الأجهزة

Instruments

1:3 مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية

UV- Vis Spectrophotometer

طيف امتصاص الأشعة فوق البنفسجية أو المرئية عبارة عن مخطط بياني يوضح العلاقة بين طاقة الإشعاع والطول الموجي، وتمثل الطاقة على المحور الصادي والطول الموجي على المحور السيني وتقاس مواقع أشرطة الامتصاص بالنانومتر (أو الميكرومتر) فى حين تقاس ارتفاعاتها بالنسبة المئوية للطاقة النافذة أو الطاقة الممتصة. يطلق على الجهاز الذي يستخدم للحصول على هذا الطيف المطياف.

الوحدات الأساسية التي يتكون منها أي مطياف هي:

1- مصدر إشعاع يغطى المنطقة المطلوبة **Source of Radiation**.

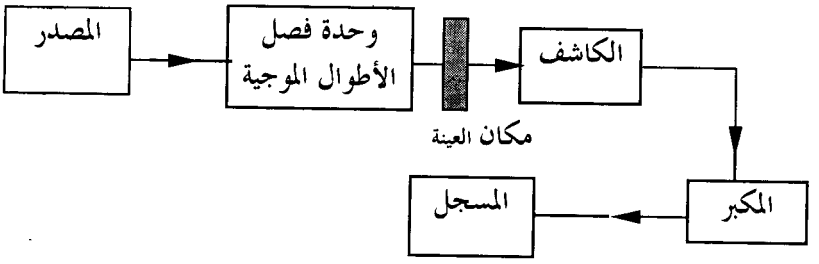
2- وسيلة لاختيار شريط ضيق من الأطوال الموجية والوحدة المستخدمة لذلك تسمى وحدة فصل الأطوال الموجية **Monochromator**.

3- حوامل لحمل خلايا العينات في مسار حزمة أشعة وحدة فصل الأطوال الموجية **Holders for Sample Cells**

4- وحدة أو وحدات قادرة على قياس شدة حزمة الأشعة النافذة من خلال العينات وهذا ما يسمى الكاشف وهو عبارة عن كاشف ضوئي **P hotodetector**.

5- وحدة تسجيل الكميات المقاسة **Display and Chart Read out**.

الرسم التخطيطي لمكونات المطياف وحيد الحزمة الضوئية مبين بالشكل (45).



شكل (45) : الوحدات الأساسية لمطياف الأشعة فوق البنفسجية.

مصدر الإشعاع Source of Radiation

يستخدم مصدر الإشعاع في مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية ليغطى المنطقة من 200-800 nm.

يجب أن يتوفر فى المصدر شرطان: من الضروري أن يولد قدرة كافية وأن يكون خارجه مستقرا أي يجب أن لا تتغير قدرة المصدر على مدى أطواله الموجية.

مصادر الأشعة المرئية Sources of Visible Radiation

يستخدم مصباح فتيل تنجستن – هالوجين (فى غلاف من الكوارتز) كمصدر للضوء المرئي وهذا النوع من المصادر يستخدم في مدى الطول الموجي 320-2500 nm والطاقة المنبعثة من هذا المصباح تتناسب مع الأس الرابع لفرق الجهد المطبق Operating Voltage وهذا يعنى أنه لكي تظل الطاقة الخارجة مستقرة يجب أن يظل فرق الجهد المستخدم مستقرا تماما أيضا. تستخدم منظمات فرق الجهد الإلكترونية أو محولات الجهد الثابتة للتأكد من استقرار فرق الجهد.ومصابيح التنجستن–هالوجين التي تستخدم فى الوقت الحالي تحتوى على كمية صغيرة من اليود في غلاف من الكوارتز يحتوى على فتيل التنجستن. يتفاعل اليود مع التنجستن الغازي المتكون بالتسامي Sublimation مكونا WI_2 المتطاير Volatile. عندما تصدم جزيئات WI_2 الفتيل تتحلل وتعيد ترسيب التنجستن على الفتيل. وعمر مصباح التنجستن–هالوجين يساوى تقريبا ضعف عمر

مصباح فتيل التنجستن العادي. وكفاءة مصباح التنجستن–هالوجين عالية جدا، خارج هذا المصباح حتى الأشعة فوق البنفسجية، لذا فهو يستخدم في معظم أجهزة المطياف الحديثة.

مصدر الأشعة فوق البنفسجية Source of UV Radiation

يستخدم مصدر قوس الديوتيريوم Deuterium arc sources في المنطقة أقل من 320 nm ليبعث أو يشع طيفا مستمرا أقل من 400nm. وتستخدم فلترات خاصة في مسار الشعاع في حالة استخدام مصباح التنجستن – هلوجين الأقل من 400 nm. وهذه الفلترات مطلوبة لتقليل الأشعة المشتتة التي تصل إلي الكاشف والتي تسبب أخطاء في قيم الامتصاص. ينتج عن الإثارة الكهربائية للديوتيريوم أو الهيدروجين عند ضغط منخفض طيفا مستمرا للأشعة فوق البنفسجية ويتكون هذا الطيف نتيجة تكوين جزيء مثار يتحطم ليعطى صنفين من الذرات وأيضا فوتون الأشعة فوق البنفسجية كما هو موضح أدناه.

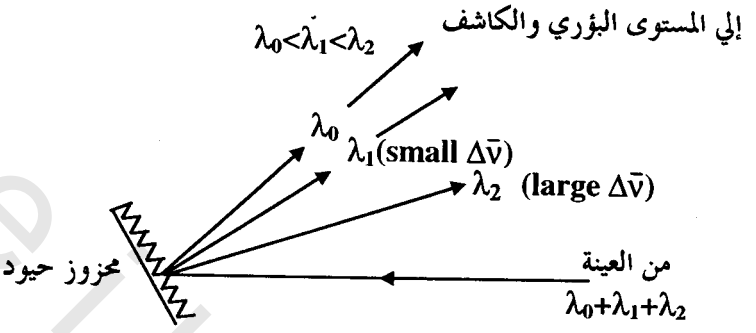
$$D2 = \text{Electrical energy} \text{ --- } D2^* \text{ ----} D' + D'' + h\upsilon$$

مصابيح الديوتيريوم والهيدروجين تبعث أشعة في المدى 160-375 nm وغلاف هذه المصابيح يكون من الكوارتز. وتصنع خلايا العينات من الكوارتز لأن الزجاج يمتص الأشعة ذات الأطوال الموجية أقل من 350 nm.

