

طيف سنجى جذبى مولكولى فراينفش مرئى

▶ طیف سنجی جذبی بر اساس تابش در گستره ۱۶۰ تا ۷۸۰ نانومتر است. این طیف سنجی براساس اندازه گیری عبور یا جذب محلول در سلولهای شفاف با طول مسیر خاص می باشد. معمولاً غلظت یک آنالیت جاذب بطور خطی به جذب یا عبور از طریق رابطه زیر مرتبط می شود:

$$A = -\log T = \log (P_0/P) = \epsilon bc \quad \blacktriangleright$$

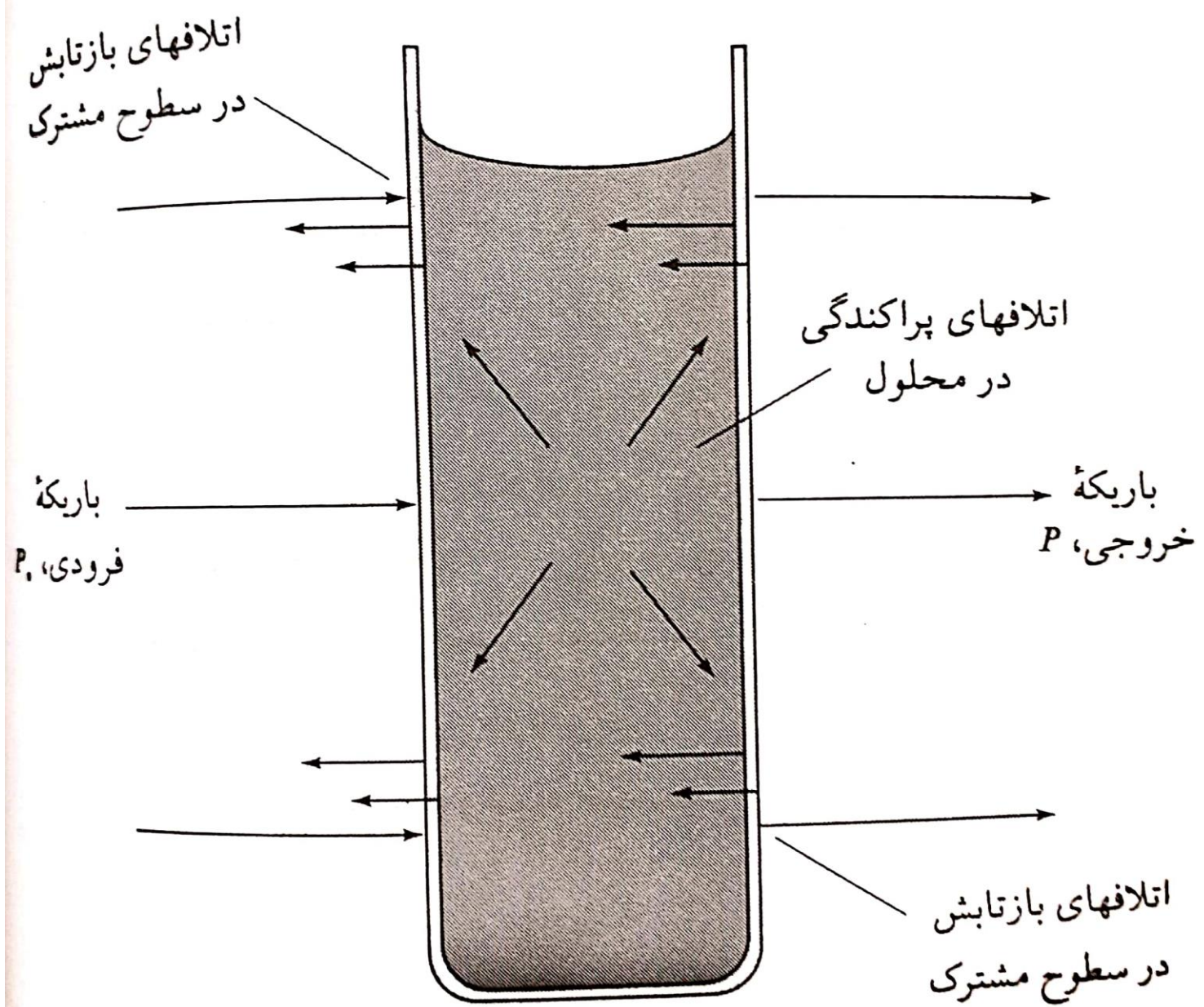
اندازه گیری عبور و جذب

▶ محلولی که حاوی آنالیت است در سلول شفاف قرار می دهند و جذب آن اندازه گیری می شود. حدود ۸/۵ درصد از تابش نور زرد هنگام عبور از درون یک سلول شیشه ای حاوی آب از طریق بازتابش تلف می شود.

▶ پراکندگی بوسیله مولکولهای بزرگ نیز رخ می دهد. برای تصحیح این اثرات توان تابش عبوری از سلول یکسان که فقط حاوی حلال است نیز اندازه گیری می شود (قانون بیر):

$$T = P_{\text{solu}}/P_{\text{solv}} = P/P_0 \quad \blacktriangleright$$

$$A = \log (P_0/P) \quad \blacktriangleright$$



شکل ۱۳-۱ اتلافهای بازتابش و پراکندگی.

کاربرد قانون بیر در مخلوط ها

▶ در محلول حاوی بیش از یک نوع جسم جاذب نیز اعمال می شود. اگر این گونه ها به صورت مستقل عمل کنند، جذب کل با رابطه زیر داده می شود:

$$A_t = A_1 + A_2 + \dots + A_n \quad \blacktriangleright$$
$$= \epsilon_1 b c_1 + \epsilon_2 b c_2 + \dots + \epsilon_n b c_n \quad \blacktriangleright$$

▶ ولی انحراف هایی از نسبت مستقیم جذب و غلظت مشاهده می شود. برخی از این انحرافات اساسی هستند و محدودیت های حقیقی قانون بیر می باشند برخی دیگر از محدودیت ها بعلت روش اندازه گیری و یا تغییرات شیمیایی همراه با تغییرات غلظت بوجود می آید که انحرافات دستگاهی و شیمیایی می باشند.

محدودیت های حقیقی در قانون بیر

این قانون تنها برای محلولهای رقیق قابل بکارگیری است. در غلظتهای بالاتر از ۰/۰۱ مولار، فاصله بین گونه های جاذب کاهش یافته و بر توزیع بار یکدیگر اثر می گذارند و در نتیجه، قابلیت جذب آنها تغییر می نماید. این اثر در غلظت های کم گونه جاذب ولی زیاد گونه های دیگر بویژه الکترولیت ها نیز مشاهده می شود. انحراف از قانون بیر به ضریب شکست محلول نیز وابسته است. تغییرات غلظت اگر باعث تغییرات زیاد در ضریب شکست محلول شوند این انحراف مشاهده می شود که با رابطه زیر قابل تصحیح است:

$$\epsilon n / (n^2 + 2)^2 \blacktriangleright$$

انحرافات شیمیایی

▶ انحرافات ظاهری وقتی مشاهده می شود که آنالیت در فرایندهای تفکیک یا تجمع شرکت کند یا با حلال واکنش داده و محصولی تولید کند که ضریب جذب متفاوتی داشته باشد. یک مثال معمول، رفتار شناساگرهای اسید باز است که در یک تعادل به شکل زیر وارد می شود:



مثال ۱۳-۱

ضرایب جذب مولی اسید ضعیف HIn ($K_a = 1.42 \times 10^{-5}$) و باز مزدوج آن In^- در ۴۳۰ و ۵۷۰ nm با اندازه‌گیری محلولهای به شدت اسیدی و به شدت بازی (که اساساً تمام شناساگر به ترتیب به شکل HIn و In^- بود) تعیین شد. نتایج به صورت زیر بود

	ϵ_{430}	ϵ_{570}
HIn	6.30×10^2	7.12×10^3
In^-	2.06×10^2	9.61×10^2

داده‌های جذبی را برای محلولهای بافری نشده با غلظتهای شناساگر در گستره 2×10^{-5} تا $1.6 \times 10^{-5} \text{ M}$ به دست آورید.

ابتدا غلظت‌های مولی $[HIn]$ و $[In^-]$ دو گونه را در محلولی که در آن کل غلظت شناساگر $M = 2.00 \times 10^{-5}$ است محاسبه می‌کنیم. در اینجا،



و

$$K_a = 1.42 \times 10^{-5} = \frac{[H^+][In^-]}{[HIn]}$$

با توجه به معادله فرایند تفکیک، می‌توان نوشت

$$[H^+] = [In^-]$$

مضافاً، مجموع غلظت دو گونه شناساگر باید برابر کل غلظت مولار شناساگر باشد. بنابراین،

$$[In^-] + [HIn] = 2.00 \times 10^{-5}$$

جایگزینی این روابط در رابطه K_a ، می دهد

$$\frac{[In^-]^2}{2.00 \times 10^{-5} - [In^-]} = 1.42 \times 10^{-5}$$

نوآرایی رابطه درجه دوم زیر را به دست می دهد

$$[In^-]^2 + 1.42 \times 10^{-5} [In^-] - 2.84 \times 10^{-10} = 0$$

حل مثبت این رابطه می دهد

$$[In^-] = 1.12 \times 10^{-5}$$

$$[HIn] = 2.00 \times 10^{-5} - 1.12 \times 10^{-5} = 0.88 \times 10^{-5}$$

حال می توانیم جذب را در دو طول موج محاسبه کنیم. بنابراین، جایگزینی در معادله ۱۳-۹ می دهد

$$A = \epsilon_{In} - b[In^-] + \epsilon_{HIn}b[HIn]$$

$$\begin{aligned} A_{430} &= 2.06 \times 10^4 \times 1.00 \times 1.12 \times 10^{-5} \\ &\quad + 6.30 \times 10^2 \times 1.00 \times 0.88 \times 10^{-5} \\ &= 0.236 \end{aligned}$$

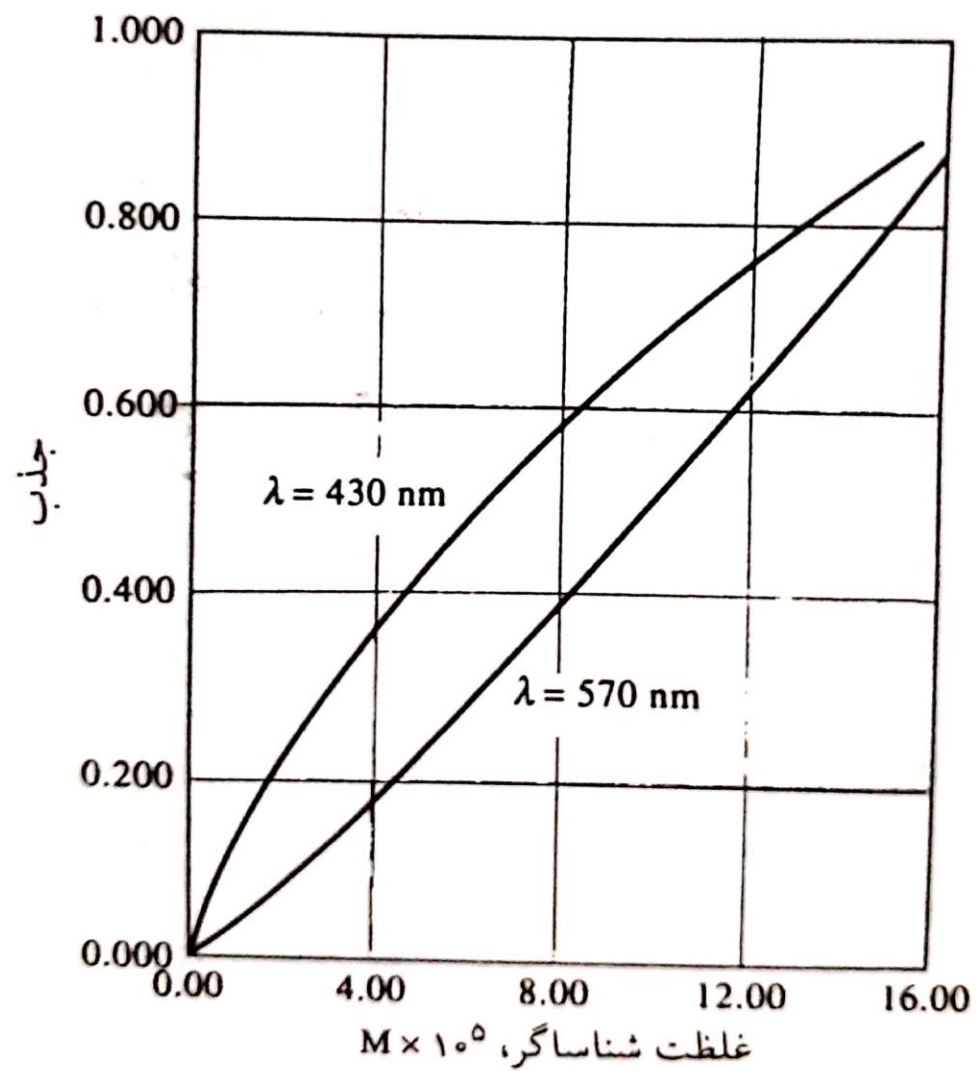
به همین نحو در ۵۷۰ nm،

$$\begin{aligned} A_{570} &= 9.61 \times 10^2 \times 1.00 \times 1.12 \times 10^{-5} + \\ &\quad 7.12 \times 10^3 \times 1.00 \times 0.88 \times 10^{-5} \\ &= 0.073 \end{aligned}$$

اطلاعات اضافی به دست آمده از طریق مشابه در جدول ۱۳-۲ نشان داده شده است.

جدول ۱۳-۲ داده‌های جذب و غلظت به دست آمده با روش
 نشان داده شده در مثال ۱۳-۱

A_{570}	A_{430}	$[\text{In}^-]$	$[\text{HIn}]$	M, C_{HIn}
۰٫۰۷۳	۰٫۲۳۶	$۱٫۱۲ \times 10^{-5}$	$۰٫۸۸ \times 10^{-5}$	$۲٫۰۰ \times 10^{-5}$
۰٫۱۷۵	۰٫۳۸۱	$۱٫۷۸ \times 10^{-5}$	$۲٫۲۲ \times 10^{-5}$	$۴٫۰۰ \times 10^{-5}$
۰٫۴۰۱	۰٫۵۹۶	$۲٫۷۳ \times 10^{-5}$	$۵٫۲۷ \times 10^{-5}$	$۸٫۰۰ \times 10^{-5}$
۰٫۶۴۰	۰٫۷۷۱	$۳٫۴۸ \times 10^{-5}$	$۰٫۵۲ \times 10^{-5}$	$۱۲٫۰۰ \times 10^{-5}$
۰٫۸۸۷	۰٫۹۲۲	$۴٫۱۱ \times 10^{-5}$	$۱٫۱۹ \times 10^{-5}$	$۱۶٫۰۰ \times 10^{-5}$



شکل ۱۳-۳ انحرافات شیمیایی از قانون بیر برای محلولهای بافری نشده شناساگر HIn. برای داده‌ها، مثال ۱۳-۱ را ببینید.

انحرافات دستگاهی با تابش چند فامی

تنها با تابش تکفام از قانون بیر تبعیت می شود. استفاده از تابشی که حاوی یک طول موج باشد بندرت عملی است چون وسایل که برای انتخاب طول موجها در یک منبع پیوسته به کار می روند نوارهای متفاوتی از طول موج ها را اطراف طول موج مورد نظر جدا می کند. باریکه ای متشکل از دو طول موج λ' و λ'' را در نظر بگیرید. با فرض تبعیت از قانون بیر برای هر کدام از این طول موج ها می توان نوشت:

$$A' = \log(P_0' / P') = \epsilon' bc$$

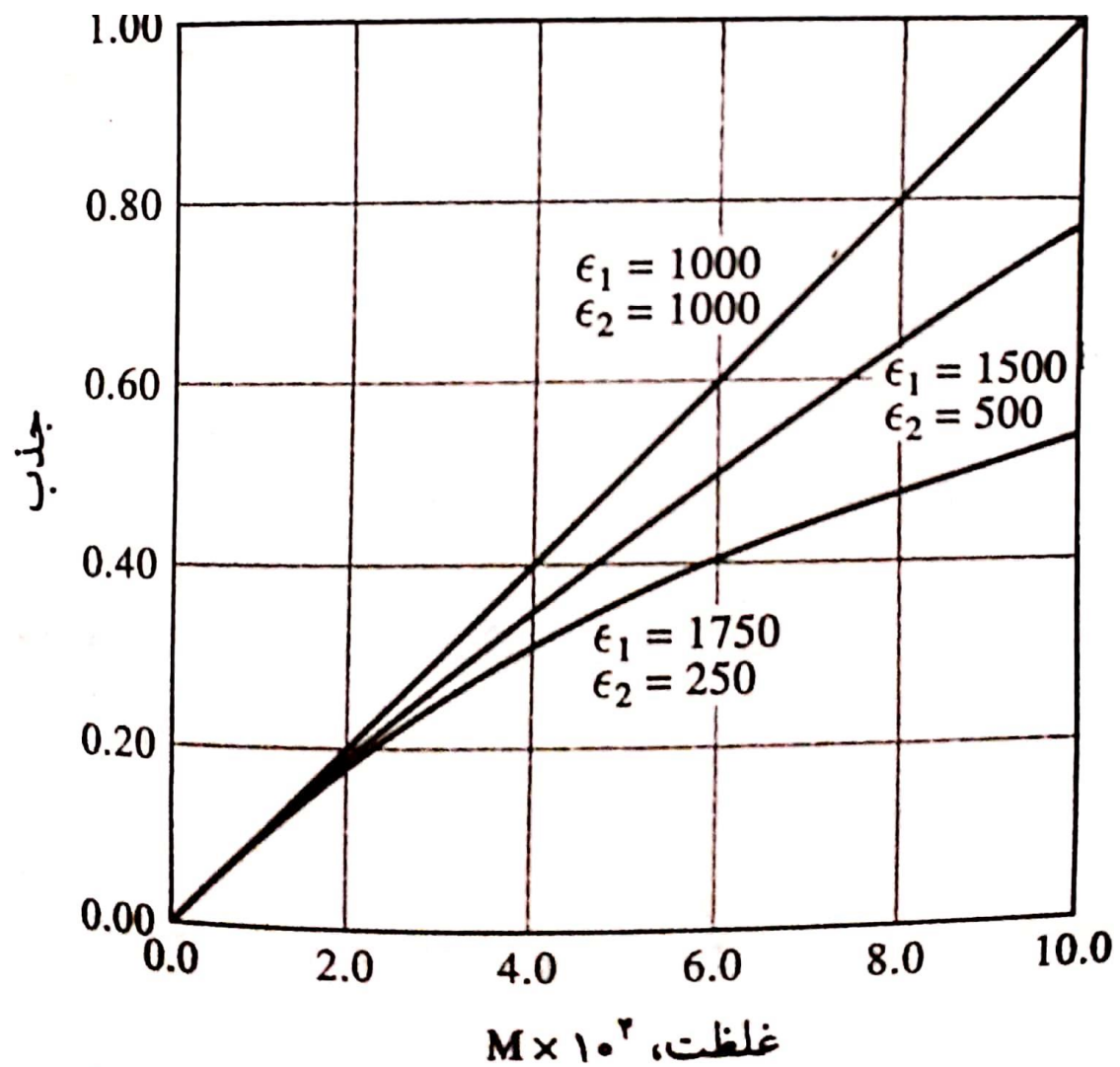
$$P_0' / P' = 10^{\epsilon' bc}$$

در اندازه گیری جذب با تابشی حاوی این دو طول موج، رابطه جذب را می توان به صورت زیر نوشت:

$$A_m = \log \{ (P_0' + P_0'') / (P_0' 10^{-\epsilon' bc} + P_0'' 10^{-\epsilon'' bc}) \}$$

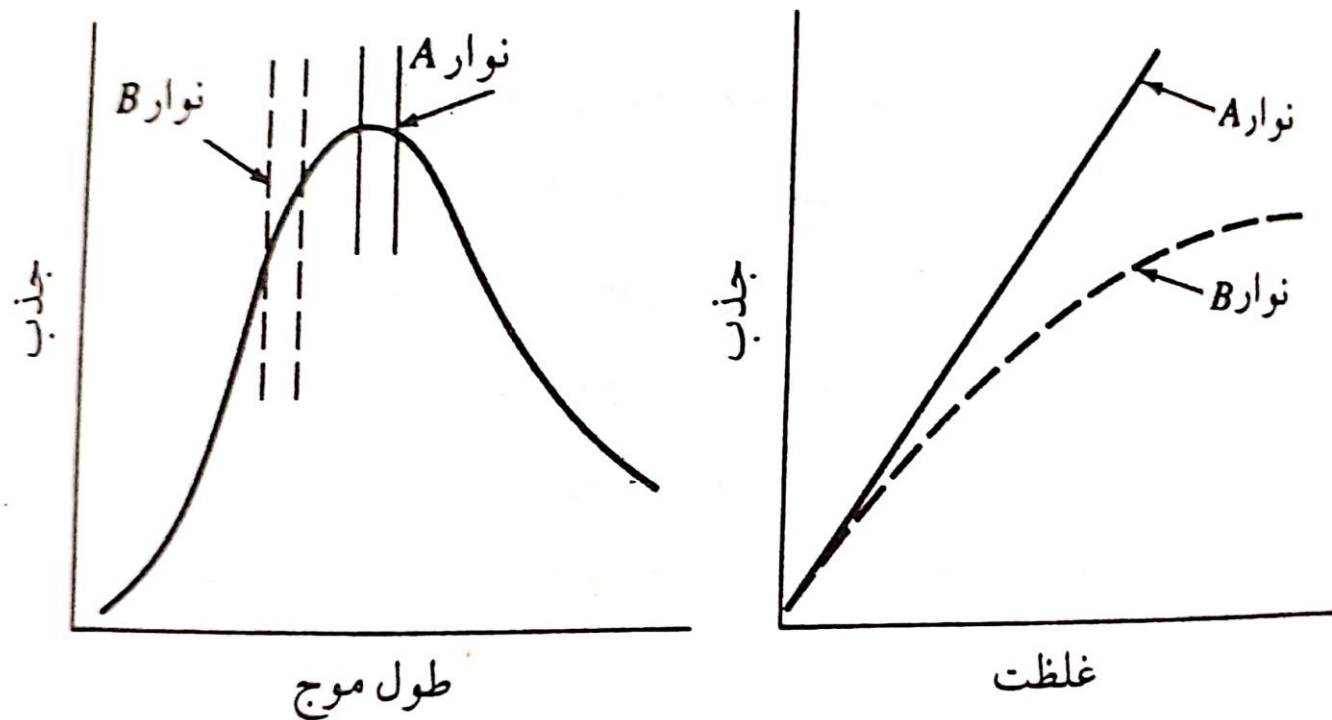
اگر دو ضریب جذب با هم برابر شوند، معادله بالا بصورت زیر ساده شده و از قانون بیر پیروی می شود:

$$A_m = \epsilon' bc$$



شکل ۱۳-۴ انحرافات از قانون بیر با نور چند فامی. جاذب ضرایب جذب
مولی نشان داده شده در دو طول موج λ' و λ'' را دارد.

- ▶ اگر ضرایب جذب متفاوت باشند، رابطه بین جذب و غلظت خطی نخواهد بود و با افزایش تفاوت بین دو ضریب جذب، انحراف از خطی بودن جدی تر می شود.
- ▶ انحراف از قانون بیر اگر تابش در ناحیه طیفی مورد استفاده تغییرات زیادی در جذب با طول موج نداشته باشد، جدی نخواهد بود. بصورت تجربی دیده شده است که در اندازه گیری جذب در ماکسیموم پیک های باریک در صورتی که پهنای نوار موثر تک فامساز یا صافی کمتر از $0/1$ نصف پهنای پیک جذب در نیمه ارتفاع باشد، انحراف از قانون بیر کم خواهد شد.



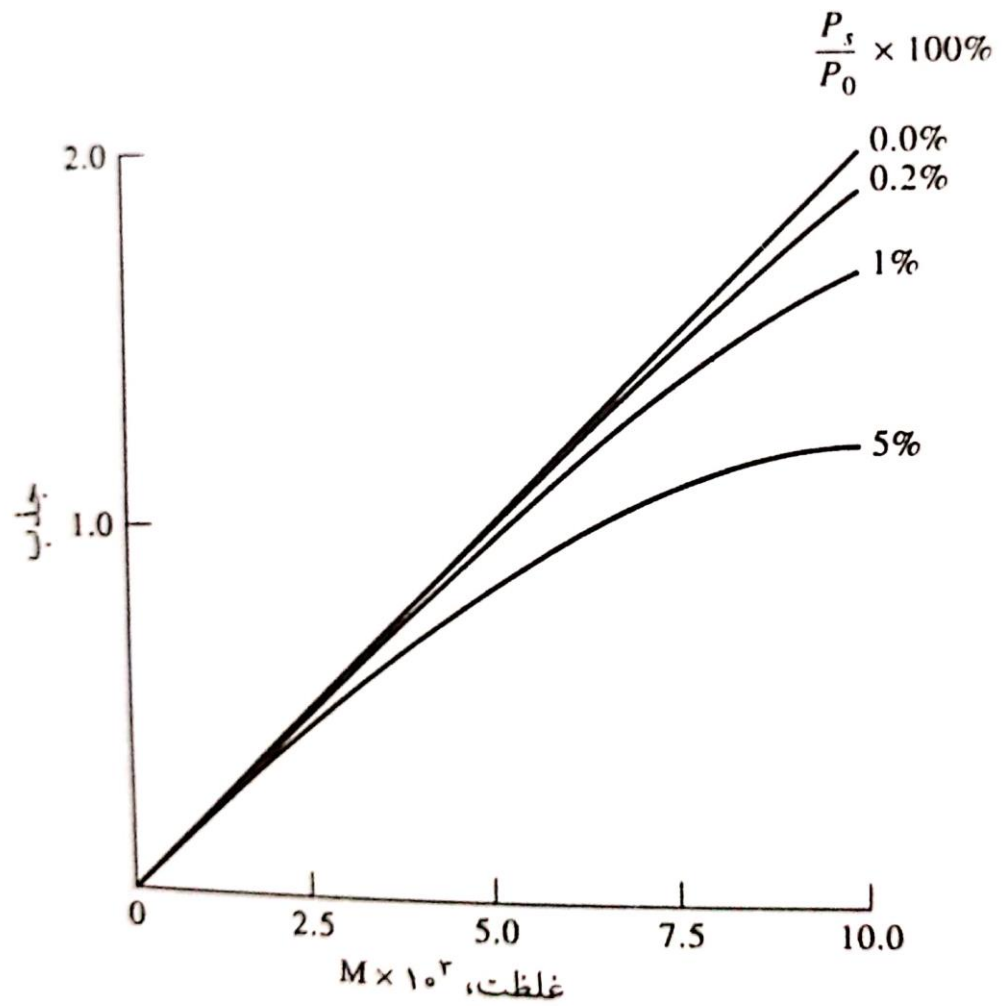
شکل ۱۳-۵ اثر تابش چند فامی بر قانون بیر. نوار A انحراف کمی نشان می‌دهد، زیرا $\in$ در طول نوار تغییر زیادی نمی‌کند. نوار B انحراف قابل توجهی نشان می‌دهد، زیرا $\in$ در این ناحیه متحمل تغییرات زیادی می‌شود.

انحراف دستگاهی در حضور تابش هرز

تابش خروجی از تکفامساز که به شکاف خروجی میرسد، در اثر پراکندگی و بازتابش از سطوح درونی دستگاه، مقداری تابش پراکنده یا هرز دارد. این تابش هرز از نظر طول موج با تابش موردنظر تفاوت داشته و بنابراین در جذب دخالت ندارد و نیز ممکن است از درون نمونه عبور نکرده باشد. در این شرایط، جذب مشاهده شده با رابطه زیر داده میشود:

$$A' = \log(P_0 + P_s) / (P + P_s)$$

در این رابطه P_s توان تابش هرز جذب نشده است. با توجه به شکل، در غلظتهای بالاتر و طول مسیرهای بلندتر تابش هرز باعث انحرافاتی از حالت خطی بین جذب و غلظت میشود. بطور کلی انحرافات دستگاهی به جذبهایی کمتر از مقدار نظری منجر شده و خطای حاصل منفی خواهد بود.



شکل ۱۳-۶ انحراف ظاهری از قانون بیر که با مقادیر مختلف تابش هوز
به وجود می آید.

نوفه دستگاہی

اندازه گیری طیف نورسنجی شامل سه مرحله است: تنظیم $T0\%$ و تنظیم $T100\%$ و اندازه گیری $T\%$ نمونه. نوفه این مراحل با هم ترکیب شده و عدم قطعیت نهایی در T حاصل میشود. برای بدست آوردن ارتباط بین نوفه در T و عدم قطعیت در غلظت بصورت زیر عمل میکنیم:

$$c = -1/\epsilon b (\log T)$$

مشتق گیری از رابطه بالا نسبت به T :

$$dc/dT = 0.434/(\epsilon b T)$$

$$\sigma c^2 = (dc/dT)^2 \sigma T^2 = (-0.434/\epsilon b T)^2 \sigma T^2$$

تقسیم معادله بالا بر مجذور رابطه اول:

$$(\sigma c/c)^2 = (\sigma T/T \ln T)^2$$

$$\sigma c/c = \sigma T/(T \ln T) = 0.434 \sigma T/(T \log T)$$

حال انحرافات استاندارد جمعیت برای c و T را با انحرافات استاندارد نمونه برای این پارامترها جایگزین میکنیم:

$$s c/c = 0.434 s T/(T \log T)$$

اثر پهنای شکاف بر اندازه گیری جذب

پهنای شکاف باریک برای تفکیک طیفهای پیچیده لازم است. برای انجام کارهای کیفی این جزئیات مهم است (شکل).

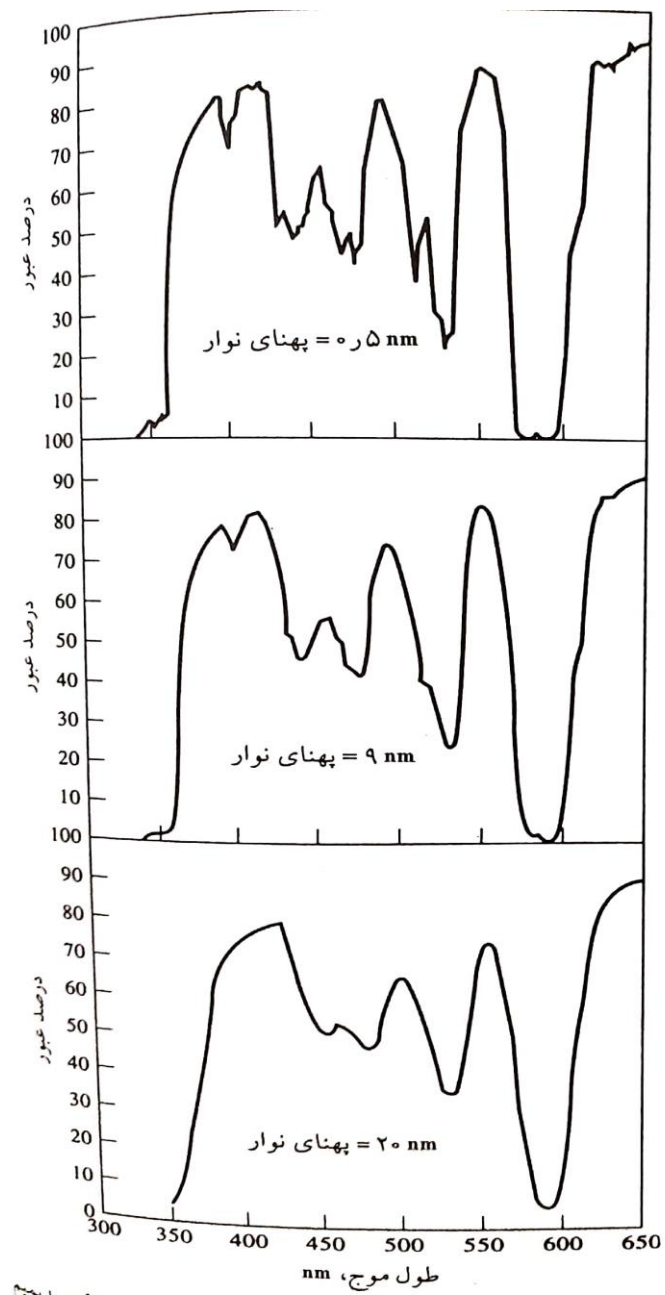
تأثیر دیگر پهنای شکاف بر طیفها، در شکل نشان داده شده است. مقادیر جذب در پیک با کاهش پهنای شکاف افزایش می یابد. در پهنای شکاف کمتر از $0/14$ نانومتر جذب مستقل از پهنای شکاف میشود.

در همه موارد سطح زیر پیک ثابت می ماند ولی ارتفاع آن تغییر می کند.

برای اندازه گیری های کمی، به نوارهای جذبی باریک با استفاده از پهنای شکاف باریک و نیز تکرارپذیری در تنظیم آن نیاز است.

