

المرحلة الرابعة

التحليل الآلي

تأثير الاشعاع الكهرومغناطيسي
مع المادة



يتضح من الشكل (5-2) أن المنطقة المرئية التي تتحسسها العين البشرية تشغل حيزاً صغيراً جداً فقط من الطيف الكهرومغناطيسي الكلي وتقع طوال موجاتها بين الحدود (400-800nm). أما منطقة ما تحت الحمراء التي تقع موقعها بعد النهاية الحمراء للضوء المرئي (طول الموجي أعلى من 800nm) والأشعة فوق البنفسجية التي يأتي موقعها قبل النهاية البنفسجية للضوء المرئي (طول موجته أقل من 400nm) فلا تتحسسها العين البشرية ولهذا فهي أشعة غير مرئية يمكن التعرف عليها وكشفها بوسائل معينة.

من هنا يتبيّن أن الطيف الكهرومغناطيسي يحتوي إضافة لأشعاع الضوء المرئي عدداً آخرًا من أنواع الأشعة غير المرئية التي لها نفس خصائص الأشعة المرئية من حيث أن لها طول موجي وتردد وطاقة وتنتقل بنفس سرعة الضوء.

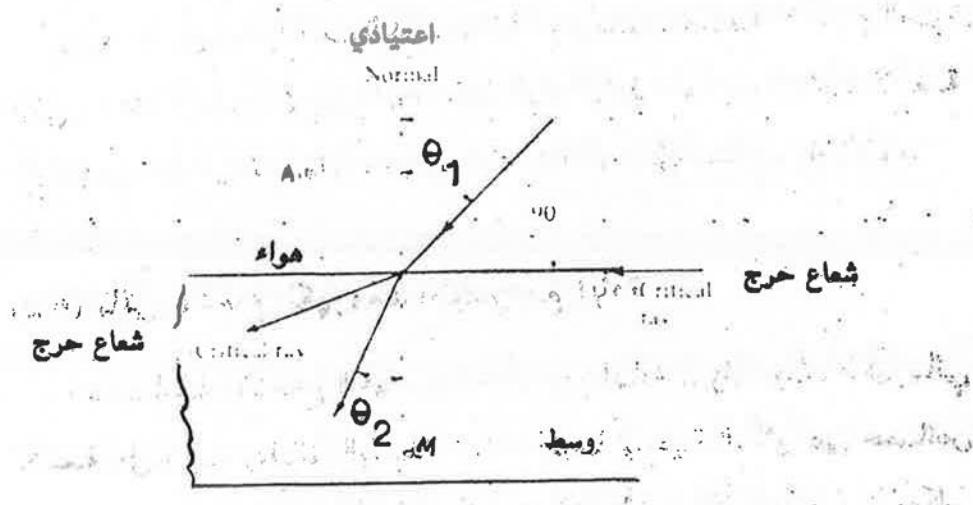
(6-2) تأثير الأشعة الكهرومغناطيسي مع المادة :

عند مفاجلة الأشعة الكهرومغناطيسي مع المادة سيؤثر المجال الكهربائي للأشعة على ذرات و دقائق الوسط وتعتمد طبيعة ونوعية التأثير على خصائص الوسط، وربما تؤدي المفاجلة إلى الامتصاص أو الانبعاث أو الاستطرارة أو الانعكاس أو ان يعاني الأشعة من ثبدلات في اتجاهه او استقطابيته. ستناقش في الفقرات الآتية ام انواع المفاجلات بشكل موجز وسوف نعود الى التفصيلات الخاصة ب موضوع الامتصاص في فصول قادمة لما له من أهمية خاصة في موضوع التحليل الكيميائي الآلي.

(10-6-2) انكسار الأشعة - معامل الانكسار والتشتت : (Refraction of Radiation-Refractive Index and Dispersion)

من الظواهر المهمة لمفاجلة الأشعة الكهرومغناطيسي مع المادة التي تمكن اهيتها في الدراسات التركيبية والتشخيصية مما ظهرتا انكسار الأشعة وتشتيتها،

فعند مرور حزمة أشعة ضوئية من وسط إلى وسط آخر ذي كثافة فизيائية مختلفة فسوف يلاحظ تغير في اتجاه الحزمة عند السطح الفاصل بين الوسطين، وتدعى هذه الظاهرة بالانكسار (الشكل 6.2). إن هذا التغير في اتجاه الحزمة سببه تداخل المجال الكهربائي للأشعة مع الكترونات الوسط مما ينتج عنه نقص سرعة الموجة ولا يتسبب النقص في سرعة الموجة وربما التغير في الطول الموجي، أي تغير في طاقة الأشعة لبقاء قيمة التردد ثابتة.



الشكل (6.2) : انكسار حزمة الأشعة المار من وسط أقل كثافة إلى أكثر كثافة

اما معامل انكسار الوسط فهو قياس للتأثير المتبادل بين الأشعة والوسط ويتم عنده بالمعادلة الآتية:

$$n_{\text{med.}} = \frac{v_{\text{vac.}}}{v_{\text{med.}}} \quad \dots (8-2)$$

حيث أن $n_{\text{med.}}$ يشير إلى معامل انكسار الوسط عند تردد معلوم $v_{\text{vac.}}$
هي سرعة الأشعة في الفراغ $v_{\text{med.}}$ سرعته في الوسط. وبما أن معامل الانكسار

للهواء قريب جدا من الواحد ($\gamma_{\text{air}} = 1.0027$) فيمكن كتابة المعادلة السابقة للاغراض العامة على النحو الاتي:

$$\gamma_{\text{med.}} = \frac{v_{\text{air}}}{v_{\text{med.}}} \quad \dots (9-2)$$

يبين الشكل (6.2) عملية انكسار الضوء عند مروره من وسط اقل كثافة (الهواء) الى وسط اكثرب كثافة (الزجاج). تسمى الزاوية المقصورة بين مسار القطاع في الوسط الاول والعمود النازل على السطح الفاصل بزاوية السقوط (θ_1). اما الزاوية التي تناظرها في الوسط الثاني فتسمي بزاوية الانحراف (θ_2)، وبحسابات هندسية فان سرعة الاشعاع سوف تتناسب طرديا مع ($\sin \theta_1$) و($\sin \theta_2$) في كل من الوسطين على التوالي، وعليه فان معامل الانكسار يساوي النسبة بين الجيبين ايضا:

$$\gamma_{\text{med.}} = \frac{\sin \theta_1}{\sin \theta_2} \quad \dots (10-2)$$

تعطي المعادلة الاتية المعروفة بقانون سنيل Snell's Law العلاقة بين معامل الانكسار في اي وسطين لا يتشرط ان يكون احدهما الهواء او الفراغ:

$$\frac{\sin \theta_1}{\sin \theta_2} = \frac{\gamma_2}{\gamma_1} = \frac{v_1}{v_2} \quad \dots (11-2)$$

حيث ان v_1 و v_2 هما سرعتنا الاشعاع في الوسط الاول والوسط الثاني على التوالي وهذا يعني انه اذا ماعين معامل الانكسار لوسط ما نسبة ا الفراغ او

الهواء (المعادلة 9.2) امكن استخباره في معرفة معامل الانكسار لوسيط اخر من المعادلة (11.2).

* تكون قيمة معامل الانكسار اكبر من الواحد الصحيح اذا كانت زاوية سقوطه تقع في وسط اقل كثافة مما هو للغوسط المراد قياس معامل انكساره، اذ ان الاشعاع في الوسط الاكثر كثافة سوف ينحرف اقرب الى العمود النازل على السطح الذي يفضل بين الوسطين، واذا صع العكس فسوف تكون قيمة معامل الانكسار اقل من الواحد الصحيح، وعلى اي حال فالشائع دائما ان القيمة هي اكبر من الواحد الصحيح لان الحزمة الاشعاعية تسير من الهواء الى وسط اكثر كثافة، وتتراوح قيم معامل الانكسار للمواد العضوية السائلة بين (1.02-1.08) وللعضوية الصلبة (1.03-1.05) تقريبا، والجدول (2.2) يبين قيم معاملات الانكسار لبعض المواد الكيميائية المهمة:

المجدول (2.2): معاملات الانكسار لبعض المواد الشائعة المهمة

المادة	n_D^{20}	المادة	n_D^{20}
ميثانول	1.3288	هكسان اعيادي	1.3749
ماء	1.3328	هكسان حلقي	1.4266
اسيتون	1.3588	تولين	1.4929
ايثانول	1.3590	بنزين	1.4979
حامض الخليك	1.3698	بردين	1.5095
اسيتات الايل	1.3701	اللين	1.5863

لقد جرت الغادة عند قياس معامل الانكسار على ذكر درجة الحرارة والتردد، وتم القياسات عادة عند درجة (20°C) وباستعمال شعاع خط الصوديوم D-(D-Sodium line) ولذلك اصبح λ^{20} هو وز معامل الانكسار المتفق عليه ويقصد منه ان قيمة λ قيست في 20°C وباستخدام خط مصباح الصوديوم - ذي الطول الموجي (589.3nm).

