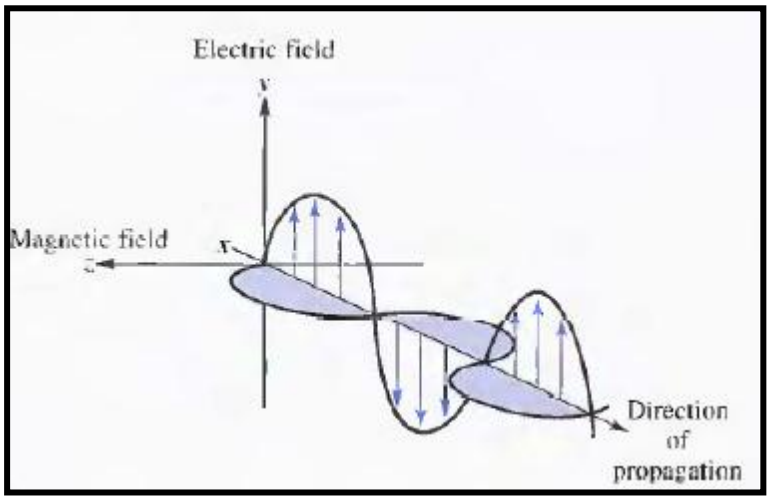
الإشعاع الكهرومغناطيسي :

هو نوع من انواع الطاقة وتنتقل من خلال الفراغ بسرعه ($2.9779*10^8$ m/sec) ويتخذ عدة اشكال مثل الضوء و الحرارة او اشعة X واشعة IR واشعة UV . ويمتاز **بخصائص موجيه** و **خصائص جسيميه**.

- **الخصائص الموجية Wave Properties :**

ان الضوء ينتشر على شكل موجات مركزها مصدر الإشعاع ويسير في جميع الاتجاهات ويكون مركب من مركبتين هما **مركبه كهربائية** و **مركبه مغناطيسيه** والمركبتان تتذبذبان في مستويين متعامدين و عموديتان على اتجاه تولد الإشعاع وكما في الشكل التالي:



لذا فأن انتقال الإشعاع على هيئة موجات يتضمن كلا من القوى الكهربائية و المغناطيسية مما ادى الى تسمية الإشعاع بالإشعاع الكهرومغناطيسي. ان المركبة الكهربائية هي وحدها القادرة على التفاعل مع المادة وتبادل الطاقة لذلك فأن المجال الكهربائي وحده المعني بالسلوك الموجي.

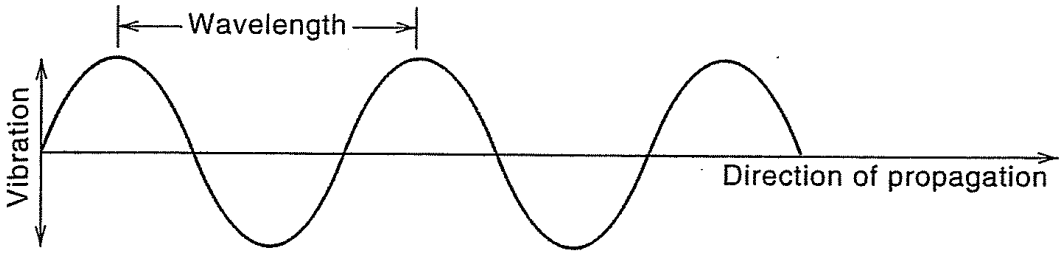
يمكن ان نصف الطاقة الإشعاعية المتحررة من مصدر معين بمجموعه من الصفات هي :

١- **التردد (υ) Frequency :** عدد الذبذبات (الدورات) في الثانية الواحدة. وحدة قياسه هي (الهرتز Hz) وهي عباره عن عدد الدورات بالثانية.(HZ = عدد الدورات ÷ الثانية).

٢- **سرعة الانتشار (C) Diffusion Velocity:** ان سرعة الضوء في الفراغ تساوي ($3*10^8$ m/sec) , سرعة الأشعة في الفراغ اكبر من سرعتها عند سقوطها على أي وسط من الأوساط لأنه في الفراغ لا توجد اعاقه.

٣- **الطول الموجي (λ) Wave Length :** المسافة بين قمتين متجاورتين و وحداته هي (المايكرومتر μm ويساوي 10^{-4} cm) و (النانوميتر nm ويساوي $cm10^{-7}$) و(الأنكستروم A^{o} ويساوي $(cm10^{-8}$

Å = angstrom = 10^{-10} meter = 10^{-8} centimeter = 10^{-4} micrometer
nm = nanometer = 10^{-9} meter = 10 angstroms = 10^{-3} micrometer
μm = micrometer = 10^{-6} meter = 10^{4} angstroms



*****هناك علاقه تربط الطول الموجي بالتردد هي**

$$\lambda = \frac{c}{\nu}$$

٤- **العدد الموجي ($\bar{\nu}$) Wave Number :** عدد الموجات التي تمر او تخترق سنتمتر واحد من المادة ويقاس بوحدة (cm^{-1}) أي انه مقلوب الطول الموجي .

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

اذن يمكن الوصول الى المعادلة التالية:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$$

- **الخصائص الجسيمية Particle Properties :**

يتطلب فهم تفاعل الإشعاع الكهرومغناطيسي مع المادة تصور الإشعاع وكأنه يتكون من جسيمات او حزم متميزة تدعى الفوتونات (Photons)او الكمات (Quantum) لها طاقات محدده مكنتمه وتنتقل في الفراغ بسرعه الضوء. وعبر العالم بلانك عن طاقة الفوتون بالمعادلة التالية :

$$E = h\nu$$

حيث ان

E = طاقة الفوتون . **h** = ثابت بلانك (**$6.625*10^{-34}$ J.sec** او **$6.625*10^{-27}$ erg.sec**) **υ** = التردد بالهيرتز .

اذن يمكن كتابة المعادله التاليه :

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

* حيث نلاحظ من خلال المعادله اعلاه العلاقه العكسيه مابين الطاقه والطول الموجي , حيث ان الفوتونات ذات الطول الموجي القصير تكون طاقتها اعلى من الفوتونات ذات الطول الموجي الطويل .

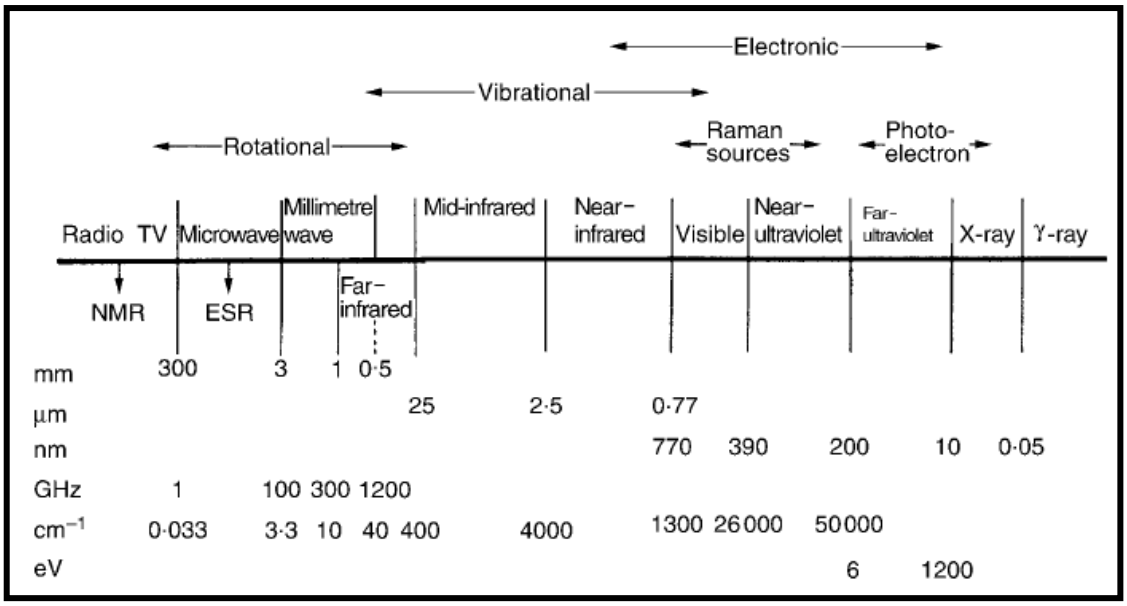
** وكذلك تكون العلاقه طرديه بين كل من العدد الموجي والتردد مع الطاقه.

*** يمكن التعبير عن الطاقه بوحدات اخرى مثل الألكترون فولت (ev) وان كل (**$1ev = 1.6*10^{-19}$ Joul**).

**** اما التعبير عن الطاقه لكل مول يتطلب ضرب القيمه العدديه للطاقه بعدد افوكادرو من الفوتونات (**$6.023*10^{23}$**).

الطيف الكهرومغناطيسي Electromagnatic Spectrum :

يمكن تقسيم الطاقه المتحرره الى مناطق متعدده وكما يلي:



Regions of the UV, Visible, and IR Spectrum

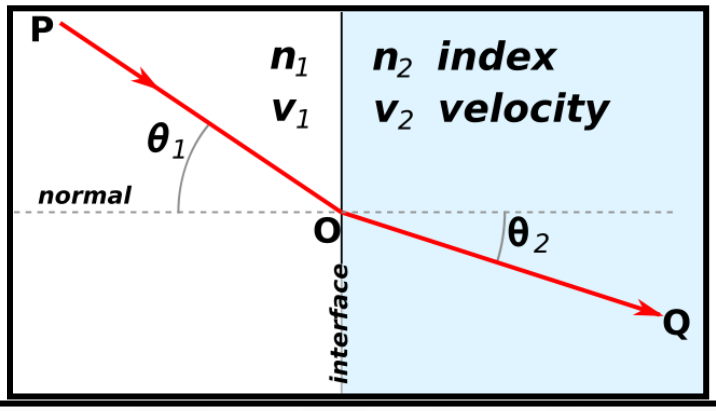
Region	Wavelength Range
UV	180–380 nm
Visible	380–780 nm
Near-IR	0.78–2.5 μm
Mid-IR	2.5–50 μm

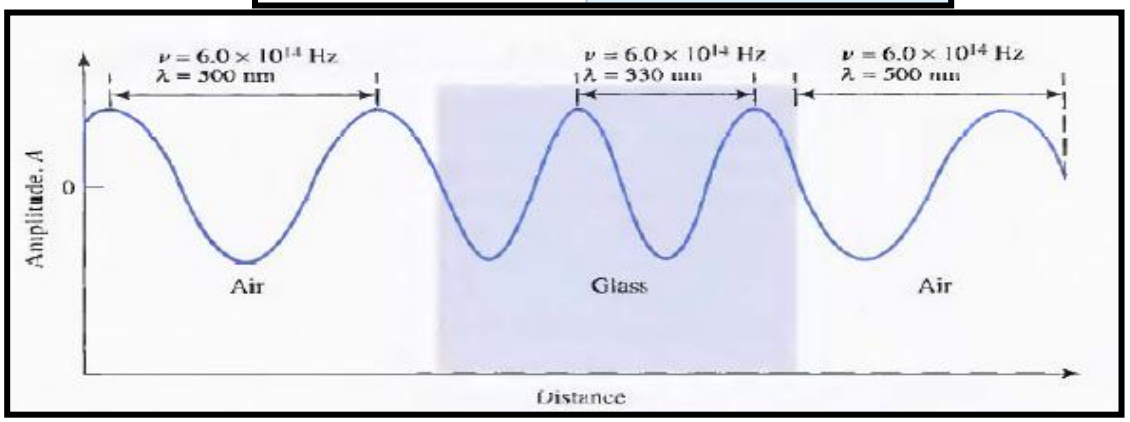
تآثر الإشعاع الكهرومغناطيسي مع المادة Interaction of Electromagnetic Radiation with Matter

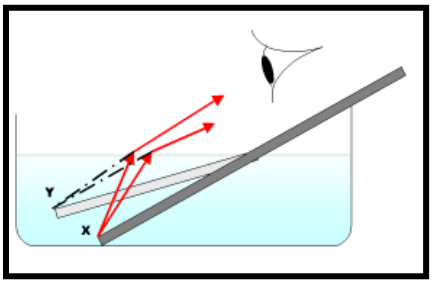
عند مفاعلة الإشعاع الكهرومغناطيسي مع المادة سيؤثر **المجال الكهربائي** على دقائق الوسط وتعتمد طبيعة ونوعية التآثر على خصائص الوسط , وربما تؤدي المفاعلة الى الامتصاص او الانبعاث او الاستطارة او الانكسار او الانعكاس او التشتت او استقطاب.

١- انكسار الأشعة Refraction of Radiation:

عند مرور حزمه اشعه ضوئية من وسط الى آخر ذي كثافه فيزيائية مختلفة فسوف يلاحظ تغير في اتجاه الحزمة عند السطح الفاصل بين الوسطين, وتدعى هذه الظاهرة **بالانكسار** ويحدث بسبب تداخل المجال الكهربائي للإشعاع مع الكترونات الوسط مما ينتج عنه نقص في سرعة الموجه وربما تغير في الطول الموجي ولكن لاتتغير طاقة الأشعاع **لبقاء قيمة التردد ثابته. .**







حيث ان(Θ_1) هي زاوية السقوط و(Θ_2) هي زاوية الانحراف و(n) معامل انكسار الوسط Index of Refraction و هو نسبة سرعة الإشعاع في الفراغ ($V_{vac.}$) الى سرعته في الوسط ($V_{med.}$) . $Sin\Theta_1$

$$n = \frac{Vvac}{Vmed}$$

وبما ان معامل الانكسار للهواء قريبه جدا من الواحد (1.0027) فيمكن كتابة المعادلة التالية:

$$n = \frac{Vair}{Vmed}$$

وبحسابات هندسيه فان سرعة الاشعاع تتناسب مع sin الزاوية. اذن يمكن كتابة المعادلة التالية:

$$n = \frac{\sin\Theta 1}{\sin\Theta 2}$$

والمعادلة الأتية والمعروفة **بقانون سنل Snell's Law** تعطي العلاقة بين معاملي الانكسار في اي وسطين لا يشترط ان يكون احدهما الهواء او الفراغ.

$$\frac{\sin\theta_1}{\sin\theta_2} = \frac{n_2}{n_1} = \frac{V1}{V2}$$

حيث ان (V_1) و(V_2) هما سرعتا الاشعاع في الوسط الأول والثاني على التوالي.

