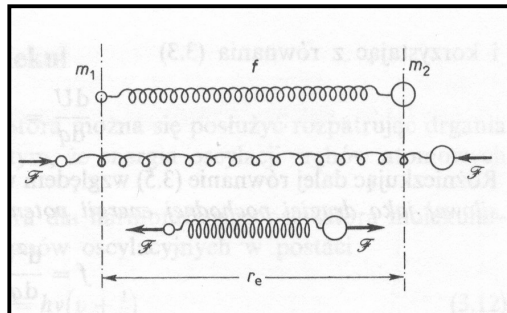




OSCYLATOR HARMONICZNY



$$F = -k \times q$$

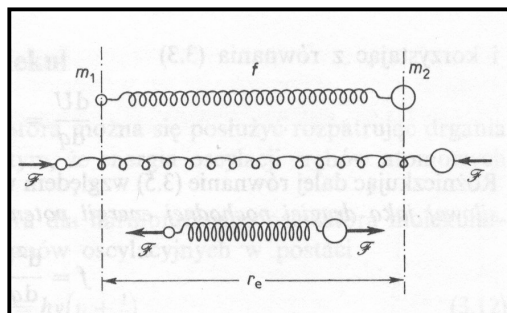
gdzie: k – stała siłowa (współ. proporcjonalności)
 q – wychylenie

$$q = r - r_e$$

gdzie: r – odległość drgających mas w danej chwili
 r_e – odległość drgających mas w stanie równowagi



OSCYLATOR HARMONICZNY



$$V = \frac{1}{2} k \times q^2$$

gdzie: V – energia potencjalna



$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$$

dla oscylatora kwantowo-mechanicznego:

$$\hat{H} \times \psi = E \times \psi$$

$$E = h\omega_{osc} \left(\nu + \frac{1}{2} \right)$$

$$\nu = 0, 1, 2, 3 \dots$$

$$\omega_{osc} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$$

gdzie:

V – energia potencjalna

T – energia kinetyczna

ω_{osc} – częstość oscylatora

ν – kwantowa liczba oscylacji

m – masa ciała drgającego



masa zredukowana

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

w cząsteczce oscylator harmoniczny będzie miał drgania o częstości

$$\omega_{osc} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_r}} \quad [Hz]$$

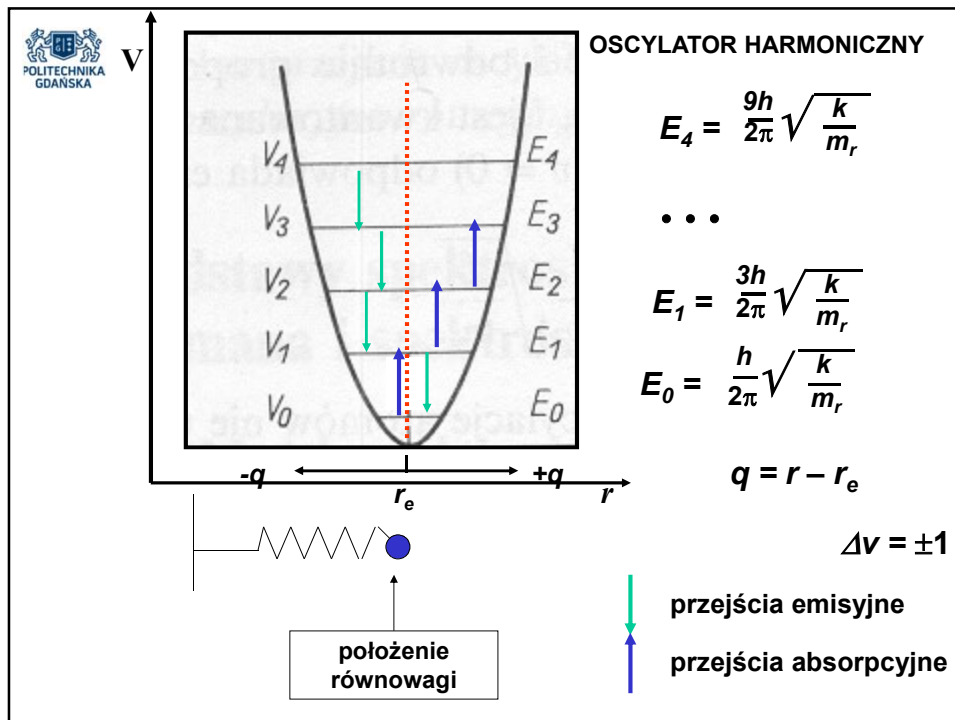
$$\Delta E_{osc} = E_{\nu+1} - E_{\nu} = h\omega_{osc}$$


$$\Delta E_{osc} = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_r}}$$

reguły wyboru

$$\Delta \nu = \pm 1$$

gdzie: $\frac{h}{2\pi} = \hbar$



 POLITECHNIKA GDAŃSKA

Różnice pomiędzy rzeczywistym a harmonicznym oscylatorem:

- w miarę oddalania się zębów energia przyciągania zaczyna maleć, aby w końcu osiągnąć wartość zero – następuje rozerwanie wiązania
- siła nie rośnie wprost proporcjonalnie do wychylenia, lecz jest dużo bardziej skomplikowaną funkcją, różną dla różnych cząsteczek

⇩

należy rozwinąć szereg Taylora lub MacLaurina

⇩

model oscylatora anharmonicznego



OSCYLATOR ANHARMONICZNY

$$V(q) = V_{q=0} + \frac{1}{1!} \left(\frac{dV}{dq} \right)_{q=0} q + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2V}{dq^2} \right)_{q=0} q^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{d^3V}{dq^3} \right)_{q=0} q^3 + \dots$$

\parallel \parallel
0 **0**

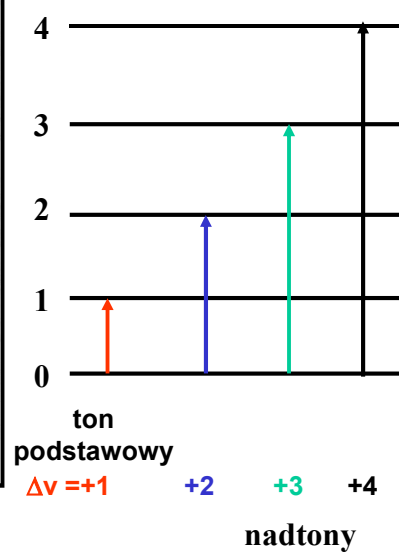
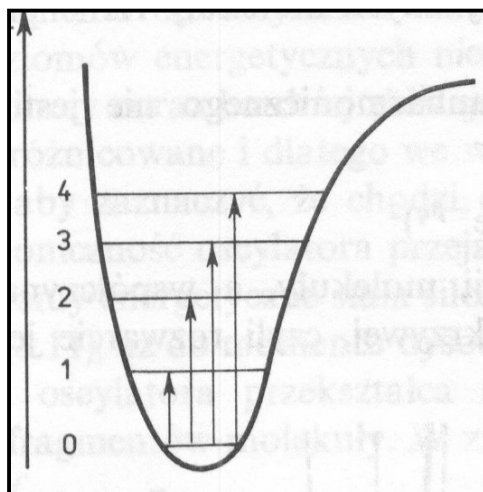
$V_{q=0} = 0$, ponieważ $q = 0 \implies$ energia oscylatora występuje w postaci energii kinetycznej

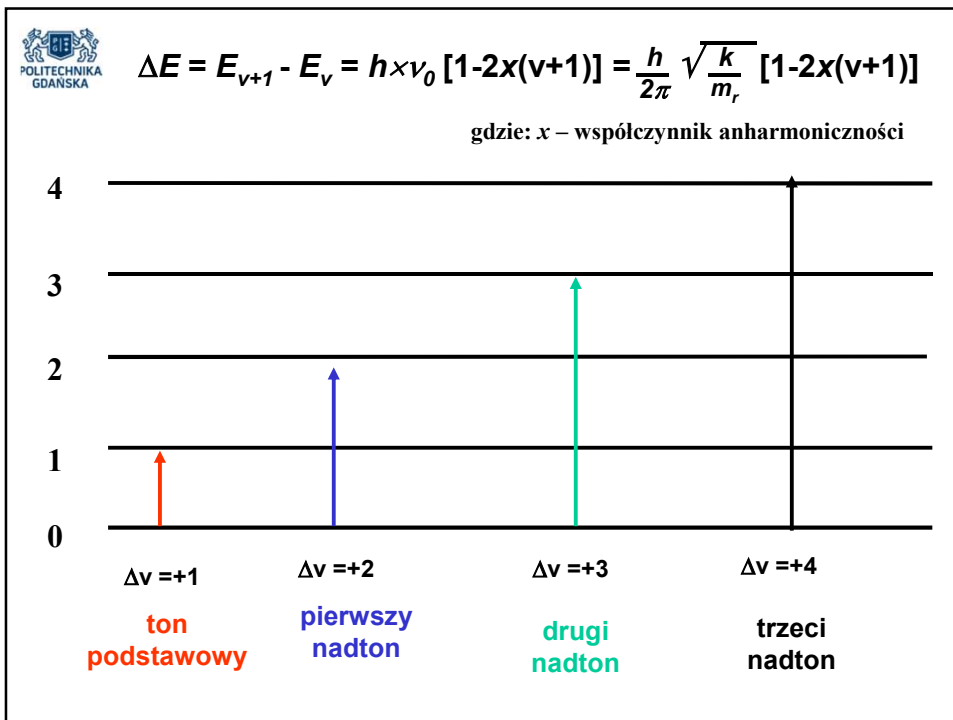
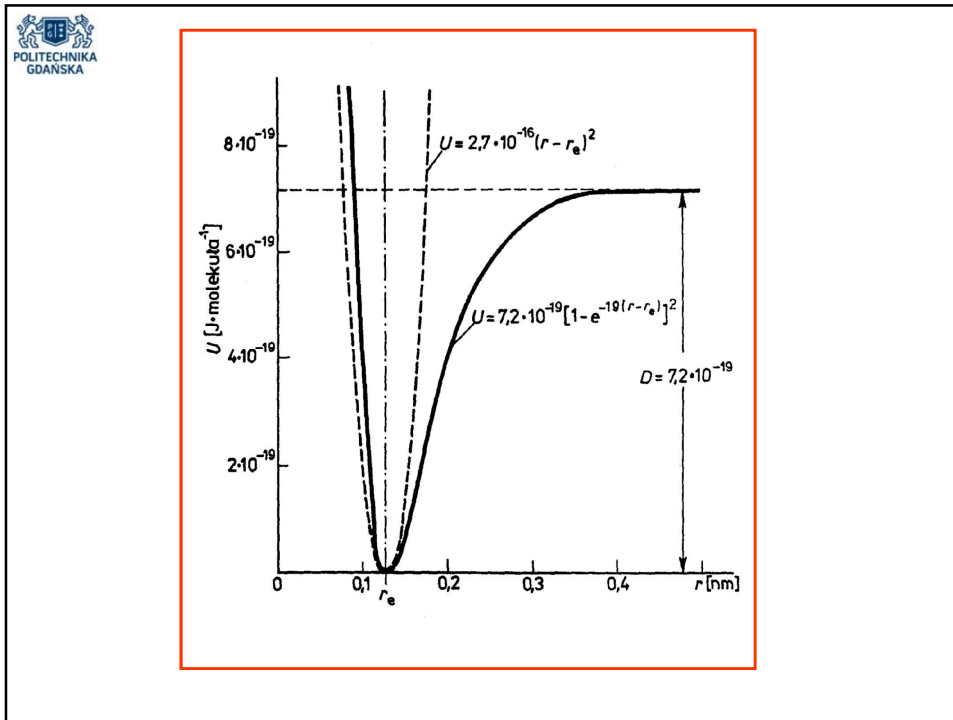
$q = 0$ minimum funkcji \implies pierwsza pochodna jest równa zero

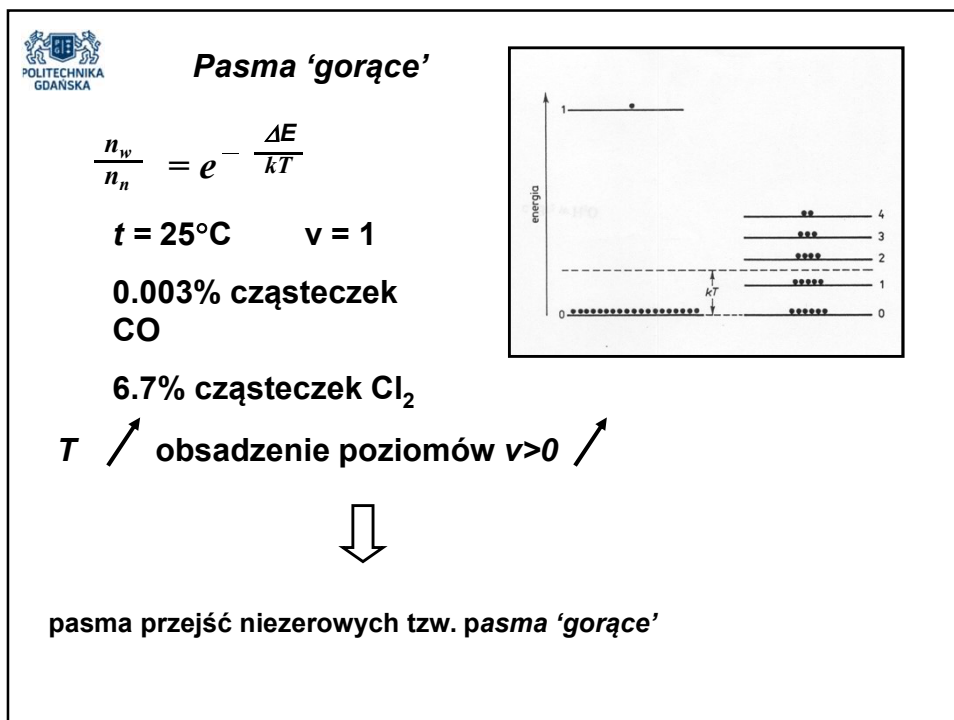
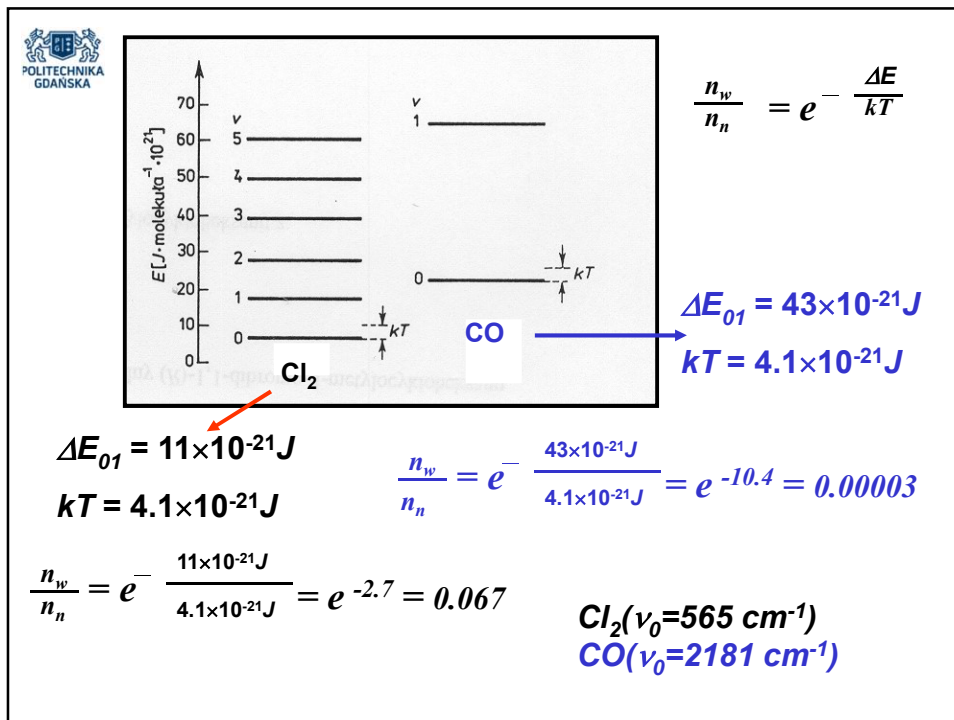
przybliżenie dla oscylatora harmonicznego oznacza, że z szeregu uwzględnia się tylko kolejny człon

$$V(q) = \frac{1}{2} \left(\frac{d^2V}{dq^2} \right)_0 q^2$$

\parallel
 k – stała siłowa









Widma cząsteczek dwuatomowych

	$\nu_{(0 \rightarrow 1)}$	$m_r \times 10^{27} [\text{kg}]$	$k_{(\text{harm})} [\text{Nm}^{-1}]$
H₂	4160	0.831	511
HD	3630	1.107	518
D₂	2993	1.661	529
HF	3958	1.59	885
HCl	2886	1.63	482
HBr	2558	1.65	384
HI	2223	1.66	294
Cl₂	556	29.50	324
O₂	1155	13.29	1143
N₂	2330	11.62	2241



WIDMA OSCYLACYJNE



częstości przejść między poziomami oscylacyjnymi cząsteczki



określenie stałych siłowych



siła oddziaływań atomów w cząsteczce m. in. o sile wiązań chemicznych



Widma cząsteczek wieloatomowych

N atomów \Rightarrow **$3N$ stopni swobody:**
 translacyjnej, rotacyjnej i oscylacyjnej

dla cząsteczki nieliniowej **$3N - 6$ stopni swobody oscylacyjnej**

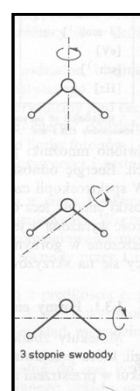
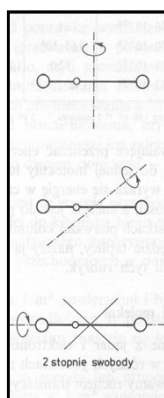
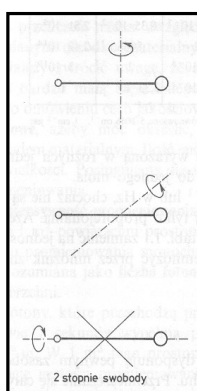
dla cząsteczki liniowej **$3N - 5$ stopni swobody oscylacyjnej**



Energia cząsteczek

translacyjna – energia związana z przemieszczaniem się całych cząsteczek w przestrzeni

rotacyjna – wynika z wirowania cząsteczki wokół własnej osi



energia elektronów – energia kinetyczna elektronów w cząsteczce oraz energia potencjalna przyciągania elektronów przez jądra i odpychania ich przez sąsiadujące elektrony

energia wewnętrzjądrowa – energia kinetyczna i potencjalna nukleonów jądra cząsteczki



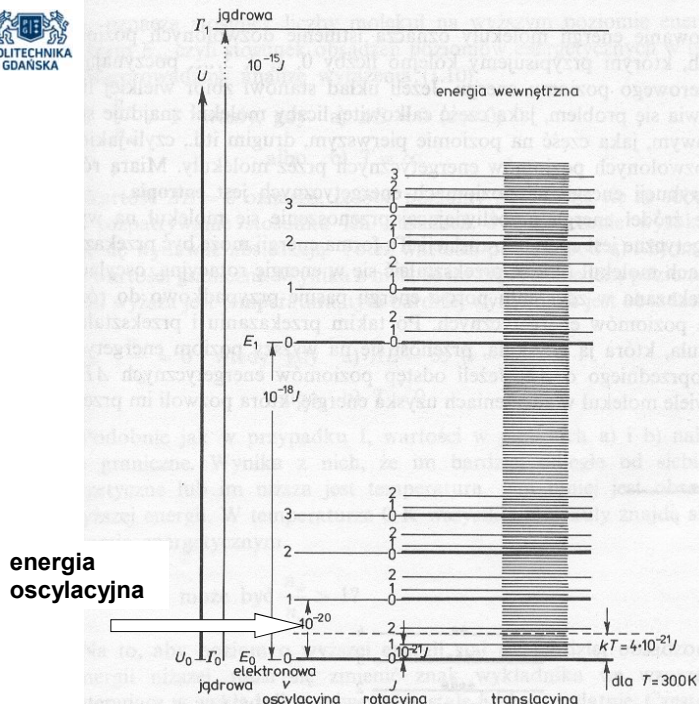
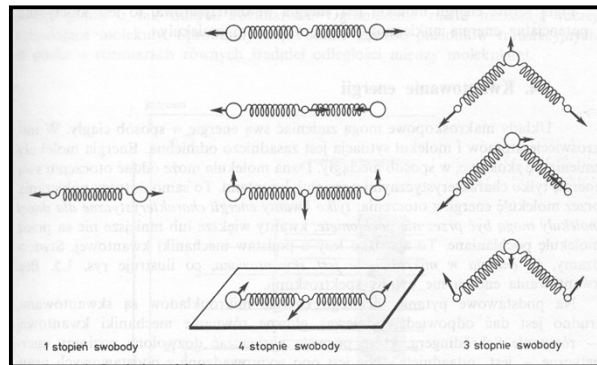
oscylacyjna – związana z oscylacjami atomów cząsteczki wokół położenia równowagi


Stopnie swobody oscylacji

cząsteczki nieliniowe $3N - 3 - 3 = 3N - 6$

cząsteczki liniowe $3N - 3 - 2 = 3N - 5$

gdzie N – liczba atomów w cząsteczce



 **Widma cząsteczek wieloatomowych**


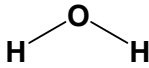
N atomów \Rightarrow $3N$ stopni swobody:
translacyjnej, rotacyjnej i oscylacyjnej

dla cząsteczki nieliniowej $3N - 6$ stopni swobody oscylacyjnej

dla cząsteczki liniowej $3N - 5$ stopni swobody oscylacyjnej

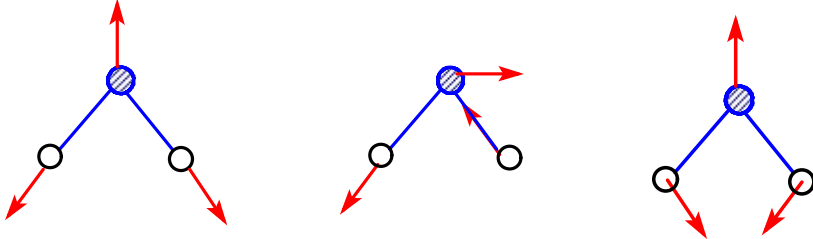
\Downarrow

liczba oscylatorów anharmonicznych

 **Cząsteczka H₂O** 

trójatomowa, nieliniowa

$N = 3$ atomy \Rightarrow $3 \times 3 - 3 - 3 = 3$





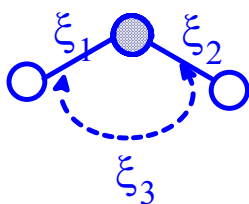
Oscylator tworzą wszystkie atomy cząsteczki wykonujące drganie. Stosuje się do niego takie same reguły kwantowania energii oraz reguły wyboru jak dla oscylatora dwuatomowego.

