

تم اكتشاف الأشعة تحت الحمراء في عام 1800 من طرف الألماني فريدريك ويليام هيرشل Herschel Frederick William عندما تمكن من تحليل الضوء إلى ألوانه الأساسية من خلال منشور زجاجي، . فقام درجة حرارة مكونات الطيف الملون باستخدام مقياس الحرارة thermometer ولاحظ ازدياداً في درجة الحرارة عند نقل مقياس الحرارة من مجال اللون البنفسجي إلى مجال اللون الأحمر، إذ تبلغ درجة الحرارة القيمة العظمى في الجزء المظلم الواقع وراء الضوء الأحمر،

والأشعة تحت الحمراء هي أشعة كهرومغناطيسية لها كل خواص [الضوء] الأساسية التي تتمثل بظواهر الانتشار والانعكاس والانكسار والتداخل والانعراج والاستقطاب. وهي أشعة غير مرئية حرارية تنبعث من الشمس لذلك يشعر الجلد بالدفء عند التعرض إلى أشعة الشمس أو من منابع اصطناعية لها قدرة عالية على الاختراق و النفوذ وتنبعث كذلك من اجسامنا ولهذا تستخدم الأشعة تحت الحمراء في بعض الأحيان لتسخين الطعام أو الإبقاء عليه ساخناً.

يعد التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء أحد أكثر الطرق الطيفية استخداماً لتوصيف الجزيئات العضوية. حيث يعتمد نجاح هذه التقنية على سرعة التوصيف وحساسية الجزيئات الموجودة. المبادئ الأساسية للتحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء قريبة جداً من تلك التي تحكم التحليل الطيفي المرئي للأشعة فوق البنفسجية. يأتي الاختلاف من مستويات الطاقة التي تتطلبها هذه التقنية، وحيث ان الأشعة تحت الحمراء تملك طاقة ضعيفة فهي غير قادرة على إثارة المستويات الإلكترونية كما في حالة الأشعة المرئية وفوق البنفسجية و إنما تؤدي إلى إثارة المستويات الاهتزازية والدورانية وهي طاقات الاهتزاز للروابط الجزيئية (اهتزازات التكافؤ أو الاستطالة واهتزازات التشوه الزاوي).

تمتد منطقة طيف الأشعة تحت الحمراء من 0.75 إلى 300 ميكرومتر ، لكن غالبية التطبيقات تتراوح بين 2.5 و 15 ميكرومتر أو في عدد موجي من 4000 cm^{-1} إلى 670 cm^{-1} وهو ما يتوافق مع طاقات منخفضة تتراوح من 2 KJ/mol^{-1} إلى 40 KJ/mol^{-1} .

III-2- المبدأ:

يؤدي امتصاص الأشعة المرئية وفوق البنفسجية إلى حركة الكترونية - انتقال الكتروني - بينما يؤدي امتصاص الأشعة تحت الحمراء إلى حركة اهتزازية للذرات المكونة للجزيء. وينشأ عن الحركة الاهتزازية للذرات بالنسبة لبعضها البعض تغير دوري في :

أ- طول الروابط الكيميائية .

ب- الزوايا بين هذه الروابط .

وتتوقف طاقة الأشعة الممتصة لأي من الحركات الاهتزازية في الجزيء على :

أ- نوع الذرات.

ب- طبيعة الروابط الكيميائية المتضمنة في الحركة الاهتزازية .

وعلى ذلك فإنه بتحليل طيف الامتصاص للأشعة تحت الحمراء فإنه يمكن معرفة طاقة الامتصاص ومنها يمكن معرفة نوع الذرات والروابط الموجودة في الجزيء - المجموعات الوظيفية - وعليه يعتبر طيف الأشعة تحت الحمراء أحد الوسائل المألوفة لتشخيص المجموعات الوظيفية - تحليل نوعي - ولكن التعرف الكامل على عينة ما لا يتم إلا بمساعدة طرق أخرى مثل طيف الكتلة mass spectroscopy وطيف الأشعة فوق البنفسجية وطيف الرنين النووي المغناطيسي NMR .

تقاس أطيف الأشعة تحت الحمراء عن طريق معرفة طول موجة الأشعة λ التي تمتصها مادة ما ويعتبر الميكرون وحدة قياس الطول الموجي. كما يمكن قياس هذه الأطيف بواسطة وحدات التردد التي يعبر عنها عند دراسة الأشعة تحت الحمراء بالعدد الموجي $\bar{\nu}$ وهو مقلوب الطول الموجي ويعبر عنه cm^{-1} .

