

CZEŚĆ II

SPEKTROSKOPIA MOLEKULARNA

4. **widma oscylacyjne**

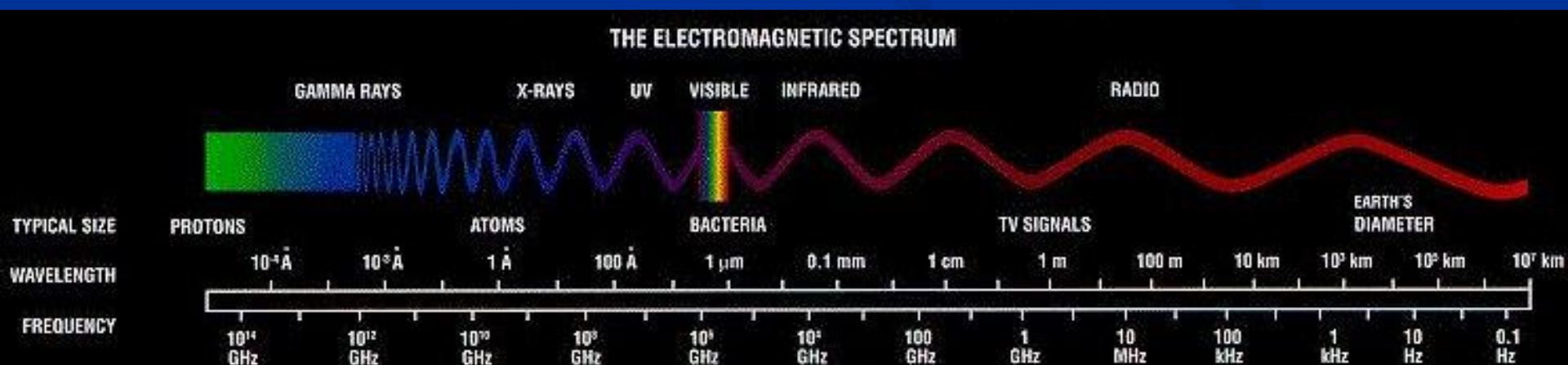
metody absorpcyjne oraz absorpcyjno-emisyjne

Absorpcjometria IR

Spektroskopia RAMAN



Podczerwień



Widma oscylacyjne

Częstość drgań oscylatora harmonicznego:

f - stała siłowe,

m_{red} - masa zredukowana,

m_1 i m_2 - wielkości drgających mas

Energię harmonicznego oscylatora molekularnego:

$$E_n = \hbar \omega \cdot \left(\nu + \frac{1}{2} \right)$$

$$\omega = \left(\frac{f}{m_{red}} \right)^{\frac{1}{2}}$$

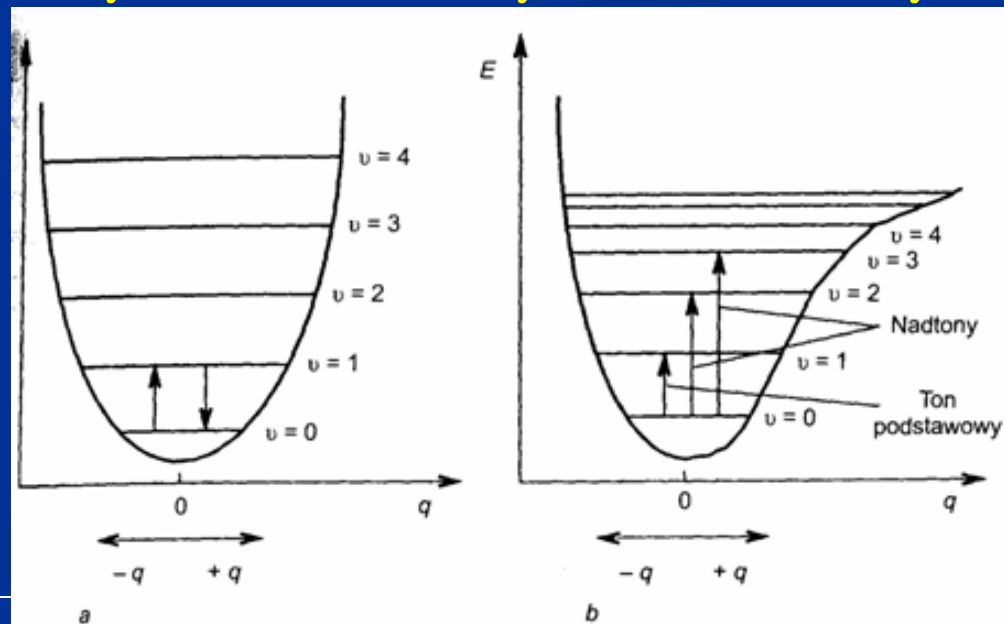
gdzie: ν - kwantowa liczba oscylacji, która może przybierać wartości 0,1, 2, ... N, natomiast f jest stałą siłową

Krzywe energii potencjalnej:
 a - oscylatora harmonicznego,
 b - oscylatora anharmonicznego.

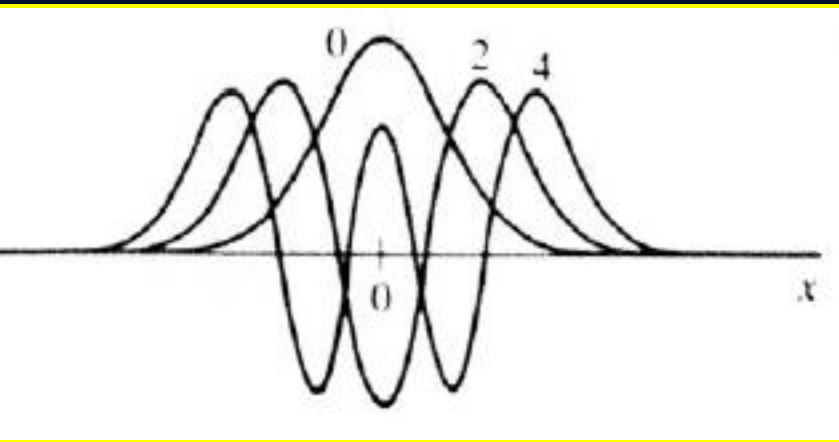
$$\nu_{osc.} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{m_{red.}}} \quad [\text{Hz}]$$

$$m_{red.} = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$

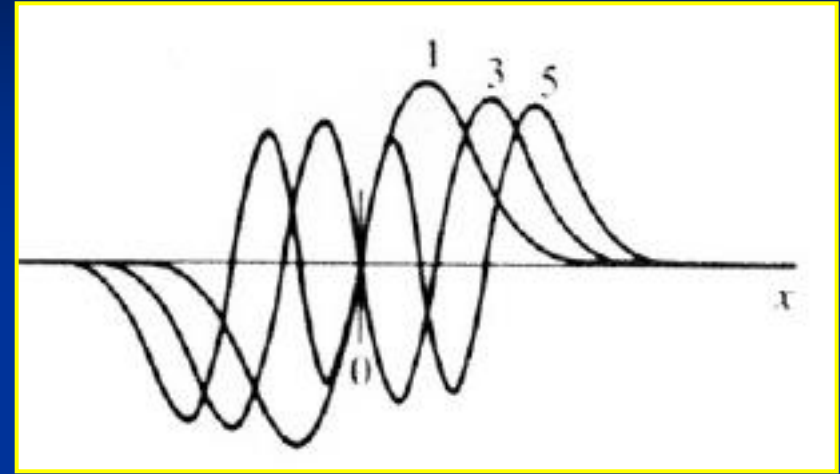
Oscylator harmoniczny i anharmoniczny:



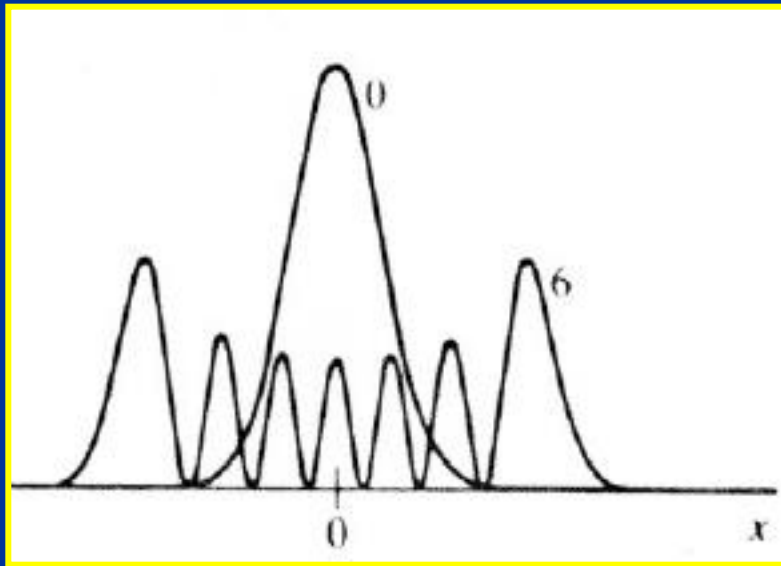
Drgania oscylatora harmonicznego



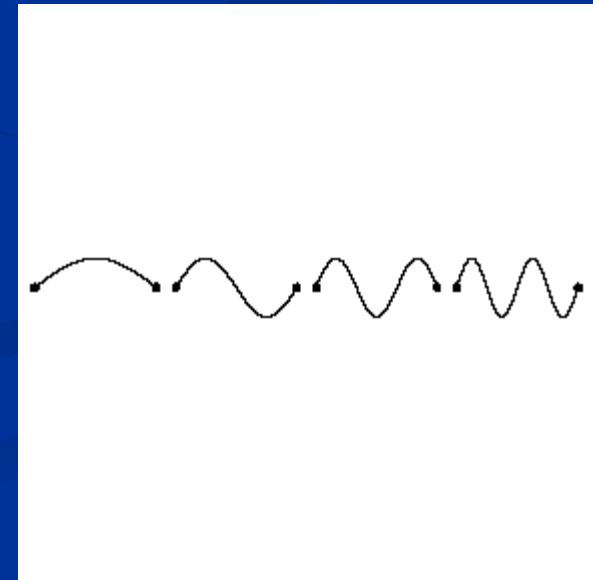
Parzyste wartości liczby kwantowej (nodów, wzbudzeń).



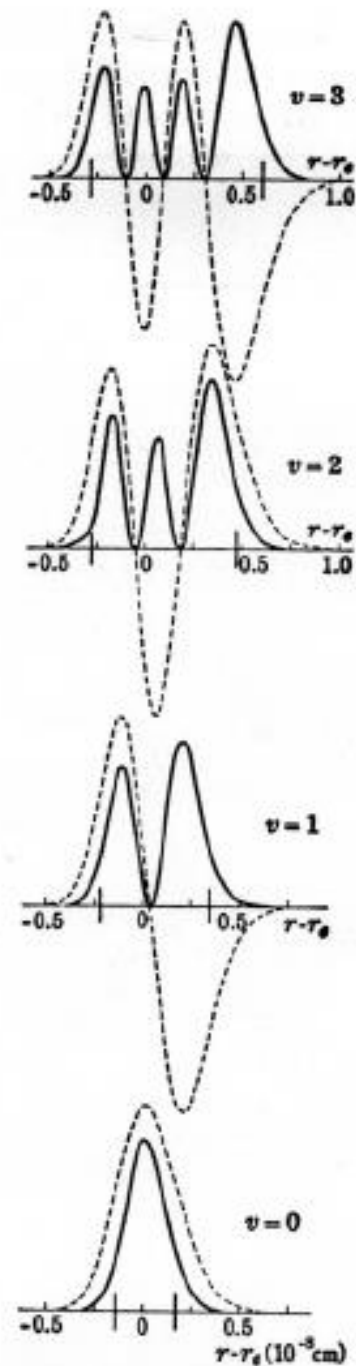
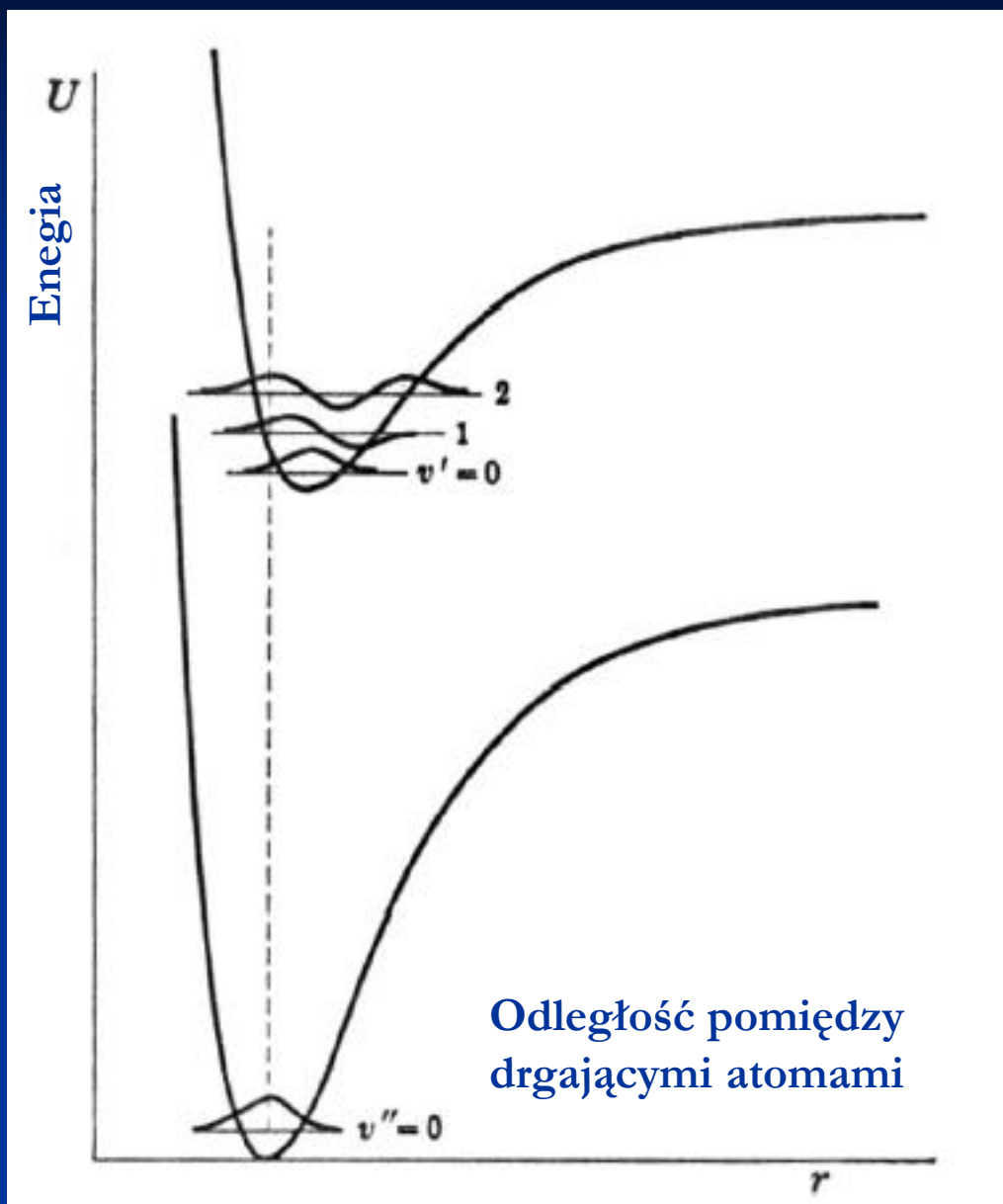
Nieparzyste wartości wzbudzeń



Wartości liczby kwantowej = 0 oraz 6. Zwróć uwagę na fakt, że największe prawdopodobieństwo lokalizacji oscylatora jest w okolicy położenia równowagowego



