



دانشگاه سیام نور
پت

شیمی و تکنولوژی رنگ

(رشته شیمی)

دکتر هوشنگ حمیدیان دکتر سیدضیاء محمدی مبارکه

بسم الله الرحمن الرحيم

پیشگفتار ناشر

کتاب‌های دانشگاه پیام نور حسب مورد و با توجه به شرایط مختلف یک درس در یک یا چند رشته دانشگاهی، به صورت کتاب درسی، متن آزمایشگاهی، فرادرسی، و کمک درسی چاپ می‌شوند.

کتاب درسی ثمره کوشش‌های علمی صاحب اثر است که براساس نیازهای درسی دانشجویان و سرفصل‌های مصوب تهیه و پس از داوری علمی، طراحی آموزشی، و ویرایش علمی در گروه‌های علمی و آموزشی، به چاپ می‌رسد. پس از چاپ ویرایش اول اثر، با نظرخواهی‌ها و داوری علمی مجدد و با دریافت نظرهای اصلاحی و متناسب با پیشرفت علوم و فناوری، صاحب اثر در کتاب تجدیدنظر می‌کند و ویرایش جدید کتاب با اعمال ویرایش زبانی و صوری جدید چاپ می‌شود.

متن آزمایشگاهی (م) راهنمایی است که دانشجویان با استفاده از آن و کمک استاد، کارهای عملی و آزمایشگاهی را انجام می‌دهند.

کتاب‌های فرادرسی (ف) و **کمک درسی** (ک) به منظور غنی‌تر کردن منابع درسی دانشگاهی تهیه و بر روی لوح فشرده تکثیر می‌شوند و یا در وبگاه دانشگاه قرار می‌گیرند.

مدیریت تولید محتوا و تجهیزات آموزشی

فهرست

نه	پیشگفتار
۱	فصل اول: فیزیک نور
۱	۱-۱- مقدمه
۱	۱-۲- امواج الکترومغناطیس
۴	۱-۳- رنگ و طیف جذبی
۷	۱-۴- اوربیتال‌های مولکولی و ارتباط آنها با رنگ
۹	۱-۵- قانون بیر - لامبرت
۱۰	۱-۶- سیستم CIE
۱۴	۱-۷- سیستم هرینگ یا تنوری رنگ متضاد
۱۴	۱-۸- سیستم L, a و b هانتر
۱۵	۱-۹- سیستم مانسل
۱۶	۱-۱۰- جلا
۱۷	فصل دوم: روش‌های سنتز مواد حد واسط
۱۷	۲-۱- مقدمه
۱۸	۲-۲- نیتراسیون ترکیبات آروماتیک
۱۹	۲-۳- هالوژناسیون ترکیبات آروماتیک
۱۹	۲-۴- واکنش‌های سولفوناسیون و دِسولفوناسیون ترکیبات آروماتیک
۲۲	۲-۵- واکنش کولب - اسمیت
۲۲	۲-۶- اکسیداسیون ترکیبات آروماتیک
۲۳	۲-۷- ذوب قلیائی
۲۳	۲-۸- آمیناسیون ترکیبات آروماتیک

- ۲۷ ۹-۲- نیتروزودار کردن ترکیبات آروماتیک
- ۲۷ ۱۰-۲- روش‌های تهیه فنل در صنعت

۳۱ فصل سوم: رنگدانه‌های معدنی

- ۳۱ ۱-۳- مقدمه
- ۳۲ ۲-۳- طبقه‌بندی رنگدانه‌های معدنی
- ۳۲ ۳-۳- پیگمان‌های سفید
- ۳۲ ۳-۳-۱- دی اکسید تیتانیوم
- ۳۲ ۳-۳-۲- فسفو سیلیکات سرب
- ۳۳ ۴-۳- پیگمان‌های زرد تا قرمز
- ۳۳ ۳-۴-۱- رنگدانه‌های کرومات سرب (تری بازیک)
- ۳۳ ۳-۴-۲- سیلیکوکرومات سرب بازی
- ۳۴ ۳-۴-۳- رنگدانه مولیبدات
- ۳۵ ۳-۴-۴- رنگدانه‌های کرومات روی
- ۳۵ ۳-۴-۵- کرومات استرانسیم
- ۳۵ ۳-۴-۶- رنگدانه‌های اکسیدهای آهن
- ۳۷ ۳-۴-۷- سرنج (قرمز سرب)
- ۳۸ ۳-۵-۵- پیگمان‌های سبز
- ۳۸ ۳-۵-۱- رنگدانه سبز کروم
- ۳۸ ۳-۶-۶- پیگمان‌های آبی
- ۳۸ ۳-۶-۱- آبی اولترامارین (لاجورد)
- ۳۸ ۳-۶-۲- آبی پروس (آبی آهن)
- ۳۹ ۳-۶-۳- آبی کبالت
- ۳۹ ۳-۷-۷- پیگمان‌های سیاه
- ۳۹ ۳-۷-۱- دوده (کربن سیاه)
- ۳۹ ۳-۷-۲- گرافیت