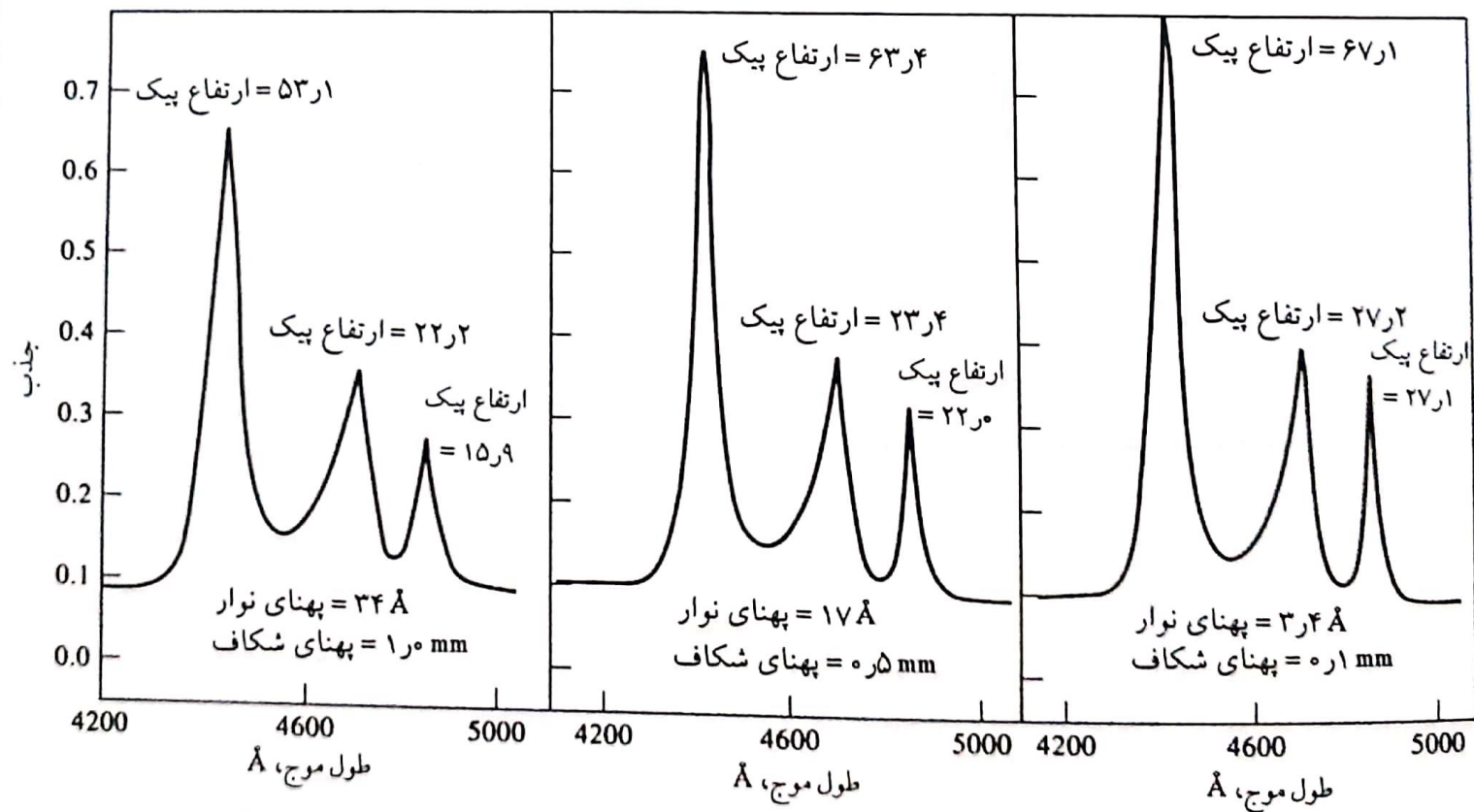
کاهش در پهنای شکاف به کاهش با مرتبه دو توان تابش همراه هست. در پهنای شکاف بسیار باریک، جزئیات طیفی در اثر افزایش نسبت علامت به نوفه ممکن است از بین برود که بویژه در نواحی طیفی خروجی منبع یا حساسیت آشکارساز کم باشد جدی میشود.

در عمل بهتر است که عرض شکاف بیش از حد لازم باریک نشود. در طیف سنجها، شکاف را کم کم باریک می کنیم تا ارتفاع پیک ثابت شود. ارتفاع ثابت پیکها هنگامی بدست می آید که پهنای نوار موثر دستگاه $0/1$ یا کمتر از پهنای نوار موثر پیک جذب باشد.



شکل ۱۳-۸ اثر پهنای نوار بر جزئیات طیفی. نمونه یک شیشه دیدیم بود.

شکل ۱۳-۹ اثر
پهنای شکاف و پهنای
نوار بر ارتفاع پیکها.
در اینجا، نمونه یک
محلول پرازئودیسمیم
بود.



اجزا دستگاهها

دستگاههای اندازه گیری جذب تابش فرابنفش مرئی و زیرقرمز نزدیک از اجزاء زیر ساخته شده اند: ۱- منبع ۲- طول موج گزین ۳- ظرف نمونه ۴- آشکارساز تابش و ۵- پردازشگر علامت و قرائت.

منابع

برای جذب مولکولی به منبعی پیوسته با توان نسبتاً ثابتی در طول موجهی مختلف نیاز است.

لامپهای دوتریوم و هیدروژن:

طیف پیوسته واقعی با برانگیختگی با لامپ دوتریوم یا هیدروژن در فشار کم بدست می آید. مکانیسم تولید طیف پیوسته:

$$D2 + E_e = D2^* = D' + D'' + h\nu$$

E_e انرژی جذب شده توسط مولکول است:

$$E_e = ED2^* = ED' + ED'' + h\nu$$

در این رابطه $ED2^*$ انرژی کوانتیده ثابت مولکول است و ED ها انرژی جنبشی دو اتم دوتریوم هستند. مجموع این دو انرژی جنبشی میتواند بطور پیوسته از ۰ تا $ED2^*$ تغییر کند، بنابراین انرژی فوتون نشر شده پیوسته خواهد بود.

در لامپ دوتریم قوس با اعمال ولتاژ ۴۰ ولت بین یک رشته اکسید اندود گرم شده و یک الکترود فلزی حاصل میشود. این دو نوع لامپ تابشی پیوسته در ناحیه ۱۶۰ تا ۳۵۰ نانومتر تولید می کنند. پنجره های این لامپها از جنس کوارتز باید باشد چون شیشه تابشهای با طول موج کمتر از ۳۵۰ نانومتر را جذب می کند.

لامپ رشته تنگستنی

متداولترین منبع تابش مرئی و زیر قرمز نزدیک این لامپ است. توزیع انرژی آن شبیه به جسم سیاه بوده و وابسته به دماست. این لامپ برای ناحیه ۳۵۰ تا ۲۵۰۰ نانومتر مفید است. حد پایین بوسیله پوشش شیشه ای رشته تحمیل میشود.

لامپ تنگستن/هالوژن مقداری کم ید در پوشش کوارتزی رشته دارد. این لامپ طول عمری دوبرابر لامپ معمولی دارد ید با بخار تنگستن W12 میدهد که با برخورد دوباره به رشته تنگستن روی آن رسوب میکند.

این لامپها خروجی را تا ناحیه فرابنفش توسعه میدهند.

ظروف نمونه

سلولها یا کووتها که نمونه را دربر میگیرند باید از ماده ای ساخته شده باشند که تابش در ناحیه طول موج موردنظر را عبور دهند. کوارتز یا سیلیس جوش خورده برای ناحیه فرابنفش یعنی زیر ۳۵۰ نانومتر لازم است. این مواد تا ناحیه زیرقرمز تا طول موج ۳ میکرومتر شفاف هستند. شیشه های سیلیکاتی در ناحیه ۳۵۰ تا ۲۰۰۰ نانومتر قابل بکارگیری هستند. ظروف پلاستیکی در ناحیه مرئی بکار میروند.

بهترین سلولها دارای پنجره هایی هستند که اتلافهای بازتابی حداقل شوند یعنی بصورت چهارگوش ساخته میشوند و عمود بر جهت باریکه تابش قرار می گیرند. طول سلول در نواحی فرابنفش و مرئی ۱ سانتیمتر است. سلولهای استوانه ای نیز که اقتصادی ترند موجود هستند.

دستگاهها

۴ نوع دستگاه طیف سنجی بررسی میشود:

۱- تک پرتوی

۲- دو پرتوی در فضا

۳- دو پرتوی در زمان

۴- چند کانالی

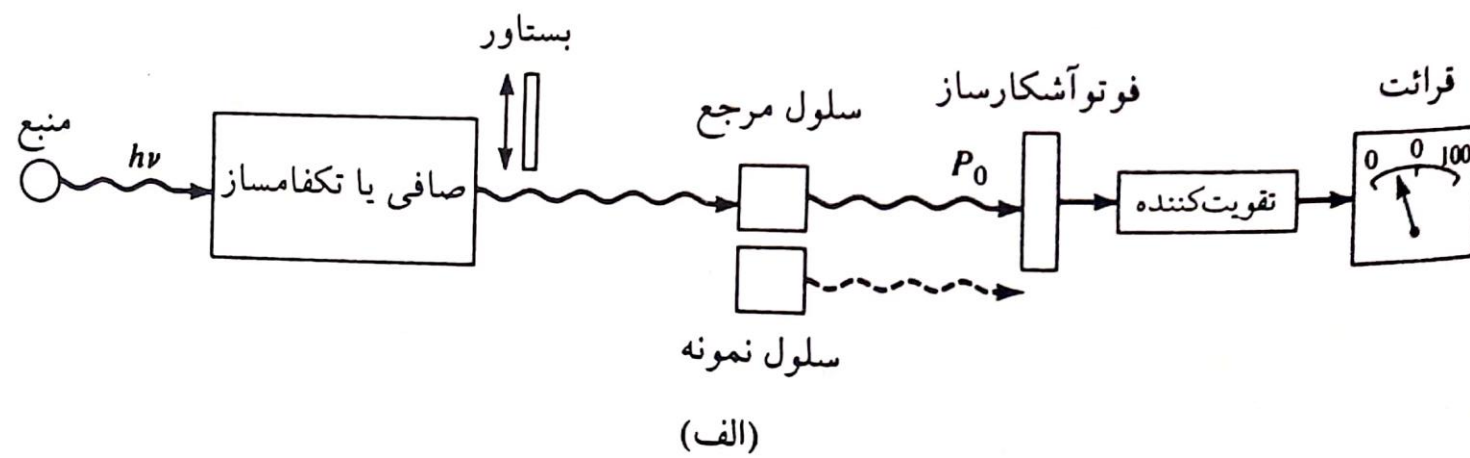
تک پرتوی

دارای یک منبع، صافی یا تکفامساز، سلول نمونه، ترانسدیوسر و تقویت کننده و قرائت هستند.

از انواع مختلف ترانسدیوسر (سلول فوتوولتایی و لوله های تکثیر کننده)

منبع (لامپ تنگستن به تنهایی یا تنگستن-دوتریم تعویض پذیر)

انتخابگر طول موج (صافی یا توری با تفکیک بالا)



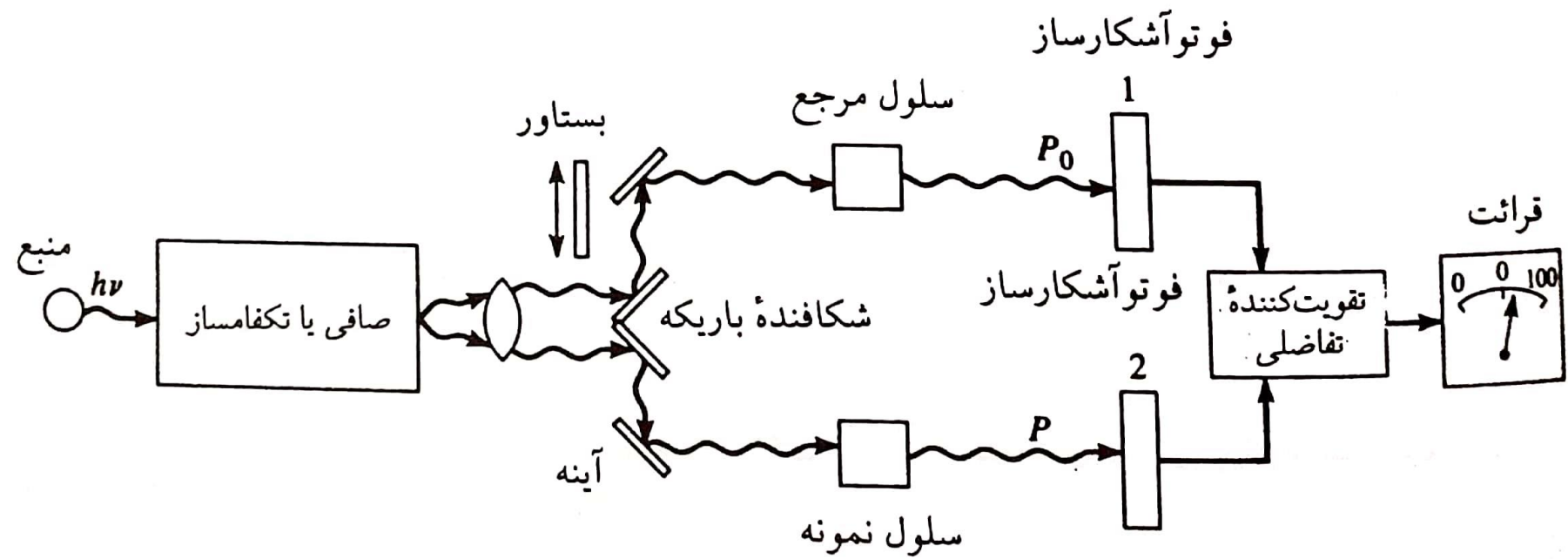
دوپرتوی

جدیدتر هستند.

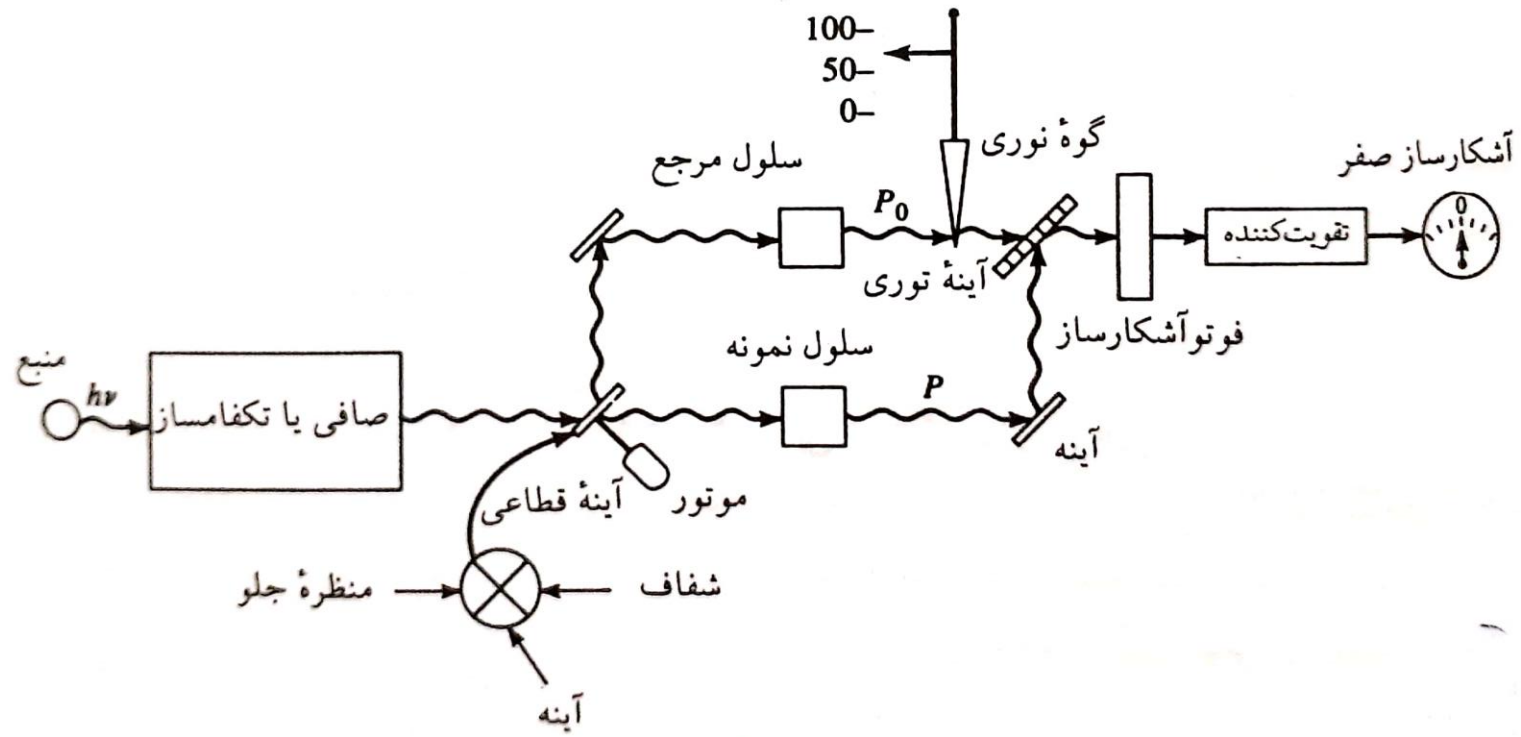
در نوع درفضا، دو باریکه با یک آینه وی شکل حاصل میشوند. یک پرتو از درون محلول مرجع و دیگری از درون نمونه عبور کرده و هرکدام به یک ترانسویوسر میرسند.

در نوع دیگر، باریکه ها با استفاده از یک آینه قطاعی چرخان در زمان جدا شده و این باریکه بترتیب از درون سلول مرجع و سپس نمونه می گذرد. نوع صفر این دستگاهها در شکل نشان داده شده که در آنها باریکه عبوری از درون سلول مرجع بطور مکانیکی تضعیف شده تا شدت آن با شدت باریکه خروجی نمونه یکسان شود. این تضعیف با گوه نوری انجام میشود. با حرکت گوه توانها یکسان شده و جذب یا عبور از روی عقربه متصل به گوه اندازه گیری میشود.

دستگاههای دوپرتوی این مزیت را دارند که افت و خیزهای کوتاه مدت در خروجی منبع و لرزش در ترانسدیوسر و تقویت کننده را جبران میکند. جبران تغییرات زیلد در شدت منبع با طول موج از مزایای دیگر است. با این دستگاهها همچنین میتوان طیفهای جذبی یا عبوری را بطور پیوسته ثبت کرد.



(ب)



(ج)

چند کانالی

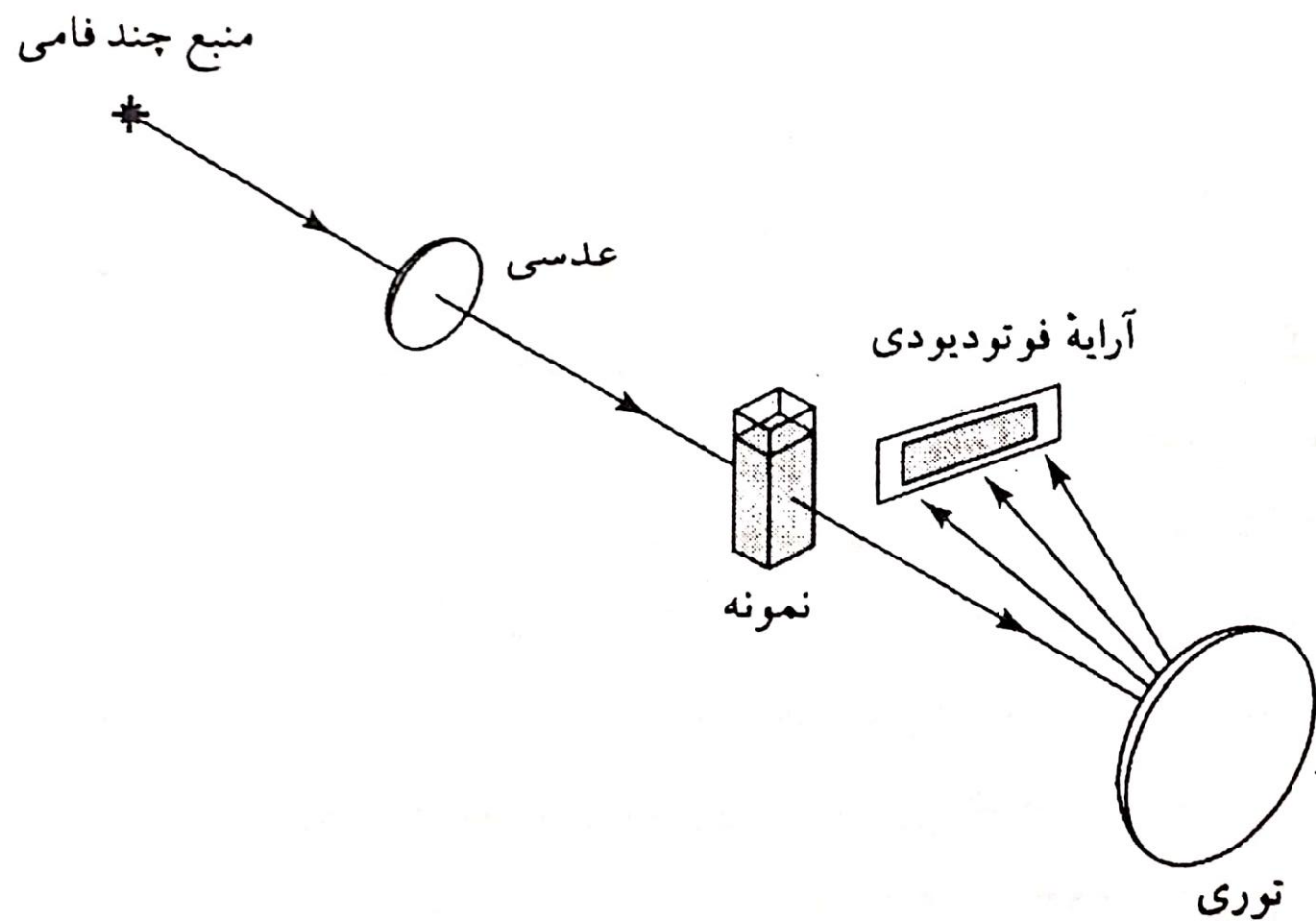
جدیدترین دستگاهها هستند. از نوع تک پرتوی بوده و مبتنی بر آرایه دیودی هستند.

تا بش بعد از عبور از نمونه روی توری ثابت قرار می گیرد و تابش پاشیده شده روی یک ترانسدیوسر آرایه دیودی (آرایه ای از چند صد فوتودیود در امتداد تراشه ای سیلیسیومی) می افتد. این تراشه ها ۱ تا ۶ سانتیمتر طول دارند.

پهنای شکاف تکفامساز در اینجا با پهنای یک دیود برابر است. بنابراین خروجی هر دیود مربوط به تابش در یک طول موج خواهد بود. طیف با سرعت زیاد با پویش خروجی این دیودهای متوالی بدست می آید.

این دستگاه برای بررسی حدواسطهای گذرا در واکنشهای نسبتاً سریع، بررسی های سینتیکی و تعیین کمی و کیفی اجزاء خروجی از ستونهای کروماتوگرافی مناسب هستند.

البته این دستگاهها گران بوده و تفکیک طول موج نسبتاً محدود ۱ تا ۲ نانومتر دارند.



شکل ۱۳-۱۳ نمودار یک طیف نورسنج چندکانالی مبتنی بر یک ترانسدیوسر توری دار و آرایه دیودی.

کاربرد های طیف سنجی جذب مولکولی فرا بنفش – مرئی

بزرگی ضرایب جذب مولی

▶ ضریب جذب مولی از ۰ به بالا است. بزرگی ضریب جذب به سطح مقطع گیراندازی و احتمال برای انجام انتقال انرژی جاذب بستگی دارد:

$$\epsilon = 8.7 \cdot 10^{19} \text{ PA} \quad \blacktriangleright$$

▶ در این رابطه P احتمال گذار و A سطح مقطع هدف بر حسب سانتی متر مربع است. احتمال گذار از ۰ تا ۱ تغییر می کند و سطح مقطع برای مولکول آلی تا 10^{15} سانتی متر مربع تخمین زده شده است. برای گذارهای مجاز مکانیک کوانتومی P از ۰/۱ تا ۱ تغییر می کند که به ضرایب جذب 10^4 تا 10^5 منجر می شود. گذارهای ممنوع دارای احتمال کمتر از ۰/۰۱ هستند و ضرایب جذب کمتر از 10^3 دارند.

گونه های جاذب

جذب تابش فرایندی دو مرحله ای است که در آن ابتدا گونه برانگیخته الکترونی تشکیل می شود که طول عمر آن 10^{-9} تا 10^{-4} ثانیه است و با فرایند های آسایش از بین می رود. متداولترین نوع آسایش تبدیل انرژی برانگیختگی به گرما است:

$$M + h\nu = M^*$$

$$M^* = M + \text{heat}$$

در واکنش های نورشیمیایی، آسایش با تجزیه گونه برانگیخته انجام می شود. نشر فلورسانس یا فسفرسانس نیز قابل انجام است. جذب تابش فرابنفش و مرئی از برانگیختگی الکترونیهای پیوندی حاصل می شود پس می توان طول موج پیکهای جذبی را با نوع پیوند ارتباط داد و برای شناسایی گروه های عاملی به کاربرد ولی کاربرد اصلی طیف سنجی جذب فرابنفش-مرئی در اندازه گیری های کمی است. در اینجا سه نوع گذار الکترونی: ۱- الکترون های π ، σ و n ۲- الکترون های d و f ۳- الکترونیهای انتقال بار تشریح می شود.

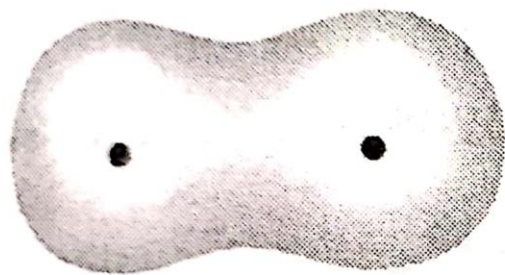
گونه های جاذب حاوی الکترون های π ، σ و n

▶ مولکولها و یونهای آلی و تعدادی یون معدنی در این دسته هستند. انرژی برانگیختگی الکترونیایی که پیوند های یگانه را در ترکیبات آلی تشکیل می دهند زیاد بوده بنابراین جذب آنها در ناحیه فرابنفش خلاء یعنی طول موج کمتر از ۱۸۵ نانومتر انجام می شود.

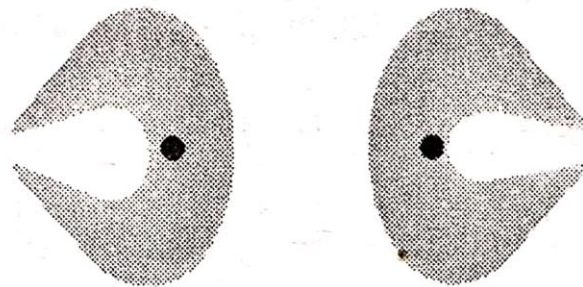
▶ در این ناحیه، اجزای سازنده هوا نیز بشدت جذب می کنند که باعث محدودیت می شوند. بنابراین بیشتر بررسی های طیف سنجی ترکیبات آلی در طول موجهای بیشتر از ۱۸۵ نانومتر انجام می شود. جذب تابش فرابنفش و مرئی در طول موجهای بلندتر محدود به گروه های عاملی به نام رنگساز ها که انرژی برانگیختگی کمتری دارند میشود. طیف الکترونی مولکولهای آلی حاوی ر نگسازها پیچیده است زیرا گذارهای ارتعاشی روی گذارهای الکترونی سوار شده و همپوشانی شکل می گیرد و نوار جذب پهن می شود.

انواع الکترون های جاذب

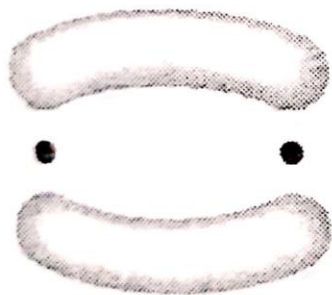
▶ الکترونهاى مسئل جاذب در مولكولهاى آلى : ۱- الکترونهاى كه مستقيماً در تشكيل پيوند شركت مى كنند ۲- الکترونهاى خارجى غيرپيوندى كه بيشتر در اتمهاى مانند اكسيژن، هالوژنها، گوگرد يا نيتروژن قرار دارد. وقتى كه دو اربیتال اتمى تركيب مى شوند يك اربیتال مولكولى پيوندى با انرژى پايين و يك اربیتال ضد پيوندى با انرژى بالاتر حاصل مى شود. الکترونها در اوربیتال مولكولى پيوندى در حالت پايه هستند. اربیتالهاى مولكولى پيوندهاى يگانه به صورت اربیتالهاى σ نشان داده مى شوند. توزيع چگالى بار در اين اربیتال حول محور پيوند متقارن است. در پيوند هاى دوگانه يك اربیتال σ حاوى يك زوج الکترون پيوندى و يك اربیتال π حاوى زوج ديگر است. در اربیتال π چگالى بار ماكسيموم در بالا و پايين صفحه حاوى پيوند قرار مى گيرد. بسيارى از تركيبات آلى الکترونهاى غيرپيوندى هم دارند كه با n نشان مى دهند.



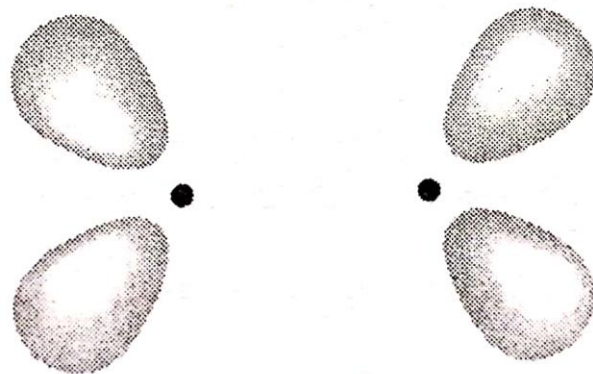
(الف) اوربیتال σ



(ج) اوربیتال σ^*

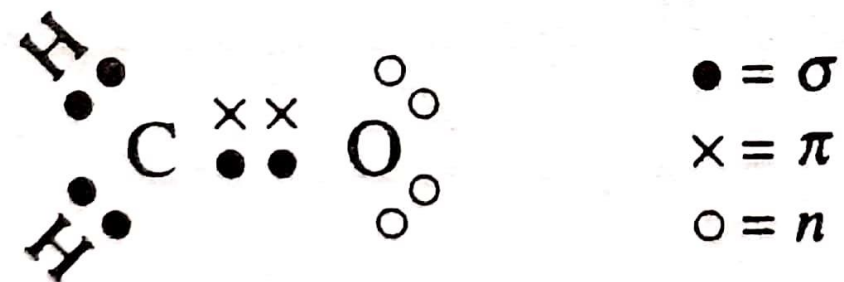


(ب) اوربیتال π



(د) اوربیتال π^*

شکل ۱۴-۱ توزیع الکترون در اوربیتالهای مولکولهای پی و سیگما.



شکل ۱۴-۲ ترازهای انرژی مولکولی الکترونی.

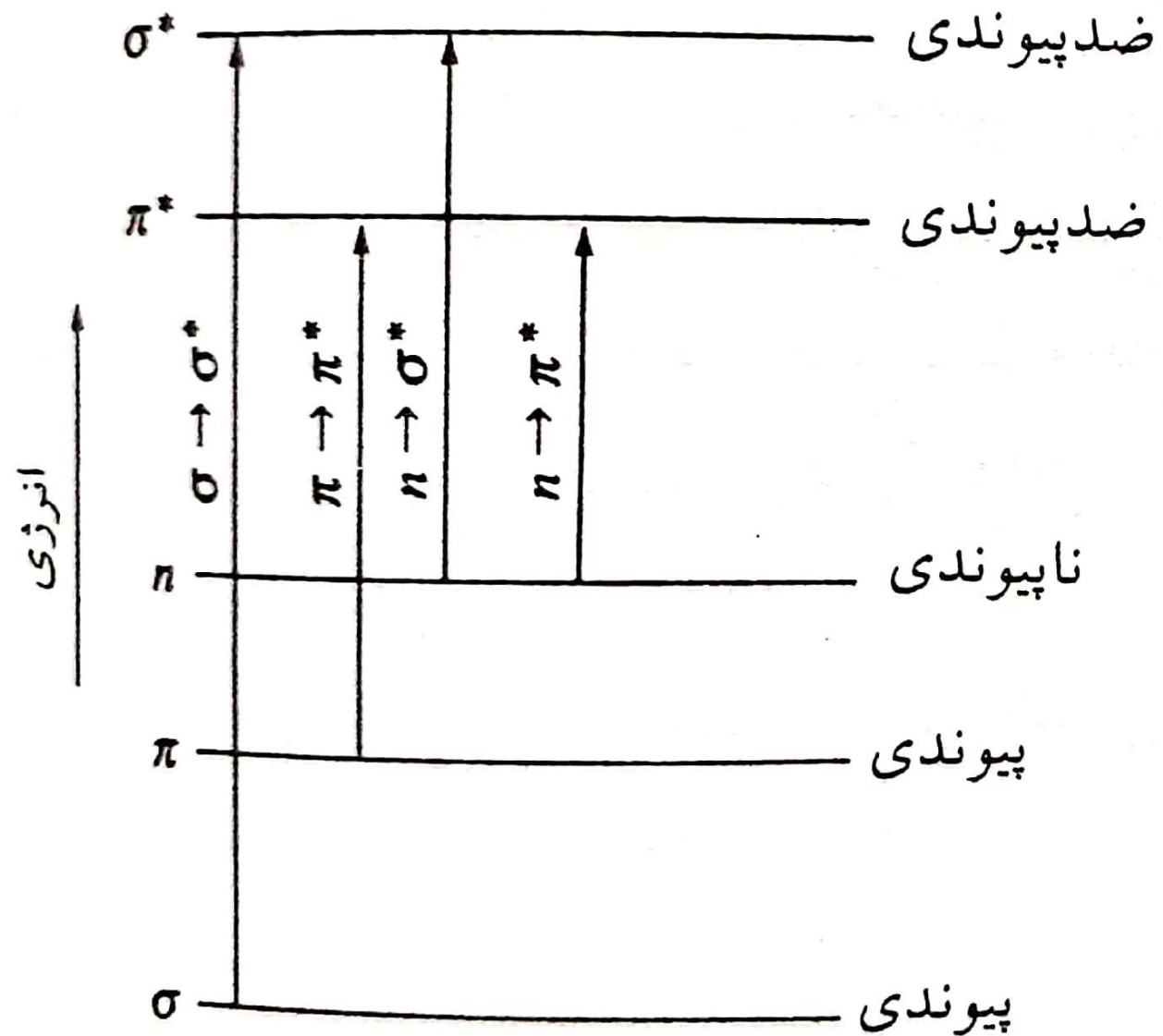
▶ انرژی اربیتال ای مولکولی مختلف متفاوت است. تراز انرژی الکترون غیرپیوندی پایین تر از تراز انرژی اربیتال های ضدپیوندی و بالاتر از اربیتال های پیوندی است. چهار نوع گذار ممکن است :

▶ ۱- σ به σ^*

▶ ۲- n به σ^*

▶ ۳- n به π^*

▶ ۴- π به π^*



شکل ۱۴-۳ انواع اوربیتالهای مولکولی در فرمالدهید.

انتقال σ به σ^*

▶ انرژی لازم برای این گذار نسبت به سایر گذارهای ممکن زیادتر است و بوسیله تابش در ناحیه فرابنفش خلاء ممکن است. مثلاً انتقال مربوط به الکترونهای پیوندی کربن و هیدروژن در متان که در ۱۲۵ نانومتر انجام می شود و در اتان این انتقال مربوط به این پیوند در ۱۳۵ نانومتر انجام می شود و گذار مربوط به الکترونهای پیوندی کربن-کربن در اتان در طول موج کمتری انجام می شود چون پیوند آن ضعیفتر است.

