

فصل ۵: روش‌های مشخصه‌یابی مواد

بخش ۵-۲: روش‌های طیف‌سنجی

زیر بخش ۵-۲-۱: طیف‌سنجی ارتعاشی مادون قرمز

نویسنده: مینا شریفی

مقدمه

با بررسی برهم کنش موج الکترومغناطیس در محدوده مادون قرمز با نمونه، می‌توان به ساختار مولکول‌ها، گروه‌های عاملی و پیوندهای موجود در نمونه پی برد. انرژی نور مادون قرمز باعث ارتعاش مولکول‌ها شده و با اندازه‌گیری فرکانس ارتعاش، ساختار ماده شناسایی می‌شود. از این روش برای بررسی نمونه‌های گاز، مایع و جامد و همچنین مواد آلی و غیرآلی می‌توان استفاده کرد.

۱. مفاهیم پایه

تمایل نسبی اتم به جذب الکترون‌های پیوندی به سمت هسته خود، الکترونگاتیوی نامیده می‌شود. بنابراین هرچه الکترونگاتیوی دو اتم درگیر پیوند متفاوت‌تر باشد، ابر الکترونی به صورت نامتقارن بین دو اتم پخش شده و مولکول را قطبی می‌نامند. مولکول‌های قطبی دارای جزئی بار مثبت در اطراف اتم با الکترونگاتیوی کمتر و جزئی بار منفی در اطراف اتم الکترونگاتیوتر هستند. گشتاور دو قطبی کمیتی برداری است که از حاصل ضرب بار (q) در فاصله (d) دو قطبی به دست می‌آید. جهت بردار گشتاور دو قطبی از بار منفی به سمت مثبت دو قطبی در نظر گرفته می‌شود. شرط جذب انرژی امواج مادون قرمز توسط مولکول‌ها این است که گشتاور دو قطبی مولکول در حین ارتعاش تغییر کند. به عبارتی دیگر، مولکول‌هایی که گشتاور دو قطبی داشته باشند می‌توانند مقادیر خاصی انرژی جذب کنند تا بردار گشتاور دو قطبی‌شان تغییر کرده و پیک‌های خاصی در طیف آنالیز مادون قرمز تولید کنند.

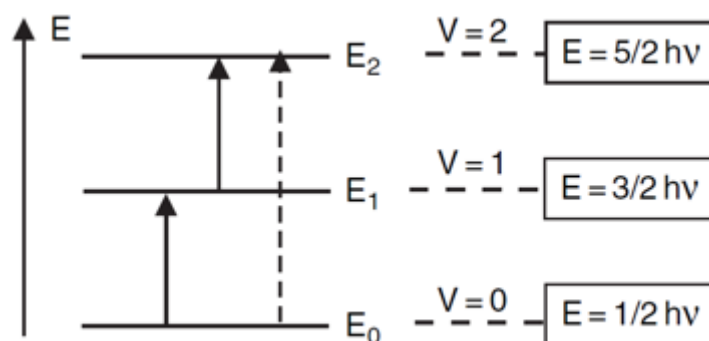
همه مولکول‌های مواد جامد پیرامون ما در حال ارتعاش هستند به جز زمانی که به دمای صفر مطلق برده شوند. این ارتعاشات از نوسان‌های پیوندهای اتمی ناشی می‌شود که برای مطالعه راحت‌تر آن‌ها، می‌توان اتم‌های درگیر پیوند را همانند گلوله و فنر مدلسازی کرد. ساده‌ترین مدل ارتعاشی مولکول‌ها همانند باز و بسته شدن فنر متصل به گلوله‌هاست. نیروی فنر طبق رابطه زیر متناسب با میزان جابه‌جایی فنر از فاصله تعادلی‌اش است:

$$F = -K(r-r_e) \quad \text{رابطه ۱}$$

K ثابت فنر بوده و نشان دهنده قدرت پیوند است. انرژی ارتعاشی در حالتی که ارتعاش همساز باشد، از رابطه ۲ محاسبه می‌شود که از حل معادله شرودینگر بدست آمده‌است.