۴۱ فصل چهارم: رنگ‌ها و رنگ دانه‌های آلی

- ۴۱ ۱-۴- مقدمه
- ۴۳ ۲-۴- روش‌های تثبیت شیمیایی رنگ
- ۴۶ ۳-۴- طبقه‌بندی رنگ‌ها براساس ساختمان شیمیایی
- ۴۷ ۴-۳-۱- رنگ‌های نیترو و نیتروزو
- ۴۷ ۴-۳-۲- رنگ‌های آزو
- ۵۲ ۴-۳-۳- رنگ‌های آنتراکینونی
- ۵۴ ۴-۳-۴- رنگ‌های تری آریل متان
- ۵۷ ۴-۳-۵- رنگ‌های نیلی و نیلی گوگردی

- ۶۱ ۴-۳-۶- رنگ‌های راکتیو
 ۶۲ ۴-۳-۷- رنگ‌های گوگردی
 ۶۲ ۴-۳-۸- رنگ‌های استیلبنی
 ۶۳ ۴-۳-۹- رنگدانه‌های کوناکرایدون
 ۶۴ ۴-۳-۱۰- رنگدانه‌های پرلین
 ۶۵ ۴-۳-۱۱- رنگدانه‌های فتالوسیانین

۶۷ فصل پنجم: طبقه‌بندی رنگ‌ها براساس روش‌های کاربردی

- ۶۷ ۵-۱- مقدمه
 ۶۷ ۵-۲- رنگ‌های دندان‌ای
 ۶۸ ۵-۳- رنگ‌های خمی
 ۶۸ ۵-۴- رنگ‌های مستقیم
 ۶۹ ۵-۵- رنگ‌های پخش شونده یا دیسپرس
 ۷۰ ۵-۶- رنگ‌های آزوئیک (واکنشی یا یخی)
 ۷۰ ۵-۷- رنگ‌های جوهری
 ۷۱ ۵-۸- رنگ‌های حلال
 ۷۱ ۵-۹- شفاف‌کننده‌های نوری
 ۷۱ ۵-۱۰- رنگ‌های شفاف
 ۷۲ ۵-۱۱- رنگ‌های غیرشفاف
 ۷۳ ۵-۱۲- بتونه و انواع آن
 ۷۴ ۵-۱۳- رنگ‌های پودری
 ۷۵ ۵-۱۴- رنگ‌های کوره‌ای

۷۷ فصل ششم: صنایع پوشش سطحی

- ۷۷ ۶-۱- مقدمه
 ۷۷ ۶-۲- رزین‌ها
 ۷۸ ۶-۲-۱- رزین‌های طبیعی
 ۷۸ ۶-۲-۲- رزین‌های مصنوعی یا سنتزی
 ۸۷ ۶-۳- روغن‌ها
 ۸۷ ۶-۴- حلال‌ها
 ۸۷ ۶-۵- خشک‌کننده‌ها

۹۱ فصل هفتم: رنگ‌ها و رنگ‌دانه‌های طبیعی و غذایی

- ۹۱ ۷-۱- رنگ‌های طبیعی
 ۹۱ ۷-۱-۱- رنگ‌های زرد
 ۹۲ ۷-۱-۲- رنگ‌های قرمز

۹۲	۷-۱-۳- رنگ‌های سیاه
۹۳	۷-۱-۴- رنگ‌های آبی
۹۳	۷-۱-۵- رنگ‌های ارغوانی
۹۴	۷-۲- رنگ دانه‌های غذایی
۹۴	۷-۲-۱- رنگدانه‌های تتراپیرول
۹۶	۷-۲-۲- مشتقات ایزوپروپنئیدها
۹۹	۷-۲-۳- مشتقان بنزوپیرن‌ها
۱۰۲	۷-۲-۴- رنگ‌های غذایی صنعتی
۱۰۳	۷-۳- رنگدانه‌های مصنوعی و سنتزی مواد غذایی

۱۰۵	فصل هشتم: رنگریزی الیاف
۱۰۵	۸-۱- مقدمه
۱۰۶	۸-۲- الیاف طبیعی
۱۰۹	۸-۳- الیاف مصنوعی
۱۱۲	۸-۴- ساختار داخلی الیاف
۱۱۲	۸-۵- پیوندها و نیروهای بین مولکولی بین الیاف و رنگ
۱۱۳	۸-۶- عوامل موثر در رنگریزی
۱۱۴	۸-۷- انواع رنگریزی

۱۱۷	فصل نهم: استفاده از مواد رنگی در تکنولوژی مدرن
۱۱۷	۹-۱- مقدمه
۱۲۴	۹-۲- کاربردهای چاپ و نسخه برداری
۱۲۵	۹-۲-۱ الکتروفوتوگرافی
۱۲۵	۹-۲-۲ فرایند فتوکپی
۱۲۸	۹-۲-۳ فرآیند چاپ لیزری
۱۳۰	۹-۲-۴ هادی‌های نوری
۱۳۷	۹-۲-۵ چاپگرهای پاشنده جوهر
۱۳۹	۹-۲-۶ چاپگرهای حرارتی
۱۴۴	۹-۳- کاربردهای امنیتی
۱۴۶	۹-۴- کاربردهای پزشکی

۱۴۹	تمرینات
۱۵۹	پاسخ تمرینات
۱۷۳	مراجع

پیشگفتار

با توجه به پیشرفت روز افزون تکنولوژی و صنایع شیمیایی و نساجی لازم است که تدابیری عرضه شود که تولیدات صنعتی نه تنها از جنبه کمی و کیفی بلکه از جنبه زیبا شناختی نیز طرح و رنگ مناسبی داشته باشند. بنابراین در سطح داخلی و بین‌المللی بازار مناسبی برای این تولیدات به وجود آید. در این راستا لازم است در برنامه درسی دانشجویان شیمی که احتمالاً در شاخه‌ای از صنایع شیمیایی مشغول به کار خواهند شد، درس شیمی رنگ به عنوان درسی الزامی در ادامه دروس شیمی آلی به دانشجویان ارائه گردد تا برطرف‌کننده نیاز دانشجویان باشد. این کتاب درسی به همین منظور به رشته تحریر در آمد.

