

Phân tích cấu trúc bằng phổ hồng ngoại

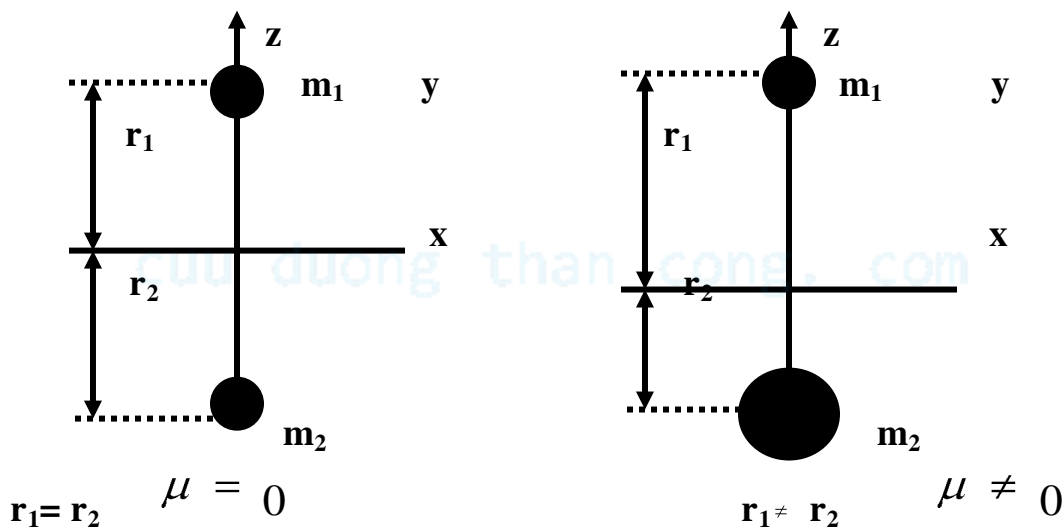
Cơ sở lý thuyết phổ hồng ngoại

Ánh sáng ở vùng 50 micromet- 1mm ($200-10\text{ cm}^{-1}$) gây ra hiện tượng làm quay phân tử quanh trục không gian của nó, ánh sáng có bước sóng ngắn hơn 0,8-50 micromet gây ra những dao động của nguyên tử và các liên kết trong phân tử. Phần trình bày dưới đây sẽ nghiên cứu chi tiết các hiện tượng này đồng thời thiết lập quy luật dao động và quay của phân tử dưới tác động của bức xạ hồng ngoại.

1. Sự xuất hiện của quang phổ quay:

- Phân tử khi hấp thụ ánh sáng kích thích ở vùng hồng ngoại sẽ quay quanh trục cân bằng của chúng:

Xét phân tử có 2 nguyên tử giống nhau (H_2 , Cl_2 ..) và khác nhau (CO , HCl ..)



Chỉ những phân tử gồm những nguyên tử có độ âm điện khác nhau (khi đó momen lưỡng cực của chúng $\mu \neq 0$) mới bị kích thích bởi ánh sáng và quay được.

- Năng lượng quay của phân tử:
theo cơ học cổ điển thì năng lượng quay có dạng:

$$E_1 = \frac{1}{2} I \omega^2$$

$$I = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} (r_1 + r_2)^2 = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r^2$$

$$I = M . r^2$$

M- khối lượng rút gọn

Chuyển động quay của phân tử gồm 2 nguyên tử được mô tả bằng phương trình Schrodinger:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} (E - V) \psi = 0$$

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

x, y, z toạ độ tương đối của hạt nhân

$$\mathbf{x} = \mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2$$

$$\mathbf{y} = \mathbf{y}_1 - \mathbf{y}_2$$

$$\mathbf{z} = \mathbf{z}_1 - \mathbf{z}_2$$

giải phương trình này rút ra năng lượng quay của phân tử

$$E_q = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 I} J(J+1)$$

J là số lượng tử quay và nhận các giá trị 0, 1, 2, 3, 4...

Từ đây ta thấy năng lượng quay của phân tử không phải là liên tục mà đã được lượng tử hoá và chỉ có thể nhận những giá trị nhất định

Phân tử sẽ quay khi bị kích thích bởi ánh sáng $E = h\nu$ như vậy $E_q = n h\nu$

$$\Rightarrow \frac{E_q}{hc} = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 c I} J(J+1)$$

$$\frac{E_q}{hc} = F(J) \text{ - là số hạng quay}$$

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c I} \text{ - là hằng số quay (cm}^{-1}\text{)}$$

$$\Rightarrow F(J) = B \cdot J(J+1) \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

khi bị kích thích phân tử chuyển mức năng lượng quay từ J sang J' và theo quy tắc lựa chọn với trường hợp quay phân tử thì hiệu số giữa hai bước nhảy năng lượng chỉ có thể là ± 1 :

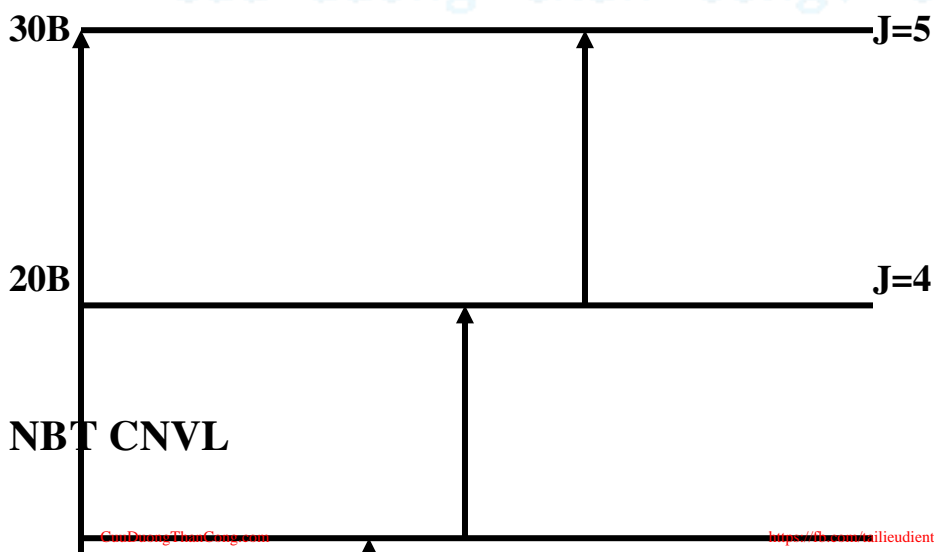
$$F(J+1) - F(J) = 2B(J+1)$$

$$F(J+1) - F(J) = \frac{\Delta E}{hc} = \frac{h\nu}{hc} = \frac{\nu}{c} = \bar{\nu}$$

$\bar{\nu}$ - số sóng

như vậy ta thấy số sóng của ánh sáng mà phân tử hấp thụ chính là hiệu số của hai số hạng quay liên tiếp:

J	0	1	2	3	4	5
F	0	2B	6B	12B	20B	30B
$\bar{\nu}$	2B	4B	6B	8B	10B	12B



12B

J=3

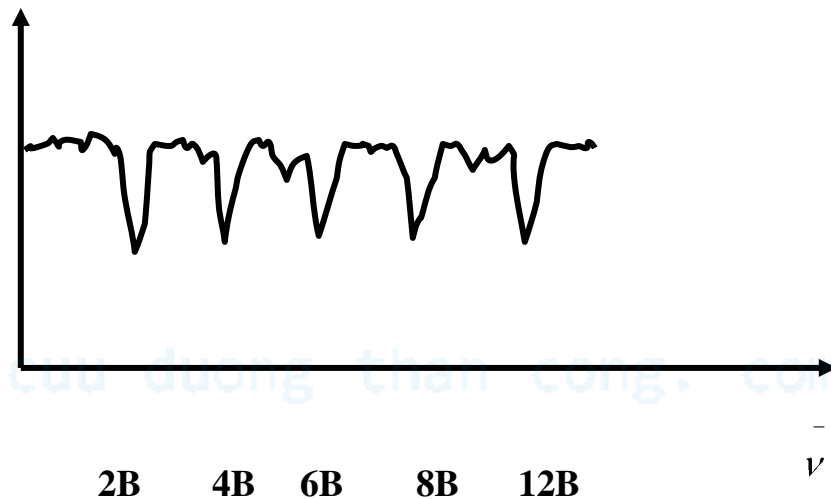
6B

J=2

2B

J=1

J=0



Như vậy các vạch sẽ cách đều nhau một khoảng là 2B

Trong thực tế khi ghi phổ quay của các phân tử các đỉnh càng ra xa càng sát lại gần nhau hơn nguyên nhân do khi quay khoảng cách của các nguyên tử trong phân tử bị thay đổi. Số hạng quay của phân tử được hiệu chỉnh thêm một đại lượng gọi là năng lượng phân ly D ($D \approx 10^{-4} B$) có giá trị rất nhỏ

