

고분자 과학에서의 Laser 광 산란 Laser Light Scattering in Polymer Science

이 후 성*

1. 서 론

광산란 기술을 이용하여 얻어낼 수 있는 지식은 매우 다양하다. 이 방법을 액체¹ 및 용액²⁻⁶, 분산^{7,8}(suspension) 등에 적용할 때 분자량^{3,4}, 입자의 크기 및 모양⁹⁻¹², 이완현상⁸(relaxation), 확산계수^{2,6}(diffusion coefficient), 전기이동도¹³(electrophoretic mobility) 등에 관한 지식을 얻을 수 있고, 나아가서 묶은 또는 엉킨(entangled) 고분자 용액에서의 형태이완^{8,14,15}(conformational relaxation)에 관한 지식도 얻을 수 있다. 또한 고체에 대하여는 구조이완¹⁶⁻²³(structural relaxation) 및 밀도요동 제곱평균²³(mean square density fluctuation)을 알 수 있으며, 분자간 질서²²(intermolecular ordering)에 관한 지식을 얻을 수 있다.

광산란에 대한 일반적 참고문헌중 고분자과학자로서 참고할 수 있는것은, 리뷰(review)로서는 Jamieson과 Maret²⁴, B. Chu^{25,26,27} 등이 있고, 단행본으로는 Berne와 Pecora²⁸, B. Chu²⁹ 등을 들 수 있다. 또 Tanford³⁰도 고전 광산란법을 매우 친절히 취급하고 있다.

Laser의 이용은 과학의 모든 분야에서 획기적인 기여를 해왔으며, 고분자 과학분야에서도 결코 예외는 아니었다. 그 이유는 무엇보다도 Laser가 가지는 여러가지 우수한 특성 때문이다. 그 중에서도 Laser광산란 실험에서 중요하다고 생각되는 것은 그 주파수의 띠폭(band width)이 거의 단색광(monochromatic light)이라고 생각할 수 있을 정도로 좁다는 것과 강한 결맞음(coherent) 빛을 제공해 준다는 점이다. 광선이

완전히 균일한 매체 속을 지날 때에는 전혀 산란을 일으키지 않는다. 그러나 이 매체속에 미시적 불균일성(microscopic inhomogeneity)이 있을 때 빛을 산란시킨다. 이러한 미시적인 불균일성은 그 매체 내부의 밀도요동(density fluctuation) 때문에 일어난다. 이러한 밀도요동은 분자의 열운동(thermal motion)에 기인하며 시간에 따라 변한다. 따라서 산란된 광의 세기도 시간에 따라 요동(fluctuate)하게 마련이며, 이 요동의 시간적 진전을 관찰함으로써 분자운동에 관한 지식을 얻을 수 있다.

2. 역사적 고찰

광산란의 이론은 1871년 Rayleigh³¹경에 의하여 처음으로 이루어졌다. 그는 기체매질에서의 광의 산란은, 개개의 기체분자가 모두 하나의 광원처럼 행동한다고 보았으며, 이러한 생각으로부터 다음의 식을 얻어내었다.

$$\frac{I_{\theta} r^2}{I_0} = R_{\theta} = \frac{2\pi^2(n-1)^2}{\lambda^4} \frac{1}{\nu} (1 + \cos^2\theta) \quad (1)$$

여기서 I_0 는 입사광의 세기이고 I_{θ} 는 산란각이 θ 일 때 산란점으로부터 거리가 r 인 곳에서 측정된 산란광의 세기이다(Fig.1). λ 는 사용한 빛의 파장, n 은 시료의 굴절율, ν 는 단위부피 속에 들어 있는 산란입자의 수이다. R_{θ} 는 레일리비(Rayleigh ratio)라고 불리운다. 이 때 I_{θ} 를 모든 입체각 Ω 에 대하여 적분한 것을 흐림도(turbidity)라고 한다.

$$\tau = \int I_{\theta} d\Omega \quad (2)$$

여기서 τ 는 흐림도이다.

* 서강대학교 이공대학 화학과(Hoosung Lee, Department of Chemistry, Sogang University, C.P.O. Box 1142, Seoul, Korea)

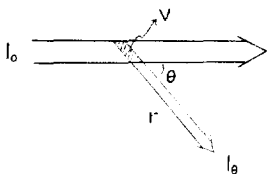


Fig. 1. Schematic diagram of light scattering geometry. I_0 , intensity of incident light; I_θ , intensity of the scattered light measured at a scattering angle θ and at a distance r from the scattering volume V .

그 후 Einstein³²(1910)과 Smoluchowski^{33,34} (1908, 1912)는 액체에서의 광산란에 관한 이론을 발표하였다. 이들은 액체를 하나의 연속적인 매체 (medium)로 보고, 이 속에서의 밀도요동이 광산란을 일으킨다고 생각하였다. 그 후 Debye는(1944, 1947)^{35,36} 용액에서의 광산란을 계산하였다. 용액에 의하여 산란된 광의 세기는 순수한 용매에 의하여 산란된 광의 세기에 비하여 그 세기가 증가한다. 이것은 용액속의 용질의 농도요동(concentration fluctuation)에 기인한다. 용질의 입자의 크기가 빛의 파장에 비하여 매우 작을 때 다음 식이 성립한다.

$$\frac{I_\theta}{I_0} = \frac{2\pi^2 n^2 \left(\frac{\partial n}{\partial C} \right)^2 (1 + \cos^2 \theta) C}{N \lambda^4 r^2 \left(\frac{1}{M} + 2BC + \dots \right)} \quad (3)$$

여기서 I_θ 는 용액에 의한 산란광의 세기에서 용매에 의한 산란광의 세기를 빼어준 값이다. N 은 Avogadro 수이고, C 는 용액의 농도, n 은 용액의 굴절율, M 은 용질의 분자량, B 는 제 2 비리얼계수(second virial coefficient)이다. 만일 용액의 굴절율 n 및 n 의 농도에 대한 변화율 $\left(\frac{\partial n}{\partial C} \right)$ 를 알면 식(3)으로부터 용질의 분자량을 알 수 있다. 식(3)을 호림도를 써서 표현하면 $\theta = 90^\circ$ 에서

$$K \frac{C}{R_{90^\circ}} = H \frac{C}{\tau} = \frac{1}{M} + 2BC + \dots \quad (4)$$

가 되고, 여기서

$$K = \frac{2\pi^2 n^2 \left(\frac{\partial n}{\partial C} \right)^2}{N \lambda^4} \quad (5)$$

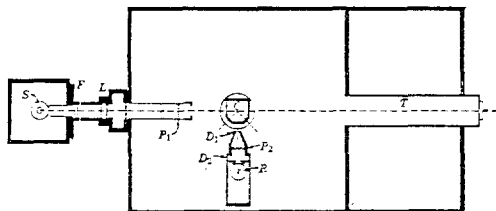


Fig. 2. Schematic diagram of a classical light-scattering instrument. S , mercury-arc source; L , lens; F , monochromatizing filter; P_1 & P_2 , polarizers; C , glass cell; D_1 & D_2 , slits; R , phototube; T , light trap.

$$H = \frac{32\pi^3 n^2 \left(\frac{\partial n}{\partial C} \right)^2}{3N \lambda^4} \quad (6)$$

이다.

