1 مطيافية الاشعة تحت الحمراء Infrared spectroscopy "IR

تمهيد:

مطيافية الاشعة تحت الحمراء هي احد فروع علم الاطياف الذي يتعامل مع المنطقة تحت الحمراء من الطيف االكهرومغناطيسي و هي نوع من انواع مطيافية الامتصاص حيث يمتص الجزيء بعضا من الاشعة الساقطة بينما تنفذ توترات اخرى. ويتم االتعرف على الاشعة النافذة بالمقارنة بالواردة من خلال المطياف فنحصل على الامتصاص. وتستعمل هذه المطيافة في تعيين العناصر. و تعتبر هذه التقنية من اسهل طرق التحليل المتبعة في المخابر الفيزيائي-الكيميائي للمواد، حيث تسمح هذه التقية بمعرفة الطبيعة الكيميائية للمواد، وذلك بواسطة مماثلة بعض اشرطة المتصاص الموجوة في طيف المادة المدروسة حيث يمثل كل شريط نمط الاهتزاز لرابطة معينة بين ذرتين.

I.عموميات و تذكير

1.خصائص الضوء

الطبيعة الكهرومغناطيسة للضوء:

-الضوء عامة هو توازي لموجات كهرومغناطيسية عديدة ذات طول موجي مختلف.
-الضوء احادي اللون هو موجة اهتزازية معرفة بتواتر معين.

بعض خواص الموجة احادية الضوء في الفراغ	
الدور: T [s]	السرعة: c [sm^{-1}]
التواتر: $f = {}^{1}/_{T}$ (تعطى ايضا ν)	الطول الموجي: $\lambda = cT = c/\nu\ [m]$

مقدار مهم نحتاج اليه هو : العدد الموجي وحدته cm^{-1}:

$$\boldsymbol{\sigma = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}} \quad \text{.....(1)}$$

يتميز الضوء بكونه يتصرف ـ في بعض الحالاتـ كجسيمات مادية و تدعى الفوتونات

-االفوتونات هي جسيمات ذات كتلة منعدمة.
-الفوتونات تنتقل بسرعة الضوء
-تحمل االفوتونات طاقة $\boldsymbol{E = h\nu}$ حيث h:ثابت بلانك ($h=6{,}62.10^{-34} J\cdot s$)

باختصار، الطبيعة الثنائية للضوء هو سلوكه كموجة و كجسم:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{.....(2)}$$

كم الطاقة
(سلوك الجسيمات)

طول موجة
(سلوك موجي)

II.مبداء مطيافية الامتصاص للاشعة تحت الحمراء:

تعرف هذه التقنية عادة بإسم *التحليل الطيفي للاشعة تحت الحمراء* ، وهي تسمح بتحديد المجموعات المميزة من الذرات (المجموعات الوظيفية) الموجودة في الجزيئات. و نلخص في هذه الخطوات مبداء التقنية:

- لكي يكون الجزيء فعال في مطيافية الاشعة تحت الحمراء يجب ان يمتلك الجزيء عزم ثنائي القطب.

- وعند تسليط الأشعة تحت الحمراء على الجزيء يحدث تداخل بين المجال الكهربائي المتولد عن عزم ثنائي قطب.

- و اذا توافق تردد المجال الكهربائي لشعاع من الاشعة تحت الحمراء مع تردد المجال في الجزيء، فإن الجزيء يمتص هذا الشعاع.

- يمتص الجزيء الطاقة فينتقل من مستوى طاقة اهتزازية اقل الى مستوى طاقة اهتزازية اعلى بعد الاثارة

- وعند فقدان الطاقة و رجوع الجزيء الى مسوى اهتزازه "الارضي" (اي يصبح غير مثار).

- يحصل انبعاث للضوء تحت الحمراء و يمكن لكاشف حساس تسجيله.

