

## KD<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>의 결정구조: 중성자와 X-선 회절에 의한 연구

김신애 · 심해섭 · 이창희

한국원자력연구소 하나로이용기술개발팀

### Crystal Structure of KD<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>: Neutron and X-ray Diffraction Studies

Shin Ae Kim, Hae-Seop Shim and Chang-Hee Lee

Korea Atomic Energy Research Institute, Taejon 305-600, Korea

#### 요 약

KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 원료시약을 중수(D<sub>2</sub>O)에서 성장시킨 KD<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 단결정에 대해 X-선과 중성자 회절법으로 결정구조를 연구하였다. 이 결정은 상온에서 정방정계이며 공간군은  $I\bar{4}2d$ 이다. 단위포 상수는  $a=7.4633(7)$ ,  $c=6.9785(5)$  Å이며  $Z=4$ 이다. 회절반점들의 세기는 Mo  $K_{\alpha}$ 선( $\lambda=0.7107$  Å)을 사용한 Enraf-Nonius CAD4 diffractometer와 Ge(331) 단색화결정( $\lambda=0.997$  Å)을 사용한 중성자 4축 단결정 회절장치로 수집하였다. X-선 회절법으로 수집한  $I>2\sigma(I)$ 인 204개의 독립 회절반점에 대하여 최소자승법으로 정밀화하여 최종 신뢰도값  $R=0.030$ ,  $wR=0.072$ 를 얻었으며, 중성자 회절법으로는 같은 조건의 144개의 회절반점에 대하여  $R=0.041$ ,  $wR=0.096$ 을 얻었다. X-선 회절법에 의해서 얻은 O...O 결합거리는 2.516(4) Å으로 중성자 회절법에 의한 결과인 2.515(4) Å와 거의 같다. 이에 반해 O-D/H 결합길이는 0.84(4) Å으로 중성자 회절법에 의한 1.029(7) Å 보다 매우 짧게 나타났다. 중성자 회절법으로는 H와 D의 구분이 가능하여 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>의 H 자리를 D가 66% 치환하였고 나머지 34%는 H가 점유하고 있음을 알 수 있었으며 H와 D의 점유도로 계산한 상전이 온도는 193 K으로 이는 DSC(Differential Scanning Calorimetry)의 측정결과와도 매우 유사하다. 중성자 회절법으로 얻은 핵밀도분포에 의하면 KD<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 내의 D/H는 상온에서 disordered state로 존재한다.

#### Abstract

KD<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> single crystals were grown from D<sub>2</sub>O with reagent KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> and the crystal structure was determined by X-ray and neutron diffraction methods. The crystals are tetragonal at room temperature,  $I\bar{4}2d$ , with lattice parameters of  $a=7.4633(7)$ ,  $c=6.9785(5)$  Å and  $Z=4$ . Intensity data were collected on an Enraf-nonius CAD4 diffractometer with a graphite monochromated Mo  $K_{\alpha}$  radiation ( $\lambda=0.7107$  Å) and on the neutron four circle single crystal diffractometer with Ge(331) monochromated neutron beam ( $\lambda=0.997$  Å). The structure was refined by full-matrix least-square to final R and wR values of 0.030 and 0.072, respectively, for 204 observed reflections with  $I>2\sigma(I)$  by X-ray diffraction and to final  $R=0.041$  and  $wR=0.096$  for 144 observed reflections by neutron diffraction. The O...O distance of 2.516(4) Å obtained by X-ray diffraction is the same as that of 2.515(4) Å by neutron diffraction. On the other hand, the O-D/H distance of 0.84(4) Å by X-ray diffraction is considerably shorter than 1.029(7) Å by neutron diffraction. Hydrogen and deuterium can be readily distinguished by neutrons. In this crystal 66% of H-positions were substituted by D and the rest 34% occupied by H. The phase transition temperature of DKDP obtained with deuteration levels is 193 K. This value agrees fairly well with the result of DSC measurement. The nuclear density distribution by neutron diffraction provides an observation of the disordered state of D/H in KD<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> at room temperature.

## 1. 서 론

상온에서 정방정계에 속하는 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>(KDP)와 KD<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>(DKDP)는 저온에서 사방정계로 상전이를 일으켜 강유전성을 갖게 되며 구조는 물론 물성연구가 활발한 결정이다.<sup>1,2)</sup> DKDP는 KDP의 수소원자를 중수소로 치환한 것으로 X-선 회절실험으로는 수소와 중수소원자를 구별하지 못함은 물론 수소원자의 위치를 정밀하게 측정할 수 없다. 이에 반해 중성자 회절실험을 통해서 수소원자의 위치를 정확히 측정할 수 있을 뿐 아니라 동위원소인 수소와 중수소원자를 구별할 수 있다.

