

Infrared Spectroscopy의 원리

조성호·김재문*·장동호**·오세철**·김천식**

1. 서 언

IR Spectroscopy는 Vibrational Spectroscopy에 속하며, 분자내의 구성원자 사이의 진동에 관한 정보를 제공하여 줌으로써 유기화합물이나 고분자의 분석과 그 분자구조 확인에 이용되고 있다. 분자의 진동은 적외선영역에서 일어나고 여기에 적외선을 쏘이면 그 진동에 상응하는 파를 흡수함으로써 흡수 Spectrum을 얻게 된다. 이 Spectrum은 분자구조에 상응하는 진동양식에 따라 흡수가 일어나는 것이 되므로 동일한 분자구조가 아니면 Spectrum에 차이가 있게 되고 따라서 분자의 분석에 이용되게 된다. Vibrational Spectrum은 IR Spectroscopy와 Raman Spectroscopy가 이용되며 두 방법에서 얻어지는 흡수 frequency는

동일하다. IR-Spectroscopy는 분자진동에 따른 dipole moment의 변화가 있어야 흡수가 일어나므로 진동형태가 dipole moment를 변화시키지 않으면 흡수가 일어나지 않으므로 충분한 정보를 얻을 수 없게 된다. 한편, Raman Spectroscopy는 polarizability에 기인하여 흡수가 일어나



조성호

1968 한양대 화학공학과(공학사)
1971 전남대 섬유공학과(공학석사)
1988 미국 Univ. of Michigan 고분자
공학과(공학박사)
1981 미국 Univ. of California, Berke-
ley, 방문연구
현재 전남대 물질화학공학과 교수



김재문

1956 전남대 섬유공학과(공학사)
1958 전남대 섬유공학과(공학석사)
1975 전남대 섬유공학과(공학박사)
1980 일본 동경공대 방문교수
현재 전남대 고분자공학과 교수



장동호

1982 전남대 화학과(이학사)
1984 전남대 화학과(이학석사)
현재 금호기술 연구소 선임연구원



오세철

1974 전남대 화공과(공학사)
1978 말레이시아 RRIM 기술연수
1992 전남대 고분자공학과(공학석
사)
현재 금호기술연구소 수석연구원



김천식

1958 전남대 전기과(공학사)
1992 전남대 고분자공학과(공학석
사)
현재 금호기술연구소 소장

Principles of Infrared Spectroscopy

전남대학교 공과대학 물질화학공학과, *전남대학교 공과대학 고분자공학과, **금호기술연구소(Sung Hyo Chough, Jai Moon Kim, Dong Ho Chang, Sae Chul Oh and Chun Sik Kim, Dept. of Material Chem. Eng., *Dept. of Polymer Eng., Chonnam National Univ., Kwangju, Korea, **Kumho & Co., Inc., R & D Center, 555 Sochon-dong, Kwangsan-gu, Kwangju, Korea)

므로 dipole 변화가 없는 진동에 흡수가 나타난다. 즉 이 두 방법은 서로 상보적인 Spectrum을 제공하여 준다. 어느 한 방법에서 아주 약한 intensity를 보이는 경우 다른 방법에서는 강한 intensity를 나타내는 경우가 많다. IR-Spectroscopy에서 사용하는 적외선 영역은 파수(Wavenumber, cm^{-1})로써 $4,000 \sim 200\text{cm}^{-1}$ 사이를 나타내며 Near IR은 $12,800 \sim 4,000\text{cm}^{-1}$, Far IR은 $200 \sim 10\text{cm}^{-1}$ 이다. 지기에는 파수와 파장(Wavelength, μm)을 동시에 사용하고 있는데 이들 사이의 관계는 $(\text{cm}^{-1}) \times (\mu\text{m}) = 10,000$ 이다.

IR Spectroscopy의 특징은 장치가 비교적 값이 저렴하고 시료의 제조와 Spectrum을 얻기가 간편하며 비파괴 실험을 할 수 있는 장점이 있다. 물리화학적으로는 분자구조에 따른 Normal Coordinate Analysis를 행하여 기준진동(fundamental frequency)을 계산할 수 있고 Symmetry operation이 가능하다. 분자의 Symmetry operation이 가능한 분석방법은 본 Vibrational Spectroscopy 외에 X-ray crystallography가 있다. Symmetry operation이 가능함으로서 Vibrational Spectroscopy는 분자의 화학구조뿐만 아니라 분자내에서의 화학 group의 배향이나 결정형태 및 고분자의 morphology도 해석할 수 있게 된다. 이들은 spectrum이기 때문에 물론 visible/UV Spectrometer에서처럼 정량 분석도 가능하다.

단점으로는 여러가지 spectrum이 겹쳐서 나오기 때문에 어떤 화학group이 존재하는 것인지 분석하기가 복잡한 경우도 많다.

본 고에서는 IR-Spectroscopy의 기기 구성 원리에 대하여는 논하지 않고 이러한 기기를 이용하여 어떻게 정보를 얻어가는가에 대하여 중점을 두고 Normal Coordinate Analysis에 의한 normal modes를 얻는 법, Symmetry operation, Polarization 방향에 따른 흡수 band의 dichroic ratio의 응용과 band를 분석할때 기준진동이 아닌 overtone combination 및 Fermi공명에 대하여 기술한다.

2. Normal Coordinate Analysis(NCA)

고분자물질이 아닌 유기화합물의 기준진동의 갯수 즉 normal mode의 숫자는 N원자 분자가 선형구조를 가졌을 때는 $(3N-5)$, 비선형분자일때는 $(3N-6)$ 개 이다. N개의 원자 각각이 움직일 수 있는 자유도는 x, y, z 방향에 따라 3이므로 $3N$ 개의 자유도를 갖는다. N개의 분자가 동일하게 x방향으로 움직인다면 그 분자는 공간을 움직이게 되므로 x, y, z 방향에 대한 3개의 병진운동(translation)이 가능하다. 분자의 움직임을 중심축을 통과하는 직선상에서 서로 반대방향으로 배향되며 우력이 발생하면 회전이 일어나게 된다. 즉 순수 진동에 따른 Normal mode의 숫자는 분자의

병진운동과 회전운동을 제외한 $3N-6$ (or $3N-5$)개로 움직이지 않은채 진동만 하는 mode가 된다.