و نلخص في هذه الخطوات مبدأ التقنية:

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

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

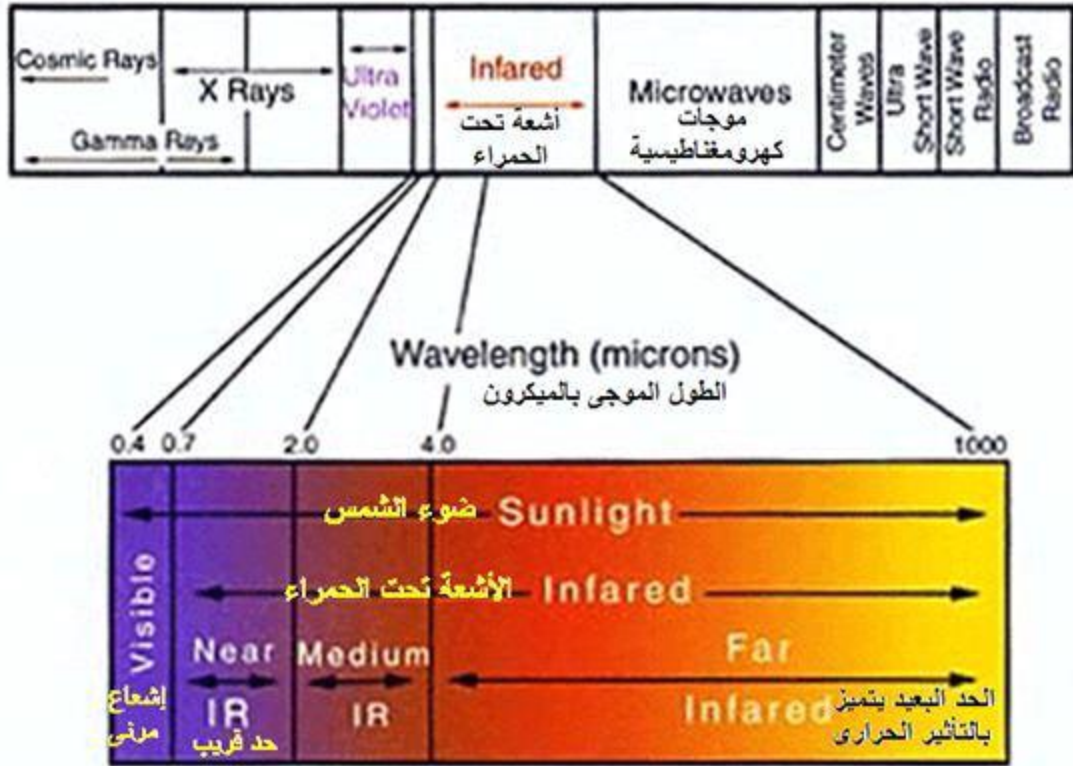
- و اذا توافق تردد المجال الكهربائي لشعاع من الأشعة تحت الحمراء مع تردد المجال في الجزيء، فإن الجزيء يمتص هذا الشعاع.

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

- وعند فقدان الطاقة و رجوع الجزيء الى مستوى اهتزازه الارضي اي يصبح غير مثار .

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

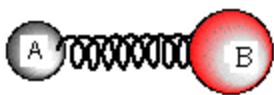
من خلال الشكل التالي نلاحظ أن طيف الأشعة تحت الحمراء مكون من ثلاثة مناطق:
 IR القريبة Proche IR عند الأطوال $0.8-2.5\mu$ وهو ما يساوي عدد موجي بين $13300-4000\text{cm}^{-1}$.
 IR المتوسطة moyen IR عند الأطوال $2.5-25\mu$ وهو ما يساوي عدد موجي بين $4000-400\text{cm}^{-1}$.
 IR البعيدة lointain IR عند الأطوال $25-1000\mu$ وهو ما يساوي عدد موجي بين $400-10\text{cm}^{-1}$.



الشكل III-1: مناطق الأشعة تحت الحمراء.

III-3- الاهتزاز الجزيئي:

III-3-1- جزيء ثنائي الذرة:



يمكننا مقارنة اهتزاز ذرتين مرتبطتين برابطة كيميائية باهتزاز كتلتها m_A و m_B مرتبطتين بنابض صلابته k .