Zakłada się:

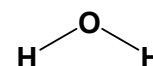
- środek ciężkości cząsteczki nie przemieszcza się
- cząsteczka nie wykonuje rotacji



WSPÓŁRZĘDNE WEWNĘTRZNE



Cząsteczka H_2O
trójatomowa, nieliniowa



ξ_1, ξ_2 – opisuje zmianę długości wiązań O-H

ξ_3 – opisuje zmianę kąta między wiązaniami

Energia potencjalna oscylatorów jest funkcją wszystkich współrzędnych wewnętrznych:

$$V(\xi_i) = V_0 + \sum_i^{3N-6} \left(\frac{\partial V}{\partial \xi_i} \right)_0 \xi_i + \frac{1}{2} \sum_{ij}^{3N-6} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial \xi_i \partial \xi_j} \right)_0 \xi_i \xi_j + \frac{1}{6} \sum_{ijk}^{3N-6} \left(\frac{\partial^3 V}{\partial \xi_i \partial \xi_j \partial \xi_k} \right)_0 \xi_i \xi_j \xi_k + \dots$$

ponieważ

0 oraz 0

↑↑
określa anharmoniczność
oscylatorów



Przybliżenie dla oscylatorów harmoniczych

$$V(\xi_i) = \frac{1}{2} \sum_{ij}^{3N-6} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial \xi_i \partial \xi_j} \right)_0 \xi_i \xi_j$$

gdzie:

$$\left(\frac{\partial^2 V}{\partial \xi_i \partial \xi_j} \right)_0$$

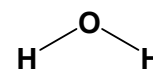
określa wszystkie stałe siłowe cząsteczki

$$\begin{bmatrix} k_{11} & k_{12} & \dots & k_{1n} \\ k_{21} & k_{22} & \dots & k_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ k_{n1} & k_{n2} & \dots & k_{nn} \end{bmatrix} \xrightarrow{\xi_i \rightarrow \xi_j} \begin{bmatrix} f_{11} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & f_{22} & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & f_{nn} \end{bmatrix}$$

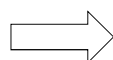


Cząsteczka H₂O

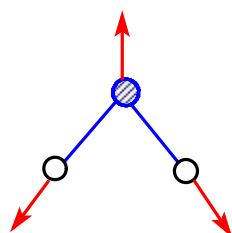
trójatomowa, nieliniowa



$N = 3$ atomy



$$3 \times 3 - 3 - 3 = 3$$

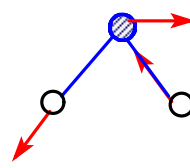


ξ_3 – nie zmienia się

kąt między wiązaniami nie ulega zmianie

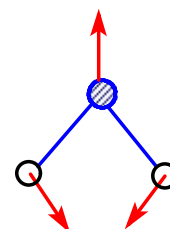
drgania rozciągające
symetryczne ν_s OH

$$3657 \text{ cm}^{-1}$$



drgania rozciągające
asymetryczne ν_{as} OH


$$3756 \text{ cm}^{-1}$$



ξ_3 – zmienia się

drgania zginające
symetryczne δ_s HOH

$$1595 \text{ cm}^{-1}$$

 **Drgania normalne** – jednoczesny ruch wszystkich atomów odbywający się z jednakową częstością i zgodny w fazie.

Klasyfikacja drgań normalnych

wg formy

zmiana długości wiązań
 drgania rozciągające (walencyjne) n_s oraz n_{as}


zmiana kątów między wiązaniami
 drgania deformacyjne (zginające)

nożycowe δ_s
 wahadłowe ρ
 wachlarzowe ϖ
 skręcające τ

drgania w płaszczyźnie

drgania poza płaszczyzną (γ)

wg symetrii względem elementów symetrii cząsteczki/grupy atomów
 symetryczne i asymetryczne

 **Drgania grupy CH₂**

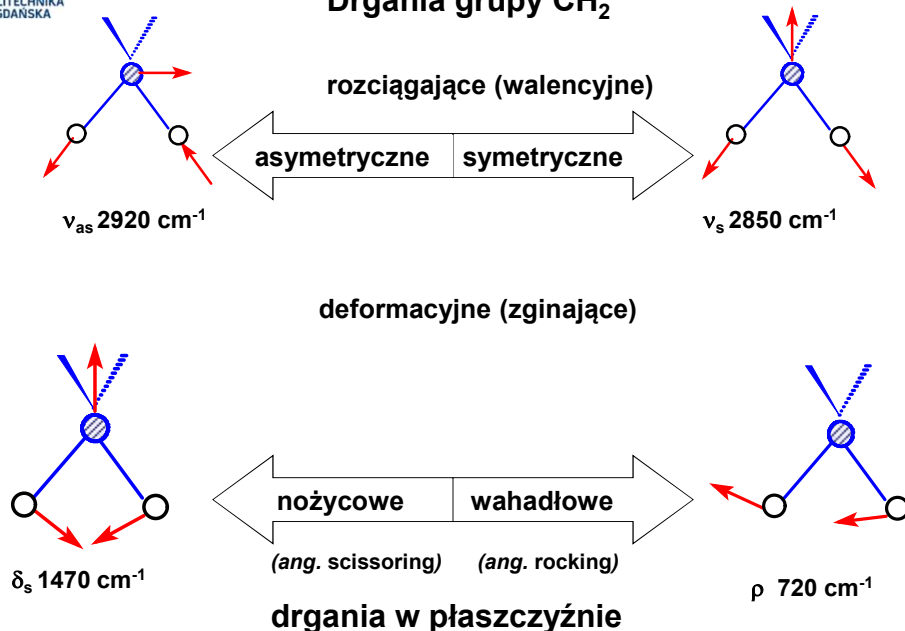
rozciągające (walencyjne)

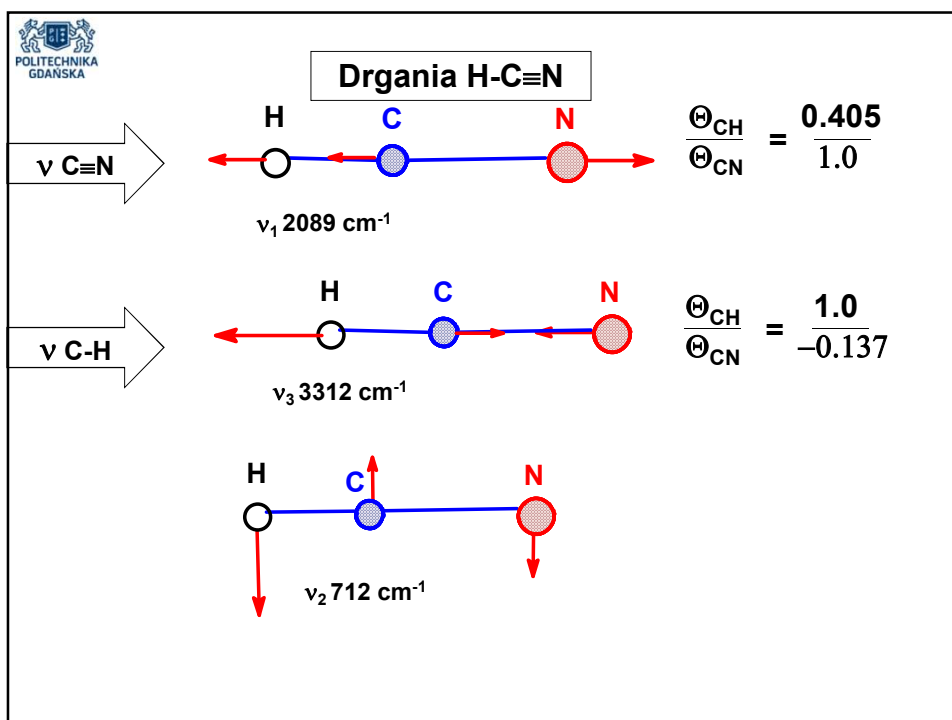
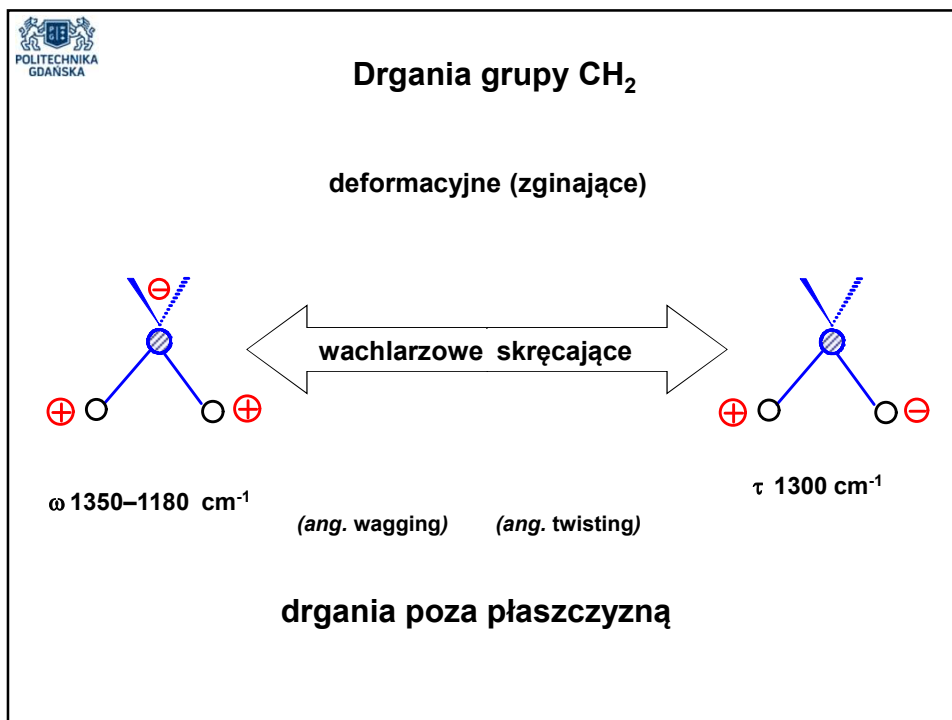
asymetryczne ν_{as} 2920 cm⁻¹ symetryczne ν_s 2850 cm⁻¹

deformacyjne (zginające)

nożycowe δ_s 1470 cm⁻¹ wahadłowe ρ 720 cm⁻¹
 (ang. scissoring) (ang. rocking)


drgania w płaszczyźnie





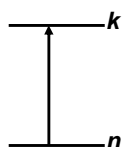


Przykłady częstości charakterystycznych dla grup funkcyjnych

$C = O$	1645 – 1850 cm^{-1}
$C \equiv N$	2225 – 2270 cm^{-1}
$O - H$	3000 – 3700 cm^{-1}
$S - H$	2500 – 2600 cm^{-1}
$C = C$	1580 – 1700 cm^{-1}
	900 – 1100 cm^{-1}



Prawdopodobieństwo przejść



$$I \approx |\bar{\mu}_{nk}|^2$$

$\bar{\mu}_{nk}$ – moment przejścia

$\hat{\mu}$ – moment dipolowy cząsteczki, będący funkcją wychylenia $\mu(q)$

Intensywność absorpcji (I) jest proporcjonalna do kwadratu momentu przejścia, który jest definiowany jako:

$$\bar{\mu}_{nk} = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_n^* \hat{\mu} \Psi_k dq$$

Ψ_n^* , Ψ_k – funkcje falowe



Prawdopodobieństwo przejścia tonów podstawowych

jest proporcjonalne do kwadratu drugiej pochodnej momentu dipolowego względnej współrzędnej normalnej drgania

$$I \approx \left(\frac{d\bar{\mu}}{dq} \right)_{q=0}^2$$

Jeżeli

moment dipolowy w czasie drgania się nie zmienia

$$\frac{d\bar{\mu}}{dq} = 0$$



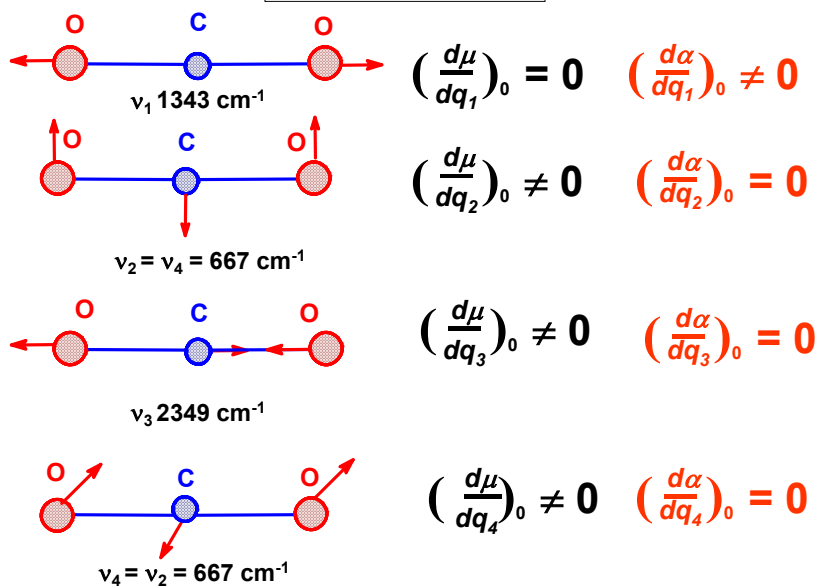
promieniowanie nie jest absorbowane przez oscylator




drganie jest nie aktywne w IR



Drgania CO₂




Reasumując



$\mu \neq 0$
 $\alpha = 0$ \Rightarrow drganie aktywne w IR
drganie nieaktywne w spektroskopii ramanowskiej
 $\nu_2 \quad \nu_3 \quad \nu_4$

$\mu = 0$
 $\alpha \neq 0$ \Rightarrow drganie nieaktywne w IR
drganie aktywne w spektroskopii ramanowskiej
 ν_1

Reguły wyboru



Aby nastąpiła absorpcja promieniowania w oscylatorze molekularnym muszą być spełnione następujące trzy warunki:

- ❖ fotony promieniowania muszą pasować do różnicy energii poziomów energetycznych

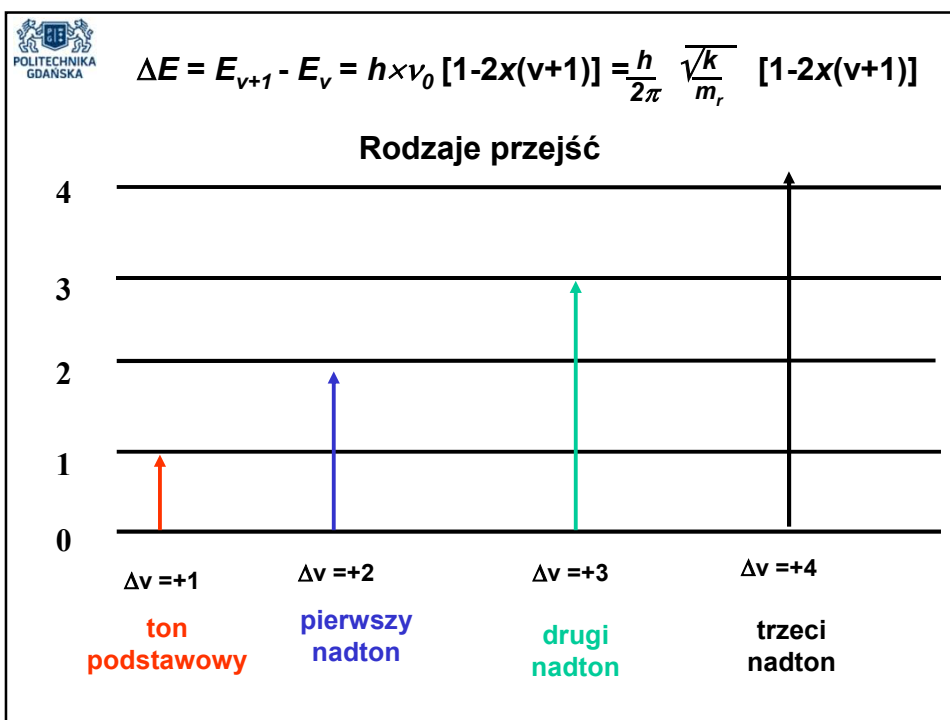
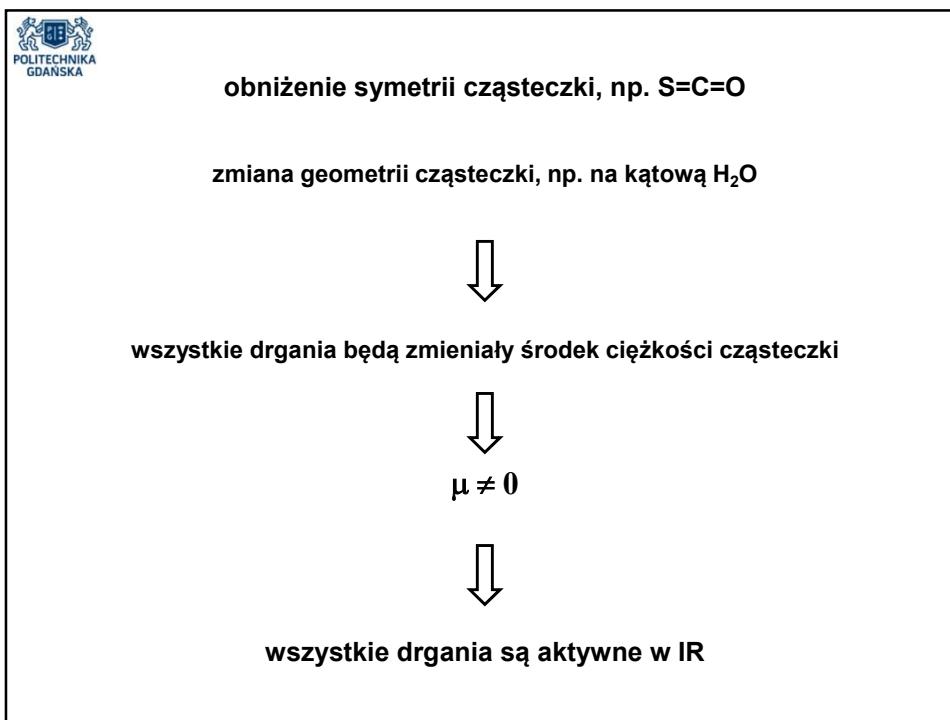
$$\Delta E = h\nu$$

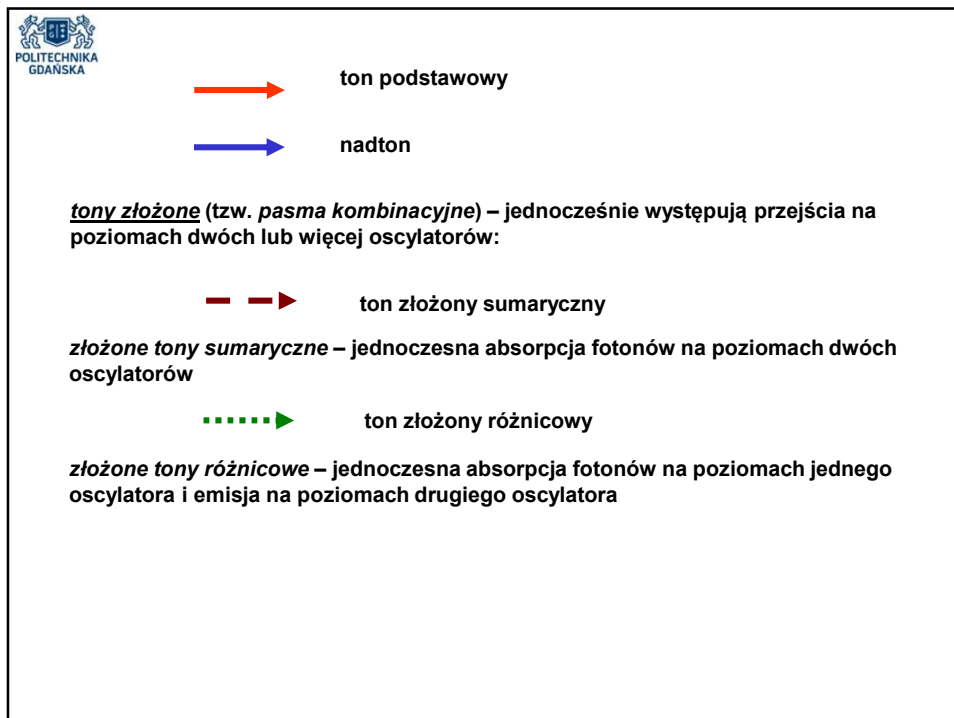
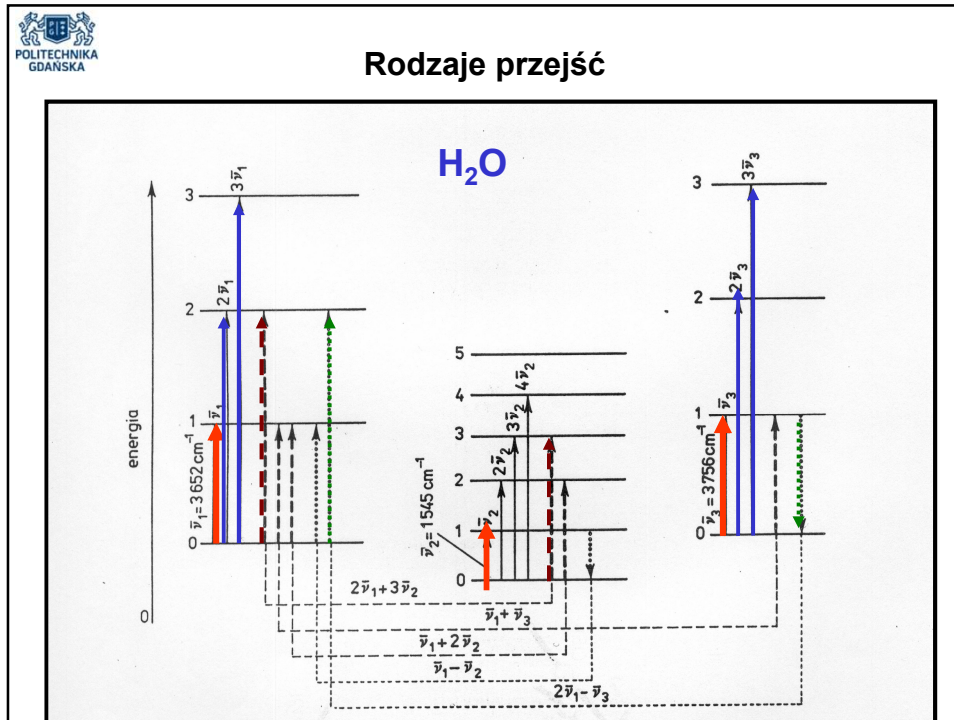
- ❖ przejście musi nastąpić tak, aby kwantowa liczba oscylacji zmieniła się o 1, 2, 3, ...