이러한 복잡한 진동운동은 분자전체에 대한 vector의 합이 0이 유지되면서 특수한 모양을 가지고 진동하게 된다. 이러한 진동모양은 특정한 화학 group에 따라 독특한 mode를 갖게되고 이것이 chemical group frequency라는 형태로 나타나 유기물의 구조확인에 쉽게 응용된다. 즉 Amide I mode는 어떤 형태이고 -O-H stretching mode는 어떤 형태이며 흡수영역이 얼마라는 것이 결정된다. Chemical group에 따른 흡수 영역은 여러가지 문헌에 많이 나와 있으니 참조하기 바란다.

그러면 Normal Coordinate는 무엇이며 이 NCA에 의한 normal mode는 어떻게 계산되어지는가? ¹⁻⁴

분자운동을 나타내는데 흔히 좌표좌표를 이용하여 나타내고 있다.

N원자 분자의 운동에너지 T는

$$2T = \sum_i^N m_i \left[\left(\frac{d\Delta x_i}{dt} \right)^2 + \left(\frac{d\Delta y_i}{dt} \right)^2 + \left(\frac{d\Delta z_i}{dt} \right)^2 \right] = \sum_i^N m_i \dot{x}_i^2$$

로 나타난다. 여기서 Δx_i , Δy_i , Δz_i 는 평형위치에 있는 원자 i의 진동에 따른 변위를 나타낸다. 이를 일반화 된 좌표 x_i 로 나타내면 위의 식의 오른쪽과 같이 된다.

만약 여기서 새로운 좌표계를 $q_i = \sqrt{m_i} x_i$ 로 되도록 설정하면 운동에너지는 $2T = \sum_i^N \dot{q}_i^2$ 으로 간단히 나타낼 수 있다.

이 새로운 좌표계에 대한 Potential Energy V의 평형위치에서 극소 움직임에 따른 변화를 Taylor 급수로 전개하면

$$2V = 2V_0 + 2 \sum_i^{3N} \left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0 q_i + \sum_{i,j=1}^{3N} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 q_i q_j + \dots$$

과 같다.

V_0 는 임의의 고정된 값이고, 평형에서는 V가 최소가 되므로 $\left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0$ 는 0이 된다. 또 고차항을 무시하면 결국 극소 변위에 대한 포텐셜 에너지의 변화는

$$2V = \sum_{i,j=1}^{3N} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 q_i q_j = \sum_{i,j=1}^{3N} f_{ij} q_i q_j$$

이다. 여기서 f_{ij} 는 질량 보정 힘상수(mass weighted force constant)이다. q_i , q_j 변위에 따른 힘상수 f_{ij} 는 실제로는 구할 수 없는 것이 많고 따라서 상기 식을 풀어 진동 mode를 구하기는 더욱 어렵다.

그러나 normal coordinate라는 새로운 좌표계 Q_i 를 설정하면 운동에너지와 포텐셜 에너지는 아주 간단하게 표시될 수 있다.

$$2T = \sum_1^{3N} \dot{Q}_i^2$$

$$2V = \sum_1^{3N} \lambda_i Q_i^2$$

이 식의 의미만 보면 i번째 normal coordinate Q_i 에 대응하는 진동은 λ_i 에 상응한다. 이를 normal mode 또는 fundamental frequency라 한다. Normal coordinate Q_i 는 q_i 로부터 구할 수 있는데 그 방법은 생략한다.

분자진동을 해석하는데 편리한 좌표계가 internal coordinate이다. 이 internal coordinate로 부터 normal coordinate analysis를 행하는 computer program이 실제로 많이 사용된다.

그림 1에서 보듯이 진동운동에 따른 bond length나 bond angle의 변위를 나타내는 것으로 이 변위에 대응하는 힘상수는 물리적 의미가 크다. 즉 bond length변화에 관계된 진동을 bond stretching이라 하며 여기에 관계된 힘상수는 쉽게 구하여진다. 주어진 분자의 internal coordinate의 숫자는 normal mode의 수 즉 $3N-6$ (or $3N-5$)와 같거나 많다. 이는 redundance condition이 존재하기 때문이며 이 redundance condition을 미리 제거하면 $3N-6$ 개의 internal coordinate가 존재하여 coordinate의 숫자와 frequency의 숫자가 같아 피상적으로는 각 internal coordinate당 normal mode가 대응된다고 하겠으나 각 normal mode의 진동형태를 보면 여러개의 internal coordinate의 복합적인 변위로 구성되어진다. 그림 1의 (e)와 같은 CH_4 나 CH_2Cl_2 분자의 경우 band stretching에 해당되는 internal coordinate는 $\Delta r_1, \Delta r_2, \Delta r_3, \Delta r_4$ 개이고, angle bending에 해당되는 것은 6개이다. 그러나 angle bending에 관계되는 모든 vector의 합은

$$\Delta\alpha_{12} + \Delta\alpha_{23} + \Delta\alpha_{24} + \Delta\alpha_{31} + \Delta\alpha_{34} + \Delta\alpha_{14} = 0$$

이 되는데 이를 redundance condition이라 하며 이 조건에 따라 5개의 angle bending이 주워지면 나머지 하나는 자동적으로 결정되므로 angle bending에 관계된 것은 5개이다. 따라서 normal mode는 bond stretching(4) + angle bending(5) = 9개로서 $3N-6$ 로 계산된 것과 같은 갯수이다.