** ان قيمة معامل الانكسار تتأثر بالضغط ودرجة الحرارة وذلك بسبب التغير في عدد الجزيئات التي تعترض طريق الأشعة. لذا يتطلب ايجاد قيمه لمعامل الانكسار لا تتغير بتغير هذين المتغيرين عرفت بالانكسار النوعي Specific Refraction. وقد اوضح ***لورنتز و لورنز*** بان الانكسار النوعي للمادة يرتبط مع معامل انكسارها بالعلاقة التالية:

$$r_D = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{1}{Density}$$

حيث ان Density الكثافة و(r_D)هو الانكسار النوعي. اما ناتج ظرب الانكسار النوعي لماده في وزنها الجزيئي فيعرف بالانكسار المولي(Mr_D) وهو خاصيه فيزيائية مستقله كدرجة الانصهار والغليان و الكثافة, ويستخدم في

١- تشخيص هوية المادة ومعرفة نقاوتها.

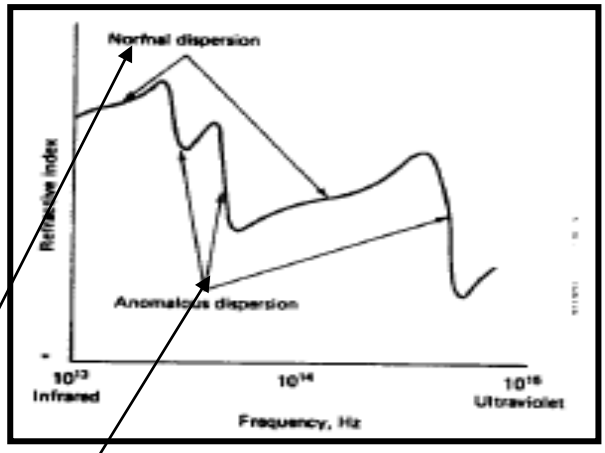
٢- معرفة نسب مكونات مزيج متجانس من مواد معلومة.

٣- تقدير الوزن الجزيئي.

٤- تعيين التركيب الجزيئي للمادة.

٢- التشتت Dispersion:

ان تغير معامل الانكسار بتغير الطول الموجي او التردد يدعى التشتت ويسمى ايضا بالتشتت الانكساري Refractive Dispersion , ويمكن وصفه بالمنحني التالي:



الشكل يظهر نوعان من المناطق, المنطقة الأولى والتي يزداد بها معامل الانكسار ***بشكل تدريجي*** مع الزيادة بالتردد (النقصان في الطول الموجي) وتدعى بمنطقة التشتت الاعتيادي Normal dispersion, اما المنطقة الثانية والتي تعود للتغير ***الحاد*** في معامل الانكسار وتدعى بالتشتت الشاذ Anosmia's dispersion. يستفاد من منحنيات التشتت في اختيار المواد المكونة للأجزاء البصرية للأجهزة.

٣- انعكاس الأشعة Reflection or Radiation:

عند عبور اشعه الى السطح البيني لوسط يختلف في معامل الانكسار سيحصل الانعكاس. والجزء المنعكس من الأشعة الساقطة يصبح اكبر مع الزيادة في الفرق بمعامل الانكسار (يعني ذلك تزداد الأشعة المنعكسة مع زيادة الفرق بين معاملي انكسار الوسطين), تزداد نسبة الإشعاع المنعكس ولكن بشكل قليل عندما زاوية السقوط تكون اكبر من 60^0 ولكن نسبة الإشعاع المنعكس تزداد وبشكل سريع وتصل الى 100% عند الزاوية 90^0. ويمكن التعبير عن جزء الأشعة المنعكس بالمعادلة التالية:

$$\frac{I_r}{I_0} = \frac{(n_2 - n_1)^2}{(n_2 + n_1)^2}$$

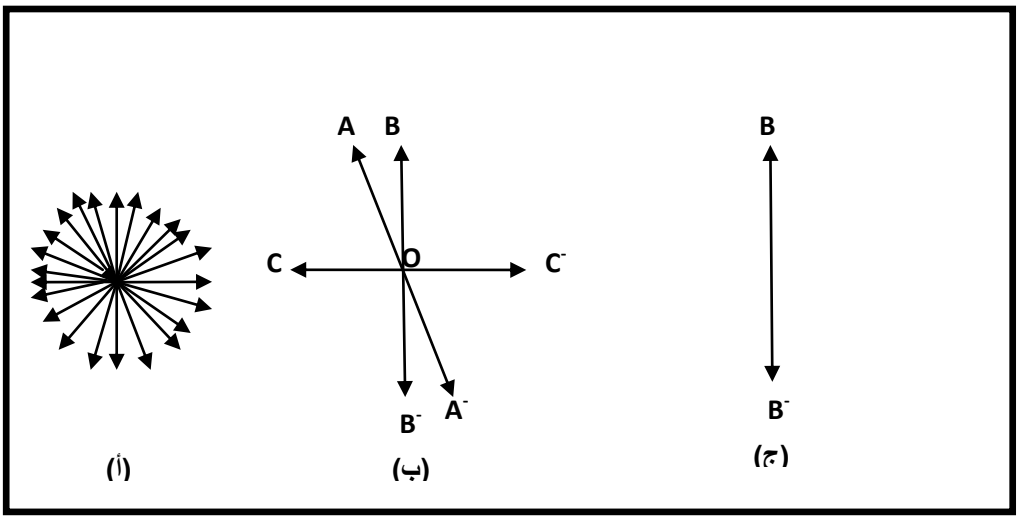
حيث ان (I_r) شدة الإشعاع المنعكس, و (I_0) شدة الإشعاع الساقط, و(n_1)و (n_2) هما معاملي انكسار الوسط الأول والثاني على التوالي.

٤- استطارة رامان Raman Scattering :

من الظواهر التي لها علاقه بالتفلور هي ظاهرة **رامان**, هنا ايضا تنبعث الأشعة المنبعثة بطول موجي يختلف عن اشعة التحفيز. عند اثارة التفلور تمتص الأشعة الداخلة من قبل العينة, بينما في ظاهرة رامان يجب ان لا تمتص الأشعة بشكل ملحوظ. وان زحف الطول الموجي في ظاهرة رامان سببه اخذ جزء من طاقه الفوتونات الساقطة التي ترفع الجزيئة الى مستويات اهتزازية عالية. وعليه يمكن التفكير بان الفوتونات الخارجة هي نفسها التي دخلت ولكن بطاقه اقل.

٥ - الاستقطاب والفعالية البصرية Polarization and Optical Activity :

يمكن تصور حزمة الضوء الاعتيادية المنبعثة على انها حزمة موجات كهرومغناطيسية تتذبذب متجهاتها الكهربائية باتجاهات عشوائية جميعها عموديه على اتجاه مسار الضوء كما في الشكل ادناه (أ). اذا مره هذا الشعاع في مستقطب فأن كل موجه من الحزمة, وعلى سبيل المثال لنأخذ التي تهتز بالاتجاه (AOA^-) فأنها تتحلل الى مركباتها (BOB^-) و(COC^-) في اتجاه محاور X وy كما في (ب)



ان المادة المستقطبة لها الخاصية في ازالة احدى مركبات الاهتزاز مثلا (COC^-) والسماح بمرور (BOB^-). لذا يكون الشعاع النافذ ذو اهتزاز في مستوى واحد كما في (ج) ويسمى في هذه الحالة مستقطب في المستوى Plane Polarized.

للاستقطاب اهميه كبيره في الكيمياء, وذلك لكون بعض البلورات والسوائل التي ليس لها مركز تماثل *Asymmetric* بإمكانها تدوير مستوى الضوء المستقطب الذي يمر فيها, حيث يعاني دورانا اما الى اليمين (باتجاه عقرب الساعة) ويدعى ميامن (+) *Dextrorotary* او الى اليسار ويدعى مياسر (-) *Levorotary* ,وتعرف هذه الظاهرة بالفعالية البصرية للمادة *Optical Activity* .

ان مقدار الدوران بالنسبة لأي مركب يعتمد على :

١- نوع وتركيز الجزيئات الموجودة.
٢- المسافة التي يقطعها الإشعاع عبر العينة (طول الوعاء).
٣- الطول الموجي للضوء المستقطب.
٤- ويعتمد الى حد ما درجة الحراره وطبيعة المذيب.

*** ويعد الدوران النوعي *Specific Rotation* خاصيه مميزه للمادة الفعالة بصريا وتعرف بأنها **(عدد الدرجات الملحوظة المسببة عن مرور اشعاع مستقطب مسافه(1سم)خلال ماده فعاله بصريا تركيزها (1غم/سم^3)عند درجة حراره وطول موجي معينين)** ويمكن حسابه من المعادلة التالية :

$$[\alpha]_{\lambda}^{t_o} = \frac{100\alpha}{\mathrm{L} * \mathrm{C}}$$

حيث ان $[\alpha]_{\lambda}^{t_o}$=قيمة الدوران النوعي للماده عند درجة حرارة(t_o) باستخدام اشعاع مستقطب بطول موجي مقداره (λ) .و(α) عدد الدرجات المقاسة تجريبيا للدوران الذي عانه الإشعاع. و (L) طول المسار الذي قطعه الإشعاع خلال العينة مقدر بالديسمترات.(C) تركيز العينة في المحلول بالغرامات لكل (100سم^3).

ولحساب قيمة الدوران النوعي للسوائل النقية يستعاض عن التركيز بالكثافة (غم/سم^3) وكما في المعادلة التالية:

$$[\alpha]_{\lambda}^{t_o} = \frac{\alpha}{\mathrm{L} * \mathrm{d}}$$

وهناك تعبير اخر وهو الدوران الجزيئي Molecular Rotation والذي يعرف في المعادلة التالية:

$$[\mathrm{M}]_{\lambda}^{t_o} = \frac{[\alpha]_{\lambda}^{t_o} * M}{100}$$

حيث ان $[\mathrm{M}]_{\lambda}^{t_o}$ = الدوران الجزيئي , و(M) الوزن الجزيئي للمادة الفعالة بصريا .

امتصاص الإشعاع Absorption of Radiation :

يقصد بالامتصاص هو ازالة ترددات معينه من الإشعاع الكهرومغناطيسي عند نفاذه من خلال طبقه شفافة من ماده صلبه او سائله او غازيه. ويمكن تفسيره حسب الطبيعة الجسيمية للإشعاع التي تفرض ان طاقة الفوتونات تكون بشكل كونتات (Qunta) يعبر عنها وفقا لمعادلة بلانك ($E = h\nu$) فاذا حصل اصطدام للفوتونات بالمادة (ذره او ايون او جزيئه) فهنالك احتماليه محدده في انتقال الطاقة الى المادة بعمليه غير متواصلهة اي ان المادة المستقبلة للإشعاع اما ان تمتص طاقه الفوتون كامله او لا تمتصها. ففي حالة امتصاص المادة للطاقة فإنها سوف تنتقل من مستوى طاقه اوطأ الى حاله أعلى (حاله مثاره)

$$M + h\nu \longrightarrow M^*$$

تكون مستويات الطاقة للذرة او للأيون او للجزيئة ذرات مقدار محدد من الطاقة لذلك فان لحصول امتصاص الأشعة يتطلب ان تكون طاقة الفوتونات مساويه بالتمام للطاقة اللازمة للانتقالات المسموحة بين مستويات الطاقة للمادة وبعكسه لا يحدث اي امتصاص.

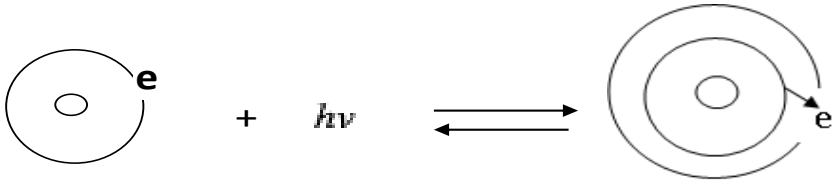
** تعتمد اطياف الامتصاص على جمله من العوامل هي:

١- الحالة الفيزيائية للمادة.
٢- طبيعة الفصائل الممتصة للإشعاع.
٣- الوسط الذي توجد فيه.

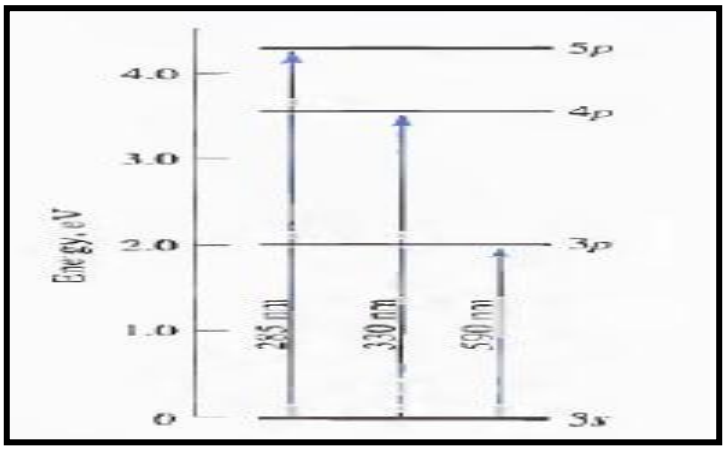
**يوجد نوعين مهمين من الامتصاص هما :

١- الامتصاص الذري Atomic Absorption:

يحدث هذا النوع من الامتصاص من قبل الدقائق احادية الذرة مثل ابخرة الزئبق وعنصر الصوديوم. وهذا النوع يكون بسيط بسبب محدودية عدد حالات الطاقة المحتملة وتحدث الإثارة عن طريق ارتفاع الكترون واحد او أكثر من الكترونات الذرة الى مستوى اعلى في الطاقة ولا توجد اثاره اهتزازيه او دورانيه لهذا النوع من الدقائق:



اما الشكل التالي فيوضح عدد من مستويات الطاقة لذرة الصوديوم المتعادلة والتي تنطبق على الكترون المدار الخارجي (الكترون التكافؤ) حيث يشغل هذا الالكترون في ذرة الصوديوم مستوى الطاقة(3S) وفقا للترتيب الإلكتروني لذرة الصوديوم ($1S^2\ 2S^2\ 3P^6\ 3S^1$) ويتصف هذا الإلكترون بان طاقته اعلى من طاقة بقية الإلكترونات في ذرة الصوديوم التي هي في حالة الهمود لذلك تكون اثارته اسهل من اقرب الكترون له في الذرة.



