

적외선 분광법

(IR Spectrometry)

# 목 차

## 적외선 분광법 (Infrared Spectrometry)

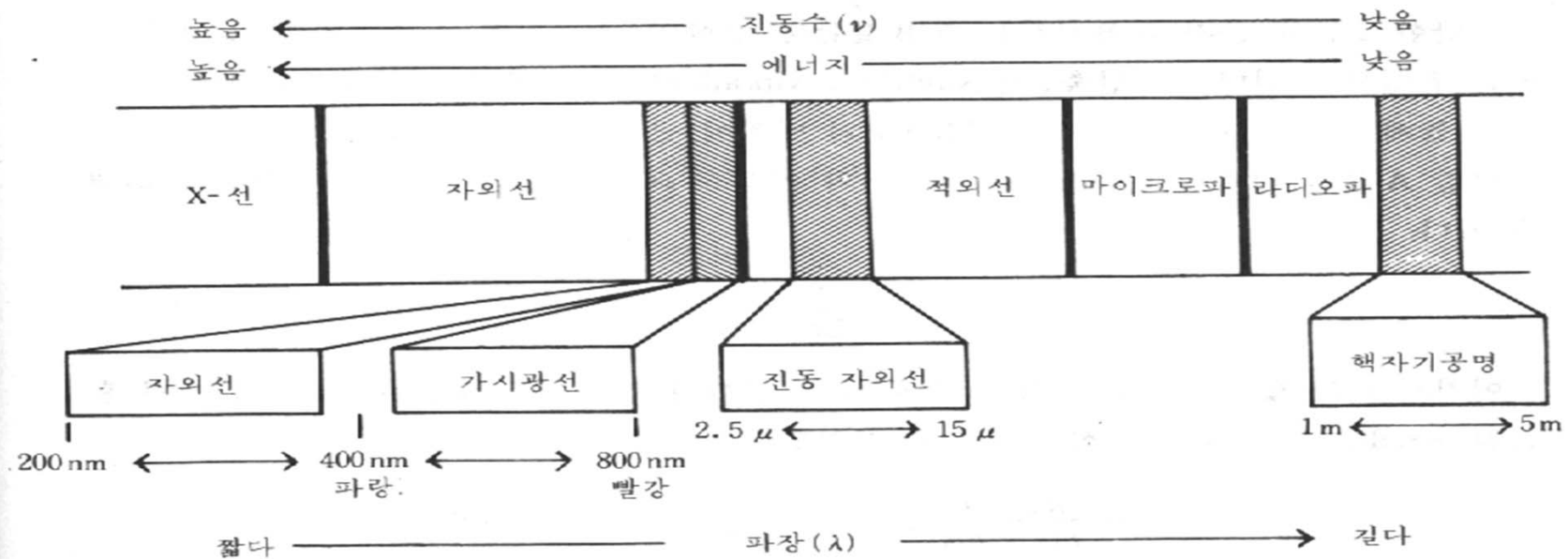
1. 서론
2. 기초 이론 및 원리
3. 응용

## 적외선 Fourier 변환 분광법

1. 서론
2. 원리
3. 장점 및 단점

# 적외선 분광법 (Infrared Spectrometry)

X선, UV-Vis 보다 낮은 에너지를 가진 적외선( $2.5 \sim 15\mu\text{m}$ )은 진동, 회전, 병진 등의 여러 가지 분자 운동을 일으키며, 이때 분자 진동에 의해 나타나는 특성적 흡수 스펙트럼을 IR 스펙트럼이라 한다.



