

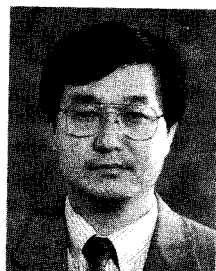
방사광 X-선 산란을 이용한 고분자 구조 분석

이 문 호 · 우 성 호 · 신 태 주

우리나라에서도 방사광가속기라는 첨단 연구시설을 갖게 되었다. 이는 약 6년 6개월간의 설계와 건설을 거쳐 1994년 12월 초에 준공된 포항방사광가속기로서 완공과 동시에 당초 목표였던 2.0 GeV, 100 mA의 전류로 가동 시키는데 성공하였다. 포항가속기는 그후, 약 8개월간의 시험가동을 거쳐, 드디어 1995년 9월부터 국가 공동연구 시설로서 우리나라 과학 및 산업계의 수요에 응할 수 있게 되었다. 포항가속기연구소의 전경을 그림 1에 나타내었다. 포항가속기는 현재 2.0 GeV, 150 mA로 가동되고 있으나, 2.5 GeV, 400 mA로 가동할 수 있도록 설계된 첨단의 방사광 시설이다.¹ 표 1에 나타낸 바와 같이 세계적으로 50여개의 방사광 시설들이 가동되고 있는데, 2.5 GeV와 400 mA로 가동될 수 있는 포항가속기는 선

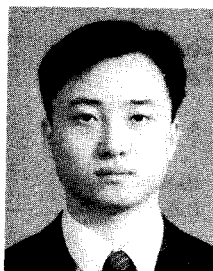
진국들의 몇 안되는 제 3세대 최첨단 가속기들과 비교될 수 있는 우수한 성능을 갖추고 있다.

포항방사광가속기는 원래 50여개의 빔라인을 설치할 수 있도록 설계되었으며, 지금까지 white beam, photoemission spectroscopy, normal incidence monochromator (NIM), X-ray absorption fine spectroscopy (XAFS), X-ray diffraction (X-선 회절), X-ray lithography (LG전자 전용) 등 6개 빔라인만이 건설을 완료하여 사용 중에 있으며, small-angle X-ray scattering (소각산란), X-선 회절 (금호그룹 및 광주과학기술원 전용), biomacromolecular crystallography (생체고분자 결정학), undulator 빔라인 등 4개의 빔라인이 현재 건



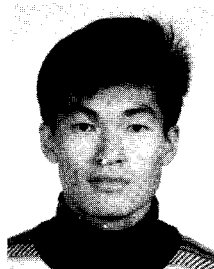
이문호

1973~ 고려대학교 화학과(학사)
1977
1977~ 한국과학기술원 고분자화학(석사)
1979
1982~ University of Massachusetts at Amherst(미국)
1987 고분자화학(박사)
1978~ 선경화학주식회사(SKI)
1982 연구원
1979~ 한국과학기술원 방문연구원
1980
1987~ IBM Almaden Research Center(미국) Postdoctoral Fellow
1988
1988~ IBM Advanced Packaging Laboratory(미국) Advisory Scientist
1993
1993~ 포항공과대학교 화학과 조교수
1995
1995~ 포항공과대학교 화학과 부교수
현재
1995~ SAXS전문위원회 대표, 한국 방사광이용자협의회
현재



우성호

1990~ 경북대학교 공업화학(학사)
1994
1995~ 포항공과대학교 고분자화학
1997 (석사)
1997~ 포항공과대학교 고분자화학
현재 (박사과정)



신태주

1989~ 연세대학교 화학과(학사)
1996
1996~ 포항공과대학교 고분자화학
현재 (석사과정)

Characterization of Morphological Structures in Polymers by Synchrotron X-ray Scattering

포항공과대학교(Moonhor Ree, Sung Ho Woo and Tae Joo Shin, Pohang University of Science & Technology, San 31, Hyoja-dong, Pohang 790-784, Korea)

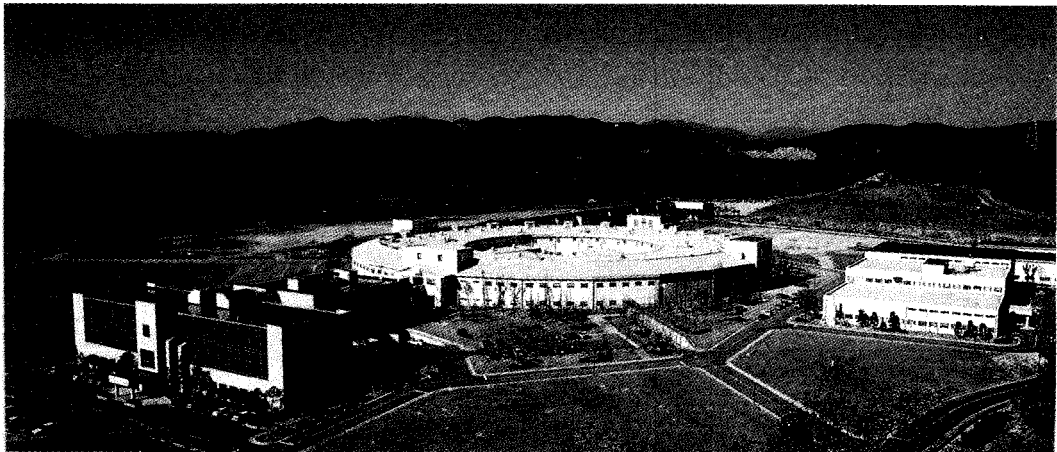


그림 1. 포항가속기연구소 전경 : 왼쪽 맨앞의 건물이 행정동과 연구실이고, 중앙의 원형 건물이 저장링과 빔라인 및 부속 실험장소이며 그 뒤편의 직선형 건물이 선형가속기이다. 그리고 오른쪽 건물들은 전원 및 기타 부대시설들이다.