گذار n به σ^*

▶ در ترکیبات سیر شده حاوی اتمها با زوج الکترون غیرپیوندی این گذارها را انجام میشود و نسبت به انتقال قبلی انرژی کمتری نیاز دارد و در ناحیه ۱۵۰ تا ۲۵۰ نانومتر قرار دارند. انرژی لازم برای این گذارها بیشتر به نوع پیوند اتمی و کمتر به ساختار مولکولی بستگی دارد. ضرایب جذب مولی برای این نوع جذب در حد پایین یا متوسط قرار دارد و در حد ۱۰۰ تا ۳۰۰۰ لیتر بر سانتی متر بر مول می باشد. ماکسیموم طول موج جذب برای انتقالات در حضور حلال های قطبی مثل آب یا اتانول با پایدار شدن سطح انرژی زوج نا پیوندی به طول موجهای کوتاه تر جابجا می شود (جابجایی آبی).

جدول ۱۴-۱ مثالهایی از جذب مربوط به گذارهای $n \rightarrow \sigma^*$ (الف)

ترکیب	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	$\epsilon(\text{max})$
H_2O	۱۶۷	۱۴۸۰
CH_3OH	۱۸۴	۱۵۰
CH_3Cl	۱۷۳	۲۰۰
CH_3I	۲۵۸	۳۶۵
$(\text{CH}_3)_2\text{S}$ (ب)	۲۲۹	۱۴۰
$(\text{CH}_3)_2\text{O}$	۱۸۴	۲۵۲۰
CH_3NH_2	۲۱۵	۶۰۰
$(\text{CH}_3)_2\text{N}$	۲۲۷	۹۰۰

الف. نمونه‌ها در حالت بخار

ب. در حلال اتانول

گذار n به π^* و π به π^*

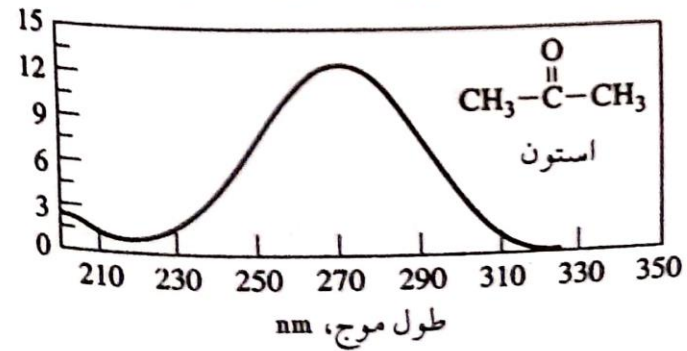
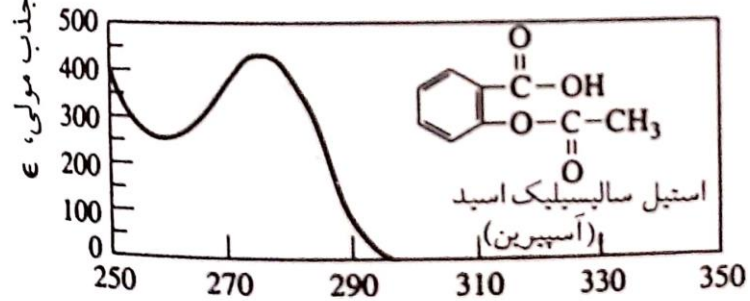
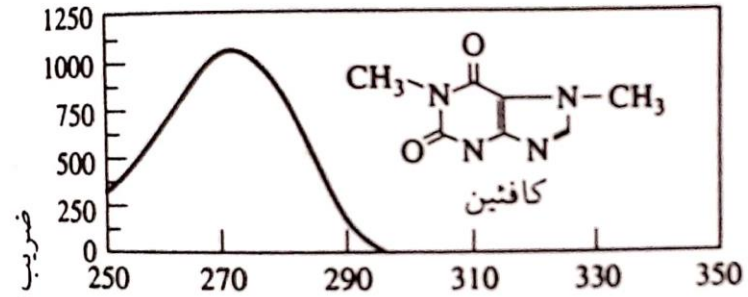
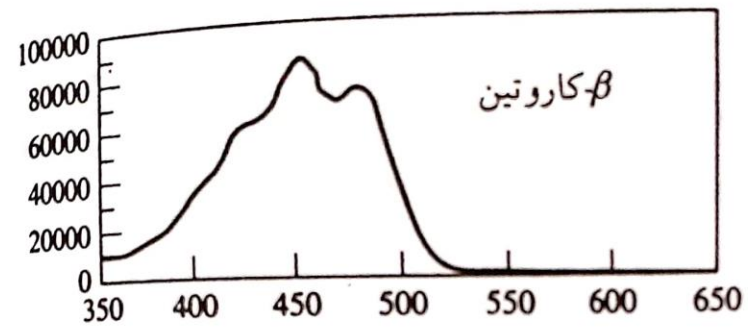
بیشترین کاربرد طیف سنجی جذبی برای ترکیبات آلی مربوط به این انتقالات است، چون پیکهای جذبی برای انتقالات در ناحیه ۲۰۰ تا ۷۰۰ نانومتر قرار دارد. این انتقالات به حضور یک گروه عاملی آلی سیرنشده نیاز دارند که رنگساز نامیده می شوند. ضرایب جذب مولی برای n به π^* ۱۰ تا ۱۰۰ و برای π به π^* ۱۰۰۰ تا ۱۰۰۰۰ است. اثر حلال بر طول موج این دو نوع انتقال متفاوت است. با افزایش قطبیت حلال، پیکهای انتقال n به π^* به طول موجهای کوتاه تر جابجا می شود (جابجایی آبی) ولی برای انتقال π به π^* ۱۰۰۰ جابجایی به طول موج های بلندتر (جابجایی قرمز) در بیشتر موارد دیده می شود. بیشترین اثر تا ۳۰ نانومتر جابجایی با حلال های آب یا الکل مشاهده میشود که تشکیل پیوند هیدروژنی دارد. این جابجایی به آبی متناظر با انرژی پیوند هیدروژنی است. البته حلال قطبی انرژی حالت برانگیخته π^* را نیز کاهش می دهند ولی این اثر کوچک بوده کمتر از ۵ نانومتر بنابراین جابجایی به آبی مشاهده می شود. در جابجایی به قرمز حلال قطبی هم حالت برانگیخته و هم نابرانگیخته را پایدار می کند ولی تاثیر روی حالت برانگیخته بیشتر است و بنابراین برای انتقال π به π^* جابجایی قرمز مشاهده می شود.

رنگسازهای آلی

▶ جدول مشخصات رنگسازهای آلی متداول را نشان می دهد. البته تحت تاثیر حلال و جزئیات ساختاری، مولکولهای حاوی رنگساز موقعیت پیکهای جذبی تغییر می کند. همچنین به علت آثار ارتعاشی، پیکها پهن می باشند.

جدول ۱۴-۲ مشخصات جذب برخی از رنگسازهای متداول

رنگساز	مثال	حلال	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	$\epsilon_{\max}$	نوع گذار
آلکن	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CH}=\text{CH}_2$	n -هپتان	۱۷۷	۱۳۰۰۰	$\pi \rightarrow \pi^*$
آلکین	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	n -هپتان	۱۷۸	۱۰۰۰۰	$\pi \rightarrow \pi^*$
			۱۹۶	۲۰۰۰	—
			۲۲۵	۱۶۰	—
کربنیل	$\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$	n -هگزان	۱۸۶	۱۰۰۰	$n \rightarrow \sigma^*$
			۲۸۰	۱۶	$n \rightarrow \pi^*$
	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}$	n -هگزان	۱۸۰	بزرگ	$n \rightarrow \sigma^*$
			۲۹۳	۱۲	$n \rightarrow \pi^*$
کربوکسیل	CH_3COOH	اتانول	۲۰۴	۴۱	$n \rightarrow \pi^*$
آمیدو	CH_3CONH_2	آب	۲۱۴	۶۰	$n \rightarrow \pi^*$
آزو	$\text{CH}_3\text{N}=\text{NCH}_3$	اتانول	۳۳۹	۵	$n \rightarrow \pi^*$
نیترو	CH_3NO_2	ایزواکتان	۲۸۰	۲۲	$n \rightarrow \pi^*$
نیتروزو	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}$	اتیل اتر	۳۰۰	۱۰۰	—
			۶۶۵	۲۰	$n \rightarrow \pi^*$
نیترات	$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2$	دیوکسان	۲۷۰	۱۲	$n \rightarrow \pi^*$



شکل ۱۴-۴ طیفهای فرابنفش برای ترکیبات آلی نوعی:

اثر مزدوج شدن رنگ سازها

عدم اسقرار الکترونیهای پای در اربیتالهایی با ۴ هسته اتمی یا بیشتر منجر به مزدوج شدن میشود که تراز انرژی اربیتال پای استار را پایین آورده و ماکسیموم های جذب به طول موجهای بلندتر منتقل می شود. جذب با توجه به جدول جذب چند رنگساز در مولکولی آلی تقریباً جمع پذیر است به شرطی که بیش از یک پیوند یگانه از هم فاصله نداشته باشند. مزدوج شدن خواص طیفی را تغییر می دهد مثلاً در ۱ و ۳-بوتا دی ان نوار جذبی قوی با ۲۰ نانومتر جابجایی به طول موج بلندتر نسبت به یک دی ان غیرمزدوج دیده می شود و برای مزدوج شدن تعداد بیشتری پیوند دوگانه، جابجایی قرمز بیشتر خواهد بود. مزدوج شدن اکسیژن با پیوند دوگانه آلدهیدها، کتونها و کربوکسیلیک اسیدها و پیوند دوگانه اولفینی همین اثر را دارد. وقتی دو گروه کربونیل و کربوسیلالات با یکدیگر مزدوج شوند همین تغییرات دیده می شود.

جدول ۱۴-۳ اثر چند رنگسازها بر جذب

$\epsilon_{\max}$	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	نوع	ترکیب
~۱۰۰۰۰	۱۸۴	اولفین	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$
~۲۰۰۰۰	۱۸۵	اولفین (غیر مزدوج)	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$
۲۱۰۰۰	۲۱۷	اولفین (مزدوج)	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$
—	۲۵۰	تری اولفین (مزدوج)	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$
۲۷	۲۸۲	کتون	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_3 \end{array}$
۳۰	۲۷۸	کتون سیر نشده (غیر مزدوج)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_3 \end{array}$
۲۴	۳۲۴	کتون α, β -سیر نشده (مزدوج)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_2=\text{CHCCH}_3 \end{array}$
۳۶۰۰	۲۱۹		

▶ برای آلدهیدها و کتونهای آلفا-بتای سیرنشده، پیک جذبی ضعیف مربوط به π به π^* حدود ۴۰ نانومتر به طول موجهای بلندتر جابجا می شوند. همچنین پیک جذبی قوی برای انتقال π به π^* مشاهده خواهد شد. بدون مزدوج شدن این انتقال در فرابنفش خلاء مشاهده می شود.

جذب بوسیله سیستم های آروماتیک

▶ طیف فرابنفش هیدروکربن های آروماتیک حاصل گذارهای π به π^* سه گانه می باشد. در بنزن پیک جذبی قوی در ۱۸۴ نانومتر با ضریب جذب مولی ۶۰۰۰۰ و یک نوار ضعیف به نام نوار E2 در ۲۰۴ نانومتر با ضریب جذب مولی ۷۹۰۰ و پیکی ضعیفتر به نام نوار B در ۲۵۶ نانومتر با ضریب جذب ۲۰۰ مشاهده می شود. این ترکیبات پیکهای تیز مربوط به گذارهای ارتعاشی که روی گذارهای الکترونی اصلی سوار شده اند، دارند که حلالهای قطبی و برخی از استخلاف ها این ساختار ظریف را کاهش داده یا حذف میکنند. رنگیار گروه عاملی است که خود در ناحیه فرابنفش جذب ندارد ولی پیکهای رنگساز را به طول موجهای بلندتر جابجا کرده و شدت آنها را زیاد می کند. با توجه به جدول گروههای OH و NH2 این تاثیر را روی رنگساز بنزن بویژه نوار B دارند. گروههای رنگیار حداقل یک زوج الکترون n دارند که می تواند با الکترونهای π حلقه برهمکنش کند.

جدول ۱۴- ۴ مشخصات جذب ترکیبات آروماتیک

نوار B		نوار E _۲		ترکیب	
$\epsilon_{\max}$	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	$\epsilon_{\max}$	$\lambda_{\max}(\text{nm})$		
۲۰۰	۲۵۶	۷۹۰۰	۲۰۴	C_6H_6	بنزن
۳۰۰	۲۶۱	۷۰۰۰	۲۰۷	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	تولوئن
۳۰۰	۲۶۳	—	—	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	<i>m</i> -زایلن
۲۴۰	۲۶۵	۷۶۰۰	۲۱۰	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	کلروبنزن
۱۴۵۰	۲۷۰	۶۲۰۰	۲۱۱	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	فنول
۲۶۰۰	۲۸۷	۹۴۰۰	۲۳۵	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$	یون فنولات
۱۴۳۰	۲۸۰	۸۶۰۰	۲۳۰	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	آنیلین
۱۶۰	۲۵۴	۷۵۰۰	۲۰۳	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$	یون آنیلینیوم
۷۰۰	۲۶۹	۱۰۰۰۰	۲۳۶	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$	تیوفنولات
۲۸۹	۳۱۲	۹۳۰۰	۲۸۶	C_{10}H_8	نفتالن
۴۵۰	۲۸۲	۱۲۰۰۰	۲۴۴	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$	استیرن

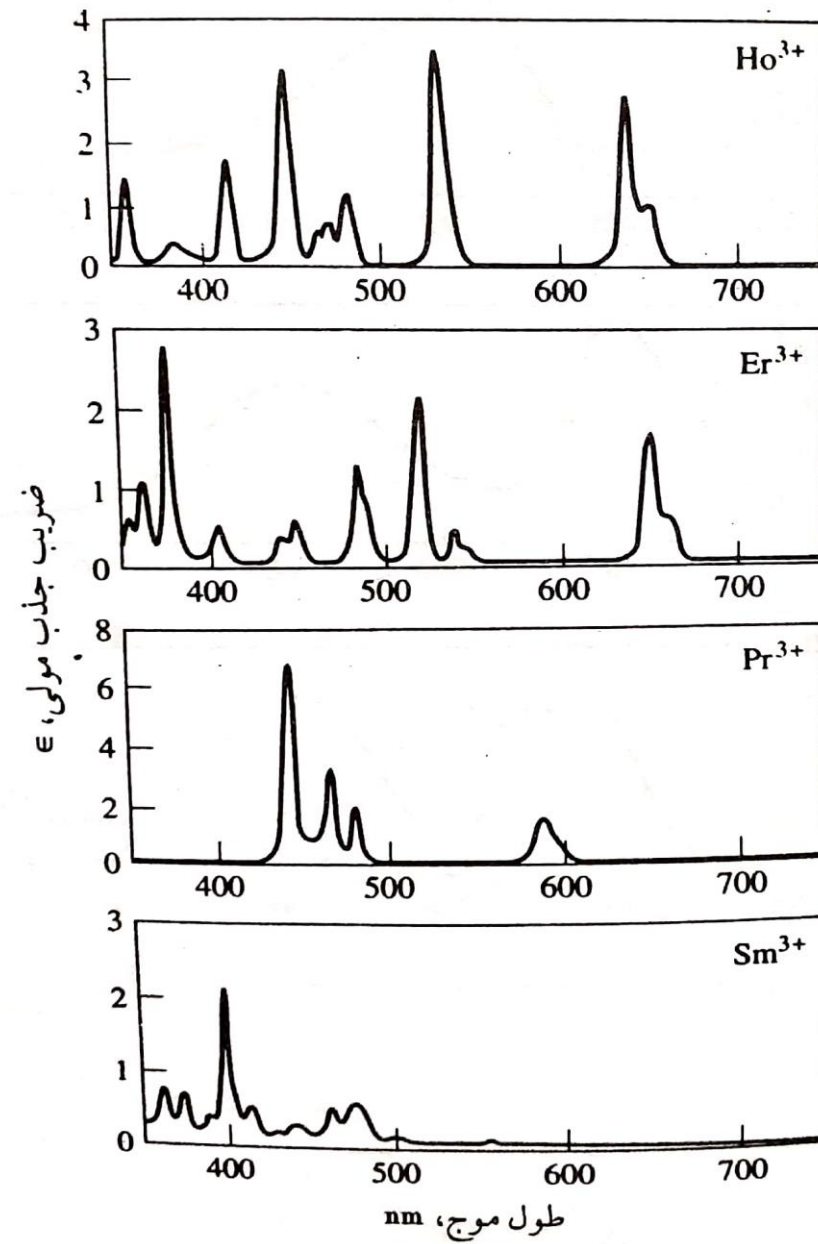
این برهمکنش حالت π^* را پایدار کرده و انرژی آنرا کاسته و جابجایی قرمز مشاهده میشود. تاثیر رنگیاری در آنیون فنولات نسبت به فنول بیشتر است چون آنیون زوج اضافی الکترونی دارد که در برهمکنش شرکت می کند. در مورد آنیلین الکترونهاى غیرپیوندی با تشکیل کاتیون آنیلینیوم حذف شده و اثر رنگیاری از بین می رود.

جذب بوسیله آنیون های معدنی

► برخی از آنیون های معدنی پیک های جذب در فرابنفش نشان می دهد که ناشی از گذارهای n به π^* است. مثلاً نیترات در ۳۱۳ نانومتر، کربنات در ۲۱۷ نانومتر، نیتريت در ۲۸۰ و ۳۶۰ نانومتر، آزید در ۲۳۰ نانومتر و کربنات در ۵۰۰ نانومتر.

جذب بوسیله یون های لانتانید و اکتینید

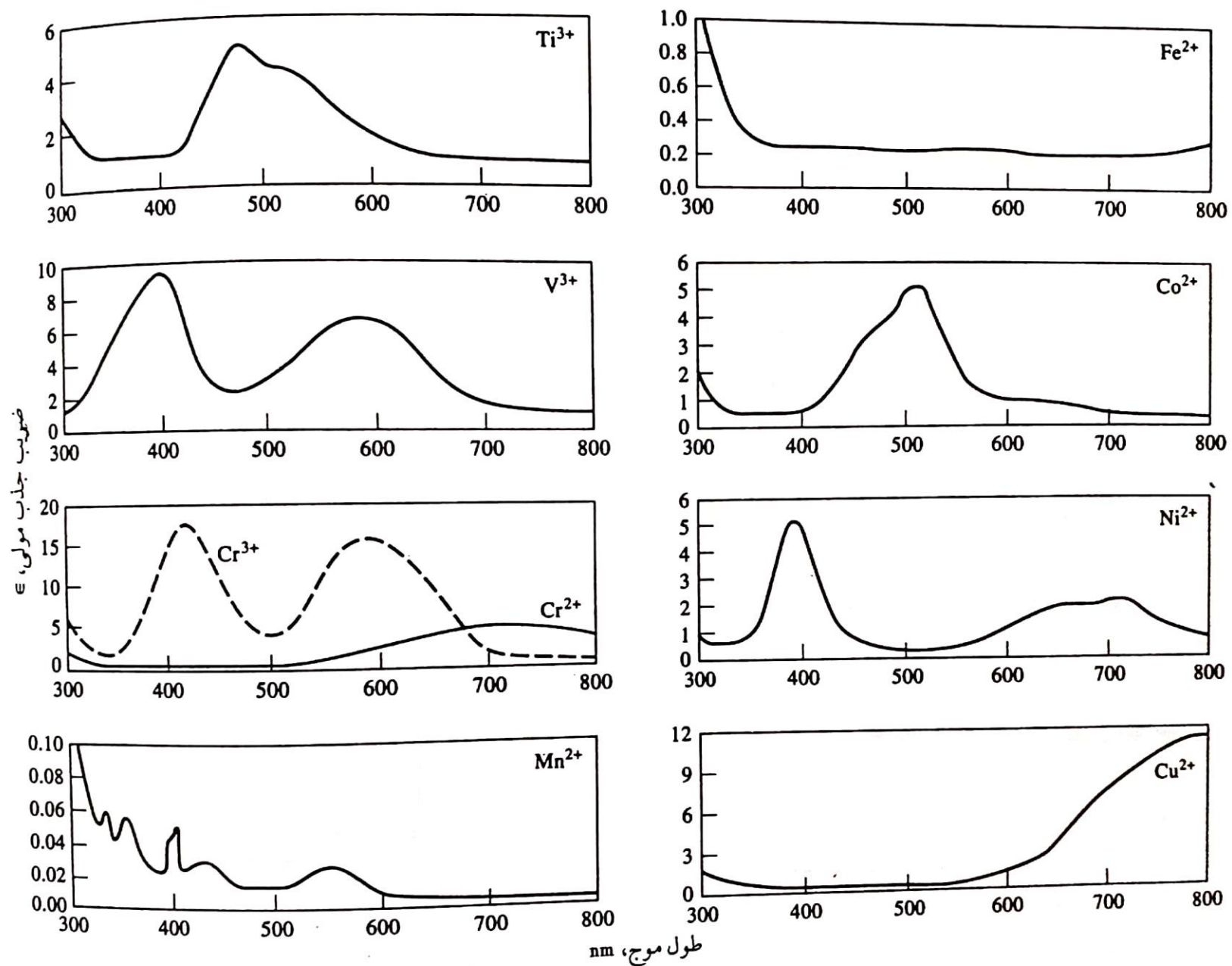
برای این عناصر جذب حاصل گذارهای الکترونی الکترون های $4f$ و $5f$ است. این یونها در نواحی فرابنفش و مرئی جذب می کند. طیف جذبی آنها پیکهای جذبی باریک و مشخص دارند و کمتر تحت تاثیر نوع لیگاند همراه یون فلزی قرار می گیرند. برای اکتینیدها انتقال از $5f$ و برای لانتینیدها انتقال از $4f$ صورت می گیرد که درونی بوده و بوسیله الکترون های لایه های بالاتر پوشیده می شوند و بنابراین تحت تاثیر محیط و حلال قرار نمیگیرند.



شکل ۱۴-۶ طیفهای جذبی نوعی برای یونهای لانتانید.

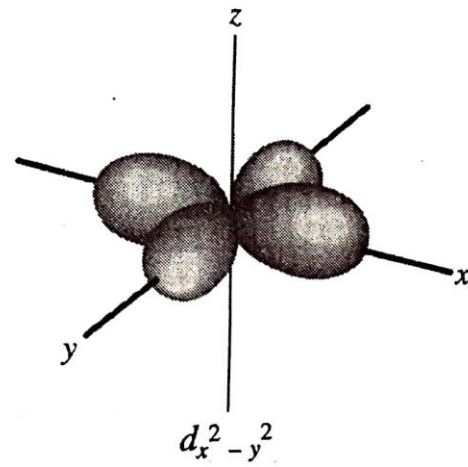
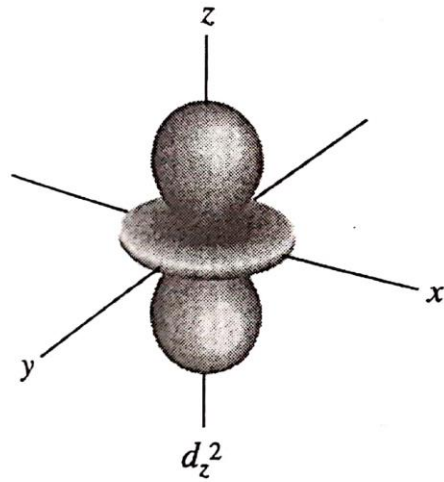
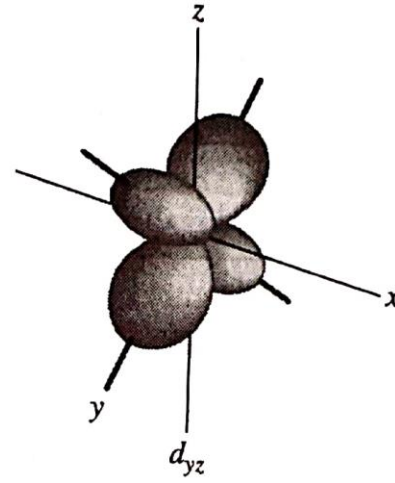
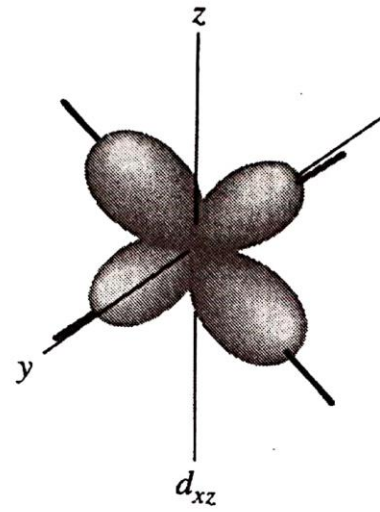
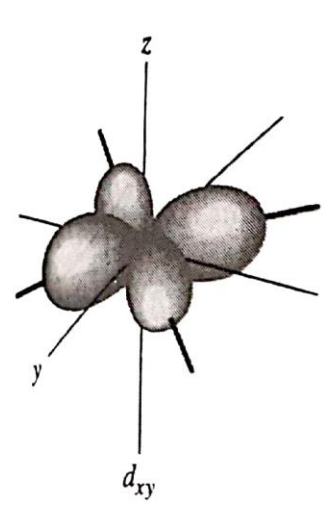
جذب بوسیله عناصر گروه های فلزات واسطه اول و دوم

یونها و کمپلکسهای عناصر گروه های واسطه اول و دوم حداقل در یکی از حالت های اکسایش خود تابش مرئی را جذب می کند و نوار های جذبی آنها پهن بوده و بشدت تحت تاثیر عوامل محیطی قرار می گیرند. مثلاً یون مس (II) در دارای رنگ آبی کمرنگ است که در حضور آمونیاک شدت آن زیاد می شود. گذارهای مسئول جذب مربوط به انتقالات ترازهای مختلف اوربیتال d است. نظریه میدان بلور برای تشریح انتقالات رنگ ها بکار می رود. در غیاب میدان خارجی الکتریکی یا مغناطیسی، انرژی ۵ اوربیتال d یکسان است. وقتی که کمپلکس در محلول بین یون فلزی و یک لیگاند تشکیل می شود، اوربیتالهای d شکافته شده که علت آن نیروهای دافعه بین زوج الکترونهاى دهنده و الکترونهاى اوربیتال های d است اوربیتال های dxy و dxz و dyz جهت گیری فضایی مشابهی دارند و فضای بین محور ها را اشغال می کند و اوربیتال dx^2-y^2 و dz^2 در طول محور ها هستند.

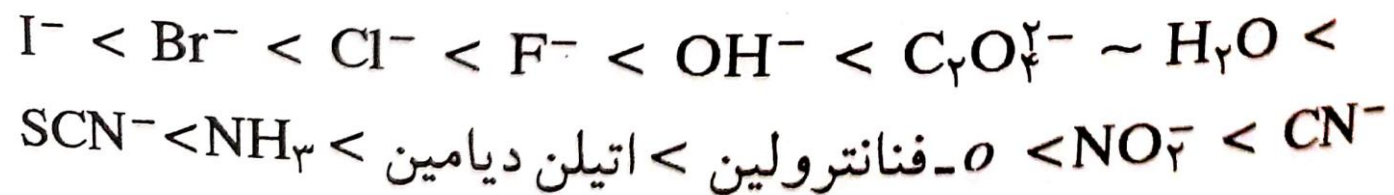


شکل ۱۴-۷ طیفهای جذبی برخی از یونهای فلزات واسطه.

شکل ۱۴-۸ توزیع چگالی الکترون در
پنج اوربیتال d .

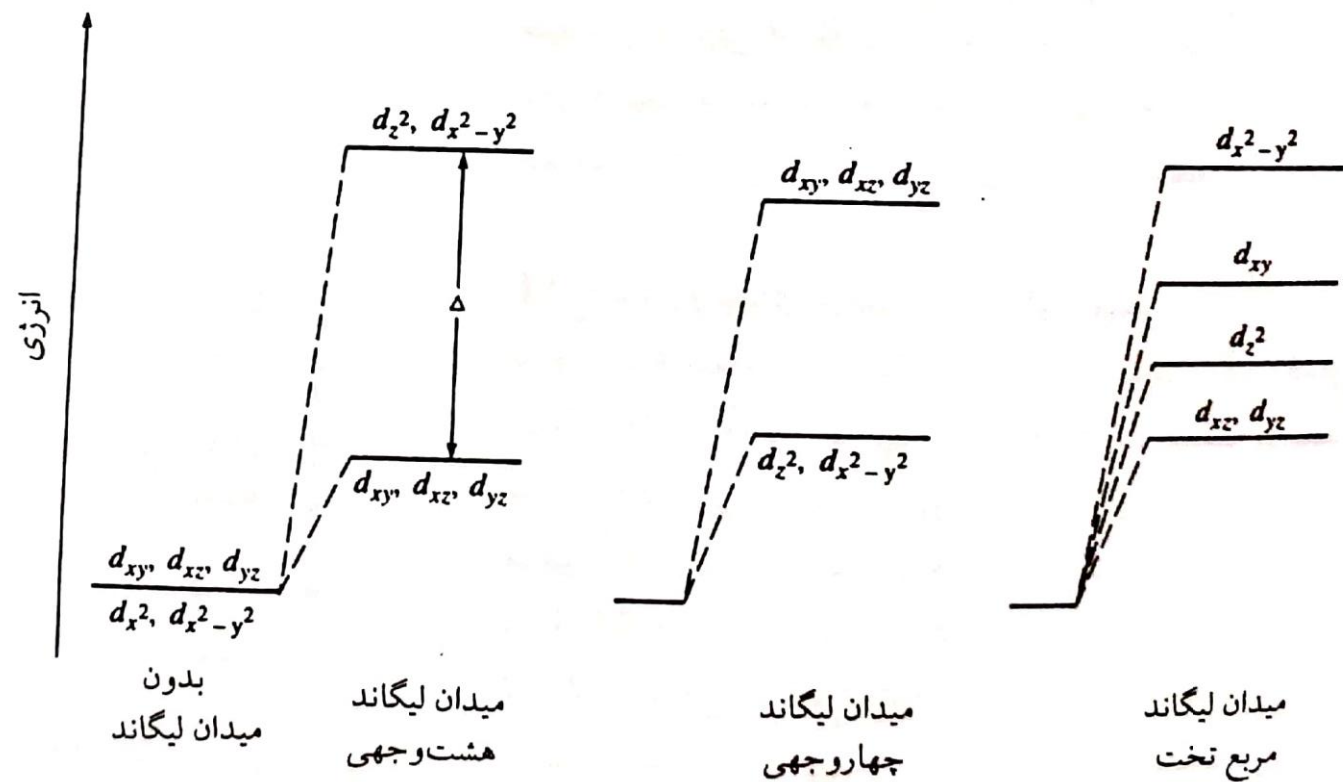


▶ هنگامی که ۶ مولکول آب یا لیگاند دیگر به یون فلزی نزدیک می شوند، دافعه باعث میشود انرژی اوربیتالهای dx^2-y^2 و dz^2 نسبت به اوربیتالهای dxy و dxz و dyz بیشتر افزایش می یابد و بنابراین ترازهای انرژی ساختار ۸ وجهی حاصل می شود. شکافتگی بین اوربیتالهای d به اندازه Δ است. برزگی Δ به حالت اکسایش یون فلزی و موقعیت عنصر مربوطه در جدول تناوبی بستگی دارد. قدرت میدان لیگاند نیز که مقیاسی از قدرت لیگاند است نیز تاثیرگذار است. لیگاندهای معمولی را برحسب قدرت میدان لیگاند بصورت زیر مرتب می کنند:



این ترتیب در بیشتر موارد برای یونهای فلزات واسطه قابل بکارگیری است. با افزایش قدرت میدان لیگاند و Δ ، طول موج ماکسیموم جذب کم می شود.

شکل ۹-۱۴ اثر میدان لیگاند بر انرژی اوربیتالهای d .