Drgania oscylatora anharmonicznego



Widma oscylacyjne

Dozwolone poziomy energetyczne

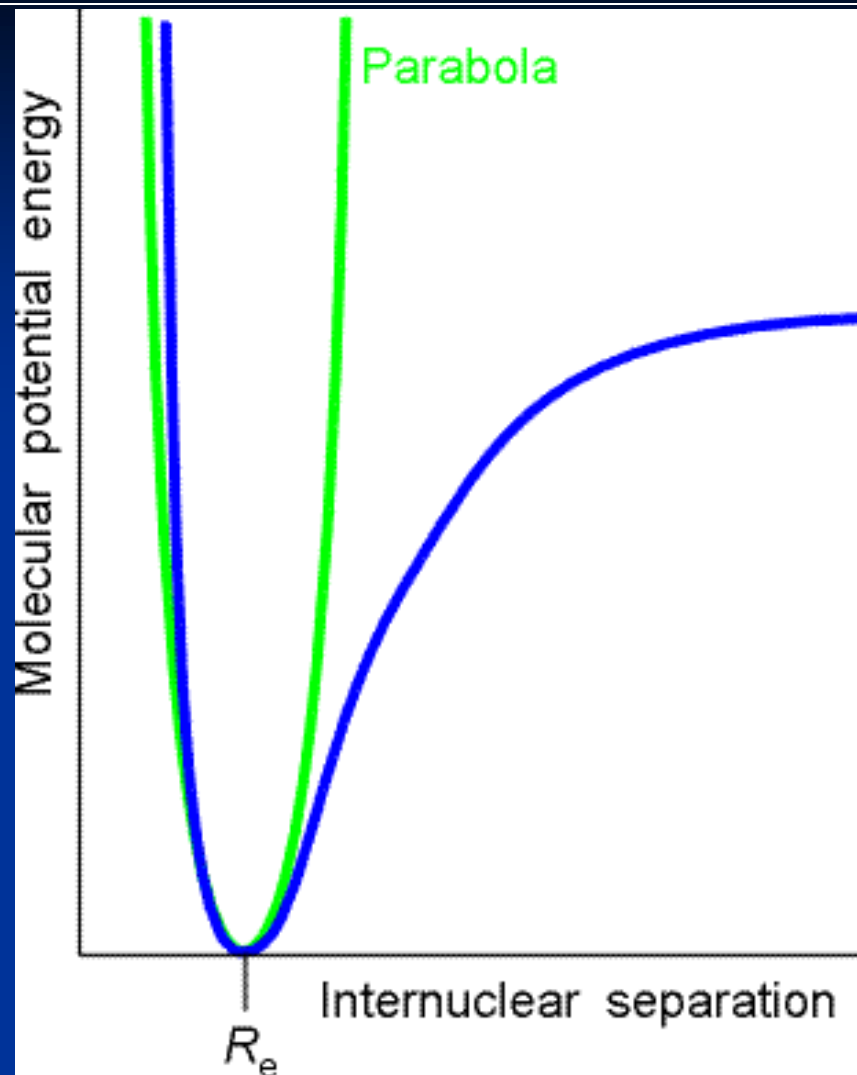
$$E_n = \hbar\omega \cdot \left(\nu + \frac{1}{2} \right)$$

$$\omega = \left(\frac{f}{m_{red}} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Termy oscylacyjne
(energie wyrażone w liczbach falowych)

$$G_\nu = \bar{\nu} \cdot \left(\nu + \frac{1}{2} \right)$$

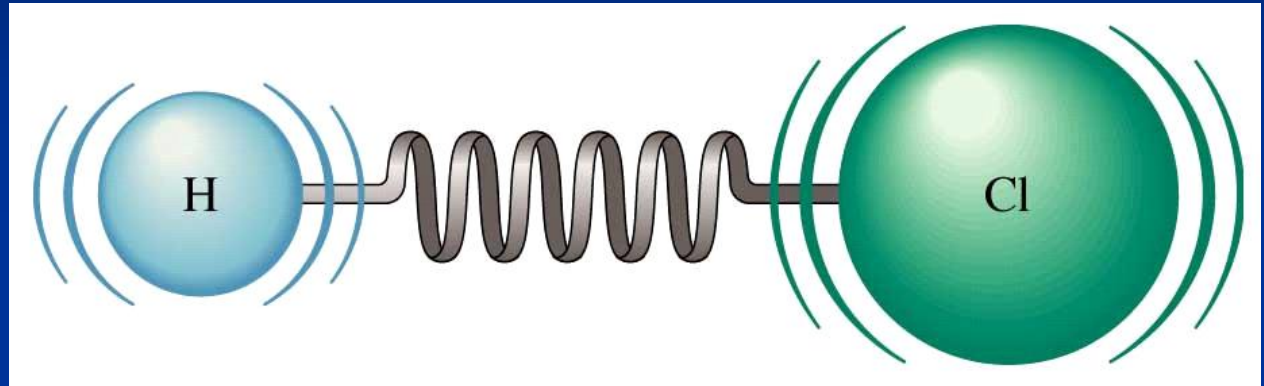
$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \left(\frac{f}{m_{red}} \right)^{\frac{1}{2}}$$



Stała siłowa jest miarą krzywizny krzywej energii potencjalnej w pobliżu równowagowej długości wiązania

Przykład drgań cząsteczek dwuatomowych

W jakim zakresie energii promieniowana elektromagnetycznego będzie drgała cząsteczka HCl



Stała siłowa cząsteczki HCl wynosi 516 N/m, co stanowi typową wartość. Masa efektywna (zredukowana) $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ wynosi $1,63 \cdot 10^{-27}$ kg.

Ponieważ masa wodoru wynosi $1,67 \cdot 10^{-27}$ kg atom chloru zachowuje się jak nieruchoma ściana.

Obliczone wartości sugerują aktywność w podczerwieni

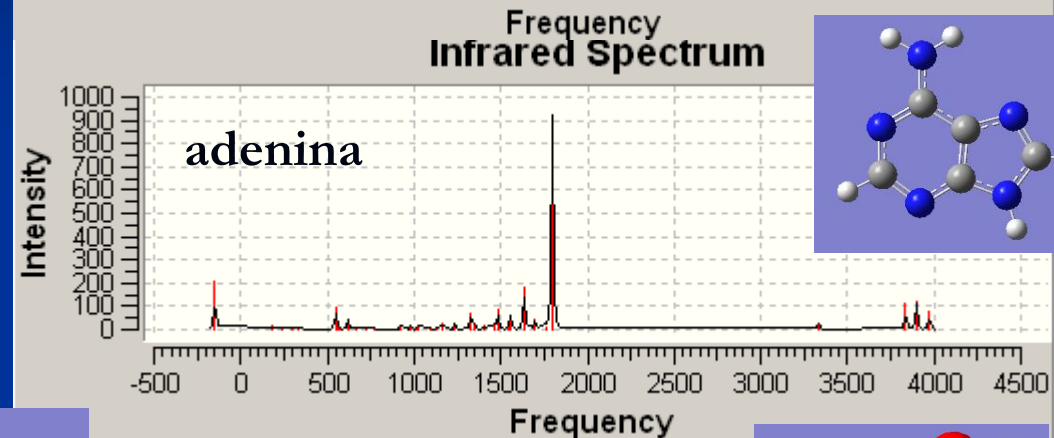
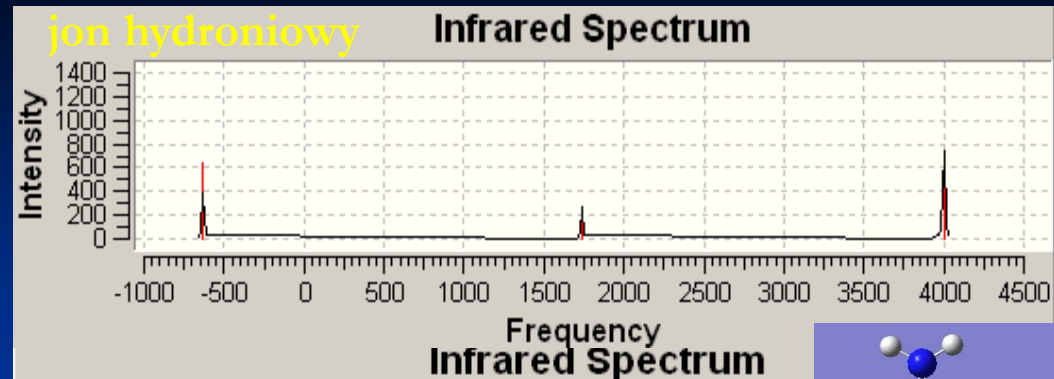
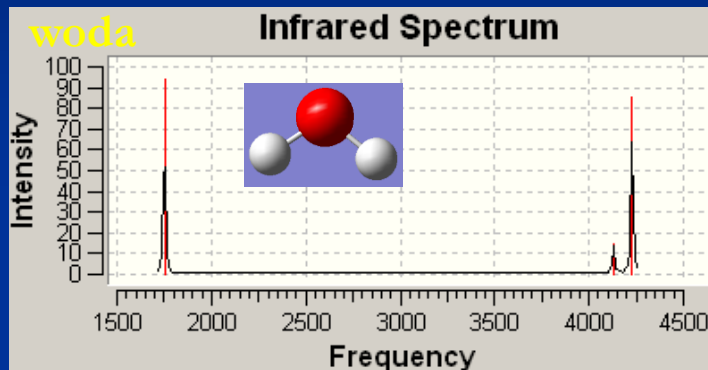
$$\omega = 5,63 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

$$\nu = 89,5 \text{ THz}$$

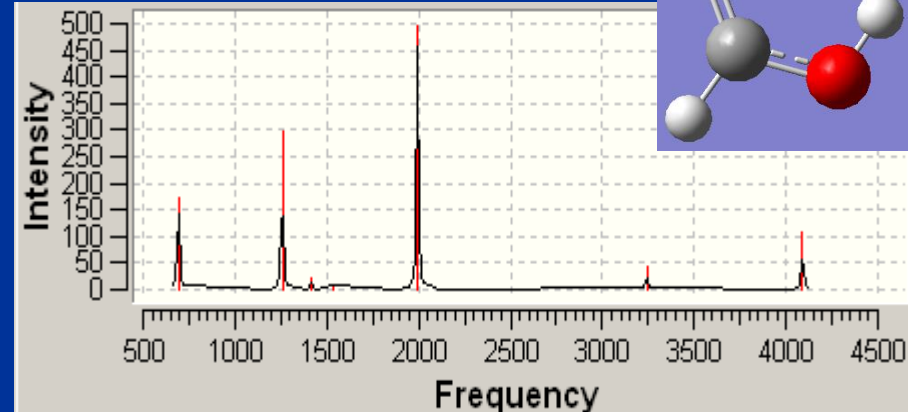
$$\bar{\nu} = 2990 \text{ cm}^{-1}$$

$$\lambda = 3,35 \text{ } \mu\text{m}$$

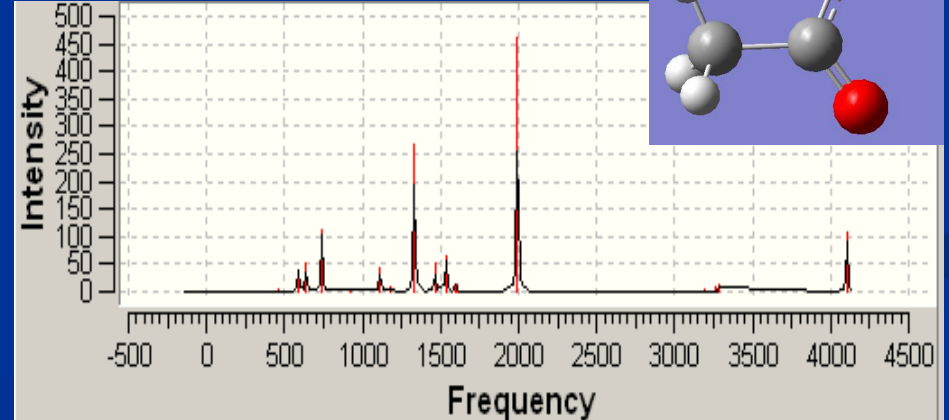
Przykład drgań cząsteczek DEMONSTRACJA



Kwas mrówkowy



Kwas octowy



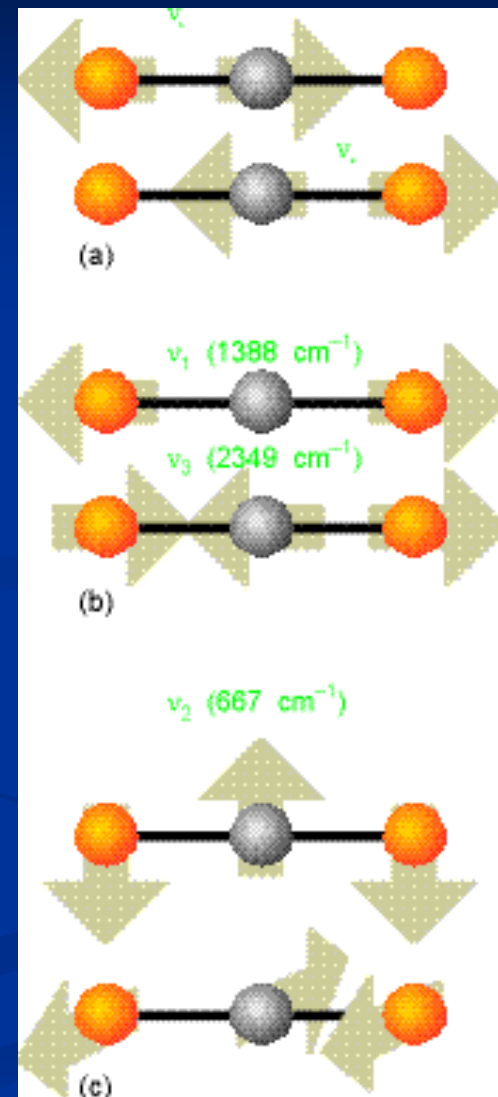
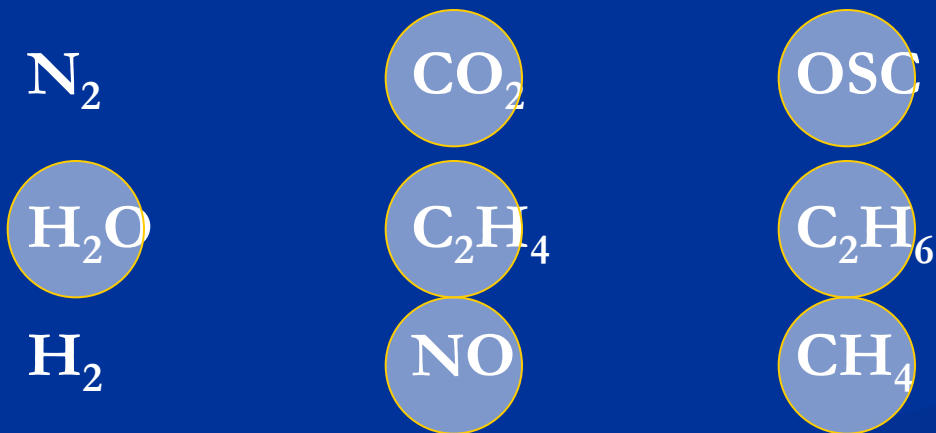
Reguły wyboru

Ogólna reguła wyboru:

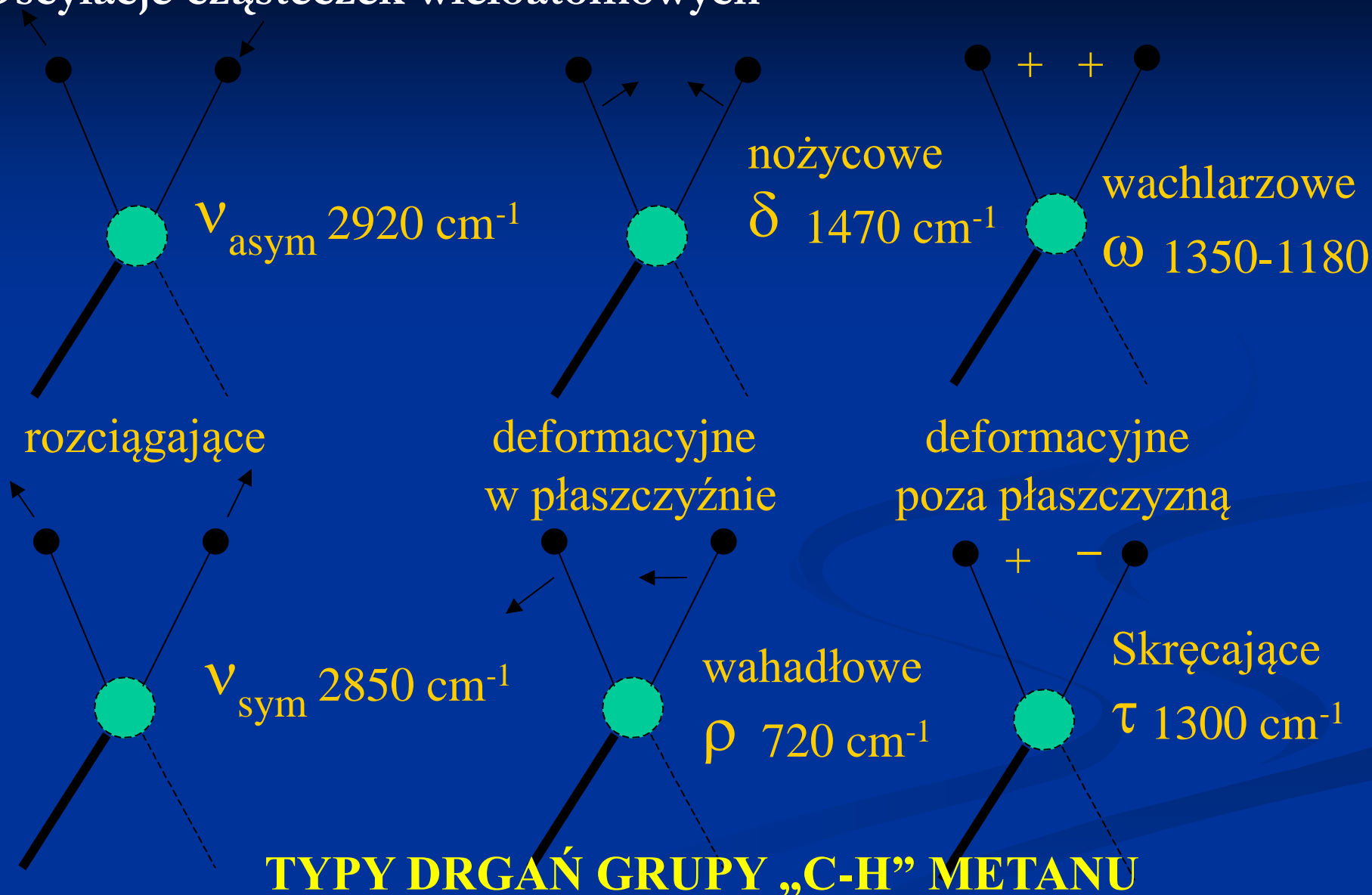
moment dipolowy cząsteczki musi zmieniać się podczas drgań atomów w cząsteczce. Takie drgania noszą nazwę aktywnych w podczerwieni.

