CH361 Physical Chemistry 2

30% (Final Exam)

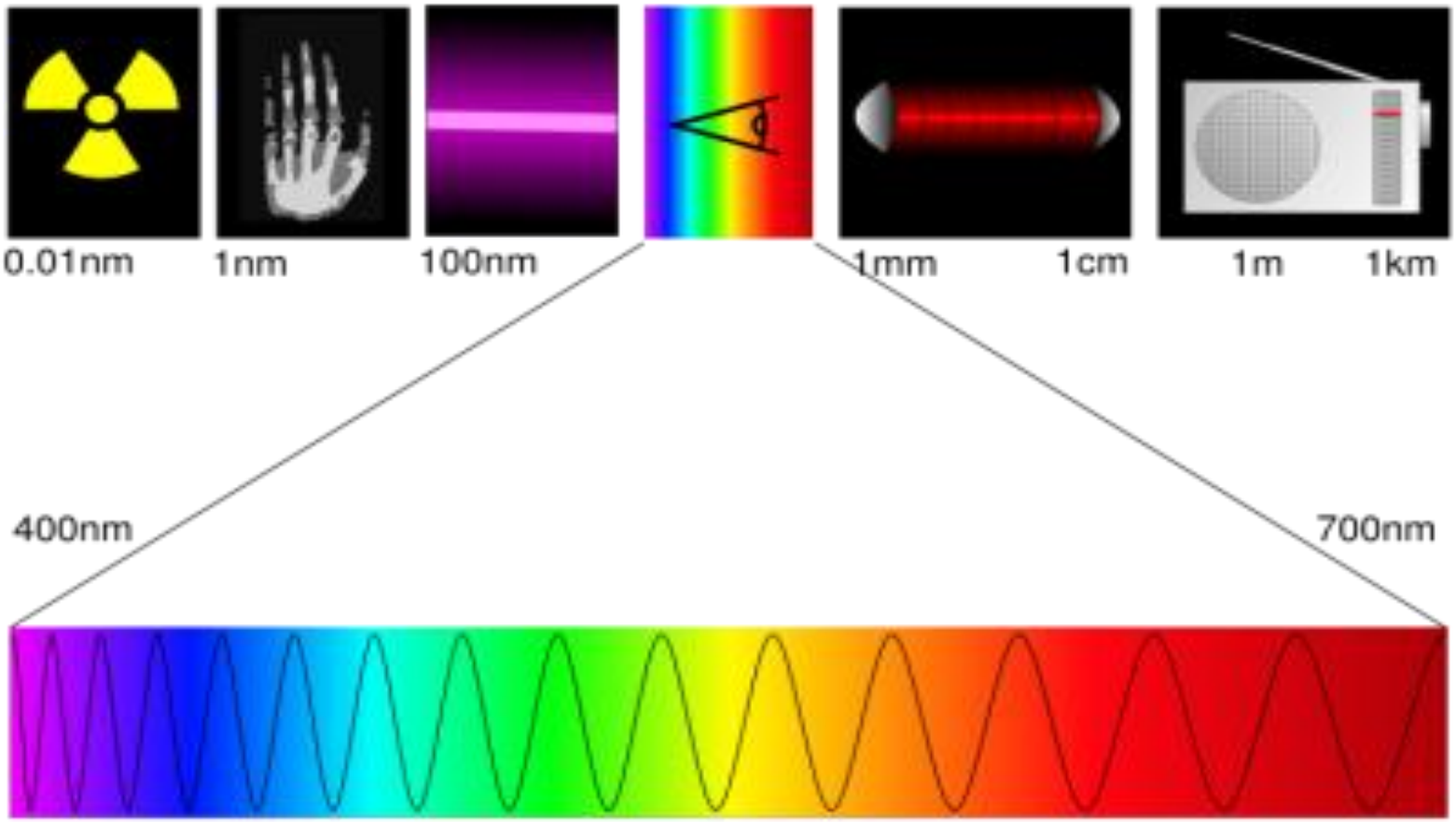
- Spectroscopy
- Complex reactions

3%

- Home work (2%)
- Class attendance (1%)

สเปกโทรสโคปี

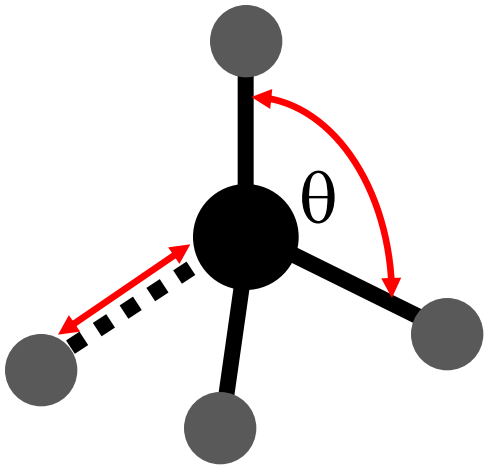
Spectroscopy



http://www.blogspan.org/blogs/permalinks/6-2007/new-tool-for-spectroscopy.html

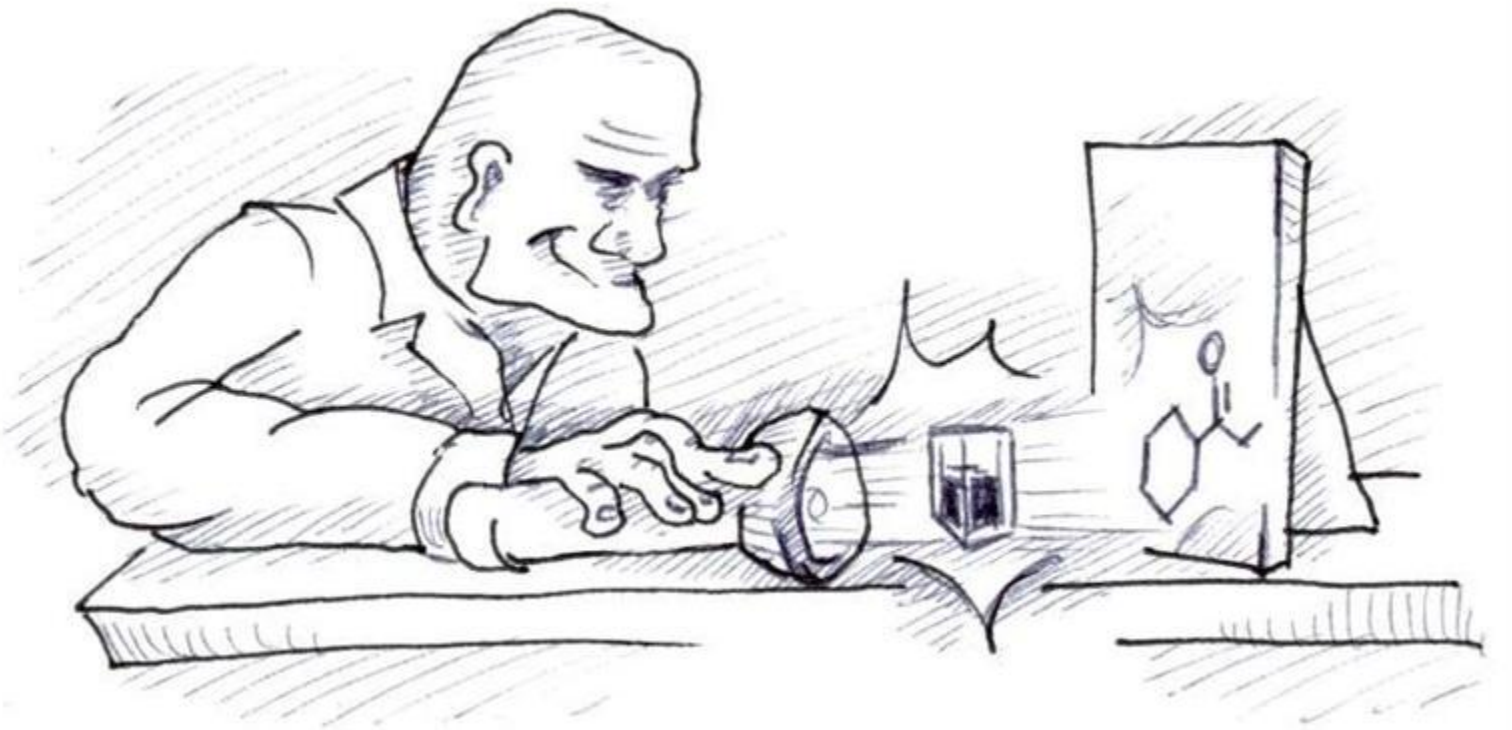
Introduction

สเปกโทรสโคปี (Spectroscopy) เป็นการศึกษาอันตรกิริยา (interaction) ระหว่างสสาร (matter) กับ รังสีแม่เหล็กไฟฟ้า (electromagnetic radiation) ที่เกิดจากการเปลี่ยนระดับพลังงานของอิเลคตรอน (electronic) การเปลี่ยนระดับพลังงานการหมุน (rotation) และการสั่นสะเทือน (vibration) ของโมเลกุล จากสเปกตรัมของโมเลกุลจะทำให้ทราบข้อมูลหลายอย่างเกี่ยวกับโครงสร้างของโมเลกุลของสสารและสมบัติทางเคมี เช่น



- สมมาตรของโมเลกุล (symmetry)
- ความยาวพันธะ (bond length)
- มุมพันธะ (bond angle)
- ความแข็งแรงของพันธะ (bond strength)
- การเปลี่ยนแปลงภายในและระหว่างโมเลกุล

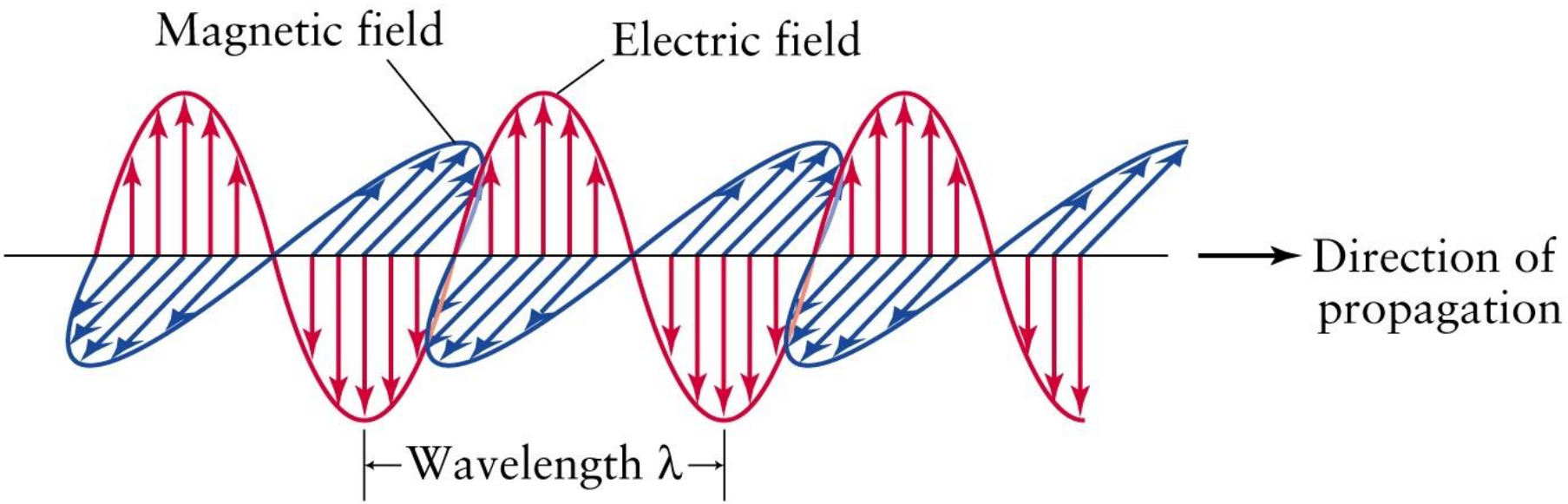
หรืออีกนัยหนึ่ง **สเปกโทรสโคปี** อาจหมายถึง การตรวจสอบ และการบันทึกพลังงานที่เปลี่ยนไปของนิวเคลียส อะตอม ไอออน หรือโมเลกุล พลังงานที่เปลี่ยนไปนี้เกิดจากการปลดปล่อย (emission) การดูดกลืน (absorption) หรือการกระเจิง (scattering) ของรังสีแม่เหล็กไฟฟ้า



http://www.vias.org/science_cartoons/fluorescence_spectroscopy.html

รังสีแม่เหล็กไฟฟ้า (electromagnetic radiation)

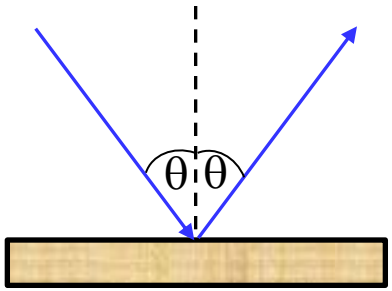
เป็นพลังงานรูปหนึ่งที่ประกอบด้วยสนามแม่เหล็กและสนามไฟฟ้าซึ่งเคลื่อนที่ไปในทิศทางเดียวกันแต่อยู่ในระนาบตั้งฉากซึ่งกันและกันโดยสมบัติจะเป็นปฏิกิริยาร่วมระหว่างสนามไฟฟ้าและสนามแม่เหล็ก



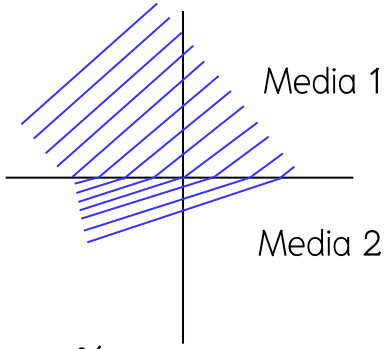
การเคลื่อนที่ของรังสีแม่เหล็กไฟฟ้า

รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าแสดงสมบัติ 2 ประการ

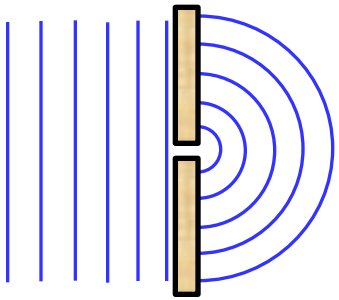
1. สมบัติความเป็นคลื่น (wave) ได้แก่ ปรากฏการณ์ต่าง ๆ เช่น การหักเห การสะท้อน การเสริมหรือการหักล้างกัน การกระจาย การแทรกสอด



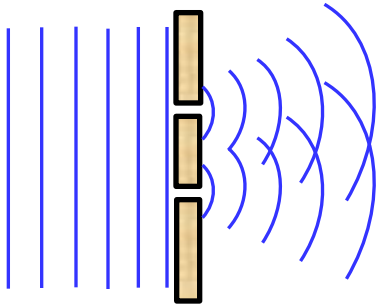
การสะท้อนกลับ (Reflection)



การหักเห (Refraction)



การกระจาย (Diffraction)



การแทรกสอด (Interference)

2. สมบัติความเป็นอนุภาค (particle) อนุภาคของรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าเรียกว่า ‘โฟตอน’ (photon) หรือ ‘ควอนตัม’ (quantum) ซึ่งมีพลังงานที่แน่นอนและเคลื่อนที่ไปด้วยความเร็วแสง

Photon:

energy = electromagnetic energy

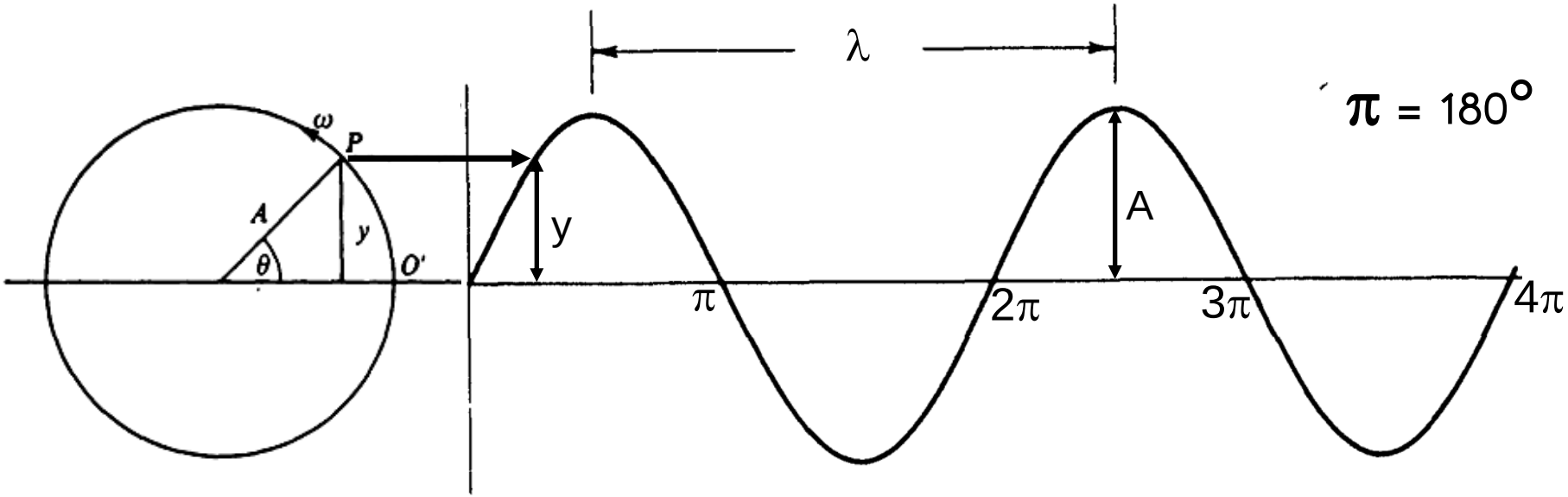
velocity = 3×10^{8} m.s^{-1}

created by emission

destroyed by absorption

can collide with electrons and other particles

คลื่นฮาร์โมนิกอย่างง่าย (simple harmonic wave) มีสมบัติตามแบบของคลื่นซายน์ (sine wave) แทนด้วยสมการ $y = A \sin\theta$



ความเร็วเชิงมุม (angular velocity, ω) หน่วย rad s^{-1}

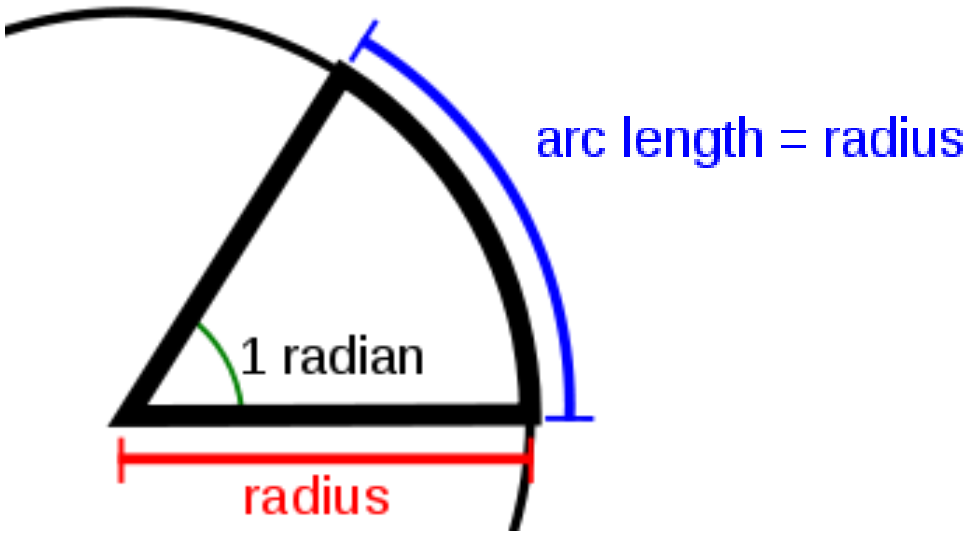
ความยาวคลื่น (wavelength, λ) หน่วย nm หรือ Å

ความถี่ (frequency, ν) หมายถึง จำนวนคลื่นที่ผ่านจุด ๆ หนึ่งต่อหนึ่งหน่วยเวลา มีหน่วยเป็น cycle per second (cps) หรือ per second (s^{-1}) หรือ Hertz (Hz)

rad = radian เป็นหน่วยการวัดมุมอีกหน่วยหนึ่ง

1 rad = มุมที่ arc length เท่ากับรัศมีของทรงกลม

1 rad = 57.2958°



Angle in degrees = angle in radian$\cdot (180/\pi)$

$\pi = 22/7 = 3.1416$

ความสัมพันธ์ระหว่าง λ และ ν:

$$\lambda\nu = \frac{c}{\eta}$$

c = ความเร็วของคลื่นในสูญญากาศ = 3×10^8 $m.s^{-1}$

η = ดัชนีหักเหของตัวกลางที่คลื่นเคลื่อนที่ผ่าน

η ของอากาศ $\sim$ 1 จะได้

$$\lambda\nu = c$$ หรือ $$\lambda = \frac{c}{\nu}$$

ความสัมพันธ์ระหว่าง เลขคลื่น (wave number, $\bar{\nu}$), λ และ ν:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu\eta}{c}$$

ในอากาศ $\eta \sim 1$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$$

พลังงานของรังสีแม่เหล็กไฟฟ้า

คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า เป็นอนุภาคเรียกว่าโฟตอนหรือควอนตัม โฟตอน 1 ตัว มีพลังงานที่แน่นอน ซึ่งจะมีมากหรือน้อย ขึ้นกับความถี่

สมการของพลังค์ (Planck's equation):

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\bar{\nu}$$

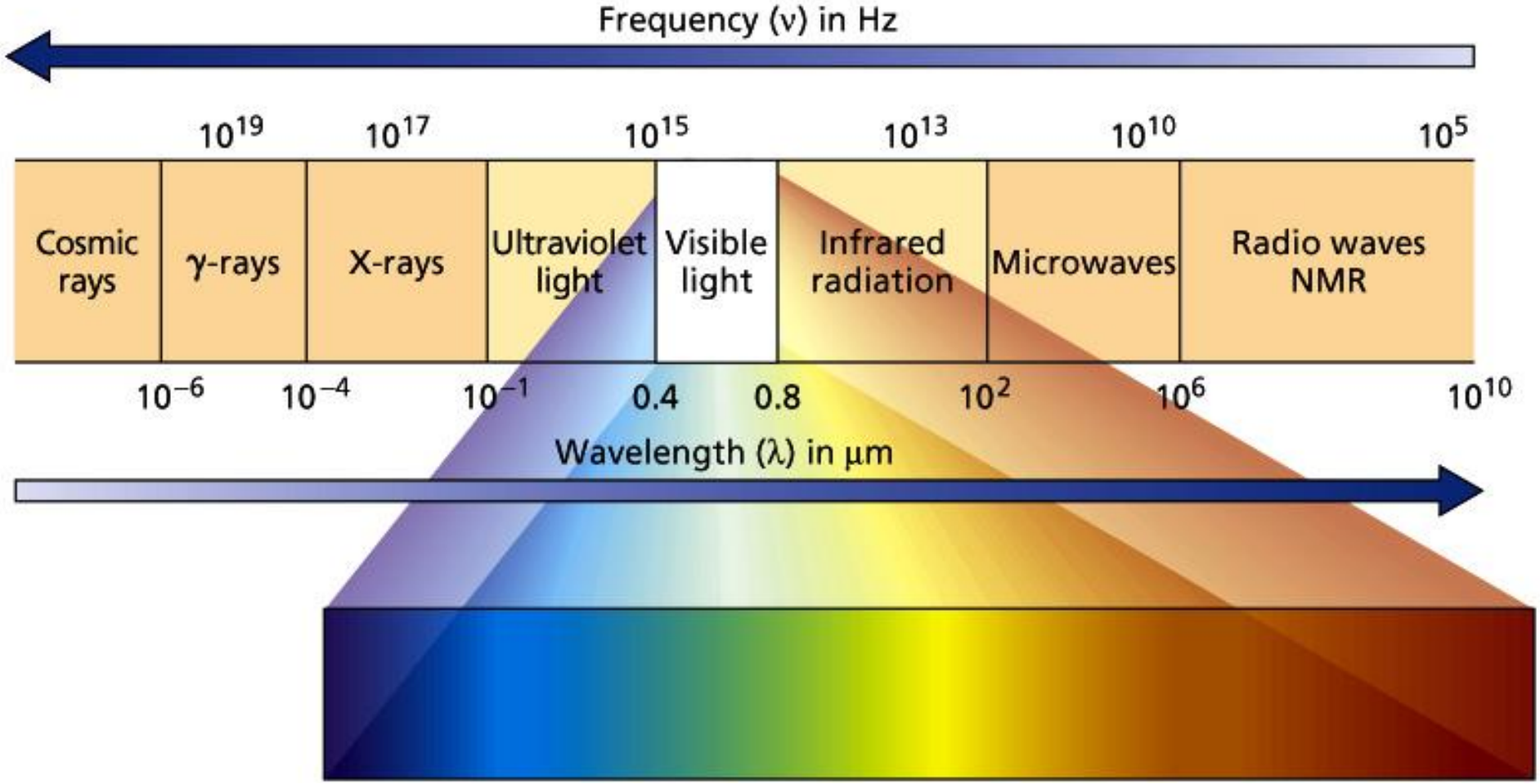
E = พลังงานของ 1 โฟตอน หน่วยเป็น J

h = ค่าคงที่ของพลังค์ (Planck's constant) = 6.626×10^{-34} J s

ช่วงของสเปคตรัมของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า

(Electromagnetic spectrum)

คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่นำมาใช้ประโยชน์ทางเคมี มีช่วงคลื่นตั้งแต่ รังสีแกมม่า (gamma ray, γ–ray) จนถึงคลื่นวิทยุ (radio wave)



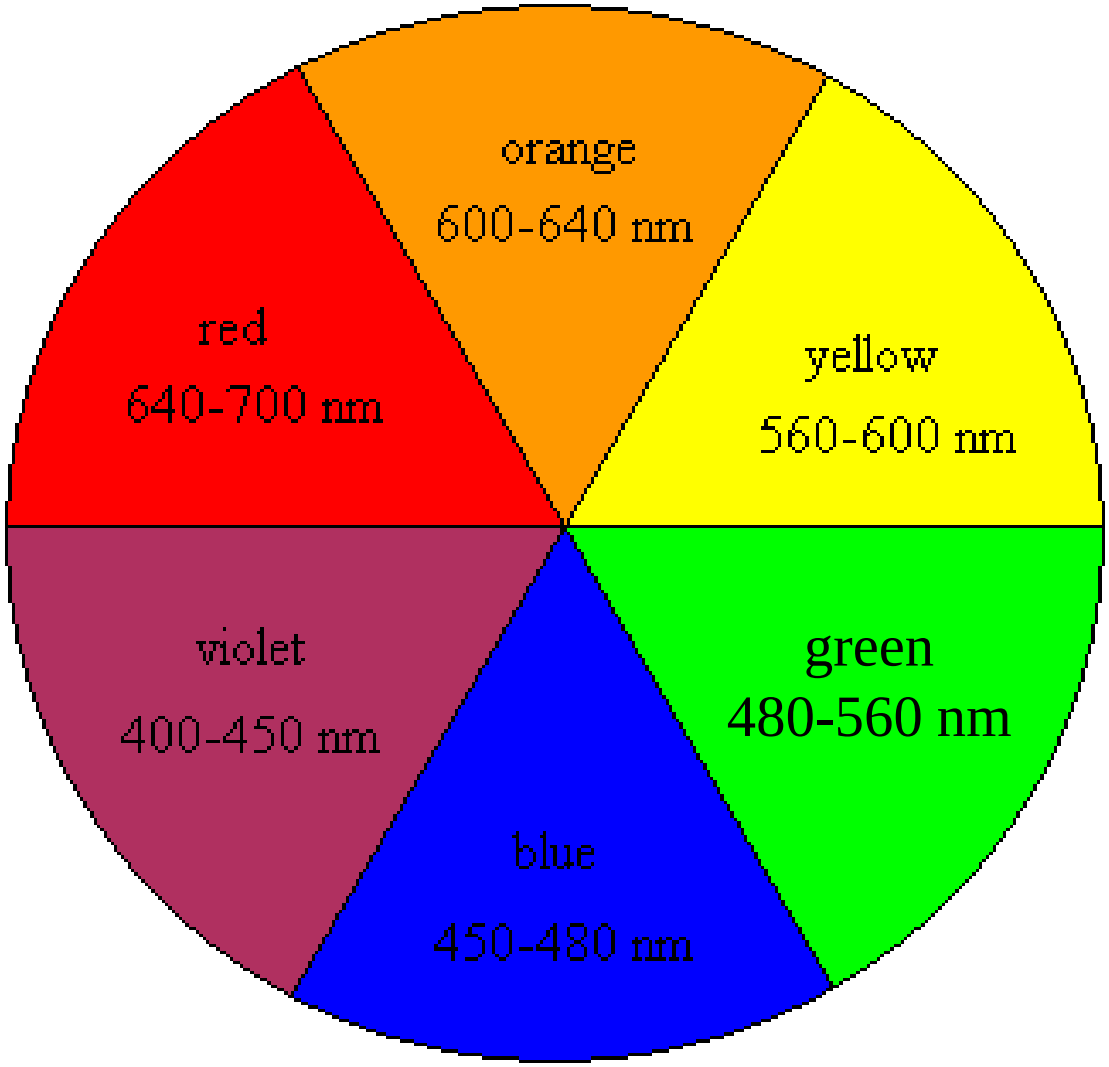
แสงสีต่างๆ ในแถบสเปกตรัมของแสงขาว

สเปกตรัม	ความยาวคลื่น (nm)
แสงสีม่วง	400–450
แสงสีคราม – น้ำเงิน	450–480
แสงสีเขียว	480–560
แสงสีเหลือง	560–600
แสงสีแสด (ส้ม)	600–640
แสงสีแดง	640–700

http://www.vcharkarn.com/lesson/view.php?id=1168

Colour wheel

Complementary colour appears opposite each other on the wheel.

