

مطيافية الأشعة تحت الحمراء

تمهيد

منطقة الأشعة تحت الحمراء هي تلك الواقعة بين منطقة الأشعة المرئية والأشعة المايكروية وتنقسم إلى ثلاث أقسام هي منطقة الأشعة تحت الحمراء القريبة (القريبة من المنطقة المرئية) Near Infra Red NIR والوسطية Middle Infra Red MIR (وهي موضع اهتمامنا بشكل كبير) والمنطقة البعيدة Far Infra Red FIR (أقل من 200cm^{-1})

Designation	Abbreviation	Wavelength
Near Infrared	NIR	12800-4000 cm^{-1}
Mid Infrared	MIR	4000-200 cm^{-1}
Far Infrared	FIR	200-10 cm^{-1}

يستخدم التحليل الطيفي في منطقة IR لأغراض التحليل النوعي والكمي يمثل هذا الطيف لأحد المركبات العضوية أحد الخواص الفيزيائية المهمة لاحتوائه قمم متعددة يمكن استخدامها لأغراض المقارنة ومن ثم الإفصاح عن البنية الجزيئية للمركب , ومن الناحية النظرية يمكن الافتراض بأنه لا يوجد مركبان لهما نفس الطيف باستثناء الأشباه البصرية Optical Isomers , أما في التحليل الكمي فبالإمكان استخدام هذه التقنية لتحديد تركيز مادة ما دون الحاجة إلى إجراء عمليات الفصل كما هو الحال في تحليل الملوثات الجوية

النظرية

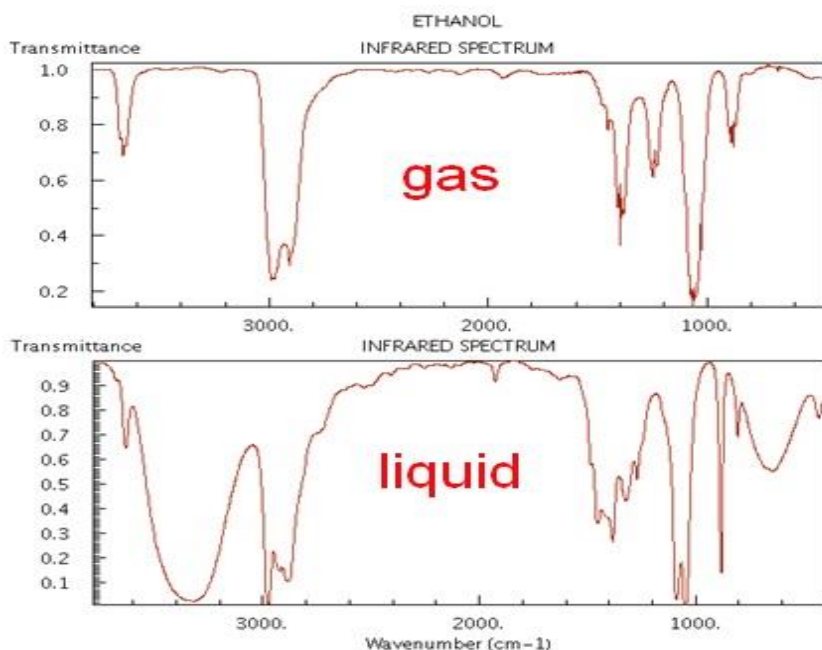
تمتص ترددات الأشعة تحت الحمراء Infra Red IR الأقل من 100cm^{-1} من قبل الجزئ العضوي ويحولها إلى طاقة دوران , هذا الامتصاص مكتمل , أي أن طيف الدوران الجزيئي يتألف من خطوط مميزة. أما الأشعة تحت الحمراء في المدى بين (100- 10000cm^{-1}) فتمتص من قبل الجزيئات لتحويلها إلى طاقة اهتزاز وهذا أيضاً مكتمل ولكن أطراف الاهتزاز تظهر كحزم وليس كخطوط , لأن تغير طاقة اهتزاز واحد يكون مصحوباً بعدد من تغيرات طاقة الدوران, أن طول موجة الامتصاص يعتمد على الكتل النسبية للذرات وثوابت قوة الأصرة والشكل الهندسي للذرات (ابعادها , انصاف أقطارها) .

لكي تمتص الجزيئة طاقة اشعاع ما تحت الحمراء يجب ان تعاني حصيلة تغير في عزم ثنائي القطب نتيجة للحركات الاهتزازية والدورانية, مما يتولد عنهما مجال كهربائي ناتج عن تغير في توزيع الشحنة له تردد يضاهاي تردد المجال الكهربائي للاشعاع المسلط , فيحصل انتقال للطاقة في المستويات الاهتزازية وتكون نتيجته امتصاص لأشعة IR

عزوم ثنائي القطب يتحدد بمقدار فرق الشحنة والمسافة بين مركزي تلك الشحنتان , ولا يوجد تغير في عزم ثنائي القطب عند اهتزاز أو دوران الجزيئات المتمثلة النويات أو المتناظرة مثل $\text{N}_2, \text{O}_2, \text{Cl}_2$ وبالتالي مثل هذه الجزيئات لا تعاني امتصاصاً في منطقة IR

The dipole moments are determined by the magnitude of the charge difference and the distance between the two centers of charge. No net change in dipole moment occurs during the vibration or rotation of homonuclear species such as O₂, N₂, or Cl₂; consequently, such compounds cannot absorb in the infrared.