Oscylacje cząsteczek niepolarnych również mogą być aktywne w podczerwieni.

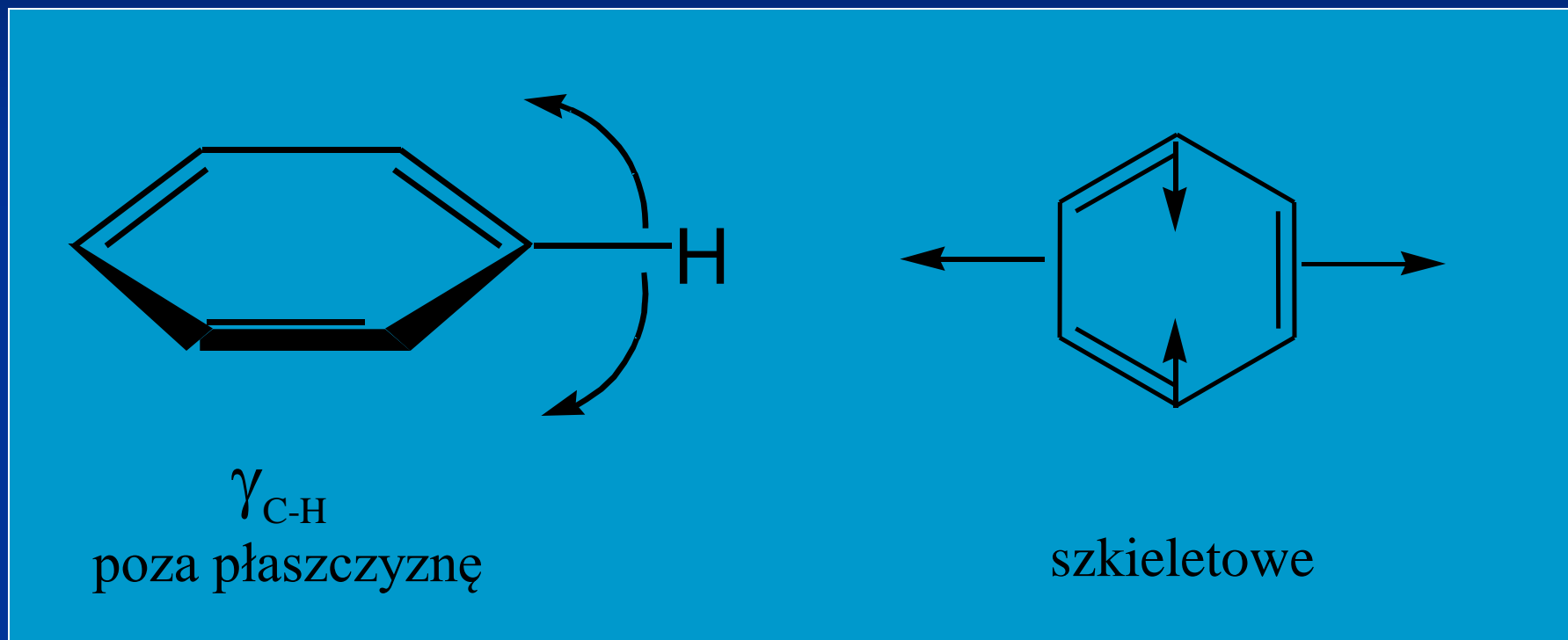
Wskaż cząsteczki, które mogą być aktywne w podczerwieni:



Oscylacje cząsteczek wieloatomowych



DRGANIA DEFORMACYJNE



Drgania normalne

to taki niezależny ruch atomów, który nie wywołuje wzbudzeń innych atomów. Każde drganie normalne zachowuje się jak niezależny oscylator.

Liczba drgań (nodów):

$3N - 6$ dla cząsteczek nieliniowych

$3N - 5$ dla cząsteczek liniowych

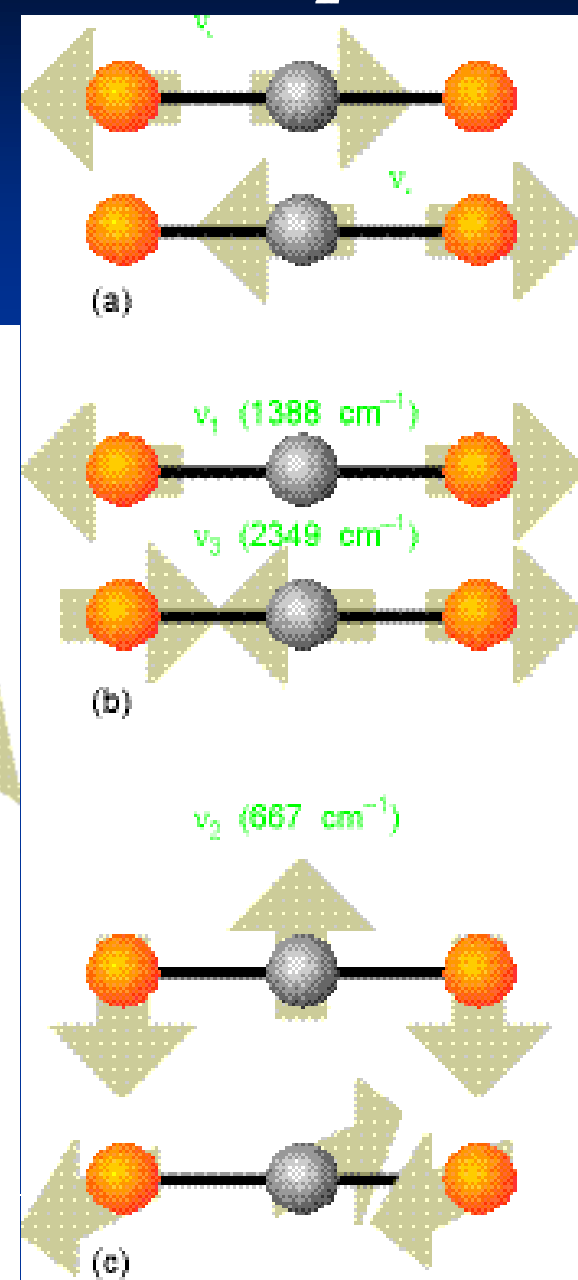
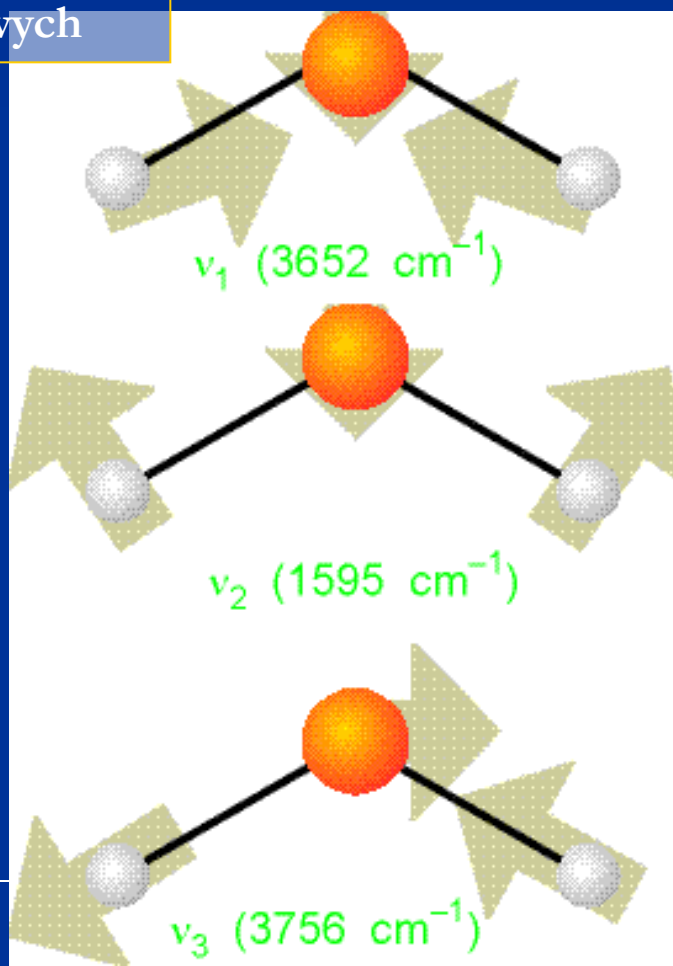
Określ liczbę nodów dla:

cząsteczki wody **3**

dwutlenku węgla **4**

naftalenu **48**

Które z przedstawionych powyżej drgań cząsteczki wody i dwutlenku węgla są drganiami normalnymi?



Zastosowanie technik IR

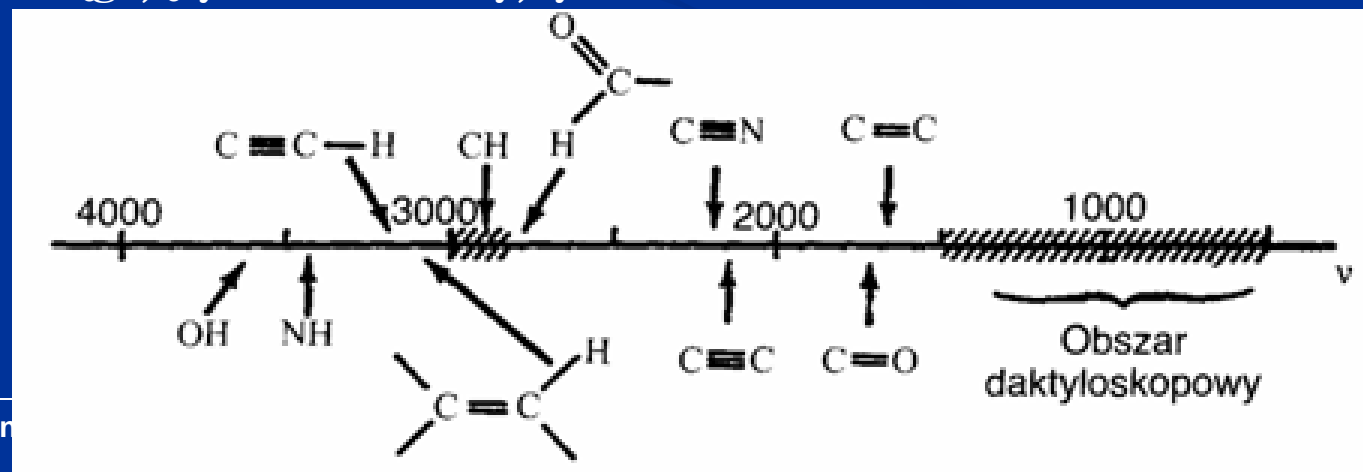
Analiza jakościowa - technika porównawcza

Interpretację widm IR rozpoczyna się od ustalenia liczb falowych najsilniejszych pasm absorpcyjnych występujących w widmie i odszukaniu w tablicach jakim grupom funkcyjnym mogą takie liczby falowe odpowiadać.

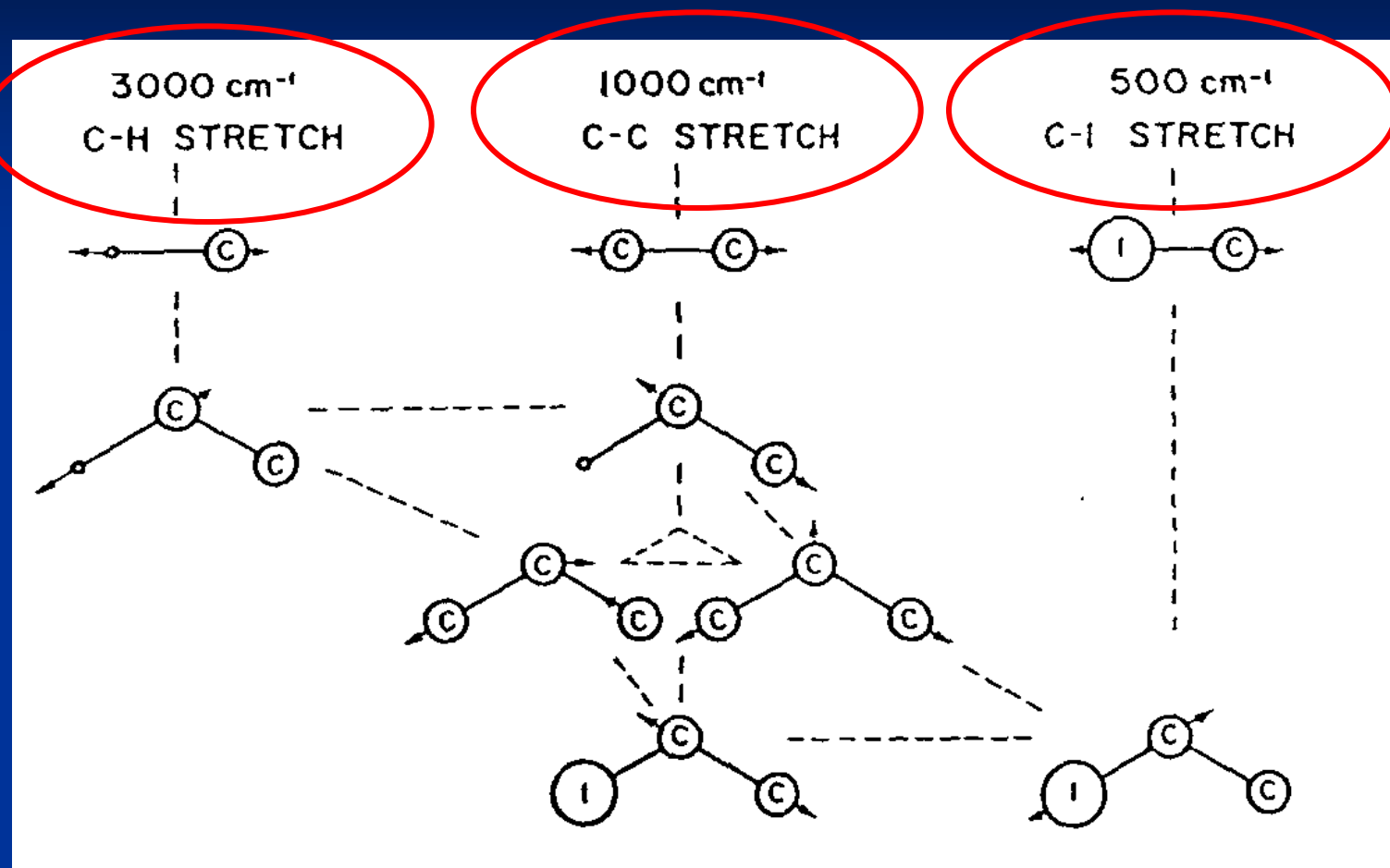
Obszar leżący między 4000 cm^{-1} i 1500 cm^{-1} , zwany obszarem grup funkcyjnych, w którym mieszczą się liczby falowe wszystkich ważniejszych grup funkcyjnych:



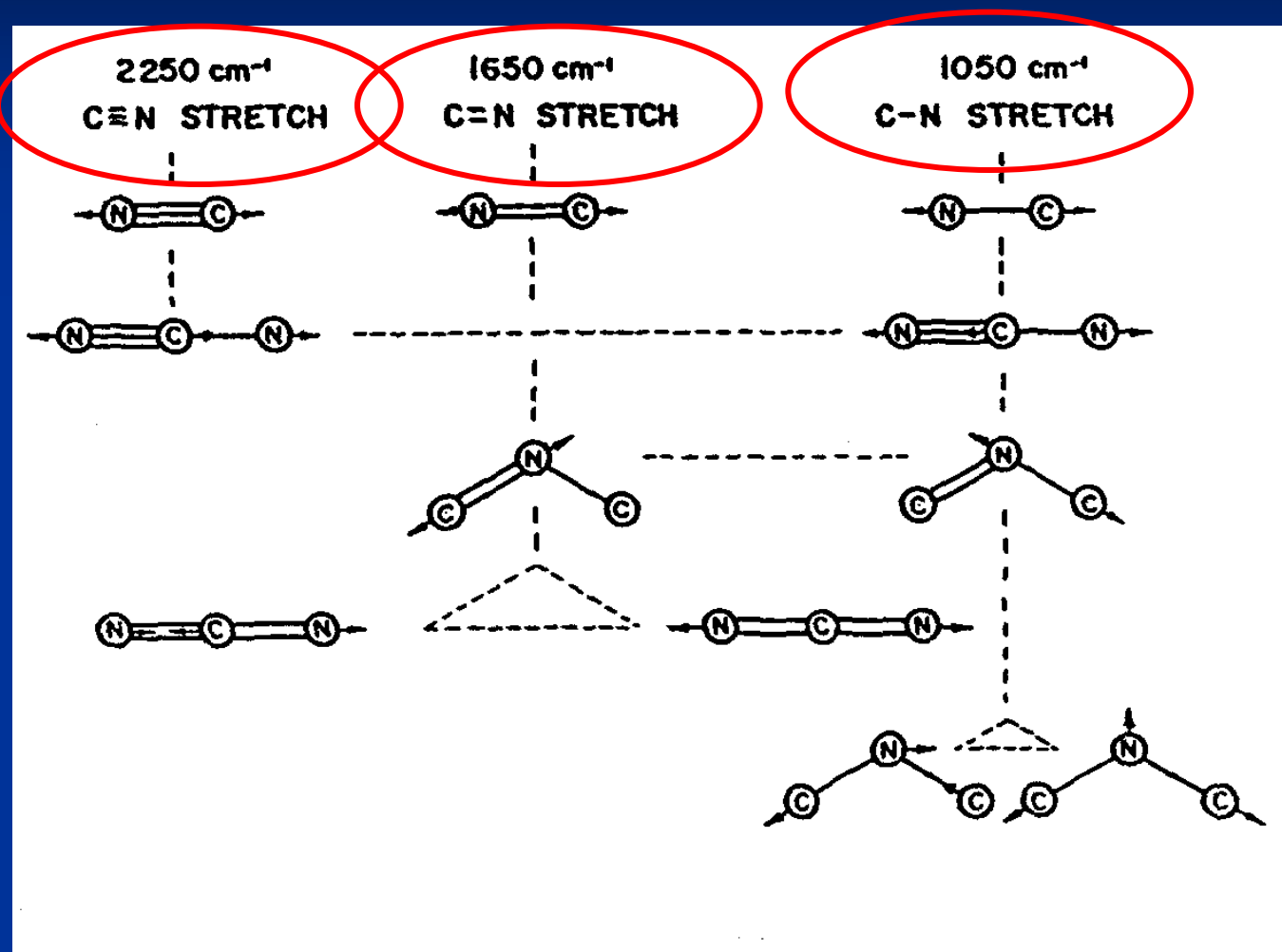
Obszar leżący między 1500 cm^{-1} i 500 cm^{-1} , zawsze zawierający skomplikowany układ pasm absorpcyjnych, trudny do interpretacji i zwany obszarem „daktyloskopowym”. W obszarze tym występuje niepowtarzalny układ pasm absorpcyjnych, odpowiadający złożonym drganiom rozciągającym i deformacyjnym.



