

سلام و شب همه دوستان عزیز گروه بخیر. در راستای بررسی نشر شعله ای کم دما مطالب زیر بعنوان یک توضیح تکمیلی ارایه می شود. ابتدا چند نکته را در مورد شیوه بحث خودم بیان کنم. از آنجاکه بحث ارایه شده کیفی و مقایسه ای است و برای همه مباحث مورد اشاره داده تجربی قابل تهیه نبود من جهت اینکه اعداد ارایه شده قابل مقایسه با همدیگر باشند همه را در یک سطح محاسباتی یکسان محاسبه کرده ام. از آنجا که هدف بررسی صرفا نشان دادن شیوه نگاه به مسئله از دیدگاه شیمی محاسباتی بوده است نه تولید داده های دقیق؛ جهت سرعت بخشیدن به کار بجای استفاده از متدهای دقیق کوانتومی از متدهای DFT در مواردی از روشهای اختلالی استفاده شده است و مجموعه های پایه و scale factorهای مورد نیاز از سایت های basisetexchange و ccdbd-nist اخذ شده است. از این رو اگر مثلا جایی انرژی یونیزاسیون ارایه شده با مقدار تجربی مندرج در کتب رفرنس قدری متفاوت بود بخاطر همین است. زیرا اگر یک داده از یک سطح محاسباتی بدست آید یکی از سطح محاسباتی متفاوت و یکی از مقادیر تجربی مقایسه ها پرخطا و گاهی بی معنا می شود. این است که کلیه داده های مورد نیاز با یک سطح محاسباتی یکسان محاسبه و مورد بررسی و مقایسه قرار گرفته اند. واحد مقادیر انرژی ارایه شده همگی برحسب $au=atomic\ unit$ هستند و واحد دما هم مقیاس کلوین است مگر اینکه واحد دیگری به صراحت مشخص شده باشد. و بحث ما محدود به شعله کم دما تا حدود 1700 کلوین است و دماهای بالاتر شرایط متفاوتی دارند که موضوع بررسی ما نیست. اما شروع بحث:

توافق دقیقا یکسانی برای محدوده نور مرئی وجود ندارد ولی اکثر مراجع محدوده 380nm تا 800nm نانومتر را بعنوان محدوده نور مرئی می پذیرند ما هم همین محدوده را می پذیریم. این محدوده معادل انرژی $0.057au \sim 0.119au$ است. لذا اگر تابشی در این محدوده انرژی باشد ما آن را به عنوان تابش مرئی تلقی می کنیم.

$Na^+ : 0.783au$	$Ca^+ : 0.124au$
$K^+ : 0.526au$	$Sr^+ : 0.092au$
$Rb^+ : 0.432au$	$Ba^+ : 0.065au$
$Cs^+ : 0.361au$	$Ba(2^+) : 0.0507au$

اما سوال اول من: آیا هیچ کاتیونی در محدوده نور مرئی تابش می کند؟ به سادگی میتوان پاسخ این سوال را با محاسبه انرژی اولین برانگیختگی هر کاتیون مورد نظر یافت. من چند نمونه را محاسبه کرده ام :

تاکید می‌کنم این اعداد در سطح محاسباتی من معتبر هستند. خب نتیجه واضح است کاتیونهای قلیایی هیچکدام در محدوده نور مرئی تابش ندارند و این نتیجه مورد انتظار هم هست چون با حذف اولین الکترون، الکترون بعدی باید از یک لایه انرژی پایین تر برانگیخته شود و این برانگیختگی گپ انرژی بالایی ایجاد می‌کند همین وضعیت برای کاتیونهای دومتبث قلیایی خاکی هم برقرار است. ولی برای کاتیونهای یک مثبت قلیایی خاکی چه؟ ظاهرا استرانسیوم و باریوم در محدوده نور مرئی می‌توانند تابش داشته باشند. همچنین سایر کاتیونهای عناصر سنگین که حذف یک الکترون از آنها تغییر شدیدی در انرژی برانگیختگی ایجاد نمی‌کند هم شامل این وضعیت هستند. پس نمی‌توان حکم کلی داد که هیچ کاتیونی در محدوده نور مرئی تابشی ندارد. فقط اینجا دو نکته مهم هست اول اینکه یونیزه شدن این کاتیونها لزوما در شعله‌های کم دما اتفاق نمی‌افتد که انتظار تابش از آنها داشته باشیم مثلا باریوم برای تبدیل شدن به یون $+1$ نیاز به انرژی 0.192au دارد و بالطبع استرانسیوم انرژی بیشتری نیاز دارد که اگر بخواهد از طریق دمایی تامین شود نیاز به دماهای 3000 کلون یا بیشتر داریم. دوم اینکه در چنین حالت های بالای انرژی دیگر برانگیختگی ها لزوما ساده و سینگلت نیست و انواع برانگیختگی های چندگانه دابلت و تریپلت و ... هم مهم خواهند بود.

لذا با تاکید بر اینکه بنابه این دلیل که بررسی شد تابش کاتیونهایی خاصی در محدوده نور مرئی کاملا محتمل است اما این نوع تابش در شعله های کم دما چندان بااهمیت تلقی نمی شود.

اما سوال دوم اینکه چرا تفکیک سدیم کلرید و کلا هالیدهای قلیایی بصورت اتمی است نه یونی دو دلیل ارایه می‌کنم. برای دلیل اول یک بحث ترمودینامیکی داریم که آن را به متنی که از کتاب شیمی کوانتومی لواین در ادامه گذاشته ام ارجاع میدهم. این متن از آخرین ویرایش این کتاب یعنی چاپ هفتم آن برداشته شده است. دلیل دوم هم از دیدگاه بررسی مکانیسم تفکیک است که در ادامه آن را بررسی خواهیم کرد.

13.16 VB Treatment of Heteronuclear Diatomic Molecules

Consider the valence-bond ground state wave function of HF. We expect a single bond to be formed by the pairing of the hydrogen $1s$ electron and the unpaired fluorine $2p\sigma$ electron. The Heitler–London function corresponding to this pairing is [Eq. (13.117)]

$$\phi_{\text{cov}} = |\cdots 1s_H \overline{2p\sigma_F}| - |\cdots \overline{1s_H} 2p\sigma_F| \quad (13.126)$$

where the dots stand for $1s_F \overline{1s_F} 2s_F \overline{2s_F} 2p\pi_{xF} \overline{2p\pi_{xF}} 2p\pi_{yF} \overline{2p\pi_{yF}}$. This function is essentially covalent, the electrons being shared by the two atoms. However, the high electronegativity of fluorine leads us to include a contribution from an ionic structure as well. An ionic valence-bond function has the form $\phi_a(1)\phi_a(2)$ [Eq. (13.109)]. Introduction of the required antisymmetric spin factor gives as the valence-bond function for an ionic structure in HF:

$$\phi_{\text{ion}} = |\cdots 2p\sigma_F \overline{2p\sigma_F}|$$

The VB wave function is then written as

$$\phi = c_1 \phi_{\text{cov}} + c_2 \phi_{\text{ion}} \quad (13.127)$$

The optimum values of c_1 and c_2 are found by the variation method. This leads to the usual secular equation. We have ionic–covalent “resonance,” involving the structures $\text{H}—\text{F}$ and H^+F^- . The true molecular structure is intermediate between the covalent and ionic structures. A term $c_3 |1s_H \overline{1s_H}|$ corresponding to the ionic structure H^-F^+ could also be included in the wave function, but this should contribute only slightly for HF. For molecules that are less ionic, both ionic structures might well be included.