- يمكن حساب مقدار التردد من قبل الجزيات او المواد باستخدام القانون التالي :

$$\nu = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{.....(3)}$$

حيث: ν : التردد الاهتزازي /**c**: سرعة الضوء/**k** : ثابت يمثل قوة رابطة الجزيء / μ: الكتلة المختزلة

1.مستويات الطاقة الذرية

الطاقة الكلية للجزيئ هي ناتج عن الطاقة الالكترونية و الاهتزازية و الدورانية:

$$E = E_{el} + E_{v} + E_{r} \quad \text{.....(4)}$$

E_{el}**:** الطاقة الالكترونية

E_{v} : طاقة اهتزازية

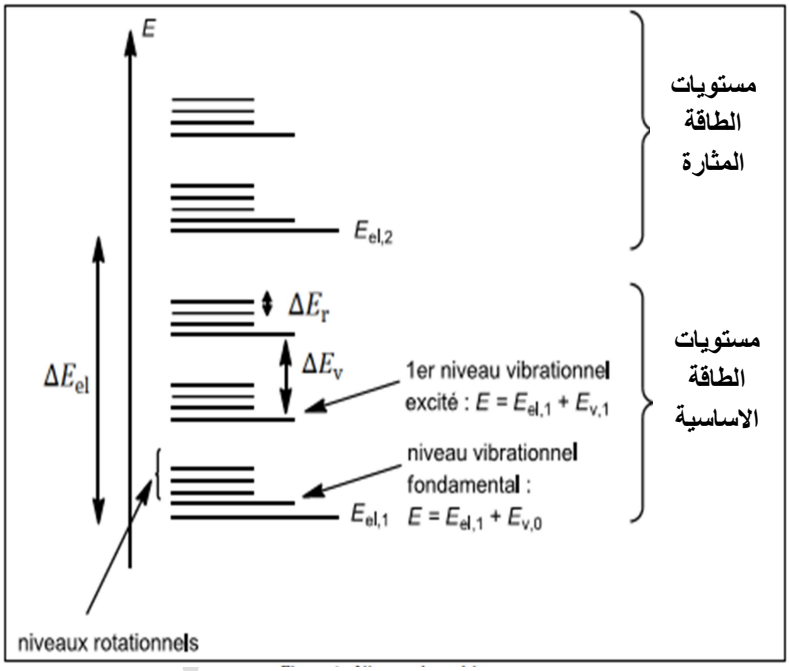
E_{r} : طاقة دورانية

كل هذه الطاقات مكممة حيث الفرق بين مستويين الكتروني او اهتزازي او دوراني يكون حسب الترتيب :

$$\Delta E_{\mathrm{r}} \ll \Delta E_{\mathrm{v}} \ll \Delta E_{\mathrm{el}}$$

حيث تأخذ كل طاقة ال قيم التلية:

$\boldsymbol{E_{\mathrm{el}}}$: 150 - 2400 kJ.mol-^{1}
$\boldsymbol{E_{\mathrm{v}}}$: 5 - 150 kJ.mol-^{1}
$\boldsymbol{E_{r}}$: 1,2 J.mol-^{1} - 5 kJ.mol-^{1}

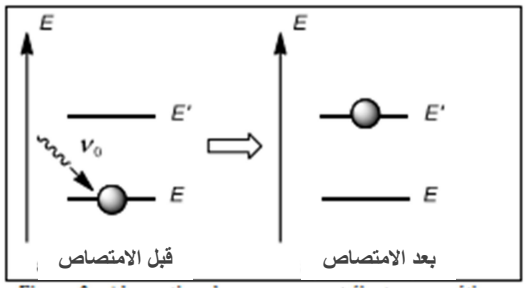


الشكل 1 :مستويات الطاقة في حالة الدوران والتذبذب والانتقال الأليكتروني داخل الجزيء

2.الانتقال بين مستويات الطاقة و امتصاص الاشعة الكهرومغناطيسية

عند مرور الأشعة الكهرومغناطيسية على المادة، فإن جزيئات المادة يمكن ان تمتص الشعاع الساقط عليها (موجة ذات تواتر $\boldsymbol{\nu_0}$) فتمر من مستوى طاقة إلى آخر. يحدث الامتصاص فقط إذا كانت طاقة الأمواج تتوافق مع الفرق في الطاقة بين مستويي الطاقة:

$$\boldsymbol{E' - E = h\nu_0 = \frac{hc}{\lambda_0}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (5)$$



الشكل 2 :امتصاص الاشعة الكهرومغناطيسية

نستطيع استخلاص قيم تواتر الاشعة الكهرو مغناطيسية الممتصة حسب نوع الانتقال و من ثم الطول الموجي الموافقة:

الانتقال الالكتروني: يحدث في نطاق التحت البنفسجية-المرئية (طيف التحت البنفسجية المرئي):

$$800\ nm - 50\ nm \approx \lambda_0 \text{ توافق à } Hz 6.10^{15} - 3{,}75 \approx \nu_0$$

الانتقال الاهتزازي: يحدث في نطاق التحت البنفسجية-المرئية (طيف التحت البنفسجية المرئي):

$$800\ nm - 20\ nm \approx \lambda_0 \text{ توافق à } Hz\ 3{,}75.10^{14} - 1{,}25.10^{13} \approx \nu_0$$

الانتقال الدوراني: يحدث في نطاق التحت البنفسجية-المرئية (طيف التحت البنفسجية المرئي):

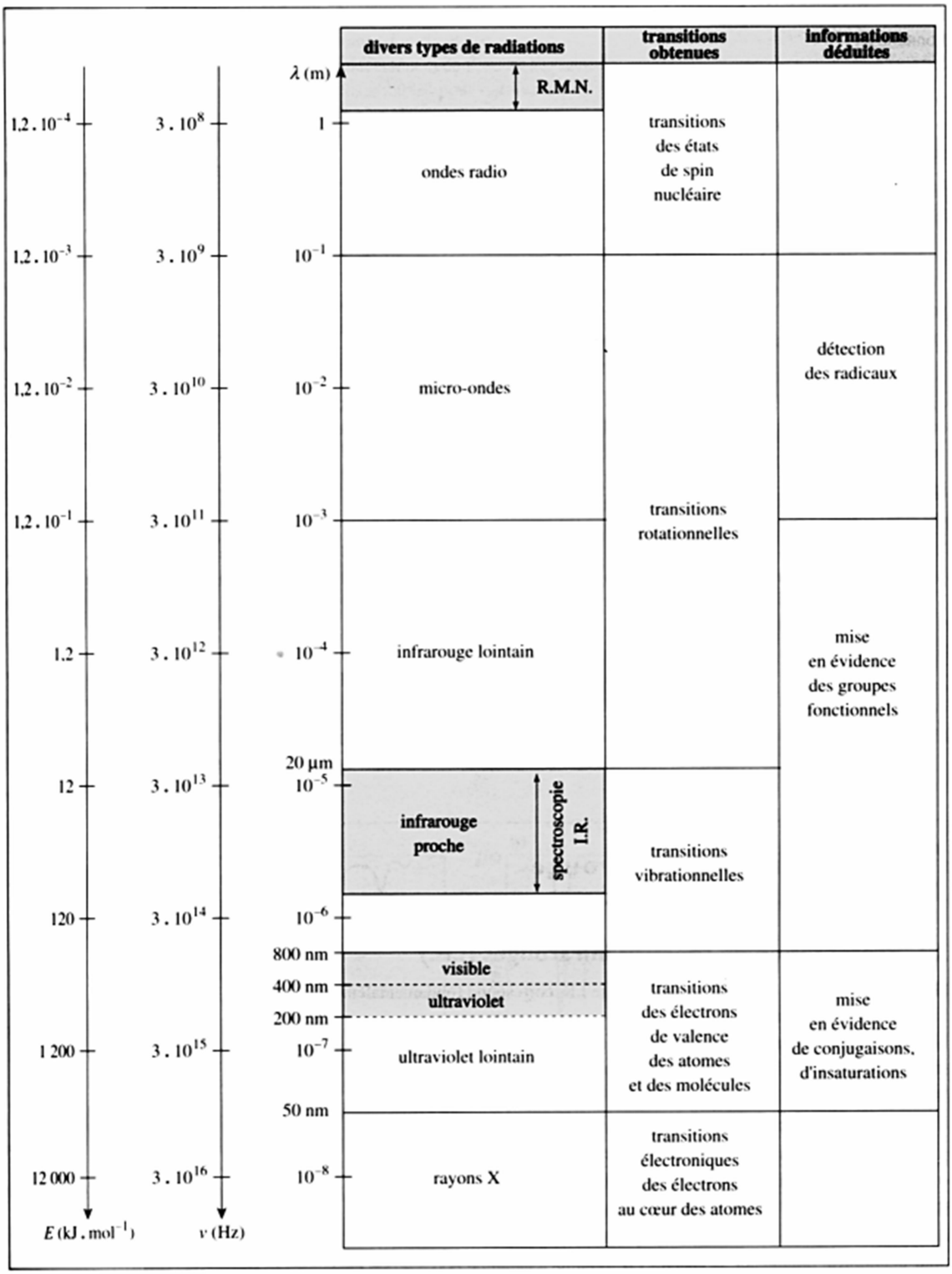
$$20\ \mu m - 10\ cm \approx \lambda_0 \text{ توافق à } Hz\ 3.10^{9} - 1{,}25.10^{13} \approx \nu_0$$

