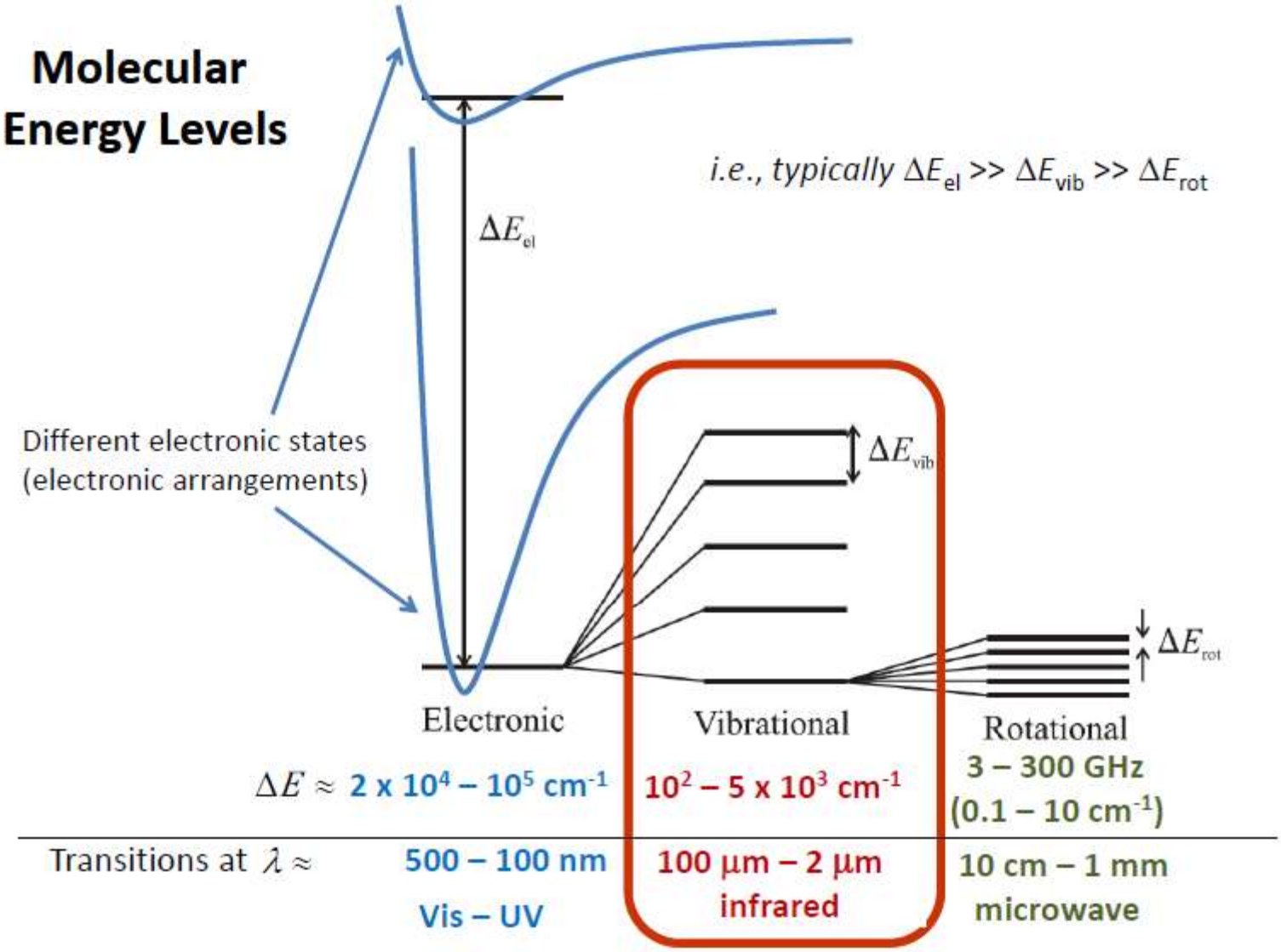
Chapter 16
An Introduction to Infrared Spectrometry

Molecular Energy Levels



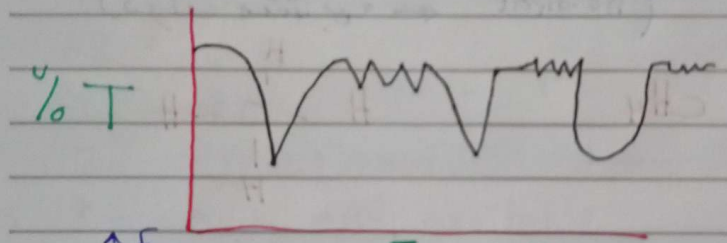
١٦

Subject Day Date

* IR → مختص بال covalent bond فقط
→ vibration + rotation ما رح يهيج الـ e بس رح يعمل

* بتسحب الأطوال الموجية اللي بتعملها streching and bending.
bond لل

IR لل



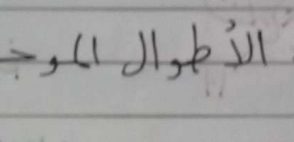
$\bar{V} = 1/\lambda$

* $\bar{V}$ Range is 4000 − 200 cm^{-1}
* مقارنة بال Uv-visible بكون up-side-down
* $E = h\bar{V}c$ ⟸ طردية E بال $\bar{V}$ و hc
ex: CH_3CH_2OH
* ما بيمكن تحليله بال Uv-vis لأنه saturated
* ال IR بحدلي شو الروابط الموجودة كنوع qualitative
C−H , C−C , C−O , O−H

ocon

Subject Day Date

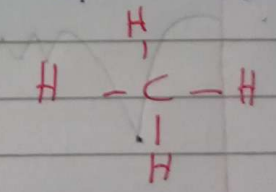
* عشان أحلل مركب بال IR في شرطين:
1- covalent bond 2- يكون dipole

ex: 

يحقق الشرطين

ex: O_2 لم يحقق الشرط الثاني (no dipole ← ذرات متشابهة)

ex: CH_4



كل رابطة تلغي تأثير الرابطة المقابلة لها وبالتالي لا يكون dipole (لا يمكن تحليله)

* طبعاً بلغوا بعض لأنهم متشابهين

ex: CO_2 O = C = O

* Linear

* اذا streaching اثنين بلغوا بعض.
* بس لو bending بقدر اشوفها.

تشمل منطقة الأشعة تحت الحمراء من الطيف الإشعاع ذي الأعداد الموجية التي تتراوح من حوالي 12800 إلى 10 سم أو الأطوال الموجية من 0.78 إلى 1000 ميكرومتر. وينقسم طيف الأشعة تحت الحمراء إلى إشعاع الأشعة تحت الحمراء القريبة والمتوسطة والبعيدة.

The infrared region of the spectrum encompasses radiation with wavenumbers ranging from about 12,800- 10 cm^{-1} or wavelengths from 0.78 to 1000 μm. The infrared spectrum is divided into **near-, mid-,** and **far-**infrared radiation.

Region	Energy (kJ/mol)	Wavenumber (cm^{-1})	Wavelength (μm)
Near IR	150-50	12,800-4000	0.78-2.5
Mid IR	50-2.5	4000-200	2.5-50
Far IR	2.5-0.1	200-10	50-1000

الي بدنا ندرسه

TABLE 16-1 IR Spectral Regions

Region	Wavelengths (λ), μm	Wavenumbers ($\bar{\nu}$), cm^{-1}	Frequencies (ν), Hz
Near	0.78 to 2.5	12800 to 4000	3.8×10^{14} to 1.2×10^{14}
Middle	2.5 to 50	4000 to 200	1.2×10^{14} to 6.0×10^{12}
Far	50 to 1000	200 to 10	6.0×10^{12} to 3.0×10^{11}
Most used	2.5 to 15	4000 to 670	1.2×10^{14} to 2.0×10^{13}

© 2007 Thomson Higher Education

THEORY OF INFRARED ABSORPTION SPECTROMETRY

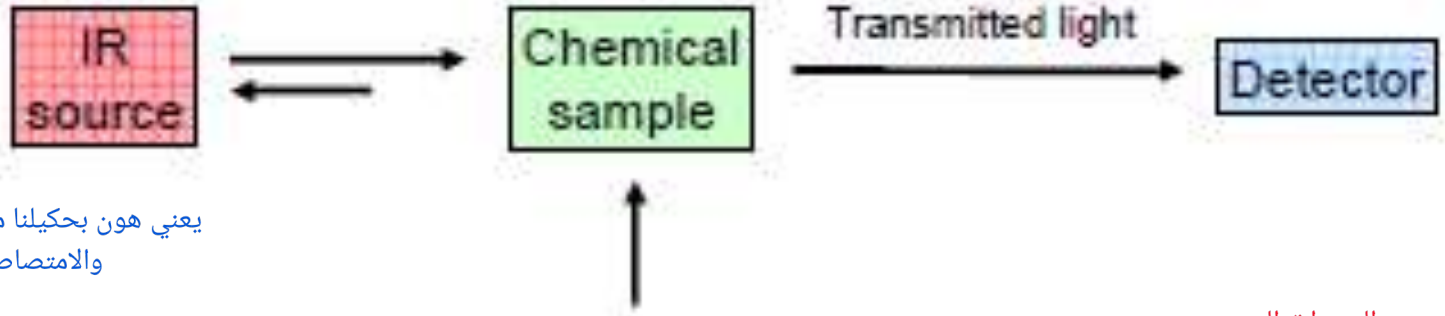
المحور الرأسي خطي في النفاذية. المحور الأفقي خطي في الأعداد الموجية بوحدة السنتيمتر المقلوب. تستخدم الأجهزة الحديثة حواسيب صغيرة قادرة على إنتاج مجموعة متنوعة من تنسيقات الإخراج الأخرى، مثل النفاذية مقابل الطول الموجي والامتصاصية مقابل العدد الموجي أو الطول الموجي.

The ordinate is linear in transmittance. The abscissa is linear in wavenumbers with units of reciprocal centimeters. Modern instruments utilize a microcomputer capable of producing a variety of other output formats, such as transmittance versus wavelength and absorbance versus wavenumber or wavelength.

TRANSMISSION vs. ABSORPTION

When a chemical sample is exposed to the action of IR LIGHT, it can absorb some frequencies and transmit the rest. Some of the light can also be reflected back to the source.

عندما تتعرض عينة كيميائية لضوء الأشعة تحت الحمراء، فإنها تمتص بعض الترددات وتنفذ الباقي. كما يمكن أن ينعكس جزء من الضوء عائدًا إلى المصدر.



يعني هون بحكيلنا مقدمة عن النفاذية والامتصاصية وكلنا عارفينها

From all the frequencies it receives, the chemical sample can **absorb** (retain) **specific frequencies** and allow the rest to pass through it (**transmitted light**).

من بين جميع الترددات التي تستقبلها، يمكن للعينة الكيميائية امتصاص (الاحتفاظ) ترددات محددة والسماح للباقي بالمرور من خلالها (الضوء المنقول).

The detector detects the transmitted frequencies, and by doing so also reveals the values of the absorbed frequencies.