그러면 normal mode를 computer로 계산하는 소위 GF matrix법에 관하여 간략히 언급하고자 한다. 앞에서 말한 internal coordinate matrix를 R이라 하고 각 internal coordinate에 대응하는 힘상수 matrix를 F라 할때 포텐셜 에너지는

$$2V = \tilde{R} F R$$

이고, 운동 에너지는

$$2T = \tilde{R} G^{-1} \dot{R}$$

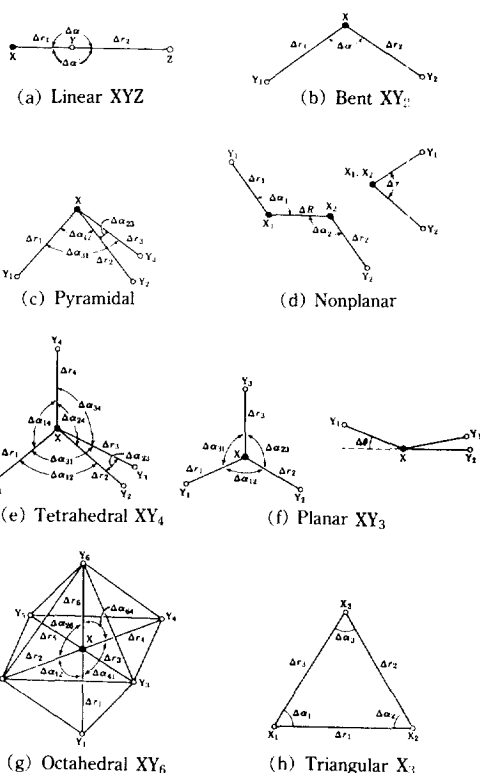


그림 1. Internal coordinates for various molecules.

로 나타내진다. $\tilde{R}$ 는 R의 transpose이고 G^{-1} 는 G matrix의 역이다. 이 두식을 Newton의 운동방정식

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{R}_i} \right) + \left(\frac{\partial V}{\partial R_i} \right) = 0$$

과 연계하여 풀면 다음과 같은 Secular equation이 얻어진다.

$$\begin{vmatrix} F_{11} - G_{11}^{-1}\Lambda & F_{12} - G_{12}^{-1}\Lambda & \cdots \\ F_{21} - G_{21}^{-1}\Lambda & F_{22} - G_{22}^{-1}\Lambda & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{vmatrix} = |F - G^{-1}\Lambda| = 0$$

혹은 $|GF - E\Lambda| = 0$ 이다. 이 식이 fundamental frequency λ 를 계산하는 GF matrix 법이다. 여기서 E는 단위 matrix이며 λ 와 파수 ν 와의 관계는 $\lambda = 4\pi^2 c^2 \nu^2$ 이며 c는 광속도이다.

그러면 G matrix는 어떤 것인가? 각 원자의 mass을 M이라 하면

$$G = B M^{-1} B$$

로 나타내진다. B matrix는 직각좌표계 X로 부터 internal coordinate를 얻는 matrix로서

$$R = B X$$

인 관계가 있다.

그림 1의 (b)와 같은 분자에 대하여 G, F matrix를 구성하여 보자. Δr_1 , Δr_2 , $\Delta \alpha$ 을 1, 2, 3으로 표현할 때, F, G matrix는

$$F = \begin{vmatrix} f_{11} & f_{12} & f_{13} \\ f_{21} & f_{22} & f_{23} \\ f_{31} & f_{32} & f_{33} \end{vmatrix}$$

로 나타내진다. 여기서 r은 bond length이며(고전적으로 Å단위를 쓴다.), $f_{11}=f_{12}$, $f_{13}=f_{31}$, $f_{23}=f_{32}$ 이고 f_{11} 은 internal coordinate Δr_1 즉 ①...③ 사이의 bond stretching에 관계된 힘상수이며 f_{33} 는 angle bending에 관계된 힘상수이다. Off-diagonal항은 stretching과 stretching, stretching과 bending이 combination된 힘상수이다. μ_1 는 원자량의 역수이다.

힘상수는 고전적으로 mdyne/Å ($=10^5$ dyne/cm)을 사용한다. 만약 angle bending이 관여하지 않는 단순한 두 원자간의 bond stretching만을 고려하면, G, F matrix는

$$F = |f_{11}|, G = |\mu_1 + \mu_3|$$

만 남게되고 λ 는 다음과 같이 계산된다.

$$\lambda = f_{11}(\mu_1 + \mu_3) = 4\pi^2 c^2 v^2 \text{이므로}$$

$$v = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{f_{11}(\mu_1 + \mu_3)} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{f_{11}}{m_r}}$$

여기서, m_r 는 환산 질량이며 $1/m_r = \mu_1 + \mu_3$ 이다.

힘상수를 mdyne/Å로 나타내면 파수는 다음과 같다.

$$v(\text{cm}^{-1}) = (1302.8) \sqrt{\frac{f_{11}}{m_r}}$$

예를들어, C-H stretching의 경우 힘상수가 5 mdyne/Å이므로

$$\frac{1}{m_r} = \frac{1}{12} + \frac{1}{1} = \frac{13}{12}$$

$$v = (1302.8) \sqrt{\frac{(5)(13)}{12}} = 3032 \text{cm}^{-1}$$

실제로 CH_3 -의 C-H stretching은 $3,000 \text{cm}^{-1}$ 이다. $-\text{CH}_2$ -의 C-H stretching에 대한 힘상수는 4.5임으로 계산하면 2877cm^{-1} 인데 실제로는 2890 부근에서 나타나고 있어 좋은 근사치를 보여 준다.

