광, 엑스선, 중성자 소각산란

Light, X-ray, and Neutron Small Angle Scattering

김만호 | Kim, Man-Ho

Advanced Analysis Center, Korea Institute of Science and Technology(KIST)
Hwarangno 14-gil 5, Seongbuk-gu, Seoul 136-791, Korea
E-mail: man-hokim@kist.re.kr

1. 서 론

고분자, 탄소, 세라믹, 금속, 바이오 소재 등의 재료는 모두 어떠한 형태의 구조를 가지고 있다. 특히 고분자는 그 구조가 타 물질계열 금속, 세라믹등과 비교가 안될 정도 다양한데 그 구조의 크기는 마이크론 크기에서 나노 크기, 다시 이보다 작은 원자 수준의 크기까지 아주 넓은 범위의 크기에서 각 크기 영역에 해당하는 구조(structure) 또는 형태(morphology)를 가지고 있다. 대부분의 분자들이 반복적으로 공유결합으로 연결되어 만들어진 거대분자가 고분자이고 이러한 거대분자는 고분자 사슬이 아주 길기 때문에 일반적인 환경에서는 사슬이 엉켜져 있어(이를 무정형이라고 부름), 이를 적절한 조건에서 열처리하게 되면 결정성 고분자가 만들어진다. 하지만, 결정성 고분자 또한 엉켜있는 고분자사슬 때문에 100% 결정도를 갖지 못하고, 무정형과 결정상이 동시에 존재하는 반결정(semi-crysalline) 구조를 갖게 된다. 반결정 고분자는 결정조건(온도, 열처리 시간, 압력등)에 따라 다양한 형태의 spherulites 만들어 지며, 이들 spherulites의 내부는 다시 무정형과 결정구조가 반복되는 판상형(lamellae) 또는 fringed miscelle 형태 등의 구조를 만들어 낸다. 또한 요즘은 고분자 합성의 기술의 발달로 단일 분자로 이루어진 고분자 대신 고분자 사슬을 두 개 이상의 긴 분자들(A-block 과 B-block)을 서로 공유 결합시킨 공중합체(block copolymers)에 대한 연구가 많이 수행되고 있는데, A-block과 B-block의 상대적인 양, 이들의 길이 등의 요인에 다양한 구조가 자발적으로 만들어 진다.[1] 또한 바이오 고분자 영역으로 가면 고분자의 구조는 더욱 다양해 지는데, 바이오 물질은 대부분 물에 분산되어 있거나 용해되어 있기 때문에, 용액의 온도를 높임에 따라 상이 분리되거나, 또는 분리된 상이 하나의 상으로 되며, 이때 구조의 변화를 갖게 된다. 고분자보다 작은 분자를 다루는 연성물질 물리학(soft matter physics)에서는 친수성기와 소수성기로 이루어진 양극성 분자를 많이 취급하는데(예: 계면활성제) 이들 양극성 분자는 물속에서 미셀(micelle)과 같은 원형의 입자를 형성한다. 이외에도 콜로이드, 탄소, 이온성 고분자, 고분자복합체, 블랜드 등에서 고분자가 관여하여 만들어내는 구조 또는 형태의 다양성은 일일이 열거하기 어려울 정도로 많다.

Author

김만호

1985	인하대학교 고분자공학과 (학사)
1987	인하대학교 고분자공학과 (석사)
1988-1990	한국과학기술연구원(KIST) 기능성고분자 연구실
1991-1996	University of Tennessee Materials Science & Engineering (박사)
1996-1998	Florida State University Tallahasse (Post-Doc.)
1998-2001	Oak Ridge National Laboratory (Post-Doc.)
2001	Visiting Scholar, Oak Ridge National Laboratory
2002-2006	Instrument Scientist, National Institute of Standards of Technology, Center for Neutron Research, Gaithersburg & Faculty Research Associate, University of Maryland, College Park
2007	Visiting Scholar, Korea Atomic Energy Research Institute
2008-현재	한국과학기술연구원(KIST) 재료기술연구본부 특성분석센터 선임연구원

