

Raman Spectroscopy의 원리 및 응용

송 기 국

1. 서 론

일반적으로 현재 infrared(IR) spectrometer를 사용하여 수행하고 있는 연구에서 Raman spectrometer를 사용하게 된다면 IR spectroscopy만을 이용하여 얻을 수 있는 고분자들의 분자 상태에 관한 정보의 양을 훨씬 많이 증가시킬 수 있게 될 것이다. Raman spectroscopy를 이용하게 되면 IR 실험 방법으로는 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. IR과 Raman spectroscopy의 작동 원리 및 실험 방법은 서로 다르지만 분자의 진동운동을 이용하여 분자 구조를 분석하는 기본 원리는 같아 상부 상호하는 관계에 있다. 분자의 대칭성에 따라 특정한 진동운동이 IR 또는 Raman 스펙트럼 하나에서만 나타나거나 또는 IR과 Raman 스펙트럼에서 같이 나타나도 피크의 세기가 서로 다르기 때문에 두 분광법은 상호 보완적인 방법으로 사용이 되고 있다.

1928년 인도의 물리학자 C. V. Raman은 빛이 물질을 통과하며 산란(scattering) 될 때 산란 된 복사선이 입사광의 파장뿐만 아니라 입사광의 파장과 다른 파장의 약한 세기의 복사선을 포함하고 있는 것을 관찰하였다.¹ 이 변화된 파장의 복사선은 빛과 물질 사이에서 에너지 교환이 일어나 나타나는 inelastic scattering으로 물질의 화학적 구조와 관계가 있음을 알아내었다. C. V. Raman은 이러한 파장의 변화량은 산란하는 분자의 진동운동 에너지들에 해당이 되며, 입사광의 파장에 무관하게 물질의 종류에 따라 항상 일정한 것을 발견하여 1931년 노벨 물리학상을 받았고 그의 업적을 기리는 의미에서 이러한 현상을 Raman

효과라 하였다. 물질의 분자 구조를 분석할 수 있는 이와 같은 방법은 그 후 많은 사람들의 관심을 끌어 Raman spectroscopy를 이용한 연구가 활발하게 진행이 되었으나 Raman scattering에 의하여 산란되는 변화된 파장의 복사선 세기가 너무 약하여 실험적으로 가치가 있는 결과들을 얻기가 어려워 계속적으로 큰 관심을 끌지를 못하였다. 60년대 초 laser의 발견과² 더불어 이를 Raman spectroscopy의 광원으로 이용하여 그동안 일반적인 광원을 사용하여서는 수행하기가 힘들었던 실험적인 문제점들을 해결함으로써 Raman spectroscopy에 대한 관심이 다시 증가하게 되었다. 70년대 이후 laser를 이용하여 손쉽게 유용한 Raman 스펙트럼을 얻게 되면서 Raman spectroscopy에 대한 관심은 다시 활발하여졌고, 이를 이용한 연구 논문의 수가 폭발적으로 증가하여 Raman spectroscopy를 이용한 물질 분석의 새로운 장을 열게 되었다. Raman spectroscopy를 고분자 연구에 응용하면서 고분자 구조 및 morphology를 조사할 수 있는 새로운 해석 방법들이 발견되었고 많은 새로운 실험 방법들이 개발되었다. 80년대 중반에는 Raman



송기국

1976 서울대학교 공업화학(학사)
 1976~1981 국방과학연구소
 1983 Univ. of So. Mississippi 고분자학과(M.S.)
 1988 Univ. of Michigan 고분자학과(Ph.D)
 1988~1990 IBM Almaden Research Center
 1990~1994 Hoechst Celanese Corp.
 1994~ 현재 경희대학교 화공과 조교수

Principles and Applications of Raman Spectroscopy

경희대학교 화공과(Kigook Song, Dept. of Chemical Engineering, Kyung Hee University, Yonjin-gun, Kyunggi-do 449-701, Korea)

실험의 문제점이었던 시료의 형광 문제를 제거하는 Fourier Transform Raman spectroscopy가 개발되어³ 이를 이용하여 그동안 분석하기 어려웠던 여러 물질들에 대한 Raman 연구도 활발하게 되었다.

IR과 Raman spectroscopy, 즉 vibrational spectroscopy는 스펙트럼의 피크를 조사하여 분자 내에 특정한 관능기의 유무를 알아냄으로써 유기 화합물이나 고분자의 화학 구조를 분석할 수 있는 분광법이다. 하지만 IR과 Raman 스펙트럼의 피크들은 분자의 화학적인 구조 뿐만 아니라 입체적인 구조의 변화에 의해서도 피크의 세기와 위치가 변하므로 이를 이용하여 분자의 3차원적인 구조를 알아낼 수 있다.⁴ 이와 같은 분자에 관한 여러 정보를 어떤 상태의 시료에서도 손쉽게 알아낼 수 있는 분석 방법으로 vibrational spectroscopy가 가장 유용하게 사용이 되고 있다. 분자의 진동운동을 이론적으로 계산할 수 있는 방법인 normal coordinate analysis를 이용하면 실험적으로 얻어지는 IR과 Raman 피크들의 위치와 세기를 분자의 구조로부터 예측할 수 있고 각각의 피크들이 분자의 어떠한 진동운동의 결과인지를 알아낼 수 있다.⁵⁻⁷ 그러므로 IR 또는 Raman 실험의 결과와 normal coordinate analysis 계산 결과를 같이 이용하게 되면 vibrational spectroscopy는 분자의 구조를 분석하는데 매우 강력한 방법으로 사용이 되어질 수 있다. 1993년에 발간된 고분자과학과 기술지 4권 1호와 2호의 고분자분석기술 지상 강좌에 normal coordinate analysis와 IR spectroscopy에 대한 자세한 설명이 있으므로 이번 강좌에서는 Raman spectroscopy의 원리와 응용에 대하여만 설명하고자 한다.

2. Raman Spectroscopy의 이론

2.1 IR spectroscopy 와 Raman spectroscopy의 비교

빛, 즉 복사선이 물질을 통과하면 복사선은 물질을 투과하거나(transmitted), 물질에 의하여 흡수(absorbed), 또는 산란(scattered)이 된다. 빛의 흡수 또는 산란을 이용하여 분자의 구조를 알아낼 수 있는 분광법 중에서 분자의 진동운동에 따른 복사선의 변화를 관찰하는 방법을 vibrational spectroscopy라고 하는데, 이러한 분광법에는 분자의 진동운동이 들뜬 상태로 전이될 때의 에너지를 가지는 복사선인 적외선(infrared)의 흡수를 관찰하는 IR spectroscopy와 Raman scattering 효과를 이용한 Raman spectroscopy의 두 가지 방법이 있다.

분자의 특정한 진동운동이 흡수 또는 산란에 의하여 복사선의 에너지를 전이 받아 분광학적으로 활성이 되려면 복사선의 진동 주파수와 분자의 진동운동 주파수가 같아야 하며, 또 이들 두 진동간에 상호 작용이 있어야만 한다. IR spectroscopy에서 활성인 분자의 진동운동은, 즉 IR 스펙

트럼에 피크로 나타나기 위하여서는, 진동운동에 따른 분자의 쌍극자 모멘트의 변화가 수반되어야 한다. 예를 들면, 두 원자가 서로 다른 2원자 분자에서(예 : H-Cl) 원자간의 거리가 변하는 stretching 운동의 경우는 복사선을 흡수하여 IR spectroscopy에서 활성인 진동운동이 되는 반면, 두 원자가 동일한 2원자 분자의(예 : Cl-Cl) 똑같은 움직임은 IR 스펙트럼에 피크로 나타나지 않는다. 이에 반하여 Raman spectroscopy에서는 편극율의 변화가 일어나는 진동운동만이 Raman scattering이 일어나게 되어 분자의 이러한 진동운동들이 Raman 스펙트럼에 나타나게 된다. 그러므로 두 원자가 동일한 2원자 분자의(예 : Cl-Cl) stretching 운동은 Raman 활성인 진동운동이 된다. 이와 같은 분광학적인 selection rule은 분자의 대칭성을 조사하여 모든 진동운동에 대하여 알아낼 수 있는데 이에 관한 자세한 내용은 vibrational spectroscopy에 대한 여러 참고 문헌에서⁴⁻⁸ 얻을 수 있다. 본 강좌에서는 Raman spectroscopy에서의 기본적인 selection rule에 대해서만 다음 절에서 설명을 하고자 한다.

