٣- انعكاس الأشعة Reflection or Radiation:

عند عبور اشعه الى السطح البيني لوسط يختلف في معامل الانكسار سيحصل الانعكاس. والجزء المنعكس من الأشعة الساقطة يصبح اكبر مع الزيادة في الفرق بمعامل الانكسار (يعني ذلك تزداد الأشعة المنعكسة مع زيادة الفرق بين معاملي انكسار الوسطين), تزداد نسبة الإشعاع المنعكس ولكن بشكل قليل عندما زاوية السقوط تكون اكبر من 60^0 ولكن نسبة الإشعاع المنعكس تزداد وبشكل سريع وتصل الى 100% عند الزاوية 90^0. ويمكن التعبير عن جزء الأشعة المنعكس بالمعادلة التالية:

$$\frac{I_r}{I_0} = \frac{(n_2 - n_1)^2}{(n_2 + n_1)^2}$$

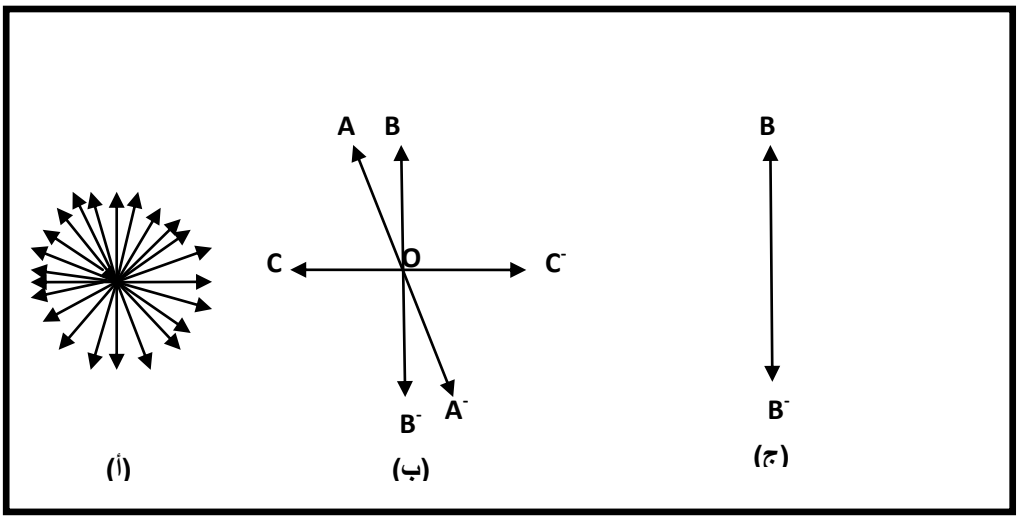
حيث ان (I_r) شدة الإشعاع المنعكس, و (I_0) شدة الإشعاع الساقط, و(n_1)و (n_2) هما معاملي انكسار الوسط الأول والثاني على التوالي.

٤- استطارة رامان Raman Scattering :

من الظواهر التي لها علاقه بالتفلور هي ظاهرة **رامان**, هنا ايضا تنبعث الأشعة المنبعثة بطول موجي يختلف عن اشعة التحفيز. عند اثارة التفلور تمتص الأشعة الداخلة من قبل العينة, بينما في ظاهرة رامان يجب ان لا تمتص الأشعة بشكل ملحوظ. وان زحف الطول الموجي في ظاهرة رامان سببه اخذ جزء من طاقه الفوتونات الساقطة التي ترفع الجزيئة الى مستويات اهتزازية عالية. وعليه يمكن التفكير بان الفوتونات الخارجة هي نفسها التي دخلت ولكن بطاقه اقل.

