

Optical of analysis**التحليل الضوئى**

تشكل العلوم التحليلية الضوئية ركيزة متميزة لجميع العلوم الكيميائية بشكل عام والعلوم التحليلية بشكل خاص وهو تحليل للضوء المنبعث أو المنعكس عن أية مادة بواسطة جهاز خاص يطلق عليه اسم المطياف spectroscopy (هو جهاز يستعمل لقياس الخواص الضوئية عبر نطاق معين من طيف الموجات الكهرومغناطيسية) ولكل مادة طيفها المميز الذي لا يطابق أية مادة أخرى.

أنواع طرق التحليل الضوئى او الطيفى

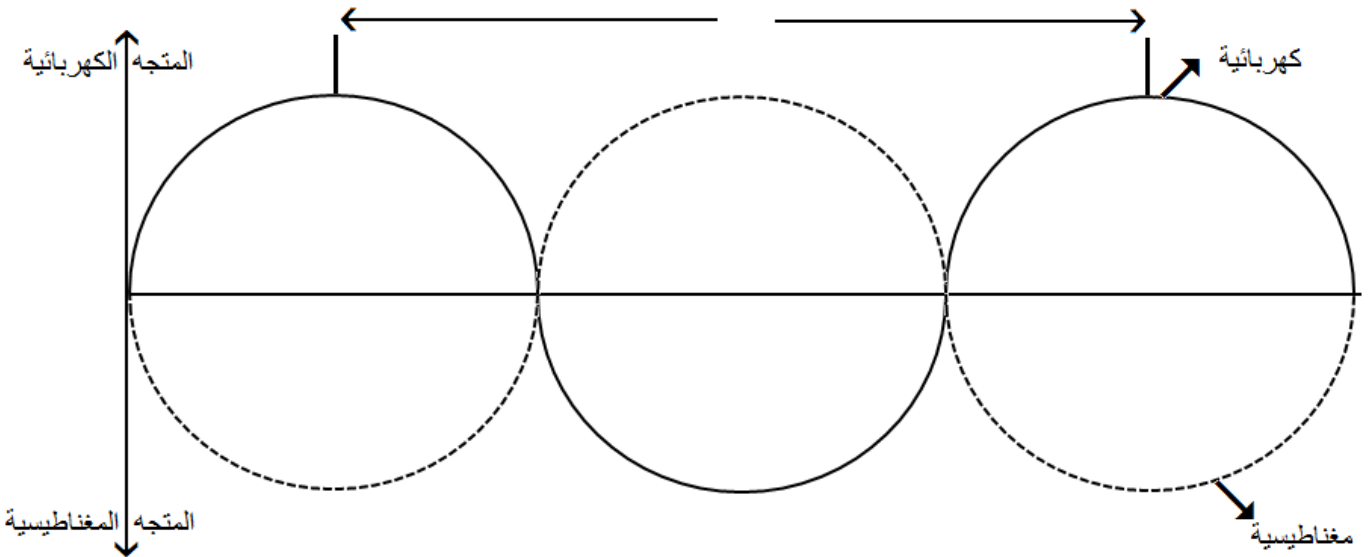
- 1- التحليل الطيفى في المجال المرئى وفوق البنفسجية [UV - Vis].
- 2- التحليل الطيفى في المجال تحت الحمراء [IR].
- 3- التحليل الطيفى بمطيافية رامان.
- 4- التحليل الطيفى بالامتصاص الذري [A.A].
- 5- التحليل الطيفى بالانبعاث الذري [A.E].
- 6- التحليل الطيفى بالفلورة.
- 7- التحليل الطيفى بمطيافية الالكترن.
- 8- التحليل الطيفى بالرنين النووي المغناطيسي [NMR].