표 1. Approximate Bond Stretching Force Constants(from Ref. 1)

Bond	Molecule	k, md/A	Bond	Molecule	k, md/A
H-F	HF	9.67	F-B	BF ₃	8.8
H-Cl	HCl	5.15	Cl-B	BCl ₃	4.6
H-Br	HBr	4.11	Br-B	BBr ₃	3.7
H-I	HI	3.16	P-P	P ₄	2.1
H-O	H ₂ O	7.8	Si-Si	Si ₂ H ₆	1.7
H-S	H ₂ S	4.3	S-S	S ₂ H ₂	2.5
H-Se	H ₂ Se	3.3	B-N	B ₃ N ₃ H ₆	6.3
H-N	NH ₃	6.5	C $\equiv$ C	C ₆ H ₆	7.62
H-P	PH ₃	3.1	N $\equiv$ O	N ₂ O	11.5
H-As	AsH ₃	2.6	C-C		4.5~5.6
H-C	CH ₃ X	4.7~5.0	C=C		9.5~9.9
H-C	C ₂ H ₄	5.1	C $\equiv$ C		15.6~17.0
H-C	C ₆ H ₆	5.1	N-N		3.5~5.5
H-C	C ₂ H ₂	5.9	N=N		13.0~13.5
H-Si	SiH ₄	2.9	N $\equiv$ N		22.9
F-O	F ₂ O	5.6	O-O		3.5~5.0
Cl-O	Cl ₂ O	4.9	C-N		4.9~5.6
F-C	CH ₃ F	5.6	C=N		10~11
Cl-C	CH ₃ Cl	3.4	C $\equiv$ N		16.2~18.2
Br-C	CH ₃ Br	2.8	C-O		5.0~5.8
I-C	CH ₃ I	2.3	C=O		11.8~13.4

표 1에 여러가지 원자 사이의 stretching에 관계된 force constant를 나타내었다.

IR-Spectrum으로 부터 그 분자내에 포함된 화학 결합을 분석하는데 보통은 많은 문헌에 나와있듯이 어느 특정 group의 stretch는 어느 영역인지 찾아보고 확인한다. 그 대신 상기식을 이용하면 새로 합성된 물질에 존재하는 특정 group이 어느 부근에서 stretching peak가 나타날지 쉽게 예견할 수 있다.

한편, 순수 angle bending만 고려한다면 상기 G F matrix로 부터 다음식을 얻을 수 있다.

$$\lambda = r^2 f_{33} \cdot \left[\frac{2\mu_1}{r^2} + \frac{2\mu_3}{r^2} (1 - \cos \alpha) \right]$$

이 식은 XY₂형의 bending에 대한 frequency를 계산하는데 응용할 수 있다. 한 예로 H₂O의 경우 $r=0.96\text{\AA}$, $\alpha=105^\circ$, $f_{33}=0.77$ 일 때 계산된 값은 1677cm^{-1} 로써, 실험값 1654cm^{-1} 와 잘 맞는다.

표 2에서 여러가지 angle bending에 대한 force constant를 몇개 나타내었다. 기타 force constant는 Chough 등⁵의 reference을 참고하기 바란다. 물론 이러한 약식계산이 분자의 normal mode를 계산하는 것이 아니고, 다만 어떤 분자의 spectrum을 해석하면서 각 흡수 peak를 분석할 때 참고가 될 수 있다.

실제의 계산에서는 off diagonal force constant가 민감하게 작용하여 band shift에 크게 작용하는 경우가 많다. Peptide계에 대한 bond length와 bond angle을 표 3에

나타내었다. A①—B③—C②처럼 3원자가 각기 다른 경우 angle bending에 대한 λ 는

$$\lambda = [r_{13}r_{32}f] \cdot \left[\frac{\mu_1}{r_{31}^2} + \frac{\mu_2}{r_{32}^2} + \mu_3 \left(\frac{1}{r_{31}^2} + \frac{1}{r_{32}^2} - \frac{2\cos\alpha}{r_{31}r_{32}} \right) \right]$$

을 이용하면 된다. 그러나 이 식으로는 복잡한 화합물속의 특정한 group의 bending에 응용하기에는 오차가 크다.

그러면 고분자의 경우 normal mode는 어떻게 구하는가? 원론적으로 보아 3N-6로 normal mode의 갯수를 계산하면 수천개가 될 것이다. 그러나 실제로 고분자의 IR Spectra는 아주 간단하게 나타나고 있다. 이는 monomer unit나 결정구조의 repeat unit에 해당되는 band에 서로 겹쳐져서 나타나기 때문이다. 결정성고분자의 경우 그 unit cell에 p원자의 repeat unit가 q개 포함되어 있으면 3pq-4

표 2. Approximate Bond Bending Force Constants(from Ref. 1)

Angle	Molecule	$F_\theta/\gamma_1^{(0)}\gamma_2^{(0)}$, md/Å
HOH	H ₂ O	0.69
HSH	H ₂ S	0.43
HNH	NH ₃	0.4~0.6
HPH	PH ₃	0.33
HCH	CH ₄	0.46
HCH	C ₂ H ₄	0.30
FOF	F ₂ O	0.69
ClOCl	Cl ₂ O	0.41
FCF	CF ₄	0.71
ClCCl	CCl ₄	0.33
BrCBr	CBr ₄	0.24
FBF	BF ₃	0.37
ClBCl	BCl ₃	0.16
BrBBr	BBr ₃	0.13
HCF	CH ₃ F	0.57
HCCl	CH ₃ Cl	0.36
HCBr	CH ₃ Br	0.30
HCI	CH ₃ I	0.23
NNO	N ₂ O	0.49
OCO	CO ₂	0.57
SCS	CS ₂	0.23
HCC	C ₂ H ₂	0.12
HCN	HCN	0.20

표 3. The Structure Parameters of Peptide Units : Bond Lengths and Valence Angles(from Ref. 6)

Bond	Bond length, nm		Valence angle, degrees
C ^a —C	0.153	C ^a CN	144°
C—N	0.132	OCN	125°
N—C ^a	0.147	C ^a CO	121°
C=O	0.124	CNC ^a	123°
N—H	0.100	CNH	123°
C ^a —C ^b	0.154	HNC ^a	114°
C ^a —H	0.107	XC ^a Y	109.5°

개의 frequency가 가능하다.⁷ 따라서 고분자의 경우는 monomer unit나 repeat unit에 대한 흡수 band를 분석하면 된다.

3. Conformation 및 Microstructure의 확인

그러면 IR-Spectra를 이용하여 분자내 특정 group의 배향, 분자내 single bond의 회전에 의한 여러가지 conformation의 확인 및 고분자내의 가능한한 microstructure는 어떻게 알 수 있는가.

