

X-선 소각 산란을 이용한 고분자의 구조 분석(II)

송 현 훈 · 박 종 희

지난 호의 강좌에서는 X-선 소각 산란의 기본 원리와 산란 함수를 분석하는 여러 가지 방법과 이를 고분자 구조분석에 응용하는 경우를 살펴 보았다. 본 강좌에서는 라멜라 구조의 분석, 비결정 고분자에의 응용, 실제 X-선 소각 산란 실험에서 고려되어야 할 중요한 사항들을 살펴 보고자 한다.

6. 라멜라 구조로부터의 X-선 소각 산란⁶

고분자 결정의 독특한 형태학적 특성은 긴 사슬이 접혀서 결정을 이루는 점이다. 접혀진 사슬들은 두께가 수십 nm의 넓은 판상 형태의 라멜라를 형성하며 이러한 라멜라가 쌓여 적층 구조를 이루게 되는데 라멜라와 라멜라 층 사이에는 전자 밀도가 비교적 낮은 비결정 영역이 존재한다. **그림 10**은 결정 영역과 비결정 영역이 각각 두께가 일정한 이상적인 라멜라 구조를 보이고 있으나, 실제로는 라멜라의 두께가 일정하지 않은 분포상을 갖는 경우가 일반적이다. 그림에서 C 는 라멜라의 두께, A 는 비결정 영역의 두께, D 는 결정 영역과 비결정 영역을 포함하는 반복 거리로서 장주기(long-spacing)라고 불린다. 라멜라 표면에 수직인 방향으로의 전자 밀도 분포는 **그림 11**과 같이 나타낼 수 있다. 반면에 이에 수직인 두 방향으로의 전자 밀도 분포는 X-선 산란 소각 범위에서는 전자 밀도 변화가 없는 일정한 값을 갖는 경우로 간주할 수 있다. 따라서 라멜라 구조의 전자 밀도 함수는 일차원 함수로 간주할 수 있으며 이로부터 얻어지는 산란 함수를 일차원 함수 $I_{1obs}(s)$ 라 하면 삼차원적으로 등방인 시료, 즉 배향이 없는 분말 또는 벌크(bulk) 형태의 시료로부터 측정된 산란 함수 $I_{obs}(s)$ 와

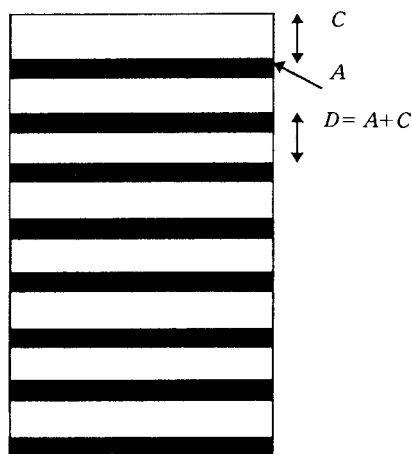


그림 10. 라멜라 구조의 모형.

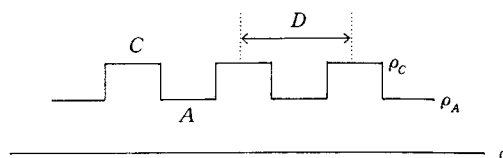


그림 11. 라멜라 모형에 대한 라멜라 표면 수직 방향으로의 밀도 분포함수.

$$I_{obs}(s) = 4\pi s^2 I_{1obs}(s) \quad (30)$$

의 관계를 갖기 때문에 식 (30)을 이용하면 일차원 산란 함수 $I_{1obs}(s)$ 를 $I_{obs}(s)$ 로부터 구할 수 있다. 소각 X-선 산란으로부터 얻게 되는 가장 보편적인 구조 인자는 라멜라-라멜라간의 long-spacing이며 이것은 규칙적으로 반복되는 일차원적 전자 밀도 함수로부터 Bragg 회절 법칙에 의하여 소각에서 얻어지는 회절 피크의 위치로

Small Angle X-ray Scattering by Polymer Structures(II)

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

부터 얻을 수 있다. 회절 피크의 위치가 S 라 하면 long-spacing D 는

$$D = \frac{\lambda}{s} \quad \text{또는} \quad \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (31)$$

의 관계로부터 얻을 수 있다. 여기서 회절 피크의 위치로부터 얻게 되는 D 는 라멜라의 두께가 아니라 비결정 영역을 포함하는 라멜라간의 반복 거리를 나타내며 라멜라만의 두께 C 는 시료의 결정화도(ϕ)를 이용하여 $C = \phi D$ 의 관계로부터 얻을 수 있다.

