

단결정법과 리트벨트 구조해석법에 의한 감람석 결정 구조의 비교 연구

Comparison of Olivine Crystal Structures by Single Crystal and Rietveld Refinement Methods

최진범 (Jin Beom Choi) · 김영호 (Young-Ho Kim)
이지은 (Zeon Yi)

경상대학교 자연과학대학 지구환경과학과
(Department of Earth and Environmental Sciences, Gyeongsang National University, Chinju 660-701, Korea)
· 경상대학교 기초과학연구소
(Basic Science Research Institute, Gyeongsang National University, Chinju 660-701, Korea)

요약 : 미국 Bisbee 광산에서 산출된 보석질의 연녹색 감람석, $(\text{Mg}_{1.83}\text{Fe}_{0.17})\text{Si}_{0.99}\text{O}_4$, $a=4.7608(4)\text{\AA}$, $b=10.2212(6)\text{\AA}$, $c=5.9903(4)\text{\AA}$, $V=291.49(1)\text{\AA}^3$, Pbnm , $Z=4$ 의 결정 구조를 단결정법 ($R=2.20\%$)과 리트벨트 구조분석법 ($R_w=9.07\%$)으로 각각 해석하였다. 자리점유율, 단위포, 원자들의 구조내 위치, 그리고 원자간의 거리/각도 등의 자료들을 서로 비교한 결과, 리트벨트법은 site scattering 값, 단위포 및 원자 좌표값 등이 정확함을 보여 주었다. 이는 리트벨트법은 천연 광물이나 합성 물질의 분말 시료를 이용하여 구조 해석 및 결정-화학적 연구를 할 수 있는 훌륭한 도구임을 말해 준다.

ABSTRACT : The crystal structure of pale green gem-quality olivine from Bisbee mine, Arizona, $(\text{Mg}_{1.83}\text{Fe}_{0.17})\text{Si}_{0.99}\text{O}_4$, $a=4.7608(4)\text{\AA}$, $b=10.2212(6)\text{\AA}$, $c=5.9903(4)\text{\AA}$, $V=291.49(1)\text{\AA}^3$, Pbnm , $Z=4$ has been refined by both single-crystal and Rietveld methods to R (%) indices of 2.20 and 9.07, respectively. Comparison of site occupancies, cell dimensions, atomic coordinations, and interatomic distances/angles obtained from both methods shows that the Rietveld method produces more accurate site scattering values, cell dimension, and atomic positions than the single-crystal method. This indicates that the Rietveld method is a useful technique for the structural characterization and crystal-chemical study of powdered samples of natural minerals and synthetic materials.

서 언

스텝-스캔 방식으로 얻어진 분말 X선 회절 데이터를 분석하는 리트벨트 (Rietveld)법은 원래 단일과장의 중성자 회절 데이터에 있어서 일부 회절선들의 중첩 현상을 해결하기 위하여 리트벨트가 제안하였다 (Rietveld, 1967, 1969). 그 후,

리트벨트법은 적용 범위가 확대되어 고분해능 단일 과장 (Hewat, 1973)과 time-of-flight 중성자 회절 (Young, 1993)의 데이터에 사용되었다. 통상의 X선 회절 데이터에의 적용 (Malmros and Thomas, 1977; Young et al., 1977; Wiles and Young, 1981)은 다양한 결정학 분야에서 수많은 리트벨트 관련 연구를 유발하는 촉매제가 되었다

(Post and Bish, 1989). 최근에는, 리트벨트법의 적용 범위가 싱크로트론에서 얻어진 데이터에까지 확대되었다 (Thomson et al., 1987; Will et al., 1987, 1988).

이처럼 리트벨트법은 지난 25년간 적용 범위가 급속도로 확대되면서 결정학 연구에서 가장 인기 있는 연구 방법의 하나가 되었다. 그 단적인 예로 제목이나 인용 문헌에서 '리트벨트'라는 단어가 들어가는 논문의 숫자가 1986년 불과 26편에서 1990년에 452편 (1989년 910편)으로 증가하였다 (Hill, 1992). 리트벨트법의 수많은 연구와 더불어 리트벨트 계산용 컴퓨터 프로그램도 개량되고 기능이 향상되었으며 (Hewat, 1973; Pawley, 1980; Wiles and Young, 1981), 주로 범용 컴퓨터나 워크스테이션에서 수행되던 프로그램들이 일반 PC에서도 가능하게 되었다 (Baerlocher, 1982; Hill, 1992; Sakthivel and Young, 1992; Schneider, 1993; Young and Wiles, 1982). 그 결과, 리트벨트법은 처음 사용하는 초보자나 경험 많은 숙련자 모두에게 결정학 연구에 있어 만능의 도구로 인식되기에 이르렀다.

