الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

جامعة المسيلة

كلية العلوم

قسم الفيزياء

دروس في مقياس

مبادئ في تقنيات التحليل الكيميائي و الفيزيائي

لطلبة السنة الثانية ليسانس SM

من إعداد الأساتذة:

- حرايز مناد
- سحنون فوضيل

2014

الفـهــرس

الفصل الأول: عموميات على المطيافية

1.I مقدمة تاريخية.....01
2.I مقدمة.....01
3.I القوانين الأساسية لعلم الطيف.....02
4.I طبيعة الإشعاع.. 02
1.4.I الإشعاع الكـهرومغناطيسي.....03
2.4.I طاقة الإشعاع.....03
3.4.I و حدات القياس..... 03
5.I أطياف الإنبعاث و الامتصاص 03
6 .I أنواع الإثارة.....04
7.I عموميات على الذرة.....04
1.7.I البنى الالكترونية للذرات 04
2.7.I طيف انبعاث ذرة الهيدروجين.....04
3.7.I نظرية بور لذرة الهيدروجين.....05
1.3.7.I فرضيات بور.....06
2.3.7.I حساب أنصاف أقطار بور لذرة الهيدروجين.....07
3.3.7.I حساب طاقة الالكترون في ذرة الهيدروجين.....07
4.3.7.I نتائج التكميم (تطبيق على ذرة الهيدروجين).....07
5.3.7.I مميزات نظرية بور.....08
6.3.7.I عيوب نظرية بور.....08
8.I فروض ميكانيك الكم 08
9.I الأعداد الكوانتية 09
1.9.I معادلة شرودينجر لذرة الهيدروجين 09
2.9.I النتائج الأساسية..... 19
10.I التوزيع الالكتروني 19
11.I الأطياف الضوئية (تطبيقات على الذرة) 19
1.11.I دراسة سلاسل المعادن القلوية..... 19
2.11.I حالة ذرة الصوديوم..... 21
3.11.I مركبات العزوم..... 21
4.11.I الحدود الطيفية..... 22
5.11.I تحديد الحدود الطيفية الاساسية..... 23
6.11.I حساب طاقة الحدود المتولدة..... 24

II.1	عموميات	25
II.2	أطياف الانبعاث	25
II.2.1	طيف الانبعاث المستمر	25
II.2.2	طيف الانبعاث الخطي	26
II.2.3	أصل اسم الطيف	26
II.3	تفسير الطيف	26
II.4	أطياف الامتصاص	27
II.4.1	قانون أطياف الانبعاث و الامتصاص	27
II.4.2	كيفية الحصول على أنواع اطياف الامتصاص	27
II.4.3	تعريف طيف الامتصاص	27
II.4.4	أنواع اطياف الامتصاص	27
II.5	مطيافيات الامتصاص و الانبعاث	28
II.5.1	مقدمة	28
II.5.2	مطيافية الانبعاث الذري بالقوس الكهربائي	30
II.5.2.1	المبدأ	30
II.5.2.2	مصادر تهيج النموذج	30
II.5.2.2.1	قوس التيار الكهربائي	30
II.5.2.2.2	قوس التيار المتناوب	30
II.5.3	مطيافية الانبعاث الذري باللهب	30
II.5.3.1	اللهب	31
II.5.3.2	التقدير الكمي	31
II.5.3.3	التحليل النوعي	31
II.5.4	مطياف الامتصاص الذري	32
II.5.4.1	طرق تقدير الامتصاص الذري	32
II.5.4.1.1	الامتصاص الذري للعناصر بطريقة اللهب	32
II.5.4.1.2	الامتصاص الذري للعناصر بطرق أخرى غير اللهب	33
II.5.4.2	أنواع مطيافيات الامتصاص الذري للعناصر	35
II.5.4.2.1	مطياف الامتصاص الذري أحادي الحزمة الضوئية	35
II.5.4.2.1	جهاز الامتصاص الذري ثنائي الحزمة الضوئية	36
II.5.4.3	مكونات مطياف الامتصاص الذري الضوئية	37
II.5.4.4	العوامل المؤثرة على كفاءة تشغيل المصباح	38
II.5.4.5	وحدة مكونات العينة	38
II.5.4.6	التقدير الكمي بواسطة مطياف الامتصاص الذري	42

7.4.5.II الاحتياطات الواجب اتباعها عند استخدام و تداول العينات للتحليل باستخدام جهاز الامتصاص الذري للعناصر 44
8.4.5.II تحضير المحاليل القياسية..... 44
9.4.5.II الطريقة العامة للتقدير بمطياف الامتصاص الدري..... 46
10.4.5.II تجهيز العينات للتحليل بواسطة مطياف الامتصاص الذري..... 47
11.4.5.II التذاخلات الكيميائية أثناء التقدير..... 47

الفصل الثالث: التحليل الطيفي بالأشعة فوق البنفسجية و المرئية

1.III مقدمة..... 49
2.III مجال طيف الاشعة فوق البنفسجية و المرئية 49
3.III منشأ إمتصاص الاشعة فوق البنفسجية و المرئية 49
4.III طيف إمتصاص الاشعة فوق البنفسجية و المرئية 49
5.III العلاقة بين إمتصاص الاشعة و التركيب الجزيئي. 50
6.III تصنيف الانتقالات الإلكترونية 52
7.III إمتصاص الانظمة العطرية 53
1.7.III الكروموفورات (حاملات الألوان) 54
1.7.III الكروموفورات المتعددة..... 55
8.III العوامل المؤثرة على موقع الحزم في طيف الاشعة فوق البنفسجية 56
1.8.III التعاقب 56
2.8.III تأثير التعاقب..... 56
3.8.III تأثير الإعاقة الفراغية على الطيف 58
4.8.III تأثير المذيب..... 59
9.III حزم الامتصاص..... 60
10.III تطبيقات طيف إمتصاص الاشعة فوق البنفسجية و المرئية..... 61
11.III التحليل الكمي بالاشعة فوق البنفسجية و المرئية..... 62
1.11.III معامل الامتصاص.. 63
2.11.III شروط تطبيق قانون Beer-Lambert 63
12.III التحليل الكمي لطيف الامتصاص..... 63
1.12.III طرق القياسات اللونية 64
2.12.III طرق القياسات الضوئية 64
3.12.III طرق حساب تركيز مادة مجهولة 64
13.III مكونات جهاز UV-VIS الأساسية..... 65
1.13.III المصادر الضوئية 65
2.13.III خلية العينة..... 65
3.13.III موحد طول الموجة 66

4.13.III الكاشف 66
14.III أنواع أجهزة التحليل الطيفي للأشعة المرئية و فوق الينفسجية 68
1.14.III أجهزة تقيس طيف لأشعة المرئية فقط أو تقيس فوق الينفسجية فقط..... 68
2.14.III أجهزة تقيس طيف لأشعة و فوق الينفسجية معا في جهاز واحد..... 68
15.III معالجة النموذج.....68

الفصل الرابع: طرق التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء

1.IV المبدأ 70
2.IV مناطق الأشعة تحت الحمراء 70
3.IV منشأ الامتصاص في الأشعة تحت الحمراء 71
4.IV تمثيل طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء 72
5.IV أطياف اهتزاز الجزيئات..... 72
1.5.IV مقدمة 72
2.5.IV حالة جزيئة ثنائية الذرة 73
6.IV امتصاص الاشعة من قبل الجزيئة و قواعد الاختبار للانتقالات الاهتزازية.....74
7.IV حساب طاقة التفكك De و الحرارية D0 74
1.7.IV عدد مستويات الطاقة 75
8.IV حساب ثابت القوة..... 75
1.8.IV تأثير K على الإهتزاز.....76
2.8.IV تأثير μ على الإهتزاز.....76
9.IV أطياف دوران الجزيئات..... 76
10.IV أطياف دوران – اهتزاز للجزيئات الثنائية الذرة.....77
11.IV امتصاص الأشعة تحت الحمراء.....80
12.IV أنواع الاهتزازات الجزيئية.....80
1.12.IV الاهتزاز بالتمدد والانكماش 80
2.12.IV الاهتزاز بالانحناء 81
13.IV النمط الاهتزازي 82
14.IV التغيرات في طاقة الدوران.....82
15.IV الاستضواء fluorescence 82
16.IV مستويات الطاقة الاهتزازية 83
1.16.IV مستويات الطاقة الاهتزازية في جزيء الماء.....83
17.IV التغير في العزم القطبي 83
18.IV التحليل النوعي في مجال الأشعة تحت الحمراء..... 84
.IV تطبيقات التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء.....85
20.IV جدول الإمتصاصات في الأشعة تحت الحمراء.....86
21.IV جهاز طيف الأشعة تحت الحمراء.....90

1.21.IV المصادر الضوئيه.....90
2.21.IV الكاشف.....91
3.21.IV تحضير العينات وأنواع الخلايا المستعمله.....91

الفصل الخامس مطيافية الرنين المغناطيسي النووي
1.V مقدمة.....93
2.V خصائص النوى الذرية.....94
1.2.V السبين النووى و خصائصه.....94
2.2.V تكميم ومسقط العزم الزاوي.....94
3.2.V العزم المغناطيسي النووي.....94
3.V مستويات الطاقة في المجال المغناطيسي.....95
4.V الانتقال الطاقوي.....95
5.V الرنين وتردد لارمور.....96
6.V توزيع الحالات السبينية و التمغنط الجهري.....97
7.V عمليات الاسترخاء في الأنوية.....97
1.7.V الاسترخاء الطولي (استرخاء- لف – شبكة).....98
2.7.V الاسترخاء العرضي (استرخاء- لف – لف)).....98
8.V طيف الرنين المغناطيسي النووي.....99
9.V عرض خطوط طيف RMN.....99
10.V قياس الانزياح الكيميائي.....100
11.V مصدر إزدواج الغزل.....105
12.V مكونات جهاز مطيافية الرنين المغناطيسي النووي..... 106
13.V المذيبات المستخدمة.....107
14.V الصفات المميزة لطيف الرنين المغناطيسي النووي.....107
15.V العوامل المؤثرة على مواقع حزم الامتصاص.....109
1.15.V العوامل الداخلية..... 109
2.15.V العوامل الخارجية..... 110
16.V انشطار حزم الامتصاص..... 110
17.V قواعد تفسير طيف RMN من درجة أولى.....110
المراجـــع.....113

I. عموميات على المطيافية

1.I. مقدمه تاريخية

بدأت المطيافية مع ظهور النظرية الجديدة للألوان سنة 1672 م المقترحة من طرف Issac Newton ، حيث أدلى بدلوه حول الضوء، عن طريق أبحاثه التجريبية عن الألوان المنشورية أي تلك الألوان التي تنتج من تحلل ضوء الشمس بعد مروره عبر منشور زجاجي مثلث الشكل، فبعد سلسلة من التجارب الرائعة على حزمة من ضوء الشمس والتي تمر عبر منشور زجاجي، فإنه اكتشف أن الحزمة كانت متناثرة إلى نطاق ملون من الضوء، أي الطيف ، وفيه لاحظ نيوتن أن جميع ألوان قوس قزح كانت موجودة بنفس الترتيب (الأحمر البرتقالي الأصفر، الأخضر، الأزرق، النيلي، البنفسجي).

لقد استنتج نيوتن، حينئذ، أن الضوء الأبيض (ضوء الشمس)، ليس متجانسا أو متماثلا، ولكنه يتكون من أشعة مختلفة والتي بعضها يكون أكثر قابلية للانكسار من الآخر. ومن ثم، فإن اللون الأبيض ليس لونا أساسيا، وإنما هو تراكب لمجموعة من الألوان المختلفة، وعندما يدخل الشعاع في المنشور، فإن الألوان المختلفة تنحرف بمقادير مختلفة، تبعًا لتأثيرات الزجاج المختلفة عليها. وهذا يعني أن اللون الأبيض ليس بخاصية جوهرية لضوء الشمس، حيث أن الضوء المتجانس أو المتماثل يحتفظ بلونه المناسب بشكل تام، والذي لا يمكنه أن يتغير عن طريق انعكاساته أو انكساراته.

ومن هنا، فإن نيوتن قد اقتيد إلى القول بأن الألوان ليست تغييرات أو تعديلات تحدث للضوء، عند انكساره أو انعكاسه، مثلما كان مفترضا بصفة عامة، وبشكل خاص عند هوك، ولكنها خصائص أصلية و فطرية أي خصائص للأجزاء المختلفة والتي تختلف درجاتها باختلاف قابليتها للانكسار.

و في القرن 19 أي عام 1860 م و بعد الدراسات التي قام بها العالمان بينزن و كيرشوف (Bunsen & Kirchhoff) عرف أن العديد من العناصر تبث طيفاً مميزاً لكل منها بعد إثارتها بطريقه مناسبة . وقد أستعملت هذه الظاهرة في التحليل الكيفي للعناصر الفلزيه القلويه و القلويه الأرضيه باستعمال اللهب كأسلوب للإثارة . و باستعمال الإثارة الكهربائية القوية بدل اللهب أمكن إثارة وتقدير كل العناصر الفلزية والعديد من العناصر غير الفلزية . وطيف الإنبعاث يكون بسيطاً لبعض العناصر كالصوديوم والبوتاسيوم حيث يتألف من عدد من الخطوط بينما يتكون من آلاف الخطوط ذات أطوال موجات مختلفه و محددة وقابلة للتكرار لعناصر أخرى كالحديد واليورانيوم . هذا وتعتمد التحاليل الكميه بهذه الطريقة على العلاقة بين قوة الإشعاع المنبعث عند طول موجة محددة وكمية العنصر الذي نتج عنه هذا الإنبعاث وتتأثر قوة الشعاع المنبعث بالكثير من المتغيرات مثل درجة حرارة الشرارة الكهربائية وحجم وشكل العينة ونوع مادة القطب المستعمل . لذا فإنه ينبغي تثبيت كل هذه المتغيرات ومقارنة نتائج المادة المراد تعيينها مع نتائج العينات القياسية التي عينت بنفس الجهاز وتحت نفس الظروف

2.I.مقدمه

تطلق كلمة إشعاع على جميع أشكال الطاقة التي يمكن ان تصدر عن المادة، و الإشعاع الكهرومغناطيسي الذي يصدر عن المادة ، بما فيها الضوء المرئي ليس بسيطا في الحالة العامة، ولكنه يتركب من مجموعة من التواترات البسيطة المحددة. يمكن أن يكون الإشعاع الضوئي في حالة خاصة بسيط التركيب، أي أنه يتألف من حركة اهتزازية بسيطة تواترها يساوي عمليا مقداراً معينا، تُحدِثُ في العين إحساسا بسيطاً واحداً يُعرف باللون (أحمر، برتقالي.....)، و نقول هنا إنه لدينا ضوء و حيد اللون. إنَّ الضوء الذي تصدره المنابع المعروفة يكون في الحالة العامة مركباً ، ويحدث في العين إحساسا معقداً كالإحساس باللون الأبيض أو سواه من الإحساسات ، كالتي يطغى فيها لون من الألوان

الأخرى الداخلة في تركيبه، و مهما يكن فإننا نستطيع تحليل الضوء المركب إلى عناصره باستخدام المطياف (كاشف الطيف).

I.3. القوانين الأساسية لعلم الطيف

إن علم الطيف قائم على مفاهيم الميكانيك الكمي و الإلكتروديناميك الكمي، أي أنه يعتمد بالأساس على فرضيتي بور، حيث تنص الفرضية الاولى على أن المجموعة الذرية تكون مستقرة إذا شغلت حالات محددة توافق متوالية مستمرة أو متقطعة لقيم الطاقة، و الثانية فتنص على أن التغير في الطاقة للمجموعة الذرية يتم بقفزات من وضع مستقر إلى آخر غير مستقر. إن الانتقال من مستوي إلى آخر يكون مرتبط وفقا لمبدأ إنحفاظ الطاقة، و هذه الانتقالات تكون مصحوبة بإشعاع ، وتسمى في هذه الحالة بالانتقالات الضوئية، أو غير الضوئية عندما لا تكون مصحوبة بأي إشعاع.

و القانون الكمي الذي يصف الانتقالات الضوئية هو: $E_i - E_j = h\nu$، حيث h ثابت بلانك

يمتص الإشعاع الضوء عندما $E_i > E_j$ و يكون هناك إنبعاث عندما $E_i < E_j$ و يتم ذلك بقفزات محددة من $h\nu$ تسمى كمات الإشعاع.

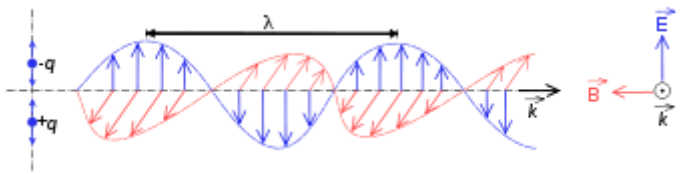
I.4. طبيعة الإشعاع

الطيف الكهرومغناطيسي أو الأشعة الكهرومغناطيسية أو الأمواج الكهرومغناطيسية كلها تحمل نفس المعني الفيزيائي وحين التحدث عن جزء خاص من هذا الطيف الكهرومغناطيسي مثل الضوء المرئي المايكروويف وأشعة اكس وأشعة جاما وموجات التلفزيون والراديو كلها عبارة أشعة تعرف باسم الأشعة الكهرومغناطيسية وكلها لها نفس الخصائص ولكنها تختلف في الطول الموجي أو التردد ، وكما نعلم فإن الأمواج المتكونة في وسط مثل الماء فإن جزيئات الوسط (الماء) هي التي تتذبذب فتنتج اضطرابات تنتشر في وسط الماء، وكذلك الحال في الأمواج الصوتية حيث أن الصوت ينتقل من خلال اضطراب في جزيئات الهواء على شكل تضاغط وتخلخل ينتشر في الفراغ . ولكن الحال مختلف في الأمواج الكهرومغناطيسية حيث أن الذي يتموج (يتذبذب) في هذه الحالة هو المجال الكهربي الذي ينشئ من تذبذب الجسيمات المشحونة مثل الإلكترون ذو الشحنة السالبة أو البروتون ذو الشحنة الموجبة.

ان تداخل الشعاع الكهرومغناطيسي مع المادة تعتبر ظاهرة فيزيائية مهمة للمادة التحليلية وأن التحليل الطيفي يعتمد بالدرجة الأساس على هذه الظاهرة.

يتضمن : 1- التحليل الطيفي الذري 2- التحليل الطيفي الجزيئي

الموجات الكهرومغناطيسية (Electromagnetic radiation) وتقرأ اختصارا (EMR)، هي ظاهرة تأخذ شكل الانتشار الذاتي للموجات في الفراغ أو المادة. وتتكون من مجالين، المجال الكهربائي و المغناطيسي، ويتذبذبان بشكل عمودي على بعضهما البعض ويتعامدان على اتجاه القوة. تصنف الموجة الكهرومغناطيسية إلى عدة أنواع حسب تواتر الموجة منها (حسب زيادة الموجة ونقصان في الطول الموجي): الموجة الراديوية والأشعة تحت الحمراء و الطيف المرئي و الأشعة فوق البنفسجية.....إلخ. تحمل الموجات الكهرومغناطيسية الطاقة والزخم الزاوي الممنوحة للمادة التي يتفاعل معها.



مركبتا المجال الكهربائي و المغناطيسي لإشعاع كهرومغناطيسي مستقطب

1.4.I.الإشعاع الكهرومغناطيسي

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

2.4.I.طاقة الإشعاع

يتم تشخيص الإشعاع من خلال طوله الموجي λ أو من خلال تردده υ ، و أن العلاقة التي تربط بين هذان الوسيطين كمايلي: $\upsilon = \frac{C}{\lambda}$ و كذلك بدلالة الطاقة: $E = \frac{hC}{\lambda}$

3.4.I.وحدات القياس

يمكننا التعبير عن إمتصاص و إنبعاث الإشعاع بدلالة الوحدات التالية: الطول الموجي ، التردد و الطاقة ، حيث يقاس الطول الموجي λ بوحدات الأنغستروم $(1\,A° = 10^{-10}\,\mathrm{m})$ أ ما و حدات التردد فهي دورة لكل ثانية و تسمى الهيرتز (Hz) ، و وحدات الطاقة تعطى بوحدات الإلكترون فولت (eV) $1\,eV = 1.602 \times 10^{-19}\,j$
إن مقلوب الطول الموجي يسمى بالعدد الموجي $\bar{\upsilon}$ و وحدته هي cm^{-1} ، كما يمكننا تحويل وحدات الطاقة إلى بعضها كما هو موضح في الجدول أدناه

Unit	cm^{-1}	MHz	kJ	eV	$kJ\ mol^{-1}$
$1\ cm^{-1}$	1	29 979.25	$1.986\,45 \times 10^{-26}$	$1.239\,84 \times 10^{-4}$	$1.196\,27 \times 10^{-2}$
1 MHz	$3.335\,64 \times 10^{-5}$	1	$6.626\,08 \times 10^{-31}$	$4.135\,67 \times 10^{-9}$	$3.990\,31 \times 10^{-7}$
1 kJ	$5.034\,11 \times 10^{25}$	$1.509\,19 \times 10^{30}$	1	$6.241\,51 \times 10^{21}$	$6.022\,14 \times 10^{23}$
1 eV	8065.54	$2.417\,99 \times 10^{8}$	$1.602\,18 \times 10^{-22}$	1	96.485
$1\ kJ\ mol^{-1}$	83.5935	$2.506\,07 \times 10^{6}$	$1.660\,54 \times 10^{-24}$	$1.036\,43 \times 10^{-2}$	1

5.I. أطياف الانبعاث و الامتصاص

إن الانتقال من مستوي طاقي منخفض إلى آخر أعلى يؤدي إلى زيادة طاقة المجموعة أي إمتصاص فوتون ، أما الإنتقال العكسي فيؤدي إلى نقصان طاقة المجموعة أي إنبعاث فوتون، إن كل إنتقال منفصل يتميز بتواتره و كذلك بإحتمال حدوثه في اتجاه معين، أي باحتمال الانبعاث أو الامتصاص، و يُشخص طيف هذين الأخيرين بمعرفة شدة و تواتر كل خط طيفي أو تواتر و شدات الأشرطة، و شدة كل خط طيفي معين تتعلق باحتمالات الانتقالات المختلفة التي لها نفس تواتر الخط الطيفي، و كذلك بعدد المجموعات الذرية في مختلف الاوضاع المستقرة، أي بإسكان مختلف السويات الطاقية، لهذا فإن شدة طيف الانبعاث يتعلق بإسكان السويات المنخفضة، و عكس ذلك بالنسبة لطيف الإصدار.
إن أطياف الانبعاث تأخذ أشكالا مختلفة تبعا لإسكان السويات حتى و لو كانت صادرة عن مجموعات ذرية أو جزيئات ذات بنية محددة. إن إسكان السويات و طبيعة الطيف يتعلقان قبل كل شيئ بوجود او عدم وجود توازن ترموديناميكي ،

فإدا كانت المادة في حالة توازن ترموديناميكي موافق لدرجة حرارة معينة، فإن إسكان السويات يتناقص كلما زادت طاقة هذه الأخيرة و ذلك وفقا لقانون ماكسويل- بولتزمان. $N_i = N_j \frac{g_i}{g_j} e^{\frac{-(E_i - E_j)}{KT}}$

إن القانون السابق يبين أن التناقص يتسارع بانخفاض درجة الحرارة ، ففي درجة الحرارة المنخفضة يكون المستوي الأساسي هو المسكون فقط من الناحية العملية، أما عند الرفع من درجة الحرارة فتبدأ السويات المحرضة بالإمتلاء تدريجيا و تبدأ معها عمليات الامتصاص انطلاقا من هذه السويات و يظهر كذلك في نفس الوقت الانبعاث الحراري، أي الانبعاث المرتبط بدرجة الحرارة و الذي تزداد شدته كلما ارتفعت درجة الحرارة.

I.6. أنواع الإثارة

أ- الإثارة الضوئية

يتم إثارة المادة بتسليط عليها إشعاع معروف التركيب ، ويكون عادة مؤلفا من حزمة من الإشعاعات وحيدة اللون، وتتميز الاثارة بإمكانية إيقافها في أي لحظة زمنية، و هذا مايسمح لنا بدراسة الإصدار غير الحراري الحاصل بعد وقف الإثارة أي مايسمى بالتألق (Luminescence) ، أي دراسة إمتداده الزمني و قوانين تخامده. إنَّ الإصدار الذي يملك اثارة لاحقة ذات إمتداد زمني صغير يُسمى بالفلورة ، اما الذي تمتد إثارته لمدة طويلة يدعى الفسفرة. إن الإصدار الرنيني فهو حالة إنتقال مشع يكون فيه تواتر الضوء الممتص هو نفسه التواتر الصادر (حالة الصوديوم).

ب-لإثارة الكهربائية

تتم الاثارة الكهربائية في أغلب الاحيان بإستخدام الأشكال المختلفة للإنفراغ الغازي و على الأخص الإنفراغ الشراري و القوس الكهربائي، و بهذه الطريقة يمكننا الحصول على منابع قوية للضوء ، إن الإثارة بواسطة تمرير التيار الكهربائي عبر الغاز تتم بفضل الإصطدامات الحاصلة بين الجسيمات.

I.7. عموميات على الذرة

I.7.1. البنى الإلكترونية للذرات

تتكون الذرة من نواة مشحونة بشحنات موجبة وغيمة إلكترونية مشحونة سلبا، أي أن هناك تفاعل بين الجسيمات (نواة-إلكترون)، هذا النظام يملك طاقة إبتدائية E_0 ، و عندما تمتص الذرة الطاقة تصبح في حالة مثارة ، و حتى تستقر هذه الأخير يجب أن تفقد الطاقة الزائدة على شكل إنبعاث برجوعها ألى الحالة ألأساسية حيث تعطي لنا إشعاعا حسب علاقة إنشتاين للإشعاع: $\Delta E = |E_f - E_i| = h\upsilon$

I.7.2.طيف إنبعاث ذرة الهيدروجين

إن وجود تواترات الإشعاع المميز لكل ذرة حقيقة تجريبية ، و كان من الصعب شرح طبيعة أطياف ذرة الهيدروجين ولم يستطع أحد التنبؤ بالطول الموجي لطيف الهيدروجين حتى عام 1885 ، عندما وضع بالمر صيغته التجريبية لطيف الهيدروجين المرئي ، و في غضون خمس أعوام وضع ريدبرغ صيغة التجريبية لأول مرة عام 1888 والتي تمت صياغة شكلها النهائي سنة 1890 بالشكل التالي: $\frac{1}{\lambda} = R_H\left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n_2^2}\right)$ ، مع أن :

R_H : ثابت Rydberg لذرة الهيدروجين ، $R_H = 109677\ cm^{-1}$.

إن الأعداد الموجية لمختلف الإشعاعات الصادرة عن ذرة الهيدروجين يمكن ترقيمها بالشكل $\frac{1}{\lambda_{n_{12}}}$

إن القانون الذي تخضع له خطوط ذرة الهيدروجين هو قانون بسيط بصورة خاصة ، لأن ذرة الهيدروجين هي أبسط الذرات، غير أنه تم تعميم هذه الصيغة بواسطة ريتز و ريدبرغ مما أدى إلى اكتشاف "مجموعة خطوط" جديدة في مناطق أخرى من الطيف، على النحو التالي: $\overline{\upsilon}_n = \frac{1}{\lambda_n} = R_H\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$ ، حيث أن: $n_2 > n_1$

في هذه الصيغة، و التي تدعى صيغة رايدبيرغ– ريتز، n_1 هو مؤشر مجموعة الخطوط، و n_2 هو مؤشر الخط، أكتشفت تدريجيا عدة مجموعات خطوط في طيف لذرة الهيدروجين:

n1 =1، مجموعة خطوط لايمان (Lyman 1906)، في الطيف فوق البنفسجي.

n1 =2 ، مجموعة خطوط بالمر (Balmer 1885) وهي تظهر كأشعة ضوء مرئي ذات ألوان مختلفة ، مرئية.

n1 =3، مجموعة خطوط باشين(Paschen 1908) ، في الطيف تحت الأحمر القريب، وبالتالي لا تري بالعين المجردة.

n1 =4 ، مجموعة خطوط براكيت (Brackett 1922) ، أشعة تحت الحمراء ، في النطاق المتوسط،

n1 =5، مجموعة خطوط بفوند (Pefund 1924) ، في الطيف تحت الأحمر البعيد.

وبعد ذلك، أمكن تعميم صيغة رايدبيرغ–ريتز على عناصر أخرى غير الهيدروجين، يوجد فيها إلكترون فريد في الغلاف الخارجي ، مثل أيونات الهيدروجينيات و بعض الألكانات ، بغية تعديل ثابت ريدبرغ، مع استخدام أعداد غير صحيحة طبيعية (عشرية) لخطوط المؤشر (تصحيح ريدبيرغ) .

في الوقت نفسه، وجود طيف الخطوط (متقطع) بدلا من خطوط أطياف متواصلة لا يمكن شرحه من قبل النظرية الكلاسيكية، مما أدى إلى ظهور مشكلة في وقت مبكر في تطوير نظريات تركيبة الذرة . في الواقع، تظهر تجربة رذرفورد1911 أن الذرة تتكون من نواة موجبة الشحنة، حيث تتركز أغلبية كتلة الذرة داخل قطر أصغر حوالي 100،000 مرة من قطر الذرة نفسها، و إلكترونات سالبة الشحنة "في مدار حول النواة تحت تأثير القوة الكهربية. إذا كان من الممكن و بسهولة فهم أصل انبعاث أو امتصاص الإشعاع الكهرومغناطيسي من طرف الإلكترونات في إطار النظرية الكلاسيكية للكهرومغناطيسية، يظهر لنا تحدي كبير، لأنه في الواقع، النظرية الكلاسيكية تتوقع أن الأطياف يجب أن تكون متواصلة وليست خطوطا منفصلة. إذن فهي عاجزة عن شرح سبب انفصال خطوط الطيف في الصيغتين السابقتين، وعلاوة على ذلك، حتى تفسير وجود ذرة الهيدرجين لا يمكن أن تفسره النظرية الكلاسيكية: لأن الإلكترون في تسارع في حقل النواة، حسب معادلات ماكسويل، و بالتالي فالإلكترون يجب أن يفقد طاقة ويُشع شيئا فشيئا و يفقد طاقتة حتى ينتهي به المطاف بالسقوط" على النواة.

I.3.7. نظرية بور لذرة الهيدروجين

في عام 1913 قام العالم الدانمركي نيلز بور بتطوير نظرية دمجت أفكار كل من بلانك واينشتاين أكسبته جائزة نوبل عام 1922 وتعد نظريته أول نظرية وضعت لتفسير التركيب الالكتروني لذرة الهيدروجين كما أفادت في تفسير طيف هذه الذرة. ونظرا لبساطة تركيبها المكونة من بروتون واحد وإلكترون تم البدء بدراسة الضوء المنبعث منها عند تهيجها.

واتفق نموذج بور مع نموذج رذرفورد في مبدأ وجود نواة موجبة الشحنة عالية الكثافة للذرة، وأن الإلكترون يدور حول النواة إلا أن النموذجين يختلفان في فهم طبيعة هذا الدوران، فنموذج رذرفورد عجز عن تفسير حقيقتين وهما

1– ثبات الذرة 2– الطيف الخطي للذرة

لذا نرى أن بور بنى نظريته على الآتي

- ✓ استفاد من نتائج تجارب الطيف الذري للهيدروجين.
- ✓ استفاد من فكرة بلانك في التعبير عن الطاقة بواسطة لغة الكم.
- ✓ أن الكترونات الذرات لا تسقط في النواة (الذرة غير قابله للفناء تلقائيا).

- ✓ كذلك أطياف الذرات ليست متصلة وإنما تظهر بشكل خطوط عند تحليلها بواسطة المطياف.
- ✓ فرضية رذرفورد صحيحة وأن الالكترونات تدور حول النواة في نظام مشابه للنظام الشمسي.

وقد اعتمد بور على مبدأين أساسيين هما:

أ- مبدأ بلانك في تكميم الطاقة

الذي يفهم منه أن طاقة الإشعاع الكهرومغناطيسي المنبعثة من المادة لها كميات محددة. (أي أن طاقة الإشعاع الكهرومغناطيسي مكممة وينطبق ذلك أيضاً على الإشعاع الذي تمتصه المادة)

في عام 1900 وضع العالم ماكس بلانك نظريته المعروفة بالنظرية الكمية واعتبر أن طاقة الإشعاعات يمكن أن تمتص أو تنبعث بكميات محددة"في شكل قيم منفصلة، حيث أطلق بلانك اسم كم "كوانتا" لأصغر كمية من الطاقة يمكن امتصاصها أو انبعاثها من الشعاع الكهرومغناطيسي حيث أن طاقة هذه الكمات تتناسب طرديا مع تردد الموجة أو الإشعاع لذلك فان الطاقة تصبح $E= nhv$ ، حيث تمثل (E) طاقه الإشعاع بالجول، و(h) ثابت بلانك و التواتر υ بوحدة الهيرتز و(n) عدد صحيح.

ب-مبدأ أينشتاين في تكميم طاقة الفوتون

والذي ينص على أن الضوء عبارة عن جسيمات تسمى فوتونات وهي كمات محددة من الطاقة وطاقة الفوتون الواحد تعتمد على تواتره كما في المعادلة التالية $E_{ph} = h\upsilon$

في عام 1905 اقترح البرت اينشتاين أن هذه الكمات التي ذكرها بلانك هي كمات طاقة غير متصلة أو جسيمات أطلق عليها اسم الفوتونات. (وكل فوتون يمتلك كمية محددة من الطاقة تتناسب مع تواتره) ، لذا يرى بور:

1- أن إلكترون الذرة يمكنه أن يتواجد في مستوى واحد فقط من مستويات محددة (مكممة) من الطاقة.

2- طاقة الالكترون هي التي تحدد مستوى تواجده ولا يتواجد الإلكترون أبدا بين المستويات وقد سمى بور هذه المستويات بالمدارات، حيث إن المدارات المختلفة في الذرة الواحدة تكون مختلفة عن بعضها في طاقتها وفي قربها من النواة وفي سعتها من الإلكترونات. لذا يعتبر المدار كأنه قشرة كروية ذات سمك متناهي الدقة وقطر محدد. ثم صاغ بور هذه الأفكار في نموذج جديد سمي بنموذج بور للذرة ومن أهم فرضياته.

I.1.3.7. فرضيات بور

1- توجد الالكترونات في مستويات متعددة في الذرة سميت مستويات الطاقة.
2- هذه الالكترونات لا تشع طاقه ولا تمتصها ما دامت تدور في المستوى الموجودة فيه ولا تغيره.
3- يمكن أن ترتفع الالكترونات إلى مستويات طاقه أعلى بامتصاص كميات ثابتة من الطاقة تساوي الفرق بين طاقتي المستويين اللذين ستنتقل بينهما وذلك عند تعريض الذرة لطاقه فتصبح الذرة مهيجة.
4- عندما يعود الالكترون مرة أخرى إلى مستوى طاقة أقل من مستوى الطاقة الموجود فيه فانه يفقد جزءا محددا من طاقته وينطلق على شكل ضوء له تواتر معين يظهر في صورة طيف خطي وبذلك يعد كل خط طيفي مميزا لانتقال الكتروني من مستوى إلى آخر أقل منه طاقة.

و وفقا لنموذج بور لذرة الهيدروجين، و الذي إعتبر ان الإلكترون يدور في مدارات دائرية حول النواة ، و حسب الميكانيك الكلاسيكي فإنه يخضع لقوتين وهما القوة الكهربائية (قوة Coulomb) و قوة الطرد المركزي

القوة الكهربائية $F_e = -\frac{^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2}$ و قوة الطرد المركزي هي $F_r = \frac{m_e V^2}{r}$

بتطبيق المبدأ الأساسي للتحريك على الجملة في حالة الإتزان نجد: $F_r = F_e$ ومنه نجد مايلي:

$$V^2 = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 m_e r} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 1$$

إذا قبلنا أن حركة الإلكترون في مداره مستقرة، فالموجة المرافقة له أيضا مستقرة، و هذا يعني أن طول المدار يساوي عدد صحيح من طول الموجة المواكبة للإلكترون. $2\pi r_n = n\lambda$ ، و من علاقة De Broglie التالية: $\lambda = \frac{h}{P}$ نجد مايلي:

$2\pi r_n = n\frac{h}{P} = n\frac{h}{m_e V}$ و في النهاية نحصل على: $m_e V r_n = n\hbar$ ، حيث ان: $m_e V r_n$ يعرف بالعزم الحركي المداري و هو الفرض الوحيد الذي أعطى نتائج:

$$l = m_e V r_n = n\hbar \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 2$$

إذا نقول أن العزم مكمم وفق العدد n

I.2.3.7. حساب أنصاف أقطار بور لذرة الهيدروجين

إنطلاقا من المعادلتين 1 و 2 نجد مايلي:

$$r_n = \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi m_e e^2} n^2 = a_0 n^2 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 3$$

من المعادلة رقم 3 نجد أن أنصاف الأقطار تتعلق فقط بالعدد n ، و هذا يعني أن المدارات الممكنة للإلكترون مكممة وفق العدد n .

I.3.3.7.حساب طاقة الإلكترون في لذرة الهيدروجين

الطاقة الكلية للنظام هي: $E_T = E_c + E_p$ ، حيث أن: $E_c = \frac{1}{2} m_e V^2 = \frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 r}$

أما الطاقة الكامنة فتكون بالشكل التالي: $E_p = -\int F_e dr = \frac{e^2}{\varepsilon_0}\int \frac{1}{r^2} dr = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} + c$

$E_p(\infty) = 0 \implies c = 0$ و منه عبارة الطاقة: $E_n = -\frac{m_e e^4}{8\pi\,\varepsilon_0^2\,h^2}\,\frac{1}{n^2}$

و عبارة الطاقة في الحالة العامة تكون بالشكل التالي: $E_n = -\left(Z^2\frac{\mu}{m_e}\right)\frac{m_e e^4}{8\pi\,\varepsilon_0^2\,h^2}\,\frac{1}{n^2}$ حيث يمثل الحد $\frac{m_e e^4}{8\pi\,\varepsilon_0^2\,h^2}$ بالطاقة الأساسية لذرة الهيدروجين E_0 و هي تساوي إلى: $E_0 = 13.6\ eV$

ومنه الصيغة العامة لعبارة الطاقة:

$$E_n = -\left(Z^2\frac{\mu}{m_e}\right)E_0\,\frac{1}{n^2} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 5$$

و الطاقة لذرة الهيدروجين هي: $E_n = -\frac{13.6}{n^2}\ eV$ و هذه تعبر عن طاقة الارتباط للإلكترون في ذرة الهيدروجين كدالة للعدد n ، وهي تعطي طيف الطاقة المتقطع (المكمم) لمستويات الطاقة، ونلاحظ من العلاقة السابقة أنه كلما زادت n فمستويات الطاقة تقترب من بعضها البعض حتى يصبح الطيف و كأنه مستمر و ليس متقطعاً.

إن ظهور الإشارة السالبة في معادلة الطاقة لذرة الهيدروجين سببه أن الالكترون المتواجد في المستوى تكون طاقة تجاذبه مع النواة تساوي إلى الصفر لذا عند اقترابه تزداد قوة تجاذبه مع النواة وبالتالي تنخفض طاقته عن الصفر فتصبح طاقته سالبة (أي أن الالكترون يحرر طاقه كلما اقترب من النواة أو زاد ارتباطه بها).

I.4.3.7. نتائج التكميم (تطبيق على ذرة الهيدروجين)

نقوم الآن بحساب الطاقة الموافقة لانتقال الإلكترون في ذرة الهيدروجين من الحالة الطاقوية الموافقة للعدد n_1 إلى الطاقوية الموافقة للعدد n_2 حيث: $n_2 > n_1$.

$$\Delta E_{n_1 n_2} = E_{n_2} - E_{n_1} = -\frac{E_0}{n_2^2} + \frac{E_0}{n_1^2} = E_0\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right).$$

بمطابقة العلاقة الأخيرة مع قانون او مبدأ Ritz–Rydberg $\overline{\upsilon}_n = \frac{1}{\lambda_n} = R_H\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$ نجد مايلي: $R_H = \frac{E_0}{hC}$

أي أن ثابت Rydberg لذرة الهيدروجين يكون كالتالي:

$$R_H = \frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 C} \quad \text{.....6}$$

و في حالة أنظمة شبيهة بالهيدروجين، فيصبح لدينا تصحيح لثابت Rydberg بفعل تصحيح الكتلة ومنه عبارة الثابت المصحح:

$R_{A(cor.)} = \left(\frac{\mu}{m_b} Z^2\right) R_A$ حيث أنَّ:

- ✓ $R_{A(cor.)}$ ثابت Rydberg المصحح للذرة A
- ✓ R_A ثابت Rydberg غير المصحح للذرة A
- ✓ μ الكتلة المختزلة $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$
- ✓ m_b كتلة الجسم الذي يدور حول النواة

I.5.3.7. مميزات نظرية بور

1- نجح نموذج بور في تفسير ثبات الذرة والصفة الخطية لطيف ذرة الهيدروجين إضافة إلى حساب مقدار طاقة كل من خطوط الطيف.

2- كانت نتائج الحسابات النظرية لطيف ذرة الهيدروجين متفقا تماما مع نتائج التجارب العملية.

3- فسرت النظرية المواقع التي تتخذها الخطوط الطيفية لذرة الهيدروجين.

4- إضافة إلى ذرة الهيدروجين نجح بور في فهم بنية الأيونات الأخرى وحيدة الإلكترون مثل (H_e^{+2} L_i^{+2}, B_e^{+3}) ولتفسير اختلاف أطوال الأمواج في أطياف هذه الأيونات كان لا بد من إحداث تعديلات طفيفة على معادلة بور بحيث تأخذ في الحسبان وجود شحنة أكبر للنواه مما يؤدي إلى اختلاف مستويات الطاقة مقارنة بذرة الهيدروجين.

I.6.3.7. عيوب نظرية بور

1- لم تستطع تفسير الأطياف الخطية للذرات عديدة الالكترونات حيث أن أطياف هذه العناصر تتكون من خطوط صعبة التمييز لتداخل بعضها في بعض بطريقة معقدة" كما فشل في حساب مستويات الطاقة فيها.

2- لم تستطع تفسير وضوح خط عن آخر في نفس طيف ذرة الهيدروجين.

3- كذلك اعتبر المدار على أنه مسار دائري بالرغم من إدخال أعداد كم ثانوية، ولم تفسر اختلاف سمك الخطوط رغم أنها فسرت مواقع هذه الخطوط.

4- في تفسيراته ركز على صفات الالكترون كجسيم وأهمل الطبيعة الموجية له، كذلك أثبتت الدراسات عدم القدرة على تحديد مكان وسرعة الإلكترون في نفس اللحظة.

إن المشاكل التي واجهت نظرية بور أمكن حلها بظهور النظرية الكمية، و ذلك بخروج شرودينغر (Schrödinger) عام 1926 في وصف رياضي سمي بالميكانيك الكمي، وهذا الوصف يأخذ في الإعتبار الدالة الموجية Ψ مع إعتبار الصفة الإزدواجية للمادة.

I.8. فروض ميكانيك الكم

بُنى ميكانيك الكم على ثلاثة فروض أساسية وهي:

الفرض الأول: " أي نظام فيزيائي يوصف بدالة موجيه Ψ، وهي دالة إفتراضية افتراضية (حقيقية أو مركبة) ولا يمكن قياسها عملياً ولكنها تعتبر كمقياس حيث المقدار $|\Psi(\mathbf{r},t)|^2$ يعطينا كثافة الاحتمال، أي تمثل احتمال تواجد الجسيم عند الوضع r و اللحظة الزمنية t ، و الشروط الواجب توفرها في الدالة Ψ في مدى محدد، مثلاً بين الإحداثيات (a.b)، فإن الدالة يجب أن تكون:

- ✓ **وحيدة القيمة**
- ✓ **محددة**
- ✓ **مشتقتها الأولى متصلة ومستمرة .**

الفرض الثاني: "يوجد مؤثر (Operator) لكل كمية فيزيائية يمكن قياسها.

والمؤثر يمكن أن يكون عملية جمع (+) أو طرح (−) أو تفا ضل.. واختيار المؤثر يفضل أن يحقق معادلة القيمة المميزة وهي بالصورة: $\widehat{\mathbf{A}}\boldsymbol{\varphi} = \mathbf{a}\boldsymbol{\varphi}$ ، حيث أن الدالة $\boldsymbol{\varphi}$ هي الدالة المميزة و a هي القيمة المميزة ، و تعرف الدالة المميزة بأنها الدالة التي تحقق معادلة القيم المميزة، ولا يوجد عليها أي شروط أخرى إلا إذا استخدمت لوصف النظام الفيزيائي، فيجب أن ينطبق عليها الشروط الثلاثة السابقة.

بالنسبة للمؤثر فمثال على ذلك مؤثر كمية الحركة في الإتجاه X ، $\left(\widehat{\mathbf{P}}\mathbf{x} = -\mathbf{i}\hbar\frac{\partial}{\partial \mathbf{x}}\right)$

الفرض الثالث: القيمة المتوقعة (المتوسطة) للقيم الفيزيائية التي يمكن قياسها تعرف بالمعادلة:

$\left(\overline{\widehat{\mathbf{A}}} =< \widehat{\boldsymbol{A}} >= \frac{\int \Psi^* \widehat{\mathbf{A}} \Psi \mathbf{dV}}{\int \Psi^* \Psi \mathbf{dV}}\right)$، وتلعب القيمة المتوسطة دوراً رئيسياً في ميكانيكا الكم حيث إننا نتعامل مع أعداد لا نهائية من الجسيمات ولا نستطيع التعامل مع كل جسيم على حِدى

I.9. الاعداد الكوانتية

I.9. 1. معادلة شرودينغر لذرّة الهيدروجين

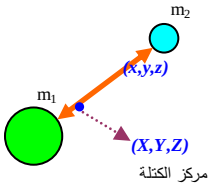
ذرّة الهيدروجين (أو شبيهات ذرّة الهيدروجين) هي أبسط أنواع الذرّات، تتكوّن من جسيمين فقط: إلكترون يدور حول النواة منجذباً إليها بواسطة القوى الكولوميّة. لمعرفة صفات هذا الإلكترون المختلفة (الطاقة، السرعة، المكان الذي يتواجد فيه، ....الخ) يجب علينا القيام بحلّ معادلة شرودنجر لذرّة الهيدروجين والتي يمكن كتابتها على النحو التالي:

$$\left(-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\nabla^2 + V\right)\psi(x_1,y_1,z_1,x_2,y_2,z_2) = E\psi(x_1,y_1,z_1,x_2,y_2,z_2) \quad \text{.....7}$$

حيث أنّ الإحداثيّات (x_1,y_1,z_1) تمثّل إحداثيّات الإلكترون و(x_2,y_2,z_2) تمثّل إحداثيّات النواة، أمّا ψ فهي الدالة الموجيّة الكلّيّة. يتعذّر حال معادلة شرودنجر بهذه الصورة حيث أنّ الدالة الموجيّة الكلية تعتمد على ستّ متغيّرات، ولكنّنا نستطيع بالقليل من المجهود الرياضي أن نقسّم الدالة الكلية إلى دالّتين فرعيّتين:

$$\psi(x_1,y_1,z_1,x_2,y_2,z_2) = \psi(X,Y,Z)\cdot\psi(x,y,z)$$

الدالة الفرعيّة الأولى $\psi(X,Y,Z)$ تعتمد فقط على إحداثيّات مركز الثقل ، أي تلك النقطة التي تتوزّع حولها كتلة الجسم، ويمكننا بذلك أن نعتبرها ممثّلاً عن الجسم كلّه إذا أردنا أن نفرضه نقطة واحدة في الفضاء. هذه الدالّة الفرعية ليست ذات أهمّية بالنسبة إلينا إذ إنّها تمثّل حركة الجزيء الإنسحابيّة في الفضاء ، ويمكننا بذلك حذفها من معادلة شرودنجر. أمّا الدالّة الفرعيّة الثانية $\psi(x,y,z)$ فتعتمد على المسافة الفاصلة بين الإلكترون والنواة، وهي الدالة محلّ اهتمامنا لأنّها تصف حركة الإلكترون حول النواة.



وبتعويض المعادلة (7) في معادلة شرودنجر نحصل على:

$$\left(-\frac{h^2}{8\pi^2\mu}\nabla^2+V\right)\psi(X,Y,Z)\cdot\psi(x,y,z)=E\psi(X,Y,Z)\cdot\psi(x,y,z)$$

$$\left(-\frac{h^2}{8\pi^2\mu}\nabla^2+V\right)\psi(x,y,z)=E\psi(x,y,z) \qquad \text{.....8}$$

ونكون بهذا التعويض كأنّنا ثبّتنا الجزيء في الفضاء ومنعناه من الحركة وقمنا بدراسة حركة الإلكترون حول النواة الثابتة والتي يمكن اعتبارها موجودة في نقطة الأصل لنظام الإحداثيّات. كما نلاحظ في المعادلة الأخيرة أنّه قد تمّ نتيجةً لتقسيم الدالّة الموجيّة الكلية إلى الدالّتين الفرعيّتين حسب المعادلة 7، و ذلك باستبدال الكتلة m في المعادلة الأصلية بالكتلة المختزلة μ حيث أنّ:

$$\frac{1}{\mu}=\frac{1}{m_1}+\frac{1}{m_2}+\frac{1}{m_3}+\ldots$$ أما بالنسبة لحالة جسمين فقط فإن: $$\mu=\frac{m_1\cdot m_2}{m_1+m_2} \quad\Rightarrow\quad \frac{1}{\mu}=\frac{1}{m_1}+\frac{1}{m_2}$$

و تكون بذلك الكتلة المختزلة لذرّة الهيدروجين قريبةً جدّاً من كتلة الإلكترون:

$$\mu=\frac{m_e\cdot m_n}{m_e+m_n}\approx\frac{m_e\cdot m_n}{m_n}=m_e$$

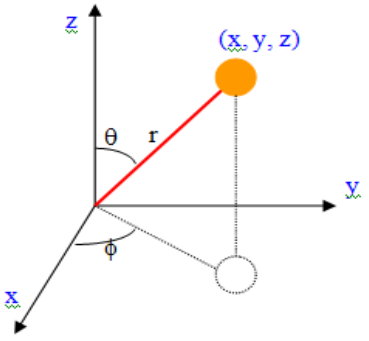
ونرجع إلى معادلة شرودنجر التي تصف حركة الإلكترون حول النواة الثابتة (المعادلة 8) لنعوّض فيها طاقة الوضع (V) للإلكترون الواقع تحت تأثير الحقل الكهربائي للنواة:

$$V=-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

فتصبح معادلة شرودنجر على النحو التالي:

$$\left(-\frac{h^2}{8\pi^2\mu}\nabla^2-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)\psi(x,y,z)=E\psi(x,y,z)$$

المشكلة التي سنواجهها عند محاولتنا حلّ المعادلة الأخيرة هي أنّه لا يمكننا فصل المتغيّرات x و y و z عن بعضها بسبب وجود r في طاقة الوضع، ولذلك نلجأ إلى نقل المسألة من نظام الإحداثيّات الديكارتي بمتغيّراته x و y و z إلى نظام الإحداثيّات الكروي بمتغيّراته r و θ و ϕ. يمثّل الرسم التالي العلاقة بين متغيّرات النظامين



$$\begin{cases} x=r\sin\theta\cos\varphi \\ y=\sin\theta\sin\varphi \\ z=\cos\theta \end{cases}$$

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial x}=\frac{\partial r}{\partial x}\frac{\partial}{\partial r}+\frac{\partial\theta}{\partial x}\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{\partial\varphi}{\partial x}\frac{\partial}{\partial\varphi} \\ \frac{\partial}{\partial x}=\frac{\partial r}{\partial y}\frac{\partial}{\partial r}+\frac{\partial\theta}{\partial y}\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{\partial\varphi}{\partial y}\frac{\partial}{\partial\varphi} \\ \frac{\partial}{\partial x}=\frac{\partial r}{\partial z}\frac{\partial}{\partial r}+\frac{\partial\theta}{\partial z}\frac{\partial}{\partial\theta} \end{cases}$$

وبناءً على الرسم أعلاه، فإنّ أيّة نقطة في الفضاء (x,y,z) يمكن تعريفها بواسطة بعد هذه النقطة عن مركز الأصل (r)، والزاوية θ التي يصنعها الخط الواصل بين هذه النقطة ونقطة الأصل وبين المحور z، والزاوية ϕ الواقعة بين إسقاط الخط الواصل بين هذه النقطة ونقطة الأصل وبين محور السينات x. لتحويل معادلة شرودنجر من النظام الديكارتي إلى النظام الكروي يجب علينا أن نحدّد المشتقات الثانية بالنسبة لـ x و y و z ($\frac{\partial^2}{\partial x^2}$ ، $\frac{\partial^2}{\partial y^2}$ ، $\frac{\partial^2}{\partial z^2}$) بدلالة r و θ و ϕ، وليس هذا بالأمر الصعب إذ كلّ ما علينا فعله هو إيجاد المشتقة ، ثمَّ إيجاد المشتقة الثانية بنفس الطريقة، إلاّ أنّ الاشتقاق المطلوب طويل جدّاً ومرهق ولذلك فإنّنا ننتقل إلى النتيجة النهائية مباشرة:

$$\nabla^2=\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)=\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}$$

وتصبح بذلك معادلة شرودنجر على النحو التالي:

$$\left(-\frac{h^2}{8\pi^2\mu}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)\psi(r,\theta,\phi)=E\psi(r,\theta,\phi)$$

ونلاحظ الآن أنّ الدالّة الموجية أصبحت بدلالة r و θ و ϕ. نرتّب المعادلة لتصبح:

$$\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]\psi(r,\theta,\phi)+\frac{8\pi^2\mu}{h^2}\left(E+\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)\psi(r,\theta,\phi)=0$$

لحلّ هذه المعادلة نقوم بفصل المتغيّرات، حيث نكتب الدالّة الكلية ψ والتي تعتمد على المتغيّرات الثلاث r و θ و ϕ على شكل حاصل ضرب ثلاث داوال فرعيّة كلّ واحد منها لا يعتمد إلاّ على متغيّرٍ واحد:

$$\psi(r,\theta,\phi)=R(r)\cdot\Theta(\theta)\cdot\Phi(\phi)$$

نعوّض الداوال الفرعية في المعادلة الأخيرة ونحصل على:

$$\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right]R(r)\cdot\Theta(\theta)\cdot\Phi(\varphi)+\frac{8\pi^2\mu}{h^2}\left(E+\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)R(r)\cdot\Theta(\theta)\cdot\Phi(\varphi)=0$$

وبفكّ الأقواس في السطر الأول من المعادلة الأخيرة:

$$\frac{\Theta(\theta)\cdot\Phi(\varphi)}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R(r)}{\partial r}\right)+\frac{R(r)\cdot\Phi(\varphi)}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Theta(\theta)}{\partial\theta}\right)+\frac{R(r)\cdot\Theta(\theta)}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2\Phi(\varphi)}{\partial\varphi^2}+\frac{8\pi^2\mu}{h^2}\left(E+\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)R(r)\cdot\Theta(\theta)\cdot\Phi(\varphi)=0$$

وبقسمة المعادلة الأخيرة على $R(r)\cdot\Theta(\theta)\cdot\Phi(\phi)$ وضربها بـ r^2 و $\sin^2\theta$:

$$\frac{\sin^2\theta}{R(r)\cdot}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R(r)}{\partial r}\right)+\frac{\sin\theta}{\Theta(\theta)}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Theta(\theta)}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\Phi(\phi)}\frac{\partial^2\Phi(\phi)}{\partial\phi^2}+\frac{8\pi^2\mu\, r^2\sin^2\theta}{h^2}\left(E+\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)=0$$

ثمّ نجمّع الحدود:

$$\frac{\sin^2\theta}{R(r)\cdot}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R(r)}{\partial r}\right)+\frac{8\pi^2\mu\, r^2\sin^2\theta}{h^2}\left(E+\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)+\frac{\sin\theta}{\Theta(\theta)}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Theta(\theta)}{\partial\theta}\right)=-\frac{1}{\Phi(\phi)}\frac{\partial^2\Phi(\phi)}{\partial\phi^2}\quad\ldots\ldots\ldots\mathbf{9}$$

إنّ المعادلة الأخيرة (9) في غاية الأهمّية، حيث الحدود إلى يسار المعادلة لا تعتمد إلاّ على r و θ فقط، في حين يعتمد الحدّ الوحيد إلى يمين المعادلة على ϕ فقط.

