

## X-선 회절을 이용한 고분자 구조해석

홍 성 권

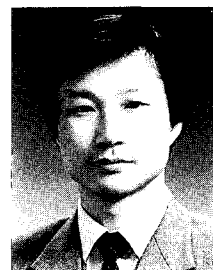
### 1. 서 론

X-선 회절은 물질의 내부 미세구조를 밝히는 데 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 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 결정 구조를 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 이용 가능한 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 이루어지면서 단백질이나 핵산 결정과 같은 분야에 이르기까지 많은 고분자 구조를 밝히는데 결정적 역할을 하여 왔다. 또한 최근에는 종래의 X-선보다 강도가 수십, 수백만 배에 달하는 입자가속에 의한 synchrotron radiation의 이용이 확대되면서 순간적인 구조 변화의 관찰이 요구되는 소위 'Time-Resolved X-ray Diffraction'이 가능해지면서 그 응용이 더욱 다양화되고 있다.

본 고에서는 X-선 회절법을 이용한 고분자 물질의 구조 결정 및 구조적 정보를 얻기 위한 기본 배경으로서의 X-선의 생산 및 성질, X-선 회절이론, synchrotron radiation, 그리고 얻어진 회절 데이터로부터 결정구조를 얻기 위한 기본 원리와 방법의 개



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 교수

### X-ray Crystallography and Its Application to Polymers

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

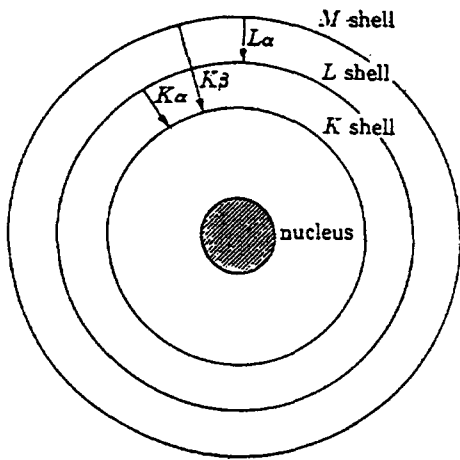


그림 1. Electronic transitions in an atom (schematic).

괄적인 소개와 함께 X-선 회절의 실제 고분자 분야에의 적용 및 응용에 대해 간단히 고찰해 보고자 한다.

## 2. 본 론

### 2.1 X-선의 발생 및 성질

X-ray는 전기적 성질을 띤 가속된 전자와 같은 입자가 발생하는데 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,

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

여기서,  $e$ : 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 발생

시키는데 이용된다. 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 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.

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

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

따라서 short wavelength limit은 사용되는 target material의 종류에는 관계가 없고, 단지 이용되는 전압에 의해서만 결정된다. 한편 단위시간당 발생하는 X-선의 전강도는 다음과 같이 표시되는데,

$$I = A i Z V^m$$

여기서,  $A$ : 비례상수

$m$ : 상수(약 2)

$Z$ : 원자번호

일정한 전압과 전류하에서 강한 연속 X-선을 필요로 할 때는 소위 텅스텐( $Z=72$ )과 같은 중금속을 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 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 빈자리는 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: 1.542 Å, Mo의 경우  $K\alpha$ : 0.711 Å의 값으로 주어진다.

또한 characteristic X-선의 파장은 target metal의 원자번호가 증가함에 따라 반비례하여 짧아지는데, 이 관계는 Moseley의 법칙에 의해 다음과 같이 직선 관계로 나타내어진다.

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

여기서,  $\nu$ : 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 Å 이하로 이처럼 강도가 크고 폭이 좁은 sharp한  $K\alpha$ 를 이용하여 monochromatic X-선이 요구되는 연구가 가능하게 되는 것이다. 한편  $K\beta$ 선 이외에 발생하는  $K\beta$ 선 및 continuous X-선 등은  $K\alpha$ 선의 강도는 그다지 줄이지 않고 필요없는 X-선 만을 흡수해버리는, 즉 필터재료의  $K\alpha$ -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 tube current를 사용하여 X-선을 발생시키는 filament tube(그림 2)가 있으나 전술한 바와 같이 target metal에 전자충돌시 발생하는 열의 제거능력의 한계 때문에 사용 전압의 한계가 있게 되며 따라서 특정 강도 이상의 X-선을 얻기가 어려워 최근에는 target metal을 고정시키는 것이 아니라 회전에 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 형광 도료를 코팅한 형광판(fluorescent screen),

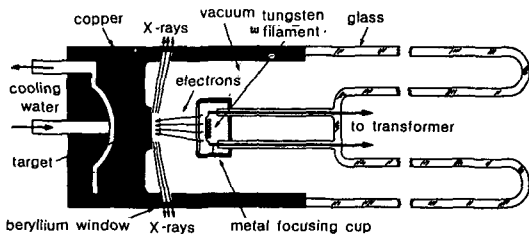


그림 2. Cross section of sealed-off filament X-ray tube (schematic).

