

القياس الطيفي باستخدام الأشعة تحت الحمراء
IR spectroscopy

Dr.Jehad M Diab

jehaddiab61@gmail.com

القياس الطيفي باستخدام الأشعة تحت الحمراء

IR spectroscopy

يعتبر القياس في منطقة IR من EMR الوسيلة الأكثر واقعية المتوفرة لتحديد البنية الجزيئية وتحديد الذاتية. منطقة IR من EMR: $0.76-1000\mu$ أي تقع بين الأشعة المرئية والأشعة الميكروية microwaves أي $400-800\text{ nm} <$ و $1000\ \mu >$.

• وحدة λ : unit of IR بالميكرون $10^3\ \mu - 0.76$ ، التواتر بالعدد الموجي ν (cm^{-1}).

$$\nu = 1/\lambda(\text{cm}), 1\text{cm} = 10^4\ \mu$$

$$\lambda = 5\ \mu, \nu = 10000/5 = 2000\text{cm}^{-1}$$

$$\nu (\text{cm}^{-1}) = 10,000 / \lambda(\mu)$$

- تصنيف طيف IR classification of IR spectrum:

• منطقة الأشعة تحت الحمراء القريبة: near IR region:

$\lambda = 0.76-2.5 \mu$, $12800-4000 \text{ cm}^{-1}$

• منطقة IR الأساسية: Mid(fundamental) IR region:

• $\lambda = 2.5-50 \mu$, $4000-200 \text{ cm}^{-1}$

• منطقة IR البعيدة: far IR region:

• $\lambda = 50-1000 \mu$, $200-10 \text{ cm}^{-1}$

معظم الأجهزة تغطي $2.5-15\mu$ أي $4000-667\text{cm}^{-1}$

في منطقة IR الأساسية نحصل على معلومات كمية وكيفية حول المجموعات الوظيفية والبنية الجزيئية.

● يختلف طيف IR عن الطيف المرئي وفوق البنفسجي:

- كل المواد تقريباً تبدي امتصاص للأشعة تحت الحمراء باستثناء الذرات الأحادية مثل He والذرات القطبية المتجانسة مثل $\text{O}_2, \text{N}_2, \text{H}_2$.

- لا يوجد مركبين لهما بنية مختلفة يملكان نفس طيف IR ماعدا Optical isomers والبوليمرات عالية الوزن الجزيئي حيث لا يمكن تمييزها بالأجهزة المتوفرة.

- الحساسية باستخدام طيف IR أقل منها بالنسبة لطيف uv & vis ،
العينات التي تركيزها أقل من 1% لا يمكن فحصها بال IR .

• نظرية امتصاص IR: theory of IR absorption

- يحدث الإنتقال الإلكتروني نتيجة الإنتقال من الحالة الأساسية ground state إلى الحالة المثارة excited state باستخدام الأشعة المرئية وفوق البنفسجية.

- يحدث الإنتقال الإهتزازي vibrational transition باستخدام أشعة IR

- يحدث الإنتقال الدوراني باستخدام NMR.

- تملك اشعة IR كمية مناسبة من الطاقة كافية للإحداث انتقال اهتزازي في الجزيء وهو المتطلب الأول.

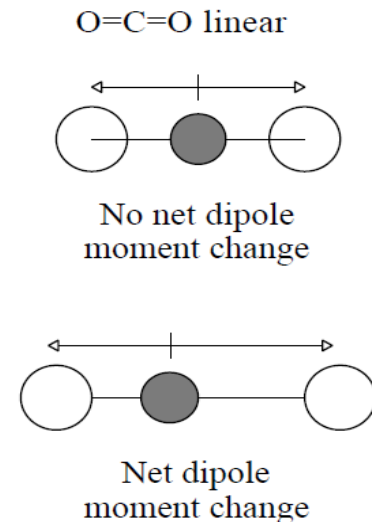
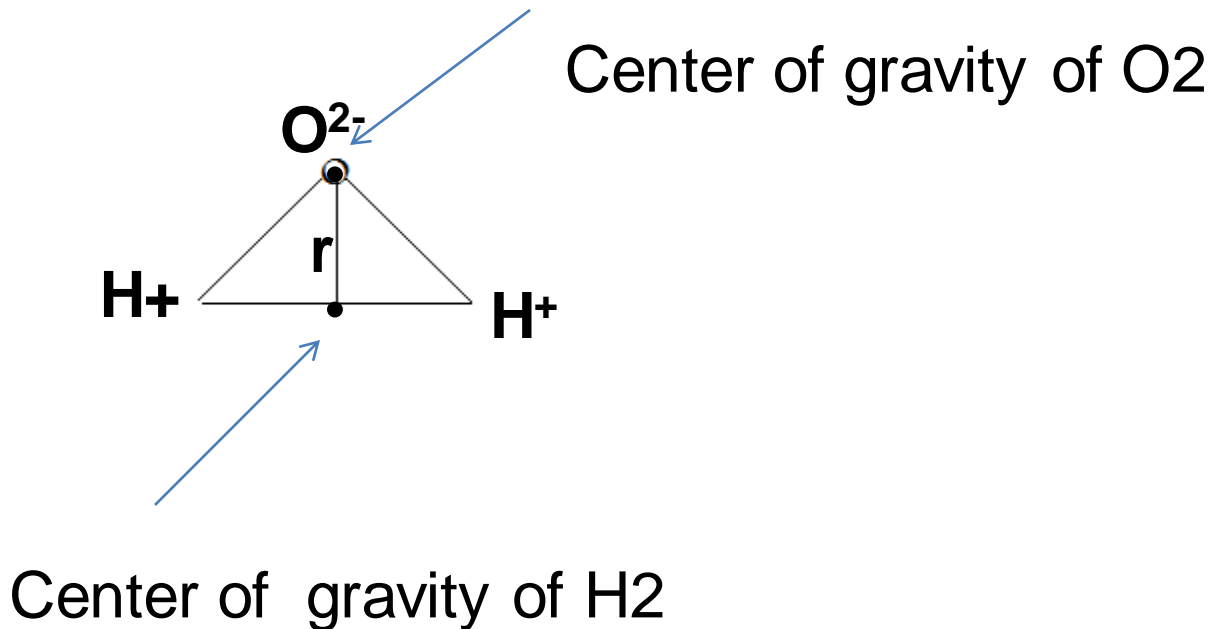
- أن يكون هناك تآثر interaction بين المادة وإشعاع IR، لتحقيق هذا المتطلب يجب أن يحدث تغير في العزم ثنائي القطب dipole moment عندما يحدث اهتزاز أساسي للجزيء fundamental vibration، IR active vib، مثل

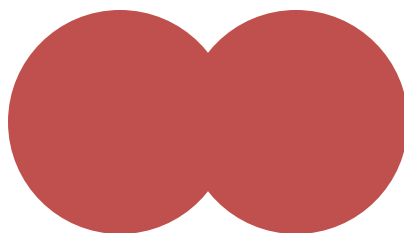
HCl, H₂O

وإذا لم يحصل تغير في العزم ثنائي القطب لا يحصل امتصاص
ويكون الإهتزاز الحاصل غير فعال بالنسبة ل IR

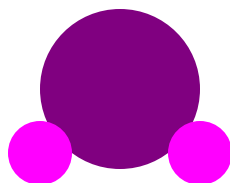
ويسمى **IR inactive type**، مثال: O_2 , $(O-O)$, H_2 , Cl_2

$\mu = q \times r$, μ : dipole moment , q :charge,
 r :distance.





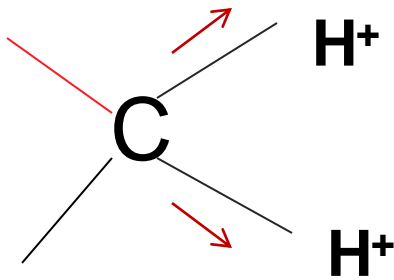
Molecular Vibrations and IR Spectroscopy



• الأنواع المتعددة للأهتزازات:

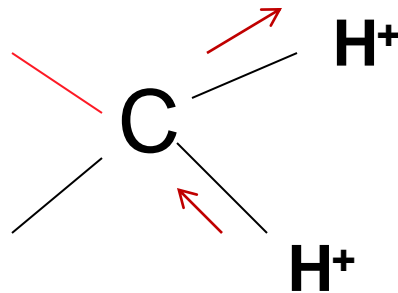
various modes of vibrations

أي أنواع الحركة الإهتزازية في الجزيء الفعال ل IR :
1. اهتزازات الشد: **stretching vibrations**: وتنقسم إلى
نوعين asymmetric & symmetric



Symmetric
stretch. vib.

$$\hat{\nu} = 2853 \text{ cm}^{-1}$$



Asymmetric
stretch.vib.

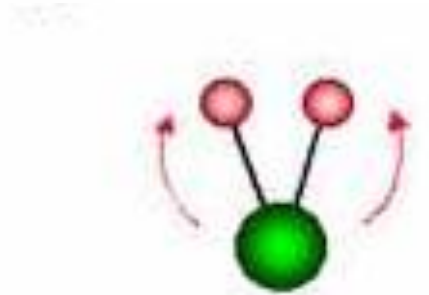
$$\hat{\nu} = 2926 \text{ cm}^{-1}$$

2. اهتزازات الإنحناء: bending vibrations:



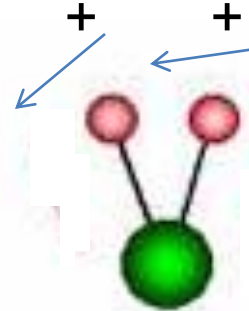
twisting

Out of
plane



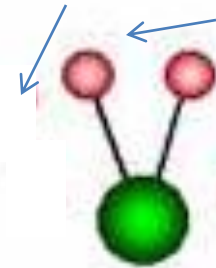
scissoring

In plane



wagging

Out of
plane



rocking

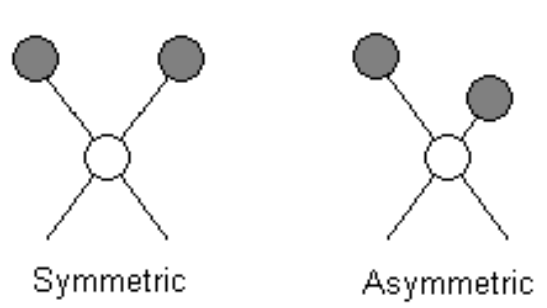
In plane

Modes of vibrations

Stretching: change in bond distance.
Occurs at higher energy: $4000-1250\text{ cm}^{-1}$.