و في حالة ما إذا حاولنا مثلاً تغيير r فإنّ يمين المعادلة لا يعتمد على r و بالتالي سيبقى ثابتاً، وهذا يعني أنّ مجموع الحدود الثلاثة يسار المعادلة ثابت بالضرورة مهما غيّرنا في قيمة r، و نفس المنطق ينطبق أيضاً على θ و ϕ، ومنه نستنتج من ذلك أنّ المقدار على يمين المعادلة ثابت وكذلك المقدار على يسار المعادلة، ولنكتب هذا الثابت على الصورة m^2 حيث أنّ m هو عدد ما لا قيود على قيمته.

أ- حلّ معادلة ϕ

لنكتب ما استنتجناه فوق على شكل معادلة رياضية:

$$-\frac{1}{\Phi(\varphi)}\frac{\partial^2\Phi(\varphi)}{\partial\varphi^2}=m^2 \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial^2\Phi(\varphi)}{\partial\varphi^2}=-m^2\cdot\Phi(\varphi) \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 10$$

إنه لمن الواضح أنّ المعادلة الأخيرة هي معادلة قيم مميّزة ومن السهل معرفة أنّ الدالّة $\Phi(\phi)=A\cdot e^{im\phi}$ هي دالّة مميّزة

$$\int_0^{2\pi}\Phi^*(\phi)\cdot\Phi(\phi)\,d\phi=1 \qquad \int_0^{2\pi}Ae^{-im\phi}\cdot Ae^{im\phi}\,d\phi=1$$

$$A^2\int_0^{2\pi}d\phi=1 \qquad A^2(2\pi)=1 \qquad A=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

بناءً على ما تقدّم، وحيث أنّ الدالّة الموجيّة يجب أن تكون أحاديّة القيمة، فإنّ قيمة الدالّة Φ عند الزاوية ϕ يجب أن تكون مساويةً لقيمتها عند الزاوية $\phi+2\pi$، لأنّهما في حقيقة الأمر نفس الزاوية. رياضيّاً نكتب ذلك كما يلي:

$$\begin{cases}\Phi(\varphi)=\Phi(\varphi+2\pi)\\ A\cdot e^{im\varphi}=A\cdot e^{im(\varphi+2\pi)}=A\cdot e^{im\varphi}\cdot e^{im2\pi}\\ e^{im2\pi}=1\end{cases}$$ **و** $$\begin{cases}\cos(2\pi m)+i\,\sin(2\pi m)=1\\ \cos(2\pi m)=1\end{cases}$$ **ومنه** $m=0,\pm1,\pm2,\pm3\ldots\ldots$

من الواضح أنّ شرط أحاديّة القيمة وضع قيوداً على القيم المسموح لـ m أن تأخذها فأصبحت m بذلك عدد كمي.

ب- حلّ معادلة Θ

نعوّض المعادلة (10) في المعادلة (9)،و نقسم على $\sin^2\theta$ فنحصل على:

$$\frac{1}{R(r)\cdot}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R(r)}{\partial r}\right)+\frac{8\pi^2\mu r^2}{h^2}\left(E+\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)+\frac{1}{\Theta(\theta)\cdot\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Theta(\theta)}{\partial\theta}\right)=\frac{+m^2}{\sin^2\theta}$$

و بترتيب المعادلة نجد مايلي:

$$\frac{1}{R(r)\cdot}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R(r)}{\partial r}\right)+\frac{8\pi^2\mu r^2}{h^2}\left(E+\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)=\frac{+m^2}{\sin^2\theta}-\frac{1}{\Theta(\theta)\cdot\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Theta(\theta)}{\partial\theta}\right)$$

حيث أنّ تغيير r لا يغيّر من الطرف الأيمن للمعادلة ، كما أنّ تغيير θ لا يغيّر الطرف الأيسر للمعادلة ، لا بدّ إذاً أن يكون طرفا المعادلة ثابتاً ولنكتب هذا الثابت على الصورة $\ell(\ell+1)$:

$$\frac{1}{R(r)\cdot}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R(r)}{\partial r}\right)+\frac{8\pi^2\mu r^2}{h^2}\left(E+\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)=\frac{+m^2}{\sin^2\theta}-\frac{1}{\Theta(\theta)\cdot\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Theta(\theta)}{\partial\theta}\right)=\ell(\ell+1) \ldots\ldots\ldots\ldots 11$$

$$\frac{+m^2}{\sin^2\theta}-\frac{1}{\Theta(\theta)\cdot\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Theta(\theta)}{\partial\theta}\right)=\ell(\ell+1) \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 12$$

تسمّى المعادلة الأخيرة بمعادلة Θ ، وهي معادلة مألوفة لدى علماء الرياضيّات وتسمّى معادلة ليجاندر (*Legendre*) التفاضليّة وحلولها معروفة تحت اسم متعدد كثير حدود ليجاندر (*Legendre Polynomials*) نسبةً إلى عالم الرياضيات ليجاندر. وتضع حلول هذه المعادلة قيوداً على القيم التي يمكن أن تأخذها ℓ لتكون المعادلة صحيحة، و لتكون الدالة Θ مقبولةً كدالّة موجيّة، إذا يجب أن تكون ℓ صفراً أو عدداً صحيحاً موجباً، كما تضع المعادلة قيوداً على القيم التي يمكن لـ m أن تأخذها فلا يسمح لها بتجاوز قيمة ℓ.

$$\ell = 0, 1, 2, 3 .....$$
$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 ... \pm \ell$$

يوضّح الجدول التالي الحلول المقبولة لـ Φ و Θ عند القيم المختلفة المسموح بها لـ m و ℓ. يُلاحظ أنّنا نستطيع بشكلٍ عام أن نكتب الحلول على الصورة Φ_m و $\Theta_{\ell m}$، حيث أنّ الدالّة الفرعيّة Φ لا تعتمد إلاّ على m أمّا الدالة الفرعيّة Θ فتعتمد على كلٍّ من m و ℓ.

ℓ	m	$\Theta_{\ell,m}(\theta)$	$\Phi_m(\phi)$
0	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$
1	0	$\sqrt{\frac{3}{2}}\cos(\theta)$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$
1	±1	$\frac{\sqrt{3}}{2}\sin(\theta)$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{\pm i\varphi}$
2	0	$\sqrt{\frac{15}{8}}\left(3\cos^2\theta - 1\right)$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$
2	±1	$\sqrt{\frac{15}{4}}\sin\theta\cos\theta$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{\pm i\varphi}$
2	±2	$\sqrt{\frac{15}{16}}\sin^2\theta$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{\pm i2\varphi}$

ت- حلّ معادلة الدالّة القطريّة $\mathbf{R(r)}$

من المعادلة (11):

$$\frac{1}{R(r)}\cdot\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R(r)}{\partial r}\right)+\frac{8\pi^2\mu r^2}{h^2}\left(E+\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)=\ell(\ell+1)$$

تسمّى المعادلة أعلاه بمعادلة الدالة القطرية، وبعيداً عن التفصيلات الرياضية وُجد أنّه كي تكون حلول هذه المعادلة مقبولة فيزيائيّاً فيجب أن يتمّ تعويض الطاقة في المعادلة أعلاه على الصورة:

$$E_n = -\frac{\mu Z^2 e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2 n^2} \text{ .....13}$$

وبتعويض التعبير أعلاه في المعادلة (11) نحصل على مايسمّى بمعادلة لاجيرّ (*Laguerre*) التفاضليّة وحلولها معروفة تحت اسم متعدّدات حدود لاجيرّ (*Laguerre Polynomials*). و تضع الحلول قيوداً عل قيم n إذ يجب أن تكون عدداً صحيحاً موجباً، كما تضع المعادلة قيوداً على ℓ فلا تتجاوز القيمة (n-1).

$$n = 1, 2, 3, ...$$
$$\ell = 0, 1, 2, 3, ... (n-1)$$

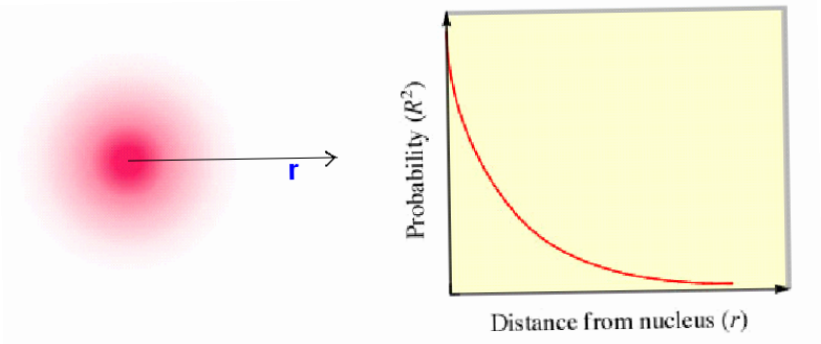
يكتب الحلّ العام لمعادلة الدالّة القطرية على الشكل $R_{n\ell}$، حيث أنّ الدالة القطرية تعتمد على قيمة عدديْ الكمّ n و ℓ. يوضّح الجدول التالي الدالاّت القطرية عند القيم المختلفة لـ n و ℓ.

n	l	$R_{n,\ell}(r)$
1	0	$2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\rho/2}$
2	0	$\frac{1}{2\sqrt{2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (2-\rho)e^{-\rho/2}$
2	1	$\frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \rho e^{-\rho/2}$
3	0	$\frac{1}{9\sqrt{3}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(6-6\rho+\rho^2\right)e^{-\rho/2}$
3	1	$\frac{1}{9\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (4-\rho)\rho e^{-\rho/2}$
3	2	$\frac{4}{9\sqrt{30}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \rho^2 e^{-\rho/2}$

في الجدول أعلاه: $\rho = \frac{2Z\,r}{a_0}$ ، في حين أنّ a_0 هو نصف قطر بور $a_0 = \frac{\varepsilon_0\, h^2}{\pi\, m_e\, e^2}$.

سنحاول الآن أن نوضّح دلالة الدالّة القطريّة R من الناحية الفيزيائية. نعلم أنّ الدالة الموجية ψ لا معنى فيزيائيّ لها وإنّما يعطينا مربع الدالة الموجيّة احتمالية تواجد الجسم في حجم غير متناه في ضآلته (dV) في الفضاء. كذلك الأمر بالنسبة للدوال الفرعية المكوّنة لـ ψ، وبالنسبة لـ R تحديداً فإنّ مربّع الدالّة القُطريّة R^2 يعبّر عن احتمال تواجد الإلكترون على أيّ خط ينطلق من النواة ويمتدّ إلى المالانهاية.

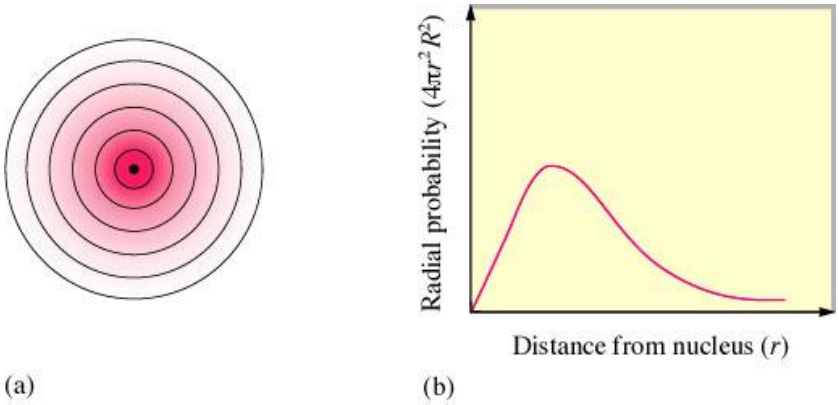
يبيّن الرسم أدناه مربّع الدالة القطرية لمدار $1s$، حيث تمثّل كثافة النقاط احتمال تواجد الإلكترون على ذلك البعد r من النواة ونلاحظ أنّه كلّما ابتعدنا عن النواة كلّما نقصت احتمالية تواجد الإلكترون على ذلك الخط أسّيّاً.



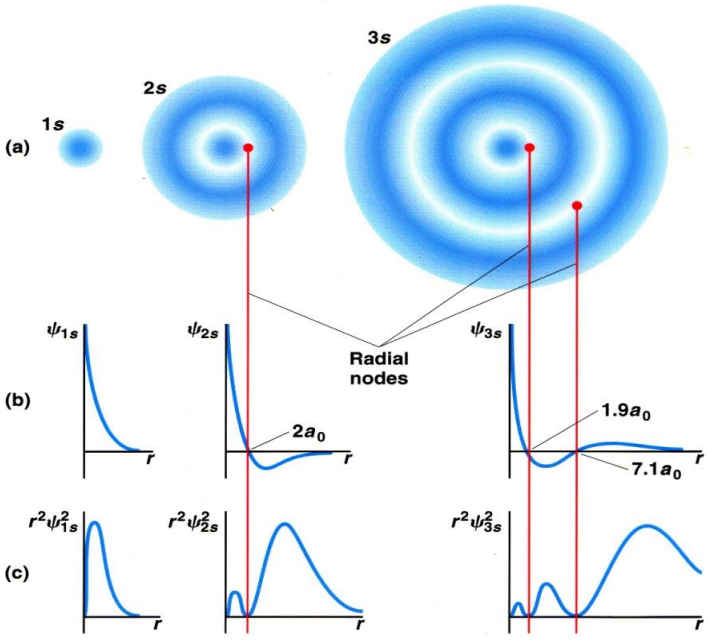
و من المفيد أكثر معرفة احتمال تواجد الإلكترون في قشرة كرويّة رفيعة جدّاً محيطة بالنواة نصف قطرها r. في هذه الحالة يكون الحجم الذي يتواجد فيه الإلكترون هو حجم هذه القشرة والذي يساوي مساحة سطح القشرة (مساحة سطح كرة) مضروبةً بسماكتها dr:

$dV = 4\pi r^2 dr$ و $P(r) = R^2 dV = 4\pi r^2 R^2 dr$ وفي الأخير نجد $\frac{P(r)}{dr} = 4\pi r^2 R^2$

حيث أن $\frac{P(r)}{dr} = 4\pi r^2 R^2$ هو توزيع الاحتمال القطري



ويسمّى المنحنى الذي نحصل عليه بهذه الطريقة بتوزيع الاحتمالية القطريّة وهو موّضح في الرسم أعلاه للمدار 1s.



ونجد في الرسم أعلاه الدوال الموجية وتوزيع الاحتماليّة القطرية للأفلاك 1s, 2s, 3s، ويلاحظ في الأفلاك 2s, 3s وجود العُقَد حيث لا يتواجد الإلكترون البتة.

مثال: احسب نصف قطر القشرة التي يكون احتمال تواجد إلكترون 1s في ذرّة الهيدروجين فيها أكبر ما يكون.

القيمة العظمى معناه أن $\frac{d\left(4\pi r^2 R^2\right)}{dr}=0$ **و بمعرفتنا للدالة :**

$R^2=\frac{4}{a_0^3}e^{-2r/a_0}$ **و منه** $(Z=1)$ **، حيث لذرة الهيدروجين** $R^2=\left(2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}e^{-\rho/2}\right)^2=\frac{4Z^3}{a_0^3}e^{-\rho}=\frac{4Z^3}{a_0^2}e^{-2Zr/a_0}$

$$\frac{d\left(4\pi r^2 R^2\right)}{dr}=\frac{d}{dr}\left(\frac{16\pi}{a_0^3}r^2\cdot e^{-2r/a_0}\right)=\frac{16\pi}{a^3}\frac{d}{dr}\left(r^2\cdot e^{-2r/a_0}\right)=0$$

و في الأخير نجد $\frac{d}{dr}\left(r^2\cdot e^{-2r/a_0}\right)=0=r^2\left(-\frac{2}{a_0}e^{-2r/a_0}\right)+2re^{-2r/a_0}=0$ $\Rightarrow$ $-\frac{2}{a_0}r^2+2r=0$ $\Rightarrow$ $r=a_0$

نلاحظ أنّ الجواب الذي حصلنا عليه يتطابق مع نظرية بور، إلاّ أنّه يجب التنبّه إلى الفروق الجوهريّة بين النظريّتين، ففي حين يحدّد بور مسار الإلكترون فلا نجد الإلكترون إلاّ على ذلك المسار الدائري بنصف قطر مقداره a_0، أما ميكانيك فيقرر أنّ الإلكترون موجود في كلّ مكانٍ حول النواة ولكن باحتمالات مختلفة بل ويمتدّ هذا الإلكترون من

الناحية النظريّة إلى المالانهاية، ولكن إذا كان الإلكترون يمتدّ إلى المالانهاية، فماذا نعني بمصطلح المدار، وما تعريف المدار الذي يتواجد فيه ذلك الإلكترون؟ إذا كان المدار هو المكان كلّه الذي يتواجد في الإلكترون فإنّ حجم المدار سيكون بالضرورة مالانهاية!! ولا شكّ إذاً أنّ جميع المدارات سيكون لها نفس الحجم وستكون مشتركةً مع بعضها في نفس الحيّز الذي يمثّله الفضاء اللامتناهي.

للخروج من هذا المأزق ومن أجل المحافظة على التمايز بين المدارات اصطلح العلماء على أنْ يُعرَّف المدار بأنّه المكان الذي يكون احتمال تواجد الإلكترون فيه هو 90%، أو بعبارة أُخرى، هو المكان الذي يُقضّي فيه الإلكترون 90% من وقته. هذا يعني أنّ هنالك إحتمالاً مقداره 10% أنْ نجدَ الإلكترون خارج حدود المدار الخاصّ به.

مثال 2: احسب نصف قطر الفلك 1s في ذرّة الهيدروجين.

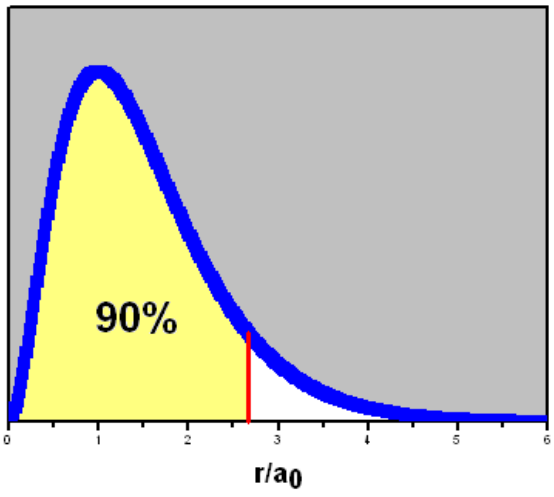
الدالّة الموجيّة التي تمثّل الفلك 1s هي $\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{Z r}{a_0}}$

$$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\frac{1}{a_0^{3/2}} e^{-\frac{r}{a_0}}$$

$$P = \int_0^r \psi_{1s}^2 \, d\tau = 0.90 \qquad P = \int_0^r \psi_{1s}^2 \left(4\pi r^2 \, dr\right) = 0.90$$

$$P = \int_0^r \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-\frac{2r}{a_0}} \left(4\pi r^2 \, dr\right) = 0.90$$

$$P = \frac{4}{a_0^3}\int_0^r r^2 e^{-\frac{2r}{a_0}} \, dr = 0.90 \Rightarrow \quad r = 2.66\, a_0$$



ث–الدالة الكليّة

إن الدالة الكلية ψ هي حاصل ضرب الدوال الفرعية الثلاث Φ و Θ و R ، و أعداد الكمّ الثلاث n و ℓ و m هي التي تحدّد قيمة الدالّة الكلية

$$\psi_{n\ell m} = R_{n\ell}\, \Theta_{\ell m}\, \Phi_m$$

مثال 3: جِدِ الدالة الكلية لإلكترون في ذرّة الهيدروجين له الأعداد الكمّية التالية: $n=3, \ell=2, m=1$.

$$\psi_{321} = R_{32}\,\Theta_{21}\,\Phi_1$$

$$R_{32} = \frac{4}{9\sqrt{30}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\rho^2\,e^{-\rho/6} = \frac{4}{9\sqrt{30}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(\frac{2Zr}{a_0}\right)^2 e^{-Zr/3a_0} = \frac{16}{9\sqrt{30}}\frac{r^2}{a_0^{7/2}}e^{-r/3a_0}$$

$$\Theta_{21} = \frac{\sqrt{15}}{2}\sin\theta\cdot\cos\theta \qquad\qquad \Phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{i\phi}$$

$$\psi_{321} = \frac{16}{9\sqrt{30}}\frac{r^2}{a_0^{7/2}}e^{-r/3a_0}\,\frac{\sqrt{15}}{2}\sin\theta\cdot\cos\theta\,\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{i\phi}$$

للتخلّص من العدد التخيّلي i والموجود في الدالّة Φ، نلجأ في العادة إلى عمل تراكيب خطّيّة مناسبة. ولهذا الغرض نلجأ إلى معادلة القيمة المميزة الخاصة بالدالة Φ (المعادلة 10) حيث نلاحظ أنّ القيمة المميزة هي $-m^2$-، وعلى هذا فإنّ الدوال التي تختلف عن بعضها في إشارة m فقط لها نفس القيمة المميزة، إذا بعملية التربيع تختفي إشارة السالب. نضرب مثالاً على ذلك بالدالّتين Φ_1 و Φ_{-1}:

$$m=1 \qquad\qquad m=-1$$

$$\Phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{i\phi} \qquad\qquad \Phi_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{-i\phi}$$

$$m^2=1 \qquad\qquad m^2=1$$

وحيث أنّ الدالّتين Φ_1 و Φ_{-1} لهما نفس القيمة المميزة، فإنّ أيّة تركيبة خطّيّة للدالتين سيكون لها نفس القيمة المميزة.

$$\begin{cases}\Phi_x = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Phi_1+\Phi_{-1}) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}\left(e^{i\varphi}+e^{-i\varphi}\right) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}\left[(\cos\varphi+i\sin\varphi+\cos(-\varphi)+i\sin(-\varphi)\right] = \frac{\cos\varphi}{\sqrt{\pi}}\\ \Phi_y = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Phi_1-\Phi_{-1}) = \frac{i\sin\varphi}{\sqrt{\pi}} \qquad \Rightarrow \qquad \frac{\sin\varphi}{\sqrt{\pi}}\end{cases}$$

إذاً نستطيع بدلاً من الدالّتين Φ_1 و Φ_{-1} أن نستخدم الدالّتين Φ_x و Φ_y بسبب عدم احتوائهما على العدد التخيّلي i. إذا عوّضنا مثلاً في المثال السابق Φ_x بدلاً من Φ_1، فإنّنا نحصل على

$$\psi_{32(1+-1)} = \frac{16}{9\sqrt{30}}\frac{r^2}{a_0^{7/2}}e^{-r/3a_0}\,\frac{\sqrt{15}}{2}\sin\theta\cdot\cos\theta\,\frac{\cos\phi}{\sqrt{\pi}} \quad \text{.....14}$$

نلاحظ أنّنا بدلاً من $m=1$ أسفل رمز الدالة الكليّة كتبنا (+1 ، -1) للدلالة على أنّنا استخدمنا تركيبة خطّيّة هي جمع الدالّتين Φ_1 و Φ_{-1}. من العلاقة بين نظام الإحداثيّات الديكارتي ونظام الإحداثيّات الكروي ، وبربط هذه العلاقات مع الدالّة الكليّة (المعادلة 14) نستنبط أنّ الدالة الكليّة ممتدة في الفضاء باتجاه المحور x والمحور z. وبعبارة أكثر دقة فإنّ الدالة الكلية المذكورة تتعلّق بالمدار $3d_{xz}$، أمّا إذا قمنا بتعويض Φ_y بدلاً من Φ_1 فإنّنا نحصل على المدار $3d_{yz}$.

مثال4 : جِدِ الدالة الكلية لإلكترون في ذرّة الهيدروجين في المدارات $2p_x$ و $2p_y$ و $2p_z$.

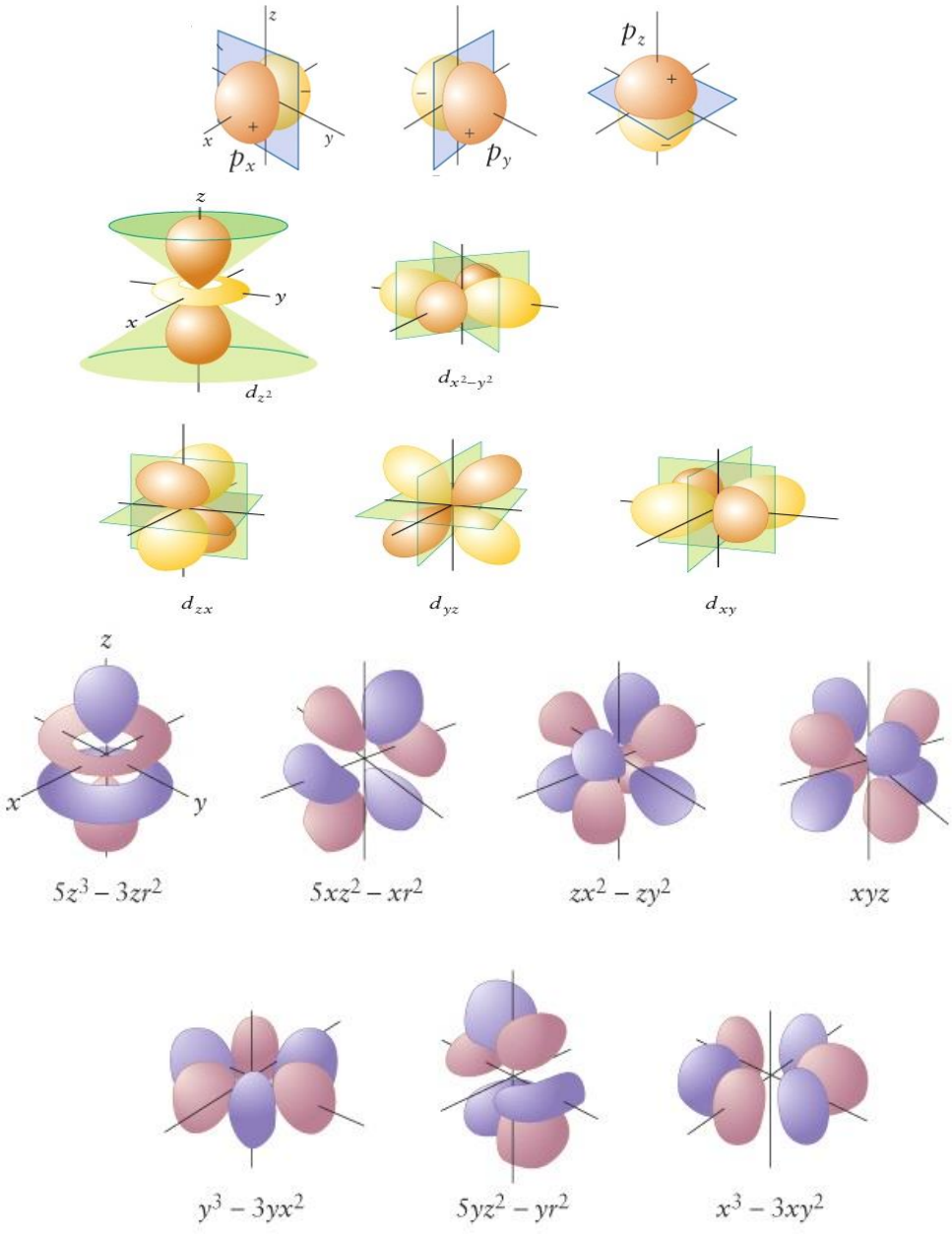
نحن نعلم أنّ الشكل العام للمدار الذي يتواجد فيه الإلكترون لا يعتمد على قيمة n، حيث أنّ عدد الكمّ n موجود فقط في معادلة الدالة القطريّة R وهذه تعطينا معلومات عن احتمال تواجد الإلكترون على الخط المنطلق من النواة إلى المالانهاية دون تخصيص اتجاه محدّد، أمّا تخصيص تواجد إلكترون في اتجاه محدّد في الفضاء فهو يعتمد على الزاويتين θ و ϕ. لنتأمّل مثلاً في الفلك 1s، حيث n=1 و ℓ=0 و m=0. فالدالة الكلّية لهذا المدار هي:

$$\psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}e^{-\rho/2}$$

نُلاحظ مما سبق أنّ الدالّة الكلية لا تعتمد على الزاويتين θ و ϕ، ممّا يعني أنّه لا يوجد اتجاه في الفضاء يُفضّلُ فيه تواجد الإلكترون عن اتّجاه آخر، ولهذا كان المدار s كرويّاً فالكرة متماثلة في جميع الاتّجاهات. أمّا بالنسبة للمدار p_z فسنجد أنّ الدالة الفرعية Θ تؤدّي إلى أن يكون المدار ممتداً في اتّجاه المحور z ، أي أن تواجد الإلكترون محتمل أكثر في هذا الاتّجاه من غيره من الاتّجاهات الأخرى. و في حقيقة الأمر فإنّ الدالة الفرعية Θ هي التي تحدّد شكل المدار، أمّا الدالّة الفرعيّة Φ فهي التي تحدّد اتّجاهه في الفضاء. وقد ارتأى علماء الكمّ أن يجمعوا حاصل ضرب الدالّتين Θ و Φ تحت رمز $Y_{\ell\, m}$، ويطلق على Y اسم الدالّة الزاويّة كما تسمّى ايضاً بالمتوافقات الكرويّة ، وهي نفس الحلول التي نحصل عليها عند حلّ معادلة شرودنجر لجسم يقوم بحركة دورانيّة حول نفسه:

$$\psi_{n\ell m} = R_{n\ell}\ \Theta_{\ell m}\ \Phi_m = R_{n\ell} Y_{\ell m}$$

بما أن الدالّة الزاوية يزداد امتدادها في الفضاء بزيادة قيمة n ، و بالتالي فالمدار الذي تمثّله الدالة الزاويّة يزداد حجماً عند ضرب الدالة الزاويّة بالدالّة القطرية، كما أنّه تزداد فيه العقد بزيادة n . وعموماً نستطيع حساب عدد العُقَد في أيّ فلك بواسطة الصيغة التالية: عدد العقد=$(n-\ell-1)$.



I.9. 2. النتائج الأساسية

أدى حل معادلة شرودينغر إلى إيجاد :

1- العدد الكوانتي المغناطيسي m في الجزء الزاوي للدالة $\Phi(\varphi)$ ، و يسمح العدد m بالحصول على القيم الممكن ملاحظتها في للمركبة L_z (العزم الحركي المداري).

2- العدد الكوانتي المداري (الزاوي) ℓ و الذي يسمح بإيجاد الحل المقبول $\Theta(\theta)$ ، و الذي يجب أن يحقق الشرط $\ell \geq |m|$ ، و ℓ يميز كمية العزم الحركي المداري.

3- العدد الكوانتي الرئيسي n الذي أدخل في القسم القطري لحل المعادلة و الذي يحقق: $n \geq \ell + 1$

4- العدد الكمي السبيني S و هو يدل على إتجاه دوران حركة الإلكترون المغزلية ($s = \pm ½$).

و القيم الممكنة للطاقة الكلية للمجموعة الكترون- نواة و التي تم الحصول من حلول معادلة شرودينغر سابقا هي كالتالي: $E_n = -\frac{Z^2 e^4 \mu}{8\pi \varepsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{Z^2 RhC}{n^2}$، حيث R هو ثابت ريدبرغ.

إذاً وجدنا قيمة الطاقة لذرة الهيدروجين و التي تعطي كل السلاسل الطيفية له. قيم الطاقة هذه تعتمد على العدد n ، و لا تدخل قيم ℓ و m ، أي أن هناك العديد من الحالات الكوانتية المنفصلة و المطابقة لنفس قيم الطاقة ، نقول أن هذه المستويات من الطاقة بأنها متوالدة و رتبة توالدها مساوي إلى عدد هذه الحالات الكوانتية المنفصلة أي عدد التوافقيات الممكنة والتي يمكن أن نشكلها مع مختلف قيم ℓ و m.

I.10. التوزيع الإلكتروني

يمكن فهم الشكل الإلكتروني للذرة وكيفية توزيع الإلكترونات على أفلاكها من خلال القواعد الآتية:

أ- مبدأ الاستبعاد لباولي

وضع باولي عام 1925 مبدأ هام يحكم توزيع الالكترونات حول أنويه الذرات وينص على أنه :"لا يمكن لإلكترونين"أو أكثر" في نفس الذره امتلاك نفس قيم الأعداد الكميه الأربعة بينما يمكن أن يشتركا في رقم واحد أو رقمين أو ثلاثة أرقام فقط.

ب- قاعدة Klechkozski

وتنص هذه القاعدة على أن " إلكترونات الذرة في حالتها المستقرة يتم توزيعها على المستويات الفرعية حسب طاقتها بدءاً بالمستوى الفرعي الأدنى طاقة ثم الذي يليه.

الترتيب الالكتروني: هي وصف للطريقة التي تتوزع فيها الالكترونات على مدارات الذرة أو هي كيفية ملء الأفلاك الذرية بالإلكترونات. ويجب مراعاة القواعد التالية للوصول إلى التركيب الالكتروني الصحيح لذرة العنصر.

1- عدد الالكترونات التي يتم توزيعها على أفلاك الذرة المتعادلة يساوي العدد الذري للعنصر.

2- لا يحتوي الفلك الواحد أكثر من إلكترونين.

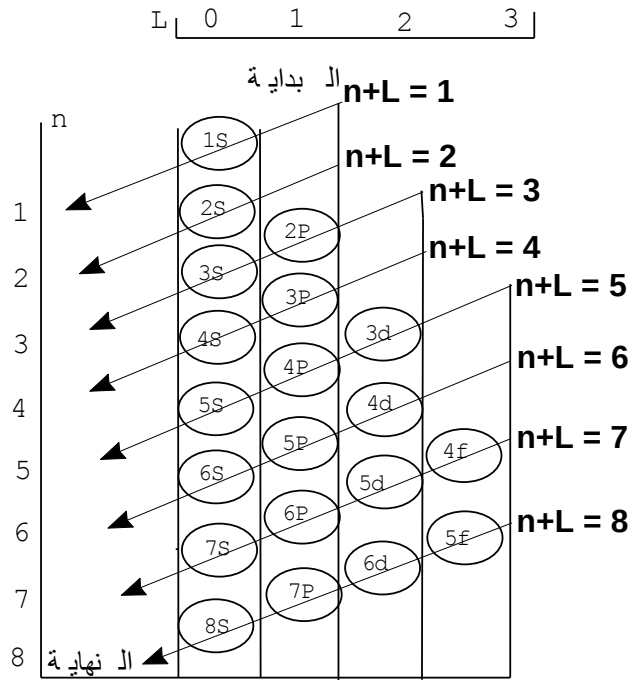
3- تتابع مستويات الطاقة الفرعية للأفلاك بحسب العلاقة $(n+l)$

$(1S < 2S < 2P < 3S < 3P < 4S < 3d < 4P < 5S < 4d < 5P < 6S < 4f < 5d < 6P < 7S.....)$

4- مراعاة أكبر عدد من الإلكترونات الذي يستوعبه كل مستوى فرعي حين تعبئته فإذا امتلأ ذلك المستوى ننتقل إلى المستوى الذي يليه.

5- مراعاة الحالات الخاصة تبعا لقانون ثبات الأفلاك الممتلئة ونصف الممتلئة.

ولسهولة معرفة التركيب الإلكتروني نرسم المستويات على شكل دوائر مرتبة بشكل هرمي ومن ثم نملأ في اتجاه الأسهم الموضحة في الشكل التالي.



المستوى	(n)	(l)	$(n+l)$
$(1S)$	1	0	1
$(2S)$	2	0	2
$(2P)$	2	1	3
$(3S)$	3	0	3
$(3P)$	3	1	4
$(3d)$	3	2	5
$(4S)$	4	0	4
$(4P)$	4	1	5
$(4d)$	4	2	6
$(4f)$	4	3	7
$(5S)$	5	0	5
$(5P)$	5	1	6
$(5d)$	5	2	7
$(5f)$	5	3	8
$(6S)$	6	0	6
$(6P)$	6	1	7

ت– قاعدة هوند (Hund)

استطاع العالم هوند لدى دراسته الخواص المغناطيسية أن يضع قاعدته التي وضح فيها بأن الإلكترونات لا تتزاوج في المستوى الفرعي الواحد إلا إذا كان عددها أكبر من عدد هذه المستويات. أي تتوزع الالكترونات على أفلاك المستوى الفرعي الواحد فرادى على أن تكون متشابهه في اتجاه الغزل ثم تصبح متزاوجة بعد أن يصبح الفلك نصف ممتلئ"
وتنص القاعدة على ما يلي : (تكون حالة الذرة أكثر ثباتا عندما يتم توزيع إلكترونات المستوى الفرعي الواحد على أكبر عدد ممكن من أفلاك ذلك المستوى بنفس اتجاه الغزل قبل البدء بعملية الإزدواج).

I.11. الأطياف الضوئية (تطبيقات على الذرة)

I.11. 1. دراسة سلاسل المعادن القلوية

إن سلاسل المعادن القلوية و المحتوية على إلكترون تكافؤي واحد في مدارها الأخير ، أي أنها تشبه سلسلة بالمر لذرة الهيدروجين .
يتحرك الإلكترون التكافؤي في حقل النواة و الإلكترونات المتبقية، وهذا الحقل من أجل المسافات البعيدة يؤول إلى حقل شحنة نقطية $E = K\frac{e}{r^2}$ ، و هذا ماوافق الحقائق التجريبية ، حيث وجدت أن الحدود البعيدة للمعادن القلوية تنطبق تقريبا و بدقة على الحدود الشبيهة للهيدروجين.
يقابل كل عدد n في المعادن القلوية و أشباهها عدد من الحالات الطاقية المختلفة، و بالتالي عدد من الحدود يطابق عدد القيم المختلفة التي ياخذها العدد الكوانتي ℓ.

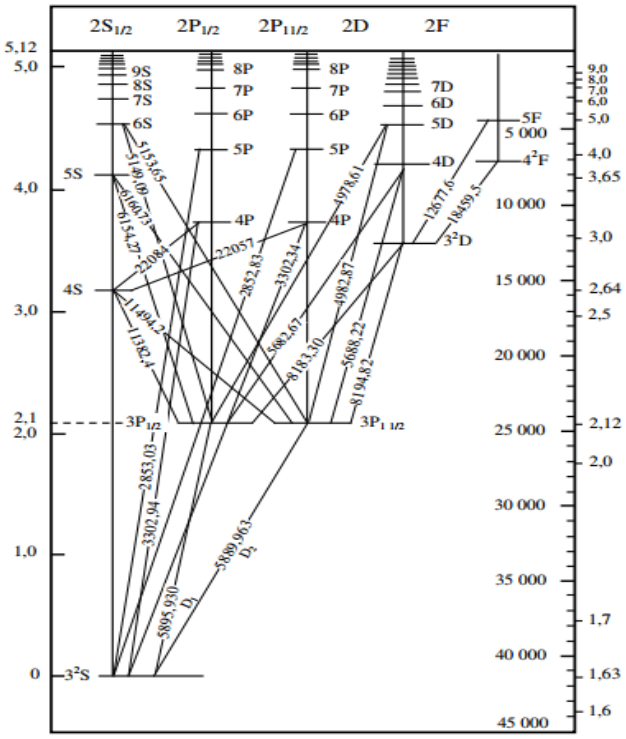
I.11. 2. حالة ذرة الصوديوم (Na)

كتابة التوزيع الإلكتروني للصوديوم في الحالة الأساسية $_{11}Na: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$

و الحالة المثارة $_{11}N: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^0 3p^1$

أثناء إنتقال الإلكترون من الحالة 3p إلى الحالة الأرضية 3s في ذرة الصوديوم (الشكل أدناه)، يعطي إنبعاث ضوئي هو عبارة عن خطين طيفين متقاربين، يعرفان بخطي أصفر الصوديوم أو خطي الرنين: $\lambda_1 = 5895.93\ A°$ و $\lambda_2 = 5889.963\ A°$

الإصدار الرنيني في ذرة الصوديوم



مخطط مستويات الطاقة لذرة الصوديوم

إنّ حالة الذرة لا تكون مميزة بطاقتها فقط و إنما أيضا بعزمها الكلي، و الذي يتم الحصول عليه بجمع العزوم الحركية التي تدخل في الذرة.

إنَّ تحديد العزم الحركي الكلي لحالة ذرية يقدم فائدتين:

- يسمح بإيجاد العزم المغناطيسي الكلي
- يسمح لنا بدراسة تفصيلية لمختلف العزوم الحركية الأولية التي تجمع في داخل الذرة.

I.11. 3. مركبات العزوم الحركية

تتزاوج العزوم المدارية و السبينية على مستوى الإلكترون، وهذا الجمع يعطي لنا العزم الكلي للذرة J ، حيث جمع العزوم المدارية يعطي العزم الحركي المداري الكلي للذرة L، و جمع العزوم السبينية يعطي أيضاً العدد الكلي للسبين S. حيث أن كل كمية من الكميات السابقة يمكن تمييزها بكميتين يمكن مراقبتهما أحدهما هي الطويلة، و الأخرى هي مسقط المركبة على محور الكنتمة. ومن أجل دراسة الذرة لابد تعريف الأعداد المعينة للعزوم الحركية:

ℓ: العدد الكوانتي المرافق لحركة مدار الإلكترون

s: العدد الكوانتي لسبين الإلكترون و الذي يأخذ القيمة +½

j: العدد الكوانتي المرافق للعزم الحركي للإلكترون

L: العدد الكوانتي المرافق إلى مجموع العزوم الحركية المدارية لإلكترونات الذرة .

S: العدد الكوانتي المرافق إلى مجموع العزوم الحركية لسبين إلكترونات الذرة .

J: العدد الكوانتي المرافق للعزم الحركي الذرة .

و نرمز للأعداد الكمية المغناطيسية المرافقة لمساقط العزوم الحركية على محور الكنتمة كالتالي: m_ℓ ، m_s ، m_j ، M_L ، M_S و M_J ، و أن $\vec{L}=\sum_i \vec{\ell}_i$ و $\vec{S}=\sum_i \vec{s}_i$ و $\vec{J}=\sum_i \vec{j}_i$

ومن نتائج حلول معادلة شرودينغر نجد أن القيمة العددية للعزم المداري الكلي للذرة هي: $L=\sqrt{L(L+1)}\,\hbar$ ، و مسقط العزم على المحور الذي يكون في إتجاه المغناطيسي الخارجي كالتالي: $L_Z=M_L\hbar$

و نفس بالنسبة للكميات الأخرى: $J=\sqrt{J(J+1)}\,\hbar$ و المسقط $J_Z=M_J\hbar$

و كذلك بالنسبة لسبين الكلي لإلكترونات الذرة: $S=\sqrt{S(S+1)}\,\hbar$ و المسقط $S_Z=M_S\hbar$

و منه: $\vec{J}=\vec{L}+\vec{S}=\sum_i \vec{j}_i=\sum_i \vec{\ell}_i+\sum_i \vec{s}_i$

و بالإسقاط نجد: $M_J=M_L+M_S=\sum_i m_J=\sum_i m_\ell+\sum_i m_s$

I.11.4. الحدود الطيفية

و هي مستويات الطاقة المميزة بالأعداد الكوانتية L و S ، حيث يمثل العدد الكوانتي L حالة طاقية للذرة أي حدودا تسمى الحدود الطيفية ونكتب مايلي:

L	0	1	2	3	4	5 .....
الحد الطيفي	S	P	D	F	G	H .....

يمثل الحد الطيفي بالشكل التالي: ^{2S+1}L ، حيث يدعى الحد (2S+1) بالتعددي السبينية، كما يمثل أيضا درجة إنحطاط المستويات الطاقوية.

و إذا أدخلنا التأثير المتبادل سبين – مدار، و الذي طاقته تعتمد على التوجيهات المتعلقة بالأزواج ℓ_i و s_i و بالتنيجة بالزوج L و S و هذه تحدد $(\vec{J}=\vec{L}+\vec{S})$ ، وهكذا نرى بأن كل قيمة للعدد الكمي الكلي للذرة (عزم الذرة) J ، تطابق لقيمة مختلفة للطاقة، تدعى بالبنى الدقيقة (structure fine) .

كل مستوي طاقوي مميز بالعدد J ، سيكون متوالد $(2J+1)$ مرة.

ومنه نكتب الحد الطيفي في حالة التأثير المتبادل سبين – مدار بالشكل التالي: $n^{2S+1}L_J$

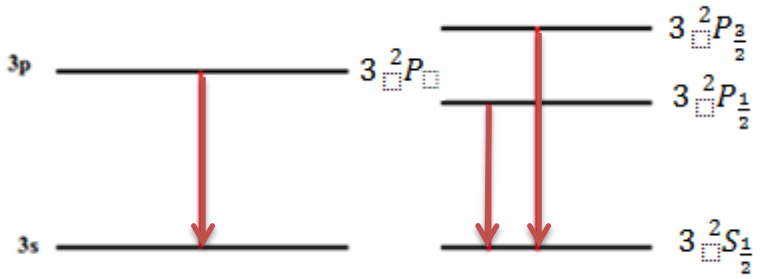
نقوم الأن بكتابة الحدود الطيفية للحالة الأساسية والمثارة الأولى لذرة الصوديوم.

التوزيع الإلكتروني للصوديوم في الحالة الأساسية $_{11}Na: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$

الحد الطيفي الأساسي هو: (L=0, S=1/2) ، $3\ ^2S_{\frac{1}{2}}$

و في الحالة المثارة $_{11}N: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^0 3p^1$ ، لدينا (L=1, S=1/2) ، و الحد الطيفي هو : $3\ ^2P$

و عند إدخال التأثير المتبادل تصبح الحدود كالتالي: $|L-S|\le J\le L+S$ ، و في هذه الحالة (J=1/2 et 3/2) , منه يكون لدينا حدين طيفيين $3\ ^2P_{\frac{1}{2}}$ و $3\ ^2P_{\frac{3}{2}}$



الإصدار الرنيني لذرة الصوديوم

قواعد الإنتقاء

إن الإنتقالات الممكنة في حالة الإتبعاث الضوئي هي التي تحقق قواعد الإنتقاء التالية:

في حالة $Z \leq 40$ فاقواعد هي: $\begin{cases} \Delta S = 0 \\ \Delta L = \pm 1 \\ \Delta J = 0, \pm 1 \end{cases}$ ، أما في في حالة $Z > 40$ فإن $\begin{cases} \Delta S \neq 0 \\ \Delta L = \pm 1 \\ \Delta J = 0, \pm 1 \end{cases}$.

I.11. 5. تحديد الحدود الطيفية الأساسية

تتعلق الحدود بالملأ النسبي للطبقات الثانوية ، و لإيجاد مجوعة الحدود لتشكيل ما يجب كتابة عدد الحالات الصغرى أو ما يعرف بنسبة التوالد لهذا التشكيل والتي تكتب بالشكل: $G = \frac{n!}{e!h!}$ حيث:

n: هو عدد الإلكترونات الأعظمي الذي تحمله الطبقة الفرعية

e: هو عدد الإلكترونات المتواجدة في المدار الأخير للذرة المدروسة

h: عدد الأماكن الفارغة

ثم ، من أجل معرفة الطاقات النسبية للحدود نطبق قواعد **Hund**، أي:

- الحد الطيفي الأساسي يوافق تعددية سبينية $(2S+1)$ عظمى .
- إذاكانت التعددية السبينية متماثلة ، فالحد الأساسي يوافق تعددية سبينية $(2L+1)$ عظمى.

إليك الجدول التالي و الذي يمثل الحدود الطيفية الأساسية للمدارين **p** و **d**.

التشكيل الإلكتروني	p^1, p^5	p^1, p^5	p^3	p^6	d^1, d^9	d^2, d^8	d^3, d^7	d^4, d^6	d^5	d^{10}
الحد الطيفي الاساسي	^2P	^3P	^4S	^1S	^2D	^3F	^4F	^5D	^6S	^1S

ومن أجل قيمة معطاة لكل من **L** و **S** فإن الحدود الطيفية تكون بدلالة عدد الإلكترونات في الطبقة الفرعية

- إذاكان عدد الإلكترونات أقل من عدد المدارات الفرعية (Sous Couche)، فالحد الأساسي يأخذ القيمة الصغرى للعدد J، $J = |L - S|$ مثال: p^1, p^2, d^1 à d^4, f^1 à f^6.
- إذاكان عدد الإلكترونات أكبر من عدد المدارات الفرعية (Sous Couche)، فالحد الأساسي يأخذ القيمة العظمى للعدد J، $J = L + S$ مثال: p^4, p^5, d^6 à d^9, f^8 à f^{13}.
- إذاكان عدد الإلكترونات يساوي عدد المدارات الفرعية (Sous Couche)، فالحد الأساسي يأخذ القيمة العظمى للعدد S، حيث:(L=0) و $J = S_{max}$ ، مثال: s^1, p^3, d^5, f^7.

