الفصل الثاني

المطياف الضوئي التطبيقي

Applied Optical Spectroscopy

لقد كان المطياف الضوئي (Optical spectroscopy) هو المرجع الذي يعتمد عليه إلى حد كبير التحليل الطيفي التطبيقي [1] و لفترة طويلة كأداة أساسية لبحوث وفحص المواد، إن أسسس الابتكارات الضوئية مثل مصادر الضوء و الكواشف و أجهزة العرض وما إلى ذلك تعتمد على التحليل الطيفي الضوئي. هناك طرق مختلفة لتوصيف محللات الطيف الضوئية مثل الإرسال، الانعكاس، التألق، التحليل الطيفي. تحدد المنطقة الطيفية في كثير من الأحيان اسم الطيف مثل الأشعة فوق البنفسجية و المرئية وطيف الأشعة القريبة من الحمراء. يكون للطول الموجي للإشعاعات الكهرومغناطيسية دور كبير، بمعنى أنها حساسة للوحدات الأساسية للوسط، أي الإلكترونات ، والذرات والجزيئات التي تتعرض بالتفاعل الكهرومغناطيسي. يجري حالياً الحديث عن تقسيم تقريبي لفصل محللات الطيف الضوئية المختلفة إلى صنفين رئيسين هما محللات طيف ضوئية خطية وغير خطية. لقد جهزت بروتوكولات أعدت بشكل جيد لاستخدام الأجهزة الطيفية، تشمل القياسات في مجال التحليل الطيفي الضوئي الخطي، ويمكن العثور على مقاييس الضوء الطيفي في المختبرات المجهزة تجهيزا جيدا، على سبيل المثال، لمراقبة العينات الطبية والصناعية، على التوالي. إن عدد المنتجات الصناعية أو

العينات السريرية التي يتم فحصها بواسطة الأجهزة الطيفية واسع جدا. إحدى الخواص الأساسية لون العينة.

شُيِّدت أنظمة قياس قوية من أجل الفحص الروتيني للعينات الصلبة والسائلة والغازية بفضل رخص الإلكترونيات الضوئية. عرض في الأسواق مجموعة متنوعة من المقاييس الطيفية المصغرة التجارية مع برنامج معالجة للبيانات، ويمكن للمرء بسهولة العثورعلى معلومات حديثة عن مقياس الطيفي الضوئي التجاري عن طريق الشبكة العنكبوتية (Internet). تُطوَّر حاليا أجهزة مطياف ضوئي مصغرة بحيث توفر تمايزا للطول الموجي وتركيز المواد لمختلف أنواع القياسات في الزمن الحقيقي. تحتوي بعض المحللات الطيفية هذه على مجس ليفي ضوئي، على سبيل المثال، تطبيقات لكشف التألق الصادر من مُنتج أو مراقبة آثار وميضية في وسط سائل عكر. لا تقتصر تطبيقات المحلل الطيفي الضوئي على الأغراض الطبية أو الصناعية فقط فقد أصبح أمن البشر مع العولمة أكثر أهمية. لذلك، طورت محللات طيفية يمكن أن تسجل وسط فتاك مثل البكتيريا والمتفجرات وهي في طريقها إلى الاستخدام المدني وكذلك في البيئات المدنية والعسكرية. وقد أصبحت مطبقة في الحياة اليومية في مجال دراسات الطب الشرعي. الاتجاه في المستقبل هو في تحقيق محللات طيفية ضوئية مصغرة للصناعة التحويلية تعتمد على النظم الميكانيكية والكهربائية الدقيقة (MEMS) تنتجها الطباعة الحجرية الميكروية micro-lithography . انخفاض سعرها، وقوتها على التحمل ومقاومتها للحرارة و للاضطرابات الميكانيكية سيعزز تطبيق مثل هذه المحللات الطيفية الدقيقة في بيئات معادية للصناعة التحويلية.

تطور المحلل الطيفي الضوئي غير الخطي بسرعة بعد اختراع وتطوير ليزرات الطاقة العالية. للأسف، تكلفة الليزرات و المكونات الضوئية غيرالخطية مرتفعة نسبيا،

وبشكل كبير. بسبب الأنظمة المعقدة لفحص المواد، و أيضا بسب ضعف الطيف الضوئي غير الخطي للإشارة، بقدر ما نعلم، فقد أصبحت تجذب اهتماماً كبيراً في دائرة الصناعة التحويلية. و لصعوبة فهم الخلفية النظرية من قبل الممارسين للمحلل الطيفي الضوئي غير الخطية فلقد كانت هي أحد الأسباب التي أعاقت اعتماد التقنية من هذا القبيل، على الرغم من أنها قد تحل العديد من المشاكل التي تظهر، على سبيل المثال، عملية ضبط المحددات. لحسن الحظ، و بسبب التقدم المحرز في تصغير حجم ليزرات الحالة الصلبة التي يمكن شراؤها، أصبح للمحلل الطيفي الضوئي غير الخطي قدرة أكبر بكثير للاستخدام في حال تطبيق التحليل الطيفي، خاصة في التطبيقات الطبية الحيوية الضوئية.

في هذا الفصل، نعالج المحللات الطيفية الضوئية الاعتيادية المستخدمة حاليا أو التي طورت في الصناعة أو في مختبرات الأبحاث، وسنتعامل بإيجاز مع حالة فوتونين ناتجين عن التألق الذي ينتمي إلى مجال الضوئيات غير الخطية. حذفنا في هذا الكتاب المجال الفرعي التطبيقي الهام للمحلل الطيفي وهو تحليل فورييه الطيفي. الذي تم نشر موضوع عنه مؤخراً [2]. والذي يوصى به بشدة كمرجع للخلفيات الفيزيائية و التطبيقات لهذا المجال الفرعي. نذكر هنا فقط أن المحلل الطيفي للأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR) له تطبيقات مختلفة في تحليل وتحديد السوائل والغازات، و خليط من الغازات. المحللات الطيفية بتحويل فورييه المحمولة تحتوي مكتبات في ذاكرة الكمبيوتر تمكن من تحديد مكونات الغاز المختلفة. و هذا ذو أهمية في التحسس عن بعد عن تلوث الهواء الناتج عن عوادم مداخن المصانع وعن محطات توليد الكهرباء، وكذلك عن حركة المرور. وهناك أيضا تطبيقات عسكرية مرتبطة بتقنية المحلل الطيفي للأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه FTIR.

(٢,١) التحليل الطيفي للنفاذية
Transmission Spectroscopy

إن قياس انتقال الضوء المعتمد على الطول الموجي لحزمة ضوء متوازية عبر أجسام شفافة و صلبة وملونة عبارة عن إجراء روتيني في فحص المواد. يتوفر حالياً بشكل تجاري مقياس ضوئي طيفي محمول متين لقياس النفاذية. يفترض في كثير من تطبيقات المقياس الضوئي الطيفي مراقبة النفاذية لمنتج ما. تُعرف النفاذية بالعلاقة:

$$T(\lambda) = \frac{I(\lambda)}{I_o(\lambda)}, \qquad (٢,١)$$

حيث I_o هي شدة الضوء الساقط، I شدة الضوء المنقول إلى منطقة فحص الكاشف و λ الطول الموجي للضوء. من الممكن الحصول على معلومات عن السماكة المحلية (d) للمنتج باستخدام النفاذية، والتي يفترض أن تكـون متجانسة، من خـلال قانـون بيير- لامبرت

$$I = I_o \exp(-\mu(\lambda)d), \qquad (٢,٢)$$

حيث μ هو عامل يتعلق بالمادة، وهو معامل امتصاص الوسط المعتمد على الطول الموجي. ويجدر التأكيد على أن معامل الامتصاص لا يعتمد فقط على الطول الموجي للضوء الساقط ولكن أيضا على الحالة الديناميكية الحرارية (الترموديناميكية) للعينة. يجب أن يؤخذ اعتماد الجسم على الحرارة في الاعتبار بشكل خاص عند قياس عينة حساسة للحرارة. نموذجياً يمكن أن يظهر تذبذب في درجة حرارة العينة، الذي عادة ما يكون نتيجة لمصادر حرارة خارجية، على سبيل المثال، تلك الموجودة في بيئات صناعية. يوصى بالمحللات الطيفية ذات منظم لدرجة الحرارة لمثل هذه الظروف. يمكن الحصول على تغيرات سماكة صفائح نصف شفافة من (٢,٢). إذا كنا نعمل مع مادة

معروفة فإنه غالباً مايكون قد تم قياس معامل الامتصاص في أحد المختبرات ضمن مجال بعض الأطياف الموافقة. وبالتالي، يمكن للمرء أن يرصد تغيرات سماكة منتج ما باستخدام اثنين أو أكثر من الأطوال الموجية المختلفة، والمكتسبة من ترشيح الضوء الأبيض بواسطة نظام ترشيح، وباستخدام نظام ثنائي الكواشف أو نظام متعدد الكواشف. الجهاز البديل قد يحوي اثنين أو أكثر من الليزرات كمصادر ضوئية متوازية الأشعة، بأطوال موجية دقيقة معروفة بشكل جيد. تظهر بشكل متكرر اهتزازات خارجية في موقع الصناعة، على سبيل المثال، بسبب الحزام الناقل للمنتج. هذا يعني أنه يمكن أن يتعرض المنتج ، مثلاً، صفيحة بلاستيكية لحركة موجية أو غيرها من أنواع الحركة. من أجل الحصول على "تجميد" السماكة المفحوصة. تتجزأ عادة حزمة المجس، وفي حالة استخدام طولي موجة سبر فإنهما تختاران عادة بطريقة بحيث إن المادة تقوم بالامتصاص عند أحد أطوال الموجتين ولنفترضه λ_1 بينما امتصاص الجسم للطول الموجي الآخر λ_2 يكون مهملاً. من العلاقة (٢,٢) ممكن أن نجد سماكة جسم ما كما يلي:

$$d = \frac{1}{\mu(\lambda_1)} \ln \frac{I_0(\lambda_2)}{I(\lambda_1)}. \qquad (٢,٣)$$

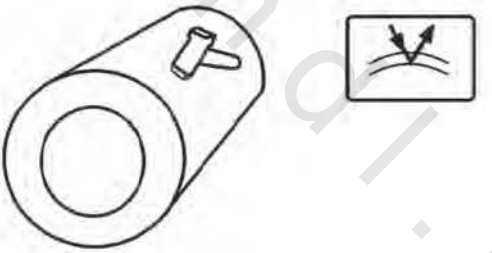
يعبر الكشف عن معدل الشدة بواسطة كاشفين عن أهمية كبيرة طالما أن مصدر الضوء ليس بالمشكلة الكبيرة. إذا كان المنتج عبارة عن ورقة تتحرك على الحزام الناقل وكان رأس الحساس في مكان ثابت، فإنه يمكن تقدير سمك المنتج على طول الخط. إذا كان رأس جهاز قياس الماسح الضوئي يعبر عبر آلة التوجيه، فإنه يتم الحصول على سماكة المنتج على طول طريق على شكل Z ومن الواضح أن المرء لا يستطيع التحقق من كامل المنتج مع هذا النوع من القياس، ولكن عادة هذه ليست بالمشكلة الكبيرة. وعادة

ما يتم تخزين تحليل إحصائي لسمك المنتج وتاريخ المنتج في ذاكرة للكمبيوتر بحيث يمكن التحقق من خصائص المنتج بعد سنوات عديدة من تصنيعه. بشكل عام، مثل هذا التخزين للتاريخ الإنتاجي لأي منتج مهم خاصة في حالة كسر المنتج الذي تم شراؤه عندها من الممكن تعقب معاملات المنتج المكسور للتأكد من المسؤول عن الضرر. قياس النفاذية بواسطة نظام ثنائي الكواشف ،ليس مفيدا فقط في بيئات الإنتاج للمنتجات الجديدة، ولكن أيضا في فرز مواد النفايات البلاستيكية المعاد تدويرها [3].