فإذا سلطت على هذه الذرة اشعه تحتوي على الأطوال الموجية(590 nm) فأن الكترون المستوى (3S) سيمتص طاقة الفوتون المسلطة ويثار الى المستوى (3P). ان الإلكترون المثار يحاول الرجوع الى المستوى الهامد في (3S) وهذه الحالة تكون مصحوبه بتحرير طاقة هذه الطاقة تكون مساويه للفرق الطاقي بين المستويين (3S) و(3P), وفي مثال الصوديوم يكون الضوء الأصفر الذهبي المعروف في لهب الصوديوم ومصابيح الصوديوم هو الأشعة المنبعثة (تعرف الحالة البسيطة التي يرتفع فيها الإلكترون الخارجي الى المستوى الطاقة الذي يليه مباشرة ومن ثم يعود لمستواه الاصلي بالامتصاص الرنيني والانبعاث والتي تعد من اهم طرق التحليل الآلي).

وقد يرتفع الإلكترون الى مستوى اعلى من (3P) مثلا (4P) او (5P) اذا اعطي طاقه اكثر من حاجته لتكوين الرنين, وفي هذه الحالة لن يعود الى مكانه السابق في (3S) بخطوه واحده وانما سوف يقضي بعض الوقت في مستويات وسطيه كما هي الحال في كره تتدحرج على سلم وهذه الحالة لا تنطبق على تعريف الانبعاث الرنيني وانما هي اعقد من ذلك.

وعند اختيار مصدر ذي طاقه عالية فان عدد من الالكترونات (ليس فقط الكترونات المدار الخارجي) لأي عنصر يمكن اثارتها بدرجات مختلفة و الأشعة الناتجة قد تحتوي على عدة آلاف من الأطوال الموجية القصيرة والتي يكون اغلبها في المناطق الفوق البنفسجية والمرئية وعلى هذه القاعدة تعتمد الطرق التحليلية بواسطة طيف الانبعاث Emission Spectroscopy.

اما اذا اعطى مصدر الإثارة طاقه اعلى فانه من الممكن ان ينفصل الإلكترون الداخلي للذرة وفي هذه الحالة يهبط احد الكترونات المدارات العليا ليأخذ مكان الإلكترون المفصول لمليء الفراغ ولما كان التغير في الطاقة لانتقال المدار الداخلي هو اكثر بكثير من حالة اثاره الإلكترونات الخارجية فان الفوتونات المنبعثة سيكون ترددها عاليا وبالتالي يكون لها اطوال موجيه قصيره وهذا ما يحدث عند انبعاث (اشعة –X) لدى تعريض الذرات الى تصادمات مع شعاع مكون من الكترونات سريعة الحركة.

٢- الامتصاص الجزيئي Molecular Absorption :

المقصود به هو عملية امتصاص الإشعاع بواسطة الجزيئات متعددة الذرات. هناك ثلاث عمليات اساسيه التي بواسطتها تستطيع الجزيئة امتصاص الإشعاع وجميعها تتضمن ارتفاع الجزيئة الى مستوى طاقي اعلى . الأنواع الثلاث للطاقة تكون مكنتمه وهي :

1 - الانتقالات الدورانية Rotation Transition: في هذا النوع تمتص الجزيئة الإشعاع وترتفع الى مستوى دوراني اعلى, وتدور الجزيئة حول محاور مختلفة. ويحدث هذا الانتقال في مناطق تحت الحمراء البعيدة والمنطقة المايكروية حيث تكون الطاقة غير كافيه لحصول الانتقالات الاهتزازية و الإلكترونية.

2- الانتقالات الاهتزازية Vibration Transition: في هذا النوع تمتص الجزيئة الإشعاع وترتفع الى مستوى اهتزازي اعلى, وذرات او مجاميع الذرات للجزيئة تهتز نسبة واحده للأخرى. تحتاج هذه الانتقالات الى طاقه اعلى من الانتقالات الدورانية لذا يحدث هذا الانتقال في مناطق تحت الحمراء الوسطى و القريبة ويصاحبها انتقالات دورانيه.

3- الانتقالات الإلكترونية Electronic Transition : الكترون الجزيئة يرتفع الى مستوى الكتروني اعلى. يحتاج هذا الانتقال الى طاقه اعلى من الانتقالات اعلاه لذا يحدث في المناطقة المرئية وما فوق البنفسجية ويصاحبها انتقالات دورانيه واهتزازيه وهذا ما يفسر كون طيف UV يكون عريض بينما طيف IR يكون ضيق.

*** اذن التسلسل الطاقي يكون **الانتقال الدوراني < الانتقال الاهتزازي < الانتقال الإلكتروني**

***و **الطاقة الكلية تساوي مجموع الطاقات أي تساوي**

$$E_{Total} = E_{Rot.} + E_{Vib.} + E_{Ele.}$$

والمخطط التالي يوضح الانتقالات أعلاه.

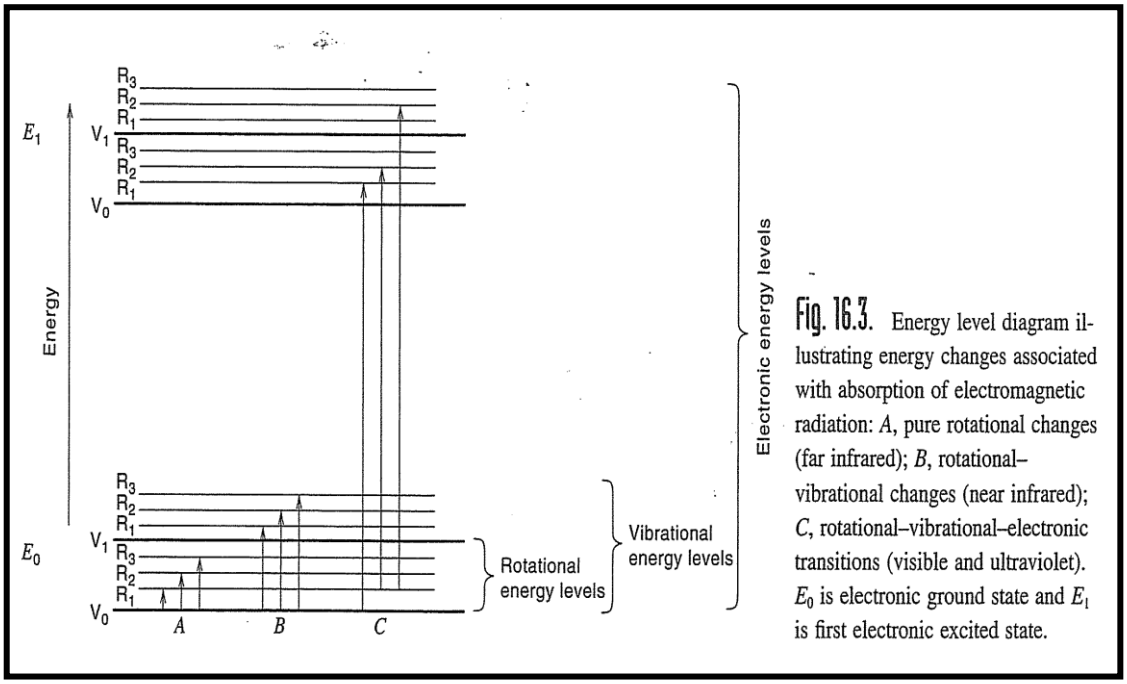
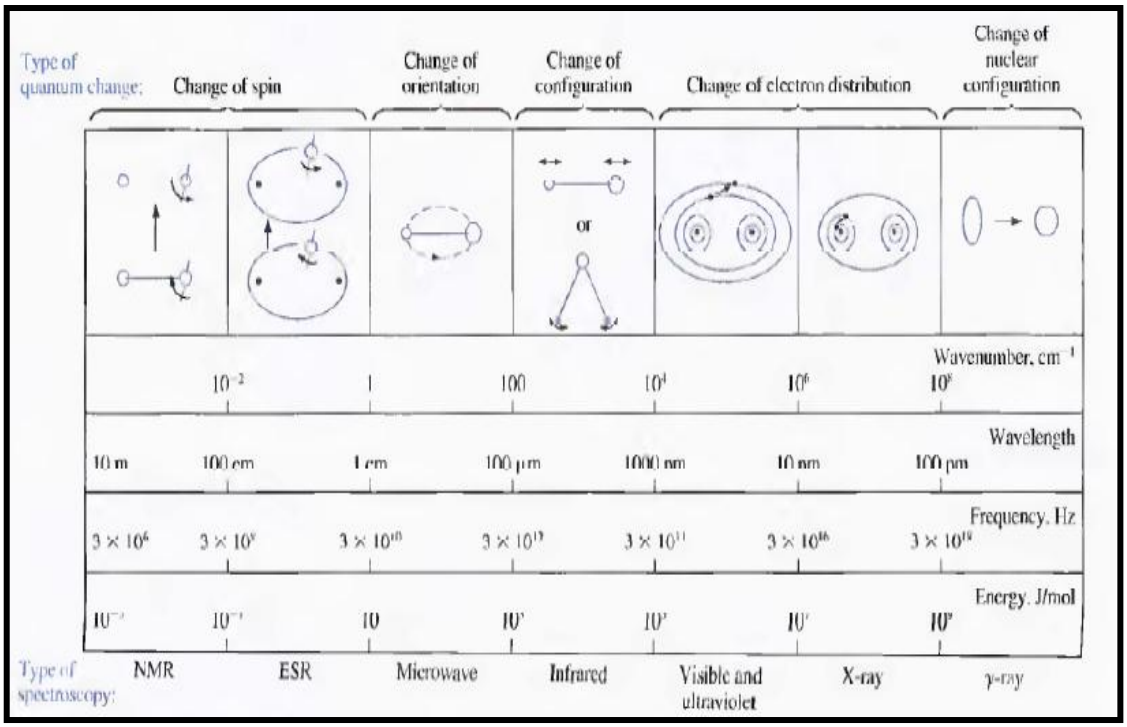


Fig. 16.3. Energy level diagram illustrating energy changes associated with absorption of electromagnetic radiation: *A*, pure rotational changes (far infrared); *B*, rotational–vibrational changes (near infrared); *C*, rotational–vibrational–electronic transitions (visible and ultraviolet). E_0 is electronic ground state and E_1 is first electronic excited state.

**** وفيما يلي مخطط يوضح التغيرات التي تطرأ على المادة حسب نوع الإشعاع المستخدم :



انبعاث الإشعاع Emission of Radiation:

هي عمليه معاكسه للامتصاص والتي يتحول فيها جزء من الطاقة الداخلية للمادة المثارة الى طاقه مشعه, اي ان المفاعلة بين الإشعاع الكهرومغناطيسي والمادة هو ظاهره انعكاسيه.

يمكن احداث الإثارة بمصادر طاقيه متنوعه مثل القوس والشرارة الكهربائي, واللهب, والقصف بالإلكترون (طاقاتها كافيه لكسر الأواصر الكيميائية في المادة)ان بإمكان العناصر المثارة ان تبعث فوتونات ذات طاقات مميزه وذلك بعودتها الى مستوى ذا طاقه اقل او الى مستوى الحالة الهامدة, ولهذا ينبعث عدد من الأطوال الموجية.

الطيف الجزيئي Molecular Spectrum :

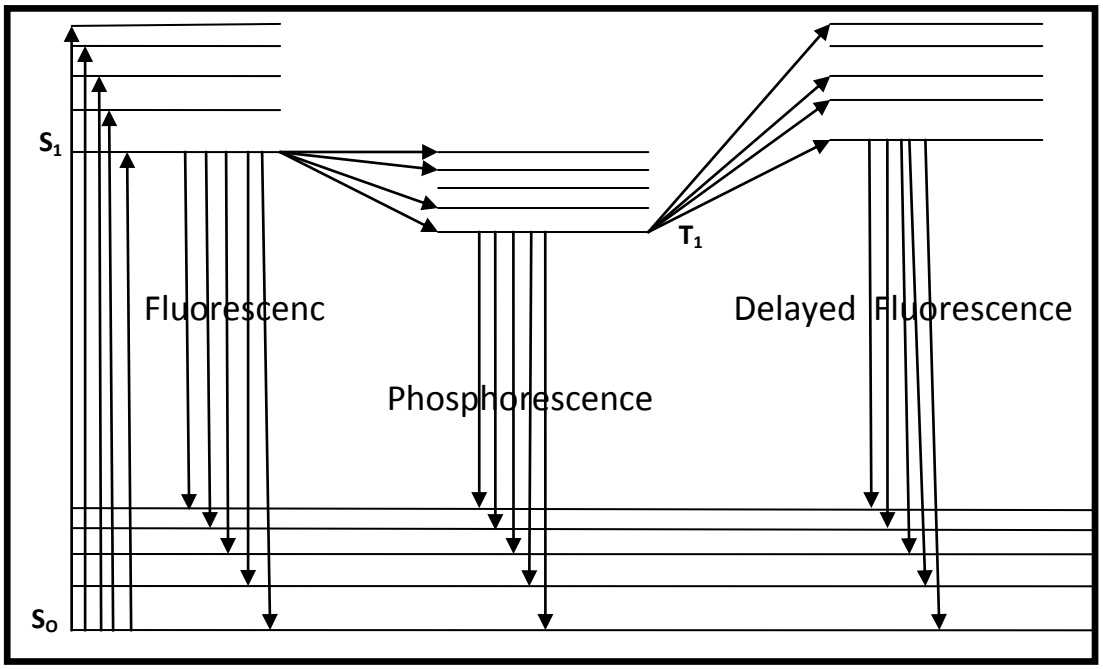
في الجزيئة تكون مستويات الطاقة كما في الشكل التالي , ان للجزيئة حاله مستقرة احاديه Single Ground State ممثله بالرمز(S_0) وهو الوضع الطبيعي الغير محفز , وتوجد سلسلتان من الحالة المحفزة السلسلة الأحادية Singlet ويرمز لها S_1, S_2.....الخ والسلسلة الثلاثية Triplet ويرمز لها T_1, T_2 .....الخ, وتشير هاتان السلسلتان الى الفرق الصافي في البرم الالكتروني Electronic Spin للذرات في مختلف المستويات. ان الحالة الثلاثية تكون طاقتها اقل من الاحادية. انه من الصعب اجراء تغيير في برم الالكتروني, لذا يتم الوصول الى الحالة الثلاثية بطريق غير مباشر عن طريق المدارات الثانوية من S.

يرافق كل سلسله من S و T سلاسل من المستويات الثانوية Vibrational Sublevels تقابل الطاقة اللازمة لإثارة الانواع المختلفة من الترددات في الجزيئة نفسها. فالخطوط المتقاربة تقابل طاقة الدوران للذرات او لمجموعة الذرات في الجزيئة.