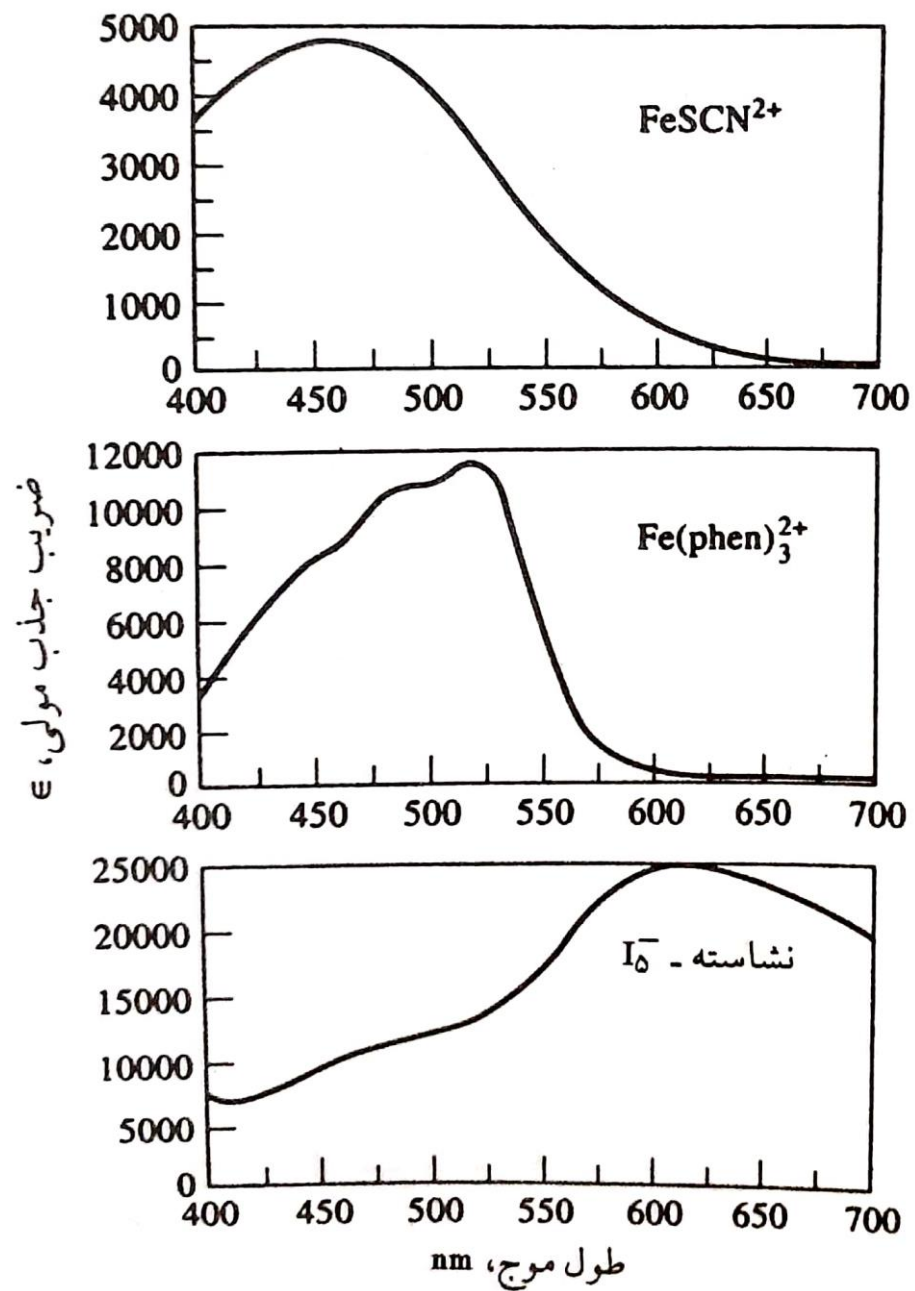
جدول ۱۴-۵ اثر لیگاندها بر ماکسیممهای جذب مربوط به
گذارهای $d \rightarrow d$

یون مرکزی					$\lambda_{\max}$ (nm) برای لیگاندهای نشان داده شده
$\rightarrow$ افزایش قدرت میدان لیگاند					
6CN^-	$3\text{en}^{(\text{الف})}$	6NH_3	$6\text{H}_2\text{O}$	6Cl^-	
۳۸۰	۴۵۶	۴۶۲	۵۷۳	۷۳۶	Cr(III)
۲۹۴	۴۲۸	۴۳۵	۵۳۸	—	Co(III)
—	۹۰۹	۹۸۰	۱۳۴۵	—	Co(II)
—	۸۶۳	۹۲۵	۱۲۷۹	۱۳۷۰	Ni(II)
—	۶۱۰	۶۶۳	۷۹۴	—	Cu(II)

$\text{en}^{(\text{الف})} =$ اتیلن دیامین، یک لیگاند دودندانه‌ای

جذب انتقال بار

گونه های با جذب انتقال بار دارای ضرایب جذب مولی بزرگی هستند یعنی بیش از ۱۰۰۰۰. بنابراین برای آشکارسازی و تعیین وسیله ای بسیار حساس هستند. بسیاری از کمپلکسهای معدنی جذب انتقال بار نشان می دهند، بنابراین کمپلکس انتقال بار نامیده می شوند. مثلاً: کمپلکس تیوسیانات و فنولها با آهن (III). کمپلکس اورتوفنانترولین با آهن (II). کمپلکس یدید با ید و کمپلکس هگزاسیانو فرات (II) با هگزاسیانوفران (III). برای تشکیل کمپلکس انتقال بار، یکی از اجزای کمپلکس باید خاصیت الکتروندهی و دیگری الکترونپذیری داشته باشد. بنابراین جذب تابش مربوط به انتقال الکترون از دهنده به اربیتال پذیرنده است. در کمپلکس آهن (III) با تیوسیانات، جذب فوتون به انتقال الکترون از تیوسیانات به اربیتال آهن (III) منجر می شود. پس گونه برانگیخته شامل یون آهن (II) و رادیکال تیوسیانات خنثی است. که البته الکترون دوباره به حالت اولیه برمی گردد.



شکل ۱۴-۱۰ طیفهای انتقال بار سه گونه.

- ▶ در کمپلکس های انتقال بار شامل یون فلزی، این یون به عنوان پذیرنده الکترون عمل می کند که استثناء آن کمپلکس اورتوفنانترولین با آهن (II) و مس (I) است که یون فلزی الکترون دهنده است.
- ▶ ترکیبات آلی نیز کمپلکسهای انتقال بار تشکیل می دهند. مثلاً کمپلکس کین هیدرون که بین کینون و هیدروکینون تشکیل می شود و ید با آمینها، آروماتیک ها و سولفید است.

کاربرد کیفی

▶ طیف سنجی فرابنفش-مرئی کاربردی کم در تجزیه کیفی دارد که بعلت تعداد کم منینیم یا ماکزیممهای جذب است.

▶ داده های طیفی بصورت نمودار درصد عبور، جذب، لگاریتم جذب یا ضریب جذب مولی برحسب طول موج یا عدد موجی است. نمودارهای جذب در مقایسه با عبور تفاوتهای بزرگتری در ارتفاع پیک با غلظت نشان میدهد. در عبورهای زیاد تفاوت داده ها بیشتر است.

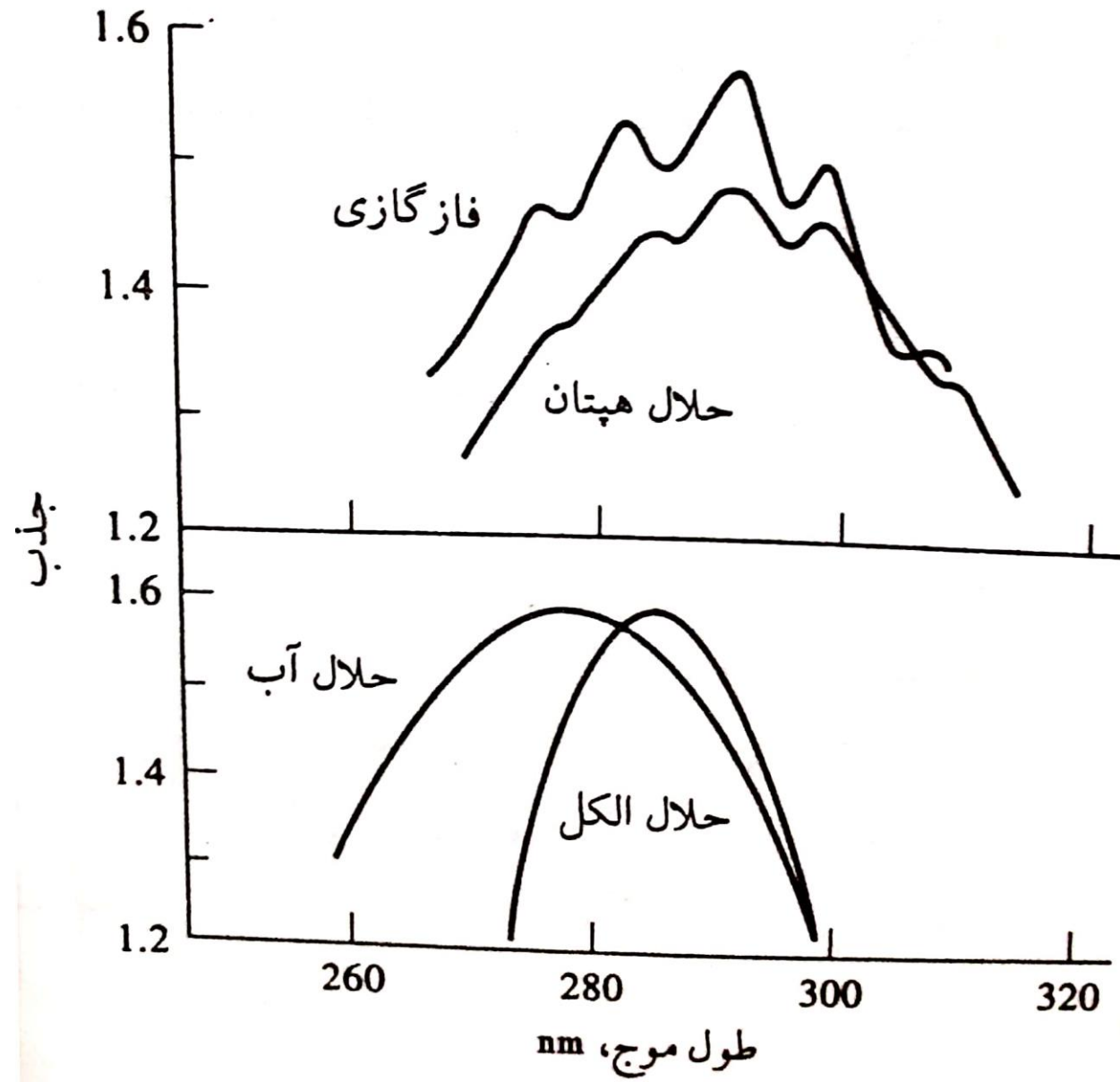
حلالها

حلال باید شفاف باشد. همچنین باید اثر آن روی سیستم جاذب در نظر گرفته شود. حلالهای قطبی مثل آب، الکلها، استرها و کتونها ساختار ظریف طیفی را محو میکنند. در حلالهای غیرقطبی مثل هیدروکربنها، طیف نزدیک به فاز گازی دیده میشود. موقعیت پیکها تحت تاثیر حلال قرار می گیرد.

جدول ۱۴-۶ حلالها برای نواحی فرابنفش و مرئی

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

(الف) برای سلولهای ۱ سانتی متری.



شکل ۱۴-۱۲ اثر حلال بر طیف جذبی استالدهید.

آشکار سازی گروه های عاملی

این روش برای آشکار سازی حضور برخی از گروه های عاملی رنگساز مفید است. مثلاً نوار جذبی ضعیف در ناحیه ۲۸۰ تا ۲۹۰ نانومتر که با افزایش قطبیت حلال به سمت طول موج های کوتاه تر جابجا میشود به حضور گروه کربونیل اشاره دارد.

نوار جذبی ضعیف در حدود ۲۶۰ نانومتر با نشانه هایی از ساختار ظریف ارتعاشی نشاندهنده حضور حلقه آروماتیک است.

حضور یک آمین آروماتیک یا ساختار فنولی را میتوان با مقایسه اثر pH روی طیف تایید کرد.

تجزیه کمی

یکی از متداولترین روشها برای تجزیه کمی، طیف سنجی جذبی فرابنفش-مرئی است. ویژگیهای طیف نورسنجی و نورسنجی:

- ۱- قابلیت بکارگیری برای هم سیستمهای آلی و هم معدنی
- ۲- حساسیت تا $0/0001$ تا $0/00001$ مولار که تا $0/0000001$ مولار قابل افزایش است.
- ۳- گزینش پذیری متوسط تا زیاد.
- ۴- صحت خوب
- ۵- سهولت و راحتی بدست آوردن داده ها.

موارد کاربرد در گونه های جاذب

تجزیه ترکیبات آلی حاوی بسیاری از رنگسازهای آلی با طیف نورسنجی امکانپذیر است. برخی از گونه های معدنی نیز جذب می کنند پس میتوان آنها را بطور مستقیم اندازه گیری کرد. علاوه بر فلزات واسطه، یونهای نیتريت، نیترات، کرومات، ید مولکولی و اوزون.

موارد کاربرد گونه های ناجاذب

واکنشگرهای زیادی با گونه های ناجاذب بطور گزینشی واکنش داده و محصولاتی میدهند که در نواحی فرابنفش و مرئی بشدت جذب می کنند. برای کارهای کمی این واکنش باید تا حد ممکن کامل باشند. این واکنشها برای تجزیه گونه های جاذب مثل یونهای فلزات واسطه نیز قابل بکارگیری هستند که محصولاتی با ضریب جذب مولکولی محصول بسیار بیشتر میباشد.

عوامل کمپلکس ساز در تعیین گونه های معدنی مثل یون تیوسیانات برای آهن، کبالت و مولیبدن، آنیون هیدروژن پروکسید برای تیتان، وانادیوم و کروم، یدید برای بیسموت، پالادیوم و تلوریم.

عوامل کی لیت ساز با کاتیونها کمپلکسهایی پایدارتر میدهند مثل اروتو فنانترولین برای آهن، دی متیل گلی اکسیم برای نیکل، دی اتیل دی تیوکربات برای مس و دی فنیل دی تیوکر بازون برای سرب.

روش کار: انتخاب طول موج

تجزیه های طیف نورسنجی معمولاً در طول موجی انجام میشوند که در پیک جذبی است. چون جذب به ازای تغییرات غلظت در اینجا تغییر بیشتری داشته و حساسیت بیشتر است. همچنین در این نقطه طیف جذبی مسطح بوده و از قانون بیر تبعیت میشود. نیز عدم قطعیت در تکرارپذیری در نشان طول موج دستگاه کمتر تاثیرگذار است.

متغیرهای تاثیر گذار بر جذب

ماهیت حلال، pH محلول، دما، غلظت‌های زیاد الکترولیت و حضور گونه های مزاحم بر طیف جذبی موثرند. باید شرایط طوری انتخاب شود که جذب تحت تاثیر تغییرات کوچک غیرقابل کنترل این متغیرها قرار نگیرد.

تعیین رابطه جذب و غلظت

با تعیین شرایط تجزیه، باید منحنی درجه بندی با استفاده از یکسری محلول استاندارد تهیه کرد. ترکیب این نمونه ها باید به ترکیب کلی نمونه های حقیقی نزدیک بوده و گستره غلظتی مناسبی را از آنالیت شامل شوند. بندرت با استفاده از یک محلول استاندارد ضریب جذب مولی تعیین میشود. همچنین نباید از مقادیر ضرایب موجود در گزارشات استفاده کرد.

گونه هایی مثل سولفات و فسفات با یونهای فلزی واکنش داده و منجر به کاهش جذب کمپلکس موردنظر میشوند. این اثر ماتریس را میتوان با اضافه کردن این گونه ها به استانداردها در حد نمونه حقیقی حذف کرد.

در تجزیه نمونه های پیچیده، این قبیل تصحیحات باتوجه به ترکیب ناشناخته این نمونه ها امکانپذیر نیست و بنابراین از افزایش استاندارد استفاده میشود.

روش افزایش استاندارد

به چند روش انجام میشود. در یکی از این روشها یک یا چند حجم محلول استاندارد به حجمهایی برابر از نمونه افزوده شده و به حجم ثابتی رسیده (رقیق) و جذب آنها ثبت میشود. جهت صرفه جویی در وقت و نمونه، میتوان روش را تنها با دو نمونه انجام داد.

یک حجم V_S از استاندارد به یکی از دو بخش یکسان از نمونه افزوده شده و با استفاده از رابطه زیر غلظت آنالیت در نمونه محاسبه میشود:

$$C_x = (A_1 \times C_s \times V_s) / [(A_2 - A_1) \times V_x]$$

نمونه ای ۲/۰۰ میلی لیتری از ادرار با واکنشگر مورد عمل قرار گرفت تا با فسفات محصولی رنگی بدهد. سپس نمونه تا ۱۰۰ میلی لیتر رقیق شد. به ۲/۰۰ میلی لیتر دیگر از نمونه ۵/۰۰ میلی لیتر محلول حاوی ۰/۰۳۰ میلیگرم در میلی لیتر فسفات اضافه شد و همانند نمونه اصلی مورد تجزیه قرار گرفت. جذب محلول اول ۰/۴۲۸ و جذب محلول دوم ۰/۵۳۸ بود. غلظت را برحسب میلیگرم بر میلی لیتر نمونه محاسبه کنید.

با توجه به رابطه معرفی شده:

$$C_x = (0.428 \times 0.030 \text{ mg/mL} \times 5.00) / [(0.538 - 0.428) \times 2.00 \text{ mL}] = 0.292 \text{ mg/mL}$$

تیتراسیونهای نورسنجی و منحنی های تیتراسیون

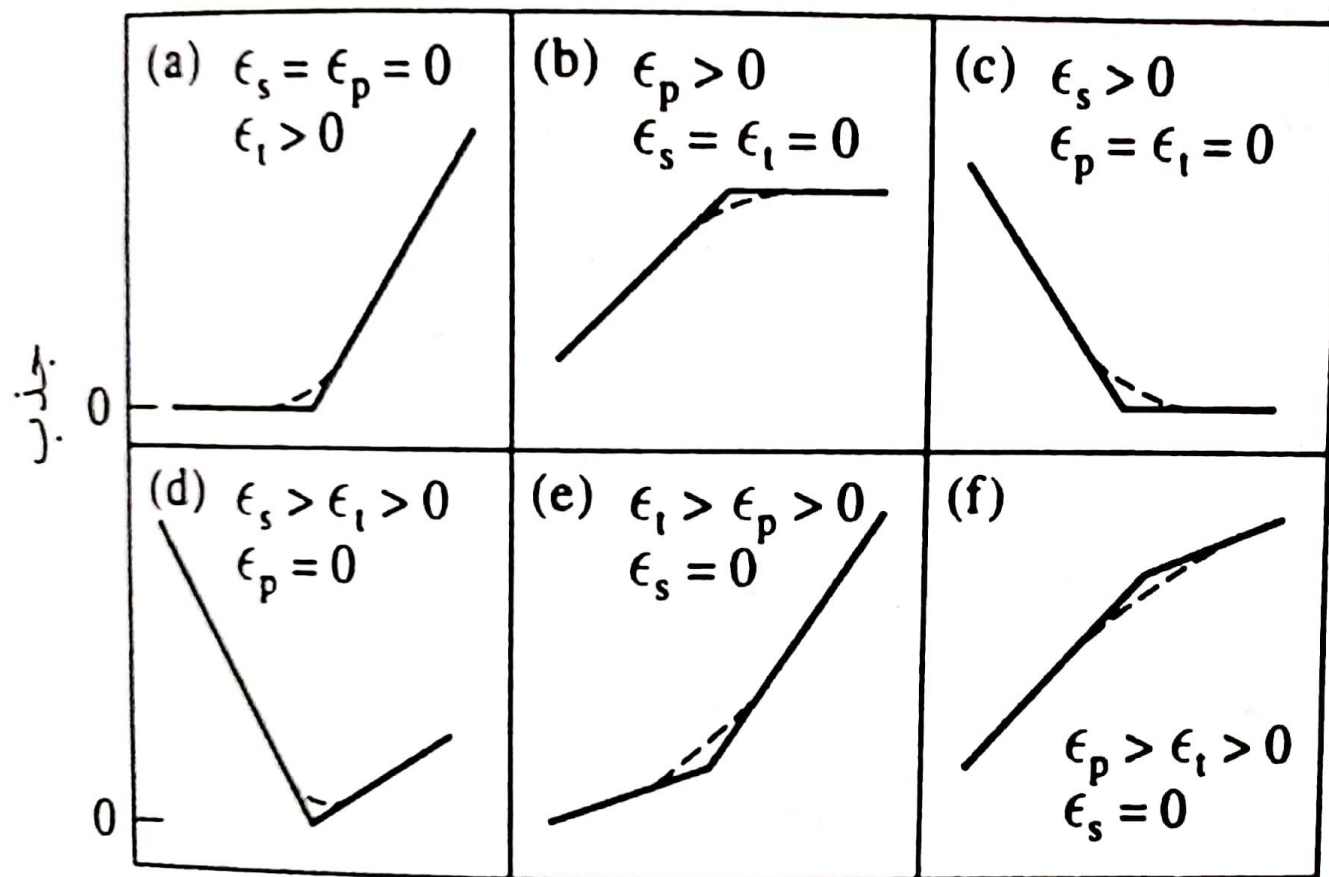
اندازه گیری های طیف نورسنجی یا نورسنجی برای تعیین نقطه هم ارزی تیتراسیون قابل بکارگیری هستند بشرطی که واکنشگر یا محصول تابش را جذب کند.

منحنی تیتراسیون، نمودار جذب بصورت تابعی از حجم تیترانت است. در شرایط مناسب متشکل از دو پاره خط مستقیم با شیبهای متفاوت است که در دو طرف نقطه هم ارزی قرار می گیرند. محل تقاطع برونابی شده دو خط، بعنوان نقطه پایانی است.

در شکل (الف) منحنی تیتراسیون یک گونه ناجاذب با واکنشگر رنگی که محصولی بیرنگ میدهد، نشان داده شده است.

شکل (ب) حاصل تیتراسیونی است که در آن واکنشگرهای بیرنگ به محصولی رنگی منجر میشوند.

برای بدست آوردن نقاط پایانی نورسنجی رضایتبخش لازم است که سیسمهای جاذب از قانون بیر تبعیت کنند تا نواحی خطی حاصل شود. همچنین باید جذب برای تغییرات حجم تصحیح شود.



حجم تیتران

شکل ۱۴-۱۸ منحنیهای تیتراسیون پتانسیل سنجی نوعی. ضرایب جذب مولی جسم تیتراشده، محصول و تیتران به ترتیب با ϵ_s ، ϵ_p و ϵ_l داده شده است.

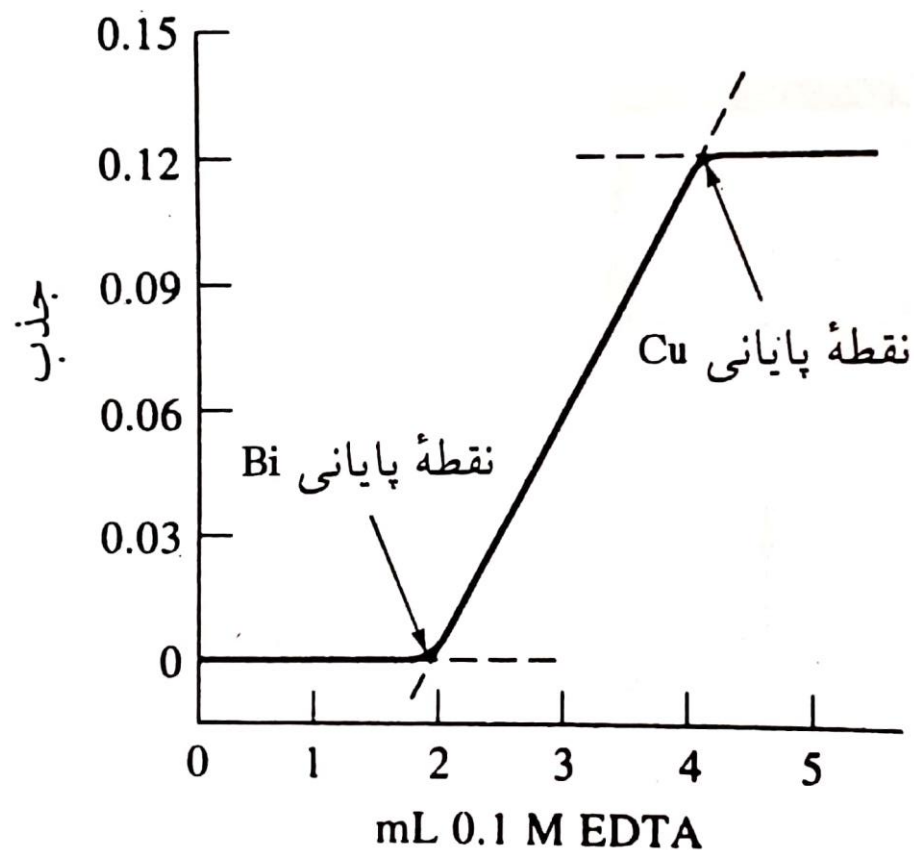
کاربرد تیتراسیونهای نورسنجی

تیتراسیونهای نورسنجی صحت بالاتری نسبت به تجزیه نورسنجی مستقیم در اختیار می گذارند چون داده های چند اندازه گیری در تعیین نقطه پایانی بکار گرفته میشود. همچنین با توجه به اینکه تغییرات در جذب اندازه گیری میشود، حضور سایر گونه های جاذب تداخلی ایجاد نمیکند.

داده ها دور از نقطه هم ارزی بدست می آیند، بنابراین واکنشهای با ثابت تعادل کوچک واکنش درگیر در تیتراسیون نیز قابل بکارگیری هستند، برخلاف تشخیص نقطه هم ارزی با شناساگر و پتانسیل سنجی. به همین دلیل میتوان از محلولهای رقیق تر استفاده کرد.

از این روش برای تعیین نقطه پایانی تیتراسیون با EDTA و سایر عوامل کمپلکس ساز استفاده میشود.

در شکل، تیتراسیون متوالی بیسموت (III) و مس (II) نشان داده شده است. در طول موج ۷۵۴ نانومتر هیچکدام از کاتیونها، واکنشگر و کمپلکس پایدارتر بیسموت که ابتدا تشکیل میشود جذب ندارند. البته کمپلکس مس در این طول موج جذب می کند که بعد از تیتراژ بیسموت ظاهر میشود. کمپلکس مس تا نقطه هم ارزی مربوطه تشکیل میشود که نتیجه آن افزایش در جذب است. دو نقطه پایانی کاملاً واضح حاصل میشود.



شکل ۱۴-۱۹ منحنی تیتراسیون نورسنجی ۱۰۰ mL از محلولی که Cu^{2+} و Bi^{3+} نسبت به $2.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ بود. طول موج: ۷۴۵ nm.

طيف سنڃي نورتابي مولڪولي

طیف سنجی نورتابی مولکولی

در روشهای نورتابی، مولکولهای برانگیخته آنالیت نشر کرده و از اطلاعات حاصل تجزیه کیفی و کمی صورت می گیرد.

در فوتونورتابی (فلورسانس و فسفرسانس) برانگیختگی با جذب فوتون صورت می پذیرد.

در فلورسانس در اثر گذار الکترونی تغییری در اسپین الکترون ایجاد نمیشود و طول عمر فلورسانس کوتاه بوده و نورتابی بلافاصله متوقف میشود. در فسفرسانس تغییر در اسپین رخ داده و نشر بعد از ختم تابشدهی تا چند ثانیه یا بیشتر ادامه می یابد. در فوتونورتابی نشر در بیشتر موارد در طول موجی بلندتر از طول موج برانگیختگی رخ میدهد.

در نورتابی شیمیایی گونه برانگیخته در طی یک واکنش شیمیایی تشکیل میشود. برخی موارد این نورتابی حاصل ذرات برانگیخته ناشی از واکنش آنالیت با واکنشگرهایی نظیر اوزون یا هیدروژن پروکسید است یا آنالیت اثر کند کنندگی روی یک واکنش نورتابی شیمیایی دارد (روش غیر مستقیم).

حساسیت ذاتی این روشها از ویژگیهای آنهاست. حد آشکارسازی از ۱۰ تا ۱۰۰۰ برابر کوچکتر نسبت به طیف سنجی جذبی است.

گستره غلظتی خطی زیادتر نسبت به روشهای جذبی نیز دارند. بعلا حساسیت زیاد تحت تاثیر مزاحمتهای ماتریس نمونه قرار می گیرند پس با فنون جداسازی کروماتوگرافی ترکیب میشوند.

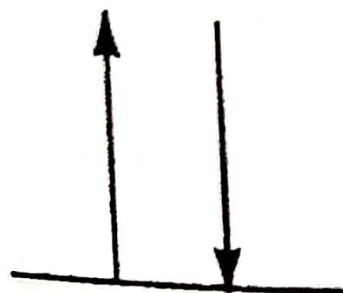
روشهای نورتابی در مقایسه با روشهای جذبی کاربردی کمتر برای اهداف کمی دارند زیرا گونه های مختلف بیشتر جذب انجام میدهند تا فلورسانس.

نظریه فلورسانس و فسفرسانس

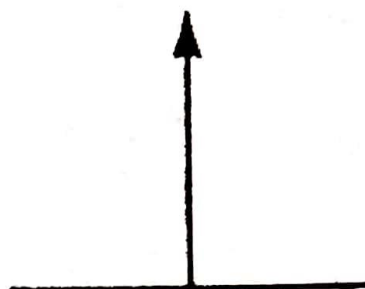
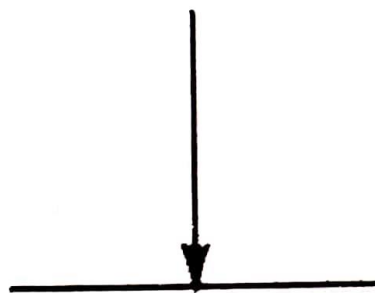
▶ فلورسانس در جامدات مایعات و در گازها دیده می شود. در سدیم دیده شد که از نوع رزونانسی. در مولکولها البته فلورسانس و فسفرسانس در طول موج های بلندتر رخ می دهد که جابجایی استوکس نامیده می شود.

حالت های برانگیخته در فسر سانس و فلور سانس

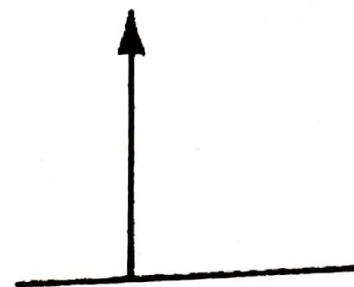
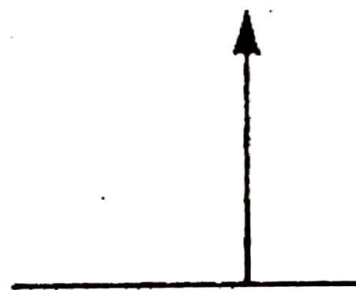
▶ حالت الکترون مولکولی که همه اسپین ها جفت شده باشند، یکتایی نامیده می شود. برای رادیکال در حالت آزاد حالت پایه، دوتایی است چون این الکترون منفرد در میدان مغناطیسی دو جهت گیری می تواند داشته باشد که انرژی های جزئی متفاوت دارد. وقتی یکی از الکترونهای زوج در مولکول به حالت برانگیخته می رود، می تواند حالت یکتایی یا سه تایی تولید کند. در حالت یکتایی الکترون اسپینی زوج شده با الکترون پایه دارد. در حالت سه تایی اسپینها زوج نشده اند. حالت سه تایی برانگیخته نسبت به حالت یکتایی متناظر انرژی کمتری دارد. خواص مولکول در حالت سه تایی برانگیخته با یکتایی برانگیخته تفاوت دارد. حالت سه تایی پارامغناطیس و در حالت یکتایی دیامغناطیس بوده همچنین انتقال یکتایی به سه تایی و برعکس احتمال کمی دارد و بنابراین طول عمر برانگیخته سه تایی بزرگتر است و احتمال برانگیختگی با تابش به حالت برانگیخته سه تایی کم بوده و شدت جذب خیلی کم است.



حالت یکتایی
پایه



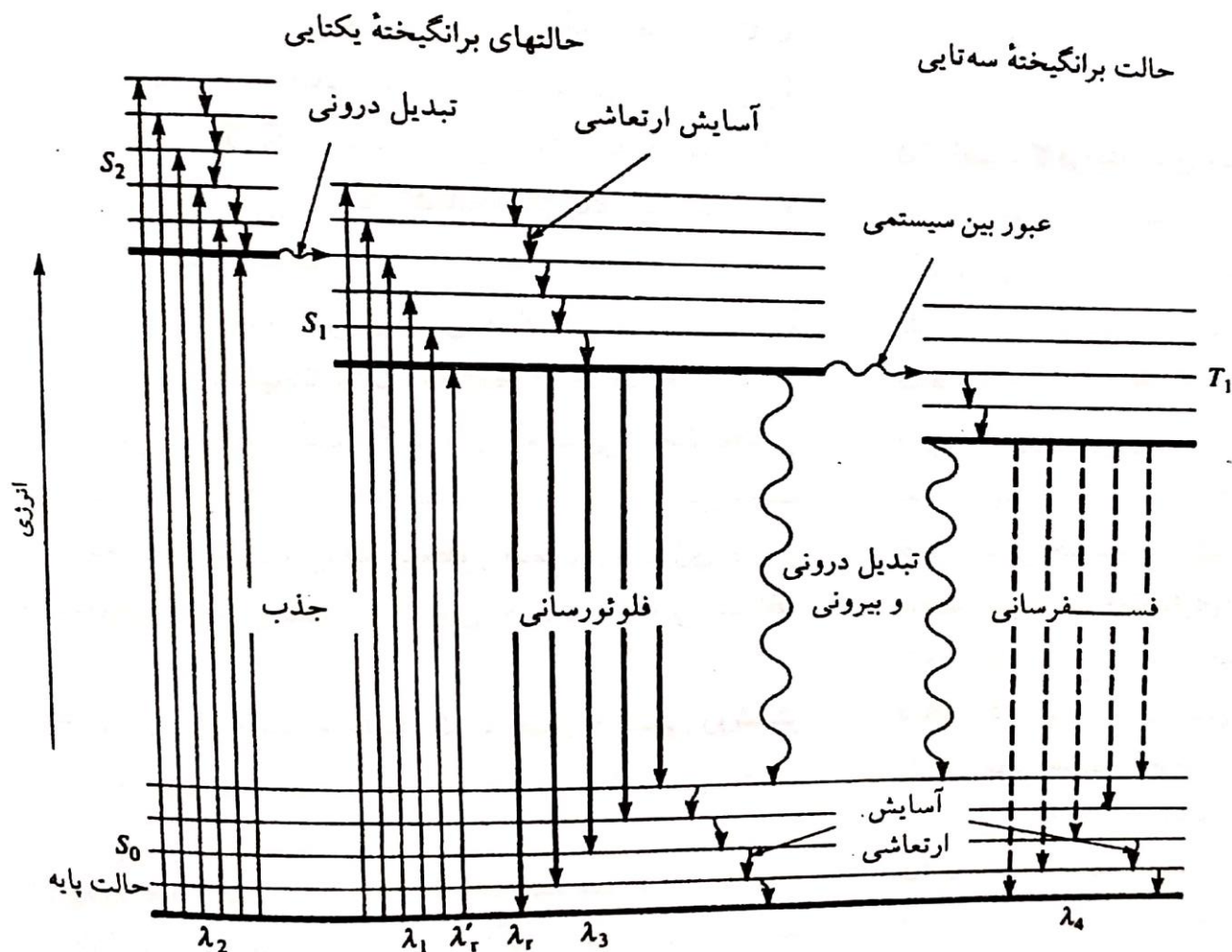
حالت یکتایی
برانگیخته



حالت سه تایی
برانگیخته

نمودار تراز انرژی برای فوتونورتابی

شکل ۱۵-۱ نمودار انرژی جزئی برای یک سیستم فوتونورتاب.



سرعت جذب و نشر

سرعت جذب فوتون بسیار زیاد است و به زمان 10^{-14} به توان 10^{-15} ثانیه نیاز دارد. ►
ولی نشر فلورسانس بسیار کندتر است. طول عمر حالت برانگیخته بطور معکوس با ضریب مولی پیک جذب وابسته است پس سرعت گذار سه تایی به یکتایی کمتر از سرعت گذار یکتایی به یکتایی است، بنابراین نشر فسفرسانس به زمان بیشتری نیاز دارد.

