

الفصل الاول

التحليل الكيميائي الالى

هو استخدام الالة الحديثة في التحليل النوعي والكمي للمركبات والعناصر الكيميائية ، وتصنف الطرق التحليلية الالية الى :

١ – الطرائق البصرية

٢ – الطرائق الكهربائية

٣ – طرق الفصل (الكروماتوغرافيا)

الطرائق البصرية :

وهي الطرق التي يتم فيها استخدام الطاقة الضوئية او الاشعاع الكهرومغناطيسي لاجراض التحليل النوعي والكمي للمواد والعناصر الكيميائية .

الاشعاع الكهرومغناطيسي :

(Electromagnetic radiation) وتقرأ اختصارا (EMR)، هي ظاهرة تأخذ شكل انتشار الذاتي للموجات في الفراغ أو المادة. وتتكون من عنصرين أو مجالين، هما مجال كهربائي وآخر مغناطيسي، ويتذبذبان بشكل عمودي على بعضهما البعض ويتعامدان على اتجاه القوة . تصنف الموجة الكهرومغناطيسية إلى عدة أنواع حسب تردد الموجة ؛ منها (حسب زيادة الموجة ونقصان في الطول الموجي) : موجة راديوية وموجات صغيرة وأشعة تيراهيرتز وأشعة تحت الحمراء وطيف مرئي وأشعة فوق بنفسجية وأشعة سينية بالإضافة إلى أشعة لكأما . هناك نافذة صغيرة من الترددات الموجية تحس بها أعين الكائنات الحية، وهو مايسمى بالطيف المرئي أو الضوء. تحمل الموجات الكهرومغناطيسية الطاقة والزخم الزاوي الممنوحة للمادة التي يتفاعل معها.

يرجع الفضل في اكتشافها إلى العالم جيمس ماكسويل الذي وضع فرضية نشوء الموجات الكهرومغناطيسية سنة ١٨٦٤ م، فقد كان معلوما حسب قانون فردي أن المجال المغناطيسي المتغير ينتج (يحرز) مجالاً كهربائياً متغيراً. فقام ماكسويل بصياغة قوانين حركة تلك الموجات الكهرومغناطيسية وهي المعروفة بمعادلات ماكسويل. ثم أثبت هنريك هيرتز لاحقاً صحتها - أن المجال الكهربائي المتغير ينتج بدوره مجالاً مغناطيسياً متغيراً، وبالعكس فالمجال الكهربائي يولد أيضاً مجالاً مغناطيسياً. وهكذا تنشأ الموجات الكهرومغناطيسية بقسميها الكهربائي والمغناطيسي . وهي تستطيع قطع مسافة كبيرة جداً وبسرعة كبيرة جداً هي سرعة الضوء دون أن تعاني اضمحلالاً في الفضاء . ولأن سرعة الموجات الكهرومغناطيسية التي تنبأ ماكسويل في المعادلة تتزامن مع سرعة الضوء المقاسة، مما استنتج ماكسويل بأن الضوء نفسه هو موجة كهرومغناطيسية.

قام هنريك هيرتز سنة ١٨٨٧ بعد موت ماكسويل بسبع سنوات بتجربة حيث بنى دائرة كهربائية غير متصلتين تعملان على نفس التردد فوجد أنه عند تغذية إحداهما بتيار كهربائي يتولد في إثرها تيار في الدائرة الأخرى، فأثبت العالم هرتز بالتجربة هذه النظرية الرياضية البحتة بعد سبعة سنوات من وفاة ماكسويل.

وفي عام ١٩٠١ نجح ماركوني لأول مرة في إرسال موجات كهرومغناطيسية عبر المحيط الأطلسي بواسطة دائرة كهربائية، حيث أمكن استقبال الموجات عبر المحيط.

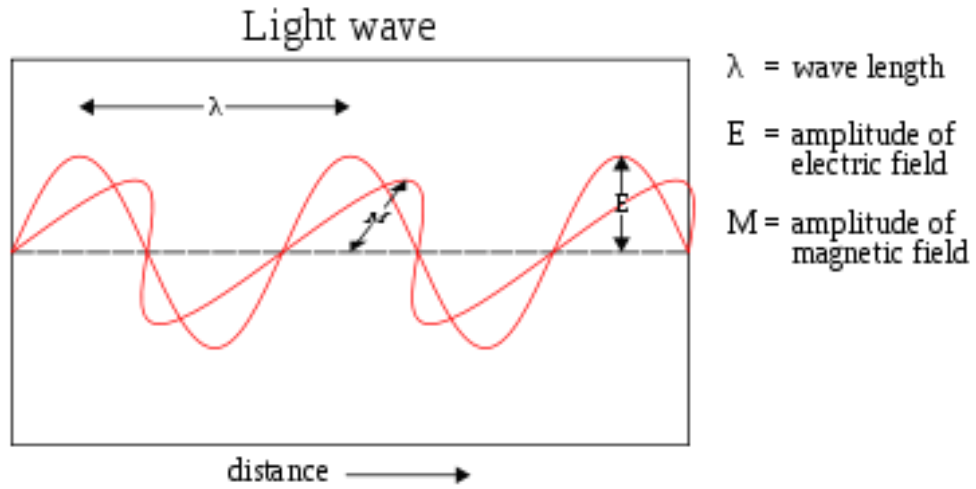
تنقسم الأشعة الكهرومغناطيسية إلى قسمين طبيعية وصناعية ولكنهما متماثلين في خواصهما:

• الأشعة الكهرومغناطيسية الطبيعية مثل الضوء والأشعة السينية التي تنتج من أغلفة بعض الذرات، وأشعة لكما التي تصدر من أنوية الذرات ذات النشاط الإشعاعي.

• الأشعة الكهرومغناطيسية التي ولدها الإنسان :

تنبث الدوائر الكهربائية التي تحمل تيارات متذبذبة عالية التردد أشعة كهرومغناطيسية على هيئة مجالين يتعامدان على بعضهما، أحدهما كهربائي والآخر مغناطيسي، ويتعامد مستوى أحدهما على مستوى الآخر. المجال المغناطيسي المتغير يولد المجال الكهربائي، كما أن المجال الكهربائي المتغير يولد المجال المغناطيسي.

وقد إتضح فيما بعد أن الإشعاع الكهرومغناطيسي تماثل تماما الموجات الكهرومغناطيسية للضوء وهي تتحرك في الفضاء بسرعة الضوء أي بسرعة ٢٩٩٧٩٦ كيلومتر في الثانية أو بسرعة ١٨٦٢٨٤ ميل في الثانية، ولها نفس خواص الضوء.



رسم توضيحي لتعامد المجالان الكهربائي E والمغناطيسي M في موجة كهرومغناطيسية.

الإشعاع الكهرومغناطيسي هو انتشار الأمواج الكهرومغناطيسية بمكوناتها الكهربائية والمغناطيسية في الفضاء ، ويتم هذا الانتشار مع اهتزاز الحقلين الكهربائي والمغناطيسي بحيث يشكلان زوايا قائمه مع بعضهما ومع اتجاه الانتشار . كما تقوم الموجات الكهرومغناطيسية بنقل الطاقة والعزم بانتشار الأشعة في الفراغ أو في المواد الشفافة مثل الزجاج، وتنتقل طاقة الشعاع وعزمه إلى المادة عند امتصاص المادة للشعاع . وتختلف الموجات الكهرومغناطيسية تماما عن موجات الصوت، فموجات الصوت تعتبر موجات ميكانيكية تحتاج إلى وسط مادي للانتشار فيه مثل الهواء والماء والمعادن وغيرها. أما الموجات الكهرومغناطيسية مثل الضوء فهي التي لا تحتاج لوسط مادي تنتقل فيه، فأشعة الشمس مثلا تصلنا في الفراغ وكذلك ضوء النجوم.

- وتوجد استخدامات كثيرة للأشعة الكهرومغناطيسية التي يولدها الإنسان . منها الإضاءة، جميع أنواع اللمبات يُصدر ضوءا عبارة عن موجات كهرومغناطيسية . والراديو، والتلفزيون، والرادار، والمحمول الخليوي، وغيرها . كما أن الاتصال بين الأرض ورواد الفضاء، وكذلك توجيه مركبات الفضاء والمركبات المتحركة التي يرسلها الإنسان إلى الكواكب المحيطة بنا مثل المريخ والقمر، كل هذه الاتصالات تتم بواسطة الأشعة الكهرومغناطيسية.

الطاقة الكهرومغناطيسية

أثبت العالم الألماني ماكس بلانك عام ١٩٠٠ من خلال دراسته لإشعاع الجسم الأسود أنه توجد علاقة بين طاقة الشعاع وطول موجته . فإذا رمزنا لطول الموجة شعاع ب (λ) فإن الطاقة المقترنة بها E (طاقة الشعاع) تعطى بالعلاقة :

$$\lambda / E = h c$$

حيث h ثابت طبيعي يسمى ثابت بلانك،

و c سرعة الضوء في الفراغ (وهي أيضا ثابت طبيعي).