فعند امتصاص جزيئه لفوتون والذي ادى الى انتقالها الى مستويات اعلى فان الطاقة المكتسبة لا تبقى في الجزيئة وانما تفقدها بعدة طرق:

أ- فقد يتحول جزء من الطاقة الى حراره وبهذا ينخفض الى ادنى مستوى اهتزازي او دوراني ضمن المستوى الالكتروني الاحادي ,ومن ثم تنبعث الطاقة المتبقية وتعود الجزيئة الى الحالة الهامدة وهذه هي ظاهرة التفلورFluorescence وتكون الطاقة المنبعثة اقل من الاشعة المحفزة (طول موجي اطول).

ب- او قد يحدث انتقال غير اشعاعي من الحالة الاحادية الى الحالة الثلاثية وهنا تحصل حالتان اما تفقد الطاقة المتبقية وتعود الى الحالة الهامدة وعندئذ يحصل ما يسمى بالتفسفرPhosphorescence او قد تمتص طاقه اضافيه من الوسط الموجودة فيه ومن ثم تنتقل الى مستويات اعلى وتعود مباشرة الى الحالة الهامدة مكونه ما يسمى بالفلورة المتاخرة Delayed Fluorescence.



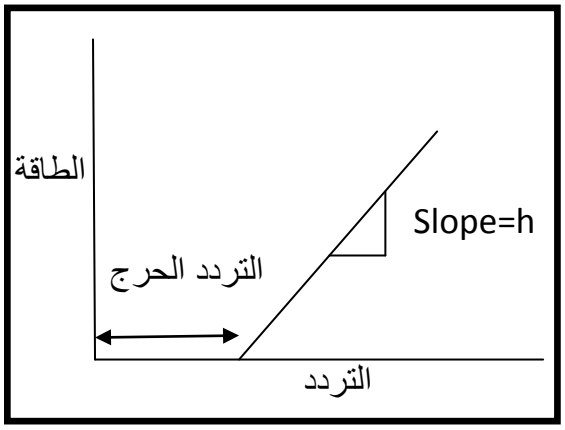
التأثير الكهروضوئي The Photoelectric Effect :

يقصد بظاهرة التأثير الكهروضوئي هو انبعاث الالكترونات من سطوح بعض المعادن الحساسة عند ملامسة اشعاع له الطاقة الكافية لتحريرها, كانبعاث الالكترونات من سطوح بعض الفلزات القلوية عند سقوط اشعاع من المنطقة المرئية او ما فوق البنفسجية عليها.

لقد فسر أنشتاين ظاهرة التأثير الكهروضوئي باستخدام فكرة الفوتون حيث عندما يصطدم الفوتون مع الالكترونات حيث يمتص الالكترون طاقه الفوتون ويحصل على طاقه مقدارها (hv). ولكن يجب ان يمتلك الالكترون طاقه تمكنه من التغلب على **طاقه الشغل w_0 والتي تعرف بأنها الطاقة اللازمة لتحرير الالكترونات من المعدن الى الفراغ وهذا مقدار مميز ومحدد بالمعدن ذاته وتدعى ايضا دالة الشغل Work Function** .وبذلك تكون الطاقة الحركية للإلكترون المخلوع من سطح المعدن تساوي:

$$E = \frac{1}{2}mV_{max}^2 = hv - w_o = hv - hv_o$$

حيث ان**(v_o) التردد الحرج ويعرف بأنه التردد اللازم لقلع الإلكترون من سطح المعدن فقط دون اكسابه أي طاقه حركيه** . (V) سرعة الالكترون المخلوع (m) كتلة الالكترون وتساوي (**$9.11*10^{-28}$**) ولقد استطاع ميليكان وبتجارب دقيقه من رسم العلاقة بين الطاقة الحركية مع التردد لإشعاع احادي اللون ساقط على سطح حساس معين حيث حصل على خط مستقيم قيمة الميل له تمثل ثابت بلانك وكما في الشكل التالي:



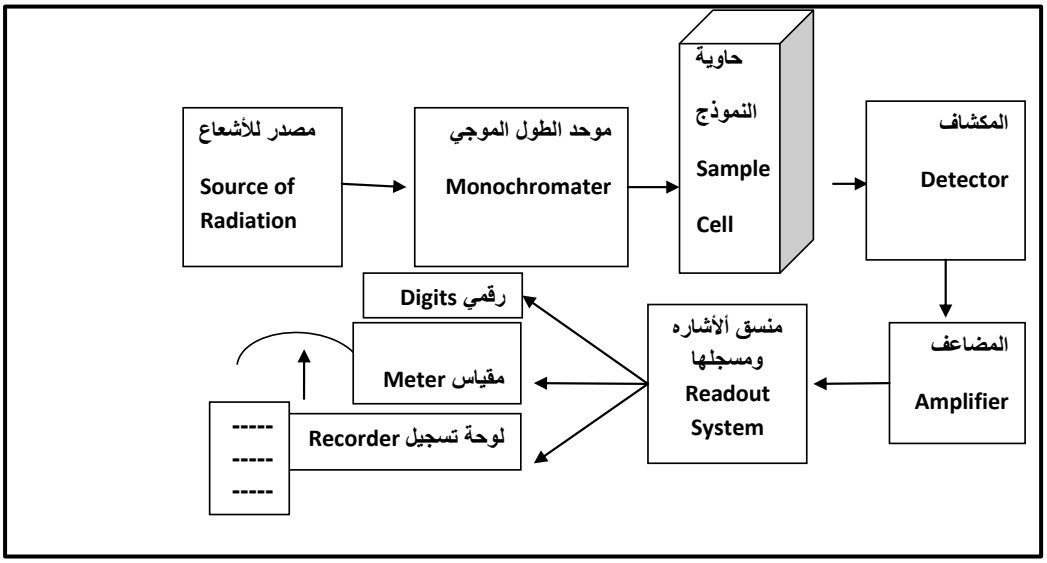
ألأجهزه الطيفية Spectrophotometers:

تتركب ألأجهزه الطيفية من المكونات الرئيسية الأتية:

١- مصدر للإشعاع Source of Radiation بحيث يغطي الطيف الذي صمم له الجهاز.
٢- مفرق او موحد للأطوال الموجية Monochromater وهو الأداة المستعملة لعزل حزم ضيقه من الأطوال الموجية من الطيف العريض المنبعث من المصدر.
٣- حاوية النماذج Sample Container او خلية النموذج Sample Cell وهو الجزء الذي يحوي النموذج.
٤- المكشاف Detector وهو الجزء الذي يحول الطاقة الى اشاره كهربائية.
٥- منسق الإشارة او عارضها او مسجلها Read out system هو الجزء الذي يظهر مقدار الإشارة الكهربائية ويسجلها ويكون بثلاث صور هي:
أ- تسجيلها على شكل طيف على ورق تسجيل.
ب- تسجيلها على ورق تسجيل بواسطة مؤشر.
ت- اظهار الإشارة على شكل ارقام.

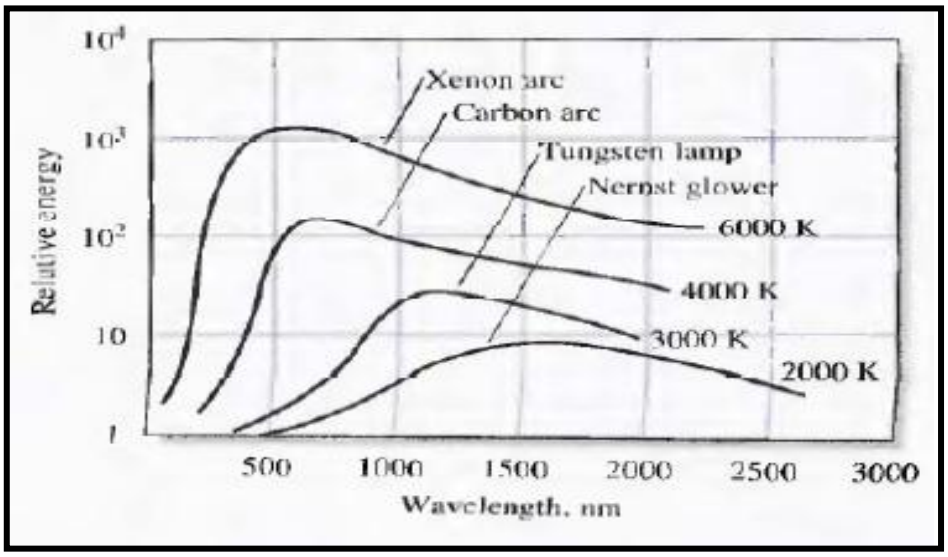
** ويلحق بهذه المكونات اجزاء و ادوات اخرى ضرورية في عمل الجهاز كالشقوق Slits والعدسات Lenses على اختلاف انواعها والمرايا Mirrors .

والمخطط التالي يوضح مكونات الأجهزة الطيفية.



١- مصادر الأشعاع Sourse of Radiation:

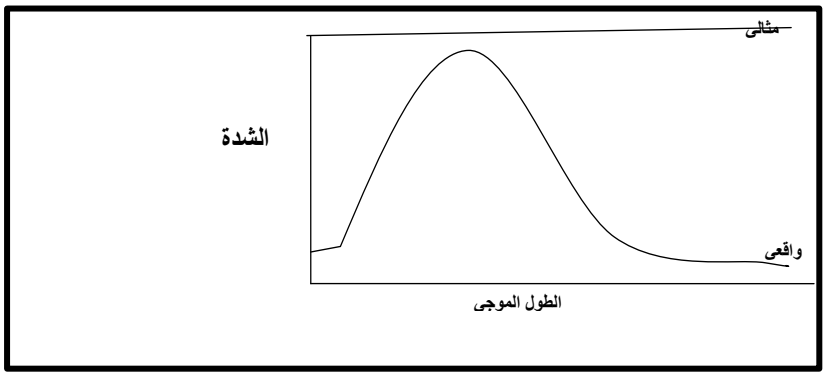
تتكون مصادر الطاقه من مواد تثار باستخدام التفريغ الكهربائي ذي فرق جهد عالي او عن طريق التسخين الكهربائي , وعند عودتها الى الحاله الهامده تبعث فوتونات ذات طاقات معينه تمثل الفرق الطاقي بين حالتي الآثاره والهمود. من المصادر الشائعه للاشعاع هي المواد المتوهجه فكل ماده بدرجة حراره فوق الصفر المطلق تبعث اشعه وان النظريه المتعلقه بالآنبعاث الحراري درست بالأعتماد على الباعث المثالي المسمى بالجسم الأسود. والشكل التالي يوضح كيف ان اشعاع الجسم الأسود يتوزع كداله للطول الموجي في درجات الحراره المختلفه . حيث نلاحظ ان الطول الموجي المقابل للقمه يزحف نحو طاقات اعلى واطوال موجيه اقصر كلما ازدادت درجة الحراره .



يجب توفر الشروط التاليه في مصادر الاشعاع :

١- ان يبعث طيفا مستمرا يحتوي جميع الاطوال الموجيه في المنطقه المستخدمه

٢- ان يكون ذا شده ثابته. ولكن شدة الاشعاع تختلف مع الطول الموجي وللتغلب على هذه المشكله تستخدم اجهزه ثنائية الحزمه.



يوجد نوعان من مصادر الاشعاع هما **المصادر المستمرة Continuum Source** والتي تبعث اشعاعات ذات مدى واسع من الاطوال الموجيه ومن امثلتها اشعاع الجسم الاسود **والمصادر الخطيه** والتي تبعث عدد محدد من خطوط الطيف أي تبعث مدى جدا ضيق من الاطوال الموجيه ومن امثلتها مصابيح الكاثوديه المجوفه التي تستخدم في تقنية الامتصاص الذري. والشكل التالي يوضح الفرق بين النوعين اعلاه .

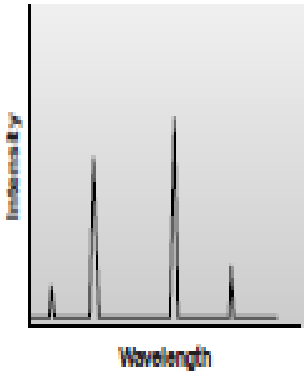


Figure 10.9
Emission spectrum from a typical line source.

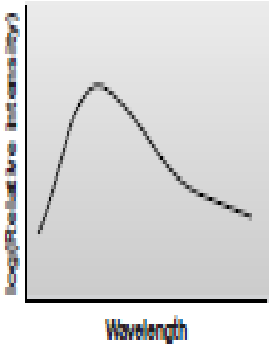


Figure 10.8
Emission spectrum from a typical continuum source.

المصادرالمستمره لاشعة مافوق البنفسجيه Continuum Sources of Ultraviole Radiation

من أكثر المصادر شيوعا هما مصباح الهيدروجين Hydrogen Lamp ومصباح الديتريوم Detuterium Lamp ويتكونان من انبوبه اسطوانية الشكل تحتوي على الهيدروجين او الديتريوم تحت ضغط واطأ. والميكانيكيه التي بواسطتها انتاج الاشعه المستمره تتضمن تكوين الحاله المثاره لل D_2^* اولل H_2^* بواسطة امتصاصها لطاقه كهربائيه, وهذه الجزيئات تتفكك لتعطي ذرات الهيدروجين والديتريوم واشعة ما فوق البنفسجيه وكما في التفاعل التالي :

$$H_2 + E_e \rightarrow H_2^* \rightarrow H' + H'' + h\nu$$

يمتازمصباح الديتريوم على مصباح الهيدروجين انه يبعث اشعاع مستمر ذا شده اعلى تحت نفس الظروف .

ويمكن احيانا استخدام مصباح الزينون Xenon الذي ينتج اشعاعا ذا شده عاليه لكنه غير مستقر كما انه يبعث اشعاعا مرئيا قد يؤثر في تطبيقات مافوق البنفسجيه.

المصادر المستمره للأشعه المرئيه: Continuum Sources of Ultraviole Radiation

يعتبر خويط التنكستن Tungeston Filament المصدر الشائع الاستخدام في المنطقه المرئيه وتحت الحمراء القريبه, ويمكن اطالة عمره بدرجات الحراره العاليه وذلك باعطائه ضغطا صغيرا من بخار اليود وهذا هو مصباح التنكستن- يود او الكوارتز- يود, ويدعى هكذا لانه مجهز بغطاء من الكوارتز ليسمح له بالعمل في درجات حراره عاليه. يتفاعل اليود مع التنكستن المتبخر ليكون ماده من WI_4 حيث تنحل حينما تلامس السلك المتوهج فتعيد ترسيب ذرات التنكستن على السلك.