이러한 무분별한 사용은 리트벨트 계산의 복잡성과 그로 인한 계산 결과의 정확성 및 신뢰도에 대한 우려의 목소리와 함께 리트벨트법에 대한 재검토의 필요성이 대두되었다. 두 차례에 걸친 Round Robin (Hill, 1992; Hill and Cranswick, 1994)에서 다양한 방법으로 X선 회절 데이터 수집에서부터 여러 계산 프로그램의 사용에 이르기까지 리트벨트법 연구에서 발생하는 가능한 모든 예러가 비교 검토되었으며, 현재는 1997년 여름부터 제3차 Round Robin (pers. comm. with Cranswick) 계획이 시작되고 있다.

한편, 광물 합성이나 실험암석학 분야에서 다루는 합성 물질의 연구에 있어 리트벨트 구조 refinement법의 역할의 중요성이 커지고 있는데 (Hawthorne, 1983; Raudsepp et al., 1987a, b, 1990a, b; Della Ventura et al., 1993a, b; Robert et al., 1993; Jenkins and Hawthorne, 1995), 특히 합성 시료가 소량의 미립의 분말 시료이거나 혼합상으로 이루어지는 경우 그러한 시료로부터 결정학적 정보를 얻을 수 있도록 해 주는 유일한

도구가 되고 있다 (Choi and Hawthorne, 1997).

따라서 금번의 연구는 두 개의 팔면체 구조자리 (M1과 M2)와 한 개의 사면체 자리 (T)로 이루어진 비교적 단순한 구조를 가진 감람석에 대하여 단결정법과 리트벨트법으로 각각 refine한다. 그 후, 두 분석법으로 계산된 자리점유율, 단위포, 원자 좌표, 및 원자간의 거리/각도 등의 값들을 서로 비교함으로써 리트벨트법이 결정 구조 연구의 도구로서의 정확성을 검증한다. 특히 이 연구에서는 Round Robin I (Hill, 1992)에서 지적하였듯이, 자리점유율은 상당한 에러를 포함하는 것으로 알려져 있는 바, 감람석의 M1과 M2 구조 자리의 정확한 자리점유율로부터 구해진 화학식을 EPMA 분석치와 비교함으로써 리트벨트법의 영역을 확대해 결정-화학적인 연구에도 리트벨트법이 유용한 도구임을 밝히고자 한다.

연구 방법

단결정법과 리트벨트 X선 분말 회절법에서 좋은 분석 결과를 얻기 위하여 감람석은 미국 아리조나주 비스비 (Bisbee) 광산에서 산출되는 연녹색을 띠는 보석질의 투명한 시료를 사용하였다.

화학 분석

감람석의 화학조성을 구하기 위하여 15kV의 가속전압과 20nA의 전류 조건에서 전자현미분석 (EPMA : CAMECA model SX-51)을 실시하였다. 연마 박편으로 제작된 감람석에 대하여 여러 지점에서 대표성을 띤 5개의 점을 선택하여 분석하였으며, 그 분석치와 평균 조성을 Table 1에 나타내었다. Table 1에 의하면, 감람석은 단일 입자 내 성분 변화가 없는 균일한 조성을 전체적으로 보여준다.

단결정법

단결정 X선 회절 분석에 사용되어진 감람석은 직경 0.25mm의 구형으로 연마되었으며, Nicolet R3m형 4축 회전 자동 X선 회절기 (Nicolet R3m

Table 1. Chemical compositions and unit cell formula of pale green olivine by EPMA.

Sample #	#1	#2	#3	#4	#5	Avg.
SiO ₂	40.53	40.09	40.32	40.45	40.63	40.40
Al ₂ O ₃	0.02	0.03	0.02	tr.	0.02	0.02
TiO ₂	0.01	0.01	0.02	0.02	tr.	0.01
FeO*	8.92	8.97	8.94	8.93	8.69	8.89
MnO	0.13	0.14	0.11	0.16	0.15	0.13
MgO	50.05	50.34	50.36	49.94	50.33	50.21
CaO	0.07	0.07	0.06	0.08	0.07	0.07
Na ₂ O	tr.	tr.	tr.	0.05	tr.	0.01
K ₂ O	0.01	0.01	0.02	0.01	tr.	0.01
Total	99.74	99.67	99.85	99.63	99.89	99.76
Numbers of cations on the basis of 4 oxygens						
Si	0.992	0.984	0.987	0.992	0.992	0.989
Al	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001
ΣT	0.993	0.985	0.988	0.992	0.993	0.990
Ti	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000
Fe	0.183	0.184	0.183	0.183	0.177	0.182
Mn	0.003	0.003	0.002	0.002	0.002	0.002
Mg	1.827	1.842	1.838	1.838	1.832	1.833
Ca	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
Na	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000
K	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000
ΣM1, M2	2.015	2.032	2.026	2.017	2.014	2.019