كما أن الطاقة ترتبط مع التردد بالعلاقة التالية:

$$v E = h$$

حيث v التردد.

كما يرتبط تردد موجة كهرومغناطيسية بطول موجتها بالعلاقة (المعروفة أيضا عن الصوت):

$$c = v \cdot \lambda$$

حيث c سرعة الضوء في الفراغ.

حساب طاقة الشعاع الكهرومغناطيسي

علاقة بلانك المذكورة أعلاه تعطينا العلاقة بين طاقة الشعاع وتردده:

$$v E = h$$

حيث v التردد، و h ثابت بلانك.

نريد بواسطة تلك المعادلة حساب طاقة شعاع من وسط قمة منحني بلانك لأشعة الشمس وليكن شعاع ذو طول موجة ٥٠٠ نانو متر.

$$\text{حساب طول الموجة بالمتر} = 500 \cdot 10^{-9} \text{ متر}$$

$$= 5 \cdot 10^{-7} \text{ متر}$$

ونحسب تردد الشعاع من العلاقة :

$$\text{تردد الشعاع} = \text{سرعة الضوء (متر/ ثانية)} \div \text{طول الموجة (متر)}$$
$$= 3 \cdot 10^8 \text{ (متر/ ثانية)} \div 5 \cdot 10^{-7} \text{ (متر)} = 6 \cdot 10^{14} \text{ (1/ ثانية) أو هرتز}$$

$$\text{ثابت بلانك} = 6,6 \cdot 10^{-34} \text{ جول. ثانية}$$

$$= 6,6 \cdot 10^{-27} \text{ إرج. ثانية}$$

$$= 3,9 \cdot 10^{-10} \text{ إلكترون فولت. ثانية (eV. s)}$$

يستعمل الفيزيائيون في هذه الحالة ثابت بلانك كوحدة (الإلكترون فولت. ثانية) لتسهيل الحساب، حيث أن المقدار (بالجول. ثانية) صغير جدا.

نعوض الآن في معادلة بلانك، فنحصل على :

$$h = E \cdot \text{تردد الشعاع}$$

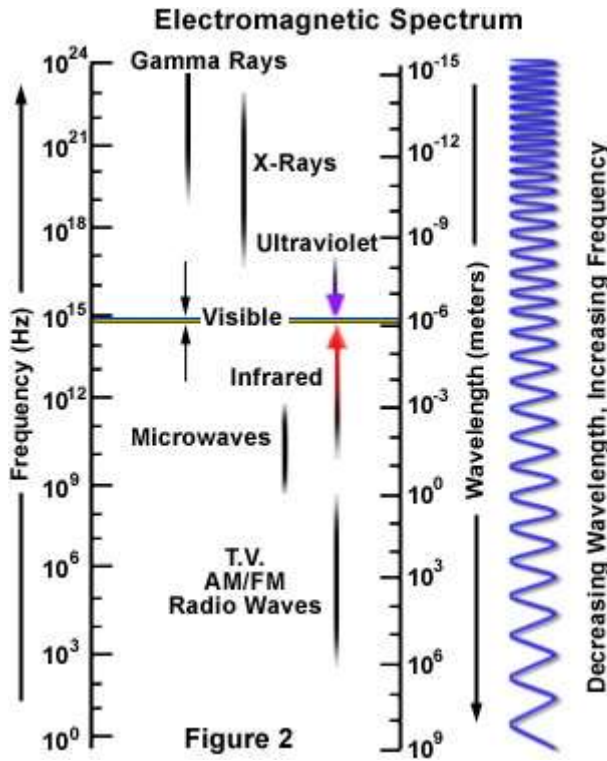
$$= 3,9 \cdot 10^{-10} \text{ (إلكترون فولت. ثانية)} \cdot 6 \cdot 10^{14} \text{ (1/ ثانية)}$$

$$= 2,3 \text{ إلكترون فولت}$$

أي أن شعاع الطيف ذو طول الموجة ٥٠٠ نانومتر له طاقة ٢,٣ إلكترون فولت. وهذا الشعاع هو شعاع من أشعة الطيف الشمسي ذو لون أخضر. كما يمكن حساب طاقة الشعاع بالواط إذا أردنا ولكن ٢,٣ إلكترون فولت بوحدة الواط ستكون مقدارا صغيرا جدا يصعب الاحتفاظ به في الذاكرة.

وهذا سبب تكون الأشعة الكهرومغناطيسية حيث ان تذبذب الشحنات المكونة للذرة يؤدي إلى انبعاث الطيف الكهرومغناطيسي والذي يقوم بدور الزنبرك هو درجة الحرارة التي تمد الشحنات بالطاقة أو اي نوع من انواع الإثارة Excitation مثل التصادمات وغيره. ويعتمد الطول الموجي

للأشعة الكهرومغناطيسية على درجة إثارة الشحنة ومن هنا نجد ان الطيف الكهرومغناطيسي له مدى واسع وللتميز بين الأطوال الموجية اعطيت اسماء مختلفة مثل اشعة المايكروويف والأشعة المرئية وأشعة اكس وأشعة جاما وهكذا كما نلاحظ في الشكل المقابل.



خصائص الأشعة الكهرومغناطيسية

الأشعة الكهرومغناطيسية تنتشر في الفراغ بسرعة ثابتة هي سرعة الضوء وقيمتها $3 \times 10^8 \text{ m/s}$. تنتقل هذه الأشعة في الفراغ وتنقل الطاقة من المصدر source إلى المستقبل receiver. تم اكتشاف هذه الأشعة على مراحل حيث كان العالم هيرتز 1887 Hertz أول من عمل في هذا المجال وكان في ذلك الوقت فقط أشعة الراديو والأشعة المرئية ومن ثم تم اكتشاف باقي الطيف الكهرومغناطيسي من خلال الملاحظات والظواهر الفيزيائية.

الأشعة الكهرومغناطيسية لها طول موجي λ وتردد n يحدد خصائصها وترتبط سرعة

الأشعة الكهرومغناطيسية مع التردد والطول الموجي من خلال المعادلة

$$c = n \lambda$$

كما هو واضح في الشكل المقابل مخططاً لكامل الطيف الكهرومغناطيسي حيث يبدأ من امواج الراديو ذات الطول الموجي الطويل والتردد المنخفض ثم منطقة اشعة المايكروويف ومنطقة الأشعة تحت الحمراء ثم منطقة الأشعة المرئية ثم منطقة الأشعة فوق البنفسجية ثم منطقة اشعة اكس ثم منطقة اشعة جاما. وهذا التسلسل هو تبعاً لزيادة تردد هذه الموجات. ولكل منطقة من مناطق الطيف الكهرومغناطيسي خصائص تميزها عن بعضها البعض وبناء عليه نتجت تطبيقات مختلفة لهذه الأشعة وللعلم فإن منطقة الطيف المرئي هي التي منحنا الله سبحانه وتعالى القدرة على رؤيتها وهي المنطقة التي تستجيب لها شبكية العين لتتمكن من رؤية الاشياء من حولنا.

الطيف الكهرومغناطيسي				
Energy (eV)	Frequency (Hz)	Wavelength (centimeters)	Wavelength (Angstroms)	Region
$< 10^{-5}$	$< 3 \times 10^9$	> 10	$> 10^9$	Radio
10^{-5} - 0.01	3×10^9 - 3×10^{12}	10 - 0.01	10^9 - 10^6	Microwave
0.01 - 2	3×10^{12} - 4.3×10^{14}	0.01 - 7×10^{-5}	10^6 - 7000	Infrared
2 - 3	4.3×10^{14} - 7.5×10^{14}	7×10^{-5} - 4×10^{-5}	7000 - 4000	Visible
$3 - 10^3$	7.5×10^{14} - 3×10^{17}	4×10^{-5} - 10^{-7}	4000 - 10	Ultraviolet
$10^3 - 10^5$	3×10^{17} - 3×10^{19}	10^{-7} - 10^{-9}	10 - 0.1	X-Rays
$> 10^5$	$> 3 \times 10^{19}$	$< 10^{-9}$	< 0.1	Gamma Rays

تجدر الإشارة إلى أن الأشعة الكهرومغناطيسية لها طاقة تعطى بالمعادلة

$$E = h \nu$$

هو ثابت بلانك

h

حيث أن الثابت

$$h = 6.6 \times 10^{-34} \text{ J.s}$$

عن طاقة الأشعة الكهرومغناطيسية

وتستخدم وحدة الالكترن فولت للتعبير

$$1 \text{ e.v.} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$$

نستنتج من ذلك أنه كلما زاد التردد ازدادت الطاقة وعليه فإن طاقة اشعة جاما اكبر ما يمكن في الطيف الكهرومغناطيسي وكما نعلم ان جسم الانسان يتحمل طاقة اقصاها طاقة الطيف المرئي وتعتبر طاقة الطيف فوق الازرق ضارة وتسبب حرق لخلايا الجسم وكذلك طاقة اشعة اكس تستطيع اختراق جلد البشري والتعرض لها يسبب خطورة كبيرة. سنقوم بدراسة كل منطقة من مناطق الطيف الكهرومغناطيسي على حدى لتوضيح المزيد من المعلومات عن تولدها واستخداماتها.