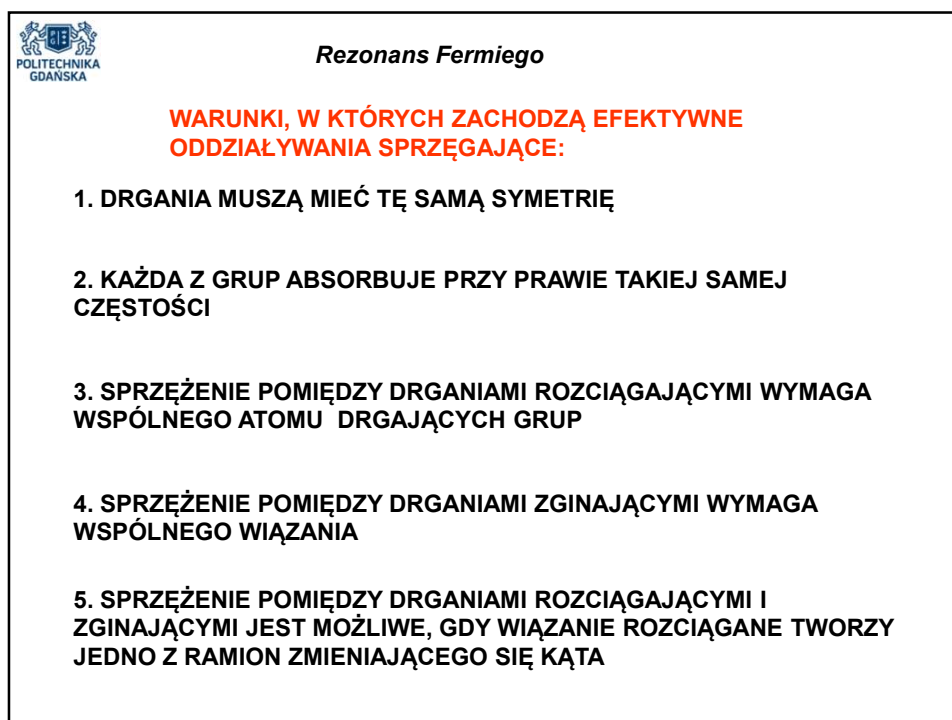
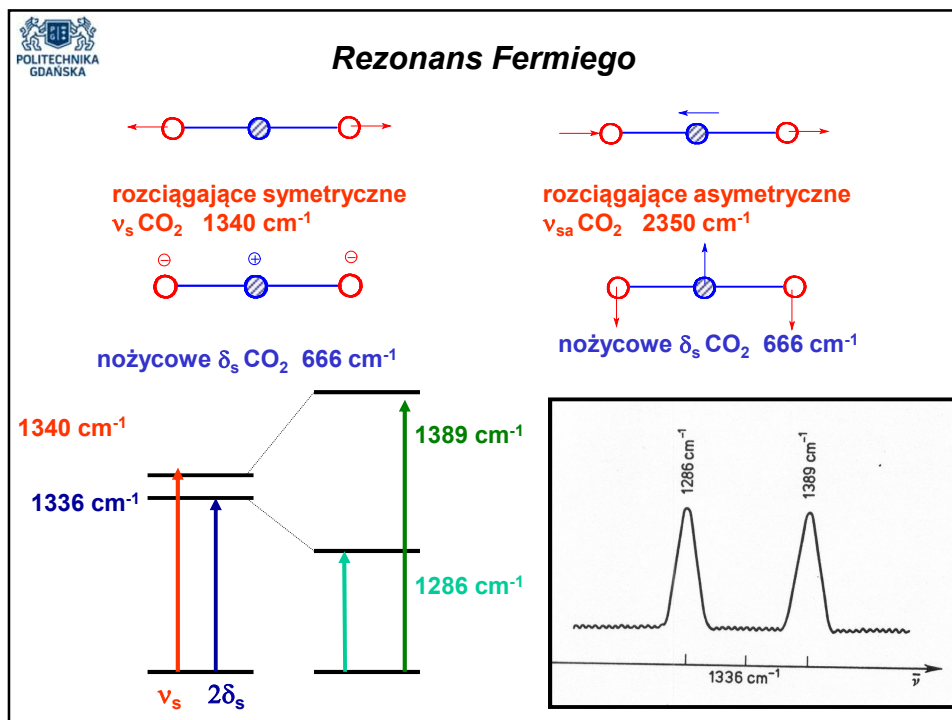
$$\Delta v = +1, +2, +3, \dots$$

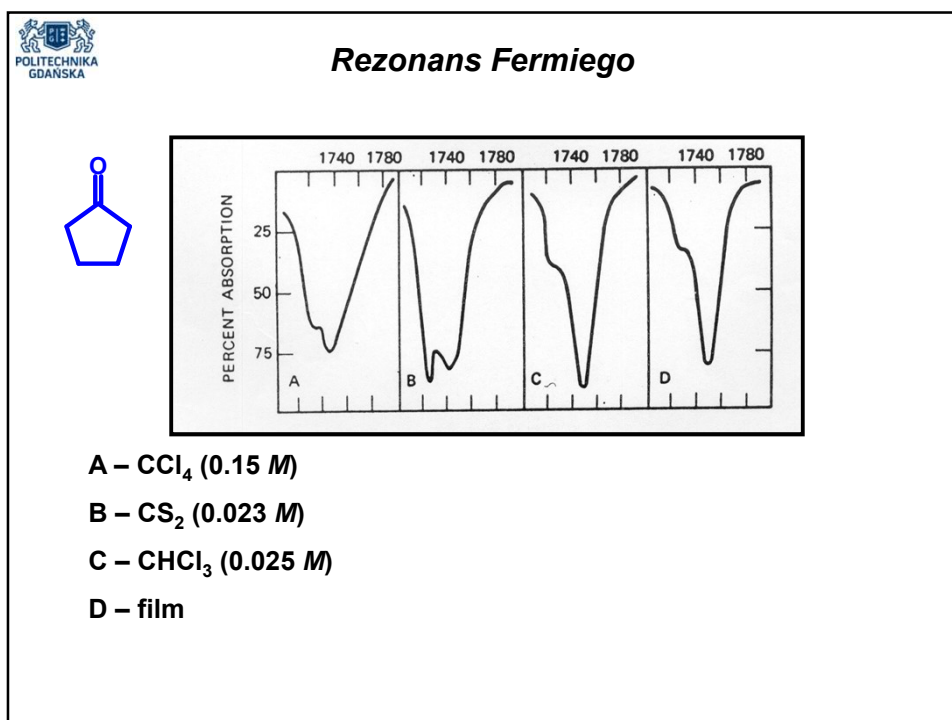
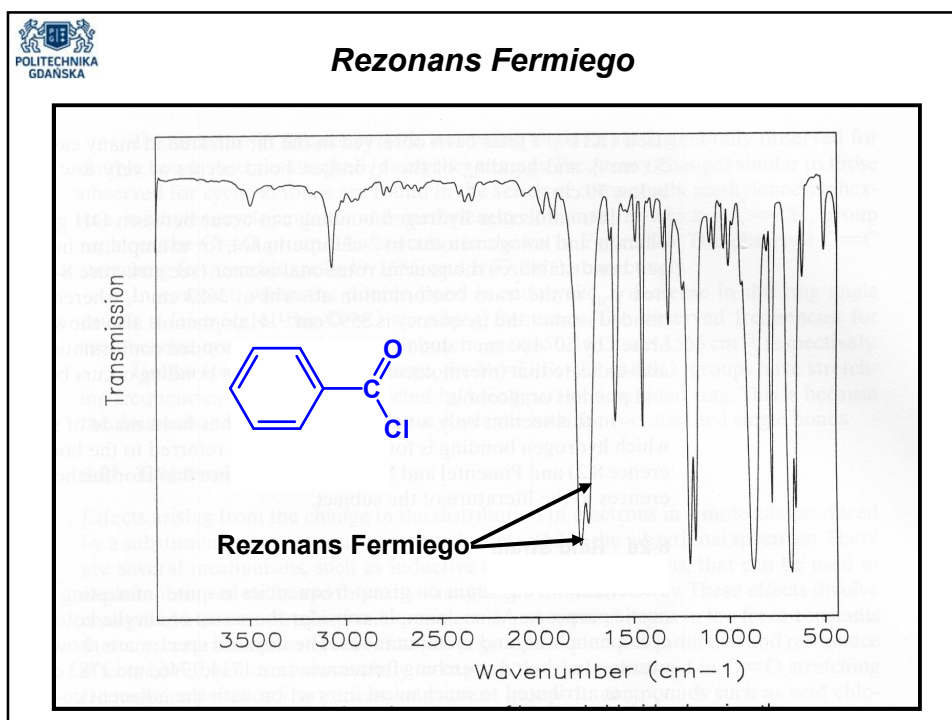
- ❖ przejścia tonów podstawowych ($0 \rightarrow 1$) są możliwe tylko w takich oscylatorach, w których w czasie drgań zmienia się moment dipolowy cząsteczki

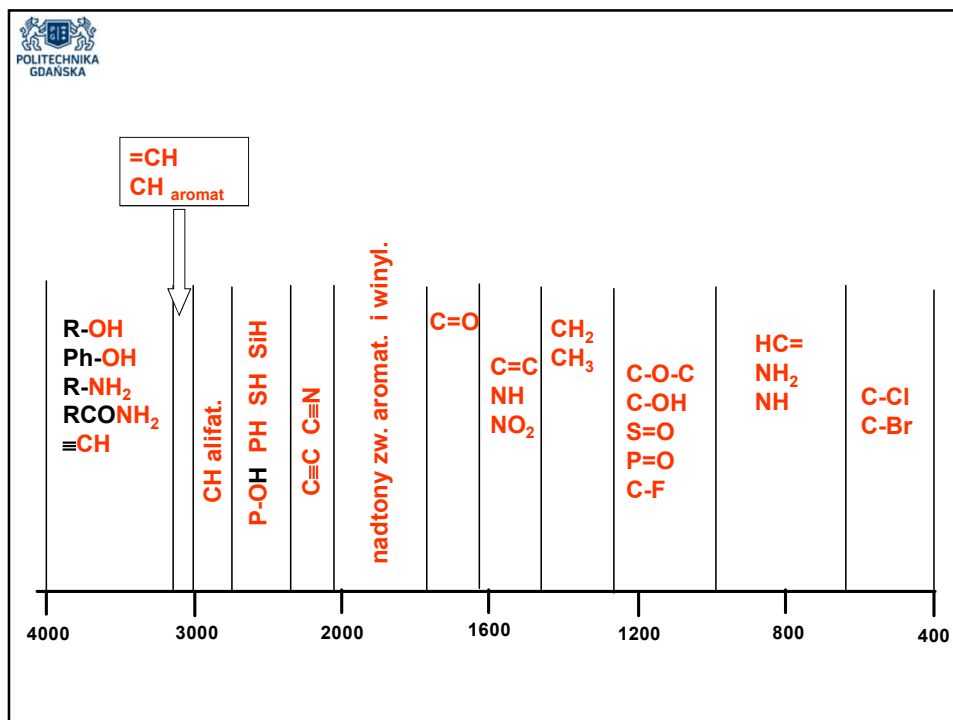
$$\frac{d\mu}{dq_2} \neq 0$$












POLITECHNIKA
GDAŃSKA


Rodzaj wiązania	Region absorpcji
C - C, C - O, C - N	1 300 - 800
C=C, C=O, C=N	1 900 - 1 500
C≡C, C≡N	2 300 - 2 500
C - H, O - H, N - H	3 800 - 2 700


 **Region 4000 – 2500 cm^{-1}**

3600	O-H	ostre pasma; grupy OH nie biorące udziału w wiązaniach wodorowych
3500-3000	O-H	szerokie pasma; grupy OH biorące udziału w wiązaniach wodorowych
	N-H	często szerokie pasma – amidy i aminy
3300	\equiv C-H	ostre pasma
3100-2700	C-H	różna intensywność pasm
3500-2500	COO-H	szerokie pasma; kwasy karboksylowe
2500	S-H	słabe pasma;


Region 2500 – 1900 cm^{-1}

2350	CO ₂	najczęściej nie należy do próbki
2200	C \equiv C, C \equiv N	często słabe pasmo
2200-1900	X=Y=Z	silne pasmo; alleny, izocyjaniiny, azydki, diazo- itp.

 **Region 1900 – 1500 cm^{-1}**

1850-1650	C=O	silne pasmo
1650-1500	C=C C=N	różna intensywność pasma
1600		często słabe pasmo
1550	-NO ₂	silne pasmo

Region 1900 – 600 cm^{-1}

1350	-NO ₂	silne pasmo
	-SO ₂ -	silne pasmo
1300-1250	\equiv P=O	silne pasmo
1300-1000	C-O-	silne pasmo – estry, etery i alkohole
1150	SO ₂ -	silne pasmo
800-750		<i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> - dipodstawione pochodne benzenu
800-700	C-Cl	wykle silne pasma;

C, H

	cm ⁻¹	3500	3000	2500	2000	1800	1600	1400	1200	1000	800	
A	ALKANES		2940 S M	2860 S M			1455 S M	1380 S M	VAR. W		720 M	
			v(C-H) FOR CH ₂ , CH ₃				ANTISYM. δ(CH ₂) δ(CH ₃)	δ(CH ₂) δ(CH ₃)	SKELETAL SYM. v(C-C) MODES ETC.		ρ(CH ₂) ROCK n	
B	ALKENES		3050 W-M			1850 V.W-W	1650 W-M	1410 W	γ(C-H)	990M 970S 890MS 820M 700WM	910S 830M 780M 750M 700M	
			v(C-H) FOR =CH			2γ(CH) FOR =CH ₂	v(C=C)	δ(CH) FOR =CH ₂				
C	AROMATICS		3050 W-M			2100 - 1700 V.W-W	1600 W-M	1580 W-M	1500 W-M	γ(C-H) S	(1H) 880 (2H) 830 (3H) 780 (4H) 750 (5H) 750	ADJACENT HS 70
			v(C-H) FOR Ar-H			2γ(CH) ETC. (SUBSTITUTION PATTERN)		v(C=C) SKELETAL				
D	ALKYNES		3310 M		v(C≡C) 2225 R'C≡CR V.W	2150 W-M		1300 W			~650 S	
			v(C-H) FOR ≡C-H		v(C≡C) RC≡CH			2γ(C-H)			γ(C-H)	
E	ALLENES		3080 M			1980 M-S				VAR M-S		
			v(C-H) FOR C=C=CH			v(C=C=C) ANTISYM.				γ(C-H)		

C, H & O

	cm ⁻¹	3500	3000	2500	2000	1800	1600	1400	1200	1000	800
A	ALCOHOLS & PHENOLS							1410 M		1200-900 M-S	
								δ(OH)		v(C-O)	
B	ETHERS		2800 W-M							1215 - 1050 M-S	
			v(C-H) - OCH ₃							v(C-O-C) ANTISYM.	
C	KETONES & ALDEHYDES			2750 2680 W W		1820 - 1650 S		1420 W-M			
			v(CH) OF -C(=O)H			v(C=O)		δ(CH ₂) OF -CH ₂ -CO			
D	ESTERS LACTONES ANHYDRIDES					1820 - 1680 S				(WIDE RANGE) M-S	
						v(C=O)				v(C-O)	
E	CARBOXYLIC ACIDS		3400 - 2500 BROAD M					1760 1710 S S		VAR. W-S	940 M
			v(OH) DIMER v(OH) MONOMER			v(C=O) MONOMER	v(C=O) DIMER	v(C-O) MONOMER & DIMER		δ(OH)	γ(OH) DIMER
F	CARBOXYLATE ANION RCO ₂ ⁻							1580 1430 S M			
								v(CO ₂ ⁻) ANTISYM.		v(CO ₂ ⁻) SYM.	

Częstości drgań grup z podstawnikami izotopowymi

	Częstość [cm ⁻¹]	Częstość izotopowa [cm ⁻¹]	Przesunięcie częstość [cm ⁻¹]
O – D	3 500	2 550	-950
N – D	3 300	2 400	-900
C – D	3 000	2 200	-800
¹³C–H	3 000	2 990	- 10
¹³C=O	1 720	1 680	- 40
¹³C≡N	2 350	2 300	- 50
X – C – D	1 400	990	-500

ROZPRASZANIE RAYLEIGHA

$\Delta E \neq h\nu$

$\mu_i = \alpha \times E$

gdzie: α – polaryzowalność
 E – natężenie pola

$E = E_0 \cos 2\pi\nu_0 t$

gdzie: E_0 – amplituda natężenia pola
 ν_0 – częstość promieniowania

$\mu_i = \alpha \times E_0 \cos 2\pi\nu_0 t$

źródło promieniowania obserwator

$h\nu_0$

WIDMO RAMANA

lampa rtęciowa, będąca źródłem promieniowania

kuweta

A – promieniowanie przepuszczone przez próbkę
B – promieniowanie rozproszone

$$E = E_0 \cos 2\pi\nu_0 t$$

Fotony rozproszone: $h\nu_0, h(\nu_0 \pm \nu_{osc.rot.})$

Polaryzowalność – potencjalna zdolność przemieszczania się elektronów względem jąder w polu elektrycznym

Polaryzowalność jest tym większa, im słabiej są związane elektrony ze szkieletem zębów atomowych.

drganie normalne – zmiana szkieletu zębów atomowych – zmiana siły wiązania elektronów

Jeżeli

$$\left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_{q=0} \neq 0$$

To

drgania indukowanego dipola będą miały trzy składowe o częstościach

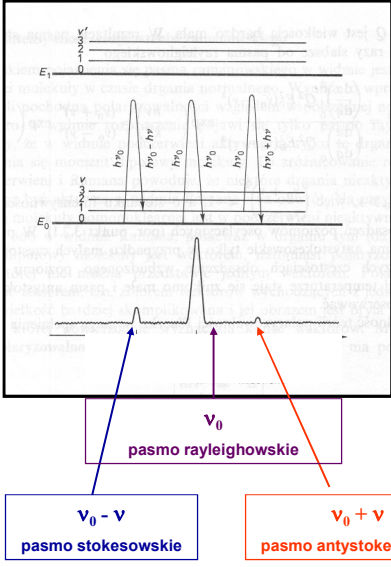
$$\nu_0 - \nu, \nu_0, \nu_0 + \nu$$

Ramanowskie przejścia pomiędzy poziomami energetycznymi cząsteczki dwuatomowej oraz odpowiadające im widmo Ramana.

$\epsilon_0 \epsilon_f$ - poziomy elektronowe podstawowy i wzbudzony;

ν i ν' - poziomy oscylacyjne należące do poziomów elektronowych ϵ_0 i ϵ_f .

Jeżeli cząsteczka po oddziaływaniu z promieniowaniem:



pozostaje na tym samym poziomie energetycznym – rozpraszanie **rayleighowskie**

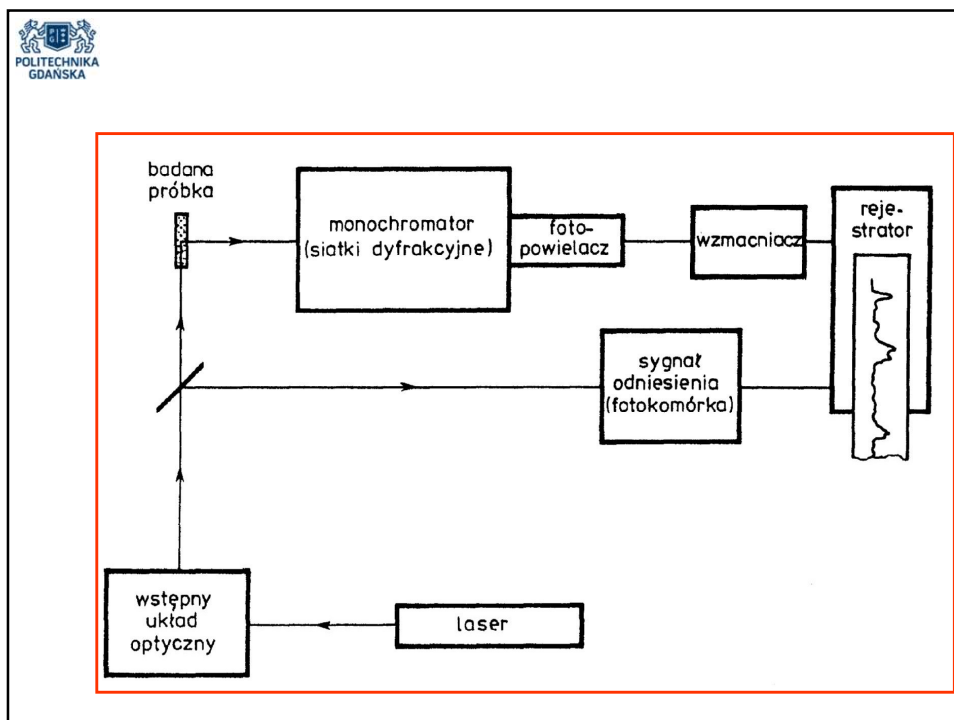
osiąga wyższy poziom oscylacyjny – rozproszony foton jest pomniejszony o różnicę energii oscylacyjnych poziomów energetycznych $h\nu$ – pasmo ramanowskie ma częstość pomniejszoną o częstość oscylacji tzw. **pasmo stokesowskie**

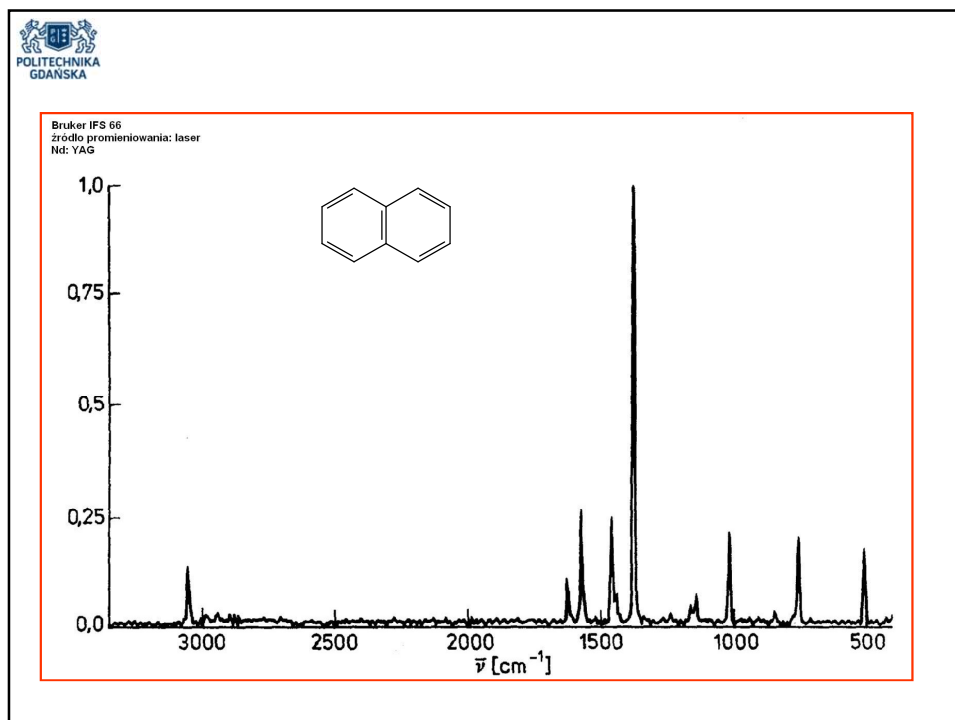
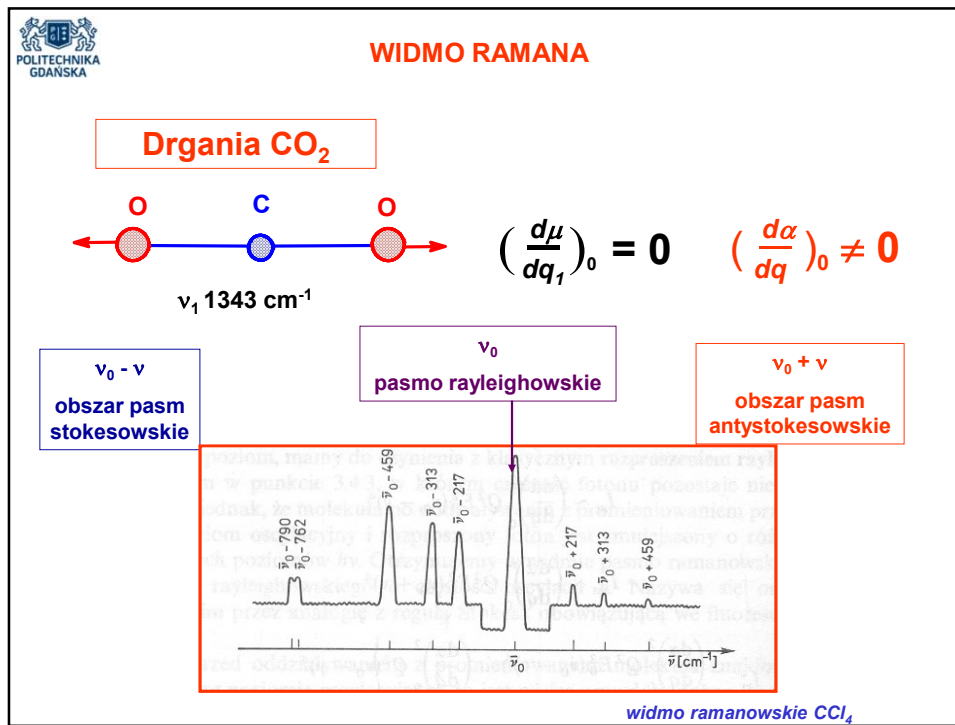
osiąga niższy poziom oscylacyjny – rozproszony foton jest powiększony o różnicę energii oscylacyjnych poziomów energetycznych $h\nu$ – pasmo ramanowskie ma częstość powiększoną o częstość oscylacji tzw. **pasmo antystokesowskie**


