

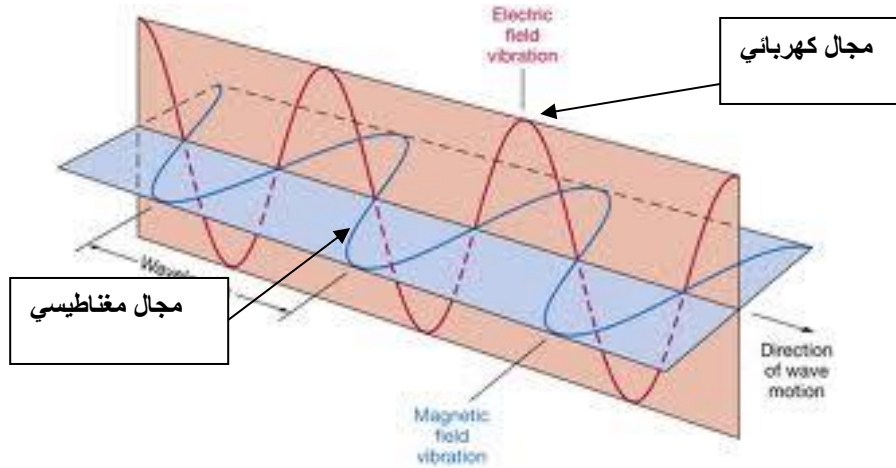
مقدمة للطرائق الطيفية

القياسات التي تعتمد على الضوء او اشكال اخرى من الاشعاع الكهرومغناطيسي تستخدم بشكل واسع في التحاليل الكيميائية. علم الاطياف يعنى بدراسة التداخل بين الاشعاع والمادة , ويستند بشكل رئيسي على كمية المادة الممتصة او المنبعثة من قبل جزيئة او ذرة او اصناف اخرى قيد الدراسة. ويمكن تصنيف الطرق الطيفية تبعا لمنطقة الطيف الكهرومغناطيسي التي تقاس كمنطقة X-Ray , UV ultraviolet , المرئية Visible و تحت الحمراء IR .

خصائص الاشعاع الكهرومغناطيسي:

الاشعاع الكهرومغناطيسي هو شكل من اشكال الطاقة ينتقل خلال المكان بسرعة عالية, عادة ما يشار اليه في المنطقة المرئية وال فوق بنفسجية واحيانا الى ما دون المنطقة دون الحمراء. ويوصف بانه موجة لها مجموعة من الخصائص كالطول الموجي λ , والتردد ν والسرعة والسعة , وهو لا يحتاج الى وسط للانتقال مقارنة بالموجات الضوئية , كما يمكن تمثيل الضوء بكميات محددة من الطاقة تدعى بالفوتونات ذلك ان النموذج الموجي يفشل في تفسير ظواهر الامتصاص والانبعاث . ان كمية طاقة الفوتون تتناسب طرديا مع تردده وهذه الثنائية ليست موجودة في الضوء فحسب بل في جميع الجسيمات الاولية كالإلكترونات والتي يمكن ان تعاني حيودا او تداخلا . الخصائص التي يمكن تفسيرها بالرجوع الى الخاصية الموجية للضوء هي الانعكاس Reflection الانكسار Refraction والحيود Diffraction .

الاشعاع الكهرومغناطيسي يتكون من موجتين متعامدتين مترافقتين احدهما تمثل المجال الكهربائي للطاقة والاخرى المجال المغناطيسي لها كما هو مبين .



هنا المجال الكهربائي يتمثل بمتجه حيث يكون فيه طوله يتناسب مع شدة المجال , مع ملاحظة ان اتجاه تذبذب المجال الكهربائي يتعامد مع اتجاه انشار الاشعاع

يقاس الطول الموجي بوحدات المسافة وتستخدم وحدات صغيرة , وتبع لمنطقة الطيف.

