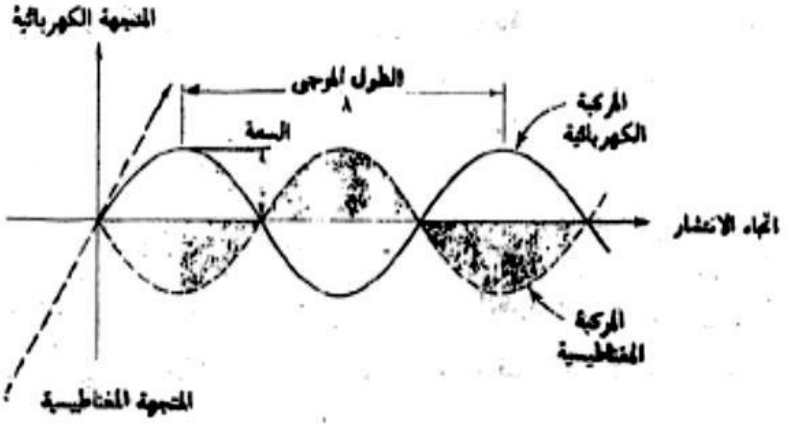
طبيعة الإشعاع الكهرومغناطيسي

الإشعاع ينتشر على هيئة موجات مركزها مصدر الاشعاع وأنها تسير خلال الفراغ في جميع الاتجاهات بسرعة تبلغ 2. 9979 x 10 ^{10} cm/ sec ويقرب الى 3 x 10^{10} cm/ sec، وتختلف هذه السرعة اختلافا بسيطا خلال الهواء. ان لموجة الاشعاع مركبة كهربائية واخرى مغناطيسية والمركبتان تتذبذبان في مستويين متعامدين وعموديتان على اتجاه تولد الاشعاع كما في الشكل ادناه :



ان المركبة الكهربائية هي وحدها القادرة على التفاعل مع المادة وتبادل الطاقة معها في الاحوال الاعتيادية ، لذلك فأن المجال الكهربائي وحده المعني بالسلوك الموجي .

يمكن وصف موجة الإشعاع الكهرومغناطيسي بإحدى دلالاتها الآتية :-

1- الطول الموجي (λ) Wavelength

هو المسافة بين قمتين متتاليتين او قرارين متتالين . ووحدات الطول الموجي هي وحدات قياس الطول ويعبر عنه بوحدات المايكروميتر (μm) والنانوميتر (nm) والانكستروم (A^0).

2 - التردد (ν) Frequency

يمثل عدد الموجات (عدد وحدات الطول الموجي كاملة) التي تمر بنقطة ثابتة في مدى ثانية واحدة والوحدة المستعملة للتعبير هي الهيرتز Hertz (Hz) والهيرتز يساوي دورة في الثانية، كما يقاس بالفرينسل، حيث كل واحد فرينسل = 10^{12} Hz .

ان الطول الموجي والتردد يرتبطان مع سرعة الاشعاع بالعلاقة التالية :-

$$C = \nu \times \lambda$$

$$\lambda = C / \nu$$

$$\nu = C / \lambda \eta$$

ان التردد لإشعاع معين هو قيمة ثابتة لا تتغير بالوسط وأن المتغير هو سرعة موجة الإشعاع وطولها من وسط الى وسط آخر.

3 - العدد الموجي ($\bar{\nu}$) Wave number

وهو عدد الموجات في السنتمتر الواحد. ويعبر عنه بالعلاقة التالية :-

$$\text{Wave number } (\nu^{-}) = 1 / \lambda \text{ (cm)} = \text{cm}^{-1}$$

$$\nu^{-} = \nu \eta / C$$

وتسمى وحدة العدد الموجي في بعض الاحيان كايزر (Kaiser) وتتلائم هذه الوحدة مع الطاقة .

4 - قوة الآشعة (P) Power تعبير عن طاقة الإشعاع الذي يصل الى مساحة معينة خلال ثانية واحدة. وفي بعض الاحيان يستعمل مصطلح شدة الاشعة (I) Intensity ، وتنسب هاتان الكميتان الى مربع سعة الموجة .

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

$$c = \nu \times \lambda$$

$$\lambda = c \times \nu$$

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

$$\nu = c / \lambda \eta$$

$$1\text{mm} = 10^{-3}\ \text{m} = 10^{-1}\ \text{cm}$$

$$1\mu\text{m} = 10^{-6}\ \text{m} = 10^{-4}\ \text{cm}$$

$$1\text{nm} = 10^{-9}\ \text{m} = 10^{-7}\ \text{cm}$$

$$1\text{nm} = 10\ \text{A}^{o}$$

$$1\mu\text{m} = 10^{4}\ \text{A}^{o}$$

الخصائص الجسيمية (الدقائقية) Particle Properties

الفوتونات (Photons) أو الكمات (Quanta) هي جسيمات أو حزم متميزة لها طاقات محددة مكنتمة وتنتقل في الفراغ بسرعة الضوء. إن هذا التصور هو ماإعتمده آينشتاين لتفسير الظاهرة الكهروضوئية.

لتفسيرظاهرة التأثير الكهروضوئي أو انبعاث خطوط الطيف (والتي هي احدى ظواهر الاشعاع الضوء) والذي عولج من قبل النظرية الكوانتومية وقد عبر بلانك عن طاقة الفوتون بمعادلته المعروفة:-

$$E = h\nu$$

$$E = h\, c/\lambda\eta$$

$$E = (h\, c\, \nu^{-}) / \eta$$

الأشعة الكهرومغناطيسية لها طاقة تعطى بالمعادلة حيث أن الثابت h هو ثابت بلانك

$$h = 6.6256x10^{-34}\ Joul.\ sec$$

$$h = 6.6256x10^{-27}\ erg.\ sec$$

وتستخدم وحدة الإلكترون فولت للتعبير عن طاقة الأشعة الكهرومغناطيسية

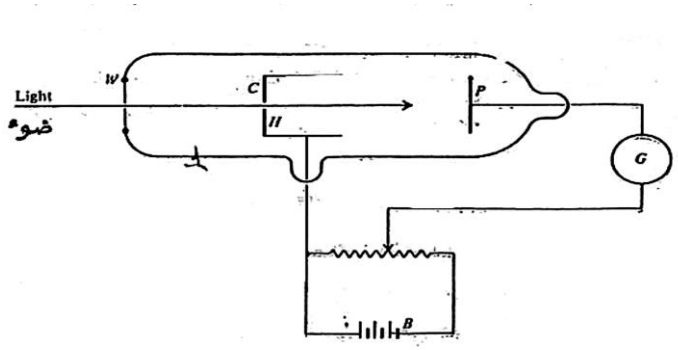
$$1(e.v) = 1.6020 \times 10^{-19}\ Joul$$

الألكترون-فولت: الطاقة المكتسبة من قبل الألكترون عندما يكون خلال جهد مقداره فولت واحد.
أما التعبيرعن الطاقة لكل مول يتطلب ضرب القيمة العددية للطاقة بعدد أفوكادرو من الفوتونات (6.023×10^{23}).

ظاهرة التأثير الكهروضوئي (The Photoelectric Effect)
يقصد بظاهرة التأثير الكهروضوئي انبعاث الالكترونات من سطوح بعض المعادن عند ملامسة اشعاع له الطاقة الكافية لتحريرها، كأنبعاث الالكترونات من سطوح بعض الفلزات القلوية عند سقوط اشعاع من المنطقة المرئية او ما فوق البنفسجية عليها .
وجد ان طاقة الالكترونات المنبعثة (E) ترتبط بتردد الاشعاع الساقط بموجب المعادلة :-

$$E = h\upsilon - \omega_o$$

حيث أن (w_0) هي دالة الشغل (work function) وهي: الشغل (الطاقة) اللازم لتحرير الالكترون من المعدن الى الفراغ، وهذا مقدار مميز ومحدد بالمعدن ذاته، فالفلزات القلوية لها دالة شغل واطئة ولذلك تكفي الاشعة المرئية لتحرير الالكترونات من سطحها . اما الفلزات الثقيلة كالكاديوم فلها دالة شغل عالية وتتطلب سقوط اشعاع ذي طاقة عالية كالاشعة مافوق البنفسجية لتظهر التأثير الكهروضوئي .