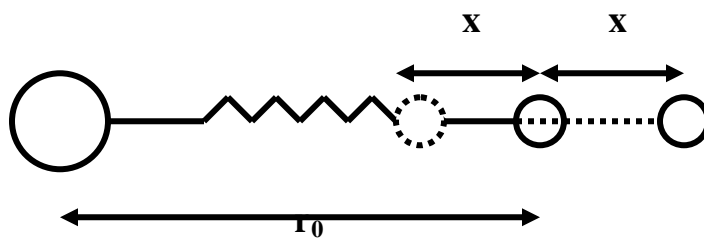
$$F(J+1) - F(J) = 2B(J+1) - 4D(J+1)^3$$

sự quay phân tử như vậy có thể xem như sự quay của hai quả cầu nối với nhau bằng một lò xo

LƯU Ý: nguồn kích thích sự quay phân tử nằm trong vùng hồng ngoại xa (50-500 μm) và vùng vi sóng (500 μm -1mm). Các bức xạ chỉ kích thích phân tử quay quanh trục x và y mà không kích thích quay quanh trục z. Năng lượng quay quanh trục x và y là như nhau nên ta chỉ thu được một đường cong phổ duy nhất (chập vào nhau) các đường hấp thụ tương ứng.

2. Sự xuất hiện quang phổ dao động:

Xét trường hợp phân tử có hai nguyên tử và có thể xem mẫu như hai quả tạ nối với nhau bằng một chiếc lò xo. Nếu giữ chặt một quả tạ còn quả tạ kia ta ép lại rồi buông ra thì nó sẽ dao động quay vị trí cân bằng:



mẫu dao động tử điều hoà

- Trường hợp dao động điều hoà:

lực đàn hồi F tỉ lệ với độ lệch x : $F = -kx$ (k - hằng số lực)
độ lệch x tuân theo phương trình

$$x = x_0 \cos(2\pi \nu_d t)$$

ν_d - tần số dao động

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

m - khối lượng rút gọn

$$1/m = 1/m_1 + 1/m_2$$

k - hằng số lực phụ thuộc vào lực liên kết giữa các nguyên tử

Phân tử	ν_d, cm^{-1}	$k, \text{dyn.cm}^{-1}$
H_2	4160	5,2
HF	3958	8,8
CO	2143	18,7
HCl	2885	4,8

- Năng lượng của dao động phân tử hai nguyên tử :

Giải phương trình schodinger cho các dao động tử với thế năng $E = 1/2 \cdot kx^2$ (x là độ lệch của nguyên tử khỏi vị trí cân bằng)

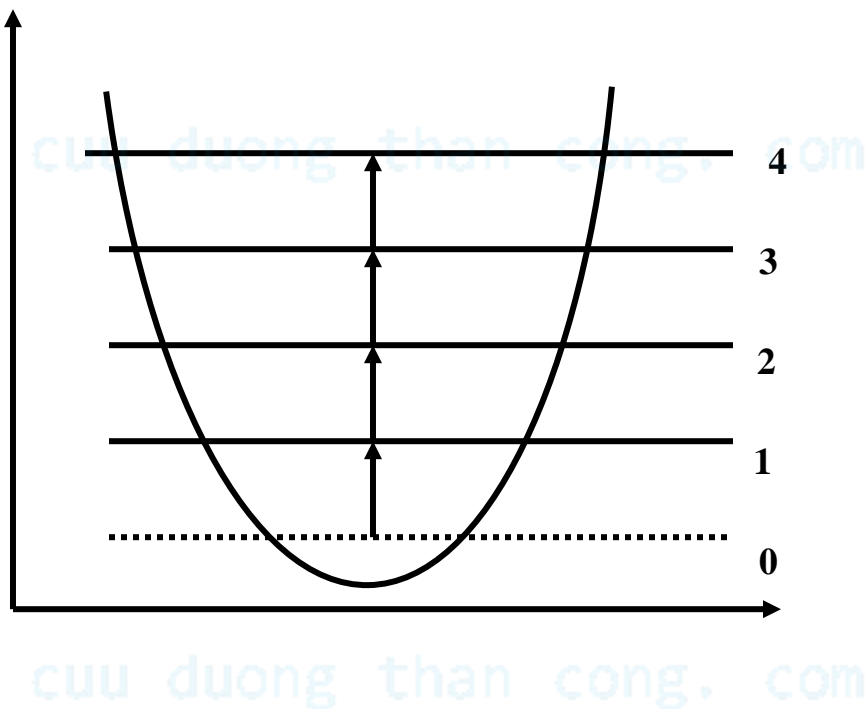
$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2} \left(E - \frac{1}{2}kx^2 \right) \psi = 0$$

nghiệm của phương trình này chính là năng lượng đã được lượng tử hoá của các nguyên tử dao động:

$$E_v = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \cdot v + 1/2 = h\nu_d \cdot v + 1/2$$

trong đó v là số lượng tử dao động có các giá trị 0, 1, 2, 3, ...

năng lượng



- Đối với dao động điều hoà thì quy luật lựa chọn cho phép $\Delta v = \pm 1$ nghĩa là dao động chỉ được phép thay đổi từ mức năng lượng này sang mức kế cận nó:

$$F(v) = \frac{E_v}{hc} = \frac{\nu_d}{c} \left(v + \frac{1}{2} \right) = \bar{\nu} \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

$$F(v+1) - F(v) = \bar{\nu} \left(v + \frac{1}{2} + 1 \right) - \bar{\nu} \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

$$F(v+1) - F(v) = \bar{\nu}$$

$$v = 0, 1, 2, 3, 4 \dots$$

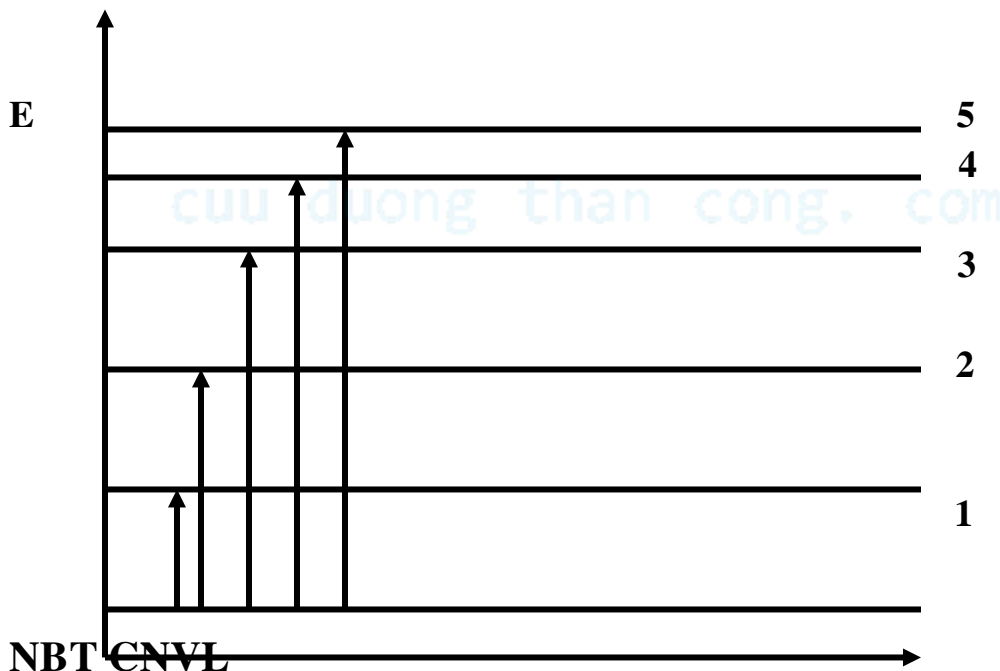
F(v)- gọi là số hạng dao động

Phương trình trên cho thấy hiệu giữa hai số hạng dao động kế nhau chính là số sóng