وحدة فصل الأطوال الموجية Monochromator

تعمل وحدة فصل الأطوال الموجية على اختيار شريط ضيق من الأطوال الموجية ليمر خلال خلية العينة. وفى معظم الأجهزة الحديثة يستخدم لهذا الغرض محزوز الحيود المبين في الشكل (46). أهم خصائص وحدة فصل الأطوال الموجية هي نطاق المرور Band Path أو اتساع الشريط أي مدى انتشار الأطوال الموجية الخارجة من شق الخروج لأي اتساع للشق. وأحد مساوئ محزوز الحيود هو إمكانية مرور رتب طيفية مختلفة من شق الخروج. ويستخدم عادة فلتر أحمر في طريق الضوء عندما يستخدم محزوز حيود لأعلى من 600 nm للتخلص من نفاذ الرتب الثانية والأعلى منها. هذه المشكلة لا توجد في الأجهزة التي كانت تستخدم فلترات ذات أشرطة ضيقة أو مناشير لاختيار

الأطوال الموجية، ولكن هذه تفتقد خاصية فصل الأطوال الموجية التي تتميز بها محزوزات الحيود.



شكل (46) : محزوز الحيود.

كل وحدات فصل الأطوال الموجية تتكون من المكونات التالية:

1- شق المدخل Entrance Slit

2- عدسة تجميع Collimating Lens

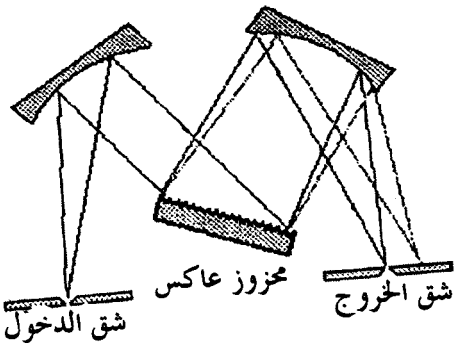
3- وحدة تفريق Dispersing Device. فى العادة منشور أو محزوز حيود.

4- عدسة لامة (مركزة) Focusing Lens

5- شق الخروج Exit Slit

تصل الأشعة متعددة الأطوال الموجية إلي وحدة فصل الأطوال الموجية من خلال شق الدخول. تتجمع الحزمة الضوئية ثم بعدئذ تصدم وحدة التفريق بزاوية ما. تنقسم الحزمة الضوئية إلي مركباتها من الأطوال الموجية بواسطة محزوز الحيود أو المنشور. وبتحريك عنصر التفريق أو شق الخروج، تترك أشعة ذات أطوال موجية معينة فقط وحدة فصل الأطوال الموجية خلال شق الخروج.

obeikandl.com



شكل (47) : كيفية فصل الأطوال الموجية بمحزوز الحيود.

خلية العينة Cuvettes or Cells

تصنع الخلايا من السيليكا للمنطقة فوق البنفسجية و من الزجاج أو البلاستيك في المنطقة المرئية. النوافذ البصرية تكون مصنفرة جيدا ومسطحة ومتوازية ومسار الضوء بين الأسطح الداخلية للنوافذ يكون ثابتا. والخلية التي تستخدم تكون **10 mm** (طول المسار) بسعة **3** إلى **4** cm^3 من المحلول. توجد أنواع كثيرة من هذه الخلايا مختلفة فى طول المسار والحجم.

الكاشف Detector

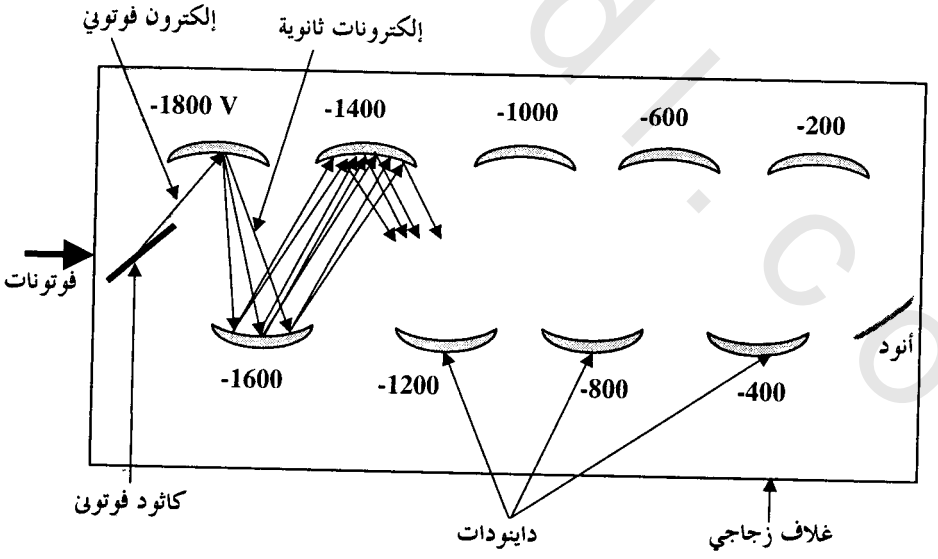
وظيفة الكاشف هي الاستجابة للأشعة الساقطة على أسطحه الحساسة وإعطاء إشارة كهربائية تتناسب مع شدة الأشعة ويستخدم نوعان من الكواشف في مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية.

الأنبوب المضاعف الفوتونى Photo Multiplier Tube (PMT)

يتكون الأنبوب المضاعف الفوتونى من كاثود فوتونى **Photocathode**، يبعث إلكترونات عندما تصدمه الفوتونات، سلسلة من الداينودات **Dynodes**، كل منها يبعث عددا من الإلكترونات الثانوية وكذلك أنود يجمع هذه الإلكترونات كإشارة خرج **Out Put Signal**. يصدم فوتون الأشعة فوق البنفسجية أو المرئية القادم من شق الخروج، الكاثود الفوتونى وهو عبارة عن سطح معدني دالة الشغل له منخفضة **Low Work Function** (وهى طاقة الشغل اللازمة لانفصال الإلكترون من الطبقة

الحساسة ضوئيا) حتى يسهل انفصال الإلكترونات عند امتصاصها الفوتونات، إذا كانت طاقة الفوتون أكبر من دالة الشغل ينبعث الإلكترون من الكاثود، ويبين الشكل (48) مكونات الأنبوب.

تحتوى الأنبوب على عدد كبير من الإلكترودات (داينودات Dynodes) وهى إلكترودات مهمتها الأساسية إصدار إلكترونات ثانوية. فعندما تسقط الفوتونات على سطح الكاثود تتحرك الإلكترونات إلي الإلكترود الأول ونتيجة لاصطدام الإلكترونات بالإلكترود الأول ينبعث عدد من الإلكترونات الثانوية، وهذه إلكترونات تتحرك بدورها إلي الإلكترود الثاني نتيجة لفرق الجهد الإضافي بين الإلكترود الأول والإلكترود الثاني، ويؤدى اصطدام الإلكترونات بالإلكترود الثاني إلي انبعاث عدد كبير من الإلكترونات التي تتحرك بدورها إلي الإلكترود الثالث. وتكرر هذه العملية على كل إلكترود فى خطوات متتالية وينتج عن هذه المراحل حوالي 10^6 إلي 10^7 إلكترون لكل فوتون من الضوء والتي تصل فى النهاية إلي الأنود، والتيار الناتج يمكن تكبيره بعد ذلك وقياسه. والوقت الذي يستغرق من امتصاص الفوتونات على سطح الكاثود ووصول الإلكترونات إلي الأنود يكون فى حدود 10^{-9} إلي 10^{-8} من الثانية. ويتم تشغيل الأنبوب بحيث يزداد الجهد من إلكترود إلي آخر والذي يكون فى حدود 57 إلى 150 فولت.