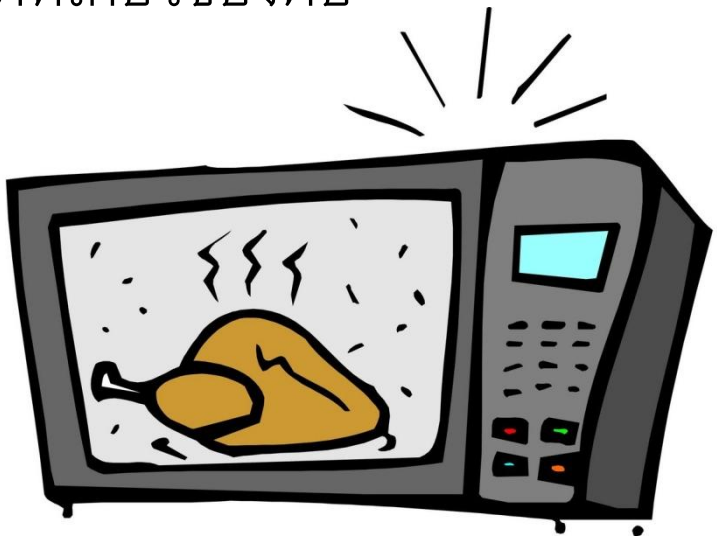


http://maxrandorspeaks.blogspot.com/2008/04/colour-wheel.html

ช่วงคลื่นไมโครเวฟ (Microwave region) :

อยู่ในช่วงความถี่ $3X10^{10}$ ถึง $3X10^{12}$ Hz หรือมีความยาวคลื่นประมาณ 1 cm ถึง 100 μm การเปลี่ยนแปลงของพลังงานเกิดจากการหมุนของโมเลกุล (rotation) ความแตกต่างของระดับพลังงานของการหมุนอยู่ในช่วง 10^2 J mol^{-1} การหมุนของโมเลกุล จะเกิดสนามไฟฟ้า (electric filed) ที่เกิดอันตรกิริยากับส่วนที่เป็นสนามไฟฟ้าของคลื่นไมโครเวฟ และให้ไมโครเวฟสเปคตรัมออกมา เทคนิคที่เกี่ยวข้องคือ

– microwave spectroscopy



ช่วงคลื่นวิทยุ (Radio–frequency region) :

อยู่ในช่วงความถี่ $3X10^{6}$ ถึง $3X10^{10}$ Hz หรือมีความยาวคลื่นประมาณ 1 m ถึง 1 cm การเปลี่ยนแปลงของพลังงานในช่วง 10^{-3} ถึง 10 J mol^{-1} เกิดจากการเปลี่ยนแปลงสปิน (spin) ของนิวเคลียส (nucleus) หรืออิเลคตรอน (electron) แล้วเกิดอันตรกิริยากับสนามแม่เหล็กของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ความถี่ที่เหมาะสม เทคนิคที่เกี่ยวข้องคือ

- nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy
- electron spin resonance (ESR) spectroscopy

ช่วงคลื่นอินฟราเรด (Infrared region) :

อยู่ในช่วงความถี่ $3X10^{12}$ ถึง $3X10^{14}$ Hz หรือมีความยาวคลื่นประมาณ 100 μm ถึง 1 μm การเปลี่ยนแปลงของพลังงานที่เกี่ยวข้องเกิดจากการสั่นของโมเลกุล (vibration) ความแตกต่างของระดับพลังงานของการสั่นอยู่ในช่วง 10^4 J mol^{-1} เทคนิคที่เกี่ยวข้องคือ

- Infrared (IR) spectroscopy
- Raman spectroscopy

ช่วงคลื่นวิสิเบิลและอัลตราไวโอเลต (Visible and Ultraviolet region) :

อยู่ในช่วงความถี่ $3X10^{14}$ ถึง $3X10^{16}$ Hz หรือมีความยาวคลื่นประมาณ 1 μm ถึง 10 mm การเปลี่ยนแปลงของพลังงานที่เกี่ยวข้องเกิดจากการเปลี่ยนระดับพลังงานของอิเลคตรอน

ความแตกต่างของระดับพลังงานของอิเลคตรอนวงนอกสุดประมาณ 100 kJ mol^{-1} เทคนิคที่เกี่ยวข้องคือ

- UV–Visible spectroscopy

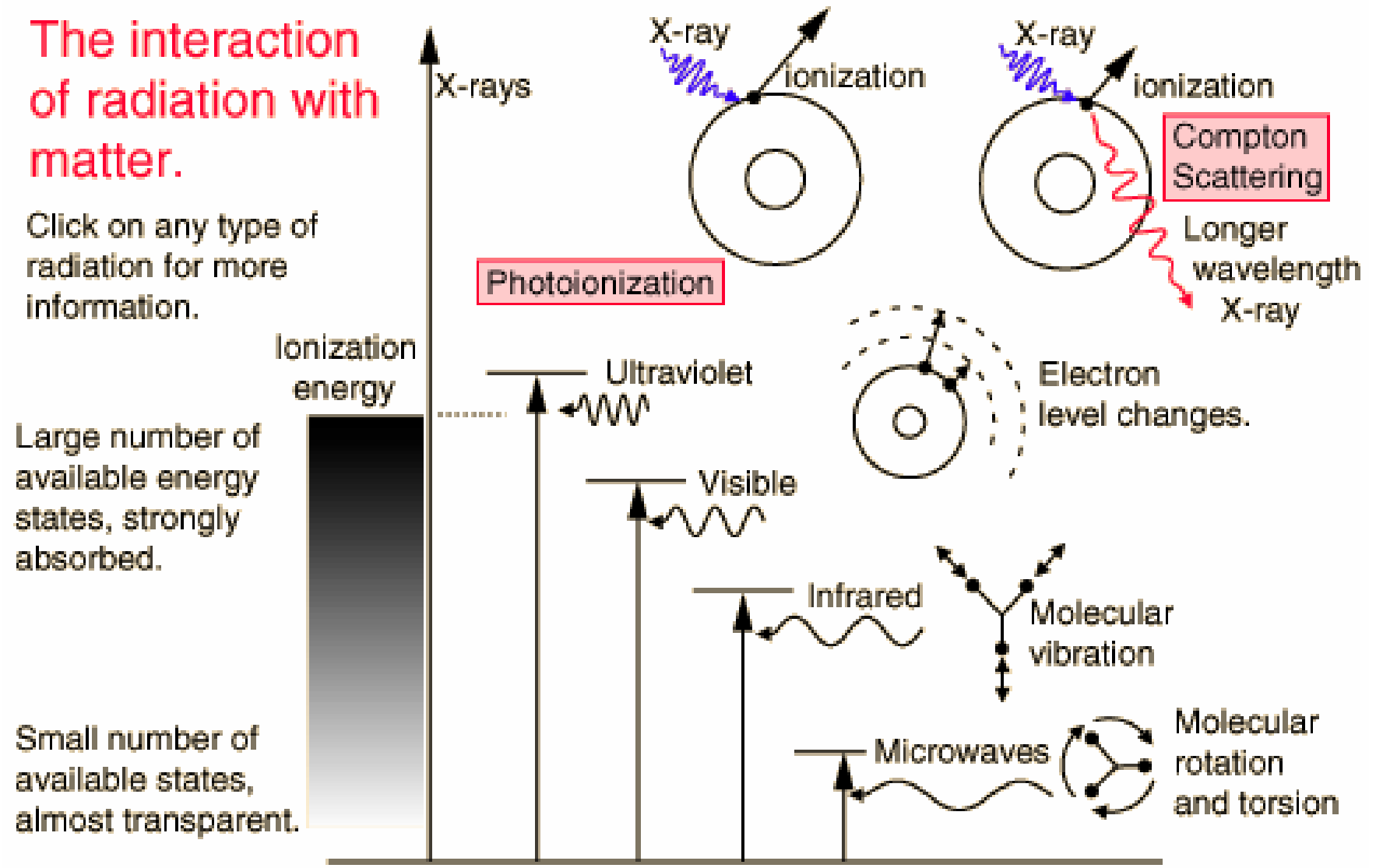
ช่วงคลื่นรังสีเอกซ์ (X–ray region) :

อยู่ในช่วงความถี่ $3X10^{16}$ – $3X10^{18}$ Hz เทคนิคที่เกี่ยวข้องคือ

– X–ray diffractometry

ช่วงคลื่นรังสีแกมม่า (γ–ray region) :

อยู่ในช่วงความถี่ $3X10^{18}$ – $3X10^{20}$ Hz



แผนภาพแสดงอันตรกิริยาระหว่างสารกับกลุ่มของโฟตอน

ที่มา: http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/molecule/molspecon.html.

ทบทวน – สมบัติของรังสีแม่เหล็กไฟฟ้า (electromagnetic radiation)

สมบัติที่เป็นคลื่น

$$\lambda\nu = c$$

$$\lambda = \frac{c}{\nu}$$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu\eta}{c}$$

สมบัติที่เป็นอนุภาค

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\bar{\nu}$$

c = ความเร็วของคลื่นในสูญญากาศ = 3×10^{8} m s^{-1}

h = ค่าคงตัวของพลังค์ (Planck's constant) = 6.626×10^{-34} J s

หรือ 1.58×10^{-34} cal s

ตัวอย่างที่ 1 จงหาความถี่ (Hz) ของคลื่นที่เคลื่อนที่ในอากาศที่มีความยาวคลื่นหนึ่งรอบเท่ากับ 5 cm (ตอบ $\nu = 6 \times 10^3$ MHz)

ตัวอย่างที่ 2 รังสีแม่เหล็กไฟฟ้ามีเลขคลื่น 3.125×10^4 cm^{-1} จงหาความถี่ (Hz) และความยาวคลื่น (nm) (ตอบ $\nu = 9.375 \times 10^{14}$ Hz และ $\lambda = 320$ nm)

ตัวอย่างที่ 3 จงคำนวณหาพลังงานในหน่วย J ของรังสีวิสิเบิลที่มีความยาวคลื่น 600 nm (ตอบ $E = 3.31 \times 10^{-19}$ J)

ตัวอย่างที่ 4 จงหาพลังงาน (J) และความถี่ (Hz)'ของรังสีที่มีความยาวคลื่น 7 Å (ตอบ $\nu = 4.286 \times 10^{17}$ Hz และ $E = 2.84 \times 10^{-16}$ J))

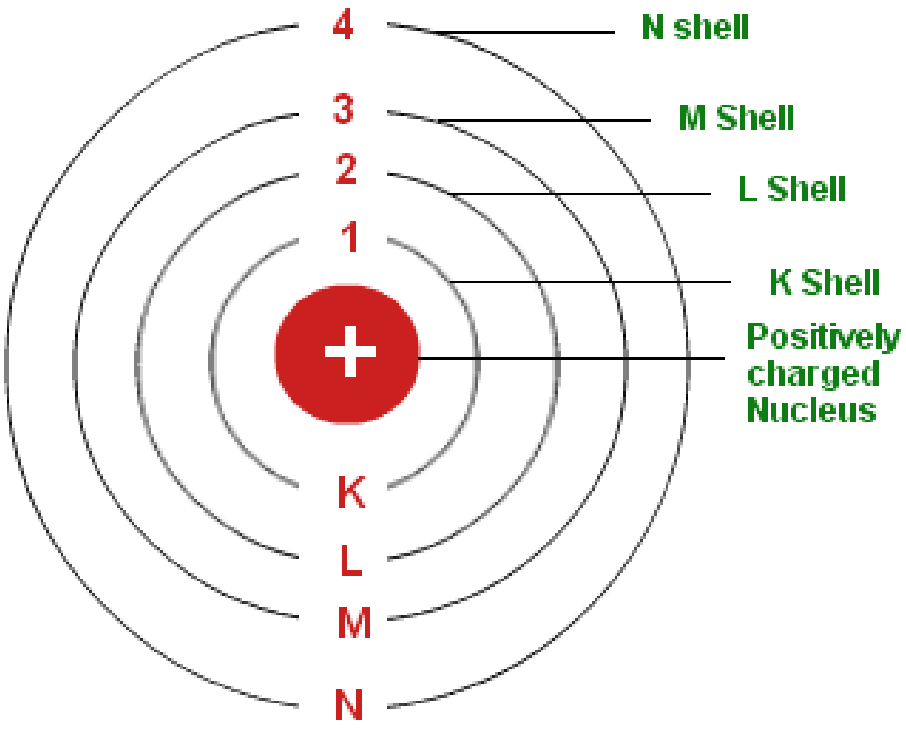
การบ้าน

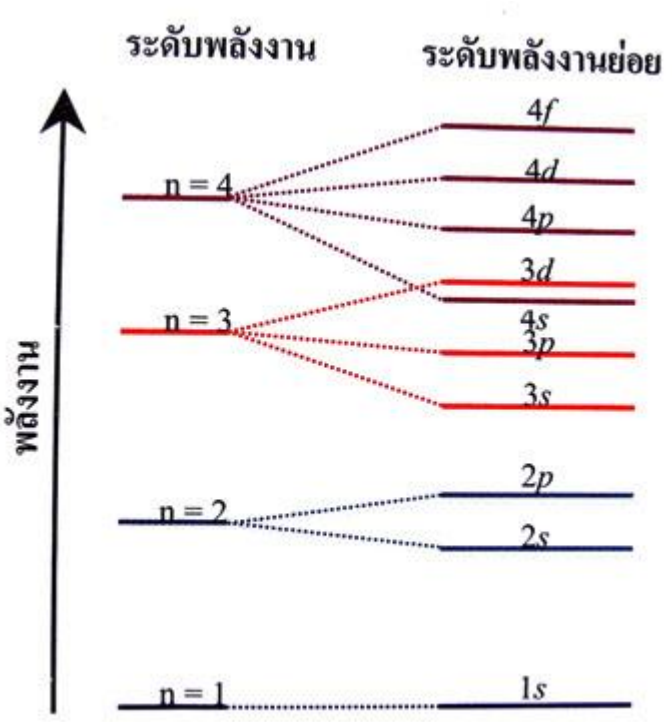
จงคำนวณค่าพลังงานของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่เคลื่อนที่ผ่านอากาศดังต่อไปนี้ และเรียงค่าพลังงานดังกล่าวจากค่าน้อยไปหามาก

1. ความถี่ 200 Hz
2. ความยาวคลื่น 500 นาโนเมตร
3. เลขคลื่น 800 ต่อเมตร

ระดับพลังงานของอิเล็กตรอน

ระดับพลังงานหรือวง	ระดับพลังงานย่อย	จำนวนอิเล็กตรอนสูงสุดในระดับพลังงานย่อย	จำนวนอิเล็กตรอนสูงสุดในระดับพลังงานหรือวง ($2n^2$)
n = 1 (K)	s	2	2
n = 2 (L)	s	2	8
	p	6	
n = 3 (M)	s	2	18
	p	6	
	d	10	
n = 4 (N)	s	2	32
	p	6	
	d	10	
	f	14	





แผนภาพระดับพลังงานของอะตอมที่มีหลายอิเล็กตรอน

ระดับพลังงานย่อย s มี 1 orbital

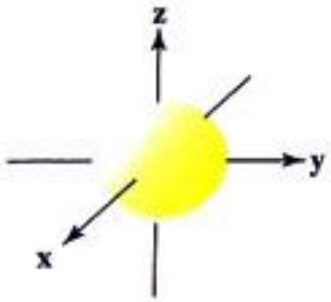
ระดับพลังงานย่อย p มี 3 orbitals

ระดับพลังงานย่อย d มี 5 orbitals

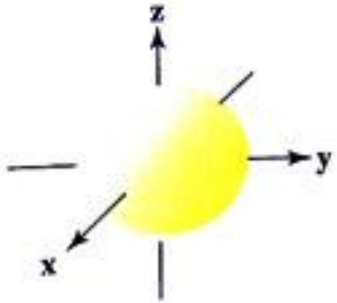
ระดับพลังงานย่อย ƒ มี 7 orbitals

Source: http://www.vcharkarn.com/lesson/view.php?id=1168

s orbital

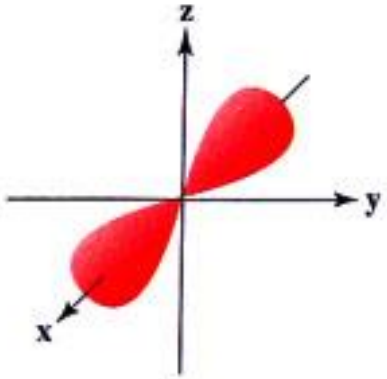


1*s* ออร์บิทัล

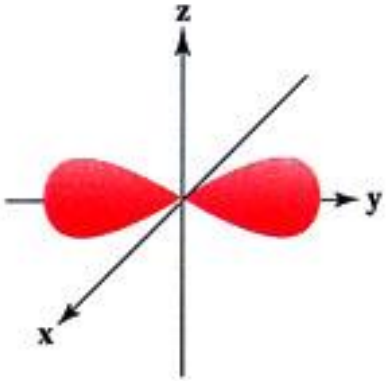


2*s* ออร์บิทัล

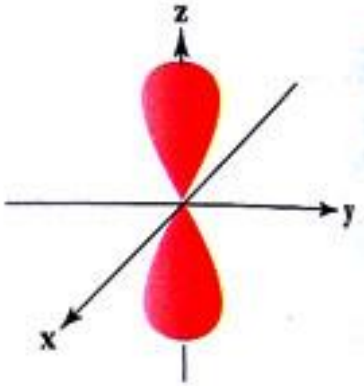
p orbital



p_x ออร์บิทัล



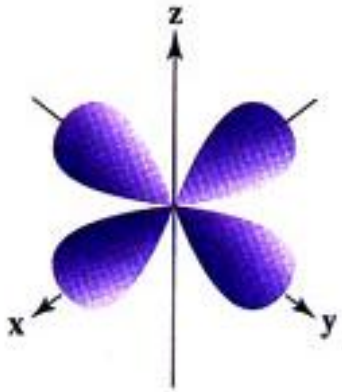
p_y ออร์บิทัล



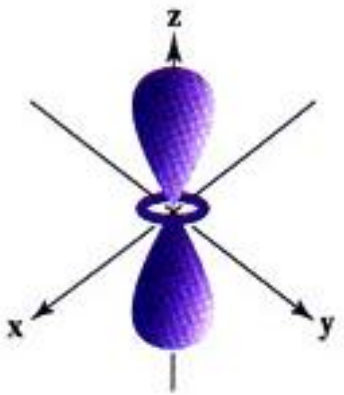
p_z ออร์บิทัล

Source: http://www.vcharkarn.com/lesson/view.php?id=1168

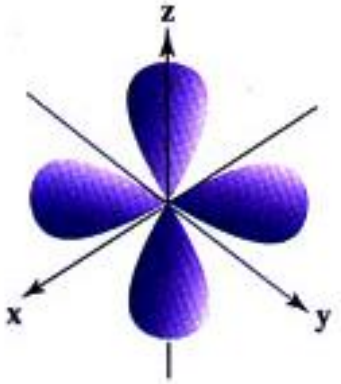
d orbital



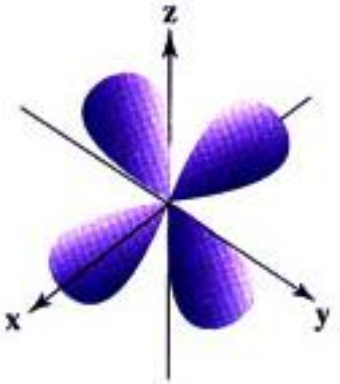
$d_{x^2-y^2}$ ออร์บิทัล



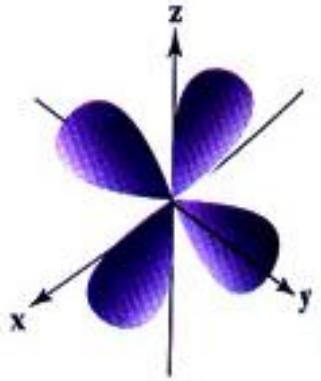
d_{z^2} ออร์บิทัล



d_{xy} ออร์บิทัล



d_{yz} ออร์บิทัล



d_{xz} ออร์บิทัล

Source: http://www.vcharkarn.com/lesson/view.php?id=1168

f orbital

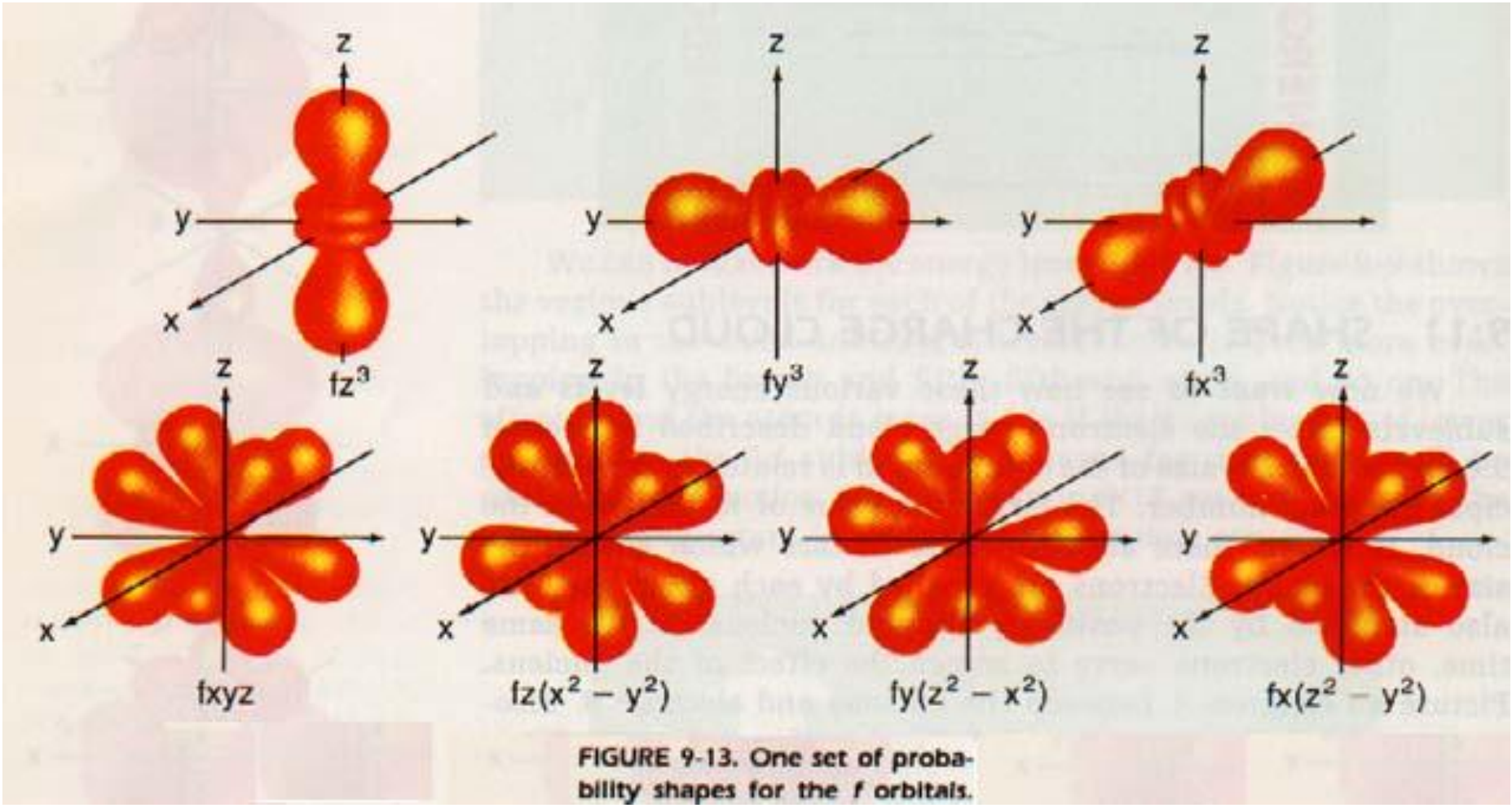
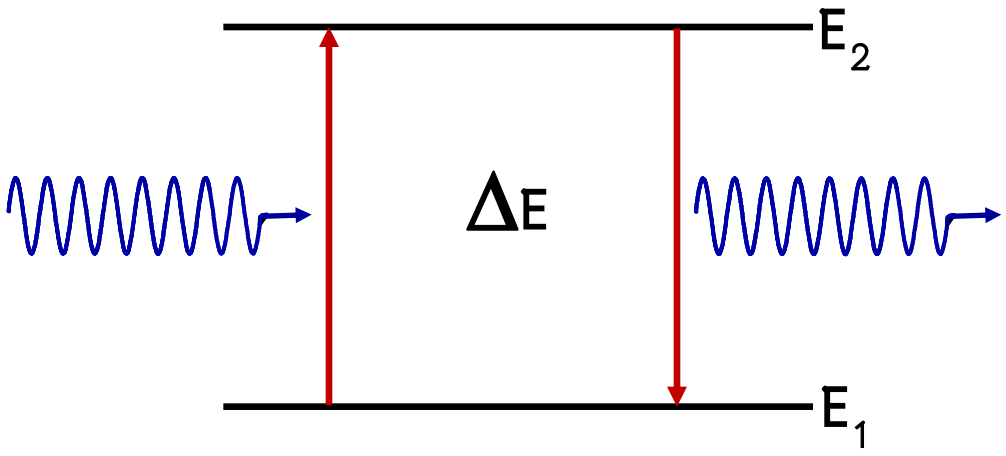


FIGURE 9-13. One set of probability shapes for the *f* orbitals.

http://boomeria.org/chemtextbook/cch9.html

การดูดกลืนรังสีแม่เหล็กไฟฟ้า

โมเลกุลของสารใดๆ ประกอบด้วยหลายระดับพลังงานหรือเรียกได้ว่าพลังงานมีลักษณะเป็น “quantize” โดยโมเลกุลแต่ละชนิดจะมีระดับพลังงานต่างกันออกไป



$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu$$

การทรานสิชันระหว่างระดับพลังงานสองระดับพลังงานสามารถเกิดได้เมื่อระบบมีการดูดพลังงาน (absorption) หรือคายพลังงาน (emission) ที่มีค่าเท่ากับ $\Delta E = E_2 - E_1$