- إذاكانت المدارات الفرعية مملوءة فتكون الحالة كالتالي: (L=S=J=0) ، مثال: s^2, p^6, d^{10}, f^{14}.

I.11. 6. حساب طاقة الحدود المتولدة

تتأثر مستويات الطاقة لإلكترون الذرة بالتفاعل بين المجال المغناطيسي الداخلي و العزم المغناطيسي الذاتي للإلكترون ، مما يحدث تفاعل بين هذين الأخيرين فيعطيان طاقة تفاعل من الشكل: $E_{n\ell}(r) = f(r)\vec{L}\cdot\vec{S}$

و لدينا: $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ ، بالتربيع نحصل على مايلي: $J^2 = L^2 + S^2 + 2\vec{L}\cdot\vec{S}$ ،

ومنه: $\vec{L}\cdot\vec{S} = \frac{\hbar^2}{2}[J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]$ ، و بالتعويض في عبارة الطاقة نجد مايلي:

$$E_{n\ell}(r) = E_{S.O}(r) = \frac{A_{n\ell}}{2}[J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)].$$

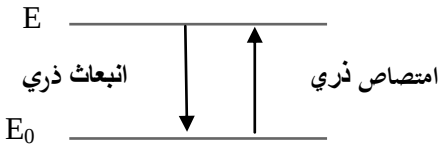
الحد $A_{n\ell}$ و حدته محدة الطاقة، وهو الفرق بين المستويات المتوالدة ، و يدعى ثابت البنية الدقيقة. و منه فطاقة الحدود المتوالدة تُحسب كالتالي: $E(n^{2S+1}L_J) = E(n^{2S+1}L) + E_{S.O}(n^{2S+1}L_J)$

II. المطيافية الذرية

1.II. عموميات

تستخدم المطيافية الذرية لتحديد كمية العناصر قليلة التركيز في أنواع مختلفة من النماذج العضوية أو غير العضوية ونستعمل طريقتان:

1. **مطيافية الانبعاث الذري**
2. **مطيافية الامتصاص الذري**



و يمكن تلخيصها كالتالي:

في حالة الانبعاث الذري: فإن الذرات المراد دراستها تبخر بواسطة طاقة (حرارة ناتجة عن اشتعال أو تفريغ كهربائي)، وشدة الانبعاث تسجل على شكل خطوط طيفية تتناسب طرديا مع التركيز وتعتمد على الحرارة المستخدمة.

في حالة الإمتصاص الذري: فبامتصاص الشعاع الساقط (طاقة) على بخار العنصر يبسبب انتقالات الكترونية من المستوي الأساسي إلى الحالة المثارة.

2.II. أطياف الانبعاث

عندما يضاء شق المطياف بضوء مادة مُتوهجة، فإن :

كلّ تردد من ترددات الألوان التي يحتويها ضوء المادة المُتوهجة سيُسهم في تكوين صورة لشق المطياف ملونة بلونه

طيف الانبعاث : هو عبارة عن تفرق في الألوان سببه هو تشتت الضوء المُنبعث من المواد المُتوهجة صلبة كانت أو سائلة أم غازية .يعتمد طيف الانبعاث على طبيعة المصدر، وتُوجد منه ثلاثة أنواع: طيف الانبعاث المُستمر، طيف الانبعاث الخطي و طيف الانبعاث الشريطي.

1.2.II.طيف الانبعاث المُستمر

هو طيف يشتمل على مدى واسع من الأ طوال الموجية (الألوان) المُتدرجة والمتصلة والتي لا يفصلها فاصل.

أ- المصادر

نحصل على طيف انبعاث مُستمر عند تحليل الضوء الصادر عن :

- ✓ **الأجسام الصلبة المُتوهجة إلى درجة البياض (كفتيلة مصباح كهربائي).**
- ✓ **السوائل المُتوهجة.**
- ✓ **الغازات ذات الكثافة العالية أو التي تكون تحت ضغط مُرتفع جدًا (كما هو الحال في الشمس).**

ب- الخصائص

- ✓ **يتوقف أقل طول موجي في هذا الطيف على درجة حرارة المادة المُشعة للضوء**
- ✓ **-تعتمد شدة مثل هذا الطيف على درجة حرارة المادة.**
- ✓ **جميع الأجسام الصلبة تبعث نفس طيف الانبعاث المُستمر متى رُفعت درجة حرارتها إلى نفس الدرجة.**
- ✓ **ينتج الطيف المُستمر نتيجة الاهتزازات العنيفة لذرات المادة المُتوهجة.**
- ✓ **لا نحصل على هذا الطيف إلا عندما تكون الذرات المُكونة للمادة مُتقاربة أو مُتماسكة مع بعضها:**
- ✓ **كما هو الحال في المواد الصلبة والسوائل .**

✓ بالنسبة للغازات فينبغي أن تكون ذات كثافة عالية، وتحت ضغط مُرتفع حتى تتقارب ذراتها لتعطي طيفًا مُستمرًا.

II.2.2. طيف الانبعاث الخطي

هو عبارة عن خطوط مُضيئة مفصولة عن بعضها البعض بمسافات مُظلمة وقد تكون هذه المسافات مُتساوية.

- المصادر

نحصل على طيف الانبعاث الخطي :

✓ عند تحليل الضوء المُنبعث عن توهج الغازات والأبخرة.
✓ من الأقواس المعدنية.
✓ من الشرارة الكهربائية.
✓ من أنابيب التفريغ الكهربائي خلال غازات تحت ضغط مُخفض جدًا.
✓ من أذيال المُذنبات.

لذلك، فإنه عند إضاءة فتحة المطياف بالضوء الصادر عن مصباح الصوديوم مثلاً: فإننا لا نحصل على طيف مُستمر بل نحصل على طيف خطي.

II.2.3.أصل إسم الطيف الخطي

الطيف الخطي اشتق اسمه في حقيقة الأمر من : استخدام فتحة مُسطيلة الشكل (أي شق) تكون صورتها خطًا، فكلّ خط هو في الواقع صورة لشق المطياف وقد حُرف بزاوية تعتمد على الطول الموجي للضوء المُكون له.

- الخصائص

الطيف الخطي صفة للذرة المُستقلة غير المُتحدة مع غيرها، ولهذا فإن جميع الأطياف الخطية هي في الواقع لذرات هذه العناصر كما يجب تسخين الأملاح أو أي مادة صلبة حتى يُمكن دراسة طيفها الخطي وهي في الصورة البخارية أو السائلة.

II.3. تفسيرالطيف

✓ عندما تُستثار الإلكترونات في الذرات، فإنها تنتقل إلى مُستويات أعلى من الطاقة وهذه الإلكترونات تكون غير مُستقرة في المستويات الجديدة فهي تظل لفترة قصيرة جدا (10^{-7} ثانية) ثم تعود إلى مستوى آخر أدنى في الطاقة من المستوى الذي هي به أو تعود إلى المستوى الأصلي مُباشرة، وأثناء ذلك تفقد الإلكترونات مقدارًا مُحددًا من الطاقة مُساويًا للمقدار الذي امتصته أثناء عملية الإثارة.
✓ تظهر هذه الطاقة في شكل إشعاع كهرومغناطيسي يكون له طول موجي مُحدد، وهو نفسه الذي يصدر عن جميع الذرات المُتشابه كلها.
✓ هذا الطول الموجي يظهر كخط ذي لون مُحدد في الطيف.

في حالة وجود عدد كبير من الذرات فإننا نحصل على إشعاع كهرومغناطيسي ذي أطوال موجية مُختلفة نتيجة هبوط الإلكترونات بين أزواج مُختلفة من المدارات (مستويات الطاقة)، وهذه الأطوال الموجية المختلفة هي التي نُسميها الطيف الخطي.

- الأهمية العلمية

للطيف الخطي أهمية كبيرة في فحص واختبار العناصر. فإذا أردنا أن نعرف العناصر المُكونة لسبيكة ما نأخذ قطعة صغيرة من هذه السبيكة، ونضعها في قوس كربون كهربائي لتبخيرها وجعلها مُتوهجة (لأن المادة الصلبة تعطي طيفًا مُستمرًا وهو لا يُفيدنا

بشيء لتشابهه في جميع المواد)، ثم نصوّر طيفها الخطي بواسطة المطياف، ونُقارن الخطوط الناتجة في الصورة مع المصورات القياسية المعروفة لأطياف العناصر المُختلفة، ومنها نعرف العناصر المُكونة للسبيكة.

- تفسير ذلك

أن لكل عنصر طيف خطي خاص به، يختلف عن الطيف الخطي لعنصر آخر، فالخطان الأصفران المُتقاربان في الطيف الخطي للصوديوم وهو في حالة البخار المُتوهج هما ميزة خاصة وبمثابة البصمة لهذا العنصر، ونحصل عليها عند فحص طيف مركباته.

II.4.أطياف الامتصاص

نحصل على طيف الامتصاص عند تحليل الضوء الصادر مباشرة من المصدر بواسطة المطياف.

II.4.1. قانون أطياف الانبعاث والامتصاص

ينص هذا القانون الذي بيّنه الفيزيائي الألماني كيرشوف على أن المادة التي تشع ضوء ذي طول موجي مُعين عند درجة حرارة مُعينة، يُمكنها عند نفس درجة الحرارة أن تمتص ضوء أو إشعاع له نفس الطول الموجي.

II.4.2.كيفية الحصول على أنواع أطياف الامتصاص

يتوقف الحصول على أحد هذه الأنواع على طبيعة المواد المُستخدمة لاعتراض الطيف المُستمر وبالتالي على الأجزاء التي تمتصها هذه المادة، فإذا كانت المادة الماصة التي يُمرر عليها الضوء تُعطي في الأصل طيف انبعاث خطي عند توهجها فإننا نحصل على طيف امتصاص خطي، أما إذا كانت المادة تنتج طيفًا شريطيًا عند توهجها فإننا نحصل على طيف امتصاص شريطي.

II.4.3. تعريف طيف الامتصاص

هو طيف مُستمر تتخلله خطوط سوداء أو حزم سوداء مُتباعدة أو مُتقاربة وتظهر في النقاط أو المناطق التي تُمتص فيها الموجات ذات الترددات أو الأطوال الموجية الموجودة عادة في الطيف المُستمر.

II.4.4. أنواع أطياف الامتصاص

	طيف امتصاص مُستمر	امتصاص خطي طيف	طيف امتصاص شريطي
طبيعة الطيف	عبارة عن منطقة مُظلمة مُحددة بإضاءة.	عبارة عن طى ف مُستمر تنقصه بعض الأطوال الموجية	عبارة عن طيف مُستمر تنقصه بعض الحزم المُظلمة
طريقة الحصول عليه	إمرار طيف انبعاث مُستمر على بخار مادة غير مُتوهجة لها طيف انبعاث مُستمر.	إمرار طيف انبعاث مُستمر على بخار مادة غير مُتوهجة لها طيف انبعاث خطي.	إمرار طيف انبعاث مُستمر على بخار مادة غير مُتوهجة لها طيف انبعاث شريطي.

II.5. مطيافيات الامتصاص والانبعاث Absorption and Emission Spectrometers

II.5.1 مقدمة

يتم الامتصاص على المستوى الجزيئي في مطياف الأشعة المرئية ، ومطياف الأشعة فوق البنفسجية ، ونتيجة لهذا الامتصاص الطاقي تحدث انتقالات أليكترونية في الذرات داخل الجزيئات ، وكذلك يتم الامتصاص على المستوى الجزيئي في مطياف الأشعة تحت الحمراء مسببا اهتزازات داخل الجزيئات ويحدث انتقال الجزيء من المستوى الاهتزازي الصفري الى المستويات الاهتزازية العالية الطاقة مما يؤدي الى تمدد أو انكماش في الروابط الكيماوية بين الذرات أو يحدث تغيير في الزوايا بين الروابط المكونة للجزيئات ، بينما في حالة مطياف الامتصاص الذري للعناصر يتم الامتصاص على المستوى الذري فقط وليس على مستوى الجزيء ، ولذلك لابد من تحويل العنصر المطلوب قياسه في الجزيء الى الحالة الذرية. وهناك العديد من الطرق التي يمكن بها اثارة ذرات العناصر ونقلها من الحالة المستقرة الى الحالة المثارة ، وأبسط الطرق لاثارة المادة هي أن:- تسخن العينة إلى درجة حرارة عالية ، مما يؤدي الى حدوث إثارة نتيجة للتصادمات التي تحدث بين ذرات العينة ، وهذه الطريقة مستعملة في مطياف الامتصاص والانبعاث عن طريق اللهب Flame atomic absorption and flame atomic emission spectrometer

ويعمل مطياف الامتصاص الذري Atomic Absorption spectrometer على فحص أطوال موجات الفوتونات الممتصة أثناء اثارة ذرات العناصر ، بينما يعمل مطياف الانبعاث الذري Atomic Emission Spectrometer على فحص أطوال موجات الفوتونات المنبعثة من الذرات أثناء إنتقالها من الحالة المثارة إلى الحالة المستقرة أو ذات الطاقة الأقل ، ومن المعروف أن كل عنصر يبعث مجموعة مميزة من الأطوال الموجية المنفصلة طبقا لتركيبه الإلكتروني ، وبدراسة هذه الأطوال الموجية يمكن معرفة العناصر المكونة للعينة.

تقوم مطيافيات الامتصاص والانبعاث الذري بتقدير العناصر في محاليلها كطريقة من طرق القياسات الطيفية spectroscopy ، وتعتمد فكرة التقدير على تحويل محلول العينة الى رذاذ ، ثم خلط الرذاذ مع مخلوط من الغازات مثل الأسيتيلين والهواء أو الأسيتلين ، وأكسيد النيتروز ويتم حرق العنصر بواسطة اللهب الناتج عن خلط هذه الغازات ويتحول العنصر الى الصورة الذرية والتي تتعرض الى مصباح كاثود Hollow cathode lamp خاصة بالعنصر المراد قياسه.

ويعطي مصباح الكاثود الخاص بكل عنصر ضوء ذو تردد معين مشابه للطيف الذري للعنصر المطلوب قياسه ، فتمتص ذرات العنصر قدر من هذا الضوء يتناسب مع تركيزها في اللهب أي أنه كلما كان عدد ذرات العنصر أو تركيز ذرات العنصر في اللهب عالي فانه يحدث امتصاص لقدر كبير من الطاقة ، وعن طريق مقارنة كمية الطاقة الممتصة أو المنبعثة بواسطة تركيزات معلومة من العنصر بكمية الطاقة الممتصة بواسطة العينات المجهولة التركيز لنفس العنصر يتم التقدير.

و هناك عدة مراحل تحدث للعينة خلال تكوين طيف الامتصاص أو الانبعاث عن طريق اللهب:

1. التبخير Evaporation: يحدث تجفيف dehydration للعينة المحتوية على المعدن بسبب حرارة اللهب ويتبخر المذيب.

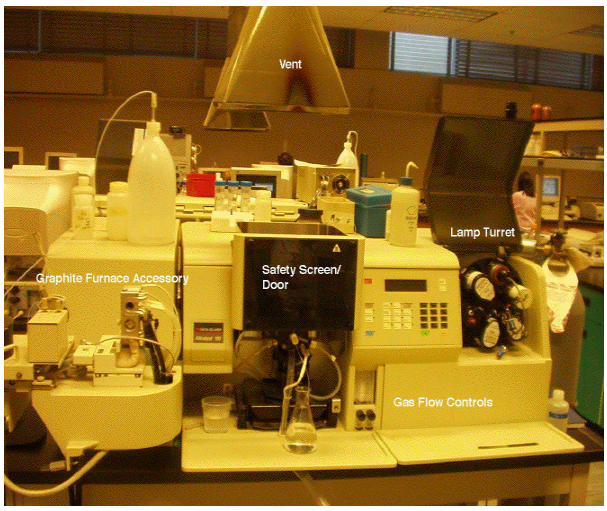
2. مرحلة التكسير Dissociation: وفيها تتحول الجزيئات الى ذرات.

3. التحويل الى ذرات Atomization : يتم اختزال أيونات المعدن التي كانت ذائبة في مذيب العينة الى ذرات المعدن ، على سبيل المثال تحول أيونات المغنسيوم الى ذرات المغنسيوم

$$Mg^{++}(aq) + 2e \rightarrow Mg(g)$$

4. الاثارة Excitation : تمتص أليكترونات المعدن الطاقة من حرارة اللهب وتنتقل بذلك الى مستويات طاقية أعلى ، أي يحدث لها اثارة . وتتوقف كمية الطاقة الممتصة على قوى التجاذب الألكتروستاتيكية بين الإلكترونات السالبة الشحنة ونواة الذرة الموجبة الشحنة والتي بدورها تتوقف على عدد البروتونات داخل النواة. وتنتقل الأليكترونات بعد امتصاصها للطاقة الى مستويات طاقية أعلى وتصبح في حالة مثارة.

وهنا يمكن قياس الطاقة اللازمة لحدوث هذه الاثارة أي قياس الطاقة الممتصة وذلك بواسطة مطياف الامتصاص Flame Absorption Spectrometer (شكل II.1) ، أو أنه نتيجة أن الذرات أصبحت مثارة فهي تكون غير مستقرة ولكي تعود مرة أخرى وبسرعة الى الحالة المستقرة فإنها تبث الطاقة التي امتصتها في شكل انبعاث اشعاعي وبذلك تقاس الطاقة اللازمة للرجوع من هذه الحالة المثارة الى الحالة المستقرة أي قياس الطاقة المنبعثة وذلك بواسطة مطياف الانبعاث Flame Emission Spectrometer (شكل II.2).



شكل (II.1): مطياف الامتصاص الذري عن طريق اللهب

شكل (II.2): مطياف الانبعاث عن طريق اللهب

وهذا الامتصاص أو الانبعاث الاشعاعي يكون في نطاق الطيف المرئي لبعض المعادن. ولأن اليكترونات الذرة أساسا في مستويات طاقية مختلفة فانها كلها تمتص ضوء اللهب وبذلك ينبعث خليط من الأطوال الموجية المختلفة للذرة الواحدة.

وببساطة شديدة يمكن ملاحظة طيف الانبعاث عن طريق اللهب وذلك باستخدام موقد بنزن Bunsen burner وعينات من المعادن ، فمثلا عند وضع معدن الصوديوم على اللهب فانه يتوهج باللون الأصفر بينما يتوهج معدن الكالسيوم باللون الأحمر والنحاس باللون الأخضر. وسوف نخص بالشرح مطياف الامتصاص الذري على أساس أنه الأوسع استخداما وانتشارا.

II.2.5 مطيافية الانبعاث الذري بالقوس الكهربائي

II.1.2.5. المبدأ

ينبعث الشعاع الكهرومغناطيسي في المنطقة المرئية وفوق البنفسجية من الطيف، بعدما تثار الذرة بواسطة التفريغ الكهربائي. وعملية التفريغ تتم بين قطبيين كهربائيين، أحدهما يحتوي على النموذج والأخر معاكس، هذان القطبان يكونان محفوظين داخل حجرة. إن الشعاع المنبعث من القطبين يشتت بواسطة موشور أو محزز، ويتم الكشف عنه بواسطة الكشاف (الشكل II. 3)، وغالبا ما يكون لوحة تصوير تسمى (Spectrographe).

إن مصادر التهيج في كل أنواع أجهزة الأنبعاث الذري بالقوس الكهربائي هي:

- قوس كهربائي بالتيار المتناوب AC.
- قوس كهربائي بالتيار المستمر DC.
- الشرارة الكهربائية المكثفة، وأخيرا تفريغ البلازما.

II.2.2.5. مصادر تهيج النموذج

II.1.2.2.5. قوس التيار الكهربائي المستمر

يتم صعق التيار بين القطبين وذلك من خلال دارة قصيرة، حيث يكون القطبان مربوطان على التسلسل مع جهاز الأمبيرمتر، وينظم مدى التيار حتى يتكون القوس الكهربائي نتيجة الصعق (مدى فرق الكمون يكون بين 20 إلى 60 فولت). الالكترونات الصادرة من المهبط (القطب السالب) تقصف المصعد محدثة بذلك ارتفاعا في درجة الحرارة تصل إلى حدود (6000 °K)، حيث تتولد نتيجة لهذه الظروف ايونات موجبة من مادة المصعد تتجه نحو المهبط، تتراكم هذه الأخيرة حول المهبط مشكلة طبقة ايونية مشحونة.

أثناء عملية الملاحظة نرى أن هذه الطبقة تحتوي على تراكيز عالية من الذرات والأيونات شديدة التهيج شدة هذا التهوج تكون أكبر من المناطق غير المشحونة من المهبط بعشرات المرات. يكون مصدر القوس الكهربائي للانبعاث الذري بطريقة التيار المباشر دقيقا في التحليلات النوعية فقط وذلك لعدم دقة الحصول على نفس شدة الخطوط أكثر من مرة.

II.2.2.2.5. قوس التيار المتناوب

نستخدم في هذه الطريقة تيارا متناوبا بشدة 1 إلى 5 أمبير ، حيث نستعمل لذلك محولا كهربائيا يعمل بفرق جهد (2– 5 kV) ، لضمان الصعق الذاتي للقوس الكهربائي، ونتيجة لوجود المقاومات المربوطة على التسلسل، يهبط فرق الجهد إلى (40 V – 60) . وعليه فإن القوس الكهربائي يتولد مائة مرة في الثانية, وتعد هذه الطريقة فعالة في التحليل الكمي.

II.3.5. مطيافية الانبعاث الذري باللهب

يستخدم في هذه المطيافية اللهب كمصدر لتهيج الذرات، وتحدث في هذه الأخير الخطوات التالية: عندما يرذذ محلول يحتوي على الأيونات في اللهب يحدث مايلي:

- يتبخر المذيب تاركا وراءه دقائق من الملح

- يتبخر الملح ويتفكك إلى ذرات
- يتهيج قسم من الذرات باللهب
- ترسل الذرات المهيجة (المثارة) شعاعا خاصا بها

إن قدرة اللهب بتكوين ذرات في حالة إثارة قليل جدا، كما هناك عوامل أخرى تجعل من شدة انبعاث الذرات قليلة مثل تكوين أنواع جزيئية بدل ذرات مثارة، أو يكور تبخر الذرات ناقصا أي إثارة غير تامة، كما لا يمكن تهييج كل العناصر بسبب انخفاض طاقة اللهب عكس طرقة القوس الكهربائي ، إلا أن هذه الطريق تقتصر على تحديد كمية العناصر القلوية والعناصر الترابية القلوية و بتراكيز قليلة جدا تصل إلى جزء من المليون (1PPm).

يتكون الجهاز المعد لتسجيل الانبعاث الحاصل (الشكلII. 4) من : اللهب، موحد اللون الكاشف.

II.5.3.1. اللهب

إنَّ اللهب المستخدم بالقياست التحليلية هو نفسه المتكون من مصبح بنزن (Bunsen) ، ولكن بإضافات تسمح بإدخال النموذج مباشرة في منطقة الاشتعال. حيث يتم ضخ الغازين المؤكسد والوقود سوية مع محلول النموذج إنه منطقة الضخ.

إن المشعل المستخدم يعتمد على نوع المطيافية، لكن طبيعة اللهب تكون نفسها، ويحدث الاشتعال في منطقة التفاعل التي تكون فوق فتحة المشعل، بحيث تحول النموذج إلى ذرات و من ثم تهييجها حراريا. وإليك صفات بعض الخلائط الغازية

الغاز الوقود	الغاز المؤكسد	سرعة الاحتراق (°C/s)	درجة الحرارة(°K)
البروبان	الهواء	0.8	1900
الهيدروجين	الهواء	4.4	2000
الاستيلين	الهواء	2.7	2450
الهيدروجين	أوكسيد النتروجين	3	2850
الاستيلين	اوكسيد النتروجين	5	2950
الهيدروجين	الاكسيجين	37	2800
الاستيلين	الاكسيجين	25	3100

II.5.3.2. التقدير الكمي

تستخدم هذه المطيافية (القياسات الضوئية باللهب) لأغراض التحليل الكمي لبعض العناصر بصورة دقيقة و سريعة، ويتم ذلك من خلال تعيين شدة انبعاث المادة المراد تقديرها مباشرة من لجهاز ثم تعيين التركيز من منحنى المعايرة، أي منحنى شدة الانبعاث بدلالة التركيز.

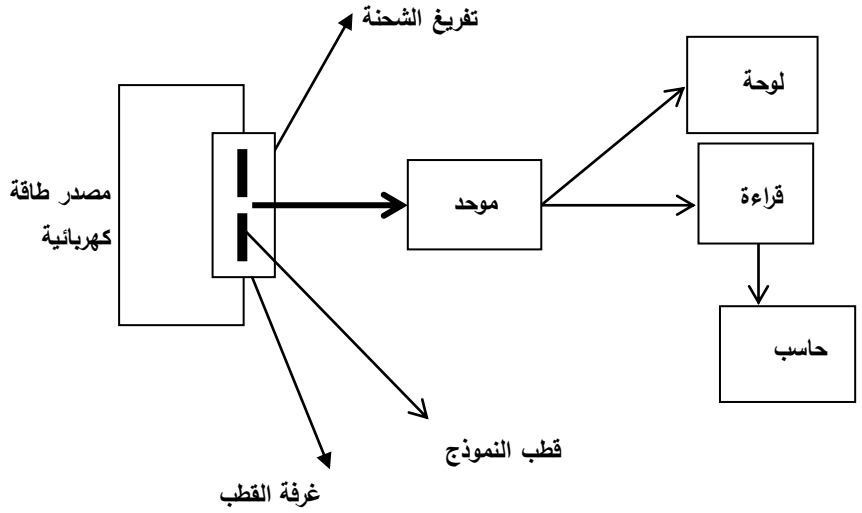
تعتبر هذه الطريقة حساسة جدا لبعض العناصر حتى أنه يمكن تقدير التركيز لأقل من جزء من المليون وبنسبة خطأ (5% ±) ، وأهم العناصر التي يمكن تقديرها بطريقة القياسات الضوئية باللهب ندرجها في الجدول التالي:

العنصر	Ag	Ba	Ca	Cs	K	Mg	Li	Na	Rb	Zn
λ(A°)	3280.7	5535.5	4226.7	4555.3	4044.2	2852.1	6707.9	5890	4215.6	3072.1
حدود التركيز المقاس (ppm)	$5*10^{-6}$	10^{-3}	10^{-5}	$5*10^{-4}$	$2*10^{-4}$	$2*10^{-4}$	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	0.5

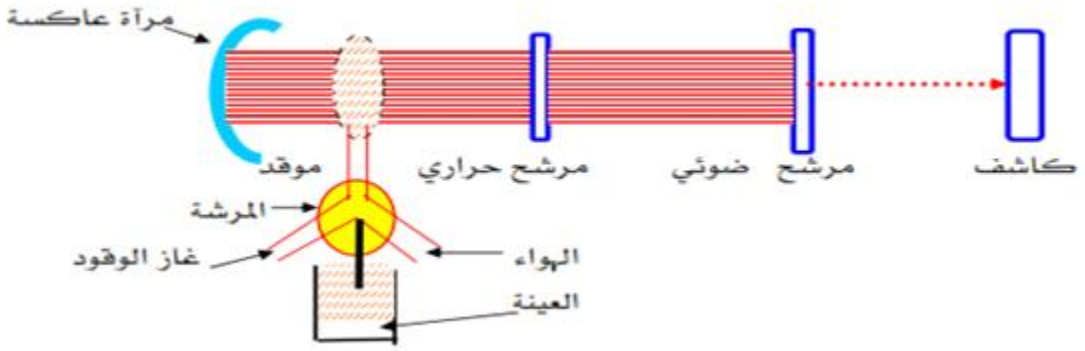
II.3.3.5. التحليل النوعي

إن كل ذرة تبعث خطا طيفيا مميزا لها، وموقع هذا الخط يكون في الطيف الكهرومغناطيسي وتعيينه يعتبر تشخيصا لنوع العنصر. وتوجد طريقتان لتحديد نوع العنصر، الأولى تتم بتحديد الطول الموجي للعنصر النموذج ويقارن مع جداول قياسية

للأطوال الموجية لخطوط الانبعاث لكل عنصر على حدى، والثانية فتتم بمقارنة مباشرة لطيف النموذج مع طيف المادة القياسية على لوحة التسجيل.



الشكل II.3: رسم تخطيطي لجهاز قياس طيف الانبعاث



الشكل II.4: رسم تخطيطي لجهاز قياس ضوء اللهب

II.4.5. مطياف الامتصاص الذري Atomic Absorption Spectrometer (AAS)

II.1.4.5.طرق تقدير الامتصاص الذري

يوجد أكثر من طريقة technique لتقدير الامتصاص الذري للعناصر، وهي تختلف على حسب نوع، وتركيز العنصر المراد تقديره في العينة.

II.1.1.4.5.الامتصاص الذري للعناصر بطريقة اللهب

وهنا يتم تحويل العنصر الى الحالة الذرية عن طريق اللهب حيث يتم تسليط حزمة ضوئية من مصباح كاثود (مصنوع من نفس العنصر المراد تقديره) خلال اللهب الى موحد الموجات ثم الى كاشف لقياس كمية الضوء الممتص بواسطة اللهب،

ويعتمد الامتصاص على وجود ذرات حرة في حالتها المستقرة في اللهب، ويتم تقدير العناصر بهذه الطريقة في حدود تركيزات من العنصر بالجزء في المليون ppm

II.2.1.4.5. الامتصاص الذري للعناصر بطرق أخرى غير اللهب

وهنا يتم تحويل العنصر الى الحالة الذرية بطرق أخرى غير اللهب ، مثل: استخدام الأفران الكهربائية ، أو الاعتماد على بعض التفاعلات الكيميائية مثل توليد هيدريدات الغازات المتطايرة لبعض العناصر مثل الزرنيخ ، والسيلينيوم ، والأنتيمون ، والقصدير عن طريق اضافة مادة مختزلة ، أو على بعض الخصائص الكيميائية مثل ظاهرة التسامي لتقدير بعض العناصر مثل الزئبق والتي يتحول فيها العنصر الى بخار بدون تسخين سواء باللهب أو بالأفران الكهربائية.

أ- استخدام الأفران الكهربائية

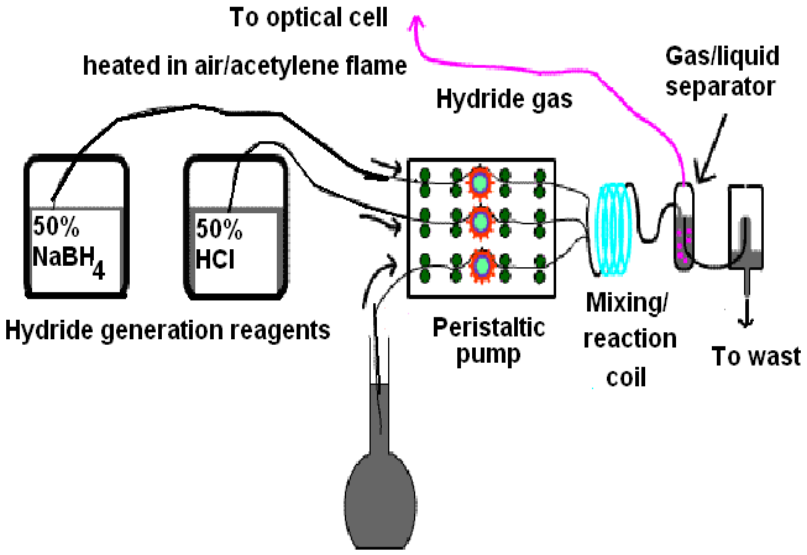
وهي طرق أكثر حساسية من استخدام اللهب حيث يصل فيها التقدير الى حدود تركيزات بالجزء في البليون ppb ، وهنا توضع العينة في أنبوبة من الجرافيت داخل الفرن الكهربي حيث يتم تبخيرها حتى الجفاف وحرقها وتحويلها الى الحالة الذرية وهنا تكون نسبة الذرات التي تتبخر وتتحلل وتصبح جاهزة لامتصاص الطاقة أكبر مما هي في حالة اللهب المباشر مما يجعل هذه الطريقة مناسبة لتقدير التركيزات الضئيلة من العناصر ، وفكرة التقدير هنا مماثلة تماما لما يحدث في حالة اللهب المباشر ما عدا أن الفرن هنا هو الذي يقوم بتحويل محلول العينة الى ذرات بدلا من اللهب المباشر (الشكل II .5).

الشكل (II.5) : استخدام الأفران الكهربائية

ب-استخدام طريقة توليد الهيدريد

وهي طريقة قديمة تستخدم في جهاز الامتصاص الذري للعناصر لأخذ عينة كبيرة وفصل هيدريدات الغازات المتطايرة لبعض العناصر ، مثل:- الزرنيخ arsenic ، والسيلينيوم selenium ، والأنتيمون antimony ، والقصدير tin ، وهنا يتم اضافة مادة مختزلة مثل مادة بوروهيدريد borohydride أو مادة ليثيوم – ألومنيوم هيدريد الى حجم كبير من العينة

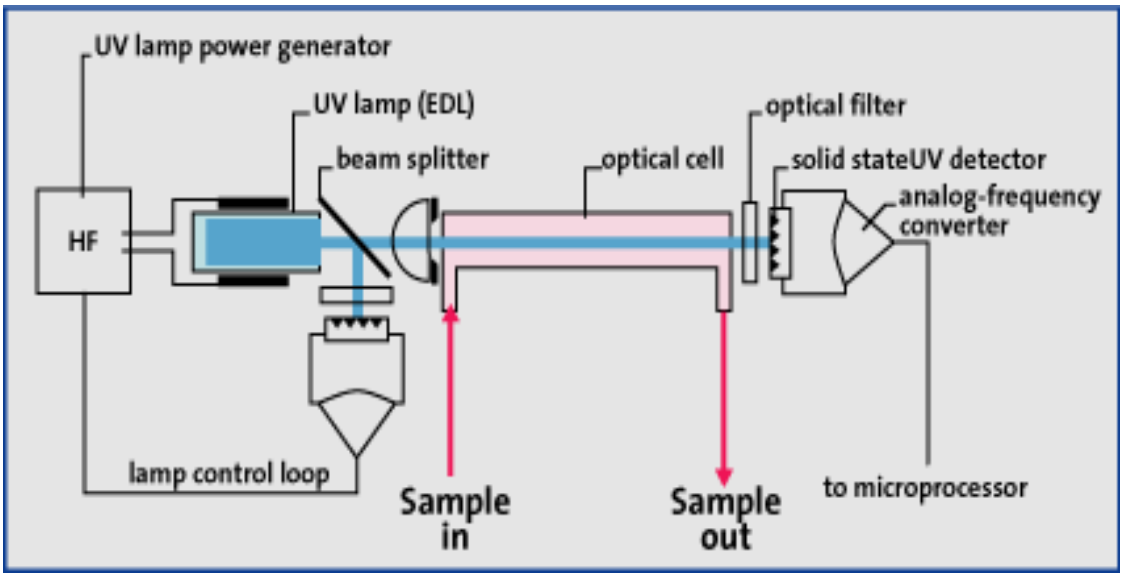
وحمل الهيدريد المتطاير الى رأس الموقد في وحدة الامتصاص الذري للعناصر و تلك العملية تسمى توليد الهيدريد ويسمى الجزء الذي يجرى فيه هذا التفاعل الكيميائي مولد الهيدريد (شكل 6.II).



الشكل (6.II): طريقة توليد الهيدريد

ت–استخدام طريقة البخار البارد

وهي طريقة كيميائية تستخدم في تقدير عنصر الزئبق ، وهي تعتمد على ظاهرة التسامي لهذا العنصر حيث يتحول فيها الزئبق من الصورة الصلبة الى البخارية مباشرة. وفيها يتم عزل بخار الزئبق الذري من محاليل العينة المائية. فيستخدم كلوريد القصدير stannous chloride كمادة مختزلة لتحرير الزئبق من المحلول كما يستخدم غاز الأرجون أو الهواء لغسل البخار الذري و امتصاصه خلال خلية من الكوارتز محمولة على رأس الموقد في جهاز الامتصاص الذري (الشكل II .7)



الشكل (7.II): استخدام طريقة البخار البارد

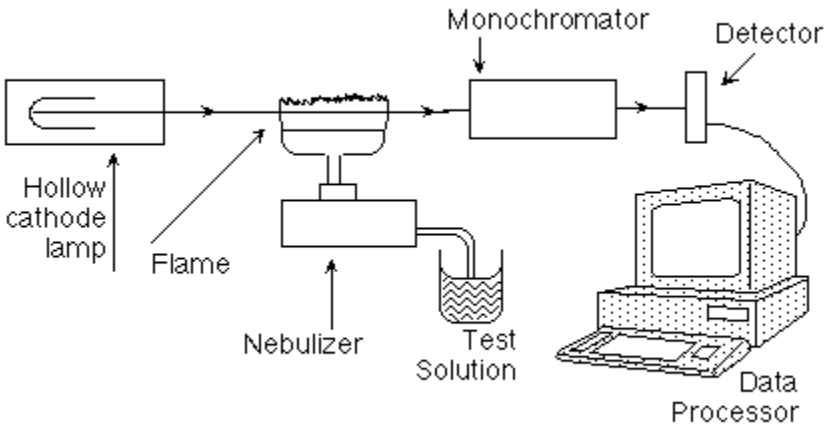
وعموما فان تحليل العناصر – بصرف النظر عن الطريقة المستخدمة – سواء باللهب المباشر، أو بطرق لا يستخدم فيها اللهب مثل الفرن الكهربي أو التسامي، يتم عن طريق:

- **عمل محلول قياسي محمض للعنصر**
- **تحضير سلسلة تركيزات في مدى معين في حدود الجزء في المليون في حالة استخدام اللهب المباشر أو في حدود الجزء في البليون في حالة استخدام الفرن تحضير العينة في صورة محلول مائي محمض (مثلا محلول 10% حمض نيتريك مذابا في ماء مقطر ومنزوع الأيونات)**
- **يتم ادخال الخلية الخاصة بالمحلول القياسي فارغة ثم المحلول القياسي للعنصر الى الجهاز**
- **يتم بعد ذلك ادخال الخلية الخاصة بالعينات فارغة ثم محلول العينات المطلوب تقدير تركيز نفس العنصر فيها الى الجهاز عن طريق ادخال أنبوبة سحب المحلول المتصلة بالجهاز في داخل المحلول المراد قياسه حيث يسحب جزء من المحلول ويحول الى رذاذ ثم يخلط الرذاذ مع الغازات وهكذا.**

II.5.4.2. أنواع مطيافيات الامتصاص الذري للعناصر

II.5.4.1. مطياف الامتصاص الذري أحادي الحزمة الضوئية

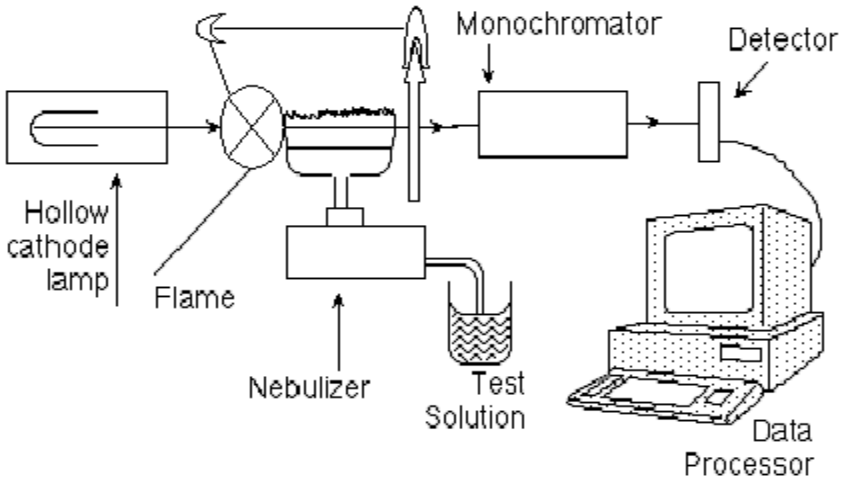
وتعتمد القياسات في مطياف الامتصاص الذري أحادي الحزمة الضوئية على مرور شعاع منفرد على العينة في اللهب، ومن عيوب هذا المطياف أن القراءات تتأثر بأي أخطاء أو أي تذبذب يحدث في مصدر الضوء، و للتغلب على هذا التذبذب في شدة الضوء يتم تسخين مصباح الكاثود قبل بدء القياسات ولكن ذلك أيضا يؤثر على العمر الافتراضي لمصباح الكاثود (الشكل II.8)



الشكل (8.II): مطياف الامتصاص الذري أحادي الحزمة الضوئية

II.5.4.2.2.جهاز الامتصاص الذري ثنائي الحزمة الضوئية

تعتمد القياسات في جهاز الامتصاص الذري ثنائي الحزمة الضوئية على أن الأشعة الناتجة من مصدر الضوء تنقسم الى جزئين ، جزء من الشعاع يمر على العينة في اللهب وجزء آخر من الشعاع يدور حول اللهب و لا يمر به Reference beam ويستخدم هذا الشعاع المرجع كدليل على شدة مصدر الضوء (الشكل II.9).



شكل (9.II): مطياف الامتصاص الذري ثنائي الحزمة الضوئية

ويتميز مطياف الامتصاص الذري ثنائي الحزمة عن المطياف أحادي الحزمة الضوئية فيما يلي:-

- ✓ **أن القراءة الناتجة في حالة الجهاز ثنائي الحزمة الضوئية عبارة عن النسبة بين شدة الشعاع الذي يمر على العينة sample beam والشعاع المرجع reference beam وذلك يعني أن التذبذب في شدة مصدر الضوء لا يؤثر على القراءات في أجهزة ثنائية الحزمة الضوئية . بينما في حالة المطياف أحادي الحزمة الضوئية فان القراءة تعطي شدة الشعاع المنفرد والتي تتأثر بأي تذبذب في مصدر الضوء. وتمتاز الأجهزة ذات النظام الثنائي أيضا بأنها أكثر دقة حيث يمكن التخلص من التداخلات الطيفية عن طريق اضافة كمية مناسبة من المواد المتداخلة في كلا الوعائين.**

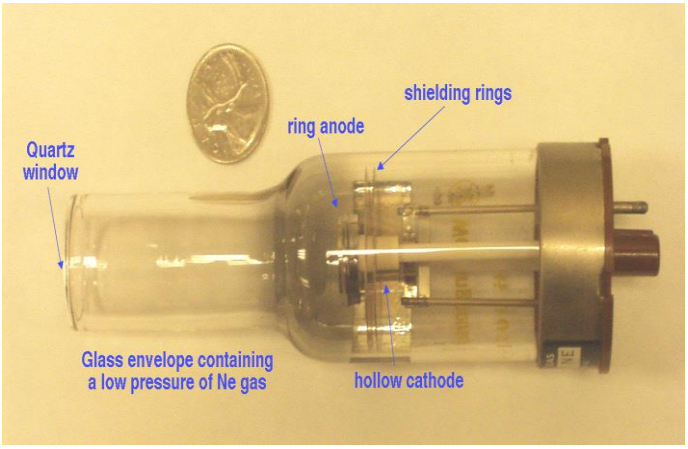
- ✓ أن صفر الجهاز والذي نضبط عليه قراءة بدون أي شيئ أي خلية فارغة، يكون أكثر ثباتا ، وذلك لأن التذبذب في شدة مصدر الضوء لا يؤثر على القراءات.
- ✓ لانحتاج الى تسخين مصباح الكاثود في أجهزة الامتصاص الذري ثنائي الحزمة الضوئية قبل بدء القياسات كما يحدث في المطياف الأحادي الحزمة مما يطيل من العمر الافتراضي لها.

II.3.4.5. مكونات مطياف الامتصاص الذري

يتكون مطياف الامتصاص الذري للعناصر من الوحدات الأساسية التالية:-

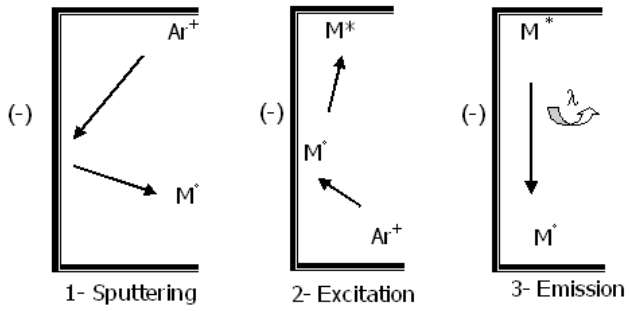
أ- مصدر الضوء

مصدر الضوء في مطياف الامتصاص الذري لعناصر مصباح الكاثود هو Hollow Cathode Lamp ، وهي تعطي طيفا في المدى 190 – 800 nm ، كما أن كل عنصر له مصباح خاص به يمثل مصدرا للضوء ، ويشع مصدر الضوء الطيف الذري للعنصر المراد تقديره ويسمى مصدر الضوء باسم العنصر نفسه ، أي مصباح الرصاص يستخدم لتقدير عنصر الرصاص. ومصباح النحاس يستخدم لتقدير عنصر النحاس وهكذا. ويتكون مصباح الكاثود (الشكل II.10) من أنبوبة زجاجية مفرغة تحت ضغط يصل الى 2 mm Hg ، وهذه الأنبوبة تملأ بغاز خامل مثل النيون أو الأرجون ، ويوجد في أحد طرفيها نافذة يمر منها الضوء وعند الطرف الآخر يوصل التيار الكهربائي حيث ينتهي هذا الطرف بسلكين من مصدر التنجستن أحدهما يعمل آنود والآخر يعمل كاثود وهو متصل باسطوانة مفرغة ومغطاة بطبقة من المعدن (نحاس – قصدير – نيكل أو أي عنصر آخر).



الشكل (II.10): مصباح الكاثود Hollow Cathode lamp

ويمكن استخدام مصباح لأكثر من عنصر ويسمى المصباح متعدد العناصر. و ينبعث الضوء من المصباح على ثلاث مراحل كما هو موضح بشكل (II.11) وهي :



الشكل (II.11): مراحل انبعاث الضوء

أولا: مرحلة التهيج sputtering

عند توصيل التيار الكهربي يحدث فرق في الجهد بين الأنود و الكاثود فينتج عنه تأين لبعض جزيئات الغاز الخامل الموجود داخل المصباح.

ثانيا: مرحلة الاثارة excitation

تنجذب أيونات الغاز الخامل الموجبة الى سطح الكاثود المحمل بشحنة سالبة وتصطدم به وينشطر بعض ذرات العنصر التي تعمل كطبقة تغطي سطح الكاثود.

ثالثا: مرحلة الانبعاث emission

بعض ذرات العنصر المنشطرة من سطح الكاثود تكون مثارة وبالتالي تعود تلقائيا الى حالة الاستقرار وينبعث منها أشعة لها نفس التردد والطول الموجي الخاص بطيف العنصر المراد قياسه. يمتص جزء من هذه الأشعة عند مرورها على ذرات العنصر في اللهب ويقاس تركيز هذه الذرات بمقدار كمية من الطاقة الممتصة.

II.4.4.5. العوامل التي تؤثر على كفاءة تشغيل المصباح

1- يتم تشغيل المصباح باستخدام تيار مباشر DC لايزيد عن 20-30 مللي أمبير ويمكن تشغيل المصباح لمدة 6 أشهر أو لفترة اضاءة اجمالية تقدر بـ 5000 ساعة ، وبما أن التشغيل ينتج عنه ازالة أو تآكل جزء من الكاثود ، فان المصباح يستهلك بعد فترة ، ويتوقف معدل استهلاك المهبط على مقدار شدة التيار المستخدم ، وعلى نوع العنصر، حيث أن العناصر الطيارة يكون فيها استهلاك المهبط بمعدل أعلى.
2- عدم تشغيل المصابيح لفترات طويلة يؤدي الى تلفها ، لأنه يحدث ادمصاص لجزيئات الغاز على الجدار الداخلي الخاص بالمصباح ، وبالتالي لا يحدث تأين لغاز الأرجون أو النيون المالئ عند التشغيل.

II.5.4.5.وحدة مكونات العينة

يتم تقدير العنصر في صورة بخار ذري، ليَحدُث للعينة اختزال فتصبح جسيمات ذرية متعادلة ثم تتبخر وتتفرق في حزمة الأشعة. وتتكون وحدة مكونات العينة من مرذاذ، و موقد، واللهب.

1. المرذاذ

وظيفة المرذاذ هي سحب محلول العنصر المطلوب تقديره وتحويله الى رذاذ دقيق ، ويمكن أن يسحب حجم من العينة حوالي 3-4 مل/دقيقة مما يجعل الاستجابة سريعة وتظهر القراءة بعد ثانية واحدة فقط من عملية السحب .

ويصنع المرذاذ من مادة غير قابلة للتآكل حيث أن العينات تحتوي على أحماض متخلفة عن عملية الهضم وكذلك أحماض مستخدمة في تخفيف العينات واذابتها ، ويتم سحب العينات خلال أنبوبة شعرية توضع في المحلول تحت تأثير ضغط الهواء الى داخل غرفة خلط الغازات بالموقد وتكون العينة في صورة رذاذ دقيق ويصرف بقية الرذاذ المتبقي الى الخارج من فتحة أسفل المرذاذ nebulizer أو يتم تكسيرها الى حبيبات أدق لزيادة حجم العينة المستخدمة في القياس التي لاتزيد عن 10 % من الكمية المستخدمة من العينة. ومن أهم عيوب المرذاذ حدوث انسداد في الأنبوبة الشعرية بسبب وجود أي رواسب في العينة ، لذلك يجب الترشيح والتأكد من تجانس العينة.

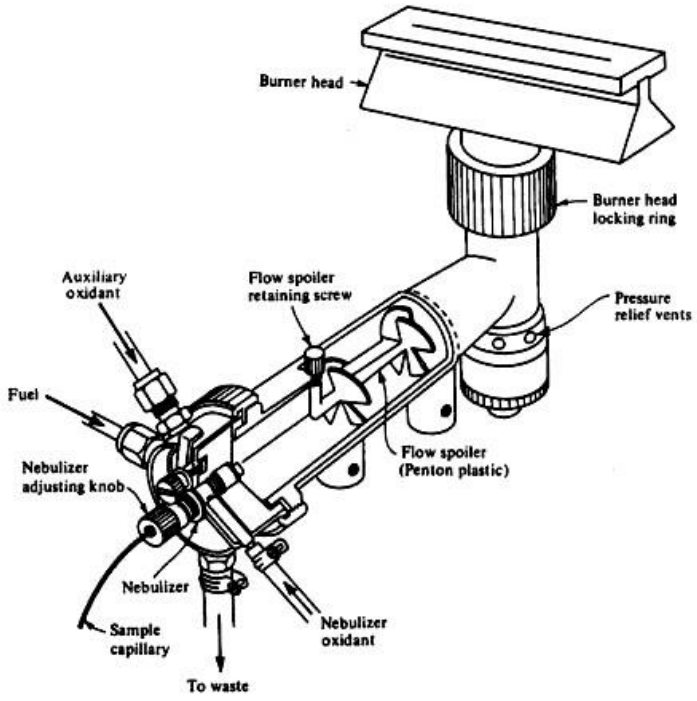
2. الموقد

ويوجد نوعان من المواقد وهما:

أ- الموقد سابق الخلط Pre-mix type

ب- الموقد كامل الاحتراق Total combustion type

ويتم خلط كل من العينة والوقود والمادة المؤكسدة في النوع الأول - الموقد سابق الخلط - قبل الوصول الى اللهب في غرفة خلط الغازات (الشكل II.12) ، حيث يتم سحب المحلول داخل المرذاذ ويدفع في صورة رذاذ دقيق في غرفة خلط الغازات التي تحتوي على فتحتين أحدهما يدخل منها الوقود ، والأخري العامل المؤكسد لحدوث الاشتعال ، ويدفع تيار الغاز حبيبات الرذاذ معه الى رأس الموقد فيتم الاشتعال والاحتراق ، ويتم تحويل العنصر الى ذرات. ويصنع رأس الموقد من مادة غير قابلة للتأكسد في درجات الحرارة العالية.



شكل (II.12): طريقة خلط العينة والوقود والمادة المؤكسدة

3. اللهب Flame

يشترط في أجهزة flame atomic absorption أن تكون حرارة الشعلة 2000 k أو أكثر ولهذا يتم اشعال الغاز مع عامل مؤكسد ، مثل الهواء ، أو أكسيد النيتروز ، أو الأكسيجين مخلوطا مع النتروجين أو الأرجون.
ويوجد عدة مخاليط من الغازات تعطي لهبا ذو درجات حرارة مختلفة تتناسب وخواص العناصر تحت التقدير للحصول على أعلى حساسية من المحلول المستخدم في القياس (الجدول 1.II) .