* Fe is assumed to be Fe²⁺

automated 4-circle X-ray diffractometer) SIEMENS P4 기종을 사용하였다. 흑연 모노크로메터를 부착한 MoK α (35kV/20mA) 파장을 이용하여 센터링된 25개의 회절 반점을 선택하여 최소자승법으로 단위포 (Table 5)와 변환 행렬이 결정되었다. 공간군 Pbnm의 감람석에 대하여 Hawthorne et al. (1993)의 방식에 의해 4~60° 2 θ 범위에서 총 538개의 회절선들이 밀리지수 0 $\leq h \leq 6$, 0 $\leq k \leq 14$, 0 $\leq l \leq 8$ 범위에서 수집되었다. 회절 강도의 안정성을 검증하기 위하여 매 60번째마다 2개의 표준 회절선 (11 $\bar{2}$, 22 $\bar{2}$)의 강도를 측정하였으며, 전 회절이 일어나는 동안 회절강도는 큰 변화를 보여주지 않았다. 60~100°, 260~300°의 범위에서 ψ -스캔으로 흡수 보정 (absorption correction)을 하였으며, 최종적으로 75개의 회절선들이 줄어들

어 463개의 구조인자 (structural factor, |F|)가 결정되었다.

감람석 구조의 refinement는 SIEMENS의 PC용 프로그램 SHELXTL-93을 사용하였으며, 원자들의 좌표, 이방성 변위 인자, site-scattering 인자 및 자리점유율 등을 계산에 참여시켰다. 특히 자리점유율은 리트벨트법과의 비교를 위하여 처음에는 리트벨트법과 같은 방법으로 M1과 M2 자리에 모두 Mg를 채운 후 계산하였으며 (step 1), 그리고 두 자리에 각각 Mg와 Fe를 함께 넣어 동시에 결정하였다 (step 2). Step 1과 step 2의 R지수는 각각 1.85%와 1.75%로 수렴되었으며, S (goodness of fitness)는 각각 0.992와 0.937의 값을 보여주었다. 단결정법의 실험 조건과 refinement의 결과는 Table 2에 요약하였다.

Table 2. Single-crystal X-ray diffraction data collection and refinement details.

Space Group	Pbnm	
Z	4	
Radiation/Monochromator	MoK α /graphite (35kV/20mA)	
Scan mode/ θ range	θ -2 θ /2-30°	
Data collection	crystal size (mm)	0.25, sphere
	number of reflections	538
Data reduction	Min. transmission	0.653→0.652
	Max. transmission	0.702→0.686
	R _{int} (%)	1.16→0.81
Structural Refinement	Total No. F	463
	No. of F _o	435
	R(%)*	1.51
	R _w (%)**	1.75
	S (GofF)	0.937

$$* R = \frac{\sum (|F_o| - |F_c|)}{\sum |F_o|}$$

$$** R_w = \left[\frac{\sum w(|F_o| - |F_c|)^2}{\sum w|F_o|^2} \right]^{1/2}, \text{ where } w = \sigma^{-2} F_o$$

분말 X선 회절 분석

리트벨트 구조 refinement에 사용되는 분말 X선 회절 분석은 고분해능 투과 X선 회절기 (High resolution transmitted X-ray diffractometer) SIEMENS D5000에 의해 이루어졌다. 시료 준비와 기기 조건은 최진범 외 (1995)에 구체적으로 소개되어 있으며, CuK α 단일 파장을 사용하여 스텝-스캔 방식으로 회절값을 기록하였다. 스텝 간격은 0.02° 2 θ , 스캔 시간은 40초로 각각 설정하였으며, 10~120° 2 θ 구간에서 총 5,501개의 수치가 얻어졌다. 이 때, 최대 강도는 11,658 counts였다. 리트벨트 계산에는 통상 회절선의 최대강도가 3000 counts이면 충분하지만 (Post and Bish, 1989), 단결정법과의 상세한 비교를 위하여, 스텝 간격을 최소로 하고 스캔 시간을 충분히 설정하였다. 회절 분석에 대한 실험조건은 Table 3에 나타내었다.

리트벨트 구조 Refinement

리트벨트 refinement에는 DBW9006PC (Sakthivel and Young, 1992) 소스 코드를 32비트 PC용으로

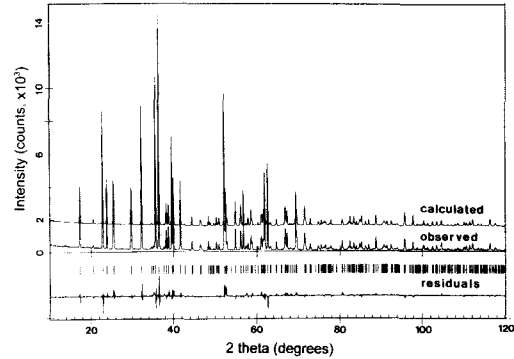


Fig. 1. Observed, calculated, and residual X-ray powder-diffraction patterns for pale green olivine.