2.2 Raman Scattering의 원리

복사선이 물질을 투과할 때 복사선의 진동하는 전기장은 물질 중의 전자들이 핵을 중심으로 진동을 하게하여 주기적인 편극(polarization)이 일어나게 하는데, 만약 복사선이 흡수되지 않으면 분자를 순간적으로 편극 시키는데 사용이 되었던 에너지는 물질이 다시 본래의 상태로 되돌아갈 때 복사선 상태로 모든 방향으로 방출이 된다. 이와 같은 복사선의 산란 과정에서는 에너지의 변화가 없으므로 방출되는 복사선은 입사광의 파장과 같은 파장을 가지게 되며 이를 elastic scattering 또는 Rayleigh scattering이라고 부른다. 그러나 이 과정에서 대략 수 백만 개의 입사광자 중 하나의 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 방출되는데 이러한 현상을 inelastic scattering 또는 Raman scattering이라 한다.

Raman 효과는 입사 복사선의 전기장 벡터 E와 매질의 유도 쌍극자 간의 상호 작용의 결과이다. 진동하는 전자기 복사선의 전기장 E는 위에서 설명한 것과 같이 분자 내의 전자들에 영향을 끼쳐 쌍극자 모멘트를 유도하는데, 형성되는 유도 쌍극자 모멘트 벡터 P의 크기는 전기장에 비례한다.

$$P = \alpha E \quad (1)$$

Tensor인 비례상수 α 는 분자의 편극율(polarizability)이고 전기장에 의해 전자들이 변형이 되는 정도를 나타내는 척도이다. 만약 매질이 anisotropic하면 식 (1)은 다음과 같이 표시된다.

$$P = \begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad (2)$$

여기에서 α 행렬은 대칭이고 ($\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$) 상수인 각 elements들은 polarizability tensor의 구성요소들이다. 복사선의 파동에서 전기장은 복사선의 주파수 ν 에 따라 변하는 진동 함수이므로 다음과 같이 쓸 수 있는데

$$E = E_0 \cos 2\pi\nu t \quad (3)$$

E_0 는 파의 최대 진폭이고 t 는 시간을 표시한다. 만약 분자가 진동운동을 하게 되면 분자내 핵들의 상대적인 위치가 변하게 되어 전하의 분포 즉 편극율이 변하게 된다. 핵의 위치 변화에 의해 핵과 결합에 참여하고 있는 전자 사이의 거리가 커지게 되면 결합은 쉽게 외부 전기장에 의하여 변형이 된다. 예를 들면 두 원자로 이루어진 분자가 신축운동 (stretching motion)을 하면 편극율의 변화가 생기는데, 이 때 편극율은 핵 간의 거리 r 에 의존하며 핵 간의 거리가 커지면 편극율은 증가하고 수축하면 작아진다. 따라서 분자가 진동운동을 하는 동안 결합의 편극율은 주기적으로 변하며 그 변동은 핵 간의 거리의 함수로 나타낸 편극율의 편미분 $\partial\alpha/\partial r$ 으로 나타낼 수 있다. 그러므로 주파수 ν_m 으로 진동운동을 하는 분자의 어느 순간의 편극율은 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$\alpha = \alpha_0 + (\partial\alpha/\partial r)r_0 \cos 2\pi\nu_m t \quad (4)$$

이 식에서 r_0 는 핵 간에 평형일 때 거리이고 α_0 는 이 거리에서의 편극율이다. 이 식과 식 (3)을 식 (1)에 넣으면 다음과 같이 식 (1)을 표시할 수 있다.

$$\begin{aligned} P &= [\alpha_0 + (\partial\alpha/\partial r)r_0 \cos 2\pi\nu_m t] \\ & E_0 \cos 2\pi\nu t \\ &= \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu t + (\partial\alpha/\partial r)r_0 E_0 \\ & \cos 2\pi\nu_m t \cos 2\pi\nu t \end{aligned} \quad (5)$$

삼각함수의 $\cos a \cos b = 1/2[\cos(a+b) + \cos(a-b)]$ 관계를 이용하여 식 (5)를 정리하면 다음과 같다.

$$\begin{aligned} P &= \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu t \\ &+ 1/2(\partial\alpha/\partial r)r_0 E_0 \cos 2\pi(\nu + \nu_m) \\ &+ 1/2(\partial\alpha/\partial r)r_0 E_0 \cos 2\pi(\nu - \nu_m) \end{aligned} \quad (6)$$

식 (6)의 첫번째 항에 의하여 표시되는 유도 쌍극자 모멘트의 성분은 입사광의 주파수와 같은 ν 를 가지는 Rayleigh scattering을 나타낸다. 두번째 항과 세번째 항은 입사광의 주파수가 분자의 진동운동 주파수인 ν_m 만큼 변조가 된 Raman scattering에 의한 복사선의 유도 쌍극자 모멘트이다. 따라서 일부(1 in 10^8) 입사 복사선은 분자의 진동운동 주파수 만큼 변조가 되어 산란 되는데, 광자로부터

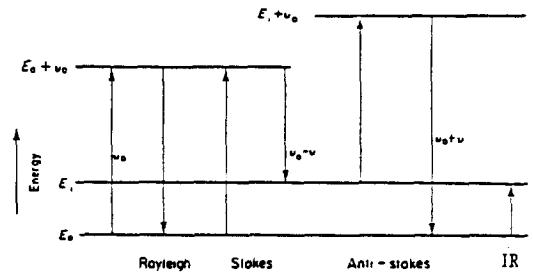


그림 1. Raman spectroscopy에서 나타나는 Stokes line, anti-Stokes line과 IR absorption이 일어나는 에너지 준위.

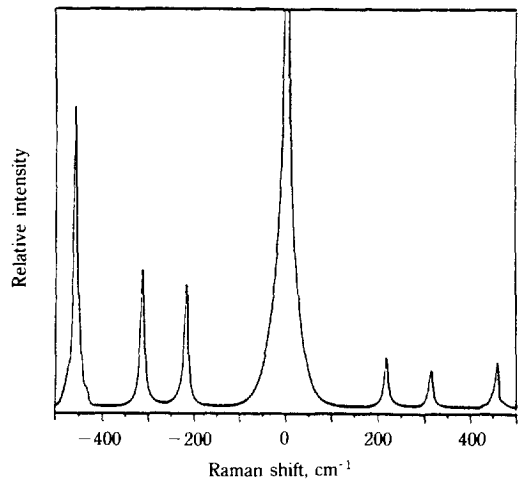


그림 2. Stokes line과 anti-Stokes line을 다 나타낸 CCl₄의 Raman 스펙트럼.

분자의 진동 전이에 해당하는 에너지를 받아 높은 주파수에서 나타나는 복사선을 anti-Stokes line이라 하며 이와 반대로 광자에 에너지를 주어 입사 복사선 즉 Rayleigh line보다 낮은 주파수를 가지는 복사선을 Stokes line이라 한다 (그림 1). 이와 같은 Raman line들은 식 (6)에서 보여지는 것과 같이 $(\partial\alpha/\partial r)$ 이 영이 아닐 때만, 다시 말하면 분자의 진동운동에 따라 편극율이 변할 때만 나타나는데 이러한 진동에 따른 편극율의 변화가 어떤 진동운동이 Raman spectroscopy에서 활성인지를 결정하는 selection rule의 기본이 된다.