6.1 상관 함수를 이용한 분석

지난 장좌에서 이미 상관 함수와 측정된 산란 함수와의 관계(식 (14))를 설명한 바 있다. 이를 라멜라 구조의 분석에 이용하는 경우를 고려하여 보기로 하자. 앞에서 언급한 것처럼 한 개의 라멜라 뭉치(stack)는 일차원적 밀도 분포 함수를 갖기 때문에 일차원적 상관 함수 $\gamma_1(r)$ 를 고려하기로 한다.

먼저 길이가 r 인 막대기를 가정하고 이 막대기의 양 끝을 A 와 B 라 하자. 막대기를 라멜라 표면에 수직인 방향으로 이동하면서 막대기의 양 끝 A, B 점의 밀도의 분포를 측정할 경우 이때 막대기 한 끝의 전자 밀도를 η_A ($\eta = \rho - \langle \rho \rangle$, $\langle \rho \rangle$ 는 평균값), 다른 쪽의 전자 밀도를 η_B 라 하면 상관 함수는

$$\gamma_1(r) = \frac{\int \eta(r+u) \cdot \eta(u) du}{\langle \eta^2 \rangle} = \frac{\langle \eta_A \eta_B \rangle}{\langle \eta^2 \rangle} \quad (32)$$

로 표시되며 ($\langle \rangle$ 는 평균값을 나타냄), 이는 산란 함수 $I_{obs}(s)$ 로부터, 다음의 관계식

$$\gamma_1(r) = \frac{\int I_1(s) \cdot \cos 2\pi r s ds}{\int I_1(s) ds} \quad (33)$$

에 의하여 얻을 수 있다. 일차원 상관 함수 γ_1 을 그림 12에 나타내었다. 그림에서 상관 함수의 첫번째 최대점에서의 r 값은 long-spacing에 해당하며 이상적인 라멜라의 경우

$$\frac{A}{V} = \frac{2}{D} \quad (34)$$

가 적용될 수 있다. A 는 라멜라의 표면적, V 는 라멜라 뭉치의 전체 부피를 나타낸다.

한편 식 (24), 즉 $\gamma'(0) = -\frac{1}{4\phi_1\phi_2} \frac{A}{V}$ 에 위의 관계를 대입하면

$$\gamma'_1(0) = -\frac{1}{\phi(1-\phi)D} \quad (35)$$

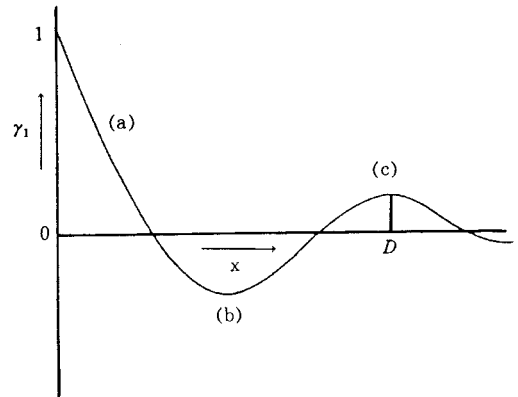


그림 12. 산란 함수로부터 구한 일차원 상관 함수. 첫번째 극대점 (c)에 해당하는 점 $x=D$ 는 long-spacing을 나타냄.

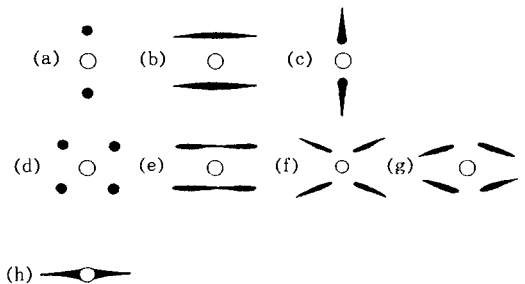


그림 13. 배향된 라멜라로부터 얻은 여러가지 형태의 소각 산란 패턴들.

를 얻게 된다. 따라서 상관 함수의 미분 값 $\gamma'(0)$ 로부터 결정화도 ϕ 를 얻을 수 있다.

