

اثر متقابل نور و ساختمان الکترونی اجسام

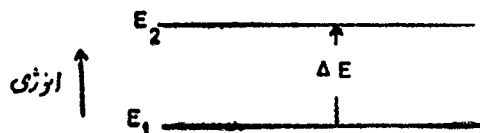
نوشته‌ی

عطاءالله دانش راد

دانشیار دانشکده فنی

تمام قسمتهای امواج الکترومغناطیسی بتجوی بر اجسام آلی اثر دارند و در مطالعه آنها بکار میروند، استفاده از اشعه X برای تعیین ساختمان ملکولی اجسام متبلور در شیمی آلی اهمیت بسیار دارد. وقتی نوری به جسم می‌تابد قسمتی از آن جذب می‌گردد. میزان جذب و طول موج نور جذب شده برحسب ساختمان ملکولی برای اجسام مختلف متفاوت است.

جذب شعاعهای الکترومغناطیسی توسط گازهای تک اتمی مانند سدیم تغییراتی را در ساختمان الکترونی آنها ایجاد می‌کند. اگر تغییرات میزان جذب را برحسب تغییرات طول موج تابش اندازه گیری کرده و رسم نمائیم یک سری نوار با خطوط ظریف بدست می‌آید، هر خط جذبی مربوط به تغییر انرژی الکترونی معینی است که از تحریک الکترون یک اوربیتال به اوربیتال دیگر حاصل شده است. برای یک خط مخصوص که از عبور حالت اصلی (E_1) به حالت انرژی دار (E_2) نتیجه میشود تغییرات انرژی عبارتست از ΔE



مقدار ΔE طبق روابط زیر به فرکانس ($\nu \text{ sec}^{-1}$) یا طول موج (λ_{cm}) شعاعهای جذب شده بستگی دارد.

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

(h ثابت پلانک و c سرعت حرکت نور می باشد) چون معمولاً تغییرات انرژی جذب شده توسط یک اتم گرم (یا یک ملکول) را برحسب کیلوکالری بیان می کنند رابطه بالا را میتوان بصورت زیر نوشت .

$$\Delta E = \frac{286000}{\lambda (A^\circ)} \text{ kcal}$$

طیف های ملکولی (حتی ملکولهای دو اتمی ساده) از طیفهای اتمی خیلی پیچیده تر هستند . زیرا علاوه بر انرژی مربوط به نیروهای جذب یا دفع الکترونی موجود در ملکول ، در طیفهای ملکولی انرژی جنبشی نیز دخالت می کند . این انرژی از چرخش تمام یا قسمتی از ملکول و از لرزش نسبی اتمها در هر بند شیمیائی حاصل می شوند . انرژی کل یک ملکول (بدون در نظر گرفتن انرژی هسته ای) می تواند بصورت مجموع سه قسمت مختلف انرژی بصورت زیر بیان شود .

$$E = E_{\text{چرخشی}} + E_{\text{لرزشی}} + E_{\text{الکترونی}}$$

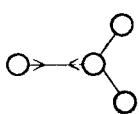
باید توجه داشت که چرخش و لرزش ملکولها ، کوانتیفیه شده اند . یعنی تنها بعضی مقادیر خاص گشتاور چرخش زاویه ای یا مقادیر انرژی لرزشی ممکن است وجود داشته باشد که عبارتند از ترازهای لرزشی و چرخشی .

باید دانست که ملکول مجموعه سخت و مقاوم اتمها نیست بلکه بیشتر به سیستمی از گلوله های با جرمهای متفاوت (اتمها) شباهت دارد که توسط فنرهای کم و بیش مقاوم (بندها) به هم ارتباط دارند . این فنرها با فرکانس معینی بلرزش در می آیند . هنگامی که یک شعاع مادون قرمز با یکی از این فرکانسها به ملکول تابیده میشود دامنه لرزش بند بزرگ شده انرژی جذب می نماید . نوارهای جذبی موجود در طیف بدست آمده بیان کننده این پدیده هستند .

در ملکول لرزشهای اصلی به دو دسته مهم تقسیم میشوند .

