

الباب العاشر

التقنيات والوسائل المأخوذة فى القياس

مصادر الضوء وقياسها:

الفعل الأولى فى تفاعل الكيمياء الضوئية هو امتصاص لكم من الأشعة بواسطة جزيئات نشطة ضوئيا فى الدراسة الكيفية. منبع لإشعاع معلوم شدته وخليّة مناسبة التردد للتحليل الضوئى ومكشاف مناسب لشدة الضوء ضرورى لتعيين معدلات التفاعل. لتجنب الأخطاء المعملية الناتجة عن شكل التفاعل للخليّة فأفضل الأمثلة هو أخذ شعاع موازى لسطح الإشعاع الأحادى الساقط على تجويف المسطح مع مقلب مناسب للتوزيع شكل (1) التجستن والزينون يعتبران الأفضل لمصادر الضوء. الإدخال للهالوجين مثل لمبة الكورتز الأيودين تحسن الضوء الخارج وتزيد حياة الللمبة. لمبات التفريغ ذات الضغط العالى الزئبقية تشع خطوط مميزة التردد فى المنطقة المرئية حيث يمكن استخدام الزئبق كمرشح مناسب. الللمبات الزئبقية ذات الضغط المنخفض والمتوسط قد تستخدم بصورة مناسبة لدراسة المنطقة المرئية حيث تشع ضوء ذات طول موجى يتردد عند 253 nm وشدة متوسطة عند 365 nm. أفضل الللمبات فى الكيمياء الضوء التى أشار إليها كل من كلفيرت وبايت Calvert and Pitte 1966 ولدراسة المنطقة فوق البنفسجية تستخدم الللمبات كل من الأيدروجين والديوتيريوم كمنبع لضوء مستمر. فى هذه المنطقة يعتبر الكوارتز والعدسات أساسية. منابع الليزر شديدة الكثافة الآن أصبحت متاحة وتستخدم فى أغراض خاصة.

مقياس شدة الضوء:

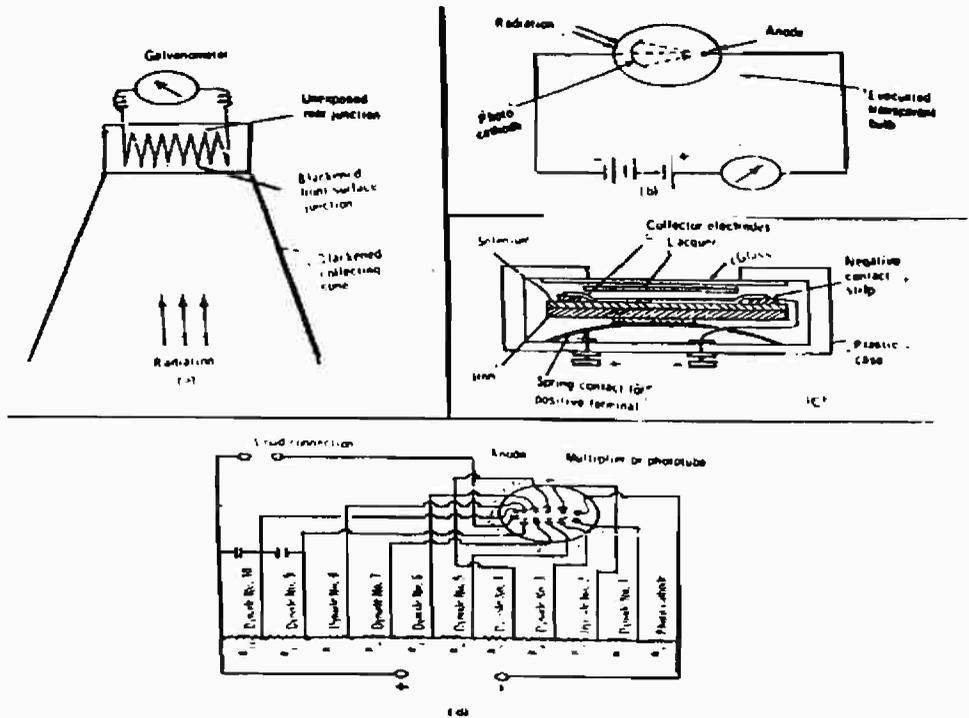
لقياس ناتج الكم، يجب معرفة شدة الضوء الساقط (I_0)، كذلك معلومية عدد الكم الساقط أو الفوتونات لكل وحدة زمن. طرق عديدة متاحة الآن لقياس المنبع الضوئى. وتعرف قياس شدة الضوء. للمعايرة المطلقة تؤخذ لمبة قياسية معلومة اللون الحرارى، تعين بواسطة قانون بلانك قد يستخدم لمعايرة الكاشف التى ربما. ١- مقياس للتغيرات الطيفية الحرارية- يشترط فيه الحساسية)، ٢- مقياس لطاقة الإشعاعية و٣- مقوى للضوء

فعلى الترتيب للثلاث أدوات المستخدمة ١- ثيرموبايل مزدوج حرارى متصل على التوالي وينتج قوة دفع كهربية (emf). ٢- بولوميتر- شريط رقيق أسود يقاوم تغيرات امتصاص الطاقة ، ٣- مقوى الضوء. وعلى العموم أى من تلك يميز بين نوعين الإشعاع إلا أنه يوحد الطاقة الكلية.

والخلية الضوئية تتكون من قطب كاثود وقطب آخر جامع (جأبى) أنود (الباحث عن الشحنات الموجبة والباحث عن الشحنات السالبة على الترتيب) فى داخل المنتوخ الفراغى، ويكون طاقة كم الضوء أكبر من قيمة بداية الكاثود التى نفذت الإلكترونات عند الأنود، وشدة الضوء تتناسب طرديا مع شدة التيار، كما أن حساسية ضوء الخلية يعتمد على طول الموجة. وأيضا خلايا الضوء المعدن تستخدم لمنطقة الأزرق والأحمر الطيفية.