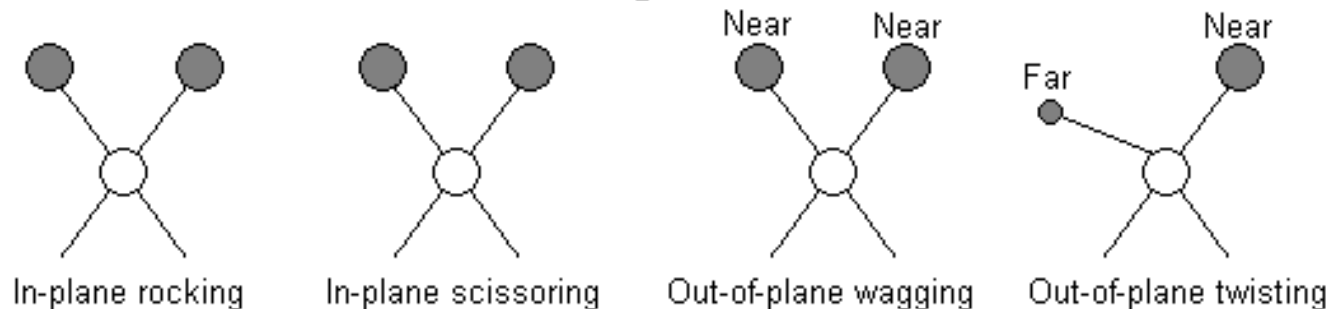
Bending: change in bond angle.
Occurs at lower energy: $1400-666\text{ cm}^{-1}$.

Stretching vibrations

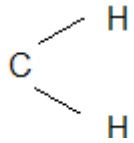


H₂O

Bending vibrations



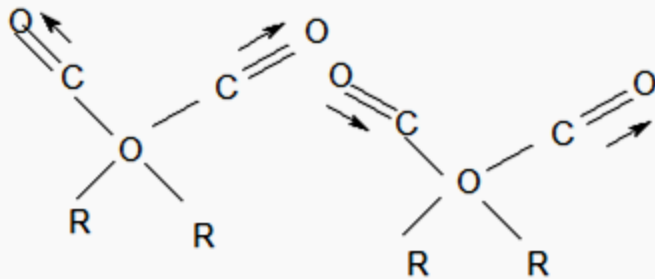
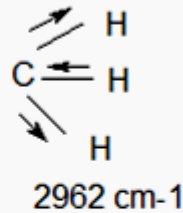
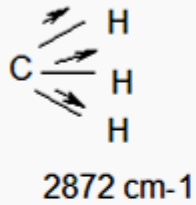
-CH₂-



■ أي مجموعة تحوي 3 ذرات أو أكثر اثنتين منها متماثلة

يكون هناك نوعين من الإهتزازات ، نوع شد **stretching** متماثل أو غير متماثل **symmetric or asymmetric** والآخر انحناء **bending**.

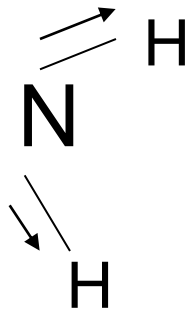
أمثلة على اهتزاز الشد: **CH3**



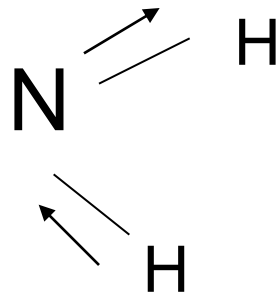
Sym. 1760
cm⁻¹

Asym. 1800cm⁻¹

Anhydride-



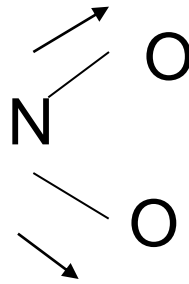
Sym. 3300
cm⁻¹



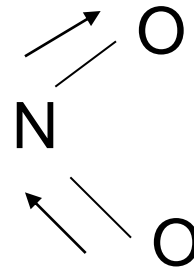
Asym. 3400
cm⁻¹

NH₂⁻

· R₂NH⁻ : تعطي قمة شد واحدة عند حوالي 3400 cm⁻¹



sym. 1350 cm⁻¹



Asym. 1550 cm⁻¹

: NO₂⁻

fundamental IR vib. تدعى هذه الإهتزازات بالإهتزازات الأساسية
group frequency region وتدعى منطقة تواتر المجموعات
(4000-1450 cm⁻¹) .

فحص طيف ال IR :examining the IR spectrum

- يسمى الجهاز الذي يقيس طيف ال IR :مقياس الطيف الضوئي بالأشعة تحت الحمراء **infra red spectrophotometer** .
- يقيس الجهاز الامتصاص مقابل طول الوجة λ أو العدد الموجي ν ويسمى الطيف الناتج طيف ال IR للمركب **IR spectrum of the compound**. يفيد الطيف في تحديد - موضع الامتصاص اي تحديد العدد الموجي للإهتزاز - شكل القمة وشدة الامتصاص
- **position,shape,intensity of the peak**
 - المجموعة الكيتونية $C=O$ تعطي قمة امتصاص ذات شدة عالية ومتميزة وهذا صحيح تقريبا لكل انواع قمم الإمتصاص. أحيانا يختلط الأمر إلى حد ما،مثال: $C=O$ و $C=C$ الأليفاتية تمتص ال IR بنفس المنطقة تقريبا.

$C=O$ 1750-1630 cm^{-1}

قمة امتصاص قوية

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

قمة امتصاص ضعيفة

عندما يحصل الإلتباس نلجأ إلى شكل وشدة القمة.

• OH & NH لهما تقريبا نفس التواتر:

OH 3650- 3200 cm^{-1}

قمة امتصاص عريضة وشدة أعلى
الكحولات كسوائل نقية تعطي قمة واحدة

NH 3500 – 3300 cm^{-1}

الأمين الأولي يعطي قمتين
والثانوي يعطي قمة
واحدة، قمة الإمتصاص حادة
والشدة منخفضة.

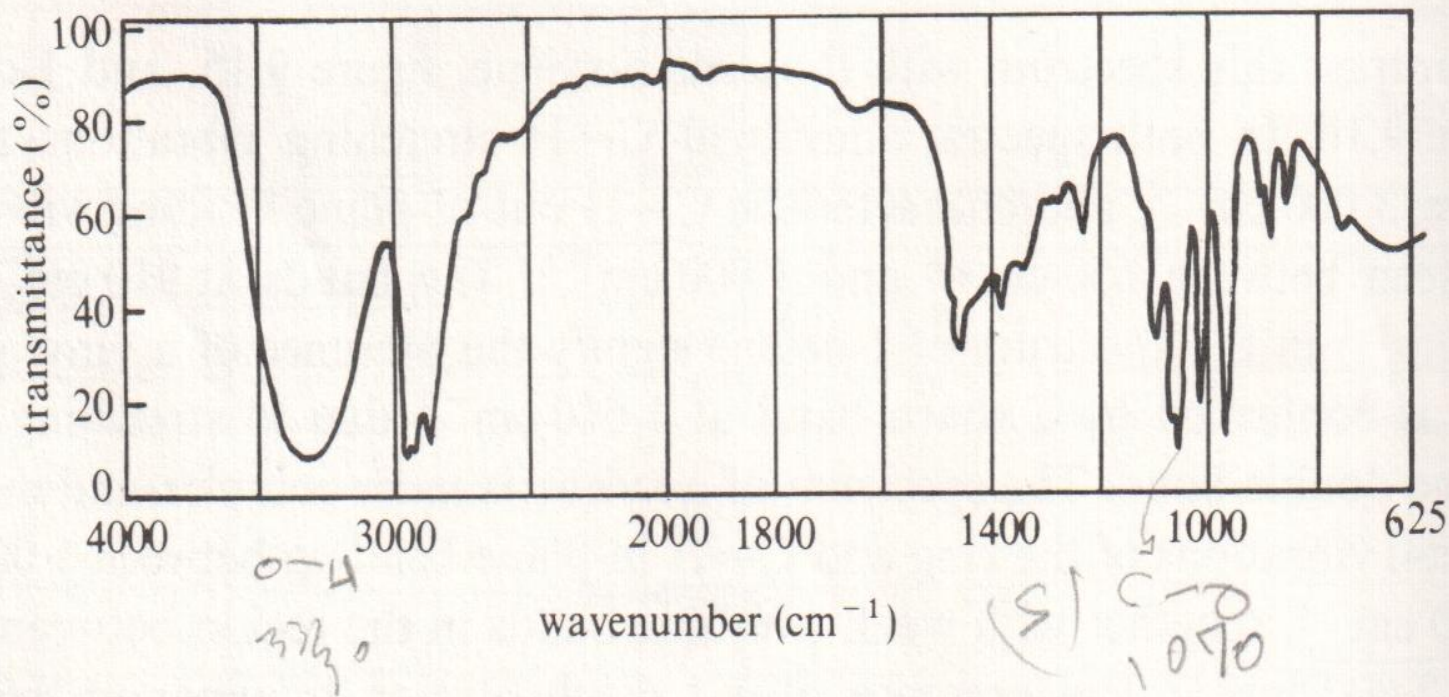


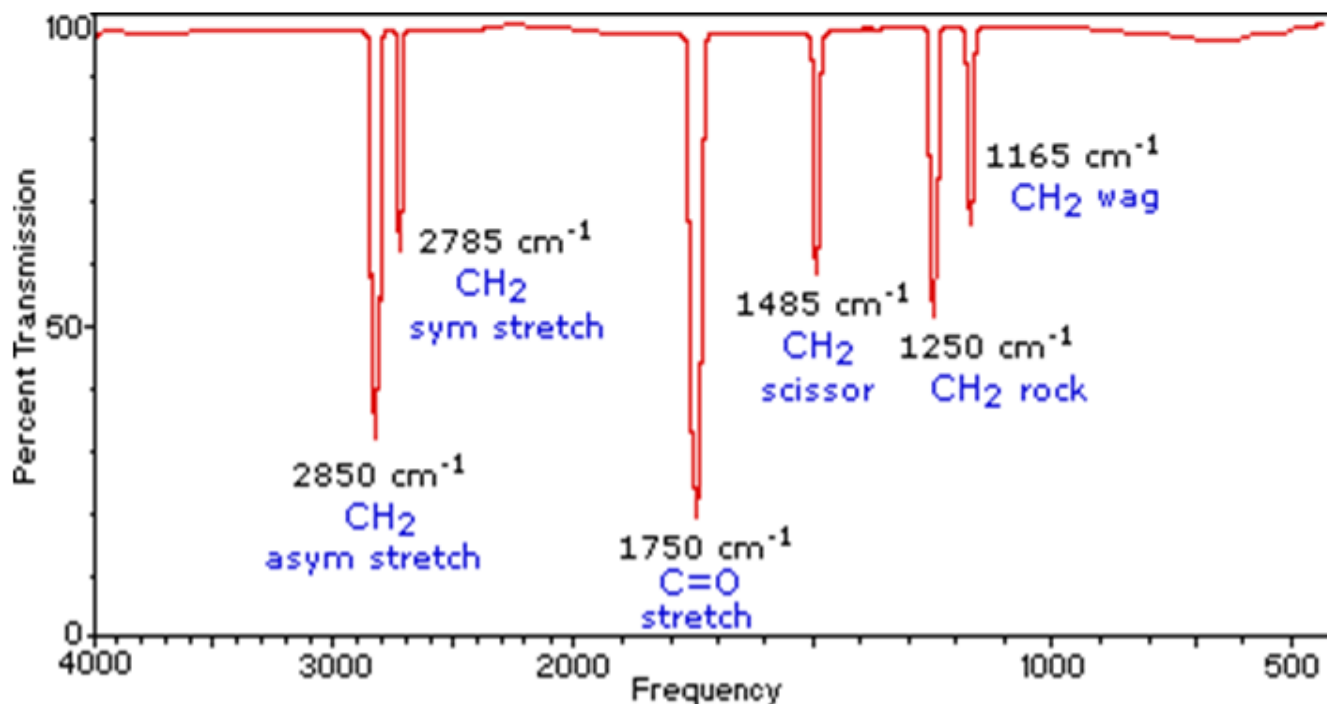
Figure 9.17. Infrared spectrum of *n*-propyl alcohol

n-Pr-OH
and -O

Vibrational Spectroscopy

A molecule composed of n -atoms has $3n$ degrees of freedom, six of which are translations and rotations of the molecule itself. This leaves $3n-6$ degrees of vibrational freedom ($3n-5$ if the molecule is linear). Vibrational modes are often given descriptive names, such as stretching, bending, scissoring, rocking and twisting. The four-atom molecule of formaldehyde, the gas phase spectrum of which is shown below, provides an example of these terms. A ball & stick model of formaldehyde is displayed below. We expect six fundamental vibrations (12 minus 6), and these have been assigned to the spectrum absorptions.

