فصل۵: روش‌های مشخصه‌یابی مواد

بخش ۵-۲: روش‌های طیف سنجی

زیر بخش ۵-۲-۲: طیف سنجی فرابنفش/ مرئی

نویسنده: مینا شریفی

مقدمه

امواج الکترومغناطیس دارای خاصیت دوگانه موج ذره‌ای می باشند که می‌توان تابش الکترومغناطیس را به صورت ذرات مجزا به نام فوتون در نظر گرفت که بسته‌های حاوی انرژی محسوب می‌شوند. جذب این بسته‌های انرژی توسط ماده باعث برانگیخته شدن الکترون‌های لایه ظرفیت اتم‌ها به تراز بالاتر شده و در هنگام بازگشت به حالت ابتدایی، انرژی نورانی تابش می‌کنند که طول موج آن معمولا در محدوده مرئی و فرابنفش است. این جذب یا نشر نور که وابسته به تغییر ترازهای بیرونی ماده است، برای هر گونه اتمی مقدار خاصی دارد و برای شناسایی نوع ماده، اندازه‌گیری غلظت محلول و بررسی خواص آن استفاده می‌شود.

۱. مفاهیم اولیه

یک موج الکترومغناطیس از دو مولفه میدان الکتریکی و میدان مغناطیسی عمود بر هم ساخته شده و هر دو بر جهت انتشار موج نیز عمود هستند. موج الکترومغناطیس دارای خاصیت ذره‌ای نیز می‌باشد. به عبارتی تابش الکترومغناطیس را می‌توان به صورت بسته‌های حاوی انرژی به نام فوتون در نظر گرفت که از برهمکنش فوتون با ماده می‌توان به اطلاعات مفیدی پیرامون ساختار ماده پی برد. طیف الکترومغناطیس گستره وسیعی از طول موج‌ها را شامل می‌شود که محدوده نور مرئی و فرابنفش در این نوع طیف سنجی کاربرد دارد. علمی که برهمکنش تابش الکترومغناطیس با ماده را بررسی می‌کند، اسپکتروسکوپی[1] نامیده می‌شود.

[1] spectroscopy

عموما تمامی الکترون‌های مواد در دمای اتاق در پایدارترین تراز انرژی خود قرار گرفتند و ماده در حالت پایه قرار دارد. در صورتی که به ماده انرژی داده شود، الکترون‌های ماده برانگیخته شده و به ترازهای انرژی بالاتر خواهند رفت. تغییر تراز انرژی الکترون‌ها همواره با جذب و یا نشر طول موج‌های معینی از تابش الکترومغناطیس همراه است که دقیقا برابر با اختلاف دو تراز انرژی است که تبادل الکترونی رخ داده‌است.

$$E^{*} - E_0 = h\nu = h\,(c / \lambda)$$

رابطه بالا اختلاف انرژی دو تراز انرژی برانگیخته و پایه را نشان می‌دهد که به ازای هر مقدار انرژی طول موج مشخصی باید جذب و یا نشر پیدا کند.

