

광산란 이론 및 응용 (I)

김 홍 두 · 장 태 현

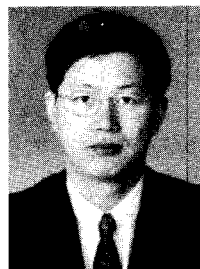
1. 서 론

광산란현상은 Rayleigh경에 의해 이에 대한 이론적 식의 뒷받침으로 많은 실험과 연구가 진행되어 다양한 물리적 현상을 연구하는데 사용되고 있다. 그중 가장 널리 사용되는 응용분야중 하나가 고분자의 물성분석으로서 고분자의 절대분자량, 고분자 사슬의 회전반경, 고분자 용액의 비리알계수, 확산계수, 분자량분포 및 입도 분석, 전기영동계수 등을 측정하는 데 사용된다.

빛의 산란 현상은 물질과 전자기파의 상호 작용으로 산란현상이 일어날때 수반되는 현상으로는 첫째, 빛의 진동 주파수가 거의 변화하지 않은 탄성 광산란(elastic light scattering)과 빛의 진동 주파수가 변화하면서 일어나는 에너지 이동(energy transfer)현상인 비탄성 광산란(inelastic light scattering)현상이 있으며 둘째, 빛의 진행 방향이 변화되는 현상인 운동량 이동(momentum transfer) 현상으로 대별해 볼 수 있다. 전자기파의 산란 또는 회절현상은 크게 보아 같은 범주로 생각할 수 있으며, 여기에 관련된 에너지나 운동량이동 정도는 그림 1에 나타내었다. 여기서 우리가 논의할 광산란 영역에서 탄성 광산란의 세기는 비탄성 광산란보다 수천에서 수백만배 크며 보통의 경우 비탄성광산란의 기여분은 무시할 수 있다. 비탄성 광산란과 관련된 분광학적 방법으로는 Raman 산란과 Brillouin 산란이 있으며, Raman 산란은 분자의 진동 및 회전운동에서 기인되며 Brillouin 산란은 물질내의 열적 요동에 의해 만들어지는 음파와 빛과의 상호작용에 의해 일어난다. 광산란시 일어나는 미약한 에너지 교환(그림 1 참조)을 무시하고 이론이 정립된 Rayleigh 산란을 탄성광산란이라고 부르나 엄밀한 의미에서 산란된 빛은 입사광이 완벽한 단색광이라해도 입자의 움

직임에 의한 도플러 효과때문에 Rayleigh line broadening이 일어나고 이 현상을 이용하여 입자의 동력학적 정보를 얻는 방법을 준탄성 광산란이라고 부른다. 이때 일어나는 주파수 변화 정도는 대략 10^{-5} Hz 정도이다.

본 논문에서는 산란광의 주파수 분포를 무시하고 산란 각도에 따른 평균된 빛의 세기만 다루는 탄성 광산란(elastic light scattering)과 산란광의 주파수 분포 또는



김홍두

1980 서울대학교 자연과학대학 화학과
이학사
1982 서울대학교 대학원 화학과
이학석사
1987 Univ. of Wisconsin 화학과
이학박사
1888~
1989 National Institute of Standards & Technology
Guest Scientist
1989~
1991 한국과학기술연구원 고분자연구부
선임연구원
1991~
현재 경희대학교 자연과학대학 화학과
부교수



장태현

1975 서울대학교 문리과학대학 화학과
이학사
1979 공군사관학교 교수부 교관
1984 Univ. of Wisconsin 화학과
이학박사
1985 Univ. of Wisconsin 화학과
Research Associate
1986 National Bureau of Standards
Guest Scientist
1986~
1988 한국화학연구소 고분자연구부
선임연구원
1988~
현재 포항공과대학교 화학과 부교수

Light Scattering and Its Applications(I)

경희대학교 화학과(Hongdoo Kim, Dept. of Chemistry, Kyunghee University)

포항공과대학교 화학과(Taihyun Chang, Dept. of Chemistry, Pohang University of Science and Technology)

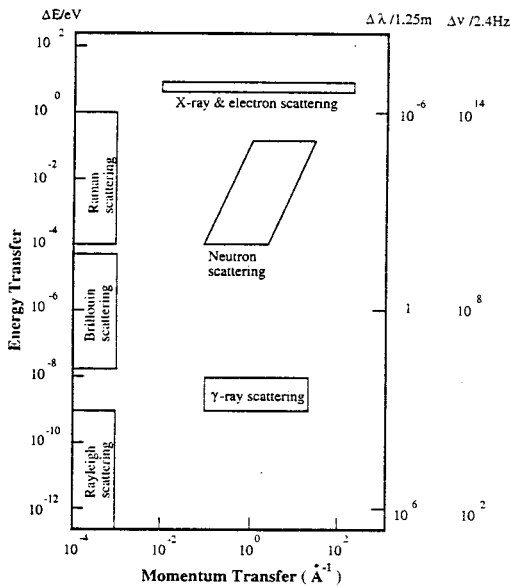


그림 1. 여러 산란 현상에 대한 운동량과 에너지 이동정도를 나타낸 도표.

시간에 따른 산란광세기의 변화에 중점을 두어서 산란 현상을 다루는 준탄성 광산란(quasi-elastic light scattering)에 대해 설명하고자 한다.

2. 원 리

2.1 탄성 광산란(Elastic Light Scattering)

탄성광산란, 정적 광산란(static light scattering) 또는 고전적 광산란(classical light scattering)이라고 불리는 이 방법은 산란각도에 따른 산란된 빛의 강도를 고분자 물질의 농도, 온도 등의 함수로 측정하여 고분자 물질의 분자량, 크기 및 모양과 열역학적 성질을 측정하는데 사용된다.

그림 2에 보인바와 같이 빛의 파장에 비해 아주 작은 입자에 z축 편광된 단색광 (파장 λ , 주파수 ν)이 입사될 때 입사광의 전기장은 그와같은 주파수로 진동하는 쌍극자를 유발시키게 된다. 이때, 입자가 광학적으로 등방성(isotropic)이면 그 쌍극자는 입사광의 전기장 벡터와 같은 방향으로 진동하게 되며 이 진동 쌍극자는 그 자체로서 전자파를 방출하는 광원이 되어 빛을 방출하며 이 빛이 바로 산란광이 된다. 산란강도 I_s 는 식 (1)처럼 주어진다.

$$I_s(\phi) = I_0 \frac{16\pi^4 \alpha^2 \sin^2 \phi}{\gamma^2 \lambda^4} \quad (1)$$

여기서 I_0 는 입사광의 세기, α 는 분극율(polarizability),

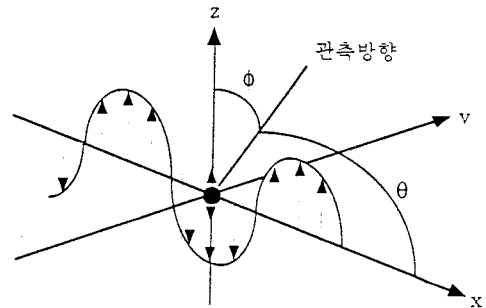


그림 2. 입자에 의한 산란. 빛의 전기장의 방향은 이 그림에서 z축 방향이다.

