

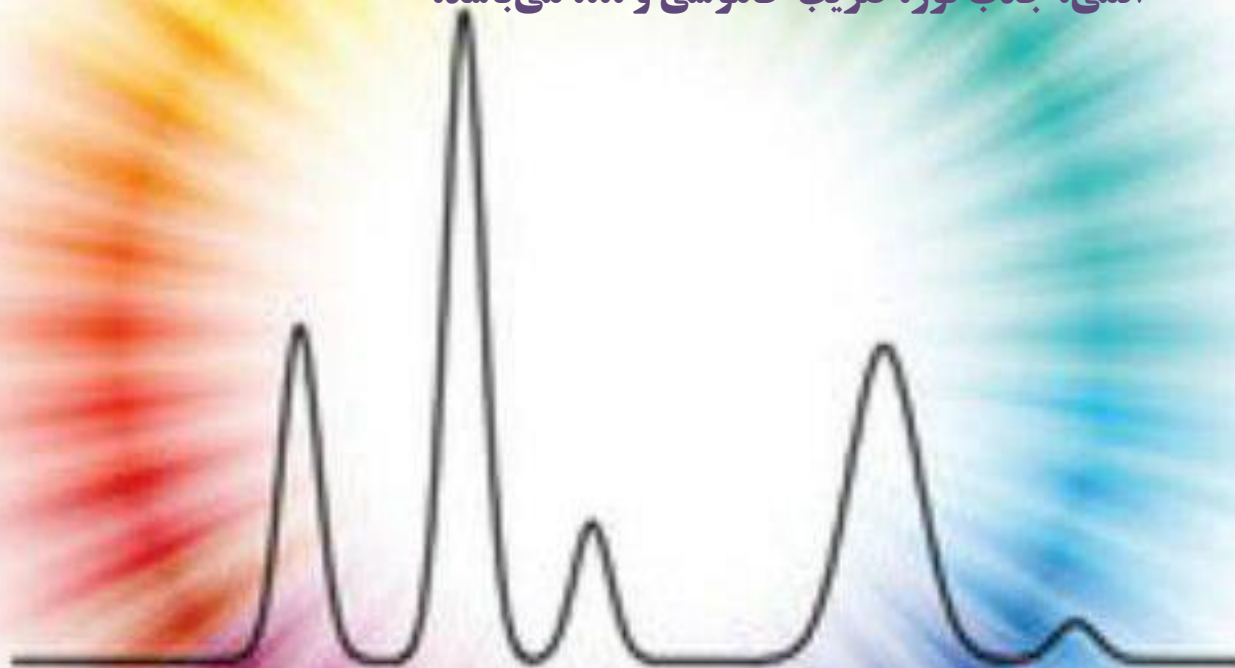
متدهای شناسایی و تجزیه مواد

مؤلف: ملیکا ملک آرا



فصل اول کتاب به بررسی روش‌های کروماتوگرافی و ارزیابی خاصیت الکتریکی مواد، روش‌های نمونه‌گیری و نمونه‌برداری تصادفی پرداخته است. در ادامه مباحثی مانند حساسیت کالیبراسیون، حد تشخیص، تعریف LOQ و ... مورد بررسی قرار گرفته است.

فصل دوم جزوه در مورد اندازه‌گیری‌های طیف سنجی‌های شیمیایی مانند IR، فلورسانس اتمی، جذب نور، ضریب خاموشی و ... می‌باشد.



فصل اول

جلسه اول : کروماتوگرافی

ارزیابی خاصیت الکتریکی مواد

خواص اپتیکی واکنش ماده نسبت به نور چگونه است؟

بررسی خواص اپتیکی (طیف نسبی)

در روش طیف نسبی تنها روش است که حالت فیزیکی ماده مهم نیست.

جامد- مایع- گاز

در این روش ها محدودیت حالت ماده نداریم.

۱- خواص نوری ماده: جذب اتمی جذب نور

رفتار عبوری نور: IR یک طیف نسبی عبوری برحسب (عدد موجی - عبور نور)

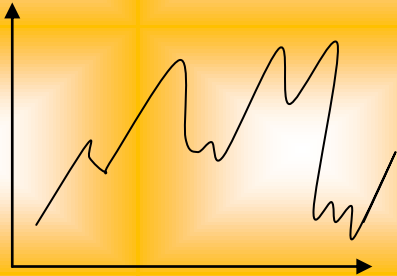
انعکاس یا بازتابش:

شکست نور یا ضریب شکست:

پخش نور:

چند فصل در خصوص مقدمات و کلیات طیف‌سنجی، علمی که از فیزیک وارد شیمی می‌شود.

۱۱ فصل تدریس می‌شود.



- قوانین optic

- محدودیت ابزارهای optic

- مدارهای الکترونیکی

- Noise - نوفه

- روش‌های طیف‌سنجی

- Atomic absorption

* طیف‌سنجی علمی است که از تأثیر متقابل نور و ماده صحبت می‌کند.

اگر این رفتارهای نوری را تبدیل به گراف کنیم طیف به دست می‌آید.

Spectrum طیف

اگر این تغییرات شدت نور در خصوص اتم رخ داده باشد طیف اتمی داریم. طیف مولکولی طبقه‌بندی براساس انتقالات الکترونی است.

ارتعاش چرخشی: چرخشی خالص

E_4 _____

در طیف الکترونی ترازهای اصلی لحاظ شده است. E_3 _____

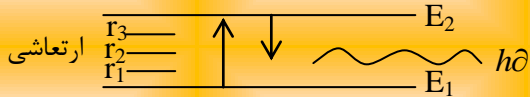
E_2 _____

E_1 _____

ترازهای اصلی انرژی E_1 _____ \uparrow (طیف الکترونی)

لایه‌های فرعی اول ارتعاشی است و زیرمجموعه‌ها ارتعاشی چرخشی است.

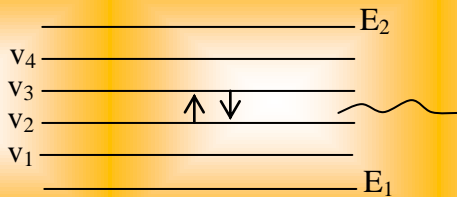
فقط ترازهای ارتعاشی عوض می‌شوند نه اصلی (۱) طیف الکترونی



E, ν ثابت فقط r عوض می‌شود. (۳) طیف چرخشی



(۲) طیف ارتعاش چرخشی



ماده و نور:

ماده حجم داشته باشد فضا را اشغال می‌کند: جامد، مایع، گاز

مقدار هم طبقه‌بندی می‌شود. حجم و جرم نمونه یک تقسیم‌بندی دیگر دارد؟

نمونه توده Bulk sample

نمونه اولیه Initial sample

نمونه تجزیه ای Analytical sample Analysis Analytic

نمونه توده به تمام نمونه گفته می شود.

روشهای نمونه گیری

نمونه برداری تصادفی

بعد از نمونه برداری تصادفی دوباره بکبار دیگر هم نمونه برداری می کنیم تا نمونه به حد آزمایشگاهی برسد.

نمونه ی تجزیه آن نمونه ای است که داخل آزمایشگاه می شود و ما به دنبال آن هستیم. به طور مثال

این pb برای نمونه کل رودخانه است.

انحراف استاندارد

کمیت آماری

تعداد آزمایش

معدل

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}}$$

معدل \bar{x} نماینده کل نمونه است که مقدار واقعی μ است.

لذا همیشه بین \bar{x} و μ تفاوت صفر نیست.

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}}$$

$$\mu - \bar{x} = \pm \frac{ts}{\sqrt{n}}$$

وقتی که به آنالیت می رسیم می خواهیم analyte را اندازه گیری کنیم.

Macro analysis > 0/1 gr

Semi 0/1 – 0/01

Micro 0/001 ppt

Trace < 0/001 10^{-6} ppm فوق العاده ناچیز و مقادیر ناچیز کمیاب

Part per milione \Rightarrow ppm

10^{-9} nano \Rightarrow ppb

در مقالات trace را به کار می‌برند ولی بعضی از مقالات ultra trace یا فراناچیز گویند.

بسته به ماده‌ی ما که اتم باشد یا مولکول، طیف اتمی یا طیف مولکولی داریم.

هدف اندازه‌گیری غلظت ماده در کل است.

و باید با تکنیک‌های sampling آشنا باشیم.

جلسه دوم:

Signal تابع چه متغیرهایی است.

Signal = f (λ) , (Ca) , (x_i)

سایر متغیرها مثل pH و دما غلظت آنالیت طول

موج

(۱) (۲) (۳)

از نظر ریاضی می‌گویند تابع ما یک تابع چند متغیره است یعنی (۱) و (۲) و (۳)

اگر ما بخواهیم اثر این متغیرها را بررسی کنیم از نظر ریاضی می‌توانیم چه کار کنیم؟

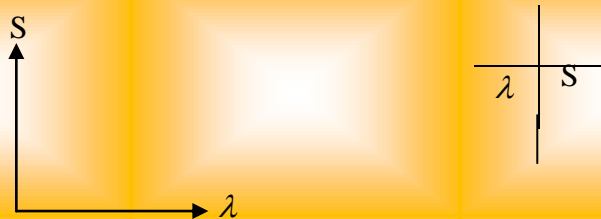
یکی از آن کارها این است که یکی را تغییر می‌دهیم و دوتای دیگر را ثابت می‌گیریم. بعد دومی را

تغییر داده بقیه را ثابت می‌گیریم و ...

$$S = f(\lambda)_{Ca, x_i}$$

(غلظت و سایر متغیرها ثابت در نظر گرفته)

اثر طول موج بر سیگنال:



یک طول موج کوتاه دارد و یکی طول موج بلند دارید. محل پیک مربوط به ساختمان مولکول است.

ساختمان: مثلاً پیوند اشباع دارد، غیراشباع دارد، حلقه بنزن دارد یا گروه عاملی دارد ...

 S_1

(۱) محل پیک ← ساختمان مولکول

(۲) شدت سیگنال ← شناسایی و تعیین مقدار دقیق‌تر.

هرچه سیگنال قوی‌تر و شدیدتر باشد تشخیص آن راحت‌تر است. خطا در تعیین غلظت کمتر است.

 S_2

* عواملی که روی شدت اثر دارد:

۱- غلظت

۲- افزایش مسافتی است که نور در داخل ظرف طی می‌کند.

اگر ما ظرفی داریم که ۲ تا آنالیت دارد و ظرفی دیگر دارای چندین آنالیت است، کدام سیگنال قوی‌تری دارد؟

(در ظرف دومی) (analyte بیشتر شدت بیشتر است)

در نمونه‌های واقعی غلظت همیشه کم است و غلظت‌های Trace هستند و از طرفی هم وقتی مقدار کم است شدت کم است.

ما چه کار کنیم که غلظت زیاد شود؟

پیش تغلیظ انجام دهیم.

یعنی مقدار را در واحد حجم زیاد کنیم. (افزایش مقدار در واحد حجم)

رایج‌ترین روش تغلیظ extraction است. (استخراج)

مثال: ۵ نفر آدم را می‌بریم رستورانی که ۱۰۰ نفر ظرفیت دارد. آیا این ۵ نفر رستوران را شلوغ کرده‌اند؟

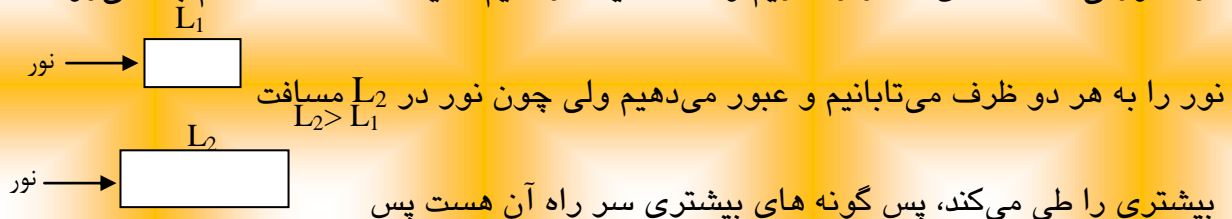
همینطوری است

حالا اگر این ۵ نفر را در یک ساندویچی ببریم که ۴ تا صندلی دارد، آیا این ساندویچی شلوغ است؟

بله ← این یعنی پیش تغلیظ یعنی ما مقدار را در واحد حجم زیاد کردیم.

در صورتی که ما همان مقدار را داریم و فقط تغلیظ کرده‌ایم. غلیظ که شد شدت هم بالا می‌رود.

نور را به هر دو ظرف می‌تابانیم و عبور می‌دهیم ولی چون نور در $L_2 > L_1$ مسافت بیشتری را طی می‌کند، پس گونه‌های بیشتری سر راه آن هست پس



شدت سیگنال هم بیشتر است. در آزمایشگاه می‌گویند طول سل در صورتی که

عرض سل است و منظور از طول، طول مسیری است که نور حرکت کرده است.

۳- احتمال انتقال: یعنی چقدر احتمال وجود دارد که ما از یک تراز به تراز دیگر برویم.



۳ تا تراز داریم

احتمال اینکه از تراز اول به ۳ برود بیشتر است یا اینکه از تراز اول به تراز ۲ برود؟! معلوم نیست

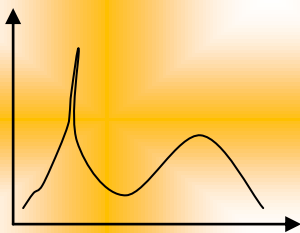
(انتگرال احتمال)

چیزی که اینجا مهم است انتگرالی است که در کوانتوم حل می‌کنند که محاسبه می‌کنند تراز ۳ → ۱ و تراز ۲ → ۱ احتمال آن چگونه است؟ فرض می‌کنیم که درآمده ۳ → ۱ بهتر است.