مقدمة عن التحليل الطيفى:

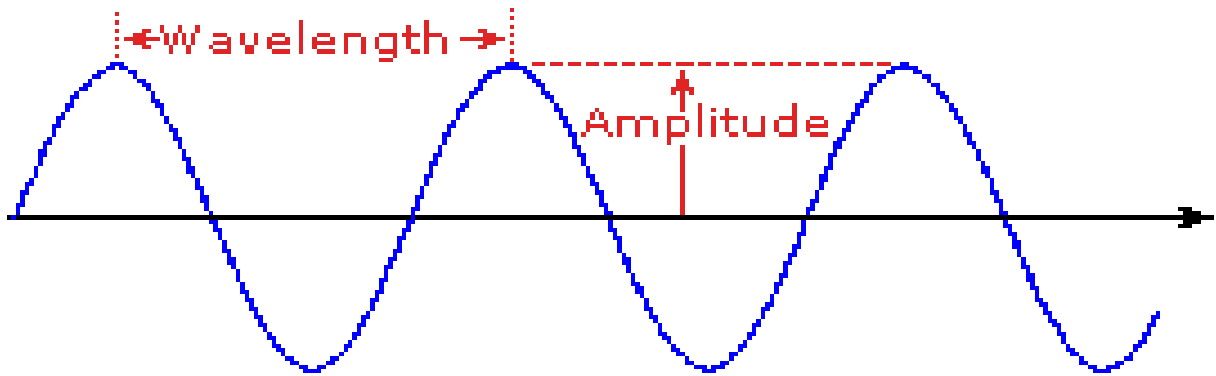
عندما تمر حزمة من الضوء (ضوء الشمس) خلال موشر فانها تتحلل الى طيف متعدد الألوان يدل هذا على ان هذا الضوء يتكون من حزم ضوئية متعددة يمكن فصلها عن بعضها البعض بإمرارها خلال وسط معين وان هذا الفصل للحزم الضوئية متعددة الألوان يدعى بالتحليل الطيفى (Spectroscopy) وتسجيل تغيرات الطاقة التي تشمل النوى والذرات والجزيئات ويتميز الضوء بأنه يمتلك صفات مزدوجة ذات طبيعة موجية وطبيعة دقائقية (جسمية).

الأشعة الكهرومغناطيسية: Electromagnetic radiation

ان الاشعة الكهرومغناطيسية هي نوع من أنواع الطاقة ولها طبيعة موجية وجسمية (Wave and Partical) تنتقل في الفراغ بسرعات فائقة (2.9979×10^8 cm/sec) وهذا الرقم عادة يعبر عن سرعة الضوء نفسها ويقرب الى (3×10^8 cm/sec) وتتخذ عدة أشكال مثل الضوء والحرارة المشعة وأشعة X وأشعة IR وأشعة UV ، وقد افترض Maxwell Hygiene ان الاشعاع ينتشر على هيئة موجة مركزها مصدر الاشعاع وتسير بجميع الاتجاهات بسرعة (3×10^8 cm/sec) خلال الفراغ وان لموجة الاشعاع مركبة كهربائية وأخرى مغناطيسية وتتذبذبان هذان المركبتان في مستويين متعامدين وعموديتان على اتجاه موجة الاشعاع وعليه فأن انتقال الاشعاع على هيئة موجات يتضمن كلاً من القوى الكهربائية والمغناطيسية مما أدى الى تسمية الاشعاع بالاشعاع الكهرومغناطيسي , ويوضح الشكل (1) ذلك.



شكل (1) الاشعة الكهرومغناطيسية



ان المركبة الكهربائية هي وحدها القادرة على التفاعل مع المادة وتبادل الطاقة معها لذلك فإن المجال الكهربائي وحده المعني بالسلوك الموجي. ويمكن وصف موجة الاشعاع الكهرومغناطيسي بإحدى الدلالات التالية:

1- **الطول الموجي Wavelength (λ)** : وهي المسافة بين قمتين متتاليتين أو قرارين متتاليين، ووحدات الطول الموجي هي وحدات قياس الطول، وغالباً مايعبر عن ذلك بوحدات السنتميتتر (cm) والمايكرومتر (μm) والنانومتر (nm) والانكستروم (Å).

2- **التردد Frequency (ν)** : ويمثل عدد موجات (عدد وحدات الطول الموجي الكاملة) التي تمر بنقطة ثابتة في مدى ثانية واحدة، والوحدة المستعملة للتعبير عن التردد هي الهيرتز Hertz (Hz).

