

# آشنایی مقدماتی با آنالیز FT-IR

WWW.1PAPER.BLOG.IR

در این مجال قصد داریم به صورت مفهومی با اصول و عملکرد طیف سنجی IR پردازیم .  
فهرست مطالب این بحث در لیست زیر خلاصه شده است .

✓ مفاهیم مقدماتی

✓ شرط جذب انرژی مادون قرمز

✓ اصول کلی طیف سنجی IR

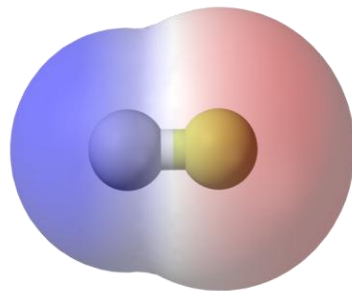
✓ دیگر نکات مفید

پ.ن : چون این مطلب برای پذیرفته شدگان مرحله دوم المپیاد نانو آماده شده است به دلیل تفاوت سنی پذیرفتگان سعی می شود که مطلب از سطوح پایه آغاز شود .

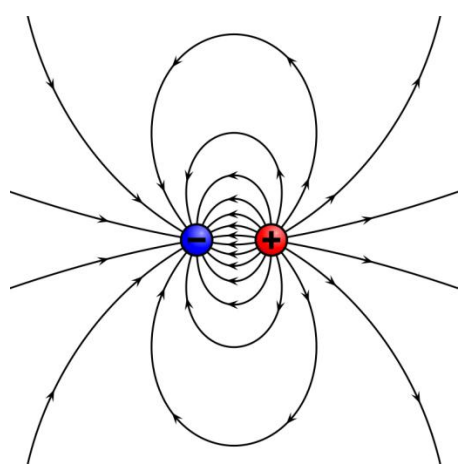
# ورود به بحث

الکترون‌گاتیوی یا الکترون‌گاتیویته یک اتم میزان تمایل نسبی آن اتم برای کشیدن الکترون‌های یک پیوند به سمت هسته خود است. هرچه عنصری تمایل بیشتری به گرفتن الکترون داشته باشد الکترون‌گاتیوتر است. الکترون‌گاتیوی متفاوت دو اتم درگیر در یک پیوند موجب نامتوازن پخش شدن ابر الکترونی احاطه کننده ی دو اتم می شود ، این پدیده را قطبیت مولکول می نامند و مولکولی که ابر الکترونی به صورت متقارن توزیع نشده باشد را مولکول قطبی گویند .

به عنوان مثال شکل زیر مولکول هیدروژن فلوراید را نشان می دهد که چون الکترون‌گاتیوی فلورین بیشتر از هیدروژن است بخش بیشتری از ابر الکترونی را به سمت خود جذب کرده است . این مولکول یک مولکول قطبی است .



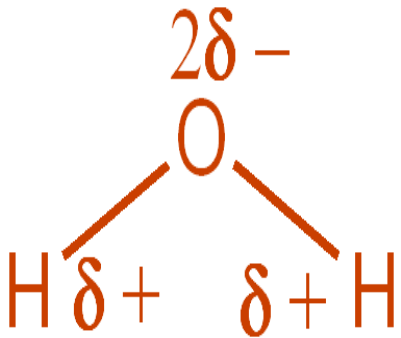
مفاهیم مقدماتی - الکترون‌گاتیوی و قطبیت مولکول



**دوقطبی الکتریکی** ، جدایش بارهای الکتریکی است. ساده‌ترین حالت آن را

می‌توان ترکیبی از بار مثبت و بار منفی با اندازه یکسان و فاصله مشخص در نظر گرفت. شکل رو به رو یک دوقطبی الکتریکی را نشان می‌دهد :

در مولکول‌های قطبی نیز به دلیل پخش نامتقارن ابر الکترونی و پدیده قطبیت نوعی جدایش بار الکتریکی و تولید نوعی دوقطبی الکتریکی وجود دارد که بارها به صورت جزئی از بار تعریف می‌شوند . مانند شکل رو به رو که **دوقطبی‌های موجود در مولکول آب** را نشان می‌دهد .



