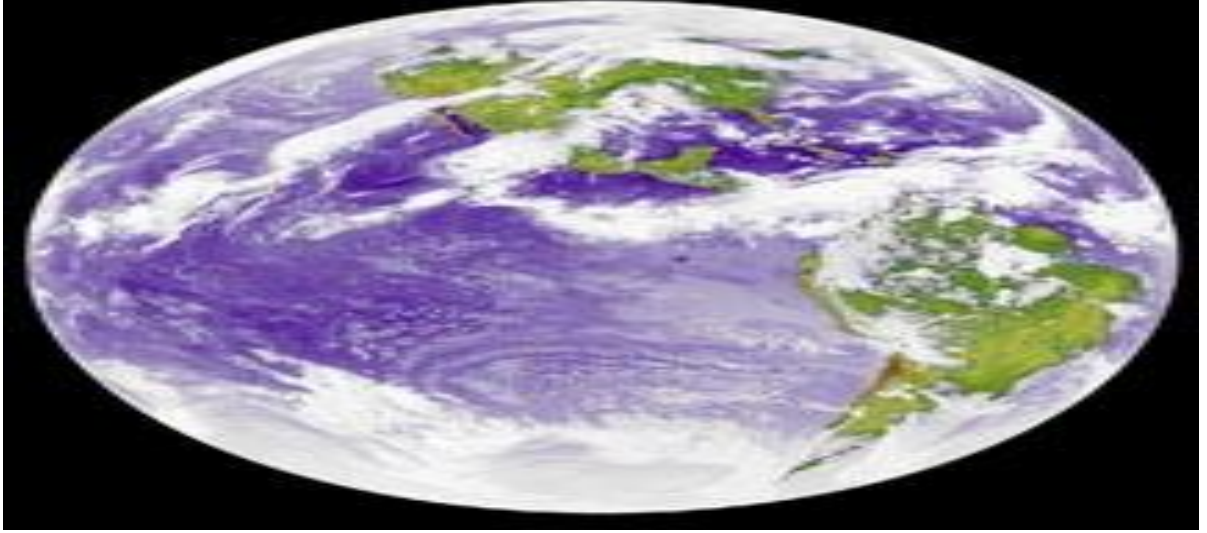


مقدمة: الأشعة تحت الحمراء **infrared rays** هي المنطقة التي تقع بين الأشعة الحمراء في الأشعة المرئية ، وطيف الموجات القصيرة (الميكروويف) في الطيف الكهرومغناطيسي ، وبذلك تكون طاقة الأشعة تحت الحمراء أقل من طاقة الأشعة الحمراء كما يكون ترددها أقل من الأشعة الحمراء ، ولكن طاقتها وترددها أعلى من أشعة المايكروويف. والأشعة تحت الحمراء هي أشعة حرارية ، وتنبعث من المصباح الحراري ، أو من تسخين أي جسم . وكذلك تنبعث من الكرة الأرضية ، ومن الشمس ، والأجرام السماوية بالإضافة الى انبعاثها من جسم الانسان والحيوان والنبات. الأشعة تحت الحمراء لايمكن رؤيتها بالعين المجردة ، ولكن يمكن التصوير بها في الظلام الدامس ، لأنها تعتمد على الاشعاع الحراري المنطلق من الأجسام. هذا وقد تم تصوير الكرة الأرضية بواسطة قمر صناعي يعمل في مدى الأشعة تحت الحمراء وتظهر المسطحات المائية واليابسة على الكرة الأرضية كما واضح في الشكل:



صورة الكرة الأرضية بواسطة الأشعة تحت الحمراء

تطبيقات الأشعة تحت الحمراء:

- يستخدم الأطباء الأشعة تحت الحمراء لمعالجة الأمراض الجلدية ، ولتخفيف الآلام التي قد تصيب العضلات ، حيث يتم تسليط الأشعة تحت الحمراء على جسم المريض ، فتخترق الجلد وتعمل على تدفئته بدرجة معينة لتنشيط الدورة الدموية.
- استخدمت الأشعة تحت الحمراء في بعض الأفران الخاصة للطلاء الجاف للأسطح مثل الجلد ، والمعادن ، والأوراق ، والأقمشة.
- يستخدم بعض المصورين أفلام حساسة للأشعة تحت الحمراء للتصوير في الظلام باستخدام طيف الأشعة تحت الحمراء.

نطاق الأشعة تحت الحمراء:

يمتد نطاق الأشعة تحت الحمراء الى مناطق واسعة من الطيف الكهرومغناطيسي ويقسم نطاق هذه الأشعة إلى ثلاثة مناطق هي:

1. الأشعة تحت الحمراء القريبة Near infrared

وهذه الأشعة هي الأقرب إلى الأشعة المرئية وبالتحديد الطيف الأحمر في النطاق المرئي وتعمل هذه الأشعة في المدى التالي:

$$0.75 - 2.5 \mu \quad \text{or} \quad 14,000 - 4,000 \text{ cm}^{-1}$$

2. الأشعة تحت الحمراء البعيدة Far infrared

وهذه الأشعة هي الأبعد من الأشعة المرئية ولكنها الأقرب إلى أشعة المايكروويف وتعمل في المدى التالي:

$$15 - 500 \mu \quad \text{or} \quad 650 - 20 \text{ cm}^{-1}$$

3. الأشعة تحت الحمراء الوسطى Mid infrared

وهذه الأشعة تقع بين الأشعة تحت الحمراء القريبة والأشعة تحت الحمراء البعيدة وتعمل في المدى التالي:

$$2.5 - 15 \mu \quad \text{or} \quad 4,000 - 650 \text{ cm}^{-1}$$

وتعتبر منطقة الأشعة تحت الحمراء الوسطى Mid IR أكثر المناطق استخداما في أجهزة التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء.

امتصاص الأشعة تحت الحمراء:

عندما تمتص جزيئات المادة الأشعة تحت الحمراء ، فيحدث إثارة لذرات المادة نتيجة لهذه الطاقة الممتصة ، وهذه الإثارة تكون في صورة اهتزاز **vibration** للذرات هذه المادة أي يحدث انتقال اهتزازي **vibrational transition** للذرات بالنسبة لبعضها البعض في الجزيء ، مما يؤدي الى تغير دوري في طول الروابط الكيميائية ، أو تغير في الزوايا بين الروابط الكيميائية في الجزيء ، وقد تنتج كل حركة اهتزازية من حركة ذرتين أو قد تشمل مجموعة من الذرات.

وتتوقف طول الموجة أو التردد الذي يحدث عنده هذا الامتصاص على العوامل التالية:

1. كتلة الذرة **relative mass**

2. قوة الروابط المكونة للجزيء **bond strength**

3. الشكل الهندسي للذرات في الجزيء **atomic geometry**

وبذلك يمكن القول أن طاقة الأشعة الممتصة والمسببة لأي من الانتقالات الاهتزازية في الجزيء ، تعتمد على نوع الذرات ، وطبيعة الروابط الكيميائية المشتملة في الحركات الاهتزازية.

ويتوقف عدد الانتقالات الاهتزازية في الجزيء ، على عدد الذرات المكونة له . وكذلك على التوزيع الفراغي للجزيء ، بمعنى هل الجزيء خطي

linear molecule أو غير خطي **nonlinear molecule**

عدد الانتقالات الاهتزازية في حالة الجزيئات الخطية = $3n - 5$

عدد الانتقالات الاهتزازية في حالة الجزيئات غير الخطية = $3n - 6$

حيث: **n** تمثل عدد ذرات الجزيء.

وتمثل الانتقالات الاهتزازية مستويات الطاقة الاهتزازية في الجزيء حيث تمثل كل انتقالات اهتزازية مستوى طاقة اهتزازي.

وينتقل الجزيء من مستوى الطاقة الاهتزازي الأدنى **ground vibrational state** الى مستويات الطاقة الاهتزازية الأعلى **excited vibrational state** ، وبذلك نقول: لقد تم حدوث حركة اهتزازية للجزيء نتيجة لامتصاص طاقة الأشعة تحت الحمراء.

وعادة تقاس هذه المنطقة من الطيف بوحدات الرقم الموجي **wave numbers** وهو مقلوب الطول الموجي - كما ذكرنا سابقا - وعلى ذلك فان

طيف الأشعة تحت الحمراء يشغل المنطقة من $14,000 - 20 \text{ cm}^{-1}$

ويعبر عن أماكن امتصاص **IR** بوحدات **reciprocal centimeter, cm⁻¹** وهذه الوحدات تناسب طرديا مع طاقة التذبذب ، والأجهزة

الحديثة تكون خطية **linear** بوحدات **cm⁻¹**

وللتحويل من وحدات الميكرون أو الميكروميتر μ الى وحدات مقلوب السنتميمتر **cm⁻¹**

Since, $1 \mu = 10^{-4} \text{ cm}$,

Therefore,

$$\begin{aligned} 0.7 \mu &= 0.7 \times 10^{-4} \text{ cm} \\ &= 1 / 0.7 \times 10^{-4} \\ &= 14,286 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 500 \mu &= 500 \times 10^{-4} \text{ cm} \\ &= 1 / 500 \times 10^{-4} \\ &= 20 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

وقديما كان يستخدم طول الموجة λ وكانت بوحدات **micro meter (10⁻⁶m or 10⁻⁴ cm)** وكان يطلق عليها **microns (μ)**

ونتيجة لحركة الذرات ، وتذبذبها في الجزيء ، واختلاف كتلة الذرات المعينة وقوة الروابط بينها فان درجة ترددات التذبذب **vibrational**

frequencies تختلف من جزيء الى آخر معطية مايعرف بالبصمة **finger print** ، والتي تميز كل جزيء عن الآخر بمعنى أن كل جزيء

له **finger print vibrations** خاص به. كما أن هناك تذبذبات أخرى تتوقف على نوع المجاميع الفعالة في الجزيء.

أنواع الاهتزازات الجزيئية Types of molecular vibrations

1. الاهتزاز بالتمدد وانكماش Stretching vibrations

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

ويمكن تشبيه هذا الاهتزاز بين ذرتين في جزيء ما بحركة كرتين متصلتين بياي مرن (زنبرك) بحيث يمكن للياي أن يسمح للذرتين أن تبتعدا عند شد السلك و تقتربا عند تركه.

وينقسم الاهتزاز بالتمدد والانكماش الى نوعين:

1- تمدد وانكماش اهتزازي بسيط أو معزول isolated stretching

هذا النوع يشمل تمدد رابطة واحدة فقط ، مثل: الرابطة الفردية في جزيء حمض الهيدروكلوريك $H-Cl$ أو الرابطة الكربونيلية $C=O$ في الأستون.

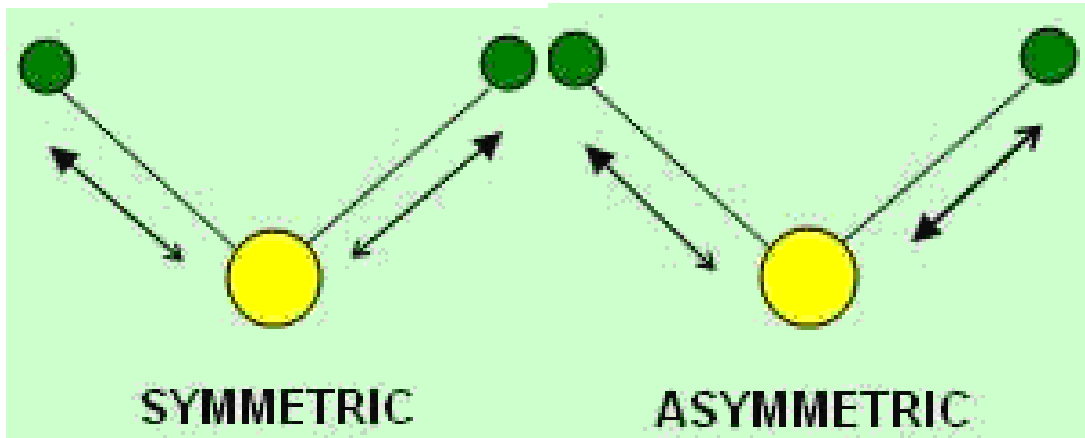
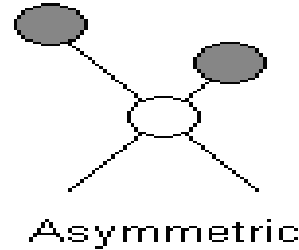
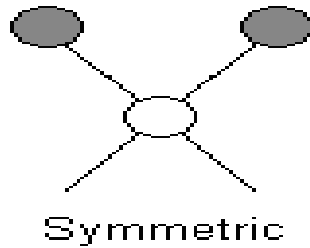
2- تمدد وانكماش اهتزازي مزدوجا coupled stretching

هذا النوع يشمل تمدد رابطتين أو أكثر في نفس الوقت ، مثل: تمدد الرابطتين في جزيء الميثيلين $H-C-H$ حيث نجد ذرة كربون ترتبط بذرتي هيدروجين أي رابطتين.

وهنا يحدث نوعين من التمدد والانكماش الاهتزازي المزدوج:

- تمدد وانكماش مزدوج متماثل (ν_s) symmetrical stretching وفيه يحدث تمدد أو انكماش للرابطين في نفس الوقت الشكل.