โดย Max Planck อธิบายว่าการดูดหรือคายพลังงานจะอยู่ในรูปของรังสีแม่เหล็กไฟฟ้า

$$\nu = \frac{\Delta E}{h}$$

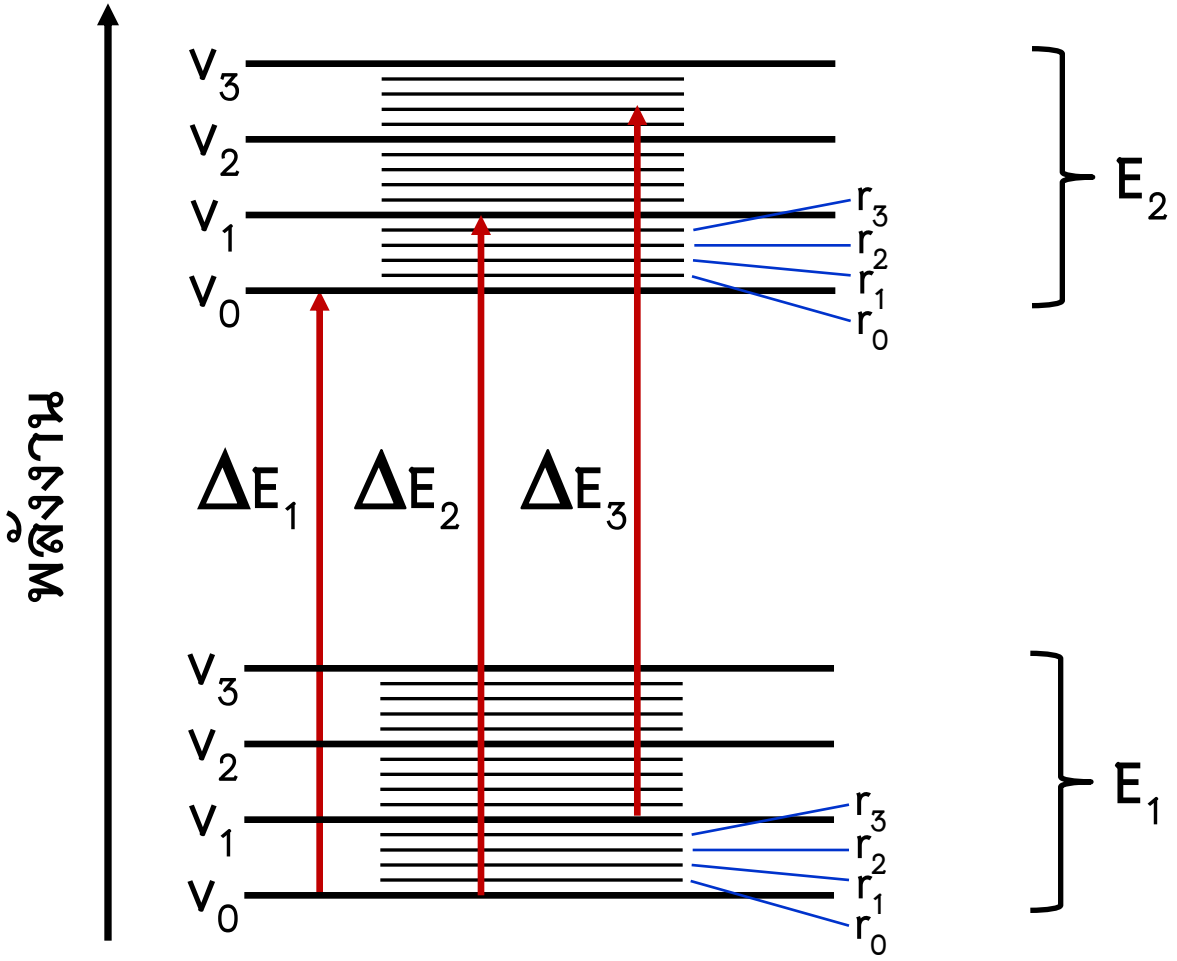
$$\Delta E = h\nu$$

ดังนั้น จะได้ว่า $\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu$

เมื่อฉายรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าเข้าไปในสาร โมเลกุลของสารที่อยู่ในระดับพลังงานต่ำหรือในสภาวะพื้น (ground state) จะเปลี่ยนสภาวะไปอยู่ในระดับพลังงานที่สูงกว่าหรือสภาวะเร้า (excited state) การเปลี่ยนแปลงนี้อาจจะเป็นผลมาจาก:

- การเปลี่ยนระดับพลังงานของอิเลคตรอน (electronic transition)
- การเปลี่ยนระดับพลังงานการหมุน (rotational transition)
- การเปลี่ยนระดับพลังงานการสั่น (vibration transition)

พลังงานทั้งหมดของโมเลกุล: $E_{total} = E_{elect} + E_{vib} + E_{rot}$



แผนภาพแสดงระดับพลังงานแบบ electronic, vibrational และ rotational ของโมเลกุล

Rotational transition: เนื่องจากโมเลกุลหมุนรอบแกนต่างๆ ด้วยพลังงานของการหมุนที่ระดับพลังงานแน่นอนหลายระดับ ดังนั้นเมื่อโมเลกุลดูดกลืนแสงในช่วงไมโครเวฟ โมเลกุลจะมีระดับพลังงานของการหมุนสูงขึ้น

Vibrational transition: เนื่องจากโมเลกุลไม่อยู่นิ่ง แต่ละอะตอมที่ประกอบเป็นโมเลกุลจะสั่นตลอดเวลาและเกิดที่ระดับพลังงานแน่นอน ดังนั้นเมื่อโมเลกุลดูดกลืนคลื่นแสงในช่วงอินฟราเรดแล้วถูกเปลี่ยนระดับพลังงานมาเป็นระดับพลังงานของการสั่นที่สูงขึ้น

Electronic transition: เมื่อโมเลกุลดูดกลืนคลื่นแสงในช่วงอัลตราไวโอเลตและวิสิเบิล จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของอิเลคตรอนในโมเลกุลนั้นๆ โดยเกิดการเร้าหรือกระตุ้น และทำให้อิเลคตรอนตัวหนึ่งไปอยู่ในระดับพลังงานที่สูงขึ้นกว่าเดิม การทรานสิชันของอิเลคตรอนในโมเลกุลทุกครั้งจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของการสั่นและการหมุนด้วย

กฎการดูดกลืนแสง

August Beer (physicist, chemist and mathematician)

Born: July 31, 1825, Trier, Germany

Died: November 18, 1863, Bonn, Germany

Johann Heirich Lambert (mathematician, physicist, philosopher and astronomer)

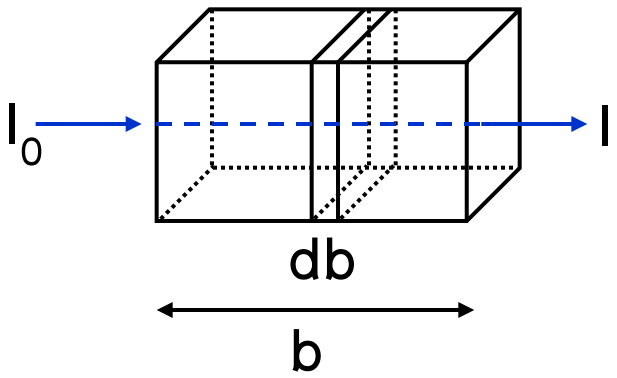
Born: August 26, 1728, Mulhouse, France

Died: September 25, 1777, Berlin, Germany

Source: http://www-history.mcs.st-andrews.ac.uk/PictDisplay/Lambert.html

กฎการดูดกลืนแสง

กฎของแลมเบิร์ต (Lambert's law) กล่าวไว้ว่า "*แสงที่มีความยาวคลื่นเดี่ยวผ่านตัวกลางเนื้อเดียว สัดส่วนของความเข้มของแสงที่ถูกดูดกลืนไม่ขึ้นอยู่กับความเข้มของแสง แต่จะขึ้นอยู่กับความหนาของตัวกลาง*" ดังนั้น ตัวกลางชนิดเดียวกันที่มีความหนาเท่ากัน จะดูดกลืนพลังงานแสงได้เท่ากัน



I_0 = ความเข้มแสงเมื่อเริ่มตกกระทบสาร (b = 0)

I = ความเข้มแสงหลังผ่านสารตัวกลาง

b = ความหนาของตัวกลาง

ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาของตัวกลางและการดูดกลืนแสง (Absorbance, A) เป็นดังสมการ

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \frac{k}{2.303} b$$

เมื่อ k คือค่าคงตัวปฏิภาค (proportional constant)

กฎของเบียร์ (Beer's law) กล่าวไว้ว่า *"อัตราการลดลงของความเข้มของแสงที่ถูกดูดกลืน เป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นของสาร"*

$$A = \varepsilon bc$$

A = ค่าการดูดกลืนแสง (Absorbance)

ε = ค่าโมลาร์แอบซอร์ปทิวิตี (molar absorptivity) หน่วย $dm^3\ cm^{-1}\ g^{-1}$

C = ความเข้มข้นของสารละลาย หน่วย $g\ dm^{-3}$ หรือ $mol\ L^{-1}$ หรือ molar

กฎของเบียร์–แลมเบิร์ต (Beer–Lambert's law): ความเข้มของแสงที่ถูกดูดกลืนขึ้นอยู่กับความเข้มข้นและความหนาของสารละลายตัวกลาง

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon bc$$

A = ค่าการดูดกลืนแสง (Absorbance)

ε = ค่าโมลาร์แอบซอร์ปทิวิตี (molar absorptivity) หน่วย $dm^3\ cm^{-1}\ g^{-1}$

C = ความเข้มข้นของสารละลาย หน่วย $g\ dm^{-3}$ หรือ $mol\ L^{-1}$ หรือ molar

ค่าการส่องผ่านของแสง (transmittance, T):

$$T = \frac{I}{I_0}$$

$$\%T = \frac{I}{I_0} \times 100$$

จะได้

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = -\log T$$

ทบทวน – กฎของเบียร์ แลมเบิร์ต (Beer–Lambert's law)

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon bc$$

$$T = \frac{I}{I_0}, \quad \%T = \frac{I}{I_0} \times 100$$

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = -\log T$$

A = ค่าการดูดกลืนแสง (Absorbance)

T = ค่าการส่องผ่านของแสง (Transmittance)

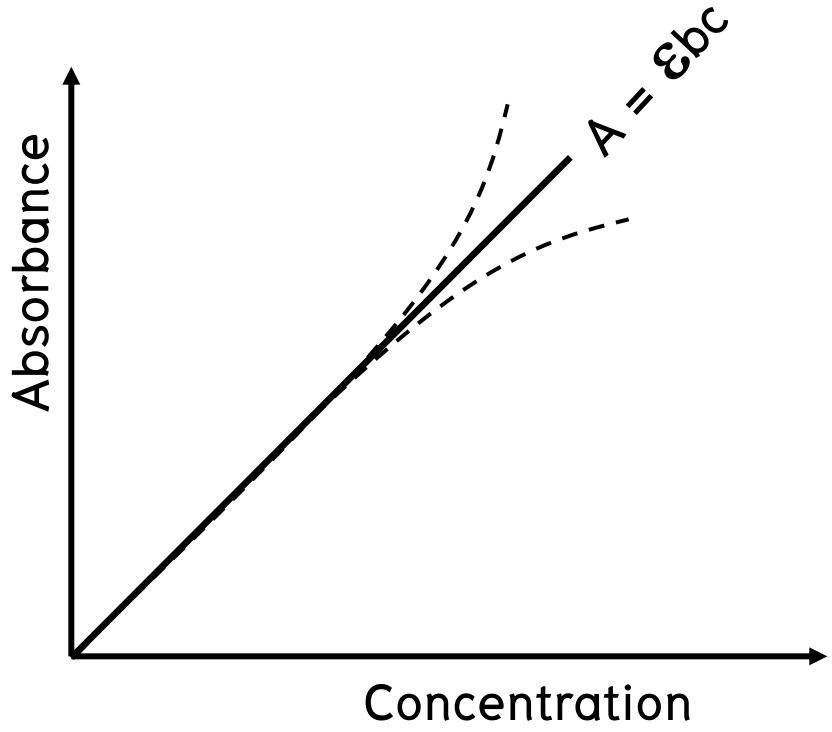
ε = ค่าโมลาร์แอบซอร์ปทิวิตี (molar absorptivity) หน่วย $dm^3\ cm^{-1}\ g^{-1}$

C = ความเข้มข้นของสารละลาย หน่วย $g\ dm^{-3}$ หรือ $mol\ L^{-1}$ หรือ molar

b = ความหนาของตัวกลาง (cm)

ข้อจำกัดในการใช้กฎของ Beer–Lambert

กฎของ Beer–Lambert จะใช้ไม่ได้เมื่อ ค่า Absorbance ที่วัดได้ ไม่เป็นปฏิภาคโดยตรงกับความเข้มข้น เมื่อเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง Absorbance กับ ความเข้มข้น จะไม่ได้เส้นตรง



สาเหตุการเบี่ยงเบนจากกฎของ Beer–Lambert

อาจเกิดจาก:

1. **สมดุลเคมี** การเปลี่ยนแปลงสมดุล ทำให้ความเข้มข้นของสารในระบบเปลี่ยน
2. **ความเข้มข้น** กฎของ Beer–Lambert จะใช้ได้กับสารละลายที่มีความเข้มข้นต่ำๆ (Abs. ไม่ควรเกิน 1 สำหรับ UV–VIS spectroscopy)
3. **อุณหภูมิ** บางปฏิกิริยาสมดุลเคมีเปลี่ยน เมื่ออุณหภูมิเปลี่ยน
4. **ตัวทำละลาย** บางชนิดอาจดูดกลืนแสงในช่วงเดียวกับสารตัวอย่าง

ตัวอย่างโจทย์

1. สารละลายชนิดหนึ่ง ดูดกลืนแสงร้อยละ 40 ที่ความยาวคลื่น 200 nm สารละลายนี้ใช้สารอินทรีย์ที่มีที่มีมวลโมเลกุลเท่ากับ 400 g mol^{-1} หนัก 0.1 mg ละลายในเฮกเซน 15 cm^3 ในการวัดการดูดกลืนแสงใช้เซลล์ที่มีความหนา 1 cm จงคำนวณหาค่า molar absorptivity ของสารละลายนี้ (ตอบ ε = 13259 L mol^{-1} cm^{-1})

2. สารละลายชนิดหนึ่งวัดค่า absorbance ได้ 0.8 จงหา %T (ตอบ 15.84%)

การบ้าน

สารละลายชนิดหนึ่งมีความเข้มข้น เท่ากับ 0.0010 โมลาร์ จากการทดลอง โดยใช้เทคนิคสเปกโทรสโคปี พบว่า สารละลายดังกล่าวมีค่า Transmission เท่ากับ 0.10 และความกว้างของเซลล์ใส่ตัวอย่างเท่ากับ 10 มิลลิเมตร จงหาค่า Absorbance และค่า molar absorptivity ของสารละลายนี้

อัลตราไวโอเลตและวิสิเบิลสเปกโทรสโคปี
(UV–VIS Spectroscopy)

โมเลกุลที่ดูดกลืนคลื่นแสงในช่วงอัลตราไวโอเลตและวิสิเบิล จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงาน (การทรานซิชัน) ของอิเลคตรอนในโมเลกุลไปอยู่ในระดับพลังงานที่สูงขึ้นกว่าเดิม พลังงานที่โมเลกุลดูดกลืนเข้าไปขึ้นอยู่กับความยาวคลื่นหรือความถี่ของคลื่นแสงนั้น

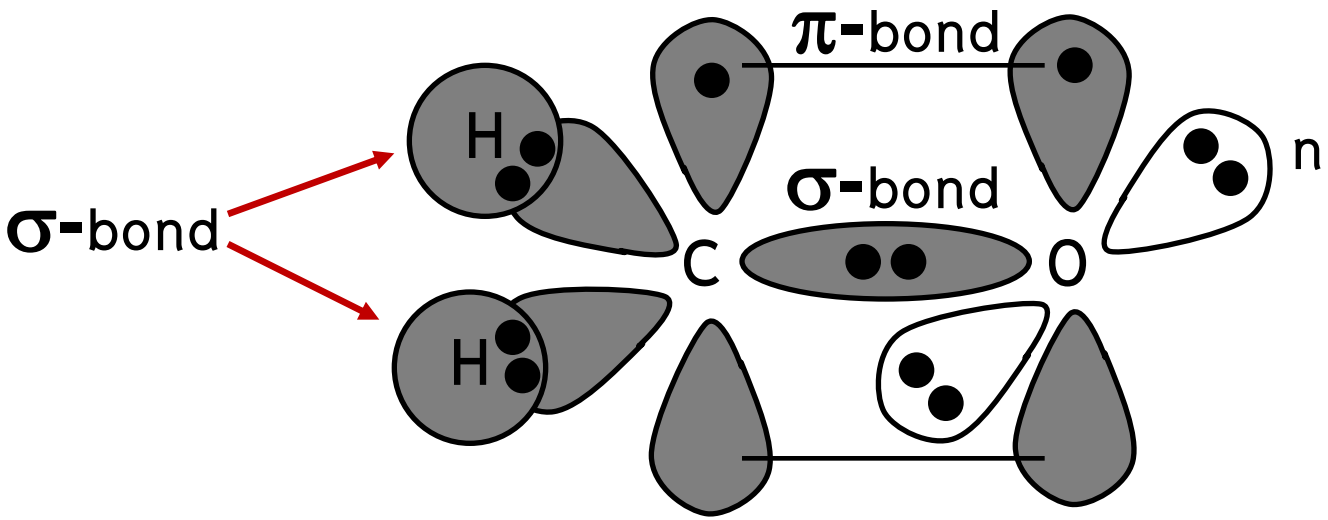
รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าในช่วง UV–VIS มีช่วงความยาวคลื่นคือ

1. รังสี Ultraviolet มีความยาวคลื่นในช่วงประมาณ 200 – 400 nm
2. รังสี Visible มีความยาวคลื่นในช่วงประมาณ 400 – 800 nm

หลักการดูดกลืนรังสี UV–VIS

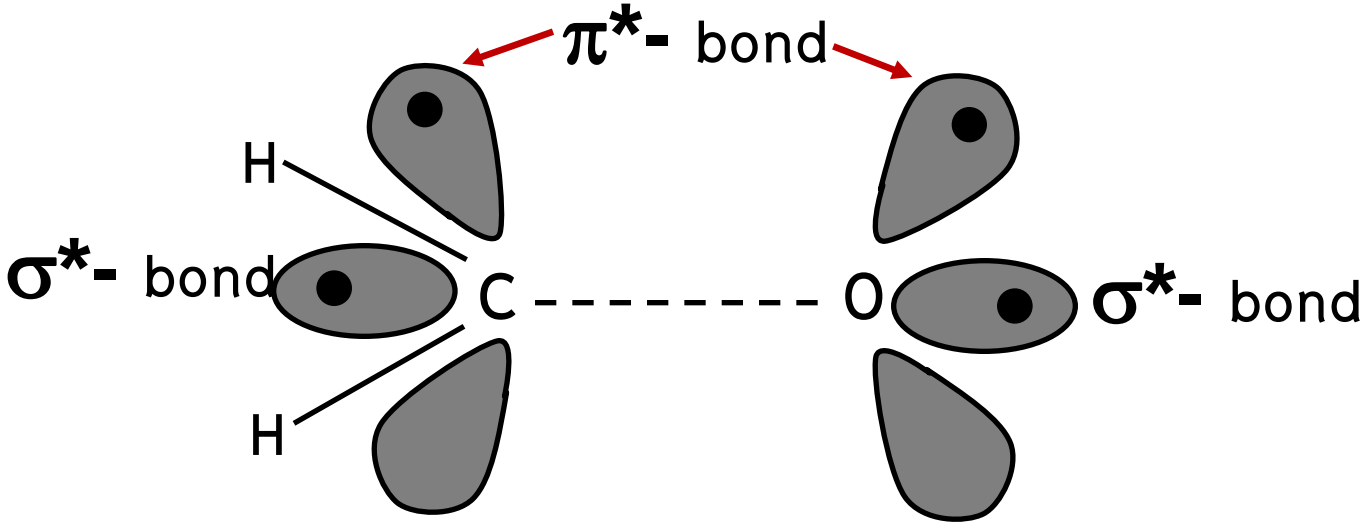
เมื่อสารดูดกลืนรังสี UV–VIS เข้าไปจะทำให้อิเล็กตรอนถูกกระตุ้นขึ้นไปอยู่ที่ระดับพลังงานสูงกว่าเดิม อิเล็กตรอนเหล่านี้ เป็นอิเล็กตรอนวงนอกสุดที่หลุดได้ง่าย แบ่งออกเป็น 3 ชนิด ได้แก่

1. อิเล็กตรอนที่ทำให้เกิดพันธะซิกมา (σ)
2. อิเล็กตรอนที่ทำให้เกิดพันธะไพ (π)
3. อิเล็กตรอนที่ไม่ได้สร้างพันธะ หรืออิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว (n)



ออร์บิทอลเชิงโมเลกุลที่สร้างพันธะของฟอร์มาลดีไฮด์ (CH_2O)

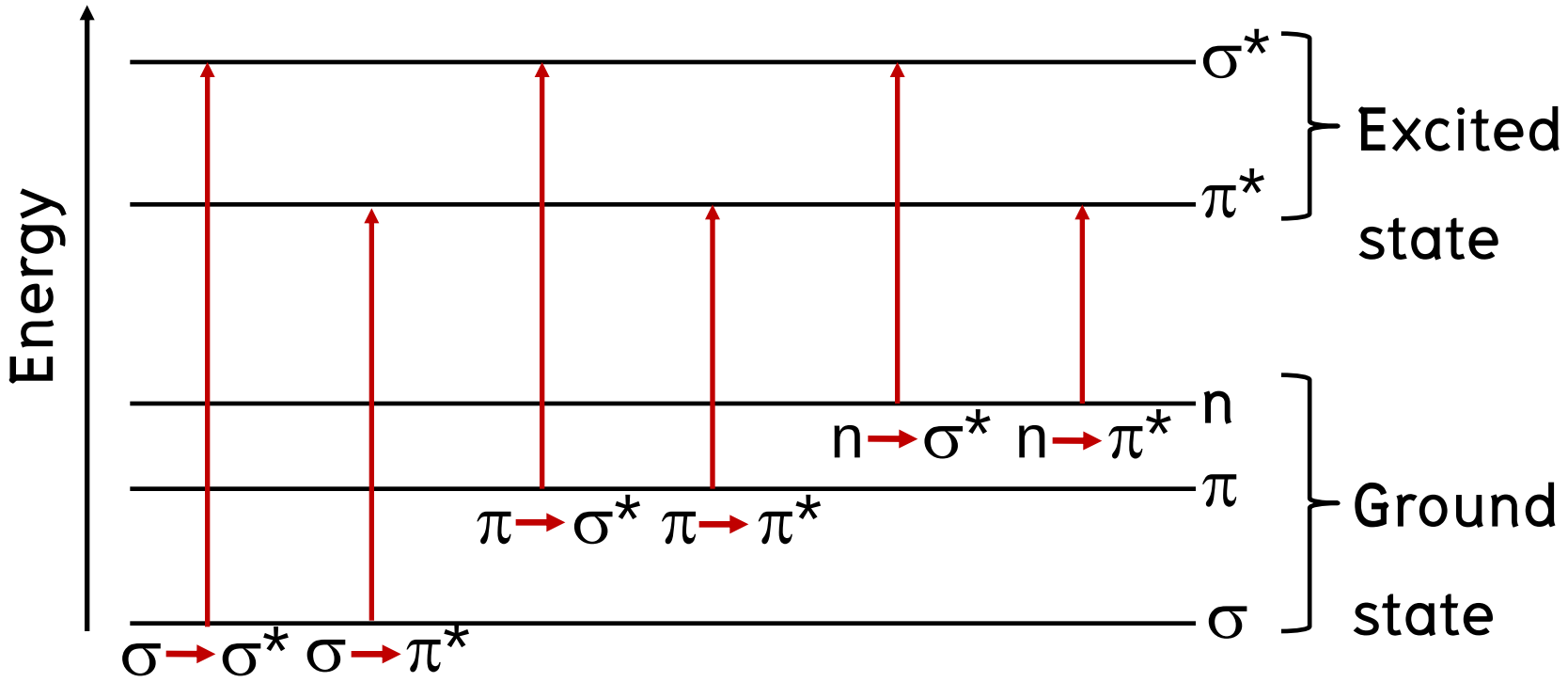
อิเล็กตรอนที่ได้รับพลังงานจะไปอยู่ในออร์บิทอลที่มีระดับพลังงานสูงขึ้น เรียกว่า ออร์บิทอลเชิงโมเลกุลที่ต้านการสร้างพันธะ (antibonding orbitals)



ออร์บิทอลเชิงโมเลกุลที่ต้านการสร้างพันธะของฟอร์มาลดีไฮด์

ลำดับของระดับพลังงาน: $\sigma < \pi < n < \pi^* < \sigma^*$

เมื่ออิเล็กตรอนวงนอกได้รับพลังงานจากรังสี UV–VIS จะเกิดการเปลี่ยนระดับพลังงานจากออร์บิทอลเชิงโมเลกุลที่มีพลังงานสูงสุดและมีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ (highest occupied molecular orbital หรือ HOMO) ไปสู่ออร์บิทอลที่ว่างและมีพลังงานต่ำสุด (lowest unoccupied molecular orbital หรือ LUMO) โดยพลังงานที่อิเล็กตรอนได้รับมีค่าเท่ากับ: $E = h\nu = hc/\lambda$



การเปลี่ยนระดับพลังงานของอิเล็กตรอน

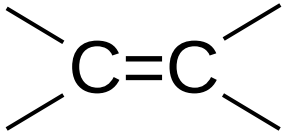
ตัวอย่างการดูดกลืนรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนระดับพลังงานของอิเล็กตรอนวงนอกสุดของสารอินทรีย์บางชนิด

สารประกอบ	การทรานซิชัน
–C=C–	$\pi \longrightarrow \pi^*$
–C=C–C=C–	$\pi \longrightarrow \pi^*$
C=O (O มีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว)	$n \longrightarrow \pi^*$
C=N (N มีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว)	$n \longrightarrow \pi^*$
C=S (S มีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว)	$n \longrightarrow \pi^*$
CH_3Cl (Cl มีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว)	$n \longrightarrow \sigma^*$
R–OH (O มีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว)	$n \longrightarrow \sigma^*$
$R–NH_2$ (N มีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว)	$n \longrightarrow \sigma^*$
สารประกอบอัลเคน	$\sigma \longrightarrow \sigma^*$

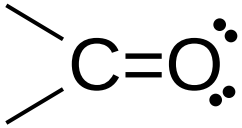
pi–electron functions and hetero atoms having non–bonding valence–shell electron pairs $\longrightarrow$ **Chromophore**

โครโมฟอร์ (Chromophore): สารอินทรีย์ที่มีหมู่แทนที่ที่ไม่อิ่มตัว (unsaturated functional group) ที่สามารถดูดกลืนแสงช่วง UV–VIS ได้ มี 3 แบบ

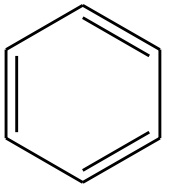
1. โครโมฟอร์ที่มี multiple bond ระหว่าง 2 อะตอมของธาตุ โดยไม่มีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว เช่น

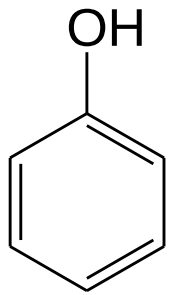


2. โครโมฟอร์ที่มี multiple bond ระหว่าง 2 อะตอมของธาตุ โดยมีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว เช่น



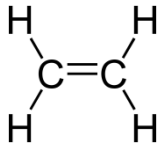
3. โครโมฟอร์ที่มี benzene ring ได้แก่สารประกอบพวกอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน เช่น



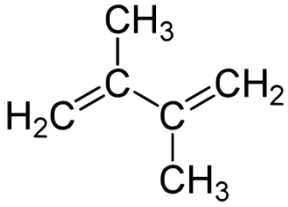


Chromophore เกิดการ conjugated กันเอง หรือ conjugate กับ chromophore ชนิดอื่นจะทำให้ absorption spectrum เปลี่ยนไป ดังนี้

1. เกิด **Bathochromic shift (red shift)** ทำให้ absorption spectrum เปลี่ยนไปในทางที่ความยาวคลื่นเพิ่มขึ้น (λ_{max} เพิ่มขึ้น)
   เช่น โมเลกุลมีหมู่โครโมฟอร์มากกว่า 2 หมู่



ethylene (λmax = 170 nm)

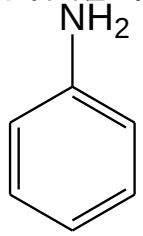


1,3–butadiene (λmax = 217 nm)

2. เกิด **Hypsochromic shift (Blue shift)** ทำให้ absorption spectrum เปลี่ยนไปในทางที่ความยาวคลื่นลดลง (λ_{max} ลดลง)
   เช่น หมู่โครโมฟอร์ในโมเลกุลลดลง หรือ มีการเปลี่ยนตัวทำละลาย เช่น

Aniline (λmax = 280 nm)

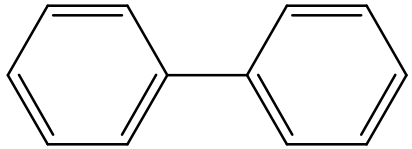
Aniline ในตัวทำละลายที่เป็นกรด (λmax = 200 nm)