الجهد الضوئى المتولد يمكن قياسه بواسطة جهاز الفولتامتر مقياس الجهد، مثل تلك الوسيلة (الفلتائية الضوئية) تمتلك مساحة سطح كبيرة وسهلة العمل. وهى أيضا تستخدم فى عدة أغراض شائعة وبسيطة قياس الألوان والفلوريمتر (لقياس الفلوره وهو متعدد الألوان عند يوجد مع معدن آخر) وكمقياس ضوئى للكاميرا (آلة التصوير).

وأما مقوى الضوء، عبارة عن أنبوب مفرغ خلايا ضوئية بسداد أو محكم موضوع للأنود (قطب يقوم بإصدار إلكترونات). كل عملية تولد (دينود) يكون عند فرق جهد 100 فولت كذلك الإلكترونات الضوئية تشع من سطح الكاثود ومعلقة عند كل خطوة، الإلكترونات المقرونة من آخر الدينود dynode ستجمع بواسطة الأنود وستتضاعف لهذا $10^6 - 10^7$. مما يجعل القياسات البسيطة لمثل تلك المقياس الصغير لقياس أقل شدة ضوء. الانبعاث الحرارى الخلفى يمكن تقليله بواسطة التبريد المضاعف الضوئى. كل هذه الوسائل ومخططاتها يمكن أن تراها فى (1)



شكل (1): وسائل قياسات شدة الضوء.

قياس قوة الإشعاع كيميائياً:

الطرق المثالية لتقييم منابع الضوء معملياً هو باستخدام تفاعلات لها كيميائية ضوئية بناتج كم مناسب يمكن تعيينه بواسطة منبع قياسي والتعبير الذي يعين ناتج الكم ϕ للتفاعلات الكيميائية الضوئية هي:

$$\phi = \frac{\text{معدل التفاعل}}{\text{معدل الامتصاص}}$$

$$= \frac{\text{عدد المكونات التي تحطمت أو تكسرت لكل ثانية لكل سم}^{-2}}{\text{عدد الكم الممتص لكل ثانية}^{-1} \text{ لكل سم}^{-2}}$$

$$= \frac{-dC/dt \quad \text{or} \quad (+dx / dt)}{I_0 \times \text{الكسر لكمية الضوء الممتصة}}$$

والكسر لكمية الضوء الممتصة يمكن قياسها منفصلة معملياً، بمعرفة ϕ ، وتعيين كمية التفسير بالضغط، I_0 - شدة الشعاع الساقط ويمكن حسابه لكل وحدة أينشتاين سم ثانية الساقط على خلية التفاعل ولتجنب الأخطاء الهندسية الناتجة عن الفرق في امتصاصية مقياس قوة محلول الإشعاع. والعينة ونفس الخلية قد تستخدم لقوة الإشعاع، وللتفاعل تحت عوامل متساوية لشدة الضوء يوجد عدد من التفاعلات الكيميائية الضوئية والتي ظهرت مناسبة كمقياس لشدة الضوء وهي:

١- بورانيل أوكسالات، ملاخيت جرين ليوكو سيانيد، حديدى أكسالات كقياس لقوة الإشعاع.

أولاً: بورانيل أكسالات لها مدى 208-435 nm بقيمة ناتج كم متوسط حوالى ٠,٥.

ثانياً: ملاخيت الأخضر - تأخذ مدى 220-300 nm ناتج كم متوسط ٠,٩١ .

ثالثاً: حديدى أكسالات عملية تكسير ضوئى لهذا المركب وذلك بواسطة باركر وهتشارد (Parker and Hatchard). يعطى طول موجى فى مدى 250-577 nm ناتج الكم

يتغير فى مدى ما بين ١,٢ وحتى ١,١ عند طول موجى طويل (254-365 nm).

رابعاً: ملح رينيك $(\text{NH}_4)_3\text{Cr}(\text{NH}_3)_2\text{NCS}$ - هذا الملح يتحول إلى ملح- بوناسيومى والمجال لطول الموجة تتراوح من (400 to 735 nm).

فعمد عملية الإشعاع المترابك يسير على فقد ثيوسيانات. تركيز محلول المقياس لمتل ذلك يمتص على الأقل ٩٩% للضوء الساقط. الأس الأيدروجيني يتراوح ما بين ٥,٣ - ٥,٥. ناتج الكم للتفاعل للمنطقة المرئية ما بين ٢٦ و ٠,٣.

قياس الصفات المميزة للإشعاع:

الاستشعاع التفلور، الوميض الفوسفوري، الوميض الكيميائي: أو التوهج

الكيميائي.

عملية الإشعاع صفة مميزة لنظام الجزئ يمكن التعبير عنها بواسطة ثلاث قياسات: أولاً: ملاحظة الانبعاث والطيف المثار.

ثانياً: قياس كفاءة الكم واخيراً تعيين ثابت التلاشي أو فترة العمر الإشعاعية.

أولاً: الطيف المثار: ثلاث توزيعات هندسية مع الاحتفاظ إلى اتجاهات الإثارة وملاحظة الأدوات المستخدمة عموماً للقياسات بزوايا هي ٤٥، ٩٠، ١٨٠.