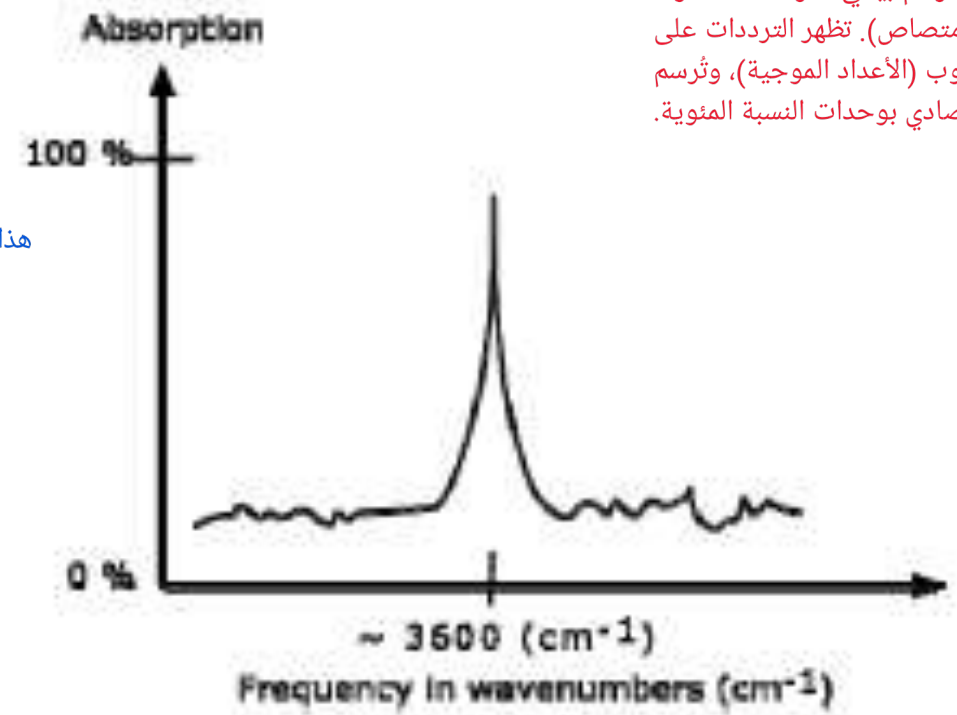
يكشف الكاشف الترددات النافذة، وبذلك يكشف أيضًا قيم الترددات الممتصة.

AN IR SPECTRUM IN ABSORPTION MODE

The IR spectrum is basically a plot of transmitted (or absorbed) frequencies vs. intensity of the transmission (or absorption). Frequencies appear in the *x*-axis in units of inverse centimeters (wavenumbers), and intensities are plotted on the *y*-axis in percentage units.

طيف الأشعة تحت الحمراء هو في الأساس رسم بياني للترددات المنقولة (أو الممتصة) مقابل شدة النقل (أو الامتصاص). تظهر الترددات على المحور السيني بوحدات السنتيمتر المقلوب (الأعداد الموجية)، وتُرسم الشدات على المحور الصادي بوحدات النسبة المئوية.

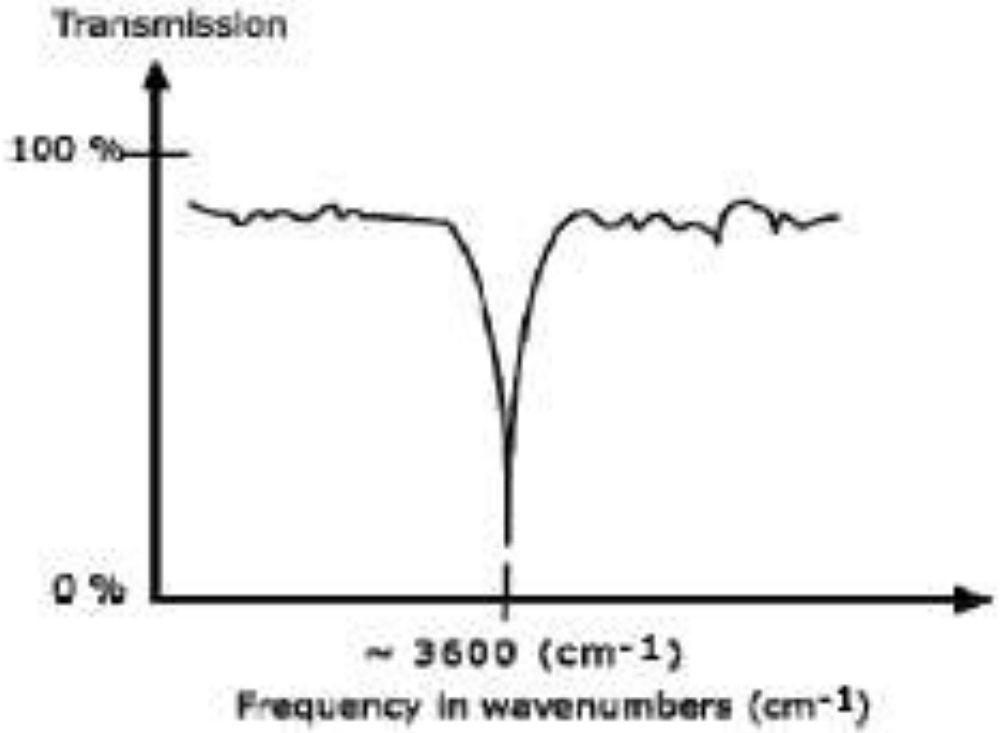
هذا كنا نستخدموا بال UV-visible



The graph above shows a spectrum in **absorption** mode.

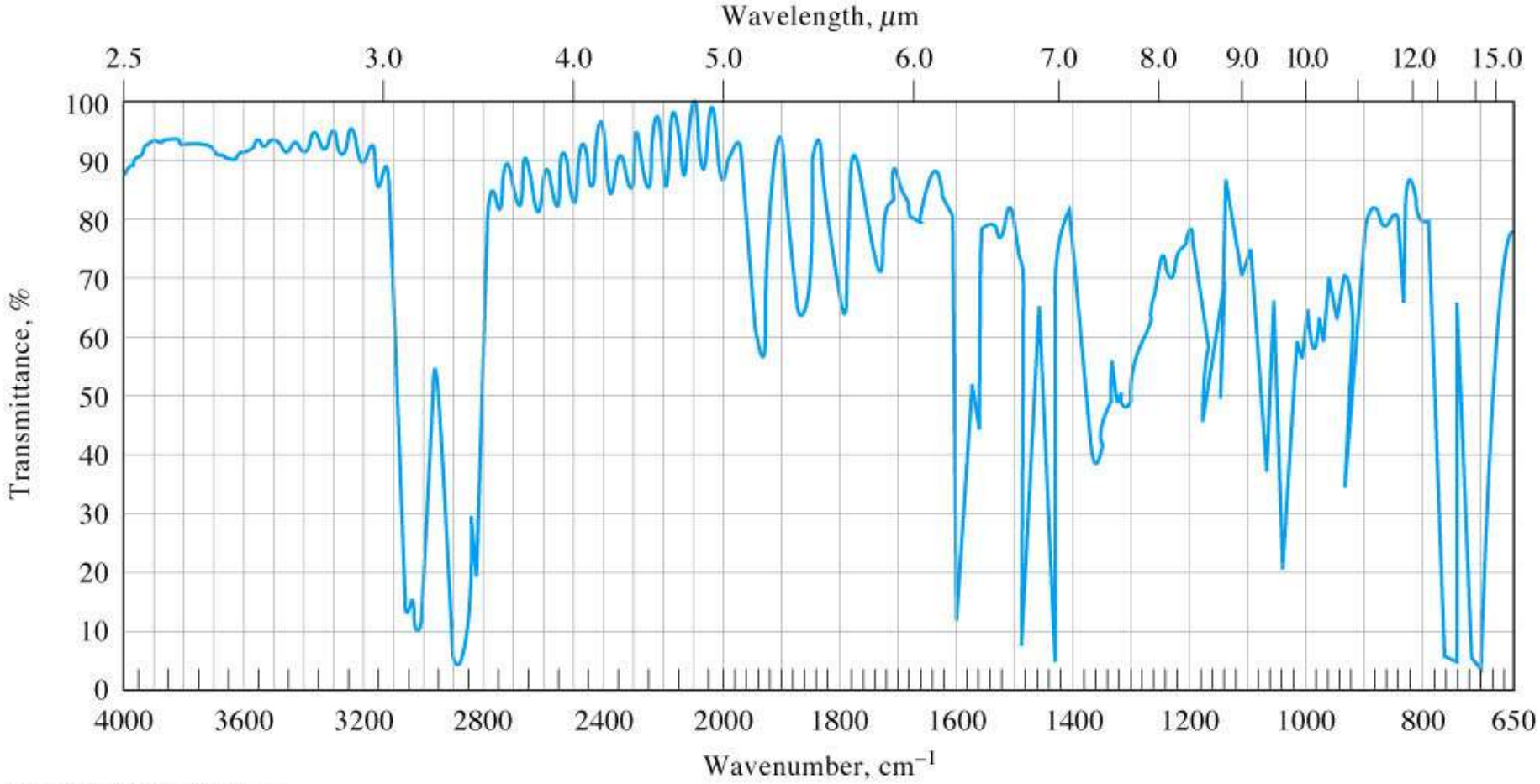
AN IR SPECTRUM IN TRANSMISSION MODE

هذا لل IR زي ما قلنا up-side down



The graph above shows a spectrum in **transmission** mode.
This is the most commonly used representation and the one found in most chemistry and spectroscopy books. Therefore we will use this representation.

يُظهر الرسم البياني أعلاه طيفًا في وضع النقل. هذا هو التمثيل الأكثر شيوعًا والموجود في معظم كتب الكيمياء والتحليل الطيفي. لذلك، سنستخدم هذا التمثيل.



© 2007 Thomson Higher Education

Subject _____ Day _____ Date _____

* اذا بدي احلل solid ← بستخدم K^+Br^- مطحون

ومضغوط بتكون شكلها مثل disk بستخدموا كـ carrier

* اذا بدي احلل liquid ← direct without carrier

* ليش بستخدم kBr مش Nacl مثلاً:

* الاثنين ionic لذلك مناسبين للتحليل ولكن kBr

1- soft

2- امتصاصه للماء أقل

3- more ~~avail~~ available

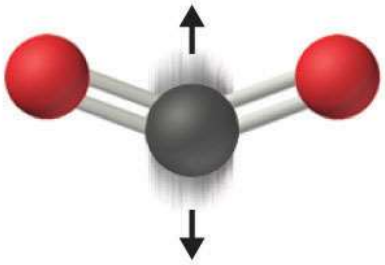
" "

عندي 3 حركات

Vibration > rotaion > translation

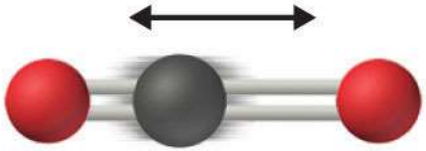
↳ أضعف وحدة وهي بتنقل من مكان لآخر فقط

Molecular Vibration, Rotation and Translation motion



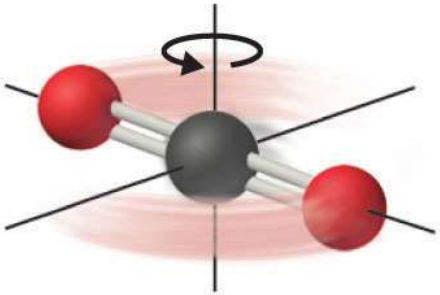
bending

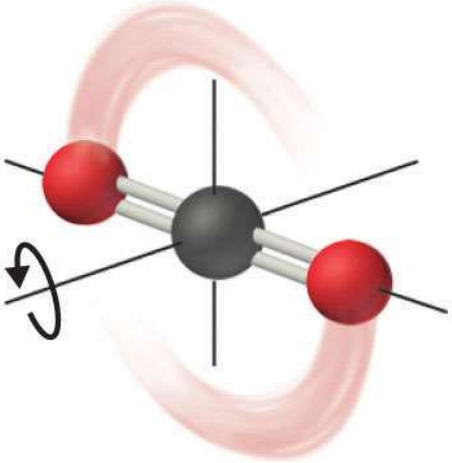
symmetric stretching



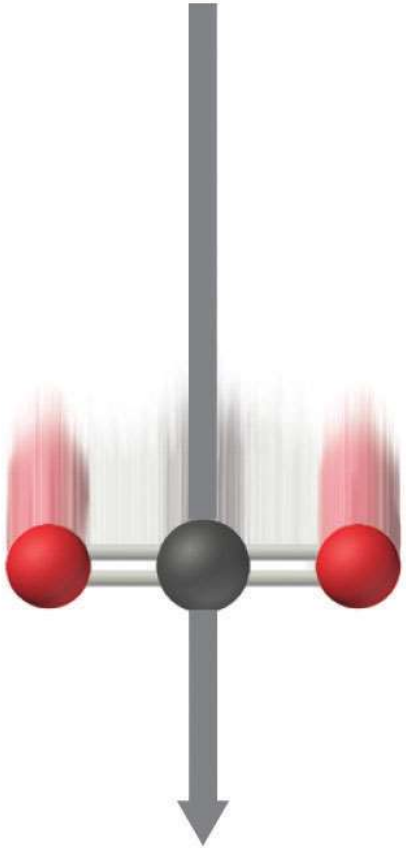
asymmetric stretching

vibrational motion





rotational motion



translational motion

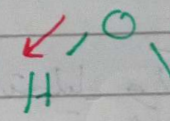
Subject Day Date

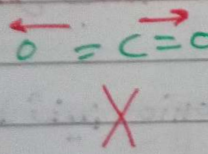
أنواع الحركة اللي بشوفها بال IR !!