(a) لرزشهای ظریف یا افزایش طول (Stretching) بین دو اتم مورد نظر که در آن فاصله بین دو

اتم کم و زیاد میشود . این نوع لرزشها در امتداد بند بین دو اتم وجود دارند . (شکل - ۱) -



شکل (۱) : لرزشهای ظریف (Stretching)

(b) لرزشهای مربوط به تغییر شکل زاویه ای (Bending) که در آن موقعیت اتمها نسبت به محور

اصلی تغییر میکند . به نوارهای مربوط به لرزشهای اصلی میتوان لرزشهای دیگری را چون نوارهای هارمونیک نوارهای ترکیب نوارهای تفاوت و غیره را نیز اضافه کرد .

لرزشهای مربوط به تغییر شکل زاویه ای میتواند در صفحه مربوط به سه اتم مورد نظر (غالباً $H-C-H$) و یا خارج از این صفحه واقع شوند . لرزشهای واقع در صفحه ممکن است از نوع قیچی مانند (Scissoring) یا از نوع چرخش روی صفحه (Rocking) باشند . لرزشهای خارج از صفحه میتوانند از نوع معلفی (Wagging) و یا از انواع پیچشی (Twisting) باشند . (شکل ۱-۲)



شکل (۲) لرزشهای مربوط به تغییر شکل زاویه ای*

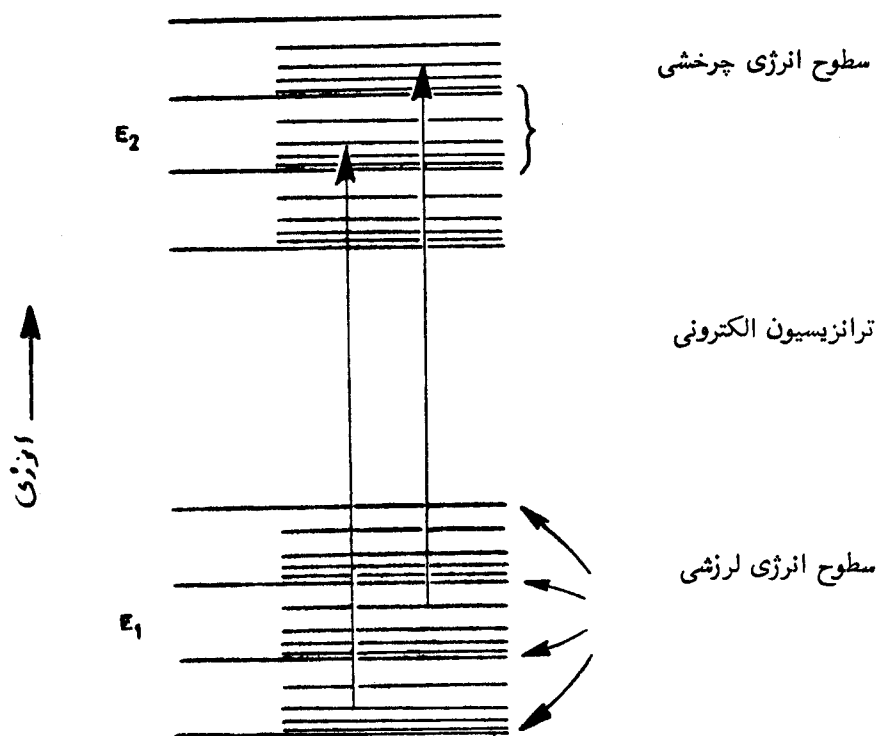
ولی جذب شعاعهای مرئی و ماورای بنفش تغییراتی در انرژی الکترونی سلکولها ایجاد میکند این تغییرات همیشه با تحریک الکترون از یک اوربیتال پایدار به اوربیتال ناپایدار همراه است . برای اغلب تغییراتی از این نمایش حالت تحریک شده وسیله بندهای مناسب که کاملاً بیان کننده آن باشد غیر ممکن است زیرا الکترون تحریک شده در اوربیتال بند معمولی واقع نشده است .