- تمدد وانكماش مزدوج غير متماثل (ν_{As}) unsymmetrical stretching وفيه تتمدد احدى الروابط بينما تنكمش الأخرى في نفس اللحظة وبطريقة متزامنة كما يتضح من الشكل



التمدد والانكماش المزدوج المتماثل وغير المتماثل Stretching vibrations

2. الاهتزاز بالانحناء Bending vibrations

هذه الترددات يتغير فيها زوايا الروابط (الزاوية بين الرابطتين) ، مما يؤدي الى حركة الذرات في اتجاه آخر غير اتجاه محور الرابطة ، وقد تكون حركة الذرات في مستوى الرابطتين أو خارج مستوى الرابطتين.
وينقسم الاهتزاز بالانحناء الى أربعة أنواع:

أ. اهتزاز Rocking

حيث تتأرجح الوحدة التركيبية الى الخلف والى الأمام في نفس مستوى الاتزان **in the same plane** كما يتضح في شكل (3-5) التالي.

ب. حركة مقص Scissoring

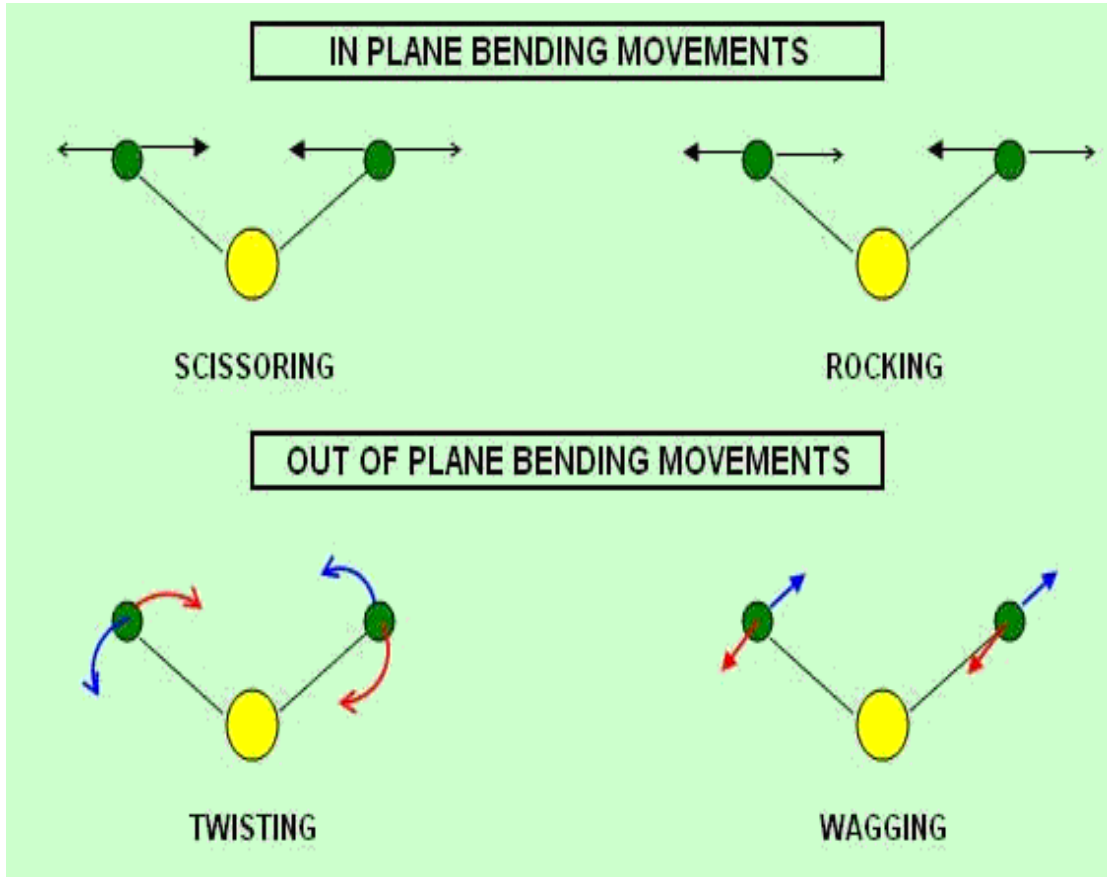
حيث تتقارب وتتباعد الذرتان الغير مرتبطتان سويا بالنسبة لبعضهما بحركة تشبه حركة المقص في نفس مستوى الاتزان **in the same plane** كما في شكل (3-5).

ج. تأرجح Wagging

حيث تتأرجح الوحدة التركيبية (الغير خطية) ثلاثية الذرة الى الخلف والى الأمام خارج مستوى الاتزان المشكل من الذرة وروابطها **out of plane bending** كما في الشكل

د. التواء Twisting

حيث تلف الذرات حول الرابطة بينها وبين باقى الجزيء خارج مستوى الاتزان **out of plane** كما في الشكل.



أشكال الاهتزاز بالانحناء Bending Vibrations

وفي اطار الجزيئات المتعددة الذرات تتردد هذه الذبذبات المختلفة بقيمة محددة ، أي أن ترددات التمدد والانحناء الجزيئي مقننة **quantized** . وعند تعرض الجزيء للأشعة الكهرومغناطيسية ذات نفس تردد الذبذبة الجزيئية يحدث الامتصاص ، وتتوافق الموجات وتزداد سعة التردد ، وعندما يعود الجزيء الى الاستقرار ، فان الطاقة الفائضة تتسرب على هيئة حرارة.

النمط الاهتزازي Modes of vibration

يمكن التكهن بعدد قمم الامتصاص لجزيء معين ، بتقدير عدد الذبذبات الجزيئية المسموح بها في الجزيئات متعددة الذرات. ففي الجزيء المتعدد الذرات يوجد عدد n من الذرات ، بذلك يمكن تحديد موضع كل ذرة في الفراغ بتحديد قيم المحاور الثلاثة ، أي أننا نحتاج لتعريف $3n$ قيمة لتحديد موضع جميع ذرات الجزيء أن الجزيء له $3n$ درجات حرية: و من القيم الثلاث هذه تحدد الانتقالات الجزيئية كوحدة متكاملة ، وهناك ثلاث درجات أخرى لوصف دوران الجزيء عندما لا يكون خطيا وهكذا يؤخذ للجزيء الغير خطي $3n-6$ نوع من التذبذب العادي والتي تتمص الأشعة الكهرومغناطيسية ، وبما أن الجزيئات الخطية تتطلب محورين فقط لوصف دورانها فان لها $3n-5$ نوع من التذبذبات. أننا نلاحظ أن للجزيئات عدد أكبر من الذبذبات عن القيمة المحسوبة سواء $3n-6$ or $3n-5$ ، وأحيانا يكون عدد الذبذبات أقل من القيمة المحسوبة ويمكن تفسير ذلك كآتي:

في حالة العدد الزائد من ذبذبات الامتصاص يرجع السبب الى:

أ. الايقاعات المترجمة combination tones

ب. التسميعات over tones

ج. ايقاعات الاختلاف difference tones

في حالة العدد الأقل من ذبذبات الامتصاص يرجع السبب الى:

أ. الجزيئات المتماثلة بحيث لا يتأثر قيمة عدم الاستقطاب الكهربي بامتصاص الاشعاع الكهرومغناطيسي.

ب. قد تتماثل بعض الترددات المعينة في حالة الجزيئات عالية التماثل وهنا تتولد ذبذبة واحدة فقط.

ج. شدة تضاهي بعض الذبذبات حتى يصعب تفرقتها بالأجهزة المتاحة.

د. شدة ضعف بعض الذبذبات حتى يصعب تسجيلها بالأجهزة المتاحة.

هـ. بعض الذبذبات الأصلية تنحرف عن نطاق تسجيل الجهاز المستعمل.

التغيرات في طاقة الدوران Rotational energy change

يتولد عن امتصاص الاشعاع في نطاق IR & microwaves تغيرات في طاقة الدوران فقط ولا يحدث ذلك الا عند حدوث تغير في عزم الاستقطاب Dipole moment أثناء الدوران . ولذلك لا بد أن يمتلك الجزيء عزم استقطاب مستديم ، ولا تسجل الانتقالات الدورانية الخالصة الا في حالة الغازات حيث يقل تحديد الانتقالات الدورانية للسوائل والجوامد فتتفطح broaden بدلا من اعطاء خطوط حادة كمستديمة sharp

الاستضاءة fluorescence

عندما تتمص المادة الاشعاع الكهرومغناطيسي فانها تثار وتزداد طاقتها ، ويمكن لهذه المادة المثارة - بعد ذلك - أن تبث فوتونات مختلفة الطاقة حتى تصل الى الحالة المستقرة ، أي أنه عند عودة تلك الجسيمات الى مستويات الطاقة الأقل تشع فوتونات ذات طاقة محددة وطول موجة موحد ، ولكن في بعض الأحيان يتمص النظام المشع كم عالي من الطاقة والذي يثير بعض من الأليكترونات الى مستويات الطاقة الأعلى بكثير من مستوى استقرار الجزيء ، وفي هذه الحالة يمكن للنظام العودة الى مستوى الاستقرار مباشرة باطلاق فوتونات لها نفس طاقة الفوتونات الممتصة أو يمكن للأليكترونات العودة الى الحالة المستقرة على مراحل متسلسلة باطلاق فوتونات ذات طاقة مقابلة لفرق الطاقة بين مختلف المراحل أي ذات طاقة أقل وطول موجة أطول من الممتصة أصلا وهذا ما يعرف بالاستضاءة fluorescence

مستويات الطاقة الاهتزازية Vibrational energy levels

ان الانتقالات الاهتزازية في الجزيء لا تتم بصورة عشوائية ولكنها تحدث بتعدد معين (تردد الحركة الاهتزازية vibrational frequency) والذي يحكم بكتلة الذرات وقوة الرابطة الكيميائية المشتملة في الحركة الاهتزازية كما ذكرنا ، وعلى ذلك فان كل حركة اهتزازية تمثل مستوى طاقة اهتزازيا في الجزيء ، وكما سبق أن ذكرنا أيضا فان عدد هذه المستويات هو $3N-5$ or $3N-6$ في الجزيئات الخطية وغير الخطية على التوالي.

وعلى ذلك فإنه في الاهتزاز الجزيئي ينتقل الجزيء من مستوى الطاقة الاهتزازي الأدنى الى أحد مستويات الطاقة الاهتزازية الأعلى. الجزيئات في حالتها العادية على درجة حرارة الغرفة توجد عادة في مستوى الطاقة الاهتزازي الصفري $v = 0$ وهو مستوى فردي ، وعندما يمتص الجزيء طاقة في نطاق الأشعة تحت الحمراء فيحدث الانتقال الاهتزازي بحيث يكون التغير في رقم الكوانتم الاهتزازي يساوي الوحدة $\Delta v = 1$ أي أن الانتقال يتم من $v=0$ الى $v=1$ ويطلق على هذا الانتقال الاهتزازي الأساسي fundamental vibration وهو عادة الانتقال الذي يشاهد في طيف الامتصاص للأشعة تحت الحمراء.

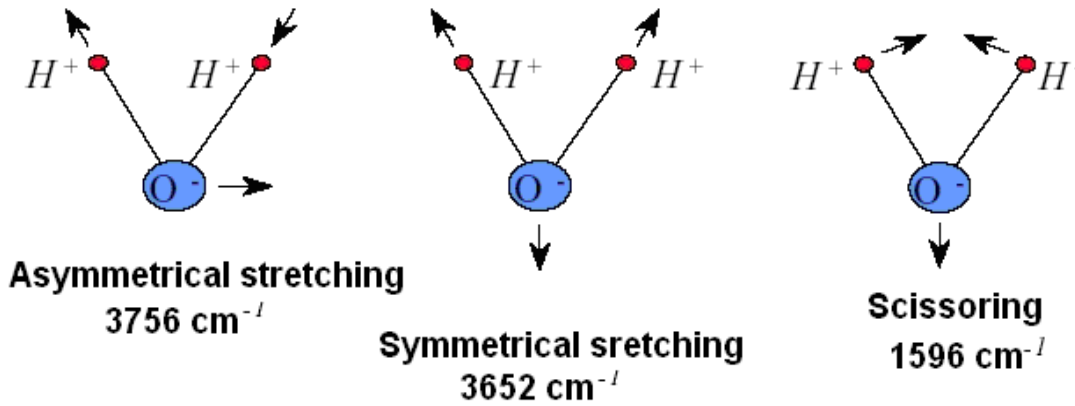
مستويات الطاقة الاهتزازية في جزيء الماء:

من المعروف أن جزيء الماء غير خطي ويحتوي على ثلاث ذرات وبذلك يحتوي مستوى الطاقة الاهتزازي الأول $v=1$ على ثلاثة مستويات وذلك لأن: عدد مستويات الطاقة الاهتزازية في الجزيء غير الخطي هي $3N-6$ ، وعلى ذلك يكون عدد مستويات الطاقة الاهتزازية في الماء تكون

$$3N-6 = (3 \times 3) - 6 = 3$$

وبذلك يتضح من رسم ال IR لجزيء الماء الموضح بشكل (4-5) ثلاثة حركات اهتزازية وهي:

1. تمدد وانكماش متماثل ν_s OH (3652 cm^{-1}) Symmetrical stretching
2. تمدد وانكماش غير متماثل ν_{As} OH (3756 cm^{-1}) Asymmetrical stretching
3. انحناء في شكل حركة مقص تؤدي الى التغير في زوايا الروابط Bending scissoring δ_s HOH (1596 cm^{-1})



شكل (4-5): مستويات الطاقة الاهتزازية في جزيء الماء

التغير في العزم القطبي Dipole moment change

لكي يحدث امتصاص للأشعة تحت الحمراء في أي حركة اهتزازية يجب أن يحدث تغيير في العزم القطبي للجزيء كنتيجة للحركة الاهتزازية ، وتحت هذه الظروف فقط يمكن للمجال الكهربائي المتناوب للأشعة أن يتفاعل مع الجزيء ويحدث تغييرا في حركة الذرات في الجزيء ، ومثال ذلك فان توزيع الشحنات على جزيء CO يكون غير متماثل لأن ذرة الأوكسجين تحتوي على كثافة أليكترونية أكبر من ذرة الكربون ، فعند تغير المسافة بين الذرتين مثلما يحدث في الحركة الاهتزازية فان مجال كهربائي متذبذب oscillating electric field ينشأ في الجزيء وهذا يمكن أن يتفاعل مع المجال الكهربائي المرتبط بالأشعة فاذا كان تردد الأشعة متوافقا مع التردد الاهتزازي الطبيعي للجزيء فإنه يحدث في هذه الحالة انتقال لطاقة الأشعة يؤدي الى تغير في السعة الاهتزازية للجزيء (أي حدوث انتقال اهتزازي).

