

MỤC LỤC

Đề mục	Trang
MỤC LỤC	1
GIỚI THIỆU VỀ MÔ ĐUN.....	6
Vị trí, ý nghĩa, vai trò mô đun.....	6
Mục tiêu của mô đun	6
Mục tiêu thực hiện của mô đun	6
CÁC HÌNH THỨC DẠY VÀ HỌC.....	7
YÊU CẦU VỀ ĐÁNH GIÁ HOÀN THÀNH MÔ ĐUN	8
Về kiến thức.....	8
Về kỹ năng	8
Về thái độ.....	8
Cách đánh giá.....	8
BÀI 1. QUANG PHỔ HỒNG NGOẠI.....	9
Mã bài. HD E1	9
Giới thiệu	9
Mục tiêu thực hiện	9
Nội dung chính.....	9
1. Một số khái niệm về các loại dao động	9
2. Các loại dao động.....	13
2.1. Dao động quay của phân tử và quang phổ quay (Phổ hồng ngoại xa)	13
2.2. Dao động điều hòa	14
2.3. Dao động không điều hòa.....	16
2.4. Dao động quay	17
2.5. Dao động riêng của phân tử.....	17
2.6. Dao động nhóm (hay còn gọi là dao động nhóm chức) và tần số đặc trưng	19
3. Tần số đặc trưng, các yếu tố ảnh hưởng	20
3.1. Ảnh hưởng của trạng thái tập hợp	21
3.2. Ảnh hưởng của liên kết hydro nội phân tử.....	21
3.3. Ảnh hưởng của dung môi	23
4. Máy quang phổ hồng ngoại và các điều kiện ghi phổ	24
4.1. Máy quang phổ hồng ngoại hai chùm tia	24

4.2. Máy quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier gồm các bộ phận chính sau	26
4.3. Chuẩn bị mẫu ghi phổ hồng ngoại.....	28
5. Ứng dụng của phổ hồng ngoại trong phân tích hợp chất hữu cơ, hóa dầu	29
5.1 Các tần số đặc trưng của hợp chất hữu cơ hydrocacbon	30
5.2. Hydrocacbon không no (olephin).....	33
5.3. Hydrocacbon thơm (Aromatic)	34
5.4. Hidrocacbon axetilenic	37
5.5. Hydrocabon liên hợp	37
5.6. Các hợp chất hữu cơ với các nhóm chức khác nhau	38
6. Phân tích định tính và định lượng.....	53
6.1. Phân tích định tính.....	53
6.2. Phương pháp định lượng	53
7. Các tần số đặc trưng của các hợp chất hydrocacbon.....	55
7.1. Hydrocacbon no (Ankan).....	55
7.2. Hydrocacbon không no (Anken).....	56
7.3. Hợp chất vòng thơm (Aromatic).....	57
7.4. Hợp chất cơ kim	58
7.5. Hợp chất dị vòng.....	58
8. Công thức thực nghiệm J.Brand.....	59
8.1. Các hướng đi khi giải phổ hồng ngoại	60
8.2. Một số bài tập ví dụ về giải phổ hồng ngoại1.	60
9. Thực hành phân tích hợp chất hydrocacbon parafin, naphten, hydrocacbon thơm trong phân đoạn dầu mỏ bằng phổ hồng ngoại.....	63
9.1. Các công việc chuẩn bị	63
9.2. Cách tiến hành thí nghiệm.....	64
9.3. Đo phổ hồng ngoại của mẫu trên máy IR.....	65
9.5. Tính toán	65
10. Câu hỏi và bài tập giải phổ hồng ngoại	67
BÀI 2. QUANG PHỔ HẤP THU NGUYÊN TỬ (AAS).....	71
Mã bài. HD K2	71
Giới thiệu	71
Mục tiêu thực hiện	71
Nội dung	71
1. Cơ sở của phương pháp phổ hấp thu nguyên tử.....	71

1.1. Nguyên tắc và lý thuyết của phổ AAS	71
1.2. Sự nguyên tử hóa	74
1.3. Mối liên hệ giữa sự hấp thụ ánh sáng và mật độ nguyên tử	77
1.4. Các loại nồng độ trong phép đo AAS	81
1.5. Một số ảnh hưởng trong phép đo AAS	82
1.6. Sự hấp thụ nền	87
1.7. Sự chen lấn của vạch phổ	88
2. Phương pháp định lượng bằng phổ AAS	89
2.1. Phương pháp đồ thị chuẩn	89
2.2. Phương pháp thêm chất chuẩn	90
3. Ứng dụng của phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử AAS để xác định hàm lượng kim loại và các nguyên tố	92
3.1. Đối tượng của phương pháp	92
3.2. Những ưu điểm và nhược điểm của phép đo AAS.	93
4. Máy đo AAS	94
4.1. Các cấu kiện chính của thiết bị đo phổ hấp thụ nguyên tử AAS ...	94
4.2. Cấu tạo của các bộ phận trong máy AAS	96
4.3. Lò nguyên tử hoá	102
4.4. Máy đơn sắc (Monochromator)	103
5. Các điều kiện ghi phổ AAS	105
5.1. Xây dựng phương pháp phân tích	105
5.2. Điều kiện nguyên tử hoá mẫu	106
5.3. Các điểm cần chú ý khi thực hiện phép đo	107
6. Một số điều kiện chuẩn để ghi phổ AAS cho các nguyên tố	114
6.1. Bạc (Ag)	114
6.2. Nhôm (Al)	115
6.3. Asen (As)	115
6.4. Bary (Ba)	116
6.5. Canxi (Ca)	116
6.6. Cadmi (Cd)	117
6.7. Crom (Cr)	117
6.8. Đồng (Cu)	117
6.9. Sắt (Fe)	118
6.10. Thủy ngân (Hg)	118
6.11. Iridi (Ir)	119
6.12. Kali (K)	119

