

به نام خداوند بخشنده مهربان

طیف سنجی مولکولی

(اسپکتروسکوپی مولکولی)

مجموعه شیمی تجزیه

گردآورنده: دکتر مجید حاجی مسینی

عضو هیأت علمی پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای

آمادگی آزمون دکتری

حاج حسینی ، مجید
طیف سنجی مولکولی رشته شیمی تجزیه / دکتر مجید حاجی حسینی (عضو هیأت علمی پژوهشگاه علوم
و فنون هسته‌ای)

مشاوران صعود ماهان: ۱۴۰۴

۱۶۵ ص: جدول، نمودار (آمادگی آزمون دکتری مجموعه شیمی تجزیه)

ISBN/N: 978-600-458-664-1

فهرست‌نویسی بر اساس اطلاعات فیبا.

فارسی - چاپ اول

طیف سنجی مولکولی

دکتر مجید حاجی حسینی

ج - عنوان

رده بندی کنگره:

LB ۲۳۵۳/ ح ۲ ط ۹ ۱۳۹۲

۳۷۸/۱۶۶۴

رده بندی دیویی

۳۳۳۴۸۸۵

کتابخانه ملی ایران



انتشارات مشاوران صعود ماهان



- ☐ نام کتاب: طیف سنجی مولکولی
- ☐ مدیران مسئول: هادی و مجید سیاری
- ☐ گردآورنده: دکتر مجید حاجی حسینی (عضو هیأت علمی پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای)
- ☐ مدیر برنامه‌ریزی و تولید محتوا: سمیه بیگی
- ☐ ناشر: مشاوران صعود ماهان
- ☐ نوبت و تاریخ چاپ: چاپ اول / ۱۴۰۴
- ☐ تیراژ: ۱۰۰۰ نسخه
- ☐ قیمت: ۴/۱۰۰/۰۰۰ ریال
- ☐ شابک: ISBN ۹۷۸-۶۰۰-۴۵۸-۶۶۴-۱

انتشارات مشاوران صعود ماهان: تهران - خیابان ولیعصر، بالاتر از تقاطع ولیعصر مطهری، پلاک ۲۰۵۰

تلفن: ۸۸۱۰۰۱۱۳ و ۸۴۰۱۳۱۳

کلیه حقوق مادی و معنوی این اثر متعلق به موسسه آموزش عالی آزاد ماهان می‌باشد. و هرگونه اقتباس و
کپی برداری از این اثر بدون اخذ مجوز پیگرد قانونی دارد.

بنام خدا

ایمان داریم که هر تغییر و تحول بزرگی در مسیر زندگی بدون تحول معرفت و نگرش میسر نخواهد بود. پس بیایید با اندیشه توکل، تفکر، تلاش و تحمل در توسعه دنیای فکریمان برای نیل به آرامش و آسایش توأمان اولین گام را برداریم. چون همگی یقین داریم دانایی، توانایی می‌آورد.

شاد باشید و دلی را شاد کنید

برادران سیاری

متأسفانه توجه بسیار زیادی اساتید در دانشگاهها به بعد پژوهشی، کیفیت بعد آموزشی را به شدت پایین آورده، امید است کتاب مذکور که شامل مباحث طیف سنجی مولکولی برای آزمون ورودی به دکتری شیمی تجزیه گردآوری شده است جهت ارتقا بعد آموزشی مفید واقع گردد. مطالب گردآوری شده در کتاب طیفسنجی اتمی و طیفسنجی مولکولی مکمل یکدیگر می باشد لطفا از مطالعه بخش اتمی غفلت ننمایید. در مطالب ارایه شده وجود اشتباهات اجتناب ناپذیر است در نتیجه از تمامی دانشجویان تقاضا می شود که با ارائه پیشنهادات به تکمیل این مطالب در نوبت چاپ بعدی یاری نمایند.

با تشکر

دکتر مجید حاجی حسینی

هیئت علمی پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای

فهرست مطالب

فصل اول: اسپكترومتری مولكولى فراينفش - مرئى.....	۶
فصل دوم: طيف سنجى مادون قرمز (IR).....	۶۹
فصل سوم: طيف سنجى نور تابى مولكولى.....	۹۶
فصل چهارم: طيف بينى رامان.....	۱۲۶
فصل پنجم: طيف بينى رزونانس مغناطيسى هسته.....	۱۳۵
فصل ششم: ليزر.....	۱۵۹

فصل اول

اسپكترومترى مولكولى

فراينفش - سرئى

آنچه كه در اين فصل مى‌خوانيم

- ☒ مقدمه
- ☒ انحرافات واقعى
- ☒ انحرافات شيميايى
- ☒ انحرافات دستگاهى
- ☒ انواع كمپلكس‌ها
- ☒ دوپر تويى در فضا

فصل اول

اسپکترومتری مولکولی فرابنفش - مرئی

مقدمه

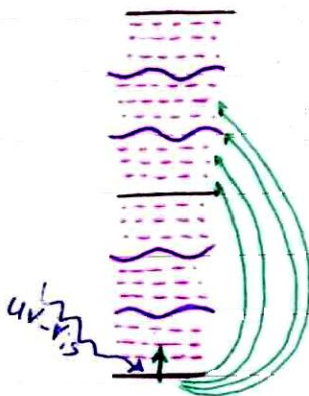
روش اسپکتروسکوپی مولکولی در ناحیه ماوراء بنفش - مرئی جزو روش های آنالیز مولکولی و طیف سنجی نوری (برهمکنش نور با ماده) است. اساس این روش هم همان قوانین جذب است.

source $\rightarrow$ monochromator $\xrightarrow{P_0}$ cell $\xrightarrow{P}$ Detector $\rightarrow$ Re corder $\rightarrow$ Computar

$$A = -\log T = -\log \frac{P}{P_0} = \epsilon bc$$

وقتی که پدیده جذب اتفاق می افتد، در داخل مولکول انتقال های الکترونی در ترازهای مولکولی پیش می آید. در داخل ملکول، بین ترازهای الکترونی پایه و برانگیخته، ترازهای ارتعاشی داریم و بین این ترازهای ارتعاشی، ترازهای چرخشی وجود دارد.

فاصله ترازهای چرخشی از ارتعاشی کمتر و فاصله ترازهای ارتعاشی از ترازهای الکترونی کمتر است.



حالا الکترون را فرض کنید که در تراز الکترونی پایه، ارتعاشی پایه و چرخشی پایه قرار دارد. وقتی فوتون UV-Vis به این الکترون برخورد می کند، سطح انرژی الکترون افزایش می یابد و از تراز الکترونی پایه به تراز الکترونی برانگیخته می رود. اما در تراز برانگیخته چون فاصله بین ترازهای ارتعاشی مختلف خیلی کم است، احتمال های مختلفی برای رسیدن به ترازهای ارتعاشی مختلف وجود دارد و نمونه می تواند فوتون های مختلف با طول موج های مختلفی را جذب کند. چون ΔE این انتقال ها با هم متفاوت است، پس طول موج های مختلفی جذب می شوند. پس طیف جذبی در مورد ملکول یک طیف پهن است. اما در جذب اتمی چون بین دو تراز الکترونی هیچ تراز دیگری نداریم، طیف خطی به دست می آید.

طیف یعنی تغییرات جذب بر حسب طول موج

برای یک اتم انتظار داریم یک خط ببینیم. یعنی فقط یک طول موج خاص جذب شود.

ولی در عمل دیدیم که این خطوط دچار کمی پهن‌شدگی می‌شدند که علل و عوامل آن را در اسپکتروسکوپی اتمی بررسی کردیم

اما وقتی طیف (تغییرات جذب بر حسب طول موج) را برای یک ملکول رسم می‌کنیم، طیف پهنی مشاهده می‌شود. چون انتقالات بین ترازهای الکترونی ملکولی است و بین این ترازهای الکترونی در ملکول هم ترازهای ارتعاشی و هم ترازهای چرخشی داریم.

تابش‌های الکترومغناطیسی که در ناحیه UV - Vis استفاده می‌شوند، 50 - 800 nm است. از طول موج 50 تا 200nm ناحیه Vaccum UV نام دارد. از طول موج 200 تا 400nm ناحیه UV نام دارد و از طول موج 400 تا 800nm ناحیه visible نام دارد. به این دلیل به طول موج 50 - 200 nm ناحیه Vaccum UV می‌گوییم که تابش‌های این ناحیه را ذرات تشکیل دهنده هوا یعنی اکسیژن و نیتروژن جذب می‌کنند و اگر بخواهیم در این ناحیه کار کنیم، حتی باید در یک اتمسفر خاص مثل آرگون کار کنیم و یا باید در محیط خلاء ایجاد کنیم.

در این سیستم قانون جذب بیر - لامبرت برقرار است. یعنی انتظار داریم جذب، با غلظت رابطه خطی داشته باشد. اما یک سری علل و عواملی باعث می‌شوند رابطه خطی بین جذب و غلظت در UV - Vis از بین برود و می‌خواهیم این علل و عوامل را بشناسیم.

۱-۱- عواملی که باعث انحراف از قانون بیر - لامبرت می‌شوند سه دسته هستند:

- ۱- انحرافات حقیقی
- ۲- انحرافات دستگاهی
- ۳- انحرافات شیمیایی

انحرافات واقعی:

قانون بیر - لامبرت فقط برای محلول‌های رقیقی برقرار است. اگر محلول غلیظ باشد (بالای 0.01 m) رابطه خطی بین جذب و غلظت برقرار نخواهد بود. علت این موضوع این است که فاصله متوسط بین گونه‌هایی که جذب UV - Vis ایجاد می‌کنند، در غلظت‌های زیاد به قدری کم می‌شود که هر ملکولی بر توزیع بار ملکول‌های مجاور خودش هم اثر می‌گذارد. این اثرگذاری باعث می‌شود که توانایی یک ملکول در جذب یک فوتون تغییر کند یعنی ϵ تغییر می‌کند، این عامل مربوط به تاثیر گونه‌های یکسان بر همدیگر است.

ممکن است این نزدیکی گونه‌ها به هم مربوط به گونه‌های مشابه نباشند. یعنی در محلول ممکن است الکترولیت غلظت زیادی داشته باشد و یون‌های الکترولیت به گونه مورد نظر ما خیلی نزدیک باشد و این گونه‌های یونی، توزیع بار گونه مورد نظر را تحت تاثیر قرار دهد. یعنی ممکن است حتی غلظت نمونه کمتر از 0.01 m هم باشد اما چون الکترولیت زیاد است، باز هم انحراف حقیقی از رابطه خطی جذب و غلظت ایجاد شود.

ممکن است عدم پیروی از قانون بیر به دلیل تغییر ضریب شکست محیط باشد. وقتی غلظت زیاد می‌شود، ممکن است ضریب شکست محیط تغییر بکند و باعث پخش فوتون‌ها بشود به جای جذب.

در جایی که ضریب شکست محیط تغییر می‌کند، باید در معادله $A = \epsilon bc$ به جای ϵ این عبارت را قرار دهیم:

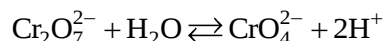
$$\epsilon_{\text{corrected}} = \frac{\epsilon \eta}{(\eta^2 + 2)^2}$$

یعنی در واقع تغییر ضریب شکست محیط را تصحیح کرده‌ایم.

معمولا این اتفاقات در غلظت‌های کمتر از 10^{-4} م پیش نمی‌آید.