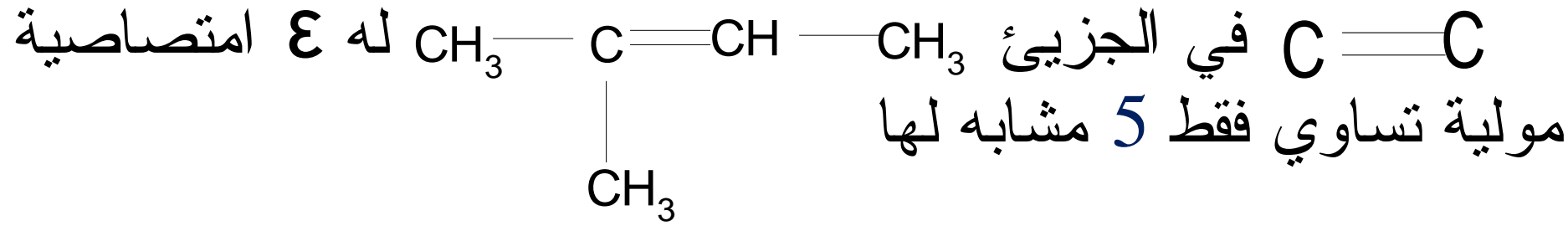
Gas Phase Infrared Spectrum of Formaldehyde, $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$



شدة امتصاص العصابات: intensity of absorption bands

bands

شدة امتصاص العصابة هي قياس لإحتمالية اهتزاز الجزيء وهذا بالتالي يعتمد على مدى تغير العزم ثنائي القطب. مثال: اهتزاز الشد ل



C=N, C-C, C-H لها عصابات امتصاص ضعيفة. **الكاربونيل**

Si-O, C-Cl, C-F والمجموعات المتشابهة العالية القطبية مثل:

تميل لتعطي عصابات عالية الشدة ذات امتصاصية مولية

1000 - 100.

C-H اهتزاز شد تعطي عصابات ضعيفة الشدة لكن اهتزازات الإنحناء ل C-H خاصة خارجة المستوى بالمركبات العطرية تعطي عصابات امتصاص قوية.

- شدة امتصاص بالإهتزاز بال IR أقل بمرتين إلى ثلاث مرات من الامتصاص بالإنتقالات الإلكترونية باستخدام uv&vis

بالإضافة إلى الطاقة المنخفضة و عرض الشقوق slits بمقياس الطيف الضوئي بال IR تجعل من ϵ أقل فائدة في التحليل الكيفي لأنها ستختلف من جهاز إلى جهاز حيث تختلف بعرض العصابة و عرض الشقوق لذا توصف العصابات قوية أو متوسطة أو ضعيفة (s) or (m) or (w).

IR spectrophotometers

Dispersive instruments.

Double beam instruments are the rule.

Only significant difference is that the monochromator is after the sample - not before like in UV/Vis equipment.



الأجهزة: instrumentation

• المنبع الضوئي source of radiant energy

- Nernst filament بالتسخين الكهربائي للدرجة 1000-1600 مئوية وهو عبارة عن رابط binder وأكاسيد Zr&Ce&th
- globar rod عبارة عن كربيد السيليكون يسخن الى 1000-1800 مئوية

• موحد اللون: λ selector ، monochromator

- موشور مصنوع من NaCl الذي هو مناسب للاستخدام في مجال الأشعة الأساسية fundamental IR
- موشور LiF مناسب ل near IR
- موشور KBr مناسب ل far IR - شبكات الإنعراج

• **الخلايا: cuvettes** مصنوعة من نفس مادة موحد اللون اي

NaCl & LiF & KBr

• **المتحري او المكشاف detector** يستخدم لقياس طاقة الشعاع الصادر عن العينة:- يستخدم thermocouple detector

Golay detector -

*توضع العينة أجهزة IR قبل موحد اللون بينما بأجهزة ال uv&vis
توضع بعد موحد اللون. كل أجهزة ال IR مضاعفة الحزمة للتعويض بسبب
التداخلات الكثيرة وكلها تحوي مسجل recording .

مقياس الطيف تحت الأحمر ذات تحويل فورية:

Fourier Transform Infrared Spectrometer(FTIR)

تعرف مقاييس تحت الأحمر التقليدية بالأجهزة التشتيتية **dispersive** ومع ظهور الحاسب فقد حلت مكانها مقاييس طيف تحت الأحمر ذات تحويل فورية (FTIR). يستخدم جهاز ال FTIR عوضاً عن موحد اللون (موشور او شبكة الإنعراج)،مقياس تداخل للحصول على الطيف.

مبدأ الجهاز ذو المقياس التداخلي interferometer: يقسم الإشعاع الوارد من منبع IR إلى قسمين يسيران على مسارين بواسطة قاسم حزمة **beam splitter**، يذهب أحد المسارين إلى مرآة ثابتة ويذهب الآخر إلى مرآة متحركة. وعندما تنعكس الحزمتان تنزاح إحداهما بعض الشيء عن الأخرى بسبب المرآة المتحركة، ثم تتحد الحزمتان لإعطاء نمط تداخل لجميع أطوال الموجة في الحزمة قبل المرور بالعينة .

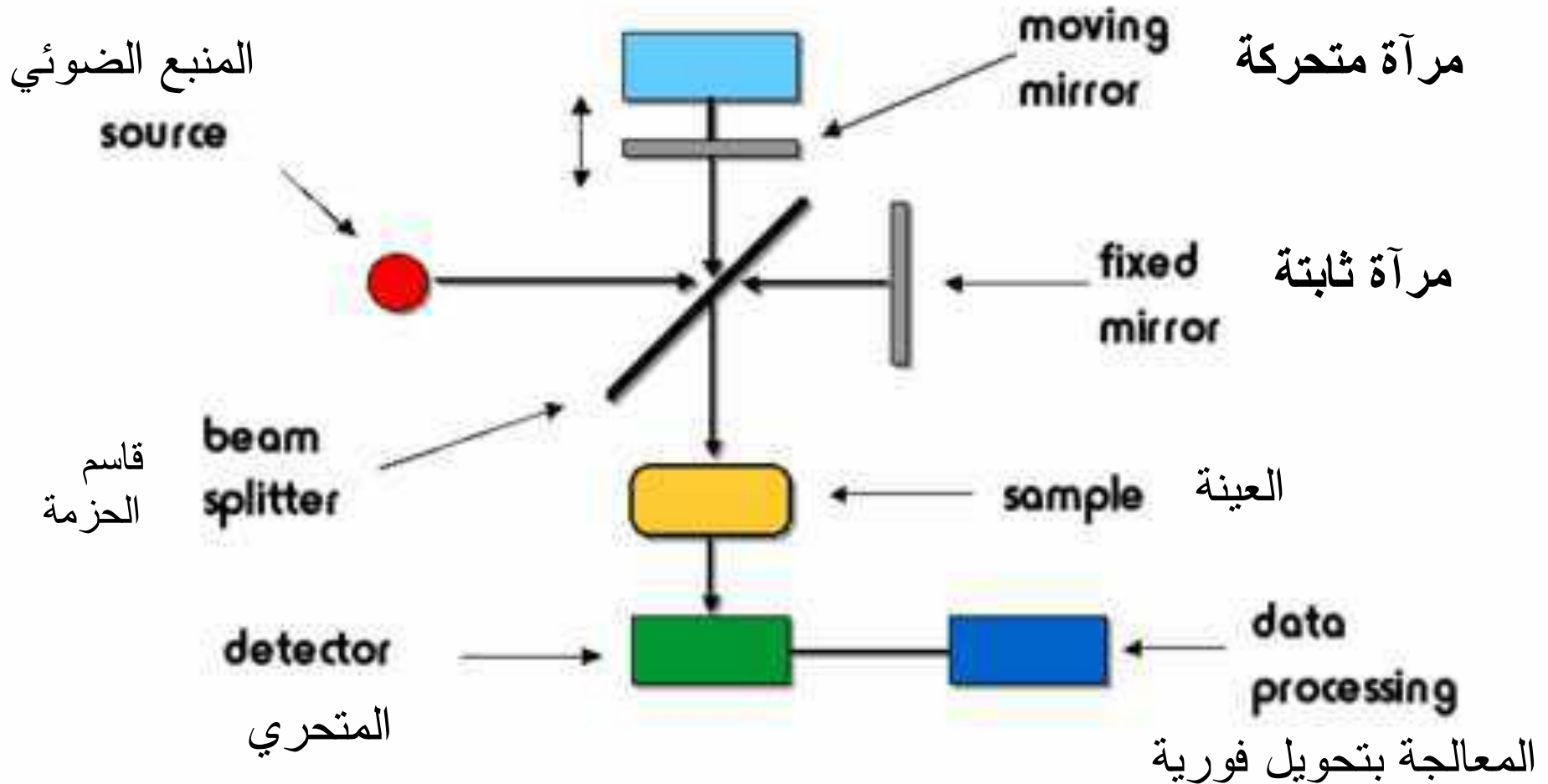
مقياس الطيف تحت الأحمر ذات تحويل فورية:

وترى العينة جميع أطوال الموجة آنياً، ويتغير نموذج التداخل بتغير الزمن مع قيام المرآة بالمسح بشكل مستمر بسرعة خطية وتكون نتيجة امتصاص العينة للإشعاع طيفاً يدعى "مخطط التداخل" أي شدة الإمتصاص كتابع لفرق المسار بين الحزمتين، ثم يحول هذا بواسطة الحاسب إلى تواتر بعملية رياضية تعرف باسم "تحويل فورية" وينشأ عن ذلك الطيف تحت الأحمر بمظهره التقليدي. ميزات ال FTIR ، ترى العينة جميع الأطوال الموجية في جميع الأوقات ويؤدي هذا إلى زيادة نسبة الإشارة إلى الضجيج وهكذا يتم الحصول على طيف خلال بضعة ثواني يضاهي الطيف الذي تعطيه شبكة الإنعراج (أي أكثر سرعة وحساسية من مقياس تحت الأحمر التقليدي) .