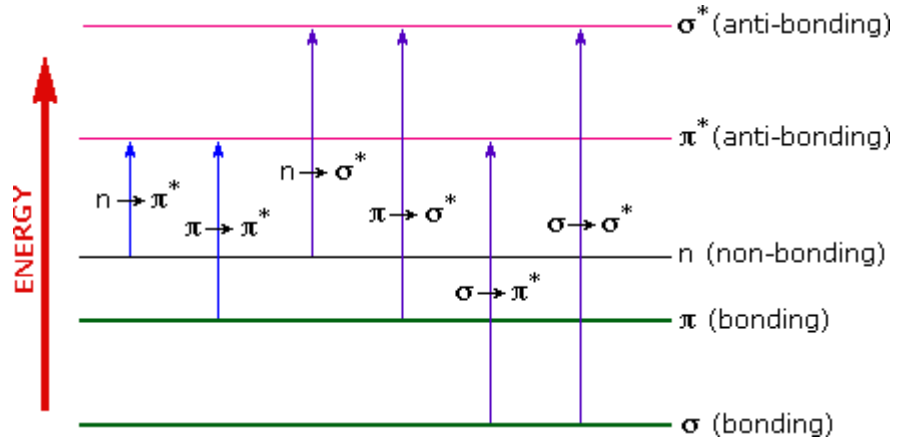
انواع الانتقالات الالكترونية :

أنواع الانتقالات المختلفة في طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية:
أولاً .. علينا أن نعطي تعريفاً دقيقاً لمصطلح (الانتقالات الألكترونية) وسنقول أنها تشمل ترقية الألكترونات من أحد المدارات الساكنة

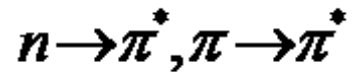
$$(\sigma, \pi, n)$$

إلى أحد المدارات المثارة..

$$(\sigma^*, \pi^*)$$



نلاحظ من الرسم أن هناك ٦ احتمالات للانتقالات الألكترونية.
ولكن المهم منها هما ٢ فقط لأن الأثرات الألكترونية التي تهتمنا هي التي لاتؤدي لحدوث تغير كيميائي وهما:



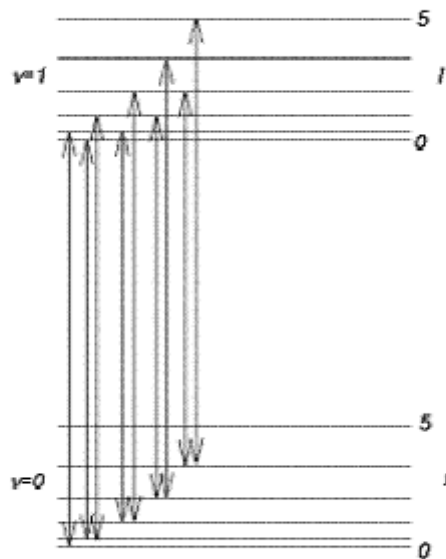
أما الأثرات الأخرى فتحتاج لطاقة عالية طول موجاتها أقصر من ٢٠٠ نانومتر وهي غير متوفرة بالأجهزة المستخدمة العادية.

الجهاز المستخدم:

جهاز قياس الأشعة فوق البنفسجية والمرئية يسمى المطياف. Spectro photometer.



عندما تمر الأشعة خلال المادة من فتحة العينة المخصصة فإن جزء من الأشعة سوف يمتص والجزء المتبقي سيمر من خلال المطياف وينتج عنه خطوط الطيف الخاصة بالمادة عند أطوال موجات مختلفة ويسجل بمؤشر رسم خاص ليعطي الطيف المطلوب.



هذا الطيف الناتج مميز للأشعة فوق بنفسجية والمرئية وسنرى ذلك لاحقاً ويسمى بـ " طيف الأمتصاص " وكننتجية لامتصاص الطاقة فإن الذرات أو الجزيئات المراد تعيين الطيف لها تمر من حالة السكون ذو الطاقة المنخفضة إلى حالة الأثارة ذو الطاقة الأعلى.

أن طاقة الأمتصاص لجزئ تنقسم إلى وحدات طاقة صغير تسمى الكوانتم وبالتالي فإننا سنشاهد الأنتقالات الألكترونية عند أطوال موجات محددة في الطيف على هيئة خطوط أو أعمدة حادة ولكن في الحقيقة ليست بهذه الحالة النموذجية تطبيق واضح في الطيف الملاحظ في طيف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية أن الطيف يتكون من مناطق امتصاص عريضة تغطي مساحة كبيرة من أطوال الموجات والسبب في ذلك أن مستويات الطاقة في كل حالة من الحالة الساكنة والمثارة في الجزئ تنقسم إلى مستويات طاقة ثانوية (دورانية واهتزازية) بالإضافة إلى الأنتقالات الألكترونية من مستويات الطاقة الأساسية.

سندخل الآن على مركباتنا العضوية ولكن قبل ذلك علينا أن نتوقف عند تعريفات هامة خاصة بطيف الأشعة المرئية والفوق بنفسجية:

الكرموفور: (Chromophor)
هو أي مجموعة لها القدرة على امتصاص الشعاع الكهرومغناطيسي بصرف النظر عن اللون مثل (الرابطة الثنائية (C=O,

الأكسوكروم: auxochrome
هو أي مجموعة مشبعة لا تمتص في مجال الأشعة فوق البنفسجية ولكن عند تبادلها مع الكرموفور تتغير طول الموجة التي يحدث عندها الأمتصاص كما تتغير شدة الأمتصاص مثل (OH,-Cl).

الأنتقال الأحمر : (Red shift)
هو ازاحة الأمتصاص نحو أطوال موجات أكبر.

الأنتقال الأزرق: (Blue shift)
هو ازاحة الأمتصاص نحو أطوال موجات أصغر.

الأنتقال لزيادة اللون: (Hyper chromic shift)
هو زيادة شدة الأمتصاص.

الأنتقال لنقصان اللون: (Hypo chromic shift)

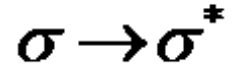
هو نقصان شدة الأمتصاص.

الحد الأقصى للأمتصاص: Maximum absorption
هو الطول الموجي الذي يحدث عنده أقوى امتصاص.

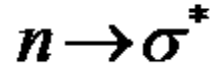
وسند خل لمركباتنا العضوية ..أخيراً !..

أولاً : المركبات العضوية المشبعة

هي المركبات التي تحتوي على روابط من النوع سيجما مثل الميثان والإيثان والبروبان
وفي هذه المركبات لا يحدث إلا نوع واحد من الأنتقالات وهو..



ولما كان هذا الأنتقال يتطلب مقدراً كبيراً من الطاقة فإن هذا النوع من المركبات يقع امتصاصها
في المنطقة فوق البنفسجية البعيدة أي عند أطوال موجات أقل من ٢٠٠ نانومتر
أما إذا احتوت هذه المركبات المشبعة على ذرة غير متجانسة مثل الأكسجين أو النيتروجين والتي
لها إلكترونات حرة مثل الأثيرات أو الكحولات لإن ذلك يؤدي لحدوث انتقال من نوع



والتي أيضاً تحتاج لطاقة عالية تقع في المنطقة فوق البنفسجية البعيدة ونظراً لعدم قدرة أجهزة هذا
الطيف على قياس هذه المنطقة سأقول وبكل أسف أنه وبالنسبة لهذه المركبات المشبعة فإن أطيف
الأشعة المرئية والفوق بنفسجية ليست مميزة للكشف عن وجودها.

ولأنها لا تُقرأ من قبل الجهاز استخدمت هذا المواد كمدبيات عضوية للمواد الأخرى حيث تقوم
بإذابتها ولكنها لا تتداخل معها في الطيف ويمكننا اعتبارها ميزة لها.

تصنف الاطيف الذرية الى نوعين :

١ – الاطيف الذرية

٢ – الاطيف الجزيئية

أطياف الامتصاص الذري : تعطي معظم المواد الصلبة إذا سخنت إلى درجة حرارة عالية جداً لهبة بيضاء ساخنة ، وينطلق منها إشعاع طول موجته مساوي لطول موجة الضوء المرئي ، يؤلف هذا الإشعاع عادة طيفاً مستمراً فلا يشكل مناطق مظلمة ..

