

Dynamic Light Scattering의 이론과 응용

김 홍 두

서론

광산란을 이용한 실험 방법은 크게 static light scattering과 dynamic light scattering으로 구분할 수 있다. 여기서 다룰 dynamic light scattering은 quasi-elastic light scattering, photon-correlation spectroscopy, intensity fluctuation spectroscopy로 불리기도 한다.

광흡수가 없는 계에 있어서, 빛의 진로에 있는 분자들은 빛에 의해서 전자 밀도의 변화가 유도되어 분자 자체는 2차 광원으로 작용하여 빛을 방사 또는 산란하게 된다. 이때 방사 또는 산란된 빛의 파장이 전혀 변화하지 않은 경우에는 빛의 산란이 'elastic'하다고 한다. 이와는 달리 산란 현상이 분자나 입자와의 에너지 교환이 이루어질때는 Raman scattering이나 Brillouin scattering과 같은 inelastic scattering도 일어나게 된다. 용액상인 경우에는 계에서의 농도 fluctuation만이 산란 spectrum에서의 중앙 elastic part에 기여하게 된다. 그러나, 용액상에 있는 용질의 Brownian 운동은 산란 spectrum의 중앙 elastic part의 선폭을 약간 넓게 할 정도의 아주 적은 변화를 유발하는데 이 현상을 'quasi-elastic scattering' 또는 'Rayleigh line broadening'이라고 한다.

Dynamic light scattering의 명칭은 분자의 dynamic motion에 의한 광산란이라는 뜻으로, quasi-elastic light scattering은 앞에서 설명한 이유로, 그리고, 분자들의 motion에 의해 생기는 산란광의 시간

에 따른 변화를 본다는 의미의 intensity fluctuation spectroscopy로 명명되었음을 알 수 있다. 또 산란자의 위치는 초기 상태와 상관되어 있고 이에 의해서 산란되는 광 또한 상관되어 있다는 뜻으로 photon-correlation spectroscopy로 불리기도 한다.

최근 새로운 detection방법의 개발로, 산란자의 운동에 의해 생기는 입사광의 아주 적은 파장의 변화를 측정할 수 있게 되고, laser 기술의 개발은 laser광이 갖는 강한 빛으로 이전에는 측정할 수 없는 약하게 산란하는 계의 연구도 가능하게 되어 광산란 실험에 있어서 과거에 문제가 되던 여러가지 어려운 점들이 해결되었다. 특히 computer 기술의 개발은 값싸고 속도가 빠른 correlator의 생산을 가능케 하고 여러가지 좋은 software 개발로 dynamic light scattering instrument에 대한 손쉬운 접근이 가능하게 되었다. 그리고, 최근의 기술 수준은 하나의 light scattering set-up으로 static light scattering과 dynamic light scattering을 모두 수행할 수 있도록 설계되어 있어서 주어진 시료로 고분자의 분자량, 분

김 홍 두

1980 서울대 화학과 (이학사)

1982 서울대 화학과 (이학석사)

1987 Univ. of Wisconsin-Madison
화학과 (이학박사)1988~ 미국 National Institute of
Standards & Technology
(Guest Scientist)현재 한국과학기술연구원 고분자
재료실 선임연구원

한국과학기술연구원 고분자재료연구소(Hong-Doo Kim, Polymer Materials Laboratory, Korea Institute of Science and Technology, Po O. Box 131, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea)

자량 분포, 확산 계수, 입자 크기와 같은 분자의 기본변수를 하는데 크게 기여하고 있을 뿐 아니라, membrane vesicle, micelle, microorganism, protoplasm, electrolyte solution, gel, liquid crystal과 같은 여러 분야의 응용이 가능하다. 실험시간이 GPC 등과 같은 기기에 비해 훨씬 짧으므로 생산 라인의 diagnostic tool로 사용이 가능하다. 여기서는 dynamic light scattering의 기본적인 이론과 instrument, 그리고 실제 응용예를 소개해서 dynamic light scattering이 갖는 여러 특성을 소개하고자 한다.

Dynamic Light Scattering의 기본 원리

Laser light scattering의 개략도는 Fig. 1과 같이 표시할 수 있다. 광원으로 사용되는 laser광은 polarizer를 통과하여 입사광의 polarization을 결정하고 주어진 시료를 통과할 때 산란되는 광은 analyzer를 통과하여 detector로 들어가게 된다. 이때 detector의 위치는 산란각 θ 를 결정하게 된다. 그리고, 입사광과 detector에 의해 교차되는 영역은 산란부피(scattering volume)를 결정하게 된다. Fig. 1에서 propagation vector $\kappa = 2\pi n/\lambda$ 로 정의되고 산란 벡터(scattering vector) $q = \kappa_i - \kappa_f$ 로 표시된다. 여기서, n 는 매체의 굴절율, λ 는 광원의 파장을 나타낸다. 산란 벡터의 크기는 식 (1)과 같이 주어진다.

$$|q| = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin(\theta/2) \quad (1)$$

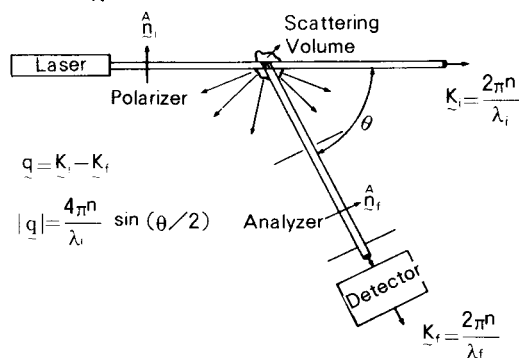


Fig. 1. A schematic representation of the light scattering experiment.

또, 산란 벡터의 크기는 식 (2)과 같이

$$|q| = \frac{2\pi}{d} \quad (2)$$

표시할 수 있는데, 이때 d 를 산란을 일어나게 하는 격자(grating)의 간격이라고 생각하면 시료위에 어떤 가상적인 격자가 있어서 이것에 의해서 산란이 유발된다고 생각할 수 있다. 식 (2)와 X-ray 회절 등에서 많이 인용되는 식 (3)과 같이 표현되는 Bragg's equation을 이용하면

$$\lambda = 2nd \sin(\theta/2) \quad (3)$$

쉽게 식 (1)을 유도할 수 있다. 다시말해서, 시료내에서 순간적인 농도의 fluctuation에 의해서 형성되는 파(wave)들의 superposition에 의해서 산란이 일어난다고 생각할 수 있고 이때 산란각은 앞에서 말한 가상적인 격자의 간격에 의해서만 결정된다고 생각할 수 있다.

Light scattering에 있어서 실제 빛을 산란시키는 입자 또는 분자는 하나 이상이고 따라서 각각의 입자에 의해서 산란된 전기장(electric field) E_i 의 합에 의해서 산란광의 세기가 좌우된다. 시료의 입자가 같은 종류로 구성되어 있다고 가정하면 각각의 입자들에 의한 전기장 E_i 의 크기는 같고 위상은 다르다고 생각할 수 있다. 이를 도식적으로 표시하면 Fig. 2와 같다고 할 수 있다. 이때, 총산란광의 세기(total scattered intensity) I_s 는 식 (4)와 같이 표시할 수 있다.

$$I_s = i_s \left[N + 2 \sum_{j>1}^N \cos(\delta_i - \delta_j) \right] \quad (4)$$

여기서 i_s 는 입자 하나에 의해서 산란되는 빛의 세기이고 N 는 입자의 개수를 나타내고 δ 는 reference에 대한 상대적인 위상차를 나타낸다. 용액상에서의 입자들은 Brownian motion을 하기 때문에 식 (4)에서 주어진 상대적인 위상은 시간에 따라 변화하게 되고 결과적으로 식 (4)에 의해서 total scattered intensity는 시간에 따라 변화하게 된다. 여기서, 산란

광의 시간에 대한 평균값은 식 (5)와 같이 표시된다.

$$\langle I_s \rangle = N i_s \quad (5)$$

식 (5)는 static (elastic) light scattering의 기본식임을 쉽게 알 수 있다.

식 (4)에서의 마지막 term의 순간적인 값은 일반적으로 영이 아니고 $-N$ 에서 부터 $+N$ 까지의 임의의 값이 될 수 있고 따라서 순간적인 산란광의 세기는 0에서부터 평균광 세기의 2배에 해당하는 값 사이를 갖게 된다. 산란광의 세기가 0에서 부터 2배의 평균광 세기로 바뀌는데 걸리는 시간은 두 입자의 상대적인 위상차가 0에서 π radian으로 바뀌는데 걸

리는 시간이므로, 가까이 있던 입자가 충분히 멀어 지는데 걸리는 시간과 대략 비슷하다. 이 시간은 산란각과 입자의 크기에 따라 달라진다. 분자량 25000 정도에서 약 수 microsecond, 크기가 μm 정도이면 대략 millisecond order 이다.

위에서 설명한 바와 같이 입자의 운동은 상대적인 위상 변화를 일으키게 하고 이는 결국 산란광의 세기가 시간에 따라 변화하게 되는데 이것이 바로 dynamic light scattering의 기본 원리가 된다. 즉, 산란광 세기의 시간에 다른 변화를 추적하여 입자들의 운동을 역으로 알 수 있게 되고, 이것으로 입자들의 확산 계수를 알 수 있게 된다. 또, 확산 계수와 입자 크기의 관계를 적당한 model을 사용하여 분자량을 알 수 있고 더 나아가 분자량의 분포도 쉽게 알 수 있다.