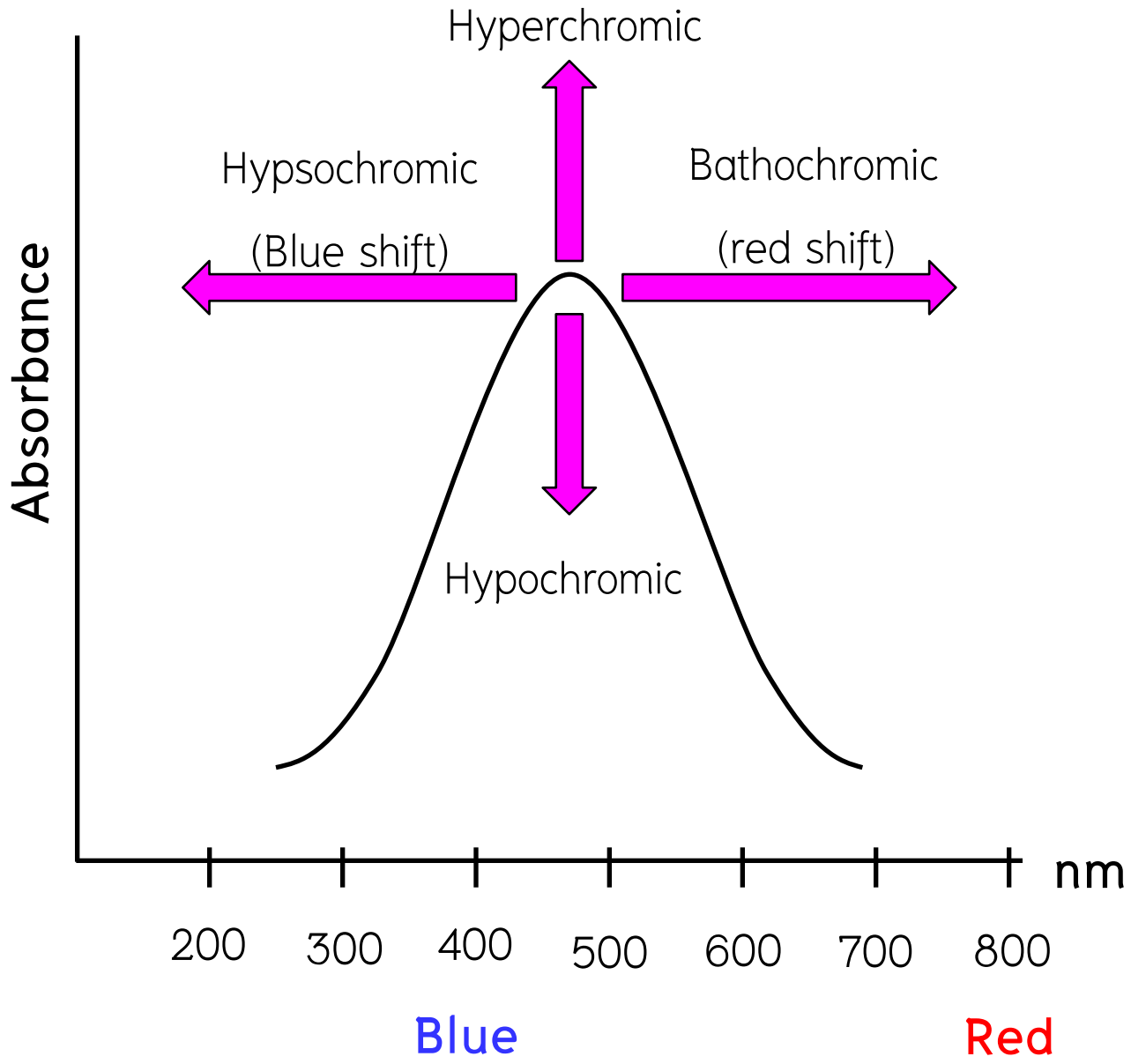
3. เกิด **Hyperchromic effect** เพิ่ม intensity ของการดูดกลืนแสง (ε_{max} เพิ่ม)
เช่น มีหมู่ออกโซโครมมาเกาะ

ออกโซโครม (Auxochrome): กลุ่มธาตุที่ดูดกลืนแสงช่วง UV–VIS ได้เพียงเล็กน้อย หรือไม่ดูดกลืนเลย

4. เกิด **Hypochromic effect** ลด intensity ของการดูดกลืนแสง (ε_{max} ลด)
เช่น หมู่ที่มาเกาะทำให้ geometry ของโมเลกุลเปลี่ยนไป เช่น Biphenyl ที่มีหมู่ methyl มาเกาะ



Biphenyl



ผลของออกโซโครมต่อการดูดกลืนแสงของโครโมฟอร์

การดูดกลืนแสงของโครโมฟอร์ต่าง ๆ

Chromophore	System	λ_{max}	ε_{max}	λ_{max}	ε_{max}
Ether	–O–	185	1000		
Thioether	–S–	194	4600	215	1600
Amine	$-NH_2$	195	2800		
Thiol	–SH	195	1400		
Disulfide	–S–S–	194	5500	255	400
Bromide	–Br	208	300		
Iodide	–I	260	400		
Nitrile	–C≡N	160	–		
Acetylide	–C≡C–	175–180	6000		
Sulfone	$-SO_2-$	180	–		
Oxime	–NOH	190	5000		
Azido	>C=N–	190	5000		
Ethylene	–C=C–	190	8000		
Ketone	>C=O	195	1000	270–285	18–30
Thioketone	>C=S	205	strong		
Esters	–COOR	205	50		
Aldehyde	–CHO	210	strong	280–300	11–18
Carboxyl	–COOH	200–210	50–70		

การดูดกลืนแสงของโครโมฟอร์ต่าง ๆ

Chromophore	System	λ_{max}	ε_{max}	λ_{max}	ε_{max}	λ_{max}	ε_{max}
Benzene		184	46,700	202	6,900	255	170
Diphenyl				246	20,000		
Naphthalene		220	112,000	275	5,600	312	175
Anthracene		252	199,000	375	7,900		
Pyridine		174	80,000	195	6,000	251	1,700
Quinoline		227	37,000	270	3,600	314	2,750
Isoquinoline		218	80,000	266	4,000	317	3,500

ข้อสังเกต: สารพวก aromatic hydrocarbon จะให้ absorption spectra 3 bands

ผลของออกโซโครมต่อเบนซีนโครโมฟอร์

(Hyperchromic effect (ε_{max} เพิ่ม))

Compound		E_2 Band		B Band	
		λ_{max} (nm)	ε_{max}	λ_{max} (nm)	ε_{max}
Benzene	C_6H_6	204	7900	256	200
Toluene	$C_6H_5CH_3$	207	7000	261	300
m-Xylene	$C_6H_4(CH_3)_2$	-	-	263	300
Chlorobenzene	C_6H_5Cl	210	7600	265	240
Phenol	C_6H_5OH	211	6200	270	1450
Phenolate ion	$C_6H_5O^-$	235	9400	287	2600
Aniline	$C_6H_5NH_2$	230	8600	280	1430
Anilinium ion	$C_6H_5NH_3^+$	203	7500	254	160
Thiophenol	C_6H_5SH	236	10,000	269	700
Naphthalene	$C_{10}H_8$	286	9300	312	289
Styrene	$C_6H_5CH=CH_2$	244	12,000	282	450

สเปกโทรโฟโตเมทรี

การวัดการดูดกลืนคลื่นแสงและการปล่อยคลื่นแสงจะใช้เครื่องมือวัดสมบัติทางแสงหรือที่เรียกว่าสเปกโทรมิเตอร์หรือสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ ซึ่งมีหลายชนิด โดยแต่ละชนิดจะมีส่วนประกอบพื้นฐานที่เหมือนกัน เพียงแต่การจัดวางส่วนประกอบต่างกัน ซึ่งประกอบด้วย

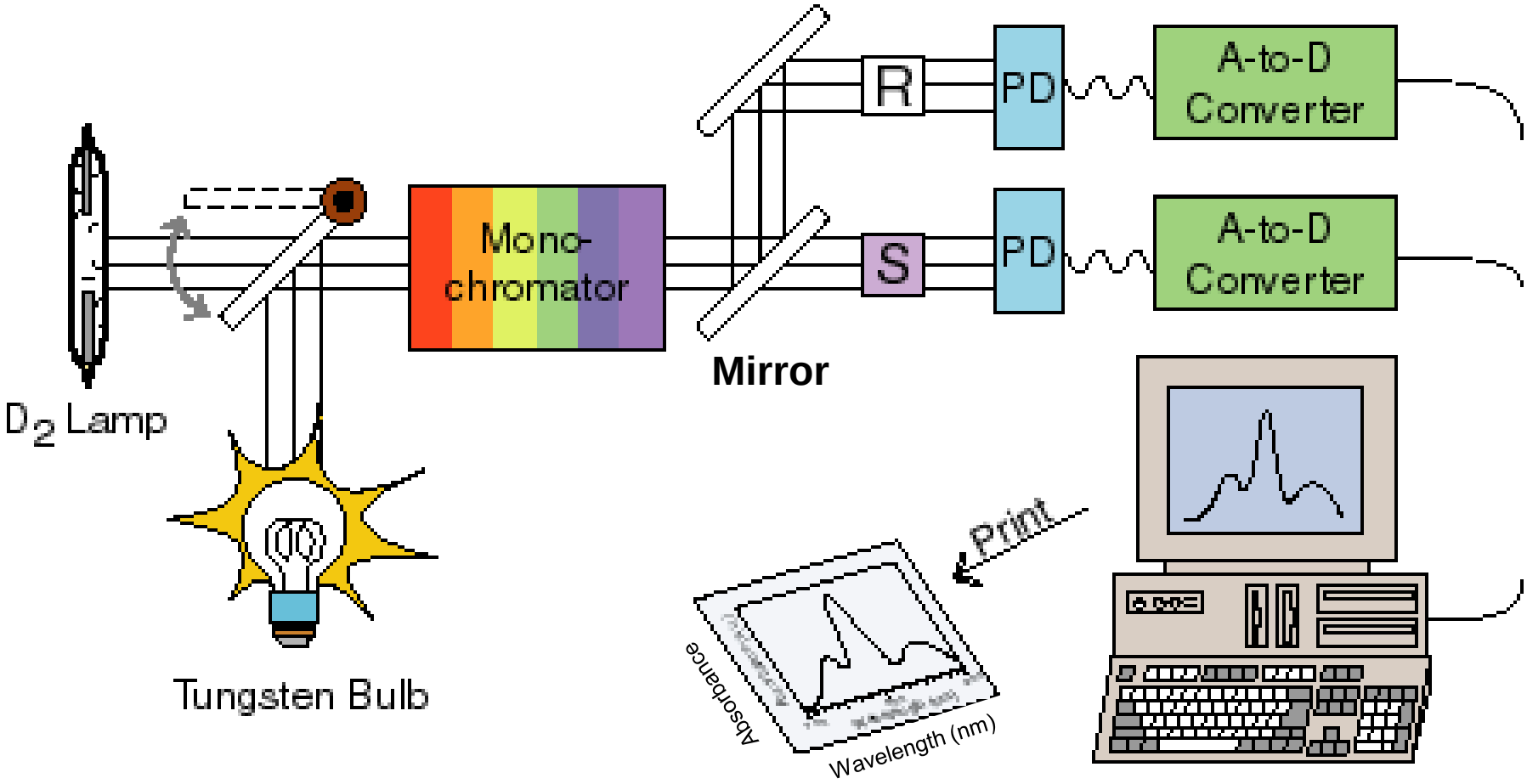
1.แหล่งกำเนิดคลื่นแสง (source) ที่มีพลังงานคงที่

2.อุปกรณ์เลือกความยาวคลื่น (monochromator) ที่ทำหน้าที่แยกแสงออกมาเป็นความยาวคลื่นต่างๆ จากคลื่นแสงประเภท polychromatic radiation เป็น monochromatic radiation

3.ภาชนะใส่ตัวอย่าง (sample container) เป็นภาชนะโปร่งแสงสำหรับใส่สารที่วิเคราะห์

4.ส่วนตรวจวัดสัญญาณ (detector) ระบบอ่านสัญญาณเพื่อให้สัญญาณที่ขยายแล้ว ออกมาอยู่ในรูปที่ผู้ใช้สามารถนำค่ามาใช้ต่อได้

ส่วนประกอบของเครื่อง UV–VIS Spectrometer



http://www.public.asu.edu/~laserweb/woodbury/classes/chm467/bioanalytical/spectroscopy/absflr.html

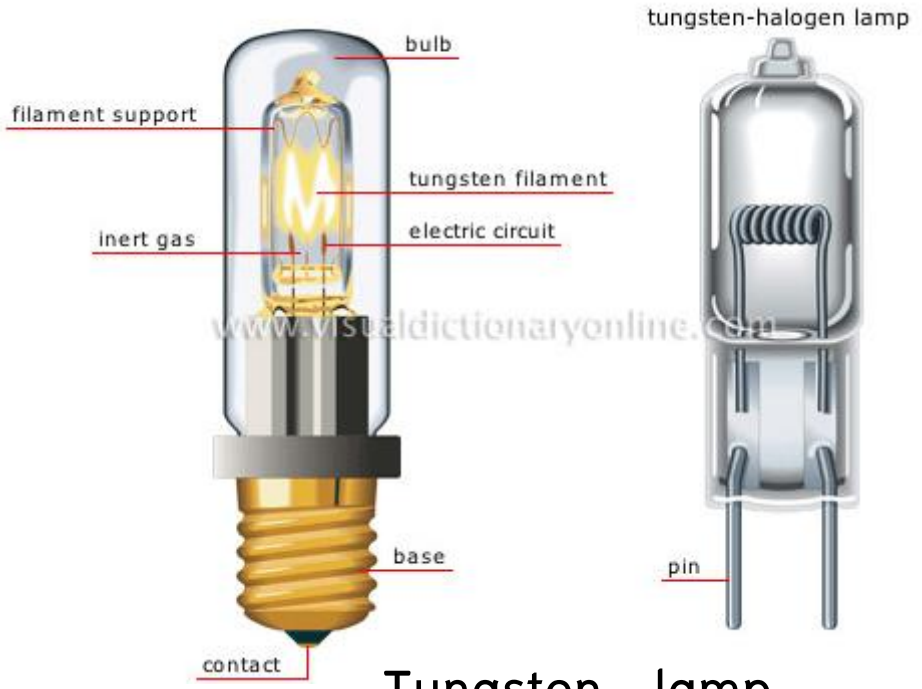
1. แหล่งกำเนิดแสง

- Deuterium หรือ hydrogen lamp ซึ่งให้กำเนิดแสงทั้งช่วง UV (λ 160–400 nm) และ visible (λ 400–800 nm)
- Tungsten filament lamp หรือ tungsten/halogen lamp ให้กำเนิดแสงในช่วง visible (λ 350–2500 nm)

Halogen: F_2 Cl_2 Br_2 I_2

Deuterium lamp

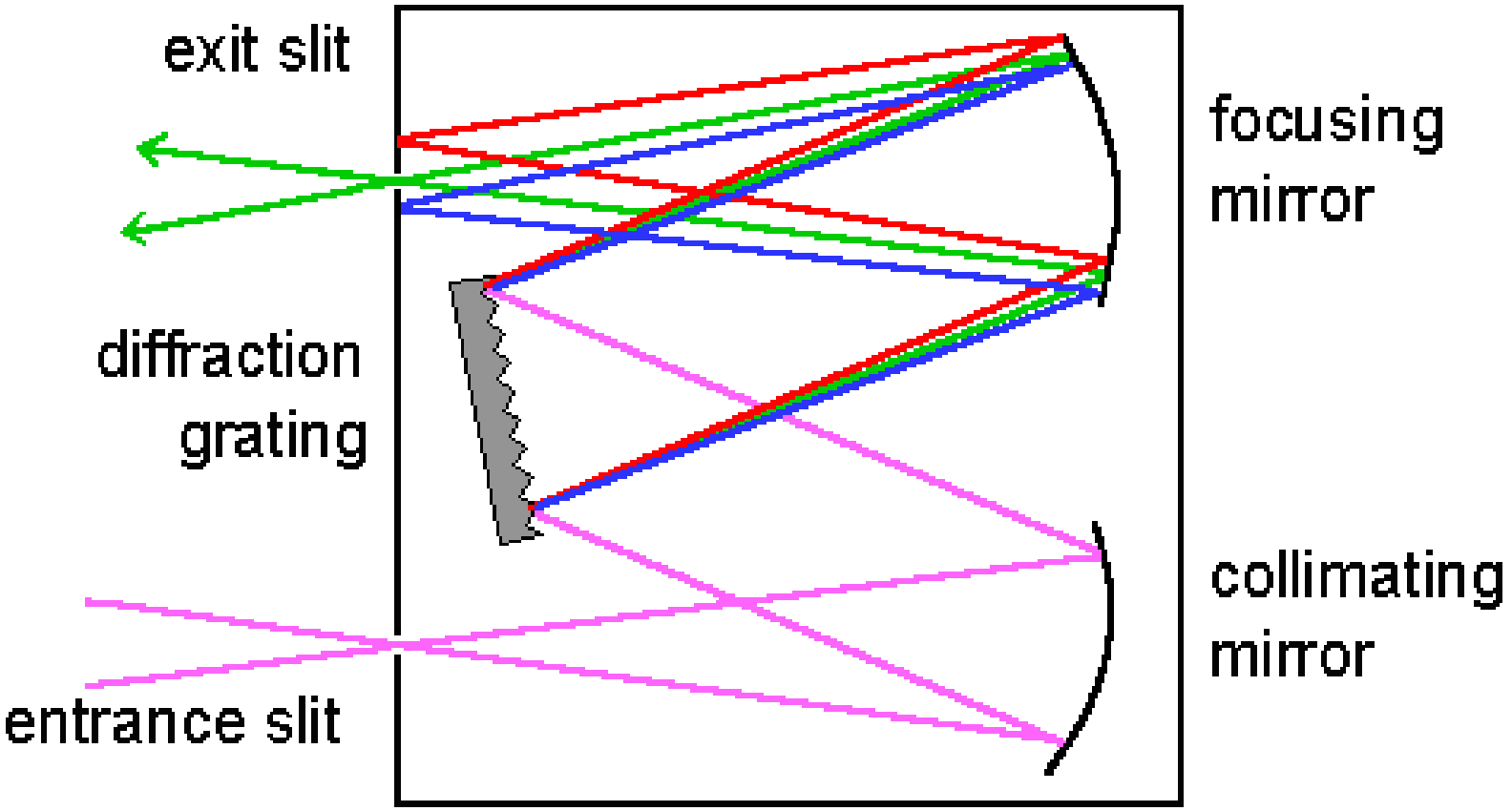
http://www.safir.be/D2%20-%20Lamps%20description.htm



Tungsten lamp

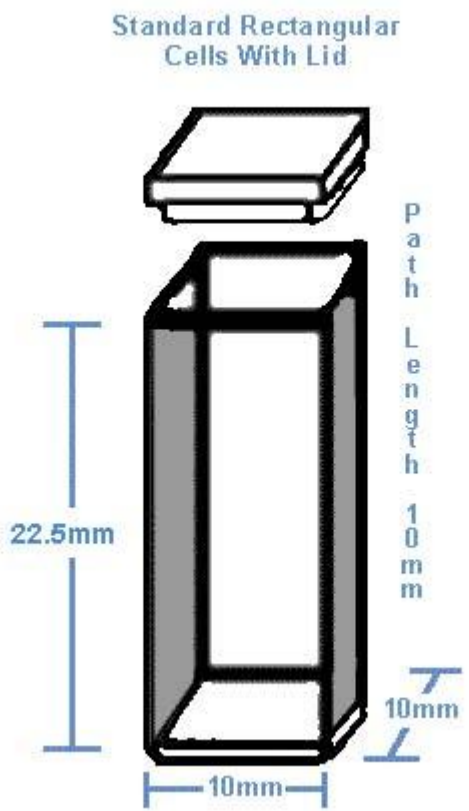
http://visual.merriam-webster.com/house/electricity/lighting/tungsten-halogen-lamp.php

2. Monochromator (Wavelength Selector) ทำหน้าที่แยกลำแสงจากแหล่งกำเนิดแสง โดยแสงจะผ่านเข้าที่ entrance slit และจะถูกแยกด้วย grating หรือ prism จากนั้นแสงที่ความยาวคลื่นเดี่ยวที่ต้องการเท่านั้นจะออกจาก Monochromator โดยผ่านทาง exit slit.



http://www.files.chem.vt.edu/chem-ed/optics/selector/spectrom.html

3. Sample container (Cuvette) เป็นอุปกรณ์สำหรับใส่ตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์โดยจะต้องมีลักษณะโปร่งแสง การวิเคราะห์ในช่วง UV วัสดุที่นิยมใช้ได้แก่ Quartz หรือ fused silica และการวิเคราะห์ช่วง Visible วัสดุที่เป็น silicate glasses

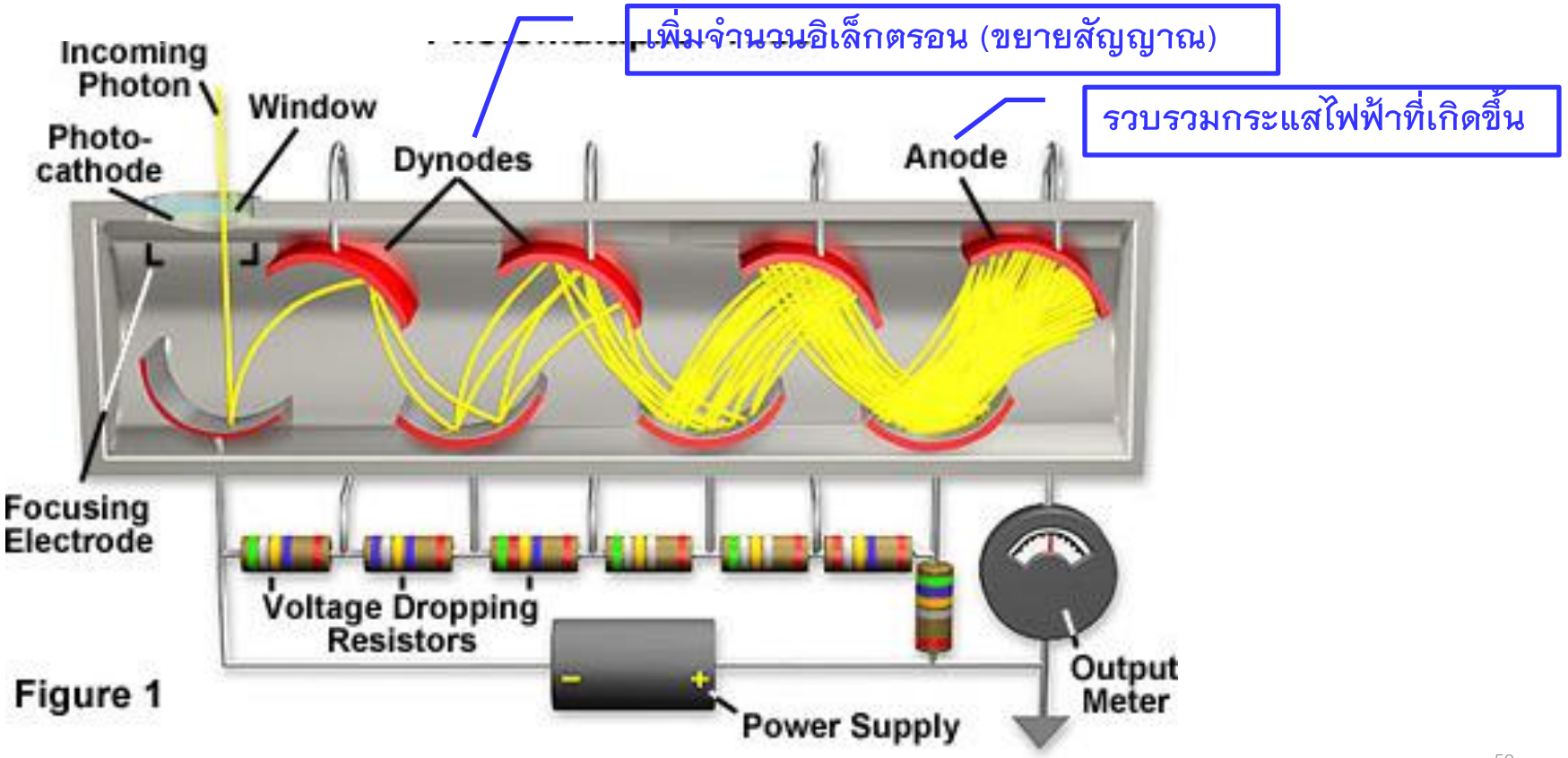


http://www.labshops.com/shop/product_info.php?products_id=301&osCsid=37cdeec13c67639692eedab3f81c5491

http://www.ussolid.com/10-quartz-cuvette.html

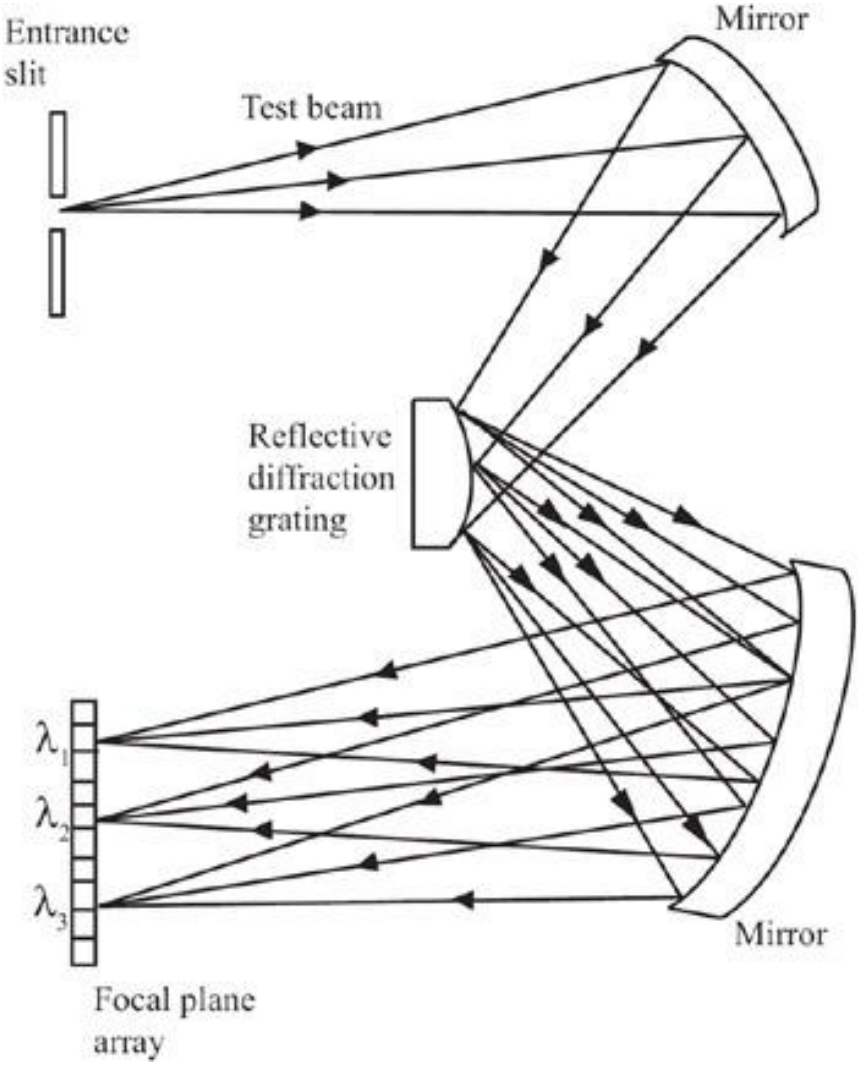
4. **Detector** เป็นอุปกรณ์สำหรับตรวจวัดแสงที่ผ่านสารตัวอย่างออกมา โดย detector ที่ใช้มีหลายชนิด ได้แก่