٥ - الاستقطاب والفعالية البصرية Polarization and Optical Activity :

يمكن تصور حزمة الضوء الاعتيادية المنبعثة على انها حزمة موجات كهرومغناطيسية تتذبذب متجهاتها الكهربائية باتجاهات عشوائية جميعها عموديه على اتجاه مسار الضوء كما في الشكل ادناه (أ). اذا مره هذا الشعاع في مستقطب فأن كل موجه من الحزمة, وعلى سبيل المثال لنأخذ التي تهتز بالاتجاه (AOA^-) فأنها تتحلل الى مركباتها (BOB^-) و(COC^-) في اتجاه محاور X وy كما في (ب)



ان المادة المستقطبة لها الخاصية في ازالة احدى مركبات الاهتزاز مثلا (COC^-) والسماح بمرور (BOB^-). لذا يكون الشعاع النافذ ذو اهتزاز في مستوى واحد كما في (ج) ويسمى في هذه الحالة مستقطب في المستوى Plane Polarized.

للاستقطاب اهميه كبيره في الكيمياء, وذلك لكون بعض البلورات والسوائل التي ليس لها مركز تماثل *Asymmetric* بإمكانها تدوير مستوى الضوء المستقطب الذي يمر فيها, حيث يعاني دورانا اما الى اليمين (باتجاه عقرب الساعة) ويدعى ميامن (+) *Dextrorotary* او الى اليسار ويدعى مياسر (-) *Levorotary* ,وتعرف هذه الظاهرة بالفعالية البصرية للمادة *Optical Activity* .

ان مقدار الدوران بالنسبة لأي مركب يعتمد على :

١- نوع وتركيز الجزيئات الموجودة.
٢- المسافة التي يقطعها الإشعاع عبر العينة (طول الوعاء).
٣- الطول الموجي للضوء المستقطب.
٤- ويعتمد الى حد ما درجة الحراره وطبيعة المذيب.

*** ويعد الدوران النوعي *Specific Rotation* خاصيه مميزه للمادة الفعالة بصريا وتعرف بأنها **(عدد الدرجات الملحوظة المسببة عن مرور اشعاع مستقطب مسافه(1سم)خلال ماده فعاله بصريا تركيزها (1غم/سم^3)عند درجة حراره وطول موجي معينين)** ويمكن حسابه من المعادلة التالية :

$$[\alpha]_{\lambda}^{t_o} = \frac{100\alpha}{\mathrm{L} * \mathrm{C}}$$

حيث ان $[\alpha]_{\lambda}^{t_o}$=قيمة الدوران النوعي للماده عند درجة حرارة(t_o) باستخدام اشعاع مستقطب بطول موجي مقداره (λ) .و(α) عدد الدرجات المقاسة تجريبيا للدوران الذي عانه الإشعاع. و (L) طول المسار الذي قطعه الإشعاع خلال العينة مقدر بالديسمترات.(C) تركيز العينة في المحلول بالغرامات لكل (100سم^3).

ولحساب قيمة الدوران النوعي للسوائل النقية يستعاض عن التركيز بالكثافة (غم/سم^3) وكما في المعادلة التالية:

$$[\alpha]_{\lambda}^{t_o} = \frac{\alpha}{\mathrm{L} * \mathrm{d}}$$

وهناك تعبير اخر وهو الدوران الجزيئي Molecular Rotation والذي يعرف في المعادلة التالية:

$$[\mathrm{M}]_{\lambda}^{t_o} = \frac{[\alpha]_{\lambda}^{t_o} * M}{100}$$

حيث ان $[\mathrm{M}]_{\lambda}^{t_o}$ = الدوران الجزيئي , و(M) الوزن الجزيئي للمادة الفعالة بصريا .