6.2 배향된 라멜라 구조로부터의 소각 산란

배향된 고분자 시료의 경우 내부 라멜라 구조 역시 등방 구조로부터 배향된 형태를 갖게 된다. 이러한 경우 배향된 라멜라 구조로부터 얻어지는 소각 산란의 모양이 그림 13에서 보여주는 바와 같이 매우 다양한 형태를 갖게 된다.¹⁹

먼저 라멜라 뭉치의 배향 또는 모양과 소각 산란 함수와의 관계를 살펴 보기로 하자. 한 개의 라멜라 뭉치(그림 10)의 전자 밀도 함수 $\rho(r)$ 를 편의상 다음과 같이 세 개의 함수, 즉

$$\rho(r) = (f_L(r) * z(r)) \cdot \sigma(r) \quad (36)$$

로 나타낼 수 있다. 여기서 $f_L(r)$ 은 한 개 라멜라(결정 영역)의 전자 밀도 함수, $z(r)$ 은 각 라멜라 중심의 위치를 나타내는 분포 함수로서 r 값이 각 라멜라의 중심점에서 함수 값을 갖는 델타 함수들의 합이며, $\sigma(r)$ 은 형태 인자(form factor)로서 위치 함수 r 이 라멜라 내부에 존재할 경우 1, 외부에 있을 경우 0 값을 갖는다. $f_L(r)$

은 결정 부분에 대한 밀도 함수로 표시할 수 있지만, 지난 호에서 언급한 Babinet's reciprocity¹ 원리에 의하여 라멜라-라멜라 사이의 비결정 영역의 전자 밀도 함수를 사용하여도 동일한 산란 함수 값을 갖게 된다. 위의 식 (36)은 결정면으로부터의 광각 X-선 회절 강도를 계산하는 경우 결정체의 밀도 함수를 표시하는 경우에도 똑같이 적용될 수 있다. 광각 또는 소각 산란에 있어서 산란 또는 회절 함수는 산란체(라멜라 또는 결정면)의 밀도 함수 $f_L(r)$, 이들 산란체간의 반복되는 성질 $z(r)$, 그리고 라멜라 덩어리 또는 결정체의 크기 $\sigma(r)$ 에 의하여 좌우가 됨을 알 수 있다. 산란 함수는 위의 식을 프리에 전이한 후 제곱함으로써 얻어지며

$$I_{obs}(s) = (F_L^2(s) \cdot Z^2(s)) * \Sigma^2(s) \quad (37)$$

로 주어진다. $F_L(s)$, $\Sigma(s)$, $Z(s)$ 는 각각의 함수를 프리에 전이하여 얻은 함수로서, $\Sigma(s)$ 의 경우 라멜라 덩어리의 크기가 수 μm 에 이르기 때문에 매우 날카로운 함수 값을 갖는 반면, $Z(s)$ 는 일반적으로 라멜라-라멜라간의 거리가 일정하지 않고 넓은 분포 상태를 보이기 때문에 $\Sigma(s)$ 보다 훨씬 완만한 함수 값을 갖게 된다. 따라서 라멜라에 의한 소각 산란 함수는 $Z(s)$ 에 의하여 좌우되며 $\Sigma(s)$ 성분은 무시할 수 있다. 각 성분 $F_L^2(s)$ 와 $Z^2(s)$ 함수 값을 이차원 평면(그림 14)에 나타내었으며 라멜라 수직 방향으로 나타낸 각 함수 값을 그림 15에 나타내었다. 라멜라의 모양 또는 배향에 따라 달라지는 패턴의 모양을 그림 16에 나타내었으며 각 패턴을 앞에서 설명한 $F_L^2(s)$ 와 $Z^2(s)$ 함수로 분리하여 생각함으로써 쉽게 패턴을 이해할 수 있다. 이에 대한 보다 자세한 설명은 참고문헌 19를 참조하기 바란다.

7. 비결정 고분자의 X-선 소각 산란³

비결정 고분자의 구조는 액체 상태에서부터 온도가 낮아

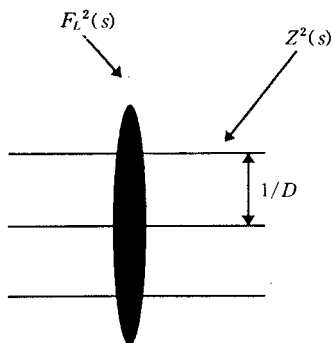


그림 14. $F_L^2(s)$ 와 $Z^2(s)$ 함수의 이차원 평면도.

