

# X-선 회절을 이용한 고분자 구조해석(I)

홍 성 권

## 1. 머리 말

X-선 회절은 물질의 내부 미세구조를 밝히는데 매우 유용한 수단이다. X-ray가 처음 발견된 것은 지금으로부터 100년전인 1895년 독일의 물리학자 Roentgen에 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(Å) 정도의 물질의 내부 구조를 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 회절 현상 및 이론을 같은 해 영국의 Bragg은 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 gamma선과 ultraviolet선 사이의 영역에 해당하는 빛과 같은 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 방법중 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 이루어지면서 단백질이

나 핵산 결정과 같은 분야에 이르기까지 많은 고분자 구조를 밝히는 데 결정적 역할을 하여 왔다. 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-ray Instruments, 그리고 얻어진 회절 Data로 부터 결정구조를 얻기 위한 기본 원리와 방법의 개괄적인 소개와 함께 X-선 회절의 실제 고분자 분야에의 적용 및 응용에 대해 약 2~3회에 걸쳐 고찰해 보고자 하며 물질표면으로 부터 X-선에 의한 2차 전자의 관찰을 통한 물질조성 및 기타성질을 관찰하는 소위 'X-ray Spectroscopy'에 대해서는 본고에서는 다루지 않기로 한다.



홍성권

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

## X-ray Crystallography and Its Application to Polymers(I)

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

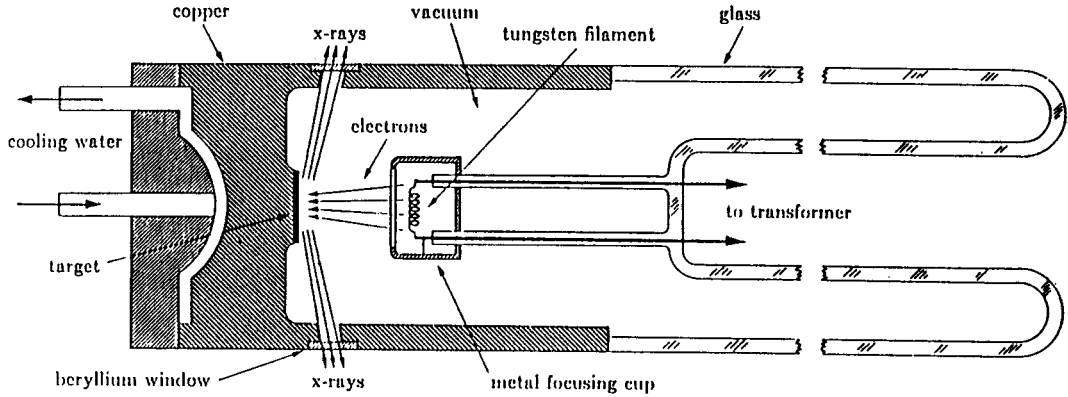


그림 1. Cross section of sealed-off filament X-ray tube(schematic).

## 2. X-선의 발생 및 성질

X-ray는 전기적성질을 띤 가속된 전자와 같은 입자가 발생하는데 X-선을 발생시키는 선관에는 전자의 공급원으로 음극의 역할을 하는 Filament와 양극의 역할을 하는 Target Material의 두개의 전극이 있으며 이 양극사이에 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. 양극사이의 전압을 V라고 할 때 충돌시의 전자의 에너지는 다음과 같이 표시되는데,

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

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

m: 전자질량( $9.11 \times 10^{-28}$ g)

v : 전자속도

V: 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 전압하에서 탄생되는 연속 spectrum에는 단파장의 한계, 즉 short wavelength limit이 존재하는데 이는 단 1회의 충돌로 전자가 완전히 정지할 경우에 해당된다. 즉,

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

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

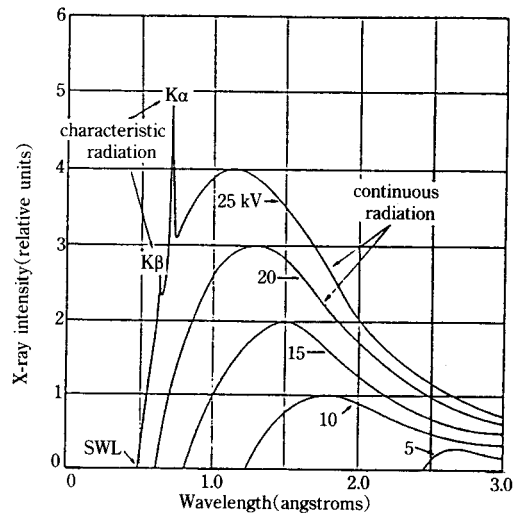


그림 2. X-ray spectrum of molybdenum as a function of applied voltage.