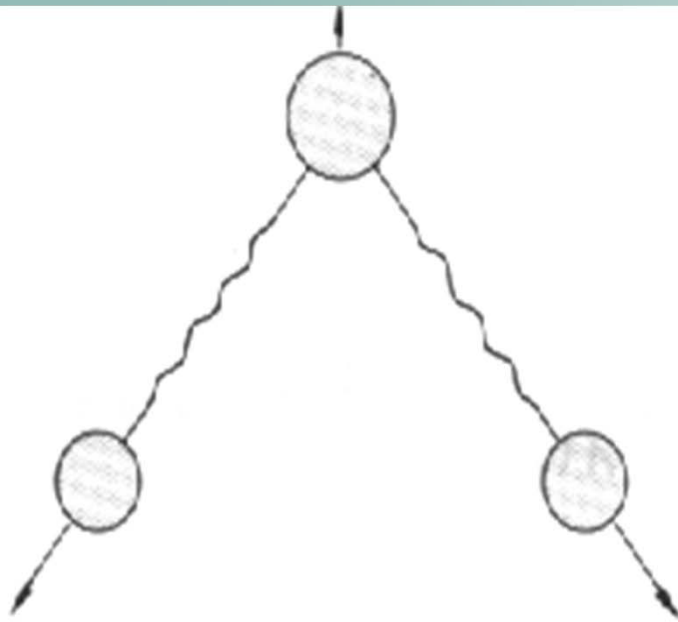
# 기초 이론 및 원리

## 적외선 분광법의 기본 원리 분자의 진동

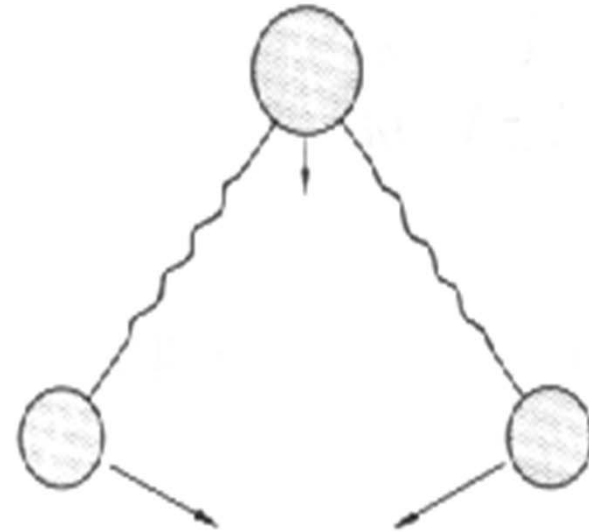
IR을 쬐이면, 진동을 일으키는 데 필요한 고유한 진동 주파수 (vibrational frequency)의 빛을 흡수하여 이 에너지에 대응하는 특성적인 적외선스펙트럼 표시

### 1. 분자 운동의 진동 방식 (vibrational mode)

- \* 신축 진동 (stretching vibration)  
: 원자들 사이의 결합 길이 변화
- \* 굽힘 진동 (bending vibration)  
: 원래의 결합축에 대하여 원자들의 위치 변화  
즉, 원자들 사이의 결합각 변화



(a) 신축 진동



(b) 굽힘 진동

신축 진동 에너지  $\geq$  굽힘 진동 에너지

신축 진동 에너지가 더 크며, 동시에 중요한 의미를 가진다.

## 2. 신축 진동 에너지 변화

### ☆ 신축 진동 에너지 $E_{vib}$

분자의 신축 운동을 조화 진동자 (harmony oscillator)로 가정

$$E_{vib} = \left( V + \frac{1}{2} \right) h\nu$$

여기서,  $V$  : 진동양자수 (vibrational quantum No.)

$\nu$  : 주파수

$h$  : Plank 상수

## 🕒 신축 진동에서 주파수의 의미?

고정된 벽의 스프링에 질량  $m$ 인 공이 매달려 있을 때  
늘어났다 줄어들 때의 주파수

< Hook`s law > 
$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$$

다시, 파수( $\bar{\nu}$ )로 나타내면

$$\bar{\nu}(cm^{-1}) = \frac{1}{\lambda(cm)} = \frac{\nu}{c} \quad \Rightarrow \quad \bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{m}}$$

여기서,  $k$ : 스프링의 힘의 상수 (force constant, dyne/cm)  
 $m$ : 공의 질량

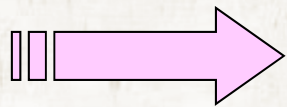
## \* 이 법칙을 실제 분자에 적용

분자는 질량이 각각  $m_1, m_2$ 인 두 원자가 동시에 진동하므로  $m$ 대신 환산 질량(reduced mass)  $\mu$ 로 정리

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k(m_1 + m_2)}{m_1 m_2}}$$

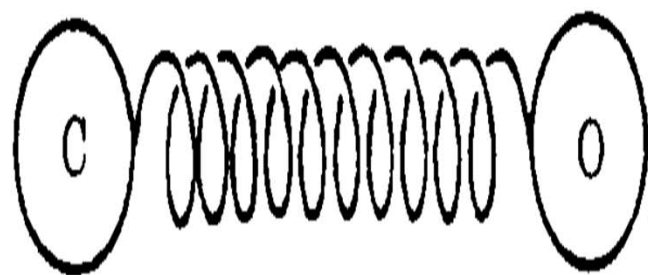
단,

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} = \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2}$$