جدول (1.II): مخاليط الغازات المستخدمة في تكوين اللهب ودرجات الحرارة المقابلة لكل خليط منها.

Fuel gas	Oxidant gas	Temperature
Acetylene	Air	2300 °C
Acetylene	Nitrous oxide	2900 °C
Hydrogen	Air	2200 °C
Hydrogen	Nitrous oxide	2900 °C
Propane	Air	1900 °C
Propane	Nitrous oxide	3000 °C

ويجب مراعاة ضبط سرعة سريان غاز الاشتعال والغاز المؤكسد حيث يكون أحيانا معدل سريان غاز الاشتعال هو الأعلى، وأحيانا أخرى يكون سريان الغاز المؤكسد هو الأعلى.
ويمكن استخدام الأسيتيلين التجاري كغاز اشتعال، كما يمكن استخدام الهواء المدفوع (المضغوط) من مضخة (الشكل13.II)، أو من خلال اسطوانة بها هواء مضغوط كغاز مؤكسد.

الشكل (13.II): مضخة دفع الهواء وعدادات ضبط سرعة الغازات

ويعتبر خليط الهواء مع الأسيتيلين هوأفضل أنواع الخلائط حيث يعطي درجة حراة لهب مناسبة لتقدير حوالي 39 عنصر.
عند استخدام غاز الأسيتلين كوقود في مطياف الامتصاص الذري يجب مراعاة مايلي:

- عدم انخفاض المخزون في اسطوانة غاز الأسيتيلين عن $5\ Kg\ /\ cm^2$ وبخاصة اذا استخدمنا غاز الأسيتيلين التجاري المستخدم في اللحام. لأنه غالبا يكون مخلوطا بالأسيتون ، مما يقلل من دقة النتائج ، فعند انخفاض الضغط يخرج الأسيتون مخلوطا مع الأسيتيلين ، وبالتالي يؤثر الأسيتون على بعض الوصلات في الجهاز والمصنوعة من المطاط .

عدم زيادة ضغط غاز الأسيتيلين الخارج من الاسطوانة عن 0.8 إلى 1 كجم/سم2 حتى لا يحدث تحلل للغاز يعقبه انفجار.

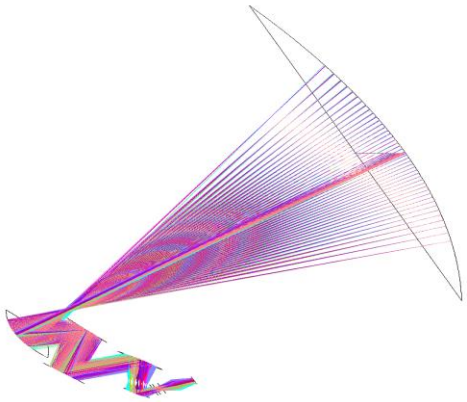
وبصفة عامة المواصفات القياسية لاسطوانة الأسيتيلين هي:

- سعة الاسطوانة حوالي 8500 لتر
- الضغط الابتدائي للغاز حوالي 17 كجم/سم2 ولا يتم تشغيلها اذا انخفض الضغط الى 5 كجم/سم2 .

يستخدم مخلوط غاز أكسيد النيتروز مع الأسيتيلين في تقدير العناصر التي تحتاج الى حرارة عالية مثل الفوسفور والكالسيوم والسيليكون والألومنيوم ، حيث أن هذه العناصر تكون ثابتة عند درجة الحرارة التي يوفرها مخلوط الهواء مع الأسيتلين (2300 °C) ولكن عند رفع درجة الحرارة الى 2900 °C يسهل تفكك ذرات هذه العناصر وتحويلها الى الصورة الذرية المستقرة. أما تقدير العناصر باستخدام الفرن الكهربي furnace فاننا هنا لا نحتاج الى غاز أسيتيلين أو أكسيد النيتروز أو الى الهواء لأننا لا نحتاج الى لهب ، ولكن نحتاج فقط الى غاز الأرجون لعمليات التبريد حيث أن حرق العينات يتم في الفرن الكهربي بعد سحبها بطريقة أوتوماتيكية بواسطة auto sampler

4- قاطع الضوء

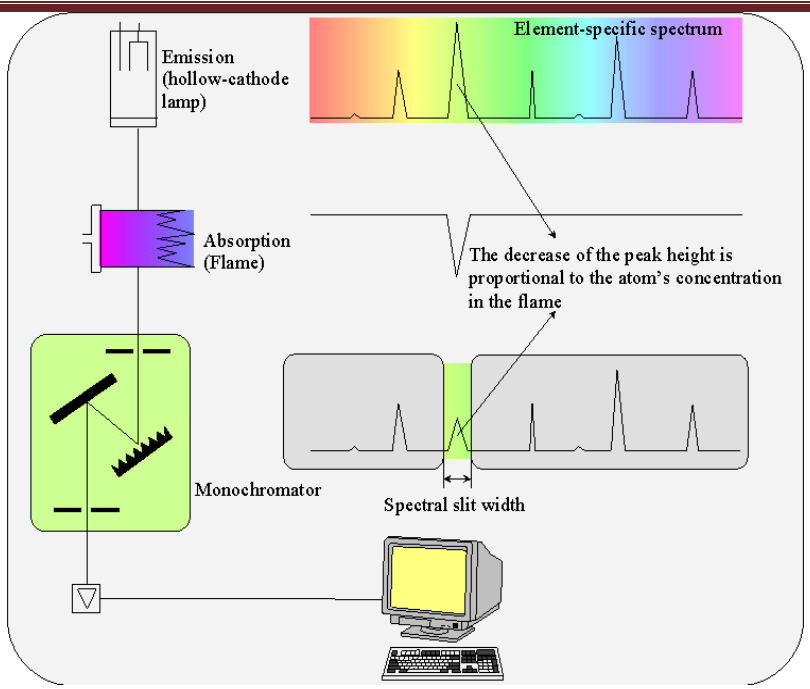
يقوم بالتحكم في مرور الأشعة ، حيث يمنع ثم يسمح بمرور الأشعة الناتجة من مصدر الضوء الى اللهب بسرعة ثابتة على التوالي (switched on and off) ، مما يؤدي الى تكبير الأشعة الناتجة من مصدر الضوء في فترة السماح بمرور هذه الأشعة وعدم السماح بمرور الضوء المنبعث من اللهب في فترة الظلام الشكل (14.II).



شكل (14.II): قاطع الضوء

5- موحد الموجات Monochromator

يستخدم المحزوز grating كموحد للموجات في مطياف الامتصاص الذري لتمييز الأطوال الموجية المنبعثة من مصدر الضوء والمارة باللهب وذلك للسماح فقط بمرور الأطوال الموجية المطلوبة دون مرور الموجات الأخرى لتصل الى الكشاف photomultiplier tube (PMT) حيث تدخل الحزمة الضوئية المنبعثة من اللمبة والمارة باللهب من فتحة دخول موحد الموجات فتصل الى مرآة عاكسة لتعكس الحزمة الضوئية على المحزوز grating الذي يعمل على تفريق وتمييز الموجات الساقطة عليه ثم تعكسها على مرآة عاكسة أخرى موضوعة بزاوية معينة بحيث تسمح فقط بمرور الأطوال الموجية المرغوب فيها من فتحة الخروج الى الكشاف (الشكل 15.II).



الشكل (15.II): موحد الموجات في مطياف الامتصاص الذري

6- الكاشف

تستخدم أنابيب تكبير الضوء photomultiplier tube للكشف عن شدة الشعاع الساقط عليها وذلك بتحويلها الى تيار كهربي يعتمد في شدته على شدة الضوء الساقط على الخلية الضوئية. ثم يتم تكبير التيار الكهربي الناتج من الخلية الضوئية ويحول الى قياسات تدل على مقدار امتصاص العينة من الضوء Absorbance على شاشة رقمية تتراوح قراءتها بين 0.000 – 1.999 على أساس قانون Beer ، وفي الأجهزة الحديثة تحول القراءة مباشرة الى تركيز العنصر في العينة معبرا عنها بوحدات mg/liter (ppm)

II.6.4.5. التقدير الكمي بواسطة مطياف الامتصاص الذري

عندما يمر شعاع ضوئي شدته (I_0) على اللهب أثناء احتوائة على العنصر المراد تقديره فان جزء من الشعاع يمتص وجزء آخر يمر transmitted . يعبر عن الجزء الممتص من الشعاع بالنسبة المئوية للامتصاص Absorption % ويمكن التعبير عن ذلك رياضيا باستخدام قانون Lambert Beer,s

$$\text{Absorbance (A)} = \text{Log}(I_\circ - I) = \text{Log } 100 / \%T = \text{Log } 100 - \text{Log } \%T = 2 - \text{Log } \%T$$

حيث أنَّ: A تعبر عن الامتصاص و I_0 شدة الشعاع الساقط من مصدر الضوء

I شدة الشعاع النافذ الى أنابيب تكبير الفوتونات PMT

$$A = 2 - \text{Log } \%T = K\ell C$$

حيث أنَّ:

K معامل الامتصاص ويتوقف على نوع العنصر المراد تقديره.

ℓ طول مسار الضوء في العينة (flame) و C تركيز العنصر.

يمكن تمثيل العلاقة بين الامتصاص و تركيز العنصر المراد تقديره في صورة معادلة خط مستقيم وتوقيعها بيانيا (الشكل16.II).

$$A = 2 - Log\ \%\ T$$

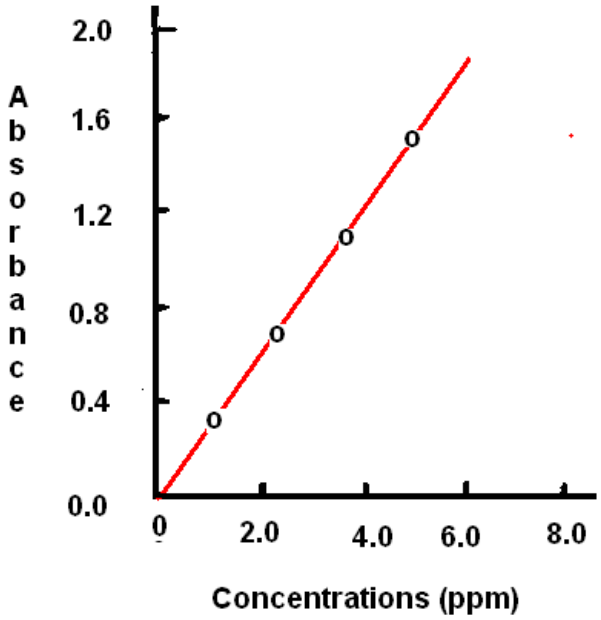
وعندما يحدث امتصاص كامل لشدة الضوء السقط فان النفاذية تكون صفرا

$$Log\ \%\ T = zero\ ,\ A = 2 - Log\ zero$$

$$A = 2 = K\ell\ C$$

توقع A على المحور الصادي بحد أقصى 2 أي عندما يحدث امتصاص كامل للضوء الساقط ، وتوقع C على المحور السيني ويعبر عن التركيزات المختلفة للعنصر المراد قياسه بوحدات ppm

و يجب أن تقع القراءات في خط مستقيم حتى ينطبق عليها صورة معادلة الخط المستقيم.



الشكل (16.II): العلاقة بين الامتصاص و تركيز العنصر المراد تقديره

أ- الحساسية

هي تركيز العنصر المراد تقديره في المحلول بوحدات ملليجرام /ليتر (mg / L) والذي يمتص ما يوازي 1 % من الأشعة الآتية من مصدر الضوء الخاص بالعنصر. أو هي تركيز العنصر (mg / L) الذي يعطي امتصاص يساوي 0.0044 تبعا لقانون Lambert – Beer

$$A = Log\ 100 - Log\ \%T$$

$$\%\ A = 100 - \%\ T \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(1)$$

$$\%\ T = 100 - \%\ A\ ,\quad \%\ A = 1$$

$$\%\ T = 100 - 1 = 99 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(2)$$

من 1 و 2 نجد مايلي: $A = Log\ 100 - Log\ 99 = 2 - 1.9956 = 0.0044$

و في النهاية يمكن القول أن الحساسية sensitivity هي التركيز الذي يقابل امتصاص قدره 0.0044 أو 1 % من الشعاع الساقط.

ب- حدود التقدير

هو أقل تركيز من العنصر يمكن تقديره بحد ثقة confidence limit يصل الى 95 % أو هو أقل تركيز يعطي اشارة مميزة عن الـ back ground noise وهي تعادل ضعف قيمة تذبذب قراءة البلانك على الجهاز أو هي تركيز العنصر الذي يعطي امتصاص يساوي ضعف قيمة الانحراف القياسي لسلسلة من القياسات.

II.5.4.7.الاحتياطات الواجب اتباعها عند استخدام وتداول العينات للتحليل باستخدام جهاز الامتصاص الذري للعناصر:

إنَّ تلوث العينات أو فقد جزء منها أثناء التقدير يعتبر هام جدا خاصة عند تحليل تركيزات ضئيلة منها. ومن مصادر تلوث العينات في معامل التحليل:

1- الأتربة والغبار الموجودة في هواء المعمل
2- الشوائب impérities الموجودة في الكيماويات المستخدمة في التحضير
3- الشوائب والأتربة الموجودة على الأجهزة الموجودة بالمعمل
4- في حالة العينات السائلة فان الأوعية التي توضع فيها العينات sample containers يمكن أن تسبب خطأ في القياس ، وقد يكون هذا الخطأ بالزيادة أو بالنقص ، حيث يمكن أن يحدث انتقال للملوثات من الجدار الداخلي للأوعية الى محلول العينات فيزيد التركيز أو العكس قد يحدث ادمصاص لبعض العناصر من محلول العينات على جدار أوعية العينات.
5- يمكن استخدام أوعية العينات sample bottle المصنوعة من زجاج السليكا borosilicate glass أو من البولي اثيلين polyethylene أو من البولي بروبيلين polypropylene أو من التيفلون Teflon وذلك بعد تنظيفها على النحو التالي:
   - غسلها جيدا بالماء العادي والصابون
   - غسلها بمحلول من حمض النتريك والماء العادي بنسبة 1:1
   - غسلها بمحلول من حمض الهيدروكلوريك والماء العادي بنسبة 1:1
   - غسلها بماء مقطر منزوع الأيونات deionized distilled water
   - يمكن استخدام حمض الكروميك في الغسيل لازالة المتبقيات العضوية من الزجاج ولكن يجب الغسيل جيدا بالماء للتخلص من آثار الكروم وخاصة اذا كنا نرغب في تقدير عنصر الكروم في العينات.

II.5.4.8.تحضير المحاليل القياسية

يتم التحضير باستخدام معادن عالية النقاوة high purity metals أو أكاسيدها metal oxides أو أملاح المعادن النقية non hygroscopic reagent grade salts باستخدام ماء مقطر منزوع الأيونات deionized distilled water وأحماض النيتريك أو الهيدروكلوريك بعد تقطيرها redistilled nitric or hydrochloric acids وينصح بتجنب حمض الكبريتيك والفوسفوريك. وعموما تستخدم الآن أحماض عالية النقاوة دون الحاجة الى تقطيرها.

يتم تحضير تركيز 1000 ppm من العنصر المراد تحليله ، ويمكن استخدام المحاليل القياسية المحضرة تجاريا Commercially standard solutions

يتم تجهيز محاليل قياسية للمعايرة Calibration standards بتخفيف تركيز المعدن الأصلي عند وقت التحليل ويجب أن يتم ذلك عند كل تحليل ويهمل ما يتبقى من تلك المحاليل المخففة للمعايرة ولا تستخدم في المرة التالية للتحليل.

يجب تحضير بلانك blank وعلى الأقل أربعة تركيزات calibration standards متدرجة التخفيف في المدى المناسب للقياس وهو المدى الخطي linear range أي الذي يكون فيه علاقة تضاعف طردية بين التركيز والامتصاص.

مثال: لتحضير محلول قياسي من الكالسيوم في المدي المسموح به لقراءات الجهاز.

يستخدم ملح كربونات الكالسيوم ويذاب في أقل كمية من حمض HCl لتحضير تركيز 1000 ppm على أساس الكالسيوم

$$1000\ ppm = 10^3\ g\ /\ 10^6\ ml = 1\ g\ Ca\ /\ L$$

$$1\ mole\ CaCO_3 \longrightarrow 1\ mole\ Ca$$

$$40 + 12 + (3x16)\ g\ CaCO_3 \longrightarrow 40\ g\ Ca$$

$$100\ g\ CaCO_3 \longrightarrow 40\ g\ Ca$$

$$x\ g\ CaCO_3 \longleftarrow 1\ g\ Ca$$

$$\therefore\ 2.5\ g\ Ca\ CO_3 \longrightarrow 1\ g\ Ca$$

2.5 g dissolved in 1 L Solvent to give 1000 ppm Ca

Prepare secondary stock solution of 10 ppm Ca using the following equation:

$$1000\ ppm\ x\ V_{ml} = 10\ ppm\ x\ 500\ ml \Rightarrow V_{ml} = 5\ ml$$

يؤخذ 5 مل وتخفف الى 500 مل لتعطي 10 جزء في المليون ثم نحضر منها سلسلة التركيزات المطلوبة وهي 1 ، 2 ، 4 ، 5 جزء في المليون في حجم 100 مل .

$$10\ ppm\ x\ V_{ml} = 5\ ppm\ x\ 100\ ml,\ V_{ml} = 50\ ml$$

$$10\ ppm\ x\ V_{ml} = 4\ ppm\ x\ 100\ ml,\ V_{ml} = 40\ ml$$

$$10\ ppm\ x\ V_{ml} = 2\ ppm\ x\ 100\ ml,\ V_{ml} = 20\ ml$$

$$10\ ppm\ x\ V_{ml} = 1\ ppm\ x\ 100\ ml,\ V_{ml} = 10\ ml$$

وكل عنصر من العناصر له مدى من التركيزات التي يكون فيها الاستجابة خطية في حالة القياس بطريقة اللهب وفي حالة القياس بالأفران الكهربائية وكذلك حدود التقدير تختلف في كل طريقة (الجدولII. 2).

الجدول II. 2: الحساسية وحدود التقدير للعناصر باستخدام مطياف الامتصاص الذري.

Metal	Flame technique			Furnace technique	
	Det. Limit Mg/L (ppm)	Sensit. mg/L (ppm)	Optimum Concentration range mg/L (ppm)	Det. Limit µg/L (ppb)	Optimum Concentration range µg/L(ppb)
Al	0.1	1	5 - 50	3	20 - 200
Sb	0.2	0.5	1 - 40	3	20 - 300
Ba	0.1	0.4	1 - 20	2	10 - 200
Cd	0.005	0.025	0.05 - 2	0.1	0.5 - 10
Co	0.05	0.2	0.5 - 5	1	5 - 100
Cu	0.02	0.1	0.2 - 5	1	5 - 100
Fe	0.03	0.12	0.3 - 5	1	5 - 100
Pb	0.1	0.5	1 - 20	1	5 - 100
Mg	0.001	0.007	0.02 - 0.5	-	-
Mn	0.01	0.05	0.1 - 3	0.2	1 - 30
Hg	0.0002	-	0.0002 - 0.01	-	-
Ni	0.04	0.15	0.3 - 5	1	5 - 50
K	0.01	0.04	0.1 - 2	-	-
Se	0.002	-	0.002 - 0.02	2	5 - 100
Ag	0.01	0.06	0.1 - 4	0.2	1 - 25
Na	0.002	0.015	0.03 - 1	-	-
Sn	0.08	4	10 - 300	5	20 - 300
Zn	0.005	0.02	0.05 - 1	0.05	0.2 - 4

II.5.4.9. الطريقة العامة للتقدير بمطياف الامتصاص الذري

1. نختارمصباح الكاثود المناسبة للعنصر المطلوب تقديره.
2. يسمح للمبة أن تسخن على الأقل 15 دقيقة في حالة الأجهزة single beam أو يمكن استخدامها مباشرة في حالة أجهزة double beam
3. يتم ضبط الجهاز بتحديد طول الموجة المستخدم وتحديد اتساع الفتحة التي تخرج منها حزمة الأشعة slit width وضبط شدة التيار للمصباح lamp current على حسب توصيات الشركة المصنعة للمبة.
4. ضبط سرعة سريان الغازات في الموقد والمرذاذ لكي نحصل على أعلى نسبة امتصاص مع ثبات القراءات.

5. نرسم المنحنى القياسي **calibration curve** الذي يربط العلاقة بين التركيز والامتصاص باستخدام المحاليل القياسية.
6. يتم قياس العينة وتقدير تركيزها مع ادخال المحاليل القياسية للتقدير بعد كل عدد من العينات للتأكد من ثبات الجهاز.

II.10.4.5.تجهيز العينات للتحليل بواسطة مطياف الامتصاص الذري

عند تقدير التركيزات الضئيلة من المعادن فانه يجب الحذر من حدوث تلوث للعينات أو حدوث فقد في العينات ولذلك فان جمع العينات ومعاملتها قبل التقدير غاية في الأهمية وتحتاج الى دقة عالية.

عند تقدير مكونات ذائبة في العينة **dissolved constituents** فانه يجب ترشيح العينة بواسطة مرشح دقيق **membrane filter** بعد جمع العينات مباشرة ثم يتم تحميض المترشح بواسطة محلول حمض النتريك: الماء (1:1) حتى الوصول الى رقم الحموضة $pH < 2$. وعادة يكفي اضافة 3 مل من محلول حمض النتريك: الماء (1:1) لكل لتر من العينة وذلك يكون كافيا لحفظ العينات **preserving** واذا تكون أي راسب بعد التحميض فانه يجب اجراء عملية هضم **digestion** للعينات.

عند تقدير معادن معلقة **suspended metals** في العينات فانه يجب أخذ حجم معلوم من العينة قبل اضافة أي شئ اليها ونرشحها ونأخذ الراسب المتبقي على المرشح ونجري له عملية هضم .

عند تقدير عينات صلبة مثل الخضروات أو الفواكه أو الحبوب أو غيرها يجب طحنها وتجفيفها في فرن كهربي على درجة 105 درجة مئوية لمدة 24 ساعة ثم اجراء عملية الهضم.

II.11.4.5.التداخلات الكيماوية أثناء التقدير Chemical interference

توجد مصادر عديدة تسبب التداخلات الكيماوية في جهاز الامتصاص الذري منها:

المصدر الأول: عمليات الحرق في اللهب Flame process

تبدأ عمليات الحرق في اللهب على النحو التالي:

- يتحول محلول العنصر في اللهب الى رذاذ تحت تأثير سحبه بتيار من الهواء.
- يخلط الرذاذ مع الغازات ويخرج من رأس الموقد الى اللهب وفيه يحدث تجفيف للمحلول بتبخير الماء تاركا العنصر في صورة ملح صلب.
- يتحول الملح الصلب الى سائل ثم يتحول السائل الى غاز ثم يتفكك الغاز الى ذرات مستقرة A°, M°
- بعد ذلك تمتص الذرات المستقرة الضوء فتتحول الى ذرات مثارة M^*

فاذا كانت حرارة اللهب أعلى من المطلوب فان ذلك يؤدي الى تحول بعض الذرات خطأ الى أيونات M^+ مما يؤثر على عملية التقدير

من ذلك يتضح أن العلاقة بين عدد الذرات في اللهب وتركيز العنصر في المحلول محكومة بعمليات اللهب السابق شرحها ، وعلى ذلك فان أي مكون في العينة حدث له أي تأخير في أي عملية من عمليات اللهب عن تلك التي تحدث في المحلول القياسي **standard solution** يحدث ما يسمى بالتداخلات **interference** وبالتالي نحصل على قراءات خاطئة لتركيز العنصر.

المصدر الثاني: تداخل نسيج العينة Matrix interference

ويحدث هذا التداخل في أثناء عملية تكوين الرذاذ nebulization ويأتي من ارتفاع في لزوجة الوسط في العينات عن المحلول القياسي أو تركيز المذيب مما يقلل من معدل سحب العينة عن المحلول القياسي فتعطي قراءة أقل من الحقيقة ويمكن التغلب على هذا الخطأ بالتخفيف.

المصدر الثالث: تكوين مركبات ثابتة Stable compound formation

تتكون مركبات ثابتة لا تتفكك على درجة الحرارة الناتجة عن استخدام مخلوط الهواء مع الأسيتيلين وبالتالي يقل عدد ذرات العنصر التي تمتص الضوء المنبعث من مصباح الكاثود و بالتالي نحصل على قراءات أقل من الحقيقة ويحدث ذلك في خطوة الـ atomization في اللهب.

عند قياس الكالسيوم فانه يتأثر بوجود الفوسفور الذي يتفاعل معه ويكون فوسفات الكالسيوم وهو مركب ثابت لا يتفكك على درجة حرارة حرق الهواء – الأسيتيلين وبالتالي يقل تركيز الكالسيوم المتاح للتقدير في العينة قبل الحرق الى حوالي 80 % من قيمته الحقيقية .

وللتغلب على هذا الخطأ يمكن اتباع أمربين:

1. استخدام مادة كلوريد اللانثانيوم lanthanum chloride عند تقدير الكالسيوم في وجود الفوسفور على اعتبار أنها مادة تقوم بتحرير الكالسيوم من الفوسفور ويطلق عليها releasing reagent فعند اضافتها بتركيز عالي يتحد كلوريد اللانثانيوم مع الفوسفور وينفرد الكالسيوم والذي يتم تقديره.

2. استخدام لهب يعطي درجة حرارة حرق عالية مثل مخلوط غازات أكسيد النيتروز – الأسيتيلين حيث أن درجة حرارته تصل الى 2900 درجة مئوية مما يؤدي الى تفكك فوسفات الكالسيوم وتحرير الكالسيوم.

المصدر الرابع: تداخل الأيونات Ionization interference

يحدث تداخل الأيونات عند درجات الحرارة المرتفعة حيث تنجد أن بعض ذرات المحلول لا تصل الى صورة ذرات مستقرة بل تحولها الى ذرات مثارة ثم الى أيونات وبالتالي لا يحدث امتصاص للضوء من لمبة الكاثود لأن الامتصاص يتوقف على عدد الذرات المستقرة وبذلك يقل الامتصاص.

ويمكن التغلب على ذلك باستخدام مخلوط غازات يعطي درجة حرارة أقل أو اضافة عنصر آخر سهل التأين مثل الصوديوم أو البوتاسيوم وبتركيزات مرتفعة بحيث أنه يتأين ويرفع تركيز الشحنة السالبة في اللهب مما يقلل من تأين العنصر تحت التقدير.

المصدر الخامس: تداخل المذيب أو مواد أخرى غير العنصر Back ground interference

وجود مذيبات في اللهب قد يسبب امتصاص للضوء في مدى واسع من الطيف وبالتالي يكون الامتصاص راجع الى العنصر والمذيب معا ، أما وجود مواد صلبة في اللهب يؤدي الى حدوث تشتت للضوء وبالتالي يقل الامتصاص.

وللتخلص من هذا التداخل أو الخطأ في التقدير لابد من قياس Background absorption ثم يطرح من الامتصاص الكلي للتقدير وبالتالي يكون الامتصاص راجع للعنصر المطلوب تقديره فقط.

III. التحليل الطيفي بالأشعة فوق البنفسجية والمرئية

1.III. مقدمة

تعتبر الطرق الضوئية من الطرق الشائعة المستخدمة في كل القياسات الطيفية وهي مهمة في التحليل النوعي، حيث يتم قياس كمية الضوء المرئي (كمية الطاقة الممتصة) الممتصة من قبل المحلول، وبما أنها تعتمد على تركيز المادة الماصة للإشعاع فيكون من الممكن تحديد كمية المادة الموجودة.

الطرق اللونية: تستخدم هذه التقنية لتحديد كمية المادة التي لها القابلية لامتصاص الضوء المرئي وتعتمد على مقارنة محلول ملون ذو تركيز مجهول بمحاليل ملونة ذات تراكيز معلومة.

الطريقة الطيفية: فيتم قياس النسبة بين شدة الضوء الساقط و المار بالمحلول و يتم ذلك بواسطة أدوات كاشفة (مثل الخلية الضوئية)، والطيف المسجل يعطي لنا معلومات عن المادة تمهيدا لدراستها نوعيا.

2.III. مجال طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية

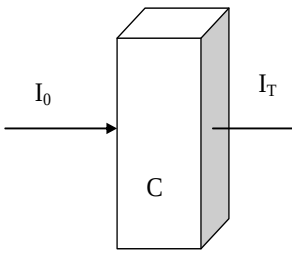
عندما نقوم بفحص طيف الإشعاع الكهرومغناطيسي نجد أن منطقة التحليل بواسطة الإشعاع فوق البنفسجي والمرئي تمثل حيزا صغيرا جدا من هذا الأخير.

حيث تقع منطقة المجال فوق البنفسجي بين 10 nm و 400 nm إلا أن جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية (spectromètres) يسمح برسم الأطياف التي أطوالها الموجية توافق المجال التالي (200 nm و 400 nm) ، وتسمى الأشعة فوق البنفسجية القريبة (proche UV)، أما المجال (10 nm و 200 nm) فتسمى البعيدة (lointaine UV). أما المجال المرئي فمحصور بين (400 nm و 800 nm)، وهذا المجال من القياس يتواجد في نفس الجهاز المستعمل في الإشعاع فوق البنفسجي ماعدا تغيير في المنابع الضوئية (المصابيح)، حيث نستعمل بالنسبة للضوء المرئي مصباح التنغستن (lampes tungstène)، وبالنسبة للإشعاع فوق البنفسجي نستعمل مصباح الهيدروجين أو الديتريوم (lampes Hydrogène ou deutérium)

3.III. منشأ امتصاص الإشعاع UV-VIS

تعتمد الجزيئة في المنطقة UV–VIS على التركيب الإلكتروني للجزيئة.

إنَّ الطاقة الممتصة من طرف الإلكترون تجعله ينتقل من مدار ذي طاقة منخفضة إلى آخر ذي طاقة عالية، والفرق في الطاقة بين المستويين يساوي الطاقة الممتصة، والطاقة تكون اكبر في حالة المستويات الالكترونية عنها في المستويات الاهتزازية والد ورانية.



إن التحليل بواسطة UV يلائم الأنظمة ذات الأواصر المزدوجة، فعندما يمر شعاع ضوئي شدته (I_0) خلال محلول ممتص فإن الشعاع الضوئي الخارج تنقص شدته فيكون: $I_0 > I_T$.

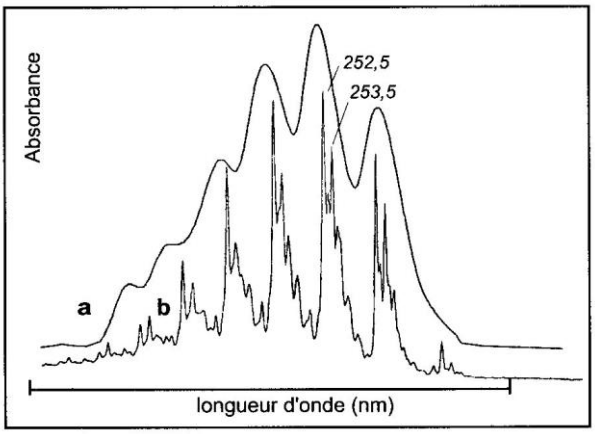
* إن امتصاص الشعاع الكهرومغناطيسي من قبل جزيئه يكون أكثر تعقيدا من امتصاصه من قبل الذرة، لأن هذه الأخيرة لا تملك مستويات اهتزاز ودوران، وبالتالي فالطاقة بالنسبة للجزيئة هي:

$E_T = E_{ele} + E_{vib} + E_{rot}$ ، حيث أن: $E_{ele} \rangle E_{vib} \rangle E_{rot}$ ، لهذا فإن الانتقالات الإلكترونية تحتاج إلى طاقة أكبر وهي توافق الإشعاع فوق البنفسجي والمرئي.

4.III. طيف امتصاص UV-VIS

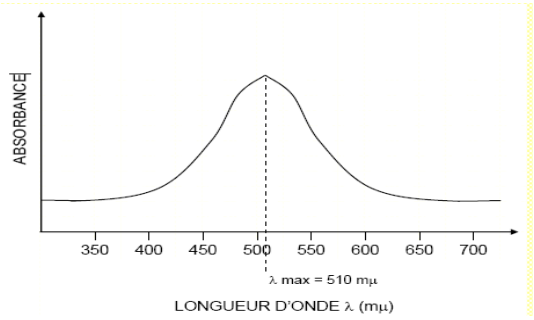
طيف (UV–VIS) ناتج عن امتصاص الجزيئة للإشعاع UV–VIS.

في المنطقة UV–VIS الأطوال الموجية الموافقة نحصل عليها من فرق الطاقة بين المستويات الأساسية والمثارة والتي تحدث في مجال الانتقالات الإلكترونية، وللرجوع للحالة الأساسية للنظام UV–VIS يجب إعادة بعث الطاقة الممتصة على شكل إشعاع ضوئي. إن الاصطدامات التي تحدث بين الجزيئات في المحلول تؤدي إلى تغيير بسيط في المستويات الطاقية مؤدية بذلك إلى جعل الطيف عريض وغير واضح، أما في الحالة الغازية فيظهر العكس (الشكل أدناه).



طيف امتصاص البنزين الحالة السائلة (a) ، الحالة الغازية (b)

طيف امتصاص UV–VIS لمحلول نحصل عليه بقياس الامتصاصية لهذا الأخير عند أطوال موجية مختلفة في مجال UV–VIS كما هو موضح في الرسم أدناه.



طيف الامتصاص لمركب ما

λ_{max} توافق أعظم قيمة للامتصاصية أي معامل امتصاص مولا ري أعظمي ε_{max}

III.5. العلاقة بين إمتصاص الأشعة والتركيب الجزيئي

إن طبيعة وطريقة ترتيب الإلكترونات في الجزيئ هي المسؤولة عن مدى امكانية امتصاص الجزيئ في المجال المرئي وفوق البنفسجي وتنقسم إلكترونات الجزيء إلى أربعة أقسام.

1. إلكترونات الأغلفة الداخلية وهذه طاقة إثارتها عالية جدا لذلك فهي لا تؤدي إلى امتصاص الأشعة UV–VIS .
2. إلكترونات الروابط الأحادية المشبعة (σ – électrons)، وهذه طاقة إثارتها أيضا عالية ، فالجزيئات التي تحتوي على هذا النوع فقط مثل الهيدروكربونات المشبعة لا تُمتص في المجال فوق البنفسجي القريب والمرئي ، لكنها تُمتص في المنطقة المفرغة من المحال فوق البنفسجي (10 و 200 nm).
3. الإلكترونات الحرة (n) (اللاترابطية) و التي توجد في الجزيئات التي تحتوي على ذرات العناصر N و O و S و الهالوجينات ، وهي لا تساهم بتكوين الروابط، وهي أسهل إثارة من إلكترونات الروابط الأحادية المشبعة لذلك فهي تُمتص في المجال فوق البنفسجي القريب والمرئي.

4. الإلكترونات الموجودة في مدارات من النوع π ، أي إلكترونات الروابط المضاعفة ، وهي أسهل إثارة مقارنة بالأنواع السابقة وعليه نجد المركبات التي تحتوي على هذا النوع من الإلكترونات هي المسؤولة عن أغلب عمليات الامتصاص في في المجال فوق البنفسجي والمرئي.

إن الرابطة التساهمية ناتجة عن تحرك إلكترونين في مجال الذرتين بطريقة معينة بحيث تقلل من قوة التنافر الكولومبية بين مركزي الذرتين.

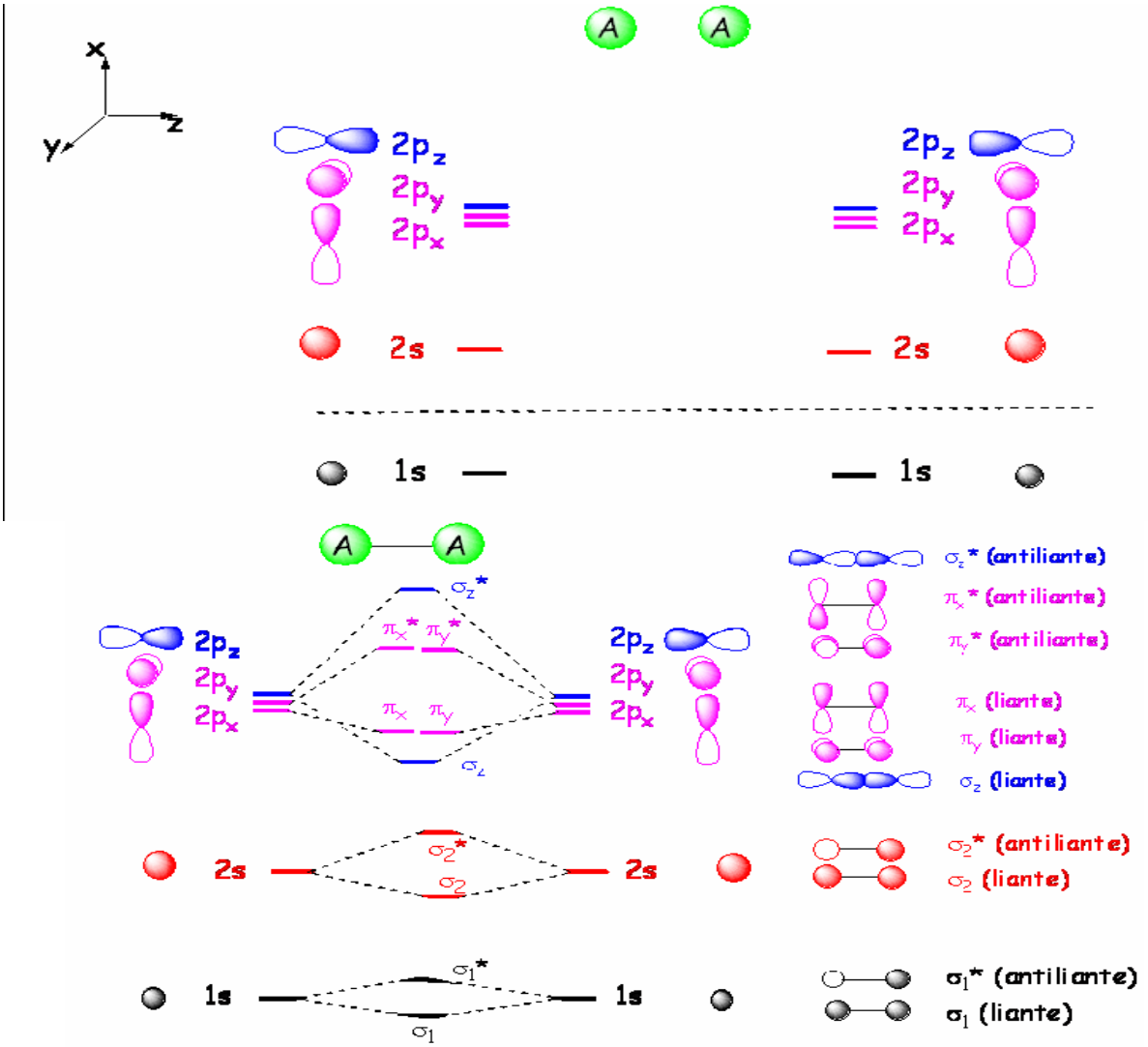
إنَّ اتحاد المدارات الذرية يكون مدارات ترابط جزيئية ذات طاقة عالية، حيث أن الكترونات الجزيئة تشغل النوع الأول من المدارات في مستوي الطاقة الأساسية،

والمدارات الجزيئية التي تشترك برابطة منفردة في جزيئة عضوية تسمى σ و الكترونات المدار تسمى الالكترونات σ، والرابطة المزدوجة في المركبات العضوية عائدة إلى زوج واحد من الالكترونات الترابطية من النوع σ ، والزوج الثاني عائد إلى الاندماج المتوازي للمدارات P الذرية ويسمى هذا المدار بـ π.

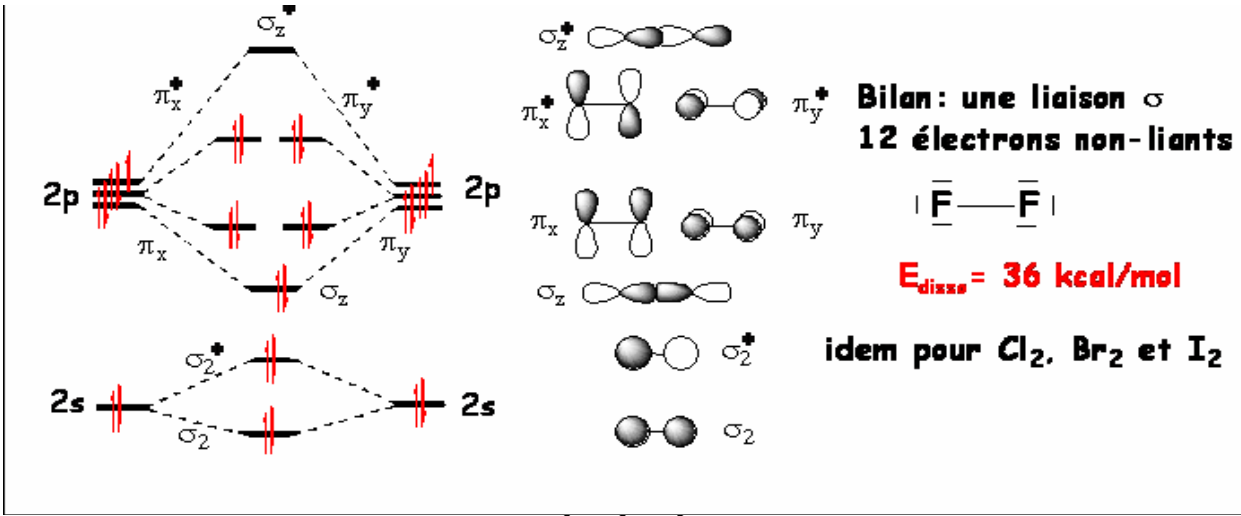
مثال توضيحي على الأنواع الثلاثة في الجزيئة H_2CO ، $\overset{H}{\underset{H}{\overset{\circ}{C}}}\overset{x}{\overset{\circ}{}}\overset{x}{\overset{\circ}{O}}\overset{\cdot\cdot}{\cdot\cdot}$ بحيث يمثل كل من x: π و ○: σ و •: n

بعض الأمثلة

جزيء ثنائي الذرة، ذرتان متماثلتان بحيث كل ذرة لها المدارات التالية:1S , 2S et 2P



مثال ذرة F2 تحتوي 9 الكترونات 2 في الحالة 1S هذه تكون بالقرب من النواة وبالتالي لاتشترك في تكوين الروابط، ويبقى 7 الكترونات، إثنان منهم فقط يشكلون رابطةσ والباقي وعددها 12 تبقى غير مترابطة.



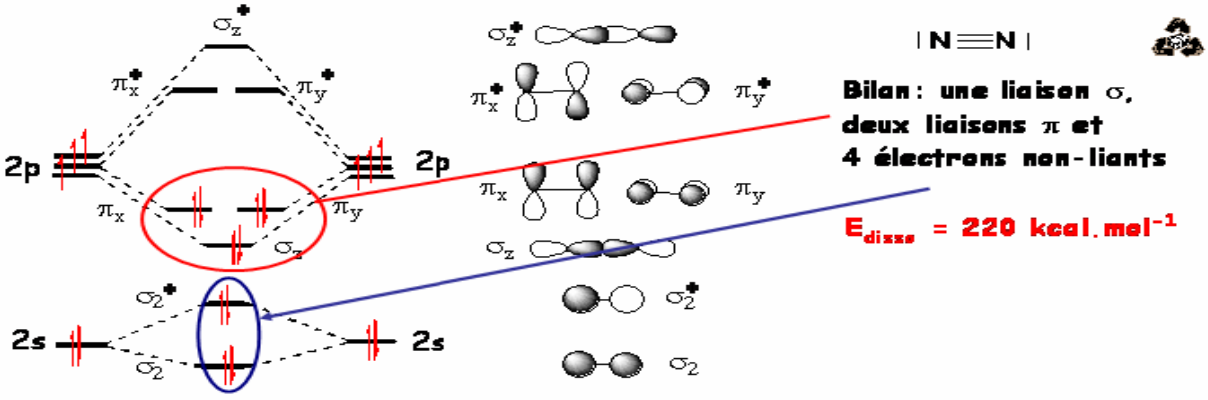
* L'azote contribue avec 7 électrons $1s^2\ 2s^2\ 2p^3$. Les électrons 1s ne participent pas et restent confinés au voisinage de l'atome. On doit placer 10 électrons.

Bilan:

. On va créer une liaison σ (σ_z).

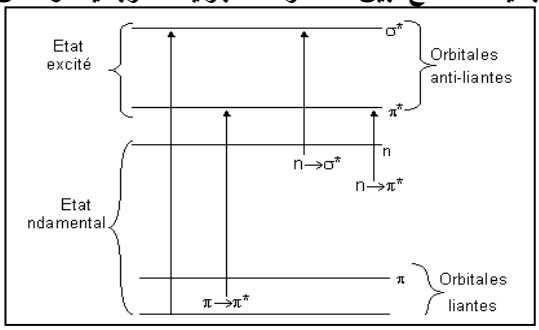
. On va créer deux liaisons π (π_x et π_y).

. Les électrons 2s sont quasiment non-liants (4 en tout).



III.6. تصنيف الإنتقالات الإلكترونية

إن طاقة كل مدار جزيئي تختلف عن الآخر بحيث أن الالكترونات اللاترابطية n تقع بين المدارات الجزئية الترابطية وعكس الترابطية لـ σ و π كما هو موضح بالشكل أدناه.



إذا لدينا أربع انتقالات وهما: $n \longrightarrow \pi^*$ و $n \longrightarrow \sigma^*$ ،

$\pi \longrightarrow \pi^*$ و $\sigma \longrightarrow \sigma^*$

حيث نلاحظ أن الانتقال $n \longrightarrow \pi^*$ هو الأقل طاقة.

أ- الإنتقال $\sigma \longrightarrow \sigma^*$

ينتقل الإلكترون من مدار الترابط σ إلى نظيره في الحالة المثارة σ^* وذلك أثناء امتصاصه

الطاقة (كمية ضوئية ممتصة)، وبذلك توصف الجزيئة بأنها في حالة مثارة من $\sigma \longrightarrow \sigma^*$ ، والطاقة اللازمة لهذا الانتقال تكون كبيرة مقارنة بالانتقالات الأخرى، بحيث تكون في مجال منطقة فوق البنفسجية المفرغة (البعيدة)، وعلى سبيل المثال نأخذ جزيئة الميثان CH_4 التي تحتوي على الرابطة C–H فالانتقالات تكون من النوع $\sigma \longrightarrow \sigma^*$ وتعطى قمة الامتصاص عند (125 nm) ، و على العموم فإن الانتقال $\sigma \longrightarrow \sigma^*$ لا يظهر إطلاقا في منطقة فوق البنفسجية الاعتيادية.

ب–الانتقال $n \longrightarrow \sigma^*$

إن هذه الانتقالات تحدث في المركبات المشبعة التي تحتوي على ذرات فيها الكترونات لا ترابطية من النوع (n) تكون لها القدرة على الانتقالات $n \longrightarrow \sigma^*$. و الانتقالات $n \longrightarrow \sigma^*$ تحتاج إلى طاقة اقل من $\sigma \longrightarrow \sigma^*$ (125 nm à 250 nm)، ومعظم قمم الامتصاص تظهر في أقل من (200 nm).

إن الطاقة اللازمة لهذه الانتقالات تعتمد على الروابط بين الذرات وكذلك على التركيب الجزيئي، ومعاملات الامتصاص المولاري (ε) تكون محصورة بين مايلي: $100 \langle \varepsilon \langle 3000$

éléments	λ_{max} (nm)	ε_{max}(ℓ/mol.cm)		éléments	λ_{max} (nm)	ε_{max}(ℓ/mol.cm)
H_2O	167	1480		$(CH_3)_2O$	184	2520
CH_3OH	184	150		CH_3NH_2	215	600
CH_3Cl	173	200		$(CH_3)_3N$	227	900
CH_3I	258	365				

ت–الانتقالات $n \longrightarrow \pi^*$ و $\pi \longrightarrow \pi^*$

إن معظم تطبيقات مطيافية الامتصاص للمركبات العضوية مبنية أساسا على الانتقالات من n و π نحو π^* ، لأن الطاقة اللازمة لتكوين قمم الامتصاص في المنطقة المحصورة بين (200 nm à 800 nm) تعتبر عمليا ملائمة، وكلا الانتقالين يكونان في المجاميع غير المشبعة والتي تحتوي على مدارات π وتسمى الكروموفور (Chromophore).

1. قيم ε للانتقال $n \longrightarrow \pi^*$ تتراوح بين $10 \langle \varepsilon \langle 100$
2. قيم ε للانتقال $\pi \longrightarrow \pi^*$ تتراوح بين $1000 \langle \varepsilon \langle 14000$

هناك فرق آخر يميز بين الانتقالات $\pi \longrightarrow \pi^*$ و $n \longrightarrow \pi^*$ وهو تأثير المذيب على الطول الموجي لقمة الامتصاص.

3. قمة الامتصاص الناتجة عن الانتقال $n \longrightarrow \pi^*$ تنزاح نحو الأزرق، وسبب الانزياح ناتج عن اشتراك الالكترونات اللاترابطية (n) مع جزيئات المذيب مما يسبب في خفض طاقتها وبالتالي يكون فرق الطاقة لانتقالها إلى المستوي π^* كبير أي طول موجي أقصر واكبر انزياح ممكن ملاحظته لا يفوق (30 nm) وهو ناتج عن استخدام المذيبات مثل الماء، الكحولات التي تتكون فيها روابط هيدروجينية بين بروتون المذيب والإلكترون (n) للمادة حيث تنخفض طاقة الإلكترون بنفس مقدار الرابطة الهيدروجينية.
4. كما يحدث عادة انزياح نحو الأحمر في الانتقال $\pi \longrightarrow \pi^*$ ويكون التأثير للمذيب القطبي والذي يؤثر على الانتقال السابق بالمقدار (5 nm)، حيث تنخفض طاقة كل من π و π^* والتأثير على π^* أكثر ، وبالتالي ففرق الطاقة بين المستويين أقل أي طول موجي أكبر وبالتالي انزياح نحو الأحمر.
5. اختفاء الحزمة $n \longrightarrow \pi^*$ في الوسط الحامضي نتيجة اشتراك الالكترونات (n) للجزيئة مع البروتونات الحامضية

III.7. إمتصاص الأنظمة العطرية

إن الأنظمة العطرية يمكن تصنيفها ضمن الأنظمة ذات الروابط المتعاقبة إلا أن أطيافها تختلف بمظهرها، ففي طيف البنزين تكون حزمة الامتصاص عند الطول الموجي 255 nm عريضة، و أنها تبدأ من 230 إلى 270 nm و هي مؤلفة من عدة قمم

(التركيب الدقيق). إن هذه القمم ناتجة عن الانتقالات الاهتزازية و ما تسببه من تأثير على الانتقالات الإلكترونية $\pi \longrightarrow \pi^*$ ، فلو استبدلت مجموعة فعالة في حلقة البنزين ، فتسبب مجموعة من التأثيرات على الطيف يمكن ملاحظتها:

1. اختفاء التركيب الدقيق للحزمة الطيفية 2. زيادة شدة الامتصاص 3. زيادة الطول الموجي

إن المجمعات المستبدلة تعمل مع حلقة البنزين نظام تعاقب $n \longrightarrow \pi^*$ ، و بالتالي فهي تأَثِرُ تأثيراً كبيرا على الطيف، ومن بين هذه المجموعات: $-CHO$ ، $-NO_2$ أو $-NH_2$.

