

Region	Energy (kJ/mol)	Wavenumber (cm <sup>-1</sup> )	Wavelength (μm)
Near IR	150-50	12,800-4000	0.78-2.5
Mid IR	50-2.5	4000-200	2.5-50
Far IR	2.5-0.1	200-10	50-1000

Energy of IR photon → **insufficient** to cause **electronic excitation** but can cause vibrational or rotational excitation

# 4장. Infrared Spectroscopy

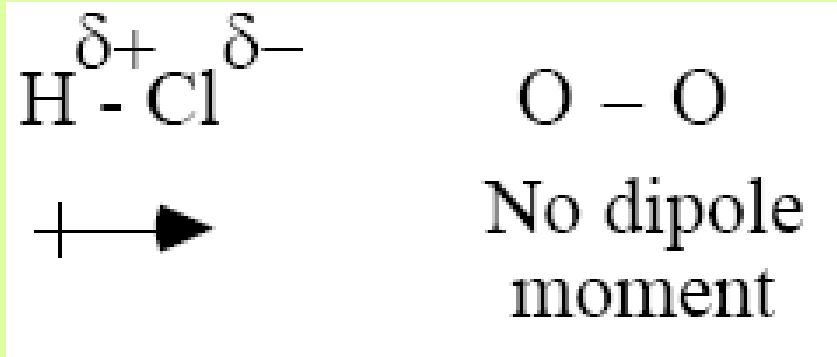
- 중간적외선 (2,500 ~ 50,000nm)
- 분자의 작용기 특성적 스펙트럼, 분자구조 확인,
- 유기화합물 독특한 지문제공
- 상이한 유기화합물 = 상이한 흡수 스펙트럼
- **라만산란** : 산란하는 복사선의 일부 파장 → 입사광과 상이 → 분자의 화학구조와 관련
- 라만산란과 적외선흡수: 상호보완  
정량 및 정성분석에 더욱 유용.

## 4.1. 흡수이론

- 전자전이 (x) + 진동전이 + 회전전이+병진
- **적외선 흡수(에너지 전달) 조건** : 일단 분자가 **진동과 회전운동**에 의한 **쌍극자 모멘트 (dipole moment)의 알짜 변화**있어야 함
- **쌍극자 moment**: 분자에서 각 원자의 전하 분포가 비대칭 경우 전하차의 크기 (charge) 와 전하중심사이의 거리 (separation of charge)로 결정

- 동일핵종 ( $N_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2$ ) = 쌍극자 모멘트 변화 없음 → 적외선 흡수(x)
- HCl 전하분포상태 비대칭.  
전자밀도  $Cl \gg H \rightarrow$  큰 쌍극자 모멘트
- **결합의 종류 및 세기, 원자종류**에 따라 각각 **고유한 진동 주파수**에 해당하는 빛 에너지 흡수
- Molecules must have change in dipole moment due to vibration or rotation to absorb IR radiation

- Absorption causes increase in vibration amplitude/rotation frequency



HCl, H<sub>2</sub>O, NO

IR active

Atoms, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>

IR inactive

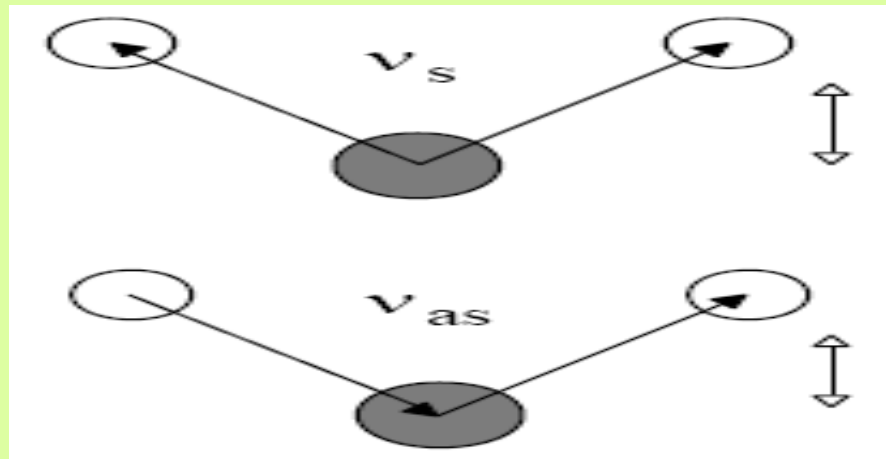
- **다양한 운동 방식** - 분자를 구성하고 있는 원자수 및 결합상태에 따라
  - 3원자 이상인 경우
    - 분자운동 = 진동(굽힘, 신축) + 회전 + 병진
- **분자운동**
  - **진동운동** (원자 각 개의 다른 원자에 대한 상대적인 운동)
  - **회전운동** (무게 중심으로 전체분자의 회전)
  - **병진운동** (공간에서 전체분자의 운동, 무게중심의 병진운동)

## stretch (신축)진동

change in bond length

symmetric

asymmetric



## 분자진동 종류

### bend (굽힘)진동

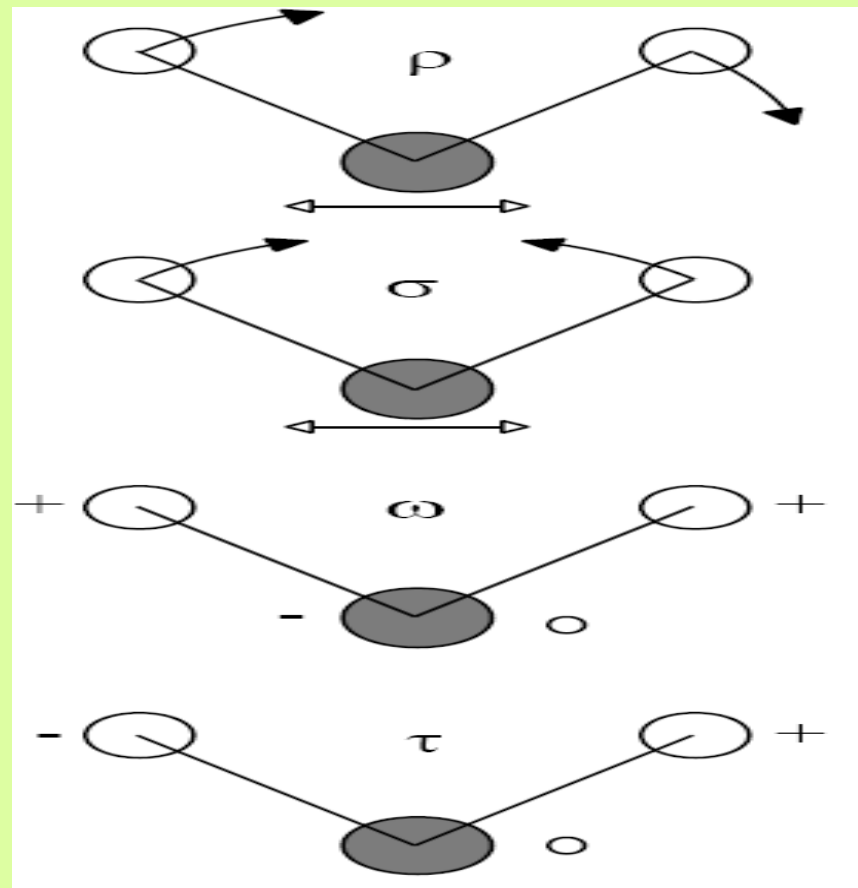
change in bond angle

rocking (좌우)