ترانزیسیون یک الکترون از حالت اصلی E_1 به حالت تحریک شده E_2 با تغییرات انرژی لرزشی و چرخشی در سلکول همراه است (شکل ۳ آنرا نشان می دهد) عموماً تجزیه و تحلیل کامل نوارهای جذبی حاصل شده برای شناسائی دقیق ساختمان موجود ترانزیسیون ، لرزش - چرخش ممکن نیست . زیرا جذبهای حاصل از تحریک الکترونی نسبتاً گسترده هستند و اسپکترهای حاصل بصورت نوار میباشند و نه بصورت خط . پدیده رزونانس در نحوه و چگونگی جذب این طول موجها بسیار مؤثر است .

اتیلن را در نظر بگیریم که بیشینه جذب آن در 1800 آنگستروم قرار دارد . جذب این طول موج توسط اتیلن سبب میشود تا یک الکترون π بند دوتائی بطرف اوربیتال با انرژی بیشتر رانده شود $(\pi \rightarrow \pi^*)$

به سادگی میتوان پیش بینی کرد جسمی که دو یا چند بند دوتائی داشته باشد با اتیلن اسپکتر مشابهی خواهد داشت ولی شدت آن بیشتر خواهد بود زیرا تعداد بندهای دوتائی زیاد شده است . این مطلب کم و بیش برای ترکیباتی مانند پنتادی ان -1 ، $(CH_2=CH-CH_2-CH=CH_2)$ و دی متیلن

* : علائم + و - نشانه لرزش عمود بر صفحه کاغذ است .



شکل ۳

۱ - ۳ سیکلوبوتان که در ملکول آنها بندهای دوتائی تنها و مجزاهستند صادق است ولی برای ترکیباتی

مانند بوتادی ان ۱ - ۳ $(CH_2=CH-CH=CH_2)$ و استیرولن $(\text{C}_6\text{H}_5-CH=CH_2)$

که در آنها بندهای دوتائی بطور یک در میان قرار دارند واقعیت ندارند. عموماً سیستم های مزدوج اشعه نوری با طول موج خیلی بالاتر را جذب میکنند و معمولاً شدت جذب نیز خیلی بزرگتر از شدت جذب سیستم همانند با بندهای دوتائی مجزا است.

در حالیکه اتیلن بالاتر از ۲۰۰۰ آنگستروم هیچ طول موج نوری را جذب نمیکند بوتادی ان

۱ - ۳ نوار جذبی شدیدی در ۲۱۷۰ آنگستروم دارد زیرا بندهای دوتائی مزدوج بوتادی ان مستقل از هم نیستند و تحریک الکترونی حاصل از نور با طول موج حدود ۲۱۷۰ آنگستروم سیستم با بند دوتائی مزدوج را بطور کامل در بر میگیرد بنابراین چون بوتادی ان طول موجهای بالاتر را نسبت به اتیلن یا پنتادی ان

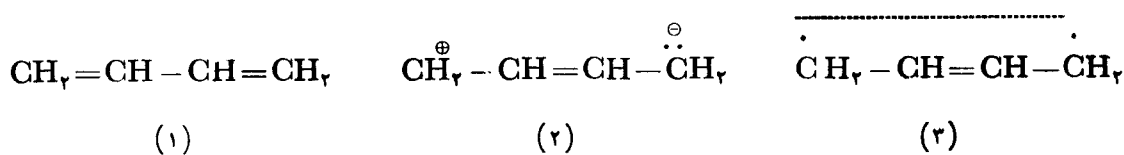
۱ - ۴ جذب میکند تفاوت انرژی بین حالت اصلی و حالت تحریک شده برای آن باید کمتر از تفاوت انرژی

تحریک اتیلن یا پنتادی ان ۱ - ۴ باشد. محققاً اگر الکترون تحریک شده در بوتادی ان روی چهار اتم کربن

بجای دو اتم جابجا شود حالت تحریک شده نسبتاً پایدارتر خواهد بود و انرژی تحریک الکترونی لازم برای

