

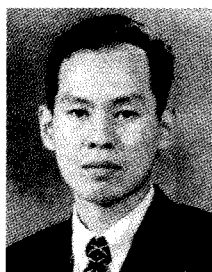
## FT-Raman Spectroscopy의 원리 및 응용

진 정 희 · 송 기 국

인도의 물리학자 C. V. Raman은 빛, 즉 전자기복사선(electromagnetic radiation)이 물질을 통과하며 산란(scattering) 될 때 산란된 대부분의 복사선 파장이 입사광의 파장과 동일하나(elastic scattering or Rayleigh scattering) 아주 극소수의( $1/10^8$ ) 복사선은 입사광의 파장과 다른 파장으로 산란되는 것을 관찰하였다.<sup>1</sup> 이 변화된 파장의 복사선은 빛과 물질 사이의 상호작용에 의한 비탄성산란(inelastic scattering)으로 물질의 분자구조와 관계가 있음을 알아내었다. C. V. Raman은 이러한 파장의 변화량은 산란하는 분자의 진동운동 에너지들에 해당이 되며, 입사광의 파장에 무관하게 물질의 구조에 따라 항상 일정하다는 것을 발견하였는데, 그의 업적을 기리는 의미에서 이러한 현상을 Raman scattering이라 하였다. 그러므로 물질의 분자구조를 분석할 수 있는 Raman scattering을 이용한 방법은 그 후 많은 사람들의 관심을 끌어 Raman spectroscopy를 이용한 연구가 진행이 되었으나, Raman scattering에 의하여 산란되는 변화된 파장의 복사선 세기가 너무 약하여 실험적으로 가치가 있는 결과들을 얻기가 어려워 계속적으로 큰 관심을 끌지를 못하였다. 60년대 레이저의 발견과<sup>2</sup> 더불어 이를 Raman spectroscopy의 광원으로 이용하여 그동안 일반적인 광원을 사용하여서는 수행하기가 힘들었던 실험적인 문제점들을 해결함으로써 Raman spectroscopy에 대한 관심이 다시 증가하게 되었다. 70년대 이후 레이저를 이용하여 손쉽게 유용한 Raman 스펙트럼을 얻게 되면서 Raman spectroscopy에 대한 관심은 활발하여졌고, 이를 이용한 연구 논문의 수가 폭발적으로 증가하여 Raman spectroscopy를 이용한 물질 분석의 새로운 장을 열게 되었다.

Raman spectroscopy는 Infrared(IR) spectroscopy와 마찬가지로 분자의 진동운동을 측정하여 분자구조를

알아내는 vibrational spectroscopy로 분자 내에 특정한 관능기의 유무를 알아냄으로써 유기화합물이나 고분자의 화학구조를 분석할 수 있을 뿐만 아니라 피크의 세기 또는 위치의 변화로부터 분자의 입체적인 구조, 결정구조, 그리고 고분자 사슬들의 배향 등에 관한 정보를 얻어낼 수 있는 실험방법이다.<sup>3,4</sup> Raman과 IR spectroscopy의 원리 및 실험방법은 서로 다르지만 분자의 진동운동을 조사하여 분자구조를 분석하는 기본 원리는 같아 상부 상조하는 관계에 있다. 분자구조의 대칭에 따라 특정한 진동운동이 IR 또는 Raman 스펙트럼 하나에서만 나타나거나, IR과 Raman 스펙트럼에서 같이 나타나도 피크의



진정희

1997 경희대 화학공학과(학사)  
1997~ 경희대 화학공학과(석사)  
현재



송기국

1976 서울대학교 공업화학(학사)  
1981 국방과학연구소  
1983 Univ. of So. Mississippi(석사)  
1988 Univ. of Michigan(박사)  
1988~ IBM Almaden Research  
1990 Center  
1990~ Hoechst Celanese Corp.  
1994  
1994~ 경희대학교 화공과 부교수  
현재

### Principles and Applications of FT-Raman Spectroscopy

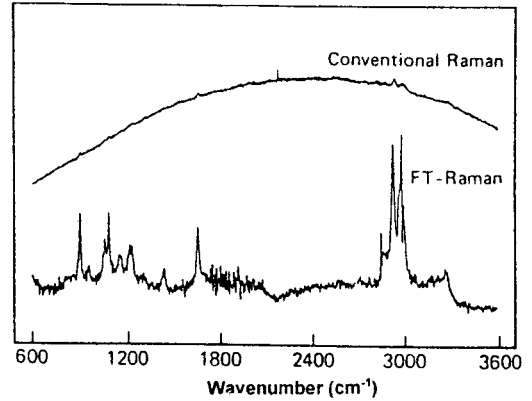
경희대학교 화학공학과(Junghee Jin and Kigook Song, Department of Chemical Engineering, Kyung Hee University, Yongin, Kyunggi-do 449-701, Korea)