يكون الطيف الناتج عن الجهاز عبارة عن مخطط لمجموعة من القمم تكون شدتها تمثل النفاذية %T مقابل الأطوال الموجية الممسوحة أو الامتصاصية وحسب نوع الجهاز.



شكل يوضح الفرق بين طيف مادة في الطور السائل والطور الغازي لها , يلاحظ القمم الواضحة في الطور الغازي , مقارنة بتلك التي في الطور السائل حزم عريضة نتيجة التداخل وتكون الاواصر الهيردوجينية (النموذج المحللة كحول الايثانول)

الانتقالات الدورانية والانتقالات الاهتزازية -الدورانية

من المعروف ان الذرات المولفة للجزئ تنتقل سوية في حركة انتقالية مستقيمة, كما انها في الوقت نفسه تهتز وتدور بصورة دورية حول مراكز ثقلها ويرجع سبب الحركات الاهتزازية والدورانية الى وجود قوتين متضادتين هما قوة

1. التنافر لنوى الذرات المولفة للاصرة وما يحيط بها من مدارات الكترونية مشيعة
2. وقوة التاصر التساهمي الناتجة عن الكثرونات التكافؤ.

ان الطاقة اللازمة لحدوث انتقالات بين المستويات الدورانية تكون قليلة جدا تتوفر في منطقة ما تحت الحمراء البعيدة وتتميز اطياف امتصاص ال IR للغازات في هذه المنطقة بظهور خطوط واضحة مميزة للانتقالات بين المستويات الدورانية النقية بسبب كونها مكتملة اما في حالة السوائل والمواد الصلبة فان التصادم الجزيئي الداخلي والتاثيرات المتبادلة يؤدي الى اتساع في عرض خطوط الامتصاص.

في حالة الانتقال بين المستويات الاهتزازية فالطاقة اللازمة ستكون اكبر عما سبق مع ملاحظة امكانية ظهور انتقالات دورانية مرافقة لهذه الانتقالات كما هو الحال في اطياف الغازات , في السوائل والمواد الصلبة تتكرر الحالة بظهور قمم عريضة.

انواع الاهتزازات الجزيئية

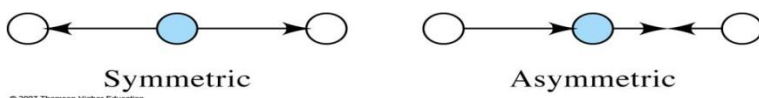
ليست الجزيئة مجموعة صلبة من الذرات الساكنة ,وانما يمكن لهذه الذرات من ان تغير مواقعها النسبية غير وثيقة الترابط بعضها ببعض وبذلك تكون لها القدرة على الاهتزاز من مواقعها , ومع امكانية استنتاج عدد وانواع هذه الاهتزازات وتصنيفها في الجزيئة ثنائية او ثلاثية الذرات وفيما اذا تؤدي هذه الاهتزازات الى امتصاص اشعاع IR فان هذا الاستنتاج يصبح صعبا ومعقدا جدا ان لم يكن مستحيلا للجزيئات المتعددة الذرات (اكثر من ثلاث ذرات) بسبب العدد الكبير لمراكز الاهتزاز وكذلك بسبب التأثيرات المتبادلة بين هذه المراكز

ان فكرة الاهتزازات الحاصلة لذرتين مرتبطتين باصرة كيميائية (داخل جزيئة)يسهل فهمها اذا قورنت باهتزاز كرتين مرتبطتين ببعضهما بواسطة نابض حلزوني

وتقع الاهتزازات ضمن صنفين اساسين هما :

1- الاهتزازات الامتطاطية Stretching Vibration

وهي الاهتزازات التي تتضمن تغير مستمر للمسافة الداخلية بين الذرات على طول محور التماس بينها اي ان تزداد فيه المادة بين الذرات المتذبذبة او تنقص مع بقاء الذرات على محور التماس نفسه وبدون ان يؤثر ذلك على زاوية التماس وتكون الاهتزازات الامتطاطية اما اهتزازات منفصلة مثل اصرة (O=O) او اصرة مزدوجة او اصرة مزدوجة متماثلة او اصرة مزدوجة غير متماثلة كما يوضحه الشكل