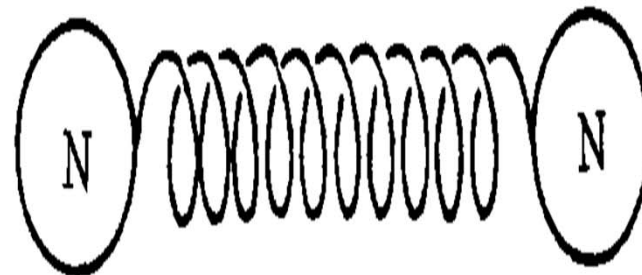


분자가 신축 진동을 일으킬 때 요구되는 주파수는  
그 분자 내의 결합 세기에 비례  
원자들의 질량에 반비례





$2,143\text{cm}^{-1}$



분자 진동 모습

## < 잠깐!! >

### \* 빛의 성질

주파수 (진동수,  $\nu$ ) : 파동이 초당 일으키는 진동 횟수 [ $s^{-1}$ ]

1 헤르츠 (Hz) : 1초 당 한번 진동하는 것

$c$  : 진공에서 빛의 속도 ( 다른 매질에서  $c/n$  )

광자 ( **photon** ) : 빛은 굴절률이 큰 매질 속에서 광자라는 입자

광자 에너지 :  $E = h\nu$  (  $h$ : Plank 상수 =  $6.62676 \times 10^{-36} \text{ J} \cdot \text{s}$  )

파수 (  $\bar{\nu}$  ) :  $1/\lambda$

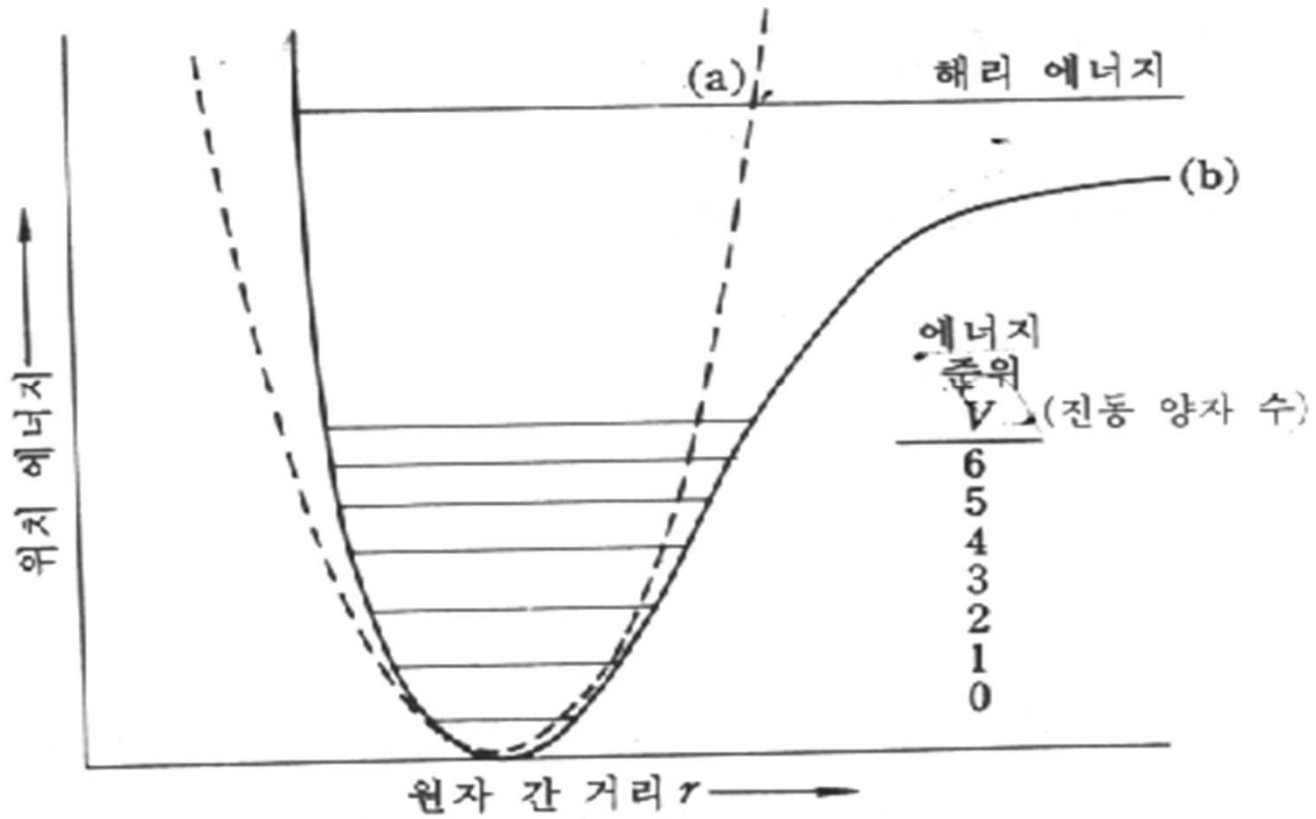
## 🕒 분자 진동에 의한 위치 에너지 변화

분자의 신축 진동을 단순 조화 진동자라 가정할 때  
원자 사이의 위치 에너지( $v$ )와 거리( $r$ )의 관계

$$v = \frac{1}{2} kr^2$$

에너지 흡수 전 A-B원자 사이의 거리 :  $r_0$

에너지 흡수 후 신축 진동하는 거리 :  $r$



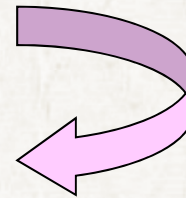
분자 진동에 의한 위치 에너지 변화  
 (a) 조화 진동자      (b) 분자 진동