همراه با تحولات مختلف در رشته شیمی، تعداد زیادی فرایند در زمینه شیمی رنگ نیز ارائه شده است که مطالعه این واکنش‌ها فرایندها و تبدیلات امری لازم به نظر می‌رسد. در این کتاب سعی شده مطالب مورد نیاز گرد آوری و تدوین شوند.

با توجه به اینکه یکی از معضلات مهم در زمینه صنایع شیمیایی و رنگ، پسماندهای مضر و آلوده‌کننده محیط‌زیست است در مطالب درسی این کتاب به این جنبه نیز توجه شده و واکنش‌ها و مطالبی که هماهنگ با حفاظت محیط زیست باشد ارائه شده است. تلاش فراوان به کار بردیم تا این کتاب تا سرحد امکان ثمربخش، روشن و خواندنی بوده، زیبایی و منطق علم شیمی را نشان داده و یادگیری موضوع را دلپذیر کند.

امیدواریم که این اثر برای همکاران ارجمند، دانشجویان عزیز و صاحب‌نظران، سودمند واقع شده و شناخت بیشتری در این زمینه برای دانشجویان رشته شیمی و سایر

رشته‌های مرتبط فراهم سازد.

بدون شک تألیف این کتاب عاری از کاستی نمی باشد لذا از هرگونه پیشنهاد و یا طرحی که در جهت بهبود کیفیت این کتاب باشد با سپاسگزاری فراوان استفاده می‌شود. امید است این کتاب در سطحی گسترده در اختیار تمامی دانشجویان شیمی دانشگاهها و سایر علاقمندان قرار گیرد.

فصل اول

فیزیک نور

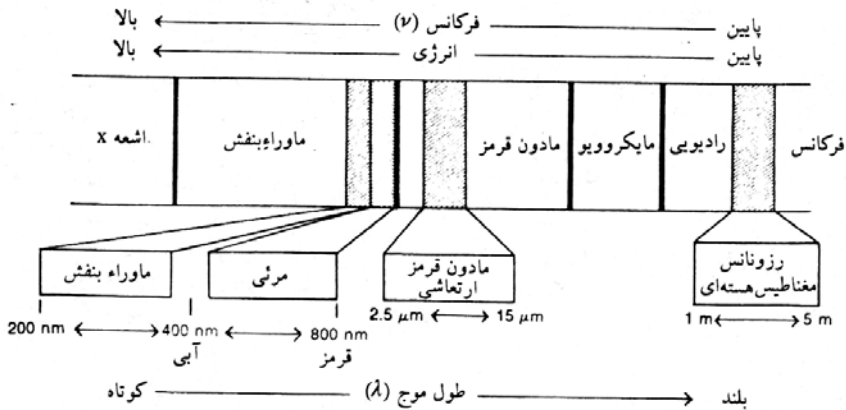
۱-۱- مقدمه

هنگامی که نور به قسمتی از سطح ماده می‌تابد بین بردار الکتریکی این نور با اتمها و مولکول‌های آن ماده تأثیر متقابل به وجود می‌آید. این تأثیر متقابل بستگی به خواص فیزیکی و شیمیایی ماده مورد نظر، سطح آن و ویژگی‌های نور تابیده شده دارد، در نتیجه ممکن است که نور تابیده شده عبور داده شود، جذب گردد و یا بازتابش پیدا کند.

احساس رنگ درک روانی نفر است که در پی یک سری فعل وانفعالات از برخورد نور با شبکه چشم به وجود می‌آید و به ترکیب طیفی نور موجود در محیط، ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی اجسام مورد نظر و همچنین به حساسیت چشم بیننده بستگی دارد. اگر در محیط نور وجود نداشته باشد انسان نمی‌تواند اجسام موجود در آن را ببیند، پس بین اجسام قابل دیدن و نوری که به آنها می‌تابد رابطه وجود دارد. به این دلیل در شروع فصل به طور مختصر در رابطه با امواج الکترو مغناطیس و به ویژه نور مرئی و رابطه آن با رنگ اجسام بحث می‌گردد.

