

Chapter 1.분광기기

회절(diffraction)현상

복사선의 평행한 빛살이 날카로운 가로막기를 지나거나 좁은 슬릿을 통과할 때 구부러지게 되는 현상 모든 형태의 전자기 복사선에서 나타난다.

회절은 파동에 속하는 성질이다.

기계적 파동 또는 음향 파동에서도 관찰된다.

화학종의 에너지준위

-진동준위 : 분자들의 진동에 의해 갖는 양자화된 에너지

-전자준위 : 핵 주위의 전자들이 취하는 에너지 상태

-회전준위 : 분자의 무게 중심 주위에 있는 분자들의 회전에 의해 갖는 양자화된 에너지

진동준위는 분자가 취할 수 있는 안정한 진동 상태이며

전자준위는 계간 전이를 일으킬 수 있다. 분자가 광자를 흡수하면 계간 전이나 회전 준위가 일어나며 들뜬 상태라고 한다.

법칙

1) Bohn Frequency 법칙 : 빛의 에너지가 에너지준위간의 간격과 일치할 때 전이가 일어난다.

2) Grotthus-Drapper의 법칙(광화학 제1법칙) : 반응계에 의하여 흡수된 복사선만이 화학 변화를 일으키는 데 유효하다.

3) Einstein 의 법칙/광화학 당량의 법칙(광화학 제2법칙) : 빛 흡수의 직접적인 결과로 발생하는 화학 반응의 각 분자들은 그 반응을 일으키게 하는 복사선의 일광양자를 흡수하게 된다.

4) Bunsen-Rose Coe 법칙 : 광화학 반응을 일으키는 물질의 양은 빛이 물질에 작용하는 시간과의 곱에 비례한다.

공명형광 : 들뜨게 하는 복사선과 같은 진동수의 복사선을 방출하는 과정

비공명형광 : 용액이나 기체 상태의 분자에 빛을 쬐일 때 얻는다.

비공명복사선이 공명복사선 보다 많이 일어난다 들뜬에너지 상태가 훨씬 많기 때문이다.

stoke 이동 : 더 낮은 진동수의 파장으로 진동이동

Signal-to-Noise (S/N)

$S/N = \frac{\text{평균}}{\text{표준편차}} = x/s$ 신호대 잡음비는 상대 표준 편차의 역수이다.

※ 하드웨어 장치

접지와 가로막기 (grounding & shielding)

시차 및 기기 장치 증폭기 (difference amplifier)

아날로그 필터

변조 (modulation)

잡음의 원인

열적(Johnson)잡음, 산탄 잡음(shot noise), 깜박이 잡음(flicker noise), 환경잡음

열적잡음은 기기 회로의 전기 저항을 낮춤으로써 감소 가능

산탄잡음은 단지 띠 너비를 감소시킴으로써 최소화할 수 있다.

깜박이 잡음은 원인 불분명, 100Hz보다 낮은 주파수에서 심하다.

X - 선 회절 = 내부 전자
감마선 방출 = 핵
자외선 방출 = 결합 전자
적외선 흡수 = 분자의 회전, 진동

광학 기기의 구성

분광기(spectroscope) : 원자 방출선을 사람의 눈으로 확인할 수 있게 만든 광학 기기
광도계(photometer) : 육안으로 볼 수 없고 광원, 필터, 광전 변환기, 판독 장치로 이루어져 흡광도 등을 측정한다.
분광계(spectrometer) : 파장, 복사선 세기에 대한 정보를 준다.
다중공용형(multiplex)기기 : 원하는 파장을 얻기 위해 복사선을 거르거나 분산시키지 않고 스펙트럼의 정보를 얻는다.

광학 분광법의 기본 현상

흡수 형광 인광 산란 방출 화학발광 여섯 가지 현상에 바탕을 둔다.
1.안정한 복사 에너지 광원 2.측정을 위해 제한된 스펙트럼을 제공하는 장치
3.시료를 담은 투명한 용기 4.복사선을 유용한 신호로 변환시키는 복사선 검출기
5.신호 처리 장치와 판독 장치

레이저의 메커니즘 순서

펌핑 - 자발 방출 - 유도 방출 - 흡수 - 분포 상태 반전

파장마다 재질이 다른 셀을 사용하는 이유

용기가 복사선에 투명해야 하며 복사선의 굴절률 차이 때문이다.

