

الاساليب وطليقات
مطابقه

الاشعة فوق البنفسجه والمرئيه

ULTRAVIOLET AND VISIBLE SPECTROSCOPY



مؤلفه

سميره محمده ربيع
اساتيه الاطباء

تاليف

مؤلفه

محمده عبده القاهره محرم
اساتيه الاطباء



مقدمة

يتناول هذا الكتاب - الثالث ضمن سلسلة "أساسيات وتطبيقات الأطياف الجزيئية" - أساسيات وتطبيقات مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية، وهكذا نكون قد قدمنا للقارئ العربي معلومات كاملة متكاملة عن أساسيات وتطبيقات الأطياف الضوئية - الإلكترونية وتذبذبية - حيث من المعروف أنه لا توجد وسيلة تحليلية واحدة يمكن أن تعطينا صورة كاملة عن المركب الكيميائي. لكن كل طريقة تكمل الطرق الأخرى وتضيف لها.

وتتمثل أهمية مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية في تمكيننا من تحديد نوع المجموعات الكيميائية التي تمتص هذه الأشعة والتي يطلق عليها الكروموفور (مجموعة لونية)، وتقدير مقدار تبادل الروابط الزوجية في الجزيء، ومن ثم يمكن بالاستعانة ببعض القواعد المستخدمة في حساب الأطوال الموجية للمركبات، وأيضًا الطرق الطيفية الأخرى، التعرف على تركيب المركب.

كما أكدنا في الكتب السابقة - ومازلنا نؤكد في هذا الكتاب - أن هدفنا الرئيسي هو التبسيط والتحديث، وقد بذلنا جهدًا كبيرًا لتحقيق هذا الهدف. وحرصنا على اختيار الكلمات العربية البسيطة السهلة الواضحة المعنى للتعبير عن المصطلحات، وتبسيط وتوضيح المفاهيم العلمية. ولكي يصل الكتاب إلى المحتوى اللائق من الحدائق والعصرية راعينا أن يشتمل على العديد من الأفكار العلمية المبتكرة والمفاهيم الحديثة. لذا نأمل أن يكون هذا الكتاب ذا فائدة لطلاب الجامعات في الأقسام العلمية وعلى الأخص طلاب الدراسات العليا، المهندسين، الفيزيائيين، الكيميائيين، الجيولوجيين والصيدلة في قطاعات الإنتاج المختلفة، وكذلك الباحثين في الجامعات ومراكز ومعاهد البحوث، والعلماء في الاختصاصات الأخرى الذين لهم الرغبة في التعرف على مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية على النحو السريع، وكذلك للقراء غير الفنيين الذين يرغبون في فهم بعض الأمور المتعلقة بتطبيقات مطيافية الأشعة فوق البنفسجية.

تعتبر هذه المطيافية من أهم الوسائل واسعة الاستخدام في مجال التحاليل الكيميائية والبيولوجية. وقد تطورت هذه المطيافية في الوقت الحاضر بفضل استخدامات الحاسبات الإلكترونية وكواشف نظام الوصلة الثنائية الفوتونية الخطية في المطياف. وتستخدم هذه المطيافية في الصناعة، والمستشفيات، ومعامل البحوث.. إلخ. ونذكر على سبيل المثال مجالات التحاليل التالية: تحاليل الكيمياء الحيوية، فحوصات الإنزيمات، تحاليل الأدوية، فحوصات المناعة، تحاليل الفيتامينات، الكشف عن العناصر الشحيحة، هذا بالإضافة إلى التحاليل القديمة والتي مازالت تستخدم حتى الآن مثل اختبار الألوان وقياسها والتحليل الفوتومترية.

تم وضع الكتاب في أربعة أبواب، يشمل الباب الأول المفاهيم النظرية الأساسية للمطيافية الإلكترونية للجزيئات، ويحتوي الباب الثاني على تطبيقات هذه المطيافية في التعرف على تركيب المواد العضوية وعلى القوانين المستخدمة في حساب الأطوال الموجية لهذه المركبات، ويعرض الباب الثالث وصفاً مفصلاً عن مطياف الأشعة فوق البنفسجية وعن طرق الانعكاس التي تستخدم في حالة العينات التي لا تنفذ الأشعة بالإضافة إلى وصف موجز عن الألياف البصرية التي تستخدم في حالة قياس العينات خارج المطياف. والباب الرابع والأخير يقدم شرحاً تفصيلياً عن طرق تحضير العينات والقياسات الكمية.

والله ولي التوفيق

المؤلفان

المفاهيم النظرية الأساسية Basic Theoretical Concepts

1:1 الأشعة الكهرومغناطيسية

تتكون الأشعة الكهرومغناطيسية، حسب الطول الموجي، (من الأقصر إلى الأطول) من أشعة جاما والأشعة السينية والأشعة فوق البنفسجية والضوء المرئي والأشعة تحت الحمراء والموجات الميكرونية ثم موجات الراديو. والأشعة الكهرومغناطيسية ذات خاصية مزدوجة، الخاصية الموجية والخاصية الجسيمية. وقد فسر ماكسويل طبيعة الأشعة الكهرومغناطيسية على أساس نظرية الديناميكا الكهرومغناطيسية، لذلك أطلق عليها الأشعة الكهرومغناطيسية. هذه الأشعة، طبقاً لنظرية ماكسويل، عبارة عن مجال كهربائي وآخر مغناطيسي يتعامد كل منهما على الآخر وعلى اتجاه انتشار الأشعة. تنتشر الأشعة على هيئة موجة جيبية ويرمز لمتجهي المجالين المغناطيسي والكهربائي بالحرفين **E & B** على التوالي، كما في الشكل (1). ويبين جدول (1) طاقة المناطق المختلفة من الأشعة الكهرومغناطيسية. سرعة انتشار الأشعة في الفراغ لكل المناطق المذكورة ثابتة وتعرف بسرعة الضوء ويرمز لها بالرمز **C** وتساوي

$$C = 2.997925 \times 10^8 \text{ m/s}$$

وتعرف سرعة الضوء بأنها حاصل ضرب طول الموجة λ (وهي المسافة بين قمتين متتاليتين) والتردد ν (عدد الدورات في الثانية).

$$C = \lambda \nu \quad (1.1)$$

في القرن التاسع عشر أثبتت الدراسات التي قام بها أينشتين وبلانك وبوهر أنه في كثير من الحالات يمكن اعتبار الأشعة الكهرومغناطيسية سيلاً من الجسيمات أو كمات **Quanta** (فوتونات) وتحسب طاقتها **E** من معادلة بوهر التالية

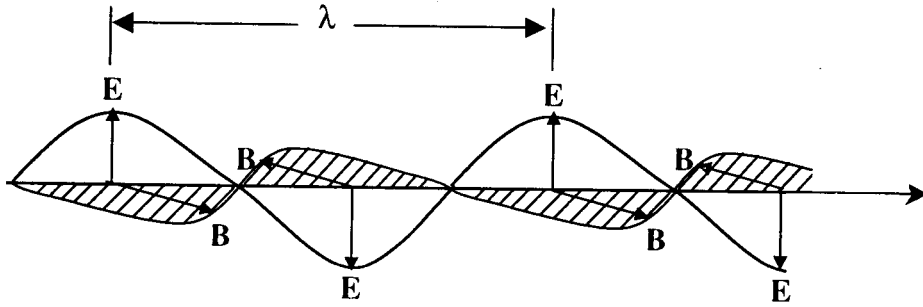
$$E = h \nu = \frac{h C}{\lambda} \text{ Joule} \quad (1.2)$$

حيث **h** ثابت بلانك $= 6.626 \times 10^{-34}$ جول ثانية

يلاحظ من هذه العلاقة أنه كلما زاد التردد أو قل الطول الموجي زادت الطاقة التي يعبر عنها بالجول.

$$E \left(\frac{\text{Kcal}}{\text{mol}} \right) = \frac{28.6}{\lambda (\mu)} = 28.6 \times \frac{1000}{\lambda} (\text{nm})$$

$$E \left(\frac{\text{KJ}}{\text{mol}} \right) = \frac{119.7}{\lambda (\mu)} = 119.7 \times \frac{1000}{\lambda} (\text{nm})$$



شكل (1): انتشار الموجات الكهرومغناطيسية.

تتشرك الأشعة الكهرومغناطيسية في بعض الخواص منها سرعة الانتشار في الفضاء وعدم الانحراف بالمجال الكهربائي أو المغناطيسي وأيضا تشترك في ظاهرتي الانعكاس والانكسار والظواهر الطبيعية المعروفة مثل التداخل والحيود والاستقطاب.

نظراً لاختلاف تردد (أو طول موجة) هذه الأشعة في المناطق المختلفة فإن أشعة كل منطقة تتميز بمصادر إشعاع وطرق قياس وتحليل وكشف خاصة بها علاوة على أن طبيعة تفاعل الأشعة الكهرومغناطيسية مع المادة تختلف باختلاف خواص أشعة كل منطقة عن الأخرى.

الأشعة فوق البنفسجية هي الجزء من الأشعة الكهرومغناطيسية الواقع بين الأشعة السينية والأشعة المرئية وتغطي المنطقة بين الطول الموجي 4-400 نانومتر وتنقسم إلى المنطقة القريبة من 400-200 نانومتر وذلك لقرها من منطقة الضوء المرئي والمنطقة البعيدة من 200-4 نانومتر. ويمتص الهواء الأشعة فوق البنفسجية البعيدة بسبب الرطوبة وبسبب

الانتقال الإلكتروني للأكسجين والنيتروجين وثاني أكسيد الكربون الموجود في الجو. لذلك تستوجب دراسة الأشعة فوق البنفسجية البعيدة استخدام تفرغ الهواء للتخلص من الرطوبة، لذا يطلق على هذه المنطقة منطقة التفريغ Vacuum. كذلك يمتص الزجاج الأشعة ذات الأطوال الموجية أقل من 300 نانومتر، لهذا السبب يستخدم الكوارتز في بصريات أجهزة القياس وخلايا العينات عند استخدامها لدراسة المنطقة البعيدة، نتيجة لذلك يطلق على هذه المنطقة منطقة الكوارتز. والمنطقة المرئية تغطي جزءا صغيرا فقط من الأشعة الكهرومغناطيسية وتقع بين الطول الموجي من 380 إلى 800 نانومتر تقريبا كما هو موضح في جدول (2).

جدول (1): مناطق الأشعة الكهرومغناطيسية.

أشعة جاما أشعة X الضوء الأشعة تحت الموجات الرنين الرنين
 المرئي الحمر الميكرونية الإلكترونية النوي
 والأشعة فوق
 البنفسجية
 المغناطيسي المغناطيسي
 n.m.r. e.s.r.

| إعادة ترتيب الجسيمات النووية | الانتقال بين المدارات الداخلية للذرة | الانتقال بين المدارات الخارجية للذرة | الانتقال بين مستويات الطاقة التذبذبية | الانتقال بين مستويات الطاقة الدورانية | انعكاس غزل الإلكترون | انعكاس غزل النواة |
|------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------|-------------------|
| 10^6 | 10^4 cm^{-1} | 100 | 1 | 10^{-2} | العدد الموجي 10^8 | |
| 10 nm | 1 μ | 100 μ | 1 cm | 10m | 100pm | |
| 3×10^{16} Hz | 3×10^{14} | 3×10^{12} | 3×10^{10} | 3×10^8 | التردد 3×10^{18} | |
| 10^7 | 10^5 joules/mole | 10^3 | 10 | 10^{-1} | الطاقة 10^3 | 10^9 |

جدول (2): الأطوال الموجية وترددات الأشعة فوق البنفسجية والمرئية.

| الأشعة المرئية | | | الأشعة فوق البنفسجية | | | | |
|-------------------------------|--------|--------|----------------------|------------|-----------|--------------------|-----|
| الأحمر | الأصفر | الأزرق | UV القريبة | UV البعيدة | UV التفرغ | | |
| 800 | 700 | 600 | 500 | 400 | 300 | 200 | 100 |
| الطول الموجي nm | | | | | | | |
| 12500 | 14000 | 16000 | 20000 | 30000 | 50000 | 100000 | |
| العدد الموجي cm^{-1} | | | | | | | |
| 4×10^{14} | | | 6×10^{14} | 10^{15} | | 3×10^{15} | |
| التردد (Hz) | | | | | | | |

2:1 المطيافية الجزيئية Molecular Spectroscopy

تدرس المطيافية الجزيئية (للمستويات الإلكترونية والتذبذبية والدورانية) التفاعل المتبادل بين الأشعة الكهرومغناطيسية والمادة، ونظرية هذه المطيافية مبنية على فرضين لبوهر. تبعا لبوهر، يمكن أن تتواجد الجزيئات أو الذرات دون تغيير في طاقتها، (أي دون امتصاص أو انبعاث طاقة)، فقط في حالات معينة مستقرة. وطاقت هذه الحالات تأخذ قيما محددة فقط E_1, E_2, \dots, E_n وتعرف بنظام مستويات الطاقة.

عندما تمتص أو تبعث الجزيئات أو الذرات جزءا من الطاقة ΔE فإنها تقفز من مستوى طاقة مستقر إلى مستوى آخر وتساوى الطاقة الممتصة أو المنبعثة ($h\nu$) التغير ΔE في أنظمة الطاقة. إذ امتصاص أو انبعاث الطاقة يحدث فقط عندما تكون الطاقة الممتصة أو المنبعثة مساوية الفرق في الطاقة بين المستويين.

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu = \frac{hC}{\lambda} \quad (1.3)$$

$$\nu = \frac{E_2 - E_1}{h} \quad (1.4)$$

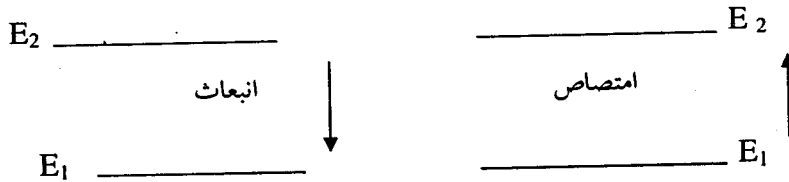
حيث C سرعة الضوء

λ الطول الموجي

ν التردد

h ثابت بلانك ويساوي 6.626×10^{-34} جول ثانية

أي أن جميع الأطياف تنشأ نتيجة الانتقال بين مستويات الطاقة. وينشأ الطيف الجزيئي نتيجة التغير في الطاقة الداخلية للجزيء عندما يمتص أو يبعث أشعة كهرومغناطيسية بكمات محددة $h \nu$. إذا كان الجزيء عند مستوى الطاقة E_1 فيمكن إثارة إلى مستوى طاقة E_2 إذا امتص أشعة كهرومغناطيسية ترددها $\Delta E/h$ ، يطلق على الطيف الناتج عن هذا الانتقال طيف الامتصاص. أما إذا انتقل الجزيء من مستوى الطاقة E_2 إلى مستوى طاقة أقل E_1 ، فإنه يبعث أشعة كهرومغناطيسية ترددها أيضا $\Delta E/h$ ويطلق على الطيف في هذه الحالة طيف الانبعاث.



بالتعويض عن h, ν, C بقيمها العددية في المعادلة (1.3) نحصل على

$$\Delta E \approx \frac{120000}{\lambda} \approx 120000 \nu^{-1} \quad (1.5)$$

حيث إن ΔE معرفة بالكيلوجول لكل جزيء و λ بالنانومتر،
 $1/\lambda = \nu^{-1} (\text{cm}^{-1})$ هي العدد الموجي وفي علم الطيف يطلق عليها عادة التردد. توجد علاقة خطية بين العدد الموجي والطاقة الإشعاعية.

حيث 1 cm^{-1} يكافئ

$$\begin{aligned} E &= [6.62 \times 10^{-27}(\text{ergs})] [3 \times 10^{10}(\text{cm/s})] [1(1/\text{cm})] \\ &= 1.9 \times 10^{-16}(\text{ erg/molecule}) \\ &= 1.99 \times 10^{-23}(\text{ joule/molecule}) \\ &= 2.86(\text{cal/mole}) \\ &= 1.24 \times 10^{-4}(\text{eV/molecule}) \end{aligned}$$

في التحويلات السابقة تستخدم العوامل التالية:

$$\begin{aligned} 1(\text{erg/molecule}) &= 2.39 \times 10^{-8}(\text{cal/molecule}) \\ &= 1 \times 10^{-7}(\text{joule/molecule}) \\ &= 6.2422 \times 10^{11}(\text{eV/molecule}) \\ \text{Avogadro's number, } N_0 &= 6,025 \times 10^{23}(1/\text{mole}) \\ 1(\text{cal}) &= 4.185(\text{joule}) \end{aligned}$$

يعد الطيف الجزيئي أكثر تعقيدا من الطيف الذري وذلك لأنه علاوة على حركة الإلكترونات في المدارات حول النواة فإن الذرات في الجزيء تدور حول مركز الكتلة، كما تهتز النوى على طول المحور الواصل بين مراكزها. عندئذ يمكن التعبير عن الطاقة الكلية للجزيء تبعا لتقريب بورن - أوبنهايمر Born-Oppenheimer approximation بمجموع الطاقات الإلكترونية E_e والاهتزازية E_v و الدورانية E_r .

$$E = E_e + E_v + E_r \quad (1.6)$$

وقد أهملت الطاقة الانتقالية لصغرهما.

كل من هذه الطاقات مكمأة (Quantized) أي أن لكل منهما كمية محددة تتناسب مع التردد، وأدت النتائج النظرية والتجريبية إلى العلاقة التالية.

$$E_e : E_v : E_r = 1 : \sqrt{\frac{m}{M}} : \frac{m}{M} \quad (1.7)$$

حيث m كتلة الإلكترون

M كتلة النواة

فمثلا بالنسبة لجزء الهيدروجين ($M \approx 900m$)، المعادلة (1.7) تعطى

$$E_e : E_v : E_r = 1 : \frac{1}{30} : \frac{1}{900}$$

النتائج التجريبية لجزء الهيدروجين هي:

$$E_e \approx 10 \text{ ev} , E_v \approx 0.5 \text{ ev} , E_r \approx 0.015 \text{ ev}$$

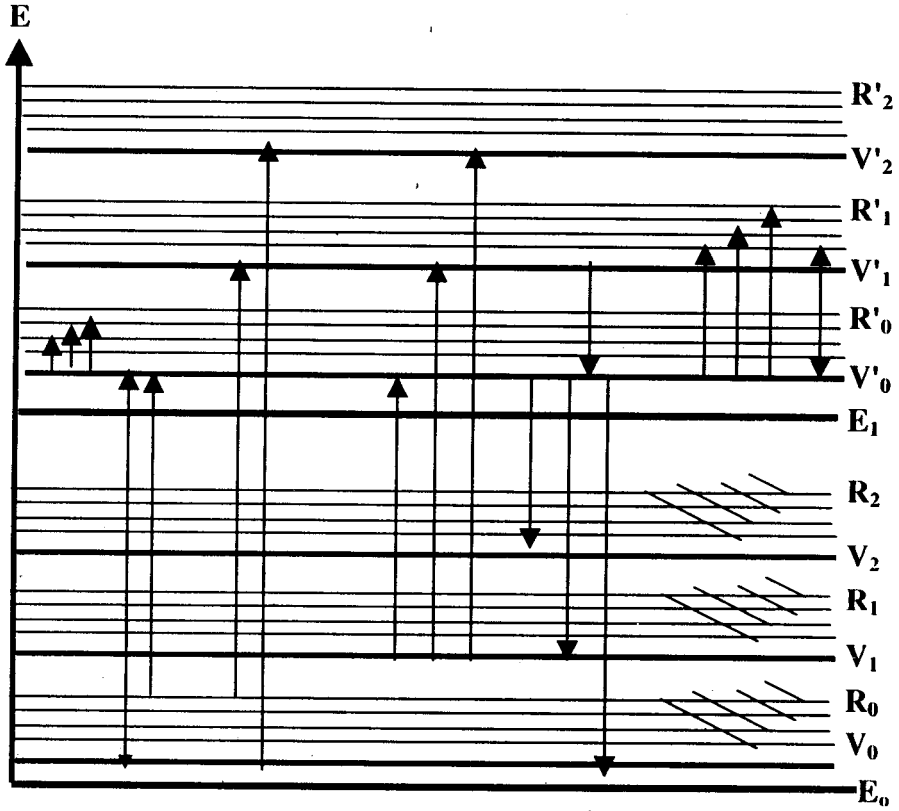
حيث إن

$$E_e : E_v : E_r = 1 : 1/20 : 1/700$$

وتوجد فروق واضحة بين الطاقات الإلكترونية والاهتزازية والدورانية

$$E_e \gg E_v \gg E_r \quad (1.8)$$

وحيث إن مستويات الطاقة الدورانية قريبة من بعضها نسبيا فإن الانتقال بين هذه المستويات يحدث عند الترددات المنخفضة من 10 cm^{-1} إلى 10^2 cm^{-1} . يقع هذا المدى في منطقة الموجات الميكرونية ومنطقة الأشعة تحت الحمراء البعيدة. تتسع المسافة بين مستويات الطاقة التذبذبية عنها في حالة مستويات الطاقة الدورانية لذلك يحتاج الانتقال بين هذه المستويات طاقة أكبر أي ترددات أعلى (10^2 cm^{-1} إلى 10^4 cm^{-1}) وهي منطقة الأشعة تحت الحمراء. المسافات بين مستويات الطاقة الإلكترونية أكبر من المسافات بين مستويات الطاقة الاهتزازية وهذا يستلزم طاقة أكبر للانتقال بين هذه المستويات الإلكترونية. يظهر الطيف الإلكتروني في المدى من 10^4 cm^{-1} إلى 10^5 cm^{-1} حيث الطيف المرئي وفوق البنفسجي. أي أن الأطياف الدورانية والتذبذبية والإلكترونية تظهر على التوالي في مناطق الموجات الميكرونية و الأشعة تحت الحمراء البعيدة - الأشعة تحت الحمراء - الضوء المرئي وفوق البنفسجي. يبين شكل (2) مستويات طاقة الجزيء.



شكل (2): مستويات الطاقة للجزيء.

يلاحظ أنه إذا امتص الجزيء أشعة فوق بنفسجية أو مرئية فإن ذلك يغير من طاقاته الإلكترونية والتذبذبية والدورانية، أما إذا امتص أشعة تحت الحمراء فذلك يغير من طاقاته التذبذبية والدورانية وفي حالة امتصاصه الأشعة تحت الحمراء البعيدة أو موجات ميكرونية فلا تتغير إلا طاقته الدورانية فقط.

3:1 مستويات الطاقة الدورانية Rotational Energy Levels

لتحديد حالات الطاقة المحتملة للدوار الصلب باستخدام نظرية الكم لابد من حل معادلة شرودنجر مع التعويض عن قيمة الكتلة m بالكتلة المختزلة μ وعن طاقة الوضع بالصفر حيث لا توجد طاقة وضع للحركة الدورانية باعتبار أن الدوار صلد تماما، ومعادلة شرودنجر التي تعبر عن ذلك هي :

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E \Psi = 0 \quad (1.9)$$

حيث : $r^2 = x^2 + y^2 + z^2 = \text{ثابت}$

الحلول وحيدة القيمة المحدودة والمستمرة توجد عند قيمة معينة E وهي :

$$E = \frac{h^2 J[J+1]}{8\pi^2 \mu r^2} = \frac{h^2 J[J+1]}{8\pi^2 I} \quad (1.10)$$

حيث J العدد الكمي الدوراني و I عزم القصور الذاتي للجزيء حول محور دورانه.

يتضح أن قانون الانتقاء للطيف الدوراني الخالص للجزيء ثنائي الذرة هو :

$$\Delta J = \pm 1$$

من المعادلة (1.10) السابقة نجد أن $E_0 = 0$

$$E_1 = \frac{2h^2}{8\pi^2 I} \quad (1.11)$$

يكون تردد الخط الدوراني الأول بالهرتز هو:

$$\nu_r = \frac{2h}{8\pi^2 I} \text{ Hz} \quad (1.12)$$

العدد الموجي له يساوى :

$$\bar{\nu}_r (\text{cm}^{-1}) = \frac{2h}{8\pi^2 I c} = 2 B \quad (1.13)$$

حيث

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I c} \quad (1.14)$$

و B تسمى ثابت الدوران.

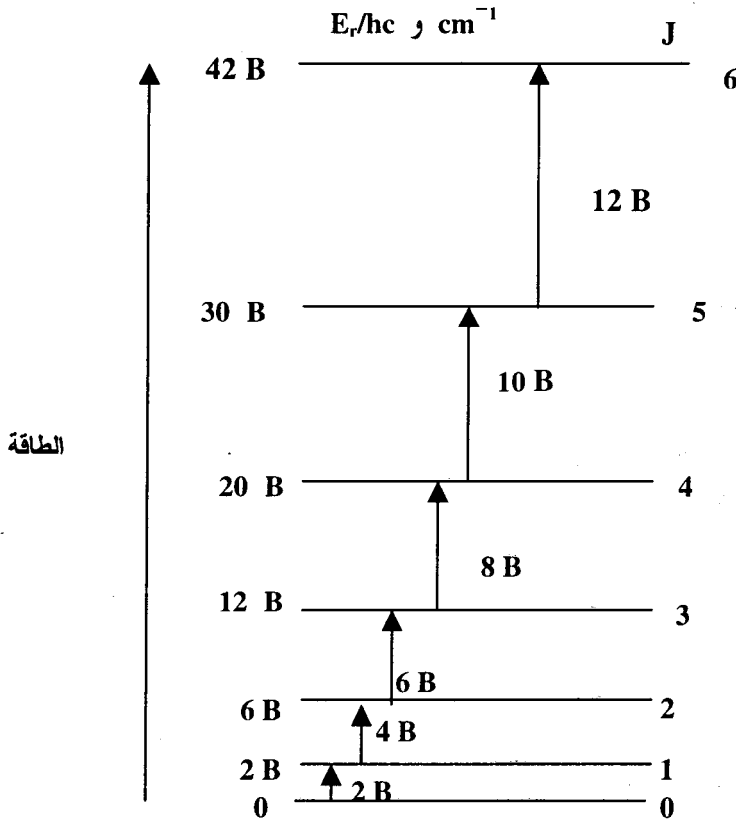
$$\frac{\Delta E}{h} = \nu \text{ Hz} \quad \text{جول}$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta E}{hc} = \nu^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

علما بأن:

باستمرارنا بنفس الطريقة للانتقالات الدورانية : $J = 1 \rightarrow J = 2 \rightarrow J = 3$

نرى أن الطيف الدوراني الخالص للجزيء ثنائي الذرة يتكون من سلسلة من الخطوط ذات الأعداد الموجية $2B, 4B, 6B, \dots$ الخ مع وجود فاصل ثابت بين الأعداد الموجية يساوي $2B$ ، كما هو موضح بالشكل (3) ويتناسب هذا الفاصل عكسيا مع عزم القصور الذاتي. على هذا يمكن قياس عزم القصور الذاتي من الطيف الدوراني الخالص وكذلك أبعاد الجزيء، وحيث إن عزم القصور الذاتي I يكون دائما كبيرا فإن الطيف الدوراني يظهر في منطقة الأشعة تحت الحمراء البعيدة Far IR.



شكل (3): مستويات الطاقة الدورانية والانتقالات المسموحة بينها لجزيء ثنائي الذرة صلب.

4:1 مستويات الطاقة التذبذبية Vibrational Energy Levels

يمكن كذلك تطبيق نظرية الميكانيكا الموجية على الحركة التذبذبية التوافقية. في هذه الحالة تحتل ذبذبات الذرتين في الجزيء ثنائي الذرة إلى حركة جسيم واحد كتلته (μ) وإزاحته من موضع الاتزان تساوى التغير في المسافة بين النوى ($r - r_e$). بفرض أن طاقة وضع الذرتين تساوى V نحصل من معادلة شرودنجر التالية:

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} [E - v] \Psi = 0 \quad (1.15)$$

على المعادلة الموجية التي تصف حركة الجسيم (الحركة التوافقية)

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} \left[E - \frac{1}{2} Kx^2 \right] \Psi = 0 \quad (1.16)$$

حلول هذه المعادلة ذات القيمة الوحيدة المحدودة والمستمرة غير موجودة لكل قيم E ولكن توجد فقط للقيمة التالية :

$$E_v = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \left(v + \frac{1}{2} \right) = h\nu_0 \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (1.17)$$

h = ثابت بلانك

E = الطاقة بوحدات الجول

ν_0 = تردد الذبذبة الأساسية

v = العدد الكمي التذبذبي ويأخذ قيم الأعداد الصحيحة بالإضافة إلى الصفر و (0 ، 1 ، 2 ، 3 ، ...)

يمكن كتابة المعادلة الأخيرة بوحدات cm^{-1} كالآتي:

$$\epsilon_v = \frac{E_v}{hc} = \left(v + \frac{1}{2} \right) \bar{\nu} \quad \text{cm}^{-1} \quad (1.18)$$

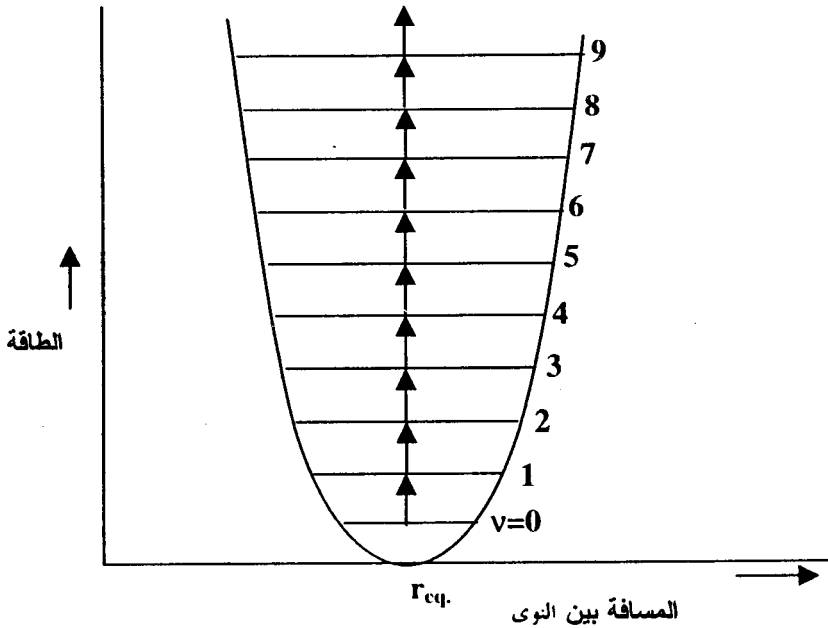
$$E_0 = \frac{1}{2} h\nu_0 \quad \text{فإن} \quad 0 = v \quad \text{وعندما}$$

$$E_1 = \frac{3}{2} h\nu_0 \quad \text{فإن} \quad 1 = v \quad \text{وعندما}$$

$$E_2 = \frac{5}{2} h\nu_0 \quad \text{فإن} \quad 2 = v \quad \text{وعندما}$$

يصبح قانون الانتقاء الذي يحكم الانتقال التذبذبي للمتذبذب ثنائي الذرة هو $\Delta V = \pm 1$ كما في الشكل (4).

التردد الوحيد الذي يظهر في الطيف هو التردد الأساسي ν_0 وفي الحقيقة هذا لا يحدث لأن ظهور تردد خالص للجزيء ثنائي الذرة نادر والسبب في ذلك أن دوران الجزيء يحدث في آن واحد مع التذبذب ولكن بتردد أقل بمعامل 10^2 أو 10^3 . تتزوج الحركتان الدورانية والتذبذبية بنفس طريقة البندولين المتصلين ونتيجة لذلك يظهر بدلا من تردد تذبذبي خالص ترددان بين $\nu_0 \pm \nu_r$ يقعان بجوار ν_0 .



شكل (4): مستويات الطاقة التذبذبية والانتقالات المسموحة بينها للحركة التوافقية البسيطة للجزيء ثنائي الذرة.

5:1 المهتز اللاتوافقي Anharmonic Oscillator

نموذج الحركة التوافقية البسيطة التي تتميز بمنحنى الجهد ذي القطع المكافئ، لا ينطبق تماما على الجزينات الحقيقية لأن الجزء الحقيقي يعتبر مهتزاً لاتوافقياً، ولا بد أن نأخذ في الاعتبار تأثير اللاتوافق على مستويات الطاقة الاهتزازية للحركة التوافقية البسيطة. فالروابط الحقيقية بالرغم من أنها مرنة إلا أنها ليست تامة المرونة لدرجة تجعلها تحقق قانون هوك [القوة المرجعة = ثابت القوة \times الإزاحة، $F = -kx$]، وعندما تتمدد الرابطة تتباعد ذرات الجزء عن بعضها إلى حد تنكسر عنده الرابطة ويتفكك الجزء إلى ذرات، وعندما لا يوجد شيء يمسك الذرات ببعضها فإنه لا يكون هناك مسافات بين مستويات الطاقة الاهتزازية، ويقال في مثل هذه الحالة بأنه توجد مستويات طاقة اهتزازية متصلة، وبالرغم من أن التمددات والانكماشات الصغيرة للرابطة يمكن اعتبارها مرنة إلا أنه في حالة السعات الكبيرة من التمدد أو الانكماش [أكثر من 10% من طول الرابطة مثلاً] ينشأ سلوك أكثر تعقيداً. يمثل الشكل (5) منحنى الطاقة للجزء ثنائي الذرة في حالة الاهتزاز التوافقي (الخط المقطع)، وفي حالة الاهتزاز اللاتوافقي (الخط المتصل). وقد اشتق مورس تعبيراً رياضياً يطابق (لدرجة جيدة من التقريب) منحنى الجهد للمهتز اللاتوافقي، ويطلق على هذا التعبير دالة مورس Morse Function ويكتب على الصورة التالية:

$$E = D_{eq} \left[1 - \exp \left(a \{ r_{eq} - r \} \right) \right]^2 \quad (1.19)$$

حيث a ثابت للجزء D_{eq} تمثل طاقة التفكك. وعند التعويض بالمعادلة السابقة في معادلة شرودنجر وحل المعادلة الناتجة نحصل على مستويات الطاقة والانتقالات المسموحة بينها للمهتز ثنائي الذرة اللاتوافقي والتي يعبر عنها بالمعادلة التالية :

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2} \right) h\nu - \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 h\nu X_e \quad (1.20)$$

بوحدة cm^{-1}

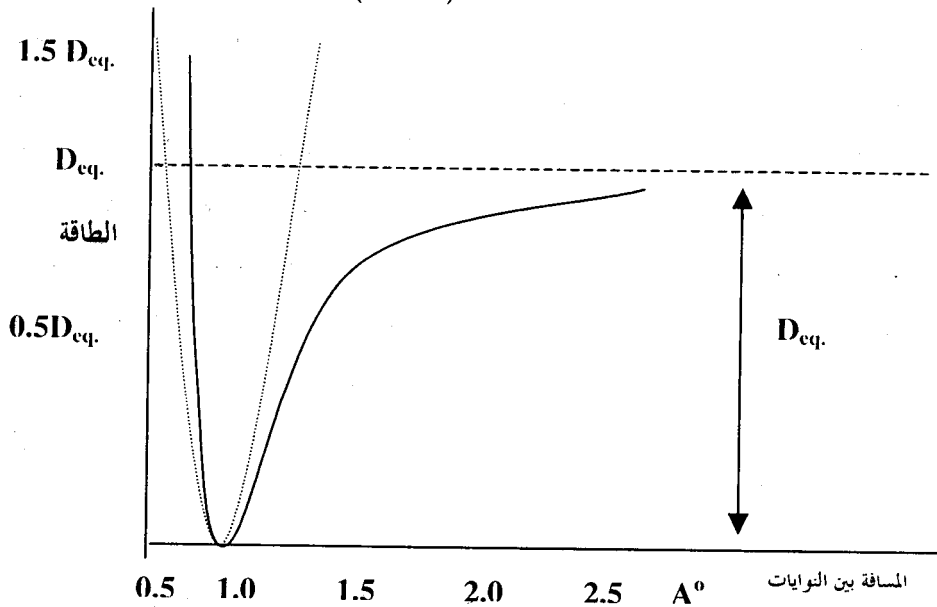
$$\epsilon_v = \frac{E}{hC} = \left(v + \frac{1}{2} \right) \bar{\nu}_e - \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \bar{\nu}_e X_e \quad (1.21)$$

حيث تمثل $\bar{\nu}_e$ تردد الاهتزاز (معبرا عنها بالأعداد الموجية)، X_e ثابت اللاتوافق، ويكون دائما صغيرا وموجبا. والمعادلة الأخيرة مقربة لأن المعادلات الأكثر دقة والتي تمثل مستويات الطاقة تستلزم استخدام مربع ومكعب المصطلح $(\nu + \frac{1}{2})$ كما في المعادلة التالية:

$$E_v = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) h\nu - \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 h\nu X_e - \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^3 h\nu X_e \quad (1.22)$$

يمكن إعادة كتابة معادلة المهتز اللاتوافقي على الصورة التالية :

$$\varepsilon_v = \bar{\nu}_e \left[1 - X_e \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \right] \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \quad (1.23)$$



شكل (5): منحنى الطاقة للجزيء ثنائي الذرة في حالة الاهتزاز التوافقي (الخط المقطع)، وفي حالة الاهتزاز اللاتوافقي (الخط المتصل).

بمقارنة هذه المعادلة بمعادلة مستويات طاقة المهتز التوافقي، المعادلة :

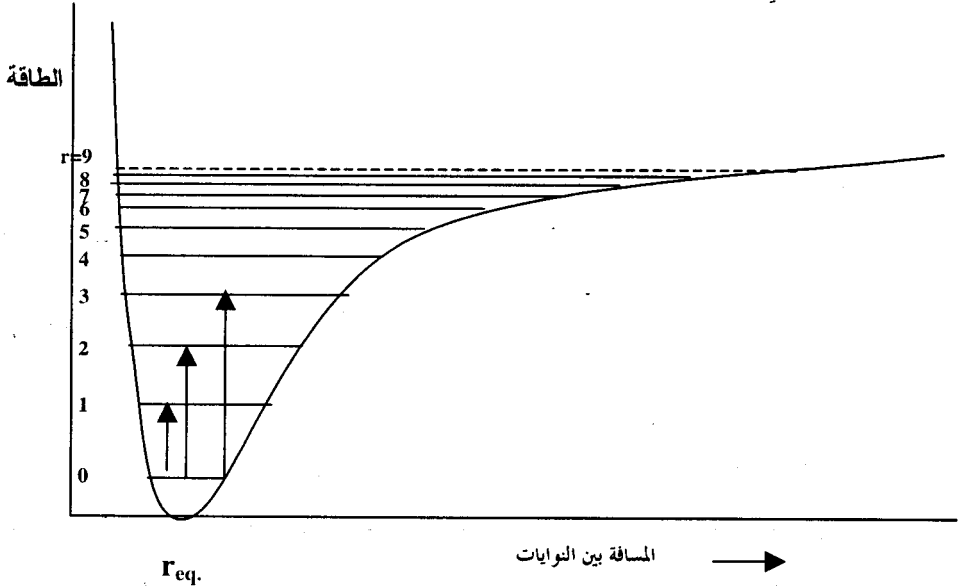
$$\varepsilon_v = \frac{E_v}{hc} = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \bar{\nu} \quad \text{cm}^{-1}$$

وهي نفس المعادلة رقم (1.18) والتي يعبر فيها عن الطاقة بالجلول، نجد إنه يمكن كتابة:

$$\bar{\nu}_{osc} = \bar{\nu} e \left[1 - X_e \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \right] \quad (1.24)$$

تمثل هذه المعادلة تردد الاهتزاز للمستوى v ، لذلك يصبح تردد الاهتزاز للمستوى

$$v = 0 \text{ كالتالي:}$$



شكل (6) : مستويات الطاقة والانتقالات المسموحة بينها للحركة اللاتوافقية للجزيء ثنائي الذرة.

$$\bar{\nu}_0 = \bar{\nu}_e \left(1 - \frac{1}{2} X_e\right) \text{ cm}^{-1}$$

تمثل هذه المعادلة تردد نقطة الصفر أما طاقة نقطة الصفر للمهتز اللاتوافقي تصبح :

$$\epsilon_0 = \frac{1}{2} \bar{\nu}_e \left(1 - \frac{1}{2} X_e\right) \text{ cm}^{-1}$$

من هنا نرى أن طاقة الصفر تختلف قليلا عن قيمتها في حالة المهتز التوافقي. ونعلم

أن قانون الانتقاء للمهتز التوافقي $\Delta v = \pm 1$ ، أما في حالة المهتز اللاتوافقي فإن هذا القانون (كما هو موضح بالشكل 6) يصبح :

$$\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3$$

والانتقال المضاعف في حالة المهتز اللاتوافقي يصبح ممكنا ولكن احتمالية الانتقال وبالتالي شدة الخط الطيفي تكون أقل عندما تتغير بأكثر من واحد. من المعروف أن معظم الجزيئات عند درجات الحرارة العادية تكون في أوطأ حالة اهتزازية أي عند $v = 0$. يمكن

حساب عدد الجزيئات في المستوى $v = 1$ مقارنة بعددها في المستوى $v = 0$ من قانون بولتزمان للتوزيع:

$$\frac{N_{v=1}}{N_{v=0}} = e^{-\frac{\Delta E}{KT}} = e^{-\frac{\Delta \epsilon hc}{KT}} \quad (1.25)$$

الفرق بين المستويات الاهتزازية يكون في حدود 10^3 cm^{-1} وبالتعويض في معادلة بولتزمان نحصل على:

$$\frac{N_{v=1}}{N_{v=0}} = \exp\left(\frac{-6.63 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^{10} \times 10^3}{1.38 \times 10^{-23} \times 300}\right) = \exp(-4.8) \cong 0.008$$

أي أن تعداد المستوى $v = 1$ يساوي تقريبا 0.01 أو 1% من تعداد المستوى الأرضي $v=0$. يعتبر عدد الجزيئات في المستويات المثارة العليا أقل بكثير ويمكن إهماله. عموما يمكن بدرجة تقريبية جيدة إهمال جميع الانتقالات التي تحدث من المستوى $v = 1$ فما فوق. نهتم بالانتقالات التي تبدأ من $v = 0$ ، ونعتبر أول ثلاث انتقالات تبدأ من $v = 0$

1- في حالة الانتقال $v = 1 \rightarrow v = 0$

$$\Delta v = +1$$

$$\Delta \epsilon_1 = \epsilon_{v=1} - \epsilon_{v=0} \quad (1.26)$$

$$= \left[\left(1 + \frac{1}{2}\right) \bar{v}_e - \left(1 + \frac{1}{2}\right)^2 \bar{v}_e X_e \right]$$

$$- \left\{ \left(0 + \frac{1}{2}\right) \bar{v}_e - \left(0 + \frac{1}{2}\right)^2 \bar{v}_e X_e \right\}$$

$$= \bar{v}_e (1 - X_e) \text{ cm}^{-1} \quad (1.27)$$

2- في حالة الانتقال $v = 0 \rightarrow v = 2$

$$\Delta v = +2$$

$$\Delta \epsilon_2 = 2 \bar{v}_e (1 - 3X_e) \text{ cm}^{-1} \quad (1.28)$$

3- في حالة الانتقال $v = 0 \rightarrow v = 3$

$$\Delta v = +3$$

$$\Delta \varepsilon_3 = 3 \bar{\nu}_e (1 - 4X_e) \text{ cm}^{-1} \quad (1.29)$$

يعرف الامتصاص الناتج عن الانتقال $\Delta \varepsilon_1$ بالامتصاص الأساسي Fundamental Absorption، أما الامتصاصات التي تنشأ عن الانتقالات $\Delta \varepsilon_2$ ، $\Delta \varepsilon_3$ تكون شدتها أقل كثيرا من الامتصاص الأساسي ويطلق عليها التردد المضاعف الأول First Overtone والتردد المضاعف الثاني Second Overtone على التوالي. إن قيمة X_e تساوى تقريبا 0.01، ويمكننا القول بأن الامتصاصات الثلاث $\Delta \varepsilon_1$ ، $\Delta \varepsilon_2$ ، $\Delta \varepsilon_3$ تقع بالقرب من $\bar{\nu}_e$ ، $2\bar{\nu}_e$ ، $3\bar{\nu}_e$ على التوالي. ونأخذ مثلاً على ذلك طيف HCl الذي يعطى امتصاصا قويا عند 2866 cm^{-1} وآخر ضعيفا عند 5668 cm^{-1} وآخر أضعف عند 8347 cm^{-1} . وبحل أي معادلتين من المعادلات التالية:

$$\bar{\nu}_e (1 - 2X_e) = 2886 \text{ cm}^{-1}$$

$$2 \bar{\nu}_e (1 - 3X_e) = 5668 \text{ cm}^{-1}$$

$$3 \bar{\nu}_e (1 - 4X_e) = 8347 \text{ cm}^{-1}$$

نحصل على تردد الاتزان

$$\bar{\nu}_e = 2990 \quad , \quad X_e = 0.0174 \text{ cm}^{-1}$$

عند درجات الحرارة العالية [أعلى من درجة حرارة الغرفة] تظهر الأشرطة الساخنة

Hot Bands التي تنشأ عن الانتقالات:

$$v = 1 \rightarrow v = 2 \quad , \quad v = 2 \rightarrow v = 3$$

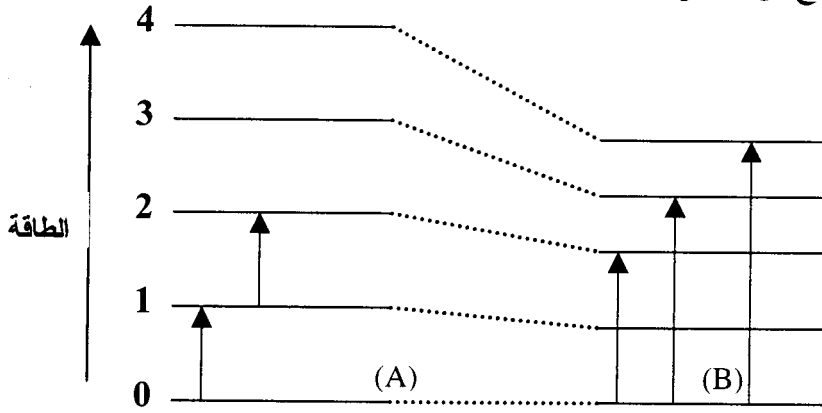
وذلك لأن عدد الجزيئات في المستويات العليا يزداد عند درجات الحرارة العالية. أي أنه يمكن أن يتواجد عدد كاف من الجزيئات في المستوى الاهتزازي $v=1$ وعند انتقالها إلى مستوى أعلى فإنها ستعطى امتصاصا ضعيفا و الانتقال إلى $v=2$ يعطى بالعلاقة:

$$\Delta \varepsilon = \varepsilon_{v=2} - \varepsilon_{v=1} = \nu'_e (1 - 4X_e) \quad (1.30)$$

يتضح من ذلك أن هذا الامتصاص الضعيف يحدث عند تردد أقل بقليل من تردد الانتقال الناتج عن الامتصاص الأساسي ، وترداد شدة شريط هذا الامتصاص كلما ارتفعت الحرارة، لذلك سميت هذه الأشرطة بالأشرطة الساخنة **Hot Bands**.

مما سبق نرى أنه ينشأ عن اللاتوافق بعض النتائج المهمة مثل:

1- تقل المسافة بين مستويات الطاقة التذبذبية كلما زاد العدد الكمي التذبذبي كما هو واضح من الشكل (7).



شكل (7) : مستويات الطاقة والانتقالات المسموحة بينها في حالة:
(A) المهتز التوافقي (B) المهتز اللاتوافقي.

2- لا يتحقق قانون الانتقاء $\Delta v = \pm 1$ ولكن من المحتمل أن تأخذ الأعداد الكمية التذبذبية القيم $\dots \pm 3, \pm 2, \pm 1$. ويتكون الطيف عندئذ من الترددات الأساسية ومضاعفات تردد هذه الذبذبات (Overtones) أي عند الترددات $2\nu_1, 3\nu_1$ نتيجة مضاعفة التردد الأساسي.

3- وأخيرا يظهر في طيف الجزيئات متعددة الذرات أشرطة ناتجة عن تراكب أو جمع ترددين أو أكثر $\nu_1 + \nu_2$ أو الفرق بينهما $\nu_2 - \nu_1$. ويلاحظ دائما أن شدة امتصاص مضاعفات التردد أو أشرطة التراكب أو الفرق تكون أضعف بكثير من شدة امتصاص الأشرطة الأساسية وتظهر هذه الأشرطة في منطقة تحت الحمراء القريبة **Near IR**.

6:1 الطيف التذبذبي الدوراني للأشعة تحت الحمراء

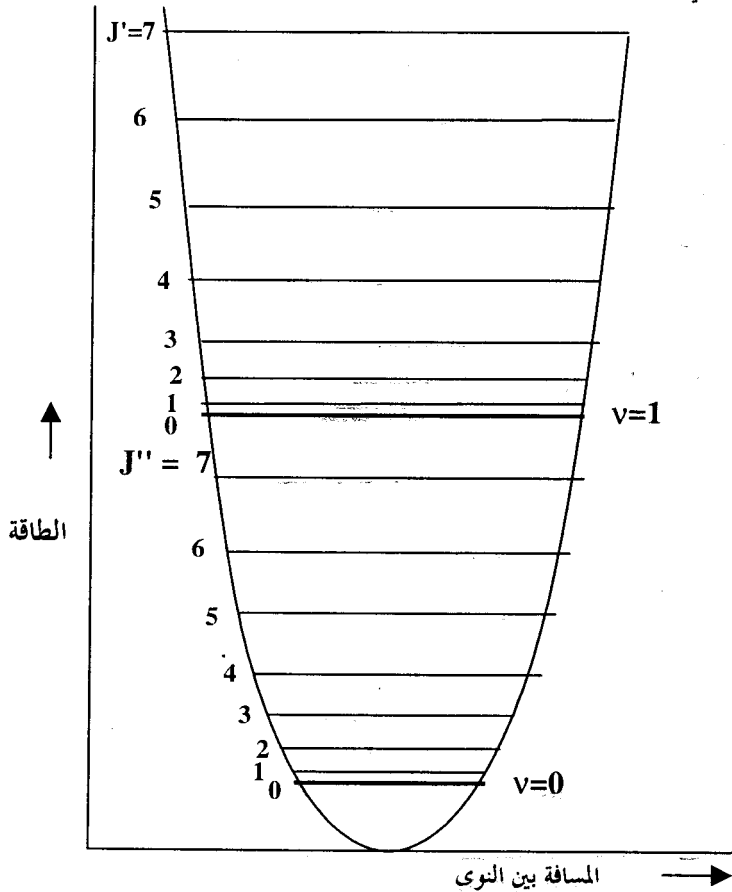
Infrared Vibration - Rotation Spectra

يعبر عن تردد الأشربة في الطيف التذبذبي الدوراني بالمعادلة التالية :

$$\nu_{VR} = \Delta [E_v + E_r] / h \quad (1.31)$$

يمثل الشكل (8) مستويات الطاقة الدورانية لمستويين من مستويات الطاقة التذبذبية

للجزيء ثنائي الذرة.



شكل (8): مستويات الطاقة الدورانية لمستويين من مستويات الطاقة التذبذبية للجزيء ثنائي الذرة.