γ 는 시료와 검지기 간의 거리를 나타낸다. 수직편광된 입사광의 경우, 식 (1)에서 광산란장치의 일반적인 구조인 측정면이 xy면일 경우에 $\sin^2 \phi$ 는 항상 1이 되므로 산란광의 산란각도 의존도는 없다. 비편광입사광의 경우, 1/2의 수직 편광과 1/2의 수평 편광된 빛의 합으로 생각하면 수직 편광의 경우 각도의존도가 없으므로 항상 1의 크기를 갖고 수평 편광의 경우 $\cos^2 \theta$ 의 산란각도 의존도를 갖는다. 따라서, xy면에서 측정하는 경우 산란광의 세기는 식 (2)로 표시된다.

$$I_s(\theta) = I_0 \frac{8\pi^4 \alpha^2 (1 + \cos^2 \theta)}{\gamma^2 \lambda^4} \quad (2)$$

여기서 θ 는 보통 광산란 실험에서 산란각이라고 정의되며 입사광의 진행방향과 관측방향에 이루는 각이다. 앞의 논의는 비편광입사광의 경우를 가정하여 서술한다.

식 (2)는 기체의 경우에는 잘 들어 맞으나 응축상(condensed phase) 즉 액체나 고체의 경우에는 잘 맞지 않는데 그 이유는 물질의 밀도가 커짐에 따라 입자들 사이의 간격이 작아지고 배열에 약간의 규칙성을 띄게 되어 여러 입자들에서 산란된 빛의 간섭(interference)현상이 일어나기 때문이다. 실제로 액체나 고체의 경우, 산란광의 강도는 이러한 간섭현상때문에 위에서 유도한 바와 같은 개개의 입자에 의하여 산란되는 빛의 강도의 합보다 매우 약하게 된다. 우리가 관심이 있는 고분자의 묽은 용액에서는 고분자 사슬들의 간격이 크고 규칙성이 상대적으로 적기 때문에 이들에게서 산란된 빛의 간섭현상이 적어 순수한 용매보다 강한 산란강도를 보이게 된다. 이 경우에 고분자에 대한 정보를 얻으려면 전체 용액에서의 분극율에서 용매의 기여 부분을 뺀 용질의 과잉(excess)분극율에 의한 산란강도를 측정하여야 한다. 분극율을 좀 더 쉽게 측정할 수 있는 양인 굴절율(refractive index)로 대체하면 다음과 같은 식이 얻어진다.

$$\frac{I_s(\theta)}{I_0} = \frac{2\pi^2 n_0^2 (dn/dc) (\cos \theta)^2 (1 + \cos^2 \theta)}{\gamma^2 \lambda^4 N_{av}} \quad (3)$$

$I_s(\theta)$ 는 산란각에서의 단위산란부피당 파인산란강도, n_o 는 용매의 굴절률, M 은 용질의 분자량, N_{av} 는 아보가드로수, dn/dc 는 농도에 대한 굴절률의 증가량을 나타낸다. 식 (3)는 다소 복잡하므로 관습적으로 Rayleigh ratio, $R(\theta)$ 라는 매개변수를 사용하여 간소화된 식으로 많이 사용하는데

$$\frac{Kc}{R(\theta)} = \frac{1}{M} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} R(\theta) &= \frac{I_s(\theta)}{I_o} \frac{\gamma^2}{(1 + \cos^2 \theta)} \\ &= \frac{2\pi^2 n_o (dn/dc)^2 c M}{\lambda^2 N_{av}} = KcM \\ K &= \frac{2\pi^2 n_o (dn/dc)^2}{\lambda^4 N_{av}} \end{aligned}$$

여기서 $R(\theta)$ 는 편광도, 시료와 검지기사이의 거리와 입사광의 강도를 감안한 산란강도로서 측정장치의 구조를 고려한 표준화된 산란강도라 할수있으며 K 는 입사광의 파장 및 시료의 성질에 따라 결정되는 물질상수이다.

Debye는 농도에 따른 용액의 비이상성(non-ideality)을 고려하여 식 (5)와 같은 이론식을 유도하였다.

$$\frac{Kc}{R(\theta)} = \frac{1}{M} + 2Bc + \dots \quad (5)$$

여기서 B 는 제 2비리알계수(second virial coefficient)로 B 가 0일 때를 θ 조건이라고 부르며 이 경우 고분자 사슬은 이상적인 Gaussian분포를 이룬다. 0보다 커지면 고분자와 용매간의 상호작용이 커져서 확장된 형태 즉 배제부피(excluded volume)를 가지게 되는 소위 좋은 용매(good solvent)의 영역으로 들게된다. 반대로 B 가 0보다 작으면 분자량이 큰 고분자는 완전히 용해되지 못하고 상분리가 일어나게 된다. 따라서 비리알 계수로부터 용매와 고분자간의 열역학적 성질을 연구할 수 있다.

식 (5)에서 고분자 용액의 산란강도를 농도의 함수로 측정하면 고분자의 분자량과 비리알 계수를 얻을 수 있음을 알 수 있다. 이때 고분자의 분자량에 분포가 있으면 실험에 의하여 측정되는 산란강도는 각각의 고분자에서 산란되는 성분의 합으로 표시할 수 있다. $R(\theta)$ 는 산란광도에 비례하므로 각각의 기여분 $R_i(\theta)$ 의 합으로 볼 수 있고 따라서 얻어지는 분자량은 무게 평균 분자량(weight average molecular weight)이 되는데 그 이유를 수식으로 나타내면 다음과 같이 된다.

$$R(\theta) = \sum_i R_i(\theta) = K \sum_i c_i M_i = Kc \frac{\sum_i c_i M_i}{\sum_i c_i} = Kc \overline{M_w} \quad (6)$$

여태까지 논의된 것은 앞서 언급된 바와 같이 묶은 고분자 용액에서 각 고분자에서 산란된 빛들의 상호 간섭현상이 무시될 때의 경우이다. 이때는 식 (4)와 (5)로부터 짐작할 수 있듯이 비편광 입사광의 경우 $\cos \theta$ 의 인자가 산란강도의 각도 의존성을 보이거나 이는 편광면과 측정면의 각도에 의하여 생기는 것으로 그림 2에서와 같이 z축으로 편광된 입사광의 경우는 어느 산란각도에서 측정하여도 같은 산란강도를 얻게된다. 그러나 묶은용액을 사용하더라도 고분자와 같이 빛을 산란하는 입자의 크기가 커지면 그림 3처럼 같은 입자내의 다른 부분으로부터 산란된 빛들의 상호 간섭현상이 생기게 되어 산란광의 각도 의존성이 생기게 된다. 각도 의존성은 입자산란인자(particle scattering factor) 또는 입자구조인자(particle structure factor), $P(\theta)$ 라는 함수로 나타내며 다음과 같이 정의된다.

$$P(\theta) = \frac{\text{간섭현상이 있을 산란각 } \theta \text{에서의 산란강도}}{\text{간섭현상이 있을 산란각 } \theta \text{에서의 산란강도}} \quad (7)$$

여기서 알 수 있듯이 입자 산란인자또는 구조인자는 X-선회절이나, 중성자산란에서 사용하는 결과와 같음을 알 수 있다. 실제 사용되는 전자기파 또는 물질파의 파장에 따른 특성차이는 있으나 그 시료에 있는 입자의 공간분포와 검지기에서 얻는 광산란분포의 관계는 공간상 Fourier 변환 관계가 있다. 따라서, X-선회절에서 사용되는 산란벡터, 격자간의 거리, Bragg식 등도 자연스럽게 광산란에서도 원용할 수 있다.