(A) streching

1- symmetrical streching

* الاثنين بتمددوا أو بتقصروا بنفس الطول بدون ما يلغوا بعض





2- Asymmetrical or antisymmetrical streching

* واحدة تطول والثانية تقصر
* تحتاج طاقة عالية
* الترتيب الكلي:

Asymmetrical streching > symmetrical streching > bending

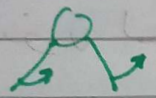
Subject Day Date

(B) Bending : تغير الزاوية

1- scissoring (one plane) ρ

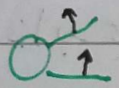
* زيادة الزاوية أو قصرها

2- rocking (one plane) ρ



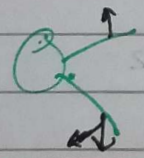
* بتحركوا الاثنين يمين أو يسار

3- wagging (out of plane) ω



* بتحركوا فوق أو تحت مع بعض

4- twisting (out of plane) τ



* واحد فوق والثاني تحت

cm^{-1} 4000 – 1500 ⟶ streching

cm^{-1} 1500 – 500 / 200 ⟶ bending (fingerprint)

* CO_2 ⟶ 3 حركات عملياً

تغيرات ثنائي القطب أثناء الاهتزازات: لا يمتلك الإشعاع تحت الأحمر طاقة كافية لإحداث انتقالات إلكترونية. وبالتالي، يقتصر امتصاص الإشعاع تحت الأحمر إلى حد كبير على الأنواع الجزيئية التي تتميز بفروق طاقة صغيرة بين مختلف حالات الاهتزاز والدوران. التغيرات

Dipole Changes During Vibrations

Infrared radiation is not energetic enough to bring about electronic transitions. Absorption of infrared radiation is thus confined largely to molecular species that have small energy differences between various vibrational and rotational states.

In order for IR absorbance to occur two conditions must be met:

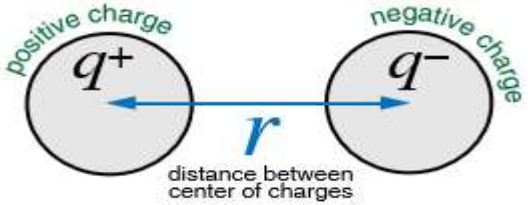
لكي يحدث امتصاص الأشعة تحت الحمراء، يجب استيفاء شرطين:

1. A molecule must undergo a net change in dipole moment as a consequence of its vibrational or rotational motion.

The dipole moments is determined by the magnitude of the charge difference and the distance between the two centers of charge.

No net change in dipole moment occurs during the vibration or rotation of homonuclear species such as O_2, N_2, or Cl_2; consequently, such compounds cannot absorb in the infrared.

1. يجب أن يخضع الجزيء لتغير صافٍ في عزم ثنائي القطب نتيجة لحركته لاهتزازية أو الدورانية. يتم تحديد عزم ثنائي القطب من خلال مقدار فرق الشحنة والمسافة بين مركزي الشحنة. لا يحدث أي تغير صافٍ في عزم ثنائي القطب أثناء اهتزاز أو دوران الأنواع المتجانسة مثل Ng O أو Cl، وبالتالي، لا يمكن لهذه المركبات أن تمتص في الأشعة تحت الحمراء.



$$\mu = q \cdot r$$

dipole moment — separated charge — distance between

Dipole moment $= \mu = qr$

1 debye $= 3.336 \times 10^{-30}$ Cm

Molecules with permanent dipole moments (μ) are IR active

$H^{\delta+}-Cl^{\delta-}$ → No dipole moment

O – O

HCl, H_2O, NO — IR active

Atoms, O_2, H_2, Cl_2 — IR inactive

2. If the frequency of the radiation matches the natural frequency of the vibration (or rotation), the IR photon is absorbed and the amplitude of the vibration increases.

2. إذا تطابق تردد الإشعاع مع التردد الطبيعي للاهتزاز (أو الدوران)، يتم امتصاص فوتون الأشعة تحت الحمراء وتزداد سعة الاهتزاز.

Dipole Moments of Specific Molecules

Molecule	μ (debye)
H_2O	1.85
HF	1.91
HCl	1.08
HBr	0.80
HI	0.42
CO	0.12
CO_2	0
NH_3	1.47
PH_3	0.58
AsH_3	0.20
CH_4	0
NaCl	9.00

وحكينا ليش ال CO2 و CH4 لا يمكن تحليله لانهم كل رابطه بتلغي المقابله لها فلا تولد dipole moment

ال NaCl صح بولد dipole moment ولكن الرابطه ايونيه لذلك لا يمكن تحليله

$\Delta E = h\nu$

هناك ثلاثة أنواع من الانتقالات الجزيئية التي تحدث في الأشعة تحت الحمراء:

There are three types of molecular transitions that occur in IR

أ) الانتقالات الدورانية

a) Rotational transitions

• عندما يدور جزيء غير متماثل حول مركز كتلته، يبدو أن عزم ثنائي القطب يتذبذب.

- **When an asymmetric molecule rotates about its center of mass, the dipole moment seems to fluctuate.**

الطاقه اللي بحتاجها اصلا اقل من Range of Mid IR

- **ΔE for these transitions correspond to $\bar{\nu} < 100\ cm^{-1}$**

لهذه التحولات تتوافق مع ΔE طاقة منخفضة جدًا، وتظهر كخطوط حادة تقسم قمم الاهتزاز في أطياف الطور الغازي.

- **Quite low energy, show up as sharp lines that subdivide vibrational peaks in gas phase spectra.**

ب) التحولات الاهتزازية الدورانية

b) Vibrational-rotational transitions

- **complex transitions that arise from changes in the molecular dipole moment due to the combination of a bond vibration and molecular rotation.**

• انتقالات معقدة تنشأ من تغيرات في عزم ثنائي القطب الجزيئي نتيجة لتضافر اهتزاز الرابطة والدوران الجزيئي.

c) Vibrational transitions

ج) الانتقالات الاهتزازية

- **The most important transitions observed in qualitative mid-IR spectroscopy.**
- **$\bar{\nu}$ = 13,000 – 675 cm^{-1} (0.78 – 15 μm)**

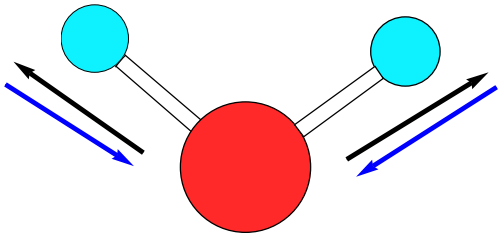
أهم الانتقالات المرصودة في التحليل الطيفي النوعي للأشعة تحت الحمراء المتوسطة. • V = 675 – 13000 سم-1 (0.78 – 15 ميكرومتر)

الانتقالات الاهتزازية: مستويات الطاقة الاهتزازية مُكمّمة، وبالنسبة لمعظم الجزيئات، فإن فروق الطاقة بين الحالات الكمومية تتوافق مع منطقة الأشعة تحت الحمراء المتوسطة.

- **Vibrational Transitions:** Vibrational energy levels are quantized, and for most molecules the energy differences between quantum states correspond to the mid-infrared region.
- **Types of Molecular Vibrations:** Vibrations fall into the basic categories of stretching and bending. A **stretching** vibration involves a continuous change in the interatomic distance along the axis of the bond between two atoms. **Bending** vibrations are characterized by a change in the angle between two bonds and are of four types: **scissoring, rocking, wagging,** and **twisting**.

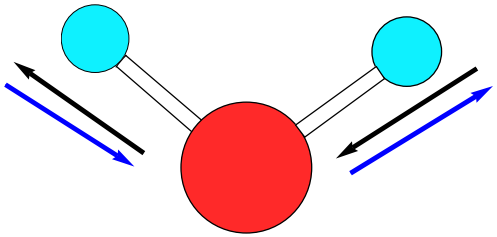
أنواع الاهتزازات الجزيئية: تنقسم الاهتزازات إلى فئتين أساسيتين: التمدد والانحناء. يتضمن اهتزاز التمدد تغييرًا مستمرًا في المسافة بين الذرات على طول محور الرابطة بين ذرتين. تتميز اهتزازات الانحناء بتغيير في الزاوية بين رابطتين، وهي أربعة أنواع: القص، والتأرجح، والاهتزاز المتذبذب، والالتواء.

Stretch: change in bond length



Symmetric stretch

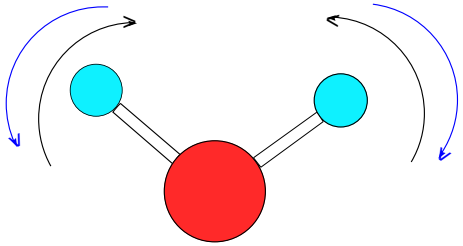
ν_s



Antisymmetric stretch

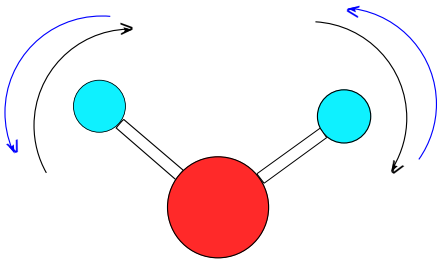
ν_{as}

Bend: change in bond angle



Scissoring

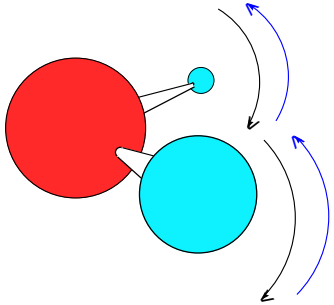
ρ



Rocking

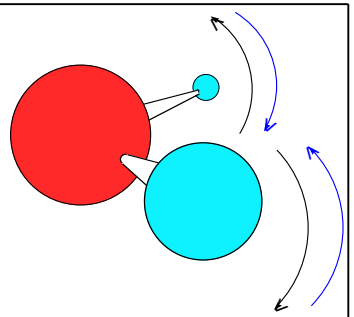
σ

in-plane bend



wagging

ω



twisting

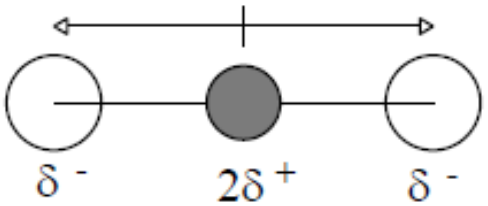
τ

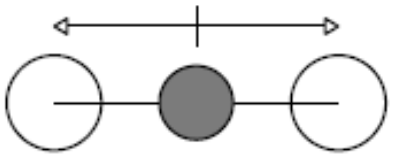
out-of-plane bend

$\bar{\nu}_{Asym} > \bar{\nu}_{Sym} >> \bar{\nu}_{Bending}$

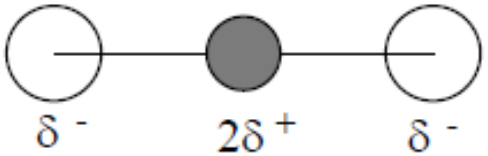
Only some modes may be IR active:

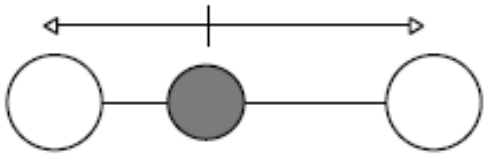
Example CO_2 O=C=O linear



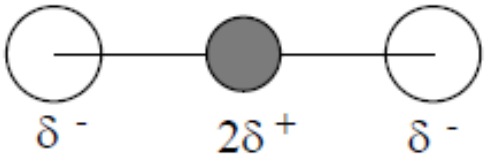


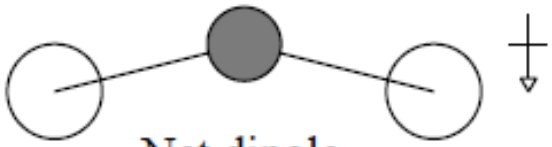
No net dipole moment change





Net dipole moment change





Net dipole moment change

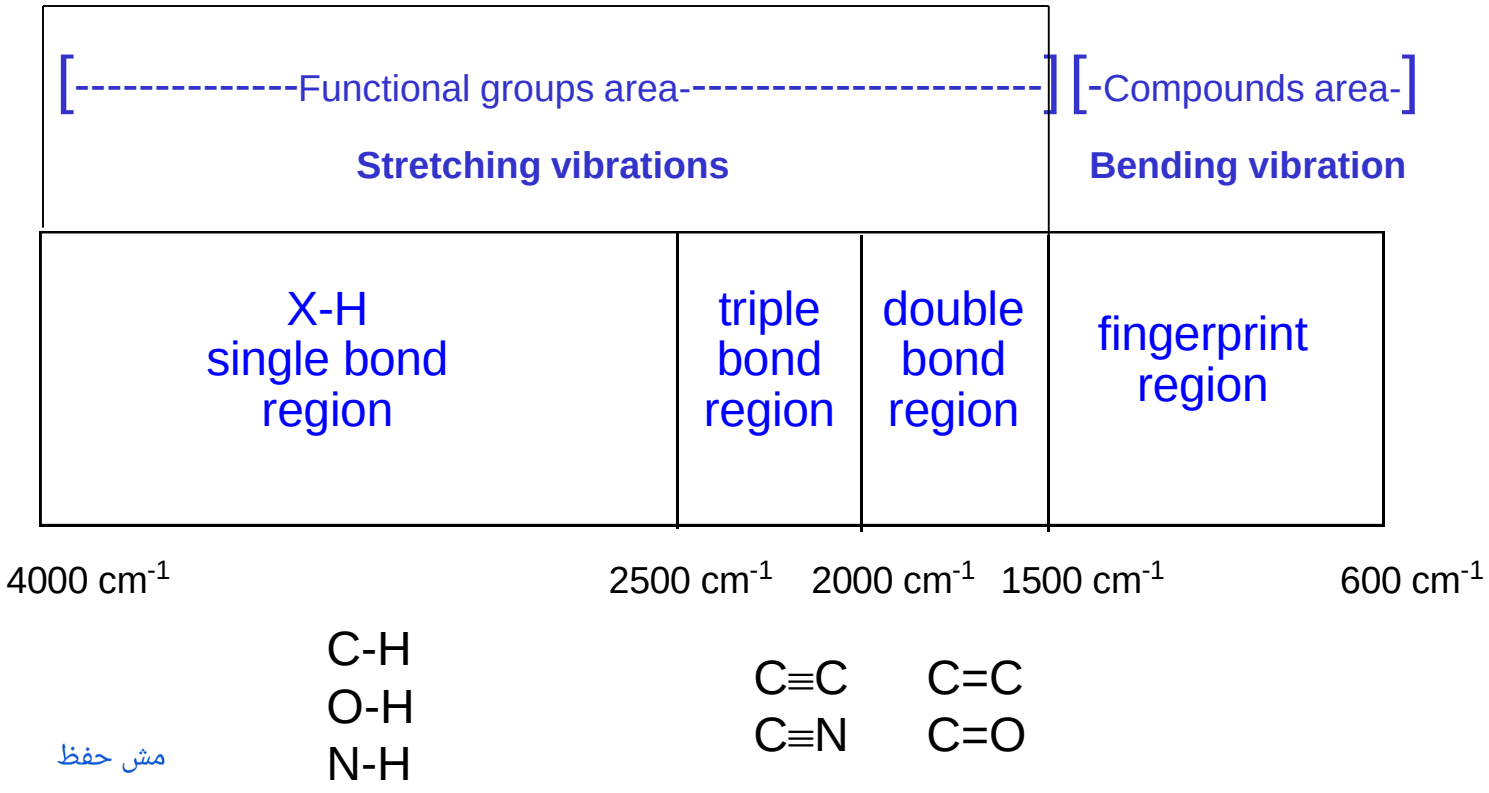
ν_s not IR active ν_{as}, bend IR active

Interpretation of an Infrared Spectra:

organic molecules contain many atoms. As a result, there are many stretching and bending modes- IR spectra have many absorption bands

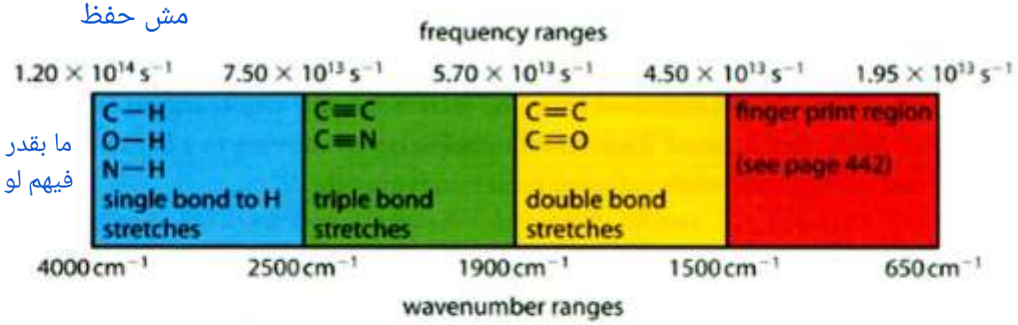
Four distinct regions of an IR spectra

تحتوي الجزيئات العضوية على العديد من الذرات. ونتيجة لذلك، توجد العديد من أنماط التمدد والانحناء - تحتوي أطياف الأشعة تحت الحمراء على العديد من نطاقات الامتصاص. أربع مناطق مميزة في طيف الأشعة تحت الحمراء



مش حفظ

مش حفظ



ما بقدر اميز هي اي رابطه فيهم لو طلع عندي peak

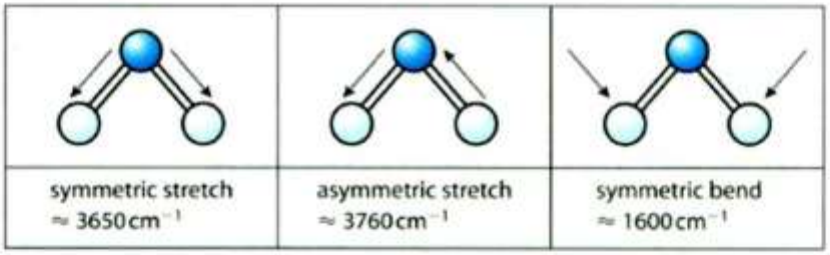
عشان هيك برجع لل fingerprint

Stretching and bending in a polyatomic molecule

In a polyatomic molecule such as water, it is more correct to consider the molecule as a whole stretching and bending rather than the individual bonds. Water, for example, can vibrate at three fundamental frequencies as shown below. As each of the three modes of vibration results in a change in dipole of the molecule, they can be detected with IR spectroscopy.

في جزيء متعدد الذرات مثل الماء، من الأصح اعتبار الجزيء ككل متمددًا ومنحنيًا بدلاً من الروابط الفردية. على سبيل المثال، يمكن للماء أن يهتز بثلاث ترددات أساسية كما هو موضح أدناه. وبما أن كل نمط من أنماط الاهتزاز الثلاثة ينتج عنه تغيير في عزم ثنائي القطب للجزيء، فإنه يمكن الكشف عنها باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء.

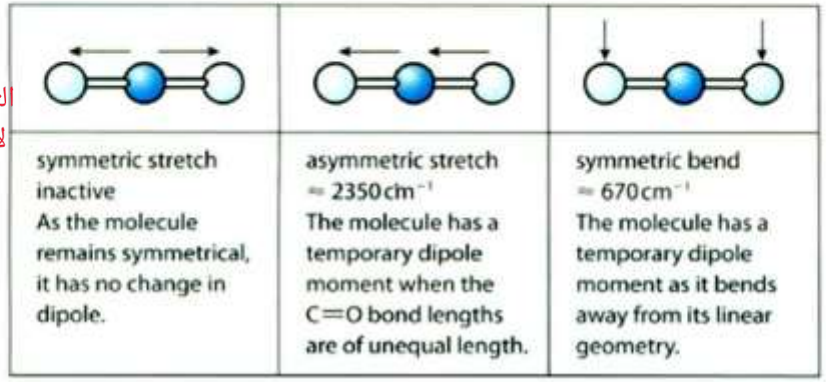
حركات ال water



For a symmetrical linear molecule such as carbon dioxide, there are also three modes of vibration. However, the symmetric stretch is IR inactive as it produces no change in dipole moment. The dipoles of both C=O bonds are equal and opposite throughout the vibration.

بالنسبة لجزيء خطي متناظر مثل ثاني أكسيد الكربون، توجد ثلاثة أنماط اهتزاز. مع ذلك، فإن التمدد المتناظر غير نشط في الأشعة تحت الحمراء لأنه لا يُحدث أي تغيير في عزم ثنائي القطب. عزم ثنائي القطب لرابطتي C=O متساوٍ ومتعاكس طوال الاهتزاز.