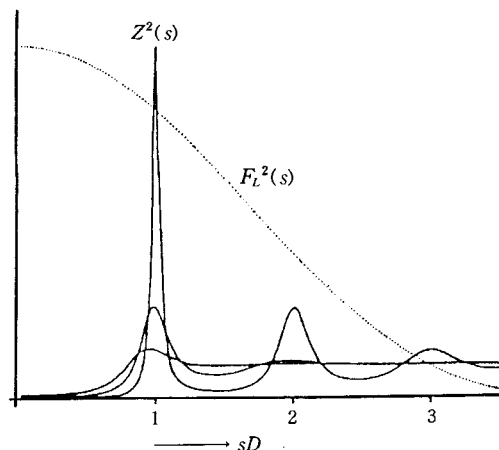


그림 15. $F_L^2(s)$ 와 $Z^2(s)$ 함수의 라멜라 표면 수직 방향으로의 일차원 함수 값. 라멜라-라멜라의 분포 상태에 따라 $Z^2(s)$ 함수의 모양이 달라짐을 볼 수 있다.

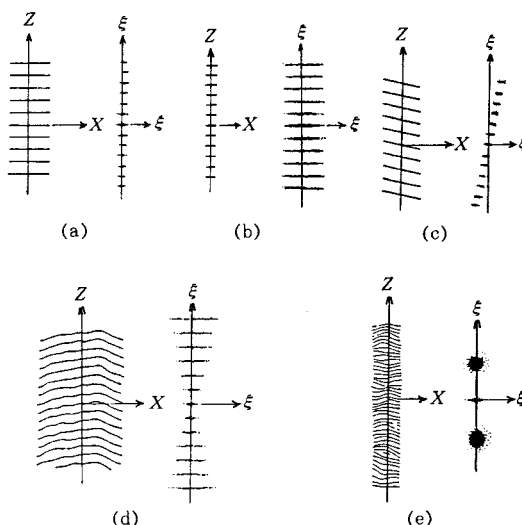


그림 16. 라멜라의 배향 또는 모양에 따라 달라지는 소각 산란 패턴들. (a)와 (b)는 라멜라의 크기와 소각 산란 패턴과의 관계를 나타내며 (c), (d), (e)는 라멜라의 배열 상태에 따른 패턴의 변화를 설명하고 있다.

지면서 일차 상전이 없이 얼어붙은 구조이다. 따라서 비결정 고체와 액체는 구조적으로 매우 유사하며 이러한 유사점은 각 상으로부터 얻은 광각 또는 소각 산란 함수가 거의 같은 값을 갖는 사실로 확인할 수 있다. 일반적으로 비결정 고분자의 경우 반복되는 규칙성은 없지만 짧은 거리 범위 내에서는 어느 정도 규칙성이 존재하기 때문에 광각 X-선 산란 함수를 보면 강도가 그리 세지 않은 폭이 넓은 amorphous halo를 갖게 된다. 이러한 비결정 고분자의 구조는 광각 X-선 산란 함수로부터 거리 분포 함수(radial distribution function)를 계산하여 구조분석을 하기도 하지만, 소각 X-선 산란 함수로부터는 밀도

의 불균일도(density fluctuation)를 구할 수 있다. 이러한 방법은 본 필자를 포함한 여러 연구진에¹⁴⁻¹⁸ 의해 이용되어 비결정 고분자의 구조 특성 및 구조 이완 현상을 연구하는데 이용된 바 있다. 앞에서 이미 언급한 바 있는 X-선에 의한 산란은 시료 내에 있는 전자 밀도의 분포에 의하여 기인하며, 특히 비결정체에 의한 X-선 소각 산란은 시료 내의 위치에 따라 변화되는 밀도의 불균일도에 기인한다. 여기서 밀도의 불균일도는 다음과 같이 정의되는데

$$F\tilde{I}(V) = \frac{\langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle}{\langle N \rangle} \quad (38)$$

N 은 임의로 선택된 체적 V 에 들어있는 전자의 수를 말하며, $\langle N \rangle$ 은 시료 전체에 대한 평균 값을 나타낸다. 이러한 밀도 불균일도 $F\tilde{I}(V)$ 는 V 의 크기가 어느 한계를 넘게 되면 V 의 크기에 관계없이 일정한 값을 갖게 되며 이는 열역학 변수인 압축 인자(compressibility)와 관계를 갖는다. Ruland에¹⁵ 의하면 밀도 불균일도는 소각 X-선 산란 함수로부터 다음과 같이

$$F\tilde{I}(V) = \int_{V_r} \frac{1}{\rho_0} I(s) \frac{1}{V} (\Sigma^2(s)) ds \quad (39)$$