إن صناعة المعادن الأساسية التي تنتج المعادن المدرفلة الباردة ، والتي قد تتخذ شكل ورقة أو لفة ، وتباع هذه المنتجات، على سبيل المثال، لصناعة السيارات. عادة ما تكون هناك حاجة لحماية سطح المعدن ضد التآكل، وخاصة إذا كان زمن استعادة المعادن طويلا نسبيا. من الضروري ومن ناحية العملاء حماية الصفائح أو اللفات المعدنية بطبقة رقيقة من الزيت. من المهم أيضاً الارتقاء بسماكة طبقة الزيت نحو الأفضل لأنه عادة ما يتوجب إزالتها قبل مزيد من المعالجة، وذلك باستخدام أداة غسيل. بقصد تحسين سماكة طبقة الزيت، تقاس السماكة في موقع إنتاج المعدن، ويتم التحقق من سماكة الطبقة في مواقع الإنتاج من قبل العملاء. ليس التحسين مهماً فقط لتوفير حماية مناسبة ضد التآكل الصدأ، بل أيضا للحد من كمية مواد الغسيل والذي هو من الأهمية الحاسمة بمكان لغرض التقليل من تلوث البيئة. يمكن لتقنية القياس على سبيل المثال، استغلال امتصاص الأشعة تحت الحمراء في الزيت الواقي، حيث إن المواد الهيدروكربونية هي وحدات امتصاص. وباعتبار أن طبقة الزيت تغطي المعادن الكامدة، ويستند القياس على نقل الشعاع المنعكس، أي الإشعاع الساقط المنحرف يرسل خلال طبقة الزيت لكنه ينعكس من الركيزة المعدنية. Metal substrate يمكن أن يستند تحليل سماكة طبقة الزيت على استخدام العلاقة (٢,١). هناك أجهزة محمولة

متوفرة تجارياً لفحص سماكة طبقة الزيت. تعتمد وثوقية القياسات إلى حد ما على خشونة سطح المنتج المعدني تحت طبقة الزيت. يبين الشكل رقم (٢,١) مبدأ نظام قياس طبقة الزيت المحول للانعكاس على بقعة لملف (بكرة) معدنية.

من الممكن قياس سماكة الطبقة ومعامل انكسار عدة طبقات صلبة بالوقت ذاته باستخدام مبدأي التداخل والانعكاس في الأغشية الرقيقة بالمسح الطيفي من منطقة الأشعة فوق البنفسجية إلى منطقة الأشعة القريبة من الحمراء، ويمكن الحصول على سماكة وامتصاص ومعامل انكسار الطبقة الموجودة فوق القاعدة المعدنية أيضا باستخدام المقياس القطعي ellipsometer الأجهزة القائمة على المبادئ المذكورة أعلاه هي موجودة بالفعل حالياً في الأسواق.



الشكل رقم (٢,١). مبدأ قياس طبقة الزيت باستخدام امتصاص المواد الهيدروكربونية للأشعة تحت الحمراء (اليمين)، و تطبيق للكشف عن الكثافة السطحية للنفط من ورقة فولاذ و لفافة (يسار).

في كثير من الأحيان يجب القيام بقياس لانتقال السوائل مثل الماء حيث تختلط فيه مكونات مختلفة. في مثل هذه الحالة علينا استخدام حوض بسمك معروف مثل ١ ميليمتر أو ١ سنتيمتر حسب الكثافة الضوئية للعينة. بعدها يمكن أن نخمن شفافية أو لون السائل بمساعدة طيف النفاذية باستخدام النفاذية T. معامل الانكسار الحقيقي (n)

و تغيره (Δn) هي محددات جودة أخرى للسائل الممتص للضوء، والتي توفر معلومات عن تركيز السائل. في حالة استخدام تقنية قياس النفاذية ممكن أن نحسب، بالإضافة إلى معامل امتصاص السائل، تغير معامل الإنكسار كدالة في طول الموجة من البيانات المقاسة. من العلاقة (٢,٢)، يمكن للمرء أن يحل معامل الامتصاص، ومن ثم يحصل على معامل التخامد (k)، والذي يعطى بالعلاقة:

$$k(\lambda) = \frac{\mu(\lambda)\lambda}{4\pi}. \qquad (٢,٤)$$

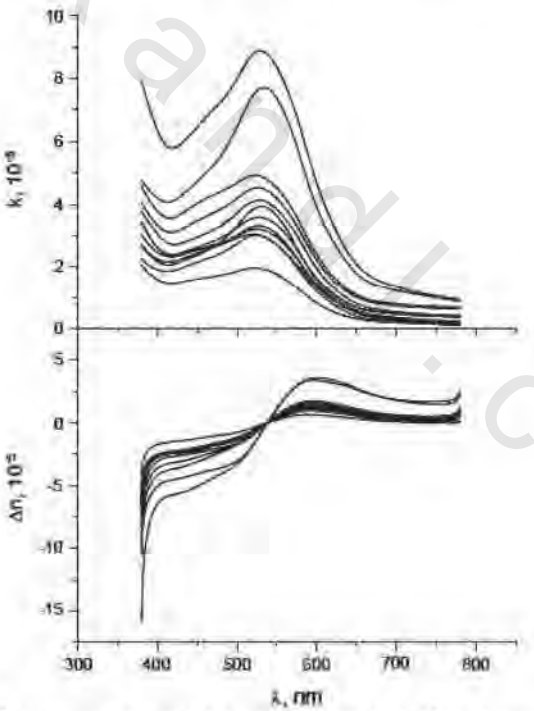
يقترن تغير معاملي الانكسار الحقيقي ومعامل التخامد معاً بعلاقات كرامرز- كرونيج، وكذلك بتعديلاتهم [4]. و الطريقة المفيدة، خاصة عند استخدام نقل حزمة بيانات محدودة فقط، هي باستخراج التردد المعتمد على التغيير الحقيقي لمعامل الانكسار مما يسمى بعلاقة كرامرز- كرونيج للطرح المنفرد (SSKK) [٤]، يضاف إليها وبعد ذلك التحقق من البيانات عبر حسابها عن طريق علاقة قرينة SSKK. علاقتا SSKK تتطلبان نقطة ارتكاز حيث إن الثابت الضوئي هو معلومة مميزة. يمكن عادة قياس المعلومات عند نقطة الارتكاز بوسائل أخرى، على سبيل المثال، في حالة السوائل، بواسطة مقياس الانعكاسية. و علاقات SSKK هي كما يلي:

$$n(\omega') - n(\omega_1) = \frac{2(\omega'^2-\omega_1^2)}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega k(\omega)}{(\omega^2-\omega'^2)(\omega^2-\omega_1^2)} d\omega, \qquad (٢,٥)$$

$$\frac{k(\omega')}{\omega'} - \frac{k(\omega_1)}{\omega_1} = \frac{2(\omega'^2-\omega_1^2)}{\pi} P \int_0^\infty \frac{n(\omega)-n_\infty}{(\omega^2-\omega'^2)(\omega^2-\omega_1^2)} d\omega, \qquad (٢,٦)$$

حيث ω_1 هو تردد نقطة الارتكاز، و P قيمة تدل على مبدأ Cauchy و n_∞ هي قيمة الطاقة العظمى لمعامل الانكسار. رمز خوارزمية التحليل الرقمي SSKK موجود في كتاب لوكاريني Lucarini وآخرون [4]

نرى على سبيل المثال في الشكل رقم (٢,٢) تغيرا لمعامل الانكسار الحقيقي ومعامل الانكسار التخامدي لـ ١٢ منتجاً تجاريا مختلفاً للنبيذ الأحمر. يتم لأول مرة قياس نفاذية عينات النبيذ الأحمر باستخدام حوض ١ ميليمتر في درجة حرارة الغرفة. يحسب معامل الإنكسار التخامدي بالاستعانة بالعلاقة (٢,٤)، ويتم حساب تغير معامل الانكسار باستخدام العلاقة (٢,٥). أحد تطبيقات بيانات معامل الانكسار العقدي هو مساعدة منتجي النبيذ في مجال البحوث وتطوير النبيذ الأحمر وغيره من العصائر. اختبار صحة النبيذ المشترى هو تطبيق آخر، وبعبارة أخرى للتأكد من التطابق مع محتويات الزجاجة، ولمنع تزوير النبيذ و غيره من المشروبات.



الشكل رقم (٢,٢). معامل الانكسار التخامدي (اللوحة العليا)، وتغير معامل الانكسار الحقيقي (اللوحة السفلى) لبعض منتجات النبيذ الأحمر التجارية.

في الشكل رقم (٢,٢) يمكن للمرء التعرف على anthocyanins بالقرب من ٥٢٠ نانو مترا بسبب الامتصاص القوي للضوء. وهذا أمر مهم في تكوين اللون الأحمر في الخمور [5]. يعتبر اللون كعامل مهم لجودة النبيذ الأحمر. ويمكن حساب إحداثيات اللون (مختبر CIE) للنبيذ الأحمر من طيف النفاذية. وثمة عامل آخر لجودة النبيذ الأحمر هو تركيز العفص الذي يمكن أن يكون معترفاً به بسبب الامتصاص الضوئي القوي بالقرب من ٢٨٠ نانومتر.

يمكن استخدام بيانات النفاذية لمنتجات النبيذ في فحص الجودة أثناء وبعد عملية التخمير. توفر أجهزة التحسس بالألياف الضوئية وسائل فحص ضوئي موضعي للخصائص الضوئية للنبيذ [6] وبطبيعة الحال، يمكن استخدام بيانات معلومات النفاذية في فرز مشروبات الويسكي الكحولية عن المشروبات الملونة الأخرى.

يكشف التحليل الطيفي أن ١٢ مجموعة من النبيذ الأحمر تختلف عن بعضها البعض. ومن الآن يمكن للمرء الاستفادة من معلومات دراسة الخصائص الطيفية ولون النبيذ الأحمر، على سبيل المثال، للتأكد من صحة عصير العنب. هذه هي طريقة مهمة لمنع تزوير النبيذ الأحمر وغيره من المنتجات السائلة.

تعتمد القيمة المطلقة لمعامل انكسار النبيذ الأحمر على كثافة الكحول الموجود في النبيذ ومحتويات السكر فيه. تعطي القيمة المطلقة لمعامل انكسار النبيذ الأحمر معلومات عن كثافة الخمر التي تعتمد على نسبة محتوى الكحول والسكر. يتم الحصول عادة على القيمة المطلقة بواسطة قياس الانكسار. سوف نقوم بوصف قياس معامل انكسار السوائل في الفقرة (٢,٣).

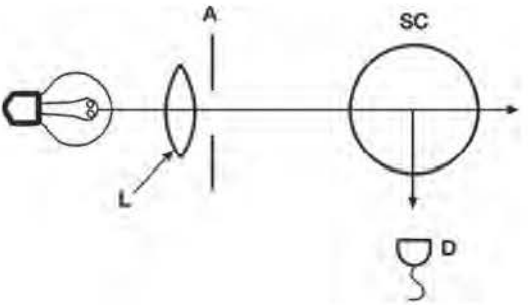
لما كانت الخمور الحمراء هي أقل أو أكثر سوائل عكرة، فإن قياس التشتت الضوئي له دور في الكشف عن النفاذية الحقيقية. يمكن أن يتم القضاء على التشتت الضوئي بشكل مرض باختيار حوض رقيق.و قياس عكر الخمور أحد مؤشرات جودة

هذه السوائل و كذلك السوائل الأخرى المشتتة للضوء. سوف نعالج في الفقرة التالية قضية العكر بتفصيل أكبر.