ويمكن حساب أو تقدير العزم القطبي μ للرابطة القطبية (في جزيء HCl ، CO أو غيرها) من المعادلة التالية

$$\mu = q l$$

حيث: q هي الشحنة على الذرات المكونة للرابطة ، l هي طول الرابطة

وعلى ذلك فان التغير الدوري في طول الرابطة (الاهتزاز) سوف يؤدي الى التغير في العزم القطبي بصورة دورية وبذلك ينشأ تيار كهربائي متذبذب نتيجة للتغير في العزم القطبي.

أما في الجزيء غير القطبي مثل جزيء الميثان ، فإنه لا يحتوي على عزم قطبي وبذلك لا ينشأ مجال كهربائي نتيجة لتمدد الرابطة ولا يحدث امتصاص.

وتتوقف كثافة الامتصاص لأي من الحركات الاهتزازية في الجزيء على حجم التغير في العزم القطبي المرتبط بهذه الحركة الاهتزازية ونظرا لأن التغير في العزم القطبي يتوقف في الأساس على قيمة العزم القطبي للمجموعة الكيميائية المشتملة في الحركة الاهتزازية فان الامتصاص يكون كبيرا في حالة المجموعات الكيميائية القطبية بينما يكون الامتصاص ضعيفا في حالة الحركة الاهتزازية للمجموعات غير القطبية في الجزيء.

قد لا يحدث امتصاص لبعض الحركات الاهتزازية ، اما لعدم قطبية الجزيء ، أو الى التماثل الذي يؤدي الى عدم حدوث تغير في قطبية الجزيء القطبي ، وهناك بعض الحركات الاهتزازية في الجزيئات تكون مصحوبة بتغير صغير في قطبية الجزيء مما يؤدي الى امتصاص ضعيف يصعب تمييزه في طيف الامتصاص.

ويمكن توضيح بعض هذه الظواهر بالنظر الى جزيء ثاني أكسيد الكربون CO_2 فهو جزيء خطي يحتوي على ثلاث ذرات $O = C = O$ وعلى ذلك فان لهذا الجزيء أربع حركات اهتزازية.

بالتعويض في قانون عدد الحركات الاهتزازية للجزيئات الخطية

$$3N - 5 = 3 \times 3 - 5 = 4$$

ويمكن تلخيص تلك الحركات الأربعة فيما يلي:

1. تمدد متماثل $\nu_s CO$ (1340 cm^{-1}) Symmetrical stretching

وهو لا يؤدي الى تغير في قطبية الجزيء ، ولذلك لا يحدث له امتصاص في طيف الأشعة تحت الحمراء ولكنه يشاهد في طيف رامان Raman spectra 1340 cm^{-1} وهي طريقة أخرى للنظر الى الحركات الاهتزازية في الجزيء عن طريق تبعثر الأشعة.

2. تمدد غير متماثل $\nu_{As} CO$ (2350 cm^{-1}) Asymmetrical stretching

ويحدث فيه تمدد لأحد الروابط ، بينما يحدث انكماش للرابطة الأخرى وبطريقة متزامنة ويحدث له امتصاص عند 2350 cm^{-1} في طيف الأشعة تحت الحمراء.

3 & 4. التغير في زوايا الروابط بطريقة مقصية

$\delta_s CO_2$ (666 cm^{-1})

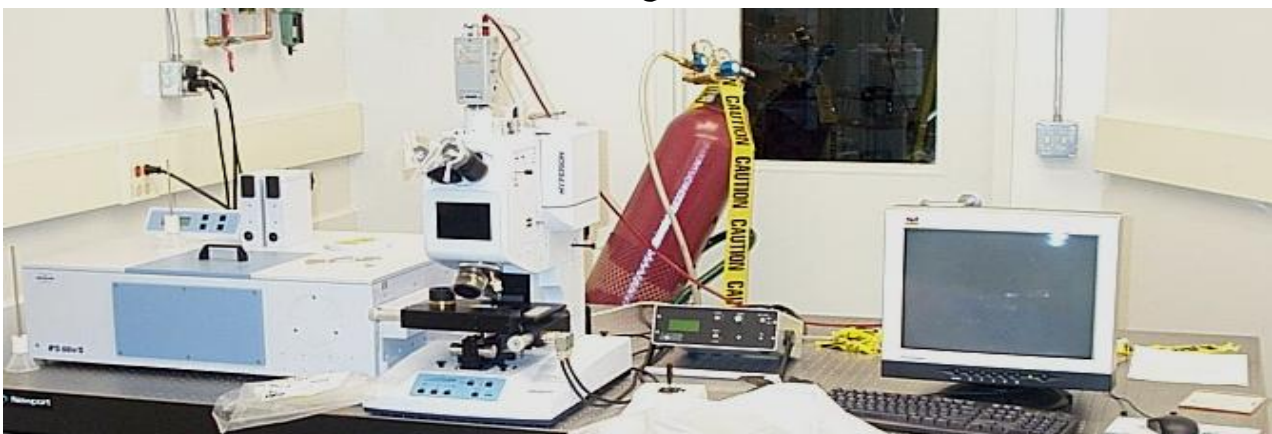
Bending scissoring $\delta_s CO_2$ (666 cm^{-1})

وهنا يحدث حركتين متماثلتين نتيجة لدرجة التماثل المرتفعة في الجزيء ، ولذلك يحدث لها امتصاص واحد عند 666 cm^{-1}

المطياف IR spectrometer

يفيد مطياف الأشعة تحت الحمراء في التعرف على الجوامع الفعالة function groups في المركبات الكيميائية ، كما يمكن بواسطته التعرف على المركبات المختلفة ، نظرا لأن كل مركب له بصمة خاصة به finger print ، كذلك يمكنه التمييز بين المركبات العطرية وغير العطرية وبجوامع الألكيل المختلفة بالاشتراك مع جهاز الرنين النووي المغناطيسي.

ويتكون مطياف الأشعة تحت الحمراء - (شكل 5-5) - من نفس الوحدات الأساسية التي يتكون منها مطياف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية ، ولكن هناك بعض الاختلافات في تركيب بعض الوحدات بحيث تتلاءم مع طاقة الأشعة تحت الحمراء الضعيفة نسبيا.



مطياف الأشعة تحت الحمراء IR spectrometer

مصدر الأشعة تحت الحمراء Source of IR radiation

تنتج أشعة IR من التسخين الكهربائي لبعض المواد الصلبة الى درجة 1500 – 2000 درجة مئوية.

هناك مصادر عديدة لانتاج هذه الأشعة منها:

1. لمبة نرنست المتوهجة Nernst glower

وتتكون من أكاسيد بعض العناصر الأرضية النادرة المصنعة على شكل قضيب يبلغ قطره حوالي 1 – 2 مم ، أما طوله يكون حوالي 20 مم ، وعادة يستخدم أكسيد الزركونيوم zirconium oxide ويتصل القضيب من أحد طرفيه ببلاتين الرصاص platinum lead يسمح بمرور التيار الكهربائي ، ونظرا لأن مرور التيار الكهربائي يكون صغير جدا على درجة حرارة الغرفة فانه يتم مبدئيا تسخين القضيب بواسطة مصدر خارجي الى درجة حرارة تسمح بمرور التيار الكهربائي (1500 °C) وعند مرور التيار ترتفع حرارة اللبنة الى الدرجة المناسبة واللازمة لانتاج الأشعة . وتبث هذه لمبة نرنست المتوهجة طيفا في المدى $7100 - 1000 \text{ cm}^{-1}$

2. القضيب المتوهج Globar

ويتكون هذا المصدر من قضيب من كريد السليكون silicon carbide يبلغ طوله حوالي 50 مم ، أما قطره فيبلغ حوالي 0.4 مم. ويتم تسخين قضيب كريد السليكون كهربيا حتى درجة 1200 °C لتعطي طيف مستمر بين $5000 - 600 \text{ cm}^{-1}$ ويتميز القضيب المتوهج بأنه يعطي طيفا أكثر انتظاما من الطيف الذي نحصل عليه من لمبة نرنست المتوهجة كما في الشكل.

3. السلك المتوهج Incandescent wire

ويشبه السلك المتوهج الى حد كبير القضيب المتوهج كما في شكل (5-6) ، وينتج أيضا أشعة مستمرة في منطقة الأشعة تحت الحمراء المتوسطة Mid IR

4. لمبة الزئبق القوسية عالية الضغط High pressure mercury arc lamp وتستخدم هذه اللبنة لانتاج الأشعة تحت الحمراء في المنطقة البعيدة منها والتي يطلق عليها Far IR كما في شكل (5-6).



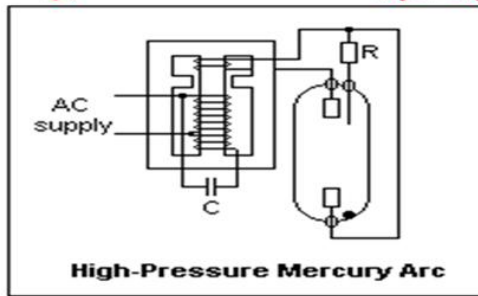
السلك المتوهج



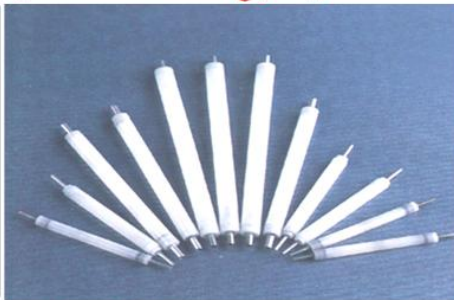
لمبة نرنست المتوهجة



القضيب المتوهج



High-Pressure Mercury Arc



لمبة الزئبق القوسية ذات الضغط العالي

المصادر المختلفة للأشعة تحت الحمراء

Monochromators موحداث أطوال الموجات

تستخدم معظم الأجهزة الحديثة الحزوز Grating في فصل الأطوال الموجية المختلفة للأشعة تحت الحمراء بعد مرورها على العينة. ومن عيوب الحزوز زيادة كمية الأشعة المبعثرة وللتغلب على ذلك يستخدم منشور أو مرشح مع الحزوز في نفس الوقت.

ونلاحظ هنا أن مكان وضع العينة يكون قبل موحد الموجات حتى لا تعوق ضبط الأشعة على الكشاف بينما في حالة أجهزة UV-VIS Spectrometer توضع العينة بعد موحد الموجات لتفادي أي تدهور في الاستواء بواسطة أي من الموجات العالية الطاقة في الضوء المختلط. ويجب أن تكون جميع مكونات موحد الموجات شفافة IR transparent أي منفذة لكل الأشعة تحت الحمراء التي تمر عليها أي لا تمتص هي نفسها أي جزء من الضوء في مدى أطوال الموجات تحت الدراسة.

تستخدم منشورات مصنوعة من مادة الزجاج الفلنت العادي Flint glass (المحتوي على الرصاص) أو يستخدم الزجاج الصواني بنجاح في نطاق الأشعة تحت الحمراء القريبة near IR

وحدة وضع العينات Sample cell

يمكن استخدام عينات سائلة أو صلبة أو غازية ، ويختلف شكل الخلايا المستخدمة لوضع العينة عن تلك المستخدمة في مطياف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية.

في مطياف الأشعة تحت الحمراء يجب أن يكون سمك العينة صغير جدا ولذلك تستخدم خلايا دقيقة غالبا ما تكون معدنية لها نافذتان لمرور الأشعة خلال العينة. وتختار المادة التي تصنع منها النوافذ بحيث لا تمتص الأشعة تحت الحمراء في منطقة القياس (جدول 5-1) وعادة تستخدم هاليدات العناصر القلوية alkali halides في صناعة هذه النوافذ.