2.3 Raman 스펙트럼

그림 2는 488 nm(20492 cm^{-1})의 파장을 가지는 빛을 사용하여 얻은 CCl₄의 Raman 스펙트럼이다. 가운데 나타난 매우 강한 피크가 Rayleigh scattering에 의한 것이며 Rayleigh line의 오른쪽에 나온 피크들이 anti-Stokes lines이고 왼쪽이 Stokes lines이다. 이 Raman line들은 CCl₄의 진동운동에 의한 피크들인데 Rayleigh line을 중심으로 양쪽으로 똑같이 이동하여 나타난다. 높은 에너지쪽

으로 이동을 한 anti-Stokes line은 그림 2에서 보듯이 Stokes line보다 세기가 훨씬 약한데, 이는 대부분의 분자들이 상온에서 낮은 에너지 상태에 존재하고 있어 단지 적은 양의 분자들만이 들뜬 상태인 높은 에너지 상태에서 anti-Stokes Raman scattering을 일으키기 때문이다(그림 1 참조). 일반적으로 Raman 스펙트럼은 이런 이유 때문에 Stokes line만을 사용하여 표시하는데 가로축을 Rayleigh line으로부터의 파수(wavenumber) 이동으로 표시하고 음의 부호는 나타내지 않는다. Raman line의 Rayleigh line으로부터의 이동이 된 정도는 입사된 빛의 파장에 관계없이 같으므로 CCl_4 의 Raman 스펙트럼은 어떤 파장의 빛을 사용하여도 그림 2와 똑같은 결과를 주게 된다.

3. Raman Spectroscopy의 실험 방법

3.1 Raman spectrometer의 종류

Raman scattering을 이용하여 분자의 구조를 분석할 때 물질의 종류 및 연구 목적에 따라 3 종류의 Raman spectrometer가 사용되어지고 있는데 종래의 Raman spectrometer인 scanning Raman spectrometer와 optical multichannel detector를 사용한 multichannel Raman spectrometer, 그리고 Fourier Transform(FT) Raman spectrometer 등이 있다. 각각의 Raman spectrometer는 Raman 실험을 수행할 때 특정한 면의 기기 사용을 최적화하기 위하여 고안되어졌다. Scanning Raman spectrometer는 오랫동안 사용이 되어져 왔던 전통적인 Raman 실험 방법으로 매우 강한 세기를 가지는 Rayleigh scattering에 의한 복사선을 제거하여 약한 세기의 Raman signal을 얻을 수 있도록 만들어져 있는데 다른 Raman spectrometer 비하여 간단하여 일반적인 Raman 실험에 사용이 되고 있는 대표적인 Raman 실험 방법이다. 다른 두 가지의 Raman 실험 방법들은 scanning Raman spectrometer의 문제점을 보완하기 위하여 불과 10년 전부터 개발이 된 방법들로써 실제 일반 실험실에서 이용할 수 있도록 이러한 spectrometer를 상업적으로 만들기 시작한지는 아직 몇 년이 채 되지 않았다. Multichannel Raman spectrometer에서는⁹⁻¹¹ 종래의 Raman 실험 방법에 diode arrays와 같은 multichannel detector를 사용하여 multiplex 장점을 이용하게 됨으로써 동시에 1000 cm^{-1} 범위의 스펙트럼을 얻을 수 있게 되었다. 이 detector를 사용하게 됨으로써 시간에 따른 스펙트럼의 변화를 측정할 수 있게 되었고 sensitivity를 증가시킬 수가 있어 스펙트럼을 얻는 방법을 단순화시켰다. FT Raman spectrometer는 파장이 긴 $1.06\text{ }\mu\text{m}$ 의 Nd : YAG laser를 사용함으로써 가시광선 영역의 laser를 사용하여 Raman 실험을 하였을 때 시료의 형광 때문에 Raman line들이 가려지는 문제를 해결하였다.³ FT Raman의 장치 설명

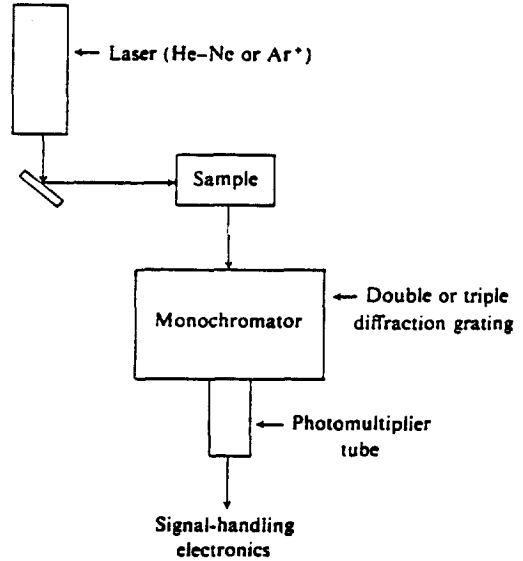


그림 3. Raman spectrometer의 실험 장치.

및 응용에 대하여서는 마지막 절에서 다루기로 하고 다음 절에서는 전통적인 Raman 실험 방법인 scanning Raman spectrometer의 기기 구성 및 실험 방법에 대하여 설명하고자 한다.

3.2 Raman Spectrometer의 장치

Raman spectrometer의 실험 장치는 그림 3에서 보여지듯이 (1) 가시광선 영역의 강력한 세기의 빛을 내는 laser, (2) 시료 조사 장치(sample illumination system), (3) 연속적인 복사선의 파장을 분리 시키는 분산 장치(dispersive system), 그리고 (4) 복사선 검출기(detector) 및 신호 처리 장치 등의 4가지로 이루어져 있다.^{8,12-14}

3.2.1 LASER

이미 앞에서 얘기하였듯이 Raman scattering의 세기는 매우 약하기 때문에 감지할 만한 Raman signal을 얻기 위하여서는 강력한 세기의 laser를 사용하여야 한다. 가장 광범위하게 사용되는 laser는 여러 가지 다른 파장의 복사선을 낼 수 있는 argon ion laser인데 이 가운데 가장 강력한 세기의 복사선인 488 nm 와 515 nm 파장의 빛이 주로 Raman 실험에 사용이 되고 있다. 그밖에 633 nm 파장의 helium-neon laser, 647 nm 등 여러 파장의 빛을 내는 krypton ion laser 등이 사용이 되고 있고, 시료의 형광 문제를 줄이기 위하여 또는 resonance Raman 실험을 수행하기 위하여 연속적으로 laser 빛의 파장을 변화시킬 수 있는 titanium-sapphire laser나 dye laser를 사용하기도 한다. Raman scattering의 세기는 광원에서 나오는 빛의 주파수의 4 제곱에 비례하므로 가능하면 짧은 파장의 복사선을 사용하는 것이 실험에 유리하나, 파장이 가시광선 보다 짧아지면 시료의 광 분해가 일어나고 또 시료가 형광

현상을 보일 경우에는 이러한 문제가 파장이 짧을수록 크게 나타나므로 적절한 파장의 복사선을 내는 laser를 선택하여야 한다.

3.2.2 시료조사장치

Raman 실험에서는 laser 빛을 시료에 조사한 후 보통 90° 방향에서 산란이 되는 복사선을 측정하기 때문에 IR spectroscopy에 비하여 시료 취급법이 훨씬 간단하여 어떤 형태든 또는 어떤 크기의 시료도 쉽게 취급할 수 있다. 가시광선을 입사광으로 사용하기 때문에 시료 용기 및 광학 장치에 유리를 이용할 수 있게 되어 액체나 고체 분말 시료의 경우는 보통 유리 모세관에 넣어 실험을 한다. Laser beam의 직경이 50 μm 정도로 작아서 아주 적은 양의 시료도 Raman 실험에서는 쉽게 측정할 수 있기 때문에 Raman 실험은 microsampling 실험 방법에 손쉽게 이용이 되고 있다. Raman 실험의 또 다른 큰 장점은 물을 용매로 사용한 시료를 측정할 수 있다는 것인데, 이는 물 분자의 진동운동 피크의 세기가 IR 스펙트럼에서 나타나는 것과는 달리 매우 약하게 나타나 용매의 피크들에 의하여 고분자의 피크들이 가려지지 않기 때문이다. 그러므로 Raman spectroscopy는 단백질 등 biopolymer를 연구할 때 특히 유용하게 사용이 되어지고 있다.