따라서 short wavelength limit은 사용되는 Target Material의 종류에는 관계가 없고, 단지 이용되는 전압에 의해서만 결정된다.

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

$$I = AiZV^m$$

A : 비례상수

m : 상수(약2)

Z : 원자번호

일정한 전압과 전류하에서 강한 연속 X-선을 필요로 할 때는 소위 텅스텐( $Z=72$ )과 같은 heavy metal을 이용하면 된다. 한편 X-선과의 전압은 특정 임계 전압(target metal의 특성) 이상으로 올리면 상기의 continuous spectrum 이외에 특정 파장 위치에 sharp peak가 나타나게 되는데

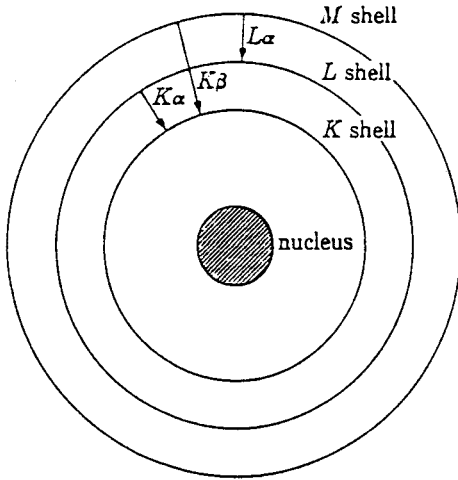


그림 3. Electronic transitions in an atoms (schematic).

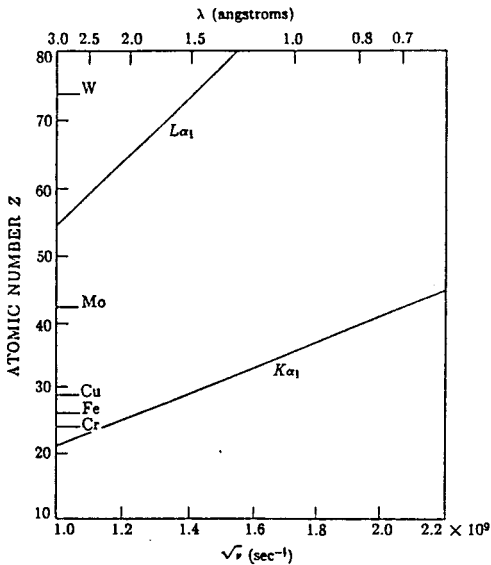


그림 4. Moseley's relation between frequency and atomic no. for two characteristic lines.

이 파장은 target metal에 따라 일정한 고유의 값을 가지게 되므로 characteristic x-ray라고 불리며 K, L, M, ... 등의 계열로 분류된다. 예를 들면 characteristic K-radiation이란 광전 효과에 의해 K-shell에서 쫓겨난 전자의 빈 자리는 L 또는 M shell의 전자가 채우는 과정에서 그 에너지차가 빛으로 방출되었을 경우를 말하는데 L-shell인 경우는  $K\alpha$ 선, M-shell인 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)

또한 characteristic X-선의 파장은 target metal의 원자

번호가 증가함에 따라 반비례하여 짧아지는데, 이 관계는 Moseley의 법칙에 의해 다음과 같이 직선관계로 나타내어진다. (그림 4)

$$\sqrt{\nu} = C(Z - \sigma)$$

$\nu$  : 진동수

$C, \sigma$  : 상수

이와 같은 characteristic X-선의 강도는 매우 크고 그 파장 폭도 매우 좁아, 예를 들면 Mo의 경우 35 kV에서 continuous spectrum 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 continuous 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 유리관속에 target metal을 양극으로, tungsten filament를 음극으로 하여 30~50 kV의 전압과 10~25 kV의 tube current를 사용하여 X-선을 발생시키는 filament tube가 있으나 전술한 바와 같이 target metal에 전자충돌시 발생하는 열의 제거능력의 한계때문에 사용전압의 한계가 있게되며 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(그림 5).