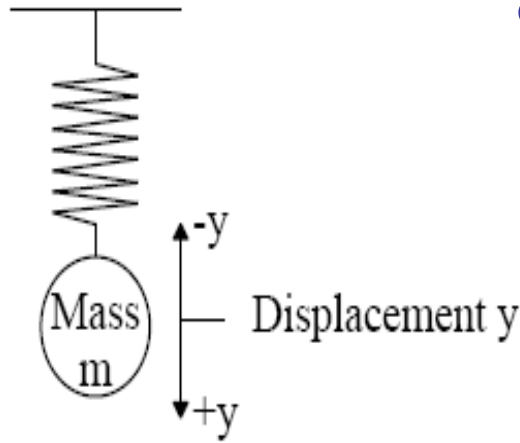
scissoring (가위)

wagging (앞뒤흔들)

twisting/torsion (꼬임)



## Classical vibrational motion:



## 이원자 분자 상축진동 모델 (기계적 모델)

- Force required to displace  $m$  is (복구되려는 힘)  
 $F = -ky$  Hooke's law  $k$  (힘상수. 스프링 강도 N/m)
- 위치에너지 Energy = (force힘) x (distance거리변화)
  - 위치에너지 변화 =  $dE = -Fdy = kydy$

■ Total Energy  $\int_0^E dE = k \int_0^y ydy$

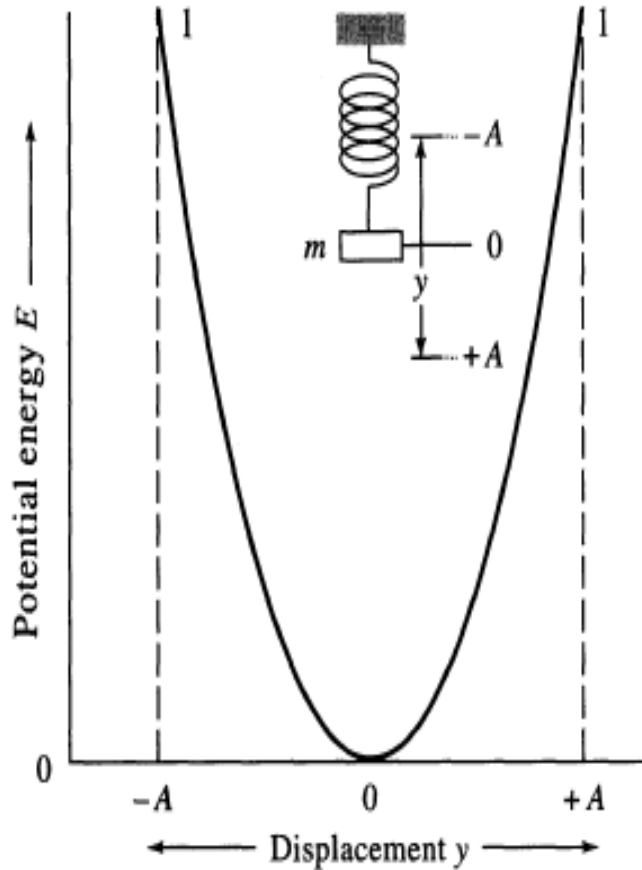
$$E = \frac{1}{2}ky^2$$

(단순조화진동 위치에너지 곡선)



# 단순조화진동 위치에너지 곡선

(parabolic; E .vs. displacement curve of harmonic oscillator)



Classical vibrational frequency:

$$v_{\text{classical}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad v \text{ independent of energy}$$

Two masses?

$$v_{\text{classical}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \quad \text{reduced mass}$$

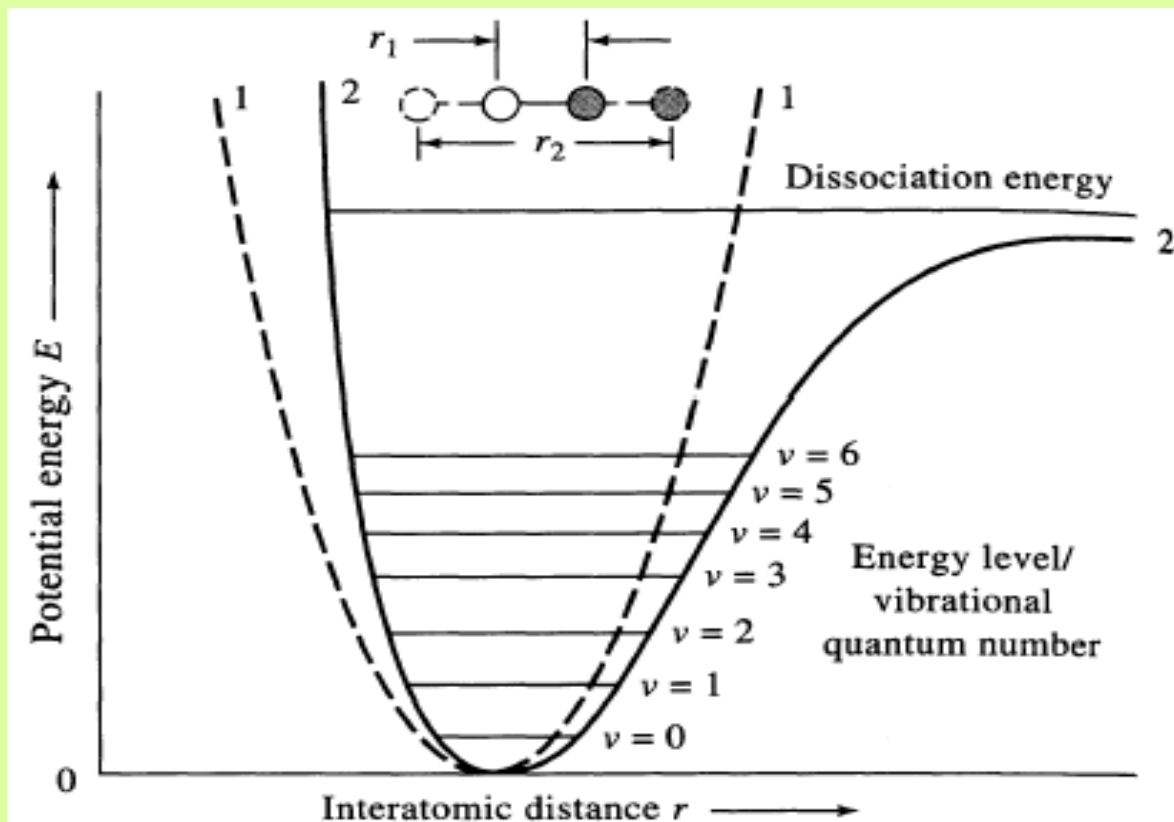
(환산질량)

- 실제는 조화가 아닌 비조화 진동 (anharmonic oscillator)
  - 조화진동 위치에너지 변형 필요

Harmonic at low  $\nu$

$\Delta E$  becomes smaller at high  $\nu$  (broadens band)

Selection rule fails  $\Delta\nu = \pm 1$  and  $\Delta\nu = \pm 2\dots$  (overtones)



What about quantum mechanics?