كما يمكن استعمال مصباح الزينون وقوس الكاربون Carbone Arc ولكن بشكل محدود مقارنتا بمصباح التنكستن .

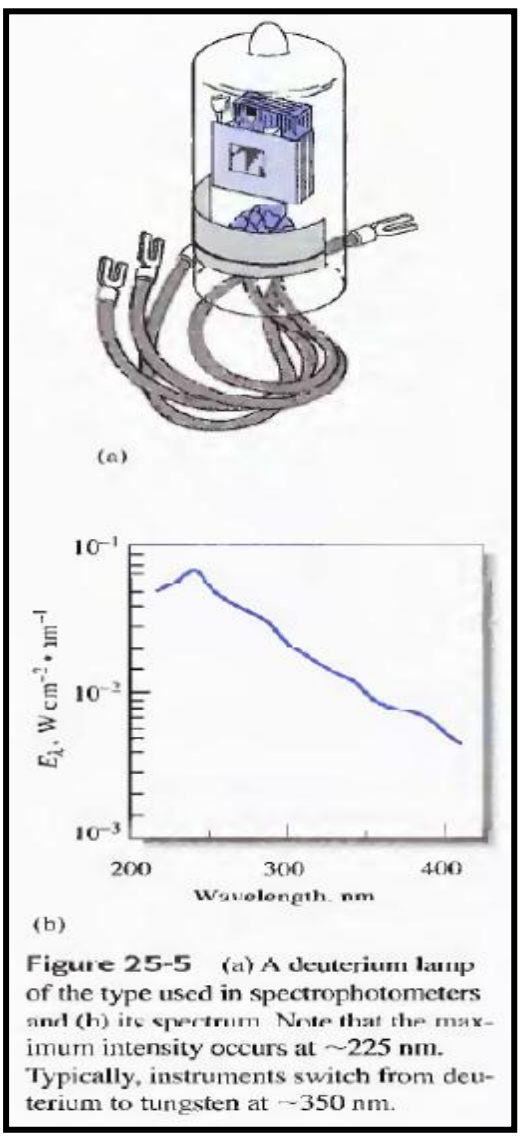


Figure 25-5 (a) A deuterium lamp of the type used in spectrophotometers and (b) its spectrum. Note that the maximum intensity occurs at ~225 nm. Typically, instruments switch from deuterium to tungsten at ~350 nm.

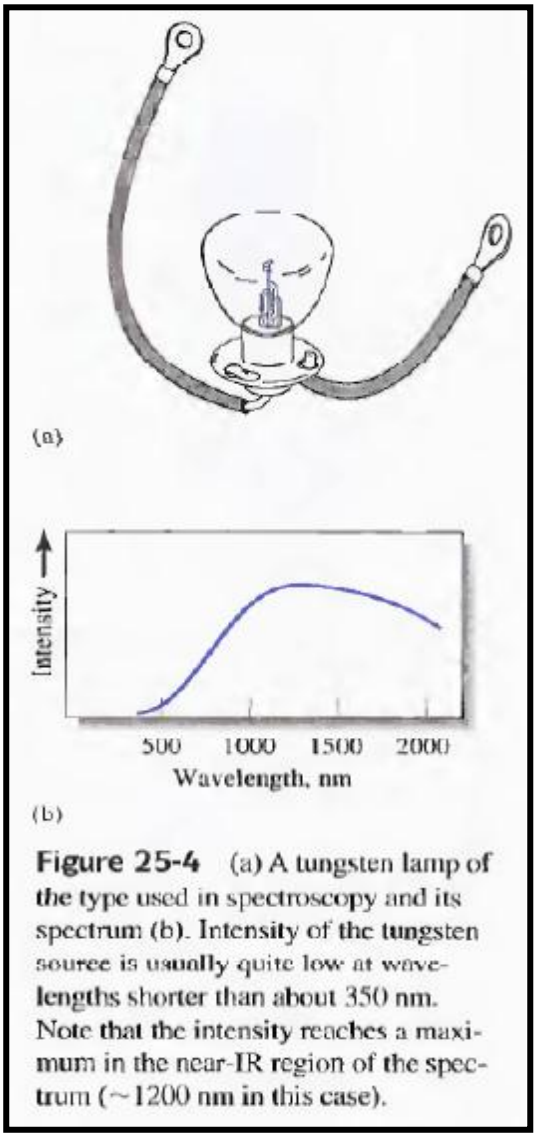


Figure 25-4 (a) A tungsten lamp of the type used in spectroscopy and its spectrum (b). Intensity of the tungsten source is usually quite low at wavelengths shorter than about 350 nm. Note that the intensity reaches a maximum in the near-IR region of the spectrum (~1200 nm in this case).

المصادر المستمره لأشعة تحت الحمراء Continuum Sources of Infrared Radiation :

ان المصادر الشائعه الأستعمال هي تسخين الأجسام الصلبة. ومنها **متوهج نرنست Nernst Glower** وهو قضيب اسطواني الشكل مصنوع من مزيج اكاسيد الزركونيوم والايتيريوم والذي يبعث اشعة IR عند تسخينه كهربائيا . **مصدر كلوبر Glober Source** وهو قضيب مصنوع من كاربيد السليكون والذي يبعث اشعة IR عند تسخينه كهربائيا . **مصادر سلكيه متوهجه Incandescent Wire Source** ومن أمثلتها **مصدر النيكروم Nichrome وهو سلك حلزوني مصنوع من النيكروم** والذي يبعث اشعة IR عند تسخينه كهربائيا, وكذلك **مصدر الروديوم** وهو سلك من الروديوم والذي يبعث اشعة IR عند تسخينه كهربائيا.

**** المصادر السلكيه تكون ذات شده اقل من شدة نيرنست و كلوبر ألا أنها عمرها أطول وتستخدم في ألأجهزه الطيفيه الرخيصة.

**** الجدول ادناه يوضح المصادر المستمره ومدى ألطوال الموجيه والمنطقه التي يشغلها (حفظ الجدول رجاءءءءءءءءءءءء)

TABLE 25-1

Continuum Sources for Optical Spectroscopy

Source	Wavelength Region, nm	Type of Spectroscopy
Xenon arc lamp	250–600	Molecular fluorescence
H_2 and D_2 lamps	160–380	UV molecular absorption
Tungsten/halogen lamp	240–2500	UV/visible/near-IR molecular absorption
Tungsten lamp	350–2200	Visible/near-IR molecular absorption
Nernst glower	400–20,000	IR molecular absorption
Nichrome wire	750–20,000	IR molecular absorption
Globar	1200–40,000	IR molecular absorption

****** أما من أمثلة المصادر الخطيه مايلي :**

١- مصابيح أبخرة الزئبق Metal Vapour Lamps :

اثنان من المصادر الخطيه المعروفه هما **مصباح الزئبق و مصباح الصوديوم**. يتكون المصباح من غلاف شفاف داخله بخار العنصر تحت ضغط واطأ تتم ألأثاره عن طريق تسليط جهد بين قطبين مثبتين في الغلاف فيحصل الحث نتيجة تكون الكترونات وايونات. وتحتاج مثل هذه المصابيح الى تسخين ابتدائي لتكوين البخار ومن ثم تستمر عملية التفريغ.

***** في المصادر الخطيه يستعمل ضغط واطأ لكي تتباعد الخطوط وتصل الى طول موجي واحد ولكن في الضغوط العاليه تبدأ الخطوط بالالتحام وينتج عن ذلك طيف مستمر.**

٢- المصابيح الكاثوديه المجوفه Hallo Cathode Lamps :

تستخدم في مجال ألأمتصاص الذري و التفلور الذري .

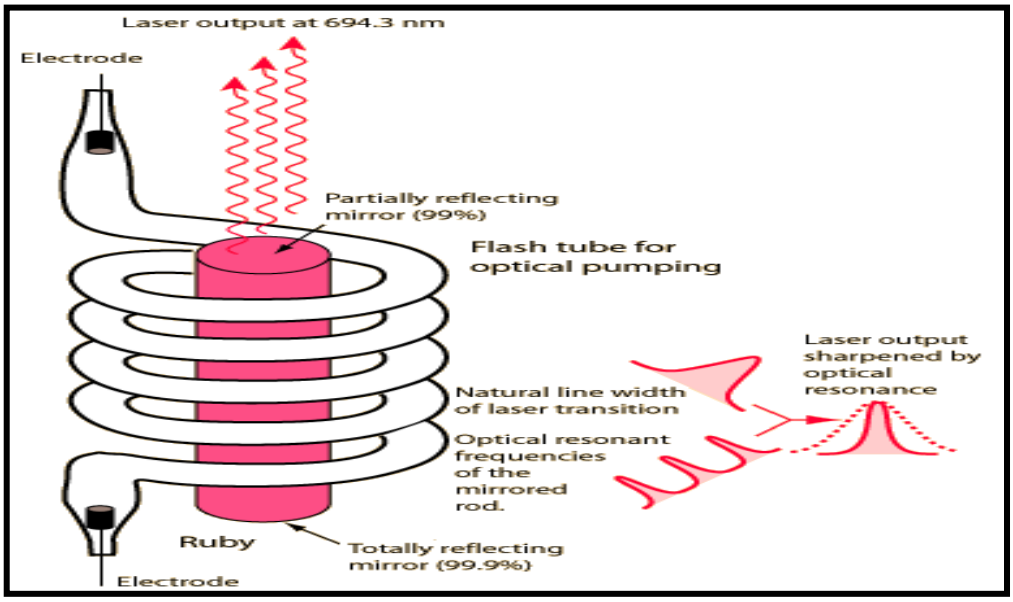
٣- الليزر Lasers :

يعتبر الليزر أحد مصادر الاشعاع وحيد اللون Monochromatic Radiation في المنطقه المرئيه ومنطقة تحت الحمراء. ان من افضل انواع الليزر هو **ليزر الياقوت Ruby Laser** وهو اوكسيد الالمنيوم Al_2O_3 مع كميه قليله من اوكسيد الكروم Cr_2O_3 وضع في احدى نهايتيه مرآه تعكس كافة الاشعه التي تصل اليها وفي النهايه الثانيه وضعت مرآه نصف شفاف تسمح لجزء من الضؤ الساقط عليها بالانعكاس والجزء المتبقي يسمح له بالنفوذ الى الخارج . فعند تسليط ومضات ضوئيه قويه على القضيب من مصدر خارجي كمصباح الزينون فأن غالبية ذرات الكروم تتحفز ومن ثم تعود الى مستوى للطاقه شبه المستقر Metastable Energy Level ان أول الكترون يعود من مستوى الطاقه شبه المستقر الى الحاله المستقره تنبعث فوتونات لها طول موجي 694.3 nm .ان بعض هذه الفوتونات تسير بشكل موازي لطول القضيب وتنعكس في داخل القضيب ذهابا و ايابا بين المرئاتين العاكستين عدة مرات وعلى هذا يبدأ فيض الاشعاع بالتراكم بصوره سريعه ومن ثم ينفذ من المرآه نصف الفضيه و الشكل التالي يوضح مخطط لليزر الياقوت.

ويمكن الحصول على الليزر بواسطة مواد اخرى مثلا استعمال الزجاج المحتوي على نسبه قليله من النيوديميوم . كما ان عددا من الغازات مثل الهليوم, النيون, الاركون النتروجين, ثنائي اوكسيد الكاربون.

جميع انواع الليزر المذكوره آنفا تنتج نوعا من الاطوال الموجيه المنفصله والتي لايمكن تغييرها. الا ان هناك نوع من الليزر يسمى Dye Laser يمكن تغير الطول الموجي الناتج في حدود معينه. تكون الماده الفعاله

في ليزر الصبغه احدى المواد العضويه المتفلوره كمحلول مادة الفلوريسين Flurescein او الرودامين Rhodamine .

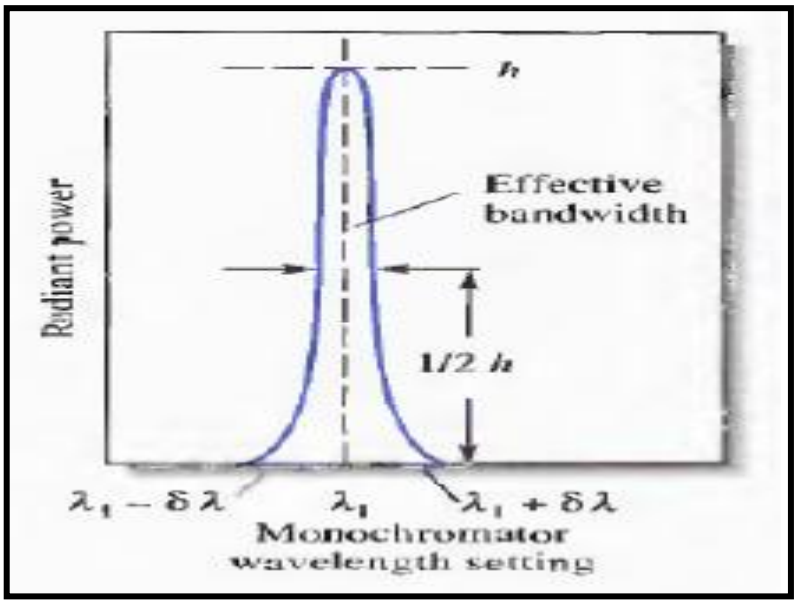


2-أختيار الطول الموجي Wavelength Selection :

عند دراسة اطياف الامتصاص فمن الضروري الحصول على حزمه ضيقه من الاطوال الموجيه .ففي بعض الاحيان يستعان بمصدر خطي او ليزر للحصول على حزمه ضيقه . ولكن غالبا ماتستعمل اشعه من مصدر مستمر ومن ثم اختيار حزمه من الاطوال الموجيه منه ,ان انتخاب حزمه ضيقه من الاشعاع او اشعاع احادي الطول الموجي له فوائد:

١- ازدياد المطاوعه لقانون بير , وذلك لان الشعاع الممكن امتصاصه في هذه الحله هو الذي سيتم قياسه فقط .
٢- التخلص من متداخلات العناصر الاخرى التي يمكن ان تمتص في حالة استعمال حزم عريضه .
٣- باستخدام حزمه ضيقه جدا من الاشعاع يمكن قياس ذروة الامتصاص وبهذا تزداد الحساسيه.

وقبل البدا بدراسة مسيطرات الطول الموجي لابد من تعريف عرض الحزمه المؤثر Effective Band Width وهو عرض الحزمه عند منتصف ارتفاعها وهي ذات اهميه كبيره عند مقارنة مسيطرات الطول الموجي , فكلما كان عرض الحزمه المؤثر ضيقا او دقيقا كلما كان مسيطر الطول الموجي اكثر انتقائيه للقياس الطيفي ويجعل نظام الامتصاص اكثر مطاوعه لقانون بير ويقلل من متداخلات المكونات الاخرى المتزامنه مع الماده تحت الاختبار.