X-Ray	Angstrom, A
UV-Vis	Nanometer, nm
IR	Micrometer, μm

الخواص الموجية:

من اهم تلك الخواص هي التردد كما تم ذكره والطول الموجي . الطول الموجي للاشعاع يتم تحديده بواسطة المصدر المشع له وتكون تلك القيمة ثابتة, بغض النظر عن الوسط الذي يمر به الاشعاع وهذا على النقيض لسرعة الموجة v حيث تعتمد على الوسط والتردد لذلك سيكون سرعة الموجة وطولها يعتمدان على الوسط الذي تمران به لذلك يمكن كتابة

$$\frac{distance}{time} = \frac{wave}{time} * \frac{distance}{wave}$$

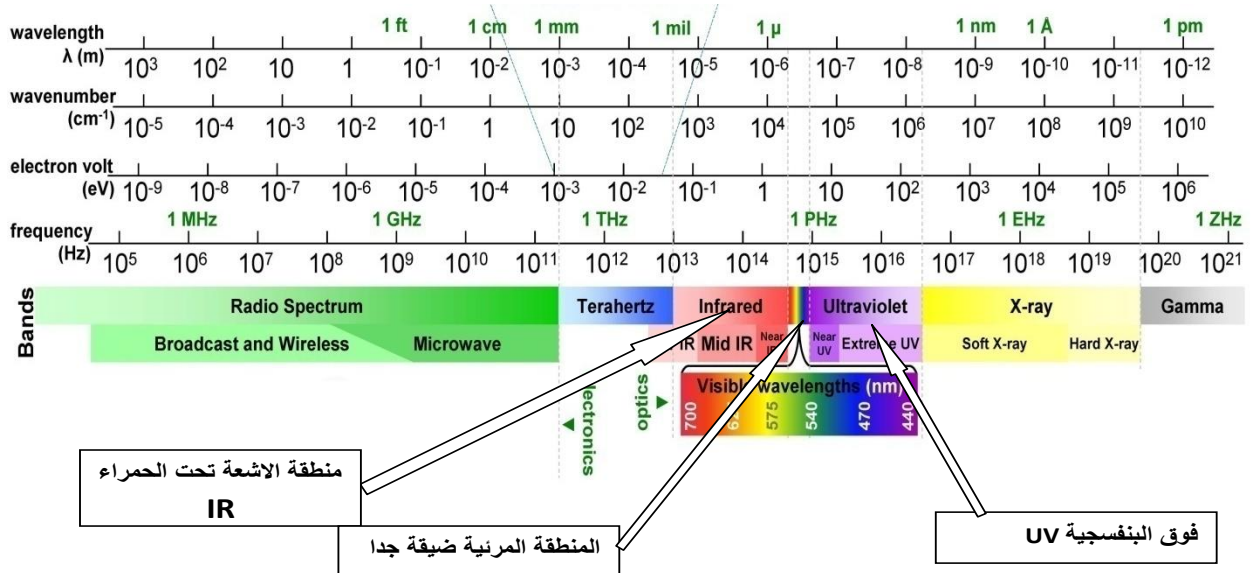
الطول الموجي λ * التردد ν = سرعة الضوء v

تداخل الإشعاع مع المادة Interaction of Radiation with Matter

من اهم انواع التداخلات هذه تلك التي تؤدي الى انتقال بين مستويين للطاقة في الفصائل او الاصناف الكيميائية (ايونات جزيئات ... الخ) الانواع الاخرى من التداخلات مثل الانعكاس , الانكسار , التشتت المرئي, التداخل والحيود عادة تصنف ضمن خصائص الكتلة للمادة وليس لانتقال طاقة حقيقي, تداخل او تفاعل الاشعاع مع المادة المؤدي الى انتقالات طاقية يعتمد على نوع الاشعاع والية الكشف.