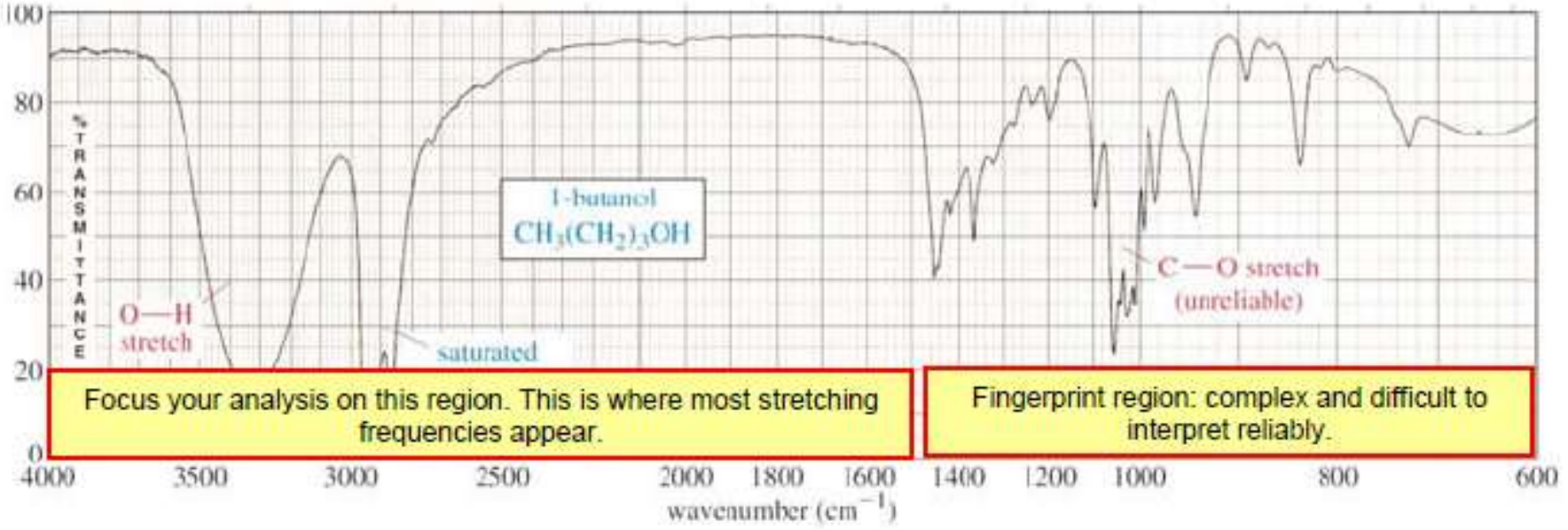
حركات ال CO2



على الرغم من إمكانية استخدام طيف الأشعة تحت الحمراء بأكمله كبصمة لأغراض مقارنة الجزيئات، إلا أن النطاق 600 - 1400 سم-1 يُسمى منطقة البصمة. عادةً ما تكون هذه منطقة معقدة تُظهر العديد من الحزم، والتي غالبًا ما تتداخل مع بعضها البعض. هذا التعقيد يحد من استخدامها إلى مجرد بصمة، ويجب على المبتدئين تجاهلها عند تحليل الطيف. كطالب، يجب أن تركز تحليلك على بقية الطيف، أي المنطقة الموجودة على يسار 1400 سم-1.

THE FINGERPRINT REGION

Although the entire IR spectrum can be used as a fingerprint for the purposes of comparing molecules, the **600 - 1400 cm^{-1}** range is called the **fingerprint region**. This is normally a complex area showing many bands, frequently overlapping each other. This complexity limits its use to that of a fingerprint, and should be ignored by beginners when analyzing the spectrum. As a student, you should focus your analysis on the rest of the spectrum, that is the region to the left of 1400 cm^{-1}.



Fingerprint region (600 - 1500 cm^{-1})- low energy single bond stretching and bending modes. The fingerprint region is unique for any given organic compound. However, there are few diagnostic absorptions.

Double-bond regions (1500 - 2000 cm^{-1})

C=C 1620 - 1680 cm^{-1}

C=O 1680 - 1790 cm^{-1}

قيم مش حفظ

Triple-bond region: (2000 - 2500 cm^{-1})

C≡C 2100 - 2200 cm^{-1} (weak, often not observed)

C≡N 2240 - 2280 cm^{-1}

بتيجينا كجدول وبجيبلنا رسمة ونحدد شو هو المركب بناء على الروابط الي فيه

X-H Single-bond region (2500 - 4000 cm^{-1})

O-H 3200 - 3600 cm^{-1} (broad)

CO-OH 2500-3600 cm^{-1} (very broad)

N-H 3350 - 3500 cm^{-1}

C-H 2800 - 3300 cm^{-1}

sp^3 -C-H 2850 - 2950 cm^{-1}

sp^2 =C-H 3000 - 3100 cm^{-1}

sp ≡C-H 3310 - 3320 cm^{-1}

Harmonic Oscillator Vibrational Frequency

The natural frequency of the oscillation is

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

ν_m = natural frequency

m = mass of the attached body

k = force constant of the spring

• يمكن تعديل المعادلة لوصف سلوك نظام يتكون من كتلتين m و m متصلتين بزنبرك.

- The equation may be modified to describe the behavior of a system consisting of two masses m_1 and m_2 connected by a spring.
- it is only necessary to substitute the reduced mass μ for the single mass m, where

• يكفي استبدال الكتلة المختزلة u بالكتلة m، حيث

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

The equation may be modified to describe the behavior of a system consisting of two masses m_1 and m_2 connected by a spring. Here, it is only necessary to substitute the reduced mass μ for the single mass m where

يمكن تعديل المعادلة لوصف سلوك نظام يتكون من كتلتين m و m متصلتين بنابض. هنا، يكفي استبدال الكتلة المختزلة u بالكتلة m حيث

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

Thus, the vibrational frequency for such a system is given by

وبالتالي، يُعطى تردد الاهتزاز لهذا النظام بالعلاقة التالية:

بس معوض

$$\nu_m = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k(m_1 + m_2)}{m_1 \quad m_2}}$$

Subject _____ Day _____ Date _____

* بالنسبة لل CO_2 و CS_2 و $H-C\equiv C-H$

* all are linear

* They don't have symmetric streching, However they have asymmetric streching and bending.

قانون لحساب الـ frequency بس لل streching:

$$V = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{M}}$$

واذا بدي احول لطاقة او $\bar{V}$

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

M: reduced mass $M = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$

k: force constant

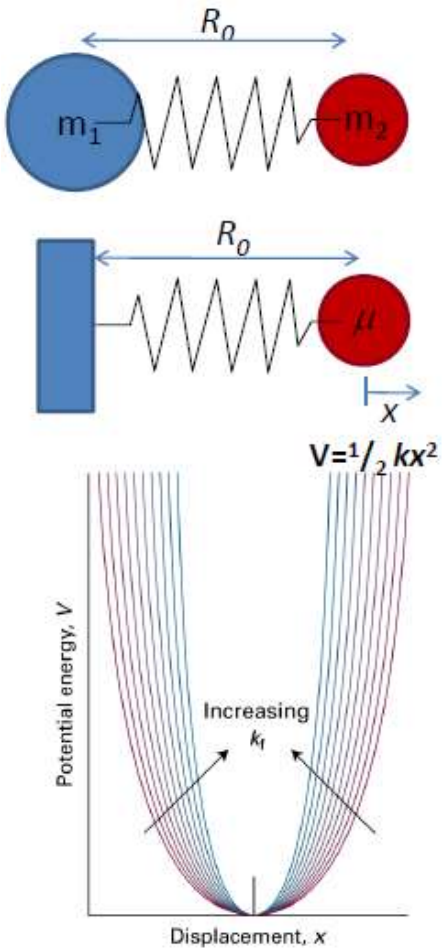
for k:

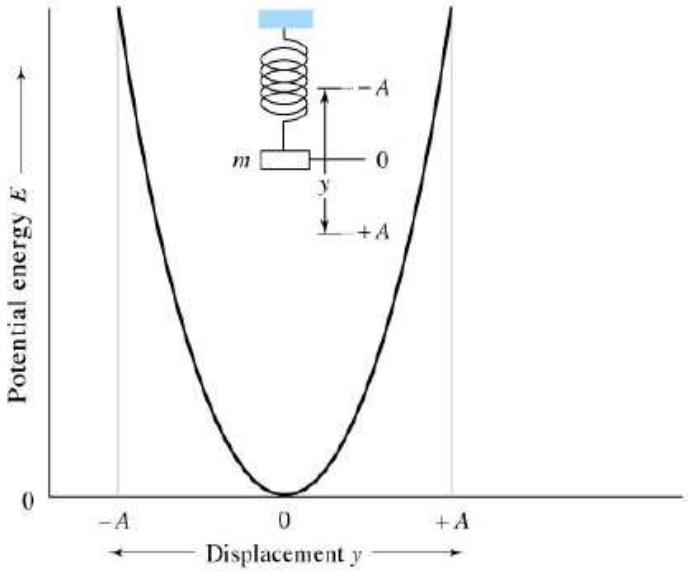
sigma ⟶ C – C ⟶ $k = 5\times10^2$

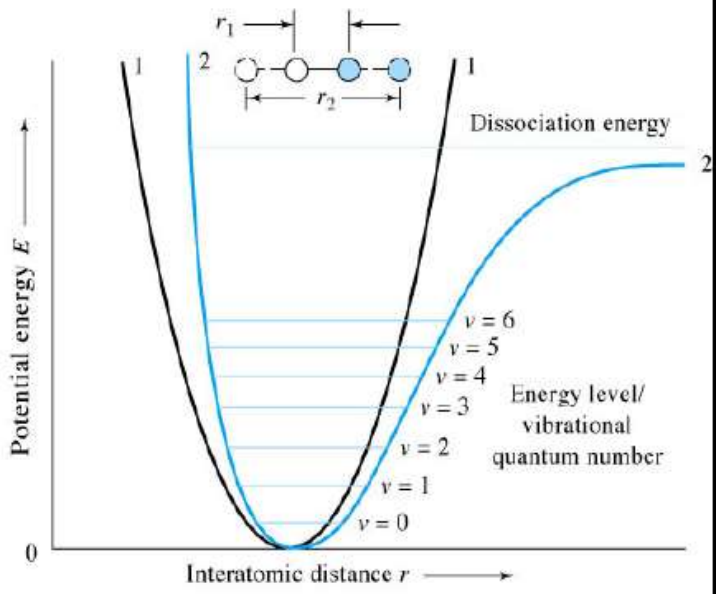
double ⟶ C = C ⟶ $k = 1\times10^3$

Triple ⟶ C ≡ C ⟶ $k = 1.5\times10^3$

* حفظ







© 2007 Thomson Higher Education

FIGURE 16-3 Potential-energy diagrams. (a) harmonic oscillator. (b) Curve 1, harmonic oscillator; curve 2, anharmonic motion.

الشكل 16-3: مخططات طاقة الوضع. (أ) مذبذب توافقي. (ب) المنحنى 1، مذبذب توافقي، المنحنى 2، حركة غير توافقية.

- **Quantum Treatment of Vibrations**

$$\Delta E = h\nu_m = \frac{h}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$E_{radiation} = h\nu = \Delta E = h\nu_m = \frac{h}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

The radiation in wavenumbers,

هون زي ما قلنا عشان نحسب الطاقه او ال
في wavelength او ال wave number
تحويلات كلنا بنعرفها هون هو معوضها تعويض
وبنشتغل على القانون مباشره

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k}{\mu}} = 5.3 \times 10^{-12}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

حيث أن ν هو العدد الموجي لذروة الامتصاص بوحدة سم، و k هو ثابت قوة الرابطة بوحدة نيوتن لكل متر (نيوتن/م)، و c هي سرعة الضوء بوحدة سم/ث، والكتلة المختزلة u بوحدة كجم. وقد وُجد أن قيمة k تقع في النطاق بين 3 × 10 و 8 × 102 نيوتن/م لمعظم الروابط الأحادية، مع اعتبار 5 × 10 قيمة متوسطة معقولة. وبنفس الطريقة، وُجد أن الروابط الثنائية والثلاثية لها ثوابت قوة تبلغ حوالي ضعفين وثلاثة أضعاف هذه القيمة (1 × 10 و 1.5 × 103 على التوالي).

Where, ν is the wavenumber of an absorption peak in cm^{-1}, k is the force constant for the bond in newtons per meter (N/m), c is the velocity of light in cm/s, and the reduced mass μ has units of kg. k has been found to lie in the range between 3 x 10^2 and 8 x 10^2 N/m for most single bonds, with 5 x 10^2 serving as a reasonable average value. Double and triple bonds are found by this same means to have force constants of about two and three times this value (1 x 10^3 and 1.5 x 10^3, respectively).

The radiation in wavenumbers

$$\Delta E = h\nu_m = \frac{h}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$C = \lambda \times \nu \Rightarrow \overline{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{C}$

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

$$\overline{\nu} = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k}{\mu}} = 5.3 \times 10^{-12}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

ν : wavenumber of an absorption peak in cm^{-1}

k: the force constant for the bond in newtons per meter (N/m)

C: the velocity of light in cm/s

μ: the reduced mass has in kg.

k: in the range between 3×10^2 and 8×10^2 N/m for most single bonds, with 5×10^2 serving as a reasonable average value. Double and triple bonds are found by this same means to have force constants of about two and three times this value (1×10^3 and 1.5×10^3 , respectively).