فرایندهای غیر فعال سازی

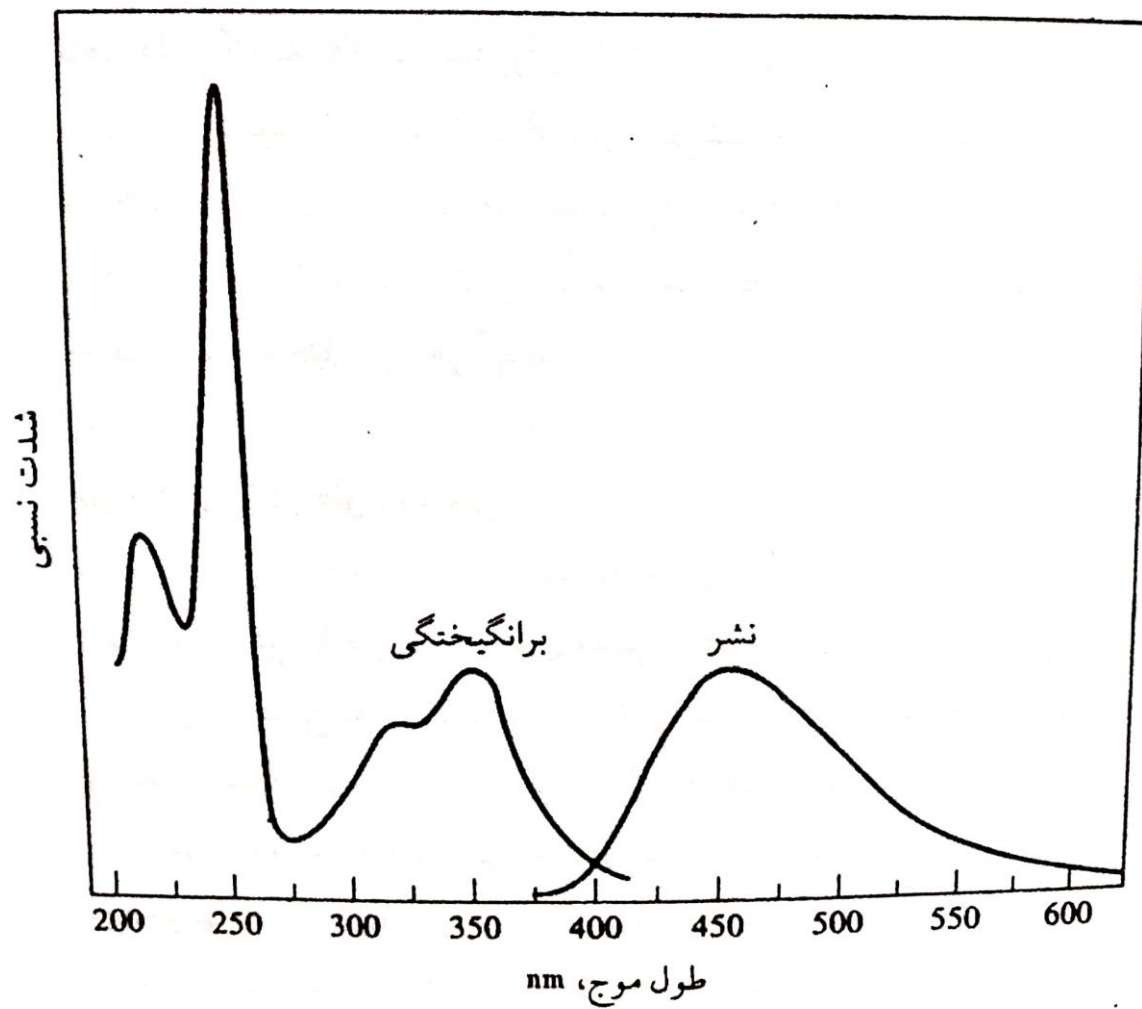
- ▶ مولکول برانگیخته بوسیله ترکیبی از چند مکانیسم میتواند به حالت پایه برگردد. برخی از این مکانیسمها می تواند فلورسانس یا فسفرسانس باشد که با نشر فوتون همراه است. مسیر اصلی به حالت پایه مسیری است که طول عمر حالت برانگیخته را حداقل کند. بنابراین فلورسانس موقعی مشاهده می شود که ثابت سرعت آن بیشتر از ثابت سرعت فرایندهای رقیب باشد.
- ▶ فوتونورتابی به سیستم های با ساختار و محیط خاص محدود می شود که در آنها فرایندهای غیرفعالسازی بدون تابش گُند شده باشند.

آسایش ارتعاشی

▶ با برانگیختگی مولکول، الکترون میتواند به ترازهای ارتعاشی بالاتر ارتقا یابد. در محلول، انرژی ارتعاشی اضافی به سرعت به علت برخورد با گونه برانگیخته و حلال تلف می شود که افزایش ناچیز دمای محلول را به دنبال دارد. این فرایند بسیار موثر است و طول عمر یک مولکول برانگیخته ارتعاشی را به 10^{-12} ثانیه می کاهد. چون طول عمر حالت برانگیخته الکترونی بلندتر است، فلورسانس در محلول از گذار پایین ترین حالت ارتعاشی حالت برانگیخته الکترونی به ترازهای ارتعاشی حالت پایه صورت می گیرد و با آسایش ارتعاشی بیشتر به حالت پایه می رسد. بنابراین آسایش ارتعاشی باعث می شود که فلورسانس به طرف طول موجهای بلندتر از نوار جذب جابجا شود (جابجایی استوکس) همپوشانی فقط برای پیک رزونانس شامل گذار بین حالت پایه و حالت برانگیخته متناظر رخ می دهد.

تبدیل درونی

▶ در این فرایند، یک مولکول برانگیخته بدون نشر تابش به حالت الکترونی با انرژی پایین تر می رود. این فرایند هنگامی موثرتر است که دو تراز انرژی الکترونی به هم نزدیک باشند تا تراز های ارتعاشی همپوشانی کنند. این فرایند محتملتر از فلورسانس است بنابراین فلورسانس ناشی از گذار S_2 به S_0 کم می شود که آن طول موج بلند نشر فلورسانس نسبت به جذب است. در تبدیل درونی S_1 به S_0 ترازهای اولین حالت برانگیخته الکترونی با ترازهای ارتعاشی همپوشانی می کند. این حالت در ترکیبات آلیفاتیک مشاهده می شود، بندرت فلورسانس دارند. تبدیل درونی می تواند به پیش تفکیک منجر شود که در آن الکترون از یک حالت الکترونی بالاتر به تراز ارتعاشی بالاتر حالت الکترونی پایین تر رفته و منجر به گسستگی پیوند شود.



شکل ۱۵-۲ طیفهای برانگیختگی و نشری فلوئورسانی برای محلول کینین.

تبدیل برونی

شامل برهمکنش و انتقال انرژی بین مولکول برانگیخته با حلال یا سایر گونه های است. ▶
دلیل این پدیده اثر قابل توجه حلال بر شدت فلورسانس است. همچنین شرایطی که
تعداد برخورد ها بین ذرات را کم می کنند (دمای پایین و گرانیوی بالا) به افزایش
فلورسانس منجر می شود.

عبور بین سیستمی

▶ فرایندی است که اسپین الکترون مولکول برانگیخته وارون شده و تغییری در چندگانگی مولکول رخ می شود. اگر ترازهای ارتعاشی دو حالت همپوشانی داشته باشند، احتمال آن زیاد می شوند. این فرایند در مولکولهای حاوی اتمهای سنگین مثل برم یا ید (اثر اتم سنگین) دیده می شوند. حضور گونه های پارامغناطیس مثل اکسیژن مولکولی که پارامغناطیس هستند عبور بین سیستمی را افزایش داده و از شدت فلورسانس می کاهند.

فسفر سانس

پس از عبور بین سیستمی به حالت برانگیخته سه تایی، غیرفعالسازی میتواند بشکل تبدیل درونی و برونی یا فسفر سانس باشد. چون طول عمر حالت برانگیخته سه تایی زیاد است (چون گذار سه تایی به یکتایی پایه احتمال کمی دارد)، نشر مربوطه ممکن است پس از قطع تابشدهی تا مدتی ادامه یابد.

رقبای اصلی فسفر سانس تبدیلات درونی و برونی هستند که موجب میشود فسفر سانس تنها در دماهای پایین، محیطهای با گرانیوی بالا، یا برای مولکولهایی که روی سطح جامدات جذب سطحی شده اند دیده شود.

بهره کوانتومی

بازده کوانتومی هم نامیده میشود و عبارتست از نسبت تعداد مولکولهایی که نورتابی می کنند به تعداد کل مولکولهای برانگیخته. برای مولکولی مثل فلورسین در شرایط مناسب این بازده برای فلورسانس به ۱ میرسد.

بهره کوانتومی برای فلورسانس بوسیله ثابتهای سرعت فرایندهای غیرفعالسازی تعیین میشود:

$$\varphi = k_f / (k_f + k_i + k_{ec} + k_{ic} + k_{pd} + k_d)$$

متغیرهایی که ثابت سرعت فلورسانس را زیاد می کنند و اثر نامطلوب روی سایر ثابتها دارند، فلورسانس را زیاد می کنند. ثابتهای سرعت فلورسانس، پیش تفکیک و تفکیک بیشتر به ساختار شیمیایی بستگی دارند و سایر ثابتها به محیط بیشتر وابسته هستند.

متغیرهای موثر بر فلورسانس و فسفرسانس

ساختار مولکولی و محیط شیمیایی در مشاهده فلورسانس از یک گونه موثرند.

انواع گذارها در فلورسانس

فلورسانس بندرت از جذب تابش فرابنفش با طول موجهای کمتر از ۲۵۰ نانومتر حاصل میشود، چون پراورژی بوده و ممکن است به پیش تفکیک یا تفکیک منجر شود. بنابراین فلورسانس مربوط به گذار σ^* به σ بندرت مشاهده میشود. ولی برای فرایندهای با انرژی کمتر مثل π^* به π یا π^* به n دیده میشود. با فرایندهای آسایشی و تبدیل درونی، فلورسانس از گذار حاصل از اولین حالت برانگیخته الکترونی و نه حالات بالاتر به ترازهای ارتعاشی حالت الکترونی پایه ناشی میشود. پس گذار π^* به π یا π^* به n هرکدام انرژی کمتری دارد، مسئول فلورسانس است.

بازده کوانتومی و نوع گذار

بیشتر گذار π^* به π مسئول فلورسانس است و این نشر در ترکیباتی با این سطوح دیده میشود، بنابراین بازده کوانتومی برای این گذار بیشتر است.

علت: اول اینکه ضریب جذب مولی برای انتقال π به π^* ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ برابر بزرگتر از ضریب جذب مولی n به π^* است. پس طول عمر کمتری داشته و بنابراین k_f بزرگتر است.

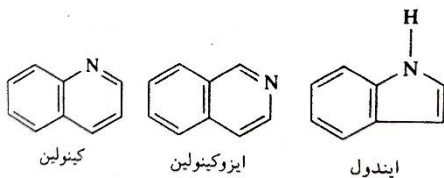
دوم اینکه ثابت سرعت برای عبور بین سیستمی برای حالت برانگیخته مربوط به گذار π به π^* کمتر بوده و بنابراین انرژی زیادتری برای جفت نشدن الکترونها و ایجاد حالت سه تایی نیاز است. بنابراین فرایندی رقیب مثل عبور بین سیستمی احتمالی کم دارد.

فلورسانس و ساختار

شدیدترین فلورسانس در ترکیباتی با گذار π به π^* با انرژی کم مثل ترکیبات حاوی گروه عاملی آروماتیک مشاهده میشود. ترکیباتی حاوی کربنیل آلیفاتیک یا آلیسیکلیک یا ساختارهای با پیوند دوگانه مزدوج زیاد نیز ممکن است فلورسانس داشته باشند.

بیشتر هیدروکربنهای غیراستخلافی در محلول فلورسانس میدهند و با افزایش تعداد حلقه ها و درجه تراکم بازده کوانتومی زیاد میشود. ناجور حلقه های ساده مثل پیریدین، فوران، تیوفن و پیرول فلورسانس ندارند ولی ساختارهای با حلقه های جوش خورده فلورسانس دارند.

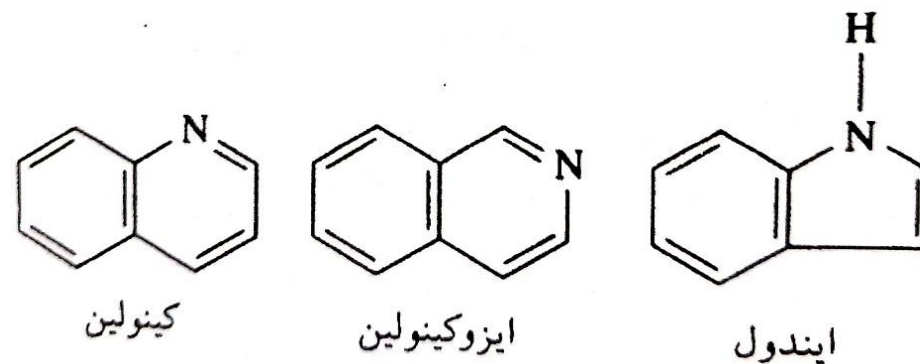
در ناجور حلقه های نیتروژندار گذار با کمترین انرژی n به π^* است که سرعت به حالت سه تایی تبدیل میشود. جوش خوردن حلقه های بنزن به یک حلقه با ناجور اتم باعث افزایش در ضریب جذب مولی شده و در نتیجه طول عمر حالت برانگیخته کاسته شده و فلورسانس مشاهده میشود. مثال: کینولین، ایزو کینولین و ایندول.



جدول ۱۵-۱ اثر استخلاف بر فلوئورسانی بنزن (الف)

ترکیب	فرمول	فلوئورسانی، nm	طول موج	حساسیت نسبی
بنزن	C_6H_6	۲۷۰-۳۱۰		۱۰
تولوئن	$C_6H_5CH_3$	۲۷۰-۳۲۰		۱۷
پروپیل بنزن	$C_6H_5C_2H_5$	۲۷۰-۳۲۰		۱۷
فلوئورو بنزن	C_6H_5F	۲۷۰-۳۲۰		۱۰
کلروبنزن	C_6H_5Cl	۲۷۵-۳۴۵		۷
برموبنزن	C_6H_5Br	۲۹۰-۳۸۰		۵
یدوبنزن	C_6H_5I	-		۰
فنول	C_6H_5OH	۲۸۵-۳۶۵		۱۸
یون فنولات	$C_6H_5O^-$	۳۱۰-۴۰۰		۱۰
آنیسول	$C_6H_5OCH_3$	۲۸۵-۳۴۵		۲۰
آنیلین	$C_6H_5NH_2$	۳۱۰-۴۰۵		۲۰
یون آنیلینیوم	$C_6H_5NH_3^+$	-		۰
بنزویک اسید	C_6H_5COOH	۳۱۰-۳۹۰		۳
بنزونیتریل	C_6H_5CN	۲۸۰-۳۶۰		۲۰
نیتروبنزن	$C_6H_5NO_2$	-		۰

(الف) در محلول اتانولی



استخلاف روی حلقه بنزن باعث جابجایی در طول موج ماکزیمم جذب و تغییرات متناظری در پیکهای فلورسانس میشود. بازدهی فلورسانس نیز تحت تاثیر قرار می گیرد.

اثر استخلاف هالوژن قابل توجه است. کاهش در فلورسانس با افزایش عدد اتمی هالوژن تا حدی به اثر اتم سنگین مرتبط است که احتمال عبور بین سیستمی را زیاد می کند. در یدوبنزن و مشتقات نیترو آن پیش تفکیک نقشی مهم در کاهش فلورسانس دارد.

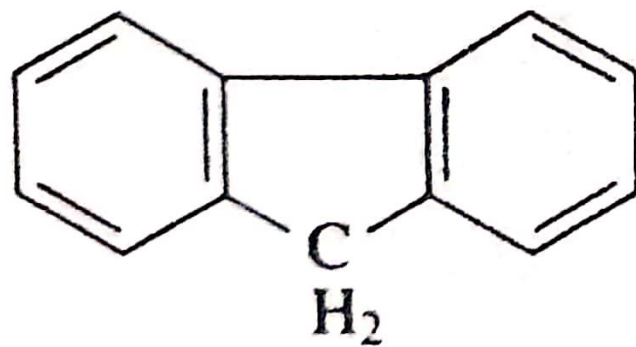
استخلاف گروه کربوکسیلیک اسید یا کربونیل روی حلقه آروماتیک فلورسانس را فرونشانی می کند. در اینجا انتقال n به π^* انرژی کمتری دارد که حاصل آن بهره کوانتومی کمتر است.

اثر صلبی ساختار

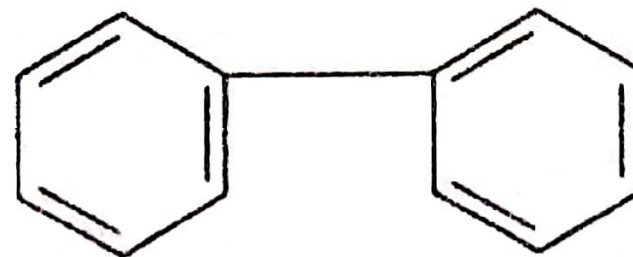
صلبی ساختار باعث فلورسانس بالاتر میشود. برای فلئورن و بی فنیل تحت شرایط مشابه بازده $1/0$ و $0/2$ بترتیب دارند که به صلبی ساختار فلئورن نسبت داده میشود. اگر رنگینه های فلورسانس کننده روی سطحی جامد جذب سطحی شوند همین عامل باعث افزایش نشر میشود.

برخی عوامل کی لیت ساز نیز با تشکیل کمپلکس با ساختار صلب با یون فلزی، فلورسانس ایجاد می کنند. ۸- هیدروکسی کینولین فلورسانس بسیار کمی دارد ولی کمپلکس آن با یون روی بشدت فلورسانس دارد.

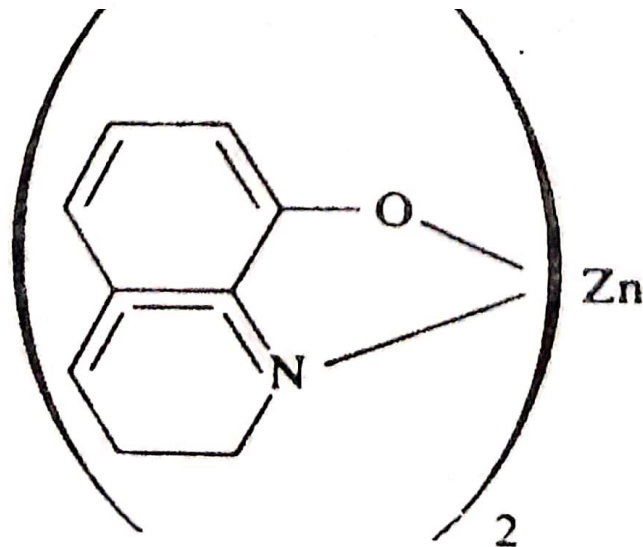
فقدان صلبی باعث افزایش احتمال تبدیل درونی شده و غیرفعالسازی غیرتابشی شدت می گیرد.



فلوئورن



بی فنیل



آثار دما و حلال

بازدهی لومینسانس با افزایش دما کم میشود چون برخوردها زیاد شده و فرایند غیرفعالسازی از طریق تبدیل برونی شکل می گیرد. کاهش گرانیوی حلال نیز احتمال تبدیل برونی را افزایش میدهد.

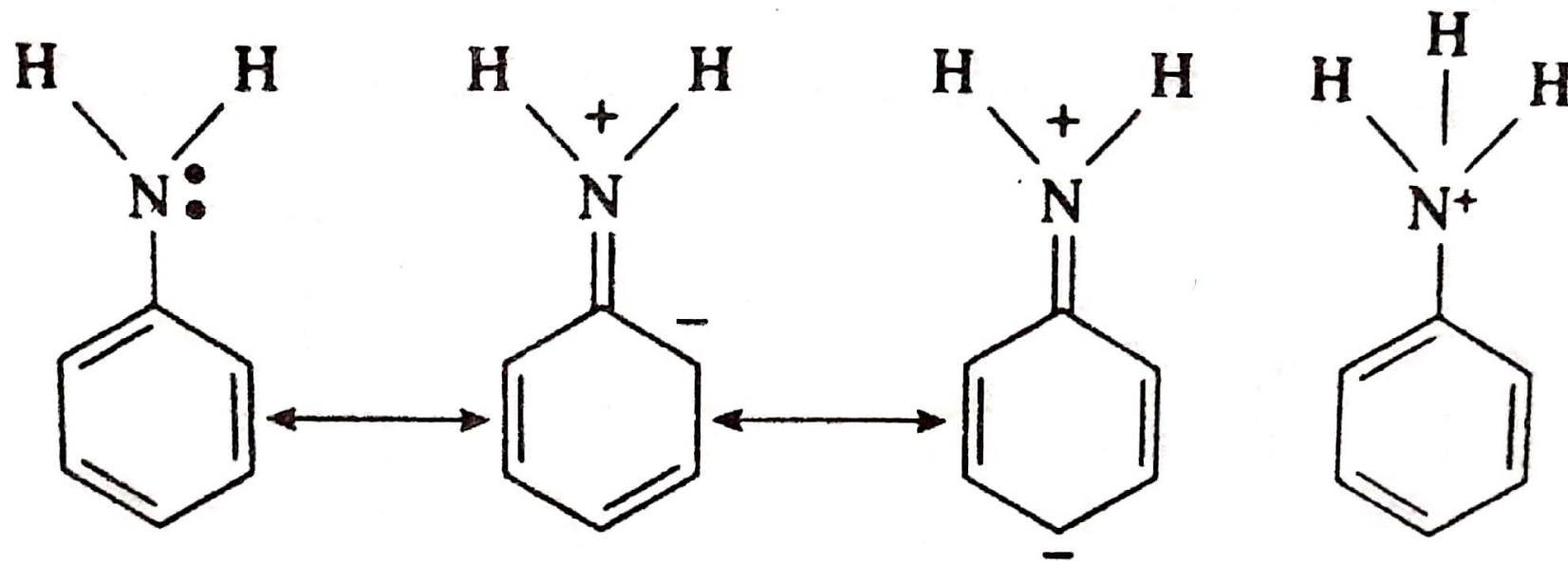
حلالهای حاوی اتمهای سنگین یا حل شونده هایی که اتم سنگین دارند، فلورسانس را می کاهند: کربن تترابرمید، اتیل یدید. در این شرایط سرعت تشکیل سه تایی زیاد میشود. این شرایط البته برای فسفرسانس مطلوب است.

اثر pH بر فلورسانس

وجود استخلافهای اسیدی یا بازی در حلقه آروماتیک باعث وابستگی فلورسانس به pH میشود. طول موج و شدت نشر برای حالت‌های π -روتونه و π -روتونه متفاوت خواهد بود.

در آنیلین با اشکال رزونانسی بیشتر نسبت به آنیلینیوم، منجر به حالت برانگیخته پایدارتری شده و حاصل آن فلورسانس است.

فلورسانس برخی از ترکیبات بصورت تابعی از pH برای آشکارسازی نقاط پایانی در تیتراسیونهای اسید-باز بکار رفته. مثلاً شکل فنولی ۱-نفتول-۴-سولفونیک اسید فلورسانسی در ناحیه فرابنفش دارد که قابل رویت نیست. با تشکیل یون فنولات آن در محیط بازی، پیک نشر بسمت طول موجهای مرئی جابجا شده و دیده میشود. این تغییر در pH ی متفاوت از pH پیش بینی شده توسط ثابت تفکیک اسیدی دیده میشود زیرا شکل برانگیخته این ترکیب ثابت تفکیکی متفاوت نسبت به شکل حالت پایه دارد. بنابراین در روشهای تجزیه ای براساس فلورسانس کنترل pH مهم است.



شکلهای رزونانسی آنیلین

یون آنیلینیوم

اثر اکسیژن حل شده

حضور اکسیژن حل شده در محلول فلورسانس را کم می کند. اکسایش القاء شده با نور گونه موردنظر میتواند دلیل این پدیده باشد.

البته تاثیر خواص پارامغناطیس اکسیژن مولکولی برای عبور بین سیستمی و ایجاد حالت سه تایی نیز برشمرده شده است.

اثر غلظت بر شدت فلورسانس

توان تابش فلورسانس با توان تابش برانگیختگی متناسب است:

$$F = K'(P_0 - P)$$

ثابت بالا به بازده کوانتومی فرایند فلورسانس مربوط میشود. با توجه به رابطه زیر:

$$P/P_0 = 10^{-\epsilon bc}$$

و با جایگزینی در رابطه اول:

$$F = K'P_0(1 - 10^{-\epsilon bc})$$

جمله نمایی بصورت سری مک لورن بسط داده میشود:

$$F = K'P_0[2.303\epsilon bc - (2.303\epsilon bc)^2/2 + (2.303\epsilon bc)^3/3 \dots]$$

در صورتی که جذب کمتر از ۰/۰۵ باشد، فقط جمله اول قابل ملاحظه است. بنابراین:

$$F = 2.303 K'P_0\epsilon bc$$

$$F = K_c$$

پس طبق رابطه قبل، منحنی توان یا شدت فلورسانس در مقابل غلظت گونه فلورسانس کننده در غلظتهای پایین خطی خواهد بود. در غلظتهای بزرگتر که جملات دیگر داخل کروشه قابل ملاحظه میشوند، این ارتباط از حالت خطی خارج میشود و فلورسانس کمتری دیده میشود.

در غلظتهای بالا دو عامل دیگر هم باعث انحراف منفی میشوند: خودفرونشانی و خودجذبی.

در خودفرونشانی برخورد بین مولکولهای برانگیخته باعث انتقال انرژی بدون تابش میشود (تبدیل برونی). این اثر در غلظتهای بالاتر بیشتر مشاهده میشود.

در خودجذبی، طول موج نشر با پیک جذبی همپوشانی داشته و نشر گونه فلورسانس کننده توسط گونه های مشابه در حالت پایه جذب میشود. این اثرات باعث میشوند که منحنی شدت فلورسانس بر حسب غلظت، یک ماکزیمم داشته باشد.

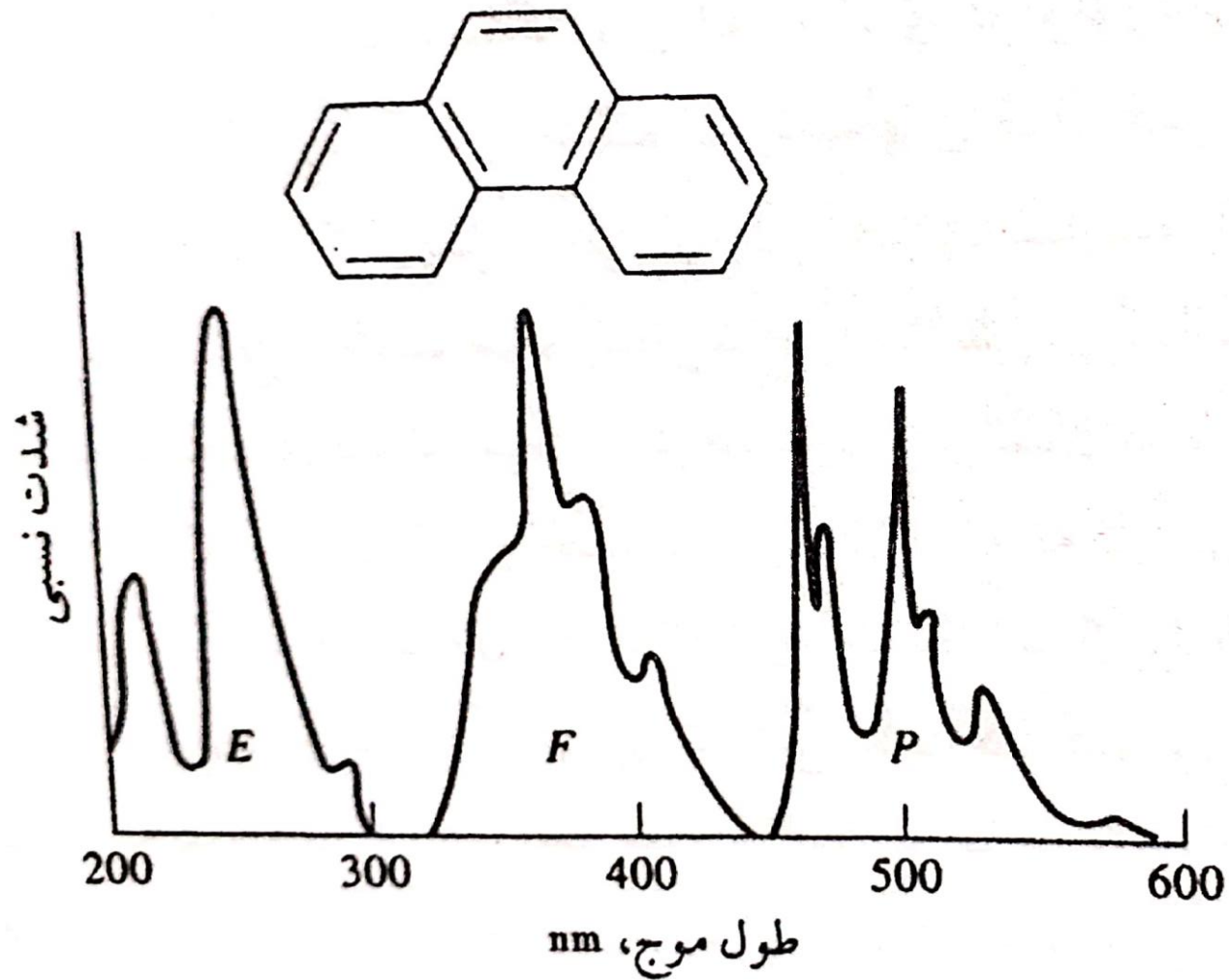
طیفهای نثری و برانگیختگی

طیف برانگیختگی E با اندازه گیری شدت نورتابی در طول موجی ثابت در حالی که طول موج برانگیختگی تغییر می کند، بدست می آید.

چون برانگیختگی مستلزم جذب است، طیف برانگیختگی با طیف جذبی یکسان است.

طیفهای فلورسانس و فسفرسانس شامل برانگیختگی در یک طول موج ثابت است و نشر بصورت تابعی از طول موج ثبت میشود.

فوتونورتابی در طول موجهایی بلندتر از طول موج برانگیختگی رخ میدهد. همچنین فسفرسانس در طول موجهایی بزرگتر نسبت به فلورسانس مشاهده میشود که علت آن انرژی کمتر حالت سه تایی برانگیخته است.

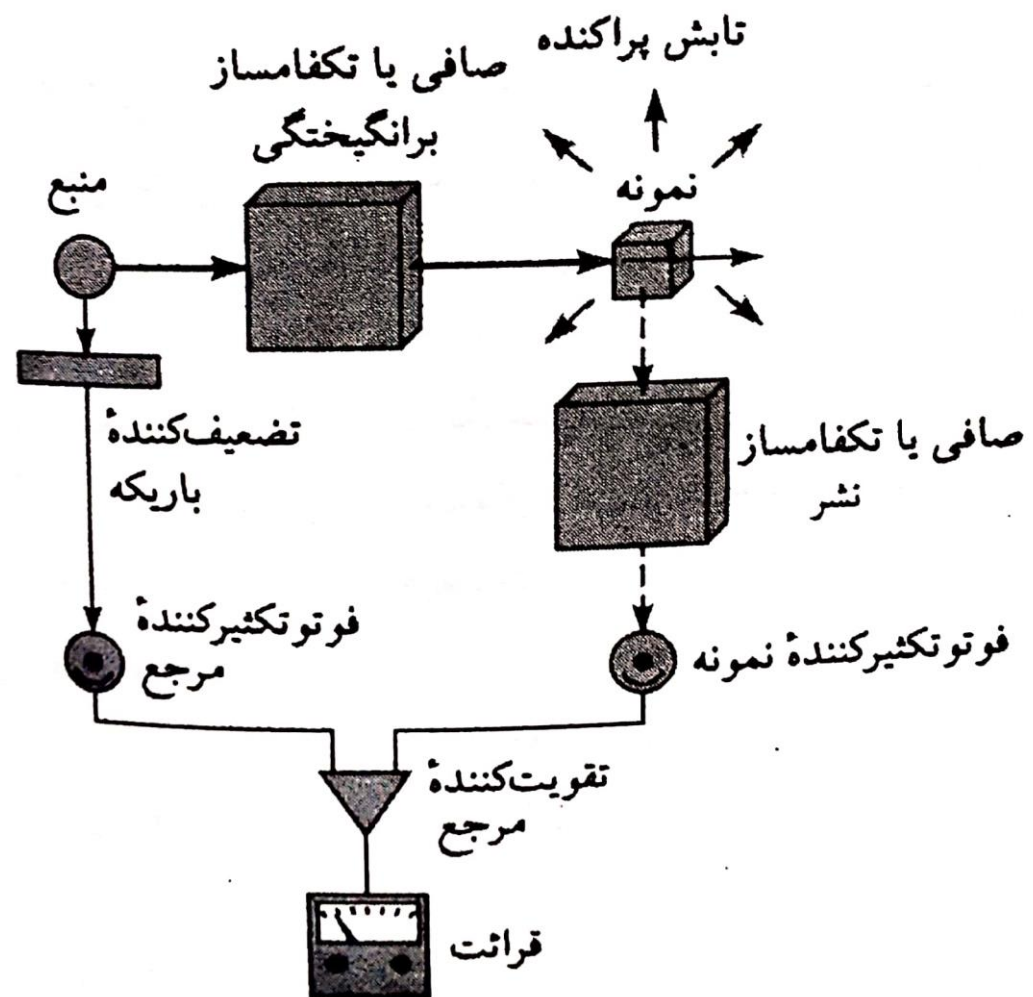


شکل ۱۵-۳ طیفها برای فنانترن؛ E برانگیختگی؛ F ، فلوئورسانسی؛ P ، فسفرسانی [۲].

دستگاهها

اجزاء شبیه اجزاء نورسنجها و طیف نورسنج است. بیشتر آنها از نوع دو پرتوی هستند، برای جبران افت و خیزهای توان منبع.

تکفامساز برانگیختگی قبل از نمونه قرار گرفته و تابشی را عبور میدهد که فلورسانس را ایجاد کند. نشر در تمام جهات شکل می گیرد و مناسبترین زاویه مشاهده آن زاویه ۹۰ درجه نسبت به تابش برانگیختگی است. در سایر زوایا پراکندگی از محلول و دیواره های ظرف ممکن است باعث خطا شود.