위에서 기술한 산란광의 fluctuation은 일반적으로 두가지 이유로 관찰하기가 쉽지 않다. 그 첫째 이유는 산란광의 fluctuation이 빨라서 photo-meter나 사람의 눈으로 관찰하기가 용이하지 않지만 이 점은 PM tube을 이용하여 해결할 수이다. 둘째 이유로는 실제 fluctuation 현상이 한점에 가까운 아주 작은 영역에 국한되어야 관찰이 가능하기 때문이다. 이점은 coherence area로 표현되는데 실제 실험을 하는데 중요한 점으로 작용하기 때문에 좀더 자세히 살펴보기로 하자. Fig. 3와 같이 두입자가 간격 d 만큼 떨어져서 산란을 일으킨다고 생각하자. 이때 거리차

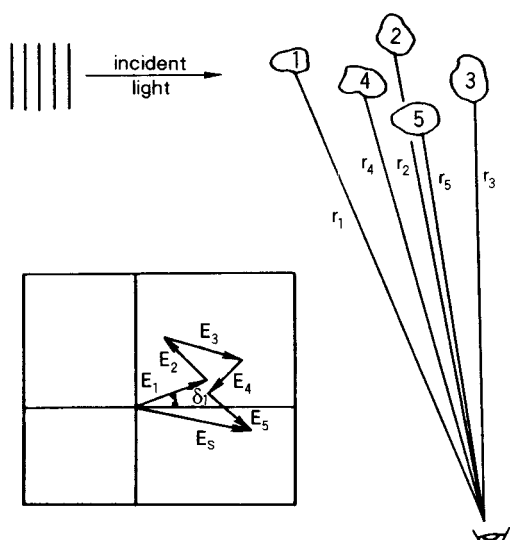


Fig. 2. To calculate the intensity of light scattered from a collection of molecules, the contribution to the electric field of the scattered light(E_s) due to the individual molecules must be added taking into account the different phase angles. This process may be visualized by representing each contribution to E_s as a vector whose length gives the magnitude and whose angle, with respect to the x axis, gives the phase angle of that contribution to E_s . Calculating E_s is then equivalent to performing vector addition of the individual contributions as shown in the insert.

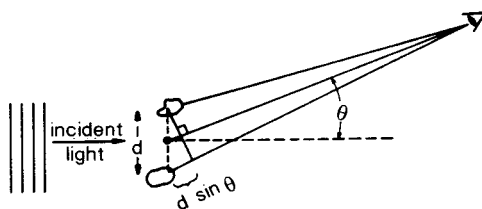


Fig. 3. Geometry for calculating the intensity of light scattered from two molecules. The scattered intensity will depend on θ and d and therefore will depend upon the exact positions at which observations are made as well as on the relative positions of the molecules.

$d \sin \theta$ 가 파장의 배수인 곳에는 빛의 간섭 효과에 의해 intensity maxima가 나타난다. intensity maxima간의 분리각을 $\Delta \theta$ 라 정의하면 $\Delta \theta$ 의 값이 적을 때 대략 $\Delta \theta = \lambda / d \cos \theta$ 로 주어진다. 광원의 파장 $\lambda = 500 \text{ nm}$ 로 잡고, $d = 0.1 \text{ mm}$ 로 하면 분리각 $\Delta \theta = 0.3 / \cos \theta$ degree로 주어진다. 따라서, detector가 관찰하는 영역이 $\Delta \theta$ 보다 크면, detector는 여러 개의 intensity maxima와 minimum을 동시에 포착하게 되어 결국 평균된 값을 나타내게 될 것이다. 따라서, 입자의 운동에 의해서 생기는 fluctuation은 적은 영역을 관찰할수록 상대적으로 커짐을 알 수 있다. 실제 시료의 경우에는 여러 입자가 동시에 제각기 운동하여 이에 대한 정확한 분석은 힘들지만 coherent area에 대한 근본 개념은 비슷하다고 생각할 수 있다. 시료의 scattering volume의 반경을 a , detector 반경을 b , 그리고, scattering volume과 detector와의 거리를 R 이라 하면 coherence area A_{coh} 는 식 (6)과 같이 표현된다.

$$A_{\text{coh}} = \pi b^2 = \frac{\lambda^2 R^2}{\pi a^2} \quad (6)$$

대체로 detector area가 coherence area보다 적거나 같은 정도이면, 산란광의 fluctuation되는 정도는 한 점에 가까운 영역에서 오는 것과 비슷한 수준임이 알려져 있다. Fig. 4는 $0.085 \mu\text{m}$ polystyrene latex sphere을 이용하여 coherence area가 커짐에 따라 같은 조건하에서도 산란광의 fluctuation의 정도가 줄어드는 것을 보여 주는 단적인 예이다.

산란광의 fluctuation은 입자의 운동에 관한 가장 중요한 정보임을 앞에서 잠깐 언급한 바 있다. fluctuation에 필요한 시간은 입자의 크기와 밀접하게 연관되어 있고 그 시간은 입자의 dynamics에 의해 결정된다. 입자의 운동을 이해하는데 중요한 상수인 translational diffusion constant D 는, 입자가 구형일 때 Stokes-Einstein 관계식에 의해서 식 (7)과 같이 표시된다.

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} \quad (7)$$

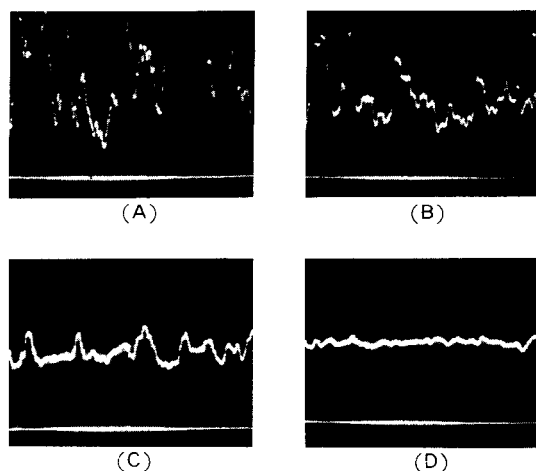


Fig. 4. Effect of the number of coherence areas on the fluctuations in the scattered light intensity. All signals were recorded for the same sample of $0.085 \mu\text{m}$ polystyrene latex spheres. The laser intensity was adjusted so that the average scattered intensity was the same in all cases. The number of coherence areas was 0.064 in. (A), 2 in. (B), 8 in. (C), and 100 in. (D).

여기서, k_B 는 Boltzman상수, T 는 온도, r 은 입자의 반경, η 는 용매의 viscosity을 나타낸다. 입자가 클수록 확산 계수는 적으므로 산란광의 fluctuation은 입자가 클수록 느리게 나타난다.

Fig. 5는 polystyrene latex의 크기가 증가함에 따른 산란광의 fluctuation이 점차 낮아진다는 것을 잘 보여주고 있다.

산란광의 fluctuation을 분석하기 위해서는 주로 spectrum analyzer나 correlator를 사용한다. Fig. 6은 산란광 세기 $I(t)$ 와 spectrum analyzer나 correlator와의 관계를 표시한 그림이다. spectrum analyzer에 의해 얻은 power spectrum은 time domain에 의해서 얻은 신호 $I(t)$ 가 frequency domain으로 표시된다. 예를들어, Fig. 5와 같은 monodisperse한 latex입자에 의해 얻은 spectrum은 잘 알려진 Lorentzian profile 형태로 얻어지는데 식 (8)과 같이 주어진다.

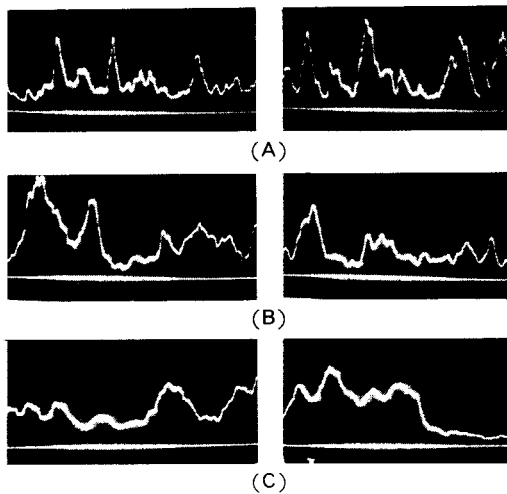


Fig. 5. Effect of the size of PSL spheres on the fluctuations in the scattered light intensity. All signals were recorded at the same average light intensity and for 0.32 coherence areas. The diameter of the spheres was 0.085 μm (A), 0.220 μm (B), and 1.011 μm (C).

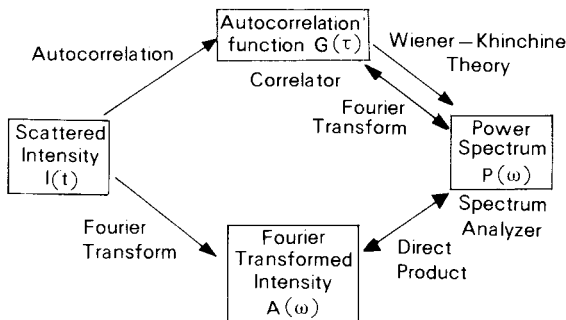


Fig. 6. The relation between scattered intensity, power spectrum and autocorrelation.

$$P(\omega) = \frac{2Dq^2/\pi}{\omega^2 + (2Dq^2)^2} \quad (8)$$

여기서 D 는 입자의 translational diffusion constant 이고 q 는 산란 벡터이다.

Correlation technique은 신호를 처리하는 방법에 있어 spectrum analyzer 방법보다는 새로운 기법인데, 이에 대한 수학적 표현 방법은 벌써 잘 알려져 있었으나 hardware상 빠른 수치 능력이 있는 micro-

processor가 필요했기 때문에 상대적으로 늦게 개발되었다. 오늘날, 좋은 computer의 개발에 힘입어 새롭게 각광을 받는 기법으로 알려져 있다. 현재 사용되고 있는 상품화된 dynamic light scattering instrument는 거의 대부분 correlator을 이용한 방법을 사용하고 있다.