الشكل (2-2) مخطط جهاز دراسة ظاهرة التأثير الكهروضوئي

يتألف الجهاز من انبوب زجاجي فيه شباك من الكوارتز W يسمح بمرور اشعاع ما فوق البنفسجية. كما يحتوي في داخله على اسطوانة جوفاء C لها ثقب صغير في مركز قاعدتها يسمح بمرور الاشعاع الذي يسقط على سطح الصفيحة Pوالتي تمثل المعدن الذي يراد اختباره .
عند سقوط الاشعة تعمل الاسطوانة C على جمع الالكترونات المنبعثة من الصفيحة P والتي يجب ان يكون سطحها نظيفا جدا.

- يجب تفريغ الانبوب الزجاجي من الهواء مع تسخين الانبوب الزجاجي اثناء عملية التفريغ للتخلص من الهواء قدر المستطاع.
- تغطى الاسطوانة C عادة بمادة عديمة الاستجابة نسبيا لظاهرة التأثير الكهروضوئي وذلك للتأكد من عدم انبعاث الالكترونات من الاسطوانة C نتيجة تأثير الاشعة المشتتة.
- اذا ما صنعت الاسطوانة C والصفيحة P من مادتين مختلفتين سيحصل بينهما فرق جهد هو ما يعرف بفرق جهد التماس Contact potential وقد يبلغ احيانا نحو فولت او فولتين .
- التيار الكهروضوئي المتولد يقاس باستعمال الكلفانوميتر G الحساس.

أن التيار الكهروضوئي الناتج من هذه العملية يتوقف على:-

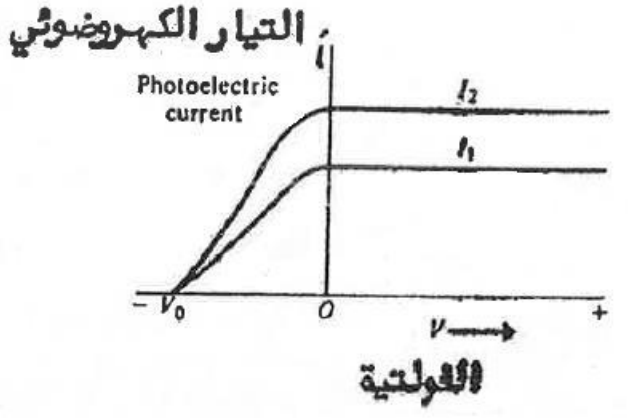
شدة الاشعاع الساقط و تردد الاشعاع الساقط

1) شدة الاشعاع الساقط :

عندما يسقط اشعاع احادي اللون طول موجته λ وشدته I على السطح P فأن الالكترونات تنبعث من السطح لتقع تحت تأثير المجال الكهربائي الموجود بين الصفيحة P والاسطوانة الجامعة C، ويتم التحكم في هذا المجال وتغييره من خلال أيصال الدائرة الكهربائية الى مقاومة متغيرة، وبذلك يتغير فرق الجهد بين C و P

ان رسم العلاقة بين التيار الكهروضوئي وفرق الجهد الكهربائي المبين في الشكل يوضح ان قيمة التيار I تبقى ثابتة بجميع قيم فرق الجهد V الموجب .

اما اذا اصبحت C سالبة نسبة الى P فأن التيار يتناقص بسرعة حتى يصبح صفرا حينما تكون قيمة فرق الجهد الكهربائي V_0



مع ازدياد شدة حزمة الاشعاع ذي الطول الموجي λ من I_1 الى I_2 يزداد التيار الكهروضوئي بنفس النسبة لجميع قيم V الموجبة .

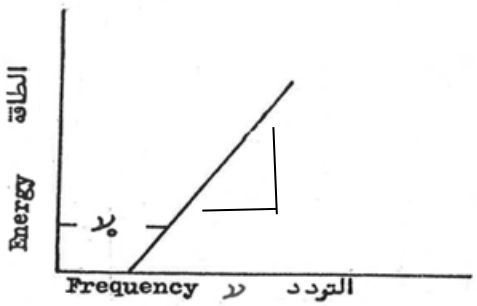
وعندما تصبح قيم V سالبة سيتناقص التيار حتى يبلغ فرق الجهد القيمة نفسها . ويسمى فرق الجهد هذا بجهد الايقاف V_0 لذلك الاشعاع ذي الطول الموجي λ وتتغير قيمة V_0 لنفس المعدن عندما يتغير الطول الموجي للاشعاع الساقط عليه.

نحصل من هذه التجربة على نتيجتين مهمتين:
اولا: قيمة التيار الاعظم تتناسب طرديا مع شدة الاشعاع الساقط . وهذا يعني أن عدد الألكترونات المنبعثة من السطح P في الثانية الواحدة بطاقة مقدارها E تتناسب طرديا مع شدة الأشعاع الساقط.
ثانيا : ان جهد الايقاف V_0 لايتوقف على شدة حزمة الاشعاع الساقط .

2) تردد الاشعاع الساقط :
عند استخدام ترددات مختلفة لإشعاع شدته I فان :
أ ـ طاقة الالكترونات الضوئية المنبعثة من سطح المعدن تتناسب طرديا مع تردد الاشعاع الساقط v ولا تعتمد على شدته .
ب ـ ان الالكترونات الضوئية لا يمكن ان تنطلق من سطوح المعادن ما لم يكن للإشعاع الساقط تردد لا يقل عن حد ثابت يمثل الحد الادنى الذي يجب ان يكون عليه وهو ما يسمى بالتردد الحرج V_0 ويعرف بأنه التردد اللازم لقلع الالكترون من سطح المعدن وتحريره فقط دون اكسابه اية طاقة حركية.

تفسير اينشتاين لظاهرة التأثير الكهروضوئي ترك

استطاع العالم ميليكان من رسم العلاقة بين الطاقة القصوى للالكترونات مقابل تردد الاشعاع احادي اللون الساقط على سطح معدن معين وحصل على خط مستقيم ، قيمة الميل لهذا الخط تمثل ثابت h الذي هو ثابت بلانك .



<u>الطيف الكهرومغناطيسي</u> The Electromagnetic Spectrum
يشمل جميع انواع الإشعاع أبتداءا من الاشعة الكونية (Cosmic rays) والتي تمتلك طاقة عالية جدا وأنتهاءا بأشعة التيار المتناوب (A.C) وهي الاشعة الراديوية ذات الطاقة الواطئة جدا وجميعها تنتقل بنفس سرعة الضوء.

لماذا يعتبر الطيف الكهرومغناطيسي طيف مستمر؟

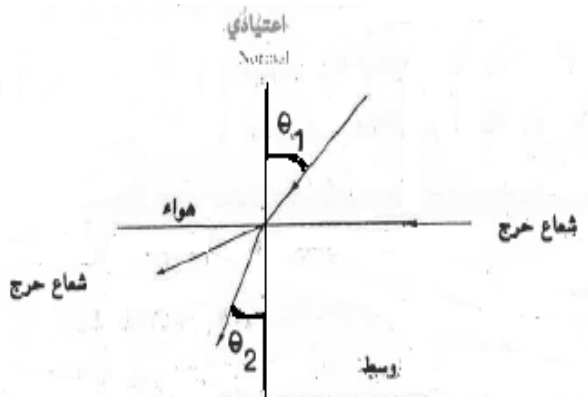
وذلك نتيجة التدرج والتداخل بين أطوال موجاته المختلفة مع بعضها البعض بحيث تنعدم الحدود الفاصلة بين المناطق الطيفية التي يتكون منها.