تغير قيمة معامل الانكسار بتغير الضغط ودرجات الحرارة، ويفسر هذا بسبب من التغير في عدد الجزيئات التي تتعرض طريق الاشعة، وهذا ماتطلب ايجاد قيمة لمعامل الانكسار لا تتغير بتغير هذين المتغيرين عرفت بالانكسار النوعي (Specific refraction). لقد اوضح لورنتز ولورنز (Lorentz and Lorenz) استنادا للطبيعة الكهرومغناطيسية للأشعاع بأن الانكسار النوعي لمادة يرتبط مع معامل انكسارها بالعلاقة الرياضية الآتية (معادلة 12.2) والتي سميت بأسميهما:

$$r_D = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho} \quad \dots \quad (12-2)$$

حيث ان ρ هي الكثافة و n هو الانكسار النوعي. اما نتاج حاصل ضرب الانكسار النوعي لمادة في وزنها الجزيئي فيعرف بالانكسار المولي (Molar refraction) Mr_D وتمثل قيمته تقريراً حاصل جمع الانكسار للذرارات (Atomic refractions) والجاميع المكونة للجزيئة. ومن الضروري التأكيد على ان الانكسار المولي خاصية جزيئية فизيائية مستقلة عن التغير في درجة الحرارة والضغط في حالتي السائل والغاز وهو خاصية تكوين واضافة للجزيئة. يتضمن الجدول (3-2) قيم الانكسار المولي لبعض العناصر والجاميع:

جدول (3-2) : قيم الانكسار المولي Mr_D لبعض العناصر والجاميع

Group	Mr_D	Group	Mr_D
H	1.100	Br	8.865
C	2.418	I	13.900
Double bond ($C=C$)	1.733	N (primary aliphatic amine)	2.322
Triple bond ($C \equiv C$)	2.398	N (sec aliphatic amine)	2.499
O (carbon)($C=O$)	2.211	N (<i>tert</i> aliphatic amine)	2.840
O (hydroxyl)($O-H$)	1.525	N (primary aromatic amine)	3.21
O (ether, ester)($C-O-C$)	1.643	N (sec aromatic amine)	3.59
S (thiocarbonyl)($C=S$)	7.97	N (<i>tert</i> aromatic amine)	4.36
S (mercapto)($S-H$)	7.69	N (amide)	2.65
F	1.0	$-NO_2$ group (aromatic)	7.30
Cl	5.967	$-C \equiv N$ group	5.459

ومن القيم التي تضمنها الجدول (3.2) يظهر واضحا ان الانكسار المولى للأوكسجين متوقف على حالة الارتباط التي هي عليه في المركب بما يثبت خاصية الانكسار الجزيئية التكوينية والى جانب تأثير الأصارة المزدوجة المفردة، فان للأصارة المزدوجة في نظام متبادل تأثيرا في قيمة الانكسار المولي.

تمرين :

اذا كان معامل انكسار الاسيتون (η_D^{20}) يساوي 1.3591 وكثافته 0.791 g/cm^3 عند هذه الدرجة. فما الانكسار المولي للاسيتون اذا كان وزنه الجزيئي 58.08 ؟ وهل ان هذه القيمة هي خاصية تكوينية واضافية؟.

الحل :

يمسح الانكسار المولي للاسيتون من التعويض في المعادلة (12.2) بعد ضربها بالوزن الجزيئي MW_t :

$$Mr_D = \frac{\eta^2 - 1}{\eta^2 + 2} \cdot \frac{MW_t}{\rho}$$

$$= \frac{[(1.3591)^2 - 1]}{[(1.3591)^2 + 2]} \times \frac{58.08}{0.791}$$

$$= 16.17 \text{ cm}^3/\text{mole}$$

كذلك يمكن حساب الانكسار المولي للاسيتون الذي صيغته التركيبية
 $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}-\text{CH}_3$ من حاصل جمع قيم Mr_D لمكوناته وعلى النحو الآتي:

$$Mr_D = 3 \times \text{C} + 6 \times \text{H} + 1 \times \text{O} \quad (-\text{C}=\text{O})$$

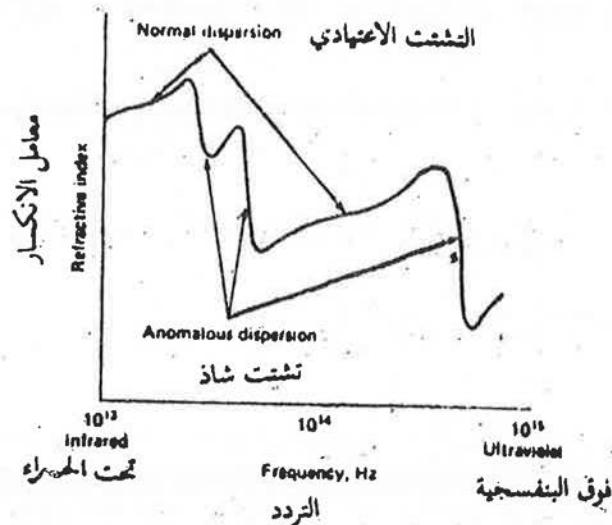
وبتعويض ما يقابلها لقيم Mr_D الواردة في الجدول (3-2) ينتج أن

$$\begin{aligned} Mr_D &= (3 \times 2.42) + (6 \times 1.1) + 1 \times 2.21 \\ &= 16.07 \text{ cm}^3/\text{mole} \end{aligned}$$

ومن ذلك يتضح أن الانكسار المولي هو خاصية تكوينية واضافية فعلاً.
 ويستنتج ما سبق بأن لتعيين معامل الانكسار أهمية لكونه خاصية ثابتة من
 خواص المادة في ظروف معلومة كالخواص الفيزيائية الأخرى الشابة من درجة
 انصهار وغليان وكثافة.. الخ. الأمر الذي اعطى استخداماته أهمية وضرورة. فهو
 يساعد في تشخيص هوية المادة ومعرفة تقاوتها، وكذلك في معرفة نسب مكونات
 مزيج متجانس من مواد معلومة بالإضافة إلى تقدير الوزن الجزيئي. كما ان قياس
 الانكسار النوعي والمولي يعتبر من الوسائل المهمة المستخدمة في إثبات تقاويم المادة
 وتعيين تركيبها الجزيئي. وفي المركبات العضوية المتجانسة (سلسلة البرافينات
 مثلاً) تزداد قيم الانكسار النوعي بصورة منتظمة بازدياد طول السلسلة
 الكاربونية.

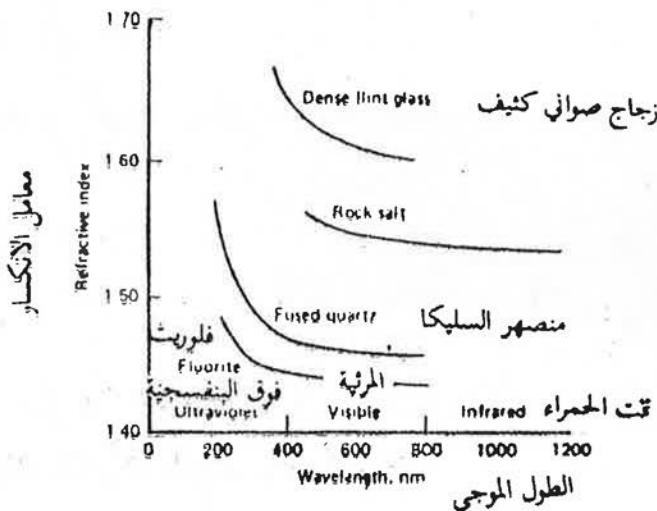
لقد ذكرنا ان معامل الانكسار وسرعة الاشعة في اي وسط (عدا الفراغ)
 يتغيران بتغيير درجة الحرارة وتردد الاشعة، وهذا يعني ان الضوء ذي الترددات
 المختلفة ينكسر بزوايا مختلفة. ويطلق على تغير معامل الانكسار بتغير الطول
 الموجي (او التردد) بالتشتت (أو التفريغ) Dispersion واحياناً بالتشتت الانكساري
 الذي يمكن وصفه بالمنحنى المبين في الشكل (7-2). كما

يعرف التشتت نوعياً على أنه الفصل الزاوي (Angular separation) للاطوال الموجية المختلفة المكونة لزمرة الأشاعر.



الشكل (7.2) المنحني الموججي للتشتت

يتضح من الشكل (7.2) أن العلاقة بين معامل الانكسار والتردد ليست بسيطة، ونوع ذلك! فإن الرسم البياني للتشتت يظهر نوعين من المناطق. ففي منطقة التشتت الاعتيادي يزداد معامل الانكسار تدريجياً مع الزيادة في التردد (أو النقصان في الطول الموجي). أما مناطق التشتت الشاذ فهي العائدة للترددات التي يحصل عنها تغير حاد في معامل الانكسار، وفي ترددات هذا النوع من التشتت سوف يحدث انتقال دائم للطاقة من الأشعة إلى المادة ويلاحظ امتصاص الأشاعر. أن متحنيات التشتت الخاصة بالمواد والمبين أحداثها في الشكل (8.2) مهمة في اختيار المواد المكونة للاجزاء البصرية في الاجهزه.



الشكل (8.2) التشتت لبعض المواد البصرية المهمة

يتبيّن من الشكل أن هناك قيمة للطّول الموجي لكل مادّة يظهر فيها ارتفاع حاد في معامل الانكسار ترتفع عند قابلية المادّة لامتصاص الاشعاع، كما يلاحظ انخفاض قيم معامل الانكسار عند الاطوال الموجية العالية، وبتعبير آخر تكبير زوايا الانكسار عند الاطوال الموجية القصيرة. وعموماً من الممكن القول بأن التغير في معامل الانكسار للمواد الصلبة مع الطّول الموجي يكون على اصغرها في مناطق النفاد العالية وعلى اعظمها قرب مناطق الامتصاص. وتكون اهمية هذه الحقيقة في اختيار الاجزاء البصرية للاجهزة كالعدسات والمواشير. مثلاً، يفضل استخدام الزجاج في المنطقة المرئية لكنه يتقصّب قوة عند الطّول الموجي (350nm) أو دونه ما يجعله غير صالح للاستخدام في منطقة فوق البنفسجية ولذلك يفضل عليه استخدام الكوارتز عند هذه المنطقة أو دونها.

وعموماً فإن المادّة التي تظاهر تشتتاً اعتبرتها ضمن مناطق الطّول الموجي المطلوبة تكون ملائمة لصناعة العدسات التي يتطلّب أن يكون فيها معامل الانكسار عالياً وثابتاً نسبياً، حيث يكون التشتت اللوني في أدنى حد ممكن عند اختيار هذه المادّة. وعلى تقييّض ذلك فإن المادّة التي لها معامل انكسار عالٍ ولكنها تعتمد اعتماداً كبيراً على التردّد فانها تختار لصناعة المواشير.

يستناد احياناً من التشتت كصفة فيزيائية في تشخيص المواد عن طريق حساب قيمة عدد آبي (Abbe Number, N_A) بموجب المعادلة الآتية:

$$N_A = \frac{n_D - 1}{n_F - n_C} \quad \dots \quad (13-2)$$

حيث تمثل n_F و n_C معاملات انكسار المادة عند خطي الميدروجين F و C ($\lambda = 4861\text{A}^\circ$ و $\lambda = 6563\text{A}^\circ$ على التوالي).