با توجه به شکل می‌بینیم که روی اتم‌های هیدروژن جزئی بار مثبت و روی اتم اکسیژن دو جز بار منفی قرار گرفته است که تقسیم بار به این شکل به خاطر الکترونگاتیوی بیشتر اکسیژن نسبت به هیدروژن است .

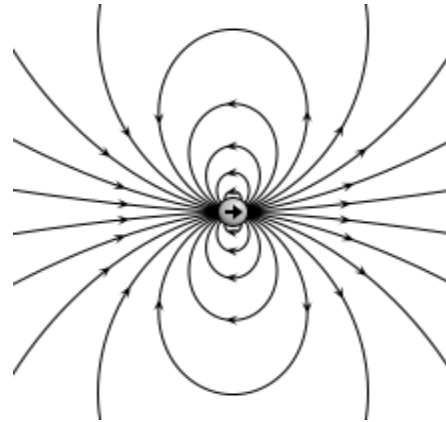
مفاهیم مقدماتی - دوقطبی الکتریکی و دوقطبی در مولکول

**گشتاور دو قطبی ( $\vec{p}$ )** : حاصل ضرب  $qd$  ، که در بر گیرنده ی دو ویژگی ذاتی  $q$  و  $d$  دو قطبی است ، بزرگی یا مقدار یک کمیت برداری مربوط به دو قطبی به نام گشتاور دو قطبی الکتریکی را نشان می دهد .

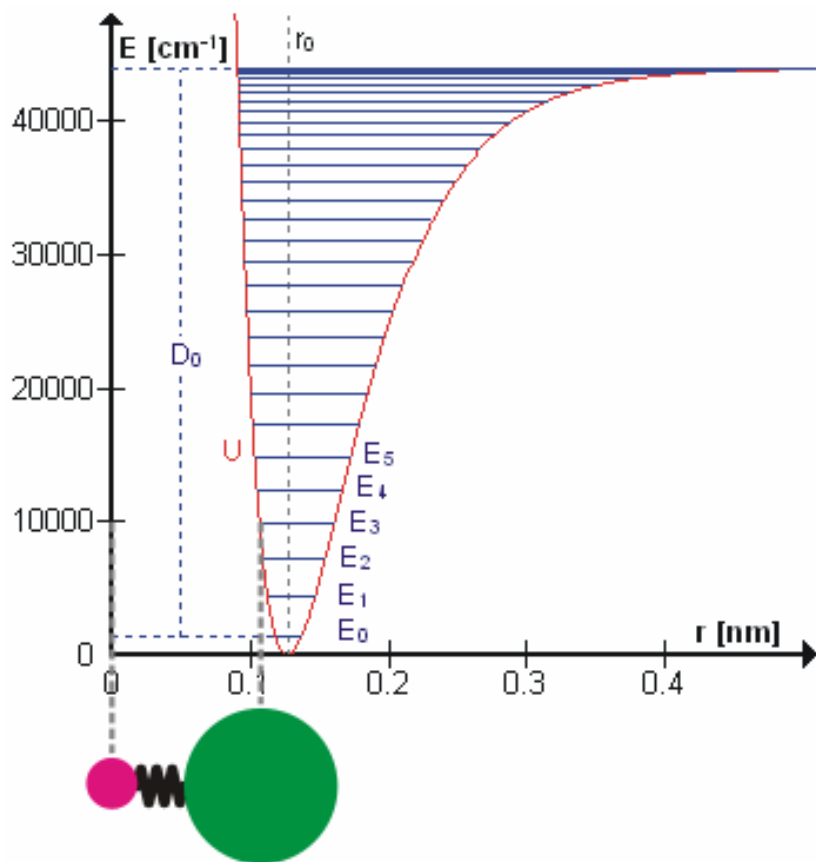
جهت بردار  $\vec{p}$  را از بار منفی دو قطبی به طرف بار مثبت آن در نظر می گیرند .

$q$ : مقدار بار دو قطبی ( مقدار هر کدام از بار مثبت یا منفی تفاوتی ندارد زیرا در دو قطبی بارها با هم برابرند ) .