For a highly ionic molecule such as NaCl, we expect the VB function to have $c_2 \gg c_1$. It might be thought that NaCl would dissociate to Na^+ and Cl^- ions, but this is not true. The ionization energy of Na is 5.1 eV, while the electron affinity of Cl is only 3.6 eV. Hence, in the gas phase the neutral separated ground-state atoms $\text{Na} + \text{Cl}$ are more stable than the ground-state separated ions $\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$. (In aqueous solution the ions are more stable because of the hydration energy, which makes the separated ions more stable than even the diatomic NaCl molecule.) If the nuclei are slowly pulled apart, a gas-phase NaCl molecule will dissociate to neutral atoms. Therefore, as R increases from R_e , the ratio c_2/c_1 in (13.127) must decrease, becoming zero at $R = \infty$. For intermediate values of R , the Coulombic attraction between the ions is greater than the 1.5-eV difference between the ionization potential and electron affinity, and the molecule is largely ionic. For very large R , the Coulombic attraction between the ions is less than 1.5 eV, and the molecule is largely covalent. However, if the nuclei in NaCl are pulled apart very rapidly, then the electrons will not have a chance to adjust their wave function from the ionic to the covalent wave function, and both bonding electrons will go with the chlorine nucleus, giving dissociation into ions.

Cesium has the lowest ionization energy, 3.9 eV. Chlorine has the highest electron affinity, 3.6 eV. Thus, even for CsCl and CsF, the separated ground-state neutral atoms are more stable than the separated ground-state ions. There are, however, cases of excited states of diatomic molecules that dissociate to ions.

اما سوال مهم مکانیسم تفکیک سدیم کلراید در شعله به اتم های سدیم و کلر چگونه است؟ سدیم کلرید در حدود 1080 درجه کلوین ذوب می شود و اینکه فرض کنیم در 1500 کلوین فشار بخار قابل ملاحظه ای در شعله دارد فرض منطقی است. حال یک دوتایی NaCl را در فاز بخار و در دمای 1500 کلوین تصور بفرمایید. انرژی لازم برای اولین حالت

برانگیخته آن برابر 0.332au می باشد. مشخص است که این برانگیختگی در محدوده انرژی نور مرئی نیست. پس اگر NaCl تابشی هم داشته باشد در محدوده نور مرئی نیست. در بحث اسپکتروسکوپی ما قواعد انتخاب داریم که مجاز یا ممنوع بودن جهش های الکترونی را مشخص می کنند و از روی انتگرال ممان دوقطبی جهش تعیین می شوند. جهش های مجاز با احتمال بالا و خیلی سریع اتفاق می افتند و جهش های ممنوع با احتمال خیلی کم و سرعت آهسته انجام میشوند. از طرف دیگر اصل فرانک کاندون بیان می کند که در جهش های مجاز سرعت جهش بسیار سریعتر از سرعت حرکت اتمها است. البته این اصل یک تقریب است و با افزایش دما انحراف از این اصل می تواند زیاد شود. یکی از شرایط مجاز بودن جهش؛ ورتیکال بودن یا عمودی بودن آن است. الکترونی را در نظر بگیرید که به تراز عمودی بالاتر جهش یافته و می خواهد به تراز پایه اش بازگردد. اگر وضعیت تراز پایه و برانگیخته نسبت به هم جابجا نشود برگشت مجاز بوده و الکترون با از دست دادن انرژی (اغلب بصورت نشر نور) به تراز پایه باز می گردد. ولی اگر قبل از بازگشت تراز پایه آنقدر جابجا شود که جهش ممنوعه باشد الکترون آنقدر در تراز برانگیخته خواهد ماند تا جهش دوباره مجاز شود. حال سه مورد را در نظر میگیریم:

1- جمعیت حالت برانگیخته

2- نیمه عمر الکترون در حالت برانگیخته

3- دامنه و فرکانس نوسان سدیم و کلر حول نقطه تعادل پیوند.

بیا ببینیم این سه پارامتر را در دو دمای 300 و 1500 درجه کلوین حدس و با هم مقایسه کنیم. برای تخمین ایتیم اول از آمار فرمی دیراک برای الکترونها استفاده می کنیم. برای حذف اثرات جرمی و ضریب آلفای فرمی دیراک نسبت دو جمعیت را تخمین میزنیم. طبق تخمین من جمعیت در دمای 1500 حدود 9.8 میلیون برابر دمای 300 کلوین است. البته توجه بفرمایید که این نسبت جمعیتهاست و گرنه خود جمعیت برانگیخته حدود 0.0045 درصد کل جمعیت تخمین زده می شود.

برای تخمین ایتیم دوم نیاز به محاسبات دینامیک کوانتومی داریم که پیچیده و طولانی هستند اما با تلفیق انتگرال تابش انیشتین و نسبت جمعیتهای ماکسول بولتزمن میتوان یک تخمین تقریبی برای این ایتیم زد. چون طبق رابطه انیشتین می توان ارتباط نیمه عمر را با نسبت جمعیتها را محاسبه کرد و طبق رابطه ماکسول بولتزمن می توان نسبت جمعیتها را به دما

مرتبط ساخت. با تلفیق این دو معادله ارتباط نیمه عمر با دما تخمین زده می شود. از بیان جزییات روابط و محاسبات برای طولانی نشدن بحث خودداری می کنم و صرفا نتایج محاسبه را ارایه می کنم. که طبق محاسبه من نیمه عمر جمعیت برانگیخته در دمای 1500 حدود 6.7 برابر دمای 300 درجه کلین است.

برای ایتیم سوم تخمین ساده ای وجود ندارد و باید معادله نوسانگر نامتقارن را با تعداد جملات زیاد بسط بعلت بالا بودن دما در نظر بگیریم اما من برای یک تخمین ساده با نسبت $unharmonicity = 1.52$ و بسط دوجمله ای که البته دقت کمی دارد ولی برای تبیین موضوع کافی است افزایش 4.8 برابری در فرکانس نوسان و 16 درصدی در دامنه نوسان را بدست آوردم.