$$(1) \quad E = \left( \nu + \frac{1}{2} \right) \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \left( \nu + \frac{1}{2} \right) h \cdot \nu_{\text{classical}}$$

Vibrational quantum number (0, 1, 2... )

$$E_0 = \frac{1}{2} h \nu_{\text{classical}} \quad \text{Ground vibrational state } (\nu = 0)$$

$$E_1 = \frac{3}{2} h \nu_{\text{classical}} \quad \text{First excited state } (\nu = 1)$$

$$\Delta E = h \nu_{\text{classical}}$$

(2)  $\Delta \nu = \pm 1$       Vibrational Selection Rule

Since levels equally spaced - should see one absorption frequency

- 다원자 분자에서 각 좌표는 원자 한개에 대한 한개의 자유도에 해당 (공간에서 한 점은 3개좌표). 따라서 N개 원자 포함하는 분자는  $3N$  자유도

- N개로 이루어진 분자 총운동수

(deg. freedom; 흡수 peak 개수)  $3N$

- 비직선형 다원자분자 = 기본 **진동** 방식  $3N-6$  (회전 및 병진 각3자유도 사용)
- 직선형 다원자 분자 = 기본진동방식  $3N-5$  (회전 2 + 3 병진 자유도 사용)
  - 결합축 주위 회전운동 불가능

## ■ 진동전이

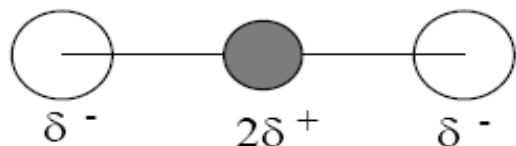
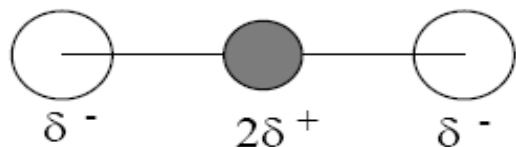
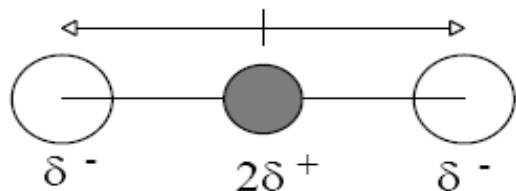
- 신축진동 stretching (대칭, 비대칭)
- 굽힘진동 bending 각도변화 (가위질, 좌우흔듬, 앞뒤흔듬, 꼬임진동)

## ■ 회전 전이

- 필요 에너지 대단히 작음  $> 100 \mu\text{m}$
- 기체 (불연속적, 잘 정의된 흡수선)
- 액체 및 고체 (분자간의 충돌, 넓은 연속스펙트럼)

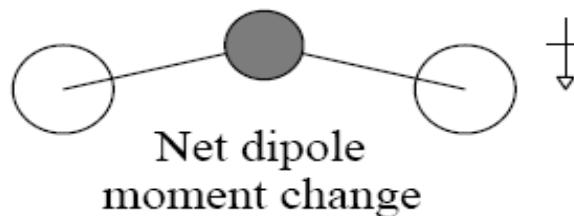
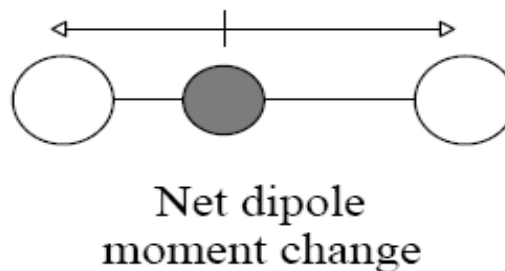
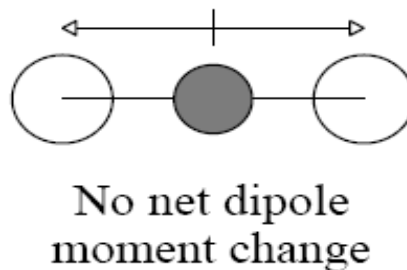
# Only some modes may be IR active:

Example CO<sub>2</sub>



$\nu_s$  not IR active

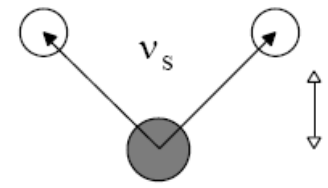
O=C=O linear



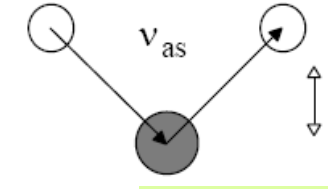
$\nu_{as}$ , bend IR active

# How many vibrational modes?

2 atoms ( $H_2$ ) - 1 vibration (stretch  $\nu$ )



3 atoms ( $H_2O$ ) - 3 vibrations ( $\nu_s, \nu_{as}, \sigma$ )

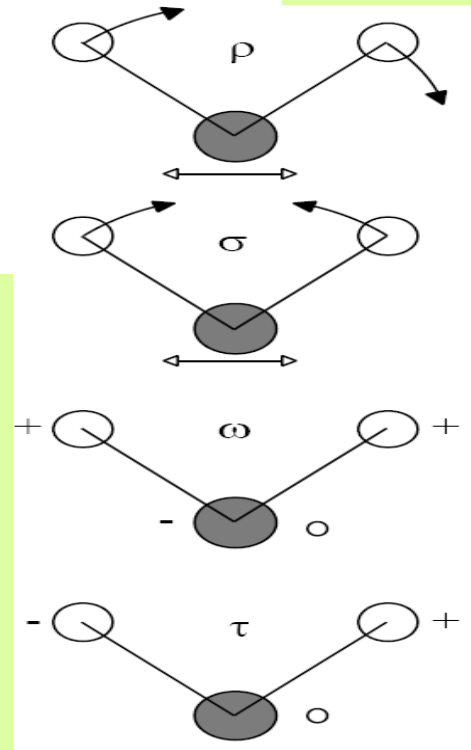


3 atoms ( $CO_2$ ) - 4 vibrations ( $\nu_s, \nu_{as}, \sigma, \omega$ )

4 atoms ( $H_2CO$ ) - 6 vibrations ( $\nu_s, \nu_{as}, \sigma, \omega, \rho(CH_2) \nu(C=O)$ )

5 atoms ...

- $3N - 6$  Non-linear molecule
- $3N - 5$  Linear molecule



➔ normal modes (기준진동방식)

- **Coupling of different vibrations shifts frequencies**
- **Coupling (짜지음) likely when:**
  - (1) common atom in stretching modes
  - (2) common bond in bending modes
  - (3) common bond in bending+stretching modes
  - (4) similar vibrational frequencies
  
- **Coupling not likely when:**
  - (1) atoms separated by two or more bonds
  - (2) symmetry inappropriate

Example	$\nu(\text{C-O})$ in	methanol	1034 $\text{cm}^{-1}$
		ethanol	1053 $\text{cm}^{-1}$
		butanol	1105 $\text{cm}^{-1}$



- 기준진동방식 계산 : 예상되는 수보다 더 적은 수의 봉우리
  - 분자의 대칭성 (쌍극자 변화가 일어나지 않는 경우)
  - 한두개의 진동에너지가 서로 같거나 거의 같을 때
  - 흡수세기가 아주 낮을 때
  - 진동에너지가 측정기기 범위 밖의 파장영역
- 기준진동 방식보다 많은 봉우리 : 두배 또는 세배 주파수를 가진
  - 배진동 (overtone)
  - 동시 두개의 진동방식 들뜨게 복합띠 (combina. bands)

예)  $\text{CO}_2$  (이산화탄소)  $3N-5 = 4$  자유도.