Efekt wzrostu masy



Efekt wzrostu liczby wiązań

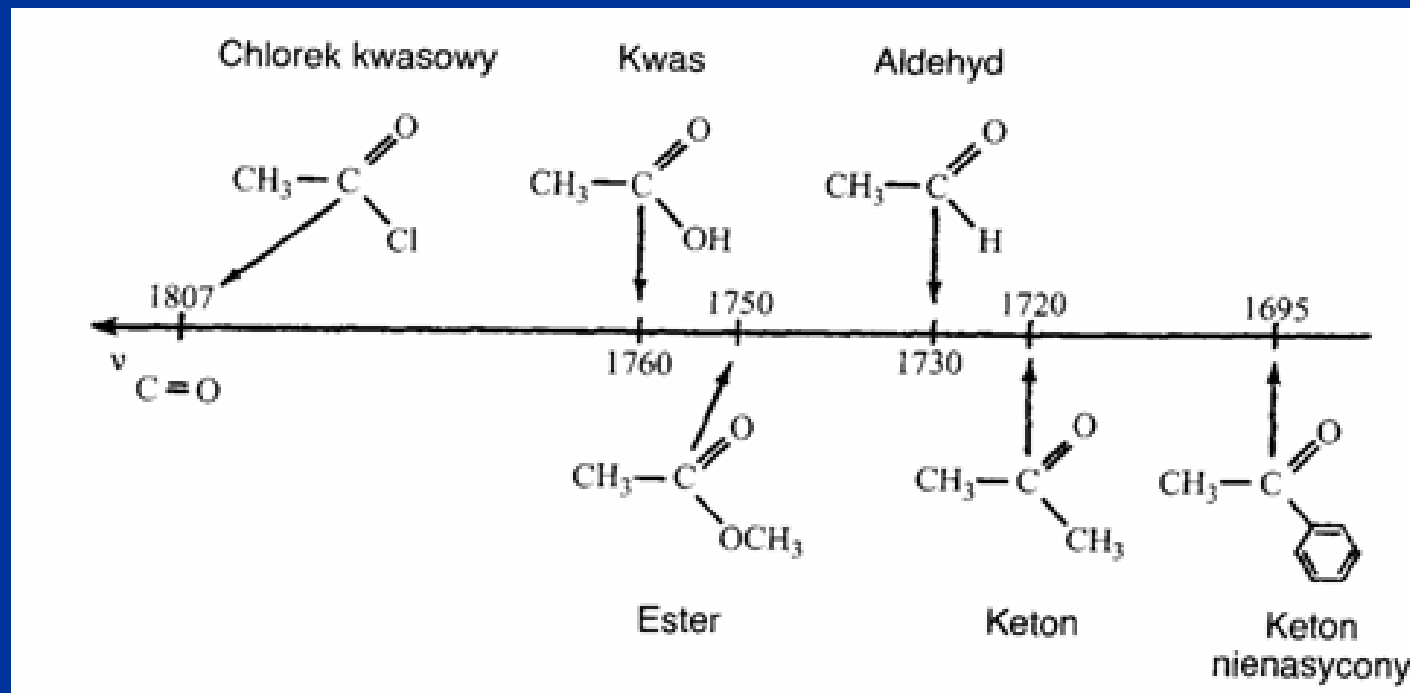


Pasma absorpcji w podczerwieni ważniejszych ugrupowań atomów.

Częstość drgań grupy funkcyjnej zależy zarówno od krotności wiązania, jak i mas atomów tworzących wiązanie:

C—C	1100 cm ⁻¹	H—C	2900 cm ⁻¹
C=C	1650 cm ⁻¹	H—N	3400 cm ⁻¹
C≡C	2140 cm ⁻¹	H—O	3600 cm ⁻¹

Częstość drgań grupy karbonylowej w różnych klasach związków.



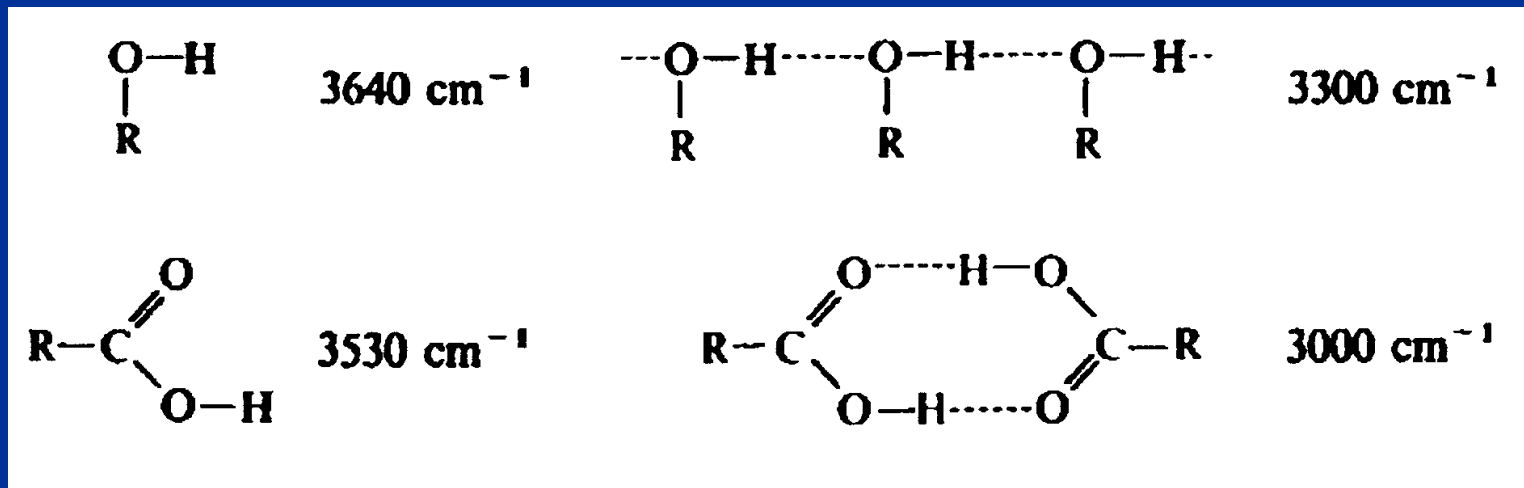
Drgania X-H

	Liczba falowa	Intensywność	
		RAMAN	IR
$\nu(\text{O-H})$	3650 - 3000	W	S
$\nu(\text{N-H})$	3500 - 3300	M	M
$\nu(\equiv\text{C-H})$	3300	W	S
$\nu(=\text{C-H})$	3100 - 3000	S	M
$\nu(-\text{C-H})$	3000 - 2800	S	S
$\nu(-\text{S-H})$	2600/2550	S	W