입자산란인자는 한 입자내에서 일어날 수 있는 모든 산란원의 쌍(pair)으로부터의 간섭현상을 합하여 계산되며 입자의 모양이 구대칭(spherically syhetric)이 아니면 입자들의 모든 방위(orientation)에 대해서도 평균되어야 하는데 수식으로는 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$\begin{aligned} P(\theta) &= \frac{1}{N^2} \left(\sum_i \sum_j \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{ij}) \right) \\ &= \frac{1}{N^2} \sum_i \sum_j \frac{\sin(qr_{ij})}{qr_{ij}} \end{aligned}$$

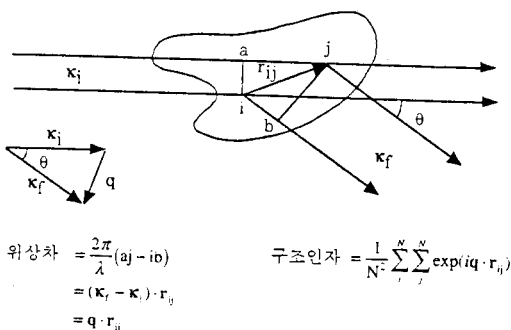


그림 3. 두 산란원 i, j로부터 산란광의 상대적인 위상관계 및 구조인자.

여기서 N 은 입자 안에 있는 산란원의 수, $\langle \rangle$ 는 모든 방위에 대한 평균치임을 나타내고 q 는 산란 벡터의 크기로 다음 식으로 정의되는 양이다.

$$q = \frac{4\pi n \sin(\theta/2)}{\lambda} \quad (9)$$

X-ray 회절등에서 인용되는 Bragg식을 이용하면 식 (9)는 $q=2\pi/d$ 로 표시할 수 있는데, 이때 d 를 산란을 일어나게 하는 격자(grating)의 간격이라고 생각하면 시료에 의해 형성되는 어떤 가상적인 격자가 있어서 이것에 의해서 산란이 유발된다고 생각할 수 있다. 다시말해서, 용액을 빛의 파장에 해당하는 크기에서 생각하면 시료내에서 순간 순간마다 변화하는 농도의 요동(fluctuation)에 의해서 형성되는 파(wave)들이 존재하고 이들의 중첩(superposition)에 의해서 산란이 일어난다고 생각할 수 있다. 가상적인 격자의 간격 또는 농도에 의해 형성되는 파동의 파장은 Bragg식을 만족하는 일정한 방향으로만 산란을 일으키므로 우리가 선택한 검지기의 산란 각도는 선택적으로 가상적인 격자의 간격을 만족하는 산란만 관측하게 되고 상대적인 산란광의 세기는 이러한 가상적인 격자의 많고 적음에 달려 있다. 이는 마치 여러 방송국의 전파중에서 원하는 방송국을 선택하기위해 튜너로 선택하듯이 광산란에서는 입사광과 검지기가 이루는 각도에 의해 가상격자의 간격 d 가 선택된다고 할 수 있다. 이러한 결과는 광산란에서 공간상에 산란원이 어떻게 분포되어 있는냐에 따라 입자산란인자의 함수모양이 다르게 표현되는 것과 X-선회절에서 공간그룹에 따라 나타나는 회절모양이 달라진다는 사실에는 유사성이 있음을 말해준다.

표 1에서 처럼 $P(\theta)$ 는 여러 모양의 입자에 대하여 계산되어 있고 입자의 모양 즉 공간분포를 알면 넓은 각도에 걸쳐 산란강도를 측정하여 그림 4처럼 그 함수에 맞추어 입자의 크기를 정확히 알아낼 수 있다. 그러나, 보

표 1. 여러가지 입자 모양에 따른 입자 산란 인자

Shape	$P(\theta)$	Variables
Gaussian coil	$\frac{2}{x^2}(e^{-x} + x - 1)$	$x = q^2 R_g^2$
Rigid rod	$\frac{2}{x} \int_0^x \frac{\sin u}{u} du - \left[\frac{\sin(x/2)}{(x/2)} \right]^2$	$x = qL$ L: length
Solid sphere	$\left[\frac{3}{x^3}(\sin x - x \cos x) \right]^2$	$x = qR$ R: radius

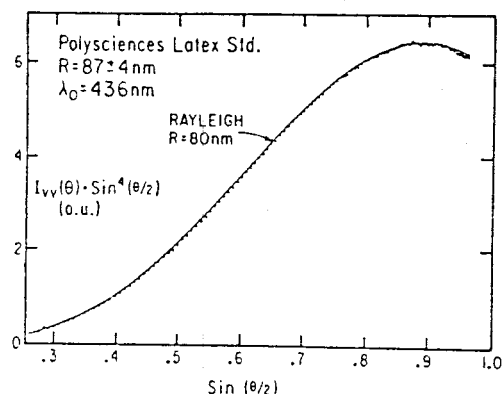


그림 4. Polystyrene latex입자의 광산란 실험결과에 대한 solid sphere 모델에 fitting한 결과.

통의 경우, $P(\theta)$ 는 입의 모양의 입자들의 크기를 나타내는 매개변수인 관성회전반경(radius of gyration), R_g 를 결정하는데 주로 사용된다.

어떤 입자의 회전반경 R_g 를 입자내의 임의의 두 질량점 사이의 거리로 표시하면 다음과 같다.

$$R_g^2 = \frac{1}{2N^2} \sum_i \sum_j r_{ij}^2 \quad (10)$$

그리고 식 (8)의 $\sin qr$ 를 $qr \ll 1$ 이 되는 조건 (Guinier region)에서 Taylor전개후 정리하면 식 (11)을 얻을 수 있다.

$$P(\theta) = 1 - \frac{q^2}{6N^2} \sum_i \sum_j r_{ij}^2 + \dots$$

$$= 1 - \frac{q^2 R_g^2}{3} + \dots = 1 - \frac{16\pi^2 R_g^2}{3\lambda^2} \sin^2(\theta/2)$$

따라서, 광산란 실험을 통하여 $P(\theta)$ 를 산란각의 함수로

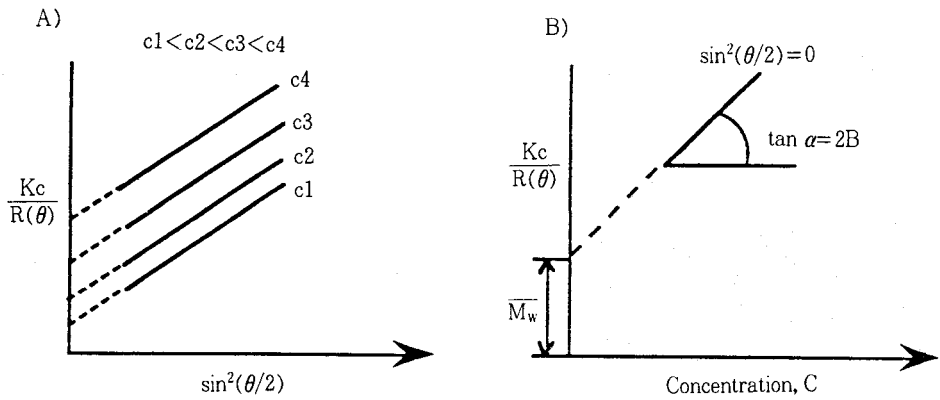


그림 5. A) 각 주어진 농도에서의 $Kc/R(\theta)$ 의 $\sin^2(\theta/2)$ 의존성을 보여주는 그래프. B) A)의 결과를 산란각 0° 로 외삽하여 얻은 결과를 농도에 대해서 그린 그래프. 기울기로부터 제2비리얼 계수를 얻을 수 있으며 절편으로부터 분자량을 구할 수 있다.