في تقريب المذبذب التوافقي ، يتم إعطاء التردد الأساسي للاهتزاز من خلال العلاقة (قانون هوك):

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad ; \quad \mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

ν : تردد الاهتزاز

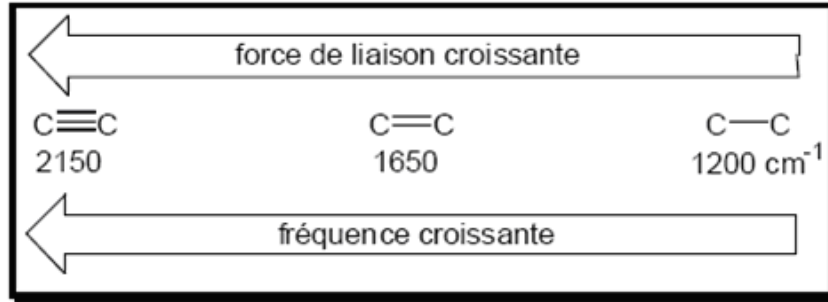
μ : كتلة مخفضة

k : ثابت قوة الرابطة

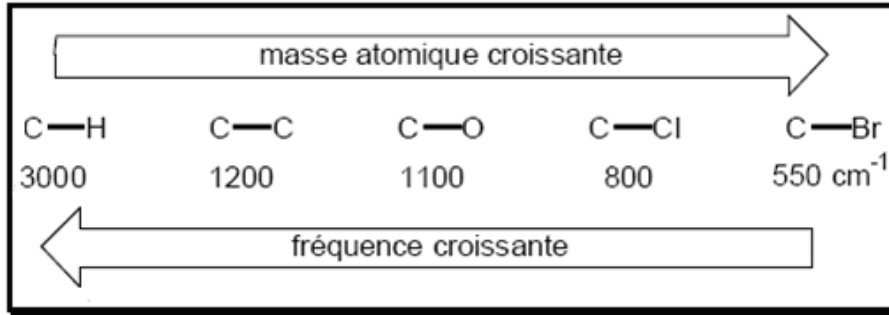
m_A و m_B : كتل الذرات A و B على التوالي

يعتمد هذا التردد على k و μ .

تأثير k : يتناسب تردد الاهتزاز مع ثابت القوة k .



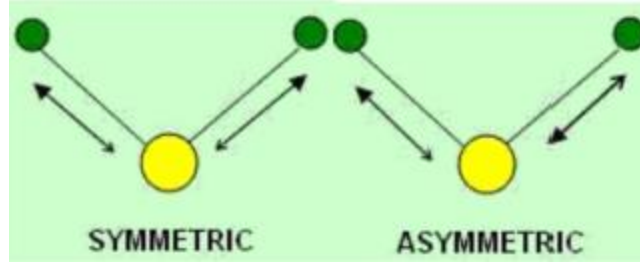
تأثير μ : يتناسب تردد الاهتزاز عكسياً مع الكتلة المخفضة μ .



III-2-3- حركات الاهتزاز

بالنسبة للجزيء متعدد الذرات غير الخطي (الخطي على التوالي) مع n من الذرات، هناك $3n-6$ (على التوالي $3n-5$) ما يسمى بالاهتزازات الأساسية. كتنقيح أولي، يتم تصنيف هذه الحركات أو أوضاع الاهتزاز وفقاً لمعلمتين:

- اهتزازات الاستطالة أو الشد: هو وضع الاهتزاز الذي يغير من أطوال الروابط .
بالنسبة للمجموعات المكونة من روابط مماثلة لـ (NH_2 ، CH_3 ، CH_2 ، إلخ)، هذه الروابط تهتز بالتزامن. يقال عن الاهتزاز الذي يحافظ على التناظر الجزيئي بالمتناظر. بينما يسمى غير المتناظر أو غير متماثل إذا أدى إلى فقدان عنصر واحد أو أكثر من عناصر التناظر للجزيء .