پس اگر ما نوری بتابانیم آن شدت ۲ → ۱ مناسب است نه ۳ → ۱ شدت ضعیف است ولی اگر نوری بتابانیم که مناسب ۳ → ۱ باشد و انتگرال هم احتمال ۳ → ۱ را بیشتر نشان داده است پس شدت سیگنال زیاد خواهد شد.

انتگرال احتمال می‌آید مشخص می‌کند کدام تراز و انرژی احتمال آن بیشتر است پس ما می‌فهمیم که نوری که باید بتابانیم اندازه و شدت آن باید به اندازه‌ی مثلاً تراز ۳ → ۱ باشد.

۴- پهنای سیگنال: سیگنال باریک و شارپ بهتر است هر چه سیگنال پهن باشد می‌آید پایین‌تر اول ارتفاع را حساب کرده (عرضی که معادل نصف ارتفاع باشد) را پهنای عرض گویند



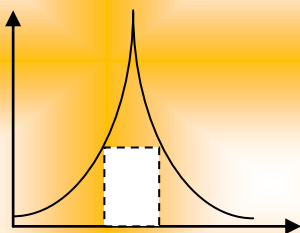
$$\omega \frac{1}{2} * f\omega H\mu \text{ (نیم‌پهنا)}$$

* چه عواملی روی پهنای سیگنال اثر دارد:

عرض سیگنال هم گفته می‌شود.

۱. عرض شونده‌گی برخوردی (برخورد مولکول‌ها به هم): تابع دما هست که هوا گرم شود

برخورد بیشتر است و پیک پهن‌تر است. تابع جرم هم است.



جرم مولکول‌هایی که برخورد می‌کنند هم مهم است.

با دما رابطه مستقیم با جرم رابطه عکس دارد.

۲. عریض شونددگی (Doppler):

عرض سیگنال (عرضی معادل نصف

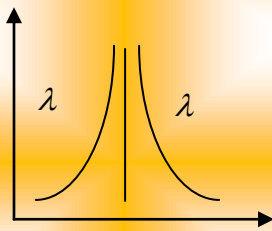
ارتفاع)

$$\left(\omega \frac{1}{2}\right)(f\omega H\mu)$$

عریض شونددگی برخوردی با عریض شونددگی Doppler چه تفاوتی با هم دارند؟

پدیده Doppler: اگر ما یک ناظر ساکن داشته باشیم اگر به ناظر ساکن نزدیک شود طول موج کوتاه و اگر به ناظر ساکن دور شویم طول موج بلند می‌شود.

ما اگر در کلاس باشیم وقتی در را باز می‌کنیم می‌توانیم با صدای پای دیگران بفهمیم که دارد نزدیک می‌شود یا دور می‌شود که در اینجا ما می‌شویم ناظر و ساکن.



خط وسط جایی است که آن‌ها نسبت به ناظر ساکن حرکت می‌کنند.

ناظر ساکن در دستگاه‌های طیف‌سنجی دتکتور ها هستند.

مولکول‌های ما نسبت به دتکتور دور می‌شوند یا نزدیک می‌شوند و میانگین آن

و چیزی که Detector نشان می‌دهد یک پیک پهن است.

نزدیک و دور شدن تابع سرعت است. سرعت تابع دما است و جرم با دما رابطه مستقیم و با غلظت رابطه عکس دارد.

وقتی طیف می‌بینیم ۱- محل ۲- شدت ۳- پهنای

چقدر تغییرات طول موج خط ایجاد می‌کند؟ چون دیگر خط نیست و یک دامنه می‌شود.

چه مقدار $\Delta\lambda$ روی سیگنال وابسته خط می‌شود؟

با مشتق حساب می‌شود.



اگر غلظت، غلظت استاندارد باشد (بدانیم غلظت چند است) به این خط منحنی کالیبراسیون گویند.

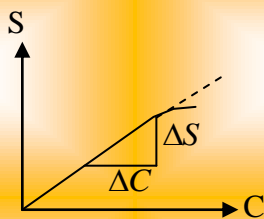
تغییر غلظت چقدر خطا ایجاد می‌کند؟

یعنی اگر از $C_1 \rightarrow C_1 + \Delta C = C_2$ برویم با تغییر غلظت چقدر خطا در C حاصل می‌شود؟

باید مشتق بگیریم.

$$\frac{\partial S}{\partial C} = ?$$

چرا با ∂ نشان می‌دهند؟ چون چند تا متغیر داریم (مشتقات جزئی چند تا متغیر داریم)



m نشان‌دهنده‌ی حساسیت کالیبراسیون است.

$$m = \frac{\Delta S}{\Delta C} \text{ شیب منحنی}$$

از 1ppm به 2ppm سیگنال ما چقدر عوض می‌شود؟

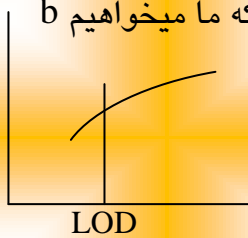
حساسیت کالیبراسیون:

حساسیت کالیبراسیون \leftarrow شیب منحنی یعنی هرچه ΔC تغییر کند چقدر ΔS تغییر می‌کند؟
 حساسیت تجزیه‌ای \leftarrow به کمترین تغییرات غلظت چقدر حساس است؟

حساسیت

$$y = mx + b \quad (\text{معادله خط})$$

عرض از مبدأ که نشان دهندهی خط است که ما میخواهیم b



صفر باشد.

وقتی منحنی کالیبراسیون را نگاه می‌کنیم حد تشخیص (LOC) می‌بینیم.

تعریف:

تعریف علمی: غلظتی از جسم مورد تجزیه‌ای که سیگنال آن ۲ تا ۳ برابر انحراف استاندارد سیگنال

بلانک (شاهد) باشد. ۲ برابر یعنی اطمینان ۹۵٪ $2S$ 2δ δ انحراف معیار

۳ برابر یعنی اطمینان ۹۹٪ $3S$ 3δ S انحراف استاندارد

تعریف عادی: کمترین غلظتی است که دستگاه به آن پاسخ صحیح می‌دهد.

آیا نقطه‌ی شروع منحنی حد تشخیص است؟ خیر

دو برابر انحراف استاندارد معلول شاهد پاسخ صحیح است. پس نقطه‌ی شروع خط LOD نیست.

حد تشخیص را باید از blank به دست آوریم اگر blank $\leq 10^{-9}$ نشان دهد نمی‌تواند 10^{-5} را اندازه

بگیرد.

فرض \Leftarrow LOD : 10^{-4} ppm

آیا می‌توان غلظت 10^{-5} را به عنوان مجهول اندازه‌گیری کنیم؟ خیر. چون از LOD کمتر است.

حد تشخیص یعنی ما تشخیص داده‌ایم که فلان چیز هست و با اطمینان ۹۵ تا ۹۹ درصد.

حد تعیین یعنی ما می‌خواهیم اطمینان بیشتری داشته باشیم که آنالیت حتماً به مقدار زیاد وجود دارد (بیشتر در داروسازی) (اطمینان از حضور آنالیت بالاست و در حد تشخیص نیست) به طور مثال از دور تشخیص داده ایم که فلانی زینب است ولی وقتی نزدیک شد دیدیم شبیه آن بود و آن نیست که این می‌شود حد تشخیص.

ولی یک وقتی با اطمینان می‌گوییم زینب آمد که این می‌شود حد تعیین و مطمئن هستیم.

تعریف LOQ

غلظتی از جسم مورد تجزیه‌ای که سیگنال آن ۱۰ برابر انحراف استاندارد سیگنال بلانگ (شاهد) باشد.

معلول شاهد محلولی است که همه چیز داخل آن است به جز آنالیت



نمونه

شاهد همان ماتریکس

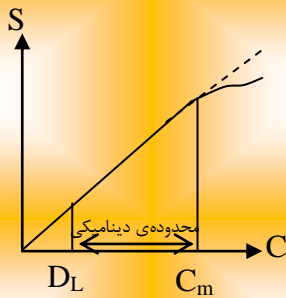
(همه چیز به جز Analyte)

۵ برابر انحراف استاندارد شاهد یا ۱۰ برابر انحراف استاندارد شاهد حد تعیین می‌شود.

در منحنی کالیبراسیون:

(۱) شیب (حساسیت) (۲) LOD (۳) LOQ (۴) محدوده دینامیکی

محدوده دینامیکی (Dynamic range):

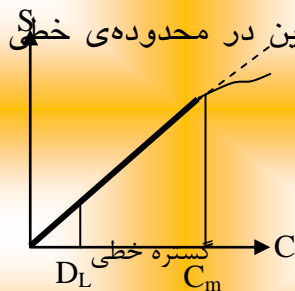


یعنی از جایی که LOD شروع می‌شود تا جایی که از حالت خطی خارج می‌شود که این دامنه خطی است یا محدوده دینامیکی است.

این محدوده دینامیکی چه فایده یا کاربردی دارد؟

منحنی کالیبراسیون کلا چه فایده‌ای داشت؟ مجهول‌یابی که در گستره خطی است. که پایین‌تر از

LOD قبول نیست یعنی جایی است که ما بتوانیم مجهول را پیدا کنیم و این در محدوده خطی



امکان‌پذیر است.

قسمت خطی مهم بود \Leftarrow اگر منحنی خطی نباشد مناسب برای تعیین مجهول نیست.

اگر خیلی غلیظ باشد باید رقیق کنیم تا بیاید پایین و در محدوده خطی قرارگیرد.

اگر خیلی رقیق باشد و پایین باشد غلیظ می‌کنیم تا بالاتر بیاید، تا در گستره خطی بیفتد.

امروزه در شیمی تجزیه علمی ایجاد شده که ما در این علم از امکانات ریاضی، آمار و امکانات کامپیوتری (هوش مصنوعی)، پردازش داده‌ها استفاده می‌کنیم.

داده‌های ما در قسمت غیرخطی است یا زیر منحنی یا بالاست پس ما باید ناحیه غیرخطی را خطی کنیم کمومتریکس مورد نیاز است.

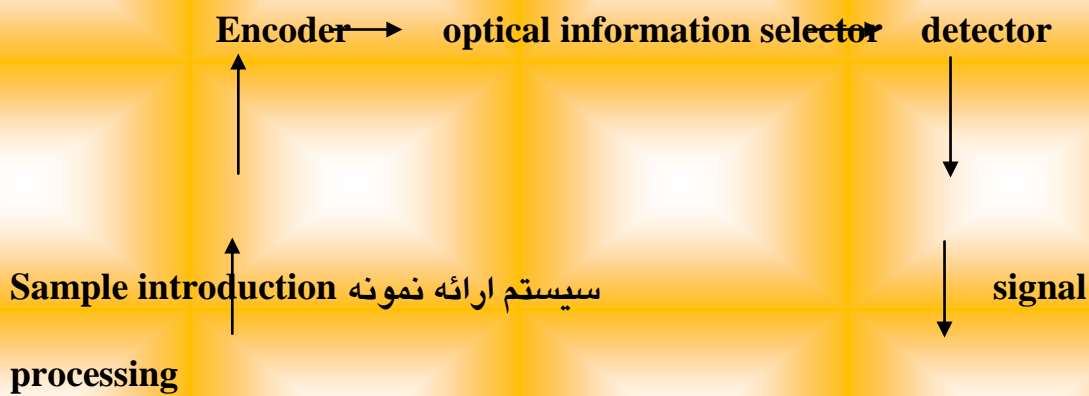
شاخه‌ای از این علم Multi variate calibration کالیبراسیون چندمتغیره که کاری به خطی بودن نداریم.

فصل دوم

جلسه سوم :

Spectrochemical measurment

اندازه‌گیری‌های طیف‌سنجی‌های شیمیایی



Sample preparation

خروجی

سیستم ارائه نمونه بعضی وقت‌ها اتوماتیک و گاهی دستی است.

(۱) اتوماتیک

(۲) دستی (manually)

Encoder جایی است که نور و ماده باهم برخورد می‌کنند (رمزگذار) محلی که cell را داخل دستگاه گذاشته و درب آن را می‌بندیم.

جذب اتمی \Leftarrow مشعل مجموع لامپ، مشعل encoder رمزگذاری

همه‌ی طول موج‌ها مفید نیست طیف وارد λ -selector شد مقدارها با طول موج گزین از هم جدا شده و وارد مبدل یا آشکارساز می‌شود.

Signal \rightarrow Signal



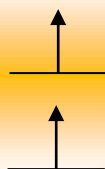
signal را تقویت کنیم و log بگیریم این را پردازش سیگنال گویند.

محاسبات در بیرون از دستگاه با نرم‌افزارهای آماری را به نام کمومتریکس گویند. تلفیقی از آزمایشگاه و کامپیوتر

که خروجی پرینت می‌شود.

این اساس اکثر روش‌های طیف‌سنجی است.

جذب نور و رفتن الکترون از تراز پایین به تراز بالا



باید تابع $h\nu$ باشد و $h\nu$ جذب می‌شود

که مساوی با $\Delta E = h\nu$ باشد.

جذب نور را به طور مستقیم نمی‌توان سنجید.

$$A = -\log I = -\log \frac{P_{\text{نور خروجی}}}{P_{\text{نور ورودی}}}$$

جذب uv – visible

IR

Atomic absorption

توتیب توالی دستگاه چیست؟ دستگاهوری است.