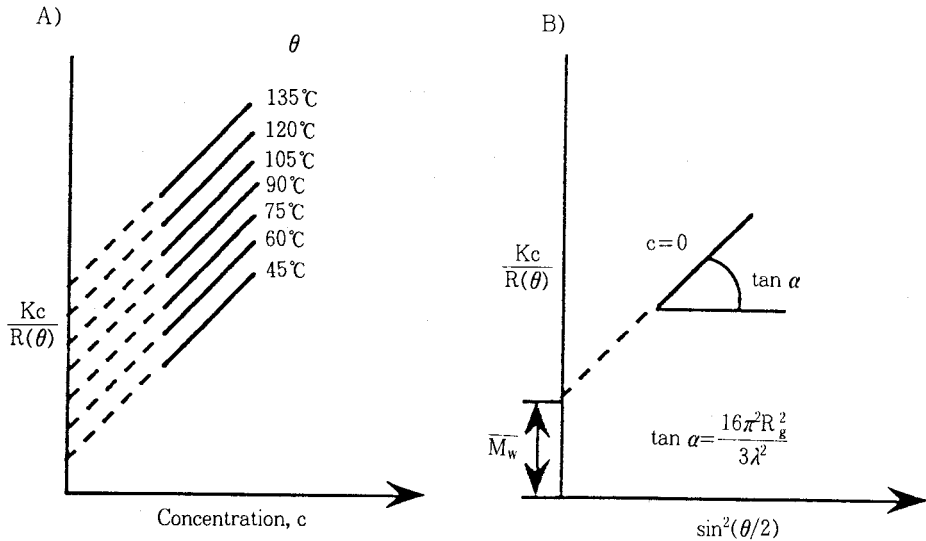


그림 6. A) 주어진 각도에서의 $Kc/R(\theta)$ 의 농도 의존성을 보여주는 그래프. B) A)의 결과를 농도 0으로 외삽하여 얻은 결과를 $\sin^2(\theta/2)$ 에 대해서 그린 그래프. 기울기로부터 회전반경을 얻을 수 있으며 절편으로부터 분자량을 구할 수 있다.

구하면 고분자의 크기를 나타내는 회전반경 R_g 를 얻을 수 있으며, 고분자의 산란강도 함수는 간섭현상을 무시하였던 식 (5)에 입자 산란인자 $P(\theta)$ 를 도입하면 다음과 같은 식이 된다.

$$\begin{aligned} \frac{Kc}{R(\theta)} &= \frac{1}{MP(\theta)} + 2Bc + \dots \\ &= \frac{1}{M} \left(1 + \frac{16\pi^2 R_g^2}{3\lambda^2} \sin^2(\theta/2) \right) + 2Bc + \dots \end{aligned} \quad (12)$$

여기서 $P(\theta)$ 의 산란각도에 따른 변화를 고찰하여 보면 식 (12)에서 쉽게 짐작할 수 있듯이 qR_g 의 값이 작아지

면 1로 접근하게 된다. 다시 말해서 입자의 크기, 즉 R_g 가 입사광의 파장보다 매우 작거나 산란각 θ 가 작아지면 간섭현상을 무시할 수 있게 됨을 알 수 있다. 따라서, 그림 5와 같이 아주 낮은 각도에서 $Kc/R(\theta)$ 를 측정하거나 산란각 0도로 측정치를 외삽하게 되면 결과적으로 식 (5)와 같이 되어 고분자의 분자량과 제 2 비리얼 계수의 측정이 가능하다. 반대로 그림 6처럼 충분히 낮은 농도에서 $Kc/R(\theta)$ 를 재거나 농도 0으로 측정치를 외삽하면 $Kc/R(\theta) = 1/MP(\theta)$ 가 되어 분자량과 분자 크기에 대한 정보를 얻을 수 있게 된다. 이상의 두 방법을 함께 하나의 도표에서 분석하는 방법이 유명한 Zimm plot으로 그림 7에 나타내었다. Zimm plot의 x축은 농도와 $\sin^2(\theta/2)$ 로 표시되는데 필요시 각항에 적당한 상수를

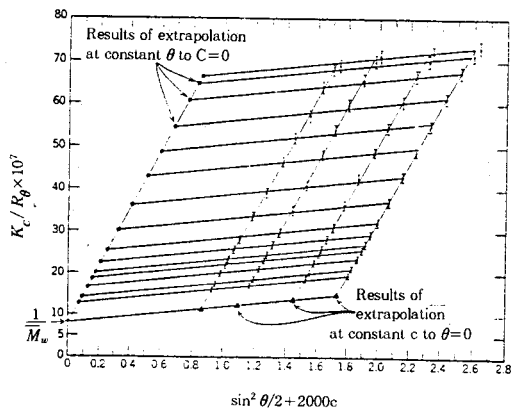


그림 7. Cellulose acetate 용액의 Zimm plot에.

곰팡이도 하지만 이는 결과에는 지장이 없고 그 모양새만 좋도록하기 위한 상수이다.

2.2 준탄성 광산란(Quasi-Elastic Light Scattering)

준탄성 광산란, 동적 광산란 (dynamic light scattering), 광양자상관분광법 (photon correlation spectroscopy) 등 여러 형태로 불리우는 이 광산란법은 빛을 산란시키는 산란원들의 움직임에 의한 산란광의 Doppler broadening을 이용하여 입자들의 확산계수나 이완시간(relaxation time)등을 측정하는 방법이다.

가시광선 영역의 주파수는 대략 10^{14} - 10^{15} Hz인데 백색광원의 경우 약 100 GHz의 선폭(band width)을 가지고 있으며 레이저 광원의 경우 이보다 훨씬 선폭이 좁아서 약 100 MHz의 선폭을 가지고 있다. 산란원들의 움직임에 의한 산란광의 Doppler broadening에 의한 선폭의 변화정도는 많아야 100 kHz 정도이다. 결국, Doppler broadening의 효과는 단색광으로 알려진 레이저 광원을 사용한다 하더라도 100 MHz의 선폭을 지닌 입자광 중심 주파수에 수백 kHz 정도의 선폭만 변화시키는 미약한 변화이다. 이러한 미소한 변화를 일반적으로 알려진 분광기로는 관측할 수 없으며 소위 산란광과 입자광의 미소한 차이에서 일어나는 맥놀이(beat)방식을 이용하여 이러한 변화를 알 수 있다. 이는 마치 음성주파수에 의해 변조된 반송파(carrier wave)를 보내는 방송국의 송신파를 라디오에서 반송파에 해당하는 주파수를 이용한 헤테로다인 맥놀이 방식으로 음성만 뽑아서 사용하는 것과 같다고 설명할 수 있다.