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.

### 3. X-선의 회절원리 및 이론

회절(diffraction)현상은 본질적으로 산란(scattering)현상이며, X-선과 원자 사이에 새로운 어떤 상호작용이 존

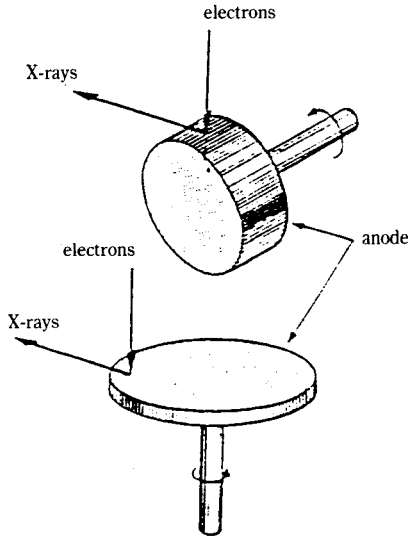


그림 5. Rotating anode for high-power X-ray tubes (schematic).

재하는 것이 아니다. 원자는 입사 X-선을 모든 방향으로 산란시킨다. 따라서 어떤 특정한 한 방향으로 산란된 X-선 beam들이 서로 그 위상(phase)들이 일치할 때 결과적으로 강도(intensity)를 높여서 diffracted X-ray beam을 형성하게 되는 것이다.

또한 diffracted X-ray beam의 방향은 단위격자(unit cell)의 모양과 크기에 따라 결정되지만 그 강도에 영향을 주는 것은 격자내의 원자의 위치에 달려있다. 따라서 diffracted beam의 강도(intensity)를 측정, 관찰함으로써 격자내 원자의 위치를 정할 수 있게 된다. 그러나 원자의 위치와 diffracted beam 사이의 정확한 관계를 수립하기 위해서는 많은 인자가 관계되기 때문에 매우 복잡한 양상을 띄게 된다. X-선의 원자에 의한 산란은 원래 원자안의 전자에 의한 산란 현상에 의한 것이며 결국 그 산란 진폭은 원자내 개개 전자에 의한 산란파가 서로 간섭되어 합쳐진 결과이다.

따라서 결정에 대한 diffracted X-ray beam의 강도를 이해하기 위해서는 전자 한개에 의한 산란, 그러한 전자들을 포함한 원자에 의한 산란, 또한 결정의 최소 단위인 단위격자(unit cell)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 방출하게 되는데 이러한 에너지의 전달, 방출현상을 전자가

X-선을 산란하였다고 말한다. 한편 이 산란된 beam의 입사 X-선과 같은 파장과 진동수를 가질때 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  $2\theta$ 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 effect라 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, 이때 입사 X-선 1과 산란된 X-선 2사이의 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 작기때문에 원자에 의한 X-선의 산란을 원자중의 전자들에 의한 산란의 합이라고 본다.

지금 다음과 같이 원점 O와 R지점에 각각 위치한 2개의 전자에 의한 산란의 경우를 고려해 보자(그림 6). 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

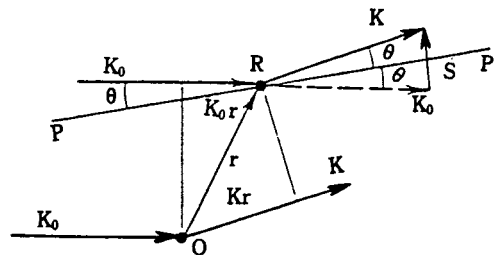


그림 6. Scattering at two centers.