امتصاص الإشعاع Absorption of Radiation :

يقصد بالامتصاص هو ازالة ترددات معينه من الإشعاع الكهرومغناطيسي عند نفاذه من خلال طبقه شفافة من ماده صلبه او سائله او غازيه. ويمكن تفسيره حسب الطبيعة الجسيمية للإشعاع التي تفرض ان طاقة الفوتونات تكون بشكل كونتات (Qunta) يعبر عنها وفقا لمعادلة بلانك ($E = h\nu$) فاذا حصل اصطدام للفوتونات بالمادة (ذره او ايون او جزيئه) فهنالك احتماليه محدده في انتقال الطاقة الى المادة بعمليه غير متواصلهة اي ان المادة المستقبلة للإشعاع اما ان تمتص طاقه الفوتون كامله او لا تمتصها. ففي حالة امتصاص المادة للطاقة فإنها سوف تنتقل من مستوى طاقه اوطأ الى حاله أعلى (حاله مثاره)

$$M + h\nu \longrightarrow M^*$$

تكون مستويات الطاقة للذرة او للأيون او للجزيئة ذرات مقدار محدد من الطاقة لذلك فان لحصول امتصاص الأشعة يتطلب ان تكون طاقة الفوتونات مساويه بالتمام للطاقة اللازمة للانتقالات المسموحة بين مستويات الطاقة للمادة وبعكسه لا يحدث اي امتصاص.

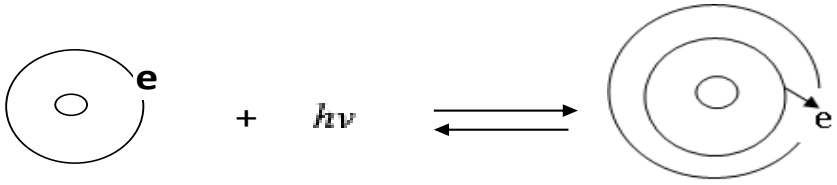
** تعتمد اطياف الامتصاص على جمله من العوامل هي:

١- الحالة الفيزيائية للمادة.
٢- طبيعة الفصائل الممتصة للإشعاع.
٣- الوسط الذي توجد فيه.

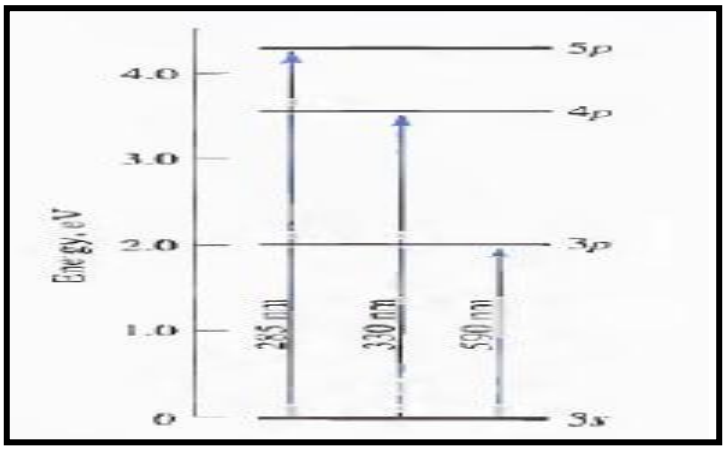
**يوجد نوعين مهمين من الامتصاص هما :

١- الامتصاص الذري Atomic Absorption:

يحدث هذا النوع من الامتصاص من قبل الدقائق احادية الذرة مثل ابخرة الزئبق وعنصر الصوديوم. وهذا النوع يكون بسيط بسبب محدودية عدد حالات الطاقة المحتملة وتحدث الإثارة عن طريق ارتفاع الكترون واحد او أكثر من الكترونات الذرة الى مستوى اعلى في الطاقة ولا توجد اثاره اهتزازيه او دورانيه لهذا النوع من الدقائق:



اما الشكل التالي فيوضح عدد من مستويات الطاقة لذرة الصوديوم المتعادلة والتي تنطبق على الكترون المدار الخارجي (الكترون التكافؤ) حيث يشغل هذا الالكترون في ذرة الصوديوم مستوى الطاقة(3S) وفقا للترتيب الإلكتروني لذرة الصوديوم ($1S^2\ 2S^2\ 3P^6\ 3S^1$) ويتصف هذا الإلكترون بان طاقته اعلى من طاقة بقية الإلكترونات في ذرة الصوديوم التي هي في حالة الهمود لذلك تكون اثارته اسهل من اقرب الكترون له في الذرة.