انحرافات شیمیایی:

تغییرات یا انحرافات شیمیایی جزو عوامل ظاهری هستند. یعنی در محیط، یک واکنش شیمیایی اتفاق بیفتد که گونه مورد نظر به یک گونه دیگر تبدیل شود. به عنوان مثال:



اگر بخواهیم جذب $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ را بسنجیم، اگر این واکنش انجام شود، گونه مورد نظر ما به CrO_4^{2-} تبدیل می‌شود و خطای منفی در اندازه‌گیری خواهیم داشت.

نکته: واکنش شیمیایی ممکن است انحراف مثبت یا انحراف منفی ایجاد کند.

یا مثلا اگر دو مونومر (m) که جذب آنها را ثبت می‌کنیم به دایمر تبدیل شوند، اگر ϵ دایمر دو برابر ϵ مونومر باشد، هیچ خطایی در آنالیز پیش نمی‌آید.

$$2m \rightarrow D$$

خطا نخواهیم داشت

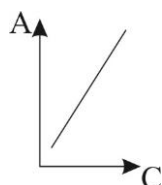
$$\text{if } \epsilon_D = 2\epsilon_m$$

اما اگر ϵ_D بزرگتر از $2\epsilon_m$ باشد، خطای مثبت ایجاد می‌شود و اگر ϵ_D کوچکتر از $2\epsilon_m$ باشد، انحراف منفی پیش خواهد آمد:

خطای مثبت $\Leftarrow \epsilon_D > 2\epsilon_m$

خطای منفی $\Leftarrow \epsilon_D < 2\epsilon_m$

تا اینجا داریم خطاهایی را بررسی می‌کنیم که روی شیب منحنی تاثیر گذار است و می‌دانیم که هیچ وقت در کار با روش UV - VIS منحنی جذب بر حسب غلظت از مبدا مختصات نمی‌گذرد و همیشه این نمودار، عرض از مبدا خواهد داشت. اما هنوز عوامل ایجاد کننده عرض از مبدا را بررسی نمی‌کنیم



انحرافات دستگاهی:

عامل بعدی که باعث انحراف از قانون بیر - لامبرت می‌شود، انحرافات دستگاهی است. مهم‌ترین عاملی که باعث ایجاد این انحراف می‌شود، چند فام بودن تابش است. یعنی نوری که به نمونه می‌رسد، مونوکروم نباشد و چند فام باشد.

فرض کنید نوری که به نمونه می‌رسد، دو طول موج λ' و λ'' داشته باشد:

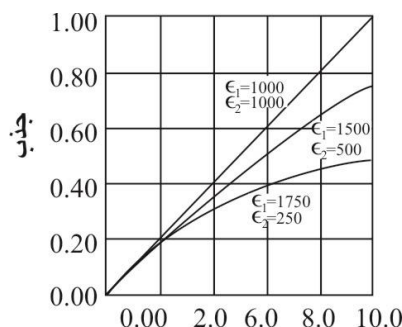
$$A' = -\log \frac{P'_0}{P_0} = \epsilon'bc \Rightarrow \frac{P'_0}{P_0} = 10^{-\epsilon'bc}$$

$$A'' = -\log \frac{P''_0}{P_0} = \epsilon''bc \Rightarrow \frac{P''_0}{P_0} = 10^{-\epsilon''bc}$$

جذبی که از دستگاه می‌خوانیم، A_m است:

$$A_m = \log \frac{P'_0 + P''_0}{P'_0 + P''_0} \Rightarrow A_m = \log \frac{P'_0 + P''_0}{P'_0 10^{-\epsilon'bc} + P''_0 10^{-\epsilon''bc}}$$

اگر ε' با ε'' برابر باشد، خطایی ایجاد نخواهد شد. ولی هرچه ε' از ε'' متفاوت تر شود، خطای ما بیشتر می شود. شکل زیر تاثیر دو فام بودن (دو طول موج بودن) نور را نشان می دهد. می بینیم که اگر $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$ باشد، هیچ خطایی نخواهیم داشت و رابطه جذب با غلظت کاملاً خطی خواهد بود. اما اگر ε_1 با ε_2 اختلاف داشته باشد، خطای منفی ایجاد می شود و هرچه این اختلاف بین ε_1 و ε_2 بیشتر شود، خطا (انحراف از رابطه خطی) باز هم بیشتر می شود. در این حالت فقط خطای منفی ایجاد می شود.



البته فقط ε مهم نیست. ممکن است فوتون اضافی در داخل دتکتور هم سیگنال ایجاد کند. سیگنال ایجاد شده توسط طول موج دوم (λ_2) را با E_2 و سیگنال ایجاد شده توسط طول موج اول (λ_1) را با E_1 نشان داده و r را تعریف می کنیم:

$$r = \frac{E_2}{E_1}$$

درصد عبور کل هم از این رابطه به دست می آید:

$$T = \frac{E_1 10^{-\varepsilon_1 bc} + E_2 10^{-\varepsilon_2 bc}}{E_1 + E_2} \leftarrow \text{درصد عبور کل}$$

حالا از $10^{-\varepsilon_1 bc}$ فاکتور می گیریم و صورت و مخرج را تقسیم بر E_1 می کنیم:

$$T = \frac{10^{-\varepsilon_1 bc}}{1+r} \left[1 + r 10^{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) bc} \right]$$

و می دانیم که:

$$A = -\log T$$

پس جذب به T وابسته است و خود عبور (T) هم به ε ها و r وابسته است. یعنی جذب و رابطه خطی آن با غلظت، هم به جذب شدن توسط گونه (ε) وابسته است و هم به سیگنال دادن در داخل دتکتور (r) وابسته است. پس اینکه تابش مونوکروم نباشد، از دو جهت مشکل ایجاد می کند.

حالا از رابطه T ، $-\log$ می گیریم:

$$\Rightarrow A = \varepsilon_1 bc + \log(1+r) - \log \left[1 + r 10^{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) bc} \right]$$

و برای اینکه ε (شیب) را به دست بیاوریم، باید از A نسبت به bc مشتق بگیریم:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 - \frac{r(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) 10^{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) bc}}{1 + r 10^{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) bc}}$$

حالا می خواهیم حالت های حدی را بررسی کنیم:

حالت اول: $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$

$$-\log \left[\frac{10^0}{1+r} \right] = -\log(1+r)$$

$$+\log(1+r) - \log(1+r) = 0$$

$$\Rightarrow A = \varepsilon_1 bc$$

پس اگر $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$ باشد، خطایی نخواهیم داشت و ε کلی هم ε_1 می شود:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 - \frac{0}{1+r} \Rightarrow \varepsilon = \varepsilon_1$$

حالت دوم: $r = 0$

$r = 0$ یعنی طول موج دومی که برای ما مزاحمت ایجاد می کند، سیگنالی در دتکتور ایجاد نکند.

$$+\log 1 - \log(1+0 \times 10^{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)bc}) = 0$$

$$\Rightarrow A = \varepsilon_1 bc$$

پس اگر $r = 0$ باشد هم خطایی نخواهیم داشت. یعنی ممکن است ε_1 با ε_2 برابر نباشد و طول موج مزاحم توسط گونه جذب هم بشود، اما در دتکتور سیگنال نداشته باشد، باز هم خطایی ایجاد نمی شود و ε کلی خواهد شد:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 - \frac{0}{1+0} \Rightarrow \varepsilon = \varepsilon_1$$

حالت سوم: $r \rightarrow \infty$

اگر r خیلی زیاد باشد ($r \rightarrow \infty$) یعنی سیگنالی که طول موج دوم (مزاحم) می دهد، از طول موج اول خیلی بزرگ تر باشد، رابطه خطی فقط برای λ_2 وجود خواهد داشت. پس:

$$A = \varepsilon_2 bc$$

حالا می خواهیم همین رابطه را با فرمول نشان دهیم:

وقتی $r \rightarrow \infty$ باشد، یعنی $E_2 \gg E_1$ است. پس:

$$T = \frac{E_2 10^{-\varepsilon_2 bc}}{E_2} \Rightarrow A = \varepsilon_2 bc$$

در این حالت خطا داریم چون جذب در طول موج ۲ رابطه خطی با غلظت دارد.

و ε کلی خواهد بود:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 - \frac{r(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) 10^{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)bc}}{1 + r 10^{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)bc}} \Rightarrow \varepsilon = \varepsilon_1 - \varepsilon_1 + \varepsilon_2$$

چشم پوشی

$$\Rightarrow \varepsilon = \varepsilon_2$$

حالت حدی چهارم: $bc = 0$

که یعنی غلظت گونه خیلی کم باشد.

$$T = \frac{E_1 \times 10^0 + E_2 10^0}{E_1 + E_2} = 1$$

و ε کلی خواهد شد:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 - \frac{r(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{1+r} = \varepsilon_1 + \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_1 r - r\varepsilon_1 + r\varepsilon_2}{1+r} = \frac{\varepsilon_1 + r\varepsilon_2}{1+r}$$

حالت حدی پنجم: $bc \rightarrow \infty$

اگر bc به سمت بی نهایت میل کند و غلظت خیلی زیاد شود:

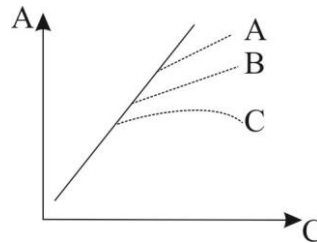
عبارت $r(\epsilon_1 - \epsilon_2)10^{(\epsilon_1 - \epsilon_2)bc}$ خیلی بزرگ می شود و در مخرج می توانیم از یک چشم پوشی کرده و صورت و مخرج را با هم ساده کنیم:

$$\epsilon = \epsilon_1 - \frac{r(\epsilon_1 - \epsilon_2)10^{(\epsilon_1 - \epsilon_2)bc}}{1 + r10^{(\epsilon_1 - \epsilon_2)bc}} \Rightarrow \epsilon = \epsilon_1 - \epsilon_1 + \epsilon_2$$

چشم پوشی

$$\Rightarrow \epsilon = \epsilon_2$$

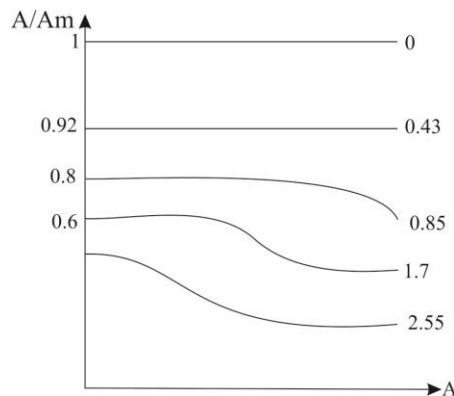
پس در دو حالت خطا نداریم: حالتی که $\epsilon_1 = \epsilon_2$ باشد یا حالتی که $r = 0$ باشد (E_2 خیلی کوچکتر از E_1 باشد) بحث قبلی را روی نمودار نشان می دهیم.



	$\frac{\epsilon_2}{\epsilon_1}$	r
A	0.5	0.01
B	0.1	0.01
C	0.5	0.1

نمودار خطی حالتی است که تابش منبع، تک فام است و می بینیم که رابطه بین جذب و غلظت خطی است. در حالت A و B، r یکسان است. یعنی نسبت سیگنال تابش مزاحم به تابش اصلی در این دو حالت یکی است. اما در حالت A، ϵ_2 به ϵ_1 شبیه تر (نزدیک تر) است، اما در حالت B، اختلاف ϵ_1 و ϵ_2 بیشتر است. پس انحراف در حالت B باید از انحراف در حالت A بیشتر باشد. وقتی حالت A و C را که نسبت $\frac{\epsilon_2}{\epsilon_1}$ در آنها برابر است را مقایسه می کنیم، می بینیم که در حالت C، $\frac{E_2}{E_1} = r$ خیلی بزرگتر از حالت A است. یعنی در واقع سیگنالی که تابش مزاحم در حالت C ایجاد کرده، خیلی بیشتر از سیگنال تابش مزاحم در حالت A است. پس انحراف از حالت خطی هم در C بیشتر از A خواهد بود.