شكل (٢) فيالنسبة للمحاليل المخففة الزاوية القائمة الملاحظة تعتبر المطلوبة ويجب تجنب هندسية التركيب واتخاذ مرشح مناسب في حالة الإثارة وقياس الشعاع يجب استخدامه حتى تتلاشي أية أخطاء وبالنسبة للمحاليل المركز زاويتي ٤٥، ١٨٠ حيث يكون الضوء كثيف فالتسوية تكون مطلوبة ولكي تقاس عملية الطيف الحقيقية وذلك باستخدام لمبة قياسية معلومة اللون الحراري لها معلومة الصفة المميزة للانبعاث والمتمثلة من قانون بلانك للإشعاع. مواد كثيرة لها انبعاث طيف صحيح معينة مثلاً كبريتات الكيونين في ٠,١ ع حمض كبريتيك والأنثراسين في البنزين يمكن استخدامها كمواد قياسية الأجهزة المستخدمة لمتل تلك القياسات كما هو مبين في شكل (٣).

ناتج الكم للانبعاث:

لتعيين نواتج الكم للفلورسين، المساحة تحت طيف الانبعاث للمحلول المخفف

($CD \approx 0.03$). والتي يعبر عنها بالوحدات لنسبة الكم لكل وحدة عدد موجي قم يقارن

مع تلك المحاليل القياسية لنفس الكثافة الضوئية المماثلة تحت نفس التركيبة للقياسات أو

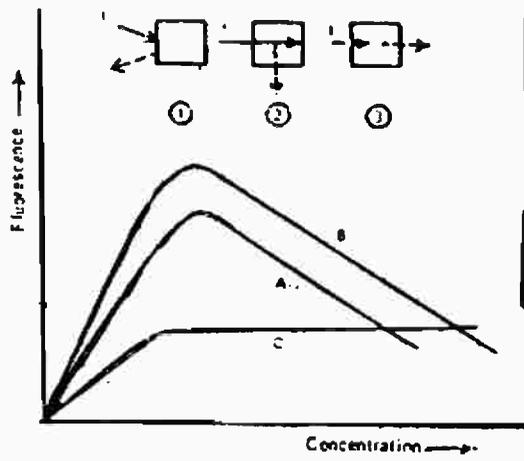
بمعنى أصبح تحت نفس الظروف السابقة من التجربة، والمحلول المخفف كما سبق يعتبر

الأفضل حتى يتفادى أى عملية خلل للطيف. بالنسبة لقياس انبعاث الفوسفور في وجود

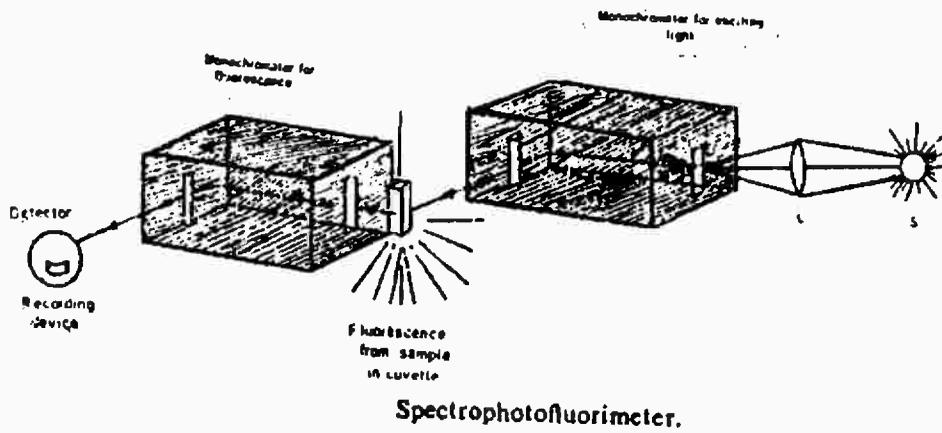
الفلورسنس قاطع دوار أو ساطور يمكن استخدامه لقطع الانبعاث المستمر الناتج

للفلورسنس شكل ٤ للطيف المثار، فحدة الفلورسنس عند قيمة عظمى للانبعاث المقاسة

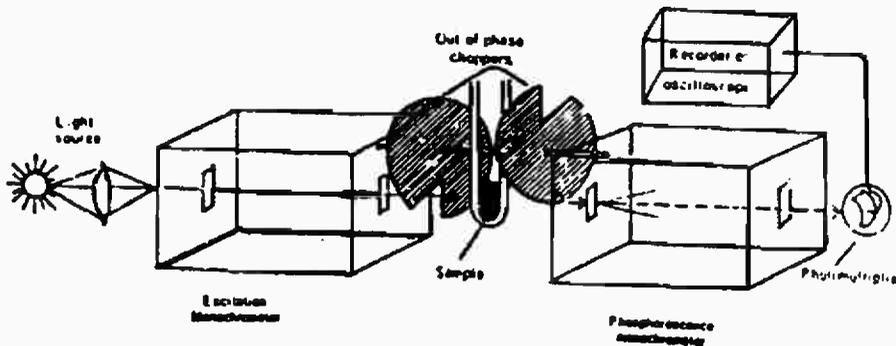
كدالة لطول الموجة المثارة.



شكل (٢): توزيعات مختلفة الهندسية لقياس شدة الانبعاث (١) زاوية ٤٥°، (٢) زاوية قائمة ٩٠°، (٣) عند نهاية ١٨٠° على الترتيب (C, B, A).



شكل (٣) جهاز قياس طيف فلوروميتر.



شكل (٤) جهاز قياس طيف الفوسفوريميتر.