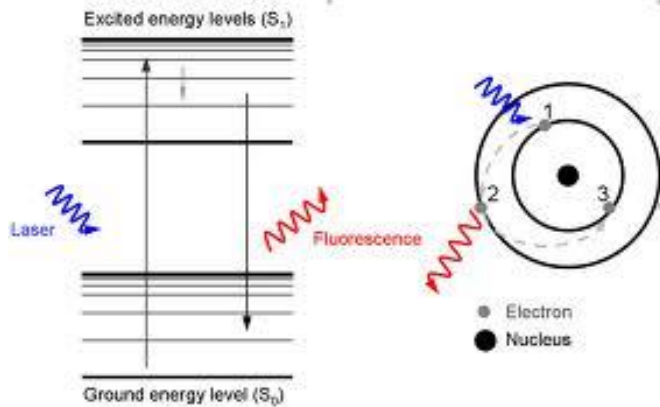
الطيف الكهرومغناطيسي

يشمل الاشعاع الكهرومغناطيسي مدى واسع من الترددات يبدأ بالترددات الراديوية حوالي $\lambda=10^5\text{m}$, $\nu=3 \times 10^3\text{Hz}$ الى اشعة كما عند تردد $\nu=3 \times 10^{19}\text{Hz}$, الشكل المرفق بين مدى تلك الترددات

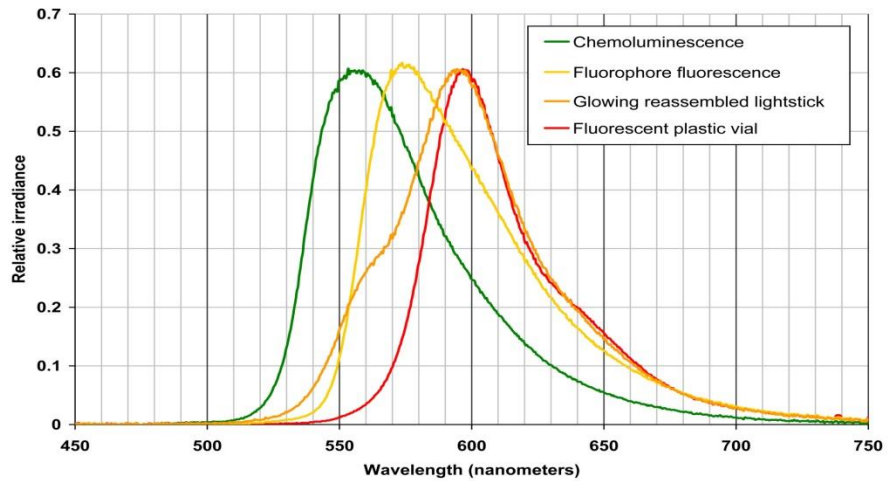


القياسات الطيفية

تداخل الاشعاع مع المادة يعطينا معلومات هامة عن طبيعة تلك المادة, وعادة ما تكون تلك المعلومات سواء كانت تلك المعلومات تمثل كمية او نوع الطاقة , فهي اشبه ببصمات الاصابع والتي من خلالها يتم الاستدلال على المواد. يحفز النموذج تحت الفحص بعدة اساليب: حرارية , او بتسليط طاقة كهربائية, بالضوء , بالجسيمات المسرعة و بتفاعل كيميائي. يكون النموذج في مستوى طاقة ارضي وعند امتصاصه لكمية معينة من الطاقة سينتقل الى مستوى اخر اعلى , وعند عودة النموذج المتهيح الى حالة الاستقرار مرة ثانية سيعطينا انبعاثا للطاقة يكون مميزا له وهذا بدوره سيقدم معلومات تدل عليه.



شكل يمثل تداخل الاشعاع مع المادة



شكل يمثل امتصاص من قبل عدة جزيئات

يطلق على كلمة الطيف Spectrum على مخطط لتلك المعلومات المستحصلة من الانبعاث او الامتصاص (شدة الموجة او الطاقة) مقابل الطول الموجي , هذا المخطط يعطي تفاصيل عن هوية النموذج وكميته.