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.

## 2.2 X-선의 회절원리 및 이론

회절현상은 본질적으로 산란현상이며, 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 강도를 높여서 회절된 X-선 빔을 형성하게 되는 것이다. 또한 회절된 X-선 빔의 방향은 단위격자의 모양과 크기에 따라 결정되지만 그 강도에 영향을 주는 것은 격자내의 원자의 위치에 달려있다. 따라서 회절된 X-선 빔의 강도를 측정, 관찰함으로써 격자내 원자의 위치를 정할 수 있게 된다. 그러나 원자의 위치와 회절된 X-선 빔 사이의 정확한 관계를 수립하기 위해서는 많은 인자가 관계되기 때문에 매우 복잡한 양상을 띠게 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 회절된 X-선 빔의 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.

### 2.2.1 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 빔의 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  $2\theta$ 인 방향에서의 산란 X-선의 강도를  $I$ 라 하면  $I$ 는 입사 X-선의 강도  $I_0$ 와 다음과 같은 Thomson equation으로 나타낸다.

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

여기서,  $e$ : 전자의 전하  
 $m$ : 전자의 질량  
 $r$ : 전자에서 관측점까지의 거리  
 $c$ : 광속도

한편, 위 관계식으로부터 같은 위치에서 관측할 때의 산란 X-선의 강도는  $(e^2/m^2)$ 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, 이때 입사 X-선  $\lambda_1$ 과 산란된 X-선  $\lambda_2$  사이의 파장의 차이는 다음과 같이 주어진다.

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

### 2.2.2 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 원자중의 전자들에 의한 산란의 합이라고 본다. 지금 그림(그림 3)과 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 단위 벡터  $K_0$  및  $K$ 로 나타내면 입사 X-선이 각각 R 및 원점 O에서 산란되어  $K$  방향으로 진행될 때의 행로차(path difference)는  $(K \cdot r) - (K_0 \cdot r) = (K - K_0) \cdot r$ 로 주어지며 위상차(phase difference)는  $\phi = 2\pi (K - K_0) \cdot r$ 로 주어진다. 여기서  $S = K - K_0$ 로 정의하면 위상차  $\phi = 2\pi S \cdot r$ 로 되며 원점 O에 상대적인 점 R에 의한 산란 X-선은  $f \exp(2\pi i (K - K_0) \cdot r)$

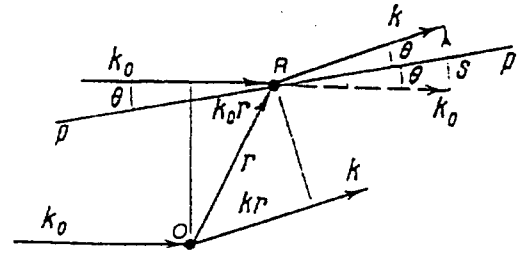


그림 3. Scattering at two centers.

$= f \exp(2\pi i S \cdot r)$ 의 형태로 주어지게 된다. 여기서  $f$ 는 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,  $f$ 가  $(\sin \theta/\lambda)$ 에 비례하므로 어떤 원자에서도 산란각,  $\theta=0$ 일 때 즉, 전방으로 산란될 때는  $f=Z$ (원자번호)가 되며  $\theta$ 가 커질수록 개개의 전자에 의하여 산란된 파는 위상이 맞아지지 않는 정도가 커지며 또  $\theta$ 가 일정하더라도  $\lambda$ 가 짧아지면 행로차가 파장에 비하여 커지므로 산란 X-선 사이의 간섭이 커지게 된다. 따라서 위치  $r_j$  그리고 scattering power  $f_j$ 를 가진  $n$ 개의 전자들에 의한 산란 X-선은 다음과 같이 주어진다.

