الباب العاشر

التقنيات والوسائل المأخوذة فى القياس

مصادر الضوء وقياسها:

الفعـــل الأولى فى تفاعل الكيمياء الضوئية هو امتصاص لكم من الأشعة بواسطة جزيئات نشطة ضوئيا فى الدراسة الكيفية. منبع لإشعاع معلوم شدته وخلية مناسبة التردد للتحليل الضوئى ومكشاف مناسب لشدة الضوء ضرورى لتعيين معدلات التفاعل. لتجنب الأخطـــاء المعملية الناتجة عن شكل التفاعل للخلية فأفضل الأمثلة هو أخذ شعاع موازى لسطح الإشعاع الأحادى الساقط على تجويف المسطح مع مقلب مناسب للتوزيع شكل (١) التنجســـتن والزيـــنون يعتـــبران الأفضل لمصادر الضوء. الإدخال للهالوجين مثل لمبة الكورتـــز الأيودين تحسن الضوء الخارج وتزيد حياة اللمبة. لمبات التفريغ ذات الضغط العـــالى الزئبقية تشع خطوط مميزة التردد فى المنطقة المرئية حيث يمكن استخدام الزئبق كمرشـــح مناسب. اللمبات الزئبقية ذات الضغط المنخفض والمتوسط قد تستخدم بصورة مناســـبة لدراسة المنطقة المرئية حيث تشع ضوء ذات طول موجى يتردد عند 253 nm وشدة متوسطه عند 365 nm. أفضل اللمبات فى الكيمياء الضوء التى أشار إليها كل من كلفـــيرت وبايـــت Calvert and Pitte 1966 ولدراسة المنطقة فوق البنفسجية تستخدم اللمـــبات كـــل 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:

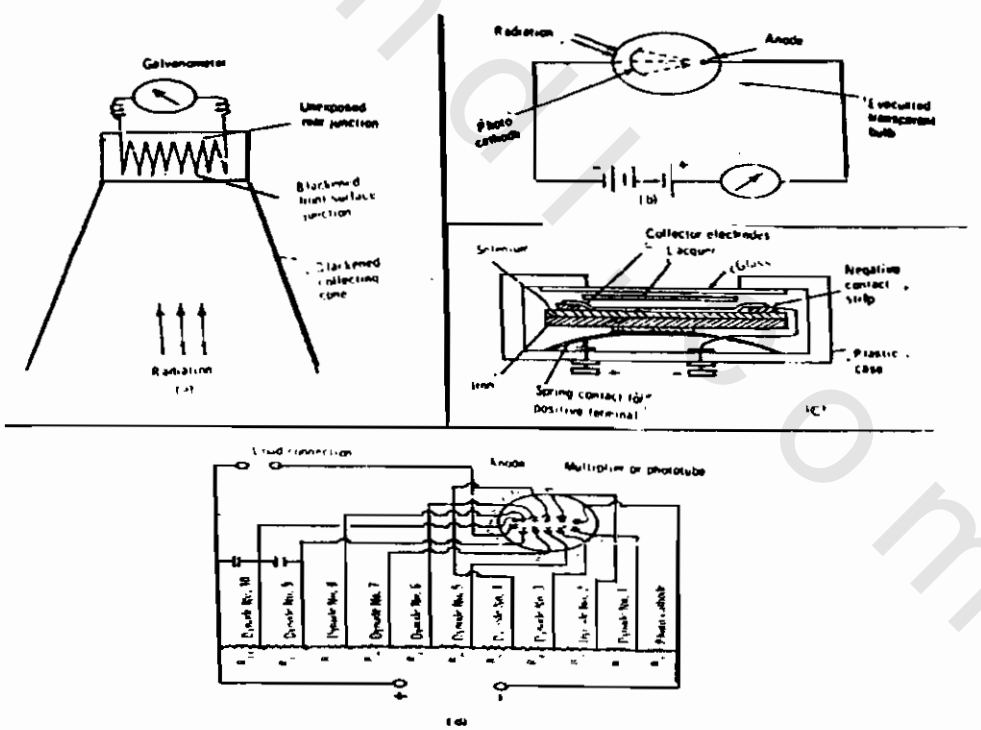
لقـــياس ناتج الكم، يجب معرفة شدة الضوء الساقط (I_o)، كذلك معلومية عدد الكم الســـاقط أو الفوتونـــات لكل وحدة زمن. طرق عديدة متاحة الآن لقياس المنبع الضوئى. وتعـــرف قـــياس شـــدة الضـــوء. للمعايـــرة المطلقـــة تؤخـــذ لمبة قياسية معلومة اللون الحرارى،تعيـــن بواسطة قانون بلانك قد يستخدم لمعايرة الكاشف التى ربما. ١- مقياس للتغـــيرات الطيفـــية الحرارية- يشترط فيه الحساسية)، ٢- مقياس لطاقة الإشعاعية و٣- مقوى للضوء

فعلـــى الترتيـــب للثلاث أدوات المستخدمة ١- ثيرموبايل مزدوج حرارى متصل علـــى الـــتوالى 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.