- **Thực tế dao động các nguyên tử không điều hoà vì biên độ của các nguyên tử bị thay đổi. Khoảng cách tăng đến một mức nào đó sẽ bị phân ly hoặc khi ép 2 nguyên tử lại gần nhau sẽ xuất hiện một lực đẩy. Vì vậy đường biểu diễn năng lượng dao động không cách đều nhau mà càng sát lại gần nhau khi càng lên cao:**

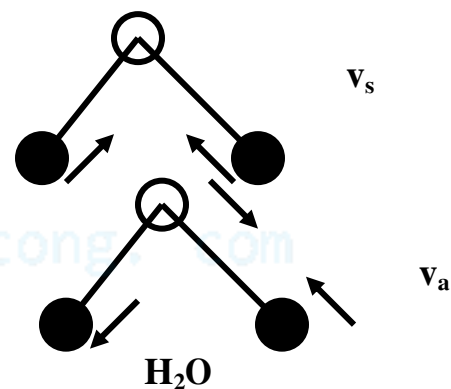
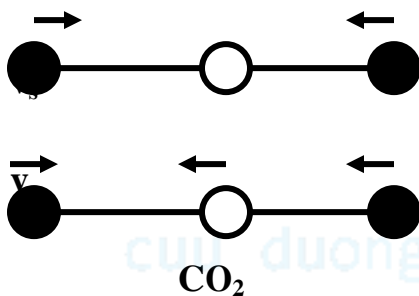
$$E_v = h\nu_d \left(v + \frac{1}{2} \right) - \frac{h^2 \nu_d^2}{4D} \left(v + \frac{1}{2} \right)^2$$

- **Đối với dao động không điều hoà thì $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots$ phân tử dao động có thể bị kích thích từ mức đầu đến tất cả những mức cao hơn**

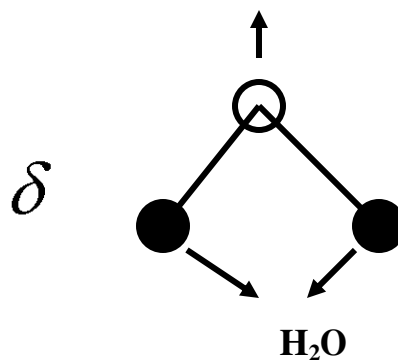
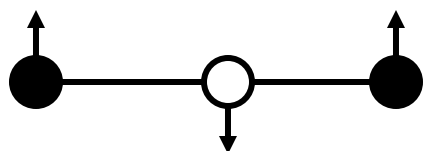


2. Dao động của phân tử có nhiều nguyên tử:

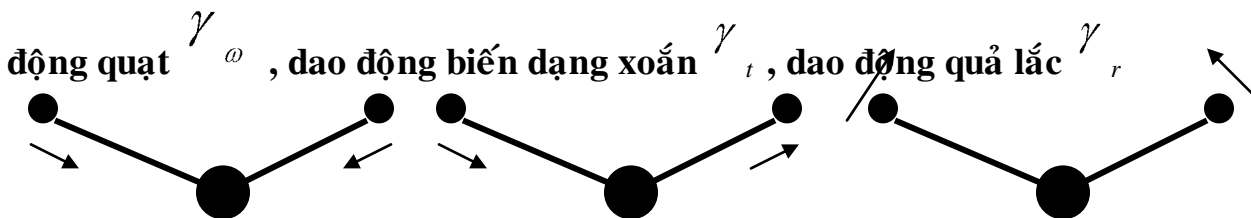
- Nếu hệ thống N nguyên tử (phân tử có N nguyên tử) được mô tả bằng hệ toạ độ Descarte thì trạng thái của N nguyên tử được mô tả bằng 3N toạ số, người ta nói chúng có 3N mức tự do.
- Trong 3N mức tự do có 3 mức tự do liên quan đến chuyển động tịnh tiến của toàn phân tử và 3 mức tự do liên quan đến chuyển động quay của phân tử
- Như vậy trong *phân tử không thẳng hàng* có 6 mức tự do không liên quan tới trạng thái dao động của phân tử. Như vậy phân tử có 3N-6 dao động chuẩn
- Đối với *phân tử thẳng hàng* N nguyên tử do chỉ có 2 mức tự do liên quan đến chuyển động quay nên có 3N-5 dao động chuẩn
- *Mỗi một dao động chuẩn ứng với một tần số dao động cơ bản.* Mỗi dao động như vậy muốn được xảy ra phải được cung cấp năng lượng tương ứng gọi là năng lượng dao động. Các dao động có cùng một mức năng lượng gọi là *dao động thoái biến* và các vạch hấp thụ sẽ trùng khít lên nhau trên phổ.
- Người ta phân ra thành hai loại dao động chính:
 -*dao động hoá trị* là những dao động làm thay đổi độ dài liên kết của các nguyên tử trong phân tử nhưng không làm thay đổi góc liên kết. Gồm có *dao động hoá trị đối xứng* ν_s và *dao động hoá trị bất đối xứng* ν_a



-*dao động biến dạng* là những dao động làm thay đổi góc liên kết nhưng không làm thay đổi độ dài liên kết của những nguyên tử trong phân tử δ . Những dao động này xảy ra trong mặt phẳng ưu tiên và dao động biến dạng đối xứng



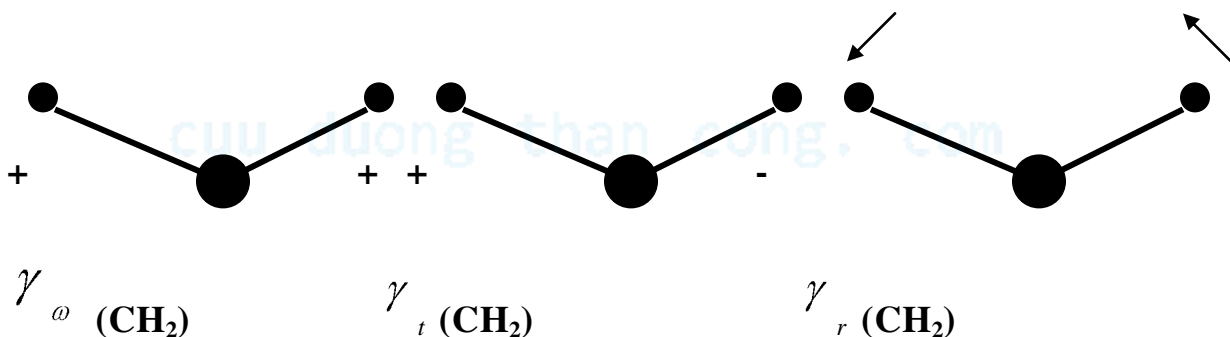
- Đối với các dao động biến dạng xảy ra ngoài mặt phẳng (out-of-plane) có dao



$V_s(\text{CH}_2)$

$v_a(\text{CH}_2)$

$\delta_s(\text{CH}_2)$



3. Phổ dao động và cấu tạo phân tử:

- Hằng số lực của phân tử hai nguyên tử (hoặc liên kết có hai nguyên tử tham gia):

$$K = 4\pi^2\nu_d^2 M$$

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

- Tần số đặc trưng và cấu tạo phân tử:

- dao động của một liên kết trong phân tử nhiều nguyên tử không phụ thuộc vào liên kết (các gốc, nhóm) còn lại của phân tử khi hằng số lực khác đáng kể với các hằng số lực còn lại hoặc khối lượng các nguyên tử của nhóm khác đáng kể khối lượng các nguyên tử còn lại.