6.13. Lantan (La).....	120
6.14. Magie (Mg).....	120
6.15. Mangan (Mn).....	121
6.16. Molipden (Mo).....	121
7. Một số vạch AAS chuẩn của các nguyên tố	127
8. Thực hành phân tích hàm lượng kim loại phụ gia Ca, Ba, Zn trong dầu nhớt bôi trơn bằng phương pháp AAS	129
8.1 Các công việc chuẩn bị.....	129
8.2. Cách tiến hành thí nghiệm.....	130
8.3. Tính toán.....	131
9. Câu hỏi bài tập.....	133
9.1. Lý thuyết.....	133
9.2. Bài tập	133
BÀI 3. PHỔ NHIỄU XẠ TIA X (XRD)	135
Mã bài. HD K3	135
Giới thiệu	135
Mục tiêu thực hiện	135
Nội dung chính.....	135
1. Cơ sở của phương pháp Rơnghen.....	135
1.1.Một số khái niệm về vật liệu rắn và cấu trúc tinh thể học.....	136
1.2. Cấu trúc và hằng số mạng hình học tinh thể	136
2. Nhiễu xạ tia X, phương trình Vulf – Bragg	149
2.1.Khái niệm nhiễu xạ tia X	149
2.2. Tạo nguồn tia X.....	149
2.3. Một số tính chất của tia Rơnghen	151
2.4. Định luật Vulf-Bragg	152
2.5.Mạng đảo.....	154
2.6. Cường độ nhiễu xạ	155
3. Ứng dụng phổ nhiễu xạ tia X để phân tích thành phần cấu trúc tinh thể.....	157
4. Định lượng thành phần pha tinh thể.	160
4.1.Cấu tạo máy nhiễu xạ.....	160
4.2. Phương pháp Rơnghen dạng bột phân tích cấu trúc vật liệu	161
4.3. Phân tích định lượng bằng phổ nhiễu xạ tia X.....	162
4.4. Đo cường độ vạch phổ	163
4.5. Phương pháp định lượng dựa trên tỷ lệ cường độ nhiễu xạ.....	164
4.6. Phương pháp chuẩn nội.....	165

4.7. Phương pháp so sánh cường độ nhiễu xạ với chất chuẩn là Corundum (Al_2O_3). (Saphia – hồng ngọc) I/I_{corundum}	165
5. Phân tích cấu trúc pha	167
5.1. Xác định chỉ số Miller	167
5.2. Nhận biết mạng Bravais	169
5.3. Kích thước tinh thể	170
6. Đặc trưng phổ XRD của một số vật liệu	171
6.1. Nhóm vật liệu khoáng sét	171
6.2. Nhóm vật liệu zeolit	174
6.3. Nhóm vật liệu kim loại và oxit kim loại.	178
7. Thực hành chụp phổ XRD của vật liệu xúc tác phương pháp rơnghen bột 179	
7.1. Các công việc chuẩn bị	179
7.2. Tiến hành thí nghiệm	179
8. Câu hỏi bài tập giải phổ nhiễu xạ tia X	180
8.1. Câu hỏi lý thuyết	181
8.2. Bài tập	181
ĐÁP ÁN CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP	183
Bài 1: Phổ hồng ngoại (IR)	183
Bài 2: Phổ hấp thụ nguyên tử (AAS)	184
Bài 3: Phổ nhiễu xạ tia X (XRD)	184
CÁC THUẬT NGỮ CHUYÊN MÔN VÀ CÁC CHỮ VIẾT TẮT	186
TÀI LIỆU THAM KHẢO	188

GIỚI THIỆU VỀ MÔ ĐUN

Vị trí, ý nghĩa, vai trò mô đun

Phương pháp phổ hồng ngoại (IR), nhiễu xạ tia X (XRD), hấp thụ nguyên tử (AAS) là những phương pháp vật lý rất hữu hiệu để nghiên cứu cấu tạo của các phân tử hữu cơ, các nhóm chức đặc trưng, cấu trúc của các hợp chất vô cơ làm chất xúc tác, hấp phụ, các nguyên tử hóa chất. Cơ sở của phương pháp dựa trên hiện tượng bức xạ điện từ của phân tử vật chất dưới tác động của sóng điện từ khi được chiếu bởi ánh sáng có bước sóng khác nhau hoặc sự hấp thụ các bước sóng đặc trưng khi nguyên tử hoá các chất hữu cơ.

Việc ứng dụng phương pháp phổ ngày càng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực nghiên cứu khác nhau đã khẳng định vị trí quan trọng của phương pháp trong nghiên cứu khoa học cũng như trong phân tích các hợp chất hóa học đặc biệt là các hợp chất hữu cơ hoá dầu và chất xúc tác trong hoá dầu. Vì vậy việc tiếp thu được sơ sở lý thuyết của phương pháp và kỹ thuật thao tác vận hành máy móc thiết bị đo phổ là rất quan trọng và cần thiết.

Mục tiêu của môđun

Học xong modun này học viên cần phải :

- Hiểu được bản chất của các phương pháp quang phổ khác nhau.
- Biết cách xác định thành phần hydrocacbon bằng phổ hồng ngoại¹.
- Xác định các cấu trúc vật liệu bằng phổ Rơnghen (XRD)
- Xác định được hàm lượng kim loại nặng có trong dầu mỏ và các phân đoạn nặng của dầu.

Mục tiêu thực hiện của mô đun

Khi hoàn thành mô đun này học viên có khả năng:

- Mô tả được bản chất của các phương pháp quang phổ khác nhau: Hồng ngoại IR, nhiễu xạ tia X (Rơnghen) XRD, hấp thụ nguyên tử AAS. Biết cách xác định thành phần hydrocacbon parafin, Naphten, Aromatic bằng phổ hồng ngoại IR
- Xác định cấu trúc vật liệu bằng phổ Rơnghen XRD
- Xác định được hàm lượng kim loại nặng có trong sản phẩm dầu bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử AAS.
- Thực hiện các thí nghiệm trong PTN Hoá dầu.