파장 선택기

좁은 띠 너비의 역할은 감도증가 선택성높임 복사선신호와 농도 사이에 직선 관계를 성립

필터

파장을 선택하는 데 사용되는 필터는 좁은 복사선을 얻기 위해서와
넓은 띠 바탕복사선에서 분석 신호만을 분리할 경우에도 쓰임.
흡수필터-가시선영역을 선택
간섭필터-두 개의 유리판 사이에 투명한 유전체를 채워 만들어서 유전체 두께로 복사선 파장을 선택한다.

단색화장치

회절발-파장에 관계없이 일정하게 분산한다.
(ex : 에셀레트형, 오목 회절발, 홀로그래피)
프리즘-입사광의 파장에 따라 복사선을 분산함

입구슬릿 - 평행화 렌즈 혹은 거울 - 복사선을 분산시키는 프리즘 혹은 회절발 - 초점면 - 출구슬릿

※ 에셀레트 회절발과 에셀레 회절발의 차이점

에셀레 회절발은 흠 경사각을 에셀레트 회절발보다 크게 만들어 흠의 좁은 면을 사용하는 것
에셀레 회절발은 입사각, 반사각, 회절차수 n 을 모두 크게 함으로써 높은 분산능을 얻을 수 있다.

분산능 : 서로 다른 파장의 복사선을 분산시키는 능력으로 각 분산능은

흡 사이 거리 **d가 작을수록, mm당 흡의 수가 증가할수록, 초점 거리가 증가할수록** 커진다.

분해능 : 파장이 거의 같아 가까이 놓여 있는 복사선을 분해할 수 있는 능력인데

회절발이 길수록, 흡의 간격이 작을수록, 회절차수가 클수록 증가

유효 띠 너비 : 두 개의 슬릿 너비가 같을 때 이 띠 너비의 절반을 유효 띠 너비라 하고 이는 주어진 파장 범위에서 출구 슬릿으로부터 나온 파장의 폭을 말한다.

유효 띠 너비는 슬릿 너비와 회절발의 역선 분산능이 작을수록 작아진다.

원자화 방법 - 시료를 원자 증기로 바꾸는 과정

불꽃 원자화, 전열 원자화, 수소화물 생성 원자화, 찬 증기 원자화

시료 도입 방법

-용액 시료 도입 - 기체 분무기, 초음파 분무기, 전열 증기화 장치, 수소화물 생성법

-고체 시료 도입 - 직접 시료 도입, 전열 증발기, 아크와 스파크 증발, 레이저 증발, 글로우 방전법

*글로우 방전법 : 시료 도입과 시료 원자화를 동시에 수행하는 다양한 원자화원이다.

Chapter 2.분광 분석법

원자 흡수 분광법(Atomic Absorption Spectrometry)

단일 원소 정량에 가장 널리 사용된다.

감도가 높다, 다른 원소의 영향이 비교적 적다, 시료가 용액인 경우 전처리가 필요없다.

정량 대상으로 목적 성분의 원소 분석이 가능하다, 단일 원소 정량에 가장 널리 사용된다.

고체 시료라도 다른 분석 방법에 비해 전처리가 간단하다.

원자화가 일어나는 과정

분석용액 - 분무 - 고체,기체 에어로졸 - 기체분자 - 원자 - 원자이온
(안개) (탈용매) (증발) (해리) (이온화)

광원 장치의 종류

※ 속빈 음극등(hollow cathode lamp)

원자흡수법의 가장 일반적 광원

단점 : 방출선의 도플러 효과가 증가, 음극 주위에 바닥 상태의 원자가 많아진다,

자체 흡수 (Self - absorption), 방출선(특히 중심부) 세기가 감소한다.

※ 전극없는 방전등

복사선 방출세기는 속빈 음극등보다 10~100정도 더 크다.

성능은 속빈 음극등 만큼 신뢰도가 없다.

*****자체 흡수를 피하는 방법*****

자체흡수가 일어나지 않는 비공명선을 분석 파장으로 이용

선 넓힘의 원인

※ 불확정성 효과

하나 또는 둘 모두의 전이 상태 수명이 한정되어 있으므로 전이 시간에서 오차가 생기고 따라서 불확정성 원리에 의해 선 넓힘이 일어나기 때문에 스펙트럼 선은 항상 한정된 너비를 가진다.