فإذا سلطت على هذه الذرة اشعه تحتوي على الأطوال الموجية(590 nm) فأن الكترون المستوى (3S) سيمتص طاقة الفوتون المسلطة ويثار الى المستوى (3P). ان الإلكترون المثار يحاول الرجوع الى المستوى الهامد في (3S) وهذه الحالة تكون مصحوبه بتحرير طاقة هذه الطاقة تكون مساويه للفرق الطاقي بين المستويين (3S) و(3P), وفي مثال الصوديوم يكون الضوء الأصفر الذهبي المعروف في لهب الصوديوم ومصابيح الصوديوم هو الأشعة المنبعثة (تعرف الحالة البسيطة التي يرتفع فيها الإلكترون الخارجي الى المستوى الطاقة الذي يليه مباشرة ومن ثم يعود لمستواه الاصلي بالامتصاص الرنيني والانبعاث والتي تعد من اهم طرق التحليل الآلي).

وقد يرتفع الإلكترون الى مستوى اعلى من (3P) مثلا (4P) او (5P) اذا اعطي طاقه اكثر من حاجته لتكوين الرنين, وفي هذه الحالة لن يعود الى مكانه السابق في (3S) بخطوه واحده وانما سوف يقضي بعض الوقت في مستويات وسطيه كما هي الحال في كره تتدحرج على سلم وهذه الحالة لا تنطبق على تعريف الانبعاث الرنيني وانما هي اعقد من ذلك.

وعند اختيار مصدر ذي طاقه عالية فان عدد من الالكترونات (ليس فقط الكترونات المدار الخارجي) لأي عنصر يمكن اثارتها بدرجات مختلفة و الأشعة الناتجة قد تحتوي على عدة آلاف من الأطوال الموجية القصيرة والتي يكون اغلبها في المناطق الفوق البنفسجية والمرئية وعلى هذه القاعدة تعتمد الطرق التحليلية بواسطة طيف الانبعاث Emission Spectroscopy.

اما اذا اعطى مصدر الإثارة طاقه اعلى فانه من الممكن ان ينفصل الإلكترون الداخلي للذرة وفي هذه الحالة يهبط احد الكترونات المدارات العليا ليأخذ مكان الإلكترون المفصول لمليء الفراغ ولما كان التغير في الطاقة لانتقال المدار الداخلي هو اكثر بكثير من حالة اثاره الإلكترونات الخارجية فان الفوتونات المنبعثة سيكون ترددها عاليا وبالتالي يكون لها اطوال موجيه قصيره وهذا ما يحدث عند انبعاث (اشعة –X) لدى تعريض الذرات الى تصادمات مع شعاع مكون من الكترونات سريعة الحركة.

٢- الامتصاص الجزيئي Molecular Absorption :

المقصود به هو عملية امتصاص الإشعاع بواسطة الجزيئات متعددة الذرات. هناك ثلاث عمليات اساسيه التي بواسطتها تستطيع الجزيئة امتصاص الإشعاع وجميعها تتضمن ارتفاع الجزيئة الى مستوى طاقي اعلى . الأنواع الثلاث للطاقة تكون مكنتمه وهي :

1 - الانتقالات الدورانية Rotation Transition: في هذا النوع تمتص الجزيئة الإشعاع وترتفع الى مستوى دوراني اعلى, وتدور الجزيئة حول محاور مختلفة. ويحدث هذا الانتقال في مناطق تحت الحمراء البعيدة والمنطقة المايكروية حيث تكون الطاقة غير كافيه لحصول الانتقالات الاهتزازية و الإلكترونية.

2- الانتقالات الاهتزازية Vibration Transition: في هذا النوع تمتص الجزيئة الإشعاع وترتفع الى مستوى اهتزازي اعلى, وذرات او مجاميع الذرات للجزيئة تهتز نسبة واحده للأخرى. تحتاج هذه الانتقالات الى طاقه اعلى من الانتقالات الدورانية لذا يحدث هذا الانتقال في مناطق تحت الحمراء الوسطى و القريبة ويصاحبها انتقالات دورانيه.