2.06.2) انعكاس الأشعة (Refraction of Radiation)

عندما تعبّر الأشعة السطح البيني من وسط أكثر كثافة إلى سطح آخر أقل كثافة منه، فإن زاوية الانكسار تكون دائماً أكبر من زاوية السقوط. ونتيجة لثبات قيمة المقدار $\frac{\sin \Theta_1}{\sin \Theta_2}$ فإن ازدياد قيمة زاوية السقوط يجب أن يتبعه ازدياد في قيمة زاوية السقوط.

(ملاحظة: يمكن اعتقاد الشكل (6.2) للتوضيح مع افتراض أن الوسط العلوي هو أكثر كثافة من الوسط السفلي). وعندما تبلغ قيمة زاوية الانكسار 90° فإن الحزمة الشعاعية الساقطة لن تمر من الوسط الأول إلا أقل كثافة إلى طول وانما ستسير في الوسط الأول إلى أن تصل السطح الفاصل فتنكسر سائرة على طول هذا السطح مابين الوسطين. وتسمى هذه الحزمة من الأشعة بالأشعة المرجة (Critical rays)، أما زاوية السقوط فتعرف بالزاوية المرجة (Critical angle).

ولا ينعكس الإشعاع إلا إذا كانت زاوية سقوطه أكبر من الزاوية المرجة. وبعكس ذلك فإنه سير خلال الوسط الثاني.

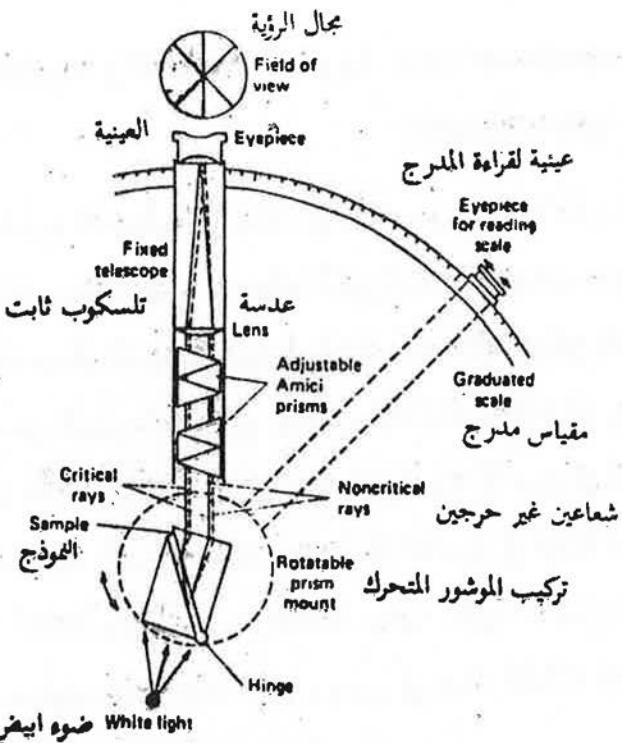
يتوقف جزء الأشعة المنعكس على الفرق في معامل انكسار الوسطين، ويُعطى جزء الأشعة المنعكس بواسطة المعادلة الآتية:

$$\frac{I_r}{I_0} = \frac{(n_2 - n_1)^2}{(n_2 + n_1)^2} \quad \dots (14-2)$$

حيث أن n_1 هو شدة الاشاعر الساقط و n_2 هو شدة الاشاعر المنعكس و n_1 و n_2 هما معامل الانكسار للوسطين. ان لمبدأ الانعكاس اهمية خاصة في تصنيع اجهزة قياس معامل الانكسار (Refractometers).

اجهزة قياس معامل الانكسار - مقياس آبي للانكسار :

يتوفر لقياس معامل الانكسار عدد من الاجهزة التجارية. ويعتبر مقياس آبي للانكسار (Abbe Refractometer) بدون شك اكثراها شيوعا، ويعتمد في عمله على قياس الزاوية الحرجة التي تم التطرق الى مفهومها في الفقرة السابقة. يوضح الشكل (9.2) رسميا تخطيطيا لاجزاءه البصرية.

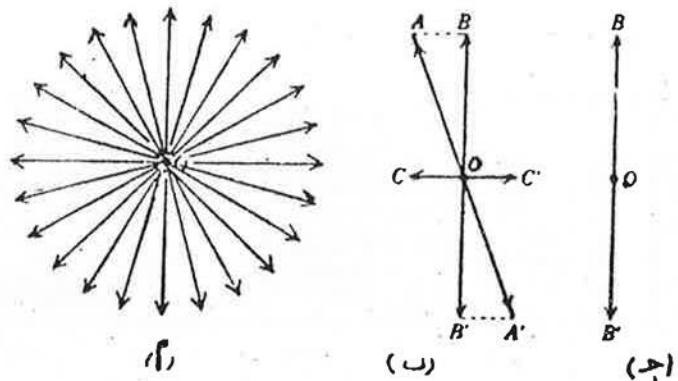


الشكل (9.2) : مقياس آبي للانكسار

يُكفي وضع بعض قطرات من النوذج بين المنشورين للفحص، ويرتكز المنشور العلوي القابل للدوران على مسند بشكل جيد ويسمح بدورانه بواسطة الدراع الجانبية المبينة بالخطين المنقطين. ويربط المنشور السفلي بالمنشور العلوي بواسطة مفصل متحرك يمكن من خلاله تنظيف المنشور ووضع النوذج. يكون وجه المنشور السفلي خشنًا، فعندما ينعكس الضوء على المنشور يصبح هذا السطح مصدراً لعدد لا نهائ له من الاشعاعات التي تمر خلال طبقة النوذج بكافة الزوايا. تنكسر الاشعة عند السطح البيني بين النوذج ووجه المنشور العلوي الامليس، حيث تمر إلى التلسكوب الثابت. يقوم بعد ذلك منشوران من نوع (أوميكا Amici) من تجميع اشعة الزوايا الحرجة المتفرقة ذات الألوان المتعددة إلى اشعاع يقابل اشعاع الصوديوم D. إن العدسة العينية للتلسكوب مزودة بشعريتين متقطعتين يتم من خلالهما تحديد قيمة معامل الانكسار من خلال تدرج ثابت يعطي قيم $D_{\text{D}}^{1.3}$ (D^{1.3}) مباشرة. يبلغ مدى مقياس آبي $D_{\text{D}}^{1.3}$.

(3.0.6.2) استقطاب الضوء والفعالية البصرية (Polarization of light: and Optical activity)

يمكن تصور حزمة الضوء الاعتيادية المبعثة من اتجاه مقابل لنا مكونة من حزمة موجات كهرومغناطيسية تتذبذب متوجهاتها الكهربائية باتجاهات عشوائية جميعها عودية على اتجاه مسار الضوء كما مبين في الشكل (10.2أ). ويمكن للتجهيز الكهربائي في أي واحد من المستويات كالذي يتذبذب بالاتجاه AOA أن يتحلل إلى مركبته المتعامدتين BOB^{\perp} و COC في اتجاه عماور X و Z كما مبين في الشكل (10.2ب). إن المادة المستقطبة (المستقطب Polarizer) لها الخاصية في إزالة أحدى مركبات التذبذب مثلًا COC والسماح بمرور BOB^{\perp} ، وعليه يكون الإشعاع النافذ ذو تذبذب (اهتزاز) في مستوى واحد (10.2ج) ويسمى في هذه الحالة أشعاعاً مستقطباً في المستوى المستقطب (Plane-Polarized).

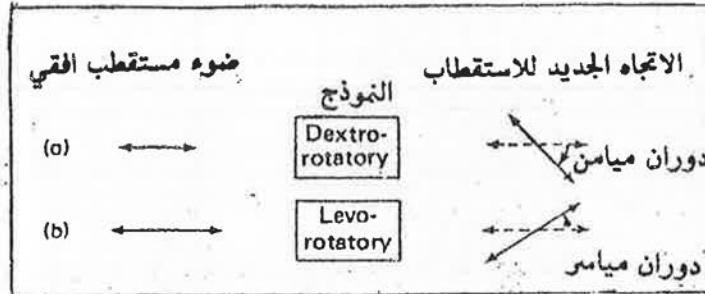


الشكل (10-2 أ، ب، ج) : محصلات الاهتزاز للاشعة الكهرومغناطيسية الاعتيادية والمستقطبة في المستوى

ان العديد من البلورات الطبيعية لها القدرة على انتاج ضوء مستقطب، انه من الانسب الحصول على مواد الاستقطاب (Polaroid) المتوفرة تجارياً كوشور نيكول.

عند وضع مستقطب ثان (يسمى بالخلل Analyzer) في طريق الاشعاع المستقطب فإنه سيقوم بالسماح بمرور الضوء اذا كان محور الخلل مواز لمحور المستقطب، اما تدوير الخلل زاوية مقدارها (90°) وجعل محوره متعمدا مع محور المستقطب فسوف يقلل قوة الاشعاع المستقطب الى الصفر وينع مروره.

ان للاستقطاب اهمية كبيرة في الكيمياء، وذلك لأن بعض البلورات والسوائل التي ليس لها مركز تمايل او مستوى تمايل (Asymmetric) بامكانها تدوير مستوى الضوء المستقطب الذي يمر فيها، حيث يعني دورانا اما الى اليمين (باتجاه حركة عقارب الساعة) ويدعى ميسان + (Dextrorotatory,+) واما الى اليسار ويدعى ميسار - (Levorotatory,-). تعرف هذه الظاهرة بالفعالية البصرية (Optical Activity) لل المادة.