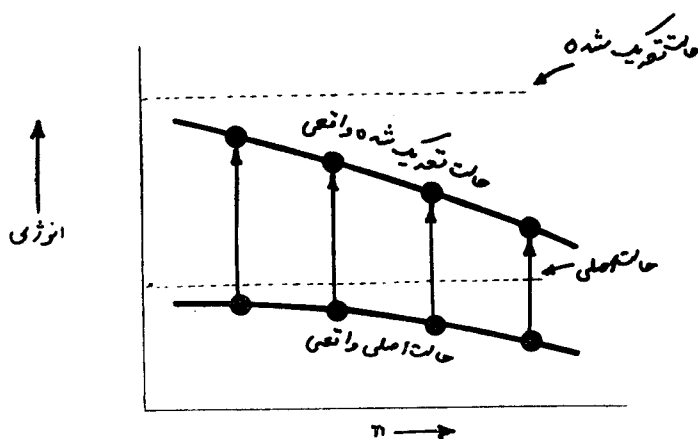
بوتادی ان یا برای هر پلی ان مزدوج نسبتاً ضعیف است (بعلت پایداری حالت تحریک شده توسط رزونانس)

در بین فرمولهای قراردادی که میتوان برای بوتادی ان نوشت و در زیر سه نمونه از آن نشان داده شده است تنها ساختمان (۱) در حالت اصلی انرژی کمتری دارد و میتواند بر سایر ساختمانها برتری داشته باشد. زیرا در حالت اصلی رزونانس بوتادی ان اهمیت چندان ندارد ولی هنگامیکه تحریک شده باشد انرژی آن به انرژی های مربوط به فرمولهای (۲) و (۳) خیلی نزدیکتر از انرژی مربوط به فرمول (۱) خواهد بود.



در این حالت رزونانس اهمیت پیدامی کند زیرا فرمولهای (۲) و (۳) و سایر ساختمانهای با انرژی زیاد میتوانند در این صورت ساختمان هیبریدی برای حالت تحریک شده ایجاد نمایند. بنابراین انرژی واقعی حالت تحریک شده ضعیفتر از انرژی هر یک از ساختمانهای (۲) و (۳) و غیره (با انرژی زیادتر) خواهد بود.

هرچه سیستم مزدوج گستردهتر باشد تفاوت انرژی بین حالت اصلی و حالت تحریک شده کاهش خواهد یافت (شکل ۴-). به این ترتیب در دی فنیل پلی ان $\text{C}_6\text{H}_5-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{C}_6\text{H}_5$ هر قدر n بزرگتر باشد امواج نوری با طول موج های بلندتر را جذب می نماید و رنگ آن بر حسب مقدار n تغییر میکند. چنانکه هنگامیکه $n=1$ است جسم بی رنگ می باشد و برای $n=2-7$ رنگ زرد نارنجی و سپس برای $n=8$ رنگ قرمز خواهد بود طول موج نور جذب شده از منطقه ماوراء بنفش به منطقه مرئی اسپکتر الکترو مغناطیسی افزایش می یابد. بنابراین با شدت دادن به رزونانس میتوان اجسام بی رنگ را به ترکیبات رنگی مبدل ساخت.



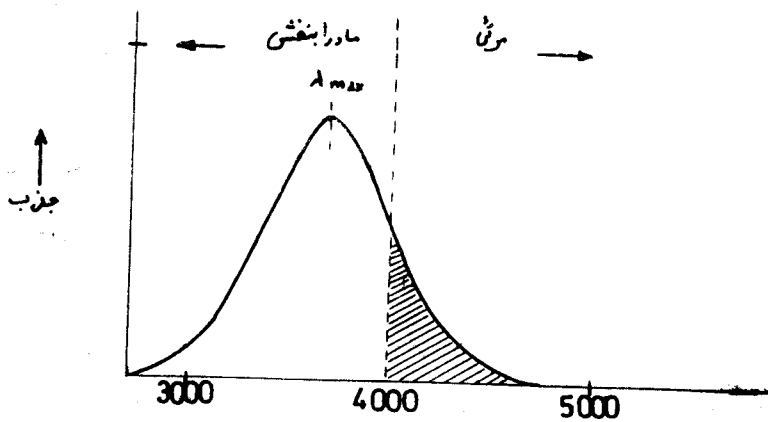
شکل ۴

جذب نور - فلورسانس و فسفرسانس (مهتابش و شبتابش)