신호 $I(t)$ 에 대한 correlation function $G(\tau)$ 는 식 (9)와 같이 정의된다.

$$G(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T I(t)I(t+\tau) dt \quad (9)$$

correlation function $G(\tau)$ 는 digital technique에 의해 쉽게 계산될 수 있고 $G(\tau)$ 는 Wiener-Khintchine 이론에 의해 power spectrum와 Fourier transformation 관계가 있다. 식 (8)에 대한 correlation function은 식 (10)과 같이 표시됨을 쉽게 보여줄 수 있다.

$$G(\tau) = 1 + \exp(-2Dq^2\tau) \quad (10)$$

translation diffusion coefficient D 을 구하는 데 있어서 식 (8)을 이용하는 방법보다 single exponential 형태로 표시되는 식 (10)을 이용한 방법이 더 쉽다고 알려져 있다. 실제 실험에서 얻는 correlation function은 coherence area에 의해 영향을 받기 때문에 식 (11)과 같은 형태로 많이 사용되는데

$$G(\tau) = 1 + f(n_{\text{coh}}) \exp(-2Dq^2\tau) \quad (11)$$

이것은 Fig. 7에서 보인바와 같이 $f(n_{\text{coh}})$ 가 0과 1사이 값을 갖기 때문이다.

지금까지는 상품화된 dynamic light scattering instrument에서 주로 사용하는 homodyne 방법에 의한 detection을 사용한다는 가정하에 correlation function이 식 (11)과 같은 형태로 표시됨을 보였다. detection방법은 이외에 heterodyne을 이용한 법도 있으나 여기서는 생략하고 heterodyne방법을 이용하면 식 (11)에서 $2Dq^2$ 의 양이 Dq^2 로 바뀐다는 사실만 언급한다. 더 상세한 correlation function에 대한 내용은 문헌을 참조하기 바란다.

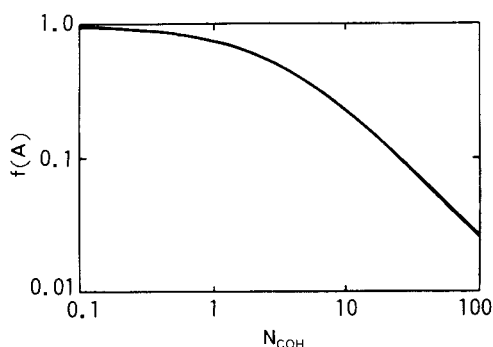


Fig. 7. Dependence of $f(n_{coh})$ on the number of coherence areas. An approximate interpretation of this graph is that it gives the ratio between the amplitude of the fluctuations in scattered light intensity and the average scattered light intensity.

Dynamic Light Scattering Apparatus

Fig. 8은 dynamic light scattering instrument의 구조를 나타내고 있고 이것의 주요 구성 요소를 block diagram으로 표시하여 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 9에 나타난 주요 구성 요소인 광원으로는 주로 laser를 사용하고 spectrometer는 산란각을 결정하는 goniometer와 air-glass interface에서 생기는 원치 않는 산란광을 제거할 목적과 시료의 온도를 유지하기 위한 oil bath(vat), 그리고 coherence area를 결정하기 위한 optical system들로 구성되어 있다. detector로는 photomultiplier tube, signal analyzer로는 spectrum analyzer나 correlator를 사용하고 많은 경우 signal analyzer는 microcomputer에 의해 연결되어 있어서 보통 수분내에 결과를 바로 얻을 수 있다. 각각의 구성 요소들에 대해 알아보기로 하자.

광원

Dynamic light scattering에 필요한 광원은 laser로서만 가능하다고 많은 사람들이 생각하고 있을지 모르나 이것은 잘못된 생각임을 먼저 밝혀두고자 한다. 실제 Jackman, Pusey, Vaughn 등은 mercury arc lamp를 사용해서 액정의 산란광 fluctuation을 측정했고, 이 결과는 laser를 광원으로 사용해서 얻은 결과와 다름이 없음을 보여 주었다. 다만 laser가

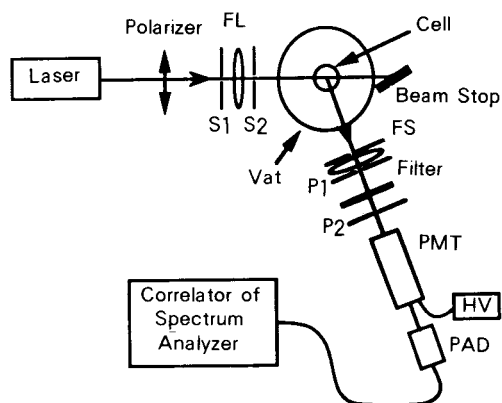


Fig. 8. Typical multiple instrument configuration.

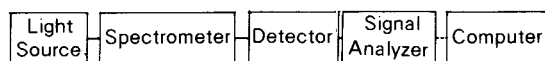


Fig. 9. A block diagram of the complete light scattering apparatus.

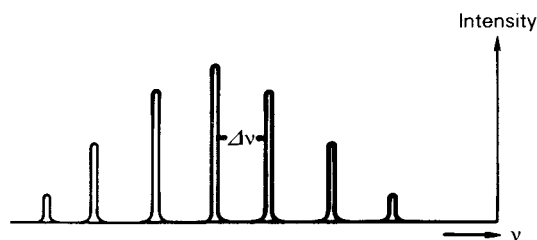


Fig. 10. Representation of the spectrum of light emitted from a laser.

갖는 특성 즉 coherent하고 monochromatic할 뿐만 아니라 충분한 light intensity를 가지기 때문에 얻는 여러 장점 때문에 현재의 dynamic light scattering instrument에는 거의 laser를 광원으로 사용한다. 또, 상대적인 intensity를 생각하면 mercury arc lamp를 사용하는 것보다 오히려 비용면에서도 저렴하다.

laser에서 나오는 빛의 spectrum은 Fig. 10과 같이 20~40 정도의 많은 multi-longitudinal peak들로 되어있다. peak간의 주파수 차는 식 (12)와 같이 주어진다.

$$\Delta v = \frac{C}{2L} = \frac{1.5 \times 10^8}{L} \text{ sec}^{-1} \quad (12)$$

여기서 C는 빛의 속도이고 L는 laser의 cavity length이다. 그리고, 빛의 진행 방향과 수직인 단면을 보았을 때 나타날 수 있는 여러가지 mode 모양을 Fig. 11에 나타냈다. Fig. 11의 (A)와 같은 단면은 gaussian mode로 알려진 TEM₀₀ mode를 나타낸다. 그러나, 경우에 따라서 TEM₀₀ mode가 아닌 off-axis mode도 발견된다. TEM₀₀ mode가 아닌 mode는 dynamic light scattering의 실험 결과에 오류를 가져오게 하므로 주의해야 한다.

Fig. 10에서 여러 peak간의 beating이 실제 dynamic light scattering에 영향을 줄 수 있다고 생각해 볼 수도 있다. 우리가 관심을 가지고 있는 최대치의 주파수는 대략 5MHz정도이고 식 (12)에 의해서 L > 30m인 경우에만 TEM₀₀ mode간의 beating을 생각할 수 있으므로, 실제 실험실에서 사용하는 laser인 경우에는 무시할 수 있음을 알 수 있다. 그러나, TEM₀₀가 아닌 경우에는 peak간에 beating이 일어날

수 있으므로 주의하여야 한다.

Dynamic light scattering에 사용할 laser을 선정하는데 있어서 생각해야 할 점은 대략 다음과 같다.

1. 파장
2. 출력
3. 편광
4. laser출력의 fluctuation

파장과 출력은 서로 연관되어 signal to noise ratio에 밀접한 관계가 있다. laser 출력의 fluctuation은 될 수 있는 한 적은 쪽이 좋겠다. laser의 파장을 선정할 때 어떤 실험을 하느냐에 달려 있다. 첫째 조건은 시료가 가지고 있는 흡수띠를 피해야 한다. 그렇지 않으면 열적 렌즈 효과(thermal lens effect)에 의해 용액내 convective flow가 있게 되어 좋은 실험 결과를 얻기 어렵게 된다. 또 시료가 형광을 내게 하는 파장의 선택도 될 수 있는 한 피해야 하지만 이 경우는 laser광의 파장만 통과할 수 있는 optical filter를 이용하여 원치 않는 형광이 detector에 들어가는 것을 막을 수 있다. PM tube의 효율성과 $1/\lambda^4$ 에 비례하는 산란 효과 외에는 파장에 대한 특별히 주의해야 할 점은 없다.

Laser의 비용과 유지비를 생각해서 현재 가장 좋은 선택은 대체로 다음과 같다.

· 낮은 산란광 : 200mW급 Ar ion laser. 주요 파장은 488.0과 514.5nm이다.

· 높은 산란광 : 1~50mW급 He-Ne laser. 주요 파장은 632.8nm이다.

그리고, 편광의 방향에 따라 산란광의 특성이 달라지므로 laser의 선정 때 'random' 편광은 피하는 것이 좋다. 왜냐하면, 수직, 수평 방향의 세기가 시간에 따라 변화하기 때문에, 선풍 편광판을 사용한다 하더라도 dynamic light scattering에 좋지 않은 영향을 주므로 한 방향으로 편광된 laser을 선정하는 것이 좋다. 많은 경우에 수직 편광을 주로 사용한다. 그리고, 중급 He-Ne(50mW급) laser에서 간혹 plasma oscillation에 의한 laser의 출력이 modulation 되는 경우도 있는데 RF excitation을 사용해서 없앨 수 있으나 구입시 주의가 요망된다. 그외 진동에 의

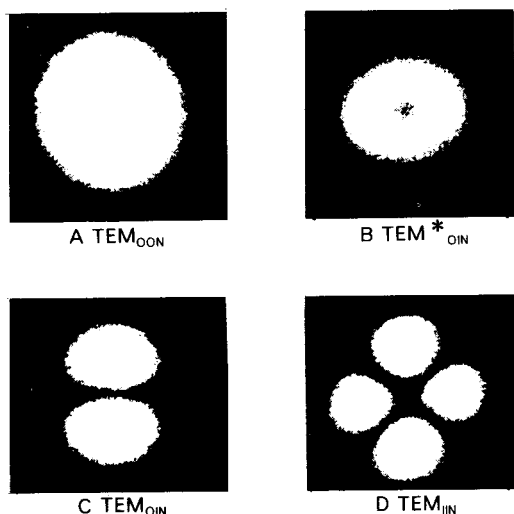


Fig. 11. Photograph of the pattern of a laser beam when the laser operates in various modes. Only the TEM₀₀ mode is suitable for light scattering experiments. The TEM₀₁^{*} is a mixture of TEM₀₁ and TEM₁₀ modes.