والخلـــية الضـــوئية تتكون من قطب كاثود وقطب آخر جامع (جابى) أنود (الباحث عن الشحنات الموجبة والباحث عن الشحنات السالبة على الترتيب) فى داخل المنتفخ الفراغى، ويكـــون طاقة كم الضوء أكبر من قيمة بداية الكاثود التى نفذت الإلكترونات عند الآنود، 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.

الجهـــد الضوئى المتولد يمكن قياسة بواسطة جهاز الفولتاميتر مقياس الجهد، مثل تلـــك الوســـيلة (الفلتائـــية الضوئية) تمتلك مساحة سطح كبيرة وسهلة العمل. وهى أيضا تســـتخدم فى عدة أغراض شائعة وبسيطة قياس الألوان والفلوريمتير (لقياس الفلوره وهو متعدد الألوان عند يوجد مع معدن آخر) وكمقياس ضوئى للكاميرا (آلة التصوير).

وأمـــا مقـــوى الضـــوء، عـــبارة عن أنبوب مفرغ خلايا ضوئية بسداد أو محكم موضوع للأنود (قطب يقوم بإصدار إلكترونات). كل عملية تولد (دينود) يكون عند فرق جهـــد ١٠٠ فولـــت كذلـــك الإلكترونات الضوئية تشع من سطح الكاثود ومعجلة عند كل خطـــوة، الإلكـــترونات المقـــرونة مـــن آخـــر الدينود dynode ستجمع بواسطة الأنود وستتضـــاعف لهـــذا 10^{6}-10^{7}. ممـــا يجعل القياسات البسيطة لمثل تلك المقياس الصغير لقـــياس أقل شدة ضوء. الانبعاث الحرارى الخلفى يمكن تقليله بواسطة التبريد المضاعف الضوئى. كل هذه الوسائل ومخططاتها يمكن أن تراها فى (١)



شكل (١): وسائل قياسات شدة الضوء.

قياس قوة الإشعاع كيميائيا:

الطـرق المثالـية لتقييم منابع الضوء معمليا هو باستخدام تفاعلات لها كيميائية ضوئية بناتج كم مناسب يمكن تعيينه بواسطة منبع قياسى والتعبير الذى يعين ناتج الكم ϕ للتفاعلات الكيميائية الضوئية هى:

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

$$= \frac{\text{عدد المكونات التى تحطمت أو تكسرت لكل ثانية لكل سم}^{-2}}{\text{عدد الكم الممتص لكل ثانية}^{-1}\text{ لكل سم}^{-3}}$$

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

والكسـر لكمية الضوء الممتصة يمكن قياسها منفصلة معمليا، بمعرفة ϕ، وتعيين كمية التكسير بالضغط، I_o- شدة الشعاع الساقط ويمكن حسابه لكل وحدة أينشتاين سم ثانية السـاقط علـى خلية التفاعل ولتجنب الأخطاء الهندسية الناتجة عن الفرق فى امتصاصية مقياس قوة محلول الإشعاع. والعينة ونفس الخلية قد تستخدم لقوة الإشعاع، وللتفاعل تحت عوامل متساوية لشدتى الضوء يوجد عدد من التعاملات الكيميائية الضوئية والتى ظهرت مناسبة كمقياس لشدة الضوء وهى:

١- بورانـيل أوكسـالات، ملاخيـت جرين ليوكو سيانيد، حديدى أكسالات كقياس لقوة الإشعاع.

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

ثانيا: مالاخيت الأخضر – تأخذ مدى 220-300 nm ناتج كم متوسط ٠,٩١ .

ثالـثا: حديدى أكسالات عملية تكسير ضوئى لهذا المركب وذلك بواسطة باركر وهتشارد (Parker and Hatchard). يعطـى طـول موجى فى مدى 250-577 nm ناتج الكم يتغير فى مدى ما بين ١,٢وحتى ١,١ عند طول موجى طويل (254-365 nm).

رابعـا: ملح رينيك $(NH_4)_3Cr(NH_3)_2NCS$ - هذا الملح يتحول إلى ملح- بوناسيومى والمجال لطول الموجة تتراوح من (400 to 735 nm).

فعـــند عملية الإشعاع المتراكب يسير على فقد ثيوسيانات. تركيز محلول المقياس لمثل ذلك يمتص على الأقل ٩٩% للضوء الساقط. الأس الأيدروجينى يتراوح ما بين ٥,٣ –٥,٥. ناتج الكم للتفاعل للمنطقة المرئية ما بين ٢٦ و ٠,٣.

قياس الصفات المميزة للإشعاع:

الاستشـــعاع الـــتفلور، الومـــيض الفوســـفورى، الوميض الكيميائى: أو التوهج الكيميائى.