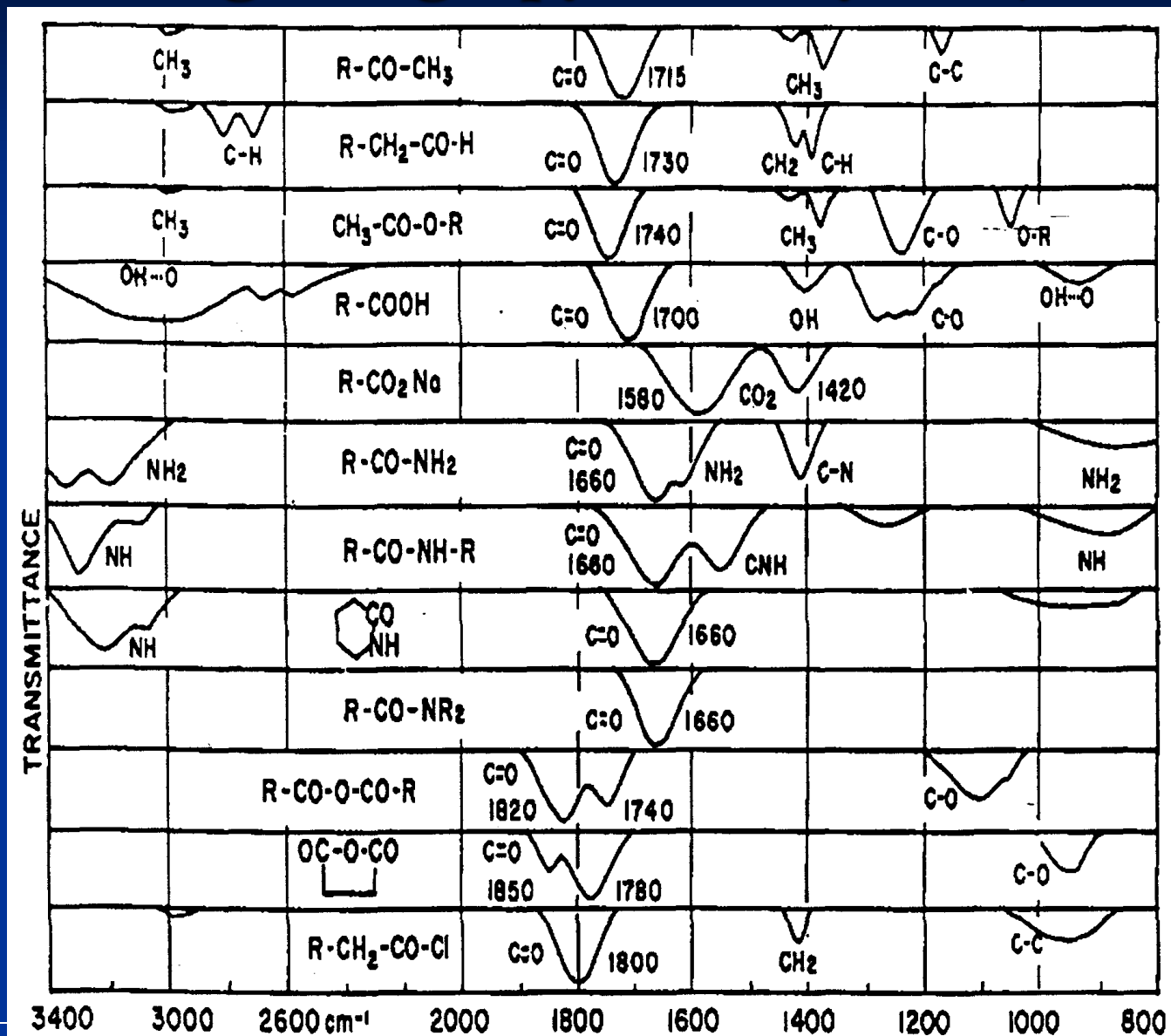
Drgania grupy O-H

Wolne grupy OH

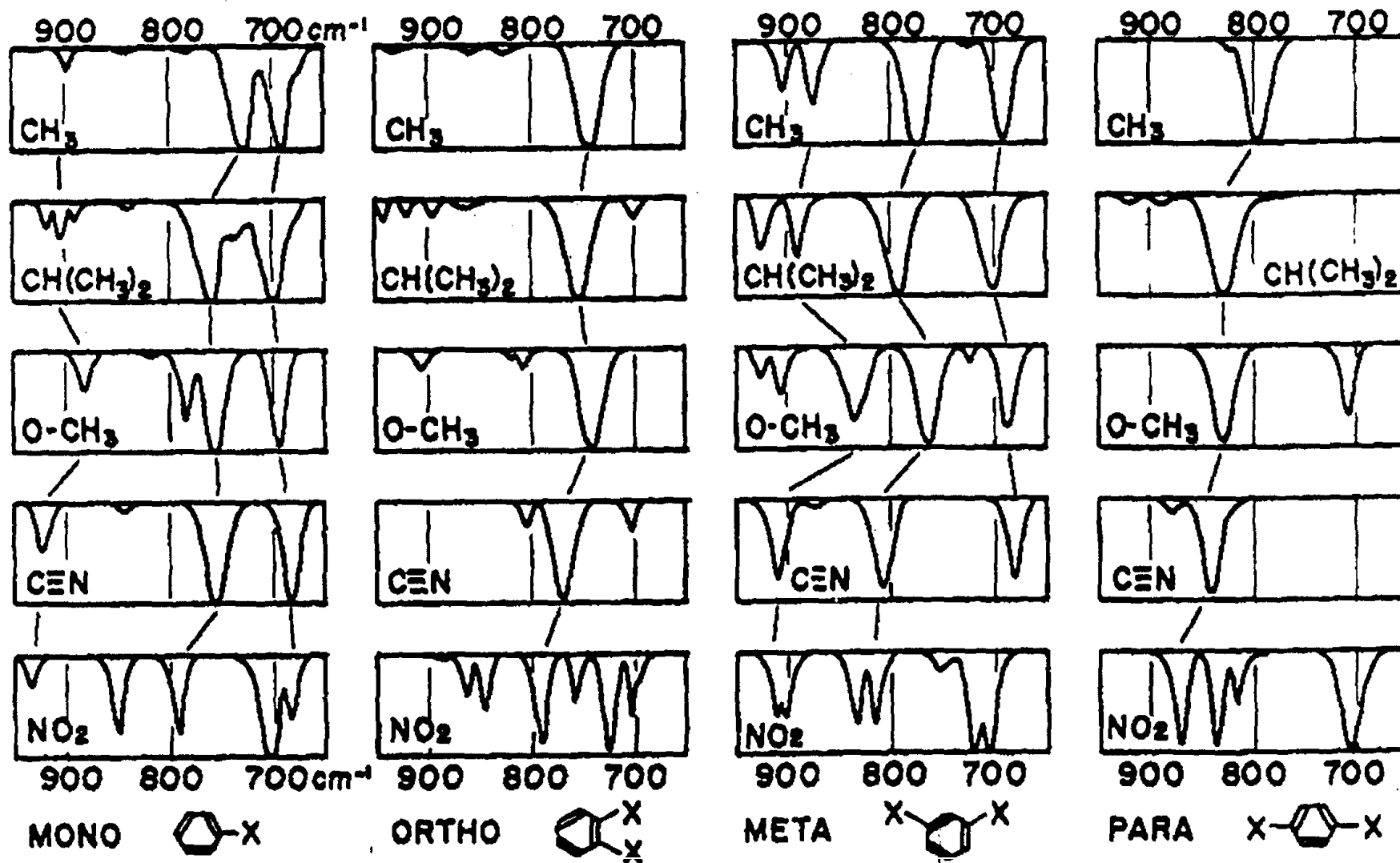
Związane grupy OH



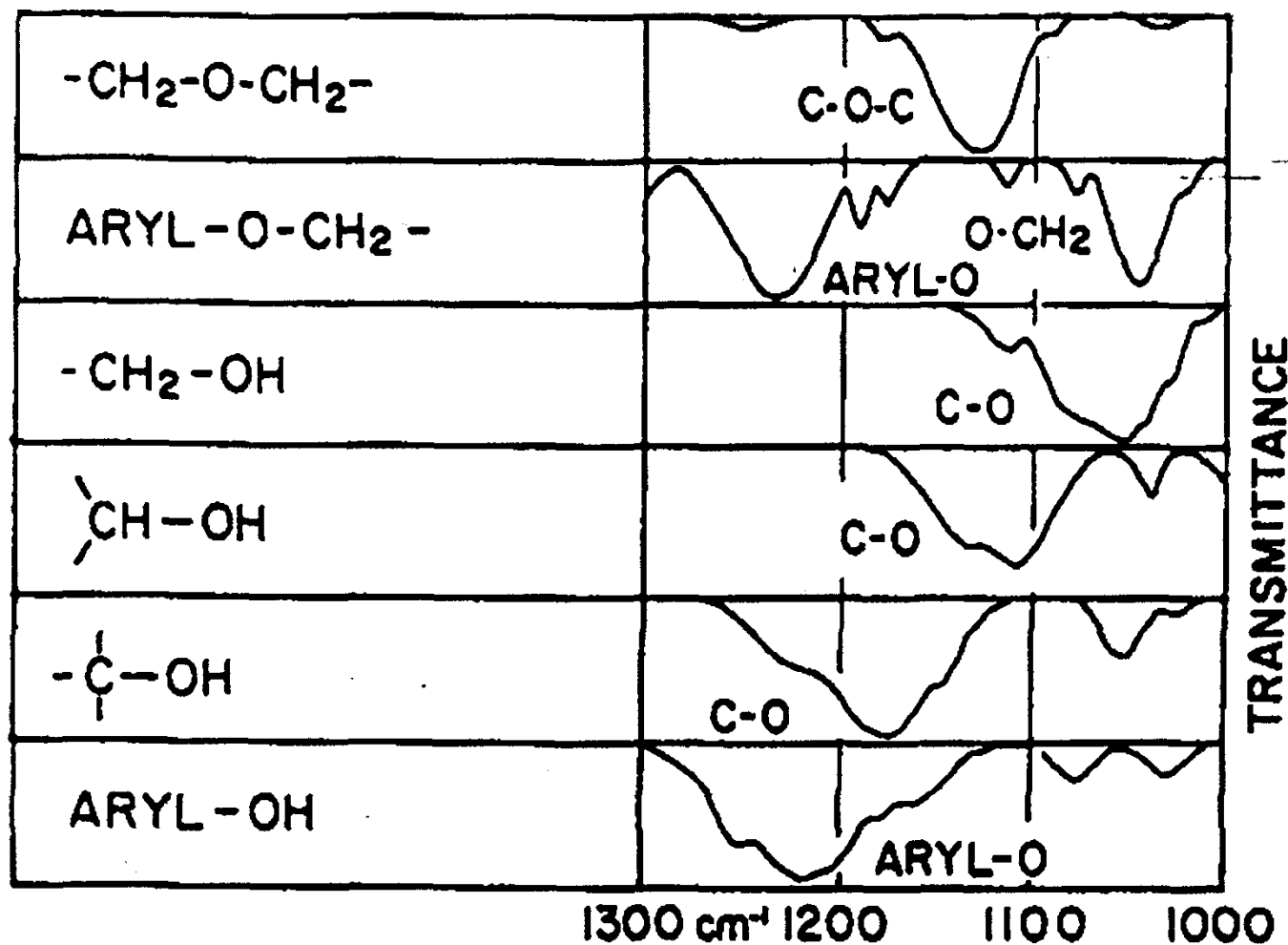
Drgania grupy karbonylowej



Podstawienie w pierścieniu aromatycznym

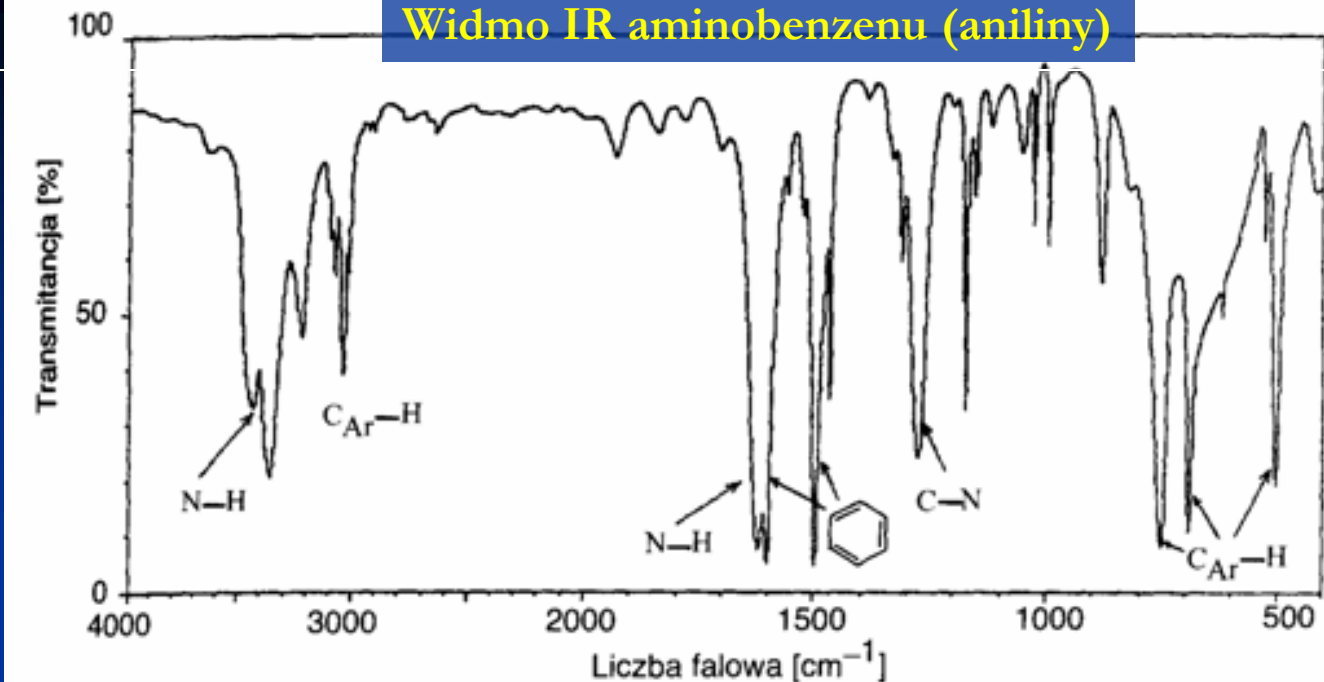


Drgania ugrupowania C-O-



Charakterystyczne cechy widma:

- dwa silne pasma o liczbach falowych 3429cm^{-1} ($2,9\ \mu\text{m}$) i 3354cm^{-1} ($3,0\ \mu\text{m}$). Odpowiadają one drganiom rozciągającym wiązania N-H w aminie pierwszorzędowej (aminy drugorzędowe mają tylko jedno pasmo absorpcyjne w tym zakresie).

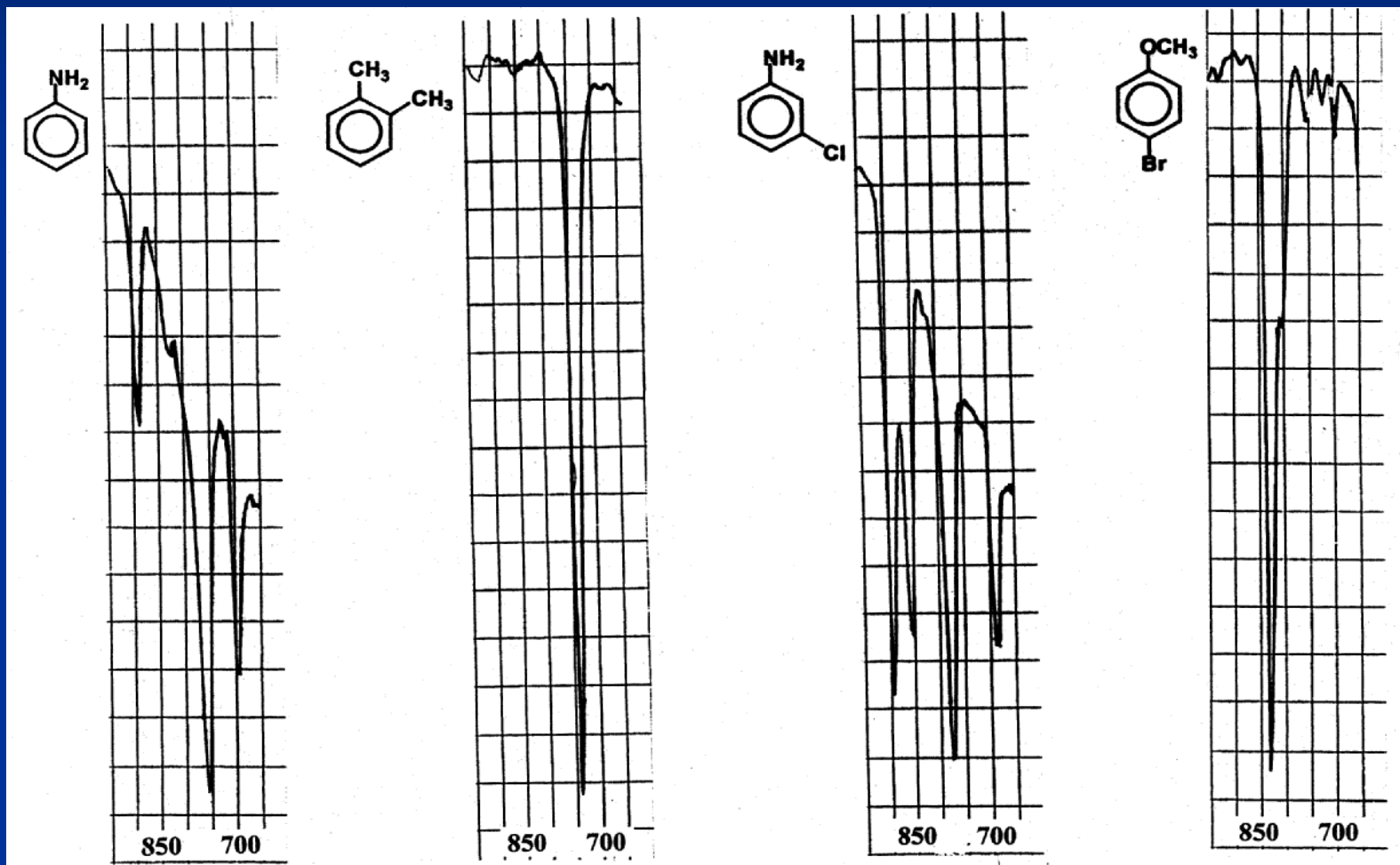


- pasma absorpcji drgań deformacyjnych wiązania N-H leżące przy 1621cm^{-1} ($6,2\ \mu\text{m}$) oraz pasmo drgań rozciągających wiązanie C-N leżące przy 1277cm^{-1} ($7,8\ \mu\text{m}$) potwierdzają obecność grupy NH_2 w badanej substancji.

pasma absorpcyjne drgań atomów pierścienia aromatycznego pojawiają się w kilku regionach:

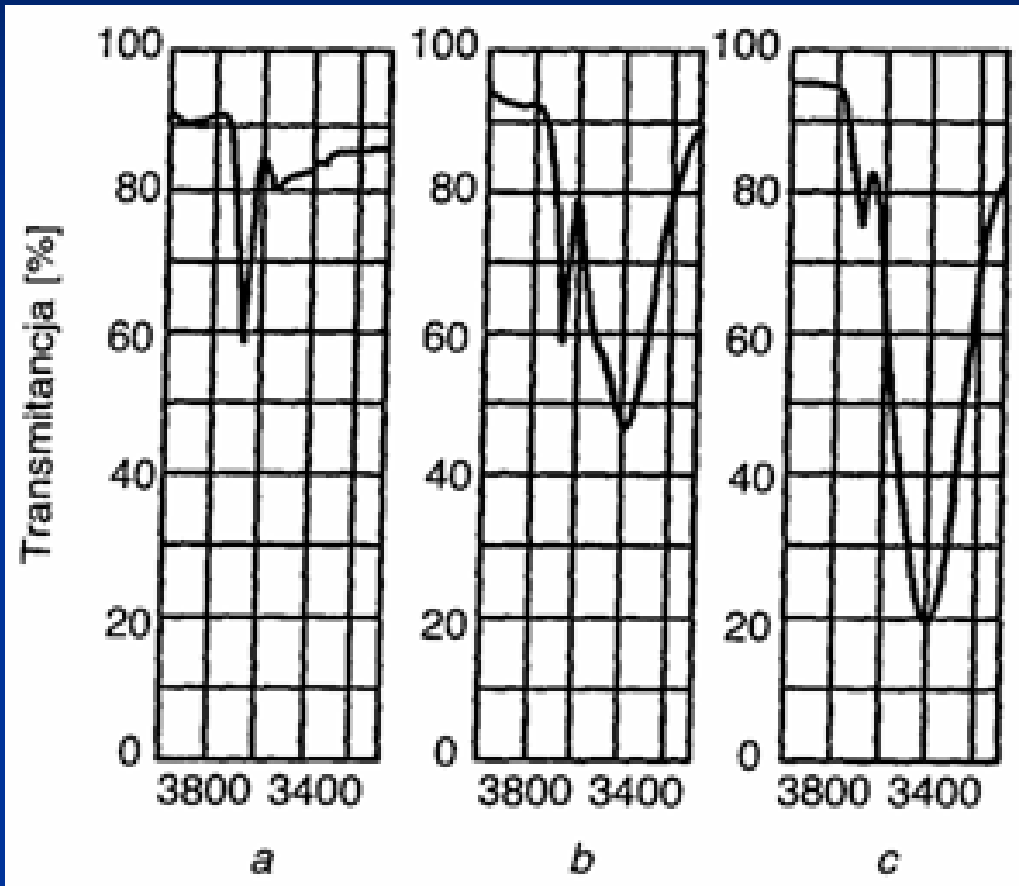
- pasma absorpcji drgań rozciągających wiązania C_{Ar}-H, występujące w zakresie $3088\text{--}3037\text{cm}^{-1}$
- cztery pasma odpowiadające drganiom wiązań C=C w płaszczyźnie pierścienia o liczbach falowych 1601cm^{-1} , 1525cm^{-1} , 1498cm^{-1} i 1467cm^{-1}
- pasma drgań deformacyjnych w zakresie $900\text{--}650\text{cm}^{-1}$ potwierdzają obecność pierścienia aromatycznego
- pierścień benzenowy podstawiony tylko jedną grupą funkcyjną silnie absorbuje promieniowanie o liczbie falowej ok. 700cm^{-1} ($14,3\ \mu\text{m}$). Jeżeli związek nie wykazuje absorpcji w tym zakresie, nie może być monopodstawioną pochodną benzenu.
- pasmo o liczbie falowej 693cm^{-1} odpowiadające drganiom grupy aminowej

PASMA „POZA PŁASZCZYZNĘ” DLA RÓŻNEGO TYPU PODSTAWIENIA PIERŚCIENIA AROMATYCZNEGO



Wykrywanie oddziaływań międzycząsteczkowych

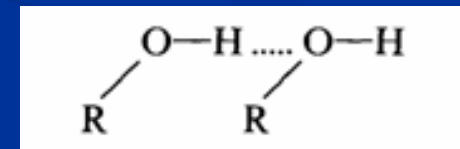
Fragmety widm w podczerwieni alkoholu izobutylowego rozpuszczonego w CCl_4 .



Wniosek:

O obecności wiązania wodorowych świadczą charakterystyczne zmiany zarówno kształtu pasma, jak falowych grup funkcyjnych biorących udział w wiązaniu wodorowym.

Wzrost stężenia alkoholu rozpuszczonego w CCl_4 prowadzi do stania dimerów cząsteczek



Stężenia:

a - $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, b - $0,2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, c - $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

Aparatura

Techniki pomiarowe IR i RAMAN



Źródła promieniowania podczerwonego jest włókno Nernsta lub globar. Włókno Nernsta jest to pręt o długości kilku centymetrów i średnicy kilku milimetrów, wykonany z tlenku cyrkonu z dodatkiem tlenków itru, toru lub ceru, natomiast globar jest prętem wykonanym z węgla krzemu. Włókno Nernsta lub globar ogrzane do temperatury 1000-1800°C emitują promieniowanie podczerwone o długościach fal przekraczających zakres 2,0-30 μm , w którym wykonywane są widma IR.

Detektory W spektrometrach IR najczęściej stosowane są detektory termiczne, mierzące energię efektu cieplnego promieniowania podczerwonego. Do detektorów tego typu należą:

Termopary, zwane też termoogniwami;

działanie termoogniwa polega na tym, że na jedno z dwu złączy bimetalicznych detektora pada promieniowanie podczerwone i ogrzewa je; w detektorze, między złączami, powstaje siła elektromotoryczna proporcjonalna do stopnia nagrzania złącza.

Bolometry, czyli termometry oporowe;

zmiana temperatury elementu aktywnego bolometru, spowodowana padającym promieniowaniem podczerwonym, powoduje zmianę oporności, a tym samym zmianę napięcia prądu elektrycznego.

Techniki pomiarowe IR i RAMAN

Spektroskopię absorpcyjną w podczerwieni stosuje się do badania substancji we wszystkich stanach skupienia gazów, cieczy i ciał stałych.