3- **العدد الموجي Wave number (ν^-)** : وهو عدد الموجات في السنتميتتر الواحد، وبذلك فإن وحدة قياسه هي (cm^{-1}).

$$\nu^- = \frac{1}{\lambda}$$

وأن $c = \nu \lambda$ حيث ان c تمثل سرعة الضوء في الفراغ

وأن $E = h \nu$ حيث ان E تمثل طاقة الفوتون، h تمثل ثابت بلانك وقيمه ($6.626 \times 10^{-34} \text{ joule} \cdot \text{sec}$) وعند التعبير بدلالة العدد الموجي يكون

$$E = h c \bar{\nu} = h \frac{c}{\lambda}$$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad \text{حيث}$$

** أي طاقة عالية يعني طول موجي قصير (تردد عالي) والعكس صحيح.

4- **قوة الأشعة Power (P)** : وهي تعبير عن طاقة الاشعاع الذي يصل الى مساحة معينة خلال ثانية واحدة.

وفي ضوء الخصائص الموجية للإشعاع أمكن تفسير الكثير من الظواهر كالتداخل والحيود والانكسار والانعكاس التي يظهرها الضوء.

الخصائص الجسيمية (الدقائقية): يتطلب فهم تفاعل الاشعاع الكهرومغناطيسي مع المادة تصور الاشعاع وكأنه من جسيمات أو حزم متميزة تدعى الفوتونات أو الكمات، لها طاقات محددة وتنتقل في الفراغ بسرعة الضوء، وهذا ما اعتمده اينشتاين لتفسير الظاهرة الكهروضوئية.

التأثير الكهروضوئي: وهو انبعاث الالكترونات من سطوح بعض المعادن الحساسة عند ملامسة اشعاع له الطاقة الكافية لتحريرها، كانبعاث الالكترونات من سطوح بعض الفلزات القلوية عند سقوط اشعاع من المنطقة المرئية او فوق البنفسجية عليها.

الطيف الكهرومغناطيسي: Electromagnetic spectra

حيث يغطي جميع أنواع الاشعة ابتداءً من الاشعة الكونية ذات الطاقة العالية وانتهاءً بأشعة التيار المتناوب وهي الأشعة الراديوية ذات الطاقة الواطئة، وهو طيف مستمر نتيجة التدرج والتداخل بين اطوال موجاته المختلفة مع بعضها بحيث تتعدم الحدود الفاصلة بين المناطق الطيفية التي يتكون منها، حيث تعتبر هذه الحدود تقريبية وتتداخل أحيانا كما مبين في الشكل ادناه

1000 μm

توضيح الطيف الكهرومغناطيسي

1000 m

Cosmic-ray	γ - ray	X - ray	UV - vis	IR	Microwave	Radio wave
الاشعة الكونية	كاما	السينية	المرئية-فوق البنفسجية	تحت الحمراء	مايكروية	راديوية

تأثر الاشعاع الكهرومغناطيسي مع المادة: عند مفاعلة الاشعاع الكهرومغناطيسي مع المادة سيؤثر المجال الكهربائي للأشعة على ذرات ودقائق الوسط وتعتمد طبيعة ونوعية التأثير على خصائص الوسط، وربما تؤدي المفاعلة الى الامتصاص او الانبعاث او الاستطارة او الانعكاس أو ان يعاني الاشعاع من تبدلات في اتجاهه او استقطابيته.

انكسار الأشعة: عند مرور حزمة اشعة ضوئية من وسط الى وسط آخر ذي كثافة فيزيائية مختلفة، يلحظ تغير في اتجاه الحزمة عند السطح الفاصل بين الوسطين، تسمى هذه الظاهرة بالانكسار. وهذا التغير في اتجاه الحزمة سببه تداخل المجال الكهربائي للشعاع مع الكترونات الوسط مما ينتج عنه نقص في سرعة الموجة، وربما التغير في الطول الموجي، اي تغير في طاقة الاشعاع لبقاء قيمة التردد ثابتة.