تعطى الطاقة التذبذبية والدورانية الكلية للجزيء ثنائي الذرة (مع اعتبار أن

الاهتزاز توافقي وأن الدوران صلب تماماً) من المعادلة:

$$E_{vr} = (v + 1/2) h\nu_0 + \frac{h^2}{8\pi^2I} J[J + 1] \quad (1.32)$$

إذا حدث انتقال بين مستويين ورمزنا لطاقة المستوى الأعلى منها E'_{vr} وللمستوى الأقل E''_{vr} نحصل على:

$$\begin{aligned} \Delta E_{vr} &= E'_{vr} - E''_{vr} \\ &= h\nu_0 [v' - v''] + B_0 h [J'(J' + 1) - J''(J'' + 1)] \end{aligned} \quad (1.33)$$

بالنسبة للأشرطة الأساسية $v' - v'' = 1$

إذا كانت

$$B_0 = \frac{h}{8\pi^2I} \quad (1.34)$$

عندئذ

$$\Delta E_{vr} = h\nu_0 + B_0 h [J'(J' + 1) - J''(J'' + 1)] \quad (1.35)$$

يجب الآن أن نأخذ في الاعتبار الأساليب المحتمل أن تتغير بها أعداد الكم الدورانية حسب قانون الانتقاء:

$$\Delta J = 0 \quad \text{or} \quad \pm 1$$

$$J' - J'' = 1 \quad \text{أ- إذا كانت}$$

بالتعويض عن J'' في المعادلة السابقة نجد أن:

$$\Delta E_{vr} = h\nu_0 + 2 B_0 h J' \quad (1.36)$$

$$J' = 1, 2, 3, \dots \quad \text{حيث}$$

ولا تساوى الصفر لأن ذلك يستلزم أن تكون J'' سالبة .

$$J' - J'' = -1 \quad \text{ب- إذا كانت}$$

بالتعويض عن J' نجد

$$\Delta E_{vr} = h\nu_0 - 2B_0hJ'' \quad (1.37)$$

حيث أن $J'' = 1, 2, 3, \dots$

— إذا كانت $J' - J'' = 0$

وهذا لا يحدث إلا في حالات خاصة ونادرة لأن — كما ذكرنا سابقا — وجود طيف تذبذبي خالص يكون نادرا.

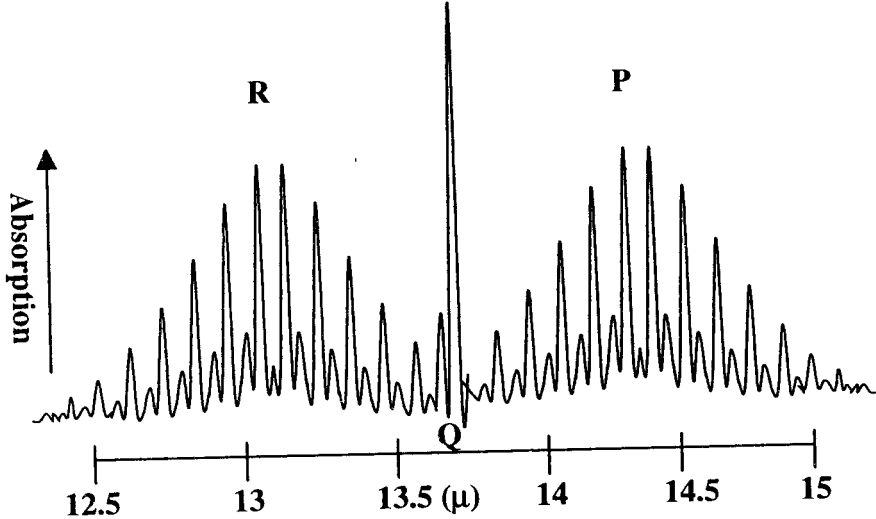
$$\Delta E_{vr} = h\nu_0 \quad (1.38)$$

بجمع المعادلات الثلاثة السابقة نجد أن

$$\Delta E_{vr} = h\nu_0 + \frac{2h^2M}{8\pi^2I} = h\nu_0 + 2B_0hJ \quad (1.39)$$

M تحمل محل $J'' + 1$ أو $J' + 1$ ، حيث $J = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$

أ- إذا عوضنا عن $J = 0$ ، نحصل على انتقال تذبذبي غير مصاحب بأي تغير في عدد الكم الدوراني ويتكون خط مفرد قوى في منطقة الشريط التذبذبي الدوراني يطلق عليه خط الصفر أو الفرع Q كما هو موضح في الشكل (9).



شكل (9) : أفرع الأشرطة التذبذبية الدورانية.

ب- إذا أخذت J القيم الموجبة تتكون سلسلة من الخطوط تفصلها مسافات متساوية تقع على جانب التردد الأعلى للأصل وتكون هذه الخطوط الخط الموجب أو الفرع R .

ج- إذا أخذت J القيمة السالبة تتكون سلسلة من الخطوط تقع في جهة التردد الأدنى للأصل وتكون هذه الخطوط الخط السالب أو الفرع P .

ويمكن استخدام المعادلات السابقة في حالة الجزينات متعددة الذرات.

7:1 مستويات الطاقة الإلكترونية - التذبذبية

Electronic-Vibrational Energy Levels

سبق أن ذكرنا أن الطاقة الكلية للجزيء ثنائي الذرة تعطى، حسب تقريب بورن-أوبنهايمر **The Born-Oppenheimer Approximation**، من العلاقة التالية:

$$E_{\text{mol}} = E_e + E_v + E_r \quad \text{جول} \quad (1.40)$$

وهذا يعنى أن الطاقات الإلكترونية والتذبذبية والدورانية للجزيء لا تعتمد بعضها على البعض الآخر تماما. وسيظهر فيما بعد أن هذا التقريب ليس صحيحا لحد ما. ونحصل على التغير في الطاقة الكلية للجزيء من العلاقة:

$$\Delta \varepsilon_{\text{mol}} = \Delta \varepsilon_e + \Delta \varepsilon_v + \Delta \varepsilon_r \quad (1.41)$$

وإذا أهملنا الطاقة الدورانية حيث إنها صغيرة لدرجة تصبح فيها تغيرات الطاقة الدورانية مهملة عند النظر في الانتقالات الإلكترونية. وبإهمال الطاقة الدورانية تصبح الطاقة للجزيء كما يلي:

$$E_{\text{mol}} = \Delta E_e + \Delta E_v \quad \text{جول} \quad (1.42)$$

$$\Delta \varepsilon_{\text{mol}} = \Delta \varepsilon_e + \Delta \varepsilon_v \quad \text{cm}^{-1} \quad (1.43)$$

وحيث إن الطاقة التذبذبية تعطى من المعادلة التالية:

$$\varepsilon_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) \bar{v}_e - X_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \bar{v}_e \quad (1.44)$$

حيث $\bar{v}_e = 1/2\pi c \sqrt{k/u}$ و V عدد الكم التذبذي يأخذ القيم 0، 1، 2، ...، وعند التعويض عن ε_v نحصل على

$$\Delta \varepsilon_{\text{mol}} = \varepsilon_e + \bar{v}_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - X_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \bar{v}_e \text{ cm}^{-1} \quad (1.45)$$

ويمكن إعادة كتابة المعادلة السابقة على الصورة التالية :

$$\begin{aligned} \bar{v} = & (\varepsilon'e - \varepsilon''e) + \left[\left(v' + \frac{1}{2}\right) \bar{v}_e - x'e \left(v' + \frac{1}{2}\right)^2 \bar{v}_e \right] \\ & - \left[\left(v'' + \frac{1}{2}\right) \bar{v}_e - x''e \left(v'' + \frac{1}{2}\right)^2 \bar{v}_e \right] \end{aligned} \quad (1.46)$$

حيث \bar{v}_e العدد الموجي لخط الطيف بمقلوب السنتمتر.

وتعتبر المعادلة السابقة صحيحة فقط بالنسبة للانتقالات التذبذبية التي ليس لها طاقة

دورانية أي بالنسبة للانتقالات $J' = 0$ إلى $J'' = 0$

التغيرات في عدد الكم التذبذي V نتيجة للانتقالات الإلكترونية ليست محددة

بقاعدة الانتقاء ويمكن أن تكون ΔV عددا صحيحا موجبا أو سالبا.

ففي حالة الانتقال $0 = v''$ و $0 = v'$

$$\begin{aligned} \bar{v}_{00} = & (\varepsilon'e - \varepsilon''e) + \left(\frac{1}{2} \bar{v}_e - \frac{1}{4} X'e \bar{v}_e \right) \\ & - \left(\frac{1}{2} \bar{v}_e - \frac{1}{4} X''e \bar{v}_e \right) \end{aligned} \quad (1.47)$$

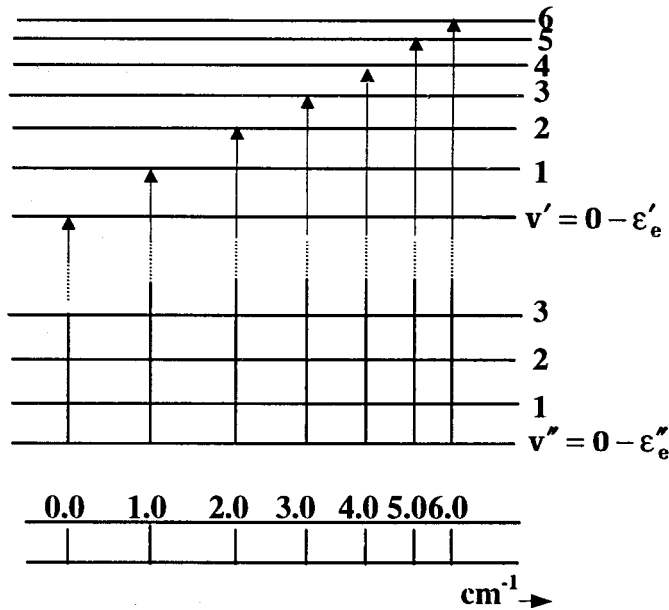
حيث إن \bar{v} أصبحت هنا \bar{v}_{00} و \bar{v}_{00} هي العدد الموجي للشريط (0,0) والذي

يكون في معظم الأحيان أكثر الأشرطة شدة. يوضح الشكل (10) التركيب التذبذي

للشريط المتكون خلال الامتصاص الإلكتروني من المستوى الأرضي $v'' = 0$ إلى المستويات الأعلى.

إذا حصلنا على عدد من الخطوط (سنة خطوط) في الشريط فإننا نستطيع إيجاد قيم $\bar{\nu}_e, X''e$ و $\bar{\nu}_e, X'e$ والمسافات بين حالات الطاقة الإلكترونية $(\epsilon'e - \epsilon''e)$ وهكذا فإن دراستنا لطيف الشريط سيساعد ليس فقط في حساب قيم تردد الذبذبات $\bar{\nu}_e$ وثابت اللاتوافق $X''e$ للحالة الإلكترونية المستقرة **Electronic ground state** وإنما أيضا لقيمتها $(\bar{\nu}_e, X'e)$ في الحالة الإلكترونية العليا (المثارة) **Electronic excited state** وتظهر أهمية هذه القيم عندما ندرك أن الحالة المثارة غير مستقرة ويظهر الجزيء في هذه الحالة لفترة قصيرة جدا يصعب إجراء قياسات معها بالطرق الاعتيادية. وطيف الشريط يعطى معلومات غنية حول قوة الرابطة لهذه الحالات.

وكما هو معروف بأن الجزيئات تتضمن العديد من مستويات الإثارة الإلكترونية ولذا فإن الانتقالات إليها من الحالة المستقرة سيعطى طيفا يتضمن العديد من الأشربة.



شكل (10) : التركيب التذبذبي للشريط الناتج خلال الامتصاص الإلكتروني من المستوى الأرضي (v'') إلى مستوى أعلى (v').

The Franck - Condon Principle

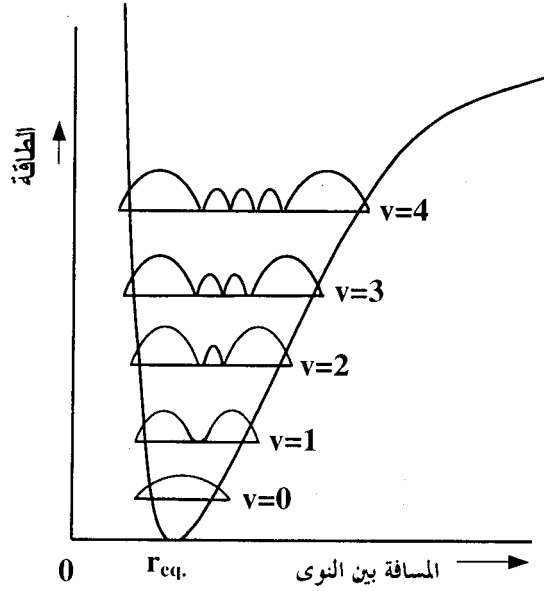
ينشأ طيف الامتصاص في المنطقة فوق البنفسجية و المرئية نتيجة إثارة إلكترونات الجزيئات، أي انتقال هذه الإلكترونات من مستوى طاقة أدنى (أوطأ) إلي مستوى طاقة أعلى. وكثير من هذه الإلكترونات تثار بالأشعة فوق البنفسجية أو المرئية و بعضها يثار فقط بالأشعة في المنطقة فوق البنفسجية المفرغة. وإذا كانت الانتقالات بين مستويات الطاقة الإلكترونية فقط فإن الأطياف - فوق البنفسجية أو المرئية - للمركبات سوف تتكون من خطوط حادة أي أشرطة امتصاص ضيقة جدا. ولكن تظهر الأطياف فوق البنفسجية أو المرئية كمنحنيات ملساء عريضة جدا وليست حادة. والسبب في ذلك أن أي تغير في الطاقة الإلكترونية يصاحبه تغير في مستويات الطاقة التذبذبية والدورانية.

تختلف الحالة المثارة في خواصها وتركيبها عن الحالة الأرضية، وهذا يعنى بالنسبة لجزيء ثنائي الذرة وجود تغير في دالة الجهد E_r . فإن الإثارة تسبب زيادة أو نقصا في طاقة التفكك D ونقصا أو زيادة، (كما هو شائع) في مسافة الاتزان بين النوى r_e وفي النهاية الحالة المثارة يمكن أن تؤدي إلي حالة غير مستقرة.

بالرغم من أن ميكانيكا الكم لا تضع قيودا على تغير أعداد الكم التذبذبية أثناء الانتقال الإلكتروني (وهذه النتيجة تخالف قاعدة الانتقاء $\Delta v = \pm 1$ التي تحكم الانتقالات التذبذبية داخل مستوى إلكتروني واحد)، فإن الخطوط التذبذبية الناتجة لا تظهر بنفس الشدة. في بعض الأطياف يكون الانتقال $(0, 0)$ هو الأقوى وفي البعض الآخر تزداد الشدة لأقصى قيمة عند قيمة ما من v' ، بينما في البعض الآخر، يظهر عدد قليل من الخطوط الطيفية التذبذبية بقيم عالية v' يتبعه طيف مستمر.

يمكن صياغة المشكلة الأساسية في تحليل الطيف الإلكتروني الجزيئي كما يلي. نفرض أن الجزيء امتص كمًا من الطاقة $h\nu$ في الحالة الإلكترونية الأرضية و الحالة التذبذبية v . والسؤال هو هل سيظل الجزيء عند هذه الحالة التذبذبية بعد امتصاص هذا الكم من الطاقة؟ أو عند أي نقطة على منحنى الجهد نجده بأعلى احتمال؟، يجب على هذا التساؤل مبدأ فرانك - كوندن الذي بنى على أساس الفرض بأن الانتقال الإلكتروني سريع جدا ($10^{-15} - 10^{-14}$ s) مقارنة بالانتقال التذبذبي ($10^{-13} - 10^{-12}$ s)، أثناء هذا الزمن لا يحدث تغير في وضع أو سرعة النوى. بمعنى آخر تكون النوى ثابتة الوضع خلال الانتقال الإلكتروني وتظل المسافة بين النوى للجزيء المثار هي r_e ، كما لو أن الجزيء في الحالة الأرضية.

يبين منحنى مورس في الشكل (11) كيفية تغير طاقة الجزيء ثنائي الذرة مع المسافة البينية النووية. وهذا المنحنى يمثل الطاقة عندما تكون إحدى الذرتين ثابتة على المحور $r = 0$ والأخرى تهتز بين نهايات المنحنى. وطبقا لوجهة النظر الكلاسيكية تقضى الذرة المهتزة معظم وقتها على المنحنى عند نقطة رجوع الحركة، حيث إنها تتحرك ببطء أكبر عندها، و النظرية الكمية في حين أنها تتفق مع وجهة النظر الكلاسيكية بالنسبة لأعداد الكم التذبذبية العالية، تظهر أنه عندما تكون $v = 0$ توجد الذرة على أكثر احتمال عند مركز حركتها أي عند المسافة البينية النووية للاتزان r_{eq} ، عندما $v = 1, 2, 3$ تقترب المواقع الأكثر احتمالا باطراد Steadily من الأطراف حتى " قيم v العالية " تتحد النظريتان. هذا السلوك يظهر في الشكل (11) الذي يبين توزيع الاحتمال لكل حالة تذبذبية مقابل المسافة البينية النووية.



شكل (11): توزيع الاحتمال للجزيء ثنائي الذرة تبعا لنظرية الكم.

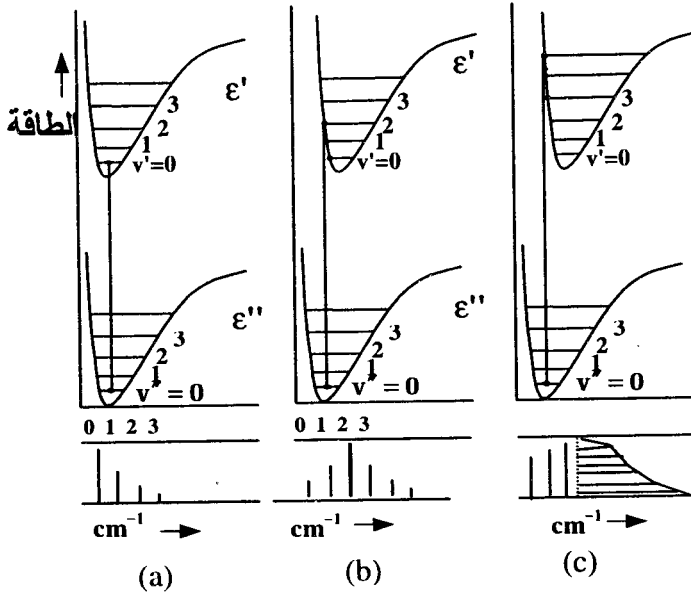
إذا انتقل الجزيء ثنائي الذرة من الحالة الإلكترونية الأدنى إلى الحالة الإلكترونية الأعلى و التي يكون فيها الجزيء المثار مستقرا بالنسبة للتفكك إلى ذراته فإن الحالة الأعلى يمكن تمثيلها بمنحنى مورس بنفس ملامح منحنى مورس للحالة الإلكترونية الأرضية، وقد يكون من المحتمل (وليس ضروريا) وجود اختلافات في الترددات التذبذبية، ومسافة الاتزان بين النوى، أو طاقة التفكك بين الحالتين. ويبين الشكل (12) ثلاثة احتمالات.

الحالة الأولى شكل (a):

مسافة الاتزان البينية النووية للحالة الإلكترونية الأعلى تساوى نفس المسافة للحالة الإلكترونية الأدنى أي أن النهاية الصغرى للمنحنى الأعلى تقع تقريبا فوق النهاية الصغرى للمنحنى الأوطأ.

وقد اقترح مبدأ فرانك-كوندن في هذه الحالة أن الانتقال يكون رأسيا حيث إن المسافة البينية النووية لم تتغير. فإذا افترضنا أن الجزيء يكون في البداية في الحالة الإلكترونية الأرضية $v''=0$ والحالة التذبذبية $v' = 0$ عندئذ سيكون الانتقال الأكثر

احتمالا هو الممثل بالخط الرأسى في الشكل وسيكون أقوى خط طيفى ناتج عن الحالة $v'' = 0$ هو $(0, 0)$. على أي حال نقول إن احتمال إيجاد الذرة المهتزة يكون كبيرا عند مسافة الاتزان في الحالة $v = 0$ ، وتسمح (وإن كان قليلا) ببعض الفرصة للذرة أن تكون قريبة من أطراف حركتها التذبذبية. إذ يوجد بعض الفرص للانتقال ليبدأ من نهاية الحالة $v'' = 0$ و ينتهي في الحالات إلخ $v' = 1, 2, \dots$. والخطوط $(1, 0)$ ، $(2, 0)$ تقل شدتها بسرعة كما هو مبين.



شكل (12): مبدأ فرانك-كوندن. (a) المسافة النووية البينية متساوية في الحالتين المثارة والأرضية. (b) المسافة r_e للحالة المثارة أكبر قليلا من r_e للحالة الأرضية. (c) المسافة r_e للحالة المثارة أكبر كثيرا من r_e للحالة الأرضية.

الحالة الثانية شكل (b):

تكون فيها المسافة البينية النووية للاتزان للحالة الإلكترونية المثارة أكبر قليلا من مثيلاتها في الحالة الإلكترونية الأرضية، في هذه الحالة يكون الانتقال الرأسى من المستوى $v'' = 0$ إلي المستوى الأعلى $v' = 2$ هو الأكثر احتمالا والانتقالات إلي مستويات أدنى

أو أعلى تكون أقل احتمالا. وعموما تعتمد الحالة العليا الأكثر احتمالا للوصول على الفرق بين المسافتين البيئيتين عند وضع الاتزان للحالتين الأرضية والمثارة.

الحالة الثالثة شكل (c) :

في الحالة الثالثة شكل (c) حيث تقع النهاية الصغرى لمنحنى الجهد للحالة المثارة عند مسافة بينية نووية للاتزان أكبر بكثير من تلك المسافة للمنحنى الأدنى. يلاحظ هنا أن مستوى الطاقة الذي يتم الانتقال إليه يمتلك قيمة أعلى v' وزيادة على ذلك يمكن أن تحدث الانتقالات الآن إلى حالة يمتلك فيها الجزيء المثار طاقة أكثر من طاقة تفككه، من تلك الحالات سوف يتفكك الجزيء دون أي تذبذبات وبما أن الذرات الناتجة من التفكك يمكن أن تأخذ أي قيم من الطاقة الحركية فإن الانتقالات لا تكون مكماة **not quantized** وينتج طيف مستمر كما هو موضح في الشكل (12).

9:1 طاقة التفكك Dissociation Energy

يمكن للجزيء في أي حالة إلكترونية له أن يتفكك إذا اكتسب طاقة تذبذبية كافية. هذه الطاقة اللازمة للتفكك (طاقة التفكك) تعتمد على الحالة الإلكترونية، وعلى النمط التذبذبي. في بعض الحالات الإلكترونية يكون الجزيء غير مستقر و يتفكك لحظيا إلى أجزاء ويمكن أن ينتج عن هذا التفكك أيونات ولكن غالبا ينتج شق غير مشحون.

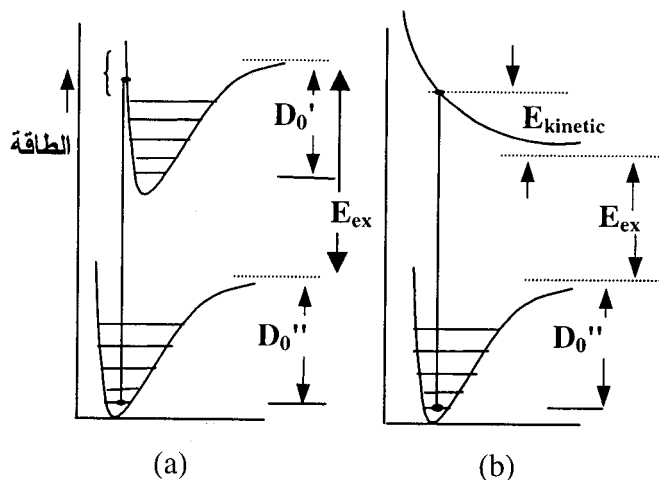
وإذا رجعنا إلى الحالة الثالثة الموضحة بالشكل c نجد أنها تمثل إحدى طرق تفكك الجزيء المثار إلكترونيا. والرمزان D'_0, D''_0 يرمزان لطاقة التفكك للجزيء العادي والجزيء المثار من الحالة $v''=0$ في كل حالة. نلاحظ أن طاقة التفكك الكلية للذرات الناتجة عن التفكك من المستوى الأعلى تزيد بكمية إضافية (يطلق عليها E_{ex})، كما هو موضح في الشكل (13)، عن طاقة نواتج التفكك من الحالة الأدنى. والطاقة E_{ex} هي طاقة إثارة ذرة واحدة (ونادرا ما تكون للذرتين) من ذرات التفكك. لقد ذكرنا أن الطيف في هذا النظام يتكون من بعض الانتقالات التذبذبية المكماة يتبعها الجزء المستمر (أو انتقالات غير مكماة) والذي يمثل التفكك. العدد الموجي للحد الأدنى للجزيء المستمر يمثل الطاقة الكافية لحدوث التفكك تماما دون زيادة وهذا يعني أن نواتج التفكك تنفصل بطاقة

حركتها صفر. من ذلك يكتب العدد الموجي للحد الأدنى للجزيء المستمر والذي يرمز له بالرمز $\bar{\nu}_L$ على الصورة التالية:

$$\bar{\nu}_L = D_0'' + E_{ex} \text{ cm}^{-1} \quad (1.48)$$

ويمكن حساب قيمة طاقة التفكك D_0'' إذا عرفت طاقة الإثارة E_{ex} ويمكن حساب هذه القيمة باستخدام طرق الطيف الذرى.

أما الحالة الثانية التي يحصل فيها التفكك فهي تنتج عندما يحصل الانتقال من مستويات الطاقة في منحنى الجهد ذي النهاية المستقرة إلى مستويات الطاقة المثارة غير المستقرة (Unstable excited state) (إلى أي منحنى جهد عديم النهاية الصغرى) كما في الشكل (13) حيث تكون طاقة التذبذب للجزيء في المستوى الإلكتروني المثارة عالية جدا بحيث تقترب المسافة البينية من اللانهاية خلال فترة التذبذب. وبذلك يتفكك الجزيء وينتج عن ذلك منطقة مستمرة من الطيف. أي أن جميع الانتقالات تؤدي إلى التفكك.



شكل (13) التفكك نتيجة للانتقال (a) إلى مستوى إلكتروني مستقر (b) إلى حالة مثارة مستمرة.

ويمكن حساب طاقة التفكك بواسطة الطرق الكيميائية الحرارية، إلا أن القيم المحسوبة بهذه الطريقة تختلف عن القيم المحسوبة بالطرق الطيفية وذلك لأن الأولى تحسب عند درجة حرارة 298 K^0 بينما تحسب الأخيرة عند 0 K^0 ويمكن تحويل إحداهما إلى الأخرى باستخدام بعض الفرضيات.

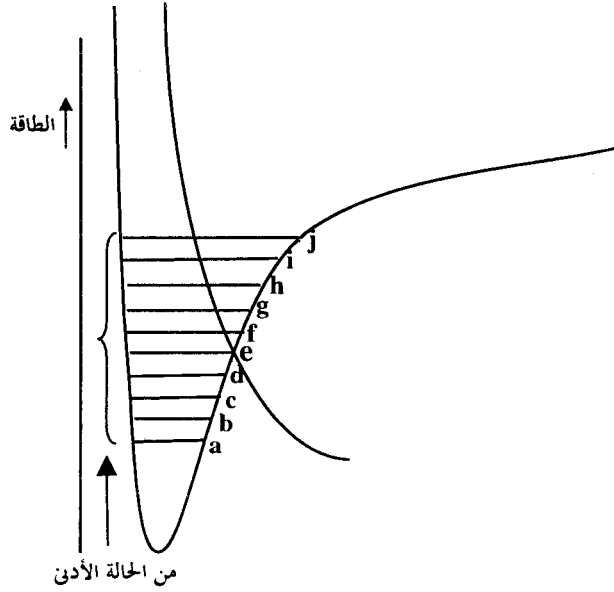
إن كثيرا من الأطياف الإلكترونية لا تظهر أطيافا مستمرة نهائيا بحيث إن المسافات البينية في المستويات العليا والمنخفضة تكون بشكل يمكن إهمال الانتقالات القريبة من حد التفكك. ولكن على الرغم من ذلك فإنه يمكن اشتقاق تقدير لطاقة التفكك وذلك من ملاحظة تقارب الخطوط الطيفية.

10:1 التفكك المبكر Predissociation

ينشأ التفكك المبكر عندما تتقاطع منحنيات مورس لحالتين مثارتين مختلفتين لجزيء معين كما هو موضح بالشكل (14). أحد الحالتين المثارتين يكون مستقرا حيث يوجد منخفض في منحنى الطاقة والآخر يكون غير مستقر فلا يوجد منخفض في منحنى الطاقة ويظهر في الشكل أيضا بعض المستويات التذبذبية.

ويمكن تلخيص بعض مميزات طيف التفكك المبكر كالتالي:

- أ- يظهر في الطيف منطقة امتصاص مستمرة.
- ب- تظهر بعض الأشرطة بتراكيب غير متداخلة على جهتي الطيف باتجاه التردد الأعلى والتردد الأقل. أي أن طيف الامتصاص عبارة عن أشرطة تذبذب حادة عند ترددات منخفضة ثم منطقة مستمرة عند تردد متوسط ثم أشرطة حادة عند ترددات عالية تندمج (merging) إلى نوع آخر اعتيادي من طيف التفكك المستمر.



شكل(14): يبين حدوث التفكك المبكر أثناء الانتقالات إلى حالة عليا مستقرة متقاطعة بحالة مستمرة.

11:1 التركيب الإلكتروني للجزيئات ثنائية الذرة Electronic Structure of Diatomic Molecule

1- نظرية المدار الجزيئي Molecular Orbital Theory

نظرية المدار الجزيئي تفترض مدارات تمتد حول، وتحتضن نواتين أو أكثر، ويمكن حساب شكل وطاقة هذه المدارات من معادلة شرودنجر بدلالة ثلاثة أعداد كمية. ونفس القواعد (الطاقة الأدنى أولاً، إلكترونان على الأكثر لكل مدار "زوج"، الغزل المتوازي في مدارات الانحلال) التي تطبق في حالة ملء المدارات الذرية تطبق في حالة ملء المدارات الجزيئية.

تعتبر هذه القواعد بسيطة نسبياً للجزيئات ثنائية الذرة حيث إن المدارات الجزيئية تحتضن نواتين فقط. وسنبداً بهذه الحالة.

2- أشكال بعض المدارات الجزيئية

Shapes of Some Molecular Orbitals

شكل المدار الجزيئي هو الحيز الذي بداخله يقضى الإلكترون المنتمى له 95% من الوقت. وحساب هذا الشكل بدقة من معادلة شرودنجر يستوجب حسابات ومعالجات معقدة للغاية. لكن يمكن الحصول على فكرة وصفية جيدة عن الشكل التقريبي له تأخذ في الاعتبار أن المدارات الجزيئية تتكون من مجموع أو طرح المدارات الذرية للذرات المكونة للجزيء. وهذه الطريقة تسمى الجمع الخطي للمدارات الذرية **Linear Combination of Atomic Orbitals [LCAO]**. أي يمكن بالنسبة لجزيء ثنائي الذرة أن نتصور تكوين مدارين جزيئيين مختلفي الدالات الموجية كما يلي:

$$\Psi_{mo} = \Psi_1 + \Psi_2 \quad (1.49)$$

أو

$$\Psi_{mo} = \Psi_1 - \Psi_2$$

حيث Ψ_1, Ψ_2 هما مدارات الذرتين

$$\Psi_1 - \Psi_2 \text{ تماثل } \Psi_2 - \Psi_1$$

Ψ_{mo} تمثل احتمال وجود الإلكترون في مكان معين.

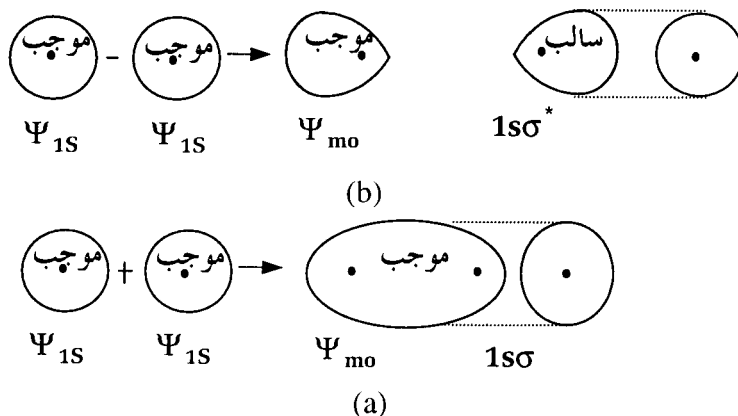
نأخذ كمثال جزيء الهيدروجين H_2 ، المدار الواضح لنا هو $1s$ لكل ذرة. وبالتالي فالمدار الجزيئي الناتج من الجمع الخطي للمدارين الذريين هو $1s$ وبين الشكل (15) الوضع :

$$\Psi_{H_2} = \Psi_{1s} + \Psi_{1s} \quad (1.50)$$

و كما هو معروف فإن Ψ_{1s} تكون موجبة القيمة في أي مكان، لذا عند تراكم المدارين الذريين فإن قيمة Ψ_{H_2} سوف تزداد. وهذا يفترض أن المدار الجزيئي في المعادلة السابقة بوضاوي بسيط، متناظر في الشكل. ويعمل تركيز الشحنات الكهربائية بين النوى كنوع من الأسمت لربط النوى معا، وهذا المدار يمثل تكوين رابطة بين الذرات، (ويسمى

مدار الرابطة (**Bonding orbital**)، ويرمز له بالرمز 1σ إذ أنه ناتج من مدارين $1s$.
ومن جهة أخرى، فإن الشكل يبين الوضع عندما:

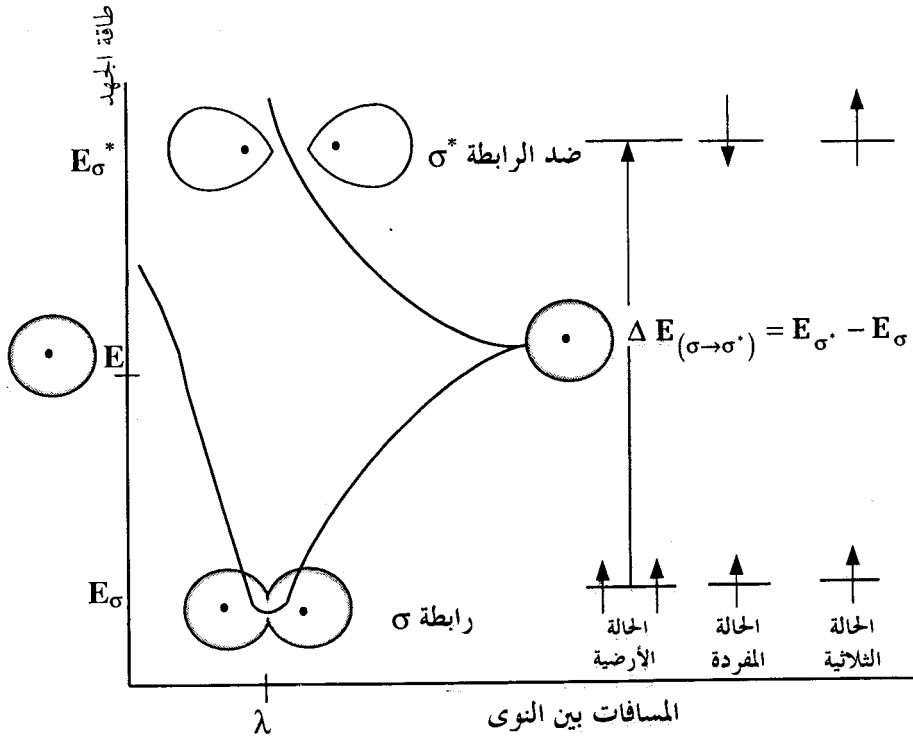
$$\Psi_{H_2} = \Psi_{1s} - \Psi_{1s} \quad (1.51)$$



شكل(15): يبين جزيء الهيدروجين.

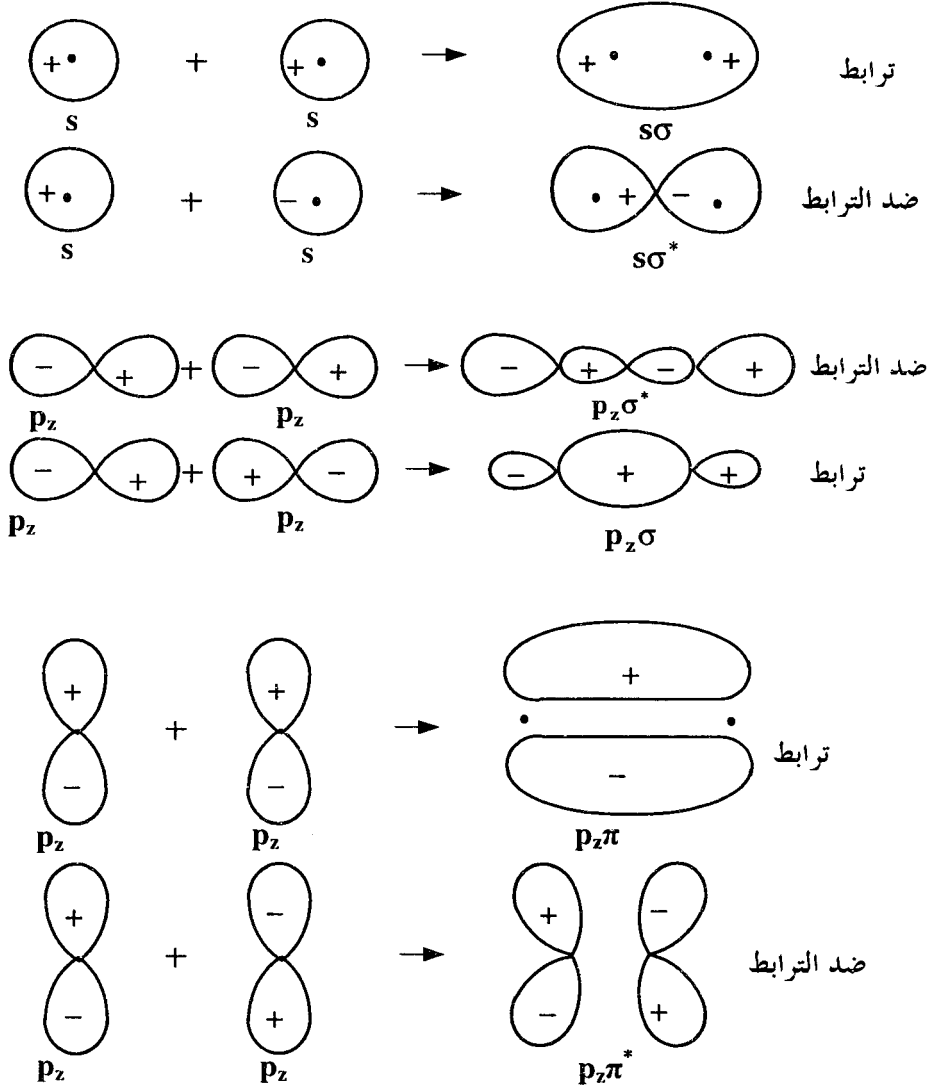
بما أن Ψ_{1s} تكون موجبة في كل مكان، عندما يتداخل أو يتراكب المداران المنفصلان Ψ_{1s} سوف يلاشى كل منهما الآخر أي أن Ψ_{mo} بين النوى سوف تكون صفرا، بينما تكون موجبة بالقرب من إحدى النواتين وسالبة بالقرب من الأخرى. وعلى أية حال شكل المدار الجزيئي يبين أن الشحنة الكهربائية تكون أكبر ما يمكن خارج النواتين، لذا يزداد التنافر النووي ويطلق على المدار مدار ضد الترابط **Antibonding orbital** وهكذا ينشأ مدار ذو طاقة أعلى من طاقة الذرتين المنفصلتين ويأخذ الرمز $1\sigma^*$. أي أنه عندما تقترب ذرتان من بعضهما فإن مداراتهما تتداخل فيما بينهما، وينشأ نتيجة لهذا التداخل حالتان: إما زيادة في كثافة احتمال وجود الإلكترون بين الذرتين، مكونا بذلك مدارا ترابطيا جزيئيا **Bonding molecular orbital** يرمز له بالرمز 1σ ، أو نقصان في تركيز كثافة الإلكترون بين الذرتين، مؤديا إلى قوة تنافر بين الذرتين مكونا بذلك مدارا

جزئياً ضد الترابط Antibonding molecular orbital ويرمز له بالرمز $1\sigma^*$. وبين الشكل (15) في الطرف الأيمن المنظر النهائي للمدارين ويظهران في تناظر أسطواني حول محور الرابطة وهذه الخاصية التي تجعلهما يوصفان مدارات σ . ونشير هنا إلي الخاصية الأخرى عن التناظر المداري لجزيئات ذوات ذرتين نواتهما متشابهتان Homo nuclear diatomic molecules عندئذ تمثل نقطة منتصف الرابطة بين النواتين مركز التناظر (التماثل) وتكون المدارات متناظرة حول خط الترابط. وبين الشكل (16) تغير الطاقة مع المسافة البينية.



شكل(16): تغير الطاقة مع المسافة البينية النووية في مدارات الرابطة وضد الرابطة.

يبين الشكل (17) السطوح الفاصلة **Boundary-surfaces** التي توضح تكوين المدارات الجزيئية σ و π من المدارات الذرية s و p ، لجزيئات ذوات ذرتين نوأتاهما متشابهتان **Homonuclear diatomic molecule**.



شكل (17) : السطوح الفاصلة توضح تكوين المدارات الجزيئية من المدارات الذرية s و p وفي جزيئات ثنائية الذرات متشابهة النوى. في كل حالة يكون المحور Z على طول الخط الواصل بين النواتين. يمثل مستوى الورقة المستوى xy . المداران $p_y\pi^*$ و $p_y\pi$ يكافئان المدارين $p_z\pi^*$ و $p_z\pi$ ، إلا أنهما منحرفان بزواوية 90° .

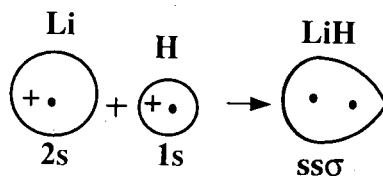
نلاحظ في الشكل أن المدارات تكون متناظرة حول خط الترابط على حين أن المدارات π تتغير إشاراتها بالدوران بزاوية 180° حول خط الترابط. وبما أن فصوص Lobes المدارات p_z تكون على طول خط الترابط، لذلك فإن هذه المدارات تمثل مدارات σ الجزيئية. وكل من المدارين p_x و p_y يشكلان مدارات π الجزيئية.

الدوال الموجية Ψ_+ ، Ψ_- تكتب عادة ، طبقا لنظرية المدارات الجزيئية للجزيئات ثنائية الذرة ذات النوى المتشابهة (المتماثلة) Ψ_u ، Ψ_g التديل السفلي u,g اختصار للكلمات الألمانية gerade (زوجي)، ungerade (فردى) وتشير إلى الخواص التماثلية للدوال الموجية ويقال عن المدار أنه متماثل (Symmetrical) عندما لا تتغير إشارة الدالة الموجية عندما تتغير إشارة محاور X، Y، Z إلى -X، -Y، -Z. أي عندما تنعكس أي نقطة على المدار عند النقطة الوسطية أو مركز التماثل، وعلى العكس يقال عن المدار أنه غير متماثل إذا تغيرت إشارة الدالة مع تغيرات إشارة محاور X ، Y ، Z. ويفضل عادة استخدام الرموز $1s\sigma^*$ ، $1s\sigma$ بدلا من الدالات Ψ_+ ، Ψ_- للتديل على مدارات الترابط وضد الترابط على التوالي. ولا تستخدم u , g في حالة الجزيئات غير متجانسة النوى.

Heteronuclear diatomic الجزيئات ثنائية الذرة غير متجانسة النوى

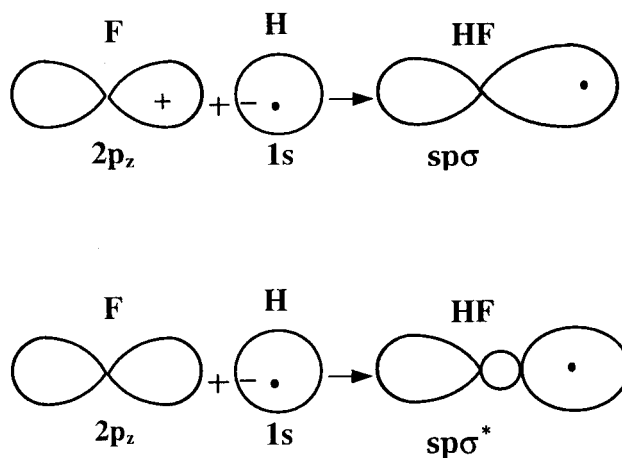
molecules تتألف أساسا من ذرات غير متشابهة، فتكون مداراتها على العموم مختلفة وعليه فالإلكترونات التساهمية في هذه الجزيئات ليست مشتركة بنفس النسبة بين الذرتين. وأحسن وأبسط مثال على جزيئات ثنائية ذرة غير متجانسة النوى هي جزيئات LiH. المدار الاعتيادي لإلكترون ذرة الهيدروجين هو $1s$ ، على حين مدارات إلكترونات ذرة الليثيوم هي $1s^2 2s$. وهذا يعنى أن لكل من الذرتين إلكترونات تساهمية واحدا، المدار $1s$ في ذرة الهيدروجين والمدار $2s$ في ذرة الليثيوم يكونان مدار σ لجزيء LiH كما في الشكل (18). ففي كل من الذرتين تكون الشحنة الفعلية المؤثرة على الإلكترون التساهمي هي $+e$

(في ذرة الليثيوم تحجب الطبقة الداخلية في المدار 1s، والمتألفة من إلكترونين (شحنة مقدارها +2e من مجموع شحنة النواة +3e)، ولكن الإلكترون التساهمي يكون بالمعدل أبعد عن نواة الليثيوم بعدة مرات مما هو عليه عن نواة الهيدروجين (إن طاقات التأين تعكس هذا الفرق، حيث إن طاقة تأين ذرة H هي 13.6 eV، على حين هذه الطاقة تساوى 5.4eV لذرة Li) ولذا تكون الإلكترونات في مدار الترابط σ في جزيء LiH أكثر ميلا نحو نواة H. ومن هذا ينتج تجمع للشحنة السالبة قرب نواة الهيدروجين في LiH، الشكل (18) إذا كان هناك انعزال كامل للشحنة، كما هو الحال في NaCl لأدى ذلك إلى أن جزيء LiH تكون من أيون Li^+ وأيون H^- ونتيجتها تكون الرابطة أيونية بحتة. لكن الحقيقة أن الرابطة في LiH هي جزئيا أيونية Partially ionic، حيث إن كلا من الإلكترونين التساهمين يقضى حوالي 80% من الوقت جوار النواة H و20% من الوقت جوار النواة Li. وعلى نقيض هذا هو حالة الكترولونات الترابط في الجزيئات ثنائية الذرة متجانسة النوى Homonuclear molecule مثل O_2 ، H_2 ، ففي هذه الحالة تقضى الإلكترونات 50% من الوقت بجوار كل من النواتين. إن الجزيئات التي روابطها ليست تساهمية بحتة ولا أيونية بحتة تدعى أحيانا تساهمية قطبية Polar covalent، حيث إن هذه الجزيئات تمتلك عزم ثنائي قطب كهربائي Electric dipole moment. إن قابلية الذرة لجذب إلكترون تساهمي تدعى بالقدرة السلبية Electronegativity، ففي جزيء LiH، على سبيل المثال، تكون ذرة H ذات قدرة سلبية أكبر من ذرة Li.



شكل(18): إلكترونات الترابط في جزيء LiH يشغلان مدارا جزئيا متكونا من مدار 1s لذرة الهيدروجين ومدار 2s لذرة Li.

في الجزيئات غير متجانسة النوى Heteronuclear molecules يمكن أن تكون المدارات الذرية، التي تتصورها متحدة لتكون المدار الجزيئي، ذات صفات مختلفة بعضها عن بعض. مثال ذلك جزيء HF الذي فيه المدار 1S لذرة الهيدروجين يتحد مع المدار $2P_z$ لذرة الفلور. هناك احتمالان لهذا الاتحاد، - كما هو مبين في الشكل (19) - إما تكوين مدار الترابط $sp\sigma$ أو مدار ضد الترابط $sp\sigma^*$ ، بما أن كلا من المدار 1s في H والمدار $2P_z$ في F يحتوي على إلكترون واحد - جدول (3) - فينتج أن المدار $sp\sigma$ في HF يحتوي على إلكترونين. ولذلك يمكننا أن نتصور الذرتين في الجزيء HF مشدود بعضهما إلى بعض بواسطة رابطة تساهمية واحدة. يبين الشكل (19) التركيب الإلكتروني للجزيء HF ويوضح الجدول (3) التركيب الذري لعناصر السلسلة الأولى والثانية في الجدول الدوري، توضح الأسهم اتجاه غزل الإلكترونات حيث، طبقاً لقاعدة هوند Hund rule تحاول الإلكترونات في نفس المدار الثانوي (أي لها نفس عدد الكم l) أن يكون وضعها بحيث يكون غزها باتجاه واحد.



شكل (19) : روابط الترابط وضد الترابط في HF.

جدول(3): التركيب الذري لعناصر السلسلة الأولى والثانية في الجدول الدوري.

| مواقع المدارات | | | | | التركيب الذري | العدد الذري | العناصر |
|-----------------|-----------------|-----------------|----|----|---|----------------|------------|
| 2p _z | 2p _y | 2p _x | 2s | 1s | | | |
| | | | | ↑ | 1s | 1 | هيدروجين H |
| | | | | ↑↓ | 1s ² | 2 | هيليوم He |
| | | | ↑ | ↑↓ | 1s ² 2s | 3 | ليثيوم Li |
| | | | ↑↓ | ↑↓ | 1s ² 2s ² | 4 | بريليوم Be |
| | | ↑ | ↑↓ | ↑↓ | 1s ² 2s ² 2p | 5 | بورون B |
| | ↑ | ↑ | ↑↓ | ↑↓ | 1s ² 2s ² 2p ² | 6 | كربون C |
| ↑ | ↑ | ↑ | ↑↓ | ↑↓ | 1s ² 2s ² 2p ³ | 7 | نيتروجين N |
| ↑ | ↑ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | 1s ² 2s ² 2p ⁴ | 8 | أكسجين O |
| ↑ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | 1s ² 2s ² 2p ⁵ | 9 | فلورين F |
| ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | 1s ² 2s ² 2p ⁶ | 10 | نيون Ne |

12:1 المدارات الإلكترونية للجزيء ثنائي الذرة

Electronic orbitals for diatomic molecule

تحتاج الدوال الموجية الإلكترونية إلى أربعة أعداد كم هي n, l, m, s . عدد الكم الرئيسي n يأخذ قيما صحيحة من واحد إلى ما لانهاية ويحدد حجم وطاقة المدار الإلكتروني، عدد الكم المداري l يأخذ أيضا أعدادا صحيحة ولكن تكون دائما أقل من n (إذا كانت $n = 3$ فإن $l = 0, 1, 2$)، ويحدد عدد الكم l شكل المدار، وأيضا كمية التحرك الزاوية للإلكترون حيث أنه يدور في مداره حول النواة. وعدد الكم المغناطيسي m يأخذ قيما صحيحة تعتمد على l فمثلا إذا كان $l = 2$ ، يمكن أن تأخذ m القيم $-2, -1, +1, +2, 0$ وعدد قيم m يساوي $(2l+1)$. وأخيرا عدد الكم المغزلي s الذي يأخذ قيمة واحدة فقط $+\frac{1}{2}$ والذي يحدد كمية التحرك الزاوية المغزلية.