الشكل (11-2): مخطط يوضح تأثير غلول فعال بصريا على اتجاه ضوء مستقطعب مار خلاله

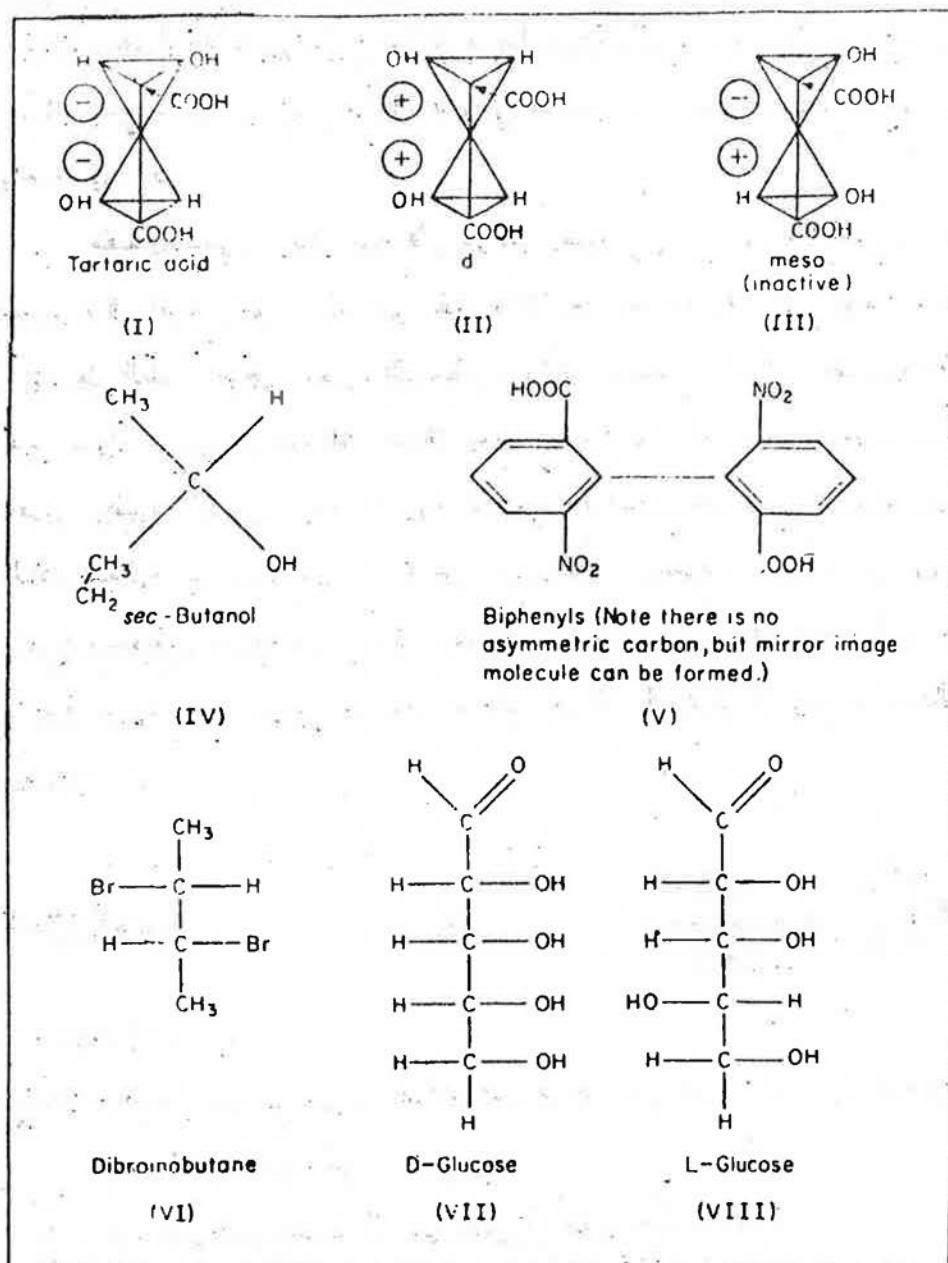
تصنف المواد والمخاليل اعتادا على سلوكها تجاه الضوء المستقطب إلى صفين:-

الصنف الاول : هي القادرة على تغير مستوى الاستقطاب وتسمى بالمواد الفعالة بصريا. والصنف الثاني هي التي ليست لها القابلية على تغير مستوى الاستقطاب وتسمى، بالياد غير الفعالة بصريا *Optically inactive substances* ان الهم في موضوعنا هو الصنف الاول من المواد والمحاليل. والمواد الفعالة بصريا تشمل نوعين اساسيين من الفصائل.

(1) مركبات بلورية تفقد فعاليتها البصرية عندما تتحطم شبكة بلورتها (Crystal lattice) بالاذابة او الانهار او التحول الى غاز، ومن الامثلة التقليدية لهذا النوع من المركبات هو الكوارتن، ومن الامثلة الاخرى هي كلورات الصوديوم NaClO_3 وبعض الرواسب المتبلورة مثل TiAuCl_4 و PbCl_2 .

(2) المركبات التي تعزى فعاليتها البصرية الى عدم التاثير في تركيبها الجزيئي (*Molecular structure*) والتي تحافظ على هذه الفعالية بغض النظر عن الحالة الفيزيائية للمركب، كأن تكون في محلول أو في الحالة الغازية. إن معظم هذه المركبات عضوية كتلك المذكورة في الشكل (2). إن عدم التاثير سببه

وجود ذرة كاربون تتصل بأربع مجاميع مختلفة يمكنها أن تنتظم بترتيبين أحدهما صورة في المرآة للآخر أو كلا لو أنها زوجان من القفازات اليدوية. والواقع قأن موضوع التحليل بقياس الاستقطاب (Polarimetry) يختص بدراسة هذا النوع من المواد وهي كثيرة تصل إلى الآلاف في تعدادها.



الشكل (12.2) : أمثلة على جزيئات فعالة بصريا

لقد سبقت الاشارة الى ان اتجاه دوران الضوء المستقطب عند مروره خلال طبقة من مادة فعالة بصريا اما ان يكون يمينا او يسارا، وذلك وفقا للفاعلة الحاصلة بين المجال الكهربائي المتذبذب للأشعاع المستقطب والمجال الكهربائي المترافق مع الكترونات المادة موضوع الدراسة. وعندما تكون هناك امكانية لوجود ترتيبات مفضلة للالكترونات في المادة، فربما يتوقع حصول التداخل بين المجالين بشكل نوعي وانتقائي وليس بشكل عشوائي فحسب، مما يعقبه تفضيل الدوران باتجاه دون آخر.

ان مقدار الدوران بالنسبة لاي مركب يعتمد على نوع وتركيز الجزيئات الموجودة في العينة وعلى المسافة التي يقطعها الاشعاع عبر العينة (طول الوعاء). كما يعتمد على الطول الموجي للضوء المستقطب، وعمليا يستخدم اشعاع الصوديوم D₁ عند الطول الموجي 589.3nm، كذلك يعتمد مدى الدوران الى حد ما على درجة الحرارة وطبيعة المذيب. ويعد الدوران النوعي (Specific rotation) خاصية مميزة للمادة الفعالية بصريا، ويعرف بأنه عدد الدرجات الملحوظة المسببة عن مرور اشعاع مستقطب مسافة 1 سم خلال مادة فعالة بصريا تركيزها 1 g/cm³ عند درجة حرارة وطول موجي معينين. ويمكن حساب الدوران النوعي باستعمال المعادلة:

$$[\alpha]_D^{\lambda} = \frac{100 \alpha}{L \times C} \quad (15-2)$$

حيث ان :

$[\alpha]_D^{\lambda}$ = قيمة الدوران النوعي لل المادة عند درجة حرارة θ ، باستخدام اشعاع مستقطب بطول موجب مقداره λ .

α = عدد الدرجات المقاسة تجريبيا للدوران الذي عاناه الاشعاع.

L = طول المسار الذي قطعه الاشعاع خلال العينة مقدر بالديسمرات.

C = تركيز العينة في الخلول بالغرامات لكل 100 cm³.

ولحساب قيمة الدوران النوعي للسوائل النقيّة يستعاض عن التركيز بالكثافة
(غم/سم³) ويعبّر عن ذلك بالمعادلة:

$$[\alpha]_{\lambda}^{t_0} = \frac{\alpha}{L \times d} \quad . . . (16-2)$$

حيث أن d هي كثافة السائل مقاسة بالفرامتات لكل سم³. وهناك تمثيل آخر
يستخدم في هذا المجال وهو الدوران الجزيئي (Molecular rotation) والذي يُعرف

كما يأتي:

$$[\alpha]_{\lambda}^{t_0} = \frac{[\alpha]_{\lambda}^{t_0} \times M}{100} \quad . . . (17-2)$$

حيث أن $[M]$ هو الدوران الجزيئي و M الوزن الجزيئي للمادة الفعالة
بصرياً.

غالباً ما يكون من الضروري عمل محلول للمادة الفعالة بصرياً قبل قياس
دورانها النوعي، ولسوء الحظ وجد ان الدوران النوعي لمركب يتغير مع طبيعة
المذيب ويسبب ذلك يشار الى المذيب عند تسجيله. الجدول (4.2) يعطي قيمة
الدوران النوعي لبعض الحاليل مع ذكر المذيب.

الجدول (4.2) : الدوران النوعي الحاليل بعض المواد في درجة 20°C.

Active substance	Solvent	$[\alpha]_D^{20}$
Camphor	Alcohol	+ 43.8°
Calciferol (vitamin D ₂)	Chloroform	+ 52.0
Calciferol (vitamin D ₃)	Acetone	+ 82.6
Cholesterol	Chloroform	- 39.5
Quinine sulfate	0.5 F HCl	- 220
<i>l</i> -Tartaric acid	Water	+ 14.1
Sodium potassium tartrate (Rochelle salt)	Water	+ 29.8
Sucrose	Water	+ 66.5
<i>β-d</i> -Glucose	Water	+ 52.7
<i>l-l</i> -Fuctose	Water	- 92.4
<i>l-Lactose</i>	Water	- 75.1
<i>d</i> -Maltose	Water	+ 130.4

اما تأثير درجة الحرارة على الدوران النوعي فهو خططي تقريبا، الا ان معامل درجة الحرارة يختلف بشكل واسع من مادة الى اخرى، مثلا الدوران النوعي لحامض التارتاريك يتغير الى حد 10% لكل درجة، في حين ان التغير للسكروز أقل من 0.1%. لكل درجة. كما ان التغير في قيمة الطول الموجي للأشعة المستقطب تغير من قيمة الدوران النوعي لمادة فعالة بصريا كما موضح في امثلة الجدول (5-2).