۱-۲- امواج الکترومغناطیس

امواج الکترومغناطیس محدوده وسیعی از طول موج‌های مختلف را شامل می‌شوند که به طور کلی می‌توان آنها را به صورت زیر تقسیم‌بندی کرد (شکل ۱-۱):



شکل ۱-۱: محدوده‌های طیف

از کل نواحی امواج الکترومغناطیس؛ امواج مایکروویو، مادون قرمز، مرئی و ماوراء بنفش در شیمی اهمیت زیادی دارند. زیرا مولکول‌ها و مجموعه‌های اتمی در این محدوده با جذب انرژی موج تابیده شده برانگیخته می‌گردند. یک موج الکترومغناطیس (شکل ۱-۲) به وسیله پارامترهای مشخصی تعریف می‌شود که عبارتند از:

۱. طول موج (λ): فاصله خطی بین دو برآمدگی یا فرورفتگی متوالی در یک موج را طول موج می‌نامند که به وسیله واحدهای طول مشخص می‌گردد.
۲. سرعت موج (V): مسافتی که جبهه موج در یک محیط مادی در واحد زمان طی می‌کند را سرعت موج می‌نامند که در مورد امواجی که سرعت آنها تقریباً برابر با سرعت نور می‌باشد با c مشخص می‌شود. کلیه امواج الکترومغناطیس با صرف نظر از طول موجشان با سرعت یکسانی در خلاء حرکت می‌کنند که این سرعت، سرعت نور نامیده می‌شود.

$$C = 2.99792 \times 10^8 \text{ m/s}$$

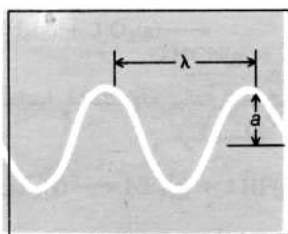
در محیط مادی بین امواج الکترومغناطیس تابش و الکترون‌های موجود در محیط یکسری تأثیرات متقابل ایجاد می‌شود که باعث افت سرعت می‌گردد.

۳. فرکانس موج (ν): تعداد نقاط مشابه از یک موج که در واحد زمان از نقطه مشخص عبور می‌کنند را فرکانس یک موج می‌نامند. واحد آن s^{-1} یا Hz (هرتز) می‌باشد.

می‌باشد و به تعداد نوسانات میدان در هر ثانیه نیز اطلاق می‌شود. فرکانس یک موج از تقسیم نمودن سرعت آن موج بر طول موجش به دست می‌آید.

$$\nu_{\left(\frac{1}{s}\right)} = \frac{C_{(m/s)}}{\lambda_{(m)}} \quad (1-1)$$

۴. دامنه موج (a): عبارت است از ارتفاع یک برآمدگی یا عمق یک فرورفتگی موج. شدت یا درخشندگی یک تابش یا موج متناسب با مجذور دامنه (a^2) می‌باشد.



شکل ۱-۲: یک موج الکترومغناطیس

۵. عدد موجی (σ): تعداد موج‌ها در یک سانتی متر می‌باشد.
 ۶. توان (p): توان یک دسته از امواج الکترومغناطیس عبارت است از مقدار انرژی که توسط این امواج به یک سطح معین در هر ثانیه می‌رسد.
 ۷. شدت (I): عبارت است از توان در یک واحد زاویه فضائی. توان و شدت غالباً به جای یکدیگر استفاده می‌شوند که با مجذور دامنه متناسبند.
 نظریه موجی بسیاری از خواص امواج الکترومغناطیس را به طور موفقیت آمیز توصیف می‌نماید. طبق نظریه کوانتومی انرژی تابشی که در سال ۱۹۰۰ به وسیله ماکس پلانک مطرح شد. انرژی تابشی فقط می‌تواند به صورت پیمانه‌ای یا کوانتومی جذب یا نشر گردد که انرژی هر کوانتوم از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$E = h\nu \quad (2-1)$$

$$h = 6.62 \times 10^{-34} \text{ J.S}$$

که از ادغام رابطه‌های ۱-۱ و ۲-۱ می‌توان به رابطه زیر دست یافت:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (۳-۱)$$

یعنی انرژی یک موج با طول موج آن نسبت عکس دارد، به عبارت دیگر امواج با طول موج بلندتر انرژی کمتری دارند و برعکس.

با جذب تابش‌های نواحی مایکروویو و مادون قرمز توسط مولکول‌ها به دلیل انرژی کم آنها فقط تغییراتی در حرکت‌های ارتعاشی و چرخشی این ذرات به وجود می‌آید. اما امواج الکترومغناطیس در ناحیه مرئی و ماوراء بنفش طول موج کوتاه‌تری داشته و در نتیجه انرژی بیشتری دارند و جذب این امواج توسط مولکول‌ها طیف الکترونی را باعث می‌شود.

برای تفسیر یک طیف الکترونی نیاز به دانستن مقادیر انرژی در حالت‌های پایه و برانگیخته مولکول‌ها است. که این اختلاف انرژی بین حالت پایه و برانگیخته از رابطه:

$$\Delta E = h\nu \quad (۴-۱)$$

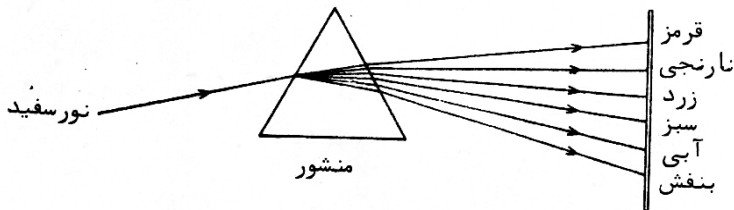
قابل محاسبه می‌باشد. اختلاف انرژی بین این دو حالت با فرکانس نور جذب شده نسبت مستقیم و با طول موج آن نسبت عکس دارد.

با استفاده از مکانیک کوانتومی و مکانیک موجی می‌توان اطلاعاتی مربوط به سطوح انرژی الکترون‌ها در مولکول‌ها و مجموعه‌های اتمی به دست آورد.

