

# X-선 소각 산란을 이용한 고분자의 구조 분석(I)

송 현 훈 · 박 종 희

## 1. X-선 산란 함수와 밀도 함수와의 관계<sup>1-7</sup>

X-선에 의한 산란은 시료 내에 존재하는 전자에 기인하며, 전자 밀도의 분포에 따라 X-선 산란 함수의 세기 또는 함수의 모양이 달라진다. 이를 수식으로 나타내면

$$f(\vec{s}) = \int_{V_r} \rho(\vec{r}) e^{2\pi i \vec{r} \cdot \vec{s}} d\vec{r} \quad (1)$$

$$I(\vec{s}) = f(\vec{s}) \cdot f^*(\vec{s}) \quad (2)$$

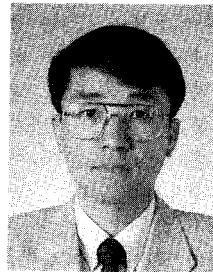
로 표시할 수 있으며, 여기서  $f(\vec{s})$ 는 산란된 X-선의 진폭,  $V_r$ 은 산란체의 총 부피를 말하며 식 (1)과 (2)는 산란 함수  $I(\vec{s})$ 가 전자 밀도 함수  $\rho(\vec{r})$ 를 푸리에 전이(Fourier transform)함으로써 얻어진  $f(\vec{s})$ 를 제곱함으로써 얻어지는 것을 보여준다.  $\vec{s}$ 는 산란 벡터로서 우리가 흔히 사용하는 산란각  $2\theta$ 와  $|\vec{s}| = \frac{2\sin\theta}{\lambda}$ 의 관계를 갖는다.

여기서 우리가 궁극적으로 얻고자 하는 결과는 X-선 산란 실험을 통하여 얻은 산란 함수  $I(\vec{s})$ 로부터 시료 내의 전자 밀도 함수  $\rho(\vec{r})$ , 즉 분자 또는 이들 집합체의 분포 상태이다. 소각 산란의 경우에 있어서는 산란각  $\vec{s}$ 가 작은 범위에서의 산란 값을 다루게 되며, 이는 역의 관계(reciprocal relation)에 의하여 위치 벡터  $\vec{r}$ 이 큰 경우에 해당하며, 따라서 시료 내에 존재하는 큰 스케일에서의 전자 밀도 분포에 대한 정보를 얻게 된다. 그렇지만 X-선 산란 함수  $I(\vec{s})$ 로부터  $\rho(\vec{r})$ 를 직접 얻는 것은 불가능하다. 이는 시료 내의 여러 산란체로부터 산란된 X-선이 각기 다른 경로를 갖게 됨으로써 각각의 상(phase)

이 다르게 되며 이들이 서로 간섭을 하게 되어 최종 산란 함수를 얻게 되는데, 이때 각각의 산란 X-선이 갖고 있는 상에 대한 정보를 잃기 때문이다.

그림 1에 전자 밀도 함수  $\rho(\vec{r})$ 와 산란 함수  $I(\vec{s})$ 의 관계를 도식화했다. 그림 1에서  $T$ 는 푸리에 전이(Fourier transform)를 나타내며  $Q(\vec{r})$ 은 패터슨(Patterson) 함수이다. 패터슨 함수는

$$Q(\vec{r}) = \rho(\vec{r}) * \rho(-\vec{r}) \quad (3)$$



송현훈

- 1978 서울대학교 섬유공학과(B.S)
- 1980 서울대학교 섬유공학과(M.S)
- 1986 미국 Univ. of Cincinnati (공학박사)
- 1987~ 미국 MIT(Post-Doc)
- 1989
- 1989~ 미국 Univ of Dayton
- 1993 Research Inst./미공군연구소, 연구원
- 1993~ 전남대학교 고분자학과 현재 부교수



박종희

- 1995 전남대학교 고분자학과(B.S)
- 1996~ 전남대학교 고분자학과 대학원 현재

### Small Angle X-ray Scattering by Polymer Structures(I)

한남대학교 고분자학과(Hyun Hoon Song and Jong-Hee Park, Department of Macromolecular Science Hannam University, Taejon 300-791, Korea)

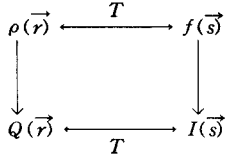


그림 1.  $I(\vec{s}), \rho(\vec{r}), Q(\vec{r})$ 의 상호 관계.