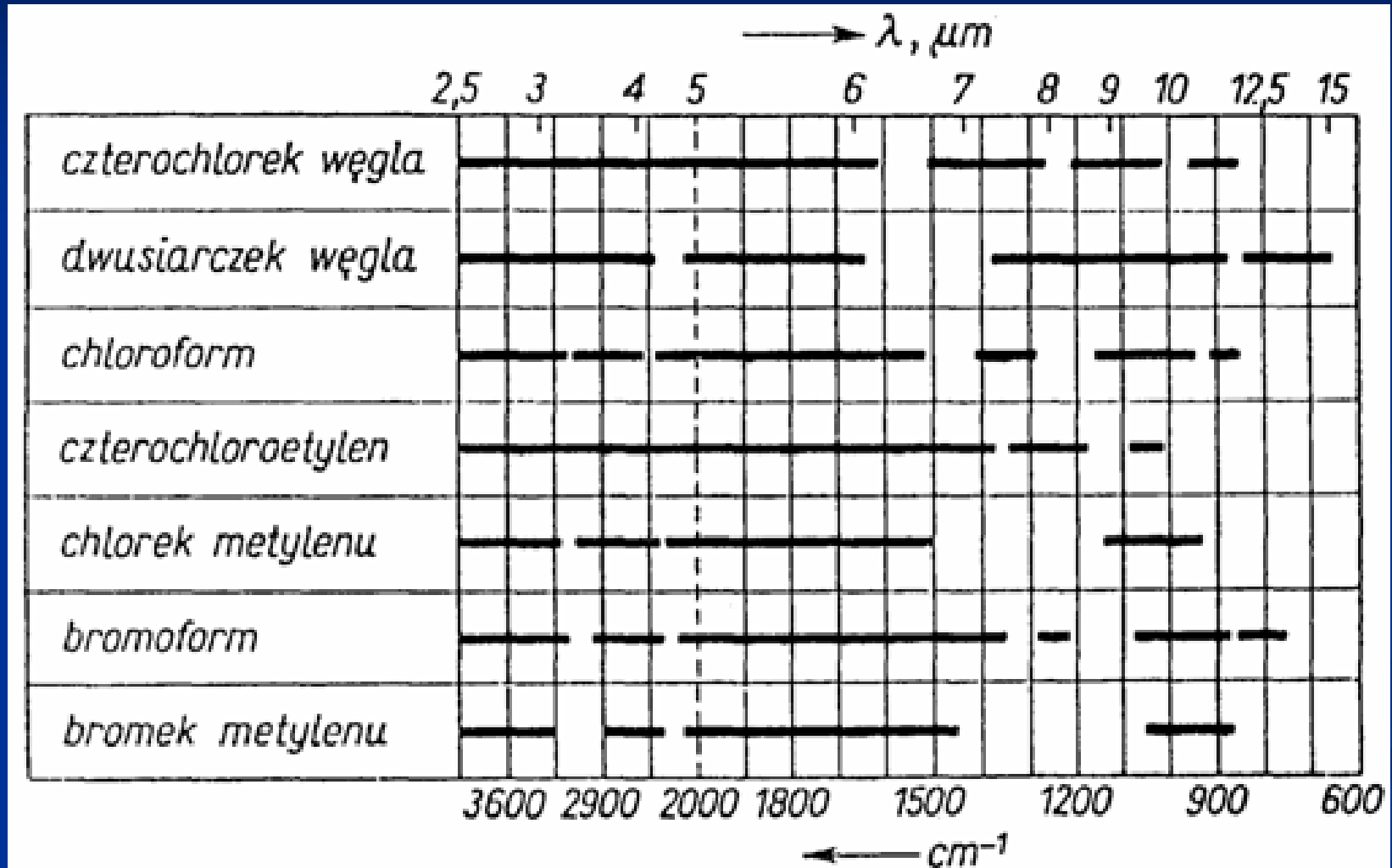
Kuwety używane w spektroskopii w podczerwieni, jak również pryzmaty w dawniej stosowanych spektrometrach dyspersyjnych, nie mogą być wykonane ze szkła, nawet kwarcowego.

Muszą być stosowane materiały przepuszczające promieniowanie podczerwone. Najczęściej do wyrobu kuwet stosuje się kryształy jonowe, takie jak NaCl lub KBr, które przepuszczają promieniowanie w granicach $0,2516 \mu\text{m}$ (NaCl) i $0,2526 \mu\text{m}$ (KBr). Wadą tych materiałów jest ich higroskopijność i rozpuszczalność w wodzie.

Widma roztworów wodnych wykonuje się w kuwetach wykonanych z materiałów trudno rozpuszczalnych w wodzie, np. AgCl (granica przepuszczalności $28 \mu\text{m}$).

Rozpuszczalniki

Zakresy przepuszczalności niektórych rozpuszczalników stosowanych w spektrofotometrii IR





Dlaczego woda ma kolor niebieski

Zanieczyszczenia, np. Cu^{2+} ?

Odbicie od niebieskiego nieba?

Drobnoustroje (np. glony) zawierające barwniki?

Obecność izotopowej odmiany D_2O

Pochłanianie promieniowania elektromagnetycznego?

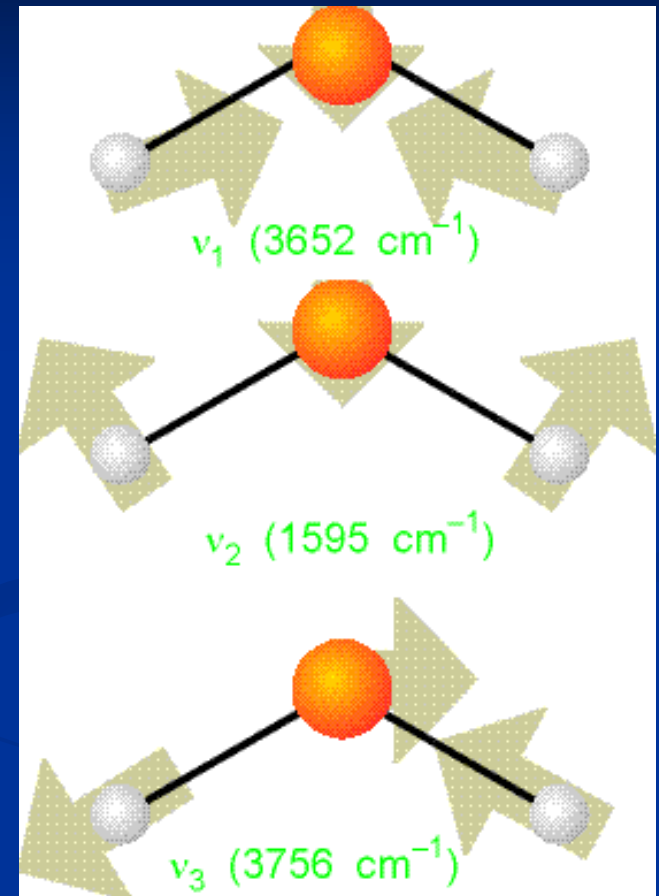
A może coś innego ?????



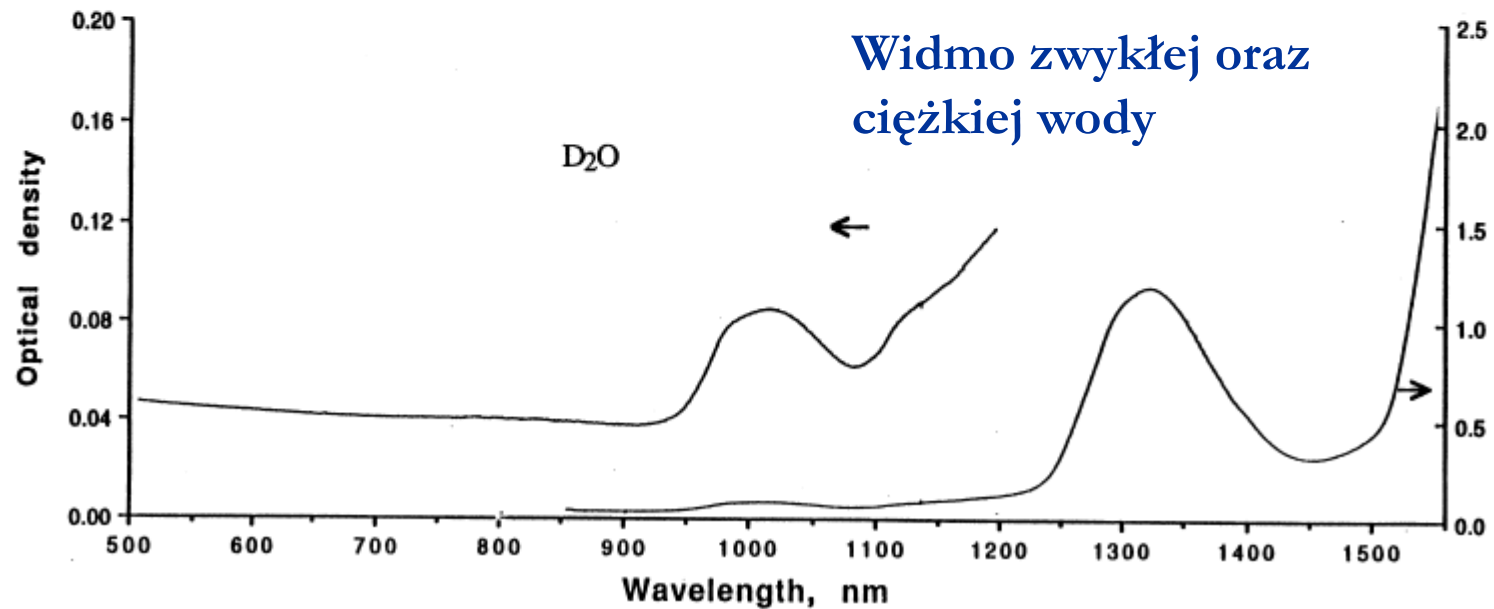
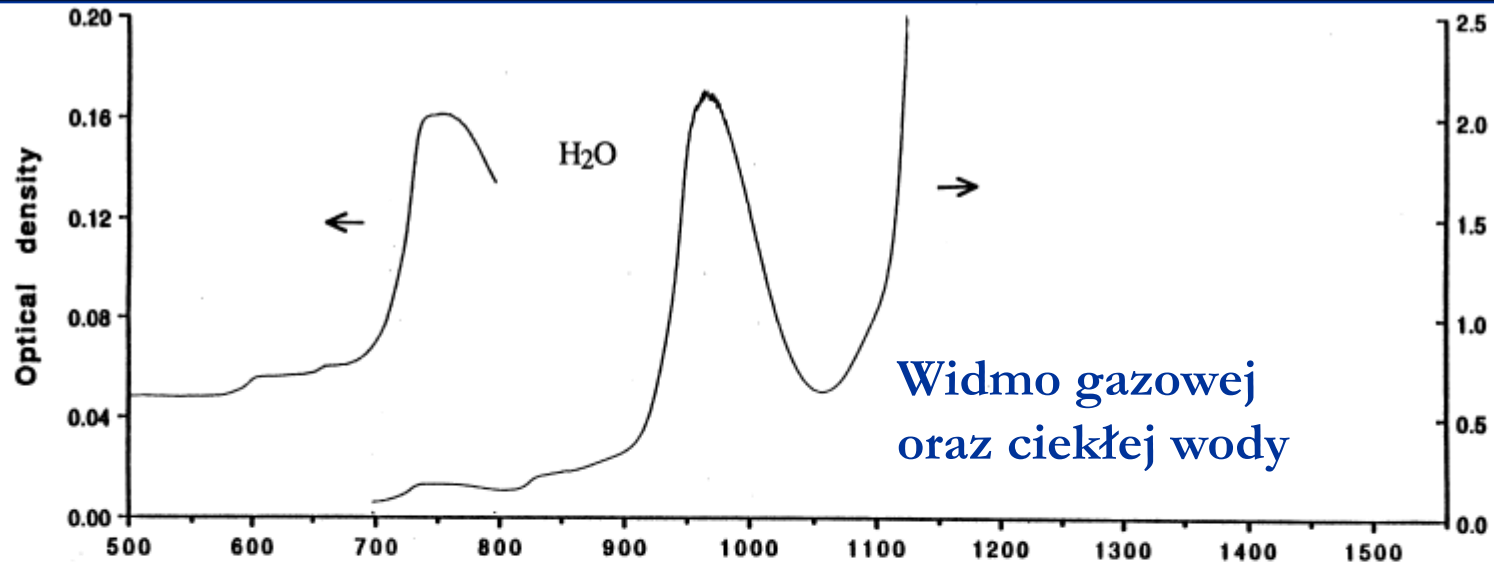
Obraz prześwitującej rury z wodą o grubości warstwy 4 cm; z lewej: H_2O (zielonkawo niebieska), z prawej: D_2O (przezroczysta)



Woda jest unikatową cząsteczką z uwagi na olbrzymią koncentrację wiązań OH. Najważniejsze są drgania symetryczne (ν_1) i anty symetryczne antysymetryczne (ν_3) OH. Wibracje te są wysokoenergetyczne i przypadają na częstotliwości odpowiednio 3652 cm^{-1} oraz 3756 cm^{-1} . Nadtony ($\nu_1 + 3\nu_3$) pojawiają się dla $14,318.77\text{ cm}^{-1}$ (698 nm) – na granicy zakresu światła widzialnego.

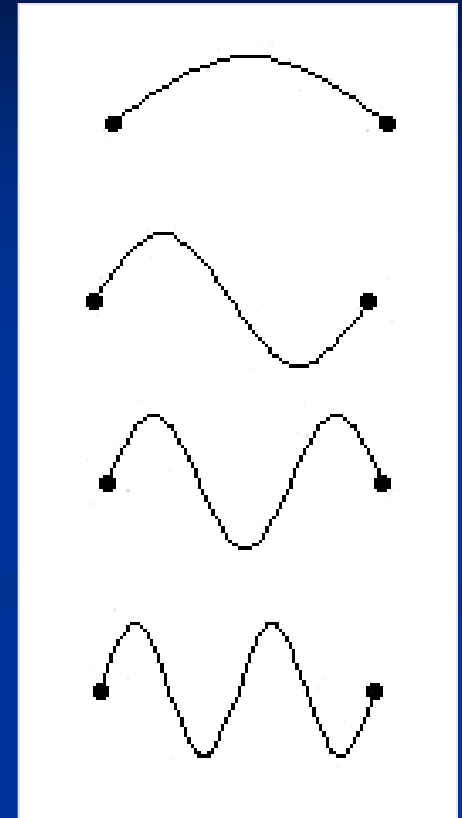


Widmo VIS oraz blisko IR chemicznie czystej wody uzyskanej metodą oczyszczania jonowego

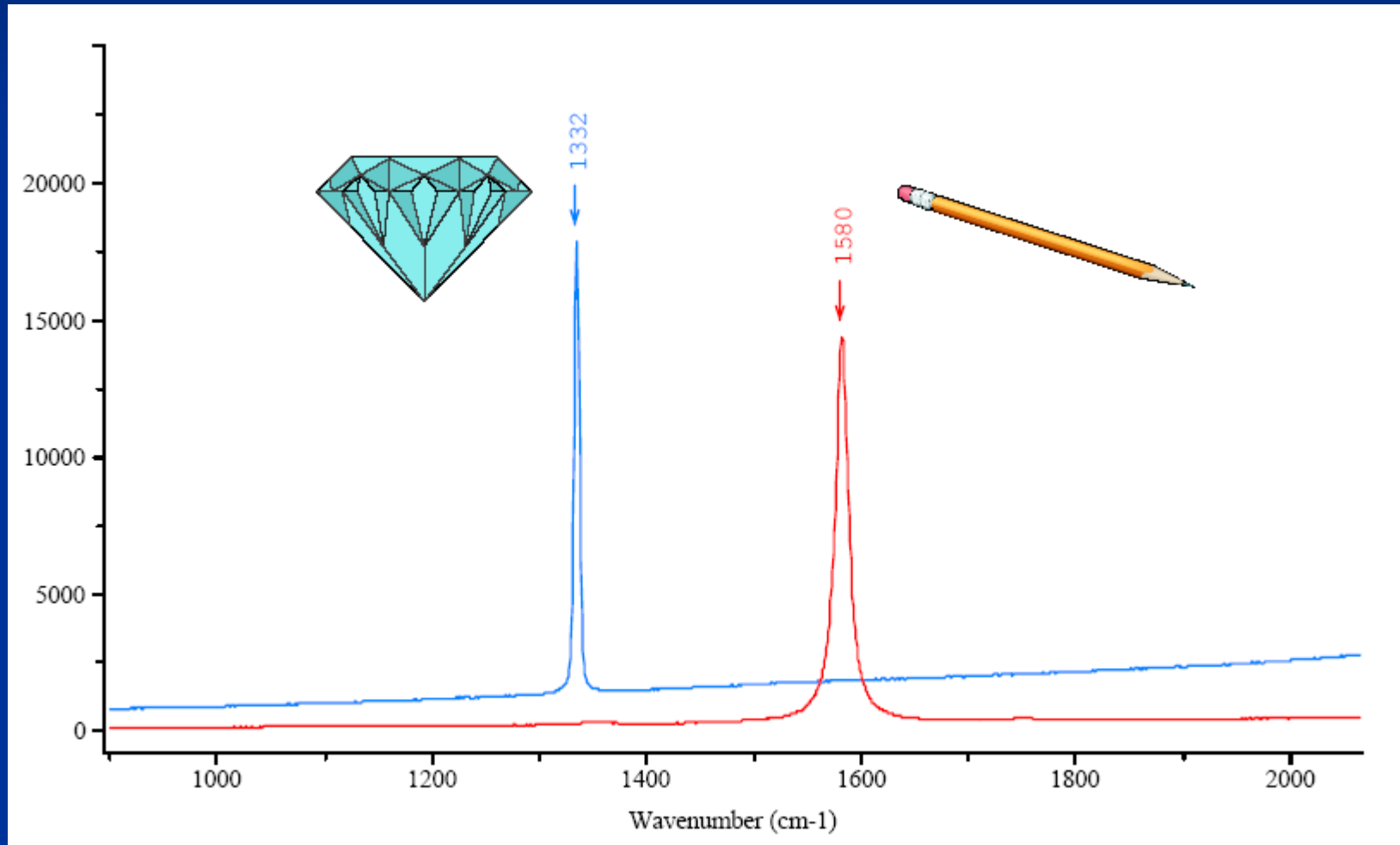


Wzbudzenia wibracyjne gazowej oraz ciekłej wody

gaz	drżanie	ciecz	zmiana
3.6517	v_1	3.40	
3.7558	v_3		
5.332	v_2+v_3	5.15	0.19
7.2516	v_1+v_3	6.90	0.35
8.807	$v_1+v_2+v_3$	8.40	0.41
10.613	$2v_1+v_3$	10.3	0.31
13.831	$3v_1+v_3$	13.16(760 nm)	0.67
14.319	v_1+3v_3	13.51(740 nm)	0.81
15.348	$3v_1+v_2+v_3$	15.15(660 nm)	0.20
15.832	$v_1+v_2+3v_3$	15.15(660 nm)	0.68
16.822	$3v_3+2v_2+v_1$		
6.899	$4v_4+v_1$	16.53(605 nm)	0.37



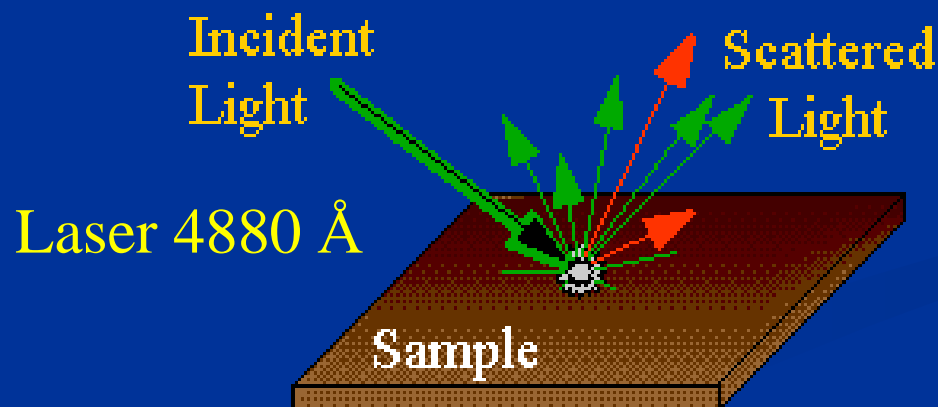
Czy jest możliwe odróżnienie diamentu i grafitu?