انعكاس الأشعة: عندما تعبر الأشعة السطح البيني من وسط أكثر كثافة الى سطح آخر أقل كثافة منه، فإن زاوية الانكسار تكون دائماً أكبر من زاوية السقوط، فعندما تبلغ قيمة زاوية الانكسار 90° فإن الحزمة الإشعاعية الساقطة لن تمر من الوسط الاول الى ان تصل السطح الفاصل فتتكسر سائرة على طول هذا السطح ما بين الوسطين، وتسمى هذه الحزمة من الأشعة بالأشعة الحرجة، أما زاوية السقوط فتعرف بالزاوية الحرجة، ولا ينعكس الإشعاع إلا اذا كانت زاوية سقوطه أكبر من الزاوية الحرجة، وبعكس ذلك فإنه سيمر خلال الوسط الثاني.

امتصاص الإشعاع: يقصد بالامتصاص إزالة ترددات معينة من الإشعاع الكهرومغناطيسي عند نفاذه من خلال طبقة شفافة من مادة صلبة أو سائلة أو غازية.

ومن الأفضل الاستعانة بالطبيعة الجسيمية للشعاع التي تفترض ان طاقة الفوتونات تكون بشكل كوانتات (الوحدة الأولية للضوء)، وتعتمد أطيف الامتصاص على مجموعة عوامل من بينها الحالة الفيزيائية للمادة وطبيعة الفصائل الممتصة للشعاع والوسط الذي توجد فيه، وهناك نوعان متميزان من الامتصاص: الامتصاص الذري والامتصاص الجزيئي.

الامتصاص الذري: يحدث من قبل الدقائق أحادية الذرة مثل أبخرة الزئبق وعنصر الصوديوم، وتكون أطيف امتصاص هذا النوع بسيطة بسبب محدودية عدد حالات الطاقة المحتملة للدقائق اذ يمكن ان تحدث الاثارة فقط عن طريق ارتفاع الكترون واحد او اكثر من الكترونات الذرة الى مستوى اعلى في الطاقة، ولا وجود لإثارة اهتزازية او دورانية لهذا النوع من الدقائق.

الامتصاص الجزيئي: هو عملية امتصاص الاشعاع بواسطة الجزيئات متعددة الذرات، وتعتبر هذه العملية أكثر تعقيداً الى حد كبير مما هو عليه في حالة الامتصاص الذري وذلك لأن عدد حالات الطاقة تزداد زيادة كبيرة جداً، لذلك فإن:

$$\text{الطاقة الكلية للجزيئة} = \text{الطاقة الالكترونية} + \text{الطاقة الاهتزازية} + \text{الطاقة الدورانية}$$

انبعاث الإشعاع: وهي العملية المعاكسة للامتصاص والتي يتحول فيها جزء من الطاقة الداخلية للمادة المثارة الى طاقة مشعة، اي ان المفاعلة بين الاشعاع الكهرومغناطيسي والمادة هو ظاهرة انعكاسية. ويمكن احداث الاثارة الابتدائية للمادة بفعل مصادر طاقة متنوعة مثل: القوس والشرارة الكهربائية،

أنواع اللهب، القصف بالالكترونات، امتصاص الأشعة الكهرومغناطيسية وغيرها....

التفلور والتفسفر: ان حصيللة امتصاص الدقائق للشعاع الكهرومغناطيسي هي اثارته الى مستوى او مستويات ذات طاقة عالية لفترة قصيرة جداً تتراوح بين (10^{-7} - 10^{-9} ثانية)، حيث بعدها تفقد الطاقة الممتصة بسبب عمليات الاسترخاء التي تسمح للذرات او الجزيئات بالعودة الى الحالة المستقرة. استرخاء الدقائق المثارة يكون بنوعين رئيسيين :

1- استرخاء غير مشع: يعني فقدان الطاقة بسلسلة من الخطوات تتحول فيها طاقة الإثارة إلى طاقة حركية عن طريق التصادم مع جزيئات أخرى، وينتج عن ذلك زيادة طفيفة في درجة الحرارة.

2- استرخاء مشع: هذا النوع يصاحبه انبعاث إشعاع عند عودة الدقائق المثارة إلى حالة الاستقرار، إن عمليتي التفلور والتفسفر هما نتيجة للاسترخاء المشع.