한 광원의 흔들림에 대한 효과도 있지만 이 경우는 vibration isolation table을 사용하여 없앨 수 있다.

다음은 laser광 세기의 fluctuation에 의한 영향을 생각해 보기로 하자. $I_0(t)$ 를 laser광의 세기, $S(t)$ 를 scattering factor라 하고, $I_0(t)$ 와 $S(t)$ 는 서로 correlation이 없으므로, 산란광의 auto-correlation 함수는 식 (13)과 같이 된다.

$$\begin{aligned} G(\tau) &= \langle I_s(t)I_s(t+\tau) \rangle = \langle I_0(t)S(t)I_0(t+\tau)S(t+\tau) \rangle \\ &= \langle I_0(t)I_0(t+\tau) \rangle \langle S(t)S(t+\tau) \rangle \\ &= G_I(\tau) G_S(\tau) \end{aligned} \quad (13)$$

따라서, 관찰된 correlation 함수는 laser intensity fluctuation과 산란광의 fluctuation을 나타내는 correlation 함수의 곱으로 표시된다. Laser광의 세기 $I_0(t)$ 를 이것의 평균값 $\langle I_0 \rangle$ 와 fluctuation 부분 i_0 로 표시하면

$$G_I(\tau) = I_0^2 (1 + (i_0/I_0)^2 g(\tau)) \quad (14)$$

로 되고 여기서 $g(\tau)$ 는 normalized correlation 함수를 나타낸다. $G_S(\tau)$ 는 식 (11)과 같이 표현되므로, $G_S(\tau)$ 에 의한 contribution이 크기 위해서는 $f(n_{coh})$ 가 $(i_0/I_0)^2$ 보다 훨씬 크면 laser의 fluctuation에 의한 효과는 무시할 수 있다. 요즘의 laser 기술은 $(i_0/I_0) = 0.002$ 정도이므로 homodyne에 의한 detection 방법으로는 무시할 수 있을 정도이다. heterodyne에 의한 방법은 더 많은 영향을 받으므로 laser광의 fluctuation에 주의를 하여야 한다.

Spectrometer

Dynamic light scattering에 있어서, spectrometer는 쉽게 제작할 수 있기 때문에 직접 만드는 것도 나쁘지 않다. 상품화된 dynamic light scattering instrument은 주로 solution sample을 할 수 있도록 제작되어 있다. Fig. 12은 spectrometer의 주요 성분을 보여주고 있는데 coherence area을 조절할 수 있는 entrance lens, scattering volume을 결정할 collection aperture, sample cell, 그리고, goniometer로 되어 있다.

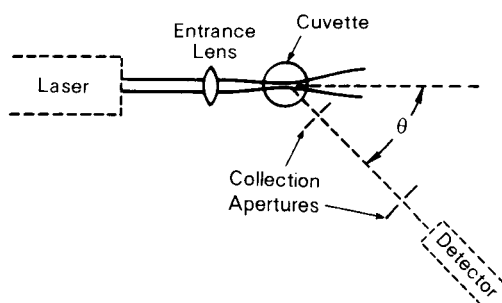


Fig. 12. The elements of the spectrometer.

Entrance lens의 선택은, coherence area내에서 가능하면 많은 양의 빛이 산란하게 하기 위한 필요성에 의해 좌우된다. 산란광의 세기가 크게 되기 위해서는 가능하면 laser광의 반경을 적게 할수록 좋다. 초점 거리가 f 인 lens를 사용하고, laser의 beam divergence를 α 라 할 때(보통 10^{-3} radian 정도), 초점 위치에서의 beam diameter는 약 $f\alpha$ 로 주어진다. 초점 거리를 적게하면 상대적인 산란 세기는 커지지만 반대로 scattering volume이 적어지기 때문에 산란벡터에 대한 정확도는 점점 작아진다.

산란 벡터 q 에 대한 오차는

$$\Delta q \cong \frac{2\pi \cos(\theta/2)}{2a} \quad (15)$$

로 주어진다. 여기서 a 는 beam의 반경이다. correlation 함수가 지수 함수 꼴로 표현되는 보통의 경우에는 이 문제는 중요하지 않지만 surface wave scattering의 경우에는 심한 오차를 줄 수 있다.

Sample cell은 여러가지 형태로 사용할 수 있으나 주로 사각형형과 원통형을 사용한다. 사각형 cell의 경우, 대체로 90° 에 detector가 고정된 경우에 많이 사용하고, 원통형은 여러 각에서 correlation function을 얻고자 할 때 많이 사용한다. 원통형의 cell인 경우, NMR tube을 잘라서 사용하던지 아니면 두께가 고른 test tube을 사용할 수도 있다. collection aperture는 detector에 들어가는 빛의 넓이가 앞에서 정의한 coherence area정도가 되도록 제작되어야 한다. 첫번째 aperture는 pinhole로 작용하고 두번째

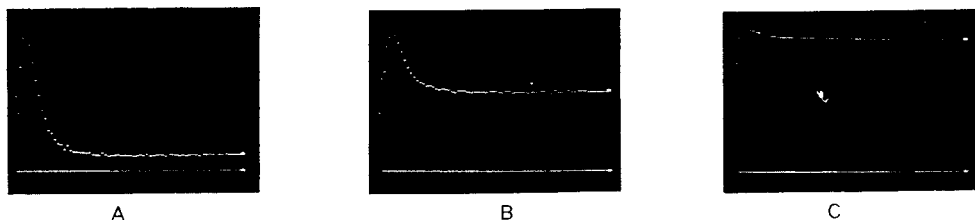


Fig. 13. The contribution of afterpulsing to the correlation function at average photon rates of (A) 800 counts/sec, (B) 6000 counts/sec, and (C) 80,000 counts/sec. The correlator sample time in all three cases is 1.0×10^{-7} sec. The total probability of afterpulsing is calculated from equation (35) to be 0.2%. Notice that the first channel appears high at the low count rate and low at the higher rates. This is caused by competition between instrumental dead-time effects depressing the first channel and pulse amplifier-discriminator double pulsing increasing the first channel. The photomultiplier is a Hamamatsu R928P, the correlator a Langley-Ford Instruments model 1096, and the PAD a Langley-Ford Instruments model PAD-1

aperture에서는 aperture diameter가 laser beam의 상과 크기가 같도록 되어야 한다. 이 경우, beam 크기, 첫번째 aperture 크기 그리고, beam에서 첫번째 aperture까지의 거리가 coherence area를 결정하게 된다.

Detector

Detector는 photomultiplier(PM) tube와 pulse amplifier-discriminator로 구성되어 있다. photomultiplier tube에 대해서는 여러 분야에서도 많이 언급되기 때문에 여기서는 설명을 생략하기로 한다. light scattering 실험에서 충분한 산란광이 있는 경우는 analog 신호로 spectrum analyzer나 analog correlator등에 직접 사용할 수 있으나 대부분의 경우 single photon counting 방법을 이용하여 digital correlator를 사용한다. 적은 single photon 신호(보통 50mV보다 적고 50nsec 이하인)를 적당한 크기와 지속 시간을 가진 pulse로 바꾸어 사용하는데, 이때 photomultiplier tube 자체가 내는 더 적은 신호 또는 noise를 제거하기 위한 장치가 필요한데 이것을 pulse-amplifier-discriminator(PAD)라 부른다.

PM tube을 선정할 때 고려해야 할 점은 주어진 파장에서의 quantum efficiency, PM tube의 gain, anode pulse 길이, afterpulse의 정도 그리고 dark current 등이다. 그 외 구조상 side widow와 end

window type을 선정해야 한다.

PM tube의 quantum efficiency는 주어진 광원의 파장에서 가능하면 큰 것을 선정하는 것이 좋다. gain과 anode pulse의 길이는 PAD와 잘 조화가 되는 것을 골라야 한다. 보통 gain은 10^5 에서 10^7 사이이고 이것은 cathode에 걸리는 전압에 의해 약 5배 정도의 차가 날 수 있다. 그리고 correlator의 sampling time의 최저치가 100nsec 정도이므로 output pulse 길이는 20nsec을 초과하지 않는 PM tube를 선정하는 것이 좋다. PM tube내에서 간혹 positive ion이 생성되는데 이것은 photoelectron이 cathode나 뒤쪽의 dynode로 가서 부딪칠 때 생기는 2차적인 전자에 의한 현상인데 이러한 경우, Fig. 13에 보는 바와 같이 peak가 있는 correlation function을 얻게 된다. 1차 전자와 2차 전자 간의 시간 간격은 보통 1μsec 정도이므로, 만약 sampling time이 0.1μsec 정도이면 첫번째 channel만 무시하면 이 효과를 없앨 수 있다. 이 문제를 해결하는 가장 좋은 방법은 low afterpulse rate를 가진 PM tube을 사용하는 것이다.

여러가지 이유로 PM tube는 photon이 없는 경우에도 자체적으로 photocurrent를 내는데 이를 dark current라 한다. 이 dark current는 PM tube를 차게 할수록 적어지는데 0°C에서 -30°C로 온도를 내리면 약 10~100배 정도 줄어든다. 보통 2cm²의 넓이를

Table 1. Typical Specifications for a Photomultiplier High-Voltage Power Supply

	Side Window Photomultipliers	Front Window Photomultipliers
Voltage	Adjustable from 500 to 1500 V	Adjustable from 500 to 2500 V
Current	10 mA	10 mA
Regulation-line	0.002%	0.002%
Regulation-load	0.002%	0.002%
Ripple	< 10 mV	< 10 mV

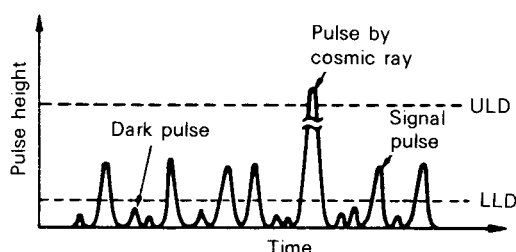


Fig. 14. Output pulse and discrimination level.