(٢,٢) قياس عكر السوائل
Measurement of Turbidity of Liquids

نظرية تشتت الضوء لـ Mie [7] هي أساس التفاعل الضوئي مع مراكز التشتت الكروية، والتي تتوافق أبعادها مع الطول الموجي للضوء الساقط، في مرحلة الغاز أو السائل. تعمل نظرية Mie بشكل جيد في حالات يكون التشتت أحادي أومتعدد التبديد الكروي، مع معرفة جيدة لمعامل الانكسار العقدي، يشغل حجماً جزئياً منخفضاً نسبيا في الوسط المضيف. إذا كان شكل المشتت معقدا، فإن نظرية التشتت Mie تصبح غير محققة. وعلاوة على ذلك، إذا كانت معاملات الانكسار المركبة للأنواع المختلفة للمشتتات، تظهر في وقت واحد في منطقة تشتت الضوء الفاحص غير معروفة. فإن المرء سيواجه عادة مشاكل في التفسير الدقيق للإشارة المقاسة. ومع ذلك، إذا كنا لا نريد أن نعرف خصائص محددة من المشتت ولكننا نرغب فقط الحصول على معلومات عن تعكر السائل، مثلاً تخفيض شفافية سائل ناجم عن مادة غير منحلة. ممكن أن تستخدم لقياس هندسي بسيط، جهازاً حديثاً لقياس العكر يسمى مقياس التعكر nephelometer.الفكرة الكامنة وراء قياس التشتت الضوئي عند تشتت هندسي ٩٠° مبينة في الشكل رقم (٢,٣). على الرغم من كون الإشارة دالة غير خطية في العكر، فإن هذه الهندسة حساسة للتشتت الضوئي الناتج عن الجسيمات.

وحدة العكر لهذا الجهاز هي (NTU) قد يتراوح مداها بين ٠و١٠,٠٠٠NTU . تتم المعايرة القياسية على مقياس فورمازين formazin .



الشكل رقم (٢,٣). الرسم التخطيطي لمقياس العكر، L عدسة ،A فتحة، SC عينة الخلية، وD كاشف.

كما هو واضح من الشكل رقم (٢,٣) إن الكشف عن الضوء المشتت لايعتمد على تركيز مشتتات متعددة التشتيت فقط (scatterers multiplescattering) ولكن أيضا على امتصاص الضوء من قبل المشتت و السائل المضيف، وكذلك على التغيرات المكانية لمعامل انكسار الوسط المشتت، ومن الواضح أنه من الصعب استخلاص نظرية عامة لتحليل الإشارات. وبالتالي، فإننا عادة ما نقوم ببساطة باستخدام كثافة الضوء للكشف بزاوية تشتت ٩٠°. وبطبيعة الحال، يمكن استخدام زوايا تشتت أخرى في تقييم عكر النبيذ وذلك على نطاق أوسع كما بُيِّن في [8] تسجيل عكر الخمر، بوصفه دالة في الطول الموجي، خلال عملية الإنتاج. تتوفر تجاريا أجهزة استشعار تجارية متعددة الاستعمال لرصد جودة معالجة المياه في الصناعة، أو مياه الصرف الصحي في محطات معالجة، وتشمل أيضا طريقة الحصول على عكر. لقد تم تصميم وإنتاج أجهزة لعملية المراقبة الآلية، لحلول قياس تجانس اللب في صناعة الورق. يتم غالباً تجنب مشكلة تلون عكر عينة في المنطقة تحت الحمراء باختيار الطول الموجي للعملية. في حالة وجود عكر قوي، فإنه من الملائم استخدام طريقة قياس التشتت المرتد لمستشعر العكر. يمكن تضمين القياسات المباشرة في نفس رأس القياس و قياسات التشتت المرتد لتغطية طيف واسع من العكر الديناميكي. المشكلة الشائعة لرأس المستشعر الضوئي، عند مراقبة سوائل من أصل بيولوجي أو صناعي، تلوث إطار المراقبة. تنظيف رأس المستشعر بالأموج فوق الصوتية

هو أحد الحلول لتجنب هذا التلوث. يجري وبقوة تطوير تقنية الطلاء للأسطح غير تلويثية، و الاتجاه إلى استخدام بنية نانوية كطبقات سطحية للمنتج، مثل تشكيلة واسعة من مواد النوافذ.

في الجدول رقم (٢,١) نظهر قراءات NTU، بالإضافة إلى معامل الانكسار لـ ١٢ نوعاً من النبيذ الأحمر التجاري. ومن الواضح أن العكر يتعرض لتقلب أقوى من معامل انكسار عينات النبيذ الأحمر هذه.

الجدول رقم (٢,١). بلد الإنتاج ، معامل الانكسار، حجم الكحول ٪، ونسبة العكر٪ لـ ١٢ مجموعة عينة تجارية من النبيذ الأحمر

العينة	البلد	معامل الانكسار (ABBE)	الكحول ٪	العكر (NTU)
١	ايطاليا	١,٣٤٤٠	١٢	٥,٦
٢	اسبانيا	١,٣٤٤٤	١٢,٥	٢٩
٣	اسبانيا	١,٣٤٤١	١٢,٥	٢٤
٤	فرنسا	١,٣٤٣٧	١٣	٢٠
٥	تشيلي	١,٣٤٦٢	١٤	١٩٠
٦	فرنسا	١,٣٤٥١	١٣	٢٤
٧	جنوب إفريقيا	١,٣٤٥٢	١٣,٥	٤٧
٨	فرنسا	١,٣٤٥١	١٢	١٠
٩	البرتغال	١,٣٤٣٩	١٢,٥	٥٤
١٠	أمريكا	١,٣٤٤٨	١٣	٤٣
١١	فرنسا	١,٣٤٤٢	١٣,٥	٩,٤
١٢	الأرجنتين	١,٣٤٥٢	١٤	٦٤

obeikandl.com

(٢,٣) المطياف الضوئي للانعكاس الطيفي
Reflection Spectroscopy

نعالج في هذا القسم نمط قياس الانعكاس والذي له فائدة عملية في كلٍ من حالتي فحص الأوساط السائلة والمسامية في الحالة السائلة. يمكن إدخال نافذة المسبر للتشغيل الآني في مواقع الصناعة لمراقبة محددات المعالجة لحالة السائل. و قد يقدم نظام القياس هذا تغذية راجعة لسير العملية أو للكمبيوتر المركزي لتحسين ومراقبة محددات العملية. في الحالة المسامية يتم فحص حدث عادة في مختبرات المواقع الصناعية؛ بالاعتماد على الهدف، يمكن تأمين أجهزة على شبكة الإنترنت.

(٢,٣,١) مقياس الانكسار Refractometer

في حالة السوائل، يُستَخدم معامل انكسارها والذي هو كمية ضوئية أساسية في فحص الجودة. كما يمكننا بقياس الانكسار تحديد السوائل المختلفة، و الحصول على معلومات بشأن تركيز السكر و الملح، و البروتينات، و الأحماض، وإلخ الممدة في الماء، و الكحول في الماء واللاكتوز في الحليب، وهلم جرا. لقد وجدت مبادئ انعكاس و انكسار الضوء تطبيقات عدة، لا سيما، في فحص معامل انكسار السوائل النفوذة و السوائل المعالجة في الصناعات التحويلية. و يستند مقياس الانكسار الكلاسيكي على مقياس الانكسار آبي Abbe و الذي يستخدم انعكاس الضوء الكلي، على النحو التالي:

$$n = \sin\theta_c, \qquad (٢,٧)$$

حيث n هو معامل الانكسار النسبي أي ، النسبة $n = n_{\text{liquid}}/n_{\text{prism}}$، و θ_c هي الزاوية الحرجة للانعكاس الكلي. معامل انكسار الموشور معروف بشكل بديهي، وبناءً عليه و بقياس الزاوية الحرجة ، يمكن الحصول على معامل انكسار السائل. يمكن الحصول على بيانات التشتت لمواد الموشور الاعتيادية، على سبيل المثال، من كتالوجات الشركات التي تبيع العناصر الضوئية.

هناك أنواع مختلفة من مقاييس الانكسار التجارية سواء لبيئة المختبر أو للبيئة الصناعية. يقاس عادة معامل انكسار العصير، أو المشروبات الغازية، والمرطبات، والخمر، والبيرة، و منتجات الألبان في المواد الغذائية الصناعية. توجد بطبيعة الحال تطبيقات في مجالات الكيماويات والبتروكيماويات والصناعات الدوائية. يمكن أن يستخدم كمصدر ضوئي ديود ضوئي LED أو مصدر ضوء أبيض في تركيب مقياس الانكسار. و باستخدام مرشح ضوئي فإنه يمكن اختيار بعض الأطوال الموجية المحددة من الطيف الواسع نسبيا للمصدر الضوئي، وعادة ما يتم اختيار خط الانبعاث التابع للصوديوم بالقرب من ٥٨٩ نانومتر، لفحص معامل الانكسار الحقيقي للسائل الذي يتعين فحصه، و من الممكن أيضا استخدام الليزر كمصدر ضوئي في مقياس الانكسار.

يقدم مصدر الضوء عاملا حاسما طالما أن الفكرة هي العثور على حدود التغيير المفاجئ لشدة الضوء المنعكس عند الزاوية الحرجة لزاوية السقوط. يتم الكشف عن الإشارة بواسطة مصفوفة ثنائيات ضوئية خطية أو بواسطة CCD كاميرا. يتم تبريد رأس الحساس في البيئات التي يكون فيها السائل حاراً بواسطة جريان مائي. تشكل المقاومة الديناميكية لرأس الحساس قضية عند قياس معامل انكسار سائل ضغط عال. يمكن التقليل من اهتراء إطار مجس الحساس، عند رصد تدفق سائل عالي الضغط، باختيار الياقوت كمادة للموشور. يوجد ترتيبات برؤوس متعددة للمراقبة الداخلية للصناعات التحويلية في أنظمة أنابيب سوائل العملية تبلغ دقة قياس معامل الانكسار حوالي 10^{-4}.

يصبح مفهوم الانعكاس الكلي في حالة حدوث امتصاص و/ أو انعكاس للضوء في السوائل العكرة موضع شك. في الواقع ، يعتمد الجهاز آبي Abbe الكلاسيكي على قفزة مفاجئة لشدة الضوء المنعكس عند زاوية حرجة للانعكاس. على سبيل المثال، لا توجد مثل هذه القفزة المفاجئة في السوائل الملونة لشدة الضوء المنعكس للضوء الساقط

ذي الطول الموجي الثابت، هذا يعني أننا لا نستطيع تحديد الزاوية الحرجة. يمكن التغلب على هذه المشكلة من خلال تسجيل شدة الضوء المنعكس بوصفها تابعة لزاوية الضوء الساقط، وتشكيل المشتق الثاني من الانعكاس. تعطي القيمة العظمى للمشتق موقع الزاوية الحرجة الواضح. لم يعد لون وعكر السائل مشكلة كبيرة في تصميم وتركيب مقاييس الانكسار العملية الحديثة. تعتمد مسافة معامل الانكسار التي يتم الحصول عليها بمقياس الانكسار العملية على اختيار مادة الموشور وأبعاد تركيز الضوء المعالج والبعد الهندسي المحرقي للضوء الساقط على السطح البيني بين السائل والموشور، فعلى سبيل المثال يمكن تركيب جهاز حيث تقدم حزمة الليزر المركزة توزعاً زاوياً لقياس تغيرات صغيرة نسبياً لمعامل انكسار السائل. ممكن بسهولة إلى حد ما التأكد من توفر مقاييس الانكسار التجارية عن طريق شبكة الإنترنت.