التفلور Fluorescence

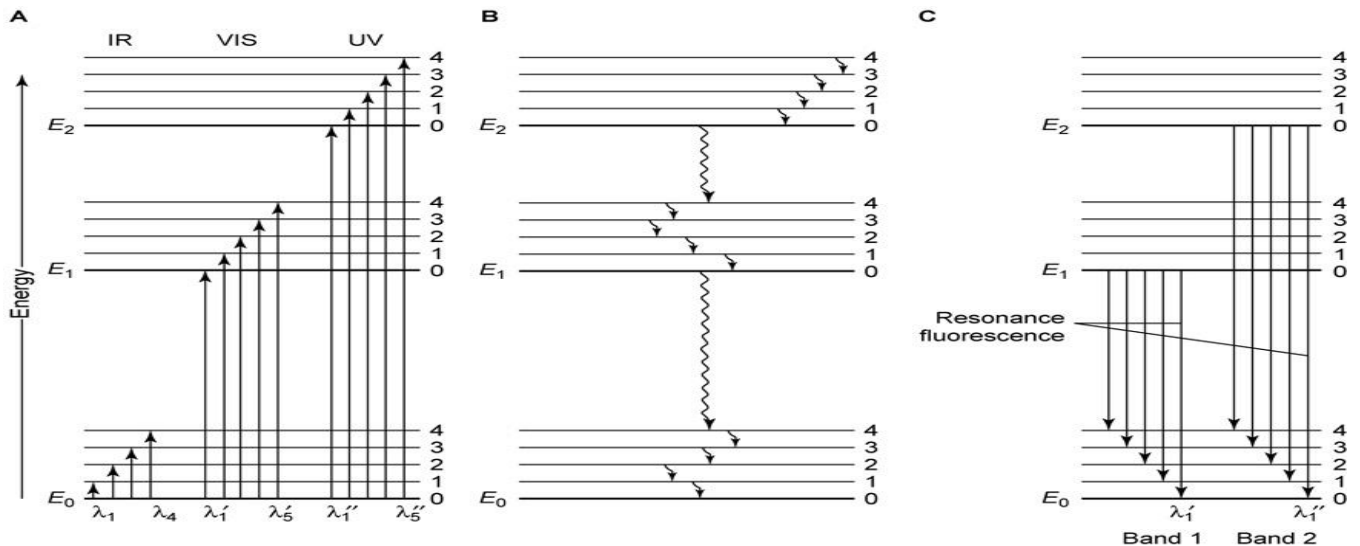
التفلور او التآلق والفسفرة كلاهما ظاهرتان مهمتان وكما تم شرحه فان الطاقة الزائدة نتيجة تعرض المادة الى اشعاع كهرومغناطيسي ستفقد بشكل اشعاع ايضا منبعث الفلورة ظاهرة اكثر سرعة مقارنة بالفسفرة تحدث بسرعة عالية حوالي 10^{-5} Sec او اقل , في حين الفسفرة تستغرق عدة دقائق او حتى ساعات وتقسم الفلورة الى :

الفلورة الذرية Atomic Fluorescence

اذا ما تعرضت ذرة في حالتها الغازية الى اشعاع ذو طول موجي مطابق لأحد خطوط انبعاثها او امتصاصها (للعنصر) فسيؤدي ذلك الى تهيج ذرات العنصر ومن ثم عودتها بسرعة الى المستوى الارضي بنفس الطول الموجي الذي تم امتصاصه وكمثال ذرات الصوديوم تمتص طول موجي عند 589nm ومن ثم تعود الى المستوى الارضي E_0 لتعطي نفس الطول الموجي بهيئة فلورة , هذا ما يعرف بالفلورة الرنينية Resonance Fluorescence , كما ان ذرات الصوديوم تعطي انبعاثات فلورة اخرى عند اطوال موجية اقصر هي 285, 330 نانومتر وذلك عند تسليط اشعة نفس الطولين الموجيين السابقين (احدهما) لتعطي فلورة رنينية عند 285nm او 330nm على الترتيب, كما ان ذرة الصوديوم ممكن ان تعاني انبعاثا للطاقة الزائدة عبر الفلورة غير الرنينية وذلك من انتقال من مستويات الطاقة المثيجة الى مستوى E_3P او التصادمات غير المشعة.