نلاحظ ان المنطقة المرئية التي تتحسها العين البشرية تشغل حيز صغير جدا من الطيف الكلي وتقع اطوال موجاته بين حدود (400-800nm)
والمنطقة تحت الحمراء تقع بعد النهاية الحمراء للضوء المرئي(أعلى من 800nm)
والاشعة مافوق البنفسجية تقع قبل الضوء المرئي طول موجي قصير (400nm) لذلك لاتتحسسها العين البشرية .

<u>تآثر الإشعاع الكهرومغناطيسي مع المادة (تفاعل الإشعاع مع المادة)</u>
عند سقوط أشعة كهرومغناطيسية على مادة فأن المركبة الكهربائية هي المسؤولة عن تفاعل الإشعاع مع سطح المادة فقد يحصل امتصاص للإشعاع أو انبعاث للإشعاع أو تشتت أو استطارة أو انعكاس او يعاني
الاشعاع من تبدلات في اتجاهه أو استقطابيته.

<u>انكسار الأشعة (ظاهرة الانكسار)- معامل الانكسار والتشتت</u>

تعتبر <u>ظاهرة الانكسار</u> من الظواهر المهمة لمفاعلة الإشعاع الكهرومغناطيسي مع المادة وذلك لأهميتها في الدراسات التركيبية والتشخيصية (وكذلك ظاهرة التشتت) .
عند مرور حزمة ضوئية من وسط مادي الى وسط آخرذي كثافة فيزيائية مختلفة فأن الحزمة تعاني تغير في اتجاهها عند السطح الفاصل بين الوسطين وتدعى هذه الظاهرة بالانكسار.
وأن هذا التغير في اتجاه الحزمة سببه تداخل المجال الكهربائي للإشعاع مع الالكترونات في ذلك الوسط . ينتج عن ذلك نقص سرعة الموجة ولا يتسبب هذا النقصان (وربما التغير في الطول الموجي) في اي تغير في طاقة الاشعاع وذلك لبقاء قيمة التردد ثابتة.
θ_1: زاوية سقوط الموجة من الوسط الأول إلى الوسط الثاني، θ_2 زاوية انكسار أو انحراف الموجة في الوسط الثاني.



معامل الانكسار η هو قياس للتأثير المتبادل بين الأشعة والوسط الذي تمر فيه، ويعبر عنه بالمعادلة:

$$\eta_{med} = \frac{V_{vac}}{V_{med}}$$

حيث إن:

η_{med} يشير الى معامل أنكسار الوسط عند تردد معلوم.

V_{vac} هي سرعة الأشعاع في الفراغ.

V_{med} هي سرعة الأشعاع في الوسط.

وبما أن معامل الأنكسار للهواء قريب جداً من الواحد (η_{air}= 1.00027) فيمكن كتابة المعادلة السابقة للأغراض العاممة على النحو الآتي:

$$\eta_{med} = \frac{V_{air}}{V_{med}}$$

وبحسابات هندسية فإن سرعة الأشعاع سوف تتناسب طردياً مع كل من
(Sin Θ_1) , (Sin Θ_2) في كل من الوسطين على التوالي ، وعليه فأن معامل الإنكسار يساوي النسبة بين الجيبين أيضاً:

$$\eta_{med} = \frac{Sin\theta_1}{Sin\theta_2}$$

- **اختلاف معاملات الانكسار في المواد المختلفة هو بسبب الاختلاف في زاوية الانكسار.**
- **الهواء اقل كثافة من الماء و الزجاج والماس .**

قانون سنيل (Snell's Law) : قانون يوضح العلاقة بين معاملي الأنكسار في أي وسطين لا يشترط أن يكون أحدهما الهواء أو الفراغ

$$\frac{Sin\theta_1}{Sin\theta_2} = \frac{\eta_2}{\eta_1} = \frac{V_1}{V_2}$$

or

$$\eta_1 \sin\theta_1 = \eta_2 \sin\theta_2$$

حيث إن :

Θ_1 هي زاوية السقوط

Θ_2 زاوية الانحراف

V_1 V_2 سرعتا الأشعاع في الوسط الأول والثاني على التوالي.

η_1: معامل الانكسار للوسط الأول ، η_2 معامل الانكسار للوسط الثاني

لماذا تكون قيمة معامل الانكسارغالبا اكبر من الواحد الصحيح؟

إذا كانت زاوية سقوطه تقع في وسط اقل كثافة مما هو للوسط المراد قياس معامل انكساره وهو الشائع لان الحزمة الاشعاعية تسير من الهواء الى وسط اكثر كثافة .

تتراوح قيم معامل الأنكسار للمواد العضوية السائلة (1.2 - 1.8). وتتراوح قيم معامل الأنكسار للمواد العضوية الصلبة (1.3 - 2.5).

يعتمد معامل الانكسار على :-

1- درجة الحرارة 2- الضغط 3- تردد الإشعاع

عادة تتم القياسات عادة عند درجة (20) م° وبإستعمال شعاع خط الصوديوم-D ولذلك أصبح $\eta_D^{20^\circ}$ هو رمز معامل الأنكسار المتفق عليه ويقصد منه أن قيمة معامل الإنكسار η قيست في 20م° وبأستخدام خط مصباح الصوديوم –D ذي الطول الموجي (nm598.3) .

س: لماذا تتغير قيمة معامل الأنكسار بتغير الضغط ودرجات الحرارة؟
ج/ بسبب التغير في عدد الجزيئات التي تعترض طريق الأشعة.

ظهرت الحاجة لأيجاد قيمة لمعامل الإنكسار لاتتغير بتغير الضغط ودرجة الحرارة والذي عرف ب الأنكسار النوعي (Specific Refraction)

قانون الانكسار النوعي Specific Refraction قانون لورتنز- لورنز(Lorentz and Lorenz) :
الانكسار النوعي هو قيمة لمعامل الإنكسار لا تتأثر بدرجة الحرارة والضغط وهو يرتبط بمعامل إنكسار المادة إستنادا للطبيعة الكهرومغناطسيسة ويعبر عنه بالعلاقة الرياضية الآتية :

$$r_D = \frac{\eta^2 - 1}{\eta^2 + 2} \times \frac{1}{\rho}$$

الانكسار النوعي وحدته: cm^3/gm

الأنكسار المولي(Molar Refraction): وهو حاصل ضرب الإنكسارالنوعي في الوزن الجزيئي للمادة وتمثل قيمته تقريبا حاصل جمع الأنكسارات للذرات والمجاميع المكونة للجزيئة. وهو خاصية جزيئية فيزيائية مستقلة عن التغير في درجة الحرارة والضغط في حالتي السائل والغاز وهو خاصية تكوين و إضافة للجزيئة.

$$Mr_D = r_D \times M_{wt}$$

$$Mr_D = \frac{\eta^2 - 1}{\eta^2 + 2} \times \frac{M_{wt}}{\rho}$$

الانكسار المولي وحدته: $cm^3/mole$

<u>استخدامات معامل الانكسار</u>

1- تشخيص المواد.
2- معرفة نقاوة المواد وتعيين تركيبها الجزيئي.
3- تقدير الوزن الجزيئي .
4- معرفة نسب مكونات مزيج متجانس من مادة معلومة.