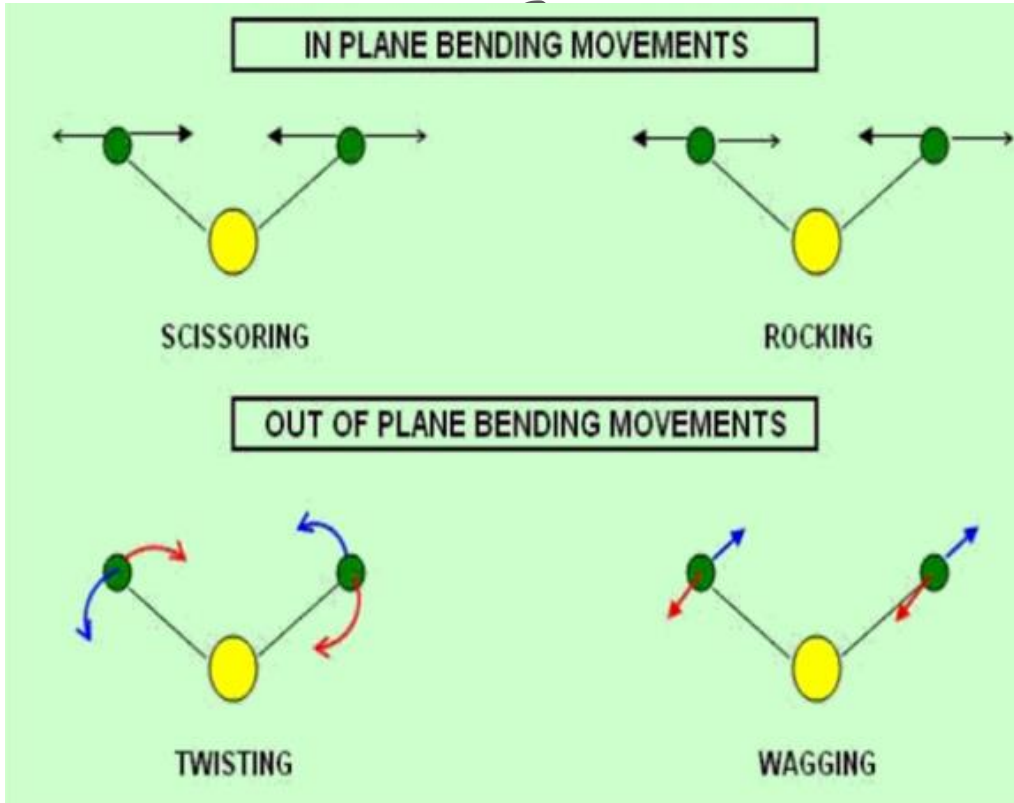


الشكل 2-III: التمدد والانكماش المزدوج المتماثل وغير المتماثل

- اهتزازات التشوه الزاوي أو الشني : تتغير فيها زوايا الروابط - الزاوية بين الرابطتين - ، مما يؤدي الى حركة الذرات في اتجاه غير اتجاه محور الرابطة ، وقد تكون حركة الذرات في مستوى الرابطتين أو خارجهما.

وينقسم الاهتزاز بالانحناء الى أربعة أنواع:

- اهتزازات مقصية
- التواء أو فتل
- تآرجح
- مركبة أو دوران في المستوي



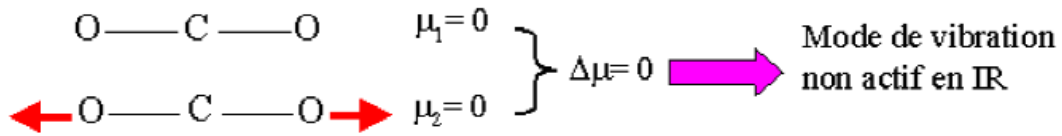
الشكل 3-III: انواع الاهتزاز بالانحناء

ملاحظة : - الطاقة اللازمة للشد أعلى من الطاقة اللازمة للثني.

- في الواقع ، داخل الجزيء ، لا تؤدي جميع الروابط إلى الامتصاص في الأشعة تحت الحمراء: هناك قاعدة الاختيار: تقول لكي يكون هناك امتصاص ، يجب أن يتغير عزم ثنائي القطب للجزيء أثناء الاهتزاز.

III-3-3- قاعدة الاختيار:

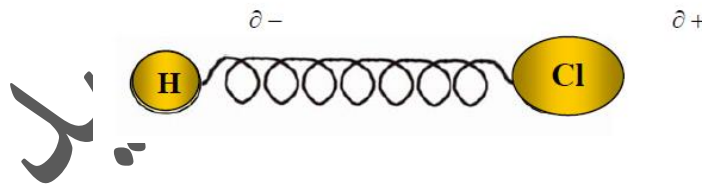
لكي يكون الانتقال الاهتزازي ممكنًا ، يجب أن يكون قانون بور محققًا $\Delta E = h\nu$. هذا الشرط ضروري ولكنه غير كافٍ. يجب أن يغير الاهتزاز أيضًا عزم ثنائي القطب للجزيء.



