



دانشگاه ساه نور

اسپكتروسكوپى تجزيه‌اى ۲

(رشته شيمى)

دكتر محمود پايله قدر

امروزه کتاب‌خوانی و علم‌آموزی، نه تنها یک وظیفه‌ی ملی، که یک واجب دینی است.

مقام معظم رهبری

در عصر حاضر یکی از شاخصه‌های ارزیابی رشد، توسعه و پیشرفت فرهنگی هر کشوری میزان تولید کتاب، مطالعه و کتاب‌خوانی مردم آن مرز و بوم است. ایران اسلامی نیز از دیرباز تاکنون با داشتن تمدنی چندهزارساله و مراکز متعدد علمی، فرهنگی، کتابخانه‌های معتبر، علما و دانشمندان بزرگ با آثار ارزشمند تاریخی، سرآمد دولت‌ها و ملت‌های دیگر بوده و در عرصه‌ی فرهنگ و تمدن جهانی به‌سان خورشیدی تابناک همچنان می‌درخشد و با فرزندان نیک‌نهاد خویش هنرنمایی می‌کند. چه کسی است که در دنیا با دانشمندان فرزانه و نام‌آور ایرانی همچون ابوعلی سینا، ابوریحان بیرونی، فارابی، خوارزمی و ... همچنین شاعران برجسته‌ای نظیر فردوسی، سعدی، مولوی، حافظ و ... آشنا نباشد و در مقابل عظمت آنها سر تعظیم فرود نیاورد. تمامی این افتخارات ارزشمند، برگرفته از میزان عشق و علاقه فراوان ملت ما به فراگیری علم و دانش از طریق خواندن و مطالعه منابع و کتاب‌های گوناگون است. به شکرانه‌ی الهی، تاریخ و گذشته ما، همیشه درخشان و پربار است. ولی اکنون در این زمینه در چه جایگاهی قرار داریم؟ آمار و ارقام ارائه‌شده از سوی مجامع و سازمان‌های فرهنگی در مورد سرانه‌ی مطالعه‌ی هر ایرانی، برایمان چندان امیدوارکننده نمی‌باشد و رهبر معظم انقلاب اسلامی نیز از این وضعیت بارها اظهار گله و ناخشنودی نموده‌اند.

کتاب، دروازه‌ای به سوی گستره‌ی دانش و معرفت است و کتاب خوب، یکی از بهترین ابزارهای کمال بشری است. همه‌ی دستاوردهای بشر در سراسر عمر جهان تا آنجا که قابل کتابت بوده است، در میان دست‌نوشته‌هایی است که انسان‌ها پدید آورده و می‌آورند. در این مجموعه‌ی بی‌نظیر، تعالیم الهی، درس‌های پیامبران به بشر، و همچنین علوم مختلفی است که سعادت بشر بدون آگاهی از آنها امکان‌پذیر نیست. کسی که با دنیای زیبا و زندگی‌بخش کتاب ارتباط ندارد بی‌شک از مهم‌ترین دستاوردهای انسانی و نیز از بیشترین معارف الهی و بشری محروم است. با این دیدگاه، به‌روشنی می‌توان ارزش و مفهوم رمزی عمیق در این حقیقت تاریخی را دریافت که اولین خطاب خداوند متعال به پیامبر گرامی اسلام (ص) این است که «بخوان!» و در اولین

سوره‌ای که بر آن فرستاده‌ی عظیم‌الشان خداوند، فرود آمده، نام «قلم» به تجلیل یاد شده‌است: «اقْرَأْ وَ رَبُّكَ الْأَكْرَمُ. الَّذِي عَلَّمَ بِالْقَلَمِ» در اهمیت عنصر کتاب برای تکامل جامعه‌ی انسانی، همین بس که تمامی ادیان آسمانی و رجال بزرگ تاریخ بشری، از طریق کتاب جاودانه مانده‌اند.

دانشگاه پیام‌نور با گستره‌ی جغرافیایی ایران‌شمول خود با هدف آموزش برای همه، همه‌جا و همه‌وقت، به‌عنوان دانشگاهی کتاب‌محور در نظام آموزش عالی کشورمان، افتخار دارد جایگاه اندیشه‌سازی و خردورزی بخش عظیمی از جوانان جویای علم این مرز و بوم باشد. تلاش فراوانی در ایام طولانی فعالیت این دانشگاه انجام پذیرفته تا با بهره‌گیری از تجربه‌های گرانقدر استادان و صاحب‌نظران برجسته کشورمان، کتاب‌ها و منابع آموزشی درسی شاخص و خودآموز تولید شود. در آینده هم، این مهم با هدف ارتقای سطح علمی، روزآمدی و توجه بیشتر به نیازهای مخاطبان دانشگاه پیام‌نور با جدیت ادامه خواهد داشت. به‌طور قطع استفاده از نظرات استادان، صاحب‌نظران و دانشجویان محترم، ما را در انجام این وظیفه‌ی مهم و خطیر یاری‌رسان خواهد بود. پیشاپیش از تمامی عزیزانی که با نقد، تصحیح و پیشنهادهای خود ما را در انجام این وظیفه‌ی خطیر یاری می‌رسانند، سپاسگزاری می‌نماییم. لازم است از تمامی اندیشمندانی که تاکنون دانشگاه پیام‌نور را منزلگاه اندیشه‌سازی خود دانسته و ما را در تولید کتاب و محتوای آموزشی درسی یاری نموده‌اند، صمیمانه قدردانی گردد. موفقیت و بهروزی تمامی دانشجویان و دانش‌پژوهان عزیز آرزوی همیشگی ما است.

