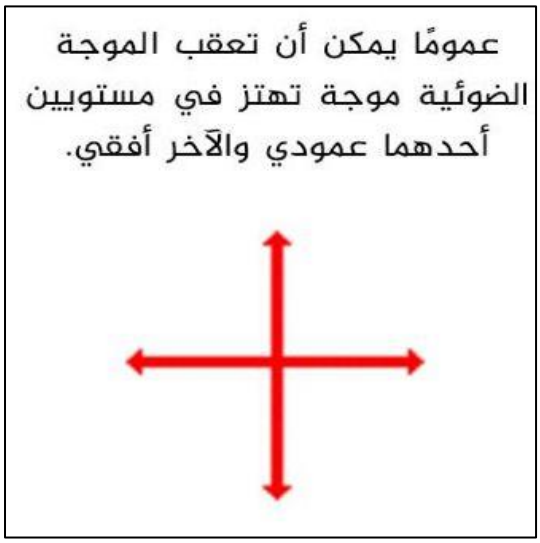
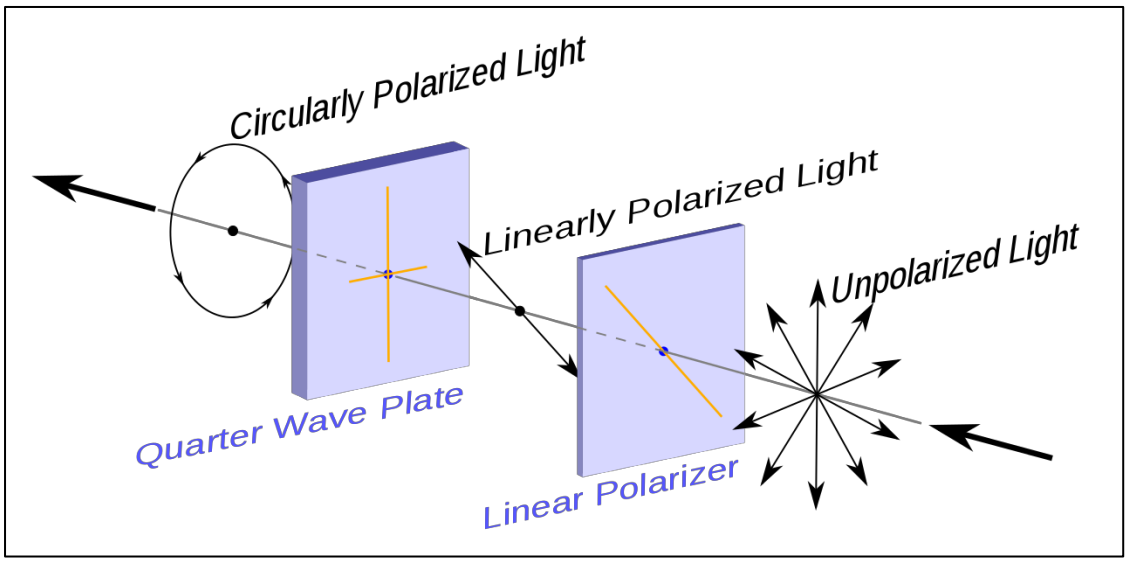
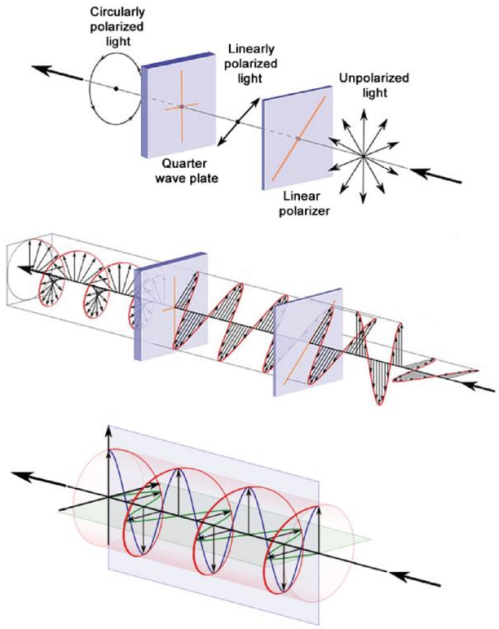
الاستقطاب: ظاهرة تشاهد في بعض المواد وهي استقطاب الضوء، ويمكن تصور حزمة من الأشعة على أنها حزمة من الأمواج في حركة اهتزازية موزعة على مجموعة من المستويات وجميعها يمر فيها خط الانتشار.