الجدول (5-2) : اعتقاد الدوران النوعي لبعض المواد على الطول الموجي للأشعة المستقطب عند نفس الدرجة الحرارية

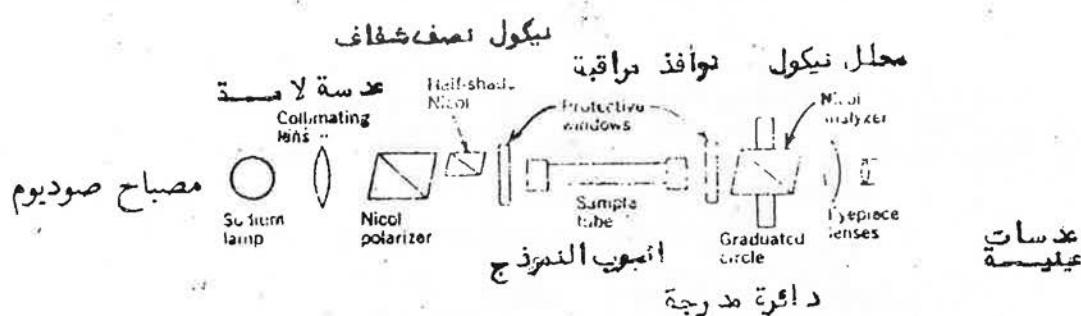
	$C_{12}H_{22}O_{11}$	الفركتوز	$C_6H_{12}O_6$	الافدرين	$C_{10}H_{15}N$
λnm	[α]	λnm	[α]	λnm	[α]
400	+149.9	447	-166	405	+6.28
450	+122.2	479	-151	436	+2.96
500	+99.8	508	-137	546	0.00
589	+66.8	589	-90	589	-0.24
		656	-76		

المقطاب (Polarimeter)

تم دراسة قياس الاستقطاب بجهاز يعرف بالمقطاب. الرسم التوضيحي في الشكل (13-2) يبين اجزاء المقطاب اليدوي وهي :

- 1 - مصدر اشعة احادي اللون. غالبا ما يستخدم مصباح بخار الصوديوم مع مرشح لازالة كافة الخطوط عدا خط D، كما تستعمل احيانا مصابيح بخار الزئبق مع نظام ترشيح خاص لعزل الطول الموجي 546nm المفید.
- 2 - عدسة لامة لجعل الاشعة الصادرة من المصباح متوازية.

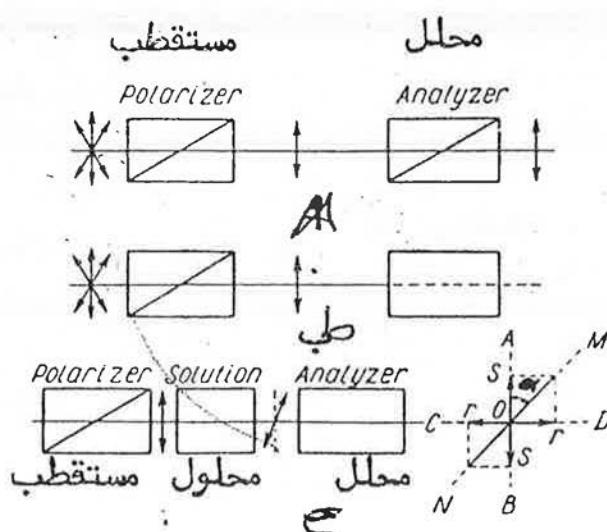
- 3 - المستقطب الذي يعمل على انتاج ضوء مستقطب المستوى. ومن اكثربالمواد المستعملة لهذه الغاية هو موشور نيكول (Nicol polarizer).
- 4 - موشور نيكول صغير نصف مظلل (يسمى بموشور Lippich) يعترض، نصف الشعاع المستقطب، فائدته لتكتين الفاحص من الوصول الى قراءة وحدات التردد عن طريق مقارنة شدة الاشاعاع قبل وبعد مروره على التردد.
- 5 - أنبوب زجاجي اسطواني لوضع التردد قيد الفحص بطول 0.5 أو 1.0 او 2.0 دسم نهايته من اقراص زجاجية تثبت باسكات الى الانبوب.
- 6 - محلل الذي فائدته متابعة الضوء المستقطب الخارج من التردد وهو عبارة عن موشور نيكول ايضا.
- 7 - عدسة عينية وتدرج لقياس زاوية الدوران.
- وحديثا تضم اجهزة قياس الاستقطاب بادخال خلية ضوئية ومسجل آلي ضمن تركيبها.



الشكل (13.2) : مخطط لجهاز قياس الاستقطاب

يمكن اجراء القياسات عمليا على النحو الآتي: ينظم المستقطب والمحلل بوضع متوازي وبذلك يسمح للأشاعاع بالمرور خلالهما (الشكل 13.2). اما عندما يدور المحلل بوضع متقطع مع المستقطب (الشكل 13.2) فان الاشاعاع سيقطع عن طريق المحلل ولا يمر خلاله. (الشكل 13.2) يوضح ماذا يحصل عند وضع محلول

لعادة فعالة بصرياً بين المستقطب وال محلل. فعندما يكون محلل في تتعامد مع المستقطب يمر الاشعاع خلال محلل، ويرجع اختلاف الحالة (c) عن الحالة (b) لحقيقة كون الاشعاع النافذ من محلول لا يكون متعامداً مع مستوى محلل (كما في الحالة b) ولكنه يسير في مستوى آخر هو (MN). ان تحليل الاشعاع الى مركبتيه (O) و(O'S) يسمح للاشعاع بالمرور خلال محلل بسبب تذبذب المركبة (Or) في مستوى محلل. ولاغادة حالة توقف الاشعاع من المرور خلال محلل من الضوري ان يدور محلل كيما يكون مستوى متعامداً مع مستوى (MN) بما يساوي قيمة الزاوية α التي يمكن تعين قيمتها عملياً باعتبارها زاوية الدوران. ان خطوة تعين الزاوية تم بمساعدة موشور ليبيك المشار اليه في الرسم التوضيحي للمقطاب.



الشكل (14.2) : كيفية دراسة الاستقطاب.

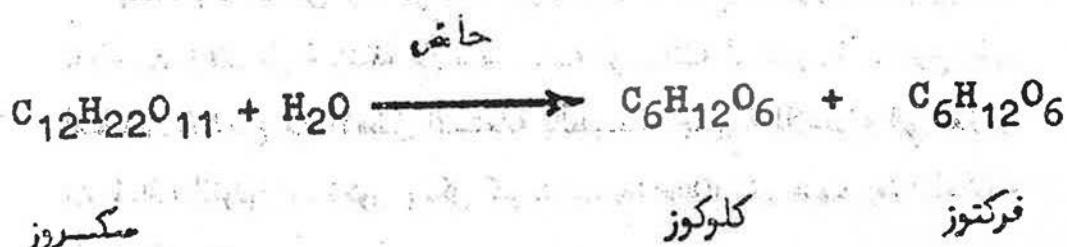
تطبيقات قياس الاستقطاب :

(أ) التحليل الوصفي : يمثل الدوران النوعي لمركب نقي تحت ظروف معينة ثابتة فيزيائياً مفيدة لاغراض التشخيص بذات الاهمية التي تظهرها الثوابت الأخرى كنقطة الانصهار او الغليان او معامل الانكسار. كما ان الفعالية البصرية هي

صفة لعدد محدود من المواد الموجودة في الطبيعة مثل الموامض الامينية والكاربوهيدرات، وعليه فان الاستطالية هي اداة ثانية لتشخيص مثل هذه المركبات.

(ب) التحليل الكي : يمكن استخدام قياسات الاستقطاب للتحليل الكي للمركبات الفعالة بصريا وستستخدم منحنيات المعايرة (Calibration curves) لربط الدوران مع التركيز.

ان من اهم الاستعمالات لاغراض التحليل الكي هي في صناعة السكر. فعندما يكون المكون الوحيد الفعال بصريا هو السكروز يمكن تعين تركيزه بتحليل استقطابي للمحلول المائي للنموذج، حيث يتتساير التركيز طرديا مع زاوية الدوران المقاسة. اما اذا كانت هناك مواد فعالة بصرية اخرى فيتطلب طريقة عمل معقدة. فيمكن للسكر ان يتخلل مائيا يوجد حامض كا في المعادلة الآتية:



$$[\alpha]_D^{20} = +66.5^\circ \quad +52.7^\circ \quad -92.4^\circ$$

ويُدعى المزيج الناتج من التحول بالسكر المقلوب (Invert sugar) والتفاعل يسمى بالانقلاب (Inversion). فأثناء عملية التحويل يتغير الدوران النوعي من (+66.0°) إلى (-19.0°) وهذا يقابل المعدل المولاري للمزيج الناتج ويعتبر زاوية الدوران قبل وبعد التحويل يمكن حساب كمية السكر أو الماء الموجودة باستخدام العلاقة الآتية:

ا ب ك ب ا

$$C = \frac{\alpha - \bar{\alpha}}{1.9175 - 0.006 t} \quad . . . (18-2)$$

حيث ان C مثل تركيز السكرورز مقدار ب($\text{gm}/100\text{cm}^3$) و α و $\bar{\alpha}$ زاوية الدوران قبل وبعد عملية التحويل على التوازي و t درجة الحرارة عند حالة الاتزان.

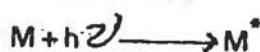
(ج) في دراسات اخرى مثل تعين التركيب الجزيئي عن طريق متابعة التغير في الدوران النوعي المصاحب للتحولات الكيميائية، وكذلك في دراسة حركية التفاعلات الكيميائية.