جدول (5-1): المواد المستخدمة في صناعة نوافذ الخلايا المستخدمة في أجهزة امتصاص IR

المادة المصنع منها نوافذ الخلايا	الطول الموجي للأشعة التي تمر بدون امتصاص
NaCl	40,000 - 625 cm ⁻¹
KBr	40,000 - 400 cm ⁻¹
AgCl	25,000 - 435 cm ⁻¹
Cesium bromide	10,000 - 270 cm ⁻¹
Cesium iodide	10,000 - 200 cm ⁻¹
Germanium	20,000 - 600 cm ⁻¹
Polyethylene	625 - 33 cm ⁻¹

ويلاحظ أن تعرض هذه المواد للرطوبة يؤدي الى حدوث تغير في سطحها وتصبح غير قادرة على الامرار الضوئي لكل الأشعة ويكون من الضروري في هذه الحالة اعادة صقل وتلميع سطح هذه المواد لأن كلوريد الصوديوم على سبيل المثال يذوب في الماء وبالتالي أي آثار للرطوبة في العينات تسبب تآكل في بلورات كلوريد الصوديوم . أما بالنسبة للعينات المائية والتي لا يمكن معها استخدام بلورات كلوريد الصوديوم أو البلورات الأخرى التي تتأثر بالماء فيمكن أن تستخدم النوافذ المصنوعة من كلوريد الفضة حيث أنه لا يتأثر بالماء. وبذلك يجب الحفاظ على خلايا IR نظيفة من الماء أو العرق أثناء تداولها بالأيدي ، ويجب تنظيفها بواسطة المذيبات العضوية فقط ولا تغسل بالماء لأنها تذوب فيه.

تجهيز العينات الغازية:

توضع العينة الغازية داخل خلية خاصة سبق تفريغها من الهواء ويختلف طول الخلية من بضعة سنتيمترات الى عدة أمتار (بواسطة تعدد الانعكاسات في الخلية) حيث توجد خلايا اسطوانية مصنوعة من زجاج البيركس طولها 10 سم أما نوافذها تكون مصنوعة من كلوريد الصوديوم أو فلوريد الكالسيوم أو بروميد البوتاسيوم.

أما في حالة التركيزات الضئيلة من الغاز يمكن استخدام خلية ذات امرار ضوئي كبير long path cell قد يصل الى 40 سم بواسطة تعدد الانعكاسات في الخلية أيضا ، وذلك باستخدام خلية قصيرة تحتوي على عدة مرايا عاكسة تعكس الأشعة الساقطة بطريقة تزيد من الامرار الضوئي الى الحد المطلوب.

تجهيز العينات السائلة:

يوضع غشاء رقيق من العينة للمركب النقي neat بسمك حوالي 0.01 mm وفي هذه الحالة تكون العينات في حدود 1-10 mg وقد يوضع محلول المادة بين قرصين من أملاح كلوريد الصوديوم ، أو فلوريد الكالسيوم ، أو بروميد البوتاسيوم. وتفصل الأقراص بواسطة 0.005 - 0.1 mm من السائل النقي أو 0.1 - 1 mm من المحلول.

ويلاحظ أنه في حالة تقدير المواد السائلة النقية (بدون مذيب) تستخدم خلية مقارنة لا تحتوي على أي مادة ، أما في حالة المحاليل فيوضع في خلية المقارنة نفس المذيب المستخدم في اذابة العينة . ويراعى في المذيب أن يسمح بمرور الأشعة دون امتصاص في منطقة القياس ، وألا يتفاعل مع المادة المذابة ، أو يكون معها روابط هيدروجينية.

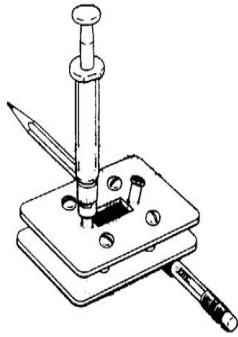
وعندما تكون العينة صغيرة جدا تستخدم خلايا دقيقة تسمى ultra micro cavity cells مع مكثف للشعاع beam condenser تجهيز العينات الصلبة:

بالنسبة للمواد الصلبة عند عمل IR لها فأنها تسحق في هون ، وتعلق في سائل عالي الوزن الجزيئي ، ثم يوضع منها فيلم رقيق يسمى mulls ، فتحضر العينة في صورة فيلم وذلك بطحن 2 - 5 مللي جرام من العينة في هون من الكربوراندم ثم يضاف إليها بعض النقط من زيت هيدروكربوني petroleum oil يتميز بأن نقطة غليانه مرتفعة ويسمى هذا الزيت mulling oil مثل زيت النيوجول Nujol ، كما يمكن استخدام بوليمر يسمى fluorolube وهو يختلف عن النيوجول في أنه مهلجن تماما completely halogenated polymer ويحتوي على فلور وكلور ويستخدم عندما يحدث تداخل في امتصاص hydrocarbon bands مع الطيف.

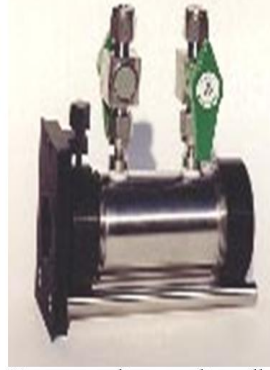
وعموما يتميز كل من بوليمر Fluorolube وزيت Nujol بأتهما ليس لهما امتصاص في منطقة الأشعة تحت الحمراء المتوسطة أي في المدى $4000 - 250 \text{ cm}^{-1}$ وهو الذي يتم فيه معظم عمليات القياس.

ويمكن تحضير العينة الصلبة أيضا في صورة قرص مضغوط pressed disc من مادة بروميد البوتاسيوم KBr أو هاليدات العناصر القلوية الأخرى عن طريق كبسها تحت ضغط مرتفع فتكون قرصا منفذا للأشعة ، ويتم تحضير العينة عن طريق خلط 1 mg من العينة الصلبة خلطا متأنيا متجانسا مع حوالي مع 100 mg من بروميد البوتاسيوم الجاف بواسطة طاحونة كروية ball mill ، ثم يكبس المخلوط تحت ضغط يصل الى $20,000 - 50,000 \text{ lb / in}^2$

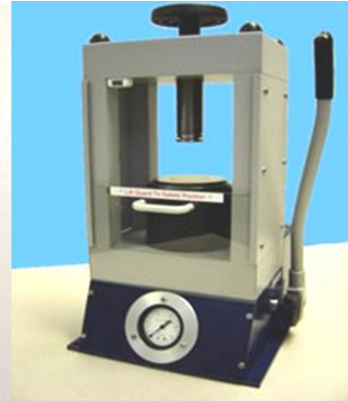
ويوضح الشكل التالي الأدوات المستخدمة في تجهيز العينات لعمل تحليل طيفي بالأشعة تحت الحمراء



Metal blocks KBr Die sets for KBr Discs



IR gas sampling supplies cells



Laboratory hydrolytic press product

وحدة وضع العينات وتجهيزها.

وحدة قياس طاقة الأشعة Detector

يحتاج تقدير طاقة الأشعة تحت الحمراء ، الى أجهزة قياس خاصة . نظرا لانخفاض طاقة فوتونات هذه الأشعة ، وانخفاض كثافة الأشعة المنتجة من المصادر الموجودة في تلك الأشعة ، وهنا لا يمكن استخدام الخلايا الضوئية في قياس طاقة هذه الأشعة، بينما تستخدم كشافات القياس الحراري Thermal detectors في قياس طاقتها.

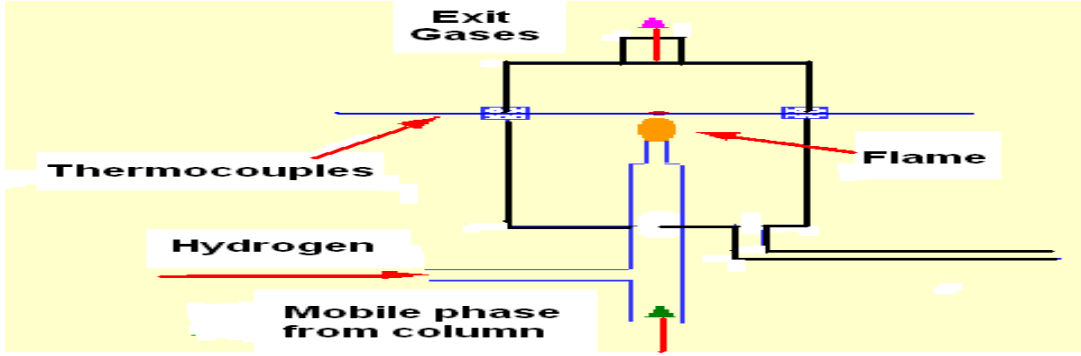
وعند امتصاص هذه الأشعة بواسطة كشافات القياس الحراري ترتفع درجة الحرارة بقدر يتناسب مع طاقة الأشعة ، وعلى ذلك يمكن تقدير الانخفاض في طاقة الأشعة الناتج عن الامتصاص نتيجة مرورها على العينة.

ويجب أن تكون المادة المكونة لكشاف القياس الحراري ذات سعة حرارية صغيرة جدا. حتى يمكن الكشف عن التغيرات الصغيرة في طاقة الأشعة المنخفضة ، كما يجب أن تكون وحدة القياس الحراري معزولة تماما عن المحيط الخارجي ، حتى لا تحدث تأثيرات حرارية (انتقال حراري) من الوسط المحيط.

وتوجد ثلاثة أنواع من كشافات القياس الحراري هي:

1- كشاف المزدوجة الحرارية Thermocouple detector

هذا الكشاف هو الأكثر استخداما ، ويعتمد على تكوين فرق جهد بين نقطة اتصال معدنين مختلفين نتيجة لاختلاف درجة الحرارة بينهما ، فالوصلة الأولى تتكون من شريحة معدنية من الذهب أو البلاتين تستقبل الأشعة تحت الحمراء أما الوصلة الثانية فتتكون من عنصر سعته الحرارية مرتفعة ومعزولة عن هذه الأشعة ، وعلى ذلك فان ارتفاع درجة الحرارة في الوصلة الأولى (الذهب) نتيجة لاستقبالها الأشعة يؤدي الى تكوين فرق جهد بينها وبين الوصلة الثانية وهذا الفرق في الجهد يمكن تقديره بواسطة دائرة كهربية خاصة electric circuit ، أي نه يتم تقدير فرق الجهد كدالة للتغير في درجة الحرارة (شكل 5-8).



كشاف المزدوجة الحرارية Thermocouple detector

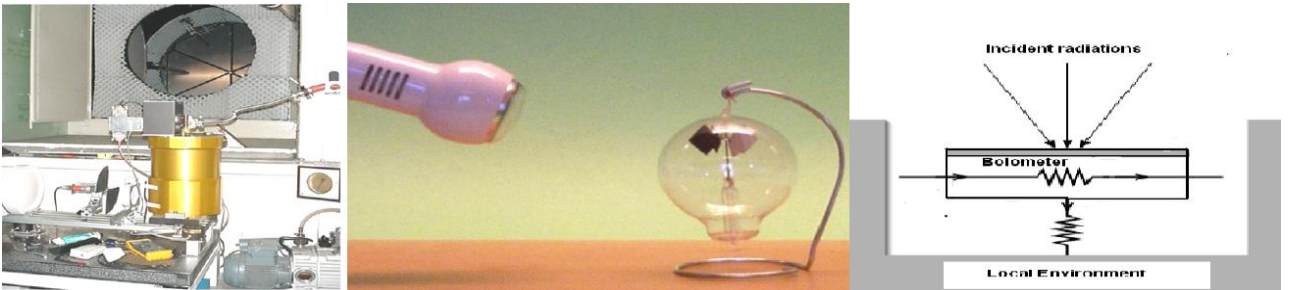
2- كشاف الطاقة الحرارية الاشعاعية Bolometer detector

يتركب هذا الكشاف من معدن أو مادة شبه موصلة semiconductor والتي تبدي تغير كبير في المقاومة الكهربائية electric resistance كدالة للتغير في درجة الحرارة ، أي أنه يتم تقدير التغير في المقاومة كدالة للتغير في درجة الحرارة (شكل 5-9).

3- كشاف خلية جولاي Goly cell detector

وهذا الكشاف يعتبر ترمومتر غازي حراري وهو عبارة عن خلية مملوءة بغاز ، وعند سقوط الأشعة تحت الحمراء على خلية جولاي ترتفع درجة حرارة الغاز نتيجة امتصاص هذه الأشعة وينتج عن ذلك ارتفاع في الضغط الذي يمكن تحويله الى اشارات كهربية ، أي نه يتم تقدير الارتفاع في ضغط الغاز كدالة للتغير في درجة الحرارة (شكل 5-10).

وهذه الكشافات الثلاثة تستخدم لقياس Mid IR بالإضافة الى أن خلية جولاي يمكنها أيضا قياس Far IR أما بالنسبة للكشف عن أشعة near IR فانه يمكن قياسها بواسطة الخلية الضوئية المكبرة PMT السابق ذكرها مع أجهزة UV-VL لأن طاقتها أعلى من طاقة Far & Mid IR



مقياس الطاقة الحرارية الاشعاعية Bolometer



خلية جولاي Goly Cell

وحدة التسجيل Recorder

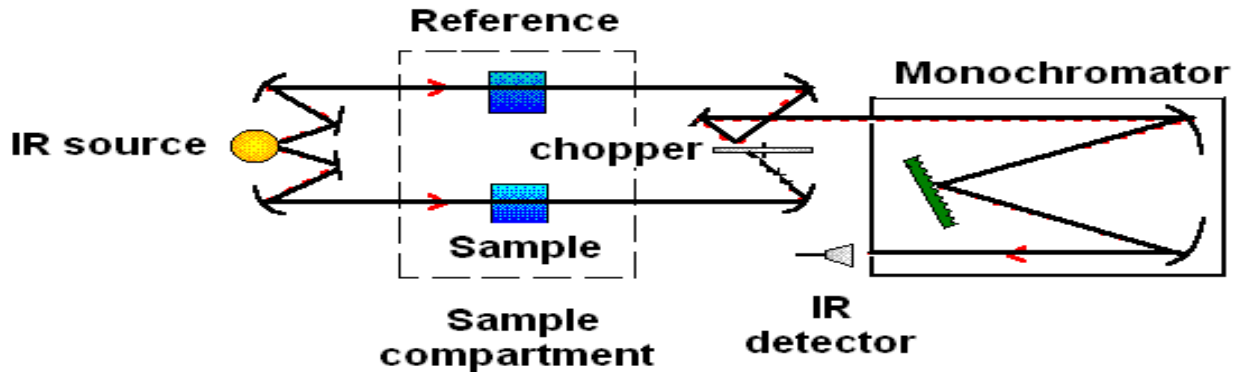
تستخدم وحدة التسجيل في مطياف الأشعة تحت الحمراء لتسجيل الامتصاص اما عند الأطوال الموجية المختلفة (nm) wavelength أو عند الأعداد الموجية المختلفة (cm^{-1}) wave numbers ، وبذلك يمكن تسجيل طيف الامتصاص في المدى المرغوب (شكل 5-11).