ففي حالة التماثل تتحرك ذرتا الهيدروجين بعيدا عن ذرة الكربون في ان واحد ,في حين انه في حالة غير المتماثلة تتحرك احدى ذرات الهيدروجين باتجاه الكربون وتتحرك الاخرى بعيدا عنه . ويشار عادة الى الاهتزازات الامتطاطية بالرمز الاغريقي (ν) فعلى سبيل المثال يعني التعبير $\nu(C = O) = 1600$ على ان اهتزاز مجموعة الكربونيل الامتطاطي يظهر عند 1600cm^{-1}

2- الاهتزازات الانحنائية Bending Vibrations

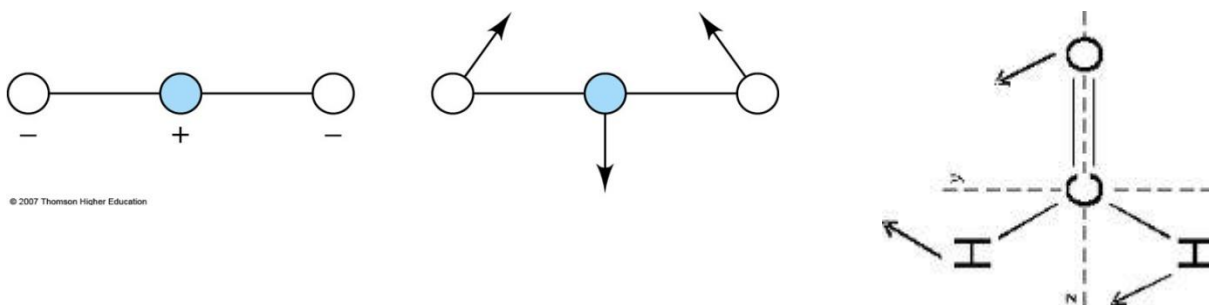
او الاهتزازات التشويهية Deformation Vibrations

وتتميز بالتغير المستمر للزاوية بين اصرتين اي ان يتغير موقع الذرة بالنسبة الى محور التماس والاهتزازات الانحنائية اما ان :

(i) تقع ضمن مستوى التوازن للذرات In plan Bending Vibration وهي نوعين

*الاهتزازات المقصية Scissoring Vibrations ويرمز لها بالرمز σ

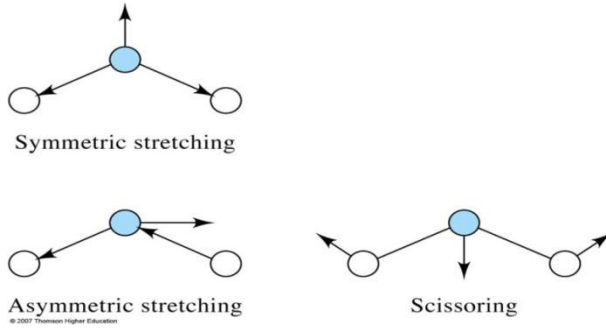
*الاهتزازات التارجحية Rocking Vibrations ويرمز لها بالرمز ρ



(ii) او تقع خارج مستوى التوازن out of plan Bending Vibration وهي ايضا بنوعين هما :

*الاهتزازات الالتوائية Twisting Vibration ويرمز لها بالرمز τ

*الاهتزازات الارتجاجية Waqqing Vibration ويرمز لها بالرمز ω



ومما تجدر الإشارة اليه فان صيغ الانحناء في مجموعات (C-H) الاروماتية يرمز لها ب(C-H) اذا كانت في مستوى مجموعة الفينيل وبالرمز (C-H) اذا كانت خارج مستوى مجموعة الفينيل

تحتاج الاهتزازات الامتطاطية الى طاقات اعلى مما تحتاج اليه الاهتزازات الانحنائية عموما ومما تقدم يتضح ان هذا العدد الكبير من صيغ الاهتزازات يجعل من طيف IR للمادة كونه يمثل ثروة حقيقة من المميزات الاساسية للجزيئة ولطبيعة الذرات المكونة لها وتوزيعها الفراغي وكذلك لقوى الترابط الموجودة فيما بينها.

يمكن احتساب عدد الاهتزازات المحتملة في الجزيئات متعددة الذرات على النحو الاتي:

لتعين نقطة في الفراغ لابد من وجود ثلاثة محاور وعدم تمثل النقطة ذرة من ذرات الجزئ فان الجزيئة المولفة من N من الذرات تحتاج الى 3N من المحاور ويقال عندها ان للجزيئة 3N من درجات الحرية (3N degrees of freedom) وتتضمن حرية حركة الجزيئات الحركات الاتية.