4.1 Photomultiplier tube เป็น detector ที่ไวต่อแสงทั้งในช่วง UV และ visible โดยสามารถตรวจวัดได้อย่างรวดเร็ว และตรวจวัดสารที่มีปริมาณต่ำๆ ได้ดี ในช่วงความยาวคลื่น 190–900 นาโนเมตร



http://learn.hamamatsu.com/articles/photomultipliers.html

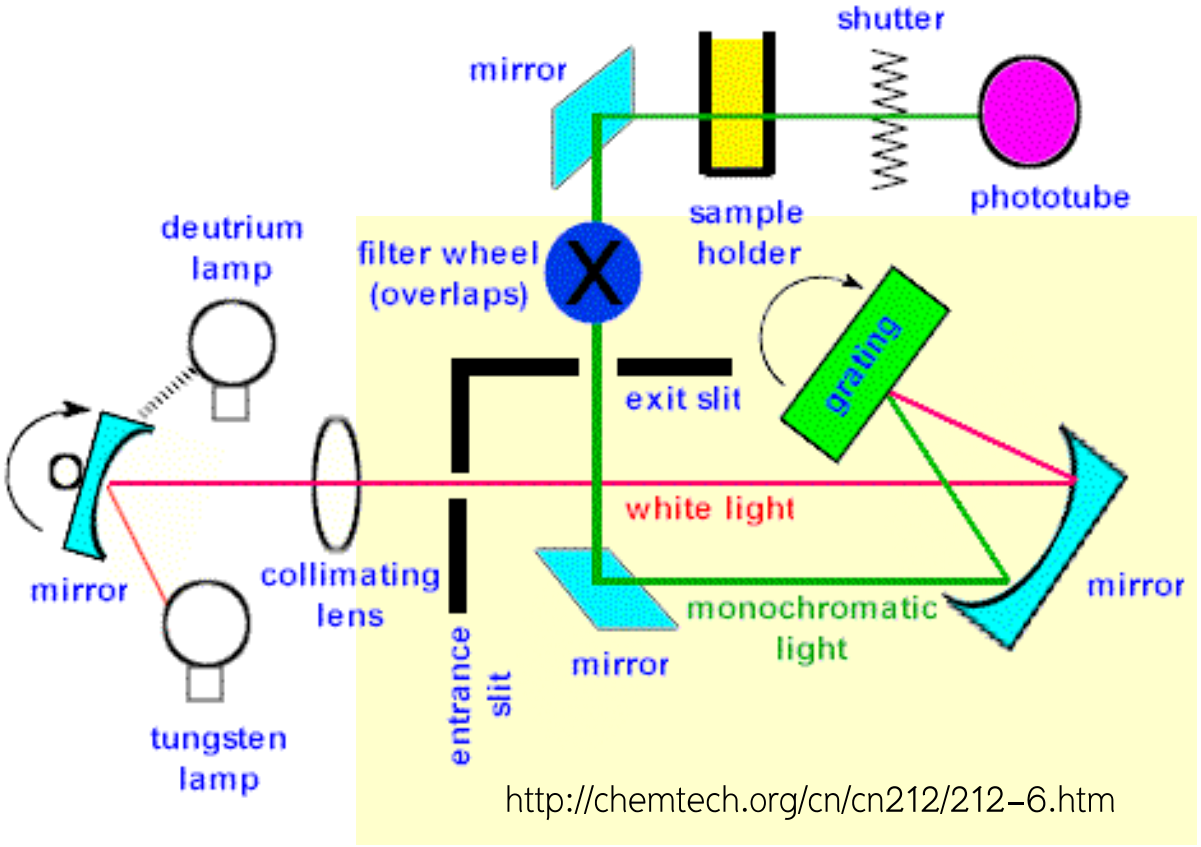
4.2 Photodiode array detector เป็น multichannel detector ที่สามารถตรวจวัดหลายความยาวคลื่นของแสงได้ในเวลาเดียวกัน มีราคาถูกและตรวจวัดคลื่นแสงได้ตั้งแต่ช่วง 190–1100 นาโนเมตร



http://www.globalspec.com/reference/49713/203279/3-2-diffraction-gratings-and-tunable-filter-spectrometers

เครื่อง UV–Vis spectrophotometer แบบต่าง ๆ

1. UV–Vis spectrophotometer แบบลำแสงเดี่ยว



ข้อดี

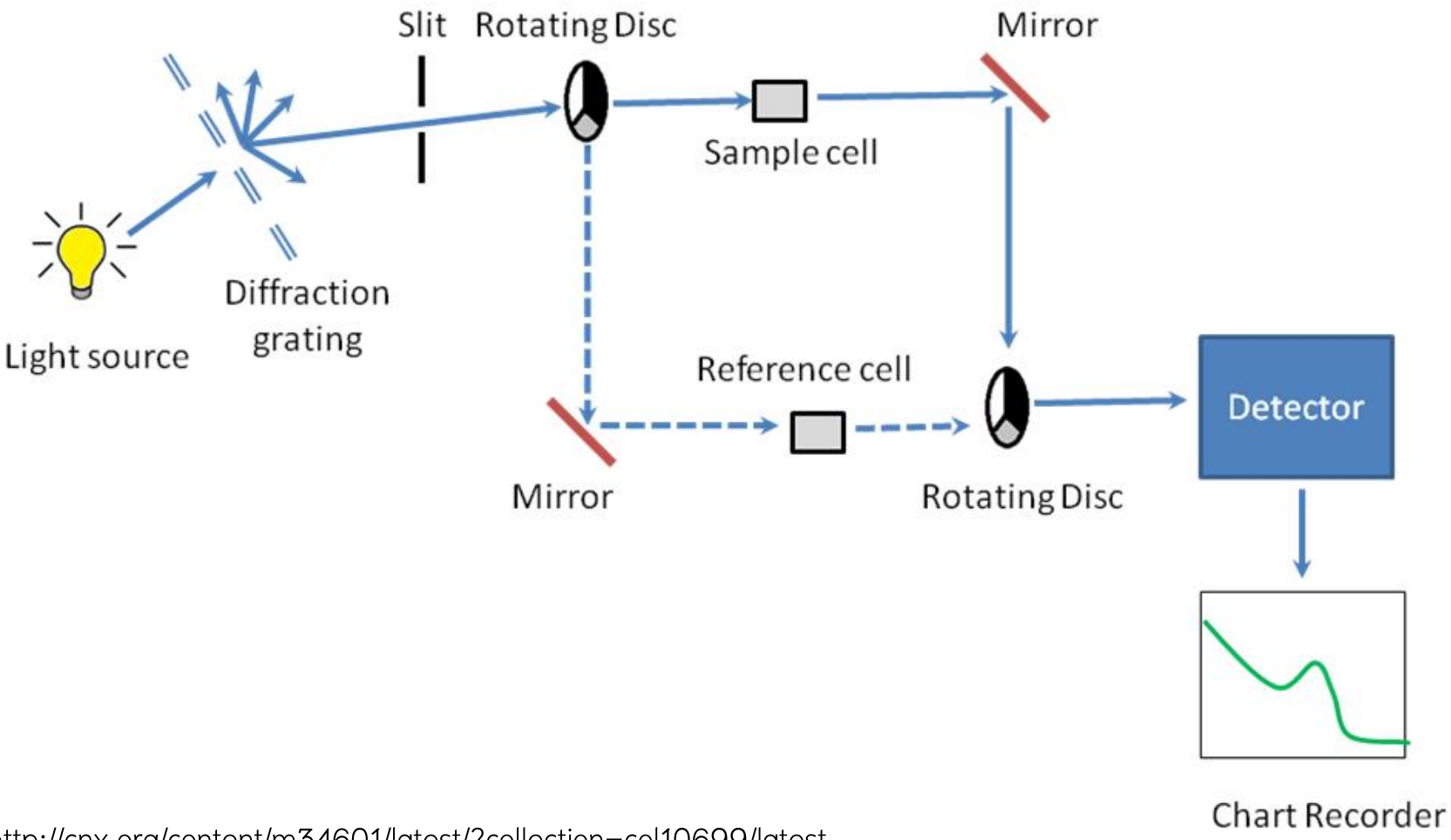
- เลือกความยาวคลื่นที่จะวัดได้ง่าย
- ราคาถูก

ข้อเสีย

- วัดได้ครั้งละ 1 ความยาวคลื่น
- ต้องใช้แบลงค์ (blank) ทุกครั้งที่เปลี่ยนความยาวคลื่น

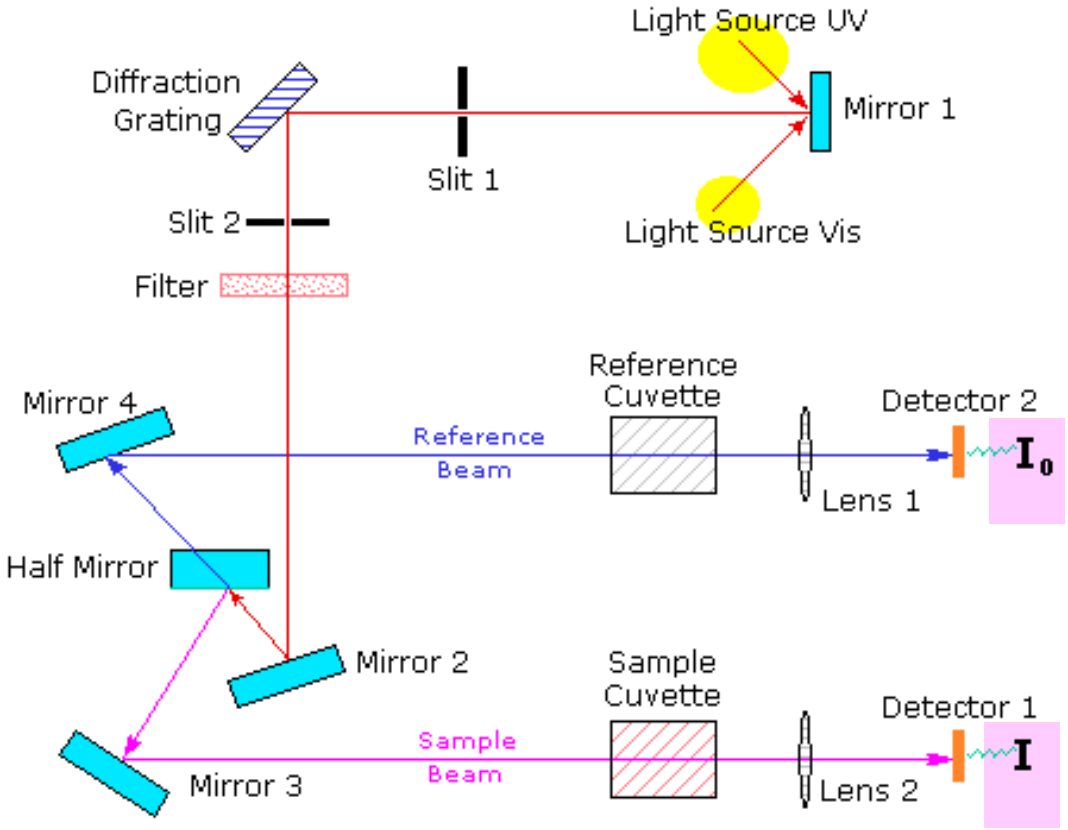
2. UV–Vis spectrophotometer แบบลำแสงคู่

2.1 Double beam and single detector



http://cnx.org/content/m34601/latest/?collection=col10699/latest

2.2 Double beam and double detector



http://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/virttxtjml/spectrpy/uv-vis/uvspec.htm

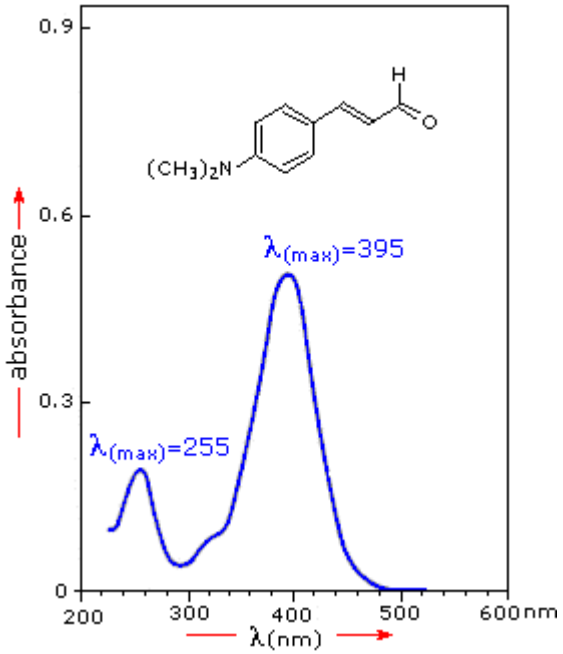
ข้อดี – เลือกความยาวคลื่นได้หลายความยาวคลื่นในครั้งเดียว

– สแกนช่วงความยาวคลื่นที่ต้องการวัดได้ (ได้ spectrum)

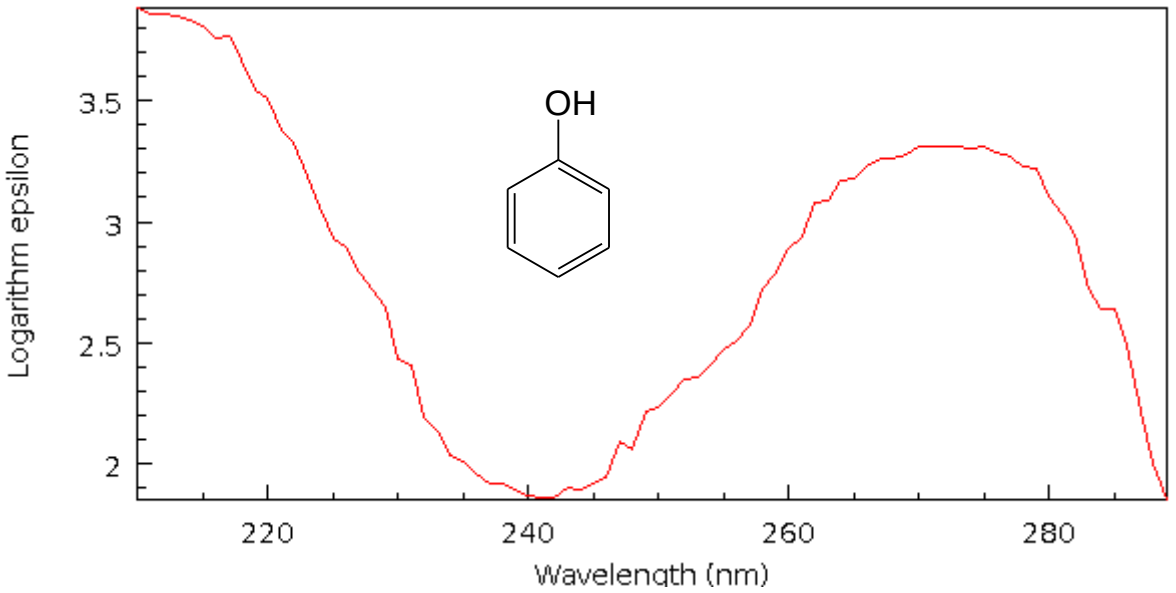
– วัดได้รวดเร็ว ประหยัดเวลา

ข้อเสีย – ราคาแพง

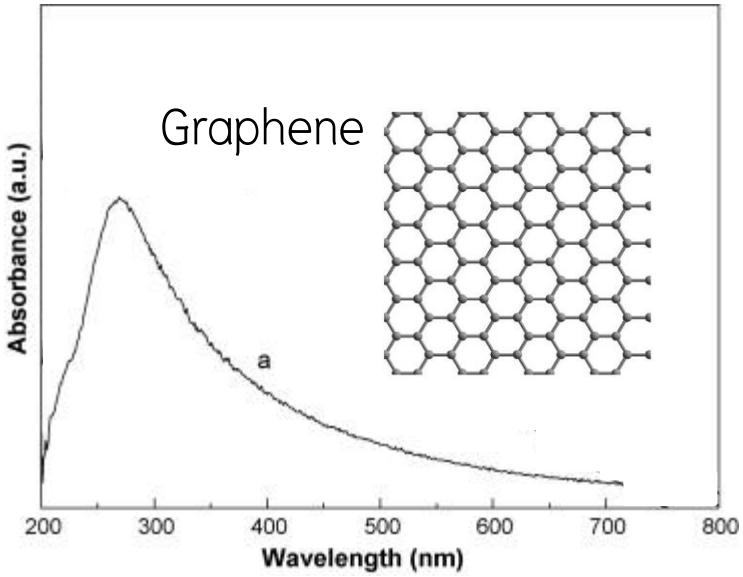
ตัวอย่างสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารอินทรีย์



http://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/virttxtjml/spectrpy/uv-vis/uvspec.htm



http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C108952&Units=SI&Mask=480



Shen, X., Wu, J., Bai,S., Zhou, H. Journal of Alloys and Compounds 506 (2010) 136–140

3.4 การประยุกต์ใช้ (Applications)

การวิเคราะห์เชิงคุณภาพ: โมเลกุลของสารอินทรีย์ที่มีโครโมฟอร์สามารถให้สเปกตรัมที่เกิดจากการดูดกลืนรังสี UV–Vis ได้ สารแต่ละตัวจะแสดงสเปกตรัมเฉพาะ เราสามารถนำคุณสมบัตินี้ไปวิเคราะห์สารในเชิงคุณภาพได้

การวิเคราะห์เชิงปริมาณ: สามารถคำนวณหาความเข้มข้นของสารละลายจากค่า Absorbance ที่ λ_{max}

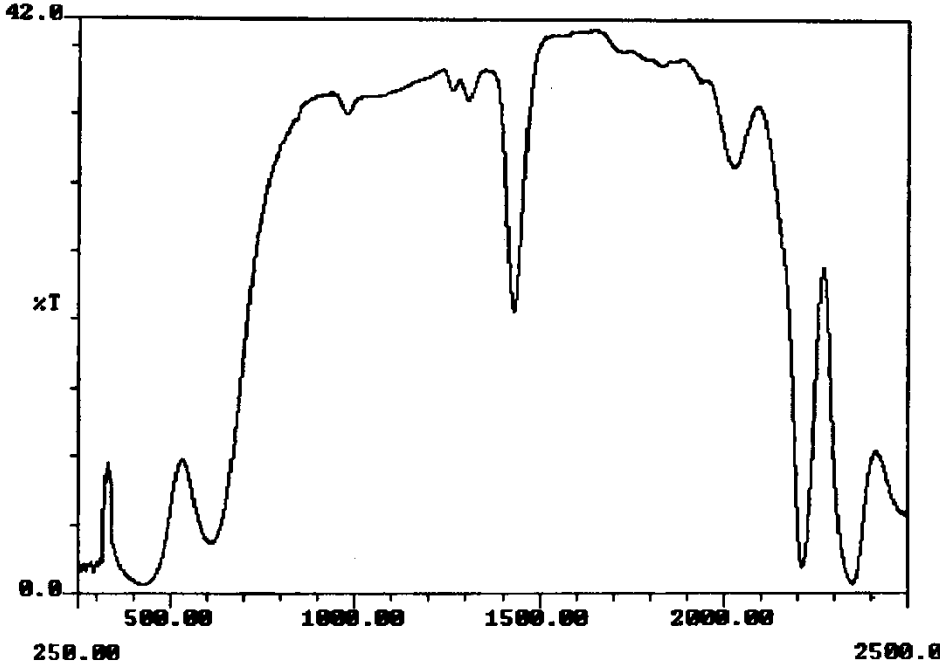
- หาอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี
- หาค่าคงที่อัตรา (k) ของปฏิกิริยาเคมี

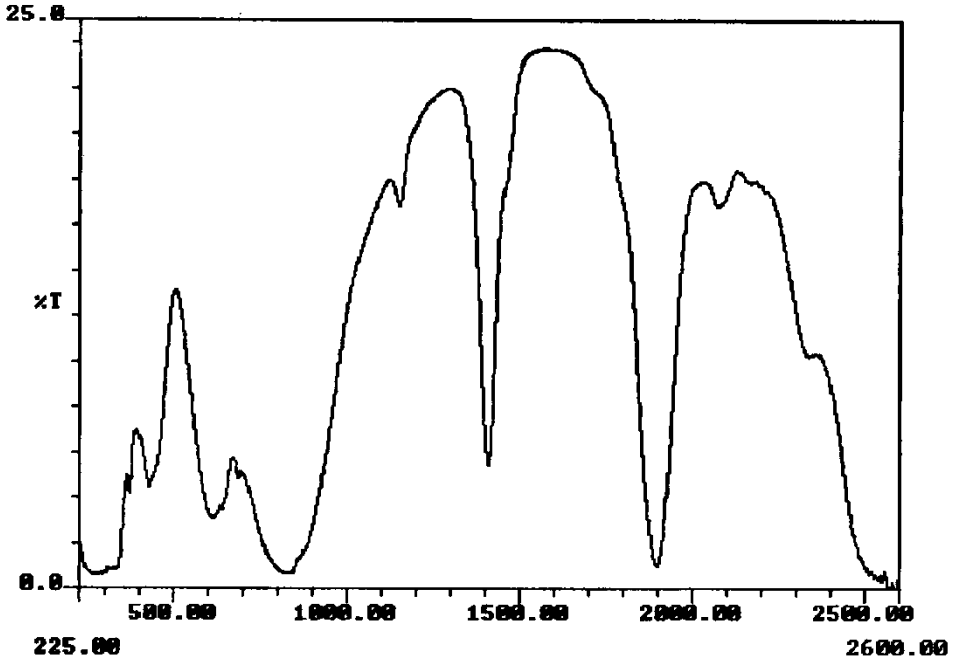
การประยุกต์ใช้ด้านอื่น ๆ

➢ **ใช้ตรวจสอบอัญมณี** เช่น ทับทิม แซฟไฟร์ ตรวจจำแนกอัญมณีสังเคราะห์กับอัญมณีธรรมชาติ ตรวจสอบแหล่งกำเนิดของอัญมณี ตรวจสอบการปรับปรุงคุณภาพในอัญมณีบางชนิด และตรวจสอบความเป็นธรรมชาติของสีเพชร ศึกษาชนิดของธาตุที่ทำให้เกิดสีในพลอย พลอยแท้ พลอยสังเคราะห์ เป็นต้น

http://www.tatgreenheart.com/archives/2662

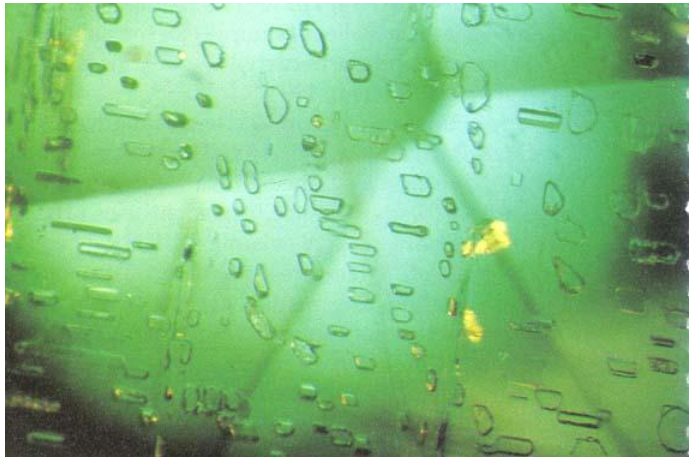
http://www.thaitechno.net





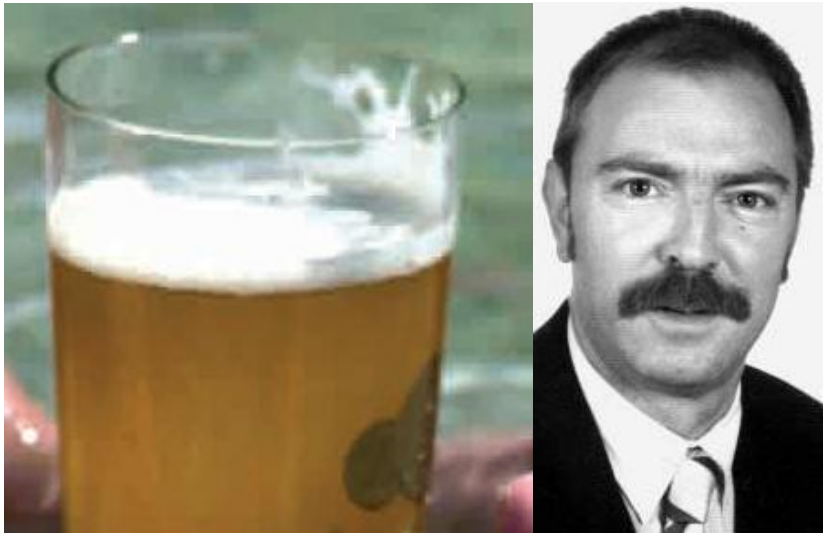
Chrome tourmaline

Emerald



Scarratt, K. Lab Report. JewelSiam, Aug/Sept 1994. P 128–133.

➢ วิเคราะห์ฮอบส์ (Hops) ในเบียร์



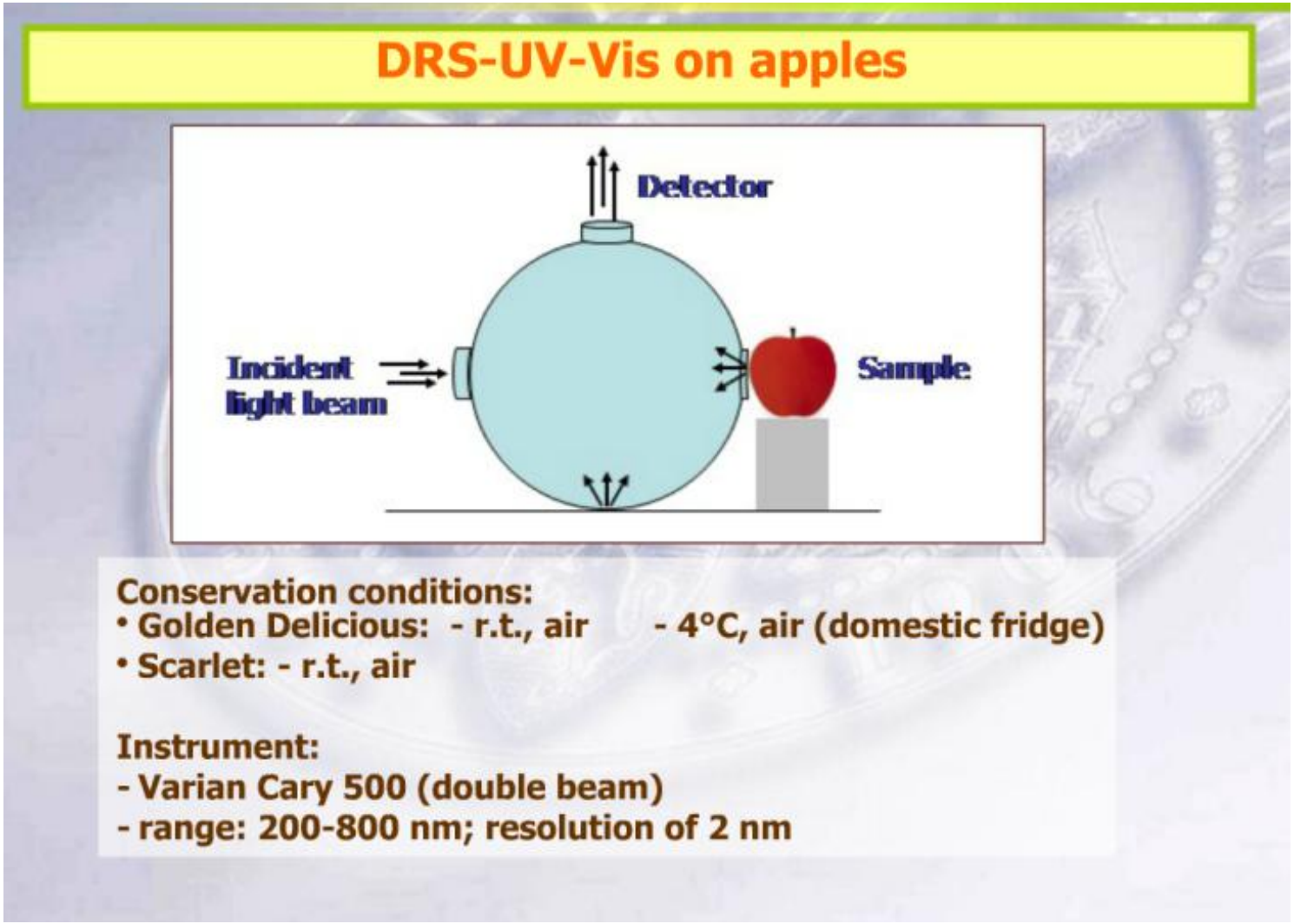
Uwe Oppermann

'...the determination of hop content in the beer is the most important quality assurance measurement. The taste is determined in the first instance through the hop content: the more hops, the bitterer and stronger the taste of the beer.