والشكل أعلاه يبين مرور الأشعة باتجاه عمودي على سطح الورقة، بينما عند مرور الشعاع في مستقطب فإن كل موجة من الحزمة سوف تتحلل إلى مركبات تكون بتجاه المحاور.

الفعالية البصرية (Optical Activity): وتعرف هذه الظاهرة لبعض البلورات والسوائل التي ليس لها مركز تماثل أو مستوى تماثل حيث يكون بإمكانها تدوير مستوى الضوء المستقطب الذي يمر فيها، حيث يعاني دوراناً إما إلى اليمين أو إلى اليسار.



وتصنف المواد والمحاليل اعتماداً على سلوكها تجاه الضوء المستقطب إلى:

1) القادرة على تغيير مستوى الاستقطاب وتسمى بالمواد الفعالة بصرياً.

2) المواد التي ليس لها القابلية على تغيير مستوى الاستقطاب وتسمى بالمواد الغير فعالة بصرياً، كما وتصنف الأولى إلى:

1- مركبات بلورية تفقد فعاليتها البصرية عندما تتحطم شبكتها البلورية بالإذابة أو الانصهار أو التحول إلى غاز، مثل الكوارتز وكذلك كلورات الصوديوم $NaClO_3$ وتبقى الرواسب المتبلورة مثل TlAnCln و $RbCl_2$.

2- المركبات التي تعزى فعاليتها البصرية إلى عدم التماثل في تركيبها الجزيئي والتي تحافظ على هذه الفعالية بغض النظر عن الحالة الفيزيائية للمركب، كأن تكون في محلول أو في الحالة الغازية، والسبب في عدم التماثل هو وجود ذرة كاربون متصل بأربع مجاميع مختلفة يمكنها أن تنظم بترتيبين أحدهما صورة في المرآة للآخر.

س/ على ماذا يعتمد الدوران لأي مركب؟

يعتمد الدوران على نوع وتركيز الجزيئات الموجودة في العينة، وعلى المسافة التي يقطعها الاشعاع عبر العينة، كما يعتمد على الطول الموجي للضوء المستقطب، ود رجة الحرارة، وطبيعة المذيب

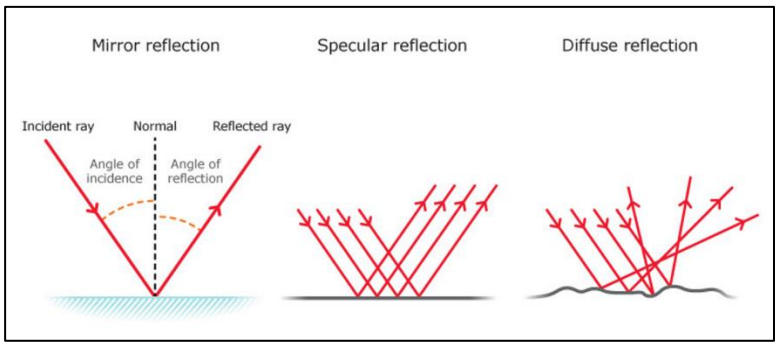
س/ ماذا يقصد بالدوران النوعي؟

ويقصد به عدد الدرجات الملحوظة المسببة عند مرور إشعاع مستقطب مسافة 1 دسم خلال مادة فعلية بصرياً تركيزها 1غم / سم^3 عند درجة حرارة وطول موجي معينين، ويمكن حساب الدوران النوعي:

ولحساب قيمة الدوران النوعي للسوائل النقية يستعاض عن التركيز بالكثافة (غم / سم^3)، ويعبر عنه

حيث أن d هي كثافة السائل المقاسة بـ (غم / سم^3)، وتتغير قيمة الدوران النوعي حسب درجة الحرارة والمذيب.

انعكاس الأشعة: عندما تعبر الأشعة السطح البيني من وسط أكثر كثافة إلى سطح آخر أقل كثافة منه، فإن زاوية الانكسار تكون دائما أكبر من زاوية السقوط. ونتيجة لثبات قيمة المقدار $Sin\theta_2 / Sin\theta_1$ فإن ازدياد قيمة زاوية السقوط يجب أن يتبعه ازدياد في قيمة زاوية السقوط.