للحصول على الطيف المستمر تستعمل العناصر أو المركبات ذات درجات الانصهار العالية ومن أهم هذه العناصر عنصر التنجستن ، المستعمل في مصابيح الإضاءة الكهربائية ، حيث يسخن بالكهرباء لدرجات حرارة عالية فيتوهج ويعطي الضوء الأبيض المعروف ذو الطيف المستمر ، والموجات الكهرومغناطيسية .. إذ نفذ خلال مادة ما فإن بعض موجات هذا الطيف تمتص ، وتعتبر هذه الموجات الممتصة مميزة للمادة التي امتصتها ، وبعبارة أخرى، فإن كل مادة تمتص موجات ذات أطوال معينة خاصة بها .

أما الشكل الناتج للطيف بعد نفوذه فلا يبقى مستمراً إذ يتألف من خطوط لذل ك يسمى بطيف الامتصاص...

ويمتص الجو الغازي المحيط بالشمس قسماً من الطيف المستمر لها ، وقد لاحظ فرونهورف خطوطاً سوداء في طيف الشمس المستمر بسبب الغازات الموجودة في جو الشمس وسُميت بخطوط فرونهورف .. ومن هذه الخطوط أمكن معرفة الغازات التي تمتص هذا الضوء ...

ولقد أدت دراسة أطياف الانبعاث للغازات إلى تطوير طرق اختبار المواد المجهولة سواءً كانت سائلة أو غازية أو صلبة ملونة أو عديمة اللون إذ أنها تمتص موجات ذات أطوال معينة من الضوء الأبيض..

فتمتص المواد الشفافة الملونة أطوال موجية معينة من الضوء المرئي وفي بعض الأحيان يحدث الامتصاص في منطقة فوق البنفسجي أو دون الحمراء.

والمواد التي لا تمتص الضوء الأبيض يمكن أن تمتص موجات ذات أطوال مميزة من الأشعة الحمراء أو فوق بنفسجية وهي طريقة أخرى لمعرفة وجود العنصر أو المركب في المادة ...

ويمكن للأجهزة الإلكترونية الحديثة أن تسجل طيف الامتصاص ذاتياً كما يمكن من دراسة هذا الطيف معرفة المواد سواءً كانت عناصر أو مركبات وطريقة ارتباط العناصر ببعضها داخل المركبات....

أطياف الإصدار " الانبعاث (Emission Spectrum)

تعطي العناصر عندما تمتص كمية كافية من الطاقة طيفاً يُسمى طيف الانبعاث فلو سُخن عنصر ما باللهب ، أو بواسطة قوس كهربائي فإن الطاقة التي يمتصها هذا العنصر تؤدي إلى تهيج ذراته بمعنى أن هذه الطاقة التي سلطت على ذرات العناصر أدت إلى اختلاف مواضع الإلكترونات في تلك الذرات ، أو بعبارة أخرى فإن ذرات العنصر تحتوي في الظروف العادية على أقل كمية من

الطاقة فهي مستقرة ، لذلك تُسمى هذه الحالة بحالة الاستقرار ، أو الحالة الأساسية Ground State أما إذا تعرضت لكمية من الطاقة فإن الإلكترونات وخصوصاً الموجودة منها بعيداً عن النواة تمتص كمية من هذه الطاقة مما يجعله يُقذف إلى مستوى طاقة أعلى من المستوى الذي كان عليه ، وفي هذه الحالة يُقال أن الذرات في حالة تهيج Excitation State وعندما تعود الذرات من حالة التهيج إلى حالة الاستقرار ثانية بعد زوال المؤثر الخارجي " الطاقة " فإنها تطلق الطاقة التي امتصتها على هيئة إشعاع يكون في بعض الأحيان في مجال الضوء المرئي وفي البعض الآخر يكون على هيئة إشعاع غير مرئي ، وأياً كانت الحالة فإن الإشعاع المنطلق هذا يُسمى طيف الانبعاث ، وإذا مر هذا الطيف خلال موشور مطياف فإنه يتحلل إلى مكوناته من موجات..... وهناك نوعان من طيف الإصدار " الانبعاث " هما : طيف المستمر والغير مستمر " الطيف المتقطع "

١ – الطيف المستمر

يتكون الطيف المستمر من حزمة غير متقطعة من ألوان وأطوال جميع الموجات المرئية وذلك مثل الطيف الذي تعطيه غالب المواد الصلبة عند درجات حرارة عالية " أبيض ساخن " .. فلا يمكن تحديد عدم غياب لون فراغات داكنة عند تحليل الضوء بالمطياف .. ويمكن استخدام العناصر و المركبات ذات درجات الانصهار العالية كمصادر ملائمة للطيف المستمر ... فيستخدم التجسطن في المصابيح الكهربائية للإضاءة ليلاً..

٢ – الطيف المتقطع

يتكون طيف الإصدار غير المستمر لمادة من نمط لخطوط مضيئة على أرضية داكنة ويُسمى بخط الطيف المرئي الطيوف الخطية ... وقد أدى هذا إلى اكتشاف بعض العناصر ، من ذلك مثلاً أنه تم اكتشاف العناصر التالية ما بين سنة ١٨٦٠ وسنة ١٨٧٩ :

الريبيديوم والسيزيوم والثاليوم والإنديوم والجاليوم والأسكنديوم ، وذلك لأن بعض المواد الخام أعطت عندما فحصت بواسطة

المطياف خطوط لا تشبه خطوطاً العناصر المعروفة في ذلك الوقت .. كما أن طيف الانبعاث أدى إلى اكتشاف غاز الهيليوم في الشمس عام ١٨٦٨ ، ولم يعرف وجوده في الأرض إلا في عام 1895 .

الليزر

(بالإنكليزية: LASER وهي اختصار لعبارة Amplification by Stimulated Light Emission of Radiation وتعني تضخيم الضوء بانبعاث الإشعاع المحفز) عبارة عن حزمة ضوئية ذات فوتونات تشترك في تردداتها وتتطابق موجاتها بحيث تحدث ظاهرة التداخل البناء بين موجاتها لتتحول إلى نبضة ضوئية ذات طاقة عالية.

تستخدم أشعة الليزر في العلاج الطبي، وعلاج العين بصفة خاصة . وفي الصناعة ع م استخدام الليزر في قطع الحديد والألواح المعدنية السميكة . وهو يقطع بدقة كبيرة وفقا لنماذج بالغة التعقيد . كما استخدم شعاع الليزر في القياس الدقيق لبعده القمر عن الأرض.

يستخدم الليزر أشعة ضوئية لها نفس طول الموجة وهي تتولد في أنواع معينة من البلورات النقية . ويعمل جهاز الليزر على تسوية طول الموجات الضوئية بحيث تكون جميعها في نفس الطور، فتشدد طاقتها . يبين الشكل المجاور الموجات الضوئية التي هي في نفس الطور، فيحدث ما يسمى في الفيزياء تداخل بناء للموجات الضوئية.

ويمكن تشبيه نبضة شعاع الليزر بالكتيبة العسكرية حيث يتقدم جميع العسكر بخطوات متوافقة منتظمة . وبينما يشع امصباح عادي الضوء في موجات ضوئية مبعثرة غير منتظمة فلا يكون لها طاقة الليزر، فتكون كالناس في الشارع كل منهم له اتجاه غير الآخر . ولكن باستخدام لبلورات من مواد مناسبة (مثل الياقوت الأحمر) عالية النقاوة يمكن تحفيز إنتاجها لأشعة ضوئية من لون واحد (أي ذو طول موجة واحدة) وكذلك تكون في طور موجي واحد . عندئذ تتطابق الموجات على بعضها البعض - عن طريق انعكاسها عدة مرات بين مرآتين داخل بلورة الليزر فتصبح كالعسكر في الكتيبة - فتتنظم الموجات وتتداخل تداخلا بناء وتخرج من الجهاز بالطاقة الكبيرة المرغوب فيها

أنواع الليزر

- ليزر الغاز (CO_2 ثاني أكسيد الكربون، Excimer LASER)
- ليزر السائل
- ليزر اشباه الموصلات (ليزر شبه الموصلات)
- ليزر الحالة الصلبة (نيوديميوم ياغ Neodymium-YAG LASER)

أنواع ومبادئ تشغيل الليزر

موجات من الليزر متوفرة تجاريا . أنواع الليزر المبينة أعلاه تعطي خطوط الليزر المتميزة و طول الموجة . ونذكر أدناه أنواع الليزر التي تصدر ضوءا في نطاق الموجة الطويلة، والتقنية المتبعة واللون ونوع مادة الليزر.

الليزر الغازي

تستخدم غازات كثيرة لإنتاج شعاع الليزر، وهي تستخدم في أغراض كثيرة . . (HeNe) ليزر الهيليوم النيون الذي ينبعث في مجموعة متنوعة من الموجات في نطاق ٦٣٣ نانومتر، وهو شائع في التعليم نظرا لتكلفتها المنخفضة.

ليزر ثاني أكسيد الكربون

يمكن أن ينبعث بقدره عدة مئات كيلوات عند ٩.٦ ميكرومتر و ١٠.٦ ميكرومتر، وغالبا ما تستخدم في صناعة القطع واللحام. تبلغ كفاءة ليزر ثاني أكسيد الكربون أكثر من ١٠٪.