세기가 서로 다르기 때문에 두 분광법은 상호 보완적인 방법으로 사용이 되고 있다.<sup>5-7</sup> 그러므로 Raman을 이용하게 되면 IR 실험방법으로는 얻을 수 없었던 vibrational spectroscopy의 다른 부분에 속하여 있는 분자들에 관한 정보를 알아낼 수 있는데, 이 부분의 정보가 고분자의 구조를 연구하는데는 오히려 더 중요하고 유용한 지식들인 경우가 많다. Raman spectrometer는 크게 scanning(or conventional) Raman과 Fourier Transform Raman(FT-Raman)의 두 가지로 나누어지는데 scanning이나 FT-Raman 모두 같은 원리에 의하여 스펙트럼을 얻고 분석하나 단지 광원과 산란된 빛을 모으는 방법에 차이가 있을 뿐이다. 이미 고분자과학과 기술지 1995년 2월호의 고분자분석 강좌에서 Raman spectroscopy의 일반적인 이론과 응용 그리고 Raman과 IR spectroscopy의 차이에 대하여서는 설명을 하였으므로<sup>8</sup> 이번 강좌에서는 FT-Raman spectroscopy에 관하여서만 설명하고자 한다.

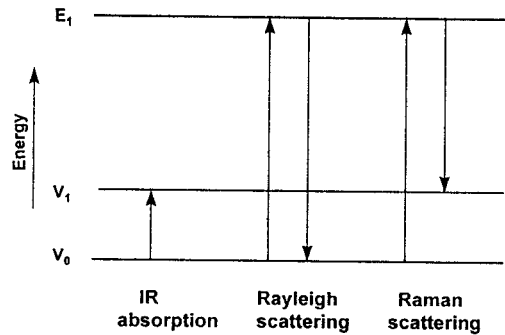
## 2. FT-Raman Spectroscopy의 원리 및 장치

분자구조에 관한 여러 정보를 어떤 상태의 시료에서도 손쉽게 알아낼 수 있는 분석방법으로 IR과 Raman의 vibrational spectroscopy가 가장 유용하게 사용이 되고 있는데, 분말을 KBr과 섞어서 시료를 준비하거나 빛이 투과할 수 있을 정도로 얇은 마이크로미터 두께의 필름 형태로 시료를 준비하여야 하는 IR 실험방법에 비하여 Raman 실험에서는 입사광을 시료에 조사한 후 산란이 되는 복사선을 측정하기 때문에 IR spectroscopy에 비하여 시료 취급 방법이 훨씬 간단하여 어떤 형태든 또는 어떤 크기의 시료도 쉽게 사용할 수 있다. 하지만 모든 형태의 시료에 손쉽게 이용이 될 수 있는 Raman spectroscopy도 실험과정 상에 나타나는 형광문제 때문에 모든 종류의 물질에는 이용이 될 수 없는 문제점을 지니고 있다. 시료 내 극소량의 불순물 또는 발색단 등에 의하여 나타나는 형광현상은 입사광이 형광물질 내 전자전이를 일으켜 형광발산(fluorescent emission)이 나타나는 현상으로 높은 양자수율(quantum yield)에 의한 매우 강한 빛이 발산되기 때문에 Raman scattering에 따른 진동운동의 피크들의 일부분 또는 전부가 가려지는 문제를 야기시킨다.

전형적인 Raman의 형광문제가 나타난 스펙트럼이 실린 **그림 1**에 conventional Raman과 FT-Raman으로 얻어진 poly(L-alanine)의 스펙트럼들이 비교되어 있다.<sup>9</sup> Conventional Raman으로 얻어진 스펙트럼은 poly(L-alanine) 합성 시 완전하게 제거하지 못한 불순물 때문에 나타난 강한 형광 background 때문에 poly(L-alanine)



**그림 1.** Poly(L-alanine)의 conventional Raman과 FT-Raman 스펙트럼.



**그림 2.** Rayleigh scattering, Raman scattering과 IR absorption이 나타나는 에너지 준위.

의 Raman 피크들이 거의 보이지 않고 단지 피크 세기가 큰  $3000\text{ cm}^{-1}$  부근의 C-H stretching 피크들만이 형광피크 위에 조금 보여진다. 같은 시료를 실험실에서 제작하여 비록 성능이 떨어지는 FT-Raman을 이용하여 얻었을 때에도 이러한 형광문제를 완전히 제거하고 Raman 스펙트럼을 얻을 수 있는 것을 **그림 1**에서 볼 수 있다. 결론적으로 얘기한다면 FT-Raman은 기존의 Raman spectrometer인 scanning Raman의 형광문제를 제거하기 위하여 고안된 실험방법으로 **그림 1**의 data가 얻어졌을 때인 10년 전에 본격적인 연구가 시작이 되어 지금은 성능이 매우 뛰어난 FT-Raman spectrometer가 상업적으로 제작되고 있다.