مونوکروماتور وسیله ای است که طول موج ها را از هم تفکیک می کند. پس مقدار خطای پلی کروم بودن نور منبع به کارایی مونوکروماتور بستگی دارد. در این تصویر می بینیم که اگر $\frac{A}{A_m} = 1$ باشد، یعنی جذبی که می خوانیم دقیقاً جذب نقطه ماکزیمم است و هیچ خطایی نداریم.



اما وقتی spectral bandpass کوچک باشد، یعنی گستره طول موج کوچکتری را به سمت نمونه بفرستیم، یعنی به جای اینکه یک طول موج ارسال گردد یک بازه طول موجها فرستاده گردد. جذب در $\lambda_{\max}$ کمتر شده و دیگر 100% نخواهد بود. مثلاً وقتی spectral bandpass 0.43 باشد، جذب افت می‌کند اما همچنان یک روند خطی خواهیم داشت و انحرافی پیش نمی‌آید. اما اگر spectral bandpass بازتر شود و مثلاً ۰/۸۵ شود، اول اینکه جذب کاهش پیدا می‌کند و دوم اینکه رابطه بین A و $\frac{A}{A_m}$ هم از حالت خطی خارج می‌شود و هرچه spectral bandpass بیشتر شود، افت جذب هم بیشتر خواهد بود و همچنین انحراف از حالت خطی را هم خواهیم داشت.

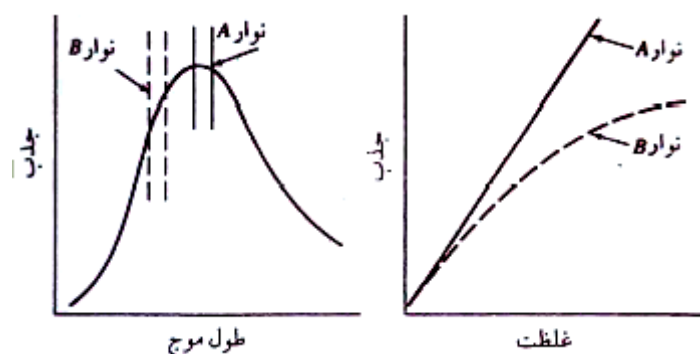
پس اگر spectral bandpass تا ۰/۴۳٪ هم باز باشد، ایرادی در کار پیش نمی‌آید. چون رابطه خطی همچنان برقرار است و افت جذب هم خیلی زیاد نیست (۰/۹۲).
Spectral bandpass خروجی از مونوکروماتور

عددهای روی منحنی، مثلاً ۰/۴۳ و ۰، $\frac{S}{\Delta\lambda}$ هستند و اگر $\frac{S}{\Delta\lambda}$ تا ۰/۴۳ باشد، قابل قبول است و هم افت جذب زیاد نخواهد بود و هم رابطه خطی برقرار می‌ماند. عرض پیک در نصف ارتفاع در طیف جذبی

$\Delta\lambda$ عرض پیک در نصف ارتفاع در طیف جذبی است. در UV - Vis یک عدد خیلی گسترده است. مثلاً $\Delta\lambda$ در مواد آلی، ۵۰-۱۰۰ nm است. پس اگر spectral bandpass مونوکروماتور را 5 nm بگیریم، $\frac{S}{\Delta\lambda}$ حدود ۰/۱ می‌شود که عدد خیلی خوبی است. پس به دست آوردن شرایط مناسب برای محدوده تابش در UV - Vis خیلی هم کار سختی نیست.

اما در طیف اتمی، $\Delta\lambda$ خیلی کوچک است. چون طیف اتمی یک طیف خطی است و خیلی باریک است. پس $\Delta\lambda$ در مورد اتم‌ها عدد خیلی کوچکی است و هیچ مونوکروماتوری وجود ندارد که شرایط مناسب را برای ایجاد محدوده تابش $\left(\frac{S}{\Delta\lambda}\right)$ در

حد ۰/۴۳ فراهم کند. به همین خاطر است که در جذب و نشر اتمی از منابع خطی استفاده می‌کردیم. البته طیف‌های UV-Vis خاک‌های نادر هم طیف‌های باریکی هستند و برای آنالیز آنها باید در انتخاب مونوکروماتور و spectral bandpass خیلی دقت کنیم.



در این شکل فرض کرده‌ایم که spectral bandpass به صورت یک بازه باشد که به شکل نوار نشان داده شده است. حالا spectral bandpass نمی‌تواند تک طول موج را به نمونه بتاباند، یا گستره‌ای از طول موج‌ها را به نمونه بتاباند و انحراف از قانون بیر پیش خواهد آمد، اگر همین گستره را در λ_{max} اعمال کنیم (نوار A)، مشابه حالتی که این گستره را روی shoulder پیک اعمال کنیم (نوار B) باز هم روی مقدار انحراف تاثیر خواهد گذاشت. تفاوت ϵ ها در shoulder پیک بیشتر از قله پیک است و هرچه ϵ ها به هم نزدیک باشند، انحراف کمتری خواهیم داشت. پس همیشه در λ_{max} کار می‌کنیم. چون علاوه بر اینکه جذب در این ناحیه حداکثر است، در ضمن در این ناحیه ϵ طول موج‌های مختلفی که به نمونه برخورد می‌کنند هم به همدیگر نزدیکتر هستند و انحراف از قانون بیر کمتر است.

نکته: ϵ هم به نوع ماده و هم به طول موج بستگی دارد.

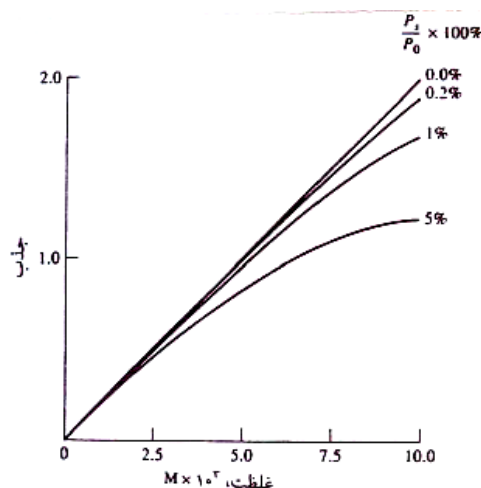
بحث بعدی دستگاهی که باعث انحراف از قانون بیر - لامبرت می‌شود، انحراف دستگاهی در حضور تابش هرز یا تابش سرگردان (stray radiation) است. نور هرز یا نور سرگردان نوری است که در اثر پراکندگی و بازتابش از سطوح مختلف درون دستگاه یا از محیط آزمایشگاه وارد دستگاه شده باشد. یعنی نوری است که جزو نور منبع (P_0) نیست. پس تاثیر آن را هم روی P_0 و هم روی P خواهیم دید.

اگر نور سرگردان داشته باشیم، A' از این رابطه به دست می‌آید:

$$A' = -\log \frac{P + P_s}{P_0 + P_s}$$

توان تابش سرگردان

هرچه تابش هرز (stray radiation) بیشتر باشد، انحراف از قانون بیر - لامبرت هم بیشتر خواهد بود. انحرافی که تابش سرگردان ایجاد می‌کند، معمولاً انحراف منفی است.





در شکل می بینیم که هرچه توان تابش هرز بیشتر می شود، خطای منفی هم بیشتر می شود.

در سیستم کسر نور سرگردان (f) را تعریف می کنیم:

نکته: در کتاب اینگل توان تابش را با ϕ نشان می دهند، مثلاً ϕ_0 همان p_0 یا توان اولیه تابش منبع است.

$$f = \frac{\phi_{SR}}{\phi_0 + \phi_{SR}}$$

چون ϕ_{SR} در مقابل ϕ_0 خیلی کوچکتر است، پس در مخرج می توانیم از ϕ_{SR} در مقابل ϕ_0 چشم پوشی کنیم:

$$f = \frac{\phi_{SR}}{\phi_0}$$

تابش سرگردان هم ممکن است در دتکتور سیگنال بدهد، یا ندهد و به همین خاطر برای این تابش ها هم r تعریف می کنیم:

$$r = \frac{E_{SR}}{E_R} \quad \leftarrow \text{سیگنال طول موج اصلی}$$

و درصد عبور هم از این رابطه به دست می آید:

$$T = \frac{E_S + E_{SR}}{E_r + E_{SR}}$$

هرازگاهی لازم است نور هرز را اندازه گیری کنیم. برای این کار باید عبور را کاهش دهیم. اگر عبور تابش مورد نظر را کاهش دهیم، جذب تابش هرز بیشتر نمایان می شود.

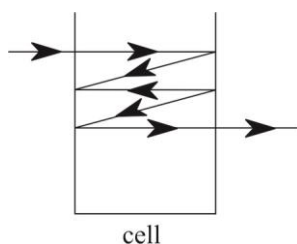
برای این منظور از محلول های خاصی استفاده می کنند. برای مثال از محلول $50 \frac{g}{lit}$ $NaNO_2$ برای اندازه گیری نور سرگردان در طول موج 340 nm استفاده می شود. محلول $50 \frac{g}{lit}$ از $NaNO_2$ طول موج 340 nm را کاملاً جذب می کند. پس عبور کاهش یافته و می توانیم تابش های سرگردان را اندازه گیری کنیم.

یا مثلاً محلول $10 \frac{g}{lit}$ از NaI را برای طول موج 220 nm استفاده می کنیم، یا محلول $10 \frac{g}{lit}$ از $NaBr$ برای طول موج 200 nm استفاده می شود.

به طور کلی اندازه گیری تابش هرز کار ساده ای نیست. چون تابش هرز در طول موج های مختلف، متفاوت است تابش هرز در منابع مختلف هم متفاوت است. مقدار تابش هرز به پاسخ دهی دتکتور هم بستگی دارد. هرچه پاسخ دهی دتکتور بیشتر باشد و توان تابش منبع بیشتر باشد، تابش سرگردان کمتر خواهد بود. به عنوان مثال کسر نور سرگردان در ناحیه Near IR بیشتر از ناحیه Vis است. چون پاسخ دهی دتکتور در ناحیه Vis از پاسخ دهی دتکتور در ناحیه Near IR بیشتر است.

عامل بعدی، اختلاف در طول مسیر حرکت نور است. مثلاً cell یکنواخت نباشد. معمولاً تاثیر این عامل نسبت به عوامل دیگر خیلی کمتر است.

ممکن است اختلاف در طول مسیر عبور نور به دلیل انعکاس نور باشد. یعنی وقتی نور به cell برخورد می کند، انتظار داریم در یک مسیر مستقیم عبور کند اما اگر انعکاس نور در cell ایجاد شود، قانون بیر - لامبرت از حالت خطی خارج خواهد شد و این عامل بستگی به این دارد که آیا cell مناسب را انتخاب کرده ایم یا نه.



درضمن نباید جای cell از یک جذب به جذب بعدی تغییر بکند. پس بهتر است برای نمونه‌گذاری به جای اینکه cell را از cell holder بیرون بیاوریم، نمونه را با سرنگ از cell خارج کنیم و بعد نمونه بعدی را دوباره وارد cell کنیم، بدون اینکه آن را از cell holder بیرون بیاوریم.