ليزر أيون الأرجون

ينبعث ضوء في نطاق طول الموجة من ٣٥١ نانومتر إلى- ٥٢٨.٧ نانومتر. اعتمادا على البصريات وأنبوب الليزر، وعلى عدد مختلف من الخطوط الصالحة للاستعمال، لكن الخطوط الأكثر شيوعا هي ٤٥٨ نانومتر و ٤٨٨ نانومتر و ٥١٤.٥ نانومتر. والنيتروجين عرضية التفريغ الكهربائي في الغاز عند الضغط الجوي. الليزر الغازي رخيص والأشعة فوق البنفسجية الناتجة لها طول موجة ٣٣٧.١ نانومتر.

المعادن يزر ايون هي ليزر الغاز التي تولد موجات الأشعة فوق البنفسجية العميقة . الهليوم— فضية (224 HeAg) نانومتر والنيون—النحاس (248 NeCu) نانومتر مثالين. هذه الليزر بشكل خاص Is التذبذب الضيقة لأقل من ٣ غيغاهيرتز، مما يجعلهم مرشحين للاستخدام.

الليزر الكيميائي

الليزر الكيميائية تعمل بواسطة تفاعل كيميائي، ويمكن أن تحقق القوى عالية في عملية مستمرة، فعلى سبيل المثال، في ليزر فلوريد الهيدروجين (٢٧٠٠-٢٩٠٠ نانومتر) وفلوريد الديوتيريوم الليزر (٣٨٠٠ نانومتر) في رد فعل هو مزيج من الهيدروجين أو الديوتيريوم الغاز مع نواتج الاحتراق من الاثيلين في ثلاثي فلوريد النتروجين.. كانوا اخترعها جورج C. بيمنتل.

ليزر الجوامد

مواد الليزر الصلبة تحتوي في العادة على "المنشطات" حيث تشوب بلورة أحادية بالأيونات التي توفر الطاقة اللازمة. وعلى سبيل المثال، كان أول ليزر يعمل هو ليزر الروبين وهو مصنوع من بلورة الياقوت (الكروم - أكسيد الألمنيوم). كذلك يستخدم الكروم أو النيوديميوم كمشوبات. وينتمي إلى فئة ليزر الجوامد أيضا ألياف الليزر، باعتبارها وسيلة فعالة وعملية، وهي تستخدم في الكتابات على المصنوعات وأجزائها، كما تستخدم في لحام المعادن.

ليزر اشباه الموصلات

هي نوع من أنواع ليزر الجوامد، ولكن في المصطلحات العرفية الليزر "ليزر الحالة الصلبة" تستثنى اشباه الموصلات من هذا الاسم.

النيوديميوم هو مشترك تشويب في مختلف البلورات الأحادية، بما في ذلك إيتيريوم (الثانية : ايفو ٤)، إيتيريوم فلوريد الليثيوم (الثانية : YLF) وإيتيريوم الألومنيوم العقيق (الثانية : ان دي). كل هذه المشوبات يمكن ان تنتج ليزر عالي بلنسبة إلى طيف الأشعة تحت الحمراء بطول موجة ١٠٦٤

نانومتر. وهي تستخدم لقطع المعادن واللحام ووسم المعادن والمواد الأخرى، وأيضا في التحليل الطيفي ولإعادة ضخ صبغة الليزر.

ليزر شبه الموصلات أيضا شائعة الاستعمال في ترددات أو أطوال موجة مختلفة، تستهدف لإنتاج الضوء ٥٣٢ نانومتر (الأخضر، مرئيا)، ٣٥٥ نانومتر الأشعة فوق البنفسجية و ٢٦٦ نانومتر (الأشعة فوق البنفسجية) عندما يكون ضوء تلك الموجات مطلوبا . إيتريبيوم، هولميوم، الثوليوم، والإيبيوم هي الأخرى مشتركة في ليزر الجوامد في النطاق ١٠٢٠-١٠٥٠ نانومتر. إيتريبيوم يستخدم في بلورات مثل روب واي بي دي ، روب واي ، روب واي، روب واي : أنظمة هوائية، روب واي : بنين، روب واي : CaF2، وعادة ما تعمل في مختلف أنحاء ١٠٢٠-١٠٥٠ نانومتر. فهي فعالة جدا ويهكن أن تعمل بالطاقة العالية بسبب عيب صغير الكم ارتفاع قوى للغاية في البقول قصير جدا لا يمكن أن يتحقق مع روب واي بي دي . هولميوم - مخدر يغ بلورات تنبعث منها في ٢٠٩٧ نانومتر وشكل فعال الليزر التي تعمل على أطوال موجات الأشعة تحت الحمراء بقوة تمتصه الأنسجة الحاملة للمياه. من هو، ان دي عادة ما تعمل في وضع نابض، ومرت عبر الألياف الضوئية الأجهزة الجراحية للمفاصل تطفو على السطح، وإزالة تسوس من الأسنان، وتتبخر والسرطانات، ويطحنون الكلى والمرارة الحجارة.

الفصل الثاني

امتصاص الأشعة فوق البنفسجية

الأشعة فوق البنفسجية (بالإنجليزية : Ultraviolet) هي موجة كهرومغناطيسية ذات طول موجي أقصر من الضوء المرئي لكنها أطول من الأشعة السينية سميت بفوق البنفسجية لأن طول موجة اللون البنفسجي هو الأقصر بين ألوان الطيف . ومداهها الموجي يبدأ من ٤٠٠ نانومتر إلى ١٠ نانومتر، وطاقتها تبدأ من ٣ eV إلى ١٢٤ eV. وتوجد أشعة فوق البنفسجية في أشعة الشمس، وتنبعث بواسطة التفوس الكهربائي أو الضوء الأسود . وكما هي أشعة مؤينة فقد تسبب تفاعلا كيميائيا، وتجعل العديد من المواد متوهجة أو مسفرة. وقد ادرك الكثير من الناس تأثير الأشعة فوق البنفسجية على الجسم مسببة حالات من ضربة شمس، ولكن طيف تلك الأشعة لها تأثيرات أخرى قد تكون مفيدة أو مضرّة لصحة البشر.

أنواع الأشعة فوق البنفسجية

تقسم الأشعة فوق البنفسجية إلى عدة موجات متداخلة مع بعضها البعض كما بالجدول حسب مشروع معيار ايزو (ISO-DIS-21348) في تحديد الإشعاعية الشمسية

اسم الموجة	الرمز	طول الموجة بنانومتر	كمية الطاقة لكل شحنة فوتون
------------	-------	---------------------	----------------------------

3.10–3.94 eV	400ن.م–320 ن.م	UVA	أشعة فوق بنفسجية طويلة أو الضوء الأسود
3.10–4.13 eV	400ن.م–300 ن.م	NUV	الموجة القريبة
3.94–4.43 eV	320ن.م–280 ن.م	UVB	الموجة المتوسطة أو موجة B
4.13–6.20 eV	300ن.م–200 ن.م	MUV	Middle
4.43–12.4 eV	280ن.م–100 ن.م	UVC	الموجة القصيرة أو موجة C
6.20–10.2 eV	200ن.م–122 ن.م	FUV	Far
6.20–124 eV	200ن.م–10 ن.م	VUV	فراغية Vacuum
10.2–124 eV	121ن.م–10 ن.م	EUV	قصوى Extreme

بتقنية الطباعة الحجرية (photolithography) والليزر تستخدم أشعة فوق بنفسجية عميقة (Deep UV أو DUV) وهو للأطوال الموجية التي أقل من 300 ن.م. سميت الأشعة الفراغية بهذا الاسم لأن الهواء يمتصها بقوة، لذا فاستخداماتها تكون بالفراغ فقط. في النطاق الموجي ما بين 150–200 ن.م فإن الأكسجين هو العنصر القوي الذي يمتص تلك الأطوال الموجية، لذا فالعمليات الصناعية التي تحتاج لتلك الموجات يجب أن تتم في جو خال تماما من الأكسجين، ويستخدم عنصر النيتروجين النقي بشكل عام هنا لمنع الحاجة إلى غرف فراغية.

قانون بير لامبرت

قانون بير لامبرت (بالإنجليزية: Beer–Lambert law) أو قانون بير، أو قانون بير- لامبرت- بوغير، هو علاقة تجريبية تربط امتصاص الضوء بخصائص المادة التي يعبر الضوء من خلالها. تم اكتشاف القانون من قبل الفرنسي بيير بوغير قبل 1729. وغالبا ما يسند القانون إلى جوان لامبرت، الذي استشهد بـ"تجربة بوغير الضوئية عن توهين الضوء" في كتابه "Photometria"

في عام ١٧٦٠. لاحقاً قام أوغست بير بتوسيع قانون الامتصاص الآسي في عام ١٨٥٢ ليتضمن تركيز المحاليل في "معامل الامتصاص".