۳-۱- رنگ و طیف جذبی

نور مرئی قسمتی از امواج الکترومغناطیسی می‌باشد که توسط سیستم بینایی انسان قابل درک است و در گستره ۷۹۰-۳۸۰ nm قرار دارند.

نور سفید (نور مرئی) پس از عبور از منشور به طیفی که شامل رنگ‌های بنفش، نیلی، آبی، سبز، زرد، نارنجی و قرمز است تجزیه می‌گردد (شکل ۳-۱).



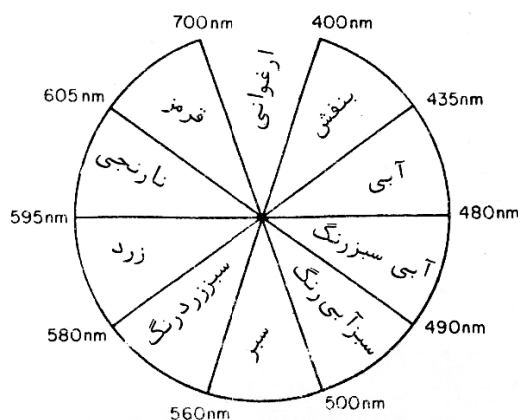
شکل ۳-۱: تجزیه نور مرئی

مواد رنگی قسمتی از رنگ‌های طیف نور سفید را جذب می‌کنند و باقیمانده را منعکس می‌نمایند که طول موج نور جذب شده به ساختمان ماده رنگی بستگی دارد. اگر ماده مورد نظر تمام نورهایی را که طول موجشان در ناحیه مرئی قرار دارد منعکس نماید به رنگ سفید دیده می‌شود و اگر ماده‌ای تمامی این طول موج‌ها را جذب نماید به رنگ سیاه دیده خواهد شد.

رابطه بین نورهای جذب شده و منعکس شده از یک جسم در ناحیه مرئی (نور سفید) در جدول (۱-۱) آمده است.

رنگ واقعی یک جسم در حقیقت براساس نورهای جذب شده تعیین می‌گردد اما چشم انسان نورهای منعکس شده را مشاهده می‌کند.

اگر نور جذب شده به وسیله یک جسم را به نور منعکس شده از آن اضافه نمائیم نور سفید به دست می‌آید. به این علت به این جفت نورها، نورهای مکمل گفته می‌شود. اگر رنگ واقعی یک جسم را با رنگ مشاهده شده آن مخلوط نمائیم رنگ سفید به دست می‌آید. در دایره رنگ^۱ رنگ‌های متقابل، رنگ‌های مکمل هستند که از مخلوط شدن آنها رنگ سفید به دست می‌آید (شکل ۴-۱).



شکل ۴-۱: دایره رنگ

رابطه بین نورهای جذب شده و منعکس شده از یک جسم در ناحیه مرئی

(نورسفید) در جدول ۱-۱ آمده است.

جدول (۱-۱) رابطه بین نورهای جذب شده و منعکس شده از یک جسم

رنگ مریی (نور منعکس شده)	رنگ واقعی جسم (نور جذب شده)	طول موج (nm)
سبز-زرد	بنفش	۴۳۵ - ۴۰۰
زرد	آبی	۴۸۰ - ۴۳۵
نارنجی	سبز-آبی	۴۹۰ - ۴۸۰
قرمز	آبی - سبز	۵۰۰ - ۴۹۰
ارغوانی	سبز	۵۶۰ - ۵۰۰
بنفش	زرد-سبز	۵۸۰ - ۵۶۰
آبی	زرد	۵۹۵ - ۵۸۰
سبز-آبی	نارنجی	۶۰۵ - ۵۹۵
آبی - سبز	قرمز	۷۰۰ - ۶۰۵

برای مثال موادی که به رنگ قرمز دیده می شوند طول موج های بلندتر نور سفید را منعکس می کنند و طول موج های پائین تر را در ناحیه آبی جذب می کنند و مواد آبی رنگ طول موج های پائین تر را منعکس کرده و طول موج های بلندتر را ناحیه قرمز جذب می کنند.

در برخورد تابش نورچندفام به اتم های یک عنصر الکترون های لایه ظرفیت آنها برانگیخته می شود. از آنجا که ترازهای انرژی در اتم ها محدود است فقط معدودی از فرکانس ها جذب می شوند و طیف حاصل شامل تعدادی پیک های باریک است.

اما جذب در مولکول های چند اتمی به دلیل درگیری اتم ها در ساختار مولکولی پیچیده می باشد زیرا برای هر حالت انرژی انتقال الکترونی در مولکول چندین حالت انرژی ارتعاشی و برای هر حرکت ارتعاشی حالت های انرژی چرخشی فراوانی وجود دارد در نتیجه ترازهای انرژی به شدت افزایش می یابند. انرژی کل یک مولکول صرف نظر از انرژی های جنبشی و انتقالی آن از رابطه زیر محاسبه می گردد.