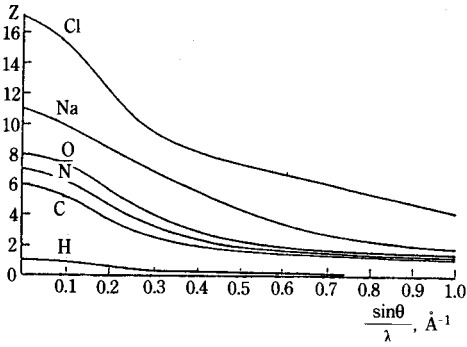


그림 7. Atomic Scattering curves for X-rays for some elements.

및 원점 O에서 산란되어 K방향으로 진행될때의 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 f는 atomic scattering factor라 불리는 진폭의 비로 원자에 의하여 어떤 방향으로 산란될 경우의 효율을 나타내며 진폭의 비로서 정의된다.

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

한편 f가  $(\sin\theta/\lambda)$ 에 비례하므로(그림 7) 어떤 원자에서도 scattering angle,  $\theta=0$ 일 때 즉 전방으로 산란될때는  $f=Z$ (원자번호)가 되며  $\theta$ 가 커질수록 개개의 전자에 의하여 산란된 파는 위상이 맞아지지 않는 정도가 커지며 또  $\theta$ 가 일정하더라도  $\lambda$ 가 짧아지면 path difference가 파장에 비하여 커지므로 산란 X-선 사이의 간섭이 커지게 된다. 따라서 위치  $r_j$  그리고 scattering power  $f_j$ 를 가진 n개의 전자들에 의한 산란 X-선은 다음과 같이 주어진다.

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

### 3.3 단위격자(unit cell)에 의한 산란

결정은 단지 단위격자를 무수하게 배열시킨 것이므로 1개의 단위격자의 원자의 배열이 회절선의 강도에 미치는 영향을 고려하면 된다. n개의 원자를 포함하는 단위격자내의 원자들의 fractional atomic coordinates를  $(x_j, y_j, z_j)$ 라 하면  $r_j = x_j a + y_j b + z_j c$ 로 주어지고 plane(hkl)로부터 나타내어진 역격자벡터(reciprocal vector)  $S = ha^* + kb^* + lc^*$ 로 주어진다.

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

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

로 주어진다.

여기서  $F(hkl)$ 는 structure factor 또는 structure amp-

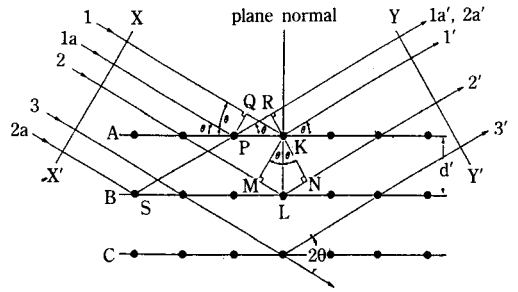


그림 8. Diffraction of X-rays by a crystal.

litude라 불리며 일반적으로 복소수이며 산란파의 진폭과 위상을 나타낸다.

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

$F$  : amplitude

$\alpha$  : phase angle

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

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

한편 위의 경우는 unit cell내에 구상인 원자가 불연속하게 분포되어 있을 경우이며 이 때의 unit cell내의 electron density distribution(전자밀도분포)가 연속적이라 볼때는 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 unit cell내에 전자밀도분포함수를 나타낸다. 여기서 위의 함수를 Fourier Inversion하면

$$\begin{aligned} \rho(x, y, z) &= (1/v) \sum_h \sum_k \sum_l F(hkl) \exp(-2\pi i(hx + ky + lz)) \\ &= (1/v) \sum_h \sum_k \sum_l |F(hkl)| \exp(-2\pi i\{(hx + ky + lz - \phi(hkl)/2\pi\}) \end{aligned}$$

로 주어지게 된다. 여기서  $\phi(hkl)$  : phase angle

### 3.4 결정에 의한 산란(Bragg의 회절조건)

결정에는 여러가지 결정면(hkl)을 생각할 수 있는데(그림 8)에 나타난것 같이 결정면간 거리가 d인 일련의 평행한(hkl)면에 원자들이 놓여있고 파장이  $\lambda$ 인 monochromatic X-선이 이 결정면과  $\theta$ 각으로 입사하고 있다고 생각할 때 특정방향으로 회절이 일어나기 위한 조건을 찾아보기로 하자. 입사광중에서 1과 1a는 원자면의 원자 K와 P에 입사되어 모든 방향으로 산란되지만 1'와 1a' 방향으로 산란된 beam은 그 path difference가 다음과 같이 0이 되어, 즉 그 위상이 일치하여 서로 그 강도를 증폭시킨다.