그러나 고분자와 같이 용질의 입자가 큰 $\left(> \frac{\lambda}{20} \right)$ 경우에는, 같은 입자의 다른 부분으로부터 산란된 빛이라 할지라도 위상과 세기가 다를 수 있기 때문에, 산란각도에 따른 빛의 세기의 변화가 비대칭이 되고, 이에 대한 보정항 $P(\theta)$ 를 도입할 필요가 생겨서³⁵⁻³⁹, 식(4)는 다음과 같이 수정된다.

$$K \frac{C}{R_{90^\circ}} = H \frac{C}{\tau} = \frac{1}{\bar{M}_w P(\theta)} + 2BC + \dots \quad (7)$$

여기서 $\bar{M}_w$ 는 고분자의 질량평균분자량(weight average molecular weight)이고, $P(\theta)$ 는 입자산란함수(particle scattering function)라고 하는 양으로서 θ , λ , n 및 용액내에서의 입자의 크기 등의 함수이다. 그러나 θ 가 영에 가까이 갈 때 따라, $P(\theta)$ 는 1에 수렴한다. 식(7)을 $\sin^2 \frac{\theta}{2} \rightarrow 0$ 와 $C \rightarrow 0$ 에 대하여 외삽(extrapolate)하는 방법을 짐도시(Zimm plot)라고 한다^{4,40,41}. Zimm 도시를 이용하여 고분자의 질량평균분자량을 잴 수 있음은 식(7)로부터 쉽게 알 수 있다. 지금까지 열거한 방법들은 Laser를 사용하지 않고도 실험이 가능하기 때문에 고전적 광산란법이라고 부른다. Fig. 2에 고전적인 광산란기의 열거를 도시하였다. Fig. 3은 Zimm 도시를 이용한 분자량 측정의 예를 보여준다.

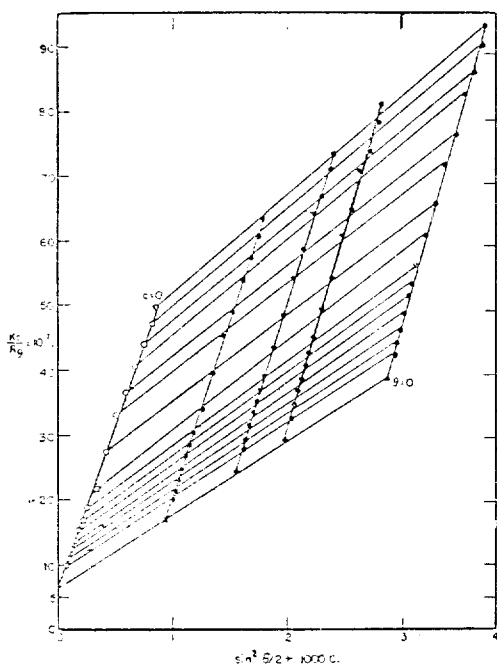


Fig. 3. Zimm plot of light scattering data for cellulose nitrate in acetone at 25°C(Holtzer, Benoit and Doty⁴).

3. Laser 광 산란

Laser의 출현은 광산란 분야에 획기적인 변화를 가져오게 되었다. 고전적 광산란 실험에서는 광원 자체가 비교적 넓은 띠폭(band width)을 가지고 있기 때문에 분리(resolution)의 한계가 광원의 띠폭에 의하여 결정되었다. 광자가 분자와 상호작용을 일으킨 후 산란될 때, 분자의 브라운운동(Brownian motion) 때문에 도플러이동(Doppler shift)이 일어난다. 그러나 분자들은 각기 다른 방향으로, 또 서로 다른 속도로 운동하므로, 산란된 빛의 도플러이동의 방향과 크기도 멋대로(random)이다. 따라서 산란된 빛의 주파수는 광원의 주파수를 중심으로 어떤 띠폭을 가지고 분포하게 된다. 이것을 도플러 폭넓힘(Doppler broadening)이라 한다.

고전적광산란에서는 광원의 띠폭이 도플러 띠폭(10²~10⁴ Hz)에 비하여 훨씬 크기 때문에 도플러 띠폭을 측정할 수 없었다. Laser 광산란에서는 도플러 띠폭을 측정할 수 있고^{42,43}, 이것은 분자의 병진운동(translational motion)

에기인하기 때문에, Laser 광산란 실험에 의하여 분자의 확산계수(diffusion coefficient)를 계산할 수 있게 된다. 용액중의 고분자의 확산계수가 고분자사슬의 유체역학에 대하여 매우 중요한 지식을 제공해 준다는 것은 다시 강조될 필요가 없다고 본다.

4. Power Spectrum

산란된 빛의 전장벡터(electric field vector)의 크기는 다음 식에 의하여 표시된다⁵.

$$E(K, t) = (2\pi)^{1/2} \xi_0 V \left(-\frac{\partial \epsilon}{\partial C} \right) \delta C(K, 0) \exp[-(K^2 D + i\omega_0)t] \quad (8)$$

여기서 K 는 산란벡터(scattering vector)이고, 그 크기는

$$K = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \quad (9)$$

로 표현되며, V 는 산란부피(scattering volume), ϵ 는 유전상수, C 는 농도, t 는 시간, D 는 용질의 확산계수, ω_0 는 광원의 각주파수(angular frequency), ξ_0 는 여러가지 상수를 한데 묶어 놓은 것이다. 식 (8)이 가지는 중요한 의미는 산란광의 전장의 세기가 용질의 확산계수 D 와 용질의 농도요동 δC 및 그에 따른 유전상수의 변화 $\left(-\frac{\partial \epsilon}{\partial C} \right)$ 등의 함수라는 것이다. $E(K, t)$ 는 Fourier 변환에 의하여 $E(K, \omega)$ 로, 즉 시간의 함수를 주파수의 함수로 바꿀 수 있다. 측정된 산란광의 power spectrum인 $S(K, \omega)$ 는 그 전장벡터의 제곱인 $[E(K, \omega)E^*(K, \omega)]$ 에 비례하며 다음의 수식으로 표현된다⁵.

$$S(K, \omega) = \frac{\xi_0^2 c \left(-\frac{\partial \epsilon_0}{\partial C} \right) \langle \delta C^2(K) \rangle}{2\pi T} \left[\frac{K^2 D}{(K^2 D)^2 + (\omega - \omega_0)^2} \right] \quad (10)$$