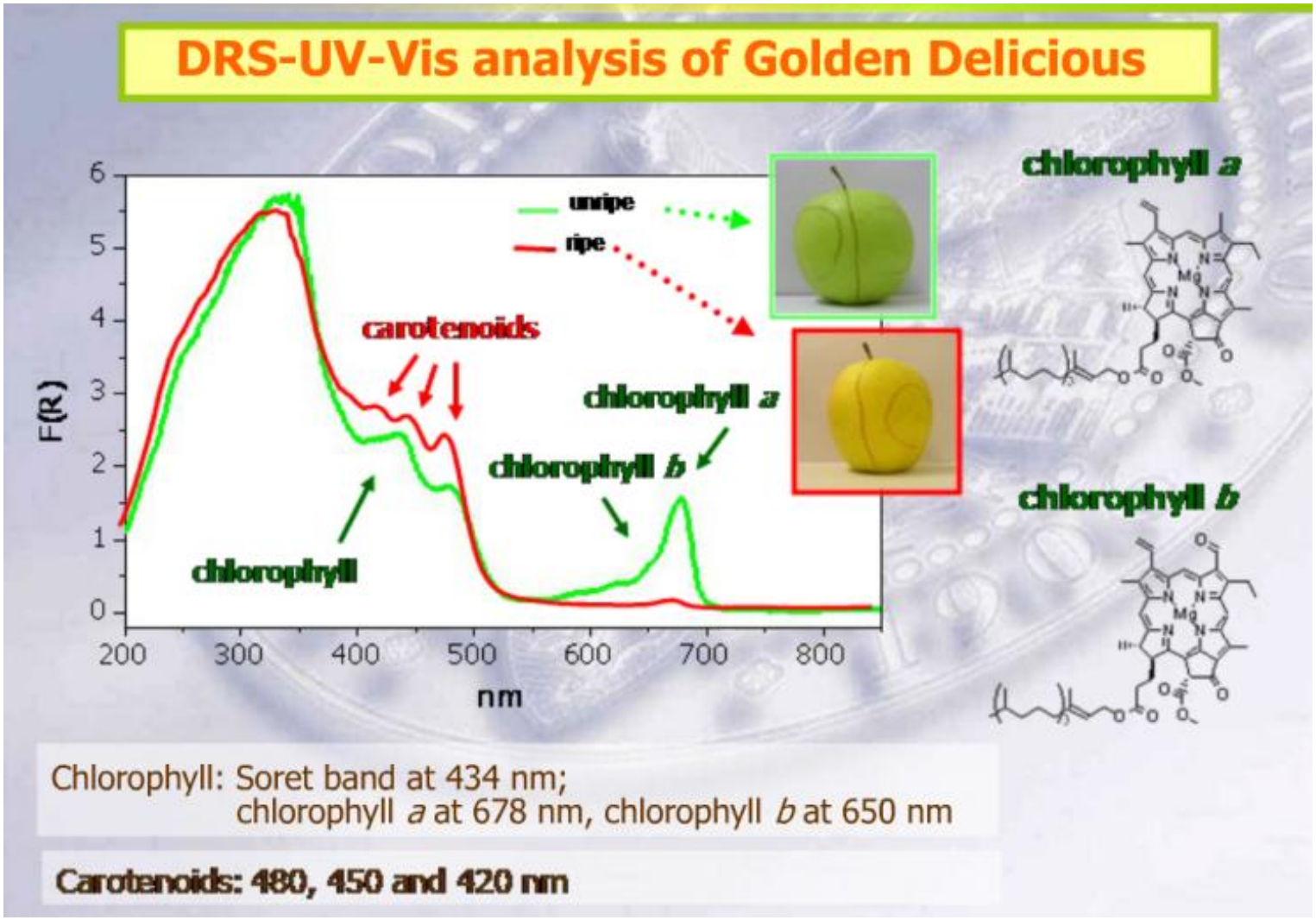
The analytical wavelength used for hops determination is 275 nm...'

Source: G.I.T. Laboratory Journal 4/2004

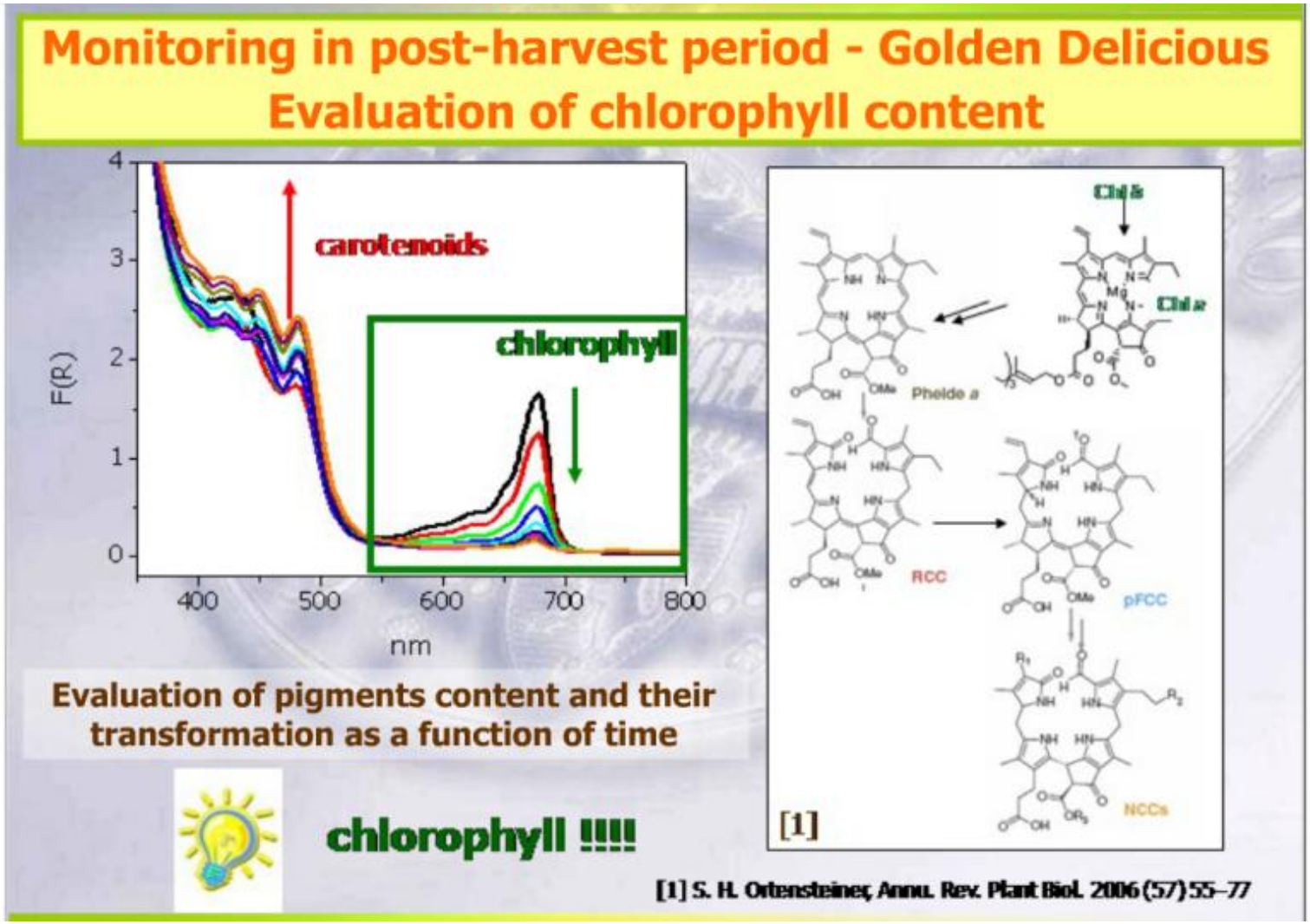
➢ วิเคราะห์ความสดของผลไม้



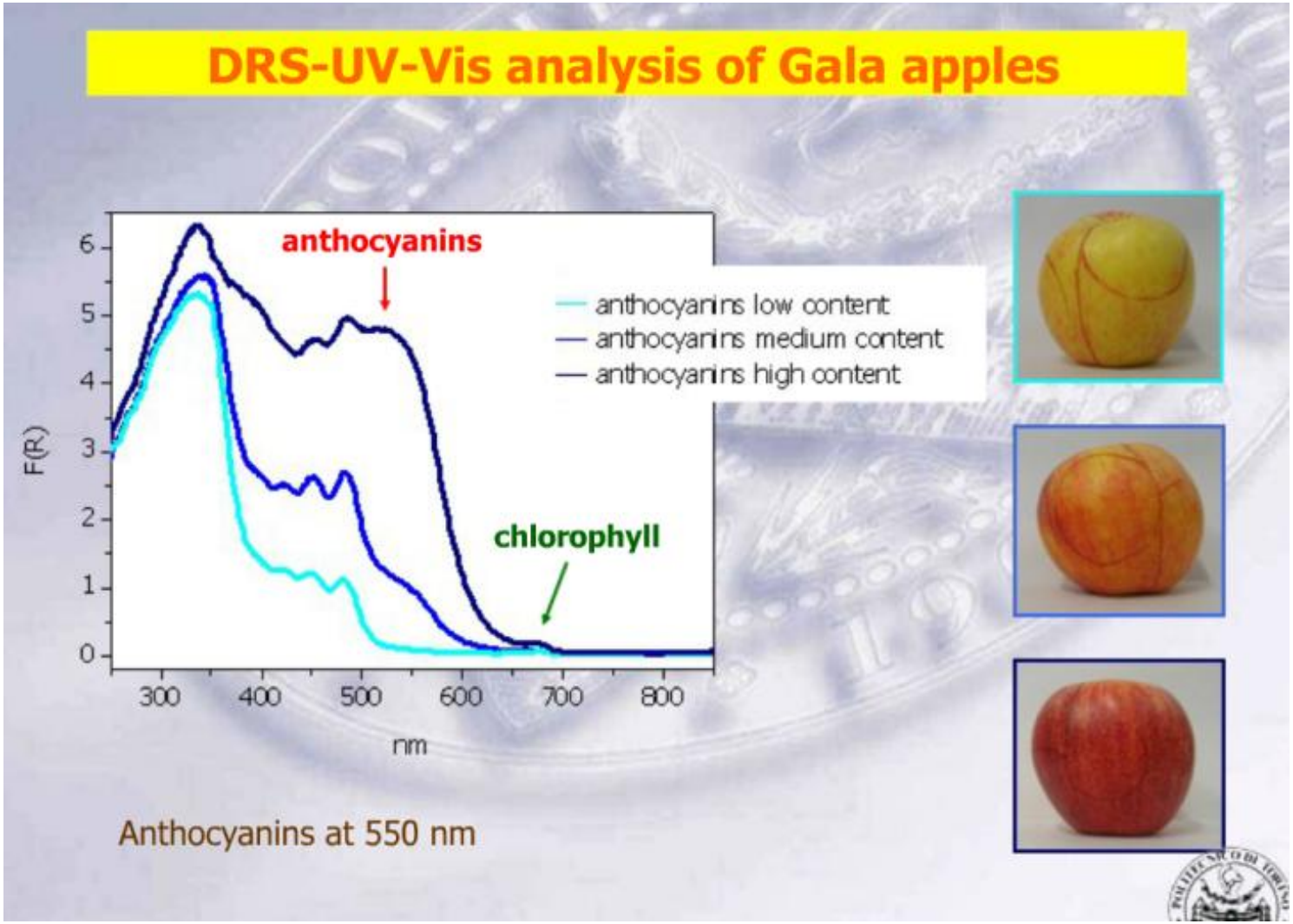
http://www.authorstream.com/Presentation/ginogeo-108151-uv-vis-food-monitoring-ceccarelli-slim2008-finale-science-technology-ppt-powerpoint/



http://www.authorstream.com/Presentation/ginogeo-108151-uv-vis-food-monitoring-ceccarelli-slim2008-finale-science-technology-ppt-powerpoint/

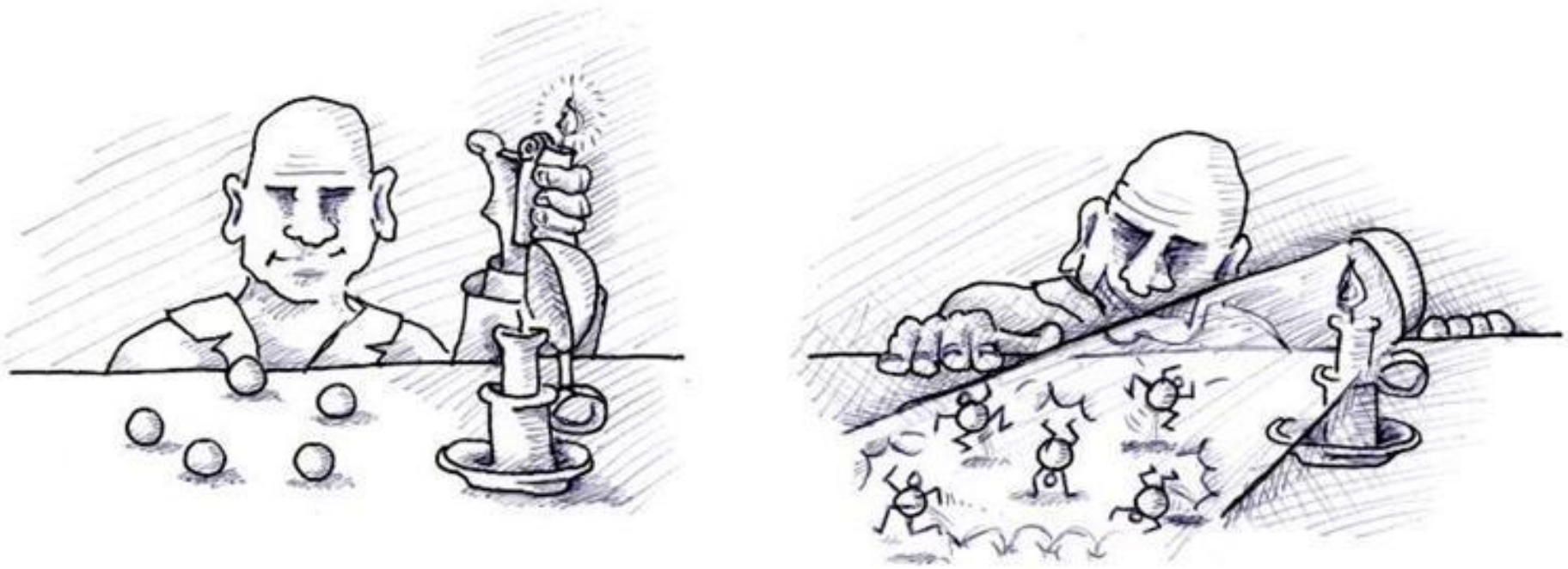


http://www.authorstream.com/Presentation/ginogeo-108151-uv-vis-food-monitoring-ceccarelli-slim2008-finale-science-technology-ppt-powerpoint/

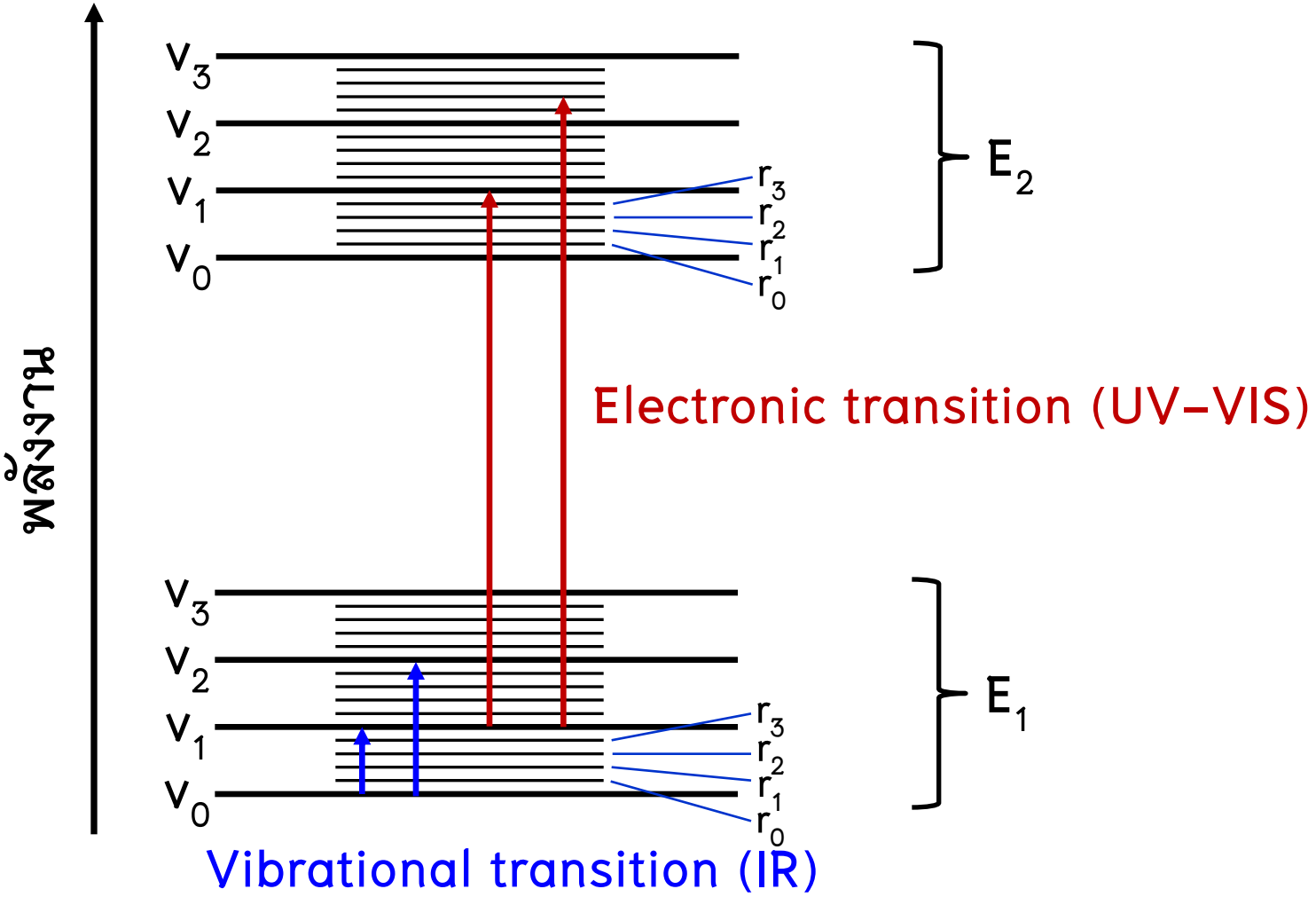


http://www.authorstream.com/Presentation/ginogeo-108151-uv-vis-food-monitoring-ceccarelli-slim2008-finale-science-technology-ppt-powerpoint/

Infrared (IR) Spectroscopy



http://www.vias.org/science_cartoons/ir_spectroscopy.html



แผนภาพแสดงระดับพลังงานแบบ electronic, vibrational และ rotational ของโมเลกุล

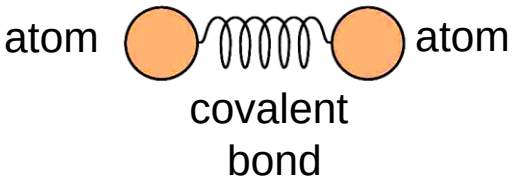
Infrared (IR) Spectroscopy

IR regions are traditionally sub–divided as follows:

Region	Wavelength, μm	Wavenumber, cm^{-1}	Frequency, Hz
Near	0.78 to 2.5	12800 to 4000	3.8×10^{14} to 1.2×10^{14}
Mid	2.5 to 50	4000 to 200	1.2×10^{14} to 6.0×10^{12}
Far	50 to 1000	200 to 10	6.0×10^{12} to 3.0×10^{11}

– A molecule consists of two or more atoms with certain distances between them through interaction of outer electrons.

– A covalent bond between two atoms behaves as a vibrating spring connecting the two atoms.

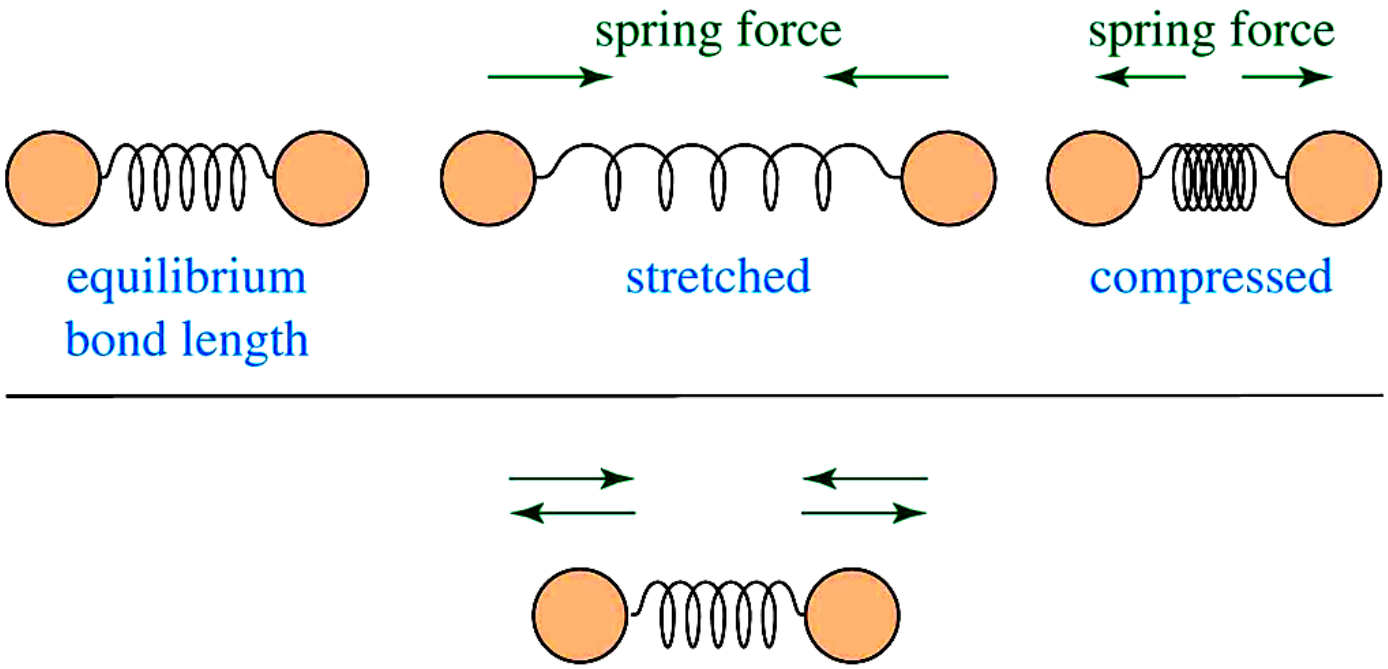


– The quantum mechanical energy levels observed in IR spectroscopy are those of molecular vibration.

– IR is used to measure the vibrational frequencies of bonds in the molecule.

– Bonds are not rigid. A bond can be viewed as a spring with a weight at each end.

–Each bond has a characteristic frequency.



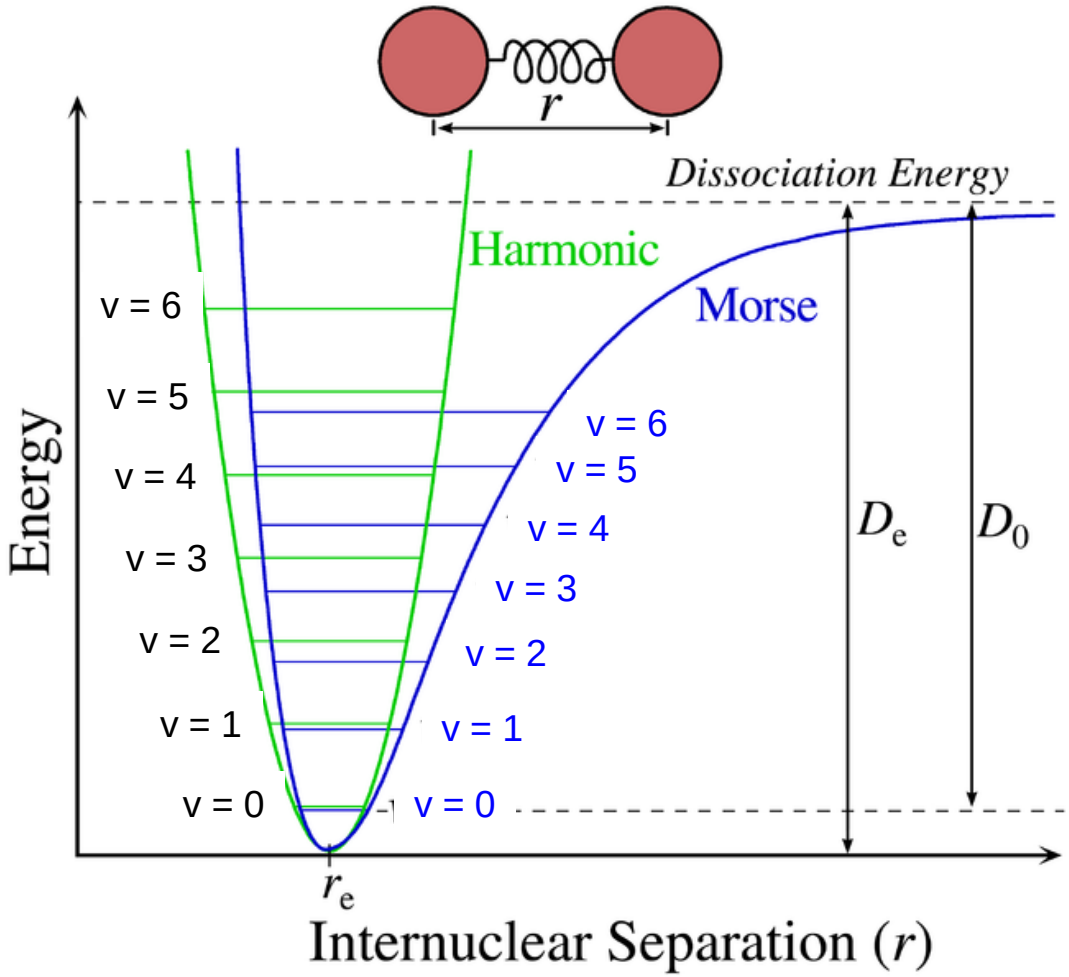
Graphics source: Wade, Jr., L.G. *Organic Chemistry*, 5th ed. Pearson Education Inc., 2003

–The IR scans a range of frequencies (in the infrared part of the electromagnetic spectrum). Any frequency which matches the characteristic frequency of a bond will be absorbed (**specific** bonds respond to (absorb) **specific** frequencies).

Characteristic Vibrational Frequencies of Bonds

1. Harmonic oscillator – based on the classical "spring"

Hooke's Law: $F = -kr$



Frequency of vibration (ν): ขึ้นกับ *k* ไม่ขึ้นกับ r

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

ν is the frequency of vibration (Hz).

k is the force constant for the chemical bond.

(N/m or dynes/cm)

(1 dyne = 1.0×10^{-5} N)

μ *is the reduced mass for diatomic molecules.*

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

Potential energy of harmonic oscillator (E_{HO})

$$E_{HO}(r) = \tfrac{1}{2}k(r - r_e)^2$$

r is the bond distance.

r_e is the equilibrium distance.

E_{HO} = 0 when $r = r_e$

Vibrational energy ($E_{vib.}$) of molecules: derived from Schrödinger equation:

$$E_{vib.} = \left(\mathrm{v} + \tfrac{1}{2}\right)h\nu = \left(\mathrm{v} + \tfrac{1}{2}\right)\frac{h}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

v is the vibrational quantum number, v = 0, 1, 2, 3.....

h is Planck's constant

k is the force constant for the chemical bond.