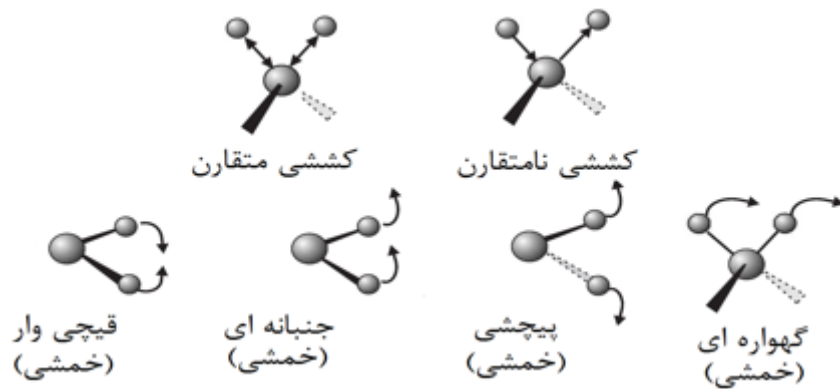
$$E_{\text{vib}} = h\nu_{\text{vib}} (n+1/2), n=0,1,2,\dots \quad \text{رابطه ۲}$$

n عدد کوانتومی ارتعاشی و ν_{vib} فرکانس ارتعاشی مولکول‌ها در محدوده فرکانس‌های مادون قرمز است. با توجه به رابطه بالا، انرژی ارتعاشی مولکولی اولین سطح تحریک شده برابر با $3/2 h\nu_{\text{vib}}$ است.



شکل ۱: دیاگرام سطوح انرژی ارتعاشی یک پیوند و انتقالات مجاز

به طور کلی ارتعاشات مولکولی به دو دسته کششی و خمشی تقسیم می‌شوند. هر نوع مولکول تعداد معینی شیوه ارتعاشی با فرکانس مشخص دارد. ساده‌ترین مدل ارتعاشات اتمی، ارتعاش مولکول‌های دو اتمی است که تنها یک حالت کششی دارد. مولکول‌های چند اتمی ارتعاشات کششی و خمشی پیچیده‌تری دارند که در شکل ۲ حالات مختلف ارتعاشات مولکول‌های غیر خطی نشان داده شده‌است.



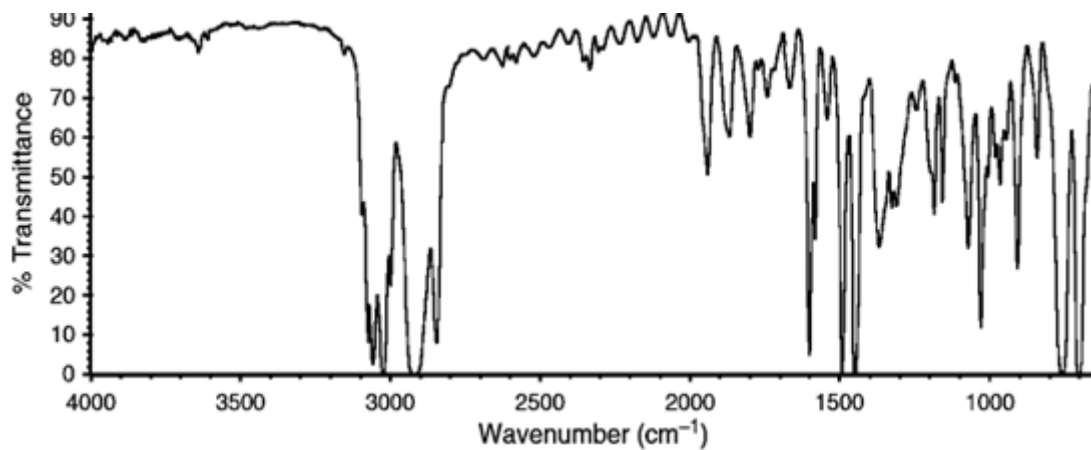
شکل ۲: انواع ارتعاشات مولکولی در مولکول‌های غیرخطی

۲. اصول کلی طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز

همان طور که در بالا ذکر شد، مولکول‌ها دو نوع ارتعاش کششی و خمشی می‌توانند داشته باشند. ارتعاش کششی خود به دو صورت متقارن و نامتقارن رخ می‌دهد. اگر در یک نیم تناوب ارتعاشی، کشش نامتقارن رخ دهد، گشتاور دو قطبی در یک جهت تغییر کرده و در نیم تناوب دیگر جهت گشتاور تغییر می‌کند. بنابراین گشتاور دو قطبی با فرکانس ارتعاشی مولکول، نوسان کرده و باعث ارتقای مولکول به نوار جذبی مادون قرمز شده و فعال مادون قرمز نامیده می‌شود. اگر ارتعاش کششی متقارن رخ دهد، تغییر نهایی در گشتاور دو قطبی مولکول ایجاد نشده و غیرفعال مادون قرمز گفته می‌شود.