عملية الإشعاع صفة مميزة لنظام الجزئ يمكن التعبير عنها بواسطة ثلاث قياسات:

أولا: ملاحظة الانبعاث والطيف المثار.

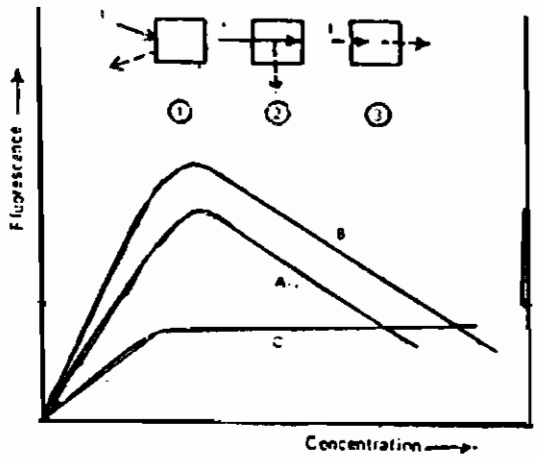
ثانيا: قياس كفاءة الكم واخيرا تعيين ثابت التلاشى أو فترة العمر الإشعاعية.

أولا: الطـــيف المثار: ثلاث توزيعات هندسية مع الاحتفاظ إلى اتجاهات الإثارة وملاحظة الأدوات المستخدمة عموما للقياسات بزاويا هى ٤٥ْ، ٩٠ْ ١٨٠ْ.

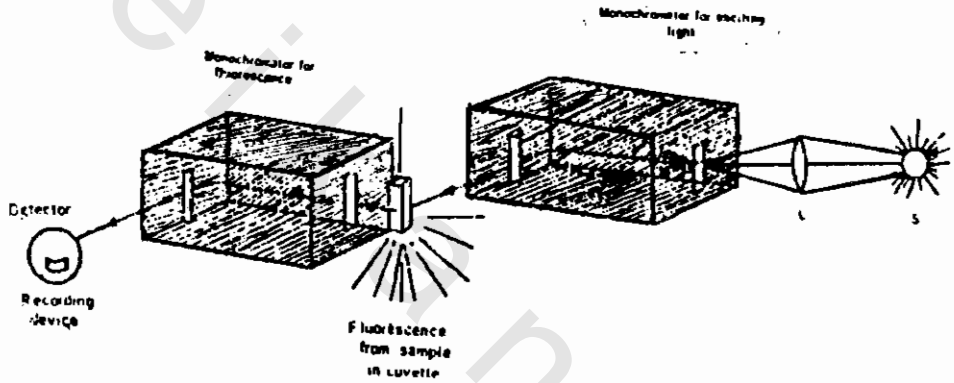
شكل (٢) فبالنسبة للمحاليل المخففة الزاوية القائمة الملاحظة تعتبر المطلوبة ويجب تجنب هندســـية التركيـــب واتخاذ مرشح مناسب فى حالة الإثارة وقياس الشعاع يجب استخدامه حتى تتلاشى أية أخطاء وبالنسبة للمحاليل المركز زاويتى ٤٥، ١٨٠ حيث يكون الضوء كثـــيف فالتســـوية تكـــون مطلوبة ولكى تقاس عملية الطيف الحقيقية وذلك باستخدام لمبة قياســـية معلومة اللون الحرارى لها معلومة الصفة المميزة للانبعاث والمتمثلة من قانون بلانـــك للإشـــعاع. مواد كثيرة لها انبعاث طيف صحيح معينة مثلا كبريتات الكيونين فى ٠,١ ع حمـــض كبريتيك والأنثراسين فى البنزين يمكن استخدامها كمواد قياسية الأجهزة المستخدمة لمثل تلك القياسات كما هو مبين فى شكل (٣).

ناتج الكم للانبعاث:

لتعييـــن نواتـــج الكم للفلورسين، المساحة تحت طيف الانبعاث للمحلول المخفف ($CD \simeq 0.03$). والـــتى يعبر عنها بالوحدات لنسبة الكم لكل وحدة عدد موجى قم يقارن مـــع 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 الأفضـــل حتى يتفادى أى عملية خلل للطيف. بالنسبة لقياس انبعاث الفوسفور فى وجود الفلورســـنس قـــاطع دوار أو ســـاطور يمكـــن استخدامه لقطع الانبعاث المستمر الناتج للفلورســـنس شكل ٤ للطيف المثار، فشدة الفلورسنس عند قيمة عظمى للانبعاث المقاسة كدالة لطول الموجة المثارة.