عامل بعدی که باز هم باعث انحراف دستگاهی از قانون بیر می‌شود، پدیده فلورسانس است. فلورسانس یعنی فوتون به نمونه برخورد می‌کند، نمونه این فوتون را جذب می‌کند و برانگیخته می‌شود. اما معمولاً 10^{-9} تا 10^{-7} ثانیه طول می‌کشد تا الکترون در گونه از حالت برانگیخته به حالت پایه برگردد. در برگشت از حالت برانگیخته به حالت پایه، فوتونی با طول موج مشابه با فوتونی که جذب شده آزاد می‌شود. اگر نتوانیم این طول موج‌های فلورسانس شده را از تابش منبع جدا کنیم، آن را به حساب p خواهیم گذاشت و باعث ایجاد خطای منفی می‌شود. چون جذب را کمتر از آنچه مقدار واقعی است خواهیم دید. ولی معمولاً مشکل زیادی در این حالت ایجاد نمی‌شود. چون طول موج فلورسانس شده معمولاً و بیشتر اوقات بلندتر از طول موج ورودی منبع است. علاوه بر این معمولاً نور منبع توسط چاپر مدوله شده و با فلورسانس اشتباه گرفته نمی‌شود.

عامل دیگری که البته با شدت کمتر روی انحراف از قانون جذب تاثیر دارد، برهمکنش‌های بین حلال و نمونه است. مثلاً اگر حلال با نمونه تشکیل پیوندهای هیدروژنی بدهد، الکترونهای لایه والانس نمونه دستخوش تغییر خواهند شد و مقدار جذبی که باید داشته باشند با تشکیل این پیوندهای هیدروژنی (برهمکنش با حلال) تغییر می‌کند. اما این اتفاقات معمولاً با شدت کمتری پیش می‌آید.

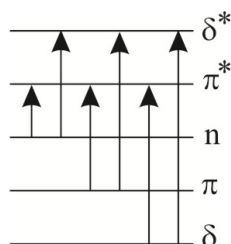
۱-۲ - انتقالات الکترونی که در اثر جذب UV - Vis اتفاق می‌افتد:

در اثر جذب فوتون‌های UV - Vis سه نوع گذار الکترونی اتفاق می‌افتد:

۱- گذار الکترونی (انتقال الکترون) بین الکترون‌های n, π, δ :

گذار الکترونی در ترازهای n, π, δ شامل مولکول‌ها و یون‌های آلی است که انتقالات الکترونی را در اوربیتال‌های ملکولی انجام می‌دهند.

سطوح $\delta, \pi, n, \pi^*, \delta^*$ به این ترتیب هستند:



انتقال الکترون می‌تواند از سطوح δ, π, n به لایه‌های بالا انجام شود. یعنی:

$$n \rightarrow \delta^*, n \rightarrow \pi^*, \pi \rightarrow \delta^*, \pi \rightarrow \pi^*, \delta \rightarrow \delta^*, \delta \rightarrow \pi^*$$

از بین این انتقالات الکترونی، انتقالات $\delta \rightarrow \delta^*, \pi \rightarrow \pi^*$ اگر انتقال مجاز هستند. اگر انتقال مجاز باشد، شدت بیشتری خواهد داشت نسبت به انتقال غیر مجاز.

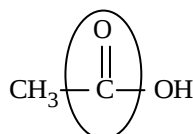
$\delta \rightarrow \delta^*$ نسبت به $\pi \rightarrow \pi^*$ بزرگتری دارد. پس فوتونی که برای این انتقال ($\delta \rightarrow \delta^*$) نیاز است، طول موج کوتاه‌تری دارد. $\delta \rightarrow \delta^*$ انتقال مناسبی نیست. چون انتقال الکترون از یک تراز پیوندی به یک تراز ضدپیوندی است. یعنی پیوند δ شکسته می‌شود. اما این اتفاق در UV - Vis نمی‌افتد. چون ΔE این انتقال خیلی زیاد است و طول موجی که برای



این انتقال نیاز داریم، در ناحیه UV Vacuum فراهم می‌شود و ما هم در این ناحیه معمولاً کار نمی‌کنیم پس این انرژی در طول موج‌های بالاتر از ۲۰۰ nm که ناحیه UV شروع می‌شود، فراهم نمی‌شود و این انتقال انجام نخواهد شد. اما انتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ انرژی (ΔE) کمتری نسبت به $\delta \rightarrow \delta^*$ نیاز دارد و معمولاً طول موج‌های ناحیه UV، انرژی لازم برای این انتقال را فراهم می‌کنند.

اگر پدیده conjugate مزدوج شدن پیوندهای π اتفاق بیفتد، یعنی پیوندهای π یک در میان قرار بگیرند، conjugate شدن باعث می‌شود که سطح π^* کمی پایدارتر بشود. وقتی π^* پایدارتر شود، ΔE بین π و π^* کمتر می‌شود و به طول موج‌های بلندتری برای انتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ نیاز خواهیم داشت و این انتقال در ناحیه visible اتفاق خواهد افتاد.

از بین انتقالات دیگر، انتقال $n \rightarrow \pi^*$ هم زیاد دیده می‌شود. در هر ملکول قسمتی از ملکول که مسئول جذب در ناحیه UV - Vis است، کروموفور نام دارد.



کلروموفور
(رنگ ساز)

در بین انتقالات، گفتیم که $\delta \rightarrow \delta^*$ مشاهده نمی‌شود و بین انتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ و $n \rightarrow \pi^*$ ، این ملکول در قسمت $\text{C}=\text{O}$ می‌تواند این انتقالات را انجام دهد. پس گروه کربنیل در این ملکول کروموفور (رنگ ساز) است.

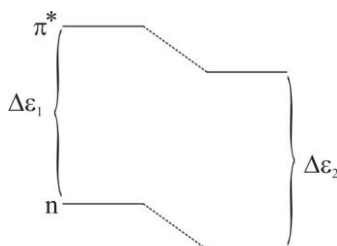
مولکولی را در نظر بگیرید که جذب UV - Vis را انجام می‌دهد. مثلاً بنزن که چون پیوند π دارد، می‌تواند انتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ را انجام دهد. پس در ناحیه UV جذب دارد. اگر به چنین سیستمی، یک سری ترکیباتی اضافه کنیم که این ترکیب‌ها مثلاً زوج الکترون دهنده باشند، مثل استخلاف هالوژن یا NH_2 یا OH ، زوج الکترون این ترکیب‌ها با حلقه conjugate می‌شوند و باعث می‌شود π^* پایدارتر شده و ΔE انتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ کوچکتر شود و انتقالات راحت‌تر انجام شوند و شدت جذب بیشتر می‌شود و به سمت طول موج‌های بلندتر shift می‌کند که shift به سمت طول موج بلندتر Red shift نام دارد. به عواملی که اضافه کردیم و باعث شد مقدار جذب افزایش پیدا کند و red shift اتفاق بیفتد اگزوکروم (رنگ یار) Auxochrom می‌گویند.

بعضی از ترکیب‌های معدنی هم انتقالات $n \rightarrow \pi^*$ را نشان می‌دهند. مثلاً آینون‌های نیترات، کربنات، نیتريت، آزید و تری تیو کربنات.

پس انتقال‌های $\pi \rightarrow \pi^*$ به راحتی انجام می‌شود و انتقال $n \rightarrow \pi^*$ هم اگرچه غیرمجاز است، ولی مشاهده می‌شود. حالا می‌خواهیم بدانیم چطور می‌توانیم تشخیص بدهیم که انتقال $n \rightarrow \pi^*$ است یا $\pi \rightarrow \pi^*$.

اولین نکته‌ای که باید توجه داشته باشیم، این است که انتقال $n \rightarrow \pi^*$ چون یک انتقال غیر مجاز است، شدت کمتری نسبت به انتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ دارد. اگر حلال را از یک حلال غیر قطبی به یک حلال قطبی تغییر دهیم (یعنی حلالی که ثابت دی الکتریک بالایی دارد) زوج الکترون‌های غیر پیوندی بیشتر پایدار می‌شوند و سطح انرژی n پایین می‌آید. سطح انرژی π^* هم در این حالت پایدار می‌شود اما نه به اندازه n . پس ΔE_2 (حلال قطبی) بزرگتر از ΔE_1 (حلال غیر قطبی) می‌شود.

پس طول موج جذب شده کوتاهتر می‌شود. به این پدیده حرکت به سمت طول موج‌های کوتاهتر Blue Shift می‌گویند و این پدیده هیپسوکرومیک نام دارد.



حلال قطبی $\Rightarrow$ حلال غیرقطبی

$$\Delta E_1 < \Delta E_2 \Rightarrow \lambda_1 > \lambda_2$$

اما اگر انتقال از نوع $\pi \rightarrow \pi^*$ باشد و اگر حلال را از غیرقطبی به قطبی تغییر بدهیم، π نسبت به π بیشتر پایدار می‌شود. پس ΔE_2 (حلال قطبی) کوچکتر از ΔE_1 (حلال غیرقطبی) می‌شود. پس به طول موج‌های با λ بزرگتری برای این انتقال نیاز خواهیم داشت و Red Shift اتفاق می‌افتد و این پدیده بتوکرومیک نام دارد.

از طرف دیگر انتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ نسبت به انتقال $n \rightarrow \pi^*$ شدت بیشتری دارد چون انتقال مجاز است اگر محیط را اسیدی کنیم، ممکن است انتقال $n \rightarrow \pi^*$ حذف شود. چون در محیط اسیدی، زوج الکترونی که قرار است از لایه n منتقل شود پروتونه می‌شود و دیگر امکان انتقال زوج الکترون فراهم نخواهد بود.

در انتقال $n \rightarrow \pi^*$ اگر به سیستم گروه‌های electron donor اضافه کنیم مثلاً استخلافی اضافه کنیم که الکترون دهنده باشد، باعث ایجاد blue shift می‌شود. یعنی به سمت طول موج‌های کوتاه‌تر shift خواهیم داشت. پس ΔE بزرگتر شده است. علت بیشتر شدن ΔE در این حالت ناپایداری شدن π^* است. یعنی π^* در اثر اضافه کردن گروه‌های electron donor ناپایدارتر شده و سطح انرژی آن بالاتر می‌رود.

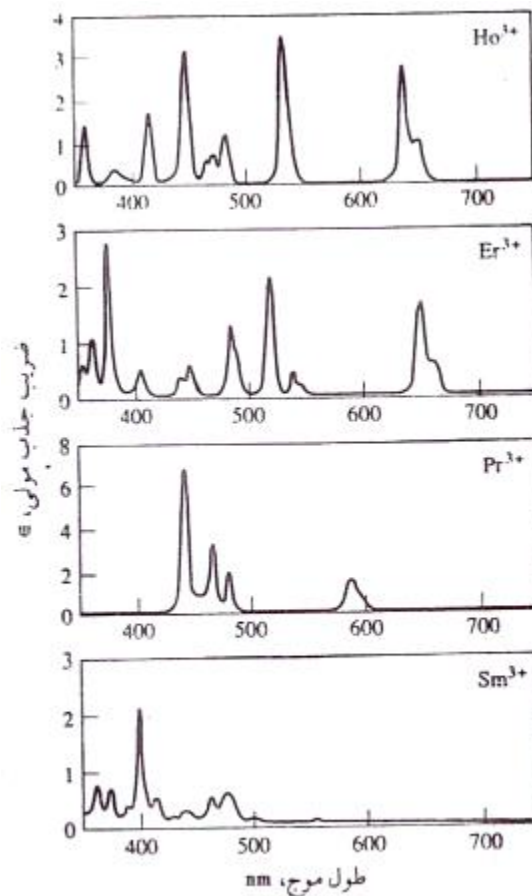
در انتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ اگر حالت conjugate ایجاد کنیم، شدت انتقال افزایش پیدا کرده و λ هم به سمت λ های بلندتر می‌رود و red shift اتفاق می‌افتد. چون π^* در حالت conjugate پایدارتر می‌شود و ΔE بین π و π^* کمتر می‌شود، پس طول موج جذبی هم بلندتر خواهد شد.