Absorption of radiation

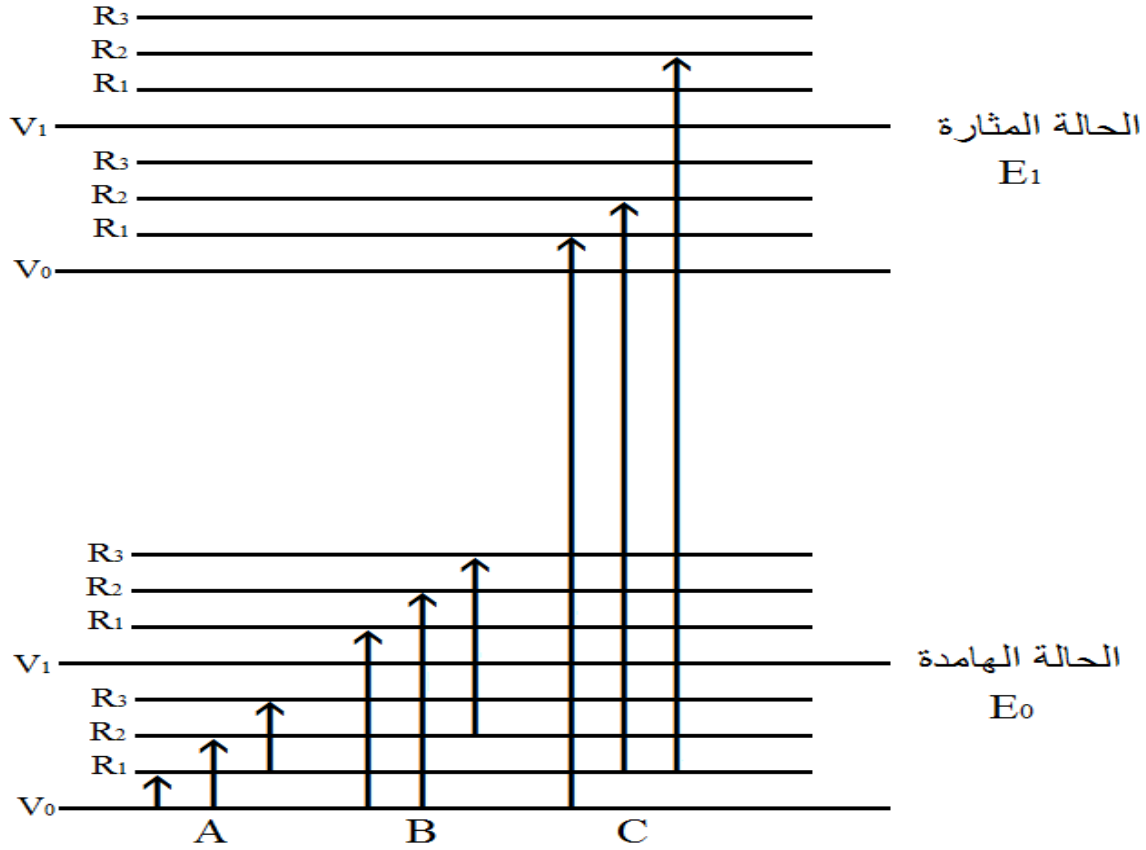
امتصاص الأشعة:

هناك ثلاثة عمليات أساسية تحدث نتيجة لامتصاص الأشعة من قبل الجزيئة وتكون هذه العمليات ذات طاقة داخلية مكممة (Quantized) ولها مستويات محددة وتشمل العمليات :

1- دوران الجزيئة حول محاور مختلفة ويكون الدوران ضمن مستوى محدد أي تمتص الجزيئة أشعة لترتفع الى مستوى طاقة دوراني أعلى من خلال انتقال دوراني.

2- اهتزاز الذرات او مجاميع الذرات ضمن الجزيئة وتكون طاقة الاهتزاز ضمن مستوى محدد وبذلك ترتفع الى مستوى طاقة اهتزازي أعلى من خلال انتقال اهتزازي.

3- انتقال الكترونات الجزيئة الى مستوى طاقة الكتروني أعلى من خلال انتقال الكتروني وتكون الطاقة الداخلية مكممة فإنها تحدث عند اطوال موجية محددة.