로 정의되며, 전자 밀도 분포 함수의 자기 상관 함수 (autocorrelation function)임을 알 수 있다(\*는 convolution). 그림에서 화살표의 방향을 보면 X-선 산란 함수  $I(\vec{s})$ 는  $f(\vec{s})$  또는  $Q(\vec{r})$  함수를 프리에 전이함으로써 얻을 수 있지만, 앞에서 설명하였듯이  $f(\vec{s})$ 를 산란 함수로부터 구하는 것은 불가능하다. 따라서  $f(\vec{s})$  또는  $\rho(\vec{r})$ 를 구하기 위하여 적절한 모델을 세워 이로부터 산란 함수를 계산하고 측정된 결과와 비교하여 가장 잘 일치하는 구조를 얻게 된다. 반면에 패터슨 함수  $Q(\vec{r})$ 은 역 프리에 전이를 함으로써 산란 함수로부터 직접 얻을 수 있음을 알 수 있다. 이러한  $Q(\vec{r})$  함수는 반복 구조를 함유하지 않는 비결정 구조 또는 복잡한 고분자 블렌드의 구조 등을 분석하는데 매우 유용하게 이용이 되고 있다.

앞에서 언급한 바와 같이 시료 내에서 보고자 하는 구조 단위가 클 경우, 즉  $|\vec{r}|$  값이 크게 되면 산란각  $|\vec{s}|$ 는 작은 값을 갖게 되며, 따라서 수 nm에서 수백 nm에 이르는 구조적 정보는 매우 작은 산란각에서 얻게 된다 ( $|\vec{s}| = 0.001 \sim 0.1 \text{ nm}^{-1}$ ). 위의 식 (1) 또는 (2)는 광각, 소각 X-선 산란 모두에 적용이 가능하며, 보고자 하는 구조의 크기에 따라 산란각의 범위를 정하게 된다. 단지 산란각의 범위에 따라 그에 적절한 X-선 산란 장비가 필요하며 특히 소각 산란의 경우 높은 해상도가 요구되기 때문에 특별한 X-선 산란 장치가 필요하게 된다. 소각 X-선 산란 장비에 대한 설명은 뒤에서 다루기로 한다.

고분자 구조와 관련하여 X-선 소각 산란을 통하여 얻을 수 있는 정보는 용액 내에 분산된 입자의 크기(radius of gyration), 비결정 고분자의 밀도 변동(density fluctuation), 이성분계 또는 다성분계 시료의 형태학적인 인자, 즉 도메인 크기, 분포, 표면적 또는 계면의 두께 등의 정보를 얻을 수 있다.

## 2. 두개의 상을 함유하는 구조

두개의 상을 갖는 경우는 결정과 비결정 영역으로 이루어진 라멜라 구조, 상 분리가 일어난 고분자의 혼합체, 용액 내의 고분자 콜로이드 등이라 하겠다. 그림 2에 보여주는 일반적인 경우를 고려하여 보기로 하자.

그림 2-A에서 빗금친 상의 전자 밀도를  $\rho$ , 다른 상의 밀도를  $\rho_0$ 라 할 경우 a-b 직선 방향으로의 전자 밀도 분

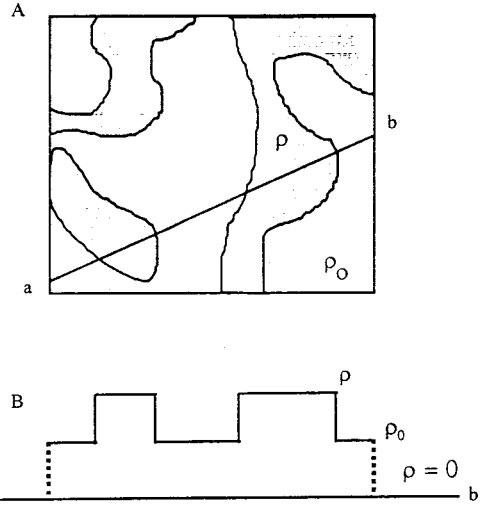


그림 2. 두개의 상으로 이루어진 구조의 모형(A)과, a-b 직선 방향으로 구한 전자 밀도 분포(B).

포는 그림 2-B와 같이 나타낼 수 있으며, 이 경우 상과 상간의 계면(interface)에서 밀도가 매우 급하게 변하는, 즉 계면의 두께가 없는 경우를 가정하고 있다. 계면에 밀도구배가 존재하는 경우는 뒤에서 다루기로 한다.

앞에서 언급한 바 있는 X-선에 의한 산란 강도  $I(\vec{s})$ 를 패터슨 함수로 나타내면

$$I(\vec{s}) = T \left[ Q(\vec{r}) \right] \quad (4)$$

또는

$$I(\vec{s}) = T \left[ \rho(\vec{r}) * \rho(-\vec{r}) \right] \quad (4a)$$

로 나타낼 수 있다. 한편 전자 밀도  $\rho(\vec{r})$ 를 대신하여  $\eta(\vec{r}) (= \rho(\vec{r}) - \rho_0)$ 를 이용하면 패터슨 함수는

$$Q(\vec{r}) = \int_0^\infty (\eta(\vec{a}) + \rho_0)(\eta(\vec{r} + \vec{a}) + \rho_0) d\vec{a} \quad (5)$$

로 나타낼 수 있고 이를 정리하면

$$= \int_0^\infty \eta(\vec{a})\eta(\vec{r} + \vec{a}) d\vec{a} + C \quad (5a)$$

가 된다. 따라서 산란 함수는

$$I(\vec{s}) = T \left\{ \eta(\vec{r}) * \eta(-\vec{r}) \right\} + T \{ C \} \quad (6)$$

로 표시된다.