۲- گذار الکترونی در اوربیتال‌های d و f:

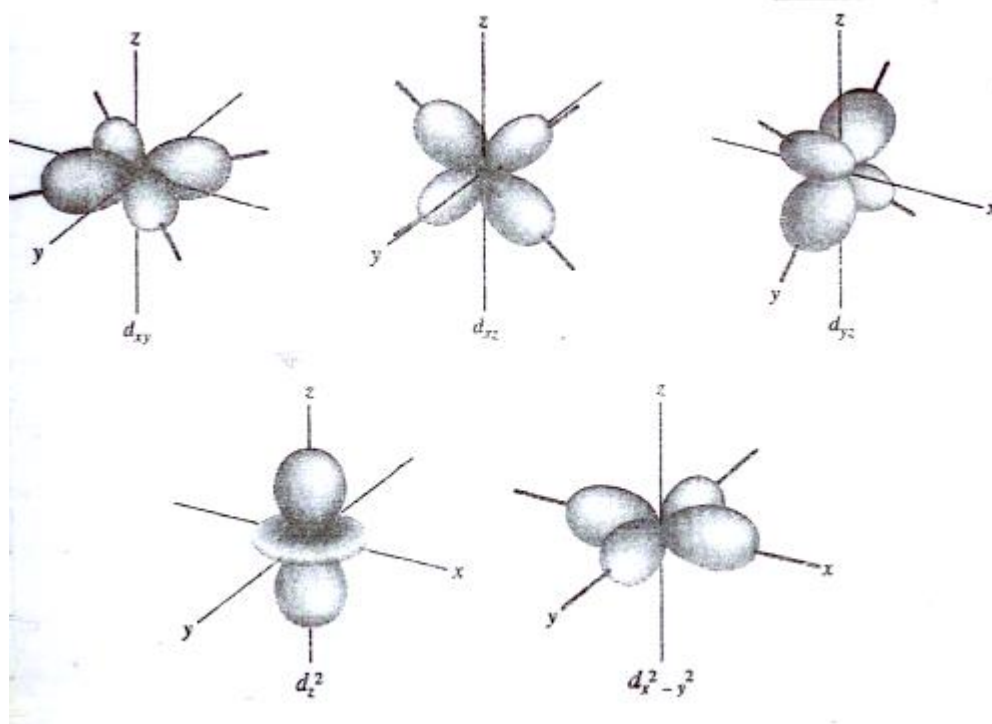
اکثر یون‌های فلزات واسطه به خاطر انتقالات الکترون‌ها در لایه‌های d و f در ناحیه UV - Vis طیف جذبی دارند. خانواده لانتانیدها و اکتانیدها، جذبان به دلیل انتقال الکترونی در الکترون‌های 4f و 5f است و فلزات واسطه دسته اول و دوم، جابجایی الکترون‌های 3d و 4d دارند.

لانتانیدها و اکتانیدها، انتقالات 4f و 5f دارند. لایه‌های 4f و 5f جزو لایه‌های الکترونی داخلی هستند. پس پیک جذبی آنها sharp تر و بلندتر خواهد بود. چراکه بین این لایه‌ها ترازهای چرخشی و ارتعاشی وجود ندارد.

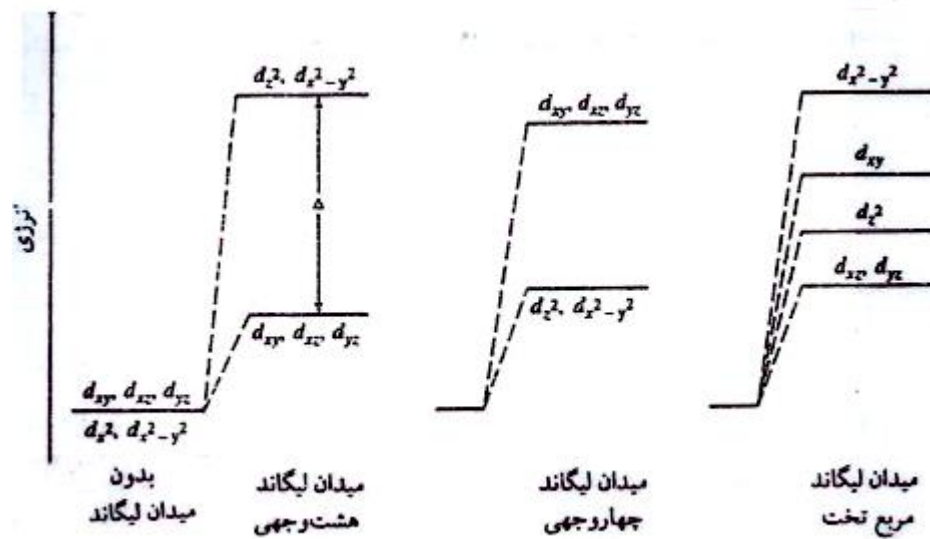
این شکل جذب uv لانتانیدها را برای چند عنصر نشان می‌دهد. این طیف‌ها خیلی پهن نیستند و sharp و باریک هستند. چون لایه‌های داخلی 4f و 5f انتقالات الکترونی را انجام می‌دهند. سطوح ارتعاشی و چرخشی در لایه‌های بالاتر خیلی بیشتر هستند. وقتی پیوند تشکیل می‌شود، در واقع لایه والانس درگیر شده است. اما لایه‌های 4f و 5f درگیر پیوند نیستند. پس پهن شدگی به خاطر سطوح ارتعاشی و چرخشی را کمتر دارند و باریکتر می‌شوند.



در مورد عناصر فلزات واسطه اول و دوم، در اثر جذب تابش‌های UV انتقالات الکترونی در اربیتال‌های d اتفاق می‌افتد، نوارهای جذبی که ایجاد می‌شود پهن است و معمولاً با لیگندهایی تشکیل کمپلکس می‌دهند و بعد ما جذب آنها را ثبت می‌کنیم. مثلاً آمونیاک با مس تشکیل کمپلکس می‌دهد و ما جذب UV مس را ثبت می‌کنیم. عناصر واسطه اول و دوم 5 اربیتال d دارند. این اربیتال‌ها معمولاً کامل پر نشده‌اند و توانایی پذیرش الکترون را دارند و لیگاندها، زوج الکترون را در اختیار این اربیتال‌ها قرار می‌دهند و علت جذب فوتون $UV - VIS$ توسط این عناصر انتقالات الکترونی در بین اربیتال‌های d است که این اربیتال‌های d در حضور میدان مغناطیسی حاصل از لیگاند شکافته می‌شوند. پنج اربیتال d را در شکل می‌بینیم. اربیتال‌های d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} در بین محورها پخش می‌شوند. یعنی در راستای محورها مختصات نیستند. d_{yz} بین محورها y و z به صورت قطری پخش شده است. d_{xz} بین محورها x و z به شکل قطری پخش شده است. d_{xy} هم بین محورها x و y به شکل قطری پخش شده است. اما d_{z^2} و $d_{x^2-y^2}$ در راستای محورها مختصات هستند. $d_{x^2-y^2}$ در راستای محور x و y و d_{z^2} هم در راستای محور z قرار دارد.



وقتی به این پنج اربیتال هیچ میدان مغناطیسی وارد نمی‌شود، سطح انرژی این پنج اربیتال با هم برابر است. سطح انرژی اربیتال‌ها را در شکل می‌بینیم. سطح انرژی اول در غیاب میدان لیگاند است که شکافتگی نداریم اما وقتی لیگاند اتصال برقرار می‌کند (لیگاندها معمولاً در راستای محوره‌های x و y و z وارد می‌شوند) زوج الکترون لیگاند یک میدان مغناطیسی ایجاد می‌کند و در اثر برهمکنش میدان مغناطیسی، زوج الکترون لیگاند که در راستای محور x یا y یا z به اتم مرکزی متصل می‌شود و در میدان مغناطیسی اربیتال اتم مرکزی، شکافتگی ایجاد می‌شود. هرچه اربیتال‌ها در راستای محوره‌های مختصات با این برهمکنش بیشتر دارند و باعث ناپایداری و افزایش سطح انرژی اربیتال‌ها خواهد شد. در واقع هر 5 اربیتال نسبت به حالتی که لیگاند وجود نداشت، ناپایدارتر می‌شوند. اما ناپایداری $d_{x^2-y^2}$ و d_{z^2} که در راستای محوره‌های x و y هستند، بیشتر از ناپایداری اربیتال‌های d_{xy} و d_{yz} و d_{xz} است که در راستای محورها نیستند (اگر لیگاندها از جهت محورها وارد شوند) چون برهمکنش این سه اربیتال با میدان مغناطیسی لیگاند که در راستای محورها است، کمتر است. پس شکافتگی بین اربیتال‌ها ایجاد می‌شود و ΔE خواهیم داشت. ΔE های مختلفی که در شکل می‌بینیم، مربوط به چیدمان‌های مختلف لیگاندها است. یعنی بستگی به این دارد که لیگاندها به چه ترتیب وارد شوند. مثلاً اولین شکافتگی مربوط به آرایش لیگاند به فرم هشت وجهی است. دومین شکافتگی در اثر میدان لیگاند چهار وجهی ایجاد شده است. در حالت چهار وجهی لیگاندهای بیشتر قطری وارد می‌شوند. پس ناپایداری اربیتال‌های d_{xy} ، d_{yz} ، d_{xz} که به شکل قطری پخش شده‌اند، بیشتر از اربیتال‌های $d_{x^2-y^2}$ ، d_{z^2} است که در راستای محوره‌های مختصات هستند. حالت آخر هم ورود لیگاند به فرم مربعی را نشان می‌دهد و شکافتگی متفاوتی خواهیم داشت. پس طریقه حضور لیگاند در کمپلکس هم روی نوع شکافتگی تاثیر گذار است. حالا وقتی UV می‌تابانیم انتقالات الکترونی در این ترازهای شکافته شده در اثر لیگاند را خواهیم داشت. به همین خاطر است که این عناصر واسطه جاذب هستند و در UV-Vis جذب آنها را می‌بینیم.



از لحاظ شکافتگی و قدرت میدان لیگاند، ترتیب لیگاندها به این صورت است:



یعنی هر چه از I^- به سمت CN^- می‌رویم، قدرت لیگاند بیشتر و میدان مغناطیسی قوی‌تر و شکافتگی بیشتر و ΔE بیشتر و طول موج جذبی کوتاه‌تر خواهد شد. طیفی که با این انتقالات به دست می‌آید، یک طیف پهن خواهد بود.