로 개조한 'WYRIET' 버전 3.0 (Schneider, 1993)을 사용하였다. 초기 모델로는 Birle 외 (1968)의 단결정법 구조 데이터를 사용하였다. 계산에 사용된 피크 함수는 Gauss와 Lorentz 함수의 혼합 형태인 Pseudo-Voigt (PV) 함수를 채택하였으며, 이때 중간 높이 최대폭 (FWHM, full width half maximum)은 2 θ 가 변함에 따라 3개의 인자 U, V, W가 동시에 변하면서 계산 도중 결정되었다. 회절선의 비대칭도는 리트벨트 함수 (Rietveld, 1969)를 사용하여 29° 이하에서만 보정하였다. 리트벨트 계산에 참여한 구조 변수로는 원자 좌표, M-site 자리점유율, 전체 등방성 변위 인자 (overall B₀) 등이며, 실험 변수로는 scale 인자, 6개의 기저선 (background) 함수 계수, 회절선의 형태 함수 및 비대칭도 인자, 그리고 편향성 (preferred orientation) 인자 등이다. 분석 방법은 이들 변수들을 고정된 값에서 순차적으로 계산에 참여시키는 수를 늘려나가는 방식으로 이루어졌다. 순서는 최진범 외 (1995)의 방식을 따랐으며, 가능한 모든 변수를 계산에 참여시켰다. 실제 감람석이 투명한 것을 고려하여 투명성 인자도 계산시 고려되었다. 다만 각 구조 자리의 열진동 인자는 단결정법 (Birle et al., 1968)에서 인용하여 등방성 변위 인자의 고정값으로 정하였으며 M 자리의 인자만 계산에 참여시켰다. 자리점유율의 계산에 있어서는 단결정법과는 달리 M1과 M2 자리에 모두 Mg만을 고려하여 site scattering refinement를 하였다.

Table 3. Structure refinement details with powder X-ray data for olivine.

Radiation/Monochromator	CuK α /graphite (40kV/25mA)	
Starting model	Birle et al. (1968)	
Data collection	2 θ scan range	10° ~ 120°
	Step size (° 2 θ)	0.02
	Step time (sec)	40
	Total steps	5501
	Max. intensity (counts)	11658
SF	73.4(5)	
Least-square parameters	structure parameters	23
	experimental parameters	13
	N-P	5465
	Number of unique reflections	487
Refinement index (R-index)	R _p (%)	9.07
	R _{wp} (%)	12.10
	R _{exp} (%)	5.42
	S (GofF)	2.23
	R ₁₁ (%)	6.34
	Durbin-Watson d stats.	0.66
	Esd. to be multiplied by*	2.695
Full Width Half Maximum (FWHM)	U	0.018 (2)
	V	-0.004 (2)
	W	0.0237 (6)

Note:SF=scal factor ($\times 10^{-4}$);N-P=number of observation (steps)-number of variables;R₁₁=R index for pattern;R_{wp}=weighted R index for pattern;R_{exp}=expected R index for pattern;R₁₁=R index for structure (i.e. for the Bragg reflections)

* Correction for local correlations (Bérar and Lelann, 1991)

감람석의 편향성 효과를 고려하여 (112) 방향의 벡터를 설정하였다. Refinement의 결과를 나타내는 리트벨트 지수 (R-index)와 인자들을 Table 3에 요약하였으며, 리트벨트 refinement의 결과로서 감람석 X선 회절 데이터에 대한 실험치 (observed), 계산치 (calculated), 두 분석치간의 차이 (residuals)를 Fig. 1에 나타내었다.

결과 및 토론

단결정법과 리트벨트 구조 refinement법으로 구해진 자리점유율은 Table 4, 단위포는 Table 5, 원자 좌표값과 등방성 변위 인자는 Table 6, 단결정법의 이방성 변위 인자는 Table 7, 그리고 대표적인 원자간의 거리와 각도의 값들은 Table 8에 각

각 나타내었다.

자리점유율

단결정법에서는 먼저 M1과 M2 자리에 모두 Mg를 채운 상태에서 site scattering refinement ($R_w=0.0152$, $S=0.9902$) (Table 4의 step 1)를 한 후, 두 자리 각각에 Mg와 Fe를 동시에 배정한 후 refinement ($R_w=0.0151$, $S=0.9370$) (Table 4의 step 2)를 실시하였다. 리트벨트에서는 단결정법과는 달리 한 자리에 두 원자의 배정이 불가능하기 때문에 M1과 M2 자리 모두 Mg를 채운 후 refine하였다. 단결정의 경우 R 치수 (1.85%→1.75%)나 S (0.992→0.937)를 비교하면 step 2에서 훨씬 정확하게 계산되었음을 알 수 있다.

Table 4. Refined site populations of M1 and M2 sites for pale green olivine.

		Single Crystal		Rietveld	EPMA
		Step 1	Step 2		
M1	Mg	0.932(4)	0.934(4)	0.948(6)	
	Fe	0.068(4)	0.066(4)		
Mg	Mg	0.928(4)	0.942(4)	0.958(4)	
	Fe	0.072(4)	0.058(4)		
Σ Mg		1.852	1.876	1.886	1.833
Σ Fe		0.148	0.124	0.114	0.182

Table 5. Refined unit cell dimensions for pale green olivine.