شكل (48) : أنبوب مضاعفة الفوتونات.

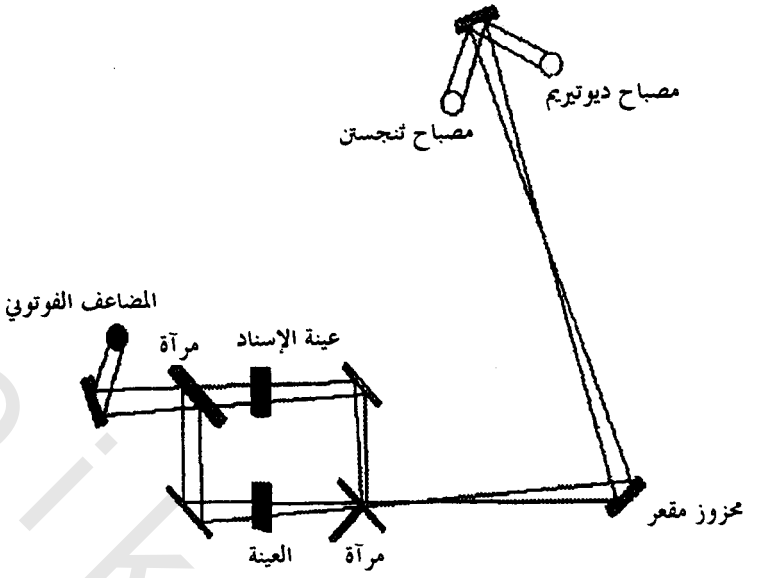
منظومة الوصلة الثنائية (الدايود الفوتونى) Diode Arrays

فى الكواشف أحادية القناة يتم الحصول على الطيف من خلال مسح المدى الكامل للأطوال الموجية وتلك الطريقة يطلق عليها الكاشف أحادى القناة **Single Channel** وهى طريقة تستغرق وقتا طويلا وغير مناسبة خصوصا فى حالة المواد غير المستقرة أو قصيرة العمر. ويمكن كشف مدى كامل من الأطوال الموجية فى نفس الوقت باستخدام كاشف متعدد القنوات. ومنظومة الدايود التي تعتبر أكثر الكواشف متعددة القنوات استخداما لها مميزات كثيرة عن أنبوب المضاعف الفوتونى **Photomultiplier Tube (PMT)**. تتكون المنظومة من **1024** دايود منفرد موضوعة فى المستوى البؤرى لشق الحزمة بحيث أن كل دايود يكشف طولا موجيا يختلف قليلا عن الطول الموجي الذي يكشفه الآخر، وهذا يؤدى إلي ظهور جزء كبير من الطيف على شاشة الحاسب في وقت واحد. يوجد لكل دايود أيضا مكثف تخزين **Storage Capacitor** ومفتاح تشغيل **Switch**.

في الاستخدام يوضع نظام الفوتودايود في المستوى البؤري لوحدة فصل الأطوال الموجية بحيث يقع الطيف على نظام الدايود.

أجهزة ازدواج الشحنة Charge-Coupled Devices (CCDS)

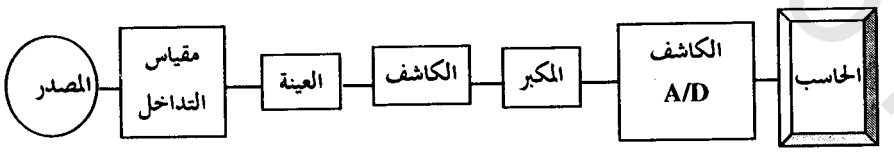
هذه الأجهزة مشابهة لكواشف منظومة الوصلة الثنائية ولكنها تتكون من منظومة المكثفات الفوتونية **Photo Capacitance** بدلا من الوصلة الثنائية والشكل يوضح مخططًا للمسار الضوئي والمكونات الأساسية للمطياف.



2:3 مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية بتحويل فورير

Fourier Transforme UV-Vis Spectrometer

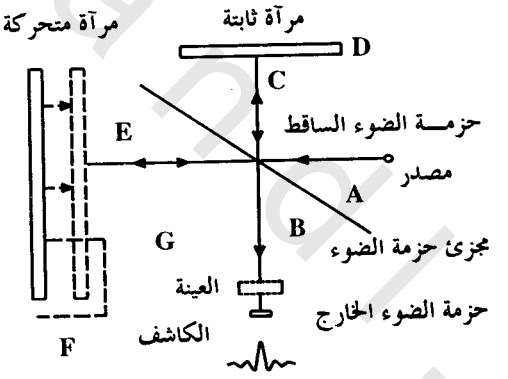
يتضح مما سبق أن مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية السابق يعمل بنظام التفريق نظرا لأن وحدة فصل الأطوال الموجية تتكون من مخزوز الحيود وشقى الدخول والخروج. مطياف تحويل فورير يستخدم نظاما يختلف تماما عن نظام التفريق. فى مطياف الأشعة فوق البنفسجية بتحويل فورير FTUV يستخدم مقياس التداخل لميكلسون لفصل الأطوال الموجية. وفى مطياف تحويل فورير FTUV تمر الأشعة من المصدر إلى العينة من خلال مقياس التداخل قبل وصولها إلى الكاشف، وعند تكبير الإشارات بالمكبر تتحول البيانات إلى أرقام بواسطة Analog-to-Digital Converter ثم تنتقل إلى الحاسب حيث يتم تحويل فورير كما هو موضح بالشكل (49).



شكل (49) : الوحدات الأساسية لمطياف FTUV.

مقياس ميكلسون للتداخل Michelson Interferometer

يتكون مقياس ميكلسون للتداخل، كما في الشكل (50)، من مرآتين مستويتين موضوعتين على محورين متعامدين إحداهما تتحرك بسرعة ثابته والأخرى ثابته، بالإضافة إلى مجزئ للشعاع عبارة عن لوح نصف مفضض يميل بزاوية °45 على مستوى المرآتين. يسقط ضوء ذو طول موجي واحد من المصدر (A) على المجزئ (B) المصمم على أساس تجزيء الشعاع (A) إلى جزأين ، جزء ينعكس [الشعاع C] إلى المرآة (D) التي تعكسه إلى الخلف مرة أخرى إلى (B)، الجزء الثاني [الشعاع E] ينفذ إلى المرآة المتحركة F التي تعكسه خلفاً إلى (B). ينفذ و يعكس المجزئ الشعاعين السابقين على التوالي مرة ثانية ليتحدا في الشعاع (G) في اتجاه عمودي على انتشار الشعاع (A) ليصل إلى الكاشف.



شكل (50) : مقياس التداخل لميكلسون.