표 1. 세계의 주요 방사광가속기 시설들²

가속기 시설	운영기관	설치지역	국가	비고	가속기 시설	운영기관	설치지역	국가	비고
1. PLS	포항가속기연구소	포항	한국	2.0-2.5GeV	26. EUTERPEE	Eindhoven Univ. of Tech.	Eindhoven	네덜란드	
2. ALADDIN	Aladdin	Stoughton	미국		27. SIBERIA I/II	Kurchatov Inst. Atomic Energy	Moscow	소련	
3. ALS	Lawrence Berkeley Lab.	Berkeley	미국	1.5GeV	28. SIBERIA-AS, SM	Inst. of Nuclear Physics	Novosibirsk	소련	
4. APS	Argonne National Lab.	Argonne	미국	7.0GeV	29. TNK		Zelenograd	소련	건설중
5. CAMD	Louisiana State Univ.	Baton Rouge	미국		30. H-100, PSR2000		Kharkov	우크레인	
6. CESR, CHESS	Cornell National Lab.	Ithaca	미국		31. BEPC/BSRF	Inst. of High Energy Physics	Beijing	중국	
7. Duke FEL	Duke University		미국		32. HESYRL	Hefei National Synch. Lab.	Hefei	중국	
8. HELIOS	IBM Corporation	Fishkill	미국		33. SSRF	Inst. of Nuclear Research	Shanghai	중국	
9. NC-STAR	N. Carolina State Univ.	Raleigh	미국		34. INDUS I/II	Centre for Adv. Tech.	Indore	인도	
10. NSLS, SXLS	Brookhaven National Lab.	Long Island	미국		35. AURORA		Tokyo	일본	
11. PEP, SPEAR, SRRS, SSRL	Stanford Syn. Rad. Lab.	Stanford	미국		36. HBLs	Univ. of Tokyo-ISSP	Kashiwa	일본	
12. SRC	Univ. of Wisconsin	Maddison	미국		37. HISOR		Hiroshima	일본	
13. SURF2	National Inst. of Sci. Tech.	Gathersburg	미국		38. KANSAI-SR	Osaka Sci. Tech. Center	Osaka	일본	계획중
14. LNLS		Campinas	브라질	건설중	39. KEK, LUNA, NII, SORTEC, TERAS	National Lab. High Eng. Phys.	Tsukuba	일본	
15. CLS		캐나다	캐나다	계획중	40. KSR	Kyoto University	Kyoto	일본	
16. ASTRID	University of Aarhus	Aarhus	덴마크		41. MELCO 2		Amagasaki	일본	
17. ACO, DCI, SOLEIL	Univ. Paris Sud	Orsay	프랑스		42. NAR		Arsugi	일본	
18. COSY I/II		Berlin	독일		43. NANO-HANA	Japan SOR Inc.	Ichihara	일본	
19. DELTA	Univ. Dortmund	Dortmund	독일		44. SOR-Ring	Synchrotron Rad. Lab.		일본	
20. DORIS 3, PETRA	D.E.S.Y.	Hamburg	독일		45. SOR	University of Tokyo	Kyushu	일본	
21. ROSY	Research Centre Rosendorf	Dresden	독일	계획중	46. SPRING 8		Kansai	일본	건설중 8.0GeV
22. ESRF		Grenoble	스위스/독일	6.0GeV	47. SUBARU	Himenji Inst. Tech.	Nishi-Harima	일본	
23. ELETTRA		Trieste	이탈리아	1.5-2.0GeV	48. SUPER ALIS		Atsugi	일본	
24. ADONE, DAFNE	Lab Nazionali Frascati	Frascati	이탈리아		49. TSSR		Sendai	일본	
25. AmPSMEA	Nat. Inst. v. Kernfysica en Hoge-Energiefysica	Amsterdam	네덜란드		50. UVSOR	Inst. for Molecular Sci.	Okazaki	일본	
					51. SRRC	Synchrotron Rad. Res. Ctr.	Hsinchu	대만	1.3GeV

설 중에 있다. 앞으로, 포항가속기 시설을 최대한으로 활용하고 늘어나는 방사광 이용자의 수요를 충족하기 위하여 계속적인 빔라인 건설이 활발하게 진행될 것으로 전망되며, 이를 위하여 계속적인 정부의 재정지원과 산업계의 적극적인 참여가 있어야 할 것이다.

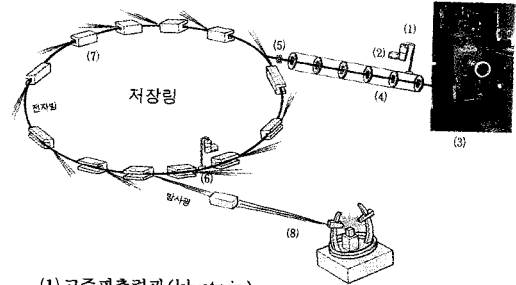
본 보고에서는 방사광가속기의 구성과 방사광원의 발생원리, 그리고 방사광원의 특성을 소개하고, 방사광 X-선 산란을 이용한 고분자 구조 분석법을 기술하고자 한다.

2. 방사광 가속기의 구성^{1,3}

방사광 가속기는 광속에 가까운 속도로 가속된 전자빔을 휨전자석을 이용하여 진로를 바꿀 때 진로변경의 접선 방향으로 좁은 퍼짐의 매우 강한 빛을 방출하게 하는 장치이다. 방사광가속기는 **그림 2**에 나타난 바와 같이 전자를 만드는 전자총(electron generator 또는 electron gun)과 이를 광속에 가깝게 가속시키는 선형가속기(linear accelerator), 그리고 가속된 전자빔을 궤도에 주입하여 장시간 돌게 하는 저장링(storage ring)과 궤도의 저장링에서 전자빔이 진로를 바꾸는 곳에서 발생하는 방사광을 끌어내어 실험장소(experimental station 또는 experimental hutch)로 유도하는 여러개의 빔라인(beamline)으로 구성되어 있다.

포항가속기를 중심으로 좀 더 상세하게 설명하자면, 전자총에서 만들어진 전자는 150미터의 도파관형 선형가속기를 통과하는 동안 고주파를 이용하여 2.0 GeV의 에너지로 가속되고, 수평부분(전자빔을 수평방향으로 20도 꺾는 부분)과 수직부분(전자빔을 수직방향으로 8도 꺾는 부분)으로 구성된 100미터 길이의 전송관을 통하여 저장링에 주입되게 된다. 저장링은 가속된 전자빔을 일정한 에너지로 유지시키면서 원형에 가까운 궤도를 돌게 하는 장치로서, 궤도의 총 둘레는 280미터에 달하며, 전자빔의 진행방향을 10도씩 꺾어주는 36개의 휨전자석, 빔을 접속시키는 144개의 4극 전자석, 빔의 색수차 교정을 위한 48개의 6극 전자석 및 빔의 상하좌우 궤도수정을 위한 70개의 교정 전자석으로 구성된 전자석 계통과 이들 전자석에 전원을 공급하는 전자석 전원 공급계통, 전자빔을 장시간(보통 10시간 이상) 계속하여 돌게 하기 위한 진공계통, 그리고 전자빔이 원 궤도를 도는 동안 잃어버리는 에너지를 보충하여 주는 고주파 가속공동(RF cavity)계통 등으로 구성된다.

또한, **그림 3**에 나타난 바와 같이 저장링은 휨전자석(bending magnet)에 의해 방사광을 방출하는 곡선부분과 휨전자석 사이를 잇는 직선부분으로 구성되어 있는데, 10개소를 제외한 26개의 직선부분에는 휨전자석에 의하



- (1) 고주파출력관(klystron)
- (2) 모듈레이터(modulator)
- (3) 전자총(e-gun)
- (4) 가속관(accelerating column)
- (5) 빔전송관(beam transport line)
- (6) 고주파공동(rf cavity)
- (7) 휨자석(bending magnet)
- (8) 방사광관(beamline)

그림 2. 포항가속기의 개략적인 구성도.