$d$ : فاصله بین دو بار الکتریکی ( در مولکول این مقدار برابر است با اندازه پیوند بین اتمی ) .



مفاهیم مقدماتی - گشتاور دو قطبی



یکی از ساده ترین و کاربردی ترین مدل های موجود برای پیوند های شیمیایی مدل کردن پیوند به شکل یک فنر است. همان طور که در تصویر مقابل مشهود است پیوند در یک سطح انرژی با توجه به فاصله پیوندی در نوسان است مانند یک فنر .

این حرکت نوسانی در یک فرآیند رفت و برگشتی قرار دارد و نکته ای در این حرکت نوسانی مورد توجه است تغییر فاصله بین دو اتم و در حقیقت تغییر  $d$  در محاسبه ی بردار گشتاور دوقطبی است . در نیم سیکل ابتدا طول افزایش و در نیم سیکل دوم دوباره طول کاهش یافته و به حالت اول باز می گردد .

مفاهیم مقدماتی - نیم سیکل و سیکل کامل یک پیوند

اساسی ترین مساله در فهم ساز و کار آنالیز مادون قرمز نکته زیر است :

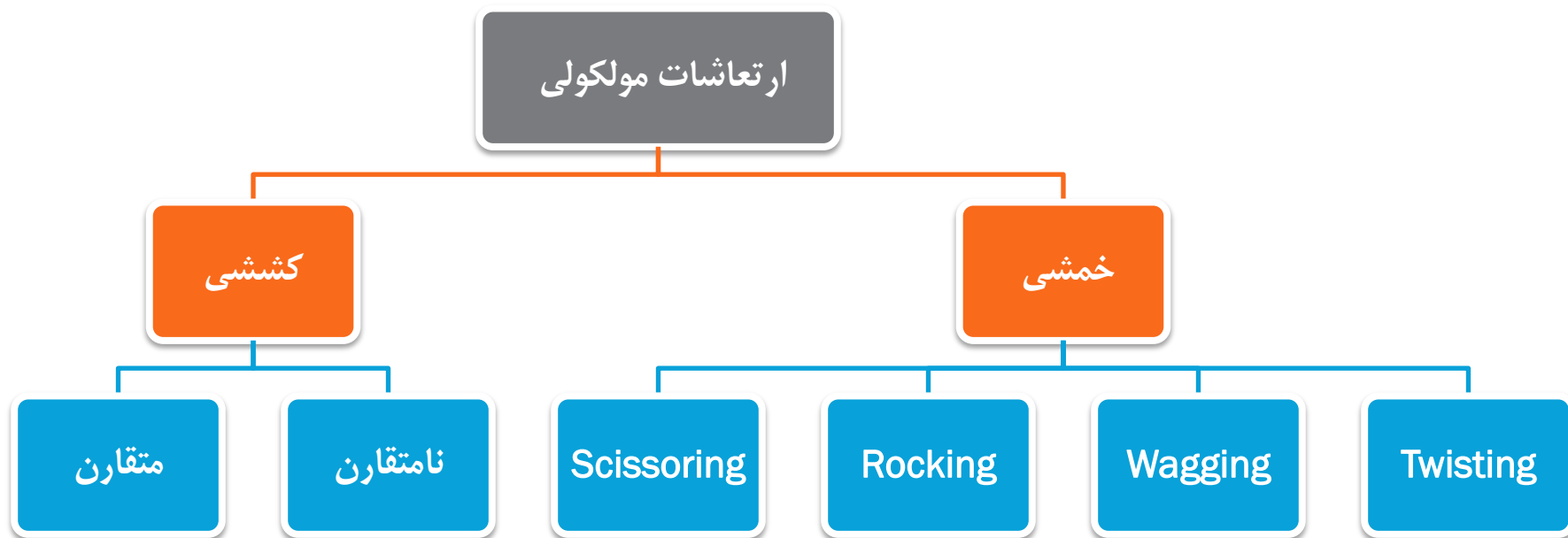
**شرط جذب انرژی امواج مادون قرمز توسط مولکول ها این است که گشتاور دو قطبی مولکول در حین ارتعاش تغییر کند .**

نکته ای که از شرط بالا استنباط می شود این است که باید مولکول بردار گشتاور دوقطبی داشته باشد تا بتواند با جذب انرژی و صرف آن در تغییر بردار گشتاور ، پیک های خاصی در طیف آنالیز مادون قرمز تولید کند .