표 1. 광, 엑스선, 중성자 성질

	광(light)	엑스선(x-ray)	중성자(neutron)
전기적 성질	전하를 띰	전하를 띰	전하 없음(즉, 전기적으로 중성)
물질과 접촉(산란원인)	광-유도 쌍극자인력	엑스선-전자와 인력	중성자-핵간 인력
파장	수천 Å이상	1 ~ 6 Å	2 ~ 20Å
에너지		수천 ~ 수만 eV	수 ~ 수십 meV
시료 종류	고체 액체	고체 액체	고체 액체
명암의 원인(소각산란의 원인)	굴절율차	전자밀도차	중성자산란길이차
기타	대면적 얇은 시료	작은 면적의 얇은 시료	대면적 벌크 시료
명암일치실험	제한적	제한적	용이
다중산란	크다	작다	작거나 중간
기타	유량이 큼	유량이 큼	유량이 작음
	저렴	중간	매우 비쌈
	엑스레이 다음으로 이용빈도가 높음.	연구시설마다 갖고 있음(대중화)	대개 한 국가에 1-2개정도

2. 광원 및 산란

2.1 광소각산란

그러면 이들과 같이 다양한 구조들은 어떤 방법으로 찾아낼 수 있는지 의문점을 가질 수 있다. 가장 많이 사용되는 방법은 현미경을 사용하여 이미지를 관찰하는 방법과, 여기서 설명 하고자 하는 산란기술(scattering technique)을 사용하는 방법이다. 산란에는 항상 광원이 필요하다. 광원에는 광(light, laser), 엑스선(x-ray), 중성자(neutron)가 있다. 이들 광원이 물질과 만나면 회절(diffraction) 및 산란(scattering) 현상이 생기게 된다. 회절과 산란은 둘 다 입사 전후의 파장의 방향이 바뀐다는 점에서는 같은데 굳이 구별하여 사용하자면, 회절은 간섭현상을 이용하며 결정계와 같이 구조가 질서 있게 반복되는 시스템에서 관찰되는 브래그 현상을 말하며, 산란은 주로 원자, 분자, 기타 입자들이 무질서하게 배치된 계에서 관찰되는 현상을 나타낸다고 할 수 있으며, 넓은 의미로 산란이 회절을 포함하고 있음으로 여기서는 구별하지 않고 사용하도록 하겠다. 산란의 대표적인 예로는 특정 모양의 단일 입자와 파장과의 접촉에서 생기는 소각산란이 있을 수 있다. 특히 중성자의 성질은 이전 고분자과학과 기술에서 설명되어 있음으로[2] 여기서는 광, x-ray, 중성자를 비교해 보겠다(표 1).

표 1에서 보듯이 광, 엑스선, 중성자는 성질에 있어서 약간의 차이가 있으며, 이 약간의 차이 때문에 각각의 분야가 독립적인 과학으로 발전하였다. 여기서는 이들 각각의 산란 현상에 대해서 간략하게 살펴보고, 고분자연구에 적용되는 부분을 살펴 보고자 한다.

2.1.1 광

파장의 관점에서 광이 전자기파(즉, 전자파와 자기파의 두 성질을 갖고 있음)라는 것을 잘 알고 있다. 따라서 광의 전자기파 성질은 물질과 만나게 되면 쌍극자를 유도하게 되어 유도쌍극자가 광을 사방으로 산란시키게 된다. 즉, 가만히 있는 전자들 주위로 아래위로 진폭을 갖는 전기장 파장이 지나가게 되면서 전하에 영향을 주어 순간적으로(반복적으로) 전하의 평형상태가 깨지게 되는 현상이다. 광이 물질과 만나 산란(scattering)을 일으키기 위해서는 측정하고자 하는 시스템에서 굴절율(*dn/dc*)의 차이가 있어야 하는데, 예를 들면 고분자용액에서 고분자는 용매 내에 녹아 있는데, 고분자 사슬과 용매와의 굴절율 차가 있게 되면(즉, 유도 쌍극자에 의한 극성(polarizability)이 생기게 되면), 광산란은 굴절율 차의 제곱승으로 관찰된다. 반대로 고분자와 용매 사이에 굴절율차가 없게 되면 물질 내에서 유도쌍극자가 생기지 않아 광산란이 없게 된다. 따라서 고분자용액에서 고분자의 크기 또는 분자량(M_w 무게평균)을 측정하기 위해서는 용액에 녹아 있는 고분자 사슬과 굴절율 차가 있는 용매를 선택하는 것이 필요하다. 기타 광의 전자기파 성질을 이용하여 spherulite의 구조분석에 이용하기도 한다.