(4.6.2) امتصاص الاشعاع (Absorption of Radiation)

يقصد بالامتصاص ازالة ترددات معينة من الاشعاع الكهرومغناطيسي عند проходه من خلال طبقة شفافة من مادة صلبة او سائلة او غازية، ولشرح فكرة امتصاص الاشعاع من الافضل الاستعانة بالطبيعة الجسيمية للأشعاع التي تفترض ان طاقة الفوتونات تكون بشكل كواتنات (Quanta) يعبر عنها وفقا لمعادلة بلانك المعروفة:

$$E = h\nu$$

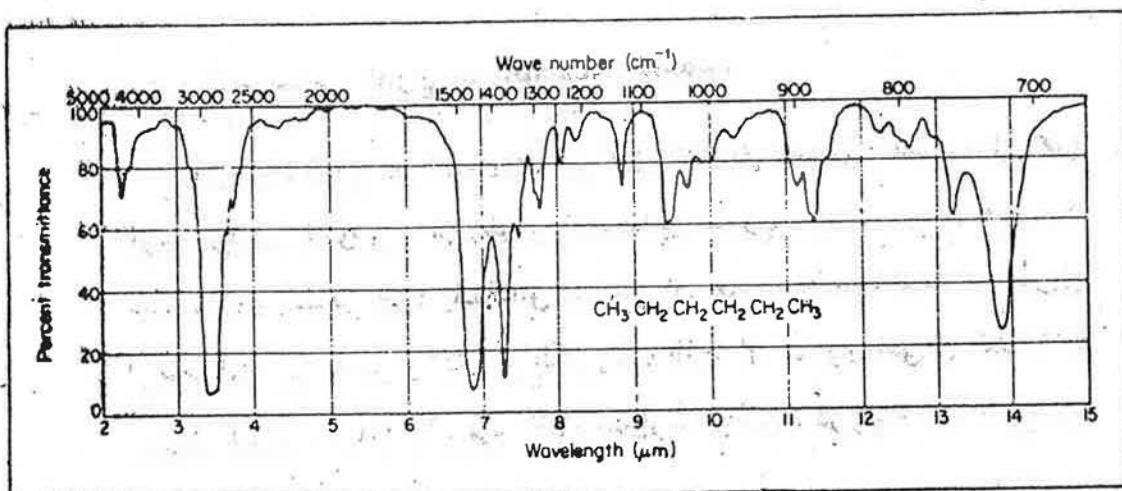
وعليه تقترح النظرية الكانتومية انه اذا حصل اصطدام الفوتون بال المادة (ذرة او ايون او جزيئه) فهناك احتالية محددة في انتقال الطاقة الى المادة بعملية غير متواصلة. وبتعبير بسيط ان المادة المستقبلة للأشعاع اما ان تتصطط طاقة الفوتون كاملة او لا تتصططها. وفي حالة امتصاص المادة للطاقة فانها سوف تنتقل عن مستوى طاقة او اعلى الى حالة اعلى (حالة مثارة):



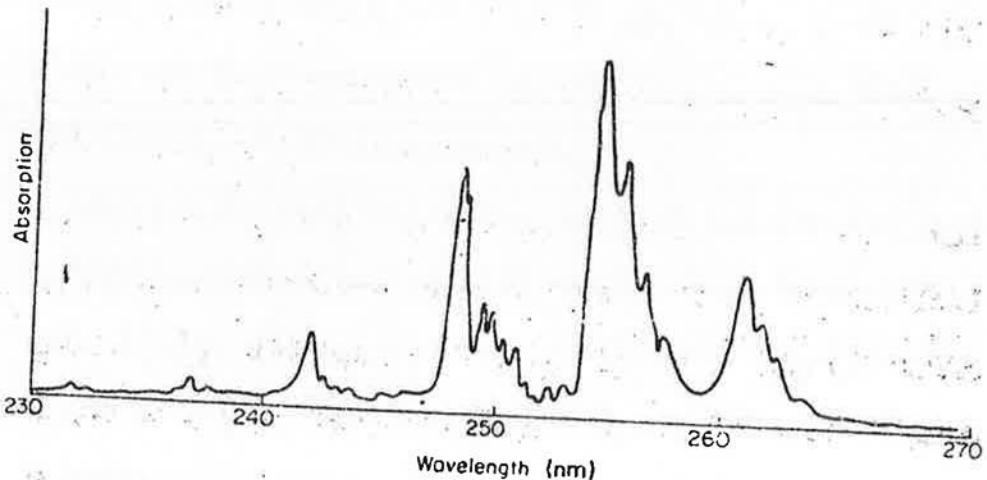
حيث ان M^* تثل الماده في حالة الاثاره، ان معظم المواد هي في حالة الطاقة الواطئه - حالة الممود (Ground state)، وعليه فان الامتصاص يتضمن الانتقال من الحالة الهايده الى حالة الاثاره (Excited state).

تكون مستويات الطاقة للذرء او للايون او للجزيء كمية ذات مقدار محددة من الطاقة ايضا (مكتنة) وهذا يقودنا الى حقيقة ان حصول امتصاص الاشعة يتطلب ان تكون طاقة الفوتونات (E) مساوية بال تمام للطاقة اللازمة للاتصالات المسوحة بين مستويات الطاقة للماده (الفرق الطاقي بينها ΔE) وبعكسه لا يحدث اي امتصاص.

تحتفل المواد عموما في تفاصيل مستويات طاقتها، ولذلك فانها لا تتقبل الطاقة الاشعاعية الا بكميات محددة وميزة خاصة بذات كل منها لاثارتها من مستوى طاقة الى اخر. وعلى هذا فان المواد المختلفة تظهر قابلية امتصاص مختلفة مما يجعل دراسة ترددات الاشعة المتخصصة لكل مادة اداة تحليلية جيدة. وعمليا فان رسم العلاقة بين مقدار الامتصاص (قياس النقصان في طاقة الاشعاع المار) كدالة لتردد الاشعاع او طول موجته او عدد موجته يعطي شكلا يدعى بطيف الامتصاص (Absorption spectrum). يبين الشكل (15.2) اطیاف نوذجية (أ) الهكسان في منطقة ماحت الماء (ب) التولوين في منطقة مافق البنفسجية.



(أ)



(ب)

الشكل (15.2 أ، ب) اطيف امتصاص نموذجية (أ) المكسان في منطقة ماحت الماء (ب)
التولوين في منطقة ماقوف البنفسجية

وتعتمد اطيف الامتصاص على جملة من العوامل من بينها الحالة الفيزيائية
لل المادة وطبيعة الفصائل المتصنة للأشعاع والوسط الذي توجد فيه. وفي مجال
الامتصاص سنتناول بالشرح نوعين متباينين من الامتصاص هما:
الامتصاص الذري والامتصاص المجزئي.

(1) الامتصاص الذري (Atomic Absorption)

يحدث هذا النوع من الامتصاص من قبل الدقائق احادية الذرة مثل ايجزة
الزئبق وعنصر الصوديوم. ان اطيف الامتصاص الذري بسيطة بسبب محدودية
عدد حالات الطاقة المختلفة للدقائق اذ يمكن ان تحدث الاشارة فقط عن طريق
ارتفاع الكترون واحد او اكثر من الكترونات الذرة الى مستوى اعلى في الطاقة كا
يفترضه الشكل (16.2) ولا وجود لاثارة اهتزازية او اثارة دورانية لهذا النوع من

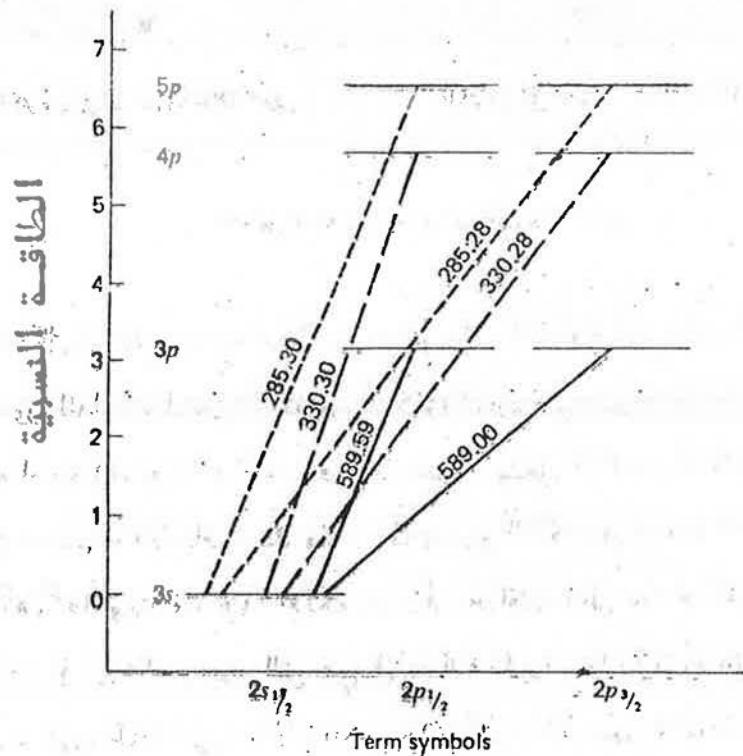
الدقائق:



الشكل (16.2) : امتصاص الذرة للأشعة

اما الشكل (17.2) يوضح عددا من مستويات الطاقة التي يمكن ان يرتفع اليها الكترون المدار الخارجي (الكترون التكافؤ) لذرة صوديوم متعادلة وهي في الحالة المامدة (المستقرة) في الظروف الطبيعية. يشغل الكترون التكافؤ في ذرة الصوديوم مستوى الطاقة $3s$ وفقا للتوزيع الالكتروني لذرة الصوديوم $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ ويتصف هذا الالكترون بأن طاقته اعلى من طاقة بقية الالكترونات في ذرة الصوديوم التي هي في حالة الممود. ولذلك فان امكانية اثارته الى مستوى طاقة اعلى، مثلا ($3s \rightarrow 3p$) تكون اكثر سهولة قياسا لاقرب الكترون له في مستوى طاقة اوطا وهذا ما يحدث في حالة تزويد الذرة بالطاقة المقنة اللازمة لذلك. فاذا سلطت على هذه الذرات اشعة تحتوي على الاطوال الموجية 589.00 و 589.59 نانوميتر فان الالكترونات مستوى الطاقة $3s$ ستتصدط طاقة الفوتونات المسلطة وتشار الى مستوى الطاقة $3p$ (يختلف مستوىيا بصفات اليرم فقط). ان الالكترون المثار يحاول العودة الى مستوى المامد في $3s$ وهذه الحالة ستكون مصحوبة بتحرر كمية مقننة من الطاقة (فوتونات) تعمد كيتها على الفرق بين مستويات الطاقة $3s$ و $3p$ ، وفي مثال الصوديوم بالذات يكون الضوء الاصفر الذي المعروف في لمب الصوديوم ومصابيح الصوديوم هو الاشعة المنبعثة. تعرف الحالة البسيطة التي يرتفع فيها الالكترون الخارجي الى

مستوى الطاقة الذي يليه مباشرة ومن ثم يعود لمستوى الأصل بالامتصاص الريني والانبعاث، وتتمثل ظاهرة الامتصاص الريني والانبعاث اساس التقنية المستخدمة في طيارة الامتصاص الذري.