آشکارساز → ظرف نمونه → λ -selector → منبع نور

جنس ظرف نمونه حتما باید کوارتز باشد. اگر پرتو uv باشد.

پلاستیک-اگر پرتو visible باشد.

در ناحیه‌ای که ما کار می‌کنیم جذب ندارد یا جذبش ثابت است. در اثر تفاضل گیری جذب را حذف می‌کنیم.

می‌تواند جریان تاریک باشد.

جذب اجزای optic دستگاه آینه- grating

$$A_{\text{total}} = A_{\text{analyte}} + A_{\text{مواد همراه}} + A_{\text{سایر منابع}}$$

کمیتی به نام جریان تاریک (dark current) موقعی که منبع نور خاموش است ما signal داریم.

اگر دستگاه ما جذب اتمی بود ظرف cell ما شعله است.

شعله تولید سیگنال ناخواسته می‌کند که به آن Background (نقش زمینه) (جذب زمینه) گویند.

از بین تمام موارد فقط Analyte را می‌خواهیم. چون این سیگنال تشکیل شده از خیلی اجزاست ولی ما فقط Analyte را می‌خواهیم.

$$A_{\text{analyte}} = A_{\text{signal total}} - A_{\text{سایر}}$$

در سایر منابع ما Matrix داشتیم، نشر زمینه داشتیم، جریان تاریک داشتیم ...

برای برطرف کردن این سیگنال ناخواسته راه آزمایشگاهی، استفاده از محلول شاهد است.

محلول شاهد مشابه نمونه است و همه چیز دارد به جز آنالیت.

Blank : Matrix – Analyte

Sample : Analyte + Matrix

$$\text{Matrix}_{\text{blank}} = \text{Matrix}_{\text{sample}}$$

جذب آنالیت: جذب بلانک از جذب کل کم می‌شود

Absorption چیزی جز ولتاژ نیست.

ثبات → signal processing آشکارساز

آشکارساز ← نور را به جریان الکتریکی تبدیل می‌کند.
 (تقویت)
 (حذف)

در روش‌های نشری لامپ نداریم منبع نور نداریم و فقط با گرما نور می‌دهیم.

در اثر برخورد و حرارت به تر از بالا رفته و برمی‌گردد و یک فوتون می‌دهد و گرما که ما φ_E را

می‌سنجیم که شدت نور تابیده شده است. نور منتشر شده φ_E است.

گرما $h\nu + h$

منبع برانگیختگی ما می‌تواند تخلیه الکتریکی باشد حرارت باشد، شعله یا هر چیز که حرارت می‌دهد.

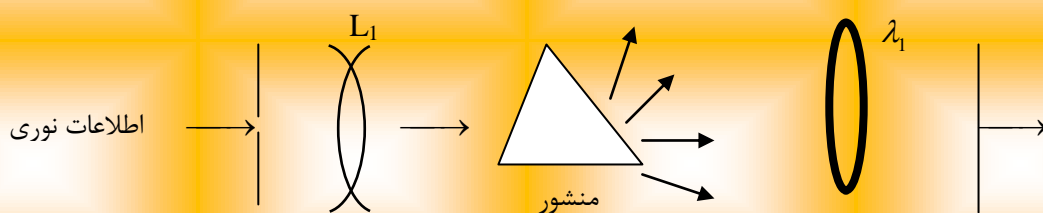
Excitation source → sample container → wave length

حرارت منبع برانگیختگی ظرف نمونه selector

λ -selector

λ -selector ⇐ ابزاری است که یک طول موج را از سایر طول موج‌ها جدا می‌کند.

گزینش‌گر طول موج می‌تواند منشور باشد. یعنی شکل پایین:



شکاف ورودی

(focal plane) صفحه کانونی عدسی

(Entrance

تفکیک نور

طول موج موردنظر بیرون می‌آید

slit)

منشور را اگر بچرخانیم λ_2 به دست می‌آید.

(۱) اگر نور خروجی روی صفحه نمایش بیافتد یا روی دیوار، دستگاه اسپکتروسکوپ است.

(۲) اگر نور خروجی که از صفحه کانونی بیرون می‌آید بر روی فیلم عکاسی باشد دستگاه

اسپکتروگراف است.

(۳) اگر نور خروجی که از صفحه کانونی پرده نمایش یا فیلم عکاسی نباشد ابزار الکترونیکی که شدت نور را نمایش می‌دهد دستگاه اسپکترومتر است.

(۴) اگر ابزار الکترونیکی شدت نور را هم اندازه‌گیری کند دستگاه اسپکتروفوتومتر است.

فلوئورسانس اتمی

معنی کلی: نور تابیدن - نشر کردن

لومیناس: ماده نور دهد ← بدون گرم شدن ← بدون آنکه با منبع نور برانگیخته شود.

حالت خاص لومینانس ← حرارت هم بدهیم و آن را تشدید کنیم و به آن لومینانس حرارتی گویند.

Thermoluminance حرارت

Photoluminance نور

تفاوت روش نشری و روش فوتولومینانس چیست؟

برانگیختگی با منبع نور صورت می‌گیرد در فوتولومینانس

مثال‌های فوتولومینانس ← (۱) فسفرسانس زمان نشر زیاد است.

(۲) فلوئورسانس زمان نشر کوتاه است.

(در جذب عبور را می‌سنجیم)

$$\varphi_L = k(\varphi_0 - \varphi)$$

فلورسانس

(در نشر φ_E را سنجیدیم)

(در فلورسانس φ_L را می‌سنجیم)

$$A = -\log \frac{\varphi}{\varphi_0} = \varepsilon bc \longleftarrow \text{قانون بیرلامبرت}$$

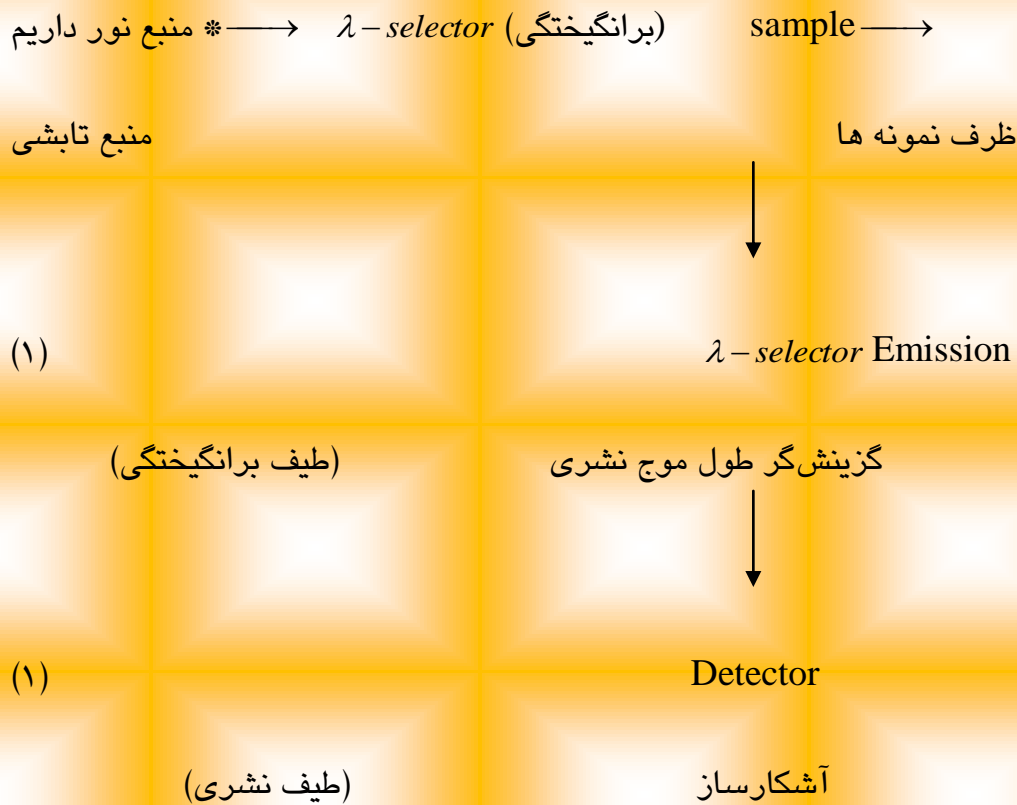
به غلظت ربط می‌دهیم در فرمول

گذاشته

$$\varphi_L = kC \quad \text{معادله‌ی فلورسانس}$$

غلظت

دیاگرام فلونورسانس:



دوتا λ -selector داریم که نسبت به هم عمود هستند که بین آن‌ها sample قرار دارد. اولی برانگیخته می‌کند و دومی نشر می‌دهد.

در جذب هم آنالیت داریم هم سایر اجزاء را داریم. اینجا هم همینطور.

$$\varphi_{total} = \varphi_{analyte} + \varphi_{سایری} + \varphi_E$$

blank نشر آنالیت به وسیله گرما

$\varphi_E \Leftarrow$ نشر حرارتی آنالیت است که معمولاً از آن صرف نظر می‌کنیم.

پس تا الان (۱) جذب اتمی (۲) نشر اتمی (۳) فلونورسانس اتمی را گفتیم.

پخش نور: Scattering

در این روش‌ها نور در اثر برخورد از مسیر خود منحرف می‌شود که اینجا می‌گویند نور پخش شده است (انحراف پخش)

از نظر دیدگاه انرژی دو حالت دارد:

(۱) الاستیک، کشسان \Leftarrow انرژی قبل از برخورد با انرژی بعد از برخورد ثابت و یکی است و فرقی ندارد که اکثر ذرات چنین رفتاری را دارند.

مثال: پخش رایلی که پخش کشسان است یعنی وقتی نور به ماده خورد و منحرف شد انرژی آن ثابت است فرکانس هم ثابت است و تغییری نمی‌کند. این موضوع در رایلی برای موادی گفته می‌شود

که ابعاد آن نسبت به طول موج کوچک است. }
(۲) غیرالاستیک، ناکشسان \Leftarrow دو روش وجود دارد (۱) رامان

. Brillouin (۲)

اندازه ذرات کوچک است ولی الاستیک نیست. یعنی وقتی برخورد کرد با انرژی قبل از برخورد یکسان نیست.

تفاوت Raman با Brillouin در چیست؟

در Raman تغییرات انرژی به دلیل جذب یا نشر انرژی ارتعاشی است ولی در Brillouin اساس پخش نور کاری به فوتون ارتعاشی ندارد، به بازتابش نور از امواج صوتی کار دارد.

پس اگر نور به امواج صوتی برخورد کند و در اثر بازتابش از امواج صوتی انرژی اش عوض شود Brillouin نام دارد.

$$\varphi_s = k(\varphi_0 - \varphi)$$

scattering

چون ما نور داریم k داریم \Leftarrow

اگر برخورد ذرات و ابعاد ذرات خیلی بزرگ شد یعنی بزرگتر از طول موج شد دو روش داریم که در تصفیه آب حتما خواندیم (۱) نفلومتری (۲) کدرسنجی در این دو روش نور ما الاستیک است.

ابعاد ذرات به مراتب بزرگتر از طول موج است و با چشم هم دیده می‌شوند.

اگر پخش نور را در زاویه 90° به منبع نور بخوانیم نفلومتری است.



کدرسنجی زلال بودن آب را تشخیص می‌دهد و شاخصی است برای کدورت آب که ذراتی در آن معلق نباشد.

سایر روش‌هایی که در جدول ذکر شده است:

رفراکتومتری : میزان شکست نور را اندازه می‌گیرد.

پلاریمتری : برای آناتیومرها، برای آن‌هایی که فعال نوری هستند استفاده می‌شود.

هرکدام از این روش‌ها ارقام شایستگی دارند حد تشخیص دارند، حد تعیین دارند و ...

هرکدام از این روش‌ها را ما استفاده کنیم این ارقام شایستگی را برای آن تعریف بکنیم.

در تمام این روش‌ها کمیت مورد اندازه‌گیری

لومینوسانس - پخش - نشر

ما می‌خواهیم راجع به سیستم اندازه‌گیری انرژی نور اطلاعاتی به دست آوریم که وقتی ما می‌گوییم

$l = 0$ می‌سنجیم φ_L و φ را می‌سنجیم باید ببینیم چی را می‌سنجیم؟! واحد آن چیست؟!

برای اندازه‌گیری نور دو تا سیستم هست: (۱) رادیومتری (۲) نورسنجی

اولی که در سیستم SI هست رادیومتری است.

اولین مورد در جدول کتاب \Leftarrow هر تابعی و هر انرژی که تابشی باشد با نمادی مثل φ نشان می‌دهیم.

واحد انرژی آن (J) ژول است.

انرژی دو کمیت دیگر دارد: چگالی انرژی - شار تابشی

تغییرات توان در واحد حجم $\Rightarrow U = \frac{\partial \varphi}{\partial V}$ چگالی

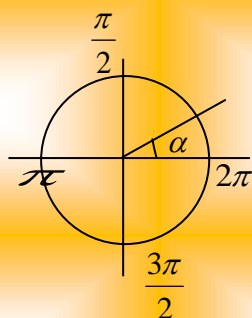
تغییرات توان به تغییرات زمان $\Rightarrow \varphi = \frac{\partial \varphi}{\partial t}$ شار تابشی

جدول شماره (۲-۱) کتاب

تغییرات φ در واحد زاویه‌ی فضایی $I = \frac{\partial \varphi}{\partial \Omega}$ شدت نور

(تغییرات زاویه فضایی)

رادیان $\leftarrow \frac{2\pi}{R}$



اگر دایره به ۳۶۰ قسمتی تقسیم می‌شد واحد آن می‌شد درجه

اگر دایره به ۴۰۰ قسمت تقسیم می‌گردید گرانت می‌شد.