- ví dụ: thực nghiệm chứng minh các liên kết -C-C- , $\cdot\overset{\cdot}{\text{C}}=\overset{\cdot}{\text{C}}\cdot$, $\text{-C}\equiv\text{C-}$, có mối tương quan 1:2:3 nên các nối kép có tần số dao động ít phụ thuộc vào các liên kết khác. Các liên kết C-H, C-S, C-Cl... có ν ít phụ thuộc vào liên kết khác

- *tần số dao động của một nhóm nguyên tử nào đó trong phân tử ít phụ thuộc vào các phần còn lại của phân tử gọi là tần số đặc trưng của nhóm*. Như vậy sự xuất hiện tần số đặc trưng liên quan đến xuất hiện của nhóm đó trong các phân tử khác nhau.

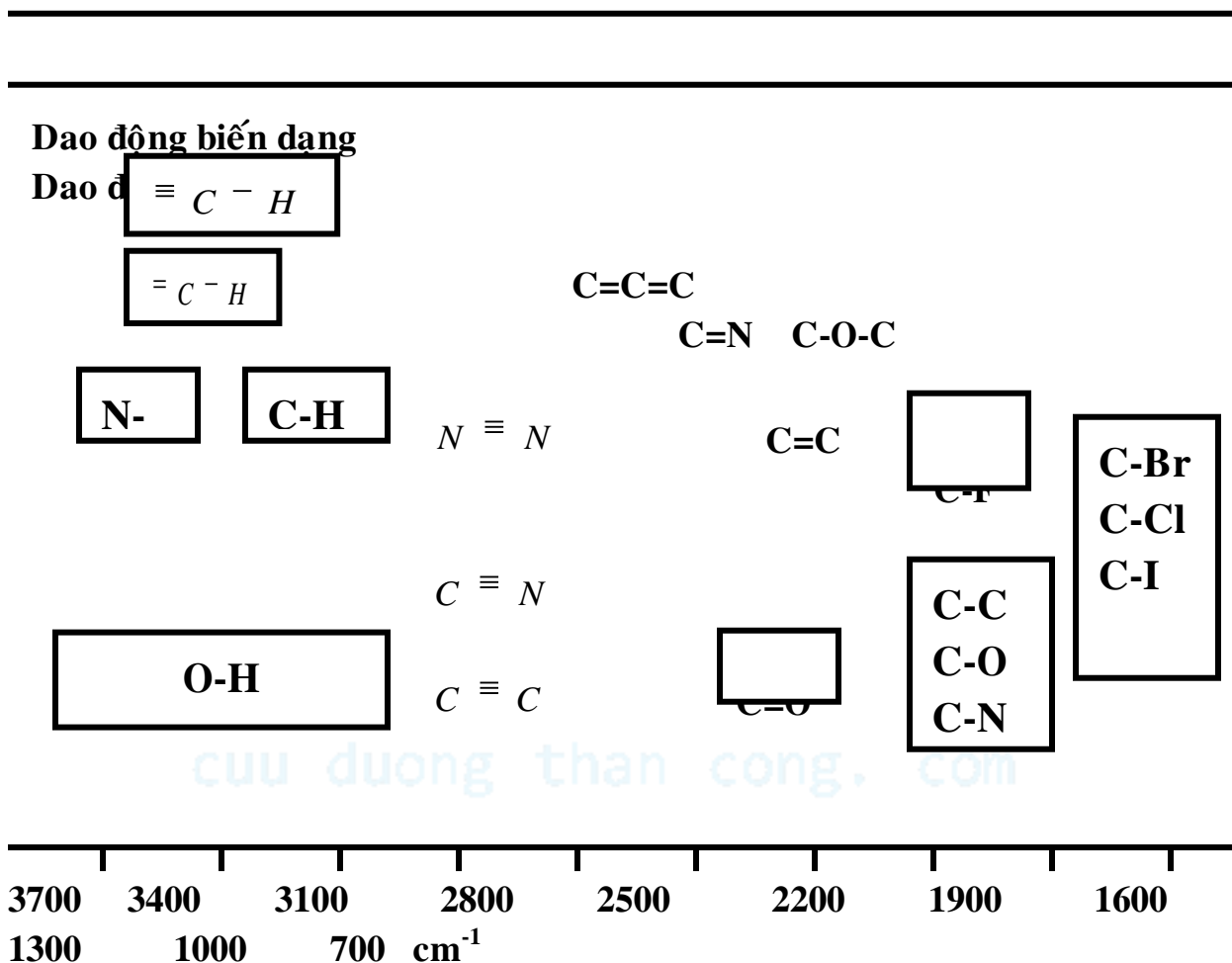
VD: $\nu_{\text{C-H}} \approx 3000$, $\nu_{\text{SH}} \approx 2570\ldots$

- trong một số hợp chất khác nhau thì tần số đặc trưng có thay đổi chút ít

cuu duong than cong. com

cuu duong than cong. com

TẦN SỐ ĐẶC TRƯNG VÀ CẤU TẠO PHÂN TỬ



- Do sự khác nhau về khối lượng và lực liên kết nên mỗi nhóm chức có một khoảng tần số nhất định ứng với các dao động riêng của chúng
- Sự thay đổi vị trí của các tần số đặc trưng còn phụ thuộc vào nhiều yếu tố khác như: trạng thái tập hợp của vật liệu (lỏng, rắn, khí), liên kết hidro cũng làm thay đổi tần số đặc trưng, sức căng vòng trong một số hợp chất vòng ..
- Như vậy tần số đặc trưng của một số nhóm nguyên tử (gốc, nhóm chức) tương đối thay đổi từ hợp chất này sang hợp chất khác. Những yếu tố chính ảnh hưởng đến sự thay đổi tần số này là:

-ảnh hưởng của lực liên kết và khối lượng:

sự phụ thuộc này thấy rõ qua công thức xác định tần số dao động

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

-ảnh hưởng của trạng thái tập hợp:

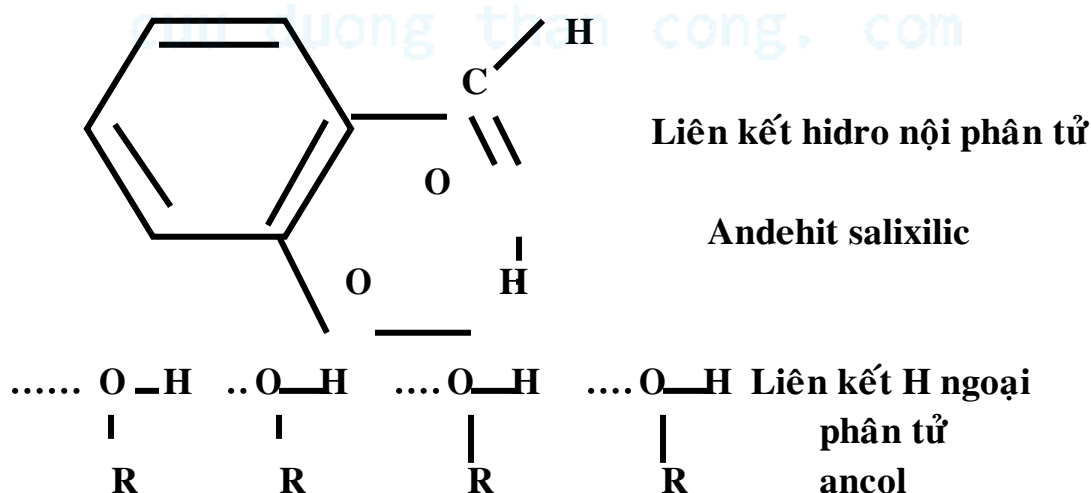
cùng một chất nhưng khi ghi nó ở những trạng thái khác nhau (khí, lỏng, rắn) sẽ có tần số đặc trưng của nhóm khác nhau do sự tương tác của các phân tử khác nhau. Ở trạng thái khí sự tương tác giữa các phân tử yếu, ở trạng thái lỏng, rắn các phân tử gần nhau hơn nên tương tác mạnh hơn làm ảnh hưởng đến dao động của các nguyên tử nên tần số dao động có thay đổi

VD: axeton trạng thái khí có $\nu_{C=O} = 1742$, ở trạng thái lỏng $\nu_{C=O} = 1718 \text{ cm}^{-1}$