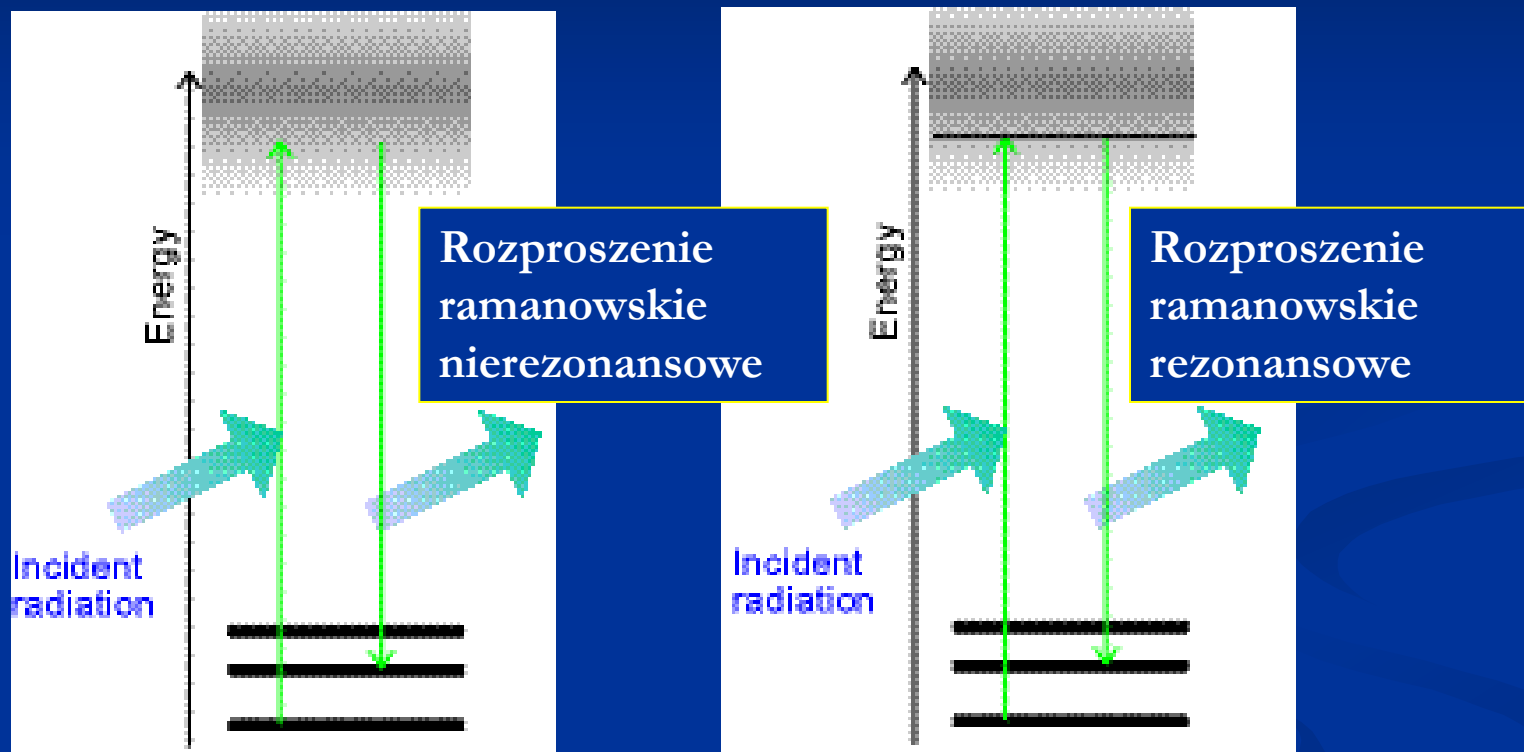
Spektroskopia Ramana



- w 1928, Sir C.V. Raman odkrył, że promieniowanie rozproszone przez materiały ma pewną nieelastyczną składową
- jedynie 1 na 1,000,000 (0.0001%) fotonów są rozpraszane nieelastycznie
- od 1930 metody ramanowskie stały się jednymi z najważniejszych metod bezinwazyjnej analizy chemicznej
- po wynalezieniu laserów (1960) efektywność pomiarów ramanowskich wzrosła wielokrotnie



W spektroskopii Ramana część promieniowania podającego nie odpowiada częstotliwości absorbowanej przez cząsteczki i mamy do czynienia jedynie z „wirtualnym” przejściem do stanu wzbudzonego. W rezonansowym zjawisku ramanowskim część promieniowania jest zgodna z częstotliwością przejścia w cząsteczce.

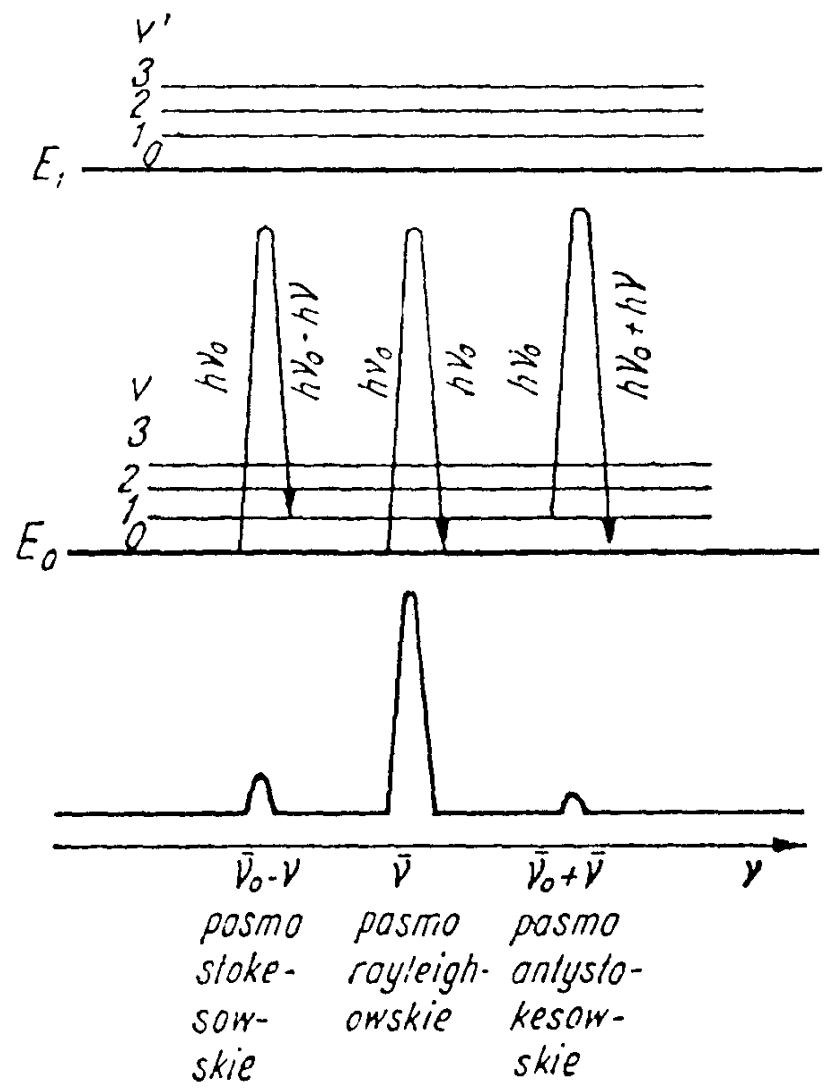
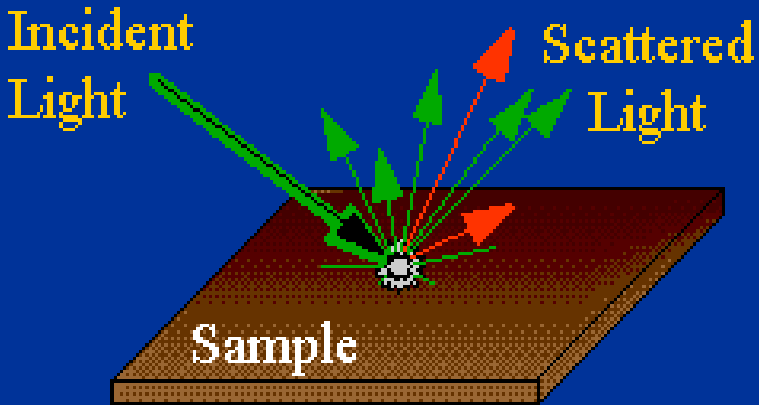


Modyfikacja podstawowego zjawiska Ramana przez użycie takiego promieniowania elektromagnetycznego, które jest zgodne z częstotliwością przejść elektronowych nosi nazwę rezonansowej spektroskopii ramanowskiej. Charakteryzuje się znacznie większym natężeniem promieniowania rozproszonego. Tylko kilka drgań wnosi wkład do drgań o większej intensywności, co w konsekwencji prowadzi do widm znacznie prostszych.

Techniki RAMANA

Przejścia między poziomami energetycznymi cząsteczki i odpowiadające widmo Ramana: E_0 i E_1 –poziomy elektronowe (podstawowy i wzbudzony), ν_0, ν_1, ν_2 , - poziomy oscylacyjne dla każdego z poziomów elektronowych

Laser 4880 Å



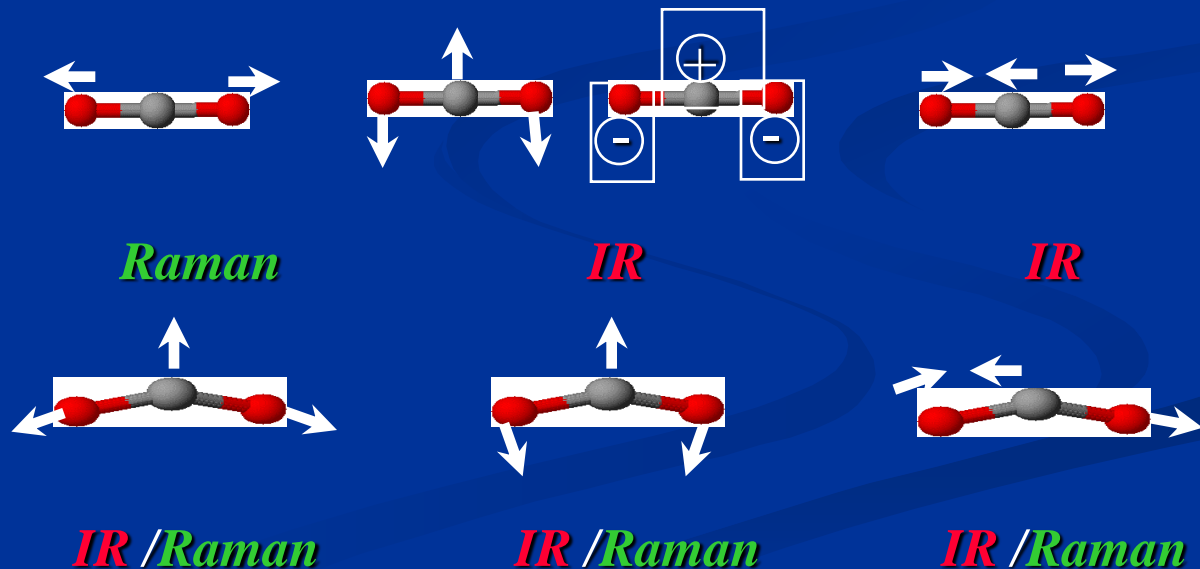
Reguły wyboru przejść ramanowskich:

Jeśli typ symetrii drgań normalnych jest taki sam jak którykolwiek z typów odpowiadających formom kwadratowym (w tabeli charakterów), to drganie jest aktywne w widmie Ramana. (konieczna analiza na podstawie teorii grup)

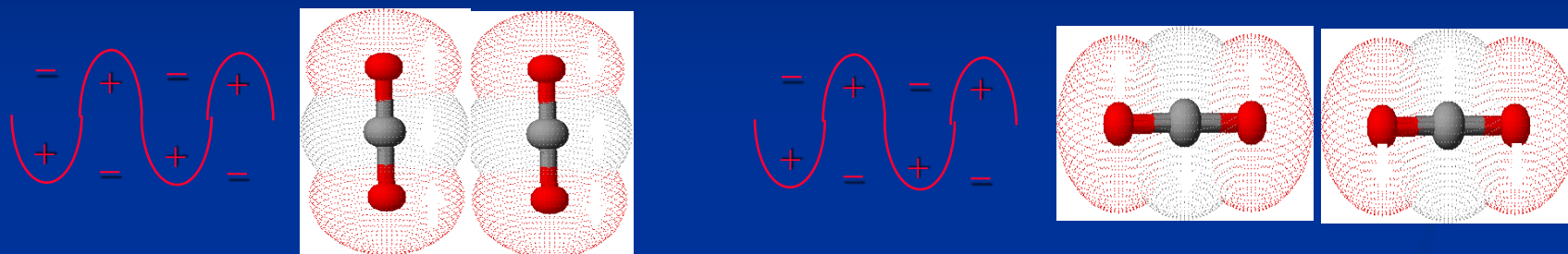
Reguła wykluczania (zakaz alternatywny) – jeżeli cząsteczka ma środek symetrii, to żadne z drgań nie może być aktywne jednocześnie w widmie IR i ramanowskim.

Drgania cząsteczek są aktywne w widmie ramanowskim, jeśli towarzyszy im zmiana polaryzowalności cząsteczki. Nie jest łatwe przewidzenie, które z drgań wywołuje efekt zmiany polaryzowalności.