توجد طريقتان لاختيار الطول الموجي :

الأولى / باستخدام المرشحات Filters:

الثانيه / بواسطة التشت الهندسي Geometrical Dispersion :

١- المرشحات Filters:

المرشحه ادة تسمح بمرور الاشعه لاطوال موجيه معينه وتمتص كليا او جزئيا بقية الاطوال الموجيه , وتتمايز المرشحات عن بعضها بعرض الحزمه المؤث الناتج بعد مرور الشعاع فكلما كان عرض الحزمه المؤثر دقيقا (ضيقا) كلما كانت المرشحه اكثر جوده .

انواع المرشحات Type of Filters:

١- مرشحات الأمتصاص Absorption Filters او مرشحات زجاجيه Glass Filters :

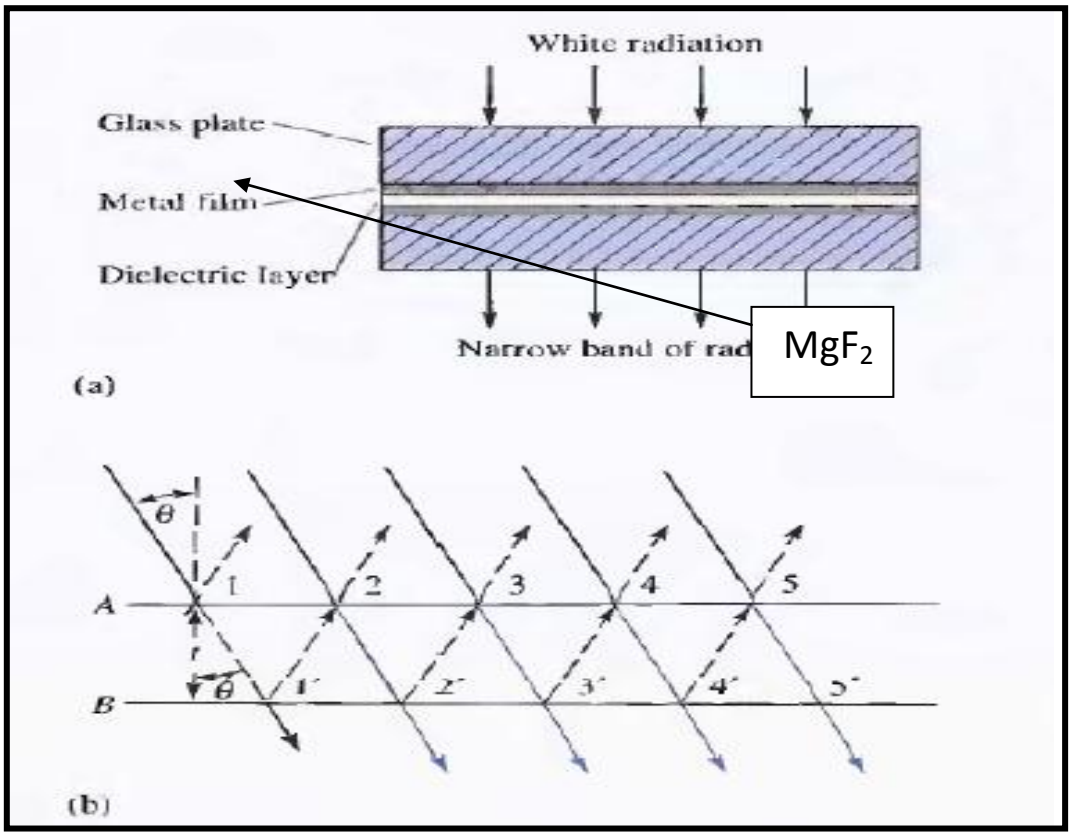
وهي صفائح زجاجيه ملونه وتستخدم على نطاق واسع لاختيار الحزمه في المنطقه المرئيه من الطيف وتصنع من قطع زجاجيه ملونه او من صبغه عالقه في الجيلاتين المحصور بين بين صفائح زجاجيه تمتاز بان لها عرض حزمه مؤثر يتراوح مابين 30 الى 250 نانومتر, ورخيصة الثمن لانها تتاثر بالتقلبات الجويه وخاصة درجات الحراره العاليه وقد تتكون فقاعات هوائيه بمرور الزمن بين الصفيحتين مما يقلل من جودة المرشحه لذلك لاتستخدم في الابحاث الدقيقه وانما تستعمل في الدراسات الاوليه.

٢- مرشحات التداخل Interference Filters :

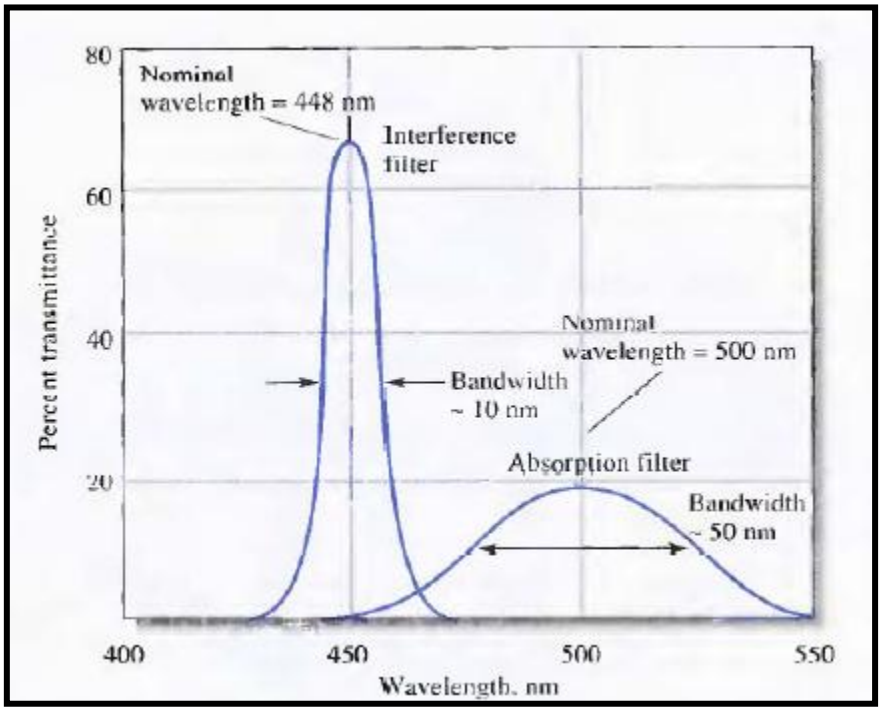
تمتاز بانتقائيتها العاليه على مرشحات الامتصاص حيث تعطي عرض حزمه مؤثر يساوي 10 نانومتر وتستند في عملها على مبا التداخلات البصريه . تتالف هذه المرشحه من صفيحتين زجاجيتين مطليتين من الداخل بطبقه رقيقه من الفضه لتصبح الصفيحتين نصف شفافتين. وتقع بين الصفيحتين طبقه مملوءه بماده شفافه مثل فلوريد الكالسيوم CaF_2 او فلوريد المغنيسيوم MgF_2 ويجب ان يكون سمك هذه الطبقه مساويا لنصف الطول الموجي للاشعاع الساقط عليها او مضاعفاته حتى يمكن لهذه المرشحه ان تؤدي عملها . فالتحكم في طبقة MgF_2 او CaF_2 يعطي امكانية صنع مرشحات تداخل لاطوال موجيه مختلفه في مدى الاشعه الكهرومغناطيسيه من اشعة X- الى اشعة IR .ويمكن الاستعانه بهذه العلاقه لاستخراج الاطوال الموجيه للشعاع الساقط

$$\lambda = \frac{2d}{n}$$

حيث انd= المسافه بين اللوحين , n= مضاعفات الطول الموجي , λ=الطول الموجي .



***** ومما تم ذكره اعلاه يمكن اجراء مقارنه مابين النوعين من المرشحات حيث ان مرشحات التداخل تمتلك عرض حزمه مؤثر 10 nm بينما في مرشحات الامتصاص 30-350 nm, مرشحات التداخل يمكن استعمالها في مدى الاشعه الكهرومغناطيسيه من اشعة X- الى اشعة IR من خلال التحكم بالمسافه بين الوحين بينما مرشحات الامتصاص تستخدم في المنطقه المرئيه,النسبه المئويه للاشعاع النافذ (T%)في مرشحات التداخل يساوي 40% بينما في مرشحات الامتصاص يساوي 20% , مرشحات التداخل اغلى ثمنا من مرشحات الامتصاص .**



١- مسيطرات الطول الموجي ذات التشتت الهندسيGeometrical Dispersion :

تتالف مسيطرات الطول الموجي ذات التشتت الهندسي من االمكونات التاليه:

أ- شق دخول الاشعاع من المصدر.

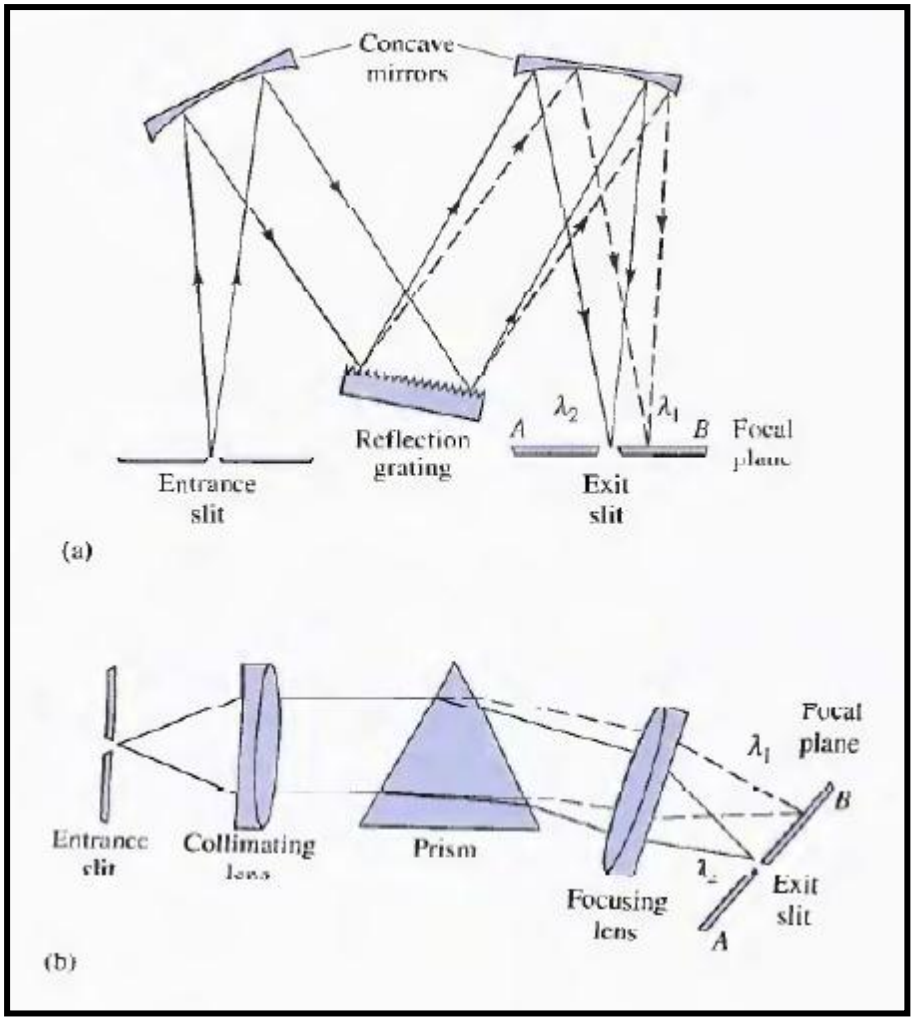
ب- وسيله لتسديد الاشعه وتكون اما مرآة او عدسه.

ت- وسيله لتفريق الاشعاع الى الاطوال الموجيه الاساسيه وهي اما موشور او محزز.

ث- عدسة او مرآة تركيز بؤري.

ج- شق لخروج الاشعاع المتفرق.

يبين الشكل التالي تخطيطا لمسيطر لون وسيلة التفريق فيها المحززكما في (a) والموشوركما في (b) . يجب ان تثبت جميع اجزاء مسيطر اللون المشار اليها في صندوق محكم لاينفذ منه اواليه اشعاع.



١- المواشير Prisms :

وهي ادوات نافعه لتشتيت الشعاع الكهرومغناطيسي من منتصف المنطقه فوق البنفسجيه الى منتصف المنطقه تحت الحمراء ولا تستعمل لغير هذا المدى .ويمكن استعمال اي ماده شفافه لصنع الموشور .كما ان الماده التي يصنع منها الموشور تعتمد على طول الموجه فمثلا في منطقة UV تستعمل السيلكا SiO_2 او الألومنيا Al_2O_3 في صناعة الموشور اما في منطقة IR فتصنع المواشير من CsBr او KBr او NaCL .وتصنع مواشير المنطقه المرئيه من الزجاج . وتكون السليكا التي يصنع منها الموشور على شكل كوارتز او منصهر السليكا . اما الألومينا فتكون على شكل ياقوت صناعي وهو مزيج من Al_2O_3 مع قليل من Cr_2O_3.

هناك وضعيتان لنصب المواشير هما موشور ذي زاويه 60^0 المعروف **بموشور كورنو Cornue** الذي يكون احد نصفيه من كوارتز ميامن (فعاليه بصريه +) والنصف الاخر من كوارتز مياسر(فعاليه بصريه -) . ان فائدة لصق النصفين معا يستبعد استقطاب الاشعه المنبعثه .اما **موشور ليترو Littrow** هو موشور ذو زاويه 30^0 مع مرآه في الخلف .