준탄성광산란에서는 헤테로다인 맥놀이 방식 또는 호모다인 맥놀이 방식 모두 사용할 수 있으며 사용 편리상 상용화된 준탄성 광산란기는 거의 모두 호모다인 맥놀이 방식을 사용한다. 실제 기기에는 특별한 장치를 부착하는 것이 아니라 산란광에는 언제나 입자광과 같은 선폭을 지닌 빛이 실려 들어오는 점을 이용한다. 입자의 운동은 입자간의 상대적인 위상 변화를 일으키게하고 이러한

위상변화의 결과로 빛의 간섭현상이 시간에 따라 변화하게 되므로 산란광의 세기가 시간에 따라 변화하게 된다. 즉, 산란광 세기의 시간에 따른 변화를 추적하여 입자들의 운동을 역으로 알 수 있으며 이로부터 병진확산운동의 확산계수를 알 수 있게 된다. 확산계수와 입자 크기의 관계를 적당한 모델을 사용하여 분자량을 알 수 있고 더 나아가 분자량의 분포도 쉽게 알 수 있다.

산란광 세기의 변화 또는 요동(fluctuation)이 입자의 운동에 관한 중요한 정보임을 알 수 있는데 요동에 필요한 시간은 입자의 크기와 밀접하게 연관되어 있고 그 시간은 입자의 동력학에 의해 결정된다. 입자의 운동을 이해하는데 중요한 상수인 병진 확산 계수 D 는, 입자가 구형일 때 Stokes-Einstein 관계식에 의해서 식 (13)과 같이 표시된다.

$$D = \frac{k_B T}{\pi \eta r} \quad (13)$$

여기서, k_B 는 Boltzman 상수, T 는 온도, r 는 입자의 반경, η 는 용매의 점도를 나타낸다. 입자가 클수록 확산계수는 적으므로 산란광의 요동은 입자가 클수록 느리게 나타난다. 그림 8은 polystyrene latex의 크기가 증가함에 따라 산란광의 요동이 점차 늦어진다는 것을 잘 보여주고 있다.

산란광은 빨라서 photometer나 사람의 눈으로는 관찰하기가 용이하지 않지만 광증배관이나 광다이오드를 이용하여 관측할 수 있다. 준탄성광산란에서는 탄성광산란과는 달리 빛의 세기보다는 빛의 변화 또는 요동에서 정보를 얻는 방법이다. 이러한 요동현상은 되도록이면 한 점에 가까운 아주 적은 영역에 국한 되어야 관측이 용이하다. 이 점은 coherence area로 표현되는데 실제 실험을 하는데 중요한 점으로 작용하기 때문에 좀 더 자세히 살펴보기로 하자. 두 입자가 간격 d 만큼 떨어져서 산란을 일으킨다고 생각하자. 산란각을 θ 라 하면 이때 거리차 $d \sin \theta$ 가 파장의 배수인 곳에는 빛의 간섭 효과에 의해 빛의 세기가 주위보다 큰 곳이 된다. 이런 지점 간의 분리각을 $\Delta \theta$ 라 정의하면 $\Delta \theta$ 의 값이 적을 때 대략 $\Delta \theta = \lambda / d \cos \theta$ 로 주어진다. 광원의 파장 $\lambda = 500$ nm로 잡고, $d = 0.1$ mm로 하면, 분리각 $\Delta \theta = (0.3 / \cos \theta)$ 도로 주어진다. 따라서, 검지기가 관찰하는 영역이 $\Delta \theta$ 보다 크면, 검지기는 산란광의 세기가 센 곳과 약한 곳을 동시에 보게 되어 결국 평균된 값을 나타내게 될 것이다. 따라서, 입자의 운동에 의해서 생기는 산란광의 요동 현상은 적은 영역을 관찰할수록 상대적으로 커짐을 알 수 있다. 이런 점이 탄성광산란의 기기 장치와 크게 다른 점이라 할 수 있다.

산란광의 요동을 분석하기 위해서는 주로 스펙트럼분

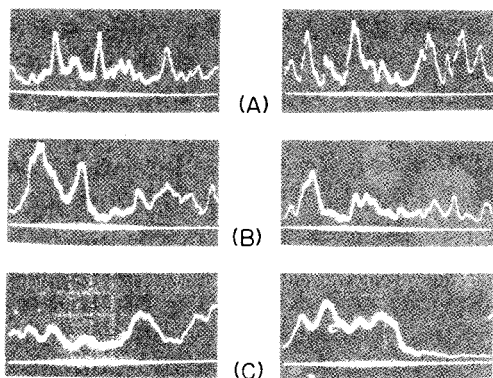


그림 8. Polystyrene latex입자의 크기에 따른 산란광 세기의 요동정도를 보여주는 그래프. X축은 시간축이며 입자의 크기가 클수록 요동하는 정도가 느림을 알 수 있다. 입자크기 (a) $0.085\mu\text{m}$, (b) $0.220\mu\text{m}$, and (c) $1.011\mu\text{m}$.

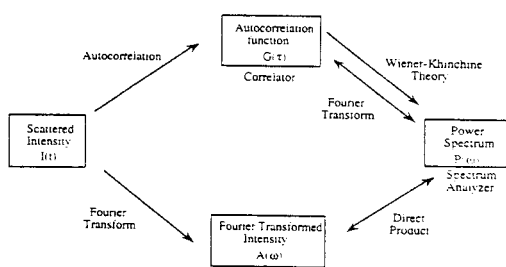


그림 9. 산란광의 세기와 파워스펙트럼, 자기상관함수의 관계.

석기(spectrum analyzer)나 상관분석기(correlator)를 사용한다. **그림 9**는 산란광 세기 $I(t)$ 와 스펙트럼분석기나 상관분석기와의 관계를 표시한 그림이다. 스펙트럼분석기에 의해 얻은 파워스펙트럼(power spectrum)은 시간 영역에 의해서 얻은 신호 $I(t)$ 로부터 Doppler broadening의 정도를 주파수 영역으로 표시된다. 예를 들어, **그림 8**과 같은 latex입자에 의해 얻은 스펙트럼은 잘 알려진 Lorentzian profile형태로 얻어지는데 식 (14)와 같이 주어진다.

$$P(\omega) = \frac{2Dq^2/\pi}{\omega^2 + (2Dq^2)^2} \quad (14)$$

여기서 D 는 입자의 병진확산계수이고 q 는 산란 벡터이다. 파워스펙트럼의 선폭으로부터 입자의 확산 계수를 구할 수 있으며 입자가 빨리 움직일수록 선폭이 커짐을 알 수 있다.

스펙트럼분석기와는 달리 상관(correlation)방식은 신호를 처리하는 방법에 있어 스펙트럼분석 방법보다는 새로운 기법인데, 이에 대한 수학적인 표현방법은 벌써 잘 알려져 있었으나 하드웨어상 빠른 수치능력이 있는 계산기가 필요했기 때문에 상대적으로 늦게 개발되었다. 오늘

날, 좋은 컴퓨터의 개발에 힘입어 새롭게 각광을 받는 기법으로 알려져 있다. 현재 사용되고 있는 상품화된 준탄성 광산란 기기는 거의 대부분 상관분석기(correlator)를 이용한 방법을 사용하고 있다.