إذا كان الفرق في مسار الشعاع من B إلى المرآتين D و F يساوى مضاعفات العدد الصحيح للطول الموجي أي $s = n\lambda$ حيث n عدد صحيح فإن الشعاعين (G) يتحدان في تداخل بناء ويصل الكاشف أشعة ذات شدة عالية. أما إذا كان الفرق في المسار يساوي $s = \left(n + \frac{1}{2}\right)\lambda$ فإن الشعاعين يتحدان في تداخل هدمي ويصل

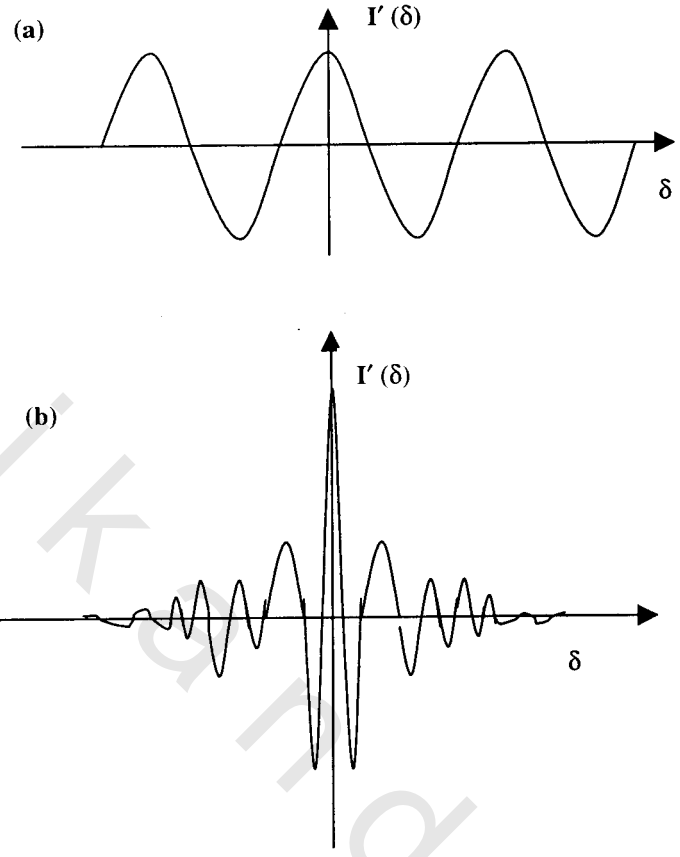
الكاشف أشعة ضعيفة الشدة [يتغير طول المسار بتحريك المرآة المتحركة F]. والمرآة المتحركة F تتحكم في نوع التداخل فيصل الكاشف بالتناوب صور مضيئة ثم معتمة إذا تحركت المرآة (F) ببطء بعدا عن أو قرباً من (B). وتكون الإشارات الصادرة من الكاشف كما هو موضح في الشكل (51). ويكون شكل نموذج التداخل في حالة الشعاع وحيد الطول الموجي كما في الشكـــل (51.a). أما إذا كان الشعاع الصادر من المصدر متعدد الأطوال الموجية يكون نموذج التداخل كما في الشكل (51.b).

يجب أن نذكر أنه لا بد من اختيار مادة المجزئ على أساس منطقة قياس الطيف. المرآة المتحركة هي أهم وحدة في مقياس التداخل فيجب أن تكون حركتها الإتجاهية دقيقة تماماً لكي يمكن مسح مسافتين بحيث يأخذ فرق المسار قيمة محددة.

الفرق فى طول المسارين الضوئيين E , C (نتيجة الحركة الثابتة للمرآة المتحركة بسرعة ثابتة) يساوى 2x، المسافة التي تتحركها المرآة من النقطة التي يكون عندها طول المسارين E,C متساويا. ونظرا لأن مجزئ الحزمة يعكس 50% فإن المسارين الضوئيين E,C سيكون لديهما نفس الشدة عندما يتحدان بعد الانعكاس من المرآة المتحركة (المسار E) أو المرآة الثابتة (المسار C). ويكون فرق المسار بالنسبة للضوء المتجه نحو الكاشف هو $E - C = 2x$. ونتيجة لحركة المرآة المتحركة تعانى الحزمتان تداخلا بناءً أو تداخلا هداما، (شكل 52) وتكون إشارة الكاشف عظمى عندما $2x = n\lambda$ حيث n عدد صحيح، وتكون قيمة صغرى عند ما λ $2x=(n+1/2)$. وعندما يكون الطول الموجي الداخل أحاديًا يكون خارج الكاشف موجة جيبية على الصورة:

$$\text{Signal}(X) = A \cos 4\pi x \bar{\upsilon}$$

حيث $\bar{\upsilon}$ العدد الموجي للضوء الساقط



شكل (51) : نموذج تداخل (a) شعاع وحيد الطول الموجي، (b) شعاع متعدد الطول الموجي.

وإذا افترضنا أن السرعة الثابتة للمرآة V(سم/ثانية) فإن $X = Vt$

إذا

$$Signal(t) = A \cos (4\pi v \overline{\upsilon} t)$$

إذا كان الضوء الساقط متعدد الأطوال الموجية فيكون نموذج التداخل مجموع العديد من الموجات الجيبية ذات الترددات و الأطوار المختلفة.

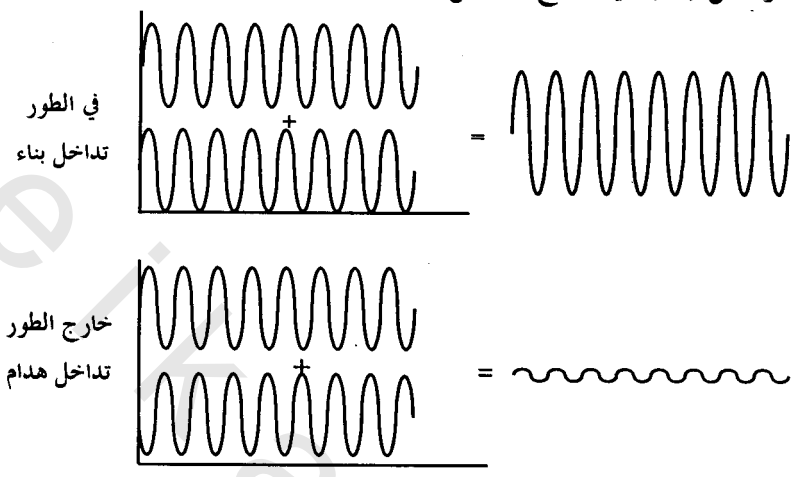
الإشارة المتولدة من فرق المسار فى مقياس التداخل لضوء أحادى الطول الموجي، طول موجته λ وشدته I هي:

$$I(x) \alpha I_{\lambda} Cos(2\pi x/\lambda)$$

ونموذج التداخل الناتج عن مصدر متعدد الأطوال الموجية يأخذ الشكل

$$I(x)\alpha\sum_{\lambda=0}^{\lambda=x} I_\lambda \cos\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right)$$

وشكل (52) يبين نماذج التداخل.



شكل (52) : تداخلات الأمواج.