الشكل (١٧-٢) : مخطط مستويات طاقة الكترون التكافؤ (٣s) في ذرة العسوديوم

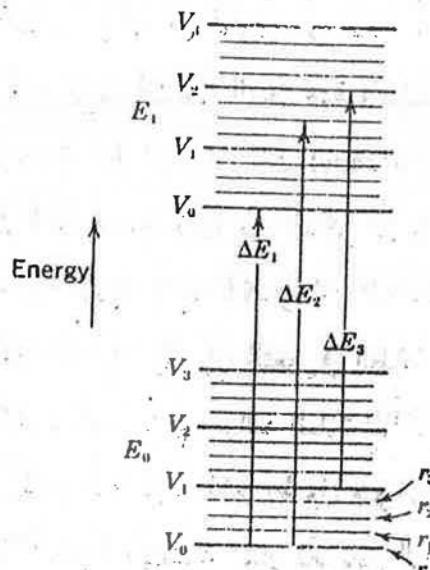
وقد يرتفع الكترون التكافؤ إلى مستوى طاقة أعلى من $3p$ ، مثلاً إلى $4p$ أو $5p$ إذا أعطي طاقة أكبر من حاجته لتكوين الريني. وفي هذه الحالة فإنه لن يعود إلى مكانه السابق في $3s$ بخطوة واحدة وإنما سوف يقضي بعض الوقت في مستويات وسيطية كما هي الحال في كرة تدرج على سلم. ومثل هذه الحالة لم تقد تتطابق مع تعريف الامتصاص الريني وإنما هي اعتقاد من ذلك. وفي بعض الأحيان عند استعمال مصدر ذي طاقة عالية فإن عدداً من الألكترونات (إضافة للكترون التكافؤ الخارجي) يمكن أن تثار بدرجات مختلفة.

ولهذا فان الاشعة الناتجة يمكن ان تحتوي على عدة اطوال موجية قصيرة مميزة والتي يكون اغلبها ضمن حدود المناطق البنفسجية والمرئية على هذه القاعدة تعتمد الطرق التحليلية المعروفة بطيافية الانبعاث (Emission spectroscopy). اما اذا اعطي مصدر الاشارة طاقة قصوى فانه من الممكن ان ينفصل الكترون داخلي من الذرة، وفي هذه الحالة يankan احد الكترونات المدارات العليا ليأخذ مكان الالكترون المفصول منه الفراغ. ولما كان التغير في الطاقة العائد لهذا الانتقال في المدار الداخلي هو اكبر بكثير مما في حالة اثارة الالكترونات الخارجية، فان الفوتونات النابعة تكون ذات تردد اكبر (طول موجي اقصر... لماذا؟). وهذا ما يحدث عند انبعاث الاشعة السينية لدى تعريض الذرات الى تصادمات مع الكترونات سريعة الحركة (مجلة).

(2) الامتصاص الجزيئي Molecular Absorption

المقصود بالامتصاص الجزيئي هو عملية امتصاص الإشعاع بواسطة الجزيئات متعددة الذرات. وتعتبر هذه العملية اكثر تعقيدا الى حد كبير مما هو عليه في حالة الامتصاص الذري وذلك لأن عدد حالات الطاقة تزداد زيادة كبيرة جدا. يبين الشكل (18.2) مستويات الطاقة الجزيئية غوفوجية، حيث تشير E_0 لمستوى الكتروني (Electronic level) في الحالة المأمدة و E_1 لمستوى الالكترون في الحالة المشارقة. ولكل من هذين المستويين الالكترونين عدة مستويات فرعية (Sub-levels) هي v_0, v_1, v_2, \dots مناظرة للحالات التذبذبية (الاهتزازية) الحاصلة للذرات في الجزيئة من خلال اواصرها وتعرف بمستويات حالات التذبذب (Vibrational levels)، وتقسم مستويات التذبذب هذه الى مستويات اخرى ناتجة عن دوران الجزيئة حول مركز جاذبيتها هي r_0, r_1, r_2, \dots الخ: تعرف بمستويات الحالات الدورانية (Rotational levels). وهنا فان الطاقة الكلية للجزيء (E_{Total}) وتعطى بالعلاقة الآتية:

$$E_{\text{Total}} = E_{\text{Elec.}} + E_{\text{Vib.}} + E_{\text{rot.}}$$



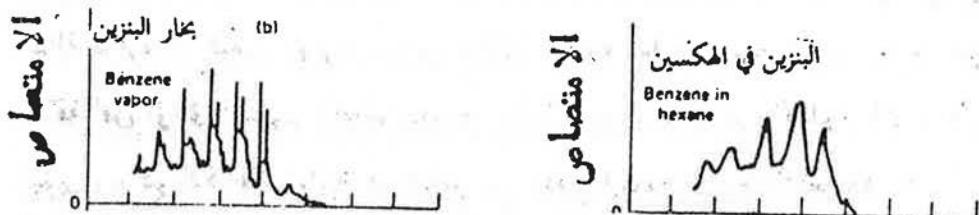
الشكل (18.2) مخطط لمستويات الطاقة الالكترونية والتذبذبية والدورانية في المجزئية

من الممكن، لانتقال الكتروني معين أن يتضمن تغيراً تذبذبياً بالإضافة إلى تغير دوري، وعلى سبيل المثال فان ΔE_1 و ΔE_2 و ΔE_3 تمثل انتقالات الكترونية بين نفس المجموعتين الالكترونين E_1 و E_2 ولكن لمستويات تذبذبية دورانية مختلفة. إن قواعد الانتقال في ميكانيك الكم تشير إلى أن بعض احتمالات الانتقالات المشار إليها غير مستقرة وإلى أن بعضها يهدى أكثر اختلاطاً من غيره، ولذلك يتراوح كل احتمال من قوي وظاهري معين (أشعاع ذو تردد أو طول موجي معين).

يشير الشكل (18.2) إلى الفرق في الطاقة بين مستويات حالة الممود والحالة المثارة الالكترونية كبير بالنسبة إلى الفرق في الطاقة بين مستويات التذبذب في الحالة الكهرومغناطيسية (يختلف عامل متعدداته من 10 إلى 100 تقريباً). كما أن الفرق بين مستويات الطلاقة الدورانية (أقل بـ 1000 إلى 10000 ضعف) في الطلاقة بين المستويات التذبذبية، وعليه فإن الطلاقة الالكترونية الالكترونية عالية لا يوفرها سوى الماء مناطق مانعة للبنفسجية والبرنسية، أما التقلبات بين

المستويات التذبذبية (ضمن المستوى الإلكتروني بالطبع) فتكون في منطقة ماحت
الحراء القريبة والمتوسطة في حين توفر طاقة منطقية ماحت الحراء بعيدة
والموجات المايكروية طاقة الانتقال بين مستويات الدوران.

ان حقيقة احتفال الانتقالات الإلكترونية يجوز ان تشمل انتقالات من والى
المستويات التذبذبية والدورانية المختلفة تعني ان اطيف امتصاص الجزيئات في
منطقة فوق البنفسجية وتحت ظروف ملائمة يمكن ان تظهر الامتصاصات الدقيقة
للمستويات التذبذبية والدورانية المتقاربة جدا، خاصة اذا مسجلت في الحالة
الغازية او في درجات حرارة واطئة جدا. اما في الاحوال الاعتيادية فتتلاحمك
(تدخل) حزم الامتصاصات الدقيقة المتقاربة مكونة حزما عريضة وقد يرافقها
بعض التراكيب الدقيقة المختلفة (الشكل 19.2):



الشكل (19.2) : اطيف مافوق البنفسجية للبنزين في الحالة البخارية وظهور الامتصاصات
الدقيقة مقارنة مع طيفه في المكسين.

ان المواد المختلفة وبصورة عامة تختلف في تفاصيل مستويات طاقتها ولذلك
فانها تظهر اطيف امتصاص مختلف في مناطق مافوق البنفسجية والمرئية وما تحت
الحراء. ان لاطيف الامتصاص المقاسة في كل منطقة طيفية استخدامات مهمة جدا
في الدراسات التحليلية كما سيتضح في الفصول القادمة.

Emission of Radiation (5.0.6.2) انباع الاشعاع

سبق وان ذكرنا انه يمكن مفاعلة الاشعاع الكهرومغناطيسي مع المادة بعدة طرائق كان من اهمها انتقال الطاقة من الاشعاع الى المادة في عملية سميت بـ(الامتصاص). اما العملية المعاكسة للامتصاص والتي يتحول فيها جزء من الطاقة الداخلية للمادة المارة الى طاقة مشعة فتدعى بالانباع (Emission)، اي ان المفاعلة بين الاشعاع الكهرومغناطيسي والمادة هو ظاهرة انعكاسية.

يمكن احداث الاشارة الابتدائية للمادة بفعل مصادر طاقة متنوعة تتضمن القوس والشارة الكهربائية، ان نوع اللب، القصف بالالكترونات، امتصاص الاشعة الكهرومغناطيسية (كحزم الاشعة السينية)... وغيرها. ولعموم هذه المصادر طاقة كافية لكسر الاواضف الكيميائية في المادة بحيث يمكن ملاحظة اطيف انباعها الذرية (Atomic Emission Spectra). ان بامكان العناصر الناتجة التي هي في حالة مثارة ان تبعث فوتونات ذات طاقات مميزة وذلك بعودتها الى مستوى ذي طاقة اقل او الى مستوى الحالة الهايدة، ولهذا ينبعث عدد من الاطوال الموجية - المتيز منه ذو الكثافة العالية هو الناتج من عملية العودة الى الحالة الهايدة.