2개의 흡수곡선

대칭신축진동(쌍극자 모멘트 없음),

가위질 굽힘진동(방향만 다르므로 같은 파수)

$\text{H}_2\text{O}, \text{SO}_2$   $3N-6 = 3$ 자유도

유기작용기는 짝지음(coupling; 분자진동 사이의 상호작용) 현상 때문에 정확하게 지적할 수 없다

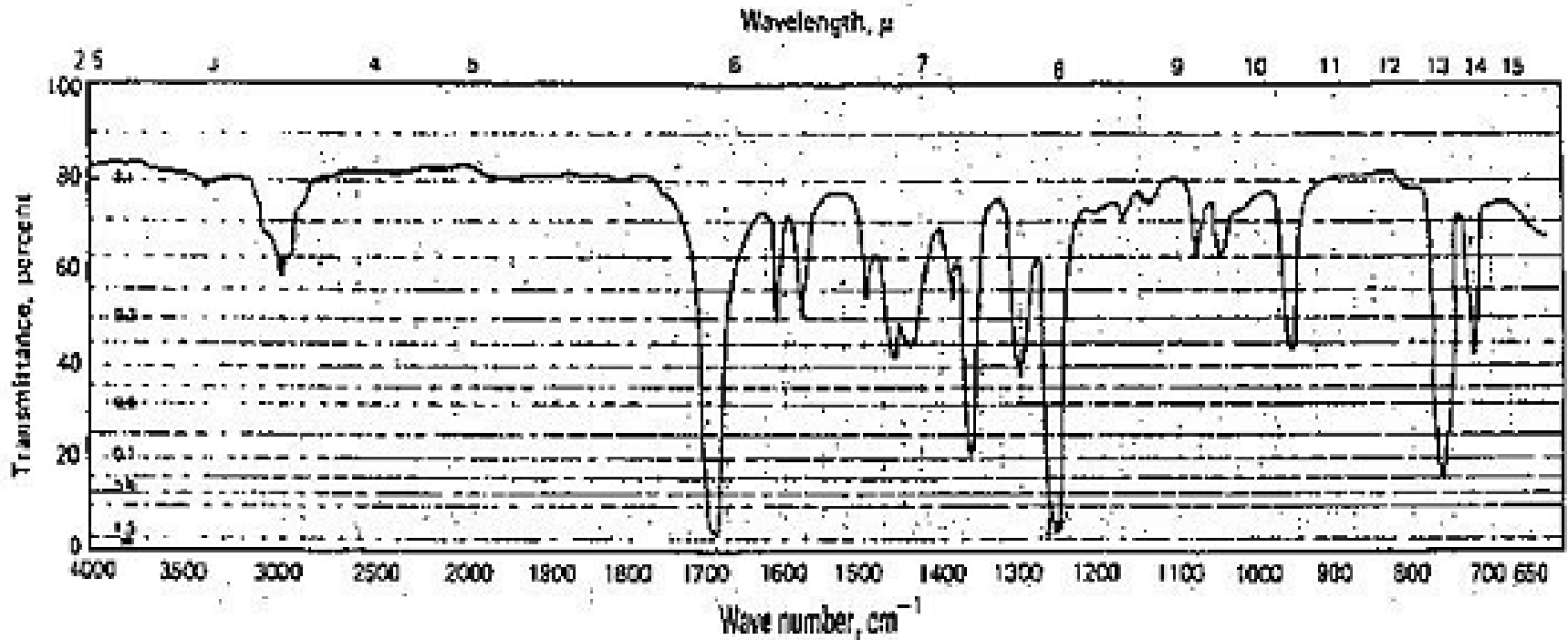
(예) 메탄올과 에탄올의 C-O 신축진동 흡수파수가 다름 (이웃의 작용기와 짝지음하기 때문)

# 적외선 흡수 측정기

- 분광광도계 종류 :
  - 분산형 (빛 분산위해 프리즘이나 회절발 사용)
  - 간섭형 (간섭계-다중장치 사용)
- 분산형 적외선 분광광도계 : 자외선 분광광도계와 비슷
- 광원-시료실-단색화장치-검출기-기록계
- 광원 : 비활성 고체를 고온으로 가열
- Nernst 백열등  $ZrO_2$ ,  $CeO_2$ ,  $ThO_2$  막대 1200-2000K 전기적으로 가열 → 적외선 생성
- Globular 등  $SiC$  막대 1300-1500K 온도에서 전기적으로 가열
- 텅스텐 필라멘트 등 (근적외선 2500-780nm) 백열선 광원,
- 수은아아크 (50,000nm 이상의 원적외선 영역)

# 적외선 흡수 스펙트럼 응용

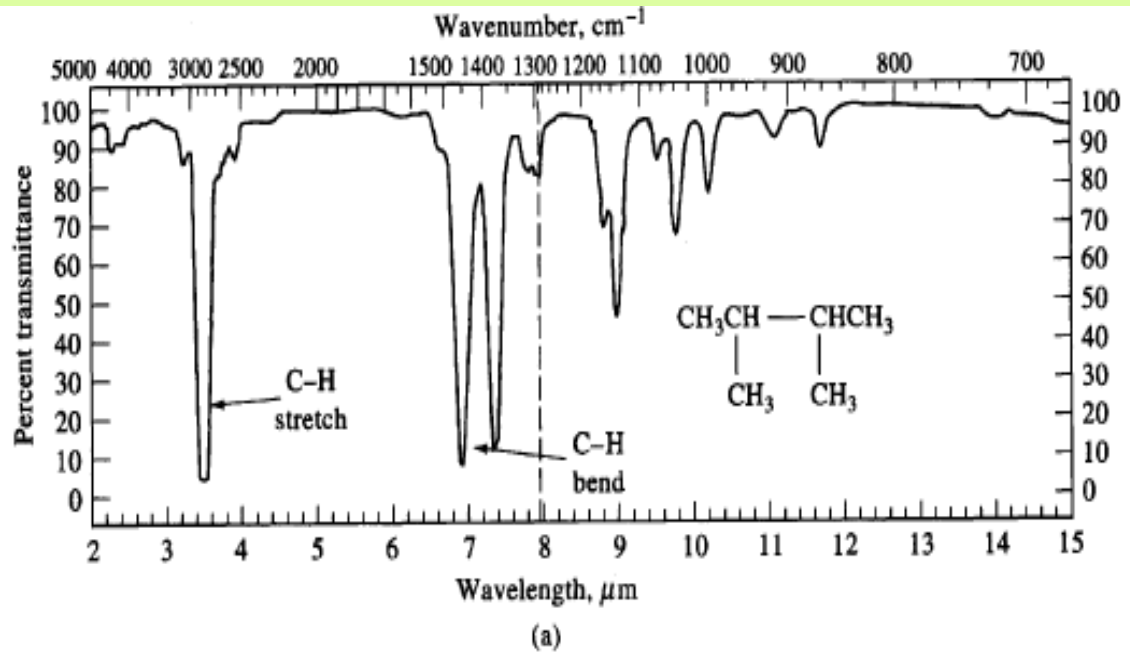
- 정성분석 : 몇가지 중요 작용기 스펙트럼 일람도표 이용  
주의-예외도 있을 수 있다. 진동이 서로 겹칠 수 있기 때문에 불확정성이 나타나는 경우
- 전체적인 스펙트럼의 상호관계 고려
- 유기화합물 확인단계
  - -  $3600-1200\text{cm}^{-1}$  복사선 이용한 작용기 주파수 영역 (group fre. region) 어떠한 작용기가 가장 존재 할 가능성이 있나? (어떠한 작용기가 분자에 존재하는지 안하는지 추정)
  - 1단계 발견된 모든 작용기를 포함하는 순수한 화합물의 스펙트럼과 미지 화합물의 스펙트럼 비교
  - 지문영역 (finger print region)  $1,500-700\text{cm}^{-1}$  분자의 구조와 성분이 조금만 다르더라도 흡수 봉우리의 분포는 현저한 차이를 나타낸다. 따라서 두 스펙트럼 잘 일치하면 화합물의 확인에 강력한 증거가 된다.