로 주어진다. ρ_0 는 시료의 평균 전자 밀도, $\Sigma(s)$ 는 임의로 선택한 표준 체적 V 의 형태 인자를 프리에 전이하여 얻은 함수 값이다. V 의 크기가 매우 커지면, ($V \rightarrow \infty$) 형태 인자 $\Sigma(s)$ 는 델타함수가 되며 이러한 경우 밀도 불균일도는

$$F\tilde{I}(\infty) = \frac{1}{\rho_0} I(0) \quad (40)$$

가 된다. 여기서 $I(0)$ 는 투과된 X-선 광원 때문에 실험적으로 측정이 불가능하며 측정된 소각 산란 함수를 산란 각 $S=0$ 로 외삽함으로써 구할 수 있다. 그림 17에 비결정 고분자로부터 얻은 산란 함수 $I(s)$ 로부터 $I(0)$ 를 구하는 방법을 나타내었다. 위에서 구한 밀도 불균일도는 궁극적으로 시료의 압축 인자와 관계가 있으며 평형 상태인 액체의 경우

$$F\tilde{I}(\infty) = \rho \kappa T \beta_T \quad (41)$$

의 관계를 가지며 κ 는 Boltzman 상수, β_T 는 압축 인자를 나타낸다.

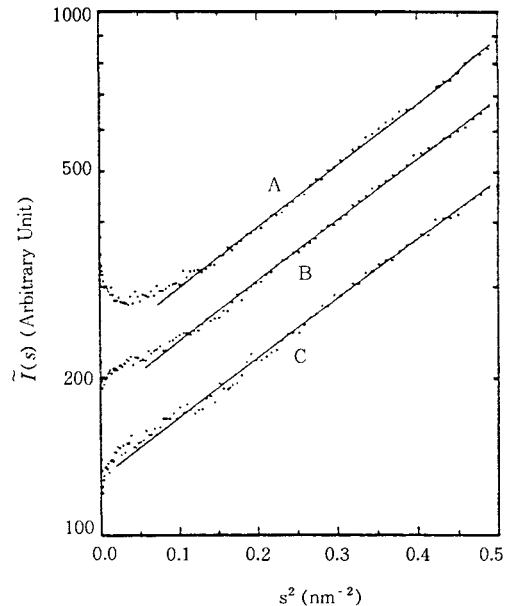


그림 17. 비결정 폴리스티렌으로부터 얻은 소각 X-선 산란 함수로부터 외삽하여 $I(0)$ 를 구하는 예.

8. Slit Collimation과 Desmearing^{2,8,20}

X-선 산란 실험에 필요한 X-선 광원(primary X-ray beam)은 단면이 작은 원형의 점(point) 형태가 이상적이지만 이러한 경우 광원의 세기가 매우 작기 때문에 높은 세기의 광원을 필요로 하는 경우 X-선 광원의 크기를 크게 하게 된다. 그러나 광원의 크기를 크게 할 경우 산란 함수의 해상도가 매우 낮아지게 되며, 동시에 광원 부근에서의 소각 산란 함수 값을 측정할 수 없게 된다. 이러한 점을 보완하기 위하여 점 형태의 광원 대신 슬릿(slit) 형의 collimator를 사용하게 되는데 이는 광원의 두께를 매우 작게 함으로써 소각 산란 값을 효과적으로 측정할 수 있으며 동시에 광원의 세기를 어느 정도 유지할 수 있기 때문이다. 이러한 슬릿 형태의 collimator는 Kratky에 의하여 처음 소개 되었으며 현재 X-선 소각 산란에 널리 이용되고 있다. Kratky의 collimator와 이를 이용하여 X-선을 collimation하는 방법을 그림 18에 나타내었다. Kratky 카메라의 특징은 슬릿 B_1 의 밀변과 B_2 의 윗면의 높이가 수평으로 유지되는 점이며, 이러한 경우 parastic 산란 값을 작게 하면서 광원의 두께를 매우 얇게 자를 수가 있으며 B_1 의 높이를 조절하거나 B_2 의 넓이(그림 18에서 a)를 조절하여 광원의 두께를 조절하게 된다. 슬릿형의 collimator로부터 얻은 광원은 무수히 많은 작은 점 형태의 광원이 일렬로 늘어선 경우로 생각할 수 있으며 이러한 광원으로부터 얻은 산란 함수는