۲. اصول کار طیف سنجی فرابنفش/ مرئی

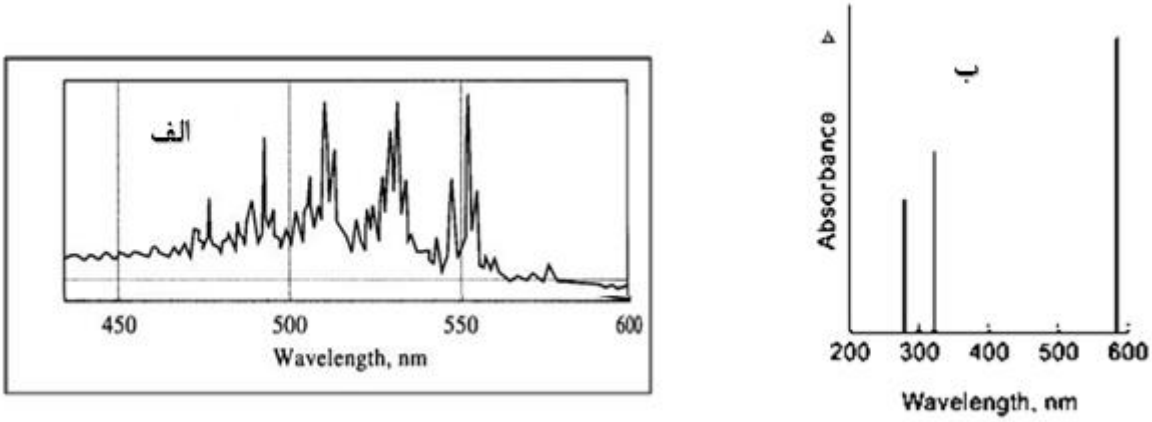
هنگامی که به نمونه‌های تابش الکترومغناطیس بتابد، برخی فرکانس‌ها به طور گزینشی توسط اتم‌ها و مولکول‌ها جذب می‌شوند. انرژی امواج فرابنفش/ مرئی در حدی است که می‌توانند الکترون‌های ظرفیت را تهییج کرده و به ترازهای بالاتر انتقال دهد. از آن‌جایی که این اختلاف ترازهای انرژی برای هر ماده‌ای منحصر به فرد است، با مطالعه فرکانس‌های جذب شده می‌توان به نوع ماده و اجزای سازنده آن پی برد. همان طور که اشاره شد، طول موج‌های فرابنفش و مرئی توانایی جدا کردن الکترون‌های پیوندی و یا بیرونی‌ترین‌لایه را دارند و برای انتقالات الکترونی از لایه‌های درونی و نزدیک به هسته از پرتوهای پرانرژی‌تری همچون اشعه ایکس استفاده می‌شود.

بر خلاف جذب اتمی که اتم‌ها و یون‌ها تنها ترازهای انرژی الکترونی‌شان تغییر می‌کند، جذب مولکولی بسیار پیچیده‌تر است و مولکول‌ها علاوه بر ترازهای انرژی الکترونی، ترازهای انرژی ارتعاشی و چرخشی نیز دارند که تابش امواج منجر به تهییج این گونه ترازها نیز می‌شود. بنابراین انرژی E مربوط به ترازهای یک مولکول طبق رابطه زیر بیان می‌شود:

$$E = E_{\text{الکترونی}} + E_{\text{ارتعاشی}} + E_{\text{چرخشی}} + E_{\text{انتقالی}}$$

انرژی الکترونی شامل حالت‌های انرژی چندین الکترون پیوندی موجود در مولکول می‌شود. انرژی ارتعاشی از ارتعاش‌های بین اتمی درون مولکول ناشی شده و به طور کلی تعداد ترازهای انرژی ارتعاشی کوانتیده شده بسیار بیشتر از ترازهای انرژی الکترونی است. مولکول‌ها حول مرکز جرمی خودشان در فضا می‌توانند بچرخند که این حرکت‌های متوع چرخشی پیوندهای اتمی، انرژی چرخشی مولکول را فراهم می‌کند. تعداد این حالات بسیار بیشتر از تعداد حالات ارتعاشی است. انرژی انتقالی به دلیل حرکت الکترون‌ها در اوربیتال‌های مولکولی در ۳راستای فضایی ایجاد شده است.

بنابراین تابش فرابنفش و مرئی به مولکول‌ها باعث برانگیخته شدن تمامی انتقالات الکترونی ذکر شده در بالا می‌شود و جذب به صورت یک یا چند نوار جذبی الکترونی نشان داده می‌شود که هر یک از آن‌ها تعداد زیادی خطوط مجزای نزدیک به هم تشکیل شده است. هر یک از خطوط نمایانگر انتقال الکترون از حالت پایه به یکی از چندین حالت‌های ارتعاشی و چرخشی است. شکل زیر تفاوت پیک‌های جذبی اتمی بخار سدیم و جذب مولکولی بخار بنزن به خوبی نشان داده شده‌است.