Example:

Calculate the approximate wavenumber and wavelength of the fundamental absorption peak due to the stretching vibration of a carbonyl group C=O.

Solution:

Mass of C is m1 = 12 x 10^{-3} kg/mol / 6 x 10^{23} 1/mol

= 2 x 10^{-26} kg

قسم على عدد افوجادرو عشان يحول للkg

Mass of O is m2 = 16 x 10^{-3} / 6 x 10^{23} = 2.7 x 10^{-26} kg

And the reduced mass μ is given by:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = (2 \times 10^{-26}) \times (2.7 \times 10^{-26}) / (2 + 2.7) \times 10^{-26}$$

= 1.1 x 10^{-26} kg

As noted earlier, the force constant for the typical double bond is about 1 x 10^3 N/m. substituting this value and μ into

وعوض بالقانون

wavenumber = $$\overline{\nu}_m = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k}{\mu}} = 5.3 \times 10^{-12}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$$ = 1.6 x10^3 cm^{-1}

And the stretching band is found experimentally to be in the region of 1600 to 1800 cm^{-1}

Subject _____ Day _____ Date _____

* اذا بدي أحوضهم كلهم بقانون واحد:

$$\Delta E = h\nu = \frac{h}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{M}}$$

او

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k}{M}} = 5.3 \times 10^{-12}\sqrt{\frac{k}{M}}$$

* عشان نحسب عدد الحركات نظرياً:

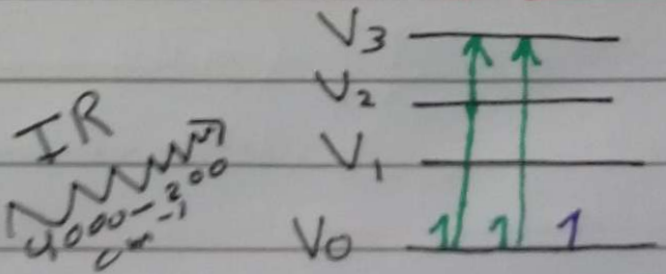
Linear ⟶ $3N-5$

non-Linear ⟶ $3N-6$

حيث N عدد الـ atoms وبنضربه بـ 3 لأنه قلنا عندنا 3 أنواع للحركات. وناقص 6 ~~5~~

3 translation
3 rotation

① combination

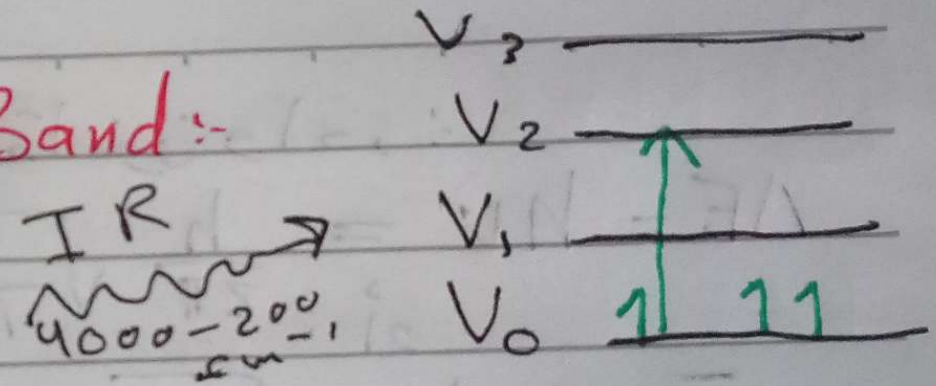


* 2 رح ينتقلوا لـ extra levels بسبب الطاقة الزائدة، بس يرجعوا رح يحرروا هاي الطاقة مع بعض بنفس الوقت ويعملوها للثالث $V_3 = V_1 + V_2$

* بالعملي رح يطلعلي 3 Bands أما بالنظري أنا حسبها 1 Band.

Subject _____ Day _____ Date _____

② difference Band :-



* واحد صعد ونزل رجع وزع طاقة على 2

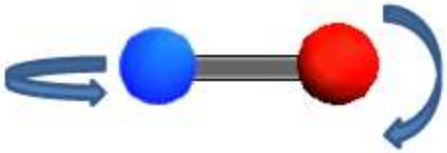
$$V_3 = V_1 - V_2$$

Vibrational Modes

- Number of possible modes
  - Nonlinear molecule: 3N – 6
  - Linear molecule: 3N – 5

- 3 degrees of freedom – i.e., 3 coordinates in space
- 3 translations and 3 rotations account for 6 motions of molecule
- Rotation about center bond in linear molecule is indistinguishable

- ٣ انتقالات و٣ دورانات تُفسر ٦ حركات للجزيء حول الرابطة المركزية في الجزيء الخطي. الدوران غير قابل للتمييز



- Remaining degrees of motion represent vibrational motion (i.e., number of vibrations within the molecule)

درجات الحركة المتبقية تُمثل الحركة الاهتزازية (أي عدد الاهتزازات داخل الجزيء)

Calculate Number of Vibrational Modes

The degrees of vibrational modes for linear molecules can be calculated using the formula:

يمكن حساب درجات أنماط الاهتزاز للجزيئات الخطية باستخدام الصيغة: 3ن - 5----(1)

$$3n - 5\text{-----(1)}$$

The degrees of freedom for nonlinear molecules can be calculated using the formula:

يمكن حساب درجات حرية الجزيئات غير الخطية باستخدام الصيغة: (2)----3n -6

$$3n - 6\text{-----(2)}$$

***n* is equal to the number of atoms within the molecule of interest.**

حيث n يساوي عدد الذرات في الجزيء المطلوب.

The following procedure should be followed when trying to calculate the number of vibrational modes:

يجب اتباع الإجراء التالي عند محاولة حساب عدد أنماط الاهتزاز:

1- Determine if the molecule is linear or nonlinear (i.e. Draw out molecule using VSEPR). If linear, use Equation 1. If nonlinear, use Equation 2

1- تحديد ما إذا كان الجزيء خطيًا أم غير خطي (أي رسم الجزيء باستخدام نظرية تنافر أزواج إلكترونات غلاف التكافؤ). إذا كان خطيًا، استخدم المعادلة 1. إذا كان غير خطي، استخدم المعادلة 2.

2- Calculate how many atoms are in your molecule. This is your *n* value. Plug in your *n* value and solve.

2- احسب عدد الذرات في جزيئك. هذه هي قيمة n. عوض بقيمة n وحل المعادلة.

Example 1: CS_2

An example of a linear molecule would be CS_2. There are a total of 3 atoms in this molecule. Therefore, to calculate the number of vibrational modes, it would be:

3(3)-5 = 4 vibrational modes.

Example 2: CCl_4

CCl_4 is a nonlinear molecule. In this molecule, there are a total of 5 atoms.

Therefore, there are 3(5)-6 = 9 vibrational modes**.**

Example 2: H_2O

H_2O is a nonlinear molecule. In this molecule, there are a total of 3 atoms.

Therefore, there are 3(3)-6 = 3 vibrational modes**.**

How many vibrational modes?

مش مطلوب نوع الحركه

2 atoms (H_2) - 1 vibration (stretch ν)

3 atoms (H_2O) - 3 vibrations (ν_s, ν_{as}, σ)

3 atoms (CO_2) - 4 vibrations (ν_s, ν_{as}, σ, ω)

4 atoms (H_2CO) - 6 vibrations (ν_s, ν_{as}, σ, ω, $\rho(CH_2)$ $\nu(C=O)$)

Factors Influence the Normal Modes

ملخصين بالسلايد الجاي

Four factors tend to produce fewer experimental peaks than would be expected from the theoretical number of normal modes. (1) the symmetry of the molecules is such that no change in dipole results from a particular vibration; (2) the energies of two or more vibrations are identical or nearly identical; (3) the absorption intensity is so low as to be undetectable by ordinary means; or the vibrational energy is in a wavelength region beyond the range of the instrument

هناك أربعة عوامل تؤدي إلى ظهور عدد أقل من القمم التجريبية مما هو متوقع من العدد النظري للأنماط الطبيعية. (1) تناظر الجزيئات بحيث لا ينتج عن اهتزاز معين أي تغيير في ثنائي القطب، (2) طاقات اهتزازين أو أكثر متطابقة أو متقاربة، (3) شدة الامتصاص منخفضة جدًا بحيث لا يمكن الكشف عنها بالوسائل العادية، أو أن طاقة الاهتزاز تقع في نطاق طول موجي خارج نطاق الجهاز.

Fewer and more experimental peaks than calculated

العملي اقل من النظري

- Fewer peaks

(1) تناظر الجزيئات بحيث لا ينتج أي تغيير في ثنائي القطب عن اهتزاز معين
(2) طاقات اهتزازين أو أكثر متطابقة أو متطابقة تقريبًا
(3) شدة الامتصاص منخفضة جدًا بحيث لا يمكن اكتشافها بواسطة الأجهزة العادية

Ccl4 بالعمل ما بظهر ولكن بالنظر نحسبه كله

(1) the symmetry of the molecules is such that no change in dipole results from a particular vibration

(2) the energies of two or more vibrations are identical or nearly identical

كل الروابط المتشابهة بالعملي بال peaks فوق بعض يعني العملي بحسبهم وحده والنظري بحسب كل وحده لحال

(3) the absorption intensity is so low as to be undetectable by ordinary means

ال peaks الضعيفة بالعملي تهمل ولكن بالنظري تحسب

- More peaks العملي اكثر من النظري

(1) Overtone

(2) Combination bands

Fundamental Peaks and Overtones

الطبيعية

Fundamental transition: هون انه ينتقل لل next exciting level مباشره

The excitation from the ground state V_0 to the first excited state V_1 is called the fundamental transition. It is the most likely transition to occur.

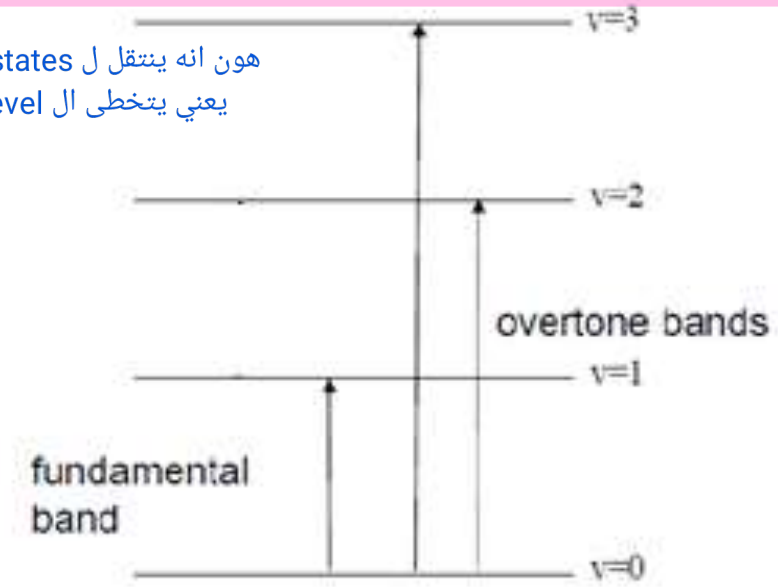
Fundamental absorption bands are strong compared with other bands that may appear in the spectrum due to overtone, combination, and difference bands.

Overtone bands:

Result from excitation from the ground state to higher energy states V_2 , V_3 , and so on.

نطاقات النغمات التوافقية:
تنتج عن الإثارة من الحالة الأرضية إلى حالات طاقة أعلى V1، V2، وهكذا.

هون انه ينتقل ل higher energy states
يعني يتخطى ال next exciting level



يُطلق على الإثارة من الحالة الأرضية V إلى الحالة المثارة الأولى V اسم الانتقال الأساسي. وهو الانتقال الأكثر احتمالاً للحدوث. نطاقات الامتصاص الأساسية قوية مقارنة بالنطاقات الأخرى التي قد تظهر في الطيف بسبب نطاقات النغمات التوافقية والتوافقية والفرق.

