

무정형 무기고분자의 구조해석을 위한 X선 산란함수의 수정

박성수

부산대학교 무기재료공학과

(1997년 11월 4일 접수)

Correction for Scattering Function of X-rays in the Structural Analysis of Amorphous Inorganic Polymers

Seong Soo Park

Department of Inorganic Materials Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

†e-mail : hcpark2@hyowon.pusan.ac.kr

(Received November 4, 1997)

요약: 3차원 랜덤 망상구조의 무기고분자인 무정형 SiO_2 시편에서 측정된 X선 회절강도로부터 정합산란강도만을 얻고자 하였다. 측정된 회절강도로부터 비정합산란을 수정하기 위하여 CuK_α 빔을 사용할 때는 비정합산란강도를 이론적으로 계산하여 제거하였고, MoK_α 빔을 사용할 때는 Zr-Y 평형 필터에 의해 실험적으로 제거하였다. 측정된 회절강도로부터 다중산란을 수정하기 위하여 여러 종류의 X선 빔에 따라 무정형 SiO_2 에서 발생하는 다중산란강도를 산출해주는 컴퓨터 프로그램을 작성하였다. 무정형 SiO_2 의 단일산란 빔에 대한 다중산란 빔의 강도 비는 CuK_α 빔에서 0.10~0.16%, MoK_α 빔에서 0.98~5.87%와 AgK_α 빔에서 1.88~17.86%이었다.

ABSTRACT: The objective of this work was to obtain the only coherent X-ray diffraction intensities from the amorphous SiO_2 , a 3-dimensional random network inorganic polymer. To correct incoherent scattering from the measured diffraction intensity, incoherent scattering intensity was subtracted theoretically when using CuK_α radiation and it was eliminated experimentally with a Zr-Y balance-filter when using MoK_α radiation. To correct multiple scattering computer programs were developed to estimate multiple scattering intensity obtained in the amorphous SiO_2 with various X-rays. The intensity ratios of multiple scattering to single scattering in the amorphous SiO_2 were 0.10~0.16% for CuK_α , 0.98~5.87% for MoK_α , and 1.88~17.86% for AgK_α radiation.

Keywords: correction, scattering, multiple, amorphous, silica.

서 론

무기고분자는 플라스틱, 세라믹, 글라스, 시멘트 뿐만아니라 금속, 이온 결정류도 포함하는 아주 광범위한 고분자재료로서 거의 모두가 화학결합으로 구성원소가 강한 3차원 망상구조 또는 2차원 층상구조를 형성하고 있기 때문에 합성 유기고분자에 비해 내열성, 난연성, 강도 및 내약품성 등이 우수하다. 역사적으로 무기고분자의 연구는 규소의 고중합물인

-Si-O-의 교호결합으로 3차원 망상구조를 이룬 실리카이트류로부터 시작되었다. 3차원 망상구조를 가진 무기고분자의 구조해석에는 적외선 (IR),¹ 라만 (Raman),² 또는 핵자기공명 (NMR) 분광법³ 등이 이용되고 있다. 이들 분광분석법들은 특정원자의 위치에 대한 대칭성 및 주위의 원자 수에 대한 정보만을 제공할 따름이다. 한편, X선회절법^{4,5} 또는 중성자회절법⁶ 반경분포함수 (radial distribution function) 또는 쌍함수분포 (pair function distribution)

등의 수학적 해석법을 이용하여 측정된 회절강도 데이터로부터 원자들간의 거리, 원자들간의 결합각 및 배위수 등 무기고분자의 직접적인 구조해석이 가능하다.

X선회절법으로 단거리 규칙성을 가지는 무기고분자의 올바른 구조해석을 하기 위해서는 높은 회절각에서 발생하는 정밀한 X선 회절강도 데이터가 요구되므로 짧은 파장과 긴 파장의 X선 빔을 조합하여 사용하여야 한다. 한편, 측정된 X선 회절강도에는 공기산란 (air scattering), 기계적 퍼짐 (instrumental broadening), 변칙분산 (anomalous dispersion), 편광 (polarization), 흡수 (absorption), 비정합산란 (incoherent scattering) 및 다중산란 (multiple scattering) 등이 포함되어 있기 때문에, 이것들에 대하여 수정할 필요가 요구된다. 특히, X선 흡수 계수가 매우 낮은 무정형 고체에서 짧은 파장의 X선 빔으로부터 측정된 X선 회절강도에는 비정합산란과 다중산란에 의해 발생하는 회절강도가 큰 비중을 차지한다. 따라서, 시편 내에서 발생하는 비정합산란에 의해서 발생하는 회절강도는 이론적 수식으로 계산하여 측정한 데이터에서 제거하거나 또는 실험적 장치들을 이용하여 제거한다고 보고되고 있다.⁷⁻¹¹ 다중산란에 의하여 발생하는 회절강도는 X선 또는 중성자 회절 실험에 간접적으로 적용할 수 있는 다중산란의 산술적 계산치를 나타내는 수식으로 계산하여 측정한 데이터에서 제거하여야 한다고 보고되지만,¹²⁻¹⁵ 무정형 무기고분자 내에서 발생하는 다중산란 빔의 강도 크기에 대하여 계통적으로 보고된 논문은 거의 없다.