## 🕒 신축 진동 에너지 변화

분자의 위치 에너지 변화를 보면 낮은 에너지 상태에서 단순 조화 진동자와 비슷한 모양을 가진다.

즉,  $r = 0$  ( $r_0$ )일 때 위치 에너지는 zero

이 상태의 진동 에너지 양자수  $v = 0$



에너지 흡수  $\rightarrow$   $r$  만큼씩 결합길이 변화  $\rightarrow$  위치 에너지 증가

$\rightarrow$  진동 양자수 변화 ( 에너지 양자화 상태 )

다른 진동 양자수로 진동할 때, 진동 에너지 변화

$$V = 0 \rightarrow V = 1(\text{기준진동})$$

$$\Delta E_{vib1} = E_{vib1} - E_{vib0} = \frac{3}{2} h \nu - \frac{1}{2} h \nu$$

$$V = 0 \rightarrow V = 2, \Delta E_{vib2} = 2 h \nu(\text{과진동})$$

$$V = 0 \rightarrow V = 3, \Delta E_{vib3} = 3 h \nu(\text{과진동})$$

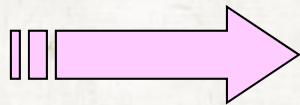
\* 영점 에너지 (**zero point energy**)

: 에너지를 흡수하지 않더라도 분자는 항상 움직임을 의미

$$E_{vib0} = \frac{1}{2} h \nu$$

\* 기준 진동만을 고려한 진동 에너지

$$\Delta E_{vib} \propto h\nu = \frac{h}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

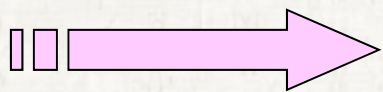


결합의 세기(k) 및 환산 질량( $\mu$ )에만 의존

결합의 세기가 커질수록 주파수( $\nu$ ) 증가  
질량이 커질수록 주파수( $\nu$ ) 감소

분자를 구성하는 작용기는  
서로 다른  $k$  및  $\mu$  값을 가지므로,  
신축 운동 시, 고유한 주파수의 빛 에너지 흡수

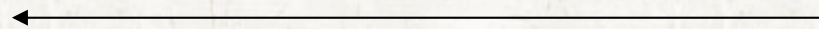
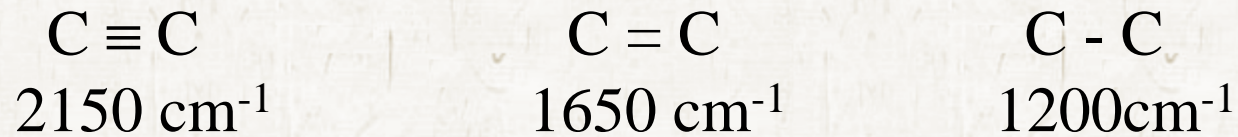
각각의 작용기는 특성적인 IR 스펙트럼을 가진다.



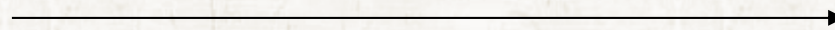
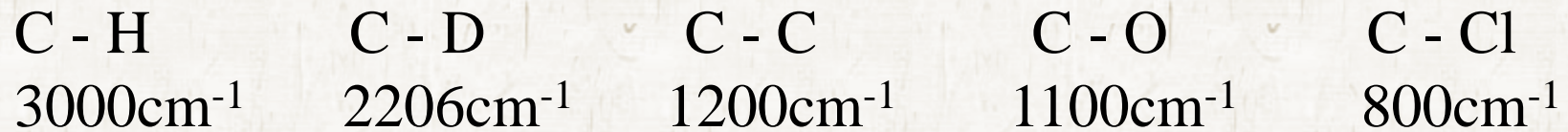
분자 구조 추정