여기서  $C$ 는 상수로써  $T\{C\}$ 는 델타함수(delta function)가 되기 때문에 산란각  $|\vec{s}|=0$ 에서 나타난다. 따라서 실험상 측정이 불가능하며 실험에 의하여 측정된 산란 함수  $I_{obs}(\vec{s})$ 는  $T\{C\}$ 를 무시한

$$I_{obs}(\vec{s}) = T\{\eta(\vec{r}) * \eta(-\vec{r})\} \quad (7)$$

로 주어진다. 주목할 점은 실험 결과로부터 여러 가지 구조적 인자들을 결정할 경우  $I(\vec{s})$  보다는  $I_{obs}(\vec{s})$ 를 이용하게 되는 것이다. 이러한 결과는 두 상의 밀도의 차이는 측정되는 산란 함수에 영향을 주지만, 밀도의 절대값은 산란 함수에 영향을 주지 못함을 설명하고 있다. 이를 Babinet's reciprocity 이론이라 하며 그림 3에서 설명하고 있다. 이 후로는  $\eta(\vec{r}) (= \rho(\vec{r}) - \rho_0)$ , 식 (7), 패턴 함수

$$Q(\vec{r}) = \int_0^\infty \eta(\vec{a})\eta(\vec{a} + \vec{r})d\vec{a} \quad (8)$$

을 이용하게 된다.

### 3. 상관 함수(Correlation Function)<sup>2,7,8</sup>

앞에서 설명한 것처럼 측정된 X-선 산란 함수  $I_{obs}(\vec{s})$ 로부터 패턴 함수 또는 상관 함수를 직접 구함으로써 구조와 관련된 여러가지 정보들을 얻게 된다. 상관  $\gamma(\vec{r})$  함수는

$$\gamma(\vec{r}) = \frac{\eta(\vec{r})\eta(-\vec{r})}{\int_0^\infty [\eta(\vec{r})]^2 d\vec{r}} \quad (9)$$

또는

$$\frac{\int_0^\infty \eta(\vec{a})\eta(\vec{a} + \vec{r})d\vec{a}}{\int_0^\infty \eta(\vec{a})\eta(\vec{a})d\vec{a}} \quad (9a)$$

로 정의되며, 식 (9a)의 분모 항은 적분하면  $\langle \eta^2 \rangle V$ 가 되며  $\langle \eta^2 \rangle$ 은 시료의 평균값,  $V$ 는 시료의 산란 총 부피를 나타낸다.

위의 식 (9) 또는 (9a)를 이용하면 상관 함수는  $I_{obs}(\vec{s})$ 로부터 다음과 같이 구할 수가 있다.

$$\gamma(\vec{r}) = T^{-1}\{I_{obs}(\vec{s})\} \cdot \frac{1}{\langle \eta^2 \rangle V} \quad (10)$$

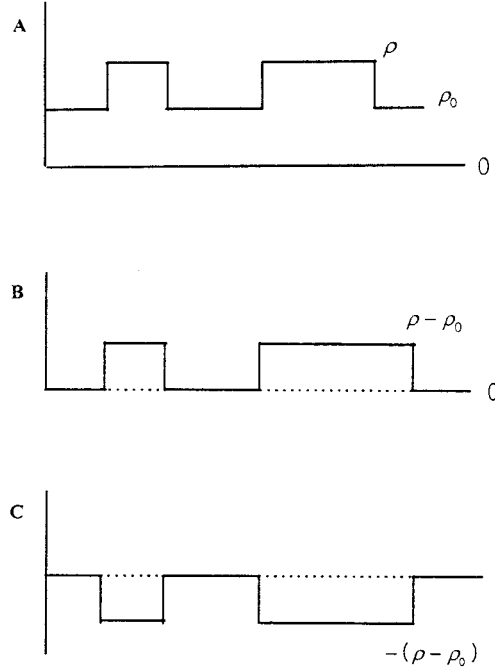


그림 3. Babinet reciprocity 이론.<sup>1</sup> 위의 3가지 경우 모두 같은 산란 함수(측정값)를 갖는다.

한편 산란 함수를 산란각 전체에 대하여 적분할 경우

$$\int_0^\infty I_{obs}(\vec{s})d\vec{s} = \int_0^\infty I_{obs}(\vec{s})e^{2\pi i\vec{s}\vec{r}}d\vec{s}, r=0 \quad (11)$$

로 표현이 가능하며, 식 (11)은

$$T^{-1}[I_{obs}(\vec{s})], r=0 \quad (12)$$

로 나타낼 수 있다. 따라서 식 (10)을 이용하면 식 (12)는 다음과 같게 된다.

$$\langle \eta^2 \rangle V \cdot \gamma(0) = \langle \eta^2 \rangle V \quad (13)$$

즉, 측정된 산란 함수를 모든 산란각에 대하여 적분한 값은 시료 내의 평균 밀도차와 산란 부피에 비례하며 여기서 산란 함수의 적분 값을 invariant라 한다.