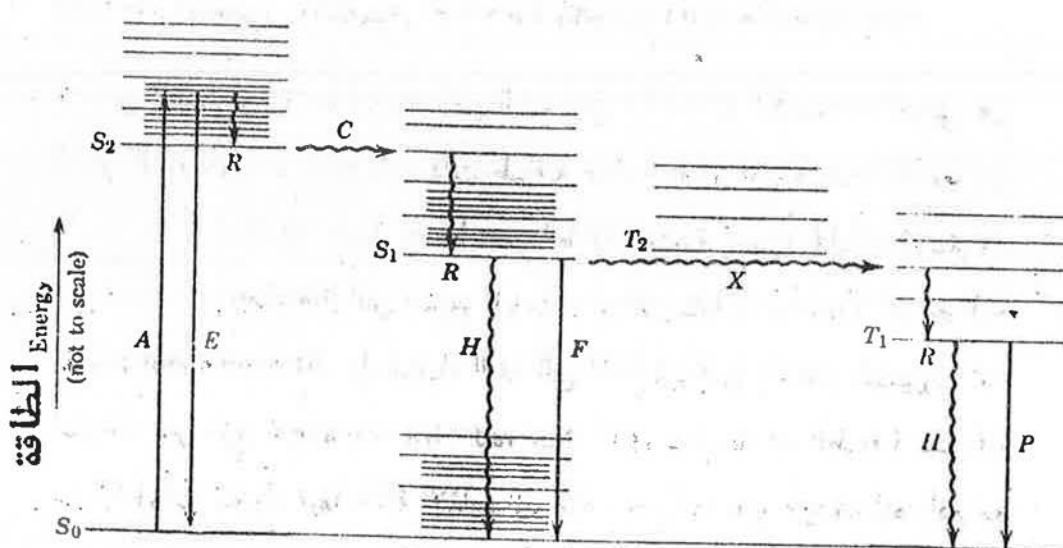
تألف اطيف الانبعاث الذري من خطوط حادة وقليلة نسبيا عند اطوال موجية مميزة للعنصر تسمى بالاطيف الخطية (Line Spectra) عندما تكون الاصناف منفصلة تماماً الواحد عن الآخر كما في الحالة الفازية. من ناحية اخرى فان اطيف الانبعاث للمواد الصلبة والسوائل تظهر وكأنها مستمرة بسبب العدد الكبير من الاطوال الموجية المتقاربة بحيث تندامك مع بعضها مما يجعل دون امكانية تحليلها بالاجهزه الاعتيادية البسيطة.

ان لاطيف الانبعاث الخطية والمستمرة اهمية في الكيمياء التحليلية التشخيصية كما سيتضمن مناقشة ذلك في الفصل الخاص بالامتصاص والانباع الذري.

6.0.2 التفلور والتفسفر Fluorescence and Phosphorescence

من المعلوم ان حصيلة امتصاص الدقائق للاشعاع الكهرومغناطيسي هي اثارتها الى مستوى او مستويات ذات طاقة عالية لفترة قصيرة جدا تراوح بين 10^{-10} ثانية، حيث بعدها تفقد الطاقة المتخصصة بسبب عمليات الاسترخاء (Relaxation Processes) التي تسمح للذرات او الجزيئات بالعودة الى الحالة المامدة (Ground state). واسترخاء الدقائق المثارة يكون بنوعين رئيسيين: اما استرخاء غير مشع (Non radiative relaxation) الذي يعني فقدان الطاقة بسلسلة من الخطوات تتحول فيها طاقة الاثارة الى طاقة حركية عن طريق التصادم مع جزيئات اخرى. وينتج عن ذلك زيادة طفيفة في درجة الحرارة. كما يمكن ان يكون الاسترخاء مشعا (Radiative relaxation) وهذا النوع يصاحبه انبعاث اشعاع عند عودة الدقائق المثارة الى حالة المامدة. ان عملية التفلور والتفسفر هما نتيجة للاسترخاء المشع.

ان خطط مستويات الطاقة الحقيقي للجزيئات اكثرا تعقيدا مما مذكور في الشكل (18.2) فالجزيئة في الحالة المنفردة (Singlet state) تكون جميع الكتروناتها مزدوجة البرم وهذا هو حال معظم الجزيئات في الحالة المامدة. وعندما يكون للجزيئة الكترونان برم غير مزدوج يقال للجزيئة بانها في الحالة الثلاثية (Triplet state) وتكون طاقتها اقل بقليل من الحالة المنفردة المنشورة لها وذلك لأن لازدواج الالكترونات المزدوجة طاقات اعلى مما لازدواج الالكترونات غير المزدوجة. ولفهم ظاهري التفلور والتفسفر (تسمى ايضا بظواهر الاضاءة) يكون مفيدا الاستعانة بالشكل (20.2) لتتبع ما يحصل عند امتصاص فوتون يرفع طاقة الجزيئة من حالتها المامدة الى مستوى تذبذب مثار في حالة منفردة مثارة S_2 (السهم A).



الشكل (20.2) رسم مستوى الطاقة البخطيطي للجاليتين المنفردة والثلاثية لجزيئة تبين ظواهر التفافر والتفسير

من الممكن للدقائق الثارة ان تفقد طاقتها المكتسبة من خلال احد المساك الاتية:

(1) رعا تعود الدقائق المثارة مباشرة الى حالاتها الامامية (السهم E) مع ابعاد فوتون له نفس طاقة فوتون الامتصاص الذي سبب اثارتها، وتدفع منه العميلية بالتفافر الرئيسي (Resonance fluorescence) التي تعتبر اساليب التقنية المستخدمة في موضوع التفافر الذري (Atomic fluorescence)، ان احتفال حضنول هذه العملية كبير عندما تكون الدقائق في الحالة الفانية وتحت ضغوط واطعية.

(2) يمكن للجزيئة ان تفقد طاقة الاشارة التذبذبية ضمن المستوى الالكتروني للحالة S_2 بسبب التصادمات وتهبط الى اوسطاً يمتد تدريجياً تدريجياً للحالة S_2 وتدعى هذه الحالة بالاسترخاء التذبذبي كاموض في السهم (R). ويمكن للجزيئة ان تنتقل بسهولة الى حالة منفردة S_1 لها طاقة مشابهة الى اقل طاقة L_2 ويدعى هذا الانتقال بالتحول الداخلي (Internal conversion) (السهم C).

بعدئذ تفقد الجزيئه الطاقة بسرعة وتصل نتيجة تصدامات اخرى (السهم R) الى ادنى اثارة للحالة المنفردة S_1 . وعند هذه الحالة من المُتَحَلِّ حصول احدى الحالات الاتية: فقد تعود الجزيئه الى الحالة المامدة باسترخاء غير مشع وتحوّل طاقة الاشعاع المتتص المتبقية الى حرارة (السهم H). او ان تعود مباشرة من الحالة S_1 الى الحالة S_0 بانبعاث اشعة (السهم F) وتدعى هذه الظاهرة بالتفلور الاعتيادي والذي يكون تردد اقل من تردد الاشعاع المتتص او تردد التفلور الرئيسي. ان انبعاث اشعة التفلور الاعتيادي يكون ضمن فتره حدودها (10^{-8} - 10^{-7} ثانية). وتتوفر قياسات التفلور طريقة جيدة للتعرف على كثير من الانظمة الجزيئية. فالعديد من المركبات العضوية وبعض المركبات اللاعضوية تتفلور في المنطقة المرئية عندما تثار باشعاع فوق البنفسجية، ويكون التفلور منها ايضا في انتاج اشعة سينية ذات طاقة واطئه عند اثارة الموجج باشعة سينية ذات طاقة اعلى.

(3) بامكان الجزيئه ان تتحول من الحالة المنفردة الى الحالة الثلاثيه الماظرة ($S_1 \rightarrow T_1$)، وتدعى هذه الظاهرة بالعبور داخل المنظومة (Intersystem) وتتضمن الظاهرة فك ازدواج الالكترونين وترك الجزيئه في مستوى تدبدي مثار (R) لاثبات ان تعاني استرخاء تدبديا (R) تصبح بعدها في الحالة T_1 ومن الممكن ان تعود بعض الدقائق من الحالة الثلاثيه T_1 الى الحالة المامدة S_0 عن طريق انبعاث فوتونات (السهم P) وتدعى هذه العملية الاخيرة بالتفسفر (Phosphorescence)، وهي ظاهرة مرادفة للتفلور غير انها تختلف عنه بشكل اساس يتمثل بتأخر انبعاث الطاقة المتتص بحيث ان معدل وقت انبعاث الفسفر يكون بين (10^{-2} الى 10^2 ثانية) بعد امتصاص الاشعة. تظهر انواعا قليلة من الجزيئات التفسير وان قياس حق الان ليس بتقنية تحليلية واسعة الانتشار مقارنة بتقنية التفلور او الامتصاص.

من الضروري الاشارة الى ان الدقائق في الحالة T_1 يمكن ان تعود الى الحالة الماءدة مع بعض حرارة (السهم H) نتيجة التصادمات المتكررة.

ان المعالجة الرياضية للعلاقات بين شدة التفلور والتركيز اعهد من المعالجات الرياضية الخاصة بعمليات الامتصاص لاسباب كثيرة لا يتسع المجال لذكرها هنا. وعلى اي حال ففي ابسط الاحوال يمكن وضع المعادلة الرياضية الآتية للتفلور:

$$F = P_0 K (1 - 10^{-A}) \quad 19-2$$

$$F = P_0 K (1 - 10^{-Ebc}) \quad \text{او}$$

حيث ان F قوة التفلور الذي يصل الى عبس (كافش) الجهاز و P_0 هي قوة الاشعاع مأ فوق البنفسجي الذي يدخل محلول K ثابت يعتمد على نوعية النظام والجهاز المستعملين و E ثابت يسمى ثابت الامتصاص المولي و b طول مر الاشعاع و c التركيز المولاري للمحلول.

وبالتبسيط الرياضي للمعادلة الاخيرة ينتج ان :

$$F = 2.3 K' P_0 bc \quad 20-2$$

$$F = K' C \quad \text{او ان}$$

حيث يضم الثابت K' جميع العوامل بعده التركيز C . ويعطي رسم العلاقة بين C و F خطًا مستقيماً تقريرياً (عندما لا تتعدى قيمة A مقدار 0.05) ومنها يمكن حساب تركيز المادة او محلول الجيوبول. اما في التركيز العالية فتبعد العلاقة عن الخط المستقيم وتتجه نحو شكل منحني.

المصادر

1- التحليل الكيميائي الآلي \ الدكتور عبد الحسن عبد الحميد الحيدري

2- Analytical Chemistry / Skoog and Douglas