۳- گذار الکترونی در الکترون‌های انتقال بار (charge transfer)

در انتقال charge transfer قسمتی از ملکول donor (دهنده زوج الکترون) و یک قسمت دیگر acceptor (پذیرنده زوج الکترون) است. یعنی در اثر برخورد فوتون، انتقال بار صورت می‌گیرد. یعنی یک الکترون از دهنده به یک اربیتال از پذیرنده منتقل می‌شود. یعنی یک اکسایش - کاهش درون ملکولی اتفاق می‌افتد. به عنوان مثال، جذب انتقال بار در کمپلکس تیوسیانات آهن III یعنی در اثر برخورد فوتون، یک الکترون از یون تیوسیانات به اربیتالی منتقل می‌شود که این اربیتال بیشتر به یون آهن III متعلق است. پس نتیجه برانگیختگی، تشکیل یون آهن II و رادیکال تیوسیانات (SCN) است. تابع موج (ψ) این انتقال را از این رابطه به دست می‌آوریم:

$$\psi(D, A) = a\psi_0(DA) + b\psi_1(D^+A^-)$$

Donor Acceptor سهم کووالانسی سهم یونی

یعنی در اثر انتقال، پیوندی که ایجاد می‌شود هم سهم کووالانسی و هم سهم یونی دارد. a و b اعدادی هستند که این سهم را مشخص می‌کنند. هر چه b بیشتر باشد، سهم یونی بیشتر است. انتقال الکترون از donor به acceptor به نسبت $\frac{b^2}{a^2}$ بستگی دارد. هر چه این نسبت بزرگتر باشد، انتقال، راحت‌تر انجام می‌شود.

اگر گونه A و D هر دو در UV - Vis جذب داشته باشند، اگر پدیده انتقال بار اتفاق بیفتد، یعنی زوج الکترون D به اربیتال خالی A برود، مقدار جذب فرآورده این انتقال بار، حتماً از مقدار جذب D و مقدار جذب A تنها، بیشتر است و همین‌طور λ_{max} هم به سمت λ_{max} های بلندتر shift می‌کند.

نکته: همیشه shift به سمت $\lambda_{\max}$ های بلندتر، red shift نام دارد.

و همینطور ϵ هم در اثر انتقال بار افزایش پیدا می‌کند.

در اکثر کمپلکس‌های انتقال بار معمولاً یک یون فلزی داریم که به عنوان الکترون‌پذیر عمل می‌کند. اما یک استثنا داریم در اورتوفنانترولین با آهن II یا مس I، لیگاند به عنوان الکترون‌پذیر (acceptor) و یون فلزی به عنوان الکترون‌دهنده (donor) است.

انواع کمپلکس‌های charge transfer:

۱- n – donor charge transfer

یعنی دهنده زوج الکترون (D) زوج الکترون‌های غیر پیوندی (n) خود را در اختیار A قرار می‌دهد. مثل الکل‌ها، اترها و یدیدها.

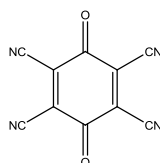
2- π – donor charge transfer یا δ

یعنی donor جفت الکترون را از اربیتال‌های پیوندی δ یا π در اختیار اتم مرکزی قرار می‌دهند. مثل هیدروکربنها ترکیب‌های آروماتیک و ترکیب‌های پلی سیکلیک.

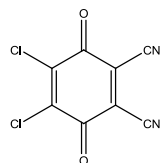
3- π – acceptor charge transfer یا δ

یعنی زوج الکترونی که donor می‌دهد وارد اربیتال‌های δ یا π گونه acceptor می‌شود. مثل هالیدهای هیدروژن، ICl, Br_2, I_2

به عنوان مثال ید در داخل بنزن شدیداً رنگی است. بنزن π – donor و ید δ – acceptor است. بعضی از acceptorها، ν – acceptor هستند. مثلاً Ag^+ یک ν – acceptor است. یعنی الکترون وارد یک اربیتال کاملاً خالی می‌شود نه اربیتالی که یک الکترون دارد و تنها جای یک الکترونی دیگر در آن خالی است. ترکیب‌های آلی هم کمپلکس‌های انتقال بار تشکیل می‌دهند. مثلاً کین هیدرون ترکیبی است که در ناحیه UV – Vis یک جذب خیلی قوی از خود نشان می‌دهد. مثلاً تتراسیانوکینون یک π – acceptor خوب است.



یا مثلاً دی کلرودیسیانوکینون هم یک π – acceptor خوب است.



یا مثلاً در نفتالن و تری نیتروبنزن، نفتالن دهنده (π – donor) و تری نیتروبنزن (π – acceptor) پذیرنده است.

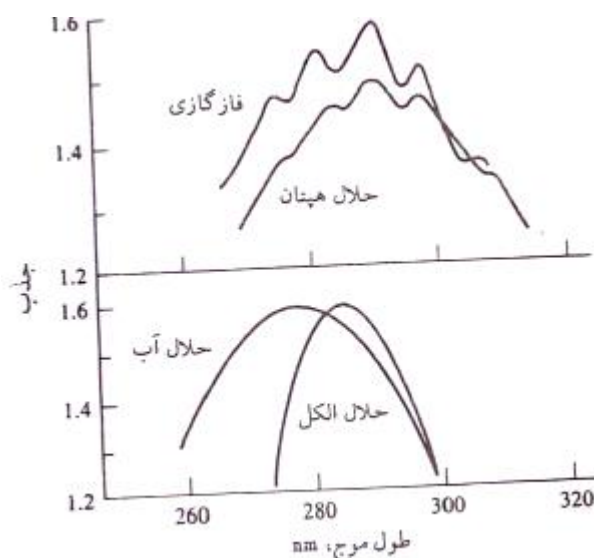
ترکیبات کربنیل با I_2 : کربنیل n – donor و I_2 δ – acceptor است.

آمین‌ها با I_2 : آمین n – donor و I_2 δ – acceptor است.

۱-۳- انتخاب حلال مناسب برای UV – Vis:

اگر از یک نمونه به شکل گازی طیف بگیریم، نه تنها انتقال الکترونی، بلکه انتقال ارتعاشی هم دیده می‌شود. چون گاز ارتعاشات را بیشتر نشان می‌دهد. چون در مایع فاصله بین ذرات به اندازه‌ای نیست که ارتعاشات انجام شوند. در شکل می‌بینیم

که اگر استالدهید را در یک حلال قطبی حل کنیم، انتقالات ارتعاشی دیگر مشاهده نمی‌شود. اما اگر حلال غیر قطبی (هپتان) باشد تا حدی انتقالات ارتعاشی مشاهده می‌شود. چون در حلال قطبی بر همکنش گونه با حلال خیلی زیاد می‌شود.



معمولا برای انتخاب حلال باید دقت کنیم که حلال در ناحیه UV - Vis جذب نداشته باشد. حلال‌هایی که مورد استفاده قرار می‌گیرند، عبارتند از: آب، اتانول، سیکلوهگزان، دی اکسان و ... که در جدول زیر ذکر شده‌اند:

برای ناحیه Vis می‌توانیم از هر حلالی که رنگی نباشد، استفاده کنیم. برای هر حلال یک ناحیه cut off تعریف می‌کنیم. یعنی حلال از ناحیه cut off به پایین را جذب می‌کند. مثلا cut off اتانول ۲۱۰ nm است. یعنی اگر با حلال اتانول کار می‌کنیم، حق نداریم جذب طول موج‌های کوچکتر از ۲۱۰ nm را بررسی کنیم. چون خود حلال طول موج‌های آن ناحیه را جذب می‌کند. پس گزارش جذب طول موج‌های زیر ۲۱۰ nm با حلالی مثل اتانول معنا ندارد. طول موج cut off سایر حلال‌ها هم در جدول ذکر شده است

جدول ۱۴-۶ حلالها برای نواحی فرابنفش و مرئی

حلال	حدود مینیمم شفافیت (الف) (nm)
آب	۱۹۰
اتانول	۲۱۰
n - هگزان	۱۹۵
سیکلوهگزان	۲۱۰
بنزن	۲۸۰
دی اتیل اتر	۲۱۰
استون	۳۳۰
۱، ۴- دیوکسان	۲۲۰

۴-۱- دستگاه‌وری UV – Vis:

اگر بخواهیم اجزای دستگاه UV – Vis را مرور کنیم:

۱- منبع تابش ۲- تک فام ساز (جدا کننده طول موج) ۳- نمونه ۴- دتکتور (ترانسدیوسر)

نکته: ترانسدیوسر یعنی وسیله‌ای که نور را به یک پارامتر قابل اندازه‌گیری تبدیل می‌کند.

در UV-Vis مونوکروماتور را بعد از منبع تابش و قبل از نمونه قرار می‌دهند. چون منابع تابشی که در UV-Vis استفاده می‌شوند توان بالایی دارند. اگر توان منبع را توسط مونوکروماتور کم نکنیم و مستقیماً به نمونه بتابانیم، نمونه ما تجزیه خواهد شد. در ضمن اگر کلاً در سیستم مونوکروماتور نداشته باشیم، توان تابشی بالای منبع حساسیت دتکتور را از بین خواهد برد، مخصوصاً اگر دتکتور از نوع PMT باشد.

نکته: PMT به نور خیلی حساس است و حتی در موقع تعمیر هم باید در محیط تاریک کار کنیم و PMT اگر در معرض نور خورشید قرار بگیرد، بلافاصله از بین خواهد رفت.

در UV-Vis سه نوع طراحی داریم:

طراحی اول: سیستم تک پرتویی (Single Beam): چیدمان این طراحی به این صورت است:

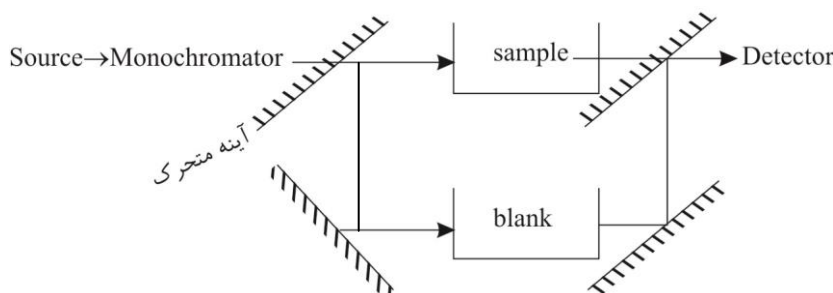
source → Monochromator → cell → Detector → Re corder → Computer

ابتدا blank را در cell قرار می‌دهیم و جذب نمونه شاهد را ثبت می‌کنیم. به دستگاه دستور می‌دهیم این جذب صفر را نشان دهد که اصطلاحاً Baseline Correction انجام دادیم. بعد sample را در cell قرار داده و جذب آن هم ثبت می‌کنیم. ایراد این روش این است که تصحیحی که توسط blank انجام می‌دهیم همزمان با ثبت جذب نمونه نیست و ممکن است در طی زمان جذب blank تغییر کند. یعنی به خاطر نوسانات محیطی مثل نوسان منبع - نوسان برق، لرزش دستگاه و ... ممکن است جذب blank در لحظات مختلف یکسان نباشد.

طراحی دوم: سیستم دوپرتویی (Double beam):

سیستم دوپرتویی خود به دو نوع طراحی می‌شود: دوپرتویی در زمان و دوپرتویی در فضا:

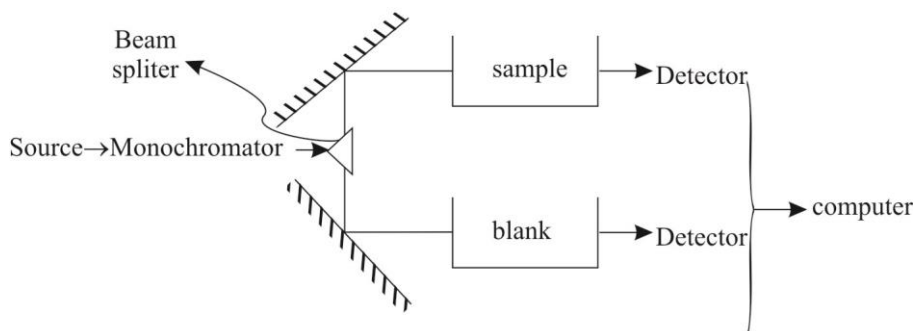
دوپرتویی در زمان:



نکته: آینه متحرک است و می‌تواند حرکت کرده و نوری را که به آن می‌رسد، در راستایی که ما می‌خواهیم انعکاس دهد. آینه یکبار نور را به سمت cell هدایت می‌کند و در این حالت اندازه‌گیری جذب مربوط به نمونه است و در حالت بعدی آینه می‌چرخد و نور را به سمت یک آینه ثابت هدایت می‌کند. این آینه ثابت، نور را به cell حاوی blank می‌تاباند. جذبی که در این حالت دتکتور نشان می‌دهد، مربوط به محلول شاهد است.