복사선이 물질을 통과하며 분자와의 상호작용에 의하여 복사선은 흡수(absorption) 또는 산란이 되는데 IR과 Raman spectroscopy는 분자의 진동운동에 따른 이러한 복사선의 흡수 또는 산란의 변화를 관찰하여 분자의 구조를 알아내는 분광법이다. IR spectroscopy에서는 **그림 2**에서 보여지듯이 분자의 진동운동이 들뜬 상태로 전이될 때의 에너지 영역의 복사선인 적외선(infrared)의

흡수를 관찰하는 것인 반면 Raman에서는 복사선의 산란에 따른 현상이다. 복사선이 물질을 투과할 때 복사선의 진동하는 전기장은 물질 중의 전자들이 핵을 중심으로 진동을 하게 하여 주기적인 편극(polarization)이 일어나게 하는데, 만약 복사선이 흡수되지 않으면 분자를 순간적으로 편극시키는데 사용이 되었던 에너지는 물질이 다시 본래의 상태로 되돌아가며 복사선 상태로 모든 방향으로 방출이 된다. 이와 같은 복사선의 산란 과정에서 에너지의 변화가 없으므로 방출되는 복사선은 입사광의 파장과 같은 파장을 가지게 되며 이를 Rayleigh scattering이라고 부른다. 그러나 이 과정에서 극소수의 입사 광자가 에너지가 다른 상태로 산란이 되는데, 즉 복사선과 물질 사이에 상호작용이 일어나 복사선의 일부 에너지가 물질 내 분자의 진동 에너지 준위를 전이시키는데 사용이 되어 입사광과 다른 파장을 가지는 복사선이 방출되는 Raman scattering이 나타난다.

산란이 되는 빛의 세기는 입사광의 파장에 4 제곱으로 반비례를 하므로 극소수의 복사선만이 산란되는 Raman 실험에서는 가능하면 파장이 짧고 power가 큰 레이저를 광원으로 사용하여 Raman signal을 높이려고 한다. 그러므로 conventional Raman에서는 그림 3에서 보여지는 레이저 중 안정적이고 power가 크며 가시광선 영역(488 nm, 515 nm)에서 빛을 내는 argon ion 레이저를 광원으로 하여 실험을 수행하는데 그림 4(Vis-Raman)에서 보여지듯이 가시광선의 에너지는 시료 내에 불순물 또는 발색단들이 존재할 경우 이들의 전자전이를 일으키기에 충분한 에너지를 가지고 있어 형광현상을 유발하여(그림 4; Fluorescence) 그림 1에서와 같은 스펙트럼의 결과를 가져오게 된다. 하지만 그림 4의 FT-Raman에 표시되어 있는 것처럼 에너지가 작아 전자전이를 일으키지 못할 정도의 빛을 광원으로 사용하여 Raman scattering을 하게 되면 빛을 받아 virtual state로 올라갔다 떨어질 때 전자의 들뜬 상태까지 도달하지 못하게 되어 형광문제를 제거할 수가 있게 된다. 이와 같은 변화를 그림 3의 Raman에 이용할 수 있는 여러 종류의 레이저들을 사용하여 얻어진 cyanine dye의 Raman 스펙트럼들에서 찾아 볼 수 있다<sup>10</sup>(그림 5). 파장이 길어짐에 따라 복사선의 에너지가 작아져 cyanine dye 발색단에 의한 형광현상이 줄어들게 되어 근적외선(near IR) 영역의 1.604  $\mu\text{m}$  파장을 가진 neodymium-doped yttrium aluminum garnet( $\text{Nd}^{3+}$ : YAG) 레이저를 사용한 Raman 실험에서는 형광 background를 완전하게 제거하고 스펙트럼을 얻을 수 있는 것을 알 수 있다.

Argon ion 레이저를 사용하는 conventional Raman 실험에서는 가시광선 영역에서 매우 높은 감도를 가지고 있는 photomultiplier tube(PMT)를 검출기로 사용하고, Raman 피크보다  $10^8$ 이나 강한 Rayleigh scattering 피

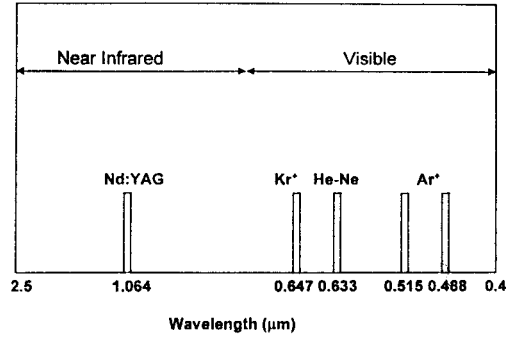


그림 3. Raman spectroscopy의 광원으로 사용되는 레이저의 파장영역.