$\nu_0 - \nu$
pasmo stokesowskie

ν_0
pasmo rayleighowskie

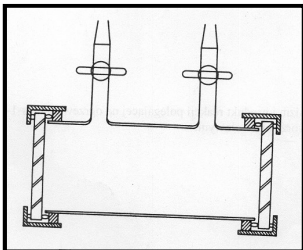
$\nu_0 + \nu$
pasmo antystokesowskie





 POLITECHNIKA
GDAŃSKA


Rejestracja widm



Stan gazowy
kuchety gazowe, do pomiaru często stosuje się układy optyczne odbijające promieniowanie wewnątrz kuchety nawet kilka razy

Stan stały

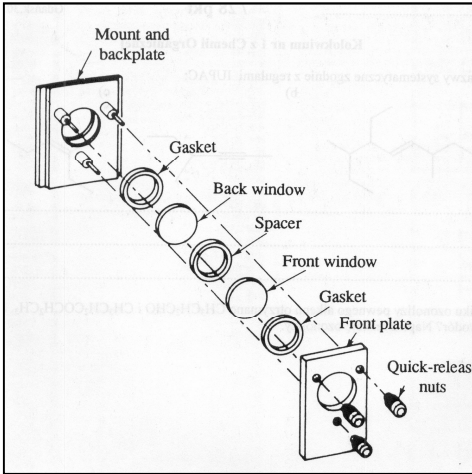
- tabletki w KBr
- zawieszina w nujolu lub heksachlorobutadienie

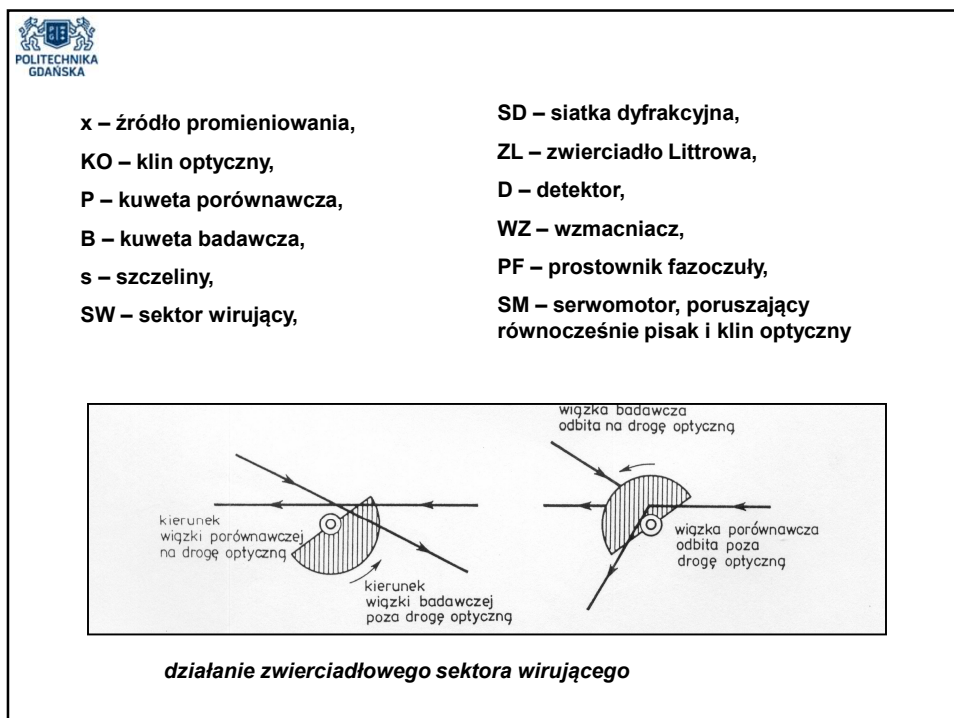
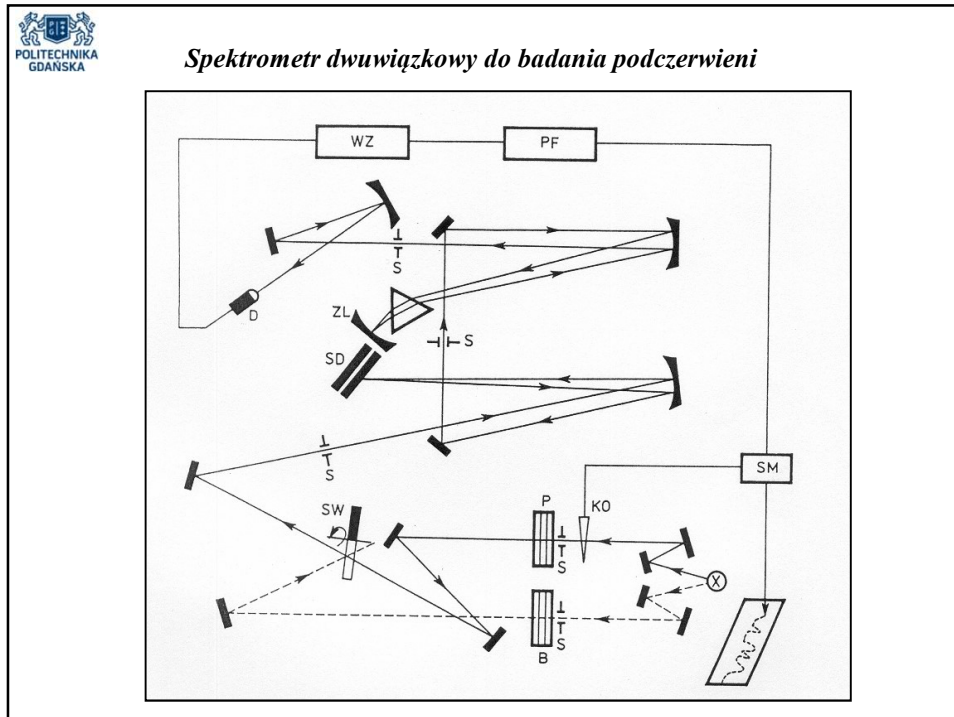
 POLITECHNIKA
GDAŃSKA

Rejestracja widm

Stan ciekły

- kuchety rozbieralne lub nierozbieralne o grubości 0.05 – 0.2 μm ;
- roztwory o stężeniu 0.1 – 0.3 mol/dm³;
- film – kropla cieczy lub stopionej substancji
- rozpuszczalniki: CCl_4 , CHCl_3 , CS_2 , CH_3CN
bardzo ważne *suche!!*;







źródła promieniowania

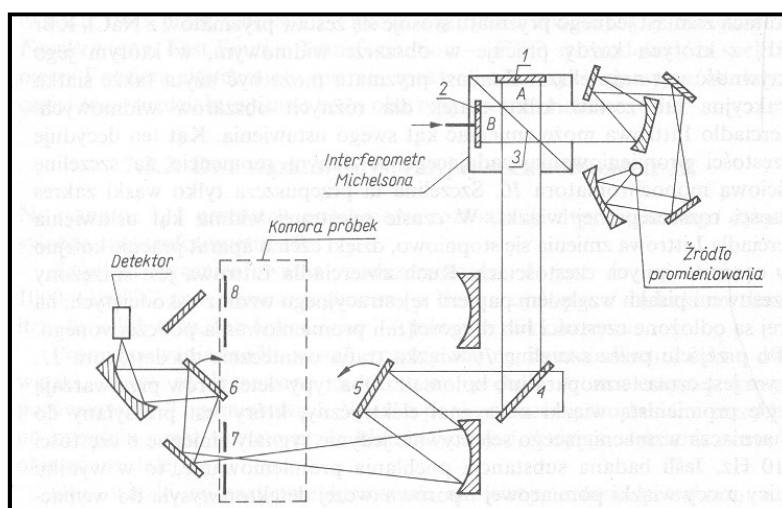
- pręt Nernsta (ZrO z dodatkami tlenek itru, toru lub ceru (temp. 1 000 – 1 800°C))
- Globar SiC węgiel krzemu

Pryzmaty

- NaCl, KBr oraz LiF



Spektrometr Fouriera do badania podczerwieni

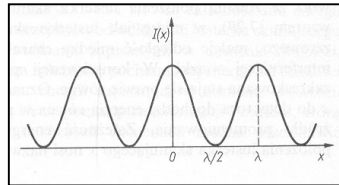


- 1 – lustro nieruchome; 2 – lustro ruchome, skanujące; 3 – rozdzielacz wiązki; 4 – lustro;
5, 6 – lustra o zmiennym ustawieniu; 7 – kuweta porównawcza; 8 – kuweta pomiarowa

$$I(x) = \frac{1}{2} I_z (1 + \cos 2\pi \frac{x}{\lambda}) = \frac{1}{2} I_z (1 + \cos 2\pi v)$$

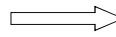
gdzie: I_z – natężenie wiązki wchodzącej do interferometru

Wiązka monochromatyczna



$$x = n\lambda \quad \text{lub} \quad x\bar{v} = n$$

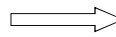
$$n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \text{ itd.}$$



$$I(x) = I_z$$

$$x = (n + \frac{1}{2})\lambda \quad \text{lub} \quad x\bar{v} = n + \frac{1}{2}$$

$$n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \text{ itd.}$$



$$I(x) = 0$$



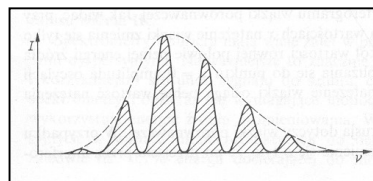
interferujące wiązki się wygaszają



$$I(x) = \frac{1}{2} I_z (1 + \cos 2\pi \frac{x}{\lambda}) = \frac{1}{2} I_z (1 + \cos 2\pi x\bar{v})$$

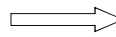
gdzie: I_z – natężenie wiązki wchodzącej do interferometru

wiązka polichromatyczna



$$\Delta v = \frac{1}{2x}$$

$$x = 0 \quad \Rightarrow \quad \cos 2\pi x v = 1$$



$$I(x) = I_z$$


brak różnicy długości dróg optycznych interferujących wiązek, czyli natężenia wiązek wchodzącej i wychodzącej z interferometru są sobie równe przy wszystkich częstotliwościach, tzw. pozycja światła białego

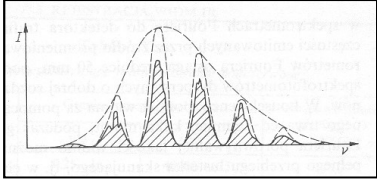
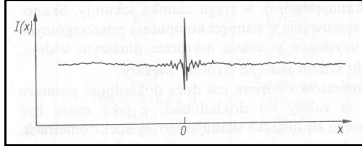
$$x \neq 0 \quad \Rightarrow \quad \cos 2\pi x v = 1 \quad \text{oraz} \quad I(x) = I_z \quad \Rightarrow \quad x = n\lambda \quad \text{lub} \quad x\bar{v} = n$$

$$n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \text{ itd.}$$

$$x \neq 0 \quad \Rightarrow \quad \cos 2\pi x v = -1 \quad \text{oraz} \quad I(x) = 0 \quad \Rightarrow \quad x = (n + \frac{1}{2})\lambda \quad \text{lub} \quad x\bar{v} = n + \frac{1}{2}$$

$$n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \text{ itd.}$$



widmo wiązki pomiarowej – linia ciągła na tle widma promieniowania źródła i wiązki porównawczej – linia przerywana; interferogram wiązki pomiarowej


$$F(\bar{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} F(x) \cos 2\pi x \bar{\nu} dx$$

$$I(\bar{\nu}) \quad \Downarrow \quad I_0(\bar{\nu})$$

$$T(\bar{\nu}) = \frac{I(\bar{\nu})}{I_0(\bar{\nu})}$$

Zalety spektrometru Fouriera:

- krótszy czas pomiaru
- korzystniejszy stosunek sygnału do szumów
- duża dokładność pomiaru liczby falowej $\bar{\nu}$



Rejestracja widm

Materiały przepuszczające promieniowanie podczerwone

Materiał	Granica przepuszczalności		Materiał	Granica przepuszczalności	
	[μm]	[cm^{-1}]		[μm]	[cm^{-1}]
Szkło	2,5	4000	NaCl	20,0	500
Kwarc	4,4	2300	AgCl	28,0	360
Szafir	6,5	1500	KBr	32,0	310
LiF	7,0	1400	CsI	60,0	170
CaF ₂	10,0	1000	KRS-5	50,0	200



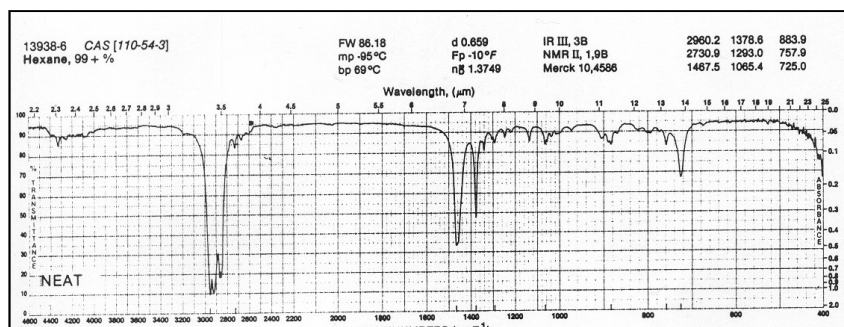
Rejestracja widm

Materiały przepuszczające promieniowanie podczerwone

Materiał	Granica przepuszczalności		Rozpuszczalność g/100g H ₂ O (20°C)
	μm	cm ⁻¹	
NaCl	0,25—16	40000—625	36,0
KBr	0,25—26	40000—385	65,2
KCl	0,25—20	40000—500	34,7
CsI	0,30—50	33000—200	160,0 (61°C)
CaF ₂	0,20—9	50000—1100	1,51 · 10 ⁻³
BaF ₂	0,20—13	50000—770	0,12 (25°C)
TlBr + TlI (KRS-5)	0,60—40	16600—250	< 4,76 · 10 ⁻²
AgCl	do 28	do 360	8,9 · 10 ⁻⁵ (10°C)
AgBr	0,50—35	20000—285	1,2 · 10 ⁻⁵
ZnS (Cleartran)	1,0—14	10000—715	nierozpuszczalny
ZnSe (Irtran-4)	1,0—19,5	10000—515	nierozpuszczalny
Polietylen	16—333	625—33	nierozpuszczalny

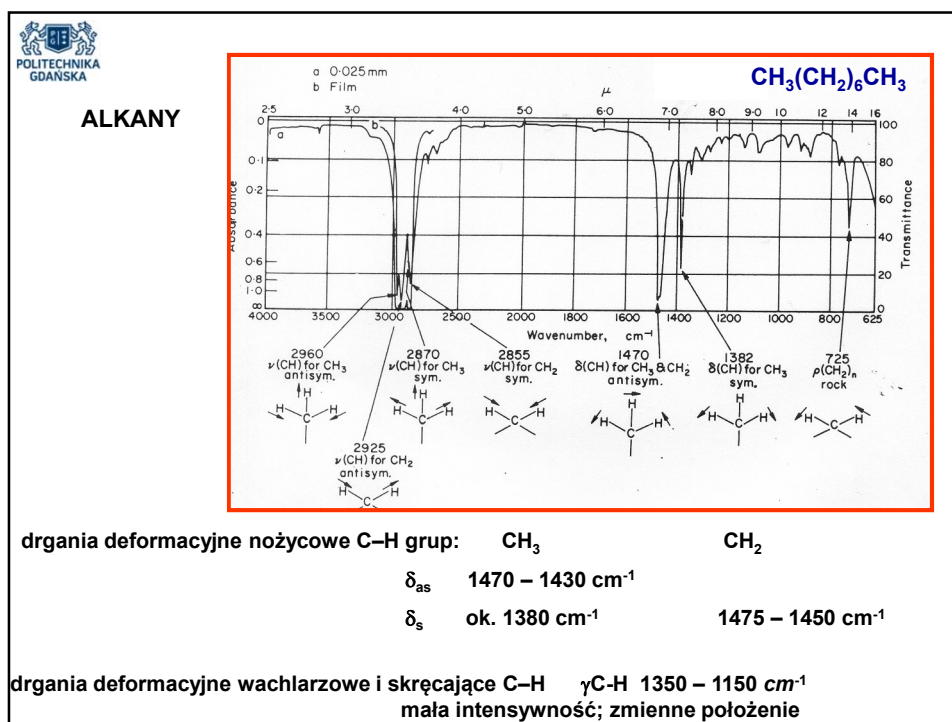
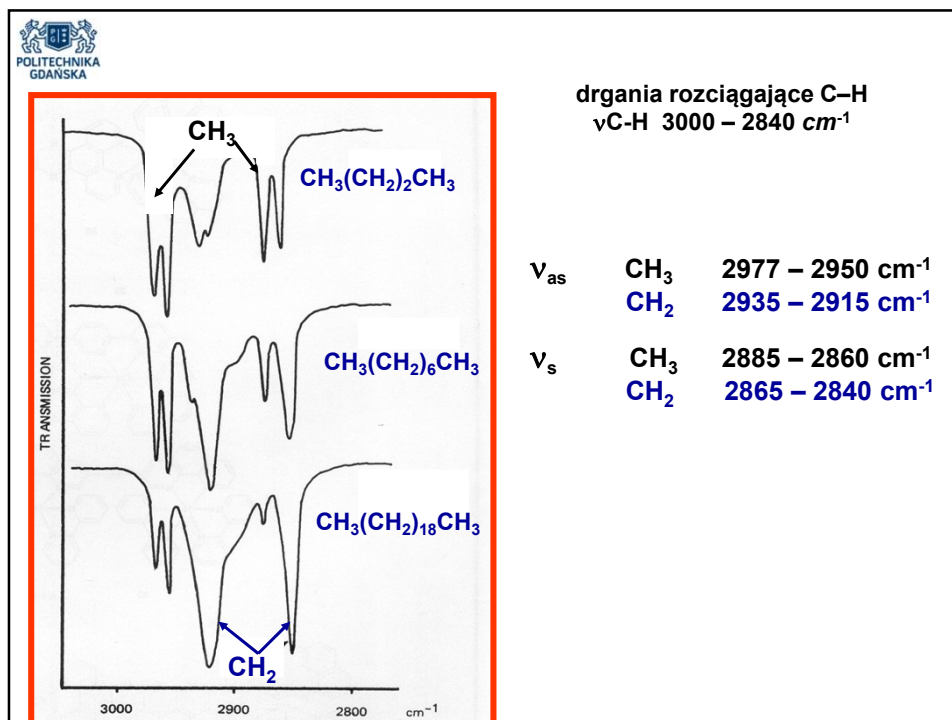


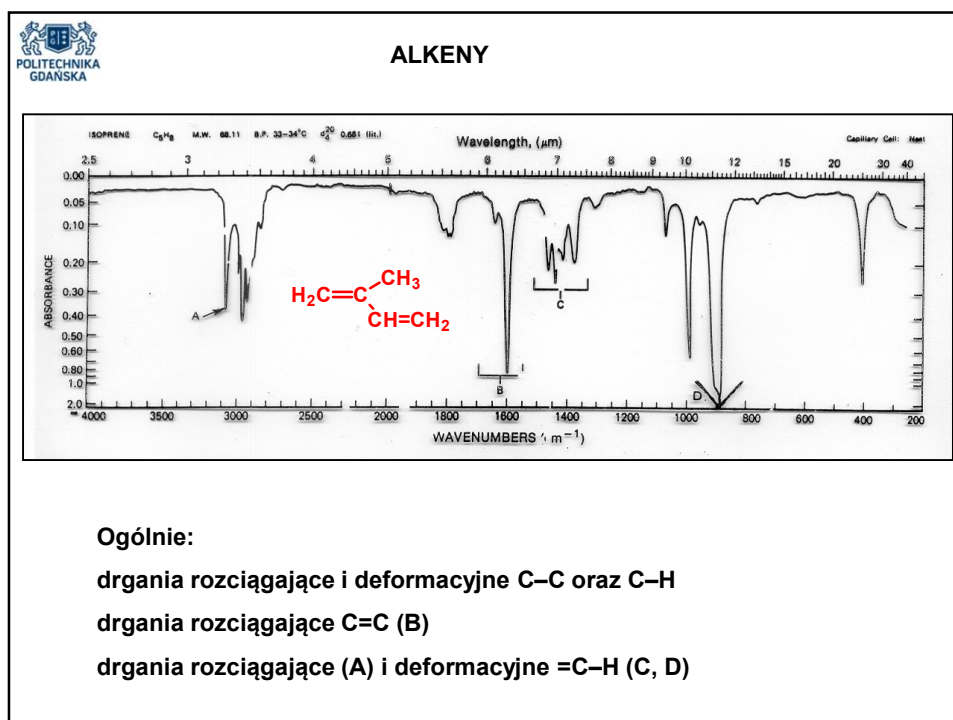
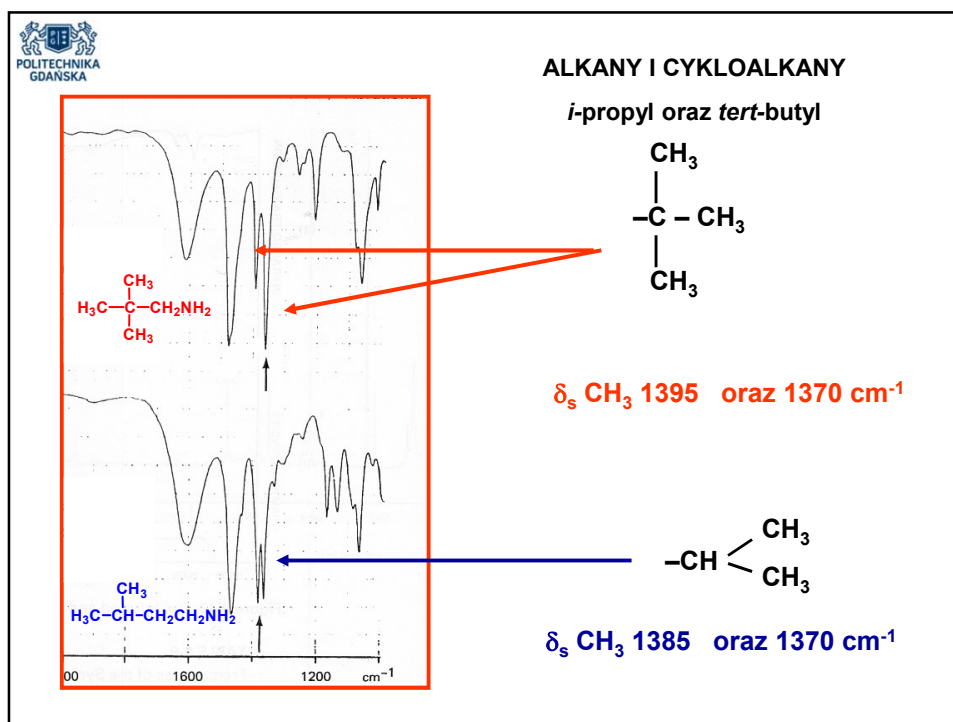
ALKANY I CYKLOALKANY