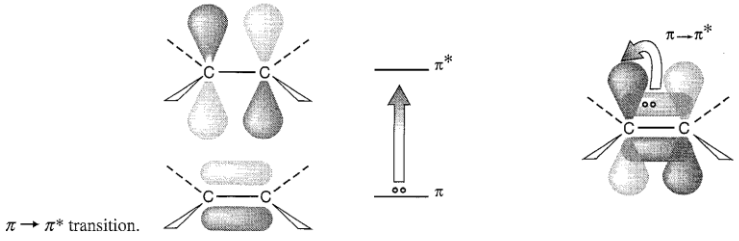
III.1.7. الكروموفورات (حاملات الألوان) Chromophores

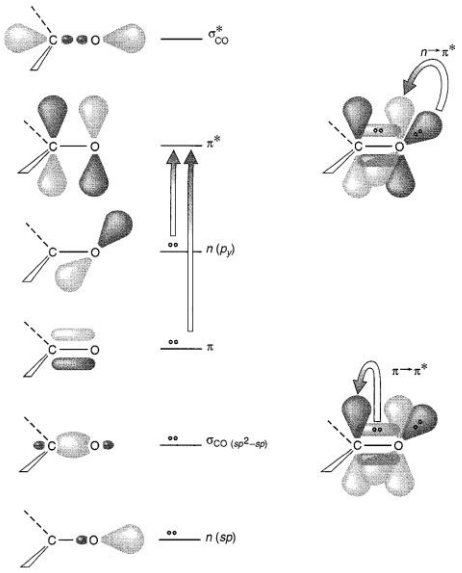
الكروموفورات أو حاملات الألوان هي مجاميع عضوية تحدث فيها الانتقالات $\pi \longrightarrow \pi^*$ و $n \longrightarrow \pi^*$ خلال امتصاصها أشعة فوق بنفسجية أو مرئية، ويطلق عليها حاملات اللون أو هي تسبب اللون، و الجزيئة التي تحتوي على هذه المجاميع نسمى مولدة الصبغة Chromogène .

6. أهم صفتين طيفيتين يمكن الاستفادة منهما هما: λ_{max} (الطول الموجي في قمة الامتصاص من الطيف) و ε_{max} وهي معامل الامتصاص المولاري أو يعرف بشدة الامتصاص عند λ_{max} والتي تستعمل في تشخيص المادة نوعيا كما يستفاد منها أيضا في الحسابات الكمية.
7. وُجِدَ عمليا ان المجاميع $-CH_3$ ، $-NO_2$ أو $-NH_2$ تغير من λ_{max} و ε_{max} بالنسبة لحاملات اللون وبذلك يطلق عليها أوكسوكروم (Auxochrome) (مزيدات الألوان) ، وهذه المجاميع الأخيرة لا تمتص الأشعة في المجال المرئي و فوق البنفسجي إذا كانت بمفردها ولكنها إذا كانت جزء من حاملات الألوان فإنها تؤثر على طيف الجزيئ بإزاحة λ_{max} ، و بالتالي تؤثر على الامتصاص بزيادته أو نقصانه ، فمثلا مجموعة $-CH_3$ غير القطبية لها تأثير بسيط جدا على طيف المادة ، بينما مجموعة $-NO_2$ أو $-NH_2$ القطبية فإنها تؤثر على طيف الجزيئ الأساسي.

NOM	Chromophore	λ_{max} (nm)	ε_{max}
amine	$-NH_2$	195	3000
oxime	-NOH	190	5000
nitro	$-NO_2$	210	3000
nitrite	-ONO	230	1500
nitrate	$-ONO_2$	270	12
nitroso	-N=O	300	100

في المركبات غير المشبعة تكون الانتقالات الالكترونية اسهل ولكن موقع الامتصاص يتغير بالمجاميع المتصلة فالالكين يمتص بحدود 175nm و الالكاين في 170nm ومركبات الكاربونيل في 188nm كما في الاشكال التالية :-





ان المجاميع المعوضة تعطي اربعة انواع من التاثير في تغيير موقع الامتصاص وشدتة وكما يلي :-

1. **Bathochromic shift** (red shift)—a shift to lower energy or longer wavelength.
2. **Hypsochromic shift** (blue shift)—a shift to higher energy or shorter wavelength.
3. **Hyperchromic effect**—an increase in intensity.
4. **Hypochromic effect**—a decrease in intensity.

الجدول التالي يوضح الامتصاص لبعض الكروموفورات

class	transition	$\lambda_{max}(nm)$	class	transition	$\lambda_{max}(nm)$	class	transition	$\lambda_{max}(nm)$
R-OH	$n \longrightarrow \sigma^*$	180	R-C≡N	$n \longrightarrow \pi^*$	160	R_2CO	$\pi \longrightarrow \pi^*$	180
R-O-R	$n \longrightarrow \sigma^*$	180	R-N=N-R	$n \longrightarrow \pi^*$	340	RCOOH	$n \longrightarrow \pi^*$	205
R-NH2	$n \longrightarrow \sigma^*$	190	R-NO2	$n \longrightarrow \pi^*$	271	RCOOR	$n \longrightarrow \pi^*$	205
R-SH	$n \longrightarrow \sigma^*$	210	R-CHO	$n \longrightarrow \pi^*$	290	RCONH2	$n \longrightarrow \pi^*$	210
R_2C-CR_2	$\pi \longrightarrow \pi^*$	175	R-CHO	$\pi \longrightarrow \pi^*$	190			
R-C=C-R	$\pi \longrightarrow \pi^*$	170	R_2CO	$n \longrightarrow \pi^*$	280			

III.2.7. الكروموفورات المتعددة

إن المركبات العضوية التي تحتوي على أكثر من مجموعة كروموفور واحد يختلف طيفها وصفاتها (λ_{max} و ε_{max})، عن الجزيئة التي تحتوي على كروموفور واحد.

فمثلا طيف جزيئة تحتوي على آصرتين مزدوجتين ($CH_2=CHCH_2CH_2CH=CH_2$) ، يكون الامتصاص هو نفسه بالنسبة لجزيئة تحتوي على آصرة مزدوجة واحدة مثل البروبين ($CH_2=CHCH_3$) إلا أن شدة الامتصاص تكون أكبر في المركب الأول بالنسبة للثاني. ومنه نستطيع القول أن طيف الامتصاص لكروموجين يحتوي على كروموفورين أو أكثر هو عبارة عن مجموع أطياف الامتصاص لكل كروموفور ، وهذه صالحة تكون صالحة فقط في الحالة التي تكون فيها الكرموفورات منفصلة بآصرتين أحاديتين فأكثر. أما بالنسبة للكروموجين الذي تكون فيه الكروموفورات منفصلة برابطة أحادية واحدة كما في حالة (−C=C−C=C−) ،

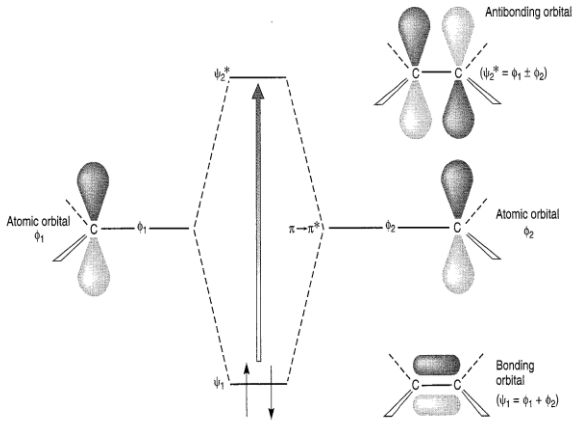
فإن الخواص الضوئية تتغير نتيجة تعاقب المجاميع الكروموفورية، حيث يؤدي الانتقال $\pi \longrightarrow \pi^*$ إلى زيادة الطول الموجي مابين 15 إلى 45 nm أي بطاقة أقل.

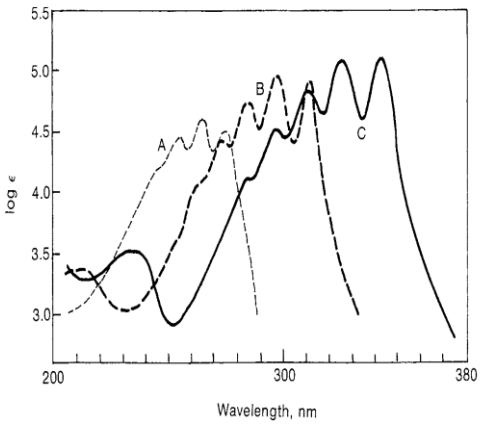
III.8.العوامل المؤثرة على موقع الحزم في طيف الاشعة فوق البنفسجية

III.8.1.التعاقب the effect of conjugation

احد العوامل التي تسبب الازاحة الحمراء هو استطالة نظام التعاقب او زيادة طول السلسلة المحتوية على الاواصر المتعاقبة وتؤدي الى تقارب مستويات الطاقة من بعضها ويؤدي الى قلة الطاقة اللازمة للانتقالات الالكترونية من المدارات الجزيئية الممتلئه الى المدارات الجزيئية غير الممتلئه والشكل يوضح طول سلسة البولين Dimethyl polyenes $CH_3(CH=CH)_nCH_3$ حيث n تاخذ 3, 4,5,6 ..... وان c تكون فية n=5

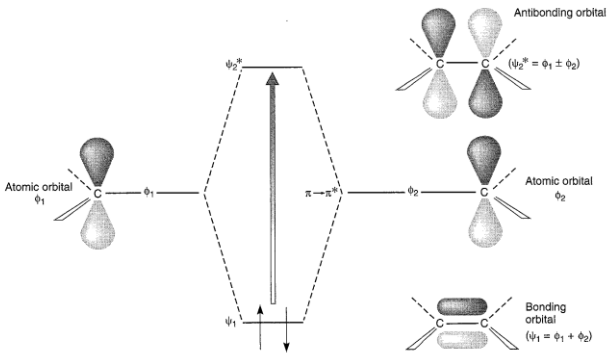
.





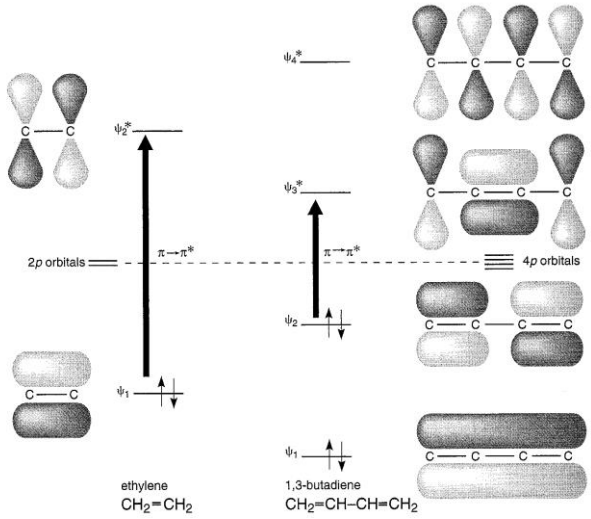
III.8.2 تأثير التعاقب على الالكينات

كلما زاد طول السلسلة المتعاقبة قلت طاقة الانتقال وزاد الطول الموجي اللازم للامتصاص . وهذا يمكن توضيحه بطريقة نظرية المدارات الجزيئية ، كل مدار من P يتحد مع مدار آخر من نوع P لينتج مدارات جزيئية من نوع π . في الاثيلين يوجد زوج من مدارات P الذرية وهما (Φ_2, Φ_1) ينشا عن اتحادهما زوج من مدارات π الجزيئية وهما (Ψ_1, Ψ_2^*) الأول Ψ_1 يسمى المدار الجزيئي التآصري والثاني يسمى المدار اللاتآصري Φ_2 و الأول له طاقة اقل من الثاني وحتى اوطأ من طاقة المدار الذري P و ان مدار (Ψ_2^*) له طاقة عالية والشكل التالي يوضح ذلك .

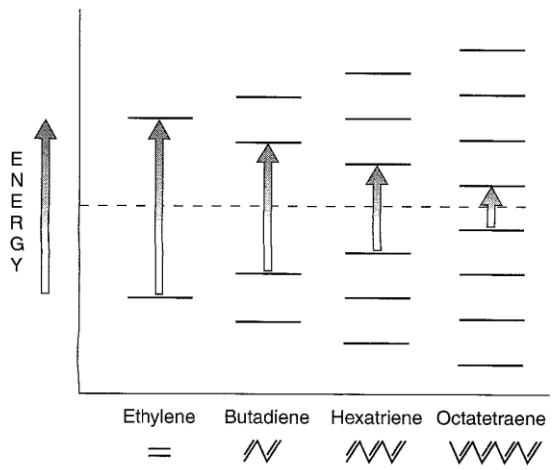


لذلك فان زوج الالكترونات يشغل المدار الاول الجزيئي Ψ_1 وهو المسئول عن الاصرة الثنائية π وان الانتقال يحدث بين $\pi - \pi^*$ او $\Psi_1 - \Psi_2^*$ فعندما نأخذ 1,3 butadiene به اربعة مدارات P ينشا عن اتحادها اربع مدارات جزيئية ، اثنان منهما مدارات

جزيئية تآصرية Ψ_1, Ψ_2 او π_1 , π_2 و الاثنان كل منهما يحتوي على زوج من الالكترونات اما الزوج الباقي فهما مدارات جزيئية لا تآصرية ذات طاقة عالية Ψ_3^*و Ψ_4^* والشكل التالي يوضح هذه المدارات وكذلك توجد مدارات الاثيلين للمقارنة ، نلاحظ من الشكل Ψ_1 يغطي جميع ذرات الكاربون ويحتوي على زوج من الالكترونات والثاني Ψ_2 به زوج من المدارات تغطي C_1,C_2 والثاني يغطي C_3,C_4 وكذلك يحتوي على زوج من الالكترونات، اما المدار الثالث Ψ_3^* اللاتآصري فهو خالي من الالكترونات لان لة طاقة عالية ، و الرابع Ψ_4^* لة طاقة اعلى من كل المدارات الجزيئية وهو خالي من الالكترونات . نلاحظ الانتقال الالكتروني من المدار التآصري الثاني Ψ_2 الى المدار الثالث Ψ_3^* اللاتآصري اي $\pi_2-\pi_3^*$ و نلاحظ طاقة هذا الانتقال تكون اقل من طاقة الانتقال في الاثيلين $\Psi_1-\Psi_2^*$.



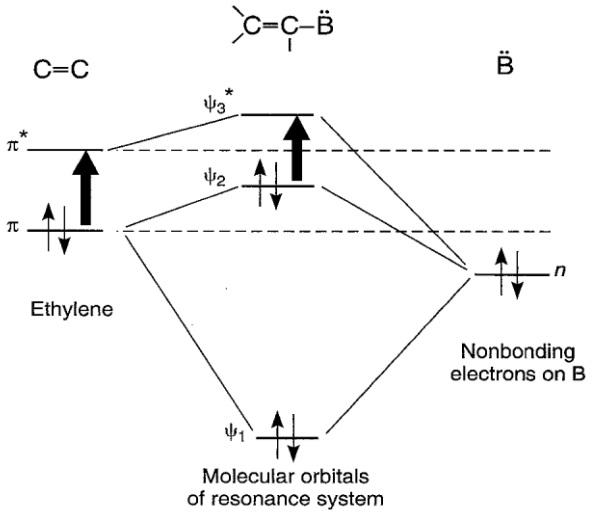
وهكذا كلما زاد عدد مدارات P زادت الاواصر غير المشبعة المتعاقبة والانتقال يكون دائما من المدار الجزيئي التآصري الاعلى الى المدار الجزيئي اللاتآصري الاوطأ كما في المثال اعلاه $\Psi_2-\Psi_3^*$ و هذه الطاقة اللازمة للانتقال بين هذه المدارات تقل كلما زاد التعاقب والشكل التالي يوضح ذلك اي يوضح العلاقة بين زيادة طول السلسلة المتعاقبة مع نقصان طاقة الانتقال الالكتروني اي زيادة طول الموجة و الازاحة في الطول الموجي من اليسار الى اليمين اي من اقصر طول موجي الى اطول طول موجي



يمثل الشكل أعلاه نقصان الفرق في طاقة الانتقال الالكتروني من $\pi-\pi^*$ مع زيادة عدد الاواصر المتعاقبة . فنلاحظ في البولين تكون طاقة الانتقال صغيرة اي طول موجي طويل ، اما الاثيلين فان طاقة الانتقال عالية اي يكون الطول الموجي قصير .

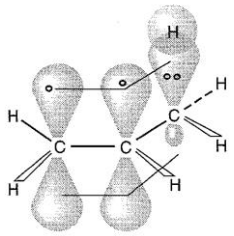
كذلك وجود مجاميع مطورة للون مثل (auxochrome) OH, Cl, تؤدي الى ازاحة نحو الاحمر اي الى طول موجي اطول و طاقة انتقال قليلة بسبب الرنين الذي تحدثه هذه المجاميع بفعل وجود زوج الالكترونات غير المشترك و التي تسبب استطالة السلسلة للنظام المتعاقب . حيث تصبح الالكترونات غير المشاركة جزء من النظام المتعاقب وتؤدي الى اضافة آصرة مزدوجة اضافية كما في الشكل التالي للاثيلين وذرة B الحاوية على زوج الالكترونات غير المشاركة والشكل يوضح التأثيرات بين النظام π في الاثيلين والمجموعة المطورة للون (زوج الالكترونات) .

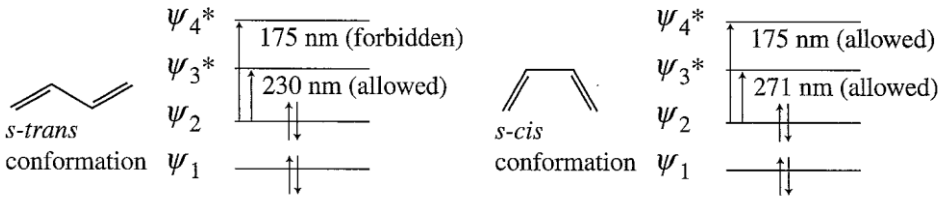
ان طاقة الانتقال الالكتروني من المدار الجزيئي التآصري Ψ_2 الى مدار جزيئي لاتآصري $\Psi_3{}^*$ تكون اقل من طاقة الانتقال بين مدار Ψ_1 الى مدار $\Psi_2{}^*$ في الاثيلين لوحده . كذلك يحدث مع مجموعة CH_3 التي تسبب ازاحة في طول الموجة الى اللون الاحمر اي الى طاقة اقل . ان هذه المجموعة لا تحوي على زوج غير مشارك من الالكترونات ولكن يحدث تداخل الكترونات الاصرة C–H في مجموعة الميثيل مع الآصرة المزدوجة بما يسمى فوق التعاقب (Hyperconjugation) النتيجة الزيادة في طول سلسلة النظام المتعاقب اي زيادة نظام π

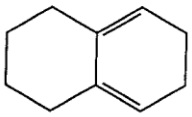


III. 3.8 . تاثير الاعاقة الفراغية على الطيف

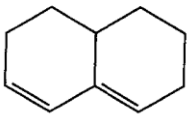
هناك وضعيتان للبيوتادايين وضعية السيز cis ووضعية الترانس trans و ان وضعية الترانس تكون مدارات π جميعها في مستوي واحد لان الجزيئة مستوية وهذا يساعد على حدوث عملية التداخل بين مدارات π بشكل افضل من وضعية السيز cis التي تكون غير مستوية و بها اعاقة فراغية وكلما زادت عملية التداخل بين المدارات overlap قلة طاقة الانتقال بين $\pi - \pi^*$ لذلك فان وضعية الترانس تعطي انتقال في طول موجي طويل وطاقة اقل وشدة امتصاص اعلى من وضعية السيز اي ازاحة نحو الاحمر ، و وضعية الترانس تكون المدارات في مستو واحد .







Homoannular diene (cisoid or *s-cis*)
Less intense, ε = 5,000–15,000
λ longer (273 nm)



Heteroannular diene (transoid or *s-trans*)
More intense, ε = 12,000–28,000
λ shorter (234 nm)

4.8.III. تأثير المذيب

ان اختيار المذيب في طيف الاشعة فوق البنفسجية مهم جدا ومن شروط المذيب ان لا يمتص في نفس المنطقة التي تمتص فيها المادة ويفضل المذيب الذي ليس له اواصر مزدوجة متعاقبة حتى يكون شفاف نحو UV و من امثلة المذيبات كما في الجدول التالي

Acetonitrile	190 nm	n-Hexane	201nm
Chloroforme	240 nm	Méthanol	205 nm
Cyclohexane	195 nm	Isooctane	195 nm
1,4Dioxane	215 nm	Water	190 nm
95%Ethanol	205 nm	Trimethyl phosphate	210 nm

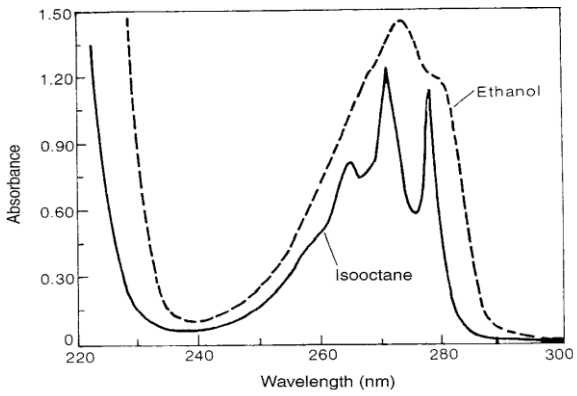
كذلك يفضل المذيب غير القطبي حتى لا يكون رابطة هيدروجينية مع المذاب عكس المذيب القطبي الذي يكون رابطة هيدروجينية مع المذاب ويؤدي الى ظهور طيف غير واضح او غير دقيق

والجدول التالي يوضح تأثير المذيب على نوع الانتقال من $n-\pi^*$ في الاسيتون

Solvent	H_2O	CH_3OH	C_2H_5OH	$CHCl_3$	C_6H_{14}
λ_{max}	264.5	270	272	277	279

نلاحظ من الجدول ان الماء هو مذيب قطبي فهو يكون رابطه هيدروجينية مع زوج الالكترونات على ذرة الاوكسجين في الاسيتون (n) ويسبب استقرار الحالة المتهيجة مما يقلل من الطول الموجي ويزيد من الطاقة اللازمة للانتقال حيث طول الموجة 246,5 بينما الهكسان وهو مذيب غير قطبي لا يكون رابطة هيدروجينية مع (n) لذلك يكون هو الاحسن حيث يكون الطول الموجي 279 اي طاقة اقل للانتقال .

نلاحظ من الشكل التالي تاثير المذيب على نوعية الطيف حيث ان الايثانول مذيب قطبي الذي يكون رابطة هيدروجينية مع المذاب بينما الايزواوكتان غير القطبي لا يكون اصرة هيدروجينية فيكون طيف واضح كما موضح في ادناه .



Ultraviolet spectra of phenol in ethanol and in isooctane. (From Cogi

III.9. حزم الامتصاص

نميز اربع أنواع من حزم الامتصاص في طيف (UV) ، للجزيئات العضوية، وهم يتميزون بطول موجي و شدة للامتصاص أعظميتان.

أ- الحزم Bandes R

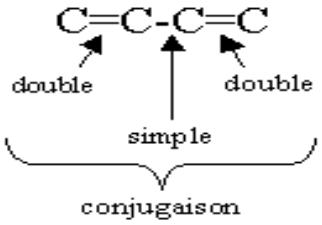
a) يكونون بسبب الانتقال الإلكتروني $n \longrightarrow \pi^*$

b) تتميز هذه الحزم بامتصاص مولاري ضعيف $\varepsilon_{max} \langle 100$

ب- الحزم Bandes K (Konjugierte)

a) انتقال الكتروني $\pi \longrightarrow \pi^*$

b) تظهر هذه الحزمة في الجزيئات التي تمتلك نظام ذو رابطة تعاقبية مزدوجة



c) تتميز هذه الحزم بامتصاص مولاري قوي $\varepsilon_{max} \rangle 10000$

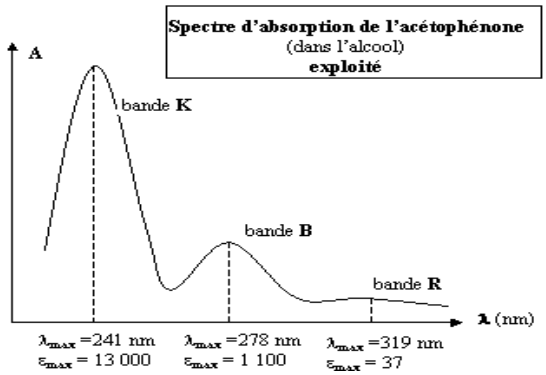
ت- الحزم Bandes B (Benzénoïdes)

- **انتقال الكتروني $\pi \longrightarrow \pi^*$**
- **تظهر في اطياف الجزيئات العطرية أو الذرات المغايرة، ε_{max} < 1 200 ، بنية دقيقة.**

ث- الحزم Bandes E (Ethyléniques)

a) انتقال الكتروني $\pi \longrightarrow \pi^*$

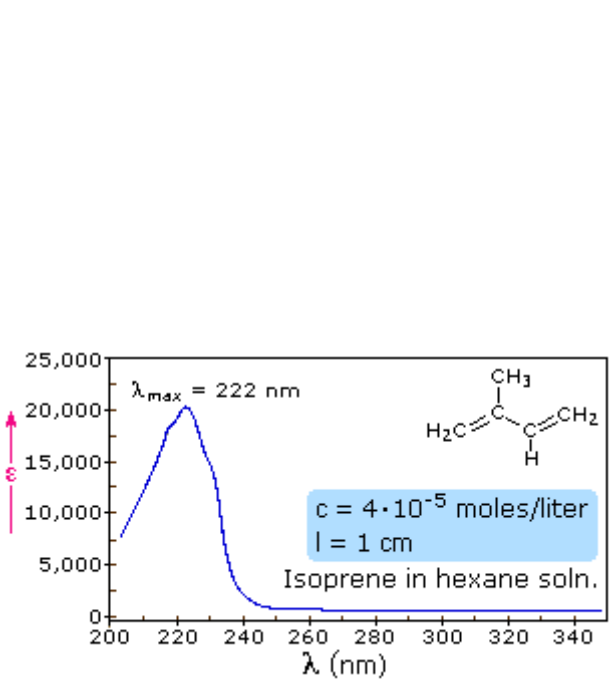
b) تظهر في اطياف الجزيئات العطرية المتبادلة بمجموعات Auxochrome ε_{max} يتغير بين 2 000 و 14 000.

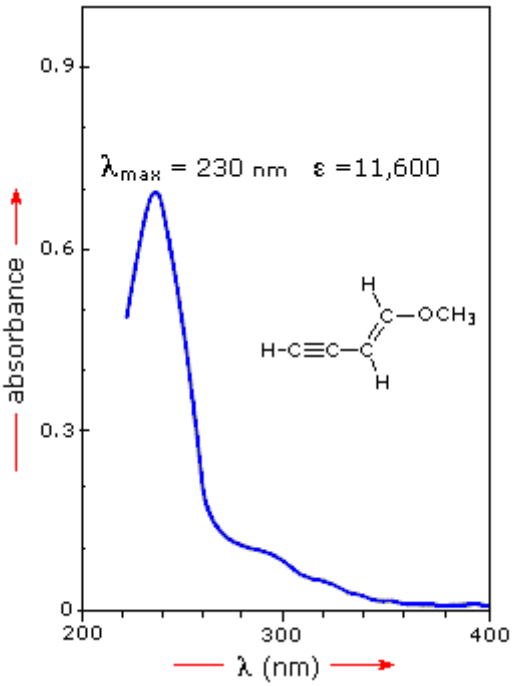


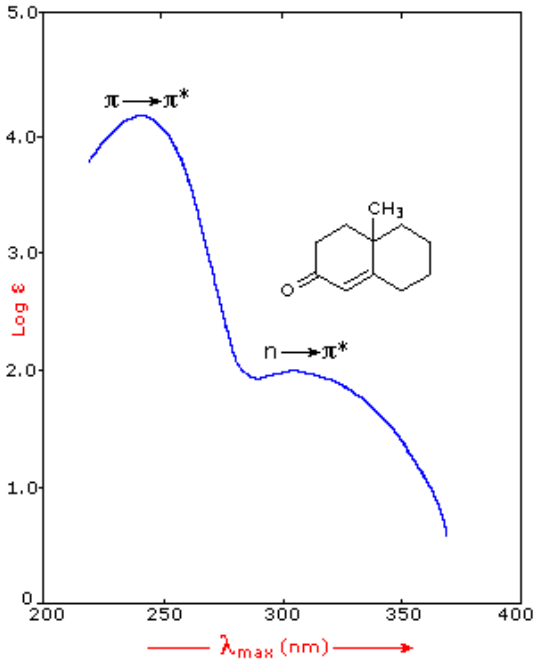
10.III . تطبيقات طيف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية

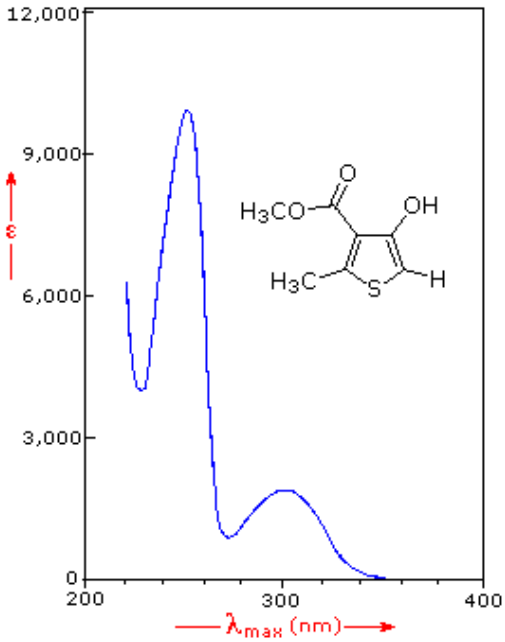
يعتبر طيف امتصاص الأشعة في المجال المرئي و فوق البنفسجي وسيلة مفيدة لتأييد دليل على تركيب بنائي معين لمركب ما و إن وجود امتصاص مختار يعطي برهاناً قاطعاً على تفاصيل تركيب معين لكن بالطبع يمكن أن تساعد في ترجيح أحد الاحتمالات المتعددة . وعلى سبيل المثال فإن عدم وجود امتصاص في المجال 270 – 280 نانو ميتر يعتبر دليلاً قاطعاً على عدم وجود حلقة بنزين في المركب . كما أن انعدام الامتصاص من 210 نانوميتر حتى المجال المرئي دليل قاطع على عدم وجود روابط ثنائية متناوبة. وإن عدم وجود الامتصاص حتى 180 نانوميتر فإن هذا دليل على عدم وجود رابطة ثنائية في المركب

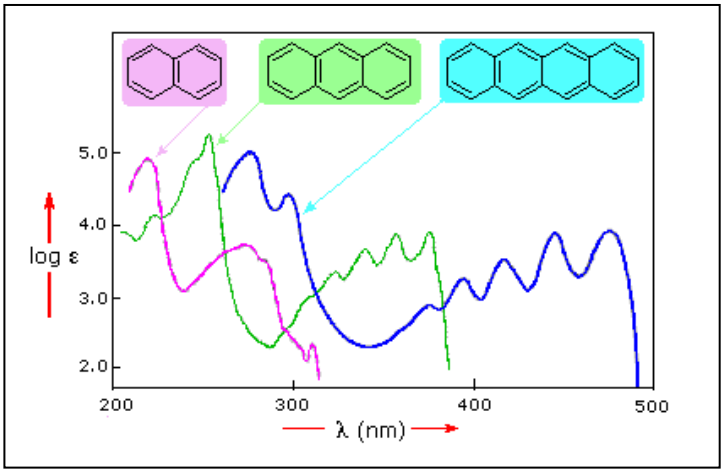
في هذه الأشكال التوضيحية نلاحظ أن زيادة عملية الاقتران في المركب تؤدي إلى زيادة في الطول الموجي كما أن وجود أو دخول إحدى المجموعات الوظيفية على المركب تؤدي أيضاً إلى زيادة في الطول الموجي

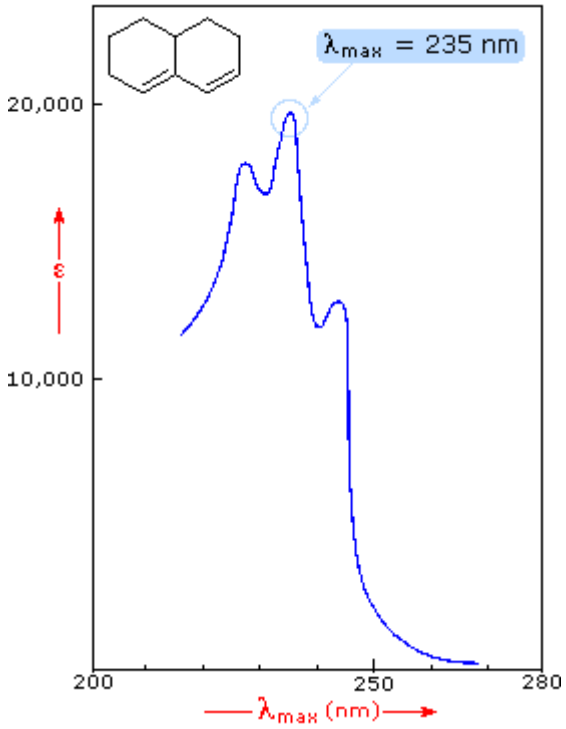








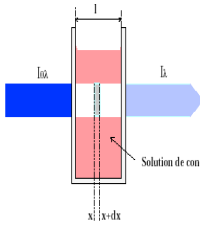




III.11. التحليل الكمي بالأشعة فوق البنفسجية

إن حساب كمية طاقة الإشعاع الممتص من قبل مادة ما يعتمد على فكرة عامة تسمى بقانون الامتصاص أو قانون Beer–Lambert. نتصور حوض زجاجي (عادة يكون من الكوارتز و pyrex و البلاستيك)، يمر من خلاله شعاع أحادي اللون، مملوء بمادة ممتصة للضوء مذابة في مذيب منفذ للأشعة، فإنّ شدة الضوء الساقط على الحوض I_0 ، تتناقص كلما ازداد تركيز المذاب لنحصل في النهاية على شدة أقل وهي I_T حيث $(I_T \langle I_0)$.

نأخذ جزء عنصري من الوعاء (dx) يحتوي على عدد عنصري من الجزيئات (dn) تمتص شدة إشعاعية عنصرية (dI) ، مع العلم أن عدد جزيئات المحلول هي (N) جزيئ.



إن النسبة بين كمية الضوء الممتص من قبل مادة يمكن صياغته بالشكل التالي: $\frac{dI}{I} \propto dn$ أي أننا نكتب مايلي: $\left(-\frac{dI}{I} = Kdn\right)$،إن النقصان بشدة الأشعة خلال مرورها بمحلول من المادة الممتصة يتناسب مع الشدة (I) ، والثابت K المعامل الخطي للامتصاص و بمكاملة طرفي المعادلة السابقة $\int_{I_0}^{I_T} \frac{dI}{I} = -K \int_0^N dn$ نحصل على مايلي: $\ln \frac{I_0}{I_T} = KN$، أما إذا تصورنا أن للشعاع مقطع مساحته (S)، فإن العدد الصحيح للجزيئات يكون كمايلي: $\ln \frac{I_0}{I_T} = \grave{K}NS$ ، وتكون العلاقة أكثر دقة عندما نأخذ تركيز المادة وطول مسار الشعاع الضوئي في الخلية، ومنه نكتب مايلي: $\ln \frac{I_0}{I_T} = K''\ell C$ ، حيث يأخذ الثابت K'' وحدة الكتلة على وحدة المساحة، أي أنه في مقطع معين يكون الامتصاص متناسبا مع كتلة المادة الممتصة للشعاع في ذلك المسار، ولتسهيل العلاقة الرياضية نستبدل (K'') بثابت آخر (a) يتضمن عامل تحويل (ln) إلى (log).

فنحصل على مايلي: $\log \frac{I_0}{I_T} = A = a\ell C$ ، حيث الكمية $\left(\log \frac{I_0}{I_T} = A\right)$ تدعى بالامتصاصية وهي بدون وحدة، وبالتالي فاقصر عبارة لقانون الامتصاص (Beer–Lambert) تصبح بالشكل التالي : $(A = a\ell C)$.

أما النسبة بين الإشعاع النافذ والساقط فتسمى النفاذية: $T = \frac{I_T}{I_0}$

III.1.11. معامل الامتصاص

يطلق معامل الامتصاص في قانون الامتصاص $(A = a\ell C)$ على الثابت (a) ، وهو صفة مميزة لمحلول معين من مذيب ومذاب في طول موجي معين ووحدته تعتمد على وحدات التركيز وطول المسار، وتعتبر (a) صفة ضمنية خاصة بالمادة، أما (A) فهو صفة جمعية للمادة، لذلك فإن (A) يتغير بتغير تركيز المحلول او حسب تغير أبعاد الخلية.

الوحدات والرموز المستخدمة في قانون الامتصاص (Beer–Lambert)

الوحدة	الاسم	التعريف	الرمز المستخدم
بدون وحدة	النفاذية	I_T / I_0	T
بدون وحدة	الامتصاصية	$\log \frac{I_0}{I_T}$	A
$\ell / g \cdot cm$	معامل الامتصاص	$\frac{A}{\ell C}$	a
$\ell / mol \cdot cm$	معامل الامتصاص المولاري	$\frac{AM}{\ell C}$	ε

يعتبر كل من (A و a) مهمان في قياس درجة امتصاص الشعاع حيث (a) تستخدم عندما لا تعرف طبيعة المادة الممتصة ولا وزنها الجزيئي،كما تستعمل (ε) للمقارنة الكمية بين امتصاصية مواد مختلفة ذات أوزان جزيئية معروفة.

إذا فالصيغة المستعملة دائما في قانون الامتصاص هي كالتالي: $A = \varepsilon \ell C$

III.2.11. شروط تطبيق قانون (Beer-Lambert)

إن قانون الامتصاص لـ (Beer–Lambert) يفرض مايلي:

1- يجب على المواد الماصة في المحلول أن تكون منفصلة عن بعضها.
2- يجب أن يكون وسط الامتصاص موزعا بتجانس في الحجم الكلي ويجب أن لا تبعثر الإشعاع.
3- يجب على الإشعاع الساقط أن يتألف من أشعة متوازية، كل منها تقطع نفس المسافة في الوسط الماص.
4- يجب على الضوء الساقط أن يكون أحادي اللون، أو أن يكون على الأقل ذو عرض أضيق من الوسط الماص.
5- يجب على التدفق الساقط أن لا يؤثر على الذرات أو الجزيئات، بل يكون فقط لسبر الجسيمات المدروسة. وبشكل خاص، يجب على الضوء المستخدم أن لا يسبب أي إشباع ضوئي (optical saturation) أو ضخ ضوئي (optical pumping) ، لأن هذا سيستنزف الإشعاع وقد يرفع من الإصدار المحفز.

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

$$A_{tot} = \varepsilon_1 \ell C_1 + \varepsilon_2 \ell C_2 + \varepsilon_3 \ell C_3 ..... + \varepsilon_i \ell C_i = \sum_i \varepsilon_i \ell C_i$$

III.12. التحليل الكمي لطيف الإمتصاص

إن الفكرة الأساسية للمطيافية الكمية هي مقارنة امتصاص محلول النموذج مع امتصاص محاليل قياسية ذات تراكيز معينة وعند طول موجي ، وهناك طرق شائعة الاستعمال في المجال UV– Visible ، ومنها اللونية و الضوئية

III.1.12. طرق القياسات اللونية

الاختبارات اللونية هي اختبارات بسيطة وسهلة وهذه تعتمد على تكوين لون في العينة المطلوب قياسها عن طريق اضافة مادة كيميائية معينة . ويتم قياس عمق اللون المتكون مع العينة المطلوب تعين تركيزها بالمقارنة بعينات أخرى ذات تركيزات معروفة اما على هيئة سائل أو زجاج ملون أو دسكات بلاستك ويعرف التركيز مباشرة من العينات القياسية ويتم بالنظر أوأستخدام أجهزة القياسات اللونية .

III.2.12. طرق القياسات الضوئية

طرق القياس الضوئي هي طرق قياس الكترونية للضوء المار في العينة ويقوم بنفس الدور الذي يقوم به الاختبار اللوني ولكن بدرجة عالية من الدقة وجهاز القياس الضوئي يمكنه قياس أي اختلاف في تركيز اللون مهما كان بسيطا لا يمكن ملاحظتة بالعين المجردة بجانب ذلك فان من مميزات القياسات الضوئية عدم تأثرها بظروف الاضاءة وتوجد أنواع كثيرة من أجهزة القياسات الضوئية متاحة في الأسواق

III.3.11. طرق حساب تركيز مادة مجهولة

هناك عدة طرق عامة لتعيين تركيز مادة مجهولة باستخدام قانون Beer–Lambert منها:

أ– طريقة المقارنة القياسية

لتكن لدينا مادة محهولة التركيز امتصاصها هو A1 ، ومادة قياسية امتصاصها هو A2 ، مع العلم ان ، القياسات تمت في نفس الطول الموجي ، و نفس الخلية. و لحساب التركيز نقوم بكتابة قانون Beer–Lambert للمحلولين:

$$\begin{cases} A_1 = \varepsilon \ell C_1 \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots 1 \\ A_2 = \varepsilon \ell C_2 \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots 2 \end{cases}$$

بقسمة 1 على 2 نجد: $C_1 = \frac{A_1}{A_2} C_2$

ب–طريقة الإضافة لقياسية

يتم في هذه الطريقة تحضير محلولين أحدهما يحتوي على ذات التركيز المجهول C_{inc} فقط و امتصاصه هو A_{inc} ، و المحلول الثاني يحتوي على جحم مقاس من المحلول ذو التركيز المجهول (V_1) مضافا إليه حجم مقاس من المحلول القياسي (V_2)، حيث تركيز المحلول الكلي كمحلول قياسي هو $C_{inc+sta}$ و إمتصاصه هو $A_{inc+sta}$ و لحساب التركيز نقوم بكتابة قانون Beer–Lambert للمحلولين:

$$\begin{cases} A_{inc} = \varepsilon \ell C_{inc} \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots 1 \\ A_{inc+sta} = \varepsilon \ell C_{inc+sta} \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots 2 \\ V_{tot} C_{inc+sta} = V_1 C_{inc} + V_2 C_{sta} \dots\dots\dots 3 \end{cases}$$

و في الأخير نجد مايلي: $C_{inc} = \frac{A_{inc} V_2 C_{sta}}{C_{inc+sta} V_{tot} - A_{inc} V_1}$

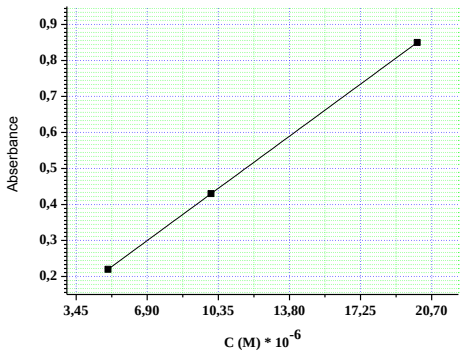
ت– طريقة المعايرة

يتم في هذه الطريقة تحضير سلسلة من المحاليل القياسية ذات تراكيز معلومة للمادة المراد تحديد تركيزها، فبعد قراءة امتصاص كل محلول نقوم برسم قراءات الامتصاص بدلالة التركيز لنحصل على منحنى المعايرة، و من هذا المنحنى نستطيع تحديد تركيز المحلول المجهول بعد معرفة امتصاصيته التي يعطيها الجهاز.

مثال: مادة لها ε_{max} في 292 nm حُضِر منها محاليل قياسية و كان إمتصاها كمايلي:

A	0.22	0.43	0.85	0.73
C (M) * 10−6	5	10	20	مجهول

برسم المنحنى نجد التركيز المجهول و هو يساوي: $C_{inc}=17.25 *10^{-6}$



III.13. مكونات جهاز UV– Visible الأساسية

يتكون جهاز مطيافية الاشعة المرئية و فوق البنفسجية مما يلي:

- **المصدر الضوئي**
- **خلية العينة**
- **موحد طول الموجة**
- **الكاشف**
- **الشاشة**

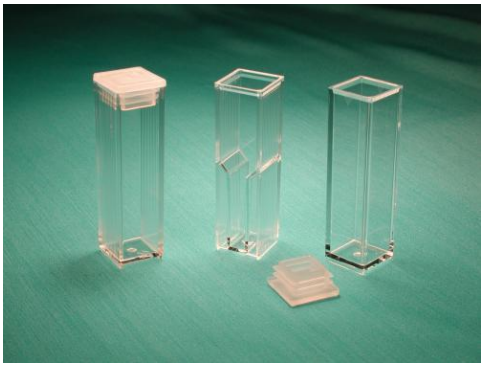
III.1.13. المصادر الضوئيه

يوجد نوعين من المصادر الضوئية الأول عبارة عن مصباح التنجستن (lamp Tungsten –) بالنسبة لقياس الأشعة المرئية (Visible في المدى من 400 – 800 nm ، و المصدر الضوئي الثاني هو عبارة عن مصباح الديوتيريوم (lamp D2 –) ، و هذا بالنسبة لقياس الأشعة فوق البنفسجية في المدى (200– 400 nm) .

.

III.2.13. خلية العينة: Sample Cell

وهي إما أن تكون مصنوعة من الزجاج أو تكون مصنوعة من الكوارتز والكوارتز أفضل لأن الخلية المصنوعة من الزجاج من ضمن مكونات صنعها الصوديوم الذي يمتص في مجال UV لذلك يفضل استخدام خلايا مصنوعة من الكوارتز وهذه الخلايا لا يكون من ضمن مكونات صنعها الصوديوم



3.13.III. موحد طول الموجة: (Monochromator)

وهو عبارة عن المنشور الزجاجي وهذا المنشور كان يستخدم في الأجهزة القديمة أما حالياً في الأجهزة الحديثة للتحليل الطيفي أصبح هنالك ما يسمى بالمحزوز و وظيفته أنه يقوم بفحص العينة لتحديد الطول الموجي الذي حدث عنده أعلى امتصاصية فعندما يسلط الضوء سواءً ضوء من مصباح التنجستن لقياس الأشعة المرئية أو من مصباح الديوتيريوم لقياس الأشعة فوق البنفسجية تتجة لموحد طول الموجة حزم كثيرة من الضوء فيقوم هذا الأخير بعملية استقبال الحزمة التي تكون زاوية سقوطها مناسبة على موحد طول الموجة ومن ثم يقوم موحد طول الموجة بعملية انعكاس للأشعة الساقطة عليه موجهاً إياها إلى مرشح يقوم و الذي يقوم باختيار الحزمة المناسبة بشكل دقيق جداً ومن ثم يستمر انتقال الحزمة إلى مرآة عاكسة تقوم بإرسال الحزمة الضوئية الساقطة إلى خلية العينة ومن ثم إلى الكاشف

- ✓ المذيبات المستخدمة لتسجيل الأطياف الإلكترونية

لتسجيل الطيف الإلكتروني لمركب ما يجب إستخدام محلول المركب تحت الدراسة في مذيب مناسب . والمذيبات المستخدمة لهذا الغرض يجب أن تتميز بإمتصاصية ضعيفة جداً أو لا تمتص على الإطلاق الأشعة في المنطقة التي يمتص فيها المركب . ومن أمثلة هذه المركبات الإيثانول ،الإيثرات، السايكلوهكسان و الكلوروفورم

.

4.13.III. الكاشف Detector

وهو الذي يبين كمية الضوء الخارج من خلية العينة ويقوم بتوضيح ما إذا كانت كمية الضوء الخارجة من خلية العينة مساوي لكمية الضوء الداخل للعينة فإذا حدث ذلك وكانت كمية الضوء الداخل للعينة مساوي لكمية الضوء الخارج من العينة أنه لم يحدث امتصاص و بالتالي نحصل على خط مستقيم ليس به أي امتصاص . أما إذا حدث العكس وكان الضوء الخارج من خلية العينة أقل من الضوء الداخل للعينة نستدل من ذلك حدوث امتصاص

BECKMAN

UV-3101PC
2000. 1. 27 14:39

III.14. أنواع أجهزة التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية

توجد هنالك العديد من هذه الأجهزة الحديثة إلا أن فكرة عملها واحدة في كل المنتجات وتنقسم هذه الأجهزة إلى ثلاثة أقسام من حيث استخدامها:

III.1.14. أجهزة تقيس طيف الأشعة المرئية فقط أو تقيس طيف الأشعة فوق البنفسجية فقط

وهي أجهزة وحيدة الشعاع . وهي نوعين النوع الأول يستخدم أنابيب (Test tube) في عملية التحليل والنوع الأخر يستخدم خلايا (Cell) من الكوارتز أو الزجاج في عملية التحليل . وفكرة هذا الجهاز أنه لإجراء عملية التحليل لا بد في البداية من القيام بتصفير الجهاز ويتم ذلك باستخدام القياسية أو المذيب وبعد تصفير الجهاز ترفع الخلية القياسية و يوضع في مكانها أنبوبة أو خلية العينة المراد إجراء القياس لها ، في الأجهزة التي تقيس فقط الأشعة المرئية المصدر الضوئي فيها عبارة عن مصباح تنجستن . بينما المصدر الضوئي في الأجهزة التي تقيس الأشعة فوق البفسجية عبارة عن مصباح الديوتيريوم

III.2.14. أجهزة تقيس طيف الأشعة المرئية وطيف الأشعة فوق البنفسجية معاً في جهاز واحد

وهي أجهزة ثنائية الشعاع وهذه الأجهزة ميزتها أنه لا داعي لعملية تصفير الجهاز يدوياً حيث يقوم الجهاز بذلك أتوماتيكياً . كما أن هذه الأجهزة تحتوي على فتحتين الأولى للخلية القياسية والفتحة الثانية لخلية العينة المراد قياسها . فلو أردنا قياس الطيف المرئي في هذا الجهاز كل ماعلينا فعله هو أن نقوم باختيار المصدر الضوئي المناسب و هو هنا مصباح التنجستن فقط ونضع الخلية القياسية في فتحتها الخاصة ونضع خلية العينة في الفتحة الثانية ونقوم بإجراء التحليل . أما إذا أردنا إجراء قياس الطيف فوق البنفسجي فقط فما علينا إلا أن نختار مصباح الديوتيريوم فقط.

III.15. معالجة النموذج SAMPLE HANDLING

في تحضير المحلول بوزن النموذج بدقة في دورق حجمي ويكمل حتى العلامه. وتؤخذ وجبات لتخفيف الى التركيز المطلوب . ان نظافة الخلية مهمة جدا ولذلك يجب ان تغسل الخلايا عدة مرات بالمذيب وتفحص لغرض الامتصاص بين عمليات التعيين المتعاقبة . وقد يكون تنظيف الخلايا بحامض النتريك الساخن او بمنظف ضروريا لإزالة اثار النماذج السابقة.

يتوفر الكثير من المذيبات لاستعمالها في منطقة الاشعة فوق البنفسجية، غير ان المذيبات الثلاثة المألوفة هي السايكلوهكسان والايثانول 95% و4,1-دايوكسان . ويمكن تخليص السيكلوهكسان من الشوائب الاروماتية والالوفينية بإمراره خلال سليكا جل منشط activated silica gel وجعله شفافا حتى الى 21- نانومتر . انَّ الايثانول 95% عموما اختيار جيد عندما يكون المذيب المطلوب اكثر قطبية ، غير ان الايثانول المطلق يجب تخليصة من البنزين بالتقطير التجزيئي الجيد , او بواسطة كروماتوغرافيا الغاز التحضيرية preparative gas chromatography. ان الحد الادنى لشفافية الايثانول هو قرب 210 نانوميتر.

يمكن تنقية 1,4 – دايوكسان بتقطيرة من الصوديوم . ويمكن ازالة شائبة البنزين بإضافة الميثانول ثم التقطير لرفع الايزوتروب (مزيج ثابت درجة الغليان) البنزين – الميثانول . يجب العناية قي اختيار المذيب الذي سيكون خاملا تجاه المذاب . فأطياف الالديهايدات يجب ان لا تتعين في الكحولات .

IV. طرق التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (IR)

1.IV. المبدأ

يؤدي امتصاص الأشعة المرئية و فوق البنفسجية إلى حركة إلكترونية أي انتقال الكتروني ، بينما يؤدي امتصاص الأشعة تحت الحمراء إلى حركة اهتزازية للذرات المكونة للجزيئ.