اگر این دایره مثلثاتی بود به $\frac{2\pi}{R}$ می‌شد.

در رادیان طول قوس دایره باید با شعاع دایره یکی باشد که می‌شود یک رادیان.

اگر رادیان را در فضای سه بعدی نگاه کنیم استرادیان As

تغییرات شار در واحد سطح $\mu = \frac{\partial \varphi}{\partial A}$ توان نشر یا توان خروجی نشر

اگر با این سطح زاویه داشتیم \Leftarrow می‌شد $A \cos \theta$

اگر سطح ما با منبع نور زاویه داشته باشد می‌شد \cos زاویه‌ی ما

Projection area

$$j = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \Omega \partial V} \xrightarrow{\text{مشتق دوم}} j = \frac{\partial}{\partial \Omega} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial V} \right)^{\partial \varphi^2}$$

تغییرات φ در واحد حجم در واحد زاویه

$$\beta_{(\lambda)} = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \Omega \partial A} \longrightarrow \beta = \frac{\partial}{\partial \Omega} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial A} \right)$$

تغییرات توان در واحد سطح در واحد زاویه

سیستم نورسنجی یا فوتومتری سیستمی است که براساس SI نیست براساس شمع کار می‌کند.

یک شمع یا یک کاندلا یعنی مقدار نوری که بتواند یا حداقل نوری که بتواند مساحت 1cm را روشن

کند و به چشم بیاید و آن را ببینیم در سیستم نورسنجی براساس شمع کار می‌کند و می‌گویند شدت

نوری که شمع دارد باید به اندازه‌ای باشد که 1cm مربع را روشن کند و به چشم بیاید.

به این نوری که در واحد سطح دیده می‌شود Lux گفته می‌شود پس واحد انرژی ما اینجا Lux است و ژول نیست.

در بعضی از دوربین‌های عکاسی نوشته می‌شد Lux یعنی وقتی که شمع خاموش است این دوربین باز هم فیلم می‌گیرد و در نور بسیار بسیار ضعیف هم فیلم می‌گیرد.

جدول کتاب روش رادیومتری را با روش نورسنجی مقایسه کرده (جدول ۲-۲)

فصل سوم

جلسه چهارم:

(نور) \Leftarrow optic روی ابزارهای نوری و نور بحث می‌کنیم.

با قوانین نور آشنا می‌شویم با ابزارهای نور آشنا می‌شویم و اینکه این ابزارها را باهم جور کنیم چه دستگاہی درست می‌شود. λ -selecto تولید می‌کند که مهم‌ترین آن است. انتخاب‌گر طول موج هم تولید می‌کند.

در مورد قانون نور یک قانون مهمی داریم به نام قانون بقای نور \Leftarrow

$$\alpha_{(\lambda)} + \rho_{(\lambda)} + T_{(\lambda)} = 1 \text{ : قانون بقای نور}$$

عبور نور بازتابش نور جذب نور

جذب نور تابع طول موج است یعنی در طول موج‌های مختلف جذب‌های مختلف هم فرق می‌کند. بازتابش نور که در طول موج‌های مختلف انعکاس و بازتابش هم فرق می‌کند در طول موج‌های مختلف عبور نورها فرق می‌کند.

پس نور ۳ حالت برایش اتفاق می‌افتد یا عبور می‌کند یا بازتابش دارد و منعکس می‌شود یا جذب می‌شود.

ما از روی قانون بقای نور می‌توانیم تکنیک‌های نورسنجی را استخراج کنیم. نوری که از این محیط عبور می‌کند می‌تواند شکست شود.

وقتی نور می‌خواهد از یک محیطی وارد محیطی دیگر شود ممکن است نسبت به کمیتی به نام خط عمود (حکم شاخص) منحرف شود به سمت بالا (نسبت به خط عمود) و ممکن است منحرف شود به سمت پایین شکست کمتر شود و ما در امتداد آن خط نیستیم.

- سرعت نور در دو محیط مختلف متفاوت است.

$$V = \frac{1}{\sqrt{\epsilon\mu}} \quad \text{سرعت نور در اجسام (شیشه، آب و ...)} \quad C = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0\mu_0}} \quad \text{سرعت نور در خلأ}$$

(محیطی که نور می‌خواهد از آن برود)

ϵ قابلیت گذردهی الکتریکی است یعنی یک میدان الکتریکی از یک محیطی می‌تواند رد شود.

μ قابلیت انتقال یک محیط است.

(محیطی که نور می‌خواهد از آن رد شود)

می‌آییم نسبت این سرعت‌ها را در نظر می‌گیریم بعد این نسبت می‌شود یک عدد ثابت

وقتی یک ماده‌ای یا یک نوری که می‌خواهد از داخل محیطی عبور کند آن محیط چقدر متراکم هست و چقدر اجازه‌ی عبور می‌دهد که به آن ایتا گویند. چقدر اجازه‌ی عبور بردار الکتریکی را می‌دهد؟!

پس در اصطلاح می‌گوییم قابلیت گذردهی الکتریکی ولی به آن می‌گوییم قابلیت گذردهی نور و حالا

$$\frac{C}{V} = \sqrt{\frac{\epsilon \cdot \mu}{\epsilon_0 \cdot \mu_0}} \quad \text{اگر این دو را به هم تقسیم کنیم} \Leftarrow$$

ما نسبت گذردهی الکتریکی یا قابلیت گذردهی میدان الکتریکی را به آن ثابت دی الکتریک گویند.

$$k_D = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \text{ ثابت دی الکتریک}$$

ضریب شکست تابعی است از طول موج یعنی ضریب شکست با تغییر طول موج تغییر می کند. اگر ما شیشه داریم، نوری می تابانیم با طول موج 200nm رفتارش چه فرقی می کند وقتی طول موج ما 300nm است؟! وقتی شیشه در ناحیه مرئی است مثلاً 500nm است پس $n(n_{(\lambda)})$ تابعی از λ است. در پدیده شکست فرکانس نور عوض نمی شود. نسبت تغییرات موج ما \Leftarrow اگر ما تغییرات ضریب

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \quad \Leftarrow \text{شکست را در طول موج های مختلف اندازه گیری کنیم}$$

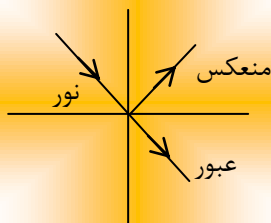
یک ظرف محلول رنگی داریم، طول موج های مختلف را می تابانیم و ضریب شکست را می خوانیم \Leftarrow پاشندگی گویند به این کار ولی تغییرات n با λ را پاشیده شدن گویند.

حالا این پرتو ما که از داخل یک محیط به محیطی می رود θ_2 زاویه شکست گویند و به آن زاویه ای که نور را می تابانیم می گفتیم تابش زاویه شکست داشتیم - زاویه θ_2 که وارد محیط می شود و تابع غلظت محیط دور و نزدیک می شود - θ_1 داشتیم که زاویه تابش بود.

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2 \quad \text{قانون اسنل - دکات}$$

زاویه $\sin \times$ ضریب شکست دوم = زاویه $\sin \times$ ضریب شکست اول

با این قانون ما می توانیم میزان انحراف و میزان شکست نور را در اثر تغییر ضریب شکست $\frac{n_2}{n_1}$



حساب کنیم.

یکی از کاربردهای این بلورها در تولید نور پلاریزه است. (استفاده از بلورهایی با شکست مضاعف)

وقتی ما نوری می‌تابانیم می‌تواند علاوه بر اینکه عبور می‌کند منعکس هم شود.

یعنی به جای اینکه از محیط دوم عبور کند بخشی از انرژی ما تلف شود،

یعنی منعکس شود چون ما نمی‌خواهیم منعکس شود و پس چون نمی‌خواهیم

این مقدار نور منعکس شده تلف شده به حساب می‌آید. (نور ما در اثر بازتابش تلف شد) بازتابش

نور که تابع λ طول موج بود.

با تغییر λ می‌توانیم میزان بازتابش هم عوض کنیم یعنی اتلاف نور تابع λ است.

اگر ما نور را تکفام بتابانیم \Leftarrow تک شعاعی باشد و یک λ داشته باشد (مونوکروماتیک) (تک رنگ)

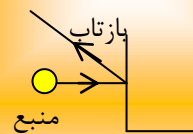
باشد ρ می‌شود:

$$\rho = \left(\frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1} \right)^2 \quad (\text{Fresnel معادله فرنسل})$$

مقدار نور تلف شده

اگر این نور به سل برخورد کند و بازتاب کند چقدر نور تلف شده؟!

یعنی تلف شدن بازتابش نور تابع اختلاف ضریب شکست یعنی



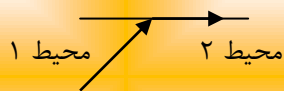
اختلاف هوا با شیشه سل کوپرتز

و شیشه با محلول داخل ظرف یعنی اگر این اختلاف زیاد باشد عملاً

٪۱۰۰

بازتابش پیدا می‌کند. اگر غیر از زاویه 90° باشد فرمولی داریم

پرتو ما که دارد تابیده می‌شود به سطح عمود با زاویه θ_1 و با زاویه θ_2 خارج می‌شود که θ_2 می‌تواند بزرگ و بزرگتر شود طوری که مماس شود با سطح ما



ما می‌توانیم با تغییر زاویه تابش طبق فرمول زاویه شکست را تغییر دهیم.

در این حالت زاویه تابشی که شکسته شده مماس، به این زاویه θ_c گفته می‌شود. پرتو تابیده شده از محیط دیگر خارج نمی‌شود.



اگر پرتو را از زاویه حد بیشتر بتابانیم بازتابش کلی اتفاق می‌افتد.

موقعی اتفاق می‌افتد که از زاویه حد بزرگتر بتابانیم.

سیل‌های ATR در طیف سنجی IR از این پدیده تبعیت می‌کنند (بازتابش کلی) یعنی نور به محیط برود و خارج نشود و نوری که می‌دهیم دوباره به محیط برگردد.

ما محیط‌هایی داریم، کریستال‌هایی داریم که وقتی نور را می‌تابانیم دو جور رفتار نشان می‌دهند:

۱. رفتاری که از معادله‌ی اسنل - دکات تبعیت می‌کند و در این معادله صدق می‌کند. به آن می‌گویند شکست عادی (ordinary refraction)

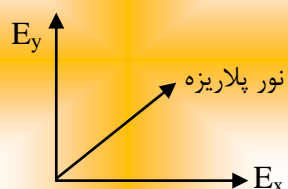
۲. رفتاری که از این قانون تبعیت نمی‌کند و در این معادله صدق نمی‌کند که پرتو غیرعادی نام دارد.

پرتو غیرعادی (extra ordinary)

λ طول موج b طول ظرف سل n ضریب شکست بود.

ولی $n_1 \leq$ نوری که پلاریزه است یک جهت بیشتر ندارد و از نظر الکتریکی پلاریزه است و ما در ریاضی خواندیم که هر بردار را می‌توانیم به دو بردار تفکیک کنیم و تبدیل کنیم یک مؤلفه را E_x و

E_y یک مؤلفه راستگرد و یک مؤلفه چپگرد است. حالا این مؤلفه‌ی ما می‌خواهد از محیط رد شود و محیط ما ضریب شکست دارد و می‌شود شکست نور برای راستگرد و شکست نور برای چپگرد.



$\Leftarrow n_l$ شکست نور برای مؤلفه‌ی چپگرد

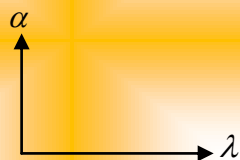
$\Leftarrow n_d$ شکست نور برای مؤلفه‌ی راستگرد

حالا اگر ما این α را به غلظت تقسیم کنیم \Leftarrow

$$\left[\alpha \right] = \frac{\alpha}{b \cdot c} \quad \leftarrow$$

معمولاً برای خط زرد سدیم استفاده می‌شود. (نشر سدیم) در آتانتومرها استفاده می‌شود این خط زرد سدیم.

اگر ما تغییرات α را که تابع λ است \Leftarrow اگر ما طول موج را تغییر دهیم و زاویه چرخش α را بخوانیم یعنی منحنی α بدون λ که منحنی ORD نام دارد.



ORD (Optical Rotatory Dispersion)

$$\varepsilon_L - \varepsilon_d$$

مؤلفه راستگرد و مؤلفه چپگرد \Leftarrow

جذب نور جذب نور

وقتی از محیط می‌خواهد رد شود شکست داریم و بعد به آن می‌گوییم شکست چپگرد و شکست راستگرد.

$$\rho \begin{cases} \sin \delta & \text{سینوسی رفتار} \\ \tan \pi & \text{مماسی رفتار} \end{cases} \quad \rho = \rho_{\delta} + \rho_{\pi}$$

انعکاس نور (۲) تا مؤلفه دارد مؤلفه $\sin \delta$ و مؤلفه مماس $\tan \pi$

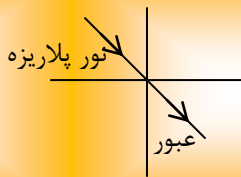
کدام است که برخورد می‌کند و برمی‌گردد؟ $\sin \delta$

در اثر انعکاس \sin را از \tan جدا می‌کنیم. وقتی که نوری جدا شد می‌گویند این نور پلاریزه شد.

راه دیگر پلاریزه شدن پس بازتابش نور است.

پلاریزه شدن \Leftarrow با شکست مضاعف و با بازتابش نور ایجاد می‌شود.