※ 도플러 효과

빠르게 움직이는 원자에 의해 흡수되거나 방출되는 복사선의 파장은 원자의 움직임이 검출기 쪽을 향하는 경우 감소하고, 원자들이 검출기로부터 멀어지면 증가한다.

즉, 화학종이 검출기에 가까이 오거나 멀어지는 속도가 증가하면 도플러의 이동이 증가

※ 압력효과

가열된 매질 속에서 방출하거나 흡수하는 화학종이 다른 원자나 이온들과 충돌하면서 일어난다. 특히 속빈 음극등과 방전등에서 주로 방출 원자들과 같은 종류의 다른 원자들 사이 충돌로 인해 방출선이 넓어진다.

※ 전기장과 자기장 효과

센 자기장에서는 원자의 전자 에너지가 여러 상태로 분리되므로(Zeeman effect) 이들 사이에서 전이가 일어나면 선 너비가 넓어진다.

보정법

※ 연속 광원 보정법 - 중수소등 이용 380nm 이상의 파장에서는 이 보정법을 이용할 수 없다.

가시선 영역에서 중수소 출력이 매우 낮다.

※ 두선 보정법 - 광원에서 나오는 방출선 하나를 기준선으로 사용, 방출선은 분석선에 가까우나 시료에 흡수되면 안 된다.

※ Zeeman 효과에 의한 바탕 보정

원자 증기에 센 자기장 약 10kg을 쪼인다.

π 봉우리 : 외부 자기장에 대해 평행 방향으로 평면 편광된 복사선만 흡수된다.

σ 봉우리 : 자기장에 90도 로 편광된 복사선만 흡수된다.

※ 광원 자체 반전에 의한 바탕 보정

중수소등 보정 기기보다 싸다.

Zeeman 효과 기기의 모든 장점을 가지고 있다.

-Smith-Hieftje 바탕 보정법

작은 전류 흐르는 동안 : 바탕 흡광도 측정

큰 전류가 흐르는 동안 : 전체 흡광도 측정

****수직 반주기 동안에 흡광도를 평행 반주기 동안의 흡광도로부터 빼서 바탕보정****

불꽃 원자화 장치의 성능 특성

기본적으로 바닥 상태의 원자가 들뜬 상태의 원자보다 훨씬 더 많아서 신호의 세기가 더 크게 됨.

※ 전열원자화 : 감도가 높다.

전열원자화 장치는 원자 흡수법, 원자 형광법에 사용한다. 단, 원자 방출법에 사용하지 않는다.

원자화 단계 : 건조 - 회화 - 원자화

단점 : 상대정밀도는 낮다. 분석 과정이 느리다.

측정 조건의 결정법

버너 및 불꽃 종류의 선택, 분석선의 선택, 광원 램프의 사용 전류값 결정, 분광부의 슬릿 폭의 결정
연료 가스 및 조연 가스의 유량 조절, 광원이 잘 지나가도록 버너 위치 조절.

간섭

※ 분광학적 간섭

-스펙트럼 방해 (방해 화학종의 흡수선 또는 방출선이 분석선에 너무 가까이 있거나 겹쳐서 단색화 장치로 분리가 불가능한 경우)

해결 방법 : Zeeman 바탕 보정 및 검출 시 다른 파장을 선택한다.

※ 화학적 간섭

-낮은 휘발성 화합물 생성, 해리 및 이온화 평형

해결방법 : 높은 온도의 불꽃을 이용하거나 해방제(releasing agent) 및 보호제(Protection agent)를 사용하며 이온화 억제제 가한다.(EDTA, 8-hydroxy quinoline)

해방제는 방해물질과 우선적으로 반응하여 분석 물질과 작용하는 것을 막아줌
보호제는 분석물질과 반응하여 안정하고 휘발성있는 화합물을 만들어줌

※ 물리적 간섭

-시료 조성 방해

해결방법 : 표준물 첨가법 혹은 내부 표준법을 이용한다.

ICP부분 측정기기

※순차 측정기기 - 변속 주사 분광계, 주사 에셀레 분광계

※다중 채널 분광계 - 전하 주입 기기, 전하 쌍 기기

ICP와 DCP가 다른 방출 광원보다 더 좋은 정량 데이터를 얻게 한다.