افتترضت نظرية بوهر لذرة الهيدروجين أن الإلكترون يتحرك في مدار دائري بسرعة زاوية ω والسرعة الزاوية كمية متجهة وتمثل بمتجه ينطبق على محور الدوران عموديا على مستوى المدار وبسبب هذه السرعة الزاوية يكتسب الإلكترون كمية تحرك زاوية محددة وهي الكمية التي أعطيت - طبقا لنظرية بوهر - قيم مضاعفات صحيحة للمقدار $h/2\pi$ ، أي تساوى $l h/2\pi$ وكمية التحرك الزاوية كمية متجهة أيضا وتمثل بمتجه ينطبق على محور الدوران. وإذا اختيرت $h/2\pi$ كوحدة لكمية التحرك الزاوية فإن طول المتجه الذي يمثل كمية التحرك الزاوية يساوى l من هذه الوحدات. يجب أن نشير هنا إلى أن الميكانيكا الموجية أثبتت أن كمية التحرك الزاوية المدارية للإلكترون تساوى:

$$\vec{I} = \sqrt{l(l+1)} h/2\pi \quad (1.52)$$

حيث l يأخذ القيم $0, 1, 2, \dots, n-1$ و l هو عدد الكم المدارى

$$\hbar = h / 2\pi$$

فمثلا عندما $l = 2$ فإن

$$\vec{I} = \sqrt{6}\hbar$$

وكمية التحرك الزاوية في اتجاه المحور Z تأخذ قيما محددة فقط $m_l \hbar$ وهى بالتالي كمماة Quantized. وبما أن $m_l \hbar$ تعتمد على l تكون

$$m_l = l, l-1, \dots, 0, -l+1$$

ويوجد بالتالي لكل l عدد من قيم m_l مقداره $2l+1$ فعندما $l = 2$ يوجد 5

قيم للعدد الكمي المغناطيسي m_l وهى

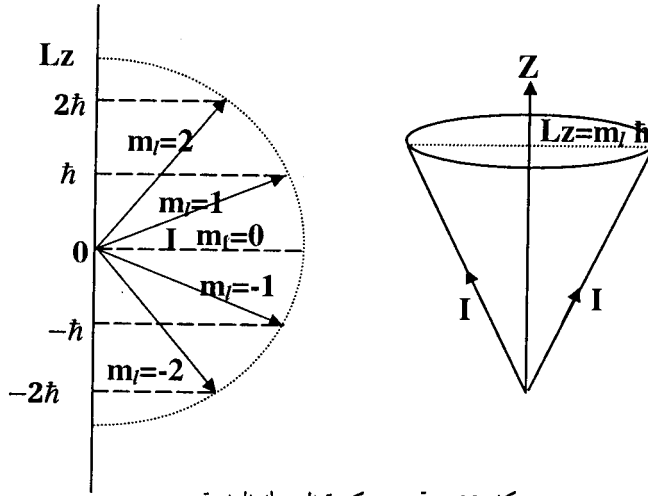
$$m_l = 2, 1, 0, -1, -2$$

وبالتالي فإن \vec{I} لا تأخذ أي اتجاه في الفضاء لكن يمكن أن تأخذ أحد اتجاهات خمسة

فقط بحيث مركبتها باتجاه محور Z تأخذ إحدى القيم التالية:

$$\vec{I} = 2\hbar, \hbar, 0, -\hbar, -2\hbar$$

كما في الشكل (20). ويجب أن لا يفهم من هذا الشكل أن \vec{I} يكون لها اتجاه محدد في الفضاء لأن ذلك يعنى تحديد وجود الإلكترون في مستوى عمودي على اتجاه \vec{I} ولكن \vec{I} تدور دورانا مخروطيا حول محور z ماسحا سطحا مخروطيا ولكن يبقى اتجاهها بالنسبة للمحور z بحيث يكون مسقطها على ذلك المحور مساويا دائما $m_l \hbar$ (كما في الشكل 20) ولكن مسقطها باتجاه المحورين x و y يتغير مع الدوران وهذا ما ذكر سابقا من أن مركبة واحدة فقط من المركبات الثلاثة I_x, I_y, I_z تكون مكماة ويعود ذلك بالطبع إلى مبدأ الالايقين ولقد جرت العادة على اختيار المركبة I_z .



شكل (20): اتجاهات كمية التحرك الزاوية.

إن اتجاه المحور z هو اتجاه اختياري وتظهر أهمية تكميم المكان عند التأثير بمجال مغناطيسي حيث يشكل اتجاه المجال مرجعا عمليا مناسباً لتحديد اتجاه محور z.

يعطى عدد الكم المغزلي الإلكتروني بعلاقة مشابهة للعلاقة التي تعطى لكمية التحرك

الزاوي \vec{I} أي

$$S = \sqrt{s(s+1)} \hbar \quad (1.53)$$

s عدد الكم المغزلي له قيمة واحدة هي $(\frac{1}{2})$

$$S = \sqrt{3}/2 \hbar$$

أما مركبة S في اتجاه المحور Z

$$S_z = m_s \hbar$$

m_s عدد الكم المغناطيسي المغزلي ويكون عدد قيم m_s هو

$$2s + 1$$

أي يوجد قيمتان للعدد m_s هما $m_s = \pm \frac{1}{2}$

يوجد حالتان لغزل الإلكترون هما

$$S_z = \pm \frac{1}{2} \hbar$$

كمية التحرك الزاوية الكلية للإلكترون المنفرد هي حاصل الجمع المتجه لكميتي التحرك الزاوية المدارية وكمية التحرك الزاوية المغزلية للإلكترون المنفرد. وتعين كمية التحرك الكلية بالمقدار $j \hbar / 2\pi$ حيث j عدد الكم لكمية الحركة الزاوية الكلية يساوى $j = l + s$.

ويعرف المتجه \vec{J} الذي يمثل كمية التحرك الزاوية الكلية بالمعادلة

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

وتكون مركبة هذه المعادلة في اتجاه محور Z

$$J_z = L_z + S_z$$

وقياسا على كمية التحرك الزاوية المدارية أو المغزلية فإنه يمكن كتابة

$$J = \sqrt{j(j+1)} \hbar \quad (1.54)$$

$$J_z = m_j \hbar$$

تعتمد قيمة العدد الكمي الكلي j على قيمة كل من s , l وتكون القيم الممكنة له هي:

$$l + s, l - s$$

وبما أن $s = \frac{1}{2}$ فيوجد للعدد الكمي الكلي z قيمتان هما $z = l + \frac{1}{2}$ عندما يكون لكل من \vec{I} ، \vec{S} نفس الاتجاه (متوازيان).

$z = l - \frac{1}{2}$ عندما يكون كل من \vec{I} ، \vec{S} متعاكسين في الاتجاه.

أما عندما يكون $l = 0$ (الحالة s) فتوجد قيمة واحدة هي $z = \frac{1}{2}$ (القيمة المطلقة فقط). ويوجد لكل من العدد الكمي z عدد مقداره $(2z + 1)$ من قيم m_z تعطى بالعلاقة:

$$m_z = -z, -z+1, z-1, z$$

عند معالجة الذرات المحتوية على أكثر من إلكترون، يخصص لكل إلكترون كمية تحرك زاوية مدارية \vec{I} وكمية تحرك مدارية للغزل S بالإضافة إلى عدد الكم الأساسي n . وتكون كمية التحرك الزاوية المدارية الكلية للذرة والتي يرمز لها بالرمز L ، هي حاصل الجمع المتجه لكميات التحرك الزاوية المدارية للإلكترونات المفردة. فمثلا في حالة الذرة المحتوية على إلكترونين في المدارات التي أعدادها الكمية الزاوية l_1, l_2 توصف المستويات الكمية بالقيم L والتي تحسب من:

$$L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, l_1 + l_2 - 2, \dots, |l_1 - l_2|$$

فإذا كان لدى هذا التشكيل إلكترونين P خارج الأغلفة الداخلية المغلقة، تكون قيم L الممكنة هي:

$$L = 0, 1, 2$$

كما تستخدم الحروف d, p, s لقيم عدد الكم للإلكترون المفرد $l = 0, 1, 2$ على التوالي وتستخدم الحروف الكبيرة D, P, S لقيم عدد الكم $L = 0, 1, 2$. في المثال الحالي يرمز للمستويات التي تقابل $L = 0, 1, 2$ بالحروف D, P, S على التوالي.

كذلك تتحد أعداد الكم المغزلية للإلكترون المفرد s_1, s_2, s_3 لتعطي عدد الكم المغزلي الكلي S . والقيم الممكنة لعدد الكم المغزلي الكلي هي:

$$S = s_1 + s_2, s_1 + s_2 - 1, \dots, (s_1 - s_2)$$

وفي حالة الإلكترونين الخارجيين

$$S = s_1 + s_2 \text{ و } (s_1 - s_2)$$

حيث إن عدد الكم المغزلي له قيمة ثابتة $\frac{1}{2}$ فإن S تساوى 1 أو صفر وكما في حالة الذرة ذات الإلكترون المفرد فإن محصلة كمية التحرك الزاوية للمستويات الإلكترونية للذرة تساوى $\sqrt{L(L+1)} h/2\pi$ وتساوى محصلة كمية التحرك المغزلية $\sqrt{S(S+1)} h/2\pi$.

عندما تتحد ذرتان لتكونا جزيئا ثنائي الذرة، فإن أعداد الكم لهذه الذرات يجب أن يرتبط بمجموعة جديدة من أعداد الكم التي تميز مستويات الطاقة الإلكترونية للجزيء. ففي الذرة الواحدة يزدوج كل من l_1, l_2, l_3 لاعطاء L وكذلك s_1, s_2, s_3 لتعطي محصلة عدد الكم المغزلي الإلكتروني s . لذا فإن محصلة كمية التحرك الزاوية المدارية في ذرة واحدة هي $\sqrt{L(L+1)} h/2\pi$ ومحصلة كمية التحرك الزاوية المغزلية للإلكترون هي $\sqrt{S(S+1)} h/2\pi$. وعندما تتحد ذرة معينة لها محصلة كمية تحرك زاوية مدارية $\sqrt{S_1(S_1+2)} h/2\pi$ ولها محصلة كمية تحرك زاوية مغزلية $\sqrt{L_1(L_1+2)} h/2\pi$ مع ذرة أخرى متميزة بـ $\sqrt{L_2(L_2+1)} h/2\pi$ و $\sqrt{S_2(S_2+1)} h/2\pi$ فإن القيم الممكنة لـ S, L للجزيء هي:

$$L = L_1 + L_2, L_1 + L_2 - 1, \dots, |L_1 - L_2|$$

$$S = S_1 + S_2, S_1 + S_2 - 1, \dots, |S_1 - S_2|$$

إلا أن الذرة تتميز عن الجزيء ثنائي الذرة بأن لها مجال قوة متماثلا كرويا. وفي الجزيء ثنائي الذرة هناك مجال كهربائي قوى على طول المحور البيئي بسبب المجال الكهروستاتيكي للنواتين، ونتيجة لذلك فإن كمية التحرك الزاوية المدارية و كمية التحرك الزاوية المغزلية لن تتحدا في هذا المجال الأسطواني المتماثل للقوة، والذي يحدث أن كلا من $\sqrt{L(L+1)} h/2\pi$ ، $\sqrt{S(S+1)} h/2\pi$. يتحرك حركة مخروطية حول محور الجزيء ويأخذ متجه محصلة كمية التحرك الزاوي المدارى $\sqrt{L(L+1)} h/2\pi$ مركبة ثابتة في هذا الاتجاه.

يستخدم الرمز λ لتمييز عدد الكم لمركبة كمية التحرك الزاوية المدارية في اتجاه محور الرابطة (للإلكترون مفرد) وتأخذ λ القيم 0، 1، 2 وتميز المدارات بالحروف δ, π, σ على التوالي. والمركبة المحورية لكمية التحرك الزاوية المدارية بالمقدار $\lambda h/2\pi$.

أما في حالة الجزيئات المحتوية على عدد من الإلكترونات يرمز للمركبة المحورية لكمية التحرك الزاوية المدارية بالرمز Λ ويصبح لدينا:

$$\Lambda = |\sum \lambda_i|$$

ملحوظة: Σ هنا تعنى الجمع

تميز المستويات بالحروف الكبيرة Σ, π, Δ لقيم $\Lambda = 0, 1, 2$ على الترتيب.

إن القيم الحقيقية لـ Λ تعتبر مقياساً لعدد وحدات كمية التحرك الزاوية (بدلالة وحدات $h/2\pi$) الناتجة من مسقط كمية التحرك الزاوية المدارية للإلكترون على طول المحور البيئي. إن Λ (التي تمثل الحالة الجزيئية) يمكنها أن تأخذ القيم:

$$\Lambda = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$$

وتمثل هذه المستويات $\Sigma, \pi, \Delta, \phi, \Gamma$ على التوالي.

أما في حالة التصنيف المستخدم في الذرات فإن

$$L = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (\text{الحالة الذرية})$$

هذا يمثل المستويات S، P، D، F على التوالي.

نشير هنا إلى أن تأثير غزل الإلكترون لا يمكن إهماله وخصوصاً عند محاولة تعريف المستوى الإلكتروني للجزيء بواسطة أعداد الكم، فإن عدد الكم المغزلي الكلي للإلكترون S يجب أن يؤخذ في الاعتبار. إن كل إلكترون له غزل مقداره $\pm \frac{1}{2}$. ويأخذ عدد الكم المغزلي S القيم التالية:

$$S = S_1 + S_2, S_1 + S_2 - 1, \dots, |S_1 - S_2|$$

إن قيمة S يمكن أن تكون عددا صحيحا أو كسرا وتعتمد على ما إذا كان العدد الكلي للإلكترونات فردياً أو زوجياً. فعندما تكون مركبة كمية التحرك الزاوية المدارية $\left(\frac{Lh}{2\pi}\right)$ باتجاه المحور البيئي لا تساوى صفراً فإن المستوى ليس Σ وبذلك يتكون مجال مغناطيسي داخلي (يعمل على طول محور المسافة البينية) وينتج هذا المجال بالحركة المدارية للإلكترونات. إن العزم المغناطيسي المرتبط بالغزل الإلكتروني يمكنه أن يتحد مع هذا المجال المغناطيسي الداخلي مسبباً العزم المغناطيسي المغزلي حول المحور البيئي، وتخضع قيم مركبات كمية التحرك الزاوية المغزلية حول هذا المحور لعدد كمي آخر وهو Σ والذي يأخذ القيم:

$$\Sigma = S, S-1, S-2, \dots, -S$$

وكما هو الحال مع الذرات تكون التعددية **multiplicity** للحالة الجزيئية هي $2S+1$. حيث S هو عدد الكم المغزلي الكلي والذي يرمز له بالرمز Σ (ويجب التفريق بين عدد الكم هذا ورمز الحالة Σ عندما $\Lambda = 0$). وتكتب التعددية عادة على شكل رمز علوي على يسار الحالة الجزيئية $\Lambda^{(2S+1)}$ فمثلاً ${}^3\Lambda$ تشير إلى أن $\Lambda = 2$ و $S = 1$ في الحالتين π, ϕ تكتب كالتالي :

${}^3\phi, {}^3\pi$ إذا كان غزل الإلكترونين المنفردين δ, π متوازيين $\left(S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1\right)$ و $(2S+1=3)$ أو على الصورة ${}^1\phi, {}^1\pi$ $(2S+1=1)$ إذا كانا متعاكسين.

إن مركبة كمية التحرك الزاوية الكلية للإلكترون باتجاه المسافة البينية يمكن الحصول عليها من جمع قيم Λ و Σ :

$$\Omega = |\Lambda + \Sigma|$$

حيث إن $\Omega h/2\pi$ هو كمية التحرك الزاوية الكلية للإلكترون حول المحور البيئي للجزيء. إن جمع Λ و Σ بهذه الطريقة يعطى Ω والتي يمكن مقارنتها بالقيم المماثلة في حالة الذرات في وجود مجال مغناطيسي قوى حيث إن:

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$$

يجب أن نشير هنا بأن Λ, Σ قد يكونا بنفس الاتجاه أو متعاكسين على طول المحور النووي فمثلاً للحالة ${}^3\Pi$ يكون $\Lambda = 1$ و $\Sigma = 1$ وعندئذ تصبح Ω مساوية لـ 2

(إذا كان Λ, Σ بنفس الاتجاه) أو صفر (إذا كان متعاكسين). وعليه سنكتب قيمة Ω في أسفل يمين رمز الحالة أي سيكون عندنا ${}^3\Pi_0$ و ${}^3\Pi_2$.

تظهر الرموز g (زوجي gerade) و u (فردى ungerade) في الجزئيات المتناظرة النوى فقط أي عندما تكون الذرتان متطابقتين، ويشار إلي تغير الدالة الموجية الكلية للإلكترون بالإشارة (u) وعدم التغير بالإشارة (g).

مما نود ذكره هنا هو التدليل الإضافي المستخدم مع الحالات Σ والذي يعتمد على تماثل الجزئي. ففي الجزئيات ثنائية الذرة (متجانسة أو غير متجانسة النوى)، يدعى المستوى الذي يحتوي على المحور النووي البيني بمستوى التماثل Plane of Symmetry. وإذا بقيت الدالة الموجية للإلكترون على حالها من دون تغيير خلال عملية الانعكاس عند مستوى التماثل فيقال للدالة بأنها متماثلة، أما إذا تغيرت إشارتها خلال عملية الانعكاس فيقال للدالة بأنها مضادة للتماثل. وتميز الحالة الأولى بوضع علامة (+) على أعلى يمين رمز الحالة وللثانية بالعلامة (-). يظهر مما سبق أن قسما كبيرا من المعلومات يحصل عليه من تسمية المستويات. ويعتبر هذا مفيدا بصورة خاصة عند تطبيق قواعد الانتقاء التالية:

$$\Delta \Lambda = 0, \pm 1, \dots \quad - 1$$

أي أن الانتقالات مثل $\pi \leftrightarrow \pi$ و $\pi \leftrightarrow \Sigma$ و $\Sigma \leftrightarrow \Sigma$ تعتبر مسموحة بينما $\Sigma \leftrightarrow \Delta$ غير مسموحة.

$$\Delta S = 0 \quad - 2$$

$$\Delta \Omega = 0, \pm 1 \quad - 3$$

4 - كما أن هناك بعض التحديدات حول تغيرات التماثل. فمثلا المستوى Σ^+ يمكن أن ينتقل إلي مستوى آخر Σ^+ أو إلي π وكذلك Σ^- يمكن أن ينتقل إلي Σ^- أو π . ويمكن أن نرسم للانتقالات كالتالي:

$$\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+, \Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^-, \Sigma^+ \nleftrightarrow \Sigma^-$$

$$g \leftrightarrow u, g \leftrightarrow g, u \leftrightarrow u$$

يظهر في جدول (4) بعض الانتقالات الإلكترونية المسموحة للجزئيات الخفيفة ذات الذرتين كما يوضح جدول (5) بعض الرموز المستخدمة في البنود السابقة.

جدول (4): الانتقالات الإلكترونية للجزيئات الخفيفة ذات الذرتين.

| الشحنة النووية المتساوية | الشحنة النووية غير المتساوية |
|---|---|
| $\Sigma_g^+ \leftrightarrow \Sigma_u^+$ | $\Sigma_g^+ \leftrightarrow \Sigma_u^+$ |
| $\Sigma_g^+ \leftrightarrow \Sigma_u^-$ | $\Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^-$ |
| $\pi_g \leftrightarrow \Sigma_u^+$, $\pi_u \leftrightarrow \Sigma_g^+$ | $\pi \leftrightarrow \Sigma^+$ |
| $\pi_g \leftrightarrow \Sigma_u^-$, $\pi_u \leftrightarrow \Sigma_g^-$ | $\pi \leftrightarrow \Sigma^-$ |
| $\pi_g \leftrightarrow \pi_u$ | $\pi \leftrightarrow \pi$ |
| $\pi_g \leftrightarrow \Delta_u$, $\pi_u \leftrightarrow \Delta_g$ | $\pi \leftrightarrow \Delta$ |
| $\Delta_g \leftrightarrow \Delta_u$ | $\Delta \leftrightarrow \Delta$ |

جدول (5): معنى الرموز المستخدمة في البنود السابقة:

| الغزل | الحركة المدارية | |
|-----------------------------|---|---|
| 1 - بالنسبة للذرات | | |
| s | I = 0, 1, 2, 3 والرموز هي s p d f | الإلكترون المفرد |
| S_z | I_z | مركبة عدد الكم المداري للإلكترون المفرد |
| S | L = 0, 1, 2, 3 والرموز F D P S | عدد الكم لعدة إلكترونات |
| S_z | L_z | ومركبة L في الاتجاه Z |
| 2 - بالنسبة للجزيئات | | |
| s | I | عدد الكم للإلكترون المفرد |
| σ | $\lambda = 0, 1, 2$ والرموز هي σ, π, δ | المركبة المحورية للإلكترون مفرد |
| S | L | عدد الكم المداري لعدة إلكترونات |
| Σ | $\Lambda = 0, 1, 2$ والرموز هي Σ, π, Δ | المركبة المحورية لعدة إلكترونات |

إذا أخذنا جزيء الهيدروجين مثالا لنا، فهو يحتوى على إلكترونين (إلكترون واحد من كل ذرة) وفي كل حال يشغل كلا الإلكترونين نفس أوطاً مدار ($1S \sigma_g$) ووفقا

لقاعدة باولى يعطيان حالة أحادية Singlet state وطالما أن الإلكترونين موجودان في مدار من نوع σ لذا يقال لهما بأنهما إلكترونات σ وستكون المركبة المحورية لكمية التحرك الزاوية المدارية لكل إلكترون صفرا وبالتالي فإن $\lambda_1 = \lambda_2 = 0$ و $\Lambda = 0$ وستكون لدينا الحالة $^1\Sigma$ ، وبإمكاننا الآن أن نعرف Ω كالآتي:

$$\Omega = |\Lambda + \Sigma| = 0 + 0 = 0$$

(حيث للحالات الأحادية تكون S (أو Σ) صفرا)

مع ذلك لا يفضل وضع هذه القيمة في أسفل يمين رمز الحالة هنا وبدلا من ذلك نحدد التماثل للمدار إذا كان من نوع g أو u . وفي هذا المثال رأينا كلا الإلكترونين في نفس المدار ذي التماثل g وبالتالي فالحالة الكلية ستكون $^1\Sigma_g$.

تكون جميع الحالات في هذا الحال متماثلة. ويمكن كتابة الحالة الأرضية لجزيء الهيدروجين كما يلي:

$$(1s \sigma_g)^2 \cdot ^1\Sigma_g^+ \quad \text{الحالة الأرضية}$$

يوجد عدد كبير من الحالات الفردية المثارة وسنركز على البعض الأوطأ منها والتي فيها ارتفع إلكترون واحد فقط من الحالة الأرضية إلى مدار جزيئي أعلى أي إلي حالات أحادية مثارة. ونأخذ الحالات المثارة الثلاثة التالية:

$$1s \sigma_g 2p \pi_u, \quad 1s \sigma_g 2p \sigma_g, \quad 1s \sigma_g 2s \sigma_g$$

نأخذ أولا $1s \sigma_g 2s \sigma_g$: إن الإلكترونين الموجودين هنا من نوع إلكترونات

σ وعندئذ:

$$\Lambda = \lambda_1 + \lambda_2 = 0$$

طالما أننا نعتبر الحالة الأحادية فقط فإن $s = 0$ أيضا. إضافة إلي ذلك نضع رمز التماثل g في أسفل يمين رمز الحالة لكون المدارين $1s$ و $2s$ لهما تماثل g . ونضع العلامة (+) في أعلى يمين رمز الحالة، وسيكون عندنا رمز الحالة الكلي:

$$(1s \sigma_g 2s \sigma_g)^1 \Sigma_g^+$$

ثم نأخذ $1s \sigma_g 2p \sigma_g$: ومرة أخرى سيكون عندنا $^1 \Sigma$ لأن الإلكترونين هما من نوع إلكترونات σ ولكن يوضع هنا الرمز u (أي أن عملية الانعكاس خلال مركز التماثل تكون غير متماثلة)، ونفهم كيف وضع الرمز u إذا فكرنا أن إلكتروننا واحدا قد ارتفع من ذرة هيدروجين في الحالة $1s$ المتماثلة والإلكترون الآخر من الحالة $2p$ غير متماثلة. وبذلك فإن الاتحاد التماثل g مع غير التماثل u سيعطى غير متماثل للحالة، وعموما فإن :

$$g \times g = g$$

$$u \times u = g$$

$$g \times u = u$$

وبالتالي سيكون رمز الحالة:

$$1s \sigma_g 2s \sigma_g : ^1 \Sigma_u^+$$

وفي الحالة الأخيرة $1s \sigma_g 2p \pi_u$ تكون Λ مساوية لواحد حيث إن أحد الإلكترونين في حالة π ومرة أخرى، بما أن أحد الإلكترونين قد نشأ من مدار $2p$ لذا يجب أن نستخدم الرمز u في أسفل يمين رمز الحالة ويكون رمز الحالة النهائي هو:

$$(1s \sigma_g 2p \pi_u)^1 \Pi_u$$

نأخذ جزيء الأكسجين كمثال آخر.

يوجد هنا إلكترونان في $2p \pi_g^*$ متوزعان بانفراد على المدارين $2p_x \pi_g^*$ و $2p_y \pi_g^*$ وإن كميتي التحرك الزاويين لهذين الإلكترونين يكونان متعاكسين وبالتالي فإن، $\Lambda = 0$ (حيث إن: $\Lambda = \lambda_1 + \lambda_2 = 1 - 1 = 0$) وسيكون رمز الحالة Σ . وطالما أن كلا الإلكترونين يمتلكان تماثل g وإن الانعكاس خلال مستوى التماثل XZ يتسبب في تغيير الإشارة وإضافة إلى ذلك فإن التعددية هنا هي: $2S + 1 = 3$ (حيث إن $S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$) وعندئذ نكتب رمز الحالة النهائي بالشكل $^3 \Sigma_g^-$:

قواعد الانتقاء التي تحكم الانتقالات الإلكترونية بين حالات الطاقة هي:

$$-1 \quad \Delta \Lambda = 0, \pm 1 \quad \text{وهذا يعني أن الانتقالات } \Sigma \leftrightarrow \Sigma \text{ و } \Sigma \leftrightarrow \Pi \text{ و } \Pi \leftrightarrow \Pi$$

على سبيل المثال تكون مسموحة في حين الانتقال $\Sigma \leftrightarrow \Delta$ لا يكون مسموحاً.

$$-2 \quad \Delta S = 0 \quad (\text{أي لا يكون هنا تغير في الغزل}).$$

فالانتقالات: حالة أحادية \leftrightarrow حالة أحادية أو حالة ثلاثية \leftrightarrow حالة ثلاثية تكون

مسموحة أما الانتقال حالة أحادية \leftrightarrow حالة ثلاثية لا يكون مسموحاً.

-3 في حالة الجزيئات ثنائية الذرة التي تمتلك مركز تماثل تكون الانتقالات المحتملة من

نوع $g \leftrightarrow g$ في حين تكون غير محتملة للأنواع $g \leftrightarrow g$ و $u \leftrightarrow u$.

-4 وحتى تكون الانتقالات بين حالات Σ محتملة ينبغي أن تكون بين $+$ \leftrightarrow $+$

و $- \leftrightarrow -$ ولكن ليس من نوع $- \leftrightarrow +$ وبالرموز نقول: $\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+$

و $\Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^-$.

وعلى أي حال فالاستثناءات لهذه القواعد أمر مألوف وعلى الأخص مع الجزيئات

الثقيلة.

13:1 الأطياف الإلكترونية للجزيئات متعددة الذرة

Electronic Spectra of Poly atomic Molecules

نعلم أن تردد ذبذبات مجموعة معينة من الذرات داخل الجزيء لا تتأثر كثيراً بطبيعة باقي الجزيء، كما أن بعض خواص الرابطة مثل الطول وطاقة التفكك، لا تعتمد على الذرات المحيطة في الجزيء. ونظراً لأن جميع هذه الخواص تعتمد على التركيب الإلكتروني للرابطة فإننا وبشكل تقريبي يمكننا مناقشة التركيب وبالتالي الطيف لكل رابطة بشكل منفصل لحد ما عن بقية الجزيء. إن هذا التصور التقريبي يكون مقبولاً مع جزيئات فيها المدارات الجزيئية متمركزة localized في حين تصبح غير مقبولة مع المركبات الحاوية على روابط متحركة Delocalized على طول هيكل الجزيء.

هكذا وفقا لهذا التصور يكون الطيف الإلكتروني الكامل لجزيء عبارة عن مجموع الأطياف من كل رابطة، وبالتالي تكون النتيجة غاية في التعقيد، ومع ذلك يبقى هذا الطيف متضمنا على معلومات غنية عن الجزيء. فإذا صنفنا الأشربة التابعة للرابطة فإننا سنعرف ترددها وطاقة تفكك تلك الرابطة.

أما ظهور التركيب الدوراني في الطيف يساعدنا في إيجاد عزم القصور الذاتي وبالتالي سنحصل على صورة عن أشكال وحجم الجزيئات. إن الحصول على مثل تلك المعلومات يكون ممكنا عند التعامل مع الجزيئات في الحالة الغازية. ولكن عند استخدام السوائل النقية أو المخاليل فإن التركيب الدوراني الدقيق يكون غير واضح وقد يغطي عدم الوضوح هذا سلسلة الخطوط التذبذبية والنتيجة هي الحصول على طيف إلكتروني بأشربة عريضة. ومع ذلك فإن موقع وشدة الامتصاص نتيجة للانتقال الإلكتروني يبقى مميزا للمجموعة الجزيئية الموجودة ضمن الجزيء.

14:1 التركيب الدوراني للأشربة الإلكترونية للجزيء ثنائي الذرة

Rotational Structure of Electronic Bands of Diatomic Molecule

يلاحظ عند دراسة شريط إلكتروني بمطياف ذي قوة تفريق عالية، أن المركبة التذبذبية لا تتكون من خط واحد ولكنها تكون بالأحرى شريطا فرعيا له تفاصيل واضحة، وهذه التفاصيل سببها التغيرات في الطاقة الدورانية المصاحبة للانتقال التذبذبي الإلكتروني.

لقد ذكرنا سابقا أن طاقات المستويات الدورانية للجزيء ثنائي الذرة تعطى بالعلاقة:

$$\epsilon_r = \frac{h}{8\pi^2 I c} J(J+1) = B J(J+1) \text{ cm}^{-1} \quad (1.55)$$

حيث $J=0,1,2,3\dots$ و I هي عزم القصور الذاتي و B ثابت الدوران. وتساوى الطاقة الكلية للجزيء ثنائي الذرة طبقا لتقريب بورن - أو بنهايمر (مع إهمال طاقة الحركة الانتقالية):

$$\epsilon_{\text{mol}} = \epsilon_e + \epsilon_v + BJ (J + 1) \text{ cm}^{-1} \quad (1.56)$$

والتغير في الطاقة الكلية يساوى:

$$\Delta \epsilon_{\text{mol}} = \Delta [\epsilon_e + \epsilon_v] + \Delta [BJ (J + 1)] \text{ cm}^{-1}$$

ويصبح العدد الموجي للخط الطيفي التابع لهذا التغير كالآتي:

$$\bar{\nu} = \bar{\nu}(v'-v'') + \Delta [BJ (J + 1)] \text{ cm}^{-1} \quad (1.57)$$

حيث $\bar{\nu}(v'-v'')$ تمثل العدد الموجي للانتقال الإلكتروني التذبذي.

بالنسبة للانتقال الإلكتروني فإن مستويات الطاقة السفلي والعليا لها كمية تحرك زاوية مدارية تساوى $\Lambda \cdot h / 2\pi$ وعندما $\Lambda = 0$ أي في المستوى Σ تكون قاعدة الانتقاء لعدد الكم الدوراني J هي $\Delta J = \pm 1$ فقط للانتقال $\Sigma^1 \leftrightarrow \Sigma^1$ ولكن عندما $\Lambda \neq 0$ بالنسبة إلى أحد أو كلا المستويين الإلكترونيين (أي في حالة كل الانتقالات الأخرى التي يكون فيها أحد المستويين الأعلى أو الأسفل أو كليهما يمتلك كمية تحرك زاوية مدارية حول محور الترابط) اللذين يتم الانتقال بينهما، فإن قاعدة الانتقاء تصبح.

$$\Delta J = 0 \text{ أو } \pm 1$$

وفي هذه الحالة الأخيرة فإن المستوى $J = 0$ لا يمكن أن يتم انتقالا إلى مستوى آخر

$$J = 0 \text{ أي أن}$$

$$J = 0 \leftrightarrow J = 0$$

لذلك في حالة الانتقالات بين المستويات Σ^1 ، الفروع P، R فقط هي التي سوف تحدث، أما بالنسبة للانتقالات الأخرى سوف تظهر فروع Q أيضا بالإضافة إلى فروع R، P.

نتيجة لقاعدة الانتقاء $\Delta J = 0, \pm 1$ ينقسم الشريط إلى الأفرع P، Q، R والفروع

Q لا يظهر للانتقال بين الحالتين Σ عندما تكون قاعدة الانتقاء $\Delta J = \pm 1$. وتعطى

ترددات الخطوط الدورانية من العلاقات التالية:

P - الفرع 1

$$\Delta J = -1 \text{ و } J'' = J' + 1$$

$$\Delta \varepsilon = \bar{\nu}_P = \bar{\nu}_{(v'-v'')} - (B' + B'')(J' + 1) + (B' - B'')(J' + 1)^2 \text{ cm}^{-1} \quad (1.58)$$

حيث $J' = 0, 1, 2, 3, \dots$

R - الفرع 2

$$J'' = J' + 1, \Delta J = +1$$

$$\Delta \varepsilon = \bar{\nu}_R = \bar{\nu}_{(v'-v'')} + (B' + B'')(J'' + 1) + (B' - B'')(J'' + 1)^2 \text{ cm}^{-1} \quad (1.59)$$

حيث $J'' = 0, 1, 2, 3, \dots$

المعادلتين يمكن جمعهما إلى

$$\bar{\nu}_{P,R} = \bar{\nu}_{(v'-v'')} + (B' + B'')m + (B' - B'')m^2 \text{ cm}^{-1} \quad (1.60)$$

حيث $m = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$

قيم m الموجبة تقابل الفرع R ($\Delta J = +1$) في حين أن قيم m السالبة تقابل الفرع P ($\Delta J = -1$) مع ملاحظة أن قيمة m لا يمكن أن تكون صفراً.

Q - الفرع 3

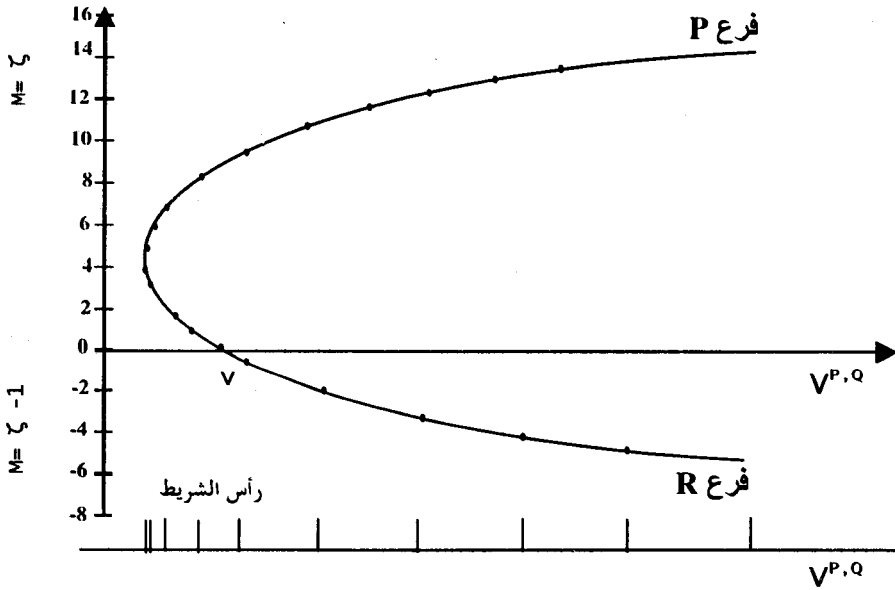
$$J' = J'', \Delta J = 0$$

$$\Delta \varepsilon = \bar{\nu}_Q = \bar{\nu}_{(v'-v'')} + (B' - B'')J'' + (B' - B'')J''^2 \text{ cm}^{-1} \quad (1.61)$$

حيث $J'' = 1, 2, 3, \dots$

وهنا $J'' = J' \neq 0$

والمعادلات السابقة والتي تعطى الأعداد الموجية للخطوط في كل من الأفرع P، Q، R لها نفس الشكل والذي سبق الحصول عليه في حالة الانتقالات التذبذبية-الدورانية وعلى عكس التغيرات التذبذبية-الدورانية والتي تكون خطية في J أو التي لا تعتمد على J. فإن صيغ التركيب الدوراني للأشرطة الإلكترونية تكون قطعاً مكافئاً مع J. ويعزى هذا إلى الحقيقة بأن الثوابت الدورانية B'، B'' تكون على وجه العموم مختلفة بالنسبة للمستويين الأعلى والأوطأ. وتدعى العلاقة بين J وتردد الخطوط الدورانية Fortrat diagram. وأفضل مثال للقطع المكافئ للفورترات Fortrat parabola موضح بالشكل (21).



شكل (21) : قطع مكافئ فورترات للانتقال $\sigma \leftrightarrow \sigma$ في جزئ ثنائي الذرة، (لا يوجد فرع Q). والطف في أسفل الشكل يوضح وضع رأس الشريط.

يلاحظ من الشكل أنه بسبب أن $B' \neq B''$ لا تكون الفواصل بين الخطوط متساوية. في الشكل الموضح الخطوط تقترب من بعضها عند الترددات الأصغر (الطرف الأحمر Red end) للشريط وتكون ما يعرف برأس الشريط (Band head) عند التردد الأدنى، كلما اتجهنا إلى الترددات الأعلى تزداد الفواصل بين الخطوط، وتقل شدة الشريط

باطراد. وهذا ما يطلق عليه تناقص الشريط Band Degradation. في حالات أخرى يمكن أن توجد رأس الشريط عند التردد الأعلى ويتناقص الشريط في اتجاه الترددات الأدنى.

15:1 التفلور والتفسفر Fluorescence and Phosphorescence

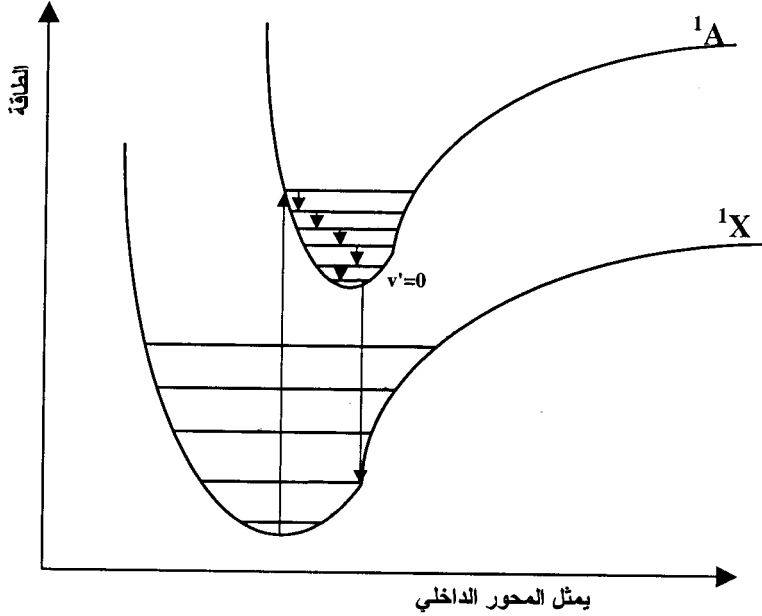
I- التفلور Fluorescence

يعتبر التفلور أكثر الطرق التحليلية انتشارا ضمن الإشعاع الضوئي (Luminescence) وقد لوحظ التفلور لأول مرة عام 1565م واشتق اسمه من حقيقة أن معدن الفلورسبار Fluorspar يتوهج عند تعرضه للأشعة فوق البنفسجية. وينبغي في كل أشكال الإشعاع الضوئي Luminescence رفع الجزيء إلى الحالة الإلكترونية المثارة قبل إنبعاث الإشعاع. ويتميز التفلور عن الأنواع الأخرى من الإشعاع الضوئي بالحقيقة أن الجزيء المثار يعود على الفور إلى الحالة الأرضية بعد الإثارة، والوقت الذي يستغرقه الجزيء في حالة الإثارة يكون عادة في حدود 10^{-8} ثانية وبالرغم أن عمر الحالة المثارة يبدو قصيرا جدا فهو في الحقيقة طويل جدا مقارنة بالعمليات الأخرى على المستوى الجزيئي. وبعضها مبين بالجدول التالي.

| | |
|---|------------------|
| زمن الانتقال بين المستويات الإلكترونية | 10^{-15} ثانية |
| فترة التذبذب الجزيئي | 10^{-14} ثانية |
| زمن فترة الدوران الجزيئي | 10^{-11} ثانية |
| معدل زمن التصادمات للجزيء في الحالة السائلة عند درجة حرارة الغرفة | 10^{-12} ثانية |

عندما يمتص الجزيء طاقة في مدى الأشعة فوق البنفسجية أو المرئية فإنه يثار إلى مستوى طاقة إلكتروني أعلى وقد يبعث هذه الأشعة ثانية بطول موجي أعلى أي بتردد أقل، وتعرف هذه الظاهرة بالتفلور وموضحة بالشكل (22). أولا تحدث انتقالات الامتصاص من الحالة الإلكترونية الأدنى إلى بعض المستويات التذبذبية في الحالة الإلكترونية الأعلى، هذه الانتقالات الامتصاصية يحكمها مبدأ فرانك - كوندن. والانتقال الذي يبدأ

من المستوى التذبذبي الأدنى من الحالة الإلكترونية الأرضية (التي نطلق عليها الحالة المفردة Singlet State ونرمز لها بالرمز 1X) إلى مستوى تذبذبي مثار في الحالة الإلكترونية الأعلى 1A موضح بالشكل (22).



شكل(22): يوضح انتقالات التفلور (الانبعاث الفلوري).

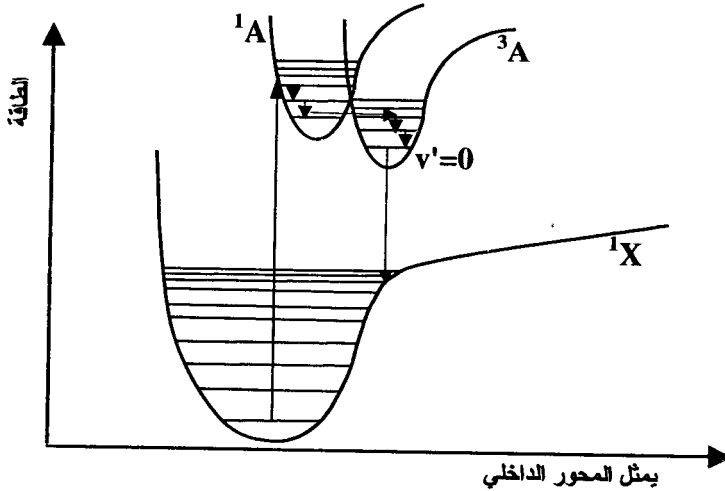
بعد أن يفقد الجزيء الطاقة التذبذبية خلال التصادم مع جزيئات أخرى (المحلال حراري Thermal decay) تتحول الطاقة التذبذبية إلى طاقة حركة تظهر في صورة حرارة في العينة. هذا الانتقال بين مستويات الطاقة يدعى الانتقال غير الإشعاعي Radiationless Transfer . عندما يصل الجزيء المثار إلى أدنى مستوى تذبذبي من المستوى الإلكتروني المثار 1A أي عندما $V' = 0$ يبعث إشعاع ويتحول إلى الحالة الأرضية ويدعى هذا الإشعاع المنبعث طيف التفلور Fluorescence ويكون عادة بتردد أقل (طاقة أقل) من تردد الامتصاص الأول. الزمن الذي يستغرقه الامتصاص الأول والعودة إلى الحالة الأرضية يكون صغيرا جدا في حدود 10^{-8} ثانية. ظاهرة التفلور تتضمن انبعاثا تلقائيا بين حالتين إلكترونيتين لهما نفس التعددية Multiplicity.

II- التفسفر Phosphorescence

العملية التي تتضمن انبعثاً تلقائياً بين حالتين إلكترونيتين مختلفتي التعددية تعرف بالتفسفر Phosphorescence. وكما ذكرنا سابقاً فإن التعددية تساوى $2S + 1$ حيث S غزل الإلكترون. تحتوي الجزيئات في الحالة الأرضية على عدد من الإلكترونات، ويشغل كل زوج من الإلكترونات أحد المدارات، وعلى ذلك فإن الإلكترونات في الجزيء - في حالته الأرضية - تكون في حالة ازدواج Pairing، بمعنى أن الحركة المغزلية Spin للإلكترون في أحد المدارات تكون في اتجاه مضاد للحركة المغزلية للإلكترون الآخر في نفس المدار (تبعاً لقاعدة باولي للاستبعاد)، ويطلق على الجزيء في هذه الظروف: الجزيء في الحالة الأرضية الفردية (1X) Ground Singlet State.

يؤدي امتصاص الأشعة المرئية أو فوق البنفسجية إلى انتقال إلكترون إلى مدار أعلى في الطاقة. وإذا كانت عملية الانتقال تتم، وما زالت الإلكترونات في حالة ازدواج، يطلق على الجزيء المثار في هذه الحالة الجزيء في الحالة المثارة الفردية 1A Excited Singlet State. أما إذا تغير اتجاه الحركة المغزلية للإلكترون المثار الذي يوجد في المدار الأعلى في الطاقة (نتيجة للتصادم بين الجزيئات) وأصبح اتجاه حركته المغزلية في نفس الاتجاه للإلكترون الآخر، فيطلق على الجزيء المثار في هذه الحالة الجزيء المثار في الحالة الثلاثية 3A Excited Triplet State. فمثلاً دعنا نفترض أن جزيئنا يعاني أولاً انتقالاً امتصاصياً من الحالة الأرضية المفردة 1X إلى حالة مثارة مفردة 1A كما في التفلور، بعدئذ يحدث التحلل الحراري للطاقة التذبذبية عن طريق التصادم بجزيئات أخرى. نفترض الآن أن الحالة 1A ازدوجت بحالة ثلاثية 3A Triplet state لها طاقة مماثلة كما هو مبين بالشكل (23). بعدئذ، بدلاً من أن يهبط الجزيء إلى السلم التذبذي للحالة 1A فإنه يعاني عبوراً داخلياً (Inter System Crossing)، هنا يغير الإلكترون المثار اتجاه حركته المغزلية، وبذلك ينتقل الجزيء من الحالة الفردية المثارة 1A (انتقال غير إشعاعي) إلى الحالة الثلاثية 3A . بعد أن يتم العبور سوف يستمر التحلل الحراري داخل منحني الجهد 3A حتى يصل الجزيء أوطاً مستوى تذبذي من الحالة 3A . بعد ذلك ينتقل

الجزء من 3A إلى 1X الحالة الأرضية (Singlet state)، وهنا يحدث تغير اتجاه الحركة المغزلية للإلكترون، بانتقال إشعاعي يدعى الانبعاث الفسفوري. في الواقع، بالرغم من أن الانتقال من الحالة الثلاثية إلى الحالة الأرضية غير مسموح طيفياً، طبقاً لقاعدة الانتقال $\Delta S = 0$ ، فإن هذا قد يحدث ولكن ببطء أكثر عنه في حالة الانتقال الإلكتروني المسموح. والمواد المتفسفة سوف تستمر في انبعاث الأشعة لعدة ثوانٍ أو حتى دقائق، بعد انقطاع الضوء الساقط. الطيف الفسفوري يتكون من ترددات أقل من الترددات المتصلة. الأطوال الموجية للانبعاث الفسفوري تكون أطول من الأطوال الموجية للانبعاث الفلوري والسبب في ذلك هو أن طاقة الانتقال الفسفوري أقل من طاقة الانتقال الفلوري. ويستغرق التفسفر فترة أطول من التفلور حيث إنه بعد قطع الأشعة الساقطة تنخفض شدة التفلور إلى الصفر بسرعة كبيرة (في حدود 10^{-8} ثانية). بينما يستمر الإشعاع الفسفوري لفترة أطول، أحياناً في مدى ثوانٍ، أو حتى دقائق وهذا يمكننا من ملاحظة التفسفر دون تداخل مع التفلور بطريقة تعرف بالتحليل الزمني.



شكل (23) : انتقالات التفسفر (الانبعاث الفوسفوري).

16:1 الانتقال غير الإشعاعي للطاقة

Radiationless Transfer of Energy

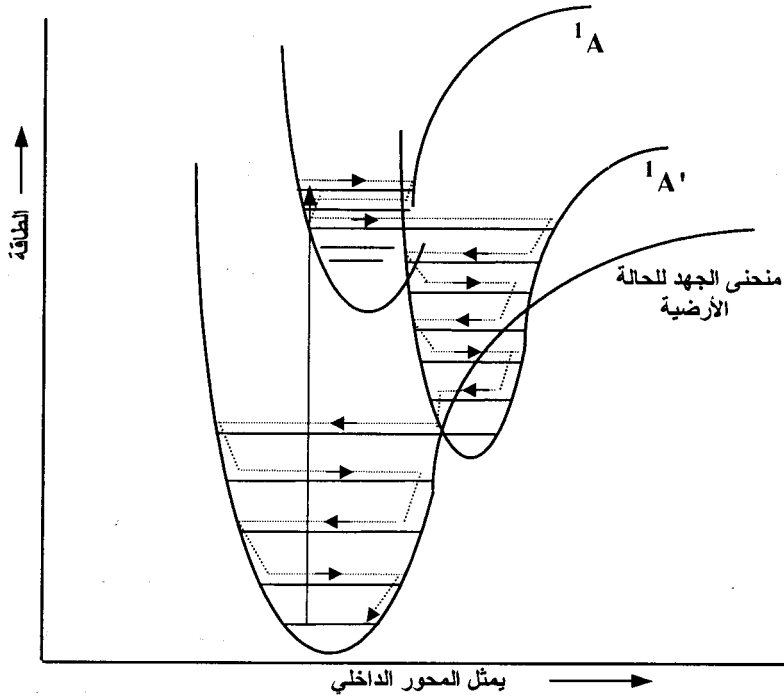
إذا لم يتفلور الجزيء الذي يمتص الأشعة فلا بد له أن يفقد طاقته ببعض الطرق الأخرى لكي يعود إلى الحالة الأرضية. في بعض الحالات، قد يتحلل الجزيء لأن طاقته التي يكتسبها من فوتونات الأشعة فوق البنفسجية تساوي طاقة تفكك الروابط الكيميائية. وعلى أي حال يمكن أن يفقد الجزيء الطاقة التي يمتصها ويعود إلى حالته الأرضية بطرق أخرى دون انبعاث إشعاع، ويطلق على هذه العمليات التحول غير الإشعاعي للطاقة. ويمكن أن يحدث التحول غير الإشعاعي للطاقة بالطرق التالية:

1- الاسترخاء التذبذبي Vibrational Relaxation

الإثارة الإلكترونية للجزيء قد تؤدي إلى رفعه إلى أحد مستويات الطاقة التذبذبية للحالة الإلكترونية المثارة، وغالبا ما يفقد الجزيء الطاقة التذبذبية حتى يصل إلى مستوى تذبذبي أوطأ للحالة الإلكترونية المثارة. ويطلق على هذه العملية الاسترخاء التذبذبي. وتفقد الطاقة التذبذبية الزائدة عن طريق التصادم مع الجزيئات المحيطة.

