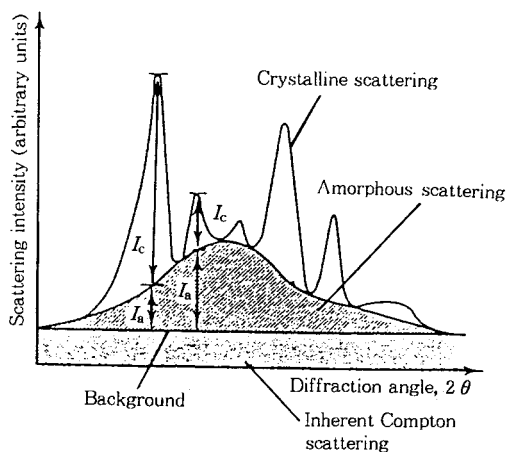


그림 12. Differentiation between crystalline and amorphous scattering for semicrystalline polymer.

의 결정부분 강도(I_c)와 비결정부분 강도(I_a)를 각각 측정하여 다음의 식으로 구한다.

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

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 위 식을 이용하는 외에 통상적으로 결정 영역의 면적(A_c)과 비결정 영역의 면적(A_a)을 구하여 다음과 같이 결정화도를 계산하기도 한다.

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

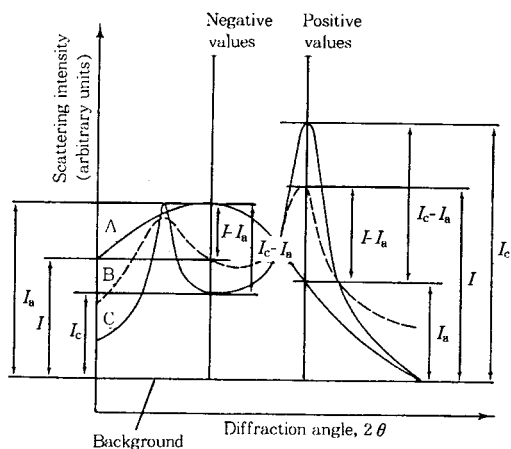


그림 13. Diffraction intensity curves. A, amorphous; B, unknown, and C, crystalline specimens.

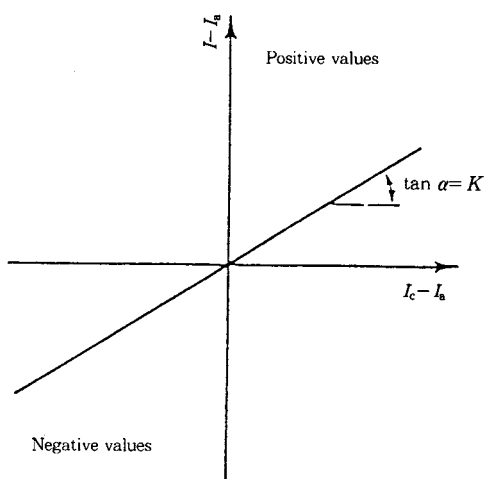


그림 14. Plot of scattering intensity differences.

한편 b) 표준시료를 얻을 수 있는 경우는 그림 13에서 보듯 다음 세 가지 시료에 대한 회절모형을 놓고 임의의 구간 간격을 정하여 특정 회절각 (2)에서의 일련의 ($I_c - I_a$)와 ($I - I_a$)를 그림 14에서와 같이 각각 X축과 Y축의 값으로 나타내어 그 기울기 K 를 구한 다음 이를 이용하여 다음 식과 같이 결정화도를 구한다.

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

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

5.3 입자 또는 결정의 크기

분말 X-선 회절에 대한 이상적인 결정립의 크기는 다

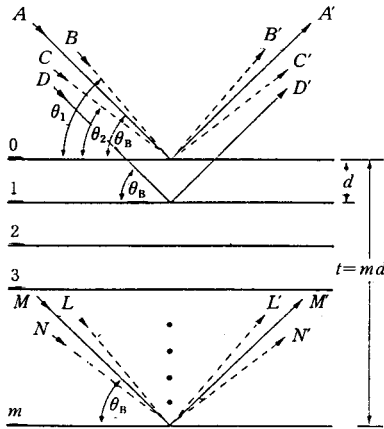


그림 15. Effect of crystal size on diffraction Intensity.

결정 물질(polycrystalline aggregates)의 완전성에 관계되지만 보통 $10^{-3} \sim 5 \times 10^{-5} \text{cm}$ 정도이다. 결정립이 이보다 작으면 회절선이 넓어지고 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.

일반적으로 입자의 크기가 0.1 m 이하인 경우를 "particle size"라고 부르며 이 범위에 결정입자들은 X-선 회절선의 line broadening을 일으키게 된다.

그러면 결정입자의 크기가 작아서 회절선의 폭이 넓어지는 경우를 이론적으로 고찰해 보면 다음과 같다. 그림 15와 같이 두께가 t 인 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 산란파 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 m 번째의 격자면에 의한 산란 L'와 $(m+1)\lambda$ 의 행로차를 일으키는 방향으로 입사된 것이라고 하자. 이 경우 결정의 중간에 있는 격자면을 생각하면, 거기서 산란된 파는 표면에 의한 산란파 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 비임의 강도는 0이 된다.

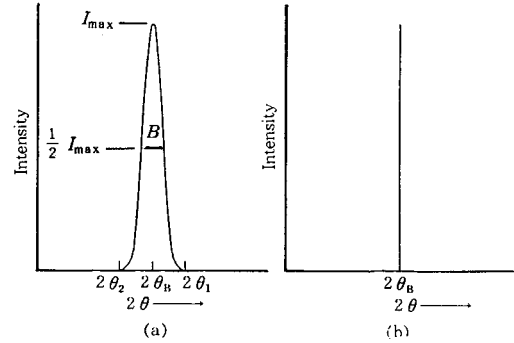


그림 16. Effect of particle size on diffraction curves(schematic).

같은 방법으로 θ_B 보다 약간 작은 입사각 $\theta_2(\theta_B - \Delta\theta)$ 인 입사 X-선 C, ..., N은 표면에서의 산란파 C'와 m 번째 면에서의 산란파 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 빔의 강도와 2θ 와의 관계는 그림 16(a)와 같이 된다.

한편 정확한 Bragg 각 위치에서만 회절이 일어난다는 이상적인 조건에서의 회절선은 그림 16(b)와 같이 될 것이다. 회절선의 반가폭 B는 결정의 두께 m 이 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 크기와의 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 작은 값이므로

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

또한 $\theta_1 - \theta_2 = B^\circ$ 이므로

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

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

$$t = 0.9\lambda / B \cos \theta_B$$

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

한편, 위의 식을 이용하여 입자의 크기를 결정하는 경우는 결정립들이 스트레인 (strain)을 받지 않은 경우이며 결정립들이 스트레인을 받을 경우 결정립의 미세화 (fragmentation) 현상이 일어나 회절선이 더욱 넓어지고 회미해진다. 이 회절선의 넓어지는 양을 측정하여 미세화된 결정립의 크기를 결정하는 연구도 많이 이루어지고 있다.

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).