만일 시료가 등방(isotropic)성의 구조를 갖는다면 ( $|\vec{s}|=s, |\vec{r}|=r$ ) 상관 함수(식 (10))는

$$\gamma(r) = \frac{\int s^2 I(s) \frac{\sin^2 \pi r s}{2\pi r s} ds}{\int s^2 I(s) ds} \quad (14)$$

가 되며, 식 (14)로부터 등방 구조에 대한 상관 함수를

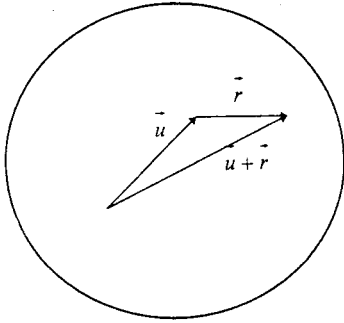


그림 4. 구형의 입자와 위치 벡터  $\vec{u}, \vec{u} + \vec{r}$ .

구할 수 있다. 한편 거리 분포 함수  $P(r)$ 은  $r^2\gamma(r)$ 로 주어진다.

상관함수  $\gamma(\vec{r})$ 에 대한 이해를 돕기 위하여 그림 4를 보기로 하자. 밀도가  $\rho$ 인 구형의 입자가 밀도가 0인 진공 중에 놓여있다고 가정하고, 입자 내에 존재하는 한 점  $\vec{u}$ 를 기준으로 하여 이로부터  $\vec{r}$ 만큼 떨어진 다른 점  $\vec{u} + \vec{r}$ 를 고려할 때 만일 이 점이 입자 내에 존재한다면 상관 함수  $\gamma(\vec{r})=1$ 이 되며  $\vec{u} + \vec{r}$ 가 입자 밖에 존재하면,  $\gamma(\vec{r})=0$ 이 된다. 따라서  $\gamma(\vec{r})$  값은 입자의 모양, 크기에 따라 다르며, 입자 내의 한점  $\vec{u}$ 로부터  $\vec{r}$ 만큼 떨어진 다른 한 점이 입자 내에 존재하는 확률을 나타낸다. 반경이  $R$ 인 구(sphere)에 대하여 상관 함수를 구하면,

$$\gamma(r) = 1 - \frac{3}{4} \frac{r}{R} + \frac{1}{16} \left(\frac{r}{R}\right)^3 \quad (15)$$

으로 주어지며,  $r > 2R$ 이면  $\gamma(r)=0$ 이 된다. 반경이  $R$ 인 구의 상관 함수  $\gamma(r)$ 의 값을 그림 5에 표시하였다. 상관 함수의 이용에 관한 것은 뒤에서 더 언급할 예정이다.

#### 4. 회석된 용액 내의 입자로 부터의 소각 산란<sup>3,7</sup>

먼저 그림 4에 나타낸 한 개의 입자가 이번에는 용액 중에 있는 경우를 생각해 보기로 하자. 이때 입자와 용매의 밀도를 각각  $\rho, \rho_0$ 라 하면, 시료 내의 밀도 함수  $\eta(\vec{r})$  ( $=\rho(\vec{r}) - \rho_0$ )는

$$(\rho - \rho_0) \sigma(\vec{r}) \quad (16)$$

로 나타낼 수 있으며, 여기서  $\sigma(\vec{r})$ 는 형태 인자(form factor)로서  $\vec{r}$ 이 입자 내에 위치할 경우 1, 입자 밖의 점은 0 값을 갖는 함수이다.

따라서 식 (14)를 이용하면 산란 함수는

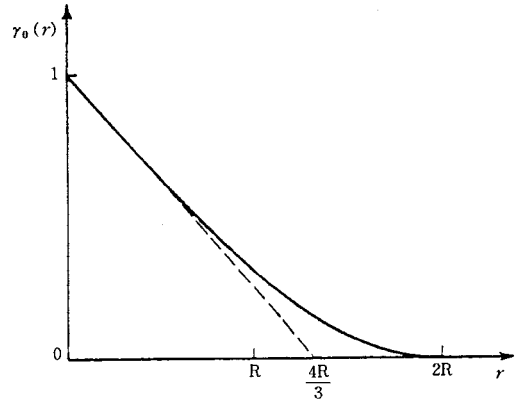


그림 5. 반경이  $R$ 인 구의 상관 함수.

$$I_{obs}(\vec{s}) = T \{ \eta(\vec{r}) * \eta(-\vec{r}) \} = (\rho - \rho_0)^2 \left| \sum(\vec{s})^2 \right| \quad (17)$$

로 주어지며,  $\sum(\vec{s})$ 는 형태 인자  $\sigma(\vec{r})$ 를 푸리에 전이함으로써 얻어진 함수이다.