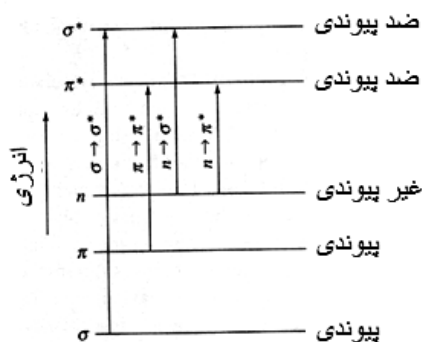
$$E_{\text{کل}} = E_{\text{چرخشی}} + E_{\text{ارتعاشی}} + E_{\text{الکترونی}} \quad (۴-۱)$$

انرژی انتقالات الکترونی، E در مولکول‌ها در ناحیه انرژی‌های تابشی نور مرئی و ماوراء بنفش قرار دارد. انرژی مربوط به حرکات ارتعاشی در مولکول‌ها، ارتعاشی E در ناحیه انرژی تابش مادون قرمز و در محدوده $1-15 \mu m$ قرار می‌گیرد. تغییرات انرژی چرخشی مولکول‌ها، چرخشی E در ناحیه با طول موج ۱۰ تا ۱۰۰ میکرون از امواج الکترومغناطیس قرار دارد.

طیف‌های مولکولی اغلب به صورت نوارهای جذبی مشخص می‌شوند. بعضی از این نوارها ممکن است گستره وسیعی از طول موج‌ها را شامل شوند. جذب پرتو نوری ناحیه ماوراء بنفش و مرئی باعث انتقالات الکترونی مختلف در مولکول بخاطر الکترون‌های پیوندی و جفت الکترون‌های ناپیوندی اتم‌هایی مثل نیتروژن، اکسیژن، گوگرد و هالوژن‌ها در آنها می‌گردد. با توجه به اینکه تعداد زیادی حالت‌های ارتعاشی و چرخشی برای هر حالت الکترونی وجود دارد طیف‌های مولکولی پیچیده می‌شوند.

۱-۴- اوربیتال‌های مولکولی و ارتباط آنها با رنگ

اوربیتال‌های مولکولی^۱ از همپوشانی اوربیتال‌های اتمی موجود در اتم‌های تشکیل‌دهنده یک مولکول به وجود می‌آیند. اوربیتال‌های مولکولی انواع مختلفی از نظر خواص، شکل و سطح انرژی دارا می‌باشند. در شکل (۱-۵) انواع سطوح انرژی الکترونی و انتقالات الکترونی در مولکول‌ها را نشان می‌دهد.



شکل ۱-۵: اوربیتال‌های مولکولی

قرار گرفتن الکترون در اوربیتال‌های پیوندی^۱ باعث تشکیل پیوند بین اتمها می‌گردد درحالی‌که قرار گرفتن الکترون در اوربیتال‌های ضد پیوندی^۲ باعث تضعیف پیوند می‌گردد. اوربیتال‌های مولکولی که در تشکیل پیوند و یا تضعیف آن شرکت نمی‌کنند به نام اوربیتال‌های غیرپیوندی^۳ مشهور می‌باشند و در ارتباط با اتمهایی مثل اکسیژن، نیتروژن، گوگرد و هالوژن‌ها در مولکول می‌باشند که دارای الکترون‌های جفت شده در لایه ظرفیت خود هستند که در تشکیل پیوند شرکت نمی‌کنند.

این سطوح انرژی نیز کوانتایی می‌باشند. انتقال الکترون بین اوربیتال‌های مولکولی نتیجه جذب یا نشر نور توسط این مولکول‌ها می‌باشد و طول موج‌های حذف شده یا نشر شده مشخص‌کننده اختلاف انرژی موجود بین اوربیتال‌های مولکولی می‌باشند.

همان‌طور که از شکل بالا استنباط می‌گردد، انتقال الکترون از یک اوربیتال مولکولی غیرپیوندی به اوربیتال مولکولی π^* ، احتیاج به تابش نور با انرژی کم تر دارد و بر عکس انتقال الکترونی از اوربیتال مولکولی پیوند σ به σ^* به یک موج با انرژی خیلی بیشتری نیاز دارد. انتقال‌های الکترونی $\sigma \rightarrow \sigma^*$ و $\sigma \rightarrow \pi^*$ به انرژی بالایی نیاز دارند که اساساً به وسیله تابش ماوراء بنفش تأمین می‌گردد. طیف الکترونی یک مولکول تعداد زیادی از نوارهای جذبی را نشان می‌دهد که دارای شدت‌های مختلفی هستند و به‌طور جزئی همپوشانی کرده اند. در واقع هر یک از انتقال‌های الکترونی فقط به یک نوار خاص مربوط است اما تغییرات همزمان در حرکت‌های ارتعاشی و چرخشی نیز بر روی این انتقال‌های الکترونی اثر می‌گذارند و در نتیجه به وضوح مشخص و ظاهر نمی‌شوند.

انتقالات $n \rightarrow \pi^*$ در طیف UV-VIS یک مولکول در طول موج‌های بلندتری نسبت به انتقالات $\pi \rightarrow \pi^*$ و یا $\sigma \rightarrow \sigma^*$ آن روی می‌دهد، و اغلب در ناحیه نورمرئی می‌باشد.