ينص القانون على وجود ارتباط لوغاريتمي بين نفاذية، T ، الضوء خلال المادة وحاصل ضرب معامل امتصاص المادة، α ، والمسافة التي يقطعها الضوء خلال المادة l . ويمكن لمعامل الامتصاص بدوره أن يكون حاصل ضرب إما الامتصاصية المولية ϵ ، وتركيز c للمواد الماصة في المادة، أو مساحة المقطع العرضي للامتصاص، σ ، وكثافة (عدد) N جزيئات المادة الماصة.

في حالة السوائل تكتب هذه العلاقة بالشكل:

$$A \equiv \log_{10} \left(\frac{I_0}{I_1} \right) = \alpha l c$$

بينما تكتب في حالة الغازات، وخصوصاً بين الفيزيائيين من أجل المطيافية والطيفية الضوئية (spectrophotometry)، بالشكل التالي:

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\alpha' l} = e^{-\sigma \ell N}$$

حيث I ، و I_0 هي شدة قدرة الضوء الساقط قبل وبعد عبوره للمادة، بالترتيب.

يعبر عن النفاذية (transmission or transmissivity) بمصطلح الامتصاصية (absorbance) والذي يعرف بالنسبة للسوائل بالشكل:

$$A = -\log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right)$$

بينما يعرف عادة في الغازات بالشكل:

$$A' = -\ln \left(\frac{I}{I_0} \right)$$

هذا يعني أن الامتصاصية تصبح بعلاقة خطية مع التركيز (أو رقم الكثافة للمواد الماصة) بحسب العلاقة:

$$A = \epsilon l c = \alpha l$$

و

$$A' = \sigma \ell N = \alpha' l$$

لكلا الحالتين وبالترتيب.

وهكذا، إذا عرفت المسافة المقطوعة والامتصاصية المولية (أو مساحة مقطع الامتصاص)، وقيست الامتصاصية، يمكن استنتاج تركيز المادة (أو رقم كثافة المواد الماصة).

بالرغم من أن عدة من المعالجات السابقة تستخدم كقانون بير لامبرت، إلا أن الاسم يجب أن يخص بالذات المعادلتين الأخيرتين. السبب تاريخي، وذلك لأن قانون لامبرت نص على أن الامتصاص يتناسب مع طول المسلك الضوئي، بينما نص قانون بير على أن الامتصاص يتناسب مع تركيز الجزيئات الماصة في المادة

إذا تم التعبير عن التركيز كجزء مولي، أي بدون واحدة، فتأخذ عندها الامتصاصية المولية ϵ نفس واحدة معامل الامتصاص، أي مقلوب الطول cm^{-1} . وعلى أية حال، إذا تم التعبير عن التركيز بالمول في واحدة الحجم، تستخدم من أجل الامتصاصية المولية ϵ واحدة $\text{cm}^{-1} \cdot \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ، وأحياناً تحول الواحدة إلى $\text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}$.

الاشتقاق

لنفترض بأننا نصف جزيئات بأن لها مساحة مقطع الامتصاص σ (مساحة)، معامدة لطريق الضوء المسلوك خلال محلول ما، عندها يتم امتصاص فوتون من الضوء إذا اصطدم بإحدى الجزيئات، أو ينفذ إذا لم يصطدم. dz نعرف z كمحور موازي لاتجاه تحرك فوتونات الضوء، و A المساحة، و dz سماكة (على طول المحور z) الشريحة ثلاثية الأبعاد من مسلك الضوء. سنفترض أن dz صغيرة جداً بحيث أن لا يحجب أي جسيم جسيماً آخر عند النظر باتجاه المحور z . ويكون تركيز الجسيمات في الشريحة ممثلاً بـ N .

إن جزء الفوتونات الممتصة أثناء عبورها من هذه الشريحة يكون مساوياً لمساحة العتامة الكلية للجسيمات في الشريحة $\sigma AN dz$ ، مقسومة على مساحة الشريحة A ، فينتج $\sigma N dz$. إذا كتبنا عدد الفوتونات الممتصة في الشريحة dI_z ، والعدد الكلي للفوتونات الساقطة على الشريحة I_z ، تعطى عندها كمية الفوتونات الممتصة في الشريحة بالصيغة:

$$\frac{dI_z}{I_z} = -\sigma N dz.$$

يمكن الحصول على حل هذه المعادلة التفاضلية البسيطة بمكاملة الطرفين للحصول على I_z كتابع لـ z :

$$\ln(I_z) = -\sigma N z + C.$$

اختلاف الشدة في الشريحة من أجل السماكة الحقيقية ℓ هو I . عند $z = 0$ ، و I_0 عند $z = \ell$. باستخدام المعادلة السابقة، يكتب الفرق في الشدة كما يلي:

$$\ln(I_0) - \ln(I_\ell) = (-\sigma_0 N + C) - (-\sigma \ell N + C) = \sigma \ell N$$

بإعادة ترتيب المعادلة تصبح بالشكل:

$$T = \frac{I_1}{I_0} = e^{-\sigma \ell N} = e^{-\alpha' \ell}$$

وهذا يعني أن:

$$A' = -\ln\left(\frac{I_1}{I_0}\right) = \alpha' \ell = \sigma \ell N$$

و

$$A = -\log_{10}\left(\frac{I_1}{I_0}\right) = \frac{\alpha' \ell}{2.30} = \alpha \ell = \epsilon l c$$

من الضروري اعتبار الأخطاء في الافتراض الموجود في هذا الاشتقاق، وخصوصاً بأن كل جسيم ماص يتصرف بشكل منفصل مع الضوء. يحدث الخطأ عندما تتوضع الجسيمات على طول المسلك الضوئي بحيث تصبح الجسيمات مختبئة ومحجوبة بالجسيمات الأخرى. يقترب الافتراض من الصحة فقط في بعض المحاليل الممددة، ويصبح غير دقيق مع زيادة تركيز المحاليل، أو بزيادة طول المسلك الضوئي.

ومن الناحية العملية، فإن دقة الافتراض هو أفضل من دقة معظم القياسات المطيافية حتى قيمة امتصاصية مساوية 1 (أو: $I_1 / I_0 = 0.1$) وبتقريب جيد، فقياسات الامتصاصية في هذا المجال تكون على علاقة خطية مع تركيز المواد الماصة في المحلول. عند قيم كبيرة للامتصاصية، سنقل قيمة التركيز المقدره بسبب تأثير حجب الجزيئات مالم يتم تطبيق عرقة غير خطية بين الامتصاصية والتركيز.

شروط القانون

يوجد على الأقل خمسة شروط يجب توفيرها لنتمكن من تطبيق قانون بير، وهي:

١. يجب على المواد الماصة في المحلول أن تكون منفصلة عن بعضها.
٢. يجب أن يكون وسط الامتصاص موزعاً بتجانس في الحجم الكلي ويجب أن لا تبعثر الإشعاع.
٣. يجب على الإشعاع الساقط أن يتألف من أشعة متوازية، كل منها تقطع نفس المسافة في الوسط الماص.
٤. يجب على الضوء الساقط أن يكون أحادي اللون، أو أن يكون على الأقل ذو عرض أضيق من الوسط الماص.

٥. يجب على التدفق الساقط أن لا يؤثر على الذرات أو الجزيئات، يجب أن يكون فقط لسير الجسيمات المدروسة. وبشكل خاص، يجب على الضوء المستخدم أن لا يسبب أو إشباع ضوئي (optical saturation) أو ضخ ضوئي (optical pumping)، لأن هذا سيستنزف الإشعاع وقد يرفع من الإصدار المحفز.

إذا أخل بأي من هذه الشروط ، سيكون هناك انحراف عن قانون بير.

سبكتروفوتوميترات الاشعة فوق البنفسجية :

السبكتروفوتومتر هو جهاز لقياس كمية الضوء للمادة المستعملة عن طريق طول الموجة التي توجه للجهاز.

ان كل مادة تمتص الاشعة بطول موجة خاص بها (اذا طول الموجة في مجال الضوء المرئي يكون لها لون نستطيع ان نراه) .. البيرمنغانات يمتص طول موجة خاص به (وفي تجربتنا وجهنا للجهاز طول موجة يساوي ٥٢٠ nm وذلك لان اللون الاخضر هو اللون المضاد للون البيرمنغانات والذي لونه بنفسي).