따라서, 본 연구에서는 무기고분자중 간단한 3차원 랜덤 망상구조를 가진 무정형 SiO₂의 X선 회절강도 데이터로부터 반경분포함수 또는 쌍함수분포를 이용하여 구조해석을 하기 이전에, CuK α 와 MoK α 빔을 사용하여 측정된 X선 회절강도 데이터를 수정하여 정합산란강도만을 얻고자하였다. 특히, 측정된 X선 회절강도 데이터에서 다중산란에 의해 발생하는 산란 강도를 수정하기 위하여 Warren 및 Mozzi 방법과¹⁴ Dwiggins의 Q함수¹⁶ 응용하여 다중산란 빔의 강도를 구하는 Fortran언어용 컴퓨터 프로그램을 작성하여 CuK α , MoK α 및 AgK α 빔의 종류에 따라 무정형 SiO₂ 내에서 발생하는 단일산란 빔에 대한 다중산란 빔의 강도 비를 산출하였다.

이 론

비정합산란. 무한히 두꺼운 시편 내에서 X선 회절이 일어날 때 기하학적인 반사조건에서 비정합산란 빔의 강도를 계산하는 이론적 근거가 Freeman에⁷ 의하여 다루어졌다. 시편 내에서 발생하는 비정합산란 빔의 강도는 식 (1)과 같다.

$$(I_{eu})_{mod} = \sum_j^z (1 - f_j^2) = Z_j - \sum_j^z f_j^2 \quad (1)$$

여기서 f_j 는 단위포에 존재하는 각 원소의 산란인자이고, Z_j 는 단위포에 존재하는 각 원소의 원자번호이다. 식 (1)에 Pauli의 배타원리를 적용하면 식 (1)은 식 (2)와 같이 주어진다.

$$(I_{eu})_{mod} = Z_j - \sum_n f_{nn}^2 - \sum_{m \neq n} \sum |f_{mn}|^2 \quad (2)$$

여기서 m 과 n 은 단위포에 존재하는 각 원소의 종류이다. 식 (2)에 의해 구해진 비정합산란 빔의 강도가 실험에 의해 구해진 값에 비하여 상대적으로 크기 때문에 교정인자가 필요하다. 따라서 식 (2)는 식 (3)과 같이 주어진다.

$$(I_{eu})_{mod} = R \sum_{uc} \left[Z_j - \sum_n f_{nn}^2 - \sum_{m \neq n} \sum |f_{mn}|^2 \right] \quad (3)$$

여기서 R 은 Breit-Dirac recoil factor로서 $(\lambda/\lambda')^3$ 이고, λ 는 정합산란 빔의 파장, λ' 는 비정합산란 빔의 파장이다.

다중산란. 무한히 두꺼운 시편 내에서 X선 회절이 일어날 때 기하학적인 반사조건에서 다중산란 빔의 강도를 계산하는 이론적 근거가 Warren 및 Mozzi에¹⁴ 의하여 다루어졌다. 시편 내에 존재하는 한 전자로부터 거리 R 에서의 단일산란 빔의 강도 I_s 는 식 (4)와 같다.

$$I_s = I_0 A_0 \left(\frac{e^4}{m^2 c^4} \right) \frac{1}{R^2} \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) J(2\theta) \frac{n}{2\mu} \quad (4)$$

여기서 I_0 는 입사 빔의 강도, A_0 는 초기 단면적, e 는 전자의 전하, m 은 전자의 질량, c 는 빛의 속도,

2θ 는 산란 빔의 각도, μ 는 X선 흡수계수, n 은 단위 부피당 존재하는 단위포의 수, $J(2\theta)$ 는 2θ 의 산란 각도에서 단위포당 산란 빔의 강도이다.