شکل۱: الف) پیک جذبی مولکول بخار بنزن، ب)پیک جذبی اتم بخار سدیم

۳. اندازه‌گیری کمی میزان جذب و عبور تابش فرابنفش/ مرئی

هرچه تعداد مولکول‌های جاذب نور با طول‌موج معین بیشتر باشد، مقدار جذب نور نیز افزایش یافته و میزان عبور کاهش می‌یابد. بنابراین میان میزان جذب و غلظت ماده رابطه‌ای وجود دارد که به قانون بیر-لمبرت[۲] معروف است. این رابطه برای توصیف رفتار جذب محلول‌های رقیق کاربرد دارد. معمولا در غلظت‌های بیشتر از ۰٫۰۱مولار فاصله‌های میانگین بین ذرات جاذب نور به حدی کاهش می‌یابد که هر ذره بر توزیع بار ذرات همسایه خود اثر گذاشته وتوانایی ذرات برای جذب در یک طول‌موج معین را کاهش می‌دهد. رابطه بیر-لامبرت در زیر بیان شده است:

$$A = \mathrm{Log}_{10} (I_0 / I) = \varepsilon c l$$

A مقدار جذب، I_0 شدت نور ورودی به سلول محتوی نمونه، I شدت نور خروجی از سلول محتوی نمونه، c غلظت مولاری حل شونده، l طول سلول محتوی نمونه (بر حسب سانتی‌متر) و ε ضریب جذب مولی است. ضریب جذب مولی به ضریب شکست محلول بستگی دارد و اگر تغییرات غلظت باعث تغیرات قابل توجهی در ضریب شکست محلول شود باعث ایجاد انحرافاتی از قانون بیر-لامبرت خواهد شد.

قانون بیر-لامبرت در محلول حاوی بیش از یک نوع جسم جاذب نیز اعمال می‌شود. جذب کل در صورتی که برهمکنش بین گونه‌های مختلف رخ ندهد به صورت زیر بیان می‌شود:

$$A_{total} = A_1 + A_2 + \ldots + A_n$$

۴. اجزای دستگاه طیف‌سنج فرابنفش/ مرئی

این دستگاه شامل یک منبع نوری، تک‌فام ساز، سل نمونه و آشکار ساز است. منبع نوری شامل شامل یک لامپ دوتریم وتنگستن است که به ترتیب برای تابش در ناحیه فرابنفش و مرئی استفاده می‌شود. تک‌فام ساز مانند منشوری است که پرتو نور را به طول موج‌های سازنده‌اش تفکیک می‌کند و با استفاده از روزنه‌های موجود، طول‌موج‌های مورد نظر به سل تابیده می‌شود. در دستگاه محل نگه داری سل نمونه و مرجع وجود دارد که با مقایسه میزان نور عبوری از دو سل توسط آشکارساز طیف جذبی رسم می‌شود. آشکار ساز شدت

---

[۲] Bear-Lambert

نور فرودی که همان نور عبوری از نمونه مرجع است را با نور عبوری از سل حاوی نمونه بررسی می‌کند. آشکارساز بیشتر یک لوله تکثیر کننده فوتون است که اخیرا در دستگاه‌های جدید از فوتودیودها نیز استفاده می‌شود. لازم به ذکر است سل و نمونه باید در برابر تابش نور فرابنفش/ مرئی شفاف باشند. جنس سل‌های مورد استفاده معمولا شیشه، پلاستیک و یا کوارتز است.

۵. منابع

۱. فرزاد حسینی نسب، محسن افسری ولایتی " علوم و فناوری نانو۲ (روش‌های مشخصه‌یابی)" چاپ اول، تابستان ۱۳۹۴، نشر کوچک آموز

2. edu.nano.ir