دانشگاه پیام‌نور

فهرست مطالب

پیشگفتار	ده
فصل اول: مبانی طیف‌بینی مولکولی	۱
۱-۱ مقدمه‌ای بر طیف‌بینی	۱
۲-۱ طیف‌بینی مولکولی	۲
۱-۲-۱ انواع انرژی‌های مولکولی	۳
۲-۲-۱ برهم‌کنش تابش الکترومغناطیس با ماده	۵
۳-۲-۱ طیف جذبی ونشری	۶
۴-۲-۱ جذب مولکولی تابش الکترومغناطیس	۶
۵-۲-۱ نشر و فلوئورسانس	۷
۶-۳-۱ شکست و پاشش	۷
۷-۲-۱ پراکندگی و انعکاس	۸
۳-۱ دیاگرام انرژی جابلونسکی	۹
۴-۱ طیف‌بینی تجزیه‌ای	۱۰
۱-۴-۱ آماده‌سازی نمونه	۱۲
۲-۴-۱ فرایند عملیاتی	۱۲
۳-۴-۱ کنترل فرایند عملیاتی	۱۲
۴-۴-۱ تبدیل‌کننده علامت	۱۳
۵-۴-۱ پردازشگر علامت	۱۴
۶-۴-۱ سیستم خواندن	۱۴
۵-۱ شاخص‌های شایستگی	۱۴
۱-۵-۱ دقت	۱۴
۲-۵-۱ صحت	۱۵
۳-۵-۱ حساسیت	۱۵

۱۶	۴-۵-۱ حد تشخیص
۱۶	۵-۵-۱ گزینش پذیری
۱۷	۶-۵-۱ گستره دینامیکی
۱۸	سؤال‌ها و مسائل فصل اول

۱۹	فصل دوم: طیف‌بینی میکرو موج
۱۹	۱-۲ مقدمه
۲۰	۲-۲ تفاوت طیف‌بینی زیر قرمز و میکرو موج
۲۱	۳-۲ تئوری طیف‌بینی میکروموج
۲۱	۱-۳-۲ مولکول دو اتمی به‌عنوان یک چرخنده صلب
۲۴	۲-۳-۲ فرکانس خطوط طیف چرخشی
۲۵	۳-۳-۲ قاعده انتخاب برای طیف چرخشی
۲۶	۴-۳-۲ اعتبار تئوری
۲۷	۵-۳-۲ مولکول دو اتمی به‌عنوان چرخنده غیرصلب
۲۸	۴-۲ دستگاه‌وری طیف‌بینی میکروموج
۲۸	۱-۴-۲ منبع و تکفام ساز
۲۹	۲-۴-۲ جهت‌دهنده‌ی پرتو
۲۹	۳-۴-۲ نمونه و محل آن
۲۹	۴-۴-۲ آشکار ساز
۲۹	۵-۴-۲ تجزیه‌گر طیف
۳۰	۶-۴-۲ روش کار دستگاه
۳۱	سؤال‌ها و مسائل فصل دوم

۳۳	فصل سوم: طیف‌بینی زیر قرمز و رامان
۳۴	۱-۳ طیف‌بینی زیر قرمز
۳۶	۱-۱-۳ محدوده تابش زیرقرمز
۳۶	۲-۱-۳ شرایط جذب تابش زیر قرمز
۳۷	۳-۱-۳ جذب‌های زیرقرمز
۳۸	۴-۱-۳ شیوه‌های طبیعی ارتعاش
۴۳	۵-۱-۳ عوامل پیچیده‌کننده
۴۶	۶-۱-۳ دستگاه‌وری
۵۷	۷-۱-۳ طیف‌نورسنج‌های تک‌پرتوی و دوپرتوی
۵۹	۸-۱-۳ طیف‌بینی زیرقرمز تبدیل فوریه
۶۶	۹-۱-۳ روش‌های طیف‌گیری انعکاسی
۷۲	۱۰-۱-۳ طیف‌بینی فوتوآکوستیک
۷۳	۱۱-۱-۳ روش‌های نمونه‌برداری میکرو
۷۵	۱۲-۱-۳ طیف‌بینی زیرقرمز - کروماتوگرافی
۷۸	۱۳-۱-۳ طیف‌بینی زیرقرمز - تجزیه حرارتی
۷۹	۱۴-۱-۳ کاربردهایی از طیف‌بینی زیرقرمز

۹۱	۲-۳ طیف‌بینی رامان
۹۳	۱-۲-۳ ویژگی‌های خطوط رامان
۹۳	۲-۲-۳ تفاوت طیف رامان و زیرقرمز
۹۴	۳-۲-۳ مکانیسم اثر رامان
۹۴	۴-۲-۳ نظریه کلاسیک اثر رامان
۹۶	۵-۲-۳ نظریه کوانتومی اثر رامان
۹۷	۶-۲-۳ طیف رامان چرخشی خالص
۹۹	۷-۲-۳ دستگاهوری رامان
۱۰۶	۸-۲-۳ شدت پیک‌های رامان
۱۰۶	۹-۲-۳ کاربردهای طیف‌بینی رامان
۱۱۲	سؤالات و مسائل فصل سوم

فصل چهارم - طیف‌نورسنجی مرئی - فوق‌بنفش

۱۱۵	۱-۴ رنگ‌سنجی و طیف‌نورسنجی مرئی
۱۱۶	۱-۱-۴ نورسنج
۱۱۶	۲-۱-۴ رنگ‌سنج
۱۱۶	۳-۱-۴ طیف‌نورسنج
۱۱۶	۴-۱-۴ تئوری طیف‌نورسنجی و رنگ‌سنجی
۱۱۹	۵-۱-۴ دستگاهوری
۱۲۰	۶-۱-۴ پیکربندی طیف‌نورسنج‌ها
۱۲۹	۷-۱-۴ کاربردهای رنگ‌سنجی و طیف‌نورسنجی
۱۴۱	۲-۴ طیف‌نورسنجی فوق‌بنفش
۱۴۱	۱-۲-۴ الکترون‌های σ
۱۴۲	۲-۲-۴ الکترون‌های π
۱۴۲	۳-۲-۴ الکترون‌های n
۱۴۲	۴-۲-۴ انواع انتقالات در مولکول‌های آلی
۱۴۶	۵-۲-۴ انتخاب حلال
۱۴۶	۶-۲-۴ دستگاهوری
۱۵۲	۷-۲-۴ کاربردهایی از طیف‌بینی فوق‌بنفش
۱۵۵	سؤالات و مسائل فصل چهارم