نکته اساسی در جذب انرژی امواج مادون قرمز

در صفحه قبل دیدیم که برای جذب انرژی امواج ، مولکول باید قطبی و داراری بردار گشتاور دوقطبی باشد . در ادامه قصد داریم این مساله را کمی دقیق تر بررسی کنیم .

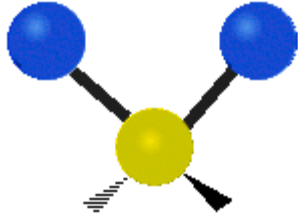
در ابتدا با انواع ارتعاشات مولکولی آشنا می شویم . دسته بندی کلی ارتعاشات مولکولی به صورت زیر است :



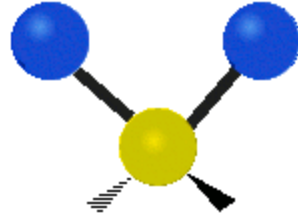
بررسی عمقی تر مساله جذب در آنالیز مادون قرمز



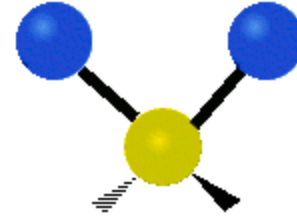
برای فهم دقیق انواع ارتعاشات مولکولی به تصاویر زیر دقت کنید :



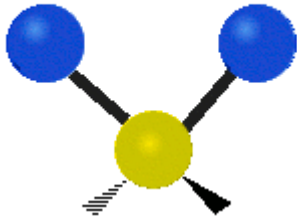
خمشی - Scissoring



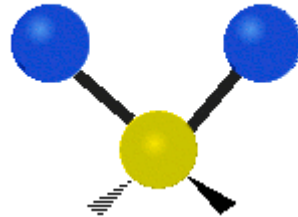
کششی - نامتقارن



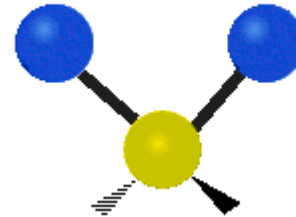
کششی - متقارن



خمشی - Twisting



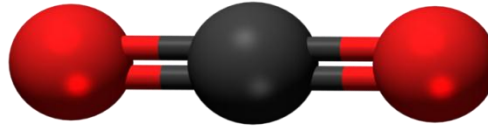
خمشی - Wagging



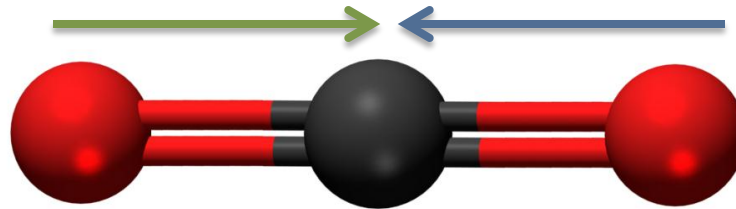
خمشی - Rocking

بررسی عمقی تر مساله جذب در آنالیز مادون قرمز

حال به بررسی چگونگی بردار گشتاور دو قطبی در یک مولکول با دو نوع ارتعاش کششی متقارن و نامتقارن می پردازیم . مولکول مورد بررسی ما  $CO_2$  است . مولکول دی اکسید کربن را اگر در حالت ساکن فرض کنیم یک مولکول خنثی فرض می شود اما اگر ارتعاشات را در حالت آن لحاظ نماییم با شرایط متفاوتی از نگاه قطبیت روبه رو خواهیم شد که در ادامه به بررسی این مسئله می پردازیم .