الانعكاس: تحدث هذه العملية عندما تبلغ قيمة زاوية الانكسار (90°) فإن الحزمة الإشعاعية الساقطة لن تمر من الوسط الأول الأكثر كثافة إلى الأقل كثافة وإنما ستسير في الوسط الأول إلى أن تصل السطح الفاصل فتنكسر سائرة على طول هذا السطح ما بين الوسطين، وتسمى هذه الحزمة من الأشعة بالأشعة الحرجة، أما زاوية السقوط فتعرف بالزاوية الحرجة، ولا

ينعكس الاشعاع إلا إذا كانت زاوية سقوطه أكبر من الزاوية الحرجة وبعكس ذلك فإنه سيمر خلال الوسط الثاني.

ويتوقف جزء الأشعة المنعكس على الفرق بين معاملي انكسار الوسطين ويعطي جزء الأشعة المنعكس بواسطة المعاملة:

$$\frac{I_r}{I_o} = \frac{(\eta_2 - \eta_1)^2}{(\eta_2 + \eta_1)^2}$$

I = **شدة الاشعاع الساقط**

I_r = **شدة الاشعاع المنعكس**

η_1 و η_2 = **معاملي الانكسار للوسطين**

لمبدأ الانعكاس أهمية خاصة في تصنيع أجهزة قياس معامل الانكسار.

امتصاص الاشعاع: يقصد بالامتصاص إزالة ترددات معينة من الاشعاع الكهرومغناطيسي عند نفاذه من خلال طبقة شفافة من مادة صلبة أو سائلة أو غازية. لبيان فكرة امتصاص الاشعاع تعتمد على أن طاقة الفوتونات تكون في شكل كوانتمات يعبر عنها بالمعادلة:

$$E = h\upsilon$$

تقترح النظرية الكونتومية: إذا حصل اصطدام لفوتون المادة (ذرة أو أيون أو جزيئة) هنالك احتمالية محددة في انتقال الطاقة إلى المادة بعملية غير متواصلة.

إن المادة المستقبلة للإشعاع أما تمتص طاقة الفوتون كاملة أو لا تمتصها وعند امتصاص المادة للطاقة سوف تنتقل من مستوى طاقة أوطأ إلى حالة اعلى (حالة مثارة).

مستويات الطاقة للذرة أو للأيون أو للجزيئة تكون كمية ذات مقدار محدد من الطاقة فهذا يقود إلى حقيقة ان حصول امتصاص الأشعة يتطلب أن تكون طاقة الفوتونات (E) مساوية بالتمام للطاقة اللازمة للانتقالات المسموحة بين مستويات الطاقة للمادة (الفرق الطاقي فيها DE) وبعكسه لا يحدث أي امتصاص. لذا تختلف المواد عموماً في تفاصيل مستويات طاقتها، لذلك فإنها لا تتقبل الطاقة الاشعاعية إلا بكميات محددة ومميزة خاصة، لذا تظهر قابلية امتصاص مختلفة.

الامتصاص الذري: ويتم من خلال دقائق أحادية الذرة مثل أبخرة الزئبق وعنصر الصوديوم، وتكون أطياف الامتصاص الذري بسيطة بسبب محدودية عدد حالات الطاقة المختلفة للدقائق، وتحدث عملية الإثارة فقط عن طريق ارتفاع الكترون واحد أو أكثر من الكترونات الذرة إلى مستوى أعلى في الطاقة. ولا وجود لإثارة اهتزازية أو إثارة دورانية.

وتتم العملية حسب ظاهرة الامتصاص الرنيني والانبعاث أساس التقنية المستخدمة في ظاهرة الامتصاص الذري.