다중산란 빔의 강도를 구하기 위하여 dI_r 을 시편 내에 주어진 체적 dV_1 에서 입사 빔의 산란에 기인하여 dV_1 으로부터의 거리 r 에서 발생하는 산란강도라고 가정하면 dI_r 은 식 (5)와 같이 주어진다.

$$dI_r = I_0 \frac{e^4}{m^2 c^4 r^2} J(2\theta_1) n dV_1 \quad (5)$$

여기서 $J(2\theta_1)$ 은 $2\theta_1$ 의 산란각도에서 시편 내의 단위포당 산란 빔의 강도이다. $dI(2)$ 가 체적 dV_2 에서 dI_r 의 산란에 기인하여 시편으로부터 거리 R 에서 발생하는 산란 빔의 강도라고 가정할 때 $dI(2)$ 는 식 (6)과 같이 주어진다.

$$dI(2) = dI_r \frac{e^4}{m^2 c^4 R^2} J(2\theta) n dV_2 \quad (6)$$

여기서 $J(2\theta_2)$ 는 $2\theta_2$ 의 산란 빔의 각도에서 단위포당 산란 빔의 강도이다. 따라서, 다중산란 빔의 강도 I_m 은 식 (6)의 적분에 의해 식 (7)과 같이 주어진다.

$$I_m = \int \int I_0 \left(\frac{e^4}{m^2 c^4} \right)^2 \frac{1}{r^2 R^2} J(2\theta_1) J(2\theta_2) n^2 dV_1 dV_2 \quad (7)$$

단일산란 빔에 대한 다중산란 빔의 강도 비를 계산하기 위하여 Warren 및 Mozzi가 제시한 $Q(2\theta, q, b)$ 함수와¹⁴ Dwiggin의 $Q(2\theta, q, b, \mu t)$ 함수표¹⁶ 이용하면, 식 (4)와 식 (7)로부터 간단한 식 (8)이 유도되어진다. Q 함수표는 $2\theta, q, b$ 및 μt 의 임의의 값들에 따라 적분된 식 (7)을 식 (4)로 나누어 얻어지는 복잡한 식의 해를 구할 때 Q 함수의 값이 지정되는데 이를 정리한 표이다. 따라서, 식 (8)을 이용하면 단일산란 빔에 대한 다중산란 빔의 강도 비가 간단히 계산되어진다.

$$\frac{I_m}{I_s} = \frac{B^2 Q(2\theta, q, b, \mu t)}{J(p) \sum_i A_i \mu_i(m)} \quad (8)$$

여기서 B 는 단위포에 존재하는 각 원소의 총 전자

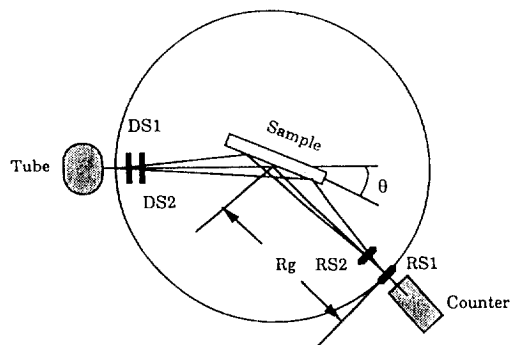
수의 제곱합, A_i 는 각 원소의 원자량, μ 는 평균흡수계수, t 는 시료의 두께, $\mu_i(m)$ 는 각 원소의 질량흡수계수이다. 식 (8)의 $J(p)$ 는 시편 내의 단위포의 산란강도로서 아래에 주어진 식 (9)에 의하여 계산되어진다.

$$J(p) = \sum_i Z_i \left(q + \frac{1-q}{1+b \sin^2 \theta} \right) \quad (9)$$

여기서 b 와 q 는 매개변수이고, Z_i 는 단위포에 존재하는 각 원소의 원자번호이다.

실 험

99.9% 고순도의 광학용 무정형 SiO_2 (Herasil Amersil Inc., U.S.A.)를 X선 회절실험의 시편으로 사용하였다. 시편의 X선 흡수계수가 매우 적기 때문에 X선의 일부가 시편을 투과하는 것을 방지하기 위하여 시편의 두께를 6.25 mm로 하였고, 시편의 크기는 가로 25 mm와 세로 25 mm로 하였다. 시편의 X선 회절강도를 측정하기 위하여 X선 회절장치 (Model-PADV, Scintag Inc., U.S.A.)를 사용하였으며, 이 장치의 개략도는 Fig. 1에 나타내었다. X선 회절장치에서 $\text{CuK}\alpha$ 빔을 사용할 때는 35 kV-25 mA, 단계 스캐닝 (주사각격: 0.1° 와 주사시간: 40초), 슬릿 (제1 수광 슬릿: 0.3 mm, 제2 수광 슬릿



DS1-First divergence slit
DS2-Second divergence slit
RS1-First receiving slit
RS2-Second receiving slit
Rg -Goniometer radius (200 mm)

Figure 1. A schematic diagram of X-ray diffractometer assembly.