وللقياس فلو أن F_1 ، F_2 هما شدتا الفلورسنس الملاحظة بالوحدات المحددة للمواد القياسية والعينة، ϕ_{f_1} و ϕ_{f_2} هما نواتج الكم على الترتيب للفلورسنس بالنسبة للامتصاص عند التساوى I_a وتساوى معامل الهندسية (التركيبية) Geometrical - G.

$$F_1/F_2 = \phi_{f_1}/\phi_{f_2} \frac{I_a G}{I_a G} \quad \text{and} \quad \phi_{f_2} = \frac{F_2}{F_1} \phi_{f_1} \quad (1)$$

تعيين ثابت التلاشى أو فترة العمر للحالة المثارة:

ثوابت التلاشى وفترة العمر للحالات المثارة عبارة عن حدود مهمة من هنا نشاطية حالات هذه الطاقة المعتمدة على النشاطية. ثابت المعدل للعمليات الفيزيائية الضوئية والكيميائية الضوئية يمكن فقط أن تؤخذ من قيم ناتج الكم لو أن فترة العمر النسبية (τ_0) تعتبر معلومة والعلاقة الآتية:

$$\frac{1}{\tau_0} = k_f = \phi_f/\tau_f \quad (2)$$

$$\frac{1}{\tau_f} = k_f + \sum k_e = \frac{1}{\tau_0} + \sum k_e \quad (3)$$

حيث k_f ثابت معدل لعمليات الانبعاث، $\sum k_e$ عبارة عن مجموعة ثابت معدل لكل عمليات الفيزيائية الضوئية أو الكيميائية الفيزيائية، أحادي الجزئ، ثنائي الجزئ، بادئ من تلك الحالة والمنافسة مع الانبعاث.

تقنيات لدراسة العناصر المرتحلة في عمليات الكيمياء الضوئية:

لدراسة التفاعلات الكيميائية الضوئية فمن الضروري معرفة تطابقية الحالات النشطة والوسطية الغير ثابتة المتكونة على النشاطية الضوئية، الشقوق الحرة والعناصر غير الثابتة المتكونة كنتاج ضوئي أولى في عديد من التفاعلات العضوية وغير عضوية. حيث أن معظم الشقوق تعتبر على طول الخط نشطة.

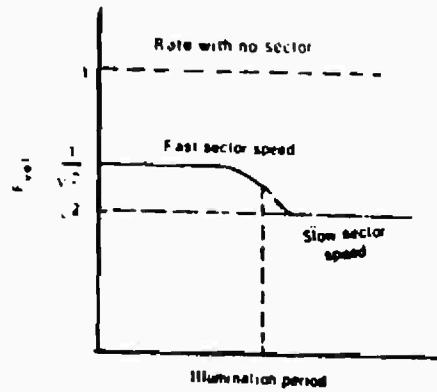
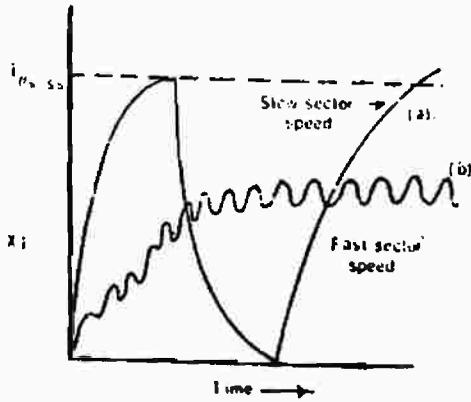
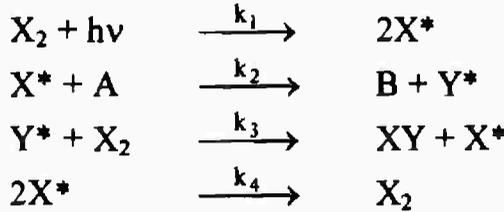
هذه النشاطية المستمرة ربما تكون وسيلة لكشف العناصر وذلك بإضافة مواد ومن خلالها تعرف نشاطية العناصر تجاه تلك الشقوق النشطة. وهكذا تعمل كناشطة. مثال: التحلل الضوئي لعديد من المركبات العضوية مثل الاسترات، بعض الكيتونات الاليفاتية، الايوديدات وهكذا، تكون شرط ضروري لإحداث شقوق حرة من الالكليل كعملية مهمة أولية. جزئ اليود من السهل الكشف عنه في المعادلة الآتية:



العناصر الوسطية أيضا يمكن أن يعين بواسطة الضوء، أو بالتحليل الطيفي أو بأى طريقة أخرى مناسبة تحت ظروف حالة ثابتة.

طريقة الحالة غير الثابتة:

ثابت التلاشي للعناصر المرحلة يمكن قياسه مباشرة باستخدام طريقة الحالة غير الثابتة هذه الطرق أولا يشع النظام بصورة منقطعة لهذه العناصر المرحلة التي ستشأ في الفترة الضوئية والتلاشي في الفترة المظلمة. الشكل البسيط هو استخدام إطار - عجلة بحيث يوجد عدد من القواطع شكل (٥) الأجزاء القاطعة وغير القاطعة تعتبر متساوية أو ربما متغيرة بنسب متغيرة. حركة تردد الساطور سيعين بواسطة السرعة لحركة دوران العجلة وعدد فتحات القواطع القاطعة. فلنعتبر التفاعل العام الآتي:



(٥)

شكل (٥): تقنية القاطع لإيجاد أزمنة التلاشي للشق الحر. أ- سرعة بطيئة. ب- سرعة عالية. ج- معدل تكوين الناتج كدالة لزمن التوهج.

من معالجة الحالة الثابتة: تركيز الشق الحر المتولد الوسط $[X]_{ss}$ قد يعبر عنه I_a

شدة الامتصاص، ϕ - ناتج الكم.

معدل التكوين للشق X^0 معدل الاختفاء للشق X^0

$$2I_a\phi + k_2[y'] [X_2] = k_2[X'] [A] + k_4[X']^2$$

ومعادلة مماثلة يمكن وضعها للشق y' .