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

### 2.2.3 단위격자에 의한 산란

결정은 단지 단위격자를 무수하게 배열시킨 것이므로 1개의 단위격자의 원자의 배열이 회절선의 강도에 미치는 영향을 고려하면 된다.  $n$ 개의 원자를 포함하는 단위격자 내의 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  $S = ha^* + kb^* + lc^*$ 로 주어진다.

따라서

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

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

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

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

여기서,  $F$ : amplitude  
 $\alpha$ : phase angle

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

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

한편, 위의 경우는 단위격자 내에 구상인 원자가 불연속하게 분포되어 있을 경우이며 이 때의 단위격자내의 전자밀도분포가 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,  $\rho(x,y,z)$ 는 단위격자 내에 전자밀도분포함수를 나타낸다. 여기서 위의 함수를 Fourier Inversion 하면

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

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

### 2.2.4 결정에 의한 산란(Bragg의 회절조건)

결정에는 여러가지 결정면 (hkl)을 생각할 수 있는데 **그림 4**와 같이 결정면간 거리가  $d$ 인 일련의 평행한 (hkl)면에 원자들이 놓여 있고 파장이  $\lambda$ 인 monochromatic X-선이 이 결정면과  $\theta$ 각으로 입사하고 있다고 생각할 때 특정 방향으로 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 행로차가 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 빔의 행로차는 0이 된다. 또 서로 다른 원자면에 있는 원자들에

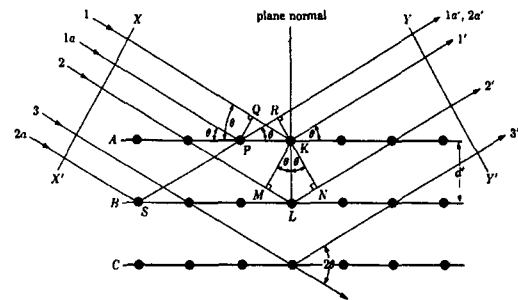


그림 4. Schematic diagram of X-ray diffraction pattern.

의해서 산란되는 경우, 즉 입사 X-선 1과 2가 원자 K와 L에 의해서 산란될 때 X-선 1 K1'와 2 L2'의 행로차가 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 빔의 위상이 같지 않으므로 서로 소멸되고 만다. 즉, 특정한 방향으로만 회절 빔이 형성되는 것이다. 또한 이 회절 빔의 방향은 원자면과  $\theta$ 이지만 입사 빔과 회절 빔과의 각은  $2\theta$ 이며 이 각을 diffraction angle이라 하고 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 1차반사라고 생각할 수 있으며 따라서 보통  $n$ 을 생략하고 다음과 같이 표시한다.  $\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$  또 회절각  $2\theta$ 에 대한 회절조건, 즉 파장  $\lambda$ 인 선의 분해능(resolution)을 살펴보면  $\lambda/2d = \sin \theta < 1$ 의 관계로부터  $\lambda < 2d$  즉 이 용되는 X-선의 파장이 최소한 원자간 거리 즉 결정면간 거리의 2배보다 적어야 회절현상에 의해 구체적 원자배열, 즉 결정구조를 밝힐 수 있음을 알 수 있다.

## 2.3 Application of X-ray Diffraction

### 2.3.1 구조해석(Structure Analysis)

**그림 5**에서 보이는 일반적인 X-선 회절모형으로부터 얻을 수 있는 구조적 정보를 정리해보면 첫째, 회절점이 Equator 또는 Meridian으로부터 기울어진 정도(Azimuthal width of the reflection)에 따라 분자배향에 관한 정보를 얻을 수 있으며, 둘째, 회절점의 중심으로부터의 거리로부터 분자의 배치에 관한 사항중 분자 또는 분자간 평균 거리를 알 수가 있고 셋째, 회절점의 원방향의 분포정도로부터 분자

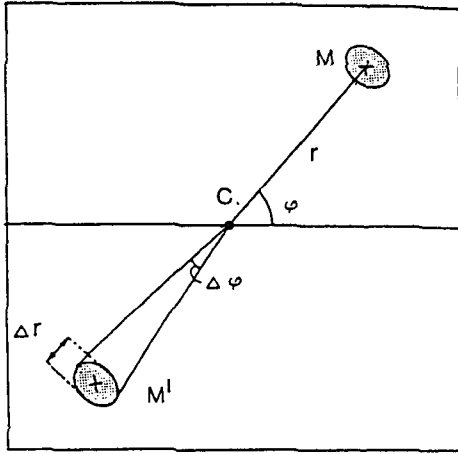


그림 5. Schematic diagram of X-ray diffraction pattern.