Bài 1. Phổ hồng ngoại

Bài 2. Phổ nhiễu xạ tia X (Rơnghen)

Bài 3. Phổ hấp thụ nguyên tử AAS

CÁC HÌNH THỨC DẠY VÀ HỌC

1. Học trên lớp về

- Cơ sở lý thuyết của các phương pháp quang phổ IR, XRD, AAS, các khái niệm, định nghĩa, công thức tính toán, các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình phân tích
 - Tìm hiểu về các loại thiết bị quang phổ, nguyên lý cấu tạo, các loại đèn nguồn cung cấp năng lượng, ánh sáng, phân tích ưu nhược điểm của từng phương pháp.
 - Tìm hiểu về qui trình phân tích trên máy cụ thể.
 - Cách tổ chức thực hiện, các phép phân tích.
2. Tự nghiên cứu tài liệu liên quan đến kỹ thuật phân tích mẫu, trình tự tiến hành phép phân tích trong phòng thí nghiệm do giáo viên hướng dẫn.
 3. Xem trình diễn và thực hành việc sử dụng các dụng cụ, trang thiết bị phụ trợ cho từng phương pháp.
 4. Thực hành thao tác phép phân tích trên thiết bị với các mẫu chuẩn và mẫu phân tích, tìm các điều kiện tối ưu cho phép phân tích.
 5. Thảo luận kết quả thu được. Tính toán và đánh giá kết quả. Tìm các điều kiện tối ưu cho phép phân tích.

YÊU CẦU VỀ ĐÁNH GIÁ HOÀN THÀNH MÔ ĐUN

Về kiến thức

- Vận dụng được các kiến thức về lý thuyết của các phương pháp phân tích phổ dùng trong phân tích dầu mỡ và các sản phẩm của dầu mỡ.
- Giải thích được đầy đủ các kết luận trong phép phân tích.
- Mô tả chính xác cấu hình và nguyên lý vận hành của các loại thiết bị phân tích IR, XRD, AAS và trang thiết bị phụ trợ trong phòng thí nghiệm.

Về kỹ năng

- Sử dụng thành thạo và đúng kỹ thuật phân tích bằng quang phổ trong phòng thí nghiệm.
- Bảo quản và bảo dưỡng dụng cụ phòng thí nghiệm.
- Pha hóa chất an toàn.
- Tính toán dự trừ vật tư, nguyên liệu cho các thí nghiệm.

Về thái độ

- Nghiêm túc trong việc sử dụng và bảo dưỡng các thiết bị máy móc và dụng cụ.
- Luôn chủ động kiểm tra và đảm bảo về an toàn phòng thí nghiệm.
- Chủ động xem xét tình trạng dụng cụ thiết bị và hóa chất trong phòng thí nghiệm.
- Nhắc nhở đồng nghiệp đảm bảo về an toàn phòng thí nghiệm.

Cách đánh giá

Chọn một trong các hình thức sau:

Lý thuyết (chiếm 25 % số điểm):

- Viết tiểu luận
- Bài thi viết.

Thực hành (chiếm 75 % số điểm)

- Cách chuẩn bị máy đo và các thiết bị phụ trợ, cách chuẩn bị mẫu đo
- Cách thực hiện các thao tác vận hành trên máy đo phổ.
- Xử lý và giải các phổ đồ.
- Viết báo cáo kết quả.

BÀI 1. QUANG PHỔ HỒNG NGOẠI

Mã bài. HD E1

Giới thiệu

Phương pháp phổ hồng ngoại IR là một trong những phương pháp vật lý rất hữu hiệu để nghiên cứu cấu tạo của các phân tử hữu cơ. Cơ sở của phương pháp dựa trên hiện tượng phân tử của vật chất quay xung quanh trục của nó dưới tác động của sóng điện từ khi được chiếu bởi ánh sáng có bước sóng từ $50\mu\text{m}$ - 1mm ($200\text{-}10\text{ cm}^{-1}$) và sự dao động của các nguyên tử và các liên kết khi được chiếu sáng bởi ánh sáng có bước sóng ngắn hơn từ $0.8\text{-}50\mu\text{m}$.

Việc ứng dụng phương pháp phổ hồng ngoại ngày càng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực nghiên cứu khác nhau đã khẳng định vị trí quan trọng của phương pháp trong nghiên cứu khoa học cũng như trong phân tích các hợp chất hóa học đặc biệt là các hợp chất hữu cơ. Vì vậy việc tiếp thu được sơ sở lý thuyết của phương pháp và kỹ thuật thao tác vận hành máy móc thiết bị đo phổ hồng ngoại là rất quan trọng và cần thiết.

Mục tiêu thực hiện

- Mô tả cơ sở của phương pháp phổ hồng ngoại IR.
- Phân tích thành phần hydrocarbon bằng phổ IR.
- Định tính và định lượng thành phần Parafin, Naphten, Aromat dựa theo công thức bán thực nghiệm J.Brand.
- Thực hành trên máy trong PTN

Nội dung chính

1. Các loại dao động.
2. Tần số.
3. Điều kiện ghi phổ.
4. Ứng dụng của phổ hồng ngoại trong hóa học và hóa dầu.
5. Máy đo phổ hồng ngoại¹.
6. Định tính và định lượng.
7. Công thức thực nghiệm brand.
8. Các tần số đặc trưng.
9. Mô tả thiết bị, nguyên lý làm việc của máy IR.
10. Thực hành trên máy trong phòng thí nghiệm.

1. Một số khái niệm về các loại dao động

1.1.1. Bức xạ điện từ

Bức xạ điện từ bao gồm từ sóng vô tuyến đến các bức xạ Ronghen và bức xạ gama. Các bức xạ điện từ này đều có bản chất sóng và bản chất hạt. Bản chất sóng được thể hiện qua hiện tượng nhiễu xạ và giao thoa.

Thuyết hạt cho thấy bức xạ gồm các hạt năng lượng gọi là photon chuyển động với tốc độ ánh sáng. Các hạt khác nhau thì khác nhau về năng lượng $h\nu$ của các hạt proton.