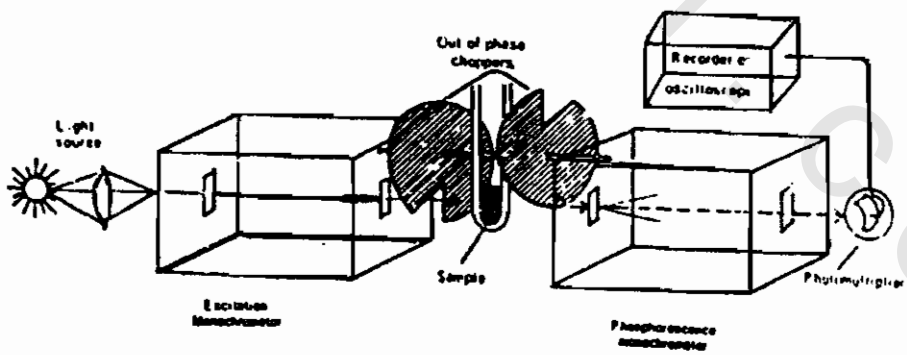


شكل (٢): توزيعات مختلفة الهندسية لقياس شدة الانبعاث (١) زاوية ٤٥، (٢) زاوية قائمة ٩٠، (٣) عند نهاية ١٨٠ (A، B، C) على الترتيب.



Spectrophotofluorimeter.

شكل (٣) جهاز قياس طيف فلورميتر.



شكل (٤) جهاز قياس طيف الفوسفوريمتير.

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.

$$F_1/F_2 = \phi_{f_1}/\phi_{f_2} \frac{I_aG}{I_aG} \text{ and } \phi_{f_2} = \frac{F_2}{F_1} \phi_{f_1} \qquad (1)$$

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_o) تعتبر معلومة والعلاقة الآتية:

$$\frac{1}{\tau_o} = k_f = \phi_f/\tau_f \qquad (2)$$

$$\frac{1}{\tau_f} = k_f + \sum k_\ell = \frac{1}{\tau_o} + \sum k_\ell \qquad (3)$$

حيث k_f ثابت معدل لعمليات الانبعاث، $\sum K_\ell$ عبارة عن مجموعة ثابت معدل لكل عمليات الفيزيائية الضوئية أو الكيميائية الفيزيائية، أحادى الجزئ، ثنائى الجزئ، بادئه من تلك الحالة والمنافسة مع الانبعاث.

تقنيات لدراسة العناصر المرتحلة فى عمليات الكيمياء الضوئية:

لدراسة التفاعلات الكيميائية الضوئية فمن الضرورى معرفة تطابقية الحالات النشطة والوسطية الغير ثابتة المتكونة على النشاطية الضوئية، الشقوق الحرة والعناصر غير الثابتة المتكونة كناتج ضوئى أولى فى 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 الضوئى لعديد من المركبات العضوية مثل الاسترات، بعض الكيتونات الاليفاتية، الايوديدات وهكذا، تكون شرط ضرورى لإحداث شقوق حرة من الالكليل كعملية مهمة أولية. جزئ اليود من السهل الكشف عنه فى المعادلة الآتية:

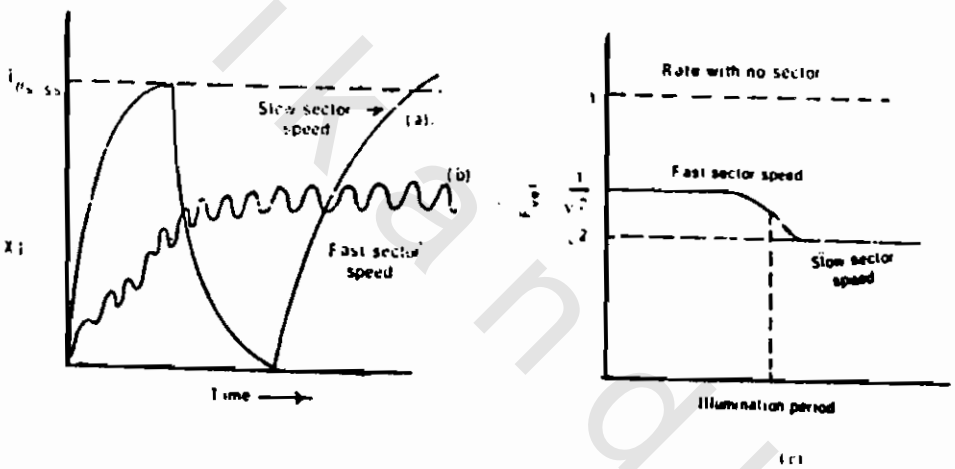
$$R + I_2 \longrightarrow RI + I^{\cdot}$$

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

طريقة الحالة غير الثابتة:

ثابت التلاشي للعناصر المرتحلة يمكن قياسه مباشرة باستخدام طريقة الحالة غير الثابـتة هذه الطرق أولا يشعع النظام بصورة متقطعة لهذه العناصر المرتحلة التى ستنشأ فى الفترة الضوئية والتلاشى فى الفترة المظلمة. الشكل البسيط هو استخدام إطار- عجلة بحيث يوجد عدد من القواطع شكل (٥) الأجزاء القاطعة وغير القاطعة تعتبر متساوية أو ربمـا متغيرة بنسب متغيرة. حركة تردد الساطور سيعين بواسطة السرعة لحركة دوران العجلة وعدد فتحات القواطع القاطعة. فلنعتبر التفاعل العام الآتى:

$$X_2 + h\nu \xrightarrow{k_1} 2X^*$$
$$X^* + A \xrightarrow{k_2} B + Y^*$$
$$Y^* + X_2 \xrightarrow{k_3} XY + X^*$$
$$2X^* \xrightarrow{k_4} X_2$$



شكل (٥): تقنية القاطع لإيجاد أزمنة التلاشى للشق الحر. أ- سرعة بطيئة. ب- سرعة عالية. جـ- 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° معدل الاختفاء للشق X°

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

ومعادلة مماثلة يمكن وضعها للشق `y.

بالمحلل - المطياف نظريا. فلو أن حرارة اللون هى ٥٧٢٧مْ فمن قانون الإشعاع لبلانك يمكن تقدير أن ١٢% ستنخفض من شدة الإشعاع الكلى خلال (داخل) 100 nm ممركزة

عند 400 nm إذا لكل طاقة كم عند هذا الطول الموجى هى $hc/\lambda = 2 \times 10^{-16}/400$ J

عدد الكم المتاح من ١٠٠ جول وهج هى:

Number of quanta $= E/h\nu\,\lambda$

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

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

ولـــو أن الضوء قد امتص كاملا فى محلول ٢٠ مل ٢,٥ × ١٠^{١٩} جزئ فسوف يتحلل ليعطى جسيمات عديدة وسطية وتركيز الوسط هو ٢,١ × ١٠$^{-٣}$ مول لتر$^{-١}$. لذا من السهل اكتشاف الوسط يجب أن يحوز معامل امتداد عال مثال الانثراسين الثلاثى الحزمة الـــذى له معـــامل تـــردد ٧ × ١٠^{٧} مول$^{-١}$ سم$^{-١}$ عند طول موجى 424 nm واكتشاف المطـــياف، ٣% تغـــير فى شدة النفاذية هى المطلوبة فلو اعتبرنا أن طول الخلية ٢٠ سم فمن القانون يمكن حساب التركيز.

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

$$\simeq 10\text{-}8 \text{ mol } \ell^{-1}$$

طيف الوهج للأنثراسين (الثلاثى الحزمة) يتراخى عند أزمنة مختلفة.

طريقة الحالة غير الثابتة لتعيين فترة العمر للفلورسنت:

هذه الطريقة تنقسم إلى قسمين:

أ- طريقة النبض. ، ب- طريق تغير السطح.

الطـــريقة الأولى: تثار العينة فى وسط الخلية بواسطة منبع ضوئى متقطع وعملية تلاشى الوهج قد يلاحظ فى مدى فترة العمر بعد ضبط الأزمنة بعدة تقنيات مختلفة:

مكشاف الفوسفور لبيكوريل (Becquerel, phosphoroscope) يعتبر هذا الجهاز من أقـــدم الأجهزة لقياسات الفوسفورسنس ويتكون من قاطع دولابى الشكل مثبت على مقبض مشترك شكل (٣). فتحات القاطع تتدرج على العينة التى فيما بعد تشع والتى ترى خلال الفترات القاطعة. توضح

$$k_2[X`][A] = k_3[V`][X_2]$$

بأخذ تلك العلاقتين لإيجاد تركيز الشحنة X'

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

فعند سرعة دوران منخفضة سيؤدى إلى توالى دورات فتح- غلق من فتحات القرص. والشقوق الحرة المتولدة فى لحظة فترة الضوء، ستتلاشى فى فترة الظلام الناتج عند غلق الفتحات. وحالة التركيز الثابتة للشق تظل ثابتة مع شدة الضوء الساقط والمستمر (I_a) - (أ٢) معدل التفاعل سيختزل فى تناسب إلى معدل فترات الضوء وفترات الظلام، عند سرعات عالية كافية، تكون فترات الفتح والغلق ربما ليست طويلة بالقدر الكافى لتولد الشقوق الحرة لتصل لحالة تركيز ثابت فلو أن فترات الضوء والظلام متساوية، فالاختزال ٥٠%، وعلاقة تركيز الشق الحر فى غياب القاطع أو غياب فتحة الضوء الساقط هى $1/\sqrt{2}$ (شكل ٢ ب) والتغير من السرعة العالية إلى السرعة المنخفضة عندما تكون فترة الضوء على الأقل كافية ليصل الشق الحر إلى تركيز حالة الثبات فى المعادلة. هذا الإنحراف أو الالتواء فى الشكل لعلاقة معدل التفاعل مقابل فترة التوهج شكل ٢جـ لتعطى فترة العمر للشق الحر، طريقة التقاطع تطبق للتفاعلات السلسلة والتى تبين $\sqrt{I_a}$ المعتمدة على شدة الضوء.