이유 : 높은 안정도, 낮은 잡음, 낮은 바탕, 방해가 없음

X-선 분광법

방출, 흡수, 산란, 형광 및 회전의 측정에 기초한다.

-최내각 원자 궤도 함수와 관련된 전자 전이로부터 얻어진다.

X-선 형광, 흡수법은 Na보다 큰 원자 번호를 갖는 원소들의 정성 및 정량 분석에 이용한다.

※ X-선 방출

X-선 관에서 가열 음극으로부터 생성된 전자가 수십kV의 전위에 의해 가속되어 금속의 양극에 충돌
연속 스펙트럼의 파장 영역은 단지 가속 전압에 의해서만 달라진다.

X-선 선 스펙트럼의 파장은 원소의 물리 화학적 상태에 의존하지 않는다.

이유는 X-선을 방출하는 전이가 최내각 전자와 관련 있기 때문이다.

※ X-선 형광 -비파괴 분석의 대표적 방법

X-선을 흡수하여 최내각 전자가 떨어져 나가 생긴 빈 궤도 함수에 높은 에너지준위로부터 전자가 전이되면서 X-선 선 스펙트럼을 방출, 8번 원자 번호보다 큰 것을 정성 분석할 때 사용한다.

원자번호 23(바나듐) 이하에도 좋지 않다. 이유는 오제 방출로 인한 방해로 형광 세기 감소.

※ X-선 흡수

X-선을 흡수하여 최내각 전자를 제거하여 들뜬 이온을 생성

※ X-선 회절 (사진법 기록, 자동회절 분석기 가 검출장치임)

X-선이 결정 내에서 산란될 때 산란 복사선 사이에서 보강 / 상쇄 간섭이 일어나며 X-선이 회절 됨.
회절하려면 Bragg 식이 성립되어야 한다.

X-선 회절은 복잡한 천연물의 구조를 밝히는데 중요하다

결정성 물질 내 원자배열과 간격정보를 제공, 금속 고분자 물질의 물리적 성질 명확히 이해
비타민 항생제 천연 구조 밝힘.

매트릭스 효과

형광 과정에서 X-선은 시료 표면의 원자뿐 아니라 표면 아래의 원자로부터 발생한다.

산란효과, 흡수효과 (모든 원소들의 질량 흡수계수에 의존), 증강효과 (분석선의 2차 들뜸을 유발)

-**산란효과** : 입사 복사선과 얻어진 형광의 일부가 시료에 투과되며 흡수와 산란을 일으킨다.

-**흡수효과** : 어느 빛살이든 감소되는 정도는 매질의 **질량 흡수 계수에 의존하여 흡수**를 일으킨다

-**증강효과** : 입사 빛살에 더해 측정 방출 스펙트럼을 내는 원소가 시료에 포함되어 있을 때 **분석선의 2차 들뜸을 일으키게 되는 2차효과**이다.

매트릭스는 분석 물질을 제외하고 미지 물질 중에 함유되어 있는 모든 화학종을 말한다.

매트릭스 효과란 시료 중에 존재하고 있는 분석 물질이 아닌 다른 어떤 물질에 의해서 일으키는 분석 신호의 변화로서 정의한다.

파장 선택기

평행화 장치 = 슬릿

단결정 = 회절발

측각기 = 회절발 회전장치

광자계수법 : X-선 검출기는 광자 계수기로서 작동한다. 이런 작동 방식에서 복사선의 양자가 변환기에 의해 흡수될 때 각 양자에 대해 전하 펄스가 생성되며 이를 계수한다.

펄스높이분별기를 이용하면 신호를 잡음으로부터 분리할 수 있다

기체충전 변환기 : Geiger관, 비례계수기(X-선 분광계에서 널리 사용), 이온화 상자

섬광계수기 : 섬광체의 중요 특징은 각 섬광에서 생긴 광자수가 입사 복사에 비해

신호처리장치

펄스 높이 선택기 : 낮은 잡음 제거

펄스 높이 분석기 : 스펙트럼을 기록

논금계와 계수기 : 전자논금계와 전자 계수기로 계수한다

정량분석 : 표준물에 대한 검정, 내부 표준물의 사용, 시료와 표준물의 물함

Beer 법칙의 한계

높은 농도에서 편차 생김, 화학 편차, 기기 편차, 미광 복사선이 존재할 때의 기기편차

(기기편차 : 미광, 단색화 장치에서 반사, 시료용기의 위치 부 정밀성, 기기의 암전류)

모든 유기 화합물은 높은 에너지준위로 들뜰 수 있는 **원자가전자**를 포함하기 때문에 전자기 복사선을 흡수할 수 있다.