Dung môi hoà tan chất nghiên cứu cũng ảnh hưởng mạnh đến tần số dao động do sự tương tác của chúng với nhau

- liên kết cầu hidro:

các liên kết hidro ảnh hưởng lớn đến tần số đặc trưng. Các nhóm OH, NH.. có tham gia tạo cầu hidro (nội phân tử và ngoại phân tử) có tần số luôn thay đổi trong những dung môi khác nhau



VD: nhóm OH có $\nu = 3590-3650$ khi có liên kết hidro $\nu = 3350 \text{ cm}^{-1}$

-ảnh hưởng của các hiệu ứng cảm ứng:

Ở một số chất có sự thay đổi phân bố điện tích trong nhóm do đó làm thay đổi hằng số lực dẫn đến thay đổi tần số liên kết

VD: photphin oxyt chủ yếu tồn tại ở dạng II do ái lực mạnh của oxy với điện tử nên kéo điện tử về phía mình



III

Trialkylphosphin chủ yếu tồn tại ở dạng III do sự cân bằng của hai oxy ở hai bên photpho



III

IV

Ngoài nhóm P=O một số nhóm khác cũng bị ảnh hưởng bởi hiệu ứng cảm ứng như S=O, C=O...

HYDROCARBON VÀ CÁC DẪN XUẤT

- Hydrocarbon no chủ yếu gồm các liên kết C-C (dao động của mạch cacbon rơi vào miền 800-1200 cm^{-1}) và liên kết C-H
- Nếu thay nhóm CH_3 ở cuối mạch bằng một nguyên tử (hay nhóm nguyên tử) X thì liên kết C-X sẽ cho tần số đặc trưng nếu không rơi vào miền C-C. Tần số của hai liên kết này càng ít tương tác nếu có sự khác biệt lớn nếu không sẽ xảy ra hiện tượng cộng hưởng

Tần số liên kết C-H trong CH_3X (không có liên kết C-C)

X	Tần số C-X	X	Tần số C-X
Cl	712	H	2914
Br	594	OH	1032
I	522	NH ₂	1037
SH	704	F	1049

Ta thấy rằng nếu X là Cl, Br, I, SH sẽ cho tần số đặc trưng còn liên kết C-O, C-N, C-F không đặc trưng vì rơi vào miền C-C

- Thực nghiệm cho thấy $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{X}$ tần số của C-X không thay đổi (X= Cl, Br, I, SH), do đó có thể kết luận sự có mặt của liên kết nếu thấy xuất hiện tần số tương ứng

LIÊN KẾT CACBONYL C=O

- Liên kết cacbonyl $\begin{array}{c} \text{X} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{X} \end{array}$ có tần số đặc trưng lân cận 1710

cm^{-1} khi không có cộng hưởng. Tần số chỉ lệch nhau vài cm^{-1} trong những hợp chất khác nhau

- khi có hiện tượng cộng hưởng nhóm C=O có thể dao động trong khoảng rộng từ 1650 đến 1810 cm^{-1} .

Tần số đặc trưng của C=O trong xeton

Phân tử	Tần số $\bar{\nu}$ cm ⁻¹
H ₃ C-CO-CH ₃	1708
H ₃ C-CO-C ₂ H ₅	1712
H ₃ C-CO-C ₃ H ₇	1710
H ₅ C ₂ -CO-C ₂ H ₅	1711
H ₅ C ₂ -CO-C ₄ H ₉	1709
(H ₃ C)CHCH ₂ -CO-CHCH ₂ (CH ₃)	1706
H ₃ C-CO-C ₉ H ₁₉	1710

Số sóng $\bar{\nu}$ cm⁻¹ trong XCOX' khi có cộng hưởng

X' → ↓ X	OH	NH ₂	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	H	OC ₂ H ₅	Cl
OH	-	-	1647	1651	1657	-	-
NH ₂	-	1655	1652	1654	1671	1692	1731
C ₆ H ₅	1647	1652	1653	1692	1696	1715	1768
C ₂ H ₅	1651	1664	1682	1711	1722	1733	1792
H	1657	1671	1696	1722	1768	1715	
OC ₂ H ₅	-	1692	1751	1733	1715	1743	1742
Cl	-	1731	1768	1792	-	1772	1810

- hiện nay tần số dao động của tất cả các liên kết trong phần lớn các phân tử polime đã được nghiên cứu ghi trong các sổ tra cứu đi kèm theo thiết bị, hoặc những phần mềm chuyên dụng giúp nhanh chóng phân tích định tính cũng như phân tích định lượng chất đó trong hỗn hợp.

Tài liệu:

-các phương pháp phân tích vật lý và hoá lý. Tập 1 và 2. Nguyễn Đình Triệu. NXB khoa học và kỹ thuật

-phân tích hoá lý. Ts. Tử Văn Mặc. NXB KHKT

-materials Science and technology. Vol 2A & 2B. R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer

PHỔ HỒNG NGOẠI CỦA CÁC HỢP CHẤT VÔ CƠ

PHÂN TỬ GỒM HAI NGUYÊN TỬ X₂ VÀ XY

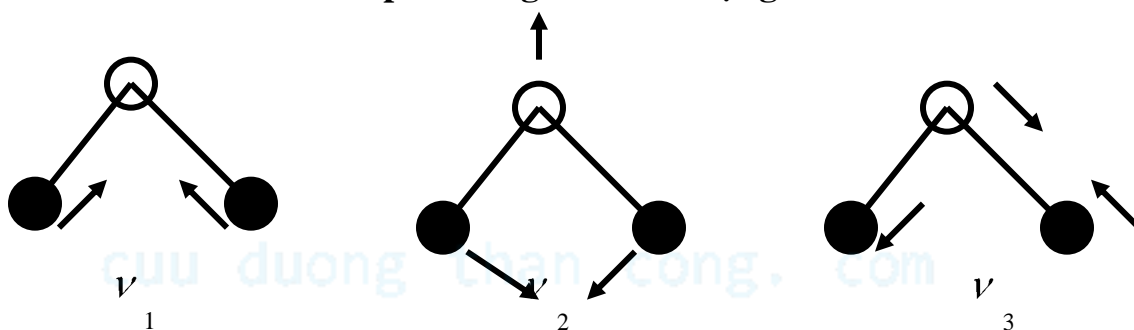
- tần số dao động :
$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$$

tần số dao động của một số chất thông dụng

Hợp chất	Số sóng cm^{-1}	Hợp chất	Số sóng cm^{-1}
H_2	4161,13	KCl	2080
HD	3632,06	$\text{Ba}(\text{CN})_2$	2080
D_2	2993,55	AgCN	2178
HF^{19}	3961,64	LiOH	3678
HCl^{35}	2886,01	NaOH	3637
HCl^{37}	2883,89	KOH	3600
$\text{N}^{14}\text{O}^{16}$	1876,11	FBr	665
$\text{C}^{12}\text{O}^{16}$	2143,16	FI	604,
$\text{C}^{13}\text{O}^{16}$	2096,07	Cl_2	557