خير مثال على ذلك ذرة الصوديوم المتعادلة يشغل الكترون التكافؤ في ذرة الصوديوم مستوى طاقة 3S تبعاً للتوزيع الالكتروني $1S^2\ 2S^2\ 2P^6\ 3S^1$ ويتصف هذا الالكترون بأن له طاقة أعلى من طاقة بقية الالكترونات في ذرة الصوديوم التي هي في حالة الهمود , لذلك فإن امكانية إثارته إلى مستوى طاقة أعلى ($3S \rightarrow 3P$) تكون أكثر سهولة قياساً لأقرب الكترون له في مستوى طاقة أوطأ , فإذا سلطت على هذه الذرات أشعة تحتوي على أطوال موجية 589.59

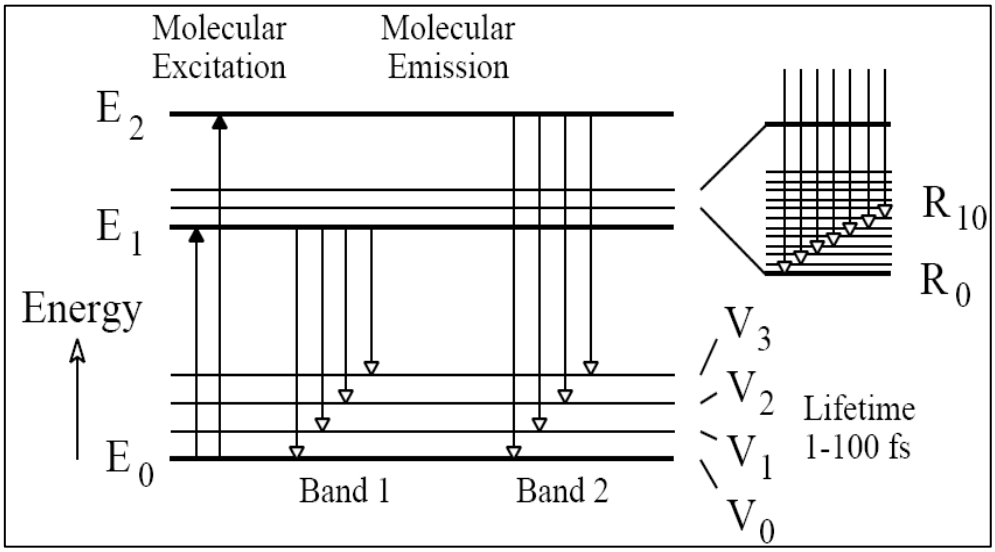
589.00 نانوميتر فإن الكترونات مستوى الطاقة 3P ولكن الالكترون يحاول العودة إلى مستواه الهامد في 3S وهذه الحالة تتكون مصحوبة بتحرر كمية مقننة من الطاقة (فوتونات) تعتمد كميتها على الفرق بين مستويات الطاقة 3S و 3P ويكون الضوء الأصفر في لهب الصوديوم هو الأشعة المنبعثة . وتعتبر هذه بالحالة البسيطة، بينما إذا ارتفع الكترون التكافؤ إلى مستوى طاقة اعلى من 3P، مثلا إلى 4P أو 5P إذا أعطي طاقة أكثر من حاجته لتكوين الرنين , وفي هذه الحالة لن يعود إلى مكانه السابق في 3S بخطوة واحدة وإنما يقضي بعض الوقت في مستويات وسطية .

وقد تثار عدد من الالكترونات (**إضافة إلى الكترون التكافؤ الخارجي**)، يمكن أن تثار بدرجات مختلفة، لذا فإن الأشعة الناتجة قد تحتوي على عدة أطوال موجية قصيرة متميزة ويكون أغلبها في مناطق البنفسجية والمرئية، وعلى هذه القاعدة تعتمد الطرائق التحليلية بمطيافية الانبعاث.

الامتصاص الجزيئي: هو امتصاص الاشعاع بواسطة جزيئات متعددة الذرات، ويتميز بوجود عدد من حالات الطاقة أكبر من تلك للذرات، حيث تتمثل بوجود مستويات الكترونية مثل (E_0) في الحالة المستقرة، و(E_1) في الحالة المثارة، ولكل من هذين المستويين عدة مستويات فرعية تعرف بمستويات حالات التذبذب تكون مناظرة للحالات التذبذبية الحاصلة للذرات في الجزيئة من خلال أواصرها. وتقسم مستويات التذبذب هذه إلى أخرى ناتجة عن دوران الجزيئة حول مركز جاذبيتها تعرف بمستويات الحالات الدورانية r_0 , r_1 , r_2 .....الخ.

$$E_{Total} = E_{Elec.} + E_{v.b.} + E_{rot.}$$

كما في الشكل أدناه:



ومن المخطط أعلاه نجد أن الفرق الطاقي بين مستويات حالة الخمود أو المستقرة وحالة الإثارة كبير نسبة إلى الفرق الطاقي بين مستويات التذبذب في حالة الكترونية معينة، كما أن الفرق في المستويات الطاقة الدورانية قليل جداً نسبة إلى المستويات الطاقية التذبذبية، لذا **الانتقال الالكتروني يتطلب طاقة عالية يوفرها شعاع ما فوق البنفسجية والمرئية**.