: 0.5 mm, 제1 카운터 슬릿: 0.5 mm 및 제2 카운터 슬릿: 0.2 mm)의 조건으로 하였다. MoK_α 빔을 사용할 때는 50 kV-40 mA, 단계 스캐닝 (주사간격: 0.1° 와 주사시간: 40초), 슬릿 (제1 수광 슬릿: 0.3 mm, 제2 수광 슬릿: 0.5 mm, 제1 카운터 슬릿: 0.5 mm 및 제2 카운터 슬릿: 0.2 mm) 및 Zr-Y 평형 필터의 조건으로 하였다. 시편으로부터 측정된 X선 회절 강도가 매우 작았기 때문에 카운터의 측정 오차를 최소화하기 위하여 액체 질소에 냉각되는 고감도의 고체형 카운터 (Model-CFG-PG, Scintag Inc., U.S.A.)를 X선 회절강도 카운터로 사용하였다. 측정된 X선 회절강도 데이터를 필요 조건에 따라 용이하게 수정하기 위하여 Micro Vax 32-bit 컴퓨터에 파일 데이터로 저장하였다.

결과 및 고찰

3차원 랜덤 망상구조를 지닌 무정형 SiO_2 시편을 X선 회절장치에 설치하고 X선 회절조건을 선택했을 때, CuK_α 빔과 MoK_α 빔으로부터 측정된 X선 회절 패턴들을 임의의 단위의 회절강도 값으로 회절각 (2θ)의 함수로서 Fig. 2와 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 2에서는 $2\theta=0\sim5^\circ$ 의 범위에서 비정상적으로 큰 회절 패턴이 급격히 감소하고, 약 $2\theta=100^\circ$ 이상에서 회절패턴이 서서히 증가하는 경향을 볼 수 있었다. 이는 측정된 CuK_α 회절패턴에는 정합산란강도 이외에 공기산란, 기계적 퍼짐, 변칙분산, 편광, 흡수, 비정합산란 및 다중산란 등에 의해 발생한 산란강도들을 포함하고 있음을 추정할 수 있었다. 그렇지만, Fig. 3에서는 약 $2\theta=100^\circ$ 이상에서 회절패턴이 서서히 증가하는 경향을 볼 수 없었다. 이는 측정된 MoK_α 회절패턴에는 비정합산란에 의해 발생한 산란강도를 포함하고 있지 않음을 알 수 있었다. 왜냐하면, MoK_α 빔을 사용하여 측정할 때 Zr-Y 평형 필터를 설치하여 시편 내에서 발생한 비정합산란강도를 효과적으로 제거하였기 때문이었다. 여기서, MoK_α 빔을 사용할 때 CuK_α 빔의 경우와 같이 비정합산란강도를 이론적으로 제거하지 않는 까닭은 MoK_α 빔과 같은 짧은 파장의 X선 빔에서는 높은 회절각에서 비정합산란강도의 크기가 정합산란강도의 크기에 비하여 4배 혹은 5배 정도로 크기 때문이었다. 따라서, 여러 보문에⁸⁻¹⁰

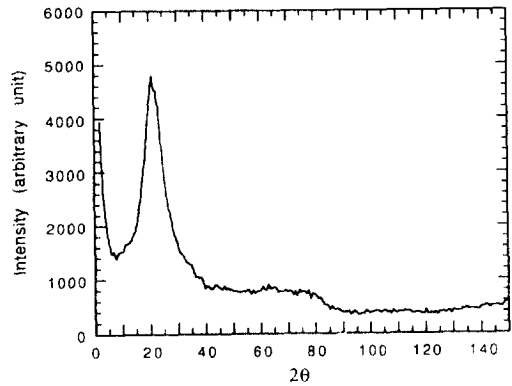


Figure 2. The X-ray diffraction pattern of an amorphous SiO_2 sample at CuK_α radiation.

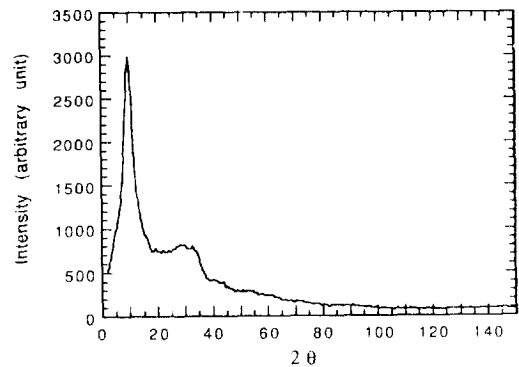


Figure 3. The X-ray diffraction pattern of an amorphous SiO_2 sample at MoK_α radiation.

보고된 바와 같이 측정된 X선 회절강도로부터 비정합산란강도를 제거하기 위하여 CuK_α 빔을 사용하여 측정된 회절강도에서는 이론적으로 계산된 비정합산란강도를 제하고, MoK_α 빔을 사용할 경우는 X선 회절장치에 Zr-Y 평형 필터를 설치하여 시편 내에서 발생한 비정합산란강도를 실험적으로 제거하면 된다고 사료되어졌다.