PHÂN TỬ GỒM 3 NGUYÊN TỬ KHÔNG THẲNG

Mẫu phân tử gồm 3 dao động chính

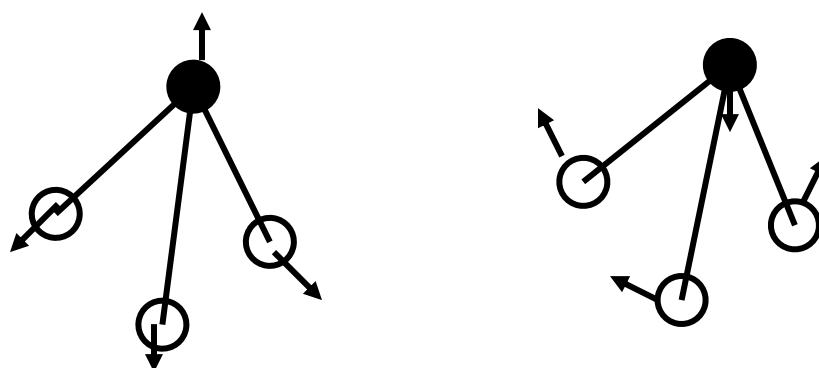


Hợp chất	ν_1	ν_2	ν_3
H_2O	3657	1595	3756
SO_2	1151	518	1362
H_2S	2615	1183	2627

PHÂN TỬ GỒM 4 NGUYÊN TỬ DẠNG PIRAMIT XY_3 , ZXY_2 VÀ PHẪNG

PHÂN TỬ GỒM 4 NGUYÊN TỬ DẠNG PIRAMIT XY_3

Gồm có 4 dạng dao động chính

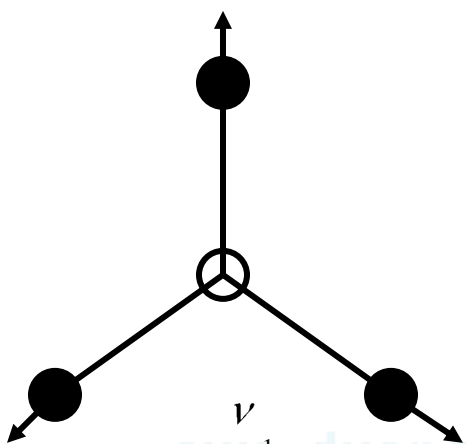


V_1 V_2 V_3 V_4

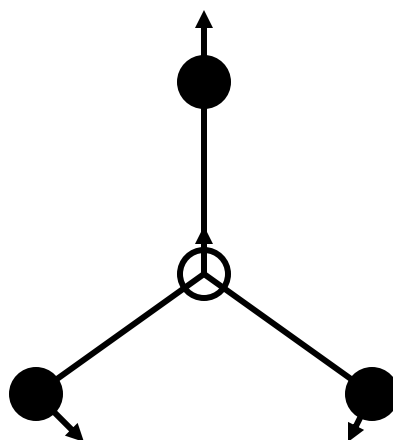
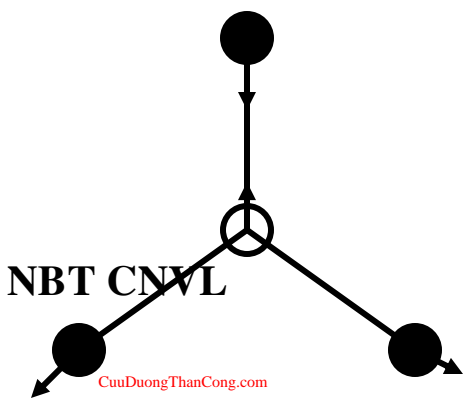
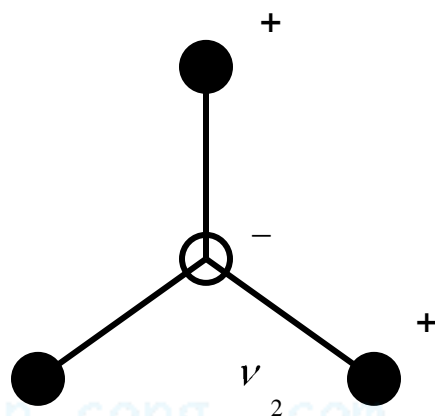
Hợp chất	V_1	V_2	V_3	V_4	V_5	V_6
AsCl_3	412	194	387	155		
$[\text{SnCl}_3]^-$	297	128	256	103		
$[\text{SO}_3]^{2-}$	967	620	933	469		
OSCl_2	1229	490	194	344	443	284
HNF_2	3193	972	500	1370	888	1224

PHÂN TỬ GỒM 4 NGUYÊN TỬ THẲNG HÀNG

- Dạng XY_3 gồm có 4 dao động chính:



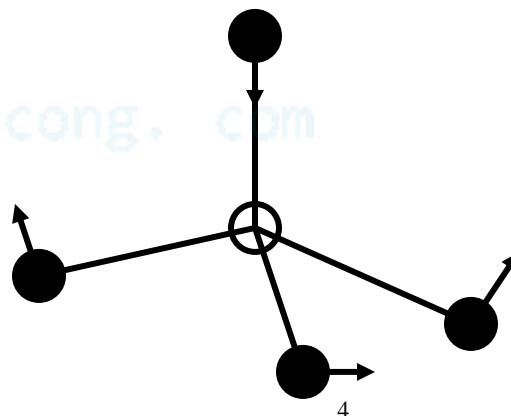
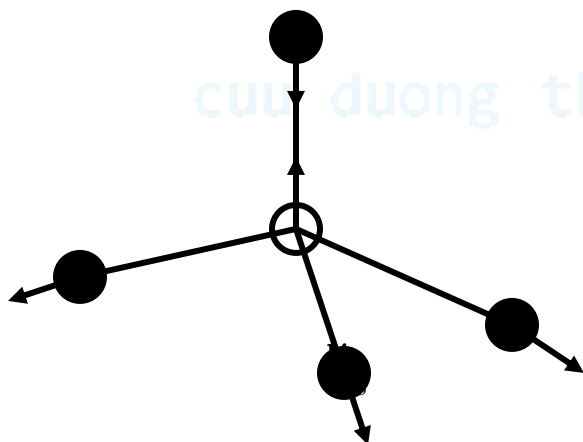
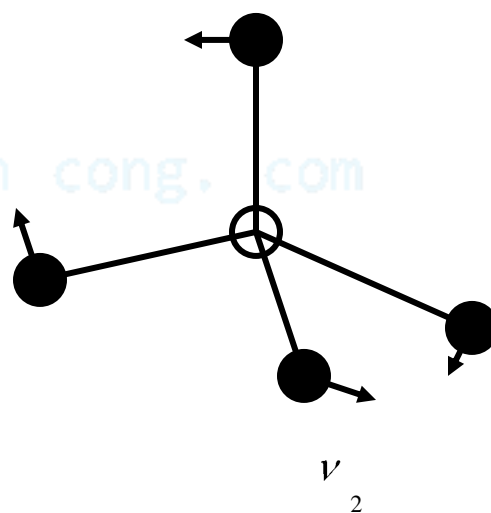
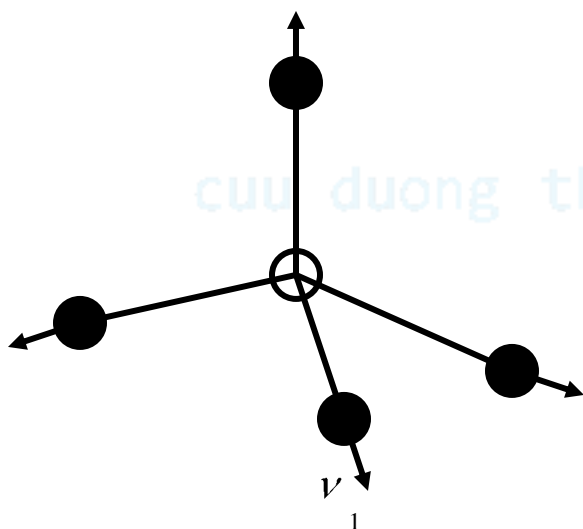
+



V_3 V_4

Hợp chất	V_1	V_2	V_3	V_4
$B^{10}Cl_3$	888	718	1505	482
AlF_3		300	965	270
$CaCO_3$		897	1429	706
KNO_3	1049	828	1768	716
$NaNO_3$		831	1405	692