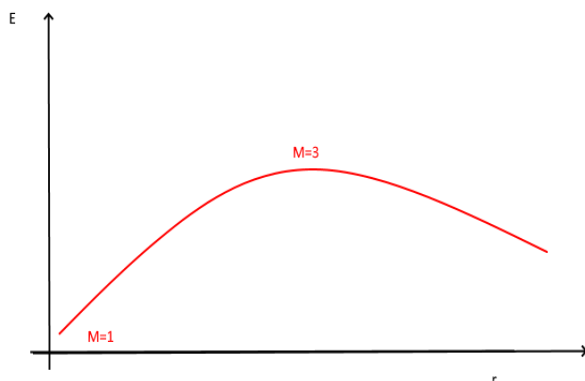
خب همین داده ها کافی است. اینها را کنار هم بگذاریم و نگاه کنیم:

در دمای 1500 جمعیت برانگیخته ما 9.8 میلیون برابر شده

نیمه عمر جمعیت برانگیخته 6.7 برابر شده

سرعت نوسان حالت پایه 4.8 برابر و دامنه نوسان آن 16 درصد بیشتر شده است.

خب برگردیم سراغ اصل فرانک کاندون و قواعد انتخاب؛ چه نتیجه ای بدست می آید؟ بطور واضح احتمال ممنوع شدن بازگشت الکترون به حالت پایه اش بطور واضحی افزایش می یابد. حالا یک نکته کلیدی: اگر الکترونی در اثر این عوامل؛ زمان کافی در حالت برانگیخته بماند تا حالت پایه جابجا شود چه اتفاقی می افتد؟ اینجا برانگیختگی یعنی تغییر multiplicity از 1 به 3 و در مورد کلراید سدیم این تغییر multiplicity سبب می شود انرژی پیوند از -377.5 kJ/mol به $+46.6 \text{ kJ/mol}$ تغییر کند. این عدد مثبت یعنی دافعه و شکست پیوند. در حقیقت این حالت سبب می شود دو اتم سدیم و کلر از هم دور شده و پیوند گسسته شود. کلرید سدیم از لحاظ ترمودینامیکی در حالت برانگیخته اصلا پایدار نیست.



دیاگرام روبرو را ببینید. تغییر multiplicity ؛ زوج

دوتایی NaCl را به قله انرژی می رساند و اگر دو اتم در

حرکت نوسانی خودشان در حال دور شدن از هم باشند در

سرازیری نمودار انرژی به سرعت از هم دور شده و به دو

اتم سدیم و کلر تفکیک می شوند. البته این نمودار

ساختگی و شماتیک برای تصور بهتر موضوع است.

است تصور کنیم نیروی جاذبه قوی که دو یون سدیم و کلر را کنار هم نگه داشته ناگهان تبدیل به یک دافعه می شود که

سبب دور شدن دو اتم از هم می شود. اما چرا بیان می کنیم تغییر multiplicity سبب تبدیل یونها به اتم هنگام تفکیک

می شود؟ برای بررسی این مطلب بیاید وضعیت اربیتالهای سدیم و کلر را قبل و بعد از تغییر multiplicity بررسی کنیم.

نتیجه این بررسی در شکل زیر آمده است:

Output

Contributions for : NaCl-1pop.out
Group by : "Atomic orbitals"
Min value = 0.05
MOFilter:
Number of HOMOs = 30
Number of HOMOs = 10
Contribution type : "Simple"

1	-2848.909 ?	1.00 (Cl1-1s)			
2	-1102.733 ?	1.00 (Na2-1s)			
3	-283.749 ?	0.93 (Cl1-2s)	0.07 (Cl1-1s)		
4	-214.850 ?	1.00 (Cl1-1pz)			
5	-214.833 ?	1.00 (Cl1-1px)			
6	-214.833 ?	1.00 (Cl1-1py)			
7	-77.250 ?	0.95 (Na2-2s)	0.05 (Na2-1s)		
8	-42.475 ?	1.00 (Na2-1py)			
9	-42.475 ?	1.00 (Na2-1px)			
10	-42.463 ?	1.00 (Na2-1pz)			
11	-25.615 ?	0.63 (Cl1-3s)	0.18 (Cl1-4s)	0.17 (Cl1-2s)	
12	-10.041 ?	0.63 (Cl1-2pz)	0.18 (Cl1-3pz)	0.10 (Cl1-1pz)	
13	-9.584 ?	0.66 (Cl1-2px)	0.23 (Cl1-3px)	0.10 (Cl1-1px)	
14	-9.584 ?	0.66 (Cl1-2py)	0.23 (Cl1-3py)	0.10 (Cl1-1py)	
15	-0.594 ?	0.39 (Na2-5s)	0.26 (Na2-3pz)	0.16 (Na2-4s)	0.06
16	0.360 ?	0.96 (Na2-4px)			
17	0.360 ?	0.96 (Na2-4py)			
18	0.451 ?	0.46 (Na2-4s)	0.25 (Na2-5s)	0.20 (Na2-4pz)	
19	0.862 ?	0.44 (Na2-5s)	0.36 (Na2-4s)	0.15 (Na2-4pz)	
20	1.420 ?	0.71 (Na2-3px)	0.24 (Na2-4px)		
21	1.420 ?	0.71 (Na2-3py)	0.24 (Na2-4py)		
22	1.949 ?	0.34 (Cl1-5s)	0.29 (Na2-3pz)	0.29 (Na2-4s)	
23	4.035 ?	0.49 (Na2-4s)	0.36 (Na2-3s)	0.05 (Cl1-5s)	
24	5.490 ?	0.79 (Cl1-4px)	0.13 (Cl1-3px)		

NaCl with multiplicity=1

Output

Contributions for : NaCl-3pop.out
Group by : "Atomic orbitals"
Min value = 0.05
MOFilter:
Number of HOMOs = 30
Number of HOMOs = 10
Contribution type : "Simple"

1	-2855.343 ?	1.00 (Cl1-1s)			
2	-1101.676 ?	1.00 (Na2-1s)			
3	-290.182 ?	0.93 (Cl1-2s)	0.07 (Cl1-1s)		
4	-221.805 ?	1.00 (Cl1-1py)			
5	-221.126 ?	1.00 (Cl1-1pz)			
6	-221.104 ?	1.00 (Cl1-1px)			
7	-76.349 ?	0.95 (Na2-2s)	0.05 (Na2-1s)		
8	-41.583 ?	1.00 (Na2-1pz)			
9	-41.472 ?	1.00 (Na2-1py)			
10	-41.461 ?	1.00 (Na2-1px)			
11	-32.554 ?	0.67 (Cl1-3s)	0.17 (Cl1-2s)	0.14 (Cl1-4s)	
12	-17.244 ?	0.74 (Cl1-2py)	0.15 (Cl1-3py)	0.11 (Cl1-1py)	
13	-15.609 ?	0.70 (Cl1-2pz)	0.16 (Cl1-3pz)	0.10 (Cl1-1pz)	
14	-15.204 ?	0.72 (Cl1-2px)	0.18 (Cl1-3px)	0.10 (Cl1-1px)	
15	-4.410 ?	0.62 (Na2-4s)	0.26 (Na2-3s)		
16	0.300 ?	0.35 (Na2-5s)			
17	0.321 ?	0.97 (Na2-4py)	0.32 (Na2-4pz)	0.28 (Na2-4s)	
18	0.359 ?	0.98 (Na2-4px)			
19	0.694 ?	0.43 (Na2-5s)	0.42 (Na2-4s)	0.10 (Na2-4pz)	
20	1.304 ?	0.66 (Na2-3py)	0.33 (Na2-4py)		
21	1.373 ?	0.68 (Na2-3px)	0.30 (Na2-4px)		
22	1.656 ?	0.39 (Na2-3pz)	0.31 (Na2-4s)	0.16 (Cl1-5s)	0.08
23	3.417 ?	0.41 (Cl1-5s)	0.31 (Cl1-4pz)	0.11 (Na2-3pz)	0.08
24	3.502 ?	0.78 (Cl1-4py)	0.12 (Na2-3py)	0.08 (Cl1-3py)	
25	3.770 ?	0.78 (Cl1-4px)	0.11 (Na2-3px)	0.09 (Cl1-3px)	