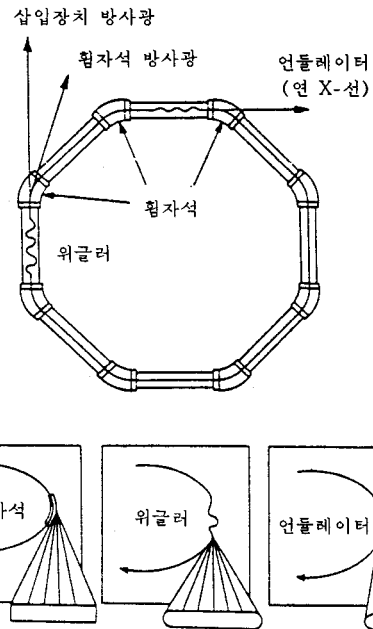


그림 3. 직선부와 휨부로 구성된 저장링과 이에 삽입된 위글러와 언듈레이터 장치들, 그리고 이들로부터 방출되는 방사광원들.

여 발생하는 방사광과는 다른 성능을 갖는 방사광을 발생시킬 수 있는 삽입장치를 설치할 수 있다. 삽입장치로는 위글러와 언듈레이터가 있는데, 이들은 전자빔의 방향에 수직이며 극성이 교대로 변하는 자기장을 만들어내는 영구자석들의 배열로 이루어져 있다. 이들 자석배열을 통과하는 전자는 교대로 변하는 극성으로 인하여 전자의 진행 방향과 자장에 수직방향으로 흔들리며 지나가게 된다. 이때 전자들이 좌우로 곡선을 그리며 통과할 때 방사광을 방출하게 된다.

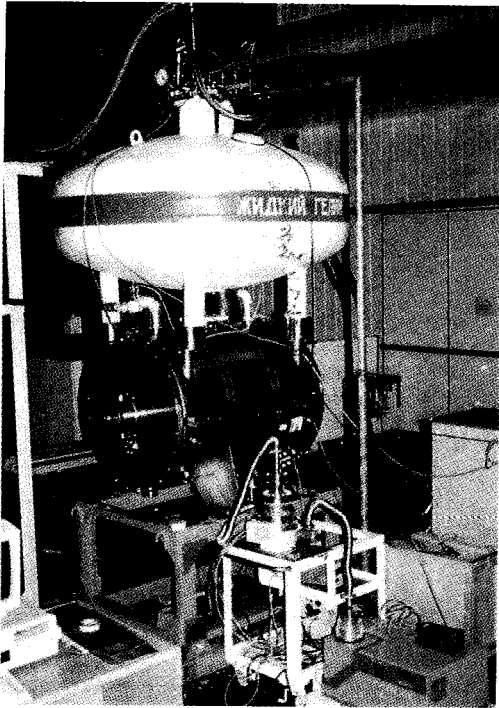


그림 4. 포항가속기에 설치 중인 초전도 위글러 상입장치.

위글러와 언돌레이터 삽입장치들은 배열된 자석들이 만들어내는 방사광의 각도 편차의 크기로 구분한다. 위글러에서는 배열된 자석들에 의하여 휘는 전자빔의 각도가 이때 방출하는 방사광의 방사각도보다 크다. 위글러는 같은 세기의 자력을 지닌 휨자석에 의한 것과 유사한 연속광을 발생시키나 휨자석에 의해 발생되는 방사광보다 더 강하고 더 짧은 파장의 방사광을 방출한다(그림 4의 초전도 위글러 장치 참조).⁴ 이에 반하여 언돌레이터는 자석이 전자를 굽히는 각도가 이 전자가 내는 방사광 각도와 비슷하다. 그 결과, 배열내의 각각의 자석에 의해 방출되는 빛은 배열 주기 등의 영향으로 보강간섭 또는 상쇄간섭을 일으켜 어떤 특정한 파장의 빛이 좁은 퍼짐을 가지고 방출하게 된다. 그러므로, 언돌레이터 방사광은 매우 강한 빛의 세기 또는 분광 세기를 갖게 된다. 언돌레이터 방사광은 부분적으로 간섭성이 있기 때문에 많은 응용성을 갖는다.

빔라인은 저장링에서 나오는 방사광을 각종 측정실험장치가 있는 곳까지 이끄는 관과 부수 장치로 되어 있는데, 주된 목적은 원하는 파장의 방사광을 실험장치의 시료에 까지 접속시키는데 있다. 일반적으로, 빔라인은 저장링의 설치 부위에 따라 구분하는데, 휨자석에서 나오는 방사광을 이용하는 휨자석 빔라인과 삽입장치에서 나오는 방사광을 이용하는 위글러 빔라인 및 언돌레이터 빔라인 등 3가지 종류로 분류한다. 또한, 이용하는 방사광의

파장에 따라 경 X-선(hard X-ray) 빔라인, 연 X-선(soft X-ray) 빔라인 및 VUV(vacuum ultraviolet) 빔라인 등으로 구분한다. 경 X-선 빔라인은 단색광 분광기(single crystal 또는 double crystal monochromator)로 분리해낸 단색(monochromated)의 X-선이나 모든 파장의 빛을 포함하는 백색광을 특수 거울을 이용하여 연구하고자 하는 시료에 접속시키는 장치이다. 그리고, 연 X-선 빔라인 및 VUV 빔라인은 회절격자(grating)를 이용하여 단색광을 만들며, 거울 또는 특수 표면처리된 유리를 이용하여 빛을 실험하고자 하는 시료에 접속하는 장치이다.

2. 방사광원 및 특성^{1,3}

포항가속기가 2.0 GeV, 100-200 mA로 가동될 때, 전자빔은 광속의 99.999997%에 달하는 속도로 저장링을 돌게 된다. 이와 같이 거의 광속으로 직진하고 있는 전자가 방향을 바꿀 때에 전자는 에너지를 소모하게 되며, 에너지 보존법칙에 따라 소모한 에너지 만큼의 빛을 방출하게 된다. 이 때 방출되는 광의 세기 및 파장범위 등은 저장링을 돌고 있는 전자빔의 에너지와 커브로 방향을 틀게 하는 전자석의 자기장의 세기에 의하여 결정된다. 방출되는 방사광원은 그림 5와 같이 적외선 부터 X-선에 이르는 매우 넓은 파장영역의 매우 강한 백색광이다. 이러한 이유에서 포항가속기는 첨단인 빛공장으로 불리운다. 방사광은 아주 강한 세기의 광원, 넓은 파장영역에서의 파장 가변성, 펄스적 특성 및 편광성을 가지고 있기 때문에 기존의 다른 광원으로는 불가능한 실험을 가능하게 한다.