들이 얼마나 규칙적으로 배치가 되어 있는지를 알 수가 있다. 그리고 하나 이상의 회절점들의 상관관계로부터 분자결정구조에 관한 정보를 이끌어 낼 수가 있다. 그외에도 반경방향의 회절점의 분포로부터 입자 또는 결정의 크기를 계산할 수 있는 등 여러 정보를 해석할 수 있으며 이 문제는 다음 항에서 좀 더 자세히 다루기로 한다.

### 2.3.2 결정화도 (Degree of Crystallinity)

X-선 회절에 의한 결정화도 측정은 순수하게 비결정이거나 순수하게 결정성인 표준시료를 얻을 수 없는 경우 (a)와, 얻을 수 있는 경우 (b)로 나누어 생각할 수 있는데 먼저 일반적으로 (a)의 경우에 그림 6에서 보듯 결정성 피크의 최소점을 있는 선을 그린 후 각 피크의 결정부분 강도( $I_c$ )와 비결정부분 강도( $I_a$ )를 각각 측정하여 다음의 식으로 구한다.

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

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.

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

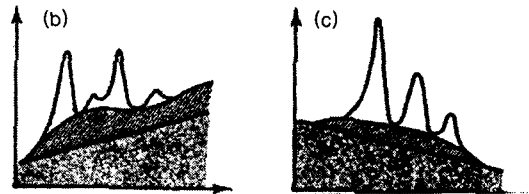
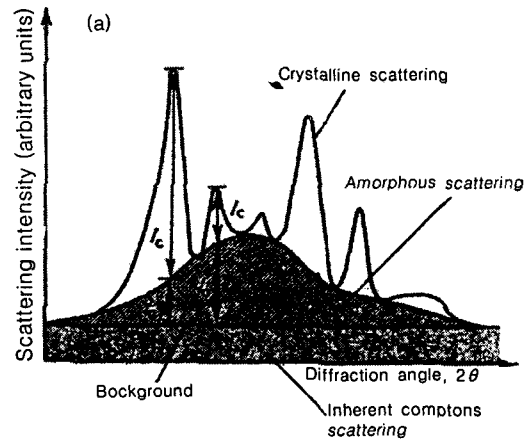


그림 6. Differentiation between crystalline and amorphous scattering for semicrystalline polymer.

한편, (b)의 경우는 다음 세가지 시료에 대한 회절모형을 놓고

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

입자의 구간 간격을 정하여 특정 회절각( $2\theta$ )에서의 일련의  $(I_c - I_a)$ 와  $(I - I_a)$ 를 그림 7에서와 같이 각각 X축과 Y축으로 plotting하여 그 기울기  $K$ 를 구한 다음 이를 이용하여 다음식과 같이 결정화도를 구한다.

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

### 2.3.3 입자 또는 결정의 크기 (Particle or Crystal Size)

분말회절 무늬(powder X-ray diffraction)에 대한 이상적인 결정립의 크기는 다결정물질의 완전성에 관계되지만 보통  $10^{-3} \sim 5 \times 10^{-5}$  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

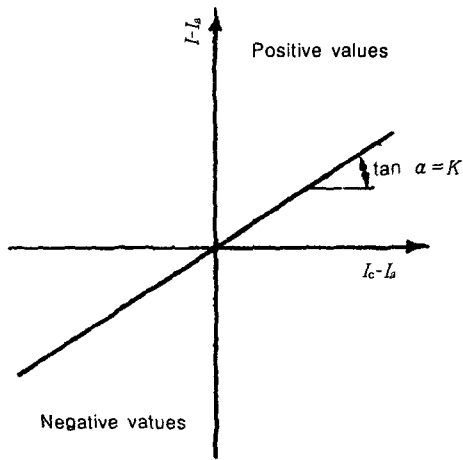


그림 7. Plot of scattering intensity differences.