NaCl with multiplicity=3

به محدوده ای که دورش کادر آبی کشیده ام دقت بفرمایید. بوضوح مشخص است که در حالت پایه NaCl اربیتال

LUMO روی اتم سدیم و HOMO روی اتم کلر قرار دارد. هنگام بر انگیزته شدن الکترون بر انگیزته شده از سمت

کلر به این اربیتال روی سدیم وارد می شود و هر دو تبدیل به اتم می شوند.

انیمیشن شماره یک را ببینید دقیقا شبیه سازی همین فرایند است. در



این انیمیشن نقطه شروع؛ تغییر multiplicity از 1 به 3 است. دو

اتم بلافاصله از هم دور می شوند تا تفکیک کامل ایجاد شود.

تفکیک در اثر برانگیختگی



شکل روبرو حالت پایه و حالت نهایی برانگیختگی و تفکیک شدن را

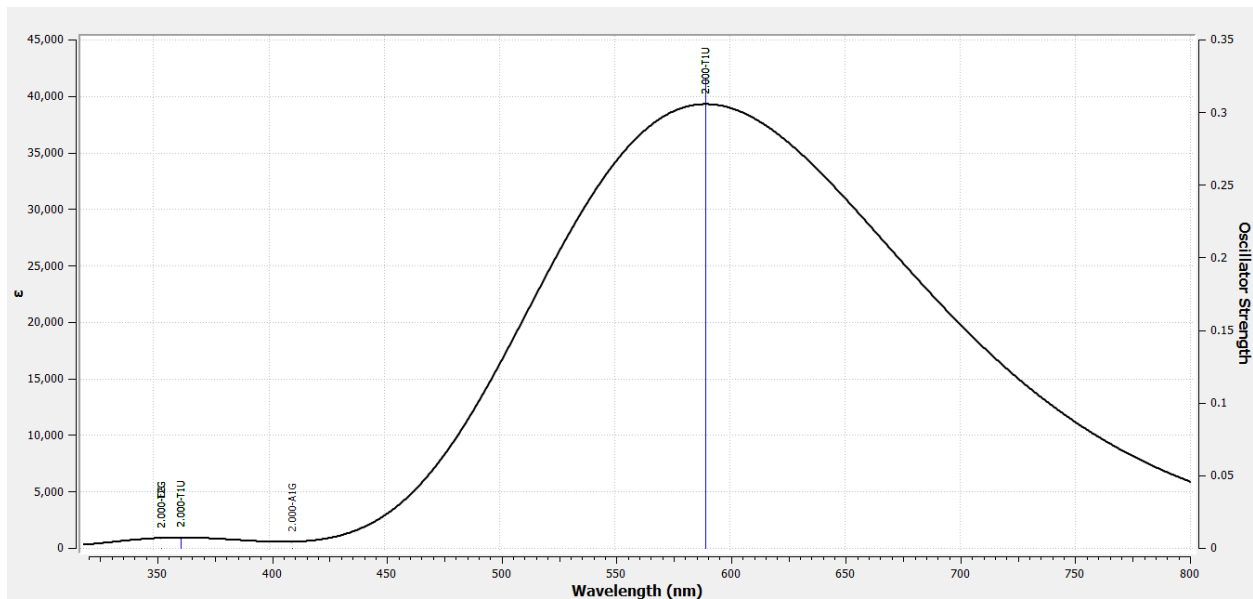
نشان می دهد.

از این جا مکانیسم تفکیک و اتمی شدن مشخص می شود. حال دیدیم که NaCl بدلیل گپ انرژی بالا توان تابش در

محدوده نور مرئی را ندارد ولی اتم سدیم با گپ انرژی حدود 0.07 در محدوده نور مرئی تابش دارد.

من شدت و طول موج تابش را محاسبه کرده ام : (البته در این نمودار شدت تابش با فرض برانگیختگی 100 درصد

محاسبه شده است. ولی طول موج تابش ربطی به تعداد اتمها یا درصد برانگیختگی ندارد.)



عدد محاسبه شده من 586nm با شدت تابش فوق العاده شدید و بالاست که بسیار به مقدار تجربی آن نزدیک است. البته

طبق همان رابطه نسبت جمعیت اتمهای ماکسول جمعیت اتمهای سدیم در حالت برانگیخته در دمای 1500 کلوین حدود

0.0013 درصد کل اتمها تخمین زده می شود. اما از آنجا که شدت تابش اتم سدیم بسیار بالا است نور زرد آن بوضوح

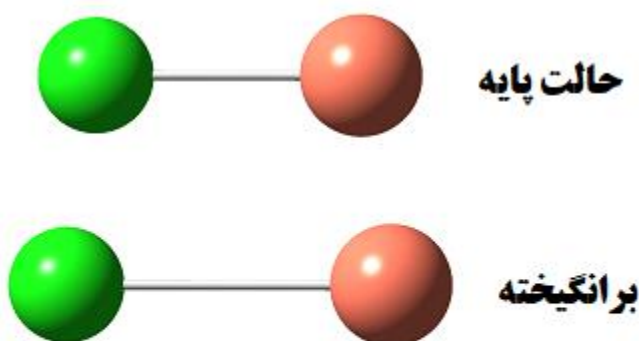
دیده می شود. با ایجاد شرایط مناسب و افزایش جمعیت حالت برانگیخته میتوان شدت نور تابش شده را افزایش داد مانند حالتی که در لامپهای سدیم داریم که به عنوان منبع روشنایی استفاده می شوند. شما می توانید مشابه چنین بررسی را برای هالیدهای سایر فلزات قلیایی هم انجام دهید و نتایج مشابهی بدست آورید. و احتمالا برای سایر نمکهای معمول این فلزات هم میتوان چنین تفکیک هایی که منجر به تولید اتم برانگیخته شود را بررسی کرد. برای همین حداقل در ترکیبات معمولی و ساده فلزات قلیایی مانند هالیدها یا نیترات آنها طول موج نور نشر شده تقریبا مستقل از نوع نمک و تنها تابع کاتیون قلیایی است.