식 (17)로부터 반경이  $R$ 인 구형의 입자에 대한 산란 함수를 구하면

$$I_{obs}(s) = (\rho - \rho_0)^2 \frac{4}{3} \pi R^3 \left[ 3 \frac{\sin 2\pi s - 2\pi r s \cos 2\pi R s}{(2\pi R s)^2} \right] \quad (18)$$

가 되며 산란 함수를 그림 6에 나타내었다.

만일  $N$ 개의 동일한 입자가 존재하는 회석된 용액 상태라 가정하면 산란 함수는 식 (18)을  $N$ 배 한 값을 갖는다. 용액 내의 입자의 크기 또는 모양을 얻기 위하여 X-선 소각 산란 함수  $I_{obs}(s)$ 로부터  $\sigma(\vec{r})$ 을 유도해야 하지만 앞에서 언급한 것처럼 이는 불가능하다. 따라서 입자의 모양과 크기를 가정 한 후 산란 함수를 계산하여 측정된 산란 함수와 비교함으로써 가장 근접하는 수치를 얻는 방법이 있다. 그러나 이러한 방법은 실제로 입자의 모양이 불규칙할 뿐만 아니라 크기의 분포도 고려해야 하기 때문에 실제로의 이용은 거의 불가능하다.

#### 4.1 Guinier 함수(산란각 $s$ 가 매우 작은 경우의 산란 함수)<sup>3,9,10</sup>

Guinier는  $N$ 개의 동일한 입자가 회석 용액에 등방 상태로 존재할 때 산란각  $s$ 가 매우 작은 범위에서 산란 함수는 다음의 식 (19)와 같은 근사값으로 나타낼 수 있음을 보였으며 이는 묶은 용액 내에 있는 입자의 평균 radius gyration( $R_g$ ) 값을 입자의 모양에 관계없이 쉽게 구할 수 있는 방법으로 이용되고 있다.

$$I_{obs}(s) = N \langle \eta^2 \rangle V^2 e^{-\frac{4}{3} \pi^2 R_g^2 s^2} \quad (19)$$

식 (19) 양변에 로그(log)를 취하면

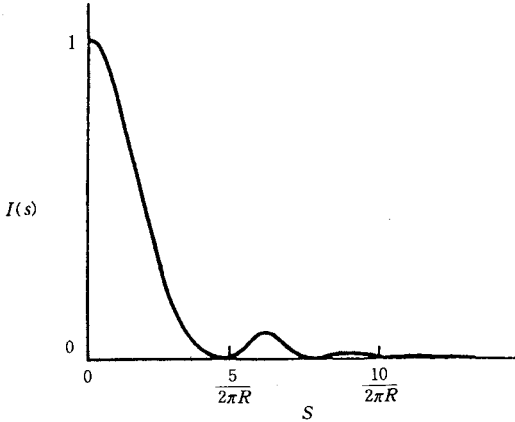


그림 6. 반경이 R인 구에 대한 산란 함수.

$$\ln I_{obs}(s) = \ln NV^2 \langle \eta^2 \rangle - \frac{4}{3} \pi^2 R_g^2 s^2 \quad (19a)$$

로 나타낼 수 있으며 따라서  $\ln I_{obs}(s)$ 를  $s^2$ 에 대하여 그래프를 그리게 되면 산란 함수는 직선이 되며 그 기울기로부터 radius gyration 값인  $R_g$ 과, 또한 절편으로부터  $I(0) = NV^2 \langle \eta^2 \rangle^2$  값을 얻을 수 있다. 그림 7에 실제 응용한 예를 들었다.

위의 식은 입자의 모양에 관계 없이  $R_g$  값과  $I(0)$  값을 구할 수 있는 매우 유용한 식이다. 그러나 입자가 구형이 아닐 경우 산란각  $s$ 가 큰 범위에서는 Guinier 식이 만족하지 못하기 때문에 Guinier 식의 적용은 산란각  $s$ 가 아주 작은 범위에서만 가능하다. 또한 입자의 농도가 매우 묽어 입자간의 간섭이 존재하지 않고 각각 독립적으로 산란 강도를 주는 경우에 응용이 가능하므로 이에 유의하여 적용을 하여야 할 것이다. 이때 Guinier 함수의 적용 가능한 산란각의 범위는 시료마다 다르기 때문에 위의 식 (19a)의 그래프에서 직선을 벗어나는 각이 적용 한계각이라 하겠다.