(٢,٣,٢) مقياس الانكسار بنمط المسح الموجي

Reflectometer with Wavelength Scanning Mode

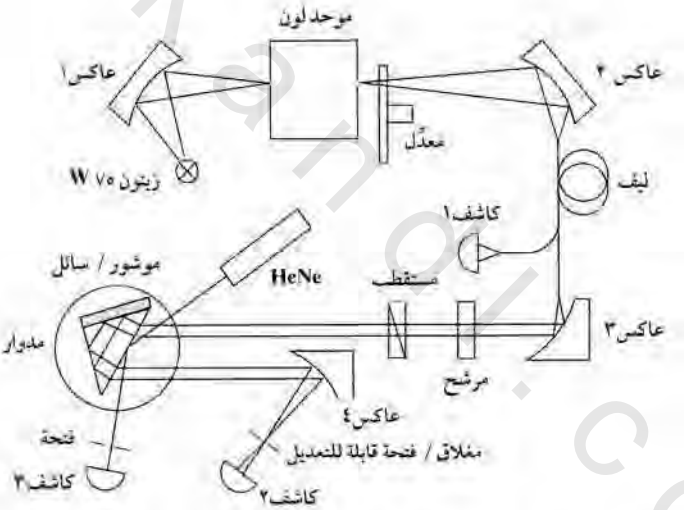
يمكن الحصول على تقدير معامل الانكسار العقدي لأوساط مبهمة، مثل العجائن، في مجال طيفي واسع باستخدام طريقة مقياس الانكسار ومحللات أطياف ذات صلة [9]. الذي يعطي الجهاز البديل هو ellipsometer المقياس المقطعي، معلومات عن معامل الانكسار العقدي للعينة الصلبة، ولكن عادة لمجال طيفي ضيق نسبيا. يمكن أن يستخدم مبدأ المقياس المقطعي لأغراض المراقبة في الصناعة التحويلية، و يستفاد بعد ذلك عادة من مصدر ضوئي ليزري. يظهر الشكل رقم (٢,٤) مقياس انكسار متعدد الوظائف، والذي طور لغرض تحليل الماء المعالج في لباب الورق و معامل الورق. يمكن للمرء أن يختار طرق قياس مختلفة مع مقياس الانكسار الموشوري هذا. ويتضمن مسحا لزاوية السقوط أو لطول الموجة. و بالإضافة إلى ذلك، يمكن أن يُختار الاستقطاب الخطي s ، واستقطاب الضوء الساقط p.

تحليل الأطياف باستخدام صيغة فرينل لانعكاس الضوء باستقطاب s أو باستقطاب P وهي الأكثر ملاءمة على النحو التالي :

$$R_s(\omega) = \left| \frac{\cos\theta - \sqrt{N^2(\omega) - \sin^2\theta}}{\cos\theta + \sqrt{N^2(\omega) - \sin^2\theta}} \right|^2 , \qquad (٢,٨)$$

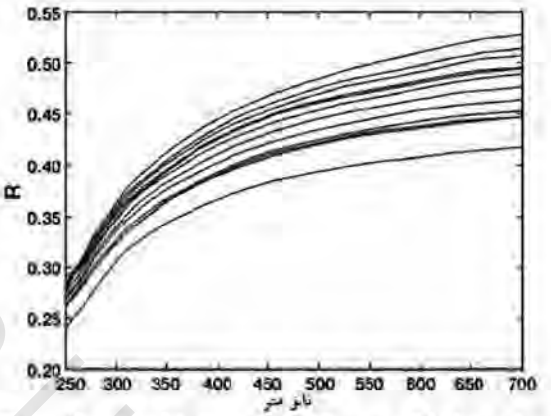
و

$$R_p(\omega) = \left| \frac{N^2(\omega)\cos\theta - \sqrt{N^2(\omega) - \sin^2\theta}}{N^2(\omega)\cos\theta + \sqrt{N^2(\omega) - \sin^2\theta}} \right|^2 , \qquad (٢,٩)$$



الشكل رقم (٢,٤). رسم تخطيطي لمقياس العاكسية reflectometer.

حيث θ هي زاوية السقوط، و N معامل الانكسار العقدي النسبي. تحدث الحالة الأبسط ، في إطار العلاقتين (٢,٨) و (٢,٩)، عندما يكون معامل الانكسار التخيلي للسائل صغيرا جداً بحيث يمكن إهماله. نرى في الشكل رقم (٢,٥) انعكاسات النبيذ الأحمر الاثني عشر التي أخذت بعين الاعتبار.

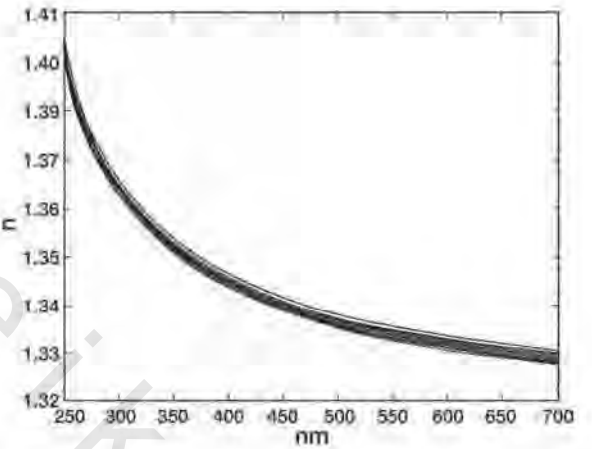


الشكل رقم (٢,٥). مقياس الانعكاس من ١٢ عينة من عينات النبيذ الأحمر كدالة مع طول الموجة سُجِّلَت المنحنيات بواسطة مقياس الانعكاس باستخدام ضوء مستقطب S.

تسجل بيانات زاوية الانتشار كدالة للطول الموجي من أجل زاوية سقوط ثابتة وباستخدام ضوء مستقطب s. بافتراض معامل تخامد منخفض نسبياً ممكن إيجاد معامل انكسار النبيذ الأحمر من (٢,٨)، لأنه لايوجد سوى كمية مجهولة وحيدة وهي معامل الانكسار الحقيقي n .منحنيات التشتت الإثني عشر للنبيذ الأحمر، باستخدام بيانات الشكل رقم (٢,٥)، موضحة في الشكل رقم (٢,٦). نلاحظ من الشكل رقم (٢,٦) أنه من الممكن إيجاد وسيلة جيدة نسبياً لمراقبة تركيز النبيذ الأحمر وذلك بمكاملة منحنيات معامل الانكسار النسبي. يعطي استخدام المنحنى الطيفي للصوديوم حساسية مدى أقل لحد ما للتمييز بين فروقات عينات النبيذ الأحمر هذه. يمكن الحصول على تقدير لمعامل الانكسار العقدي باستخدام طريقة التحسين للأمثل [9]. أما في حالة مسح زاوية السقوط من أجل طول موجي ثابت. يقلل هذا الأسلوب من مجموع التربيع الأصغري للفرق بين الانعكاس المحسوب من الناحية النظرية، (٢,٨) أو (٢,٩)، عن طريق التعويض بقيمة مقترحة لمعامل الانكسارالعقدي N على النحو التالي :

$$S = \mathrm{Min} \sum_{\sigma} [R_m(\theta) - R_t(\theta)]^2, \qquad (٢,١٠)$$

حيث R_t و R_m هي قيم الانعكاس المقاس والنظري على التوالي.



الشكل رقم (٢,٦). معامل الانكسار الحقيقي المكتسب لـ ١٢نوع نبيذ أحمر باستخدام معطيات الشكل رقم (٢,٥).

معاملات انعكاس الوسط، المقابلة للانعكاس (٢,٨) و (٢,٩)، هي أرقام عقدية ناتجة عن معامل الانكسار العقدي. يمكن أن تعطى معاملات انعكاس واستقطاب الضوء s و p أيضا فيما يلي بالشكل القطبي:

$$r_p(\omega) = |r_p(\omega)|e^{i\varphi_p(\omega)}$$

(٢,١١)

$$r_s(\omega) = |r_s(\omega)|e^{i\varphi_s(\omega)}$$

يمكن الحصول على تقييم للاعتماد الطيفي لمعامل الانعكاس العقدي باستخدام مفاهيم السعة وطور العدد العقدي في نمط مسح طول الموجة وتثبيت زاوية السقوط، بإجراء الاستعادة الطوري باستخدام علاقات كرامرز – كرونيج Kramers–Kronig الطرح الأحادي أو الطرح التعددي أو بواسطة طريقة الإنتروبي الأعظمي maximum entropy method (MEM) [٤١، ١٠] ومع ذلك، يجب أخذ الحذر عند استخدام SSKK،

وخصوصا عند قياس طيف الانعكاس، لانحراف الضوء الساقط المستقطب p [11]. في هذه الحالة الخاصة يتحقق الشرط:

$$n_{\infty} \leq \tan\theta \leq n_{\text{static}}. \qquad (٢,١٢)$$

وهي محققة من أجل المواد السائلة (وكذلك الصلبة)، تعطي العلاقات K–K أخطاء بالطور من أجل الانعكاسية العقدية. وهذا يعني أيضا أننا سنحصل على معامل انكسار عقدي خاطئ للسائل والذي يمكن حله باستخدام (٢,٩) و العلاقة الأخيرة في (٢,١١) إذا كان الشرط أعلاه (٢,١٢) ليس محققاً للاستقطاب الحاصل للضوء الساقط المنحرف، أو إذا استخدم حارف للضوء المستقطب الساقط s أو أن القياس يحدث في حالة سقوط طبيعي عادي عندها ممكن استخدام العلاقات SSKK أدناه، مع نقطة إسناد ω_1، من أجل استرجاع الطور و التدقيق المتقاطع للبيانات المحسوبة:

$$ln|r(\omega')| - ln|r(\omega_1)| = \frac{2(\omega'^2-\omega^2)}{\pi} P\int_0^{\infty} \frac{\omega\emptyset(\omega)}{(\omega^2-\omega'^2)(\omega^2-\omega_1^2)} d\omega, \qquad (٢,١٣)$$

و

$$\frac{\varphi(\omega)}{\omega'} - \frac{\varphi(\omega_1)}{\omega_1} = \frac{2(\omega'^2-\omega^2)}{\pi} P\int_0^{\infty} \frac{\omega|r(\omega)|}{(\omega^2-\omega'^2)(\omega^2-\omega_1^2)} d\omega. \qquad (٢,١٤)$$

يترابط الانعكاس ومعامل الانعكاس بالعلاقة المعروفة جيداً $R = |r|^2$. لاحظ أنه يجب تحديد التكامل داخل مجال الطيف المحدد في التحليل العملي. يعتبر مثل هذا الإجراء مصدرا للخطأ. يُخفَّض هذا الخطأ بواسطة تقنية نقطة ارتكاز التثبيت. سبب إنقاص الخطأ هو التقارب الأفضل للعلاقات SSKK من العلاقة التقليدية كرامرز – كرونيج.

