

## 온도의존적외선스펙트르측정에 미치는 몇가지 인자들의 영향

곽진철

경애하는 최고령도자 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《수학, 물리학, 화학, 생물학과 같은 기초과학부문에서 과학기술발전의 원리적, 방법론적기초를 다져나가면서 세계적인 연구성과들을 내놓아야 합니다.》

생산공정의 현대화, 정보화가 적극 추진되고있는 오늘 적외선스펙트르분석자료로부터 구체적이고도 정확한 정보를 얻자면 단순한 스펙트르측정과 함께 온도변화를 비롯한 여러가지 조건에서 측정을 진행하고 그 해석을 하여야 한다. 온도의존적외선스펙트르측정과 해석은 물질의 온도에 따르는 구조변화와 물리적 및 화학적변화를 연구하는데서 위력한 수단으로 되고있다. 현재 많은 연구자들이 시편을 가열하거나 냉각할 때 나타나는 상변화나 구조변화와 같은 물리적 및 화학적변화를 연구하는데 온도의존적외선스펙트르를 많이 리용하고있다.[1, 2] 그러나 온도의존적외선스펙트르측정에서 배경의 복사특성을 정확히 해석하고 측정스펙트르에 주는 영향을 해석한 연구자료들은 적다.

이로부터 우리는 온도의존적외선스펙트르의 배경복사특성을 밝히는데 기초하여 배경으로 인한 적외선스펙트르측정에서의 오차를 최소화하기 위한 방법을 확립하였다.

### 실험 방법

모든 적외선스펙트르는 DTGS검출기를 장비한 푸리에변환적외선분광기(《Nicolet 6700》)를 리용하여 얻었다. 믿음직한 신호대잡음비를 얻기 위하여  $4\,000\sim400\text{cm}^{-1}$ 의 구간에서 분해능은  $8\text{cm}^{-1}$ , 주사수는 32로 설정하였다. 실험에서 온도는 온도조종장치(《Thermoscientific USB Controller》)를 리용하여 조절하였으며 그것에 의해 온도가 조절되는 가열큐베트(《HT-32 Heated Cell》)에 시편을 고정하고 측정을 진행하였다. 가열큐베트에서는 단결정소금시창을 리용하여  $30\sim200^{\circ}\text{C}$ 의 온도구간에서 측정간격을 3, 5,  $10^{\circ}\text{C}$ 로 설정하여 측정하였으며 온도증가속도는 5, 7.5,  $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 하였다. 이때 단결정소금시창의 열적평형을 유지하기 위해 유지시간은 4s로 설정하였다. 적외선스펙트르는  $30^{\circ}\text{C}$ 에서 측정된 배경스펙트르를 기준으로 하여  $30\sim200^{\circ}\text{C}$ 의 설정된 온도구간점들에서 기록하였다. 측정된 적외선스펙트르의 해석은 omnic 9.0을 리용하여 진행하였다.

적외선스펙트르에서 기초선변위에 의한 변동은 일정한 스펙트르구역에서 투과률의 두제곱평균(RMS)으로 평가하는데 그 식은 다음과 같다.[3]

$$\text{RMS} = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \bar{y})^2 - \frac{(\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}))^2}{\sum (x_i - \bar{x})^2}}{n - 2}} \quad (1)$$

식에서  $y_i$ 는 파수  $x_i$ 에서의 투과률,  $\bar{y}$ 는 투과률의 평균값,  $\bar{x}$ 는 파수들의 평균값,  $n$ 은 자료점수이다.

## 실험결과 및 고찰

일반적으로 온도가 증가하면 모든 물체는 적외선을 복사하며 복사세기는 스테판-볼츠만법칙에 따른다.[4] 온도의존적외선스펙트르를 측정하는 경우 온도에 따르는 시편의 복사세기차이로 하여 방온도에서 측정된 적외선스펙트르와 차이나게 된다.