برخی تغییرات جزئی در ساختار یک مولکول رنگ می‌تواند باعث تغییرات وسیع در موقعیت جذب $\lambda_{\max}$ و شدت جذب نور ایجاد کند. تغییر $\lambda_{\max}$ به طرف طول موج‌های بلندتر به اثر باتوکرومیک معروف است، یعنی موقعیت جذب رنگ از

1. Bonding (b)
2. Anti bonding (anti b)
3. Non bonding (n)

ناحیه آبی به طرف ناحیه قرمز جابجا می‌شود. اگر تغییر مکان $\lambda_{\max}$ به طرف طول موج‌های کوتاه‌تر باشد اثر هیسوکرومیک نامیده می‌شود و $\lambda_{\max}$ از ناحیه قرمز به سمت آبی جابجا می‌گردد.

مولکول‌هایی که فقط پیوند سیگما دارند ΔE زیاد است و در ناحیه مریی دارای جذب نیستند. این امر برای مولکول‌های ساده‌ای که تعداد کمی پیوند π دارند نیز صادق بوده رنگی دیده نمی‌شوند. با زیاد شدن تعداد پیوندهای π مزدوج در مولکول‌ها $\lambda_{\max}$ به طرف طول موج‌های بلندتر جابجا می‌گردد و هرچه بسط حالت مزدوج بیشتر باشد جسم رنگی تر است.

انتقالات $\sigma \rightarrow \sigma^*$: در این انتقالات یک الکترون در اوربیتال پیوندی σ با جذب تابش الکترومغناطیس به اوربیتال ضد پیوندی σ^* انتقال پیدا می‌نماید، انرژی لازم برای این انتقال زیاد است و با فرکانس‌های امواج الکترومغناطیس در ناحیه ماوراءبنفش مطابقت دارد. با توجه به اینکه حداکثر جذب مربوط به انتقالات الکترونی $\sigma \rightarrow \sigma^*$ هیچ وقت در ناحیه مریی اتفاق نمی‌افتد در نتیجه در ترکیباتی که چنین انتقالاتی وجود داشته باشد رنگی دیده نمی‌شوند.

انتقالات $n \rightarrow \sigma^*$: مولکول‌هایی که فقط پیوند σ دارند و حاوی اتم‌هایی با جفت الکترون‌های غیر پیوندی می‌باشند، این انتقالات دیده می‌شوند. انتقال $n \rightarrow \sigma^*$ به انرژی کمتر از انتقال $\sigma \rightarrow \sigma^*$ نیاز دارد اما این نوع انتقال نیز از ناحیه ماوراءبنفش قرار می‌گیرد و در ناحیه مریی طیف قرار نمی‌گیرد.

انتقالات $n \rightarrow \pi^*$ و $\pi \rightarrow \pi^*$: ترکیباتی که رنگی دیده می‌شوند بر پایه این گونه انتقال‌های الکترونی هستند زیرا انرژی لازم برای این گونه انتقالات در ناحیه طیفی قرار می‌گیرد که مربوط به نور مریی و ماوراء بنفش نزدیک می‌باشد.

هر دو انتقال به یک گروه عاملی نیاز دارند که دارای پیوند غیر اشباع یا پیوند π باشد و در انتقال $n \rightarrow \pi^*$ مولکول باید دارای اتمی با جفت الکترون‌های غیر پیوندی باشد که اصطلاح کروموفر و یا رنگساز به این گروه‌ها اطلاق می‌گردد.

۵-۱- قانون بیر - لامبرت

قانونی بنیادی است که برای جذب تمام انواع تابش‌های الکترومغناطیس در محلول‌ها،

جامدات و گازها کاربرد دارد و به صورت زیر بیان می شود:

$$\log I_0/I = \epsilon bc = A \quad (5-1)$$

I_0 شدت نور اولیه

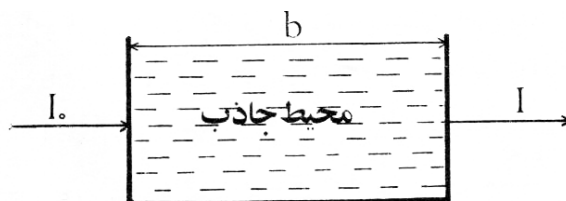
I شدت نور انتقال یافته

طول مسیر نور یا ضخامت لایه b

c غلظت mol/L

ϵ ضریب جذب مولی

اگر طول مسیر نور برحسب cm و غلظت برحسب مول بر لیتر باشد ϵ ضریب جذب مولی خواهد بود ولی اگر طول مسیر و غلظت با واحدهای دیگر بیان شود ϵ با a نشان داده می شود و ضریب جذب نامیده می شود. وقتی که طول مسیر نور ثابت باشد، جذب مستقیماً با غلظت جذب کننده متناسب است و زمانی که غلظت ثابت باشد جذب به طول مسیر نور و یا ضخامت لایه بستگی خواهد داشت. جذب نور با توجه به ساختمان شیمیایی مولکول صورت می گیرد و به وسیله رسم تغییرات جذب برحسب طول موج نشان داده می شود. شدت نوار جذبی به وسیله ضریب جذب مولی ϵ مشخص می گردد (شکل ۶-۱).



شکل ۶-۱: قانون بیر - لامبرت

نوارهای جذبی قوی با $10^4 - 10^5 \epsilon$ به انتقال های الکترونی مجاز و نوارهای جذبی ضعیف به انتقال های الکترونی غیر مجاز مربوط می شوند.

۱-۶- سیستم CIE^۱

این تئوری در سال ۱۸۰۲ به وسیله یانگ ارائه شد و به وسیله هلمهولتز و ماکسول

گسترش پیدا کرد.