نقضي بعض الوقت المقبل مع الاستعادة الطورية باستخدام MEM، والتي قد لا تكون مألوفة للقراء. يمكن استخدام MEM بدلا من تحليل K-K لأي حالة، متضمنة

الشرط (٢,١٢) وبما أن MEM هي طريقة أعم من طريقة التحليل K-K، على الرغم من أن أساس MEM غير متوفر في الفيزياء تعرض MEM طريقة رياضية من نظرية المعلومات. فيما يلي سنصف بعض ملامح MEM. يضغط في هذه الطريقة طيف الانعكاس، المقاس عند مجال ترددي زاوي محدد ، إلى فاصل بين ٠ و ١ بواسطة تغيير المتحول.

$$\nu = \frac{\omega - \omega_{\text{start}}}{\omega_{\text{end}} - \omega_{\text{start}}}. \qquad (٢,١٥)$$

ويتم الحصول على معامل الانعكاس العقدي من نشر السلسلة

$$r(\nu) \cong \frac{|d_o|\, e^{i\phi(\nu)}}{\left|\sum_{m=0}^{M} d_m \exp(-2\pi i m \nu)\right|} \qquad (٢,١٦)$$

حيث يتم الحصول على معاملات dm من مجموعة معادلات يول والكر Yule–Walker

$$\sum_{m=1}^{M} d_m\, C(m-p) = \begin{matrix} |d_o|^2, m = 0 \\ 0, m = 1,\ldots,M, \end{matrix} \qquad (٢,١٧)$$

و يتم الحصول على الترابطات الناتجة C من التكامل

$$C(\nu) = \int_0^1 |r(\nu)|^2 \exp\,[i2\pi q\nu]\, d\nu. \qquad (٢,١٨)$$

نستخدم في حالة MEM بيانات عن مدى الطول الموجي المقاس فقط. و هذا يعني أنه لن يتم تنفيذ أي استقراء خارجي للبيانات. بما أن (٢,١٦) هي تقريبية عادة ما يتوجب علينا تصحيح زاوية طور معامل الانكسار العقدي. لا بد لنا لهذا الغرض من الحصول على معلومات الطور عند نقطة الارتكاز والتي تقع داخل نطاق القياس. يكفي عادة أخذ نقطتي ارتكاز للحصول على تقدير جيد لمعامل الانكسار العقدي، و هذا أيضا جيد لمعامل الإنكسار العقدي للوسط، الذي هو في الطور السائل أو الطور الصلب. ينفذ تصحيح الزاوية باستخدام ما يسمى "طور الخطأ " φ

الذي عادة ما يكون دالة خطية تقريباً سَلِسة مع تغير بطيء، و يمكن عرض طور الخطأ كاستيفاء متعدد الحدود

$$\emptyset(v) = \sum_{r=0}^{R} B_r v^r, \qquad (٢,١٩)$$

حيث يتم الحصول على المعاملات من نظام فانديرموند Vandermonde

$$\begin{pmatrix} ١ & vo & \cdots & v_o^L \\ 1 & \cdots & & v_1^L \\ & \cdots & & \\ & \cdots & & \\ 1 & v_L & \cdots & v_L^L \end{pmatrix} \begin{pmatrix} B_o \\ \cdot \\ \cdot \\ B_L \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \emptyset(v_o) \\ \cdot \\ \cdot \\ \emptyset(v_L) \end{pmatrix}. \qquad (٢,٢٠)$$

يتم ضغط آخر للطيف من أجل زيادة خطية طور الخطأ إلى مجال طيفي أضيق باستخدام إجراء تكييف المعطيات التالي:

$$\begin{matrix} r(v)|^2, 0 \le v < \omega K(\omega_1) \\ |r(v)|^2, \omega K(\omega_1) \le v \le \omega K(\omega_2) \\ |r(v)|^2, \omega K(\omega_2) < v \le 1, \end{matrix} \qquad (٢,٢١)$$

حيث

$$\omega_k(\omega) = \frac{1}{2K+1}\left(\frac{\omega-\omega_1}{\omega_2-\omega_1} + K\right), \qquad (٢,٢٢)$$

و

$$v = \frac{\omega_k(\omega) - \omega_k(\omega_1)}{\omega_k(\omega_2) - \omega_k(\omega_1)}, \qquad (٢,٢٣)$$

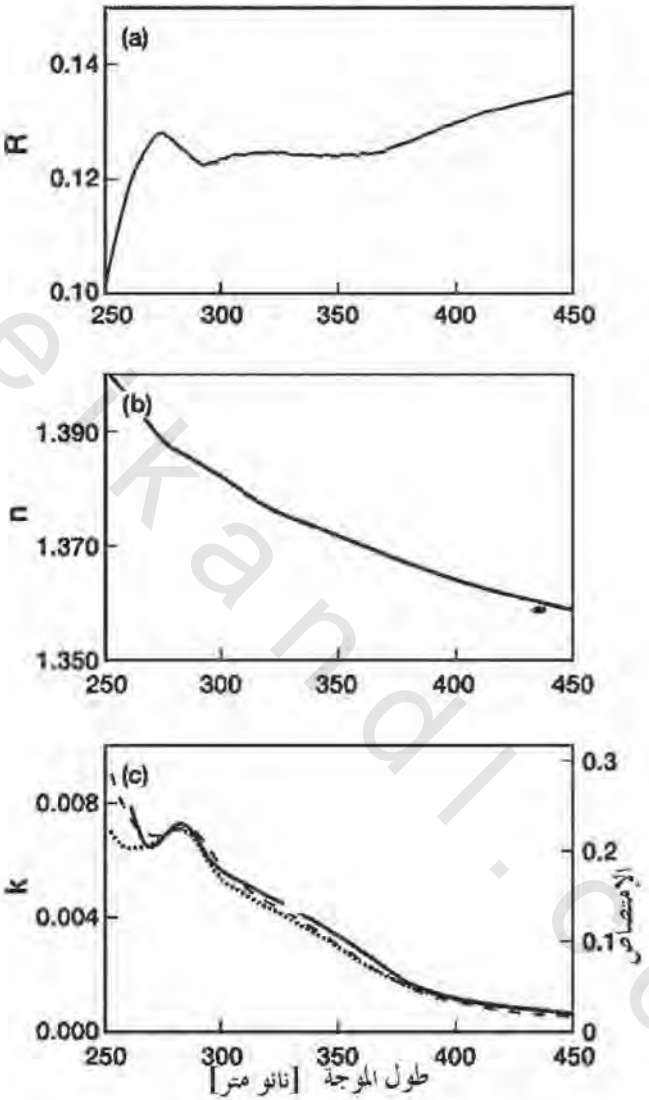
حيث K عدد صحيح موجب.

وهناك فرق حاسم بين تحليل K− K و MEM وهو أنه في السابق كنا نتعامل مع لوغاريتم الانعكاسية، في حين نتعامل في MEM مع الانعكاسية نفسها

وبالتالي، يمكننا تجنب التفرد الذي يظهر مع اللوغاريتم عندما يساوي الإحداثي الأفقي العقدي الصفر.

نبين في الشكل رقم (٢,٧) الانعكاس و معامل الانكسار العقدي لمحلول مياه الليغنين، التي تتواجد في عملية إنتاج لب الخشب لإنتاج الورق. محلول مياه اللغنين هو كثيف جدا ضوئيا ، والذي يعني أنه يمكن استخراج معامل الانكسار العقدي الصافي من قياس الانعكاس فقط . يتم استخراج معامل الإنكسار العقدي من طيف الانعكاس باستخدام تحليل MEM الموصوف أعلاه. يسبب تشتت الجسيمات، والتي قد تكون موجودة في السائل تكون نافذة فحص الموشور في كثير من الحالات معرضة للتلوث مع الزمن. في بعض الأحيان ممكن تقدير الانعكاس الصحيح بنمذجة التلوث كالذي أُجري من أجل سوائل اللب [12، 13]. لحسن الحظ يمكن عادة إزالة طبقة التلوث عن طريق غسل نافذة الفحص بالأمواج فوق الصوتية.

نختم هذا القسم بعد المعالجة النظرية الطويلة بعض الشيء أعلاه بالإشارة إلى أن المفهوم الأساسي لمقياس الانكسار يوفر (الشكل رقم ٢,٤) مخطط جهاز لنظام متعدد القياس. من الممكن الاستفادة من الموشور العاكس الذي يسمح بقياس نفاذية وانعكاسية وتشتت ضوء من عينات سائل منخفض أو مرتفع العكر بالإضافة إلى إمكانية استخدام تدوير الاستقطاب الضوئي لقياس النشاط الضوئي للسائل. كما أنه يمكن الحصول بواسطة مقياس العاكسية على معلومات عن معامل الانكسار العقدي لأجسام صعبة للغاية مثل الأحبار المستخدمة في المطابع [14، 15]، وكذلك عن الانكسار المزدوج للأصباغ المستخدمة في صناعة الورق [16] ميزة هذا النوع من المقياس الطيفي المتعدد الوظائف أنه يمكن للمرء تجنب المشاكل العملية في التطبيقات المختلفة، والمعايرة، والتكاليف، والصيانة، والوقت المستهلك، ومتطلبات المكان.



الشكل رقم (٢,٧). (أ) الانعكاس و (ب) معامل الانكسار الحقيقي، و (جـ) معامل الانكسار التخيلي لمحلول ماء اللغنين.

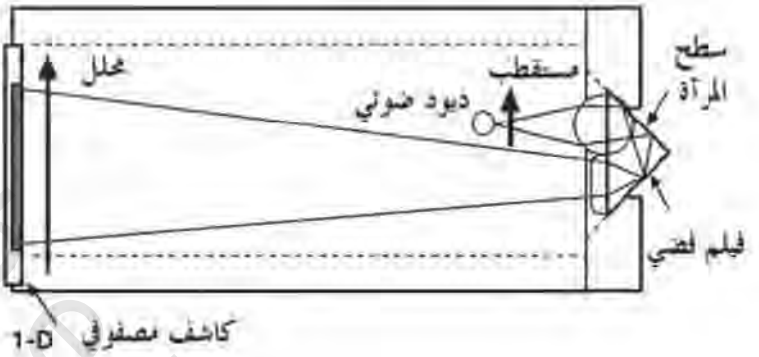
obeikandl.com

مقياس طيف رنين البلازمون السطحي
Spectrometer Surface Plasmon Resonance

يمكن توليد اهتزاز بلازمي في النمط السطحي باستخدام منشور، أحد وجوهه مغطى بطبقة معدنية رقيقة، وليزر كمصدر ضوئي. إذا تم اختيارالنفاذية العقدية للطبقة المعدنية الرقيقة ولعينة السائل بشكل صحيح، ممكن أن يحرض رنيناً بلازمياً سطحياً (SPR) *surface plasmon resonance* من أجل طول موجي ثابت عند زاوية أكبر من الزاوية الحرجة للانعكاس.يحدث الرنين البلازمي السطحي SPR عند تطابق العدد الموجي للحقل الموجي الساقط الموازي للسطح مع العدد الموجي العقدي لبلازما السطح وإن وصفاً مفصلاً عن فيزيائية الرنين البلازمي السطحي SPR يمكن إيجاده في [17].

يبلغ عادة سمك طبقة المعدن الرقيقة حوالي ٥٠ نانومترا. تستخدم عادة طبقة رقيقة من الفضة في التجارب المخبرية بفضل القوة النسبية لإشارة الرنين البلازمي السطحي، بينما تفضل طبقة رقيقة من الذهب في الحساسات التجارية. تستخدم حساسات الرنين البلازمي السطحي التجارية تركيبة كريتشمان Kretchmann [18] وحزمة شعاع مركزة على السطح البيني بين العينة والموشور [19]. يوفر الشعاع المركز تلقائيا مجالاً واسعاً من زوايا سقوط الأشعة الضوئية، وبالتالي ليس هناك حاجة لتدوير منشور الفحص. من الواضح أن مجال تغيير معامل الانكسار محدود بحجم مخروط الضوء الساقط ومعامل انكسار الموشور الفاحص. مع ذلك، عادة ما يقدر مجال تغير معامل الانكسار (تغيير التركيز) لسائل معين ويؤخذ في الاعتبار عند تركيب حساس الرنين البلازمي السطحي SPR . يستخدم كاشف ضوئي، أو مصفوفة كواشف أو CCD كاميرا للكشف عن التباين المكاني للتراجع في شدة الضوء المنعكس.

نظهر في الشكل رقم (٢,٨) رسماً تخطيطياً لحساس الرنين البلازمي السطحي.



الشكل رقم (٢,٨). رسم تخطيطي لحساس الرنين البلازمي السطحي.