한국원자력연구소의 연구용 원자로인 하나로에 중성자 4축 단결정 회절장치(Neutron Four Circle Single Crystal Diffractometer: FCD)가 설치 완료됨에 따라 국내에서도 중성자를 이용한 단결정 구조 연구가 가능하게 되었다. 본 연구는 수소원자와 중수소원자를 포함하는 DKDP에 대해 국내 최초로 중성자 회절법으로 측정하여 결정구조를 해석한 것으로, X-선과 중성자 회절법에 의한 결정구조를 비교 연구함으로써 두 장치의 상호보완적인 측면을 고찰하고자 한다.

KDP 원료시약을 중수(D<sub>2</sub>O)에서 성장시킨 DKDP 단결정을 순천향대학교 정보물리학과 Enraf-Nonius CAD4 diffractometer와 한국원자력연구소의 중성자 4축 단결정 회절장치(FCD)를 이용하여 회절데이터를 수집하여 결정구조를 해석한 후 비교 연구하였다.

## 2. 실험

### 2-1. X-선 회절실험

상온에서 2θ=24-34° 사이에 25개의 회절반점을 측정하여 격자상수  $a=7.4633(7)$  Å,  $c=6.9785(5)$  Å를 얻었으며, 회절반점들의 세기는 graphite로 단색화한 Mo K<sub>α</sub> radiation을 이용한 Enraf-Nonius CAD4 Diffractometer로 수집하였다.  $R_{int}=0.075$ 이며 측정된 회절데이터는 LP 인자는 보정하였고 흡수인자는 고려하지 않았다.

초기 원자들의 위치 정보는 문헌<sup>3)</sup>에서 얻었으며 SHELXL97<sup>4)</sup>을 사용하여 full-matrix least-square 방법으로 정밀화하였다. 온도인자의 초기 입력은 모든 원자들에 대해 등방성 온도인자로 가정하여 정밀화

**Table 1. Experimental details for X-ray diffraction study**

Crystal data	
K(H <sub>1-x</sub> D <sub>x</sub> ) <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	Mo K <sub>α</sub> radiation
M <sub>w</sub> =544.36	λ=0.7107 Å
Tetragonal	Cell parameters from
<i>I</i> 42 <i>d</i>	25 reflections
$a=7.4633(7)$ Å	2θ=24-34°
$c=6.9785(5)$ Å	$V=388.71$ Å <sup>3</sup>
$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Z=4
0.3×0.2×0.2 mm	T=293 K
Data Collection	
Enraf-Nonius CAD4	
Diffractometer	2θ <sub>max</sub> =80.1°
ω/2θ scan	$h=0 \rightarrow 13$
Absorption Correction : none	$k=0 \rightarrow 13$
	$l=0 \rightarrow 12$
1431 measured reflection	
354 independent reflection	3 standard reflection
204 observed reflection	intensity variation :
[ $I > 2\sigma(I)$ ]	none
Refinement	
Refinement on $F^2$	$\Delta\rho_{max} = 0.39$ eÅ <sup>-3</sup>
R=0.030	$\Delta\rho_{min} = -0.79$ eÅ <sup>-3</sup>
ωR=0.072	Extinction correction :
S=0.921	none
204 reflections	Scattering factors from
19 parameters	International Tables for
	Crystallography (vol. C)

를 수행하였고 최종 정밀화 과정에서 비수소원자에는 anisotropic, 수소원자에는 isotropic displacement parameter를 사용하여 정밀화하였다. 최종 신뢰도 R 값은 0.0298, wR 값은 0.0715이었다. 결정학적 데이터와 실험에 대한 전반적인 사항은 Table 1에 정리하였다.

### 2-2. 중성자 회절실험

격자상수는 X-선 회절실험의 결과를 이용하였으며 회절반점들의 세기는 Ge(331) 단색화결정(λ=0.997 Å)을 이용한 중성자 4축 단결정 회절장치로 수집하였다. 실험에 사용한 결정의 크기는 4.5×4.5×3.5 mm이었다.  $R_{int}=0.030$ 이며 측정된 회절데이터는 Lorenz 인자는 보정하였고 흡수인자는 고려하지 않았다.