여기에서 T 는 측정에 소요된 시간이고 ξ_0 는 상수, c 는 빛의 속도이다. 이 식이 가지는 가장 중요한 의미는 덴 끝의 $[]$ 속에 들어있다. 즉 산란광의 power spectrum의 주파수 분포가 Lorentzian이라는 것이다. 이 주파수 분포의 모양을 Fig.4에 도시하였다. 이 Lorentzian 분포의 중심주파는 광원의 주파수 ω_0 이고, 반높이에서

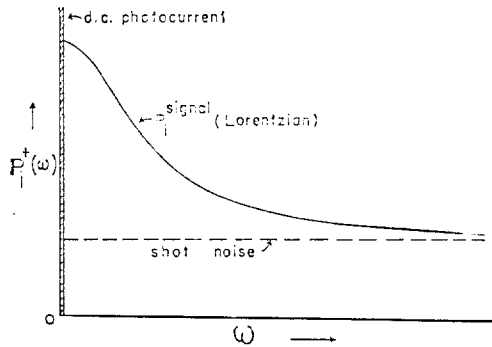


Fig. 4. General features of the photocurrent powerspectrum; showing the d.c. photocurrent and background shot noise(B. Chu²⁰).

의 반나비(half-width at half-height)는 K^2D 와 같으며 용액에 따라서 독특한 값을 가진다^{5,24-26}.

따라서 원리적으로 볼 때, 산란광의 주파수띠 폭을 측정함으로써 확산계수를 알아낼 수 있다. 그러나 광원의 주파수가 약 5×10^{14} Hz이므로, 이 중에서 띠폭이 $10^2 \sim 10^4$ Hz인⁵ 변화를 측정한다는 것은 지금까지 알려진 실험기술로는 불가능하다. 만일 중심주파수를 ω_0 에서 영(zero)까지 끌어내릴 수만 있다면 이러한 측정이 용이하게 될 것이다. 이러한 것을 가능하게 하는 방법이 바로 광혼합(optical mixing)법이다.

5. 광혼합(Optical Mixing) 분광법(Spectroscopy)

이 방법은 다른 말로 혼합주파수검출(beat frequency detection)법이라고도 한다. 이 방법에서는 광전증배관(photomultiplier tube)이 제곱율(square-law)에 따라 행동하는 검출장치라는 사실을 이용한다. 여기에는 두 가지 방법이 있다. 그 하나는 호모다인(homodyne)법이고, 다른 하나는 헤테로다인(heterodyne)법이다. 전자의 경우는 산란광만 광전증배관의 음극(cathode)에서 혼합되도록 하는 방법이고, 후자의 경우는 산란된 광과 산란되지 않은 광을 의도적으로 혼합시켜 준다. 이러한 조작은 어떤 표준주파수의 광선을 광속가름기(beam splitter)를 써서 광전관에 넣어주거나, 또는 산란부피(scattering volume)

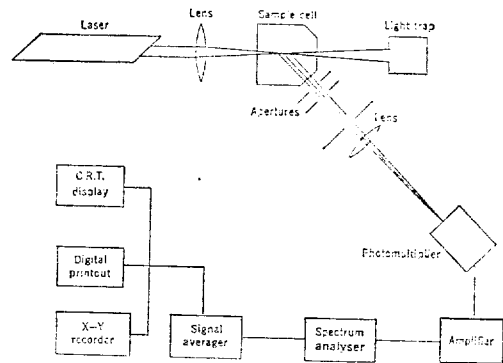


Fig. 5. Schematic diagram of an optical mixing spectrometer (French, Angus, and Walton⁵).

근처의 정지상태의 표면으로부터 탄성산란(elastic scattering)을 일으킨 빛을 광전증배관에 넣어줌으로서, 반탄성적으로(quasielastically) 산란된 광선과 혼합시켜줌으로서 이루어진다.

이와같은 광혼합 분광기의 열계를 Fig. 5에 보여주었다. 광전증배관의 광전류(photocurrent) $i(t)$ 는 들어오는 빛의 전장벡터의 제곱에 비례한다^{5,24-26}.

$$i(t) = \beta [E(t)E^*(t)] \quad (11)$$

여기서 β 는 비례상수이다. 헤테로다인의 경우 입사광은 두개의 다른 주파수, 즉 비산란주파수 ω_0 와 산란주파수 ω 를 포함한다. 이 경우 전장벡터는 다음 식으로 나타낼 수 있다⁵.

$$E(t) = A \cos \omega_0 t + B \cos \omega t \quad (12)$$

이 식을 식(11)에 대입하면,

$$i(t) = \beta \left[\frac{A^2}{2} (1 + \cos 2\omega_0 t) + \frac{B^2}{2} (1 + \cos 2\omega t) + AB \cos(\omega + \omega_0)t + AB \cos(\omega - \omega_0)t \right] \quad (13)$$

가 얻어진다. 식 (12)의 처음 세개의 항은 광원의 주파수의 두배 또는 그에 가까운 주파수를 가지기 때문에, 광전증배관의 전류가 이와같이 빠른 변화를 따라가지 못하고 그 평균치에 해당하는 직류를 내어놓게 된다. 그러나 네번째 항은 $\omega - \omega_0 = \Delta\omega$ 즉, 도플러 떠남힘에 해당하는 주파

수를 가지므로, 이것은 대부분이 가청주파수(audio frequency) 범위에 들어오고, 보통의 넓은폭 증폭기(wide band amplifier)로서 증폭이 가능하다. 이 증폭기의 출력을 스펙트럼분석기(spectrum analyzer)를 이용하여 Fourier 변환시키면 power spectrum이 얻어진다. 이 power spectrum도 로렌치안(Lorentzian)으로서²⁴⁻²⁶ Fig.4에 보인 것과 같으나 다만 중심주파수가 영(zero)으로 이동된 점이 다르다. 이 경우도 반높이에서의 반나비는 K^2D 와 같다.