2,2-dichlorobutane(DCB), CH₃CH₂CCl₂CH₃을 이용하여 예를 들어보자. DCB의 경우 TT와 TG 두개의 conformation이 가능하다. 상온의 액체상태에서는 이 두 conformation이 가능하고 따라서 얻어진 spectra는 이 두 conformation의 spectrum이 혼성되어 있다. 이 두 conformation중 TT가 TG보다 더 안정된 구조로 가장 낮은 에너지 conformation이므로 서서히 냉각시키면서 결정상태로 하면 TG가 TT로 전환되어 TT conformation만이 남게 되고 solid 상태의 spectrum은 TT conformation만에 의한 것이 된다. 그 spectra를 그림 2에 나타내었다. 그림 2를 보면, C-Cl band stretching은 600~700cm⁻¹ 부근인데 C-Cl 주위의 conformation에 따라 크게 shift되고 있다. 650cm⁻¹는 TT 구조에서의 C-Cl stretching에 의한 것이고, 690cm⁻¹ 부근의 것은 TG conformation에 의한 것이라 볼 수 있다.

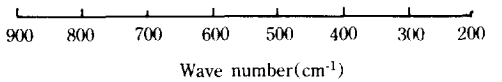
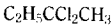
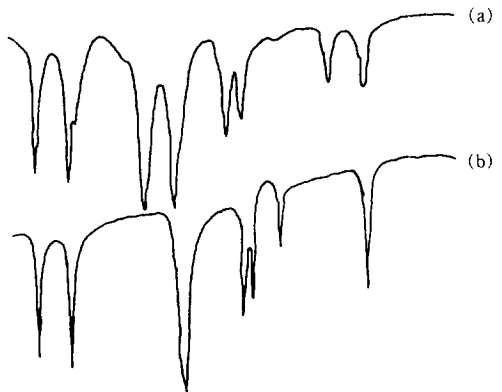
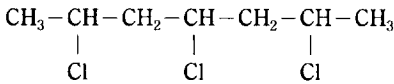


그림 2. The infrared spectra of 2,2-dichlorobutane(from Ref. 8). (a) in the liquid state, (b) in the crystalline state.

따라서 syndiotactic PVC의 경우 TT 구조를 가질 것이므로 C-Cl stretching band가 650cm^{-1} 에서 크게 흡수가 나타나며 isotactic 형태가 되면 PVC chain은 helix형으로 꼬여지게 되어 690cm^{-1} 부근에서 강한 흡수 peak를 갖게 된다.

예를 들어 2,4,6-trichloroheptane은 다음과 같은 구조로



마치 PVC의 triad와 같다. 이 화합물은 syndiotactic형, isotactic형 및 heterotactic형의 PVC와 구조가 유사한 3가지의 isomer가 가능하게 될 것이다. 이들 각각의 isomer에 대한 spectrum을 찍어보면 syndiotactic형의 경우 650cm^{-1} 에서 isotactic의 경우 690cm^{-1} 부근에서 heterotactic인 경우 이 2개의 peak가 동시에 나타나리라 본다. 그림 3에서 그 결과를 나타내었다.^{9,10} 100% syndiotactic PVC의 경우는 650cm^{-1} 부근에서 흡수 peak가 나타나고 690cm^{-1} 부근에서는 나타나지 않을 것이다. 그러나 690cm^{-1} 에서 흡수가

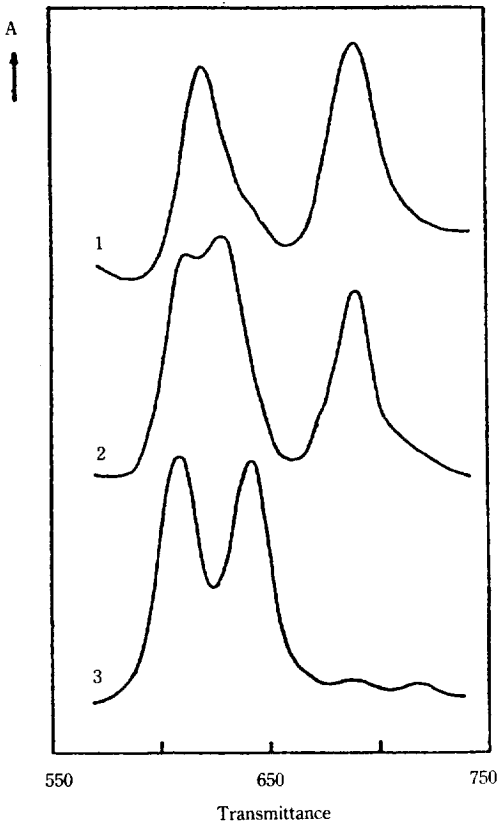


그림 3. Infrared spectra of isolated fractions 2,4,6-trichloroheptane in the region $550\sim 750\text{cm}^{-1}$ (from Ref. 9). 1) Isotactic. 2) Heterotactic. 3) Syndiotactic.

나타나면 chain의 kink 등에 의하여 구조내에 TG형의 conformation을 갖는 microstructure가 존재함을 알 수 있다.¹¹

4. Dichroism

Polypeptide에는 α -helix 구조와 β -pleated sheet 형이 존재한다. 그림 4, 5에서 보듯이 두 구조 모두 $\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{N}=\text{}$ 사이의 수소결합이 일어나고 있다. Amide I, II의 경우 구조에 따라 표 4에 나타내었듯이 약간의 shift가 나타나고 있다. α -helix의 경우 $\text{C}=\text{O}$, $\text{H}-\text{N}$ 의 stretching에 의한 dipole moment의 변화는 축방향에 평행으로 변화되고, β -form은 수직으로 변화될 것이다. IR의 흡수는 di-

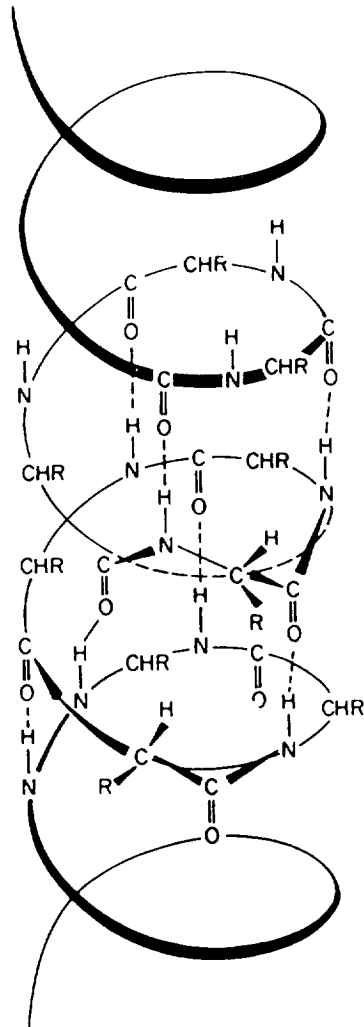


그림 4. Hydrogen bonds in a helix.