فصل پنجم - رزونانس مغناطیسی هسته و رزونانس اسپین الکترون

۱۵۹	۱-۵ رزونانس مغناطیسی هسته
۱۶۰	۱-۱-۵ توصیف کوانتومی NMR
۱۶۴	۲-۱-۵ دستگاهوری NMR
۱۶۸	۳-۱-۵ جابه‌جایی شیمیایی
۱۷۲	۴-۱-۵ جفت‌شدن اسپین - اسپین
۱۷۷	۵-۱-۵ بستگی پدیده NMR به زمان
۱۷۹	۶-۱-۵ کاربردهایی از طیف‌بینی NMR

۱۹۰	۲-۵ رزونانس اسپین الکترون
۱۹۰	۱-۲-۵ تاریخچه ESR
۱۹۱	۲-۲-۵ انواع مواد بالکترون جفت نشده
۱۹۱	۳-۲-۵ تئوری ESR
۱۹۴	۴-۲-۵ مقایسه ESR و NMR
۱۹۴	۵-۲-۵ دستگاهوری در ESR
۱۹۷	۶-۲-۵ روش عمل با ESR
۱۹۹	۷-۲-۵ حساسیت طیف سنج ESR
۱۹۹	۸-۲-۵ غلظت نمونه
۲۰۰	۹-۲-۵ انتخاب حلال
۲۰۰	۱۰-۲-۵ طیف ESR
۲۰۲	۱۱-۲-۵ شکافتگی هیپر فاین
۲۰۸	۱۲-۲-۵ تعیین مقدار g
۲۰۹	۱۳-۲-۵ پهنای خط
۲۱۰	۱۴-۲-۵ کاربردهای ESR
۲۲۱	۱۵-۲-۵ اندور
۲۲۳	۱۶-۲-۵ الدور
۲۲۴	سؤال ها و مسائل فصل پنجم

۲۲۷	فصل ششم - فلورسانس سنجی و فسفرسانس سنجی
۲۲۷	۱-۶ مقدمه
۲۲۸	۲-۶ فلورسانس
۲۲۸	۳-۶ فسفرسانس
۲۲۹	۴-۶ نورتایی شیمیایی نورتایی
۲۲۹	۵-۶ تئوری فلورسانس و فسفرسانس سنجی
۲۲۹	۱-۵-۶ حالت های یک تایی و سه تایی
۲۳۰	۲-۵-۶ فرآیند حالت برانگیخته در مولکول ها
۲۳۲	۳-۵-۶ فرایندهای تحریک زدایی
۲۳۵	۴-۵-۶ سینتیک فلورسانس و فسفرسانس
۲۳۷	۶-۶ عوامل مؤثر بر فلورسانس و فسفرسانس
۲۳۷	۱-۶-۶ فلورسانس و ساختار
۲۳۹	۲-۶-۶ ارتباط بین شدت فلورسانس و غلظت
۲۴۱	۳-۶-۶ ارتباط بین شدت فسفرسانس و غلظت
۲۴۲	۷-۶ دستگاهوری
۲۴۲	۱-۷-۶ دستگاه های فلورسانس
۲۴۵	۲-۷-۶ فسفرسانس سنج ها
۲۴۸	۸-۶ کاربردهای فلورسانس سنجی
۲۴۹	سؤال ها و مسائل فصل ششم

۲۵۱	فصل هفتم - طیف‌بینی جرمی
۲۵۱	۱-۷ مقدمه
۲۵۲	۲-۷ تئوری طیف‌بینی جرمی
۲۵۵	۳-۷ دستگاهوری طیف‌بینی جرمی
۲۵۶	۱-۳-۷ سیستم ورود نمونه
۲۵۹	۲-۳-۷ منبع یون
۲۶۶	۳-۳-۷ سیستم شتاب دهنده‌ی یون‌ها
۲۶۶	۴-۳-۷ جداکننده یون‌ها یا تجزیه‌گر
۲۷۴	۵-۳-۷ جمع‌کننده یون (آشکارساز)
۲۷۴	۶-۳-۷ سیستم خلاء
۲۷۵	۴-۷ انواع یون‌های تولید شده در طیف‌سنج جرمی
۲۷۵	۱-۴-۷ پیک یون مولکولی یا مادر
۲۷۶	۲-۴-۷ پیک پایه
۲۷۶	۳-۴-۷ فرایند تفکیک
۲۷۸	۴-۴-۷ یون‌های حاصل از نوآرایی
۲۷۹	۵-۴-۷ یون‌های چند بار
۲۷۹	۶-۴-۷ یون‌های کم‌پایدار
۲۸۰	۵-۷ تفسیر طیف جرمی
۲۸۰	۱-۵-۷ تعیین وزن مولکولی
۲۸۰	۲-۵-۷ اثرات ایزوتوپی
۲۸۱	۳-۵-۷ قانون نیتروزن
۲۸۱	۴-۵-۷ قانون حلقه
۲۸۲	۶-۷ کاربردهایی از طیف‌سنجی جرمی
۲۸۲	۱-۶-۷ روش رقیق‌سازی ایزوتوپی
۲۸۳	۲-۶-۷ تجزیه کمی مخلوط‌ها
۲۸۴	۳-۶-۷ تشخیص ایزومرهای سیس و ترانس
۲۸۵	۴-۶-۷ تعیین گرمای تصعید
۲۸۵	۵-۶-۷ تعیین پتانسیل یونش
۲۸۵	۶-۶-۷ تعیین داده‌های پیوند
۲۸۶	۷-۶-۷ سینتیک واکنش
۲۸۷	۸-۶-۷ گرمای نهان تبخیر مایعات
۲۸۸	۹-۶-۷ تشخیص ناخالصی
۲۸۸	۱۰-۶-۷ مکانیسم واکنش
۲۸۹	۱۱-۶-۷ سایر کاربردها
۲۸۹	سؤال‌ها و مسائل فصل هفتم

۲۹۱	منابع
-----	-------

پیشگفتار

خداوند متعال را سپاس که صبر و حوصله و پشتکار نگارش این کتاب را به من اعطا کرد. با توجه به این که در دانشگاه‌های ایران درسی به‌عنوان طیف‌بینی تجزیه‌ای ۲ (مولکولی)، به‌ویژه برای دوره کارشناسی‌ارشد شیمی تجزیه ارائه می‌شود و کتابی به‌صورت یک بسته آموزشی به‌عنوان منبع برای تدریس آن وجود ندارد، همت به تألیف این کتاب گماردم.