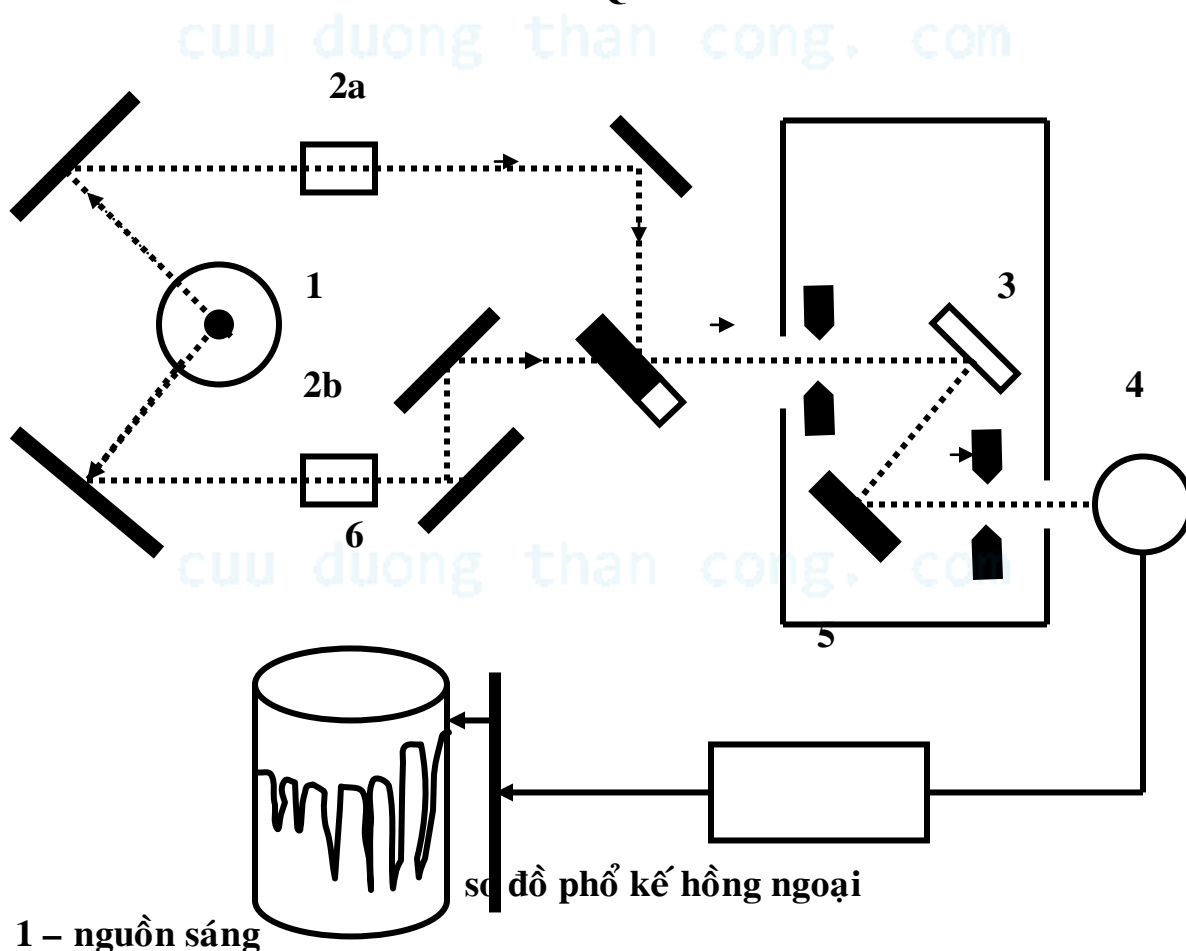
PHÂN TỬ DẠNG TỬ DIỆN XY_4



tất cả có 4 dao động chính nhưng chỉ hai dao động ν_3 , ν_4 bị kích thích bởi hồng ngoại (do thay đổi momen lưỡng cực điện)

Hợp chất	ν_1 (R)	ν_2 (R)	ν_3 (IR)	ν_4 (IR)
CH ₄	2917	1534	3019	1306
SiH ₄	2180	970	2183	910
SiD ₄	-	-	1597	681
[SiO ₄] ⁴⁻	819	340	956	527
[PO ₄] ³⁻	938	420	1017	567
[SO ₄] ²⁻	938	450	1105	611
[CrO ₄] ³⁻	928	459	1199	625
SiI ₄	168	63	405	94

THIẾT BỊ HỒNG NGOẠI VÀ KỸ THUẬT THỰC NGHIỆM MÁY QUANG PHỔ



2a – cuvet đo mẫu

2b – cuvet so sánh

3 – tách ánh sáng đơn sắc (cách tử hoặc bộ tán sắc)

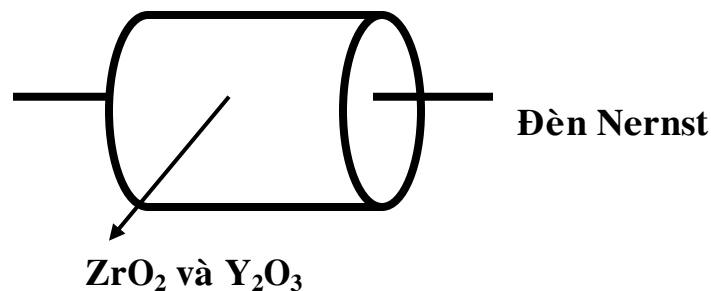
4 – nhận tín hiệu

5 – khuếch đại tín hiệu

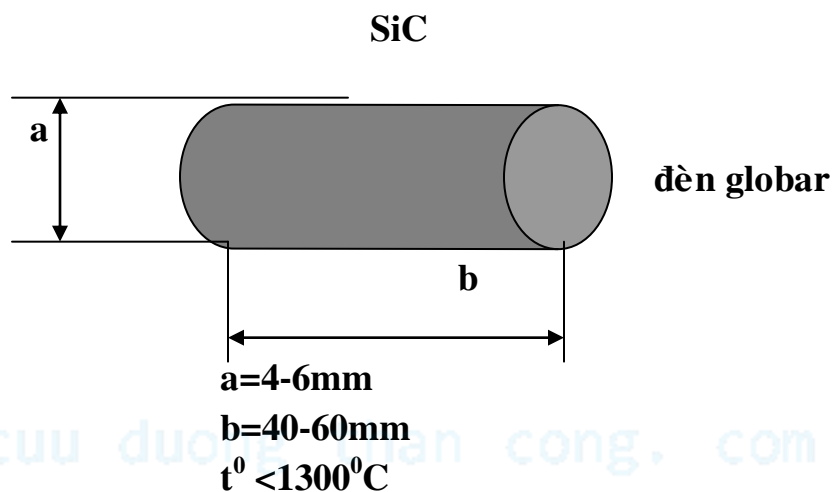
6 – tự ghi

NGUỒN SÁNG 1

- Thường dùng đèn Nernst hoặc đèn Globar



Ống thủy tinh chứa oxyt đất hiếm ZrO_2 và Y_2O_3 hai đầu có hai cực platin nối với nguồn điện. Khi nung nóng đến 800° (tối đa 1900°) sẽ phát bức xạ hồng ngoại



- Hiện nay còn dùng đèn nicrom gồm sợi nicrom quấn quanh một ống sứ dài 50-60mm đường kính 4-5mm đốt nóng ở $700-800^\circ$

BỘ TÁN SẮC

(máy đơn sắc 3)

- Ánh sáng từ nguồn sáng đi qua mẫu là chùm đa sắc được phân tích thành ánh sáng đơn sắc
- Gồm có lăng kính hoặc cách tử, khe vào và khe ra (xem hình)

- Lăng kính thường được chế tạo từ các tinh thể sau: LiF, CaF₂, NaCl, KBr..., mỗi loại cho một khoảng bước sóng nhất định đi qua

Vật liệu	Chiều dài sóng λ (μ_m)
LiF	2-6
CaF ₂	1-8
NaCl	2,5-15
KBr	12,5-25
CsI	25-50