$n \rightarrow \pi^*$ 와 $\pi \rightarrow \pi^*$ 전이모두는 π 궤도 함수를 제공하는 불포화 작용기의 존재를 필요로 한다.

작용기를 포함하고 자외선-가시선을 흡수할 수 있는 분자들을 **발색단(chromophores)**이라고 한다.

(공유결합성 불포화기 C=C, C=O, N=N, N=O)

$n \rightarrow \pi^*$ 전이는 용매의 극성이 증가하면 최대 흡수 파장이 짧은 파장 쪽으로 이동하는데 이것을

단파장 쪽 이동 또는 청색 이동 이라함

$\pi \rightarrow \pi^*$ 전이는 용매의 극성이 증가하면 봉우리 파장이 긴 파장 쪽으로 이동하는데 이것을

장파장 쪽 이동 또는 적색 이동 이라함

※ 컨주게이션 영향

컨주게이션을 하면 π 전자의 비편재화가 더 크게 되므로 π^* 궤도 함수의 에너지를 낮춰서 최대 흡수 파장을 더 긴 파장 쪽으로 이동시킨다.

※ 방향족 화합물에서의 조색단 (-OH, -NH₂, -SH)

방향족 고리의 π 전자와 상호작용할 수 있는 n 전자쌍을 가지는 작용기로서, 자신은 자외선 또는 가시 복사선을 흡수하지 않지만 발색단의 최대 흡수 파장을 더 긴 파장 쪽으로 이동시키는 작용을 한다.

형광 인광 광도법

형광 인광을 내는 들뜬 상태

※ **전자스핀** : 파울리 배타의 원리는 원자 중의 2개의 전자들이 네 가지 양자수 중 같은 것을 갖는 것이 없다는 것으로, 한 궤도 함수에 채울 수 있는 전자들은 단지 2개밖에 없으며 게다가 두 전자는 서로 반대 스핀 상태에 있어야 한다.

-**반자기성** : 스핀이 짝지어 있기 때문에 대부분의 알짜 자기장을 갖지 않으므로 전자기장에서 인력도 반발력도 작용하지 않는다.

-**상자기성** : 짝짓지 않은 전자를 포함하는 자유 라디칼은 자기 모멘트를 가지므로 자기장에 끌린다.

※ 단일상태, 삼중상태, 들뜬상태

단일항 상태 : 모든 전자 스핀이 짝지어 있는 분자의 전자상태

이중항 상태 : 자유 라디칼의 바닥 상태로 흡수 전자가 자기장에서 두 가지로 배향할 수 있으므로, 이 라디칼은 약간 서로 다른 에너지 상태에 있게 된다.

삼중항 상태 : 전자쌍 중의 전자 하나가 보다 높은 에너지준위로 들뜨면 전자의 에너지 상태는 삼중항 상태로 된다.

무기물의 형광분석 : 형광성 킬레이트 착물을 만들어 측정

형광과 인광의 차이

형광과 인광은 광자를 흡수함으로써 들뜨게 된다는 점에서는 비슷하지만, 형광은 전자스핀이 변하지 않으면서 전자 에너지 전이가 일어난다는 점에서 인광과 다르다.

인광은 전자스핀이 변화되는 시간이 필요하여 형광보다 수명이 길다.

형광 : 전자스핀을 보존한다. 들뜬 단일항→바닥 단일항

인광 : 전자스핀이 변화한다. 들뜬 삼중항(계간 전이를 통해서)→바닥 단일항

이완과정

들뜬 분자가 바닥 상태로 되돌아가는 데는 몇 가지 복잡한 단계를 거친다.

※ **내부전환** : 두 전자 에너지준위가 비슷하여 진동 에너지준위가 서로 겹치게 될 때 효과적으로 잘 나타난다. 더 높은 들뜬 상태에서 형광을 방출하면서 에너지를 잃는 것보다는 진동 준위가 겹쳐서 내부 전환을 하는 경우가 더 잘 일어난다.