3. لماذا يتم اثارة السويات الاهتزازية داخل الجزيء؟

بما ان الاشعة تحت الحمراء تملك طاقة ضعيفة فهي غير قادرة على اثارة المستويات الالكترونية و انما تؤدي الى اثارة المستويات الاهتزازية. هذه الاخيرة تتضمن المستويات الدورانية وبتالي الاشعة تقوم بتحريضها ايضا. لذلك يسمى طيف IR بطيف اهتزازي.

وبما ان الطاقة اللزمة للانتقالات الاهتزازية صغيرة فانه يمكن تحريضها بالأشعة تحت الحمراء و الحصول على طيف ما mohammed2021 تحت الأحمر.

الشكل 3 :المستويات الاهتزازية و مستوياتها الدورانية



Durupthy A. et al., H Prépa : Chimie 2ème année PC-PC*, Hachette supérieur, 2004

الشكل 4 : طيف الكهرمغناطيسي و الانتقلات الموافقة

4.انواع الاهتزازات الجزيئية

عندما تمتص جزيئات المادة الأشعة تحت الحمراء ، يحدث اثارة لذرات المادة نتيجة لهذه الطاقة الممتصة ، وهذه اللإثارة تكون في صورة اهتزاز لذرات هذه المادة اي يحدث انتقال اهتزازي للذرات بالنسبة لبعضها البعض في الجزيء، مما يؤدي الى تغير دوري في طول الروابط الكيميائية او تغير لزوايا بين الروابط في الجزيء وقد تنتج كل حركة اهتزازية من حركة ذرتين او قد تشمل مجموعة من الذرات.

ويمكن تصنيف الحركة الاهتزازية الى نوعين اساسيين في الذرة:

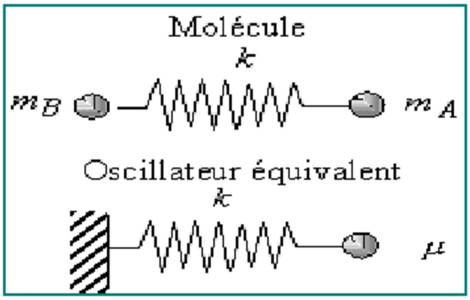
ا.الاهتزاز بالتمدد و الانكماش (Stretching)

ينشأ الاهتزاز بالتمدد والانكماش بين ذرتين مرتبطتين معا ، ويكون هذا التمدد واالانكماش على نفس محور الرابطة بين الذرتين أي تغيير المسافة بين الذرتين دون تغيير المحاور أو الزوايا بين الروابط.

ويمكن تشبيه هذا الاهتزاز بين ذرتين A-B في جزيء ما بحركة كرتين متصلتين بنابض مرن ذو ثابت مرونة k بحيث يمكن لنابض أن يسمح للذرتين أن تبتعدا عند جذب السلك و تقتربا عند تركه. و يحسب تواتر الاهتزاز بالعلاقة:

$$\upsilon_0 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (6)$$

حيث μ الكتلة المختزلة: $\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$

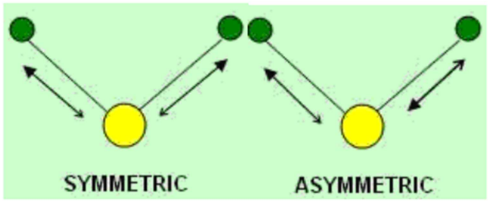


الشكل 5 :نموذج النابض المكافئ لاهتزاز روابط الذرة

وينقسم هذا النوع الى نوعين :

-تمدد وانكماش اهتزازي بسيطا أو معزول

-تمدد وانكماش اهتزازي مزدوجا(تمدد وانكماش مزدوج متماثل و تمدد وانكماش مزدوج غير متماثل)



الشكل 6 : التمدد والانكماش المزدوج المتماثل و غير المتماثل

ب.الاهتزاز بالانحناء(Bending)

هذه الترددات تتغير فيها زوايا الروابط (الزاوية بين الرابطتين) ، مما يؤدي الى حركة الذرات في اتجاه غير اتجاه محور الرابط ، وقد تكون حركة الذرات في مستوى الرابطتين أو خارج مستوى الرابطتين.