سؤال: دو روش پلاریزه کردن نور را نام ببرید؟



۱. شکست مضاعف ۲. بازتابش نور ۳. پخش نور ۴. جذب نور

نور پلاریزه اگر نور بتابانیم اصلا بازتابش ندارد.

یعنی سینوسی که بازتاب شد و از بین رفت

نوری که عبور می‌کند π است یعنی $\tan \pi$

نور پلاریزه در آنالیز تکنیکی را به وجود آورده که به آن تکنیک پلارومتری (قطبش‌سنجی) گویند.

ترکیباتی که کربن کایرال داشتند ترکیباتی بودند که فعال نوری بودند. یعنی نور پلاریزه را در سمت

راست یا در سمت چپ بچرخانند (optically)

راست‌گرد یا چپ‌گرد می‌شد. زاویه‌ای که این نور چرخیده می‌شد با α نشان می‌دادند.
طول ظرف سل

$$\alpha = \frac{180b}{\lambda} (n_L - n_d)$$

زاویه چرخش نور

این پرتوی که از محیط عبور می‌کند که به صورت چپ‌گرد و راست‌گرد هست می‌تواند توسط محیط جذب هم شود؟ علاوه بر شکست جذب هم می‌شود.

$$(\varepsilon \text{ جذب نور}) \quad \alpha = \varepsilon_L - \varepsilon_d \quad \text{تابع جذب (تابع ضریب شکست نیست)}$$

خلاصه \Leftarrow ما یک مؤلفه‌ای را پلاریزه گرفتیم به دو تا مؤلفه آن را تقسیم کردیم شد راست و چپ که یکبار این از محیط رد می‌شود می‌شکند و بار دیگر رد می‌شود می‌گوییم جذب می‌شود که از این دو حالت خارج نیست. اگر جذب را بگیریم روش ما نمودار ما می‌شود (CD روش)

Circular dichroism (دورنگ نمایی دورانی)

اگر ضریب جذب معمولی ما تغییر کند و زاویه عوض شود.

ما در قانون بقاء نور موردی که گفته نشده \Leftarrow جذب نور است.

$$\alpha_{(\lambda)} = 1 - T_{(\lambda)} \quad \text{جذب نور}$$

$$\alpha_{(\lambda)} + \rho_{(\lambda)} + T_{(\lambda)} = 1 \quad \Rightarrow \quad \alpha_{(\lambda)} = 1 - T_{(\lambda)}$$

می‌بینیم که جذب مستقیم قابل اندازه‌گیری نیست و آن را می‌توان از عبور تشخیص داد که عبور قابل اندازه‌گیری است.

$$\text{نوری که می‌تابانیم } \varphi \text{ می‌شود } \varphi_0 \quad T = \frac{\varphi}{\varphi_0} \quad \text{عبور}$$

(نسبت این دو است و تفاضل نیست و نباید اشتباه نکنیم) $\xrightarrow{\varphi_0}$  $\xrightarrow{\varphi}$

جذب $\alpha_{(\lambda)} = 1 - T_{(\lambda)}$ را به غلظت ربط دادند. عبور نور را به غلظت ربط دادند و روشی به نام جذب سنجی به دست آمد.

$$A = \epsilon bc$$

این قانون یک سری مفروضات دارد که این مفروضات اگر رعایت نشود می‌گویند انحراف از بیرلامبرت و یعنی این فرمول درست نیست.

(مفروضات جذب نور):

نوری که می‌تابانیم، این نور باید:

- تکفام باشد. یعنی طول موج λ داشته باشد. (نورهای چندطول موجی به درد جذب نمی‌خورد)

- موازی و عمود باشد. مایل و از پایین غلط است باید عمود باشد. آینه‌های سهمی گون کارشان همین است یعنی نور را موازی می‌کنند.



- نور تابیده شده نباید باعث اشباع‌شدگی شود. یعنی وقتی نور را می‌تابانیم نباید همه بالا جمع شود و شدت نور ما نمی‌تواند هر مقداری باشد.



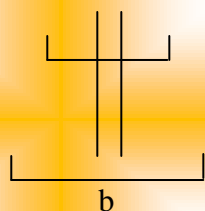
- در ظرف \Leftarrow جاذب‌هایی که داخل ظرف هستند باید مستقل از هم عمل کنند یعنی اگر در داخل یک ظرف ۱۰ تا جاذب داریم ۱۰ تا جذب هم باید باشد و در کل یعنی ذرات به هم نچسبند و این عمل با رقیق شدن امکان‌پذیر است. رقیق شدن باعث فاصله گرفتن گونه‌ها از هم می‌شود آن‌وقت رفتار مستقل دارند.

آیا می‌توان محلول غلیظ را بیرلامبرت کرد؟ خیر چون مستقل نیستند و باید رقیق شود.

بررسی تغییرات نور می‌آیند یک بخش کوچکی را میگیرند فرمول آن را درمی‌آورند و بعد به کل مجموعه با انتگرال می‌دهند.

$$d\varphi \propto \varphi_0 db$$

تغییرات توان برابر است با شدت نور در فاصله (عرض) مستطیل



طول ظرف b است الان آن می‌شود db و حالا این تناسب را

تبدیل به تساوی می‌کنیم \Leftarrow

$$d\varphi = -kdb\varphi_0$$

منفی به دلیل این است که نور در اثر جذب شدن آن کاهش پیدا می‌کند.

$$\int \frac{d\varphi}{\varphi_0} = \int -kdb \quad \rightarrow \quad \ln \varphi = -kb \quad \rightarrow \quad \ln \frac{\varphi}{\varphi_0} = -kb \quad \rightarrow \quad \varphi = \varphi_0 e^{-kb}$$

تغییرات توان یک تغییرات نمایی است.

اول شیب زیاد است \uparrow سرعت تغییرات \uparrow زیاد است

هر چه پیش می‌رویم شیب کم می‌شود \downarrow و سرعت \downarrow می‌شود.

این را تغییرات نمایی گویند.

$$k = k' \cdot C$$

$$\varphi = \varphi_0 e^{-k'bc}$$

ضریب k را هم می‌توان این‌طوری نوشت.

گفتیم که بیرلامبرت می‌آمد جذب و عبور را به غلظت ربط می‌دهند و φ و φ_0 را به غلظت ربط می‌دهند ولی نشد در فرمول بالا $\varphi = \varphi_0 e^{-kb}$ می‌آییم در پایین ثابت تناسب را تابع غلظت می‌کنیم.

$$-\log \frac{\varphi}{\varphi_0} = A \text{ (جذب نور)} \Rightarrow 0/4k'bc$$

(تبدیل ln به $0/4\log$ می‌خواهد)

ضریب خاموشی
↑

$$A = -\log \frac{\varphi}{\varphi_0} = abc$$

A واحد ندارد $\Leftarrow C$ (g / lit) b * (cm) a * (ثابت)

$k' = 0/43$ بود که به آن ضریب خاموشی گویند.

جذب A نسبت $\frac{\varphi}{\varphi_0}$ است پس واحد ندارد.

a ضریب خاموشی:

نشاندنده‌ی میزان جذب نور به شرطی که ظرف 1cm و غلظت 1 g/L باشد.

(هرچه a بزرگتر باشد جذب بیشتر است)

کدام نور را بیشتر جذب می‌کند؟ $a_1 = 10$ و $a_2 = 20$

a_2 جذب بیشتری دارد.

a میزان جذب را نشان می‌دهد به شرطی که

ظرف 1cm و غلظت 1 g/L باشد.

ما به غیر از g/L یک واحد دیگر هم داشتیم mol/L (مولاریته)

اگر غلظت را مولاریته بگذاریم a می‌شد. ϵ به قبلی که a بود می‌گفتند ضریب خاموشی ولی به این ضریب جذب مولی می‌گویند.

ضریب جذب مولی

$$A = \epsilon b c \rightarrow \frac{\text{mol}}{\text{Lit}}$$

$$\text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$$

کدام نور را بیشتر جذب می‌کند؟ $\epsilon = 10$ یا $\epsilon = 20$ ؟ $\epsilon = 20$ نور بیشتری جذب می‌کند.

اکثراً با ϵ کار می‌کنیم چون غلظت مولار است.

اینکه ظرف باید 1cm باشد و غلظت 1 مول بر لیتر و ما براین اساس $\epsilon = 10$ و $\epsilon = 20$ را می‌فهمیم که جذب $\epsilon = 20$ بیشتر است که تابع موارد زیر است چون ظرف که 1cm و غلظت هم که یک مولار است. چرا جذب‌ها متفاوت است؟

♦ ۱- ساختار و ماهیت ماده مهم است.

به طور مثال (پیوند π - اشباع باشد) پیوند π جذب چه مقدار می‌شود؟ فنل (رنگ قرمز و سبز) که رنگ قرمز طول موج بلندتر دارد و جذب آن بالاست و هم چنین پیوندهای π که خاصیت رزونانس دارند بیشتر جذب می‌کنند.

♦ ۲- حلال

حلال فاصله بین ترازهای انرژی آنالیت را تغییر می‌دهد. پس اینکه جسم در آب یا در کلروفرم یا در الکل یا هگزان حل شود مهم است و جذب یکی نیست.

دما قدرت یونی محیط PH λ طول موج

همه‌ی این عوامل است ولی حلال و λ از همه مهم‌تر است.

ϵ ما با λ تغییر می‌کند پس جذب 300nm با جذب در 400nm یکی نیست.

از قدیم حلال اگر آب باشد نمی‌نویسیم $\epsilon^{510nm} = \circ$ حلال آب چون ننوشته

تذکر: چون ذرات مستقل از هم هستند جذب خوانده شده مربوط به تک تک اجزاست یعنی جذب خوانده شده جذب کل است.

اگر در ظرف سرب داریم و سایر مواد و از جمله حلال پس جذب $(U \xrightarrow{\phi} \phi_o)$ جذب کل می‌شود:

$$A_{\text{total}} = A_1 + A_2 + \dots + A_n$$

$$A_T = A_{pb} + \underbrace{A_* + A_o + A_{\Delta} + \dots}_{\text{حلال}} \quad (\text{هرچه که هست})$$

همه چیز به جز pb را بافت نمونه گویند یا matrix (جذب کل)

در اینجا مشکل ما جذب سرب است و ما جذب کل را می‌خوانیم.

$$A_T - A_{\text{matrix}} = A_{pb}$$

$$A_T - A_{bk} = A_{pb}$$

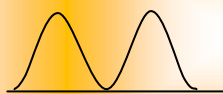
blank (شاهد)

رایج‌ترین چیزی که همراه آنالیت است حلال است که معمولاً شاهد ما حلال است اگر شاهد حلال جواب نداد می‌رویم شاهد واقعی درست می‌کنیم (شاهد Reagent) ساده‌ترین شاهد آب است (حلال) اگر دیدیم جواب نگرفتیم باید شاهد را شبیه ماتریکس کنیم یعنی علاوه بر حلال هرچه که هست را در آن قرار دهیم با همان غلظت.

تذکر: چون جذب‌ها با هم همپوشانی دارند، یعنی ذرات تحت تأثیر میدان هم قرار می‌گیرند چه چیزی داریم؟

شرط استفاده از قانون بیرلامبرت این است که پیک‌ها با هم تداخل ندارند ولی اگر داشتند می‌شود انحراف از قانون بیرلامبرت.

اگر گونه از هم مستقل بودند می‌توان با حل معادلات چند مجهولی غلظت اجزاء مخلوط را محاسبه نمود.

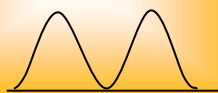
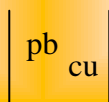


مستقل - گونه‌ها از هم مستقل‌اند



تداخل

در ظرف ۲ تا گونه هست pb و cu اگر مستقل باشند یک جذب توتال دارد برای سرب و دیگری برای مس

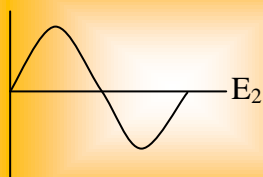
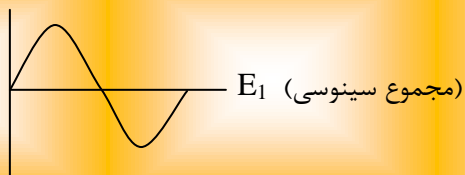


(دو معادله دو مجهول)

$$\begin{cases} A_{T(\lambda \max pb)} = A_1 + A_2 = \varepsilon_1 b_1 c_1 + \varepsilon_2 b_2 c_2 \\ A_{T(\lambda \max cu)} = A_1 + A_2 = \varepsilon_1 b c_1 + \varepsilon_2 b c_2 \end{cases}$$

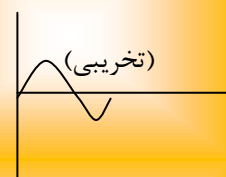
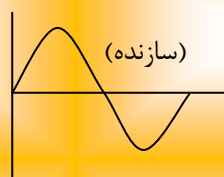
مشکل بیرلامبرت هم که با کمو متریکس حل می‌کنیم این است که ما تداخلات طیفی را با کمو متریکس حل می‌کنیم.

یعنی



$$\begin{cases} E_1 + E_2 = \text{سازنده} \\ E_1 - E_2 = \text{شونده} \end{cases}$$

تخریب



اگرهمدیگر را تضعیف کنند نهایتاً ممکن است صفر شود.

$$E = E_1 + E_2$$

$$E = E_1^\circ \sin \omega t + \varphi_1 + \varepsilon_2^\circ \sin \omega t + \varphi_2$$

(دامنه ارتفاع موج) (دامنه ارتفاع موج)

(قله تا محور Xها)

دامنه‌ها با هم ترکیب شدند دامنه قوی شد و می‌تواند دامنه‌ها ترکیب شوند و ضعیف شوند.