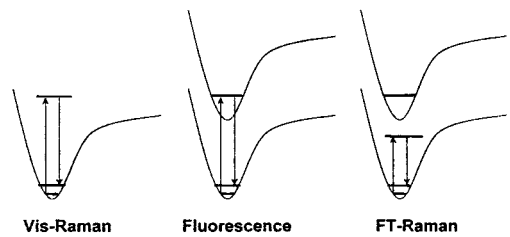


그림 4. Fluorescent emission에 따르는 에너지 준위 변화.

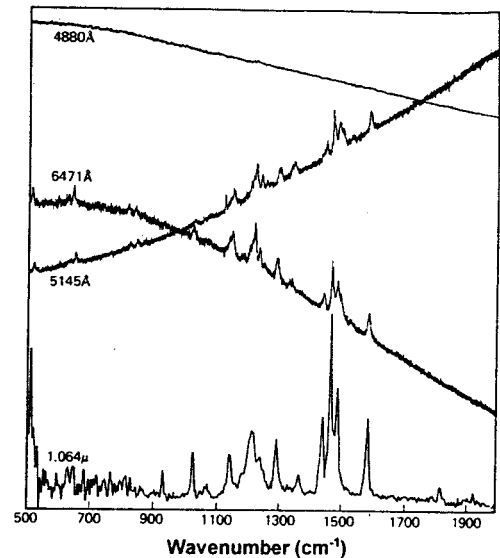


그림 5. 레이저 파장에 따른 cyanine dye의 Raman 스펙트럼.

크의 제거와 Raman 산란된 복사선의 분리는 정교한 분산장치인 double monochromator를 사용하여 실험을 한다. 이에 반하여 FT-Raman spectroscopy에서는 근적외선 영역의 Nd: YAG 레이저를 사용하기 때문에 검출기와 빛의 분산장치를 바꾸어서 실험을 수행해야 한다. 상업적인 FT-Raman이 나오기 전 초기 FT-Raman 실험장치의 구성도가 그림 6에 나타나 있는데 몇 가지

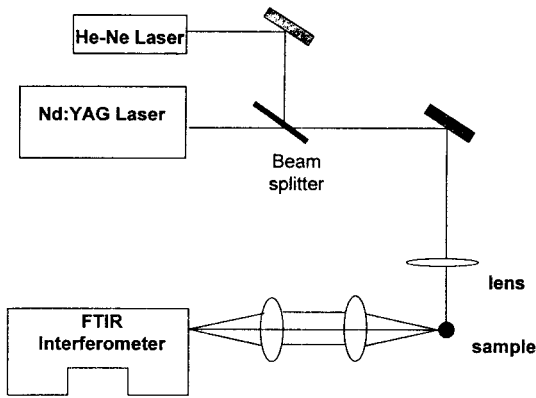


그림 6. 초기 FT-Raman spectrometer의 장치 구조.

제외하고는 FTIR spectrometer를 그대로 이용하여 FT-Raman 실험을 수행할 수 있다. 첫째 FTIR spectrometer에서는 Nernst glower 등을 광원으로 사용하지만 FT-Raman에서는 시료에서 산란되어 나오는 빛을 광원으로써 이용하고 있다. FT-Raman에서는 1.064  $\mu\text{m}$ 의 근적외선 파장을 내는 Nd : YAG 레이저를 시료에 조사하여 산란되는 복사선들을 렌즈를 이용하여 interferometer에 들어가게 한 후 FTIR spectrometer 경우와 마찬가지로의 과정을 거치게 한다. 그림 6의 가시광선의 빛을 내는 He : Ne 레이저는 Nd : YAG 레이저에서 나오는 근적외선이 보이지 않기 때문에 시료를 레이저 beam에 맞추는데 도움을 주기 위하여 사용이 된다. 두 번째로 FTIR 과 FT-Raman 장치의 차이점은 detector system인데 FT-Raman의 경우는 근적외선에서 감도가 좋은 Germanium detector를 사용하며 1.064  $\mu\text{m}$ 의 Rayleigh scattering을 제거하기 위하여 rejection filter를 사용하고 있다.