#### 4.2 Porod 함수<sup>3,12</sup> (산란각 $s$ 가 큰 범위에서의 산란 함수)

Guinier 함수 (식(19))는 산란함수의 근사치로서 산란각이 매우 작은 경우  $s \sim 0$  근처에서의 근사값인 반면 Porod 함수는 소각 산란이 거의 없어지는, 즉 산란각  $s$ 의 범위가 매우 큰 경우에 해당하는 근사값으로서 이로부터 또 다른 구조에 관계되는 인자를 얻을 수 있다. 먼저 구형의 입자로부터 얻은 산란 함수를 고려하면 식 (18)은 다음의 식

$$I_{obs}(s) = \frac{\rho - \rho_0}{8\pi^3} \left[ \frac{4\pi R^2}{s^4} + \frac{1}{\pi s^6} + \frac{4R}{s^5} \sin 4\pi R s \right] + \left( \frac{4\pi a^2}{s^4} - \frac{1}{\pi s^6} \right) \cos 4\pi R s \quad (20)$$

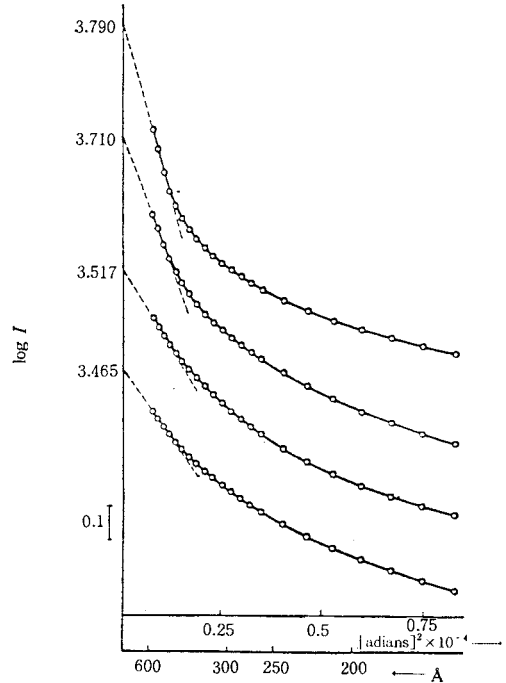


그림 7. Guinier plot of cellulose nitrate in acetone solution of 0.5%.<sup>11</sup>

로 전개가 가능하며 위의 식 (20)은 산란각  $s$  값이 클 경우

$$I_{obs}(s) = \frac{\rho - \rho_0}{8\pi^3} \frac{A}{s^4} \quad (21)$$

로 축소된 식으로 표시될 수 있다(A는 입자의 표면적). 위의 Porod식 (식 (21))은 입자의 모양에 관계없이 만족하며 또한 입자가 서로 인접한 경우 (즉 용액의 농도가 클 경우)에도 만족하게 되는데 이는 산란각  $s$ 의 값이 큰 영역에서는 산란 함수가 간섭에 의한 영향을 거의 받지 않기 때문이다. 한편 Porod 함수 (식 (21))로부터  $s^4 I_{obs}(s)$ 와 산란각  $s$ 의 그래프를 이용하면 입자의 표면적  $A$ 를 구할 수 있다.

### 5. 2개의 상이 서로 밀집된 경우

앞에서 다룬 하나의 상이 매우 희박한 상태에서는 개개의 입자로부터 발생된 산란 강도는 서로 간섭을 일으키지 않지만 농도가 증가할수록 간섭 현상을 일으켜 전체 산란 값은 단순히 개개의 산란 성분을 합하는 것이 아니라 새로운 간섭항이 포함된다. 앞에서 보여준 그림 2-A의 경우를 예를 들어 보겠다. 먼저 그림 2-A의 경우처럼 상과 상 사이에 경계면(interface)이 없이 밀도가 급격하게

변하는 경우를 생각하고 나중에 경계면의 밀도 분포가 있는 경우를 고려하기로 한다.

**그림 2-A**에서 입자상, 분산상의 밀도를 각각  $\rho_1, \rho_2$ , 부피 분율을  $\phi_1, \phi_2$ 라 하면 시료의 평균 밀도는  $\rho_0 = \rho_1\phi_1 + \rho_2\phi_2$ 가 되며  $\eta(r)$  ( $\eta(r) = \rho(r) - \rho_0$ )의 시료 전체에 대한 평균값( $\langle \eta^2 \rangle$ )은

$$\langle \eta^2 \rangle = \Delta\rho^2\phi_1\phi_2, \quad \Delta\rho = \rho_1 - \rho_2 \quad (20)$$

으로 주어진다. 따라서 산란 함수는 식 (10)으로부터

$$I_{obs}(\vec{s}) = \langle \eta^2 \rangle VT\{\gamma(\vec{r})\} = \Delta\rho^2\phi_2\phi_1 V \cdot T\{\gamma(\vec{r})\} \quad (21)$$

가 되며, 등방성 시료인 경우  $\vec{s}, \vec{r}$ 을 각각  $s (= |\vec{s}|), r (= |\vec{r}|)$ 로 표시하면

$$I_{obs}(s) = \frac{2\pi(\Delta\rho)^2\phi_1\phi_2 V \cdot T\{\gamma(r)\}}{\textcircled{1} \quad \textcircled{2}} \quad (22)$$

가 된다. 식 (22)에서 항 ①은 시료의 평균 전자 밀도 차이를 항 ②는 입자 또는 입자의 분포를 나타낸다. 즉 산란 함수  $I_{obs}(\vec{s})$ 는 평균 밀도 차이에 의하여 산란 함수의 평균 세기가 결정되며 산란 함수의 모양은 입자 분포에 의하여 결정됨을 알 수 있다.