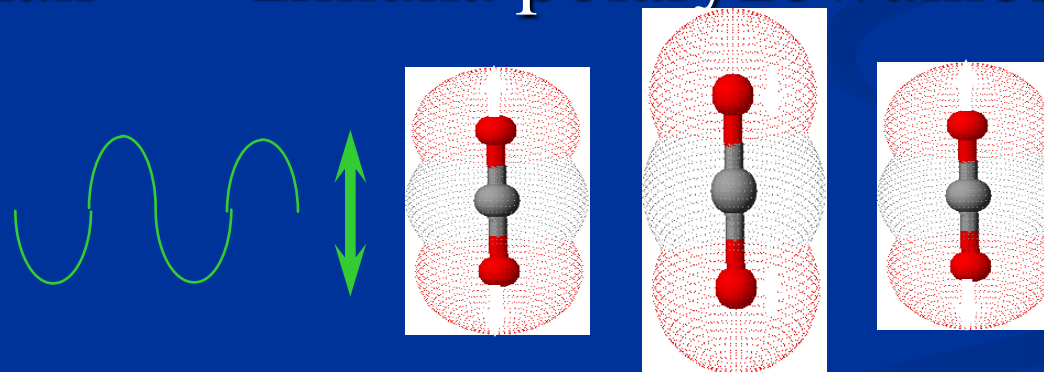
Przykład: CO_2



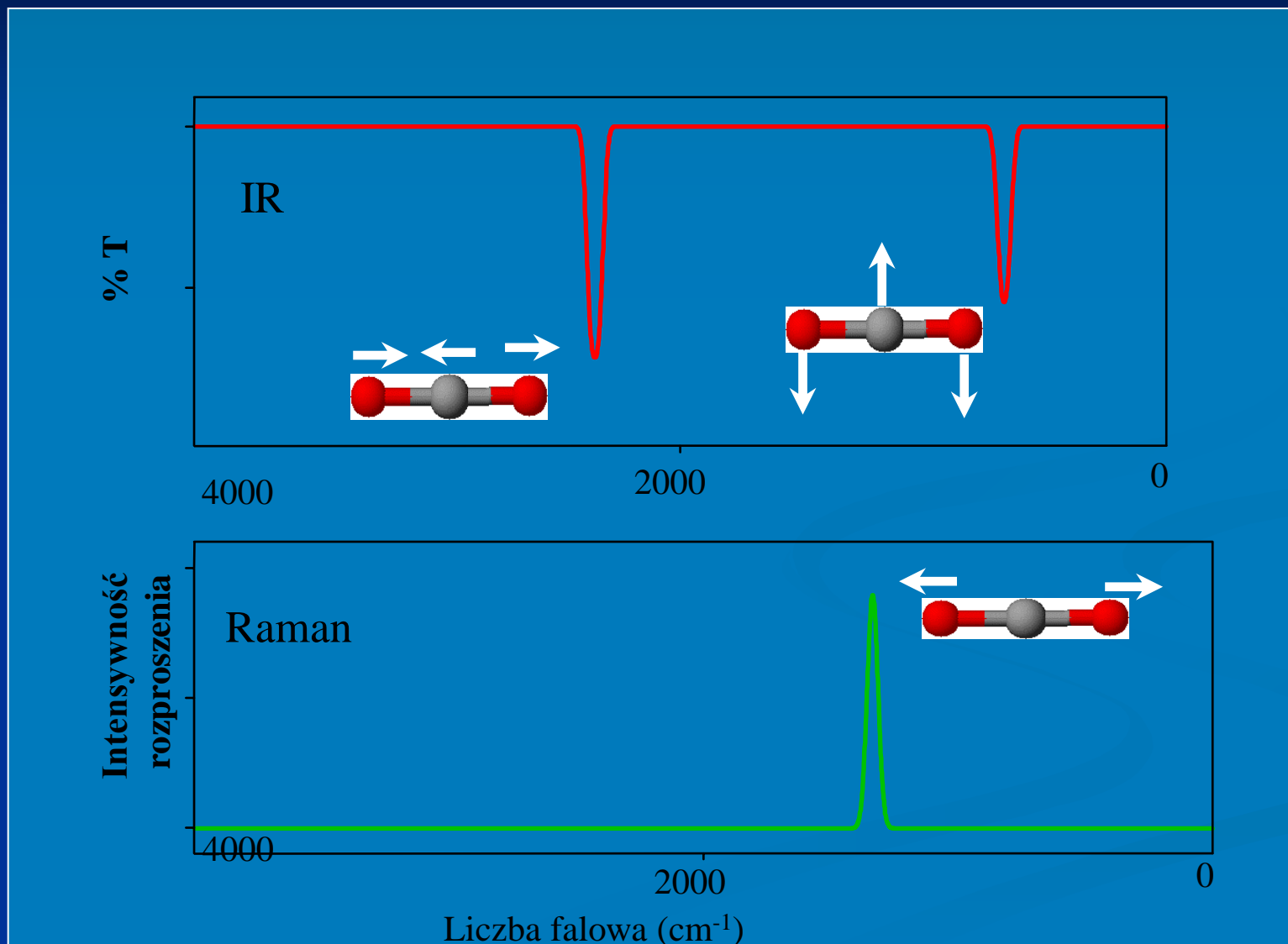
IR - zmiana momentu dipolowego



Raman - zmiana polaryzowalności



Widmo IR oraz Ramana dla CO₂



IR - zmiana momentu dipolowego

Grupy polarne: OH, C=O, P=O, S=O and NO₂ są silnymi absorberami

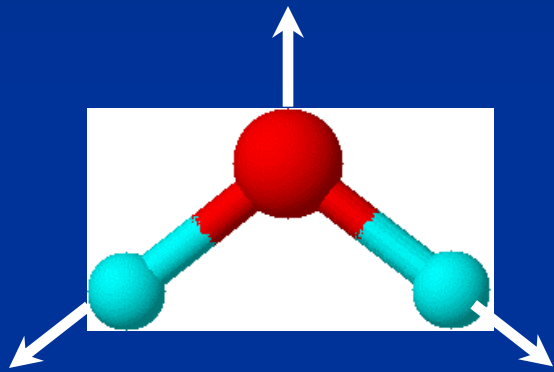
Drgania antysymetryczne, rozciągające dają sygnały silniejsze od drgań symetrycznych

Raman - zmiana polaryzowalności

Niepolarne grupy: C-S, S-S, C=C, potrójne wiązanie CC, N=N i atomy ciężkie (I, Br, Hg) dają silne rozproszenia

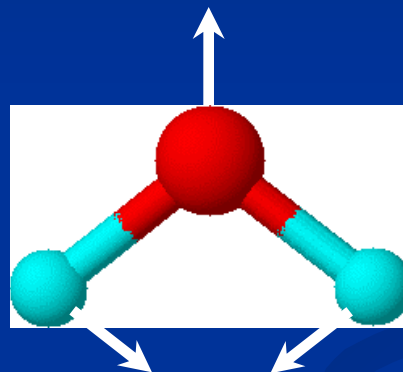
Symetryczne drgania dają silniejsze sygnały niż antysymetryczne

Wibracje cząsteczki wody



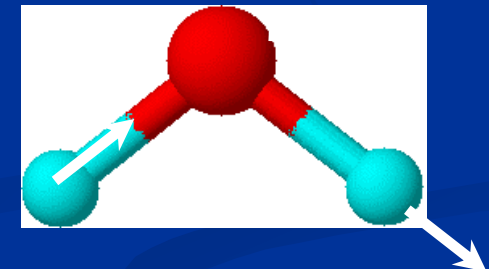
Symetryczne rozciąganie

IR / Raman



Nożycowa deformacja

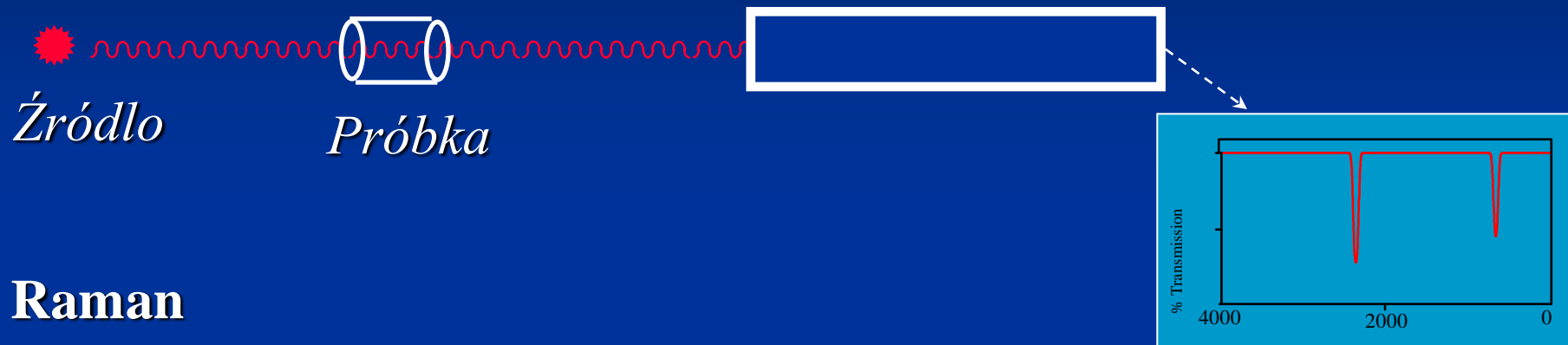
IR / Raman



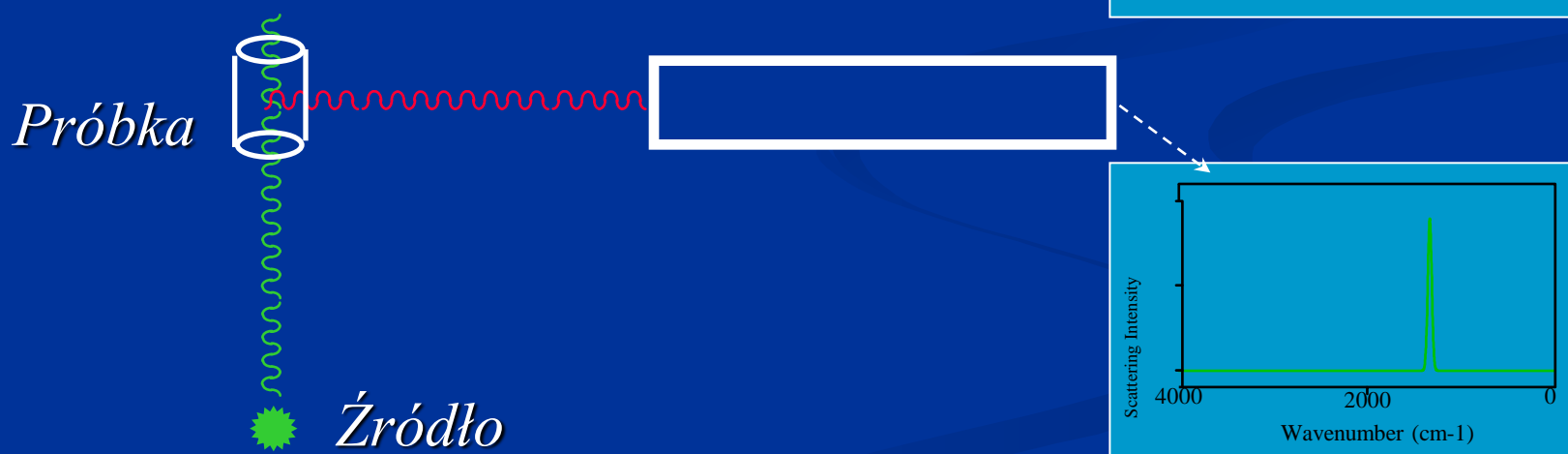
Asymetryczne rozciąganie

IR / Raman

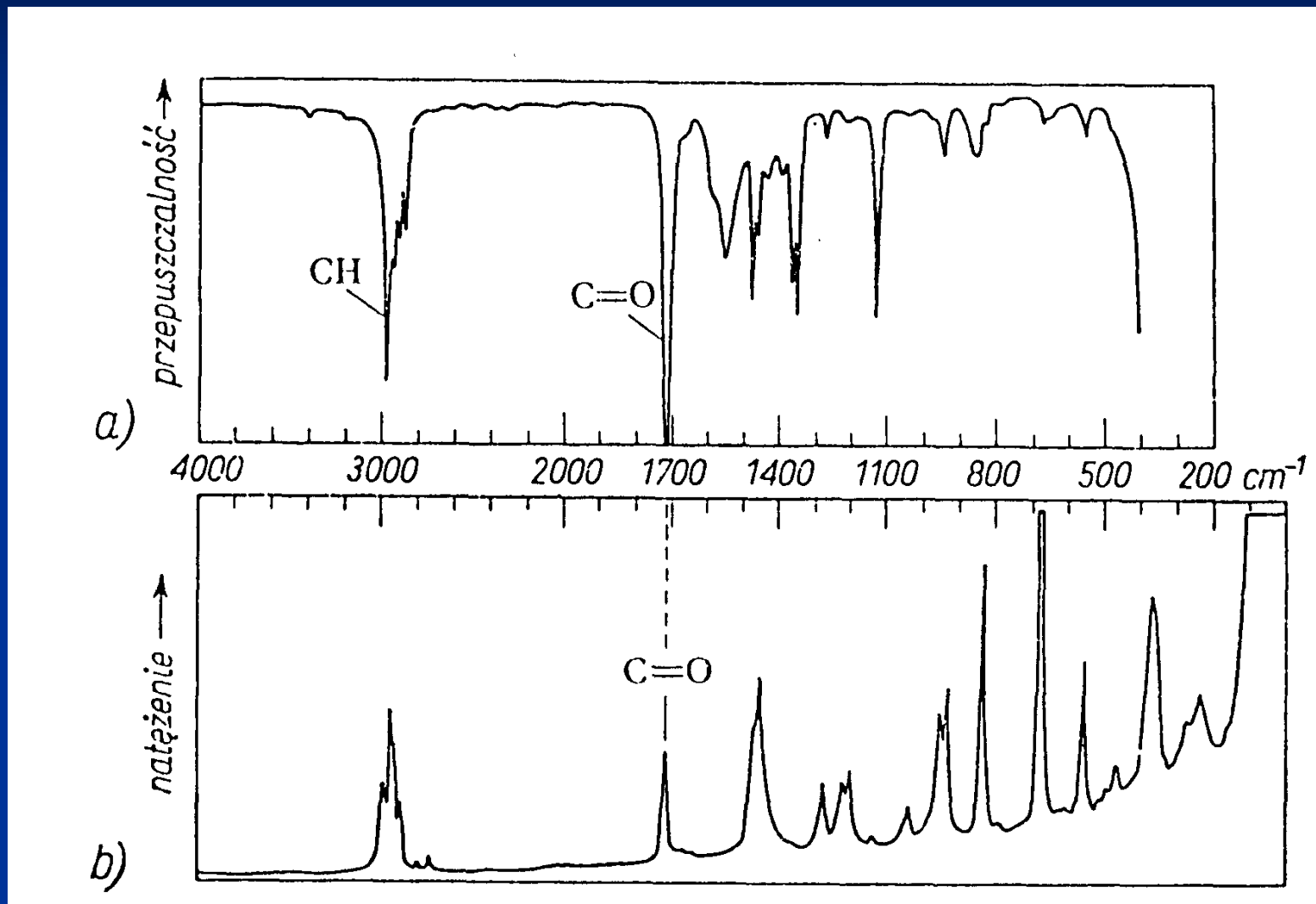
IR



Raman

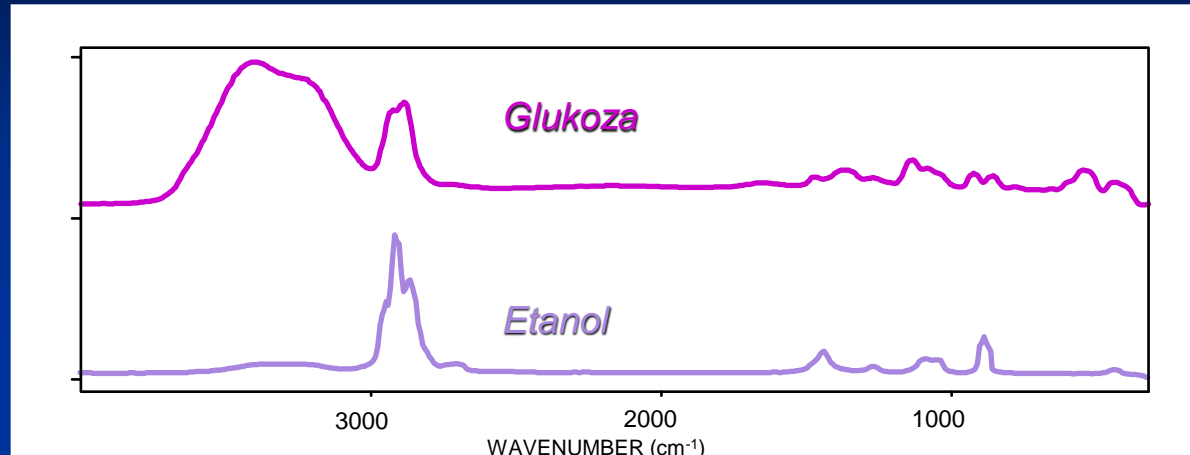


Widmo absorpcji kwasu metyloizobutylowego (heksonu)
(a) w podczerwieni oraz (b) widmo ramanowskie



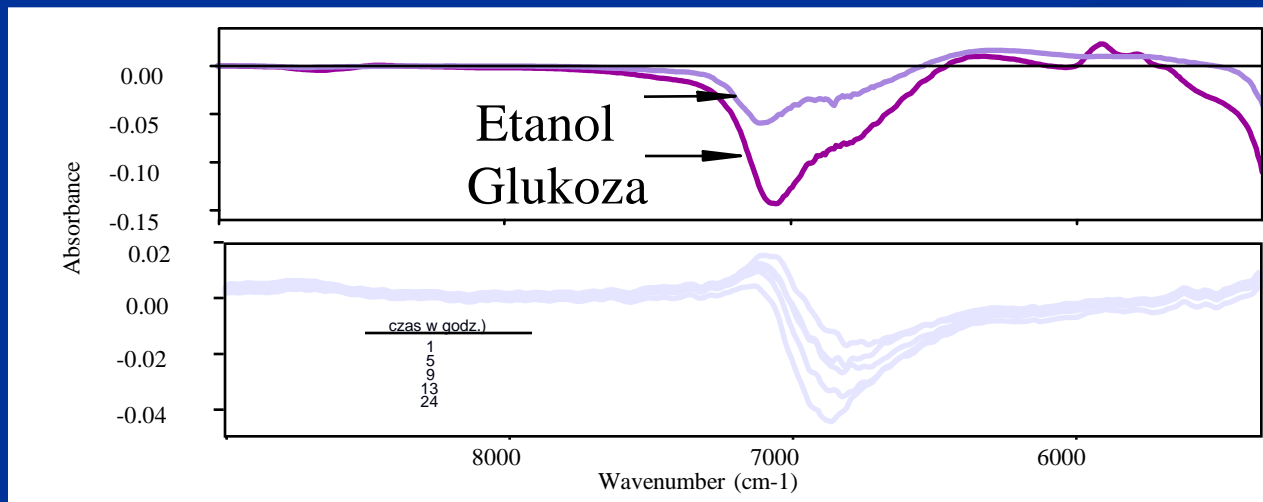
Monitorowanie procesów fermentacji

Raman



F. Adar, R. Geiger, J. Noonan, *Appl. Spectrosc. Rev.***32**, 45-101 (1997)

IR



Y. Li, C. W. Brown, F-M. Sun, J. W. McCrady, R.W. Traxler and S-C. Chin, *J. Near Infrared Spectrosc.*, **7** 101-108 (1999).