※ **외부전환** : 들뜬 분자가 용매 또는 다른 용질과 충돌하면서 바닥 상태로 비복사 이완을 하는 것으로 **충돌 소광** 이라고도 한다.

※ **계간전이** : 계간 전이가 일어날 확률은 두 상태의 진동 준위가 겹칠 때 높아진다.

(무거운 원자를 포함하고 있는 분자에서 잘 나타난다 - **무거운 원자효과**)

상자기성 화학종이 용액에 들어 있으면 계간 전이가 더 잘 일어나 형광은 감소하게 된다.

광 발광에 영향을 주는 변수

※ 양자 수득률 : 형광을 잘 내는 화학종일수록 1에 가깝다.

****벤젠고리에 치환체가 결합하면****

할로겐 원소가 치환되면 할로겐의 원자 번호가 증가할수록 LS짝지음으로 인해 계간 전이가 잘 일어나서 형광은 감소하고 인광은 증가.

구조의 단단함, 용존 산소의 유무, 온도와 용매, 등으로 광 발광에 영향을 준다.

구조 : 분자 내 회전운동이 자유롭지 못해 내부전환 속도가 느려서 형광을 잘 발생시킴

산소 : 들뜬분자를 삼중항 상태로 변환시켜 소광을 일어나게 한다. 형광감소

온도,용매 : 온도가 오르고 점도가 내려가면 충돌횟수가 증가하며 외부전환이 잘 일어날 가능성이 크기 때문

PH : 형광 파장과 세기는 이온일EO와 이온이 아닐 때에 따라 다르기 때문이다

적외선 흡수 분광법

적외선을 흡수하기 위해서 분자는 진동이나 회전 운동으로 인해 쌍극자 모멘트의 알짜 변화가 일어나야 한다. 따라서 동핵 화학종은 진동이나 회전을 하는 동안 쌍극자 모멘트의 알짜 변화가 일어나지 않으므로 IR 복사선을 흡수할 수 없다.

중간 적외선(670~4000cm⁻¹) : 작용기를 확인하여 분자 구조를 알아낼 수 있다.

작용기 영역(4000~1200cm⁻¹) : 여러 작용기들의 신축 진동과 굽힘 진동으로 인한 흡수 봉우리

지문영역(1200~700cm⁻¹) : 스펙트럼 영역에서는 분자 구조와 구성 원소의 차이로 인해 흡수 봉우리 분포에 큰 변화가 생긴다. 지문 영역 스펙트럼이 일치하면 같은 화합물이라 할 수 있다.

신축 진동은 두 원자 사이의 결합 축을 따라서 원자간 거리가 연속적으로 변화 하는 것이다.

굽힘 진동은 두 결합 사이의 각도 변화를 말하며

가위질 진동(scissoring), 좌우 흔들 진동(rocking), 앞뒤 흔들 진동(wagging), 꼬임 진동(twisting)

기준 진동 방식

비선형 분자 3N-6 의 진동수를 가진다.

선형 분자 3N-5 의 진동수를 가진다.

기준 진동 방식의 개선에서 예상되는 수보다 더 적은 수의 실험 봉우리를 만드는 네 가지 요인

- 분자의 대칭성으로 인해 어느 특별한 진동에서 쌍극자 변화가 일어나지 않는 경우
- 두 개 또는 그 이상의 진동 에너지가 서로 같거나 거의 같을 때
- 흡수 세기가 보통의 방법으로는 검출할 수 없을 만큼 낮을 때
- 진동 에너지가 측정 기기 범위 밖의 파장 영역에 있을 때

기준 방식의 예상되는 수보다 더 많은 수의 봉우리가 나타나는 경우

- 한 개 보다는 두 개의 결합이 한 에너지 양자를 흡수할 때 기준 봉우리의 두 배 또는 세 배의 진동수를 갖는 **배진동 봉우리**가 나타난다.
- 한 광자가 동시에 두 개의 진동 방식을 들뜨게 할 때 복합띠가 나타난다. 복합띠의 진동수는 대략 두 개의 기본 진동수의 차이 또는 합이다.