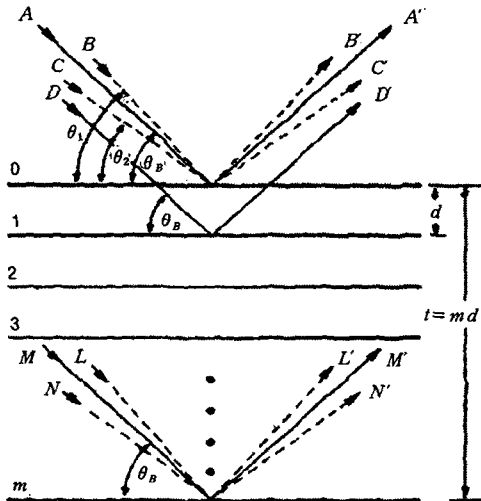


그림 8. Effect of crystal size on diffraction.

broadening에 의한 입도측정은 불가능하게 된다. X-선 회절의 line broadening을 이용한 구체적 측정 방법을 소개하면 아래와 같다.

일반적으로 입자의 크기가  $0.1 \mu\text{m}$  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 8과 같이 두께가  $t$ 인 결정입자에서 완전히 평행하지 못한 입사 X-선에 의하여 회절되는 모양을 살펴보기로 하자.

그림 8에서 입사 X-선 A, D...M은 반사면에 대하여 정확한 Bragg 각  $\theta_B$ 를 취하고 있다. 따라서

산란파 A'와 D'는  $\lambda$ 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 회절 빔을 형성한다. 한편,  $\theta_B$ 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  $2\theta_1$  방향에 회절되는 빔의 강도는 0이 된다. 같은 방법으로  $\theta_B$ 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 회절 빔의 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  $2\theta$ 와의 관계는 그림 9(a)과 같이 된다. 한편, 정확한 Bragg 각 위치에서만 회절이 일어난다는 이상적인 조건에서의 회절선은 그림 9(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  $\theta_1$  및  $\theta_2$ 로 X-선이 입사하였을 때의 각각의 Bragg 조건을 보면 다음과 같다.

$$2t \sin \theta_1 = (m+1)\lambda \text{ and } 2t \sin \theta_2 = (m-1)\lambda$$

두 식의 차는  $t(\sin \theta_1 - \sin \theta_2) = \lambda$ 와  $2t \cos[(\theta_1 + \theta_2)/2] \sin[(\theta_1 - \theta_2)/2] = \lambda$ 이다.

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  $\theta_1 - \theta_2 = B$ 이므로

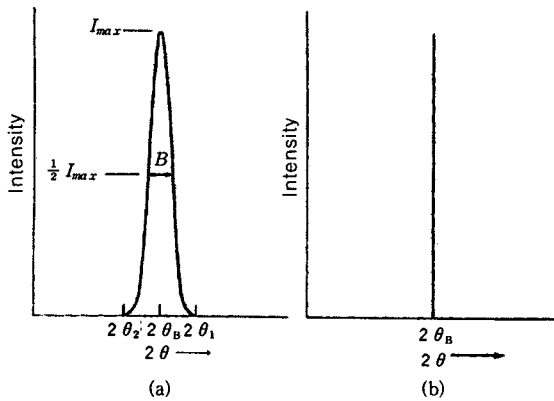


그림 9. Effect of particle size on diffraction curves (Schematic).

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

$$t = 0.9 \lambda / B \cos \theta_B \text{이다.}$$

이 식을 line broadening의 정도에 따른 결정입자의 크기를 나타내는 식으로서 Scherrer Formula라고 부른다. 한편, 위의 식을 이용하여 입자의 크기를 결정하는 경우는 결정립들이 변형을 받지 않은 경우이며 결정립들이 변형을 받을 경우 결정립의 미세화 현상이 일어나 회절선이 더욱 넓어지고 희미해진다.