کتاب حاضر، طوری نگارش شده است که علاوه بر دانشجویان کارشناسی‌ارشد شیمی تجزیه، برای دانشجویان کارشناسی شیمی نیز مفید باشد. کتاب در ۷ فصل تنظیم که در فصل اول مقدمه کوتاهی در مورد مبانی طیف‌بینی مولکولی آورده شده است. در فصل‌های بعدی، به ترتیب اصول و کاربردهای طیف‌بینی میکروموج، زیرقرمز و رامن، طیف‌نورسنجی مرئی – فوق‌بنفش، رزنانس مغناطیسی هسته (NMR) و رزونانس اسپین الکترون (ESR)، فلونورسانس و فسفرسانس‌سنجی و طیف‌سنجی جرمی آورده شده است. در هر فصل علاوه بر این که اصول و مبانی روش طیف‌سنجی مربوط با زبانی ساده بیان شده، مثال‌های مختلفی از کاربرد این روش‌ها در تحقیقات شرح داده شده است که به‌ویژه برای دانشجویان کارشناسی‌ارشد بسیار مفید است.

هر چند اینجانب تمام تلاش خود را معطوف داشتم که به زعم خود کتابی خوب و بدون اشکال تألیف کنم، ولی قطعاً اشکال‌هایی دارد، لذا خواهشمند است نسبت به هرگونه نظر و پیشنهاد و ارسال آن به پست الکترونیکی mpayehghadr@pnu.ac.ir اقدام فرمایید.

دکتر محمود پایه‌قدر

فصل اول

مبانی طیف‌بینی مولکولی

هدف‌های یادگیری

- دانشجویان عزیز، بعد از مطالعه این فصل باید توانایی‌های زیر را به دست آورید:
۱. مفهوم طیف‌بینی، طیف‌بینی تجزیه‌ای، طیف‌سنجی، طیف‌نورسنجی و تعاریف آن‌ها را درک کنید.
 ۲. مفهوم انرژی‌های الکترونی، ارتعاشی و چرخشی مولکولی را درک و روابط آن‌ها را مطابق نظریه مکانیک کلاسیک و کوانتومی مورد تفسیر و بهره‌برداری قرار دهید.
 ۳. کلیه برهم‌کنش‌های تابش الکترومغناطیس و ماده را از دیدگاه مولکولی درک و شرح دهید.
 ۴. تفاوت طیف جذبی و نشری یک ماده را بدانید.
 ۵. دیاگرام انرژی جابلونسکی و استفاده از آن را در طیف‌بینی شرح دهید.
 ۶. مفهوم طیف‌بینی تجزیه‌ای را درک کنید.
 ۷. آماده‌سازی نمونه و فرایندهای مرتبط با آن را شرح دهید.
 ۸. شاخص‌های شایستگی را درک و روش‌های بهبود آن‌ها را شرح دهید.

۱-۱ مقدمه‌ای بر طیف‌بینی^۱

طیف‌بینی شاخه‌ای از علوم است که با مطالعه برهم‌کنش تابش الکترومغناطیس با ماده

ارتباط دارد. چندین نوع برهم‌کنش امکان‌پذیر است. بسیاری از این برهم‌کنش‌ها، شامل گذارهای بین حالت‌های ویژه‌ی انرژی است. مهم‌ترین نتیجه این برهم‌کنش، جذب یا نشر انرژی توسط ماده مطابق قوانین کوانتومی است. جذب یا نشر تابش در تمام محدوده‌ی طیف الکترومغناطیس از پرتوهای پرانرژی گاما و پرتوایکس تا کم‌انرژی تابش‌های رادیویی وجود دارد.

طیف‌بینی، قدرتمندترین ابزار برای مطالعه ساختار اتمی و مولکولی ماده است و برای محدوده وسیعی از نمونه‌ها استفاده می‌شود. طیف‌سنجی^۱، در مقایسه با طیف‌بینی واژه‌ای محدودکننده‌تر است و به اندازه‌گیری کمی شدت تابش الکترومغناطیس در یک یا چند طول موج با آشکارساز فوتوالکتریک اشاره دارد.

۱-۲ طیف‌بینی مولکولی

این نوع طیف‌بینی با برهم‌کنش تابش با مولکول‌ها ارتباط دارد. نتیجه این برهم‌کنش انتقال بین ترازهای انرژی الکترونی، ارتعاشی یا چرخشی در مولکول‌ها است. بنابراین، طیف مولکول‌ها نسبت به اتم‌ها بسیار کامل‌تر و پیچیده‌تر است.

طیف‌های مولکولی در محدوده‌های فوق بنفش، مرئی، زیر قرمز، میکروموج و امواج رادیویی گسترده است. طیف‌بینی مولکولی در مقایسه با اتمی بسیار وسیع‌تر است، زیرا تعداد مولکول‌ها در طبیعت خیلی بیشتر از تعداد اتم‌های آزاد است. علاوه بر این، در طیف‌های مولکولی نقل و انتقالات بین ترازهای انرژی نوسانی و چرخشی وجود دارد، ولی در طیف اتمی به دلیل عدم وجود ترازهای انرژی نوسانی و چرخشی، چنین انتقالاتی وجود ندارد. به همین دلیل طیف‌های مولکولی پیچیده‌تر از طیف‌های اتمی است.