IR spectrophotometers

FT-IR instrument

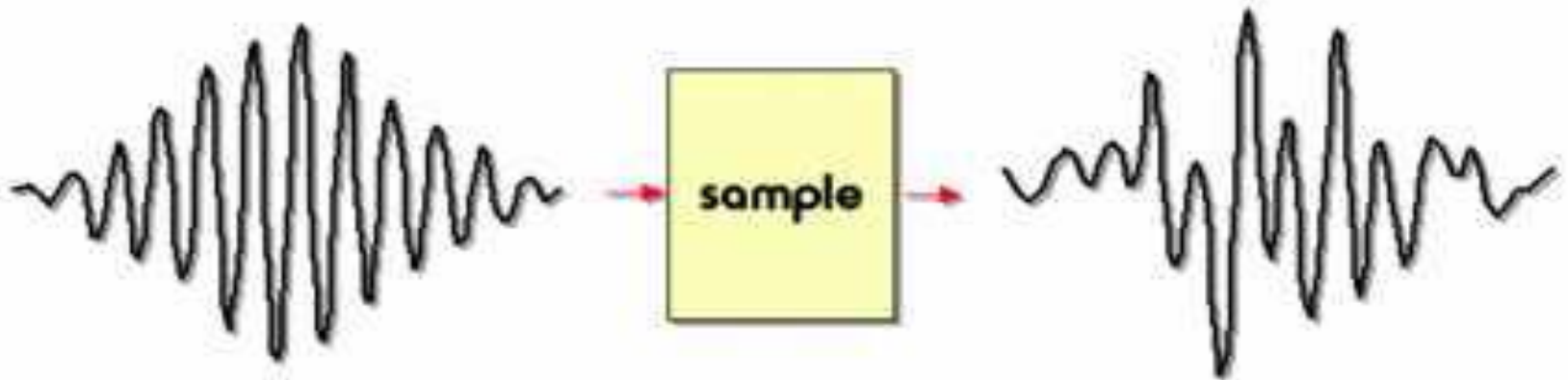
مقياس تحت الأحمر ذات تحويل فورية



IR spectrophotometers

FT-IR

The resulting data is called an interferogram.



مخطط التداخل يخضع
لتحويل فورية
Interferogram

طيف تحت الأحمر

التطبيقات الطيفية للأشعة تحت الحمراء:

application of IR spectrometry

- تعيين البنية الجزيئية structure determination

- التحليل الكيفي qualitative analysis

- التحليل الكمي quantitative analysis

لدى فحص طيف IR: تفحص الحزم الأقوى strongest

bands والتي تعود للمجموعات الوظيفية ومن ثم تفحص

الحزم المتوسطة والضعيفة. المنطقة الأكثر فائدة في طيف IR

والتي هي مميزة للمجموعات الوظيفية

($2.5-8 \mu, 4000-1300\text{cm}^{-1}$)

تعيين البنية: المنطقة الأكثر فائدة في ال IR من أجل تعيين البنية هي منطقة اهتزاز المجموعات ($4000-1300\text{cm}^{-1}$, $2.5-8\mu$). تتألف منطقة ال IR الأساسية من - منطقة اهتزاز المجموعات ($2.5-8\mu$) لا تتأثر ببقية الجزيء وتستخدم في تشخيص وجود المجموعات أو غيابها
- ومنطقة البصمات ($8-25\mu$)، الاهتزازات في هذه المنطقة بالجزيء ككل.

مثال: - المنطقة $4000-2500\text{cm}^{-1}$ هي مميزة لاهتزاز الشد ل H

- المنطقة $2500-1600\text{cm}^{-1}$ للروابط الثنائية والثلاثية

- المنطقة $1600-1300\text{cm}^{-1}$ لانحناء الهيدروجين H-bending
- بشكل عام تفيد حزم الامتصاص بمقارنتها بأطياف معلومة لنفس العينات.

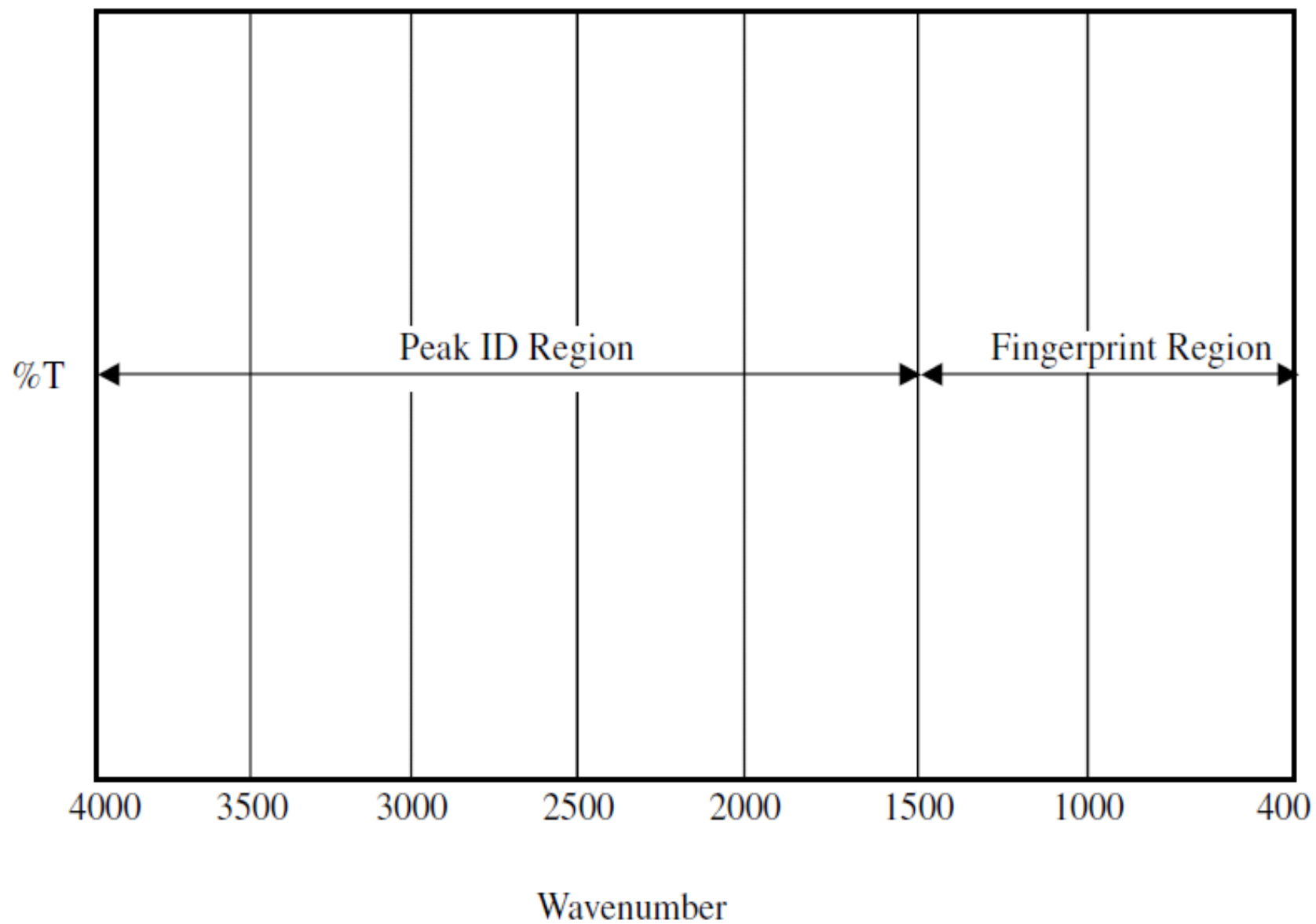
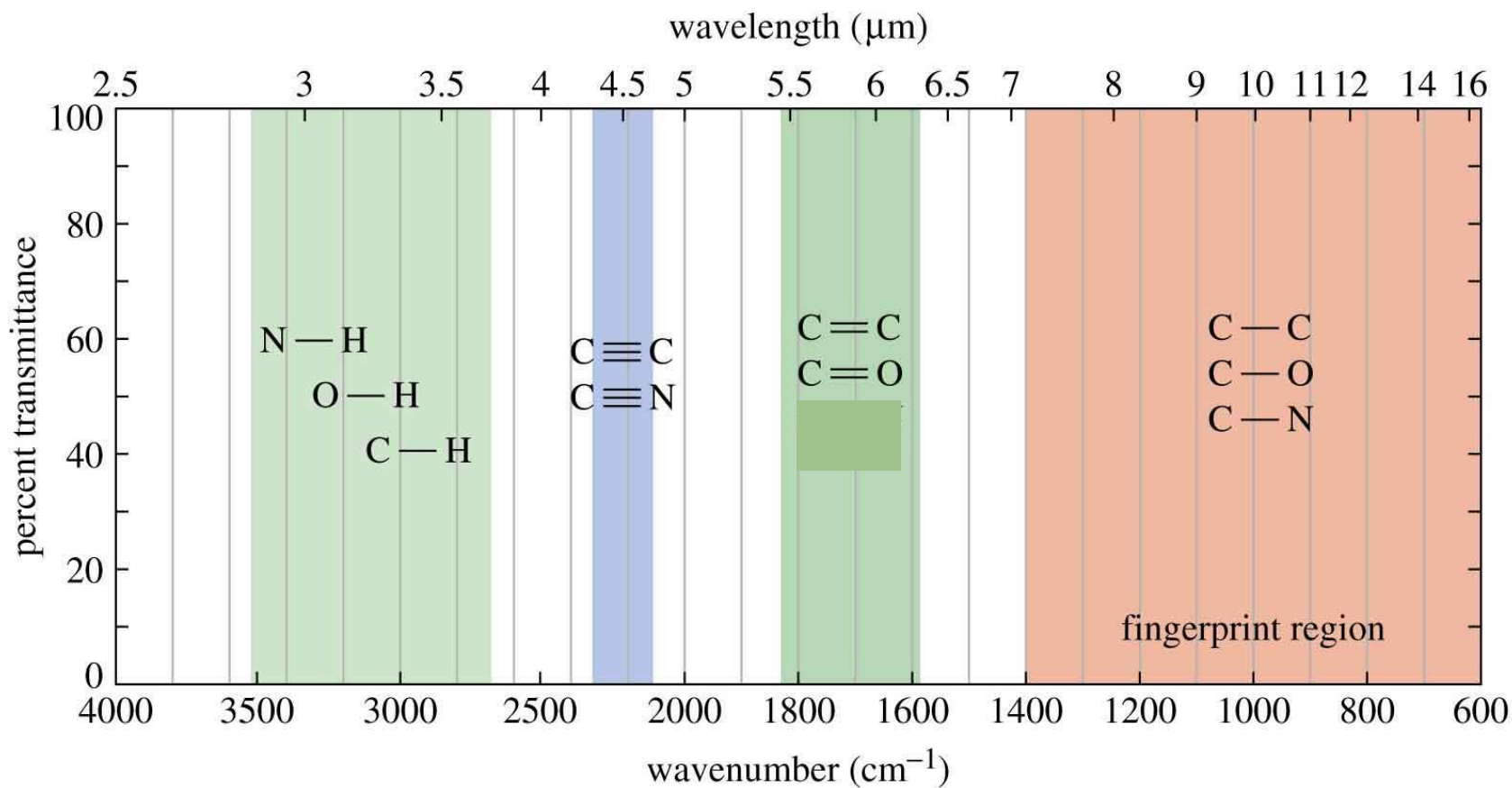


FIGURE 8.28 The Peak ID and fingerprint regions of the IR spectrum.