\*  $k$  및  $\mu$  값에 따른 주파수( $\nu$ ) 변화의 예



$k$ 의 증가



$\mu$ 의 증가

## \* 신축 진동 에너지 계산의 예

$$\underline{C = C \text{ 결합}} : \bar{\nu} = \frac{1}{2 \pi C} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$k = 10 \times 10^5 \text{ dyne/cm}$$

$$\mu = \frac{m_c m_c}{m_c + m_c} = \frac{(12)(12) / (6.023 \times 10^{23})^2}{12 + 12 / 6.023 \times 10^{23}} = \frac{6}{6.023 \times 10^{23}}$$

k와  $\mu$ 를 대입하여 정리하면

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2 \times 3.14 \times 3 \times 10^{10}} \sqrt{\frac{10 \times 10^5}{6 / 6.023 \times 10^{23}}} = 1682 \text{ cm}^{-1} (\text{계산값})$$

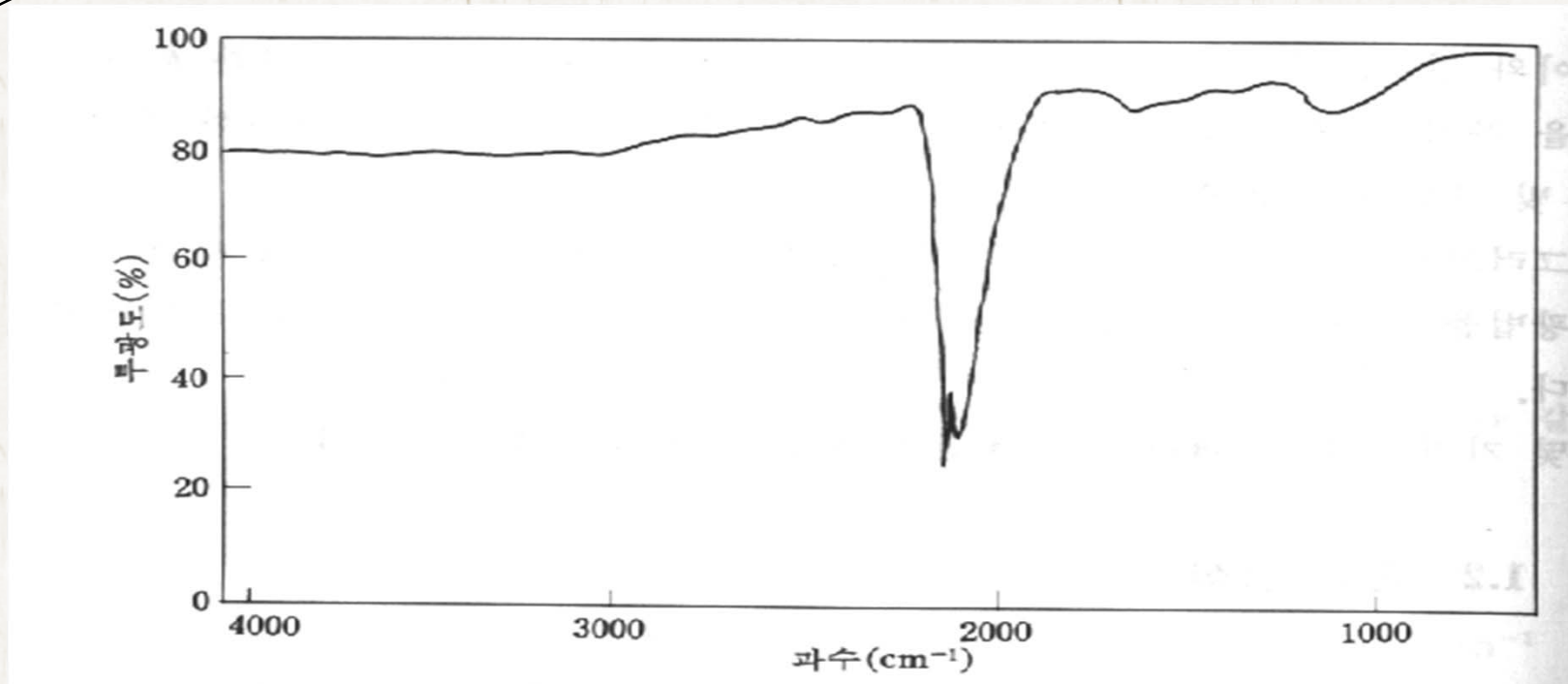
$$\bar{\nu} = 1650 \text{ cm}^{-1} (\text{실험값})$$

### 3. 진동 방식의 종류(원자의 수 및 결합 상태에 따라)

#### (1) 이원자 분자(CO, HCl 등)

원자 사이의 결합각이 없기 때문에 굽힘 진동은 일어나지 않고 신축진동만 일어남.