بالمحلل - المطياف نظريا. فلو أن حرارة اللون هي 5727°M فمن قانون الإشعاع لبلاذك

يمكن تقدير أن ١٢% ستخفف من شدة الإشعاع الكلي خلال (داخل) 100 nm ممرضة

عند 400 nm إذا لكل طاقة كم عند هذا الطول الموجي هي $hc/\lambda = 2 \times 10^{-16}/400$ J عدد الكم المتاح من 100 جول وهج هي:

$$\text{Number of quanta} = E/h\nu \lambda$$

$$= 100 \text{ J} \times \frac{0.12 \times 100}{2 \times 10^{-14} \text{ J quanta}^{-1}}$$

$$= 2.5 \times 10^{19} \text{ quanta}$$

ولو أن الضوء قد امتص كاملاً في محلول 20 مل 2.5×10^{-10} جزئ فسوف يتحلل ليعطى جسيمات عديدة وسطية وتركيز الوسط هو 2,1 $\times 10^{-2}$ مول لتر⁻¹. لذا من السهل اكتشاف الوسط يجب أن يحوز معامل امتداد عال مثال الانتراسين الثلاثي الحزمة الذى له معامل تردد 7×10^7 مول⁻¹ سم⁻¹ عند طول موجي 424 nm واكتشاف المطياف، 3% تغير في شدة الفعالية هي المطلوبة فلو اعتبرنا أن طول الخلية 20 سم فمن القانون يمكن حساب التركيز.

$$C = \frac{\log(100/97)}{7 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \times 20 \text{ cm}}$$

$$\approx 10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$$

طيف الومج للأنتراسين (الثلاثي الحزمة) يتراخي عند أزمنة مختلفة.

طريقة الحالة غير الثابتة لتعيين فترة العمر للفلورسنت:

هذه الطريقة تنقسم إلى قسمين:

أ- طريقة النبض. ، ب- طريق تغير السطح.

الطريقة الأولى: تثار العينة في وسط الخلية بواسطة منبع ضوئي متقطع وعملية تلاشي الومج قد يلاحظ في مدى فترة العمر بعد ضبط الأزمنة بعدة تقنيات مختلفة:

مكشاف الفوسفور لبيكورييل (Becquerel, phosphoroscope) يعتبر هذا الجهاز من أقدم الأجهزة لقياسات الفوسفورسنتس ويتكون من قاطع دولابي الشكل مثبت على مقبض مشترك شكل (3). فتحات القاطع تتدرج على العينة التي فيما بعد تشع والتي ترى خلال الفترات القاطعة. توضح

$$k_2[X^*][A] = k_3[V^*][X_2]$$

بأخذ تلك العلاقتين لإيجاد تركيز الشحنة X^*

$$[X^*]_{ss} = \sqrt{2I_a \phi / k_4} \quad (4)$$

فعند سرعة دوران منخفضة سيؤدي إلى توالي دورات فتح- غلق من فتحات القرص. والشقوق الحرة المتولدة في لحظة فترة الضوء، ستتلاشى في فترة الظلام الناتج عند غلق الفتحات. وحالة التركيز الثابتة للشق تظل ثابتة مع شدة الضوء الساقط والمستمر $(I_0) - (I_2)$ معدل التفاعل سيختزل في تناسب إلى معدل فترات الضوء وفترات الظلام، عند سرعات عالية كافية، تكون فترات الفتح والغلق ربما ليست طويلة بالقدر الكافي لتولد الشقوق الحرة لتصل لحالة تركيز ثابت فلو أن فترات الضوء والظلام متساوية، فالاختزال 50%، وعلاقة تركيز الشق الحر في غياب القاطع أو غياب فتحة الضوء الساقط هي $1/\sqrt{2}$ (شكل ٢ ب) والتغير من السرعة العالية إلى السرعة المنخفضة عندما تكون فترة الضوء على الأقل كافية ليصل الشق الحر إلى تركيز حالة الثبات في المعادلة. هذا الانحراف أو الالتواء في الشكل لعلاقة معدل التفاعل بمقابل فترة التوهج شكل ٢ ج. لتعطي فترة العمر للشق الحر، طريقة التقاطع تطبق للتفاعلات السلسلة والتي تبين $\sqrt{I_0}$ المعتمدة على شدة الضوء.

تحليل ضوء الوهج:

تركيز الحالة الثابتة للوسط في النظام الثابت، يعتبر صغير جدا عملية الكشف عنه باستخدام المطياف الشائع. فلو أن وهج الضوء المستخدم عاليا، فيكون تركيز الوسط يمكنه تحمل طاقة أو من السهل تحليله بالمطياف الشائعة. وطريقة التلاشي أثناء الوهج يجب أن يتناسب ثابت التلاشي للوسط. وهذه التقنية المستخدمة قد أدخلت بواسطة فورنس وبورتر في أوائل الخمسينات من القرن الماضي (Norrish and Porter).

تتكون التقنية للنظام الخاضع من واهج عال الكثافة (محل لضوء الوهج) جهاز تليفيزيوني مستقبل لذلك الضوء، وبواسطة امتصاص شعاع وحيد بالمطياف الوهج المستقبل يضبط ثم يوجه عموديا على محلل الوهج، الضوء الخارج من مستقبل الوهج سيمرر خلال تفاعل الخلية ثم إلى مرشحة المطياف شكل (٣) وطيف الامتصاص للعناصر المارة المؤدية إلى وهج بالطبع سنرسم العينة خلال اسطوانة الدوران مع قاطع خارجي شكل (٤) وأثناء الدوران للاسطوانة عند مواجهة الشباك لمنبع الضوء، فإن العينة تنثر وعند مواجه الشباك تسجل القراءة بواسطة المسجل الخارجى الذى يؤخذ إلى مرسوم الذبذبات ومن هنا يمكن تغير سرعة تشعب العينة بناء على تغير سرعة الدوران ثم يؤخذ المنحنى التلاشى ثم بصور.