CuK_α 빔과 MoK_α 빔으로부터 측정된 X선 회절강도에서 시편 내에서 발생하는 다중산란 빔의 강도를 이론적으로 교정하기 위한 절차로서, 식 (9)에 있는 매개 변수 b 와 q 를 구하기 위하여 입사 빔의 각도에 따른 산란인자 제곱합 ($\sum f_i^2$)의 데이터가 요구된다. 따라서, 입사 빔의 파장과 산란원소와의 어떤 특정한

조합에 대하여서도 적용할 수 있는 $k (=4\pi\sin\theta/\lambda)$ 의 함수로서 산란인자의 제곱합 ($\sum f_j^2$)을 계산하는 컴퓨터 프로그램을 만들기 위하여 아래에 주어진 식 (10)을 사용하였다.

$$f_j = f_j^0 + \Delta f_j' + i \Delta f_j'' \quad (10)$$

여기서 f_j^0 는 미교정 산란인자, $\Delta f_j'$ 는 실수 분산 산란인자, $\Delta f_j''$ 는 허수 분산 산란인자이다. 미교정 산란인자(f_j^0)의 값은 Cromer와 Waber가¹⁷ 제안한 self-consistent field relativistic Dirac-Slater wave functions을 사용하여 아래에 주어진 식 (11)로부터 k 의 함수로 계산된 값을 사용하였다.

$$f_j^0 = \sum_{i=1}^n a_i \exp(-b_i k^2) + c \quad (11)$$

여기서 a_i , b_i 및 c 는 상수이며, $n=4$, $k=4\pi\sin\theta/\lambda$ 이다. O 및 Si 원소들의 a_i , b_i 및 c 의 값 (Table 1)과 $\Delta f_j'$ 및 $\Delta f_j''$ 의 값들 (Table 2)은 D. T. Cromer의 보문을¹⁸ 참고로 하였다.

일반적으로, 원소에 대한 산란인자 f_j 는 $\sin\theta/\lambda$ 가 일정한 한 입사 빔의 파장에는 관계가 없다고 사료되지만, 입사 빔의 파장이 산란원자의 흡수단 파장과 비슷하거나 클 경우 입사 빔의 진동과 산란에 의한 K궤질 전자의 진동과의 공명효과로 말미암아 변칙분산이 일어난다. 따라서, 여러 종류의 X선 빔들과 시편의 조합에서 발생 가능한 변칙분산의 오차를 제거하기 위하여 컴퓨터 프로그래밍에 미교정 산란인자 (f_j^0) 대신에 교정 산란인자 (f_j)를 사용하였다. CuK α 빔 ($\lambda=1.5418\text{\AA}$), MoK α 빔 ($\lambda=0.7107\text{\AA}$) 및 AgK α 빔 ($\lambda=0.5608\text{\AA}$)에 대하여, 본 연구자가 작성한 컴퓨터 프로그램을 이용하여 무정형 SiO₂에 적용한 결과, 입사 빔의 종류에 따른 2θ 의 함수로서 산란인자의 제곱합 ($\sum f_j^2$)의 곡선을 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 각 곡선들이 2θ 값이 증가함에 따라 산란인자 제곱합 ($\sum f_j^2$)의 변화량이 같은 기울기로 감소하지 않는 경향은 산란인자 (f_j)의 값이 입사 빔의 종류에 따라 다르기 때문이었다. 따라서, 변칙분산에 대한 교정이 필요함을 알 수 있었다.

식 (9)에 있는 $J(p)$ 곡선의 b 와 q 의 값은, Fig. 4에 주어진 SiO₂에 대한 산란인자 제곱합 ($\sum f_j^2$)의

Table 1. Coefficients for Nine Parameter Analytic Fit of Dirac-Slater Scattering Factors in Amorphous SiO₂¹⁷

	a_1	a_2	a_3	a_4	b_1	b_2	b_3	b_4	c
O	2.8604	2.5212	1.5296	0.8135	12.7907	5.4279	0.3282	34.9406	0.2742
Si	6.0755	3.2815	2.1670	1.3197	2.3497	29.1900	0.7060	84.8342	1.1533

Table 2. Anomalous Dispersion Corrections in Amorphous SiO₂¹⁸

		O	Si
$\Delta f_j'$	CuK α	0.0	0.23
	MoK α	0.0	0.09
	AgK α	0.0	0.06
$\Delta f_j''$	CuK α	0.1	0.36
	MoK α	0.0	0.09
	AgK α	0.0	0.06

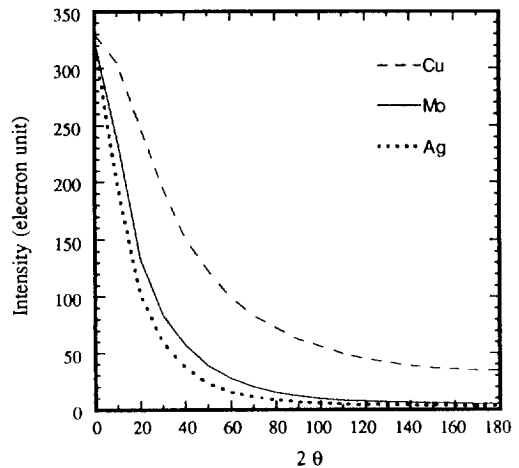


Figure 4. The curves of square of scattering factors for SiO₂ with various X-rays.