표 1에 10년 전 처음으로 FT-Raman이 만들어진 이후 비약적인 발전을 거듭한 FT-Raman의 장점과 단점을 열거하였다. 이미 앞에서 언급했듯이 형광문제의 해결은 FT-Raman이 발전할 수 있는 driving force 중의 하나였지만 FTIR과 마찬가지로 interferometer를 이용할 수 있게 되어 FTIR이 가지는 모든 장점을 가지게 되었고, 이를 또한 FT-Raman이라고 붙여졌다. FTIR이 dispersive type의 IR에 비하여 가지는 여러 장점들, 첫째 multiplex 이점에 따라 빠르게 스펙트럼을 얻을 수 있으므로 signal-to-noise ratio를 증가시킬 수 있고, 둘째 slit이나 grating이 없어 throughput을 증가시킬 수 있으며, 셋째 피크들의 위치가 항상 정확한 스펙트럼을 얻을 수 있는 장점들을 FT-Raman도 지니게 되었다. 이 밖에도 conventional Raman에 비하여 훨씬 간단하게 spectrometer를 사용할 수 있게 되어서 기존의 Raman이 가지는 장점들인 어떤 형태의 시료도 분석을 할 수 있

표 1. FT-Raman Spectroscopy의 장·단점

Advantages	Disadvantages
Fluorescence rejection	Low-Frequency capabilities ( $>70\text{cm}^{-1}$ )
High resolution	High temperature experiment ( $<200^\circ\text{C}$ )
Multiplex	Sensitivity
Throughput	
Remote analysis	
Simple operation	
Experimental flexibility	

는 것에 더하여 어떤 종류의 물질도 손쉽게 실험이 가능하게 되었다. 근적외선 영역의 광원을 사용하는 FT-Raman 실험방법은 conventional Raman spectroscopy에 비하여 많은 장점이 있어 색깔이 있는 시료의 Raman 실험까지도 가능하게 해 주었지만 아직 해결되지 않은 문제점으로는 시료의 열 발산에 의한 문제와 Rayleigh scattering을 제거하기가 힘든 문제이다. 근적외선 영역의 검출기를 사용함으로써 높은 온도 ( $>200^\circ\text{C}$ )에서 실험을 할 경우 흑체복사에 의한 넓은 피크들이 높은 frequency 영역에 영향을 미치게 되며, monochromator를 사용하지 않기 때문에 Rayleigh scattering을 제거하기가 힘들어  $70\text{cm}^{-1}$  이하의 낮은 frequency 영역 스펙트럼을 얻기가 힘들다 새로운 rejection filter와 검출기의 개발로 장래 그 조사 범위를 넓힐 수 있게 되리라 고 여겨진다.

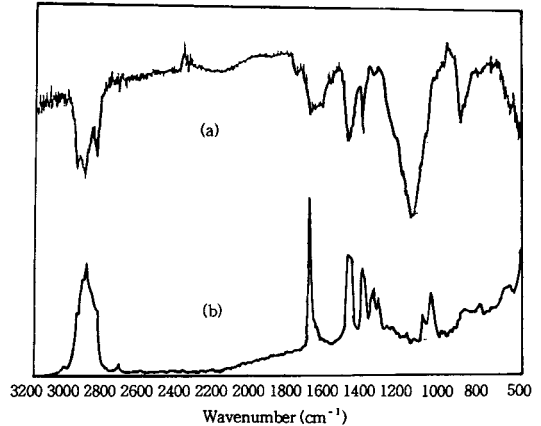
### 3. FT-Raman Spectroscopy를 이용한 고분자 분석

Raman spectroscopy는 분자의 진동운동에 따른 편극율의 변화에 의하여 피크의 세기가 결정되므로 C-C 또는 C=C와 같은 비극성결합이 고분자 사슬의 backbone을 이루고 있는 고분자 물질의 분석에 매우 유용하게 이용이 되고 있다. 그러므로 주사슬 C-C group들의 피크 세기가 강하게 나타나는 Raman spectroscopy를 이용하면 고분자의 conformation, 결정화도, 주사슬의 입체규칙성 (stereoregularity) 등의 작은 변화까지도 관찰할 수 있다.<sup>11,12</sup> 하지만 Raman spectroscopy를 이용한 고분자의 연구로부터 많은 새로운 지식들을 얻을 수 있음에도 불구하고 그동안 Raman을 이용한 연구는 항상 IR spectroscopy를 이용한 연구에 비해 활발하게 진행되지 못하였는데 그 주된 원인은 역시 시료의 형광문제 때문이었다. 고분자는 그 특성상 불순물을 포함하고 있고 산화방지제, 가소제, 그리고 색깔을 띠는 안료 등 여러 종류의 첨가물과 혼합하여 제조를 하는데 시료 내 이러한 물질들이 항상 형광문제를 일으키게 된다. 이러한 형광에 의한 문제점들은 이미 앞에서 설명을 하였듯이 FT-