표 4. Characteristics of Principal Infrared Absorption Bands of the Peptide Group

Vibration	$\Delta\mu$ / ΔR	Hydrogen-bonded forms				Non-hydrogen-bonded
		α Helix	β Sheet			
		Frequency (cm ⁻¹)	Dichroism	Frequency (cm ⁻¹)	Dichroism	Frequency (cm ⁻¹)
N-H stretch	$\leftarrow \text{N}-\text{H} \rightarrow$	$\leftrightarrow$ 3,290~3,300	$\parallel$	3,280~3,300	$\perp$	~3,400
Amide I (C=O stretch)	$\leftarrow \text{C}=\text{O} \rightarrow$	$\leftrightarrow$ 1,650~1,660	$\parallel$	1,630	$\perp$	1,680~1,700
Amide II	$\begin{array}{c} \uparrow \text{H} \\ \leftarrow \text{C}-\text{N} \rightarrow \end{array}$	$\nearrow$ 1,540~1,550	$\perp$	1,520~1,525	$\parallel$	<1,520 ?

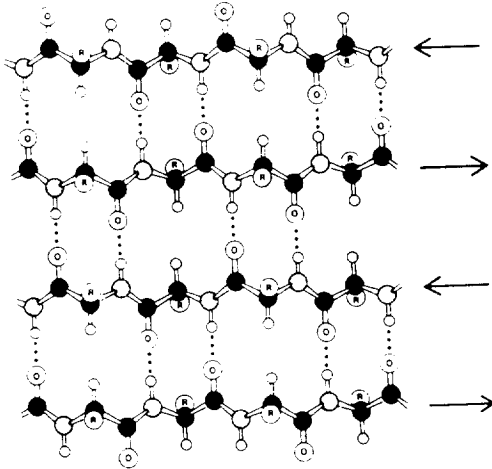


그림 5. Hydrogen bonds in antiparallel β pleated sheet.

pole의 변화량에 비례하기 때문에, 구조에 따라 수평 방향과 수직방향의 dipole moment의 변화량이 다르게 나타날 것이므로 그 흡수가 서로 다르리라는 것은 쉽게 예견할 수 있다. 그림 6에서 보듯이 polarized electric vector가 transition moment와 평형을 이룰때 흡수가 크게 나타나고 수직관계이면 흡수가 되지 않는다. 따라서 sample의 정해진 방향에 대하여 평형 편광(parallel polarized light)에 의한 흡수도를 $A_{\parallel}$ 라 하고 수직 편광(perpendicular polarized light)의 흡수도를 $A_{\perp}$ 라 하면 그 비

$$R = \frac{A_{\parallel}}{A_{\perp}}$$

을 dichroic ratio라 한다. Random orientation의 경우 $R = 1$ 이다. 측정된 흡수 band가 $R > 1$ 이면 parallel(π band)이고 $R < 1$ 이면 perpendicular(σ band)라 한다. Dichroism을 이용하여 구조를 해석하는 예를 보면 그림 7에 보인 poly- γ -benzyl-L-glutamic acid의 spectra에서 amide I은 π 즉 $\parallel$ 이고 amide II band가 σ 즉 $\perp$ 이므로 이 고분자는 α -helix구조를 갖는다고 볼 수 있다.

Polyethylene의 경우 $-\text{CH}_2-$ 의 group frequency는 어떻

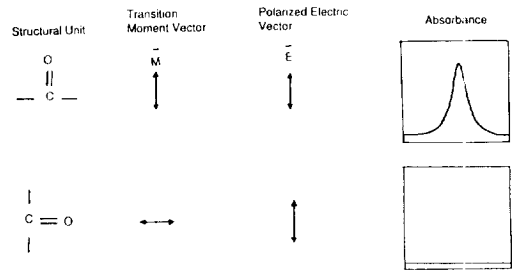


그림 6. Principles of dichroism in IR absorption.

게 변화되는가를 고찰해 보자. 그림 8에서 보듯이 C-H stretching을 보면 섬유축에 대하여 수직 방향으로 진동하므로 σ band라 할 수 있다. CH_2 wagging의 경우는 섬유축에 수평으로 dipole이 변할 것이므로 π band가 될 것이며 rocking이나 scissoring의 경우 dipole의 변화가 수직이 될 것이므로 σ band가 될 것이다. PE에 대한 spectrum은 그림 9와 같다. CH_2 mode에 대하여 σ , π 가 결정되어 함께 나타나 있다. 이처럼 dichroism을 이용하면 각 mode의 분석이 용이해짐을 알 수 있다. 물론 PE가 random orientation되어 있는 경우는 dichroism을 관찰할 수 없고, 섬유축 방향 연선에 의하여 orientation이 증가해 질수록 dichroism이 뚜렷이 나타날 것이므로 band assignment에 응용할 수 있음은 물론 polymer chain이 어떻게 배향되어 있는가를 알 수 있다.

5. Symmetry Operation

분자의 symmetry와 흡수 band는 어떠한 관계가 있으며 각 band는 어떤 모양으로 진동할까를 고찰하여 보자. 분자의 symmetry와 각 band의 symmetry operation은 관련된 전문서적^{14, 15}으로 미루기로 하고 여기서는 몇가지 결과를 가지고 간략하게 기술하고자 한다.