2.1.2 엑스선, 중성자

엑스선 또한 광과 마찬가지로 전자기파성질을 갖고 있으며, 중성자는 전기적으로 중성이다. 따라서 x선은 물질의 전자와의 인력으로 직진하는 방향이 바뀌게 되며, 중성자는 전기적으로 중성이므로 물질 내 전자를 만나도 아무런 영향을 받지 않고 직진을 계속하다가, 물질 내 핵을 만나게 되면 직진 방향이 바뀌게 되어 소각산란을 일으키게 된다.

2.2 소각산란 원리

소각산란 측정은 얼핏 어려워 보여도 그 원리는 아주 간

단하다. 일단 광원이 필요하며, 측정하고자 하는 시료, 광원과 시료가 만나, 시료를 거쳐 나오는 신호를 측정할 수 있는 검출기가 있어야 한다. 그림 1은 소각산란의 개략도이다.

그림 1과 같은 측정원리를 근거로 소각산란 장치과학, 광학, 소각산란 해석과학, 및 이를 이용한 다양한 과학(물리화학, 연성물질, 경성물질, 기공 등) 분야가 발전 하고 있다. 그럼 소각산란이 무엇인지 좀 더 자세히 알아보고자 한다.

2.2.1 소각산란이란

직선으로 시료를 향해오는 광원(광, 엑스선, 중성자등)이 물질을 투과하면서 아주 작은 각도(소각)로 광원의 진행방향이 바뀔 때가 있다. 쉽게 생각하면 물질 내 구조가 광원의 진행방향에 영향을 주어 광원의 직진방향에서 옆으로 튀게 하였다고 생각해도 된다. 어떤 구조가 규칙적으로 배열되어 있는 경우 광원이 옆으로 벗어나는 것이 일정하여 검출기의 특정위치에 강한 신호가 검출되는데 결정학에서는 이들 위치의 상호 관계로부터 다양한 결정 구조를 분석하며, 공중합체에서는 공중합체의 형태(morphology)를 연구하는데 사용한다. 또는 입자(분자, 콜로이드, 미셀, 비셀 등)들이 불규칙하게 분산되어 있지만 모양(예: 구형, 실린더, 판상형)이 일정한 경우에도 소각산란이 일어나며, 이 경우 소각산란모양으로부터 단일 입자의 모양을 연구할 수 있다. 여기서는 이들 옆으로 튀어나간 정도를 그림 1에서 각도 2θ로 표시 하였는데 이를 산란각도(즉, 투과된 빔과 산란된 빔과의 각도)라고 한다. 소각산란(small angle scattering)은 용어에서 알 수 있듯이 소각, 즉 입사된 광원이 물질을 통과해 나올 때 작은 각도에서 방향이 바뀌어 나오는 신호를 말한다. 따라서 얼마나 작은 각도를 측정하는 것을 소각산란이라 하는지 궁금할 수 있다. 특별히 정의된 것은 없지만, 대략 산란 각도(2θ)가 10도 이하인 각도에서의 산란을 소각산란으로 보면 크게 틀리지 않을 것이다(그림 2). 그림 2에서 보여지듯이 소각산란은 꽤 작은 각도임을 알 수 있다.

일단 소각에서 신호를 측정하게 되면 잘 알려진 브래그 방정식 $\lambda = 2d\sin\theta$로부터 이를 물질 내 산란체(고분자, 입자, 기공등)의 크기($d(\text{Å})=\lambda/2\theta$)로 바꿀 수 있으며, 산란각도 단위는 라디안(radian)을 사용한다. 과거에는 산란세기를 2θ의 함수로 측정한 예가 많으며, 지금도 일반 x-ray 장치(XRD)에서는 2θ로 측정한다. 그러나 중성자 소각산란 분야에서는 산란각도를 산란 벡터 Q로 측정하는데, Q와 산란각도(2θ) 및 파장(λ)과의 관계는 다음 식(1)과 같다. 식의 유도는 x-ray산란, 중성자산란 서적을 참조하길 바란다.[3]

$$Q = 4\pi \sin\theta/\lambda \tag{1}$$

식(1)에서 크기를 구하기 위해서는, 위 식의 파장을 브래그 방정식 $\lambda = 2d\sin\theta$로 대치하면 $Q=2/d$가 되는데, 크기 d는 산란벡터 또는 산란각도로부터 구할 수 있다.