أهم ميزة في FTUV هي سرعة التسجيل حيث يتم الحصول على الطيف بأكمله في صورة التداخل الذي يسجله الكمبيوتر خلال ثانية واحدة وهذا هو زمن التسجيل الفعلي. وحتى لو أضفنا مثلا زمنا للحاسب وزمنا للتسجيل حوالي 15 ثانية فإن مجموع الزمن الذي نحصل فيه على الطيف الكامل يعتبر ضئيلا جدا مقارنة بالزمن الذي يستغرق في الحصول على نفس الطيف في الأجهزة العادية والمميزات الأخرى هي:

1- في الأجهزة العادية يركز الضوء على شق ضيق و يسجل الكاشف صورة هذا الشق، والشق الرقيق يعطى قوة تحليل جيدة حيث سينفذ منه حزمة ضيقة من الأطوال الموجية لتصل إلى الكاشف في أي لحظة لكن كمية الطاقة الكلية التي تمر في الجهاز تكون محدودة ويلزم تكبيرها باستخدام المكبر. في جهاز FTUV لا توجد حاجة إلى الشق وهذا يعنى أن كل طاقة المصدر تمر خلال الجهاز والحاجة إلى المكبر تقل. وتعتمد قوة التحليل على حركة المرآة وسعة الكمبيوتر.

2- قوة التحليل في جهاز FTUV ثابتة لكل أجزاء الطيف. في أجهزة المنشور ومحزوز الحيود تعتمد قوة التحليل على الزاوية التي يصنعها الشعاع مع المنشور أو المحزوز.

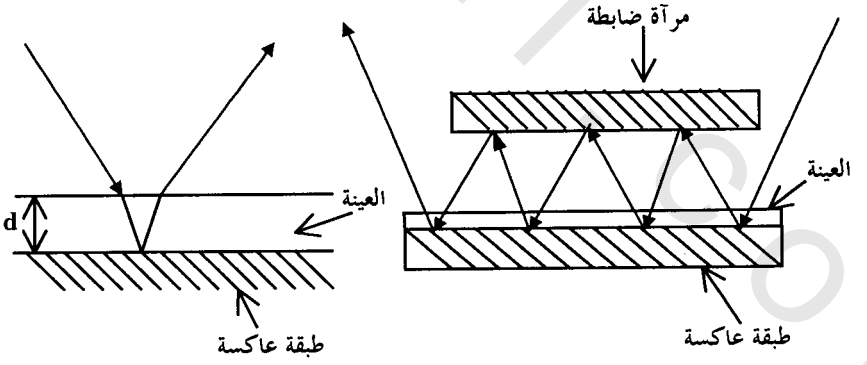
3- وجود الحاسب يساعد على عمليات أخرى مثل تحسين شكل الطيف.

3:3 الانعكاس Reflectance

تستخدم طرق الانعكاس في حالة العينات المعتمة التي لا يمكن قياس أطيافها بطرق النفاذية الاعتيادية. ويطلق على الانعكاس الذي يتم فيه قياس الأشعة المنعكسة من سطح العينة مباشرة الانعكاس الخارجي. لقياس الانعكاس الخارجي للأشعة المنعكسة من السطح لابد إذا أن تكون العينة عاكسة أو تكون ملتصقة من الخلف بمادة عاكسة.

الانعكاس المنظاري Specular Reflectance

في الانعكاس الخارجي تركز الأشعة الساقطة على العينة ويمكن حدوث شكلين من الانعكاسات أحدهما يسمى الانعكاس المنظارى **Specular** والآخر يسمى الانعكاس المنتشر **diffuse**، ويحدث الانعكاس المنظارى عندما تكون زاوية انعكاس الأشعة الساقطة مساوية لزاوية السقوط كما في الشكل (53). كمية الضوء المنعكسة تعتمد على زاوية السقوط ومعامل الانكسار وخشونة السطح وخواص امتصاص العينة. والتطبيق المفيد لهذه الطريقة هو دراسة أسطح الطلاء مثل أسطح المعادن المعالجة، والدهانات والبلمرات .



(a): انعكاس متكرر. (b): انعكاس منظاري

شكل (53) : انعكاس منظارى متكرر.

فى الانعكاس المنظارى ينعكس الضوء من سطح كل جسيم بزاوية انعكاس مساوية لزاوية السقوط. ويمكن وصف هذا الانعكاس بمعادلات فرسنل **Fresnels Equations**. وعندما تساوى زاوية السقوط صفر درجة (سقوط رأسي عمودي على السطح) فإن نسبة القدرة الإشعاعية المنعكسة P_R/P_o تعطى من العلاقة التالية:

$$\frac{P_R}{P_o} = \frac{(n_2 - n_1)^2}{(n_2 + n_1)^2}$$

حيث n_1, n_2 معاملا الانكسار للوسطين فى حالة المادة التي لا تمتص الأشعة

وإذا كانت $n_1 = 1$ فإن

$$\frac{P_R}{P_o} = \frac{(n_2 - 1)^2}{(n_2 + 1)^2}$$

وإذا كانت المادة تمتص الأشعة **Absorbing Materials** فى هذه الحالة يكون معامل الانكسار عددا مركبا $n(1-ik)$ حيث n هو الجزء الحقيقي من العدد المركب، k ثابت الامتصاص، ومن ثم تصبح المعادلة السابقة على الصورة التالية:

$$P_R / P_o = (n_2 - n_1)^2 + (n_2k)^2 / (n_2 + n_1)^2 + (n_2k)^2$$

وقيمة k لمعظم المواد العضوية لاتصل إلي المقدار الكافي الذي يسمح بالحصول على معلومات طيفية مفيدة من مركبة الانعكاس المنظارى، في حالة المواد التي تمتص الأشعة تكون k أكبر من واحد بالقرب من قمة شريط الامتصاص. لمعظم الأملاح غير العضوية التي تحتوى على أيونات الكربونات والنترات والكبريتات والفوسفات...إلخ كلما كانت $(n_2 - n_1)^2 \ll k^2$ أو $(n_2 + n_1)^2$، كلما اقتربت الانعكاسية من الوحدة (**Unity**). وتعرف أشرطة الانعكاس القوية هذه بأشرطة **Reststrahlen**. في حالة الجزيئات العضوية التي تمتص الأشعة نادرا ما يتعدى أقصى امتصاص للأشرطة **0.3** لذلك تكون $(n_2 - n_1)^2 > k^2$. ويمكن تحويل الطيف إلى طيف امتصاص باستخدام تحويل **Kramers-Kronig Transform**.

وينتج عن الانعكاس المنظارى (المنتظم) مايلي:

1- تشويه شكل الشريط

2- أشرطة Reststrahlen Bands

3- تتناسب مركبة الانعكاس المنظارى مع معامل الانكسار

4- معامل الانكسار العالي تقابله زيادة فى مركبة الانعكاس المنظارى

الانعكاس المنتشر Diffuse Reflection

عندما تسقط الأشعة على سطح المادة فإنها إما تنفذ أو تمتص أو تنعكس مباشرة كما فى الانعكاس المنظارى أو أنها تنتشر متشتتة فى مساحة واسعة كما في شكل (54). والانعكاسات المنتشرة فى كل الاتجاهات يطلق عليها الانعكاسات المنتشرة. أي أن الانعكاس المنتشر يكون متعدد الشكل فيشمل:

- انعكاس منظارى أو (منتظم) **Specular Reflection:** كما ذكرنا ينعكس الضوء من سطح كل جسيم بزاوية انعكاس مساوية لزاوية السقوط محققا معادلات فرسنل.