신호 $P(t)$ 에 대한 산란광의 자기상관함수 $G(\tau)$ (auto-correlation function)는 식 (15)와 같이 정의된다.

$$G(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T I(t) I(t+\tau) dt = \langle I(t) I(t+\tau) \rangle \quad (15)$$

여기서 $\langle \rangle$ 는 시간에 대한 평균을 나타내며 $I(t)$ 와 $I(t+\tau)$ 는 각각 시간 t , $t+\tau$ 에서의 산란광의 세기를 나타낸다. 즉 천천히 변화하는 신호의 경우 그 이전 상태를 많이 유지할 수 있기 때문에 빨리 변화하는 신호보다 자기상관함수는 상대적으로 큰 값을 가질 것이라는 것을 알 수 있다. 자기상관함수 $G(\tau)$ 는 디지털방식에 의해 쉽게 계산될 수 있고 $G(\tau)$ 는 Wiener-Khinchine이론에 의해 파워스펙트럼과 푸리에변환(Fourier transformation)관계가 있다. 그러므로, 각각의 방법에서 얻는 정보는 결국 같다는 것을 의미한다. 자기상관함수 $G(\tau)$ 는 입자들의 크기가 균일한 경우 지수함수 형태로 감소하며 지수감소를 $\Gamma = 2Dq^2$ 으로 주어지며 이론적으로 식 (16)과 같이 표시됨을 보여줄 수 있다.

$$G(\tau) = 1 + \exp(-2Dq^2\tau) \quad (16)$$

여기서 D 는 병진확산계수이며 q 는 탄성광산란에서와 같은 의미를 가지는 산란 벡터의 크기로 산란각도의 함수이다. 그러므로 **그림 10**에 보인바와 같이 크기가 작은 입자들에 의한 산란광의 자기상관함수는 크기가 큰 입자들의 경우보다 빨리 감소하게 되고 이 함수에서 확산계수를 알 수 있고 적당한 모델로부터 입자의 크기를 계산할 수 있게 된다. 입자의 크기가 균일하지 않을때에는 식 (17)과 같이 자기상관함수의 합으로 나타나며 data fitting에 의하여 평균 크기뿐만 아니라 입자크기의 분포도도 알아낼 수 있다.

$$G(\tau) = 1 + \sum_i \exp(-2D_i q^2 \tau) \quad (17)$$

이렇게 구하여진 확산계수는 탄성광산란에서와 마찬가지로 용액의 비이상성에 의하여 다음과 같이 영향을 받게되며

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta\gamma} (1 + 2Bc \dots) \quad (18)$$

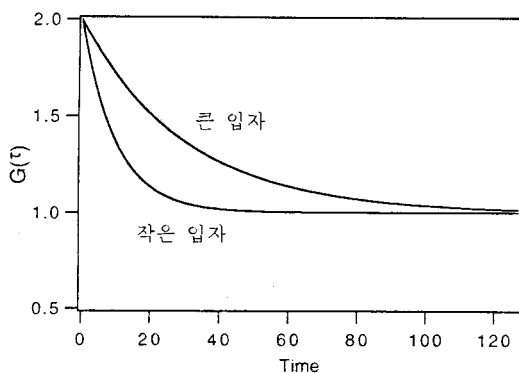


그림 10. 입자크기에 따른 자기상관함수의 모양. 입자가 클수록 천천히 감소하는 함수모양이 된다.

용액이 진하여지면 다른 입자들의 존재에 의한 마찰계수의 변화도 고려해야 되므로 식 (13)과 같은 관계식이 엄밀히 성립하자면 농도 0으로의 외삽을 하여 얻어지는 확산계수로부터 hydrodynamic radius를 구하여야 한다. 식 (18)에서 B 값이 양인 경우 농도가 증가할수록 확산계수 또한 증가함을 말해주고 있는데 이는 준탄성광산란에서 얻는 확산계수가 농도가 증가될 때에는 자기확산계수(self-diffusion coefficient)를 측정하는 것이 아니라 상호확산계수(mutual diffusion coefficient)를 측정하기 때문이다. 즉 농도가 증가하게되면 고분자 사슬 전체의 움직임에 의해 일어나는 산란보다 사슬의 부분에서 산란되는 기여분이 커져 사슬의 내부운동을 관찰하기 때문이다. 또한 식 (16)에서 보인 바와 같이 다른 산란각에서 측정된 지수감소율은 병진확산의 경우에만 q^2 에 비례하기 때문에 막대형과 같이 비대칭성이 큰 입자나 매우 분자량이 큰 고분자 사슬과 같이 회전확산(rotational diffusion)이나 내부운동(internal motion)등의 움직임이 측정될 우려가 있는 경우에는 그림 11과 같이 각도의존성을 확인하는 것이 필요하다.

3. 측정 기기 및 방법

3.1 측정기기

전형적인 탄성광산란 장치는 그림 12에서 보인 바와 같이 크게 나누어 광원 시료 그리고 측정부분 및 데이터 처리부로 나눌 수 있다. 우선 광원은 요구되는 강도의 단색 평행광을 시료에 조사하는 장치로 arc lamp등을 사용할 경우는 상당히 복잡한 광학적 처리를 요구하였으나 요즘은 레이저의 사용으로 값싸게 이상적인 성질의 빛살을 얻을 수 있게됨에 따라 크게 단순화되었다. 탄성광산란의 경우는 산란부피 및 산란광을 검지하는 solid angle이 정확하게 결정되고 산란각도에 따라 일정하게

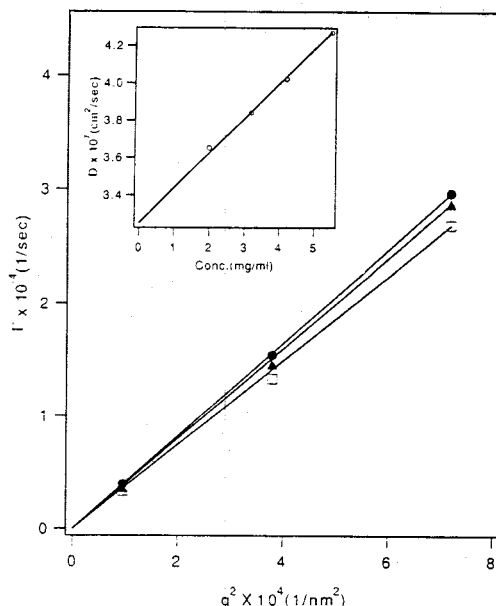


그림 11. 지수감소율 I 의 q^2 의 의존성을 보여주는 그래프. 작은 그래프는 확산계수의 농도 의존성을 보여주고 있다.

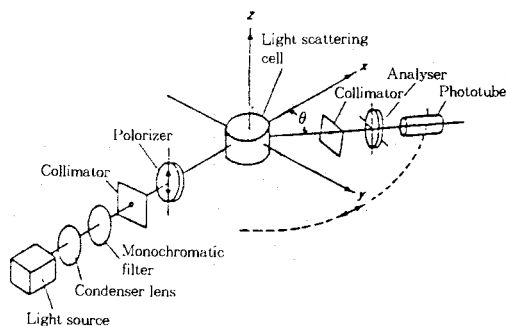


그림 12. 전형적인 탄성 광산란 기기의 광학장치의 개략도.