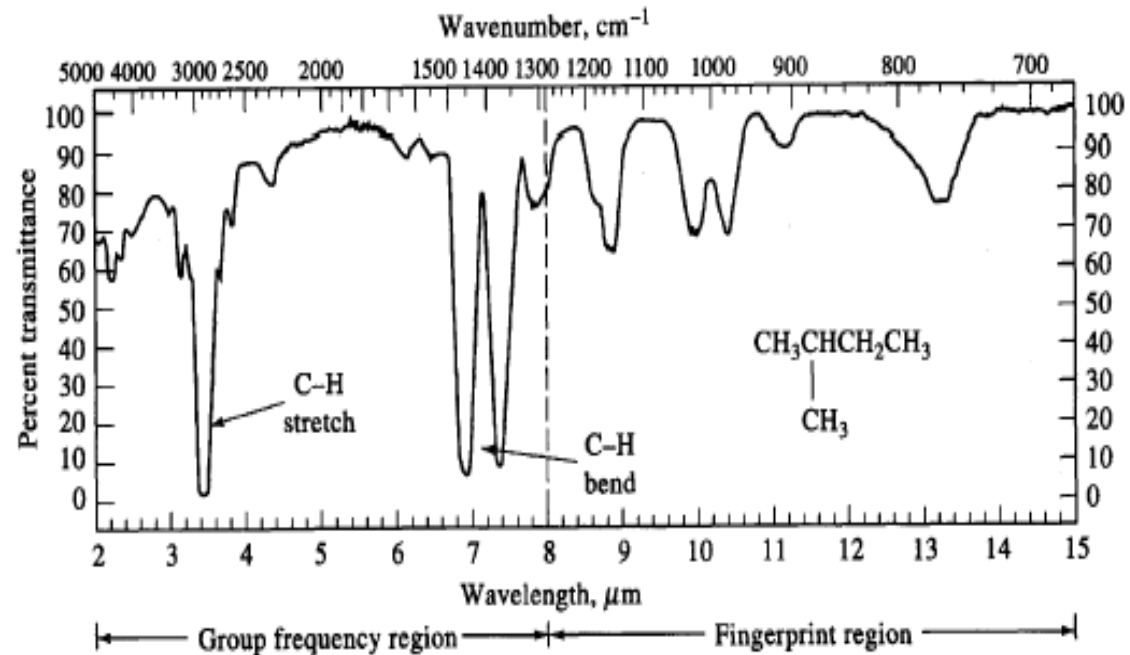
위의 그림에서 나오는 wave number는 cm로 나타낸 파장의 역수로써 일반적으로 IR data에서 사용되는 값이다. 1000cm<sup>-1</sup>이하의 영역을 finger-print 영역이라 하며 이 부분은 각 물질의 특징으로써 물질마다 다른 피크를 나타낸다.

# 정성분석

1. Identify functional groups (group frequency region)



2. Compare with standard spectra containing these functional group (fingerprint region)



Bond	Type of Compound	Frequency Range, $\text{cm}^{-1}$	Intensity
C—H	Alkanes	2850–2970	Strong
		1340–1470	Strong
C—H	Alkenes ( $\text{>C=C<H}$ )	3010–3095	Medium
		675–995	Strong
C—H	Alkynes ( $\text{—C}\equiv\text{C—H}$ )	3300	Strong
C—H	Aromatic rings	3010–3100	Medium
		690–900	Strong
O—H	Monomeric alcohols, phenols	3590–3650	Variable
	Hydrogen-bonded alcohols, phenols	3200–3600	Variable, sometimes broad
	Monomeric carboxylic acids	3500–3650	Medium
	Hydrogen-bonded carboxylic acids	2500–2700	Broad
N—H	Amines, amides	3300–3500	Medium
C=C	Alkenes	1610–1680	Variable
C=C	Aromatic rings	1500–1600	Variable
C≡C	Alkynes	2100–2260	Variable
C—N	Amines, amides	1180–1360	Strong
C≡N	Nitriles	2210–2280	Strong
C—O	Alcohols, ethers, carboxylic acids, esters	1050–1300	Strong
C=O	Aldehydes, ketones, carboxylic acids, esters	1690–1760	Strong
NO <sub>2</sub>	Nitro compounds	1500–1570	Strong
		1300–1370	Strong

- 정량분석

IR more difficult than UV–Vis because

- narrow bands (variation in  $\epsilon$ )
- complex spectra
- weak incident beam
- low transducer sensitivity
- solvent absorption