اما اجازه دهید همین بررسی را برای نمکهایی با رفتار متفاوت انجام دهیم که یکی بهترین مثالها برای آن هالید های مس $1+$ خصوصا CuCl است. تقریبا کلیات بحث یکسان است که نیازی به تکرار نیست. اما در بحث برانگیختگی یک تفاوت بسیار مهم وجود دارد. و آن این است که CuCl بر خلاف NaCl در حالت برانگیخته هم از لحاظ ترمودینامیکی پایدار است. انرژی پیوند CuCl در سطح محاسباتی بکار گرفته شده و حالت پایه برابر -339.4kJ/mol است و در حالت

برانگیخته برابر -77.8kJ/mol است. یعنی

انرژی پیوند به میزان زیادی کاهش پیدا می کند اما سبب تفکیک و گسست پیوند نمی شود. ما می توانیم مشابه همان بررسی را که در مورد تغییر multiplicity در کلراید سدیم انجام دادیم برای CuCl هم انجام دهیم.

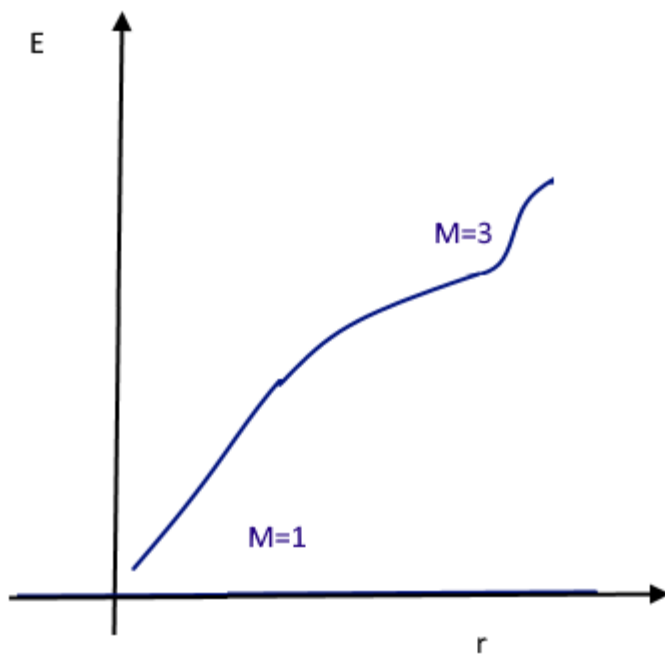
شکل روبرو را ببینید :



در اینجا برانگیختگی سبب می شود طول پیوند به میزان 15.8 درصد افزایش یابد ولی سبب تفکیک CuCl نمی شود. انیمیشن شماره 2 همان حالت تغییر multiplicity را از 1 به 3 برای CuCl نشان میدهد. فقط قدری نوسان در طول پیوند مشاهده می شود بدون اینکه CuCl تفکیک شود.

می‌توانیم مانند قبل برای تصور بهتر وضعیت

اتفاق افتاده یک نمودار شماتیک ترسیم کنیم :



در اینجا بعد از برانگیختگی هنوز یک سد انرژی

به مقدار حدود 77.8 kJ/mol وجود دارد که

مانع تفکیک CuCl می‌شود. این سد سبب می

شود CuCl بدون تفکیک شدن آنقدر در حالت

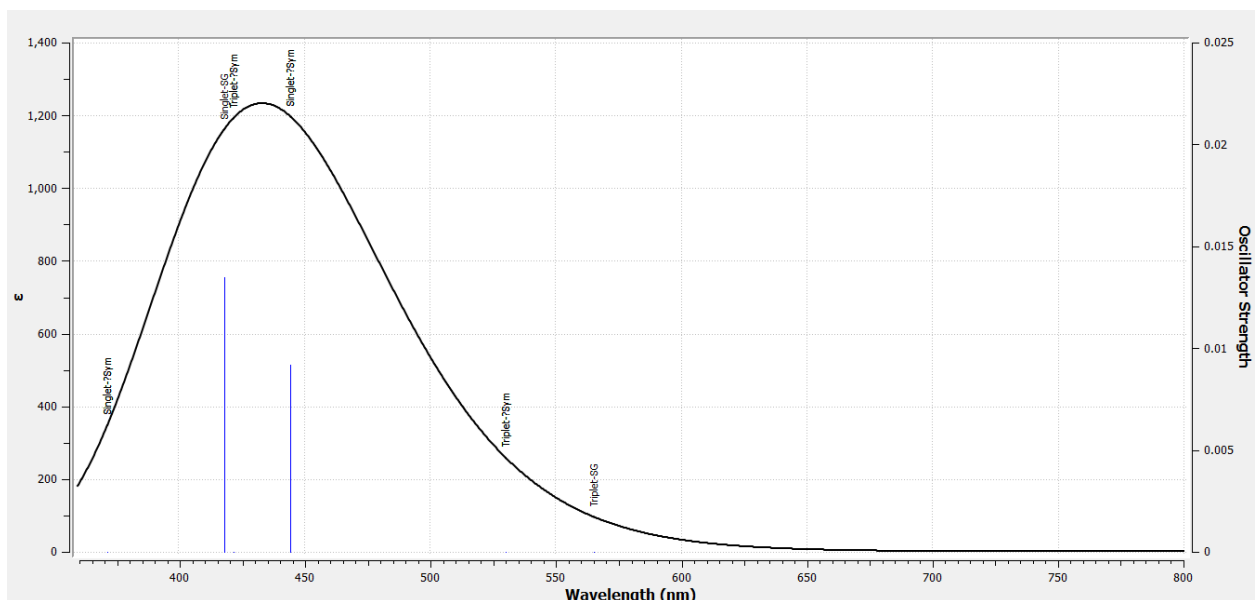
برانگیخته بماند تا حالت پایه بصورتی تغییر کند

که بازگشت به حالت پایه مجاز شود. با مجاز

شدن بازگشت؛ CuCl با نشر فوتون به حالت

پایه باز می‌گردد.