- **التحليل الكيفي:** يفيد طيف ال IR في تحديد ذاتية المواد غير المعروفة ،بما أنه لا يوجد مادتين تمتص ال IR بنفس التواتر وبنفس الدرجة. أي طيف امتصاص يعتبر بصمة اصبع للمادة **finger print** فريدة **unique** كبصمة اصبع اي شخص. كل المواد العضوية تمتص IR وكل المواد اللاعضوية المحتوية على ذرات متعددة وايونات تمتص IR بسبب وجود الروابط المشتركة. يعتبر التحليل بإستخدام ال IR طريقة بسيطة وسريعة وغير مخربة للمواد **non destructive** تتطلب مقادير ضئيلة من المادة. عادة يقارن طيف المادة غير المعلومة بطيف مادة معلومة.

Summary of IR Absorptions



BASE VALUES

($\pm 10 \text{ cm}^{-1}$)

These are the minimum number of values to memorize.

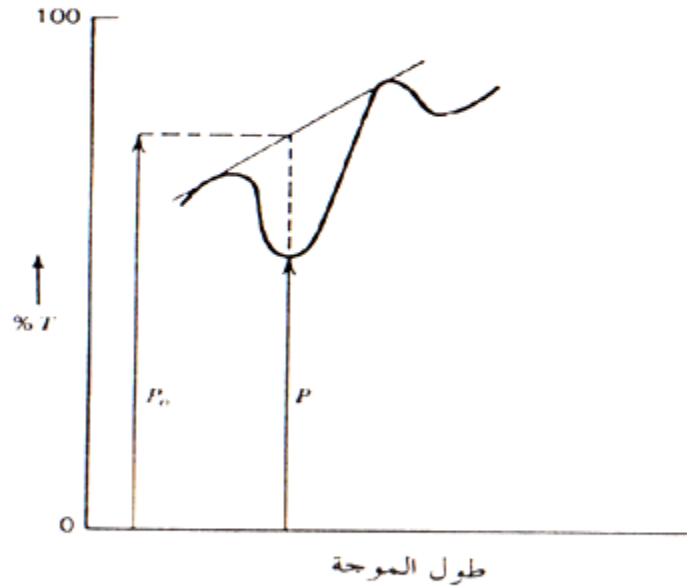
3600	O-H
3400	N-H
3000	C-H
2250	$\text{C}\equiv\text{N}$
2150	$\text{C}\equiv\text{C}$
1715	$\text{C}=\text{O}$
1650	$\text{C}=\text{C}$
~1100 C-O	

التحليل الكمي: تحدث بعض الصعوبات الشائعة في التحليل الكمي باستخدام ال IR - الانحراف عن قانون بيير شائع لأن قمم الامتصاص حادة واستخدام شقوق عريضة wide slits نسبياً بسبب **الطاقة المنخفضة ل IR**. بالإضافة وجود الأشعة المبعثرة والتائهة scattered and stray lights - عدم التأكد من ضبط 0%T، الأجهزة الحديثة تضبط الخطأ بحدود 1%.

- عدم التأكد من ضبط 100% T بدقة بسبب استخدام خلايا رقيقة جداً وبسبب تغير طول مسارها، لذا تستخدم:
طريقة خط القاعدة في التحليل الكمي للعينات والمواد
العيارية base line method.

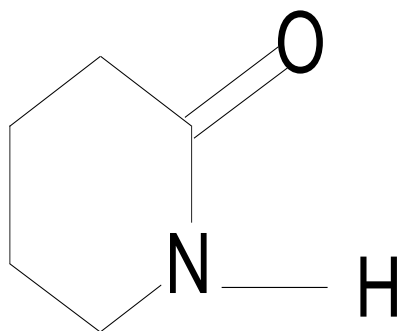
القياسات الكمية من طيف تحت الأحمر: Quantitative Measurements from Infrared Spectra

تسجل أجهزة قياس الطيف تحت الأحمر عادة نسبة الإصدار المتوية كتابع لطول الموجة. ويؤدي وجود الإشعاع المبعثر، في قياسات IR، لا سيما في التراكيز العالية، إلى جعل تطبيق قانون بير أمراً صعباً. كذلك، يلزم، نتيجة للمنابع الضعيفة، استعمال شقوق عريضة نسبياً (مما يتسبب بانزياحات ظاهرية عن قانون بير). ولهذا تستخدم عادة طرق اختبارية في التحليل الكيفية في تحت الأحمر، مع إبقاء الشروط التحريبية ثابتة. وتستخدم عادة طريقة "خط الأساس" أو "طريقة النسبة" وهذا موضح في الشكل 14 - 11. تختار عادة قمة لا تقع قريباً من غيرها من قمم مادة الاختبار أو المواد



الشكل 14 - 11 طريقة خط الأساس للتعين الكمي في منطقة تحت الأحمر من الطيف

الأخرى. يرسم خط مستقيم عند أساس العصابة، وتقاس P و P_0 لدى قمة الامتصاص. (يبدو المنحني هنا مقلوباً بالمقارنة مع طيف الامتصاص العادي، إذ يسجل هنا الإصدار بدلالة طول الموجة) يرسم $\log P_0/P$ بدلالة التركيز بالطريقة المعهودة. تقارن الجاهيل مع النتائج المعيارية التي أجريت بالشروط التحريبية نفسها. وتؤدي هذه التقنية إلى جعل الأخطاء النسبية أصغر، ولكنها لا تزيل الأخطاء البسيطة الجمعية، كذلك التي تتسبب باضطراب خط الأساس.

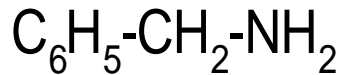


تمرين 1: في أي منطقة طيفية يتوقع المركب هذا أن يمتص IR؟

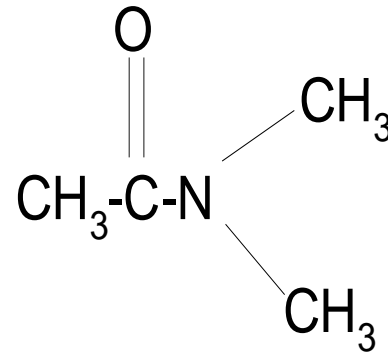
- N-H St** ($3750-3000, 3500 \text{ cm}^{-1}$)
- C-H St** ($3000-2700, 3000 \text{ cm}^{-1}$)
- C=O St** ($1800-1650, 1700 \text{ cm}^{-1}$)
- C-H bend** ($1470-1300, 1400 \text{ cm}^{-1}$)

تمرين 2 : كيف يختلف طيفي IR للمركبين التاليين؟

Benzalimide يبدي عصاباتين عند $3750-3000\text{cm}^{-1}$ (N-H st) ولا يبدي $\text{C}=\text{O}$ st (at $1900-1650\text{cm}^{-1}$). بينما dimethylacetamide لا يبدي N-H st لكنه يبدي $\text{C}=\text{O}$ st عند حوالي 1650cm^{-1}



benzalimide

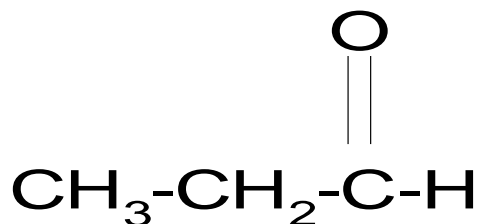


dimethylacetamide

Problem 3: indicate the IR absorption for the following compound : $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CHNH}_2-\text{OH}$

A strong **O-H st** band at $3750-300\text{cm}^{-1}$ and **C-H st** bands at $3000-2700\text{cm}^{-1}$ characteristic for CH_3 - and CH_2 -

Problem 4 : What regions will the following compound be expected to absorb IR and what band gives rise to each absorption?



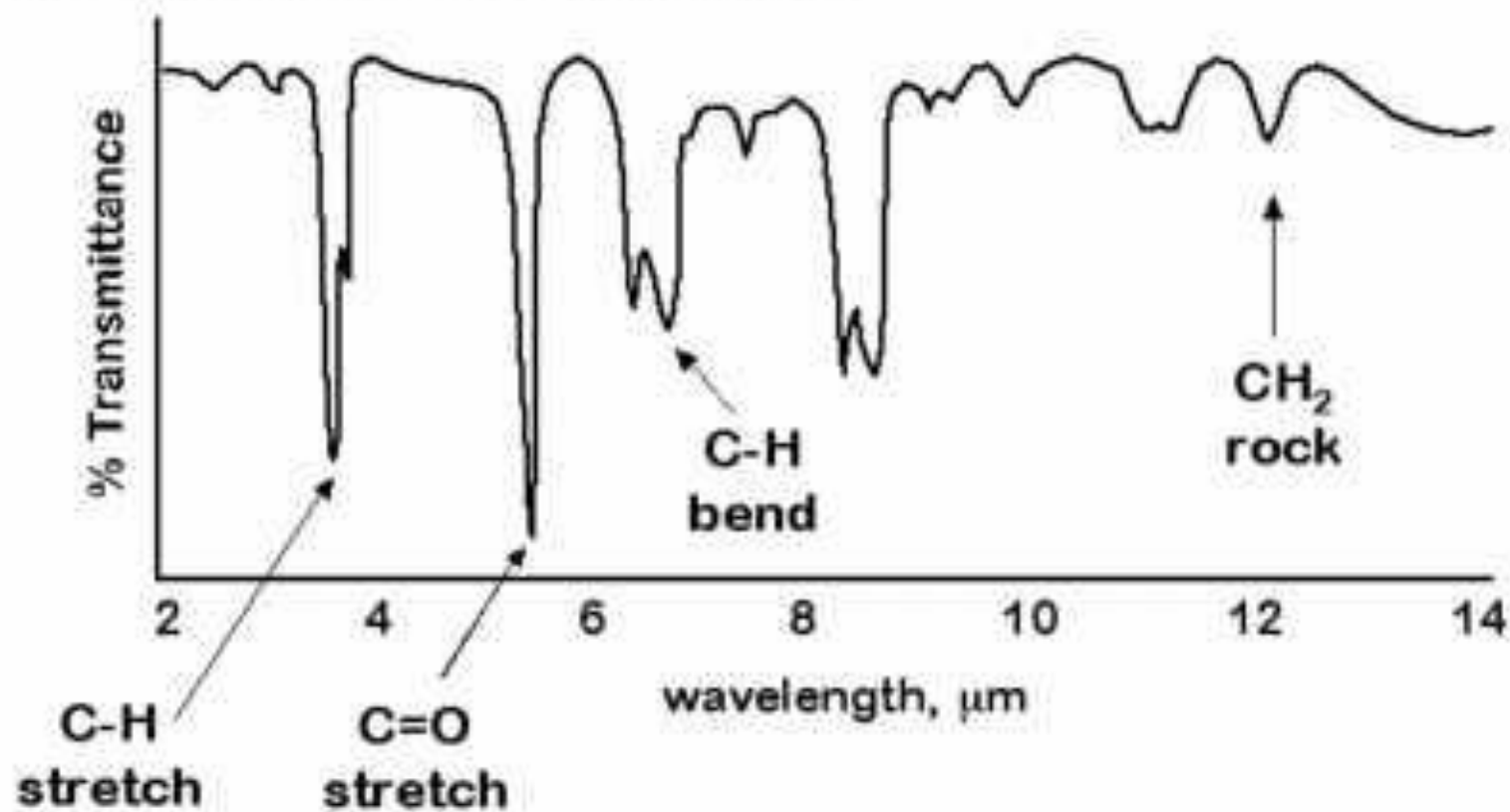
C-H st(CH_3 -, CH_2 -, C-H of aldehyde), $3000-2700\text{cm}^{-1}$