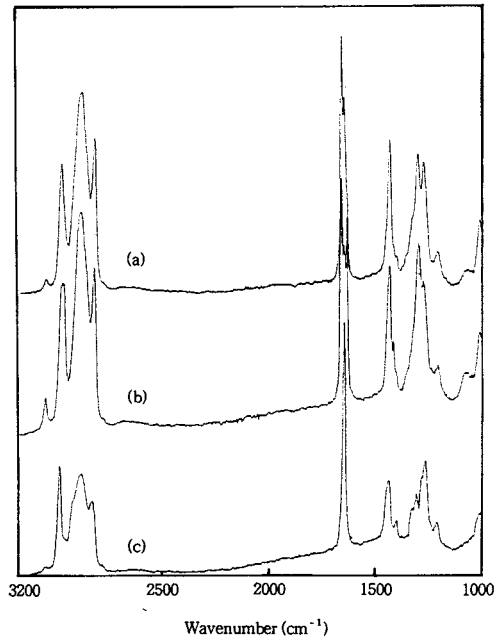
Raman spectroscopy를 이용하여 해결할 수 있게 되었고 interferometer에 의한 FT-system을 이용하게 됨으로써 손쉽게 data를 얻을 수 있게 되어 앞으로 Raman을 이용한 고분자 분석에 새로운 장이 열렸다고 할 수 있다. FT-Raman을 이용한 고분자 분석은 형광분체를 제외하고는 conventional Raman을 이용한 고분자 분석의 경우와 거의 동일하게 이용이 될 수 있는 방법이므로 본 강좌에서는 FT-Raman을 이용한 대표적인 몇 가지 예만 들고, 일반적인 Raman의 응용은 고분자과학과 기술지 1995년 2월호의 고분자분석 강좌에서 참조하기를 바란다.

Infrared spectroscopy는 시료 준비의 어려움에도 불구하고 아직까지는 고분자의 분석에 널리 이용되고 있다. 두꺼운 시료의 경우 reflectance 방법을 이용해 분석하여야 하고, transmission 방법을 이용하고자 할 경우는 시료가 infrared beam이 충분히 투과할 수 있도록 충분히 얇아야 하기 때문에 적당한 용매에 녹인 후 casting하는 방법과 용융 후 press에서 아주 얇은 film을 만들거나, IR window 물질인 KBr로 pellet을 만들어 분석하는 수밖에 없다. 그러나 이러한 준비과정은 종종 분석하고자 하는 시료의 성질을 변화시킬 수 있고, 또한 많은 고분자들은 용융온도가 매우 높거나 용매에 잘 용용되지 않으며 특히 가교결합을 한 고분자의 경우 시료를 degradation시키지 않고서는 시료를 용해시킬 수 없기 때문에 IR을 이용한 분석에 많은 제약이 따르고 있다. 이에 비하여 Raman은 scattering을 이용한 실험방법이므로 전혀 이러한 시료 준비과정이 필요하지 않고 있는 그대로의 시료를 분석할 수 있는 큰 장점을 가지고 있다.

많은 고분자들은 적합한 용도로 사용하기 위하여 silica, carbonate와 같은 강화제를 채워 고분자 composite을 만드는데 이러한 고분자들을 IR을 이용하여 연구하고자 할 경우 극성결합을 갖는 Si-O, C=O group의 강하고 넓은 피크로 인해 고분자 시료에서 나오는 약한 세기의 피크들을 덮어 버린다. 하지만 **그림 7**의 silica가 함유된 천연고무의 IR과 FT-Raman 스펙트럼에서 볼 수 있듯이 이러한 group들의 피크 세기가 Raman에서는 매우 작게 나타난다. 이러한 특징을 이용하면 고분자 composite 연구 등에 있어서는 Raman spectroscopy가 매우 유용하게 이용될 수 있다. FT-Raman spectroscopy를 이용하여 고분자, copolymer, blends의 조성에 관한 정성, 정량적인 정보들을 얻은 경우는 이미 많이 발표가 되어 있다. 그 중 C=C 진동운동의 분석은 많은 유기, 고분자 물질의 분석에 매우 중요한 정보인데, IR에서는 매우 약한 흡수피크로 인해 그 분석이 어려운 반면 Raman에서는 매우 강한 세기를 나타낸다. 예를 들어 이 피크를 이용하게 되면 polybutadiene의 경우 여러 isomer를 구분하여 정량화할 수 있다.<sup>13</sup> **그림 8**에 polybutadiene rubber의 여러 isomer의 FT-Raman spectrum을 보면



**그림 7.** Silica 강화제로 채워진 천연 가황고무의 (a) FTIR과 (b) FT-Raman 스펙트럼.



**그림 8.** Polybutadiene 고무 이성체의 FT-Raman 스펙트럼: (a) trans-polybutadiene, (b) vinyl polybutadiene, (c) cis-polybutadiene.

vinyl group과 cis, trans 구조에 따라 피크가 변하는 것을 볼 수 있다. 이 세 isomer의 각 특성피크의 cis : trans : vinyl의 면적비는 NMR에 의해 구해진 결과와 잘 일치한다고 보고되었다.