در این طراحی دو جایگاه نمونه داریم و به صورت متناوب جذب نمونه و شاهد را ثبت می‌کنیم. حالا اگر جذب نمونه را از جذب شاهد کم کنیم، جذب تصحیح شده به دست می‌آید. در واقع مثل طراحی اول عمل کردیم، اما برتری این طراحی نسبت به طراحی اول این است که cell جابجا نمی‌شود و هرچه جابجایی cell کمتر باشد، دقت کار بیشتر می‌شود.

دوپر تویی در فضا:



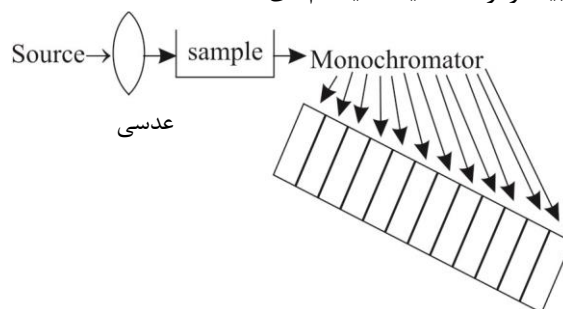
در این طراحی تابش منبع به مونوکروماتور می‌خورد و سپس تابش از مونوکروماتور به وسیله‌ای به نام Beam Splitter (مقسم پرتو) می‌تابد. این وسیله تابش را به دو قسمت تقسیم می‌کند و هر قسمت از یک جهت حرکت کرده و به آینه‌ها که در مسیر قرار گرفته برخورد می‌کند. یکی از این پرتوها به sample و دیگری به blank می‌خورد و در مسیر نمونه، شاهد، دتکتور قرار دارد و همزمان هم جذب نمونه و هم جذب شاهد ثبت می‌شود و سپس جذب نمونه را از جذب شاهد کم می‌کنیم و با این ترفند در هر لحظه تصحیح زمینه را انجام داده‌ایم.

نکته: در این طراحی چون 2 دتکتور داریم، دستگاه گران‌قیمت‌تر است.

طراحی سوم: دستگاه‌های چند کاناله:

دستگاه در طراحی‌های قبل single channel بود. یعنی تنها یک کانال برای ثبت و دریافت هر طول موج داریم و طول موج‌ها باید تک تک به این کانال برخورد کنند. اما در طراحی چند کاناله، دتکتور multi channel است یعنی برای هر طول موج، یک کانال داریم. در UV - Vis معمولاً طیف رسم می‌کنیم. لازمه رسم طیف این است که جذب تمام طول موج‌ها را ثبت کنیم تا نمودار جذب بر حسب طول موج (طیف) رسم شود. در single channel چون طول موج‌ها تک تک وارد می‌شوند، زمانی صرف اسکن کردن می‌شود تا جذب تمام طول موج‌ها ثبت شده و طیف رسم شود. اما اگر دتکتور multi channel باشد، تمام طول موج‌ها یکجا و در یک زمان به دتکتور می‌رسند و جذب آنها همزمان ثبت می‌شود.

نکته: منبع تابش در UV - Vis پیوسته (پلی کرومه) است. یعنی گستره‌ای از طول موج‌ها را ایجاد می‌کند. نور پیوسته از منبع به عدسی می‌رسد و تمام طول موج‌ها، یکجا به نمونه برخورد می‌کنند و بعد وارد مونوکروماتور می‌شوند. طول موج‌های پاشیده شده هم یکجا از مونوکروماتور خارج می‌شوند و همزمان به دتکتور می‌رسند. چون در سیستم‌های چند کانالی برای هر طول موج یک کانال داریم، پس جذب تمام طول موج‌ها یکجا ثبت می‌شود و وقتی برای اسکن کردن صرف نمی‌شود. پس سرعت طیف‌گیری در سیستم‌های چند کانالی بیشتر است. پس می‌توانیم طیف‌گیری را چندین بار انجام دهیم و از طیف‌ها متوسط‌گیری کنیم تا $\frac{S}{N}$ (نسبت سیگنال به نویز) به اندازه $\sqrt{n}$ (تعداد دفعات طیف‌گیری) برابر افزایش پیدا کند. پس حساسیت سیستم‌های چند کاناله، بیشتر از حساسیت سیستم‌های تک کاناله است.



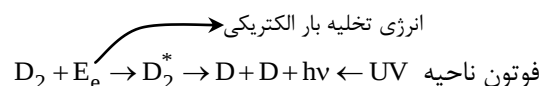
نکته: در این طراحی، عدسی که قبل از نمونه قرار دارد، مشکل شدت زیاد منبع را برطرف می‌کند و از تجزیه شدن نمونه جلوگیری می‌کند. چون هر قطعه نوری که در مسیر تابش باشد، توان تابش را کاهش می‌دهد.

منابع:

منبع تابش در UV – Vis حتما باید توان بالا و ثابتی داشته باشد تا داده‌های تکرارپذیری داشته باشیم، تابش باید پیوسته باشد یعنی تمام طول موج‌های ناحیه UV – Vis را تولید کند. منابع تابش در UV – Vis به سه دسته تقسیم می‌شوند:

۱- منابع تابشی که در ناحیه مرئی استفاده می‌شوند: این منبع، لامپ تنگستن است. این لامپ از یک رشته تنگستنی تشکیل شده که در اثر عبور جریان الکتریسته گرم می‌شود و از خود فوتون‌های ناحیه Vis را تولید می‌کند. دو نوع لامپ تنگستنی داریم: لامپ تنگستنی معمولی و لامپ تنگستن حاوی بخار ید در محفظه محفظه‌ای که رشته تنگستنی قرار دارد معمولا از جنس کوارتز است تا تحمل حرارتی بالایی داشته باشد. طول عمر لامپ‌های تنگستنی معمولی از لامپ‌های تنگستنی یددار کمتر است. چون وقتی تنگستن حرارت می‌بیند، تنگستن به فرم بخار اتمی درمی‌آید (تصعید می‌شود). اگر در محیط بخار ید وجود داشته باشد، بخار ید با بخار تنگستن گونه WI_2 را تشکیل می‌دهد که نسبت به W سنگین‌تر است و روی رشته تنگستنی می‌افتد و چون رشته تنگستنی داغ است، WI_2 شکسته شده و دوباره روی رشته تنگستنی می‌نشیند. با این کار عمر رشته تنگستنی زیادتر می‌شود.

۲- منابع تابشی که برای ناحیه UV استفاده می‌شوند: که لامپ تخلیه هیدروژن و لامپ تخلیه دوتریم است. این لامپ‌ها طیف پیوسته‌ای از طول موج‌های ناحیه UV را ایجاد می‌کند. مکانیسم عملکرد آنها هم به این صورت است که وقتی تخلیه بار الکتریکی در داخل محفظه پر شده از گاز هیدروژن یا گاز دوتریم اتفاق می‌افتد، تولید ملکول‌های برانگیخته D_2^* , H_2^* می‌کند. این گونه‌های برانگیخته در برگشت از حالت برانگیخته به حالت پایه انرژی آزاد می‌کنند که هم باعث تولید فوتون در ناحیه UV می‌شود و هم اینکه ملکول به اتم تفکیک می‌شود:



انرژی که در اثر تخلیه بار الکتریکی منتقل می‌گردد برابر مجموع انرژی جنبشی اتمهای دو تریوم و انرژی فوتون می‌باشد و چون انرژی جنبشی این اتم‌ها متفاوت است، پس $h\nu$ های متفاوتی هم ایجاد می‌کنند. یعنی فوتونها با طول موج‌های مختلف آزاد می‌شوند. یعنی یک نشر پیوسته خواهیم داشت.

لامپ‌های تخلیه هیدروژن، خود به دو دسته تقسیم می‌شوند: لامپ‌های تخلیه هیدروژن ولتاژ بالا و لامپ‌های تخلیه هیدروژن ولتاژ پایین.

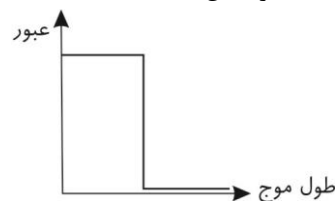
در لامپ‌های تخلیه هیدروژن ولتاژ بالا، یک پتانسیل بین دو الکترود ایجاد می‌شود که از نوع AC و به مقدار ۲۰۰۰-۶۰۰۰ ولت است. شدت فوتونی که در این حالت ایجاد می‌شود، خیلی بالاست. سیستم گرم می‌شود و باید به طریقی آن را خنک کرد. لامپ‌های تخلیه هیدروژن ولتاژ پایین یک ولتاژ DC ۴۰ ولتی دارند. این لامپ‌ها نسبت به لامپ تخلیه هیدروژن ولتاژ بالا توان تابشی کمتری دارند و نیازی هم به خنک کننده ندارند.

لامپ دوتریم نوع دوم لامپ‌های UV بود. توان تابشی لامپ دوتریم از لامپ‌های هیدروژن بیشتر است.

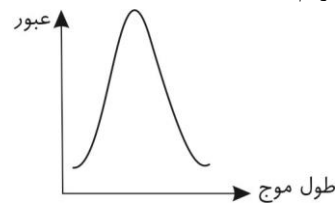
۳- لامپ قوس زنون: یعنی در محفظه‌ای پر از گاز زنون، یک قوس الکتریکی ایجاد می‌شود. قوس زنون ناحیه طول موج 250 – 1000 nm (هم ناحیه UV و هم ناحیه Vis) را ایجاد می‌کند.

طول موج گزین‌ها:

ساده‌ترین طول موج گزین‌ها، فیلترها هستند. فیلترها به دو دسته تقسیم می‌شوند: فیلتر (صافی)های رنگی (جذبی): که معمولاً شیشه‌های رنگی یا رنگ‌های معلق در داخل ژلاتین هستند که بین دو صفحه‌ی شیشه‌ای قرار گرفته‌اند. از سیستم‌های جذبی بیشتر برای ناحیه مرئی استفاده می‌شود. بعضی فیلترها cut off یا تقاطعی هستند. فیلترهای cut off فیلترهایی هستند که تا یک طول موج را اجازه عبور می‌دهند اما به طول موج‌های بعدی اصلاً اجازه عبور نمی‌دهند یا برعکس.