<예>



CO 분자의 적외선 스펙트럼

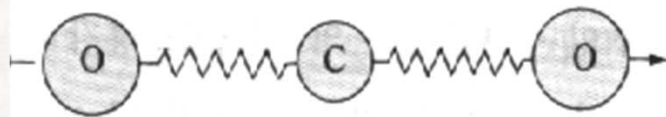
## (2) 다원자 분자

- 분자의 운동 = 진동 + 회전 + 병진
- 진동 방식의 수

비직선형 다원자 분자일 경우:  $(3n-6)$ 개

직선형 다원자 분자일 경우:  $(3n-5)$ 개

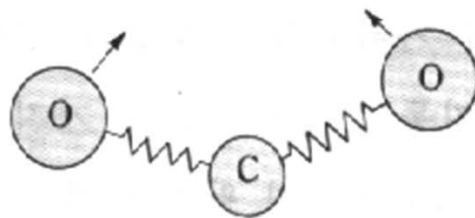
(예 1)



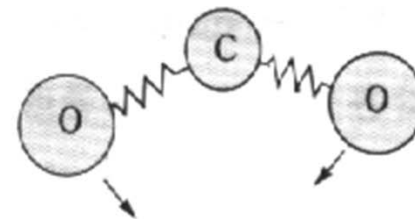
(a) 대칭 신축 진동 ( $1340\text{ cm}^{-1}$ )



(b) 비대칭 신축 진동 ( $2350\text{ cm}^{-1}$ )



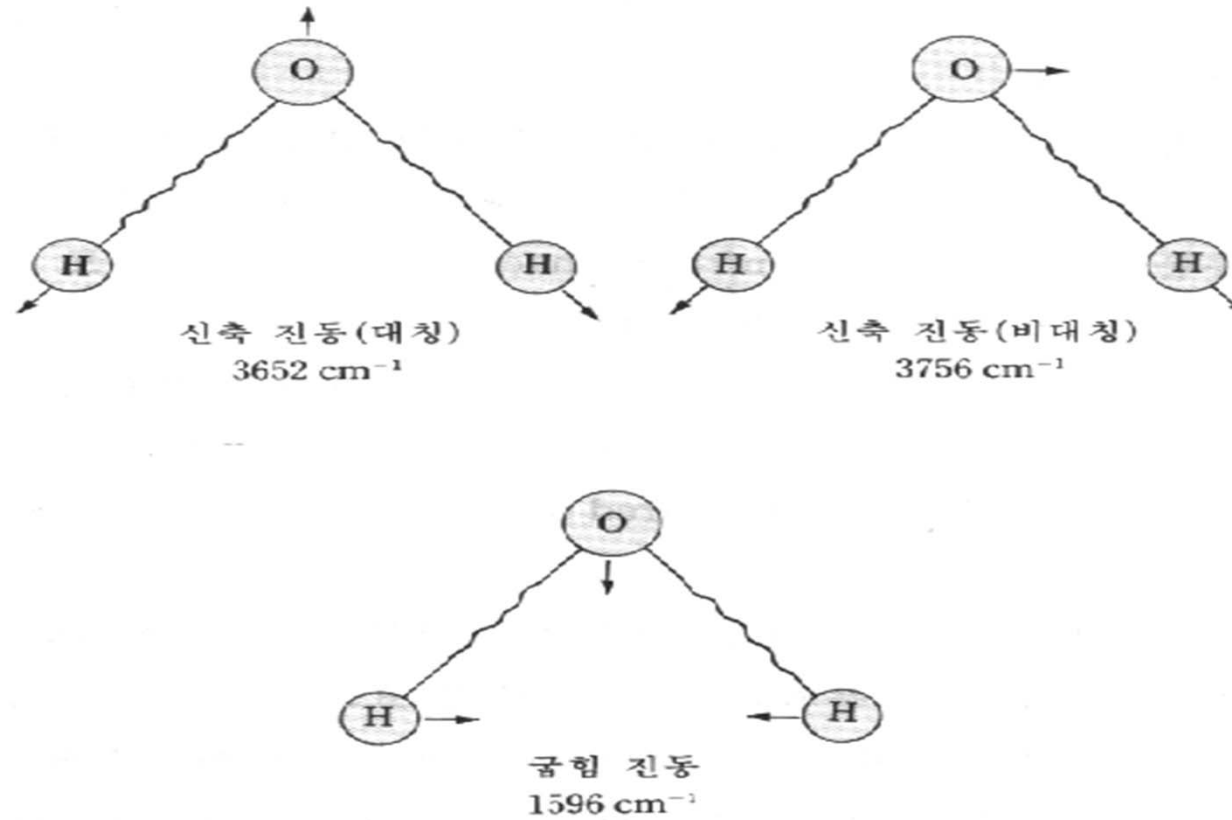
(c) 동일 평면 굽힘 진동 ( $667\text{ cm}^{-1}$ )



(d) 비동일 평면 굽힘 진동 ( $667\text{ cm}^{-1}$ )

**CO<sub>2</sub> 분자의 기준 진동 방식**

(예2)



## H<sub>2</sub>O 분자의 기준 진동 방식

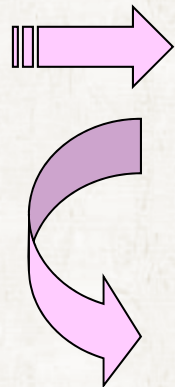
실제 나타나는 피크: 분자 자체의 쌍극자 모멘트를 변화시킬 수 있는 기준 진동만이 관여함.