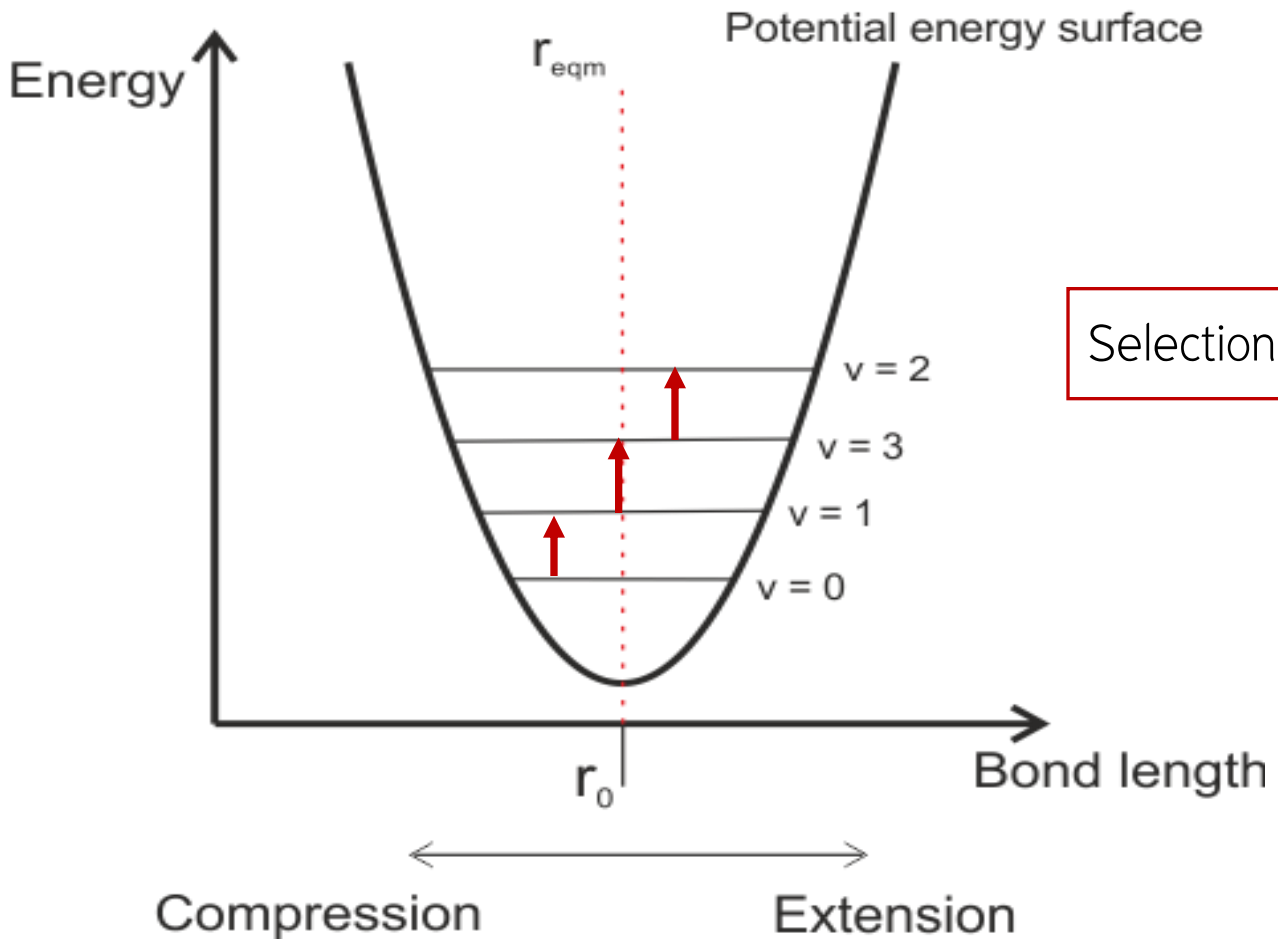
"โมเลกุลจะดูดกลืนแสงที่ความถี่เดียวกับความถี่ที่โมเลกุลสั่น"

Zero-point energy (E_0) ≠ 0 at v = 0

(เพราะอะตอมไม่อยู่นิ่ง)

$$E_0 = \frac{1}{2}h\nu$$

The Simple Harmonic Oscillator



Selection rule: $\Delta V = \pm 1$

http://www.chemtube3d.com/spectrovibhcl1-CE-final.html

Example 1: An HCl molecule has a force constant of 516 N/m. Calculate the vibrational frequency (ν) of the molecule and the frequency separation between any two neighboring vibrational energy levels. (**Ans.** 5.63×10^{14} s^{-1} and 5.94×10^{-20} J.)

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$E_{vib.} = \left(\mathrm{v} + \tfrac{1}{2}\right)h\nu = \left(\mathrm{v} + \tfrac{1}{2}\right)\frac{h}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

h = 6.626×10^{-34} J s or m^2 kg s^{-1}

1 N = 1 kg m s^{-2}

1 J = 1 N m = 1 kg m^2 S^{-2}

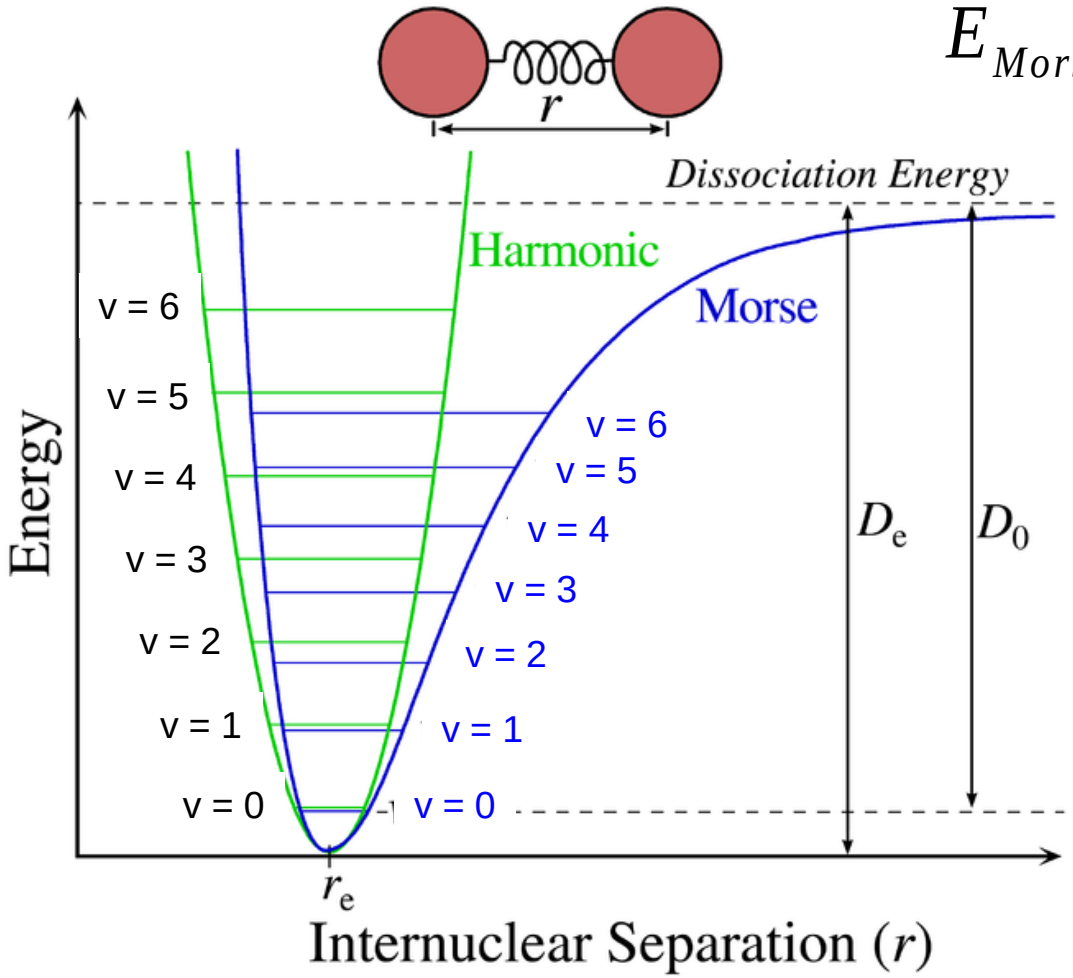
2. Anharmonic oscillator

Anharmonic motion: when the restoring force is not proportional to the displacement.

Vibrational energy: derived by P.M. Morse

Morse function:

$$E_{Morse}(r) = hcD_e(1 - e^{-a(r-r_e)})^2$$

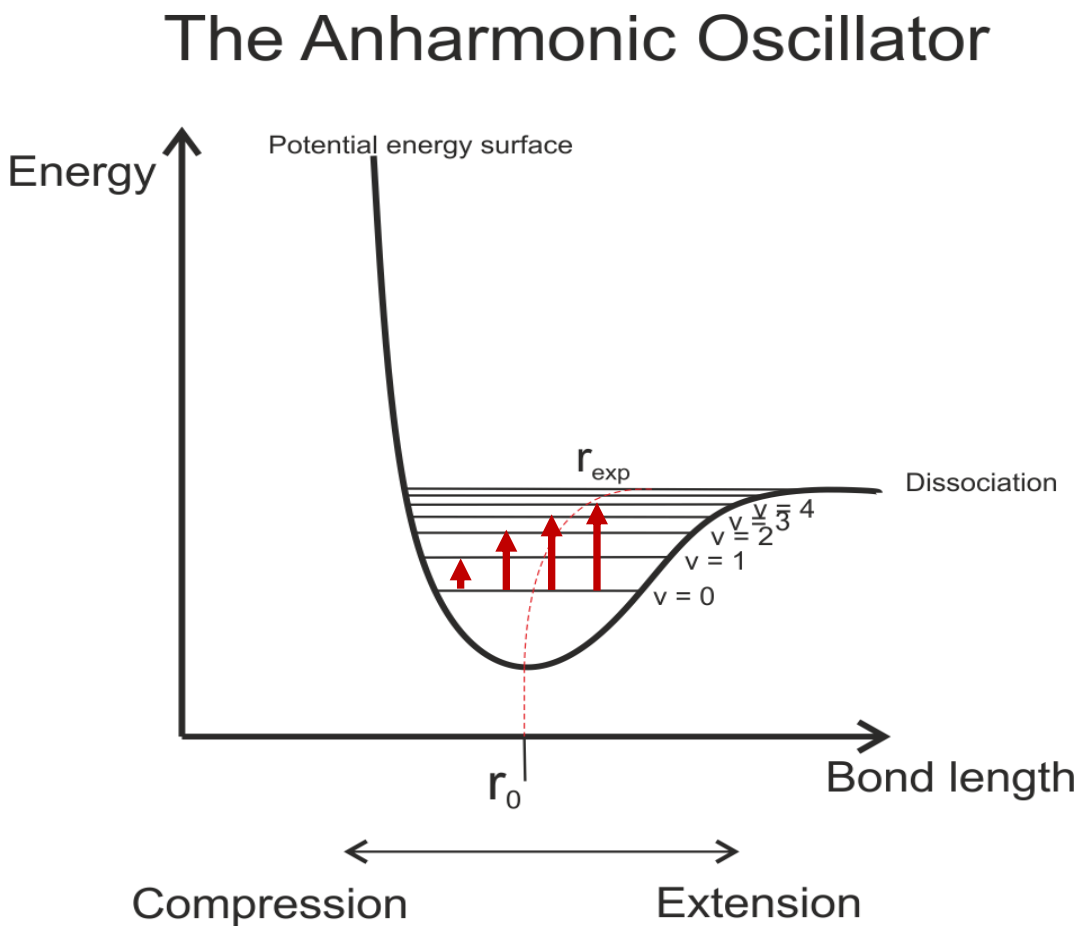


$$a = \sqrt{\frac{\mu(2\pi c\nu)^2}{2hcD_e}}$$

D_e is the dissociation energy

a = constant เป็นค่าเฉพาะของแต่ละโมเลกุล

Effects: at higher quantum numbers, ΔE gets smaller, and the ($\Delta v = \pm 1$) selection rule can be broken.



- Normal mode ($\Delta v = \pm 1$)
- Double ($\Delta V = \pm 2$)
- triple ($\Delta V = \pm 3$)

and higher order transitions can occur, leading to *overtone bands* at higher frequencies (NIR)

$v = 0 \rightarrow 1$ fundamental vibration

$v = 0 \rightarrow 2$ 1st overtone

$v = 0 \rightarrow 3$ 2nd overtone

การ Transition ที่ค่า ΔV สูง มีโอกาสเกิดน้อย (intensity ต่ำ)

Vibrational Modes and IR Absorption

Number of modes:

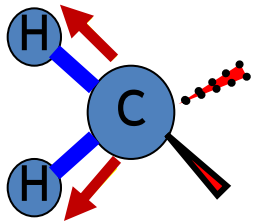
- Linear: $3n - 5$ modes
- Non-linear: $3n - 6$ modes

Examples: CO_2 has 3 x 3 – 5 = 4 normal modes

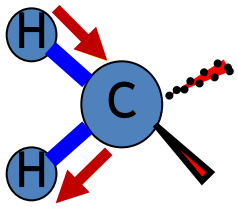
Types of vibrations:

- Stretching
- Bending

- **Stretching** – Vibration or oscillation along the line of the bond

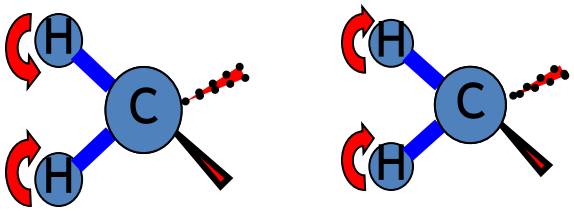


symmetric



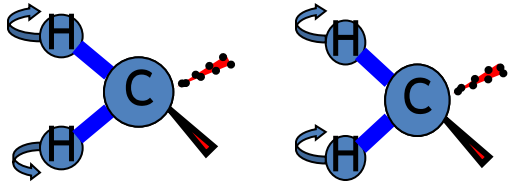
asymmetric

- **Bending** – Vibration or oscillation not along the line of the bond



scissor rock

in plane

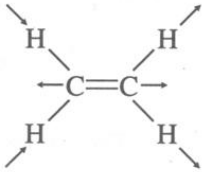
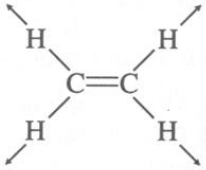
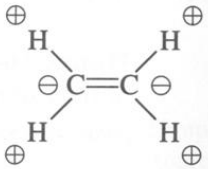
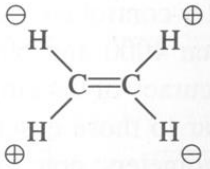


twist wag

out of plane

IR–active modes require dipole changes during rotations and vibrations.

Vibrational Modes: Examples

Molecule	Motion	
(a) $CH_3—CH_3$	C—C stretching	Inactive
(b) $CH_3—CCl_3$	C—C stretching	Active
(c) SO_2	Symmetric stretching	Active
(d) $CH_2=CH_2$	C—H stretching: 	Active
(e) $CH_2=CH_2$	C—H stretching: 	Inactive
(f) $CH_2=CH_2$	CH_2 wag: 	Active
(g) $CH_2=CH_2$	CH_2 twist: 	Inactive

C_2H_4 (ethene)

Number of mode = 3n−6

= 3(6)−6

= 12 modes

Bend. vib. = 5 modes

Stertch. vib. = 7 modes

Example 2: Consider N_2O H_2O and CO_2 molecules.

How many possible vibrational modes?

How many vibrational modes of these molecules IR active?

Answer:

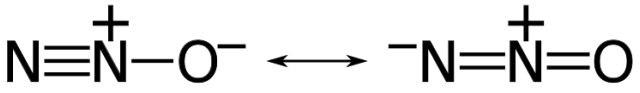
N_2O = 3(3)–5 = 4 modes, all four modes IR active.

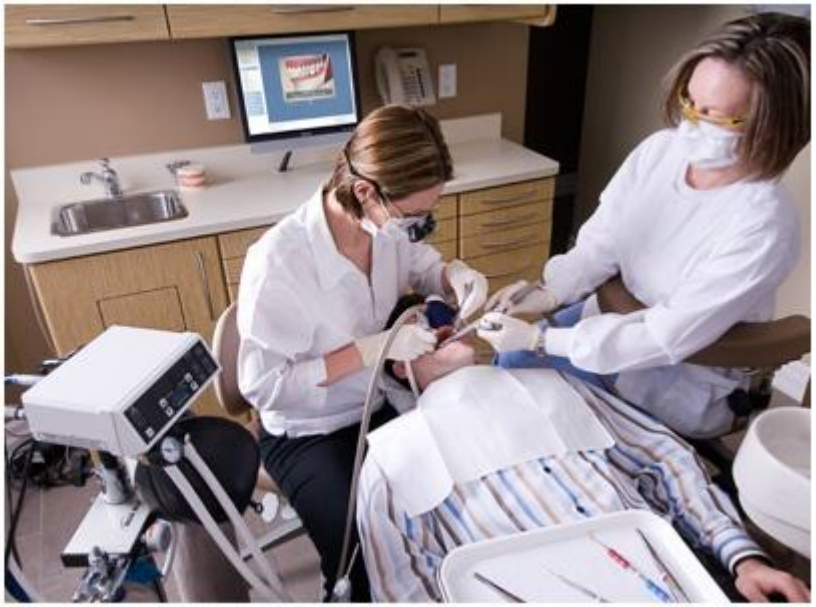
H_2O = 3(3)–6 = 3 modes, all three modes IR active

CO_2 = 3(3)–5 = 4 modes, three modes IR active (2 spectra will be observed)

Nitrous oxide (N_2O) can be prduced by gently heating ammonium nitrate to decompose into nitrous oxide and water vapour.

$NH_4NO_3\ (s) \longrightarrow 2\ H_2O\ (g) + N_2O\ (g)$





http://www.wcdental.ca/dental-technology/laughing-gas.php

The vibration of polyatomic molecule

Number of vibrational modes: Linear: $3n - 5$ modes

Non–linear: $3n - 6$ modes

Consider:

Open structure: Number of atom = n

Number of bond = n–1

Motions of molecule = Translation + Rotation + vibration

Degree of freedom (x, y, z coordinates) for a molecule with N atoms = 3n

Translation = 3 degree of freedom (x, y, z)

Rotation (linear) = 2 degree of freedom (ไม่นับการหมุนรอบแกนที่อยู่แนวเดียวกับโมเลกุล)

Rotation (non–linear) = 3 degree of freedom (x, y, z)

Vibration = Motions of molecule –Translation – Rotation

Number of vibrational modes:

Linear: $3n - 3 - 2 = 3n-5$ modes

Non-linear: $3n - 3 - 3 = 3n-6$ modes

Fundamental vibration (normal mode): stretch. vib. + bend. vib.

Linear molecule: stretch. vib. = n–1 modes (number of bond)

bend. vib. = 3n–5–(n–1) = 2n–4 modes

Non-linear molecule: stretch. vib. = n–1 modes (number of bond)

bend. vib. = 3n–6–(n–1) = 2n–5 modes

Diatomic molecule: 1 stretch. vib. Only (number of bond = 2–1 = 1)

Homonuclear diatomic molecule: IR inactive

Heteronuclear diatomic molecule: IR active

Example 3: Which of the following molecules have vibrational absorption spectra?

N_2, CO_2, HF, C_6H_6, NO, H_2, HCl

Example 4: The force constant of the C=O group in a peptide kink is approximately 1.2 kN m^{-1}. At what wavenumber would you expect it to absorb? (Answer: ~ 1700 cm^{-1})

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Homework

The wave number of the fundamental transition of Cl_2 is 565 cm^{-1}. Calculate the force constant of the bond. Would this molecule show infrared absorption spectra?

The vibrational frequency is affected by

- the masses of the atoms in the bond (μ)
- the strength of the bond (k)

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

The lower the mass, the higher the vibrational frequency.

Stretching frequencies for bonds to carbon:

C–H > C–C > C–N > C–O

The stronger the bond, the higher the vibrational frequency.

Stretching frequencies

C≡C > C=C > C–C

C≡N > C=N > C–N

C≡O > C=O > C–O

C–H (sp) > C–H (sp^2)> C–H (sp^3)

linear triangle planar tetrahedron

– The intensity of the IR "peaks" is proportional to the change in dipole moment that a bond undergoes during a vibration.

C=O > C=N > C=C

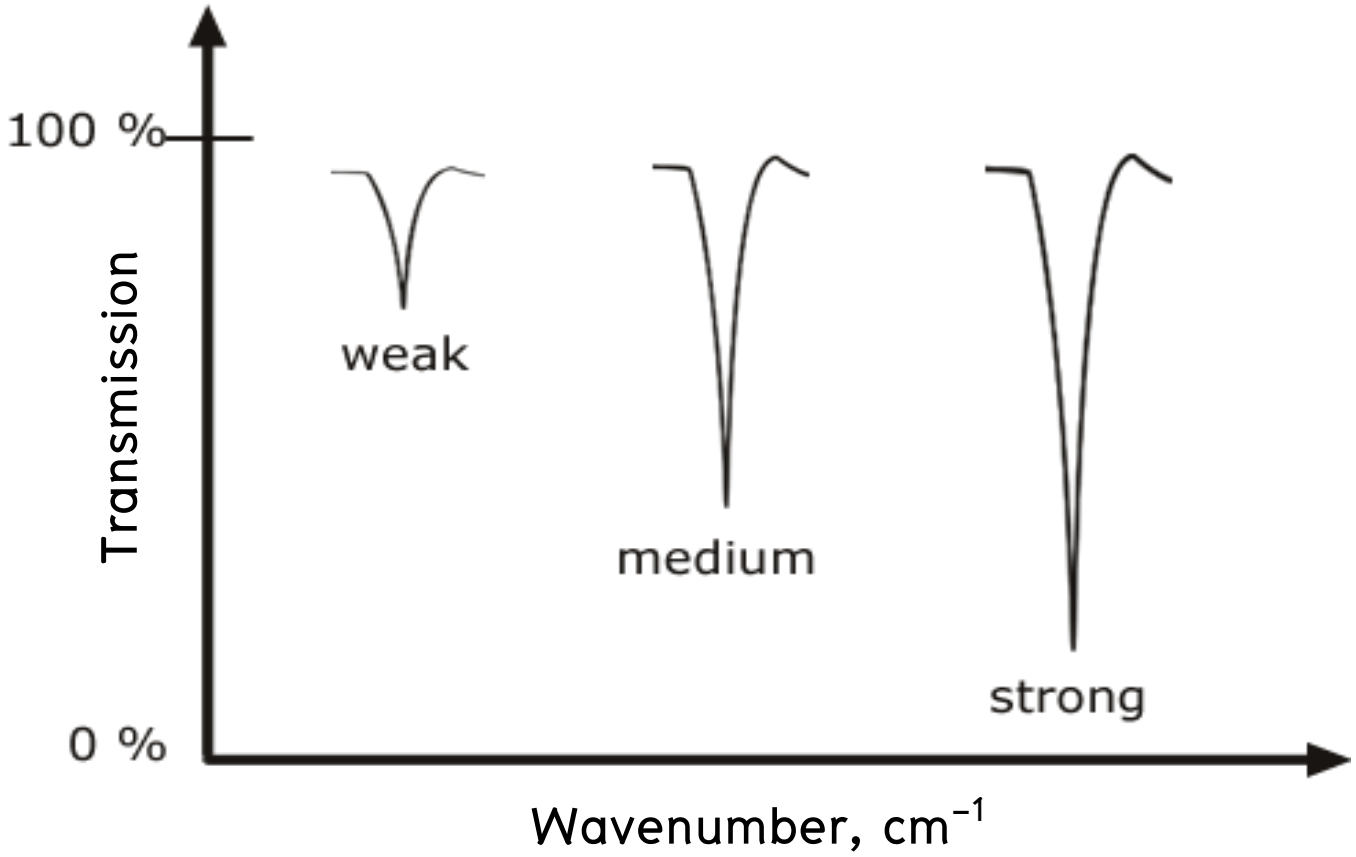
–OH > –NH > –CH

– Pay the most attention to the strongest absorptions:

–C=O, –OH, $–NH_2$, –C≡N, $–NO_2$

–Pay more attention to the peaks to the left of the fingerprint region (1500–500 cm^{-1}).

– IR bands can be classified as **strong** (s), **medium** (m), or **weak** (w), depending on their relative intensities in the infrared spectrum.


100 %
0 %
Transmission
weak
medium
strong
Wavenumber, cm^{-1}

Characteristic IR Wavenumbers

Functional group	wavenumber (cm^{-1})
sp^3 C–H str	~2800–3000
sp^2 C–H str	~3000–3100
sp C–H str	~3300
O–H str	~3300 (broad*)
O–H str in COOH	~3000 (broad*)
N–H str	~3300 (broad*)
aldehyde C–H str	~2700, ~2800

The peak is broad when H–bonding is extensive. Otherwise, the peak can be sharp.

Characteristic IR Wavenumbers

Functional group	wavenumber (cm^{-1})
C=C isolated	~1640–1680
C=C conjugated	~1620–1640
C=C aromatic	~1600
C≡N	just above 2200
C≡C	just below 2200
C=O ester	~1730–1740
C=O aldehyde, ketone or acid	~1710 (aldehyde can run 1725)
C=O amide	~1640–1680

C–H absorption

The wavenumber will tell you sp^3(C–C), sp^2(C=C), sp (C≡C) and perhaps aldehyde.

Carbonyl (C=O) absorption

Its presence means the compound is an aldehyde, ketone, carboxylic acid, ester, amide, anhydride or acyl halide.

Its absence means the compound cannot be any of the carbonyl–containing compounds.

O–H or N–H absorption

This indicates either an alcohol, N–H containing amine or amide, or carboxylic acid.

C≡C and C≡N absorptions

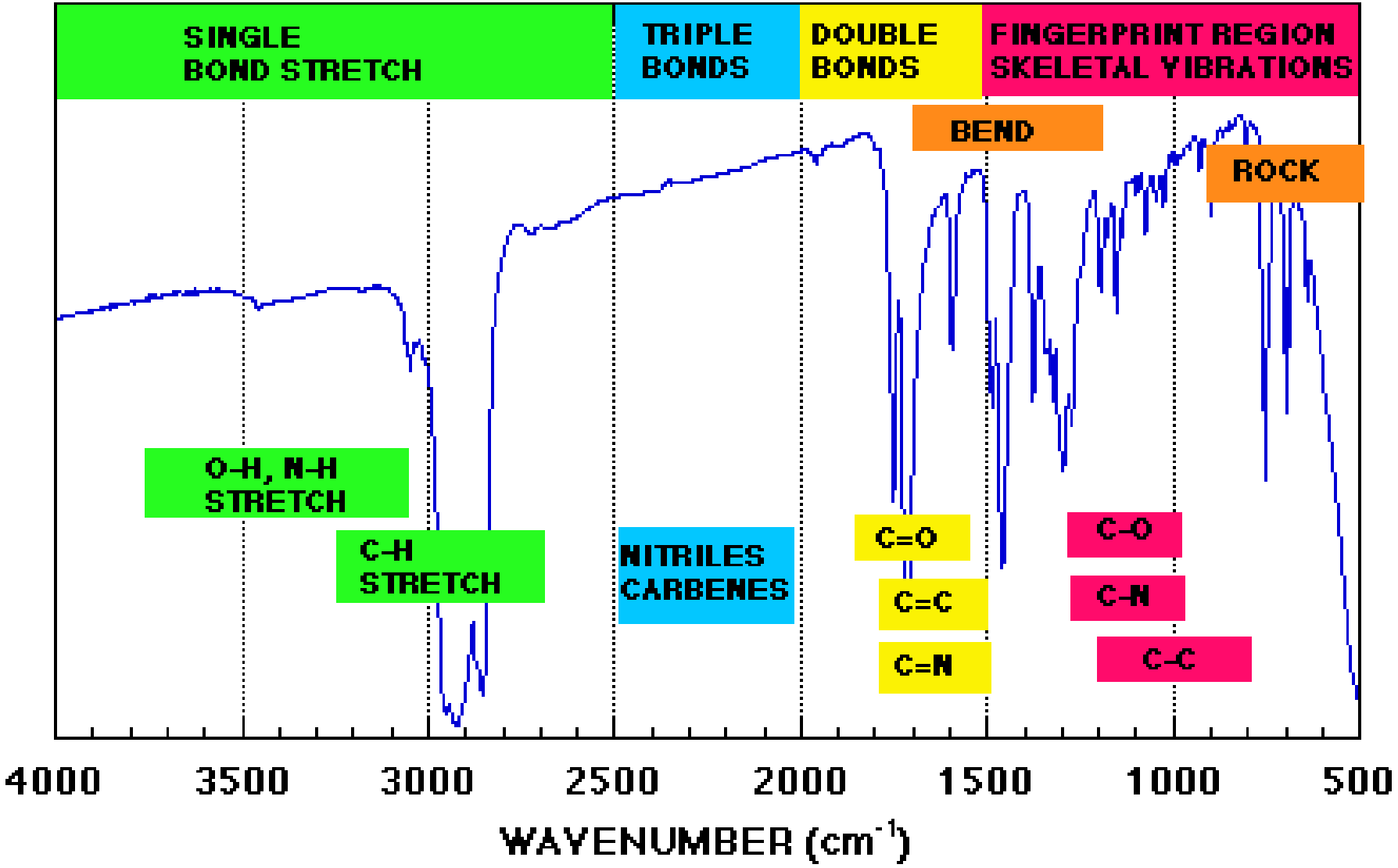
Be careful: internal triple bonds often do not show up in IR spectra.