طیف‌بینی مولکولی هم در تجزیه کمی و هم در تجزیه کیفی از اهمیت خاصی برخوردار است. طیف مولکولی اطلاعاتی در باره ارتعاشات و چرخش‌های مولکولی فراهم می‌کند که با استفاده از آن‌ها ساختار مولکولی به خوبی تعیین می‌شود.

۱-۲-۱ انواع انرژی‌های مولکولی

علاوه بر انرژی ناشی از حرکت‌های انتقالی مولکول‌ها که در طیف‌بینی مولکولی اهمیت چندانی ندارد، یک مولکول دارای انرژی درونی است که شامل انرژی الکترونی، ارتعاشی و چرخشی است.

$$E_{\text{int}} = E_{\text{el}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}} \quad 1-1$$

انرژی انتقالی: انرژی مربوط به حرکت یکنواخت (سرعت) یک مولکول کلی است. این حرکت معمولاً نسبت به مرکز ثقل مولکول است و در فیزیک کلاسیک از رابطه زیر برآورده می‌شود.

$$E_t = \frac{1}{2}mv^2 \quad 2-1$$

که E_t ، انرژی انتقالی مولکولی به جرم m و سرعت v نسبت به مرکز ثقل آن است. به واسطه انرژی انتقالی، یک مولکول می‌توان در امتداد محورهای x ، y و z حرکت کند. بنابراین، سه درجه آزادی انتقالی دارد. مطابق نظریه کلاسیک، یک مولکول گازی در امتداد هر محور $\frac{1}{2}KT$ یا $\frac{1}{2}RT$ به ازاء هر مول، انرژی انتقالی دارد. بنابراین، انرژی انتقالی یک مولکول گازی، در کل برابر $3 \times \frac{1}{2}KT$ یا $\frac{3}{2}KT$ یا $\frac{3}{2}RT$ بر مول، خواهد بود.

طبق نظریه کوانتومی، انرژی انتقالی یک مولکول به جرم M در فضایی به ابعاد $a \times b \times c$ از رابطه زیر به دست می‌آید.

$$E_T = \frac{h^2}{8M} \left[\left(\frac{n_x}{a} \right)^2 + \left(\frac{n_y}{b} \right)^2 + \left(\frac{n_z}{c} \right)^2 \right] \quad 3-1$$

که h ثابت پلانک (6.624×10^{-27} erg.sec یا 6.624×10^{-34} J.sec) و n مقادیر صحیح دارد. چون انرژی انتقالی سطوح بسیار زیادی دارد و پیوسته است، در طیف‌بینی مولکولی استفاده نمی‌شود.

انرژی الکترونی: این نوع انرژی به حرکت و جابه‌جایی الکترون در یک مولکول ارتباط دارد، در حالی که مولکول به صورت نقاط ثابت تصور شود، ولی افزایش انرژی

الکترونی در آن به افزایش انرژی جنبشی و پتانسیل الکترون‌های آن مربوط است. انرژی لازم برای حرکت الکترون از حالت پایه به یکی از حالت‌های تحریک شده مولکول، به نوع پیوندی که این الکترون در آن قرار دارد بستگی دارد. به جز برای اتم‌های هیدروژن مانند، معادله‌ی عمومی برای انرژی‌های الکترونی مطابق نظریه کوانتومی وجود ندارد.

انرژی ارتعاشی: این نوع انرژی به نوسان اتم‌های مولکول که به صورت جرم‌های نقطه‌ای در نظر گرفته می‌شوند، در اطراف موقعیت تعادلی آن‌ها نسبت داده می‌شود. با استفاده از قانون هوک و سپس تعمیم آن به سیستم‌های دینامیک و پویا (مولکول‌ها)، مطابق نظریه کوانتومی، انرژی ارتعاشی از رابطه‌ی ۴-۱ برآورده می‌شود.

$$E_{vib} = hv \left(V + \frac{1}{2} \right) \quad 4-1$$

که v فرکانس ارتعاش و V عدد کوانتومی ارتعاشی است و می‌تواند مقادیر صفر و اعداد صحیح مثبت داشته باشد.

درجات آزادی یک مولکول غیر خطی مانند H_2O ، NO_2 ، CH_2 و... برابر $3N - 6$ و برای مولکول‌های خطی مانند CO_2 ، C_2H_2 ، I_2 و... برابر $3N - 5$ است. وقتی مولکولی انرژی را جذب کند، افزایش در انرژی ارتعاشی آن حاصل می‌شود، که با افزایش انرژی چرخشی مولکول نیز همراه است. این تغییرات در طیف‌بینی جذبی زیرقرمز (IR) اهمیت دارد.

انرژی چرخشی: این نوع انرژی به حرکت کل مولکول، همراه با اتم‌های آن که به صورت جرم‌های نقطه‌ای ثابت فرض می‌شوند، در اطراف مرکز ثقلش (چرخش)، مربوط است. بر طبق نظریه کلاسیک، انرژی چرخشی از رابطه‌ی ۵-۱ برآورد می‌شود.

$$E_{rot} = \frac{1}{2} I \omega^2 \quad 5-1$$

که I ممان اینرسی و ω سرعت زاویه‌ای مولکول چرخنده است. همچنین مکانیک کوانتومی برای یک مولکول خطی ساده رابطه ۶-۱ را ارائه کرده است.

$$E_{rot} = J(J+1) \frac{h^2}{8\pi^2 I} \quad ۶-۱$$

که I ممان اینرسی مولکول خطی ساده و J عدد کوانتومی چرخشی است که می‌تواند مقادیر صفر و اعداد صحیح مثبت داشته باشد. هر تراز چرخشی دارای $2J+1$ هم‌ترازی است. معادله ۶-۱ برای فاز مایع که در آن مولکول‌ها با یکدیگر برخورد دارند، به کار نمی‌ورد.