초기 원자좌표는 X-선 회절실험에서 얻어진 결과

**Table 2. Experimental details for neutron diffraction study**

Crystal data	
$K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$	$M_w=544.36$
Tetragonal	Ge(331) radiation beam
$I42d$	$\lambda=0.997 \text{ \AA}$
$a=7.4633(7) \text{ \AA}$	$V=388.71 \text{ \AA}^3$
$c=6.9785(5) \text{ \AA}$	$Z=4$
$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	$T=293 \text{ K}$
$4.5 \times 4.5 \times 3.5 \text{ mm}$	
Data Collection	
Neutron four-circle diffractometer at KAERI	$2\theta_{\max}=88.4^\circ$
$\omega/2\theta$ scanq	$h=-6 \rightarrow 10$
Absorption Correction : none	$k=-10 \rightarrow 10$ $l=0 \rightarrow 9$
297 measured reflection	
144 independent reflection	2 standard reflection
140 observed reflection [ $I > 2\sigma(I)$ ]	intensity variation : none
Refinement	
Refinement on $F^2$	$\Delta\rho_{\max}=0.05 \text{ e \AA}^{-3}$
$R=0.041$	$\Delta\rho_{\min}=-0.04 \text{ e \AA}^{-3}$
$\omega R=0.096$	Extinction correction : none
$S=1.158$	Neutron scattering lengths
140 reflections	from Sears(1992) <sup>7)</sup>
25 parameters	

를 사용하였으며 SHELXL97을 사용하여 full-matrix least-square 방법으로 정밀화하였다. 온도인자의 초기 입력은 모든 원자들에 대해 등방성 온도인자로 가정하여 정밀화를 수행하였고 최종적으로는 수소 원자를 포함한 모든 원자들에 대하여 anisotropic displacement parameter를 사용하여 정밀화하였다. DSC(Differential scanning calorimetry)를 이용한 사

전실험으로부터 본 시료는 D가 100% 치환되지 않고 D와 H가 섞여있음을 확인하였으므로, D와 H의 원자좌표와 점유도 그리고 비등방성 온도인자를 구속하여 정련하였다. 최종 신뢰도 R값은 0.0410, wR 값은 0.0957 이었다. 결정학적 데이터와 실험에 대한 전반적인 사항은 Table 2에 정리하였고, 최종 원자좌표는 X선 회절의 결과와 비교하여 Table 3에 수록하였다.

### 3. 결과 및 고찰

KDP와 100% 중수소로 치환된 DKDP의 상전이 온도( $T_c$ )는 각각 122 K과 229 K이다.<sup>5,6)</sup> D와 H가 섞여 있을 경우는 상전이 온도도 달라진다. DSC 측정 결과 본 결정의 상전이 온도는 KDP와 DKDP의 사이에 위치하며 이러한 DKDP를  $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ 로 표현할 수 있다. 여기서 x는 D의 점유도로 X선 회절에 의해서는 수소원자와 중수소원자를 구별할 수 없으나 중성자 회절은 원자핵과의 반응이므로 이 둘의 scattering length<sup>7)</sup>가 달라서( $b_H=-0.374 \times 10^{-12}$ ,  $b_D=0.667 \times 10^{-12} \text{ cm}$ ) 구별 가능하며, 이를 이용하여 결정 구조 내에서 D와 H의 점유도를 계산할 수 있다.

Nelmes 등은 다음과 같은 식을 이용해  $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ 의 상전이 온도  $T_c$ 를 계산하였다.<sup>3)</sup>

$$T_c=(122+107x) \text{ [K]}$$

정밀화 결과 본 결정은 KDP의 수소원자 자리를 D와 H가 각각 66%와 34% 비율로 차지하고 있다. 즉, D의 점유도 x는 0.66 이므로 위의 식을 이용하여 계산한 상전이 온도는 193 K이며 이는 DSC의 측정 결과와도 매우 유사하다(Fig. 1).