في جهاز السبكتروفوتومتر هنالك مصدر ضوء يعطي اشعة ونستطيع تحديد طول موجة الاشعة التي يعطيها ، وفي هذا الجهاز مكان خاص نستطيع وضع المادة التي نريد فحصها فيه ، والهدف من الضوء هو فحص "هل المحلول يمتص الضوء ام لا؟" اذا امتصته فانه يخرج لنا كمية امتصاص الضوء A. بكلمات اخرى لفحص A البيرمنغانات توجه له ضوء بطول موجة ملائم للمذاب الموجود في المحلول وفي هذه الحالة طول الموجة الملائم هو ٥٢٠ nm وكما ذكرت فهذه طول موجة المضاد للون محلول البيرمنغانات ، اضع إلى ذلك ان الضوء يمر من خلال المحلول بشدة ضوء معينة (I₀) ، اما عن تحديد شدة الضوء التي يمررها المحلول فالجهاز يقوم بذلك (I₀ - I)

قام الباحثان بير ولامبير قاما بدراسات حول العلاقة بين تركيز المذاب في محلول وبين كمية الضوء التي يقوم بامتصاصها المحلول وقد وجدوا ان العلاقة بين كمية الاشعة التي يمتصها الضوء (I₀ - I) وبين تركيز المحلول هي علاقة لوغاريتمية ، لذا قاما بتعريف مصطلح جديد الا وهو ال Absorbance .

$$A_{\lambda} = - \log(I / I_0)$$

$$A = \log_{10} I_0 / I$$

$$A = \log_{10} 1 / T$$

$$A = \log_{10} 100 / \%T$$

$$A = 2 - \log_{10} \%T$$

قانون بيرلمبير ينطبق فقط بطول موجة الذي يكون مناسب للمادة التي يمتصها المحلول المستخدم بالتجربة، اذ ان كل مادة في الطبيعة تمتص ضوء بطول موجة خاص بها فالب رينغات مثلا يمتص ضوء بموجة 200 nm كما ذكرت اعلاه ... (بكلمات القول انه لكي نفحص الامتصاص نعطي ضوء بطول موجة ملائم) قانون بيرلامبير ينطبق اذا كان $A \leq 1$ ، فلكي تكون العلاقة طردية بين A و C يجب ان تكون تراكيز المذاب منخفضة (فقط اذا قمنا بفحص العلاقة بين التركيز والامتصاص) فاذا كان $A < 1$ نكون مجبرين على عمل تخفيف لانه اذا لم نقم بذلك فقانون بيرلمبير غير صحيح. حتى نستطيع استخدام اي جهاز لفحص الامتصاص (A) يجب ان يكون صافٍ اي ان لا تكون فيه مواد او جسيمات غير مذابة والسبب في ذلك ان الجسيمات الغير ذائبة لا تجعل الضوء يمر بشكل لازم فهي تمنع الضوء من الاستمرار بمروره بخطوط مستقيمة من خلال المحلول حيث انها تشتته.. اصف إلى ذلك ان هذا الامر اي عدم مرور الضوء "بكمية" لازمة اي بكمية اقل من المفروض ان تكون يكون مقدار ال A عالي ومن المفهوم ضمنا ان السبب في ذلك هو العكس.

الفصل الثالث

التألق الجزيئي الضوئي

قياسات التفلور والتفسفر

الفلورة هي إحدى ظواهر التألق ، وتحصل في مواد معينة عند تعرضها للضوء أو للأشعة السينية أو للجسيمات المشعة ، تمتص الذرات و الجزيئات طاقة الأشعة الواردة فتثار الى سويات طاقة عالية أو تتأين ، إذا كانت طاقة هذه الأشعة كافية لحصول ذلك وبما أن الذرات و الجزيئات المثارة غير مستقرة فإنها تعود الى حالتها الأساسية محررة جزء من هذه الطاقة على هيئة طاقة ضوئية تقع أطوالها الموجية في الجزء المرئي من الطيف . تحصل هذه الانتقالات بسرعة كبيرة جدا (زمن الانتقال أصغر من 10^{-10} ثانية) ، لهذا يمكن مراقبة الفلورة خلال عمليات التشعيع فقط (على خلاف الفسفرة التي تدوم لفترة بعد توقف التشعيع) .

غالبا ما يُعتمد للتمييز بين أنماط التألق مدة استمرار إصداره بعد زوال المؤثر. فبعض المواد يستمر تألقها مدة طويلة نسبياً بعد انقطاع التأثير فيها و توصف الظاهرة هذه بالفسفرة أو التفسفر. أما إذا كان التألق يتم في أثناء التأثير فقط فتوصف الظاهرة بالفلورة أو التفلور. ولكن التمييز بين الظاهرتين على هذا الأساس ليس في الحقيقة دقيقاً، إذ يتوقف على خواص المكشاف الذي يكشف التألق. فمكشاف الفلورة الدقيق يمكنه كشف تخلف التألق مدة من مرتبة 9 - 10 ثانية، وهذا ما تعجز العين عن كشفه. فالحكم بأن التألق فسفرة أو فلورة يعتمد على طريقة الكشف، غير أنه اصطلح على أن يوصف التألق بالفلورة إذا كان يزول بعد انقطاع التأثير خلال مدة تقل عن (8 - 10 ثانية). كذلك

فإن التفسفر لا يُشاهد إلا في الجوامد، بينما يُشاهد التفلور في الأجسام الجامدة والسائلة والغازية . هذا ويطلق على كلتا الظاهرتين معاً اسم التآلق الضوئي. إن أكثر الأجسام المتفسفرة شهرة هي كبريتات الزنك و كبريتات الكدسيوم والزنك والكبريتات القلوية الترابية، وهي لا تتصف بالتفسفر حين تكون نقية جداً، وتكتسب هذه الخاصية إذا أُضيفت إليها منشطات هي كميات صغيرة جداً من عناصر معدنية. فمثلاً كبريت الزنك المنشط بالنحاس يُعطي تآلقاً أخضر، أما إذا نُشِط بالمنغنيز فيكون تآلقه أصفر برتقالياً أو برتقالياً محمراً بحسب مقدار المنغنيز المضاف . ويوجد في الأسواق أنواع من الكباريت إذا أُنيرت بالضوء الأبيض أو فوق البنفسجي تآلقت تآلقاً طويلة الأمد تختلف ألوانها بحسب تركيبها. أما الأجسام المتفلورة فلا تُنشِط وتتوقف عن التآلق قليلاً أو كثيراً برفع درجة الحرارة. ويمتص الجسم المتفلور الإشعاع الساقط عليه ثم يصدر مباشرة إشعاعاً آخر في مجال من الأطوال الموجية أكبر طولاً وفقاً لقانون ستوكس Stokes. ويستفاد من هذا في تحويل الأشعة فوق البنفسجية القصيرة إلى ضوء مرئي ذي ألوان مختلفة واستخدام في صناعة المصابيح المتفلورة التي تعتمد على تآلق الغازات وتآلق الأجسام الصلبة معاً لتوليد ضوء مرئي، ويتألف المصباح من أنبوب زجاجي مملوء بمزيج من غاز الأرغون و بخار الزئبق تحت ضغط منخفض، ويُطلَى السطح الداخلي بمسحوق متآلق أو بمزيج من المساحيق المتآلقة، ويُزوّد المصباح بمسريين عند طرفي الأنبوب. فحين يحدث تفريغ كهربائي في الغاز بين المسريين تُثار ذرات الزئبق فتتآلق وينجم عن ذلك إصدار ضوء مرئي وضوء فوق بنفسجي يثير تآلقاً مرئياً عندما يسقط على الطلاء، ويُختار هذا الطلاء بحيث يكون مردوده الضوئي جيداً . وهو أكبر كثيراً من المردود الضوئي في المصابيح المتوهجة التي لا يمكن فيها اجتناب تحول قسم كبير من الطاقة الكهربائية إلى طاقة حرارية. وهناك مصابيح متفلورة تسمى مصابيح الضوء الأسود ، تُغطي بمسحوق متآلق يُختار كي يصدر ضوءاً فوق بنفسجياً طول موجته ٣٦٠ نانومتر عوضاً عن الضوء المرئي.

استطارة الضوء

الاستطارة Scattering أو التبعثر هي انعكاس الضوء والأشعة الكهرومغناطيسية في مختلف الجهات نتيجة جسيمات الغاز والغبار ومثالها ما يحدث في الغلاف الجوي الأرضي من تشتت ضوء الشمس فالضوء الأزرق ذو الموجة القصيرة ينتشر أكثر من الضوء الأحمر فتبدو السماء زرقاء جميلة.

مطيافية الأشعة تحت الحمراء

مطيافية الأشعة تحت الحمراء أو علم الأطياف ما تحت الحمراء (بالإنجليزية: Infrared spectroscopy): هو أحد فروع علم الأطياف الذي يتعامل مع المنطقة تحت الحمراء من الطيف الكهرومغناطيسي. ويشمل مجموعة من التقنيات، وأشهرها مطيافية الامتصاص (بالإنجليزية: Absorption spectroscopy). يمكن استعمال المطيافية، كما هي الحال مع جميع أنواع المطيافيات، في تحديد هوية المركبات. ويمكن الاطلاع على جدول الارتباط لمطيافية الأشعة تحت الحمراء. ويدرس علم الأطياف ما تحت الحمراء تفاعل المادة نتيجة الأشعة تحت الحمراء. تستخدم الموجات الكهرومغناطيسية ذات طول الموجة بين الحدود المرئية للضوء وهي بحدود ٨٠٠

نانومتر حتى أقصر الموجات الدقيقة حوالي ١ ميليمتر. تستخدم عادة واحدة رقم الموجات (التذبذبات في السنتمتر، تقرأ بمقلوب السنتمتر)، وهذا يساوي ١٢٥٠٠ - ١٠ cm - ١١

الأشعة تحت الحمراء (أو إشعاع تحت الأحمر) هو الإشعاع الكهرومغناطيسي مع الطول الموجي بين ٠.٧ و ٣٠٠ ميكرومتر، وهو ما يعادل تقريبا نطاق الترددات بين ١ و ٤٣٠ [THz].