H_2O 나 CH_2Cl_2 는 C_{2v} symmetry를 가지고 있다. H_2O 의 경우 3N-6로 계산하면 3개의 normal modes가 있다. 이 vibration은 $2A_1 + B_1$ 으로 대칭형인 A_1 band가 2개 즉 O-H

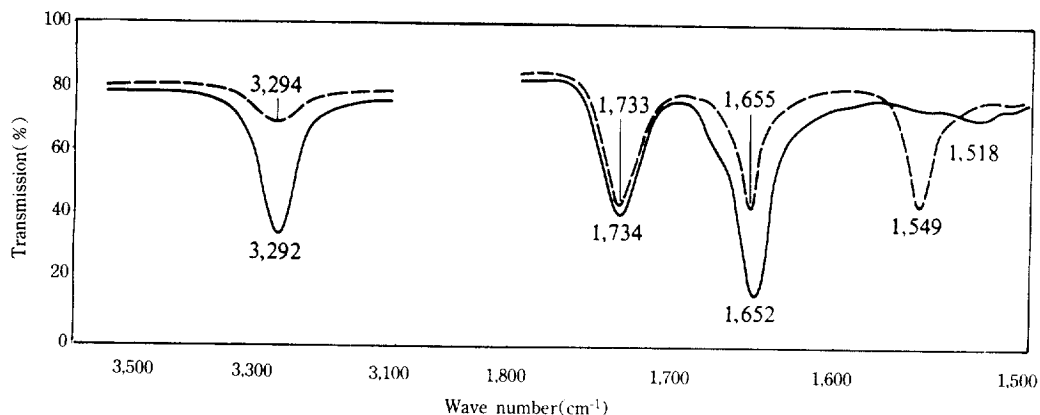


그림 7. Infrared dichroism of oriented films of poly- γ -benzyl-L-glutamic acid. Light was polarized parallel(solid line) and perpendicular (dashed line) to the fiber axis(from Ref. 12).

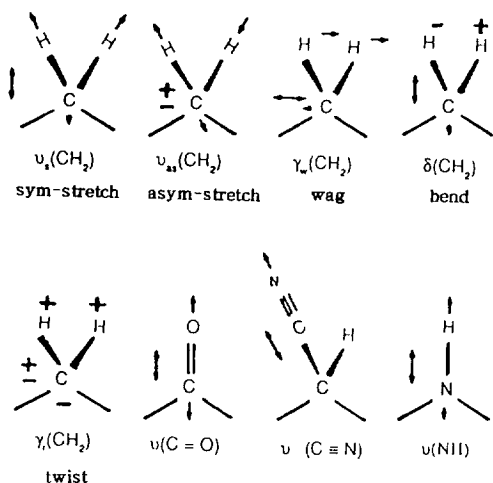


그림 8. The transition-moment directions of some vibrational modes.

symmetric stretch와 angle banding이 이에 속하고 비대칭인 B_1 band는 O-H antisymmetric stretch이다.

CH_2Cl_2 의 경우의 vibration는 $4A_1 + A_2 + 2B_1 + 2B_2$ 도 모두 9개이다. A_2 에 속하는 band는 IR에는 흡수가 일어나지 않고 Raman spectra에 의해서만 흡수되므로 충분한 정보를 얻으려면 이 두 방법을 이용하여야 한다. 극단적으로 inversion symmetry C_i 를 갖는 분자의 경우는 IR에 의하여 흡수되는 mode는 Raman에 의하여는 나타나지 않고 Raman에 의하여 나타나는 mode는 IR에 의하여는 흡수되지 않는다. 그 한 예를 trans-dichloroethene에 대하여 그림 10에 나타내었다. IR에 inactive한 peak가 Raman에서는 active하게 나타나고 있다. 고분자의 경우도 PE의 single crystal이나 규칙적으로 배향된 single strand의 경우 symmetry operation이 가능하다. syndiotactic PVC는 C_2 symmetry를 적용할 수 있다.¹⁶

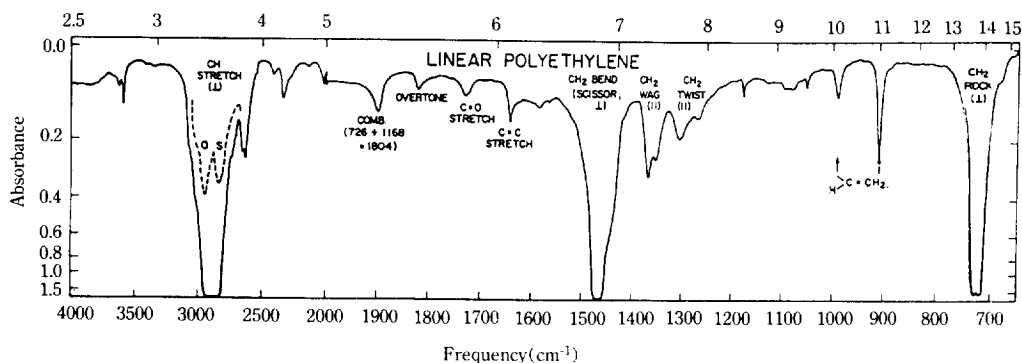


그림 9. IR spectrum of linear polyethylene(from Ref. 13).

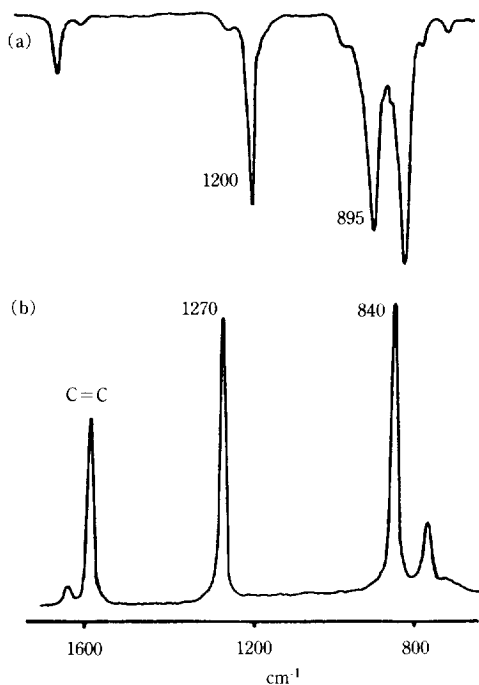


그림 10. Portions of the (a) infrared and (b) Raman spectra of trans-dichloroethene.