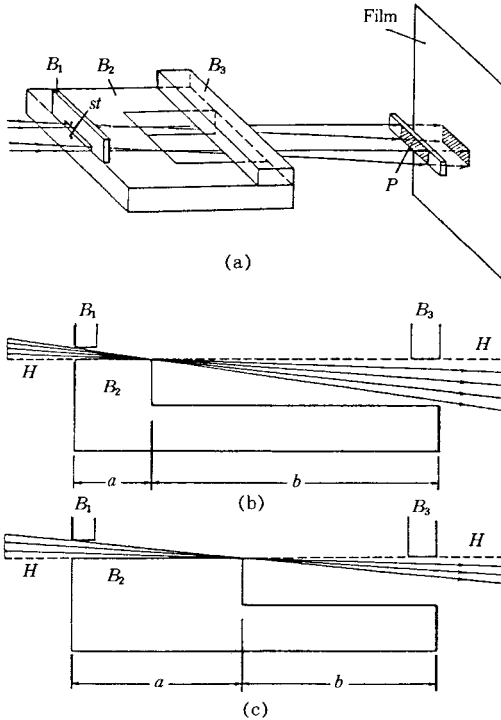


그림 18. Kratky collimator (a)와 이에 대한 평면 도형 (b)와 (c). (b)의 경우는 collimator 밀판의 길이가 (c)에 비하여 짧아 광원이 보다 두꺼워지며 보다 강한 광원을 얻게 된다.

각각의 점 형태의 광원으로부터 얻은 산란 함수 모두에 대하여 겹쳐진 결과를 얻게 된다. 이러한 효과를 smearing, 이때 얻은 산란 함수를 smeared 산란 함수($\tilde{I}(s)$)라 하며, smeared 산란 함수($\tilde{I}(s)$)를 점 형태의 광원에 대한 산란 함수 $I(s)$ 로 바꾸는 과정을 desmearing이라 한다. 슬릿 넓이에 대한 smeared 산란 함수 $\tilde{I}_{obs}(s)$ 와 원래의 산란 함수 $I(s)$ 와의 관계를 보면

$$\tilde{I}_{obs}(s) = \int w(u) \cdot I(\sqrt{s^2 + u^2}) du \quad (42)$$

로 주어지며, 여기서 $w(u)$ 는 슬릿 collimator에서 얻은 광원의 넓이 방향으로의 세기 분포가 되며 $w(u)$ 함수 값의 한 예를 그림 19에 나타내었다. 따라서 측정된 $w(u)$ 함수와 실험에서 얻어진 smeared 산란 함수 $\tilde{I}(s)$ 로부터 $I(s)$ 를 위의 식을 이용하여 구하게 된다. 그러나 과정이 매우 번거롭고 실험 오차의 영향도 크기 때문에 지난 호의 강좌에서 언급한 여러 가지 분석 방법을 슬릿의 넓이가 매우 큰 경우, 즉 $u \rightarrow \infty$ 로 가정하여 smeared 산란 함수 $\tilde{I}(s)$ 로부터 직접 필요한 구조 인자를 얻는 식을 유도하여 사용한다. 즉 인베리언트(invariant)의 경우 smeared된 산란 함수를 이용하면 식 (11) 대신

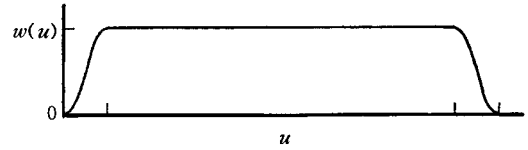


그림 19. 슬릿 collimator로부터 얻은 광원의 슬릿 넓이 방향의 세기 분포 함수.

$$\int s \tilde{I}(s) ds \quad (43)$$

를 이용할 수 있으며 상관 함수의 경우는

$$\gamma(r) = \frac{\int s \tilde{I}(s) J_0(2\pi rs) ds}{\int s \tilde{I}(s) ds} \quad (44)$$

J_0 는 0차 베셀함수(zero-order Bessel function). Porod 영역에서 계면 두께에 대한 식 (29)는

$$\tilde{I}(s) \sim \frac{1}{8\pi} (\Delta\rho)^2 \frac{A}{s^3} (1 - 4\sigma^2 \pi^2 s^2) \quad (45)$$

를 이용할 수 있으며, 따라서 경우에 따라 smeared 산란 함수 $\tilde{I}(s)$ 로부터 desmearing 과정을 거치지 않고 직접 계산이 가능하다.