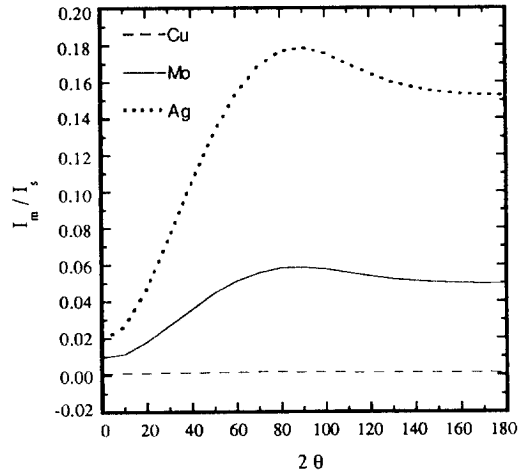
곡선과 임의의 b 와 q 수치를 넣어 구한 $J(p)$ 곡선이 잘 일치할 때의 것을 선택하는 시행 착오법을 적용하였다. 본 연구자가 작성한 컴퓨터 프로그램에 의해 구해지는 SiO₂의 산란인자 제곱합 ($\sum f_j^2$)은 정합산란 빔의 강도를 나타내었다. 만약, 비정합산란 빔의 강도가 포함된 산란인자 제곱합 ($\sum f_j^2$)의 곡선으로부터 $J(p)$ 곡선의 b 와 p 의 값을 구하기 위하여 정합산란 빔의 산란인자 제곱합 ($\sum f_j^2$)과 식 (3)을 이용하여 산술적으로 계산된 비정합산란강도의 합을 나타내는 곡선을 이용하면 된다. SiO₂에 대한 산란인자

Table 3. The Values of $Q(2\theta, q, b, \mu t) \times 10^4$ as a Function of 2θ and k in Amorphous SiO_2

2θ	$k(\text{CuK}\alpha)$	$k(\text{MoK}\alpha)$	$k(\text{AgK}\alpha)$	Q in SiO_2
0	0.00	0.00	0.00	67.1700
30	2.11	4.59	5.80	45.7600
60	4.08	8.86	11.20	28.5175
90	5.76	12.53	15.84	17.1650
120	7.06	15.34	19.41	10.6125
150	7.87	17.11	21.64	8.0450
179	8.15	17.72	22.41	7.4200

제곱합 ($\sum f_j^2$)의 곡선과 $J(p)$ 곡선이 X선 빔의 종류에 관계없이 모두 $q=0$ 일 때 잘 일치하였는데, 이 결과는 Warren의 결과와⁹ 잘 일치하였다. 그리고, $q=0$ 을 선택한 후, SiO_2 에 대한 산란인자 제곱합 ($\sum f_j^2$)의 곡선과 $J(p)$ 곡선과의 최적의 일치하는 X선 빔의 종류에 관계없이 $b=45$ 에서 일어났다. 각각 선택된 b 와 q 의 값과 $\mu t=1$ 의 가정에서 Dwiggins의 논문¹⁴에 주어진 Q 함수로부터 중간 삽입법을 적용하여 $Q(2\theta, q, b, \mu t)$ 값을 구하여 2θ 와 k 의 함수로서 Table 3에 나타내었다. 컴퓨터 프로그램 내에서 임의의 2θ 값으로부터 임의의 Q 값을 지정하기 위하여 cubic spline 중간 삽입법을 도입하였다.

식 (8)과 $Q(2\theta, q, b, \mu t)$ 값을 포함하고 있는 컴퓨터 프로그램으로부터 무정형 SiO_2 시편 내에서 발생하는 단일산란 빔에 대한 다중산란 빔의 강도 비 (I_m/I_s)가 구하여졌고, 2θ 의 함수로서 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 단일산란 빔에 대한 다중산란 빔의 강도 비가 $\text{CuK}\alpha$ 빔에서는 0.0010~0.0016, $\text{MoK}\alpha$ 빔에서는 0.0098~0.0587 및 $\text{AgK}\alpha$ 빔에서는 0.0188~0.1786으로 나타났다. 이 결과는 $\text{CuK}\alpha$ 빔에서는 다중산란 빔의 강도는 무시할 정도로 작고 $\text{RhK}\alpha$ 빔에서는 단일산란 빔에 대한 다중산란 빔의 강도 비가 약 0.08 정도가 된다는 Warren 및 Mozzi의 보고와⁹ $\text{AgK}\alpha$ 빔에서는 단일산란 빔에 대한 다중산란 빔의 강도 비가 0.09~0.11 정도가 된다는 Meek의 결과와¹⁵ 잘 일치하였다. 따라서, 무정형 무기고분자의 X선 회절강도 데이터로부터 정확한 구조 해석을 하기 위하여 $\text{CuK}\alpha$ 빔의 회절강도 데이터는 시편 내에서 발생하는 다중 산란강도의 크기가 무시할 정도로 작기 때문에 다중산란에 대하여 수정할 필요가 없지만, $\text{MoK}\alpha$ 빔 또는 $\text{AgK}\alpha$ 빔의 회절강도