- الانعكاس المنتشر **Diffuse Reflection**: الضوء الساقط يتخلل إلى جسيم أو أكثر ويخرج من قمة العينة بخصائص امتصاص مادة العينة.

- النفاذية المنتشرة **Diffuse Transmission:** الضوء الساقط ينفذ إلى جسيم أو أكثر ويخرج من قاع العينة بخصائص امتصاص العينة.

تحدث العمليات المختلفة: الانعكاس والانكسار والامتصاص والحيود والتشتت فى نفس الوقت. اقترح **Kubelka وMunk** (1931) أنه يمكن وصف قدرة الانعكاس بثابتين علاوة على الثابت k، ويطلق على الثابتين ثابت التشتت وثابت الامتصاص. فى الحالة الخاصة التي يكون فيها سمك الطبقة لانهائي أي تكون معتمة تماما، يمكن وصفها بالمعادلة التالية:

$$F(R_\infty) = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{K}{S}$$

حيث R_∞ الانعكاسية المطلقة **Absolute Reflectance** أي الانعكاسية لطبقة لانهائية السمك. **k** معامل الامتصاص **S** معامل التشتت.(R_∞) دالة **Kubelka-Munk**.
ويمكن ربط الدالة (R_∞)F بتركيز العينة كما يلى:

$$F(R_\infty) = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{ac}{s}$$

وهذه المعادلة حالة مقتصرة على المخاليط المخففة التي لا تمتص فيها مادة التخفيف الضوء. ويتم تعديل هذه المعادلة بعد ذلك على الصورة التالية:

$$F(R_\infty) = \frac{a_s c + a_m(1-c)}{S_s c + S_m(1-c)}$$

والتي يمكن تطبيقها على مدى واسع من التركيز. وتشير a_s و a_m و S_s و S_m إلي معاملات الامتصاص والتشتت لكل من العينة والوسط على التوالي.

وفى الأغراض العملية يقاس الانعكاس منسوبا لمادة عيارية لا تمتص الأشعة ثم تحول إلي اللوغاريتم العادي للحصول على علاقة خطية تقريبا مع التركيز. أي أن

$$\log R' / R = \log 1/R + \log R' \approx ac / S$$

حيث 'R انعكاسية العينة العيارية R انعكاسية العينة (R' > R). فى حالة الأشعة أحادية الطول الموجي، 'R تكون ثابتة ويمكن إهمالها.

وإذا تحقق قانون التجميع **Low of Additivity**، فإن المعادلات الثلاثة السابقة يمكن كتابتها للانعكاس المنتشر على الصورة :

$$\log 1/R \approx 1/S \sum a_i C_i$$

ويمكن صياغة المعادلة قبل الأخيرة على الصورة:

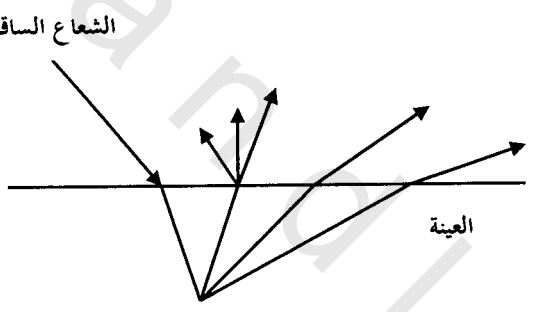
$$C = k + S/a \log 1/R$$

و S لا تكون ثابتة وتعتمد على خواص العينة مثل حجم الجسيمات وكمية الماء الممتصة.

وأهم فوائد الانعكاس المنتشر D R:

1- تحليل المواد غير العاكسة.
2- تحليل السطوح غير المنتظمة والمواد الجامدة.
3- الطيف يشبه طيف النفاذية.
4- حساسية عالية.
5- مدى واسع من تركيزات العينة.

وتستخدم طريقة الانعكاس بالانتشار في منطقة الأشعة فوق البنفسجية والمرئية منذ عشرات السنين في قياس الألوان والتحاليل الكمية والوصفية. والأجهزة التي تقيس طيف الانعكاس المنتشر بدقة في هذه المنطقة تضم محلل (وحدة فصل الأطوال الموجية) مع كرة متكاملة (Integrated Sphere) لتجميع الأشعة المنعكسة بالانتشار من العينة.



شكل (54) : الانعكاس المنتشر

4:3 الألياف البصرية Fiber Optics

عند قياس طيف مادة ما تمر بثلاث مراحل: إحضار العينة، تسجيل الطيف على الجهاز ثم الحسابات. تتم المرحلتان الأخيرتان داخل المعمل أما العينة فتحتاج فى معظم الحالات إلي تجميعها من مواقع بعيدة ثم نقلها إلى المعمل، وهذه حقيقة سواء كانت العينة دما مسحوبا من مريض أو عينة مأخوذة من خط أنابيب مصنع كيميائي. ولتقليل الجهد والوقت والتجهيزات تطورت وسيلة جديدة لنقل الإشارة من الجهاز إلي العينة وبعدئذ من العينة للمطياف. وهذه الوسيلة لا تسمح فقط بعدم نقل المطياف الحساس من المعمل إلي

موقع العينة بل أيضا تسمح بالقياسات فى البيئات الضارة بالجهاز Hostile Environments وبالفعل تستخدم فى الوقت الحاضر الألياف البصرية على كثير من أجزاء الأطياف الكهرومغناطيسية. وتعمل الألياف البصرية فى مدى المناطق من الضوء المرئي حتى الأطوال الموجية القصيرة للأشعة تحت الحمراء القصيرة. وتبذل مجهودات مكثفة لتحسين خصائص هذه الألياف فى مناطق الأشعة تحت الحمراء القريبة والوسطى. والسبب فى ذلك هو أن الإشارات الضوئية فى المنطقة فوق البنفسجية والمرئية تتوهن كثيرا بسبب التشتت و يتناسب الفقد فى الإشارة مع الأس الرابع لتردد الضوء. ويقل التشتت عند التردد المنخفض فى مناطق الأشعة تحت الحمراء القريبة والوسطى.