$$d(\text{Å})=2\pi/Q(=\lambda/2\theta) \tag{2}$$

여기서 d 는 물질 내 산란체 구조의 치수를 나타내며, 산란각도(또는 산란 벡터)와 반비례의 관계를 갖는다. 따라서 소각산란에서 산란각도가 작아지면(즉, 산란벡터가 커지면), 더 큰 크기의 구조가 측정되게 된다. 소각산란에서 많은 모델과 이론 등이 있지만 식(1)과 (2)가 가장 기본적이면서도 중요한 식임으로 이를 기억해 두면 유용하게 쓸 때가 많다.

2.3 소각산란에서 광, 엑스선, 중성자 광원의 차이점

2.3.1 파장 λ 및 산란벡터 Q

그러면 소각산란만 측정 할 수 있으면 어떠한 광원(예, 광, 엑스선, 중성자)을 사용하는지에 상관 없이 모두 같은 구조 정보를 얻을 수 있는지 의문이 생기게 된다. 같은 정보를 얻게 되면 실험실에 설치할 수 있는 상업용 광소각산

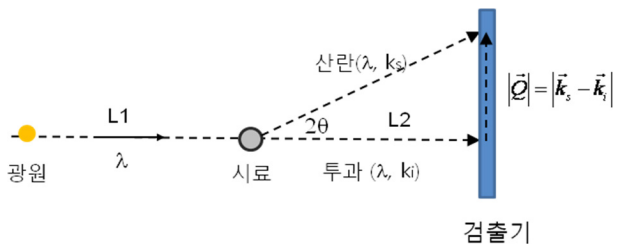

그림 1. 소각산란 개략도. 광원–광, 엑스선, 중성자; 시료–액체, 고체 등; L1과 L2는 광원과 시료, 시료와 검출기간의 거리, 2θ는 투과되는 광원과 산란되는 광원간의 각도.

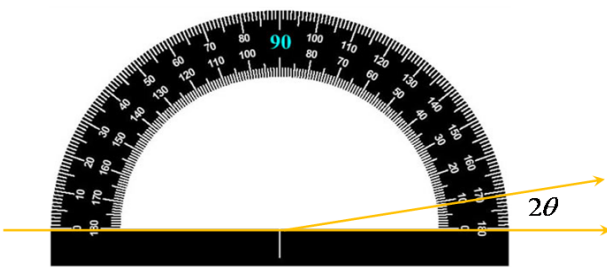

그림 2. 소각산란은 대략 $2\theta \sim 10$도 이하의 산란각도를 의미함.