2- التحول الداخلي Internal Conversion

هو عبارة عن انتقال غير إشعاعي بين مستويات إلكترونية لها نفس التعددية (مثلا فردية - فردية). بمجرد استرخاء الجزيء المثار إلكترونيا إلى مستوى الطاقة التذبذبي الأدنى للحالة المثارة إلكترونيا، فإنه يفقد طاقة الإثارة الإلكترونية برجوعه إلى الحالة الأرضية، وقد يتم ذلك بالاستمرار في فقد الطاقة عن طريق الانتقال خلال مستويات الطاقة التذبذبية. ويسلك الجزيء هذا الطريق إذا كان هناك تقاطع Crossing بين منحنى الجهد للحالة المثارة إلكترونيا ومنحنى الجهد للحالة الإلكترونية الأرضية للجزيء. وهذا يضع الجزيء في مستوى تذبذبي مرتفع جدا من الحالة الإلكترونية الأرضية والتي منها ينخفض الجزيء بسرعة إلى الحالة الأرضية بالاسترخاء التذبذبي كما في الشكل (24). وهذه العملية معقدة جدا والتفاصيل لا نحتاج إليها في هذا المكان، وأهم نقطة هو أن ندرك أن الجزيء في النهاية ينتهي في الحالة الأرضية الإلكترونية والتذبذبية.



شكل (24) : التحول الداخلي.

3- العبور الداخلي Intersystem Crossing

عبارة عن انتقال غير إشعاعي بين حالتين مختلفتين في التعددية (فردية - ثلاثية) في هذه الطريقة يفقد الجزيء طاقة الإثارة أيضا في صورة حرارة عن طريق الانتقال خلال مستويات الطاقة التذبذبية، ولكن في نفس الوقت فإن الإلكترون المثار يغير اتجاه حركته المغزلية، وبذلك ينتقل الجزيء أولا من الحالة الفردية المثارة 1A إلى الحالة الثلاثية المثارة 3A ، حيث ينتقل الجزيء بعد ذلك من 3A إلى 1X . ويحدث تغير اتجاه الحركة المغزلية بواسطة الذرات الثقيلة أو الأيونات البارامغناطيسية Paramagnetic Ion سواء المرتبطة في الجزيء أو الموجودة في الوسط المحيط.

4- عمليات الخمود Quenching Processes

يمكن أن ينخفض إشعاع التفلور أو التفسفر أو يختفي تماما بسبب انخفاض تعداد الجزيئات في الحالة المثارة والمسئولة عن الإشعاع عند تكوين مركبات معقدة ضعيفة مع

بعض الوحدات الكيميائية الأخرى الموجودة في المحلول. ويطلق على هذه الظاهرة الخمود **Quenching**. ويعتقد أن عملية الخمود ترجع إلى عملية الانتقال الإلكتروني العكسية بين الوحدات المختلفة المكونة للمركب المعقد.

17:1 النشاط الضوئي Optical Activity

النشاط الضوئي لمركب هو قدرته على تدوير مستوى الاستقطاب **Plane of Polarization**، فقد وجد أنه عند مرور ضوء مستقطب استقطابا استوائيا (أي في مستوى واحد) في مادة فعالة ضوئيا (بلورة مثل الكوارتز أو سوائل) فإنه يحدث دوران لمستوى الاستقطاب، وتسمى ظاهرة دوران مستوى الاستقطاب هذه "الفاعلية الضوئية" ويتوقف مقدار الدوران على الأطوال الموجية للضوء وأيضا على التركيب الإلكتروني والفراغي للجزيئات وكذلك على تركيز هذه الجزيئات في المحاليل. ويوجد عدد كبير من المواد تتميز بهذه الخاصية. تدير بعض المواد مستوى الاستقطاب نحو اليمين وبعضها نحو اليسار. وتسمى المواد التي تدير مستوى الاستقطاب نحو اليمين مواد يمينية، وتلك التي تدير الاستقطاب نحو اليسار مواد يسارية. يعني الدوران نحو اليمين أنه بالنظر إلى الشعاع الخارج يدور مستوى الاستقطاب في اتجاه حركة عقارب الساعة. وتدير المواد اليسارية مستوى الاستقطاب في عكس اتجاه عقارب الساعة.

للفاعلية الضوئية مظهر آخر يتمثل في أن الألوان المختلفة تدور بمقادير مختلفة، وأن الدوران يتناسب تناسباً عكسياً تقريبا مع مربع الطول الموجي ويسمى هذا الدوران بالدوران النوعي **Optical Specific Rotation [α]**. حيث

$$[\alpha] = 100\alpha / LC$$

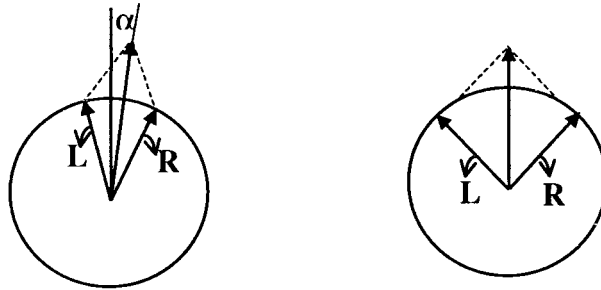
حيث α زاوية الدوران الملحوظ، L طول أنبوبة البولاريمتر dm ، C التركيز جرام/100 سم³، وتتوقف زاوية الدوران الضوئي α على طول أنبوبة البولاريمتر وعلى الطول الموجي للضوء المستخدم وفي حالة المحاليل تعتمد أيضا على التركيز ونوع المذيب.

تغير $[\alpha]$ مع الطول الموجي حقيقة هامة جدا، ويطلق على هذه الظاهرة التفريق الدائري الضوئي **Optical Rotatory Dispersion (ORD)** وتلعب منحنيات

ORD دوراً مهماً في تعيين تركيب المواد الفعالة ضوئياً. لتفسير دوران مستوى الاستقطاب للأشعة بواسطة المواد الفعالة ضوئياً فإنه يمكن اعتبار أن الضوء المستقطب استقطاباً استوائياً يتكون من حزمتين ضوئيتين لهما نفس السعة والتردد وإحدهما مستقطبة استقطاباً دائرياً يسارياً والأخرى استقطاباً دائرياً يمينياً. يكون لدينا حالتين:

1- في وجود المادة الفعالة ضوئياً يختلف معدل انتشار الضوء (**Rate of Propagation**) اليميني عن الضوء اليساري ويرجع ذلك إلى اختلاف معامل الانكسار للمادة الفعالة ضوئياً بالنسبة للأشعة اليمينية (n_r) والأشعة اليسارية (n_l)، أي أن المادة الفعالة ضوئياً تعتبر متباينة الخواص **Anisotropic** بالنسبة للضوء المستقطب أي أن n_r لا تساوي n_l .

يتضح من الشكل (25) أن مرور الضوء المستقطب استقطاباً استوائياً خلال مادة فعالة ضوئياً يؤدي إلى إعاقة سرعة الأشعة اليمينية **R** واليسارية **L** بدرجات مختلفة، حيث تكون الإعاقة لإحدهما أكبر من الأخرى، ويكون تأثير هذه الإعاقة المختلفة هو تغيير العلاقة بين زوايا الطور **Phase angle** بين الأشعة اليمينية والأشعة اليسارية مما ينتج عنه دوران مستوى الاستقطاب بزواوية α يطلق عليها زاوية الدوران الملحوظة بالجهاز والتي تتوقف فقط على تركيب المادة. ويطلق على هذه الظاهرة الانكسار المزدوج الدائري **Circular Birefringence**.

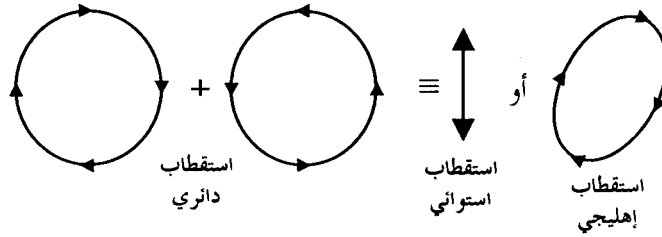


شكل (25) : دوران مستوى الضوء المستقطب بزواوية قدرها α نتيجة لمروره في مادة فعالة ضوئياً .

2-بالإضافة إلى أن الأشعة اليمينية واليسارية الخارجة تختلف في زوايا الطور (دوران ضوئي) فإنها تختلف أيضاً في شدتها. ويعزى ذلك إلى أن درجة امتصاص المادة للأشعة

اليمينية R تختلف عنها للأشعة اليسارية، حيث تتميز هذه المادة بأن لها معامل امتصاص خاص للأشعة اليمينية ϵ_R وآخر خاص بالأشعة اليسارية ϵ_L . والفرق في الامتصاص بين الأشعة اليسارية واليمينية ($\Delta\epsilon = \epsilon_L - \epsilon_R$) يطلق عليه الامتصاص الانتقائي للأشعة الدائرية (CD) **Circular Dichroism** ويكون موجبا إذا كان الفرق ($\epsilon_L - \epsilon_R$) أكبر من صفر، ويكون سالبا إذا كان الفرق ($\epsilon_L - \epsilon_R$) أصغر من صفر.

يكون نتيجة امتصاص الأشعة اليمينية واليسارية بدرجات مختلفة أن تصبح الأشعة الخارجة من العينة أشعة مستقطبة إهليجيا **Elliptically Polarized Light** كما في الشكل (26).



شكل(26): الاستقطاب الدائري والاستقطاب الإهليجي.

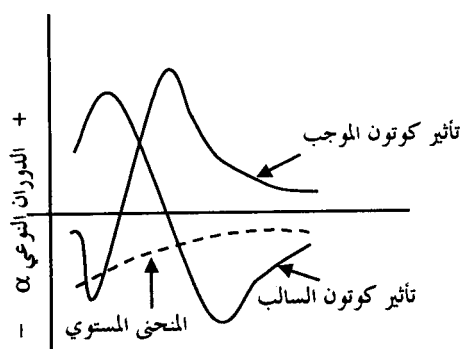
والظواهر المشتركة للانكسار المزدوج الدائري والامتصاص الانتقائي الدائري تسمى بتأثير كوتون **Cotton Effect**.

تأثير كوتون Cotton Effect

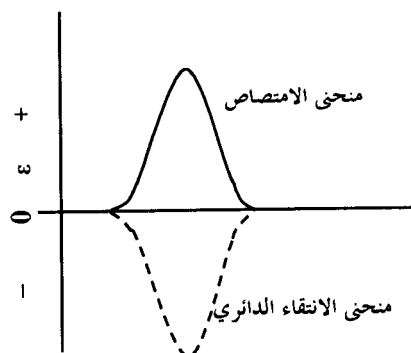
منحنيات ORD للعديد من المركبات تبين تماما تغيرات المنحنى المستوي كما في الشكل (27)، ولكن إذا كان للمركب شريط امتصاص إلكتروني في منطقة الدراسة نحصل على منحنى ORD شاذ يطلق عليه منحنى تأثير كوتون. والشكل (27) يبين مقارنة بين منحني الامتصاص العادي ومنحنى كل من CD، ORD.

منحنى ORD يمثل العلاقة بين الدوران النوعي والطول الموجي أما منحنى CD يمثل العلاقة بين الفرق في الامتصاص $\Delta\epsilon$ أو α بين الضوء المستقطب الدائري اليميني والضوء المستقطب الدائري اليساري، والطول الموجي.

وكما هو واضح من الشكل فإن تأثير كوتون يمكن أن يكون موجبا أو سالبا اعتمادا على ظهور القمة أو القاع أولا عند الاتجاه من الطول الموجي الأطول إلى الطول الموجي الأقصر. فمثلا، إذا قسنا منحنى ORD لمجموعة الكيتون **Ketonic Group** للشريط عند الطول الموجي 280 نانومتر فسوف يظهر منحنى شاذ كما في الشكل. وشكل منحنيات تأثير كوتون يمكن ربطها تجريبيا بملامح عديدة جدا للكيمياء الفراغية حول الكروموفورات **Chromophores** (المجموعات اللونية). وتأثير كوتون يمكن أن يمهّد لدراسة الجزيئات الفعالة ضوئيا التي تمتلك كروموفور (المجموعة الكيميائية التي تمتص الأشعة) والمنحنيات الشاذة في ORD لها الأجزاء المقابلة في **Circular Dichroism CD** كما في الشكل. وتشمل الكروموفورات التي درست بنجاح الأنظمة العطرية والأنظمة العطرية غير المتجانسة والمركبات الأمينية والبروتينات.



التفريق الدائري الضوئي ORD



الانتقاء الدائري CD

شكل (27) : بين مقارنة بين منحنى الامتصاص العادي ومنحنى كل من CD، ORD.

18:1 المطيافية الإلكترونية للتحاليل الكيميائية

Electronic Spectroscopy for Chemical Analysis [ESCA]

مطيافية الإلكترون فوتونى لأشعة X

X - Ray Photo Electron Spectroscopy (XPS)

يحتاج الانتقال $\sigma^* - \sigma$ إلى طاقة أكبر من كل من الانتقالين $\pi^* - \pi$ ، $n - \pi^*$ وهذه الطاقة تكون في منطقة الأشعة فوق البنفسجية المفرغة (Vacuum UV). ولو استخدمت طاقة أعلى باستخدام أشعة X يمكن حث إلكترونات الغلاف المغلق للذرات لتعاني انتقالات، أي أنه عند اصطدام الجزيئات العضوية بأشعة $Mg K\alpha_{1,2}$ أو $Al K\alpha_{1,2}$ ، فإن الإلكترونات سوف تبعث من مدارات الكربون 1S، ويمكن تسجيل طيف طاقات هذه الإلكترونات المنبعثة كمقياس مباشر لطاقات ترابط الغلاف لمدارات الكربون 1S. والأسس التي عليها استخدمت هذه المطيافية الإلكترونية للتحليل الكيميائي ESCA هي:

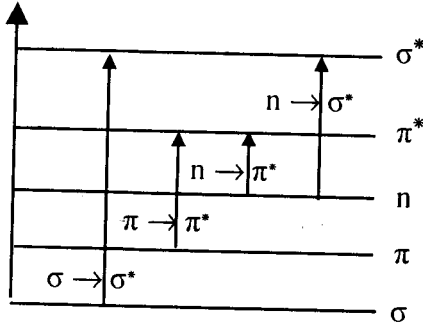
1- العناصر المختلفة تمتلك طاقات ارتباط 1 S مختلفة ويمكن الكشف عن أي عنصر في الجزيء من طيف ESCA (من معرفة طاقات الترابط).

2- الذرات ذات نفس العنصر والتي تكون في بيئات مختلفة في جزيء سوف تمتلك طاقات ترابط الغلاف مختلفة وهذا يعنى أن الإزاحة الكيميائية **Chemical Shift** توجد في ESCA، وفي الجزيئات الكيميائية ذرات الكربون المختلفة سوف تعطى إشارات مختلفة (تشبه إزاحات C^{13} NMR).

تطبيقات الأطياف الإلكترونية Applications of Electronic Spectroscopy

1:2 امتصاص الجزيئات العضوية للأشعة فوق البنفسجية Absorption of UV Radiation by Organic Molecules

عندما يمتص الجزيء فوتونا من الأشعة فوق البنفسجية أو المرئية فإنه سوف يعاني انتقالا إلى حالة إلكترونية مثارة ويرتفع أحد إلكتروناته إلى مدار ذي طاقة أعلى، وتصنف الانتقالات الإلكترونية في الجزيئات تبعا لأنواع إلكترونات التكافؤ في هذه الجزيئات. وتعرف الإلكترونات ذات الرابطة الأحادية بإلكترونات سigma σ ، أما الإلكترونات ذات الرابطة الثنائية أو الثلاثية تعرف بإلكترونات باي π . بالإضافة إلى إلكترونات σ ، وإلكترونات π ، فإن بعض الذرات المرتبطة في الجزيئات مثل الأكسجين والنتروجين والهالوجينات والكبريت تحتوي على بعض الإلكترونات في مدار التكافؤ، ولا تدخل في تكوين الروابط، وتسمى الإلكترونات غير المرتبطة أو **Non Bonding Electrons**. وعندما تكون الجزيئات في الحالة الأرضية فإن الإلكترونات تشغل مدار الرابطة. ومدارات σ المشغولة بإلكترونات σ توجد عند أوطأ طاقة، أما مدارات π فتقع عند مستويات طاقة أعلى وتشغلها إلكترونات π . تقع المدارات المحتوية على إلكترونات n غير المرتبطة عند مستويات طاقة أعلى من طاقة مستويات مدارات π . أما المدارات غير المشغولة والتي يطلق عليها مدارات ضد الترابط π^* , σ^* فتقع عند مستويات طاقة أعلى من ذلك ويبين الشكل (28) المستويات الإلكترونية المختلفة والانتقالات الممكنة بينها.



شكل (28) : المستويات الإلكترونية المختلفة والانتقالات الممكنة بينها.

الكروموفور Chromophore


أي مجموعة وظيفية قادرة على امتصاص الأشعة الكهرومغناطيسية من 200 نانومتر إلى 800 نانومتر (المنطقة فوق البنفسجية والمرئية) يطلق عليها كروموفور. ينشأ طيف الأشعة فوق البنفسجية نتيجة انتقال الإلكترونات من مستوى الطاقة الأرضي إلى المستوى المثار عندما يمتص الجزيء الأشعة فوق البنفسجية. وتلعب النواة التي ترتبط بها الإلكترونات دوراً مهماً في تحديد الطول الموجي للأشعة التي يمتصها الجزيء. والنوى تحدد القوة التي ترتبط بها الإلكترونات وهكذا تؤثر على فرق الطاقة بين المستويين الأرضي والمثار. إذا فالطاقة المميزة للانتقال وكذلك الطول الموجي للشعاع الممتص، هي خواص مجموعة من الذرات أكثر منها للإلكترونات نفسها.

مجموعة الذرات التي ينتج عنها هذا الامتصاص يطلق عليها كروموفور. أي أن

الكروموفور هو:

" مجموعة ذرية معزولة **Isolated** قادرة على امتصاص الأشعة فوق البنفسجية أو المرئية {200-800 nm} نانومتر وأي تغير في تركيب هذه المجموعة يصحبه تغير في طاقة وشدة الامتصاص. ويبين الجدول (6) بعض أنواع مجموعات الكروموفور والأطوال الموجية في بعض المركبات البسيطة.

جدول (6): بعض أنواع مجموعات الكروموفور والأطوال الموجية في بعض المركبات البسيطة.



| المجموعة | المركب | الطول الموجي نانومتر |
|--|--------------------------------------|----------------------|
| >C=C< | CH ₂ =CH ₂ | 180 |
|  | C ₆ H ₆ | 255 |
| >C=O | (CH ₃) ₂ CO | 277 |
| -N=N- | CH ₃ -N=N-CH ₃ | 347 |
| >C=S | (CH ₃) ₂ C=S | 400 |
| -N=O | C ₄ H ₉ N=O | 665 |

الأكسوكروم Auxochrome

يتغير مكان وشدة شريط امتصاص الكروموفور إذا ارتبطت به مجموعة إحلال، ومجموعة الإحلال لا تمتص الأشعة ذات الأطوال الموجية أطول من 200 نانومتر، لكنها إذا اتصلت بكروموفور ما تسبب إزاحة شريط امتصاصه ناحية الطول الموجي الأعلى وكذلك تزيد من شدة امتصاصه.

يطلق على هذه المجموعة الأكسوكروم، الأمثلة على ذلك تشمل مجموعات الميثيل Methyl والهيدروكسيل Hydroxyl والكوكسى Alkoxy، والهالوجين Halogenes، والأمين Amines. ونذكر على سبيل المثال البترين الذي يظهر له شريط امتصاص عند 255 نانومتر، ولكن إذا اتصل به أكسوكروم مثل مجموعة الهيدروكسيل OH فإن شدة امتصاص هذا الشريط تزداد وكذلك تزداد λ_{max} ناحية الطول الموجي الأعلى. ويظهر ذلك جليا في طيف امتصاص الفينول الذي يظهر له شريط امتصاص قيمته العظمى عند 270 نانومتر ومعامل امتصاصه $\epsilon_{max} = 1450$ ، علما بأن معامل امتصاص شريط البترين يساوى $\epsilon_{max} = 204$ أي أن معامل امتصاص الفينول يزيد سبع مرات عن معامل امتصاص شريط البترين. وبين الجدول (7) تأثير أكسوكروم (مجموعة -NH₂) على الامتصاص المميز للكروموفور.

جدول (7) : تأثير أكسوكروم -NH₂ على الامتصاص المميز للكروموفور < C=C >.

| $\epsilon_{\max}/m^2mol^{-1}$ | λ_{\max} nm | المركب |
|-------------------------------|---------------------|--|
| 10 ³ | 180 | CH ₂ =CH ₂ |
| 10 ⁴ | 220 | CH ₂ =CHNH ₂ |
| 23 | 255 |  |
| 143 | 280 |  -NH ₂ |

توجد أنواع أخرى من مجموعات الإحلال يمكن أن تسبب أحد التغيرات الأربعة التالية:

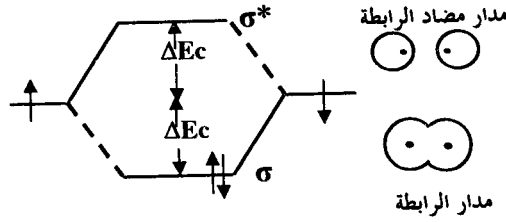
| | |
|---------------------------------|--|
| Bathochromic shift Red shift | 1- الإزاحة ناحية الطول الموجي الأعلى أو الإزاحة الحمراء |
| Hypsochromic shift Blueshift | 2- الإزاحة إلى الطول الموجي الأقصر أو الإزاحة الزرقاء. |
| Hyperchromic effect | 3- زيادة شدة الامتصاص |
| Hypochromic effect | 4- نقص شدة الامتصاص |

2:2 الانتقالات الإلكترونية للمركبات العضوية

Electronic Transitions of Organic Compounds

1- ألكانات Alkanes

الانتقالات الإلكترونية الممكنة في حالة الجزيئات التي تحتوي فقط على روابط أحادية ولا تحتوي على ذرات ذات زوج إلكترونات غير مشترك مثل جزيئات ألكانات Alkanes تكون من النوع $\sigma \rightarrow \sigma^*$. وطاقة هذه الانتقالات عالية إلى درجة أنها تمتص الأشعة فوق البنفسجية عند الأطوال الموجية القصيرة جداً، إلى حد أنه لا يمكن تسجيلها من الناحية العملية على مطياف الأشعة فوق البنفسجية المتاح. وهذا الانتقال موضح بالشكل (29).



شكل (29) : الانتقال $\sigma \rightarrow \sigma^*$.

2- مركبات الكحوليات - الإيثر - الأمينات والكبريت

Alcohols, Ethers, Amines and Sulfur Compounds

الانتقالات للجزيئات المشبعة التي تحتوى على ذرات تحمل زوج إلكترونات غير مشارك تكون من النوع $n - \sigma^*$ وطاقة هذه الانتقالات عالية أيضا ولكنها تمتص في المدى الذي يمكن تسجيله بواسطة المطياف المستخدم، فمثلا الكحوليات والأمينات **Alcohols & Amines** تمتص في المدى 175 - 200nm بينما تمتص الثيول **Thiols** والكبريتيدات **Sulphides** العضوية في المدى 200 - 220nm. وبين الجدول (8) الطول الموجي λ_{max} ومعامل الامتصاص ϵ_{max} للانتقال $n - \sigma^*$ لبعض المركبات.

جدول (8) : الطول الموجي λ_{max} ومعامل الامتصاص ϵ_{max} للانتقال $n - \sigma^*$ لبعض المركبات.

| المذيب | ϵ_{max} | λ_{max} nm | المركب |
|------------|------------------|--------------------|------------------------|
| هكسان | 200 | 177 | الميثانول |
| إيثانول | 1200 | 210 | داى-ن-بيوتيل سلفيد |
| | | 229 | |
| إيثانول | 208 | 204 | داى-ن-بيوتيل داي سلفيد |
| | | 398 | |
| سيكلوهكسان | 126 | 224 | 1- هكسان ثيول |
| هكسان | 3950 | 199 | تراى مثيل أمين |
| إيثر | 1600 | 213 | ن-مثيل بيريدين |
| هكسان | 200 | 173 | مثيل كلوريد |
| هكسان | 300 | 208 | ن-بروبيل برومين |
| هكسان | 400 | 259 | ميثيل أيوديد |

3- ألكينات وألكينات Alkenes and Alkynes

طاقة الانتقالات الإلكترونية للجزيئات غير المشبعة تعتبر عالية أيضا، لكن أماكن الامتصاص تتأثر بمجموعات الإحلال، ألكينات Alkenes تمتص عند حوالي 175 nm وألكينات Alkynes تمتص بالقرب من 170 nm كما تمتص مركبات الكربونيل بالقرب من 188 nm. والانتقال الوحيد الذي يحدث في المدى الأعلى من 200 nm هو الانتقال $n - \pi^*$ في المركبات غير المشبعة المحتوية على زوج من الإلكترونات غير المشارك. فمثلا يعطى الانتقال $n - \pi^*$ في الأسيئالدهيد امتصاصا عند 294 nm في حين أن الانتقال $\pi - \pi^*$ يعطى امتصاصا عند 190 nm. وظهور أشرطة امتصاص ضعيفة في المدى 275 - 295 نانومتر يميز الكيتونات Ketones أو مجموعات الدهايد كربونيل Aldehyde carbonyl ويتأثر الانتقال $n - \pi^*$ بالمذيبات تأثيرا واضحا، ويعتمد نوع الإزاحة التي تحدثها المذيبات على قطبية الكروموفور وأيضا على القوى الكهروستاتيكية للمذيب. يبين الجدول (9) الطول الموجي λ_{max} ومعامل الامتصاص ϵ_{max} للانتقال $\pi - \pi^*$ لبعض المركبات. ويبين الجدول (10) الأطوال الموجية λ_{max} ومعامل الامتصاص ϵ_{max} للانتقالات $n - \sigma^*$ ، $n - \pi^*$ ، $\pi - \pi^*$ لبعض المركبات.

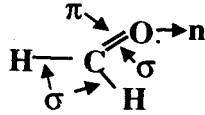
جدول (9) : الطول الموجي λ_{max} ومعامل الامتصاص ϵ_{max} للانتقال $\pi - \pi^*$ لبعض المركبات.

| المركب | λ_{max} nm | ϵ_{max} | المذيب |
|------------------------------|--------------------|------------------|------------|
| 1، 3 بيوتادين | 217 | 21,000 | هكسان |
| 2، 3-داي ميثيل-3، 1 بيوتادين | 226 | 21,400 | سيكلوهكسان |
| 1، 3، 5 - هكساترايين | 253 | 50,000 | ايسواكتان |
| | 263 | 52,500 | |
| | 274 | | |
| 1، 3 سيكلوهكساداين | 256 | 8,000 | هكسان |
| 1، 3 سيكلوبيتادين | 239 | 3,400 | هكسان |

جدول (10) : الأطوال الموجية λ_{max} ومعامل الامتصاص ϵ_{max} للانتقالات $n - \sigma^*$ ، $n - \pi^*$ ، $\pi - \pi^*$ لبعض المركبات.

| ϵ_{max} | λ_{max} nm | المركب |
|------------------|--------------------|--|
| — | 160 | — C \equiv N النيترييل |
| 6000 | 180-175 | — C \equiv C — الاسيتيلي |
| | 180 | — SO ₂ — السلفون |
| 1000 | 185 | — O — الإثير |
| 5000 | 190 | — N HO الأكسيم |
| 5000 | 190 | C = N — الأيزيدو |
| 5000 | 190 | — C = C — الإيثيلين |
| 1000 | 195 | — C = O الكيتون |
| 4600 | 195 | — S — ثيوإثير |
| 2800 | 195 | — N H ₂ أمين |
| 1400 | 195 | — SH ثيول |
| 5500 | 195 | — S — S — داى سلفيد |
| امتصاص قوى | 205 | C = S ثيو كيتون |
| 50 | 205 | — CO OR الإستر |
| 300 | 208 | — Br بروميد |
| 70-50 | 210-200 | — COOH الكاربو كسيل |
| امتصاص قوى | 210 | — C HO الألدهيد |
| 1500 | 210 | S \rightarrow O سلفو كسيد |
| 7250 | 217 | — N = N(O) أزو كسي |
| امتصاص قوى | 210 | NO ₂ نيترو |
| 20000 | 217 | C = C — C = C |
| 10000 | 220 | C = C — C = O |
| 30 | 315 | |
| 7500 | 220 | C = C — C \equiv C |
| 7500 | 230 | |
| 60000 | 184 | C ₆ H ₆ بنزين |
| 7400 | 204 | |
| 204 | 255 | |

مما سبق يتضح أن الجزيئات العضوية التي تحتوى على روابط فردية وزوجية وبعض الذرات مثل الأكسجين والنيتروجين والهالوجينات والكبريت تحتوى على ثلاثة أنواع من الإلكترونات σ , π , n ويحدث لهذه الإلكترونات انتقال إلى مدارات ذات طاقة أعلى عندما تمتص طاقة إشعاعية. ويوضح جزئيء الفورمالدهايد هذه الأنواع من الإلكترونات كما في الشكل التالي:



كما يبين الشكل (30) أمثلة من الروابط والمدارات الجزيئية والانتقالات.

| شكل المدارات الجزيئية في الحالة الأرضية | نوع الانتقال | نوع الرابطة |
|--|---------------------|---------------|
| | $\sigma^* - \sigma$ | $H_3C - H$ |
| | $\pi^* - \pi$ | $R_2C = CR_2$ |
| | $n - \pi^*$ | $R_2C = O$ |

النظام الإلكتروني عمودي على مستوى الصفحة

شكل (30) : أمثلة من الروابط والمدارات الجزيئية والانتقالات.

3:2 العوامل التي تؤثر على خواص الامتصاص

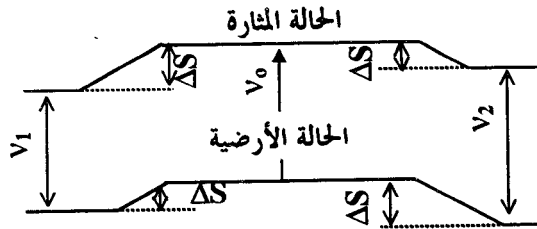
Factors Affecting Absorption Properties

1- تأثير المذيبات

المذيبات غير القطبية لا تكون رابطة هيدروجينية مع المذاب وبالتالي لا تؤثر تقريبا على طيف المذاب، أما في حالة المذيبات القطبية ينشأ عن الرابطة الهيدروجينية تكون مركب معقد Complex من المذيب والمذاب وهذا يغير من شكل الطيف. وهكذا التغير يعتمد على قدرة تأثير المذيب على الطول الموجي للأشعة فوق البنفسجية الذي يمتصه

الجزئي. فالمذيب القطبي يمكن أن يكون رابطة هيدروجينية مع الحالات الأرضية بسهولة أكثر من تكوينه لهذه الرابطة مع الحالات المثارة للجزيئات القطبية وعليه فإن الطاقات الإلكترونية لهذه الجزيئات سوف تزداد بالمذيبات القطبية مما يسبب إزاحة الطول الموجي للانتقالات من النوع $\pi - \pi^*$ ناحية الطول الموجي الأقصر. فمثلا، في محلول الهكسان، تظهر λ_{max} للأستون عند 279 nm ($\epsilon = 15$)، في حين يظهر هذا الشريط في المحلول المائي عند 264.5 nm (إزاحة زرقاء).

ومن ناحية أخرى يمكن لبعض المذيبات تكوين رابطة هيدروجينية مع الحالات المثارة أقوى من تلك التي تكونها مع الحالات الأرضية المقابلة لها. في هذه الحالة تسبب المذيبات القطبية إزاحة للامتصاص جهة الأطوال الموجية الأعلى حيث تقل طاقة الانتقال الإلكتروني. وهكذا تزداد الانتقالات من النوع $\pi - \pi^*$ ناحية الطول الموجي الأعلى نتيجة المذيبات القطبية. ويلاحظ دائما أن محاليل الإيثانول تعطى أطوالا موجية أعلى من تلك التي تعطيها محاليل الهكسان. بمعنى آخر توجد إزاحة حمراء صغيرة في حدود من 10 إلى 20 نانومتر عند تغيير الهكسان كمذيب بالإيثانول وبين الشكل (31) تأثير المذيب على المستويات الإلكترونية. كما يوضح الجدول (11) تأثير بعض المذيبات على الانتقال $\pi - \pi^*$ للأستون.



شكل (31) : تأثير المذيب على المستويات الإلكترونية.

جدول(11): تأثير بعض المذيبات على الانتقال $n - \pi^*$ للأسيون.

| المذيب | H_2O | CH_3OH | C_2H_5OH | $CHCl_3$ | C_6H_{14} |
|--------------------|--------|----------|------------|----------|-------------|
| λ_{max} nm | 264.5 | 270 | 272 | 277 | 279 |

2- تأثير الأوكسوكرومات Effect of Auxochromes

نفرض أن جزيئنا ما يحتوي على أحد الأوكسوكرومات مثل $- \ddot{O}H$ و $- \ddot{N}H_2$ أو أحد الهالوجينات، أي أن الجزيء يحتوي على زوج إلكترونات غير مرتبط (حر)، بالإضافة إلى بعض إلكترونات σ . إلكترونات n التي توجد عند مستوى طاقة أعلى من مستوى طاقة إلكترونات σ سحما σ يمكن أن تثار إلى مستوى الطاقة σ^* معنى ذلك أن الانتقال $n - \sigma^*$ يحتاج إلى طاقة أقل من طاقة الانتقال $\sigma - \sigma^*$. وكلما زادت طاقة الانتقال زاد التردد وقل الطول الموجي والعكس صحيح، أي أن الانتقال $n - \sigma^*$ يحدث عند طول موجي أعلى من الطول الموجي للانتقال $\sigma - \sigma^*$. والجدول يوضح تأثير نوع الأوكسوكروم على الانتقال $n - \sigma^*$.

| المركب | الطول الموجي λ_{max} |
|--|------------------------------|
| الكحولات المشبعة Saturated Alcohols | 180-185 |
| الأمينات المشبعة Saturated Amines | 190-200 |
| الكلوريدات المشبعة Saturated Chlorides | 175-170 |
| البروميدات المشبعة Saturated Bromides | 210-200 |

الانتقال $n - \sigma^*$ يعتمد على الحالة التي تثار بها إلكترونات n ، فإذا كانت هذه الإلكترونات مستقرة في الحالة الأرضية بواسطة رابطة هيدروجينية أو بوسيلة أخرى فإن λ_{max} تزداد إلى الطول الموجي الأقصر (إزاحة زرقاء Hypsochromic shifts). تحدث هذه الإزاحة نتيجة تكون رابطة هيدروجينية بين المذيب والمذاب كما بينا من قبل.

كمثال آخر عن تأثير الأكسوكرومات، نعتبر الانتقال الإلكتروني في جزيء مثل $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ هذا الجزيء يحتوي على إلكترونات π وإلكترونات σ ، وإلكترونات π توجد عند مستوى طاقة أعلى من مستوى طاقة إلكترونات σ ، ومن ثم فإن الانتقال $\pi - \pi^*$ يحدث عند طول موجي أعلى من الطول الموجي للانتقال $\sigma - \sigma^*$. في الأوليفينات البسيطة Simple Olefins مثل إيثيلين Ethylene، بروبيلين Propylene، 1-أكتين 1-Octene والتي تحتوي على روابط زوجية منعزلة يحدث الانتقال $\pi - \pi^*$ في مدى الطول الموجي من 170-200 نانومتر، بينما يحدث الانتقال $n - \sigma^*$ في هذه الجزيئات في منطقة الأشعة فوق البنفسجية البعيدة فقط.

إذا حل أكسوكروم مناسب محل بروتونات الإيثيلين تحدث إزاحة لامتناص الإيثيلين نحو الطول الموجي الأعلى Bathochrom shift (إزاحة حمراء). يظهر للإيثيلين شريط امتصاص نتيجة الانتقال $\pi - \pi^*$ أحدهما قوى عند $\lambda_{\text{max}} = 165 \text{ nm}$ وأخر ضعيف عند $\lambda_{\text{max}} = 210 \text{ nm}$ ، فإذا اتصل أكسوكروم مثل $\text{N}^{\bullet\bullet}\text{R}_2$ بكاربون الفينيل Vinyl carbon يحدث إزاحة للامتصاص عند 210 nm إلى 250 nm.

نلاحظ أننا ذكرنا حتى الآن الانتقالات التي تحدث في الجزيئات التي تحتوي على إلكترونات π أو σ وأكسوكروم. في الحقيقة معظم هذه الانتقالات تحدث في منطقة أقل من 200 nm، وقد أشرنا قبل ذلك إلى صعوبة دراسة هذه المنطقة لأنها خارج نطاق الأجهزة المستخدمة بالمعامل حيث أنها المنطقة فوق البنفسجية المفرغة.

دعنا الآن نأخذ كروموفورات تحتوي على $\text{C} = \text{O}$ أو $\text{C} = \text{S}$ أو $\text{C} = \text{N}$ ، واضح أن هذه الكروموفورات تحتوي على إلكترونات π و n والانتقالات الممكنة في جزيء بسيط يحتوي على إحدى هذه المجموعات هي الانتقالات الخمسة التي ذكرناها من قبل ألا وهي $\sigma - \sigma^*$ ، $\sigma - \pi^*$ ، $n - \sigma^*$ ، $\pi - \pi^*$ ، $n - \pi^*$ والانتقال الوحيد الذي يحدث في المنطقة أعلى من 200 نانومتر هو الانتقال $n - \pi^*$ وبشدة ضعيفة.

مثال: يعطى الانتقال $n - \pi^*$ في الأسيتالدهايد امتصاصا عند 294 nm، بينما يعطى الانتقال $\pi - \pi^*$ امتصاصا عند 190 nm.

3 - تأثير تبادل الروابط الزوجية (الاقتران) Effect of Conjugation

زيادة عدد الروابط الزوجية المتبادلة Conjugation في الأنظمة زوجية الروابط يعتبر من أهم الطرق لإزاحة حمراء فكلما كان النظام يحتوي على روابط زوجية أكثر فأكثر كلما قل الفاصل بين مستويات الطاقة الإلكترونية للكروموفور، أكثر فأكثر، وعليه فإن تعدد الروابط الزوجية المتبادلة يقلل الطاقة اللازمة للانتقال $\pi - \pi^*$ ونتيجة لذلك يحدث الامتصاص عند طول موجي أعلى. زيادة على ذلك فإن الروابط الزوجية المتبادلة تسبب زيادة شدة الامتصاص. ويبين الجدول (12) تأثير الروابط الزوجية المتبادلة.

الجدول (12) : تأثير تبادل الروابط الزوجية على الانتقالات الإلكترونية.

| ϵ_{\max} | λ_{\max} nm | المركب |
|-------------------|---------------------|---------------------------------|
| | | ألكينات |
| 15000 | 175 | الإيثيلين |
| 21000 | 217 | 3,1 بيوتادين |
| 35000 | 258 | 5,3,1-هكساترايين |
| 125000 | 465 | β -كاروتين (رابطة ثنائية) |
| | | ألكينونات |
| 900 | 189 | أستون $\pi - \pi^*$ |
| 12 | 280 | $n - \pi^*$ |
| 7100 | 213 | 3-بيوتين-2 ون $\pi - \pi^*$ |
| 27 | 320 | $n - \pi^*$ |

الإزاحة الحمراء التي تنشأ عن زيادة عدد الروابط الزوجية في النظام تعني أن زيادة عدد هذه الروابط يقلل الطاقة اللازمة للإثارة الإلكترونية. وهذه الحقيقة يمكن تفسيرها بسهولة باستخدام نظرية المدارات الجزيئية، وطبقاً لهذه النظرية تتحد المدارات الذرية P على كل من ذرات الكربون لتكوين المدارات الجزيئية π .

فمثلاً في حالة الإيثيلين، (رابطة زوجية واحدة) يوجد مداران ذريان p ، ϕ_1 ، ϕ_2^* ويتكون من المدارين p مداران جزيئيان π ، ψ_1 ، ψ_2^* على اعتبار الجمع الخطي، يتكون مدار الترابط ψ_1 من جمع الدوال الموجية للمدارين الذريين p ، ويتكون المدار ضد الترابط ψ_2^* من طرح هاتين الدالتين الموجيتين. وكما نعلم، فإن طاقة مدار الترابط الجزيئي تكون

أقل من طاقة كل من المدارين p وأن طاقة المدار الجزيئي ضد الترابط تكون أعلى من طاقة كل من طاقة المدارين p وبين ذلك الشكل (32).

نعتبر الآن جزيء 1.3 Butadiene $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$ الذي يحتوى على رابطتين زوجيتين متبادلتين، وفيه تكون ذرات الكربون الأربعة في الحالة المهجنة sp^2 لذلك يكون لدى كل ذرة كربون مدار p واحد. وتتحد تلك المدارات الأربعة، لتعطي أربعة مدارات جزيئية. فإذا علمنا أن ذرة الكربون رقم واحد تكافئ ذرة الكربون رقم 4 وذرة الكربون رقم 2 تكافئ الذرة رقم 3 يكون من الممكن استنتاج الدالة الموجية للمدارات الجزيئية الأربعة على النحو التالي:

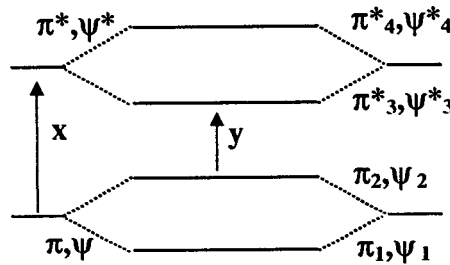
$$\psi_1 = (\phi_1 + \phi_4) + (\phi_2 + \phi_3)$$

$$\psi_2 = (\phi_1 - \phi_4) + (\phi_2 - \phi_3)$$

$$\psi_3 = (\phi_1 + \phi_4) - (\phi_2 - \phi_3)$$

$$\psi_4 = (\phi_1 - \phi_4) - (\phi_2 - \phi_3)$$

حيث ψ ترمز إلى المدار الجزيئي (MO) و ϕ ترمز إلى المدار الذري (AO).



شكل (32) : مستويات طاقة كروموفور $\text{C}=\text{C}$ معزل.

وتكون طاقة المدارات الجزيئية المختلفة المثلة بالدوال الموجية ψ_1 و ψ_2 أقل من طاقة المدارات الذرية المكونة لها. وتكون طاقة ψ_1 أقل من طاقة ψ_2 . وتكون المدارات الجزيئية المثلة بالدالتين الموجيتين ψ_3^* و ψ_4^* أكبر من طاقة المدارات الذرية المكونة لها. وتكون طاقة ψ_4^* أكبر من طاقة ψ_3^* وتشغل الإلكترونات الأربعة المدارين الجزيئيين المترابطين ψ_1 و ψ_2 أما المدارات ضد الترابط أو غير المترابطة تكون فارغة. الانتقال الإلكتروني $\pi - \pi^*$ الجزيء 1,3 بيوتادين يتم بإثارة الإلكترون من المستوى ψ_2 إلى

المستوى ψ_3^* ، وتكون الطاقة اللازمة لهذا الانتقال ΔE_2 أقل من الطاقة ΔE_1 اللازمة للانتقال $\pi - \pi^*$ في الإيثيلين، أي أن:

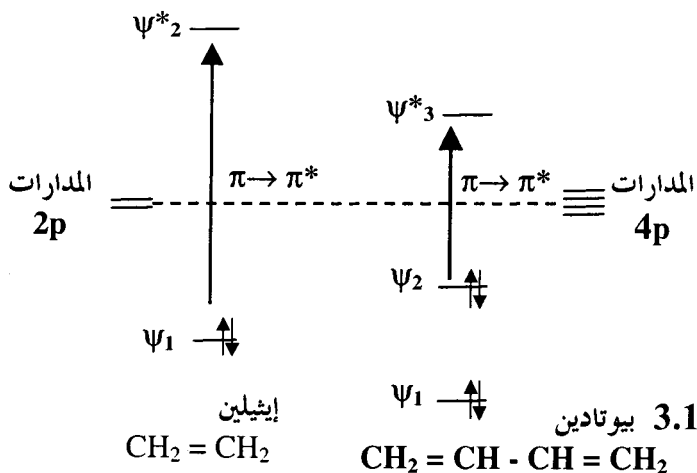
$$\Delta E_2 = E\psi_3^* - E\psi_2$$

ويوضح ذلك الشكل (33).

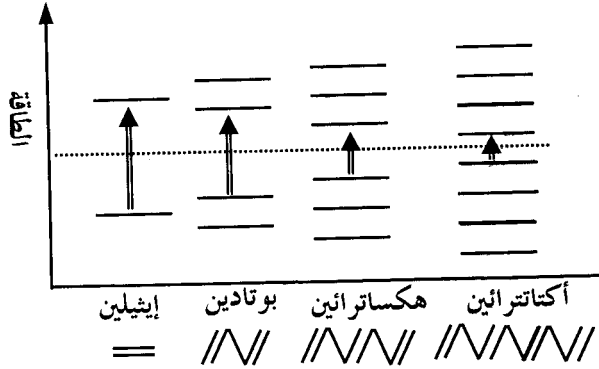
هذا يعني أن الانتقال $\pi - \pi^*$ في نظام الروابط الزوجية المتبادلة مثل البيوتادين Butadiene يحدث عند أطوال موجية أعلى من تلك الأطوال الموجية اللازمة للانتقال $\pi - \pi^*$ في حالة الإيثيلين.

هذه النتيجة عامة، فكلما زاد عدد المدارات P المكونة لنظام الرابطة الزوجية المتبادلة كلما قلت تدريجياً طاقة الانتقال من مدارات الرابطة الجزيئية المشغولة بالإلكترونات ذات الطاقة لأعلى إلي المدارات الجزيئية ضد الرابطة غير المشغولة بالإلكترونات ذات الطاقة الأقل. وهكذا فإن تعدد الروابط الزوجية المتبادلة يقلل من الطاقة اللازمة للانتقال $\pi - \pi^*$ ونتيجة لذلك يحدث الامتصاص عند طول موجي أعلى. والمركبات عديدة الروابط الزوجية المتبادلة مثل $H-(CH=CH)_n-H$ تمتص الأشعة بطول موجي أعلى كلما زاد العدد n ، ويوضح ذلك الشكل (34).

ψ_4^* —

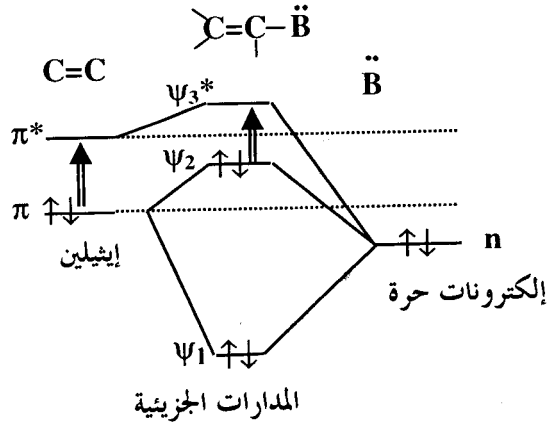


شكل (33) : مقارنة بين مستويات الطاقة $\pi - \pi^*$ في الإيثيلين و 3.1 بيوتادين.



شكل (34) : الفرق في الطاقة بين المدارين $\pi - \pi^*$ لسلسلة من البولي نينات.

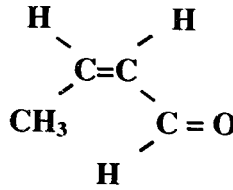
وبطريقة وصفية مشابهة، العديد من الأكسوكرومات تحدث إزاحتها الحمراء عن طريق تمدد نظام الرابطة الزوجية المتبادلة. والأكسوكروم لديه زوج من الإلكترونات الحرة على الذرة المتصلة بالرابطة الزوجية في النظام، وتفاعل الرنين أو (الطنين) بين زوج الإلكترونات الحر والرابطة أو الروابط الزوجية يزيد طول الرابطة الزوجية المتبادلة. ونتيجة لهذا التفاعل تصبح الإلكترونات الحرة جزءا من نظام π في المدارات الجزيئية ويزيد طولها بمقدار إضافي والشكل (35) يوضح ذلك.



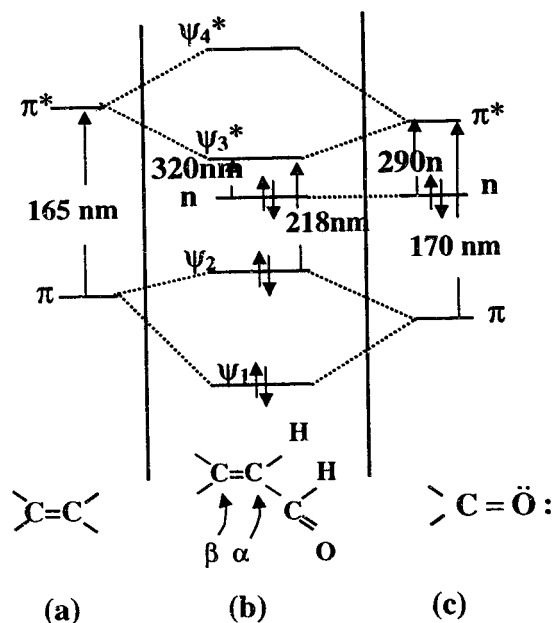
شكل (35) : يبين تفاعل نظام π والأكسوكروم المتصل بالنظام.

في هذا النظام الجديد، تكون طاقة الانتقال من مستوى الطاقة الأعلى المشغول ψ_2 إلى مدار ضد الرابطة ψ_3^* دائما أقل من طاقة الانتقال $\pi - \pi^*$ في حالة النظام بدون تفاعل. ويمكن تفسير هذه النتيجة العامة بنظرية (MO) المدارات الجزيئية.

بطريقة مماثلة يمكن، أن تنتج مجموعة الميثيل إزاحة حمراء. على أي حال مجموعات الميثيل لا يوجد لديها زوج إلكترونات حر، لكن التفاعل يعتقد أنه ينتج عن تراكب مدارات الترابط C-H مع نظام π . هذا النوع من التفاعل يطلق عليه في الغالب Hyperconjugation التزاوج (الاقتران) الزائد ويمكن تمثيله بالتركيب شبه الرنين .Quasi Resonance Structure



ونذكر هنا مثالا آخر على تبادل الروابط الزوجية من مجموعتين مختلفتين. نفرض أن لدينا جزيئا يحتوي على كروموفور أولوفيني (C=C) Olefinic مقترنا بكروموفور مجموعة الكربونيل (C=O) مثل Crotonaldehyde. يمتص الكروموفور المنعزل C = C عند 170 nm و 165 نانومتر نتيجة الانتقال $\pi - \pi^*$. وتمتص المجموعة المنعزلة C = O عند 290 nm بسبب الانتقال $\pi - \pi^*$ مع ظهور امتصاص آخر ضعيف ناتج عن الانتقال $n - \pi^*$ عند الطول الموجي 290 nm، كما بالشكل (36).