푸리에변환적외선분광기에서 온도의존적외선스펙트르는 해당 온도에서 배경의 복사세기에 대한 시편의 복사세기의 비로 되어야 하지만 실지로는 방온도에서 배경의 복사세기에 대한 해당 온도에서 시편의 복사세기의 비로 측정되게 된다.[4] 그러므로 온도에 따르는 배경복사의 특성을 정확히 밝히는것은 시편의 적외선스펙트르의 특성을 밝히는데서 중요한 문제로 나선다. 여기서 배경이라고 할 때에는 가열큐베트에서 리용되는 단결정소금시창과 대기중의 탄산가스 및 수분의 온도에 따르는 적외선복사특성을 의미한다.

온도에 따르는 배경의 적외선스펙트르복사특성 적외선스펙트르를 측정할 때 얻어지는 배경의 단일빛뭉음스펙트르는 그림 1과 같다.

그림 1에서  $2\,350, 667\text{cm}^{-1}$ 은 대기중의  $\text{CO}_2$ 의 흡수띠이며  $3\,900\sim 3\,500\text{cm}^{-1}$ ,  $2\,000\sim 1\,500\text{cm}^{-1}$ 은  $\text{H}_2\text{O}$ (수분)의 흡수띠이다.

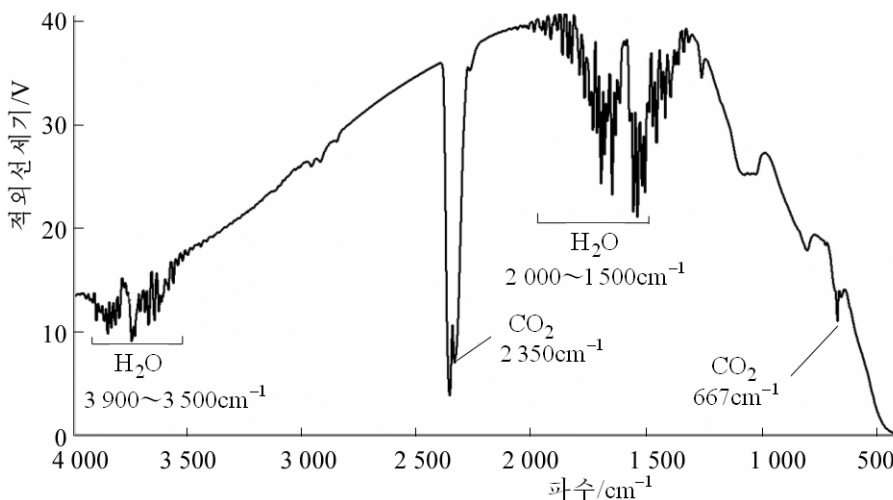


그림 1. 배경의 단일빛뭉음스펙트르

온도에 따르는 단결정소금시창의 적외선투과스펙트르는 그림 2와 같다.

그림 2에서 보는바와 같이 이산화탄소의 투과율은 온도가 증가함에 따라 감소하며 특히  $140^\circ\text{C}$ 의  $2\,324\text{cm}^{-1}$ 에서는 현저하게 감소하였다.

이것은 온도증가에 따라 대기중의 이산화탄소와 수분에 의한 복사세기가 증가하는것으로 해석된다. 결국 온도가 증가하면 복사세기는 스테판-볼츠만법칙에 따라 온도의 4제곱에 비례하여 증가하며 기초선도 변위된다는것을 알수 있다.

각이한 파수구역에서 온도에 따르는 투과율의 RMS는 그림 3과 같다.

그림 3에서 보는바와 같이 온도가 높아짐에 따라 투과율의 RMS는  $4\,000\sim 580\text{cm}^{-1}$ (1)과  $2\,458\sim 2\,100\text{cm}^{-1}$ (3)에서는 선형적으로 증가하지만  $3\,730\sim 2\,710\text{cm}^{-1}$ (2)에서는  $70^\circ\text{C}$ 까지 증가하다가 일정해진다.