호모다인(homodyne)의 경우에는 식 (8)과 식 (11)로부터 광전류에 대한 표현을 얻을 수 있다.

$$i(t) = 2\pi\beta\zeta_0^2 \left(-\frac{\partial \epsilon}{\partial C} \right)^2 \langle dC^2(K) \rangle \exp(-2K^2Dt) \quad (14)$$

이 경우에도 광전류를 스펙트럼분석기(spectrum analyzer)로 Fourier 변환하면 power spectrum이 얻어진다. 호모다인에서 얻은 스펙트럼은 헤테로다인 스펙트럼에 비하여 반높이에서의 반나비가 두 배 즉 $2K^2D$ 가 된다²⁴⁻²⁶. 따라서 이 경우에 확산계수의 측정이 그만큼 정확하다. 헤테로다인법의 장점은 표준주파수(w_0)광선의 양을 조절하여 줌으로서 매우 낮은 세기의 산란된 빛을 분석할 수 있다는 것과²⁴, 순수한 스펙트럼을 측정하기가 쉽다는 것이다²⁴. 호모다인법에서는 소량의 방황광선(stray light)에 의해서도 헤테로다인 성분이 들어오게 되므로 오차의 원인이 될 수 있다. 그러나 용액중의 대류현상이나 기계적 진동에 의하여 잘못된 스펙트럼이 얻어질 가능성이 적다²⁴. Fig.6은 polystyrene을 2-butanone에 녹인 용액의 스펙트럼이다⁸. 이 스펙트럼의 머폭으로부터 polystyrene 입자의 확산계수를 얻을 수 있다. 확산계수를 알면 Einstein-Stokes 관계식(참고문헌 28, p.60 참조),

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r} \quad (15)$$

를 이용하여 입자의 반경 r 을 계산할 수 있다. 여기서 η 는 용매의 점도(viscosity)이고, k 는 Boltzmann 상수, T 는 용액의 온도이다.

6. 광자상관분광법(Photon Correlation Spectroscopy)

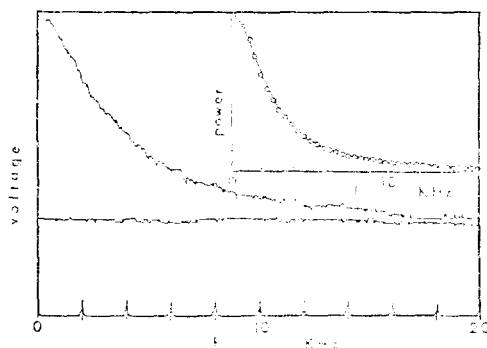


Fig. 6. Photomultiplier voltage spectrum representing 1024 averaged spectral records of light scattered at 38.2° from a 6 mg/ml solution of 160,000 particle weight polystyrene in 2-butanone at 30°C . Insert is the single Lorentzian power spectral fit to 38 points from the voltage spectrum. Halfwidth at halfheight of the Lorentzian is 2.53 KHz (McDonnell and Jamieson⁸).

고분자 시료내의 분자운동이 산란광의 요동의 원인이 되므로 이 요동의 시간적 진전을 관찰함으로써 분자운동에 관한 지식을 얻을 수 있다는 것은 이미 기술한 바 있다. 이 산란광의 시간상 관함수(time correlation function)는 산란광의 세기요동에 관한 지식을 제공해 준다. 일반적으로 어떤 물리적인량 $X(t)$ 의 자체상관함수(auto-correlation function) $C(t)$ 는 다음의 식으로 표현된다²⁴⁻²⁹.

$$C(t) = \frac{\langle X(t_0)X(t_0+t) \rangle}{\langle X(t_0) \rangle^2} \quad (16)$$

여기서 $X(t_0)$ 는 임의의 시간 t_0 에서의 X 의 값이고 $X(t_0+t)$ 는 t_0 로부터 t 라는 시간이 흐른 후의 X 값이다. $\langle \rangle$ 는 평균값을 의미한다.

여기서 자체상관함수가 가지는 의미를 음미해 볼 필요가 있다. 시간에 대하여 무질서하게 요동하는 어떤 양을 $X(t)$ 라고 하고, 시간 t_0 에서 X 의 값을 측정하였다고 하자 이로부터 t 라는 시간이 더 지난후 다시 X 의 값을 측정할 때, 앞서서 측정한 것과 같은 값을 얻을 가능성은 t 가 길수록 낮아진다. 만일 $t=0$ 라면 항상 같은 값을 측정할 수 있을 것이므로, 그 확률은 1이 된다. 그러나 $t>0$ 인 경우에는, 같은 t 값에 대하여도

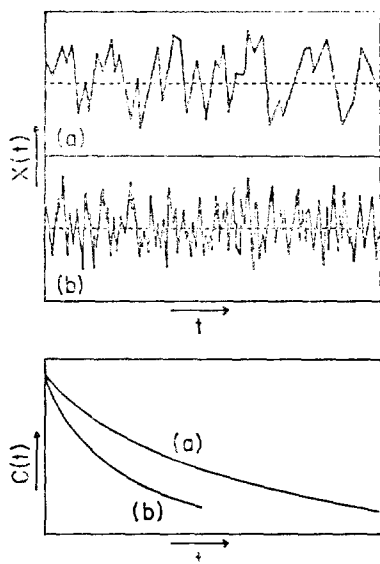


Fig. 7. Schematic representation of the correlation function $C(t)$ for random signals. $C(t)$ for (a) corresponds to signal (a) and $C(t)$ for (b) corresponds to signal (b).

X 의 요동의 성격에 따라 그 확률은 달라질 것이다. Fig. 7에서 (a)는 $X(t)$ 가 시간에 대하여 느리게 요동하는 경우이고, (b)는 빠르게 요동하는 경우인데, 이 두 경우에 대한 자체상관함수 $C(t)$ 를 함께 보여주었다. 여기에서 보면 (a)에 대한 자체상관함수는 천천히 감소하는데 비하여 (b)에 대한 자체상관함수는 빨리 감소한다.

산란광의 자체상관함수를 측정할 수 있는 디지털 자체상관기(digital auto-correlator)를 이용한 광자상관 스펙트로미터(photon-correlation spectrometer)의 열거를 Fig. 8에 보여주었다²¹⁻²³. 여기서 사용한 광원은 He-Ne Laser로서, 그 파장이 632.8 nm이다. He-Ne Laser는 안정도가 높기 때문에 이와같은 목적에 적합하다. 시료로부터 산란된 광은 광전증배관(photomultiplier tube, PMT)에 의하여 측정된다. 광전증배관의 출력은 Fig. 8에서 보인 바와 같이 전압펄스(voltage pulse)이며 이 속에는 광자펄스(photon pulses)와 잡음펄스(noise pulses)가 섞여있다. 이것을 차별기(discriminator)의 차별전위(discrimination level)를 적당히 조절하여 주면, 잡음펄스만

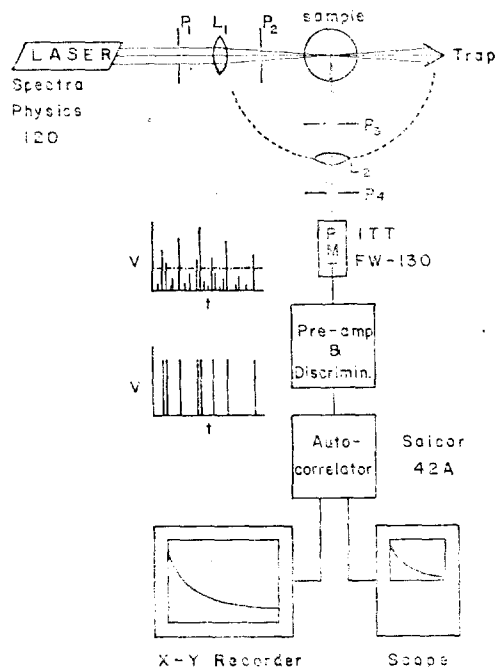


Fig. 8. Schematic diagram of the light scattering instrument with digital photon-counting and autocorrelation; L, lens; P, pinholes; V, voltage pulses (Lee, Jamieson, and Simha^{22,23}).