إذا حدث الامتصاص الأساسي عند التردد ν، فستظهر التوافقيات عند حوالي 2ν، 3ν، وهكذا.

- If the fundamental absorption occurs at frequency ν, the overtones will appear at about 2ν, 3ν, and so on.
- Overtones are weak bands and may not be observed under real experimental conditions.

التوافقيات نطاقات ضعيفة وقد لا تُلاحظ في ظروف تجريبية حقيقية.

Coupling modes:

قد تتفاعل الذرات المهتزة مع بعضها البعض. قد يقترن ترددان اهتزازيان لإنتاج تردد جديد ν1 = ν2 - ν. يُسمى النطاق عند ν1 نطاقًا مُركبًا.

- Vibrating atoms may interact with each other. Two vibrational frequencies may couple to produce a new frequency $\nu_3 = \nu_1 + \nu_2$. The band at ν_3 is called a combination band.

- If two frequencies couple such that $\nu_3 = \nu_1 - \nu_2$, the band is called a difference band.

إذا اقترن ترددان بحيث ν1 = ν2 - ν، يُسمى النطاق نطاقًا فرقيًا.

- Not all possible combinations and differences occur.

لا تحدث جميع التركيبات والفروق الممكنة.

العوامل المؤثرة على تردد الضوء الممتص:

Factors that affect the frequency of light absorbed

1. Bonds which have one lighter and one heavier atom vibrate faster than bonds which have two heavier atoms.

1. الروابط التي تحتوي على ذرة واحدة أخف وذرة واحدة أثقل تهتز أسرع من الروابط التي تحتوي على ذرتين أثقل.

هون ال C ثابته الاولى ، اما الذره الثانية بتختلف بحيث الاخف بكون اسرع

C—H

$3000\ cm^{-1}$

C—C

$1200\ cm^{-1}$

علاقه عكسيه مع ال M

2. Stronger bonds vibrate faster than weaker bonds.

علاقة طردية مع k

C≡C

$2200\ cm^{-1}$

C=C

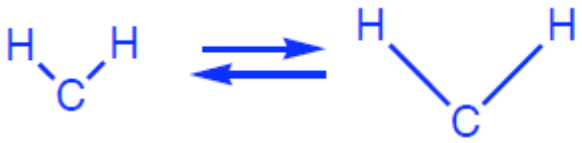
$1660\ cm^{-1}$

C—C

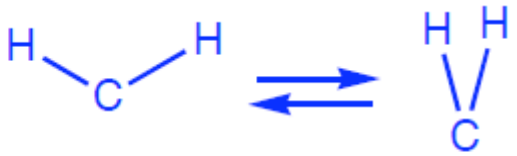
$1200\ cm^{-1}$

3. Stretching vibrations are faster than bending vibrations

3. اهتزازات التمدد أسرع من اهتزازات الانحناء



$2920\ cm^{-1}$



$1380\ cm^{-1}$

لانه قلنا ال stretching اقوى من ال bending

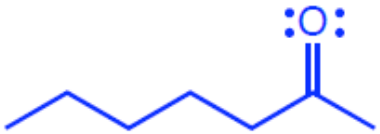
العوامل المؤثرة على كمية الضوء الممتص

Factors that affect the amount of light that is absorbed

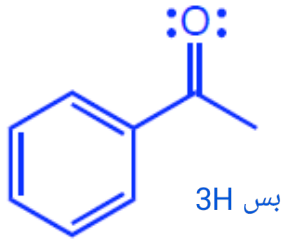
1. If there are many C-H bonds in a molecule absorbing light at the same frequency, the band will be much larger than if there are only a few.

1. إذا احتوى جزيء ما على العديد من روابط C-H التي تمتص الضوء بنفس التردد، فسيكون نطاق الامتصاص أكبر بكثير مما لو كان هناك عدد قليل منها.

هون اكثر بكثير من 3



lots of C-H bonds
large absorption



فهون بس 3H

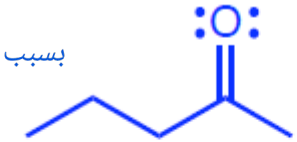
fewer C-H bonds
smaller absorption

ال H الي على البنزين ما بتحسب لانه رابطة ب double bonds

2. Strength of the dipole - bonds which have a strong dipole moment will absorb light more strongly than those which have a weaker dipole moment.

2. قوة ثنائي القطب - الروابط ذات عزم ثنائي القطب القوي تمتص الضوء بقوة أكبر من تلك ذات عزم ثنائي القطب الأضعف.

بسبب الكهروسلبية معروفة



C=O very polar, strong dipole
large absorption

C=C nonpolar, small dipole
small absorption

CO_2 Molecule

لننظر إلى طيف الأشعة تحت الحمراء لثاني أكسيد الكربون. إذا لم يحدث اقتران بين رابطتي C=O، فمن المتوقع ظهور قمة امتصاص عند نفس العدد الموجي لقمة اهتزاز التمدد C=O في الكيتون الأليفاتي (حوالي 1700 سم−1). عمليًا، يُظهر ثاني أكسيد الكربون قمتي امتصاص، إحداهما عند 2330 سم−1 والأخرى عند 667 سم−1. ثاني أكسيد الكربون جزيء خطي، وبالتالي لديه 3 × 3 - 5 = 4 أنماط اهتزاز طبيعية. هناك اهتزازان تمدديان ممكنان. لا يُحدث الاهتزاز المتماثل أي تغيير في ثنائي القطب. لذلك، فإن الاهتزاز المتماثل غير نشط في الأشعة تحت الحمراء.

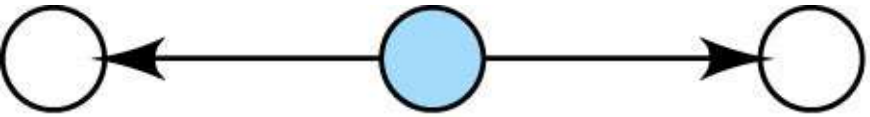
Let us consider the infrared spectrum of carbon dioxide. If no coupling occurred between the two C=O bonds, an absorption peak would be expected at the same wavenumber as the peak for the C=O stretching vibration in an aliphatic ketone (about 1700 cm^{-1}). Experimentally, carbon dioxide exhibits two absorption peaks, the one at 2330 cm^{-1} and the other at 667 cm^{-1}. Carbon dioxide is a linear molecule and thus has 3 x 3 – 5 = 4 normal modes. Two stretching vibrations are possible. The symmetric vibration causes no change in dipole. Thus, the symmetric vibration is infrared inactive.

The asymmetric vibration produces a change in dipole moments, so absorption at 2330 cm^{-1} results.

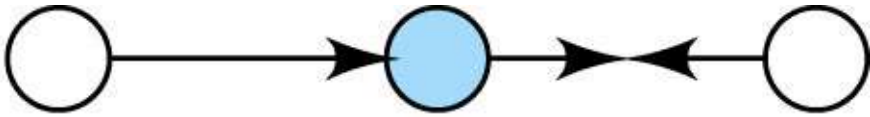
يُحدث الاهتزاز غير المتناظر تغييرًا في عزم ثنائي القطب، مما يؤدي إلى امتصاص عند ٢٣٣٠ سم-1.

The remaining two vibrational modes of carbon dioxide involve scissoring. The two bending vibrations are the resolved components at 90 degrees to one another of the bending motion in all possible planes around the bond axis. The two vibrations are identical in energy and thus produce a single peak at 667 cm^{-1}.

يتضمن نمطا الاهتزاز المتبقيان لثاني أكسيد الكربون حركة القص. يمثل اهتزازا الانحناء المكونين المُحللين بزاوية 90 درجة لبعضهما البعض لحركة الانحناء في جميع المستويات الممكنة حول محور الرابطة. يتطابق الاهتزازان في الطاقة، وبالتالي ينتج عنهما قمة واحدة عند 667 سم!.



Symmetric

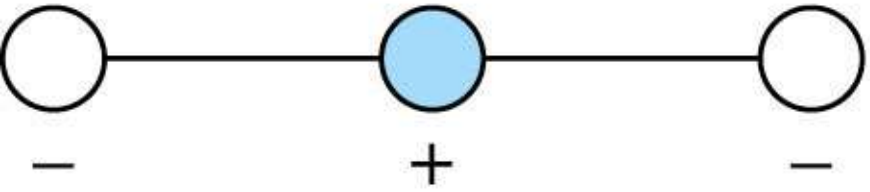


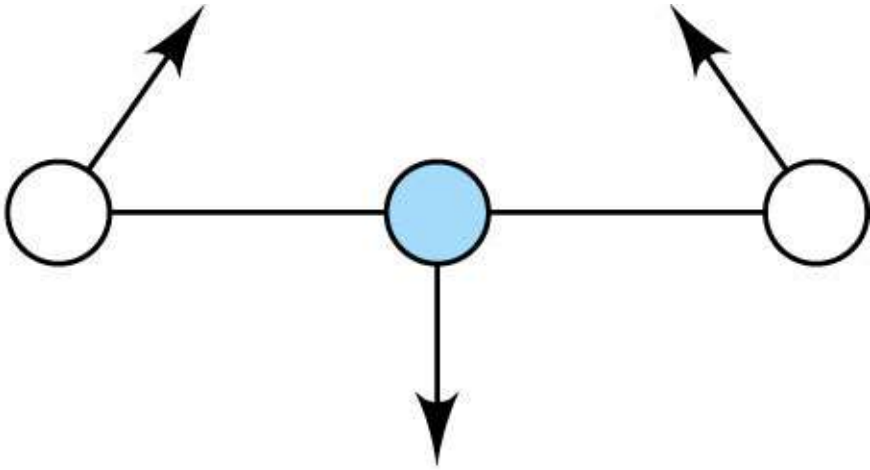
Asymmetric

© 2007 Thomson Higher Education

Stretching

يعني ال CO2 اله 4 حركات نظريا
1 symmetric stretching (inactive)
1 asymmetric stretching
2 bending (scissoring)
بس لانهم متشابهات تماما بنشوفهم ك peak وحده





© 2007 Thomson Higher Education

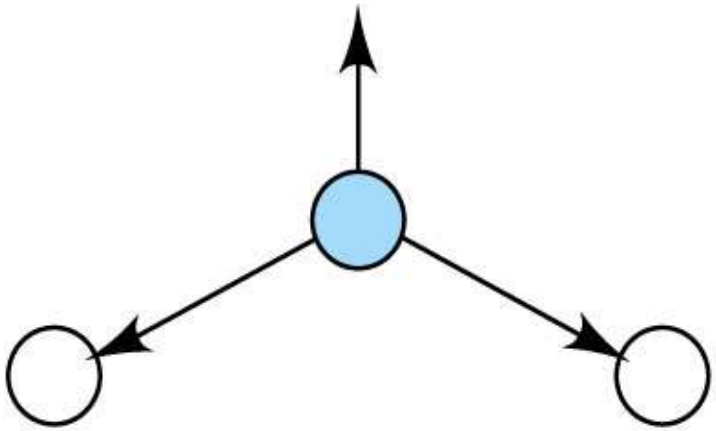
Bending

له ثلاث حركات نظريا وثلاث حركات عمليا مطابقه تماما

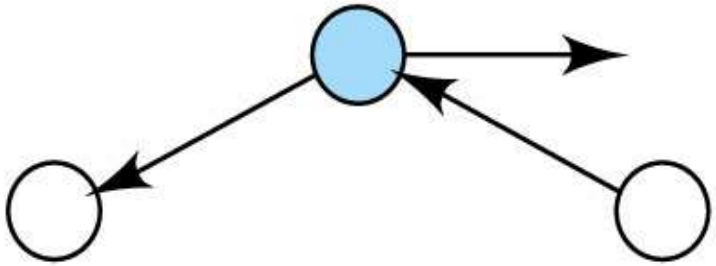
H_2O molecule

Triatomic molecule such as water, sulfur dioxide, or nitrogen dioxide have 3 x 3 – 6 = 3 vibrational modes. The central atom is not in line with the other two, a symmetric stretching vibration will produce a change in dipole and will thus be responsible for infrared absorption. Stretching peaks at 3650 and 3760 cm^{-1} appear in the infrared spectrum for the symmetric and asymmetric vibrations of the water molecule. There is only one component to the scissoring vibration for this nonlinear molecule. For water, the bending vibration cause absorption at 1595 cm^{-1}.