일반적으로, 아주 강한 세기의 광원을 얻으려면 광원이 작아야 하고 방출되는 광의 퍼짐이 작아야 한다. 이 경우, 광원은 휨 운동을 하거나 주기적인 흔들림 운동을 하는 전자빔 자체이다. 그러므로, 저장링 내에서 돌고 있는 전자빔의 단면적이 작아야 하고 전자빔 자체의 퍼짐이 작을수록 좋다. 이러한 전자빔의 질을 말해주는 척도로서 에미턴스(emittance)를 사용하는데 이 값이 작을수록 방출되는 방사광의 세기는 커진다. 에미턴스가 20 nm radian(2×10^{-8} m rad) 이하인 가속장치를 제3세대 방사광 가속장치로 분류하는데 포항가속기는 12 nm rad. 에미턴스를 가지므로 첨단의 제3세대 방사광가속장치에 속한다.

방사광원의 특징 중에서 가장 높이 평가를 받는 것이 빛의 세기(또는 밝기)가 매우 크다는 것이다. 즉, 방사광원은 기존에 널리 쓰여 왔던 재래식 X-선 장치의 광원과 비교할때, 1만배 또는 100만배나 높은 밝기를 가지며 광원의 퍼짐(또는 크기)이 매우 작다. 이처럼, 크기가 작고 빛의 세기가 매우 큰 방사광원은 큰 집속능력을 갖는다.

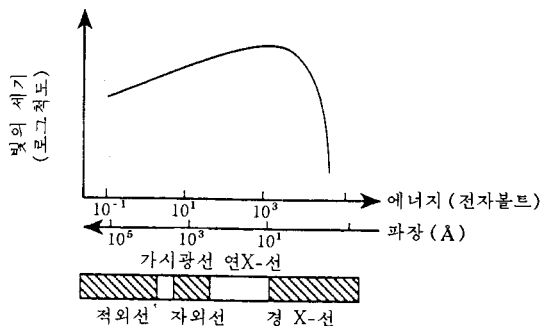


그림 5. 저장링의 회전자석에 의해서 발생하는 방사광의 전형적인 스펙트럼.

즉, 많은 광자들을 매우 작은 점으로 집속시킬 수 있을 때, 극히 작은 시료에서도 많은 정보 신호를 고도의 분해능으로 얻을 수 있다. 또한, 방사광원은 태양광원과 같이 모든 파장의 광자들로 구성되어 있으므로 연속적으로 파장을 선택하여 가며 실험을 수행할 수 있을 뿐만 아니라, 빛의 세기가 매우 크므로 측정분석 시간이 매우 짧아 시간분해형 측정분석이 가능하므로 실제 일어나는 여러가지 현상을 직접 관찰할 수 있는 잇점을 가지고 있다.

3. X-선 산란

X-선 산란법은 물질의 구조 분석에 이용되어온 가장 오래된 기기분석법의 하나로써 현재 고분자의 구조분석에 널리 사용되고 있다. 일반적으로, X-선 산란은 산란각 (2θ)의 크기에 따라 3° 이상을 광각 X-선 회절 (wide-angle X-ray diffraction) 그리고 그 이하를 소각 X-선 산란 (small-angle X-ray scattering)으로 구분한다. 광각회절법으로는 결정상내에 있는 분자의 구성원인 원자의 위치, 단결정체의 구조 및 크기, 단위결정체 내의 고분자사슬의 위치 등을 측정할 수 있으며, 이 외에도 결정화도 및 고분자 사슬의 배향정도를 측정할 수 있다. 보통, 약 $30\text{\AA}$ 이하의 크기를 가지는 구조에 대한 정보를 얻을 수 있다. 이에 반하여, 소각산란법으로는 $3\text{--}100\text{ nm}$ 크기의 구조에 대한 정보를 얻을 수 있다.

X-선은 $0.1\text{--}100\text{\AA}$ 파장의 빛을 일컬으며, $1\text{--}3\text{\AA}$ 파장의 빛은 경 X-선, $>3\text{\AA}$ 파장의 빛을 연 X-선으로 구분된다. 일반적으로, 고분자의 구조 측정에는 주로 경 X-선이 이용되고 있다. 이 X-선이 고분자 소재를 통과할때 고분자의 구성원인 원자들, 특히 원자들내의 전자들과 상호작용을 하게된다. 이 전자들은 X-선으로부터 에너지를 받아 들뜨게되고 다시 에너지 즉, X-선 복사 (X-ray radiation: secondary waves)를 내어 놓는다. 이때, 방출되는 빛을 산란된 X-선이라 일컬으며, 산란된 빛은 산란원들, 즉 원자들의 상대적인 위치에 따라 서로

간섭을 하게 된다. 이때, 상호간섭이 일어나는 위치와 상호간섭의 정도는 원자의 종류와 위치에 따라 결정된다. 그러므로, 이들 산란된 X-선의 간섭현상 즉, 소멸간섭 또는 보강간섭으로부터 물질내의 전자분포에 대한 정보를 알 수 있기 때문에 원자의 분포, 더 나아가 고분자 사슬의 분포에 대한 정보를 얻을 수 있다.

일반적으로, 산란은 간섭성 산란 (coherent scattering)과 비간섭성 산란 (incoherent scattering)으로 나눌 수 있다. 산란 에너지의 대부분을 차지하는 간섭성 산란의 경우에는 입사광의 파장이 입사전과 후에 차이가 없을 뿐만 아니라 입사광과 산란된 빛의 위상관계가 변하지 않는다. 즉, 입사광과 산란광은 같은 파장을 갖는다. 그러므로, 고분자를 비롯한 물질의 구조 연구에 간섭성 산란을 주로 이용한다. 이에 반하여, Compton 산란이라 불리는 비간섭성 산란의 경우에는 산란된 빛의 파장이 변하므로 입사광과 어떤 일정한 위상관계를 갖지 않는다. 비간섭성 산란은 주로 물질 또는 분자내에 있는 자유전자 또는 느슨하게 결합되어 있는 전자와 입사된 X-선의 상호작용에 기인하는 것으로 알려져 있다. 여기에서는 간섭성 산란에 국한하여 기술하고자 한다.