1. الحركة الخطية للجزيئة (كوحدة صلدة) في الفراغ بالنسبة الى مركز جاذبيتها وتسمى هذه بالحركة الانتقالية

Translation Motion

2. الحركة الدورانية للجزيئة ككل حول مركز جاذبيتها وتسمى بالحركة الدورانية Rotational Motion كحركة الارض حول محورها

3. حركة كل ذرة في الجزيئة نسبة للذرات الاخرى اي اهتزازها Vibration Motion

وبالنسبة للجزيئات غير الخطية Nonlinear Molecules تحدث كل من الحركتين الاولى والثانية منهما الى ثلاث محاور اما المحاور المتبقية وعددها (3N-6) فهي التي تحدد اهتزاز الذرات المحتملة داخل الجزيئية والتي تظهر قمم امتصاص في طيف الاشعة تحت الحمراء IR Spectrum , اما الجزيئية الخطية Linear Molecule فهي في حالة خاصة طالما ان دورانها حول نفسها يحدث حول محورين فقط وبذا يكون عدد الاهتزازات المحتملة لمثل هذه الجزيئات يساوي (3N-5) ويطلق على كل واحدة من

الاهتزازات المحسوبة من 3N-6 او 3N-5 بالصيغة الاعتيادية . من صيغ الاهتزاز والتي يمكن ان تمثل قمة امتصاص لطيف IR الخاص بالجزئية.

على اي حال ليس من المتوقع ان يتساوى عدد صيغ الاعتيادية المتوقعة حسابيا وعدد قمم الامتصاص المستحصلة عمليا بالقياس وغالبا ما يكون عدد القمم المقاس بالجهاز اقل وهذا راجع الى اسباب اهمها:

1. كون الجزئيء متماثل كليا حيث لا يكون هناك تغيير في عزم ثنائي القطب
2. تكون الطاقات لاهتزازين او اكثر متماثلة مما يجعل امكانية اتحادهما لتكون اهتزازات ذات ترددات متطابقة او منحلة degenerate امرا متوقعا.
3. تكون شدة الامتصاص واطئة او متقاربة بحيث لا يمكن كشفها او تمييزها بالمطياف الاعتيادي .
4. تكون الطاقة اللازمة لبعض الاهتزازات خارج مدى قدرة قياس المطياف.

وقد يحصل احيانا ظهور قمم امتصاص غير اساسية , (اضافية) تنتج عن

- نغمات التوافق Overtone تظهر بكل حزم امتصاص عند تردد مضاعف
- النغمات التوافقية المتحدة (combination Tones) وهي امتصاصات عند مجموع ترددين او اكثر
- النغمات التفاضلية (Difference Tone) تظهر عند الفرق بين ترددين او اكثر

طاقة الاهتزاز الامتطائي: Energy of Stretching Vibration

يمكن حساب تردد ν الاهتزاز الامتطائي للاصرة بين ذرتين بصورة تقريبية باستخدام المعادلة ادناه

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad (1)$$

حيث μ هي الكتلة المختزلة , , وتحسب قيمة الكتلة المختزلة بالمعادلة التالية:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad , \quad m = \frac{\text{atomic wight}}{\text{avogadro number}}$$

K هو ثابت الاصرة مقدرا dynes.cm^{-1} , وتستخدم وحدة العدد الموجي $\bar{\nu}$ للتعبير عن مواقع امتصاص الاواصر في طيف الاشعة تحت الحمراء لذا تكتب المعادلة () كما يلي

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad (2)$$

حيث ان c سرعة الضوء مقاس بوحدات cm.s^{-1} و $\bar{\nu}$ العدد الموجي , ويتضح ان طاقة اهتزاز الاصرة تزداد بازياد قوة الاصرة وكذلك عندما تصغر قيمة الكتلة المختزلة للنظام.

مثال: ما عدد الموجة والطول الموجي التقريبي؟ لقمة الامتصاص الاساسية للاهتزازات الامتطائية لمجموعة الكربونيل $c = 0 >$ علما ان ان قيمة ثابت قوة الاصرة الثنائية $c = 0$ مساوي الى $1 \times 10^6 \text{dyne/cm}$ تقريبا.

الحل: ان كتلتى ذرتي الكربون والاكسجين هما تقريبا $2 \times 10^{-23} \text{ gm}$ و $2.7 \times 10^{-23} \text{ gm}$ على الترتيب وبالتعويض في المعادلة رقم (2) نحصل

$$\bar{v} = \frac{1}{2 \times 3.14 \times 3 \times 10^{10}} \sqrt{\frac{1 \times 10^6 \times (2.0 + 2.7) \times 10^{-23}}{2.0 \times 2.7 \times 10^{-46}}}$$

$$= 1.6 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$$

اما الطول الموجي λ فيساوي

$$\lambda = \frac{10^4}{1.6 \times 10^3} = 6.3 \mu\text{m}$$

مثال 2: بين اي من الاواصر بين ذرتي الكربون تتوقع ان تكون اقوى اذا اظهرت قمم امتصاصها عند الاعداد الموجية الاتية:

$$\bar{\nu}, (C - C) = 1100 \text{ cm}^{-1}, \quad \bar{\nu}, (C = C) = 1640 \text{ cm}^{-1}, \quad \bar{\nu}, (C \equiv C) = 1100 \text{ cm}^{-1}$$