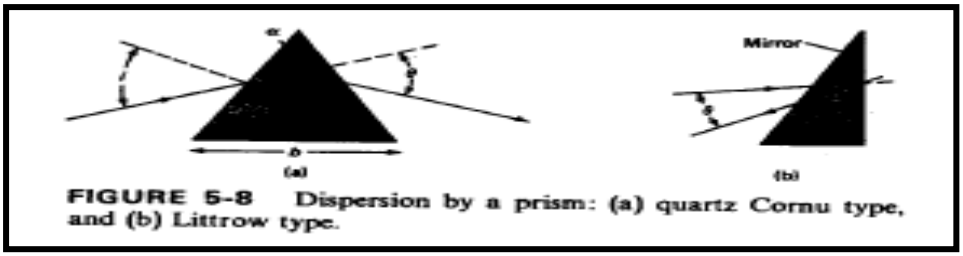
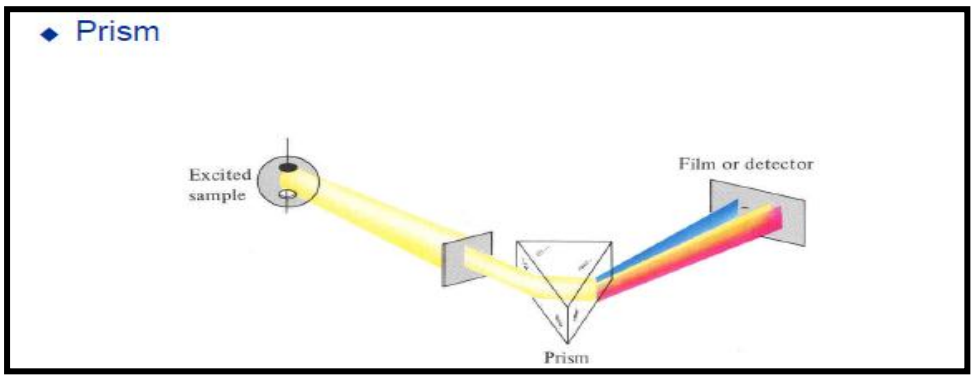
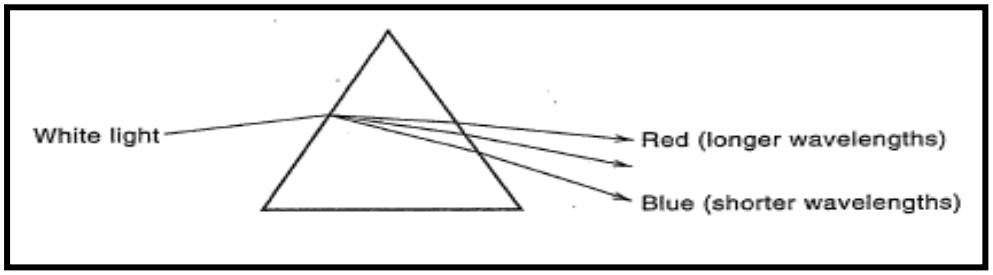


FIGURE 5-8 Dispersion by a prism: (a) quartz Cornu type, and (b) Littrow type.





٢- المحزز Greating :

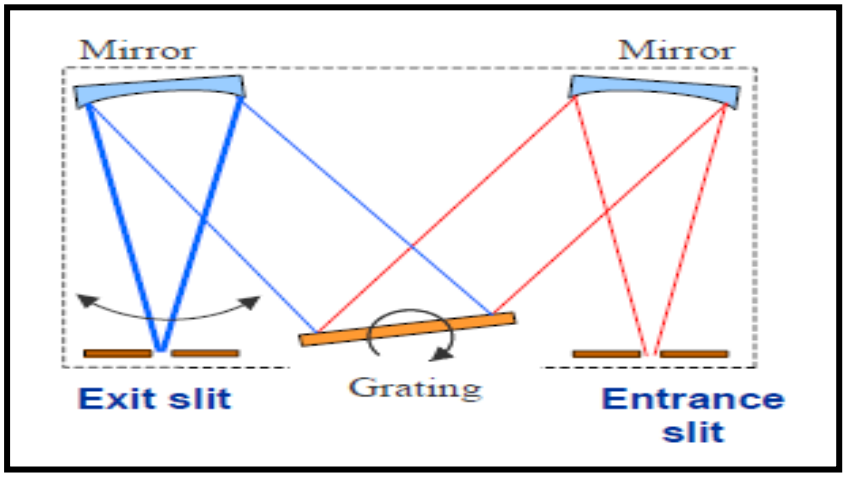
يتألف المحزز من عدد كبير من الاخاديد المستقيمه المتوازيه المحفوره على سطح صقيل . ويحتوي المحزز الملائم للاستخدام في المنطقه ما فوق البنفسجيه و المرئيه بين 2000 الى 6000 اخدود لكل مليمتر , اما للمنطقه القريبه من ماتحت الحمراء فيكفي محزز يحتوي على 20الى 30 اخدود لكل مليمتر .وتحتاج صناعة المحززات الى اجهزه محكمه ومهاره عاليه لانتاجاها مما يجعلها غاليه الثمن .

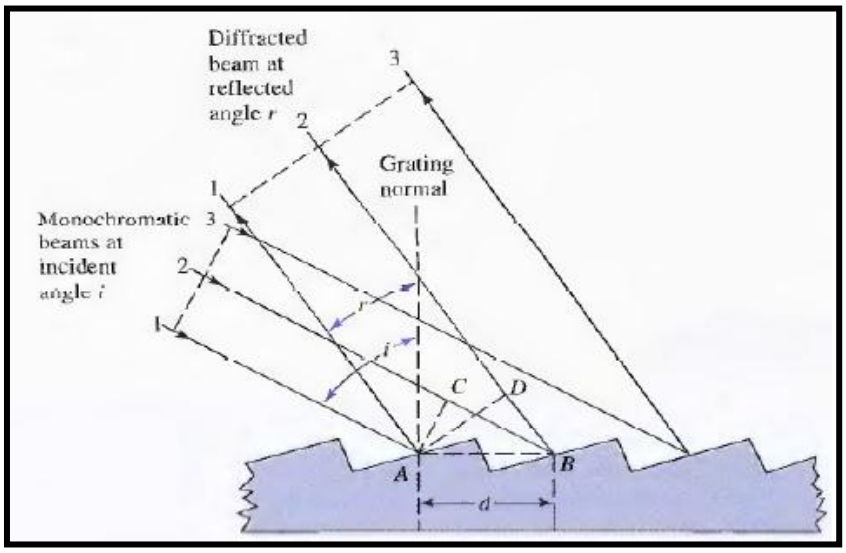
يخضع تفريق الاشعاع بواسطة المحززات الى قوانين التشتت المتعلقه بتقوية الاشعاع (التداخل البناء) وتحطيمه واعتماد زاوية التفريق على الطول الموجي للاشعاع .ويتم تفريق اشعاعات ما فوق البنفسجيه او المرئيه او ماتحت الحمراء بامرار اي من انواع هذه الاشعه خلال محزز اما ان يكون الاساس فيه نفاذا للاشعه الساقطه ويسمى **بمحزز نفاذ**, وفيه تكون الاخاديد محفوره على سطح زجاجي او اية ماده اخرى تسمح بنفاذ الاشعاع وانكساره. او من خلال انعكاس الاشعاع الساقط من احد سطوح الاخدود ويسمى هذا المحزز **بالمحزز الانعكاسي** وهو اكثر شيوعا من السابق ويصنع بتحزيز سطح معدن لماع او بواسطة تبخير فلم رقيق من الالمنيوم على سطح صوره طبق الاصل لمحزز.

يتشتت الاشعاع الساقط على اي من الاخاديد في المحزز وينتشر بزوايا واتجاهات مختلفه يعبر عنها بالمعادلة التالية:

$$n\lambda = d\ (\sin i \ \mp \ \sin\theta\ )$$

حيث ان λ الطول الموجي المتفرق, n عدد صحيح يمثل رتبة الاشعاع, d المسافه بين اخدودين متتالين, i زاوية سقوط الاشعاع مع العمود النازل على المحزز , Θ الزاويه التي يتفرق بها الاشعاع . وتستخدم الاشاره السالبه في المعادله المذكوره عندما تكون زاويتا السقوط والتفريق على جانب واحد من العمود النازل على المحزز . تقترح المعادله اعلاه بانه توجد قيم متعددة من الطوال الموجيه لزاوية تفريق معينه (Θ) , وعليه اذا كانت مرتبة الخط الاول (n=1) هي 900 nm فان المرتبة الثانية (n=2) هي 450 nm والمرتبة الثالثه (n=3) هي 300 وهكذا.....





تبين المعادله اعلاه ان زاوية التفريقتزداد بزيادة الاخاديد في المليمتر الواحد عند طول موجي معين ورتبه معينه وعندما تكون قيمة الزاوية (i) تساوي صفرا تصبح المعادلة على النحو التالي :

$$n\lambda = d \sin \theta$$

فمثلا محزز التفريق الذي له 2000 اخدود (خط) في السنتمتر الواحد سيفرق الأشعة الساقطة عموديا على المحزز خلال زاويه تفريق مقدارها (6^o) بأطوال موجيه تعطى بالعلاقة:

$$\lambda = \frac{dsin\theta}{n}$$

حيث ان $d = \frac{1}{2000} = 5 * 10^{-4} cm$

لذا فان الطول الموجي للرتبه الاولى (n=1) ستكون مساويه الى:

$$\lambda = \frac{(5 * 10^{-4})(0.1045)}{1} = 522.5 \text{ nm}$$

ول(n=2) ستكون 261.2nm ول(n=3) ستساوي 174.2 nm

*** ويمكن حسلب قدرة المحزز على الفصل Resolution بالمعادله التاليه:

$$R = \frac{\lambda^-}{\Delta\lambda} = nN$$

حيث ان R تمثل قدرة المحزز على الفصل وλ^- معدل الطول الموجي للطولين الموجيين المفصولين و λ الفرق المطلق بينهما و n تساوي رتبة الاشعاع و N العدد الكلي للاخاديد التي يحتويها المحزز .

مثال / ماطول المحزز الذي يحتوي السنتمتر منه على 500 الذي يمكن عن طريقه عزل خطي الصوديوم D– 589.5 عن 589 nm للرتبه الاولى من الاشعاع .

الحل /

$$R = \frac{\lambda^-}{\Delta\lambda} = \frac{589.25}{0.5} = 1178.5$$

وعليه فأن *1178.5=Nn*

وبما ان الرتبه هي الاولى سيكون عدد الاخاديد الكليه مساويا الى *1178.5* اخدود

لذا سيكون طول المحزز يساوي

$$\frac{1178.5}{500} = 2.365 \text{ cm}$$

***** للمحززات فوائد تمتاز بها على المواشير كوسائل تشتيت من اهمها :**

١- يمكن الحصول على اعلى درجة تفريق او افضل للاطوال الموجيه باختيار قيمه ل*d* .

٢- ان التشتت يكون ثابتا تقريبا مع الطول الموجي .

٣- لايعتمد التفريق بواسطة المحزز على طبيعة مادة المحزز بقدر مايعتمد على شكله الهندسي , وبذا فانه يفضل على الموشور الذي يعتمد على ماده صنعه الى درجة ما .

٤- باستخدام المحززات العاكسه ليس هناك فقدان في شدة الاشعاع بسبب الامتصاص من قبل الماده البصريه كما هو الحال مع المواشير .

٥- يمكن ان تكون المحززات اقل تاثرا بدرجة الحراره وبخار الماء .

٣- حاوية النموذج او خلية النموذج ***Sample Container or Sample Cell*** :

هي الاوعيه التي توضع فيها النماذج المعرضه للفحص او المذيب وتكون على عدة اشكال وحجوم تختلف باختلاف هندسة الجهاز . ويجب صنع هذه الاوعيه من مواد تسمح بنفاذ الاشعه في المنطقه الطيفيه المطلوبه للفحص . ولهذا تستعمل خلايا الزجاج في المنطقه المرئيه وتستعمل خلايا الكوارتز في المنطقه فوق البنفسجيه . اما في منطقة تحت الحمراء فتستعمل خلايا مصنوعه من املاح الصخور مثل *NaCl,KBr,CsI* . ولايستعمل الزجاج او الكوارتز بسبب امتصاصهما لاشعة *IR* .

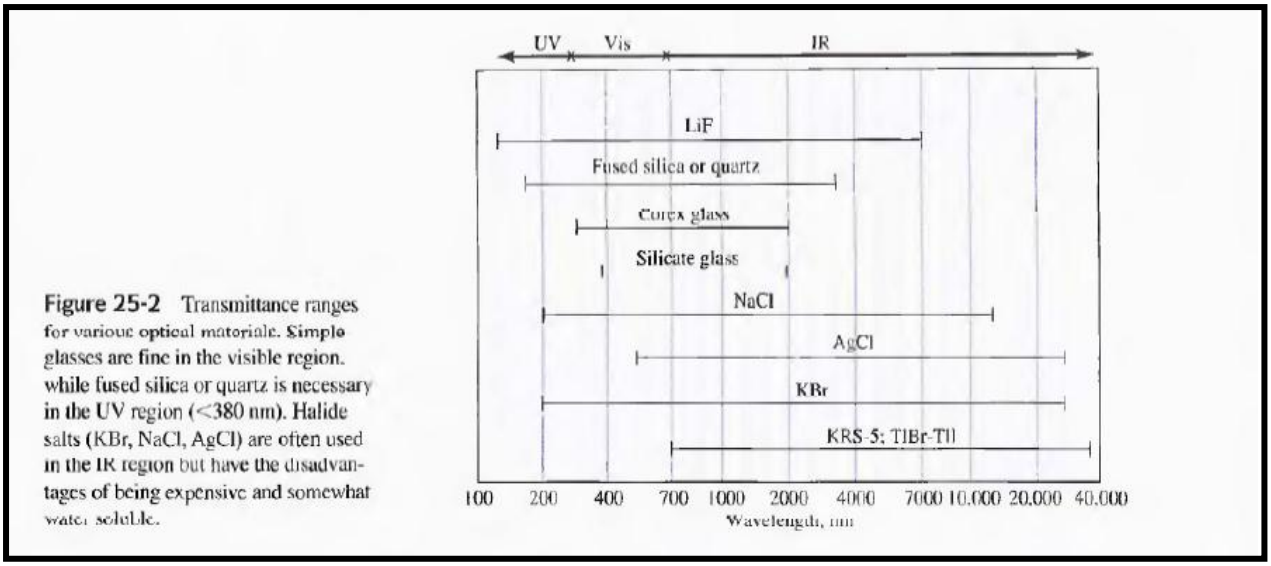


Figure 25-2 Transmittance ranges for various optical materials. Simple glasses are fine in the visible region, while fused silica or quartz is necessary in the UV region (<380 nm). Halide salts (KBr, NaCl, AgCl) are often used in the IR region but have the disadvantages of being expensive and somewhat water soluble.