Năng lượng bức xạ được biểu diễn theo biểu thức Planck như sau :

$$E = h.\nu$$

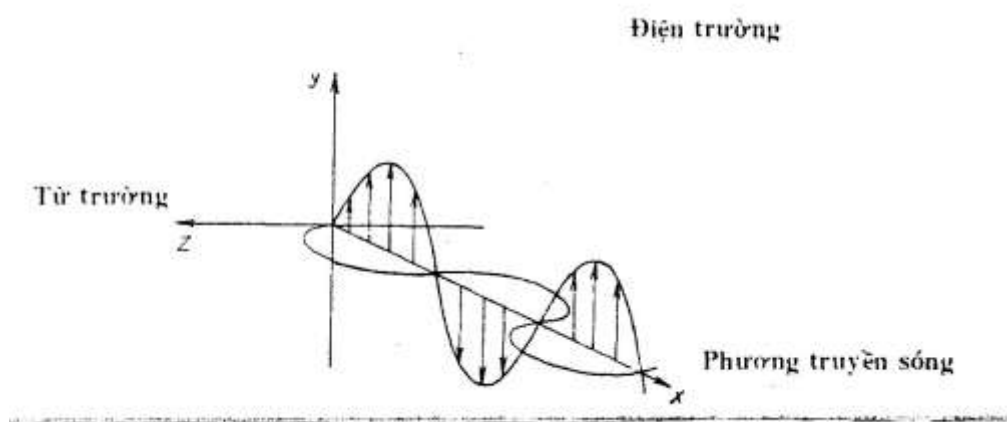
Trong đó h là hằng số Planck $h = 6,626 \times 10^{-27} \text{ ec.s} = 6,626 \times 10^{-34} \text{ .J.s}$

1.1.2. Các đại lượng đo bức xạ điện từ

Bức xạ điện từ được đặc trưng bằng các đại lượng đo khác nhau như : bước sóng, số sóng, tần số và năng lượng.

a. Độ dài sóng (bước sóng) λ là quãng đường mà bức xạ đi qua sau mỗi dao động đầy đủ.

Để biểu diễn độ dài sóng, người ta dùng các đơn vị độ dài khác nhau, micromet (μ), nanomet (nm) Angstrom ($\text{\AA}$)



Hình 1.1. Bức xạ điện từ sinh ra một từ trường H và điện trường E vuông góc với nhau.

b. Tần số ν

Là số dao động trong một đơn vị thời gian

$$C = \lambda \nu$$

$$\text{hay } \lambda = \frac{c}{\nu} \quad (1.1)$$

Trong đó: c là tốc độ ánh sáng.

Chiều dài bước sóng được đo bằng đơn vị đo chiều dài : cm, nm, $\text{\AA}$

Đại lượng nghịch đảo của bước sóng là số sóng ký hiệu là $\bar{\nu} = 1/\lambda$ và chỉ được đo bằng cm^{-1} và được gọi là kaiser viết tắt là K

c. Năng lượng của bức xạ E

Các bức xạ có năng lượng và phụ thuộc vào bước sóng. Bước sóng càng nhỏ, năng lượng càng lớn.

$$E = h \cdot \nu = \frac{hc}{\lambda} = h c \cdot \bar{\nu} \quad (1.2)$$

Trong đó h là hằng số Plank

Năng lượng E được tính bằng đơn vị eV (electron von, kcal/mol, cal/mol)

Giữa các đại lượng E, bước sóng có liên hệ với nhau qua biểu thức sau :

$$\lambda = \frac{10^{-7}}{\nu} \text{cm}^{-1} = \frac{28591}{E} \text{Kcal/mol} = \frac{1239.81}{E} \text{eV}$$

Các hệ số cho thấy bức xạ có tần số càng lớn, bước sóng càng nhỏ thì năng lượng càng lớn.

Theo thuyết hạt bức xạ đơn sắc là bức xạ chỉ gồm một loại photon có năng lượng như nhau, còn bức xạ đa sắc bao gồm các loại photon có năng lượng khác nhau.

Bảng 1.1: Phân loại các vùng bức xạ điện từ

Bức xạ	λ, cm^{-1}	E, eV
Tia γ	10^{-11} - 10^{-8}	$\sim 10^7$
Tia Rơngen	10^{-8} - 10^{-6}	$\sim 10^5$
Tia tử ngoại khả kiến	10^{-6} - 10^{-4}	~ 10
Hồng ngoại	10^{-4} - 10^{-2}	$\sim 10^{-1}$
Vi sóng	10^{-1} - 10	$\sim 10^{-3}$
Sóng vô tuyến	>100	$\sim 10^{-6}$

1.1.3. Tương tác giữa bức xạ và phân tử

Khi bức xạ được chiếu vào các phân tử thì chúng có thể bị hấp thụ hoặc khuếch tán. Trước hết hãy xem xét sự hấp thụ của bức xạ bởi các phân tử.

Các phân tử khi hấp thụ bức xạ điện từ sẽ làm quay hay dao động các nguyên tử trong phân tử hoặc làm biến dạng các đám mây điện tử trong phân tử.

Tất cả các quá trình này đều đòi hỏi một năng lượng nhất định có tần số riêng gọi là tần số quay, tần số dao động, tần số kích thích điện từ.

Khi xác định trạng thái năng lượng của phân tử thì phải kể đến ba số hạng sau.

a. Năng lượng electron

Số hạng này phụ thuộc vào sự phân bố electron từ orbital điện tử này đến orbital điện tử khác

b. Năng lượng dao động

Đặc trưng cho dao động của các hạt nhân nguyên tử xung quanh vị trí cân bằng của chúng trong phân tử.

c. Năng lượng quay

Đặc trưng cho sự quay của phân tử xung quanh trục nào đó của phân tử.