باستخدام المعادلة () يمكن حساب قيم K للاواصر اعلاه وحيث ان المقادير $2\pi c, \mu$ هي واحدة , ستكون نسبة قوة الاواصر هي نسبة الاعداد الموجية لأمتصاصها او

$$K(C \equiv C) \quad : \quad K(C = C) \quad : \quad K(C - C)$$

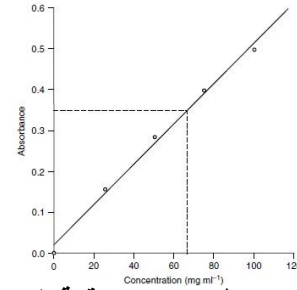
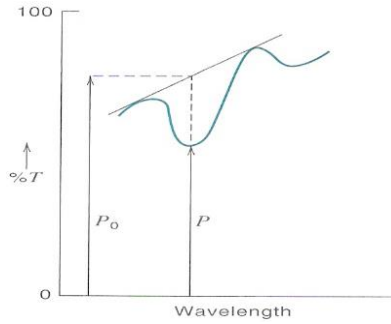
$$2100 \quad : \quad 1640 \quad : \quad 1100 \quad ; \quad \frac{1100}{1100} = 1$$

$$\cong 2.0 \quad : \quad \cong 1.5 \quad : \quad \cong 1 \quad \leftarrow$$

اي ان قوة الاواصر هي $C \equiv C > C = C > C - C$

طريقة خط الاساس: Base Line Method

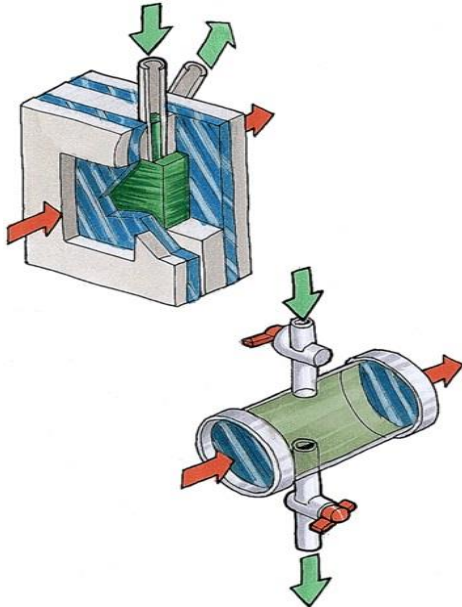
ان قياس الامتصاصية بشكل دقيق بشكل عقبة بسبب الخلفية الناتجة عن المذيب والخلية وكذلك عامل الاستطارة وللتغلب على هذه العقبة تستخدم عدة طرق ومن ابرز تلك الطرق هي طريقة خط الاساس وتفترض هذه الطريقة ان نفاذية المذيب ثابتة او على الاقل تتغير خطيا بين اكتاف حزمة الامتصاص , ففي هذه الطريقة يرسم خط الاساس يمر بكتف المنحني كما في الشكل () والعائد لحزمة الامتصاص ومنه يقاس I_0 و I ومنها تحتسب قيمة A وفي الحالة التي يوجد فيها اكثر من كتف يجب تثبيت اسلوب واحد لرسمه (اي اختيار احد الخطوط المنقطعة بصورة دائمة لجميع الحسابات)



ومن هنا يمكن المسافة الواقعة بين خط الاساس وقمة الحزمة تمثل الامتصاصية الاستدلالية على معلومات كمية (تراكيز) بعد رسم منحنى معايرة لذات المادة ولكن بتراكيز معلومة وتطبق طريقة خط الاساس لكل نموذج ومن ثم يرسم منحنى المعايرة . للمركبات العضوية الحاوية لعدة مجاميع يفضل اخذ امتصاصية مجموعة الكربونيل لكون حزمها حادة وغير متداخلة مع اهتزازات اخرى من اي صنف كما انها لا تعاني من تغير قيمة الامتصاص نتيجة تكون الاواصر الهيدروجينية الضمنية كما هو الحال في مجموعة NH_2 الامين او $-OH$ الهيدروكسيل.

النماذج الغازية :

يتم الحصول على IR للنموذج الغازي او البخاري لسائل ذي درجة غليان واطنة يجعل النموذج يتمدد الى خلية امتصاص الغاز المفرغة من الهواء ويتوفر لهذا الغرض العديد من خلايا اميصاص الغاز, وتتكون من انبوب زجاجي اسطواني ذي نوافذ من مادة شفافة لاشعاع IR مثل اقراص $NaCl$ او KBr او CaF_2 ومجهز بمسالك لتفريغ الهواء وادخال الغاز, وعادة ما يتراوح طول مسار خلايا الامتصاص الغازية بين عدة سنتيمترات 10Cm في الخلايا الاعتيادية الى عدة امتار في بعض الانواع للتعويض عن قلة الجزيئات التي تعترض الاشعاع. والنوع الاخير من هذه الخلايا مجهز بمرايا عاكسة تعمل على انتقال الاشعاع مرات مضاعفة خلال النموذج الغازي حيث يقطع الشعاع فيها مسافة فعلية تصل الى عدة امتار قبل خروجه من الخلية وتسمى هذه بخلية الانعكاسات المضاعفة Multiple reflections cell وكما مبين في الشكل