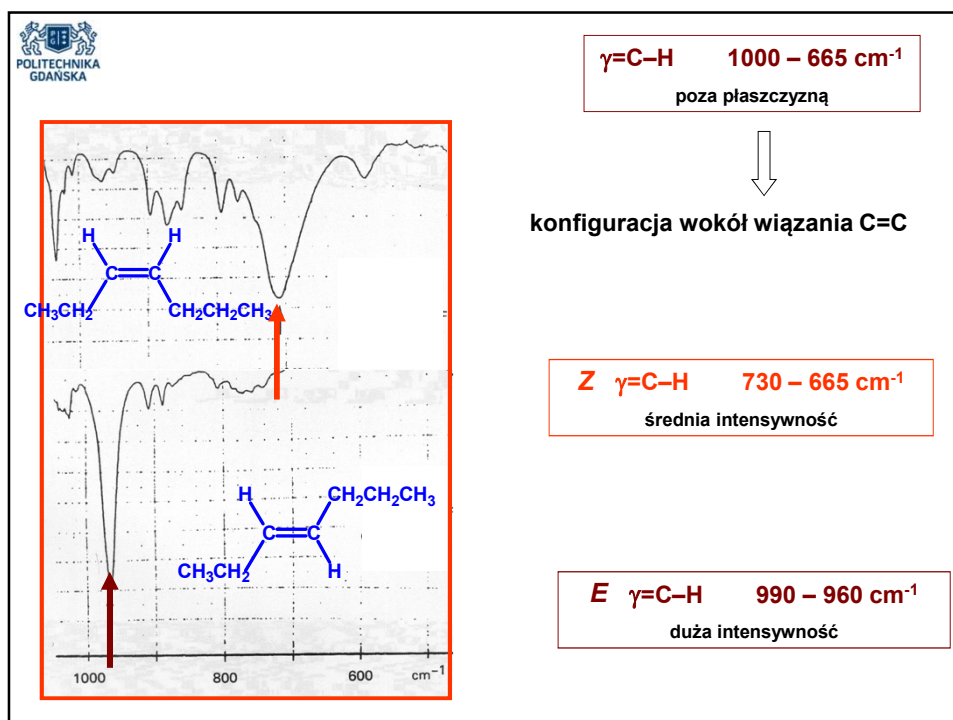
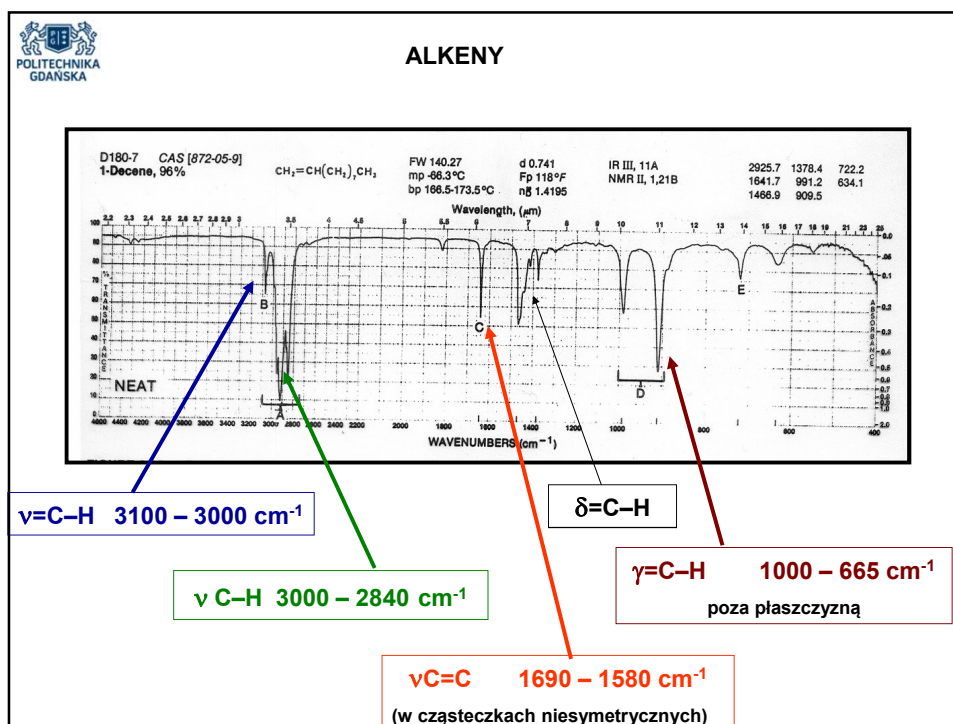


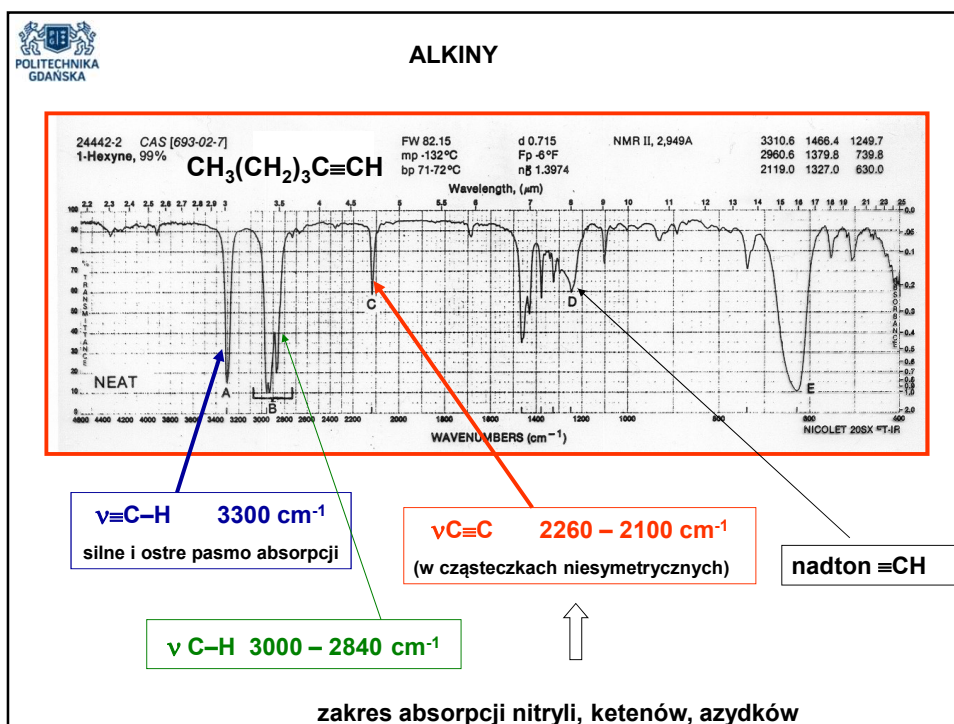
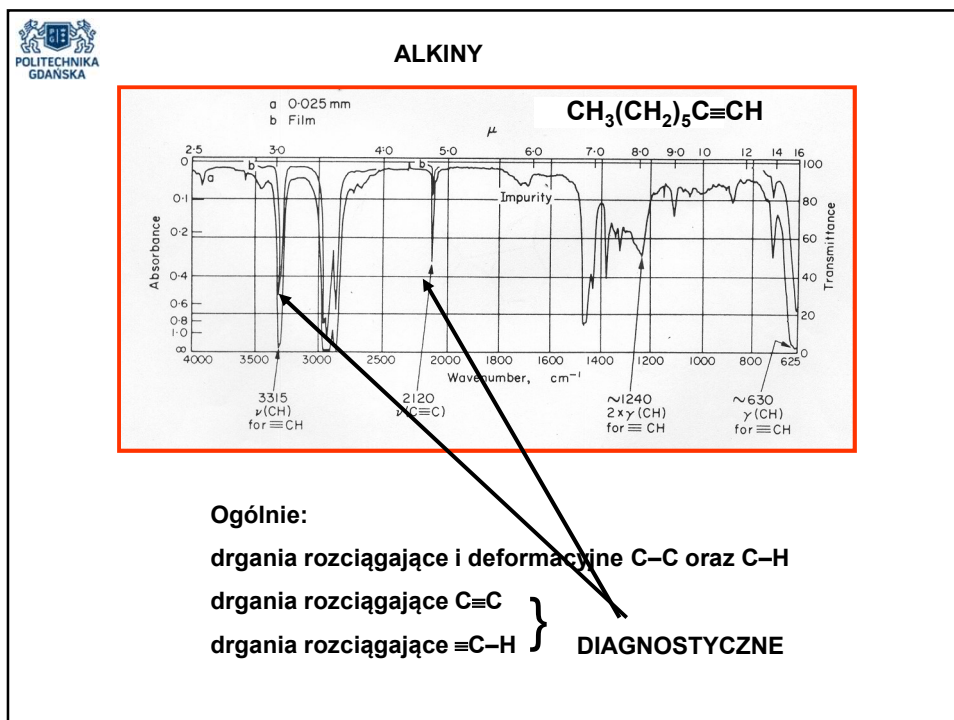
Ogólnie:

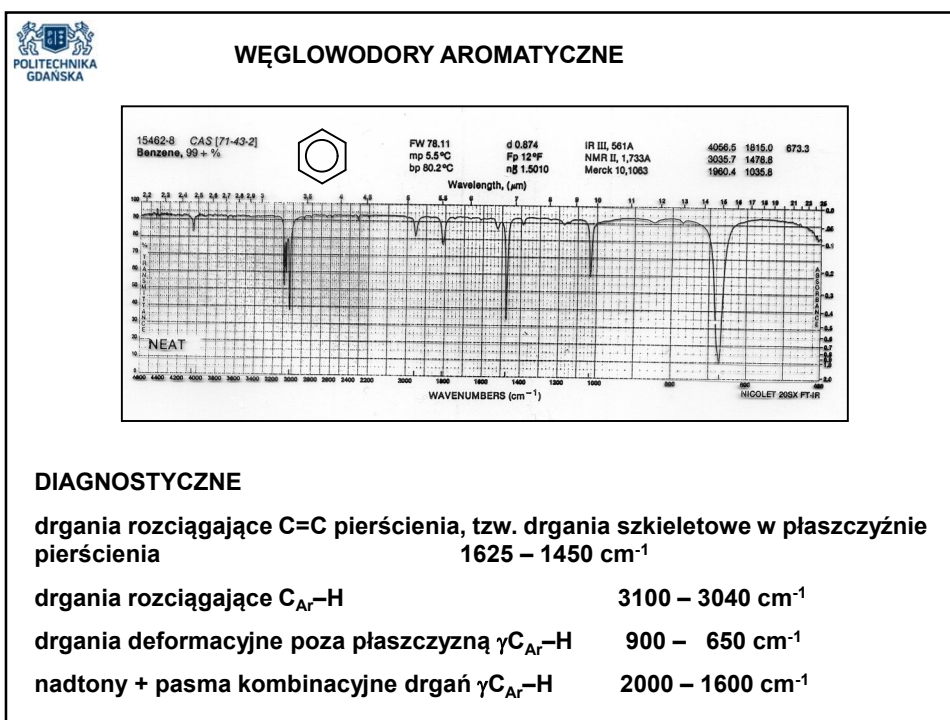
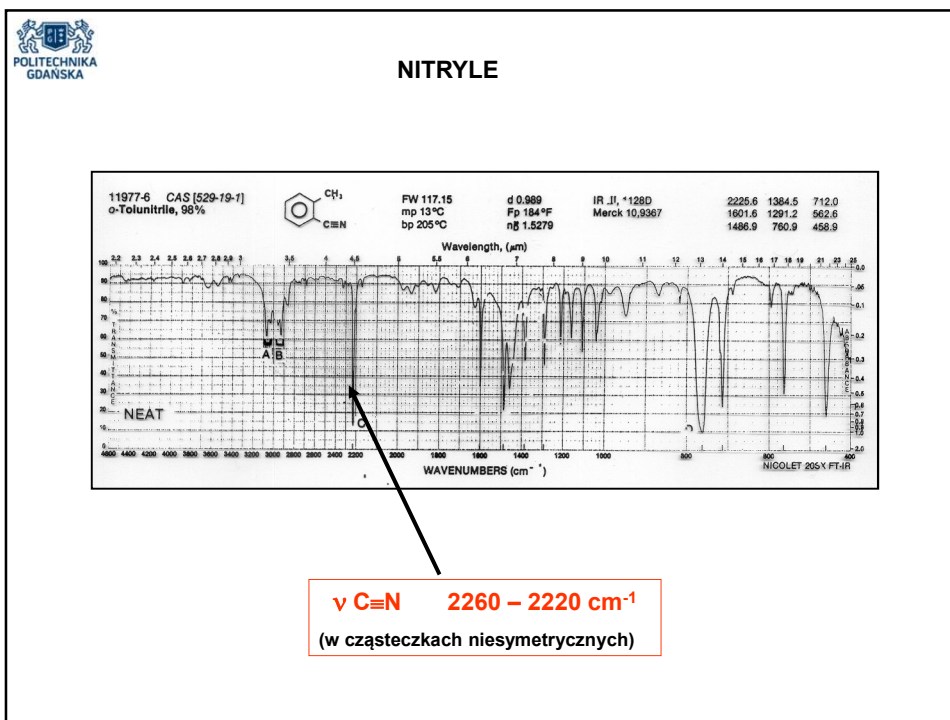
drgania rozciągające i deformacyjne C—C oraz C—H

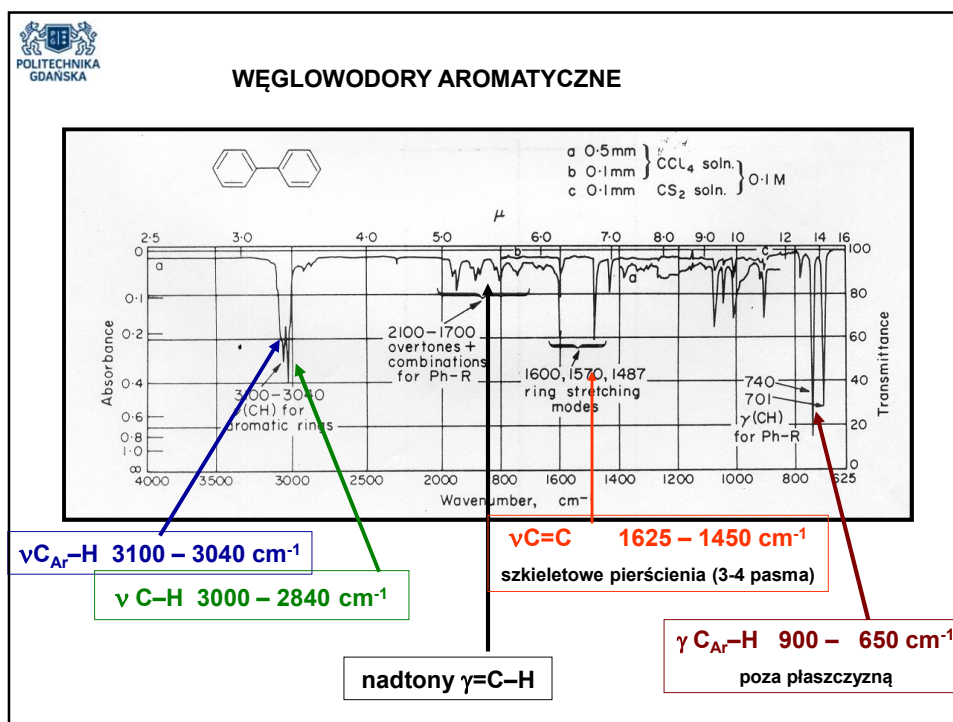
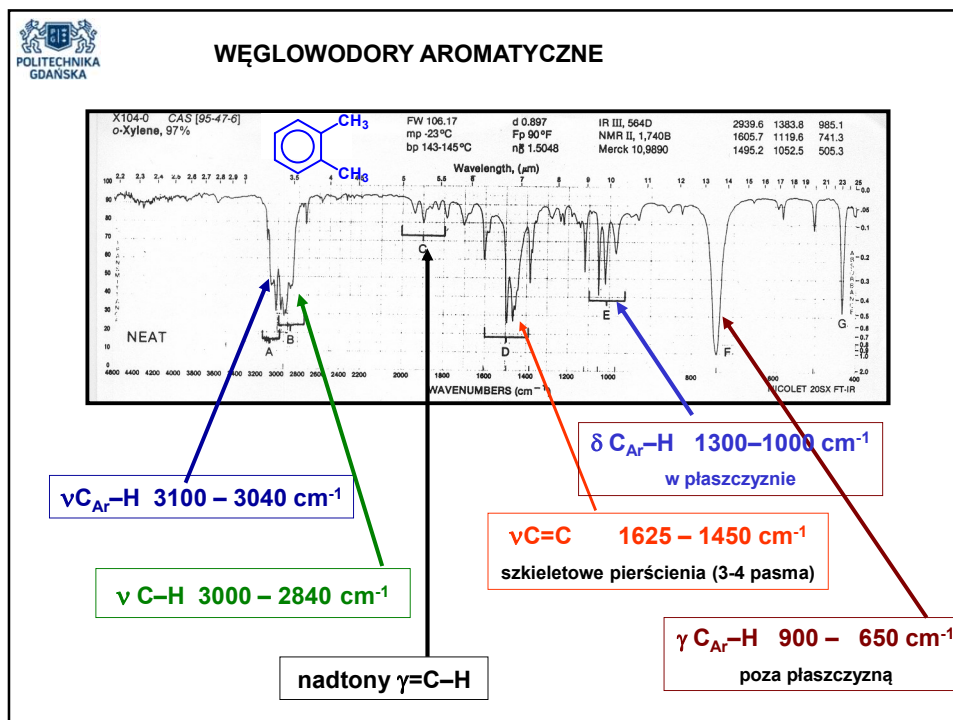


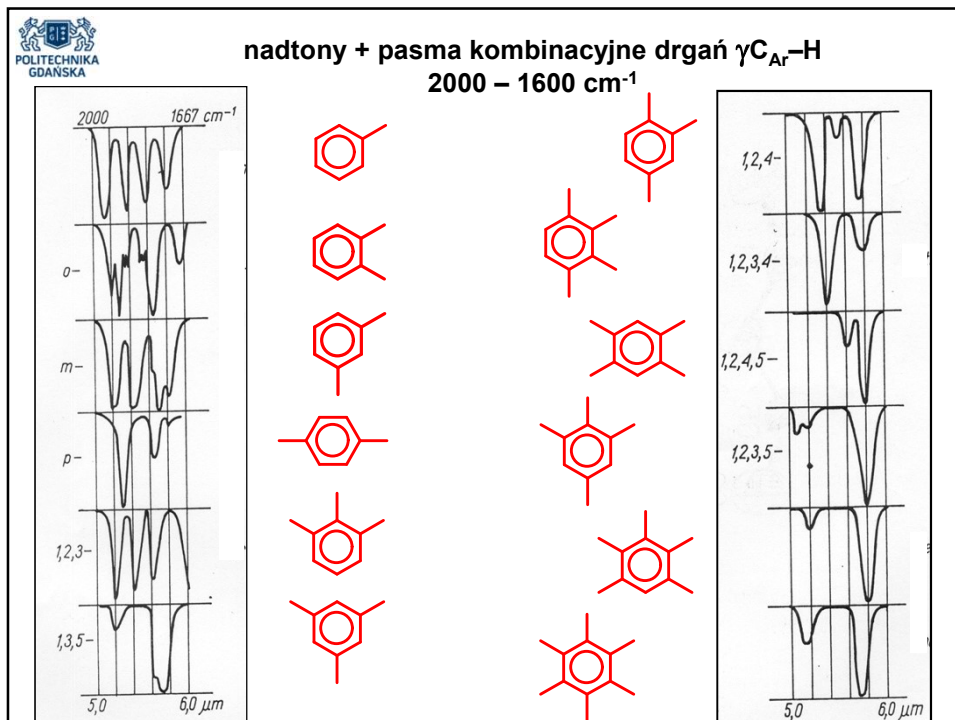
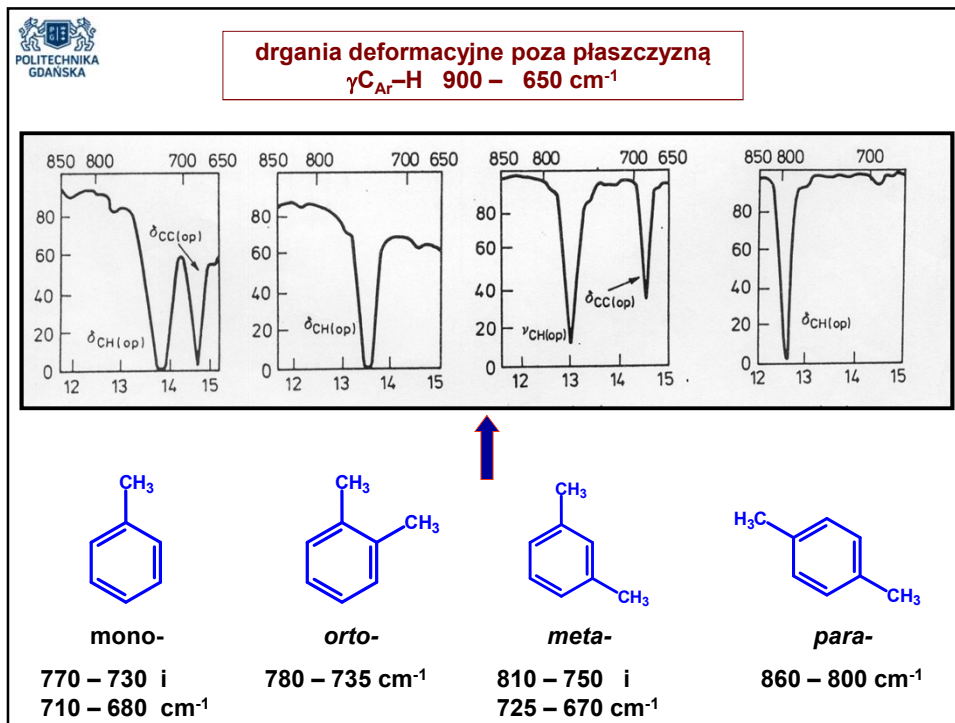