란(small angle light scattering, SALS)장치를 사용하면 되는데, 굳이 비용이 많이 들어가는 중성자원과 같은 거대 과학시설(원자로 또는 가속기)에 중성자소각산란장치(SANS)를 설치할 필요가 있을까 하는 의문이 들게 된다. 여기서 소각산란에 이들 광원의 영향을 비교하여 가면서 공통점과 차이점을 살펴 보고자 한다. 각 각의 광원의 성질의 차이점은 표 1에 표시하였으므로 더 이상 상세한 설명은 생략하도록 하며, 소각산란관점에서 광원들의 차이점을 알아보도록 하겠다. 소각광산란(small angle light scattering, SALS), 소각X-ray산란(small anlge x-ray scattering, SAXS), 소각중성자산란(small angle neutron scattering, SANS)을 사용하여 같은 산란 각도를 측정하더라도, 실제로 측정되는 Q와 이에 대응되는 구조의 크기는 아주 다르다. 왜냐하면 위의 식 (1)로부터 우리는 산란 벡터 Q가 산란되는 각도(2θ)에 비례할 뿐만 아니라 광원의 파장(λ)에 반비례함 알 수 있다. 따라서 산란 각도가 일정하면 Q는 파장에 반비례함으로, 장파장을 사용하는 레이저빔(예, He-Ne 630 nm) SALS과 단파장(Cu ~1.54 Å)을 사용하는 SAXS의 경우, 산란 벡터는 전자는 Q ~ 0.00017 $Å^{-1}$ 후자는 Q ~ 0.7 $Å^{-1}$ 로 무려 ~3 order 차이가 난다. 이는 다시 말해 산란 각도 10도에서 측정 가능한 크기(d)가 SALS 에서는 대략 ~4000 nm, SAXS에서는 ~ 1 nm 임을 알 수 있으며, 중성자인 경우는 파장을 2 Å ~ 20 Å까지 사용한다고 할 때 측정 가능한 크기는 1 ~ 11 nm 범위에 있게 된다. 측정수치 값은 산란각이 10도인 경우에 대한 예임으로 실제 소각산란은 이보다 훨씬 작은 각도를 측정함으로 실제로 측정되는 크기는 이들 보다 크게 된다. 요약하면 소각산란 각도가 같음에도 불구하고, 광, 엑스선, 중성자에서처럼 광원파장의 차이가 있는 경우 산란각도가 같더라도 산란 벡터 및 측정되는 크기영역이 다르다라는 사실을 알아 두어야 할 것이다.

2.3.2 명암차이(Contrast)

표 1에 각각의 광원의 특징적인 차이점을 나타냈으며 많은 부분이 이전의 총설에서[2] 설명되어 있으므로 여기서는 소각산란 관점에서 각 각도의 광원의 차이점을 알아 보도록 하겠다. 측정하는 소각산란 신호는 아래 식으로 간단히 표시되는데

$$i(Q) \sim c \cdot (\rho_1-\rho_2)^2 \cdot P(Q) \cdot S(Q) \quad (3)$$

여기서 상수 c는 측정장치 및 시료관련 보정상수이며, $P(Q)$는 산란체의 모양 또는 구조를 나타내는 인자로서, 모양과 구조가 함께 측정되는 경우 또는 이들 중 하나만 측정되는 경우 등이 있다. 예를 들면, 콜로이드가 용매에 분산되어 있는 경우, 콜로이드는 분명히 구형의 모양을 갖고 있으므로 구형의 모양에서 기인하는 소각산란이 측정되는데, 용매 내 콜로이드의 농도(단위 부피당 콜로이드 개수)가 아주 작은 경우 콜로이드 입자 간의 거리가 멀리 떨어져 있기 때문에 이들간의 인력이 없어, 콜로이드 한 개의 모양을 정확히 측정 할 수 있다(예: 그림 3의 $P(Q)$ vs. Q). 콜로이드의 농도가 높아져, 콜로이드 입자들 간의 인력으로 이들간의 간섭이 있게 되는 경우는 입자들간의 평균거리에 대한 정보를 갖고 있는 소각산란 $i(Q)$이 측정되는데, $i(Q)$를 저농도에서 측정한 $P(Q)$로 나누면 구조 인자 $S(Q)$에 대한 정보를 얻을 수 있다(예: 그림 3의 $S(Q)$ vs Q). 콜로이드와 같이 명확한 모양은 없지만 두 개 이상의 상으로 구성된 물질의 경우는 바로 $S(Q)$가 측정 되기도 한다.