ويجب ملاحظة أن المركبات العضوية تمتص الأشعة تحت الحمراء عندما يكون تردد اهتزازات روابط هذه الجزيئات مساوية لتردد الأشعة الساقطة.

كما وأن كل الجزيئات لا تمتص الأشعة تحت الحمراء ، ولكي يتم الامتصاص يجب أن يكون هنالك تغير في قطبية الجزيء عند تغير طول الرابطة.

الجزيئات التالية لا تمتص الأشعة تحت الحمراء - أي أنها غير نشطة في هذا المجال وهي : $\text{H}_2, \text{N}_2, \text{O}_2$ مثلا. أما في حالة HCl نجد أن الجزيء يشبه قطعة مغناطيسية صغيرة جدا ، لذا يعتبر نشط في هذا المجال وهذا هو الحال لجميع المركبات التي تمتص في هذا المجال.



III-4- طيف الأشعة تحت الحمراء:

III-4-1- نمط طيف الأشعة تحت الحمراء

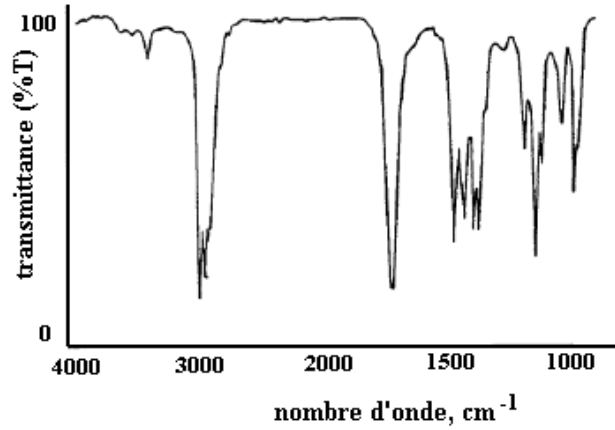
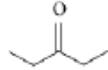
من الناحية العملية ، غالبًا ما يتم تمثيل طيف الأشعة تحت الحمراء على أنه نفاذية (T %) مقابل عدد موجي (cm^{-1}). حيث تتميز كل الامتصاصات بقيمة $\bar{\nu}$ عند أقصى امتصاص ومن أنواع الامتصاص التي تظهر في طيف الأشعة تحت الحمراء :

- القوي -s- وهي اهم نوع وتتميز بنفوذية بين 0 و 35%.

- المتوسط -m- وتتميز بنفوذية بين 35% و 75%.

- الضعيف -m- وتتميز بنفوذية بين 75% و 90%.
- العريض -br- وتأخذ مجال واسع من الطيف.