لازم به ذکر است که فقط مولکول‌های قطبی در حضور میدان الکترومغناطیسی می‌توانند بچرخند. یک مولکول تک اتمی فقط یک درجه آزادی چرخشی دارد، اما یک مولکول غیرخطی یا مولکول چند اتمی، ممکن است در اطراف سه محور عمود بر هم عبور کرده از مرکز ثقل آن، بچرخد. بنابراین، درجه آزادی چرخشی آن ۳ است. یک مولکول خطی در اطراف محوری که از هسته‌ی اتم‌های پیوند شده به آن می‌گذرد، نمی‌تواند چرخش کند، بنابراین، مولکول‌های خطی دو درجه آزادی چرخشی دارند، در حالی که مولکول‌های غیرخطی ۳ درجه آزادی چرخشی دارند.

۱-۲-۲ برهم‌کنش تابش الکترومغناطیس با ماده

وقتی تابش الکترومغناطیس به ماده تابیده شود، پدیده‌های مختلفی به شرح زیر اتفاق می‌افتد:

۱. جذب: در صورت جذب تابش، تغییرات در انرژی الکترونی، چرخشی، ارتعاشی یا ترکیبی از آن‌ها در مولکول ایجاد می‌شود. بعد از جذب، اتم‌ها یا مولکول‌ها تحریک می‌شوند. این سیستم‌های تحریک شده انرژی اضافی خود را یا به صورت گرما یا نشر تابش از دست داده و سریع به حالت پایه برمی‌گردند.

۲. پراکندگی یا انعکاس: فوتون عبور کرده از ماده به جای جذب ممکن است پراکنده یا منعکس شود و یا در همان طول موج یا در طول موج‌های مختلف مجدداً نشر شود.

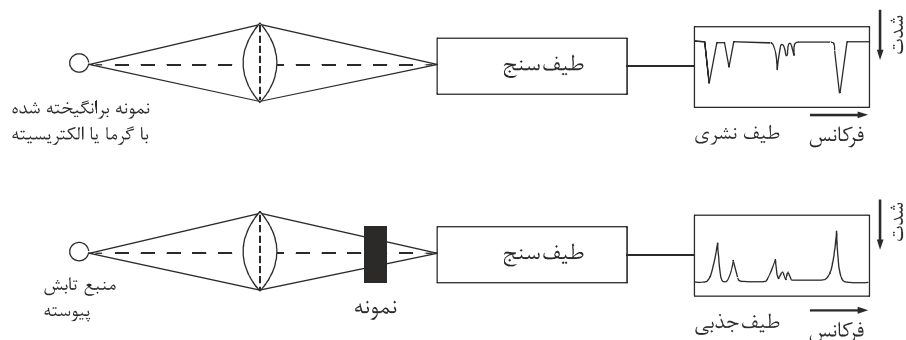
۳. تغییر جهت یا قطبی‌شدن: در صورتی که تابش جذب یا پراکنده نشود ممکن است تغییر جهت داده یا قطبی شود.

۴. فلئورسانس و فسفر سانس: در بعضی حالت‌ها، مولکول تحریک شده انرژی

خود را به سرعت از دست نمی‌دهد، بلکه با کمی تأخیر این انرژی را از دست می‌دهد. این پدیده فلئورسانس است. اگر از دست دادن انرژی با تأخیر زیادتر قابل تشخیص باشد، فسفرسانس نامیده می‌شود.

۳-۲-۱ طیف جذبی و نشری

طیف‌بینی، به‌طور عمده با برهم‌کنش تابش الکترومغناطیس با ماده سر و کار دارد. دستگاهی که تغییرات شدت تابش را برحسب فرکانس، انرژی یا طول موج رسم می‌کند طیف‌سنج^۱ نامیده می‌شود. دو راه برای مشاهده برهم‌کنش‌ها وجود دارد. یک راه نشر تابش از خود نمونه و راه دیگر جذب آن توسط نمونه است. طیف حاصل در اولین روش، طیف نشری و در دومین روش طیف جذبی نامیده می‌شود (شکل ۱-۱). همان‌طور که مشاهده می‌شود، طیف نشری و جذبی یک ماده تصویر آینه‌ای یکدیگرند.



شکل ۱-۱: طیف نشری و جذبی یک ماده خاص [۱]

۴-۲-۱ جذب مولکولی تابش الکترومغناطیس

وقتی مولکولی تابش الکترومغناطیس را جذب کند، تحریک می‌شود و در زمان کوتاهی به حالت پایه برمی‌گردد. در اثر این عمل، طیف مولکولی حاصل می‌شود که برای تعیین خصوصیات مولکول استفاده می‌شود. وقتی هر نوار طیف جذبی با وسیله‌ای با قدرت

۷ مبانی طیف‌بینی مولکولی

تفکیک زیاد مشاهده شود، دارای تعداد زیادی از خطوط بسیار ریز است که بر هم سوار شده و به صورت یک طیف پیوسته نشان داده می‌شود.

انرژی کل یک مولکول، شامل اجزای الکترونی، ارتعاشی و چرخشی است. همه‌ی این انرژی‌ها کوانتیزه‌اند. سطوح انرژی چرخشی یک مولکول بسیار به هم نزدیک است (شکل ۱-۲). بنابراین، برای انتقالات چرخشی خالص، انرژی بسیار اندکی لازم است. چنین انتقالاتی در نواحی زیرقرمز دور و میکروموج طیف الکترومغناطیس اتفاق می‌افتد. مطالعه جذب‌های چرخشی اطلاعات بسیار مفیدی درباره‌ی ساختمان مولکولی فراهم می‌کند.

اختلاف سطوح انرژی ارتعاشی بیشتر از سطوح چرخشی است و برای تحریک ارتعاشی مولکول فوتونی با انرژی بیشتر نسبت به تحریک چرخشی نیاز است. انتقالات ارتعاشی در ناحیه زیرقرمز طیف الکترومغناطیس اتفاق می‌افتند. باید توجه داشت که انتقالات ارتعاشی خالص وجود ندارد، زیرا همراه با انتقالات چرخشی است. لذا، طیف جذبی ارتعاشی، شامل نوارهای پیچیده‌تری است.