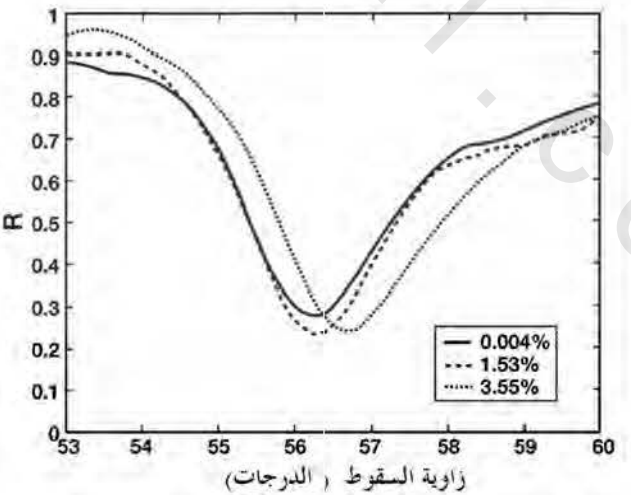
تتضمن قائمة الأنواع المختلفة لتطبيقات حساس الرنين البلازمي السطحي، من بين أمور أخرى، قياس الخصائص الضوئية وسماكة الطبقات المعدنية الرقيقة وامتزاز جزيئات الغاز، وفحص العقاقير، وتطبيقات المواد الغذائية، و شحن المواد الملونة المستخدمة في الورق، الطلاء وغيرها من قطاعات الصناعة، حيث تلعب السوائل والأصباغ دورا هاما. يمتلك سطح المعدن في بعض التطبيقات ميزة خاصة بحيث يتم تعديل الملمس عن طريق إدخال طبقة دهن ثنائية الامتصاص بمشاركة البوليمرات وغيرها، و هذا أمر مهم لا سيما في مراقبة التفاعلات البيولوجية الحيوية حيث يمكن قياس السائل في إطار عملية التدفق في خلية تدفق مقترنة مع رأس حساس رنين بلازمي سطحي [20]. يفيد مثل هذا المخطط، على سبيل المثال، في رصد حركات الامتزاز البروتيني للمواد الحيوية. و هناك اتجاه آخر لحساس الرنين البلازمي السطحي في البحث عن البروتينات و التفاعلات البروتينية في ظروف انخفاض الجاذبية في محطة الفضاء[21]. أُنجز حساس الحمض النووي DNA [22] والذي يعتمد على حساس الرنين البلازمي.

التطبيق الأكثر تقليديا لحساس الرنين البلازمي هو قياس معامل انكسار السائل. يستند تحليل معامل انكسار العينة إلى الصيغة التالية :

$$\omega n_3 \sin\theta_{sp} = \sqrt{\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}} \qquad (٢,٢٤)$$

تمكن هذه الصيغة من الحصول على معامل انكسار السوائل عند أحد أطوال موجة الليزر، أو عند مجموعة منفصلة للأطوال الموجية عن طريق ضبط زاوية السقوط.

يوضح الشكل رقم (٢,٩) النقاط الدنيا لمنحنيات الانعكاس لعينات متجانسة من الحليب. تحوي العينة الأولى ٠,٠٠٠٤٪ من الدهون، و٣,٤١ بروتينات، و ٤,٩٦٪ لاكتوز ، و تحوي العينة الثانية ١,٥٣٪من الدهون، و ٣,٤١ بروتينات، و ٤,٨٧٪ من اللاكتوز، وتحوي العينة الثالثة ٣,٥٥٣٪من الدهون، ٣,٥٧ بروتينات و ٤,٧٤٪ لاكتوز. تحتوي كل هذه العينات على ماء وكميات صغيرة من المكونات الأخرى. بعد المجانسة أصبح حجم جسيمات الدهون أقل من واحد ميكرون وجزيئات البروتين حتى لأصغر من ذلك. يمكن أن نلاحظ من الشكل رقم (٢,٩) أن موقع القيمة الدنيا و كذلك نصف عرض المنحني مُعرض للتغيير بوصفه تابعا لنسبة حجم الدهون في الحليب.



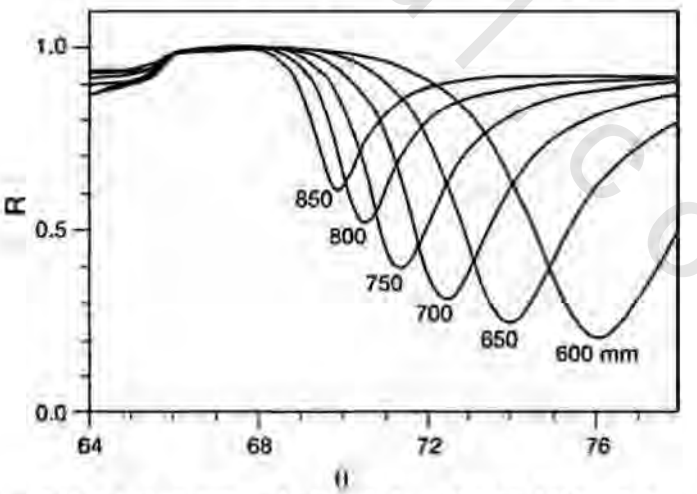
الشكل رقم (٢,٩). النقاط الدنيا للرنين البلازمي السطحي SPR التي تم الحصول عليها للحليب كدالة في حجم تركيز الدهون[23].

عادةً، يعتمد تحسس تحليل منحنى الانعكاس في الرنين البلازمي السطحي SPR على رصد قاع الرنين عند الزاوية θsp، والتي تزاح لأطوال موجية مختلفة بفضل تشتت الضوء في السائل، والطبقة المعدنية الرقيقة ومادة الموشور في موجات المادة. من المهم أن يكون النظام مستقرا حراريا خلال القياس لأن أي تدرج صغير في الحرارة قد يحفز تغييراً في موضع زاوية الرنين.

يمكننا الاستفادة من مقياس الانكسار في حالة التحليل الطيفي للرنين البلازمي السطحي، بشكل مماثل لتلك التي تم وصفها في الفقرة ٢-٣-٢ ولكن يُغطى وجه الموشور، الذي هو على اتصال مع السائل، بطبقة معدنية رقيقة. يتم الآن تثبيت زاوية السقوط بينما يتم تفحص الطول الموجي. يمكن الحصول على بصمات مختلفة الأصناف خلال تسجيل الطيف. هذه هي الميزة الرئيسية للتحليل الطيفي للرنين البلازمي السطحي SPR، بالإضافة للتحسس للتغيرات الصغيرة في تركيز السائل. تظهر في شكل (٢,١٠) النقاط الدنيا للرنين البلازمي السطحي SPR التي تم الحصول عليها من المياه لأطوال موجية مختلفة.قد يظهر في حالة امتصاص السوائل غموض في موقع أدنى نقطة للرنين البلازمي السطحي SPR وقمة امتصاص وحيدة [24].

يمكن أن تتولد البلازما السطحية أيضا من الجزيئات المعدنية المرسخة في مادة عازلة. لذلك لايعتمد التفاعل بين موجات الضوء على استخدام الموشور كرابط. مؤخرا جدا، أصبح البحث في البنية النانوية واحدا من أهم المجالات في تقنية علوم الحياة. أحد أهم المجالات الجديدة هو النانو الطبي حيث يتم تطوير أجيال جديدة من الوسائل التشخيصية والعلاجية للسرطان، والتي سوف تعمل على تحسين هائل لنتائج السرطان، بمساعدة تقنية النانو. و بعبارة أخرى سوف تستخدم جسيمات نانوية، مثل قشور الذهب النانوية، ونقاط الكم، وما إلى ذلك لاستهداف الأنسجة و التحسس والتصوير، و أيضا في العلاج الموضعي.

ميزة جسيمات النانو هي في استخدام جرعات أقل. يمكن استخدام كرات الذهب النانوية مقترنة مع DNA أو مجسات البروتين في تشخيص المقادير الضئيلة من البروتينات التي تظهر في حالة السرطان وأمراض القلب والأوعية الدموية، مرض الزهايمر، وما إلى ذلك من الأمراض. الخاصية الفريدة لكريات الذهب النانوية هي في إمكانية مراقبة البروتينات من خلال الظواهر الضوئية . وعادة ما تكون نقاط الكم عبارة عن أشباه موصلات بمقاييس نانومترية مع شرائط تألق. وهي تمتص الضوء في حزمة طيف ضيقة إلا أنها تشع بأطوال موجية طويلة في مجال الأشعة تحت الحمراء. يمكن أن تخترق نقاط الكم Quantum dots ذات الغطاء البروتيني الخلايا لأن الخلايا تعتبرها بروتينات. الجانب المشترك مع جسيمات النانو هو أن خصائصها الضوئية تعتمد على حجمها وشكلها، وبيئتها. يتركز التحليل الطيفي الرنيني البلازمي السطحي SPR في التشخيص الطبي الذي يستند على استخدام حساس نانوي قيد التطوير [25]. في حالة استخدام عدد كبير من جسيمات النانو في الأدوية قد تكون السمية النانوية مشكلة.



الشكل رقم (٢,١٠). النقاط الدنيا للرنين البلازمي السطحي SPR للمياه عند أطوال موجية مختلفة. خطوة في المنحنيات بالقرب من٦٥° تعود إلى الانعكاس الكلي

قام فارتيانن Vartiainen وآخرون [26] بتحليل حالة قمم امتصاص متعددة لجسيمات النانو العازلة، والتي هي في مصفوفة المياه، تظهر في وقت واحد مع النقطة الدنيا للرنين البلازمي السطحي SPR حُلِّلت من قبل بيانات الانعكاس بمساعدة MEM. من الممكن استخراج معامل الانكسار العقدي من معطيات الرنين البلازمي السطحي SPR وذلك من المعادلات التي تم الحصول عليها باعتبار انعكاس فرينل المتعدد في الطبقات الرقيقة المتعددة الواقعة بين سطحين بينيين من الأوساط المادية (السائل والموشور) ومع معاملات انكسار عقدية مختلفة، على التوالي. تعتمد الآلية لمثل هذا التحليل على الإنعكاس.

$$R_p(\theta) = \left| \frac{r_{\mathrm{pm}}(\theta) + r_{\mathrm{ml}}(\theta)\exp[2iA_z(\theta)d]}{1 + r_{\mathrm{pm}}(\theta)r_{\mathrm{ml}}(\theta)\exp[2iA_z(\theta)d]} \right|^2, \qquad (٢,٢٥)$$

حيث r_{pm} هو معامل الانعكاس العقدي البيني لموشور– معدني و r_{ml} هو معامل الانعكاس عند السطح البيني للطبقة الرقيقة المعدنية – السائل، d هي سماكة الطبقة الرقيقة المعدنية و A_z هي المركبة القياسية للشعاع الموجي بجهة العمودي على طبقة المعدن الرقيقة. وعلاوة على ذلك، فإن

$$r_{\mathrm{pm}} = \frac{\frac{A_{z,\mathrm{prism}}}{\varepsilon_{\mathrm{prism,r}}} - \frac{A_{\mathrm{zm}}}{\varepsilon_{\mathrm{mr}}}}{\frac{A_{z,\mathrm{prism}}}{\varepsilon_{\mathrm{prism,r}}} + \frac{A_{\mathrm{zm}}}{\varepsilon_{\mathrm{mr}}}} \qquad (٢,٢٦)$$

و

$$r_{\mathrm{ml}} = \frac{\frac{A_{\mathrm{zm}}}{\varepsilon_{\mathrm{mr}}} - \frac{A_{z,\mathrm{liq}}}{\varepsilon_{\mathrm{liq,r}}}}{\frac{A_{\mathrm{zm}}}{\varepsilon_{\mathrm{mr}}} + \frac{A_{z,\mathrm{liq}}}{\varepsilon_{\mathrm{liq,r}}}} \qquad (٢,٢٧)$$

openkanal.com

حيث $\varepsilon_{prism,r}$ هي السماحية النسبية للموشور، و ε_{mr} السماحية النسبية العقدية لطبقة المعدن الرقيقة (عادة تستخدم معظم السماحية في تحليل البيانات) و $\varepsilon_{liq,r}$ النفاذية النسبية المطابقة للسوائل أو الغاز. ويرد عدد من التعابير

$$A_{zj} = \left[\varepsilon jr \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 - 2A_x^2\right]^{1/2}, \quad (٢,٢٨)$$

$$A_x = n_{\text{prism}} \frac{\omega}{c} \sin\theta. \quad (٢,٢٩)$$

قبل أن تغلق هذه الفقرة يمكن أن نؤكد أيضا أن تستغل بيانات الرنين البلازمي السطحي SPR في الكشف عن سمك الطبقة المعدنية الرقيقة على وجه الموشور. وهذا أمر مهم ليس فقط في مجال البحوث الأساسية ولكن في التطبيقات حيث سماكة الطبقة المعدنية معرضة للاهتراء. على سبيل المثال، يمكن أن يكون الاهتراء بسبب التدفق الصفائحي أو من تدفق الجزيئات الصلبة العكرة التي تمر في نافذة الفحص، أو بسبب التآكل الكيميائي. تسمح مراقبة الطبقة المعدنية الرقيقة لقياس معايري أفضل للرنين البلازمي السطحي SPR .