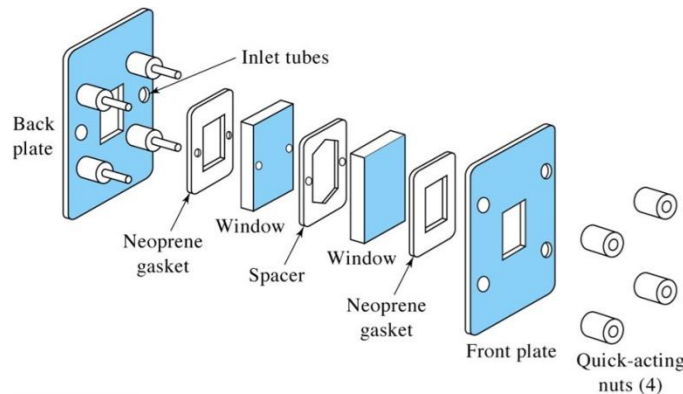
شكل يوضح خلية قياس للغازات

المحاليل والسوائل النقية :

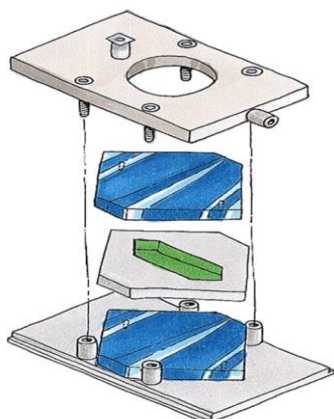
ان استخدام المحاليل امر شائع في تقنية ال IR اذ يمكن التعرف بشكل دقيق على حزم الامتصاص للمذاب قيد الفحص بالتحكم في التركيز وطول ممر الاشعاع وعادة ما تتراوح تراكيز المحاليل بين % 0.5-10 وزنا وبالرغم من هذه المحاسن فان هذه التقنية تواجه صعوبة الحصول على مذيب شفاف لهذه المنطقة بصورة تامة اضافة لاحتمال تفاعله مع نموذج الفحص. ان رابع كلوريد الكربون والكلوروفورم وكبريتيد الكربون هي المواد الاكثر استعمالا ونادرا ما يستخدم الماء والكحولات كمذيبات لكونها تمتص اشعاعات ما تحت الحمراء بصورة قوية , ولانها تهاجم الهاليدات الاتربة القلوية التي تستخدم عادة في صنع جدران الخلية , ولهذه الاسباب يجب تجفيف المذيبات المستخدمة لهذا الغرض قبل استخدامها. توجد انواع عديدة من خلايا الامتصاص المخصصة للمحاليل السائلة والسوائل النقية , وعادة يكون طول المسار الضوئي فيها (سمك الخلية) قليلا مقارنة بخلايا مطيافية الاشعة فوق البنفسجية والمرئية , ويتراوح عادة بين (0.1-1 mm) بسبب مي معظم المذيبات على امتصاص اشعاع IR .

يمكن لقرصين (2-3 سم) او مستطيلين (2x4cm) مصنوعين من مادة شفافة لأشعاع IR مثل كلوريد الصوديوم او بروميد البوتاسيوم ان يؤلفا خلية امتصاص بسيطة لمطياف IR ويتم فحص السائل او المحلول بحصر قطرة منه بينهما ثم مسكها بحامل خاص ووضعه في المكان المخصص في المطياف. هذا الترتيب من الخلايا يمكن تنظيفه بعد كل عملية فحص وغالبا ما يستخدم للتحليلات النوعية بسبب عدم دقة طول المسار الضوئي (اي سمك القلم المحصور) . تتضرب اقراص الخلية بسبب امتصاصها للرطوبة ولجعلها تعود لوضعها الاصلي يجب صقل هذه الاقراص بمسحوق الصقل بعد كل مرة تستخدم فيها ومن ثم غسلها بمذيب جيد كالكلوروفورم او التلويين وتحفظ في مكان جاف لإعادة استخدامها.

نوع اخر من الخلايا يعرف بالخلايا القابلة للتفكيك Demountable Cells او تدعى احيانا بالخلايا شبه الدائمة Semi



permanent Cells ويجهز هذا النوع من الخلايا بمدخل لحقن النموذج المراد تحليله بواسطة محقنة طبية , وتصمم هذه الخلايا بسمك معلوم بين الصفيحتين الملحيتين مما يؤولها ان تكون صالحة لغراض التحليل الكمي ويتراوح سمكها طول المسار الضوئي بين (0.25-1.0 mm) وتترواح انواع من الخلايا يمكن التحكم في سمكها يدويا.