3.1 X-선 산란의 세기와 구조인자⁵⁻⁸

전자기파 (electromagnetic wave)인 X-선을 아래와 같이 파동함수로 표현할 수 있다.

$$E = E_0 e^{i\omega t} \quad (1)$$

여기에서 E 는 전기장의 크기이고 E_0 는 진폭이며, ω 는 진동수이고 t 는 시간이다. X-선이 그림 6과 같이 x -축상에 있는 한 분자를 통과할때, 분자내에서의 한 전자의 운동은 다음 식으로 나타낼 수 있다:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + \eta \frac{dx}{dt} + kx = \alpha E_0 e^{i\omega t} \quad (2)$$

m 은 전자의 질량이며, η 는 dissipative term이고 k 는 힘상수 (force constant)이다. 분자의 편극화도 (polarizability) α 는 복수인데 그 절댓값은 다음과 같다:

$$|\alpha| = \frac{e^2}{[(k - m\omega^2)^2 + \omega^2 \eta^2]^{1/2}} \quad (3)$$

$\omega \gg \omega_0$ (ω_0 : resonance frequency)인 X-선의 경우에 분자의 편극화도는 다음식으로 표현된다:

$$\alpha = \frac{e^2}{m\omega^2} \quad (4)$$

α 는 힘상수 k 에 무관하나 진동수의 증가에 따라 감소

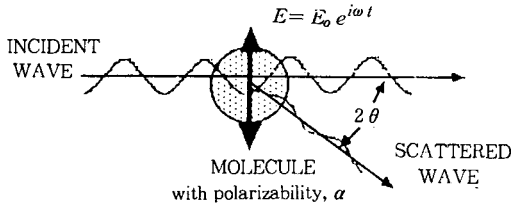


그림 6. An electromagnetic wave impinging upon a molecule with a polarizability α and scattered wave detected at a scattering angle 2θ .

한다.

산란된 X-선의 전기장의 크기 E_s 는 다음과 같이 표현된다:

$$E_s = E_0 \frac{\partial^2 M / \partial t^2}{c^2 l} \cos \varphi \quad (5)$$

여기에서, c 는 빛의 속도, l 는 시료와 X-선 감지기와의 거리, M 은 환산쌍극자모멘트(reduced dipole moment), φ 는 쌍극자와 감지기를 잇는 방향과 환산쌍극자모멘트 사이의 각도이다. M 은 편극화도와 전기장의 크기의 곱으로 나타낼 수 있다.

$$M = \alpha E = \alpha E_0 e^{i\omega t} \quad (6)$$

이를 미분하면 다음과 같다.

$$\frac{\partial M}{\partial t} = -\alpha \omega^2 E_0 \quad (7)$$

그러므로, 산란광의 전기장 크기는 아래의 식과 같이 쓸 수 있다.

$$E_s = \frac{-\alpha \omega^2 E_0 e^{i\omega t}}{c^2 l} \cos \varphi \quad (8)$$

위에 나타낸 식(8)은 산란원의 위치변화에 따른 전기장 크기의 변화를 고려하지 않은 것이므로 산란원의 위치변화에 따른 위상차(phase lag)를 고려하면, 식(8)은 위상차를 포함하는 다음식으로 나타낼 수 있다.

$$E_s = \frac{-\alpha \omega^2 E_0 e^{i(\omega t - \kappa x)}}{c^2 l} \cos \varphi \quad (9)$$

$$\kappa = 2\pi/\lambda \quad (10)$$

κ 는 파동수 (wave number)이고 λ 는 X-선의 파장이며, x 는 기준위치로부터 X-선이 이동한 총 거리를 나타

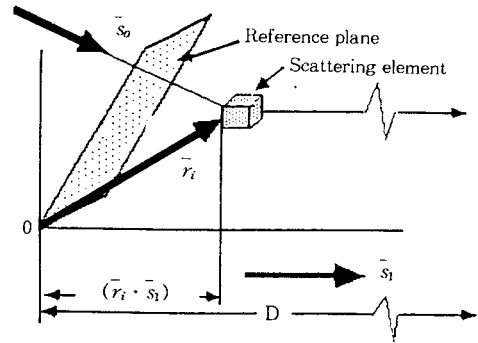


그림 7. An experimental geometry is defined by the unit vectors along the incident and scattered rays, $\vec{s}_0$ and $\vec{s}_1$, respectively, and the position of the scattering element i is described by the vector $\vec{r}_i$. The phase shift of scattered ray can be described by these unit vectors.

낸다.

큰 입자들(continuous particles)로부터 산란된 X-선에 대하여 식 (9)는 다음과 같이 일반화할 수 있다.

$$E_s = \frac{-\alpha \omega^2 E_0 e^{i\omega t}}{c^2 l} \cos \varphi \sum_i \alpha_i e^{-i\kappa x_i} \quad (11)$$

여기에서 구조인자(structure factor) F 를 다음과 같이 정의한다.

$$F = \sum_i \alpha_i e^{-i\kappa x_i} \quad (12)$$

그리고, 그림 7과 같이 위상차 ϕ_i 를 다음과 같이 산란벡터와 산란원의 위치벡터로 나타낼 수 있다.

$$\phi_i = (2\pi/\lambda) x_i \quad (13)$$

$$= (2\pi/\lambda) [(\vec{r}_i \cdot \vec{s}_0) + D - (\vec{r}_i \cdot \vec{s}_1)] \quad (14)$$

$$= (2\pi/\lambda) [D + (\vec{r}_i \cdot \vec{s})] \quad (15)$$

$$\vec{s} = \vec{s}_0 - \vec{s}_1 \quad (16)$$

여기에서 $\vec{s}$ 는 환원산란벡터이며, 산란광의 세기는 구조인자의 곱, 즉 FF^* 으로 나타내기 때문에 D 는 어떠한 값을 가지든지 없어지게 되므로 임의로 $D=0$ 으로 취하면 식 (15)는 아래와 같이 간소한 형태로 쓸 수 있다.

$$\phi_i = (\vec{q} \cdot \vec{r}_i) \quad (17)$$

$$\vec{q} = (2\pi/\lambda) \vec{s} \quad (18)$$

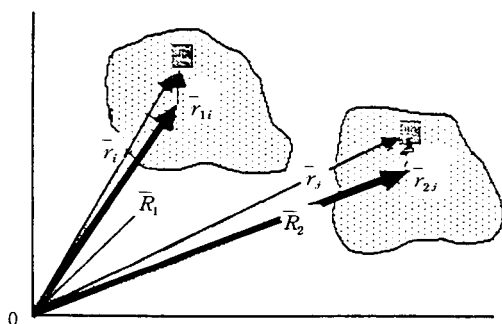


그림 8. The positions of two large particles in a system are described by the unit vectors, $\bar{R}_1$ and $\bar{R}_2$, respectively, and the positions of the scattering element i in the particle 1 and the scattering element j in the particle 2 are by the vectors, $\bar{r}_i$ and $\bar{r}_j$, respectively.