التفلور الجزيئي Molecular Fluorescence

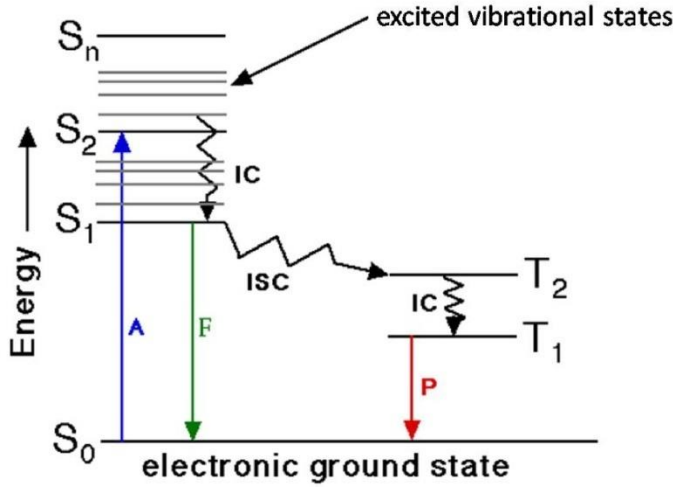
هذا النوع من التفلور هو نادر الحدوث ذلك ان الجزيئات او الذرات فيها تعاني عمليات طرح الطاقة الفائضة بعمليات غير مشعة Nonradioactive Relaxation وهي الاغلب, وهذه تنقسم الى الاسترخاء الاهتزازي Vibrational Relaxation حيث يحصل بين الجزيئات المثيجة بالطاقة الفائضة مع جزيئات المذيب حولها وتكون تلك العملية يصاحبها تحرير طاقة بهيئة حرارة مما يسبب ارتفاع طفيف للوسط, تحدث العملية بين المستوى الاهتزازي الاخير لأحد مستويات الطاقة الرئيسية (الإلكترونية) ومستوى اهتزازي اخر يعود لمستوى الكتروني اوطى تدعى العملية التحول الداخلي I.C. Internal Conversion .



شكل يمثل الفلورة الرنينية (اليمن) , الاسترخاء الاهتزازي (الوسط) , امتصاص وانتقال جزيئة من مستوى الى اخر تبعاً الى طاقة الاشعاع الممتص (يسار)

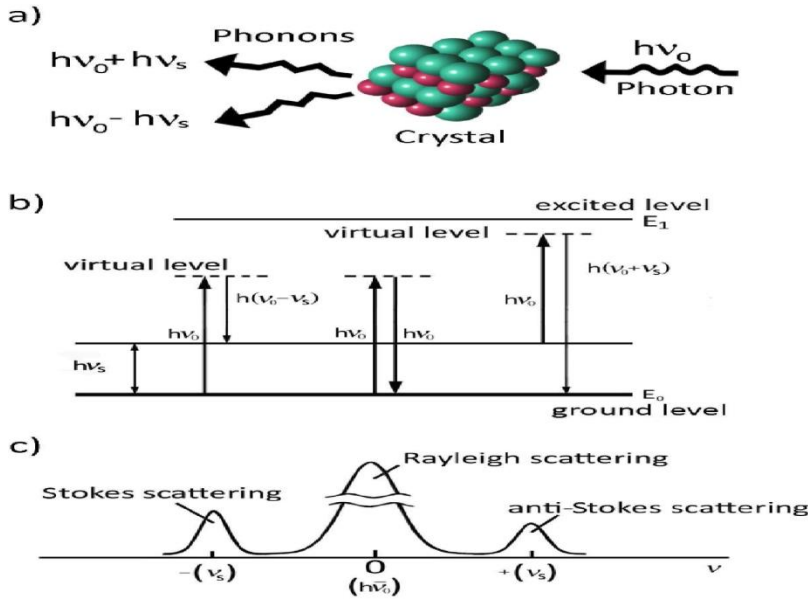
الفسفرة

في هذه الحالة لا يحدث رجوع للإلكترونات مباشرة الى المستوى الارضي , بعملية الاستثارة الى المستوى الاولي المثييج S_1 يحدث تقاطع مع المستوى الثلاثي T_1 مع S_1 ونتيجة لذلك تحدث ظاهرة انتقال الإلكترونات من $S_1^* \rightarrow T_1^*$ وتدعى هذه الظاهرة العبور الداخلي Intersystem Crossing (ISC) وهنا سنبقى الإلكترونات لفترة من الزمن بعدها تنزل الى المستوى الارضي S_0 , وعلى الرغم من عملية الانتقال المصاحبة للتحول الداخلي هي محرمة او مرفوضة , ولكنها تحدث نتيجة لحدوث ازدواج نوع Spin-Orbital Coupling .