شكل (36) : مستويات الطاقة في حالة تبادل الروابط الزوجية،
 (a) الكروموفور المنعزل C=C، (b) الكروموفور المنعزل C=O، (c) إينون.

عندما يقترن الكروموفوران السابقان كما في Crotonaldehyde أوفى أي نظام (α أو β) كربونيل غير مشبع (an enone) فإننا نحصل على حالة مشابهة إلى حد ما للبيوتادين، وهكذا النظام يحتوي على ثلاث ذرات كربون تهجين sp^2 وذرة أكسجين. كل ذرة من تلك الذرات الأربعة تساهم في النظام π لتعطي في النهاية أربعة مدارات جزيئية $\psi_1, \psi_2, \psi_3^*, \psi_4^*$ هذه المدارات الأربع في الإينون (Enone) تشابه التي في حالة البيوتادين، ماعدا أنه يوجد في حالة الإينون أزواج إلكترونات n غير مترابطة في المدار P لذرة الأكسجين. في حالة كروموفور الكربونيل المنعزل يسبب امتصاص الأشعة فوق البنفسجية انتقالا لزوج واحد مفرد من إلكترون الأكسجين من مستوى n إلى مستوى π^* ولكن في حالة الاقتران في الإينون فإن هذا الانتقال يحتاج إلى طاقة أقل لأنه يتم بين المستوى n إلى المستوى الفارغ ψ_3^* ويحدث ذلك عند طول موجي أطول أي عند 320 nm للجزيء المذكور أعلاه.

4- تأثير التركيب البنائي والهندسي على أطيف البولي ثين

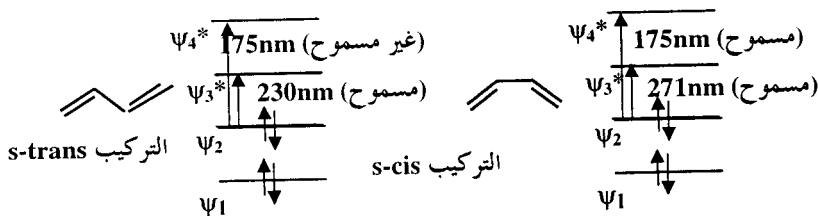
Effect of Conformation and Geometry on Polyene Spectra

يوجد في البيوتادين انتقالان ممكنان من النوع $\pi - \pi^*$ ، وهما: $\psi_2 - \psi_3^*$ ، $\psi_2 - \psi_4^*$ الانتقال الأول منهما يمكن ملاحظته بسهولة، أما الانتقال الثاني لا يمكن في الغالب ملاحظته لسببين:

1- يقع هذا الانتقال في البيوتادين بالقرب من 175nm .

2- وهو انتقال غير مسموح في حالة التركيب البنائي ترانس S-Trans Conformation للروابط الزوجية في البيوتادين.

الانتقال عند 175nm يقع خارج نطاق منطقة القياس المعروفة Lies below the cut-off point، لذا يصعب تسجيله. التركيب ترانس S-Trans يكون ملائماً للبيوتادين أكثر من التركيب سز S-Cis، لذلك فإن الشريط عند 175nm لا يلاحظ. يزاح هذا الشريط إلى أطوال موجية أعلى في البولي ثينات Polyenes ذات السلسلة الطويلة لذا يمكن ملاحظته في الجزينات التي لديها واحداً أو أكثر من الروابط الزوجية من النوع سز. تظهر كل البولي ثينات Polyenes من النوع ترانس Trans الانتقال $\psi_2 - \psi_3^*$ فقط والذي كما أشرنا يتحرك جهة الطول الموجي الأعلى مع زيادة الروابط الزوجية المتبادلة Conjugation. في البولي ثينات التي تمتلك واحداً أو أكثر من الروابط الزوجية من النوع Cis، فإن الانتقال $\psi_2 - \psi_4^*$ قد يصبح مسموحاً ويعطى ما يسمى بشريط Cis وهذا الشريط Cis band يوجد عند طول موجي أقصر من الانتقال الرئيسي وتكون شدته أضعف بكثير. وهذا الشريط لا يظهر في كل الجزينات التي لديها روابط زوجية من النوع Cis ويجب الاحتياط عند تصنيف المركبات على هذا الأساس. أي جزيء يحتفظ بمركز تماثل حتى عندما يمتلك العديد من الروابط الزوجية من النوع Cis لا يظهر له شريط Cis، هذا الانتقال غير مسموح في النظام الذي يمتلك مركز تماثل. ويبين الشكل (37) الانتقالات المسموحة وغير المسموحة للتركيبان s-cis و s-trans.



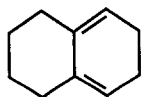
شكل (37) : الانتقالات المسموحة وغير المسموحة للتركيبان s-trans و s-cis.

4:2 قواعد وود ويرد - فيزر للدايينات

The Woodward-Fieser Rules for Dienes

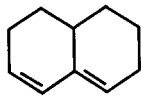
وضعت بعض القواعد لحساب أماكن أشربة الامتصاص في الداينيات ذات الروابط الزوجية المتبادلة المفتوحة وسداسية الحلقة. تعرف هذه القواعد بقواعد وود ويرد-فيزر Woodward-Fieser والتي وضعها أولا وود ويرد ثم طورها فيزر ومعاونوه. هذا ويقتضي تطبيق هذه القواعد على الداينيات الحلقية تصنيفها إلى نوعين هما:

1- إذا كان نظام الداينين (الرابطتان الزوجيتان المتبادلتان) في حلقة واحدة يطلق عليه



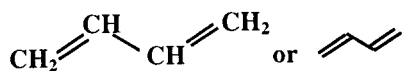
حلقية متجانس Homoannular Diene

2- أما إذا كان نظام الداينين موزعا على حلقتين مختلفتين يقال عنه حلقية غير متجانس



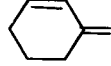
Heteroannular Diene.

كما نعتبر أيضا أن وحدة الكروموفور الأساسية 1, 3 بيوتادين تمثل الداينيات غير الحلقية أو المفتوحة Acyclic (or noncyclic) Diene كما في الشكل.



ينبغي عند تطبيق قواعد وود ويرد - فيزر اتباع النقاط التالية.

- 1- نعتبر أن امتصاص الداينينات المفتوحة وكذلك الداينينات الحلقية التي تتضمن الرابطتين الزوجيتين موزعة على حلقيتين مختلفتين عند 214 نانومتر وأن امتصاص الداينينات الحلقية التي تتضمن الرابطتين الزوجيتين في نفس الحلقة عند 253 نانومتر.
- 2- يراعى عند وجود النوع Homoannular والنوع Heteroannular في المركب نفسه أن يكون الطول الموجي بالنسبة للنوع الأول (253 نانومتر) هو الذي يؤخذ بعين الاعتبار.
- 3- يضاف لكل رابطة زوجية إضافية Extra Double Bond متبادلة مع الرابطتين الزوجيتين مساهمة قدرها 30 نانومتر.
- 4- يضاف قيمة عددية مقدارها 5 نانومتر عند وجود رابطة زوجية $C = C$ خارجة



.Exocyclic Double Bond

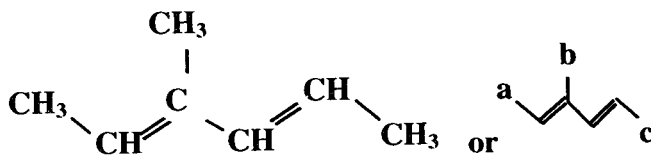
- 5- يضاف لكل مجموعة الكيل Alkyl Group، كمجموعة بديلة، أو بقية حلقة Ring Residue مساهمة مقدارها 5 نانومتر. ولما كان وجود عنصر هالوجيني يؤدي إلى إزاحة أشرطة الامتصاص نحو طول موجي أعلى بمقدار 5 نانومتر لذا يلزم أن يزداد مقدار الإزاحة وفقا للمجاميع البديلة كما يتضح في الجدول (13).

جدول (13): القواعد المستخدمة لحساب أماكن أشرطة الامتصاص الكثيفة للداينينات في محلول الكحول.

| نانومتر | مركب الداينين |
|---------|--|
| 214 | أولاً: غير حلقي أو حلقي غير متجانس أو Heteroannular |
| 253 | ثانياً: حلقي متجانس Homoannular |
| | نوع الإحلال على كربون الفينيل (لكل مجموعة) vinyl carbons |
| لا شيء | يضاف O.acyl (I) |
| 5 | يضاف alkyl(-R) (ii) |
| 5 | يضاف هالوجين (- Cl, - Br) (iii) |
| 6 | يضاف O-alkyl (-OR) (IV) |
| 30 | يضاف S-alkyl (-SR) (V) |
| 60 | يضاف N-alkyl ₂ (-NRR') (VI) |
| 5 | يضاف روابط زوجية إضافية (لكل $C=C$) |
| 5 | يضاف روابط زوجية خارج الحلقة (Exocyclic) |

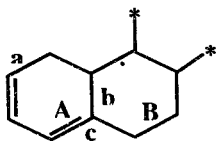
فيما يلي بعض الأمثلة على تطبيق هذه القواعد.

- مركب (I):



تم الإضافات المشار إليها بالجدول كما يلي:

| | |
|--------|---|
| 214 nm | القيمة الأساسية للمركب غير الحلقي |
| 15 nm | مجموعات الألكيل أو الميثيل الثلاثة (abc) يضاف $15=5 \times 3$ |
| 229 nm | قيمة λ_{max} المحسوبة |
| 231 nm | قيمة λ_{max} الملحوظة عمليا |



- مركب (II) حلقي متجانس Homo annular

إذا كان نظام الداينين في حلقة واحدة Homoannular أي حلقي متجانس تتم

الإضافات كما يلي:

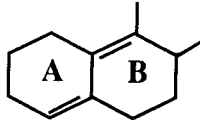
| | |
|--------|---|
| 253 nm | بالنسبة للمركب II القيمة الأساسية. |
| 15 nm | بقايا الحلقة (a,b,c) متصلة كلها بنظام الداينين يضاف $15=5 \times 3$. |
| 5 nm | الرابطة الزوجية الأوطأ في الحلقة A متصلة ولكن خارج الحلقة B أو (Exocyclic) يضاف 5 |
| 273 nm | قيمة λ_{max} المحسوبة. |
| 275 nm | قيمة λ_{max} الملحوظة عمليا. |



- المركب (III) حلقي غير متجانس

إذا كان النظام حلقيًا غير متجانس تتم الإضافات كما يلي:

| | |
|-------|---|
| 214nm | القيمة الأساسية للمركب الثالث. |
| 15nm | بقايا الحلقة (a,b,c) يضاف $15 = 5 \times 3$. |
| 5 nm | الرابطية الزوجية في A خارجة عن B. |
| 234nm | قيمة λ_{max} المحسوبة. |
| 235nm | قيمة λ_{max} الملحوظة عمليا. |

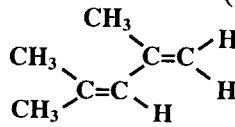
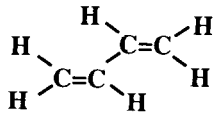


- المركب (IV)

في هذا المركب الرابطتان الزوجيتان خارجتان، لذلك يضاف لكل رابطة 5nm ويضاف أيضا $25 = 5 \times 5$ نانومتر لبقايا الرابطة.

إذا λ_{max} المحسوبة تساوي $214 + 10 + 25 = 249$ نانومتر

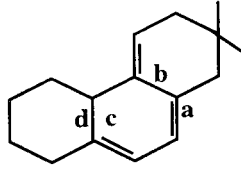
- المركب (V)



| | |
|--------|--------------------------------|
| 214 nm | λ_{max} للمركب الأساسي |
| 217 nm | λ_{max} الملحوظة عمليا |

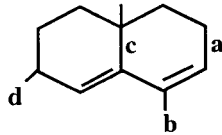
| | |
|--------|-------------------------------------|
| 214 nm | λ_{max} للمركب الأساسي |
| 15 nm | مجموعات الألكيل $15 = 5 \times 3$ |
| 229nm | قيمة λ_{max} المحسوبة |
| 228nm | قيمة λ_{max} الملحوظة عمليا |

أمثلة تطبيقية



- مثال (1)

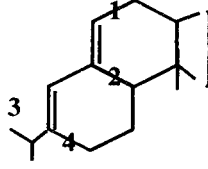
| | |
|---------|---------------------------|
| نانومتر | |
| 253 | المركب الأساسي |
| 20 | بقية حلقة a,b,c,d |
| 15 | رابطة زوجية خارجة |
| 30 | رابطة زوجية في حالة تبادل |
| 318 | القيمة المحسوبة |
| 320 | القيمة الملحوظة عمليا |



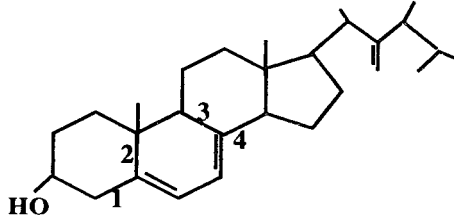
- مثال (2)

| | |
|---------|-----------------------|
| نانومتر | |
| 214 | المركب الأساسي |
| 5 | مجموعة الكيل b |
| 15 | بقية حلقة a,b,c |
| 5 | رابطة زوجية خارجة |
| 239 | القيمة المحسوبة |
| 238 | القيمة الملحوظة عمليا |

مثال (3)



| | |
|---------|---|
| نانومتر | |
| 214 | المركب الأساسي: رابطتان زوجيتان في حلقتين Basic heteroannular diene |
| 1× 5 | رابطة زوجية خارجية |
| 4× 5 | مجموعات إحلال R |
| 239 | الطول الموجي المحسوب λ_{max} |
| 241 | الطول الموجي الملحوظ λ_{max} عمليا |



مثال (4)

| | |
|---------|---|
| نانومتر | |
| 253 | المركب الأساسي: رابطتان زوجيتان في حلقة واحدة Basic homoannular diene |
| 2× 5 | رابطة زوجية خارجية |
| 4× 5 | مجموعات إحلال R |
| 283 | الطول الموجي المحسوب λ_{max} |
| 282 | الطول الموجي الملحوظ λ_{max} عمليا |

الجدير بالذكر هنا أن وجود شريط امتصاص لمجموعة كروموفور معينة عند الطول الموجي المتوقع قد يقترح وجوده، ولكن لا يؤكد تماما وجود هذا الكروموفور في الجزيء. ومن جهة أخرى، غياب هذا الامتصاص من المنطقة المتوقعة هو دليل قاطع وقوى على عدم وجود الكروموفور.

5:2 قواعد فيزر- كوهن للبولي ثينات

The Fieser - Kuhn Rules for Polyenes

تتحقق قواعد Woodward-Fieser جيدا على مركبات البولي ثينات التي تحتوى على 1 إلى 4 روابط زوجية متبادلة ولكن في الأنظمة التي تكون ذات درجة عالية من الروابط الزوجية المتبادلة تصبح هذه القواعد أقل فعالية. وقد طور Kuhn-Fieser مجموعة من القواعد الحسابية التي تعمل جيدا على أنظمة البولي ثين Polyene Systems مثل التي توجد في Carotenoid Pigments ألوان الكاروتينيل [مثل β -Carotene (الموجودة في الجزر Carrots) و lycopene (موجود في الطماطم Tomatoes)]. وهذه القواعد المبينة في الجدول (13) تساعد على حساب λ_{max} ، ζ_{max} هذه الأنظمة.

ومن الجدول (13) يمكن إيجاد القواعد الحسابية للبولي ثينات كما يلي:

$$\lambda_{max} \text{ (في الهكسان) } = 10R_{exo} - 16.5R_{endo} - n(48.0 - 17n) + 5M + 114$$

$$\zeta_{max} \text{ (في الهكسان) } = 1.74 \times 10^4 n$$

حيث M مجموعة الإحلال الكيل

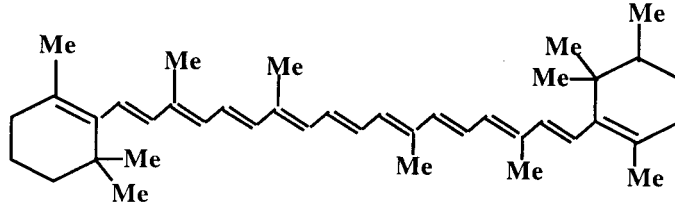
n عدد الروابط الزوجية المتبادلة

Rendo عدد الحلقات بروابط زوجية داخل الحلقة

Rexo عدد الحلقات بروابط زوجية خارج الحلقة

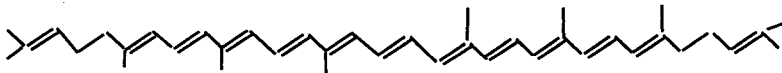
وتطبق هذه القواعد على الأمثلة التالية:

مثال (1): ترانس β كاروتين β Carotene



| | |
|--------------------|--|
| 114 nm | الطول الموجي الأساسي λ_{max} |
| | (في الهكسان) $\lambda_{max} = 10Rexo - 16.5Rendo - n(48.0 - 17n) + 5M + 114$ |
| يضاف 50 | M عدد مجموعات الإحلال (الكيل) 5×10 |
| يضاف 322.3 | n عدد الروابط الزوجية المتبادلة $11 \times [48 - (1.7 \times 11)]$ |
| ي طرح 33 | عدد الحلقات التي بها روابط زوجية داخل الحلقة $2 \times 16.5 [Rendo]$ |
| ي طرح 00 | عدد الحلقات بروابط زوجية خارج الحلقة $0 \times 10 [Rexo]$ |
| 453.30 | قيمة λ_{max} المحسوبة عمليا |
| 452 | قيمة λ_{max} الملحوظة |
| 19.1×10^4 | قيمة ϵ_{max} المحسوبة $= 1.74 \times 11 \times 10^4$ |
| 15.2×10^4 | قيمة ϵ_{max} الملحوظة |

مثال (2): ترانس ليكوبين β Lycopene



| | |
|--------------------|--|
| 114nm | λ_{max} الطول الموجي الأساسي |
| يضاف 40nm | $M = 5 \times 8$ |
| يضاف 322.3nm | $n = 11 \times [48 - (1.7 \times 11)]$ نلاحظ أن (عدد الروابط الزوجية الطرفية غير متبادلة مع الروابط الأخرى) |
| ي طرح 00nm | $Rendo = 0$ |
| ي طرح 00nm | $Rexo = 0$ |
| 476.3nm | قيمة λ_{max} المحسوبة عمليا |
| 474nm | قيمة λ_{max} الملحوظة |
| 19.1×10^4 | قيمة ϵ_{max} المحسوبة $= 1.74 \times 11 \times 10^4$ |

يعطي الجدول (14) أماكن قمم الأطوال الموجية لبعض الأمثلة للبوليينات البسيطة ذات الروابط الزوجية المتبادلة.

جدول (14): الأطوال الموجية للبوليينات.

| Ph(CH=CH) _n Ph | | Me(CH=CH) _n Me | | |
|---------------------------|---------------------|---------------------------|---------------------|---|
| ε | λ _{max} nm | ε | λ _{max} nm | n |
| 75,000 | 358 | 30,000 | 274.5 | 3 |
| 86,000 | 384 | 76,500 | 310 | 4 |
| 94,000 | 403 | 122,000 | 342 | 5 |
| 113,000 | 420 | 146,500 | 380 | 6 |
| 135,000 | 435 | - | 401 | 7 |
| - | - | - | 411 | 8 |

في البوليينات ذات السلسلة الطويلة، التحول من التشكيل الترانس **Trans** إلى التشكيل سيز **Cis** عند رابطة زوجية واحدة أو أكثر يؤدي إلى تخفيض قيم الطول الموجي وشدة الامتصاص.

6:2 البوليينات **Poly-Ynes**

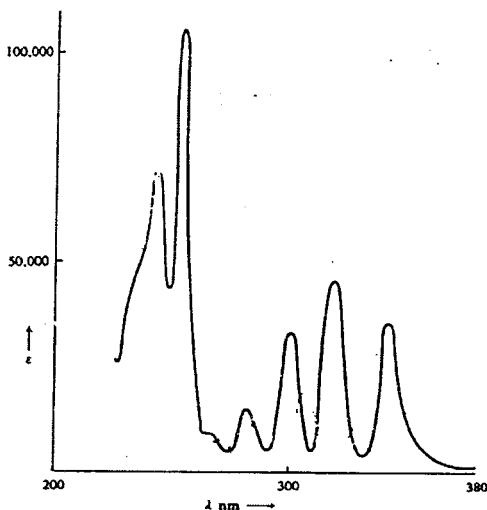
في وجود أكثر من رابطتين ثلاثيتين بين الكربون والكربون في الأستيلينات يكون من شأنه ظهور مجموعتين من أشربة الطيف المميزة لهذه المركبات عديدة الطول الموجي. فتظهر مجموعة من أشربة الطيف ذات شدة عالية ($10^5 \sim \epsilon$) في منطقة الطول الموجي 207 إلى 284 نانومتر بالنسبة للمركبات المحتوية على 3 إلى 6 روابط ثلاثية بينما تظهر مجموعة أشربة طيف أخرى ذات شدة منخفضة ($200 \sim \epsilon$) في منطقة الطول الموجي 306 إلى 394 نانومتر.

يبين الجدول (15) القمم الرئيسية للبوليينات ذات الروابط الثلاثية المتبادلة **Me(C≡C)_nMe**.

يوضح الشكل (38) الطيف المميز للبوليينات **Poly-Ynes**.

جدول (15): القمم الرئيسية للبوليينات ذات الروابط الثلاثية المتبادلة $\text{Me}(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{Me}$.

| ϵ | λ_{max} nm | ϵ | λ_{max} nm | n |
|------------|---------------------------|------------|---------------------------|---|
| 160 | 250 | - | - | 2 |
| 120 | 306 | 135,000 | 207 | 3 |
| 105 | 354 | 281,000 | 234 | 4 |
| 120 | 394 | 352,000 | 260.5 | 5 |
| - | - | 445,000 | 284 | 6 |



شكل (38): الطيف المميز للبوليينات ($n=5$).

7:2 حساب قمم امتصاص الكربونيل

Calculating Absorption Maxima of Carbonyl Compounds

أ- مركبات الكربونيل غير المشبعة Unsaturated carbonyl compounds

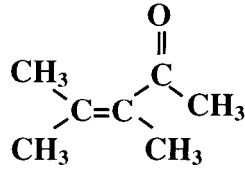
لقد رأينا قبل ذلك أنه في حالة مركبات الكربونيل α ، β غير المشبعة β, α Unsaturated كما في الكروتونالدهايد Crotonaldehyde يوجد انتقالان فقط في المنطقة فوق 200 nm، الانتقال $n - \pi^*$ عند 320 nm وهو ضعيف، والانتقال $\pi - \pi^*$ عند 218 nm وهو قوى (تقريباً $\epsilon_{\text{max}}=18000$) وتتماثل كما هو الحال في Dienes في الدائيات فإن أشرطة امتصاص هذه المركبات تتراح نتيجة إحلال مجموعة وظيفية محل بروتونات ذرة كربون مجموعة الكربونيل. يساعد الجدول (16) في معرفة امتصاص انتقال $\pi - \pi^*$ في بعض مركبات الكربونيل.

جدول (16) : قواعد وود ويرد المعدلة لحساب قمم أشربة امتصاص الأشعة فوق البنفسجية
لمشتقات الإينون Enone في محلول الإيثانول (Ethanol).

| β α $\beta - C = C - C = O$ | | δ γ β α $\delta - C = C - C = C - C = O$ |
|--|------|---|
| 215 | | الأنيون الأم (غير حلقي أو حلقي أكبر من خماسي) |
| 202 | | حلقي خماسي |
| 207 | | ألديهيد |
| 30 نانومتر | يضاف | روابط زوجية متبادلة ممتدة Extended conjugation (لكل ene) |
| " 39 | يضاف | مكون حلقي متجانس Homoannular component |
| " 5 | يضاف | رابطة زوجية خارجية |
| | | لا-حلال |
| " 10 | يضاف | α ألكيل |
| " 12 | يضاف | β |
| " 50 | يضاف | γ وأعلى |
| " 35 | يضاف | α هيدروكسيل |
| " 30 | يضاف | β |
| " 50 | يضاف | δ |
| " 35 | يضاف | α ألكوكسيل |
| " 30 | يضاف | β |
| " 17 | يضاف | γ |
| " 31 | يضاف | δ |
| " 6 | يضاف | α ، β أو δ أسيتوكسيل |
| " 95 | يضاف | β داي ألكيل أمين |
| " 15 | يضاف | α كلورين |
| " 12 | يضاف | β |
| " 85 | يضاف | β ثايو ألكيل |
| " 25 | يضاف | α برومين |
| " 30 | يضاف | β |

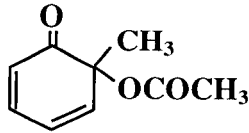
في ما يلي أمثلة على الإينون.

مثال(1):



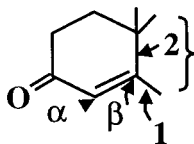
| | |
|-------------|----------------------------------|
| 215 nm | إينون غير حلقي |
| 10 nm | α -CH ₃ |
| 12x2=24 nm | β -CH ₃ |
| 249 نانومتر | القيمة المحسوبة λ_{\max} |
| 249 نانومتر | القيمة الملحوظة λ_{\max} |

مثال(2):



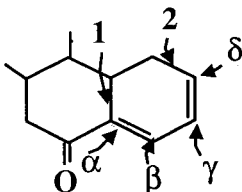
| | |
|--------|---------------------------|
| 215 nm | حلقي سداسي |
| 30 nm | رابطة زوجية - اقتران ممتد |
| 39 nm | دائنين حلقي متجانس |
| 18 nm | بقية حلقة δ - |
| 302 nm | الطول الموجي المحسوب |
| 300 nm | الطول الموجي الملحوظ |

مثال (3):



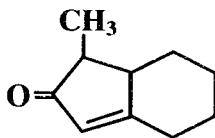
| | |
|--------------|----------------------|
| 215 nm | المركب الأساسي |
| 2x12 β=24 nm | الإحلالات β |
| 5 nm | حلقي خارجي < C > |
| 244 nm | الطول الموجي المحسوب |
| 241 nm | الطول الموجي الملحوظ |

مثال (4):



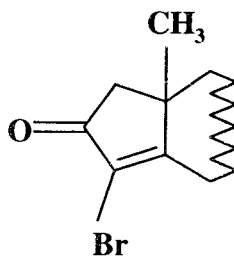
| | |
|------------|----------------------|
| 215 nm | المركب الأساسي |
| 30 nm | اقتران ممتد |
| 39 nm | إحلال خلفي متجانس |
| 10x1=10 nm | إحلالات α |
| 18x1=18 nm | β |
| 312 nm | الطول الموجي المحسوب |
| 314 nm | الطول الموجي الملحوظ |

مثال (5):



| | |
|------------|-------------------------------|
| 202 nm | إينون خماسي |
| 24x12x2 nm | بقية حلقة β |
| 5 nm | رابطة زوجية خارجية |
| 231 nm | قيمة λ_{max} المحسوبة |
| 226 nm | قيمة λ_{max} الملحوظة |

مثال (6):



| | |
|------------|-------------------------------|
| 202 nm | إينون خماسي |
| 25 nm | α -Br |
| 12x2=24 nm | بقية حلقة β |
| 5 nm | رابطة زوجية خارجية |
| 256 nm | قيمة λ_{max} المحسوبة |
| 251 nm | قيمة λ_{max} الملحوظة |

تعتمد قيمة λ_{max} للانتقالين $\pi-\pi^*$ ، $n-\pi^*$ في مركبات الكربونيل على قطبية المذيب وعلى طبيعة مجموعة الإحلال أو الإحلال على كربونات الكروموفور. في حساب λ_{max} جدول (16) يجب أن نذكر أن الفرق بين القيمة المحسوبة والقيمة المقاسة يكون فقط عند قياس العينات في مذيب غير الإثانول Ethanol. في حالة المذيبات الأخرى تستخدم التصحيحات في الجدول (17).

جدول (17): الإزاحات في الأطوال الموجية لقمم أشربة امتصاص الإينون نتيجة لتغير المذيبات.

| | |
|------|--------------|
| - 8 | الماء |
| 0 | الميثانول |
| + 1 | الكلوروفورم |
| + 5 | الديكسان |
| + 7 | الإيثر |
| +11 | السيكلوهكسان |
| + 11 | الهكسان |

الكروموفور الأساسي الذي يحتوي على $>C=C<$ (-ene) مقترنا مع $>C=O$ (-One) كما في $>C^{\beta}=C^{\alpha}-C=O$ يطلق عليه enone. إذا كانت مجموعة الكربونيل مقترنة برابطتين زوجيتين مثل (-diene) $>C^{\delta}=C^{\gamma}-C^{\beta}=C^{\alpha}-C=O$ يطلق على المركب Dienones. في حالة المركبات الحلقية Cyclic Compounds تكون روابط الإيثيلين المزدوجة والمقترنة بالكربونيل إما حلقية متجانسة Homoannular أو حلقية غير متجانسة Heteroannular.

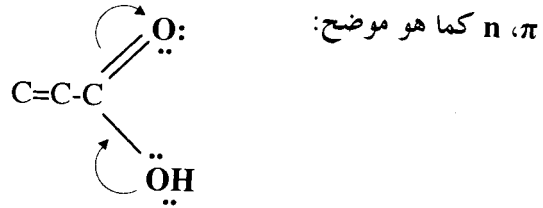
ومركبات الألدهايد α ، β غير المشبعة β ، α Unsaturated تتبع في الغالب قواعد الإينون غير أن امتصاصها يزاح بمقدار من 5 - 8 نانومتر جهة الطول الموجي الأقصر عن الأطوال الموجية المقابلة في الكيتونات، ويعطي الجدول (18) القواعد الحسابية لها.

جدول (18) : القواعد الحسابية لمركبات الألدهايد α , β غير المشبعة.

| | |
|-------------|---|
| 208 نانومتر | المركب الأساسي |
| 220 نانومتر | مجموعات α , β ألكيل |
| 230 نانومتر | مجموعات α , β أو β , β ألكيل |
| 242 نانومتر | مجموعات α , β , β ألكيل |

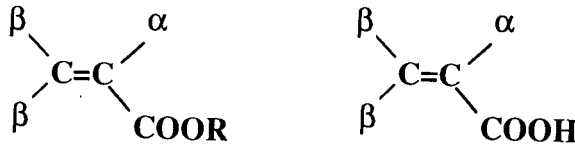
ب- أحماض الكربوكسيل والإسترات Carboxylic acids and esters

في حالة أحماض الكربوكسيل تستخدم القواعد المبينة بالجدول (19) التي بالإضافة إلي الجدول (16) يمكن حساب λ_{max} لها. λ_{max} للأحماض غير المشبعة (α, β) تكون أقل من قيمتها في حالة الكيتونات Ketones، ويمكن أن يكون سبب هذا هو رنين إلكترونات



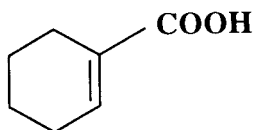
هذا الرنين يقلل قابلية الإلكترون لمجموعة الكربونيل ومن ثم قدرتها على أن تعمل كمستقبل للإلكترونات π في الإيثيلين في الإثارة التي تحتوى على نقل الإلكترونات. حساب القيم المحسوبة والمقاسة يبين مدى أهمية قواعد Nilson's rules.

جدول (19) : قواعد نيلسون Nilson's rules لحساب قمم امتصاص أحماض الكربوكسيل والإستر (ألفا، بيتا) غير المشبعة (في الإيثانول).



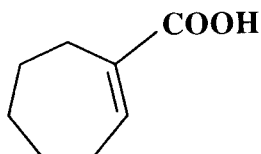
| | |
|-----------|--|
| | القيمة الأساسية للأحماض والإسترات |
| 208 nm | (إحلالات ألفا أو بيتا) ألكيل |
| 217 nm | (إحلالات ألفا وبيتا أو β, β) ألكيل |
| 225 nm | (إحلالات α, β, β) ألكيل |
| يضاف 5 nm | رابطة زوجية ألفا وبيتا حلقي خارجي |
| يضاف 5 nm | رابطة زوجية ألفا وبيتا حلقي داخلي في حلقة خماسية أو سباعية |

مثال (1):



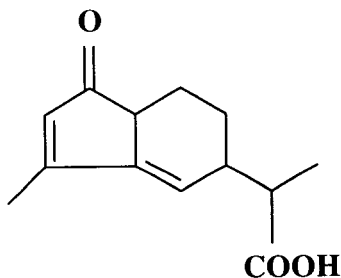
| | |
|--------|--|
| 217 nm | ألفا وبيتا دايالكيل |
| 217 nm | الرابطية الزوجية في حلقة سداسية، لا يضاف شيء |

مثال (2):



| | |
|-----------|--|
| 217 nm | إحلال ألفا وبيتا حمض غير مشبع |
| يضاف 5 nm | الرابطية الزوجية C=O طرفية حلقة سباعية |
| 222 nm | الطول الموجي المحسوب |
| 222 nm | الطول الموجي الملحوظ |

مثال (3):



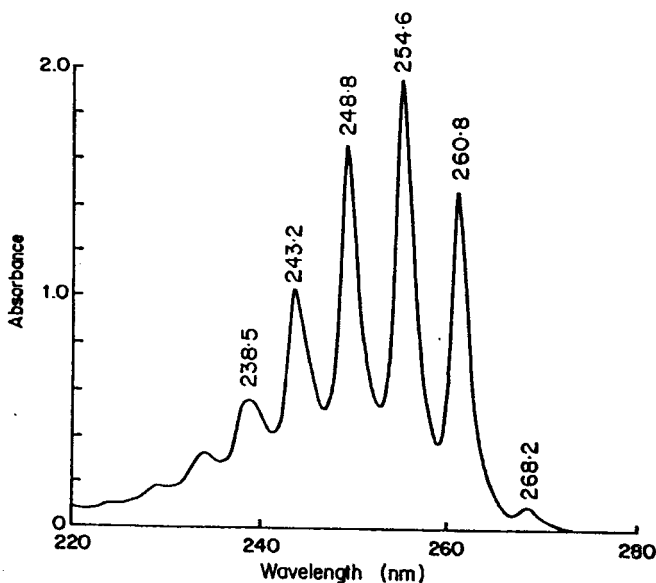
| | |
|--------|---------------------------------|
| 202 nm | المركب الأساسي |
| 12 nm | مجموعة ألكيل β |
| 36 nm | بقية حلقة γ ، δ |
| 5 nm | رابطية زوجية خارجية |
| 30 nm | رابطية زوجية متبادلة |
| 285 nm | القيمة المحسوبة λ_{max} |
| 281 nm | القيمة الملحوظة λ_{max} |

8:2 حساب الأطوال الموجية لأشرطة امتصاص المركبات العطرية

1- البنزين ومشتقاته أحادية الإحلال

Benzene and mono substituted derivatives

يعتبر البنزين أبسط المركبات العطرية. ينشأ امتصاص البنزين نتيجة انتقال إلكترونات π داخل كروموفور البنزين والذي يظهر امتصاص $\pi - \pi^*$ قوى عند 184 nm ($\epsilon_{\text{max}} = 47000$) وعند 202 nm ($\epsilon_{\text{max}} = 7400$) وهذا الامتصاص يسمى الشريط الأولي (Primary band). يظهر للبنزين أيضا شريط شدته منخفضة في السيكلوهكسان ($\epsilon_{\text{max}} = 230$) عند 255 nm (ويعرف بالشريط الثانوي أو التركيب الدقيق Secondary or Fine structure band)، مع سلسلة من أشرطة التركيب الدقيق بين $230 - 270 \text{ nm}$.



الشكل (39) : طيف البنزين عندما يكون في حالة بخار أو مذاب في مذيب غير قطبي.

ويوضح الشكل (39) طيف البنزين عندما يكون في حالة بخار أو مذاب في مذيب غير قطبي. إذا استخدم مذيب قطبي أو أدخلت مجموعة وظيفية واحدة على نواة البنزين يختفي التركيب الدقيق ويظهر شريط عريض فقط. والإحلال في حلقة البنزين يسبب إزاحة

هراء وزيادة في شدة امتصاص الأشربة المختلفة. وعلى أى حال، تأثير الإحلال في حلقة البترين على امتصاصه ليس من السهل اكتشافه. وبين الجدول (20) أشربة الامتصاص.

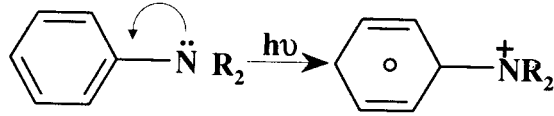
لكي نوضح تأثير الإحلال في حلقة البترين على الطيف فوق البنفسجي دعنا نقسم مجموعات الإحلال إلي أكسوكرومات وكروموفورات أو إلي مجموعات مانحة للإلكترونات وأخرى جاذبة لها.

جدول (20) : امتصاص الأشربة فوق البنفسجية لمشتقات البترين أحادية الإحلال (Ph-R) في الماء أو الكحول (*) أو الهكسان (±).

| المذيب | الطول الموجي للشريط بالنانومتر ومعامل الامتصاص الجزئي | | | | المركب | مجموعة الإحلال |
|----------|---|----------------|--------|---------------|------------------|---|
| | ε | الشريط الثانوي | ε | الشريط الأولي | | |
| | | | | | | R |
| * | 204 | 254 | 7,400 | 203.5 | بترين | H |
| ± | 250 | 254 | 8,800 | 204 | بترين | H |
| Dil.HCL | 260 | 252 | 7,500 | 202 | أيون الأنيلينيوم | -NH ₃ ⁺ |
| * | 225 | 261 | 7,000 | 206.5 | التولوين | -CH ₃ |
| ± | 660 | 258 | 7,000 | 207 | يود وبترين | -I |
| * | 190 | 263.5 | 7,400 | 209.5 | كلوروبترين | -Cl |
| * | 1,450 | 270 | 6,200 | 210.5 | فينول | -OH |
| * | 1,480 | 269 | 6,400 | 217 | أنيزول | -OCH ₃ |
| * | 1,000 | 271 | 13,000 | 224 | سيانو بترين | -CN |
| * | 970 | 273 | 11,600 | 230 | حمض البترريك | -COOH |
| * | 1,430 | 280 | 8,600 | 230 | الأنيلين | -NH ₂ |
| Dil.NaOH | 2,700 | 285 | 10,500 | 234 | أيون الفينوكسيد | -O |
| ± | 700 | 269 | 10,000 | 236 | ثيوفينول | -SH |
| * | - | - | 9,800 | 254.5 | أسيتوفينون | -COCH ₃ |
| * | 750 | 282 | 14,000 | 248 | ستيرين | -CH=CH ₂ |
| * | - | - | 11,400 | 249.5 | بترالدهيد | $\begin{matrix} O \\ \\ -C-H \end{matrix}$ |
| * | - | - | 7,800 | 268.5 | نيترو بترين | -NO ₂ |

2 - إحلالات الأوكسوكرومات Auxochromes Substituents

مجموعات الإحلالات التي تحمل إلكترونات غير مرتبطة (إلكترونات n) يمكن أن تسبب إزاحة الأشربة الأولية والثانوية. نظرا لأن الإلكترونات غير المرتبطة تستطيع زيادة طول نظام π خلال الرنين. عندما تثار أوكسوكرومات مثل $\ddot{\text{N}}\text{R}_2$ ، $\ddot{\text{O}}\text{H}$ ، والتي تحتوي على إلكترونات n بالأشربة فوق البنفسجية فإن أحد هذه الإلكترونات سوف ينتقل إلى نواة الفينيل كما يلي:



وانتقال-الشحنة Charge-Transfer (أو انتقال الإلكترون Electron-Transfer) هذا يؤدي إلى إمكان وجود شريط انتقال - إلكترون جديد في المنطقة فوق البنفسجية القريبة.

التفاعل بين إلكترونات n في مجموعة الإحلالات والإلكترونات π للحلقة يسبب إزاحة الأشربة الأولية والثانوية (التركيب الدقيق) للبتزين إلى أطوال موجية أعلى. علاوة على ذلك فإن وجود إلكترونات n في هذه المركبات يعطى إمكانية للانتقال $\pi^* - n$. إذا أثير إلكترون n إلى π^* فإن الذرة التي سيزاح منها هذا الإلكترون ستصبح ناقصة إلكترونات بينما يكتسب نظام π للحلقة العطرية إلكترونات إضافية. هذا يسبب فصل شحنة من الجزيء، ويمثل، عامة بالرنين المنتظم كما في الشكل السابق.

تغير الرقم الهيدروجيني PH، للمركبات الحمضية أو القاعدية يمكن أن يكون له تأثير واضح على أماكن الأشربة الأولية والثانوية. ويوضح الجدول (21) تأثير تغير PH في المحاليل على أشربة امتصاص مركبات مشتقات البتزين. فمثلا دعنا نعتبر كيف أن الفرق في ترابط إلكترونات n في الأوساط الحمضية والقاعدية يسبب إزاحة في أشربة UV للمركبات مثل الفينول Phenols والأنيلين Aniline... إلخ (جدول 21).

جدول (21) : تأثير الرقم الهيدروجيني على أشربة الامتصاص (تأثير الوسط الحمضي أو القاعدي).

| الشريط الثانوي | | الشريط الأولي | | مجموعة الإحلال |
|----------------|----------------|---------------|----------------|---|
| ϵ | λ (nm) | ϵ | λ (nm) |  |
| 204 | 254 | 7,400 | 203.5 | -H |
| 1,450 | 270 | 6,200 | 210.5 | -OH |
| 2,600 | 287 | 9,400 | 235 | -O ⁻ |
| 1,430 | 280 | 8,600 | 230 | -NH ₂ |
| 169 | 254 | 7,500 | 203 | -NH ₃ ⁺ |
| 970 | 273 | 11,600 | 230 | -COOH |
| 560 | 268 | 8,700 | 224 | -COO ⁻ |

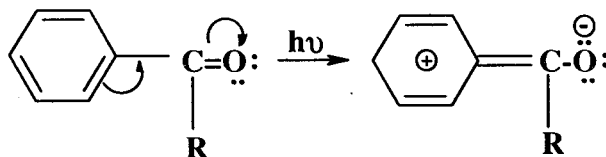
إلكترونات n في أكسجين الفينول تتفاعل مع إلكترونات الحلقة، هذا يسبب إزاحة أشربة الامتصاص. إذا ذهبنا من البترين إلي الفينول، نلاحظ إزاحة في الشريط الأولي من 203.5 نانومتر إلي 210.5 نانومتر (إزاحة 7 نانومتر). ويذاح الشريط الثانوي من 254 نانومتر إلي 270 نانومتر (إزاحة 16 نانومتر). على أي حال، في أيون الفينوكسيد Phenoxide (أساس الرابطة الزوجية المتبادلة للفينول) يذاح الشريط الأولي من 203.5 نانومتر إلي 235 نانومتر (إزاحة قدرها 31.5 نانومتر)، ويذاح الشريط الثانوي من 254 نانومتر إلي 287 نانومتر (إزاحة قدرها 33 نانومتر). وأيضا تزداد شدة امتصاص الشريط الثانوي. في أيون الفينوكسيد توجد إلكترونات أكثر وهي قادرة على التفاعل مع نظام π العطري أكثر من الفينول.

تتضح حالة عكسية عند مقارنة الأنيلين وأيون الأنيلينيوم Anilinium Ion. يظهر الأنيلين إزاحات مماثلة لإزاحات الفينول. عند الذهاب من البترين إلي الأنيلين يذاح الشريط الأولي من 203.5 نانومتر إلي 230 نانومتر (إزاحة 26.5 نانومتر)، ويذاح الشريط الثانوي من 254 نانومتر إلي 280 نانومتر (إزاحة 26 نانومتر). على أي حال، في حالة أيون الأنيلينيوم، لا تلاحظ هذه الإزاحات الكبيرة. في حالة أيون الأنيلينيوم لا يذاح الشريط الأولي أو الثانوي على الإطلاق.

النيتروجين الرباعي في أيون الأنيلينيم ليس لديه أزواج إلكترونات غير مشاركة لتتفاعل مع نظام π في البترين. ونتيجة لذلك يكون طيف أيون الأنيلينيم مشابها دائما لطيف البترين نفسه.

3- الإحلال بالكروموفور Chromophore Substituents

تحتوي الكروموفورات على إلكترونات π ، هذا يجعل من الممكن للإلكترونات أن تتفاعل خلال تبادل الروابط الزوجية (الاقتران Conjugation) وينشأ عن هذا التفاعل شريط انتقال إلكترون Electron Transfer ويمكن ملاحظة تأثير نواة الفينيل والكروموفورات على خواص طيف امتصاص كل منها من الجدول (22).



جدول (22) : تأثير نواة الفينيل والكروموفورات على خواص طيف الأشعة فوق البنفسجية لكل منهما (المذيب سيكلوهكسان).

| شريط $n-\pi^*$ | | شريط التركيب الدقيق | | الشريط الأولى أو شريط $\pi-\pi^*$ | | المركب |
|-------------------|------------------|---------------------|------------------|-----------------------------------|------------------|------------|
| ϵ_{\max} | λ_{\max} | ϵ_{\max} | λ_{\max} | ϵ_{\max} | λ_{\max} | |
| - | - | 204 | 254 | 7400 | 203.5 | بترين |
| 17 | 290 | - | - | 10,000 | 180 | أستيلدهايد |
| 20 | 328 | 1,500 | 280 | 15,000 | 244 | بتريلدهايد |
| 19 | 271 | - | - | 5000 | 201 | نيتروميثان |
| 125 | 330 | 1,000 | 280 | 10,000 | 252 | نيتروبترين |
| 46 | 320 | 890 | 278 | 13,000 | 238 | أسيروفينون |

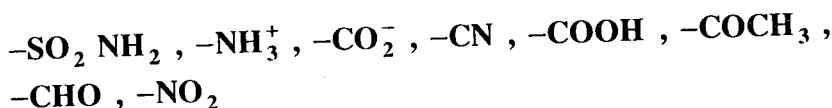
4- مجموعات الإحلال المانحة والجاذبة للإلكترونات

Electron Donating and Electron withdrawing Substituents

لتوضيح تأثير الإحلالات ينبغي تقسيم مجموعات الإحلال إلي مجموعات مانحة وأخرى جاذبة للإلكترونات، ويمكن، مثلا، ملاحظة ما يلي من الجدول (20).

1- أي إحلال في حلقة البنزين يسبب، بصرف النظر عن صفته الإلكترونية، إزاحة الشريط الأولى عند 203.5 nm نحو الطول الموجي الأعلى.

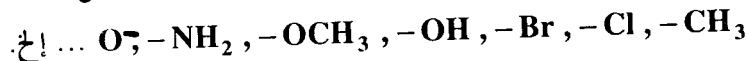
2- مجموعات الإحلال الجاذبة للإلكترونات في الوضع ميتا (metadirecting) مثل:



ليس لها من الناحية العملية أي تأثير على λ_{max} لشريط التركيب الدقيق 254 nm، إلا إذا كانت المجموعة قادرة أيضا على تبادل الروابط الزوجية Conjugation. والمجموعات القادرة على تبادل الروابط الزوجية مع إلكترونات π للنواة هي:



3- المجموعات المانحة للإلكترونات (Ortho-Para-Directing) مثل:



أو تلك القادرة على تبادل الروابط الزوجية تسبب زيادة في كل من λ_{max} ، ϵ_{max} لشريط التركيب الدقيق. هذه الزيادة ترتبط مباشرة بالتأثير المانح للإلكترونات مجموعات الإحلال.

5- البنزين ثنائي الإحلال والمركبات العطرية متعددة الحلقة

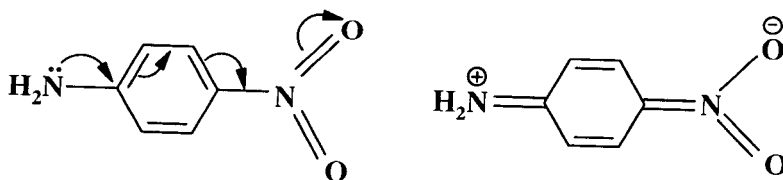
Disubstituted Benzene and Polycyclic Aromatic Compounds

في حالة مشتقات البنزين ثنائية الإحلال ينبغي أن نأخذ في الاعتبار تأثير كلتا المجموعتين. ونذكر فيما يلي بعض الأمثلة.

1- نفرض أن المجموعتين في وضع إحلال بارا (Para) بالنسبة لبعضهما وأن إحدى الحالتين التاليتين تتحقق:

أ- المجموعتان من نفس النوع أي كليهما جاذب للإلكترونات أو كليهما مانح للإلكترونات. السلوك الطيفي للبتزين ثنائي الإحلال يكون مماثلاً للسلوك الطيفي للبتزين أحادى الإحلال والمجموعة ذات التأثير الأقوى هي التي تحدد مقدار إزاحة الشريط الأولى، فمثلاً المجموعة COOH - الجاذبة للإلكترونات تزيح الشريط الأولى للبتزين (الشريط عند 203.5 nm) بمقدار $\Delta\lambda_1=26.5$ (إلى 230 nm في حمض البتريك) ومجموعة NO_2 - (مجموعة أخرى جاذبة) تزيح الشريط بمقدار $\Delta\lambda_1=65 \text{ nm}$ (إلى 268.5 في نيتروبتزين) ولكن عندما تكون هاتان المجموعتان المشابهتان في وضع بارا Para بالنسبة لبعضهما في البتزين ثنائي الإحلال فإن الإزاحة تكون ماثلة فقط للإزاحة التي تشاهد في حالة مشتق البتزين أحادى الإحلال ذي الإزاحة الأكبر Most displaced . وحمض $\text{P-nitrobenzoic acid}$ نيتروبتريك $\text{P-nitrobenzoic acid}$ يمتص عند 264 nm ويمتص P-dinitro benzene عند 266 nm .

ب- إذا كانت إحدى مجموعتي الإحلال مانحة والأخرى جاذبة للإلكترونات يكون مقدار الإزاحة في الشريط الأولى أكبر من مجموع إزاحات المجموعتين منفردتين. والإزاحة الزائدة ناتجة عن تفاعلات الرنين من النوع الموضح بالشكل التالي.



فمثلاً $\Delta\lambda_1$ للمجموعة NO_2 - (مجموعة ساحبة) تساوي 65.0 nm و $\Delta\lambda_2$ للمجموعة NH_2 - (مجموعة مانحة) تساوي 26.5 nm ، وبالرغم من أن مجموع الإزاحتين $\Delta\lambda_1+\Delta\lambda_2=65.0+26.5=91.5 \text{ nm}$ فإن الإزاحة الملحوظة في حالة $\text{P-disubstituted compound}$ تساوي 178.0 nm أي أن الشريط الأولى في P-nitroaniline يظهر عند $203.5+178=381.5 \text{ nm}$. ويحتوى الجدول (23) على أمثلة عديدة من ذلك النوع من الإزاحة الكبيرة إلى الطول الموجي الأعلى

(إزاحة حمراء). مثل هذه الإزاحة الكبيرة في البترين ذي الإحلال بارا P- substituted benzene يرجع إلى تفاعل الرنين كما هو موضح بالشكل السابق.