## 적외선 분광법의 응용

- 물질의 구조 확인
- 반응 속도 및 반응 과정의 연구
- 수소 결합의 검정
- 정량 분석 및 순도 측정

# 1. 물질의 구조 확인

- 각 화합물의 작용기에 대한 스펙트럼으로 그 구조 확인.
- 광학 이성질체를 제외하고는 동일 조건에서 측정한 스펙트럼이 다름.



흡수띠를 해석하기 곤란한 경우에 유용

주의 사항 : 동일 조건에서 측정

## ☆ 전혀 미지의 단일 시료의 경우

-IR 스펙트럼

-여러가지 실험자료

☒ 원소 분석과 분자량 측정으로 분자식 구함

☒ 물리 화학적 성질 측정

-NMR, UV-Vis 및 MS 등의 스펙트럼

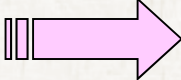
## 🕒 혼합물이나 고분자일 경우

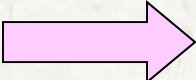
-분리 후 스펙트럼으로 확인



## 2. 반응 속도 및 반응 과정의 연구

- 어떤 물질의 작용기에 따른 흡수 피크의 소멸 및 생성 과정을 추적.

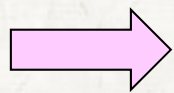
 반응의 완결 및 속도, 메커니즘 측정

(예1) 2가 알코올을 산화시켜 케톤을 얻고자 할 때  
반응이 진행  알코올의 OH 피크 없어짐.  
케톤의 C=O 피크 증가함.

(예2) 1가 알코올이 산화될 때  
알데히드를 거쳐 산을 생성하는지 직접 산을 생성하는지 그 여부를  
알 수 있음.

### 3. 수소 결합의 검증

- 생체 내 단백질 및 핵산의 입체적 구조와 생체 내에 다른 물질과의 상관 관계를 추정하는데 이용.
- 분자 내에 존재한 -OH나 -NH들은 수소결합



O-H의 신축 진동 운동에 의한 흡수 피크로 관찰

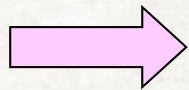
- ☆ 수소 결합이 있는 경우: -OH나 -NH의 신축 진동의 흡수가 낮은 쪽으로 이동, 흡수 피크의 강도 감소하고 둔하게 됨.
- 🕒 수소 결합이 없는 경우: 흡수 세기가 크게 나타남

## 4. 정량 분석 및 순도 측정

- 사용하는 용매의 제한으로 표준 시료의 제조가 어려움.
- Beer-Lambert 법칙에 따라 정량에 이용.

(예1) 2개의 시료 혼합시

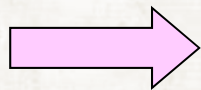
흡수 피크 중에서 서로 겹치지 않는 독특한 피크를 표준으로 하여 측정.



혼합비 알 수 있음.

(예2) 미반응의 원료나 부산물 혼합시

순수 물질과 혼합물의 스펙트럼 비교.



혼합물의 단일 성분 추정.