((رسم تخطيطي يوضح مستويات الطاقة للجزيئة))

هناك فرق في الطاقة بين المستويين الالكترونيين E_1 , E_0

حيث أن :

A: تمثل الانتقال الدوراني

B: تمثل الانتقال الاهتزازي فضلا على الانتقال الدوراني

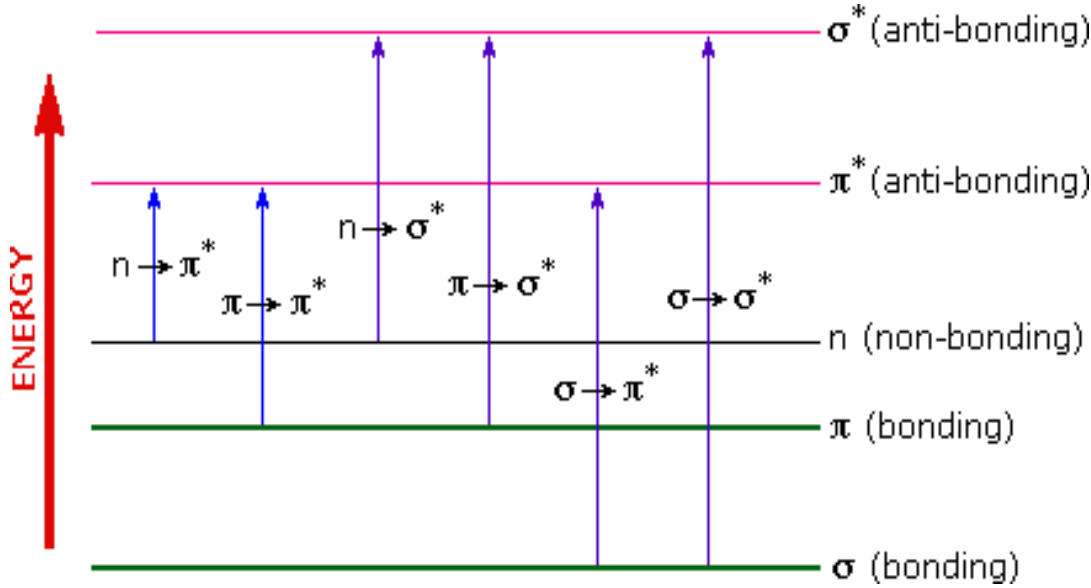
C: تمثل انتقال الكتروني مع الانتقال الاهتزازي والدوراني

ويلاحظ الفرق في الطاقة بين مستويات حالة الهمود (ground state) والحالة المثارة (excited state) فرق طاقي كبير والفرق في مستويات الطاقة الدورانية قليل جدا نسبة الى الفرق في الطاقة بين المستويات الاهتزازية وعليه الطاقة اللازمة للانتقال الالكتروني عالية لا يوفرها سوى اشعاع من منطقة المرئية وفوق البنفسجية (UV - vis) اما الانتقالات في المستويات الاهتزازية فتكون في منطقة تحت الحمراء القريبة والوسطى في حين تكون طاقة منطقتي تحت الحمراء البعيدة والموجات المايكروية طاقة الاشعة بين مستويات الدوران.

أنواع الانتقالات في أطيف الامتصاص الإلكتروني:

أولاً ... علينا أن نعطي تعريفاً دقيقاً لمصطلح (الانتقالات الألكترونية) وسنقول أنها تشمل انتقال

الألكترونات من أحد المدارات الساكنة (σ, π, n) إلى أحد المدارات المثارة (σ^*, π^*) .



رسم توضيحي للانتقالات الألكترونية

نلاحظ من الرسم أن هناك 6 احتمالات للانتقالات الألكترونية. ولكن المهم منها هما 2 فقط لأن الأثرات الألكترونية التي تهمنها هي التي لاتؤدي لحدوث تغير كيميائي وهما :



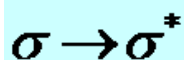
أما الأثرات الأخرى فتحتاج لطاقة عالية طول موجاتها أقصر من 200 نانومتر وهي غير متوفرة بالأجهزة المستخدمة العادية.