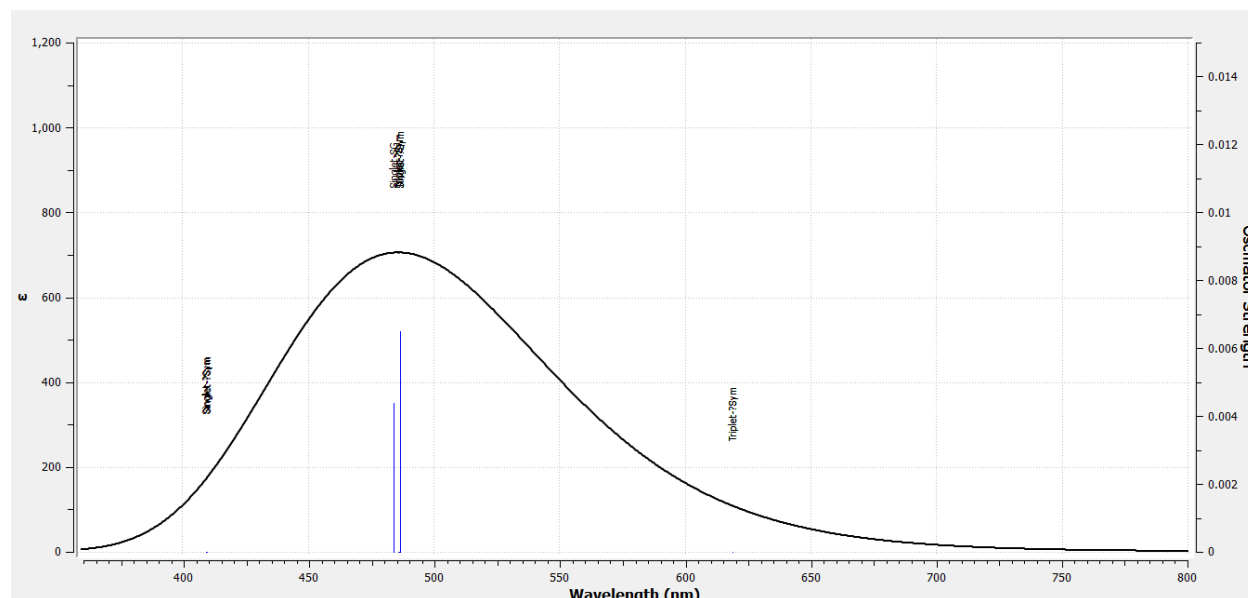
می‌توانیم در اینجا هم نشر CuCl را محاسبه کنیم . نمودار زیر را ببینید :



طبق محاسبه من یک نشر با شدت نسبتاً بالا در ناحیه 445 nm وجود دارد که با مقدار تجربی آن تنها 5 nm اختلاف

دارد. و این همان رنگ سبز آبی مشاهده شده در تست شعله این نمک است. پس این نشر دقیقاً مربوط به CuCl است و

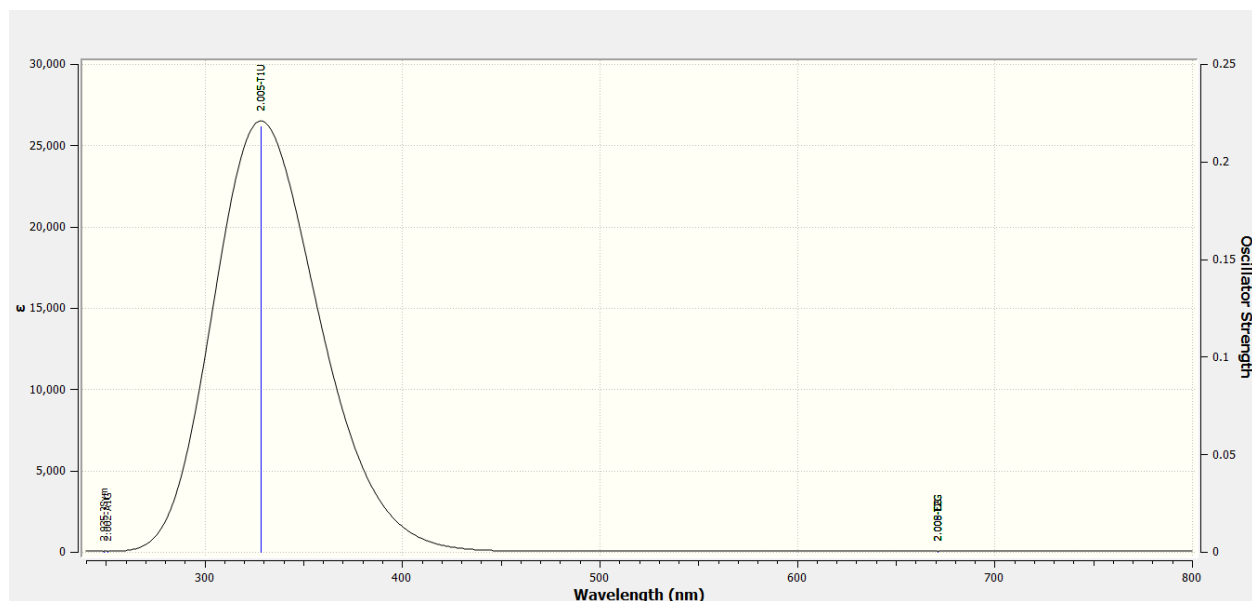
اینجا هیچ تفکیکی صورت نمی گیرد. (در ادامه بررسی خواهیم کرد که اساساً اتم مس در این شرایط تابش مرئی ندارد) میتوانیم همین بررسی را برای یک هالید دیگر مس+1 هم انجام دهیم. من برای CuF هم طیف نشری را تخمین زدیم :



یک تابش در حدود 488nm البته با شدت خیلی کمتری نسبت به CuCl وجود دارد (مقیاس $\mathcal{E}$ خطی نیست).

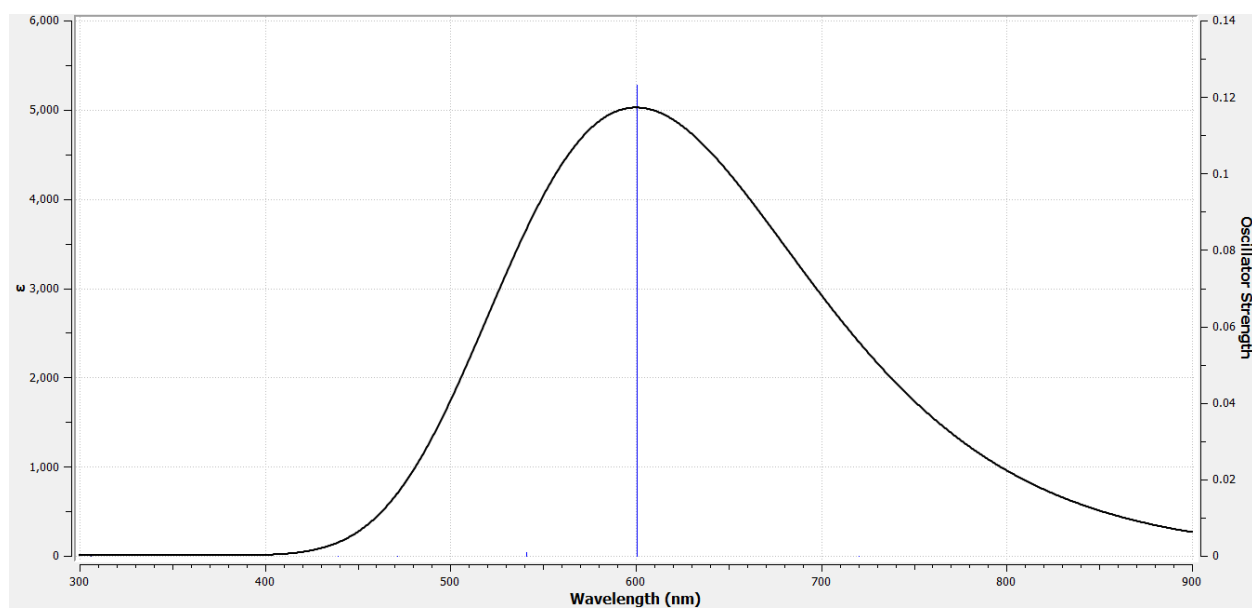
برای همین در این نوع نمکها فرکانس نور تابش شده تنها تابع نوع کاتیون نیست و کل ساختار نمک باید در نظر گرفته شود. لذا چون این تابشها تابع نوع آنیون هم می باشد لذا اغلب ارزش تجزیه ای چندانی هم ندارند. (مثلاً به همین دلیل در Flame photometerهای آزمایشگاهی شما حالت سنجش مس را نمی بینید.)