جدول (23) : الأطوال الموجية لخلقات البترين ثنائية الإحلال [R -C₆H₄-R']

| ε | λ _{max} | ε | λ _{max} | ε | λ _{max} | موضع الإحلال | R' | R |
|-------|------------------|--------|------------------|--------|------------------|--------------|------------------|------------------|
| | | 2,630 | 278 | 6,000 | 214 | O- | -OH | -OH |
| | | 4,000 | 319 | 11,000 | 253 | O- | -CHO | -OMe |
| 6,000 | 405 | 5,000 | 275 | 16,000 | 229 | O- | -NO ₂ | -NH ₂ |
| | | | | 2,200 | 277 | m- | -OH | -OH |
| | | 2,800 | 314 | 8,300 | 252 | m- | -CHO | -OMe |
| | | 1,500 | 373 | 16,000 | 235 | m- | -NO ₂ | -NH ₂ |
| | | | | 44,000 | 512 | m- | -ph | -ph |
| | | 2,700 | 293 | 5,100 | 225 | p- | -OH | -OH |
| | | | | 14,800 | 277 | p- | -CHO | -OMe |
| | | 16,000 | 375 | 5,000 | 229 | p- | -NO ₂ | -NH ₂ |
| | | | | 25,000 | 228 | p- | -ph | -ph |

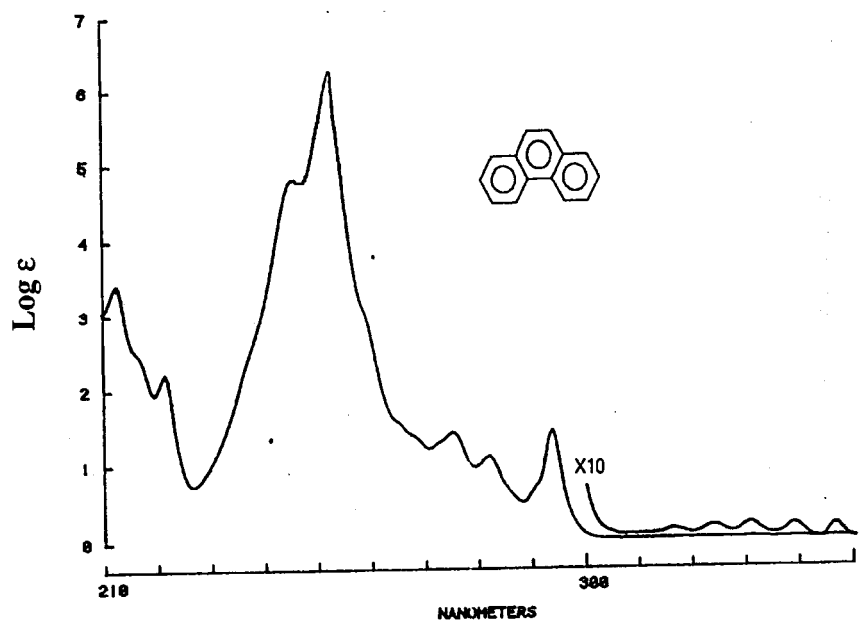
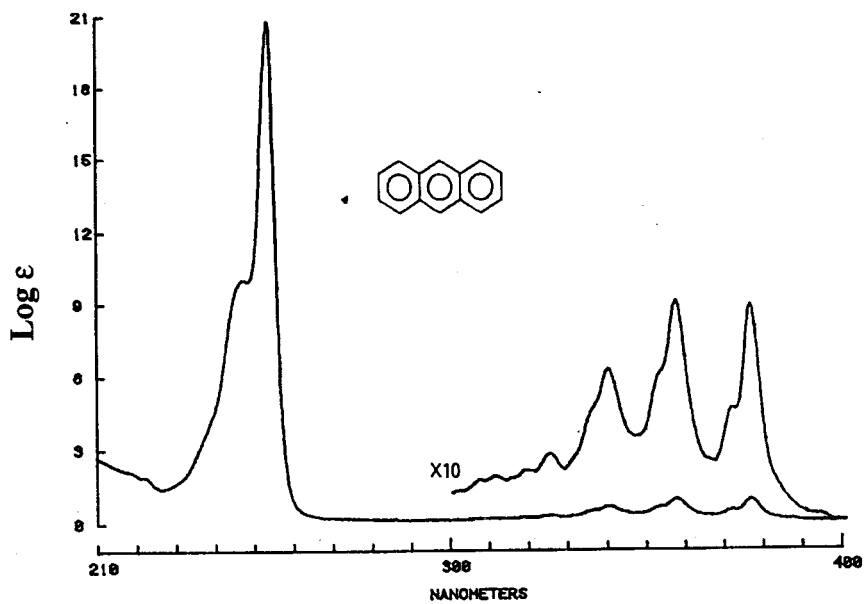
2- نفرض أن مجموعتي الإحلال تكونان إما في الوضع أورثو Ortho أو في الوضع ميتا Meta بالنسبة لبعضهما. في هذه الحالة تكون الإزاحة الملحوظة مساوية تقريبا لمجموع إزاحات المجموعتين منفردتين. فمثلا $\Delta\lambda$ لمجموعة -OH فقط تساوي 7 nm ومجموعة -COOH فقط تساوي 26.5 nm وقيمة $\Delta\lambda$ المحسوبة لحمض الأرتوهيدروكسي ~~اللبتريك~~ Hydroxy Benzoic Acid تساوي $33.5 \text{ nm} = 7 + 26.5$. القيم الملحوظة لمركبات الأرتو والميتا هي 33.5 nm و 34 nm على التوالي. ويعطي الجدول (23) العديد من الأمثلة على هذا

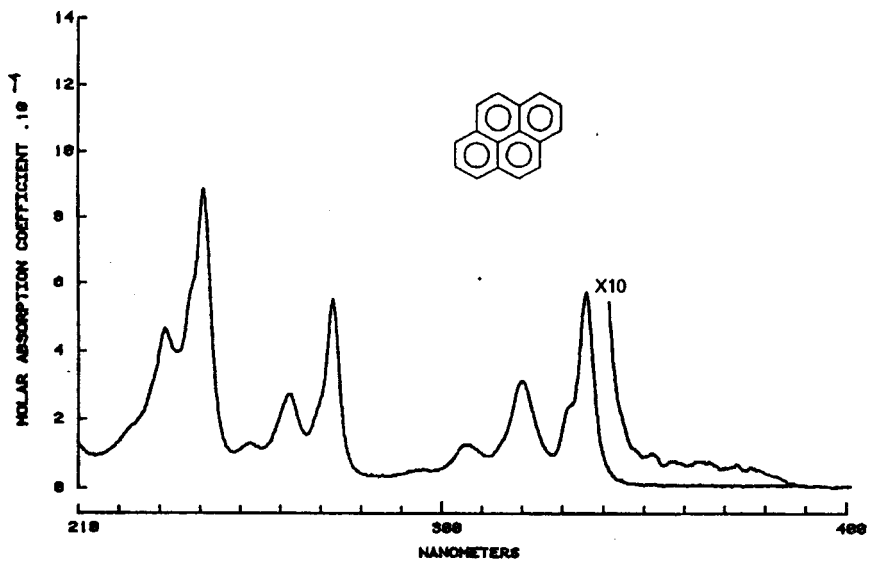
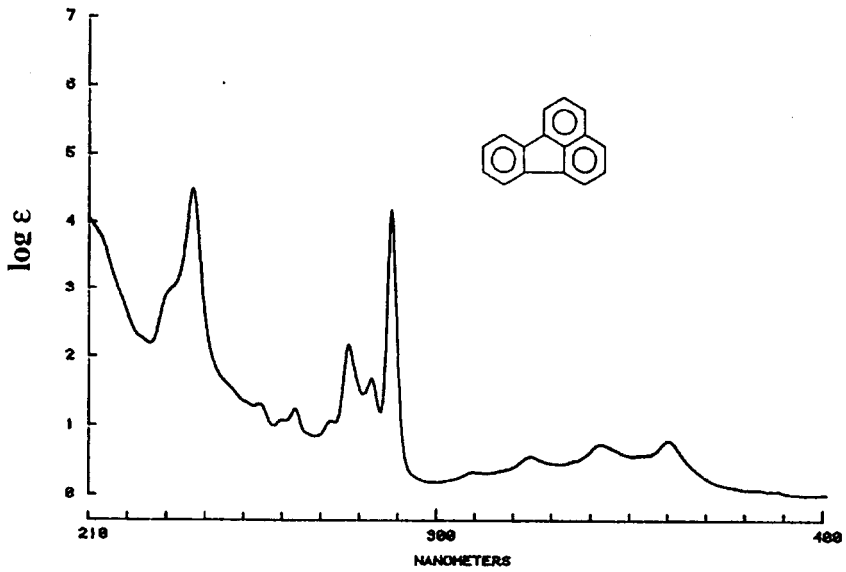
النوع. الانحرافات الصغيرة (أو المعدومة من الناحية العملية)، عن القيم المحسوبة في مركبات الأثر والميتا توضح أنه لا توجد فرصة لتفاعل رنين كما يحدث عادة في حالة المركبات ثنائية الإحلال في الوضع بارا.

في حالة المركبات العطرية عديدة الحلقة Polycyclic لا تحدث الإزاحة للشريط الأولى وفي التركيب الدقيق (الشريط الثانوي) فقط إلى الطول الموجي الأعلى بل تحدث الإزاحة أيضا للشريط شديد الامتصاص عند 184 nm (الشريط الأولى الثاني) والذي يقع في منطقة الأشعة فوق البنفسجية المفرغة للبتزين إلى منطقة الأشعة فوق البنفسجية القريبة. وهذه الإزاحات ترجع إلى تبادل الروابط الزوجية الممتدة والتي تصبح ممكنة عندما توجد حلقات بتزين إضافية. وتكون الإزاحة غير ذي قيمة عندما لا يكون تبادل الروابط الزوجية ممتداً. يعطي الجدول (24) امتصاصات المركبات عديدة الحلقة. ويبين الشكل (40) أمثلة من أطيف هذه المركبات.

جدول (24) : الأطوال الموجية الأساسية في الطيف الإلكتروني للمركبات العطرية الهيدروكربونية.

| ϵ_{\max} | λ_{\max} , nm | ϵ_{\max} | λ_{\max} , nm | ϵ_{\max} | λ_{\max} , nm | المركب | |
|-------------------|-----------------------|-------------------|-----------------------|-------------------|-----------------------|--------------|----------|
| 230 | 254 | 7400 | 203.5 | 47,000 | 184 | Benzene | بتزين |
| 316 | 314 | 5600 | 275 | 110,000 | 220 | Napthalene | نفتالين |
| * | * | 7.900 | 375 | 200,000 | 252 | Anthracene | انثرائين |
| 250 | 330 | 13,000 | 295 | 50,000 | 252 | Phenanthrene | فيننثرين |
| 630 | 352 | 50,000 | 334 | 89,000 | 240 | Pyrene | بيرين |
| 630 | 360 | 13,000 | 320 | 141,000 | 268 | Chrysene | كريسين |
| * | * | 11,000 | 473 | 130.000 | 278 | Naphtacene | نفساسين |
| | | 12,600 | 580 | | | Pentacene | بنتاسين |

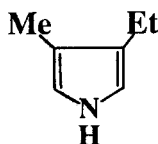




شكل (40) : أطيف بعض المركبات العطرية.

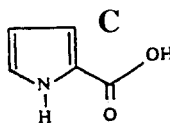
Hetero Aromatic Compounds

الانتقالات الإلكترونية للجزيئات غير متجانسة الحلقة تحتوى على مزيج من الانتقالات $\pi - \pi^*$ ، $n - \pi^*$ ، وطيف هذه المركبات يكون معقدا جدا، وتحليل الانتقالات الناتجة يحتاج إلى معالجات أكثر تقدما والطريقة الشائعة لدراسة مشتقات هذه المركبات هي مقارنة أطياها بطيف الأنظمة غير المتجانسة الأم Parent.

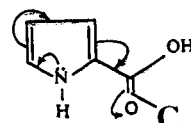


λ_{\max} 203 nm (ϵ , 5670)

(II)



λ_{\max} 262 nm (ϵ , 12000)



(I)

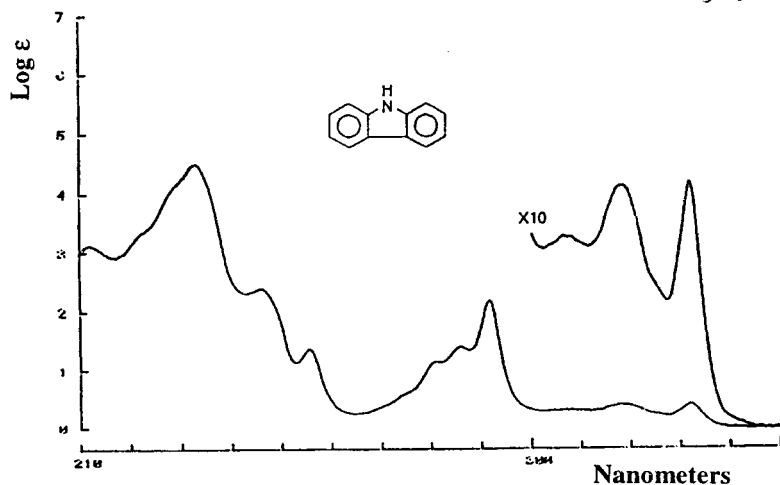
إحلالات الألكيل البسيطة لها تأثيرات ضعيفة على أطيا هذه المركبات، لكن المجموعات القطبية (سواء كانت مانحة أو جاذبة للإلكترون)، من الممكن أن يكون لها تأثيرات قوية تعتمد اعتمادا قويا على أماكن الإحلال بالنسبة للذرة غير المتجانسة. الذرة غير المتجانسة سواء كانت تشبه تلك التي في البيرول Pyrole أو التي في البيريدين Pyridine، تؤدي إلى تأثيرات قوية للإحلال تعتمد على التأثير المانح أو التأثير الجاذب للإلكترون - في مجموعة الإحلال - وعلى نوع الذرة غير المتجانسة وأماكنها بالنسبة لبعضهما. فمثلا أطيا البيرول البسيطة (I) والبيرول مع مجموعة إحلال جاذبة للإلكترون (II) تظهر مختلفة تماما، حيث يمتص الأول عند 203 نانومتر ($\epsilon = 5670$) ويمتص الثاني عند 262 نانومتر ($\epsilon = 12000$). وتعزى هذه الإزاحة الكبيرة إلى أن تبادل الروابط الزوجية الناتجة عن زوج الإلكترونات الحر للنيتروجين، خلال حلقة البيرول، إلى مجموعة الكربونيل يزيد طول الكروموفور ويؤدي إلى امتصاص عند طول موجي أعلى، يوضح الجدول (25) الطول الموجي الأساسي لبعض هذه الأنظمة. كما يبين الشكل (41) طيف الكربازول (Carbazole).

جدول (25) : الطول الموجي الأساسي لبعض هذه الأنظمة.

| المركب | المذيب | λ_{max} | $\log \epsilon$ | λ_{max} | $\log \epsilon$ | λ_{max} | $\log \epsilon$ | λ_{max} | $\log \epsilon$ | λ_{max} | $\log \epsilon$ |
|---------|--------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| بيرول | E | 235 | 2.7 Sh | | | | | | | | |
| فوران | H | 207 | 3.96 | | | | | | | | |
| ثايوفين | H | 227 | 3.82 | 243 | 3.58 | 237 | 3.82 | 231 | 3.85 | 227 | 3.82 |
| اندول | H | 220 | 4.42 | 288 | 3.61 | 280 | 3.75 | 262 | 3.80 | 220 | 4.42 |
| كربازول | E | 234 | 4.63 | 324 | 3.55 | 293 | 4.24 | 257 | 4.38 | 244 | 4.63 |
| بيريدين | H | 251 | 3.30 | | | | | 264 | 3.17 | 256 | 3.28 |
| كينولين | E | 226 | 4.53 | 308 | 3.59 | 301 | 3.52 | 281 | 4.47 | 230 | 4.53 |

H = هيكسان

E = إثنانول



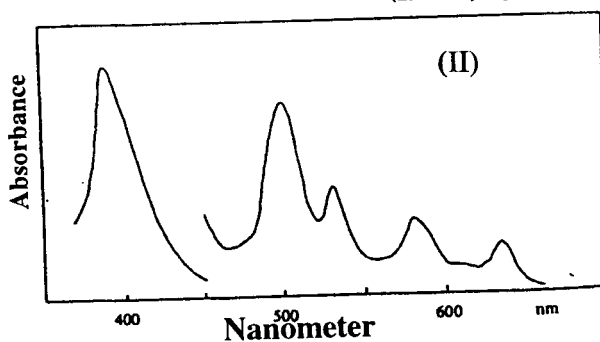
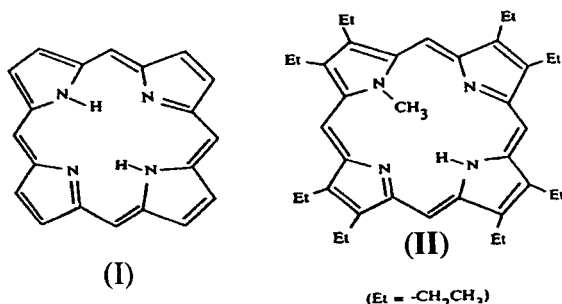
شكل (41) : طيف الكربازول (Carbazole).

إمكانية تكوين الأنظمة المتأرجحة Tautomeric Systems يجب أن يؤخذ أيضا

بعين الاعتبار. على سبيل المثال 2-هيدروكسي بيريدين 2-Hydroxy Pyridine والذي يتأرجح Tautomeryse كلية إلى 2-Pyridones مع تغيرات واضحة في الأطياف الإلكترونية.

10:2 أطياف البورفيرينات Porphyrins Spectra

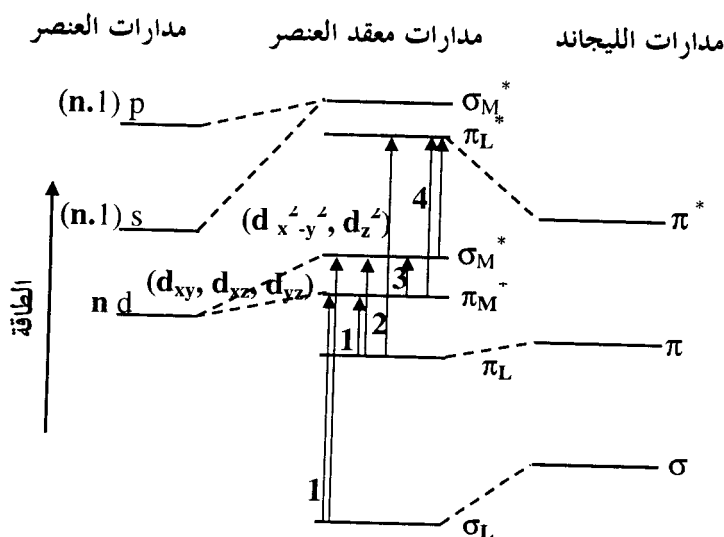
يؤدي تعدد المجاميع الكروموفورية إلى إزاحة الامتصاص إلى طول موجي أعلى، فإن الأطياف الإلكترونية تلعب دوراً مهماً في التعرف على الكثير من المركبات العضوية الطبيعية التي تحتوي مجاميع كروموفورية معقدة لدرجة أنه يمكن تصنيف الكثير من هذه المركبات إلى طوائفها المختلفة وذلك من واقع الأطياف الإلكترونية. على سبيل المثال مركب البورفيرين (I) Porphyrin الذي يعتبر المركب الأم للعديد من المنتجات الطبيعية مثل هيمين الدم وكلوروفيل النبات، يمتص في منطقة الأشعة المرئية (400-700 نانومتر)، ويتكون طيفه من أربع أشربة طيفية تتناقص شدتها من الأشربة الطيفية التي تمتص عند طول موجي أقصر بالاتجاه إلى الشريط الذي يمتص عند طول موجي أطول وهكذا، أي أن الشريط الطيفي الذي يقع عند الطول الموجي أعلى هو الأقل شدة. وبالإضافة إلى هذه الأشربة الطيفية فإنه يظهر في الطيف الإلكتروني لهذا المركب شريط آخر قوى جداً يسمى **Soret Band**. هذه الخصائص الطيفية لمركب بورفيرين هي نفس الخصائص لأطياف مئات المركبات التي تحتوي في بنائها حلقة بورفيرين. ونورد في الشكل (42) طيف مركب البورفيرين 11 مثلاً على الأطياف الإلكترونية لمركبات البورفيرينات.



شكل (42): طيف البورفيرين

11:2 أطيااف امتصاص معقدات العناصر الانتقالية Absorption Spectra of Transition - Metal Complexes

أطيااف امتصاص معقدات العناصر الانتقالية مفيدة جدا، ذلك لأن هذه المعقدات تعطى معلومات غزيرة عن الأنظمة البيولوجية. ويمكن التمييز بين ثلاثة أنواع من الانتقالات المختلفة لمعقدات العناصر الانتقالية كما في الشكل(43).



شكل (43) : مستويات الطاقة والانتقالات الإلكترونية المختلفة.

1- الانتقالات بين المدارات الجزيئية التي تكون في الغالب متمركزة **Localized** على ذرة العنصر المركزية. وهذه تكون انتقالات بين مدارات **d-orbitals** والتي تحتفظ بخصائص عنصرها بالرغم من ترابط العنصر بالليجاند **Ligand**. هذه الانتقالات ليست قوية جدا ($10^2 - 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) حيث إنها غير مسموحة بسبب التماثل. تعتمد أماكن هذه الانتقالات في الطيف أولا على نوع الليجاند، لكنها عادة تقع في المنطقة المرئية. يمكن وصفها نظريا بنظرية مجال الليجاند.

2- الانتقالات بين المدارات الجزيئية التي تكون في الغالب متمركزة على الليجندات وأخرى تكون في الغالب متمركزة على ذرة العنصر المركزية. وهذه الانتقالات تسمى انتقال الشحنة. ويمكن التمييز بين انتقال الشحنة (ليجاندا ← عنصر). $Metal \rightarrow Legend$ وعنصر ← ليجاندا $Legend \rightarrow Metal$ حسب ما إذا كانت الإثارة ترفع إلكترونات من مدار له في الغالب خاصية الليجاندا إلى مدار آخر له في الغالب خاصية العنصر أو العكس. هذه الانتقالات تكون قوية ($\epsilon \sim 10^4 M cm^{-1}$) وتقع عادة في منطقة UV لكن في بعض الأحيان تقع في المنطقة المرئية. ونظرية المدارات الجزيئية ضرورية للتفسير النظري لهذه الانتقالات.

3- الانتقالات بين المدارات الجزيئية التي تكون في الغالب متمركزة على الليجندات، هذه الانتقالات تشمل المدارات التي تتأثر قليلا فقط بتكوين المعقد. وتسمى انتقالات الليجاندا الداخلية **Internal-Legand Transitions** أو انتقالات في الليجاندا **Intra-Legand Transitions** وشدة هذه الانتقالات تخضع لاحتمالات الانتقال، وتقع في الغالب في منطقة UV حيث تختص أحيانا بأشرطة انتقال الشحنة القوية.

كل من المدارات الجزيئية المترابطة وغير المترابطة لمعقد يحصل عليها بجمع المدارات في العنصر و الليجاندا التي تمتلك نفس التماثل. المدارات المتاحة للعنصر هي مدارات $(n+1)s$, nd و $(n+1)p$ ومدارات الليجاندا المنفردة قد تتحد لتكون مدارات ليجاندا بتماثل متنوع و المدارات التي تمتلك التماثل المناسب يمكن عندئذ أن تتفاعل مع مدارات ذرة العنصر.

12:2 أطياف امتصاص معقدات انتقال الشحنة

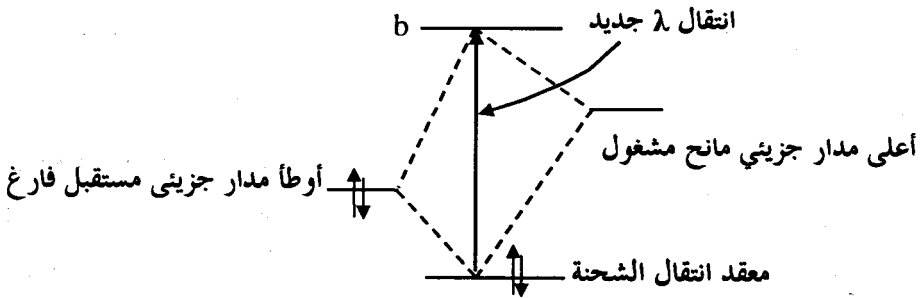
Absorption Spectra of Charge-Transfer Complexes

محاليل اليود لونها بنفسجي بينما تكون هذه المحاليل في البترين بنية اللون. وعندما يضاف رباعي سيانواثيلين (Tetracyano-Ethylene (TCNE)، غير الملون إلى محلول

الأنيلين في الكلوروفورم (ليس له لون)، يكون الناتج محلولاً ذا لون أزرق غامق. وتفسير هذه الإزاحة في الألوان ينحصر في تكوين معقدات بين أزواج الجزيئات ويؤدي تكوين المعقد إلى تكوين مدارين جزيئيين جديدين، ومن ثم إلى انتقال إلكتروني جديد. وأشهر هذه المعقدات هي بكرات Picrates الهيدروكربونات العطرية والإثيرات والأمينات. هذه البكرات تكون مستقرة إلى درجة كافية يمكن فصلها كمواد بلورية بالرغم أن بعض البكرات تكون مستقرة فقط في المحلول.

ونظراً لأن تكوين هذه المعقدات يشمل انتقال شحنة إلكترونية من جزيء غني بالإلكترونات (Lewis-Base Electron-rich molecule (Donor) إلى جزيء ناقص إلكترونات (Lewis-Acid Acceptor)، فهي تسمى معقدات انتقال الشحنة.

تكوين الترابط بين أزواج الجزيئات تأتي عندما تتراكب مدارات π المشغولة في الجزيئات المانحة مع مدارات الجزيء المستقبل الفارغة. والمداران الجزيئيان الجديدان موضحان بالشكل (44).

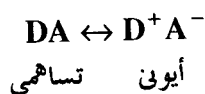


شكل (44) : يبين الانتقالات الإلكترونية لمعقدات انتقال الشحنة.

أوطأ مدار طاقة جزيئي للمعقد يكون مشغولاً في الحالة الأرضية والانتقالات من هذا المدار الجزيئي إلى المدار الجزيئي الجديد الأعلى هي المسئولة عن أشربة الامتصاص المتكونة.

عندما يوضع اليود والبرزين (ومشتقاته المثيلية) مع بعضهما بنسبة 1:1 مول يتكون شريط امتصاص جديد. ويفسر ذلك على أن هذا الشريط ينشأ عن معقد انتقال الشحنة

بين الجزئي المانح (البترين) والجزئي المستقبل (اليود). في حالة البترين - يود، λ_{max} للبتزين 255 nm بينما لليود في الهيكسان قيمة λ_{max} تكون في المنطقة المرئية عند 500 nm. معقد انتقال الشحنة لديه شريط إضافي قوى عند 600 nm لكن ينتهي إلي المنطقة المرئية ويعدل اللون بنفسجي لليود إلي اللون البني. وبصورة عامة فإن الخليط من المركبات المانحة للإلكترونات والمركبات المستقبلية لها في المحلول تظهر شريط امتصاص جديد لا يظهر في محلول أي من المركبين على حدة. ويعزى هذا الشريط إلى المعقد المانح - المستقبل، ويمكن وصف هذا المركب بالتراكيب التالية.



إن القابلية على تكوين معقد انتقال الشحنة وتغير الطاقة في الانتقال تعتمد على جهد التأين للجزئي المانح D والقابلية الإلكترونية A Electron Affinity للجزئي المستقبل A . ويعطى ثابت التفاعل K كالآتي:

$$D + A \leftrightarrow DA$$

$$K = \frac{[DA]}{[D][A]}$$

13:2 الطيف المرئي - اللون في المركبات

Visible Spectra : Color in Compounds

منطقة الضوء المرئي هي الجزء من الطيف الكهرومغناطيسي الواقع بين الأطوال الموجية 400nm - 750nm . الموجات الضوئية المحدودة بهذه الأطوال الموجية تظهر ملونة للعين البشرية، عندما يرى أي فرد الضوء المتفرق من منشور أو من تأثير التفريق من قوس قزح يعلم أن أحد نهايتي هذا الطيف المرئي بنفسجية والأخرى حمراء، فالضوء ذو الطول الموجي القريب من 400 nm يكون بنفسجي اللون بينما الضوء في الأطوال الموجية 750 nm يكون أحمر. ويوضح الجدول (26) العلاقة بين لون الضوء الممتص بالمركب وضوء المركب المنظور.

جدول (26) : يبين العلاقة بين لون الضوء الممتص بالمركب وضوء المركب المنظور.

| لون الضوء الممتص | الطول الموجي للضوء الممتص nm | اللون المنظور |
|------------------|------------------------------|---------------|
| بنفسجي | 400 | أصفر |
| أزرق | 450 | برتقالي |
| أزرق-أخضر | 500 | أحمر |
| أصفر-أخضر | 530 | أحمر-بنفسجي |
| أصفر | 550 | بنفسجي |
| برتقالي-أحمر | 600 | أزرق-أخضر |
| أحمر | 700 | أخضر |

إذا امتصت مادة الضوء المرئي، فإنها تبدو ملونة وإذا لم يحدث ذلك فإنها تبدو بيضاء. المركبات التي تمتص الضوء في المنطقة المرئية من الطيف لا تظهر اللون المقابل للطول الموجي للضوء الممتص، لكن توجد علاقة تبين اللون الملحوظ واللون الممتص. عندما نلاحظ الضوء المنبعث من مصدر ضوئي مثل الصباح أو من طيف انبعاث فإننا نلاحظ اللون المقابل للطول الموجي للضوء المنبعث. مصدر الضوء الذي يبعث ضوءاً بنفسجياً يبعث ضوءاً عند النهاية الأعلى لطاقة الطيف المرئي. مصدر الضوء الذي يبعث ضوءاً أحمر يبعث ضوءاً عند النهاية الصغرى لطاقة الطيف المرئي.

عندما نرى لون جسم معين أو مادة فإننا لا نرى الجسم أو المادة تبعث ضوءاً ولكن نرى الضوء المنعكس. واللون الذي تراه أعيننا ليس اللون المقابل للطول الموجي للضوء الممتص لكن يكون المكمل له. عندما يسقط ضوء أبيض على جسم فإنه يمتص ضوءاً ذا طول موجي معين والباقي من الضوء ينعكس. العين والمخ يسجلان كل الضوء المنعكس كلون مكمل للون الذي امتص. في حالة الأجسام الشفافة أو المحاليل تستقبل العين الضوء النافذ منها. وهنا يمتص ضوء ذو طول موجي معين والضوء الباقي يمر خلال المادة ليصل العين. وكما سبق تسجل العين هذا الضوء النافذ كلون مكمل للضوء الممتص.

14:2 بعض الإرشادات لتعيين تركيب المواد غير المعروفة

Some Guide Lines for the Determination of the Structure of an Organic Unknown

من المعروف أنه لا توجد طريقة تحليلية واحدة يمكن أن تعطينا صورة كاملة عن المركب الكيميائي ولكن كل طريقة تكون مكتملة للطرق الأخرى وتضيف إلى الطرق الأخرى مثل أطيف الأشعة تحت الحمراء الوسطى والقريبة والبعيدة - حيود الأشعة السينية - الرنين النووي المغناطيسي وطيف الكتلة وأطيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية... إلخ. لكننا نحاول الحصول على أقصى معلومات ممكنة بربط خصائص الطيف الإلكتروني بالخصائص المميزة لتركيب الجزيء. الدور الأكثر أهمية لطيف الأشعة فوق البنفسجية هو تمكيننا من تحديد نوع الكروموفور وتقدير مقدار تبادل الروابط الزوجية في الجزيء غير المعروف. ويمكننا على ذلك بالاستعانة بمجموعة من القواعد التي بها يمكن حساب λ_{max} . بعدئذ نبحث عن نموذج Model يحتوى على الكروموفور والذي يعطى طيفا مشابها لطيف الكروموفور المعنى بالدراسة.

يعطي الجدول (27) بعض الإرشادات التي تساعد على التعرف على المركبات غير

المعروفة.

جدول (27) : يعطي بعض الإرشادات للتعرف على نوع المركبات.

| ملاحظات | الكروموفورات المتوقعة | الانتقال | ϵ_{max} | الطول الموجي λ_{max} نانومتر | |
|---|---|----------------|---------------------------------------|--|----|
| مجموعة $n - \pi^*$ تظهر لمجموعة $C \equiv N$ شريطا ضعيفا في هذه المنطقة $\epsilon > 100$ | الكحوليات - الأمينات - الإيثر - النايول. لا توجد أنظمة تبادل للروابط الزوجية | $n - \sigma^*$ | 10000-100 ضعيف - متوسط الشدة | شريط واحد أقل من 220 | I |
| | كروموفورات بسيطة ولا توجد روابط زوجية متبادلة. ووجود ذرات نيتروجين أو أكسجين أو كبريت مثل: $C = O, C = N,$ $N = N, -NO_2,$ $-COOR,$ $-COOH,$ $-CONH_2$ | $n - \pi^*$ | ضعيف 10-100 | شريط واحد 250-360 مع عدم وجود امتصاص في المنطقة 250-200 | II |

| ملاحظات | الكروموفورات المتوقعة | الانتقال | ϵ_{max} | الطول الموجي λ_{max} نانومتر | |
|---|---|------------------------------|---------------------------------------|--|-----|
| في الروابط الزوجية المتبادلة λ_{max} للانتقال (Enones) $\pi - \pi^*$ يزاح إلى أطوال موجية أعلى وتزداد أيضا ϵ إلى أعلى من 10000 | كيتونات بسيطة، أحماض-إسترات، أمينات، روابط زوجية متبادلة والمركبات المحتوية على أنظمة π وأزواج الإلكترونات غير المرتبطة | $n - \pi^*$ $\pi - \pi^*$ | ضعيفة 100-1000 قوي 10000 | شريطان $\lambda > 300 - a$ $\lambda < 250 - b$ | III |
| كلما زاد طول نظام الرابطة الزوجية المتبادلة كلما زاد الطول الموجي | كيتونات α, β غير مشبعة دائنين أو بولي نين | $\pi - \pi^*$ | 10000- 20000 | أشرطة قوية $\lambda > 210nm$ | IV |
| أنظمة عطرية. -عندما يوجد النظام العطري يوجد التركيب الدقيق عند الطول الموجي الأعلى (مذيب غير قطبي) -الإحلال على الحلقة العطرية يزيد الامتصاص إلى أعلى من 10000 وخصوصا إذا كان الإحلال يزيد طول نظام الرابطة الزوجية المتبادلة -في المواد العطرية متعددة النوى يظهر شريط ثالث بالقرب من 200 نانومتر | أنظمة عطرية | $\pi - \pi$ | 1000- 10000 | شريطان بشدة متوسطة $\lambda > 200nm$ | V |
| -المواد عالية التلوين تحتوي على أنظمة روابط زوجية متبادلة ذات سلسلة طويلة أو كروموفورات عطرية متعددة الحلقة -المركبات غير العضوية يلزم أن تحتوي على الأقل 4 أو 5 كروموفورات ذات روابط زوجية متبادلة لكي تتمتع في المنطقة المرئية. | المركبات البسيطة الأزرق، التيرو، التيتروز، α دايكيتون والمركبات متعددة اليود والبروم تكون أيضا ملونة | | | الامتصاص في المنطقة المرئية | VI |

الأجهزة

Instruments

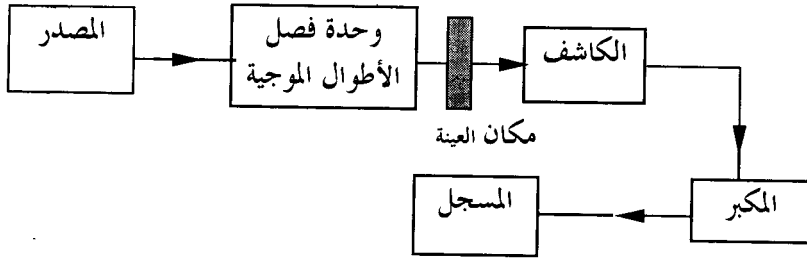
1:3 مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية

UV- Vis Spectrophotometer

طيف امتصاص الأشعة فوق البنفسجية أو المرئية عبارة عن مخطط بياني يوضح العلاقة بين طاقة الإشعاع والطول الموجي، وتمثل الطاقة على المحور الصادي والطول الموجي على المحور السيني وتقاس مواقع أشربة الامتصاص بالنانومتر (أو الميكرومتر) في حين تقاس ارتفاعاتها بالنسبة المتوية للطاقة النافذة أو الطاقة الممتصة. يطلق على الجهاز الذي يستخدم للحصول على هذا الطيف المطياف.

الوحدات الأساسية التي يتكون منها أي مطياف هي:

- 1- مصدر إشعاع يغطي المنطقة المطلوبة **Source of Radiation**.
 - 2- وسيلة لاختيار شريط ضيق من الأطوال الموجية والوحدة المستخدمة لذلك تسمى وحدة فصل الأطوال الموجية **Monochromator**.
 - 3- حوامل لحمل خلايا العينات في مسار حزمة أشعة وحدة فصل الأطوال الموجية **Holders for Sample Cells**
 - 4- وحدة أو وحدات قادرة على قياس شدة حزمة الأشعة النافذة من خلال العينات وهذا ما يسمى الكاشف وهو عبارة عن كاشف ضوئي **P hotodetector**.
 - 5- وحدة تسجيل الكميات المقاسة **Display and Chart Read out**.
- الرسم التخطيطي لمكونات المطياف وحيد الحزمة الضوئية مبن بالشكل (45).



شكل (45) : الوحدات الأساسية لمطياف الأشعة فوق البنفسجية.

Source of Radiation مصدر الإشعاع

يستخدم مصدر الإشعاع في مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية ليغطي المنطقة من 200-800 nm.

يجب أن يتوفر في المصدر شرطان: من الضروري أن يولد قدرة كافية وأن يكون خارجة مستقرا أي يجب أن لا تتغير قدرة المصدر على مدى أطواله الموجية.

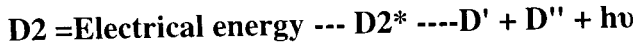
Sources of Visible Radiation مصادر الأشعة المرئية

يستخدم مصباح فتيل تنجستن - هالوجين (في غلاف من الكوارتز) كمصدر للضوء المرئي وهذا النوع من المصادر يستخدم في مدى الطول الموجي 320-2500 nm والطاقة المنبعثة من هذا المصباح تتناسب مع الأس الرابع لفرق الجهد المطبق **Operating Voltage** وهذا يعني أنه لكي تظل الطاقة الخارجة مستقرة يجب أن يظل فرق الجهد المستخدم مستقرا تماما أيضا. تستخدم منظمات فرق الجهد الإلكترونية أو محولات الجهد الثابتة للتأكد من استقرار فرق الجهد. ومصباح التنجستن-هالوجين التي تستخدم في الوقت الحالي تحتوي على كمية صغيرة من اليود في غلاف من الكوارتز يحتوي على فتيل التنجستن. يتفاعل اليود مع التنجستن الغازي المتكون بالتسامي **Sublimation** مكونا WI_2 المتطاير **Volatile**. عندما تصدم جزيئات WI_2 الفتيل تتحلل وتعيد ترسيب التنجستن على الفتيل. وعمر مصباح التنجستن-هالوجين يساوي تقريبا ضعف عمر

مصباح فتيل التنجستن العادي. وكفاءة مصباح التنجستن-هالوجين عالية جدا، خارج هذا المصباح حتى الأشعة فوق البنفسجية، لذا فهو يستخدم في معظم أجهزة المطياف الحديثة.

مصدر الأشعة فوق البنفسجية Source of UV Radiation

يستخدم مصدر قوس الديوتيريوم Deuterium arc sources في المنطقة أقل من 320 nm ليعت أو يشع طيفا مستمرا أقل من 400nm. وتستخدم فلترات خاصة في مسار الشعاع في حالة استخدام مصباح التنجستن - هالوجين الأقل من 400 nm. وهذه الفلترات مطلوبة لتقليل الأشعة المشتتة التي تصل إلي الكاشف والتي تسبب أخطاء في قيم الامتصاص. ينتج عن الإثارة الكهربائية للديوتيريوم أو الهيدروجين عند ضغط منخفض طيفا مستمرا للأشعة فوق البنفسجية ويتكون هذا الطيف نتيجة تكوين جزيء مثار يتحطم ليعطى صنفين من الذرات وأيضا فوتون الأشعة فوق البنفسجية كما هو موضح أدناه.

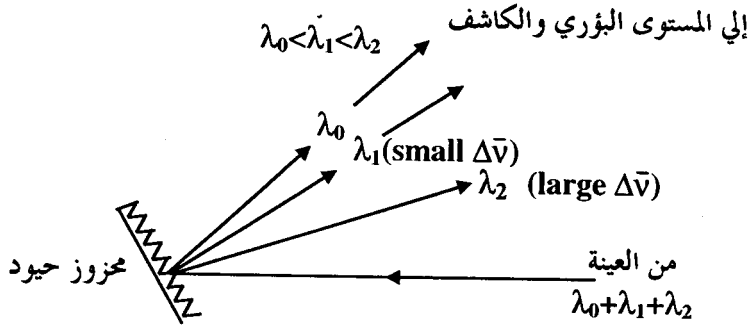


مصباح الديوتيريوم والهيدروجين تبعث أشعة في المدى 160-375 nm وغلاف هذه المصباح يكون من الكوارتز. وتصنع خلايا العينات من الكوارتز لأن الزجاج يمتص الأشعة ذات الأطوال الموجية أقل من 350 nm.

وحدة فصل الأطوال الموجية Monochromator

تعمل وحدة فصل الأطوال الموجية على اختيار شريط ضيق من الأطوال الموجية ليمر خلال خلية العينة. وفي معظم الأجهزة الحديثة يستخدم لهذا الغرض محزوز الحيود المين في الشكل (46). أهم خصائص وحدة فصل الأطوال الموجية هي نطاق المرور Band Path أو اتساع الشريط أي مدى انتشار الأطوال الموجية الخارجة من شق الخروج لأي اتساع للشق. وأحد مساوي محزوز الحيود هو إمكانية مرور رتب طيفية مختلفة من شق الخروج. ويستخدم عادة فلتر أحمر في طريق الضوء عندما يستخدم محزوز حيود لأعلى من 600 nm للتخلص من نفاذ الرتب الثانية والأعلى منها. هذه المشكلة لا توجد في الأجهزة التي كانت تستخدم فلترات ذات أشربة ضيقة أو مناشير لاختيار

الأطوال الموجية، ولكن هذه تفتقد خاصية فصل الأطوال الموجية التي تتميز بها محزوزات الحيود.



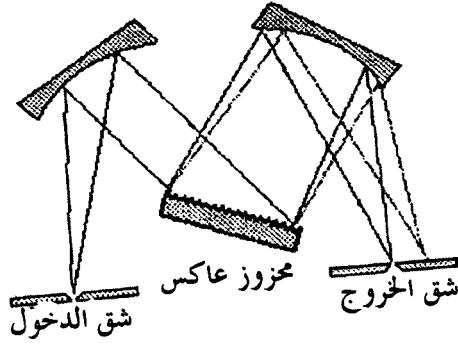
شكل (46): محزوز الحيود.

كل وحدات فصل الأطوال الموجية تتكون من المكونات التالية:

#

- 1- شق المدخل Entrance Slit
- 2- عدسة تجميع Collimating Lens
- 3- وحدة تفريق Dispersing Device. في العادة منشور أو محزوز حيود.
- 4- عدسة لامة (مركزة) Focusing Lens
- 5- شق الخروج Exit Slit

تصل الأشعة متعددة الأطوال الموجية إلى وحدة فصل الأطوال الموجية من خلال شق الدخول. تتجمع الحزمة الضوئية ثم بعدئذ تصدم وحدة التفريق بزواوية ما. تنقسم الحزمة الضوئية إلى مركباتها من الأطوال الموجية بواسطة محزوز الحيود أو المنشور. وبتحريك عنصر التفريق أو شق الخروج، تترك أشعة ذات أطوال موجية معينة فقط وحدة فصل الأطوال الموجية خلال شق الخروج.



شكل (47) : كيفية فصل الأطوال الموجية بمحزوز الحيود.

خلية العينة Cuvettes or Cells

تصنع الخلايا من السيليكا للمنطقة فوق البنفسجية و من الزجاج أو البلاستيك في المنطقة المرئية. النوافذ البصرية تكون مصنفة جيدا ومسطحة ومتوازية ومسار الضوء بين الأسطح الداخلية للنوافذ يكون ثابتا. والخلية التي تستخدم تكون 10 mm (طول المسار) بسعة 3 إلى 4 cm³ من المحلول. توجد أنواع كثيرة من هذه الخلايا مختلفة في طول المسار والحجم.

الكاشف Detector

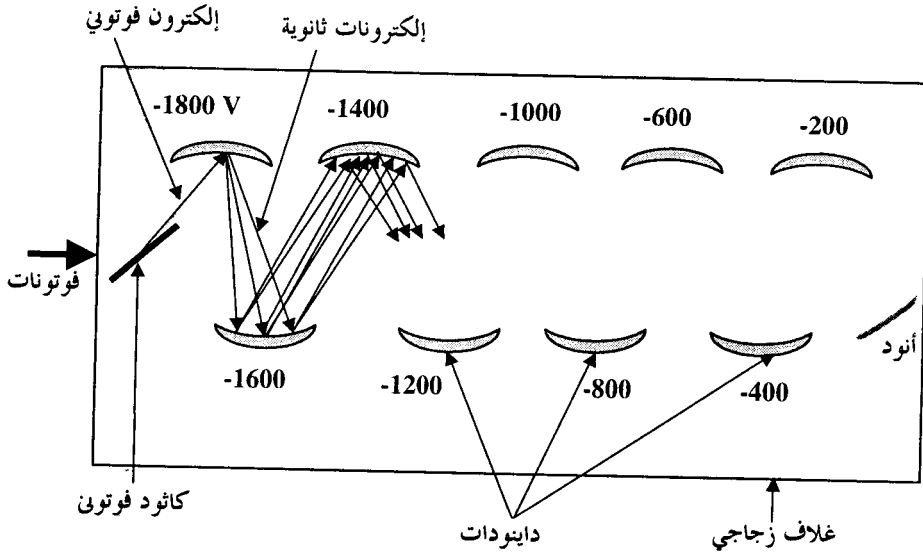
وظيفة الكاشف هي الاستجابة للأشعة الساقطة على أسطحه الحساسة وإعطاء إشارة كهربائية تتناسب مع شدة الأشعة ويستخدم نوعان من الكواشف في مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية.

Photo Multiplier Tube (PMT) الأنابيب المضاعف الفوتوني

يتكون الأنابيب المضاعف الفوتوني من كاثود فوتوني Photocathode، يبعث إلكترونات عندما تصدمه الفوتونات، سلسلة من الداينودات Dynodes، كل منها يبعث عددا من الإلكترونات الثانوية وكذلك أنود يجمع هذه الإلكترونات كإشارة خرج Out Put Signal. يصدم فوتون الأشعة فوق البنفسجية أو المرئية القادم من شق الخروج، الكاثود الفوتوني وهو عبارة عن سطح معدني دالة الشغل له منخفضة Low Work Function (وهي طاقة الشغل اللازمة لانفصال الإلكترون من الطبقة

الحساسية ضوئياً) حتى يسهل انفصال الإلكترونات عند امتصاصها الفوتونات، إذا كانت طاقة الفوتون أكبر من دالة الشغل ينبعث الإلكترون من الكاثود، ويبين الشكل (48) مكونات الأنبوب.

تحتوي الأنبوب على عدد كبير من الإلكترونات (داينودات Dynodes) وهي إلكتروادات مهمتها الأساسية إصدار إلكترونات ثانوية. فعندما تسقط الفوتونات على سطح الكاثود تتحرك الإلكترونات إلى الإلكترود الأول ونتيجة لاصطدام الإلكترونات بالإلكترود الأول ينبعث عدد من الإلكترونات الثانوية، وهذه إلكترونات تتحرك بدورها إلى الإلكترود الثاني نتيجة لفرق الجهد الإضافي بين الإلكترود الأول والإلكترود الثاني، ويؤدي اصطدام الإلكترونات بالإلكترود الثاني إلى انبعاث عدد كبير من الإلكترونات التي تتحرك بدورها إلى الإلكترود الثالث. وتكرر هذه العملية على كل إلكترود في خطوات متتالية وينتج عن هذه المراحل حوالي 10^6 إلى 10^7 إلكترون لكل فوتون من الضوء والتي تصل في النهاية إلى الأنود، والتيار الناتج يمكن تكبيره بعد ذلك وقياسه. والوقت الذي يستغرق من امتصاص الفوتونات على سطح الكاثود ووصول الإلكترونات إلى الأنود يكون في حدود 10^{-9} إلى 10^{-8} من الثانية. ويتم تشغيل الأنبوب بحيث يزداد الجهد من إلكترود إلى آخر والذي يكون في حدود 57 إلى 150 فولت.



شكل (48) : أنبوب مضاعفة الفوتونات.

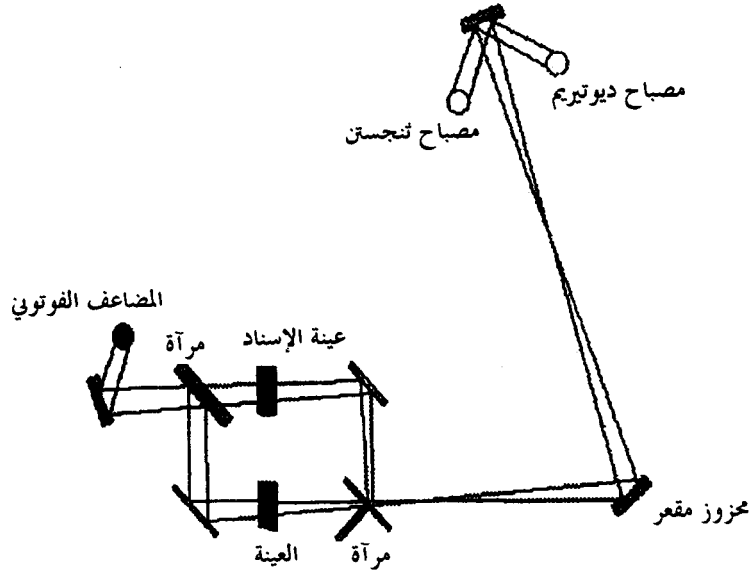
منظومة الوصلة الثنائية (الدايود الفوتوني) Diode Arrays

في الكواشف أحادية القناة يتم الحصول على الطيف من خلال مسح المدى الكامل للأطوال الموجية وتلك الطريقة يطلق عليها الكاشف أحادي القناة **Single Channel** وهي طريقة تستغرق وقتاً طويلاً وغير مناسبة خصوصاً في حالة المواد غير المستقرة أو قصيرة العمر. ويمكن كشف مدى كامل من الأطوال الموجية في نفس الوقت باستخدام كاشف متعدد القنوات. ومنظومة الدايود التي تعتبر أكثر الكواشف متعددة القنوات استخداماً لها مميزات كثيرة عن أنبوب المضاعف الفوتوني **Photomultiplier Tube (PMT)**. تتكون المنظومة من 1024 دايود منفرد موضوعة في المستوى البؤري لشق الحزمة بحيث أن كل دايود يكشف طولاً موجياً يختلف قليلاً عن الطول الموجي الذي يكشفه الآخر، وهذا يؤدي إلى ظهور جزء كبير من الطيف على شاشة الحاسب في وقت واحد. يوجد لكل دايود أيضاً مكثف تخزين **Storage Capacitor** ومفتاح تشغيل **Switch**.