وحدة تسجيل النتائج في مطياف الأشعة تحت الحمراء

مطياف الأشعة تحت الحمراء مزدوج الحزمة Double beam IR spectrometer

معظم أجهزة مطياف الأشعة تحت الحمراء المستخدمة مزدوجة الحزمة أي أنها Double beam spectrometers لأن انخفاض طاقة الأشعة تحت الحمراء وعدم ثبات المصدر الضوئي ووحدة القياس وضرورة تكبير الاشارات الكهربائية الضعيفة الناتجة يجعل من التصميم ذي الحزمتين أمرا ضروريا لهذه الأجهزة ، ويتم فيها فصل أشعة المصدر الى حزمتين متساويتين بواسطة مرآة متحركة rotating mirror وقاطع للضوء light interrupter حيث تتأرجح أشعة المصدر بالتناوب بين خلية العينة sample cell والخلية المرجعية أو البلانك reference cell وفي النهاية يمر شعاع العينة بالتناوب الى وحدة تحليل الأشعة كما هو موضح في شكل (5-12)



شكل (5-12): مسار الشعاع المزدوج في مطياف IR

مطياف الأشعة تحت الحمراء المزود بمحول فورييه Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectrometry

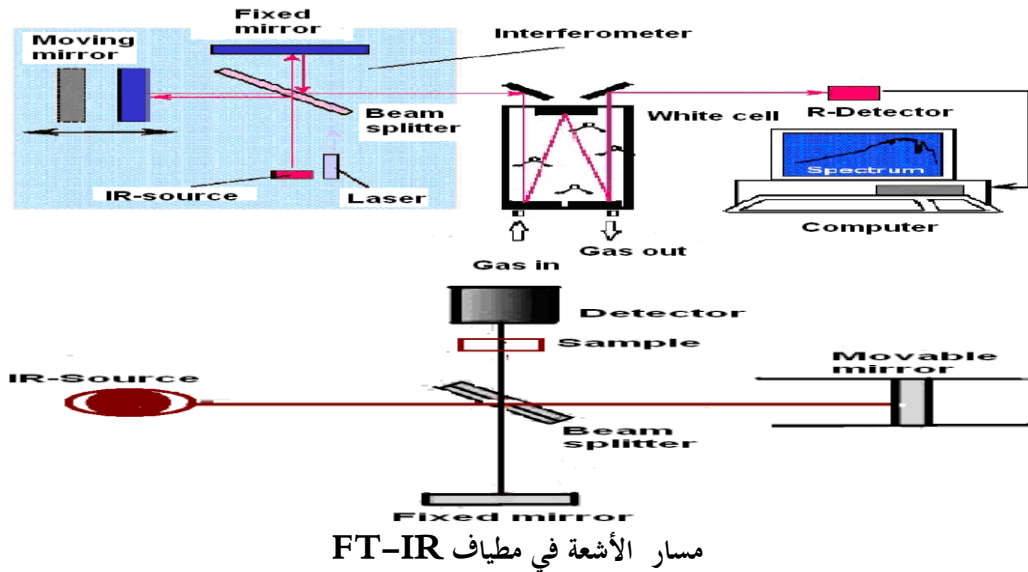
يختلف مطياف الأشعة تحت الحمراء المزود بمحول فورييه FT-IR



مطياف FT-IR

عن مطياف الأشعة تحت الحمراء العادي Regular IR فيما يلي:

- مصدر الطاقة في مطياف FT-IR يكون LASER Monochromatic source
- لا يحتوي مطياف FT-IR على موحد للموجات monochromator وعلى ذلك فان الشعاع الساقط يحتوي على كل أطوال موجات الأشعة تحت الحمراء المتوسطة المدى $5000 - 400 \text{ cm}^{-1}$
- الجهاز مزود بمحول Analog to digital converter لكي يسهل دمج مع أجهزة التحليل الكروماتوجرافي GC- FTIR or HPLC-FTIR
- يتميز جهاز FT-IR spectrometer بأنه يقوم بتحليل العينات الصغيرة الحجم وبدرجة أسرع وأدق من الجهاز العادي.
- يعطي درجة تمييز عالية جدا very high resolution
- وينقسم الشعاع الساقط الى حزمتين بواسطة Beam splitter كما هو موضح في شكل (5-14) ، الحزمة الأولى لها طول موجة ثابت fixed wavelength وتوجه الى المرآة الثابتة ، أما الحزمة الثانية لها طول موجة متغير variable wavelength وتوجه الى المرآة المتحركة movable mirror



مطياف رامان Raman Spectrometr

- وهي طريقة أخرى للنظر الى الحركات الاهتزازية في الجزيء عن طريق تبعثر الأشعة Raman scattering وليس امتصاص الأشعة كما هو الحال في Regular IR أو FTIR ويهتم بدراسة التغيرات الاهتزازية وكذلك الدورانية في النظم المختلفة (شكل 5-15) .
- ويستخدم في مطياف رامان شعاع ضوئي موحد monochromatic light من أشعة الليزر LASER من خلال الضوء المرئي أو الأشعة تحت الحمراء القريبة أو الأشعة فوق البنفسجية القريبة ، ويتداخل شعاع الليزر مع الفوتونات أو الأنظمة المثارة الأخرى.
- وفي مطياف رامان يتم إثارة العينة بحزمة من أشعة الليزر ثم يتم تجميع الضوء من النقاط المثارة في المادة بواسطة عدسات ثم توجه الى موحد الموجات حيث تمر الأطوال الموجية القريبة من خط الليزر أما باقي الأطوال الموجية يتم بعثها خلال الكشاف.
- و في مطياف رامان يستخدم موحد الموجات [holographic diffraction gratings](#) كما يستخدم كشاف الخلية الضوئية PMTs



مطياف Raman-IR

تطبيقات التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء

يعتبر التحليل الطيفي لامتناص أشعة ال IR من الطرق الأساسية المستخدمة في التعرف على تركيب الجزيئات في حالتها العادية ، كما يمكن استخدامه في الكشف عن التغيرات التي تحدث للجزيئات نتيجة لتفاعلها وتكوين جزيئات جديدة. ومن ناحية أخرى فإنه يمكن استخدام ال IR في التقدير الكمي للمركبات ولو أن الطرق الأخرى (الامتصاص في منطقة UV, VIS) تعتبر أفضل في التقدير الكمي ، ويعتبر طيف الامتصاص لأشعة IR بصمة مميزة لتركيب الجزيء ككل. ويلاحظ أن بعض الحركات الاهتزازية تكون متمركزة فقط في رابطة أو مجموعة كيميائية ولا يحدث ازدواج يذكر بين هذه المجموعات وبقية الجزيء ، وعلى ذلك فإن موضع امتصاص هذه المجموعات لا يتغير من مركب إلى آخر. ومن أمثلة المجاميع التي لا يتغير امتصاصها من مركب لآخر مايلي:

- مجموعة الكربونيل C=O
- مجموعة السلفاهيدريل -SH
- مجموعة -NH
- مجموعة الهيروكسيل -OH
- مجموعة الميثيلين -CH₂
- مجموعة الميثيل -CH₃

ونظرا لثبات امتصاص هذه المجموعات فإنها تعتبر مفيدة بدرجة كبيرة للتعرف على الجزيئات.

وبصفة عامة يمكن تقسيم طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء للمركبات العضوية الى قسمين :

الأول: منطقة امتصاص عالية التردد High frequency portion

وهي المنطقة التي يحدث فيها امتصاص للمجاميع الفعالة function groups ويمتد نطاق العدد الموجي في هذه المنطقة من 3600 - 1300 cm⁻¹

الثاني: منطقة امتصاص منخفضة التردد Low frequency portion

وهي المنطقة التي يحدث فيها امتصاص قوي للمجموعات الأروماتية aromatic ويمتد نطاق العدد الموجي في هذه المنطقة من 909 - 650 cm⁻¹

ويمكن عمل تقسيما أكثر تميزا الى أربعة مناطق وهي:

أولاً: المنطقة 3600 - 2700 cm⁻¹

وهي المنطقة الخاصة بتمدد الروابط بين ذرة الهيدروجين وذرة أخرى ذات وزن ذري كبير مثل الأكسجين أو النتروجين أو الكربون ولذلك هذه المنطقة خاصة بتمدد الروابط O-H, N-H, C-H

ثانياً: المنطقة 2700 - 1850 cm⁻¹

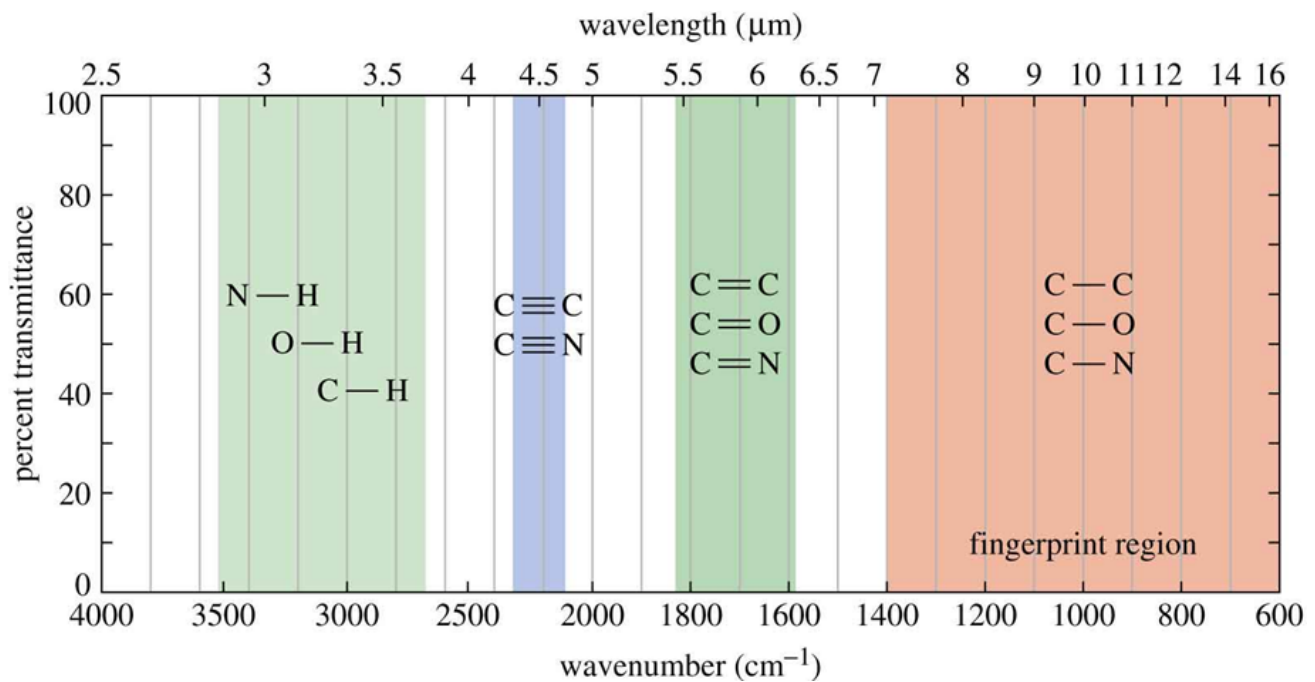
وهي المنطقة الخاصة بتمدد الروابط الثلاثية C≡C , C≡N

ثالثاً: المنطقة 1850 - 1555 cm⁻¹

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

رابعاً: المنطقة 1500 - 700 cm⁻¹

وهي منطقة البصمة fingerprint ويحدث فيها تمدد الروابط الأخرى والانحناء في الروابط وتحتوي هذه المنطقة على الامتصاصات الخاصة بالرابطة الفردية بين ذرات الكربون والذرات الأخرى غير ذرات الهيدروجين مثل C-Cl , C-O, C-C وغيرها ، أي الروابط التي تكون الهيكل الأساسي للجزيء ، وفي هذه المنطقة فإن أي تغير بسيط في تركيب الجزيء يؤدي الى تغيير واضح في عدد ومواضع الامتصاصات ولذلك تسمى هذه المنطقة بمنطقة البصمة.



امتصاص الجزيئات العضوية الحيوية Absorption of Bioorganic molecules

من المعروف أن معظم الجزيئات الحيوية تحتوي على مجموعة أو أكثر من المجموعات المشبعة أو الحلقات العطرية أو المجموع الفعالة القطبية والتي لها القدرة على امتصاص الأشعة تحت الحمراء (جدول 5-2).