التنقلات بين المستويات التذبذبية (ضمن المستوى الالكتروني) يوفرها شعاع ما تحت الحمراء القريبة والوسطى.

س/ ماهي العوامل التي تعتمد عليها اطياف الامتصاص؟

1- الحلة الفيزيائية للمادة.

2- طبيعة الفصائل الممتصة للإشعاع.

3- الوسط الذي تتواجد فيه الفصائل.

التنقلات بين مستويات الدوران يوفرها شعاع ما تحت الحمراء البعيدة والموجات المايكروية.

كما أنه يمكن أن تشمل الانتقالات الالكترونية انتقالات من وإلى المستويات التذبذبية والدورانية المختلفة وبالتالي تظهر أطياف الجزيئات في منطقة فوق البنفسجية، وتحت ظروف ملائمة يمكن أن تظهر الامتصاصات الدقيقة للمستويات التذبذبية والدورانية المتقاربة جداً.

إن حصيلة امتصاص الدقائق لإشعاع الكهرومغناطيسي هي إثارتها إلى مستوى أو مستويات ذات طاقة عالية لفترة قصيرة جدا تتراوح بين (10^{-9} -10^{-7} ثانية) حيث بعدها تفقد الطاقة الممتصة بسبب عمليات الاسترخاء التي تسمح للذرات أو الجزيئات بالعودة إلى الحالة الهامدة واسترخاء الدقائق المثارة يكون بنوعين:

1- **استرخاء غير مشع:** الذي يعني فقدان الطاقة بسلسلة من الخطوات تتحول فيها طاقة الإثارة إلى طاقة حركية عن طريق التصادم مع جزيئات أخرى وتنتج عنه زيادة طفيفة بدرجة الحرارة.

2- **استرخاء مشع:** يصاحبه انبعاث اشعاع عند عودة الدقائق المثارة إلى حالة الهمود.

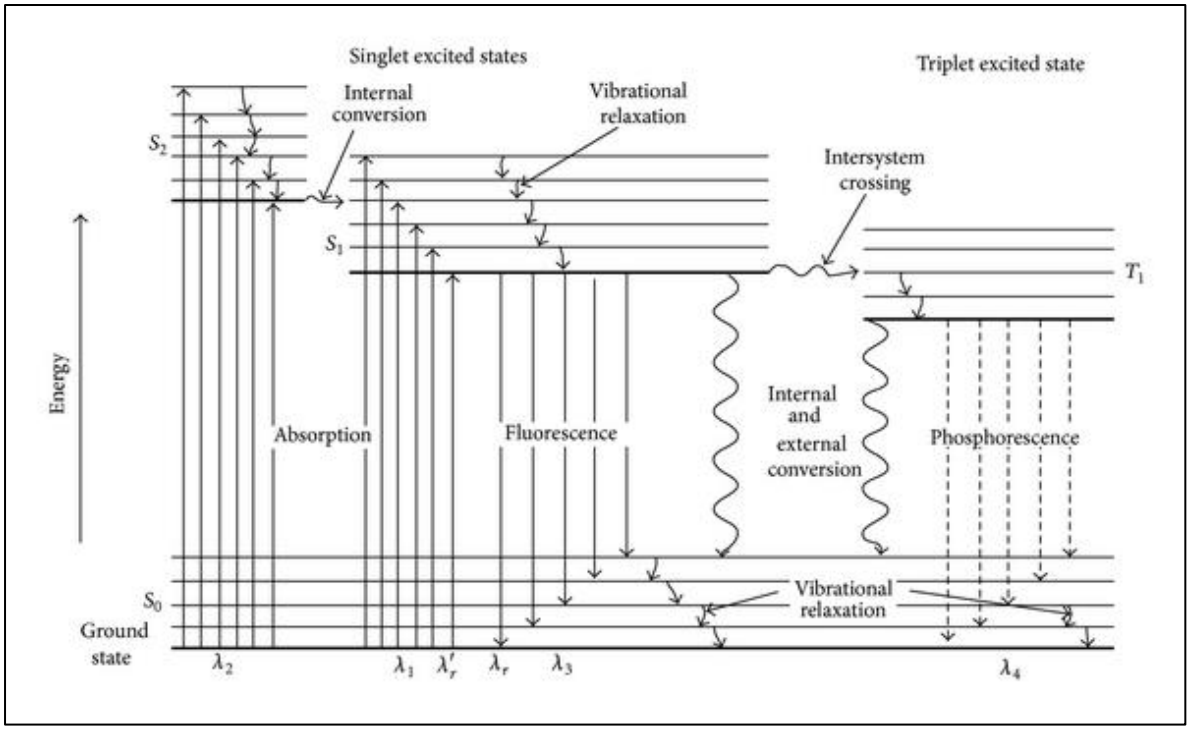
إن عمليتي التفلور والتفسفر (ظواهر الإضاءة) نتيجة للاسترخاء المشع.