**الف ) مولکول دی اکسید کربن با ارتعاشات کششی متقارن :** در این حالت در هر دو نیم سیکل جهت کشش های دو اتم اکسیژن با هم هماهنگ است و این مساله موجب خنثی شدن دو بردار گشتاور دوقطبی های موجود می شود. به شکل زیر نگاه کنید .

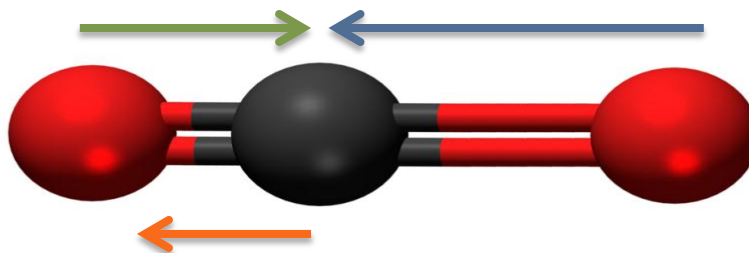


بررسی عمقی تر مساله جذب در آنالیز مادون قرمز

در نتیجه در همه زمان ها بردار برآیند گشتاور دوقطبی برابر صفر خواهد بود (دوبردار هم اندازه و خلاف جهت هم) در نتیجه مولکول باز هم در حالت کلی یک مولکول ناقطبی باقی خواهد ماند .

ب ) مولکول دی اکسید کربن با ارتعاشات کششی نامتقارن : در این نوع ارتعاش با توجه به ناهماهنگی بین دو بردار گشتاور دو قطبی موجود در هر دو نیم سیکل ، بردار برآیند گشتاور دوقطبی مولکول برابر صفر نخواهد بود . به

شکل زیر توجه کنید .



می بینیم که دو بردار به یک اندازه نیستند و در نتیجه بردار برآیند گشتاور دوقطبی (که با رنگ نارنجی نشان داده شده است) مخالف صفر است و در نتیجه مولکول قطبی خواهد بود و در ضمن شرط لازم برای جذب یعنی دارا بودن بردار گشتاور دوقطبی را هم مهیا می کند .

حال با گذر از این مباحث مقدماتی و آشنا شدن با زمینه های مورد نیاز ، برای فهم ادامه مطالب آماده شده ایم .

بررسی عمقی تر مساله جذب در آنالیز مادون قرمز

در مولکول‌ها دو نوع ارتعاش وجود دارد که اصطلاحاً ارتعاش‌های کششی و خمشی نامیده می‌شوند. ارتعاش کششی به دو صورت متقارن و نامتقارن تقسیم‌بندی می‌شود. هر گاه یک نیم متناوب کششی نامتقارن رخ دهد، گشتاور دو قطبی در یک جهت تغییر می‌یابد و در نیم تناوب دیگر، گشتاور دو قطبی در جهت مخالف جابه‌جا می‌گردد. بدین ترتیب گشتاور دو قطبی با فرکانس ارتعاشی مولکول، نوسان می‌نماید (این نوسان باعث ارتقای مولکول به نوار جذبی مادون قرمز می‌گردد و به همین علت آن را فعال مادون قرمز می‌نامند). در حالت ارتعاش کششی متقارن، دو اتم در یک نیم تناوب ارتعاشی، در جهات مختلف حرکت می‌کنند که در این صورت تغییر نهایی در گشتاور دو قطبی مولکول به وجود نمی‌آید و به همین علت آن را غیرفعال مادون قرمز می‌نامند. در این حالت، تغییر در فواصل درون مولکولی، بر قابلیت قطبی شدن پیوندها اثر می‌گذارد. لذا در قطبش پذیری مولکول تغییر حاصل می‌شود و این حالتی است که در طیف سنجی رامان مورد توجه قرار می‌گیرد.