가진 PM tube의 경우 약 600 count/sec 정도이나 이는 실제 dynamic light scattering 실험에 거의 영향을 주지 않는다. PM tube power supply는 ripple과 short-term voltage fluctuation이 적을수록 좋다. Table 1은 PM tube power supply로서 최소한의 규격이다.

Fig. 14와 Fig. 15은 single photon counting 방법에서 pulse-amplifier-discriminator의 역할을 보여주는 그림이다. Fig. 15은 PM tube output의 pulse height distribution을 보여주는데 lower level discrimination은 골(valley)에서 잡고 upper level discrimination level은 거의 최대치의 pulse height를 잡는다.

실제 PM tube와 PAD와의 상호 영향이 dynamic light scattering 장치에서 가장 어려운 문제 중의 하나이다. PM tube의 output은 적고, 짧은 negative-going pulse인데 PAD는 Table 2에 주어진 규격대로 pulse를 만들어야 하고, PAD의 gain은 보통 1000 정도이기 때문에 많은 경우 입력과 출력간의 상호 영향 때문에 원치않는 pulse가 만들어질 수 있기 때문이

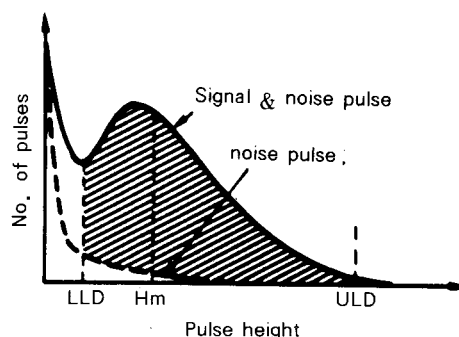


Fig. 15. Typical pulse height distribution.

Table 2. Specifications for the Three Major Standard Logic Levels

	TTL	NIM	ECL
Width	> 20 nsec	> 3 nsec	> 5 nsec
Allowed "1" level	2-5 V	> -0.1 V	> -0.98 V
Allowed "0" level	0-0.8 V	< -0.6 V	< -1.63 V
Impedance	50 Ω	50 Ω	50 Ω

다. correlation spectroscopy용 PAD의 개발과 높은 gain을 가진 PM tube(적어도 10^6 정도)로 요즘은 이런 문제를 최소화 시킬 수 있다.

Signal Analyzers

Spectrum Analyzer : Real time spectrum analyzer는 digital 방식에 의해 PM tube의 output에 대한 frequency domain의 spectrum을 얻는다. 보통, 일정한 시간 간격으로 512개 정도의 data를 얻어서 fast Fourier transform하고 이런 과정 중에 다음 set의 data를 얻어서 계속하여 그 결과를 더하고 그 결과를 display하는 데, 이때, Fourier transform할 때 걸리

는 시간이 다음 data를 얻는데 걸리는 시간보다 적으면 그 결과가 real time으로 display될 수 있다. realtime operation으로 얻을 수 있는 최대 주파수 영역을 대략 1~5KHz 정도이다. spectrum analyzer는 주로 산란광의 세기가 큰 경우에 적합한데 많은 경우 heterodyne mode로 작동하는 기구에 적합하다 할 수 있겠다. Electrophoretic light scattering에서는 주로 spectrum analyzer를 많이 사용한다.

Correlator : Correlator는 전기적 신호에 대한 correlation function을 digital technique을 이용하여 얻은 기구이다. 현재, 상품화된 dynamic light scattering instrument의 거의 모두가 이 방식에 의한 신호 해석 방법을 이용하고 있다.

수학적인 correlation function의 정의는 식 (16)과 같이 주어진다.

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

$$= \langle I(t)J(t+\tau) \rangle \quad (16)$$

여기서, $I(t)$, $J(t)$ 는 시간의 함수인 어떤 물리량이 될 수 있다. $I(t)$ 와 $J(t)$ 를 같은 물리량을 사용하면 $G(\tau)$ 는 autocorrelation function이라고 하고 다른 cross-correlation function이라 한다. Dynamic light scattering에서는 산란광의 세기에 의한 식 (9)에 주어진 autocorrelation만 다룬다.

입자의 운동은 아주 짧은 시간내에서 상관 관계가 클 것이고 아주 긴 시간에서는 각각이 독립적으로 운동한다고 할 수 있다. 따라서,

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} G(\tau) = \langle I(t)I(t) \rangle = \langle I(t)^2 \rangle \quad (17a)$$

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} G(\tau) = \langle I(t) \rangle \langle I(t+\tau) \rangle = \langle I(t) \rangle^2 \quad (17b)$$

$G(\tau)$ 는 $\langle I^2 \rangle$ 에서 $\langle I \rangle^2$ 로 decay함을 알 수 있다. 식 (16)의 결과를 correlator로 어떻게 얻는지 알아보자.

Fig. 16은 digital correlator의 block diagram을 보여주고 있다. Sample time generator는 일정한

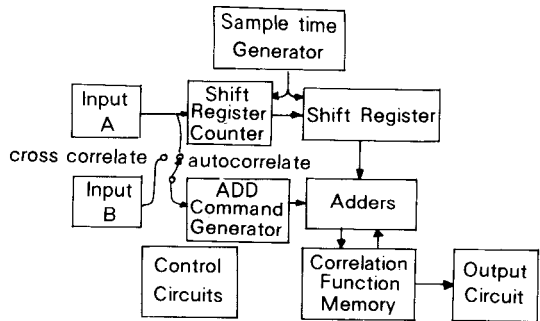


Fig. 16. Block diagram of a correlator.

시간 간격 $\Delta\tau$ 로 data를 sampling할 때의 시간을 조절하는 기능을 가지고 있다. Pulse-amplifier-discriminator에서 나오는 pulse의 수를 shift register counter가 세어서 그 값을 차례로 shift register로 옮겨준다. Fig. 17은 주어진 sampling time 간격에 pulse수를 세어서 순서대로 나열했을 때의 상태를 보여주고 있다.

각 sampling time 내에서 얻은 pulse의 수를 shift register counter가 세어서, shift register의 첫번째 channel에 넘겨주고, 첫번째 있는 값은 두번째 channel로, 두번째 있는 값은 세번째 channel 등으로 옮겨가게 설계되어 있다. 따라서, 어떤 순간의 shift register의 memory 상태를 살펴보면, 첫 channel은 $I(t-\Delta\tau)$, 둘째 channel은 $I(t-2\Delta\tau)$, 셋째 channel은 $I(t-3\Delta\tau)$, 그리고 k번째 channel은 $I(t-k\Delta\tau)$ 로 항상 기록되어 있게 된다. 그리고, 다른 counter에 의해서 현재 상태의 pulse수를 저장한다. 이 현재 상태의 pulse수는 multiplier에 의해서 shift register에 있는 각 channel의 값과 곱하고 그 각각의 결과를 adder에 의해 correlation function memory의 저장 값과 더해서 다시 memory에 기록한다. 이러한 과정을 sampling time 간격마다 계속하여 correlation function을 얻는다. 결국, correlation function memory의 첫 channel에는

$$G(\Delta\tau) = n_0n_1 + n_1n_2 + n_2n_3 + \dots$$

$$= \sum_{i=0}^{N-1} n_i n_{i+1} \quad (18)$$

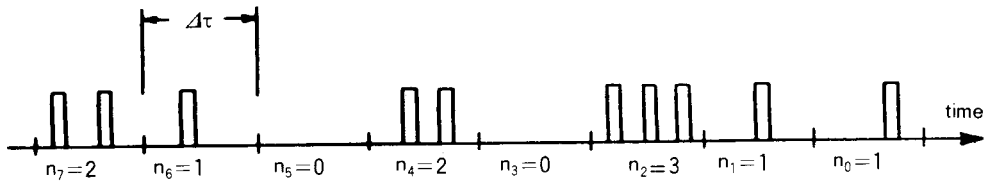


Fig. 17. The train of pulses processed by a correlator. The small marks represent the sample time clock which divides time into increments of ΔT .

두번째 channel에는

$$G(2\Delta\tau) = n_0n_2 + n_1n_3 + n_2n_4 + \dots$$

$$= \sum_{i=0}^{N-1} n_i n_{i+2} \quad (19)$$

일반적으로 k번째 channel은

$$G(k\Delta\tau) = n_0n_k + n_1n_{k+1} + n_2n_{k+2} + \dots$$

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

으로 주어진다. 따라서, 식 (16)의 correlation function의 적분을 식 (20)과 같은 근사값으로 표시할 수 있으므로 digital 방식의 correlator에서 쉽게 correlation function을 얻을 수 있다.

Dynamic light scattering에 중요한 correlator의 특성은 shift register와 shift register counter의 용량, sampling time의 범위, correlation function memory의 channel 갯수 등으로 결정된다. Shift register와 shift register counter의 용량은 sample 시간당 pulse의 갯수를 15개보다 적게 제한하거나, laser intensity를 줄여서 사용하거나 또는 prescaler를 사용할 수 있으므로, 4 bits counter, 4 bits shift register를 많이 사용하고, correlation function memory로는 32 bits 이상을 사용한다.

사용자가 선택할 수 있는 sampling time에서 sampling time을 얼마든지 길게 잡을 수 있으므로, 얼마나 빨리 sampling을 할 수 있느냐가 더 중요하다. dynamic light scattering 실험의 최소 sampling time은 약 100nsec 정도이면 충분하다고 할 수 있고,

Table 3. Specifications for Correlator Suitable for Light Scattering Applications

Minimum sample time	100 nsec
Shift register capacity (each step)	4 bits
Conditions for batch mode operation	None
Number of channels	64

이 정도의 속도를 가진 correlator는 약 2만불 정도이면 구입할 수 있다. 20nsec 정도의 빠른 correlator는 주로 single bit로 되어 있고, 유속등을 측정하는 용도로 개발되어 있기 때문에 고분자 연구용으로 적합하지 않다고 할 수 있다.