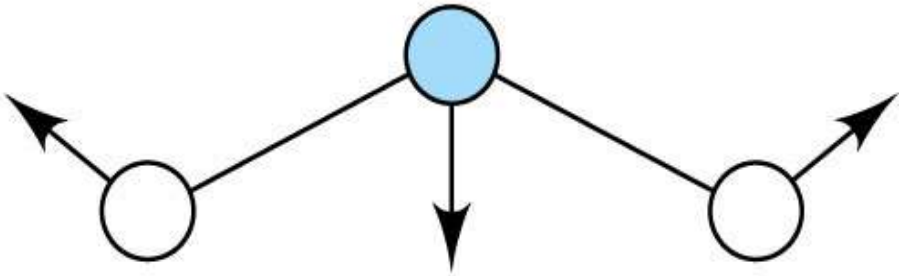
تحتوي الجزيئات ثلاثية الذرات، مثل الماء وثاني أكسيد الكبريت وثاني أكسيد النيتروجين، على 3 × 3 - 6 = 3 أنماط اهتزازية. لا تقع الذرة المركزية على خط مستقيم مع الذرتين الأخريين، لذا فإن اهتزاز التمدد المتناظر يُحدث تغييرًا في ثنائي القطب، وبالتالي يكون مسؤولاً عن امتصاص الأشعة تحت الحمراء. تظهر قمم التمدد عند 3650 و3760 سم−1 في طيف الأشعة تحت الحمراء للاهتزازات المتناظرة وغير المتناظرة لجزيء الماء. يوجد مُركّب واحد فقط لاهتزاز القص لهذا الجزيء غير الخطي. بالنسبة للماء، يتسبب اهتزاز الانحناء في امتصاص عند 1595 سم−1.



Symmetric stretching



Asymmetric stretching



Scissoring

© 2007 Thomson Higher Education

INFRARED SOURCES

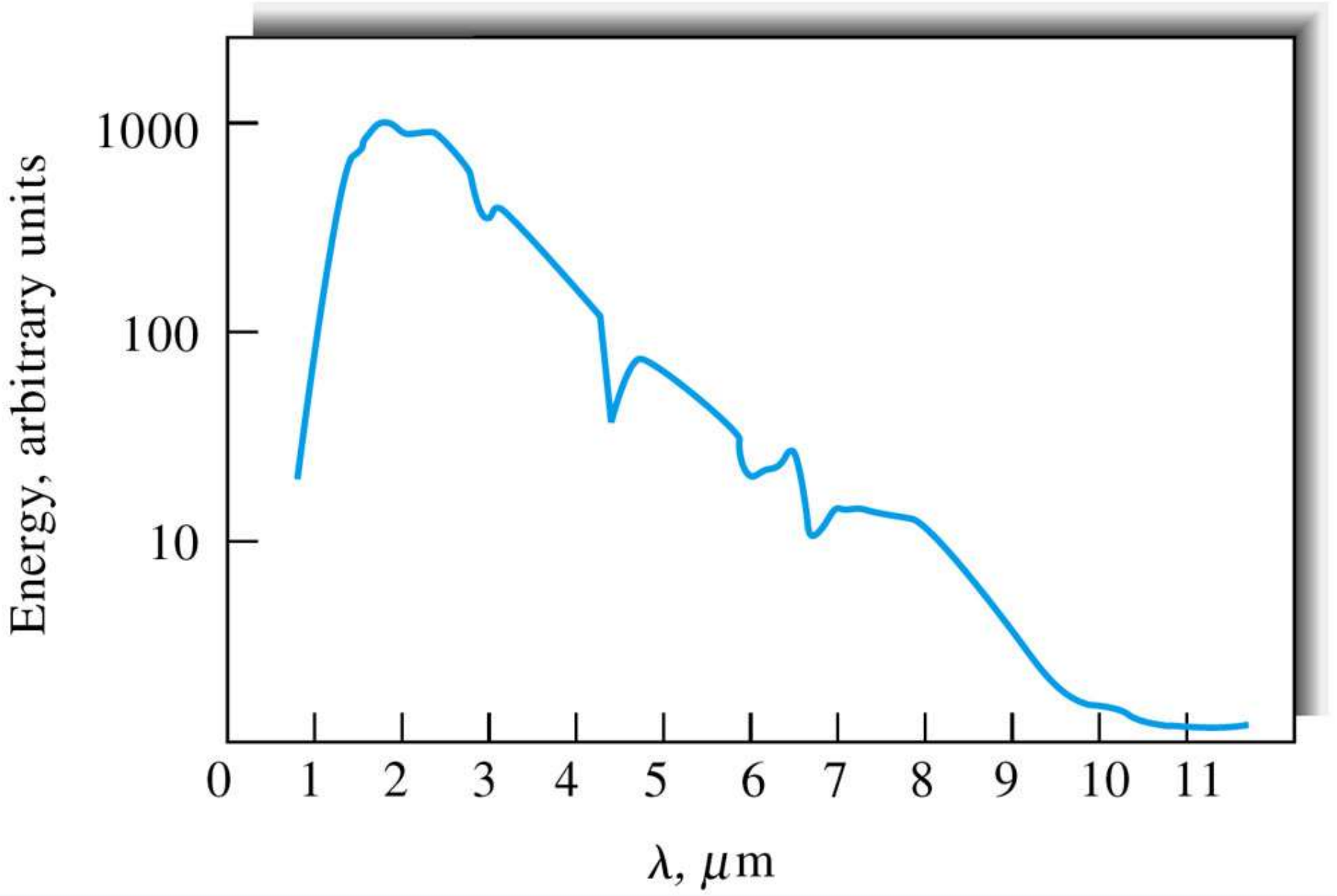
- **Sources**

تتكون مصادر الأشعة تحت الحمراء من مادة صلبة خاملة تُسخَّن كهربائيًا إلى درجة حرارة تتراوح بين 1500 و2200 كلفن. وينتج عن ذلك إشعاع مستمر يُقارب إشعاع الجسم الأسود. تبلغ شدة الإشعاع القصوى عند هذه الدرجات الحرارية ما بين 5000 و5900 سم-1.

Infrared sources consist of an inert solid that is heated electrically to a temperature between 1500 and 2200 K. Continuum radiation approximating that of a blackbody results. The maximum radiant intensity at these temperatures occurs between 5000 to 5900 cm^{-1}.

- **The Nernst Glower**: The Nernst glower is composed of rare earth oxides formed into a cylinder having a diameter of 1 to 2 mm and a length of perhaps 20 mm. Platinum leads are sealed to the ends of the cylinder to permit electrical connection to what amounts to a resistive heating element. As current is passed through the device, temperature between 1200 K and 2200 K result.

موقد نيرنست: يتكون موقد نيرنست من أكاسيد العناصر الأرضية النادرة، مُشكّلة على هيئة أسطوانة قطرها من 1 إلى 2 مم وطولها حوالي 20 مم. تُغلق أطراف الأسطوانة بأسلاك بلاتينية لتوصيلها كهربائيًا بما يُشبه عنصر تسخين مقاوم. عند مرور التيار الكهربائي عبر الجهاز، تتراوح درجة الحرارة بين 1200 كلفن و2200 كلفن.



© 2007 Thomson Higher Education

- **The Globar Source:** A Globar is a silicon carbide rod, usually about 50 mm in length and 5 mm in diameter. It also is electrically heated (1300 to 1500 K). Spectral energies of the Globar and the Nernst glower are comparable except in the region below 5μm, where the Globar provides a significantly greater output.
- **Incandescent Wire Source**: A source of somewhat lower intensity but longer life than the Globar or Nernst glower is a tightly wound spiral of nichrome wire heated to about 1100 K by an electrical current.

مصدر غلوبار: غلوبار عبارة عن قضيب من كربيد السيليكون، يبلغ طوله عادة حوالي 50 مم وقطره 5 مم. يتم تسخينه كهربائيًا (من 1300 إلى 1500 كلفن). تتشابه الطاقات الطيفية لغلوبار ومصباح نيرنست المتوهج باستثناء المنطقة أسفل مجموع درجات الحرارة، حيث يوفر غلوبار ناتجًا أكبر بكثير. مصدر سلك V المتوهج: مصدر ذو شدة أقل نوعًا ما ولكن عمر أطول من غلوبار أو مصباح نيرنست المتوهج، وهو عبارة عن سلك نيكروم ملفوف بإحكام يتم تسخينه إلى حوالي 1100 كلفن بواسطة تيار كهربائي.

- **The Mercury Arc**: For the far-infrared region of the spectrum ($\lambda > 50$ μm), none of the thermal sources just described provides sufficient radiant power for convenient detection. Here, a high-pressure mercury arc is used. This device consists of a quartz-jacketed tube containing mercury vapor at a pressure greater than one atmosphere. Passage of electricity through the vapor forms an internal plasma source that provides continuum radiation in the far-infrared region.

• قوس الزئبق: بالنسبة لمنطقة الأشعة تحت الحمراء البعيدة من الطيف (> 50 ميكرومتر)، لا توفر أي من مصادر الحرارة المذكورة طاقة إشعاعية كافية للكشف المريح. هنا، يُستخدم قوس زئبقي عالي الضغط. يتكون هذا الجهاز من أنبوب مُغلّف بالكوارتز يحتوي على بخار الزئبق بضغط أكبر من ضغط جوي واحد. يؤدي مرور الكهرباء عبر البخار إلى تكوين مصدر بلازما داخلي يوفر إشعاعًا متصلًا في منطقة الأشعة تحت الحمراء البعيدة.

- **The Tungsten Filament Lamp**: An ordinary tungsten filament lamp is a convenient source for the near-infrared region of 4000 to 12,800 cm^{-1}.

مصباح فتيل التنجستن: يُعد مصباح فتيل التنجستن العادي مصدرًا مناسبًا لمنطقة الأشعة تحت الحمراء القريبة من ٤٠٠٠ إلى ١٢٨٠٠ سم-1.

- **The Carbon Dioxide Laser Source**: A tunable carbon dioxide laser is used as an infrared source for monitoring the concentrations of certain atmospheric pollutants and for determining absorbing species in aqueous solutions. A carbon dioxide laser produces a band of radiation in the 900 to 1100 cm^{-1} range.

مصدر ليزر ثاني أكسيد الكربون: يُستخدم ليزر ثاني أكسيد الكربون القابل للضبط كمصدر للأشعة تحت الحمراء لرصد تركيزات بعض ملوثات الغلاف الجوي ولتحديد الأنواع الممتصة في المحاليل المائية. يُنتج ليزر ثاني أكسيد الكربون نطاقًا من الإشعاع في المدى من 900 إلى 1100 سم-1.

على كلام الدكتور هذا الجدول بلخص المصادر
وطبعا كل شيء فيه حفظ

Sources

	حوله لل wavenumber	wavelength
Nernst Glower	heated rare earth oxide rod (~1500 K)	1-10 μm
Globar	heated SiC rod (~1500 K)	1-10 μm
W filament lamp	1100 K	0.78-2.5 μm
Hg arc lamp	plasma	>50 μm
CO_2 laser	stimulated emission lines	9-11 μm