여기에서 $\bar{q}$ 는 산란벡터로 불리운다. 그러므로, 식 (17)과 α_i 대신에 보다 일반화된 산란길이 ρ_i 를 식 (12)에 대입하여 구조인자 F 를 다음과 같은 일반화된 식으로 나타낼 수 있다.

$$F = \sum_i \rho_i e^{-i(\bar{q} \cdot \bar{r}_i)} \quad (19)$$

$$= \int \rho(\bar{r}) e^{-i(\bar{q} \cdot \bar{r})} d^3 \bar{r} \quad (20)$$

식 (20)은 한 입자의 구조인자이므로, 큰 입자들의 집합체(collection of particles)로 부터의 산란을 기술할 수 있도록 일반화할 수 있다. 입자들의 집합체에 대한 구조인자는 집합체를 구성하고 있는 모든 입자들의 각 개체 내의 산란요소들을 모두 포함한다(그림 8 참조). 즉, 입자들의 집합체에 대한 구조인자는 다음과 같이 일반화된 식으로 나타낼 수 있다.

$$F = \int f_i e^{-i(\bar{q} \cdot \bar{R}_i)} d^3 \bar{R}_i \quad (21)$$

$$f_i = \int \rho_j(\bar{r}_{ij}) e^{-i(\bar{q} \cdot \bar{r}_{ij})} d^3 \bar{r}_{ij} \quad (22)$$

식 (20) 또는 식 (21)으로 표현되는 구조인자는 우리가 알고자 하는 소재 또는 물질 시스템의 구조에 대한 모든 정보를 가지는 것이므로 산란법을 이용한 고분자의 구조 분석은 결국 구조인자를 찾아내는 것을 의미한다.

산란광의 전기장 크기를 나타내는 식 (11)은 식 (21)을 이용하여 다음과 같이 일반화된 식으로 나타낼 수 있다.

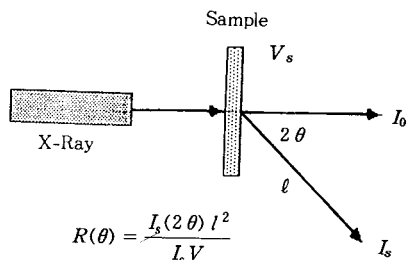


그림 9. X-Ray scattering from a polymer sample with a volume V_s . I_0 and I_s are the intensities of incident and scattered X-ray.

$$E_s = C_x e^{i\omega t} F \quad (23)$$

$$C_x = \frac{\sqrt{i_e} E_0}{\ell} \cos \varphi \quad (24)$$

또한, 산란광의 세기 [$I_s(2\theta)$]는 전기장 크기의 곱 또는 단위 부피당 산란광의 세기인 Rayleigh 인자 [$R(2\theta)$]로 나타낼 수 있다(그림 9 참조).⁵

$$I_s(2\theta) = \frac{c}{4\pi} E \cdot E^* \quad (25)$$

$$R(2\theta) = \frac{I_s(2\theta) l^2}{I_0 V_s} \quad (26)$$

$$= K_x FF^* \quad (27)$$

$$K_x = \frac{i_e}{V_s} \cos^2 \varphi \quad (28)$$

여기에서 V_s 는 산란 부피이다.

위에서 살펴본 바와 같이, 실험적으로 산란된 X-선의 세기를 산란각에 따라 측정, 분석하여 궁극적으로는 구조인자를 구하므로써 구조에 대한 정보를 얻는다.

3.2 구조인자의 측정과 분석

일반적으로, 고분자 시료의 구조에 대한 정보의 열쇠가 되는 구조인자는 실험으로 측정된 회절 패턴 또는 산란 패턴을 i) 모델방법(model approach)과 ii) 통계방법(statistical approach)의 두가지 방법을 분석하므로써 얻을 수 있다.⁵⁻¹²

첫째, 모델방법의 경우에는 우선 먼저 가장 적절한 모델 [지금까지 잘 알려진 모델들의 예를 들어 보면, 구형의 사슬구조(spherulite), 직선 막대형 사슬 구조(rod polymer chain), 가우시안 코일형의 사슬구조(Gaussian polymer coil), 단사결정, 사방결정, 육방결정 등]을 세우고 이에 대한 구조인자를 계산하고 이를 이용하여 회

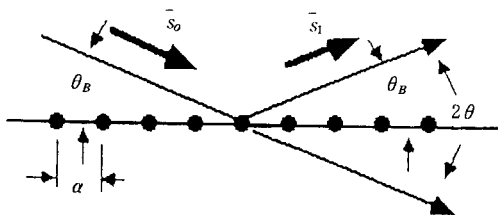


그림 10. A Bragg diffraction of X-ray from a well ordered one-dimensional array of atoms(or particles).

결 패턴 또는 산란 패턴을 만들어 실험적으로 측정된 결과와 비교하는 과정을 반복하여 적절한 모델을 찾아내므로 그 구조를 결정하게 된다.

둘째, 통계방법의 경우는 회절 패턴 또는 산란 패턴(즉, 산란 스펙트럼)의 Fourier transform을 분석하므로써 구조인자의 핵심인 산란길이를 구하는 것이다. 이때에는 Fourier transform된 산란 스펙트럼을 여러가지 함수들로 fitting하는 과정을 통하여 궁극적으로 산란길이를 가장 잘 기술할 수 있는 best fitting function을 찾아내므로써 구조인자를 구하게 된다. 이때 주로, X-선 산란의 요인이 되는 밀도요동(density fluctuation), 농도요동, 이방성배향요동, 광축배향요동 등을 고려해야 한다.

3.3 Bragg X-선 산란

그림 10에 보여주는 바와 같이, 1차원상에 있는 입자의 규칙적인 배열을 예로 들면, 산란피크는 다음 조건을 만족할때 나타난다:

$$(\vec{q} \cdot \vec{r}) = (\vec{q} \cdot N\vec{a}) = \frac{4\pi}{\lambda} Na \sin \theta_B = n(2\pi) \quad (29)$$

식 (29)의 산란조건을 Bragg식이라 불리우며,¹³ 간섭성 산란에서 일어나는 보강간섭과 소멸간섭 중에서 보강간섭은 이 Bragg식을 만족하므로 산란피크로 나타나 실험적으로 측정할 수 있으나, 소멸간섭은 의미 그대로 소멸되어 피크로 나타나지 않으며 Bragg식을 만족시키지 못한다.

입자들의 배열 격자로부터 일어나는 산란특성을 살펴보면 다음과 같다:

1) 회절은 Bragg 식을 만족하는 특정 산란각에서만 일어난다.

2) 회절피크의 폭(또는 넓이)은 격자를 이루고 있는 원자(또는 입자)의 수가 증가할수록 좁아진다.

3) 회절피크의 폭은 결정격자내의 불규칙성이 증가함에 따라 넓어지며, 이러한 경향은 higher order 회절피크에서 더 심하게 나타난다.

4) 회절패턴의 배향은 결정 격자의 배향에 영향을 받는다. 그러므로, 회절패턴의 배향으로부터 결정 격자의 배향에 대한 정보를 얻을 수 있다.