ومن الطرق أيضا طريق خلية كير Kerr cell technique وهذه الطريقة تستخدم لتسجيل فترات صغيرة جدا فى مدى نانو ثانية، والقاطع الميكانيكى يستبدل

بواسطة قاطع ضوئي كهربي. وهي تتكون من إناء زجاجي ممتلئة بمركب نقي جدا من النيتروبنزين، وقطبين موضوعين على جانبي الخلية بجهد قدره من ١٠ إلى ٤٠ ك فولت والتجربة تعمل على توجيه الجزيئات بحيث تعتبر بللورة أحادية المحور. وعند وضعها بين مادتين مستقطبين للضوء فتصبح الخلية شفافة للضوء الساقط عند فتح المجال وغير منفذة للضوء عند تلك المجال.

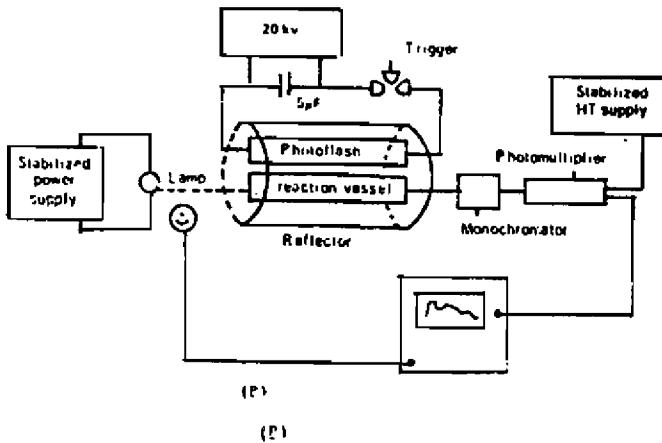
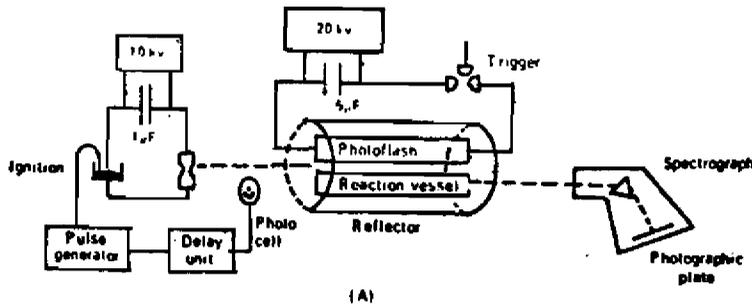
وقاطع الضوء محكم بواسطة هزاز له تردد محكم بواسطة جهد. وبواسطة تغيير المسافات للقاطع وبتبديل وتوافق نحصل في النهاية على منحني ثلاثي. كما توجد أنواع عديدة باستخدام أنظمة نبضات بواسطة لمبات توهجية عند فترات قصيرة جدا، إما باستخدام بوابة أو السرعات الحرة. وأيضا طريقة قياس سرعة الدوران أو التردد Stroboscopic method. وهي طريقة عملية النبضات تأخذ في فترات قصيرة جدا في أزمنة بالنانو ثانية أو جزء من النانو ثانية خلال فترة العمل للضوء.

أو بواسطة العد وحدة الكم الضوئي: هذه الطريقة هي الآن الشائعة لقياس شدة الضوء الخفيف جدا كما هو المطلوب للدراسة الوهجية. أفضل الطرق المتقدمة هي المستخدمة لنزع الخلل المؤدية إلى الضوضاء والخلل في الضوء وهي مستخدمة لقياس زمن انبعاث الفوتونات المستغلة (الفوتون - وحدة كم ضوئي) فالزمن الصفر هو الابتدائي لللمبة للضوء الوميضية، زمن الإحداثيات للوصول لكل فوتون مسجل مقابل مرجع الزمن الثابت وهو الصفر، سيتحول ناتج النبض في الزمن إلى دائرة سعة المحول (TAC) وفعل وحدة زمن لومض اللمبة سيرسل إلى دائرة Time amplitude converter (TAC) ثم يبدأ زمن الحصد. فلو قطع النبض المستقبل من مقوى الضوء خلال زمن القفز أو الدفع فإن TAC سوف يخرج نبض متولد بسعة مناسبة للزمن $(t_{stop} - t_{start})$ شكل (٦).

وخارج TAC على شكل نبض عال المعلومة سيغذى المحلل العالي الومض عديد القنوات multichannel pulse high analyzer (MCPHA) محلل العقدات يبين الزيادة في الزمن والعد في كل قناة سيتناسب طردي لكل إشعاع فلورسيني من العينة ما بين t ، $(t + dt)$. حيث t . تحسب بزمن معين لكل ومضة، ومحتوى ذاكرة المحلل يمكن قراءته على شريط تسجيل أو يحول على آلة كافية، معدل العد لا يستحب أن يكون سريعا أو عاليا، ومنحني التلاشي يمكن إيجاده برسم القيم المعدودة مقابل عدد القنوات.

ب- طريقة تغيير الشكل: هذه الطريقة المستخدمة لتعيين فترة الزمن الفلورسيني قد وضعت بناء على أساس لو ينشط الوسط بواسطة منبع ضوء مناسب (بحيث يعتبر من

حال إلى حال بدون تغيير في الشكل) وانبعث الإشعاع أيضا بالمثل. بمرجع لتشتت المادة، الانبعث من المادة المفلورة سوف تدخل زمن التراخي المؤدى إلى زمن نهائى بين الامتصاص والانبعاث، كما أنها تعرف بواسطة معرفة فترة العمر للحالة النشطة. وفترة التراخي سوف تؤدي لعلاقة تغير الشكل إلى الضوء المثار ويتطلب سطح أو هيئة الفلوريميترى منبع ضوء متغير و سطح كاشف حساس.