التفلور: عند امتصاص جزيئة فوتون فإن الطاقة المكتسبة لا تبقى في الجزيئة وإنما تفقد بعدة طرق، فقد يتحول جزء من الطاقة إلى حرارة وبهذا تنخفض طاقة الجزيئة إلى أدنى مستوى اهتزازي ودوراني ضمن المستوى الالكتروني (الأحادي) ومنه تنبعث الطاقة المتبقية معيدة الجزيئة إلى الحالة المستقرة وهي ظاهرة التفلور. وتكون الطاقة المنبعثة أقل من طاقة الفوتون للأشعة المحفزة، وعليه تكون له أطوال موجية أطول تستغرق العملية تقريباً **10^{-8}sec**.

التفسفر: يحدث الانتقال غير الاشعاعي من الحالة الأحادية المحفزة إلى ما يقابلها في المستوى الثلاثي ومنها تشع الطاقة المتبقية وتعود الجزيئة إلى الحالة المستقرة. إن ظاهرة التفسفر تتمثل بالانتقال من الحالة الثلاثية إلى الحالة المستقرة، وبما أن احتمال الانتقال ضئيل فإن الاشعاع قد يستمر مدة زمنية يمكن قياسها بعد أن يطفأ مصدر طاقة التحفيز، وهي عكس (التفلور) التي ليس لها استمرارية أو ديمومة يمكن قياسها تستغرق العملية تقريباً **10^{2} - 10^{-2}sec**.

الحالة المنفردة Single state: تكون جميع الكتروناتها مزدوجة البرم، هذا هو حال معظم الجزيئات في الحالة الهامدة.

الحالة الثلاثية Triplet state: تكون للجزيئة الكترونان ببرم غير مزدوج، وتكون طاقتها أقل بقليل من الحالة المنفردة المناظرة لها، لأن لازدواج الالكترونات المزدوجة طاقات أعلى مما لازدواج الالكترونات غير المزدوجة.



$S_1 \rightarrow S_0$ [تفلور رنيني]

[الاسترخاء التذبذبي] تفقد طاقة الإثارة ضمن المستوى الالكتروني للحالة S_2 وS_1 بسبب التصادمات، وتهبط إلى أوطأ مستوى تذبذب للحالة S_2 وS_1.

$S_2 \rightarrow S_1$ [تحول داخلي]

$S \rightarrow S_o$ [تتحول طاقة الاشعاع الممتص المتبقية إلى حرارة]

$S_1 \rightarrow S_o$ [تفلور اعتيادي]

تردد أقل من تردد الاشعاع الممتص ضمن فترة 10^{-8} ثانية.

$S_1 \rightarrow T_1$ [العبور داخل المنظومة **(من الحالة المنفردة إلى الثلاثية)**]

$T_1 \rightarrow S_o$ [تفسفر] الوقت المستغرق 10^{2} إلى 10^{-2} ثانية

ان المعالجة الرياضية للعلاقات بين شدة التفلور والتركيز كما موضح:

$$F = P_o\ k\ (1-10^{-A})$$

$$F = P_o\ k\ (1-10^{-\epsilon bC})$$

$$F = 2.3\ k^{-}\ P_o\ b\ C$$

$$F = k^{-}\ C$$

F: قوة التفلور

Po: هي قوة الاشعاع ما فوق البنفسجي

K: ثابت يعتمد على نوع النظام

ϵ الامتصاص المولي

B: طول ممر الاشعاع

C: التركيز