### 2.3.4 방사광 (Synchrotron Radiation)

방사광은 그림 10과 같이 광속에 매우 가까운 속도(예를 들어 20억 전자볼트의 경우 광속보다 1미터 작은 속도 혹은 광속의 99.999997%)로 가속된 전자가 커브를 틀 때 그 접선방향으로 발생되는 좁은 퍼짐의 빛을 말하며, 여기서 전자의 운동방향을 바꾸어 커브를 틀게 만들려면 전자의 운동방향에 수직방향으로 자기장을 걸어주는 방법을 이용한다. 이때 발생하는 빛의 세기, 파장범위 등은 가속되는 전자의 에너지와 커브를 틀게 하는 전자석의 자기장의 세기에 의해 변화된다. 이러한 방사광을 만들기 위해서는 그림 11에서 보듯 우선 전자를 만들어 내는 장치인 전자총이 있어야 하고, 전자를 빛의 속도에 가깝게 가속시키는 가속장치(선형가속기: Linac)가 있어야 하며, 이렇게 가속된 전자를 폐궤도에 주입하여, 전자석을 이용하여 전자의 방향을 틀어주며 장시간 돌게 하는 저장링(storage ring)이 있어야 한다. 또한 이 저장링에서 전자의 진로를 바꾸는 곳에서 방사광을 이끌어 내어 실험장소로 유도하는 여

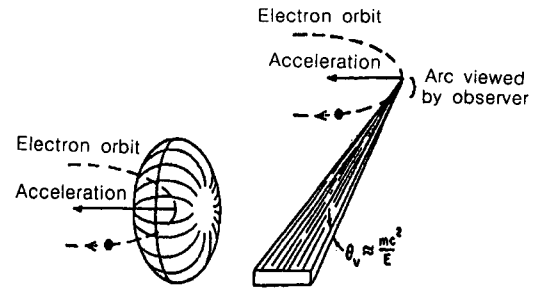


그림 10. Synchrotron radiation.

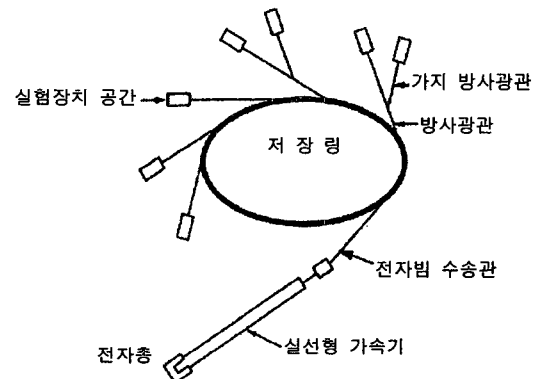


그림 11. Schematic diagrams of synchrotron radiation accelerator.

러개의 방사광관(beam line)이 있어야 하며, 방사광을 이용하는 사람들은 실험구역(experimental section)에서 실험을 하게 된다. 또한, 전자석에서 커브를 틀 때 나오는 방사광의 휘도를 높이기 위해 언듈레이터(undulator)란 장치를 설치한다. 방사광 가속기는 자외선, X-선을 망라하는 넓은 파장영역에서 원하는 파장의 빛을 마음대로 선택해서 각종 실험에 이용할 수 있게 하며, 중전자의 광원에 비하여 백만배 이상 밝은 빛이다. 따라서 이렇게 밝은 빛을 이용하면 중전에는 불가능했거나 어려웠던 실험이 가능하게 되어 생명과학, 환경과학, 의학연구는 물론 기초과학 및 응용분야에 획기적인 발전을 기대할 수 있다. 즉 방사광을 이용하면 각종물질의 원자 분자 수준에서의 미세구조 규명이 가능하며 산업과 직결되는 재료과학, 신약, 고분자, 촉매 등의 개발을 위한 첨단연구를 할 수 있으며 또한 1 GDRAM 이상의 고집적회로와 미세기계 제작에 쓰이는 등 방사광의 이용분야는 해마다 늘어가는 추세이다.



### 3. 결 론

X-선 회절법의 기본원리와 이를 이용한 고분자 구조 해석에 관한 여러가지 방법들에 관해 이해하기 쉽게 개괄적으로 기술하려고 노력하였다. 지면 관계상 더 상세한 내용들을 기술할 수 없었으나 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, X-선 회절의 고분자구조 해석에의 응용면에서 본고에 논의한 구조의 정성적 해석(structure analysis), 결정화도(crystallinity), 입자 또는 결정 크기의 측정(particle or crystal size), 결정의 방향성(molecular orientation), 그리고 방사광(synchrotron radiation)을 이용한 구조해석 이외에 Auger electron 등과 같이 X-선에 의한 물질표면 또는 내부로부터의 2차 전자(secondary electron)의 거동을 관찰하여 구조해석에 응용한 소위 'X-ray spectroscopy' 등 다양한 분야에 걸쳐 응용되고 있는 실정이며 또한 실험장치의 전산화 그리고 회절강도 측정기술 등의 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).