# Fourier

# (Fourier Transform IR)

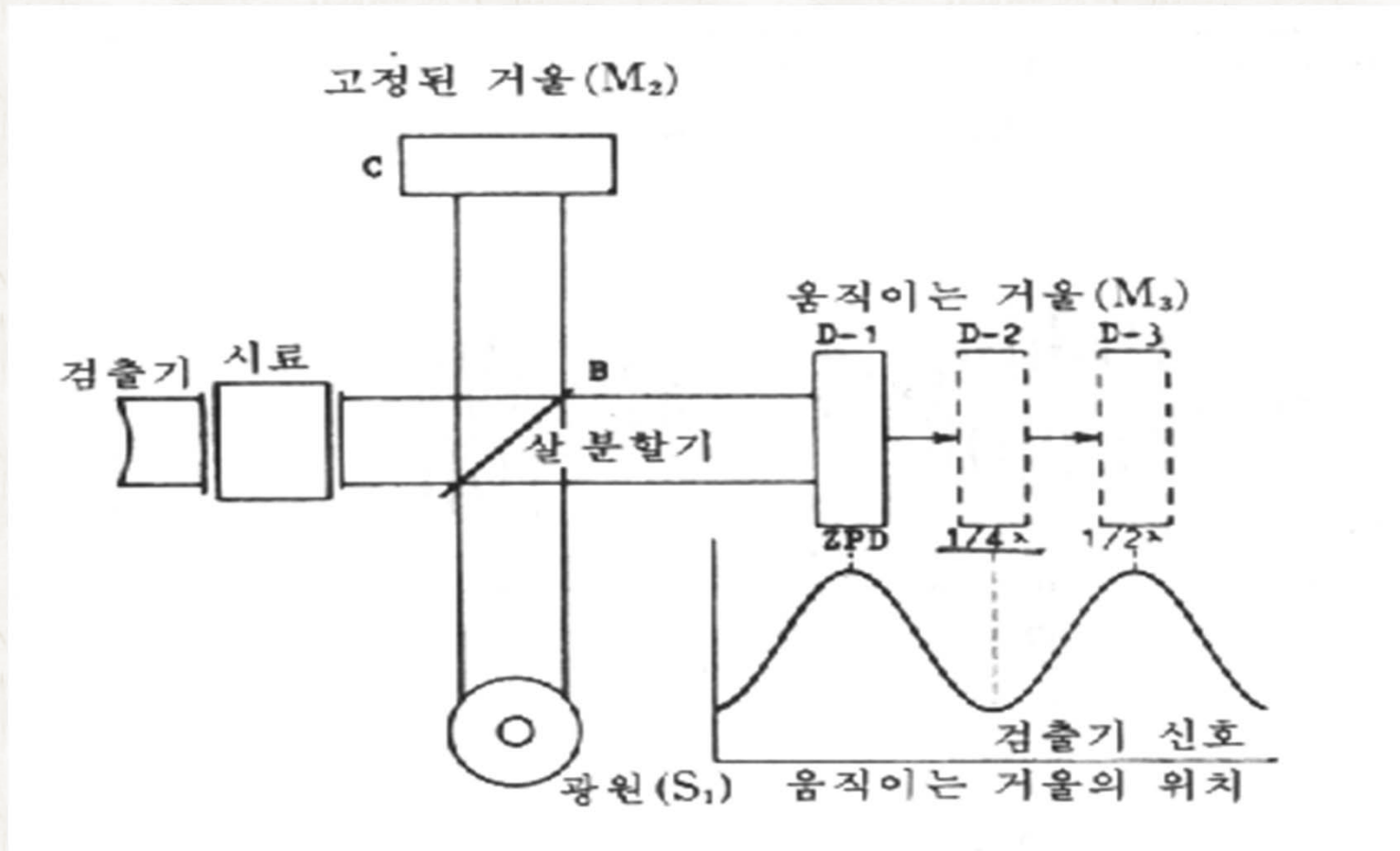
- 1950년대 별에서 발광되는 약한 스펙트럼을 얻기 위한 수단.



1960년 후반부터 원적외선을 포함한 중간 부분 적외선에서의 화학적 연구용 기기로 개발.

- 빠른 시간 내에 정확하고 예민한 IR스펙트럼을 얻기 위한 법.

# FT-IR의 원리



Michaelson 간섭계

## FT-IR의 장점

☆ 측정 시간이 신속하여 짧은 시간내에 여러 번 측정 반복 가능.  
반응 속도 측정에 유리.

➡ S/N(signal to noise ratio)의 비가 증가되어 감도 향상.

⌚ 간섭계는 기기의 분해능이나 검출기에 도달하는 빛의 양을 제한하는 슬릿이 없음.

➡ 낮은 농도의 시료도 분석 가능.

🕒 측정 파수의 정밀도가 우수.

← 단색광의 빛을 방출하는 He/Ne laser를 내장하여 움직이는 거울의 정확한 위치를 추정.

🕒 거울의 속도를 일정하게 유지시키면 분해능 일정하게 유지.

🕒 컴퓨터에 디지털 형식으로 기억.

→ 아날로그 오차가 발생하지 않음.

🕒 기기가 간단함.

🕒 열분해 또는 변질될 우려가 없음.

🕒 자동 검진 가능

# FT-IR의 단점

## ☆ FT-IR의 간섭도의 비대칭성

← 각기 다른 주파수의 모든 성분이 동시에 최고값을 갖게 되지 않기 때문.

## ⌚ 값비싼 검출기 사용

← 잡음을 제거하기 위해서 간섭계의 움직이는 거울의 속도를 빠르게 해야하기 때문.

⌚ 내장된 컴퓨터가 고장시 스펙트럼을 전혀 얻을 수 없음.