3.2.3 Double Monochromator

Raman 피크의 세기는 Rayleigh 피크의 세기보다 10^{-8} 정도 작기 때문에 매우 정교한 분산 장치를 사용하여 Rayleigh 피크를 분리한 후 산란된 Raman 복사선들을 분산시켜야 한다. 이러한 분산 장치로 그림 4에 보여지는 것처럼 분산 장치의 분해 능력을 증가시키기 위하여 두개의 monochromator가 연속적으로 붙어 있는 double monochromator 장치를 사용한다. 시료로부터 산란된 빛은 렌즈를 이용하여 집광이 되어져 entrance slit R₁을 통과하여 첫번째 monochromator 안으로 들어간 후 diffraction grating 장

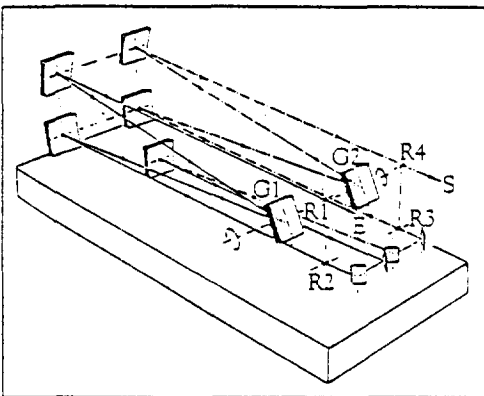


그림 4. Double monochromator의 실험 장치(E: entrance, R: slit, G: grating, S: exit to detector).

치 G₁에 의하여 분산이 된다. 분산된 복사선의 일부가 slit R₂와 R₃를 통과하여 두 번째 monochromator 안으로 들어가면 두 번째 grating 장치 G₂에 의하여 다시 분산이 된다. 이러한 분산장치를 이용하면 Rayleigh scattering을 Raman line으로부터 효과적으로 분리할 수 있으나 분산장치를 통과하는 복사선의 throughput이 현저하게 떨어지게 된다. Double monochromator 통하여 분산이 된 복사선은 slit R₄를 지나 분산장치를 빠져 나와 복사선 검출기(detector)로 들어간다.

3.2.4 Detector

분산장치에서 분리된 Raman signal은 Raman spectrometer의 복사선 검출기(detector)로 사용이 되는 photomultiplier tube(PMT)에 들어가는데 PMT는 복사선의 광자를 받아서 전자를 발생시키고 발생된 전자가 계속 증폭이 되는 장치이다. PMT는 특히 가시광선 영역의 복사선에 대단히 민감하게 반응하여 Raman signal과 같이 약한 복사선의 측정을 가능하게 한다. 이 복사선 검출기의 감도는 열 발광에 의한 dark current 발생으로 제한을 받으므로 PMT는 장치의 sensitivity를 증가시켜 주기 위하여 항상 냉각을(-30°C) 시켜 주어야 한다. PMT에 발생한 전류는 전자적으로 처리되어 computer나 recorder에 연결이 된다.

4. Raman Spectroscopy를 이용한 고분자 구조 분석

4.1 고분자의 IR과 Raman 스펙트럼 차이

Raman 효과에 의한 분자 진동의 피크가 Rayleigh line으로부터 이동이 되는 주파수는 IR absorption에 의하여 나타나는 피크의 주파수와 동일하므로 IR 실험으로부터 얻어지는 정보는 Raman 실험에 의하여서도 얻을 수 있다. 그러나 앞에서 이미 설명하였듯이 분자 구조의 대칭에 따라 일부 분자 진동의 피크는 IR 스펙트럼에서만 나타나고 또 다른 일부는 Raman 스펙트럼에서만 관찰이 되어진다. IR과 Raman 스펙트럼의 이러한 차이는 일반적으로 분자의 대칭성이 커질수록 크게 나타나게 되는데 이와 같은 차이점은 분자의 구조를 결정하는데 유용하게 사용이 된다. 또 강한 세기의 Raman 피크는 분자 내의 극성이 없는 group이 진동운동을 할 때 얻어지며 강한 IR 피크는 분자가 polar group을 포함하고 있을 때 나타나게 된다. 그러므로 고분자에서는 주사슬에 붙어 있는 치환된 group들은 IR spectroscopy를 사용하면 유리하고, 주사슬의 진동운동은 Raman spectroscopy를 사용하면 쉽게 더 많은 정보를 얻을 수 있다.

이러한 IR과 Raman spectroscopy의 고분자 분석에서의 차이점은 그림 5에 보여진 polyethylene의 IR과 Raman 스펙트럼을 비교하여 보면 알 수 있다.¹⁵ Polyethylene 분

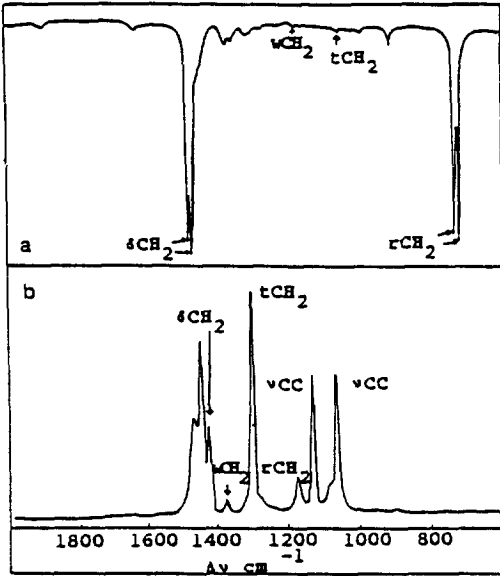


그림 5. Polyethylene의 (a) IR과 (b) Raman 스펙트럼(H. Willis, 1979).

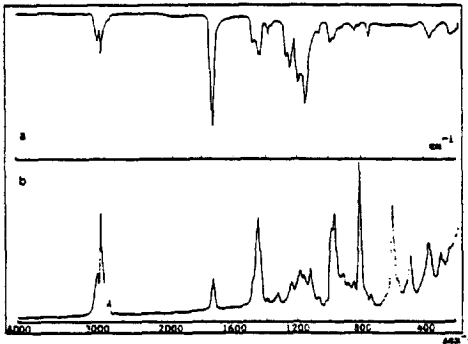


그림 6. Polyethylmethacrylate의 (a) IR과 (b) Raman 스펙트럼(H. Willis, 1979).

자(repeat unit)는 center of symmetry를 가지고 있기 때문에 IR과 Raman의 selection rule에 의하여 두 스펙트럼은 그림 5에서 보듯이 서로 겹치는 피크가 없이 완전히 다르게 나타난다. 또 IR 스펙트럼에서는 CH₂ group의 진동 운동들이 가장 강한 세기의 피크들로 나타나는데 반하여 Raman 스펙트럼에서는 주사슬의 C-C group 진동들이 강하게 나타난다. Polyethylene의 경우와 비슷한 예로써 polymethylmethacrylate의 IR과 Raman 스펙트럼을¹⁵ 비교하여 보면(그림 6) 주사슬에 붙은 side group의 C=O (1700 cm⁻¹)와 C-O(1000~1200 cm⁻¹) group들의 피크는 IR 스펙트럼에서 가장 강하게 나타나 있고 주사슬의 C-C group의 피크들이 (800~1200 cm⁻¹) Raman 스펙트럼에서 강하게 보여진다. 특히 낮은 파수의 범위에서는(800

cm⁻¹ 이하) Raman 스펙트럼에서만 강한 세기의 피크들이 많이 나타나는데, 이는 이 부분의 진동운동들이 거의 주사슬의 skeletal mode와 관계가 있기 때문이다. 그러므로 고분자의 conformation 변화를 연구하는데 Raman spectroscopy가 더 유용하게 사용이 되어진다.