IR mostly used **for rapid qualitative** but not quantitative analysis

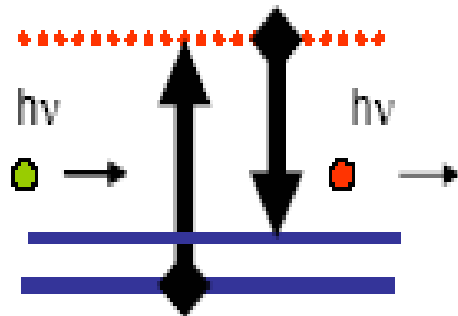




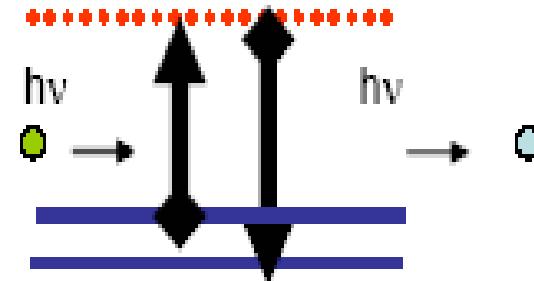
## 4.5. Raman Spectroscopy

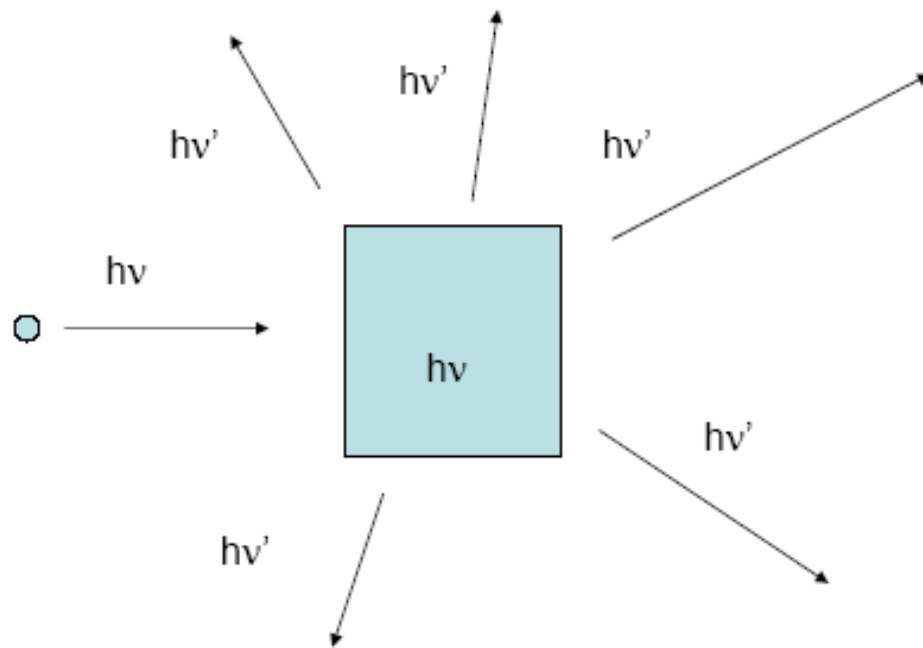
- This was simultaneously discovered by Raman et al. (단색광에 쪼인 분자가 산란할 때 일부 산란광의 주파수가 입사광의 주파수와 다른 현상 발견)

### Stokes



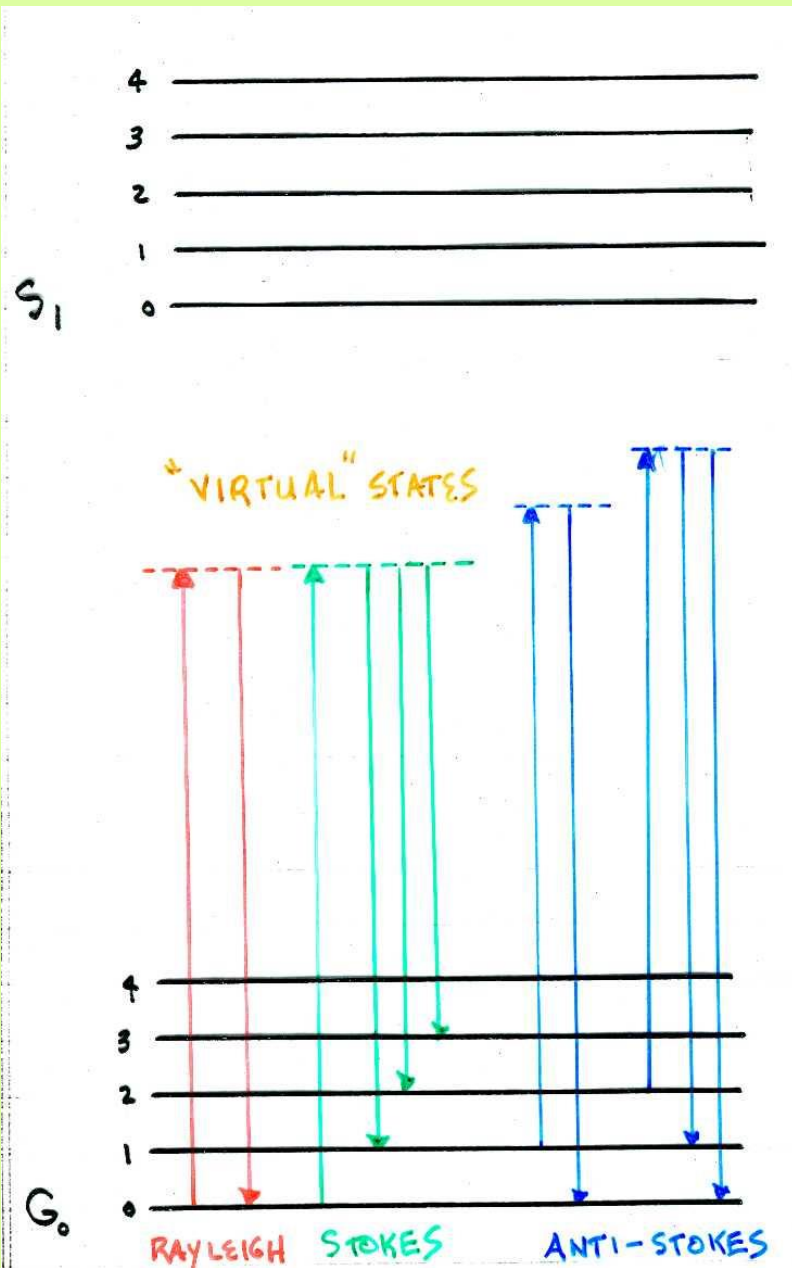
### Anti-Stokes





$$h\nu' = h\nu, h\nu - E(\text{Stokes}), h\nu + E(\text{antiStokes})$$

- 양자화된 진동준위의 변화에서 일어나는 현상



# Raman

- A *non-absorption* method
- Any excitation wavelength can be used
- Scattered light can **lose** (*Stokes*) or **gain** (*anti-Stokes*) one or more quanta of vibrational energy