Người ta thường coi năng lượng của phân tử là tổng năng lượng của ba số hạng trên. Khi đó biến thiên năng lượng của phân tử là tổng các biến thiên của mỗi dạng năng lượng.

$$\Delta E = \Delta E_{el} + \Delta E_{dd} + \Delta E_{qy}$$

Biến thiên năng lượng electron luôn lớn hơn biến thiên của năng lượng dao động khoảng 10-100 lần còn biến thiên năng lượng dao động lớn hơn năng lượng quay khoảng 100-1000 lần.

$$\Delta E_{el} > \Delta E_{dd} > \Delta E_{qy}$$

Muốn kích thích electron cần phải có năng lượng lớn khoảng hàng chục đến hàng trăm Kcal /mol. Năng lượng đó ứng với vùng tử ngoại hoặc vùng khả kiến.

Các bức xạ hồng ngoại xa chỉ đủ để làm thay đổi trạng thái quay của phân tử khi đó sẽ có phổ quay thuần túy gồm các vạch rất sát nhau và cách đều nhau ứng với tần số

$$\nu_{qy} = \frac{\Delta E_{qy}}{h} \quad (1.3)$$

Khi phân tử hấp thụ bức xạ hồng ngoại thì trạng thái dao động bị kích thích và biến thiên năng lượng dao động luôn có biến thiên năng lượng quay. Ở phổ hồng ngoại ta thu được các đám vạch phổ với tần số $\nu = \nu_{dd} + \nu_{qy}$

Khi chiếu một chùm bức xạ điện từ có tần số khác nhau thì phân tử chỉ có thể hấp thụ các bức xạ điện từ đúng với các tần số trên đó là sự hấp thụ chọn lọc.

Theo qui tắc chọn lọc này phân tử chỉ hấp thụ những bức xạ tương ứng chính xác với biến thiên giữa các mức năng lượng của chúng và sự chuyển mức năng lượng nhất thiết phải kèm theo sự thay đổi của các trung tâm điện

tích trong phân tử tức là sự thay đổi phân bố điện tích trong phân tử, tức mômen lưỡng cực thay đổi.

Đối với các phân tử có mômen lưỡng cực $\mu \neq 0$ thì mômen này sẽ bị thay đổi khi phân tử quay, khi phân tử dao động, và khi phân tử bị kích thích điện từ.

2. Các loại dao động

Có thể chia phổ hồng ngoại ra làm ba vùng chính sau :

Vùng	Bước sóng (μm)	Số sóng (cm^{-1})
Hồng ngoại gần	0,78 – 2,5	12800 - 4000
Hồng ngoại giữa	2,5 - 50	4000 - 200
Hồng ngoại xa	50 - 1000	200 - 10

Vùng hồng ngoại thường sử dụng nhất nằm trong khoảng $4000 - 670\text{cm}^{-1}$.

Năng lượng của bức xạ hồng ngoại không đủ lớn để có thể bứt electron ra khỏi quỹ đạo của nó như bức xạ của tia tử ngoại U5.

Sự hấp thụ bức xạ hồng ngoại của hợp chất có thể làm quay phân tử hoặc dao động các nguyên tử trong phân tử của chúng.

2.1. Dao động quay của phân tử và quang phổ quay (Phổ hồng ngoại xa)

Các phân tử khi bị chiếu bởi bức xạ điện từ có bước sóng ở vùng hồng ngoại xa ($200-10\text{cm}^{-1}$) sẽ quay quanh các trục cân bằng của nó.

Đối với các phân tử có hai nguyên tử giống nhau như ($\text{H}_2, \text{Cl}_2, \text{N}_2$) và khác nhau (như HCl, CO) thì nếu hai nguyên tử có độ âm điện khác nhau momen lưỡng cực của chúng sẽ khác 0. Khi bị kích thích bởi ánh sáng với tần số thích hợp sẽ làm quay phân tử. Số bậc quay sẽ phụ thuộc vào cấu trúc không gian của chúng.

Năng lượng quay có thể biểu diễn qua phương trình sau

$$E_q = nh\nu = \frac{h^2}{8I\pi^2} (J+1) \quad (1.4)$$

Trong đó J là số lượng tử quay có giá trị :0,1,2,3..

I là momen quán tính $= M.r^2$

M là khối lượng rút gọn $= \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$

r là khoảng cách giữa hai nguyên tử trong phân tử

Nếu chia cả hai vế của phương trình trên cho h.c ta sẽ có biểu thức sau

$$\frac{E_q}{hc} = \frac{h}{8Ic\pi^2} \quad (1.5)$$

Đặt : $\frac{Eq}{hc} = F(J)$ là số hạng quay

và $\frac{h}{8.Ic\pi^2} = B$ là hằng số quay

Ta có

$$F(J) = BJ(J+1) \quad (1.6)$$

Hằng số quay B sẽ đặc trưng cho mỗi phân tử.

Để thu được phổ quay của phân tử người ta dùng bức xạ hồng ngoại xa hoặc bức xạ vi sóng. Phổ quay của phân tử ngoài việc nhận dạng các chất còn cho phép xác định khoảng cách giữa các nguyên tử và góc giữa các liên kết (đối với các phân tử không phức tạp.)

Từ các dữ kiện của phổ quay người ta thu được những giá trị của khoảng cách nguyên tử trong phân tử của một số chất như sau

	HF	HCl	HBr	HI	CO	NO
R_0 (Å)	0,87	1,28	1,42	1,62	1,13	1,15

Bảng 1.2: Giá trị hằng số quay của một số phân tử như sau

Phân tử	B, cm^{-1}
H ₂	60,8
HF	20,9
LiH	4,23
CO	1,95
O ₂	1,45
Cl ₂	0,244

2.2. Dao động điều hòa

Dao động điều hòa là dao động quả lắc nghĩa là vật thể chuyển động quanh vị trí cân bằng của nó về cả hai phía với biên độ không đổi.

Trong trường hợp dao động điều hòa, lực đàn hồi F tỷ lệ thuận với độ lệch x

$$F = - k x \quad (1.7)$$

Trong đó k là hằng số lực.

Độ lệch x phụ thuộc vào thời gian.

Tần số dao động được biểu diễn qua phương trình sau :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{M}} \quad (1.8)$$

Trong đó M là khối lượng rút gọn.

Hằng số lực k phụ thuộc vào độ bền liên kết giữa các nguyên tử còn tần số dao động của nhóm nguyên tử phụ thuộc vào hằng số lực và khối lượng của nguyên tử.