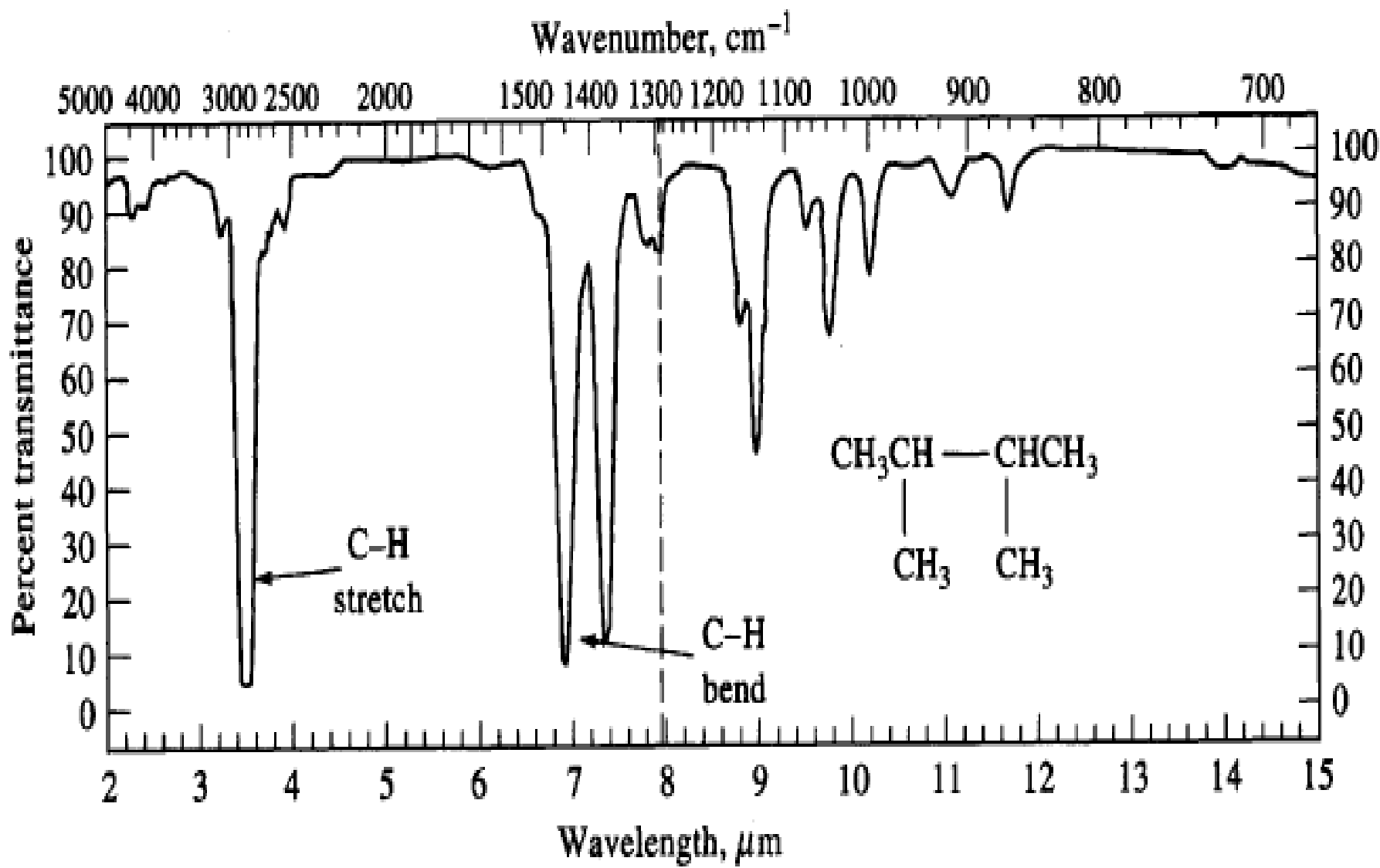
C=O st , $1900-1650\text{cm}^{-1}$

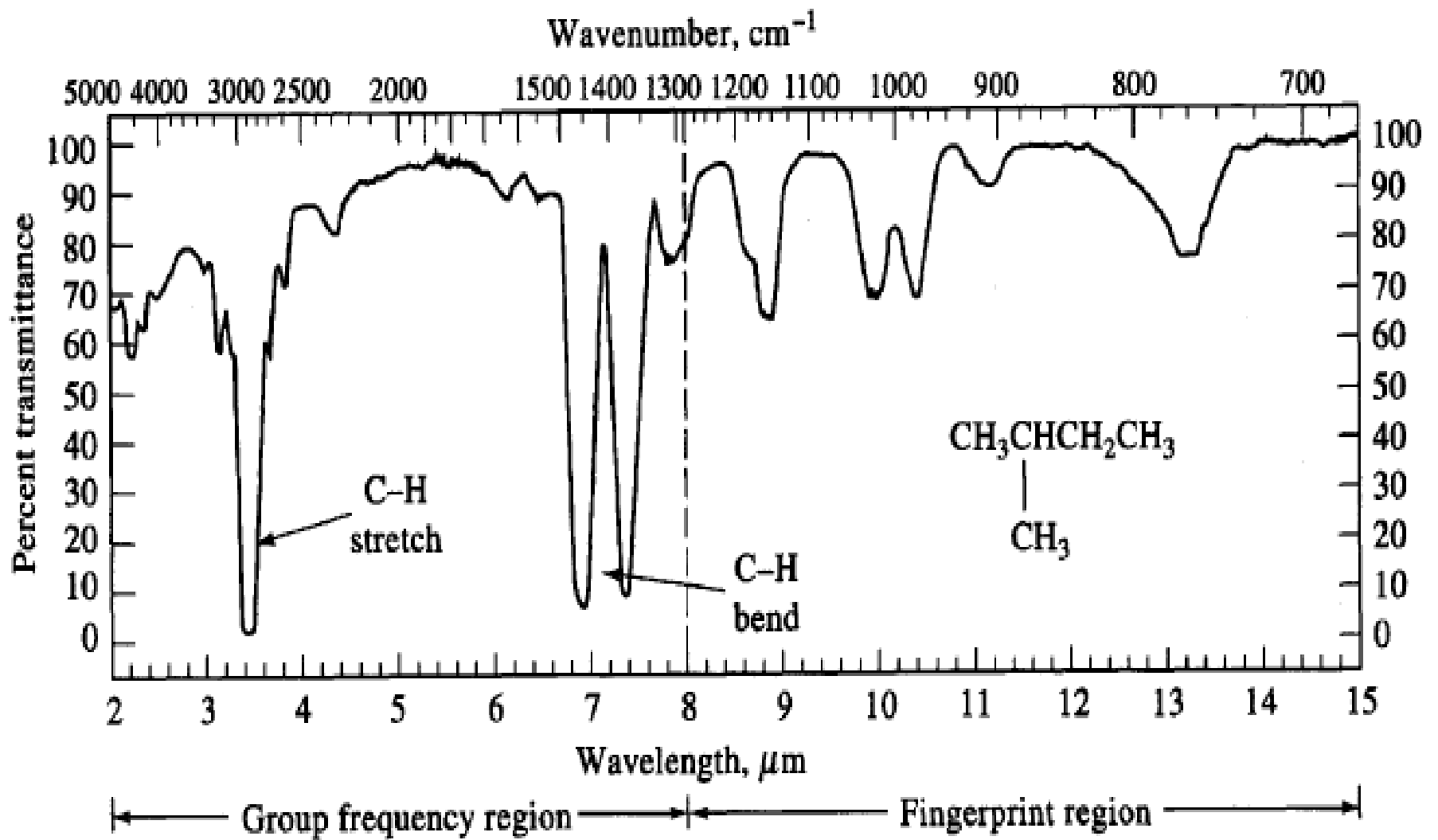
C-H bending(CH_3 -, CH_2 -) , $1475-1300\text{cm}^{-1}$

IR absorption

Due to the large number of vibrational states, IR spectra can be very complex.