في الاستخدام يوضع نظام الفوتودايود في المستوى البؤري لوحدة فصل الأطوال الموجية بحيث يقع الطيف على نظام الدايود.

أجهزة ازدواج الشحنة Charge-Coupled Devices (CCDS)

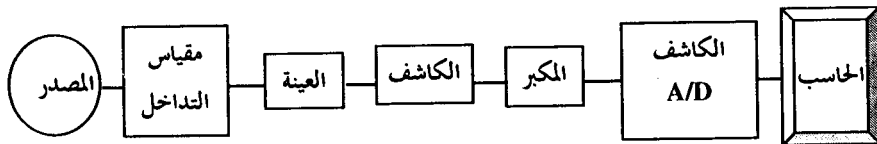
هذه الأجهزة مشابهة لكواشف منظومة الوصلة الثنائية ولكنها تتكون من منظومة المكثفات الفوتونية **Photo Capacitance** بدلا من الوصلة الثنائية والشكل يوضح مخططاً للمسار الضوئي والمكونات الأساسية للمطياف.



2:3 مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية بتحويل فوريير

Fourier Transform UV-Vis Spectrometer

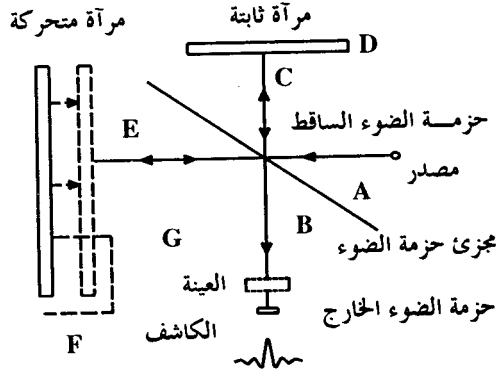
يتضح مما سبق أن مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية السابق يعمل بنظام التفريق نظرا لأن وحدة فصل الأطوال الموجية تتكون من محزوز الحيود وشقي الدخول والخروج. مطياف تحويل فوريير يستخدم نظاما يختلف تماما عن نظام التفريق. في مطياف الأشعة فوق البنفسجية بتحويل فوريير FTUV يستخدم مقياس التداخل ليكلسون لفصل الأطوال الموجية. وفي مطياف تحويل فوريير FTUV تمر الأشعة من المصدر إلى العينة من خلال مقياس التداخل قبل وصولها إلى الكاشف، وعند تكبير الإشارات بالمكبر تتحول البيانات إلى أرقام بواسطة Analog-to-Digital Converter ثم تنتقل إلى الحاسب حيث يتم تحويل فوريير كما هو موضح بالشكل (49).



شكل (49) : الوحدات الأساسية لمطياف FTUV.

مقياس ميكلسون للتداخل Michelson Interferometer

يتكون مقياس ميكلسون للتداخل، كما في الشكل (50)، من مرآتين مستويتين موضوعتين على محورين متعامدين إحدهما تتحرك بسرعة ثابتة والأخرى ثابتة، بالإضافة إلى مجزئ للشعاع عبارة عن لوح نصف مفضل يميل بزاوية 45° على مستوى المرآتين. يسقط ضوء ذو طول موجي واحد من المصدر (A) على المجزئ (B) المصمم على أساس تجزيء الشعاع (A) إلى جزأين، جزءا ينعكس [الشعاع C] إلى المرآة (D) التي تعكسه إلى الخلف مرة أخرى إلى (B)، الجزء الثاني [الشعاع E] ينفذ إلى المرآة المتحركة F التي تعكسه خلفاً إلى (B). ينفذ و يعكس المجزئ الشعاعين السابقين على التوالي مرة ثانية ليتحدوا في الشعاع (G) في اتجاه عمودي على انتشار الشعاع (A) ليصل إلى الكاشف.



شكل (50) : مقياس التداخل لميكلسون.

إذا كان الفرق في مسار الشعاع من B إلى المرآتين D و F يساوي مضاعفات العدد الصحيح للطول الموجي أي $s = n\lambda$ حيث n عدد صحيح فإن الشعاعين (G) يتحدان في تداخل بناء ويصل الكاشف أشعة ذات شدة عالية. أما إذا كان الفرق في المسار يساوي $s = (n + \frac{1}{2})\lambda$ فإن الشعاعين يتحدان في تداخل هدمي ويصل

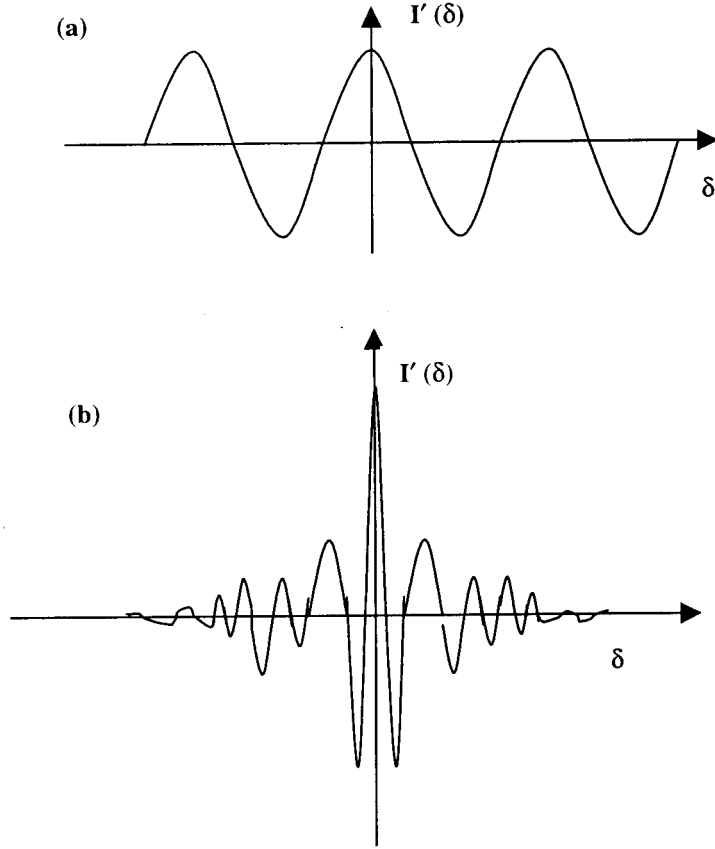
الكاشف أشعة ضعيفة الشدة [يتغير طول المسار بتحريك المرآة المتحركة F]. والمرآة المتحركة F تتحكم في نوع التداخل فيصل الكاشف بالتناوب صور مضيئة ثم معتمة إذا تحركت المرآة (F) ببطء بعدا عن أو قرباً من (B). وتكون الإشارات الصادرة من الكاشف كما هو موضح في الشكل (51). ويكون شكل نموذج التداخل في حالة الشعاع وحيد الطول الموجي كما في الشكل (51.a). أما إذا كان الشعاع الصادر من المصدر متعدد الأطوال الموجية يكون نموذج التداخل كما في الشكل (51.b).

يجب أن نذكر أنه لا بد من اختيار مادة المجزئ على أساس منطقة قياس الطيف. المرآة المتحركة هي أهم وحدة في مقياس التداخل فيجب أن تكون حركتها الإتجاهية دقيقة تماماً لكي يمكن مسح مسافتين بحيث يأخذ فرق المسار قيمة محددة.

الفرق في طول المسارين الضوئيين C , E (نتيجة الحركة الثابتة للمرآة المتحركة بسرعة ثابتة) يساوي $2x$ ، المسافة التي تتحركها المرآة من النقطة التي يكون عندها طول المسارين E,C متساويا. ونظرا لأن مجزئ الحزمة يعكس 50% فإن المسارين الضوئيين E,C سيكون لديهما نفس الشدة عندما يتحدان بعد الانعكاس من المرآة المتحركة (المسار E) أو المرآة الثابتة (المسار C). ويكون فرق المسار بالنسبة للضوء المتجه نحو الكاشف هو $E - C = 2x$. ونتيجة لحركة المرآة المتحركة تعانى الحزمتان تداخلا بناءً أو تداخلا هداما، (شكل 52) وتكون إشارة الكاشف عظمى عندما $2x = n\lambda$ حيث n عدد صحيح، وتكون قيمة صغرى عند ما $\lambda = 2x = (n+1/2)$. وعندما يكون الطول الموجي الداخلى أحادياً يكون خارج الكاشف موجة جيبية على الصورة:

$$\text{Signal}(X) = A \cos 4\pi x \bar{\nu}$$

حيث $\bar{\nu}$ العدد الموجي للضوء الساقط



شكل (51) : نموذج تداخل (a) شعاع وحيد الطول الموجي، (b) شعاع متعدد الطول الموجي.

وإذا افترضنا أن السرعة الثابتة للمرآة V (سم/ثانية) فإن $X = Vt$

$$\text{Signal}(t) = A \cos(4\pi v \bar{v} t) \quad \text{إذا}$$

إذا كان الضوء الساقط متعدد الأطوال الموجية فيكون نموذج التداخل مجموع العديد من الموجات الجيبية ذات الترددات و الأطوار المختلفة.

الإشارة المتولدة من فرق المسار في مقياس التداخل لضوء أحادي الطول الموجي،

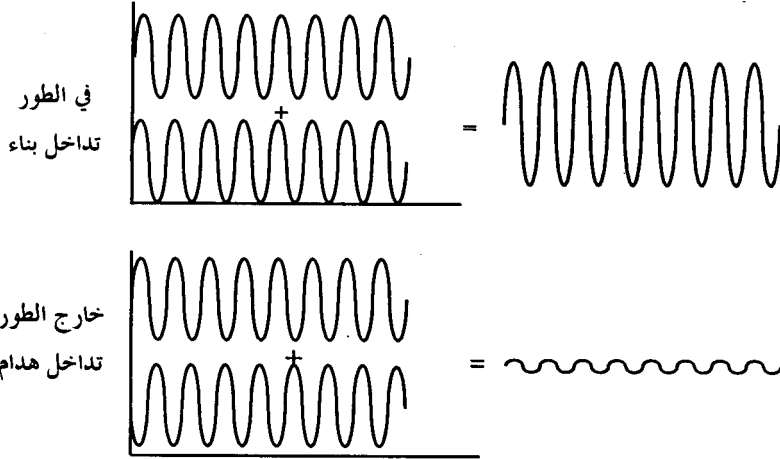
طول موجته λ وشدته I هي:

$$I(x) \propto I_\lambda \cos(2\pi x/\lambda)$$

ونموذج التداخل الناتج عن مصدر متعدد الأطوال الموجية يأخذ الشكل

$$I(x) \propto \sum_{\lambda=0}^{\lambda=x} I_{\lambda} \cos\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right)$$

وشكل (52) يبين نماذج التداخل.



شكل (52) : تداخلات الأمواج.

أهم ميزة في FTUV هي سرعة التسجيل حيث يتم الحصول على الطيف بأكمله في صورة التداخل الذي يسجله الكمبيوتر خلال ثانية واحدة وهذا هو زمن التسجيل الفعلي. وحتى لو أضفنا مثلاً زمناً للحاسب وزمناً للتسجيل حوالي 15 ثانية فإن مجموع الزمن الذي نحصل فيه على الطيف الكامل يعتبر ضئيلاً جداً مقارنة بالزمن الذي يستغرق في الحصول على نفس الطيف في الأجهزة العادية والمميزات الأخرى هي:

1- في الأجهزة العادية يركز الضوء على شق ضيق و يسجل الكاشف صورة هذا الشق، والشق الرقيق يعطى قوة تحليل جيدة حيث سينفذ منه حزمة ضيقة من الأطوال الموجية لتصل إلى الكاشف في أي لحظة لكن كمية الطاقة الكلية التي تمر في الجهاز تكون محدودة ويلزم تكبيرها باستخدام المكبر. في جهاز FTUV لا توجد حاجة إلى الشق وهذا يعنى أن كل طاقة المصدر تمر خلال الجهاز والحاجة إلى المكبر تقل. وتعتمد قوة التحليل على حركة المرآة وسعة الكمبيوتر.

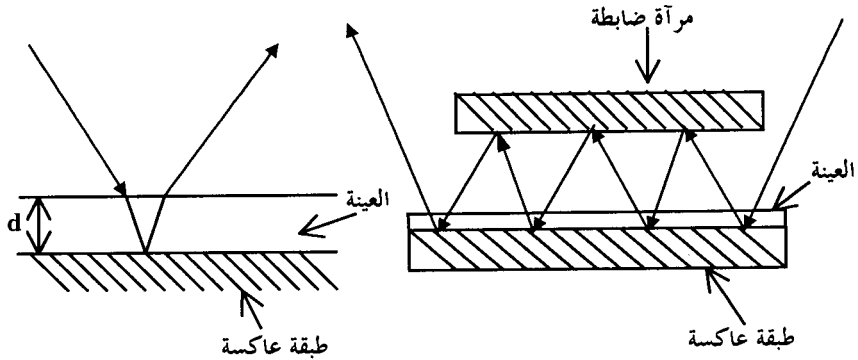
- 2- قوة التحليل في جهاز FTUV ثابتة لكل أجزاء الطيف. في أجهزة المنشور ومخزوز
الخيوط تعتمد قوة التحليل على الزاوية التي يصنعها الشعاع مع المنشور أو المخزوز.
- 3- وجود الحاسب يساعد على عمليات أخرى مثل تحسين شكل الطيف.

3:3 الانعكاس Reflectance

تستخدم طرق الانعكاس في حالة العينات المعتمة التي لا يمكن قياس أطياها بطرق
النفاذية الاعتيادية. ويطلق على الانعكاس الذي يتم فيه قياس الأشعة المنعكسة من سطح
العينة مباشرة الانعكاس الخارجي. لقياس الانعكاس الخارجي للأشعة المنعكسة من السطح
لابد إذا أن تكون العينة عاكسة أو تكون ملتصقة من الخلف بمادة عاكسة.

الانعكاس المنطاري Specular Reflectance

في الانعكاس الخارجي تركز الأشعة الساقطة على العينة ويمكن حدوث شكلين من
الانعكاسات أحدهما يسمى الانعكاس المنطاري Specular والآخر يسمى الانعكاس
المنتشر diffuse، ويحدث الانعكاس المنطاري عندما تكون زاوية انعكاس الأشعة الساقطة
مساوية لزاوية السقوط كما في الشكل (53). كمية الضوء المنعكسة تعتمد على زاوية
السقوط ومعامل الانكسار وخشونة السطح وخواص امتصاص العينة. والتطبيق المفيد لهذه
الطريقة هو دراسة أسطح الطلاء مثل أسطح المعادن المعالجة، والدهانات والبوليمرات .



(a): انعكاس متكرر.
(b): انعكاس منطاري
شكل (53) : انعكاس منطاري متكرر.

في الانعكاس المنظاري ينعكس الضوء من سطح كل جسم بزواوية انعكاس مساوية لزواوية السقوط. ويمكن وصف هذا الانعكاس بمعادلات فرسنل **Fresnel Equations**. وعندما تساوى زواوية السقوط صفر درجة (سقوط رأسي عمودي على السطح) فإن نسبة القدرة الإشعاعية المنعكسة $\frac{P_R}{P_0}$ تعطى من العلاقة التالية:

$$\frac{P_R}{P_0} = \frac{(n_2 - n_1)^2}{(n_2 + n_1)^2}$$

حيث n_1, n_2 معامل الانكسار للوسطين في حالة المادة التي لا تمتص الأشعة وإذا كانت $n_1 = 1$ فإن

$$\frac{P_R}{P_0} = \frac{(n_2 - 1)^2}{(n_2 + 1)^2}$$

وإذا كانت المادة تمتص الأشعة **Absorbing Materials** في هذه الحالة يكون معامل الانكسار عددا مركبا $n(1 - ik)$ حيث n هو الجزء الحقيقي من العدد المركب، k ثابت الامتصاص، ومن ثم تصبح المعادلة السابقة على الصورة التالية:

$$P_R / P_0 = (n_2 - n_1)^2 + (n_2 k)^2 / (n_2 + n_1)^2 + (n_2 k)^2$$

وقيمة k لمعظم المواد العضوية لاتصل إلى المقدار الكافي الذي يسمح بالحصول على معلومات طيفية مفيدة من مركبة الانعكاس المنظاري، في حالة المواد التي تمتص الأشعة تكون k أكبر من واحد بالقرب من قمة شريط الامتصاص. لمعظم الأملاح غير العضوية التي تحتوي على أيونات الكربونات والنترات والكبريتات والفوسفات... إلخ كلما كانت $k^2 \ll (n_2 - n_1)^2$ أو $(n_2 + n_1)^2$ ، كلما اقتربت الانعكاسية من الوحدة (Unity). وتعرف أشربة الانعكاس القوية هذه بأشربة **Reststrahlen**. في حالة الجزينات العضوية التي تمتص الأشعة نادرا ما يتعدى أقصى امتصاص للأشربة 0.3 لذلك تكون $k^2 > (n_2 - n_1)^2$. ويمكن تحويل الطيف إلى طيف امتصاص باستخدام تحويل **Kramers-Kronig Transform**.

وينتج عن الانعكاس المنظاري (المنتظم) مايلي:

- 1- تشويه شكل الشريط
- 2- أشرطة Reststrahlen Bands
- 3- تناسب مركبة الانعكاس المنظاري مع معامل الانكسار
- 4- معامل الانكسار العالي تقابله زيادة في مركبة الانعكاس المنظاري

الانعكاس المنتشر Diffuse Reflection

عندما تسقط الأشعة على سطح المادة فإنها إما تنفذ أو تمتص أو تنعكس مباشرة كما في الانعكاس المنظاري أو أنها تنتشر متشتتة في مساحة واسعة كما في شكل (54). والانعكاسات المنتشرة في كل الاتجاهات يطلق عليها الانعكاسات المنتشرة. أي أن الانعكاس المنتشر يكون متعدد الشكل فيشمل:

- انعكاس منظاري أو (منتظم) Specular Reflection: كما ذكرنا ينعكس الضوء من سطح كل جسيم بزواوية انعكاس مساوية لزواوية السقوط محققا معادلات فرسنل.
 - الانعكاس المنتشر Diffuse Reflection: الضوء الساقط يتخلل إلى جسيم أو أكثر ويخرج من قمة العينة بخصائص امتصاص مادة العينة.
 - النفاذية المنتشرة Diffuse Transmission: الضوء الساقط ينفذ إلى جسيم أو أكثر ويخرج من قاع العينة بخصائص امتصاص العينة.
- تحدث العمليات المختلفة: الانعكاس والانكسار والامتصاص والحيود والتشتت في نفس الوقت. اقترح Kubelka و Munk (1931) أنه يمكن وصف قدرة الانعكاس بثابتين علاوة على الثابت k ، ويطلق على الثابتين ثابت التشتت وثابت الامتصاص. في الحالة الخاصة التي يكون فيها سمك الطبقة لانهائي أي تكون معتمة تماما، يمكن وصفها بالمعادلة التالية:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2 R_{\infty}} = \frac{K}{S}$$

حيث R_{∞} الانعكاسية المطلقة Absolute Reflectance أي الانعكاسية لطبقة
لا نهائية السمك. k معامل الامتصاص S معامل التشتت. (R_{∞}) دالة Kubelka-Munk.
ويمكن ربط الدالة $F(R_{\infty})$ بتركيز العينة كما يلي:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{ac}{s}$$

وهذه المعادلة حالة مقتصرة على المخاليط المخففة التي لا تمتص فيها مادة التخفيف
الضوء. ويتم تعديل هذه المعادلة بعد ذلك على الصورة التالية:

$$F(R_{\infty}) = \frac{a_s c + a_m (1 - c)}{S_s c + S_m (1 - c)}$$

والتي يمكن تطبيقها على مدى واسع من التركيز. وتشير a_s و a_m و S_s و S_m
إلى معاملات الامتصاص والتشتت لكل من العينة والوسط على التوالي.

وفي الأغراض العملية يقاس الانعكاس منسوباً لمادة عيارية لا تمتص الأشعة ثم تحول
إلى اللوغاريتم العادي للحصول على علاقة خطية تقريباً مع التركيز. أي أن

$$\log 1/R' = \log 1/R + \log R' \approx ac/S$$

حيث R' انعكاسية العينة العيارية R انعكاسية العينة $(R' > R)$. في حالة الأشعة
أحادية الطول الموجي، R' تكون ثابتة ويمكن إهمالها.

وإذا تحقق قانون التجميع Low of Additivity، فإن المعادلات الثلاثة السابقة
يمكن كتابتها للانعكاس المنتشر على الصورة:

$$\log 1/R \approx 1/S \sum a_i C_i$$

ويمكن صياغة المعادلة قبل الأخيرة على الصورة:

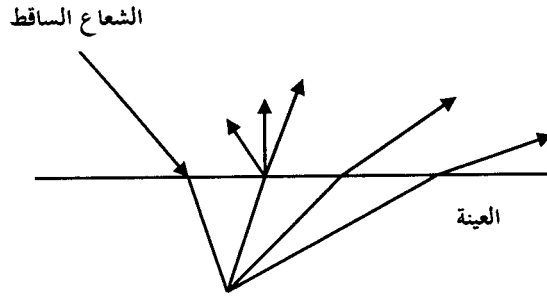
$$C = k + S/a \log 1/R$$

S لا تكون ثابتة وتعتمد على خواص العينة مثل حجم الجسيمات وكمية الماء
المتصة.

وأهم فوائد الانعكاس المنتشر DR:

- 1- تحليل المواد غير العاكسة.
- 2- تحليل السطوح غير المنتظمة والمواد الجامدة.
- 3- الطيف يشبه طيف النفاذية.
- 4- حساسية عالية.
- 5- مدى واسع من تراكيزات العينة.

وتستخدم طريقة الانعكاس بالانتشار في منطقة الأشعة فوق البنفسجية والمرئية منذ عشرات السنين في قياس الألوان والتحليل الكمية والوصفية. والأجهزة التي تقيس طيف الانعكاس المنتشر بدقة في هذه المنطقة تضم محلل (وحدة فصل الأطوال الموجية) مع كرة متكاملة (Integrated Sphere) لتجميع الأشعة المنعكسة بالانتشار من العينة.



شكل (54) : الانعكاس المنتشر

4:3 الألياف البصرية Fiber Optics

عند قياس طيف مادة ما تمر بثلاث مراحل: إحضار العينة، تسجيل الطيف على الجهاز ثم الحسابات. تتم المرحلتان الأخيرتان داخل المعمل أما العينة فتحتاج في معظم الحالات إلي تجميعها من مواقع بعيدة ثم نقلها إلى المعمل، وهذه حقيقة سواء كانت العينة دما مسحوبا من مريض أو عينة مأخوذة من خط أنابيب مصنع كيميائي. ولتقليل الجهد والوقت والتجهيزات تطورت وسيلة جديدة لنقل الإشارة من الجهاز إلى العينة وبعدها من العينة للمطياف. وهذه الوسيلة لا تسمح فقط بعدم نقل المطياف الحساس من المعمل إلى

موقع العينة بل أيضا تسمح بالقياسات في البيئات الضارة بالجهاز **Hostile Environments** وبالفعل تستخدم في الوقت الحاضر الألياف البصرية على كثير من أجزاء الألياف الكهرومغناطيسية. وتعمل الألياف البصرية في مدى المناطق من الضوء المرئي حتى الأطوال الموجية القصيرة للأشعة تحت الحمراء القصيرة. وتبذل مجهودات مكثفة لتحسين خصائص هذه الألياف في مناطق الأشعة تحت الحمراء القريبة والوسطى. والسبب في ذلك هو أن الإشارات الضوئية في المنطقة فوق البنفسجية والمرئية تتوهن كثيرا بسبب التشتت و يتناسب الفقد في الإشارة مع الأس الرابع لتردد الضوء. ويقل التشتت عند التردد المنخفض في مناطق الأشعة تحت الحمراء القريبة والوسطى.

يعتبر الزجاج والسيليكا أنسب مواد للألياف البصرية للضوء في المنطقة تحت الحمراء القريبة، حيث ينفذ الزجاج الضوء المرئي حتى الأطوال الموجية القصيرة من الأشعة تحت الحمراء القريبة (30303 cm^{-1} إلى 6024) أو من 0.33 ميكرومتر إلى 1.66 ميكرومتر. والسيليكا تمد نهاية الطول الموجي الأعلى لهذا المدى إلى 3000 cm^{-1} أي 3.3 ميكرومتر. يمتص الزجاج والسيليكا الماء. يتأثر الزجاج بالماء عند 7200 cm^{-1} أي 1.4 ميكرومتر والسيليكا عند 7200 cm^{-1} و 3600 cm^{-1} أي 2.8 و 1.4 ميكرومتر. ويرجع الامتصاص الأخير في السيليكا إلى ذبذبة المد لمجموعة OH ولذلك يكون الامتصاص قويا جدا. وامتصاص الماء في الألياف يضعف الإشارة تماما عند الأطوال الموجية أطول من 1.7 ميكرومتر (5800 cm^{-1}).

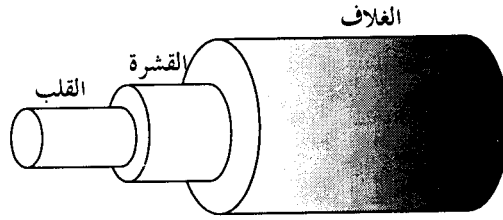
تعمل الألياف البصرية كموجهات للموجة، فكل الضوء الداخل إلى أحد طرفي الليفة يخرج من الطرف الآخر. تتكون الألياف أساسا من طبقتين، قلب مركزي و قشرة خارجية تحيط به كما بالشكل (55)، ويمكن أن يوجد العديد من الطبقات الخارجية الأخرى تعمل كدعامة أو حماية للقلب والقشرة. ويصل الضوء داخل القلب بالانعكاس الكلي الداخلي عند السطح بين القلب والقشرة. كما هو موضح بالشكل (55) في هذا التمثيل ثنائي البعد ينبغي لكي يتم الانعكاس الكلي أن تكون زاوية سقوط الضوء داخل القلب عند سطح التلامس بين القلب والقشرة أكبر من الزاوية الحرجة θ_c ، وتحدد هذه الزاوية من معاملي انكسار الطبقتين (n) طبقا لقانون سنل Snells'law

$$\theta_c = \sin^{-1} (n_1/n_2)$$

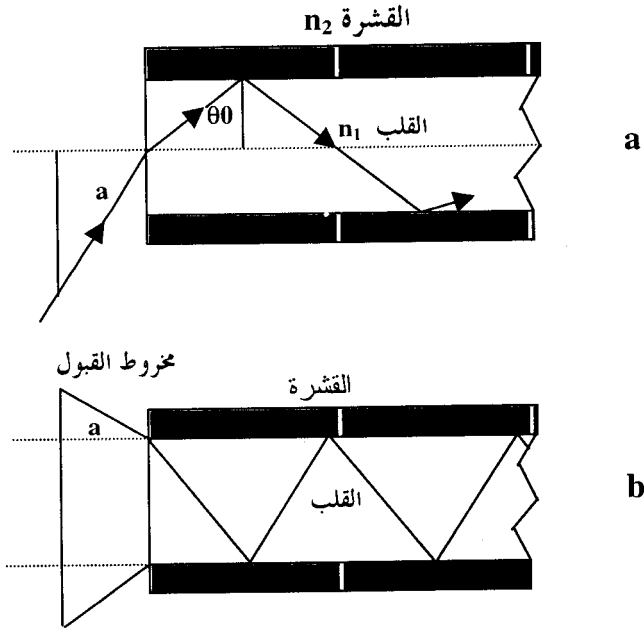
عند زوايا السقوط التي تقل عن θ_c ينفذ جزء من الضوء إلى القشرة.

لكي ينعكس الضوء الداخل إلى أحد نهايتي الليفة انعكاسا كليا عند سطح التلامس بين القلب والقشرة يجب أن تكون زاوية سقوطه أقل من زاوية القبول Acceptance Angle (a) والتي تعرف كما يلي:

$$\sin a = (n_1^2 - n_2^2)^{1/2}$$



شكل (55) : تركيب الألياف البصرية.



شكل (55) : بين a - الزاوية الحرجة b - زاوية القبول.

وتوصف الألياف البصرية من قبل المستخدمين والصانعين بدلالة فتحة عددية
Numerical Aperture NA وتساوى:

$$NA = \sin a$$

$$F/\# = 1/2 \sin a \quad \text{أو}$$

الفتحة العددية NA هي مقياس لقدرة الليفة على استقبال الضوء. القيم الأكبر من
NA تدل على أن الليفة يمكنها أن تقبل الضوء عند زوايا سقوط أكبر من
(Grazing angles). زاوية القبول، NA، $F/\#$ لثلاث ألياف تجارية شائعة الاستخدام
موضحة بالجدول (28).

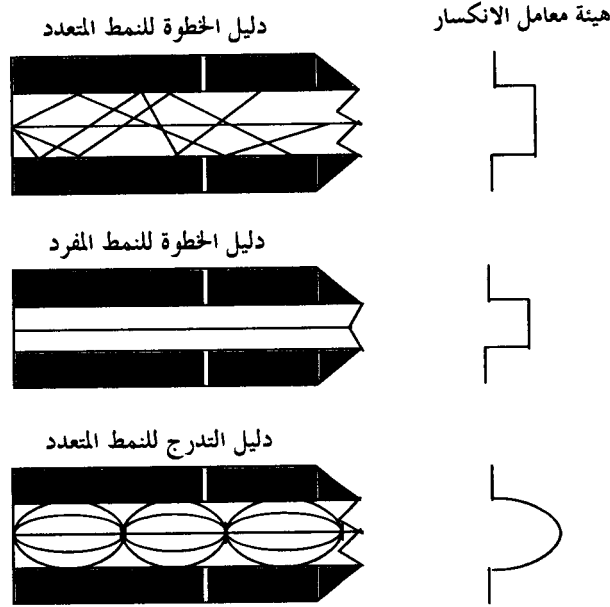
| القلب | القشرة | زاوية القبول | NA | F/# |
|--------|---------|--------------|------|-----|
| Glass | Glass | 68 | 0.58 | 0.9 |
| Silica | Polymer | 32 | 0.27 | 1.9 |
| Silica | Silica | 25 | 0.22 | 2.3 |

الانتشار الحقيقي للضوء خلال الألياف يكون أكثر تعقيدا عن ذلك المعروف
بالانعكاس الكلي الداخلي باستخدام قانون سنل. الفتحة العددية و المتغيرات الأخرى
المعرفة عالية، مبنية على أساس أن شعاع الضوء يدخل الليفة عند مركز المقطع العرضي
تماما (المحور الطولي)، ويمر دائما بعد كل انعكاس من سطح تلامس القلب والقشرة خلال
المحور الطولي وهذه الظاهرة نادرا ما تحدث. ويعرف مخروط القبول الحقيقي بقطر القلب
كما هو مبين بالشكل (55). يمكن أن تدخل الأشعة الليفة عند أي نقطة في الوجه النهائي.

كثير من الأشعة عند عبورها الألياف تسلك مسارا لولبيا ويطلق عليها الأشعة المائلة
.Skew ray

يعتمد انتشار الأمواج داخل الألياف على حجم القلب و الفتحة العددية NA.
والليفة التي تنفذ فقط شعاعا منفردا (أو نمطا) يطلق عليها ليفة النمط المنفرد
(single mode fiber) بينما تلك التي تنفذ أشعة كثيرة يطلق عليها ليفة متعددة النمط

(multi mode fiber) والأنواع المختلفة من الألياف موضحة بالشكل (56). يعرف تغير معامل الانكسار عند السطح بين القلب والقشرة بدليل الخطوة (step index). الألياف التي تمتلك قلبا له دليل خطوة كبير تكون متعددة النمط (الأشعة تدخل عند المحور الطولي عند زوايا كثيرة). والألياف التي تمتلك قلبا ذا دليل خطوة صغير تستخدم لحصر النفاذية في نمط منفرد، أي أن شعاعا فقط يدخل عند زاوية واحدة تماما. وتصنع أيضا الألياف متعددة النمط باستخدام دليل تدرج (Graded index)، الذي يتكون من قلب لديه معامل انكسار يتغير تدريجيا من المركز إلى القشرة.



شكل (56) : يبين النمط الواحد والأنماط المتعددة ودليل التدرج.

أقطار القلب للألياف متعددة النمط تكون في المدى من $50-600\mu\text{m}$ وتشتق اسمها من حقيقة أن الضوء يمكن أن يأخذ أحد المسارات العديدة الممكنة في الليفة. المسارات تختلف في المسافة بين الانعكاسات الداخلية وفي زوايا الدخول لليفة. الألياف متعددة النمط لا تحتفظ باستقطاب الضوء سوى على طول قصير جدا من الليفة. أقطار

ألياف متعددة النمط تكون كبيرة بدرجة كافية لتسمح بدخول أشعة المصدر في الليفة. زيادة على ذلك أقطار قلب الألياف متعددة النمط في المدى من $50-250 \mu\text{m}$ تكون مرنة. عندما يزيد قطر القلب عن $300 \mu\text{m}$ ، يزداد نصف قطر الانحناء الأدنى للليفة وتصبح الليفة أقل مرونة دون تلف.

ألياف النمط المفرد Single Mode Fibers

ألياف النمط المفرد تعتمد اعتمادا قويا على الطول الموجي وتنفذ فقط مدى محدودا من الأطوال الموجية. ومن جهة أخرى، الألياف متعددة النمط والتي ينتشر فيها منات من الأنماط يمكن أن تستخدم على مدى واسع من الأطوال الموجية.

أقطار قلب ألياف النمط المفرد تكون صغيرة $> 20 \mu\text{m}$ وتحمل فقط نمطا توصيليا واحدا. وتحفظ باستقطاب الضوء ولكنها صعبة جدا في الترتيب والاستخدام بالرغم من أن ألياف النمط المفرد ذات أهمية في تطبيقات الاتصالات.

ينتقل بعض من طاقة الضوء في الليفة فعليا في القشرة كما في القلب. جزء من موجة الضوء النافذ خلال القشرة يطلق على الموجة سريعة الزوال **Evanescient Wave**. الطاقة في القشرة تكون نتيجة للحقيقة أن الموجة التي تنعكس عند سطح تلامس القلب والقشرة تدخل بالفعل القشرة قبل أن تنحني **bent** خلفا إلى القلب. ينشأ عن التداخل بين الحزمة الساقطة والمنعكسة موجة موقوفة في القشرة **Standing wave** وتكون عمودية على سطح الانعكاس. الطاقة في هذه الموجة تقل أسيا من السطح الفاصل، ولكنها تستطيع أن تتفاعل مع القشرة. هذه هي نفس الظاهرة التي تؤدي إلى طيف الانعكاس الكلي الموهن.

يتميز النفاذ خلال الألياف البصرية عادة بتوهين **attenuation** الضوء الذي يعطى بدلالة ديسيبل **(db)** أو الامتصاصية مضروبة في **10**. التوهين يعتمد على طول الليفة. لذا يعبر عنه غالبا بوحددة الطول لكل متر **db/m** أو لكل كيلومتر **db/km**.

النفاذ في الألياف البصرية دالة قوية للطول الموجي. معظم ألياف الاتصالات الفعالة تعمل في المنطقة من **1100-1300 nm**. نفاذية الليفة تتبع قانون بير، لكن الامتصاصية يعبر

عنها عادة بالديسيبل لكل كيلومتر Decibels/Km أو ديسيبل لكل متر Decibels/m. والمعادلة التالية تربط بين الشدة الساقطة على الليفة I_0 و الشدة النافذة I_t و طول الليفة L (بالمللي متر) و التوهن αF بالديسيبل لكل متر.

$$I_t/I_0 = 10^{-0.1 \alpha F L}$$

الفقد في الأشعة فوق البنفسجية (UV) يكون عاليا، لذلك تكون الألياف ذات الأطوال القصيرة في حدود عدد قليل من الأمتار مناسبة من الناحية العملية، بالرغم أن ذلك يكون مكلفا جدا. تمتص السليكا بقوة الأطوال الموجية أعلى من $2.5 \mu m$ لذلك يجب تغيير مادة القلب إلي مواد Exotic مثل معادن القلويات و الكالوجينايد Chaleogenides. وفي الوقت الحاضر هذه المواد أيضا مكلفة وتكون مفيدة فقط للأطوال القصيرة في حدود قليل من الأمتار.

مميزات استخدام الألياف البصرية

- 1- يمكن دراسة التفاعلات التي تتم على أسطح أو بالقرب من أسطح الالكترود في الالكتروليت Electrode Surfaces. توضع نهاية المحس المعزولة بغلاف زجاجي مباشرة في الإلكتروليت Electrolyte ويمكن متابعة التفاعل من أى مكان مناسب.
- 2- يمكن استخدام محس الألياف البصرية أيضا في دراسة عينات موجودة في ظروف غير ملائمة لوضع العينة في مكانها بالمطياف. وهذا يشمل على سبيل المثال الدراسات البيولوجية الحية In vivo

- 3- يمكن استخدام هذا المحس للدراسة في الظروف التي يطلق عليها الظروف المعادية للطيف - Spectroscopically Hostile Environments - وهذه تشمل، على سبيل المثال، المواد الحارقة والمواد القابلة للتفجير أو السامة أو المشعة، وتحتاج مثل هذه المواد إلي احتياطات خاصة عند التعامل معها. ويمكن أيضا استخدام محس الألياف البصرية لمتابعة التفاعلات في الوحدات الكيميائية في وحدات التصنيع وفي التجارب نصف الصناعية.

- 4- العينات التي لا يمكن وضعها في المطياف، وهذه على وجه الخصوص، العينات التي تحتاج إلى ضغط مرتفع أو حرارة عالية أو تكون في ظروف كيميائية ضارة. بالإضافة يمكن استخدام أكثر من مجس للألياف البصرية في مطياف واحد.
- 5- فحص ومراقبة الأنظمة البيولوجية الحية.
- 6- التحكم في العمليات الكيميائية.

الطرق التجريبية Experimental Techniques

1:4 تحضير العينات Sample preparation

• عندما نريد تحليل عينة باستخدام مطياف الأشعة فوق البنفسجية أو المرئية ينبغي أن نأخذ في الاعتبار:

- 1- طريقة تحضير العينة
- 2- ظروف قياس المحلول
- 3- بارامترات المطياف الواجب استعمالها للقياس

يجب أن تفصل المادة المراد تحليلها وتحول إلى مادة قوية الامتصاص تمتلك أشربة امتصاص مميزة في منطقة القياس المتاحة. ولا بد أن تكون المادة مستقرة ولا تتأثر بظروف المحلول. ينبغي أن لا يوجد تداخل مع المكونات الأخرى الموجودة في المحلول. والنظام لا بد أن يتبع قانون بير في مدى واسع من التركيزات، ويجب أن تكون العلاقة الخطية ذات تكرار متطابق **Reproducible** وحساسة لأي تغيرات صغيرة في خصائص الجهاز.

تحضير المحاليل، المذيبات، الخلايا

Solution Preparation, Solvents and Cells

المعالجات المناسبة للحصول على محلول للعينة المراد تعيينها تحددها طبيعة العينة، المكون المراد تعيينه، ونوعيات المركبات الأخرى الموجودة، الدقة المطلوبة والزمن الملائم. نفرض أن لدينا محلولاً للمكون الماص، الامتصاص يكون إما خاصية للمحلول الأصلي أو لمشتق كيميائي لهذا المحلول.

الاستقرار والذوبان Stability and Solubility

لكي تكون المادة المراد تحليلها مناسبة للقياس في منطقة الطيف فوق البنفسجي والمرئي ينبغي أن تتوافر في المحلول المراد قياسه الخصائص التالية:

أ- يكون المركب المراد تحليله مستقرا **Stable** لفترة كافية تسمح لإجراء قياسات دقيقة. من الواضح أنه إذا تغير الامتصاص عند إجراء القياسات فإن النتائج تكون غير دقيقة. وينشأ عدم الاستقرار نتيجة عدة عوامل مثل التأكسد من الهواء، التحلل الفوتو كيميائي أو نتيجة لظروف المحلول مثل المذيب، الرقم الهيدروجيني **PH** والحرارة.

ب- لا تتكون مواد غروية أو مواد غير ذائبة نتيجة التميؤ **Hydrolysis** البطيء أو أي نوع آخر من التفاعل مع المذيب.

التفاعلات التي تؤدي إلى أنظمة غروية أو معلقة من الصعب التحكم فيها وتكون قابلة لتكوين إلكتروليت **Electrolyte** ومكونات أخرى. الإضافات التي تساعد على الاستقرار مثل الأجار **Agar** والجيلاتين تكون كافية جزئيا.

التأثير الرئيسي لوجود الغرويات أو مواد معلقة هو زيادة واضحة في الامتصاص نتيجة تشتت الضوء وحيث إن هذا يعتمد على الطول الموجي، فالتأثير يكون أكثر وضوحا في حالة الأشعة فوق البنفسجية (يعنى أقل من 300 nm) عن الأطوال الموجية الأعلى في منطقة الضوء المرئي (أعلى من 500 nm).

اختيار المذيب Choice of Solvent

ينبغي أن يتميز المذيب بالخصائص التالية:

- أ- قدرة إذابة عالية.
- ب- تفاعل مستقر مع العينة الماصة.

ومن الناحية البصرية لابد أن يكون المذيب ذا نفاذية عالية في منطقة القياس ويكون نقياً.

والماء هو أكثر المذيبات نفاذية وشائع الاستخدام للمواد القابلة للذوبان فيه ولكن لسوء الحظ فإن جزءاً صغيراً فقط من المواد العضوية يذوب في الماء وفي هذه الحالة تكون في حاجة إلى المذيبات العضوية. والصعوبة التي يمكن أن تقابلها من الناحية العملية في حالة استخدام الماء في الخلايا المغلقة هي تكوين فقاعات هواء وينشأ عن ذلك خطأ في القياس بسبب تشتت الضوء المار بالخلية. الطريقة المثلى هي استخدام مياه مغلية حديثاً (في حينه) للتخلص من تلك الفقاعات. الماء المقطر أو غير المؤين Deionized يكون ذا نقاوة كافية، لكن الماء المخزون في أوعية بلاستيكية قد يحتوى على بعض الشوائب التي تمتص الأشعة فوق البنفسجية.

الكحوليات (ميثانول، إيثانول، بروبان-2-ol) لديها قدرة عالية على الإذابة وشفافية كافية في منطقة الأشعة فوق البنفسجية ذات التردد المنخفض. كما أن الهيكسان والسيكلوهيكسان هما أيضاً شفافيتهم كافية في منطقة الأشعة فوق البنفسجية ولكن يجب تنقيتها من البترين قبل الاستعمال (بتمريرها على عمود من السيليكا أو هزها Shaking) بمحضر الكبريتيك والبدائل هي استخدام مذيبات نقية.

المذيبات مثل: الميثان ثلاثي الكلور Trichloromethane، الميثان رباعي الكلور Tetrachloromethane، داي إيثيل إيثر Diethyl Ether، داي بيوتيل كاربيتول Dibutyl Carbitol، هي شائعة الاستخدام في تجارب استخلاصات المذيبات، وبالذات في معقدات المعادن، لكن شفائيتها محدودة في منطقة الأشعة فوق البنفسجية الأقل من Diethyl Ether. 300nm داي إيثيل إيثر هو أيضاً غير مناسب لأن لديه تطاير عالٍ. حد الشفافية Cut-Off الفعلي للمذيبات في المنطقة فوق البنفسجية موضح بالجدول (29).

جدول (29) : حد امتصاص المذيبات.

| المذيب | الطول الموجي بالنانومتر |
|--------------------|-------------------------|
| هيكسان | 199 |
| هيتان | 200 |
| إيزوكتان | 202 |
| داى إثيل إيثر | 205 |
| إيثانول | 207 |
| بروبين -2-01 | 209 |
| ميثانول | 210 |
| سيكلوهيكسان | 212 |
| إستونيترييل | 213 |
| دايوكسان | 216 |
| داى كلوروميثان | 233 |
| تتراهيدرو فوران | 238 |
| تراى كلوروميثان | 247 |
| تتراكلوروميثان | 257 |
| داى ميثيل سلفوكسيد | 270 |
| داى ميثيل فورماميد | 271 |
| بترين | 280 |
| بيريدين | 306 |
| بروبانون | 331 |

خلية العينة Sample Cells

كما أشرنا من قبل تصنع خلايا المنطقة المرئية من الزجاج (أو من بلاستيك شفاف في حالة قياس الخاليل المائية). ولكن بالنسبة للقياس في منطقة الأشعة فوق البنفسجية أقل من 330 nm يستخدم الكوارتز أو السيليكا المنصهرة إذا لزم الأمر وتصنف الخلايا حسب نوعها، المادة المصنوعة منها، طول المسار الضوئي وأبعادها. ويمكن تقسيم هذه الخلايا إلي:

- 1- خلايا عينات Sampling Cells
- 2- خلايا تدفق Flow Cells
- 3- خلايا مستطيلة Rectangular Cells

خلايا العينات مزودة بأنايب بحيث تملأ وتفرغ بالضغط أو التفريغ دون رفعها من الجهاز. عادة لا بد من تفريغها كاملة قبل إعادة ملئها. وهذا النوع من الخلايا يستخدم في الغالب عندما يراد تحليل عدد كبير من العينات المتماثلة المحتوية على محاليل مستقرة. بعض الأجهزة بما قطع معينة للملأ وتفرغ الخلايا أوتوماتيكيا. وخلايا التدفق Flowcells تستخدم في عمليات الانسياب المستمر وتصمم بحيث أن كل عينة تحل بالكامل محل السابقة. وتستخدم في حالة العينات المتغيرة باستمرار، كما في وحدة الكروماتوجرافي hplc من نوع Auto Analyses. الخلايا المستطيلة Rectangular هي خلايا بسيطة تملأ وتفرغ يدويا، ويمكن رفعها أو عدم رفعها من الجهاز عند إعادة ملئها. والخلية الشائعة 10 mm هي من هذا النوع.

2:4 قانون بير-لامبرت The Beer-Lambert Law

يعد قياس امتصاص المجموعات الكيميائية في المحاليل للأشعة فوق البنفسجية والمرئية، من أهم الطرق الواسعة الاستخدام في التحاليل الكمية المستخدمة في معامل التحاليل. وأساسيات هذه القياسات هي:

- 1- ينبغي أن تكون المجموعات الكيميائية الماصة موجودة بكميات مناسبة.
- 2- اختيار الطول الموجي المناسب لكي تحصل على القياسات الدقيقة للمجموعات الكيميائية الماصة.
- 3- تعيين النسبة بين شدة الأشعة المارة خلال سمك معين للمحلول المحتوى على المجموعات الكيميائية المراد تحليلها وشدة نفس حزمة الأشعة النافذة من نفس المذيب خلال خلية الإسناد Reference Cell.

عندما تنفذ الأشعة من المحلول تكون شدة الأشعة النافذة I. وشدة الأشعة النافذة من المذيب النقي I_0 .

تعرف نسبة شدة الأشعة النافذة من خلية العينة إلى شدة الأشعة النافذة من خلية المذيب (I / I_0) بالنفاذية (T)

$$\text{Transmittance (T)} = I / I_0$$

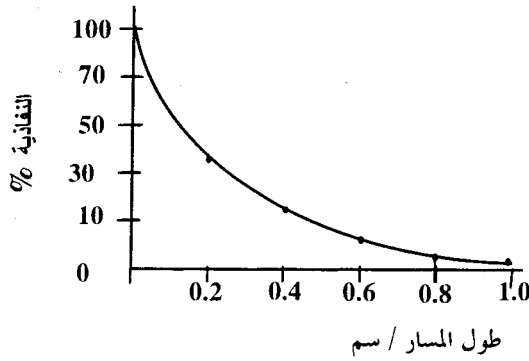
وفي أغلب الأحوال تقاس % T بدلا من T لأن المطياف يعاير على هذا الأساس

$$\% T = 100 T = 100 I / I_0$$

والعلاقة بين % T وسمك المحلول موضحة بالشكل (57). وللحصول على علاقة خطية ينبغي الحصول على دالة لوغاريتمية للنفاذية ومن ذلك نحصل على تعريف الامتصاصية Absorbance A كما يلي:

$$A = \text{Log } I_0 / I = \text{Log } (1/ T)$$

$$A = \text{Log } (100/ \% T)$$



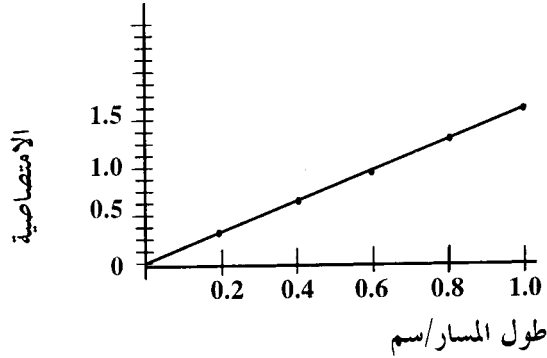
شكل (57) : العلاقة بين %T وسمك العينة.

وتكون العلاقة بين A وسمك العينة خطية كما في الشكل (58).

المعالجة السابقة تكون في حالة تركيز ثابت للمحلول ولكن قانون بير ينص على أن الامتصاصية تعتمد على كمية المجموعات الكيميائية الماصة في مسار الضوء خلال الخلية مما يعني أن الامتصاص يتأثر بكل من التركيز C والسمك I وقانونا لامبيرت و بير (1760 و 1852م على التوالي) يطبقان بدقة فقط للضوء وحيد الطول الموجي (طول موجي واحد) ويعتمد على تجانس النظام الماص (المحلول أو الجامد المار من خلاله الضوء). ويمكن ضم قانوني لامبيرت- بير في قانون واحد بسيط كما يلي:

$$A = acl$$

حيث a ثابت التناسب ويعرف Absorptivity معامل الامتصاص. ومعامل الامتصاص ثابت لمركب معين في مذيب معين عند طول موجي معين، ولكن يمكن أن يأخذ قيما عددية مختلفة حسب الوحدات المستخدمة.



شكل (58) : العلاقة بين الامتصاصية A وسمك العينة.

وعندما يكون التركيز c بالمول لكل لتر وسمك الخلية بالسنتيمتر يسمى معامل الامتصاص المولارى ويعبر عنه بالرمز ϵ أي أن تصبح A :

$$A = \epsilon cl$$

وإذا كان الوزن الجزيئي للمركب غير معروف فلا يمكن حساب ϵ ، في هذه الحالة يكون التعبير المناسب $A = a cl$ حيث يكون التركيز بالجرام لكل لتر ($g l^{-1}$)، وكان التعبير المستخدم قديما هو $E^{1\%}_{1cm}$ أي E واحد سنتيمتر واحد في المائة، وتعرف كالتالي:

$$E^{1\%}_{1cm} = A / cl$$

حيث c في هذه الحالة التركيز $g/100 Cm^3$ وبناء على ذلك فإن:

$$\epsilon = 10^{-1} \times E^{1\%}_{1cm} \times Mr$$

حيث M_r هي الوزن الجزيئي للمركب أو Relative Molecular Mass.