طيف رامان RAMAN Spectra

في حالة الفلورة الجزيئية عادة ما تعود الإلكترونات الى نفس المستوى الاهتزازي ضمن المستوى الالكتروني الارضي , ولكن اذا عادت الى مستوى اهتزازي اعلى تظهر ظاهرة Stokes فينتج انبعاث ذو طول موجي اطول ولكن في حال عودتها الى مستويات اهتزازية اوطأ من تلك التي انبعث منها الإلكترونون تحدث ظاهرة جديدة هي Anti Stokes حيث ينتج اطوال موجية اقصر وذات طاقة اعلى وهذا ما يسمى طيف رامان. وحيث ان الفلورة الجزيئية هي بطبيعتها نادرة لذلك تطلب ان تكون عملية التثعيع , بمصادر ذات طاقات وشدة عالية واطوال موجية محددة ببقية هذه الظاهرة غير فعالة الى ان تم انتاج الليزر حيث غدا حلا لتحفيز الجزيئات الى مستويات طاقة محددة وبكميات كبيرة من الجزيئات . معطية طيفا مميزا لكل منها يدعى طيف رامان .



شكل يمثل ظاهرة رامان

المصادر العلمية للإشعاع المصادر الخطية للأطياف

من المناسب في الدراسات الطيفية ان يتسم مصدر الاشعاع بما يلي:

1. يولد حزمة اشعاع من القوة كافية لكشفها وقياسها.
2. يكون الشعاع الناتج مستقرا لفترة مناسبة من الوقت.

وتقسم مصادر الاشعاع الى صنفين

- أ- مصادر مستمرة الانبعاث Continuum Source
- ب- مصادر نبضية الانبعاث Pulsed Source

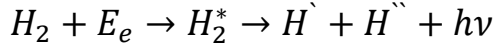
يعد مصباح التنكستن ابسط مثال كمصدر مستمر , وهذه المصادر تعطي شدة اشعاع خطي يتغير بشكل طيفي نسبة الى الطول الموجي المنبعث منها. كما يمكن ان تعد المصادر النبضية ذات الترددات العالية من المصادر شبه المستمرة . الجدول ادناه يمثل ابرز تلك المصادر المستمرة المستخدمة في منطقة UV-Vis .

Xenon Lump	
H ₂ & D ₂ lumps	160-380 nm
Tungsten /Halogen lump	350-2200 nm
Nernst glower	400-20,000 nm
Nichrom wire	750-20,000 nm
Globar	1200-40,000 nm

مصباح تنكستن /هالوجين او يطلق عليها تنكستن /كوارتز احيانا, حيث يكون المصباح مغلف بالكوارتز , مما يتيح له العمل في درجة حرارة تصل الى 3000K وهذه بدورها هي المسؤولة عن انبعاث اشعاع بشدة عالية, وبأطوال موجية تصل الى المنطقة فوق البنفسجة UV , ان عمر مصابيح تنكستن / هالوجين هو ضعف تلك المستخدمة منزليا حيث ان الاخيرة عمرها مرهون بنسامي معدن التنكستن W من الشعيرة, في حين وجود

عنصر اليود في مصابيح تنكستن/هالوجين يعمل على تكوين مركب WI_2 والذي ينتشر رجوعا الى الشعيرة مخلفا اعادة ترسيب عنصر W مرة ثانية.

مصابيح D_2 و H_2 تستخدم بكثرة لتعطي اشعاع في منطقة UV ذو شدة عالية, يتكون المصباح من وعاء اسطواني يحوي على نافذة من الكوارتز بداخل الوعاء غاز الديوتيريوم D_2 او الهيدروجين H_2 بضغط منخفض . ان ميكانيكية انبعاث الاشعاع يمكن تمثيلها بالمعادلة ادناه:



صورة لمصباح ديوتيريوم



مصابيح اخرى للطيف المرئي -فوق بنفسجي

مصباح الزنبق ذو الضغط المنخفض يعد مصدرا شائعا في اجهزة الفصل السائلة LC , الخط المهمين لهذه المصابيح (المنبعث) هو 253.7 nm . مصابيح الكاثود المفرغة ايضا تستخدم لإنتاج خطوط طيف مميزة ومنفردة وتستخدم حاليا في اجهزة الامتصاص الذري. الليزرات تستخدم في استثارة الطيف ذرية وجزيئية, اجهزة ليزر الصبغة المنغمة Tuned Dye laser لها القدرة على توليد خطوط انبعاث منفردة ضمن مدى منات من الاطوال الموجية وذلك اذا تم استخدام اكثر من صبغة.