(b)

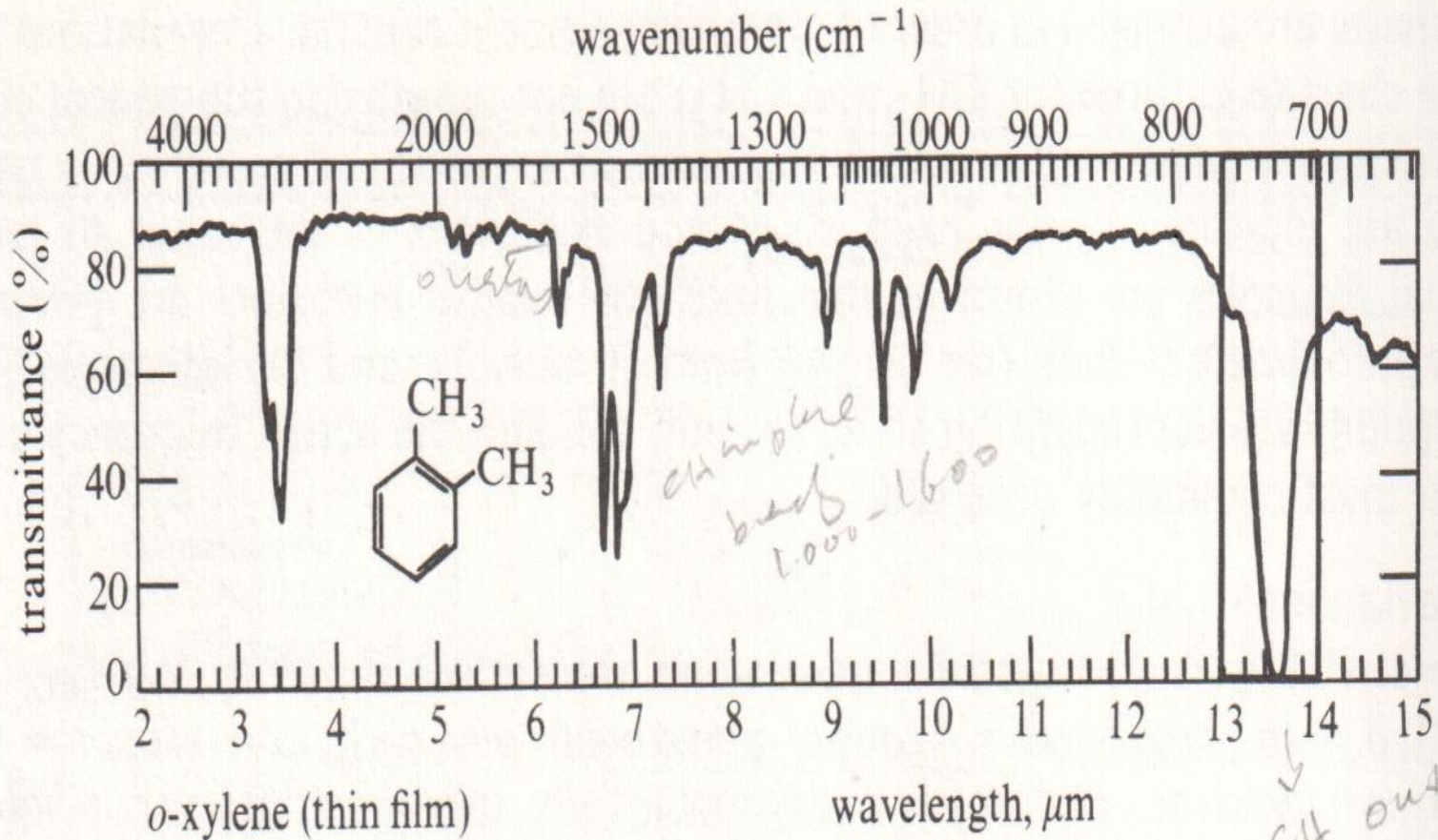
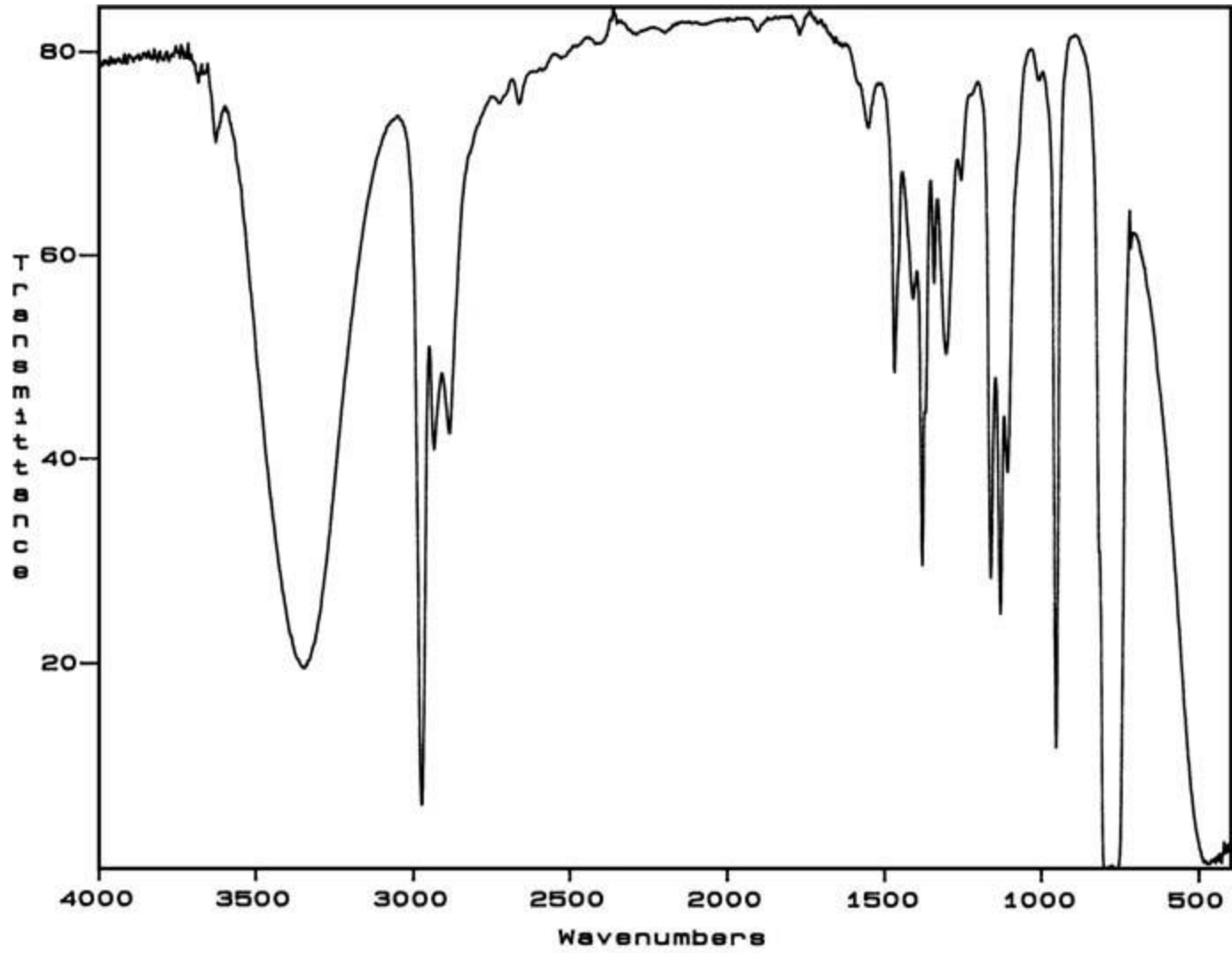
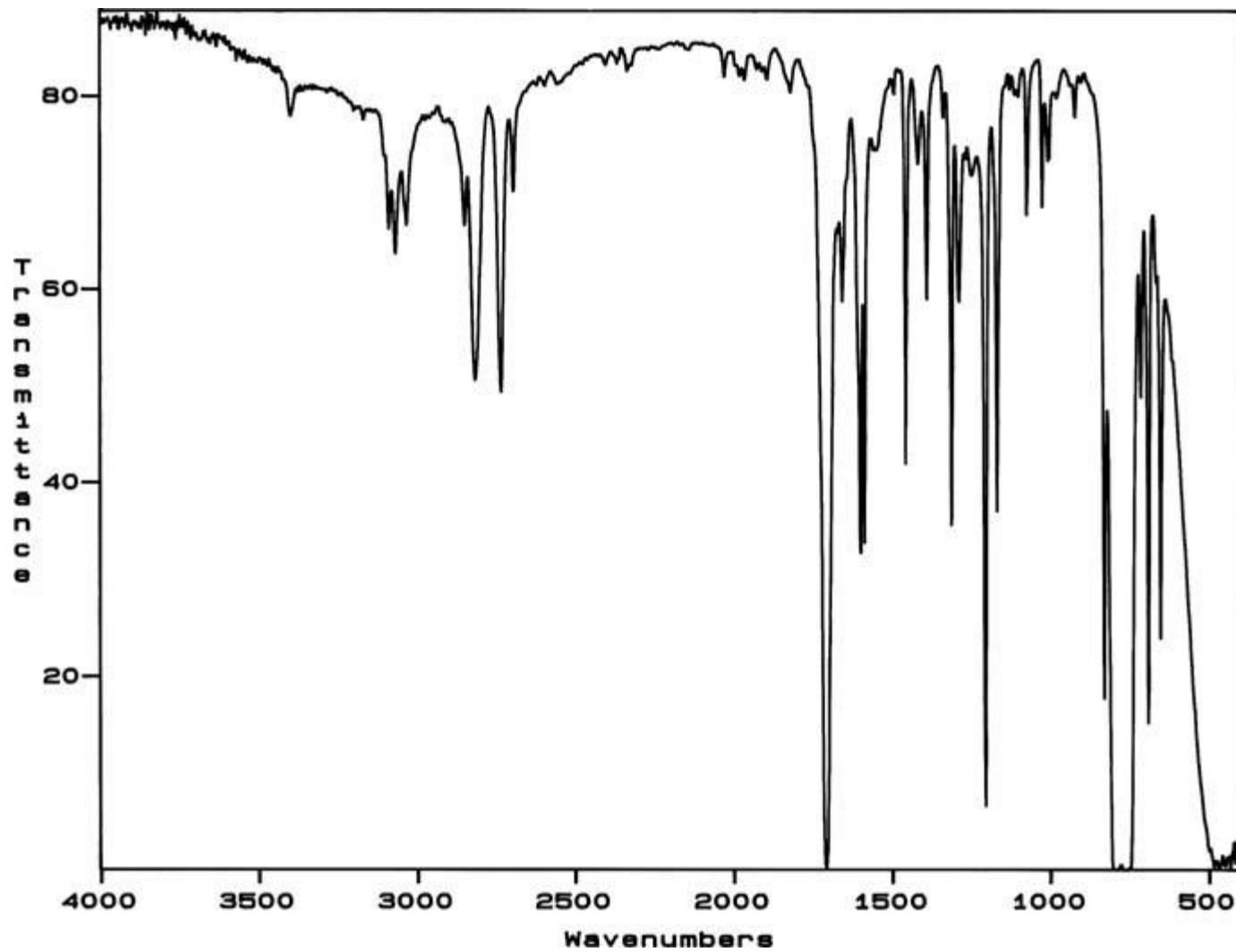