ينشأ عن الحركة الاهتزازية للذرات بالنسبة لبعضها البعض تغير دوري في:

1. طول الروابط الكيميائية 2. الزوايا بين هذه الروابط

تتوقف طاقة الأشعة الممتصة لأي من الحركات الاهتزازية في الجزيئ على :

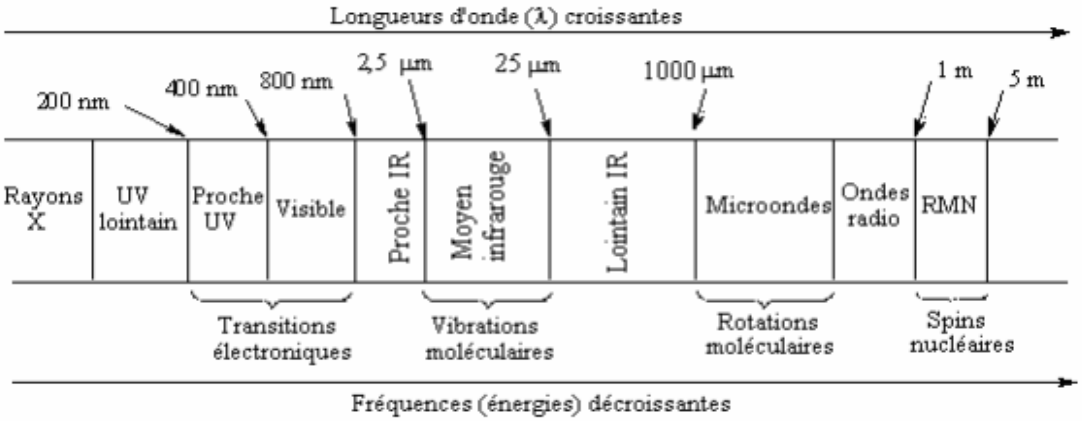
1. نوع الذرات 2. طبيعة الروابط الكيميائية المتضمنة في الحركة الاهتزازية.

يمكننا من تحليل طيف الامتصاص للأشعة تحت الحمراء معرفة طاقة الامتصاص و منه معرفة نوع الذرات و الروابط الموجودة في الجزيئ (المجموعات الوظيفية) ، وعليه يعتبر طيف IR أحد الوسائل المألوفة لتشخيص المجاميع الوظيفية (تحليلا نوعيا)، ولكن التعرف الكامل على عينة ما لا يمكن الوصول إليه إلا بمساندة طرق أخرى مثل طيف الكتلة (Spectroscopie de Masse) و طيف UV و طيف RMN .

تقاس أطياف الأشعة IR عن طريق معرفة طول موجة الأشعة λ التي تمتصها مادة ما و تقاس بالميكرومتر μm ، كما يمكن قياس هذه الأطياف بوحدات العدد الموجي (cm^{-1}).

2.IV. مناطق الأشعة تحت الحمراء IR

تدعى الأشعة تحت الحمراء بالإشعاع الموافق للأطوال الموجية الأكبر من الأطوال الموجية الضوئية، حيث نجد مداها يتغير من 800 nm إلى غاية 1 mm تقريبا أي (من 10 cm^{-1} إلى 12500 cm^{-1}) و هناك من يعتبرها من 700 nm إلى 0.5 mm أي (من 20 cm^{-1} إلى 14000 cm^{-1})، و يقسم إلى ثلاث مناطق:



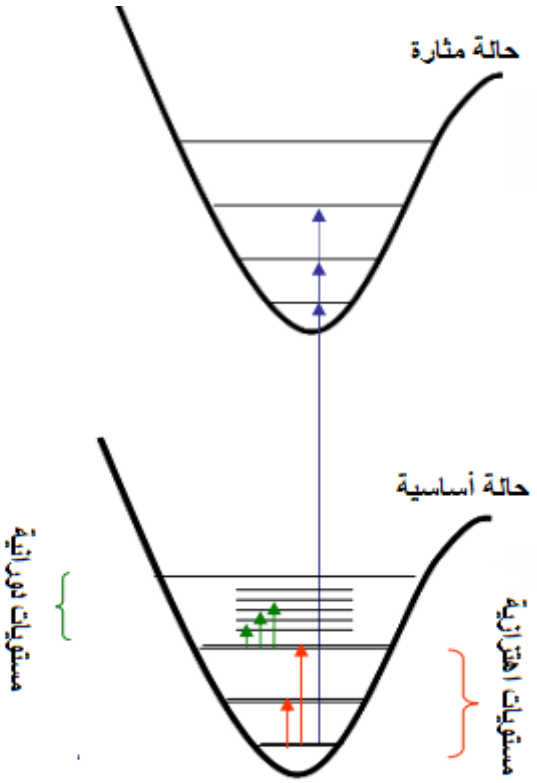
	IR proche	IR moyen	IR Lointain
Longueur d'onde (μm)	2.5----- 0.8 2.5------0.73	25------ 2.5	1000-----25 500--- -25
Nombre d'onde (cm^{-1})	4000---- 12500 4000----14000	400------4000	10-----400 20----400
	vibrationnel	vibrationnel	Rotationnel vibrationnel

تعتبر المنطقة الوسطى هي المنطقة المفيدة لأنها تتواجد فيها كافة المعلومات الدالة على بنية معظم المركبات العضوية.

IV.3. منشأ الامتصاص في الأشعة تحت الحمراء IR

يحدث في التحليل الطيفي الاهتزازي تفاعل بين المركبة الكهربائية للإشعاع والنظام الجزيئي مما يؤدي إلى امتصاص هذا الأخير لكمية الإشعاع . إن منشأ الامتصاص في IR يحدث عندما تمتص جزيئة طاقة من رتبة الطاقة الحرارية (hυ) ، حيث يحدث اهتزاز للجزيئ فيصبح في حالة مثارة ، وفي المادة هناك مجموعة كثيرة من الجزيئات، ولكي يحدث الاستقرار يجب ان تنزل الجزيئة إلى مستوي طاقي أدنى ببعثها طاقة على شكل إشعاع ، حيث يكون هذا الاخير مميز لرابطة الجزيئة.

إن الذرة في جزيئة ما يمكن أن تهتز أو تدور بالنسبة للذرات الأخرى وهذا الاهتزاز والدوران له طاقته المميزة ، حيث تكون فروق الطاقة أقل مقارنة مع الانتقال الالكتروني كما توجد عدة مستويات طاقية للاهتزاز والدوران فوق كل مستوي إلكتروني.



إن الانتقال الدوراني يحتاج إلى طاقة أقل ، كما يمكن أن تحدث انتقالات اهتزازية و دورانية من الحالة الخامدة إلى الحالة المثارة، و في هذه الحالة يظهر طيف الجزيئ عريض و غير مميز و هذا النوع من الأطياف يسمى بالحزمة الطيفية ، لما تحتويه على عدة أطياف لانتقالات متعددة .

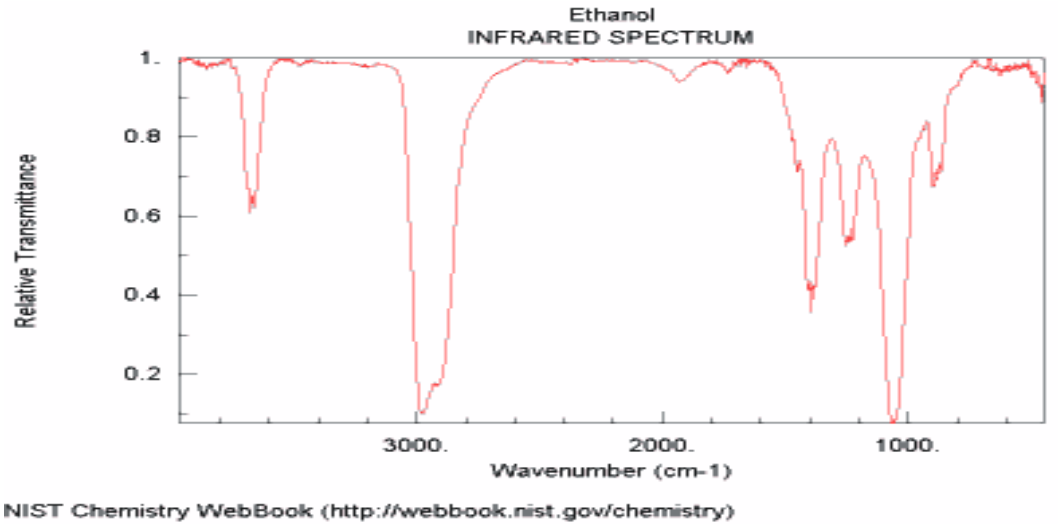
بما أن الجزيئات تحتوي على مجموعة من الذرات مترابطة برابطة معينة، و الارتباط يكون بين الإلكترونات الخارجية للذرات لهذا نجد أن أطيافها تختلف عن اطياف الذرات.

إنه لمن السهل أن نميز بين الإشعاع الممتص أو المنبعث أهو للذرة أم للجزيئ :

1. فالجزيئة تعطي حزمة أطياف بينما الذرة تعطي طيفا خطيا
2. اختلاف في فرق الطاقة بين المستويات الإلكترونية للذرة و الجزيئة

IV.4. تمثيل طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء IR

عندما تمتص جزيئة ما طاقة (من رتبة الطاقة الحرارية) تصبح في حالة اهتزازية مثارة، حيث يحدث تغير في عزم ثنائي الاستقطاب حال اهتزازها ، حيث تسجل هذه الامتصاصات على مسجل بدلالة العدد الموجي $\bar{\nu}$ بالشكل التالي.



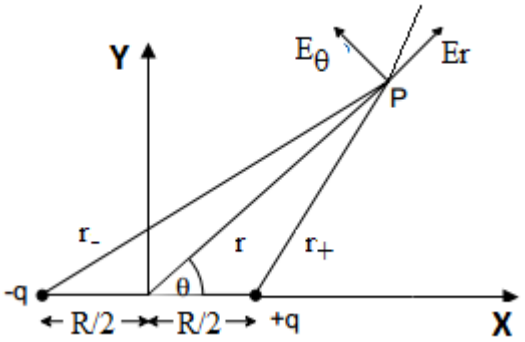
IV.5. اطياف اهتزاز الجزيئات

IV.1.5. مقدمة:

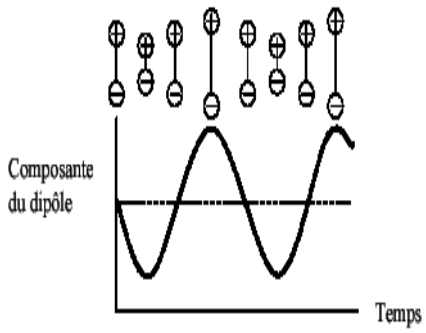
تستخدم المطيافية تحت الحمراء لتحديد كم اهتزازات الجزيئة التي تمتص الطاقة الكهرومغناطيسية المختارة من مصدر الحزمات العريضة للأشعة IR.

يحدث عند اهتزاز الجزيئة تغير في توزيع الشحنات مقارنة بالأصل ، ويعتمد هذا على تركيب الجزيئة و لذلك فإنه ليست كل الاهتزازات فعالة للأشعة تحت الحمراء ، بينما الاهتزازات التي تكون فعالة هي التي تؤدي إلى تغير عزم ثنائي الاستقطاب الكهربائي.

نعتبر جزيئة HCl والتي لها عزم ثنائي قطب كهربائي دائم والذي سعته تتغير بالاهتزاز ، إن اهتزاز المجال الكهربائي للضوء يكون طورا مع انماط اهتزاز الجزيئة ، و بالتالي فالجزيئة تستطيع أن تمتص كمية الإشعاع .إذا التفاعل بين عزم ثنائي القطب الكهربائي للجزيئة والحقل الكهربائي للإشعاع الكهرومغناطيسي لـ (IR) يؤدي إلى عملية الامتصاص و لكي يحدث هذا الأخير يجب أن يكون مشتق عزم ثنائي القطب بالنسبة لطول الرابطة الجزيئية (r) لا يساوي الصفر $\frac{d\vec{P}}{dr} \neq \vec{0}$.

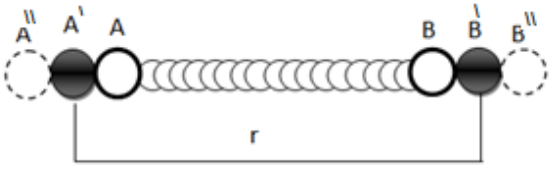


عزم ثنائي القطب الكهربائي



اهتزاز ثنائيات الاقطاب الكهربائية

IV.2.5. حالة جزيئة ثنائية الذرة



جزيئة ثنائية الذرة

نعتبر ذرتين A و B داخلتين في تركيب جزيئ ثنائي الذرة ، ونتيجة الأفعال المتبادلة بين الالكترونات يكون لكل من نواتي الذرتين مركز توازن خاصا بها ويمكنهما الاهتزاز حول مركز توازنهما.

$r_0=r_e$: المسافة بين مركز توازن النواتين

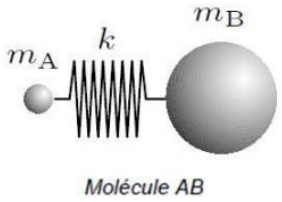
r : المسافة بين النواتين لأي وضع اهتزازي

ومن أجل الاهتزازات الصغيرة عند وضع التوازن فإن القوى المؤثرة تتناسب مع Δr ، $\Delta r = r - r_e$.

و حسب قانون هوك (la loi de HOOKE) فإن $F \propto \Delta r$ ، حيث أن : $F = -K\Delta r = -K(r - r_e)$.

تقارب النواتين $(r - r_e) < 0$ هذا يعني أن $F > 0$ تدافع

تباعد النواتين $(r - r_e) > 0$ هذا يعني أن $F < 0$ تجاذب



Molécule AB

و اهتزاز النابض يعطى بواسطة loi de HOOKE على الشكل التالي: $\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{K}{\mu}}$،

حيث : $\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$.

μ : الكتلة المختزلة، ν: تواتر الاهتزاز و K: ثابت القوة.

تكون عبارة الطاقة الكامنة في حالة القوى المرنة وشبه المرنة على الشكل التالي:

$V(r) = \frac{1}{2}K(r - r_e)$ ، و يكون منحنى الطاقة الكامنة (الشكل 1).

في الجزيئات لا نستطيع تطبيق loi de HOOKE مباشرة ،

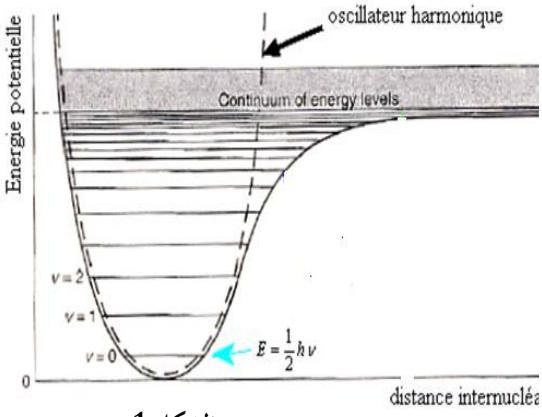
و لكن نستخدم ميكانيك الكم و الذي برهن أن الطاقة الكلية لاهتزازات النوى E_V لا يمكن أن تأخذ عند وجود القوى شبه المرنة إلا قيما متقطعة. $E_V = \left(V + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_e = \left(V + \frac{1}{2}\right)h\nu_e$

حيث V عدد صحيح يأخذ القيم التالية:

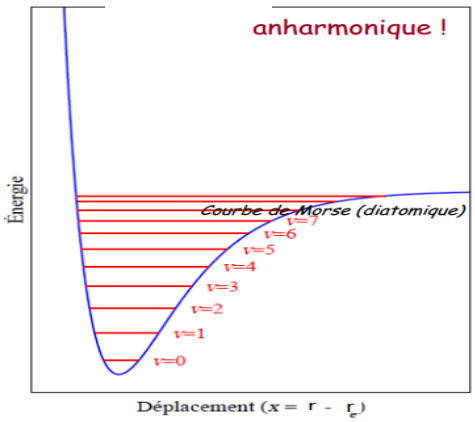
$V = 0.1.2.3 \ldots\ldots\ldots \infty$، ويسمى العدد الكوانتي الاهتزازي

و $\upsilon_e = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{K}{\mu}}$ ، حيث: μ : الكتلة المختزلة

و K: ثابت القوة (عامل الصلابة للمادة) في حالة التركيب الجزيئي و حدته هي: $K\left[\frac{N}{m}\right]$. إن العلاقة الأخيرة تعطي سلسلة من السويات الاهتزازية تبعد عن بعضها البعض بمقدار واحد هو $\hbar\omega$ كما نجد أن أشد السويات عمقا هي أقل السويات الاهتزازية طاقة وهي توافق $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega_e$ و معنى ذلك أنه لا توجد سوية طاقتها الاهتزازية تساوي صفر، وهذا في حد ذاته يعني أن النوى الداخلة في تركيب ذرات الجزيئات لا تكف عن الاهتزاز ، فهي دوما تهتز بسعة لا تساوي الصفر.



الشكل 1



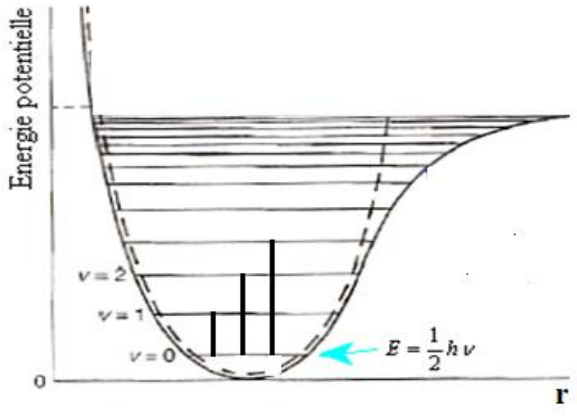
السويات الإهتزازية في الجزيئ

IV.6. امتصاص الأشعة من قبل الجزيئة و قواعد الإختبار للإنتقالات الاهتزازية

قاعدة 1. لكي تمتص جزيئة ما الأشعة IR كطاقة اهتزازية مهيجة لابد وأن يحدث في الجزيئة تغير في عزم الاستقطاب اثناء الاهتزاز ، فالجزيئات المتناظرة لا يحدث فيها امتصاص مثل: H_2, N_2, O_2 ، وذلك لأن مراكز الشحن السالبة والموجبة منطبقة أي لا يوجد تغير في الاستقطاب. أما بالنسبة للجزيئات غير المتناظرة .CO, HCl, NH ، فلا تنطبق مراكز الشحن السالبة على الموجبة لذلك فهي تملك عزم استقطاب.

قاعدة 2. إن الانتقالات الممكنة بين السويات الاهتزازية تخضع لقواعد الانتقاء و التي حدد ها الميكانيك الكوانتي ، فالانتقال الممكن لامتصاص الأشعة IR يحدث عندما يتحقق مايلي: $\Delta V = +1$ و الإصدار عند $\Delta V = -1$

إن الانتقالات الممكنة هي التي تحدث بين السويات المجاورة و حسب قاعدة الاصطفاء أعلاه فإن الانتقال المسموح هو الانتقال 1 من $V_0 \longrightarrow V_1$ والتردد الموافق له يسمى بالتردد الأساسي ، أما الإنتقالان 2 و 3 فلا يحدثان حسب القاعدة السابقة، إلا أنه في أغلب الجزيئات ذات اهتزاز توافقي تام ، فإن الانتقال 2 يحدث بترددات ضعف التردد الأساسي و 3 ثلاثة اضعاف التردد الأساسي وبالتالي فالانتقالات 2 و 3 يطلق عليها الضعف الأول و الضعف الثاني.

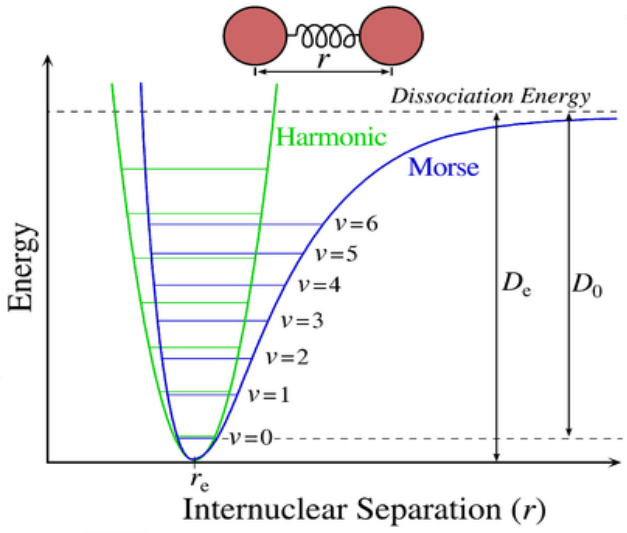


الحالات الاهتزازية الموافقة لاسلوب الاهتزاز العادي

IV.7. حساب طاقة التفكك D_e و الحرارية D_0

إن الجزيئات الثنائية الحقيقية لا تسلك سلوكا توافقيا بشكل دقيق، لكن عندما تكون قيمة $(r-r_e)$ صغيرة جدا فتسلك الجزيئات سلوكا توافقيا وبزيادة الإزاحة تبدأ الجزيئات بالانحراف عن السلوك التوافقي حيث تعمل كمهتز لاتوافقي anharmonic oscillator إلى أن تصل إلى قيمة محدودة تتفكك فيها الجزيئة إلى الذرات المكونة لها وتدعى الطاقة الكامنة عند هذه النقطة بطاقة التفكك dissociation energy De.

لقد أقترحت دوال جهد عديدة تتفق مع المنحنى التجريبي على نحو أفضل، ولعل أشهرها هي دالة جهد مورس (Morse Potential Function) (الشكل 1.IV) نسبة إلى العالم الذي اقترح الدالة : $V(r) = D_e\left(1 - e^{-a(r-r_e)}\right)^2$ و $a = \sqrt{\frac{k}{2D_e}}$ ، حيث إن a ثابت خاص بمستويات الطاقة الالكترونية للجزيئة، أما V(r) فهي الطاقة الكامنة للآصرة. و يتضح من المعادلة إن قيمة V(r) تقترب من De عندما تقترب (r) من ما لانهاية وهذا مطابق للتصرف الحقيقي للجزيئات ثنائية الذرة.



الشكل 1.IV: منحنى الطاقة الكامنة لجزيئة ثنائية الذرة (منحنى جهد مورس)

و يمكن كتابة معادلة الطاقة للمتذبذب (المهتز) اللاتوافقي باستعمال معادلة شرودينغر و معادلة الجهد اللاتوافقية لـ(مورس) للحصول على مستويات الطاقة الاهتزازية بدلالة العدد الكمي الاهتزازي (V=2,1,0...) كالأتي:

$E_{vib} = h\upsilon_e\left(V+\frac{1}{2}\right) - h\upsilon_e\chi_e\left(V+\frac{1}{2}\right)^2 + \upsilon_e y_e h\left(V+\frac{1}{2}\right)^3$ ..... ، حيث أن (E_{vib}) يمثل طاقة المستوي الاهتزازي، (υ_e) التواتر الاهتزازي في الحركة اللاتوافقية، (χ_e) ثابت اللاتوافقية (Anharmonic constant) .

حيث أن: $\nu_e = \frac{a}{2\pi}\sqrt{\frac{2D_e}{\mu}}$

و من معادلة الطاقة يمكن أن نستخرج عدد مستويات الطاقة الإهتزازية ($v = 0, 1, 2, \ldots v_{max}$)

1.7.IV.عدد مستويات الطاقة

نلاحظ من علاقة الطاقة السابقة أنه عندما تزداد V فإن الطاقة تزداد أيضا أي أن تفريق المستويات يتناقص حتى ينعدم ، حينها الطاقة تساوي إلى طاقة التفكك D_e ، أين يكون الكمون كبير ومنه نستطيع تحديد العدد الأعظمي للمستويات في الكمون المعطى. $\Delta E_V = E(V+1) - E(V) = h\nu_e - 2h\nu_e\chi_e(V+1)\Delta E_V$

نجد القيمة العظمى للمستويات عندما: $\Delta E_V = 0$ ، أي أن: $V_{max} = \frac{1}{2\chi_e} - 1$

وطاقة التفكك (De) تعطى تقريبا بالمعادلة التالية: $D_e \cong \frac{h\nu_e}{\chi_e}$ ، ومنه نجد $V_{max} = \frac{2D_e}{h\nu_e} - 1$.

أما قواعد الاختيار للانتقالات الاهتزازية اللاتوافقية فهي: $\Delta V = \pm 2, \pm 3$ .... علما أن الانتقالات $\Delta V = \pm 2, \pm 3$ .... ، تكون ضعيفة جدا و تسمى بالحزم فوق الأساسية (Over tone bands) وترددتها تساوي تقريبا مضاعفات ترددات الحزمة الأساسية (Fundamental Band).

ومنه يكون لدينا: $D_0 = D_e - \frac{1}{2}h\nu_e$.

8.IV. حساب ثابت القوة

ليكن لدينا مستويين إهتزازين متجاورين V و V+1 فطاقة الإمتصاص بين المستويين تكون بالشكل التالي:

$\Delta E_V = E_{V+1} - E_V$. حيث أن: $E_V = \left(V+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega$ و $E_{V+1} = \left(V+\frac{3}{2}\right)\hbar\omega$

أي أنّ : $\Delta E_V = E_{V+1} - E_V = \hbar\omega = \hbar\sqrt{\frac{K}{\mu}}$ ، ومنه : $K = 4\pi^2\mu\bar{\upsilon}^2C^2$

μ : الكتلة المختزلة و تقاس بالكيلوغرام و K : ثابت القوة و حدته ، $\left[\frac{N}{m}\right]$.

IV.1.8. تأثير K على الإهتزاز

تواتر الاهتزاز يتناسب مع ثابت القوة K، حيث نرى من الجدول أدناه أنه كلما زادت قوة الرابطة يزداد تواتر الاهتزاز.

الرابطة	≡C-H	=C-H	- C-H
$\bar{\upsilon}(cm^{-1})$.	3300	3100	2900
K [Nm^{-1}]	593	523	458
نوع الرابطة	sp-s	sp^2-s	sp^3-s
طول الرابطة (A°)	1.08	1.10	1.12

IV.2.8. تأثير μ على الإهتزاز

تواتر الاهتزاز يتناسب عكسيا مع الكتلة المختزلة μ ، حيث نرى من الجدول أدناه أنه كلما زادت الكتلة المختزلة يتناقص تواتر الاهتزاز.

الرابطة	C-H	C-C	C-F	C-Cl	C-Br	C-I
$\bar{\upsilon}(cm^{-1})$.	0.15	0.99	1.21	1.48	1.73	1.82
μ (Kg) * 10^{-26}	3030	1100	1000	750	600	450

IV.9. أطياف دوران الجزيئات

تأخذ طاقة الدوران في الجزيئات ثنائية الذرة المتماسكة كما يدل الميكانيك الكوانتي، أي حلول معادلة شرودينغر إلى مايلي:

$E_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I}J(J+1)$ ، حيث يدعى كل من:

- العدد J بالعدد الكواتي الدوراني، و هو يأخذ القيم التالية: (J=0 .1 .2…)
- I : عزم عطالة الجزيئ $I = \sum_i m_i r_i^2$ ، حيث m_i كتلة الذرة i و r_i بعدها عن محور الدوران.

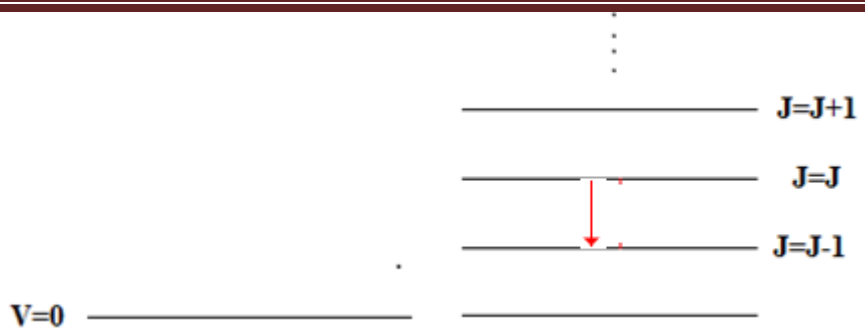
و يعرف الحد الطيفي $F(J)$ بالشكل التالي: $F(J) = \frac{E_r}{hC} = \frac{h}{8\pi^2 IC}J(J+1) = BJ(J+1)$.

حيث الثابت B : يدعى ثات الدوران و وحدته وحدة التردد و يساوي: $B = \frac{h}{8\pi^2 IC}$

إن الانتقالات الدوارنية بين السويات الدورانية اتخضع لقواعد الاصطفاء التالية:

- $\Delta J = -1$ عملية إنبعاث
- $\Delta J = +1$ عملية امتصاص

و لحساب تواتر امتصاص الإشعاع الممتص من طرف الجزيئة، نفرض أنه لدينا جزيئ ثنائي الذرة موجود في الحالة الالكترونية الأساسية و في أخفض السويات الاهتزازية (V=0)، كما هو موضح بالشكل أدناه.



نقوم بحساب فرق طاقة الامتصاص بين سويتين دورانيتين متجاورتين مميزتين بالعددين $J = \grave{J}$ و $J = \grave{J} - 1$

$\begin{cases} E_r(\grave{J}) = hCB\grave{J}(\grave{J}+1) \\ E_r(\grave{J}-1) = hCB\grave{J}(\grave{J}-1) \end{cases}$ ومنه نجد الفرق في الطاقة: $\Delta E_r = 2hCB\grave{J}$ ، و لدينا ايضا: $\Delta E_r = hC\overline{\upsilon}$.

و منه نحصل على العبارة التالية: $\overline{\upsilon} = 2B\grave{J} = 2B(J+1)$

نلاحظ من العلاقة الأخيرة أن : $\grave{J} = 0$ توافق أخفض سوية طاقية، حيث لا يمكن أن يوجد انتقال منها إلى سوية أخفض.

إن العلاقة $\overline{\upsilon} = 2B(J+1)$ تعطي سلسلة من الخطوط الطيفية تقع على أبعاد متساوية بعضها عن بعض وهذا الفرق مساويا إلى $\Delta\overline{\upsilon} = 2B$.

IV.10. أطياف دوران – اهتزاز للجزيئات الثنائية الذرة

نفرض أنه لدينا سويتان اهتزازيتان (V=0) و (V=1) تعودان إلى نفس الحالة الالكترونية لجزيئ ثنائي ذرة ، بحيث تتحلل كل سوية من هاته السويات نتيجة الدوران إلى سلسلة من السويات الدورانية تتميز بالأعداد الكوانتية $\grave{J}$ و J ، كما هو موضح بالشكل أدناه.

أثناء الانتقال من احدى السويات الدورانية المتواجدة في الحالة الاهتزازية الطبيعية إلى السويات الدورانية المتواجدة في الحالة الاهتزازية المثارة الأولى يكون امتصاص تواتره υ ، حيث أنَّ: $\overline{\upsilon} = \frac{\Delta E_V}{hC} + \frac{\Delta E_r}{hC}$ ، و منه: $\overline{\upsilon} = \overline{\upsilon}_V + \frac{\Delta E_r}{hC}$

حالة الامتصاص في هذه الحالة تحقق القاعدة التالية: $\Delta J = \pm 1$.

<u>الحالة $\Delta J = +1$</u>

يتم الانتقال في هذه الحالة بين السويتين $\grave{J}$ و $(\grave{J}-1)$

$\begin{cases} E_r(\grave{J}) = hCB\grave{J}(\grave{J}+1) \\ E_r(\grave{J}-1) = hCB\grave{J}(\grave{J}-1) \end{cases}$ ، ومنه نجد الفرق في الطاقة: $\Delta E_r = 2hCB\grave{J}$.

ومنه $\frac{\Delta E_r}{hC} = 2B\grave{J} = 2B(J+1)$ ، بالتعوض في المعادلة التالية: $\overline{\upsilon} = \overline{\upsilon}_V + \frac{\Delta E_r}{hC}$ ، نجد: $\overline{\upsilon} = \overline{\upsilon}_V + 2B\grave{J}$ ، يسمى هذا بالفرع R ، حيث أول خط يظهر عند $\grave{J} = 1$.

ومنه نستطيع كتابة المعادلة الأخيرة بالشكل التالي: $\overline{\upsilon}_R = \overline{\upsilon}_V + 2B\grave{J}$.

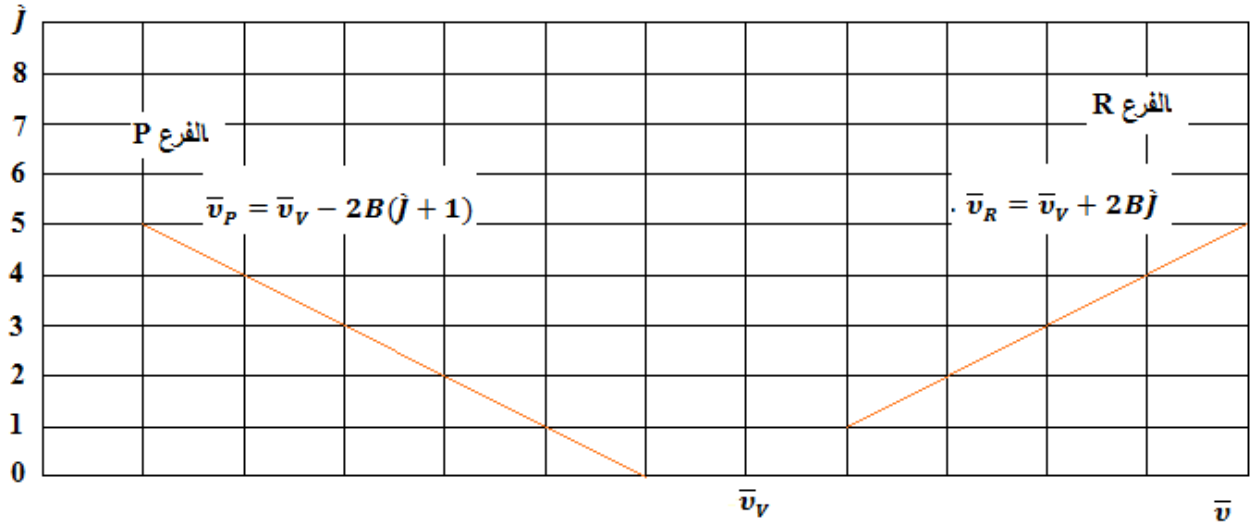
الحالة $\Delta J = -1$

يتم الانتقال في هذه الحالة بين السويتين $\grave{J}$ و $(\grave{J}+1)$

$\begin{cases} E_r(\grave{J}) = hCB\grave{J}(\grave{J}+1) \\ E_r(\grave{J}+1) = hCB(\grave{J}+1)(\grave{J}+2) \end{cases}$ **، ومنه نجد الفرق في الطاقة:** $\Delta E_r = 2hCB\grave{J}$.

ومنه $\frac{\Delta E_r}{hC} = -2B(\grave{J}+1)$ **، بالتعوض في المعادلة التالية:** $\overline{\upsilon} = \overline{\upsilon}_V + \frac{\Delta E_r}{hC}$ **، نجد:** $\overline{\upsilon} = \overline{\upsilon}_V + 2B\grave{J}$ **، يسمى هذا بالفرع P ، حيث أول خط يظهر عند** $\grave{J} = 0$.

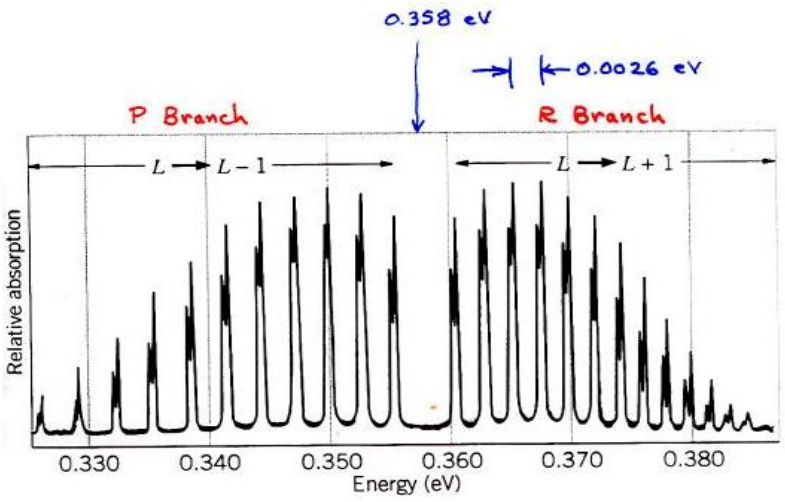
ومنه نستطيع كتابة المعادلة الأخيرة بالشكل التالي: $\overline{\upsilon}_P = \overline{\upsilon}_V - 2B(\grave{J}+1)$.



تبتعد الخطوط عن بعضها البعض في كل من الفرعين بالمقدار 2B كما تبتعد بدايتا الفرعين الواحد عن الآخر مسافة أفقية قدرها 4B.

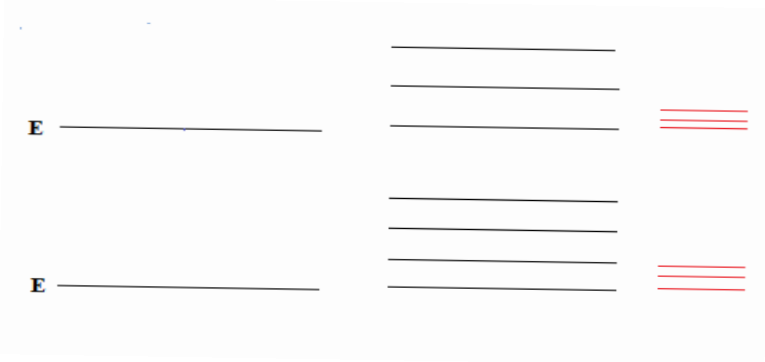
تقع خطوط الفرع P في جهة التواترات المنخفضة أي الأطوال الموجية الأطول بالنسبة للتواتر الاهتزازي $\overline{\upsilon}_V$، أما خطوط الفرع R فتقع في جهة الأطوال الموجية الأقصر.

مثال حالة دوران – اهتزاز لجزيئة HCl



The molecular absorption spectrum of HCl.

أما عندما تتواجد الجزيئة في الحالة المثارة إلكترونيا و اهتزازيا كما في الشكل أدناه



أثناء الانتقال من احدى السويات الدورانية المتواجدة في الحالة الالكترونية الأساسية إلى السويات الدورانية المتواجدة في الحالة المثارة يكون امتصاص تواتره υ ، حيث أنَّ: $\overline{\upsilon} = \frac{\Delta e}{hC} + \frac{\Delta E_V}{hC} + \frac{\Delta E_r}{hC}$ ، و منه: $\overline{\upsilon} = \overline{\upsilon}_{eV} + \frac{\Delta E_r}{hC}$

في هذه الحالة نجد أنَّ القوى المتبادلة مابين النوى تختلف باختلاف التشكيل الالكتروني ، و بالتالي تغير المسافة r_0 بين موضعي التوازن ، اي يصبح هناك تغير في عزم عطالة الجزيئة، و لذلك فإن ثابت الدوران يختلف من أجل مجموعتي السويات الدورانية.

يتحقق الانتقال الممكن لحالة الامتصاص عندما تكون الجزيئة في حالة إثارة إلكترونية بالحالة التالية: $\Delta J = 0, \pm 1$.

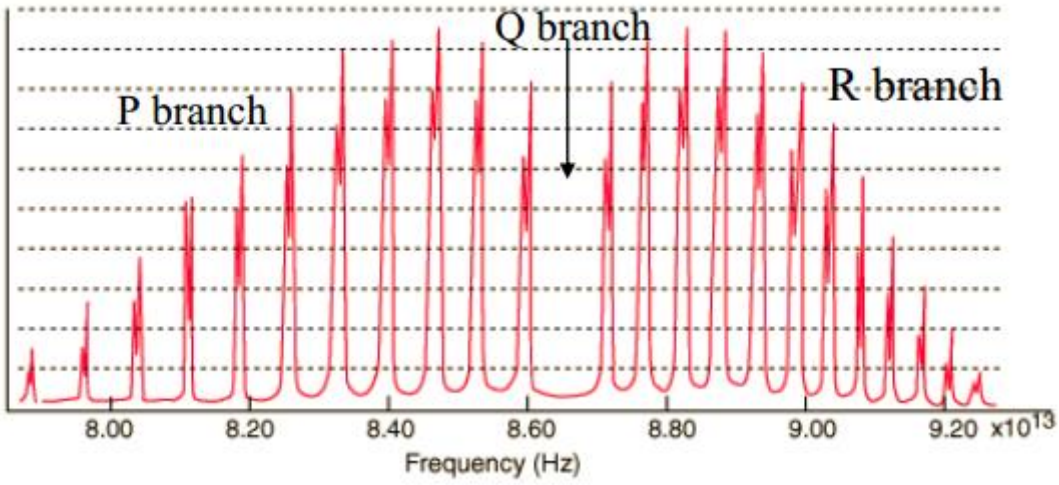
ويصبح لدينا في هذه الحالة ثلاثة فروع و هي:

- الفرع R و يتحقق عندما $\Delta J = +1$
- لفرع P و يتحقق عندما $\Delta J = -1$
- لفرع Q و يتحقق عندما $\Delta J = 0$

<u>الفرع R</u> $$\overline{\upsilon}_R = \overline{\upsilon}_{eV} + (\grave{B} - B)(\grave{J})^2 + (\grave{B} + B)\grave{J}$$

<u>الفرع P</u> $$\overline{\upsilon}_P = \overline{\upsilon}_{eV} + (\grave{B} - B)(\grave{J} + 1)^2 + (\grave{B} + B)(\grave{J} + 1)$$

<u>الفرع Q</u> $$\overline{\upsilon}_Q = \overline{\upsilon}_{eV} + (\grave{B} - B)(\grave{J})^2 + (\grave{B} - B)\grave{J}$$



IV.11.امتصاص الأشعة تحت الحمراء

عندما تمتص جزيئات المادة الأشعة تحت الحمراء ، فيحدث اثارة لذرات المادة نتيجة لهذه الطاقة الممتصة ، وهذه الاثارة تكون في صورة اهتزاز vibration لذرات هذه المادة أي يحدث انتقال اهتزازي vibrational transition للذرات بالنسبة لبعضها البعض في الجزيء ، مما يؤدي الى تغير دوري في طول الروابط الكيميائية ، أو تغير في الزوايا بين الروابط الكيماوية في الجزيء ، وقد تنتج كل حركة اهتزازية من حركة ذرتين أو قد تشمل مجموعة من الذرات. وتتوقف طول الموجة أو التردد الذي يحدث عنده هذا الامتصاص على العوامل التالية:

- كتلة الذرة relative mass
- قوة الروابط المكونة للجزيء bond strength
- الشكل الهندسي للذرات في الجزيء atomic geometry

وبذلك يمكن القول أن طاقة الأشعة الممتصة و المسببة لأي من الانتقالات الاهتزازية في الجزيئ ، تعتمد على نوع الذرات ، وطبيعة الروابط الكيميائية المشتملة في الحركات الاهتزازية. ويتوقف عدد الانتقالات الاهتزازية في الجزيء ، على عدد الذرات المكونة له. وكذلك على التوزيع الفراغي للجزيء ، بمعنى هل الجزي خطي linear molecule أو غير خطي .

عدد الانتقالات الاهتزازية في حالة الجزيئات الخطية = $3N - 5$

عدد الانتقالات الاهتزازية في حالة الجزيئات غير الخطية = $3N - 6$ ، حيث: N تمثل عدد ذرات الجزيء.

وتمثل الانتقالات الاهتزازية مستويات الطاقة الاهتزازية في الجزيء حيث يمثل كل انتقال اهتزازي مستوي طاقة اهتزازي. وينتقل الجزيء من مستوى الطاقة الاهتزازي الأدنى ground vibrational state الى مستويات الطاقة الاهتزازية الأعلى excited vibratioal state ، وبذلك نقول: لقد تم حدوث حركة اهتزازية للجزيء نتيجة لامتصاص طاقة الأشعة تحت الحمراء، ونتيجة لحركة الذرات ، وتذبذبها في الجزيئ ، واختلاف كتلة الذرات المعينة وقوة الروابط بينها فان درجة ترددات التذبذب vibrational frequencies تختلف من جزيء الى آخر معطية ما يعرف بالبصمة finger print ، والتي تميز كل جزيء عن الآخر بمعنى أن كل جزيء له finger print vibrations خاص به، كما أن هناك تذبذبات أخرى تتوقف على نوع المجاميع الفعالة في الجزيء.

IV.12..أنواع الاهتزازات الجزيئية Types of molecular vibrations

IV.12.1.الاهتزاز بالتمدد والانكماش Stretching vibrations

ينشأ الاهتزاز بالتمدد والانكماش بين ذرتين مرتبطتين معا ، ويكون هذا التمدد والانكماش على نفس محور الرابطة بين الذرتين along the bond axis أي تغيير المسافة بين الذرتين دون تغيير المحاور أو الزوايا بين الروابط، ويمكن تشبيه هذا الاهتزاز بين ذرتين في جزيء ما بحركة كرتين متصلتين بأي نابض مرن بحيث يمكن للنابض أن يسمح للذرتين أن تبتعدا عند شد السلك و تقتربا عند تركه. و ينقسم الاهتزاز بالتمدد والانكماش الى نوعين:

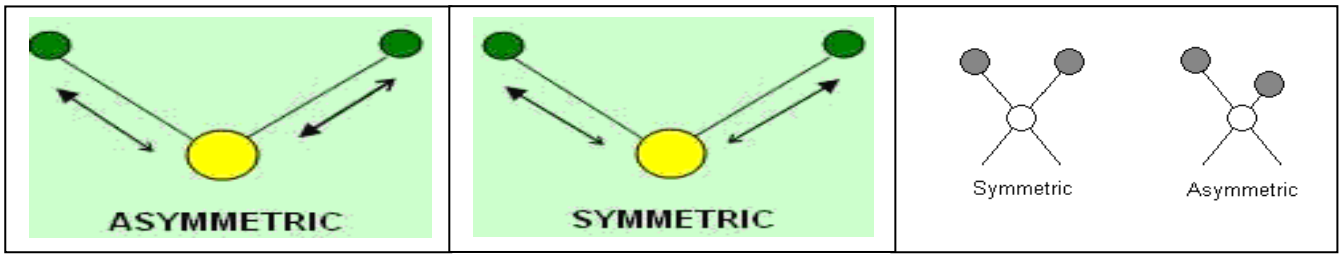
- تمدد و انكماش اهتزازي بسيطا أو معزول isolated stretching

هذا النوع يشمل تمدد رابطة واحدة فقط ، مثل: الرابطة الفردية في جزيء حمض الهيدرو كلوريك H−Cl أو الرابطة الكربونيلية C=O− في الأسيتون.

- تمدد و انكماش اهتزازي مزدوجا coupled stretching

هذا النوع يشمل تمدد رابطتين أو أكثر في نفس الوقت ، مثل: تمدد الرابطتين في جزيء الميثيلين H–C–H حيث نجد ذرة كربون ترتبط بذرتي هيدروجين أي رابطتين، وهنا يحدث نوعين من التمدد والانكماش الاهتزازي المزدوج:

1. تمدد و انكماش مزدوج متماثل symmetrical stretching (νs) وفيه يحدث تمدد أو انكماش للرابطتين في نفس الوقت شكل(IV.2.).
2. تمدد وانكماش مزدوج غير متماثل asymmetrical stretching (νAs) وفيه تتمدد احدى الروابط بينما تنكمش الأخرى في نفس اللحظة وبطريقة متزامنة كما يتضح من شكل (IV.2.).



شكل (IV.2.): التمدد والانكماش المزدوج المتماثل وغير المتماثل. Stretching vibrations

IV. 2.12. الاهتزاز بالانحناء Bending vibrations

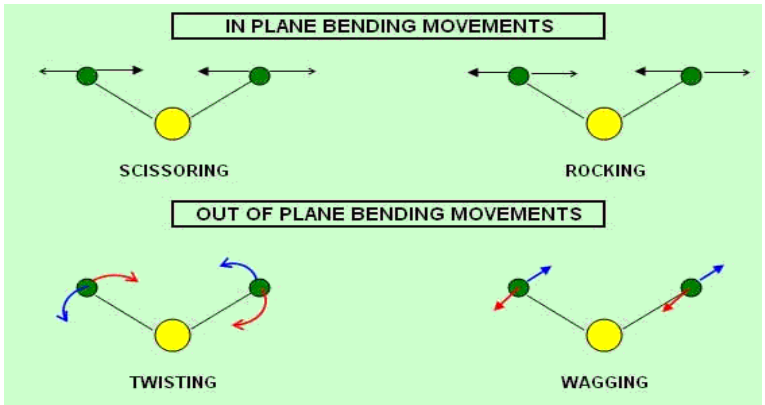
هذه الترددات يتغير فيها زوايا الروابط (الزاوية بين الرابطتين) ، مما يؤدي الى حركة الذرات في اتجاه آخر غير اتجاه محور الرابطة ، وقد تكون حركة الذرات في مستوى الرابطتين أو خارج مستوى الرابطتين. وينقسم الاهتزاز بالانحناء الى أربعة أنواع:

أ . اهتزاز Rocking : حيث تتأرجح الوحدة التركيبية الى الخلف والى الأمام في نفس مستوى الاتزان in the same plane كما يتضح في الشكل (IV.3.)

ب . حركة مقص Scissoring : حيث تتقارب وتتباعد الذرتان الغير مرتبطتان سويا بالنسبة لبعضهما بحركة تشبه حركة المقص في نفس مستوى الاتزان in the same plane كما في شكل (IV. 3.4).

جـ . تأرجح Wagging: حيث تتأرجح الوحدة التركيبية (الغير خطية) ثلاثية الذرة الى الخلف والى الأمام خارج مستوى الاتزان المشكل من الذرة وروابطها out of plane bending كما في شكل (IV.3.).

د . التواء Twisting: حيث تلف الذرات حول الرابطة بينها وبين باقي الجزيء خارج مستوى الاتزان out of plane كما في شكل (IV.3.).



الشكل IV.3.: أشكال الاهتزاز بالانحناء Bending Vibrations

وفي اطار الجزيئات المتعددة الذرات تتردد هذه الذبذبات المختلفة بقيمة محددة ، أي أن ترددات التمدد والانحناء الجزيئي مقننة quantized . وعند تعرض الجزيء للأشعة الكهرومغناطيسية ذات نفس تردد الذبذبة الجزيئية يحدث الامتصاص ، وتتوافق الموجات وتزداد سعة التردد ، وعندما يعود الجزيء الى الاستقرار ، فان الطاقة الفائضة تتسرب على هيئة حرارة.

IV.13. النمط الاهتزازي Modes of vibration

يمكن التكهن بعدد قمم الامتصاص لجزيء معين ، بتقدير عدد الذبذبات الجزيئية المسموح بها في الجزيئات متعددة الذرات، ففي الجزيء المتعدد الذرات يوجد عدد N من الذرات ، بذلك يمكن تحديد موضع كل ذرة في الفراغ بتحديد قيم المحاور الثلاثة ، أي أننا نحتاج لتعريف 3N قيمة لتحديد موضع جميع ذرات الجزيء أي أن للجزيئ 3N درجات حرية: و من القيم الثلاث هذه تحدد الانتقالات الجزيئية كوحدة متكاملة ، وهناك ثلاث درجات أخرى لوصف دوران الجزيء عندما لا يكون خطيا وهكذا يؤخذ للجزيء غير الخطي 3N-6 نوع من التذبذب العادي والتي تمتص الأشعة الكهرومغناطيسية ، وبما أن الجزيئات الخطية تتطلب محورين فقط لوصف دورانها فان لها 3N-5 نوع من التذبذبات.

أننا نلاحظ أن للجزيئات عدد أكبر من الذبذبات عن القيمة المحسوبة سواء 3N-6 أو 3N-5 ، وأحيانا يكون عدد الذبذبات أقل من القيمة المحسوبة ويمكن تفسير ذلك كالآتي: في حالة العدد الزائد من ذبذبات الامتصاص يرجع السبب الى:

1. الايقاعات المتراكمة combination tones 2- التسميعات over tones 3- ايقاعات الاختلاف difference tones

في حالة العدد الأقل من ذبذبات الامتصاص يرجع السبب الى:

- للجزيئات المتماثلة بحيث لا يتأثر قيمة عدم الاستقطاب الكهربي بامتصاص الاشعاع الكهرومغناطيسي.
- قد تتماثل بعض الترددات المعينة في حالة الجزيئات عالية التماثل وهنا تتولد ذبذبة واحدة فقط.
- شدة تضاهي بعض الذبذبات حتى يصعب تفرقتها بالأجهزة المتاحة.
- شدة ضعف بعض الذبذبات حتى يصعب تسجيلها بالأجهزة المتاحة.
- بعض الذبذبات الأصلية تنحرف عن نطاق تسجيل الجهاز المستعمل.