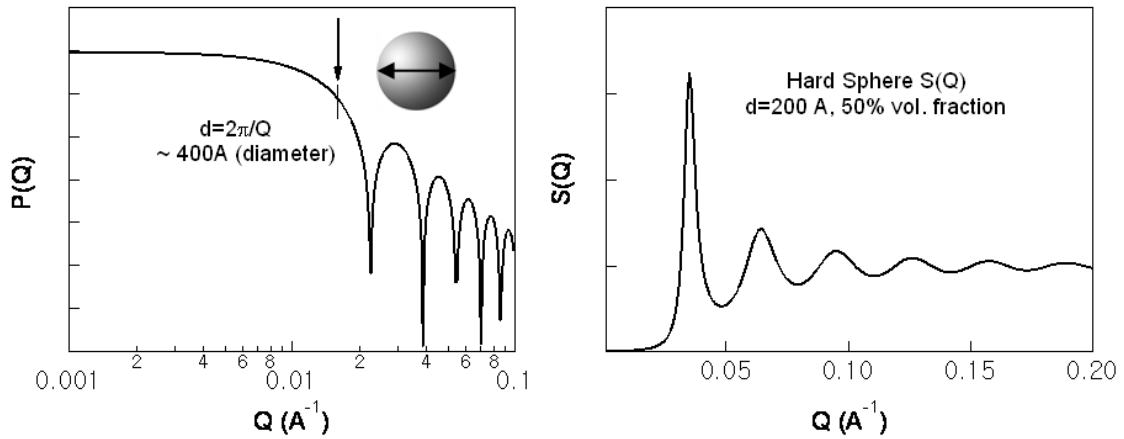

그림 3. 형태인자 $P(Q)$와 구조인자 $S(Q)$. $P(Q)$ vs Q 그래프에서 화살표로 표시한 부분이 구의 지름을 나타냄.

표 2. 소각산란에 필요한 광, 엑스선, 중성자의 특성

	파장(Å)	Q(Å^{-1})	Contrast 기호
레이저(Laser), SALS	5000 ~ 6300	0.0001	굴절율 $(n)_i = (dn / dc)$
엑스선(X-ray), SAXS	~ 1.54	1	전자밀도 $(\rho_{x-ray})_i=(r_e \cdot \Sigma_i^n Z_i)/V$
중성자(Neutron), SANS	2 ~ 20	0.1	중성자산란길이밀도 $(\rho_{neutron})_i=(r_e \cdot \Sigma_i^n b_i)/V$

$\frac{1}{V}\left(\frac{\#}{cm^3}\right) = (6.02 \times 010^{23}\#/\text{mole}) \cdot \text{mass density } (\frac{g}{cm^3})/\text{Molar mass } (\frac{g}{\text{mole}})$

다시 본론으로 돌아와서, 소각산란 일반 식(3)에 광원의 특징을 반영하는 인자가 있는데, 바로 명암차이(contrast) 인자$(\rho_1-\rho_2)^2$다. ρ_1과 ρ_2의 차이가 클 수록 신호세기 $i(Q)$ 잘 측정됨을 알 수 있다. 그러면 ρ_1 과 ρ_2가 무엇인지 살펴보도록 하겠다. ρ는 광산란, 엑스선산란, 및 중성자산란의 미묘한 차이를 보여주는 인자로, SALS에서는 굴절율, SAXS에서는 전자밀도, SANS에서는 중성자산란 길이밀도이다(표 2). 그런데 이 모든 인자가 밀도와 관계가 있는데, 주로 밀도(g/cm^3)가 크면 이들 인자들이 증가한다. 소각산란에서는 입자와 주위(예, 탄소입자가 분산된 고분자 복합체, 고분자가 녹아 있는 용액)와의 명암이 있어야 한다. 그런데 이 명암대비가 광원마다 틀려 SAXS, SALS, SANS의 특색이 있게 된다. 따라서 측정하고자 하는 고분자 또는 입자들과 주위 물질과의 명암차이$(\rho_1-\rho_2)^2$가 있는지를 확인하는 것이 필요하다. 만약 ρ_1과 ρ_2가 거의 같다면, 측정할 수 있는 산란 세기는 아주 약해지게 되며, 소각산란 장치의 잡음(background)과 구별이 되지 않는다(그림 4 , 5).

그림 4에서 보듯이 입자들 이외에도 엉켜있는 고분자 사슬의 크기도 입자와 같은 관점에서 측정 할 수 있다. 이 경우 측정되는 고분자 크기는 주로 R_g(radius of gyration)로 측정되나 이를 구형으로 가정하면 고분자 사슬의 지름 $d= \sqrt{20/3}\, R_g$을 구하는 것도 가능하다. 이 모든 것은 측정하고자 하는 물질이 명확한 명암차이 비를 갖고 있어야 가능한 일이다(그림 5(a)). 입자와 주위 모체와의 명암이 비슷하거나 같을 경우, 이를 소각산란으로 측정하면, 명암대비가 없으므로 소각산란은 물질의 잡음만 측정하게 된다(그림 5(b)).