Raman과 IR을 이용하면 고분자의 tacticity, 결정화도, orientation에 관한 유용한 정보도 얻을 수 있다.<sup>14-16</sup> 일반적으로는 <sup>13</sup>C NMR을 이용하여 tacticity를 확인하지만 Raman을 이용하면 시료의 전처리 없이 고분자의

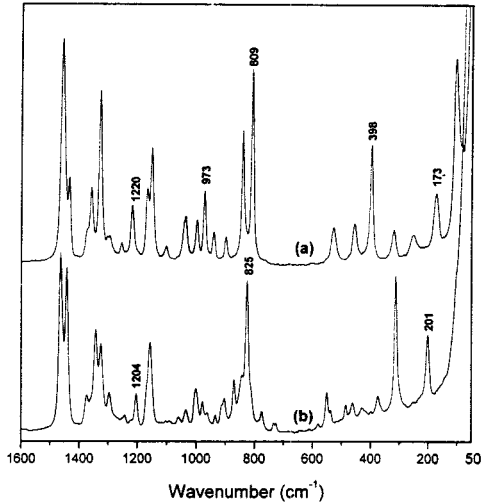


그림 9. Polypropylene의 FT-Raman 스펙트럼: a) isotactic and b) syndiotactic polypropylene.

tacticity를 쉽게 확인할 수 있다. 서로 다른 tacticity를 가지는 고분자들의 예로써 본 연구실에서 요즈음 연구를 수행하고 있는 두 가지의 syndiotactic 고분자를 예로 들어 설명하고자 한다. 그림 9의 isotactic polypropylene (i-PP)과 syndiotactic polypropylene(s-PP)의 FT-Raman 스펙트럼을 비교해보면 i-PP의 경우 1220, 973, 809, 398, 173  $\text{cm}^{-1}$  등에서 isotactic의 특성피크들을 찾을 수 있고 s-PP의 경우 1204, 825, 210  $\text{cm}^{-1}$  등에서 보여진 syndiotactic의 특성피크를 통해 tacticity를 쉽게 구별할 수 있다. Raman 스펙트럼에서 서로 다른 tacticity를 가지는 고분자들은 뚜렷하게 다른 피크들을 나타낼 뿐만 아니라 같은 고분자라도 conformation에 따라 피크들이 달라지게 되므로 이러한 조사를 통하여 고분자 사슬들의 구조변화 또는 상변화 등을 연구할 수 있다. Metallocene 촉매를 이용하여 요즈음 새롭게 제조되어 기업체에서 많은 관심을 끌고 있는 또 다른 고분자인 syndiotactic polystyrene(s-PS)의 annealing 온도에 따른 스펙트럼의 변화를 그림 10에 나타냈다. s-PS는 시료 준비조건에 따라 여러 다른 conformation을 나타내는데 solvent에 swelling시킨 경우 주사슬이 (ttgg) sequence를 가지는 helix conformation을 보이는 반면 이 시료를 용융온도 이하에서 annealing시키게 되면 주사슬이 trans 구조만을 가지는 planar zigzag 구조로 변해가게 된다. 그림 10에서 볼 수 있듯이 helix 구조를 가지는 s-PS의 annealing 온도에 따른 스펙트럼의 변화를 관찰하여 보면 helix 구조의 특성피크인 801  $\text{cm}^{-1}$ 의 세기는 점점 감소하는 동시에 795  $\text{cm}^{-1}$  쪽으로 이동하는데 planar zigzag 구조의 특성피크인 773  $\text{cm}^{-1}$ 의 세기는 급격히 증가함을 통해 시료의 구조가 helix에서 planar

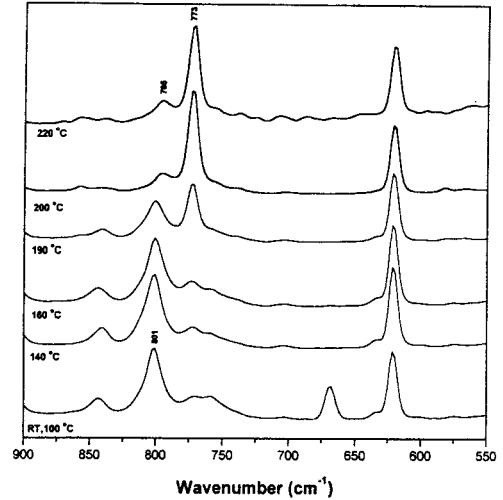


그림 10. Syndiotactic polystyrene의 annealing 온도에 따른 FT-Raman 스펙트럼 변화.

구조로 변해감을 알 수 있다. 또한 773  $\text{cm}^{-1}$ 의 피크는 시료의 결정화도에 매우 민감한 피크로 결정화도에 따른 이 피크의 세기의 변화를 측정하여 쉽게 시료의 결정화도를 측정할 수 있다.