**Figure 5.** The curves of multiple scattering for SiO_2 with various X-rays.

데이터들은 시편 내에서 발생하는 다중산란강도의 크기가 상당히 크기 때문에 반드시 수정되어야 한다고 사료되었다.

$\text{CuK}\alpha$ 빔과 $\text{MoK}\alpha$ 빔을 사용하여 측정된 X선 회절강도 데이터에서 공기산란에 대한 수정은 X선 회절장치를 작동할 때 X선 빔을 통과시키지 않는 조건에서 발생하는 X선 회절강도와 X선 빔을 통과시키면서 시편이 존재하지 않는 조건에서 발생하는 X선 회절강도의 산술 평균값을 측정된 X선 회절강도 데이터에서 제하하므로써 수정하였다. 측정된 X선 회절 피크의 퍼짐 현상은 주로 $\text{K}\alpha$ 이중선의 존재와 넓은 카운터 슬릿의 사용에 의해 발생되므로, 이 기계적 퍼짐에 대한 수정은 Keating법의 수식¹⁹ 컴퓨터 프로그램에 도입하여 이론적으로 수정하였다. 변치분산에 대한 수정은 산란인자의 사용 및 수정된 X선 회절강도를 표준화할 때 식 (11)의 미교정 산란인자 (f_j'') 대신에 식 (10)의 교정 산란인자 (f_j)를 사용하므로써 이론적으로 수정하였다. 편광에 대한 수정은 편광인자에 관한 수식²⁰ 컴퓨터 프로그램에 도입하여 이론적으로 수정하였다. 시편의 X선 흡수계수가 낮기 때문에 흡수에 대한 수정이 필요하기 때문에 이에 대한 수정은 Milberg에 의해 유도된 수식²¹ 컴퓨터 프로그램에 도입하여 이론적으로 수정하였다. 비정합산란과 다중산란에 대한 수정은 앞에서 언급된 데이터와 조건들을 컴퓨터 프로그램에 도입하여 수정하였

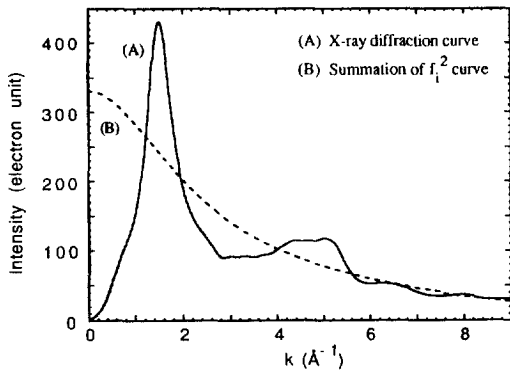


Figure 6. The corrected and normalized curve of X-ray diffraction for amorphous SiO_2 sample at $0.0 < k < 9.0$.

다. 수정된 X선 회절강도 데이터를 반경분포함수 또는 쌍함수분포에 적용하기 위하여 반드시 임의 단위에서 전자 단위로 전환되어야 한다. 따라서, 수정된 $\text{CuK}\alpha$ 회절강도는 변형된 Norman법에²² 의해 전자 단위로 표준화되었고, $\text{MoK}\alpha$ 회절강도는 회절강도 데이터에 임의의 표준화 상수를 곱하여 SiO_2 의 산란인자 제곱합($\sum f_j^2$) 곡선에 잘 일치하였을 때 표준화가 되었다고 간주하였다.⁵