ويرجع امتصاص الجزيئات الكبيرة للأشعة إلى واحد أو أكثر من الوحدات البنائية التي تمتص الأشعة مثل الأحماض الأمينية والدهنية والقواعد النيتروجينية

ويعتبر التحليل الطيفي لامتصاص الأشعة تحت الحمراء من الطرق الأساسية في التعرف على المركبات العضوية والحيوية (جدول 5-3)، كما يمكن استخدامه في الكشف عن التغيرات التي تحدث للجزيئات نتيجة لتفاعلها وتكوين جزيئات جديدة.

جدول: مواضع امتصاص بعض المجموع الفعالة للأشعة تحت الحمراء:

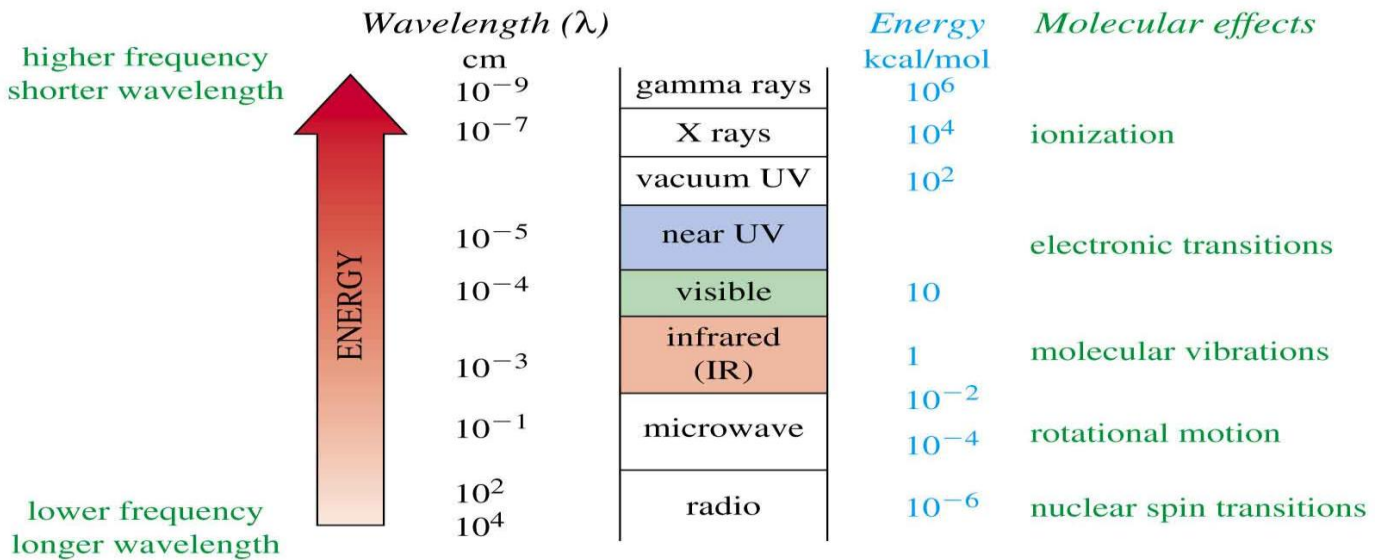
Compound	Group	IR Absorption ν_{\max} cm^{-1}
C=C	Alkene	1690 - 1600
C≡C	Alkyne	3300
C=O	Ketone	1700 - 1750
-COH	Aldehyde	1700 - 1750
-COOH	Carboxyl	3520
-NH ₂	Amido	3400 - 3180
-NO ₂	Nitro	1850 - 1555
-C≡N	Nitrile	2250 - 2225
-S=O	Sulfoxide	2600 - 2550
O=S=O	Sulfone	2600 - 2550
R-OH	Alcohol -OH	3650 - 3584
Ar-OH	Phenol -OH	3650 - 3584
Phenyl	Aromatic structure	909 - 650

جدول يبين طيف الامتصاص لبعض المجموعات الكيماوية تحت ظروف مختلفة:

Spectral Region (cm ⁻¹)	Vibrational Classification	Group & Environment	Absorption Band (cm ⁻¹)
3704 - 3333	O-H stretching	Alcohols & Phenols	
		a) Free O-H	3650 - 3590
		b) Intermolecularly hydrogen bonded OH (changes on dilution)	
		(1) Single bridge compounds	3550 - 3450
		(2) Polymeric association	3400 - 3200
3333 - 2857	N-H stretching	Amines:	
		a) Primary, free	~ 3500
		b) Secondary, free	3500 - 3310
	C - H stretching	Alkyne (CH≡CH)	~ 3300
		Alkene (CH ₂ =CH ₂)	3095 - 3010
		Alkane (-CH ₃ , -CH ₂)	2962 - 2853
3333 - 2857	N - H stretching	Amine salts	3130 - 3030
2857 - 2500	C - H stretching	Aldehydes	2900 - 2820 2775 - 2700
	O - H stretching	Carboxylic acids bonded.	2700 - 2500
	S - H stretching	Sulfur compounds	2600 - 2550
2500 - 2222	C≡C stretching	Alkyne-disubstituted	2260 - 2190
	C≡N stretching	Isocyanates	2275 - 2215
2222 - 2000	C≡N stretching	Isocyanides	2220 - 2070
2222 - 2000	N=C=N- stretch	Diimides	2155 - 2130
2000 - 1818	C=O stretching	Anhydrides:	
		a) saturated 5-membered ring	1870 - 1820 1800 - 1750
		b) α, β-Unsaturated 5 mem. ring	1850 - 1800 1830 - 1780
		c) saturated acyclic	1850 - 1800 1790 - 1740
		d) α, β-Unsat. & aryl, acylic	1830 - 1780 1770 - 1720
1818 - 1667	C=O stretching	Acyl halides:	~ 1810
		a) acyl bromides	~ 1795
		b) acyl chlorides	~ 1850
		c) acyl fluorides	1780 - 1750
		d) α, β-Unsaturated and aryl	1750 - 1720
	C=O stretching	Esters:	
		a) Saturated, cyclic:	
		(1): β - lactones	~ 1820
		(2): γ - lactones	1780 - 1760
		(3): δ - lactones	1750 - 1735
		b) Saturated, acylic	1750 - 1735
		c) Unsaturated:	
		(1): vinyl ester type	1800 - 1770
		(2): α,β-unsaturated & aryl	1730 - 1717
		d) Carbonates	1780 - 1740

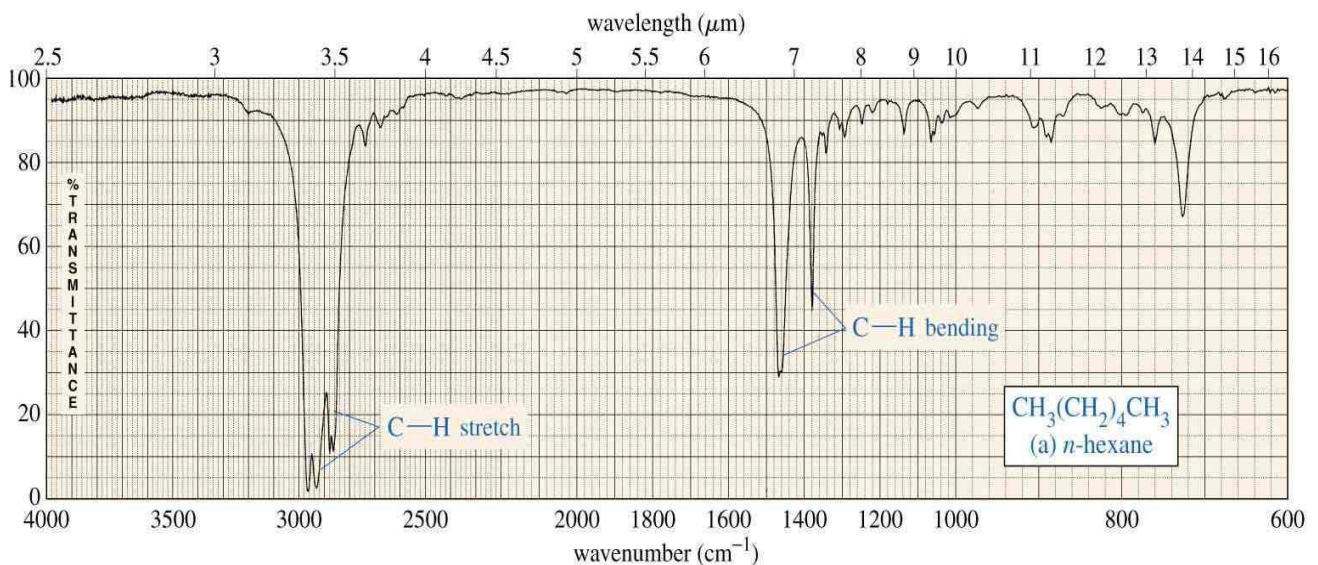
Absorption (cm ⁻¹) Band	Group & Environment	Vibrational Classification	Spectral Region (cm ⁻¹)
	Alcohols & Phenols	O-H stretching	3704 - 3333
3650 - 3590	a) Free O-H b) Intermolecularly hydrogen bonded OH (changes on dilution)		
3550 - 3450	(1) Single bridge compounds		
3400 - 3200	(2) Polymeric association		
	Amines:	N-H stretching	3333 - 2857
~ 3500	a) Primary, free		
3500 - 3310	b) Secondary, free		
~ 3300	Alkyne (CH≡CH)	C - H stretching	
3095 - 3010	Alkene (CH ₂ = CH ₂)		
2962 - 2853	Alkane (-CH ₃ , -CH ₂)		
3130 - 3030	Amine salts	N - H stretching	3333 - 2857
2900 - 2820	Aldehydes	C - H stretching	2857 - 2500
2775 - 2700			
2700 - 2500	Carboxylic acids bonded.	O - H stretching	
2600 - 2550	Sulfur compounds	S - H stretching	
2260 - 2190	Alkyne-disubstituted	C≡C stretching	2500 - 2222
2275 - 2215	Isocyanates	C≡N stretching	
2220 - 2070	Isocyanides	C≡N stretching	2222 - 2000
2155 - 2130	Diimides	N=C=N- stretch	2222 - 2000
	Anhydrides:	C=O stretching	2000 - 1818
1870 - 1820	a) saturated 5-membered ring		
1800 - 1750			
1850 - 1800	b) α, β-Unsaturated 5 mem. ring		
1830 - 1780			
1850 - 1800	c) saturated acyclic		
1790 - 1740			
1830 - 1780	d) α, β-Unsat. & aryl, acyclic		
1770 - 1720			
~ 1810	Acyl halides:	C=O stretching	1818 - 1667
~ 1795	a) acyl bromides		
~ 1850	b) acyl chlorides		
1780 - 1750	c) acyl fluorides		
1750 - 1720	d) α, β-Unsaturated and aryl		
	Esters:	C=O stretching	
~ 1820	a) Saturated, cyclic:		
1780 - 1760	(1): β - lactones		
1750 - 1735	(2): γ - lactones		
1750 - 1735	(3): δ - lactones		
	b) Saturated, acyclic		
	c) Unsaturated:		
1800 - 1770	(1): vinyl ester type		
1730 - 1717	(2): α,β-unsaturated & aryl		
1780 - 1740	d) Carbonates		

Compound	Group	IR Absorption $\nu_{\max} \text{ cm}^{-1}$
C=C	Alkene	1690 – 1600
C≡C	Alkyne	3300
C=O	Ketone	1700 – 1750
-COH	Aldehyde	1700 – 1750
-COOH	Carboxyl	3520
-NH ₂	Amido	3400 – 3180
-NO ₂	Nitro	1850 – 1555
-C≡N	Nitrile	2250 – 2225
-S=O	Sulfoxide	2600 – 2550
O=S=O	Sulfone	2600 – 2550
R-OH	Alcohol -OH	3650 – 3584
Ar-OH	Phenol -OH	3650 – 3584
Phenyl	Aromatic structure	909 – 650

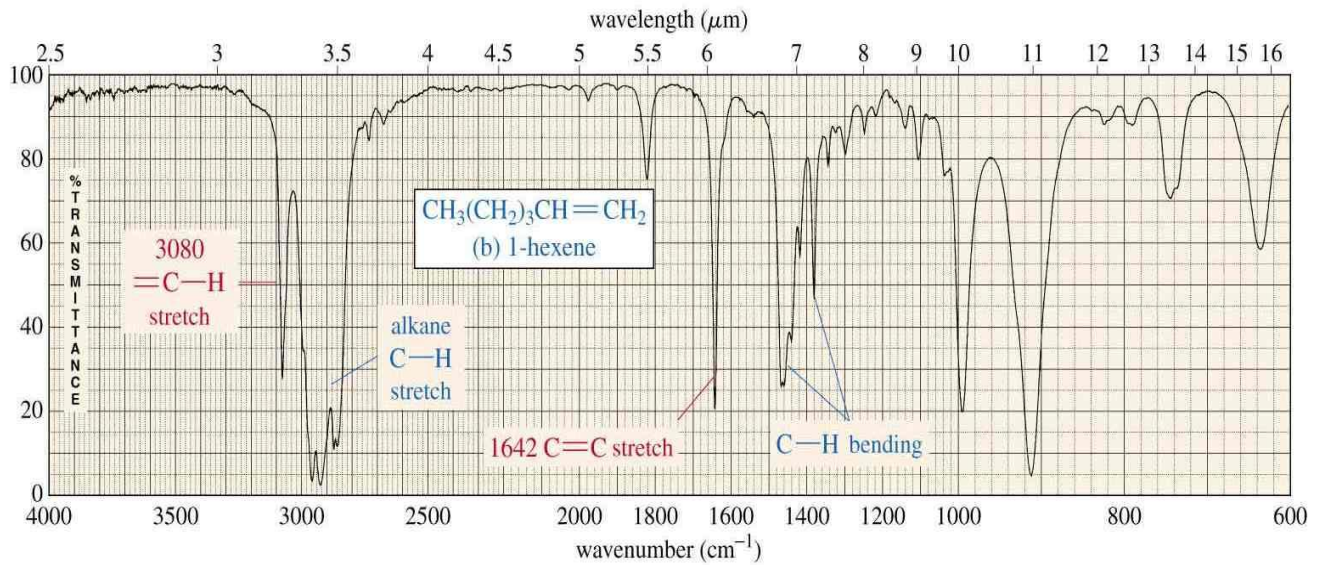


نذكر هنا بعض الأمثلة عن امتصاص بعض المركبات للأشعة تحت الحمراء.