9. X-선 측정장치²⁾

산란된 X-선을 측정하는 장치는 측정하는 방법에 따라 크게 두 가지로 대별된다. 그 중 하나는 주어진 산란각의 범위를 디텍터(detector) 또는 카운터(counter)가 한 점, 한 점을 차례로 스캔(scan)하면서 측정하는 장치이며, 다른 하나는 어느 일정한 산란각의 범위를 한꺼번에 측정하는 장치이다. 전자의 경우는 각 산란 각에 대하여 차례로 측정해야 하기 때문에 많은 시간을 필요로 하며, 또한 디텍터에 입사하는 산란 빔을 받는 리시빙 슬릿(receiving slit)이 필요하게 되어 collimator와의 상호 배열이 매우 중요하게 된다. 반면에 후자의 경우는 스캔을 할 필요가 없이 한꺼번에 산란 빔을 받아 처리하기 때문에 매우 처리 속도가 빠르며, 리시빙 슬릿이 필요하지 않기 때문에 전자에 비하여 카메라의 배열도 훨씬 간단하며 용이하다. 후자의 경우를 자동 산란각 측정 디텍터(position sensitive detector, PSD)라 하며 측정되는 원리에 따라 몇 가지 종류가 있다. 가장 보편적으로 이용되는 가스를 이용하는 proportional counter에 대하여 그림 20에 설명하였다. 그림에서 보여주는 바와 같이 PSD 중앙에 고압이 걸린 양극, (+), 선이 있고 주위에는 가스가

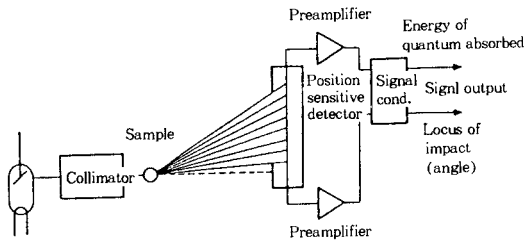


그림 20. Position sensitive detector(PSD)를 이용한 X-선 측정 장치.

채워져 있어 산란된 X-선이 PSD의 창(win-dow)을 통하여 들어오면 가스를 이온화시키고 이온화된 가스가 고압의 양극으로 당겨지면서 양극선에 펄스(pulse)를 만들게 된다. 이때 펄스가 둘로 나뉘어 양극선의 양쪽 끝으로 흘러가게 되면 전자회로를 통하여 펄스의 위치와 크기를 알게 되며 이로써 산란된 X-선을 측정하게 된다. 앞에서 설명한 것은 일차원적으로 동시에 산란 빔을 측정하는 장치이고, 이차원적으로 동시에 산란된 빔을 측정하는 PSD 장치도 현재 이용이 가능하다.

10. X-선 산란 값과 오차²¹⁾

산란된 X-선의 측정은 앞에서 언급한 것처럼 광자 하나가 디텍터에 들어오면 펄스를 만들게 되며 주어진 시간 동안 어느 일정한 산란각에 대하여 측정된 펄스의 수를 합산함으로써 이루어진다. 따라서 단위를 카운트(counts) 또는 카운트/초(counts/sec)으로 표시하게 된다. 임의의 X-선이 디텍터에 들어오는 경우 각 광자간의 시간 간격은 random하게 분포되어 있다. 이러한 경우 동일한 세기의 X-선을 같은 시간 동안 측정할지라도 측정된 카운트 수는 매번 다르게 된다. 이러한 random 분포 상태를 Poisson 분포 함수

$$P(N) = \frac{(nt)^N e^{-nt}}{N!} \quad (46)$$

로 나타낼 수 있다. 여기서 $P(N)$ 은 측정된 카운트 수가 N 값을 갖게 될 확률이며 nt 는 가상의 평균 값이다. 이러한 Poisson 분포의 경우 카운트 수 N 에 대한 상대 오차 값은 $\frac{\sqrt{N}}{N}$ 로 나타내지며 따라서 산란각 S 에서 측정된 카운트 수가 N 이면, 이는 $\pm \frac{\sqrt{N}}{N}$ 의 오차를 갖는다. 광원의 세기가 크면 클수록 동일한 시간에 측정되는 N 값이 커져 상대적으로 오차가 줄어들게 되며 오랜 시간 동안 데이터를 측정할 경우에도 같은 효과를 얻는다. 표 1에 카운트 수와, 소요 시간, 상대 오차 값을 비교하였다. 표에서 보여주는 바와 같이 오차를 줄이기 위하여 오랜 측