공기산란, 기계적 퍼짐, 변칙분산, 편광, 흡수, 비정합산란 및 다중산란 등에 의해 발생하는 오차들에 대하여 수정·표준화된 시편의 X선 회절패턴과 SiO_2 의 산란인자 제곱합($\sum f_j^2$) 곡선을 Fig. 6에 나타내었다. 수정·표준화된 $\text{CuK}\alpha$ 회절패턴은 $0 \leq k < 7.5$ 의 범위에 나타내었고, 수정·표준화된 $\text{MoK}\alpha$ 회절패턴은 $7.5 \leq k < 17.7$ 의 범위에 나타내었다. Fig. 6에서 수정·표준화된 X선 회절패턴이 k 의 전 범위에서 SiO_2 의 산란인자 제곱합($\sum f_j^2$) 곡선과 매우 잘 일치함을 알 수 있었다. 이 결과는 수정·표준화된 X선 회절패턴이 무정형 SiO_2 시편의 정합산란강도만을 나타낸다고 볼 수 있었기 때문에, 수정·표준화된 X선 회절강도 데이터를 반경분포함수 또는 쌍함수분포를 적용하면 무정형 SiO_2 시편으로부터 Si와 O 원자들간의 거리, 결합각 및 배위수 등에 관한 정보를 얻어 정확한 구조해석이 가능하리라 사료되었다.

결 론

반경분포함수 또는 쌍함수분포를 이용하여 3차원

랜덤 망상구조를 지닌 무정형 SiO_2 시편의 구조해석을 하기 이전에 시편의 수정·표준화된 X선 회절강도 데이터를 얻고자 하였다. 여러 종류의 X선 빔과 시편의 조합에서 발생 가능한 공기산란, 기계적 퍼짐, 변칙분산, 편광, 흡수에 의해 발생하는 오차들을 제거하기 위하여 컴퓨터 프로그램 내에서 이론적으로 수정하였다. 다중산란에 의해 발생하는 오차는 측정된 X선 회절강도 데이터에서 다중산란 빔의 강도를 산출해 주는 컴퓨터 프로그램으로부터 계산된 값을 제하하므로써 수정하였다. 비정합산란에 의해 발생하는 오차는 $\text{CuK}\alpha$ 빔으로 측정된 X선 회절강도 데이터에서는 이론적으로 계산된 비정합산란강도를 제하여 수정하였고, $\text{MoK}\alpha$ 빔으로 측정된 X선 회절강도 데이터에서는 Zr-Y 평형 필터의 설치에 의해 실험적으로 제거하여 수정하였다. 따라서, 수정·표준화된 $\text{CuK}\alpha$ 와 $\text{MoK}\alpha$ 회절패턴은 k 의 전 범위에서 SiO_2 의 산란인자 제곱합($\sum f_j^2$) 곡선과 매우 잘 일치하였으므로, 수정·표준화된 X선 회절패턴이 시편의 정합산란강도만을 나타낸다고 볼 수 있었다.

참 고 문 헌

1. M. Huffman and P. McMillan, *J. Non-Cryst. Solids*, **76**, 369 (1985).
2. P. McMillan, B. Piriou, and R. Couty, *J. Chem. Phys.*, **81**, 4234 (1984).
3. P. J. Bray, A. E. Geissberger, F. Bucholtz, and I. A. Harris, *J. Non-Cryst. Solids*, **52**, 45 (1982).
4. B. E. Warren, *J. Am. Ceram. Soc.*, **17**, 249 (1934).
5. R. L. Mozzi and B. E. Warren, *J. Appl. Cryst.*, **2**, 164 (1969).
6. R. N. Sinclair and A. C. Wright, *J. Non-Cryst. Solids*, **57**, 447 (1983).
7. A. J. Freeman, *Phys. Rev.*, **12**, 929 (1959).
8. M. A. Short, *Acta Cryst.*, **14**, 486 (1961).
9. B. E. Warren and G. Mavel, *Rev. Sci. Instrum.*, **36**, 196 (1965).
10. S. Ergun, W. Braun, and E. Fitzer, *J. Appl. Cryst.*, **41**, 1133 (1970).
11. M. Shimazu and A. Watanabe, *J. Appl. Cryst.*, **7**, 531 (1974).
12. S. Chandrasekhar, "Radiation Transfer", chap. IX, Clarendon Press, Oxford, 1950.

13. S. L. Strong and R. Kaplow, *Acta Cryst.*, **23**, 38 (1967).
14. B. E. Warren and R. L. Mozzi, *Acta Cryst.*, **21**, 459 (1966).
15. T. T. Meek, "An Energy Dispersive X-ray Diffraction Study of Vitreous Silica", PhD. Dissertation, Ohio State Univ. (1977).
16. C. W. Dwiggin and D. A. Park, *Acta Cryst.*, **A27**, 264 (1971).
17. D. T. Cromer and J. T. Waber, *Acta Cryst.*, **18**, 104 (1965).
18. D. T. Cromer, *Acta Cryst.*, **18**, 17 (1965).
19. D. T. Keating, *Rev. Sci. Instru.*, **30**, 725 (1959).
20. B. D. Cullity, "Elements of X-ray Diffraction", Addison-Wesley Publishing, Massachusetts, 1978.
21. M. E. Milberg, *J. Appl. Phys.*, **40**, 293 (1958).
22. N. Norman, *Acta Cryst.*, **10**, 370 (1957).