جدول (3.2) : قيم الانكسار المولي Mr_D لبعض العناصر والمجاميع

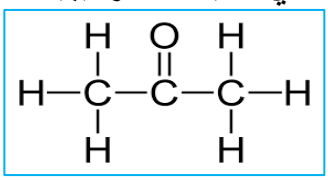
Group	Mr_D	Group	Mr_D
H	1.100	Br	8.865
C	2.418	I	13.900
Double bond (C=C)	1.733	N (primary aliphatic amine)	2.322
Triple bond (C≡C)	2.398	N (*sec* aliphatic amine)	2.499
O (carbonyl) (C=O)	2.211	N (*tert* aliphatic amine)	2.840
O (hydroxyl)(O—H)	1.525	N (primary aromatic amine)	3.21
O (ether, ester)(C—O—)	1.643	N (*sec* aromatic amine)	3.59
S (thiocarbonyl)(C=S)	7.97	N (*tert* aromatic amine)	4.36
S (mercapto)(S—H)	7.69	N (amide)	2.65
F	1.0	$-NO_2$ group (aromatic)	7.30
Cl	5.967	−C≡N group	5.459

مثال :- اذا كان معامل انكسار الاسيتون يساوي 1.3591 وكثافته 0.791غم/سم^{3}عند درجة 20م^o فما الانكسار المولي للاسيتون اذا كان وزنه الجزيئي 58.08 ؟ وهل هذه الصفة هي خاصية تكوينية واضافية؟

$$Mr_D = \frac{\eta^2 - 1}{\eta^2 + 2} \times \frac{M_{wt}}{\rho}$$

$$Mr_D = \frac{(1.3591)^2 - 1}{(1.3591)^2 + 2} \times \frac{58.08}{0.791} = 16.17\ cm^3/mole$$

ويمكن حساب الإنكسار المولي للأستون الذي صيغته التركيبية



من حاصل جمع قيم Mr_D لمكوناته وعلى النحو الآتي:

$$Mr_D = 3 \times C + 6 \times H + 1 \times O\ (-C = O)$$

$$Mr_D = (3 \times 2.42) + (6 \times 1.1) + (1 \times 2.21)$$

$$Mr_D = 16.07\ cm^3/mole$$

هذه الصفة هي خاصية تكوينية واضافية

التشتت Dispersion

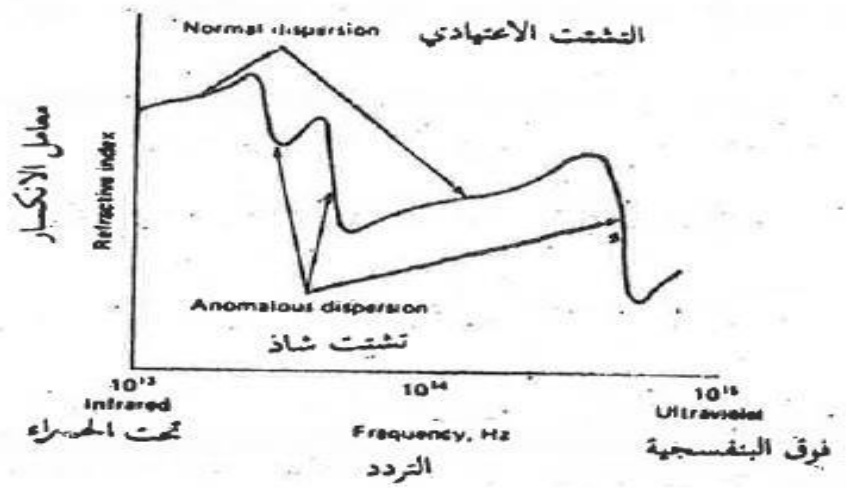
لقد ذكرنا أن معامل الإنكسار وسرعة الأشعة في أي وسط (عدا الفراغ) يتغيران بتغير درجة الحرارة وتردد الأشعة ، وهذا يعني أن الضوء ذي الترددات المختلفة ينكسر بزوايا مختلفة .

التشتت : يمثل تغير معامل الانكسار بتغير التردد أو الطول الموجي واحيانا يسمى بالتشتت الانكساري .

ولهذا فإن الضوء الأبيض المكون من الوان الطيف فإنه سوف يتفرق حسب تردد كل لون وسرعته عندما ينفذ إلى الزجاج وبالتالي نستطيع رؤية الوان الطيف بشكلها البديع عند خروج الضوء من الجهة الأخرى للمنشور وهذه الظاهرة تعرف باسم تشتيت الضوءDispersion.

التشتت النوعي هو الفصل الزاوي للاطوال الموجية المكونة لحزمة الاشعاع.

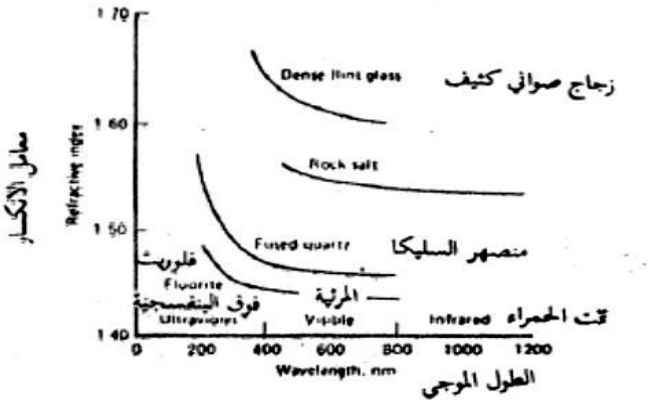
وتعتمد على ظاهرة التشتت إختيارالاجزاء البصرية للأجهزة كالعدسات والمواشير.



من ملاحظة المنحني النموذجي للتشتت (وهو العلاقة بين معامل الانكسار والتردد) يظهر نوعين من المناطق:

1- منطقة التشتت الاعتيادي: يزداد معامل الإنكسار تدريجياً مع الزيادة في التردد (أو النقصان في الطول الموجي) لان زاوية الانكسار تزداد .

2- منطقة التشتت الشاذ: هي المناطق التي تعود للترددات التي يحصل عندها تغير حاد في معامل الإنكسار وفي هذا النوع من التردد يحدث إنتقال دائم للطاقة من الأشعة الى المادة ويلاحظ إمتصاص للإشعاع.



- **إن منحنيات التشتت الخاصة بالمواد مهمة في إختيار المواد المكونة للأجزاء البصرية في الأجهزة .**
- **يتبين من الشكل ان هناك قيمة للطول الموجي لكل مادة يظهر فيها إرتفاع حاد في معامل الإنكسار ترتفع عندها قابلية المادة لأمتصاص الإشعاع.**
- **يلاحظ من الشكل إنخفاض قيم معامل الإنكسار عند الأطوال الموجية العالية. وبتعبير آخر تكبر زاوية الانكسار عند الأطوال الموجية القصيرة.**
- **إن التغير في قيم معامل الأنكسار للمواد الصلبة مع الطول الموجي يكون على أصغره في مناطق النفاذ العالية وعلى أعظمه في مناطق الأمتصاص العالية.**

س : لماذا لا يستخدم الزجاج في المنطقة ما فوق البنفسجية ؟

ج : ان الزجاج صالح في المنطقة المرئية لكنه يمتص بقوة عند الطول الموجي (350nm) مما يجعله غير صالح للأستخدام في المنطقة ما فوق البنفسجية لذا يفضل عليه إستخدام الكوارتز عند هذه المنطقة أو دونها.

ملاحظة :- كلما يقل الطول الموجي يزداد معامل الانكسار.

- **إن المادة التي تظهر تشتتاً إعتيادياً ضمن مناطق الطول الموجي المطلوبة تكون ملائمة لصنع العدسات التي يتطلب أن يكون فيها معامل الإنكسار عالياً وثابتاً نسبياً، حيث يكون التشتت اللوني في أدنى حد ممكن عند إختيار هذه المادة.**
- **وعلى النقيض من ذلك فإن المادة التي لها معامل إنكسار عال ولكنها تعتمد إعتماداً كبيراً على التردد فإنها تختار لصنع المواشير.**

- **يستفاد أحياناً من التشتت كصفة فيزيائية في تشخيص المواد عن طريق قيمة عدد آبي (Abbbe Number) بموجب المعادلة الآتية:**

$$V = \frac{\eta_D - 1}{\eta_F - \eta_C}$$

η_D= معامل إنكسار المادة عند خط الصوديوم عند 5983 A°.

η_F= معامل إنكسار المادة عند خط الهيدروجين عند 4861A°.
η_C= معامل إنكسار المادة عند خط الهيدروجين عند 6563A°.

انعكاس الأشعة Reflection of Radiation

عند إنتقال حزمة الشعاع من الوسط الأكثر كثافة الى الوسط الأقل كثافة فان زاوية االأنكسار تكون دائما أكبرمن زاوية السقوط ونتيجة لثبات قيمة المقدار $Sin\theta_1/Sin\theta_2$ فإن إزدياد قيمة زاوية السقوط يجب أن يتبعه زيادة قي قيمة معامل الإنكسار.