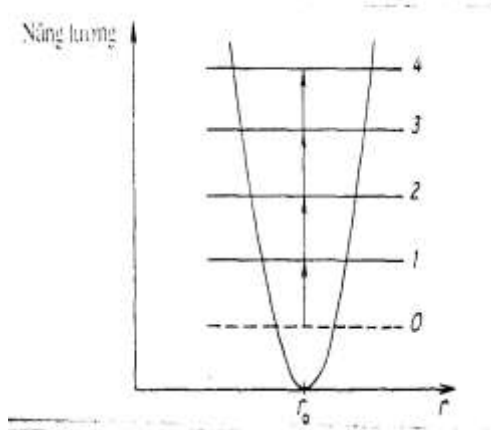
Bảng 1.3: Tần số dao động của một số phân tử gồm hai nguyên tử

Phân tử	ν, cm^{-1}	k, dyn.cm^{-1}
H ₂	4160	5,2
HF	3958	8,8
HCl	2885	4,8
HBr	2559	3,8
HI	2230	2,0
N ₂	2331	22,6
CO	2143	18,7
O ₂	1556	11,4
F ₂	892	4,5
Cl ₂	557	3,2

Năng lượng dao động của của các nguyên tử được biểu diễn qua phương trình sau :

$$E_d = h \cdot \nu_d \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (1.9)$$

Trong đó n là số lượng tử dao động có các giá trị 0,1,2,3,4,5...



Hình 1.2. Đường cong thế năng của dao động điều hòa.

Năng lượng dao động có thể nhảy từ mức thấp đến mức cao hoặc ngược lại theo qui luật lựa chọn. Đối với dao động điều hòa thì qui luật lựa chọn $\Delta \nu$

$= \pm 1$ nghĩa là khi dao động điều hòa thì phân tử chỉ được phép thay đổi từ mức năng lượng này sang mức năng lượng kế tiếp nó.

Khi dao động điều hòa thì số sóng chính là hiệu số giữa hai dao động kề nhau.

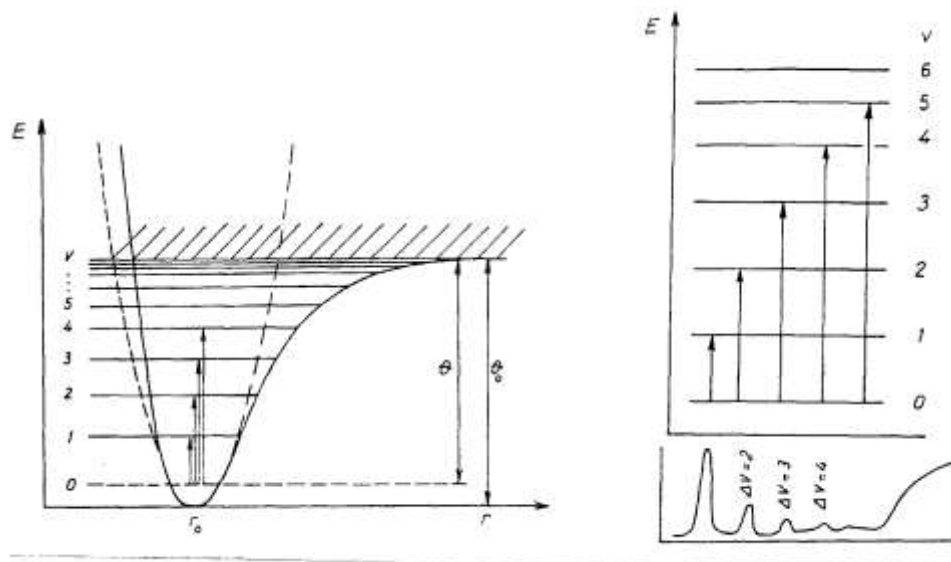
Đường cong thế năng của dao động điều hòa là một đường parabol như sau.

2.3. Dao động không điều hòa

Trong thực tế dao động của các nguyên tử trong phân tử không phải là dao động điều hòa vì biên độ dao động thay đổi. Khi tăng khoảng cách giữa các nguyên tử đến một giới hạn nào đó chúng sẽ bị phân ly hoặc khi ép hai nguyên tử lại gần nhau sẽ xuất hiện một lực đẩy và lực đẩy này sẽ tăng lên mạnh khi các nguyên tử càng gần nhau.

Đối với các phân tử dao động thì đường biểu diễn năng lượng của chúng không phải là các vạch năng lượng cách đều nhau mà càng lên cao các vạch sẽ càng sát lại gần nhau hơn.

Khi bị kích thích bởi năng lượng nào đó phân tử đang ở trạng thái cơ bản sẽ nhảy sang mức năng lượng cao hơn ứng với trạng thái dao động $\Delta v = 1, 2, 3, \dots$. Các giá trị Δv càng lớn càng cần một năng lượng kích thích lớn.



Hình 1.3. Mức năng lượng của phân tử dao động

Năng lượng ánh sáng kích thích ứng với tần số số ánh sáng vùng hồng ngoại¹.

Ví dụ các dải vạch phổ ứng với các mức dao động của phân tử HCl như sau

Bảng 1.4. các mức dao động của phân tử HCl

Mức dao động	ν , cm^{-1}
0	0
0-1	288,5
0-2	566,8
0-3	8347,5
0-4	10923,6
0-5	13396,5

2.4. Dao động quay

Trong thực tế không thể phân biệt phổ quay và phổ dao động thuần túy vì khi bị kích thích bởi một năng lượng bức xạ đủ lớn, trạng thái dao động thay đổi thì cũng làm thay đổi trạng thái quay. Vì vậy khi phân tử bị kích thích bởi ánh sáng có thể xảy ra quá trình quay và dao động đồng thời. Kết quả mỗi vạch của phổ dao động là tập hợp của nhiều vạch nhỏ có tần số bằng tổng của tần số dao động và tần số quay.

$$\nu = \nu_{dd} + \nu_{qy} \quad (1.10)$$

Năng lượng tương ứng với trạng thái này là tổng năng lượng quay E_q và năng lượng dao động E_d .

$$E_{qd} = E_q + E_d \quad (1.11)$$

Phổ dao động quay còn gọi tắt là phổ dao động hoặc phổ hồng ngoại(IR

2.5. Dao động riêng của phân tử

Các phân tử có từ ba nguyên tử trở lên, ngoài dao động kéo dãn và nén dọc, còn có dao động làm thay đổi góc của các liên kết. Việc làm thay đổi góc của các liên kết thường dễ dàng hơn so với làm thay đổi độ dài liên kết cho nên năng lượng của nó thường nhỏ hơn.