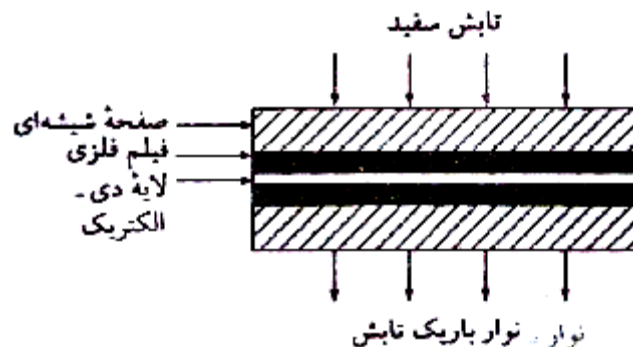
اما در فیلترهای جذبی معمولی چنین حالتی داریم:



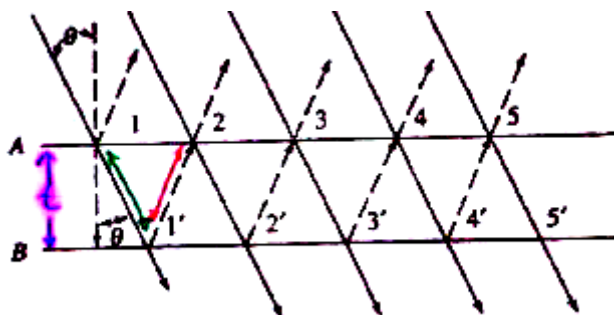
فیلتر (صافی)های تداخلی: این فیلترها براساس تداخل نور عمل می‌کنند.

شکل روبرو، ساختار یک فیلتر تداخلی را نشان داده است. دو طرف بیرونی، صفحه شیشه‌ای است. البته صفحه‌های کوارتزی ارجحیت دارند.

چون از فیلترهای تداخلی در ناحیه UV-Vis استفاده می‌کنیم، اما شیشه در ناحیه UV جذب دارد. بعد از صفحه شیشه‌ای، دو لایه فیلم فلزی در دو طرف قرار دارد و بین آنها لایه دی الکتریک قرار دارد. لایه دی الکتریک ماده‌ای از جنس MgF_2 یا CaF_2 است. دی الکتریک ماده‌ای است که هیچ بار سطحی روی خودش ندارد.



شکل زیر اساس کار فیلتر تداخلی را نشان می‌دهد. از صافی تداخلی هم به عنوان وسیله‌ای استفاده می‌کنیم که طول موج مورد نظر را برای ما ایجاد کند.



t ضخامت ماده دی الکتریک است. یک سری فوتون به سطح ماده دی الکتریک می تابانیم. این فوتون ها تمام طول موج های مختلف را دارند. وقتی فوتون ها به لایه فلزی بالای دی الکتریک برخورد می کنند، کسری از آنها منعکس شده و کسر دیگر وارد لایه دی الکتریک می شود. عبور از یک محیط مادی به یک محیط مادی دیگر باعث شکست نور خواهد شد. دوباره وقتی تابش به سطح مقابل دی الکتریک که لایه فلزی است برخورد کند، باز هم منعکس می شود. اگر بین نور منعکس شده و نور ورودی، تداخل سازنده اتفاق بیفتد، نتیجه آن تقویت نور خواهد بود.

لازمه تداخل سازنده این است که اختلاف مسیر در بین دو فوتون، مضرب صحیحی از طول موج آن فوتون باشد. اختلاف مسیر فوتون های 1 و 2 را در شکل می بینیم. پس مجموع این دو مسیر باید مضرب صحیحی از طول موج فوتون باشد. طول هر کدام از مسیرها $\frac{t}{\cos \theta}$ است. پس این رابطه باید برقرار باشد:

$$n\lambda' = \frac{2t}{\cos \theta}$$

λ' طول موج فوتون مورد نظر درون ماده دی الکتریک است بین طول موج یک فوتون درون یک محیط مادی و طول موج همان فوتون در خلاء (هوا) این رابطه برقرار است:

$$\lambda = \eta \lambda'$$

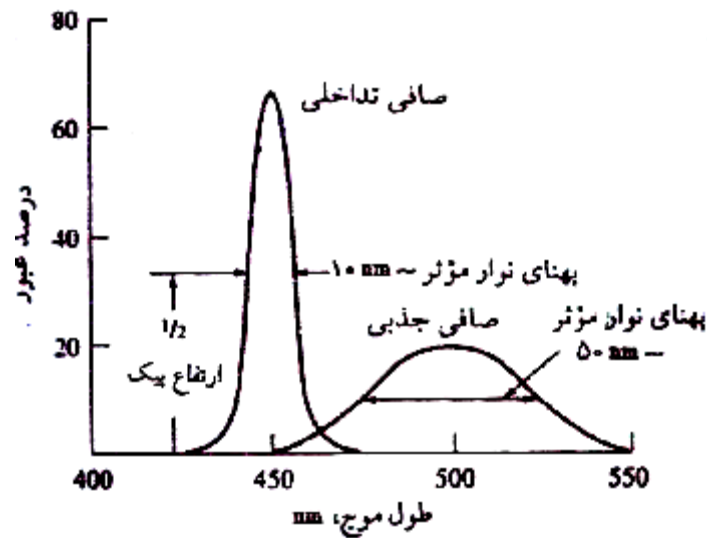
در این رابطه η ضریب شکست محیط مادی می باشد. پس اگر به جای λ' ، λ را جایگزین کنیم، خواهیم داشت:

$$\frac{n}{\eta} \lambda = \frac{2t}{\cos \theta} \Rightarrow \lambda = \frac{\eta \cdot 2t}{n \cos \theta}$$

پس اگر طول موج در این رابطه صدق کند، تداخل سازنده انجام داده و خارج می شود. در انتخاب این طول موج چندین پارامتر نقش دارد: t که می توانیم با ضخامت های مختلفی از لایه دی الکتریک طول موج های متفاوتی به دست بیاوریم. θ که زاویه تابش است و راحت ترین راه انتخاب طول موج مورد نظر، تغییر θ است. با تغییر زاویه تابش می توانیم طول موج های مختلف را از هم جدا کنیم η که ضریب شکست دی الکتریک است و با تغییر جنس دی الکتریک و در نتیجه آن تغییر ضریب شکست، طول موج های مختلفی را خارج کنیم. معمولاً زاویه فرودی را زاویه کوچکی (متماثل به صفر) انتخاب می کنند تا $\cos 0 = 1$ داشته باشیم. پس:

$$\lambda = \frac{\eta \cdot 2t}{n}$$

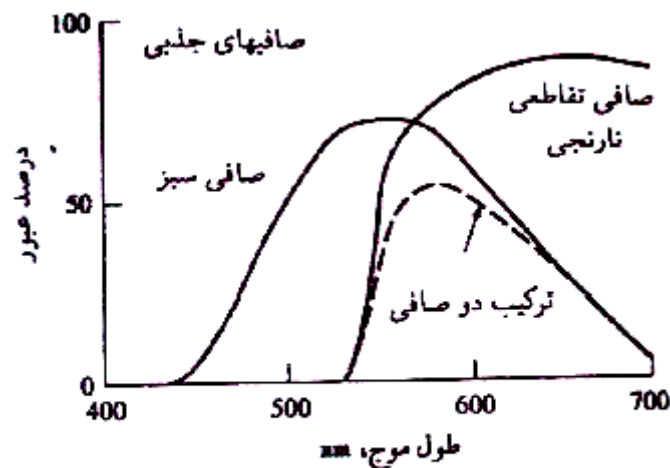
این شکل عملکرد صافی تداخلی را با صافی جذبی مقایسه می کند:



شکل ۷-۱۴ بهنای نوار مؤثر برای دو نوع صافی.

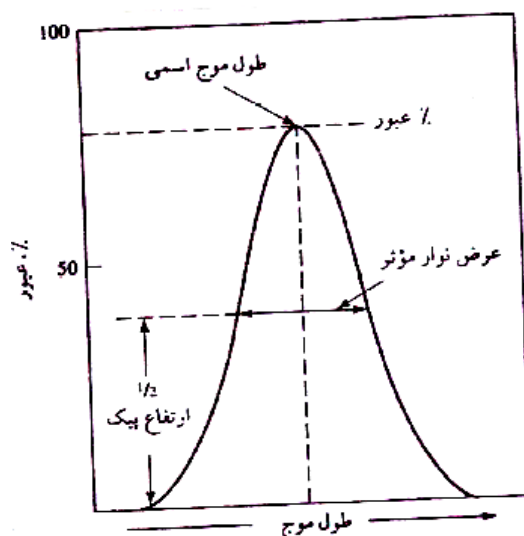
می‌بینیم که صافی تداخلی خیلی گزینشی‌تر عمل کرده، یعنی گستره λ یی که جدا می‌کند نسبت به گستره λ ، که صافی جذبی جدا می‌کند، خیلی کوچکتر است و همچنین درصد عبور صافی تداخلی بیشتر از درصد عبور صافی جذبی است.

در شکل روبرو می‌بینیم که یک صافی cut off با یک صافی جذبی در کنار هم قرار داده شده است و باعث می‌شود که تفکیک طول موج‌ها بهتر شده و گزینشی‌تر شود.



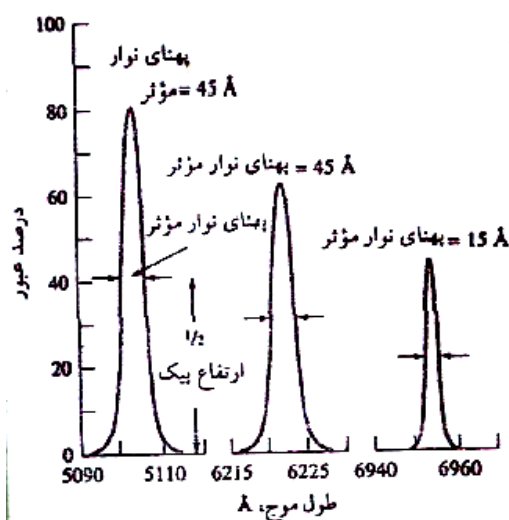
شکل ۷-۱۵ مقایسه انواع مختلف صافیها برای تابش مرئی.

برای هر وسیله طول موج گزین گراف زیر را رسم می‌کنیم. در این نمودار، شدت عبور را بر حسب طول موج رسم می‌کنیم و برای هر پیک عرض مؤثر نوار تعریف می‌کنیم. عرض مؤثر نوار، عرض پیک عبوری از طول موج گزین در نصف ارتفاع پیک است. هرچه عرض مؤثر نوار کمتر باشد، کارایی تفکیک طول موج‌ها هم بهتر است و هرچه درصد عبور بیشتر باشد هم بهتر است چون توان منبع کمتر گرفته می‌شود.



شکل ۷-۱۱ خروجی از یک طول موج گزین.

در شکل زیر عملکرد صافی‌های تداخلی را می‌بینیم. هرچه به سمت طول موج‌های بلندتر می‌رویم، عرض مؤثر نوار هم باریکتر می‌شود اما درصد عبور هم کاهش پیدا می‌کند. یعنی تفکیک یک صافی تداخلی در طول موج‌های بلندتر مناسب است اما درصد عبور آن کمتر است.



شکل ۷-۱۳ مشخصات عبور صافیهای تداخلی نوعی.

مونوکروماتورها:

مونوکروماتور نوع دوم طول موج گزین‌ها است. هر مونوکروماتور چند جزء اصلی دارد: ۱- شکاف ورودی، ۲- عدسی یا آیینه موازی ساز که باریکه‌ای را که از منبع می‌آید، موازی می‌کند. ۳- وسیله پاشنده طول موج که می‌تواند منشور، گریٹینگ یا Echelle باشد. ۴- جزء کانونی ساز که نور خروجی از پاشنده طول موج را روی صفحه کانونی متمرکز می‌کند. ۵- شکاف خروجی دستگاه که در صفحه کانونی قرار گرفته و نورهای جدا شده را تک تک به سمت بیرون می‌فرستد. دو نوع مونوکروماتور اصلی داریم: تکفام سازهای منشوری و تکفام سازهای گریٹینگ (یا شبکه)