5) 한 종류 이상의 원자(또는 입자)로 구성된 격자의 경우에, 회절피크의 세기는 modulation을 한다. 이때, modulation 패턴은 구조인자에서 계산된 modulation 패턴을 가진다. 그러므로, 결정 격자내의 다른 종류의 원자들(또는 입자들)의 배열상태에 대한 정보를 얻을 수 있다.

4. 방사광 X-선 산란의 고분자 구조 분석에의 응용

방사광 X-선은 빛의 크기가 작고 강도가 매우 세기 때문에 아주 짧은 시간의 조사로 X-선 산란패턴을 쉽게 얻을 수 있을 뿐만 아니라 고분해능의 X-선 산란패턴을 얻을 수 있으므로, 방사광 X-선을 이용할 경우, 보통의 X-선 발생장치로는 불가능했던 고분자 소재의 구조분석은 물론 구조 생성 및 붕괴, 상전이, 상용화 및 상분리, 배향, 변형 및 파괴 현상 등에 대한 동역학적 연구가 가능하다.

고분자는 결정성의 유무에 따라 결정성 고분자(crystalline polymer)와 무결정성 고분자(amorphous polymer)로 구분된다.^{5-12,14-18} 무결정성 고분자 구조에 대한 연구는 결정성 고분자 구조 만큼 활발하게 진행되지는 못하고 있으나, 이 분야에 대한 연구가 점차적으로 활성화 되고 있는 실정이다. 무결정성 고분자의 경우, 규칙성을 나타내는 구조의 크기가 매우 작고 결점이 많기 때문에, 주로 광각 X-선 산란법을 이용하여 그 구조를 연구하고 있다.

대부분의 결정성 고분자는 100% 결정화를 하지 않고 부분적으로만 결정화를 하기 때문에 결정 부분과 무결정 부분이 섞여 있는 2상 구조를 이루고 있다.^{5-12,14-18} 고분자의 결정 구조 요소를 살펴보면, 격자구조(lattice structure: 1-10 Å), 미세 결정구조(microstructure: 10-30 Å), 거대 결정구조(macrostructure: 3-100 nm) 및 초대거대 결정구조(superstructure: >100 nm) 등을 들 수 있다. 그러므로, 격자 및 미세 결정구조는 광각 X-선 회절법을 이용하여 측정하며, 거대 결정구조는 소각 X-선 산란법을 이용하여 측정할 수 있다. 초대대 결정구조는 X-선보다 훨씬 큰 파장을 가지는 자외선 또는 가시광선 산란을 이용하여 측정할 수 있다. 고분자 결정은 저분자량 화합물 결정 또는 금속 결정과 여러 면에서 다른데, 그 차이점을 다음과 같이 요약할 수 있다:

1) 고분자 사슬은 길기 때문에 주로 엉켜있으며, 이로 인하여 큰 결정으로 자라는데 많은 제약을 받아 큰 결정을 얻기 어렵다.

2) 고분자 결정은 수 백 옴스트롱의 크기이다.

3) 고분자 사슬의 길이는 대부분 고분자 결정의 크기

보다 항상 크다. 그러므로, 고분자 결정을 만들 때 folded chain crystal 구조를 만들기도 하고, 한 고분자 사슬이 여러 개의 결정 입자들에 참여하기도 한다.

4) 고분자 결정 형성은 고분자 사슬의 농도, 과냉각 정도(또는 열처리 경로) 및 분자량에 의하여 크게 영향을 받는다.

결정성 고분자라 할지라도 가공조건에 따라 결정화가 되기도 하고 억제되기도 하여 여러 가지의 형태구조를 가질 수 있다. 여러 형태의 공중합체, 고분자 블랜드 및 복합체는 단량체 또는 고분자 구성원의 종류, 분자량 및 분포, 조성, 상용화 정도, 그리고 가공경로에 따라 아주 다양한 형태구조를 갖는다. 이들 경우에도, 생성되는 형태구조의 크기에 따라 광각과 소각 산란법을 이용하여 구조인자를 밝힘으로서 구조에 대한 정보를 얻을 수 있다. 특히, 이들 경우에 고분자 결정을 이루는 것이 아니고 공중합체의 조성 또는 섞여 있는 고분자들간 상용성 또는 비상용성에 의하여 형태구조가 만들어지므로 상분리에 의하여 생성된 상들간의 전자밀도차의 크기에 따라 산란패턴의 데이터의 질이 결정된다. 전자밀도차, 즉 컨트라스트가 클수록 분해능이 큰 양질의 산란패턴을 얻을 수 있다.

일반적으로, 광각 X-선 회절 및 소각 X-선 산란은 다음과 같은 고분자 격자구조, 미세구조 및 거대구조 관련 정보를 얻는데 응용되고 있다.^{5-12,14-18}

- 결정 및 결정격자 구조
- 결정의 크기
- 거대구조: 라멜라 및 기타 거대구조
- 결정화도
- 시료내에서의 결정의 배향
- 고분자 사슬의 배향
- 결정화 현상 및 메카니즘
- 결정의 용융 및 메카니즘
- 고분자 변형 및 메카니즘
- 공중합체 및 블랜드의 상분리 및 메카니즘
- 고분자 복합체 구조 및 생성 메카니즘
- 고분자 파괴(crack과 craze) 및 메카니즘

기존의 X-선 발생장치(즉, sealed X-ray tube와 rotating anode X-ray generator)의 경우에는 X-선의 세기가 상대적으로 약하여 시료로부터 X-선 회절패턴을 얻는데 조사시간이 길어 시료의 정적인 구조에 대한 정보만을 얻을 수 있다. 그러나, 방사광 X-선의 경우에는 X-선의 세기가 매우 커서 조사시간이 매우 짧아(대부분 1초 이내) 실제적으로 일어나는 구조적인 현상 즉, 구조의 생성과 붕괴 또는 변형에 대한 것도 직접 측정하여 관찰할 수 있다. **그림 11**은 포항가속기에서 측정한 것으로서, 폴리이미드 전구체인 Poly(*p*-phenylene biphenyl-tetra-carboxamic acid)가 내열성 폴리이미드로 화학변

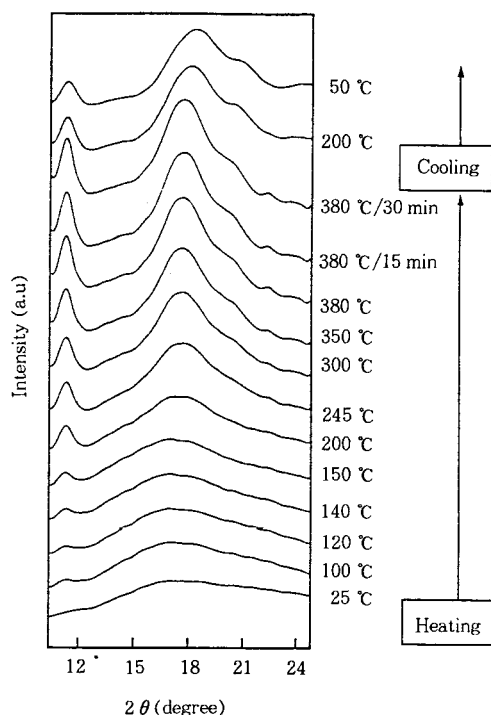


그림 11. Wide-angle X-ray diffraction patterns measured in-situ during the thermal imidization of poly(*p*-phenylene biphenyl-tetracarboxamic acid) to the polyimide.¹⁹