تحليل ضوء الوهج:

تركيز الحالة الثابتة للوسط فى 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 بالمطيافات الشائعة. وطريقة التلاشى أثناء الوهج يجب أن يتناسب ثابت التلاشى للوسط. وهذه التقنية المستخدمة قد أدخلت بواسطة فورنس وبورتر فى أوائل الخمسينات من القرن الماضى (Norrish and Porter) .

تتكون التقنية للنظام الخاضع من واهج عال الكثافة (محلل لضوء الوهج) جهاز تليفيزيونى 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 خارجى شكل (٤) وأثناء الدوران للاسطوانة عند مواجهة الشباك لمنبع الضوء، فإن العينة تثار وعند مواجه الشباك تسجل القراءة بواسطة المسجل الخارجى الذى يؤخذ إلى مرسم الذبذبات ومن هنا يمكن تغير سرعة تشعيع العينة بناءا على تغير سرعة الدوران ثم يؤخذ المنحنى التلاشى ثم يصور.

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 ضوئى كهربى. وهى تتكون من إناء زجاجى ممتلئة بمركب نقى جدا من النتروبنزين، وقطبين موضوعين على جانبى 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.

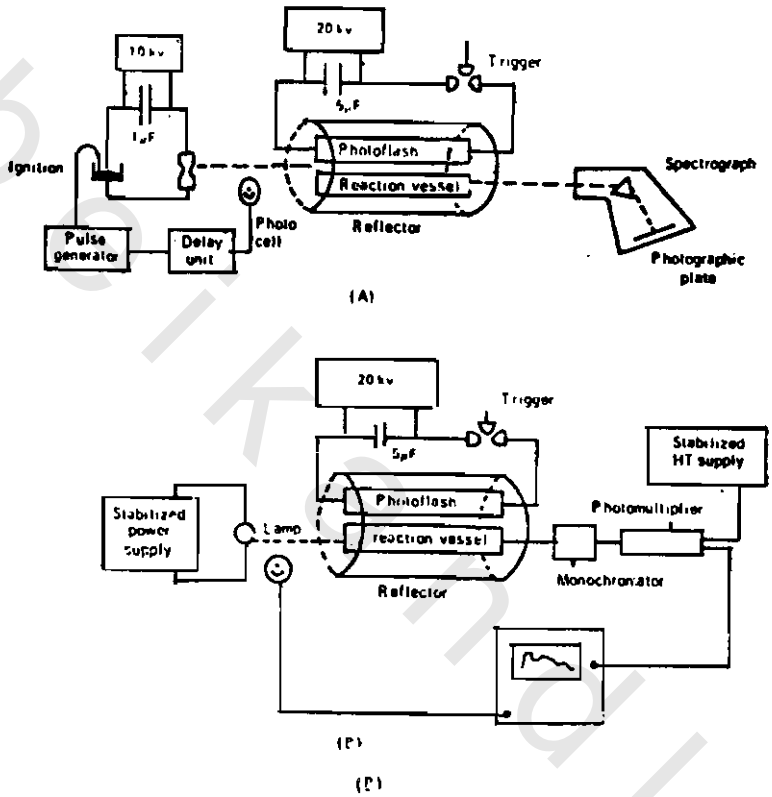
وقاطع الضوء محكم بواسطة هزاز له تردد محكم بواسطة جهد. وبواسطة تغير المسافات للقاطع وبتباديل وتوافيق نحصل فى النهاية على منحنى تلاشى. كما توجد أنواع عديدة باستخدام أنظمة نبضات بواسطة لمبات توهجية عند فترات قصيرة جدا، إما باستخدام بوابة أو السرعات الحرة. وأيضا طريقة قياس سرعة الدوران أو التردد Stroboscopic method. وهى طريقة عملية النبضات تأخذ فى فترات قصيرة جدا فى أزمنة بالنانو ثانية أو جزء من النانو ثانية خلال فترة العمل للضوء.

أو بواسطة العد وحدة الكم الضوئى: هذه الطريقة هى الآن الشائعة لقياس شدة الضوء الخفيف جدا كما هو المطلوب للدراسة الوهجية. أفضل الطرق المتقدمة هى المستخدمة لنزع الخلل المؤدية إلى الضوضاء والخلل فى الضوء وهى مستخدمة لقياس زمن انبعاث الفوتونات المستغلة (الفوتون- وحدة كم ضوئى) فالزمن الصفر هو الابتدائى للمبة الضوء الوميضية، زمن الإحداثيات للوصول لكل فوتون مسجل مقابل مرجع الزمن الثابت وهو الصفر، سيتحول ناتج النبض فى 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 العالى الومض عديد القنوات multichonnel pulse high analyzer (MCPHA) محلل العقدات يبين الزيادة فى الزمن والعد فى كل قناة سيتناسب طردى لكل إشعاع فلورسينى 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، ومنحنى التلاشى يمكن ايجاده برسم القيم المعدودة مقابل عدد القنوات.