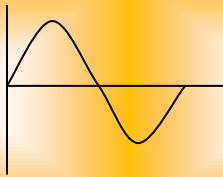
دامنه جدید:

$$E = E_{o1}^2 + E_{o2}^2 + \frac{2E_{o1}E_{o2} \cos \varphi_2 \cdot \varphi_1}{\text{(تداخل نوری)}}$$

$$\Delta \varphi = \varphi_2 - \varphi_1 \text{ (اختلاف فاز)}$$

اگر اختلاف فاز ثابت باشد هنگام تداخل یا صفر شود به این تداخل نور (Coherent) گویند لیزر یک نور کوهرنت است. (به درد تداخل می‌خورد)

اثر یانگ: یک منبع نور با دو تا روزنه و شکاف



$$\begin{cases} \omega_1 & E_1 \sin(\omega + \varphi_1) & \text{(سوراخ اول)} \\ \omega_2 & E_2 \sin(\omega + \varphi_2) & \text{(سوراخ دوم)} \end{cases}$$

نور داشتیم دو تا سوراخ در این خط بود، نور که از سوراخ‌ها می‌آید بیرون می‌شد موج‌هایی که می‌خواهند با هم هم‌پوشانی کنند.

چون اختلاف فازی که هر دو نور با هم می‌آیند بیرون ثابت است تداخل سازنده است.

d فاصله‌ی بین روزنه‌ها $\times \sin \theta$ می‌تواند بر تداخل اثر داشته باشد. تداخل $m\lambda$ است.

$$d \sin \theta = \underbrace{m\lambda}_{\text{تداخل}}$$

λ طول موج و m مرتبه تداخل است که یعنی اولین جایی که با هم برخورد کردند و بیشتر شدن هم همان جاست. برخورد دوم و سوم نیروی قوی ندارند.

جلسه پنجم :

یادآوری جلسه قبل: در مورد عوامل نور حرف زدیم و قانونی به نام قانون بقای نور را بیان کردیم. اگر هر یک از عبارات صفر باشد روش طیف‌سنجی ما حاصل می‌شود.

$$\alpha_{(\lambda)} + \rho_{(\lambda)} + T_{(\lambda)} = 1$$

$$\rho_{(\lambda)} = 0 \Rightarrow \alpha_{(\lambda)} = 1 - T_{(\lambda)}$$

در قانون جذب چند تا عامل مهم بود:

۱. نور باید تکفام باشد ۲. عمود باشد ۳. محلول باید رقیق باشد.

$$T_{(\lambda)} \text{ یعنی عبور که نسبت دو تا توان است.} \Leftarrow T = \frac{\varphi}{\varphi_0}$$

$$A = \epsilon bc \quad \Leftarrow \text{قانون بیرلامبرت را خواندیم}$$

جذبی که می‌خوانیم جذب total هست و مجموع گونه‌هاست که دستگاه نشان می‌دهد و به این خاطر که ما بتوانیم فقط جذب آنالیت را بخوانیم اشاره شد به اینکه از محلول شاهد استفاده می‌کنیم به همین دلیل هم هست که همه چیز در آن است به جز آنالیت .

درخصوص نور پلاریزه با هم حرف زدیم پلارومتری با آن انجام می‌دهند فرمول را گفتیم اختلاف فاز بین نور پلاریزه‌ها را به پلاریزه خطی، دایره‌ای، بیضوی می‌رساند..

نور پلاریزه نوری است که در یک راستا منتشر می‌شود و امتداد ارتعاشی آن ۱ است. فرمولی هم برای آن گفتیم که در آن چرخش نور و چرخش ویژه نور را در آن متوجه شدیم.

اگر مؤلفه را همان مؤلفه پلاریزه را به دو تا مؤلفه تقسیم کنیم که به این دو مؤلفه راست‌گرد و چپ‌گرد می‌گویند. اگر زاویه بین این دو مؤلفه 90° باشد این راست‌گرد و چپ‌گرد تشکیل یک دایره را می‌دهد که قطبش‌پذیری دایره‌ای نام دارد. اگر زاویه بین این‌ها صفر درجه باشد یا 180° درجه باشد پلاریزاسیون خطی می‌شود و غیر از این زاویه‌ها ما به آن پلاریزاسیون بیضوی گویند.

(135° , 45°)

این پرتو اگر از محیط رد شود، یکبار ما می‌توانیم روی جذب آن اظهار نظر کنیم که تکنیکی را حاصل کرد به نام CD که اختلاف جذب هر دو با هم یا اینکه اختلاف ضریب شکست این دو با هم بود. بخش دیگر تداخل نورها بود که دیدیم این‌ها راحت با هم جمع جبری می‌شوند. یک جمله داشتیم که حاصلضرب هر دوی این‌ها بود که جمله‌ی تداخلی نام داشت.

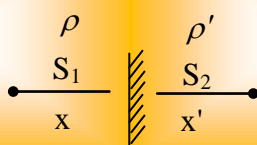
تداخل سازنده داشت که اختلاف فاز یا ثابت باشد یا صفر باشد. فرکانس این دو موج باید یکسان باشد برای اینکه ما پدیده تداخل را ببینیم پدیده ینگ را مثال زدیم.



عناصر اپتیکی

این عناصر برای اهداف مختلفی به کار برده می‌شوند یا برای جابه‌جایی نور هست یا برای تغییر مسیر نور هست یا برای پلاریزه کردن نور هست یا برای درشت‌نمایی هست.

این ابزارهای اپتیکی به دسته آینه‌ها هستند.



آینه‌ها جزء ابزارهای نوری‌اند و کارشان جابه‌جایی تصویر است.

آینه‌ها \Leftarrow ۱. آینه‌های تخت:

آینه‌هایی که جسم ما فاصله‌ی S_1 داشته باشد درست قرینه‌اش آن طرف S_2 می‌شود یعنی تصویر آینه‌ای که ممکن است ما با p و q خوانده باشیم. فاصله جسم تا آینه p و فاصله تصویر تا آینه p' تصویر مجازی است و نسبت طول جسم با نسبت طول تصویر یکی بود.

(یعنی نه بزرگ می‌کرد نه کوچک) $\Leftarrow \gamma = 1$ بزرگ‌نمایی

تصویر هیچ تغییری در شدت آن حاصل نمی‌شد.

۲. آینه‌های کروی: \Leftarrow محدب \Leftarrow سطح رفلکس بیرون باشد

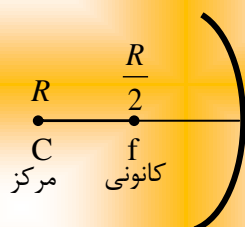
مقعر \Leftarrow سطح رفلکس داخل باشد

در آینه‌های کروی مثل آینه‌های تخت محور نوری داریم و در روی این محور نوری دو نقطه مهم داریم.

کانون \Leftarrow فاصله کانونی مرکز

مرکز می‌شد مرکز نیم‌دایره‌ها

کانونی نصف شعاع نیم دایره است.



اگر $R = C$ باشد $\frac{R}{2} = f$

در آینه‌ها فرمولی داریم $\Leftarrow \frac{1}{s_1} + \frac{1}{s_2} = \frac{1}{f}$ یا $\frac{1}{p} + \frac{1}{q} = \frac{1}{f}$

کانونی \swarrow فاصله تصویر تا آینه \swarrow فاصله جسم تا آینه

در مورد آینه‌های محدبی و مقعر ما دو تا تعریف داشتیم

به نام حقیقی و مجازی

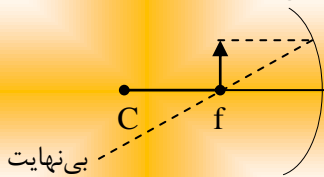
تصویر حقیقی \Leftarrow تصویری که ما می‌توانیم آن را روی دیوار بیاندازیم یعنی در خود آینه نباشد.

تصویر مجازی \Leftarrow تصویری که ما نمی‌توانیم آن را روی دیوار منعکس کنیم و فقط در خود آینه است.

در آینه‌های کروی مجازی را منفی می‌گذاریم و علامت آن \ominus است یعنی $-q$ با $-x'$ یعنی اینکه اگر ما آینه تصویر داشتیم جلوی آینه است و پشت آینه می‌شد منفی چون مجازی است. اگر در آینه ما فاصله کانونی مجازی باشد آن هم منفی می‌گیریم.

پس هرچه از کانون یا از تصویر مجازی بود منفی می‌گیریم.

اگر جسمی در کانون باشد تصویر آن می‌رود در بی‌نهایت \Rightarrow قانون‌هایی اند که در جدول آمده و



برعکس اگر جسم در بی‌نهایت باشد تصویر در کانونی است.

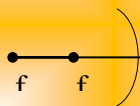
اگر جسم در مرکز باشد تصویر ما در وارون مرکز است. (همان اندازه)

بنابراین ما با حرکت بین C تا آینه، تصویرمان هم به همین سرعت جابه‌جا می‌شود. فقط توجه داریم

اگر مجازی بود منفی و اگر حقیقی بود خودش می‌شود. γ هم می‌تواند 1 باشد یا بزرگتر از 1

برخلاف آینه‌های تخت می‌تواند گاما از 1 هم بیشتر باشد. $\gamma \geq 1$ یعنی تصویر بزرگتر یا شدت \uparrow باشد.

۳. آینه‌های شبه کروی: (سه‌می‌گون \Leftarrow قوس آن‌ها زیاد است)



این آینه‌ها دو تا کانون دارند.

سطح منعکس کننده یا پشت آینه است \Leftarrow (آینه‌های خانه)

در آینه‌هایی که در دستگاه‌ها به کار می‌برند می‌گویند آینه ما front surface هست و سطح جلوی آینه است.

این آینه‌ها بخار فلزاتی چون نقره‌اند بنابراین این آینه‌ها سطح منعکس‌کننده آنها جلوی آینه است. کارایی آنها بالاتر است.

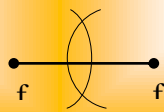
جنس سطح منعکس‌کننده و ضخامت این آینه‌ها مهم است.

یعنی برای طول‌موج‌های مختلف آینه‌های مختلف داریم.

آینه‌ای که در ناحیه اشعه X است با آینه‌ای که در ناحیه IR است مختلف است.

لایه ضخامت منعکس‌کننده هم خیلی مهم است.

دسته‌ی دیگر ابزارهای اپتیکی عدسی‌ها (lens) هستند.



- محدب - مقعر

دو تا کانون دارد و محور نوری که از مرکز عدسی رد می‌شود محور اصلی نور نامیده می‌شود. یعنی می‌گویند محور اصلی می‌فهمیم که محورهای دیگری هم هست.

اگر عدسی محور نوری دیگری داشته باشد اول عدسی دارای خاصیت آستیگماتیسم است. وقتی که چند تا محور نوری داشته باشیم نور دیگر در کانون متمرکز نمی‌شود و پخش می‌شود. (تار دیدن چشم)

عیب دیگر عدسی‌ها: دارای خاصیت می‌توانند باشند به نام Coma

اشاره به این دارد که نور در یک نقطه متمرکز نمی‌شود بلکه نور به صورت دنباله است.

یعنی نوری که باید به این صورت باشد Coma به این صورت است.

عدسی که دستمان می‌گیریم اگر نوری که از آن رد می‌شود را بتوانیم روی یک نقطه جمع کنیم درست است و اگر پخش شود پدیده‌ی Coma اتفاق می‌افتد.

ما با ترکیب عدسی‌ها می‌توانیم این محدودیت‌ها را برطرف کنیم.

عیب دیگر عدسی‌ها \Leftarrow انحراف رنگی عیب دیگر است یعنی عدسی نور را تجزیه می‌کند.

وظیفه عدسی فقط جابه‌جایی نور بود نه اینکه نور را تجزیه کند. یعنی این عدسی مرکب از یک سری منشور است که منشور خاصیت تجزیه دارد که عدسی اینجا نقش منشور را بازی کرده است.

در عدسی‌ها همان فرمول آینه‌ها هم استفاده می‌شود. چون فرض بر این است که در عدسی دو تا آینه را به هم چسبانیم.

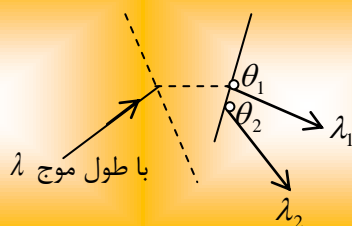
$$\frac{1}{p} + \frac{1}{q} = \frac{1}{f}$$

$$\frac{1}{s_1} + \frac{1}{s_2} = \frac{1}{f} = (n-1) \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right) \quad (\text{فرمول ساخت عدسی})$$

* n ضریب شکست و R_1, R_2 شعاع آینه‌ها هستند.

دسته‌ی دیگر از ابزارهای اپتیکی منشورها (prism) Δ استند .

کارهای مختلف می‌کنند مثلاً: - نور را پلاریزه کند. - جهت نور را عوض کند (زاویه بازتابش کلی) - تفکیک و تجزیه نور



λ_1 تا خط عمود می‌شد θ_1 و λ_2 تا خط عمود می‌شد θ_2 پس:

$$\Delta\lambda = \Delta\theta$$

یعنی طول موج ما تفکیک می‌شود.

$$\frac{\Delta \theta}{\Delta \lambda}$$

تغییرات زاویه
فاصله طول موج

مهم

$$\frac{d\theta}{d\lambda} = D_a \quad \text{Dispersion angle (زاویه پراکندگی) (براساس زاویه پراکنده کردیم } \theta_1, \theta_2 \text{)}$$

$$\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{d\theta}{dn} \frac{dn}{d\lambda}$$

پراکندگی زاویه‌ای منشور پراکندگی شکست است.

n را در این فرمول آوردیم که علت پراکندگی وجود ضریب شکست است.