مصادر الطيف المستمر في المنطقة تحت الحمراء IR

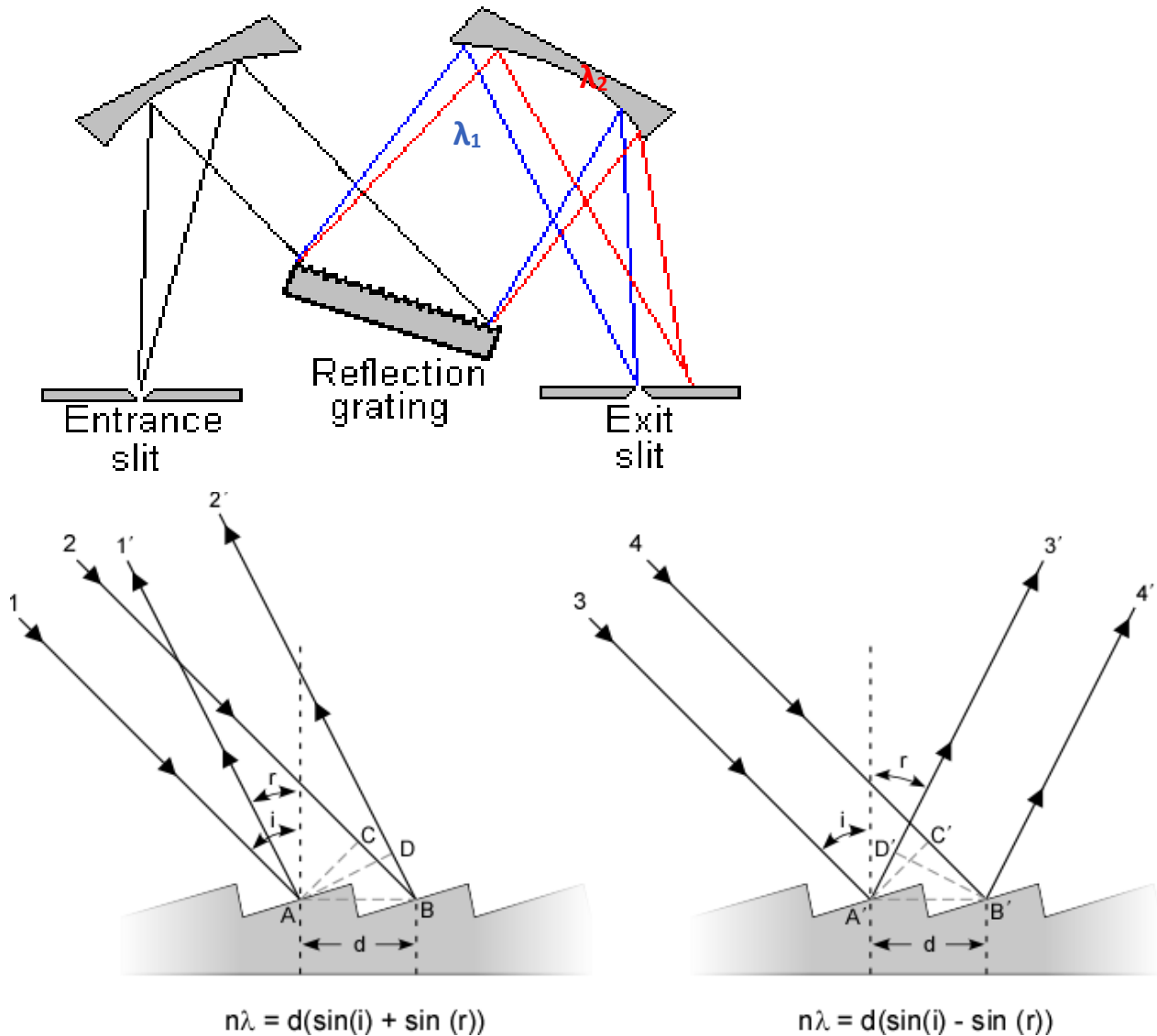
عادة ما تكون تلك المصادر عبارة عن مواد صلبة خاملة يتم تسخينها بطريقة كهربائية , واشهرها هو SiC ويدعى Globar lump يتم التسخين وصولا الى درجة حرارة 1500°C , في حين مصباح نيرنيست Nernst Glower عبارة عن اسطوانة من الزركونيوم مع اوكسيد اليوتيريوم Y_2O_3 تعطي طيبا في منطقة IR اذا ما سخن كهربائيا.