Correlator의 memory channel수는 correlation function의 특성에 따라 다를 수 있지만 최소한 64 channel 이상이면 좋다. correlation function이 single exponential 형태이거나 single exponential에 가까운 경우에는 64 channel 정도이면 충분하겠지만, 그렇지 않으면 channel수가 128개 이상이면 더 나은 correlation function을 얻을 수 있어서 analysis가 더 용이하다고 할 수 있다. 요즘 나오는 correlator는 기본적으로 64 channel을 가지고 있고 이것을 128개나 그 이상으로 channel수를 쉽게 늘릴 수 있도록 설계되어 있다. Table은 dynamic light scattering에 적합한 correlator의 규격을 보여주고 있다.

Correlation function과 시료 준비

Dynamic light scattering의 correlation function에 영향을 주는 요소 중 제일 먼저 고려해야 할 점은 원치 않은 산란광이 detector에 들어가는 경우를 생각할 수 있다. 이들을 열거해 보면, 1) Scattering cell의 흠집에 의한 산란광, 2) 먼지와 같은 이물질에

의한 산란광, 3) 온도차에 의한 산란광, 4) Scattering cell의 표면에서 일어나는 산란광, 5) Solvent에 의한 산란광 등을 생각할 수 있다.

이중 1)과 4)의 경우는 그 자체가 local oscillator로 작용하는 heterodyne방식과 같은 detection 방법으로 되므로 그 영향이 크다고 할 수 있다. 그 이유는 앞으로 잠깐 언급했지만 heterodyne방식에 의하면 decay rate가 Dq^2 으로 되므로, homodyne으로 얻는 $2Dq^2$ 과 2배의 차가 생기기 때문에 특히 주의를 해야 한다. 다시 말해서, single exponential 함수로 나와야 할 결과가 double exponential 형태로 나타날 우려가 있다. 될 수 있으면 scattering의 표면에 흠집이 없는 것을 사용하는 편이 1), 4)를 일으키게 않게 하는 방법이라 할 수 있다. 실제 실험에 있어서 원통형 sample cell을 사용하는 경우에는 cell을 돌려가면서 눈으로 보아 표면에서 산란이 가장 적게 일어나는 곳을 사용하면 주어진 cell을 사용하더라도 약간의 도움이 될 수 있다. 많은 경우 구경이 cell보다 훨씬 큰 oil bath(vat)을 이용하여 sample cell의 바깥 표면에서 일어나는 원치 않는 산란광을 최소화시킬 수 있다.

용매에 의한 산란광은 용액을 다루는 이상 피할 수 없지만, 거의 대부분의 경우, 아주 broad한 spectrum으로 작용하기 때문에 실제 correlation function에 거의 영향을 미치지 않는다. 그러나, glucose와 같은 비교적 큰 분자로 용액의 점도를 변화시킬려고 한다면 그 효과는 예측을 할 수 없으므로 주의를 가져야한다. 이런 경우, 용매의 correlation function을 조사해보면 쉽게 알 수 있다. 일반적으로 용매로 correlation function은 exponential 형태로 나오지 않고 평편한 모양으로 나온다.

시료를 준비하는데 가장 어려운 점이라고 한다면 바로 먼지와 이물질을 어떻게 제거하는냐에 달려있다고 해도 과언은 아니다. 깨끗한 시료를 준비하는데에는 대체로 다음 3가지로 방법을 사용한다.

1. 증류 (주로 용매의 경우), 2. 필터링, 3. 원심 분리

증류에 의한 방법은 주로 먼지가 없는 용매를 준

비할 때 사용하는데 Fig. 18와 같은 폐쇄식 증류탑을 사용하면 좋다. 이때, 가급적 glass joint는 사용하지 않는 편이 좋다. 얻은 용매는 깨끗한 cell을 이용하여, laser광을 통해 얼마나 먼지가 많은지 쉽게 알 수 있다.

다음은 sample cell을 먼지가 없도록 해야 한다. 더러운 sample cell은 acid용액을 이용하여 깨끗하게 할 수 있고, acid용액 처리후 다시 비누액이나 물에 하루 정도 담가둔다. 그리고는 많은 양의 물로, sample cell을 씻을 때 사용하는 vacuum jet device를 이용하여 행구고 마지막으로 먼지가 없는 깨끗한 물로 씻는다. 참고로 유기 용매에 의한 세척 방법은 권하고 싶지 않다. 왜냐하면, 보통 유기 용매는 유기 잔재물을 남기기 때문이다. 그리고 sample을 cell을 행굴 때 맨손으로 다루지 않는 편이 좋다. 많은 경우 손으로부터 오는 먼지의 양이 용매나 sample에서 오는 것보다 더 많을 수 있기 때문이다. sample cell을 행굴 때 일회용 비닐 장갑을 사용하면 편리하다.

시료를 용매에 녹여서 filtering이나 원심 분리에 의해 dust와 같은 이물질을 제거하는 방법이 시료를 만드는 마지막 단계라 할 수 있다. 원심 분리 방법 보다는 filtering에 의한 방법이 최근 훨씬 더 많이 사용되고 있다. 이 경우 filter종류와 pore size를 잘 선택해야 한다. Filter의 종류를 선정할 때, 용매가 filter 재질에 잘 젖는지, 용매가 filter 재질을 녹이지 않는지 알아보아야 한다. 예를 들면, 용매가 물인 경우 Teflon을 성분으로 한 filter는 거의 filtering하

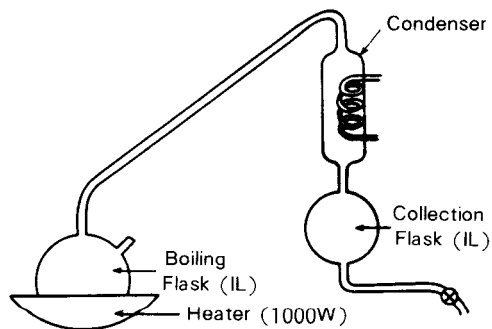


Fig. 18. Still suitable for preparing very clean water.

기가 불가능하다. Pore size 선정은 실제 입자 크기보다 적어도 3~4 배이상 커야한다. 최근 일회용 membrane filter가 개발되어 있으므로 light scattering의 용도로 사용하면 아주 편리하다. 그리고, 단백질과 같은 시료를 사용할 때, filtering에 의해서 단백질이 파괴된다든지, 크기가 변화할 수도 있으므로 이 점을 주의해야 한다. 그리고, filtering을 하기 전과 한 후의 농도가 바뀌는지도 조사하는 것이 현명하다. 개략적인 시료 준비 방법을 언급했으나 많은 경우 실험에 가장 적합한 시료 준비 방법을 찾는 것은 경험이 요구된다.

Data Analysis

앞에서 균일한 입자나 monodisperse한 고분자의 확산 계수는 correlation function에서 single exponential 형태의 결과로부터 쉽게 구할 수 있음을 언급하였다. 이 경우, $G(\tau)$ 에 대한 model function은 식 (21)을 사용하고 실험치와 fitting하여

$$G(\tau) = A + B \exp(-2\Gamma\tau) \quad (21)$$

원하는 Γ 값을 구하고 homodyne detection 방법을 사용한 경우 $\Gamma = Dq^2$ 으로 되므로 여러 각도에서 얻은 Γ 를 q^2 에 대해 plot하여 slope로부터 확산 계수 D 를 얻을 수 있다. 이 경우, 입자의 크기 또는 고분자의 크기는 Stokes-Einstein 관계를 이용하여 hydrodynamic radius를 얻을 수 있다.

각 data에 대한 fitting quality는 residual을 조사

하든지 식 (22)와 같이

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \frac{[G_{th}(\tau_i) - G_{exp}(\tau_i)]^2}{\sigma_i^2} \quad (22)$$

주어지는 χ^2 값을 최소화시키는 값으로 알 수 있다. 여기서, G_{th} 는 예측된 값, G_{exp} 는 실험치, σ 는 표준 편차 값을 나타낸다. χ^2 을 최소화시키는 computer algorithm은 잘 알려져 있다.

Table 4는 실제 실험 상 흔히 접할 수 있는 model function들을 열거하였다. 특히, polydisperse한 sample의 경우인 두번째 예는 실제 particle size distribution을 구하는 이론적인 함수 모양을 보여주고 있다.

시료가 polydisperse한 경우, data analysis는 사실 아주 복잡하게 된다. 이 경우, 완전한 분자량 분포를 얻는다는 것은 불가능하다고 할 수 있다. 그러나, 주어진 correlation 함수로부터, 분자량 분포를 예측할 수 있는 여러 방법들이 고안되어 있는데 대체로 3가지 방법으로 요약될 수 있다.

첫번째에는, 분자량과 correlation function의 관계를 아는 경우, 몇개의 변수를 사용하여 실제 얻은 correlation 함수와 가장 가깝게 계산하는 방법이다. 이 경우, 분자량과 correlation function과의 관계를 미리 알아야 하기 때문에 잘 fraction된 상당히 monodisperse한 시료가 필요하다. 여기서 얻는 물리량

Table 4. Theoretical Form of Correlation Functions Corresponding to Various Physical Processes

Physical process	Theoretical form of $G(\tau)$
1. Translational diffusion of single species	$A + B e^{-2Dq^2\tau}$
2. Translational diffusion of polydisperse sample	$A + [\int B(M) e^{-D(M)q^2\tau} dM]^2$
3. Rotational diffusion of single species	$A + \{\sum_{l \text{ even}} B_l \exp[-(Dq^2 + l(l+1)D_R)\tau]\}^2$
4. Flexing molecule	$A + \{\sum_{m,n} P_{m,n} \exp[-(Dq^2 + \frac{m}{\tau_n})\tau]\}^2$
5. Motile objects	$A + B e^{-\tau^2/2\tau_{1/2}}$
6. Directed motion : propagating waves on a surface	$A + B e^{-\Gamma\tau} \cos \omega\tau$

은 보통, 평균 분자량과 분포폭이다.