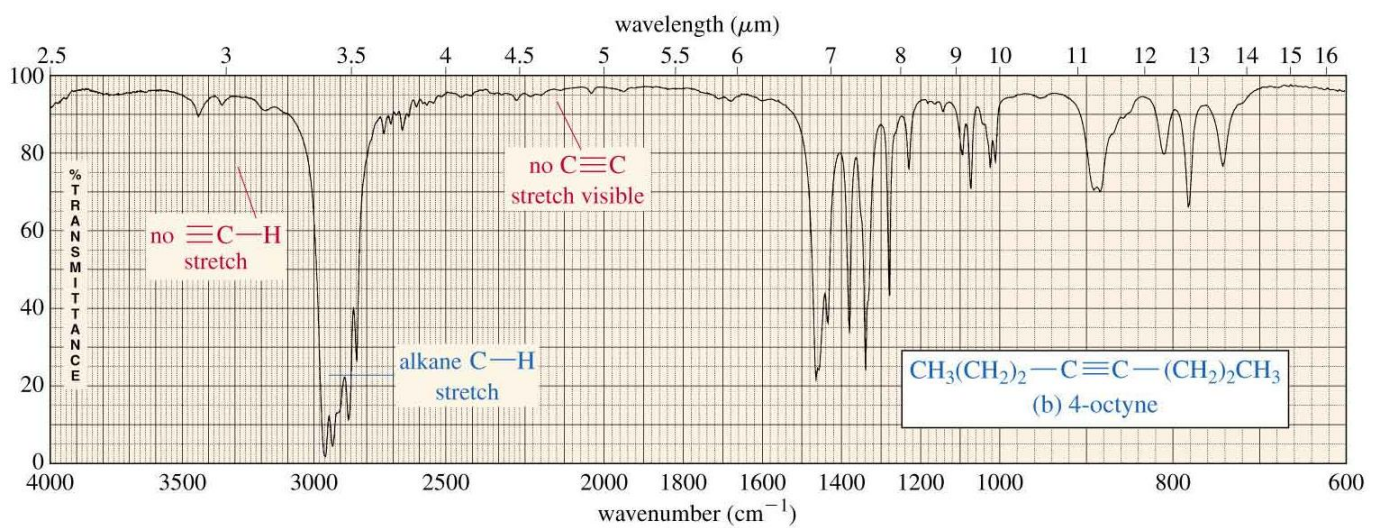
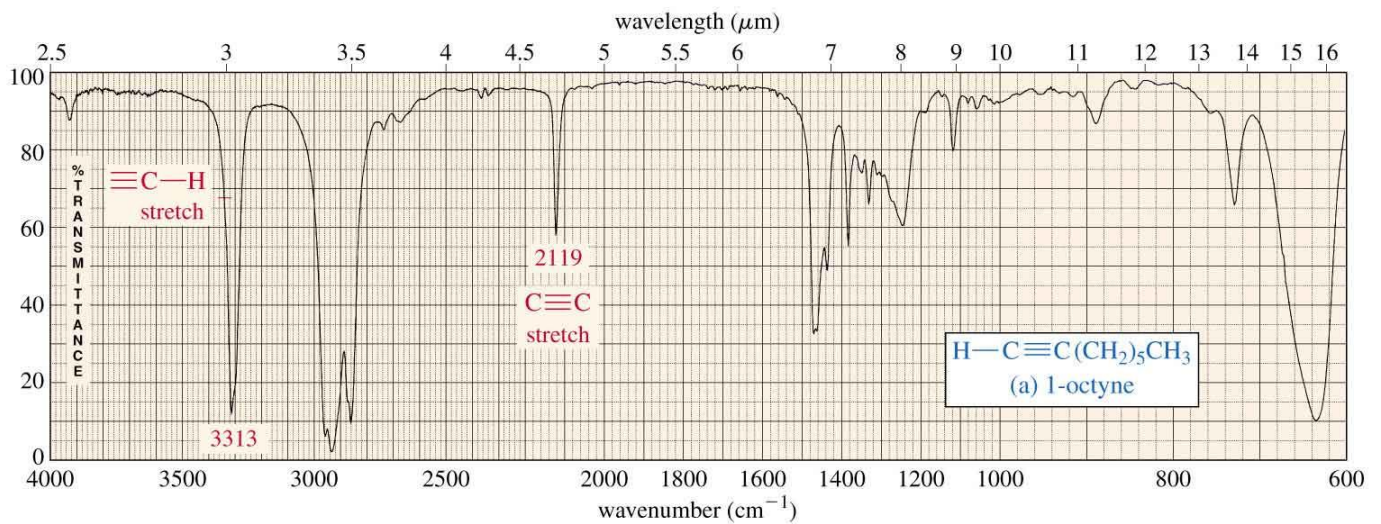
ألكان:



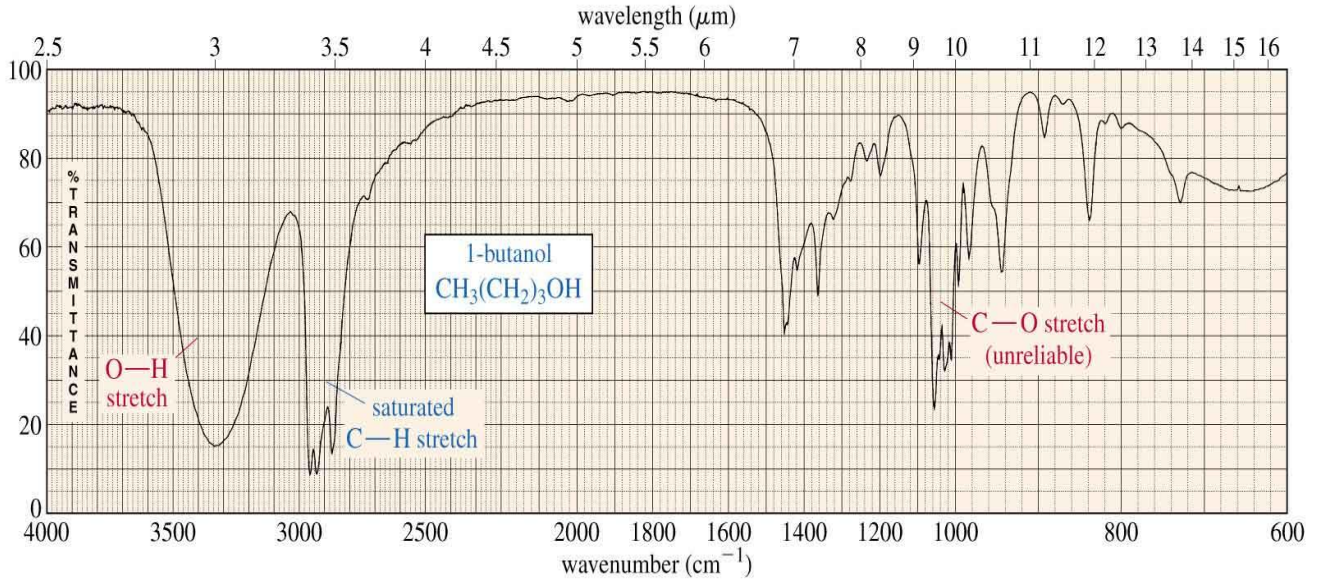
ألكن:



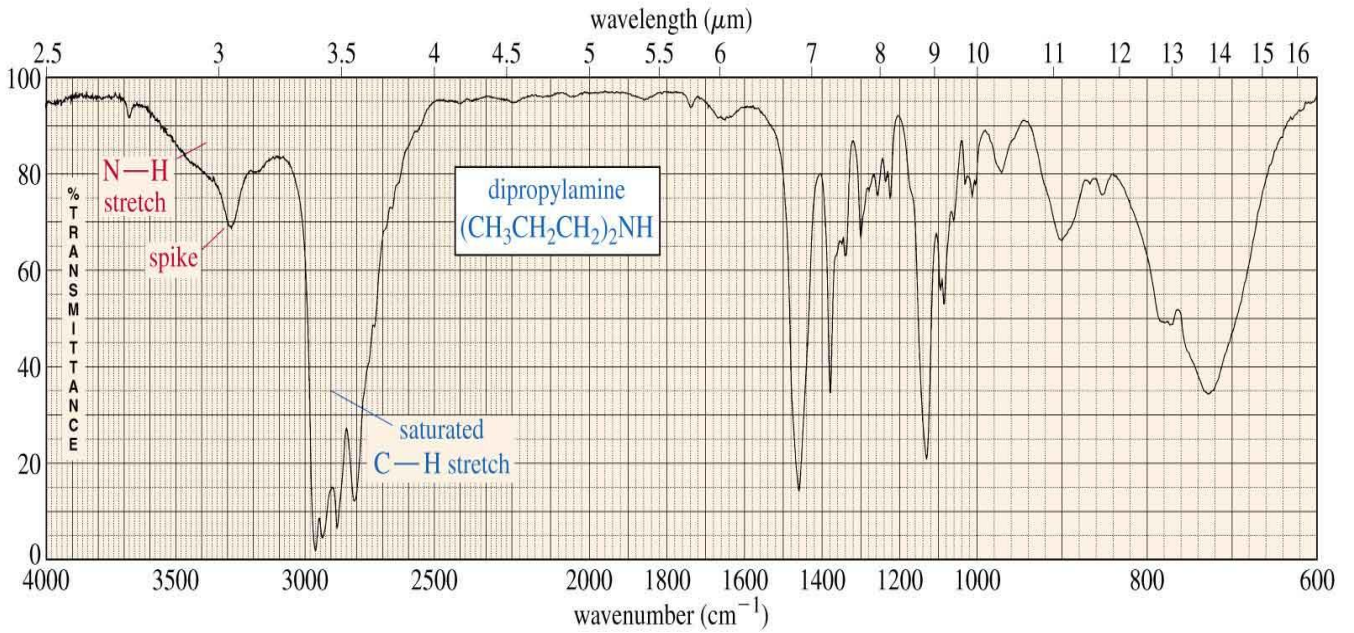
ألكن:



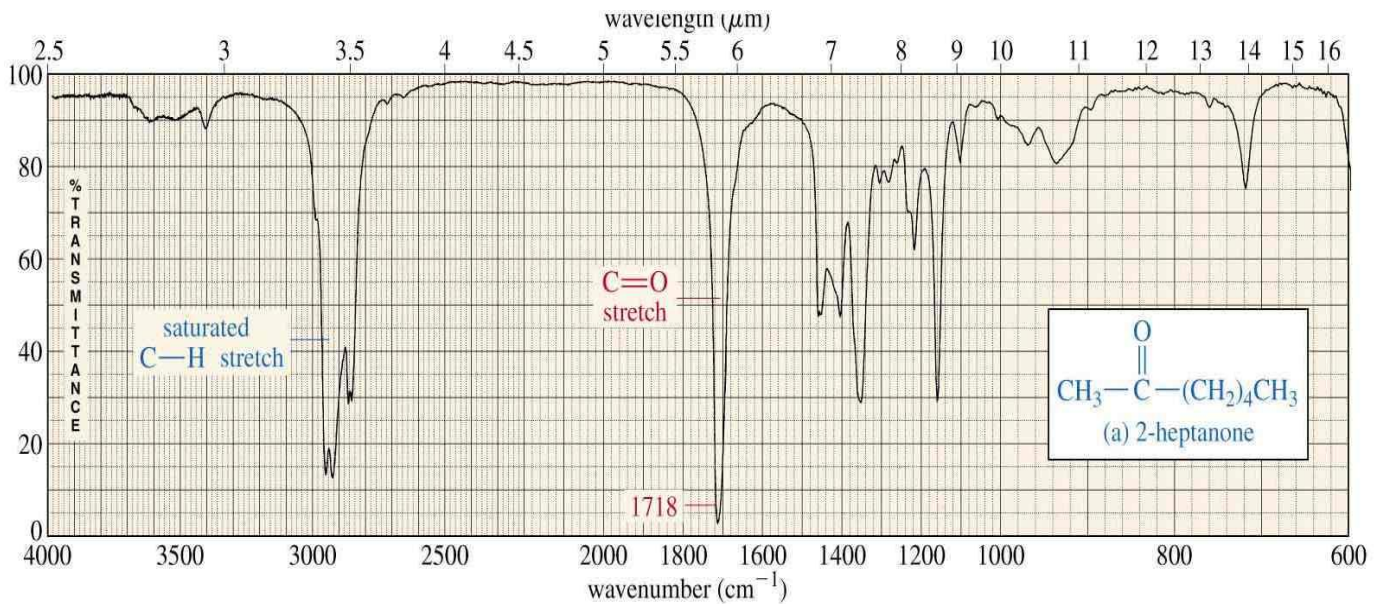
كحول:

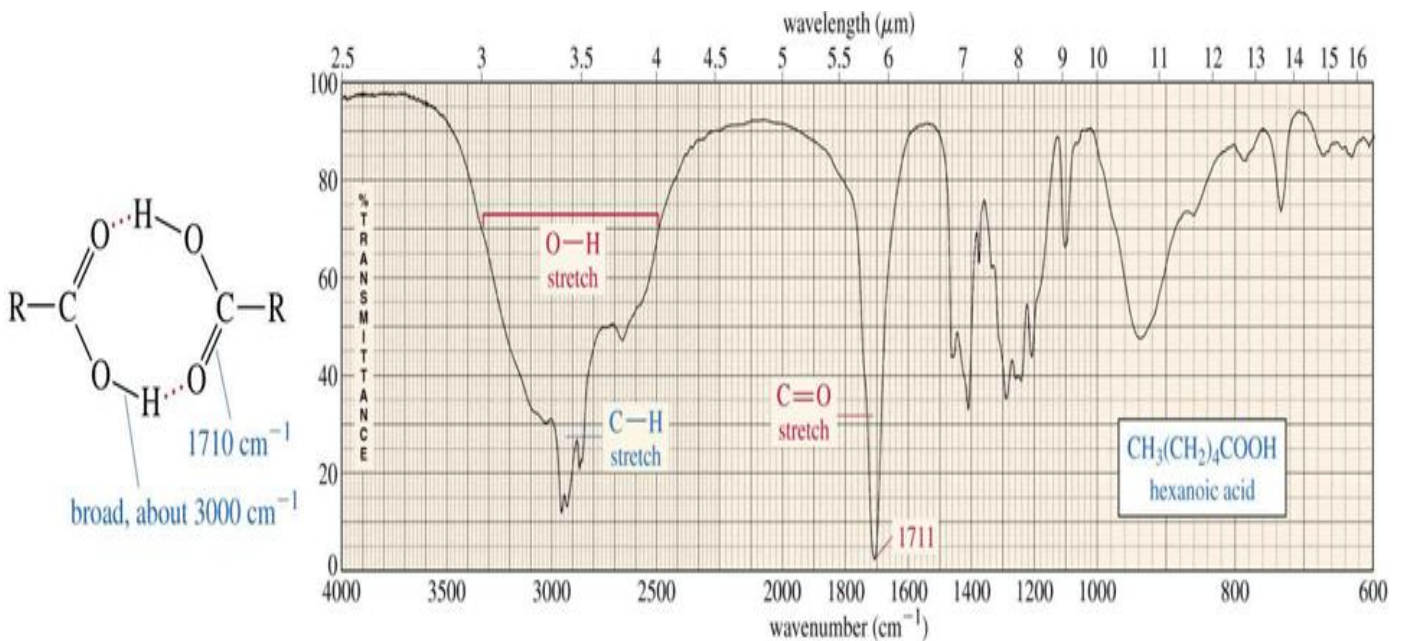
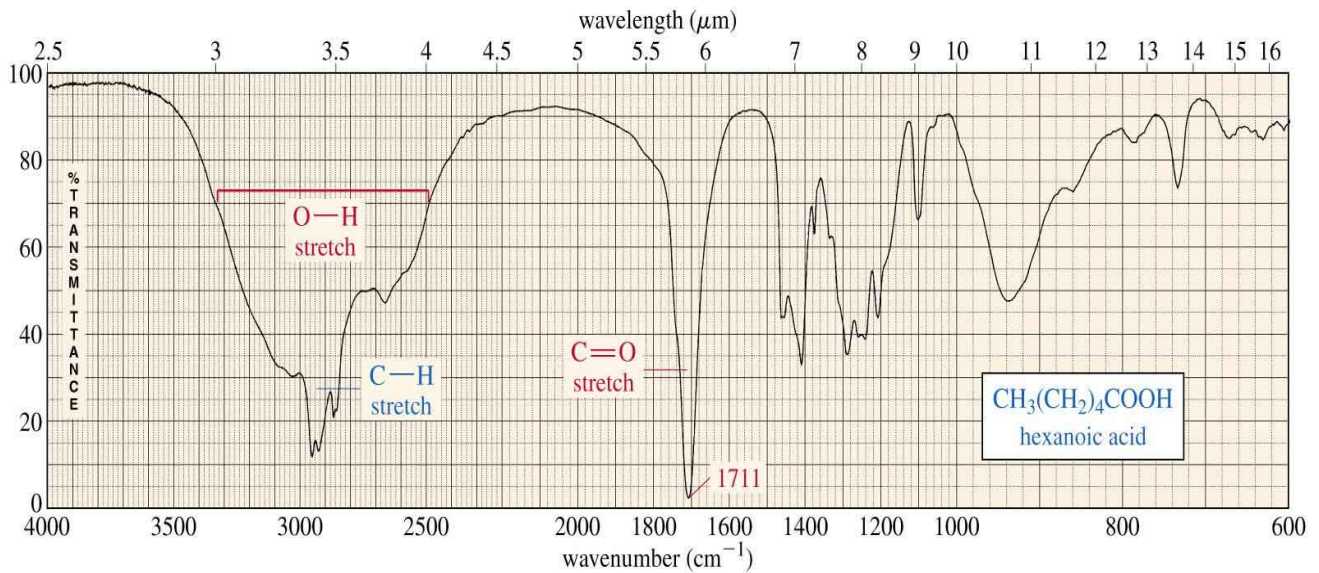
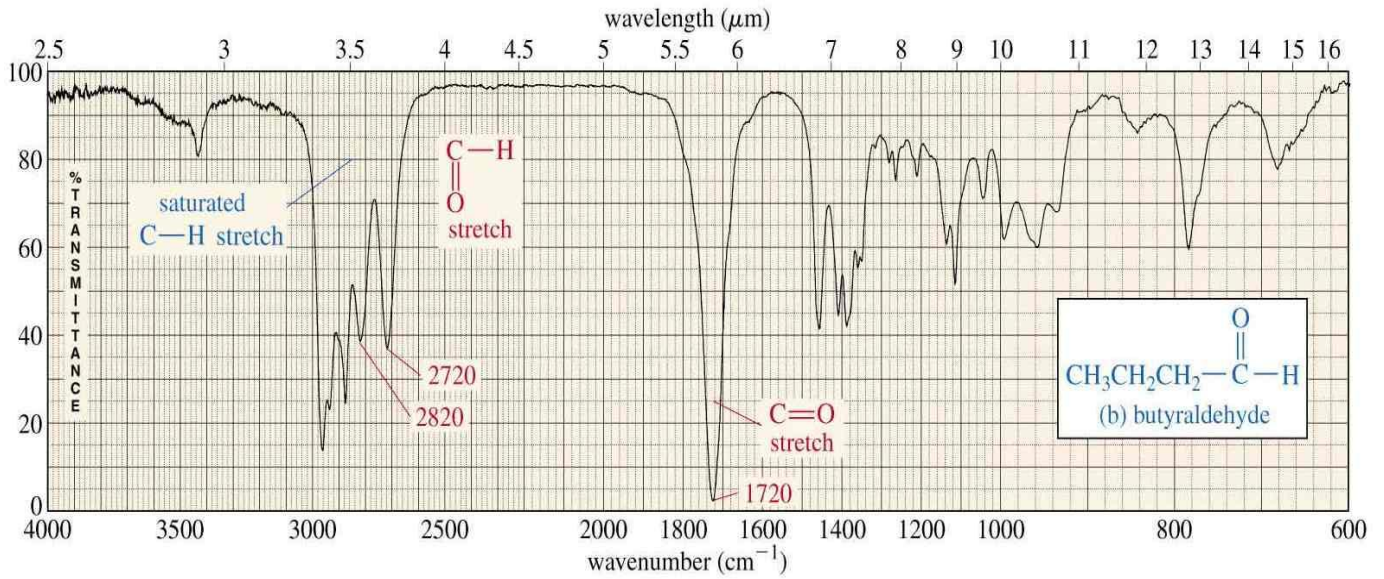


أمين:



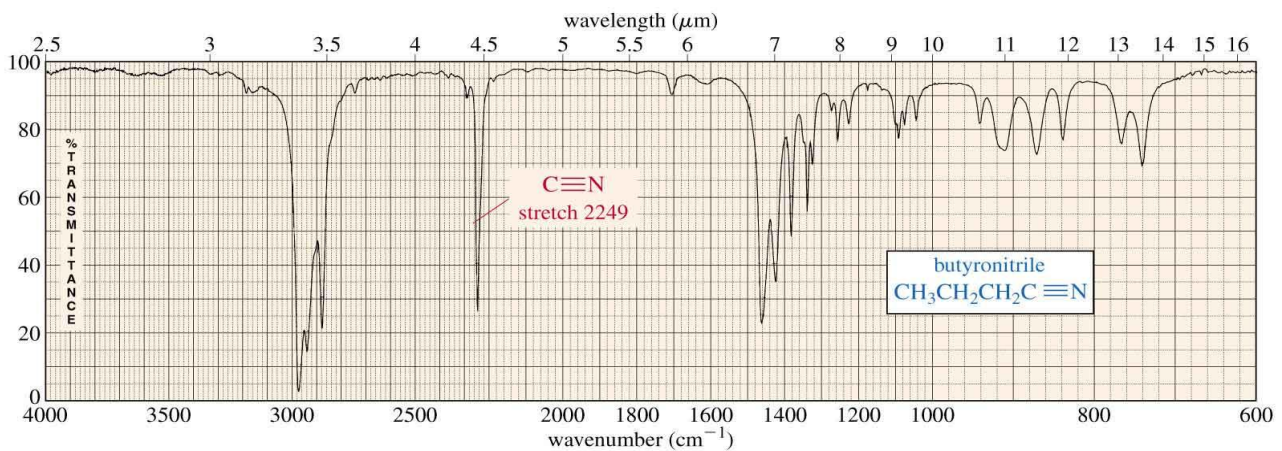
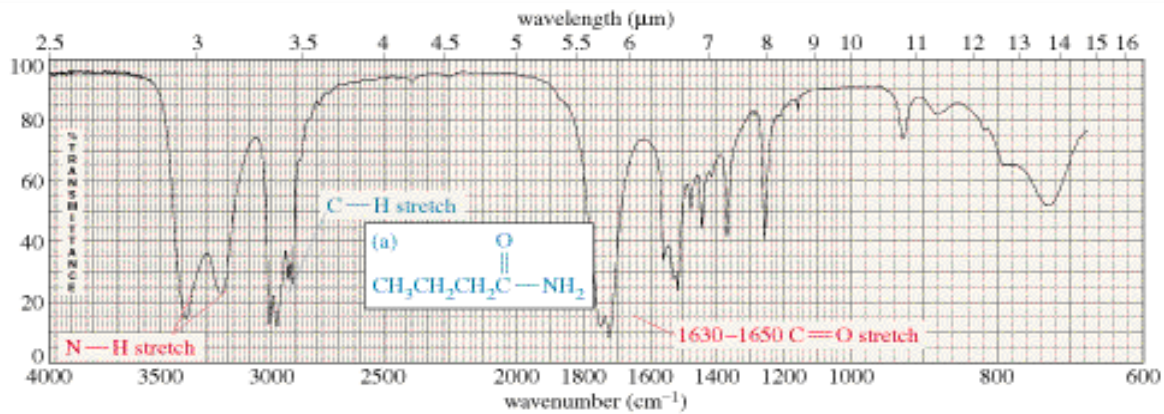
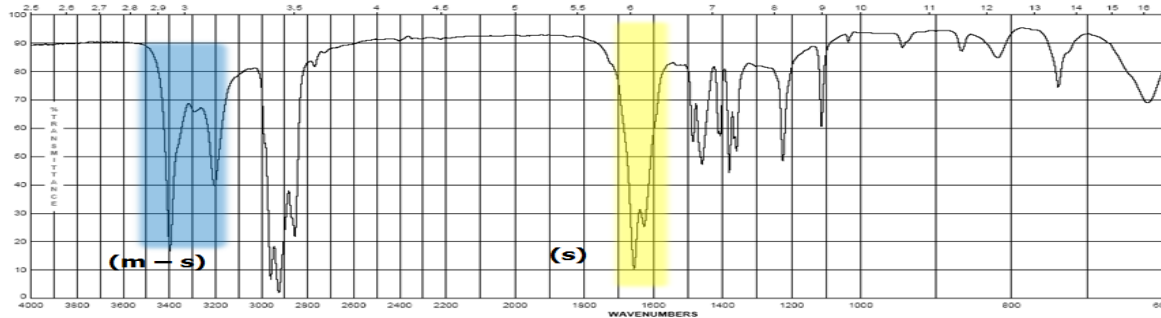
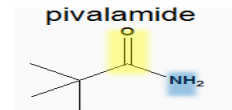
كيتون:





Amides

- Display features of amines and carbonyl compounds
- C=O stretch at 1640-1680 cm^{-1}
- If the amide is primary ($-\text{NH}_2$) the N-H stretch occurs from 3200-3500 cm^{-1} as a doublet
- If the amide is secondary ($-\text{NHR}$) the N-H stretch occurs at 3200-3500 cm^{-1} as a sharp singlet



نتريل:

Nitriles (the cyano- or $-\text{C}\equiv\text{N}$ group)

- Principle group is the carbon nitrogen triple bond at 2100-2280 cm^{-1}
- This peak is usually much more intense than that of the alkyne due to the electronegativity difference between carbon and nitrogen