Raman spectroscopy에서는 4000 cm⁻¹에서부터 Rayleigh line, 즉 0 cm⁻¹에 이르기 까지 vibrational 스펙트럼의 전 범위에서 스펙트럼을 얻을 수 있다(실제 현재의 실험 장치를 이용하여 얻을 수 있는 가능한 범위는 3850~3 cm⁻¹이다). 이에 비하여 IR spectroscopy를 이용하여 얻을 수 있는 스펙트럼의 범위는 4000~400 cm⁻¹이다. 고분자 결정의 lattice mode 등이 나타나는 낮은 주파수 범위인 400 cm⁻¹ 이하에서 IR spectroscopy를 이용하여 스펙트럼을 얻으려면 IR spectroscopy에 사용이 되어진 렌즈, 광학 filter 등의 많은 광학 부품들을 바꾸어 주어야 한다. 이렇게 낮은 주파수의 범위를 관찰할 수 있게 만들어진 IR spectroscopy를 Far-Infrared spectroscopy라고 하며 이를 이용하면 고분자 결정의 구조, 결정에서의 고분자 구조와 packing symmetry, 고분자 사슬 간의 상호 작용 등에 관한 정보를 얻을 수 있다.¹⁶ Raman spectroscopy에서는 낮은 주파수 범위의 스펙트럼을 실험 장치의 아무 변경없이 얻을 수 있고 또 고분자 morphology 연구에 유용한 고분자 사슬 전체의 진동운동인 longitudinal acoustic mode를 관찰할 수 있다. 이에 관하여는 뒤에서 자세하게 설명을 하고자 한다.

4.2 고분자 분석에의 응용

4.2.1 고분자 구조 분석

Raman spectroscopy를 이용하여 수행할 수 있는 고분자의 화학 구조 분석, 고분자의 중합 과정 측정, 공중합체 및 고분자 블렌드의 성분 분석 등의 일반적인 고분자 분석 방법들은 IR spectroscopy를 이용하여서도 동일한 방법으로 수행되고 있으므로 이에 대한 설명은 이번 강좌에서는 다루지 않고 Raman spectroscopy의 특성을 이용하여 고분자의 구조를 분석하는 방법만 설명하고자 한다. 일반적인 고분자 분석의 한가지 예로써 polybutadiene의 기하학적 이성체들을 구분하는 방법을 들 수 있다.¹⁷ IR spectroscopy에서는 잘 나타나지 않는 극성이 적은 주사슬의 변화가 Raman spectroscopy에서는 민감하게 나타나므로 cis와 trans 이성체 및 conjugation에 따른 고분자 사슬의 microstructure 변화를 Raman spectroscopy를 사용하여 쉽게 구분할 수 있다. Polybutadiene의 이중결합의 위치에 따른 3가지 이성체는 C=C stretching mode를 조사하여 구분할 수 있는데 이 mode가 trans 1,4-polybutadiene에서는 1664 cm⁻¹에서 나오고, cis 1,4-polybutadiene의 경우는 1650 cm⁻¹, 1,2-polybutadiene은 1639 cm⁻¹에서 특징적으로 관찰이 된다. 그밖에 Raman spectroscopy를 이용하여 여러가지 다른 종류의 고분자 구조를 연구한 많은 예는 참고

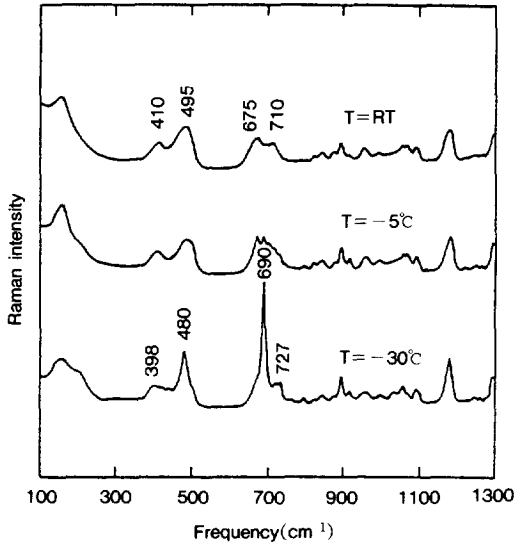


그림 7. Poly(pentyl-hexylsilane)의 온도에 따른 Raman 스펙트럼 (K. Song et al., 1992).

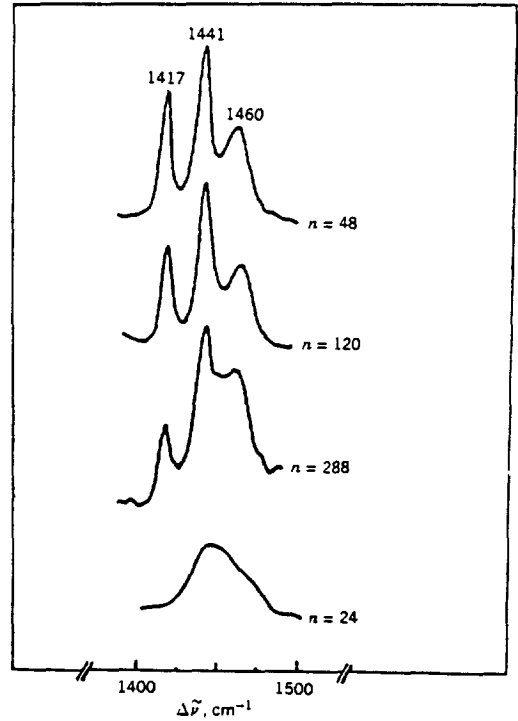


그림 8. Polyethylene의 사슬 길이에 따른 Raman 스펙트럼 (K. S. Lee, G. Wegner, and S. L. Hsu, 1987).

문헌들에서 쉽게 찾아 볼 수 있다. 8. 18~20

4.2.2 고분자 Conformation 연구

Raman에서 피크의 세기가 강한 주사슬의 skeletal mode가 고분자의 conformation의 변화에 따라 민감하게 변하므로 Raman 실험에서는 고분자의 주사슬의 구조에 대한 유용한 정보를 얻을 수 있다. 18, 20~22 고분자의 주사슬이 탄소 대신에 silicon으로 이루어져 있는 polysilane의 경우에도 Raman 실험을 이용하여 고분자의 conformation 변화를 측정할 수 있는데 그림 7에 이러한 예가 보여진다. 22 주사슬의 양쪽에 붙어 있는 side chain이 pentyl group (C_5H_{11})과 hexyl group (C_6H_{13})인 polysilane의 온도에 따른 Raman 스펙트럼의 변화를 그림 7에 나타냈다. 시료의 온도가 변함에 따라 기존의 피크들이 사라지고 새로운 피크들이 나타나는 것은 고분자의 구조가 온도에 따라 변하는 것을 의미한다. $-30^\circ C$ 의 Raman 스펙트럼에서 보여진 Si-Si stretching 피크들과(480 과 398 cm^{-1}) Si-C stretching 피크(690 cm^{-1})는 polysilane 주사슬이 planar 구조를 가졌을 때만 나타나는 특성 피크들로써 시료의 온도가 올라감에 따라 이 피크들이 다른 위치로 이동하였고 피크 세기도 변하는 것이 관찰된다. 이러한 Raman 스펙트럼의 확연한 변화로부터 polysilane의 conformation이 planar zigzag 구조에서 온도가 올라감에 따라 helical 구조로 변화하였음을 알 수 있게 된다.