Increasing energy ↑

$\sigma \rightarrow \sigma^*$	In alkanes
$\sigma \rightarrow \pi^*$	In carbonyl compounds
$\pi \rightarrow \pi^*$	In alkenes, carbonyl compounds, alkynes, azo compounds, and so on
$n \rightarrow \sigma^*$	In oxygen, nitrogen, sulfur, and halogen compounds
$n \rightarrow \pi^*$	In carbonyl compounds

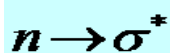
إن أهم الانتقالات الألكترونية بين هذه المستويات هي :-

1- انتقالات



هذا الانتقال يتطلب مقدراً كبيراً من الطاقة أي عند أطوال موجات أقل من 200 نانومتر ويحدث هذا النوع من الانتقالات في المركبات التي تحتوي على روابط من النوع سيكما مثل الميثان والإيثان والبروبان حيث يقع امتصاصها في المنطقة فوق البنفسجية البعيدة (منطقة UV الفارغة).

2- انتقالات



هذه الانتقالات أيضاً تحتاج لطاقة عالية تقع في المنطقة فوق البنفسجية البعيدة ويحدث هذا النوع من الانتقالات في المركبات المشبعة التي تحتوي على ذرة غير متجانسة مثل الأوكسجين أو النيتروجين والتي لها إلكترونات حرة مثل الأثيرات أو الكحولات .
ونظراً لعدم قدرة أجهزة هذا الطيف على قياس هذه المناطق سنقول وبكل أسف أنه بالنسبة لهذه المركبات المشبعة فإن أطيف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية ليست مميزة للكشف عن وجودها. ولأنها لا تُقرأ من قبل الجهاز استخدمت هذا المواد كمذيبات عضوية للمواد الأخرى حيث تقوم بإذابتها ولكنها لا تتداخل معها في الطيف ويمكننا اعتبارها مميزة لها.

3- انتقالات $n \rightarrow \pi^*$ ، $\pi \rightarrow \pi^*$

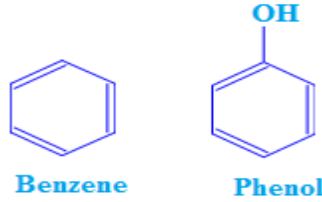
هذه الانتقالات تحدث في المركبات التي تحتوي على اصرة π سوى ان كانت مزدوجة او ثلاثية مثلا الالكينات او الالكينات او الحوامض الكربوكسيلية ومشتقاتها ومركبات الكربونيل وغيرها والمركبات التي تحتوي على الذرات N, O, S, والهالوجينات ويظهر هذا الطيف نتيجة امتصاص المجاميع المتبادلة ذات الروابط المشبعة مع أخرى غير مشبعة conjugated π - system مثل مركب butadiene وكذلك يظهر الانتقال الأليكتروني $\pi \rightarrow \pi^*$ في الجزيئات الأروماتية المعوض عليها مجاميع كروموفورية مثال مركب styrene & acetophenone .

Chromophore**مجموعة حامل اللون (الكروموفور):**

هي جزيئه أو مجموعة غير مشبعة تحتوي أواصر مزدوجة تعطي انتقالات $\pi \rightarrow \pi^*$ وتكون مسؤولة عن حصول الامتصاص في المنطقة المرئية وفوق البنفسجية UV-Vis مثل مجموعة الأثلين $C=C$ ، الأستلين $C \equiv C$ ، الكربونيل $C=O$ ومركبات الأزو Azo ويتطلب انتقال $\pi \leftarrow n^*$ وجود مجموعة مطورة اللون (أوكسوكروم Auxochrome) .

Auxochrome**مجموعة مطورة اللون (الوكسوكروم):**

هي جزيئه أو مجموعة مشبعة تحتوي أواصر منفردة فقط ولها الكترونات غير مشاركة لاتاصرية وتظهر انتقالات $n \rightarrow \pi^*$ وهي بذاتها لا تعطي امتصاص لأشعة (UV-Vis) ولكنها إذا تواجدت مع مجموعة حاملة اللون تسبب في إزاحة امتصاص الكروموفور نحو اطوال موجية أطول وتزيد من شدة قمم الامتصاص مثل مجموعة الهيدروكسيل (OH)، ومجموعة الأمين (NH₂) والهالوجينات وغيرها.