효과적으로 제거하고, 광자펄스(photon pulses)만 증폭하여 일정한 높이의 펄스를 내어준다. 자체상관기는 이들 펄스를 받아서 시료채취시간(sampling time)이라고 하는 짧은 시간동안에 들어오는 펄스의 수를 세어, 자체상관함수를 계산하게 된다. 이때 시료채취시간은 시료에 따라 다르게 조절하여 줄 수 있다. 이렇게 하여 얻은 자체상관함수는 X-Y 기록기나 스코프에 의하여 볼 수 있게 된다. 또는 직접 전자계산기에 넣어서 분석하면 우리가 원하는 자료를 찍어낼 수 있게 된다.

광산란 실험에서는 $X(t)$ 는 시료채취시간 동안에 들어온 광자의 수 $n(t)$ 에 해당한다. 따라서 자체상관함수는 다음 식으로 표시된다.

$$C(t) = \frac{\langle n(t_0)n(t_0+t) \rangle}{\langle n(t_0) \rangle^2} \quad (17)$$

또 식 (17)은 이론적인 계산에 의하면 다음과 같은 모양으로 표현된다^{25-29, 44, 45}.

$$C(t) = 1 + \phi^2(t) \quad (18)$$

여기서 $\phi(t)$ 는 이완함수라고 불리우며 우리가 원하는 분자운동에 대한 정보를 포함하고 있다. 이완함수는 가장 간단한 경우에 다음과 같은 단일지수함수적 감소(single exponential decay)를 보인다(Fig.9)^{25-29, 44, 45}.

$$\phi(t) = e^{-\Gamma t} \quad (19)$$

여기서 $\Gamma = K^2 D$ 이고

$$\tau = \frac{1}{\Gamma} \quad (20)$$

을 이완시간(relaxation time)이라고 한다.

이와같은 단일지수함수적 감소가 얻어지는 경우로는 단일분포(monodisperse) 고분자의 묽은 용액을 들 수가 있다. 한 예로서 polystyrene 라텍스(latex) 용액의 자체상관함수를 Fig.10에 보여 주었다. 이것이 단일지수함수적 감소임을 보이기 위하여 $\ln \phi(t)$ 를 t 에 대하여 도식하면 직선이 된다는 것을 Fig.11에 보여 주었다. 이 직선의 기울기로부터 $\Gamma = K^2 D$ 가 계산되고, 이로부터 확산계수 D 가 얻어진다. 다시 Einstein-Stokes의 관계식(식 15)를 이용하면 이 polystyrene 라텍스의 반경이 얻어진다.

그러나 많은 경우에 이와같은 단일지수함수적 감소가 얻어지지 않는다. 특히 다중분산 고분

자용액(polydisperse polymer solution)에서는 더욱 그러하다. 다중분산 용액의 광산란 실험치로부터 다중분산도(polydispersity)를 알아내기 위해 Koppel⁴⁶은 큐물런트법(method of cumulants)를 사용하였고, Nose와 Chu⁴⁷는 히스토그램(histogram method)을 개발하였다. 용액속의 고분자 사슬들의 분자내 이완운동(internal relaxation motion)을 연구하는데 위의 히스토그램법이 이용되기도 한다^{8, 48}. Southwick, Lee, Jamieson 및 Blackwell⁴⁹들은 수용액중에서의 고분자 사슬의 자체회합(self-association)을 연구하는데 광자상관 분광법을 사용하였다. Patterson, Stevens, Alms, 및 Lindsey^{50, 51}들은 styrene의 열중합과정의 반응속도를 연구하는데 이 방법을 썼고, Selser⁵²는 고분자의 수평균(number average) 분자량 및 무게평균 분자량을 측정하는데 이 방법을 썼다.

농도가 진한 고분자 용액이나 단일분포가 아닌 고분자 용액, 또는 점성액체(viscous fluid) 및 용융고분자(polymer melt)로부터 얻어지는 이완함수(relaxation function)는 위에서와 같은 단일 지수함수로 표시되지 않고, 오히려 여러가지 다른 값의 이완시간 τ 에 대한 단일 지수함수의 가중합(weighted sum)으로 생각할 수 있

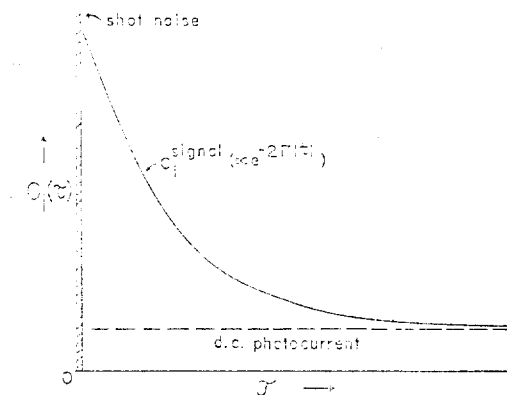


Fig. 9. General features of the photocurrent autocorrelation function; showing the dc photocurrent, shot noise, and the current correlation function. Note: the shot noise is now represented by a delta function, and the dc current forms the background (B. Chu²⁹).

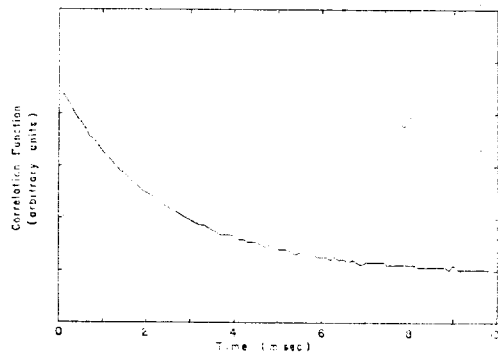


Fig. 10. Correlation function of a polystyrene latex solution ($14\mu\text{g/ml}$) at $\theta=40^\circ$ and at room temperature (21°C).