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

즉 같은 원자면의 원자들에 의한 산란 beam의 path difference는 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'와 2 L'의 path difference가 파장의 정수배와 같다면 산란 X-선 1'와 2'의 위상은 일치하게 된다.

$$\text{즉, } 2d\sin\theta = n\lambda$$

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

한편 위의 조건이외의 공간의 다른 모든 방향에서는 산란 beam의 위상이 같지 않으므로 서로 소멸되고 만다. 즉 특정한 방향으로만 회절 beam이 형성되는 것이다. 또한 이 회절 beam의 방향은 원자면과  $\theta$ 이지만 투과 beam과 회절 beam과의 각은  $2\theta$ 이며 이 각을 diffraction angle이라 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 1차반사(first order reflection)라고 생각할 수 있으며 따라서 보통  $n$ 을 생략하고 다음과 같이 표시한다.

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

또 회절각 2에 대한 회절조건, 즉 파장  $\lambda$ 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.

#### 4. X-선 회절과 역격자(Reciprocal Lattice)

1921년 Ewald에 의해서 유도된 Reciprocal Lattice 이론은 처음에는 추상적이고 부자연스럽게 생각되었으나 이제는 X-선 회절 현상을 이해하는데 필수 불가결의 개념이 되었으며 복잡하게 교차되어있는 실제 결정면사이의 관계를 이해하는데 매우 편리하다.

Bragg은 결정에 의한 X-선 회절은  $(hkl)$  plane에 의한 반사로서 해석하였다. 따라서 결정면을 간단히 표시하는 방법을 생각할 수 있다면 X-선 회절실험 해석에 상당한 도움이 된다. 역격자 이론은 결국 3차원의 실격자 결정면  $(hkl)$ 을 방향은 그 결정면에 수직이고 거리는 결정면사이의 수직거리  $d_{hkl}$ 의 역수(reciprocal), 즉  $1/d_{hkl}$ 에 해당하는 1차원의 점으로 표시하여 형성한 결정격자 배열을 일컫는다.

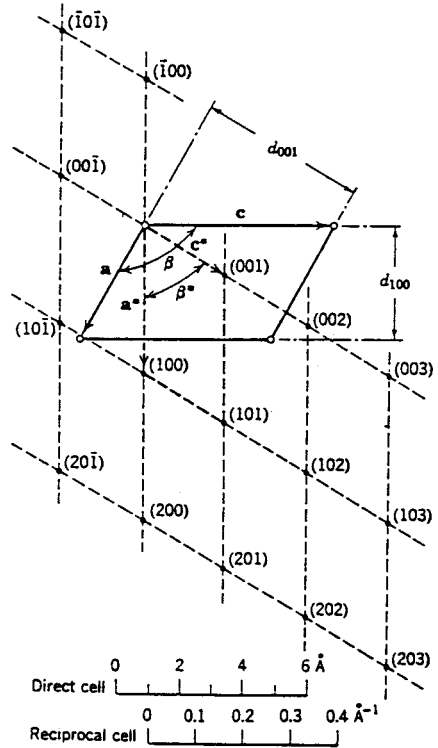


그림 9. Two-dimensional diagram of the relationship between the direct(solid line) and reciprocal(broken line) lattices.

역격자의 여러가지 특성은 실격자의 특성과 반대가 되므로 그렇게 부르게 된 것이다. 지금 실격자의 좌표축 벡터가  $a, b, c$ 로 규정되는 단위격자에 대응되는 역격자의 좌표축 벡터를  $a^*, b^*, c^*$ 라 하면 이 두 벡터사이에는 다음의 관계가 성립된다.

$$a^* = \frac{(b \times c)}{v}$$

$$b^* = \frac{(c \times a)}{v}$$

$$c^* = \frac{(a \times b)}{v}$$

여기서  $v$ : volume

이 관계를 triclinic unit cell의 경우에 적용하여 생각해 보면(그림 9) 위 식에 의해  $a^*$ 는  $b$ 와  $c$ 에 의해 형성되는 면에 수직이며 그 길이  $|a^*|$ 는 다음과 같다.