소각산란에서 사용되는 광원에 근거하여 산란체(입자) 와 주위 모체(matrix 또는 용매) 간의 명암차이가 중요한 인자임을 기억해두면 유익하다. 참고로 각 각도의 광원의 특성(파장, 산란벡터, 명암차이)를 표 2에 나타내었다.

2.4 소각산란의 응용 예

그림 6에서 보듯이 그 소각산란은 적절한 소각산란기술이 적용하게 되면 다양한 크기의 구조나 모양을 측정할 수 있다. 그 응용분야는 고분자, 바이오소재, 콜로이드, 탄소소재, 기공성 소재 등 거의 모든 물질에 적용할 수 가 있다. 현실적으로 우리가 모든 산란기술에 익숙해지는 것은 어려워 보이지만, SALS, SAXS, SANS 중 최소한 하나만 익숙해지면 다른 소각산란기술도 같은 이론을 사용하여 데이터를 분석하기 때문에 나머지 소각산란기술도 쉽게 응용이 가능하다. 광, 엑스선, 중성자원을 사용할 때 이들의 장단점을 잘 이해하면 더욱 효과적으로 소각산란을 사용할 수 있을 것이다.

3. 결론

본 총설에서는 소각산란을 깊이 있게 설명하기보다는

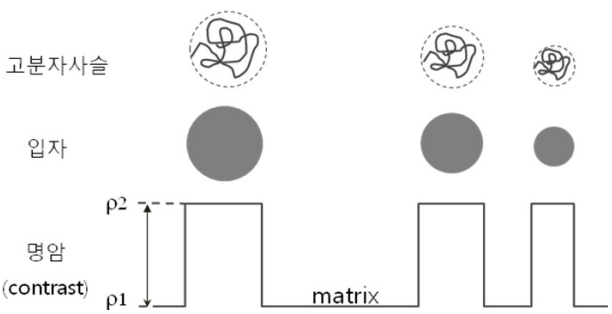

그림 4. 고분자와 용매, 입자와 matrix 간의 명암대비. 용매와 matrix는 여백으로 표시.

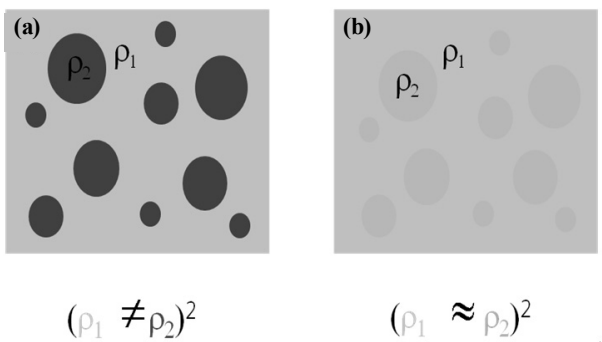

그림 5. 명암차이(Contrast) 및 명암일치(Contrast matching) 예.