**Table 3. Fractional atomic coordinates and equivalent displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ ). n and X indicate neutron and X-ray, respectively**

Atom		x	y	z	$U_{eq}$
K	n	0.0	0.0	0.5	0.019(1)
	X				0.0222(2)
D/H	n	0.1481(10)	0.2194(8)	0.1254(31)	0.017(4)
	X	0.1423(66)	0.1931(54)	0.1284(100)	0.009(9)
P	n	0.0	0.0	0.0	0.019(1)
	X				0.0166(2)
O	n	0.1486(2)	0.0815(2)	0.1256(4)	0.019(1)
	X	0.1485(2)	0.0814(2)	0.1257(2)	0.0203(3)

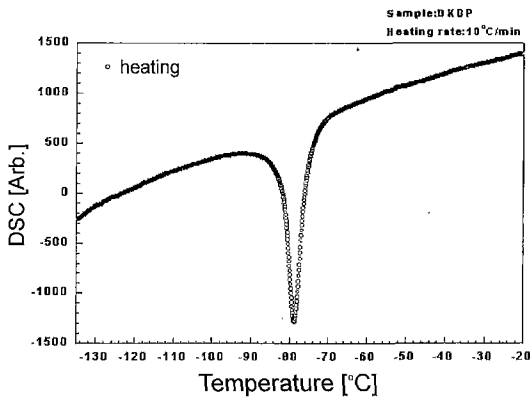


Fig. 1. DSC pattern of DKDP at the heating rate of 10°C/min.

단위포 내의 packing을 ORTEP<sup>8)</sup>를 이용하여 Fig. 2에 입체적으로 나타내었다. P와 K는 4회 회반축(0,0,0; 0,0, 1/2)에 위치하고 있으며 P는 4개의 산소원자와 K는 8개의 산소원자와 결합하고 있다. Fig. 2에서 K-O bond를 생략하여 구조를 알아보기 쉽게 하였다. 2회 대칭축을 중심으로 D/H는 50% 점유도의 두 가지 가능한 위치를 갖는 무질서(disorder)를 보여준다. Fig. 3은 프로그램 Gfourier<sup>9)</sup>를 이용하여 단위포 내의 핵밀도분포(nuclear density distribution)를 *c*축 방향에서 *ab*-평면에 투영시킨 것이다. PO<sub>4</sub>-사면체와 수소결합을 뚜렷이 구별할 수 있으며, 두 개의 산소 핵 사이에 위치하는 중양자(deuteron) 또

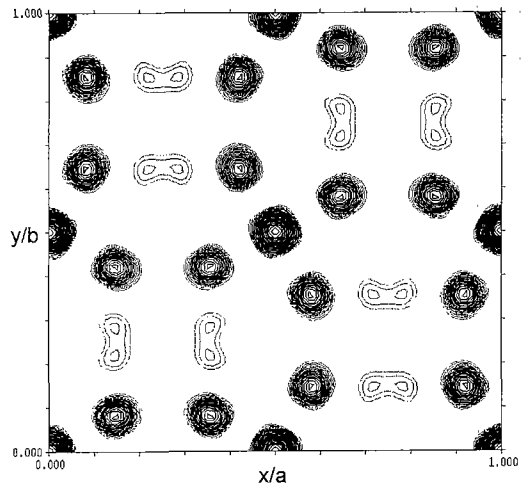


Fig. 3. The projected nuclear density map of DKDP at room temperature.

는 양자(proton)가 두 개의 maxima를 나타내 DKDP 내의 D/H가 disordered state로 존재함을 알 수 있다. 또한 이들의 비대칭적 핵밀도분포는 이웃한 수소결합 내의 중수소/수소원자 사이에는 척력이 작용하며, 수소결합을 이루는 산소 외에 이웃한 산소원자와 중수소/수소원자 사이에는 인력이 작용함을 보여준다.

Table 4에 P-O와 K-O 결합길기와 수소결합의 geometry를 X-선과 중성자 회절실험의 결과를 비교하여 나타내었다. P-O, K-O 그리고 O...O 결합길기는 X-선과 중성자 회절실험의 결과가 오차범위 내에