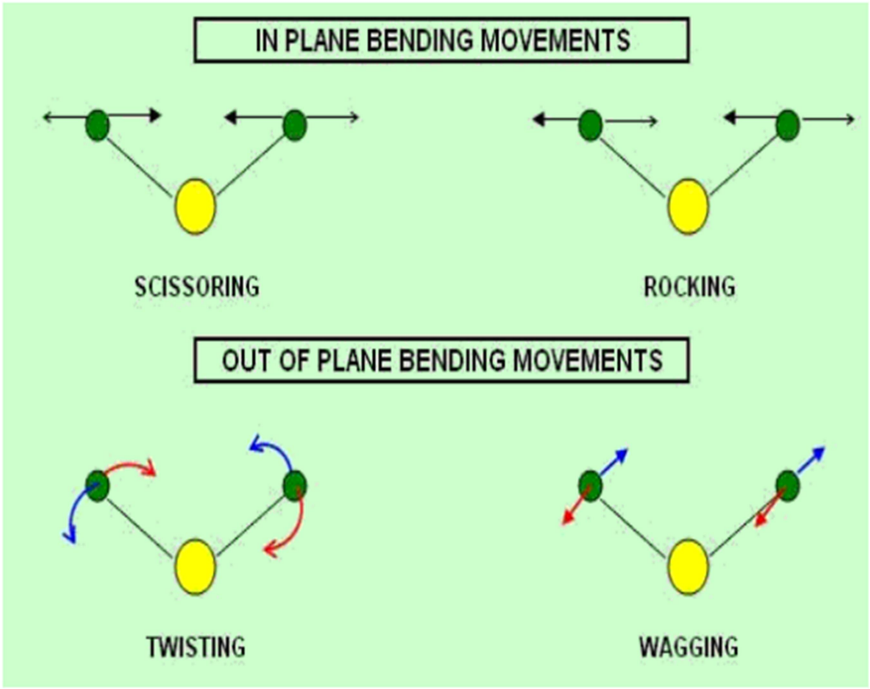
وينقسم االهتزاز بالإنحناء الى أربعة أنواع:

-اهتزاز Rocking

-التواء Twisting ا

–تأرجح Wagging

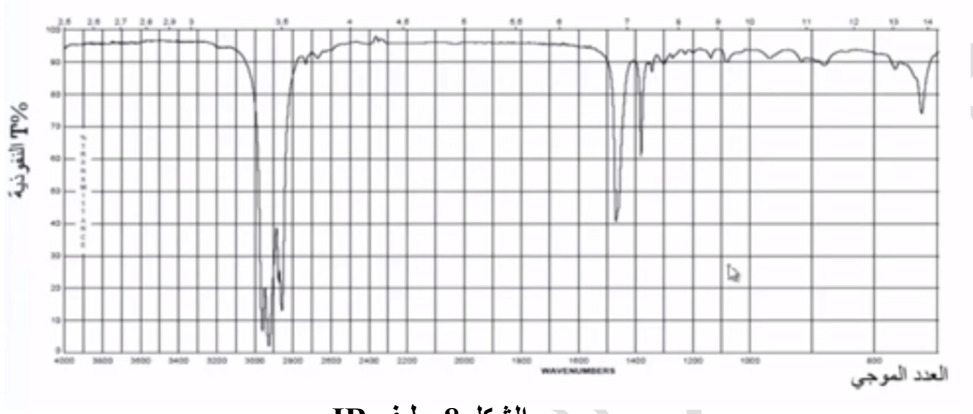
-حركة مقص Scissoring



الشكل 7 : اشكال الاهتزاز بالانحناء

III.طيف الاشعة تحت الحمراء (IR)

يمكننا تحديد امتصاص الاشعة باستخدام كاشف و الذي سيسجل مقدار الضوء تحت الأحمر الذي يجعله يمر عبر المركب.
بعض الترددات سوف تمر من خلال عدم امتصاصها بلكامل، في حين ان البعض الآخر سيختبر امتصاصا كبيرا نتيجة الروابط الكيميائية الخاصة في الجزيئات. هذا يؤدي الى منحني يربط بين نفوذية الأشعة ما تحت الحمراء كتابع للعدد الموجي.