두번째의 예는 cumulant analysis 방법에 의한 것이다. Correlation function을 τ 에 대해서 전개하면 식 (23)과 같이 쓸 수 있다.

$$\frac{1}{2} \ln [G(\tau) - G(\infty)] = C_0 - K_1 \tau + \frac{1}{2} K_2 \tau^2 - \frac{1}{6} K_3 \tau^3 + \dots \quad (23)$$

여기서 K_1 , K_2 , K_3 등은 각각 평균 확산 계수, 확산 계수 분포폭, 그리고, 분포의 skewness로 알려져 있다. Cumulant와 decay rate 분포 moment간의 관계는

$$K_1 = \langle \Gamma \rangle \quad (24a)$$

$$K_2 = \langle (\Gamma - \langle \Gamma \rangle)^2 \rangle \quad (24b)$$

$$K_3 = \langle (\Gamma - \langle \Gamma \rangle)^3 \rangle \quad (24c)$$

이다. 여기서 $\langle \Gamma \rangle$ 는 평균 decay rate이고 correlation function은 여러 개의 decay rate을 갖고 있다고 가정한다. 실제 cumulant의 값이 결정되어도, 이에 대한 해석은 여전히 사용하는 model에 의존한다.

세번째 방법은 histogram analysis 방법으로 가장 최근에 개발된 방법인데 분자량의 분포를 여러개의 discrete한 분자량으로 표시하고 이것의 상대적인 양의 비를 나타내는 방법이다. correlation function은 가정된 분포도로부터 계산되고 계산치와 실험치가 가장 잘 맞는 분포도를 찾아 낸다. 이보다 개선된 Provencher에 의한 방법은 분자량에 대한 사전 지식이 없이 분자량 분포를 결정하는 방법으로 개발되어 있다.

Dynamic Light Scattering의 응용

Particle Size Distribution

Dynamic light scattering의 응용으로 가장 많이 응용되는 예가 입자 크기에 관한 실험이라 할 수 있다. 여기서 얻는 입자의 크기는 hydrodynamic radius를 의미한다. dynamic light scattering으로 얻을 수 있는 장점은 분석이 시간이 짧고, 정확성과 잦을 수

있는 입자의 크기가 광범위하고 입자의 크기에 대한 calibration이 필요없고, 단점이라면 입자의 모양에 관한 정보가 제한되어 있고, 입자 크기 분포는 intensity-average의 값을 주고 입자의 분포가 클때 분석이 어려워진다는 점이 있다.

Monodisperse한 sphere로는 아주 정확한 결과를 결과를 얻을 수 있다. 예를 들면, NBS SRM 1691 latex standard는 $269 \pm 7\text{nm}$ 로 알려져 있는데 실제 측정값은 $273 \pm 5\text{nm}$ 로 나왔다. 따라서, dynamic light scattering의 결과는 정확도와 정밀도를 가지고 있고 다른 size 측정과는 달리 calibration할 필요가 없다.

Fig. 19는 87nm(Duke scientific)와 269nm(SRM 169) latex의 혼합물로부터 얻은 histogram analysis에 의한 결과이다. 실험에 의한 peak 위치는 각각 84, 269nm를 나타내었는데, latex를 혼합하기 전에 얻은 값은 각각 85nm와 275nm로 나타났다. peak 위치는 정확하지만, 입자의 분포가 넓은 것은 correlation function에 있는 noise에 의해 일어나는 현상인데, 실험 시간을 길게 잡을수록 더 정확한 분포도를 얻을 수 있다. dynamic light scattering 원리를 이용한 particle sizer라는 실험 장치가 있지만 사용하는 software의 특성을 잘 검정하여 그 한계를 분명히 알고 사용해야 한다.

고분자 용액에 의한 Dynamic Light Scattering

Dynamic light scattering의 고분자 용액에 대한

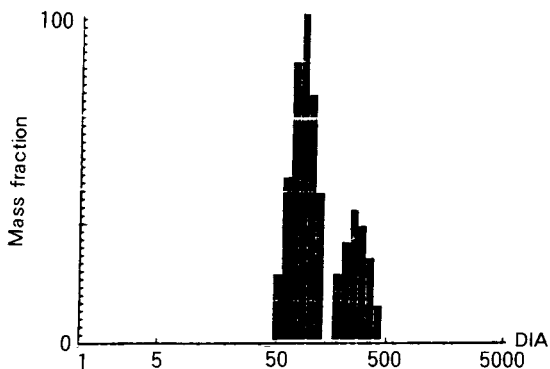


Fig. 19. Mixture of 85nm and 275nm latexes. Peaks occur at 84nm and 269nm.

연구는 1960년대 초창기 dynamic light scattering의 기술이 개발될 때 부터 시작되었지만 고분자의 dynamics에 대한 정확한 이해를 위한 기본 도구로 사용되기는 최근 10여년간에 되었다고 할 수 있다. 초창기의 연구는 주로 묽은 용액에서의 고분자 확산 계수나 확산 계수의 농도 의존도와 같은 연구가 대부분이었다. 1980년대 전후로 하여 고분자 사슬의 dynamics를 연구하는 도구로서 사용되기 시작했고 이와 더불어 고분자를 이해하는데 도움이 될 수 있는 여러가지 새로운 개념들, 즉 'scaling concept', 'renormalization concept' 등을 지지해 줄 수 있는 실험적 정보를 제공해 주었다.

Fig. 20은 폴리스티렌의 θ 용매로 알려진 cyclohexane에서의 폴리스티렌 분자량에 따른 확산 계수의 의존도를 보여주고 있다. 잘 알려진 대로 고분자의 크기는 식 (25)과 같이 주어지는데

$$R \cong M^{\nu} \quad (25)$$

확산계수는 크기에 반비례하므로 Fig. 20같은 결과를 쉽게 예측할 수 있다. 여기서는 ν 는 Flory exponent로 알려져 있는데, θ 용매에서는 1/2, good solvent에서는 3/5로 알려져 있다. 그러나, 실험 결과

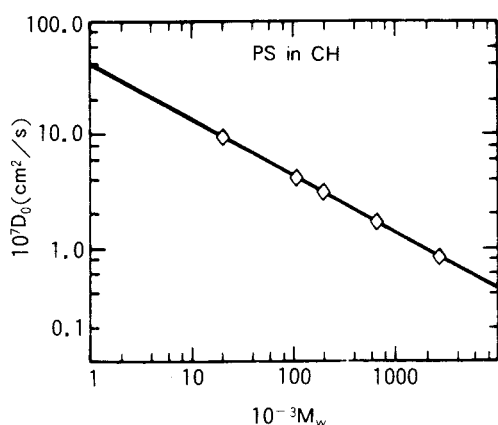


Fig. 20. Molecular weight dependence of the diffusion constant in dilute theta solution.⁽¹⁴⁾ D_0 is obtained from the relaxation rate of $S(q,t)$ at $qR \ll 1$ and infinite dilution. The line is of slope $-1/2$ as expected for an ideal chain. $T=35^\circ\text{C}$, PS in cyclohexane.

에 의하면 표 (5)에서 보는 바와 같이 일반적으로 good solvent로 알려진 여러 solvent에서도 3/5에 못친다는 것을 알 수 있다.

Fig. 21은 polystyrene 900k의 diffusion coefficient가 농도에 따른 변화를 보여주고 있다. Filled circle은 dynamic light scattering에 의한 구한 mutual 또는 cooperative diffusion coefficient을 나타내고 open circle은 forced Rayleigh scattering 방법에 의해 얻은 self-diffusion coefficient을 보여주고 있다. 여기서 지적하고 싶은 사실은 dynamic light scattering에 의해 얻은 mutual 또는 cooperative diffusion은 농도가 커질수록 더 빨라진다는 사실인데, 이것은 dynamic light scattering에 의해 관찰되는

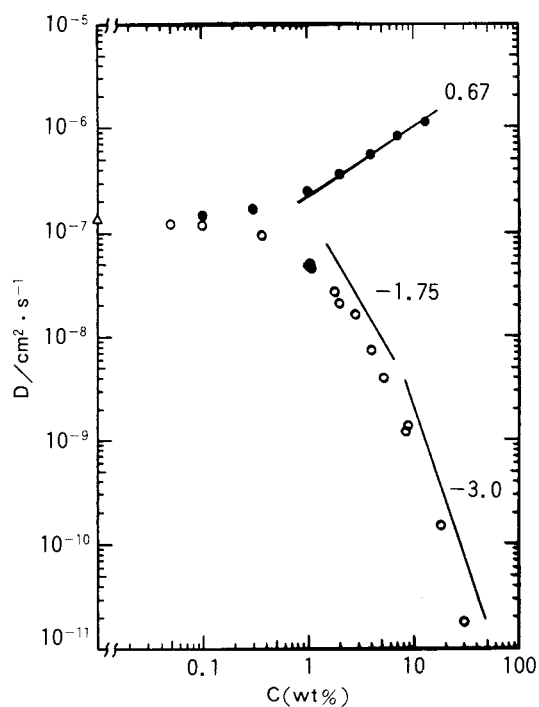


Fig. 21. Mutual diffusion and self-diffusion coefficient as function of the concentration of 900k polystyrene in toluene at 20°C . Filled circles denote the mutual diffusion coefficient of the polystyrene by dynamic light scattering and the open circles the self-diffusion coefficients of the labeled polystyrene by forced Rayleigh scattering.

현상은 농도가 커감에 따라 고분자의 전체 운동을 보는 것이 아니라 local chain dynamics을 보기 때문이다.