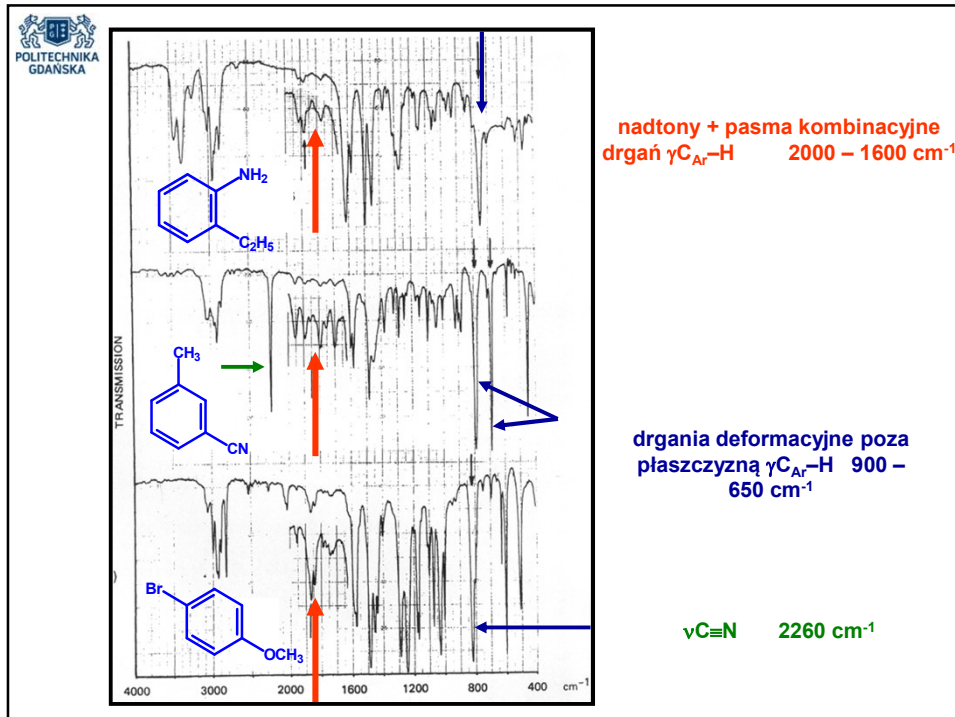






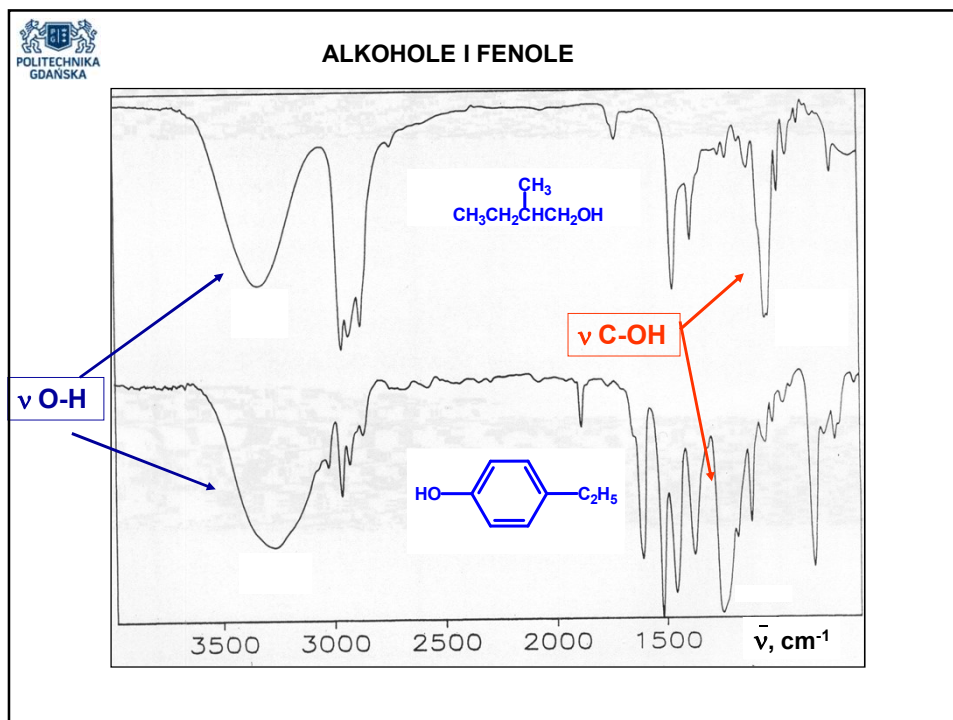






POLITECHNIKA GDANSKA

C, H		cm ⁻¹									
		3500	3000	2500	2000	1800	1600	1400	1200	1000	800
A	ALKANES		2940 S 2860 M					1455 S 1380 M	VAR.	W	720 M
		$\nu(C-H)$ FOR CH_2, CH_3				ANTISYM. $\delta(CH_2)$ $\delta(CH_3)$		SYM. $\nu(C-C)$ MODES ETC.		SKELETAL $\rho(CH_2)$ ROCK _n	
B	ALKENES		3050 W-M			1850 V-W-W 1650 W-M		1410 W	$\gamma C-H$	990 M 970 S 890 MS 820 M 700 W	910 S
		$\nu(C-H)$ FOR =CH				$2\gamma(CH)$ FOR =CH ₂ $\nu(C=C)$		$\delta(CH)$ FOR =CH ₂			
C	AROMATICS		3050 W-M		2100 - 1700 V-W-W	1600 W-M	1580 W-M 1500		$\gamma(C-H)$	1H 880 ADJACENT 2H 830 Hs 3H 780 4H 750 5H 750	70
		$\nu(C-H)$ FOR Ar-H		$2\gamma(CH)$ ETC. (SUBSTITUTION PATTERN)		$\nu(C=C)$ SKELETAL					
D	ALKYNES		3310 M		$\nu(C\equiv C)$ 2225 R'C≡CR V.W. 2150 W=M			1300 W			~650 S 70
		$\nu(C-H)$ FOR ≡C-H		$\nu(C\equiv C)RC\equiv CH$				$2\gamma(C-H)$			
E	ALLENES		3080 M			1980 M-S				VAR M-S $\gamma(C-H)$	
		$\nu(C-H)$ FOR C=C=CH		$\nu(C=C=C)$ ANTISYM.							



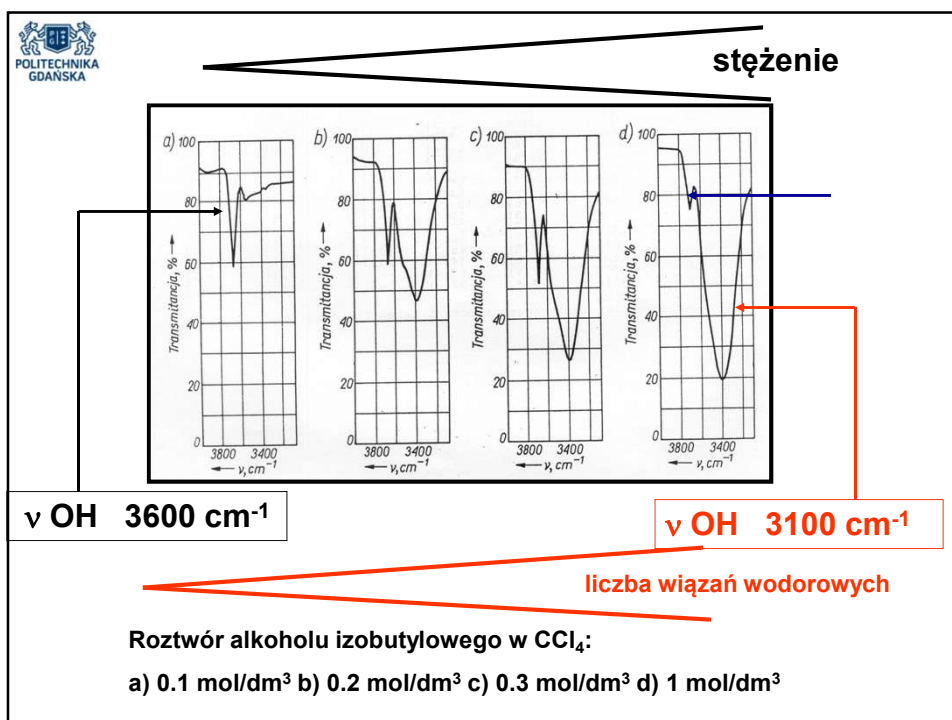
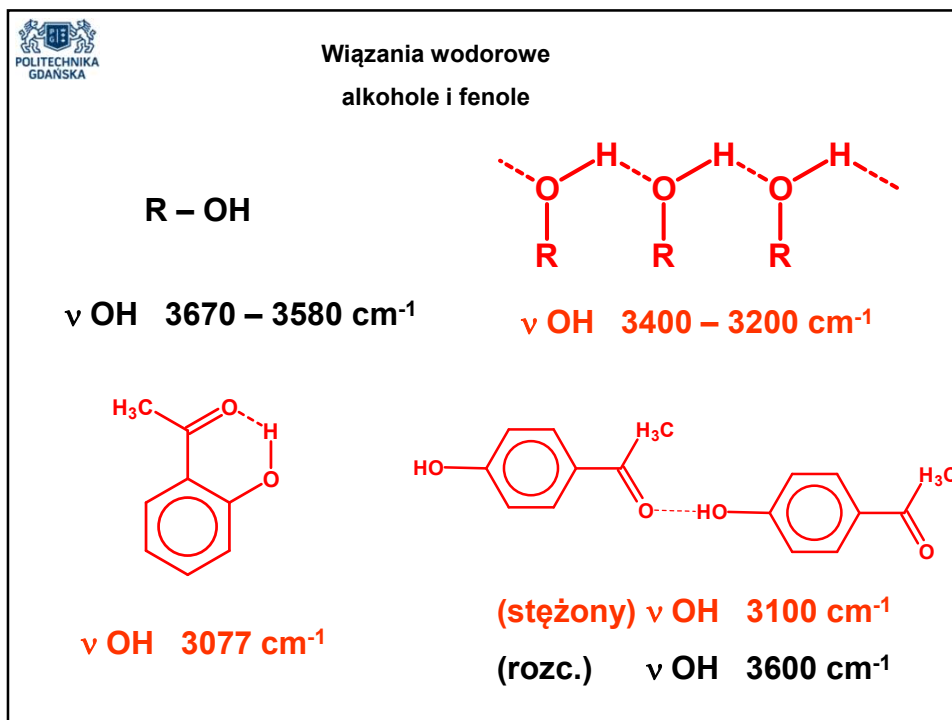
ALKOHOLE I FENOLE

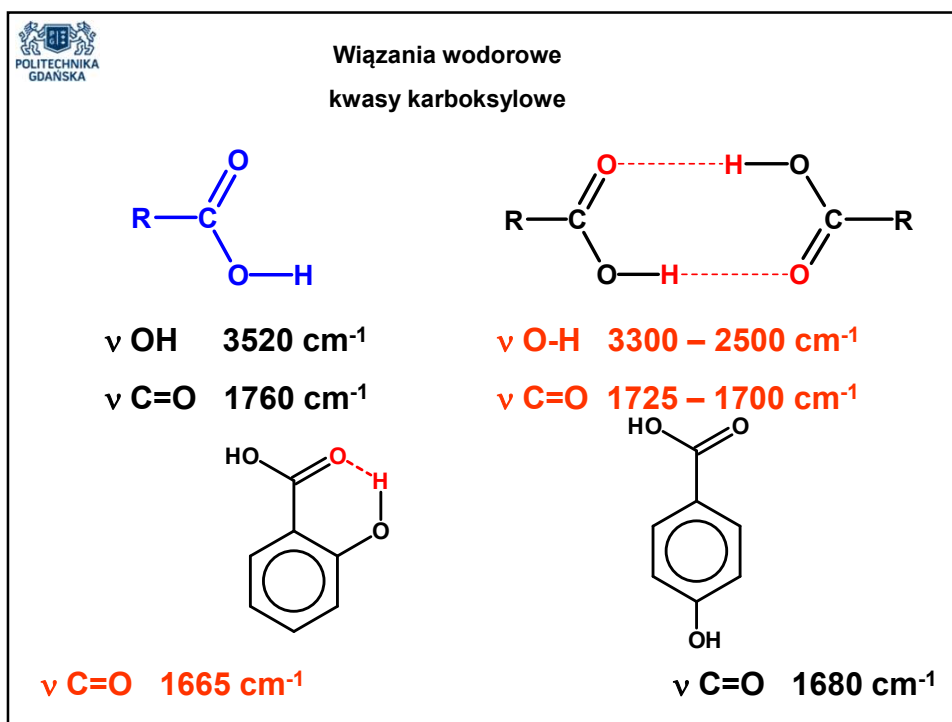
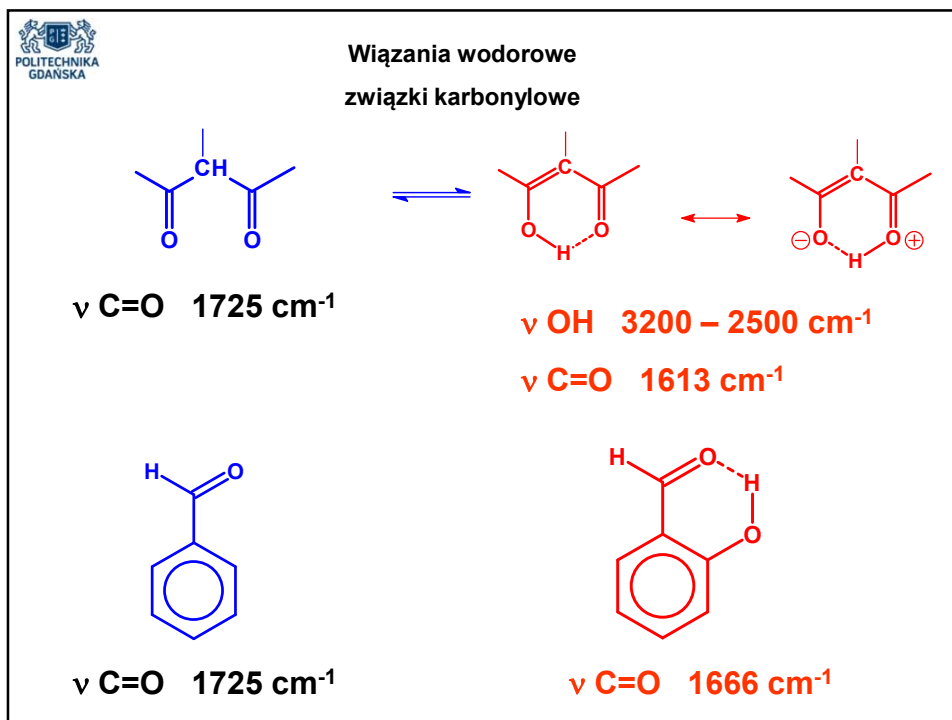
ν C-OH	1260 – 1000 cm^{-1}
$\text{C}_{\text{Ar}}\text{-OH}$	1260 – 1180 cm^{-1}
$\text{CH}_2\text{-OH}$	1080 – 1000 cm^{-1}
CH-OH	1130 – 1000 cm^{-1}
C-OH	1210 – 1100 cm^{-1}


ν O-H	3700 – 2500 cm^{-1}
-----------	------------------------------

⇩

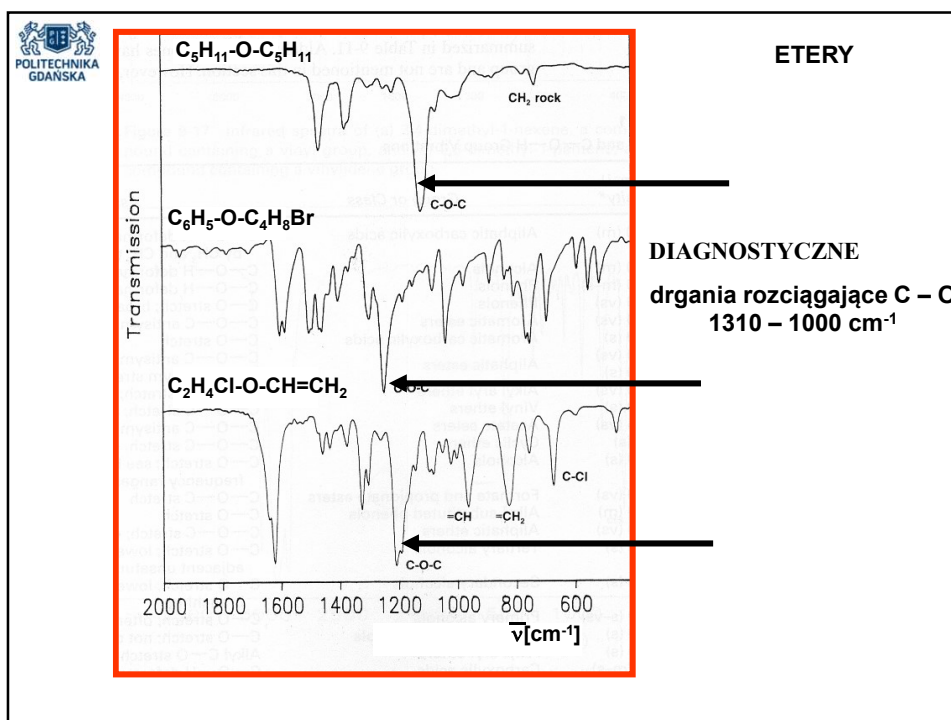
silny wpływ wiązań wodorowych

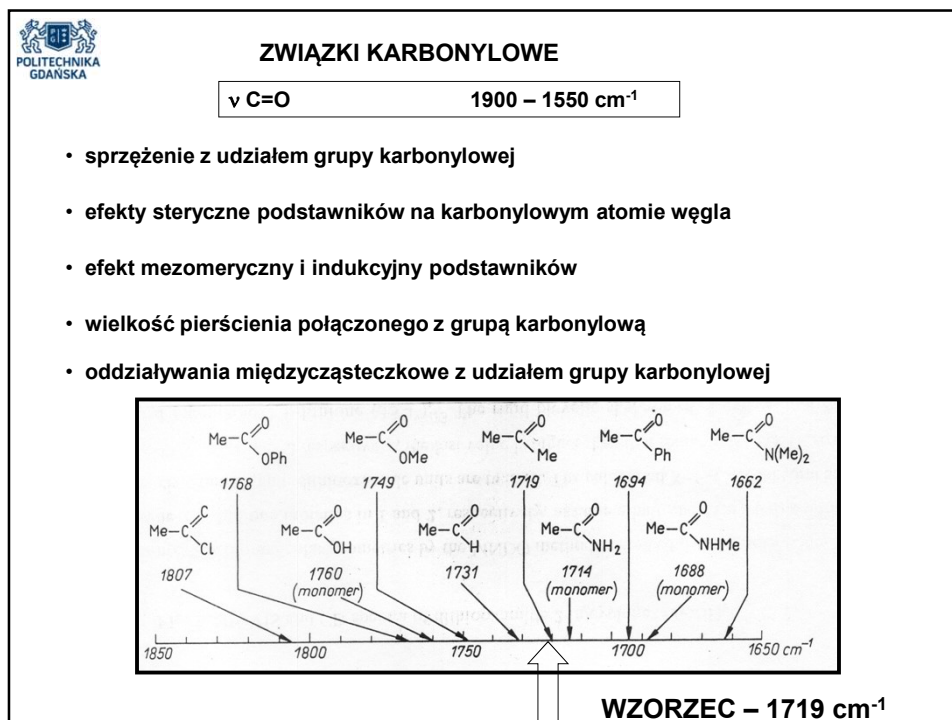
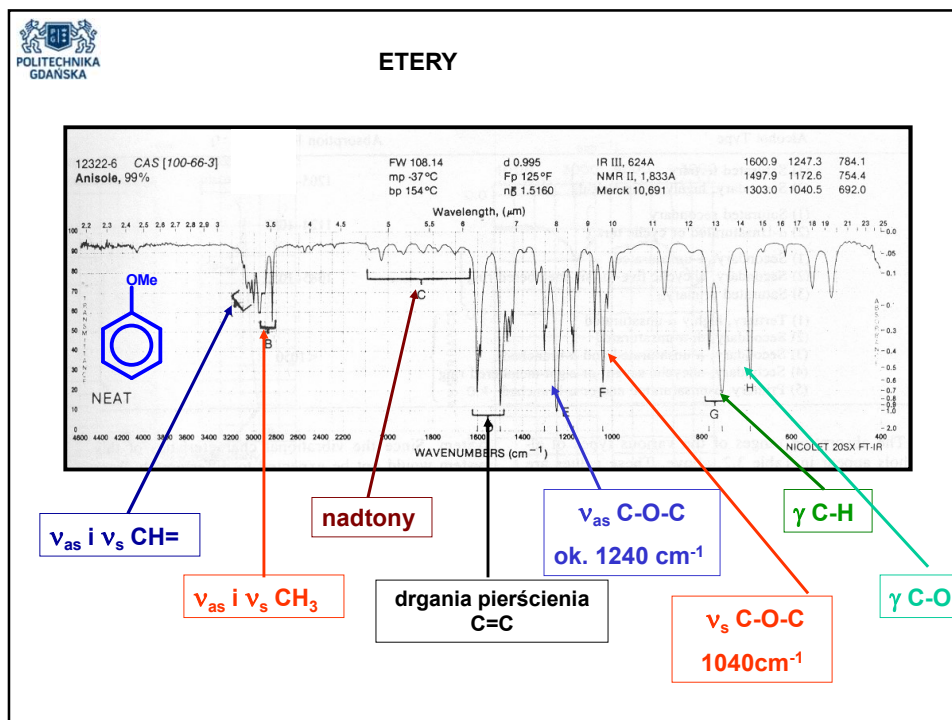


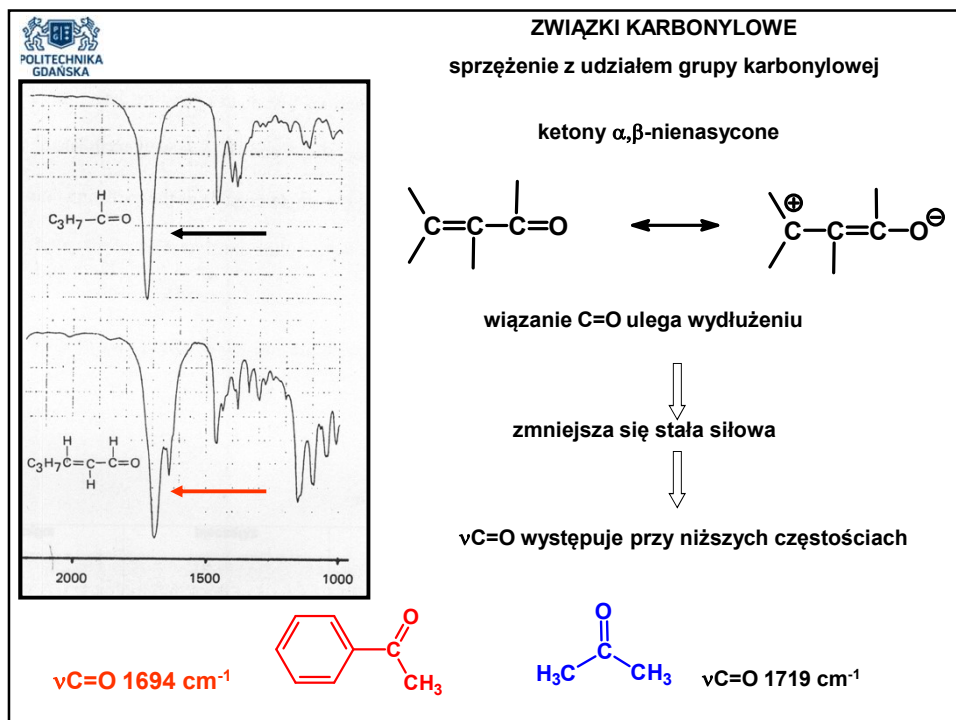
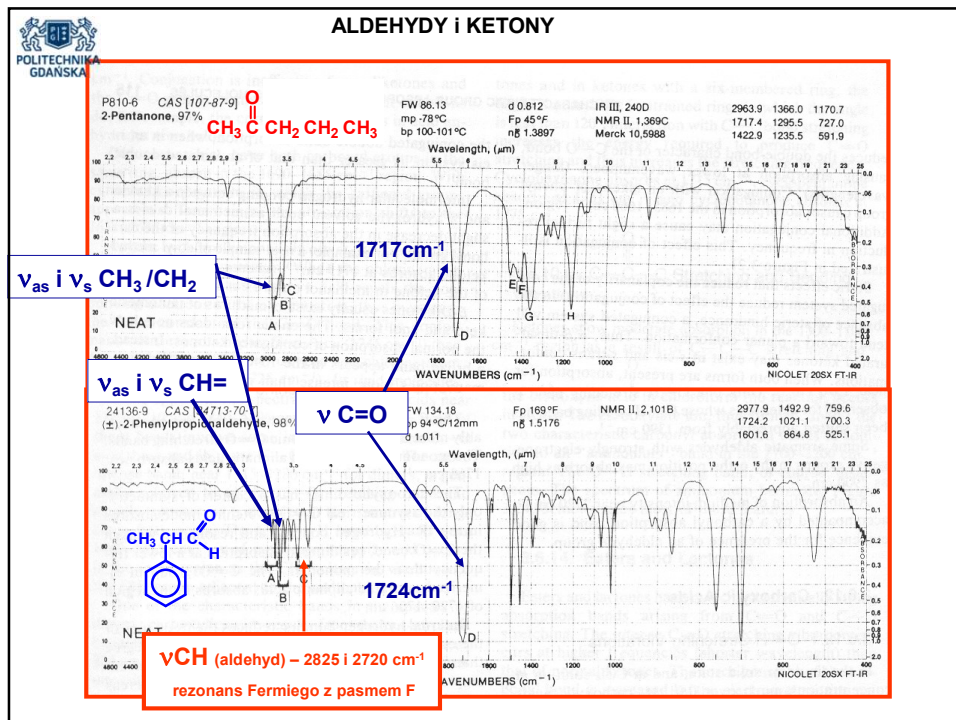