4.2.3 고분자 결정의 구조 분석

Raman 실험에 의하여 고분자 결정의 구조를 측정할 수 있는데, polyethylene의 경우 고분자가 orthorhombic unit cell 구조에 들어 있을 때는 CH_2 group이 bending 진동운

동을 하면 옆 사슬의 CH_2 group과 상호 작용을 하게 되어 이 진동운동에 해당하는 피크가 두개로 나누어져 나타나게 된다(crystal field splitting). 23, 24 그러므로 polyethylene 이 orthorhombic unit cell의 결정 구조를 형성하면 항상 split된 피크가 1417 cm^{-1} 에서 나타나 이 피크의 유무를 이용하여 polyethylene이나 paraffin의 결정 구조를 확인할 수 있다. 25 그림 8은 polyethylene의 사슬 길이가 길어짐에 따라 chain folding이 일어나서 순수하게 결정만 포함하고 있던 시료가 amorphous structure를 포함하게 됨에 따라 Raman 스펙트럼이 변하는 것을 보여 주고 있다. 26 24개의 탄소를 주사슬에 가지는 액체 상태의 polyethylene은 완전한 amorphous의 형태이므로 나머지 사슬 길이가 긴 고체 시료들의 Raman 스펙트럼과는 확연히 다른 CH_2 bending region의 스펙트럼을 보여준다. Polyethylene의 사슬에 48개와 120개의 탄소가 있을 때는 모든 고분자 사슬이 결정만을 형성하여 그 특유의 Raman 피크들을 보여주는데, 사슬이 더 길어져 탄소의 수가 288개에 이르면 이 polyethylene의 스펙트럼은 탄소가 48개 또는 120개인 스펙트럼에 탄소가 24개인 스펙트럼을 합친 것과 같이 나타나게 된다. 이러한 관찰은 사슬의 길이가 길어져 탄소 288개를 이루면 chain folding이 일어나고, 이 fold를 이루는 사슬 부분들은 amorphous structure를 형성하는 것을 의미한다.

4.2.4 Longitudinal Acoustic Mode

Raman spectroscopy를 이용하여 결정성 고분자의 여러 morphological feature를 조사할 수 있는데 그 중에서 lamella의 두께를 측정할 수 있는 longitudinal acoustic mode(LAM)를 이용한 연구에 많은 관심이 계속되어 왔다.^{27~31} LAM mode는 고분자 주사슬의 모든 탄소 원자들이 사슬 축 방향으로 마치 accordion이 늘었다가 줄어드는 것과 같은 형태로 움직이는 진동운동이다. 이러한 LAM mode의 주파수 ν 는 고분자 주사슬의 길이 L 과 다음과 같은 관계가 있다.

$$\nu = (1/2L)(E/\rho)^{1/2} \quad (7)$$

여기에서 E 는 고분자 사슬의 Young's modulus이고 ρ 는 고분자의 밀도이다. 그러므로 이러한 관계를 이용하여 LAM mode의 주파수를 측정하면 결정 속의 고분자 사슬의 길이를 알아낼 수 있게 된다. 또 관찰된 LAM mode의 주파수로부터 식 (7)을 이용하여 고분자 사슬 하나의 modulus를 구할 수 있는데 이렇게 얻어진 modulus 값은 bulk 고분자로부터 얻을 수 있는 최대의 modulus 값에 해당한다.³² LAM mode가 고분자 morphology 연구에 유용하게 사용이 되는 이유는 이 진동운동이 결정을 형성하고 있는

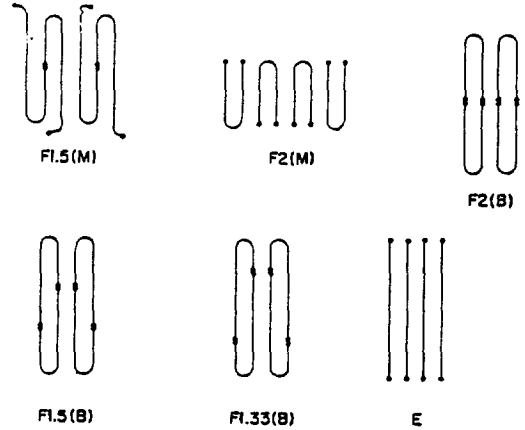


그림 10. PEO lamella를 형성하는 고분자 사슬의 구조(K. Song and S. Krimm, 1990).

고분자 사슬 부분의 길이에만 비례하기 때문이다. 고분자의 결정체인 lamella가 folded chain 구조를 가지고 있으면 LAM mode로 얻어지는 사슬의 길이는 lamella 안에 들어 있는 고분자 stem의 길이, 즉 만약 고분자 사슬이 lamella의 표면에 수직으로 배열이 되어 있으면 lamella의 두께에 해당이 된다. Polyethylene oxide(PEO)의 low-frequency region의 Raman 스펙트럼을(LAM mode는 보통 50 cm^{-1} 이하의 매우 낮은 주파수에서 나타난다) 그림 9에 시료의 결정 온도 및 시간에 따라 나열하였다.³³ 상온에서 준비된 시료의 9 cm^{-1} 부근의 피크와 55°C 시료의 5.5 cm^{-1} 와 11.6 cm^{-1} 피크들은 PEO의 LAM 피크들이나. 이들 각각의 LAM 피크들의 위치를 식 (7)에 의하여 고분자 사슬의 길이로 나타내면 12.5 nm, 20 nm, 그리고 10 nm에 해당이 된다. 분자량이 3000인 이 고분자의 이론적인 길이는 20 nm이므로 이와 같은 Raman 결과를 설명하기 위하여서는 PEO 사슬이 결정을 형성할 때 그림 10에서 보여지는 것처럼 1,3-folded bilayer(FI.33, B), extended (E), once-folded monolayer(F2, M) 등의 구조를 형성해야 하는것을 알 수 있다. LAM mode를 이용하면 이렇게 새로운 고분자 결정 형태를 발견할 수 있을 뿐만 아니라 lamella의 여러 다른 morphology를 연구할 수 있다.^{6,20,31}

4.3 다른 형태의 Raman Spectroscopy 이용

4.3.1 Resonance Raman과 SERS

Raman 실험에서 사용하고 있는 laser의 파장이 분석 물질 chromophore의 electronic absorption 피크에 가깝거나 또는 일치하게 되면 chromophore 때문에 나타나는 Raman 피크의 세기가 $10^3 \sim 10^6$ 배 정도 증가하게 된다. 이러한 현상을 Resonance Raman 효과라고 하는데 chromophore를 가지고 있는 어떤 시료의 농도가 매우 낮을 때 유용하게 사용이 되는 Raman 실험 방법으로 주로 생리화학적으로 중

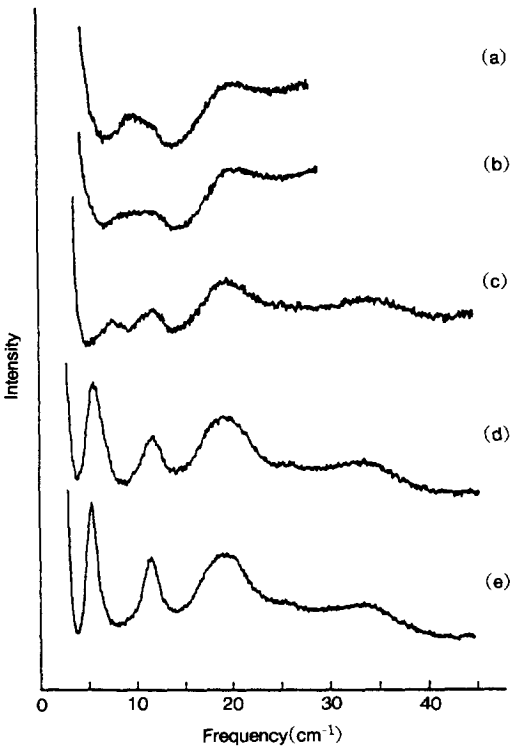


그림 9. 결정 조건에 따른 Polyethylene oxide(MW=3000)의 low frequency Raman 스펙트럼 : (a) RT(1d), (b) RT(2d), (c) RT(45d), (d) 46°C, (e) 55°C(K. Song and S. Krimm, 1990).