Figure 9.15. Infrared spectrum of *o*-xylene

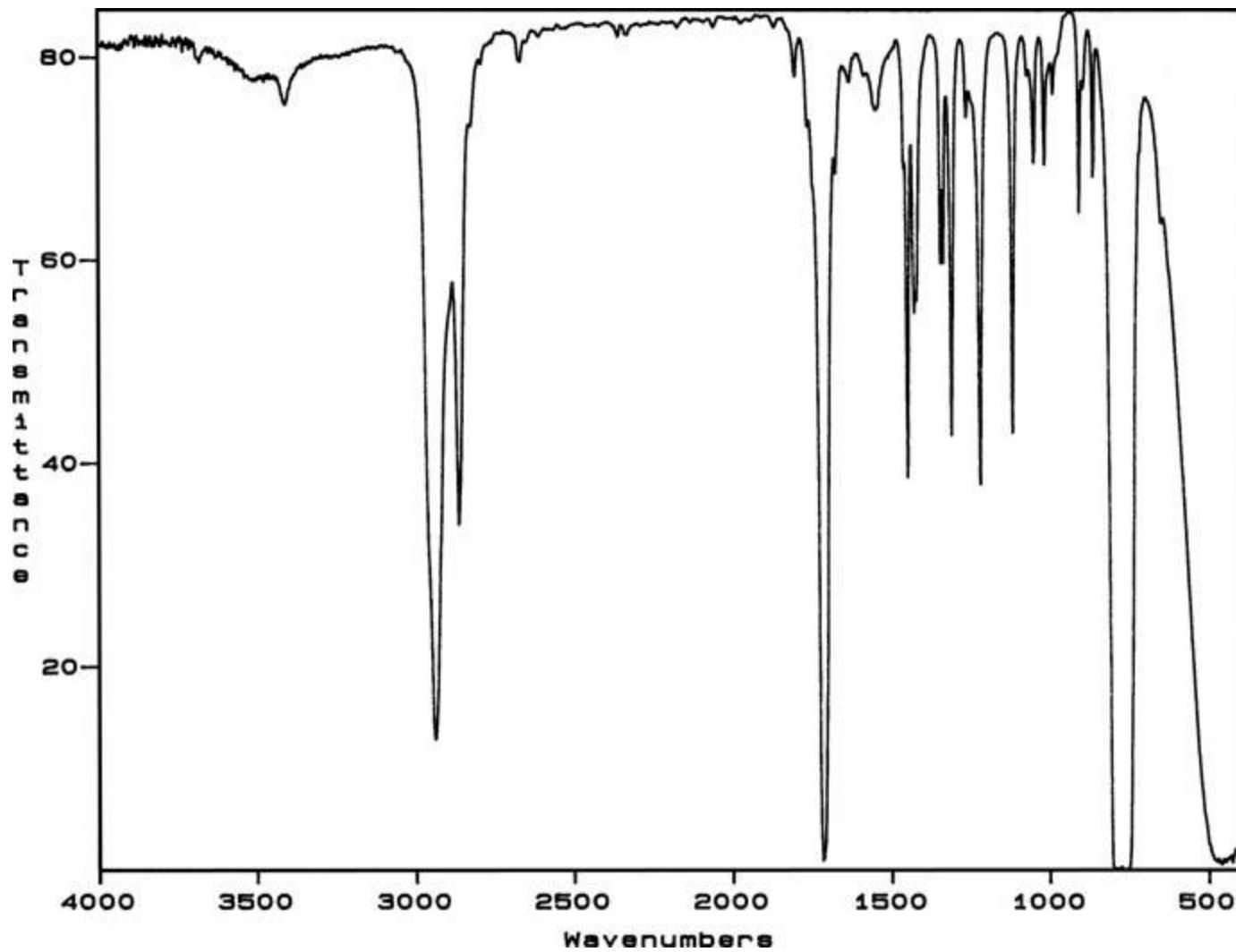
CH out of plane bend
 5 17



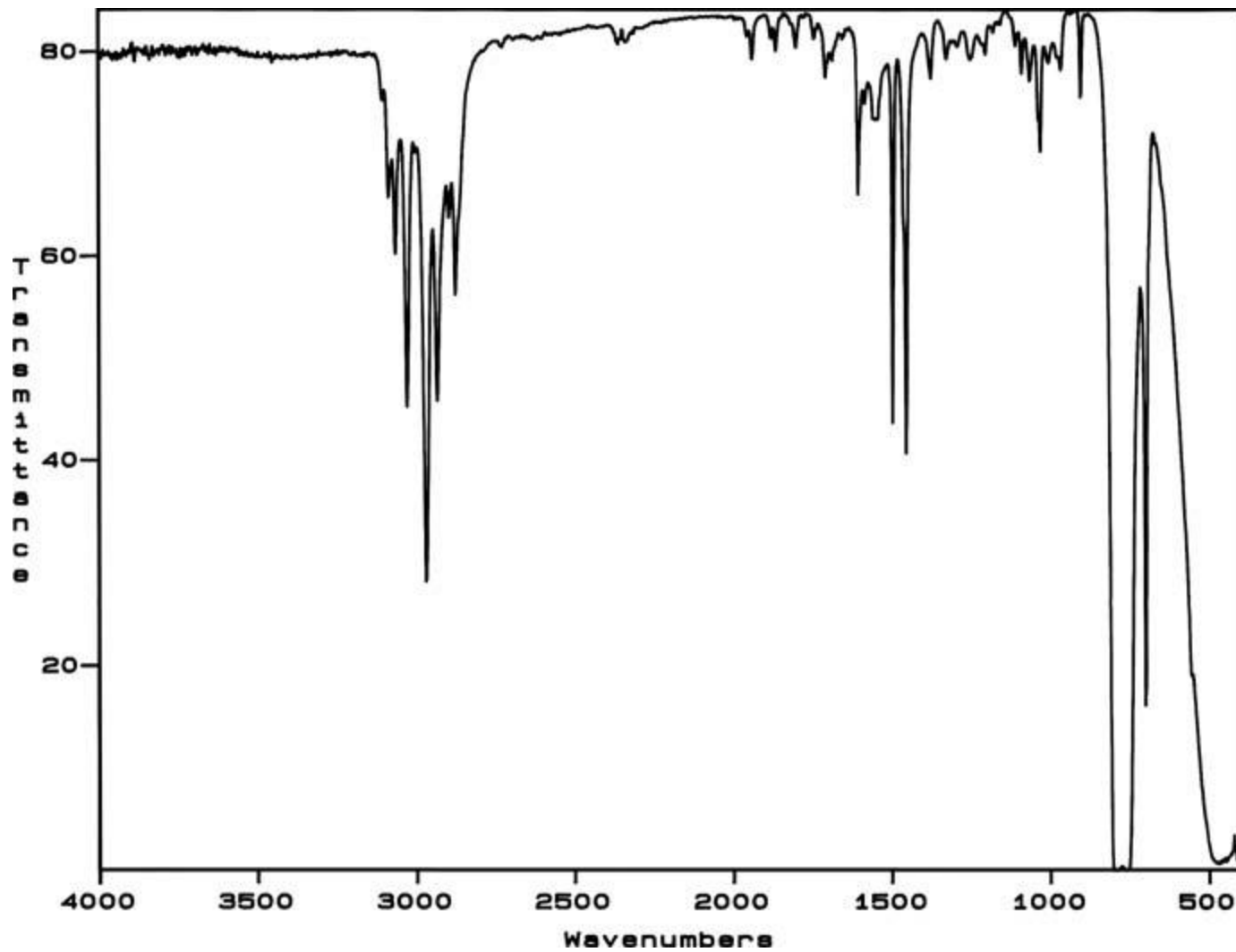
Aliphatic alcohol



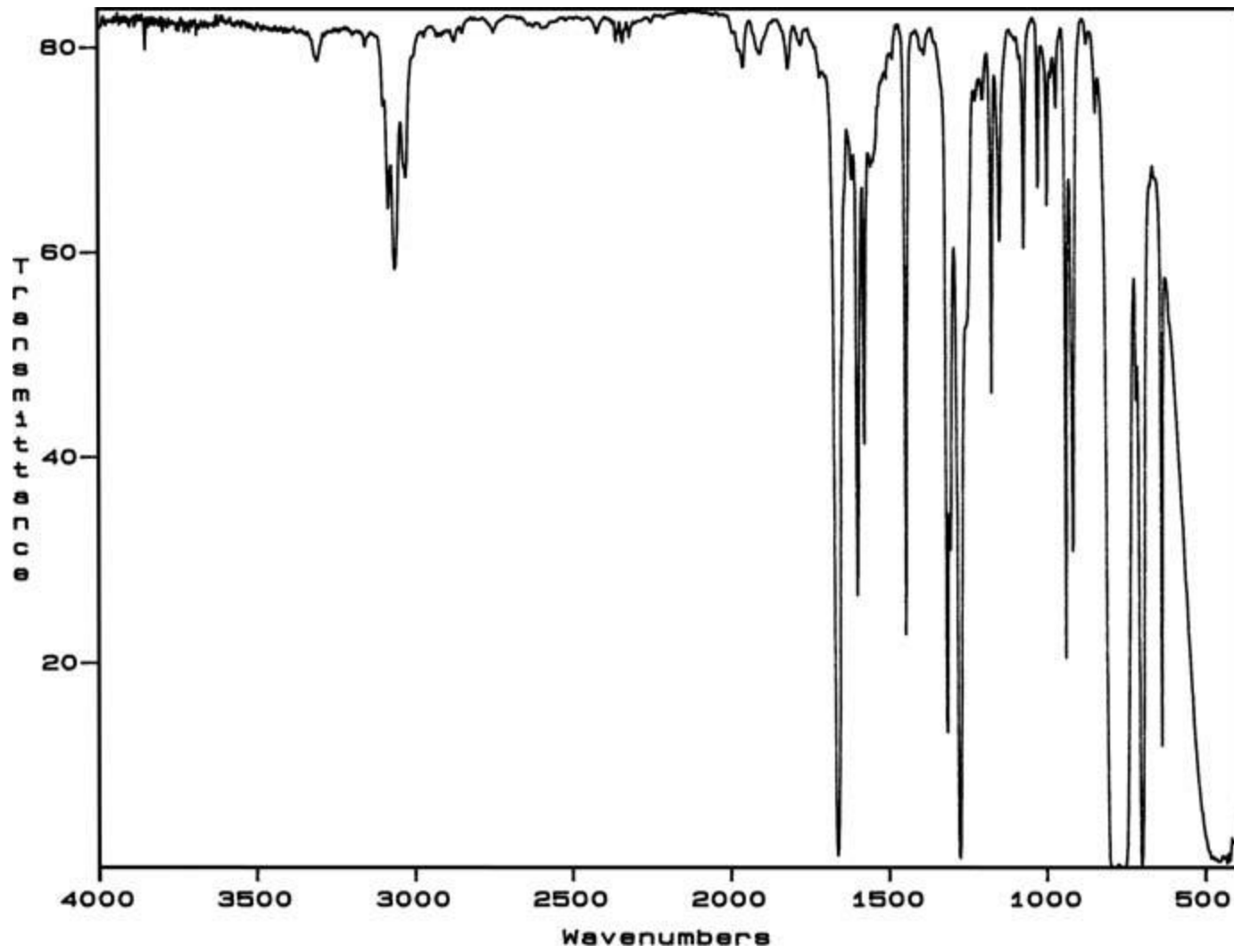
CH, Benzene, carbonyl group



Aliphatic ketone or aldehyde



Aliphatic benzene



C-H, Benzene, carbonyl