(٢,٤) قياس الانعكاس المنتشر من الأوساط المسامية
Measurement of Diffuse Reflection from Porous Media

التفاعل الضوئي مع الأوساط المسامية معقد. إذ تنشأ مضاعفات من التشتت المتعدد للضوء (نظرية Mie للتشتت غير صالحة) والموقع العشوائي، والأشكال الهندسية المختلفة ومعاملات الانكسار العقدية للجزيئات التي تشكل الأوساط المسامية. وهناك مثال بسيط للوسط المسامي وهو الورق. الورق لديه شبكة ألياف، وألياف ناعمة، ولب ، وأصباغ. يظهر نقل الانتشار و / أو لانعكاس الضوء بسبب مسامية الوسط. يوفر انتشار الضوء بيانات طيفية للعينة. ويمكن للمرء استخدام مقياس

زاوي ضوئي (المطياف) *Photogoniomeetr* للكشف عن تشتت الضوء إلا أن مثل هذا الجهاز مرهق للاستخدام ومكلف نوعا ما. يتم عادة الكشف عن انتشار الضوء باستخدام المحلل الطيفي الضوئي، والذي يتضمن كرة دمج. تثبت زاوية سقوط الضوء عادة قرب عامود السقوط الرأسي. من الممكن أيضا قياس المركبة المنعكسة للضوء بواسطة كرة الدمج . أصبحت مقاييس التحليل الطيفي الضوئية المحمولة بمصادر ضوء أبيض بواسطة كرة الدمج متوفرة، ويمكن أن تستخدم هذه المقاييس الطيفية للكشف عن لون الجسم أيضا.

في حالة عينات سميكة، من المعقول استخدام طريقة قياس انعكاس الانتشار. ومن الأمثلة على نشر الأجسام السميكة والخفيفة، أقراص المستحضرات الدوائية وكومة من الأوراق والسيراميك وهلم جرا، والتي يمكن تفتيشها باستخدام انتشارالضوء. نركز هنا على فحص الورق ببعض التعمق. الكدر (العتامة) هو عامل حاسم بالنسبة للورق، وخاصة لحزمة ورق والتي تنتج لأغراض الطباعة. يكون الكمد مهما في تمييز نوعية الصحف والمجلات والكتب. يعني ارتفاع الكمد أن المرء لا يستطيع تمييز الطباعة على الجانب الآخر من الورق. من الواضح أن ارتفاع الكمد (ارتفاع اللانفذية) هومقياس لجودة ورق الطباعة. يعتمد الكمد على السمك، ومعامل انكسار الأصباغ و سطوع الورقة. يمكن زيادة سطوع ورقة باستخدام أداوت التبييض. تؤخذ قياسات الكدر الروتينية من المنتجات في مختبرات مصانع الورق. ويستند معيار ايزو لكدر الورقة على انتشارالضوء الساقط الذي يوصى للكشف عنه في زاوية صفر (D/0°) يتم تعريف ايزو التعتيم ونسبة الانعكاس

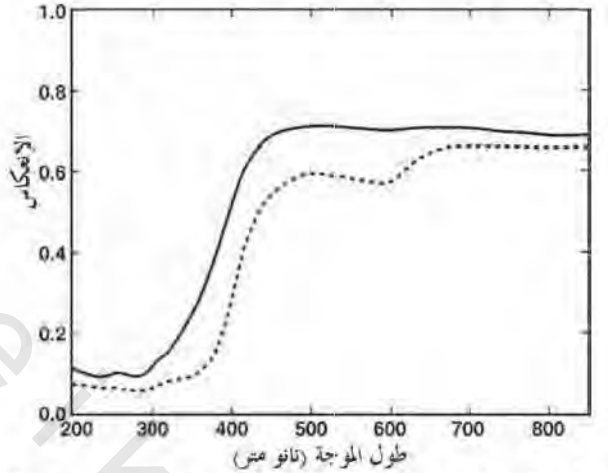
$$OP = \frac{R_o}{R_\infty} \qquad (٢,٣٠)$$

حيث R_0 هو الانعكاس المكتشف عن ورقة واحدة (الخلفية سوداء) وR_∞ هو الانعكاس المكتشف عن حزمة من الأوراق. رؤية الإنسان، أي منحنى استجابة العين، مهم لمظهر كَمَدْ ورقة.

وقد استخدم نموذج ابتكرته كوبلكا Kubelka ومونك Munk (K-M) [27] لوصف كدر الورق والأوساط المسامية الأخرى. يمكن إيجاد الوصف التفصيلي للنموذج (K-M) واشتقاق علاقاته في [28]. في الصيغة (K-M) ترتبط نسبة الامتصاص ومعاملات التشتت، K/S، مع R_∞ على النحو التالي :

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \qquad (٢,٣١)$$

المعادلة (٢,٣١) هي الأساس، على سبيل المثال، في القياس الضوئي لرطوبة الورق. يعتمد الكشف عن الرطوبة أساساً على استخدام منطقة ذروات شكل طيف الأشعة تحت الحمراء في المياه. يجب الانتباه لانقطاع طيف الانتشار في حالة الأجسام المسامية المفلورة. نبين في الشكل رقم (٢,١١) طيف انعكاس الانتشار المكتسب من ورقتين مختلفتين تم الحصول عليهما من مصنع للورق. و يتضح من الشكل رقم (٢,١٠) أنه ممكن أن تسبب أصناف ورق مختلفة هيئات أطياف مختلفة للورق. و تكون هذه البيانات قيّمة، على سبيل المثال، في بحث وتطوير المنتجات الورقية. ويعرض الشكل رقم (٢,١٢) جهاز مختبر متعدد الأنماط حديث لمصانع الورق. هناك العديد من أنماط قياس ميكانيكية وضوئية في الرأس الحساس الشكل رقم (٢,١٢)، من بين أمور أخرى، ككدر الورق.



الشكل رقم (٢,١١). الانعكاس المنتشر من ورقتين مختلفتي الدرجات.

الشكل رقم (٢,١٢). رأس قياس لجهاز متعدد الوظائف لمختبرالورق من أجل جودة الورق (الصورة مأخوذة بالإذن من شركة ميتسو للأتمتة Metso Automation).

(٢,٥) حول تقدير الثوابت الضوئية للأوساط المسامية

On Estimation of Optical Constants of Porous Media

يشكل التشتت المتعدد للضوء مع الأوساط المسامية مثل الورق عادة مشكلة كبرى. إذ تكون النماذج البسيطة لتشتيت الضوء عادة غير كافية للوصف الدقيق

للتفاعل الضوئي مع الأوساط المسامية. ومع ذلك، هناك رغبة في الحصول على معلومات أيضا عن الثوابت الضوئية من هذه الوسائط. يمكن للمرء أن يحاول الاستفادة من نظرية الوسط الفعال لتقييم الثوابت الضوئية في الحالة التي تكون فيها المسام أو المتضمنات ضمن المضيف صغيرة جدا لدرجة أن تشتت الضوء لا يكاد يذكر، مثل معامل الانكسار العقدي الفعال للوسط. ممكن أخذ معلومات عن معامل الانكسار العقدي الفعال عن طريق قياس الانعكاس والنفاذية. ويستند النموذج الكلاسيكي الذي يتم استخدامه غالبا على نظرية الوسط الفعال التي ابتكرها بروجيمان Bruggiman [29]. يجب أن يعرف المرء في هذا النموذج مسبقا النسبة المولية للمسام في الغشاء الخليوي، ويهمل قطر المسام. النموذج هذا هو الأكثر ملاءمة لتحليل البيانات الضوئية للأوساط ذات البنية النانومترية. حيث تكون السماحية العقدية الفعالة لوسط بروجيمان في حالة المسامات الكروية في وسط بمكونين، على النحو التالي:

$$f_h \frac{\varepsilon_h(\omega) - \varepsilon_{\mathrm{eff}}(\omega)}{\varepsilon_h(\omega) + 2\varepsilon_{\mathrm{eff}}(\omega)} + f_i \frac{\varepsilon_i(\omega) - \varepsilon_{\mathrm{eff}}(\omega)}{\varepsilon_i(\omega) + 2\varepsilon_{\mathrm{eff}}(\omega)} = 0, \qquad (٢,٣٢)$$

حيث ε_h و ε_i هما السماحيات العقدية للمركبتين، على التوالي. تحقق الكسور المولية للمركبتين العلاقة $f_h + f_i = 1$. إذا كان شكل المسام يختلف عن الكرة (٢,٣٢)، فإنه يمكن تعميمها على النحو التالي [30]

$$f_h \frac{\varepsilon_h - \varepsilon_{\mathrm{eff}}}{\varepsilon_{\mathrm{eff}} + g(\varepsilon_h - \varepsilon_{\mathrm{eff}})} + f_i \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_{\mathrm{eff}}}{\varepsilon_{\mathrm{eff}} + g(\varepsilon_i - \varepsilon_{\mathrm{eff}})} = 0. \qquad (٢,٣٣)$$

حيث g هو عامل الشكل، والذي يساوي ١/٣ المسام الكروية. يمكن حل السماحية الفعالة من (٢,٣٣) على النحو

$$\varepsilon_{eff} = \frac{-h + \sqrt{h^2 4g(1-g)\varepsilon_i \varepsilon_h}}{4(1-g)}, \quad (٢,٣٤)$$

حيث

$$h = (g - f_i)\varepsilon_i + (g - f_h)\varepsilon_h. \quad (٢,٣٥)$$

يمكن تعميم هذا المفهوم لتطبيقه على الأوساط المادية لنظم متعددة الأطوار ومتباينة الخواص. للأسف نموذج الوسط الفعال لبروجيمان غير صالح للتطبيق لعدد كبير متنوع من المنتجات المسامية، حيث لا يمكن أن تطبق نماذج الوسط الفعال المختلفة البسيطة. و مع ذلك، هناك نموذج تقريبي آخر يمكن من تقييم الثوابت الضوئية الفعالة للأوساط المشتتة للضوء و يستند على شروط وينر Wiener [9] لنظام متعدد الأطوار والتي هي على النحو التالي:

$$\frac{1}{\sum_{j=1}^{J} \frac{f_j}{\varepsilon_j}} \le \varepsilon_{eff},$$

(٢,٣٦)

$$\varepsilon_{eff} \le \sum_{j=1} f_j \varepsilon_j,$$

حيث من الممكن أن تكون السماحية ε_j عدد عقدي. بما أن كسور الملء تحقق الشرط $\sum_j f_j = 1$ فإن f_js تشكل نظام إحداثيات الجاذبية، الذي يفيد في تقدير السماحية الفعالة لمكونات متعددة المركبات [31].