IV.14. التغيرات في طاقة الدوران Rotational energy change

يتولد عن امتصاص الاشعاع في نطاق IR و microwaves تغيرات في طاقة الدوران فقط و لا يحدث ذلك الا عند حدوث تغير في عزم الاستقطاب Dipole moment أثناء الدوران . ولذلك لابد أن يمتلك الجزيء عزم استقطاب مستديم ، ولا تسجل الانتقالات الدورانية الخالصة الا في حالة الغازات ، و يقل تحديد الانتقالات الدورانية للسوائل والجوامد فتتفلطح broaden بدلا من اعطاء خطوط حادة مستديمة sharp

IV.15.الاستضواء fluorescence

عندما تمتص المادة الاشعاع الكهرومغناطيسي فانها تثار وتزداد طاقتها ، ويمكن لهذه المادة المثارة – بعد ذلك – أن تبث فوتونات مختلفة الطاقة حتى تصل الى الحالة المستقرة ، أي أنه عند عودة تلك الجسيمات الى مستويات الطاقة الأقل تشع فوتونات ذات طاقة محددة وطول موجة موحد ، ولكن في بعض الأحيان يمتص النظام المشع كم عالي من الطاقة والذي يثير بعض من الأليكترونات الى مستويات الطاقة الأعلى بكثير من مستوى استقرار الجزيء ، وفي هذه الحالة يمكن للنظام العودة الى مستوى الاستقرار مباشرة باطلاق فوتونات لها نفس طاقة الفوتونات الممتصة أو يمكن للأليكترونات العودة الى الحالة المستقرة على مراحل متسلسلة باطلاق فوتونات ذات طاقة مقابلة لفرق الطاقة بين مختلف المراحل أي ذات طاقة أقل وطول موجة أطول من الممتصة أصلا وهذا ما يعرف بالاستضواء (الفلورة) fluorescence

IV.16.مستويات الطاقة الاهتزازية Vibrational energy levels

ان الانتقالات الاهتزازية في الجزيء لا تتم بصورة عشوائية ولكنها تحدث بتردد معين (تردد الحركة الاهتزازية vibrational frequency) والذي يحكم بكتلة الذرات وقوة الرابطة الكيميائية المشتملة في الحركة الاهتزازية كما ذكرنا ، وعلى ذلك فان كل حركة اهتزازية تمثل مستوى طاقة اهتزازيا في الجزيء ، وكما سبق أن ذكرنا أيضا فان عدد هذه المستويات هو 3N−5 أو 3N−6 في الجزيئات الخطية وغير الخطية على التوالي.

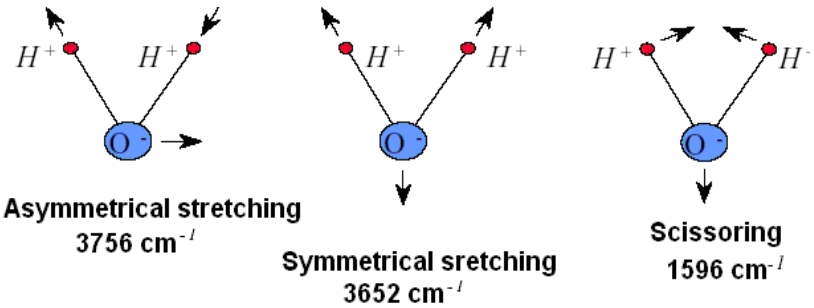
وعلى ذلك فانه في الاهتزاز الجزيئي ينتقل الجزيء من مستوى الطاقة الاهتزازي الأدنى الى أحد مستويات الطاقة الاهتزازية الأعلى.

الجزيئات في حالتها العادية على درجة حرارة الغرفة توجد عادة في مستوى الطاقة الاهتزازي الصفري v = 0 وهو مستوى فردي ، وعندما يمتص الجزيء طاقة في نطاق الأشعة تحت الحمراء فيحدث الانتقال الاهتزازي بحيث يكون التغير في رقم الكوانتم الاهتزازي يساوي الوحدة $\Delta v = 1$ أي أن الانتقال يتم من v=0 الى v=1 ويطلق على هذا الانتقال الاهتزازي الأساسي fundamental vibration وهو عادة الانتقال الذي يشاهد في طيف الامتصاص للأشعة تحت الحمراء.

IV.16.1. مستويات الطاقة الاهتزازية في جزيء الماء

من المعروف أن جزيء الماء غير خطي ويحتوي على ثلاث ذرات وبذلك يحتوي مستوى الطاقة الاهتزازي الأول v=1 على ثلاثة مستويات وذلك لأن: عدد مستويات الطاقة الاهتزازية في الجزيء غير الخطي هي 3N−6 ، وعلى ذلك يكون عدد مستويات الطاقة الاهتزازية في الماء تكون، 3 = 6− (3 x 3) = 3N−6 ، وبذلك يتضح من رسم الـ IR لجزيء الماء الموضح باشكل (4.4) ثلاثة حركات اهتزازية وهي:

1. تمدد وانكماش متماثل Symmetrical stretching ν_s OH ($3652\ cm^{-1}$)
2. تمدد وانكماش غير متماثل Asymmetrical stretching ν_{As} OH ($3756\ cm^{-1}$)
3. انحناء في شكل حركة مقص تؤدي الى التغير في زوايا الروابط Bending scissoring δ_s HOH ($1596\ cm^{-1}$)



شكل (4.IV): مستويات الطاقة الاهتزازية في جزيء الماء

IV.17. التغير في العزم القطبي Dipole moment change

لكي يحدث امتصاص للأشعة تحت الحمراء في أي حركة اهتزازية يجب أن يحدث تغيير في العزم القطبي للجزيء كنتيجة للحركة الاهتزازية ، وتحت هذه الظروف فقط يمكن للمجال الكهربي المتناوب للأشعة أن يتفاعل مع الجزيء ويحدث تغييرا في حركة الذرات في الجزيء ، ومثال ذلك فان توزيع الشحنات على جزيء CO يكون غير متماثل لأن ذرة الأكسيجين تحتوي

على كثافة اليكترونية أكبر من ذرة الكربون ، فعند تغير المسافة بين الذرتين مثلما يحدث في الحركة الاهتزازية فان مجال كهربائي متذبذب oscillating electric field ينشأ في الجزيء وهذا يمكن أن يتفاعل مع المجال الكهربي المرتبط بالأشعة فاذا كان تردد الأشعة متوافقا مع التردد الاهتزازي الطبيعي للجزيء فانه يحدث في هذه الحالة انتقال لطاقة الأشعة يؤدي الى تغير في السعة الاهتزازية للجزيء (أي حدوث انتقال اهتزازي).

ويمكن حساب أو تقدير العزم القطبي $\vec{P}$ للرابطة القطبية (في جزيء HCl , CO أو غيرهما) من المعادلة التالية : $\vec{p} = q\vec{\ell}$ ، حيث: q هي الشحنة على الذرات المكونة للرابطة ℓ هي طول الرابطة

وعلى ذلك فان التغير الدوري في طول الرابطة (الاهتزاز) سوف يؤدي الى التغير في العزم القطبي بصورة دورية وبذلك ينشأ تيار كهربائي متذبذب نتيجة للتغير في العزم القطبي، أما في الجزيء غير القطبي مثل جزيء الهيدروجين ، فانه لا يحتوي على عزم قطبي وبذلك لا ينشأ مجال كهربائي نتيجة لتمدد الرابطة ولا يحدث امتصاص و تتوقف كثافة الامتصاص لأي من الحركات الاهتزازية في الجزيئ على حجم التغير في العزم القطبي المرتبط بهذه الحركة الاهتزازية ونظرا لأن التغير في العزم القطبي يتوقف في الأساس على قيمة العزم القطبي للمجموعة الكيميائية المشتملة في الحركة الاهتزازية فان الامتصاص يكون كبيرا في حالة المجموعات الكيميائية القطبية بينما يكون الامتصاص ضعيفا في حالة الحركة الاهتزازية للمجموعات غير القطبية في الجزيء. قد لا يحدث امتصاص لبعض الحركات الاهتزازية ، إما لعدم قطبية الجزيئ ، أو الى التماثل الذي يؤدي الى عدم حدوث تغير في قطبية الجزيء القطبي ، وهناك بعض الحركات الاهتزازية في الجزيئات تكون مصحوبة بتغير صغير في قطبية الجزيء مما يؤدي الى امتصاص ضعيف يصعب تمييزه في طيف الامتصاص.

ويمكن توضيح بعض هذه الظواهر بالنظر الى جزيء ثاني أكسيد الكربون CO_2 فهو جزيء خطي يحتوي على ثلاث ذرات O = C = O وعلى ذلك فان لهذا الجزيء أربع حركات اهتزازية.

بالتعويض في قانون عدد الحركات الاهتزازية للجزيئات الخطية $3N - 5 = 3 \times 3 - 5 = 4$

ويمكن تلخيص تلك الحركات الأربعة فيما يلي:

1. تمدد متماثل ν_s CO $(1340\ cm^{-1})$ Symmetrical stretching وهو لا يؤدي الى تغير في قطبية الجزيئ ، ولذلك لا يحدث له امتصاص في طيف الأشعة تحت الحمراء ولكنه يشاهد في طيف رامان Raman $1340\ cm^{-1}$ وهي طريقة أخرى للنظر الى الحركات الاهتزازية في الجزيئ عن طريق تبعثر الأشعة.

2. تمدد غير متماثل ν_{As} CO $(2350\ cm^{-1})$ Asymmetrical stretching و يحدث فيه تمدد لأحد الروابط، بينما يحدث انكماش للرابطة الأخرى وبطريقة متزامنة ويحدث له امتصاص عند $2350\ cm^{-1}$ في طيف الأشعة تحت الحمراء.

3 و 4 التغير في زوايا الروابط بطريقة مقصية $(666\ cm^{-1})$ δ_s CO_2 Bending scissoring ، وهنا يحدث حركتين متماثلتين نتيجة لدرجة التماثل المرتفعة في الجزيئ ، ولذلك يحدث لها امتصاص واحد عند $666\ cm^{-1}$

IV.18. التحليل النوعي في مجال الأشعة تحت الحمراء

إن أغلب التحليلات الطيفية تجرى في المنطقة تحت الحمراء من $(2.5 \rightarrow 5\ \mu m)$ اي $(4000 \rightarrow 200\ cm^{-1})$ ، حيث في هذه المنطقة تحدث أغلب الاهتزازات الجزيئية في السوائل والغازات والاهتزازات الدورانية في الغازات أما الرنين الدواراني فقط فيحدث في المجال من $(50 \rightarrow 1000\ \mu m)$.

هناك بعض الجزيئات تعطي نوعين من الأطياف

1- أطياف إهتزازية 2- أطياف إهتزازية- دورانية

يستفاد من مناطق تحت الحمراء في تعيين عدة عوامل فيزيائية و كيميائية و المعلومات المتحصل عليها هي:

القريبة IR $(2.5 \rightarrow 0.8\ \mu m)$ اي $(4000 \rightarrow 12500\ cm^{-1})$

1- إهتزازات أساسية للرابطة $X-H$ إهتزاز مط ، 2- حزمات دمج وإضعاف التردد لمط $X-H$

IR المتوسطة

1- إهتزازات أساسية 2- إهتزاز – دوران 3- ثابت القوة 4- حرارة التفكك 5- التركيب الجزيئي 6- تأثير النظائر

إن المنطقة من $(15\ \mu m \leftarrow 2.5)$ تستخدم لملاحظة الحركات الاهتزازية لمجاميع الذرات و الجزيئات

منطقة التداخل أو منطقة بصمة الأصبع (Empreinte digitale) تبدأ من $(200\ cm^{-1} \leftarrow 1500)$ ، وهي منطقة صعبة جدا في التحليل .

IV.19. تطبيقات التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء

يعتبر التحليل الطيفي لامتصاص أشعة الـ IR من الطرق الأساسية المستخدمة في التعرف على تركيب الجزيئات في حالتها العادية ، كما يمكن استخدامه في الكشف عن التغيرات التي تحدث للجزيئات نتيجة لتفاعلها وتكوين جزيئات جديدة.

ومن ناحية أخرى فانه يمكن استخدام الـ IR في التقدير الكمي للمركبات ولو أن الطرق الأخرى (الامتصاص في منطقة UV- VIS) تعتبر أفضل في التقدير الكمي ، و يعتبر طيف الامتصاص لأشعة IR بصمة مميزة لتركيب الجزيئ ككل.

و يلاحظ أن بعض الحركات الاهتزازية تكون متمركزة فقط في رابطة أو مجموعة كيميائية ولا يحدث ازدواج يذكر بين هذه المجموعات وبقية الجزيئ ، و على ذلك فان موضع امتصاص هذه المجموعات لا يتغير من مركب الى آخر.

ومن أمثلة المجاميع التي لا يتغير امتصاصها من مركب لآخر مايلي:

مجموعة الكربونيل C=O

مجموعة السلفاهيدريل SH-

مجموعة NH-

مجموعة الهيروكسيل OH-

مجموعة الميثلين CH2-

مجموعة الميثيل CH3-

ونظرا لثبات امتصاص هذه المجموعات فانها تعتبر مفيدة بدرجة كبيرة للتعرف على الجزيئات.

و بصفة عامة يمكن تقسيم طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء للمركبات العضوية الى قسمين :

أ- منطقة امتصاص عالية التردد **High frequency portion**

وهي المنطقة التي يحدث فيها امتصاص للمجاميع الفعالة function groups ويمتد نطاق العدد الموجي في هذه المنطقة من $3600 - 1300\ cm^{-1}$.

ب-منطقة امتصاص منخفضة التردد **Low frequency portion**

وهي المنطقة التي يحدث فيها امتصاص قوي للمجموعات الأروماتية aromatic ويمتد نطاق العدد الموجي في هذه المنطقة من $650 - 909\ cm^{-1}$.

و يمكن عمل تقسيما أكثر تمييزا الى أربعة مناطق وهي:

1- المنطقة $3600 - 2700\ cm^{-1}$

وهي المنطقة الخاصة بتمدد الروابط بين ذرة الهيدروجين وذرة أخرى ذات وزن ذري كبير مثل الأكسيجين أو النتروجين أو الكربون ولذلك هذه المنطقة خاصة بتمدد الروابط C-H, N-H, O-H .

2- المنطقة $2700 - 1850\ cm^{-1}$

وهي المنطقة الخاصة بتمدد الروابط الثلاثية C≡N , C≡C

3- المنطقة $1850 - 1555\ cm^{-1}$

وهي المنطقة الخاصة بتمدد الروابط الزوجية C=C, C=O, C=N

4- المنطقة $1500 - 700\ cm^{-1}$

وهي منطقة البصمة fingerprint ويحدث فيها تمدد الروابط الأخرى والانحناء في الروابط وتحتوي هذه المنطقة على الامتصاصات الخاصة بالرابطة الفردية بين ذرات الكربون والذرات الأخرى غير ذرات الهيدروجين مثل C- ,C-O, C-C وغيرها ، أي الروابط التي تكون الهيكل الأساسي للجزيء ، وفي هذه المنطقة فان أي تغير بسيط في تركيب الجزيء يؤدي الى تغيير واضح في عدد ومواضع الامتصاصات و لذلك تسمى هذه المنطقة بمنطقة البصمة.

IV.20. جدول الإمتصاصات في الأشعة تحت الحمراء

الألكانات (Alkanes) C_nH_{2n+2}

- $2850 \longleftarrow 2980\ cm^{-1}$ ....مط متناظر و غير متناظر للرابطة $(-C-H)$
- نحو $1450\ cm^{-1}$ ...تشوه قصي للمجموعة $-CH_2$ ، وهي عصابة (حزمة) قليلة الإستغلال.
- نحو $1380\ cm^{-1}$.تشوه يوافق المجموعة $-CH_3$، مضاعفة ولها نفس الشدة بالنسبة لـ gemdiméthyle $> C(CH_3)_2$ ، مضاعفة ولها شدات مختلفة بالنسبة لـ tertiobutyle $> C(CH_3)_3$.
- نحو $720\ cm^{-1}$ ..هزاز (Balancement) للمجموعة $-CH_2$، ,والشدة تتعلق بعدد $-CH_2$ المرتبطة و تكون الحزمة بارزة أكثر في المجموعة 4-5 méthylènes .

الألكينات (Alkenes) C_nH_{2n}

- $3000 \longleftarrow 3110\ cm^{-1}$ ....مط للرابطة $(=C-H)$ و أحيانا تدخل في مط الرابطة $(C-H)$
- 1580 $1660\ cm^{-1}$ ...مط الرابطة $(>C=C<)$ أحيانا يكون غير موجود أو شدة ضعيفة كحالة الألكين E او التناظر .
- نحو $1800\ cm^{-1}$.نبض توافقي ناتج عن نبض التشوه عند $910\ cm^{-1}$ (alkene monosubstitués)
- نحو $178\ cm^{-1}$.نبض توافقي ناتج عن نبض التشوه عند $890\ cm^{-1}$ (alkene gem-disubstitués) –
- $(R-CH=CH_2)$ نبضان تشوهيين بين $910\ cm^{-1}$ و $990\ cm^{-1}$
- $(R\grave{R}C=CH_2)$ نبض تشوه عند $890\ cm^{-1}$
- $(R-CH=CH-\grave{R})$ (Z) نبض واحد تشوه نحو $680\ cm^{-1} \leftarrow 720\ cm^{-1}$.
- $(R-CH=CH-\grave{R})$ (E) نبض واحد تشوه نحو $970\ cm^{-1}$.
- $(R\grave{R}C=CH-\overline{\overline{R}})$ (Z) نبض واحد تشوه بين $790\ cm^{-1} \leftarrow 840\ cm^{-1}$

المركبات العطرية (Aromatique)

- $3000 \longleftarrow 3100\ cm^{-1}$ ....مط للرابطة $(=C-H)$ أحيانا متداخلة مع الرابطة $(C-H)$
- $1580 \longleftarrow 1620\ cm^{-1}$ ...مط الرابطة $(>C=C<)$ تواتر ضعيف نتيجة التعاقب
- 1480 $1520\ cm^{-1}$ مط الرابطة $(>C=C<)$ شدة متغيرة

حزم التشوه يمكن أن تحدد في الغالب من كيفية تبادل النواة العطرية

- $690 \longleftarrow 700\ cm^{-1}$ تشوه يوافق (5H) المجاورة للنواة العطرية
- $740 \longleftarrow 770\ cm^{-1}$ تشوه يوافق (4H) أو (5H) المجاورة للنواة العطرية
- $765 \longleftarrow 800\ cm^{-1}$ تشوه يوافق (3H) المجاورة للنواة العطرية
- $800 \longleftarrow 855\ cm^{-1}$ تشوه يوافق (2H) المجاورة للنواة العطرية
- $835 \longleftarrow 910\ cm^{-1}$ تشوه يوافق (1H) محاطة بمجموعتين.

الالكاينات (Alkynes) C_nH_{2n-2}

- $3250 \longleftarrow 3300\ cm^{-1}$ ....مط مميز للألكاين الحقيقي $(\equiv C-H)$ هذا النبض يختفي عند الألكاين (disubstitiès)
- $2050 \longleftarrow 2300\ cm^{-1}$ ...مط الرابطة $(-C\equiv C)$ و يختفي ايضا عند لألكاين (disubstitiès) المتناظر .

هذا النبض حساس جدا لعزم ثنائي القطب ، يمكن أن تكون له شدة ضعيفة جدا .

ملاحظة : الـ (disubstitution) ممكنة في الرابطة $(-C\equiv C-)$ ، وتأثر التبادل يجعل عدم ظهور أي نبض.

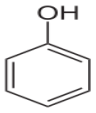
- $600 \longleftarrow 700\ cm^{-1}$ نبض تشوه يوافق $(\equiv C-H)$.

الكحولات (Alcools) R–OH

هي مركبات عضوية مربوطة بمجموعة الهيدروكسيل (–OH)

- $3645 \longleftarrow 3600\ cm^{-1}$ ... $(O-H)$ حرة (حالة إماهة الكحول) .
- $3450 \longleftarrow 3600\ cm^{-1}$ ... $(O-H)$ مابين الجزيئات (inter moléculaire).
- $3200 \longleftarrow 3400\ cm^{-1}$ $(O-H)$ داخل الجزيئة – نبض مميز (شكل متماثل) ، وهي تختلف عن OH التابعة للأحماض الكاربوكسيلية و تنقص في حالة الإماهة.
- $1000 \longleftarrow 1260\ cm^{-1}$ مط $(C-O)$ شديد و هو حسب الوضعية الغالبة المسموحة لإيجاد فئة الكحول.
- $1100 \longleftarrow 1260\ cm^{-1}$ ... $(C-OH)$
- $1090 \longleftarrow 1130\ cm^{-1}$ ... $(>C-OH)$. هذه الحالة حقيقية تستغل فقط عندما نقارنها بأطياف الـ isomère
- $1000 \longleftarrow 1075\ cm^{-1}$ $(-CH_2-OH)$

الفينولات (phénols)

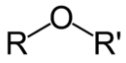


- $3125 \longleftarrow 3700\ cm^{-1}$ ... $(O-H)$ نبض عريض وشديد بسبب الرابطة الهيدروجينية ، دقيق $(3700\ cm^{-1})$

Si gêne stérique des groups voisins

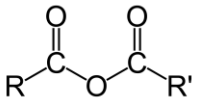
- $3000 \longleftarrow 3100\ cm^{-1}$ ... $(=C-H)$ أحيانا متداخلة مع مط الرابطة $(-C)$
- $1600 \longleftarrow 1640\ cm^{-1}$ مط الرابطة $(>C=C<)$ تواتر ضعيف بسبب التعاقب .
- $1315 \longleftarrow 1390\ cm^{-1}$ تشوه $(O-H)$. التشوه $(=C-O)$ يكون أقل من $700\ c^{-1}$
- $1000 \longleftarrow 1300\ cm^{-1}$ ...مط $(=C-O)$.
- $700 \longleftarrow 900\ cm^{-1}$ تشوه $(=C-H)$ عطرية
- $740 \longleftarrow 770\ cm^{-1}$ تشوه يوافق (4H) أو (5H) المجاورة للنواة العطرية
- $765 \longleftarrow 800\ cm^{-1}$ تشوه يوافق (3H) المجاورة للنواة العطرية
- $800 \longleftarrow 855\ cm^{-1}$ تشوه يوافق (2H) المجاورة للنواة العطرية
- $835 \longleftarrow 910\ cm^{-1}$ تشوه يوافق (1H) محاطة بمجموعتين.

الاثيرات (Ethers)

الصيغة العامة للايثر 

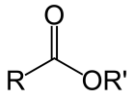
- 2820 ⟵ $2850\ cm^{-1}$ ... مجموعة $(CH_3 - O -)$ ايثر ميتيليك (méthylique) ، $CH_3 - O -$ عطري
  $1000 \longleftarrow 1150\ cm^{-1}$ ... $(C - O - C)$ ، وفي حالة الايثر العطري و الايتيلينيك (Ethylénique) يزداد التواتر إلى غاية $1250\ cm^{-1}$

أنهيدرات (Anhydrides)

الصيغة العامة للأنهيدريد 

- 1725 ⟵ $1850\ cm^{-1}$ ... نبضا مط $(> C = O)$ يفرقان عن بعضهما بمقدار $6\ cm^{-1}$ تقريبا
- التعاقب لـ $(> C = O)$ (انهيدريد عطري) يؤدي إلى انزلاق النبض نحو التواترات الأقل
- بالنسبة للنبضين $(> C = O)$: **1–** النبض ذو التواتر الأقل يكون ذو شدة متوسطة وهذا للأنهيدريد الخطي
  2- أما الأخر فهو للأنهيدريد الحلقي (شدة أكبر)
- $1000 \longleftarrow 1250cm^{-1}$ مط للرابطة $(= C - O - C =)$ نبض شديد.

الإسترات (Esters)

الصيغة العامة للإستر 

- نحو $2850\ cm^{-1}$ ... نبض دقيق و مميز لمجموعة $(CH_3 - O)$ groups méthoxy.
- نحو $1740\ cm^{-1}$ مط لـ $(> C = O)$ أقل بسبب التعاقب
- $1000 \longleftarrow 1250cm^{-1}$ مط للرابطة $(= C - O)$ و $(O - C)$.
- نحو $1180\ cm^{-1}$ ... نبض مميز لـ $(H - COO - R)$ formiates
- نحو $1250\ cm^{-1}$ نبض مميز لـ $(CH_3 - COO - R)$ acétates
- حالة cas des Lactones :

$1820 \longleftarrow 1885cm^{-1}$ مط للرابطة $(> C = O)$ و $R - HC$ (CH_2 ، $C = O$ ، O) تسب العدد n لـ $-CH_2$ ، التواتر يرتفع من أجل n=1,2 ثم تعود إلى الحالة الطبيعية إبتداءا من n=6 .

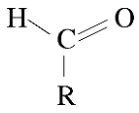
الأحماض (Acides)

$2500 \longleftarrow 3340cm^{-1}$ (Patate) OH بسبب الرابطة الهيدروجينية

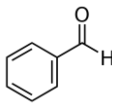
- نحو $1760\ \mathrm{cm}^{-1}$ ... مط لـ $(> C = O)$ من أجل الشكل monomère شديد
- نحو $1710\ cm^{-1}$ مط لـ $(> C = O)$ من أجل الشكل dimère (الحمض في محلول)
- $1430\ cm^{-1}$ مط لـ لـ $(= C - O)$
- $910 \longleftarrow 950cm^{-1}$ تشوه OH شدة متوسطة.

الألدهيدات (Aldéhydes)

الصيغة العامة للألدهيد



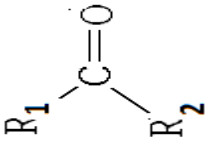
- $2800 \longleftarrow 2900cm^{-1}$ مط للرابطة $(= C - H)$ غالبا تكون داخلة في مط $(C - H)$، لكن أحيانا تفصل أكثر من أجل الألدهيد البنزيني



- $2700 \longleftarrow 2800cm^{-1}$ مط لـ $(= C - H)$ واضح دائما
- نحو $1725\ cm^{-1}$ مط لـ $(> C = O)$ أقل بكثير بسبب التعاقب

الكيتونات (Cétones)

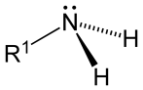
الكيتون مركب عضوي يتميز باحتوائه زمرة وظيفية كربونيلية ترتبط بدورها مع ذرتي كربون أو مركبات عضوية تحوي زمراً وظيفية أخرى. يمكن تمثيل الكيتون بشكل



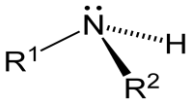
- نحو $1710\ cm^{-1}$ مط لـ $(> C = O)$ ، هذا التواتر يتناقص بسبب التعاقب ومن أجل رفع هذا التواتر يجب أن يكون للكيتون حلقات صغيرة ذات طول أقل من 6 سلاسل . كل مركبات الكاربونيل ، الكيتون هو الأسهل في الكشف

الأمينات (Amines)

- $3250 \longleftarrow 3450cm^{-1}$ نبضا مط $(N - H)$ من أجل أمين أولي:



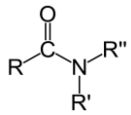
نبض $(N - H)$ من أجل أمين ثانوي



لايوجد مط من أجل أمين ثلاثي واضح

- $1580 \longleftarrow 1650cm^{-1}$ $(R - NH_2)$ تشوه بسبب الحركة المقصية
- $1490 \longleftarrow 1580cm^{-1}$ $(R\grave{R}NH)$ صعب الكشف عنه
- $1000 \longleftarrow 1400cm^{-1}$ مط للرابطة $(C - N <)$ التواتر يزداد مع تبادل الكاربون $(RCH_2 - NH_2)$ ، $(R\grave{R}CH - NH_2)$ ، $(R\grave{R}\bar{\bar{R}}C - NH_2)$
- نحو $900\ cm^{-1}$ تشوه $(> N - H)$ (Patate)، مميز للأمين الأولي والثانوي.

الأميدات (Amides)



- $3250 \longleftarrow 3450cm^{-1}$ نفسها بالنسبة للأمينات
- نحو $3100\ cm^{-1}$ توافقية التشوه $(N - H)$ للأميدات الثانوية ، مط مختلف للرابطة $(> N - H)$ أي ليس لهم نفس الشدة

- $1640 \longleftarrow 1690cm^{-1}$ مط للرابطة $(> C = O)$
- $1530 \longleftarrow 1550cm^{-1}$ تشوه $(N - H)$ مميز للأميد الثانوي
- $1055 \longleftarrow 1175cm^{-1}$ مط $(C - N <)$
- أقل من $700\ cm^{-1}$ تشوه $(> N - H)$ (Patate)، نوعي للأميد الأولي والثانوي.

النيتريلات (Nitriles)

الصيغة العامة: $R - C \equiv N$

- $2050 \longleftarrow 2300cm^{-1}$ لأجل الذاكرة مط للرابطة $-C \equiv C -$
- $2200 \longleftarrow 2300cm^{-1}$ مط للرابطة $(-C \equiv N)$
- الفرق بين $-C \equiv C -$ و $(-C \equiv N)$ في عزم ثنائي القطب حيث في $(-C \equiv N)$ يكون معتبر وبالتالي تكون الشدة معتبرة مقارنة بالرابطة $-C \equiv C -$

IV.21. جهاز طيف الأشعة تحت الحمراء

هو أحد أجهزه تحاليل الطيف وتستخدم به مرايا محدبه ومقعره عاكسه على سطحها الأمامي ولهذه المرايا العديد من المميزات فهي ليس لها معامل إنكسار ، ويمكن صنعها من مواد صلبه وقاسيه دون النظر إلى النفاذية الضوئيه كما أنه من السهل تثبيتها في الأجهزه ، أما النوافذ الضوئيه كالتي تحمي الكاشف (detector) و خلية العينه والمنشور فينبغي أن تصنع من ماده بلوريه صلبه تسمح للضوء ذو الطول الموجي المعني بالنفاذ بصورة كاملة . إذا استعمل المنشور كموحد لطول الموجه فينبغي أن تحكم حمايته من الرطوبه مع وضع مجفف ليضمن عدم وصول الرطوبه إليه ، و لا يمكننا إستعمال المحاليل المائية في خلايا العينات لأن الخلية تتأثر بالماء و كذلك هناك سبب آخر أن الماء يمتص الأشعه تحت الحمراء بصوره كبيره ولذا لايمكن إستعماله كمذيب ، هذا وينبغي أن تحفظ خلايا العينات في مجفف في حالة عدم إستعمالها.

IV.21.1.المصادر الضوئيه

إن المصادر الضوئيه الأكثر إستعمالاً هما مصباح نيرنست المتوهج (Nernst) ومصباح جلوبر المتوهج (Globar) الأول

عباره عن قضيب مكون من أكاسيد الزوركونيوم والسيريوم والثوريوم يسخن كهربائياً إلى درجة حرارة تتراوح بين 1000-1800 درجة مئويه أما الثاني فيتكون من قضيب من كربيد السيليكون (Sintered Silicon Carbide) و أيضا يسخن إلى نفس درجة المصباح الأول ، وعند هذه الدرجة المرتفعه يبث كل من هذين المصدرين الأشعه تحت الحمراء . وكلا المصدرين يحقق مطلبين هامين في المصدر الضوئي وهما عدم ذبذبة الشعاع الضوئي وثبات شدته لفتره طويله . ولكن نجد عملياً أن شدة الأشعه الضوئيه ليست هي نفسها عند كل الترددات المستخدمه

IV.2.21. الكاشف

أكثر الكواشف استعمالا في أجهزة الأشعة تحت الحمراء هي كاشف مقياس الطاقة الحرارية (bolometer) و كاشف المزدوج الحراري (thermocouple) و كذا و المقاوم الحراري (thermistor)

1- مقياس الطاقه الحرارية : وهو عباره عن مقاومة حساسة جداً للحرارة يستعمل لقياس الأشعة الحرارية . ويتكون من طبقه رقيقه من معدن موصل ، عندما تسقط عليه الأشعة تحت الحمراء ترتفع درجة حرارته وبالتالي تتغير مقاومته وهذا التغير هو مقياس لشدة الأشعة الساقطة عليه
2- المزدوج الحراري : (thermocouple) ويصنع من سلكين معدنيين مختلفين متصلين عند أطرافهما فإذا أصبحت إحدى نقطتي الاتصال أكثر حرارة و تسمى نقطة الاتصال الحارة من نقطة الاتصال الأخرى التي تسمى نقطة الاتصال الباردة، فإنه سيحدث فرق بسيط في الجهد بين نقطتي الاتصال ، وفي جهاز الأشعة تحت الحمراء تعزل نقطة الاتصال الباردة لتبقى عند درجة حرارة ثابتة بينما تعرض نقطة الاتصال الحارة للأشعة تحت الحمراء المراد قياس شدتها . وفرق الجهد الناتج في السلك يعتمد على الفرق بين درجة حرارة نقطتي الاتصال الذي يتناسب مع شدة الأشعة تحت الحمراء الساقطة على نقطة الاتصال الحارة
3- المقاوم الحراري : يتكون المقاوم الحراري من مزيج من الأكاسيد المعدنية المصهورة تزداد مقاومتها عند زيادة درجة الحرارة وهذه الظاهرة تستعمل لقياس شدة الأشعة تحت الحمراء الساقطه عليها .

وهناك كواشف أخرى مستعمله في أجهزة الأشعة تحت الحمراء منها كشاف جولي (Golay) الذي يعتمد على تغير ضغط الغاز في حيز محصور عندما تسقط عليه الأشعة تحت الحمراء، و منها أيضا الخليه الضوئية التي هي عبارة عن مقاومة حساسة جداً للأشعة الساقطة عليها . كما أستعمل شبه الموصل (semiconductor) ككاشف للأشعة تحت الحمراء حيث أن مقاومة هذا الاخير تتغير عند سقوط الأشعة عليه وميزته أنه حساس جداً وله سرعة تجاوب كبيرة

IV.3.21. تحضير العينات وأنواع الخلايا المستعمله

يستعمل طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء لتعيين هوية المركبات الصلبه و السائلة و الغازية ومن الطبيعي أن تعامل العينات بطرق مختلفة تتناسب مع حالة كل منها

- في العينات الصلبه تسحق ثم تجعل على شكل عجينه مع ماده سائله عالية اللزوجة مثل زيت البرافين النيوجل (Nujol) أو شحم كلورو فلورو كربون ثم توضع كميه بسيطة من هذه العجينه بين قرصين من بروميد البوتاسيوم أو كلوريد الصوديوم لتكون طبقه رقيقه جداً
- في العينات السائله فأبسطها هي التي يمكن أن توضع مباشره في خلية من كلوريد الصوديوم أو بروميد البوتاسيوم أوبروميد الثوريوم ثم يسجل طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء للمادة المراد دراستها . وفي الجهاز ثنائي الشعاع تستعمل خليه مماثله تحوي على ماده قياسيه (reference material) كالمذيب مثلاً . وينبغي حماية الخلايا من

- الرطوبة كما ينبغي تجفيف المذيبات العضويه قبل استعمالها لأن وجود كميات قليله من الماء تؤثر على جدار الخليه مما ينتج عليه أخطاء كبيره وهذه الطريقه مناسبة للتحاليل الكيفية والكميه . كما يمكن وضع قطره من العينه بين قرصين من بروميد البوتسيوم أو كلوريد الصوديوم لتكون طبقه رقيقه جداً ويسجل الطيف لها . ولكن هذه الطريقه لا تصلح إذا كانت الماده سريعة التبخر كما أنها لا تصلح للتحليل الكمي
- في العينات الغازيه توضع في خلايا كبيره غالباً ما يكون طولها 10 سم وتصنع نهاياتها من كلوريد الصوديوم أوبروميد البوتاسيوم

V.مطيافية الرنين المغناطيسي النووي

V. 1. مقدمة

تصاحب الخواص المغناطيسية لعدد من المواد ظواهر فيزيائية تعتمد على تردد المجال المغناطيسي المؤثر، ومن بين هذه الظواهر الرنين المغناطيسي النووي(RMN) ، ولهذه الظاهرة تردد خاص يميزها، يحدث عنده امتصاص رنيني للطاقة الكهرومغناطيسية، وهي تحدث تباعاً في مجال الترددات العالية.

و مثل ما عرفناه في المطيافيات السابقة (IR, UV-VIS) ، فإنَّ مطيافية الرنين المغناطيسي النووي(RMN) كذلك تعتمد على قياس فرق الطاقة بين المستويات الطاقوية المختلفة، وهذا يتطلب مجال مغناطيسي خارجي و نووي.

بما أن مطيافية الرنين المغناطيسي النووي(RMN) تقوم بالاستفادة من البروتون ، أصبح من الممكن تشخيص المجاميع الوظيفية و حتى ذرات الهيدروجين المحيطة بذرة الكاربون.

و تم اكتشاف ظاهرة الرنين المغناطيسي عام 1938 من طرف الفيزيائي الأمريكي Rabi Isidore Isaac . (1898 – 1988)، .

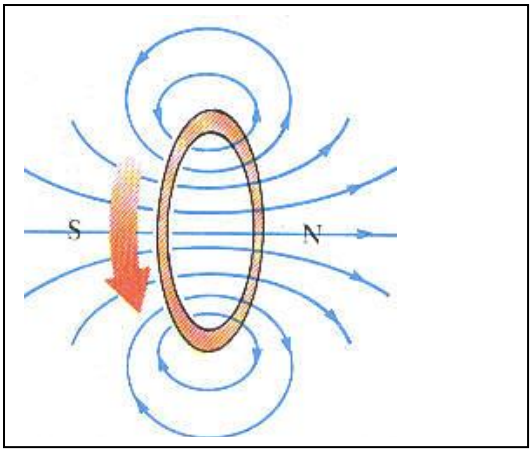
كما وضح العالمان الأمريكيان Felix Bloch و Edouard Purcell عام 1946 فكرة تواتر الرنين. حيث قاما بتفسير ظاهرة الرنين النووي المغناطيسي، و كان عملهما على شكل تجربة فيزيائية موجهة لدراسة الخصائص المغناطيسية لأنوية الذرات، إلى غاية عام 1950 تاريخ اكتشاف الإزاحة الكيميائية، فأصبحت منذ ذلك اليوم مطيافية الرنين النووي المغناطيسي أداة دقيقة للتحاليل الكيميائية. واستعمل الرنين المغناطيسي في الكشف على الذرات الخفيفة مثل الهيدروجين الموجود في الكربوهيدرات، وبفضل طابعها غير المهدم ، استعملت مطيافية RMN في دراسة جسم الإنسان، فكان أول تطبيق طبي لهذه التقنية عام 1971 حيث اقترح Damadian تحديد خبث ورم.

و في عام 1973 قام العالم Paul Lauterbur بنشر أول الصور المأخوذة عن طريق الـ RMN في مجلة (Nature) ، و من ذلك الوقت بدأ الباحثون بتطوير الأجهزة الطبية المستعملة لهذا الغرض.

و في سنة 1979 أمكن الحصول على جهاز قادر على إعطاء صورة لرأس الإنسان، ابتداء من ذلك اليوم بدأ الإهتمام الجدي بمطيافية الرنين النووي المغناطيسي.

إنّ مطيافية الرنين المغناطيسي النووي(RMN) توافق مجموعة من التقنيات مؤسسة على الامتصاص الرنيني ، ويحدث بين 16 Hz و100 MHz لموجات الترددات العالية للأنوية التي تملك سبين نووي.

بما أنّ هذه المطيافية تعتمد على المجال المغناطيسي فلابد لنا أن نعرف بعض المفاهيم الأساسية في الكهرومغناطيسية.



- إذا مررنا تيار شدته (i) في حلقو موصلة الشكل (1.5) ، فيتولد مجالاً مغناطيسيا $(\vec{B})$ عمودي على الحلقة (أي التيار المار في الحلقة)، وهذا التصور ينطبق على نوى الذرات و التي تحمل شحنات موجبة (شحنة البروتونات) ، فبدورانها يكون كما لو مُرِرَ تيار في حلقة موصلة، و بذلك فإنَّ النّوى التي تمتلك دوران (سبين) لايساوي الصفر تحدث مجالاً مغناطيسيا أي أنها تملك عزم مغناطيسي.

V. 2. خصائص النوى الذرية.

V. 1.2. السبين النووى و خصائصه

تمتلك البروتونات و الالكترونات و النترونات سبينات تتميز بأعداد كوانتية سبينية بالنسبة لذرة ما.

- بالنسبة للالكترونات فهي تملك سبين الكتروني S
- اما بالنسبة للبروتونات و النترونات فهي تملك سبين نووي I

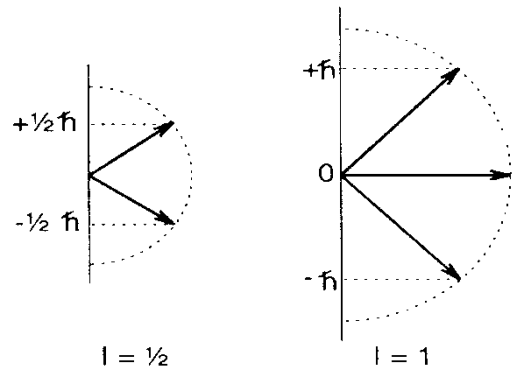
I	noyau
0	^{12}C, ^{16}O
½	^{1}H, ^{13}C, ^{15}N, ^{19}F, ^{29}Si, ^{31}P
1	^{2}H, ^{14}N
$^{3}/_{2}$	^{11}B, ^{23}Na, ^{35}Cl, ^{37}Cl
$^{5}/_{2}$	^{17}O, ^{27}Al
3	^{10}B

العزم السبيني النووي $\vec{I}$ يتميز بطويلة $\left\|\vec{I}\right\|=\hbar\sqrt{I(I+1)}$ حيث : I عدد كوانتي سبيني.

إن مطيافية الرنين المغناطيسي النووي تهتم بدراسة النوى ذات $I \neq 0$ وبالتالي لا يمكن الحصول على أطياف للنوى ذات (I=0).

V. 2.2. تكميم ومسقط العزم الزاوي

إن العزم الزاوي النووي $\vec{I}$ يأخذ (2I+1) قيمة و مسقطه وفق المحور OZ أين B_0 // Z يأخذ الشكل التالي $I_z = m_I \hbar$ ، حيث أن: m_I يدعى العدد الكمي المغناطيسي للسبين النووي، وهو يأخذ القيم التالية: m_I=I, I-1,……..-I+1, - I



V. 3.2. العزم المغناطيسي النووي

أ- التمغنط النووي

العزم المغناطيسي $\vec{\mu}$ للسبين النووي يتناسب مع العزم الزاوي السبيني: $\vec{\mu} = \gamma\vec{I}$ ، ومعامل التناسب γ يسمى النسبة الجيرومغناطيسية، وهو خاص بكل نواة .

noyau	^{1}H	^{2}H	^{13}C	^{14}N	^{15}N	^{17}O	^{19}F	^{29}Si	^{31}P
γ ($\times 10^7$ $T^{-1}s^{-1}$)	26,75	4,11	6,73	1,93	-2,71	-3,63	25,18	-5,32	10,84

مسقط العزم المغناطيسي $\vec{B}$ وفق المحور OZ هو μ_z ، حيث أن: $\mu_z = \gamma\hbar m_I$ ، أي أن:

$\mu_z = \gamma\hbar m_I = g\beta_n m_I$ و $\beta_n = \frac{e\hbar}{2m_p}$ ، حيث g : عامل لاندي ، و من أجل $I = \frac{1}{2}$ فإن: (g =2).

β_n : مغنيتون بور.

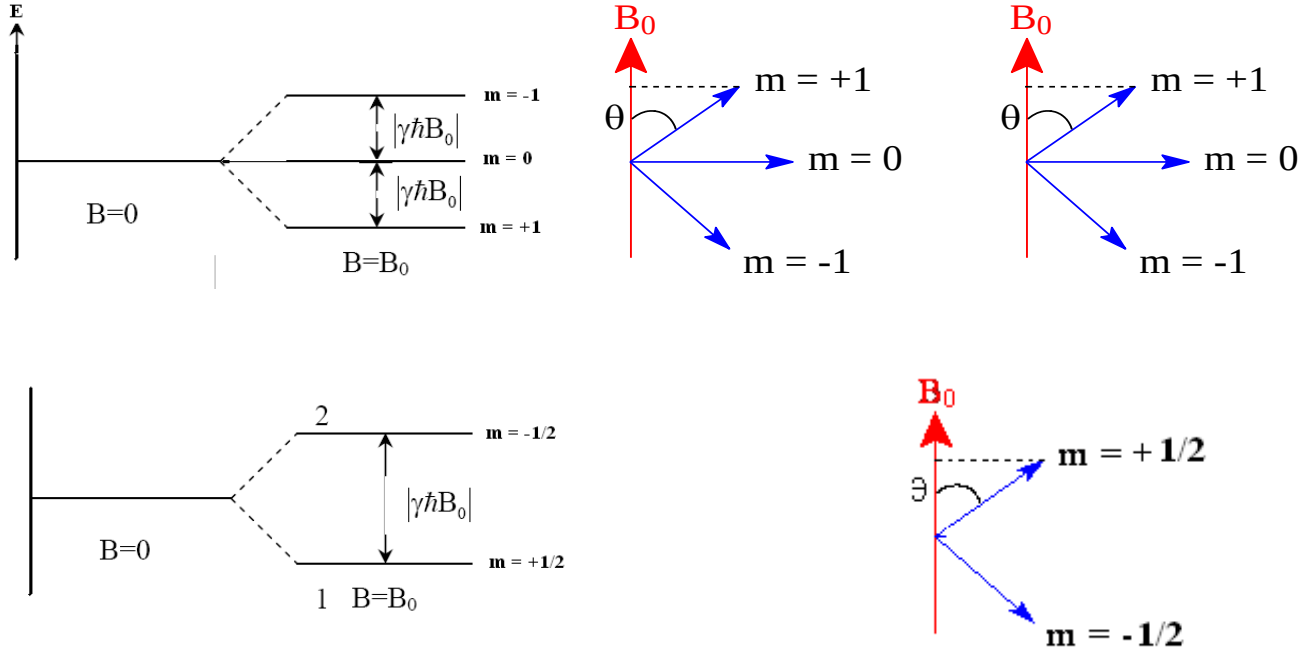
V.3 . مستويات الطاقة في المجال المغناطيسي

إن تطبيق حقل مغناطيسي خارجي $\vec{B}_0$ يجعل من انفلاق المستويات المنحطة إلى (2I+1) حالة للسبين النووي للنواة (I) ، (مفعول زيمان (effet Zeeman)، حيث أن طاقة كل مستوي تعطى بالعلاقة السلمية: $E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0$

إذا كان $\vec{B}_0$ منطبق على المحور OZ ($\vec{B}_0 \parallel OZ$) ، فالعزم المغناطيسي للسبين النووي يتوجه حسب توجه الحقل المغناطيسي $\vec{B}_0$ ، أين: $E = -\mu_Z B_0$ أي : : $E = -m_I \gamma\hbar B_0$

وبالتالي يكون لدينا (2I+1) حالة طاقية تكون مساوية للقيمة: $\gamma\hbar B_0$

الحالات الطاقية بالنسبة للنواة التي يكون سبينها النووي (I=1) بدلالة قوة الحقل المغناطيسي $\vec{B}$ تكون بالشكل التالي.



$$\begin{cases} m_I = -1\,,\ E = \hbar\gamma B_0 \\ m_I = 0\,,\ E = 0 \\ m_I = +1\,,\ E = -\hbar\gamma B_0 \end{cases} \quad ،E = -m_I\hbar\gamma B_0 \quad \Delta E = E_{(m_I=-1)} - E_{(m_I=0)} = \hbar\gamma B_0$$

ونحن نهتم بدراسة الأنوية التي تحتوي على سبين نووي $(I = \frac{1}{2})$، وبالتالي فالفرق في الطاقة في هذه الحالة هو:

$$\begin{cases} E_{\left(m_I=+\frac{1}{2}\right)} = E_\alpha = -\frac{\hbar\gamma B_0}{2} \\ E_{\left(m_I=+\frac{1}{2}\right)} = E_\beta = +\frac{\hbar\gamma B_0}{2} \end{cases}$$ و الفرق في الطاقة يكون: $\Delta E = E_\beta - E_\alpha = \hbar\gamma B_0$

V.4 . الانتقال الطاقوي

فمن أجل إنتقال طاقوي ممكن ، يجب استعمال قواعد لانتقاء على العدد الكوانتي المغناطيسي للسبين النووي m_I، حيث أن: $\Delta m_I = \pm 1$ ، و بالتالي فالانتقالات المسموحة في مطيافية (RMN) تلك التي تكون بين مستويين متجاورين.

و لكي يحدث امتصاص يجب أن يكون الفرق في الطاقة مساويا إلى القيمة $\hbar\gamma B_0$ أي: $\Delta E = h\upsilon = \hbar\gamma B_0$

و بالتالي فإن تردد الإشعاع الكهرومغناطيسي المسئول عن الانتقال هو: $\upsilon = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$ حيث: $\omega = \gamma B_0$

و التردد: $\upsilon = \frac{\gamma B_0}{2}$ يميز النواة.

فمن أجل حقل مغناطيسي $\vec{B}_0$ نوعيا مستعمل في المجال RMN ، B=9.4 T ، (1Tesla =10^4 Gauss) ، بالنسبة لنواة ^{1}H سنلاحظ تردد إشعاعي مقداره هو: $\nu = 4*10^8$ Hz = 400 MHz.

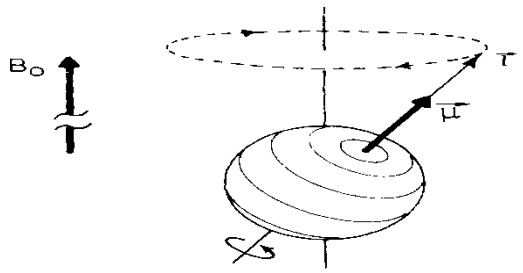
5.V. الرنين وتردد لارمور

إن آلية نقل طاقة الموجة المغناطيسية إلى السبين النووي هي ظاهرة الرنين والشروط تكون بين:

1- تردد الموجة الساقطة ν.

2- التردد المميز للسبين النووي ν_0، وهذا التردد قيمته تدور بدقة حول محور الحقل المغناطيسي $\vec{B}_0$.

وحسب الميكانيك الكلاسيكي فإن: $\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma\vec{I} \wedge \vec{B}_0$



و وجدنا سابقا أن التردد υ ، حيث أن: $\upsilon = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$ ، والسرعة الزاوية التي تدور بها الدقيقة حول الحقل المغناطيسي $\vec{B}_0$ هي : ω_0 حيث أن: $\omega_0 = \gamma B_0$، ولدينا من جهة أخرى أن: $\upsilon_0 = \frac{\omega_0}{2\pi} = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$ حيث يسمى υ_0 بتردد لارمور

ومنه نستطيع كتابة تردد لارمور بالشكل التالي: $h\upsilon_0 = \frac{h\gamma B_0}{2\pi} = \hbar\gamma B_0 = \frac{\mu_z B_0}{m_I}$ ، أي أن: $h\upsilon_0 = \frac{\mu_z B_0}{m_I}$.

إن النواة التي تمتص الطاقة اللازمة لانتقالها من مستوي الكم المغناطيسي المنخفض إلى المستوي الأعلى فيجب أن يكون $\upsilon_0 = \upsilon$ و بالتالي تأخذ المعادلة السابقة الشكل التالي: $\upsilon = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$.

ويمكن تلخيص المعادلة بالشكل التالي : $\upsilon = Const \cdot B_0$، وتعرف هذه المعادلة باسم معادلة لارمور ومن هذه العلاقة يمكن أن نلاحظ الانتقالات النووية (انقلاب اللف (الدوران)) من خلال تثبيت المجال المغناطيسي وتغيير التردد أو بالعكس إلى ان تتوافق قوة المجال مع تردد الإشعاع المسلط للنواة المعنية، هذا الشرط لإحداث الانقلاب في الدوران يسمى الرنين.

$$\left.\begin{array}{l}\omega_0 = \gamma B_0 \\ \upsilon = \frac{\gamma B_0}{2\pi}\end{array}\right\} \Longrightarrow \omega_0 = 2\pi\upsilon$$

من تعيين ω_0 يمكن الحصول على υ التردد ألرنيني وذلك بتسليط حقل مغناطيسي آخر عمودي على $\vec{B}_0$ و ليكن $\vec{B}_1$ ، ونحصل عليه من إمرار تيار متناوب عال جدا في ملف الإرسال ، وعندما تتوافق المركبة الزاوية للحقل المغناطيسي $\vec{B}_1$ مع ω_0 فيكون تردد التيار المتناوب (AC) مساويا للتردد الرنيني ونتيجة لذلك يحصل الانقلاب في الدوران أو ما يسمى بالانتقال النووي.

يحدث الرنين عندما يكون: $\hbar\omega_0 = \hbar\gamma B_0$.

يحدث انتقال للعزم بين المستويات المختلفة وفقا لقاعدة الاختبار $\Delta m_I = \pm 1$، ويكون هذا الانتقال مصحوبا بإشعاعات كهرومغناطيسية يطلق عليها إشعاع ثنائي القطب.