위의 산란 함수로부터 다음의 중요한 구조적 인자들을 결정할 수 있다.

### 5.1 인베리언트 (Invariant)<sup>3</sup>

이미 앞에서 산란 함수를 산란각 전체에 대하여 적분한 값은  $\langle \eta^2 \rangle V$ 와 같게 되며 이를 invariant라 정의한 바 있다. 본 경우에 대한 적분 값을 구해보면, 즉  $\int I_{obs}(\vec{s}) d\vec{s} = \int I_{obs}(\vec{s}) e^{i2\pi\vec{s}\vec{r}} d\vec{s} (\vec{r}=0)$ 는 식 (21)에 의하여 다음의 식

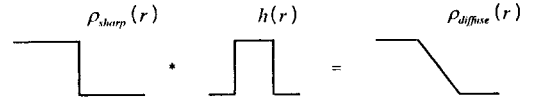
$$(\Delta\rho)^2\phi_1\phi_2 V \gamma(\vec{r}), \quad \vec{r}=0$$

또는

$$(\Delta\rho)^2\phi_1\phi_2 V \quad (23)$$

로 나타낼 수 있으며 식 (23)은 식 (13)과 동일함을 알 수 있다.

한편 등방성 시료의 경우  $\int I_{obs}(\vec{s}) d\vec{s} = 4\pi \int s^2 I_{obs}(s) ds$ 로 표시할 수 있다. 따라서 산란 함수를 전체 산란각에 대하여 적분하면 시료의 평균 밀도 변동(average local density fluctuation)을 얻게 되며 이는 시료 내의 입자의 분포 상태에 관계없이 일정하며 따라서 이를 invariant라 한다.



**그림 8.** 본문의 식 (25)를 도식화한 그림.

### 5.2 상과 상사이의 경계면적

앞에서 입자의 표면적을 Porod 함수로부터 구하는 경우를 설명하였다. 한편 밀집된 상의 경우 상과 상이 이루는 단위 부피 당 표면적의 넓이는 다음과 같이 상관 함수로부터 구할 수 있다.

$$\gamma'(0) = -\frac{1}{4\phi_1\phi_2} \frac{A}{V} \quad (24)$$

### 5.3 계면의 두께<sup>2,8</sup>

두개의 상이 만나는 경계면에서의 밀도분포는  $\rho_1$ 에서  $\rho_2$ 로 매우 급격하게 변화하는 경우를 예를 들어 다루었지만 실제 대부분의 경우 경계면에 유한한 밀도 구배가 있으므로 이를 고려하여야 한다. 유한한 경계면을 갖는 경우 시료의 밀도 분포 함수를  $\rho_{diffuse}(r)$ 라 하면 이는 밀도 구배가 없는 경우의 분포 함수  $\rho_{sharp}(r)$ 와 다음과 같은 관계를 갖는다.

$$\rho_{diffuse}(r) = \rho_{sharp}(r) * h(r) \quad (25)$$

즉 경계면의 두께가 없는 밀도 분포 함수  $\rho_{sharp}(r)$ 와 경계면에서의 분포 함수  $h(r)$ 를 convolution함으로써 얻어진다(그림 8 참조). 여기서 분포 함수  $h(r)$ 을  $h(r) = \frac{1}{(\sqrt{2\pi}\sigma)^3} \exp\left(-\frac{r^2}{2\sigma^2}\right)$ 로 정의할 경우  $\sigma^2$ 은 경계면의 두께를 결정하는 인자가 된다.

위의 식 (25)를 이용하여 X선 산란 함수를 구하면

$$I_{diffuse}(\vec{s}) = I_{sharp}(\vec{s}) \left| T\{h(\vec{r})\} \right|^2 \quad (26)$$