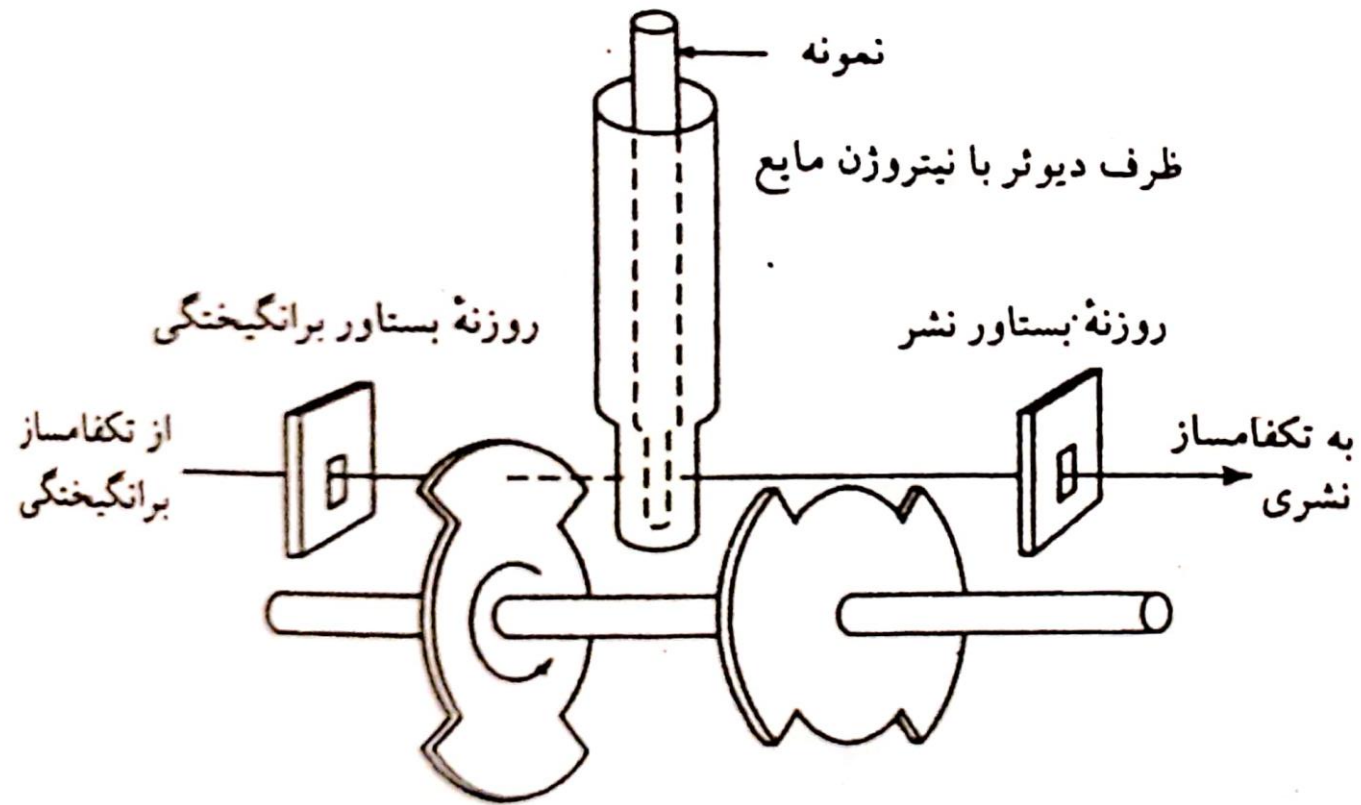
شکل ۱۵-۴ اجزای یک فلوتورسان سنج یا طیف فلوتورسان سنج

منابع

به منبعی نیاز است که شدت زیادی داشته باشد (رابطه شدت فلورسانس).
متداولترین منبع با صافی لامپ بخار جیوه در فشار پایین با پنجره سلیس
جوش خورده است. این منبع خطوطی شدید در ۲۵۴، ۳۶۶، ۴۰۵، ۴۳۶،
۵۴۶، ۵۷۷، ۶۹۱ و ۷۲۳ نانومتر تولید می کند. چون ترکیبات فلورسانس
کننده در طول موجهای مختلفی فلورسانس می کنند، میتوان از این منبع با
صافی جذبی یا تداخلی برای این منظور استفاده کرد.
لامپ قوس زنون منبعی پیوسته با فشار بالا ۷۵ تا ۴۵۰ وات است. خروجی
آن بصورت پیوسته از ۳۰۰ تا ۱۳۰۰ نانومتر است.

فسفر سانس سنج ها

دستگاه ها شبیه به دستگاههای فلورسانس سنجی هستند ولی دو جز اضافی دارند. اول این که وسیله ای که بطور متناوب نمونه را تابشدهی کند و بعد از یک تاخیر زمانی شدت فسفرسانس را اندازه میگیرد. این باعث می شود که بین فسفرسانس دراز مدت و فلورسانس کوتاه مدت تمایز ایجاد شود. این ابزار می تواند مکانیکی یا الکترونیکی باشد و قسمت دیگر برای اندازه گیری فسفرسانس در دمای نیتروژن مایع ایجاد شده است تا غیرفعالسازی برخوردی را کم کند. در دمای به کار رفته، آنالیت بصورت حل شونده ای در یک شیشه یا حلال جامد حضور دارد.



شکل ۹-۱۵ شمایی از یک وسیله برای برانگیختگی متناوب و مشاهده
فسفرسانی [۱۰].

کاربرد ها و روش های فوتو نورتابی

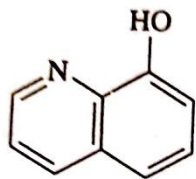
این روشها برای اندازه گیری در غلظتهای کمتر از غلظتهای مورد اندازه گیری در طیف نور سنجی قابل بکارگیری هستند. حساسیت زیاد این روشها ناشی از این واقعیت است که شدت یا توان نورتابی را میتوان مستقل از توان منبع اندازه گرفت. ولی در طیف نورسنجی، هم P_0 و هم P برای اندازه گیری جذب، اندازه گیری میشوند. حساسیت روش های فلورسانس سنجی را با زیاد کردن توان منبع میتوان زیاد کرد ولی در طیف نور سنجی افزایش در توان منبع یعنی P_0 به تغییر متناسبی در P منجر می شود. بنابراین جذب تغییر نمی کند ولی دقت و صحت روش های فوتو نور تابی در مقایسه با طیف نورسنجی کمتر است

تعیین فلورسانس سنجی گونه های معدنی

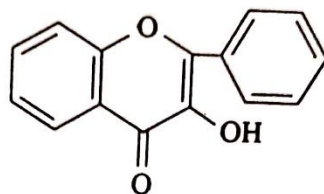
در روش مستقیم، یک کی لیت فلورسانس کننده تشکیل می شود ولی در روش غیرمستقیم، تضعیف فلورسانس یک گونه بوسیله آنالیت پیگیری می شود. در تشکیل کی لیت های فلورسانس کننده یونهای فلزهای واسطه دو عامل محدود کننده وجود دارد: اول اینکه بسیاری از این یونها پارامغناطیس اند و سرعت عبور بین سیستمی به حالت سه تایی را افزایش می دهند و دوم اینکه کمپلکسهای فلزات واسطه تراز های انرژی زیاد نزدیک به هم دارند که احتمال غیرفعالسازی با تبدیل درونی را زیاد می کند. پس کاربرد فلورسانس سنجی در فلزات غیر واسطه وسیع است. با توجه به اینکه کاتیونهای فلزات واسطه کی لیت های بیرنگ تشکیل می دهند، میتوان فلورسانس سنجی را مکمل طیف نور سنجی دانست.

واکنشگرهای فلورسانس سنجی

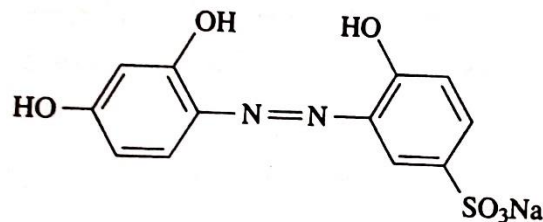
واکنشگرهای فلورسانس سنجی مفید برای تجزیه کاتیون ها ساختاری آروماتیک با دو یا چند گروه عاملی دهنده برای تشکیل کی لیت هستند.



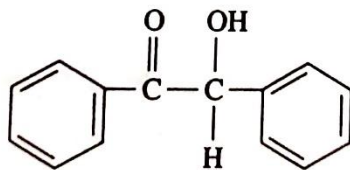
۸-هیدروکسی کینولین
(واکنشگر برای Be, Al
و سایر یونهای فلزی)



فلاوانول (واکنشگر
برای Sn و Zr)



آلیزارین گارنت R (واکنشگر
برای Al و F⁻)



بنزوین (واکنشگر برای
Si, Ge, Zn, B)

جدول ۱۵- ۲ روشهای فلوتورسانسجی برگزیده برای گونه‌های معدنی

تداخل	حساسیت $\mu\text{g/mL}$	طول موج		واکنشگر	یون
		فلوتورسانی	جذب		
Be, Co, Cr, Cu, F^- , NO_3^- , Ni, PO_4^{3-} , Th, Zr	۰.۰۰۷	۵۰۰	۴۷۰	آلیزارین گارنت R	Al^{3+}
Be, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, PO_4^{3-} , Th, Zr	۰.۰۰۱	۵۰۰	۴۷۰	کمپلکس Al آلیزارین گارنت R (فرونشانی)	F^-
Be, Sb	۰.۰۴	۴۵۰	۳۷۰	بنزوبین	$\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$
NH_4^+	۲	آبی	۳۶۵	۲- (۵- هیدروکسی فنیل) بنزوکسازول	Cd^{2+}
Mg	۰.۲	۵۸۰	۳۷۰	۸- هیدروکسی کینولین	Li^+
F^- , PO_4^{3-} , Zr	۰.۱	۴۷۰	۴۰۰	فلوانتول	Sn^{4+}
B, Be, Sb, یونهای رنگی	۱۰	سبز	-	بنزوبین	Zn^{2+}

تعیین فلورسانس سنجی گونه های آلی

▶ کاربرد در این زمینه برای گونه های آلی و زیست شیمیایی بسیار زیاد است. ترکیبات آلی، آنزیم ها، کوآنزیم ها، عوامل طبی، محصولات گیاهی، استروئید ها و ویتامین ها با این روش اندازه گیری شده اند.

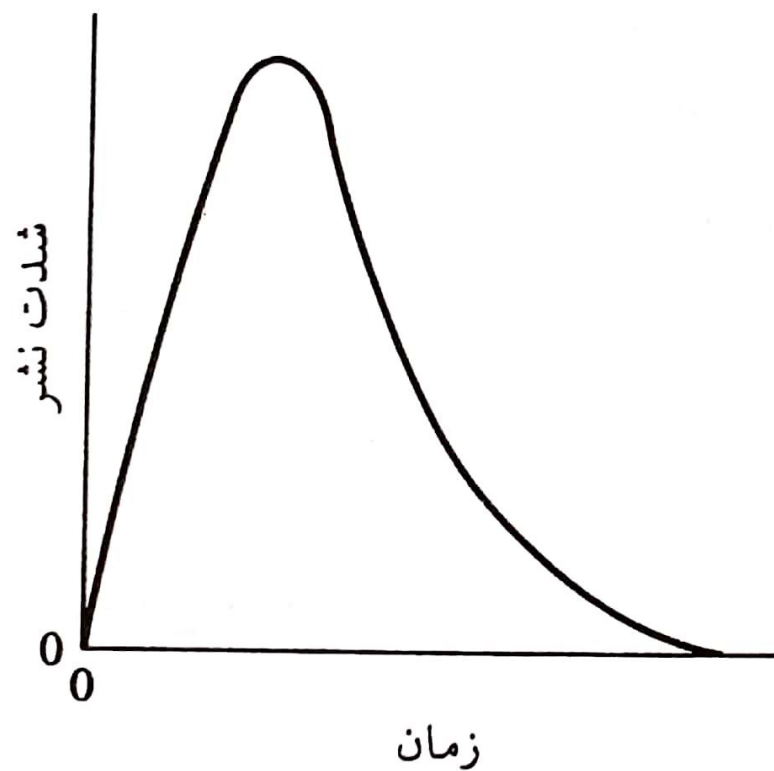
پدیده نورتابی شیمیایی

واکنشهای شیمیایی که نورتابی شیمیایی تولید می کنند کم است. بنابراین این روش برای تعداد کمی از گونه ها استفاده می شود. این روش گزینش پذیری زیاد، سادگی، حساسیت عالی را ایجاد می کند. نورتابی شیمیایی وقتی ایجاد می شود که واکنش شیمیایی گونه ای برانگیخته تولید کند که با بازگشت به حالت پایه نشر کند. ساده ترین نوع واکنش نورتابی شیمیایی را می توان به صورت زیر نشان داد:



$$C^* = C + h\nu$$

که در آن C^* نماینده حالت برانگیخته گونه C است و طیف، طیف حاصل از نور تابی C^* است.



شکل ۱۱-۱۵ شدت نشر نورتابی شیمیایی به صورت تابعی از زمان بعد از
اختلاط واکنشگرها.

مقدمه ای بر طیف بینی زیر قرمز

ناحیه زیر قرمز شامل اعداد موجی ۱۲۸۰۰ تا 10 cm^{-1} است که متناظر با طول موجهای ۰/۷۸ تا ۱۰۰۰ میکرومتر است.

از نظر دستگاه و کاربرد به سه ناحیه زیر قرمز نزدیک، میانه و دور تقسیم می شود. روش ها و کاربردهای مبتنی بر سه ناحیه کاملاً متفاوت است.

اندازه گیری در ناحیه زیر قرمز نزدیک به نورسنج ها و طیف نورسنج هایی که از نظر طراحی و اجزا مشابه با آنچه برای طیف سنجی فرابنفش-مرئی استفاده می شد، هستند. مهمترین کاربرد این ناحیه برای تجزیه کمی مواد صنعتی، کشاورزی و کنترل فرایندها است.

تا دهه ۸۰ میلادی دستگاههای ناحیه زیر قرمز میانه براساس توریهای پاشنده بوده اند و در حال حاضر براساس تبدیل فوریه اند. نورسنجهای براساس صافی های تداخلی کاربردهایی برای اندازه گیری ترکیب گازها و آلاینده های هوا پیدا کرده اند.

TABLE 16-1 IR Spectral Regions

Region	Wavelengths (λ), μm	Wavenumbers ($\bar{\nu}$), cm^{-1}	Frequencies (ν), Hz
Near	0.78 to 2.5	12800 to 4000	3.8×10^{14} to 1.2×10^{14}
Middle	2.5 to 50	4000 to 200	1.2×10^{14} to 6.0×10^{12}
Far	50 to 1000	200 to 10	6.0×10^{12} to 3.0×10^{11}
Most used	2.5 to 15	4000 to 670	1.2×10^{14} to 2.0×10^{13}

دستگاههای براساس تبدیل فوریه نسبتاً ارزان کاربردهای ناحیه میانه را افزایش داده است. این ناشی از بهبودی یک مرتبه بزرگی یا بیشتر در علامت به نوفه و همچنین حد آشکارسازی با دستگاههای تداخل سنج است.

قبل از این دستگاههای جدید، این ناحیه برای تجزیه آلی کیفی و تعیین ساختار براساس طیف های جذبی استفاده می شده. اما امروزه این ناحیه برای تجزیه کمی نمونه های پیچیده با طیف جذبی و نشری بکار میرود. در مطالعات میکروسکوپی سطح و تجزیه جامدات بوسیله بازتابندگی تضعیف شده کل و بازتابندگی پخشی و اندازه گیریهای نورصوتی نیز ظاهر شده است.

ناحیه زیر قرمز دور به علت مشکلات تجربی کاربردی محدود داشته. منابع برای این ناحیه که ضعیف اند بوسیله ی صافی های جداکننده مرتبه باز هم تابش را تضعیف می کنند. طیف سنج های تبدیل فوریه با کارایی بسیار بالا تا حدی این مشکل را حذف کرده اند.

نظریه طیف ینی جذبی زیر قرمز

طیف های جذبی و نشری و بازتابشی زیر قرمز برای گونه های مولکولی را می توان با این فرض که تمام آنها از تغییرات مختلف در انرژی بوجود آمده از گذارهای مولکولی از یک حالت انرژی ارتعاشی به حالت انرژی دیگر ناشی می شود، بدست آورد.

شکل

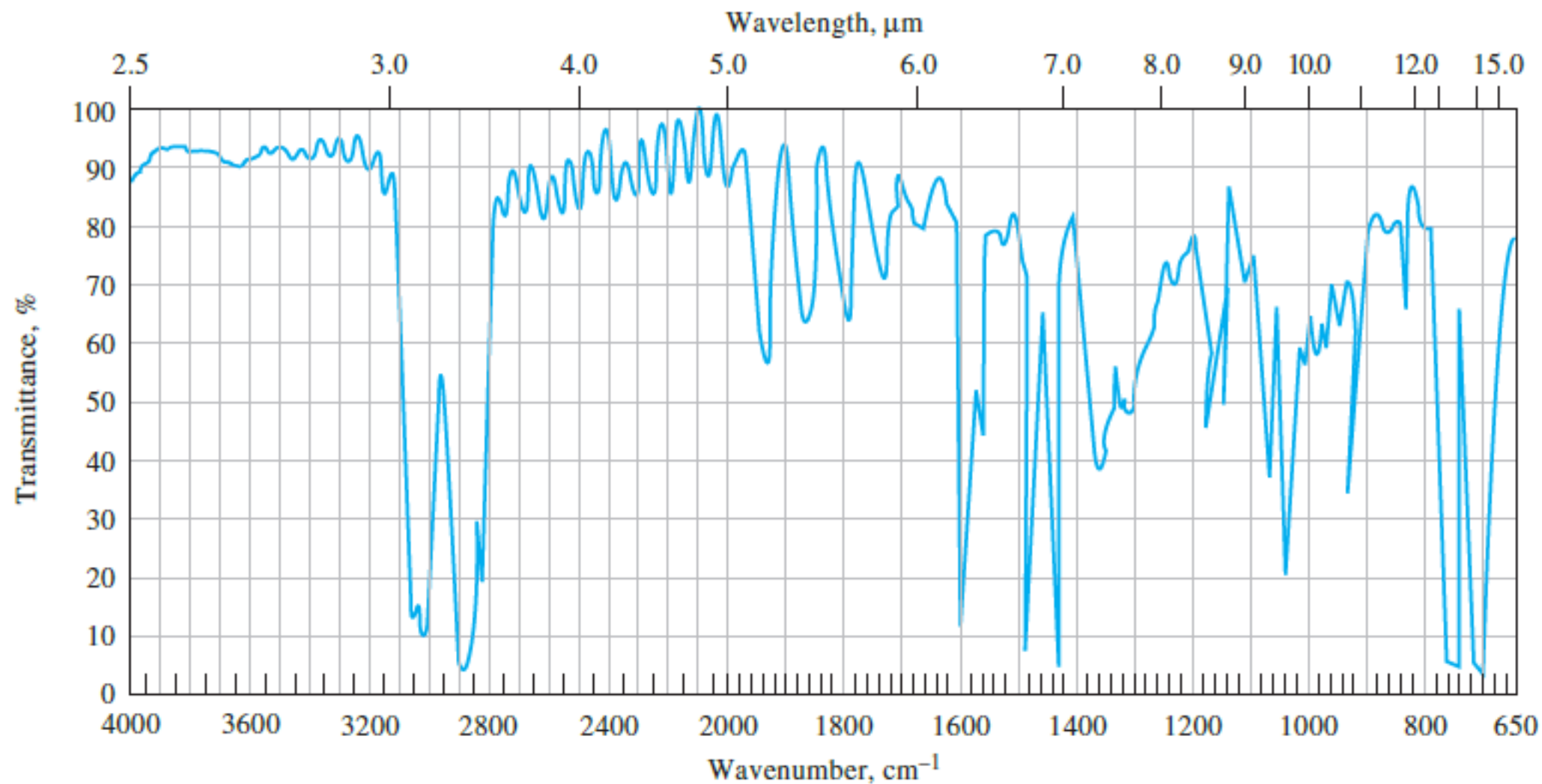


FIGURE 16-1 IR absorption spectrum of a thin polystyrene film. Note the scale change on the x-axis at 2000 cm⁻¹.

مقدمه

شکل خروجی یک طیف سنج زیر قرمز است. محور عرض برحسب عبور و محور طول برحسب عدد موجی است. در دستگاههای جدید مجهز به کامپیوتر می توان محورها را با خروجی های مختلف داشت.

بدلیل تناسب انرژی با عدد موجی و فرکانس این پارامترها ترجیح داده می شوند. فرکانس تابش جذب شده همان فرکانس ارتعاش مولکولی است که مسئول جذب است. ولی عمده‌تاً محور با عدد موجی نشان داده می شود به علت عدم تناسب فرکانس که اعداد بزرگی هستند و فرکانس و عدد موجی متناسب هستند. مقیاس محور طول در اعداد موجی بالای ۲۰۰۰ تغییر می کند و اطلاعات بیشتر در زیر ۲۰۰۰ است.

تغییرات دوقطبی در ارتعاشها و چرخشها

ناحیه زیر قرمز انرژی کافی برای انتقالات الکترونی ندارد و مولکولهایی با اختلاف انرژی کوچک بین حالت‌های مختلف ارتعاشی و چرخشی انتقال انجام می دهند.

برای جذب تابش زیر قرمز گشتاور دوقطبی مولکول باید در نتیجه چرخش و ارتعاش تغییری خالص داشته باشد و میدان متناوب تابش برهمکنشی با مولکول خواهد داشت. مثلاً توزیع بار (چگالی) در اطراف مولکول هیدروژن کلرید متقارن نیست چون چگالی بار اطراف اتم کلر بیشتر است. پس این مولکول گشتاور دوقطبی بزرگی داشته و قطبی نامیده می شود. گشتاور دوقطبی با اختلاف اندازه بارها و فاصله بین دو مرکز بار تعیین می شود. با ارتعاش این مولکول افت و خیزی منظم در گشتاور دوقطبی ایجاد شده و میدانی ایجاد می شود که می تواند با میدان تابش برهمکنش داشته باشد. با هماهنگی فرکانس تابش با فرکانس ارتعاشی طبیعی در مولکول، انتقال انرژی خالص انجام گرفته و به تغییری در دامنه ارتعاش مولکول منجر میشود و جذب دیده میشود.

به همین شکل چرخشهای نامتقارن حول مراکز جرم آنها به افت و خیزی دوره ای در دوقطبی منجر شده و احتمال برهمکنش با تابش وجود دارد.

تغییری خالص در گشتاور دوقطبی طی ارتعاش یا چرخش گونه های جور هسته مانند O_2 ، N_2 و Cl_2 دیده نمیشود. بنابراین در زیرقرمز جذب انجام نمی دهند. بجز چند ترکیب از این نوع تمام گونه های مولکولی تابش زیر قرمز را جذب می کنند.

گذارهای چرخشی

انرژی لازم برای تغییر در تراز چرخشی کم است و با تابش با عدد موجی 100 cm^{-1} یا کمتر یعنی بزرگتر از 100 میکرومتر مطابقت دارد. این ترازها نیز کوانتیده اند و برای گازها در ناحیه زیر قرمز دور خطوطی مجزا می دهند که در مایعات و جامدات با برخوردها این انتقالات دیده نمیشوند.

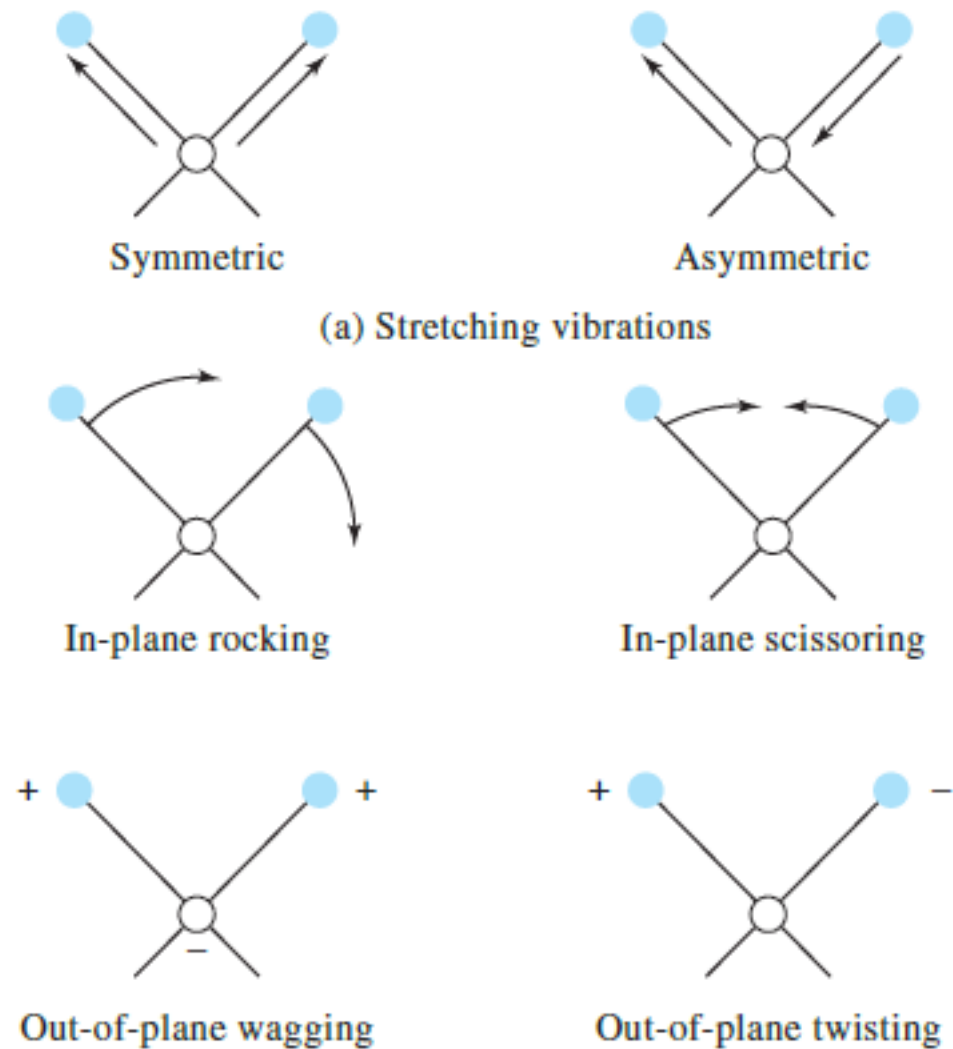
گذارهای ارتعاشی-چرخشی

انتقال بین ترازهای ارتعاشی کوانتیده به انرژی تابش در حد ناحیه زیر قرمز میانه نیاز دارد. در حالت گاز هر انتقال ارتعاشی از دسته ای از خطوط نزدیک به هم که ناشی از ترازهای چرخشی سوار بر آن تراز ارتعاشی هستند، تشکیل شده که در حالت مایع و جامد از چرخشها ممانعت شده و پیک ارتعاشی پهن بجای پیک ارتعاشی-چرخشی مشاهده می شود.

انواع ارتعاش های مولکولی

موقعیت نسبی اتمها در مولکول ثابت نیست و بعلت وجود انواع ارتعاشات و چرخشها حول پیوندها در حال افت و خیز است. برای مولکولهای دو یا سه اتمی تعداد و ماهیت ارتعاشات را میتوان مشخص کرد و به جذب ارتباط داد. برای مولکولهای چند اتمی به دلیل تعداد زیاد مراکز ارتعاشی و برهمکنش بین این مراکز، کار تجزیه بسیار مشکل است.

ارتعاشات به دو گروه اصلی کششی و خمشی تقسیم می شوند. نوع کششی شامل تغییری پیوسته در فاصله بین اتمها در طول محور پیوند دو اتم است. نوع خمشی با تغییر در زوایه بین دو پیوند مشخص شده و چهار نوع است: قیچی وار، گهواره ای، جنبانه ای و رقاصکی (شکل).



(b) Bending vibrations

FIGURE 16-2 Types of molecular vibrations. Note that + indicates motion from the page toward the reader and – indicates motion away from the reader.

در مولکولی حاوی بیش از دو اتم تمام انواع ارتعاشات شکل امکانپذیر است. اگر ارتعاشات شامل پیوندهای مرتبط با یک اتم مرکزی تک باشند برهمکنش یا جفت شدن ارتعاشات هم ممکن است که نتیجه آن تغییر در مشخصات ارتعاش درگیر است.

در قسمت بعد ارتعاشات منزوی با یک الگوی مکانیکی ساده به نام نوسانگر هماهنگ بررسی میشود.

الگوی مکانیکی یک ارتعاش کششی در مولکول دو اتمی

الگوی مکانیکی متشکل از دو جرم که با یک فنر به هم متصل اند، شبیه سازی میشود. به هم خوردن و وضعیت یکی از این دو جرم در طول محور فنر به ارتعاش منجر میشود که حرکت هماهنگ ساده نامیده میشود.

انرژی پتانسیل جرم و فنر در وضعیت سکون یا تعادلی صفر است. با فشردن یا کشیدن فنر انرژی پتانسیل سیستم به اندازه کار لازم برای جابجایی جرم زیاد می شود:

$$dE = -Fdy$$

$$dE = kydy$$

انتگرالگیری بین موقعیت تعادلی و y :

$$E = 1/2 ky^2$$

شکل این رابطه به صورت سهمی است.

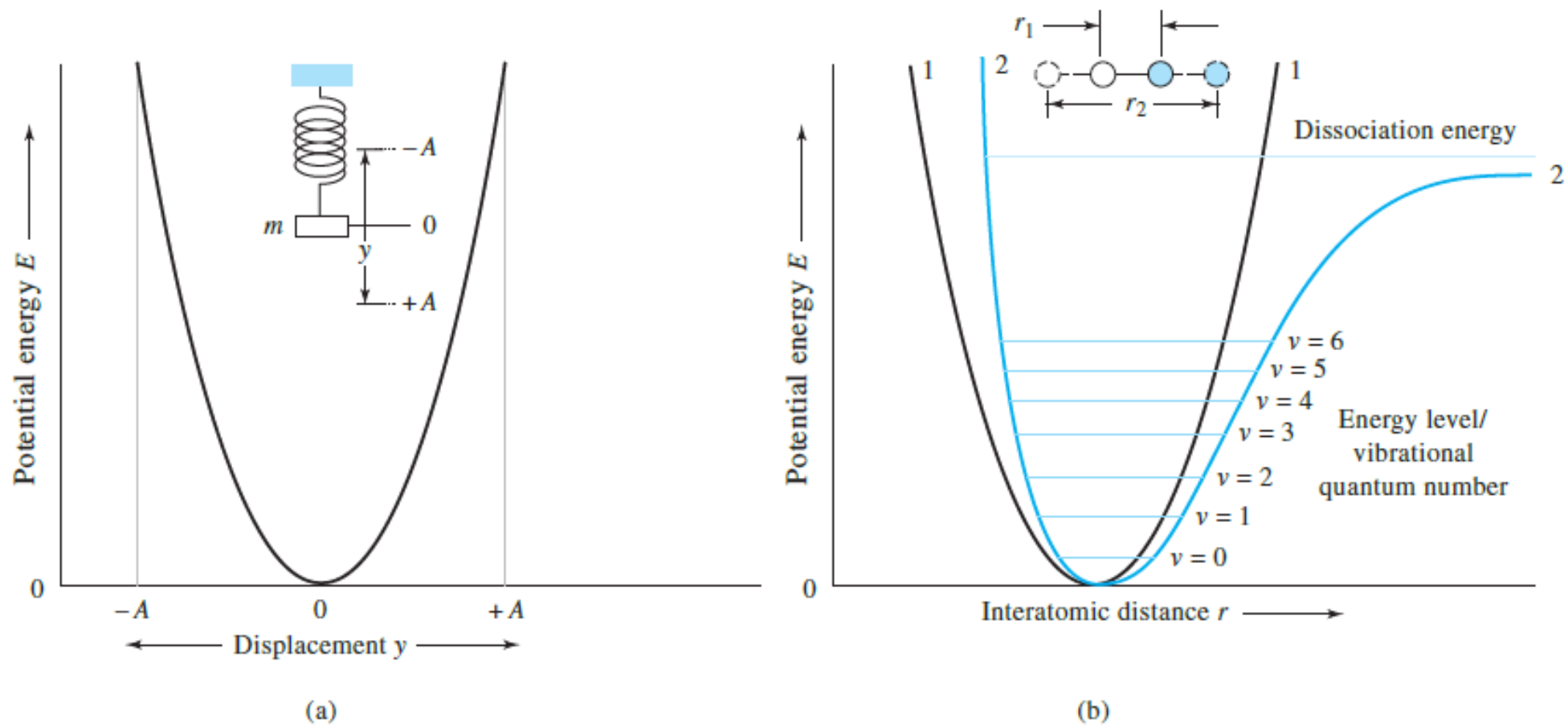


FIGURE 16-3 Potential-energy diagrams. (a) Harmonic oscillator. (b) Curve 1, harmonic oscillator; curve 2, anharmonic motion.

فرکانس ارتعاشی

حرکت جرم بصورت تابعی از زمان در نهایت به فرکانس طبیعی نوسان منجر شود:

$$V_m = 1/2\pi(k/m)^{1/2}$$

این فرکانس مستقل از انرژی تحمیل شده به سیستم است و تغییرات در انرژی به تغییر در دامنه ارتعاش منجر می شود.

برای سیستم متشکل از دو جرم m_1 و m_2 که بوسیله یک فنر به هم متصل شده اند:

$$V_m = 1/2\pi(k/\mu)^{1/2} = 1/2\pi(k(m_1+m_2)/m_1m_2))^{1/2}$$

μ جرم کاهش یافته است.

ارتعاشات مولکولی

رفتار یک ارتعاش مولکولی مشابه الگوی تشریح شده است. با جایگزین کردن جرمهای دو اتم تشکیل دهنده مولکول در جرم کاهش یافته، فرکانس ارتعاش بدست می آید. در این رابطه k ثابت نیرو برای پیوند شیمیایی است و معیاری از سفتی پیوند و نه الزاما قدرت آن می باشد.

طرز عمل کوانتومی با ارتعاشات

معادلات تشریح شده رفتار ذرات اتمی را بطور کامل تشریح نمی کنند. طبیعت کوانتومی انرژی های ارتعاشی در این معادلات ظاهر نمیشود. ولی می توان شکل زیر را از معادله نوشت:

$$E=(v+1/2)h/2\pi(k/\mu)^{1/2}$$

v در این رابطه عدد کوانتومی ارتعاشی است می تواند اعداد 0 و 1 و 2 و ... داشته باشد پس مقادیر انرژی خاص و کوانتومی را دارد.