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

حال إلى حال بدون تغير فى الشكل) وانبعاث الإشعاع أيضا بالمثل. بمرجع لتشتت المادة، الانبعاث من المادة المفلورة سوف تدخل زمن التراخى المؤدى إلى زمن نهائى بين الامتصاص والانبعاث، كما أنها تعرف بواسطة معرفة فترة العمر للحالة النشطة. وفترة التراخى سوف تؤدى لعلاقة تغير الشكل إلى الضوء المثار ويتطلب سطح أو هيئة الفلوريميترى منبع ضوء متغير وسطح كاشف حساس.



شكل (٦): تقنية لحسابات الفوتون الأحادى.

ومعادلة التفاضل شدة الفورسنس التفاضلية هى:

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

حيث k_1 ثابت لترتبه التفاعل التى تطفئ فعالية الجزئ النشط، وعندما يكون التنشيط يتغير فى فترات منتظمة فإن المعادلة هى:

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

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

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

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

المحلـــول المستخدم ، فى أى تجربة تكون ثابتة وبالاستبدال المعادلة (٧) فى (٦) نحصل على:

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

وهذه المعادلة معادلة خطية من الدرجة الأولى وحلها بالطرق الآتية:

$$I = k_2/k_1\, a_o/2 + k_2 \frac{\sum a_n(k_1 \cos n\omega t + n\omega \sin n\omega t)}{k_1^2 + n^2\omega^2}$$

$$+ k_2 \frac{\sum b_n(k_1 \sin n\omega t + n\omega \cos n\omega t)}{k_1^2 + n^2\omega^2} + Ce^{-kt} \qquad (9)$$

وباستبدال أكثر:

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

$$1 = k_2/k_1\, a_o/2 + k_2 \frac{\sum a_n \cos(n\omega t - \theta_n)}{(k_1^2 + n^2\omega^2)^{1/2}} + \frac{\sum b_n \sin(n\omega t - \theta_n)}{(k_1^2 + n^2\omega^2)^{1/2}} Ce^{-k_1 t}$$

وشـــدة الفلورسنس الممثلة بواسطة سلسلة أخرى لفورير بجانب إضافة جزء (t)، هـــذا الجـــزء 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 ضـــوء الفلورسنس لكنها أعيقت على السطح بزاوية (θ_n) التى تتعلق بثابت المعدل k_1، ومتوسط فترة العمر τ بواسطة هذه العلاقة

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

بالنسبة للزاوية (جيب) المتغيرة الضوء، كل المعاملات مثلا a_n للمقدار $n>1$ تكون بصفر لهـــذا فالتركيبة الأولى وهى سلسلة فورير موجودة وباختبار مناسب للزمن الأساس، فإما a_1 أو b_1 يمكن وصفهما مساويان للصفر إذا الضوء النشط وهو:

$$J(t) = a_o/2 + a_1 \cos\omega t \qquad (11)$$

وشدة الفلورسنس هى:

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

وعلاقة السطح أو الشكل هى:

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

حيث θ زاوية السطح بين I(t)، J(t).

تقنية دراسة بيكو- ثانية:

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

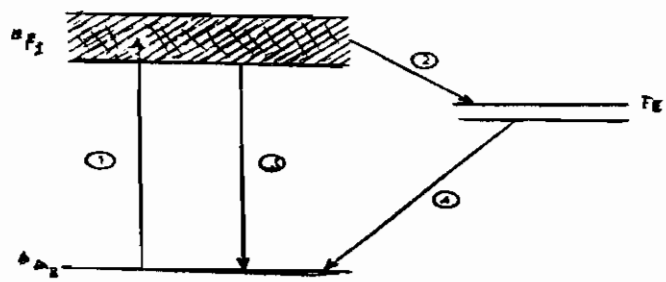
أشعة الليزر فى كيناتيكية الكيمياء الضوئية:

حديـــثا حدود تحليل أزمنة الوهج قد أخذ فى التحسين بواسطة عدة أنظمة للأهمية بواســـطة اســـتخدام مفـــتاح تحويل Q الليزر يعتبر منبع مهم فى الأتساع ، بسبب عملية الليزرة عادة يحدث على ذرة أو جزئ انتقال.

قوة الكثافة الموجودة أو المنبعثة ١٠^١٩ وات/سم^٢ ومضه الليزر الحادثة فى الثانية تقريبا ١٠^-١٢ والعرض ٠,٠٠١ أنجستروم وموجود فى حالة دوران اهتزازية إلكترونية أحادية. نبضات الليزر يمكن يعطى معلومات للحدث فى مدى البيكو ثانية ١٠^-١٢.