표 1. 동일한 강도의 X-선 빔에 대하여 측정된 count수, 오차, 소요된 측정 시간의 비교

number of pulses counted	standard deviation (%)	collection time
1,000	3.2	1
10,000	1.0	10
100,000	0.3	100

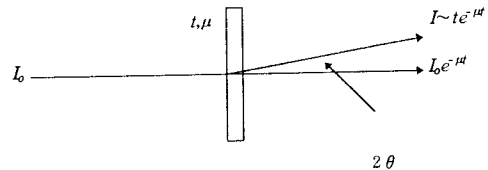


그림 21. 투과법에 의한 X-선 산란 측정 방법.

정 시간이 필요하게 되며 오차의 한계를 기준으로 측정 시간을 최적화할 필요가 있다.

11. 시료의 두께

소각 X-선 산란의 측정은 투과법을 이용하며 이는 그림 21에 설명한 바와 같이 입사된 X-선 광원이 시료를 수직으로 통과하며 이때 X-선 산란을 얻게 되는 방법이다. 이때 산란된 X-선의 세기는 원래 입사한 광원의 세기, 산란체의 산란 강도 및 흡수 정도에 의하여 결정된다. 입사광의 세기가 같고 동일한 시료일 경우 측정된 산란 강도는 시료의 두께에 의하여 달라지게 되는데 이에는 서로 상반된 두 가지 효과가 있다. 즉 시료가 두꺼운 경우 산란체의 양이 많아지므로 산란 함수의 세기가 커지지만 동시에 시료 내의 통과 길이(path length)가 길어져 흡수되는 양이 증가되어 산란 함수의 세기가 감소된다. 따라서 이 두 가지 반대 효과를 최적화할 수 있는 시료의 두께를 결정함으로써 산란 함수의 세기를 극대화할 수 있다. 산란 함수의 세기는

$$I_{obs}(s) \sim t \cdot e^{-\mu t} \quad (47)$$

로 표시되며, t 는 시료의 두께, μ 는 시료의 X-선에 대한 선형 흡수 계수(linear absorption)로서 $e^{-\mu t}$ 는 X-선의 투과도를 나타낸다. 식 (47)으로부터 산란 함수 값을 최대 하는 시료의 두께 t_{opt} 를 구하면

$$t_{opt} = \frac{1}{\mu} \quad (48)$$

로 주어진다. 일반적으로 탄소와 수소로 이루어진 유기 화합물의 경우 μ 값은 대략 4 cm^{-1} 값을 갖기 때문에 최

적의 두께는 0.25 mm가 된다. μ 값이 큰 시료의 경우 최적 두께는 훨씬 작은 값을 갖는다. 각 원자의 $\frac{\mu}{\rho}$ 값은 텍스트에 열거되어 있어 쉽게 얻을 수 있으며 이로부터 각 시료의 μ 값을 계산하거나 또는 실제 실험을 통하여 측정하기도 한다.

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). Guinier plot of cellulose.
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).
14. J. H. Wendorff and E. W. Fisher, *Kolloid-Z.U.Z. Polymere*, **251**, 876 (1973).
15. W. Ruland, *Prgr. Colloid & Polym. Sci.*, **57**, 192 (1975).
16. R. J. Roe and J. J. Curro, *Macromolecules*, **16**, 428 (1983).
17. R. J. Roe and H. H. Song, *Macromolecules*, **18**, 1603 (1985).
18. H. H. Song and R. J. Roe, *Macromolecules*, **20**, 11 (1987).
19. H. H. Song, A. S. Argon, and R. E. Cohen, *Macromolecules*, **23**, 3 (1990).
20. O. Glatter and O. Kratky, "Small Angle X-ray Scattering", Academic Press, 1982.
21. B. D. Cullity, "Elements of X-ray Diffraction", chap. 7, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1978.