با تابشی که انرژی آن متناظر با فاصله ترازهای ارتعاشی باشد یک گذار ارتعاشی رخ می دهد البته بشرطی که ارتعاش باعث تغییر در دوقطبی شود. انرژی انتقال:

$$\Delta E=hv_m=h/2\pi(k/\mu)^{1/2}$$

با توجه به اینکه در دمای اتاق اکثر مولکولها در حالت پایه هستند ($v=0$):

$$E_0=1/2hv_m$$

و ارتقا به اولین حالت برانگیخته ارتعاشی ($v=1$) با انرژی:

$$E_1=3/2hv_m$$

بنابراین این انتقال به انرژی زیر نیاز دارد:

$$E=hv_m$$

برای بیان تابش را برحسب عدد موجی بیان کنیم:

$$\bar{v}=1/2\pi c(k/\mu)^{1/2}=5.3*10^{-12}(k/\mu)^{1/2}$$

$\bar{v}$ واحد cm^{-1} و k واحد N/m و c سرعت نور با واحد cm/s و μ با واحد kg .

این معادله و اندازه گیری های زیرقرمز امکان تعیین ثابتهای نیرو برای انواع مختلف پیوند شیمیایی را فراهم می آورد. بطور کلی k برای اکثر پیوندهای یگانه در گستره ۳۰۰ تا ۸۰۰ N/m با مقدار متوسط ۵۰۰ است. برای پیوندهای دو و سه گانه تقریباً دو و سه برابر یعنی ۱۰۰۰ و ۱۵۰۰ می باشد.

مقادیر تقریبی عدد موجی و طول موج پیک اصلی جذب مربوط به ارتعاشات کششی گروه کربونیل (C=O) را محاسبه کنید.

The mass of the carbon atom in kilograms is given by

$$\begin{aligned} m_1 &= \frac{12 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}}{6.0 \times 10^{23} \text{ atom/mol}} \times 1 \text{ atom} \\ &= 2.0 \times 10^{-26} \text{ kg} \end{aligned}$$

Similarly, for oxygen,

$$m_2 = (16 \times 10^{-3}) / (6.0 \times 10^{23}) = 2.7 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

and the reduced mass μ is given by (Equation 16-9)

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{2.0 \times 10^{-26} \text{ kg} \times 2.7 \times 10^{-26} \text{ kg}}{(2.0 + 2.7) \times 10^{-26} \text{ kg}} \\ &= 1.1 \times 10^{-26} \text{ kg} \end{aligned}$$

As noted earlier, the force constant for the typical double bond is about $1 \times 10^3 \text{ N/m}$. Substituting this value and μ into Equation 16-15 gives

$$\begin{aligned} \bar{\nu} &= 5.3 \times 10^{-12} \text{ s/cm} \sqrt{\frac{1 \times 10^3 \text{ N/m}}{1.1 \times 10^{-26} \text{ kg}}} \\ &= 1.6 \times 10^3 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

The carbonyl stretching band is found experimentally to be in the region of $1600 \text{ to } 1800 \text{ cm}^{-1}$ ($6.3 \text{ to } 5.6 \mu\text{m}$).

قواعد گزینش

از روابط گذشته استنباط می شود که انرژی لازم برای گذار از تراز ۱ به ۲ و یا از ۲ به ۳ باید برابر با انرژی لازم برای گذار ۰ به ۱ باشد. بعلاوه نظریه کوانتومی نشان می دهد که تنها گذارهایی انجام پذیرند که تغییری در عدد کوانتومی برابر ۱ رخ دهد ($\Delta v = \pm 1$).

چون ترازهای ارتعاشی در فواصل یکسان از یکدیگر قرار دارند، برای هر ارتعاش مولکولی معین باید تنها یک پیک جذب مشاهده شود.

نوسانگر ناهماهنگ

وقتی دو اتم به یکدیگر نزدیک می شوند دافعه بین هسته ها نیروی تولید می کند که در جهت نیروی بازگردان پیوند عمل می کند. پس انتظار می رود انرژی پتانسیل سریعتر از آنچه نوسانگر هماهنگ پیش بینی می کند، افزایش یابد. در حد دیگر نوسان در جایی که فاصله بین اتمی به حدی می رسد که تفکیک اتمها انجام می شود و کاهش در نیروی بازگردان و بنابراین در انرژی پتانسیل بوجود می آید. در انرژی های پتانسیل کم منحنی های هماهنگ و ناهماهنگ تقریبا مشابهند.

ناهماهنگی به دو نوع انحراف منجر می شود. در اعداد کوانتومی بالاتر تفاوت در انرژی ترازها کم میشود و از قواعد گزینش بطور کامل تبعیت نمی شود پس گذارهایی با 3 یا $\Delta v = \pm 2$ مشاهده می شود که مسئول ظهور بالاتن هایی در فرکانسهایی برابر با تقریبا دو یا سه برابر فرکانس خط اصلی هستند. جذب خطوط بالاتن کم است.

طیفهای ارتعاشی با برهمکنش ارتعاشات مختلف پیچیده شده و پیکهای جذبی تولید می کنند که فرکانس آنها تقریبا برابر مجموع یا تفاضل فرکانسهای اصلی برهمکنش کننده است که البته شدت آنها هم کم است.

شیوه های ارتعاشی

برای مولکولهای دو یا سه اتمی تعداد و نوع ارتعاشات و اینکه منجر به جذب می شوند یا خیر قابل پیش بینی است.

تعداد ارتعاشات مولکول چند اتمی به این طریق محاسبه می شود. مولکول حاوی N اتم $3N$ محور برای حرکت و به همین تعداد درجه آزادی دارد. برای تعیین حرکت مولکول باید موارد زیر را در نظر بگیریم: ۱- حرکت انتقالی کل مولکول در فضا ۲- حرکت چرخشی کل مولکول حول گرانیگاه ۳- حرکت هر کدام از اتمها نسبت به اتمهای دیگر (ارتعاشات انفرادی).

حرکت انتقالی کل مولکول سه محور نیاز دارد که ۳ درجه آزادی را مصرف می کند و ۳ درجه آزادی دیگر برای چرخش کل مولکول نیاز است. پس $3N-6$ درجه آزادی باقیمانده شامل حرکات بین اتمی است و از این رو نمایشگر تعداد ارتعاشات ممکن درون مولکول است.

در مولکول خطی با قرار گرفتن تمام اتمها در یک خط، چرخش مولکول حول محور پیوند ممکن نیست پس دو درجه آزادی برای چرخش کافی است. پس برای مولکول خطی تعداد ارتعاشات $3N-5$ است. این تعداد شیوه های ارتعاشی شیوه نرمال گفته می شوند.

چهار عامل باعث می شود که تعداد پیک های جذبی نسبت به تعدادی شیوه های نرمال محاسبه شده کمتر باشد. : ۱- تقارن مولکولی به شکلی باشد که ارتعاش تغییری در دوقطبی مولکول ایجاد نکند. ۲- انرژی دو یا چند ارتعاش یکسان یا تقریباً یکسان باشد. ۳- شدت جذب خیلی کم باشد و قابل تشخیص نباشد. ۴- انرژی ارتعاشی در خارج از گستره دستگاه باشد.

تعداد بیشتر پیکهای ارتعاشی ناشی از بالاتن ها و یا برانگیختگی دو شیوه ارتعاشی با یک فوتون بطور همزمان که نوار ترکیبی بدهد. فرکانس نوار ترکیبی تقریباً برابر مجموع یا تفاضل دو فرکانس اصلی است. یعنی یک کوانتوم انرژی بوسیله دو پیوند جذب شود.

جفت شدن ارتعاشی

انرژی و طول موج پیک جذبی یک ارتعاش تحت تاثیر (یا جفت شدن) سایر ارتعاشات مولکول قرار می گیرد. عوامل موثر بر میزان جفت شدن موثرند:

- ۱- جفت شدن قوی بین ارتعاشات کششی با اشتراک یک اتم بین دو ارتعاش
- ۲- جفت شدن بین ارتعاشات خمشی با وجود یک پیوند مشترک
- ۳- جفت شدن بین یک ارتعاش کششی و خمشی در صورتی که ارتعاش کششی یک ضلع زاویه ای را که ارتعاش خمشی تغییر می کند تشکیل دهد.
- ۴- هنگامی که انرژی گروههای جفت شده نزدیک باشد برهمکنش بیشتر است.
- ۵- گروههایی که دو یا چند پیوند از هم فاصله دارند برهمکنش ناچیز دارند.
- ۶- جفت شدن نیاز به این دارد که ارتعاشات از گونه هایی با تقارن یکسان باشند.

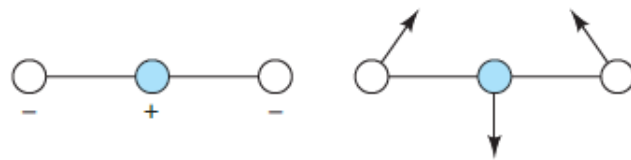
طیف زیر قرمز کربن دی اکسید

بدون جفت شدن انتظار می رود که یک پیک جذب در عدد موجی پیک جذبی ارتعاش کششی $C=O$ در کتون آلیفاتیک مشاهده شود. بطور تجربی کربن دی اکسید دو پیک جذبی در 2330 و 667 cm^{-1} نشان می دهد.

این مولکول خطی ۴ شیوه نرمال دارد. دو ارتعاش کششی امکان دارد و با وجود اتم کربن مشترک، برهمکنش آنها نیز ممکن است. یکی از این ارتعاشات جفت شده متقارن و دیگری بی تقارن است:



چون در نوع متقارن دو اتم اکسیژن همزمان به کربن نزدیک یا دور می شوند بنابراین تغییری در دوقطبی ایجاد نشده و غیرفعال است. در ارتعاش بی تقارن یک اتم اکسیژن از اتم کربن دور و اتم کربن به اتم اکسیژن دیگر نزدیک می شود. پس تغییری خالص در دوقطبی ایجاد شده و این ارتعاش در 2330 cm^{-1} جذب انجام می دهد.

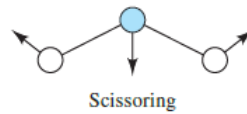
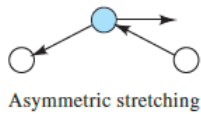
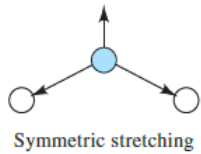


دو شیوه ارتعاشی باقیمانده ارتعاشات قیچی وارند:

این دو ارتعاش خمشی در واقع اجزای تفکیک شده حرکت خمشی در تمام صفحات ممکن حول محور پیوند هستند که انرژی یکسان داشته و پیک جذبی در 667 cm^{-1} رخ می دهد. بنابراین همتراز نامیده می شوند.

طیف آب، گوگرد دی اکسید و نیتروژن دی اکسید

این مولکولها سه اتمی غیرخطی هستند با ۳ شیوه ارتعاشی:



چون اتم مرکزی با دو اتم دیگر در یک خط نیست، ارتعاش کششی متقارن منجر به تغییر دوقطبی شده و جذب در زیرقرمز مشاهده می شود. ارتعاشات متقارن و غیرمتقارن آب پیکهای جذبی در 3650 و 3760 cm^{-1} می دهند. تنها یک ارتعاش قیچی وار دیده می شود چون حرکت صفحه مولکول یک درجه آزادی چرخشی را تشکیل می دهد. در مولکول آب ارتعاش خمشی سبب جذب در 1595 cm^{-1} میشود.

تفاوت در رفتار مولکولهای سه اتمی خطی و غیرخطی (به ترتیب ۲ و ۳ پیک جذبی) نشان میدهد که طیف بینی جذبی زیرقرمز میتواند برای تشخیص شکل مولکول بکار رود.

جفت شدن ارتعاشات باعث میشود که موقعیت پیک جذبی یک گروه عاملی را نتوان تعیین کرد. فرکانس کششی C-O در متانول 1034 در اتانول 1053 و در ۲-بوتانول 1105 cm^{-1} است که ناشی از جفت شدن با C-C یا C-H مجاور می باشد.

منابع

جامدات بی اثرند که تا دماهای ۱۵۰۰ تا ۲۲۰۰ کلوین گرم میشوند که تابش پیوسته جسم سیاه تولید می شود.

افروزه نرنست:

از اکسید خاکیهای نادر بشکل استوانه با قطر ۱ تا ۲ mm و طول ۲۰ mm است. برای اتصال الکتریکی در دو سر استوانه پلاتین لحیم شده است. ضریب دمای مقاومت الکتریکی منفی دارد پس باید قبل از رسیدن به دمای موردنظر با عبور جریان با استفاده از منبعی خارجی سرخ شود.

منبع گلوبار:

میله ای از جنس سیلیسیم کاربرد است با طول ۵۰ mm و قطر ۵ mm است. ضریب دمای مقاومت الکتریکی مثبت دارد که مزیت آن است.

سیم ملتهب:

شدت آن از دو تای قبلی کمتر است ولی طول عمر بیشتر دارد. سیم نیکروم

ترانسدیوسرها

دو دسته کلی : ۱- گرمایی ۲- فوتورسانا

گرمایی:

پاسخ آنها ناشی از اثر گرمایی تابش است. برای کل ناحیه زیرقرمز بجز ناحیه طول موج کوتاه بکار میرود. جسم جاذب تابش، سیاه، با اندازه و ضخامت کم و با ظرفیت گرمایی کوچک است. نوفه گرمایی محیط مشکل ایجاد می کند پس در خلا قرار می دهند و برای تصحیح آثار محیطی تابش برش داده میشود. ترموکوپل از این نوع است.

نوع دیگر بولومتر است. که نوعی دماسنج مقاومتی ساخته شده از نوارهای پلاتین یا نیکل یا یک نیمرساناست (ترمیستور). این مواد تغییری نسبتا بزرگ در مقاومت با دما دارند.

فوتورسانا

متشکل از لایه نازک نیمرسانایی مانند سرب سولفید، جیوه کادمیم تلورید یا ایندیم آنتیمونید رسوب داده شده روی سطحی شیشه ای است و برای محافظت در خلا قرار دارد. جذب تابش باعث ارتقای الکترونها به نوار رسانش شده و مقاومت کاهش می یابد.

دستگاهها

سه نوع دستگاه تجاری: ۱- طیف نورسنگ ها با توری پاشنده برای کارهای کیفی ۲- دستگاههای تسهیمی که از تبدیل فوریه استفاده می کنند برای کاربرد کمی و کیفی. ۳- طیف سنگ های ناپاشنده برای اندازه گیری های کمی گونه های آلی در جو با جذب یا نشر یا بازتابندگی.

طیف سنج های تبدیل فوری

سرعت، تفکیک بالا، حساسیت و دقت و صحت بالا دارند.

بر اساس تداخل سنج مایکلسون هستند. تک پرتوی هستند.

تنها با روش فوری می توان علامتهای خیلی ضعیف را از نویز محیط جدا کرد (مثلاً مطالعه طیف های زیرقرمز ستارگان دور).

سه مزیت دارند: ۱- کارایی (throughput) یا مزیت Jaquinot. که ناشی از تعداد کم اجزا نوری دستگاه است و شکافی برای تضعیف تابش ندارند. پس توان تابشی که به آشکارساز می رسد بسیار بیشتر از دستگاههای پاشنده است و نسبت علامت به نویز بالاتر است.

۲- توان بالای تفکیک و تکرارپذیری طول موج که امکان تجزیه طیفهای پیچیده را فراهم می کند.

۳- مزیت تسهیمی (multiplex) یا Fellgett ناشی از رسیدن همزمان تمام عناصر منبع به آشکارساز است و بنابراین طیف کامل در زمانی کوتاه ثبت می شود.

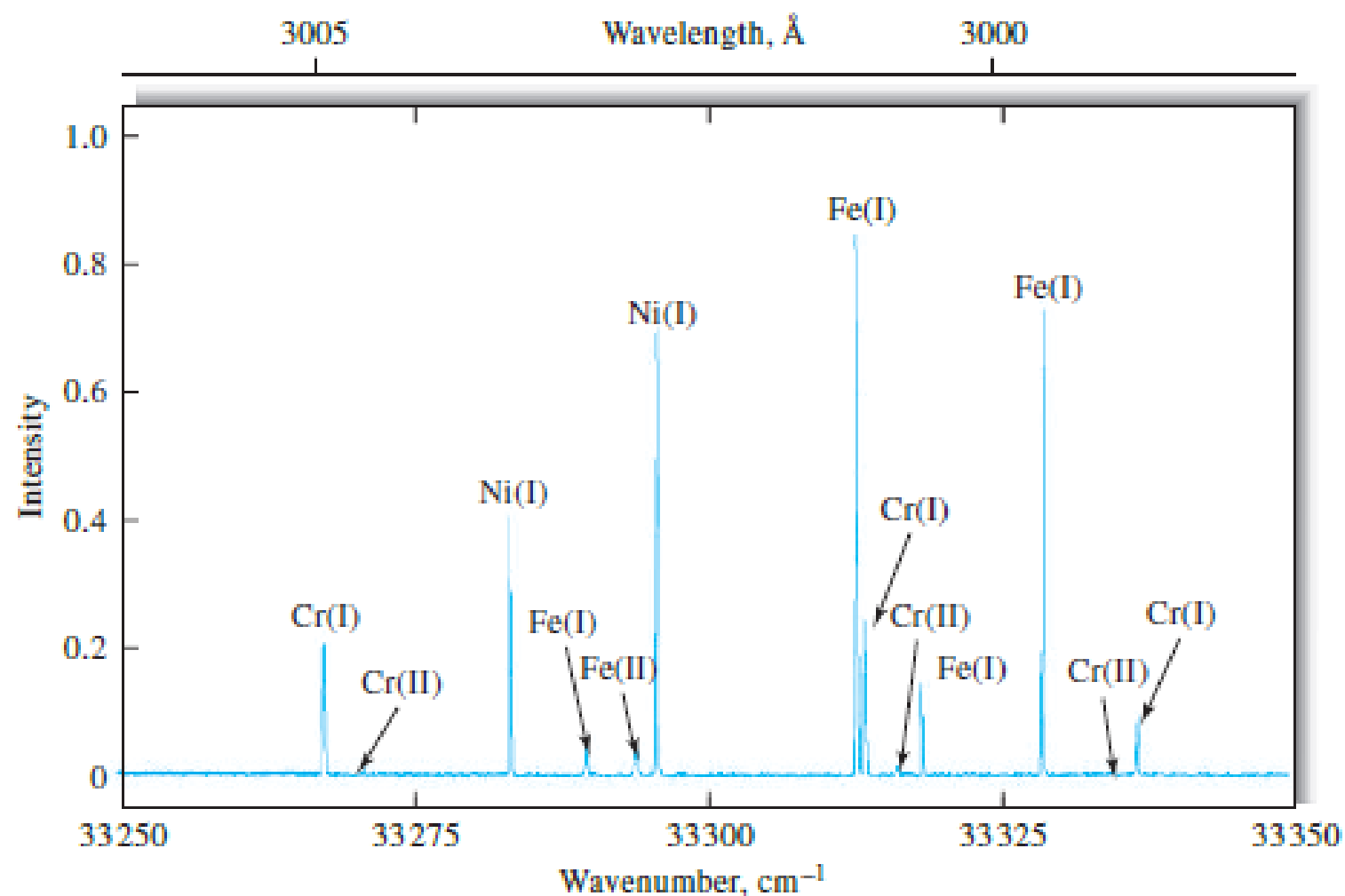


FIGURE 7-40 An iron emission spectrum illustrating the high resolving power of a Fourier transform emission spectrometer. (From A. P. Thorne, *Anal. Chem.*, **1991**, 63, 57A, DOI: 10.1021/ac00002a712. Copyright 1991 American Chemical Society.)

اگر یک طیف از تعداد m اندازه گیری عبور منفرد در فواصل فرکانس یا طول موج با فاصله یکسان ساخته شده باشد کیفیت طیف یعنی جزییات طیفی با زیادتر شدن اجزا یا کم شدن فاصله فرکانسها افزایش می یابد. پس باید برای افزایش کیفیت طیفی ، m زیادتر شود. با افزایش تعداد اجزای تفکیک زمان لازم برای ثبت طیف با دستگاه پوششی زیاد می شود.

برای دیدن پهنای کمتر تفکیک در دستگاههای نوری، کاهش شدید علامت به نویز مشاهده خواهد شد چون باید شکافهایی باریکتر بکار روند. در زیرقرمز کاهش در علامت با کاهشی متناظر در نویز همراه نیست.

با میانگین گیری بهبود قابل توجه در نسبت علامت به نویز دیده می شود.

$$\left(\frac{S}{N}\right)_n = \sqrt{n} \left(\frac{S}{N}\right)_i$$

با دستگاههای معمولی با زمان پوشش زیاد میانگین گیری پرهزینه است. ولی در طیف بینی تبدیل فوریه با زمان بسیار کم برای ثبت طیف و میانگین گیری نسبت علامت به نوفه بهبود می یابد. مثلاً یک طیف اگر در 0.5 ثانیه ثبت شود و با دستگاه معمولی 750 ثانیه نیاز باشد در همین زمان 1500 طیف ثبت شده و نسبت علامت به نوفه به اندازه ریشه دوم 1500 یعنی 39 برابر بهبود می یابد.

دستگاههای زیرقرمز عمدتاً از نوع تبدیل فوری هستند و برای نواحی فرابنفش مرئی و زیرقرمز نزدیک کمتر متداول هستند چون محدود کننده علامت به نویز در اینجا در نویز اشکار ساز نیست بلکه در منبع وجود دارد. که برعکس نویز اشکار ساز اینها با افزایش توان منبع و علامت زیاد می شوند. همچنین کل نویز برای تمام اجزا تفکیک در تبدیل فوری تمایل دارد که بطور یکنواخت در کل طیف تبدیل میانگین گیری و پخش شود. پس نسبت علامت به نویز برای پیکهای قوی بهبود یافته و برای پیک های ضعیف تخریب می شود.

برای نویز لرزشی منبع که ناشی از تابش زمینه منابع است تخریب علامت به نویز برای تمام پیکها مشاهده شده و عیب تسهیمی نامیده می شود و مانع از بکارگیری تبدیل فوری در طیف بینی فرابنفش-مرئی می شود.

طیف بینی قلمرو زمان

طیف بینی معمولی طیف بینی قلمرو فرکانس است و توان تابش بصورت تابعی از فرکانس یا عدد موجی ثبت میشوند.

طیف بینی قلمرو زمان با تبدیل فوریه بدست می آید و تغییرات در توان تابش با زمان را ثبت می کند.

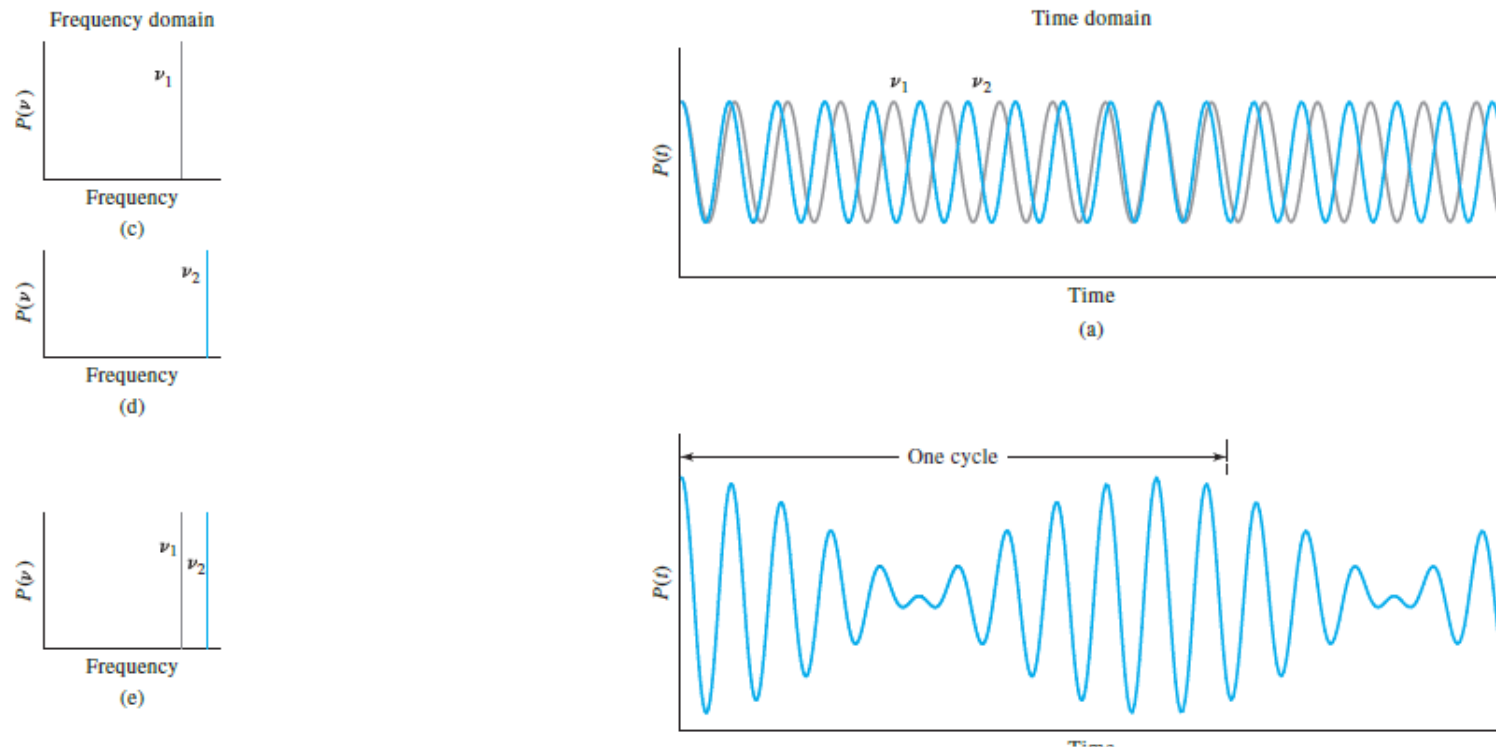


FIGURE 7-41 (a) Time-domain plot of two slightly different frequencies of the same amplitude ν_1 and ν_2 . (b) Time-domain plot of the sum of the two waveforms in (a). (c) Frequency-domain plot of ν_1 . (d) Frequency-domain plot of ν_2 . (e) Frequency-domain plot of the waveform in (b).

طیف قلمرو زمان برای منبعی با چند فرکانس پیچیده تر است. با از فاز خارج شدن بیشتر و بیشتر طول موجهای مختلف با فواصل نزدیک مختلف توان علامت کاهش می یابد. طیف قلمرو زمان حاوی همان اطلاعات قلمرو فرکانس است و با دستکاری مکانیکی یکی به دیگری قابل تبدیل است. تبدیل متقابل قلمروهای زمان و فرکانس پیچیده بوده و با رایانه قابل انجام است.

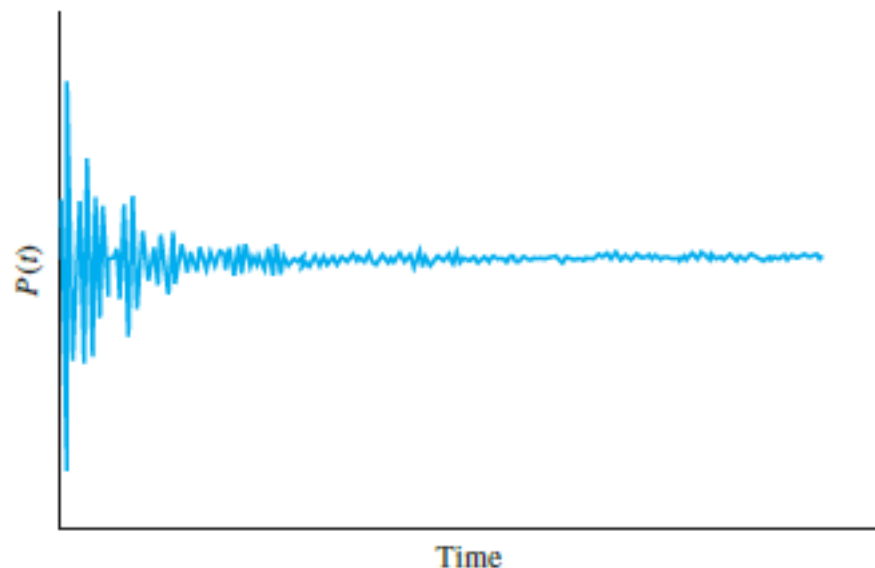


FIGURE 7-42 Time-domain signal of a source made up of many wavelengths.

بدست آوردن طیف قلمرو زمان با تداخل سنج مایکلسون

طیفهای قلمرو زمان قبلی بطور تجربی قابل بدست آوردن نیستند چون ترانسدیوسری که به تغییرات توان در فرکانسهای بالا جواب دهد، وجود ندارد. ترانسدیوسر معمول علامتی که توان متوسط تابش با فرکانس بالا می باشد، خواهد داد و تغییرات تناوبی را نشان نمی دهد. بنابراین بدست آوردن طیف های قلمرو زمان به روشی برای تبدیل یا مدوله کردن یک علامت با فرکانس زیاد به علامتی با فرکانس قابل اندازه گیری بدون تغییر شکل روابط زمان بکار رفته در علامت نیاز دارد. یعنی فرکانسهای در علامت مدوله شده باید مستقیماً متناسب با فرکانسهای در علامت اولیه باشند. از تداخل سنج مایکلسون برای این منظور استفاده می شود.

این تداخل سنج وسیله ای است که باریکه ای از تابش را به دو باریکه با توان تقریباً یکسان تقسیم کرده و سپس بطریقی آنها را ترکیب می کند که تغییرات شدت باریکه ترکیب شده را بتوان بصورت تابعی از تفاوتهای طول مسیر دو نیمه اندازه گرفت.

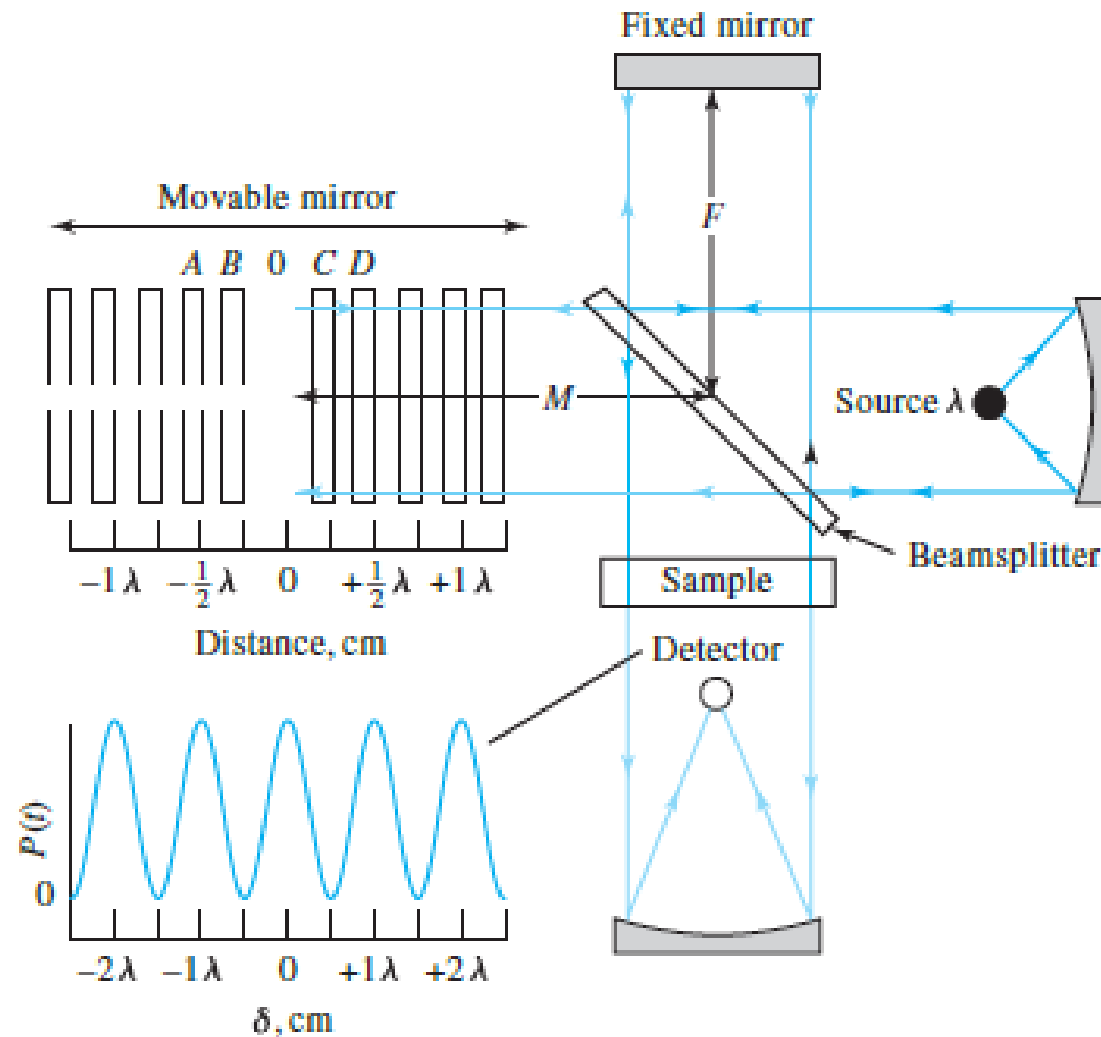


FIGURE 7-43 Schematic of a Michelson interferometer illuminated by a monochromatic source.

باریکه ای از تابش منبع موازی شده و روی شکافنده باریکه می افتد و نصف آن بازتابیده و نصف آن عبور داده می شود. باریکه های بازتابی از دو آینه ثابت و متحرک در شکافنده دوباره به هم می رسند و نصف هر باریکه بطرف نمونه و سپس آشکارساز میرود و دو نصف دیگر بطرف منبع برمیگردند. دو نصفی که به نمونه و سپس آشکارساز میرسند برای اهداف تجزیه ای بکار میروند.

حرکت افقی آینه متحرک باعث افت و خیز توان تابشی که به آشکارساز میرسد که این افت و خیز قابل پیش بینی است. در صورتی که فاصله دو آینه از شکافنده برابر باشد (موقعیت ۰) دو قسمت باریکه ترکیب شده همفاز بوده و توان ماکزیمم است. با منبعی تکفام حرکت آینه متحرک در هر جهت با فاصله ای برابر دقیقا یک چهارم طول موج (موقعیت B یا C در شکل) طول مسیر باریکه بازتابی را برابر نصف طول موج تغییر خواهد داد. در این شرایط تداخل تخریبی توان باریکه های ترکیب شده را به صفر می کاهد. حرکت بیشتر به نقاط A یا D دو نصف را همفاز کرده و تداخل سازنده دیده میشود.