رنگ جسمی که از خود شعاعهای نوری منتشر نمی کند نتیجه نوری است که از آن عبور میکند و یا اینکه توسط آن منعکس میشود. رنگ جسم معینی در حالت جامد ممکن است با رنگ همان جسم به صورت

محلول یکی نباشد و یا حتی اصولاً متشابه نیز نباشد. علت این امر اختلافی است که در محیط اطراف سلکولها در دو حالت فوق وجود دارد. باین ترتیب میتوان پیش بینی کرد که محلول جسم واحدی در حلالهای مختلف ممکن است رنگهای متفاوتی داشته باشد. غالباً طیف جذبی یک بلور به جهت محورهای نوری آن نسبت به شبکه نوری بستگی دارد.

برای این که جسمی رنگی باشد حتماً لازم نیست که طول موج حداکثر جذب λ_{max} آن در دامنه مرئی قرار گرفته باشد زیرا خیلی از اجسام نوارهای جذبی عریضی دارند که ماکزیمم آنها پائین تر از ۴۰۰ آنگستروم است و بشدت رنگی هستند زیرا نوار جذبی تا منطقه مرئی طیف گسترده شده است. این پدیده در شکل ۵-۵ نمایش داده شده است.



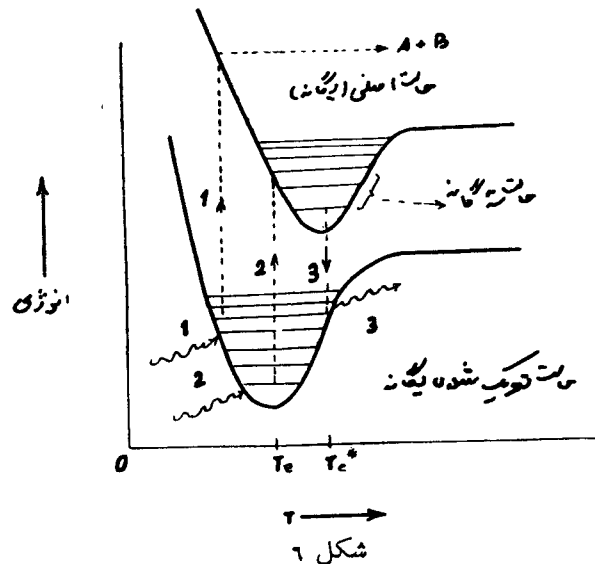
شکل ۵

جذب شعاع های الکترومغناطیسی که رنگهای قابل رؤیت ایجاد میکنند با تغییراتی در حالت الکترونیکی ملکول همراه است. جذب یک انشتین نور در ۴۰۰ آنگستروم و در ۸۰۰ آنگستروم برابر تحریک هائی است که به ترتیب توسط ۷۱ و ۳۶ $\frac{\text{kcal}}{\text{mole}}$ حاصل می شود.

پدیده جذب را نباید چون تحریک سادهائی توسط انرژی حرارتی از ۳۶ تا ۷۱ کیلوکالری دانست. در واقع انرژی کوانتوم نور (فوتون) تماماً برای تحریک یکی از الکترونها بکار میرود (یعنی برای انتقال الکترون از اوربیتالی به اوربیتال با انرژی بیشتر و معمولاً اوربیتال ضدبند) باید تذکر داد که بنا به اصل Franck—condon تحریک الکترونی خیلی سریعتر از لرزشهای اتمی در بندها صورت می گیرد. زمان ترانزیسیون یک الکترون از حالت اصلی به حالت تحریک شده در مقایسه با زمان جذب کوانتوم انرژی در یک ملکول که بطور الکترون گاتیف تحریک شده باشد در لحظه تحریک (که از 10^{-13} ثانیه کمتر است) از نظر محل اتمها و انرژی جنبشی آنها مشابه حالت اصلی ملکول است ولی هم پیکری (Configuration) الکترونی

آن با حالت اصلی تفاوت بسیار دارد. این پدیده به عاملهای زیادی بستگی دارد که برخی از آنها را بکمک منحنی های انرژی میتوان شناخت. برای این منظور ملکول را دو اتمی در نظر میگیرند و آنرا برای ملکولهای پیچیده تر نیز گسترش میدهند.