يعتبر الزجاج والسيليكا أنسب مواد للألياف البصرية للضوء فى المنطقة تحت الحمراء القريبة، حيث ينفذ الزجاج الضوء المرئي حتى الأطوال الموجية القصيرة من الأشعة تحت الحمراء القريبة ($30303\ cm^{-1}$ إلي 6024) أو من 0.33 ميكرومتر إلي 1.66 ميكرومتر. والسيليكا تمد نهاية الطول الموجي الأعلى لهذا المدى إلي $3000cm^{-1}$ أي 3.3 ميكرومتر. يمتص الزجاج والسيليكا الماء. يتأثر الزجاج بالماء عند $7200cm^{-1}$ أي 1.4 ميكرومتر والسيليكا عند $7200cm^{-1}$و$3600cm^{-1}$ أي 2.8&1.4 ميكرومتر. ويرجع الامتصاص الأخير فى السيليكا إلي ذبذبة المد لمجموعة OH ولذلك يكون الامتصاص قويا جدا.وامتصاص الماء فى الألياف يضعف الإشارة تماما عند الأطوال الموجية أطول من 1.7 ميكرومتر($5800cm^{-1}$).

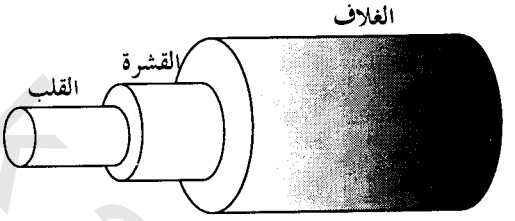
تعمل الألياف البصرية كموجهات للموجة، فكل الضوء الداخل إلى أحد طرفي الليفة يخرج من الطرف الآخر. تتكون الألياف أساسا من طبقتين، قلب مركزي و قشرة خارجية تحيط به كما بالشكل (55)، ويمكن أن يوجد العديد من الطبقات الخارجية الأخرى تعمل كدعامة أو حماية للقلب والقشرة. ويصل الضوء داخل القلب بالانعكاس الكلى الداخلي عند السطح بين القلب والقشرة.كما هو موضح بالشكل (55) فى هذا التمثيل ثنائي البعد ينبغي لكي يتم الانعكاس الكلى أن تكون زاوية سقوط الضوء داخل القلب عند سطح التلامس بين القلب والقشرة أكبر من الزاوية الحرجة θ_c ، وتحدد هذه الزاوية من معاملي انكسار الطبقتين (n) طبقا لقانون سنل Snells'law

$$\theta c = \sin^{-1} (n_1/n_2)$$

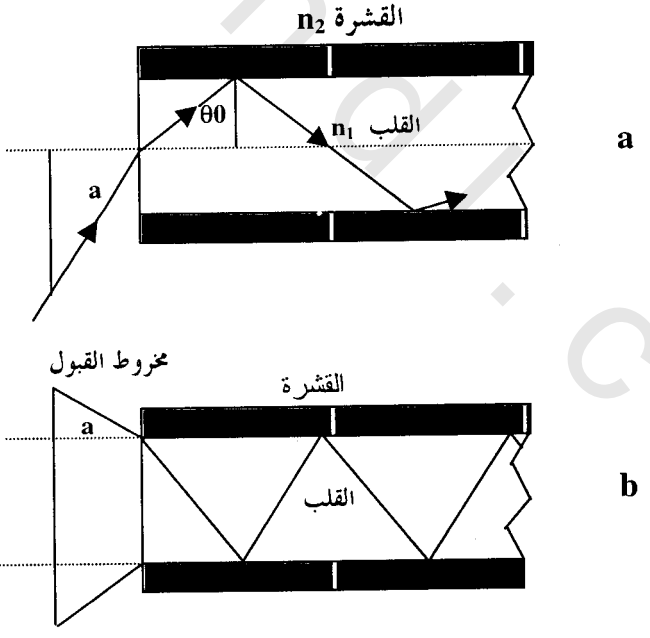
عند زوايا السقوط التي تقل عن θc ينفذ جزء من الضوء إلي القشرة.

لكي ينعكس الضوء الداخل إلي أحد نهايتي الليفة انعكاسا كليا عند سطح التلامس بين القلب والقشرة يجب أن تكون زاوية سقوطه أقل من زاوية القبول AcceptanceAngle (a) والتي تعرف كما يلي:

$$\text{Sin a} = (n_1^2 - n_2^2)^{1/2}$$



شكل (55) : تركيب الألياف البصرية.



شكل (55) : يبين a – الزاوية الحرجة b – زاوية القبول.

وتوصف الألياف البصرية من قبل المستخدمين والصانعين بدلالة فتحة عددية Numerical Aperture NA وتساوى:

$$N A = \sin a$$

$$F/\# = 1/2 \sin a \qquad \text{أو}$$

الفتحة العددية NA هي مقياس لقدرة الليفة على استقبال الضوء. القيم الأكبر من NAتدل على أن الليفة يمكنها أن تقبل الضوء عند زوايا سقوط أكبر من (Grazing angles). زاوية القبول، NA ، F/ # لثلاث ألياف تجارية شائعة الاستخدام موضحة بالجدول (28).

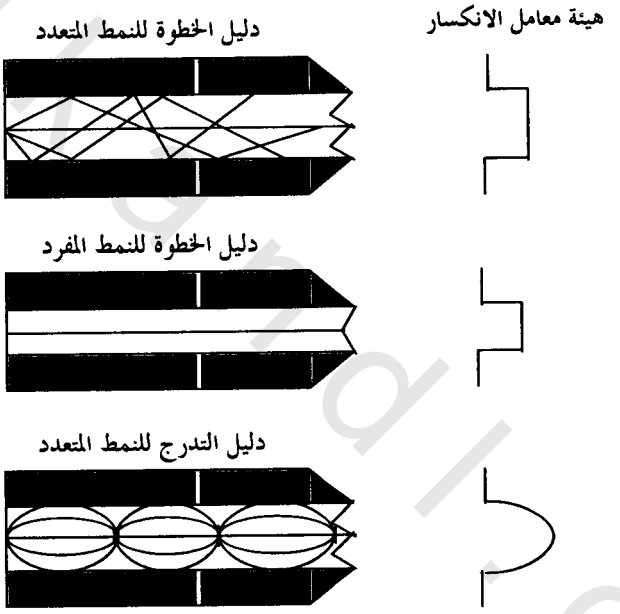
القلب	القشرة	زاوية القبول	NA	F/#
Glass	Glass	68	0.58	0.9
Silica	Polymer	32	0.27	1.9
Silica	Silica	25	0.22	2.3

الانتشار الحقيقي للضوء خلال الألياف يكون أكثر تعقيدا عن ذلك المعرف بالانعكاس الكلى الداخلي باستخدام قانون سنل. الفتحة العددية و المتغيرات الأخرى المعرفة عاليه، مبنية على أساس أن شعاع الضوء يدخل الليفة عند مركز المقطع العرضي تماما (المحور الطولي)، ويمر دائما بعد كل انعكاس من سطح تلامس القلب والقشرة خلال المحور الطولي وهذه الظاهرة نادرا ما تحدث. ويعرف مخروط القبول الحقيقي بقطر القلب كما هو مبين بالشكل (55). يمكن أن تدخل الأشعة الليفة عند أي نقطة فى الوجه النهائي.

كثير من الأشعة عند عبورها الألياف تسلك مسارا لولبيا ويطلق عليها الأشعة المائلة Skew ray.