**شرط جذب انرژی مادون قرمز در نمونه (۱)**

برهم‌کنش تابش مادون قرمز با یک نمونه باعث تغییر انرژی ارتعاشی پیوند در مولکول‌های آن می‌شود و روش مناسبی برای شناسایی گروه‌های عاملی و ساختار مولکولی است. شرط جذب انرژی مادون قرمز توسط مولکول این است که گشتاور دو قطبی در حین ارتعاش تغییر نماید. در طیف الکترومغناطیسی ناحیه بین  $400-0.8 \mu\text{m}$  میکرومتر مربوط به ناحیه مادون قرمز است ولی ناحیه‌ایی که جهت تجزیه شیمیائی مورد استفاده قرار می‌گیرد، بین  $50-0.8 \mu\text{m}$  میکرومتر است. ناحیه بالاتر از  $50 \mu\text{m}$  ناحیه مادون قرمز دور ، ناحیه بین  $2.5-0.8 \mu\text{m}$  ناحیه مادون قرمز نزدیک و ناحیه بین  $25-8 \mu\text{m}$  ناحیه اثر انگشت می‌نامند. هر جسم در این ناحیه یک طیف مخصوص به خود دارد که برای شناسایی گروه‌های عاملی آن به کار می‌رود.

**شرط جذب انرژی مادون قرمز در نمونه (۲)**

همانند دیگر انواع جذب انرژی، مولکول‌ها با جذب پرتو IR به حالت انرژی بالاتر انتقال می‌یابند. یک مولکول تنها فرکانس‌های (انرژی‌های) مشخصی از تابش IR را جذب می‌کند. جذب پرتوی IR متناظر با تغییرات انرژی در گستره ۸ الی ۴۰ کیلوژول بر مول می‌باشد که در محدوده فرکانس‌های ارتعاشی پیوندها در اغلب مولکول‌های کووالانت است. در فرآیند جذب، فرکانس‌هایی از تابش IR که با فرکانس‌های ارتعاشی مولکول‌های مورد نظر (مجهول) تطابق دارد جذب می‌شوند که این مطلب باعث افزایش دامنه حرکات نوسانی باندها در مولکول می‌شود. همانطور که در قسمت قبل ذکر شد، تمام پیوندهای موجود در یک مولکول علی‌رغم تطابق مذکور قادر به جذب انرژی نبوده و تنها آنهایی که دارای گشتاور دوقطبی الکتریکی متغیر با زمان هستند قادر به جذب امواج IR می‌باشند. پیوندهای متقارن نظیر آنچه در ترکیبات  $H_2$  و  $Cl_2$  وجود دارد، جذب IR را انجام نمی‌دهند. تغییر در دو قطبی الکتریکی پیوند باعث تغییرات در میدان الکتریکی موج فرودی می‌شود و این به معنای تغییر در توان تابشی یا همان شدت موج الکترومغناطیسی فرودی می‌باشد.

## اصول کلی طیف‌سنجی IR

- ✓ طیف خروجی آنالیز مادون قرمز ، طیفی جذبی را نشان می دهد .
- ✓ با توجه به اینکه مواد ترکیب خاص دارند ، هیچ دو ماده ای طیف دقیقا مشابهی ندارد .
- ✓ طیف سنجی مادون قرمز برای شناسایی کیفی هر نوع ماده ای مورد استفاده قرار می گیرد .
- ✓ اندازه پیک ها به طور مستقیم نشان دهنده ی اندازه کمی (مقدار ماده) موجود است .
- ✓ طیف مادون قرمز را برای جامدات (به شکل قرص با پودر KBr یا فیلم ) و برای مایعات ( به شکل رقیق شده در حلال های آلی ) می توان تهیه کرد.
- ✓ دو نوع دستگاه طیف سنج مادون قرمز در آزمایشگاههای شیمی آلی بطور معمول مورد استفاده قرار می گیرد؛ دستگاههای تفکیکی (پراکندگی) و تبدیل فوریه (FT) گرچه هر دو دستگاه، طیف-های تقریبا یکسانی را برای یک ترکیب مشخص ارائه می دهند، ولی طیف سنج مادون قرمز FT، طیف مادون قرمز را به مراتب سریعتر از دستگاههای تفکیکی تولید می کنند.
- ✓ در آنالیز FT-IR از فرمول های تبدیل فوریه برای بدست آمدن خروجی آنالیز سود می بردند به همین دلیل است که در نام آن از FT : Fourier transform در نام آن استفاده می کنند .

## دیگر نکات مفید