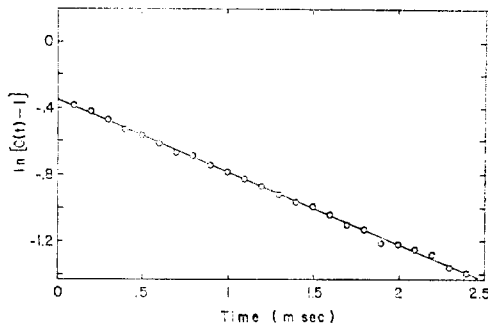


Fig. 11. Relaxation function for the same data points as in Fig. 10 plotted on a semilogarithmic scale. The diffusion coefficient calculated from the slope is $2.65 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$.

다¹⁸⁻²³.

$$\phi(t) = \int_0^\infty e^{-t/\tau} \rho(\tau) d\tau \quad (21)$$

여기서 $\rho(\tau)$ 는 이완시간의 분포함수(distribution function)이다. 이러한 경우에는 분포함수의 모양을 모든 이완시간 범위에서 정확히 알기 전에는 $\phi(t)$ 를 계산할 수가 없다. 그러나 반대로 실험적으로 측정한 $\phi(t)$ 로부터 $\rho(\tau)$ 를 얻어내는 방법은 많이 시도된바 있다⁵³⁻⁵⁸.

분자량이 약 200,000 정도인 아타틱(atactic) polystyrene 덩어리(bulk)의 자체상관 함수를 Fig. 12에 도시하였다²¹⁻²³. 이것은 얼른 보기에 도, $t=0$ 에서의 기울기가 거의 무한대에 가까운 값을 가진다는 것과 b 값이 큰 곳에서도 유한한 기울기를 계속 유지하려는 경향이 있는 것으로 보아, 단일 지수함수적 감소가 아니라는 것을 알 수 있다. 이와 같은 비단일 지수함수적 감소(non-single exponential decay)에 대하여 Williams와 Watts⁵⁹는 식 (22)와 같은 모양의 실험식(empirical equation)을 제안하였다. 그들은 이 식을 poly(ethyl methacrylate)의 유전이완(dielectric relaxation)에 관한 실험치를 맞추기 위하여 사용하였으며, 이 식은 오늘날 많은 고분자 물질의 유전이완 및 기계적이완(mechanical relaxation)에 널리 적용되고 있다.

$$\phi(t) = a e^{-(t/\tau_0)^b} \quad (22)$$

여기서 a 는 이완폭(relaxation amplitude)이고

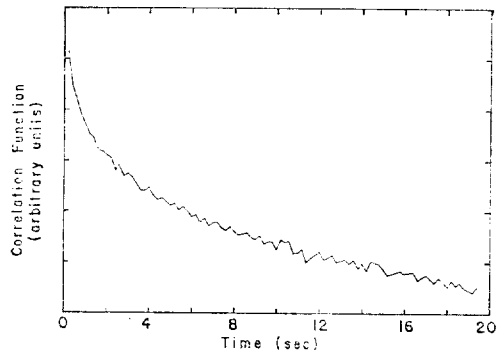


Fig. 12. Full photon correlation function of light scattered at $\theta=90^\circ$ by polystyrene at $T_g=96.7 \pm 0.5^\circ \text{C}$ in the range of 0 to 20 sec. (Lee, Jamieson, and Simha²¹).

τ_0 는 특성이완시간(characteristic relaxation time), b 는 이완시간의 분포 나비(distribution width)를 나타내는 분포상수(distribution parameter)로서 0과 1 사이의 값을 가진다. 만일 $b=0$ 이면 모든 이완시간이 같은 정도로 중요한 평평한 분포를 나타낸다. 만일 $b=1$ 이면 단일 이완시간을 가지는 단일 지수함수적 감소를 나타낸다. 그 중간($0 < b < 1$)에서는 이완시간의 분포가 단일 이완시간과 평평한 분포 사이의 모양을 가질 것이며, b 값이 클수록 분포의 폭은 넓어지고, b 값이 적을수록 그 분포는 좁아진다. 이러한 분포에 대한 평균 이완시간(average relaxation time) $\langle \tau \rangle$ 는 다음 식에 의하여 계산된다¹⁸⁻²³.

$$\langle \tau \rangle = \left(\frac{\tau_0}{b} \right) \Gamma\left(\frac{1}{b} \right) \quad (23)$$

Fig. 13은 앞서와 같은 polystyrene 덩어리를 가지고 여러가지 다른 온도에서 얻은 이완함수를 반대수좌표(semi-logarithmic coordinate)에 도시한 것이다²¹⁻²⁴. 여기서 높은 온도로 갈수록 곡선이 짧은 시간 쪽으로 이동하는 것으로 보아 높은 온도에서는 이완현상이 빨라진다는 사실을 알 수 있으며, 이것은 당연한 결과이기도 하다. 여기서 Williams-Watts⁵⁹ 함수를 좀 더 자세히 검토하면, 더 많은 지식을 얻어낼 수가 있다²¹⁻²⁴. 식 (22)를 다시 쓰면

$$\log \left[-\ln \left(\frac{\phi}{a} \right) \right] = b(\log t - \log \tau_0) \quad (24)$$

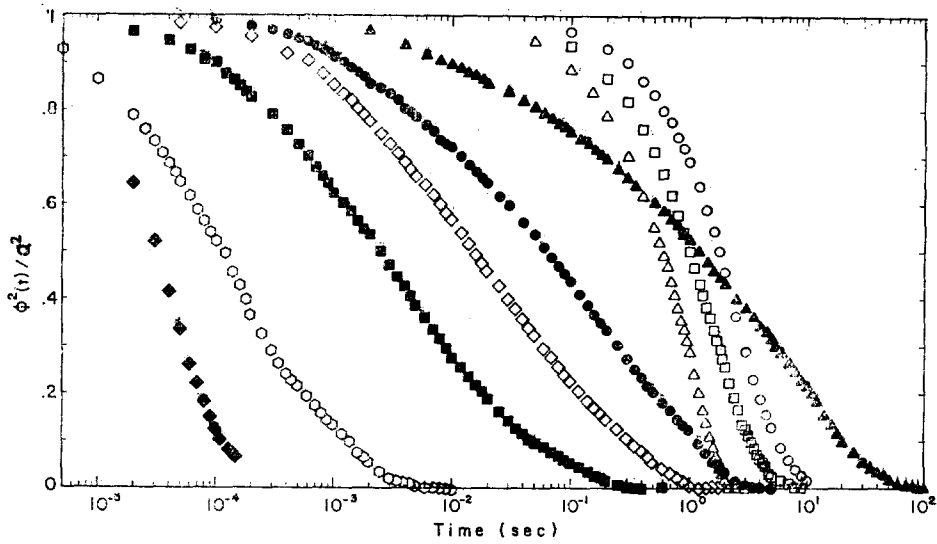


Fig. 13. Plot of $\phi^2(t)/a^2$ vs. $\log t$ for atactic polystyrene. $\circ$, 66°C; $\square$, 75°C; $\triangle$, 84°C; $\blacktriangle$, 96.7°C; $\bullet$, 102.8°C; $\diamond$, 107.0°C; $\blacksquare$, 111.5°C; $\odot$, 130°C; $\blacklozenge$, 146°C (Lee, Jamieson, and Simha²¹).