- عندما تبلغ قيمة زاوية الإنكسار 90° فإن الشعاع الساقط لن يمرمن الوسط الأول إلى الوسط الثاني وإنما سيسير في الوسط الأول إلى يصل السطح الفاضل فينكسر سائر اً على طول هذا السطح مابين الوسطين. تسمى هذه الحزمة من الأشعة بالأشعة الحرجة أما زاوية السقوط فتعرف بالزاوية الحرجة.

- لا ينعكس الشعاع إلا إذا كانت قيمة زاوية سقوطه أكبر من الزاوية الحرجة وبعكس ذلك فإنه سيمرخلال الوسط الثاني.

- يتوقف جزء الأشعة المنعكس على الفرق في معاملي إنكسار الوسطين، ويعطى جزء الأشعة المنعكس بواسطة المعادلة:

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

I_o = شدة الإشعاع الساقط.
I_r = شدة الإشعاع المنعكس.
η_1 = معامل إنكسار الوسط الأول.
η_2 = معامل إنكسار الوسط الثاني.

- إن لمبدأ الأنعكاس أهمية خاصة في تصنيع أجهزة قياس معامل الإنكسار Refractometer

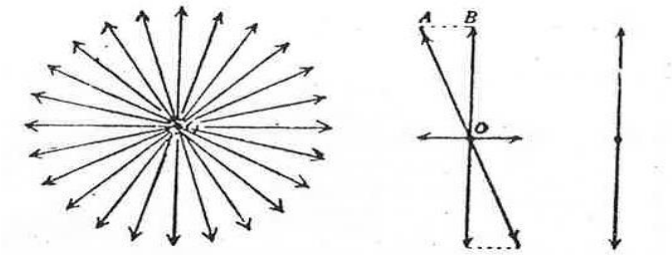
أجهزة قياس معامل الإنكسار – مقياس آبي للإنكسار :

يعتبر مقياس آبي للإنكسار (Abbe Refractometer) احد أكثر الأجهزة شيوعا لقياس معامل الإنكسار، ويعتمد في عمله على (قياس الزاوية الحرجة) .

استقطاب الضوء والفعالية البصرية:

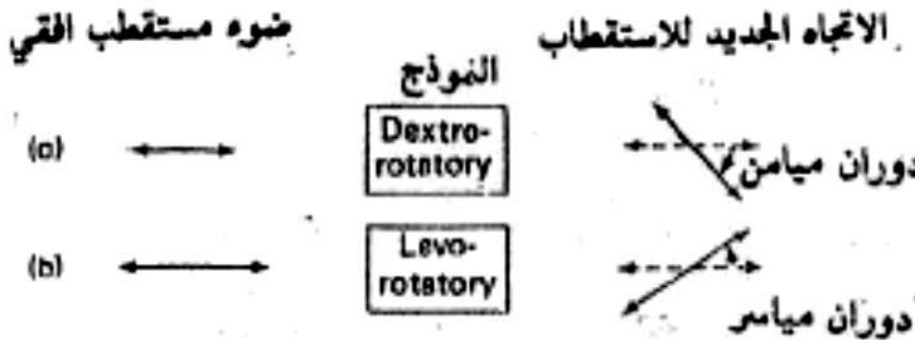
لو تصورنا الحزمة الضوئية المنبعثة من المصدر (من اتجاه مقابل لنا) مكونة من حزمة موجات كهرومغناطيسية تتذبذب متجهاتها الكهربائية باتجاهات عشوائية وجميعها عمودية على اتجاه مسار الضوء. يمكن للمتجه الكهربائي لأي إشعاع ضوئي والمتذبذب بإتجاه عمودي على إتجاه مسار الضوء أن يتحلل إلى مركبتين متعامدتين.

المادة المستقطبة (المستقطب): لها الخاصية في إزالة إحدى مركبات التذبذب لمتجه كهربائي والسماح للمركبة الأخرى بالمرور وبذلك يكون الإشعاع النافذ ذو تذبذب في مستوى واحد ويسمى هذا الإشعاع بالإشعاع المستقطب ويطلق على المستوى الذي تحدث فيه الذبذبات بمستوى الإستقطاب.



أن العديد من البلورات الطبيعية لها القدرة على أنتاج ضوء مستقطب، الا أنه من الأنسب الحصول على مواد الاستقطاب المتوفرة تجاريا كموشور نيكول.
عند وضع مستقطب ثان (يسمى بالمحللAnalyzer) في طريق الإشعاع المستقطب فأنه سيسمح للضوء بالمرور إذا كان محورالمحلل مواز لمحور المستقطب ولكن عند تدوير المحلل بزاوية 90^{o}وجعل محوره متعمدا مع محور المستقطب فسوف يقلل قوة الإشعاع المستقطب الى الصفر ويمنع مروره .

س / لماذا الاستقطاب له أهمية كبيرة في الكيمياء؟
ج) لأن بعض البلورات والسوائل التي ليس لها مركز تماثل أومستوى تماثل بإمكانها تدوير مستوى الضوء المستقطب الذي يمر فيها، حيث يعاني دورانا إما الى اليمين (اتجاه حركة عقارب الساعة) ويدعى ميامين (+) وأما الى اليسار ويدعى مياسر (-) وهذه الظاهرة تدعى بالفعالية البصرية للمادة .



تصنيف المواد والمحاليل اعتمادا على سلوكها اتجاه الضوء المستقطب الى صنفين:-
(اولا): المواد القادرة على تدوير مستوى الضوء المستقطب و تسمى المواد الفعالة بصريا
(ثانيا): المواد التي ليس لها القابيلة على تدوير مستوى الضوء المستقطب وتسمى المواد الغير فعالة بصريا.

أن المواد الفعالة بصريا تشمل نوعين أساسين من الفصائل

1- مركبات بلورية تفقد فعاليتها البصرية عندما تتحطم شبكية بلورتها بالإذابة او الانصهار أو التحول الى غاز مثلا الكوارتز وكلورات الصوديوم ($NaClO_3$) وبعض الرواسب المتبلورة مثل ($PbCl_2$).

2- المركبات التي تعزى فعاليتها البصرية الى عدم التماثل في تركيبها الجزيئي والتي تحافظ فعاليتها بغض النظر عن الحالة الفيزيائية التي توجد فيها كأن تكون في محلول أو في الحالة الغازية ومعظم هذه المركبات عضوية، وعدم التماثل يعود الى وجود ذرة كاربون (غير متماثلة) تتصل باربع مجاميع مختلفة يمكن أن تنتظم بترتيبين احدهما صورة مرآة للأخرى مثل الكلوكوز والسكروز والكوليسترول وغيرها .

س/ ماالذي يحدد إتجاه دوران الضوء المستقطب يميناً أو يساراً عند مروره خلال مادة فعالة بصرياً؟
ج/ إن الذي يحدد إتجاه الدوران هو المفاعلة الحاصلة بين المجال الكهربائي المتذبذب للإشعاع المستقطب والمجال الكهربائي المتولد من الكترونات المادة (الفعالة بصرياً) وعندما تكون هناك إمكانية لوجود ترتيبات مفضلة للألكترونات في المادة، فربما يتوقع حصول التداخل بين المجالين بشكل نوعي وإنتقائي وليس بشكل عشوائي مما يؤدي الى تفضيل الدوران بإتجاه دون آخر.

يعتمد مقدار دوران الضوء المستقطب لأي مركب على :

1. نوع وتركيز الجزيئات الموجودة في العينة
2. على المسافة التي يقطعها الاشعاع عبر العينة (طول الوعاء).
3. يعتمد على الطول الموجي للضوء المستقطب وعمليا يستخدم أشعاع الصوديوم -Dعند الطول الموجي 589.3nm.
4. يعتمد مدى الدوران الى حد ما على درجة الحرارة (فلدرجة الحرارة تأثير خطي على الدوران النوعي، مثلاً الدوران النوعي لحامض التارتاريك يتغير الى حد 10% لكل درجة، في حين أن التغير للسكروز أقل من 0.1% لكل درجة).
5. طبيعة المذيب (يجب ذكر نوع المذيب عند ذكر قيمة الدوران للمادة).