Nói chung chuyển động dao động của phân tử nhiều nguyên tử là rất phức tạp. Tuy vậy luôn có thể phân chia một chuyển động phức tạp thành những dao động đơn giản hơn gọi là dao động cơ bản hay dao động chuẩn. Trong trường hợp chung phân tử có N nguyên tử sẽ có $3N-6$ dao động cơ bản. Các dao động cơ bản không suy biến sẽ có tần số khác nhau.

Đối với phân tử có nhiều nguyên tử thì tổng số dao động sẽ là

$3N - 5$ đối với phân tử thẳng

$3N - 6$ đối với phân tử không thẳng.

Điều kiện để dao động có thể xảy ra là phải cung cấp một năng lượng tương ứng. Các dao động có cùng mức năng lượng gọi là dao động thoái biến.

Các dao động riêng có thể chia ra làm hai nhóm sau

2.5.1. Dao động hóa trị

Là những dao động làm thay đổi chiều dài liên kết của các nguyên tử trong phân tử nhưng không làm thay đổi góc liên kết.

2.5.2. Dao động biến dạng

Là những dao động làm thay đổi góc liên kết nhưng không làm thay đổi chiều dài liên kết của các nguyên tử trong phân tử

2.5.3. Dao động đối xứng và bất đối xứng

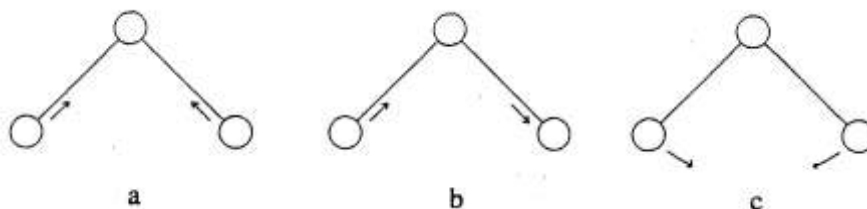
Xét phân tử nước có ba nguyên tử của hai nguyên tố khác nhau cho thấy

Dao động hóa trị đối xứng của liên kết OH là kéo và nén đồng thời ký hiệu là $\nu_{OH(s)}$. Còn dao động hóa trị bất đối xứng của liên kết OH là một bên OH bị dãn ra, còn một bên liên kết OH bị nén lại ký hiệu là $\nu_{OH(as)}$.

Dao động biến dạng của OH là góc hóa trị bị thay đổi, lúc to lúc nhỏ thường được ký hiệu là δ_{OH} .

Như vậy phân tử H_2O có thể có các dao động riêng như sau :

- H_2O là phân tử không thẳng nên có 3 dao động, trong đó hai dao động hóa trị một đối xứng và một bất đối xứng, một dao động biến dạng.

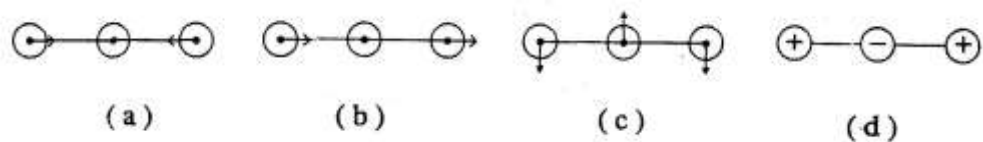


Hình 1.4 : các kiểu dao động trong phân tử nước.

- Dao động hóa trị đối xứng
- Dao động hóa trị bất đối xứng
- Dao động biến dạng

Trên phổ hồng ngoại của phân tử nước có xuất hiện hai vạch hấp thụ gần nhau ở 3756 và 3652 cm^{-1} ứng với dao động hóa trị đối xứng và bất đối xứng và một vạch hấp thụ ở 1596 cm^{-1} ứng với dao động biến dạng của liên kết OH.

- CO_2 là phân tử thẳng cho nên sẽ có $3N-5 = 3 \cdot 3 - 5 = 4$ dao động riêng trong đó 1 dao động hóa trị đối xứng và 1 dao động hóa trị bất đối xứng hai dao động biến dạng.



Hình 1.5: các kiểu dao động trong phân tử CO_2

- Dao động hóa trị đối xứng
- Dao động hóa trị bất đối xứng
- Dao động biến dạng

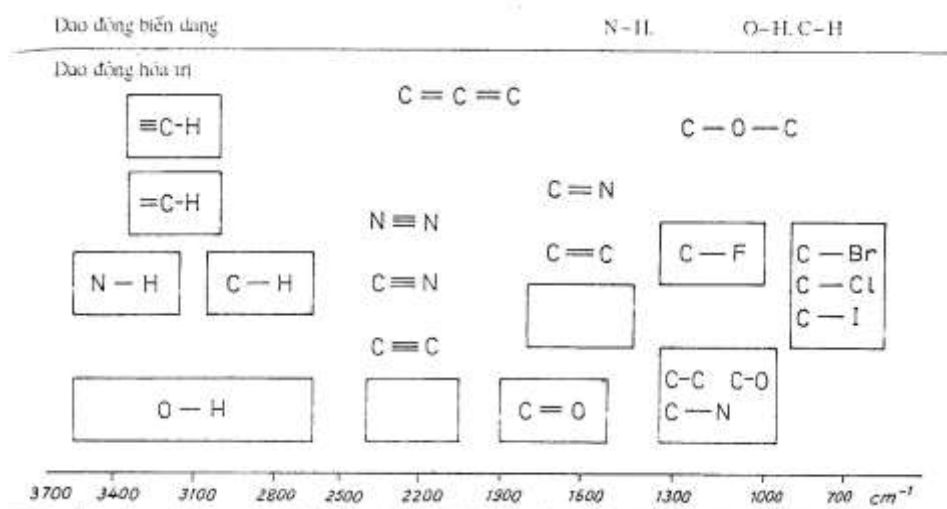
Tuy vậy trong thực tế các dao động hóa trị và biến dạng không hoàn toàn biến dạng hay hóa trị mà chúng cũng có ít nhiều ảnh hưởng lẫn nhau.