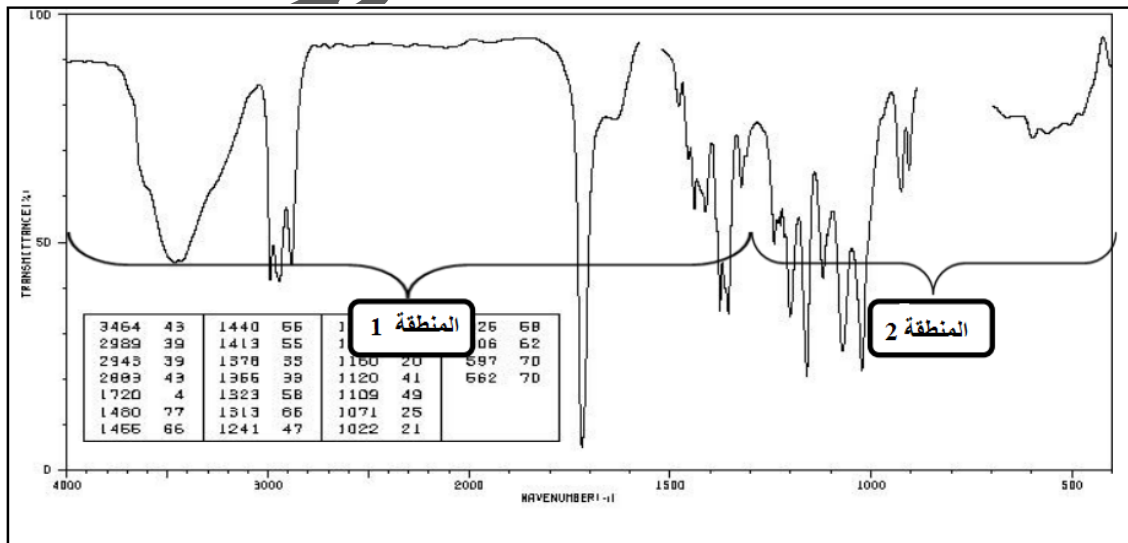
Spectre IR de la pentan-3-one



الشكل III-4: مثال على طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء

III-4-2- مناطق الامتصاص

هناك منطقتان للتحليل بشكل مختلف لطيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء.
 المنطقة 1: من 1300 إلى 4000 cm^{-1} معظمها اهتزاز استطالة.
 المنطقة 2: من 600 إلى 1300 cm^{-1} معظمها اهتزازات المتشوه وهي منطقة يصعب تحليلها غالبًا تسمى منطقة بصمات رقمية



الشكل III-5: مثال على مناطق امتصاص الأشعة تحت الحمراء

III-4-3- ترددات الاهتزاز المميزة

على الرغم من التعقيد الواضح لأطياف الأشعة تحت الحمراء ، نظرًا للعدد الكبير من نطاقات الامتصاص ، هناك امتصاصات في أعداد موجية مميزة والتي تمكن من تحديد المجموعات الوظيفية المختلفة للجزيء. حيث يمكن تمييز أربع مناطق رئيسية:

يمكن تمييز أربع مناطق رئيسية:

- 4000-2500cm⁻¹: استطالات: X-H (C-H ، N-H ، O-H)

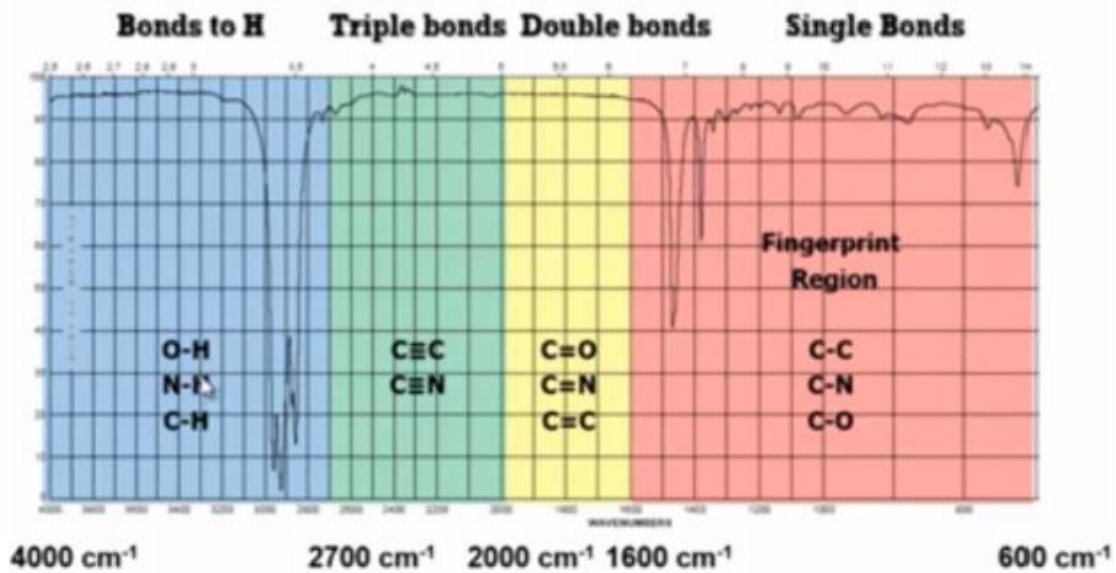
- 2500-1900cm⁻¹: استطالات الروابط الثلاثية C≡C و C≡N والروابط المزدوجة التراكبية

X = Y = Z ، allenes، isocyanates ، إلخ.

- 1900-1500cm⁻¹: استطالات الروابط المزدوجة (C = O ، C = N ، C = C ، NO₂)