شکل (۶) بطور ساده منحنی های پتانسیل ملکول $A-B$ را در حالت اصلی ($A-B$) و در حالتی که از نظر الکترونی تحریک شده است ($A-B^*$) نشان میدهد. محقق است که این منحنی ها نباید یک شکل باشند. بند در حالت تحریک شده ضعیف تر است و فاصله بین اتمی متوسط (re^*) در این حالت و در مینیموم پتانسیل خیلی بزرگتر از فاصله بین اتمی متوسط (re) در حالت اصلی است.



ترانزیسیون 1 که با علامت 1 در شکل نشان داده شده است و به جذب انرژی توسط ملکول $A-B$ مربوط است در سطح لرزشی نسبتاً بالائی نسبت به حالت اصلی قرار دارد. در جریان این ترانزیسیون r ثابت میماند و انرژی الکترونی ملکول تحریک شده $A-B^*$ که باین ترتیب حاصل میشود از انرژی تفکیک $A-B^*$ بیشتر است. بنابراین در لرزش ملکول تحریک شده دیگر اتمها نسبت بهم نیروی کششی وارد نمیسازند و ملکول به اتمهای A و B تفکیک میشود.

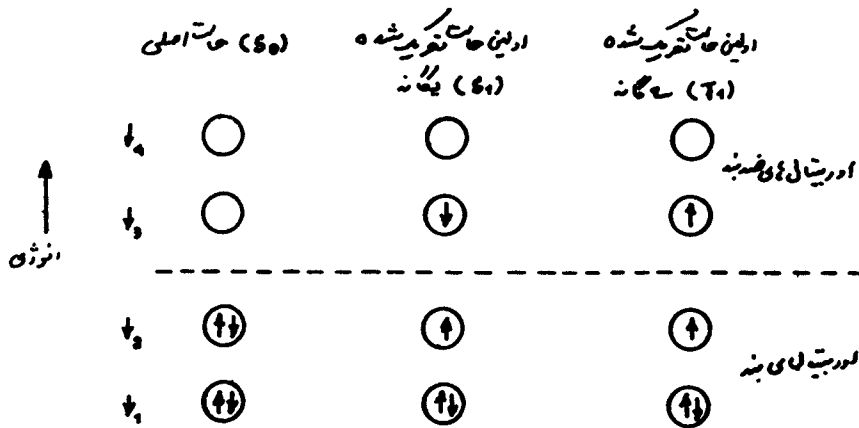
برعکس ترانزیسیونی که با علامت 2 نشان داده شده است یک حالت لرزشی تحریک شده $A-B^*$ را نشان میدهد که به تفکیک سازنده های ملکول منجر نخواهد شد ولی میتواند انرژی لرزشی خود را بنفع اجسام اطراف از دست بدهد و باین ترتیب تراز انرژی خیلی پائین تری را بدست آورد. این پدیده ای است که بنام افت ارتعاشی (Vibrational relaxation) نام دارد و معمولاً به 10^{-12} ثانیه زمان احتیاج دارد.