در این سیستم اندازه گیری رنگ براساس حس بینایی انسان پایه گذاری شده است و چشم انسان سه نوع دریافت کننده نوری دارد که عبارتند از گیرنده های قرمز، سبز و آبی.

در این سیستم که یک سیستم سه رنگی می باشد. رنگ های قرمز، سبز و آبی رنگ های اصلی می باشند و نور منعکس شده از یک سطح را می توان به وسیله مخلوط کردن نورهای قرمز، سبز و آبی با نسبت های معین تولید کرد. البته رنگ های اصلی سیستم CIE فرضی می باشند و در عمل هیچ ترکیبی از این نورها وجود ندارد که بتواند تمام رنگ ها را تولید کند.

در سیستم CIE رنگ های قرمز، سبز و آبی به وسیله X و Y و Z نشان داده می شوند و مقدار هر یک از این رنگ ها در یک طول موج خاص به وسیله ضرایب توزیع $\bar{x}$ و $\bar{y}$ و $\bar{z}$ مشخص می گردند.

ضرایب توزیع بدون بعد می باشند و با استفاده از آنها مقادیر X و Y و Z که به نام مقادیر محرک های سه گانه مشهور می باشند، محاسبه می گردند:

$$\begin{aligned} X &= \sum_{380}^{780} E.R.\bar{x} \\ Y &= \sum_{380}^{780} E.R.\bar{y} \\ Z &= \sum_{380}^{780} E.R.\bar{z} \end{aligned} \quad (6-1)$$

E توزیع انرژی طیفی منبع نوری است که در آن شیء به صورت رنگی مشاهده می شود. R بازتابش یا انعکاس طیفی نمونه و $\bar{x}$ و $\bar{y}$ و $\bar{z}$ فاکتورهای توزیع سه رنگ قرمز، سبز و آبی می باشند.

Y روشنایی انعکاسی را نشان می دهد که برای یک جسم سیاه ایده آل برابر صفر و برای یک جسم سفید ایده آل برابر ۱۰۰ می باشد.

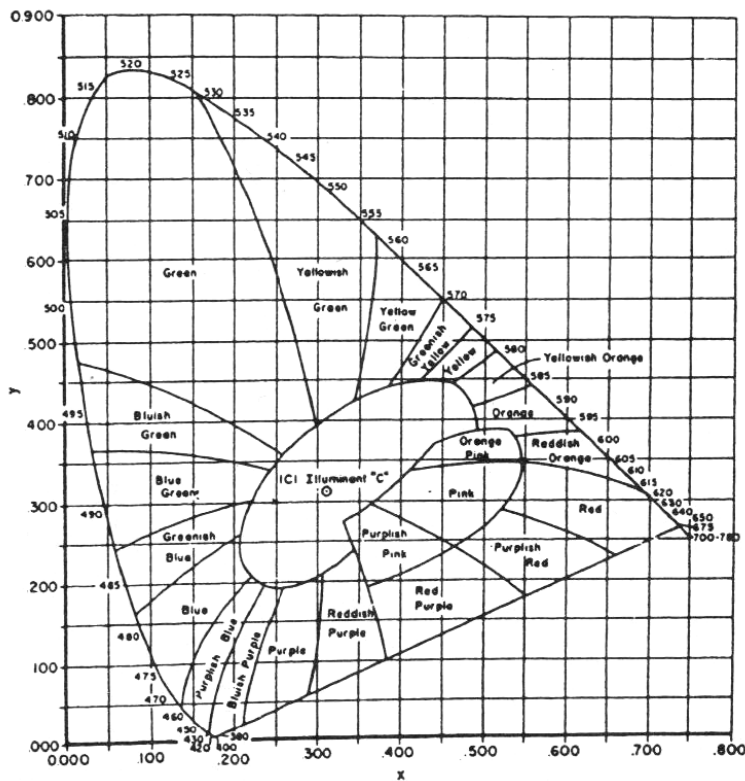
نسبت های رنگ های اصلی از روابط زیر به دست می آیند که به آنها مختصات رنگ یا ارقام رنگ گفته می شود:

$$x = \frac{X}{X+Y+Z} \quad y = \frac{Y}{X+Y+Z} \quad z = \frac{Z}{X+Y+Z} \quad (7-1)$$

چون $x + y + z = 1$ است پس می‌توان Z را از روی مقادیر x و y به‌دست آورد:

$$z = 1 - (x + y) \quad (۸-۱)$$

نموداری که در آن x به‌عنوان مختصات عرضی و y به‌عنوان مختصات طولی در نظر گرفته می‌شود نمودار CIE نامیده می‌شود (شکل ۱-۷).



شکل ۱-۷: نمودار CIE

با استفاده از این نمودار می‌توان دو مشخصه رنگ را به‌دست آورد که به این دو مشخصه طول موج حاکم و خلوص گفته می‌شود. برای استفاده از این نمودارها ابتدا لازم است که تعاریف زیر یادآوری شود:

رنگ‌های خنثی (غیرالوان):^۱ شامل رنگ‌های سفید، سیاه و خاکستری می‌باشند.
رنگ‌های ارغوانی یا رنگ‌های الوان غیر طیفی: کلیه رنگ‌های غیرطیفی حاصل از