برای آن که انرژی مادون قرمز توسط مولکول جذب شود، بایستی گشتاور دو قطبی در حین ارتعاش تغییر کند. به عبارتی دیگر، تغییر انرژی ارتعاشی پیوند در مولکول‌ها در اثر تابش نور مادون قرمز، روشی کارآمد برای تشخیص گروه‌های عاملی و ساختار مولکولی محسوب می‌شود. هر ماده‌ای در ناحیه ۲۵-۸ میکرومتر که به ناحیه اثر انگشت معروف است، طیف مخصوص به خود را دارد که برای شناسایی گروه‌های عاملی و پیوندهای تشکیل شده به کار می‌رود. بنابراین وقتی مولکول‌ها در معرض تابش نور مادون قرمز قرار می‌گیرند، تابش را در فرکانس‌های حالت‌های ارتعاشی خود جذب می‌کنند. اندازه‌گیری جذب تابش مادون قرمز در نمونه‌ها به عنوان تابعی از فرکانس، طیفی تولید می‌کند که در شناسایی گروه‌های عاملی و ساختار مواد به کار می‌رود.

البته تمام ارتعاشات ممکن در طیف‌سنجی IR برانگیخته نمی‌شوند زیرا باید حین ارتعاش گشتاور دو قطبی ایجاد شود. مولکول‌هایی که دارای مرکز تقارن هستند، ارتعاشات متقارن‌شان نسبت به مرکز تقارن، در طیف‌سنجی IR غیرفعال است. به طور مثال، نمونه O_2 تابش IR را جذب نمی‌کند.



شکل ۳. طیف مادون قرمز از یک فیلم نازک پلی استایرن

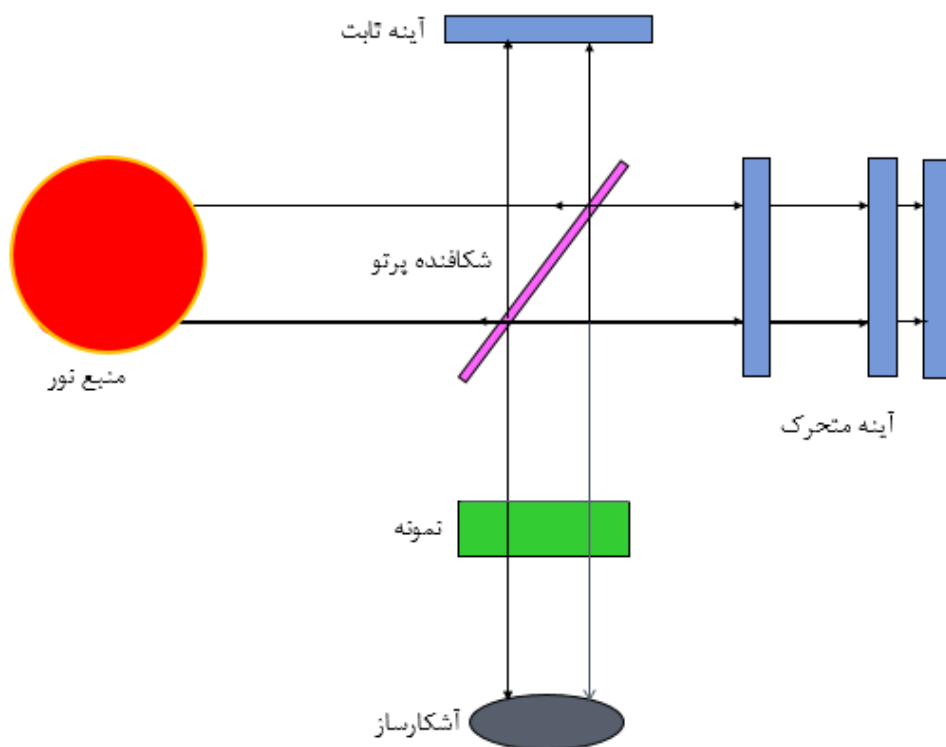
شکل بالا طیف مادون قرمز از یک فیلم نازک پلی استایرن است که میزان جذب برحسب عدد موج برای پیوندهای شیمیایی مشخص می‌شود. عدد موج هر پیک معرف یک گروه عاملی خاص است که با مراجعه به مراجع گردآوری شده، نوع ماده و پیوند تشکیل شده مشخص خواهد شد. همچنین شدت پیک‌ها متناسب با میزان جذب نور توسط پیوندهاست که هرچه پیوند قطبی‌تر باشد، ارتفاع پیک‌ها بلندتر خواهد بود. این نوع طیف‌سنجی عموماً برای کاربردهای کیفی مناسب است. به ویژه برای اثبات عامل‌دار شدن یا نشدن یک گونه خاص، صحت پوشش ایجاد شده بر سطح با ترکیبی خاص و آلودگی‌های سطحی به صورت مقایسه طیف ترکیب اولیه و ترکیب عامل‌دار شده انجام می‌شود و تغییرات ظاهر شده مورد بررسی قرار می‌گیرد.