حالت تحریک شده که از نظر لرزشی آزاد شده است اکنون میتواند راههای متفاوتی را دنبال نماید مثلاً با تابش یک شعاع نوری میتواند به حالت اصلی برگردد (ترانزیسیونی که با علامت 3 مشخص شده است) این طرز تابش فلوئورسانس (Fluorescence) نام دارد. طول موج نور تابیده شده با طول موج نور

جذب شده متفاوت است. معمولاً فلوئورسانس در فاصله زمانی 10^{-7} تا 10^{-9} ثانیه پس از جذب حاصل میشود. غالباً ملکول تحریک شده بدون تابش نور بحالت اصلی برگشت می نماید. به این ترتیب که حالت تحریک شده الکترونی به حالت تحریک شده لرزشی تبدیل میشود که خود با از بین رفتن لرزش به حالت اولیه واصلی ملکول بر میگردد در بین راههای متفاوت برای برگشت حالت تحریک شده بحالت اصلی (بدون تابش) روش های زیر را یادآور میشویم:

تبدیل جسم به نوعی ایزومر با انرژی زیادتر. انجام واکنش شیمیائی با ملکولهای اطراف. انتقال مازاد انرژی الکترونی به سایر ملکولها. و بالاخره عبور از یک حالت سه گانه (Triplet) که نسبت به ملکول تحریک شده انرژی کمتری دارد. راه اخیر که با واسطه حالت سه گانه انجام میشود در شیمی اهمیت فراوان دارد زیرا این حالت با وجودیکه با انرژی زیادی همراه است غالباً حیات نسبتاً طولانی دارد و می تواند از حالت دوم (Secunder) نیز عبور نماید و به تشکیل محصولات واکنش مهمی منجر شود. برای بیان این مطلب باید طبیعت حالت های الکترونی یگانه و سه گانه را در نظر گرفت.

در حالت اصلی ملکولهای معمولی، همه الکترونها بصورت جفت هستند. همچنین حالت های تحریک شده ای که در آن همه الکترونها بصورت جفت هستند نیز وجود دارد. آنها را حالت های یگانه می نامند (شکل ۷).



شکل ۷

در حالت سه گانه دو الکترون غیر جفت وجود دارد و معمولاً از حالت یگانه مربوطه پایدارتر است (طبق قاعده Hund بین الکترونهای مجرد نیروهای رانشی کمتری وجود دارد تا بین الکترونهای جفت) شکل (۷) مثالی را برای یک هم پیکری (Configuration) الکترونی حالت سه گانه (T_1) نشان میدهد. اصطلاح سه گانه از آنجا ناشی شده است که دو الکترون جفت نشده هنگامیکه در یک میدان آهن ربائی قرار گرفته باشند سه تراز انرژی ممکن دارند.

عبور حالت تحریک شده یگانه به حالت سه گانه ($S_1 \rightarrow T_1$) از نظر انرژی مناسب است ولی

عموماً به کندی صورت میگیرد. گرچه حالت یگانه طول عمر کافی دارد عبور یگانه - سه گانه ($S_1 \rightarrow T_1$) میتواند برای بیشتر مولکولهایی که بحالت یگانه تحریک شده اند انجام شود.

حالت سه گانه نیز مانند حالت یگانه میتواند بدون تابش نور به حالت اصلی برگردد. ولی غالباً ترانزیسیون تابشی (Radiative transition) با وجود احتمال ضعیفی که دارد بیشتر حاصل میشود بنابراین نوری با طول موج خیلی بزرگتر از طول موج نور اصلی جذب شده و با طول موجی که توسط فلوئورسانس منتشر می شود ایجاد خواهد شد. این نوع ترانزیسیون تابشی، فسفرسانس یا شب تابش نام دارد. ترانزیسیون اخیر که احتمال وجود آن کم است برای حالت T_1 می تواند از چند جزء ثانیه تا چندین ثانیه بطول انجامد. باین ترتیب بنزن در ۲۰۰ - درجه طول موج ۲۵۴ آنگستروم جذب کرده و نوری با طول موج ۲۹۰ آنگستروم از نوع فلوئورسانس و نوری با طول موج حدود ۳۴۰ آنگستروم از نوع فسفرسانس با زمان نصف عمر هفت ثانیه ایجاد می نماید.

منابع

- 1) Organic Chemistry : James B. Hendrickson . Donald J. Cram and . Gerge S. Hammond . 1970 .
- 2) Modern organic chemistry : Johan D. Roberts . and Morjorie c. Caserio. 1967 .
- 3) Introduction aux mécanismes réactionnels en chimie organique P. sykes 1966 .