مثال: البنزين والفينول

البنزين كروموفور يعطي امتصاص عند الطول الموجي $\lambda_{max} = 255 \text{ nm}$ ومعامل امتصاصية (معامل امتصاص مولاري) $\epsilon = 230 \text{ L. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ويعطي الفينول (إضافة مجموعة اوكسوكروم (OH) الى حلقة البنزين والتي تسبب ازاحة الطول الموجي نحو طول موجي أطول وإعطاء شدة أعلى) حيث يعطي امتصاص عند $\lambda_{max} = 270 \text{ nm}$ ومعامل امتصاصية $\epsilon = 1450 \text{ L. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

ما يميز انتقالات $\pi \leftarrow \pi^*$ عن انتقالات $n \leftarrow \pi^*$ هو حصولها في طول موجي أقصر وشدة امتصاص أعلى لأنها تتطلب طاقة أعلى.

الكروموفور chromophore ، كلمة مشتقة من الكلمة اليونانية chroma وتعني لون وphore وتعني منتج phore ، أما أوكسوكروم هي مشتقة من الكلمة اليونانية auxcin وتعني زيادة .increase

bathochromic or red shift : الازاحة الباثوكرومية او الازاحة الحمراء:

والتي تتضمن الازاحة نحو اطوال موجية أطول.

hypsochromic or blue shift : الازاحة الهيبسوكرومية او الازاحة الزرقاء:

والتي تتضمن الازاحة نحو اطوال موجية اقصر.

hyperchromism : الهايبركرومزم:

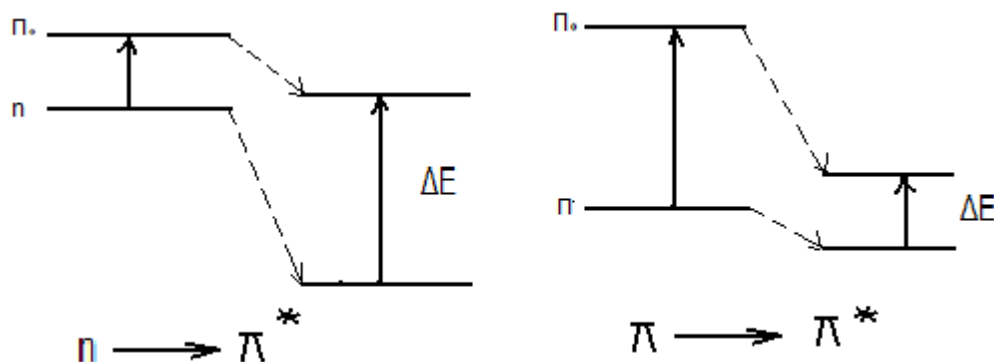
والتي تتضمن زيادة في شدة الامتصاص.

hypochromism : الهايپوكرومزم:

والتي تتضمن نقصان في شدة الامتصاص.

ماهو تأثير المذيب على انتقالات $\pi \leftarrow \pi^*$ ، $n \leftarrow \pi^*$:

نتيجة وجود تجاذب الكتروستاتيكي بين المذيبات القطبية والكروموفورات القطبية مثل مجموعة الكاربونيل فإن هذه المذيبات تزيد استقرار الحالات الالكترونية الواطئة غير المرتبطة وحالات π^* مما يسبب إزاحة انتقالات $n \leftarrow \pi^*$ الى طاقات أعلى (طول موجي اقل) (ازاحة زرقاء) وتزيح $\pi \leftarrow \pi^*$ الى طاقات اقل (طول موجي اعلى) (ازاحة حمراء).



يسبب المذيب في خفض اوربيتال n اكثر من اوربيتال π^* لانتقالات $n \leftarrow \pi^*$ اي يسبب زيادة طاقة الانتقال ΔE لهذا تحصل ازاحة زرقاء نحو طول موجي اقصر. أما الانتقالات $\pi \leftarrow \pi^*$ يسبب المذيب نقصان في طاقة الانتقال ΔE لأنه يسبب في خفض اوربيتال π^* اكثر من اوربيتال π لهذا تحصل ازاحة حمراء نحو الطول الموجي الاطول.