	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å ³)
Single crystal method	4.7608(4)	10.2212(6)	5.9903(4)	291.49(1)
Rietveld refinement	4.7653(1)	10.2320(2)	5.9972(1)	292.42(9)
difference	0.0045	0.0108	0.0069	1.07

Table 4에서 보듯이, Σ Fe의 값이 step 1은 0.148, step 2는 0.124로서 다소 낮아지고 있으며, 이는 리트벨트로 계산된 0.114와 비슷함을 보여 준다. 단결정법 ($Mg_{1.98}Fe_{0.12}SiO_4$)과 리트벨트법 ($Mg_{1.98}Fe_{0.11}SiO_4$)으로 계산한 감람석의 화학식을 EPMA ($Mg_{1.83}Fe_{0.17}SiO_4$)와 비교하면 Mg 함량이 상대적으로 낮게 나타나며 리트벨트법에서 그 오차는 좀 더 크게 나타난다. 그러나 최대 편차 $3.5\sigma_F$ 의 범위에 들기 때문에 통계적으로 잘 일치함을 알 수 있다.

통상 단결정법에서는 site scattering 인자를 고려한 계산이 정확히 이루어지기 때문에 자리점 유율로서 계산된 화학 조성의 결정이 널리 인정되고 있으나, 리트벨트법은 경우에 따라 편차가 심하여 크게 적용하지 못하고 있다. 금번의 연구에서 refinement의 단계에서 잘 고려하면 자리점 유율의 정확한 결과를 리트벨트법으로 얻을 수 있다는 것을 보여준다. 이와 같은 결과는 감람석 뿐만 아니라 휘석에서도 가능하다는 것이 Liang과 Hawthorne (1994)의 연구에서 밝혀진 바 있으며, 또 다른 연구 (Choi and Hawthorne, 1997)에서는 전기석과 같은 복잡한 구조에서도 자리점 유율이 정확히 결정될 수 있음을 보여 주었다. 따라

Table 6. Atomic positions for pale green olivine.

Atom	Position	Coordinate	Single Crystal	Rietveld
M1	4a	x	0	0
		y	0	0
		z	0	0
		B_{01}	U*	0.230(2)
M2	4d	x	0.99010(9)	0.9900(4)
		y	0.27764(4)	0.2774(1)
		z	1/4	1/4
		B_{01}		0.501(3)
T	4d	x	0.42673(8)	0.4248(3)
		y	0.09440(3)	0.0949(1)
		z	1/4	1/4
		B_{01}		0.518(47)
O1	4d	x	0.76582(20)	0.7743(6)
		y	0.09158(9)	0.0902(3)
		z	1/4	1/4
		B_{01}		0.35
O2	4d	x	0.22088(20)	0.2172(6)
		y	0.44759(9)	0.4467(4)
		z	1/4	1/4
		B_{01}		0.42
O3	8e	x	0.27841(14)	0.2817(5)
		y	0.16327(6)	0.1613(2)
		z	0.03310(12)	0.0341(4)
		B_{01}		0.41

B_{01} =isotropic thermal parameters

* Anisotropic thermal modes (U) (Table 7) are calculated for single crystal method.

서 리트벨트법이 결정 구조 연구뿐만 아니라 결정-화학적 연구에 유용한 도구가 될 수 있음을 시사한다.

단위포

Table 5에서 보듯이, 감람석에 대하여 단결정법으로 구해진 격자 상수는 $a=4.7608(4)\text{Å}$, $b=10.2212(6)\text{Å}$, $c=5.9903(4)\text{Å}$, $V=291.5(1)\text{Å}^3$ 이며, 리트벨트법으로 구해진 격자 상수는 $a=4.7653(1)\text{Å}$, $b=10.2320(2)\text{Å}$, $c=5.9971(1)\text{Å}$, $V=292.42(9)\text{Å}^3$ 이다. 단결정법과 리트벨트법간의 격

Table 7. Anisotropic thermal displacement coefficients ($U_i \times 10^4$).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{21}	U_{13}	U_{12}	U_{31}
M1	50(2)	73(2)	53(2)	-11(1)	-6(1)	2(1)	59(1)
M2	66(3)	53(3)	58(2)	0	0	1(1)	59(1)
Si	34(2)	46(2)	45(2)	0	0	0	42(1)
O1	55(4)	90(4)	70(4)	0	0	-2(3)	72(2)
O2	73(4)	64(4)	81(4)	0	0	0	73(2)
O3	71(3)	90(3)	78(3)	15(2)	-1(2)	0	80(2)

Table 8. Selected interatomic distances and angles for pale green olivine.