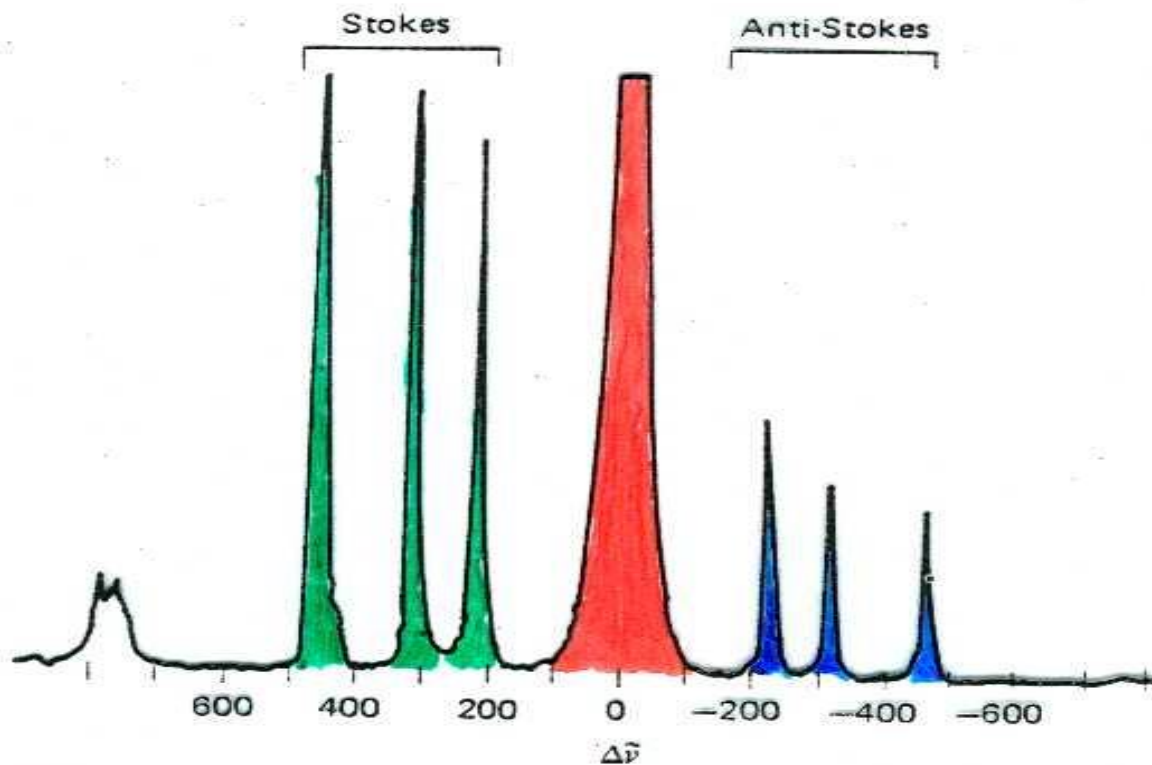
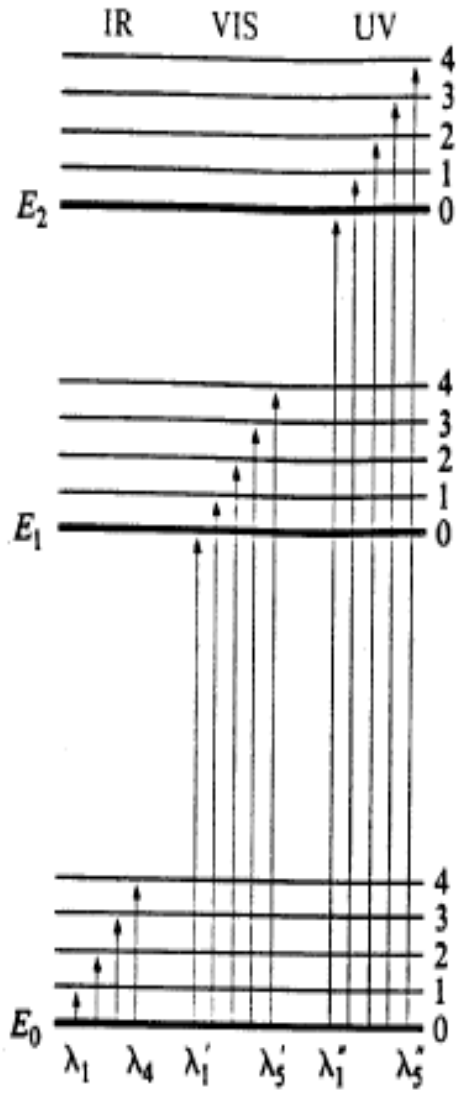


Figure 6-14 Raman spectrum of liquid CCl<sub>4</sub> scanned at 500 cm<sup>-1</sup>/min using a 3- $\mu$ l sample with helium-neon 632.8 nm excitation. The strong signal at  $\Delta\tilde{\nu} = 0$  is due to Rayleigh scattering of laser radiation. (*Journal of Chemical Education*.<sup>(34)</sup>)