طول موجته أطول (وتردد أدنى) من ذلك الضوء المرئي، ولكن طول موجي أقصر (والتردد العالي) من تلك الموجات من الإشعاع التراهرتز. ضوء الشمس الساطع يوفر الساقط من حوالي ١ كيلو وات لكل متر مربع عند مستوى سطح البحر. من هذه الطاقة، و ٥٢٧ واط هو ضوء الأشعة تحت الحمراء، و ٤٤٥ واط من الضوء المرئي، و ٣٢ واط من الأشعة فوق البنفسجية. معنى الاسم (تحت الحمراء باللاتينية) والاحمر له أطول طول موجي من بين الأشعة المرئية والأشعة تحت الحمراء لها طول موجي أكبر (وتردد أقل) من الضوء الاحمر في مناطق مختلفة من الأشعة تحت الحمراء الكائنات عموما تنبعث منها الأشعة تحت الحمراء عبر طيف من الأطوال الموجية، ولكن فقط في منطقة معينة من الطيف هو من مصلحة لاستشعار عادة ما تكون مصممة فقط لجمع الإشعاع داخل النطاق الترددي محددة. نتيجة لذلك، حزمة الأشعة تحت الحمراء غالبا ما تنقسم إلى أقسام أصغر.

وهناك مخطط الثالثة على تقسيم الفرقة على أساس الاستجابة للكشف عن مختلف :

- الأدنى الأشعة تحت الحمراء : من ٠.٧ إلى ١.٠ ميكرومتر (من النهاية التقريبية للاستجابة العين البشرية إلى التي من السيليكون).
- الموجة القصيرة الأشعة تحت الحمراء : ١.٠ إلى ٣ ميكرومتر (من قطع من السيليكون لأنه من النافذة MWIR في الغلاف الجوي. InGaAs يغطي حوالي ١.٨ ميكرومتر، وأقل حساسية أملاح الرصاص تغطي هذه المنطقة).
- منتصف موجة الأشعة تحت الحمراء : من ٣ إلى ٥ ميكرومتر (التي حددتها نافذة في الغلاف الجوي والتي تغطيها إنديوم [InSb] [antimonide] و HgCdTe وجزئيا من قبل سيلينييد الرصاص [PbSe]).
- الطويلة موجة الأشعة تحت الحمراء : من ٨ إلى ١٢، أو من ٧ إلى ١٤ ميكرومتر : نافذة الغلاف الجوي (التي تغطيها HgCdTe و microbolometers).
- جدا بطول موجة الأشعة تحت الحمراء (VLWIR) : من ١٢ إلى حوالي ٣٠ ميكرومتر، التي تغطيها السيليكون مخدر.

هذه الانقسامات تبررها استجابة الإنسان المختلفة لهذا الإشعاع : الأشعة تحت الحمراء بالقرب من المنطقة الأقرب في الطول الموجي للإشعاع للكشف عن طريق العين البشرية، وبعيد منتصف الأشعة تحت الحمراء هي تدريجيا المزيد من الطيف المرئي. تعاريف أخرى تتبع مختلف الآليات المادية (قمم الانبعثات، مقابل العصابات، وامتصاص الهاء)، ومتابعة أحدث أسباب فنية (وكواشف السيليكون المشتركة حساسة لحوالي ١،٠٥٠ ميل بحري، في حين InGaAs الحساسية يبدأ حوالي ٩٥٠ نانومترا وينتهي بين ١،٧٠٠ و ٢،٦٠٠ ميل بحري، اعتمادا على تكوين محددة). للأسف، والمعايير الدولية لهذه المواصفات غير متوفرة حاليا.

الحد الفاصل بين الضوء المرئي والأشعة تحت الحمراء ليست محددة بدقة. العين البشرية بشكل ملحوظ أقل حساسية للضوء فوق طول موجي ٧٠٠ نانومتر، وذلك أقصر الترددات تقديم مساهمات ضئيلة لمشاهد مضيئة من مصادر الضوء المشتركة. ولكن لا سيما ضوء مكثفة (على سبيل المثال، من أشعة الليزر، أو من ضوء النهار الساطع مع الضوء المرئي عن طريق إزالة المواد الهلامية الملونة) يمكن الكشف عن ما يصل إلى حوالي ٧٨٠ نانومتر، وسوف ينظر إليها على ضوء أحمر. بداية من الأشعة تحت الحمراء ويعرف (وفقا لمعايير مختلفة) في مختلف القيم عادة ما بين ٧٠٠ نانومتر و ٨٠٠ نانومتر

مرشحات الأشعة تحت الحمراء الأشعة تحت الحمراء (يحول / عابرة) المرشحات يمكن أن تكون مصنوعة من مواد مختلفة كثيرة. نوع واحد هو مصنوع من البلاستيك polysulfone الذي يمنع أكثر من ٩٩ ٪ من طيف الضوء المرئي من "مصادر" الضوء الأبيض مثل المصابيح المتوهجة الفتيالية. مرشحات الأشعة تحت الحمراء يسمح بأقصى قدر من الإنتاج مع المحافظة على الأشعة تحت الحمراء covertness المدقع. حاليا قيد الاستخدام في جميع أنحاء العالم، ومرشحات الأشعة تحت الحمراء التي تستخدم في المعدات العسكرية وتنفيذ القوانين، التطبيقات الصناعية والتجارية. تشكيلة فريدة من البلاستيك تسمح لأقصى قدر من المتانة ومقاومة للحرارة. مرشحات الأشعة تحت الحمراء توفير أكثر فعالية من حيث التكلفة والزمن المستغرق في حل أكثر من معيار استبدال المصابيح البديلة. جميع أجيال من أجهزة رؤية ليلية ويعزز بدرجة كبيرة مع استخدام مرشحات الأشعة تحت الحمراء.

تستخدم مطيافية الأشعة تحت الحمراء بشكل واسع في الأبحاث والصناعة كوسيلة بسيطة وموثوقة وفعالة للقياس، وضبط الجودة. فهي تستخدم بشكل خاص في التحليل الجنائي في القضايا المدنية وقضايا الجرائم، حيث تمكن من تحديد تحلل البوليمر على سبيل المثال. وقد تعتبر أكثر الطرق استخدامًا في المطيافية التطبيقية.

أصبحت أدوات المطيافية الآن صغيرة، ويمكن نقلها، واستخدامها في التجارب الميدانية. ومع زيادة التقدم في مجال تقنية الحاسوب ومعالجة النتائج، يمكن قياس العينات في المحاليل بدقة (بيدي الماء امتصاصية واسعة النطاق ضمن مجال الاهتمام، وبالتالي يجعل الأطياف غير مقروءة دون معالجتها باستخدام الحاسوب). بعض الأدوات تخبرنا تلقائيًا عن ماهية المادة المقاسة من خلال مقارنتها مع آلاف الأطياف المرجعية المخزنة.

يمكن قياس درجة التبلر في صناعة البوليمر وذلك بقياس التغيرات في طبيعة أو كمية روابط معينة عند تردد معين على مر الزمن.

يمكن لأدوات البحث الحديثة قياس الأشعة تحت الحمراء عبر مجال اهتمام واسع بتكرار ٣٢ مرة في الثانية. ويمكن أن يتم ذلك في وقت واحد أثناء القياس باستخدام تقنيات أخرى، وهذا يجعل من مراقبة التفاعلات الكيميائية والعمليات أسرع وأكثر دقة.

وقد طورت تقنيات لتقييم نوعية أوراق الشاي باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء. وهذا يعني أنه يمكننا الاعتدال في استخدام الخبراء المدربين بدرجة عالية، وتقليل كلفتهم العالية.

استخدمت مطيافية الأشعة تحت الحمراء بنجاح كبير في كل من الكيمياء العضوية وغير العضوية. كما استخدمت أيضاً بنجاح في مجال الالكترونيات الدقيقة لأشباه الموصلات: على سبيل المثال، يمكن تطبيق مطيافية الأشعة تحت الحمراء على أشباه الموصلات مثل السليكون، وزرنيخيد غاليوم ثلاثي، و نتريد غاليوم ثلاثي، وسيلينيد الزنك، والسليكون غي المتبلور، و نتريد السليكون