إن مقدار الطاقة بين المستوين $\begin{cases} E_{\left(m_I=+\frac{1}{2}\right)} = E_\alpha = -\frac{\hbar\gamma B_0}{2} \\ E_{\left(m_I=+\frac{1}{2}\right)} = E_\beta = +\frac{\hbar\gamma B_0}{2} \end{cases}$ ، $\Delta E = E_\beta - E_\alpha = \hbar\gamma B_0$.

تكون:

1- ضعيفة جدا

2- تتناسب مع الحقل المغناطيسي المطبق $\vec{B_0}$

3- تتعلق بطبيعة النواة.

مثال:

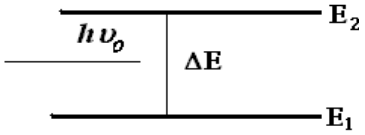
$B_0 = 2,5 \rightarrow 11,7\ Tesla$ ، و $\gamma_{(^1H)} = 26,75 \cdot 10^7 \frac{1}{TS}$ ، و لدينا الفرق في الطاقة هو: $\Delta E = \hbar\gamma B_0$.

وبالتالي نجد: $\Delta E = 10^{-25}\ j$.

إن في المستوي E_1 تستطيع أن تمتص طاقة على شكل فوتونات من أجل المرور إلى الحالة E_2، ومنه نستطيع حساب التواتر υ_0 للفوتون الممتص، $\Delta E = h\upsilon_0 \implies \upsilon_0 = \frac{\Delta E}{h} = \frac{10^{-25}}{6,62 * 10^{-34}} = 150 * 10^6\ Hz = 150\ MHz$.

وبالتالي فالطول الموجي الموافق هو: $\lambda_0 = \frac{C}{\upsilon_0} = \frac{3*10^8}{150*10^6} = 2\ m$ ، وبالتالي فالطول الموجي يقع في مجال الأمواج القصيرة (الترددات الطويلة).

V.6 . توزيع الحالات السبينية و التمغنط الجهري



ليكن N_1 عدد الأنوية في الحالة الطاقية E_1 ، و N_2 عدد الأنوية في الحالة الطاقية E_2 و طبقا لقانون التوزيع لبولتزمان فإن: $\frac{N_2}{N_1} = e^{-\frac{\Delta E}{KT}}$ ، وهي النسبة بين عدد الأنوية المتواجدة في حالات طاقية مختلفة.

نقوم بحساب النسبة في درجة الحرارة العادية (T= 300 °K) ، مع العلم أن: $K = 1,38 * 10^{-23}\ \frac{J}{°K}$،

و $\Delta E = 10^{-25}$، وبما أن $\frac{\Delta E}{KT}$ صغيرة جدا ، فإننا نستطيع كتابة العبارة بالشكل التالي: $e^{-\frac{\Delta E}{KT}} = 1 - \frac{\Delta E}{KT}$ ، ومنه $\frac{N_2}{N_1} = \left(1 - \frac{\Delta E}{KT}\right) \approx 0,99976$ ، و بالتالي فإن N_2 تكون بالتقريب مساوية إلى N_1

إذا فمن أجل الرفع من النسبة $\frac{N_2}{N_1}$ نستطيع اللعب على درجة الحرارة T ، وبما أننا نعمل في درجات الحرارة العادية ، فلابد من أن نرفع من قيمة ΔE وذلك بزيادة $\vec{B_0}$ وبالتالي الرفع من النسبة $\frac{N_2}{N_1}$.

وللحصول على حقل مغناطيسي مرتفع ، نعمل مع مغنطة تبريدية (ملف من السبائك تبقى فائقة النقل في درجة حرارة الهليوم السائل 4 °K).

V .7 . عمليات الاسترخاء في الأنوية

لكي ترجع الأنوية ذات الطاقة العالية (حالة مثارة) إلى حالة الطاقة المنخفضة يجب أن يحدث فقدان في الطاقة ΔE بين مستوي الطاقة الأساسي و المثار، لكن حسب نظرية الإشعاع $(\Delta E = h\upsilon)$، فإن هذا الانتقال (أي فقدان الطاقة) يكون

ضعيف الاحتمال لهذا تم فرض حدوث عملية فقدان للطاقة بدون عملية انبعاث ويطلق عليها عدم الإشعاع أي أنّ النوى لا تفقد طاقتها من تحول حالة دورانها وإنما تفقد الطاقة الممتصة و يطلق على هذه الحالة عملية الاسترخاء **(Relaxation)**.

- إن السرعة التي تتم فيها هذه العملية (سرعة الاسترخاء) تؤثر على طبيعة ونوع قمة الرنين المغناطيسي النووي (خضعت هذه العملية لتجارب عدة من أجل التقليل منها)، لأنها تعتمد على الطبيعة الفيزيائية للنموذج المستخدم.
- تعتمد قمة الرنين المغناطيسي النووي على زيادة النوى في مستوى الطاقة القليلة الموجودة ضمن المجال المغناطيسي القوي
- تهبط هذه القمة إلى الصفر إذا لم يتوفر وجود دقائق في مستوي الطاقة المنخفض من خلال عمليات انتقال الطاقة غير الإشعاعية بسرعة كافية.
- لأجل الحصول على قمة امتصاص و اضحة، فلابد أن تكون عملية الاسترخاء سريعة بقدر الإمكان ، أي أن الفترة الزمنية للحالة المثارة يجب أن تكون قصيرة.
- هناك علاقة أخرى بين الفترة الزمنية و عرض القمة، و هي : إذا كانت عملية الاسترخاء سريعة فإن قمة الامتصاص تكون عريضة مما يقلل من دقة التحليل العالية، وبالتالي أحسن فترة زمنية تكون بين **0,1** و **1** ثانية.

يوجد نوعان من عمليات الاسترخاء النووي وهما:

- الاسترخاء الطولي (استرخاء– لف – شبكة)
- الاسترخاء العرضي (استرخاء– لف – لف)

V. 1.7. الاسترخاء الطولي (استرخاء– لف – شبكة)

ينشئ هذا الأخير عن العلاقة بين اللف الإلكتروني و الشبكة البلورية (نموذج) ، ويحدث ذلك عند تطبيق مجالات مغناطيسية عالية الشدة بالنسبة للمجال الداخلي ويعتمد زمن الاسترخاء على درجة الحرارة

يمكن التعبير عن استرخاء لف – شبكة بالزمن (t_1) وهو مقياس للفترة الزمنية التي تتواجد فيها النوى في حالة الطاقة المثارة حيث (t_1) يعتمد على γ ، كما أن (t_1) يتأثر كثيرا بحركة الشبكة، ففي البلورات و السوائل تكون حركة الشبكة بطيئة وبالتالي (t_1) كبير.

- عند رفع درجة الحرارة (T) (درجة حرارة النموذج)، تزداد تبعا لذلك الترددات الاهتزازية والدورانية مما يقلل من احتمالية وجود تغيرات مغناطيسية لاحداث الاسترخاء الملائم و عليه فيكون (t_1) صغير.

وحسب **I. Waller** فإنّ هناك آليتين محتملتين لتفسير زمن الاسترخاء لف – شبكة.

1. امتصاص و انبعاث نفس العدد من الفوتونات بواسطة أنظمة اللف، وهذا ما يمكن ترجمته بتعبير التشتت المرن.
2. امتصاص فوتون و انبعاث آخر يختلف عنه في الطاقة بواسطة أنظمة اللف، ويعبر عنه بالتشتت غير المرن وهي تشبه ظاهرة رامان .

V. 2.7.الاسترخاء العرضي (استرخاء– لف – لف)

ينشئ عن التفاعل بين قيم لف الإلكترونات ، و يحدث عند التأثير بمجالات مغناطيسية ذات شدات صغيرة بالنسبة للمجال الداخلي ، ويتميز أيضا بأزمنة متناهية الصغر تبلغ نحو ($t_2 = 10^{-10}$ s) (عرض القمة)، ويصل فيها تردد المجال المتردد عدة ملايين هرتز.

عندما تكون نواتان متشابهتان متجاورتين و لهما نفس سرعة الدوران لكنهما يختلفان بحالة الطاقة ، فإن المجال المغناطيسي لإحداهما ممكن أن يتفاعل مع المجال المغناطيسي للأخرى ، أي تحول كل نواة حالة الطاقة التي فيها ، فالنواة التي تكون في حالة طاقة دوران منخفضة ترتفع إلى حالة مثارة، بينما النواة التي تكون في حالة مثارة تسترخي و تعود إلى المستوي المنخفض.

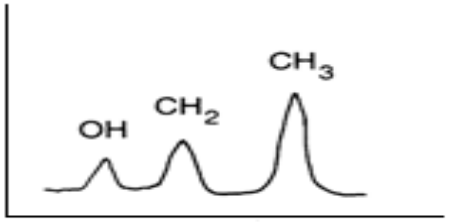
هناك عامل آخر يؤثر على تعريض قمة الرنين و هو : B_0 في المعادلة $\upsilon = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$.

و υ يختلف من نواة إلى أخرى وبالتالي فتمتص حزمة من الترددات بدل تردد واحد.

- إن دوران نوى النموذج تحدث مجال مغناطيسي محلي، إما يقلل أو يلغي تأثير المجال المغناطيسي الخارجي $\vec{B}_e$ على النواة المراد دراستها.
- المجالات المحلية في الشبكة تكون متحركة و تلغي بعضها الآخر نظرا للحركة العشوائية والسريعة للنوى.
- بالنسبة للسوائل والمواد الصلبة فإن حركة الشبكة تكون قليلة مما يبقي المجالات المحلية واضحة ومؤثرة وكافية لتوليد مدى من الترددات الممتصة.
- إن عدم تجانس B_0 نفسه يولد هذه المجالات.

V.8. طيف الرنين المغناطيسي النووي

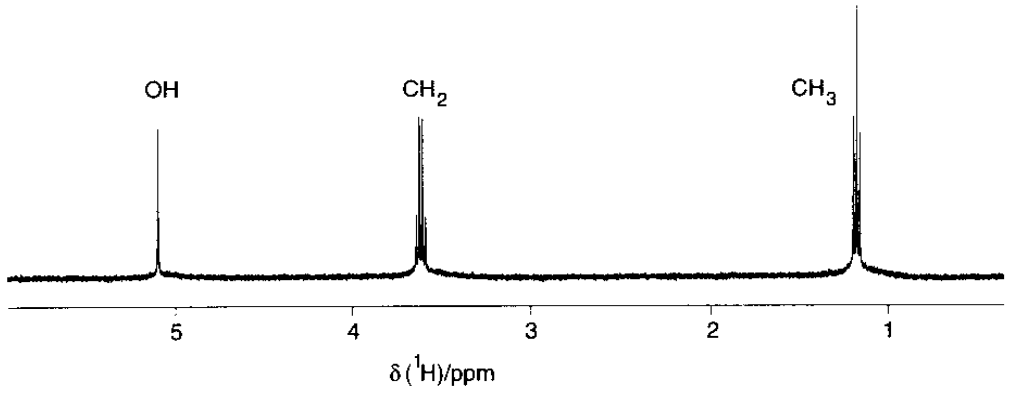
يظهر طيف (RMN) لمحلول الإيثانول (l'éthanol)، CH_3CH_2OH ثلاث قمم للبروتون تعود لمجموعات CH_3، CH_2، OH.



فلو استبدلنا ذرة H في مجموعة OH بالديتريوم فإن القمة العائدة لـ OH سوف تختفي مؤدية بذلك إلى تغير طفيف في ترددات امتصاص البروتون .

إن هذا التغير في مواقع القمم يعتمد على المجموعة التي يتصل بها البروتون وهذا النوع من التأثير يسمى بالانزياح الكيميائي.

أما في حالة التحليل الدقيق فإن قمتي البروتونين تنقسم إلى قمم أخرى، راجعة أساسا إلى ازدواج سبين ـ سبين إن كلا التأثيرين السابقين مهمان لتحديد البنية الكيميائية.



V.9. عرض

يتعلق عرض الخطوط بمجموعة من العومل منها:

1. الدقة الطيفية للجهاز
2. قيمة السبين النووي، فاللأنوية التي تملك سبين نووي (I=1/2) تعطي إشارات دقيقة (قمة غير عريضة) ، أما الأنوية الاخرى (½ < I)، فتعطي إشارات عريضة جدا (قمة عريضة) وذلك بسبب عزومها الكهربائية رباعية الأقطاب.
3. الاسترخاء
4. ظهور ظاهرة التبادل

V.10. قياس الانزياح الكيميائي

أ- مصدره:

ينتج الإنزياح الكيميائي من دوران الالكترونات المحيطة بالنواة تحت تأثير المجال المغناطيسي ألمستخدم حيث تحدث الالكترونات الدائرة مجالا مغناطيسيا صغيرا معاكسا للمجال المغناطيسي الخارجي ، فتتأثر النواة به، وهذا الحقل يناسب طرديا مع المجال المغناطيسي الخارجي، و نعبر عنه رياضيا بالشكل التالي: $B_0 = B_{app} - B^{\setminus} = B_{app}(1-\sigma)$ و $B^{\setminus} = B_{app}\sigma$

و $B^{\setminus}$: الحقل الناتج عن دوران الالكترونات

B_{app} : المجال المغناطيسي المستخدم.

B_0: محصلة المجال المغناطيسي الذي يعين أو يحدد رنين النواة.

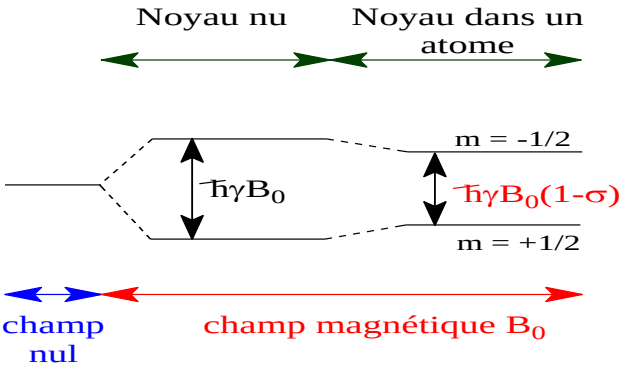
σ : معامل الحجب وهو يتعين من الكثافة الالكترونية المحيطة بالنواة ، وبالتالي فهو يعتمد على البنية التركيبية للمركب.

σ للبروتون في CH_3 أكبر من CH_2 و تكون أقل لبروتون OH، و تكون صفر لنواة الهيدروجين المعزولة.

فمن أجل إحداث تردد اهتزاز لأي بروتون في الإيثانول يجب استخدام مجال إضافي $B_{app} > B_0$ ، حيث B_0 هو المجال المغناطيسي الذي يحدث رنين لنواة H المعزولة.

بما أن σ تختلف من بروتون مجموعة إلى أخرى فالمجال B_{app} المستخدم يختلف كذلك من مجموعة إلى أخرى.

يظهر بروتون OH امتصاص في مجال مغناطيسي قليل و بعده بروتون CH_2 ثم بروتون CH_3 وهذه كلها أكبر من القيمة النظرية لنواة الهيدروجين المعزولة. $\upsilon_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi} = \frac{\gamma B_{app}(1-\sigma)}{2\pi}$ ، $\sigma \ll 1$



يتم تعيين قمم الامتصاص نسبة لقيمة مادة قياسية، تقاس في نفس الوقت ، وتوجد هناك عدة مواد قياسية و أهمها (TMS) (رباعي ميثيل السيليكون Titramethylsilicon) $((CH_3)_4Si)$، حيث تكون فيه كل البروتونات متماثلة و σ عال جدا لهذا تظهر (TMS) قمة حادة و مفردة في مجال مغناطيسي عالي و تكون معزولة عن باقي قمم طيف (RMN) للمادة المدروسة، و (TMS) مادة خاملة قابلة للذوبان في المواد العضوية و لا تنحل في الماء و في المحاليل المائية نستخدم المادة التالية: $(CH_3)_3-Si-CH_2-CH_2-CH_2-SO_3-Na$ ، حيث هذه الأخيرة تعطي قمة مشابهة لقمة (TMS) (أي بروتونات المثيل CH_3 هي التي تعطي القمة).

إن المجال المغناطيسي اللازم لإحداث رنين المادة (TMS) بتردد υ نعبر عنه بالمعادلة التالية: $B_0 = B_{réf}(1-\sigma_{réf})$.

$\sigma_{réf} = \frac{B_{réf}-B_0}{B_{réf}}$ ونفس الشيء يمكن كتابته بالنسبة لقمة امتصاص النموذج $\sigma_s = \frac{B_s-B_0}{B_s}$، حيث B_s هو المجال المغناطيسي اللازم لإحداث القمة وبالتالي فإن معامل الانزياح الكيميائي δ يمكن تعريفه كمايلي:

$\delta = (\sigma_{réf} - \sigma_s) \times 10^6$ ، ومنه $\delta = \left(\frac{B_{réf}-B_0}{B_{réf}} - \frac{B_s-B_0}{B_s}\right) \times 10^6$ ، و منه $\delta = \left(\frac{B_0(B_{réf}-B_s)}{B_{réf}B_s}\right) \times 10^6$ ،

ولكن B_s يكون قريب جدا من B_0 و بالتالي فالنسبة $\frac{B_0}{B_s} \approx 1$ ، وعليه تصبح المعادلة بالشكل التالي:

$\delta = \left(\frac{(B_{réf}-B_s)}{B_{réf}}\right) \times 10^6$ ومنه: $\left(\frac{\upsilon_{réf}-\upsilon_s}{\upsilon_{réf}}\right) \times 10^6$.

إن قيمة δ يعبر عنها بوحدات ppm جزء من المليون وهي تحدد الانزياح النسبي. و إن معظم قمم البروتونات تقع في قيم δ بين 1 إلى 12.

إنَّ قيم δ في طيف (RMN) تزداد من اليمين إلى اليسار مع زيادة υ و أن القمة لبروتونات (TMS) اعطيت القيمة صفر وذلك لكي يحدد تردد قمة النموذج تصاعديا لجعل البروتون في حالة رنين عندما يكون المجال المغناطيسي ثابتا لإنتاج قمة مركب (TMS).

إن كمية حجب البروتون بالسحابة الالكترونية تزداد أو تقل تبعا لوجود مجموعة قريبة، فإذا كانت المجموعة القريبة ذات كهروسلبية عالية أي أنها ستسحب السحابة يالبروتون وبالتالي التقليل من الحجب، ومنه ظهور قمة البروتون في مجال مغناطيسي قليل (تردد عالي).

أما في حالة وجود مجموعة ذات كهروسلبية ضعيفة فقمة البروتون تكون في مجال مغناطيسي عالي (تردد ضعيف).

CH_3X	δ
I	2,16
Br	2,68
Cl	3,05
F	4,26

ولهذا نفسر ظهور قمة البروتون H في مجوعة OH في تردد عالي (حقل مغناطيسي ضعيف) من البروتون CH_3 وذلك لكون كهروسلبية (O) أعلى من (C) ، وبالتالي حجب بروتون مجموعة OH أقل من مجموعة CH_3.

البروتونات الحامضية تكون قليلة الكثافة الالكترونية لذلك فهي تظهر قمما في مجالات مغناطيسية منخفضة $\delta > 10$ لـ RCOOH و RSO_3H.

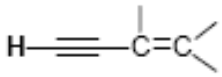
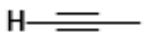
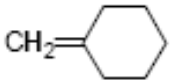
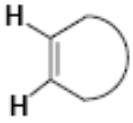
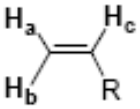
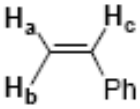
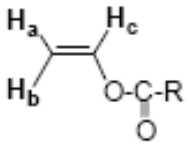
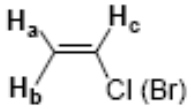
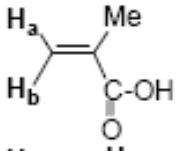
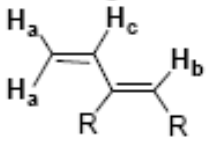
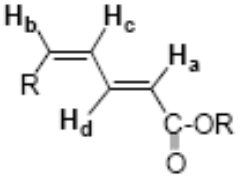
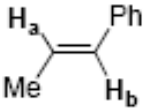
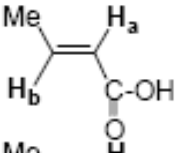
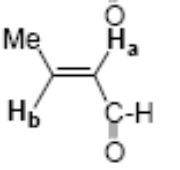
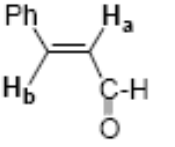
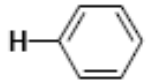
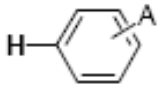
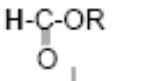
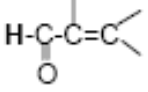
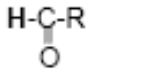
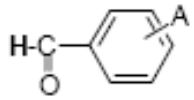
RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE (RMN)

Déplacement chimique δ des protons des groupes CH_3, CH_2 ou CH liés à un seul groupe X et à 0, 1 ou 2 chaînes hydrocarbonés saturées (R, R').

-X	δ en ppm		
	CH_3-X	R-CH_2-X	RR'CH-X
-R	0,9	1,25	1,5
-C≡C- (H ou R)	1,65	2,2	2,8
>C=C< (H ou R)	1,7	1,95	2,6
-CO-OR	2,0	2,25	2,5
-S- (H ou R)	2,0	2,6	3,0
-CO-OH	2,05	2,35	2,55
-CO-R	2,1	2,4	2,6
-C≡N	2,15	2,45	2,9
-I	2,15	3,15	4,2
-CO-H	2,2	2,3	2,4
-N- (H ou R)	2,25	2,4	2,8
-Ph	2,35	2,6	2,85
-CO-Ph	2,4	2,7	3,4
-Br	2,7	3,4	4,1
$-NR_3^+$	2,95	3,1	3,6
-NH-CO-R ou -NR-CO-R'	2,95	3,35	3,85
-Cl	3,05	3,45	4,05
-O- (H ou R)	3,2	3,4	3,6
O CO R	3,65	4,1	5,0
-O-Ph	3,8	4	4,6
-O-CO-Ph	3,8	4,2	5,0
-F	4,25	4,35	4,8
$-NO_2$	4,3	4,4	4,6

R et R' = chaines hydrocarbonés saturées
Ph = groupe phényl = C_6H_5

Déplacement chimique δ du proton H lié à des groupes insaturés ou aromatiques.

	(H ou R)	2,4
		2,7
		2,9
		3,2
		4,8
	(cycle à 5 ou 6 C)	5,6
	H_a H_b H_c	4,9 4,95 5,3
	H_a H_b H_c	5,1 5,55 5,9
	H_a H_b H_c	4,55 4,8 7,2
	H_a H_b H_c	5,3(5,7) 5,4(5,9) 6,2(6,4)
	H_a H_b	5,7 6,2
	H_a H_b H_c	5,0 5,7 6,5
	H_a H_b H_c H_d	5,6 6,0 6,1 7,2
	H_a H_b	5,7 6,0
	H_a H_b	5,8 7,1
	H_a H_b	6,1 6,9
	H_a H_b	6,7 7,4
		7,3
	(A : substituant en o, m ou p)	6,5 à 8,2
		8,0
		9,3 à 9,5
		9,5 à 9,7
		9,7 à 10,1

Déplacement chimique δ (en ppm) des protons des groupes -OH, -NH_2 et SH .
R et R' = chaîne alkyle Ar = chaîne aryle -C_6H_5

R-O-**H**	0,5 à 4,0
-CO-**H**	9,0 à 10,0
Ar-O-**H**	4,5 à 7,5
R-CO-O-**H**	10,0 à 13,0
R-NH_2	2,0 à 5,0
R, R'-N-**H**	2,0 à 5,0
Ar-NH_2	3,5 à 7,0
R, Ar-N-**H**	3,5 à 7,0
R-CO-NH_2	5,0 à 8,5
R-S-**H**	1,0 à 2,0
Ar-S-**H**	2,8 à 3,6

Table VI : Déplacement chimique δ (en ppm) des protons des groupes –CH_2- lié à 2 groupes X_1 et X_2 ou de -CH- lié à 3 groupes X_1, X_2 et X_3 .

$CH_2(X_1)(X_2)$ ⟹ δ = 1,25 + Σa $CH(X_1)(X_2)(X_3)$ ⟹ δ = 1,5 + Σa

X	a	X	a
—C≡C—	0,9	-Ph	1,3
>C=C<	0,75	-Br	1,9
-CO-O- (H ou R)	0,9	-Cl	2,0
-**S**- (H ou R)	1,1	-O- (H ou R)	1,7
-C≡**N** ou -CO- (H ou R)	1,2	-O-CO-R	2,6
-**I**	1,4	-O-Ph	2,7
—**N**< (H ou R)	1,0		

Correction du déplacement chimique δ des protons des groupes CH_3, CH_2 ou CH placés en β de groupes X.

-X	Δδ en ppm		
	CH_3-X	R-CH_2-X	RR'CH-X
-C≡C- (H ou R)	0,3	0,3	0,3
-C=C- (H ou R)	0,1	0,1	0,05
-CO-O- (H ou R)	0,3	0,4	0,4
-S- (H ou R)	0,3	0,4	0,4
-CO- (H ou R)	0,2	0,3	0,4
-C≡N	0,4	0,4	0,5
-I	0,8	0,6	0,6
-N- (H ou R)	0,2	0,2	0,3
-Ph	0,3	0,3	0,3
-CO-Ph	0,3	0,3	0,4
-Br	0,9	0,6	0,4
-NH-CO-R	0,2	0,3	0,4
-Cl	0,6	0,5	0,4
-O- (H ou R)	0,3	0,3	0,3
-O-CO-R	0,4	0,3	0,3
-O-Ph	0,4	0,3	0,5
-O-CO-Ph	0,7	0,5	0,3
-F	0,6	0,6	0,6
$-NO_2$	0,7	0,8	1,0

V. 11. مصدر إزدواج الغزل

تفسر الانشطارات في قمم الانزياح الكيميائي على أنَّ المجال المغناطيسي الفعال المحيط بالنواة سوف ينخفض أكثر بسبب المجالات المتولدة من نوى H المرتبطة بالذرة.

فمثلا التركيب الدقيق لمجموعة CH2 في مركب الإيثانول ، نجد أن قمة مجموعة CH2 تنشطر إلى أربع قمم بسبب تأثير المجالات المتولدة محلياً من بروتونات مجموعة المثيل (CH_3) ، و نفس الشيئ بالنسبة للمجموعة CH_3.

تفصل قمم المجموعات CH_2 و CH_3 مسافات متماثلة و متساوية في كلتا المجموعتين، وهذه المسافات تكون بوحدة التردد υ ، يطلق عليها الإسم التالي: ثابت الاودواج ويرمز له بالرمز التالي: J.

مثال:

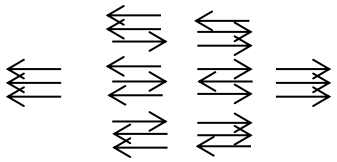
تأثير مجموعة بروتونات CH_2 في CH_3CH_2OH على بروتونات CH_3 ، فبروتون مجموعة CH_2 يُكَوِن أربع حالات دوران كالتالي: $\rightrightarrows \quad \rightleftarrows \quad \xrightarrow{\vec{B}_0}$ **(الاحتمالات الممكنة لاتجاهات دوران بروتونات CH_2).**

- في إحدى الحالات يكون دوران النواتين معاكس لـ B_0.
- و الثاني يكون ازدواج الدوران في اتجاه B_0.
- نوعان آخران في الازدواج احدهما معاكس للآخر.

الدوران المزدوج و المتجه عكس B_0 تأثيره على CH_2 منخفض ، وعليه فإنه يحتاج إلى مجال مغناطيسي أكبر لكي يجعلها في حالة رنين ، أي يحدث انزياح نحو مجال أعلى.

أما الحالة الثانية فالدوران باتجاه الحقل و بالتالي يحدث انزياح نحو مجال أقل ، بينما لا يحدث تأثير للإزدواجين الآخرين المتعاكسين على رنين بروتونات CH_3 ، وبذلك تظهر ثلاث قمم و مساحة القمة الوسطى تكون ضعف مساحة القمتين ، وذلك بسبب وجود ازدواجين للدوران.

حالة تأثير البروتونات الثلاث للمثيل CH_3 على قمة CH_2 كالتالي:

(الاحتمالات الممكنة لاتجاهات دوران بروتونات CH_3). $\xrightarrow{\vec{B}_0}$ 

V. 12. مكونات جهاز مطيافية الرنين المغناطيسي النووي

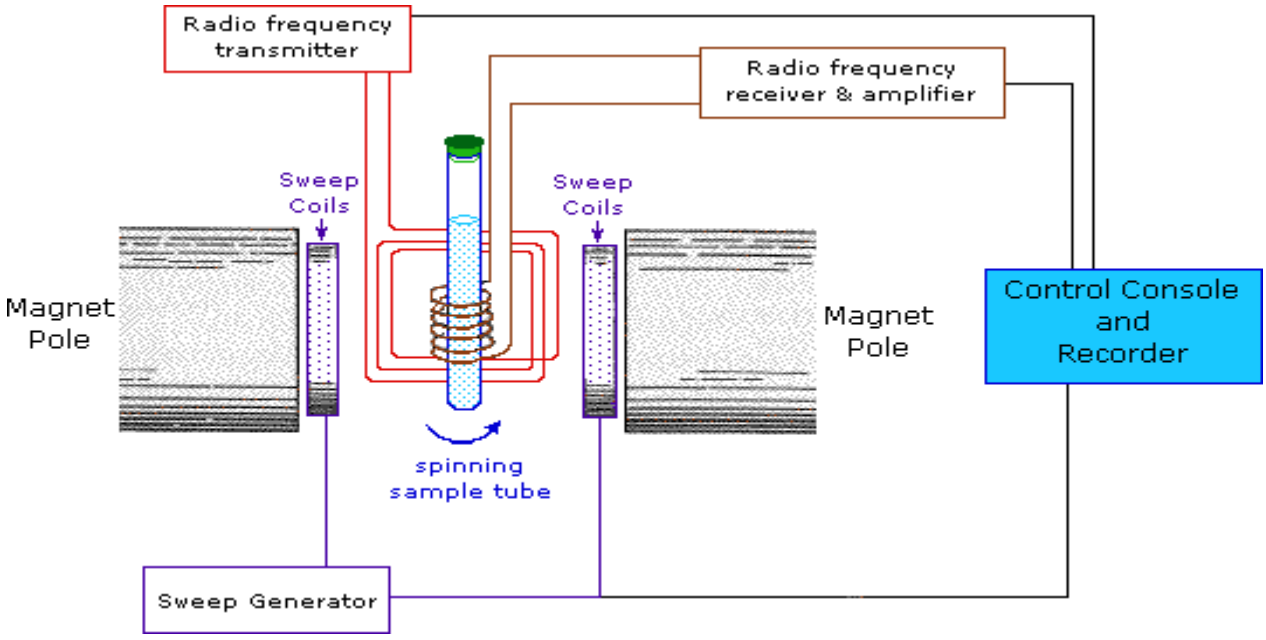
يتكون مطياف الرنين النووي المغناطيسي من:

1- المغناطيس . 2- مولد الطاقة 3- المقدر

أ- المغناطيس: للمغناطيس ثلاثة أنواع : 1- الدائم 2- الكهربائي 3- مفرط التوصيل

يجب أن تتوفر في المغناطيس الشروط الآتية :

- ✓ أن يكون المجال المغناطيسي له ثابتا في قوته و اتجاهه من نقطة إلى أخرى
- ✓ أن يكون له القدرة على إنتاج مجال قوي جدا



جهاز طيف الرنين النووي المغناطيسي

ب–مرسل الطاقة الإشعاعية

- ✓ الطاقة اللازمة لتغيير لف النواة تطابق الطاقة المستعملة في الاتصالات اللاسلكية في الراديو ، ترسل الاهتزازات الموجية ذات التردد الثابت إلى العينة عن طريق ملف معدني غير مغطى بمادة عازلة ، يوضع في الفجوة بين قطبي المغناطيس بحيث يكون عموديا على اتجاه المجال المغناطيسي
- ✓ توضع العينة في أنبوبة زجاجية عادية او بيركس (طولها 10 سم)، توضع بين قطبي المغناطيس وتخضع لمجال مغناطيسي دوار

ت–المقدر

- ✓ يؤدي مرور الإشعاع المغنطيسي خلال العينة إلى امتصاص أو تبعثر من قبل العينة و يعمد إلى تقدير طيف الامتصاص لأنه أسهل تفسير من طيف التبعثر

للمقدر عمل مزدوج :

1. فصل خطوط التبعثر من الطيف الناتج .
2. فصل الرنين الناتج بسبب الامتصاص عن الطاقة الإشعاعية الكلية .

هنالك طريقتان للتقدير هما:

1. استخدام ملف معدني واحد لإرسال و استقبال الطاقة
2. ملف منفصل للطاقة للإرسال و آخر للاستقبال (يجب أن يكونا عموديين على بعضهما حتى لا يحدث تداخل بين الطاقة فيها)

- ✓ إن اهتزازات الامتصاص الناتجة عن الرنين النووي تكون ضعيفة جدا لذلك يستخدم مقوي لتقويتها قبل تسجيلها على الورق .

V. 13.المذيبات المستخدمة

يمكن الحصول على طيف المادة وهي صلبة ، ولكن توجد الصعوبة في أن خطوط الطيف الناتجة عنها تكون عريضة ولذلك يفضل الحصول على طيف الرنين النووي المغناطيسي لمادة عضوية على هيئة محلول باستخدام مذيبات خاصة أما المادة السائلة فهي تستخدم بدون مذيب إذا لم تكن لزجة.

الشروط التي يجب توفرها في المذيب :

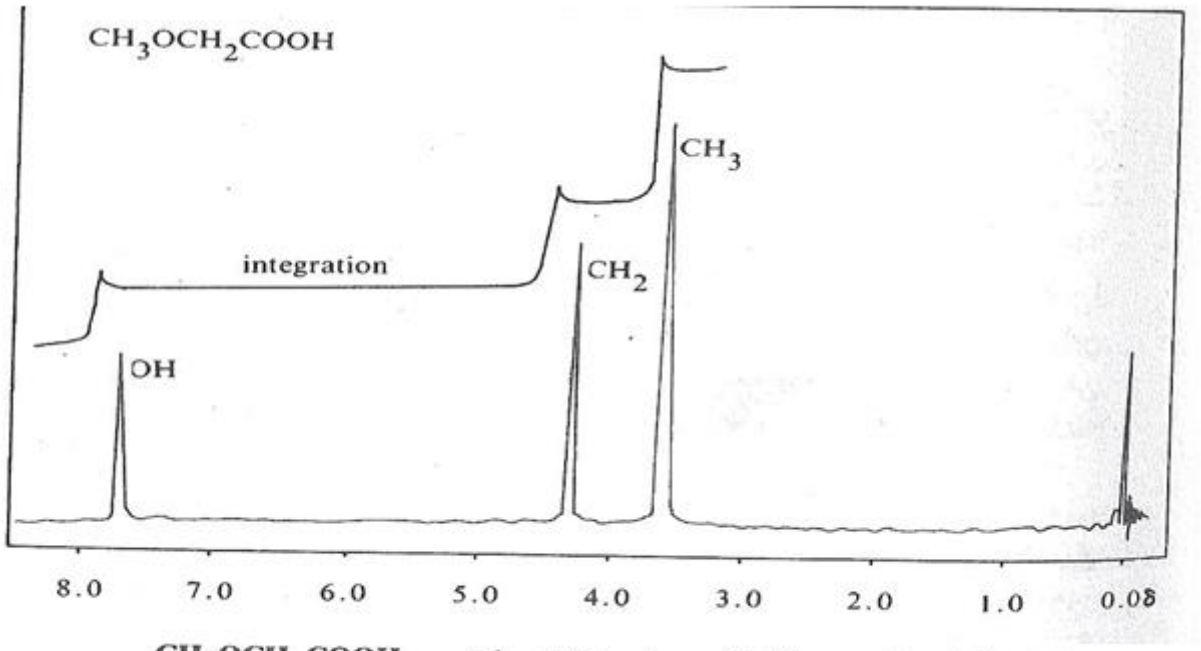
1- أن يكون للمذيب خواص إذابة جيدة بحيث تكون له القدرة على تكوين محاليل مركزة عند إذابة العينة
2- ان يكون خاملا كيميائيا
3- يكون متجانس الخواص المغناطيسية في جميع الاتجاهات
4- يفضل المذيبات التي لا تحتوي على بروتونات ولهذا يكون رابع كلوريد الكربون أحسن المذيبات.

V. 14.الصفات المميزة لطيف الرنين المغناطيسي النووي

- الانزياح الكيميائي (مواقع خطوط الطيف)
- تكامل خطوط الطيف
- ثوابت الازدواج

أ- مواقع خطوط الطيف

- يمتاز طيف المركب CH_3OCH_2-COOH بثلاثة أنواع من البروتونات ، بروتونات المجموعة الميثيلية CH_3، بروتونات المجموعة الميثيلينية CH_2 , وبروتونات مجموعة الهيدروكسيل OH ولاختلاف البيئة الالكترونية لها لذلك نلاحظ ثلاثة خطوط طيفية لهذا الحمض
- الانزياح الكيميائي : هو عبارة عن الأبعاد الكائنة بين أماكن رنين النوى الموجودة في بيئة الكترونية مختلفة
- المرجع المستخدم لمعرفة الانزياح الكيميائي هو : رابع ميثيل السيلان (TMS) tetramethylsilane ، الذي يستخدم كدليل داخلي بإضافة كمية بسيطة منه إلى العينة ، كما يستخدم كدليل خارجي عند استخدام الماء الثقيل كمذيب نظرا لعدم ذوبانه في الماء الثقيل



طيف الطنين النووي المغناطيسي لبروتونات مركب CH_3OCH_2COOH

مميزات دليل TMS

- مركب خامل كيميائيا لا يتفاعل و لا يكون روابط هيدروجينية جسرية .
- سائل متطاير يغلي عند 26,5 درجة مئوية ، لذا يسهل طرده من العينة إذا لزم الأمر
- تمتص بروتوناته عند قوة مجال مغناطيسي واحدة كخط طيفي واحد حاد، وعند مجال مغناطيسي أعلى من مجال الخطوط الطيفية لمعظم المركبات العضوية ، و يعطى طيفه القيمة صفر على مقياس δ

ب-تكامل خطوط الطيف

- عبارة عن المساحة التي يحصرها كل حط طيفي خاص ببرتون او مجموعة بروتونات عند دراسة طيف الرنين النووي المغناطيسي ، فمن معرفة تكامل خط طيفي معين ونسبته إلى تكامل بقية خطوط الطيف يمكن الاستدلال على عدد البروتونات :

فمثلا كان نتيجة التكامل بنسبة:

- 1.05 و 2.95 فيكون بالتقريب الخط الأول يمثل بروتونا واحدا والثاني يمثل 3 بروتونات

V. 15. العوامل المؤثرة على مواقع حزم الامتصاص

- عوامل داخلية وهي تتعلق ببيئة و تركيب جزيئات مادة عضوية معينة
- عوامل خارجية مثل المذيب ,درجة الحرارة

V. 1.15.العوامل الداخلية

عند وضع ذرة مغناطيسية في مجال مغناطيسي متجانس ، فإنه يحدث للالكترونات المحيطة بالنواة دوران ينتج عنه مجال مغناطيسي ثانوي في منطقة النواة ، يعاكس المجال المغناطيسي الخارجي في الاتجاه وعليه فان المسار الدائري للالكترونات يسبب حجب النواة من جراء تأثير المجال المغناطيسي الخارجي ، مما يجعل ظهور طيف هذه النواة عند مجال مغناطيسي عال ، وعليه وجود ذرة عالية السالبية الكهربية يؤدي إلى قلة كثافة الالكترونات التي تحجب النواة ، مما يؤدي إلى ظهور الطيف في مجال مغناطيسي منخفض .

العلاقة بين الكهروسالبية و ومواقع خطوط الطيف للبروتونات

المجموعة	الكهروسالبية	موقع حزم الطيف (δ)
CH3-C-	الكربون = 2,5	0,8
CH3-N-	النتروجين = 3,0	3,2
CH3-O-	الأوكسجين = 3,5	3,3

مواقع خطوط طيف الايثلين و الاستلين

المركب	الامتصاص
الاستلين	2,88
الايثلين	5,84

يرجع السبب في ذلك إلى كون جزئ الاستلين جزئ خطي مستقيم والرابطة فيه متناظرة حول المحور ، فإذا كان هذا المحور في نفس اتجاه المجال الخارجي فان ، فان الكترونات الرابطة π يكون لها القدرة على الدوران بزوايا يمينية بالنسبة لهذا المجال مما يؤدي الى تكوين مجال مغناطيسي ثانوي معاكس للمجال المغناطيسي المستخدم، و حيث أن البروتونات تقع على المحور المغناطيسي فإن دوران الالكترونات سيعمل على حجب البروتونات مما يجعل الخط الطيفي يظهر عند مجال أعلى مما هو متوقع

مثال على ظاهرة التباين

- في حالة عدم وجود مجموعة الكربونيل في المركب سوف يتطابق مكان امتصاص مجموعتي الميثيل عند وجود مجموعة الكربونيل يحدث تباين في امتصاص مجموعتي الميثيل وذلك للاتي :

- نتيجة للفعل التحريضي لمجموعة الكربونيل وهو تفسير غير مقبول ، حيث تفصل ذرة الأوكسجين عن بروتونات مجموعة الميثيل بواسطة خمسة روابط (حيث يتلاشى الفعل التحريضي بعد أربع روابط وأكثر).
- نتيجة لتباين المجال المغناطيسي لمجموعة الكربونيل حيث تحدث إزاحة لليسار لطيف مجموعة الميثيل القريبة من مجموعة الكربونيل .
- يفسر تأثير هذا التباين امتصاص بروتون مجموعة الالدهيد عند مجال مغناطيسي منخفض (9 – δ 10)
- ظهور حزم امتصاص البروتونات المرتبطة أو المجاورة للرابطة الثنائية يحدث عند مجال منخفض يفسر نتيجة للتباين الذي يحدث في نظام الكترونونات الرابطة الثنائية، وليس لتأثير الحجب نتيجة لكهروسالبية الرابطة المضاعفة

V. 2.15. العوامل الخارجية

- لا تتأثر أماكن حزم امتصاص البروتونات المرتبطة بالكربون كثيرا بزيادة التركيز أو ارتفاع درجة الحرارة
- أما البروتونات المرتبطة بذرة أكثر كهروسالبية مثل الأوكسجين أو النيتروجين ، فان مكان امتصاصها يعتمد على تركيز المادة ودرجة الحرارة وذلك لحساسية هذا النوع من البروتونات للرابطة الهيدروجينية الجسرية .
- تكون هنالك صعوبة في تحديد أماكن حزم هذه الأنواع من البروتونات
- إن وجود رابطة هيدروجينية يؤدي إلى انزياح الامتصاص نحو اليسار
- يمكن التمييز بين الرابطة الهيدروجينية الجسرية وغير الجسرية , وذلك برفع درجة الحرارة ، أو التخفيف حيث يحدث تفكك للرابطة الأولى فقط مما يؤدى إلى انزياح الطيف نحو اليمين.
- تمتاز خطوط أطياف مجموعتي – OH ,–NH بأنها عريضة وذلك لسهولة استبدال هذه البروتونات مع بعضها البعض و مع بروتونات المذيب.

V. 16.انشطار حزم الامتصاص

- يعطي المركب2,1,1– ثلاثي برومو ايثان حزمتي امتصاص ، تقع احدهما عند δ 5.75 ثلاثية الانشطار ، والتي تمثل مجموعة CH– ، والأخرى تقع عند δ 4,2 ثنائية الانشطار بالنسبة لمجموعة CH_2
- يرجع الانشطار إلى ازدواج بروتونات المجموعتين مع بعض عبر الكترونات الروابط الكيميائية
- ثابت الازدواج (J): هو عبارة عن المسافة الفاصلة بين خطوط الطيف و يقدر بالهرتز ، ويكون له المميزات الآتية :

1– لا يعتمد على قوة المجال المغناطيسي

2– و لا يتأثر بالمذيب إلا نادراً

V. 17.قواعد تفسير طيف RMN من درجة أولى

يكون الفرق بين مواقع خطوط الطيف اكبر بكثير من قيمة ثابت الازدواج لبروتونات هذه المجاميع ($\Delta\delta > 6J$) , كما تكون قيمته واحدة ، وهي تتميز بالقواعد الآتية :

1. البروتونات المتكافئة تكون لها خطوط طيف أحادية , بغض النظر عن قوة الازدواج بين هذه البروتونات.

مثال: CH_3 متكافئة فتتسبب في شطر بروتونات المجموعة المجاورة CH2 في جزيئة الإيثانول و لا تتسبب في شطر القمة الناتجة عنها.

2. تقل قيمة ثابت الاودواج J كلما زادت المسافة الفاصلة بين المجاميع، ونادراً ما نلاحظ قيمة لثابت الاودواج على مسافة أكثر من ثلاث أواصر.

3. إن عدد الخطوط الطيفية لبروتون معين (أو مجموعة بروتونات متكافئة) يحدده عدد البروتونات المرتبطة بذرة كربون مجاورة =n+1 , حيث n هي عدد البروتونات المجاورة .

مثال: عدد انقسامات CH2 في الإيثانول يحدث من عدد بروتونات CH_2 المجاورة ، والتي هي: 3 و بالتالي فإنَّ:

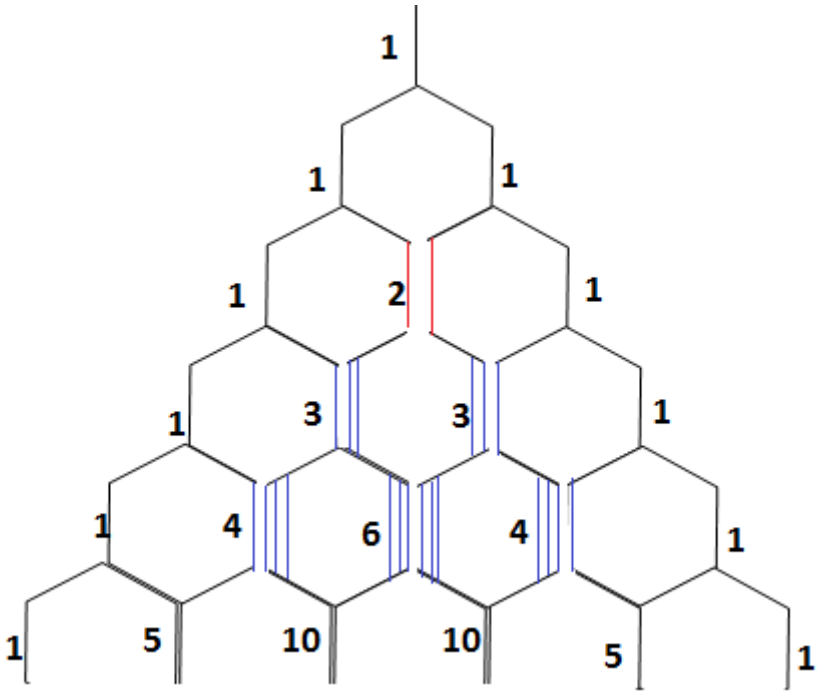
4 =n+1 إذا لدينا أربع إنقسامات (خطوط طيفية).

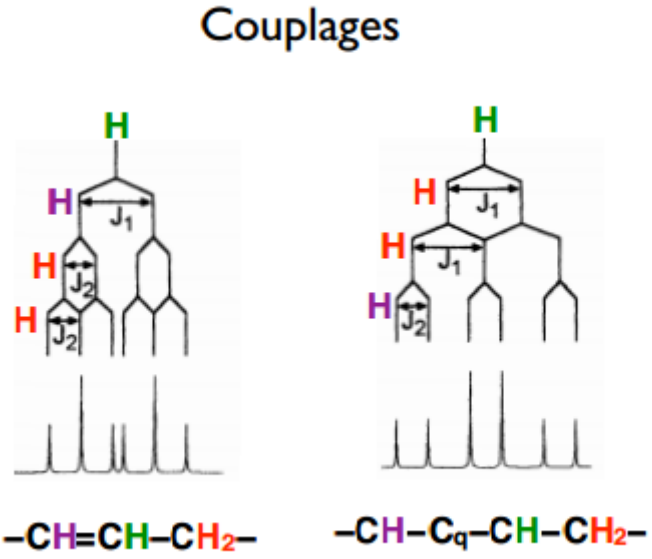
4. إذاكانت بروتونات ذرة ما B تتأثر ببروتونات الذرتين A و C ، فعدد الانقسامات في قمة يكون مساويا إلى: $(n_A + 1)(n_C + 1)$.

5. يؤدي الانشطار للخطوط الطيفية الخاصة بمجموعة بروتونات إلى شكل متناظر , وتعبر نقطة المنتصف عن قيمة مواقع خطوط الطيف

6. تحدد النسبة بين كثافة الخطوط الطيفية الممثلة لبروتونات المجموعة الواحدة بواسطة مثلث باسكال ، أي النسبة التقريبية لمساحات القمم متناسبة مع $(X + 1)^n$ (مثلث باسكال).

n	N+1	المساحة النسبية للقمم
0	1	1
1	2	1 :1
2	3	1 :2 :1
3	4	1 :3 :3 :1
4	5	1 :4 :6 :4 :1
5	6	1 :5 :10 :10 :5 :1





تبسيط أطياف NMR

تعطي المركبات التي تحتوي على عدد كبير من البروتونات ذات البيئة الالكترونية المختلفة ,أطيافا معقدة في كثير من الأحيان يصعب تفسيرها , ولذلك يمكن استخدام الطرق الآتية التي تساعد على تبسيط هذه الأطياف

1- **زيادة قوة المجال المغناطيسي** : حيث تتباعد الخطوط الطيفية كلما زادت قوة المجال المغناطيسي

2- **استبدا ل البروتون بالديوتوريوم** : تضاف قطرات من الماء الثقيل ، وبذلك يختفي خط طيف هذا البروتون

3- **تغير المذيب** : حيث تعمل بعض المذيبات على تباعد خطوط الطيف مثل البنزين او البيؤيدين

4- **الرنين المضاعف** : وهو عبارة عن منع الازدواج بين بروتونين عند استخدام طاقة قوية من تذبذب الراديو وعند طنين احدهما , مما يؤدي إلى ظهور طيف البروتون الآخر ، على هيئة خط طيفي أحادي إذا ما اخذ بقية الطيف في نفس تذبذب الراديو المستخدم في البداية

5- **كواشف الازاحة** : عبارة عن معقدات للانثنيدات تعمل على فصل خطوط الطيف المنطبقة

المراجع

1. Analyse Chimique, Méthodes et techniques instrumentales modernes, 6ème édition, F. Rouessac, A. Rouessac, D. Cruché ; Dunod, Paris (2004).

2. Chimie Analytique, 7ème édition , D.A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler; De Boek & Larcier, Paris & Bruxelles (1997)

3. Analyse chimique quantitative de Vogel, 6ème édition , J. Mendham, R.C. Denney, J.D. Barnes, M.J.K. Thomas, De Boeck Université (2005)

4. Analytical Chemistry, Séamus P J Higson, Oxford University Press (2003)

5. MODERN SPECTROSCOPY, J. Michael Hollas, University of Reading Fourth Edition, 2004 by John Wiley

6. Spectra of Atoms and Molecules, Peter F. Bernath New York, Oxford University Press 1995

7. INTERPRETING INFRARED, RAMAN, AND NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE SPECTRA, Richard Nyquist, Nyquist Associates, Midland, Michigan, U.S.A. APR-2001, ELSEVIER.

8. Spectroscopie, Cours et exercices, J. Michael Hollas ; Collection: Sciences Sup, Dunod 2003, France.

9. Spectroscopie atomique, Instrumentation et structures atomiques : Emile Biémont ; De Boeck ; 2006.

10. La spectroscopie de RMN - Principes de base, concepts et applications de la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton et du carbone 13 en chimie ; Jean-Jacques Suffert , Jean Suffert , Guy Ourisson , Harald Gunther ; Masson, 1994.

11. Spectroscopie moléculaire Structures moléculaires et analyse spectrale: Emile Biémont ; De Boeck , 2008

12. Spectroscopies infrarouge et Raman ; René Poilblanc , François Crasnier , EDP SCIENCES ,2005.

13- الفيزياء الذرية و الجزيئية ، محمد أنور بطل، منشورات جامعة حلب ، سوريا . سنة **1989**.

14- الطرق الآلية في التحليل الكيميائي ، أحمد الصفار، ديوان المطبوعات الجامعية ، الجزائر