6. Band Assignment

IR 흡수 spectra의 모든 band를 분석하기는 지루하며 어려운 일이다. 간단한 화합물에 있어서도 $3N-6$ 개의 실측 peak을 얻을 수 없는 경우가 많으며 때로는 $3N-6$ 개 이상의 peak가 일어지기 때문이다. 따라서 normal coordinate analysis와 함께 dichroic ratio를 측정해보고 각 vibration mode는 어떤 symmetry를 가질 것인가를 고려하여야 한다. 때로는 수소를 중수소 D로 치환시키는 방법을 이용하기도 한다. 앞의 normal coordinate analysis에서 설명하였듯이 C-D의 힘상수는 C-H와 같다고 보고 다만 환산질량만의 변화에 따른 band의 shift를 관찰하면 band assignment는 훨씬 간편해진다. CHDCI에서 보면 C-H stretching은 $3,024\text{cm}^{-1}$ 인데, C-D stretching은 $2,249$ 로 질량 증가비 만큼 band가 shift되고 있다. 기준진동 외에 나타나는 overtone이나 combination peak에 대하여도 설명하여 보자. 각 vibration mode의 에너지는

$$E = (n_i + 1/2)h\nu$$

이다. 따라서 total vibration 에너지는

$$E_{\text{vib}} = \sum_{i=1}^{3N-6} \left(n_i + \frac{1}{2}\right)h\nu_i$$

가 된다. 모든 기준진동의 $n_i=0$ 인 경우를 zero point 에

고분자과학과 기술 제 4 권 1 호 1993년 2월

너지라 칭한다. 기준 진동은 $n_i=0$ 인 ground state에서 $n_i=1$ 인 상태로 여기될 때의 에너지에 상응하는 진동을 말한다. 그러나 $n_i=2, 3, \dots$ 의 경우로 여기되는 경우가 있다. 이때 흡수되는 band를 overtone이라 하며 기준진동의 2~3배에 약간 못 미친다. 온도가 높을수록 잘 나타나기 때문에 hot band라고도 한다.

7. Combinations

2개이상의 normal mode가 참여진 파수(cm^{-1})에서 흡수가 일어나는 경우가 있는데 이를 combination frequency라 한다. 이 peak의 intensity는 매우 약하다. 물론 이 경우 symmetry operation에 맞게 combination이 이루어진다.

8. Fermi Resonance

기준진동과 overtone 또는 combination frequency가 서로 상응하는 경우 양자역학적인 파동방정식의 공명에 의하여 기준진동의 shift가 일어나며 overtone이나 combination frequency의 intensity가 증가되어 감지 할 수 있는 peak가 나타나는 경우가 있다. overtone이나 combination은 그 intensity가 미약하여 보통 잘 감지되지 않는다. 그러나 Fermi 공명이 일어나면 공명하는 2개의 band는 양쪽으로 서로 shift하게 되어 peak가 갈라지게 되고 그 intensity도 나뉘게 된다.¹⁸ 물론 이 경우도 symmetry가 맞아야 한다.

9. 결 언

기기의 구성원리나 sample제조법 등은 여러곳에 많이 나와 있기 때문에 본고에서는 되도록 피하였고 spectra를 어떻게 해석하며 분자구조나 고분자의 microstructure를 결정하는데 어떻게 이용할 수 있는가 그 원리에 대하여 주로 알아보았다.

IR spectrometer를 이용한 화합물의 구조나 고분자의 microstructure를 구하고 spectra를 얻는 여러가지 방법에 대해서는 다음으로 미루기로 한다.

참 고 문 헌

1. E. B. Wilson, Jr., J. C. Decius, and P. C. Cross, Molecular Vibrations, Dover, New York (1980).
2. L. A. Woodward, Introduction to the Theory of Molecular Vi-

- brations and Vibrational Spectroscopy, Oxford (1972).
3. S. Califano, *Vibrational States*, John Wiley & Sons, New York (1976).
 4. K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4th ed., John Wiley & Sons, New York (1986).
 5. S. H. Chough and S. Krimm, *Spectrochim. Acta*, **46A**, 1431 (1990).
 6. M. V. Volkenstein, *Biophysics*, Mir Publishing, Moscow, p 97 (1983).
 7. C. Y. Liang, S. Krimm and G. B. B. M. Sutherland, *J. Chem. Phys.*, **25**, 543 (1956).
 8. K. Ohno, Y. Shiro and H. Murata, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **47** (12), 2962 (1974).
 9. D. Lim, M. Kolinsky, J. Stokr and J. Patranek, *Polymer Lett.*, **4**, 577 (1966).
 10. T. Shimanouchi, M. Tasumi and Y. Abe, *Makromol. Chem.*, **86**, 43 (1965).
 11. J. J. Shipman, V. L. Folt and S. Krimm, *Spectrochim. Acta*, **18**, 1603 (1962).
 12. C. R. Cantor and P. R. Schimmel, *Biophysical Chemistry, Part II*, W. H. Freeman and Co., San Francisco, p 468 (1980).
 13. *Macromolecules*, Edit. F. A. Bovey and F. H. Winslow, Academic Press, p 214 (1979).
 14. A. Vincent, *Molecular Symmetry and Group Theory*, John Wiley & Sons, New York (1977).
 15. J. R. Ferraro and J. S. Ziomek, *Introductory Group Theory*, 2nd ed., Plenum Press, New York (1976).
 16. W. H. Moore and S. Krimm, *Spectrochim. Acta*, **29A**, 2025 (1973).
 17. F. E. Palma, E. A. Piotroki, S. Sundaram and F. F. Cleveland, *J. Mol. Spectroscopy*, **13**, 119 (1964).
 18. J. Monecke, *J. Raman Spectrosc.*, **18**, 477 (1987).

“다음 호에도 계속해서 IR에 대한 분석기술 지상감좌가 연재될 예정입니다.”