$$|a^*| = \frac{|(b \times c)|}{v} = \frac{\text{area}}{(\text{area} \cdot d_{hkl})} = (1/d_{100})$$

같은 방법으로

$$|b^*| = (1/d_{010}) \quad |c^*| = (1/d_{001})$$

이와 같이 역격자축은 그 실격자면에 수직이며 그 길이는 면간거리의 역수가 된다. 따라서 전체 역격자는  $a^*$ 의 끝이 100,  $b^*$ 의 끝이 010,  $c^*$ 의 끝이 001인 기본좌표벡터를 정렬하여 구성이 된다.

이와 같이 하여 형성된 역격자는 다음과 같은 특성을 가진다.

첫째, 역격자의 원점에서  $hkl$ 의 점까지의 벡터  $\sigma_{hkl}^*$ 은 ( $hkl$ ) 결정면에 수직이며 이벡터는 다음과 같다.

$$\sigma_{hkl}^* = ha^* + kb^* + lc^*$$

둘째, 벡터  $\sigma_{hkl}^*$ 의 길이는 ( $hkl$ )면의 면간거리의 역수와 같다. 즉,

$$|\sigma_{hkl}^*| = 1/d_{hkl}$$

따라서 이러한 관계를 통해 역격자의 각 점  $hkl$ 은 결정의 면( $hkl$ )에 관계되고 그 면간거리와 방향을 나타내어 결국 역격자배열이 실제 결정을 완전히 나타낼 수 있음을 알 수 있다.

한편 X-선 회절을 역격자와 연관시키면 대단히 편리한 점이 있다. 반지름  $1/\lambda$ 의 원(3차원의 경우는 구)의 중심 A에 결정이 놓여있다고 가정하고(그림 10) X-선이 결정을 투과하여 원과 만나는 점은 역격자의 원점 O라 하자. 이때 입사 X-선 BA가 결정 ( $hkl$ )면에서 Bragg 법칙을 만족시켜 AP 방향으로 회절되었을 때 원과 만난 점을 P로 하면 ABPO는 원에 내접하므로 각 BPO는  $90^\circ$ 이다.

따라서

$$OP = (2/\lambda)\sin\theta$$

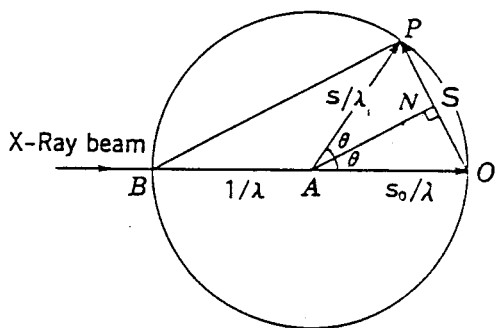


그림 10. Ewald's sphere of reflection.

그런데 결정회절에 의해 이미 Bragg 법칙  $\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$ 의 관계가 성립되어 있으므로 OP를 결정면 ( $hkl$ )의 역격자 벡터  $\sigma_{hkl}^*$ 이라 하면

$$OP = 1/d_{hkl} = \sigma_{hkl}^*$$

이 된다. 즉, 다시 말해 결정면 ( $hkl$ )의 역격자 벡터,  $\sigma_{hkl}^*$ 가 구면위에 놓이게 되면 Bragg 조건이 만족되어 회절이 일어나며 P가 구면위에 있지 못하면 위 관계식이 성립되지 않으므로 결정면 ( $hkl$ )의 회절조건이 성립하지 않게 된다. 이와 같이 하여 결정의 회절조건, 즉 Bragg 조건이 만족하고 있는가 없는가 하는 것은 결국, 역격자점 P가 구면위에 있는가 하는 기하학적인 관계로 설명이 가능하며 이 회절조건을 규정하는 구를 Ewald sphere 또는 Reflecting Sphere라 부른다. 즉 Ewald sphere상에 있는 역격자점으로 표시되는 모든 결정면 ( $hkl$ )은 회절조건을 만족한다.

## 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, Macmillan, 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).