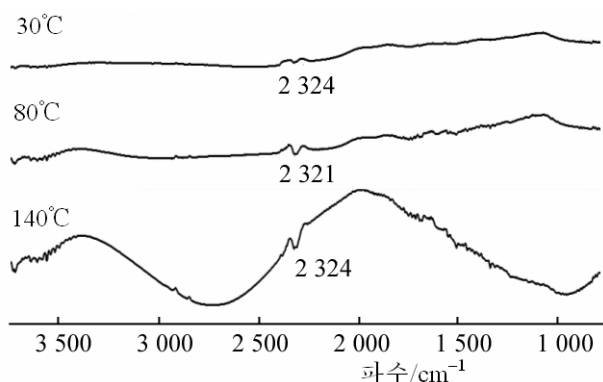


그림 2. 온도에 따르는 단결정소금시창의 적외선투파스펙트르

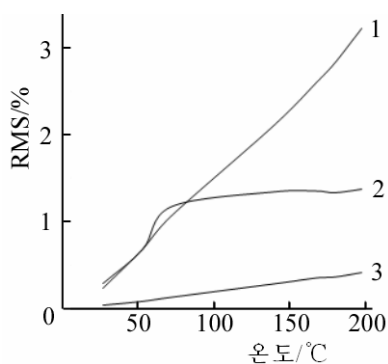


그림 3. 각이한 파수구역에서 온도에 따르는 투파률의 RMS

1—4 000~580cm<sup>-1</sup>, 2—3 730~2 710cm<sup>-1</sup>,  
3—2 458~2 100cm<sup>-1</sup>

림 4와 같다.

2 458~2 100cm<sup>-1</sup>은 이산화탄소의 복사세기가 선형적으로 증가한다는것을 보여주며 3 730~2 710cm<sup>-1</sup>에서 70°C까지 증가하다가 그 이상에서 일정해지는것은 시창에 흡수된 수분으로 인한 수소결합이 파괴된것으로 해석할수 있다.[4]

이로부터 70°C이하에서는 기초선변위가 크게 나타나므로 70°C이상에서 측정을 진행해야 하며 측정된 적외선스펙트르는 그 온도에서의 배경스펙트르로 보정하여야 한다는것을 알수 있다.

가열속도가 스펙트르세기에 주는 영향 가열속도가 온도의존스펙트르에 주는 영향을 고찰하기 위하여 5, 7.5, 15°C/min으로 가열할 때 100°C에서 측정한 단결정소금시창의 적외선투파스펙트르는 그

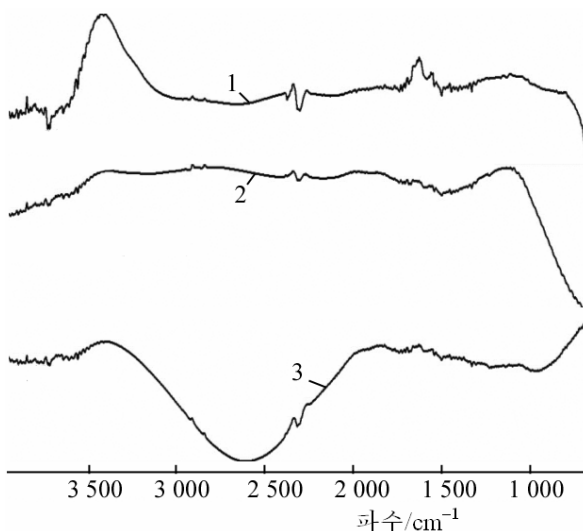


그림 4. 100°C에서 측정한 단결정소금시창의 적외선투파스펙트르

1—3은 가열속도가 각각 5(측정간격 3°C), 7.5(측정간격 5°C), 15(측정간격 10°C)°C/min인 경우

그림 4로부터 얻은 가열속도에 따르는 투과률의 RMS는 표와 같다.

표. 가열속도에 따르는 투과률의 RMS

가열속도	RMS/%
5°C/min(측정 간격 3°C)	0.84
7.5°C/min(측정 간격 5°C)	3.24
15°C/min(측정 간격 10°C)	2.32

표에서 보는바와 같이 가열속도가 5°C/min(측정 간격 3°C)일 때 투과률의 RMS가 작다는 것을 알 수 있다. 이것은 단결정소금시창의 열전도도가 작고 비열이 크므로 열관성이 큰 것과 관련된다. 또한 가열속도를 느리게 하였을 때(5°C/min)에는 변동이 작지만 5°C와 10°C 간격에서는 변동이 크다. 이로부터 온도의존적외선스펙트르측정에서는 온도증가속도를 5°C/min, 측정간격을 3°C로 정하였다.