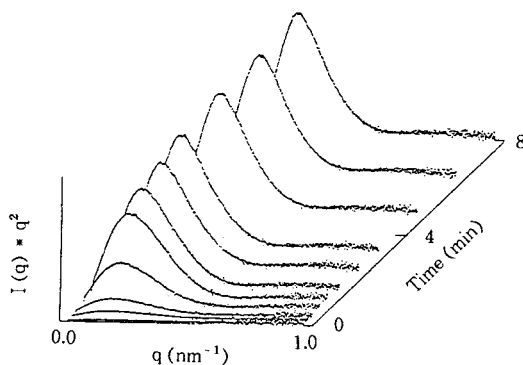


그림 12. Time-resolved SAXS patterns of a HDPE/LDPE(50/50, w/w) blend obtained during isothermal crystallization at 110 °C.²⁰

환할 때 생성되는 사방결정계의 생성과정을 온도와 시간에 따라 광각 X-선 회절패턴을 측정할 것이다.¹⁹ **그림 12**는 미국 롱아일랜드 소재의 NSLS 방사광 X-선을 이용하여 측정한 것으로, 고밀도 폴리에틸렌과 저밀도 폴리에틸렌의 50/50 (w/w) 블랜드가 등온결정화하는 동안 생성되는 구조를 시간에 따라 측정한 소각 산란패턴이다.²⁰ 끝으로, **그림 13**은 SBS/aliphatic resin(70/30, w/w) 블랜드가 온도의 변화에 따라 상분리를 할 때 생성되는 거대구조에 대한 소각 산란패턴을 측정한 것이다.²¹

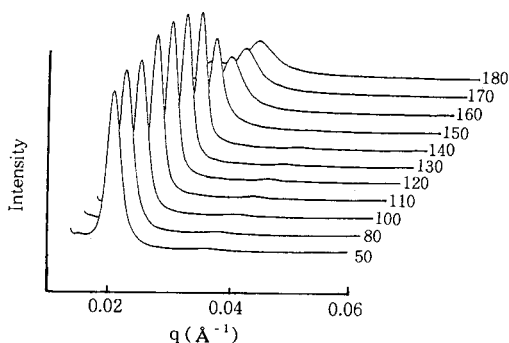


그림 13. Time-resolved SAXS patterns of a SBS/aliphatic resin (70/30, w/w) blend obtained during heating run.²¹

5. 포항방사광가속기 시설 이용 신청과 연구 수행

1995년 1월 한국방사광이용자협회가 발족되어 포항가속기연구소내에 사무실(전화:0562-279-1500, 전송:0562-279-1599)을 두고 있으며, 이 이용자협회에 가입한 사람이면 누구나 가속기 시설을 이용하여 연구를 수행할 수 있다. 이용자협회의 가입 요건은 제한 없으며 학교, 연구소 및 산업체 등에 소속된 연구자는 모두 가입자격이 있다. 가속기 시설을 이용하기 위해서는 이용자협회의 연구계획서 신청양식에 따라 간략한 연구계획서를 준비하여 신청하고 심사위원회의 심의를 거쳐 이용허가를 받게 되며, 포항가속기의 실험수행 진행계획에 맞추어 포항가속기연구소에서 연구실험을 수행하게 된다. 현재, 매년 4월과 10월, 두차례에 걸쳐 가속기 이용 신청을 접수하고 있으므로, 상세한 사항은 이용자협회 사무실이나 포항가속기연구소의 실험지원부(이용자 사무실 연락처와 동일)에서 얻을 수 있다.

참 고 문 헌

1. 포항가속기연구소, 자료집.
2. Internet WEB-sites의 최근자료를 발췌하여 정리한 것임.

3. 이동녕, 과학재단소식 1994년 제12호, pp. 24-25; 1995년 제1호, pp. 28-29.
4. 밝은빛 소식, 제5권 3호, pp. 5, 1995, 포항가속기연구소.
5. R. S. Stein, "Optical Behavior of Polymer Blends" in "Polymer Blends", edited by D.R. Paul & S. Newman, Vol. I, Academic Press, New York, 1978.
6. F. J. Balta-Calleja and C. G. Vonk, "X-ray Scattering of Synthetic Polymers", Elsevier, New York, 1989.
7. L. E. Alexander, "X-ray Diffraction Methods in Polymer Science", Krieger, New York, 1979.
8. T. Kakudo and N. Kasai, "X-ray Diffraction by Polymers", Elsevier, New York, 1972.
9. P. Lindner and Th. Zemb(eds), "Neutron, X-ray and Light Scattering: Introduction to an Investigative Tool for Colloidal and Polymeric Systems", Elsevier, New York, 1991.
10. O. Glatter and O. Kratky (eds), "Small Angle X-ray Scattering", Academic, New York, 1982.
11. A. Guinier, "X-ray Diffraction: In Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies", Freeman, San Francisco, 1963.
12. M. Tadokoro, "Structure of Crystalline Polymers", Wiley, New York, 1979.
13. Reference 6, pp. 36-37.
14. G. Bodor, "Structural Investigation of Polymers", Ellis Horwood, New York, 1991.
15. E. W. Fisher, R. C. Schultz, and H. Sillescu(eds), "Chemistry and Physics of Macromolecules", VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, Germany, 1991.
16. R. J. Samuels, "Structured Polymer Properties", Wiley, New York, 1974.
17. B. Wunderlich, "Macromolecular Physics", Vol. I (1973), Vol. II (1976), Vol. III (1980), Acedaemic, New York.
18. D. Hall, "Structure of Crystalline Polymers", Elsevier, New York, 1984.
19. M. Ree, S. H. Woo, K. Kim, H. Chang, W. C. Zin, K.-B. Lee, and Y. J. Park, "Structure Evolution and Properties in A Rigid Polyimide Prepared from Its Flexible Poly(amic acid) Precursor", Macromolecular Symposia, in press.
20. H. H. Song, M. Ree, D. Q. Wu, B. Chu, M. Satkowski, R. S. Stein, and J. C. Phillips, *Macromolecules*, **23**, 2380 (1990).
21. I.-J. Chin, and H. S. Lee et al., *Macromolecules*, in press.