ان افضل ترتيب للوعاء هو ان تكون حزمة الاشعاع الساقط عموديه تماما على وجه الخليه لتقليل الخساره في الاشعه الناتجه عن الانعكاس او الانكسار لذا تفضل الخلايا التي على شكل متوازي مستطيلات على الخلايا الاسطوانيه .ومن الضروري ان توضع حاويات النماذج في مكانها بحيث لاتترك فراغا بينها وبين حامل الخليه .ويجب ان تملا الخليه بالمحلول او السائل بحيث ان حزمة الشعاع المار خلال المحلول تكون تحت تقعر المحلول . ويجب الاعتناء عند استخدام الخلايا للحصول على ادق النتائج لذا يجب الانتباه على وجود بصمات الاصابع او وجود آثار لعينات سابقه او دهون او اية ماده اخرى على جداران الخلايه لانها تؤدي الى تغير في قيمة النفاذيه . وعليه يجب تنظيف الخلايا قبل وبعد الاستعمال وعدم لمسها اثناء حملها كما لايجوز تجفيفها بتاتا في فرن او فوق لهب . ويمكن تنظيف خلايا الكوارتز والزجاج بشطفها بالماء او بمحلول الصابون وبحامض النتريك الساخن عند الضروره . اما خلايا IR فيجب عدم غسلها بالماء ولا الكحولات وذلك لان الماء والكولات تمتص اشعة IR بصوره قويه وكذلك تهاجم هاليدات الاتربه القلويه التي تستخدم عادتا لصنع جدران الخليه , لذا يجب تنظيفها ببعض المذيبات العضويه الخاصه .

تكون معظم الخلايا في المنطقه المرئيه وفوق البنفسجيه ذات ممر طوله 1cm ولكن يمكن استعمال مدى واسع من سمك الممر يبدا من(0.1cm) واقصر الى (*10 cm*) . اما الخلايا التي تستعمل في *IR* تكون اقل من 0.1 ملمتر .

٤- المكشافات Detectors :

هي ادوات او اجهزه لها القابليه على الكشف عن الاشعه الضوئيه وتحويلها الى تيار كهربائي او مضاعفتها بحيث يمكن ان تعطي تجاوبا يمكن الاستفاده منه في التحليل الطيفي الكمي . ويجب توفر الشروط التاليه في المكشاف الجيد :

١- ان تتناسب الاشاره الناتجه طرديا مع الطاقه الاشعاعيه المصطدمه به .
٢- ان يكون ذا حساسيه عاليه بغية الكشف عن المستويات الواطئه للقدره الاشعاعيه .
٣- ان تكون الاستجابه على مدى واسع من الاطوال الموجيه .
٤- ثباتيه عاليه وزمن استجابه سريع .
٥- اشارته الكهربائيه يمكن تضخيمها بسهوله
٦- له مستوى ضوضاء *Noise Level* واطيء نسبيا (تحدث هذه الضوضاء بسبب تيار الاظلام اونتيجة للتاثيرات الكهربائيه المجاوره للمكشاف) .

أ- مكشافات مافوق البنفسجيه والمرئيه :

يستند عملها على التاثير المتبادل للاشعاع مع السطح الفعال للمكشاف اذ تمتلك فوتونات هذه الاشعه طاقه كافيه لانتاج الكترونات عند اصطدامها بسطوح معامله بانواع من المواد الحساسه للاشعاع وتدعى المكشافات التي تعتمد في عملها على هذا الاسلوب بالمكشافات الكهروضوئيه وهي كما يلي :

١- الانابيب الضوئيه Phototubes :

ان ظاهرة التاثير الكهروضوئي هي اساس عمل هذا النوع من المكشافات اذ يتناسب عدد الالكترونات المنبعثه من الكاثود عند شده معينه طرديا مع شدة الاشعاع الساقط.

٢- الانابيب المضاعفه الضوئيه The PhotomultiplierTube :

كذلك تعتمد على ظاهرة التاثير الكهروضوئي في عملها الا انها تتميز بمضاعفتها للتيار الناتج وشدة حساسيتها حيث يتم تضخيم التيار في انبوب المضاعفه الضوئيه بالاستفاده من ظاهرة الانبعاث الالكتروني المتلاحق . يستخدم هذا النوع لغرض قياس الاشعاعات الواطئه جدا .

٣- الخليه الضوئيه الفولتائيه Photovoltaic cellاو خلية الطبقه الجاهزه Barrier-Layer cell :

تقيس شدة الفوتونات نتيجة الجهد عبر طبقه شبه موصله حيث تتحر الالكترونات بسبب كسر الاواصر التكافؤيه للطبقه وتتجه الالكترونات وتتجمع عند طبقه (الفضه-سلينيوم) وبذلك يتم الحصول على تيار كهربئي يتناسب مع عدد الفوتونات التي تصطدم بسطح شبه الموصل . وتكون رخيصة الثمن ولا تحتاج الى مصدر طاقه خارجي وتمتاز بكونها غير حساسه للطاقات الوطئه ولاتستطيع تضخيم التيار.

ب- مكشافات ماتحت الحمراء :

١- المكشافات المستخدمه في منطقة *IR* القريبه :

أ- المكشافات المرئيه ومافوق البنفسجيه :

ويمكن استخدامها في اجهزة *IR* عند الطول الموجي القصير (*0.75* - *1.2*) مايكروميتر .

ب- خلايا الموصلات- الضوئيه *Photo-conductor cell*

وهي اكثر المكشافات حساسيه للكشف عن اشعاعات *IR* القريبه (*0.75- 4.5*) مايكرومتر .

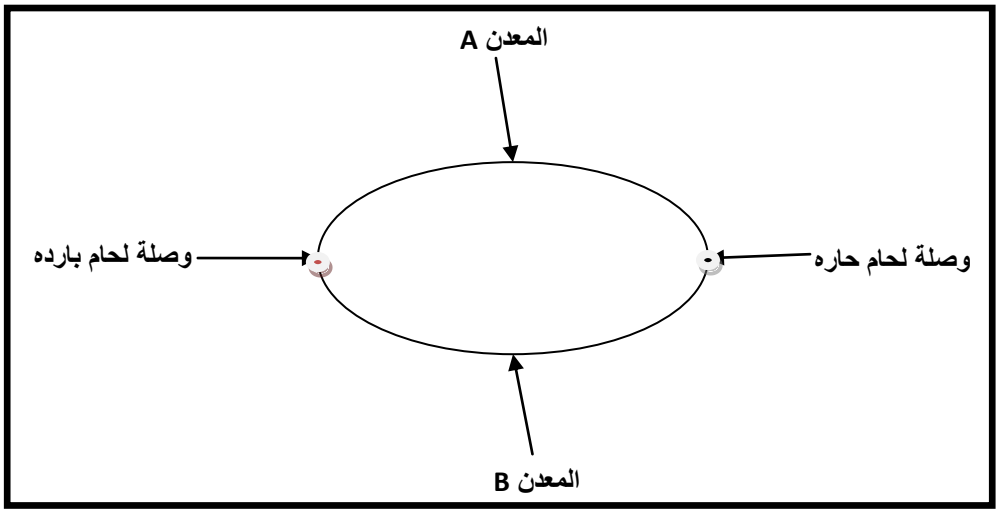
٢- المكشافات المستخدمه في منطقة *IR* الوسطيه والبعيده :

ان طاقة اشعة *IR* الوسطيه والبعيده غير كافيه لتسبب انبعاث الكترونات من السطوح الحساسه وعليه يتطلب استخدام مكشافات تعتمد في عملها على تحويل طاقة الفوتونات الى طاقه حراريه .ان هذا النوع من المكشافات يتحسس على مدى واسع من الاطوال الموجيه (*1000- 2.5*) مايكرومتر على الرغم من استجابتها بطيئه وحساسيتها اقل ومن انواعها :

أ- مكشاف المزدوج الحراري *Thermocouple Detector* :

يستند عمله على ظاهرة (بلتير *Peltier effect*) والتي تعني تولد جهد بين اتصالين لمعدنين مختلفين عندما يكونان في درجتي حراره مختلفه .والمزدوج الحراري الموضح في ادناه مصنوع من لحيم سلكين دقيقين مع بعضهما عند نهايتهما . والسلكان *A* و *B* مصنوعان من معدنين مختلفين بدرجة كبيره في قوتها الكهروحراريه , فاذا اصبحت احدى وصلتي الحام اللحام اكثر سخونه (تسمى بالوصله الحاره *Hot junction*) من الوصله الاخرى (والتي تسمى الوصله البارده *Cold junction*) فسينشأ فرق جهد

كهربائي صغير بين الوصلتين . غالبا مايكون لحام الوصله الحاره الى صفيحه صغيره جدا من الذهب المسود كماده ماصه للاشعاع .يحتاج هذا المكشاف الى مضخم ذي استجابه للترددات الواطئه .



ب- البولوميتر *Bolometer* :

هو محرار مقاومه حساس جدا يستخدم لكشف وقياس الاشعاعات الحراريه الضعيفه ويستند في عمله على التغير الكبير نسبيا في مقاومته كداله لدرجة الحراره . ان مايعاب على البولوميتر هو طول زمن الاستجابه .

ح- مكشاف كولي *Golay Detector*:

عباره عن محرار غازي حساس يرتكز عمله على ازدياد ضغط الغاز المحصور داخل المكشاف نتيجة ارتفاع درجة حرارة الغاز بتاثير الاشعاع وتتحول الزياده في ضغط الغاز الى اشاره كهربائيه .

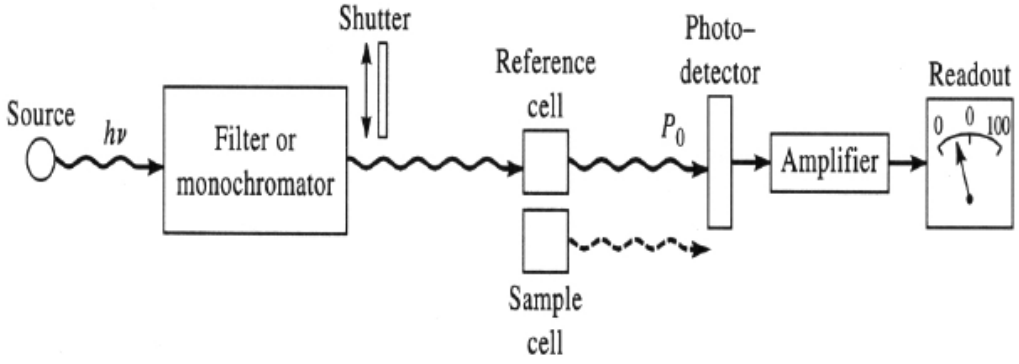
خ- المكشاف الكهربائي الحراري *The Pyroelectic Detector* :

يستند عمل هذا المكشاف على امتلاك بعض البلورات (مثل كبريتات ثلاثي الكليسين او تيتانات الباريوم) عزم ثنائي القطب حساس للحراره . وتكمن ميكانيكية عمل هذا المكشاف في تحول طاقة الاشعاع الى طاقه حراريه تمتاز هذه المكشافات على المجسات الحراريه الاخرى بقصر زمن استجابتها وسرعة مسحها الطيفي الا ان كلفة تصنيعها عاليه .

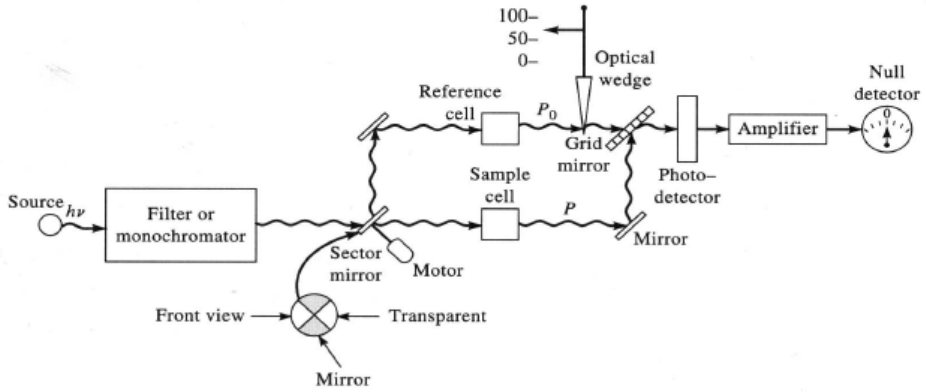
٥- قاريء اشارة المكشاف *Read Detector Signal* :

هو جزء الجهاز الذي يحول الاشاره الكهربائيه المتولده في المكشاف الى هيئه يمكن تفسيرها والاستفاده منها في التحليل , كان تقرا على شكل قراءه مطلقه او امتصاص او نفاذيه .....الخ .وقد يكون المسجل مقياسا ذا مؤشر او مقياسا ضوئيا يعطي ارقاما او كمسجل خطي اوتوماتيكي .

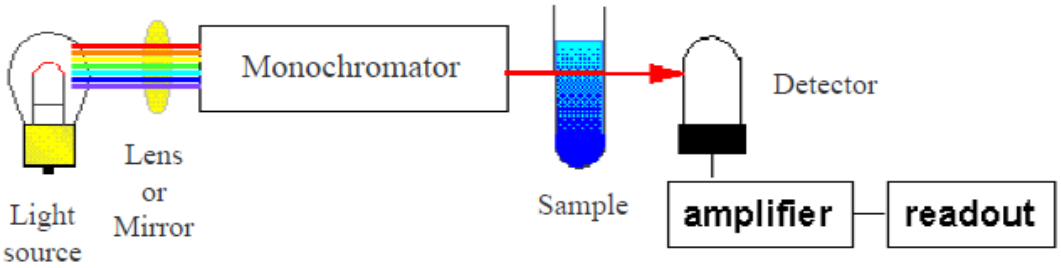
*** الاجهزه الطيفيه تكون اما احادية الشعاع او مزدوجة الشعاع والشكل التالي يوضح الفرق بينهما

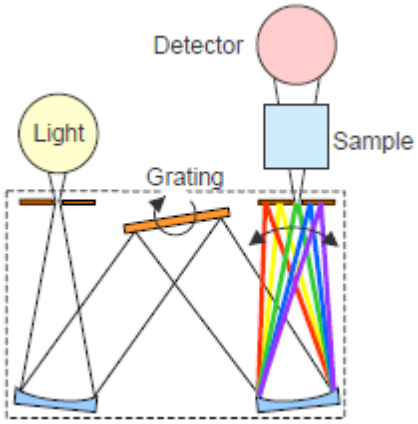


- Double-beam in time instrument



- Most common type of double-beam instrument commercially available.
- Advantages of a double-beam over a single-beam instrument:
  - **Compensate for variations in the source intensity.**
  - **Compensate for drift in the detector and amplifier.**
  - **Compensate for variation in intensity as a function of wavelength.**





Spectrophotometer