요한 화합물의 연구에 많이 이용이 되고 있다.³⁴ Resonance Raman spectroscopy를 수행하기 위하여는 laser의 파장이 연속적으로 바뀔 수 있는 dye laser를 사용하여 laser 빛의 파장을 chromophore의 absorption 피크의 파장과 일치되도록 조절을 해주어야 한다. Resonance Raman과 같이 특정한 피크의 세기가 매우 증가된 Raman 스펙트럼을 얻을 수 있는 방법으로 surface enhanced Raman spectroscopy(SERS)가 있다. SERS는 금속(보통 금과 은) 표면에 흡착이 된 분자의 Raman signal이 비정상적으로 세게($10^3 \sim 10^5$ 배) 나오는 것으로 이러한 현상은 처음에 silver/pyridine system에서 발견이 되었다.³⁵ 아직 정확한 mechanism은 밝혀지지 않았지만 고분자와 금속의 계면에서의 연구, 흡착된 분자의 배향 연구 등에 SERS가 응용이 되고 있다.³⁶

4.3.2 Waveguide Raman Spectroscopy

고분자 박막에 대한 Raman 실험은 scattering을 일으키는 시료의 부피가 작아 약한 Raman signal이 발생하기 때문에 매우 어려웠으나, waveguide Raman spectroscopy(WRS) 방법을 이용하여 $1 \mu\text{m}$ 두께의 고분자 박막의 Raman 스펙트럼을 bulk 상태의 고분자에서 얻을 수 있는 스펙트럼과 동일하게 얻을 수 있게 되었다.^{37,38} 기관 위에 얇게 입혀진 고분자의 굴절률이 기관의 굴절률보다 크면 프리즘을 이용하여 고분자 박막 속에 들어간 laser 빛은 전반사를 일으켜 계속 고분자 박막 속으로만 전달되게 된다. 고분자 박막 속으로 진행하는 빛에 의하여 산란이 되는 복사선을 렌즈를 이용하여 분산장치인 double monochromator에 집어 넣어 Raman 스펙트럼을 얻을 수 있다. 이러한 waveguide Raman spectroscopy의 구성 요소들이 그림 11에 나타나 있다. 고분자 박막에서 빛이 waveguide를 형성하는 여러 매개변수 중에서 고분자의 굴절률, 고분자의 두께, 프리즘의 굴절률, 빛의 파장 등을 변화시킴으로써 WRS를 이용하여 여러 가지 다양한 형태의 박막에 대한 실험을 수행할 수가 있다. 그림 12의 첫 번째 예는 기관 위에 고분자 박막이 입혀진 예이고, 두 번째 예에서는 waveguide가 기관 위에 입혀진 얇은 유리 막 속에 형성이

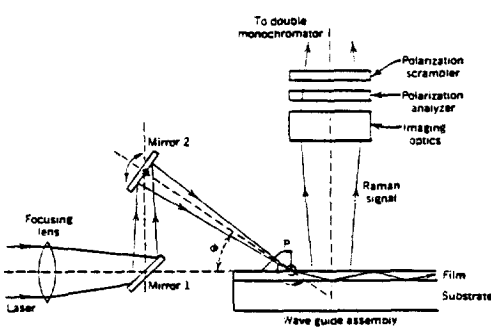


그림 11. Wave guide Raman spectroscopy의 장치 구조.

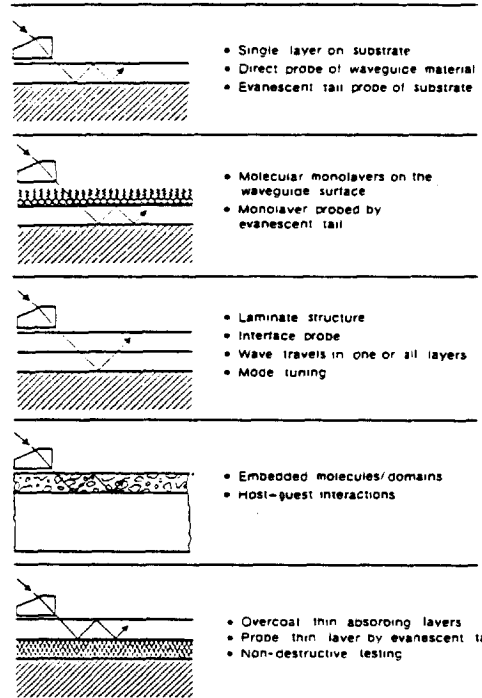


그림 12. Wave guide Raman 실험을 할 수 있는 박막의 구조(J. F. Rabolt and J. D. Swalin, 1988).

되어 유리 막 위에 다시 Langmuir-Blodgett 이나 self-assembly 방법을 이용하여 입혀진 $2 \text{ nm} \sim 20 \text{ nm}$ 두께의 고분자 monolayer를 유리 막을 통과하는 빛의 evanescent wave를 이용하여 분석할 수 있으며,³⁹ 그 다음의 형태의 박막 시료의 구조에서는 두 박막의 계면에서의 분자들에 대한 정보를 얻을 수 있다. 이밖에도 WRS를 사용하면 laser beam의 polarization을 바꾸어서 분자가 박막 표면에 대하여 어떤 형태로 배향 되어 있는지에 대하여 쉽게 조사를 할 수 있다.⁴⁰

4.3.3 FT Raman Spectroscopy

고분자의 Raman spectroscopy를 이용한 실험에서는 형광을 일으키는 불순물 때문에 어려움을 겪는 경우가 많이 있다. Raman signal 보다 세기가 훨씬 큰 fluorescent background가 나타나는 것을 피하기 위한 하나의 방법으로 FT Raman이 개발되었는데³ 강한 세기의 근적외선(near IR) 파장을 내는 Nd:YAG laser의 개발과 감도가 높은 근적외선 복사선 검출기인 Ge detector 등의 개발에 힘입어 가능해졌다. 근적외선을 입사광으로 사용하면 복사선이 가지고 있는 에너지가 대부분 유기물질에 형광을 일으킬 수 없을 정도로 약하기 때문에 Raman 실험에서 형광 문제를 피할 수는 있으나 산란 되는 Raman signal의 세기도 입사광의 주파수의 4 제곱에 비례하여 줄어들게 된다. 그림 13에서 FT Raman system을 보여 주는데 FT Raman

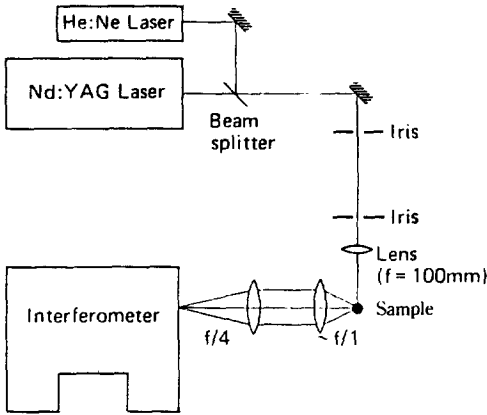


그림 13. Fourier Transform Raman spectroscopy의 장치 구조.

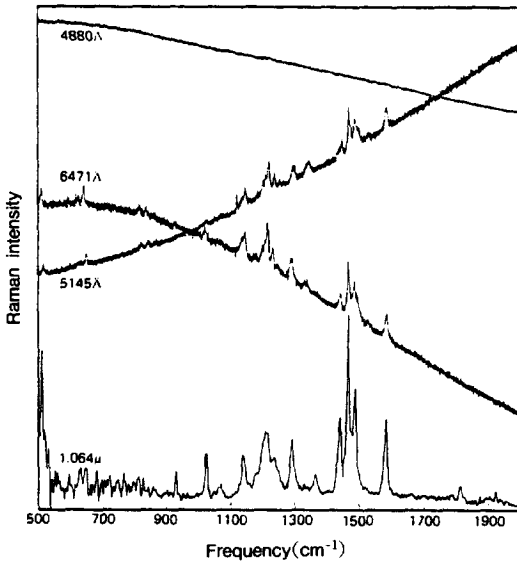


그림 14. Conventional Raman과 FT Raman spectroscopy를 사용하여 얻은 cyanine dye의 Raman 스펙트럼(C. Zimba, J. F. Rabolt et al., 1987).