يعتمد انتشار الأمواج داخل الألياف على حجم القلب و الفتحة العددية NA. والليفة التي تنفذ فقط شعاعا منفردا (أو نمطا) يطلق عليها ليفة النمط المنفرد (single mode fiber) بينما تلك التي تنفذ أشعة كثيرة يطلق عليها ليفة متعددة النمط

(multi mode fiber) والأنواع المختلفة من الألياف موضحة بالشكل (56). يعرف تغير معامل الانكسار عند السطح بين القلب والقشرة بدليل الخطوة (step index). الألياف التي تمتلك قلبا له دليل خطوة كبير تكون متعددة النمط (الأشعة تدخل عند المحور الطولي عند زوايا كثيرة). والألياف التي تمتلك قلبا ذا دليل خطوة صغير تستخدم لحصر النفاذية فى نمط منفرد، أي أن شعاعا فقط يدخل عند زاوية واحدة تماما. وتصنع أيضا الألياف متعددة النمط باستخدام دليل تدرج (Graded index)، الذي يتكون من قلب لديه معامل انكسار يتغير تدريجيا من المركز إلى القشرة.



شكل (56) : يبين النمط الواحد والأنماط المتعددة ودليل التدرج.

أقطار القلب للألياف متعددة النمط تكون فى المدى من 50–600μm وتشتق اسمها من حقيقة أن الضوء يمكن أن يأخذ أحد المسارات العديدة الممكنة فى الليفة. المسارات تختلف فى المسافة بين الانعكاسات الداخلية وفى زوايا الدخول لليفة. الألياف متعددة النمط لا تحتفظ باستقطاب الضوء سوى على طول قصير جدا من الليفة. أقطار

ألياف متعددة النمط تكون كبيرة بدرجة كافية لتسمح بدخول أشعة المصدر فى الليفة. زيادة على ذلك أقطار قلب الألياف متعددة النمط فى المدى من 50–250μm تكون مرنة. عندما يزيد قطر القلب عن 300 μm، يزداد نصف قطر الانحناء الأدنى لليفة وتصبح الليفة أقل مرونة دون تلف.

ألياف النمط المفرد Single Mode Fibers

ألياف النمط المفرد تعتمد اعتمادا قويا على الطول الموجي وتنفذ فقط مدى محدودا من الأطوال الموجية. ومن جهة أخرى، الألياف متعددة النمط والتي ينتشر فيها مئات من الأنماط يمكن أن تستخدم على مدى واسع من الأطوال الموجية.

أقطار قلب ألياف النمط المفرد تكون صغيرة < 20 μm وتحمل فقط نمطا توصيليا واحدا. وتحتفظ باستقطاب الضوء ولكنها صعبة جدا فى الترتيب والاستخدام بالرغم من أن ألياف النمط المفرد ذات أهمية فى تطبيقات الاتصالات.

ينتقل بعض من طاقة الضوء فى الليفة فعليا فى القشرة كما فى القلب. جزء من موجة الضوء النافذ خلال القشرة يطلق على الموجة سريعة الزوال Evanescent Wave. الطاقة فى القشرة تكون نتيجة للحقيقة أن الموجة التي تنعكس عند سطح تلامس القلب والقشرة تدخل بالفعل القشرة قبل أن تنحني bent خلفا إلى القلب. ينشأ عن التداخل بين الحزمة الساقطة والمنعكسة موجة موقوفة فى القشرة Standing wave وتكون عمودية على سطح الانعكاس. الطاقة فى هذه الموجة تقل أسيا من السطح الفاصل، ولكنها تستطيع أن تتفاعل مع القشرة. هذه هى نفس الظاهرة التى تؤدى إلى طيف الانعكاس الكلى الموهن.

يتميز النفاذ خلال الألياف البصرية عادة بتوهين atenuation الضوء الذي يعطى بدلالة ديسيبل decibels (db) أو الامتصاصية مضروبة فى 10. التوهين يعتمد على طول الليفة. لذا يعبر عنه غالبا بوحدة الطول لكل متر db/m أو لكل كيلومتر db/km.

النفاذ فى الألياف البصرية دالة قوية للطول الموجي. معظم ألياف الاتصالات الفعالة تعمل فى المنطقة من 1100-1300 nm. نفاذية الليفة تتبع قانون بير، لكن الامتصاصية يعبر

عنها عادة بالديسيبل لكل كيلومتر Decibels/Km أو ديسيبل لكل متر Decibels/m. والمعادلة التالية تربط بين الشدة الساقطة على الليفة Io و الشدة النافذة It و طول الليفة L (بالمللي متر) و التوهن αF بالديسيبل لكل متر.

$$I_t / I_o = 10^{-0.1\,\alpha\,F\,L}$$

الفقد فى الأشعة فوق البنفسجية (UV) يكون عاليا، لذلك تكون الألياف ذات الأطوال القصيرة فى حدود عدد قليل من الأمتار مناسبا من الناحية العملية، بالرغم أن ذلك يكون مكلفا جدا. تمتص السليكا بقوة الأطوال الموجية أعلى من 2.5 µm لذلك يجب تغيير مادة القلب إلي مواد Exotic مثل معادن القلويات و الكالوجينايد Chaleogenides. وفى الوقت الحاضر هذه المواد أيضا مكلفة وتكون مفيدة فقط للأطوال القصيرة فى حدود قليل من الأمتار.

مميزات استخدام الألياف البصرية

1- يمكن دراسة التفاعلات التي تتم على أسطح أو بالقرب من أسطح الالكترود فى الالكتروليت Electrode Surfaces. توضع نهاية المجس المعزولة بغلاف زجاجى مباشرة فى الإلكتروليت Electrolyte ويمكن متابعة التفاعل من أى مكان مناسب.

2- يمكن استخدام مجس الألياف البصرية أيضا فى دراسة عينات موجودة فى ظروف غير ملائمة لوضع العينة فى مكانها بالمطياف. وهذا يشمل على سبيل المثال الدراسات البيولوجية الحية Invivo

3- يمكن استخدام هذا المجس للدراسة فى الظروف التى يطلق عليها الظروف المعادية للطيف- Spectroscopically Hostile Environments - وهذه تشمل، على سبيل المثال، المواد الحارقة والمواد القابلة للتفجير أو السامة أو المشعة، وتحتاج مثل هذه المواد إلي احتياطات خاصة عند التعامل معها. ويمكن أيضا استخدام مجس الألياف البصرية لمتابعة التفاعلات فى الوحدات الكيميائية فى وحدات التصنيع وفى التجارب نصف الصناعية.

4- العينات التي لا يمكن وضعها فى المطياف، وهذه على وجه الخصوص، العينات التي تحتاج إلي ضغط مرتفع أو حرارة عالية أو تكون فى ظروف كيميائية ضارة. بالإضافة يمكن استخدام أكثر من مجس للألياف البصرية فى مطياف واحد.

5- فحص ومراقبة الأنظمة البيولوجية الحية.

6- التحكم في العمليات الكيميائية.

obeikandl.com