유지되는 것이 바람직하므로 대개 입사각의 단면적이 큰 것 (보통 높이 5-10 mm, 폭 1-3 mm)이 유리한 경우가 많은 반면 준탄성광산란의 경우는 빛살의 공간적인 coherence와 높은 에너지밀도가 요구되므로 작은 산란부피로 집광하여 사용하게 된다. 시료부는 입사광을 산란시키는 부분으로 여러 모양의 cell이 사용되나 원주형(cylinder)의 cell이 가장 흔히 사용되고 낮은 각도에서의 산란등을 목적으로 여러 다른 형태의 구조도 이용된다. 어떤 경우이거나 시료 이외의 부분으로부터의 떠돌이 빛(stray light)이 최소화되어야 하지만 만약에 산란강도에 비하여 무시될수 없는 경우 그 양을 정확히 파악하여 보정할 수 있어야 한다. 주된 떠돌이 빛은 굴절율이 다른 계면(예를 들어 공기/유리, 유리/용액 등)에서의 반사에 의하여 일어나며 이것을 줄이기 위하여 굴절율이 cell의

재질과 같은 액체를 (예를 들어 pyrex의 경우 xylene 또는 mineral oil 등) 담은 vat에 담그는 형태의 구조가 흔히 이용된다. 또한 시료의 온도를 정밀하게 조절할 수 있는 장치가 있어야 하며 앞서 언급된 굴절율을 맞추는 vat가 온도조절 bath의 역할도 같이 하는 경우가 많이 있다.

산란된 빛의 강도를 측정하는 부분은 우선 산란부피와 수용각(angular acceptance)을 결정하여 주는 슬릿이 필요하며 떠돌이 빛을 줄이기 위하여 렌즈와 바늘구멍을 이용하여 산란부피의 상만 통과시키는 광학적 배치와 필터가 이용된다. 산란광의 검지는 광증배관이나 광다이오드등을 이용하여 cell을 중심으로 각도를 용이하게 변화시킬 수 있도록 측각기(goniometer)에 부착하여 회전시킬 수 있도록 설계되어 있다. 준탄성광산란의 경우는 떠돌이 빛의 감소뿐 아니라 공간적 coherence를 증가시키기 위하여 렌즈와 바늘구멍을 반드시 사용하여야 하며 광자 계측(photon counting)을 할 수 있는 광증배관을 사용하여 디지털 상관분석기(digital correlator)를 통한 데이터처리에 바로 이용할 수 있도록 설계되어 있다.

상관분석기는 전기적 신호에 대한 상관함수를 디지털 방식을 이용하여 얻은 기구이다. **그림 13**는 디지털 상관분석기의 개략도를 보여주고 있다. 수집시간발생기(sampling time generator)는 일정한 시간 간격 Δt 로 데이터를 수집할 때의 시간을 조절하는 기능을 가지고 있다. pulse-amplifier-discriminator에서 나오는 펄스의 수를 이동레지스터 카운터(shift register counter)가 세어서 그 값을 차례로 이동레지스터로 옮겨준다.

각 수집시간 내에서 얻은 펄스의 수를 이동레지스터 카운터가 세어서, 이동레지스터의 첫번째 통로(channel)에 넘겨주고, 첫번째 있는 값은 두번째 통로로, 두번째 있는 값은 세번째 통로등으로 옮겨가게 설계되어 있다. 따라서, 어떤 순간의 이동레지스터의 기억 상태를 살펴보면, 첫번째 통로는 $I(t-\Delta t)$, 둘째 통로는 $I(t-2\Delta t)$, 셋째 통로는 $I(t-3\Delta t)$, 그리고 k번째 통로는 $I(t-k\Delta t)$ 로 항상 기록되어 있게 된다. 그리고, 다른 카운터에 의해서 현재 상태의 펄스수를 저장한다. 이 현재 상태의 펄스수는 곱하기연산자에 의해서 이동레지스터에 있는 각 통로의 값과 곱하고 그 각각의 결과를 더하기연산자에 의해 상관함수 기억소자의 저장값과 더해서 다시 기억소자에 기록한다. 이러한 과정을 수집시간 간격마다 계속하여 상관함수를 얻는다. 결국, 상관함수 기억소자의 첫번째 통로에는

$$G(\Delta t) = n_0 n_1 + n_1 n_2 + n_2 n_3 + \dots$$

$$= \sum_{i=0}^{N-1} n_i n_{i+1} \quad (19)$$

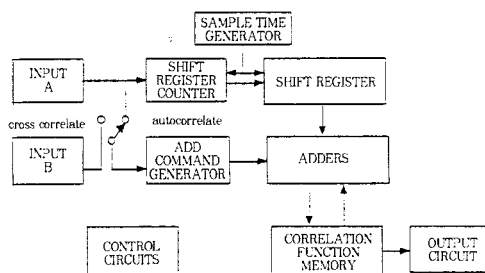


그림 13. 준탄성광산란에 사용되는 디지털 상관분석기의 개략도.

두번째 통로에는

$$G(2\Delta t) = n_0 n_2 + n_1 n_3 + n_2 n_4 + \dots$$

$$= \sum_{i=0}^{N-1} n_i n_{i+2} \quad (20)$$

일반적으로 k번째 통로는

$$G(k\Delta t) = n_0 n_k + n_1 n_{k+1} + n_2 n_{k+2} + \dots$$

$$= \sum_{i=0}^{N-1} n_i n_{i+k} \quad (21)$$

으로 주어진다. 따라서, 식 (15)의 상관함수의 적분을 식 (21)과 같은 근사값으로 표시할 수 있으므로 디지털 방식의 상관분석기에서 쉽게 상관함수를 얻을 수 있다.

탄성산란과 준탄성산란의 가장 큰 차이점인 데이터처리부를 보면 탄성산란의 경우 산란광의 시간에 따른 평균 강도를 측정하고 측정된 산란광을 산란각도 및 시료의 농도에 따라 기록하여 Zimm plot과 같은 분석을 하게 되는 데에 반하여 준탄성산란광은 상관분석기를 이용하여 **그림 10**과 같은 자기상관함수를 얻고 그 지수감소함수를 분석하여 평균확산계수와 분포를 얻게 된다.

앞에서 열거한 탄성광산란과 준탄성광산란 기기상 몇 가지 차이점은 있으나 요즈음 구매할 수 있는 상품들은 보통 두 가지 실험을 같이할 수 있도록 설계되어 있으며 이 경우 탄성광산란에서 측정하는 산란강도는 일정시간 동안에 검지되는 펄스의 수에 비례하게 된다. 그러나, 이상적으로는 실험의 특성상 두가지의 측정에 맞게 설계된 장치를 이용하는 것이 바람직하다.

그림 14에서 보인것은 요즈음 분자량의 순위은 결정을 목적으로 상품화되어 GPC의 검지기등으로 많이 사용되고 있는 저각도 탄성산란장치로서 이 경우 복잡한 광학부품의 사용으로 충분히 낮은 각도에서 산란강도를 측정할 수 있어 바로 분자량을 구하는 장치이다. 정확도는 물론 전술한 각도의존성을 보아 0도로 외삽하는 방법에 못미치나 손쉽게 사용할 수 있고 측정시간이 단축되어 GPC

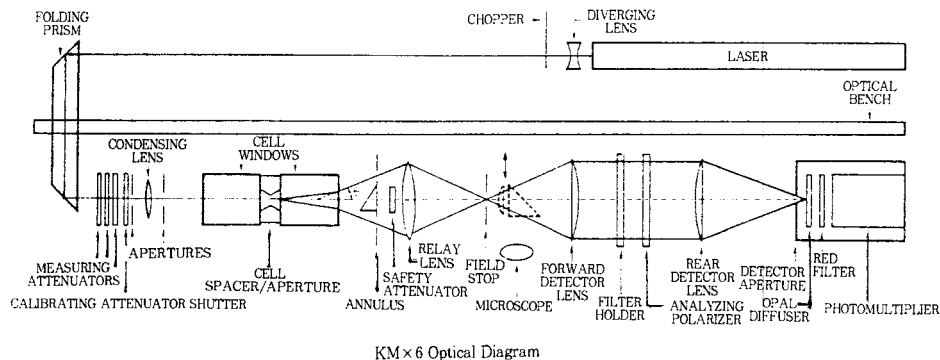


그림 14. 상용화된 저각도 광산란장치의 개략도. 많은 광학부품을 사용하여 저각도에서 일어나는 여러가지 퍼들이 빛을 제거하는 부분이 있다.