	Interatomic distance			Interatomic angle	
	Single crystal	Rietveld		Single crystal*	Rietveld
M1 - O1	2.088(1)×2	2.063(2)×2	O1 - O2	93.4×2	93.8(9)×2
O2	2.073(1)×2	2.088(2)×2	O2'	86.6×2	86.2(9)×2
O3	2.140(1)×2	2.137(2)×2	O3	85.1×2	85.7(1)×2
<i>Average</i>	2.100	2.096	O3'	94.9×2	94.3(1)×2
			O2 - O3	105.2×2	104.5(1)×2
			O3'	74.8×2	75.5(1)×2
			<i>Average</i>	90.0	90.0
M2 - O1	2.181(1)	2.174(3)	O1 - O3	81.0×2	79.4(1)×2
O2	2.055(1)	2.043(4)	O3'	90.9×2	92.0(1)×2
O3	2.222(1)×2	2.241(3)×2	O2 - O3	96.6×2	96.7(1)×2
O3'	2.063(1)×2	2.065(3)×2	O3'	90.8×2	90.8(1)×2
<i>Average</i>	2.134	2.138	O3 - O3	88.6×2	88.6(1)×2
			O3'	71.6	71.7(1)
			O3''	110.6	110.3(1)
			<i>Average</i>	89.8	89.8
T - O1	1.615(1)	1.660(3)	O1 - O2	114.1	110.8(2)
O2	1.657(1)	1.661(4)	O3	116.0×2	115.9(1)×2
O3	1.638(1)×2	1.613(3)×2	O2 - O3	101.9×2	102.6(1)×2
<i>Average</i>	1.637	1.637	O3 - O3	105.0	107.4(2)
			<i>Average</i>	109.2	109.2

자 상수는 대체로 잘 일치하고 있다. 단위포간의 차이는 b의 값이 0.0108 Å로 최대이며, a의 값이 0.0045 Å로 최소치를 나타낸다. Birle 외 (1968)의 결과와 비교하면, 리트벨트법의 결과가 보다 정확한 것으로 판명되었다.

이는 120°까지 높은 각도의 회절선 모두를 가지고 계산하는 리트벨트법이 더 정확하리라는 예상과 잘 일치한다.

원자 좌표 및 원자간의 거리/각도

단결정법과 리트벨트법으로 구한 원자들의 좌표값에 대하여 절반 정규분포 확률 (half-normal probability) 분석 (Liang and Hawthorne, 1994)을 실시하였다 (Fig. 2). 절반 정규분포 확률 분석법에 관해서는 Abrahams와 Keve (1971)의 연구에서 자세히 다루고 있다. Abrahams와 Keve (1971)에

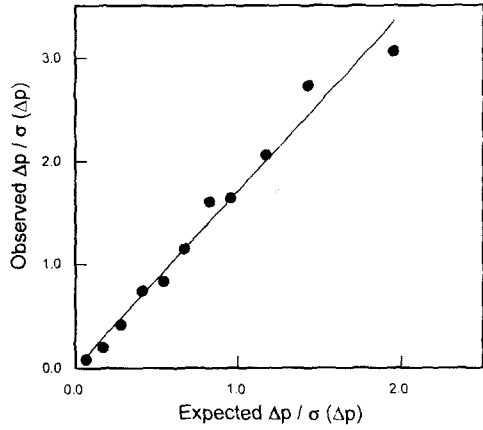


Fig. 2. Half-normal probability plots comparing atomic positions derived by single-crystal structure-refinement and by Rietveld structure-refinement for pale green olivine.

의하면, 두 분석법으로 구한 원자 좌표값들 간의 차이 (Δp)는 음수를 포함하기 때문에 이들 모두를 절대값을 취하여 양수 ($|\Delta p|$)로 두면, 표준 정규분포의 반으로 나타내어진다. 여기서 절반 정규분포 확률도의 작성은 $|\Delta p|$ 를 오름차순으로 배열하고, j 번째 놓이는 $|\Delta p|$ 의 분포확률은 $(2j + 1)/2j$ 로 주어지며, 이 값들이 절반 정규확률도의 가로축에 놓인다. 한편, 세로축은 원자 좌표값에 대한 두 분석법간의 차이 (Δp)를 표준편차 (σ)로 나눈 값들, 즉 $\Delta p/\sigma(\Delta p)$ 로 나타난다. 좌표값들의 오차가 표준 정규 분포를 한다면, 절반 정규분포 확률도는 기울기 1을 갖는 직선으로 원점을 통과해야만 하는데, 이는 분석법간의 체계적인 오차가 전혀 없는 것을 의미한다.

Fig. 2에서 보듯이, 감람석내 원자들의 좌표에 대한 단결정법과 리트벨트법간의 오차의 절반 정규분포 확률도는 대략 선상 배열을 하는데, 추쇄 선을 그어보면 기울기가 약 1.7이며 원점을 통과한다. 따라서 두 분석법간의 체계적인 차이는 보여주지 않는다. 다만, 기울기가 1.7인 것을 고려하면, 리트벨트법의 표준편차가 serial correlation에 대한 보정을 했음에도 불구하고 여전히 과소평가됨을 보여준다 (Liang and Hawthorne, 1994; Choi and Hawthorne, 1977).

리트벨트 구조 refinement에 대한 또 다른 평가는 원자간의 거리와 각도의 값들을 단결정법의 그것들과 서로 비교하는 것이다.

Table 8에서 보듯이, 단결정법과 리트벨트법으로 계산된 대표적인 원자간 거리의 값들을 서로 비교하면 잘 일치함을 알 수 있다. 두 분석법간의 최대 오차는 M1-O와 T-O 간의 거리로 0.025 Å이며, 이 값은 통계치의 에러 범위에 포함되는 것으로 무시할 수 있다. 또한, 원자간 각도의 값들도 두 분석법에 의해 계산된 결과들 간에 잘 일치하고 있다.