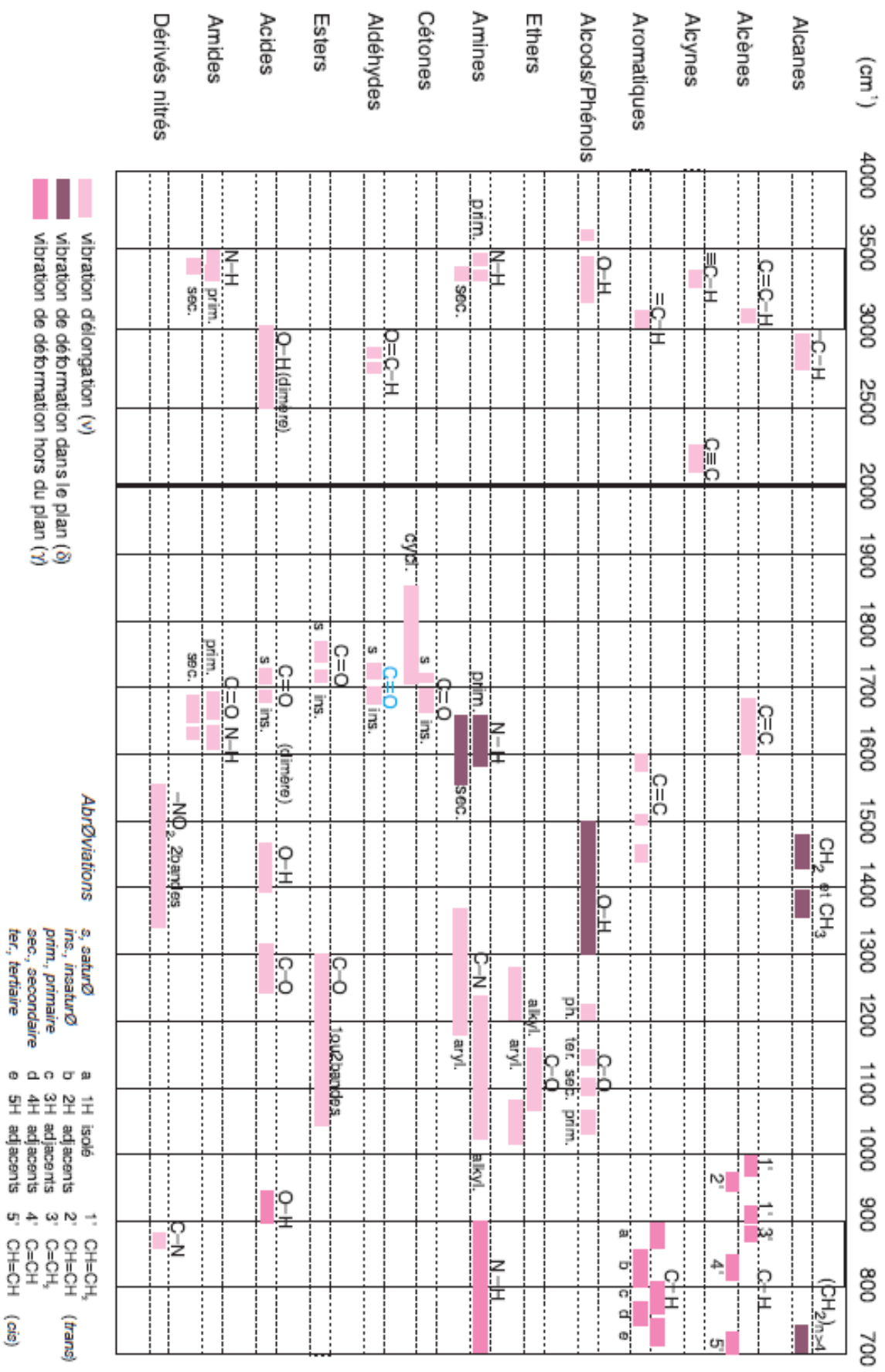
- 1500-200cm⁻¹: استطالات الرابطة المفردة (C-N (NO₂): قوي عند ≈ 1350 سم⁻¹ ؛ C-O:

قوي بين 1000 و 1300 سم⁻¹ (1- ...). تُستخدم هذه المنطقة ، التي تسمى منطقة بصمة الإصبع ، لتحديد المركب بشكل إيجابي والتأكد على نقاوته.