پراکندگی زاویه‌ای تابع ضریب شکست هست و ضریب شکست تابع طول موج در نتیجه پراکندگی زاویه‌ای تابع طول موج است.

* دسته‌ی دیگر از ابزارهای اپتیکی شبکه Grating (توری پراش) است.

یک لایه شفاف است که روی این لایه شفاف شیار کشیدند مثل CD، مثل شانه؛ وقتی نور به این شیارها برخورد می‌کند این نور در اثر انعکاس، تداخل صورت می‌گیرد.

به محض اینکه گفتیم تداخل یاد این می‌افتیم که سازنده یا مخرب باشد؟!

که ما دنبال سازنده هستیم و سازنده را با $(m\lambda)$ نشان می‌دهند.

$$m\lambda = d(\sin \alpha \pm \sin \beta) \quad \text{منظور از منفی چیست؟}$$

Grating (شبکه) ما به جای اینکه نور را بازتابش کند، می‌تواند Grating داشته باشیم که نور را از

خود عبور دهد که به آن (عبوری Grating) گویند.

بنابراین نوری که عبور کرده آن طرف Grating می‌افتد و علامت آن منفی می‌شود که معمولاً از Grating عبوری کمتر استفاده می‌شود.

شیارکشیدن خیلی حساس است و وقتی این شیارها تعدادش زیاد می‌شود احتمال اینکه این شیارها روی هم بیافتند هم خیلی زیاد است. به وجود آوردن شیارها با ظرافت و دقت بالا خیلی سخت است. گریتینگ مادر درست می‌کنیم

Master grating

(با دقت زیاد ساخته می‌شوند)

و سایر گریتینگ‌ها را از روی آن می‌سازیم. و کپی‌برداری و قالب‌گیری می‌کنند.

به این شبکه عنصر پراکنده‌ساز (منشور) یا عنصر پاشنده‌ساز (grating) گویند.

(عنصر پراکنده‌ساز) (dispersive element)

در این منشور و یا Grating \Leftarrow اگر سطح ما باشد و خط عمود هم داشته باشیم با زاویه‌ای مثل α می‌خورد و باید زاویه‌ای مثل β منعکس می‌شود. حالا اگر با چند تا برخورد داشتیم ۲ تا β داریم.

پراکنندگی زاویه‌ای $D_a = \frac{dB}{d\lambda}$ اگر چند تا برخورد باشد می‌شد Δ :

$$\Delta B = \Delta \lambda$$

$$\frac{dB}{d\lambda} = \frac{|m|}{d \cos B}$$

فاصله شیارها

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

ما تا الان مرتبه‌ی تداخل صفر نداشتیم. یعنی $m = 0$ است $\Leftarrow \sin \alpha = -\sin \beta$

اگر زاویه کوچک باشد در حد رادیان می‌شود \sin ها را از دو طرف زد. $\alpha = -\beta$

یعنی این grating ما دیگر grating نیست و آینه است وقتی $\alpha = -\beta$ یعنی فقط نور را منعکس کرده است.

زمانی نقش grating را ایفا می‌کند که بتواند m از صفر بزرگتر باشد.

در رابطه قبل $\frac{dB}{d\lambda}$ (تفکیک زاویه‌ای) رابطه مستقیم با $|m|$ (مرتبه تداخل) دارد یعنی هرچه m بیشتر باشد تفکیک بیشتر است.

$\frac{dB}{d\lambda}$ با d مخرج رابطه عکس دارد که d یعنی فاصله شیارها

d هرچه بزرگتر تفکیک ما کمتر و خوب نیست. هرچه d کوچکتر باشد تفکیک بهتر است.

هرچه تفکیک \uparrow شود ظرافت در جداسازی طول موج‌ها \uparrow بیشتر می‌شود.

چون m بالا رود درجه‌ی تفکیک گفتیم بهتر می‌شود ولی یک مشکلی وجود دارد:

اول هم این است که شیارها روی هم قرار می‌گیرند بنابراین برای اینکه ما بتوانیم از این مشکل رهایی پیدا کنیم.

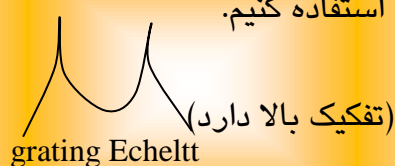
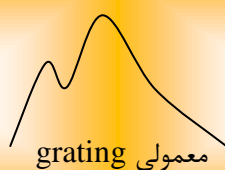


در منشور شیارها را بایک زاویه‌ای نسبت به سطح منشور اُریب می‌دهند.

که به آن زاویه Blaze angle زاویه درخشش گویند.

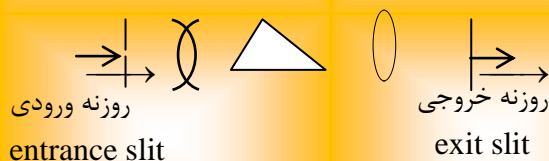
اینقدر این زاویه مهم است که به این Echelitt grating \Leftarrow Grating گویند. یعنی هروقت اِشِل

گریتینگ شنیدیم یعنی Blaze است و شیارهای ما زاویه γ دارند. چه فایده‌ای دارد وقتی زاویه γ دارند؟



m های با مرتبه بالا می‌توانیم استفاده کنیم.

اگر این آینه‌ها و این grating ها را با هم داشته باشیم چه درمی‌آید؟!



آینه - آینه

عدسی - عدسی

منشور - grating

از ابتدا تا انتها را monocromator (تکرنگ ساز، تکفام‌ساز) موتوکروماتور گویند که یک λ -selector است.

این طرح را یک دانشمند به نام Buhsen طراحی کرد.

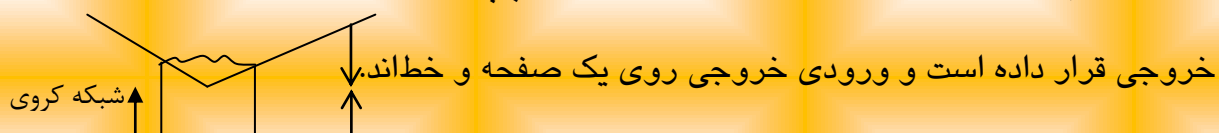
اگر این طرف یعنی ورودی λ باشد از خروجی λ ها به تفکیک می‌آیند بیرون.

$$\lambda \rightarrow \lambda_1 \rightarrow \lambda_2 \rightarrow \lambda_3 \rightarrow \dots$$

(روزنه خروجی) (روزنه ورودی)

برای اینکه 1 و λ_2 و ... بیرون بیایند این Grating باید شروع به چرخیدن کند. دستگاه‌های امروز بیشتر از Grating استفاده می‌کنند.

منشور را برداشته grating وسط گذاشته که طرف چپ روزنه ورودی و سمت راست روزنه



آینه اول شبه کروی است که وظیفه‌ی موازی کردن نور را دارد.

آینه دوم سهمی‌گون است که وظیفه متمرکز کردن در روزنه خروجی است. از روزنه خروجی λ_1 می‌آید بیرون بعد λ_2 و ...

اگر grating به اندازه θ و پرتو به اندازه φ تغییر کند.

$$\alpha = \theta - \varphi$$

$$\beta = \theta + \varphi$$

در Grating ما دو زاویه داشتیم α و β زاویه تابش و بازتابش

$$m\lambda = d(\sin\alpha + \sin\beta)$$

$$m\lambda = d((\sin\theta - \varphi) + (\sin\theta + \varphi))$$

$$m\lambda = d \sin\theta \cos\varphi$$

در مثلثات خوانده‌ایم:

$$\sin(A - B) + \sin(A + B) = 2 \sin A \cos B$$

$$m\lambda = 2d \sin\theta \cos\varphi$$

شرط تداخل از α و β به θ و φ چرخیده

آینده متمرکزکننده درست کانون آینه است و آینه موازی‌کننده هم همینطور.

سوراخ ورودی سوراخ خروجی کانون آینه‌ها هستند.

صفحه‌ای که کانون‌ها را دربرگرفته صفحه کانونی نام دارد.

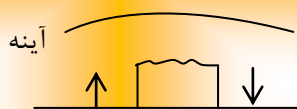
اگر خروجی ما بیفتد روی پرده نمایش اسپکتروسکوپ

اگر روی فیلم عکاسی می‌افتاد اسم دستگاه اسپکتروگراف

اگر خروجی روی آشکارساز الکترونی اسپکترومتر نام داشته اگر شدت را نشان می‌داد اسپکتروفوتومتر نام دارد.



تکفام ساز Cherny-Turner دو تا آینه دارد.



تکفام ساز monochromator ebert یک آینه دارد.



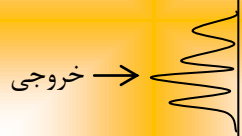
اگر خروجی ما از یکی بیشتر بود.

(چند فام ساز) poly chromator



برای اینکه خروجی ما از یکی بیشتر باشد آن را روی نیم‌دایره (Roland) می‌اندازند.

اگر خروجی ما فقط ۲ تا بود دوکاناله گویند یا fast reading (طیف‌سنج سریع خوان) گویند.



روی صفحه‌ی ما دچار تفکیک شده است ولی پراکندگی خطی (D_L) است.

D_L با قبلی چه رابطه‌ای دارد؟



(پراکندگی زاویه‌ای) $D_L = f D_a$ (پراکندگی خطی یعنی روی خط جدا شدند)

$$D_L \propto D_a$$

$$\frac{dx}{d\lambda} = D_L^{-1} = (f \cdot D_a)^{-1}$$

$$\frac{d\theta}{d\lambda} \text{ در منشور } D_a$$

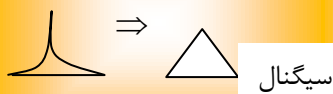
$$\frac{d\beta}{d\lambda} \text{ در شبکه grating } D_a$$

نوری که از روزنه بیرون می‌آید از لبه شکاف خروجی چون خیلی ریز است ممکن است دچار تفرق شود S_d

میزان شکست را S_d سیگنال تفرق گویند.

هر نوری که از سوراخی خارج شود دچار تفرق می‌شود که سیگنال آن S_d است. این نور به خاطر

ابزار اپتیکی که داریم (آینه و منشور و عدسی) دچار انحراف رنگی شوند. یکی هم خودش اگر می‌خواهد بیرون بیاید.



خودش که از روزنه بیرون می‌آید، به صورت مثلث است

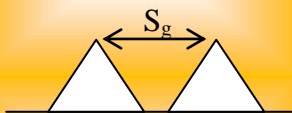
و این سیگنال را S_g گویند که S هندسی هم گویند.

$$S_{\text{کل}} = S_d + S_u + S_g$$

اگر S_{min} خیلی کوچک باشد می‌شود از آن صرف‌نظر کرد.

$$S_{\text{total}} = S_{\text{min}} + S_g$$

S_{total} همان S_g است.



$$\Delta\lambda = \Delta S_g \quad (\text{فاصله مثلث اول تا مثلث دوم})$$

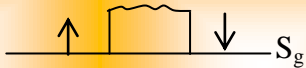
$$R_{th} (\text{Resolution: قدرت تفکیک}) = \frac{\lambda}{\Delta\lambda}$$



$$\Delta\lambda = 2S_g = 2R_d \cdot w \quad (\text{عرض شکاف یا روزنه})$$

مقدار $\Delta\lambda$ ما هم تابع S_g است هم تابع R_d است و هم تابع عرض آن است.

عرض شکاف مهم است.



پرتویی که بیرون می آید با چه توانی بیرون می آید؟

S_g که بیرون می آید چقدر توان با خودش بیرون می آورد؟ چقدر نور می آید بیرون؟

$$\varphi = WH\Omega \cdot B \cdot T_{opt}$$

$$\Omega = \frac{\pi}{4} \left(\frac{1}{(f/n)^2} \right) \quad \text{زاویه فضایی}$$

زاویه فضایی باید مؤثر باشد.

مؤثر

(F سرعت انتقال تصویر)

جلسه ششم :

(خلاصه جلسه قبل)

هرچه m درجه‌ی تداخل بیشتر باشد میزان جداسازی بیشتر است هر چه زاویه پراکندگی بازتر باشد و مرتبه‌ی تداخل بیشتر به نفع ماست. برای اینکه به خاصیت آن پی ببریم گریٹینگ اِشِل را معرفی کردیم که این امکان را می‌دهد از زوایای پراکندگی بازتر یا مراتب تداخل بالاتر زاویه‌ای به نام γ تعریف شد.

این Grating اگر در لاندهای مختلفی را بیرون دهد باید چه کرد؟ می‌چرخد و با زاویه‌ای مثل θ می‌چرخد. پراکندگی دیگری را تعریف کردیم به نام پراکندگی خطی یعنی همان سیگنال‌هایی که روی دیوار یا فیلم عکاسی می‌بینیم و با پراکندگی زاویه‌ای ارتباط دارد و فرمول آن هم نوشتیم.

نور که از روزنه خارج شود از نظر هندسی مشابه مثلث است و بعد سیگنال را حساب میکنیم که این signal که از روزنه خارج می‌شود متشکل از سه جزء بود: S_g ، S_d ، S_a (مهم)

بعد گفتیم نوری که از این مونوکروماتور بیرون می‌آید توانش چقدر است؟! معادله هم نوشتیم.