الدوران النوعي Specific Rotation

هو خاصية مميزة للمادة الفعالة بصريا : ويعرف بأنه عدد الدرجات الملحوظة المتسببة عن مرور أشعاع مستقطب مسافة 1 دسم خلال مادة فعالة بصريا تركيزها($1\ g/cm^3$)عند درجة حرارة وطول موجي معيين . ويمكن حساب الدوران النوعي من المعادلة الآتية :-

$$[\propto]_{\lambda}^{t^\circ} = \frac{100 \times \propto}{L \times C}$$

حيث $[\propto]_{\lambda}^{t^\circ}$ قيمة الدوران النوعي للمادة عند درجة حرارة t_o باستخدام أشعاع مستقطب بطول موجي مقداره λ.

α عدد الدرجات الملحوظة المقاسة تجريبا للدوران الذي عاناه الاشعاع.
L طول المسار الذي قطعه الاشعاع خلال العينة مقدر بالديسيمترات.
C وتركيز العينة في المحلول مقدرة بالغرامات لكل $100cm^3$.
ولحساب قيمة الدوران النوعي للسوائل النقية يستعاض عن التركيز بالكثافة(d)(غم /سم^3):

$$[\propto]_{\lambda}^{t^\circ} = \frac{\propto}{L \times d}$$

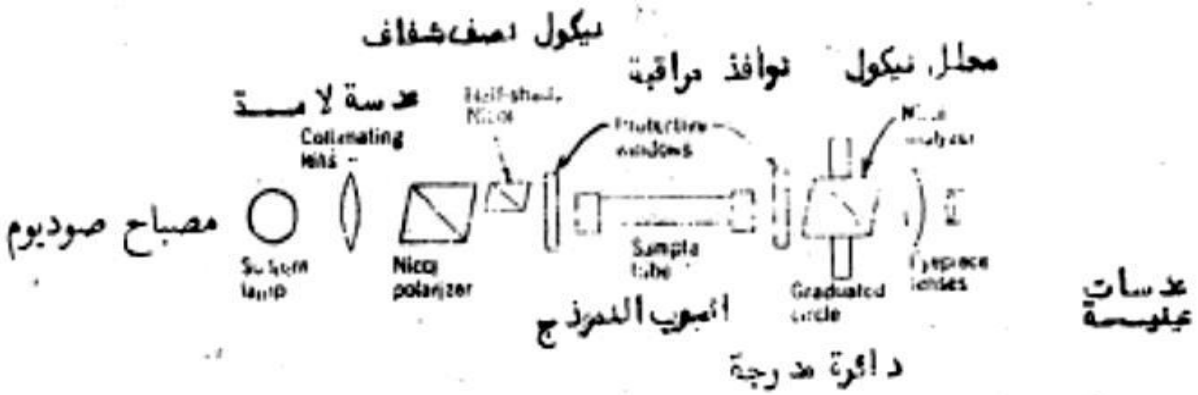
أن الدوران النوعي يعتمد على :-

1. **درجة الحرارة**
2. **الطول الموجي .**
3. **طبيعة المذيب .**

<u>الدوران الجزيئي Molecular rotation</u>

$$[M]_{\lambda}^{t^\circ} = \frac{[\propto]_{\lambda}^{t^\circ} \times M}{100}$$

$[M]_{\lambda}^{t^\circ}$هو الدوران الجزيئي
M الوزن الجزيئي للمادة الفعالة بصريا.



يتكون جهاز المقطاب من:
1- **مصدر أشعة أحادي اللون: مثل مصباح بخار الصوديوم مع مرشح لإزالة الخطوط غير مرغوب فيها كما قد يستخدم مصباح بخار الزئبق مع نظام ترشيح خاص لعزل الطوال الموجي 546nm.**
2-عدسة لامة لجعل الأشعة الصادرة من المصباح متوازية.
3-مستقطب يعمل على أنتاج ضوء مستقطب المستوى مثل موشور نيكول نصف مظلل.
4-أنبوب زجاجي لوضع الأنموذج بطول 2 دسم، 1دسم، 0.5 دسم ونهايته تكون من اقراص زجاجية.
5- محلل فائدته متابعة الضوء المستقطب الخارج من النموذج وهو موشور نيكول ايضا.
6- عدسات عينية وتدريج لقياس زاوية الدوران وقد يربط مع الجهاز مسجل آني أو حاسبة لغرض القراءة بشكل رقمي.

تطبيقات أو استخدامات قياس الاستقطاب :

1. **التحليل النوعي أو الوصفي: - يمثل الدوران النوعي لمركب نقي تحت ظروف معينة ثابت فيزيائيا مفيدا لأغراض التشخيص النوعي شأنه مثل معامل الانكسار أو الغليان وهذا مفيد لعدد كبير من المواد الموجودة في الطبيعة مثل الكاربوهيدرات والحومض الشحمية.**
2. **التحليل الكمي :- يمكن استخدام قياس الاستقطاب للتحليل الكمي للمركبات الفعالة بصريا حيث ترسم مخططات منحنيات المعايرة (Calibration Curves) لربط الدوران مع التركيز وتستخدم غالبا في صناعة السكر.**
3. **في تعيين التركيب الجزيئي عن طريق متابعة التغير في الدوران النوعي المصاحب للتحولات الكيميائية.**
4. **كذلك دراسة حركية التفاعلات الكيميائية.**

امتصاص الإشعاع Absorption of Radiation

الامتصاص هو إزالة ترددات معينة من الإشعاع الكهرومغناطيسي عند نفاذه من خلال طبقة شفافة من مادة صلبة أو سائلة أو غازية.

أو قد يعرف الامتصاص بانه عملية انتقال الطاقة من الاشعاع الى المادة بعد مفاعلة الإشعاع الكهرومغناطيسي مع المادة.

تعتمد فكرة امتصاص الإشعاع على الإستعانة بالطبيعة الجسيمية للإشعاع التي تفترض أن طاقة الفوتون تكون بشكل كوانتات يعبر عنها بالمعادلة الآتية (معادلة بلانك):

$$E = h\upsilon$$

اقترحت النظرية الكوانتومية انه أذا حصل اصطدام الفوتون بالمادة (ذرة أو أيون أو جزيئة) فهنالك احتمالية محددة في انتقال الطاقة الى المادة بعملية غير متواصلة. وبتعبير بسيط إن المادة المستقبلة للإشعاع أما أن تمتص طاقة الفوتون كاملة أو لا يمتصها. وفي حالة إمتصاص المادة لطاقة الفوتون فإنها سوف تنتقل من مستوى طاقة أوطأ الى مستوى الاثارة ذو الطاقة الأعلى وتحدث حالة الإثارة .

$$M + h\upsilon \rightarrow M^*$$

- **إن معظم المواد هي في حالة الطاقة الواطئة – حالة الهمود(Ground state) ، وعليه فإن الإمتصاص يتضمن الإنتقال من الحالة الهامدة إلى حالة الإثارة (Excited state).**
- **إن حصول إمتصاص الأشعة من قبل المادة يتطلب أن تكون طاقة الفوتونات (E) مساوية بالتمام للطاقة اللازمة للإنتقالات المسموحة بين مستويات الطاقة للمادة (الفرق الطاقي ΔE) وبعكسه لايحدث إمتصاص حيث ان مستويات الطاقة للذرة أو للايون أو للجزيئة كمية ذات مقدار محدد من الطاقة ايضا (مكنتمة).**

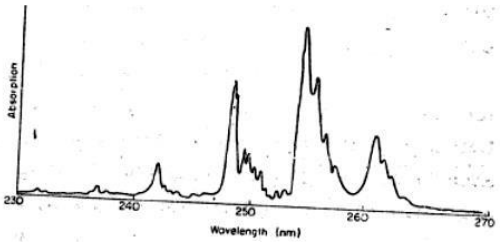
س/ لاتتقبل المواد الطاقة الإشعاعية إلا بكميات محددة ومميزة بذات كل منها؟

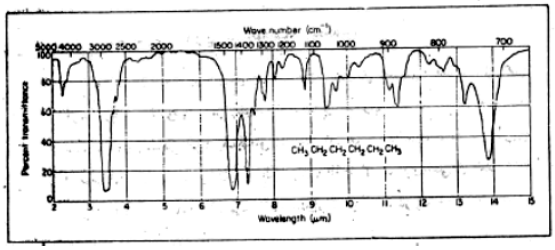
س/ تظهر المواد قابلية إمتصاص مختلفة؟

س/ دراسة ترددات الأشعة الممتصة لكل مادة أداة تحليلية جيدة؟

ج/ وذلك لإختلاف المواد عموماً في تفاصيل مستويات طاقتها بحيث لا تتقبل الإشعاع إلا بكميات محددة ومميزة وخاصة بذات كل منها لأثارتها من مستوى طاقة لآخر.