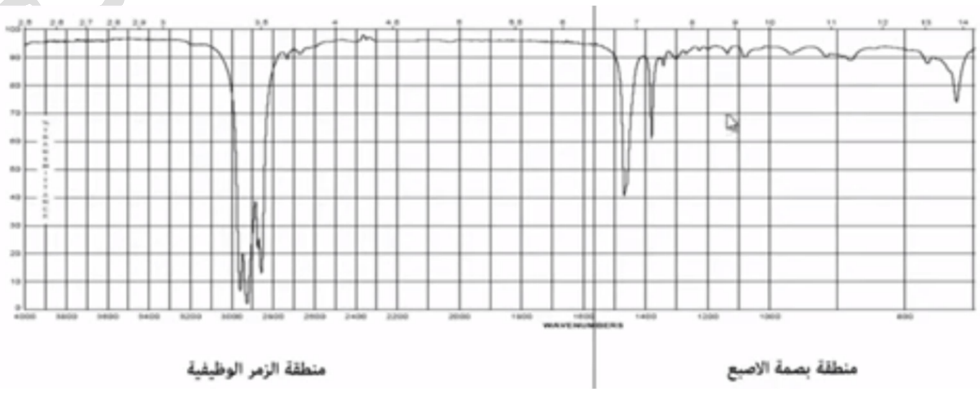


الشكل 8 :طيف IR

ونلاحظ في طيف **IR** منطقتين مميزتين بشكل كبير:

1. منطقة الزمر الوظيفية:عادة تظهر عند عدد موجي اكبر من 1500 تعطيي الزمر الشائعة امتصاص او امتصاصين في هذه المنطقة عند ترددات مميزة.

2. منطقة بصمة الاصبع:ونتيجة لحركة الذرات و تذبذها في الجزيئ، و اختلاف كتلة الذرات المعينة و قوة الروابط بينهما فإن درجة ترددات التذبذب تختلف من جزيء الى آخر معطيية ما يعرف بالبصمة و التي تميز كل جزيء عن الآخر بمعنى ان كل جزيء له بصمة اهتزازية خاصة به, و تظهر عند عدد موجي اصغر من 1500 تكون محتوية على عدد كبير من الامتصاصات فتصبح معقدة و يصعب تمييز كل القمم فيها.بسبب تراكمها فوق بعضها.



الشكل 9 :اقسام طيف الاشعة تحت الحمراء (IR

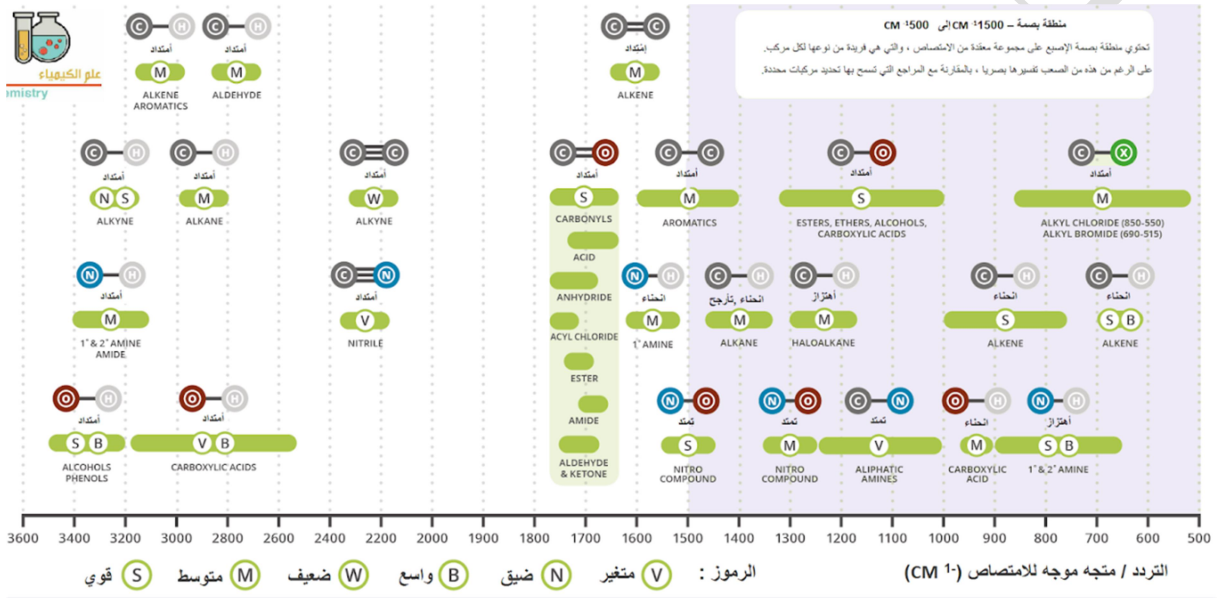
ومن انواع الامتصاص التي تظهر في طيف IR نذكر:

ا. **القوي (s)**:وهي اهم نوع و تتميز بنفوذية بين 0-35%.

ب.المتوسط (m): و تتميز بنفوذية بين 35-75%

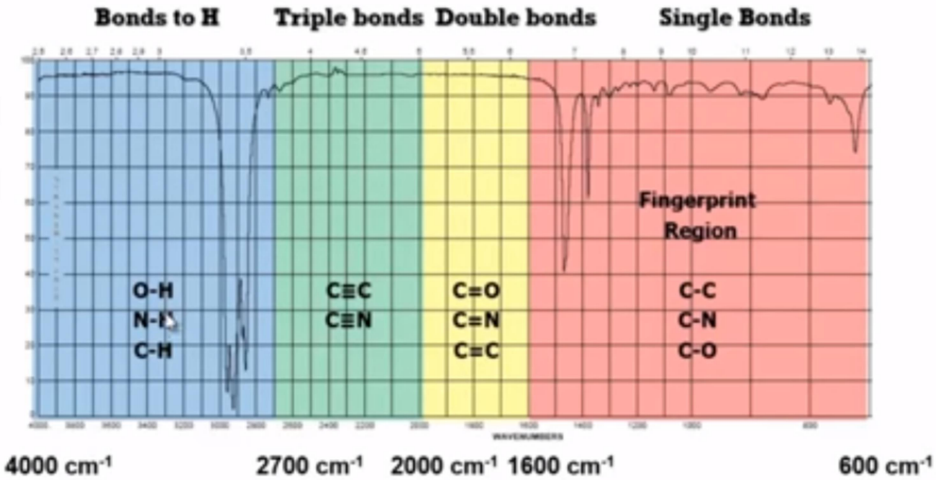
ج.الضعيف (w): نفوذيته بين 75-90%.

د.العريض (br): و تأخذ مجال واسع من الطيف.



3. المناطق المميزة في طيف الأشعة تحت الحمراء:

يتم امتصاص الروابط في اربع مناطق مميزة نلخصها فيما يلي:



الشكل 11 : المناطق المميزة في طيف IR

اولا: المنطقة $3600 - 2700\ cm^{-1}$

و هي المنطقة الخاصة بتمدد الروابط بين ذرة الهيروجين وذرة أخرى ذات وزن ذري كبير مثل الاكسجين أو النتروجين أو الكربون ولذلك هذه المنطقة خاصة بتمدد الروابط H-O, N-H, C -H.

ثانيا: المنطقة $2700 - 1850\ cm^{-1}$

و هي المنطقة الخاصة بتمدد الروابط الثلاثية C≡N،C≡C

ثالثا: المنطقة $1850 - 1550\ cm^{-1}$

وهي المنطقة الخاصة بتمدد الروابط الزوجية C=C, O=C, N=C

رابعا: المنطقة $1500 - 700\ cm^{-1}$

وهي منطقة البصمة ويحدث فيها تمدد الروابط الاخرى والانحناء في الروابط وتحتوي هذه المنطقة على االامتصاصات الخاصة بالرابطة الفردية بين ذرات الكربون والذرات الاخرى غير ذرات الهيردیوجين مثل C-C, lC-C, O-C وغيرها ، أي الروابط التي تكون الهيكل الأساسي للجزي ء ،و في هذه المنطقة فان أي تغير بسيط في تركيب الجزي ء يؤدي الى تغيير واضح في عدد ومواضع الامتصاصات ولذلك تسمى هذه المنطقة بمنطقة البصمة.

جامعة الوادي د. م. مختاري