اما برگردیم به اتم مس و مقایسه با نقره و نمکهای آن. اینجا دو نکته هست. اول اینکه دیدیم کلرید مس+1 از طریق مکانیسم تفکیک کلرید سدیم تفکیک نمی شود. در نتیجه تنها راه تفکیک برای این نمکها از طریق پیرولیز گرمایی است که پیرولیز گرمایی در شعله های کم دما مورد بحث نیست و در مورد شعله های دما بالای حدود 3000 تا 5000 کلوین مورد استفاده در دستگاههای جذب اتمی یا ICPها مورد بحث قرار میگیرد. اما اگر فرض کنیم اتم مس بطریقی در شعله کم دما قرار گیرد آیا تابش مرئی دارد؟ می توانیم به همین روشی که سایر تابشها را محاسبه کرده ایم تابش اتم مس را هم در شعله کم دما محاسبه کنیم :



طبق این محاسبه تابش اتم مس در حدود در حدود 328nm در محدوده ابتدایی فرابنفش نزدیک است نه در محدوده نور مرئی اما از آنجا که در شعله کم دما میزان برانگیختگی اتم مس بسیار ناچیز است برای آنالیز آن شعله کم دما کاربرد ندارد. در تکنیک جذب اتمی با بکار بردن شعله های دما بالا از این تابش برای اندازه گیری مس استفاده می شود.

اما اگر همین بررسی را در مورد CuCl_2 انجام دهیم نکته جالبی می یابیم. به طیف نشری CuCl_2 نگاه کنید :



طبق این محاسبه تابش در حدود 600nm اتفاق می افتد که در محدوده زرد-نارنجی است. اما همه میدانیم رنگ شعله CuCl_2 سبز است نه زرد. پس این جا چه اتفاقی افتاده است؟ اینجا باید به اثر متقابل شعله بر CuCl_2 توجه کنیم . به واکنشهای CuCl_2 در شعله نگاه کنید:

Table 1. Reactions in the Copper-Chlorine Cycle

Reaction	Conditions
(1) $2\text{CuCl(a)} + 2\text{HCl(a)} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O(a)} + \text{H}_2\text{(g)}$	100°C, 24 bar
(2) $2\text{CuCl}_2\text{(s)} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightarrow \text{Cu}_2\text{OCl}_2\text{(s)} + 2\text{HCl(g)}$	400°C, 1 bar
(3) $\text{Cu}_2\text{OCl}_2\text{(s)} \rightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2\text{(g)} + 2\text{CuCl(s)}$	540°C, 1 bar

به واکنش 2 و 3 دقت کنید. دقیقاً مشخص است که چه اتفاقی می افتد. در دمای شعله CuCl_2 پایدار نیست. غلظت بخار آب بالا است و این سبب می شود که بخشی از CuCl_2 در شعله به CuCl تجزیه شود. این واکنشها حالت چرخه ای دارند و از مقاله زیر اخذ شده اند :

Status of the Development Effort for the Thermochemical Cu-Cl Cycle

Magali Ferrandon¹, Michele Lewis¹, David Tatterson², and Alan Zdunek³

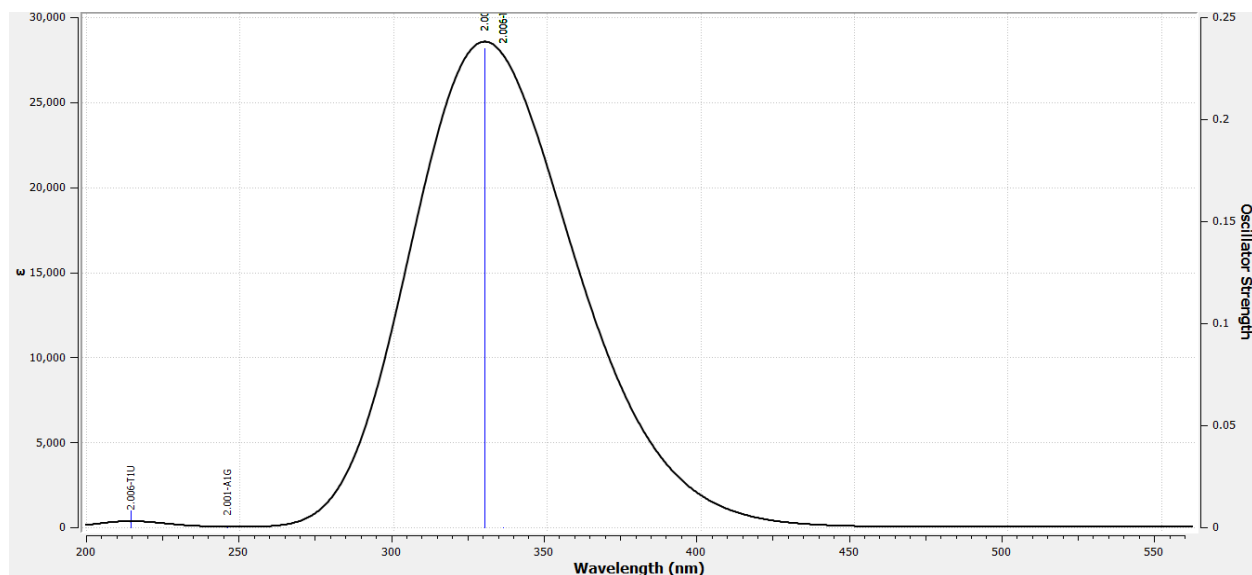
(1) Chemical Sciences and Engineering Division, Argonne National Laboratory, 9700 South Cass Avenue, Argonne, IL 60439.

(2) Orion Consulting Co, 1240 Gilbert Avenue, Downers Grove, IL 60515.