결 언

이 연구의 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 감람석의 자리점유율 계산으로부터 화학식을 결정하면 단결정법은 $(Mg_{1.88}Fe_{0.12}SiO_4)$, 리트벨트법은 $(Mg_{1.88}Fe_{0.11}SiO_4)$ 이며, 이는 EPMA의 화학식 $(Mg_{1.88}Fe_{0.19}SiO_4)$ 과 비교하면 대체로 잘 일치하고 있다. 이 결과는 리트벨트법이 단결정법에 비해 단점으로 지적되었던, 결정-화학적 연구가 리트벨트법으로도 충분히 가능하다는 것을 보여준다.
2. 단위포의 계산에서는 리트벨트법에서 보다 정확한 결과를 얻을 수 있었다.
3. 원자 좌표값들에 대한 절반 정규 분포 확률 분석법에 의하면, 단결정법과 리트벨트법 간에 체계적인 오차는 관찰되지 않으며, 두 분석법에서 동일한 결과를 얻을 수 있음을 보여준다. 이는 리트벨트법으로도 정확한 원자 좌표값이 가능함을 의미한다. 다만, 기울기가 약 1.7인 것은 여전히 리트벨트법의 표준편차가 과소평가 됨을 나타낸다.
4. 원자간의 거리와 각도들의 값에 있어서도 단결정법과 리트벨트법 사이에 잘 일치됨을 보여준다.
5. 이상의 결과는 리트벨트법은 결정학적 연구뿐만 아니라 결정-화학적 연구에 있어서도 좋은 도구이며, 미세한 분말 시료나 복합상으로 이루어져 단결정법이 불가능한 경우 리트벨트법은 유일하고 강력한 결정학 연구 방법이 될 것이다.

사 사

본 실험에 이용된 감람석은 충북대학교 지구환경과학과 나기창 교수가 제공하였다. 이 연구는 기초과학연구소 학술연구조성비 지원에 의한 경상분지 남서부의 지각 구조 및 광물자원의 물리-화학적 특성 연구 (과제번호: BSR1 96-5402)의 일부로 이루어졌다. 절반 정규 분포 확률 분석과 관련하여 도움을 준 경상대학교 통계학과 김수택 교수에게 감사를 드린다.

참고 문헌

- 최진범, 노진환, 조현구 (1995) 춘천 지역의 변성 퇴적암류에서 산출되는 석회 규산염 광물의 결정화학과 생성: (II) 리트벨트법에 의한 투각섬석의 결정화학. 한국광물학회지, 제8권 2호, 73-85.
- Abrahams, S. C. and Keve, E. T. (1971) Normal probability plot analysis of error in measures and derived quantities and standard deviations. *Acta Cryst.*, A27, 157-165.
- Baerlocher, Ch. (1982) "The X-ray Rietveld system". Institute of Crystallography and Petrography, ETH, Zurich.
- Bérar, J.-F. and Lelann, P. (1991) E.S.D.'s and estimated probable error obtained in Rietveld refinements with local correlations. *J. Appl. Cryst.*, 24, 1-5.
- Birle, J. D., Gibbs, G. V., Moore, P. B., and Smith J. V. (1968) Crystal structure of natural olivines. *Am. Mineral.*, 53, 807-824.
- Choi, J. B. and Hawthorne, F. C. (1997) Characterization of tourmalines by Rietveld and single-crystal structure-refinement: a comparative study. *Can Mineral.*, 35 (in press).
- Della Ventura, G., Robert, J. L., Beny, J. M., Raudsepp, M., and Hawthorne, F. C. (1993a) The OH-F substitution in Ti-rich potassium-richterites: Rietveld structure refinement and FTIR and micro-Raman spectroscopic studies of synthetic amphiboles in the system $K_2O-Na_2O-CaO-MgO-SiO_2-H_2O-HF$. *Am. Mineral.*, 78, 980-987.
- Della Ventura, G., Robert, J. L., Raudsepp, M., and Hawthorne, F. C. (1993b) Site occupancies in monoclinic amphiboles: Rietveld structure refinement of synthetic nickel magnesium cobalt potassium richterite. *Am. Mineral.*, 78, 633-640.
- Hawthorne, F. C. (1983) Characterization of the average structure of natural and synthetic amphiboles. *Per. Mineral. (Roma)* 52, 543-581.
- Hawthorne, F. C., MacDonald, D. J., and Burns, P. C. (1993) Reassignment of cation site occupancies in tourmaline: Al-Mg disorder in the crystal structure of dravite. *Am. Mineral.*, 78, 265-270.
- Hewat, A. W. (1973) UK atomic energy authority research group report No. RRL73/897. Harwell, Oxon, England.
- Hill, R. J. (1992) International Union of Crystallography Commission on Powder Diffraction Rietveld Refinement Round Robin I. Analysis of standard X-ray and neutron data for $PbSO_4$. *J. Appl. Cryst.*, 25, 589-610.
- Hill, R. J. and Cranswick, L. M. D. (1994) International Union of Crystallography Commission on Powder Diffraction Rietveld Refinement Round Robin II. Analysis of Monoclinic ZrO_2 . *J. Appl. Cryst.*, 27, 802-844.
- Jenkins, D. M. and Hawthorne, F. C. (1995) Synthesis and Rietveld refinement of amphiboles along the join $Ca_2Mg_3Si_4O_{22}F_2-NaCa_2Mg_4Ga_3Si_6O_{22}F_2$. *Can. Mineral.*, 33, 13-24.
- Liang, J. J. and Hawthorne, F. C. (1994) Characterization of fine-grained mixtures of rock-forming minerals by Rietveld structural refinement: olivine+pyroxene. *Can. Mineral.*, 32, 541-552.
- Malmros, G. and Thomas, J. O. (1977) Least-squares structure refinement based on profile analysis of powder film intensity data measured on an automatic micro densitometer. *J. Appl.*