أختيار الاطوال الموجية

المعدات الطيفية في منطقتي UV-Vis عادة ما تكون مجهزة باجزاء او اجهزة تحدد الاشعاع المقاس الى حزمة ضيقة سواء كان منبعثا او ممتصا من قبل النموذج وتستخدم لهذا الغرض موحداث اللون Monochromator او المرشحات filter .

موحدات اللون Monochromator & Polychromator

المحزرات تستخدم حاليا بكثرة في المعدات البصرية الطيفية وهي تعمل على فصل حزمة الاشعاع الى مكوناتها , لأجل انتخاب اطوال موجية محددة . تدعى الحزمة العابرة من المحرز بالحزمة المؤثرة او العابرة Spectra Band , Band Pass , احيانا تصل الى اقل من 1nm في الاجهزة عالية الدقة عالية الثمن , او قد تتسع الى حوالي 20nm في الاجهزة التقليدية او التعليمية , في حال كون المعدات التي تحوي على مخرج واحد للحزمة المفترقة يسمى بالموحد اللوني, اما التي تحوي على اكثر من منفذ للضوء فتدعى متعدد الاطيف او Polychromator



ومن خلال الشكل السابق ستمثل كل من λ_1 و λ_2 طولين موجيين مختلفين وان λ_1 اطول من λ_2 , ويلاحظ ان مسار λ_1 اطول من ذلك الذي λ_2 بعد انعكاسهما عن المحرز مما لا يسمح لها بالعبور من الحز حيث يكون بعده مباشرة الكاشف , المحرز هنا يتحرك حسب الطلب ليسمح مرة للطول الموجي الاول λ_1 دون الثاني ومرة اخرى يستبعد الاول ليسمح للثاني λ_2 بالمرور. وهذا ما يدعى بالتنعيم

الحزمة المؤثرة او العابرة للمحزرت تعتمد على عرض الحز والبعد البوري لموحد اللون. الكثير من موحدات اللون تجهز بجزء قابل للضبط , معطية قدرة على التحكم بالحزمة المؤثرة او العابرة .

عادة ما تصنع الحزوز على وجه المحزرت بواسطة اداة ماسية , يكون عدد الحزوز في محزرات منطقتي UV-Vis بين 300-2000 حز والاكثر شيوعا هو حوالي 1200-1400 حز.

محزرات اشيلي Echellatic Grating

من اكثر المحزرات شيوعا هو محزرت اشيلي يتكون من سطح مستوي محزرت بأخايد، كما هو موضح بالشكل السابق, زاوية الانعكاس عن المحزرت تعتمد كليا على زاوية السقوط والتي يمكن تمثيلها بالمعادلة التالية.

$$n\lambda = d(\sin i + \sin r)$$

ومن اهم مميزات موحدات اللون الحاوية على محزرت مستوي على تلك الحاوية على موشور هو ان الاشعاع المشتت يكون ذو استعمالات متعدد حيث يمكن استخدام اي جزء من الاشعة المنعكسة او الخارجة من الموحد اللوني . اذ تكون شدة الاشعاع المتفرق متساوي على امتداد الطيف المنعكس, في حين يعطي الموشور تباينا لمدى شدة الاشعاع ويكون ضعيفا نسبيا في المنطقة الزرقاء والبنفسجية مما يصعب تحسسها