spectrometer의 장치는 몇 가지를 제외하고 FTIR spectrometer의 장치와 거의 동일하다. 첫째 FTIR spectrometer에서는 Nernst glower 등을 광원으로 사용하지만 FT Raman에서는 시료에서 산란 되어 나오는 빛을 광원으로써 이용하고 있다. FT Raman에서는 1.064 μm 의 근적외선 파장을 내는 Nd : YAG laser를 시료에 조사하여 산란되는 복사선들을 렌즈를 이용하여 interferometer에 들어가게 한 후 FTIR spectrometer 경우와 마찬가지로의 과정을 거치게 한다. 그림 13의 가시광선의 빛을 내는 He : Ne laser는 Nd : YAG laser에서 나오는 근적외선이 보이지 않기에 시료를 laser beam에 맞추는데 도움을 주기 위하여

사용이 된다. 두 번째로 FTIR과 FT Raman 장치의 차이 점은 detector system인데 FT Raman의 경우는 Rayleigh scattering을 제거하기 위하여 여러 개의 rejection filter를 사용해야한다. FT Raman spectroscopy를 사용하여 시료의 형광 문제를 제거한 dye molecule의 Raman 스펙트럼을 여러 가지 다른 파장의(488 nm, 647.1 nm와 514.5 nm) laser를 사용한 conventional Raman spectroscopy의 스펙트럼과 비교하여 그림 14에 나타내었다.⁴¹ 시료의 형광 때문에 나타나는 fluorescence background가 없어진 FT Raman 스펙트럼에서는 conventional Raman spectroscopy를 사용한 경우보다 1000 cm^{-1} 이상의 Raman 피크들이 훨씬 잘 분리되어 나타났다. FT Raman 실험 방법은 conventional Raman spectroscopy에 비하여 많은 장점이 있어 색깔이 있는 시료의 Raman 실험까지도 가능하게 하여 주지만 아직 해결되지 않은 여러 문제점들이 있다.⁴¹⁻⁴⁴ 그림 14에서 보듯이 낮은 주파수로 내려갈 수록 FT Raman 스펙트럼에서는 피크들의 구분이 어려워 지는데 이는 Rayleigh scattering을 FT Raman 실험에서는 제거하기가 힘들기 때문에 나타나는 현상이다. 계속되는 새로운 rejection filter의 개발에 의해 현재 상업적으로 제작되는 FT Raman spectrometer에서는 200 cm^{-1} 이하에서도 좋은 스펙트럼이 쉽게 얻어질 수 있게 되었다.

5. 결 론

어떤 형태 또는 어떤 크기의 시료도 측정을 할 수 있는 Raman spectroscopy는 다른 종류의 분석 방법으로는 얻기 어려운 고분자의 분자 구조에 관한 여러 유용한 정보를 제공하여 주는 분광법이다. 새로운 기술의 개발과 더불어 과거에 Raman 실험을 수행할 때 어려웠던 문제점들이 조금씩 해결 됨에 따라 Raman spectroscopy가 장래에 IR spectroscopy와 같이 고분자 연구에 손쉽게 사용이 되리라고 기대된다. 이번 고분자분석기술 지상강좌에 의하여 앞으로 고분자 연구 분야에서 Raman spectroscopy에 대한 관심이 조금이라도 높아진다면 필자는 기쁘게 생각하며 미국 San Jose에서 필자와 같이 연구했던 Dr. C. Zimba의 Raman spectroscopy에 대한 의견으로 이번 지상강좌를 마치고자 한다.

“Perhaps the greatest reason for the limited application of Raman spectroscopy is the low-perceived value of Raman spectroscopy to the industrial laboratory.”

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. Hirschfeld 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*, Dover Publications, NY 1955.
6. P. Painter, M. Coleman, and J. Koenig, *The Theory of Vibrational Spectroscopy and Its Application to Polymeric Materials*, John Wiley & Sons, New York 1982.
7. R. Zbinden, *Infrared Spectroscopy of High Polymers*, Academic Press, NY 1964.
8. J. Koenig, *Spectroscopy of Polymers*, ACS, Washington, D. C. 1992.
9. J. Pemberton, R. Sobocinski, M. Bryant, and D. Carter, *Spectroscopy*, **5**, 26 (1990).
10. S. Dieker, C. Murray, J. LeGrange, and N. Schlotter, *Chem. Phys. Lett.*, **137**, 453 (1987).
11. K. Iwata, H. Hamaguchi, and M. Tasumi, *Appl. Spectrosc.*, **42**, 12 (1988).
12. G. Ellis, C. Marco, and J. Fatou, *Polym. & Polym. Composites*, **1**, 125A (1993).
13. G. W. Ewing, *Analytical Instrumentation Handbook*, p 313, Marcel Dekker, NY 1990.
14. D. A. Skoog, *Principles of Instrumental Analysis*, Saunders 1985.
15. H. Willis, *Proceedings of the 5th European Symposium on Polymer Spectroscopy*, p 15 (1979).
16. J. F. Rabolt, *Infrared and Millimeter Waves*, Vol. 12, p 43, Academic Press, 1984.
17. S. W. Cornell and J. Koenig, *Macromolecules*, **2**, 540 (1969).
18. H. Edwards, A. Johnson, and I. Lewis, *J. Raman Spectrosc.*, **24**, 475 (1993).
19. C. Castiglioni, M. Zoppo, and G. Zerbi, *J. Raman Spectrosc.*, **24**, 485 (1993).
20. N. Schlotter, *Polymer Characterization and Analysis*, p 600, John Wiley & Sons, NY 1990.
21. K. Song, R. Miller, and J. F. Rabolt, *Macromolecules*, **26**, 3232 (1993).
22. K. Song, R. Miller, G. Wallraff, and J. F. Rabolt, *Macromolecules*, **25**, 3629 (1992).
23. P. Hendra, H. Jobic, E. Marsden, and D. Bloor, *Spectrochim. Acta*, **33A**, 445 (1977).
24. H. Olf and B. Fanconi, *J. Chem. Phys.*, **59**, 534 (1973).
25. K. Song, R. J. Twig, and J. F. Rabolt, *Macromolecules*, **23**, 3712 (1993).
26. K. S. Lee, G. Wegner, and S. L. Hsu, *Polymer*, **28**, 889 (1987).
27. R. F. Schaufele and T. Shimanouchi, *J. Chem. Phys.*, **47**, 3605 (1967).
28. S. L. Hsu and S. Krimm, *J. Appl. Phys.*, **48**, 4013 (1977).
29. C. Chang and S. Krimm, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **22**, 1871 (1984).
30. K. Song and S. Krimm, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **28**, 35 (1990).
31. J. F. Rabolt, *CRC Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, **12**, 165 (1985).
32. K. Song and S. Krimm, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **28**, 63 (1990).
33. K. Song and S. Krimm, *Macromolecules*, **23**, 1946 (1990).
34. J. Dudik, C. Johnson, and S. Asher, *J. Phys. Chem.*, **89**, 3805 (1985).
35. M. Fleischmann, P. Hendra, and A. McQuillan, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 80 (1973).
36. A. Otto, *J. Raman Spectrosc.*, **22**, 743 (1991).
37. J. F. Rabolt and J. D. Swalin, *Spectroscopy of Surfaces*, p 1, John Wiley & Sons, 1988.
38. J. F. Rabolt, R. Santo, and J. D. Swalin, *Appl. Spectrosc.*, **33**, 549 (1979).
39. J. P. Rabe, J. D. Swalin, and J. F. Rabolt, *J. Chem. Phys.*, **86**, 1601 (1987).
40. J. F. Rabolt, N. Schlotter, J. D. Swalin, and R. Santo, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **21**, 1 (1983).
41. C. Zimba, V. Hallmark, J. D. Swalin, and J. F. Rabolt, *Appl. Spectrosc.*, **41**, 721 (1987).
42. A. Schulte, V. Hallmark, R. Twig, K. Song, and J. F. Rabolt, *Macromolecules*, **24**, 3901 (1991).
43. D. J. Moffatt, H. Buijs, and W. Murphy, *Appl. Spectrosc.*, **40**, 1079 (1986).
44. V. Hallmark, C. Zimba, J. D. Swalin, and J. F. Rabolt, *Spectrosc.*, **2**, 40 (1987).