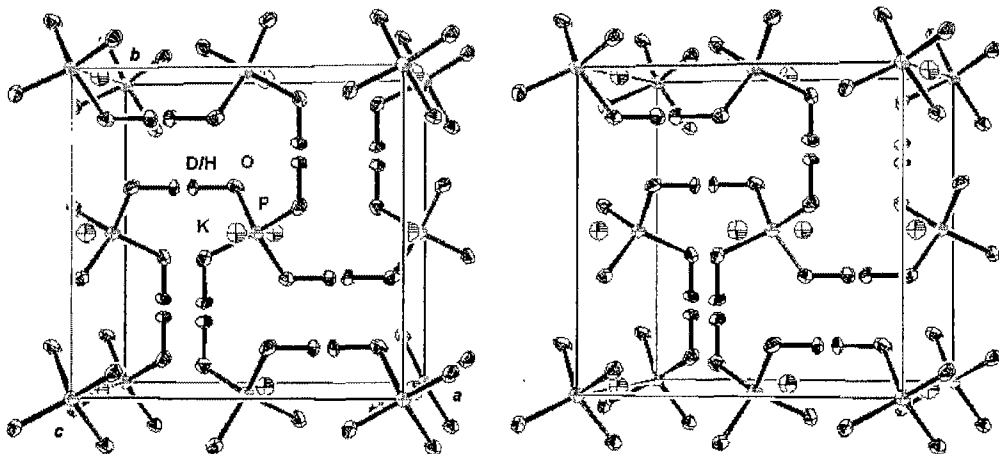


Fig. 2. Stereoscopic view of the crystal structure of DKDP. The displacement ellipsoids are drawn on the 50% probability level. K-O bonds are omitted for clarity. The occupation factor of D/H is 0.5.

**Table 4. P-O and K-O bond distances and Hydrogen-bonding geometry (Å, °)**

[Å]	X-ray	Neutron
P-O	1.538(2)	1.539(2)
K-O	2.829(3)	2.829(2)
	2.902(2)	2.902(3)
O-D/H	0.835(40)	1.029(7)
D/H...O'	1.683(41)	1.486(6)
O...O'	2.516(4)	2.515(4)
O-D/H-O'	175(5)°	179.6(14)°

서 잘 일치함을 보여준다. 그러나 X선 회절법에 의해 얻은 O-H 결합길이는 0.835(40) Å으로 중성자 회절법의 결과인 1.029(7) Å에 비해 매우 짧게 나타났으며 O-H-O 결합각 역시 X선 회절법에 의한 결과는 O...O 결합선 상에서 5도 정도 벗어난 것으로 측정되었다. 이러한 결합길이의 차이는, 전자에 의해 산란이 일어나는 X선의 경우 전자가 하나밖에 없는 수소원자의 전자밀도분포가 이와 결합된 다른 원자, 여기서는 산소원자 쪽으로 치우쳐 나타나므로 O-H 결합길이가 실제보다 항상 짧게 측정되는데 기인되는 것이다. 따라서 X선 회절법으로는 수소원자의 위치를 정확히 측정할 수 없다.

중성자 회절실험은 X선에 비해 측정시간이 길고 커다란 시료가 요구되며 비용이 비싼 반면, 이렇게 X선 회절에 의해 정확히 측정하기 어려운 수소원자와 같은 가벼운 원자들의 위치와 비등방성 온도인자에 대한 정보를 얻을 수 있으며, 특히 동위원소의 치환에 대한 연구가 가능하므로 수소결합의 다양한 연

구에 매우 유용하다. 아르곤 분위기에서 DKDP 원료 시약을 사용하여 중수에서 육성된 DKDP의 결정구조와도 비교하여 수소동위원소의 치환에 따른 결정구조와 수소결합의 변화를 비교 연구할 계획이다.

## 감사의 글

본 연구는 과학재단 지원에 의한 유전체단결정은행에서 육성된 시료를 사용하였으며 과학기술부 원자력연구개발 사업의 일환으로 수행되었습니다.

## 참고문헌

- 1) Bacon, G. E. and Pease, R. S., *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A230**, 359-381 (1955).
- 2) Nelmes, R. J., *Ferroelectrics*, **71**, 87-123 (1987).
- 3) Nelmes, R. J., Tun, Z. and Kuhs, W. E., *Ferroelectrics*, **71**, 125-141 (1987).
- 4) Sheldrick, G. M., SHELXL97. Program for the Refinement of Crystal Structures. University of Göttingen, Germany (1997).
- 5) Kaminov, I. P., *Phys. Rev.*, **138**, A1539-1543 (1965).
- 6) Bastie, P., Lajzerowicz, J. and Schneider, J. R., *J. Phys. C.*, **11**, 1203-1216 (1978).
- 7) Sears, V. F., *Neutron News*, **3**, 26-37 (1992).
- 8) Burnett, M. and Johnson, C. K., ORTEPIII. Report ORNL-6895. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA (1996).
- 9) Gonzalez-Platas, J. and Rodriguez-Carvajal, J., *Graphic Fourier Program v. 1.12* (1999).