온도에 따르는 배경스펙트르보정방법 해당 온도에서 시편의 적외선스펙트르세기는 그 온도에서 시편의 스펙트르세기를 배경스펙트르세기의 차로 보정하였다.

$$S_{\text{실}}^{T_1} = S_{\text{측}}^{T_1} - B_{\text{측}}^{T_1} \quad (2)$$

식에서  $S_{\text{측}}^{T_1}$ 은  $T_1$ 에서 측정된 스펙트르세기,  $B_{\text{측}}^{T_1}$ 은  $T_1$ 에서 측정된 배경의 스펙트르세기,  $S_{\text{실}}^{T_1}$ 은  $T_1$ 에서 실제적인 시편의 스펙트르세기이다.

식 (2)에 기초하여 100°C에서 측정한 크로토닐덴디뇨소의 적외선흡수스펙트르를 보정하였다.(그림 5)

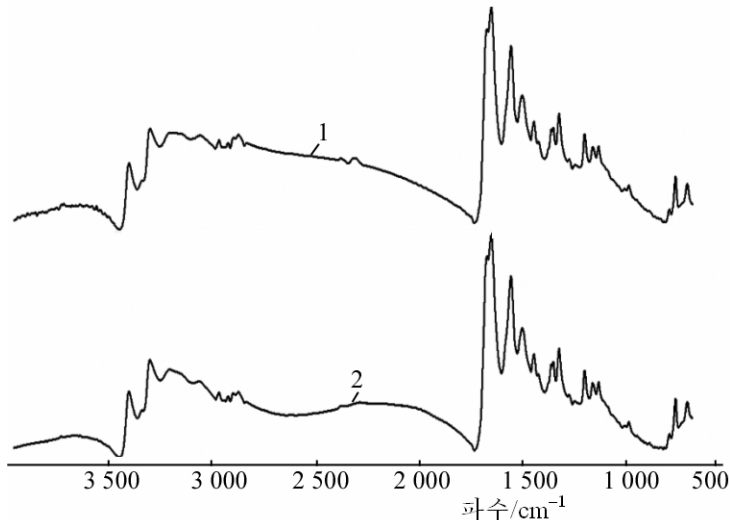


그림 5. 100°C에서 측정한 크로토닐덴디뇨소의 적외선흡수스펙트르  
1-보정전, 2-보정후

그림 5에서 보는바와 같이 보정전 스펙트르에서는 2800~1800cm<sup>-1</sup>에서 H<sub>2</sub>O와 CO<sub>2</sub>에 의한 기초선변위와 흡수띠가 나타나고있지만 보정한 적외선흡수스펙트르에서는 그것이 제거되었다는 것을 알 수 있다. 이때 보정전과 보정후 투과률의 RMS는 0.035, 0.032%이다.

## 맺 는 말

온도의존적외선스펙트럼측정에 주는 대기중 이산화탄소와 수분, 시창(NaCl)에 의한 배경의 적외선복사특성과 가열속도의 영향을 투과률의 RMS에 기초하여 해석하였다. 측정은 70°C이상에서 하여야 하며 배경의 복사특성을 고려하여야 한다. 가열속도를 5°C/min, 측정간격을 3°C이하로 설정하여야 한다.

## 참 고 문 헌

- [1] Lei Hou et al.; Carbohydrate Polymers, 205, 421, 2019.
- [2] A. V. Markin et al.; Thermochimica Acta, 617, 146, 2015.
- [3] Brian C. Smith; Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy, CRC Press, 51~52, 2011.
- [4] W. O. George et al.; Handbook of Vibrational Spectroscopy, Wiley, 1290~1291, 2037~2038, 2002.

주체109(2020)년 4월 5일 원고접수

## Effects of Some Factors on Measurement of Temperature-dependent Infrared Spectra

*Kwak Jin Chol*

The paper valuated the effects of the heating rate and the infrared radiation characteristics of the background by carbon dioxide and moisture in the atmosphere and the window on measurement of temperature-dependent infrared spectra, drawing on root mean square of transmittance. It must be measured at over 70°C, taking account of the radiation characteristics of the background.

Keywords: temperature-dependent infrared spectra, root mean square