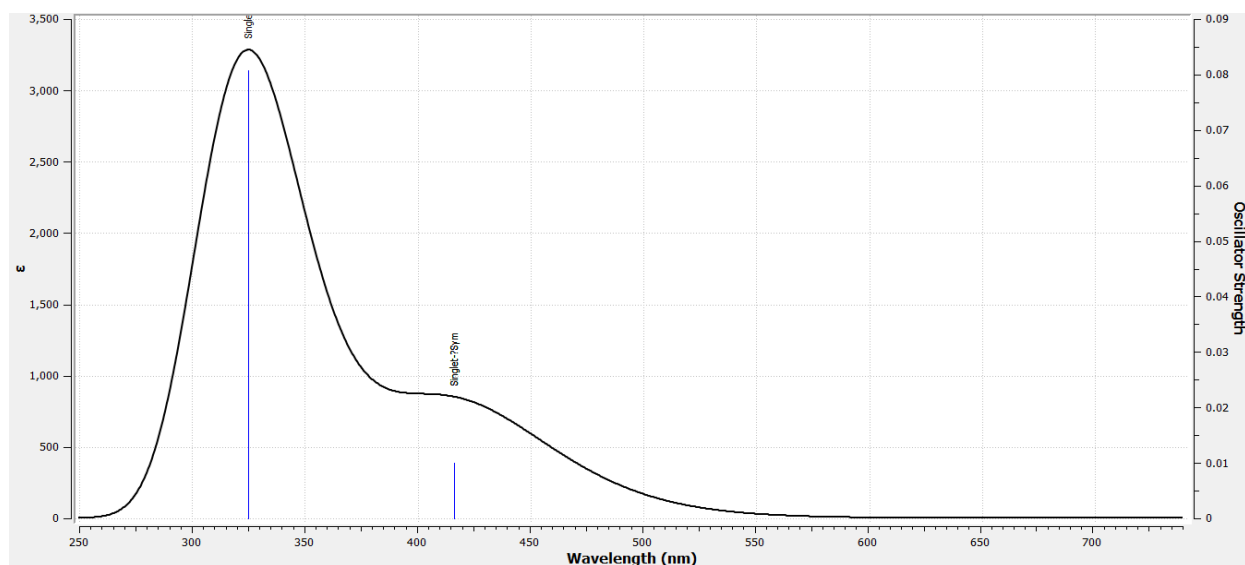
(3) Center for Electrochemical Science and Engineering Chemical and Biological Engineering Department Illinois Institute of Technology Suite 127 Perlstein Hall 10 West 33rd Street Chicago, Illinois 60616.

CuCl در محدوده نور آبی-سبز تابش می کند و CuCl_2 در محدوده نور زرد. ترکیب این دو نور به چشم برنگ سبز دیده می شود و از اینجا منشا تابش سبز رنگ دیده شده مشخص می شود. این ترکیب را مثال زدیم که نمونه ای باشد بر صحبت پایانی ام که می خواهم بگویم واکنشها در شعله حتی کم دما میتواند بسیار پیچیده تر از مدلها و مفروضات ساده ما باشد.

خب حالا اجازه دهید نقره را بررسی کنیم. گفتیم انتظار داریم اتم نقره هم در اینجا بسیار شبیه اتم مس عمل کند. نمودار تابش آن را محاسبه می کنیم :



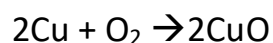
فرکانس تابش در حدود 332nm تخمین زده میشود و بسیار نزدیک به مس است. (در واقعیت طول موج آنالیتیک هالوکاند مس 324nm و نقره 328nm می باشد). پس مشخص شد که نه اتم مس و نه اتم نقره حتی بر فرض اتمی شدن هم در محدوده نور مرئی تابش نخواهند داشت. حالا یک سوال با توجه به شباهت مس و نقره در اینجا آیا AgCl هم مانند CuCl عمل می کند؟ پاسخ منفی است. نمودار تابش AgCl را ببینید :



طول موج تابش AgCl در حدود 325nm است و در محدوده نور مرئی نیست. البته پیک کوچکی که 420nm دیده می شود حدس میزنم مربوط به خطای محاسباتی متد استفاده شده است ولی حتی اگر این را بعنوان خطا در نظر بگیریم بخاطر کوچک بودن شدت نشر آن تقریباً با چشم عادی قابل مشاهده نخواهد بود.

اما چرا چنین تفاوتی میان آیا AgCl و CuCl هست؟ این را باید از روی گپ حالت پایه و برانگیخته این دو نمک بررسی کنیم. برای CuCl این گپ حدود 0.09au و در محدوده نور مرئی است ولی برای AgCl این گپ برابر 0.121au است که در محدوده نور مرئی نیست و لذا AgCl در محدوده نور مرئی تابش ندارد.

برای اینکه صحبت بیش از این طولانی نشود اجازه بفرمایید بررسی را همین جا تمام کنیم و جمع بندی کنیم. با مدلهای ساده ای سعی کردیم چند حالت نشری مشهور را بررسی کنیم. دیدیم که برای هر حالت میتواند مکانیسمهای متفاوتی موجود باشد و نمی توان این پدیده را صرفاً با چند فرض ساده و کلی توضیح داد. ما در مطالعه خودمان صرفاً شعله را بعنوان یک منبع دمایی فرض کردیم. ولی این فرض بیش از حد ساده است. شعله با داشتن دمای بالا و جریانی غنی از هیدروکربورها و رادیکالهای آزاد و بخار آب و اکسیژن و ... یک محیط شیمیایی کاملاً فعال و قوی است و می تواند بر روی ترکیبات قرار گرفته در شعله اثرات متفاوت و مهمی بگذارد. یک نمونه را در مورد CuCl_2 مثال زدیم. یکی از دوستان گروه فرمودند اگر یک سیم مسی را در شعله بگیریم هاله زرد رنگی در اطراف آن دیده می شود. این هاله مربوط به تابش نشری مس نیست. بلکه به اثر متقابل شعله و سیم مسی بر می گردد. مس فلزی با فعالیت متوسط است از یک طرف در دمای شعله و در حضور اکسیژن براحتی اکسید می شود و از طرف دیگر اکسید آن براحتی احیا می شود نظیر واکنشهای زیر را در نظر بگیرید:



نظیر چنین واکنشهایی می تواند بین مس و بسیاری از رادیکالهای آلی موجود در شعله هم اتفاق بیفتد. چنین واکنشهایی بسیار متعدد و پیچیده اند و هر کدام اثر خودشان را دارند. اینجا دوده تولیدی می تواند منشا هاله زرد رنگ مشاهده شده باشد. به هر حال واضح است که در واقعیت واکنشهای انجام شده در شعله بسیار پیچیده تر از مفروضات ساده ما هستند. امروزه یکی از فیلدهای مهم تحقیقاتی همین اثرات متقابل انواع شعله ها بر مواد و اثر ماتریس نمونه ها و شرایط شعله های مختلف بر نشر یا جذب نور است که جنبه های تئوریک آن در شیمی فیزیک و جنبه های آنالیتیکال و اینسترومنتال آن در شیمی تجزیه بررسی می شود.

هر چند تاکید می کنم واقعیت بسیار پیچیده تر از مدل سازی ساده ماست اما فکر می کنم این مدل سازی ساده که من مطرح کردم در درک بهتر مسایل اینچینی می تواند مفید باشد و امیدوارم که مفید واقع گردد.

متشکرم

هراتیان