شكل (٦): تقنية لحسابات الفوتون الأحادي.

ومعادلة التفاضل شدة الفورسنس التفاضلية هي:

$$dI/dt = k_1 I \quad (5)$$

حيث k_1 ثابت لترتبة التفاعل التي تطفى فعالية الجزئ النشط، وعندما يكون التنشيط يتغير في فترات منتظمة فإن المعادلة هي:

$$dI/dt = -k_1 I + k_2 J(t) \quad (6)$$

حيث شدة الضوء $J(t)$ يمكن التنبؤ عنها بواسطة سلسلة فوريير Fourier series.

$$J(t) = a_0/2 + (a_n \cos n \omega t + b_n \sin n \omega t) \quad (7)$$

$a_0/2$ - متوسط شدة الضوء النشط، الجزء الثانى يعطى التغير الزمنى حول هذا المعدل، زاوية التردد المعدلة و k_2 تعين بواسطة معامل الامتصاص وتركيز الفلور وسمك

المحلول المستخدم ، فى أى تجربة تكون ثابتة وبلاستبدال المعادلة (٧) فى (٦) نحصل على:

$$dI/dt + k_1 I = k_2 [a_0/2 + \sum (a_n \cos n \omega t + b_n \sin n \omega t)] \quad (8)$$

وهذه المعادلة معادلة خطية من الدرجة الأولى وحلها بالطرق الآتية:

$$I = k_2/k_1 a_0/2 + k_2 \frac{\sum a_n (k_1 \cos n \omega t + n \omega \sin n \omega t)}{k_1^2 + n^2 \omega^2} + k_2 \frac{\sum b_n (k_1 \sin n \omega t + n \omega \cos n \omega t)}{k_1^2 + n^2 \omega^2} + C e^{-k_1 t} \quad (9)$$

وباستبدال أكثر:

$$\sin \theta_n = \frac{n\omega}{(k_1^2 + n^2 \omega^2)^{1/2}} \quad \cos \theta_n = \frac{k_1}{(k_1^2 + n^2 \omega^2)^{1/2}}$$

$$I = k_2/k_1 a_0/2 + k_2 \frac{\sum a_n \cos (n \omega t - \theta_n)}{(k_1^2 + n^2 \omega^2)^{1/2}} + \frac{\sum b_n \sin (n \omega t - \theta_n)}{(k_1^2 + n^2 \omega^2)^{1/2}} C e^{-k_1 t}$$

وشدة الفلورسنس الممتلة بواسطة سلسلة أخرى لفرير بجانب إضافة جزء (t)،

هذا الجزء على أى حال يهمل كلما كانت t كبيرة بالمقارنة للمقدار $k_1 (= 1/\tau)$ ويمكن إهمالها. فبالنسبة لمركب له ضوء مثار أو نشط، سنحصل على تركيبه لها نفس التردد فى ضوء الفلورسنس لكنها أعيت على السطح بزواوية (θ_n) التى تتعلق بثابت المعدل k_1 ، ومتوسط فترة العمر τ بواسطة هذه العلاقة

$$\tan \theta = \frac{n\omega}{k_1} = n\omega\tau \quad (10)$$

بالنسبة للزواوية (جيب) المتغيرة الضوء، كل المعاملات مثلا a_n للمقدار $n > 1$ تكون بصفر لهذا فالتركيبية الأولى وهى سلسلة فرير موجودة وباختبار مناسب للزمن الأساس، فإما

a_1 أو b_1 يمكن وصفهما مساويان للصفر إذا الضوء النشط وهو:

$$J(t) = a_0/2 + a_1 \cos \omega t \quad (11)$$

وشدة الفلورسنس هى:

$$J(t) = k_2/k_1 \frac{C_0}{2} + \frac{k_2}{k_1(1 + \omega^2 \tau^2)^{1/2}} a_1 \cos (\omega t - \theta) \quad (12)$$

وعلاقة السطح أو الشكل هى:

$$\tan \theta = \omega\tau = 2 \pi \nu\tau$$

حيث θ زاوية السطح بين $J(t)$ ، $I(t)$.

تقنية دراسة بيكو - ثانية:

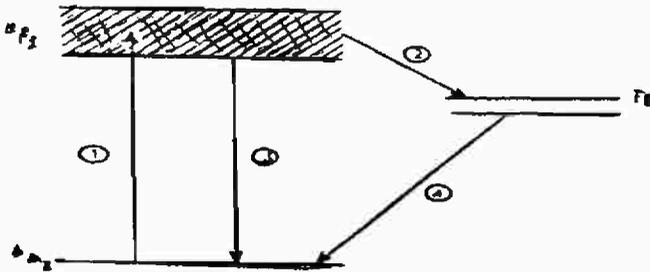
هذه الطريقة أو خلقت لدراسة معدل التلاشى بالبيكو - ثانية مثل تراخي الاهتزاز لفقد الإشعاع الانتقالي $\tau = (10^{-12} - 10^{-14} \text{ s})$ وذلك باستخدام نبضات ليزر عالية الشدة. (الباب العاشر جز ٤).

أشعة الليزر في كيناتيكية الكيمياء الضوئية:

حديثاً حدود تحليل أزمنا الوهج قد أخذ في التحسين بواسطة عدة أنظمة للأهمية بواسطة استخدام مفتاح تحويل Q الليزر يعتبر منبع مهم في الاتساع ، بسبب عملية الليزر عادة يحدث على ذرة أو جزيئ انتقال.