Fig. 22은 semi-dilute 농도에서의 dynamic light scattering에 의해 얻은 분자량 의존도를 보여주고 있다. 흥미있는 사실은 고분자의 사슬끼리 서로 overlap되는 농도 이상에서는 분자량 의존도가 사라진다는 사실인데 이것은 농도가 올라감에 따라 분자의 local chain dynamics만 관찰되기 때문에 분자, 분자간의 구분은 사라지고 다만 농도에 의해서만 결정되는 Fig. 23와 같은 blob에 의한 local dynamic의 효과만 관찰되기 때문이다. 이러한 실험은 de Gennes의 scaling concept을 보조해 주는 중요한 실험적 사실들이다.

Electrophoretic Light Scattering

Electrophoretic light scattering은 용액에서 전해질이나 protein과 같은 전하(charge)를 가지고 있는 입자들의 전기영동 계수(electrophoretic mobility)를 측정하기 위한 방법이다. 이 방법은 보통 많이 사용하는 gel-electrophoresis에 요구되는 시간보다

훨씬 짧은 시간에 전기영동 계수를 측정할 수 있다. 전해질이 있는 용액에 전장 E을 가하면, 여기에 있는 이온들은 일정한 속도를 가지고 이동하게 되는데, 이때의 속도 v 는 식 (26)와 같이 주어진다.

$$v = \mu E \quad (26)$$

여기서 μ 는 구하고자 하는 '전기영동 계수'이다. 움직이는 입자들로 부터 산란되는 빛은 Doppler shift가 일어나게 되고 따라서 산란광의 주파수는 본래의 광에 비해 v_D 만큼 차가 나게 된다. 이때 v_D 는 산란

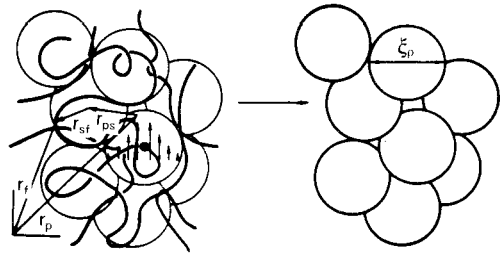


Fig. 23. Schematic picture of screening in semidilute solution. The flow-induced coupling is shorter ranged since distant monomers feel the random fields induced by the uncorrelated motion of monomers on other chains. The blob picture on the right shows the size of the effective Rouse blob in semidilute solution. Hydrodynamic coupling exists within the blob, but the motion of different blobs is uncorrelated even though they may share a common chain.

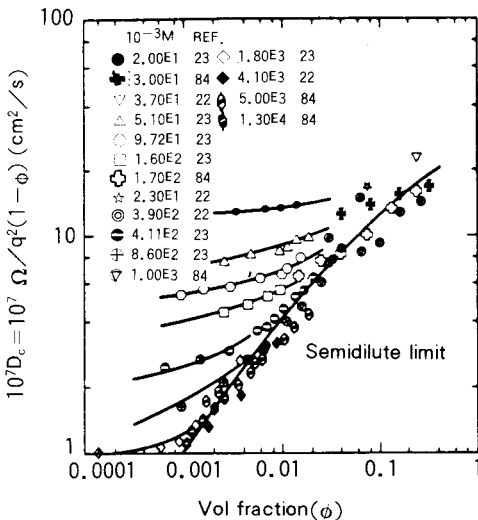


Fig. 22. Concentration dependence of the relaxation rate for PS in THF. All the data have been reduced to 25°C. Substantial scatter between different groups is found, particularly at high concentration.

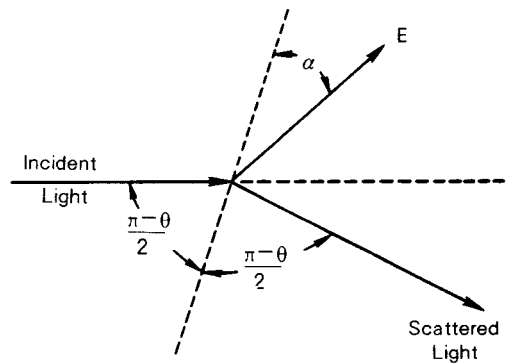


Fig. 24. Geometry for an electrophoretic light scattering experiment.

Table 5. Parameters for Polymer Systems

System	T (°C)	Θ (°K)	τ	$10^2\eta$	v_h	L (Å)	N_τ	χ_{ps}	χ	χ_s
PS in										
CH	35	307	0	0.762	0.491	8.19	—	0.5	0.5	0.2
EA	25	229	0.232	0.426	0.515	8.66	2620	0.480	0.49	0.47
MEK	25	0	1	0.38	0.525	8.78	656	0.458	0.494	0.50
BZ	20	(100)	(0.66)	0.649	0.537	9.73	482	0.451	0.44	0.41
THF	25	—	—	0.46	0.559	10.13	80.0	0.379	—	—
TOL	20	(160)	(0.46)	0.589	0.567	8.03	49.8	0.347	0.36	0.39
EBZ	25	—	—	—	—	—	—	—	0.40	0.42
PAMS in										
TOL	25	—	—	0.552	0.534	7.92	193	0.411	0.36	—
BZ	30	—	—	0.561	0.536	7.87	163	0.403	—	—
PDMS in										
TOL	20	—	—	—	—	—	—	—	0.43	—

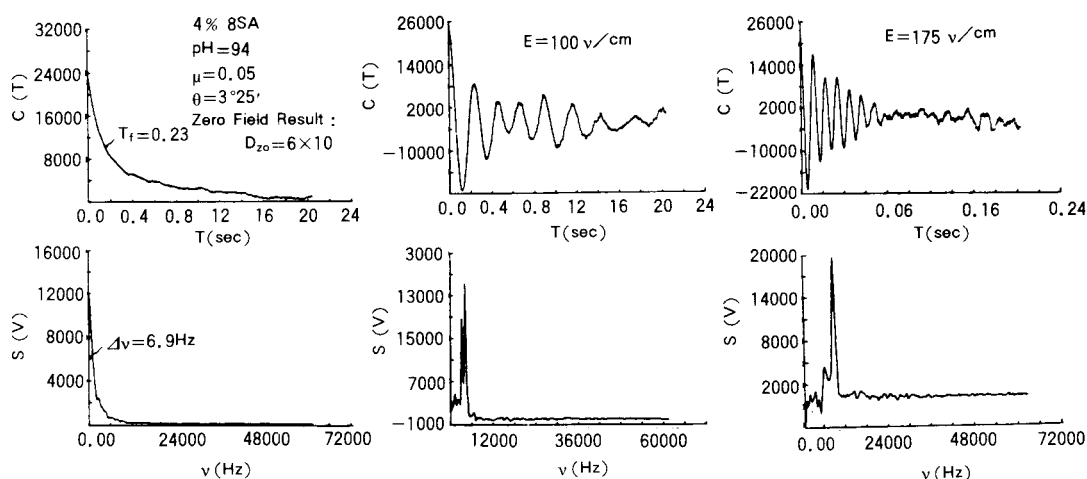


Fig. 25. Representative data for an experiment on a BSA solution at $E=0, 100$, and 175 V/cm under conditions indicated above.

장치의 구조에 따라 달라지는데, Fig. 24와 같은 구조에서는 식 (27)와 같이 주어진다.

$$v_D = \frac{2\mu E}{\lambda} \sin(\theta/2) \cos \alpha \quad (27)$$

산란광은 본래의 입사광의 일부를 이용한 heterodyne 방식을 이용하여 doppler frequency를 찾아내는 데, 이때 얻은 신호는 역시 spectrum analyzer나 co-

relation에 의해 분석되어진다. Correlation function은 식 (28)과 같이 주어진다.

$$G(\tau) = A + B \exp(-Dq^2\tau) \cos(2\pi v_D \tau) \quad (28)$$

따라서, correlation function은 diffusion에 의한 효과와 일정한 방향으로 움직이기 때문에 나타나는 cosine 형태의 곱으로 나타난다.

Fig. 25은 Bovine Serum Albumin을 이용한 cor-

relation function과 spectrum analyzer에 의한 frequency domain에서 spectrum을 나타내고 있다. 여기서 알 수 있듯이, 전기장 E의 세기가 클수록 doppler shift가 커짐을 쉽게 알 수 있다. 이 실험의 가장 어려운 점은 scattering cell 내에 두 electrode을 장치해야 하고 또 수용액에서 하기 때문에, electrode 표면에 bubble이 만들어 지지 않도록 해야 하기 때문에 실제로 electric field을 걸 수 있는 시간은 약 0.1 초 정도이다. 이러한 단점 때문에 상품화된 제품은 별로 없고 필요에 따라서 제작해서 사용한다.

다른 응용

Dynamic light scattering을 이용한 실험의 예는 다양해서 여기서 모두 언급하기는 거의 불가능하다. 그 중 앞에서 언급한 것의 관심있는 여러 분야를 열거한다.

1. Dynamic depolarized light scattering for rotational diffusion
2. Particle Interaction
3. Micellar system
4. Critical phenomena
5. Polymer gel
6. Biological applications
7. Tracer diffusion by isorefractive index matching
8. Surface dynamic light scattering

9. Dynamic light scattering in bulk polymer
10. 유속측정
11. etc.

참 고 문 헌

1. Chu, B. "Laser Light Scattering", Academic Press, New York, 1974.
2. Berne, B. J., Pecora, R. "Dynamic Light Scattering with Applications to Chemistry, Biology, and Physics", Wiley-Interscience, New York, 1976.
3. Pecora, R. ; Ed. "Dynamic Light Scattering : Applications of Photon Correlation Spectroscopy", Plenum, New York, 1985.
4. Dahneke, B. E. ; Ed. "Measurement of Suspended Particles by Quasi-Elastic Light Scattering", Wiley-Interscience, New York, 1983.
5. Weiner, B. B., Thomas, J. C. "Introduction to Particle Sizing Using Photon Correlation Spectroscopy", Brookhaven Instruments, New York, 1984.
6. Provencher, S. W. *Macromol. Chem.* **180**, 201 (1979) ; *Comput. Phys. Commun.* **27**, 213, 229 (1982).
7. Ware, B. R. *Adv. Colloid. Interface Sci.* **4**, 1 (1974) ; *Anal. Biochem.* **74**, 175 (1976).