خلية قابلة للتفكيك

المواد الصلبة

توجد ثلاث طرق رئيسية لفحص المادة الصلبة عندما لا يكون بالإمكان إيجاد المذيب المناسب

1. طريقة عمل المسحوق (Mull) او العجينة Paste

تتم بسحن 2 الى 5 ملغم من المادة بواسطة هاون مصنوع من العقيق وعجنها مع قررة من النوجل Nujol الذ هو زيت هايدروكربوني ثقيل ثم حصر كمية قليلة من هذه العجينة بين قرصي خلية الامتصاص الاعتيادية , في حال تداخل امتصاص النوجل مع امتصاص المادة يمكن استبداله بمادة الهكساكلوروبوتادين (Hexachlorobutadiene) او احد مركبات الكلوروفلوروكاربون للحيلولة دون ظهور امتصاصات C-H الامتطاطية والانحنائية التي تظهر عند $2950, 1450, 1380 \text{ cm}^{-1}$

2. طريقة قرص بروميد البوتاسيوم KBr Disc

في هذه الطريقة يتم سحن المادة الصلبة المراد تحليلها مع بروميد البوتاسيوم عالي النقاوة (بتركيز % 0.1-2.0) ومن ثم عمل قرص شفاف من العالق (يكون قطره حوالي 13mm وسمكه بحدود 0.3mm) بواسطة كيس العالق باستخدام ضغط يتراوح بين (10,000-15,000 Psi) ان الشرط المهم للحصول على اطياف جيدة للمواد الصلبة هو ان يكون حجم العالق الصلب اصغر من الطول الموجي لأشعاع ما تحت الحمراء والافان جزءا كبيرا من الأشعة سوف يفقد بسبب الاستطارة.

3. طريقة الأفلام الصلبة Solid Films

يمكن احيانا ترسيب فلم من محلول مادة مذيبها متطاير (Volatile Solvent) على اقراص خلية الامتصاص وذلك باضافة المحلول على قرص قطرة فقطرة وتركها لتجف حتى يتكون فلم رقيق صلب من المادة المفحوصة

التحليل النوعي بمطيافية ما تحت الحمراء

بادئ ذي بدء نذكر ان تفسير طيف IR لمركب مجهول يتطلب مسبقا توفير اكبر قدر ممكن من المعلومات المتعلقة به مثلا درجة انصهاره او غليانه العناصر التي يحتويها ووزنه الجزيئي المواد المتفاعلة ونواتج التفاعل المتوقع وامكانية حساب مكافئ الاصرة المزدوجة D.B.E حيث انها تكون عوننا في اقتراح صيغة المركب المجهول ان الكيميائي في الوقت الحاضر لايركز على استخدام طريقة معينة واحدة في حل معضلاته بل باستخدام عدة تقنيات مترابطة للوصول الى الجواب الصحيح فتقنية الUV للتحقق من وجود عدم التشبع وطيف الكتلة (Mass Spectrometry) لمعرفة الوزن الجزيئي وتقنية الNMR لتعيين مواقع الذرات والمجاميع في

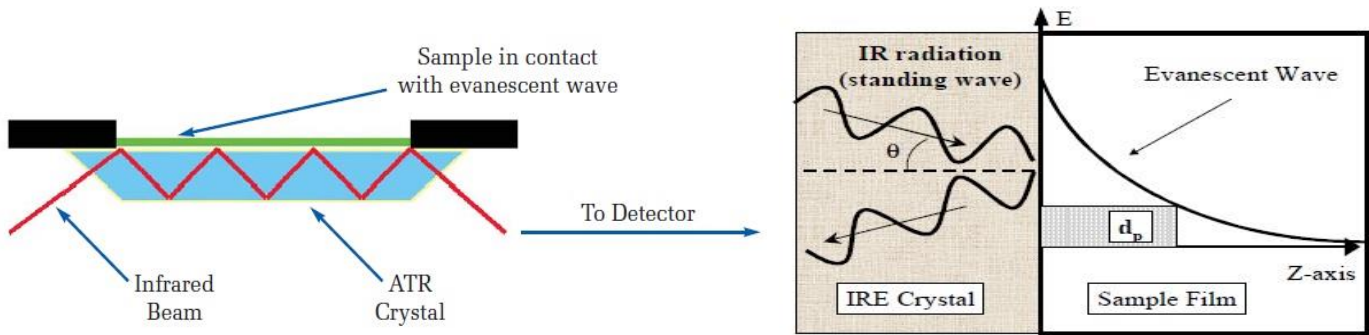
الجزئية والكروماتوغرافيا لمعرفة عدد المكونات الموجودة في المزيج او نواتج التفاعل ولفصلها وتقنياتها اما تقنية ال IR فهي
لاخبرنا عن المجاميع الفعالة الموجودة في المركب عن طريق تحليل قمم الامتصاص لطيف امتصاص IR للمركب المجهول