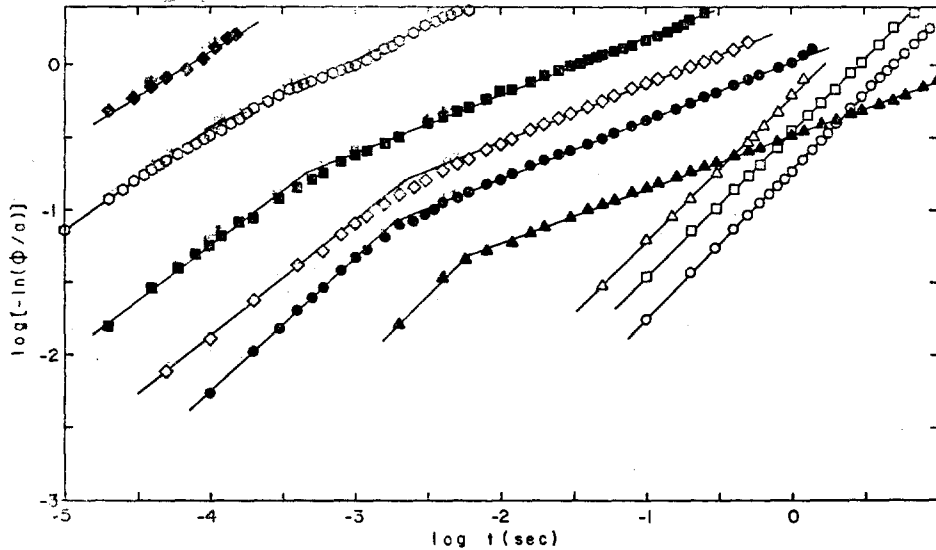


Fig. 14. Plot of $\log [-\ln(\phi/a)]$ vs. $\log t$. Symbols are as in figure 13. (Lee, Jamieson and Simha²¹).

가 얻어진다. 식 (24)의 좌변을 우변에 대하여 도식하면 직선이 얻어지고, 그 기울기로부터 이완시간의 분포상수 b 값을 알 수 있고, 그 절편 (intercept) 으로부터 특성이완시간 τ_0 를 계산할 수 있다. Fig. 14는 Fig. 13의 실험치를 식 (24)에 따라 도식한 것이다²¹⁻²⁴. 여기서 새로운 사실을

한가지 알 수 있다. 즉, 각 온도에서 얻은 실험치는 하나의 직선을 이루어야 할 것으로 생각했으나, 그 직선이 짧은 시간 영역에서 꺾인다는 사실이다. 이것은 두 개의 이완과정이 존재함을 뜻한다²¹⁻²⁴. 하나는 긴 시간 영역에서 나타난 느린 이완과정이고, 다른 하나는 짧은 시간 영역에서

나타난 빠른 이완과정이다. 이들 각 이완과정에 대하여 평균 이완시간으로부터 이완주파수 f_c 를 계산하여 $\log f_c$ 를 $-\frac{1}{T}$ 에 대하여 도시한 것이 Fig.15이다. 이 그림에서 보면 앞서 말한 느린 이완과정은 알파-이완(α -relaxation)에 해당한다²¹⁻²⁴. 빠른 이완은 T_g 이하에서도 존재함을 알 수 있으며, 이 빠른 이완에 대한 논의는 문헌에 나타나 있다²².

7. 맺음말

Laser 광선의 출현으로 말미암아 광산란 실험의 획기적 발전을 보게 되었으며, 특히 고분자 사슬의 유체역학적 운동에 대한 많은 지식을 얻어낼 수 있게 되었다. 광산란 실험은 고분자 용액은 물론 용융고분자에 이르기 까지 다양한 형태와

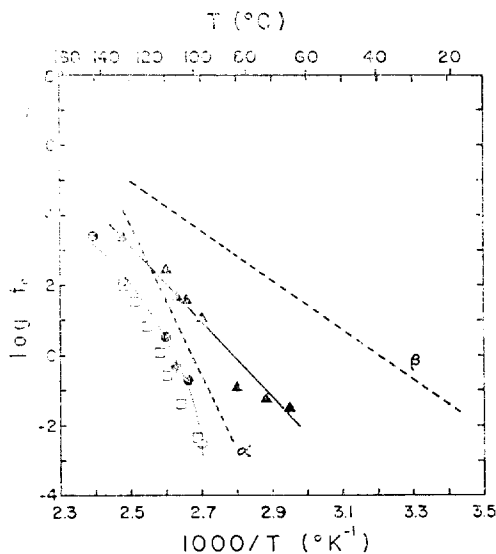


Fig. 15. Logarithmic plot of relaxation frequencies f_c vs. inverse temperature: ●, computed from $\langle\tau_1\rangle$ values in ref. 21; ▲, computed from $\langle\tau_2\rangle$ values in ref. 21; data from depolarized light scattering results of Patterson et al. (ref. 18); (---) WLF fit to the $\langle\tau_1\rangle$ data; (—) linear least-squares fit to $\langle\tau_2\rangle$ data; (···) linear orientation lines for α - and β -relaxation frequencies from mechanical modulus data in (ref. 60) (Lee, Jamieson, and Simha²¹).

조건하에서 적용될 수 있으며, 용융고분자에 적용할 때 고분자 사슬의 이완과정에 관한 지식을 얻을 수 있다. 이러한 방법은 고분자 시료 자체를 교란(perturb)시키지 않는 방법이기 때문에 유전이완(dielectric relaxation)이나 기계적이완(mechanical relaxation) 방법에 비하여 장점을 가지고 있으며 매우 정확한 값을 준다. 또한 광산란 실험으로부터 얻을 수 있는 분자량은 절대수치(absolute value)라는 점이다. 따라서 분자량이 알려진 표준 물질을 필요로 하는 다른 방법—예를들면 GPC—등과 광산란법을 결합하여 사용함으로써 서로의 결점을 보완할 수 있으며, 이러한 노력은 아직도 계속되고 있다. 광산란실험의 좀 다른 분야인 Brillouin산란 및 저각도X-선산란(small-angle X-ray scattering) 등의 분야는 여기에 포함시키지 아니하였으나, 이들 역시 고분자계의 연구에 많이 이용되고 있음을 지적해 두고 싶다.

디지털상관기의 종류에는 그 작동방식에 따라 완전상관식(full correlation mode)^{29,45}과 자름상관식(clipped correlation mode)^{29,46}의 두 가지가 있으나, 여기서는 완전상관식만 기술하였다. 자름상관기로도 약간의 보조회로를 부착시킴으로써 완전상관함수를 얻도록 할 수 있다. 이 두 방법의 차이에 관한 좀 더 상세한 설명은 다른 문헌들을^{29,46} 참조해주기 바란다.