- A *light-scattering* phenomenon

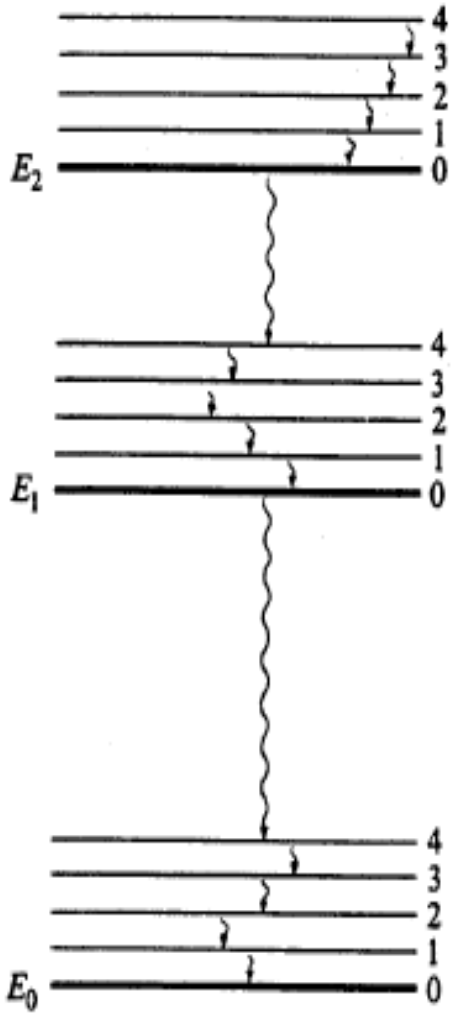
(a) Molecular absorption



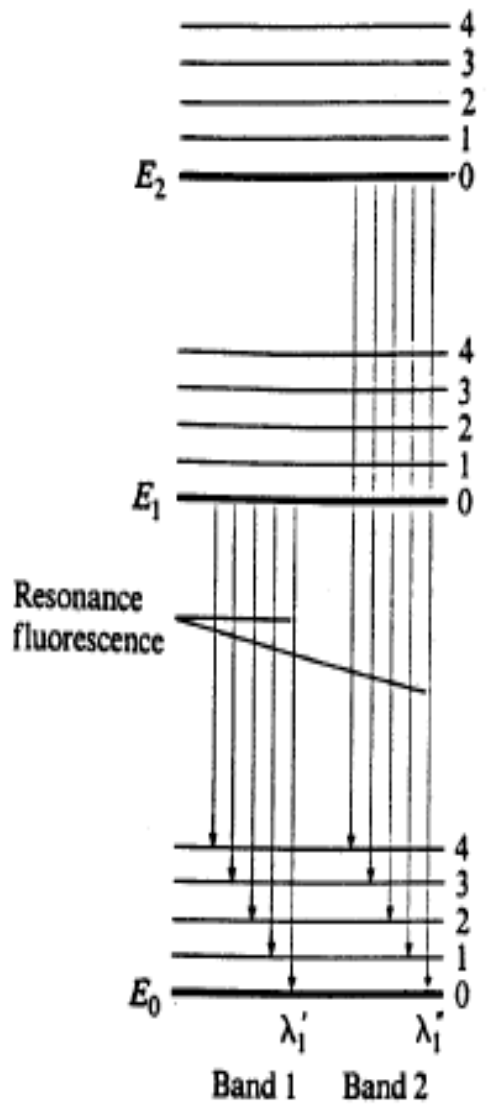
1st excited electronic state

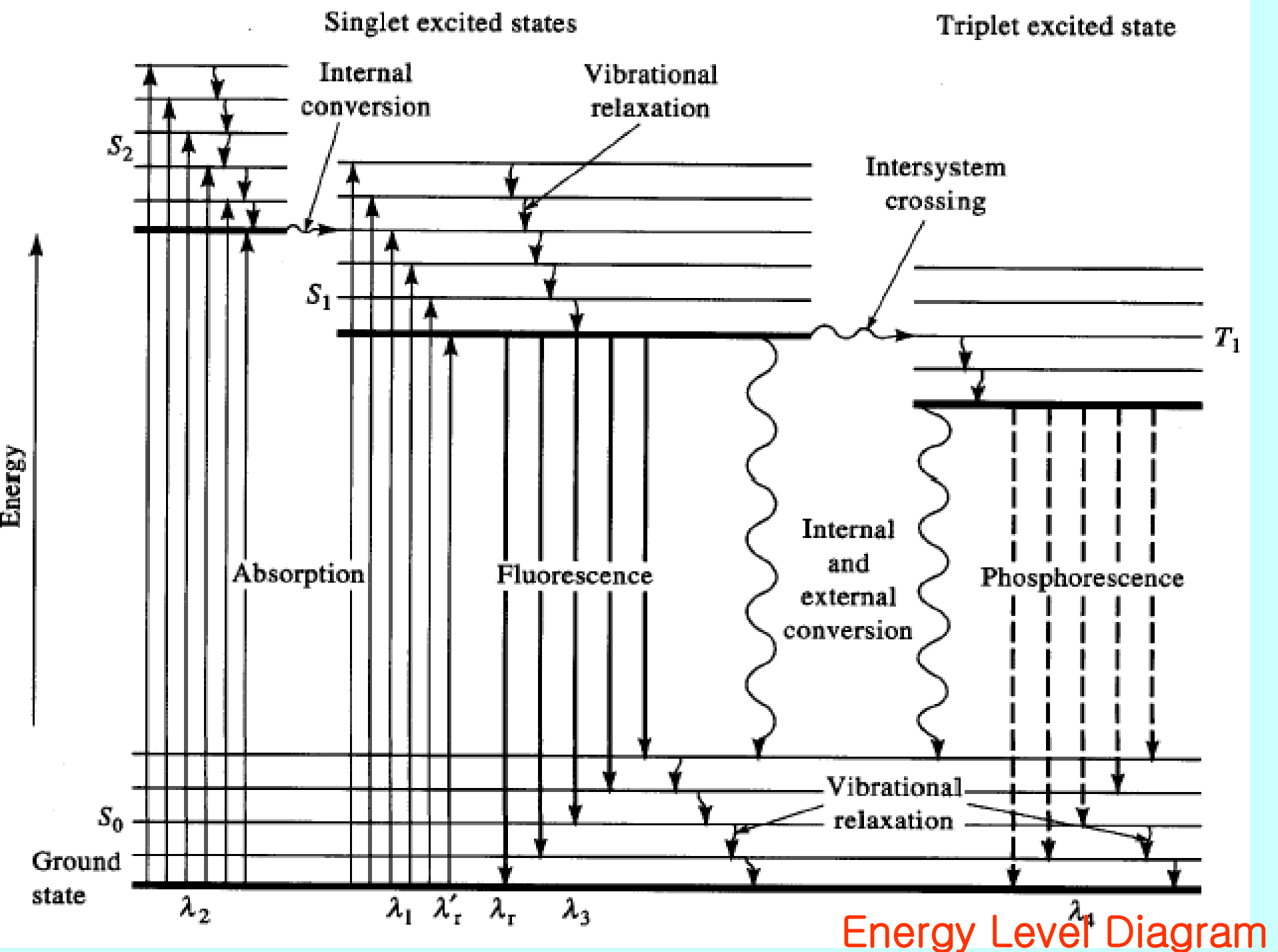
ground state

(b) Nonradiative relaxation

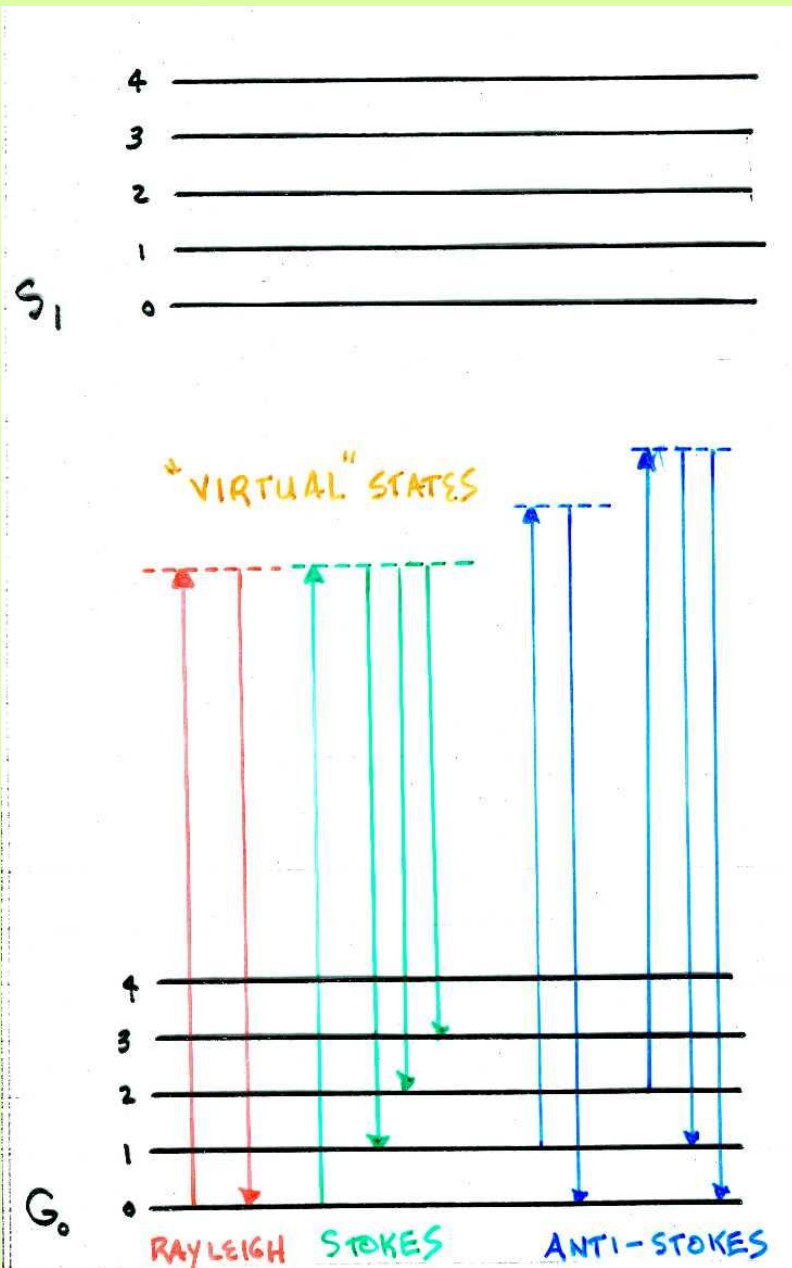


(c) Fluorescence





- **내부전환** : 분자가 복사선을 발광하지 않고 낮은 에너지 준위의 전자상태로 되돌아감. 분자 내부에서 발생  
radiationless transition to lower state when vibrational energy levels “match”
- **외부전환**: 들뜬분자와 용매 또는 다른 용질사이에서 일어나는 상호작용의 에너지 전이 (radiationless transition to lower state by collisional deactivation)
- 계간전이 (Intersystem crossing) : 들뜬 전자의 스핀이 반대 방향으로 되는 과정 (transition with spin change) (e.g. S to T)
- **형광**: emission **not** involving spin change (e.g. S→S, T→T), efficient, short-lived  $<10^{-5}s$
- **인광**: emission involving spin change (S →T), improbable, long-lived  $>10^{-5}s$  들뜬 삼중항 상태로 계간전이 → 내/외부 전환



# Raman

- A *non-absorption* method
- Any excitation wavelength can be used
- Scattered light can **lose** (*Stokes*) or **gain** (*anti-Stokes*) one or more quanta of vibrational energy