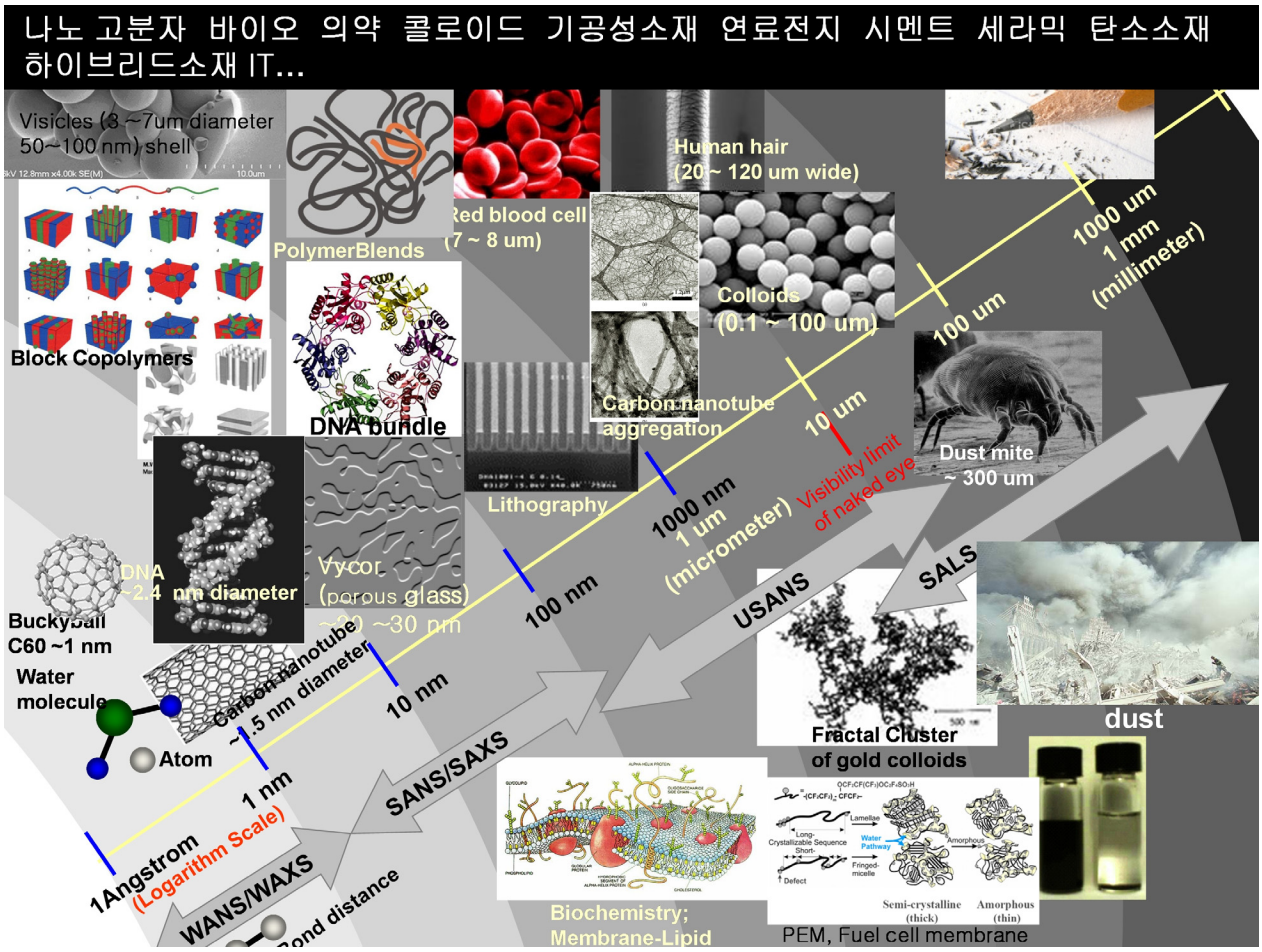

그림 6. 여러 크기에 적용되는 산란기술 예.

처음으로 소각산란을 이용한 고분자 연구에 관심이 있는 연구자나 일반인들이 소각산란을 쉽게 이해할 수 있도록 전문 용어 사용을 자제하고, 수식의 사용을 최소화하여 평이한 글로 작성하도록 하고자 노력하였다. 정식으로 소각산란을 이해하고, 응용하기 위해서는 아래의 문헌[3-4] 및, 중성자산란 시설을 운영하는 기관의 홈페이지를[5-7] 참고하면 많은 도움이 되리라 생각된다. 특히 NIST-NCNR의 홈페이지는[5] 많은 유용한 자료가 있음으로 소각산란 연구자들에게 유익하리라 생각된다. 한국원자력연구원 중성자과학연구부에서 매년 개최하는 중성자소각산란 강의 및 훈련은 관심있는 연구자들에게 많은 도움이 될 것이다.[7]

참고문헌

1. F. S. Bates, G. H. Fredrickson, *Physics Today*, **52**, 32 (1999).
2. M. H. Kim, *Polymer Science and Technology* , **19**, 338 (2008).
3. R.-J.Roe, *Methods of X-ray and Neutron Scattering in Polymer Science*, Oxford Univ. Press, New York, 2000.
4. P. Lindner and Th. Zemb, *Neutrons, X-ray, Light −scattering method applied to soft condensed matter,* Elsevier, North Holland 2002.
5. http://www.ncnr.nist.gov/programs/sans/tutorials/index.html.
6. http://neutrons.ornl.gov/.
7. http://hanaro4u.kaeri.re.kr/main.html.