جذب فوتون‌های مرئی یا فوق بنفش باعث افزایش انرژی الکترونی مولکول و در نتیجه تحریک الکترونی آن می‌شود. تغییر انرژی الکترونی مولکول، با تغییرات انرژی ارتعاشی و چرخشی نیز همراه است و لذا طیف پیوسته‌ای حاصل می‌شود.

۱-۲-۵ نشر و فلوئورسانس

اگر حالت‌های انرژی نمونه خیلی زیاد و به هم نزدیک باشند، انرژی‌های انتقالات مختلف به حالت پایه را نمی‌توان از هم تفکیک کرد و لذا طیف نشری نواری حاصل می‌شود. این اصول در دستگاه‌های فلوئورسانس و فسفرسانس مولکولی به کار می‌رود. اگر انرژی نشر شده از مولکول با انرژی تحریک برابر باشد، فرایند نشر به فلوئورسانس رزنانس معروف است.

۱-۲-۶ شکست و پاشش

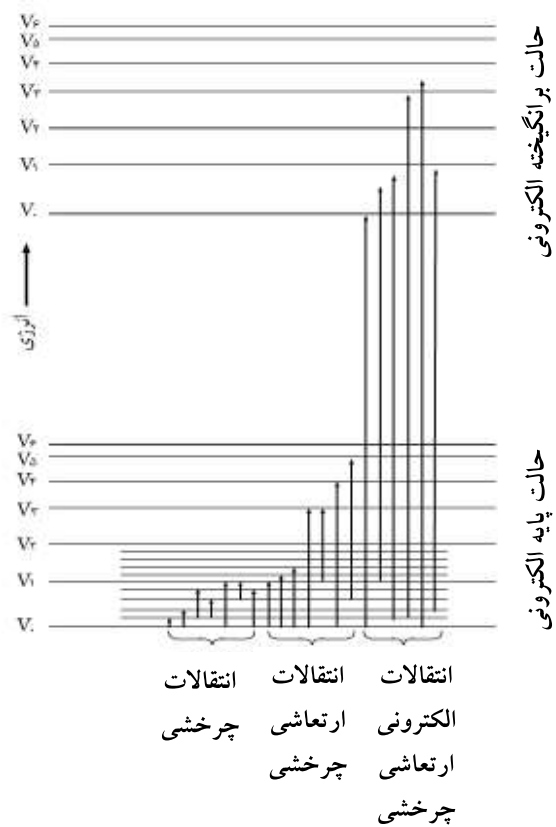
ضریب شکست یک جسم، برابر نسبت سرعت نور در خلاء به سرعت نور در آن جسم است. چون سرعت به طول موج تابش ارتباط دارد، ضریب شکست نیز به طول

۸ اسپکتروسکوپی تجزیه‌ای ۲

موج تابش وابسته است. رابطه بین ضریب شکست یک جسم (n) با سرعت نور در خلاء (c) و سرعت نور در جسم (v) به صورت رابطه ۷-۱ است:

$$n = \frac{c}{v} \quad 7-1$$

تغییر در ضریب شکست که با تغییر در طول موج نور عبور کرده اتفاق می‌افتد، به پاشش^۱ معروف است.



شکل ۷-۱: سطوح مختلف انرژی‌های کوانتیزه در یک مولکول [۱]

۷-۲-۱ پراکندگی و انعکاس

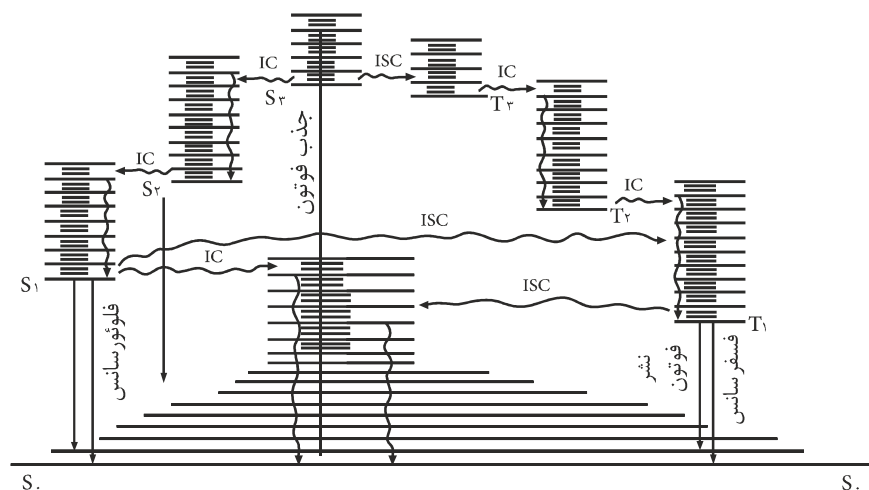
اگر انرژی تابشی به ذرات معلق در محیطی که ضریب شکست مختلفی با ذرات معلق

۹ مبانی طیف‌بینی مولکولی

دارد، برخورد کند و در زاویه‌ای غیر از 180° درجه انرژی را پخش کند، پراکندگی اتفاق می‌افتد. نفلومتری^۱ و کدورت‌سنجی^۲ روش‌هایی بر اساس پراکندگی نور هستند. از این خاصیت اندازه، شکل و غلظت ذرات کلئیدی و معلق را می‌توان تعیین کرد. انعکاس در نتیجه برخورد پرتو نور با مرز بین دو محیط مختلف اتفاق می‌افتد. این پدیده به ضرایب شکست دو محیط بستگی دارد و هر چقدر این اختلاف در ضرایب شکست بیشتر باشد، انعکاس نیز بیشتر است.