- Cryst., 10, 7-11.
- Pawley, G. S. (1980) EDINP, the Edinburg powder profile refinement programs. *J. Appl. Cryst.*, 13, 630-633.
- Post, J. E. and Bish, D. L. (1989) Rietveld refinement of crystal structures using powder X-ray diffraction data. *Modern Powder Diffraction* (Chap. 9). *Rev. in Mineral.*, Vol. 20, Mineral. Soc. Am., 277-308.
- Raudsepp, M., Hawthorne, F. C., and Turnock, A. C. (1990a) Evaluation of the Rietveld method for the characterization of the fine-grained products of mineral synthesis : the diopside-hedenbergite join. *Can. Mineral.*, 28, 93-109.
- Raudsepp, M., Hawthorne, F. C., and Turnock, A. C. (1990b) Crystal chemistry of synthetic pyroxenes on the join $\text{CaNaSi}_2\text{O}_6$ - $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (diopside) : A Rietveld structure refinement study. *Am. Mineral.*, 75, 1274-1281.
- Raudsepp, M., Turnock, A. C., and Hawthorne, F. C. (1987a) Characterization of cation ordering in synthetic scandium-fluo-eckermanite, indium-fluo-eckermanite, and scandium-fluo-nybiote by Rietveld structure refinement. *Am. Mineral.*, 72, 959-964.
- Raudsepp, M., Turnock, A. C., Sherriff, B. L., and Hartman, J. S. (1987b) Characterization of pargasitic amphiboles ($\text{NaCa}_2\text{Mg}_4\text{M}^{3+}\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{22}(\text{OH}, \text{F})_2$; $\text{M}^{3+} = \text{Al}, \text{Cr}, \text{Ga}, \text{Sc}, \text{In}$) by infrared spectroscopy, Rietveld structure refinement, and ^{27}Al , ^{29}Si , ^{19}F MAS NMR spectroscopy. *Am. Mineral.*, 72, 580-593.
- Rietveld, H. M. (1967) Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Cryst.*, 22, 151-152.
- Rietveld, H. M. (1969) A profile refinement method for nuclear and magnetic structure. *J. Appl. Cryst.*, 2, 65-71.
- Robert, J.-L., Della Ventura, G., Raudsepp, M., and Hawthorne, F. C. (1993) Rietveld structure refinement of synthetic strontium-rich potassium-rich richterites. *Eur. J. Mineral.*, 5, 199-206.
- Sakthivel, A. and Young, R. A. (1992) User's guide to program DBWS-9006PC for Rietveld analysis of X-ray and neutron powder diffraction patterns. unpub. Geor. Inst. Tech.
- Schneider, M. (1993) WYRIET, version 3 : Powder profile refinement and structure analysis package for personal computers. unpub. Starnber-gerweg, Germany.
- Thompson, P., Cox, D. E., and Hastings J. B. (1987) Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from Al_2O_3 . *J. Appl. Cryst.*, 20, 79-83.
- Wiles, D. B. and Young, R. A. (1981) A new computer program for Rietveld analysis of X-ray powder diffraction patterns. *J. Appl. Cryst.*, 14, 149-151.
- Will, G., Maschiocci, N., Parrish, W., and Hart, M. (1987) Refinement of simple crystal structures from synchrotron radiation powder diffraction data. *J. Appl. Cryst.*, 20, 394-401.
- Will, G., Bellotto, M., Parrish, W., and Hart, M. (1988) Crystal structure of quartz and magnesium germanate by profile analysis of synchrotron-radiation high-resolution powder data. *J. Appl. Cryst.*, 21, 182-191.
- Young, R. A. (1993) *The Rietveld Method*. Oxford University Press, Oxford.
- Young, R. A., Mackie, P. E., and Von Dreele, R. B. (1977) Application of the pattern-fitting structure-refinement method of X-ray powder diffractometer patterns. *J. Appl. Cryst.*, 10, 262-269.
- Young, R. A. and Wiles, D. B. (1982) Profile shape functions in Rietveld refinements. *J. Appl. Cryst.*, 15, 430-438.