لقد ذكرنا سابقا امكانية حساب قيمة التردد او العدد الموجي التقريبي للامتصاص الامتطاطي للمجاميع الفعالة من معرفة كتل الذرات
المؤلفة للمجموعة وثابت قوة الاصرة التي ترنط الذرتين وتدعى مثل هذه الترددات بترددات المجاميع (Group Frequencies)
ويمكن لقيم هذه الترددات تتغير قليلا نتيجة التغيرات المتبادلة مع الاهتزازات الاخرى المتجاورة وعلى اية حال يمكن تحديد مدى من
الترددات التي يكون فيها احتمال وجود قمة امتصاص لمجموعة ما عاليا وبذلك تصبح امكانية اثبات وجود او غياب المجموعة الفعالة
امرا ممكنا, وعلى مدى من السنوات تجمعت الكثير من البيانات حول المركبات ومجاميعها الفعالة التي يمكن الرجوع اليها في
التشخيص النوعي لهذا المركب او ذاك . لغرض تشخيص مركب عضوي يعمد الفاحص على التركيز على منطقتين هما منطقة
المجاميع الفعالة ومنطقة طبع الاصابع

الانعكاس الكلي المتباطى ATR Attenuated Total Reflection

واحدة من اهم التقنيات الملحقة التي يمكن ربطها بمطيافية الاشعة تحت الحمراء, وتستند على حقيقة مفادها ان الاشعاع الساري في
وسط ضوئي كثيف له معامل انكسار n_1 سيعاني انعكاس كامل داخلي, عند حدود التقاء الوسط مع وسط اخر ذو كثافة ضوئية ضوئية
اقل وله معامل انكسار n_2 بحيث ان $n_2 < n_1$ هذه الظاهرة تحدث عندما تكون الزاوية الساقطة اكثر من زاوية حرية تسمى θ_c ويعبر
عنها

$$\theta_c = \text{Sin}^{-1} \frac{n_2}{n_1}$$



شكل يوضح تقنية ATR

شكل يوضح جسم بلورة ATR والموجة المتلاشية

الوسط الذي تحدث عند سطح هذه الظاهرة , يكون عادة بلورات ذات شفافية عالية نسبيا لأشعاع المنطقة تحت الحمراء ويتم اختيار
تلك البلورات بحيث تمتلك معامل انكسار عالي لتقليل الزاوية الحرجة θ_c .

الخاصية التي جعلت من تقنية ATR اداة مهمة هي الموجة المتلاشية Evanescent Wave على الطرف الاخر من البلورة , داخل
النموذج المحلل, حيث وجد ان الانعكاس ليس تاما عن سطح البلورة الداخلي (المواجه للاشعاع الساقط) بل هتالك جزءا من يخترق
النموذج وتتلاشى (يمتص) شدة هذا الاشعاع بشكل اسي مع الابتعاد عن سطح بلورة ATR الملامس للنموذج , هذه تقنية لها تطبيقات
واسعة من ابرزها تحليل المواد ذات الامتصاصية العالية لأشعاع IR , ودراسات الامتزاز, تحليل الاغشية الرقيقة, ومواد بوليمر -
بوليمر, البلورات المستخدمة تشمل انواعا متعددة منها الجرمانيوم KRS-S, ZnSe والماس والاخير يمثل افضل الخيارات لمقاومته

العالية للخدش ونطاق استخدامها الكبير ضمن الأطوال الموجية, يمثل الجدول البلورات المستخدمة في هذه التقنية مع نطاق أطوالها الموجية المطبقة

Material	Refractive Index (1000cm ⁻¹)	Spectral Range (cm ⁻¹)
Zinc selenide	2.4	20,000-650
AMTIR (As/Ge/Se glass)	2.5	11,000-750
Germanium	4.0	5,500-870
KRS-5 (TlI ₂ /TlBr ₂)	2.37	20,000-350
Zinc sulfide (ZnS)	2.2	17,000-950
Cadmium telluride (CdTe)	2.65	10,000-450
Sapphire (Al ₂ O ₃)	1.74	25,000-1800
Cubic Zirconia (ZrO ₂)	2.15	25,000-1800
Diamond	2.4	45,000-2500; 1650-<200

كما تم توضيحه فان سمك النموذج سيحدد امكانية الفائدة من عدمها لهذه التقنية بحيث ان مسافة بضعة مايكروونات (اكثر من 5) للنموذج عن سطح البلورة سيجعل من هذه الاداة غير حساسة, يمكن قياس عمق الاختراق d_p Depth of Penetration لاشعاع الموجة المتلاشية من خلال المعادلة .

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_1 \sqrt{\sin^2 \theta - (n_1/n_2)^2}}$$

حيث λ طول الموجة الساقط

في حال كون قيمة n_1/n_2 ثابتة او دالة منتظمة على مدى الترددات المطبقة فان قيمة d_p ستزداد بشكل خطي مع الطول الموجي.