النقطة الأساسية في حدود وينر هي في اعتبار الوسط كحالتين متناقضتين أي كمكثفات ذات عوازل متوازية أوعوازل تسلسلية .يمكن أن تقترب مثل هذه المعالجة بشكل وثيق من القيود العليا أوالسفلى لمعامل انكسار الأوساط الفعالة، و المعتمدة على الطول الموجي وإشراكه فيها. وقد تجلى هذا في تقدير معامل انكسار قشرة كروية من بوليمر مشترك متمركز، وهو الصباغ البلاستيكي لصناعة الدهان و صناعة الورق [32]، ولتقدير الخصائص الضوئية للجسيمات النانوية للطب النانوي [33].

(٢,٦) الأطياف الضوئية اللاخطية
Nonlinear Optical Spectroscopy

في حالة الطيف الضوئي الخطي، شدة ضوء مجس الحساس هي من الضعف بمكان بحيث إن الخصائص الضوئية للوسط لا تتغير كدالة مع سعة المجال الضوئي. ومع ذلك، إذا استخدمنا أشعة ليزرية عالية الكثافة كمصادر ضوئية فإنه من الممكن ملاحظة بشكل ظاهر اعتماد الخصائص الضوئية للوسط على شدة الضوء وبالتالي، يجوز لنا استخدام مثل هذه الليزرات لدراسة الخصائص الضوئية غير الخطية للأوساط المادية. ويفتح نافذة واسعة نسبيا لإمكانية الحصول على أنواع مختلفة من المعلومات عن الوسط الذي يتعين تفتيشه، وذلك لأن عدد أنواع العمليات غير الخطية المختلفة عال نوعا ما. ننصح القراء المهتمين بالعمليات الضوئية غير الخطية الرجوع إلى نص كتابي شين Shen [34] و بويد Boyed [35]. الليزرات القابلة للتوليف، حيث يمكننا فيها ضبط كلٍ من شدة الإشعاع والطول الموجي للإشعاع على حد سواء، تتيح لنا وسائل للحصول على الأطياف الضوئية غير الخطية. انتشرت حالياً ليزرات الفيمتوثانية لإجراء تجارب في مجال التحليل الطيفي الآني المميز بالزمن. للأسف، تكون الليزرات المستخدمة لقياس الطيف الضوئي غير الخطي في معظم الحالات مكلفة والأجهزة

التجريبية معقدة. ولذلك، قد يمضي وقت طويل قبل أن تنتشر هذه الأجهزة بشكل كبير للتحليل الروتيني للمواد في البيئات الصناعية. ومع ذلك، فهناك تقدم مستمر نحو أجهزة تشخيصية قيِّمة في مجال علوم الحياة. فقد طُوّر مجهر، يُستَخدم فيه تفاعل الضوء غير الخطي مع العينات البيولوجية. نعالج هنا فقط حالة التألق التي تنشأ بواسطة- امتصاص ثنائي الفوتون.

يمكن وصف تفاعل الحقل الكهربائي الضعيف أو القوي مع الأوساط المادية بمساعدة استخدام قابلية الوسط (χ) . هذه القابلية والتي ترتبط بالخصائص المجهرية للوسط، تأتي من مساهمتين وهما القابلية الخطية (χ_L) والقابلية غير الخطية (χ_{NL}) والآنف الذكر هو حاضر دائماً، ويرتبط ارتباطا وثيقا مع معامل انكسار الوسط العقدي. يمكن الحصول على معلومات عن هذا الأخير بوجود مجال كهربائي قوي فقط ووفقا للعمليات غير الخطية، فإن القابلية غير الخطية لها أقسام فرعية مثل الرتبة الثانية ($\chi^{(2)}$) و الرتبة الثالثة ($\chi^{(3)}$) ، و قابلية متعددة الرتبة ($\chi^{(n)}$) . توصف قوة التفاعل باستخدام الاستقطاب (P) للشحنات الكهربائية، والتي هي عادة الإلكترونات، على النحو التالي:

$$p = \chi^{(1)}E + \chi^{(2)}E^2 + \chi^{(3)}E^3 + ..., \qquad (٢,٣٧)$$

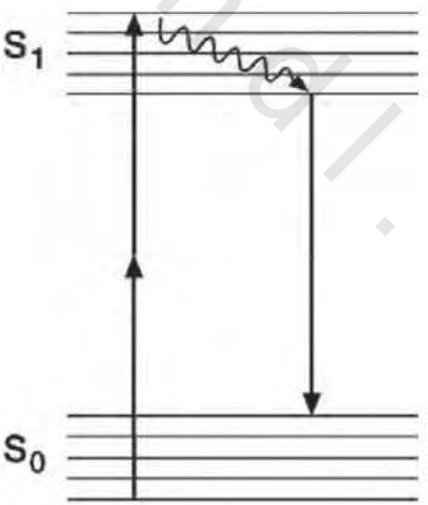
حيث E هي سعة الحقل الكهربائي. تظهر عمليات من الرتبة الثانية فقط من أجل أوساط حيث يكون التناظر المعكوس لدالة الجهد للإلكترونات مكسوراً. أحد التطبيقات الهامة للقابلية غير الخطية (القابلية من الرتبة الثانية) هو التحاليل السطحية على السطح البيني بين وسطين مختلفين. تظهر عمليات الرتبة الثالثة مع جميع المواد، أي التي لديها بنية متماثلة أو متباينة الخواص.

يتم التحكم بامتصاص ثنائي الفوتون من قبل القابلية غير الخطية من الرتبة الثالثة للوسط وفي هذه الحالة يجب تعديل قانون امتصاص بيير لامبرت Beer Lambertكما يلي [٩] :

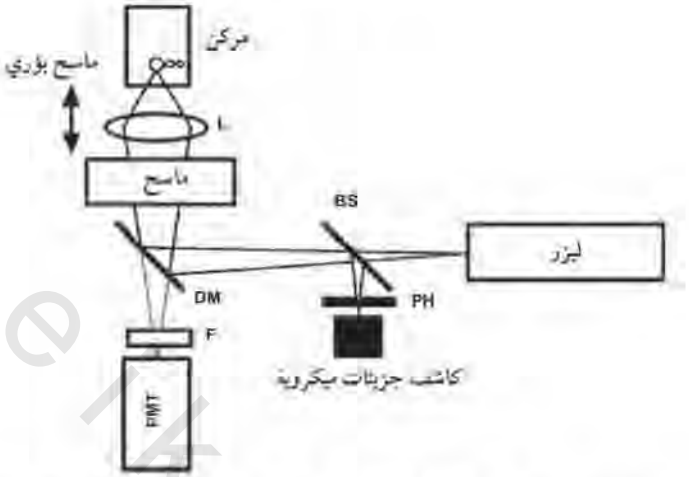
$$I = \frac{\frac{\mu}{\gamma}}{(1+\frac{\mu}{\gamma_{I_o}})e^{\mu t}-1}, \qquad (٢,٣٨)$$

حيث μ هي معامل الامتصاص الخطي، و γ هو معامل الامتصاص لامتصاص ثنائي الفوتون، الذي يعتمد على طول موجة الضوء.يوضح الشكل رقم (٢,١٣) الرسم البياني لطاقة إثارة وانبعاث ثنائي الفوتون. النقطة هي تزامن امتصاص لفوتونين في نفس المكان.

بتركيز الإشعاع الليزري، الذي تم اكتسابه من ليزر الحالة الصلبة، يمكن للمرء اختيار الحجم داخل الوسط حيث يحدث امتصاص ثنائي الفوتون غيرالخطي. ميزة هذه التقنية هي اهمال الامتصاص الليزري. قد تحدث الإثارة تألقاً في حامل اللون لثنائي الفوتون. وهكذا من الممكن القيام، على سبيل المثال، بفحص الألفة الحيوية بمساعدة



الشكل رقم (٢,١٣). إثارة وإشعاع فوتونين (ثنائي الفوتون).



الشكل رقم (٢,١٤). فحص الألفة الحيوية باستخدام تألق ثنائي الفوتون. BS هو مجزئ شعاع و PH ثقب صغير وD مرآة مزدوجة اللون وF مرشح، وPMT مضاعف ضوئي.

الإثارة ثنائية الفوتون [36]. يعتقد أن مثل هذا الجهاز له تطبيقات في الكشف عن العقار والاختبارات السريرية في مختبرات المستشفى. وإحدى مزايا هذا الجهاز هي عدم الحاجة لاستغراق الوقت في إعداد عينات الدم. نظهر في الشكل رقم (٢,١٤) رسماً تخطيطياً لجهاز ثنائي الفوتون الفلوري [36]، والذي يُمكن استخدامه في دراسات عدّ الخلايا للكشف عن الجسيمات في المصفوفة العكرة.

لدينا ملاحظة قبل أن نختم هذا الفصل مفادها أن التألق التقليدي، أي انبعاث الضوء من حاملات اللون عند طول موجي أعلى من طول موجة المثير، قد استُخدم في كل من علوم الهندسة وعلوم الحياة للكشف عن الأوساط المادية العضوية. تطورت بقوة الأجهزة التجارية التي تعتمد على التألق في مجال فحص العقاقير. كلمة السر في فحص العقاقير هي الإنتاجية العالية.

(٢,٧) خلاصة ونتائج
Conclusion

التحليل الطيفي الضوئي تقنية راسخة. مع ذلك، فهناك تطور قوي لأجهزة قياس التحليل الطيفي الضوئي صغيرة الحجم وغير مكلفة لفحص المواد في الصناعة وعلوم الحياة على حد سواء. ستكون هناك تحديات كبيرة أمام المحلل الطيفي الضوئي، وخاصة في مجال رصد تلوث البيئة الذي تسببه الصناعة والمجتمع. يعتقد أن المحلل الطيفي الضوئي سوف يوفر على الأقل حلا جزئيا لرصد حالة البيئة. يمكن للمرء أن يفهم بسهولة أنه نتيجة لتغير المناخ، تكون نوعية الهواء ومياه الشرب والمسطحات المائية مثل البحيرات والأنهار و المياه الساحلية هي بالفعل مشكلة كبيرة. أجهزة الاستشعار على أساس التحليل الطيفي لمراقبة نوعية المياه. في الوقت الفعلي هي بالفعل في الأسواق. الاتجاه المستقبلي سيكون بوضع الحساسات الضوئية المتينة في أماكن بعيدة، وذلك باستخدام التحليل الطيفي، بينما يتحقق تأمين استهلاك الطاقة للحساس سواء باستخدام الخلايا الشمسية أو طاقة الرياح أو كلتيهما .توفر أجهزة الاستشعار هذه معلومات عن نوعية المياه في الوقت الفعلي لاسلكياً باستخدام تقنية متعلقة بالهواتف الخلوية. تصل تحذيرات مبكرة إلى الهاتف الخليوي لأشخاص ذوي العلاقة، ففي حالة الطوارئ يمكن أن تصل رسالة نصية إلى هواتف جميع الأشخاص الذين يمكن أن يتأثروا بالماء الملوث.

يتم في المستقبل تطوير نوع من الآلات الميكروية لمقاييس التحليل الطيفي صغيرة الحجم و التي يمكن أن تُرسل، (على سبيل المثال) مع المياه المعالجة صناعياً لغرض الاستشعار، وقد يتلاشى أي واحد من الحساسات بمجرد انتهاء دورة العمل، ستحسن مراقبة العملية في الوقت الحقيقي. و سيكون دور الحساسات الموثوق بها لفحص نوعية المياه حاسماً جدا في حالة وجود دورة مياه مغلقة، والتي من شأنها الحد من الاستخدام الحالي للكميات الهائلة من المياه في بعض الصناعات التحويلية.