C=C absorption

Can indicate whether compound is alkene or aromatic.

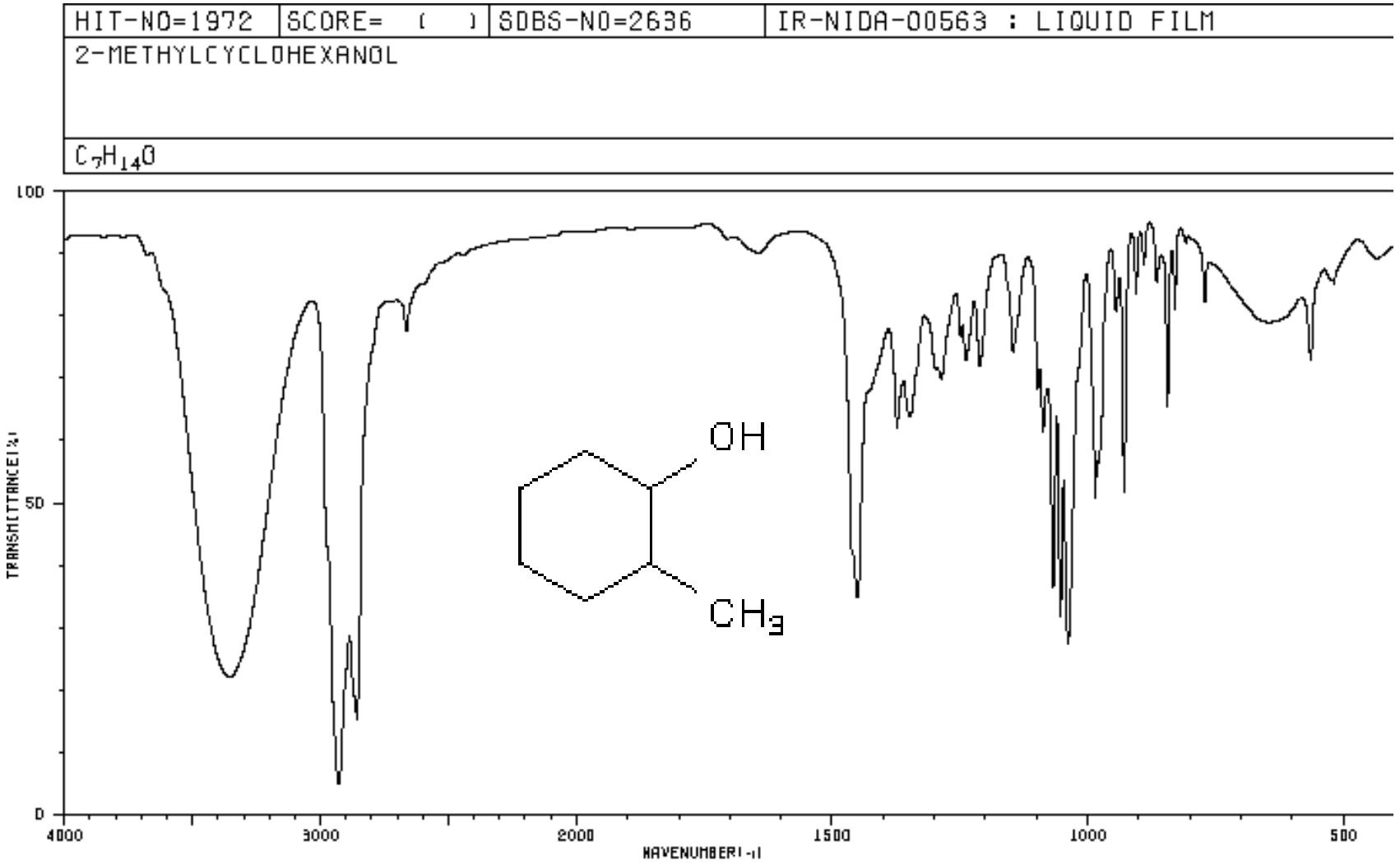
N–O of NO_2 absorption

This is a distinctive, strong doublet that it pays to know (1515–1560 & 1345–1385 cm^{-1}).



http://structureandfunction.wordpress.com/2013/02/05/ir-spectroscopy/

IR spectrum of 2–methyl–cyclohexanol



http://www.sas.upenn.edu/~genette/2-methyl-cyclohexanol.htm

Instrumentation for Vibrational Spectroscopy

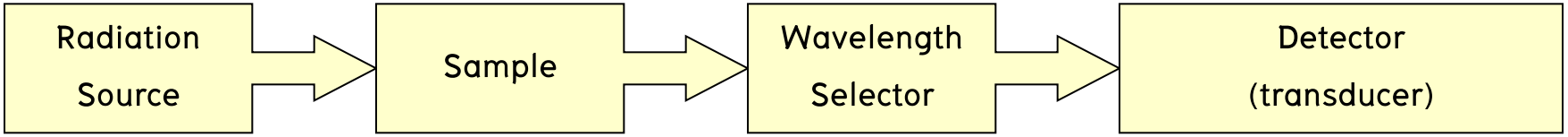
Absorption vs. Emission methods for IR spectroscopy:

IR emission method:

- is seldom used for chemical analysis.
- The sample must be heated to a temperature much greater than its surroundings (destroying molecules).
- is widely used in astronomy and in space applications.

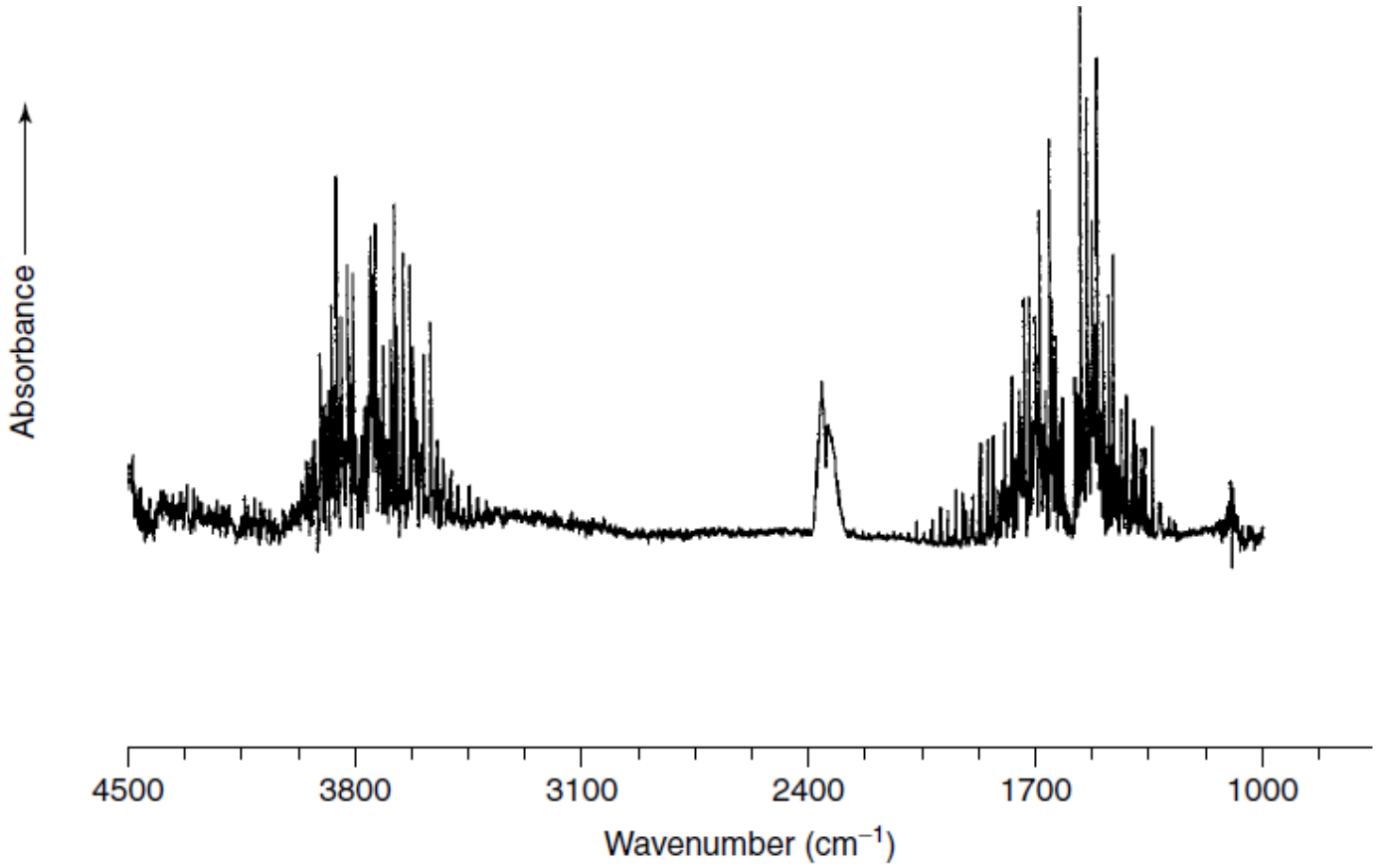
Two IR Absorption methods:

1. Dispersive IR method: Scanning of wavelengths using a grating.



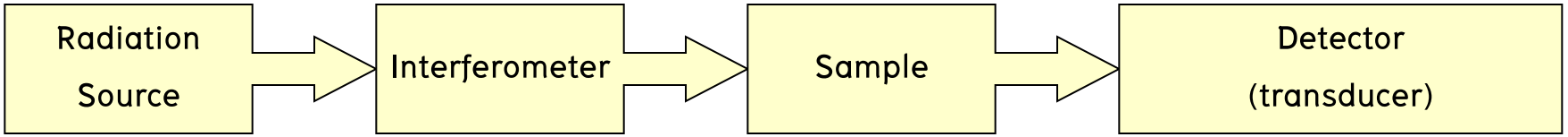
- A prism separates IR light into its frequencies.
- A grating separates the frequencies of infrared energy.
- A detector measures the amount of energy at each frequency which has passed through the sample, resulting in a spectrum of intensity vs. frequency.
- This method is slow because it measures infrared frequencies individually.

– The problem of the dispersive IR spectrometer is that its monochromator contains narrow slits at the entrance and exit. This limits the wavenumber range of the radiation reaching the detector to one resolution width.

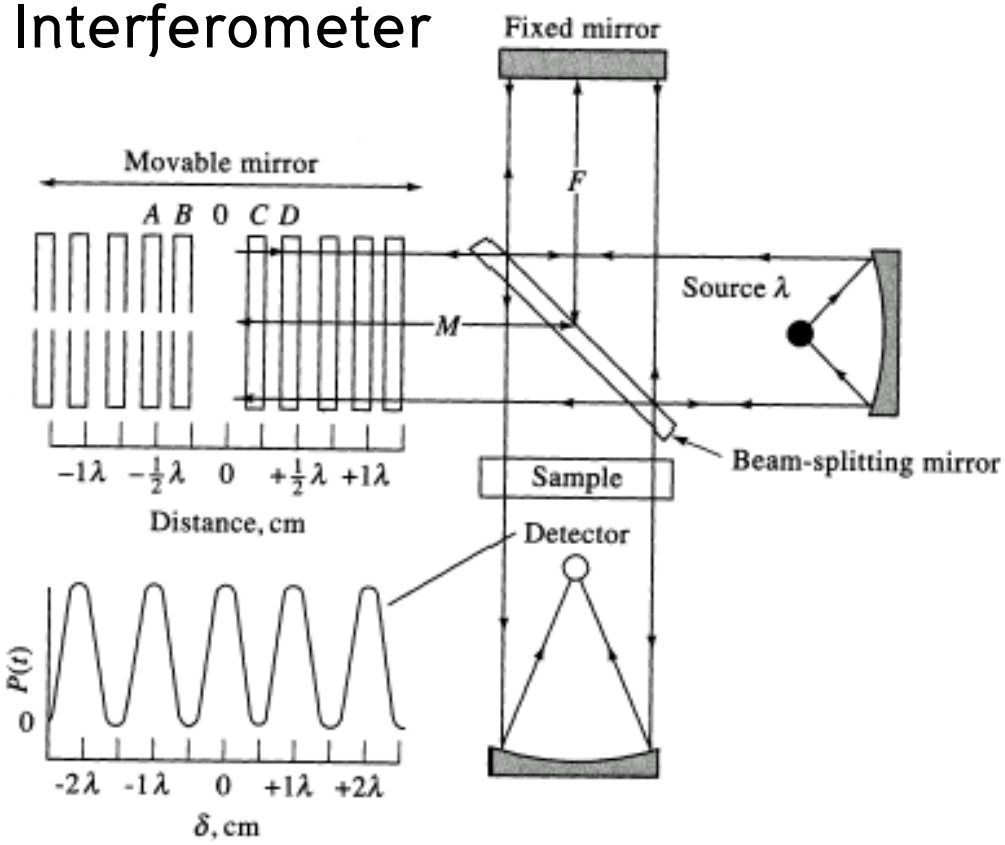


Infrared spectrum of atmospheric contributions (e.g. CO_2 and H_2O).

2. Fourier–transform IR method: based on interferometry, a method of interfering and modulating IR radiation to encode it as a function of its frequency.



Interferometer



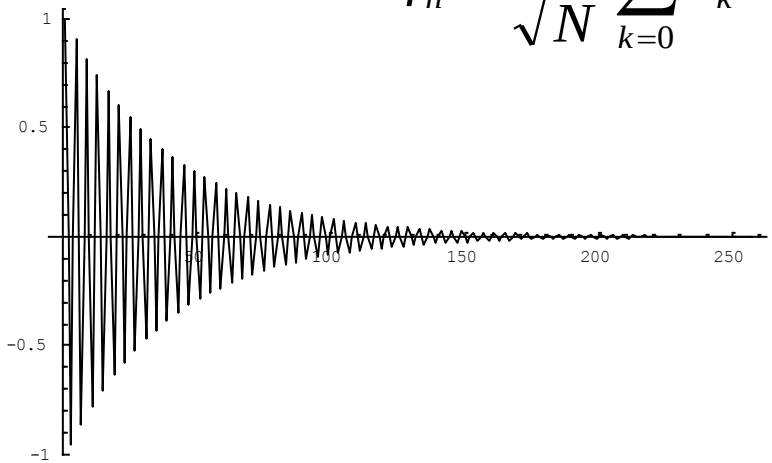
- If moving mirror moves 1/4 λ (1/2 λ round–trip) waves are out of phase at beam–splitting mirror – no signal.
- If moving mirror moves 1/2 λ (1 λ round–trip) waves are in phase at beam–splitting mirror – signal.

The Basics of the Fourier Transform

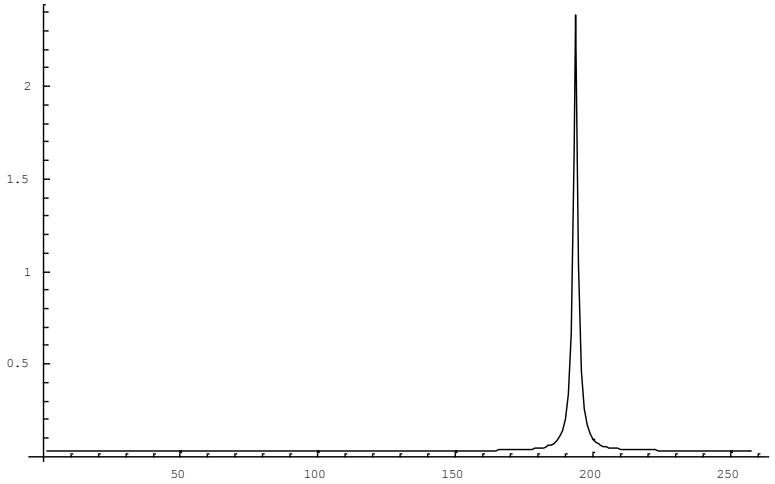
The conversion from time domain to frequency domain:

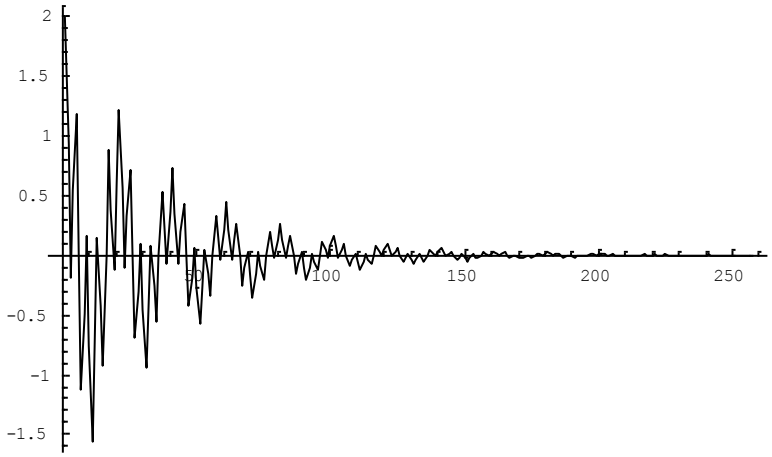
Continuous: $g(\omega) = \int_a^b K^{-1}(\omega, t) f(t) d\omega \qquad K(\omega, t) = \exp(-i\omega t)$

Discrete: $f_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k=0}^{N-1} d_k e^{-2\pi i k n / N}$

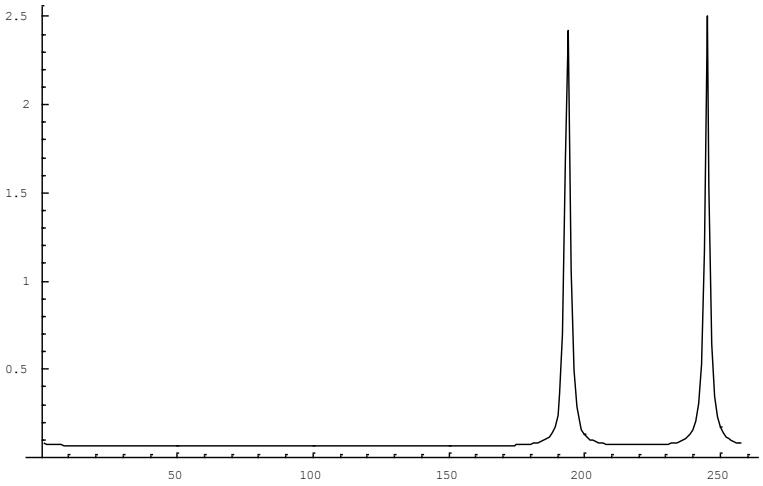


FT





FT

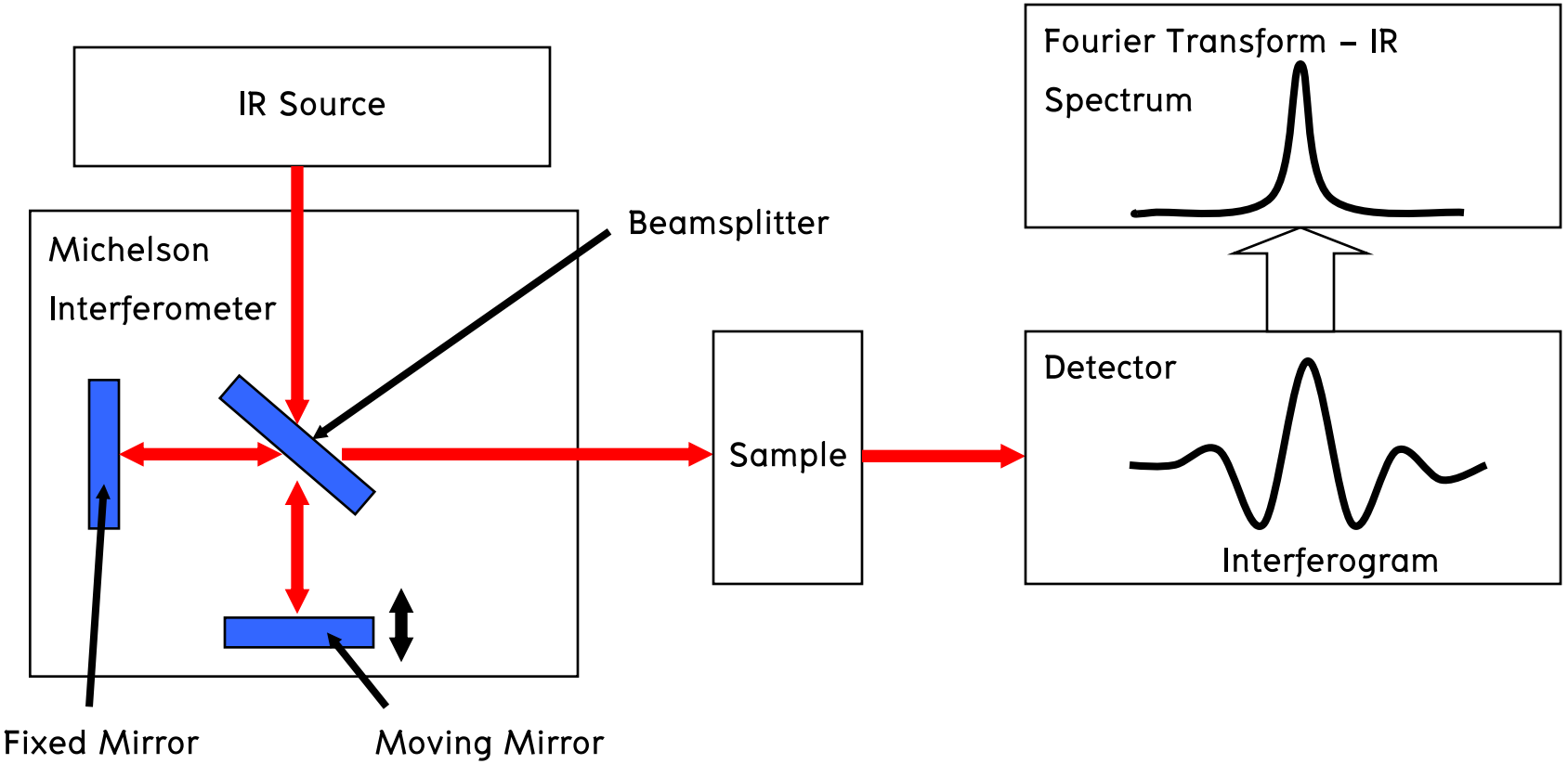


Advantages of FTIR

- It is non–destructive.
- Solids, liquids and gases can be analyzed.
- It is possible to easily identify and distinguish between many organic compounds and inorganic compounds.
- Precise measurement method that requires no external calibration.
- • Optimal sensitivity – detectors are more sensitive and the optical throughput is higher.
- FTIR can identify small concentrations of contaminants.
- very high resolution (< 0.1 cm^{-1})
- very high sensitivity (nanogram quantity)
- High S/N ratios
- Rapid – FTIR measurements can be made within seconds (<10 s).
- Reproducible and Inexpensive

FTIR Spectrometer Design

FTIR spectrometers are designed around the Michelson interferometer, which modulates each IR individual frequency with an additional unique frequency:



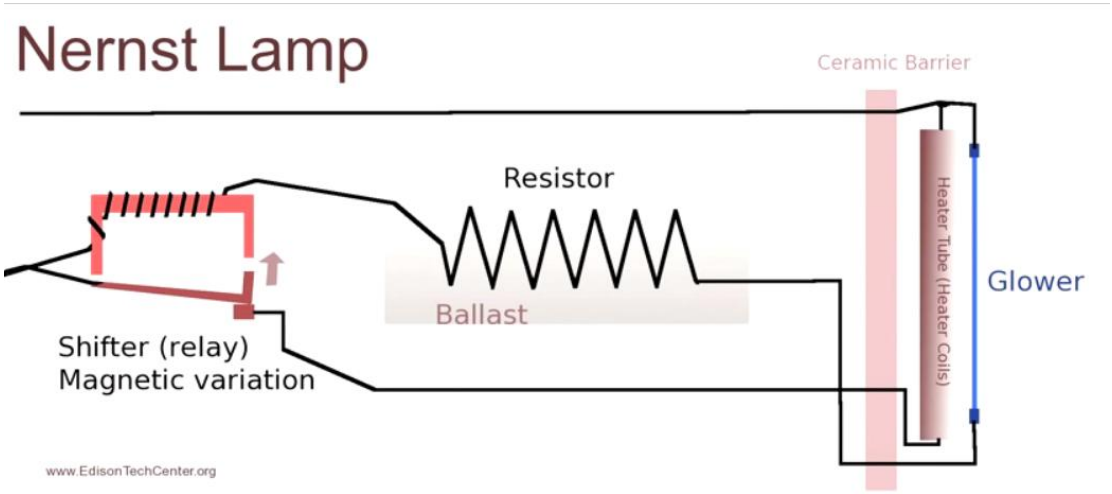
IR Sources

IR sources – inert solids that heat electrically to 1500 – 2200 K.

- Emit blackbody radiation produced by atomic and molecular oscillations excited in the solid by thermal energy.
- The inert solid "glows" when heated.

Common IR sources:

- **Nernst glower –** a rod or cylinder made from several grams of rare earth oxides (lanthanides) with platinum leads.

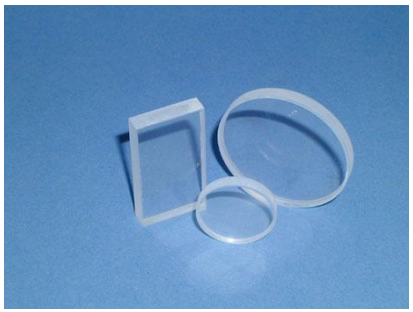


Nernst Lamp Graphic: https://www.youtube.com/watch?v=GQeqkOL8mug

- **Globar:** similar to the Nernst glower but made from silicon carbide. Better performance at lower frequencies.
- **Incandescent Wires:** nichrome or rhodium, low intensity. Longer life but lower intensity.
- **Mercury Arc:** high–pressure mercury vapour tube, electric arc forms a plasma. Used for far–IR.
- **Tungsten filament:** used for near–IR.

IR Sampling Methods: Absorbance Methods

1. **Salt plates (NaCl):** for liquids (a drop) and small amounts of solids. Sample is held between two plates or is squeezed onto a single plate.



http://www.organicchem.org/oc2web/lab/exp/ban/bandes.html

2. **KBr/CsI pellet:** a dilute (~1%) amount of sample in the halide matrix is pressed at >10000 psi to form a transparent disk.
   - Disadvantages: dilution required, can cause changes in sample

http://www.piketech.com/SK-Standard-Transmission-Kit.html

Some optical materials used in transmission infrared spectroscopy

Window material	Useful range (cm^{-1})	Refractive index	Properties
NaCl	40 000–600	1.5	Soluble in water; slightly soluble in alcohol; low cost; fair resistance to mechanical and thermal shock; easily polished
KBr	43 500–400	1.5	Soluble in water and alcohol; slightly soluble in ether; hygroscopic; good resistance to mechanical and thermal shock
CaF_2	77 000–900	1.4	Insoluble in water; resists most acids and bases; does not fog; useful for high-pressure work
BaF_2	66 666–800	1.5	Insoluble in water; soluble in acids and NH_4Cl; does not fog; sensitive to thermal and mechanical shock
KCl	33 000–400	1.5	Similar properties to NaCl but less soluble; hygroscopic
CsBr	42 000–250	1.7	Soluble in water and acids; hygroscopic
CsI	42 000–200	1.7	Soluble in water and alcohol; hygroscopic

Barbara Stuart: Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications, P. 27.

3. Mulls: Solid dispersion of sample in a heavy oil (Nujol)

- Disadvantages: big interferences

http://cnx.org/contents/ba27839d-5042-4a40-afcf-c0e6e39fb454@18.2:34/Physical_Methods_in_Chemistry_

4. Cells: For liquids or dissolved samples

solution cell

gas cell

IR Detectors

1. Thermal transducers

- Response depends upon heating effects of IR radiation (temperature change is measured).
- Slow response times, typically used for dispersive instruments or special applications.

2. Pyroelectric transducers

- Pyroelectric: insulators (dielectrics) retain a strong electric polarization after removal of an electric field.
- Constructed of crystalline wafers of deuterated triglycine sulfate (DTGS).
- Fast response time, useful for interferometry (FTIR).

3. Photoconducting transducers

- Photoconductor: absorption of radiation decreases electrical resistance. Cooled to liquid N_2 temperatures (77K) to reduce thermal noise.
- Fast response time, but require cooling by liquid N_2.
- Mid–IR: Mercury cadmium telluride (MCT)
- Near–IR: Lead sulfide