참 고 문 헌

1. C. Demoulin, C. J. Montrose and N. Ostrowsky, *Phys. Rev. A*, **9**, 1740 (1974).
2. F. C. Chen, A. Yeh and B. Chu, *J. Chem. Phys.*, **65**, 4508 (1976).
3. B. H. Zimm, *J. Chem. Phys.*, **16**, 1099(1948).
4. A. M. Holtzer, H. Benoit and P. Doty, *J. Phys. Chem.*, **58**, 624 (1954).
5. M. J. French, J. C. Angus and A. G. Walton, *Science*, **163**, 345 (1969).
6. M. E. McDonnell and A. M. Jamieson, *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **B13**, 67 (1977).

7. P. S. Dalberg, A. Bøe, K. A. Strand and T. Sikkeland, *J. Chem. Phys.*, **69**, 5473 (1978).
8. Y. Tsunashima N. Nemoto and M. Kurata, *Macromolecules*, **16**, 584 (1983).
9. A. L. Holtzer and S. Lowey, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5954 (1956).
10. A. L. Holtzer and S. Lowey, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1370 (1959).
11. B. R. Leonard, Jr., J. W. Anderegg, S. Shulmann, P. Kaesberg and W. W. Beeman, *Biochim, et Biophys. Acta*, **12**, 499 (1953).
12. H. Boedtker and N. S. Simmons, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2550 (1958).
13. B. R. Ware and W. H. Flygare, *Chem. Phys. Lett.*, **12**, 81 (1971).
14. A. M. Jamieson and A. G. Walton, *J. Chem. Phys.*, **58**, 1054 (1973).
15. H. Reihanian and A. M. Jamieson, *Macromolecules*, **12**, 684 (1979).
16. C. C. Lai, P. B. Macedo and C. J. Montrose, *J. Am. Ceramic Soc.*, **58**, 120 (1975).
17. J. A. Bucaro, H. D. Dardy and R. D. Corsaro, *J. Appl. Phys.*, **46**, 741 (1975).
18. G. D. Patterson, C. P. Lindsey and J. R. Stevens, *J. Chem. Phys.*, **70**, 643 (1979).
19. C. P. Lindsey, G. D. Patterson and J. R. Stevens, *J. Polym. Sci.-Polym. Phys. Ed.*, **17**, 1547 (1979).
20. T. A. King and M. F. Treadway, *Chem. Phys. Lett.*, **50**, 494 (1977).
21. H. Lee, A. M. Jamieson and R. Simha, *Macromolecules*, **12**, 329 (1979).
22. H. Lee, A. M. Jamieson and R. Simha, *Colloid & Polymer Science*, **258**, 545(1980).
23. H. Lee, A. M. Jamieson, and R. Simha, *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **B18**, 649 (1980).
24. A. M. Jamieson and A. R. Maret, *Chem. Soc. Rev.*, **2**, 325 (1973).
25. B. Chu, In "Advances in Macromolecular Chemistry" (W.M. Pasika, ed.), pp.89-121, Academic Press, New York and London, 1970.
26. B. Chu, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **21**, 145 (1970).
27. B. Chu, *Pure & Appl. Chem.*, **49**, 941(1977).
28. B. J. Berne & R. Pecora, "Dynamic Light Scattering", J. Wiley & Sons, Inc., New York, 1976.
29. B. Chu, "Laser Light Scattering", Academic Press, Inc., New York, 1974.
30. C. Tanford, "Physical Chemistry of Macromolecules", J. Wiley & Sons, Inc., New York, 1961.
31. Lord Rayleigh, *Phil. Mag.*, (4) **41**, 107 (1871). **41**, 274 (1871), **41**, 447 (1871).
32. A. Einstein, *Ann. Physik*, **33**, 1275 (1910).
33. M. Smoluchowski, *Ann. Physik*, **25**, 205 (1908).
34. M. Smoluchowski, *Phil. Mag.*, (6) **23**, 165 (1912).
35. P. Debye, *J. Appl. Phys.*, **15**, 338(1946).
36. P. Debye, *J. Phys. & Coll. Chem.*, **51**, 18 (1947).
37. Lord Rayleigh, *Phil. Mag.*, (5) **12**, 81(1881).
38. Lord Rayleigh, *Proc. Royal Soc.*, **A90**, 219 (1914).
39. R. Gans, *Ann. Physik*, **76**, 29 (1925).
40. B. H. Zimm, *J. Chem. Phys.*, **16**, 1093 (1948).
41. B. H. Zimm, *J. Chem. Phys.*, **16**, 1099 (1948).
42. R. Pecora, *J. Chem. Phys.*, **40**, 1604 (1964).
43. R. Pecora, *J. Chem. Phys.*, **43**, 1562 (1965).
44. R. J. Glauber, *Phys. Rev.*, **131**, 2766(1963).
45. E. Jakeman, *J. Phys. A*, **3**, 201 (1970).

46. D. E. Koppel, *J. Chem. Phys.*, **57**, 4814(1972).
47. T. Nose and B. Chu, *Macromolecules*, **12**, 590 (1979).
48. N. Nemoto, Y. Makita, Y. Tsunashima and M. Kurata, *Macromolecules*, **17**, 425 (1984).
49. J. G. Southwick, H. Lee, A. M. Jamieson, and J. Blackwell, *Carbohydrate Res.*, **84**, 287 (1980).
50. G. D. Patterson, J. R. Stevens, G. R. Alms and C. P. Lindsey, *Macromolecules*, **12**, 658 (1979).
51. G. D. Patterson, J. R. Stevens, G. R. Alms and C. P. Lindsey, *Macromolecules*, **12**, 661 (1979).
52. J. C. Selser, *Macromolecules*, **12**, 909 (1979).
53. R. D. Andrews, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 707 (1952).
54. J. D. Ferry and M. L. Williams, *J. Colloid Sci.*, **7**, 347 (1952).
55. K. Ninomiya and J. D. Ferry, *J. Colloid Sci.*, **14**, 36 (1959).
56. F. Schwarzl and A. J. Staverman, *Appl. Sci. Res.*, **A4**, 127 1953.
57. H. Fujita, *J. Appl. Phys.*, **29**, 943(1958).
58. J. D. Ferry, "Viscoelastic Properties of Polymers", 3rd. ed., J. Wiley & Sons, Inc., New York, 1980.
59. G. Williams and D. C. Watts, *Trans. Faraday Soc.*, **66**, 80 (1970).
60. N. G. McCrum, B. E. Read and G. Williams, "Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids", J. Wiley & Sons, New York, (1967).