۳. روش کار دستگاه تبدیل فوریه مادون قرمز

اجزای اصلی دستگاه تبدیل فوریه منبع پرتو مادون قرمز، تداخل‌سنج، پردازشگر و نمونه است. تداخل‌سنج شامل ۲ آینه عمود بر هم است که یکی ثابت و دیگری با سرعت ثابت حرکت می‌کند. بین این آینه‌ها یک شکافنده پرتو وجود دارد که نیمی از پرتو را به سمت آینه ثابت منعکس می‌کند و نیمی را به سمت آینه

متحرک می فرستد. آینه متحرک با چرخش خود باعث ایجاد اختلاف الگو و در نتیجه تداخل پرتوها با یکدیگر می شود. شکل ۴ شماتیک دستگاه FT-IR را نشان می دهد.

برای به دست آوردن طیف توسط دستگاه طیف سنجی تبدیل فوریه فرسرخ، باید تابش را در زمان های مختلف داشته باشیم. یعنی باید از تمام نقاط نمونه تصویر برداری شود اما در این صورت تغییرات فرکانس خیلی زیاد می شود و هیچ آشکارسازی نمی تواند آن را دنبال کند. تداخل طیف ها در این دو آینه متحرک و ثابت باعث می شود تا فرکانس خروجی نسبت به فرکانس اولیه نور کاهش بیابد. سپس این پرتوها به نمونه برخورد کرده و شدت نور خروجی محاسبه می شود. توجه داشته باشید که دستگاه تبدیل فوریه فرسرخ نمودار شدت بر حسب زمان را به ما میدهد. اما ما بیشتر علاقمند به نمودار شدت بر حسب عدد موج (یا فرکانس) هستیم به همین دلیل یک عمل ریاضی به نام تبدیل فوریه قادر است تا فرکانس های جذب شده را جدا کرده و طیف شدت بر حسب زمان را به طیف شدت بر حسب فرکانس تبدیل کند. نمودار نهایی می تواند بر حسب شدت جذب و یا عبور ترسیم شود.



شکل ۴: شماتیک اجزای دستگاه FT-IR

۴. آماده سازی نمونه

نمونه‌های جامد به دو شکل پودری و یا ورقه‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرند. نمونه‌های ورقه‌ای شکل بیشتر برای نمونه‌های پلیمری به کار می‌رود. نمونه‌های دیگر نیز باید در ابتدا به شکل پودر در آمده و با پتاسیم برومید مخلوط شده و با توجه به نوع دستگاه، به شکل قرص یا گلوله در آید. پتاسیم برومید در برابر نور مادون قرمز شفاف است و به همین دلیل در این فرآیند کاربرد دارد.

نمونه‌های مایع و گازی نیاز به آماده‌سازی خاصی نداشته اما باید در سل‌های خاصی نگه‌داری شوند. یک قطره از نمونه مایع بین دو صفحه صیقلی سدیم کلرید یا پتاسیم برمید ریخته فشار کمی اعمال می‌شود تا لایه نازکی از مایع بین دو صفحه تشکیل شود. از حلال آب و الکل به دلیل آن که دارای جذب قوی هستند و به سل‌ها آسیب می‌زنند نمی‌توان استفاده کرد. نمونه‌های گازی به دلیل دانسیته پایین و فاصله مولکولی زیادشان در داخل یک سلول با طول زیاد و تخلیه شده از هوا منبسط می‌شوند.

۵. منابع

۱. عبدالرضا سیمچی، خدیجه خدرلو، مسعود وصالی ناصح "روش‌های شناسایی و مشخصه یابی مواد"، چاپ اول، ۱۳۹۲، نشر دانشگاهی کیان
۲. فرزاد حسینی نسب، محسن افسری ولایتی "علوم و فناوری نانو ۲ (روش‌های مشخصه‌یابی)" چاپ اول، تابستان ۱۳۹۴، نشر کوچک آموز