3- الانتقالات الإلكترونية Electronic Transition : الكترون الجزيئة يرتفع الى مستوى الكتروني اعلى. يحتاج هذا الانتقال الى طاقه اعلى من الانتقالات اعلاه لذا يحدث في المناطقة المرئية وما فوق البنفسجية ويصاحبها انتقالات دورانيه واهتزازيه وهذا ما يفسر كون طيف UV يكون عريض بينما طيف IR يكون ضيق.

*** اذن التسلسل الطاقي يكون **الانتقال الدوراني < الانتقال الاهتزازي < الانتقال الإلكتروني**

***و **الطاقة الكلية تساوي مجموع الطاقات أي تساوي**

$$E_{Total} = E_{Rot.} + E_{Vib.} + E_{Ele.}$$

والمخطط التالي يوضح الانتقالات أعلاه.

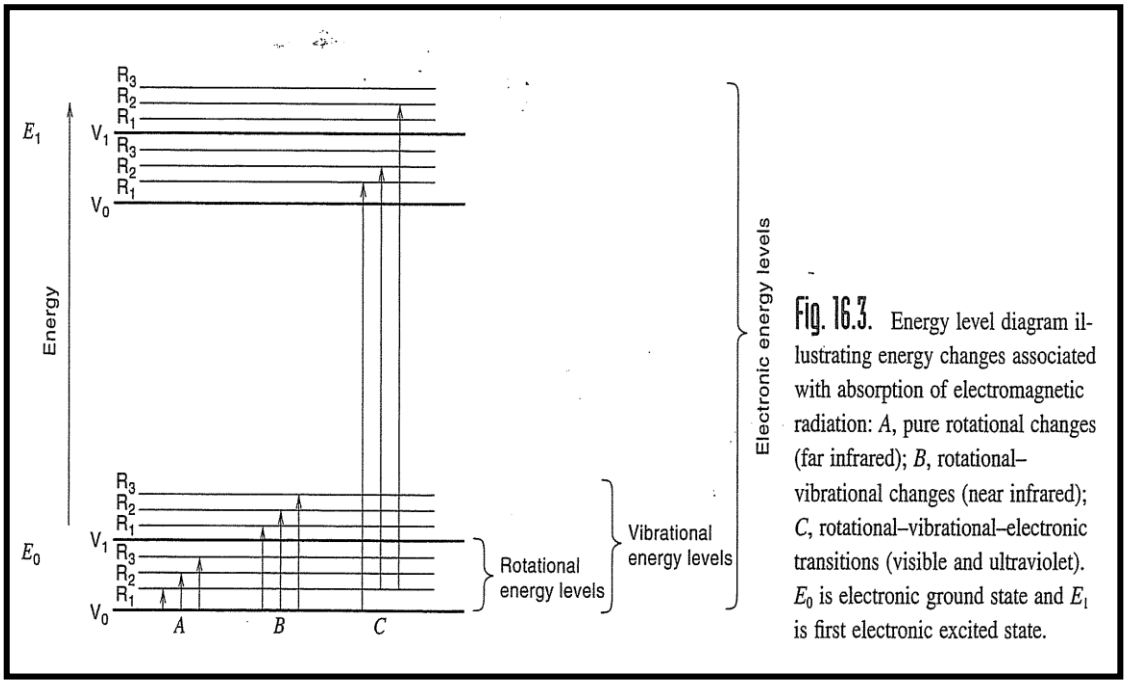


Fig. 16.3. Energy level diagram illustrating energy changes associated with absorption of electromagnetic radiation: *A*, pure rotational changes (far infrared); *B*, rotational–vibrational changes (near infrared); *C*, rotational–vibrational–electronic transitions (visible and ultraviolet). E_0 is electronic ground state and E_1 is first electronic excited state.

**** وفيما يلي مخطط يوضح التغيرات التي تطرأ على المادة حسب نوع الإشعاع المستخدم :