에서와 같이 연속적으로 흐르는 시료를 측정할 수 있다는 장점이 있다. 또한 이 모델은 상관분석기를 부속장치로 붙일 수 있어 준탄성광산란도 동시에 수행할 수 있다.

준탄성산란장치도 기초 연구용이 아닌 목적으로 손쉽게 사용될 수 있는 기기들이 입도분석기라는 이름으로 상품화되어 있으며 시료만 넣으면 입자들의 크기와 분포도를 계산해 낼 수 있도록 설계되어 있다. 이러한 장치의 가장 큰 장점은 단시간(1분정도)내에 입자들의 크기와 분포를 측정할 수 있으며 현존하는 입도분석기중 가장 작은 입자들을 분석할 수 있는 점($0.005\text{--}10\mu\text{m}$)이라 하겠다.

3.2 측정방법

앞에서 논의한 방법으로 고분자의 분자량, 비리알 계수 그리고 회전반경등을 구하려면 여러 다른 농도의 고분자 용액과 용매의 산란강도를 산란각도에 따라 측정하여야 된다. 농도와 산란각의 적절한 범위는 실험대상인 고분자 물질과 용매의 굴절율 차이 그리고 분자량에 따라 결정된다. 그 이유는 산란강도가 굴절율의 차이, 즉 dn/dc 의 제곱에 비례하며 또한 고분자의 분자량에 따라 Zimm plot과 같은 근사식을 사용할 수 있는 Guinier region($qR_g \ll 1$)이 결정되기 때문이다. 그러나 대체로 농도는 가장 묽은 용액의 산란강도가 순수한 용매보다 2-3배 정도는 되어야 측정의 정확성을 기할 수 있으며 이에 따라 적절한 용매가 선택되어야 한다. 산란강도는 같은 농도에서 대략 분자량에 비례하므로 분자량이 아주 작은 물질을 원하는 산란강도를 얻으려면 농도가 상대적으로 높아야 하며 이는 용액의 비이상성을 증가시켜 우리가 목적하는 정보를 얻는데 장애가 된다. 이런 이유로 10,000 이하의 분자량 측정은 일반적으로 어려우며 이런 범위의 고분자의 분자량 측정은 vapor phase osmometry 방법을 많이 이용한다. 반면 산란각은 background가 너무 커지지 않아 보정이 가능한 낮은 각도로부터 넓은 범위에 걸쳐 측정하는 것이 오차를 줄일 수 있는 방법이다. 그러나 분

자량이 너무 커지면 실험적으로 측정가능한 낮은 각도의 한계가 Guinier region을 벗어날 수가 있으며 대개 천만 정도를 분자량 측정의 상한으로 보면 된다.

보통 측정한 산란강도는 단위 산란부피당의 강도가 아니므로 산란부피에 대한 보정이 필요하다. 원통형 cell에서의 산란부피는 대략 $1/\sin\theta$ 에 비례하게 되므로 산란강도의 각도의존성이 없는 작은 분자 즉 용매나 형광물질 등을 이용하여 측정하면 측정강도에 $\sin\theta$ 를 곱한 값은 거의 산란각에 무관하게 나타난다. 따라서 실험용액의 산란강도에 $\sin\theta$ 를 곱하여 보정을 하여줄 수도 있으나 실험적으로 전 각도범위에 걸쳐 측정하여 필요하면 산란부피의 보정을 해주어야 한다.

이렇게 보정된 산란강도로부터 $R(\theta)$ 를 구하려면 장치가 지니는 고유상수인 식 (4)에서의 r 및 L 의 값을 알아야 된다. 물론 이 값들의 직접측정도 가능하지만 보통 Rayleigh ratio가 알려진 표준물질을 선정하여 같은 조건에서 산란강도를 측정한 뒤 환산하는 방법을 택하며 표준물질로는 벤젠등이 흔히 사용된다. K 의 값을 구하는데 필요한 n_0 와 λ 는 사용하는 용매, 광원 및 온도에 따라 다르지만 대부분의 경우 문헌에 알려져 있다. dn/dc 의 값은 문헌에서 찾아서 사용하거나 그렇지 않은 경우에는 미분굴절계(differential refractometer)를 사용하여 측정하여야 한다. 준탄성 광산란의 경우, 산란광의 변화에서 정보를 얻기때문에 위에서 설명한 $R(\theta)$ 나 K 의 값이 필요하지 않다.

광산란 실험에 있어서 무엇보다도 중요한 것은 측정하고자 하는 산란광의 강도가 일반적으로 약하기 때문에 시료속에 빛을 산란하거나 형광을 내는 불순물을 완전히 제거해야 한다. 따라서 용매는 물론 시료 용액도 여과를 하거나 원심분리를 하여 먼지나 미세한 gel과 같은 불순물을 주의하여 제거하여야 하며 cell의 면에 있는 상층도 빛을 강하게 산란시킬 수 있으므로 유념해야 한다.

4. 끝 맺 음

고분자분야의 연구에 있어 광산란법의 이용을 개괄적으로 보았다. 아마도 응용 및 개발 분야에서 이용되는 광산란의 가장 큰 장점은 고분자의 분자량 및 크기(관성회전반경) 그리고 크기의 분포도를 측정할 수 있으며 구하여지는 값들이 보정이 필요없는 절대값들이라는데 있다고 할 수 있다. 실제로 광산란법은 절대무게 평균분자량을 구하는 유일한 방법이기도하다. 최근 레이저와 컴퓨터의 발전에 힘입어 실험조작이 매우 간편해져서 광산란법은 기초연구용으로부터 생산라인에까지 다양하게 사용되고 있다. 본 고에서는 광산란 방법의 응용면은 다루지 못하였으나 다음 논고에 게재할 예정이다.

참 고 문 헌

1. M. B. Huglin ed., "Light Scattering from Polymer Solution", Academic Press, 1972.
2. M. Kerker, "The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation", Academic Press, 1969.
3. M. Kurata, "Thermodynamics of Polymer Solutions", Chapter 3, Harwood Academic Publisher, 1982.
4. D. McIntyre and G. Gornick eds., "Light Scattering from Diluted Polymer Solution", Academic Press, 1972.
5. R. Pecora ed., "Dynamic Light Scattering", Plenum, 1985.
6. B. J. Berne & R. Pecora, "Dynamic Light Scattering: Application to Chemistry, Biology and Physics", Wiley, 1976.
7. B. Chu, "Laser Light Scattering", Academic Press, 1974.
8. K. S. Schmitz, "An Introduction to Dynamic Light Scattering by Macromolecules", Academic Press, 1990.
9. W. Brown eds., "Dynamic Light Scattering", Clarendon Press, 1993.