ولكي يمكن تطبيق قانون بير لتعيين تركيز مركب من طيف امتصاصه يتحتم أن يكون لدينا سمك العينة وتعيين قيمة معامل الامتصاص باستخدام سلسلة من العينات

المعروف تركيزها. وطبقا لقانون بير تتغير شدة الامتصاص خطيا مع التركيز، ولكن في كثير من الحالات لا تتحقق هذه العلاقة، فمثلا تغيير التركيز يمكن أن ينشأ عنه تغير في طبيعة نوع الجزيئات الماصة أو يتسبب في حدوث تفاعل بين هذه الجزيئات وخصوصا عند التركيزات العالية. في حالة التركيزات العالية يتغير معامل الامتصاص نتيجة التجاذب الالكتروستاتيكي بين الجزيئات. ويتحقق قانون بير فقط عندما يكون الضوء أحادي الطول الموجي لأن قيمة معامل الامتصاص لا يكون دقيقا إلا إذا كان الضوء أحادي الطول الموجي. وتشتت الضوء أو انعكاسه من سطح الخلايا يؤثر كثيرا على هذه العلاقة وينبغي تفادي حدوث تشتت أو انعكاس للضوء الساقط على العينة.

ينبغي أولا عند تطبيق هذا القانون البسيط لتعيين نوع المكون الكيميائي، وتركيزه في محلول غير معروف، عمل منحني عياريا للامتصاصية مقابل تركيز المكون الكيميائي في المحلول باستخدام محاليل قياسية بتركيزات معروفة للمكون الكيميائي. من هذا المنحنى يمكن تعيين امتصاصية المكون الكيميائي (A) وتعيين التركيز.

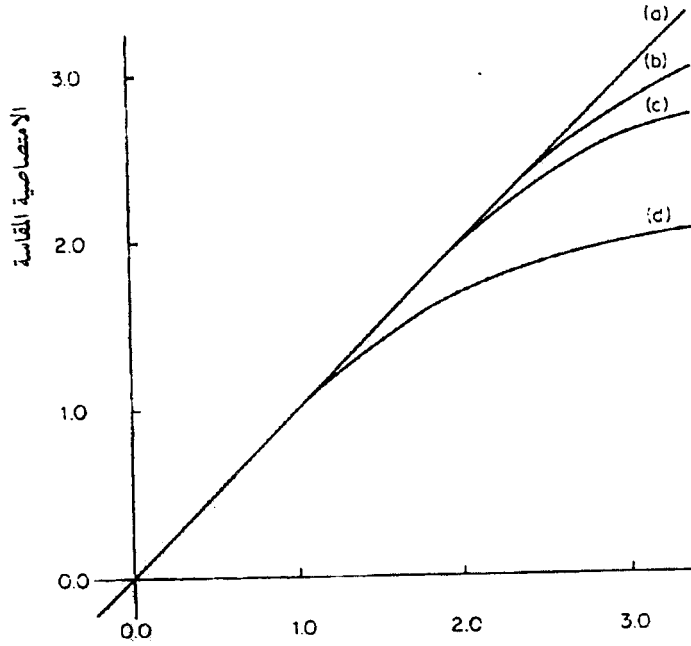
ونستخلص مما سبق أنه لكي يتحقق قانون بير - لامبرت الذي ينص على: تتناسب امتصاصية المحلول تناسباً طردياً مع طول المسار وتركيز المجموعة الماصة، يجب أن يتحقق الآتي:

أ- يكون المحلول متجانس التركيب.

ب- يستخدم ضوء وحيد الطول الموجي.

ج- يكون تركيز المجموعة الماصة منخفضاً.

ولكن من الناحية العملية لاتصل إلى التناسب الخطي وتكون منحنيات المعايرة غير خطية، ويكون الانحراف عن الخط المستقيم كبيراً عند التركيزات العالية، كما هو موضح في الشكل (59).



الامتصاصية الحقيقية بمقياس التركيز

شكل (59) : الانحراف عن قانون بير

عدم تجانس التركيب مشكلة سهلة يمكن التغلب عليها ولن نتعرض لها في مناقشتنا. يوجد ثلاثة عوامل سوف نأخذها في الاعتبار وهي:

1- تأثير التركيز والرقم الهيدروجيني

Effect of Concentration and PH

لا يوجد تأثير يذكر للتركيز إذا كان أقل من 0.01 mol dm^{-3} أما في حالة التركيز الأعلى من ذلك، يكون لتغير معامل الانكسار، وتأثير التفاعلات بين الجزيئات والمجموعات الأيونية على توزيع شحنة المجموعات الماصة، تأثيرا واضحا على معامل الامتصاص وهكذا يؤدي إلى انحرافات موجبة أو سالبة في العلاقة الخطية. ومن المهم أن نضع في أذهاننا أيضا تأثير تغير PH على الاتزان الكيميائي والذي بدوره يؤثر على معامل الامتصاص.

2- الجهاز وعرض الشريط الطيفي

Instrument and Spectral Band Width

العمل المثالي لوحدة فصل الأطوال الموجية في المطياف هو اختيار أشعة وحيدة الطول الموجي في مدى معين، ولكن عمليا هذا لا يتحقق وبدلا من اختيار طول موجي واحد فإن الشعاع المار يكون له قيم مختلفة على جانبي القيمة المطلوبة وعرض شريط الجهاز يقابل عرض الشريط النافذ عند منتصف القيمة العظمى للنافذية. مقدار عرض شريط الجهاز المنتقى بالجهاز يمكن أن يؤثر على مستوى التشويش Noise Level وقوة التحليل الطيفي والامتصاصية. ويعتبر التأثير على الامتصاصية هو أهم العوامل في التحليل الكمي. والتأثير هو دالة لنسبة عرض شريط الجهاز إلى عرض الشريط الطيفي للعينة التي يتم قياسها. القيم المثلى للتأثير على قيم الامتصاصية هي:

| النسبة : | عرض شريط الجهاز | عرض شريط العينة | 1.5 | 1.0 | .5 | .25 | .1 |
|------------------|-----------------|-----------------|------|------|------|-----|----|
| معامل الامتصاصية | 1.0 | 0.96 | 0.87 | 0.66 | 0.55 | | |

هذا الجدول يوضح أنه لأي عرض لشريط الجهاز، يكون التأثير أكثر وضوحا في حالة المواد التي تمتلك أشربة امتصاص حادة في منطقة الضوء المرئي وفوق البنفسجي (على سبيل المثال البترين ومشتقاته). والبيانات تبين أيضا أن عرض شريط الجهاز يحتاج إلى أن يكون أقل $10 \times$ (10 مرات) من عرض الشريط الطيفي للعينة المراد قياسها، إذا كنا نرغب في الحصول على قيم دقيقة للامتصاصية. وهذا مهم جدا لأنه إذا كانت النسبة (عرض شريط الجهاز/عرض شريط العينة) لا تقل عن 0.1 فإن قانون بير-لامبرت لن يتحقق وسيحدث انحراف سالب. القياسات التي تتم على الجانب المائل لشريط الامتصاص ستأثر أكثر بعرض شريط الجهاز الأكبر نسبيا.

3- الشعاع الشارد Stray Radiation

عند وضع وحدة فصل الأطوال الموجية لتمرير أشعة ذات طول موجي معين فإننا نرغب في منع الأشعة في المدى الأعلى أو الأقل من الطول الموجي من الوصول إلى

الكاشف. إذا كان الجهاز عند مستوى ضوء شارد 0.1% فإنه يمكننا فقط إيقاف 99.9% من الشعاع غير المرغوب فيه من الوصول إلي الكاشف. والمعادلة التي تربط الامتصاصية والنسبة المئوية للنفاذية (%T) هي:

$$A = \log \frac{100}{\%T}$$

إذا اعتبرنا أن S هي الضوء الشارد % تصبح المعادلة السابقة كالتالي:

$$A = \log \left\{ \frac{100+S}{\%T+S} \right\}$$

هذا يعني أن قيم الامتصاصية تنخفض بوجود الضوء الشارد وأن مقدار الانخفاض يصبح أكثر فاعلية عند القيم العالية للامتصاصية ويظهر هذا في شكل (59) الذي يبين الانحراف السالب الظاهري عن قانون بير-لامبرت نتيجة للشعاع الشارد. ويتضح من الشكل أن:

$$S = 0.05\% \quad (b) \quad S = 0\% \quad (a)$$

$$S = 1\% \quad (d) \quad S = 0.1\% \quad (c)$$

تحضير محاليل قياسية (عيارية)

Preparation of Standard Solutions

نبدأ أولاً بتحضير مخزون من المحلول بإذابة كمية من المادة (ولتكن 100 ملليجرام) في المذيب المناسب (نعتبره الماء) وليكن حجم المذيب 250 cm^3 في قارورة مدرجة. نحضر سلسلة من المحاليل القياسية بتخفيف المحلول بالطريقة التالية:

| E | D | C | B | A | المحلول |
|----|----|----|----|----|------------------------------|
| 10 | 8 | 6 | 4 | 2 | حجم المخزون |
| 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | الحجم النهائي للمحلول المخفف |

بداية نحسب تركيز المحلول المخزون mg dm^{-3}

$$0.1 \text{ جرام من المادة في } 250 \text{ cm}^3 = 0.100 \times 4 = \text{g dm}^{-3}$$

$$= 0.400 \text{ g dm}^{-3}$$

$$= 400 \text{ mg dm}^{-3}$$

بالنسبة للمحاليل 2 cm^3 المخففة إلى 50 cm^3 $800/50 = 400 \times 2/50 = 50 \text{ cm}^3$

$$16 \text{mg dm}^{-3} =$$

إذا كمية المادة في المحاليل هي:

| E | D | C | B | A | المحلول |
|----|----|----|----|----|--|
| 80 | 64 | 48 | 32 | 16 | التركيز $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ |

3:4 التحليل الكمي Quantitative Analysis

يعتبر الطيف فوق البنفسجي والمرئي طريقة تحليلية كمية وهذه الطريقة مبنية على أساس أن المادة تحقق قانون بير في مدى التركيزات المطلوب دراستها، وقد ذكرنا أنه ينبغي أولاً عمل منحى عياري بين لوجاريتم النفاذية أو الامتصاصية مقابل التركيز المولارى وتعيين تركيز المركبات غير المعروفة بإيجاد التركيز المقابل للامتصاصية المقاسة أو النفاذية المقاسة للعينة المجهولة.

حيث إن $A = \epsilon c l$ عند الطول الموجي λ تكون الامتصاصية A' عند الطول

الموجي λ' هي:

$$A' = \epsilon'_1 c_1 l + \epsilon'_2 c_2 l$$

عند طول موجي آخر λ'' تكون الامتصاصية A''

$$A'' = \epsilon''_1 c_1 l + \epsilon''_2 c_2 l$$

حيث A' و A'' تمثلان الامتصاصية عند الطول الموجي λ' و λ'' على التوالي و ϵ'_1 و ϵ''_1 تمثلان معامل الامتصاص المولارى عند λ' و λ'' على التوالي. والترقيم 1 و 2 يشيران إلى مادتين في الخليط و 1 تمثل سمك الخلية الداخلي. ويختار طولان موجيان λ' و λ'' بحيث تكون النسبة ϵ'_1/ϵ'_2 في حالة عظمى وفي الحالة الثانية تكون $\epsilon''_1/\epsilon''_2$ صغرى. تصبح تركيزات المكونين الكيميائيين في الخليط كما يلي:

$$c_1 = -(\epsilon''_2 A' - \epsilon'_2 A'') / l(\epsilon''_1 \epsilon'_2 - \epsilon'_1 \epsilon''_2)$$

$$c_2 = -(\epsilon''_1 A' - \epsilon'_1 A'') / l(\epsilon''_1 \epsilon'_2 - \epsilon'_1 \epsilon''_2)$$

ويمكن تطبيق هذه الطريقة على المخاليط متعددة المكونات.

الشروط اللازمة لتحقيق هذه الطريقة هي: امتصاصية المكونات في الخليط تكون مجمعة (مضافة) Additive، كل مكون يجب أن يحقق قانون بير عند كل الأطوال الموجية للقياس.

عدد الأطوال الموجية المستخدمة في التحليل يجب على الأقل أن تساوى عدد المكونات، فمثلا: 3 أطوال موجية لثلاثة مكونات، عدد n طول موجي لعدد مكونات n . بعد تحقيق هذه الشروط تكون ثلاث معادلات ونحلها بالطرق السابقة في حالة المخالط الثنائية

$$A' = \varepsilon'_1 c_1 l + \varepsilon'_2 c_2 l + \varepsilon'_3 c_3 l$$

$$A'' = \varepsilon''_1 c_1 l + \varepsilon''_2 c_2 l + \varepsilon''_3 c_3 l$$

$$A''' = \varepsilon'''_1 c_1 l + \varepsilon'''_2 c_2 l + \varepsilon'''_3 c_3 l$$

حيث إن طول المسار واحد فيمكن إلقاء هذا المقدار وأيضا

$$c_1 + c_2 + c_3 = 1$$

$$\% c_1 = c_1 (100) / c_1 + c_2 + c_3$$

$$\% c_1 = A' / \varepsilon'_1 (100) / A' / \varepsilon'_1 + A'' / \varepsilon''_1 + A''' / \varepsilon'''_1$$

حيث إن ε معروفة لكل مركب ويمكن قياس الامتصاصية، فيمكن تعيين تركيز المركبات الثلاثة.

مثال (1):

احسب ما يلي:

- أ- قيمة الامتصاصية A لسائل ينفذ %12 من الأشعة الساقطة عليه.
- ب- النسبة المئوية للأشعة النافذة لمحلول قيمة A (absorbance) له 0.55.
- ج- أوجد قيمة الامتصاصية (absorbance) لسائل تركيزه $0.0007 \text{ mol dm}^{-3}$ وسمك الخلية 2 cm ومعامل الامتصاص المولارى $650 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

الحل :

$$A = \log \frac{1}{T} = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon cl \quad -\text{أ}$$

$$A = \log \frac{100}{12} = \log 8.333 = 0.92$$

$$\frac{\log 100}{l} = \log 3.548 = \frac{\log 100}{I} = 0.55$$

$$I = \frac{100}{3.548} = 28\% \quad -\text{ب}$$

$$A = 650 \times 0.00070 \times 2 = 0.91 \quad -\text{ج}$$

مثال (2):

احسب التركيز بوحدات mg dm^{-3} لخلول كل من المركبين A, B والسلك

يساوى 1cm.

| A | ϵ | Mr | المركب |
|------|------------|-----|--------|
| 0.10 | 1000 | 250 | A |
| 0.1 | 100 000 | 250 | B |

الحل :

المركب A

$$A = \epsilon cl \quad \therefore C = \frac{A}{\epsilon l}$$

$$C = \frac{0.1}{1000 \times 1} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\therefore C = 250 \times 10^{-4} \text{ g dm}^{-3} = 25 \text{ mg dm}^{-3}$$

المركب B

$$C = \frac{0.1}{100000 \times 1} = 1 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3} = 250 \times 10^{-6} \text{ g dm}^{-3} \\ = 25 \times 10^{-2} \text{ mg dm}^{-3}$$

من الواضح أنه كلما زاد معامل الامتصاص المولارى قل التركيز.

مثال(3):

الطول الموجي λ_{\max} لمركب β و α كيتون غير مشع وزنه الجزيئي 110 يساوي
الامتصاصية A لمحلول هذا الكيتون تساوي $A=2.0$ في $\epsilon_{\max}=10000$ ، $\lambda_{\max}=215\text{nm}$
خلية سمكها 1mm. احسب تركيز الكيتون في المحلول معبرا عنه بالجرام لكل لتر gl^{-1} .

الحل

$$A = \epsilon c l$$

$$c = A / \epsilon l = 2 \times 10000 \times 1 = 2 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$$

حيث c التركيز مول / لتر

وحيث إن الكتلة الجزيئية النسبية = 110

فيمكن التعبير عن التركيز كالآتي:

$$2 \times 110 \times 10^{-4} = 2.2 \times 10^{-2} \text{ gl}^{-1}$$

مثال(4):

الجدول المين يحتوي على سمك الخلية والنفاذية في المائة %T ، أوجد قيمة شدة الامتصاص (absorbance)، وارسم العلاقة بينها وبين سمك العينة.

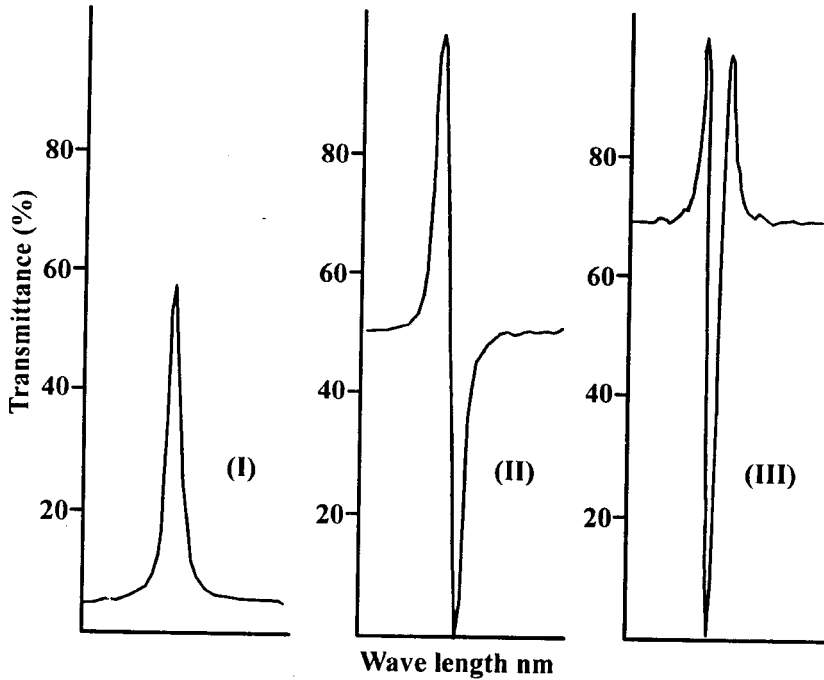
| | | | | | | |
|---------------------|--------------------|--------------------|------------------|------------------|-------------------|---------------------|
| 1.0 | 0.8 | 0.6 | 0.4 | 0.2 | 0 | السمك |
| 3.125 | 6.25 | 12.5 | 25 | 50 | 0 | النفاذية % |
| $\frac{3.125}{100}$ | $\frac{6.25}{100}$ | $\frac{12.5}{100}$ | $\frac{25}{100}$ | $\frac{50}{100}$ | $\frac{100}{100}$ | $T = \frac{1}{I_0}$ |
| 32 | 16 | 8 | 4 | 2 | 1 | $\frac{1}{T}$ |

الحل :

العلاقة خطية وتحقق قانون بير.

Derivative and Deconvolution

تستخدم طريقة الاشتقاق في حالة الأطياف المعقدة وخصوصاً في حالة دراسة أطياف المخاليط حيث تتراكب أشرطة امتصاص المكونات المختلفة للخليط والقريبة جداً من بعضها لتكون شريطاً واحداً عريضاً. لذلك تستخدم المشتقة الأولى لفصل الأشرطة المترابطة. يوضح الشكل (60) الطيف الذي تسجله معظم أجهزة الطيف ويمكن تمثيل هذا الطيف بشكل آخر وذلك بتسجيل مشتقة المنحنى الطيفي. وتعرف مشتقة المنحنى بأنها ميل هذا المنحنى عند نقطة معينة، وطبقاً لحساب التفاضل تكون مشتقة المنحنى الطيفي هي $dA/d\lambda$ حيث A الامتصاصية. ويكون الطيف المسجل للمشتقة عبارة عن علاقة بين الميل $dA/d\lambda$ و λ والمشتقة الأولى (First derivation) للطيف الأصلي (Original) موضحة بالشكل (60).



شكل (60) : الاشتقاق الأول والثاني لطيف معقد.

بالرغم من أن الطيف المشتق يبدو معقدا إلا أن له مميزات عديدة عن الطيف المسجل مباشرة. وأول هذه المميزات أنه يوضح بدقة مركز قمة كل امتصاص، حيث يكون مركز الامتصاص في الطيف الأصلي أفقي، أي أن $\frac{dA}{d\lambda} = 0$ ، ويعرف المركز بتقاطع المنحنى المشتق مع المحور السيني. وميزة أخرى تتعلق بأسباب التجهيز حيث يكون من الأفضل دائما حساب شدة امتصاص الشريط من المنحنى المشتق وليس من المنحنى المسجل مباشرة. في الطيف العادي نرسم العلاقة بين الامتصاصية Absorbance والطول الموجي، أما في حالة الاشتقاق نرسم العلاقة بين معدل تغير الامتصاصية $\frac{dA}{d\lambda}$ والطول الموجي λ .

يمكن كذلك حساب ورسم المشتقة الثانية (Second derivative) للمنحنى وهذه تزيد من حدة الأشربة وفصل الأشربة المتراكبة كما في الشكل (60).

المشتقة $dA / d\lambda$ عند أي نقطة هي مقياس لمعدل تغير A بالنسبة للطول الموجي λ أو ميل المنحنى عند هذه النقطة. وحساب الطيف المشتق من الامتصاصية عند قيم من λ تفصلها مسافات متساوية يمكن الحصول عليه من حساب الفرق بين الامتصاصية عند أطوال موجية متجاورة. طيف المشتقة الأولى تظهر قمة عندما يصل الميل المتجه إلى أعلى في الطيف الأصلي إلى أقصى قيمة، ويظهر قاع Trough عندما يصل الميل المتجه إلى أسفل في الطيف الأصلي إلى قيمة عظمى وتكون قيمة المشتقة صفرا عند أي قمة في الطيف الأصلي. ويظهر طيف المشتقة الثانية $\frac{d^2A}{d\lambda^2}$ قما وقيعانا تقابل نقط ذات أقصى انحناء في الطيف الأصلي، وعلى وجه الخصوص تظهر قاع مقابل كل قمة في الطيف الأصلي.

تستخدم طريقة فصل الأشربة المتراكبة لتحليل الأشربة العريضة إلى أشربة ضيقة وبذلك يمكن تمييز ملامح الأشربة القريبة جدا من بعضها، علما بأن هذه الطريقة لا تستلزم تغيير قوة تحليل الجهاز وإنما تحتاج إلى زيادة القدرة على اشتقاق الأشربة differentiation.

Some Applications of UV Spectroscopy

1- تعيين قوة الرابطة الهيدروجينية

Determination of Hydrogen Bond Strength

ذكرنا في الفصل الثاني أن ترابط جزيئات المذيب بجزيئات المذاب خلال الرابطة الهيدروجينية يؤثر تأثيراً قوياً على الخصائص الطيفية للمذاب. وقد وضعنا حين ذاك أن الطول الموجي λ_{max} للانتقال $n-\pi^*$ لمركبات الكربونيل يعتمد على نوع المذيب. فمثلاً عند إذابة مركبات كربونيل في مذيب قطبي مثل الماء، تتكون رابطة هيدروجينية بين المذيب والإلكترونات n لأكسجين الكربونيل. مثل هذا الترابط يقلل طاقة المدار n في الحالة الأرضية بمقدار يكافئ قوة الرابطة الهيدروجينية. من ناحية أخرى فإن جزيئات الأستون في محلول الهيكسان (مذيب غير قطبي) تكون رابطة هيدروجينية مع جزيئات المذيب سواء في الحالة الأرضية أو في الحالة المثارة. نفرض أن طاقة الحالة الأرضية للأستون هي E_{g1} وطاقة الحالة المثارة له هي E_{e1} ، تكون طاقة الإثارة أو طاقة الأشعة فوق البنفسجية الممتصة هي:

$$\Delta E_1 = E_{e1} - E_{g1}$$

أما إذا تمت القياسات في مذيب قطبي مثل الماء تكون هذه الطاقة هي

$$\Delta E_2 = E_{e2} - E_{g2}$$

وسوف تكون E_{g2} أقل من E_{g1} بمقدار يكافئ تقريباً درجة الترابط الهيدروجيني لجزيئات الأستون مع الماء في الحالة الأرضية و $E_{e1} = E_{e2}$ لعدم وجود ترابط هيدروجيني مع الحالة المثارة، وعلى ذلك الأساس فإن $\Delta E_2 > \Delta E_1$ ، والزيادة في الطاقة مطلوبة لكي يتم الانتقال $n-\pi^*$ عند إذابة الأستون في الماء أكثر من إذابته في الهيكسان.

في حالة الانتقالات $\pi-\pi^*$ في مركبات الكربونيل في المذيبات القطبية تتكون رابطة هيدروجينية مع الحالة المثارة. في المذيبات القطبية يميل هذا الترابط الهيدروجيني إلى خفض طاقة الحالة المثارة والانتقال $\pi-\pi^*$ ، وهذا لا يحدث في حالة المذيبات غير القطبية. ونتيجة

لهذا الانخفاض في طاقة الحالة المثارة، تحدث إزاحة حمراء للأشرطة والانتقالات $\pi - \pi^*$ كلما زادت قطبية المذيب. وقد استخدمت هذه الإزاحة الناتجة عن المذيبات القطبية في تعيين قوة الرابطة الهيدروجينية.

2- دراسة التفاعلات الكيميائية

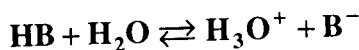
Study of chemical Reactions

تستخدم مطيافية الأشعة فوق البنفسجية على نطاق واسع في تعيين معدل الثوابت، ثوابت الاتزان، ثوابت تفكك الحامض - القاعدة للتفاعلات الكيميائية، والمعلومات عن هذا النوع من الثوابت تفيد كثيرا في دراسة التركيب أو ميكانيكية التفاعل للمركبات العضوية.

أ- ثابت تفكك الحامض-القاعدة

Acid-Base Dissociation Constant

يمكن وصف تفكك الحامض HB في الماء بالمعادلة التالية حيث B^- هي القاعدة الخاصة به



قاعدة تأثير الكتلة تعطي حالة الاتزان التالية:

$$K_a = \frac{c_{H_3O^+} \cdot c_{B^-}}{c_{HB}}$$

وبأخذ اللوغاريتم السالب لهذه المعادلة نحصل على:

$$-\log K_a = -\log c_{H_3O^+} - \frac{\log c_{B^-}}{c_{HB}}$$

$$PK_a = PH + \frac{\log c_{HB}}{c_{B^-}}$$

في حالة تحقيق قانون بير-لامبرت يمكن أن يحل

$$\frac{A - A_{B^-}}{A_{HB} - A}$$

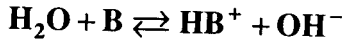
$$\frac{C_{HB}}{C_{\bar{B}}}$$

حيث A هي امتصاصية الخليط في حالة الاتزان.

من ذلك نحصل على:

$$PKa = PH + \log \frac{A - A_{\bar{B}}}{A_{HB} - A}$$

يمكن الحصول على معادلة مشابهة في حالة القاعدة



$$PKa = PH + \log \frac{A_B - A}{A - A_{HB^+}}$$

ويمكن حساب الثوابت PK وتعيينها لعدد من قيم PH القريبة من PK_a.

ب- ثوابت المعدل Rate Constants

يستخدم طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية أيضا لمتابعة التفاعل للمواد التي تمتص في هذه المنطقة لتعيين المعدل الذي يظهر أو يختفي عنده شريط امتصاص معين أثناء التفاعل. وهذه الطريقة تتطلب أن يسجل المطياف بصفة مستمرة تركيز المجموعات الماصة كدالة للوقت، مع تثبيت الطول الموجي عند القيمة المطلوبة ويكون التسجيل بمعدل ثابت.

ج- ثابت الاتزان Equilibrium Constant

تستخدم مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية أيضا لتعيين ثوابت الاتزان للعديد من التفاعلات. الطريقة المستخدمة تشبه الطريقة المستخدمة لتعيين ثوابت المعدل السابقة.

6:4 مجالات التحليل بمطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية Scope of Analysis by UV/Vis Spectrometer

مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية تعتبر من أهم الوسائل واسعة الاستخدام في مجال التحاليل الكيميائية والبيولوجية. وقد تطورت هذه المطيافية في الوقت الحاضر بفضل استخدامات الحاسبات الإلكترونية وكواشف نظام الوصلة الثنائية الفوتونية الخطية في المطياف. وتستخدم هذه المطيافية في الصناعة، والمستشفيات ومعامل البحوث ... إلخ، ونذكر على سبيل المثال مجالات التحاليل التالية:

| | |
|-------------------------|--------------------------|
| Biochemical Analysis | تحاليل الكيمياء الحيوية |
| Enzymatic Assays | فحوصات الإنزيمات |
| Pharmaceutical Analysis | تحاليل الأدوية |
| Immuno Assays | فحوصات المناعة |
| Vitamin Analysis | تحاليل الفيتامينات |
| Trace Metal Detection | الكشف عن العناصر الشحيحة |

هذا بالإضافة إلى التحاليل القديمة والتي مازالت تستخدم حتى الآن مثل اختبار الألوان وقياسها Colour Tests and Colour Measurements والتحاليل الفوتومترية Photometric Analysis.

التطبيقات في مجال الكيمياء الحيوية Biochemical Analysis

- تلعب مطيافية UV/Vis دورا مهما في دراسة المنتجات الطبيعية من المصادر النباتية والحيوانية. وقد شملت هذه الدراسات العديد من المنتجات الطبيعية مثل:
- الكاروتينويدات Carotenoids والمواد المرتبطة بها.
 - الأحماض الأمينية والبروتينات والإنزيمات.
 - المركبات الحلقية غير المتجانسة وتشمل الأحماض النووية.
 - البورفيرينات وصبغات الصفراء والسيتوكرومات.
 - الفيتامينات وبعض المضادات الحيوية والمواد الطبية.

وقد استخدم مطياف Vis/UV لتصنيف التركيبات الكيميائية للمركبات التي غالبا ما تختلف فقط في موضع الرابطة الزوجية كربون - كربون أو مجموعة الكربونيل ويمكن أيضا بواسطة هذه المطيافية كشف الأطوال الموجية التي يحدث عندها الامتصاص القوي من معرفة المجموعات الكيميائية المكونة للجزيء. وبالرغم من أنه يوجد لمعظم المنتجات الطبيعية النقية أطياف Vis/UV مميزة لها، فليس من السهل دائما استخدام هذه المطيافية للتعرف على هذه المنتجات عندما تكون في مخاليط معقدة. على أي حال، تحليل مكونات معينة في المخاليط المعقدة يمكن أن يتم بالفحوصات الإنزيمية. هذه الفحوصات تكون غالبا مبنية على قياس زيادة أو نقص في امتصاصية (طريقة Nicotinamide-Adenine-Dinucleotide (NAD) عند 340 نانومتر (طريقة UV) أو NADH (الشكل المختزل له يمكن تأكسده في وجود ملح رباعي الزوليم Tetra Zolium Salt) ليعطى صبغة ملونة (طريقة قياس اللون). وقد تطورت فحوصات الإنزيم من هذا النوع من المواد مثل الأحماض الأمينية والهيدروكربونات والأحماض العضوية.

نشرح فيما يلي الطريقة المعتادة لتعيين الجلوكوز في الدم:

تستخدم الطريقة الطيفية لتعيين السكر وعلى وجه الخصوص الجلوكوز في دم المرضى الذين يعانون من السكر وأيضا لتعيين السكر في الصناعات الغذائية. وبالرغم من أن طرق معايرة المحاليل كانت تستخدم في البداية إلا أن طرق قياس اللون قد تطورت منذ 1920م، وتطبق الطرق الطيفية لقياس الألوان الناتجة منذ الأربعينات 1940م وهذه الطرق الأولى تعتمد على قدرة الجلوكوز على اختزال $CU(II)$ أو محاليل سيانيد الحديد Ferricyanide مع إضافة كواشف للنظام لإنتاج معقدات ذات ألوان مميزة مع $CU(I)$ المختزل ونواتج سيانيد الحديد. وحتى الوقت الحاضر فإن الطريقة الحديثة لتعيين الجلوكوز في عينات الدم مبنية على قياس الفقد في شدة اللون الأصفر للكاشف سيانيد الحديد باستخدام مقياس اللون الكهروضوئي المزود بخلية التدفق. على أي حال طرق الاختزال هذه معرضة لأخطاء ناتجة من وجود نوعيات مختزلة أخرى مثل جلوتاثيون **Glutathione** في الدم. وكواشف الإنزيم محددة أكثر بكثير ويمكن تصميمها لكي تكون ناتجا ملونا.

تمارين

تمرين (1):

- أ- ما هي العلاقة بين قيم الطول الموجي بالنانومتر والعدد الموجي بوحدة cm^{-1} ؟
ب- ما هي العلاقة بين قيم الطول الموجي بوحدة cm^{-1} والتردد بوحدة هرتز (أو S^{-1})؟

تمرين (2):

ضوء فوق بنفسجي طوله الموجي 300 نانومتر أوجد:

- أ- التردد المقابل للطول الموجي.
ب- كمية الطاقة التي يمتصها جزيء واحد عندما يسقط عليه هذا الضوء.
ج- كمية الطاقة التي يمتصها مول واحد من المادة.

تمرين (3):

ما المقصود بالمصطلحات التالية:

الكروموفور- الأكسوكروم - الإزاحة الزرقاء - النظام الحلقي المتجانس والنظام الحلقي غير المتجانس - التركيب الدقيق.

تمرين (4):

بين تأثير المذيبات القطبية وغير القطبية على الانتقالين $\pi-\pi^*$ ، $n-\pi^*$.

تمرين (5):

رتب طاقة الانتقالات التالية من الأكبر الى الأقل $n-\pi^*$ ، $\sigma-\pi^*$ ، $\sigma-\sigma^*$ ، $\pi-\pi^*$.

تمرين (6):

فسر لماذا يحدث الانتقال $\pi - \pi^*$ في البيوتادين عند أطوال موجية أعلى من تلك الأطوال الموجية اللازمة للانتقال $\pi - \pi^*$ في حالة الأنيلين.

تمرين (7):

صنف من القائمة (2) القيم المناسبة لكل من λ_{max} ، ϵ_{max} ، لكل نظام في القائمة (1). وفسر الإزاحة الملحوظة بالنسبة $\lambda_{max} = 255 \text{ nm}$ ، $\epsilon_{max} = 23 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$ للبتزين بدلالة الخواص الإلكترونية للأكسوكروم.

القائمة (1) الأنظمة الماصة

- أ- محلول مائي في الأمين.
- ب- المحلول (أ) مع إضافة 0.01M حمض هيدروكلوريك HCl
- ج- محلول مائي من الفينول.
- د- المحلول ب مضاف إليه 0.01M هيدروكسيد الصوديوم NaOH.

القائمة (2) خصائص الامتصاص

| ϵ_{max} | λ_{max} | |
|------------------|-----------------|-----|
| 20 | 255 | i |
| 140 | 270 | ii |
| 130 | 280 | iii |
| 230 | 290 | iv |

تمرين (8):

وضح الفرق بين الأطياف الإلكترونية للمركب P-Dialkylamino Benzoic Acid في المذيبات التالية:

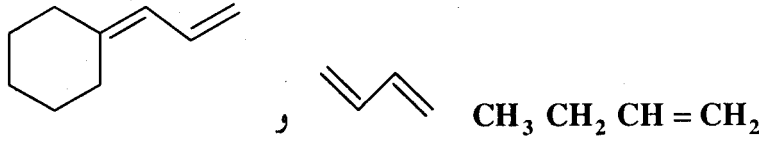
| ϵ_{max} | λ_{max} | |
|------------------|-----------------|----------------------|
| 20600 | 277 nm | 1- إيثيل إيثر |
| 19000 | 288 nm | 2- إيثانول |
| 970 | 270 nm | 3- حمض الهيدروكلوريك |

تمرين (9):

تظهر في طيف الأشعة فوق البنفسجية لمركب عضوي في محلول الإيثانول امتصاص عند 232nm ويظهر هذا الشريط لنفس المركب في محلول حمض الهيدروكلوريك HCL عند طول موجي مختلف فهل تتوقع أن يكون شريط الامتصاص في المحلول الحمضي عند طول موجي أطول أو أقصر مقارنة بطوله الموجي في الإيثانول. اذكر السبب.

تمرين (10):

تظهر الأشربة عند 232 nm, 217 nm, 177 nm في أطيف الداينينات التالية:



بين أى من هذه الأشربة تقابل كل من هذه الداينينات.

المراجع

- 1 أساسيات وتطبيقات أطياف الأشعة تحت الحمراء.
تأليف أ.د. محمد عبد القادر محرم.
الناشر دار النشر للجامعات (1999).
- 2 أساسيات وتطبيقات مطيافية رامان
تأليف أ.د. محمد عبد القادر محرم – أ.د. سميرة محمد ربيع.
الناشر دار النشر للجامعات (2002).
3. B. H. Bransden and C. J. Joachain., Physics of Atoms and Molecules., John Wily&Sons.inc. New York (1988).
4. G. M. Barrow., Introduction to Molecular Spectroscopy., McGraw-Hill (1962).
5. D. L. Pavia, G.M.Lampman and G.S.Kriz., Introduction to Spectroscopy.,W.B.Saunders Company Philadelphia (1979).
6. W. Kemp., Organic Spectroscopy,3rd Edition(1991).
7. T. YA. Paperno, V. P. Pozdnyakov, A. A. Smirnova and L. M. Elagin., Mir Rublishers(1979).
8. R. P. Bauman., Absorption Spectroscopy., John Wily & Sons. inc. New York (1962).
9. R. S. Sokolova and E. V. Belkova., Opt. Spectrosc. 30.303 (1970).
10. E. Sawicki, T. W. Winfield and C. R. Sawicki., Microchem. J. 115,294 (1970).
11. T. YA. Paperno, V. P. Pozdnyakov, A. A. Smirnova and L. M. Elagin., Phisico-Chemical Laboratory Techniques in Organic and Biological Chemistry., Moscow (1979).
12. Ronald C. Denney and Roy Sinclair., John Wily & Sons. inc. New York (1996).

الثوابت الأساسية Constants

| | | |
|---|--------------------------|------------------------|
| $C = 3 \times 10^8 \text{ m/s}$ | سرعة الضوء | Velocity of light |
| $\mu = 1.256 \times 10^{-6} \text{ Hm}^{-1}$ | نفاذية الفراغ | Permeability of space |
| $E = 8.85 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$ | سماحية الفراغ | Permittivity of space |
| $G = 6.67 \times 10^{-11} \text{ Nm}^2/\text{Kg}$ | ثابت الجاذبية | Gravitational constant |
| $K = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ | ثابت بولتزمان | Boltzman constant |
| $-e = -1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$ | شحنة الإلكترون | Electron charge |
| $m_e = 9.11 \times 10^{-31} \text{ Kg}$ | كتلة الإلكترون | Electron mass |
| $m_p = 1.675 \times 10^{-27} \text{ Kg}$ | كتلة البروتون | Proton mass |
| $R_H = 1.1 \times 10^7 \text{ /m}$ | ثابت رايدبرج | Rydberg constant |
| $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ Js}$ | ثابت بلانك | Planks constant |
| $N = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ | عدد أفوجادرو | Avogadro's number |
| $R = 8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ | ثابت الغاز للجرام الجزيء | Gas constant |
| $\text{a.m.u.} = 1.66 \times 10^{-27} \text{ KJ}$ | وحدة الكتلة الذرية | Atomic mass unit |

كسور ومضاعفات الوحدات

| المعاملات | البادئة | الرمز |
|------------|---------|-------|
| 10^{-1} | Deci | d |
| 10^{-2} | Centi | C |
| 10^{-3} | mili | m |
| 10^{-6} | micro | u |
| 10^{-9} | nano | n |
| 10^{-12} | pico | p |
| 10^{-15} | femto | f |
| 10^{-18} | atto | a |
| 10 | deka | da |
| 10^2 | hecto | h |
| 10^3 | kilo | k |
| 10^6 | mega | M |
| 10^9 | giga | G |
| 10^{12} | tetra | T |
| 10^{15} | peta | P |
| 10^{18} | exa | E |

DICTIONARY

- A -

| | |
|------------------------|---------------------|
| Absolute | مطلق |
| Absorb | يتمص |
| Absorbance | امتصاصية |
| Absorption | امتصاص |
| Absorption band | شريط الامتصاص |
| Absorption spectrum | طيف الامتصاص |
| Absorptivity | معامل الامتصاص |
| Acid | حامض |
| Adsorption | امتزاز |
| Alifatic | أليفاتي |
| Alkane | ألكانات |
| Alkene | ألكينات |
| Alkyl | ألكاينات |
| Alternating | متناوب |
| Alternator | متناوب |
| Amorphous | غير متبلور (أمورفي) |
| Amplifier | المضخم |
| Amplitude | السعة |
| Amplitude of vibration | سعة الذبذبة |
| Analyser | محلل |
| Analysis | تحليل |
| Anharmonic oscillator | مهتز لا توافقي |
| Anharmonicity | لا توافقي |

| | |
|------------------------------------|------------------------|
| Anion | أيون سالب |
| Anisotropy | متباين الخواص الضوئية |
| Aperture numerical | الاتساع العددي |
| Apparent | ظاهري |
| Aromatic | عطري (أروماتي) |
| Asymmetry | لا تماثلي |
| Atom | ذرة |
| Atomic number | العدد الذري |
| Attenuated total reflection | الانعكاس الكلي الموهن |
| Attenuation | توهين |
| Attenuator | موهن |
| automatic controller | منظم أوتوماتيكي |
| auxochrome | مجموعة تساعد على اللون |
| Avogadro's number | عدد أفوجادرو |

- B -

| | |
|---------------------------|---------------|
| Band | شريط (نطاق) |
| Band Head | رأس الشريط |
| Band spectrum | الطيف الشريطي |
| Barrier | حاجز |
| Base | قاعدة |
| Bathochromic Shift | إزاحة حمراء |
| Beam of light | حزمة ضوئية |
| Bending | انحناء |
| Birefringence | انكسار مزدوج |
| Bond | رابطة |
| Bound electron | إلكترون مقيد |
| Broad | عريض |

| | |
|-----------------------------|--------------------------------|
| Cation | أيون موجب |
| Cell | خلية |
| Chain | سلسلة |
| Characteristics | خصائص |
| Charge | شحنة |
| Charge carrier | حاملة الشحنات |
| Chromophore | حاملات اللون |
| Circular | دائري |
| Coefficient | معامل |
| Coherent | مترابط |
| Cohesion | تماسك |
| Collimator | مجمع |
| Comparison spectrum | طيف المقارنة |
| Complex | معقد |
| Compound | مركب |
| Compressible | قابل للانضغاط |
| Concept | مفهوم |
| Conduction | توصيل |
| Configuration | تناسق (أو هيئة) |
| Conformation | التركيب البنائي (أو الترتيب) |
| Conjugation | اقتران (تبادل الروابط الزوجية) |
| Covalent bond | رابطة تساهمية |
| Crystalline material | مادة متبلورة |

| | |
|---------------------|---------------------|
| Data | بيانات |
| Decay | انحلال |
| Deconvolution | فك المطويات |
| Definition | تعريف |
| Deformation | تشوه |
| Density | كثافة |
| Derivative | مشتق |
| Destruction | هدم |
| Detection | كشف |
| Detector | كاشف |
| Deviation | انحراف |
| Dichroism | الامتصاص الانتقائي |
| Dielectric | عازل |
| Dielectric constant | ثابت العزل |
| Diffraction | حيود |
| Diffuse | انتشار |
| Dilution | تخفيف |
| Dimension | أبعاد |
| Diode | وصلة ثنائية (دايود) |
| Dipole | ثنائي القطب |
| Dipole moment | عزم ذي القطبين |
| Disc | قرص |
| Discharge Tube | أنابيب تفريغ |

| | |
|-------------------|------------|
| Dispersion | تفريق |
| Dispersing Device | وحدة تفريق |
| Displacement | إزاحة |
| Dissociation | تفكك |
| Dissolve | يذيب |
| Distortion | تشويه |
| Distribution | توزيع |
| Donor | مانح |
| Doublet | ثنائية |

- E -

| | |
|---------------------------|---------------------------|
| Electro magnetic spectrum | طيف كهرومغناطيسي |
| Electromagnetic waves | موجات كهرومغناطيسية |
| Electron | إلكترون |
| Electron shell | قشرة إلكترونية |
| Electron spin | لف (غزل) الإلكترون |
| Electron transition | انتقال إلكتروني |
| Electronic band spectra | أطياف الشرائط الإلكترونية |
| Electrostatic induction | حث كهروستاتيكي |
| Elongation | استطالة |
| Emission | انبعاث |
| Emulsion | مستحلب |
| Energy | طاقة |
| Energy levels | مستويات الطاقة |
| Enlarged | مكبر |
| Evaporation | تبخير |

| | |
|------------|--------|
| Excited | مستثار |
| Experiment | تجربة |

- F -

| | |
|------------------------|-------------------|
| Factor | عامل |
| Falling | ساقط |
| Fiber Optics | ألياف بصرية |
| Field of plane mirror | مجال مرآة مستوية |
| Filament | فتيل |
| Film | غشاء |
| Filter | مرشح |
| Fluid | مائع |
| Fine | دقيق |
| Fixed axis of rotation | محور ثابت للدوران |
| Fluorescence | تفسفر |
| Force | قوة |
| Force constant | ثابت القوة |
| Free radicals | شق حر |
| Free vibration | ذبذبات حرة |
| Frequency | تردد |
| Fundamental | أساسي |

- G -

| | |
|---------|-------|
| Gas | غاز |
| Grain | حبة |
| Grating | محزوز |

- H -

| | |
|----------------------------|----------------|
| Half | نصف |
| Half band width | عرض نصف الشريط |
| Heavy hydrogen | هيدروجين ثقيل |
| Homogeneous | متجانس |
| Humidity | رطوبة |
| Hyper fine spectrum | طيف فائق الدقة |
| Hypsochromic shift | إزاحة زرقاء |

- I -

| | |
|----------------------------|----------------|
| Impurity | شائبة |
| Incidence | سقوط |
| Incident light | ضوء ساقط |
| Index of refraction | معامل الانكسار |
| Indicator | دليل |
| Inert gas | غاز خامل |
| Infra-red | تحت الحمراء |
| Intensity | شدة |
| Interaction | تفاعل |
| Interference | تداخل |
| Invisible | غير مرئي |
| Isotropic | موحد الخواص |

- J -

| | |
|-----------------|------|
| Joule | جول |
| Junction | وصلة |

- K -

| | |
|-------------|-----------|
| Kilocalorie | كيلو سعر |
| Kilogram | كيلو جرام |

- L -

| | |
|---------------|------------|
| Lamp | مصباح |
| Laser beam | شعاع ليزري |
| Lattice | شبيكة |
| Length | طول |
| Level | مستوى |
| Line spectrum | طيف خطي |
| Linkage | ارتباط |
| Luminescence | اشعاع ضوئي |

- M -

| | |
|---------------|------------------|
| Machine | آلة |
| Magnification | تكبير - تضخيم |
| Magnitude | مقدار |
| Mass | كتلة |
| Matter | مادة |
| Mechanism | ميكانيكية (آلية) |
| Medium | وسط |
| Membrane | غشاء |
| Metallic bond | رابطة فلزية |
| Method | طريقة |
| Microscope | مجهر |
| Microscopic | مجهرى |
| Microwave | موجات دقيقة |

| | |
|----------------------------|-------------------|
| Migration of ions | هجرة الأيونات |
| Millimicron | مللي ميكرون |
| Mineralogy | علم المعادن |
| Mirror | مرآة |
| Miscibility | امتزاجية |
| Mixture | مخلوط |
| Mobility | تحركية |
| Moderator | ملطف |
| Modification | تعديل |
| Modulus | معامل |
| Molecule | جزيء |
| Monochromatic | وحيد اللون |
| Monochromatic light | ضوء أحادي اللون |
| Monovalent | أحادي التكافؤ |
| Motion | حركة |
| Multi Mode Fiber | ليفة متعددة النمط |

- N -

| | |
|-------------------------|-------------|
| Near | قريب |
| Negative | سالب |
| Neutral | متعادل |
| Neutral molecule | جزيء متعادل |
| Non-polar | لاقطبي |
| Normal spectrum | طيف عادي |
| Nuclear | نووي |
| Nuclear energy | طاقة نووية |

| | |
|------------------|------------|
| Nuclear reaction | تفاعل نووى |
| Nuclei | نوى |
| Nucleus | نواة |

- O -

| | |
|------------------|-----------------|
| Object | شيء (جسم) |
| Ohm | أوم |
| Opacity | عتامة |
| Opaque | معتم |
| Open circuit | دائرة مفتوحة |
| Optical path | مسار الضوء |
| Orbit | مدار |
| Orbital | مدارى |
| Orbital electron | إلكترون مدارى |
| Order | ترتيب (رتبة) |
| Original | أصلى |
| Oscillator | متذبذب (مهتز) |
| Oscillation | ذبذبة (اهتزازة) |
| Out of plane | خارج المستوى |
| Output | ناتج |
| Overlapping | تراكب |
| Overtones | توافقيات |

- P -

| | |
|--------------|-------------|
| Parallel ray | شعاع متوازي |
| Partial | جزئى |
| Particle | جسيم |
| Perfect | مثالى |

| | |
|-------------------------|---------------------------|
| Period | دورة |
| Permeability | نفاذية |
| Phase | طور |
| Phase change | تحول طوري |
| Phenomenon | ظاهرة |
| Photo Capacitance Array | منظومة المكثفات الفوتونية |
| Photomultiplier | المضاعف الفوتوني |
| Piston | مكبس |
| Plane mirror | مرآة مستوية |
| Phosphorescence | تفلور |
| Plane of vibration | مستوى الاهتزاز |
| Plank constant | ثابت بلانك |
| Plutonium | بلوتونيوم |
| Point source | مصدر نقطي |
| Polar | قطبي |
| Polar molecule | جزيء قطبي |
| Polar solvent | مذيب قطبي |
| Pole | قطب |
| Pole strength | قوة القطب |
| Polished | مصقول |
| Positive pole | قطب موجب |
| Potential | جهد |
| Potential diagram | حاجز الجهد |
| Pressure | ضغط |
| Primary | أولى |

| | |
|----------------------|--------------|
| Prism | منشور |
| Probable error | خطأ محتمل |
| Propagation of light | انتشار الضوء |
| Pulse | نبضة |
| Pump | مضخة |
| Pure spectrum | طيف نقى |

- Q -

| | |
|----------------|---------------|
| Qualitative | وصفي |
| Quanta | كمات |
| Quantitative | كمي |
| Quantization | تكمية (تكميم) |
| Quantized | مكماة |
| Quantum number | أعداد كمية |

- R -

| | |
|--------------------|-----------------|
| Radiation | إشعاع |
| Random | عشوائي |
| Rare earth element | عناصر الأرض |
| Recorder | مسجل |
| Reduced mass | الكتلة المختزلة |
| Refractive index | معامل انكسار |
| Region | منطقة |
| Resolution | تحليل |
| Resolving force | قوة التحليل |
| Resonance | رنين |
| Restoring force | القوة المرجعة |
| Rigid | متماسك |

| | |
|--------------------------|---------------|
| Rocking vibration | ذبذبة التمايل |
| Rotation | دوران |
| Rotational | دوار |

- S -

| | |
|-----------------------------|----------------|
| Saturated | مشبع |
| Single Mode Fibers | ألياف نمط مفرد |
| Specular Reflectance | انعكاس منظاري |
| Standing Wave | موجة موقوفة |

- T -

| | |
|---------------------|----------------|
| Torsion | التواء |
| Transfer | انتقال (تحويل) |
| Transmission | نفاذية |

- U -

| | |
|---------------------|----------|
| Unsaturation | غير مشبع |
|---------------------|----------|

- V -

| | |
|------------------|-------|
| Value | قيمة |
| Vibration | تذبذب |
| Viscous | لزج |
| Viscosity | لزوجة |

كتب للمؤلف

- 1- أساسيات وتطبيقات أطياف الأشعة تحت الحمراء.
دار النشر للجامعات (1999).
- 2- أساسيات وتطبيقات مطيافية رامان.
دار النشر للجامعات (2002).
- 3- أساسيات وتطبيقات مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية.
دار النشر للجامعات (2003).