10년 전 FT-Raman에 관한 연구가 시작된 이후 레이저, 검출기, rejection filter 등 주변기기의 발전으로 FT-Raman spectrometer의 성능은 엄청나게 좋아졌으며 가장 빠르게 발전하는 분석기기로 여겨지고 있다. 이와 같은 성능의 발전은 초기 실험실에서 제작하여 얻어진 그림 1과 5의 FT-Raman 스펙트럼과 본 연구실에서 사용하는 상업화된 FT-Raman(Bruker model RFS-100/s)을 이용하여 얻어진 그림 9와 10의 FT-Raman 스펙트럼을 비교하면 쉽게 알 수 있다. 초기에 스펙트럼을 얻기 위하여 30분이상 소요되던 실험시간이 지금은 단 5분 정도의 짧은 scan 시간에도 뛰어난 signal-to-noise 비를 가지는 스펙트럼을 얻을 수 있게 되었고 측정할 수 있는 낮은 frequency 영역의 스펙트럼의 범위를 70  $\text{cm}^{-1}$  까지 낮춤으로써 초기 FT-Raman의 기기적인 단점이 많이 없어졌으며, 기기를 사용하는데 있어서 FTIR과 같은 수준의 사용하기 편리함을 상업적인 FT-Raman spectrometer로부터 얻을 수 있게 되었다.

#### 4. 결 론

분자구조에 관한 여러 정보를 어떤 상태의 시료에서도 손쉽게 알아낼 수 있는 분석방법으로 IR과 Raman의 vibrational spectroscopy가 가장 유용하게 사용이 되고 있는데, 시료의 준비과정이 복잡한 IR 실험방법에 비하

여 Raman 실험에서는 입사광을 시료에 조사한 후 산란이 되는 복사선을 측정하기 때문에 어떤 형태든 또는 어떤 크기의 시료도 쉽게 사용할 수 있다. 하지만 모든 형태의 시료에 손쉽게 이용이 될 수 있는 Raman spectroscopy도 실험과정 상에 나타나는 형광문제 때문에 모든 종류의 물질에는 이용이 될 수 없는 문제점을 지니고 있었다. 근적외선 영역의 레이저를 이용한 FT-Raman spectroscopy의 발전으로 인해 그동안 고분자에의 응용에 문제가 되었던 형광문제를 해결함으로써 어떤 종류의 물질에도 FT-Raman spectroscopy를 이용할 수 있게 되었고, interferometer에 의한 FT-system을 이용하게 됨으로써 빠르게 data를 얻을 수 있고 기기를 사용하는 데 있어서 FTIR과 같은 수준의 사용하기 편리함을 얻을 수 있게 되어 앞으로 Raman을 이용한 고분자 분석에 새로운 장이 열렸다고 할 수 있다.

### 참 고 문 헌

1. C. V. Raman and K. S. Krishnan, *Nature*, **121**, 501 (1928).
2. S. Proto and D. Wood, *J. Opt. Soc. Amer.*, **52**, 25 (1962).
3. T. Herschfeld and B. Chase, *Appl. Spectrosc.*, **40**, 133 (1986).
4. S. Krimm, *Adv. Polym. Sci.*, **2**, 51 (1960).
5. E. B. Wilson, J. C. Decius, and P. C. Cross, "Molecular Vibrations", McGraw-Hill, 1955.
6. J. L. Koenig, "The Theory of Vibrational Spectroscopy and Its Application to Polymeric Material", John Wiley, 1982.
7. B. Colthup and L. H. Daly, "Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy", Academic Press, 1990.
8. K. Song, *Polym. Sci. & Tech.*, **6**, 53 (1995).
9. V. Hallmark and J. F. Rabolt, *Macromolecules*, **22**, 500 (1989).
10. C. G. Zimba, V. M. Hallmark, J. D. Swalen, and J. F. Rabolt, *Appl. Spectrosc.*, **41**, 721 (1987).
11. J. L. Koenig, *Appl. Spectrosc. Rev.*, **4**, 233 (1971).
12. D. L. Gerrad and W. F. Maddams, *Appl. Spectrosc. Rev.*, **22**, 251 (1986).
13. K. D. O. Jackson, M. J. R. Loadman, C. H. Jones, and G. Ellis, *Spectrochim. Acta*, **46A**, 217 (1990).
14. H. Edwards, A. Johnson, and I. Lewis, *J. Raman Spectrosc.*, **24**, 475 (1993).
15. C. Astiglioni, M. Zoppo, and G. Zerbi, *J. Raman Spectrosc.*, **24**, 485 (1993).
16. N. Schlotter, "Polymer Characterization and Analysis", John Wiley, 1990.