طيف الامتصاص هو رسم العلاقة بين مقدار الامتصاص (قياس النقصان في طاقة الإشعاع المار) كدالة لتردد الإشعاع أو طول موجته أو عدد موجته .





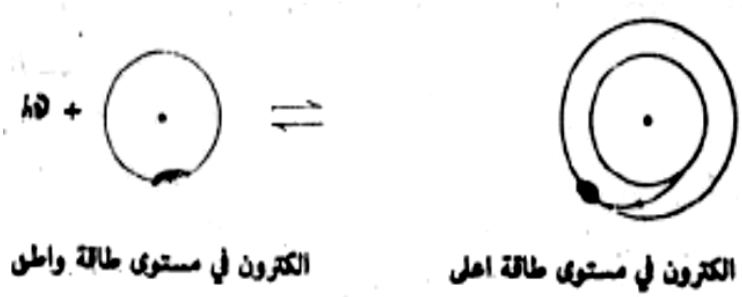
وتعتمد أطياف الامتصاص على :-

1. **الحالة الفيزيائية للمادة.**
2. **طبيعة الفصائل الممتصة للإشعاع.**
3. **الوسط الذي توجد فيه .**

<u>الامتصاص له نوعين متميزين:</u> الامتصاص الذري والامتصاص الجزيئي

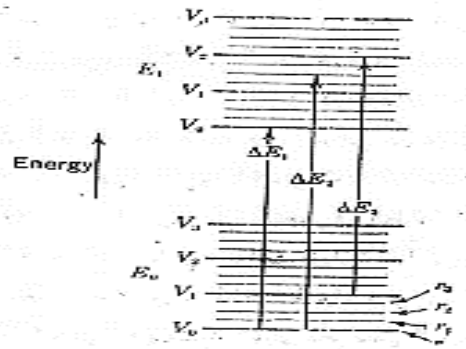
1. **<u>الامتصاص الذريAtomic Absorption</u>**

يحدث هذا النوع من الامتصاص من قبل الدقائق أحادية الذرة مثل أبخرة الزئبق وعنصر الصوديوم. وتتميز أطياف الإمتصاص الذري بكونها بسيطة وذلك بسبب محدودية عدد حالات الطاقة المحتملة للدقائق حيث يمكن أن تحدث الإثارة فقط عن طريق إرتفاع الكترون واحد أو أكثر من الكترونات الذرة إلى مستوى طاقي أعلى وتتميز بعدم وجود إثارة إهتزازية أو إثارة دورانية.



2. **<u>الامتصاص الجزيئي Molecular Absorption</u>**

هو عملية امتصاص الاشعاع من قبل جزيئات متعددة الذرات وهي اكثر تعقيدا من الامتصاص الذري وذلك لان عدد حالات الطاقة تزداد زيادة كبيرة جدا.



تشمل مستويات رئيسية E° ولكل منها مستويات فرعية إهتزازية أو تذبذبية V ناتجة عن تذبذب الذرات في الجزيئة من خلال الأواصر ومستويات أخرى دورانية r ناتجة عن دوران الجزيئة حول مركزجاذبيتها.

كل انتقال ألكتروني في الجزيئة يمكن ان يواكبه أو يحدث معه في نفس الوقت تغيرات تذبذبية ودورانية ولذلك فإن الطاقة الكلية للجزيئة :

$$E_{total} = E_{electronic} + E_{vibration} + E_{rotation}$$

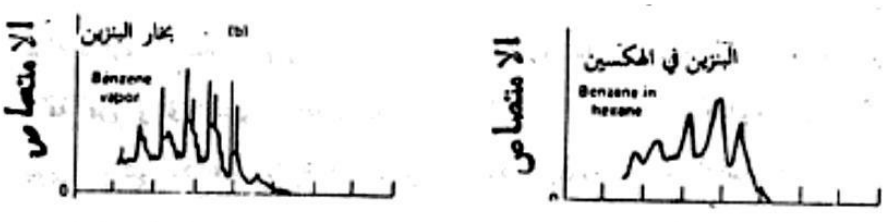
بعض الانتقالات غير مسموح بها وبعضها اكثر احتمالا من غيره لذلك كل امتصاص يتناظر مع تغير طاقي معين (اشعاع ذو تردد أو طول موجي معين).

الانتقالات الالكترونية تحتاج الى طاقة عالية لا يوفرها سوى أشعاع مناطق ما الفوق البنفسجية والمرئية لان الفرق الطاقي بين مستويات حالة الهمود والحالة المثارة يكون كبير.

الانتقالات بين المستويات التذبذبية (ضمن المستوى الالكتروني طبعا) توفرها طاقة المنطقة ما تحت الحمراء القريبة والمتوسطة لان الفرق الطاقي بين المستويات التذبذبية اقل.

اما طاقة الانتقال بين مستويات الدوران فتكون قليلة جدا لذلك توفرها طاقة منطقتي ما تحت الحمراء البعيدة والموجات المايكروية .

إن حقيقة إحتمال الإنتقالات الألكترونية يجوز أن تشمل إنتقالات من وإلى المستويات التذبذبية والدورانية المختلفة تعني أن أطياف إمتصاص الجزيئات في منطقة فوق البنفسجية وتحت ظروف ملائمة يمكن أن تظهر الأمتصاصات الدقيقة للمستويات التذبذبية والدورانية المتقاربة جداً خاصة أذا ما سجلت في الحالة الغازية أو في درجات حرارة واطئة جداً. أما في الأحوال الإعتيادية فتتلاحق (تتداخل) حزم الإمتصاصات الدقيقة المتقاربة مكونة حزماً عريضة وقد يرافقها بعض التراكيب الدقيقة المتخلفة.



أنبعاث الإشعاع Emission of Radiation

العملية المعاكسة للامتصاص والتي يتحول فيها جزء من الطاقة الداخلية للمادة المثارة الى طاقة مشعة تسمى بالانبعاث (Emission) . أي ان المفاعلة بين الاشعاع الكهرومغناطيسي والمادة هو ظاهرة انعكاسية .

يمكن إحداث الإثارة الإبتدائية للمادة بفعل مصادر طاقة متنوعة تتضمن:

1- القوس والشرارة الكهربائية.