قوة الكثافة الموجودة أو المنبعثة 10^{10} وات/سم² ومضه الليزر الحادثة في الثانية تقريباً 10^{-12} والعرض 0.001 أنجستروم وموجود في حالة دوران اهتزازية إلكترونية أحادية. نبضات الليزر يمكن يعطى معلومات للحدث في مدى البيكو ثانية 10^{-12} .
ملائمة فعل الليزر:

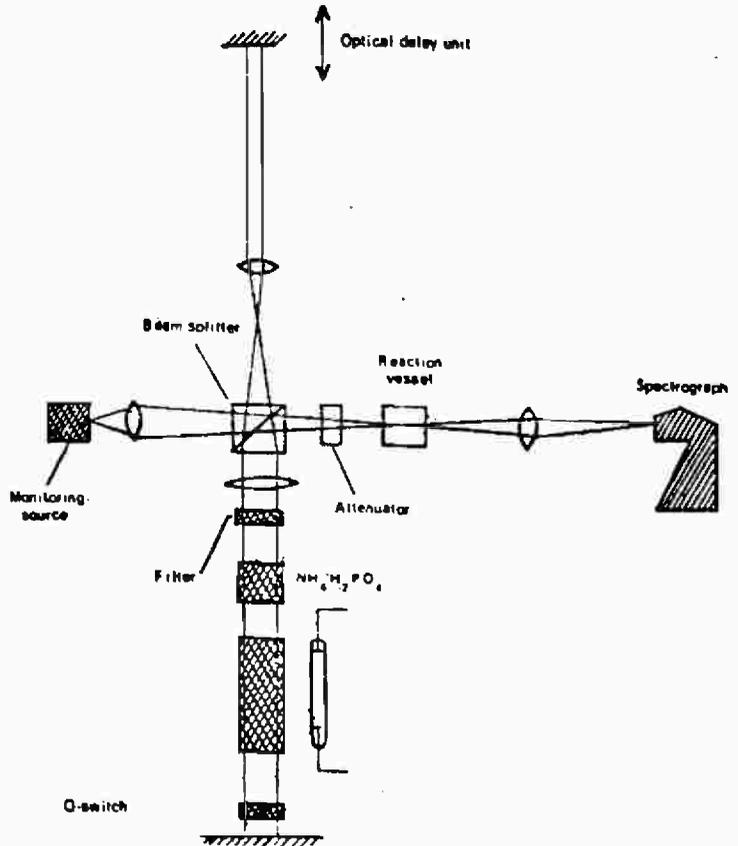
الظروف الأولية هي لخلية انعكاس عام بين مستويات الطاقة المنبعثة لأشعة الليزر وللوصول لهذا الغرض فمن الضروري أخذ نظام لثلاث مستويات للطاقة E_1, E_2, E_3 ، E_3 مثل الآتي $E_1 < E_2 < E_3$ فلو أن منبع ضوئي فوتون قوى له تردد $\nu_{1,3}$ أسقط على نظام سوف يزحزح الطاقة E_1 إلى E_3 ولو أن E_3 لها فترة عمر قصيرة وازدوجت مع الحالة E_2 ذات فترة العمر الطويلة شبه المستقرة، ففي هذه الحالة الرجوع من E_2 إلى E_1 ستكون ممنوعة إذا الذرات تقذف من E_1 إلى E_3 ثم تنقل من E_3 إلى E_1 ولكن الرجوع من E_2 إلى E_1 صغير جداً. تحت هذه الظروف تأهيل E_2 ربما بأخذ قيمة عالية أكثر من E_1 وظروف عمل ليزر ربما يتم بين هاتين الطاقتين أو هذين المستويين. والآن لو أن تردد الإشعاع $h\nu_{2,1}$ الساقط على النظام، فإنه يخضع عملية الانبعاث ما بين E_2, E_1 وطاقة الإشعاع $h\nu_{2,1}$ تعرف بمضخة الإشعاع (قذف إشعاع). ومخطط لتلك الثلاث طاقات كما في ياقوته الكروم (III) في أكسيد الألومنيوم كما في شكل (٧).



شكل (٧): مخطط ياقوته ليزر ١ - مضخة شعاع، ٢ - عبور داخل النظام. ٣ - إشعاع فلورمنس، ٤ - إشعاع ليزر.

تجويف الليزر للحالة الياقوتة الصلبة شكل (٨) تتكون من قضيب ياقوتة مزود بلمبة نشطة مثبتة موازية معها. عند نهاية التجويف يوجد مرآة عاكسة وعلى الناحية الأخرى من الطرف مرآة شبه شفافة فاللمبة المنارة تضخ المواد المتراخية وتؤدي إلى انفجار إنعكاسي عند حالة الانبعاث، طاقة عالية في هذه الحالة العالية ربما تفقد خلال الفلورسنس العادي معتمدا على فترة العمر للحالة.

في طريقة المرقاب المطيافية والتي أدخلت بواسطة بورتر وتوب Porter and Topp ومضة الفوق بنفسجية ستمر خلال شعاع قاطع حيث سيسمح لجزء صغير ليمر وجزء آخر يوجه إلى إنباء التفاعل والضوء المار سيعكس مرة أخرى للخلف بواسطة المرآة الموضوعية عند مسافة مناسبة والتي تنظم فترة التراخي المبنية على سرعة الضوء والضوء المنعكس مرة أخرى يمر خلال الشعاع القاطع وجزء من الضوء سيعكس إلى (يرتد) المحلول الوامض الذي له فلورسنس شريطة استمرار الطيف في منطقة طول موجة أطول من الضوء المنارة. هذا الومض (الوهج) يحدث له الآن أن يرتحل خلال محلول التفاعل ثم إلى سجل الطيف شكل (٩).



شكل (٨): تجويف الليزر لنظام الحالة الصلبة مع شكل (٩): أجهزة بالتاتو ثانية لبورتر وتوب. تقنية فتح وغلق.