تفاوت در طول مسیر دو باریکه $2(M-F)$ پس افتادگی δ (retardation) نامیده میشود. منحنی خروجی آشکارساز با پس افتادگی تداخل نگاشت یا اینترفروگرام نامیده میشود. برای تابشی تکفام بشکل تابعی کسینوسی است. فرکانس تابشی که بعد از عبور از درون تداخل سنج به آشکارساز می رسد معمولا کمتر از فرکانس منبع است و با هم رابطه دارند. یک چرخه علامت وقتی روی می دهد که آینه به اندازه نصف طول موج حرکت کند. اگر آینه با سرعت ثابت v_m حرکت کند و t را زمان لازم برای حرکت آینه به اندازه نصف طول موج با واحد سانتیمتر تعریف کنیم:

$$v_m \times t = \lambda/2$$

فرکانس f برای علامت در آشکارساز:

$$f = 1/t = v_m / (\lambda/2) = 2v_m / \lambda$$

این فرکانس برحسب عدد موجی:

$$f = 2v_m \bar{v}$$

و رابطه بین فرکانس تابش و فرکانس تداخل سنج:

$f = 2v_m \bar{v} / c$ که v فرکانس تابش و c سرعت نور 3×10^{10} cm/s. با ثابت بودن سرعت حرکت آینه متحرک فرکانس تداخل سنج متناسب با فرکانس نور است. با v_m برابر با $1/5$ cm/s

$$f = 10^{-10} v$$

این مثال نشان می دهد که فرکانس تابش مرئی و زیرقرمز با تداخل سنج مایکلسون به گستره صوتی مدوله می شود.

Calculate the frequency range of a modulated signal from a Michelson interferometer with a mirror velocity of 0.20 cm/s, for visible radiation of 700 nm and IR radiation of 16 μm (4.3×10^{14} to 1.9×10^{13} Hz).

►Solution

Using Equation 7-23, we find

$$f_1 = \frac{2 \times 0.20 \text{ cm/s}}{700 \text{ nm} \times 10^{-7} \text{ cm/nm}} = 5700 \text{ Hz}$$

$$f_1 = \frac{2 \times 0.20 \text{ cm/s}}{16 \mu\text{m} \times 10^{-4} \text{ cm}/\mu\text{m}} = 250 \text{ Hz}$$

برخی از ترانسدیوسرهای مرئی و زیرقرمز قادرند افت و خیزهای توان علامت را در این گستره صوتی ثبت و دنبال کنند. پس میتوان طیف قلمرو زمان مدوله شده ای که دقیقا ظاهر طیفهای قلمرو زمان با فرکانس خیلی زیاد منابع زیرقرمز و مرئی را منعکس می کنند ثبت کرد. نمونه هایی در شکل دیده میشود.

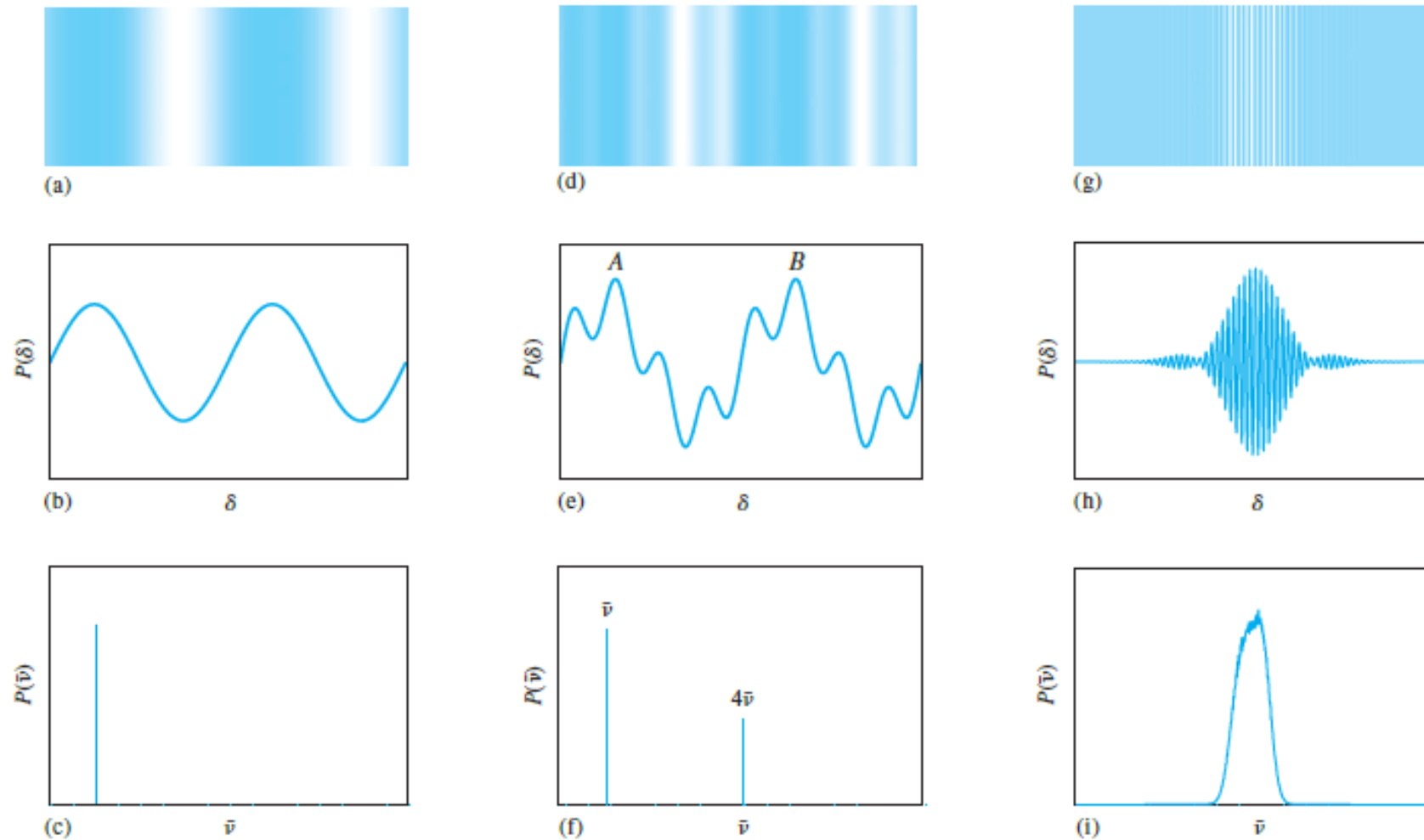


FIGURE 7-44 Formation of interferograms at the output of the Michelson interferometer. (a) Interference pattern at the output of the interferometer resulting from a monochromatic source. (b) Sinusoidally varying signal (interferogram) produced at the detector as the pattern in (a) sweeps across the detector. (c) Frequency spectrum of the monochromatic light source resulting from the Fourier transformation of the signal in (b). (d) Interference pattern at the output of the interferometer resulting from a two-frequency source. (e) Complex signal produced by the interference pattern of (d) as it falls on the detector. Zero retardation is indicated by point A. (f) Frequency spectrum of the two-frequency source. (g) Interference pattern resulting from a broad emission band. (h) Interferogram of the source in (f). (i) Frequency spectrum of the emission band.

قدرت تفکیک

بر حسب تفاوت در عدد موجی دو خط که درست توسط دستگاه جدا میشوند تعریف میشود:

$$\Delta \bar{v} = \bar{v}_1 - \bar{v}_2$$

برای تفکیک دو خط باید طیف قلمرو زمان بمدت کافی اسکن شود بطوری که یک چرخه یا ضربان کامل برای دو خط کامل گردد. در این صورت تمام اطلاعات موجود در طیف ها ثبت می شود. مثلاً در شکل قبل از A تا B. ولی ماکزیمم در B وقتی روی می دهد که

$$\delta \bar{v}_2 - \delta \bar{v}_1 = 1$$

$$\bar{v}_2 - \bar{v}_1 = \frac{1}{\delta}$$

$$\Delta \bar{v} = \bar{v}_2 - \bar{v}_1 = \frac{1}{\delta}$$

پس تفکیک در اعداد موجی متناسب با وارون فاصله ای که آینه می پیماید زیاد میشود.

یا
پس

دستگاه FTIR

تداخل سنج آن در شکل نشان داده شده. برای ثبت طیفهای مناسب باید سرعت آینه متحرک ثابت بوده و در هر لحظه موقعیت آن معلوم باشد. برای حرکتهای دقیق در حد طول موج نیاز به کنترل دقیق دارد (بالشتک های هوا و ...).

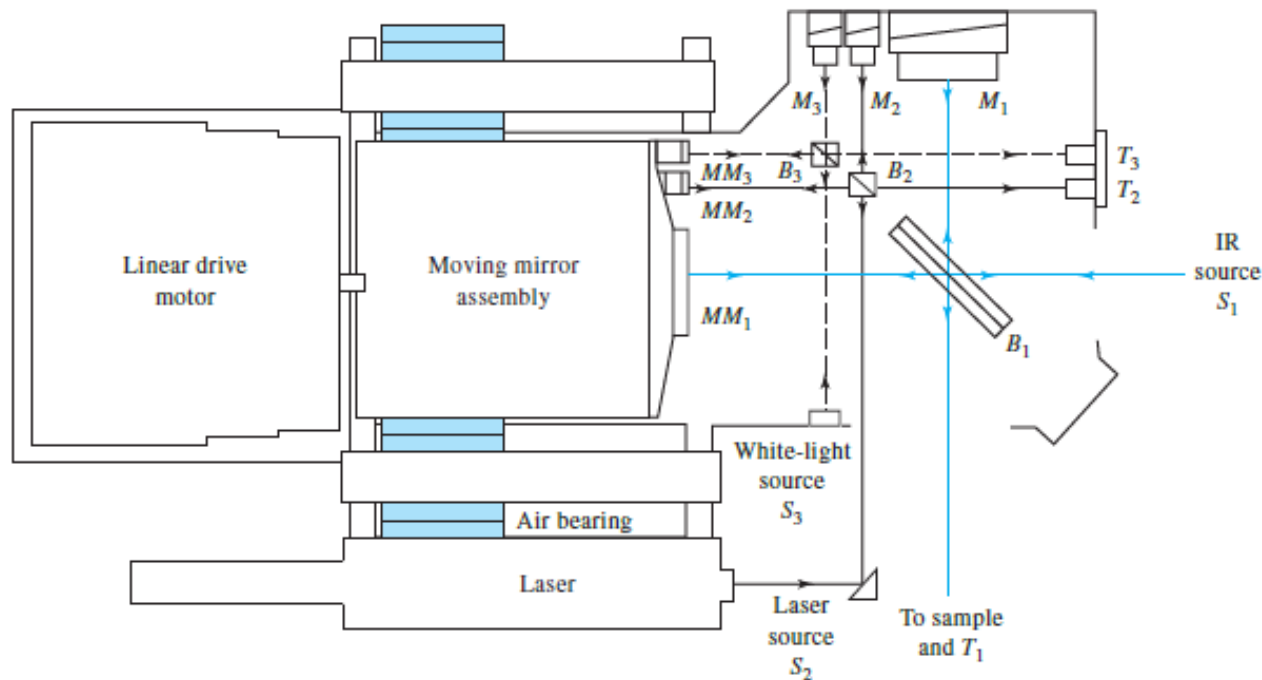


FIGURE 16-4 Interferometers in an FTIR spectrometer. Subscript 1 defines the radiation path in the IR interferometer. Subscripts 2 and 3 refer to the laser and white-light interferometers, respectively. (Courtesy of Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, MA.)

برای عمل موفق، دو جنبه دیگر در سیستم آینه لازم است. اولی وسیله ای برای نمونه برداری از تداخل سنج در فواصل پس افتادگی دقیقاً یکسان و دومی روشی برای تعیین دقیق نقطه پس افتادگی تا میانگین گیری از علامت را ممکن سازد. اگر این نقطه با دقت معلوم نباشد علامتهای حاصل از پیمایشهای تکراری کاملاً همفاز نخواهند بود و میانگین گیری به جای بهبود سبب بد شدن علامت میشود.

با استفاده از ۳ تداخل سنج به جای یکی و یک قاب تک که هر سه آینه را در خود جای می دهد میتوان بر مشکل نمونه برداری دقیق علامت و میانگین گیری علامت غلبه کرد.

سیستم ۱ در نهایت تداخل نگاشتی شبیه به منحنی A می دهد. سیستم ۲ مرجع فریز لیزری است اطلاعات فواصل نمونه برداری را فراهم می کند با ترانسدیوسر T2. خروجی آن با منحنی C نشان داده شده که موجی کسینوسی است و بطریق الکترونیکی به موج مربعی D تبدیل میشود. نمونه برداری در هر گذر از صفرهای پشت سرهم آغاز و خاتمه می یابد. این سیستم فاصله نمونه برداری منظم و تکرارپذیر را در اختیار می گذارد.

سیستم ۳ که سیستم نور سفید هم خوانده میشود منبع تنگستن و یک ترانسدیوسر T3 حساس به مرئی دارد. سیستم آینه آن ثابت است تا یک پس افتادگی صفر بدهد تا به سمت چپ پس افتادگی صفر برای علامت تجزیه ای جابجا شود (تداخل نگاشت B). چون منبع چندفامی است توان آن در پس افتادگی صفر بسیار بزرگتر از توان در هر علامت قبل و بعد از آن نقطه است. بنابراین از این ماکزیمم جهت راه انداختن شروع نمونه برداری از داده ها در هر پیمایش در نقطه ای بسیار تکرارپذیر استفاده کرد.

این سیستم سه گانه منجر به دقت قابل توجه در تعیین فرکانسها میشود که با دستگاههای با توری ممکن نیست. این تکرارپذیری بویژه هنگامی مهم است که در نظر است تعداد زیادی طیف میانگین گیری شوند.

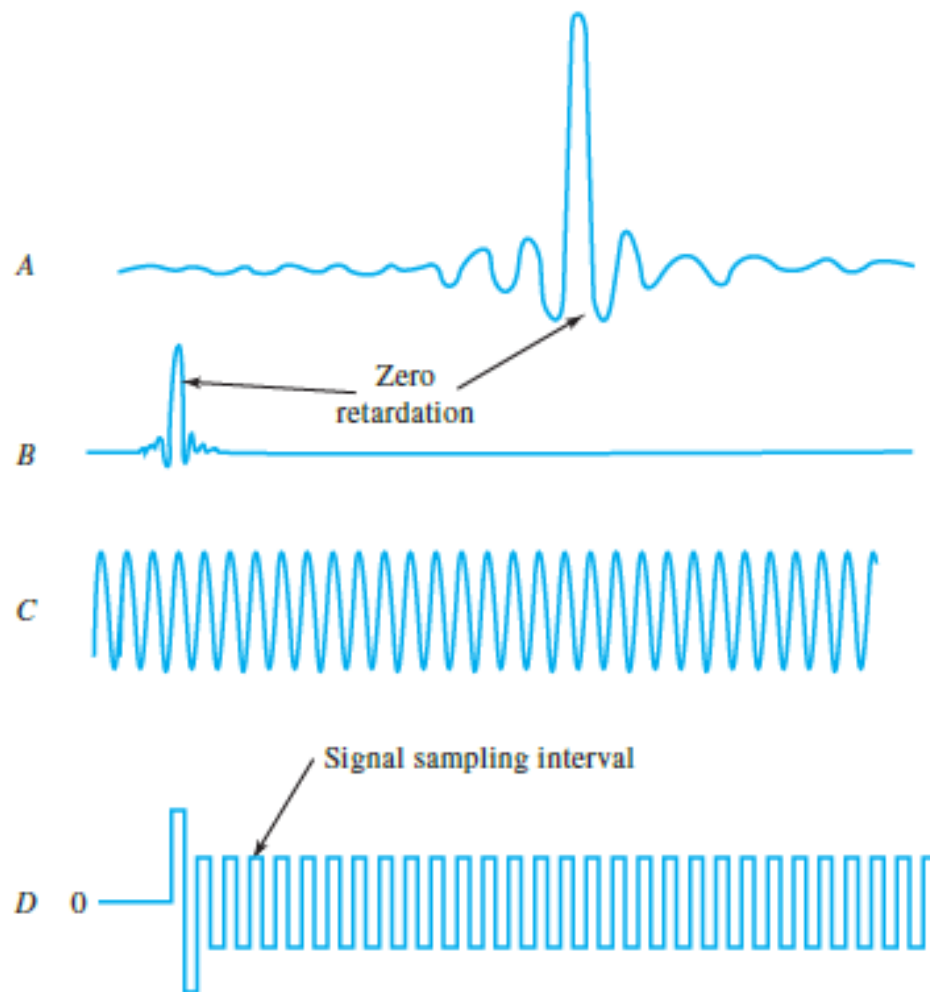


FIGURE 16-5 Time-domain signals for the three interferometers contained in many FTIR instruments. Curve *A*, IR signal; curve *B*, white-light signal; curve *C*, laser-fringe reference signal; curve *D*, square-wave electrical signal formed from the laser signal. (Adapted from P. R. Griffiths, *Anal. Chem.*, **1974**, 46, 645A, DOI: 10.1021/ac60343a756. Copyright 1974 American Chemical Society.)

دستگاهی جدید با یک تداخل سنج دقت فرکانس بالا ایجاد می کند. باریکه لیزر با باریکه زیرقرمز موازی یا همخط است و هردو از یک تداخل سنج عبور می کنند. از تداخل نگاشت زیرقرمز برای تعیین پس افتادگی به جای نور سفید استفاده میشود. ماکزیمم در تداخل نگاشت زیرقرمز یک مرجع عالی است چون تنها نقطه ای است که در تمام طول موجها در آن تداخل سازنده رخ میدهد.

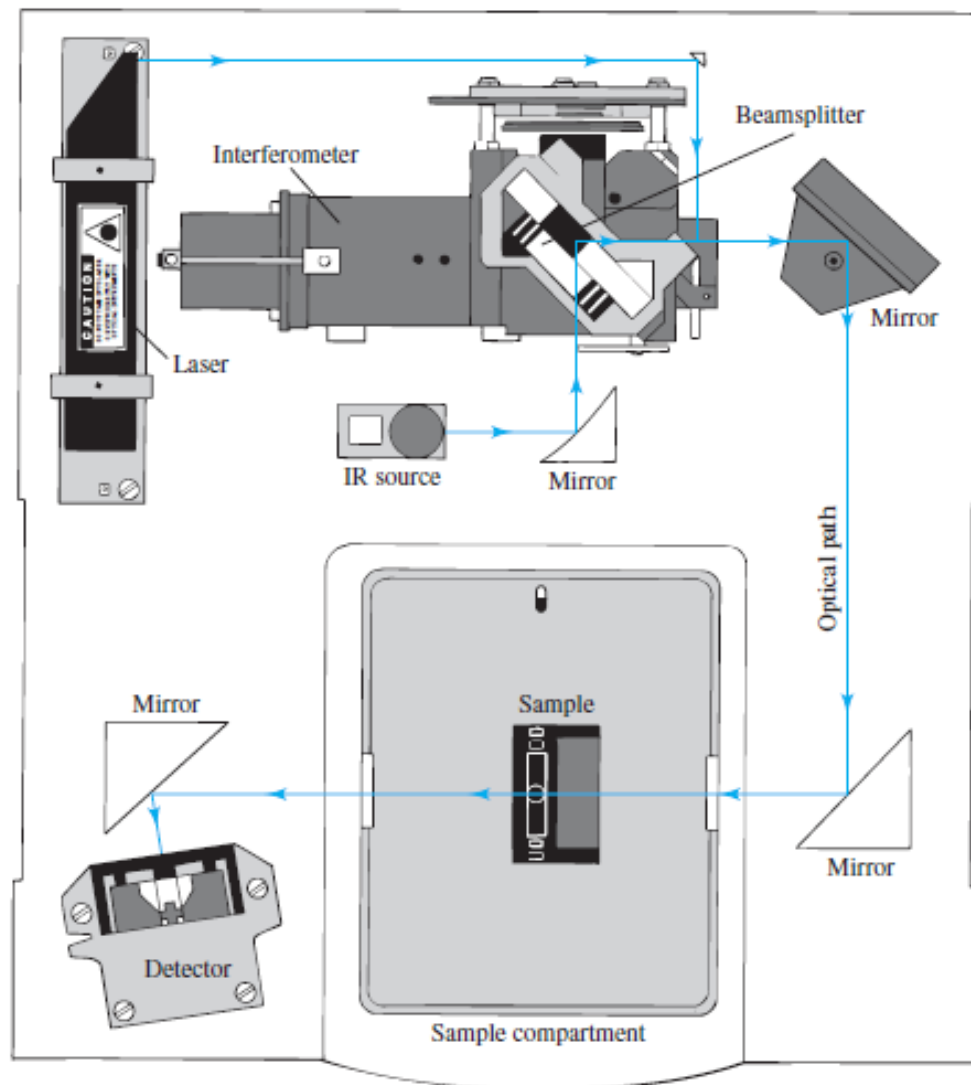


FIGURE 16-7 Diagram of a basic FTIR spectrometer. Radiation of all frequencies from the IR source is reflected into the interferometer where it is modulated by the moving mirror on the left. The modulated radiation is then reflected from the two mirrors on the right through the sample in the compartment at the bottom. After passing through the sample, the radiation falls on the transducer. A data-acquisition system attached to the transducer records the signal and stores it in the memory of a computer as an interferogram. (Courtesy of Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA.)

دستگاه‌های پاشنده

از نوع دوپرتوی هستند و از توری‌های بازتابان بهره می‌گیرند. شدت پایین منابع و حساسیت پایین آشکارسازهای زیرقرمز که نیاز به تقویت زیاد علامت دارند، استفاده از طرح دو پرتوی را برای ناحیه زیر قرمز نامطلوب ساخته. دلیل دیگر در طیف نشان داده شده که آب و کربن دی اکسید موجود در جو جذب دارند. باریکه مرجع در طرح دوپرتوی بطور کامل جذب بوسیله هردو ترکیب را جبران می‌کند.

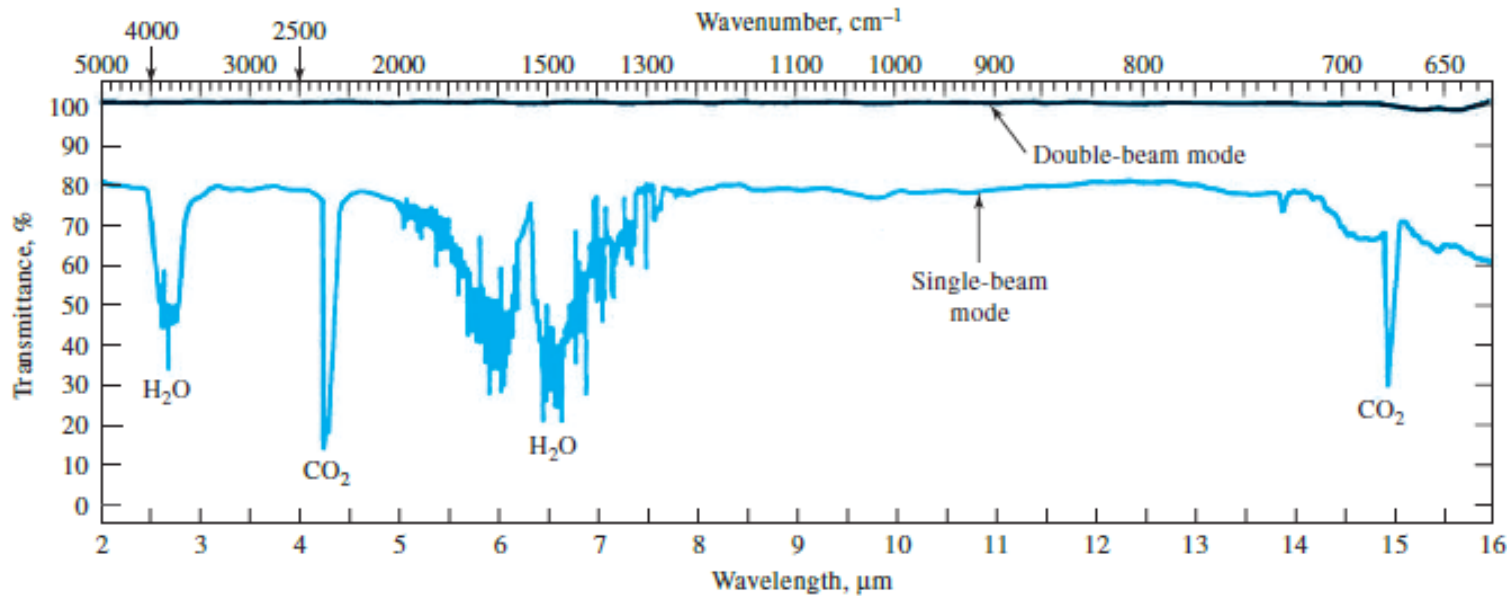


FIGURE 16-10 Single- and double-beam spectra of atmospheric water vapor and CO₂. In the lower, single-beam trace, the absorption of atmospheric gases is apparent. The top, double-beam spectrum shows that the reference beam compensates very well for this absorption and allows for a stable 100% *T* baseline to be obtained. (From J. D. Ingle Jr. and S. R. Crouch, *Spectrochemical Analysis*, p. 409, Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall, 1988. With permission.)

در نوع پاشنده از یک برشگر با فرکانس کم ۵ تا ۱۳ دور در دقیقه (چون زمان پاسخدهی آشکارساز زیرقرمز کم است) برای تمایز علامت منبع از علامت تابش های خارجی مانند نشر زیرقرمز اشیای اطراف آشکارساز استفاده میشود. آرایش اجزا مثل طیف نور سنج است فقط نمونه و مرجع بین منبع و تکفامسازند چون در اینجا تابش انرژی کافی برای تجزیه نمونه را ندارد. ولی نمونه و مرجع اگر قبل از تکفامساز باشند تابش سرگردان حذف میشود. در این طرح اتصال تابشی با خط چین، مکانیکی با خطوط ضخیم و الکتریکی با خطوط نازک نشان داده شده.

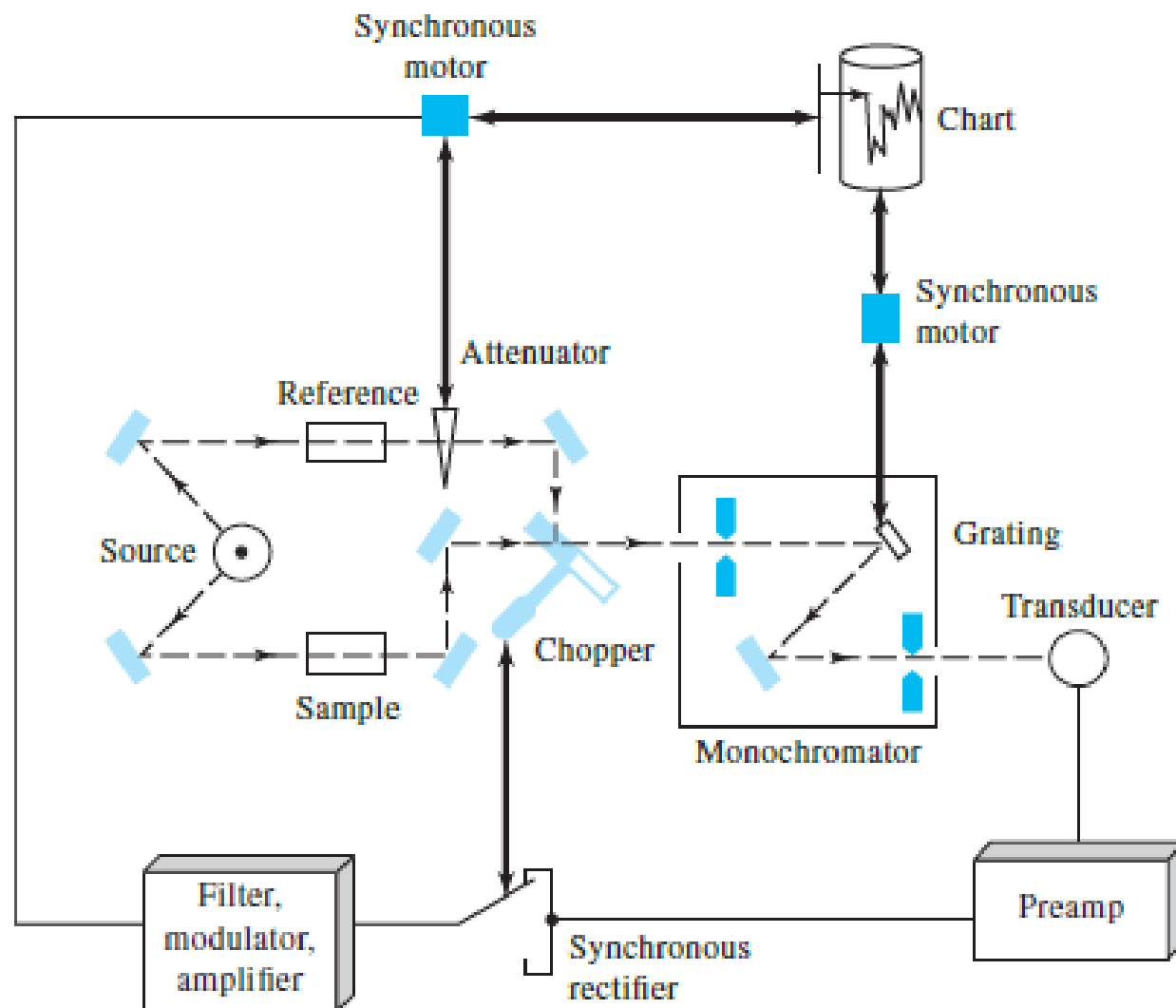


FIGURE 16-11 Schematic diagram of a double-beam, dispersive IR spectrophotometer. The heavy black lines indicate mechanical linkages, and the light lines indicate electrical connections. The radiation path is designated by dashed lines.

دستگاه ناپاشنده

ساده و بادوام هستند برای تجزیه کمی در ناحیه زیرقرمز. برخی نورسنج صافی دار ناپاشنده اند. برخی گونه های صافی برای حصول کل طیف دارند و برخی هیچ وسیله محدود کننده طول موج ندارند. این طرح صافی دار برای تجزیه کمی مواد آلی در جو طراحی شده. نمونه گازی با پمپ وارد سلول میشود.

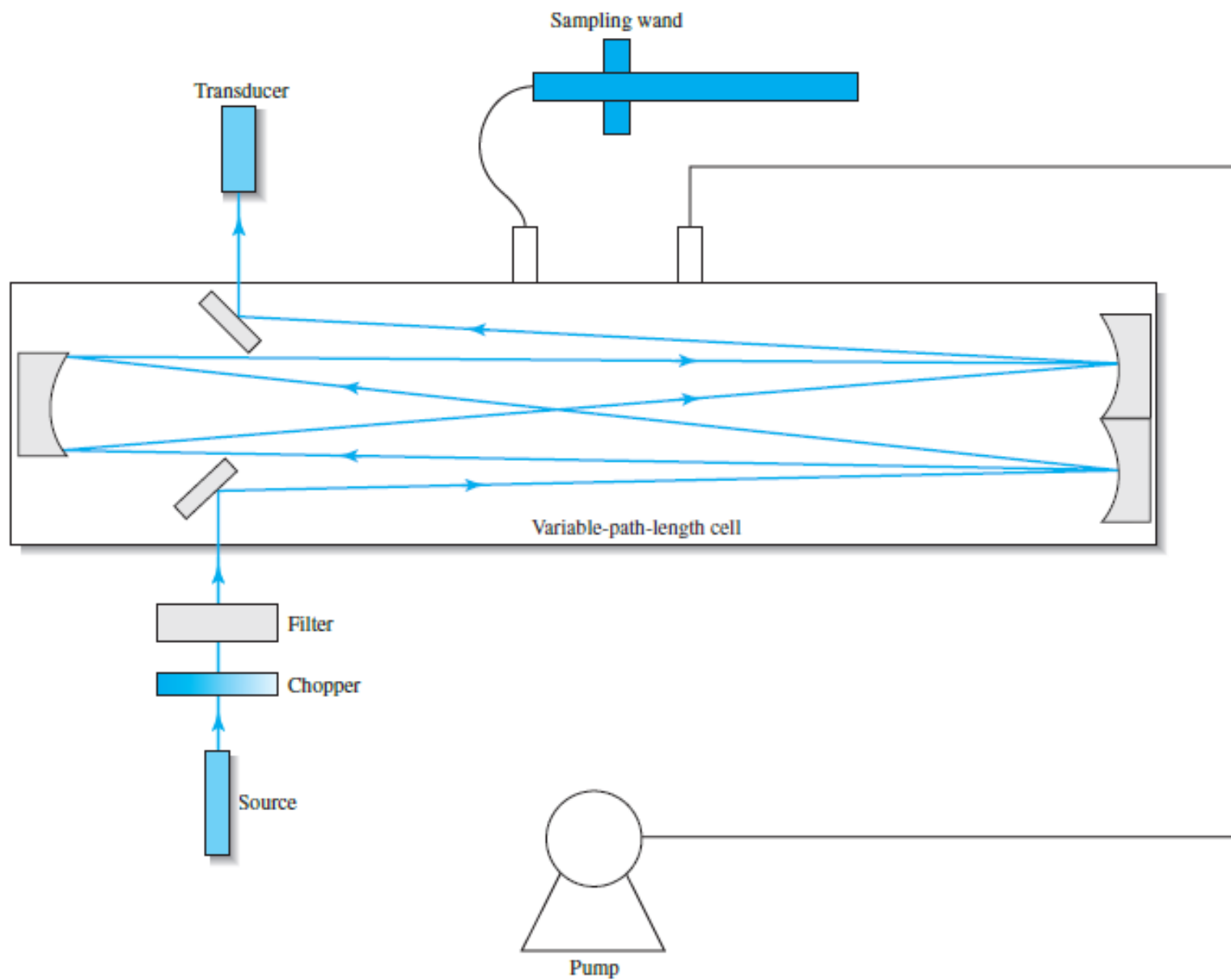


FIGURE 16-13 A portable IR photometer designed for gas analysis. The sample is introduced into the cell by means of a pump. The path length can be changed by altering the number of mirror reflections. (Courtesy of Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA.)