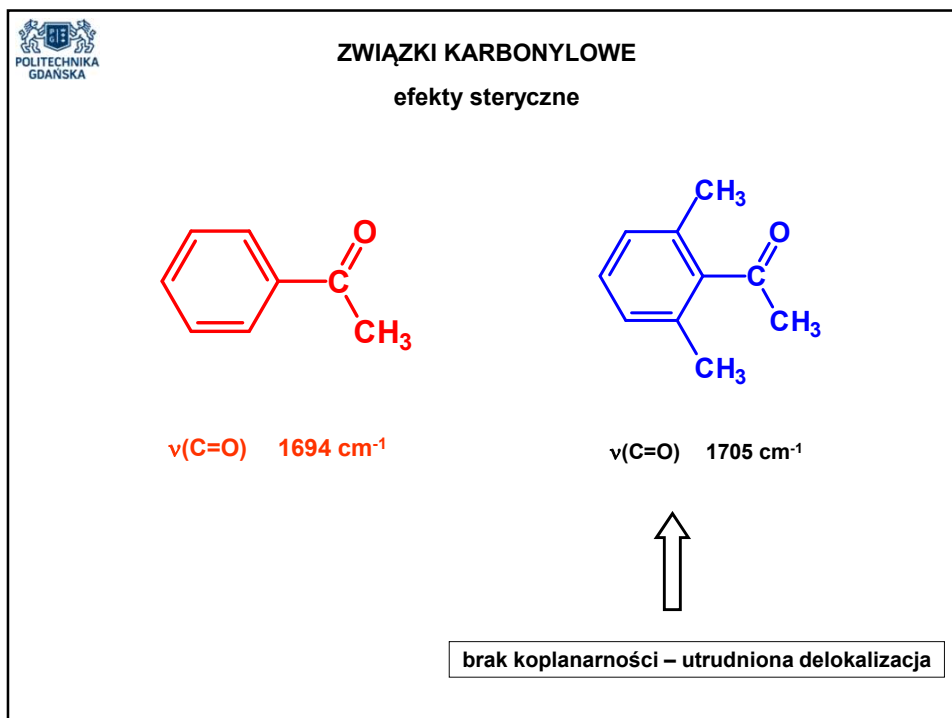
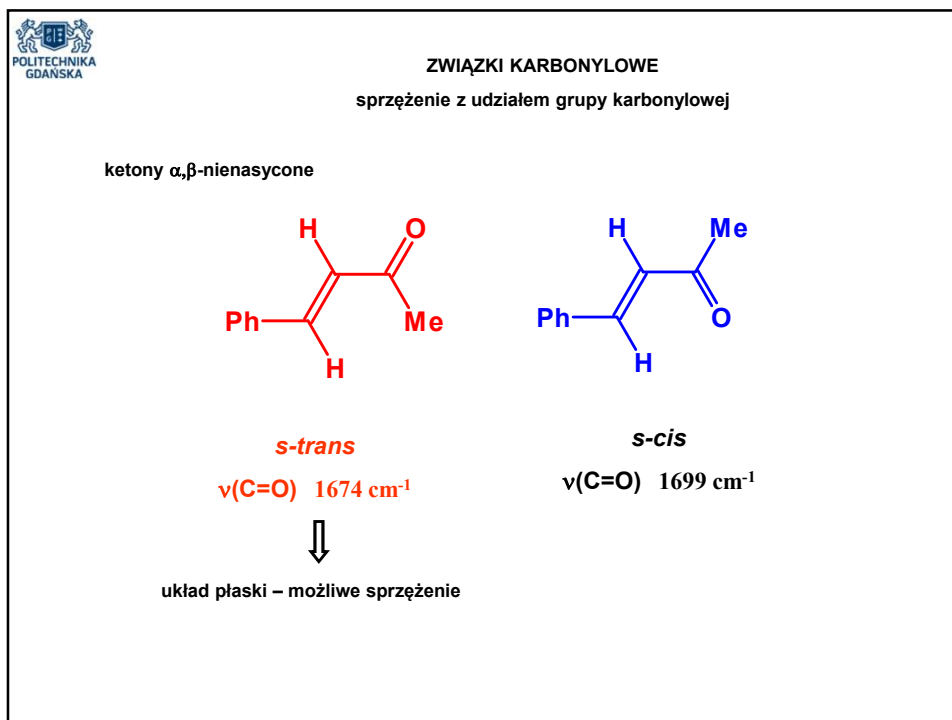
 Wiązania wodorowe					
międzycząsteczkowe			wewnątrzcząsteczkowe		
wiązanie X – HY	Zmiana częstości [cm ⁻¹] ν _{OH} ^{a)} ν _{C=O} ^{b)}		klasa związków	Zmiana częstości [cm ⁻¹] ν _{OH} ^{a)} ν _{C=O} ^{b)}	klasa związków
ślabe	300	15	alkohole, fenole i związki z między cząsteczkowymi wiązaniami OH/C=O	< 100 10	1,2-diole, α- i β- hydroksyketony, o- chloro- i o-alkoksy- fenole
średnia moc				100–300 50	1,3-diole, niektóre β- hydroksyketony, β- hydroksyaminy, związki β-hydroksy- nitrowe
silne	>500	50	dimery RCOOH	>300 100	ketony o-hydroksy- arylowe, kwasy o- hydroksyarylowe i ich estry, β-diketony

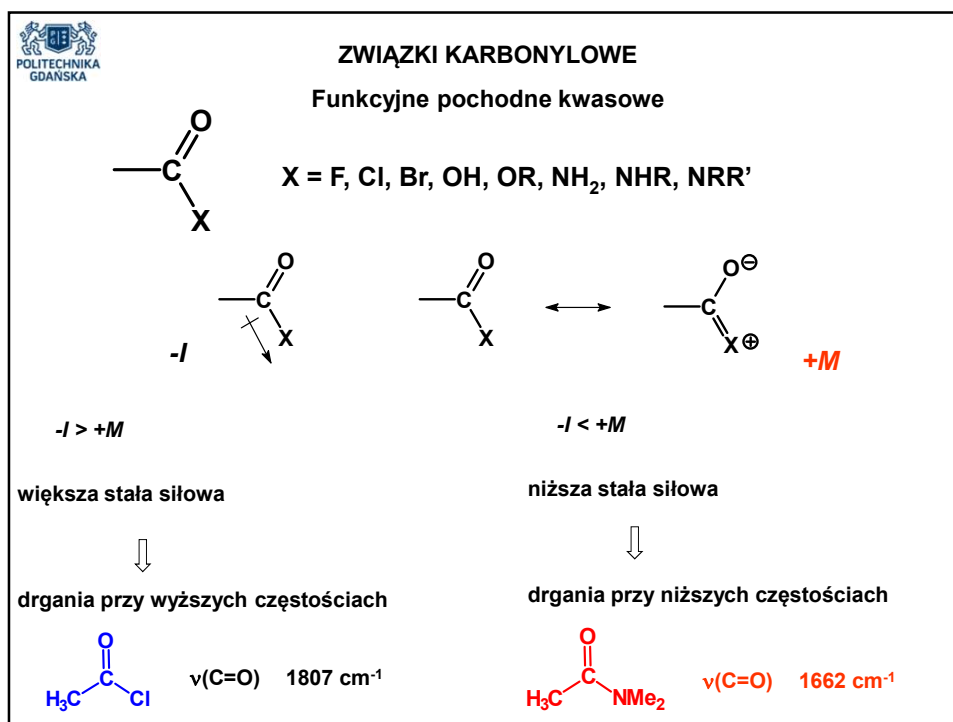
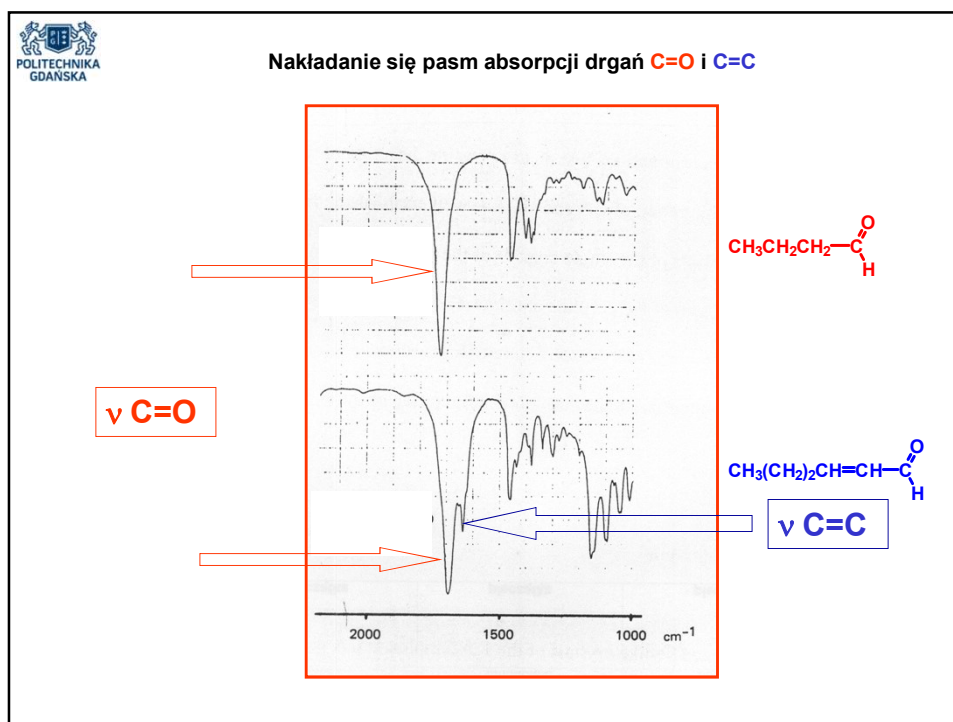
a) – przesunięcie względem częstości wolnych grup
b) – drgania rozciągające grup CO, jeżeli występują w związku

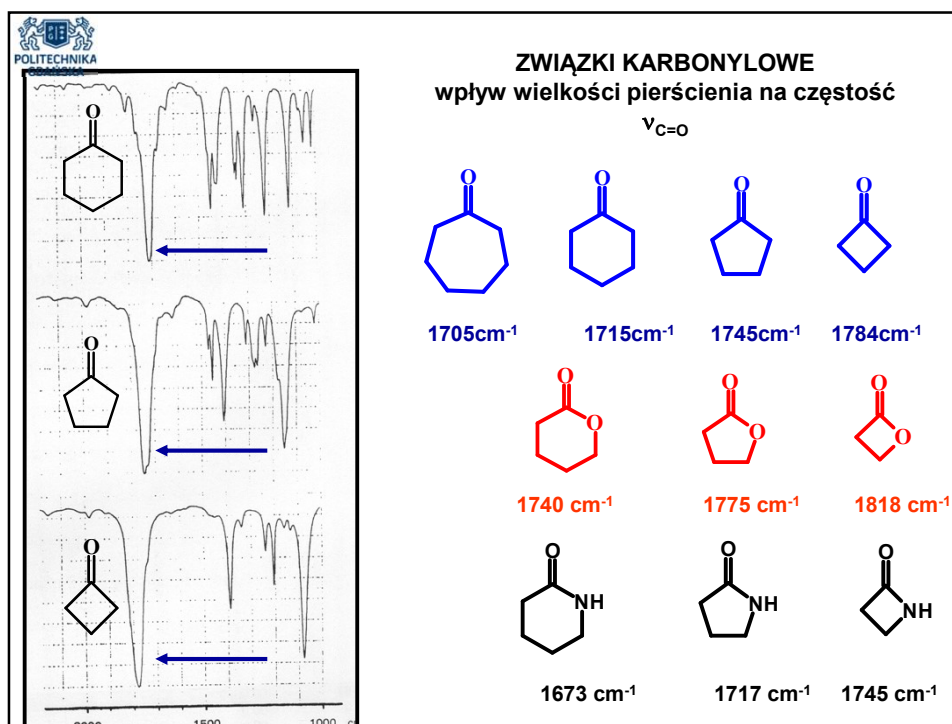
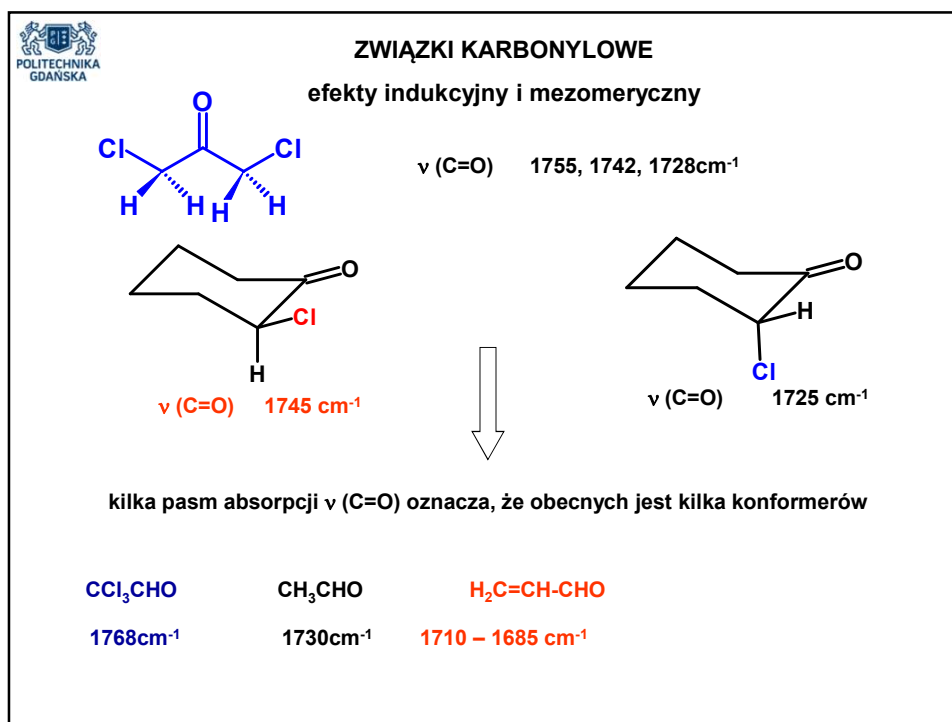


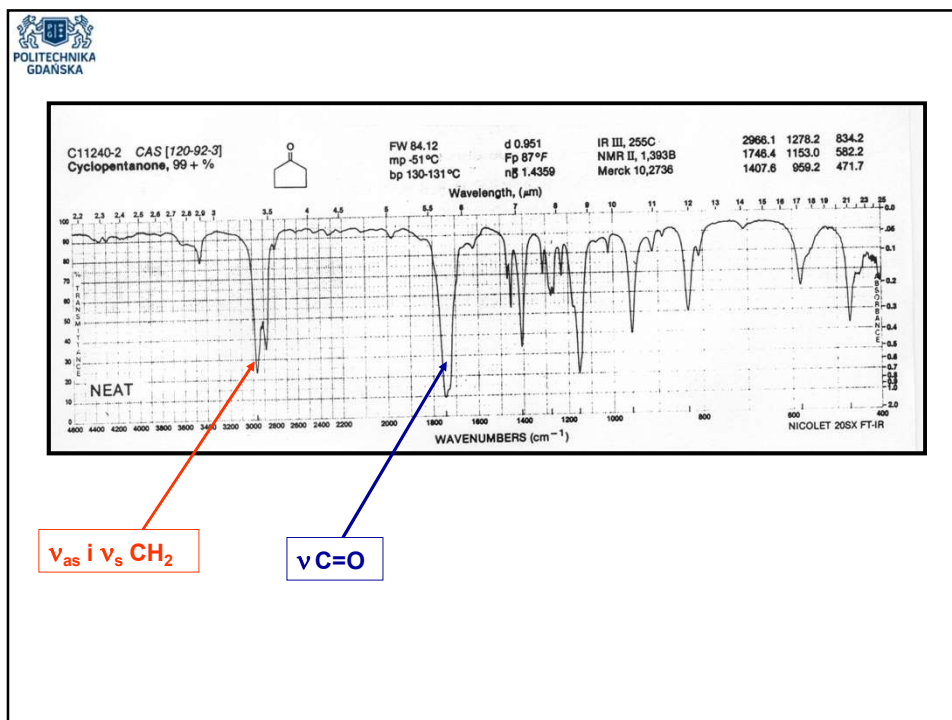












POLITECHNIKA
GDAŃSKA

Wpływ rozpuszczalników na częstość $\nu_{C=O}$

- Wzrost polarności rozpuszczalnika preferowana polarna struktura rezonansowa

faza gazowa	rozpuszczalniki		faza stała
	niepolarne CS ₂ , CCl ₄	polarne CHCl ₃	

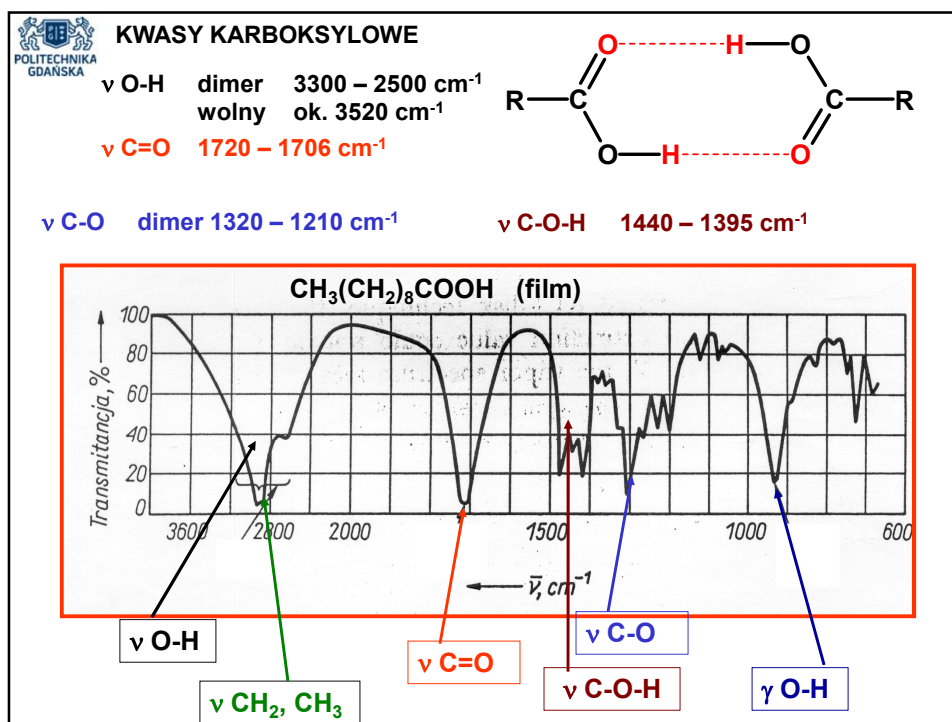
liczba falowa drgań $\nu_{C=O}$

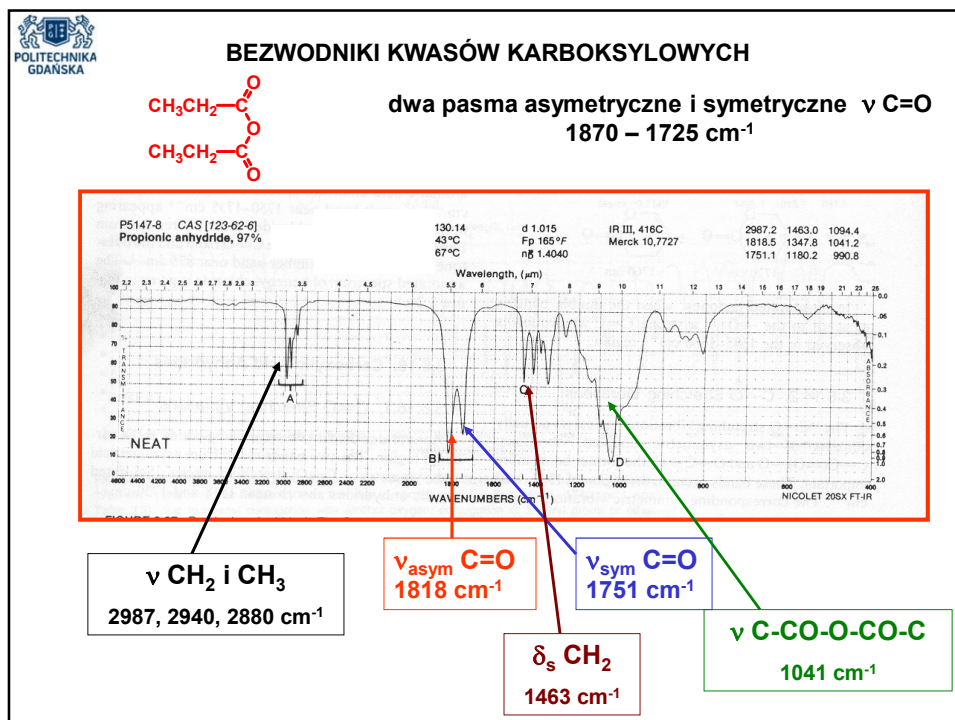
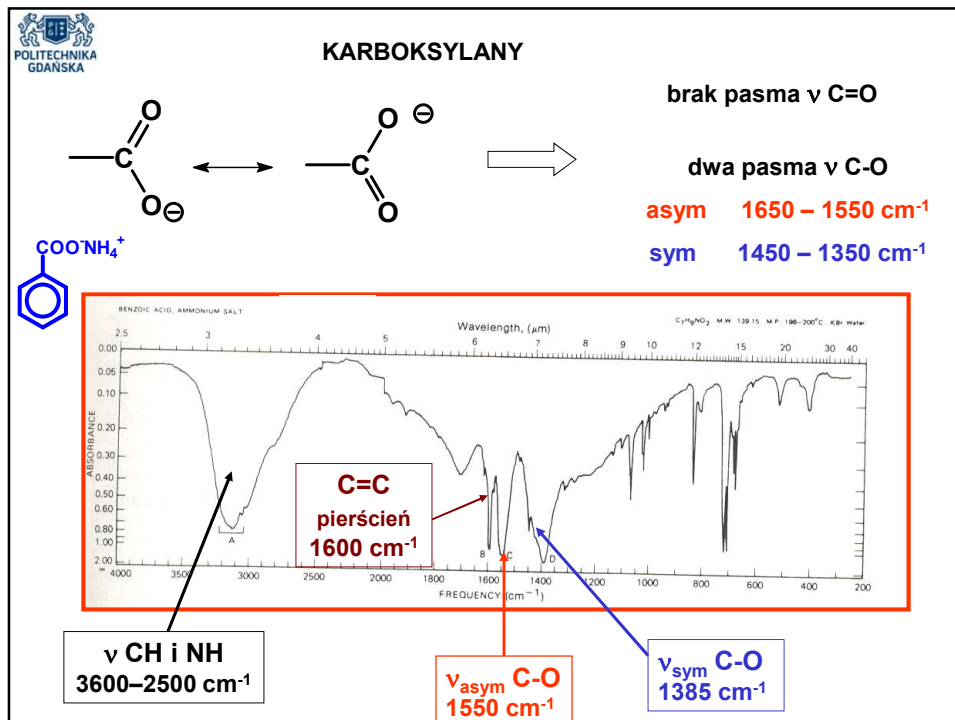
- Oddziaływania rozpuszczalnik – substancja, np. wiązania wodorowe