분자 운동 규정시 고려할 개별적 진동 운동

- 무게 중심의 병진운동
- 분자의 회전운동
- 원자 각각의 운동

진동 짝지움

어떤 진동의 에너지, 즉 흡수 봉우리의 파장은 분자 내 다른 진동자에 의하여 영향을 받거나 또는 짝지움을 한다. 수많은 요인들이 짝지움 정도에 영향을 준다.

- 두 신축 진동에서 한 원자가 공통으로 존재할 때만 신축 진동 사이에 센 짝지움이 일어난다.
- 굽힘 진동 사이에서 상호작용이 일어나려면 진동하는 결합 사이에 공통인 결합이 필요하다.
- 신축 결합이 굽힘 진동의 변하는 각의 한쪽을 이루면 신축 진동과 굽힘 진동사이에서 짝지움이 일어난다.
- 짝지움 진동들이 각각 대략 같은 에너지를 가질 때 상호작용은 크게 일어난다.
- 두 개 이상의 결합에 의해 떨어져 진동할 때 상호작용은 전혀 또는 거의 일어나지 않는다.
- 짝지움은 같은 대칭성 화학종에서 진동할 때 일어난다.

※ **비조화 진동자** : 선택 규칙을 따르지 않는다. 기본선의 두 배 세 배 정도 되는 주파수의 배진동수 선 이 나타난다.

적외선 광원으로는 Nernst 백열등, Globar 광원, 백열선 광원, 수은 아크, 텅스텐 필라멘트등, 이산화탄소 레이저 광원

적외선 검출기로는 열법 검출기, 파이로 전기 검출기, 광전도 검출기, 볼로미터, 골레이

열법 검출기 : 다른 금속 두 개 붙여서 **파이로** : 염화물을 금속사이에 끼워서

볼로미터 : 약한 복사열, 고감도 전기온도계 **골레이** : 기체, 압력 변화 이용

*****적외선 조사용 시료를 적당한 용매로 용해시킬 수 없는 경우에 사용하는 방법*****

Paste법 : 광물성 기름, 유동 파라핀, nujol 사용한다

dispersion method(분산법) : aluminium stearate법, polyethylene법

핵 자기 공명(N.M.R)

진동수 4~600MHz의 라디오파 영역의 전자기 복사선의 흡수를 다루는 분광법이다.

스핀-스핀 분리의 근원(J) = 짝지음 상수

에너지 준위가 갈라지는 크기의 정도는 핵종마다 다르다 → 자기회전비율(magnetogyric ratio)

이 비율은 각각 핵종에 대해 상수이며 외부자장에 대한 의존도 결정

세차 운동 주파수와 같은 파장의 라디오파가 쏘여지면 그 에너지는 흡수된다.

그 에너지가 핵으로 전달되며 스핀의 변화가 생기는데 이 조건을 **공명**이라 함.

※ 화학적 이동

화학적 이동은 핵 주위를 돌고 있는 전자들에 의해 생기는 작은 자기장에서 발생하는데

이 자기장들이 보통 외부 자기장과는 반대 방향이므로 핵들이 실제로 느끼는 유효 자기장은 약간 작게 된다.

이를 **국소 반자성 전류(local diamagnetic current)** 라고 한다.

※ 가리움 상수

가리움 상수는 가리움 정도가 클수록 핵이 실제로 느끼는 외부 자기장의 세기는 작아진다.

핵을 둘러싸고 있는 전자 밀도와 관련이 있으며 인접한 작용기에 전기 음성도가 큰 원소가 존재하면 가리움 정도는 감소된다.

※ 자기 비등방성 효과

화학적 이동에 미치는 다중 결합의 효과는 이 화합물들의 비등방성 자기 성질로 설명된다.

방향족 화합물, 에틸렌, 카르보닐의 이중 결합

****NMR에서 TMS(Tetra-Methyl Silance) 사용이유****

화학적으로 안정하다, 공명 흡수선의 위치가 높다, 단일 흡수선을 나타낸다, 휘발성이 크다,

****분자 내에서 유기되는 전자의 순환에 대한 설명****

국부적인 반자성 전류가 있다, 원자간의 반자성 전류가 있다, 분자간의 반자성 전류가 없다,

인접 원자에 의한 반자성 전류와 상자성이 있다

꼭 좋은 성과 이루시길!!!!

작성자: 조의호