۳-۱ دیاگرام انرژی جابلونسکی^۳

وقتی اتم یا مولکولی با جذب فوتون تحریک شود، به طرق مختلفی مانند آسایش ارتعاشی، برخوردهای اتمی یا مولکولی، فلوئورسانس و فسفرسانس انرژی خود را از دست داده و به حالت پایه برمی‌گردد. این پدیده‌ها را می‌توان با نموداری که اولین بار توسط جابلونسکی ارائه شد (شکل ۳-۱) نشان داد.



شکل ۳-۱: نمودار انرژی جابلونسکی [۱]

اکثر مولکول‌ها در حالت پایه الکترون‌های جفت شده دارند، لذا اسپین الکترونی

1. nephelometry
2. turbidimetry
3. Jablonski

کل در آن‌ها برابر صفر ($S=0$) است و چند گانگی $1=1+2S$ دارند. در این حالت، مولکول دارای حالت پایه یک‌تایی است و با S نشان داده می‌شود. وقتی این مولکول، تابش را جذب کند الکترون‌های آن تحریک شده و به تراز بالاتر می‌روند. در این تحریک، ممکن است اسپین الکترون موازی یا برخلاف جهت الکترون‌های باقیمانده در ترازهای پایه باشد. برای اسپین‌های موازی، اسپین کل برابر ۱ بوده و چند گانگی برابر ۳ خواهد بود، در حالی که برای اسپین‌های غیر هم جهت، اسپین کل برابر صفر و چند گانگی برابر ۱ است بنابراین، بستگی به انرژی فوتون جذب شده حالت‌های مختلف تحریک شده یک‌تایی ($S_1, S_2, S_3, \dots$) و حالت‌های تحریک شده سه‌تایی ($T_1, T_2, T_3, \dots$) ایجاد خواهد شد. توسط مکانیک کوانتومی ثابت شده است که حالت سه‌تایی نسبت به حالت یک‌تایی وابسته به خود، انرژی کمتری دارد. برای مثال، می‌توان نوشت:

$$T_1 < S_1, T_2 < S_2, T_3 < S_3, \dots \quad ۸-۱$$

به علاوه همراه با هر یک از این سطوح الکترونی، چندین تراز انرژی ارتعاشی نیز وجود دارد. در نمودار جابلونسکی (شکل ۱-۳) انواع فرایندهای تحریک‌زدایی مانند آسایش‌های ارتعاشی، تبدیل درونی^۱، عبور بین سیستمی^۲ فلوئورسانس و فسفرسانس نشان داده شده است.

۴-۱ طیف‌بینی تجزیه‌ای

بخشی از طیف‌بینی که برای شناسایی و اندازه‌گیری اجزای تشکیل دهنده یک نمونه استفاده می‌شود طیف‌بینی تجزیه‌ای نام دارد و این عمل با یک دستگاه طیف‌سنج انجام می‌شود. یک دستگاه تجزیه شیمیایی، داده‌های کمی تولید نمی‌کند، بلکه داده‌های شیمیایی را به‌صورتی که به سادگی قابل مشاهده باشد، تبدیل می‌کند. بنابراین، یک دستگاه به‌عنوان یک وسیله‌ی ارتباطی عمل می‌کند و این کار را در مراحل زیر انجام می‌دهد.

1. IC: Internal conversion
2. ISC: Intersystem crossing

الف) تولید یک علامت: اصولاً شیمی تجزیه‌ی دستگاهی که طیف‌بینی مولکولی نیز مجموعه‌ای از آن است، به‌عنوان علم پردازش علامت‌ها تعریف می‌شود. یعنی در همه دستگاه‌های تجزیه‌ای علامتی ایجاد می‌شود که به ماهیت یا مقدار آنالیت در نمونه بستگی دارد. این علامت، می‌تواند یک جریان الکتریکی، هدایت الکتریکی، اختلاف وزن، اختلاف حجم و غیره باشد. علامت مورد استفاده در یک دستگاه ممکن است از خود نمونه تولید شود. برای مثال، رنگ زرد ناشی از اتم‌های سدیم داغ، به‌عنوان منبع علامت در نورسنجی شعله‌ای استفاده می‌شود. در بسیاری از دستگاه‌ها، علامت اصلی مستقل از نمونه تشکیل می‌شود. برای مثال، در یک پلاریمتر، باریکه‌ای از نور پلاریزه تخت، به‌عنوان علامت تجزیه‌ای استفاده می‌شود، اما این علامت به تغییر جهت صفحه توسط نمونه مربوط است.

ب) تبدیل علامت: تغییر علامت ایجاد شده به علامت مناسب‌تری برای تجزیه، تبدیل و وسیله‌ای که این عمل را انجام می‌دهد، تبدیل‌کنند علامت (ترانسدیوسر^۱) یا آشکارساز نامیده می‌شود. مثال‌هایی از ترانسدیوسرها، فتوسل‌ها، ترموکوپل‌ها، لوله‌ی فتومولتی پلایر و.... هستند که علامت ایجاد شده را به علامتی که به راحتی قابل آشکارسازی است، تبدیل می‌کنند.

ج) تقویت علامت تبدیل شده: برای افزایش حساسیت یک دستگاه باید از وسیله‌ای که علامت اصلی را به خوبی تقویت می‌کند استفاده شود. معمولاً تقویت‌کردن به طریق الکتریکی انجام می‌شود، اما تقویت کردن مکانیکی نیز همان‌طور که در ترازوی تجزیه‌ای به‌کار رفته است، استفاده می‌شود.

د) نشان‌دادن علامت: علامت تبدیل و تقویت شده از یک دستگاه معمولاً به‌صورت یک جابه‌جایی خطی یا زاویه‌ای در یک مقیاس نشان داده می‌شود. این نمایش به‌صورت انحراف سوزن در ولت‌متر، انحراف باریکه نور منعکس‌شده از یک آئینه و... است.

دیاگرام جعبه‌ای اجزای اصلی یک دستگاه تجزیه‌ای عمومی در شکل ۱-۴ نشان داده شده است، که هر یک به‌طور مختصر در این قسمت شرح داده می‌شود.