الشكل III-6: المناطق المميزة في طيف الأشعة تحت الحمراء

والجدول التالي يوضح مناطق الامتصاص لبعض المجموعات الوظيفية

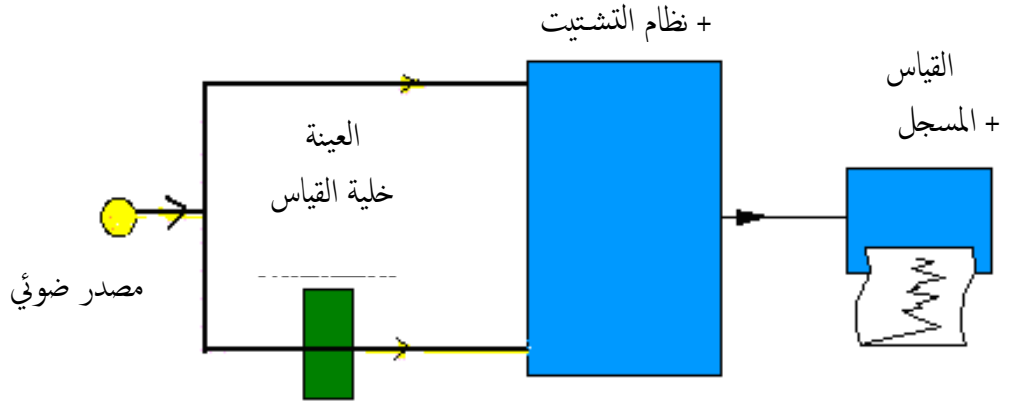


III-5-1- مكونات أجهزة الأشعة تحت الحمراء وتحليل العينات:

III-5-1-1 مكونات أجهزة IR:

يتم استخدام طريقتين رئيسيتين للحصول على أطياف الأشعة تحت الحمراء:
- الأولى والأقدم تسمى طريقة المسح .
- والثانية تسمى طريقة تحويل فورييه (Fourier Transform أو FT).
وهي تتكون أساساً من أربعة أجزاء رئيسية وهي : المصدر source ، وحدة التحكم في الأطوال الموجية *الجهاز البصري* monochromator ، وحدة العينات - الخلايا - cells ، الكاشف أو المقدر detectors والمسجل .

فيما يلي المخططات الخاصة بمطياف المسح ومطياف FT-IR .
الكاشف



الشكل III-7: مكونات جهاز الأشعة تحت الحمراء

1- المصدر:

في أغلب الأحوال تعمل في منطقة الأشعة تحت الحمراء المتوسطة (400 و 4000 سم⁻¹) حيث يتم استخدام أنواع عديدة مثل مصباح نرنست المتوهج هو عبارة عن مزيج من الأكاسيد لبعض العناصر الأرضية النادرة و مصباح جلوبر المتوهج

2- الجهاز البصري وخلايا العينة :

تضيء العينة بإشعاع الأشعة تحت الحمراء متعدد الألوان. بالنسبة لطريقة المسح تُستخدم المنشورات أو حواجز الانعراج كنظام تشتت. بالنسبة لطريقة تحويل فورييه يتم استخدام مقياس التداخل (مقياس تداخل ميكلسون). يحتوي مقياس التداخل على ثلاثة مكونات رئيسية: مقسم ومرآة ثابتة ومرآة متحركة .

3- الكاشف أو المقدر:

يتم الكشف عن الإشارة بواسطة مكون يضمن تحويل الإشعاع الساقط إلى إشارة كهربائية. الكاشف المستخدم من النوع الحراري. يكتشف التغيرات في درجات الحرارة ويحولها إلى اختلافات في الشدة. أكثر الكواشف استعمالاً هي :

- مقياس الطاقة الحرارية

- المقاوم الحراري

- المزدوج الحراري

- كاشف جولي

الشكل الموالي يوضح بعض أجهزة الأشعة تحت الحمراء المستخدمة .



ملاحظة: تتطلب طريقة المسح الطيفي بالأشعة تحت الحمراء وهو قديم نسبياً ، قدرًا كبيرًا من الوقت. بينما من مزايا طريقة FTIR هي توفير كبير للوقت ودقة عالية التردد.

III-5-2- تجهيز العينات :

من الممكن الحصول على أطياف الأشعة تحت الحمراء للمركبات الصلبة أو السائلة أو الغازية. اعتمادًا على الحالة الفيزيائية للعينة ، تختلف التقنيات. بالنسبة للخلايا ، من الضروري اختيار مادة لا تمتص الأشعة تحت الحمراء: غالبًا NaCl أو KBr.

إذا كان المركب سائلاً ، يتم وضع قطرة بين نوافذ الخلية لتشكيل فيلم من السائل. إذا كانت صلبة ، فيمكن إما وضعها كمحلول في مذيب ، أو خلطها مع KBr اللامائي ، المسحوق الذي يتم الحصول عليه بعد ذلك يتعرض لضغط مرتفع باستخدام مكبس للحصول عليه على شكل اقراص. أخيراً ، يمكن وضعه معلقاً في سائل البارافين .

يتم دراسة المركبات الغازية في خلايا غازية كبيرة الحجم.