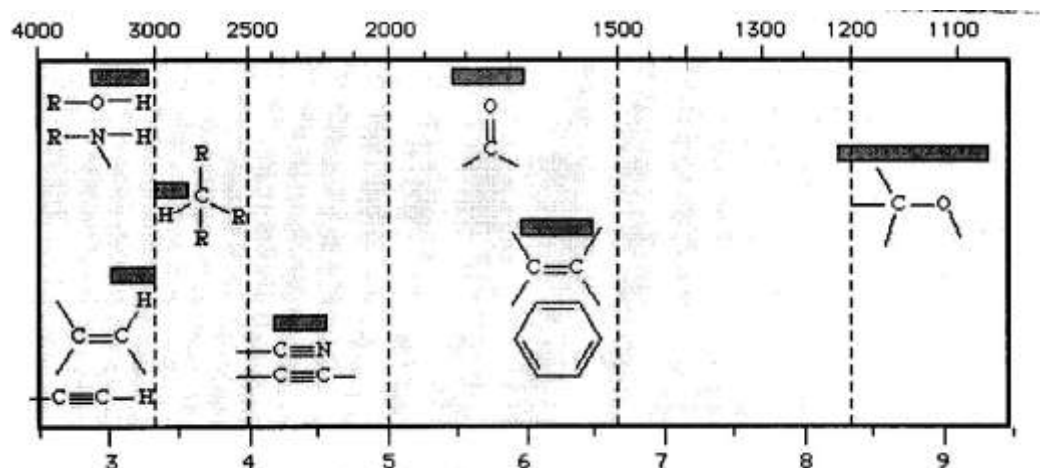
2.6. Dao động nhóm (hay còn gọi là dao động nhóm chức) và tần số đặc trưng

Việc qui kết và giải thích từng vân hấp thụ trên phổ hồng ngoại của phân tử nhiều nguyên tử không đơn giản và dễ dàng vì các các dao động trong phân tử tương tác lẫn nhau làm biến đổi những tần số của dao động cơ bản. Vì vậy người ta đưa vào quan niệm "dao động nhóm", xem một vài dao động của các liên kết riêng rẽ hoặc của các nhóm chức như độc lập với các dao động khác trong toàn bộ phân tử. Dao động này xuất hiện ở khoảng tần số rất hẹp và đặc trưng trong phổ của tất cả các chất chứa nhóm chức này.

Theo quan niệm dao động nhóm, những nhóm nguyên tử giống nhau trong các phân tử có cấu trúc khác nhau sẽ có những dao động định vị thể hiện những khoảng tần số giống nhau. Những tần số này được gọi là tần số đặc trưng. Ví dụ dao động của nhóm C-H, O-H, N-H, C=C, C=N, C=O, N=N...

Trong các nhóm nguyên tử này của phân tử hằng số lực liên kết hoặc khối lượng khác biệt nhau so với các phân khác của phân tử.





Hình 1.6. Tần số đặc trưng cho dao động của các nhóm chức.

3. Tần số đặc trưng, các yếu tố ảnh hưởng

Dao động của các nhóm nguyên tử trong phân tử không hoàn toàn là dao động định vị mà chịu tương tác của các dao động khác trong toàn phân tử. Tuy vậy ảnh hưởng này thường không lớn lắm khoảng 5%, nhưng trị số và hướng dịch chuyển tần số thì lại có một ý nghĩa quan trọng trong việc phân tích cấu trúc của phân tử.

Tần số đặc trưng phụ thuộc rất nhiều vào hằng số lực liên kết của các nguyên tử và khối lượng của chúng. Khi hằng số lực khác nhau khoảng 25% thì tần số đặc trưng của chúng khác nhau rất rõ. Khối lượng của các nguyên tử khác nhau cũng sẽ cho tần số đặc trưng khác nhau

Ví dụ.

Nhóm OH có tần số đặc trưng ở 1600 cm^{-1}

Trong khi đó nhóm OD cho tần số đặc trưng ở 2650 cm^{-1}

Tần số đặc trưng của một số nhóm chức

C-H $\sim 3000\text{ cm}^{-1}$

C-C $\sim 1100\text{-}900\text{ cm}^{-1}$

C-Br $\sim 600\text{ cm}^{-1}$

Bảng 1.5. Hằng số lực hóa trị của một số liên kết

Liên kết	K(din/cm)	E(kcal/mol)	Liên kết	K(din/cm)	E(kcal/mol)
-C-C-	$5,5 \cdot 10^{-5}$	84	$>\text{C}=\text{N}$	$10,5 \cdot 10^5$	150
$>\text{C}=\text{C}<$	$9,6 \cdot 10^{-5}$	147	$-\text{C}\equiv\text{N}$	$17,7 \cdot 10^5$	215
-C=C-	$15,6 \cdot 10^{-5}$	194	-CH	$4,8 \cdot 10^5$	98
-C-O-	$5,1 \cdot 10^{-5}$	79	$=\text{C}-\text{H}$	$5,3 \cdot 10^5$	104
-C=O	$12,1 \cdot 10^{-5}$	176	$\equiv\text{C}-\text{H}$	$5,9 \cdot 10^5$	120
-C-N-	$4,7 \cdot 10^{-5}$	66	$\text{C}-\text{H}_{\text{thom}}$	$5,0 \cdot 10^5$	109