- Cách tử được làm bằng tấm thuỷ tinh gồm 20-300 vạch/mm cách đều nhau

HỆ THỐNG NHẬN TÍN HIỆU 4

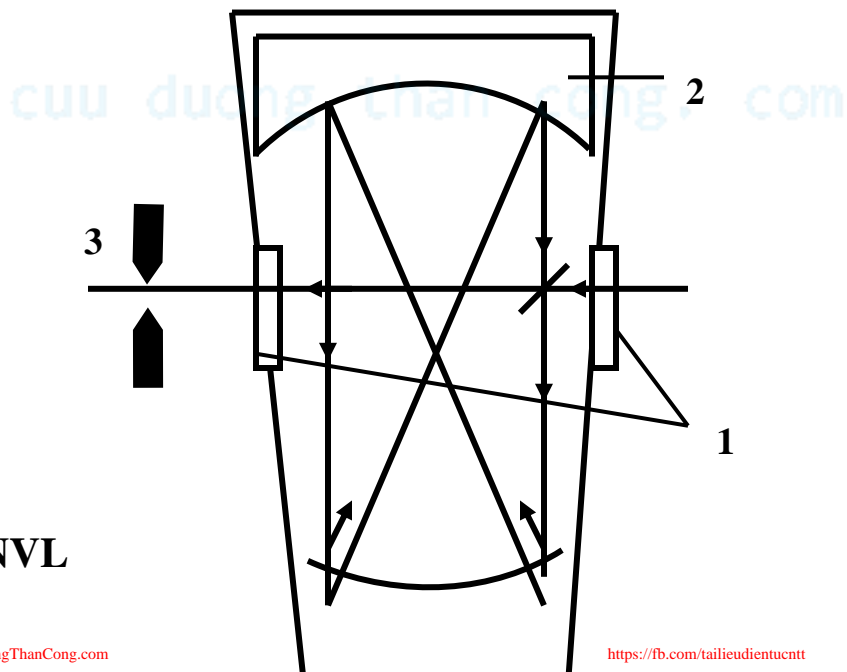
- Tia sáng sau khi đi qua mẫu bị hấp thụ một phần, được truyền qua bộ nhận tín hiệu. Ở đây nhờ một detector biến tín hiệu ánh sáng thành tín hiệu điện, được khuếch đại lên nhiều lần sau đó truyền bộ phận tự ghi
- Phổ được ghi liên tục bằng các điện thế kế tự động, đường cong hấp thụ được bút vẽ bằng mực trên các băng giấy có tui cách riêng

cuu duong than cong. com

CHUẨN BỊ MẪU GHI PHƯƠNG PHÁP PHỔ HỒNG NGOẠI

Mẫu có thể ở dạng khí, lỏng hay rắn. Các cuvet đựng mẫu phải có các cửa sổ chế tạo bằng các chất liệu trong suốt với miền bức xạ thích hợp

- Mẫu dạng khí: vì nồng độ các phân tử khí loãng nên cuvet được thiết kế để đường đi của tia sáng càng dài càng tốt, chiều dài của cuvet khoảng 10cm nhưng có nhiều gương phản chiếu





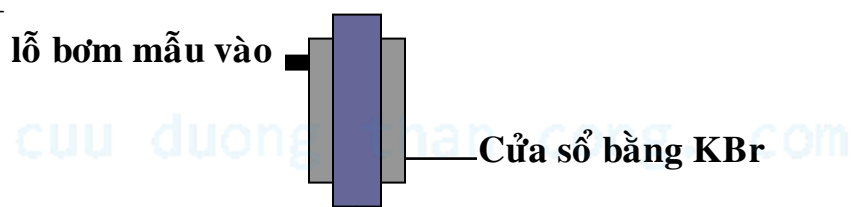
đường đi của tia sáng qua cuvet

1- cửa sổ bằng KBr

2- gương phản chiếu

3- khe ra

- **mẫu dạng lỏng**: mẫu chất hữu cơ dạng lỏng có thể được bơm thẳng vào cuvet hoặc có thể được hoà tan vào dung môi rồi bơm vào cuvet
 - mẫu được nạp vào giữa 2 tấm tinh thể KBr với chiều dày từ 0,01-0,05mm (mẫu phim mỏng)
 - dung môi thường dùng là CS_2 , CCl_4 , CHCl_3 với chiều dày lớp mỏng 0,2-1mm (những dung môi này có hấp thụ ở một số vùng và có phổ chuẩn)



Vòng đệm đựng chất mẫu

- **mẫu dạng rắn**: lượng mẫu 2-5mg được nghiền nhỏ trước, có hai cách chuẩn bị mẫu
 - bột mẫu được trộn với dầu paraffin (Nujol)
 - hoặc bột mẫu được trộn với bột KBr rồi ép có chiều dày 0,1mm

ỨNG DỤNG CỦA PHỔ HỒNG NGOẠI ĐỒNG NHẤT CÁC CHẤT (PHÂN TÍCH ĐỊNH TÍNH)

- **So sánh**: sự đồng nhất về phổ hồng ngoại của hai mẫu hợp chất (mẫu nghiên cứu và mẫu so sánh) cũng chính là sự đồng nhất về bản chất của 2 mẫu hợp chất
- **Sử dụng Atlas phổ chuẩn**: hoặc so sánh phổ hồng ngoại của chất nghiên cứu với phổ chuẩn trong các Atlas phổ hồng ngoại, có thể đồng nhất chất nghiên cứu (định tính được chất nghiên cứu)
- **Phân tích định tính một hợp chất chưa biết**: đối với trường hợp hợp chất chưa có trong phổ chuẩn, người ta phải ghi chất nghiên cứu và một mẫu chất

chuẩn (ước đoán cùng loại với chất nghiên cứu). Định tính được tiến hành theo 3 bước:

Bước 1: so sánh phổ của hai chất ở cùng nồng độ trong hai môi trường khác nhau ở hai trạng thái khác nhau

Bước 2: ghi phổ các chất ở nồng độ đủ lớn để so sánh các peak nhỏ (đặt hai phổ chồng vào nhau và soi dưới ánh sáng khuếch tán đủ mạnh, hoặc ghi 2 phổ trên cùng một quang phổ đồ)

Bước 3: so sánh cường độ. Nếu trong một phổ cường độ peak nào đó yếu hơn peak khác thì các peak khác cũng yếu hơn ở cùng một mức độ

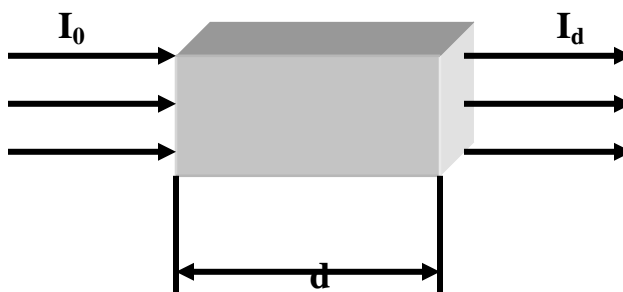
XÁC ĐỊNH CẤU TRÚC PHÂN TỬ

- Việc xác định chính xác tần số các đám phổ hấp thụ cho chúng ta ấn định được sự có mặt của các nhóm chức khác nhau trong phân tử và ngược lại
VD: khi không có đám phổ hấp thụ trong miền $1850-1640\text{ cm}^{-1}$ chứng tỏ trong phân tử không có nhóm $\text{C}=\text{O}$
- Kỹ thuật phân tích thường người ta quan tâm đến đám phổ có tần số cao hơn 1350 cm^{-1} ($\lambda < 7,4\text{ micromet}$) và miền $900-650\text{ cm}^{-1}$ ($11,1-15,4\text{ micromet}$) vì thường miền trung gian $1350-960\text{ cm}^{-1}$ xuất hiện một số lớn các đám phổ mà việc phân định rất khó khăn
- Khi phân tích phải loại trừ đám phổ trong miền hấp thụ của dung môi.

PHÂN TÍCH ĐỊNH LƯỢNG VÀ NGHIÊN CỨU NHIỆT ĐỘNG HỌC PHẢN ỨNG

- Việc phân tích định lượng cũng dựa vào sự phụ thuộc nồng độ chất nghiên cứu vào mức độ hấp thụ bức xạ hồng ngoại của chất đó theo định luật Bouguer-Lambert-Beer:

$$\lg \frac{I_0}{I_d} = k c d$$



k- hệ số tắt ($\text{cm}^{-1}.\text{mol}^{-1}$), d-chiều dày lớp hấp thụ (cm), c-nồng độ (mol/l)

- **Việc tiêu tốn sản phẩm ban đầu cũng như xuất hiện các sản phẩm phản ứng cũng được nghiên cứu bằng phổ hồng ngoại. Việc ghi trực tiếp đường cong hấp thụ thay đổi theo thời gian cho phép lượng sản phẩm đã tiêu tốn cũng như lượng sản phẩm tạo thành.**
- **Ngoài ra còn nhiều ứng dụng khác....**

cuu duong than cong. com

cuu duong than cong. com