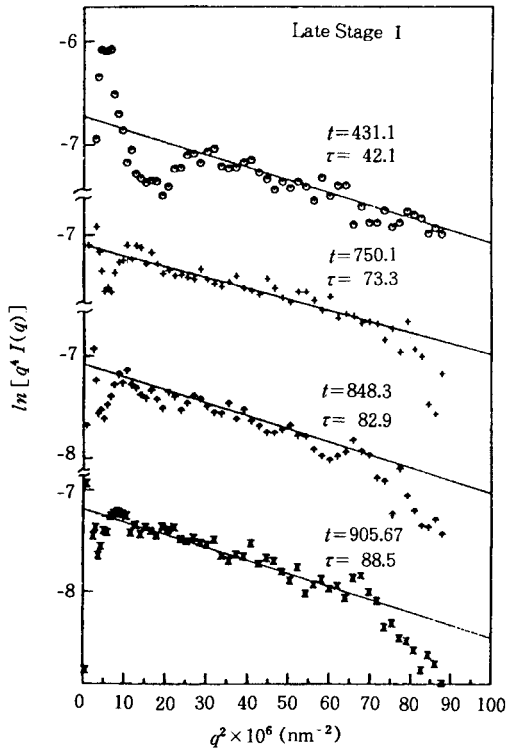
가 된다. 한편

$$\left| T\{h(\vec{r})\} \right|^2 e^{-4\pi^2\sigma^2 s^2} \quad (27)$$

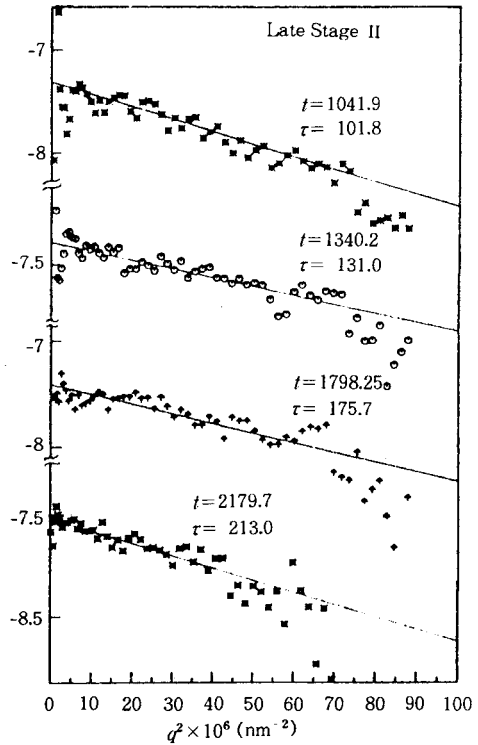
를 위의 식 (26)에 대입하면

$$I_{diffuse}(\vec{s}) = I_{sharp}(\vec{s}) e^{-4\pi^2\sigma^2 s^2}$$

또는



(a)



(b)

그림 9. Porod 영역에서 식 (29)를 이용하여 구한 계면의 두께와 시간에 따른 이들의 변화.<sup>13</sup>

$$\sim I_{sharp}(\vec{s}) (1 - 4\sigma^2 \pi^2 s^2) \quad (28)$$

로 나타낼 수 있으며, Porod 영역 즉  $s$ 가 큰 영역에서는 (식(21) 참조)

$$I_{diffuse}(\vec{s}) \sim \frac{1}{8\pi} (\Delta\rho)^2 A/s^4 (1 - 4\sigma^2 \pi^2 s^2) \quad (29)$$

전개되어, 산란 함수 식 (29)를  $s^4 I(s)$ 과  $s^2$ 에 대하여 그래프를 그리면 직선의 기울기로부터 경계면의 두께  $\sigma^2$ 을 구할 수 있다. 그림 9에 미세 상분리가 일어난 고분자 혼합체의 계면 두께를 구하는 예를 들었다.

X-선 소각 산란을 이용한 라멜라 구조의 분석, 비결정 고분자의 밀도 불균일도 측정, 실험장치 및 실제 소각산란 실험시 고려해야 할 사항 등을 다음호에 계속 소개할 예정이다.

## 참 고 문 헌

1. A. Guinier and G. Fournet, "Small Angle Scattering of X-rays", John Wiley & Sons, Inc., 1955.
2. L. E. Alexander, "X-ray Diffraction in Polymer Science", John Wiley & Sons, Inc., 1962.
3. A. Guinier, "X-ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals, Amorphous Bodies", W. H. Freeman and Company, San Francisco, 1963.
4. M. Kakudo and N. Kasai, "X-ray Diffraction by Polymers", Kodansha Ltd., 1972.
5. J. M. Schultz, "Diffraction for Materials Scientists", Prentice-Hall, Inc., New Jersey, 1981.
6. F. J. Balta-Calleja and C. G. Vonk, "X-ray Scattering of Synthetic Polymers", Elsevier, 1989.
7. L. A. Feign and D. I. Svergun, "Structure Analysis by Small-Angle X-ray and Neutron Scattering", Plenum Press, New York, 1987.
8. P. Debye and A. M. Bueche, *J. Appl. Phys.*, **20**, 518 (1949).
9. A. Guinier, *Compt. Rend.*, **204**, 1115 (1937).
10. A. Guinier, *Ann. Phys.*, **12**, 161 (1939).
11. O. Kratky, *Pure and Appl. Chem.*, **12**, 483 (1966).
12. G. Porod, *Kolloid. Z.*, **124**, 83 (1951); **125**, 51 and 109 (1952).
13. T. Hashimoto, M. Takenaka and H. Jinnai, *J. Appl. Cryst.*, **24**, 457 (1991).