ملائمة فعل الليزر:

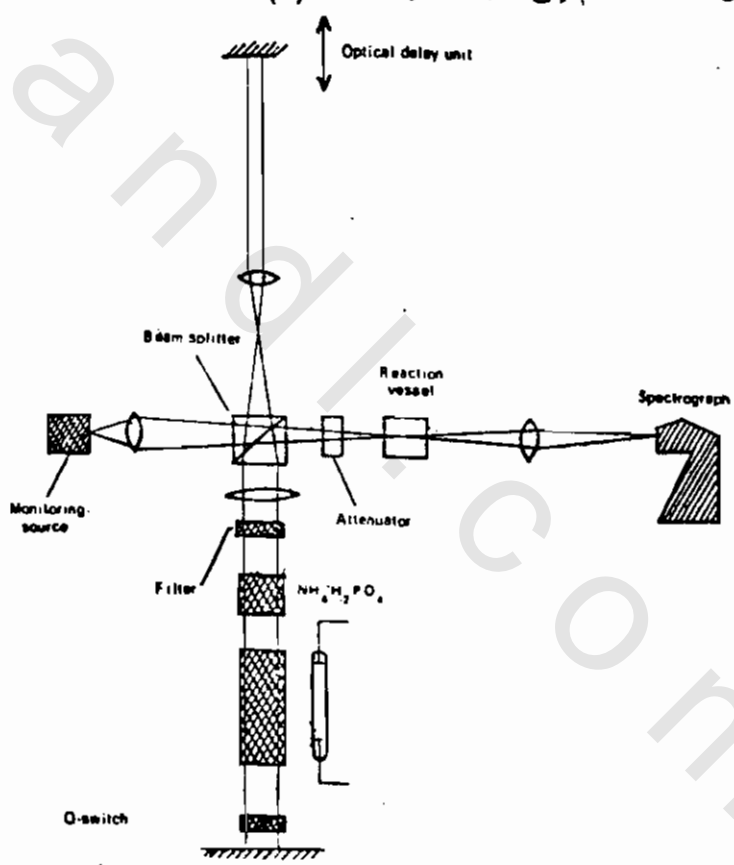
الظـــروف الأولـــية هـــى لخلية انعكاس عام بين مستويات الطاقة المنبعثة لأشعة الليزر وللوصول لهذا الغرض فمن الضرورى أخذ نظام لثلاث مستويات للطاقة E_1، E_2، E_3 مـــثل الآتى $E_1 < E_2 < E_3$ فلو أن منبع ضوئى فوتون قوى له تردد $\nu_{1,3}$ أسقط على نظـــام سوف يزحزح الطاقة E_1 إلى E_3 ولو أن E_3 لها فترة عمر قصيرة وازدوجت مع الحالة E_2 ذات فترة العمر الطويلة شبه المستقرة، ففى هذه الحالة الرجوع من E_2 إلى E_1 ســـتكون 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 جدا. تحت هذه الظروف تأهيل E_2 ربما بأخذ قيمة عالية أكثر من E_1 وظـــروف عمل ليزر ربما يتم بين هاتين الطاقتين أو هذين المستويين. والآن لو أن تـــردد الإشـــعاع $h\nu_{2,1}$ الساقط على النظام، فإنه يخضع عملية الانبعاث ما بين E_1، E_2 وطاقـــة الإشـــعاع $h\nu^{2,1}$ تعـــرف بمضخة الإشعاع (قذف إشعاع). ومخطط لتلك الثلاث طاقات كما فى ياقوته الكروم (III) فى أكسيد الألومنيوم كما فى شكل (٧).



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

تجويـــف الليزر للحالة الياقوتة الصلبة شكل (٨) تتكون من قضيب ياقوتة مزود بلمـــبة نشـــطة مثبتة موازية معها. عند نهاية التجويف يوجد مرآة عاكسة وعلى الناحية الأخـــرى من الطرف مرآة شبه شفافة فاللمبة المثارة تضخ المواد المتراخية وتؤدى إلى انفجـــار إنعكاســـى عند حالة الانبعاث، طاقة عالية فى هذه الحالة العالية ربما تفقد خلال الفلورسنس العادى معتمدا على فترة العمر للحالة.

فى طريقة المرقاب المطيافية والتى أدخلت بواسطة بورتر وتوب Porter and Topp ومضـــة الفوق بنفسجية ستمر خلال شعاع قاطع حيث سيسمح لجزء صغير ليمر وجـــزء آخـــر يوجه إلى إناء التفاعل والضوء المار سيعكس مرة أخرى للخلف بواسطة المرآة الموضوعة عند مسافة مناسبة والتى تنظم فترة التراخى المبنية على سرعة الضوء والضـــوء المنعكس مرة أخرى يمر خلال الشعاع القاطع وجزء من الضوء سيعكس إلى (يـــرتد) المحلـــول الوامض الذى له فلورسنس شريطة استمرار الطيف فى منطقة طول موجـــة أطـــول من الضوء المثار. 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 تقنية فتح وغلق.

شكل (٩): أجهزة بالتانو ثانية لبورتر وتوب.