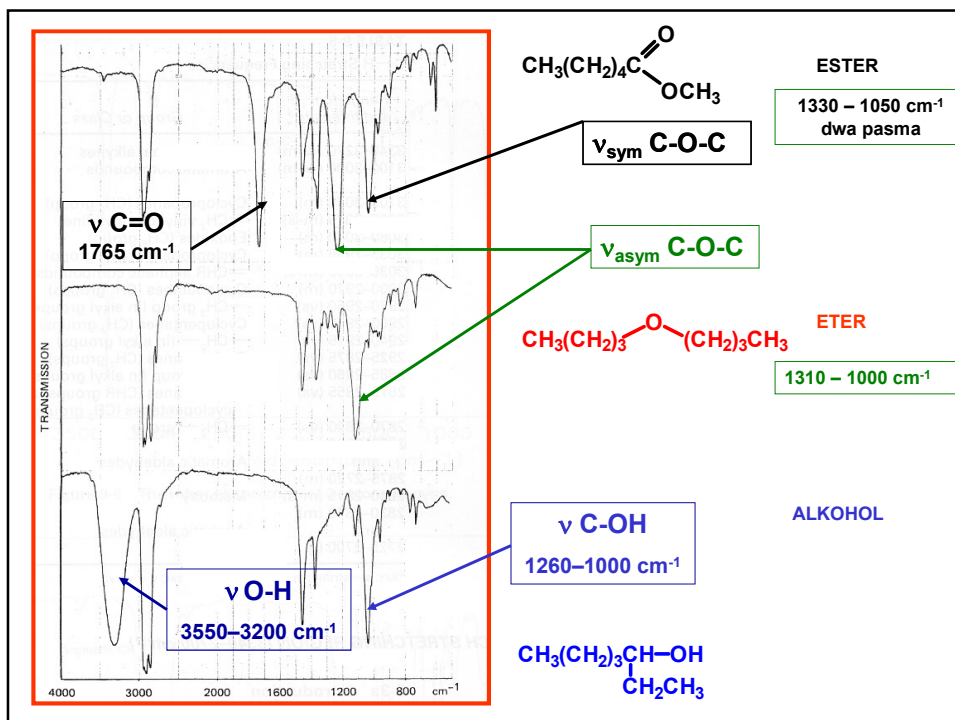
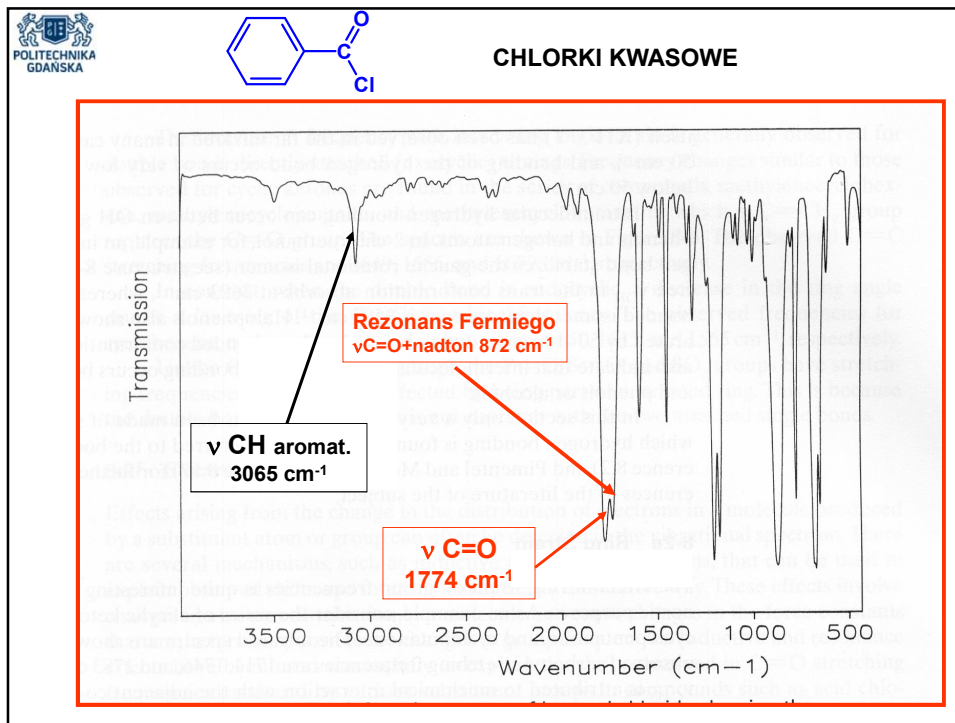
Wpływ rozpuszczalnika na częstość $\nu_{C=O}$ acetonu i octanu etylu

Rozpuszczalnik	Częstość $\nu_{C=O}$ (cm^{-1})	
	acetonu	octanu metylu
Gaz	1740	1770
Heksan	1723	1755
CCl_4	1719	1748.5
CS_2	1717	1747.5
Czysta ciecz	1714	1747
CH_3NO_2	1718	1740
CH_2Cl_2	1713	1740.5
CHCl_3	1712	1737.5
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	1710	1750 i 1733*

* Niecałkowita asocjacja przez tworzenie wiązań wodorowych.







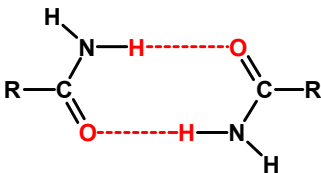
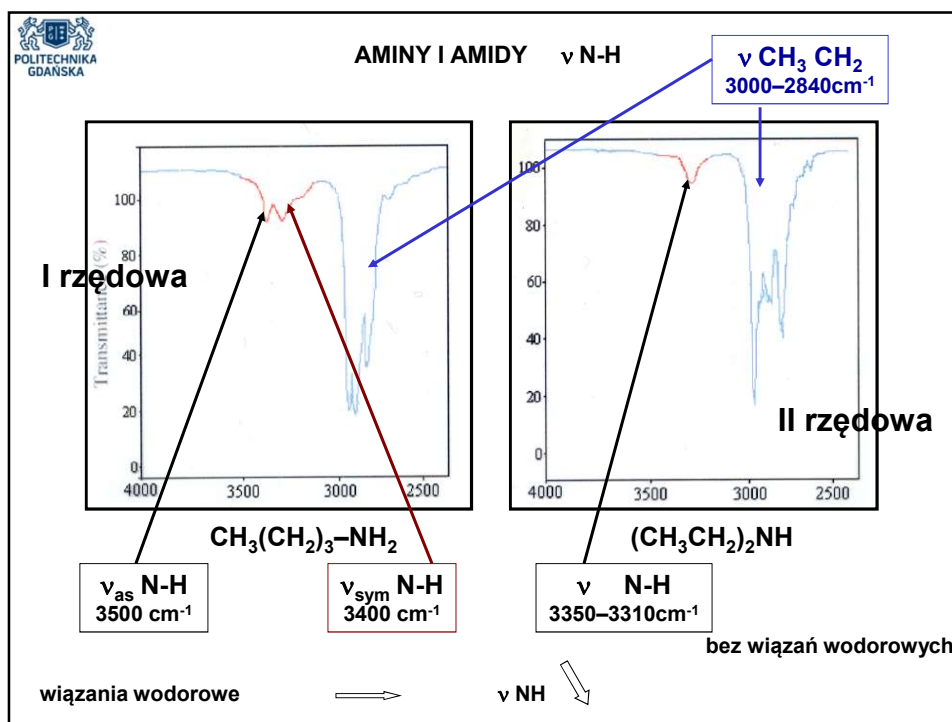
AMINY I AMIDY
 ν N-H

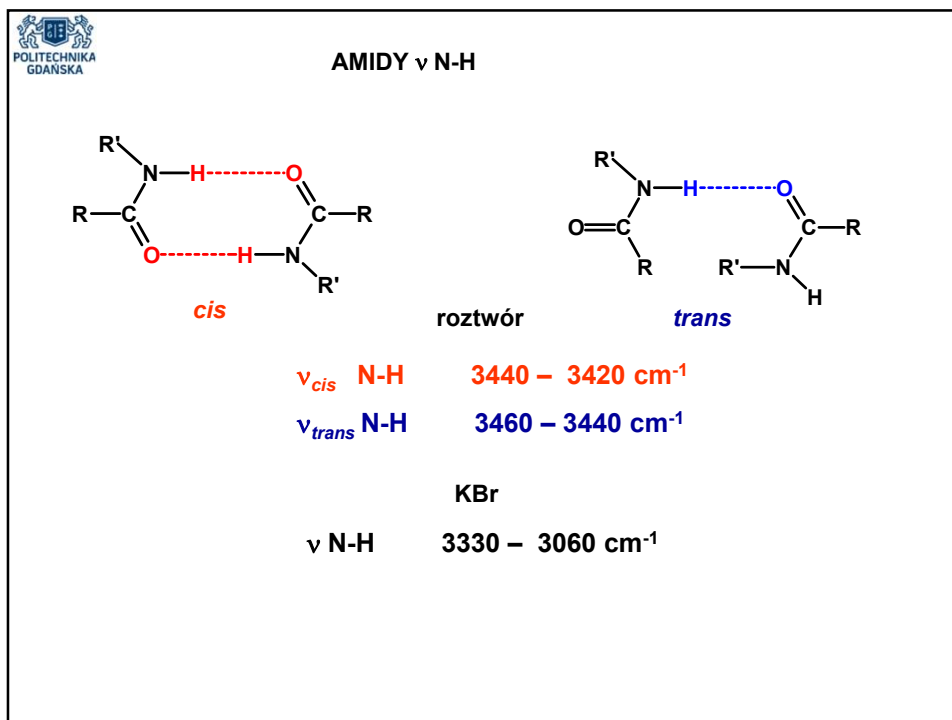
$R-NH_2$ $\nu_{as} \text{ N-H}$ **3500 cm^{-1}**
 $\nu_{sym} \text{ N-H}$ **3400 cm^{-1}**

$R-NH-R'$ $\nu \text{ N-H}$ **$3450 - 3300 \text{ cm}^{-1}$**

R_3N **brak pasma N-H**

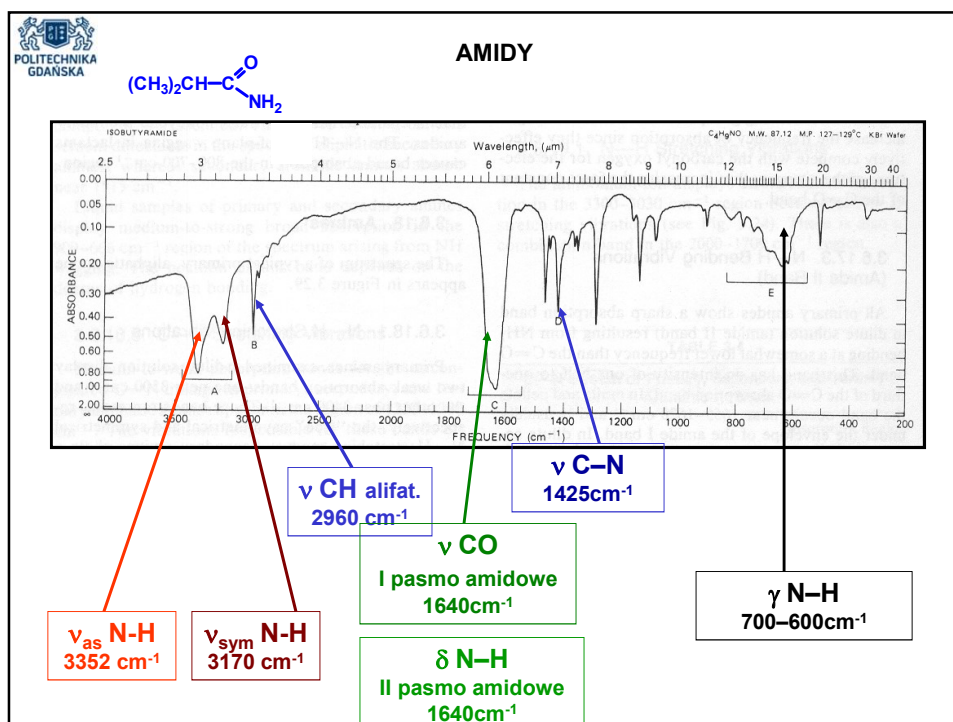
$R-C(=O)NH_2$ $\nu \text{ N-H (roztwór)}$ **$3500 \text{ i } 3400 \text{ cm}^{-1}$**
 $\nu \text{ N-H (KBr)}$ **$3350 \text{ i } 3180 \text{ cm}^{-1}$**



AMIDY

	ν N-H (roztwór)	3500 i 3400 cm^{-1}
	ν N-H (KBr)	3350 i 3180 cm^{-1}
roztwór		KBr
ν_{cis} N-H	3440 – 3420 cm^{-1}	ν N-H
ν_{trans} N-H	3460 – 3440 cm^{-1}	3330 – 3060 cm^{-1}
I pasmo amidowe	ν C=O (roztwór)	1700 – 1630 cm^{-1}
	ν C=O (KBr)	o 30 – 40 cm^{-1} niżej
	roztwór	
II pasmo amidowe	δ N-H	I rząd. 1620 – 1590 cm^{-1}
	δ N-H	II rząd. 1550 – 1510 cm^{-1}
	δ N-H (KBr)	o 20 – 40 cm^{-1} niżej



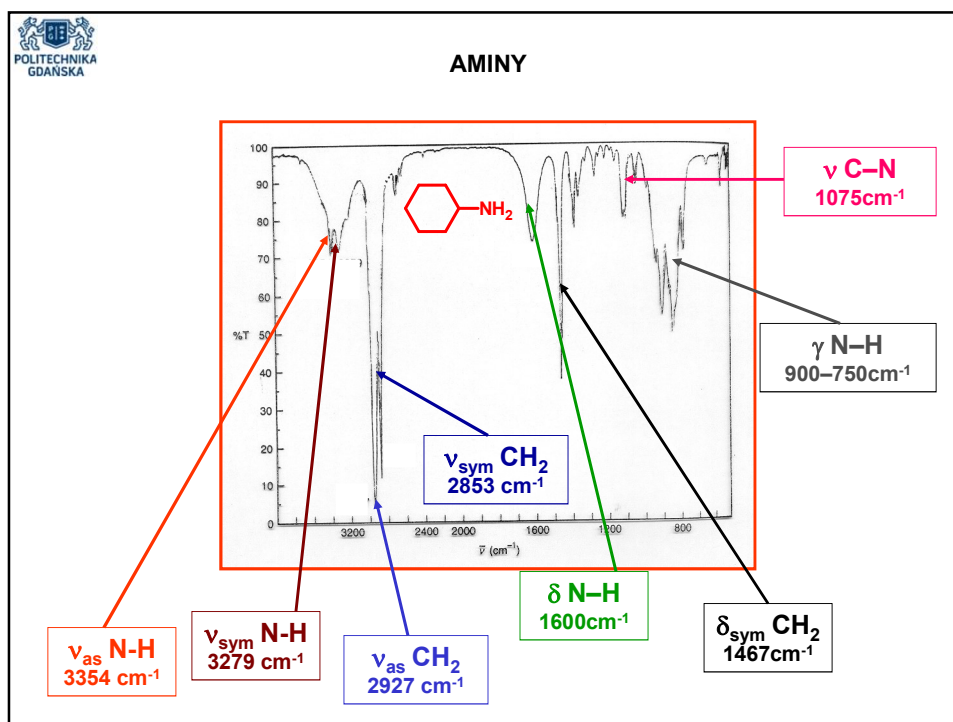
AMINY

$\nu \text{C-N}$ amin aromatycznych

I rzędowe	1340 – 1250 cm^{-1}
II rzędowe	1350 – 1280 cm^{-1}
III rzędowe	1360 – 1310 cm^{-1}

$\nu \text{C-N}$ amin alifatycznych

1250 – 1020 cm^{-1}



SOLE AMMONIOWE

νNH_4^+	3300 – 3030 cm^{-1}
δNH_4^+	ok. 1429 cm^{-1}
νNH_3^+	3000 – 2800 cm^{-1}
δNH_3^+	1600 – 1575 i 1550 – 1504 cm^{-1}
νNH_2^+	3000 – 2700 cm^{-1}
δNH_2^+	1620 – 1560 cm^{-1}
νNH^+	2700 – 2250 cm^{-1}
δNH^+	słabe, niediagnostyczne

AMINOKWASY

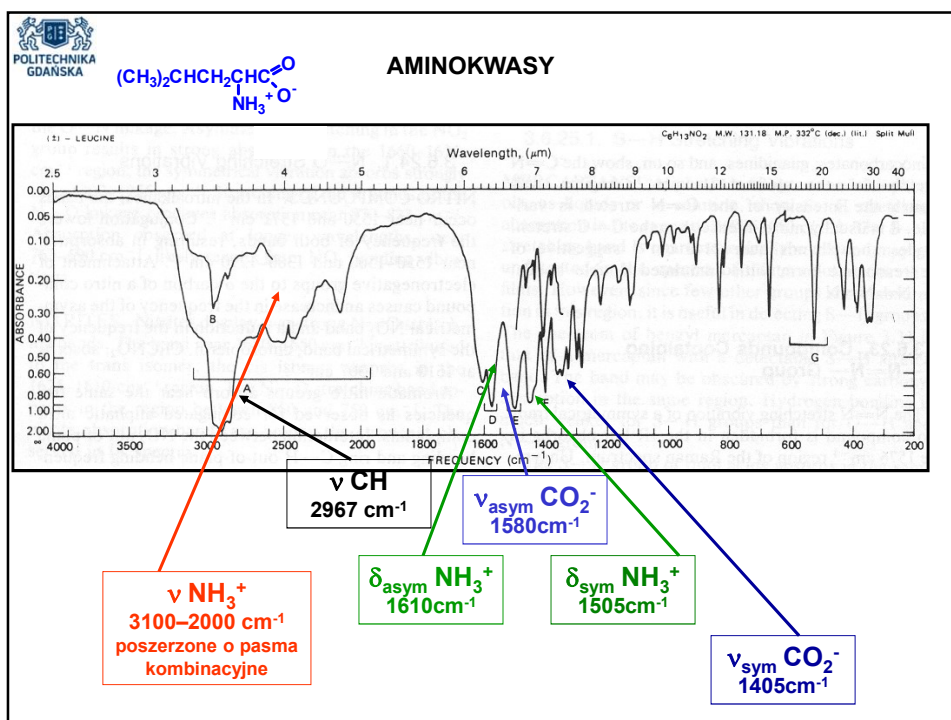
wolny aminokwas – sól obojnacza

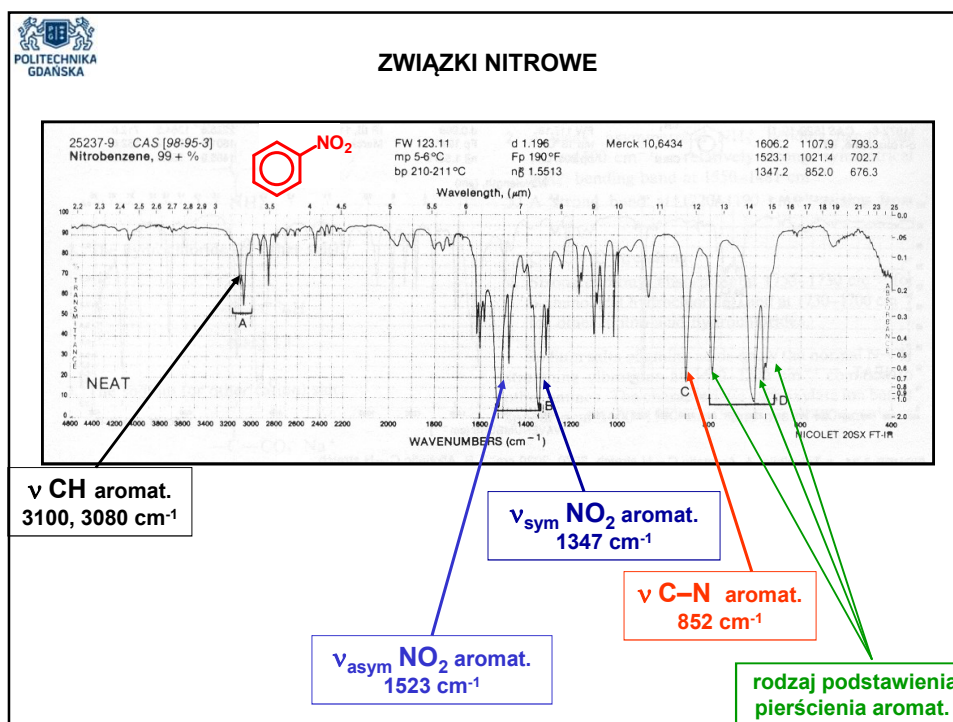
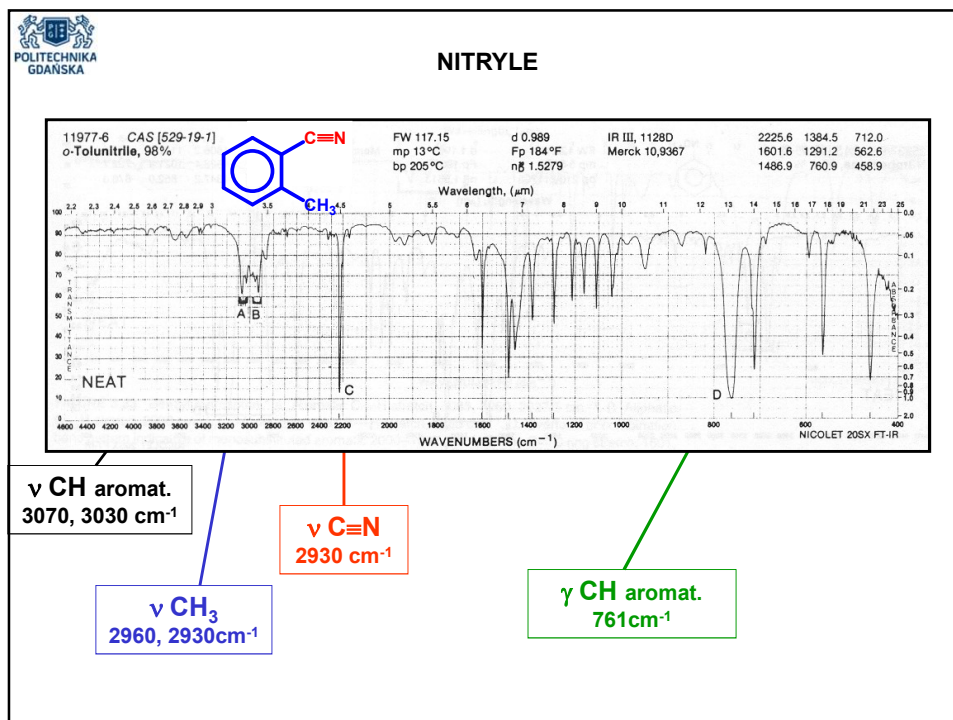
$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{CH}-\text{C} \\ | \quad \diagdown \\ \text{NH}_3^+ \quad \text{O}^- \end{array}$$

sól ammoniowa aminokwasu – np. chlorowoderek

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{CH}-\text{C} \\ | \quad \diagdown \\ \text{NH}_3^+ \quad \text{OH} \end{array}$$

karboksylan aminokwasu – np. sól sodowa

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{CH}-\text{C} \\ | \quad \diagdown \\ \text{NH}_2 \quad \text{O}^- \end{array}$$




POLITECHNIKA GDAŃSKA

		C, H & O											
		cm ⁻¹ 3500 3000 2500 2000 1800 1600 1400 1200 1000 800											
A	ALCOHOLS & PHENOLS	3610 W-M v(OH) FREE				BROAD v(OH) 'BONDED'				1410 M δ(OH)		1200-900 M-S v(C-O)	
	ETHERS	2800 W-M v(C-H)-OCH ₃								1215-1050 M-S v(C-O-C) ANTISYM.			
C	KETONES & ALDEHYDES	2750 2680 W W v(CH) OF -C ₂ H ₅				1820-1650 I S v(C=O)		1420 W-M δ(CH ₂) OF -CH ₂ -CO					
	ESTERS LACTONES ANHYDRIDES					1820-1680 I S v(C=O)		(WIDE RANGE) M-S v(C-O)					
E	CARBOXYLIC ACIDS	3400-2500 BROAD M v(OH) DIMER				1760 1710 I S S v(C=O) MONOMER		1710 1710 I S S v(C=O) DIMER		VAR. W-S v(C-O) MONOMER & DIMER		940 M γ(OH) DIMER	
	CARBOXYLATE ANION	RCO ₂ ⁻				1580 1430 S M v(CO ₂ ⁻) ANTISYM. SYM.							
		3500 3000 2500 2000 1800 1600 1400 2000 1000 800											