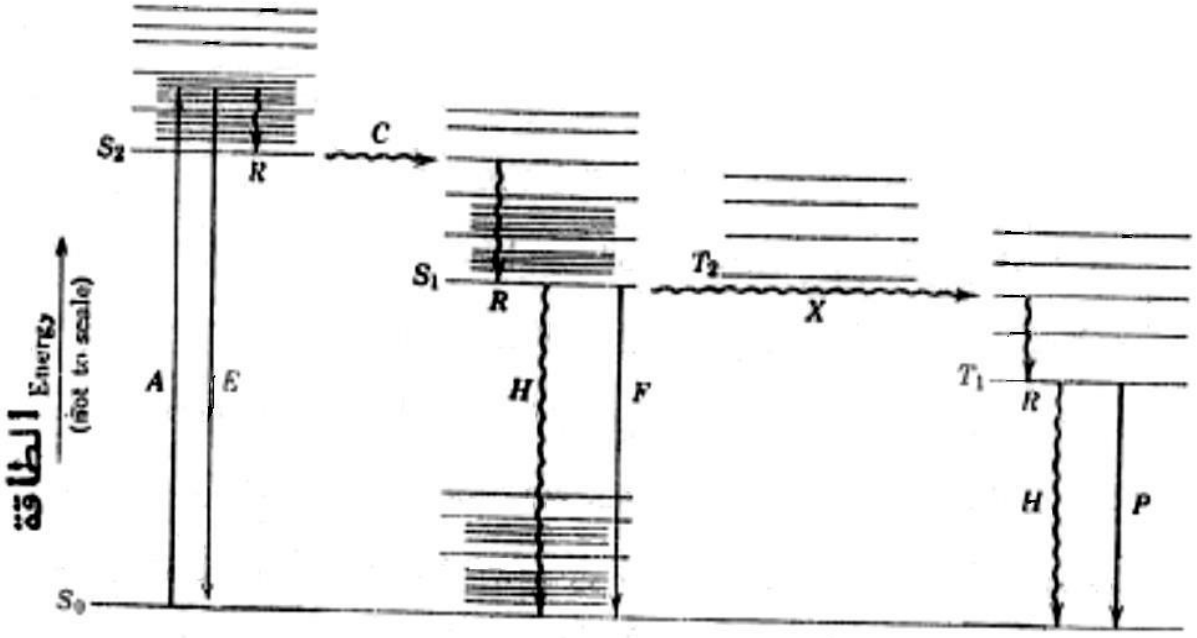
2- أنواع اللهب .

3- القصف بالألكترونات .

4- امتصاص الأشعة الكهرومغناطيسية (كحزم الأشعة السينية)...وغيرها.

ولمعظم هذه المصادر طاقة كافية لكسر الأواصر الكيميائية في المادة بحيث يمكن ملاحظة أطياف إنبعاثها الذرية.

وتتألف أطياف الانبعاث الذرية من خطوط حادة وقليلة نسبيا عند أطوال موجية مميزة للعنصر تسمى بالاطياف الخطية Line Spectra عندما تكون الاصناف منفصلة تماما الواحد عن الآخر كما في الحالة الغازية ,اما اطياف الانبعاث للمواد الصلبة والسوائل تظهر وكأنها مستمرة بسبب العدد الكبير من الاطوال الموجية المتقاربة بحيث تتداخل مع بعضها .



ان حصيلة امتصاص الدقائق للإشعاع الكهرومغناطيسي هي إثارتها الى مستوى او مستويات ذات طاقة عالية لفترة قصيرة جدا تتراوح بين sec(10^{-9}-10^{-7}) حيث بعدها تفقد الطاقة الممتصة بسبب عمليات تعرف بعمليات الإسترخاء التي تسمح للذرات أو الجزيئات بالعودة إلى الحالة الهامدة.

إسترخاء الدقائق المثارة يكون بنوعين رئيسيين:

1- أسترخاء غير مشع: فقدان للطاقة بسلسلة من الخطوات تتحول فيها طاقة الإثارة الى طاقة حركية عن طريق التصادم مع جزيئات اخرى. وينتج عن ذلك زيادة طفيفة في درجات الحرارة.

2- الأسترخاء المشع: هذا النوع يصاحبه إنبعاث اشعاع عند عودة الدقائق المثارة الى حالة الهمود. إن عمليتي التفلور والتفسفر هما نتيجة للإسترخاء المشع.

- الجزيئة في الحالة المنفردة : تكون فيها جميع الكترونات الجزيئة مزدوجة البرم وهذا حال معظم الجزيئات في الحالة الهامدة.
- الجزيئة في الحالة الثلاثية : تكون للجزيئة في هذه الحالة الكترونات ببرم غير مزدوج وطاقتها أقل بقليل من الحالة المنفردة .
- ظواهر الأضاءة: تشمل ظاهرتي التفلور والتفسفر والناتجة من عملية الإسترخاء المشع حيث يصاحبها إنبعاث إشعاع عند عودة الدقائق المثارة إلى حالة الهمود.

س/ تكون طاقة الجزيئة في الحالة الثلاثية أقل بقليل من طاقة الجزيئة في الحالة المنفردة؟
ج/ وذلك لأن لأزدواج الألكترونات المزدوجة طاقات أعلى مما لأزدواج الألكترونات غير المزدوجة

- التفلور الرنيني: هو عودة الدقائق مباشرة الى حالتها الهامدة مع إنبعاث فوتون له نفس طاقة فوتون الإمتصاص الذي سبب إثارتها وإن إحتمال حصول هذه العملية كبير عندما تكون الجزيئة في الحالة الغازية وتحت ضغوط واطئة وتعتبر هذه العملية أساس التقنية المستخدمة في التفلور الذري(إسترخاء مشع).
- الإسترخاء التذبذبي: هو فقدان الجزيئة طاقة الإثارة التذبذبية ضمن مستوى الكتروني S_2 نتيجة التصادمات وتهبط إلى أوطأ مستوى تذبذبي ضمن الحالة S_2 .(إسترخاء غير مشع).
- التحول الداخلي: هو إنتقال الجزيئة بسهولة إلى الحالة المنفردة S_1 لها طاقة مشابهة إلى أقل طاقة ل S_2.
- بعد عملية لتحول الداخلي تفقد الجزيئة الطاقة بسرعة وتصل نتيجة تصادمات اخرى إلى أدنى مستوى إثارة للحالة المنفردة S_1 (إسترخاء تذبذبي).وعند هذه الحالة من المجتمل حصول إحدى الحالات الآتية:
- عودة الجزيئة الى الحالة الهامدة (بإسترخاءغيرمشع) وتتحول طاقة الإشعاع الممتص المتبقية الى حرارة. أو
- التفلور الأعتيادي: وهو عودة الجزيئة مباشرة من الحالة المنفردة S_1 إلى الحالة المنفردة S_o مع إنبعاث أشعة ذات تردد أقل من تردد الأشعاع الممتص أو تردد التفلور الرنيني ، وإنبعاث اشعة التفلور الإعتيادي يكون ضمن فترة حدودها (10^{-8})sec وتوفر قياسات التفلور طريقة جيدة للتعرف على كثير من الأنظمة الجزيئية. فالعديد من المركبات العضوية وبعض المركبات اللاعضوية تتفلور في المنطقة المرئية عندما تثار بإشعاع فوق البنفسجية ويكون التفلور مهماً أيضاً في إنتاج أشعة سينية ذات طاقة واطئة عند إثارة النموذج بأشعة سينية ذات طاقة أعلى . (إسترخاء مشع).
- ظاهرة العبور داخل المنظومة: وهو عملية تحول الجزيئة من الحالة المنفردة الى الحالة الثلاثية المناظر(S_1-T_1) وتتضمن الظاهرة فك إزدواج الألكترونين وترك الجزيئة في مستوى تذبذبي مثار (T_2) لا تلبث أن تعاني أسترخاءاً تذبذبياً تصبح بعدها في الحالة T_1 .
- التفسفر : وهو عودة الجزيئة من الحالة الثلاثية T_1 الى الحالة الهامدة S_o عن طريق إنبعاث فوتونات ويتأخر انبعاث الطاقة الممتصة بحيث ان معدل وقت انبعاث الفسفرة يكون بين sec $(10^{2}$-$10^{-2})$ بعد امتصاص الأشعة. وتظهر أنواع قليلة من الجزيئات التفسفر وإن قياسه حتى الان ليس بتقنية تحليلية واسعة الأنتشار مقارنة بتقنية التفلور أو الإمتصاص.

إن الدقائق في الحالة T_1 يمكن أن تعود إلى الحالة الهامدة مع بعض حرارة نتيجة التصادمات المتكررة.