شکل مونوکروماتور یا پلی کروماتور را از هر کدام یکی را یاد بگیرید.

ابزاری دیگر فیبرهای نوری fiber optics هستند.

قابل دسترس شدند- کابل برگردان شنیدیم (فیبر نوری است)

متشکل است از یک مغزی و غلاف یا از یک پوسته و گوشته



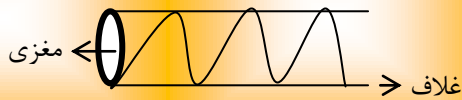
غلاف و پوسته Core crust (مغزی)

از لحاظ عملکرد \Leftarrow در اثر بازتابش کلی یعنی بیش از زاویه که بازتاب داشته باشیم.

یعنی مغزی نور در آن به صورت پلکانی حرکت می‌کند و نمی‌تواند از غلاف خارج شود.

چون ضریب شکست غلاف با مغزی فرق می‌کند و به اندازه‌ی $0/2$ کمتر می‌گیریم.

فرکانس و طول موج دارد منعکس می‌شود و ما قبلاً گفتیم طول موج‌های



مختلف شکست‌های مختلف دارند $\frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \frac{n_1}{n_2}$

ما می‌توانیم طیف‌های وسیعی از λ ها را عبور دهیم بدون اینکه با هم تداخل کنند.

حالا که تفاوت ضریب شکست داریم بازتابش کلی داریم. $n_1 \sin \theta = (n_1^2 - n_2^2)^{1/2}$

پس ما تعداد زیادی طول موج را بازتابش کلی دهیم بدون اینکه تداخل کنند.

MgF₂, CaF₂



ابزار دیگر صافی تداخلی Fabry - prot هستند:

اساس اینکه طول موج‌ها را از هم جدا کند تداخل نور است و معروف‌ترین آن

دو تا آینه موازی به فاصله d است که بین آن دی‌الکتریک است. این دو آینه در

اثر بازتابش‌های متوالی تداخل نور انجام می‌شود و دو آینه می‌توانند بی‌نهایت

با هم تداخل کنند و ما تداخل سازنده می‌خواهیم. $m\lambda = 2d(n^2 - \sin^2 \theta)^{1/2}$ (تداخل)

(سازنده)

Fabry – prot دانشمندانی هستند که این صافی را ساخته‌اند. ما از رابطه‌ی قبلی می‌فهمیم که ما برای اینکه الگوی تداخلی داشته باشیم چه چیزهایی را می‌شود عوض کرد؟!

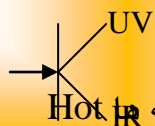
یکی d (فاصله بین دو آینه)، یکی m ضریب شکست نوری که در آن بازتابش می‌دهد (دی‌الکتریک) $\text{CaF}_2/\text{MgF}_2$ پس ما با تغییر دی‌الکتریک در وسط یعنی m می‌توانیم الگوی تداخلی را عوض کنیم. یکی هم سینوس زاویه است (زاویه تابش)

اگر تعدادی از صافی‌ها را کنار هم قرار دهیم سیستم ما سیستم تداخل سنج (اینترفرومتر) می‌شود. این صافی‌ها تا حد اعشار سیگنال‌ها را جدا کند. قدرت تفکیک خیلی بالاست.

* ابزار دیگر شکافنده‌ی پرتو نور Beam Splitter (BS)

ابزارهایی اند که می‌خواهند نور را تقسیم کنند و وقتی نور به آن برخورد می‌کند به دو قسمت تقسیم می‌شود که می‌تواند $50/50$ یا $40/60$ باشد. یکی از آینه‌هایی که می‌تواند این تقسیم را انجام دهد، آینه‌های داغ هستند.

در Hot mirror:



اگر ما نور را بتابانیم IR را از UV جدا می‌کند. پس اگر نور IR را منعکس کرد نور آینه Hot IR است.

اگر آینه ما نور را منعکس نکرد Cold mirror (آینه‌های سرد) گفته می‌شود.

آینه‌های نیمه‌شفاف \Leftarrow به این تیپ آینه‌ها گویند چون یه بخشی را از خودش عبور می‌دهد و آینه ۱۰۰٪ منعکس نمی‌کند و چون مقداری رفتار آینه را دارد IR منعکس کرده و قسمتی رفتار آینه را ندارد و UV را رد کرد.

چه آینه سرد و چه آینه داغ را partially mirror گویند.

Interferometer (تداخل سنج)

تداخل سنج‌ها براساس پراکندگی نور کار نمی‌کنند \Leftarrow یعنی منشور ندارند. Grating هم ندارد.

Grating‌ها هم \Leftarrow منشور ندارند.

تداخل سنج براساس تداخل نور است. که Michelson دستگاهی را پیشنهاد داد و به نام خودش

ثبت کرد که تداخل منبع Michelson نام دارد.

در تداخل سنج Michelson دو تا آینه داریم (۱) آینه ثابت fix mirror (آینه تخت)

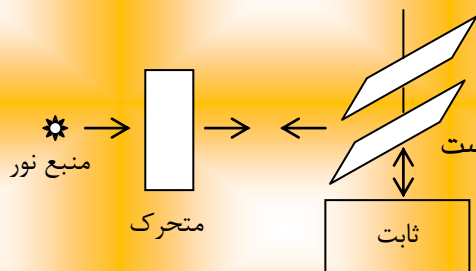
(۲) آینه متحرک movable mirror (آینه تخت)

این دو آینه عمود برهم هستند. $\left\langle \begin{array}{c} \updownarrow \\ \leftarrow \rightarrow \end{array} \right\rangle$

ما اول یک منبع نور داریم \Leftarrow نور را به دو تا شکاف تقسیم کنیم که یکی به آینه تخت بخورد fix و

دیگری به movable برخورد کند سپس یک پاشنده‌ی نور می‌خواهیم که 50 / 50 تقسیم کند. از هر

دو آینه بازتابش پیدا می‌کند و پایین با هم تداخل می‌کند.

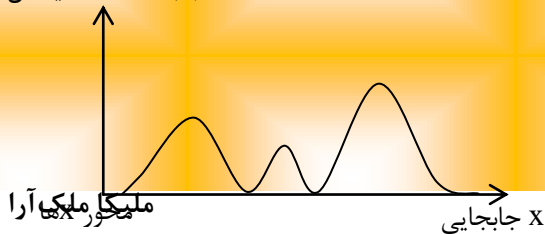


چون مسیر نورها با هم مساوی است تداخل ما سازنده است

و منظور از مسیر نورها (optical path length) است.

optical path length (طول مسیر نوری)

شدت سیگنال $S(x)$



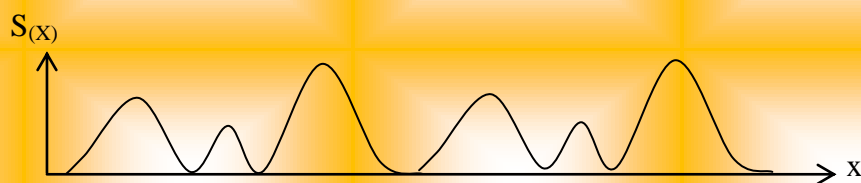
آینه متحرک در روی محور x ها شروع به حرکت می‌کند

عقب و جلو می‌رود و با عقب جلو کردن شکل روبه‌رو به دست می‌آید.

الگوی تداخلی مختلفی به دست می‌دهد. (اساس کار مایکلسون)

الگوی تداخلی (تداخل نگار) interferogram است که شدت سیگنال بر حسب جابجایی است. پس اینه ما عقب و جلو می‌رود روی محور x ها و تداخل سازنده می‌شود می‌رود بالا و تداخل تخریب‌شونده می‌شد می‌آید پایین دوباره به همین صورت.

این بالا پایین رفتن‌ها اصولی دارد که ما در محور x ها مضاربی از $\frac{\lambda}{4}$ داریم یعنی $\frac{1}{4}$ طول موج را



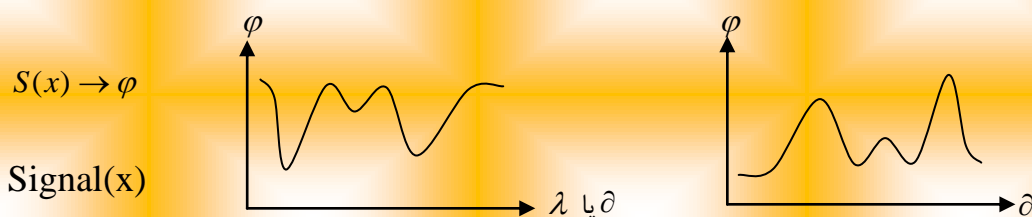
دارند.

تداخل نگار

در شیمی این تداخل نگار زیاد اهمیت ندارد \Leftarrow در فیزیک تداخل سازنده است.

ما پیوندها را می‌خواهیم که فشرده و کشیده می‌شوند مثل آینه‌ها

Michelson گفت اگر مشکل فقط $S(x)$ است و آمد $S(x)$ را به شدت نور تبدیل کرد.



$S(x) \rightarrow \varphi$

Signal(x)

ما می‌خواهیم به جای $S(x)$ از φ استفاده کنیم پس آمد با معادله‌ی یا فوریر (fruvier) آن را بیان کرد:

$$S_x = \int \varphi \cos(4\pi xv) d\varphi \quad \text{انتگرال فوریر (همان تداخل نگار است)}$$

$$\varphi = \int S(x) \cos(4\pi xv) dx \quad \text{تبدیل فوریر S را به } \varphi \text{ تبدیل کرد.}$$

ما در تداخل‌سنج Michelson یک ویژگی دیگری هم داریم \Leftarrow

(۱) شبکه و منشور ندارد. (۲) سیستم ما multiplex (یعنی در یک زمان مشخص همه‌ی طول‌موج‌ها را داریم) است.

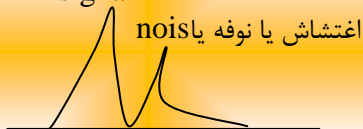
همه‌ی طول‌موج‌ها به نمونه تابیده می‌شود. (براساس تداخل)

Grating حرکت می‌کند ولی اینجا نداریم که حرکت کند ولی multiplex است که به آن ویژگی flagget گفته می‌شود.

سرعت آنالیت ما بالا رفته است به خاطر این ویژگی.

سرعت آنالیت مثلا اگر در طیف‌سنجی ۵ دقیقه طول می‌کشید در اینجا نمی‌شود. ۱ دقیقه چون در یک

زمان مشخص طول موج را به آنالیت می‌تاباند، آن وقت می‌تواند ۱۰۰ تا سیگنال را بگیرد و مدل



بگیرد و S/N آن بالا می‌رود.

سیگنال به نویز بالا می‌رود.

(حدود $\frac{signal}{noise}$ باید ۲ برابر باشد)

S/N در مایکلسون بالا می‌بریم چون همی طول موج‌ها را در یک زمان مشخص به نمونه می‌تابانیم و وقتی معدل می‌گیریم همی خطاها را از هم کسر می‌کند و S/N بالا می‌رود و بهبود پیدا می‌کند.

ما دستگاهی به نام FT-IR داریم چون S/N بالا و سرعت بالا دارد و با IR معمولی کار نمی‌کنند یا

FT / NMR

دو تا تداخل سنج دیگر داریم \Leftarrow

(۱) مسیر مشترک (۲) ماخ زنیدر (۳) فیلتر تداخلی (۴) مایکلسون

فصل چهارم

منابع نوری و مبدل‌ها (Trans – Lucer)

منابع نوری = لامپ مبدل‌ها = دکتور

از نور ما چه انتظاراتی داریم:

یعنی شدت مهم است، طول موج داده شده، پخش فضایی، توان، پایداری و ... مهم است.

این ویژگی‌ها را نسبت به منبع مرجع محاسبه می‌کنیم منبع نور \Leftarrow خصوصیاتش به صورت مطلق قابل اندازه‌گیری نیست و باید با یکی دیگر مقایسه شود یعنی یک لامپ مرجع درست کنیم و بگوییم نسبت به آن لامپ من توانش \times مقدار است که این لامپ مرجع تابش جسم سیاه است.

جسم سیاه \Leftarrow یعنی در یک دمای ثابت میزان نشر نور با میزان جذب نور با هم مساوی است.

چون نوری را منعکس نمی‌کند و بهش می‌گویند جسم سیاه

به صورت مولکولی:  میزان نوری که می‌رود بالا با میزانی که می‌آید پایین باید

یکی باشد.

ما اگر از بالا به پایین بیاییم به دو صورت نشر می‌کند!:

خودبه‌خودی \Leftarrow spontaneous نشر یا گسیل القایی و خودبه‌خودی جمع این دو تا

القایی \Leftarrow stimulated جذب باید برابر باشد تا جسم سیاه شود.

انیشتین فرمول نوشت:

$$B_{ij} \times u \times n_i = B_{ji} u n_j + A_{ji} n_j$$

انیشتین دو تا ضریب A (خودبه خودی) و B (القایی) تعریف کرد.

B_{ij} ضریب انیشتین جذب با این بالا می‌رود

u چگالی منبع نور

n_i تعداد گونه‌هایی که نور را جذب کردند از تراز پایین به بالا می‌رود

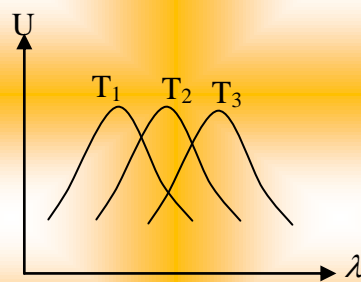
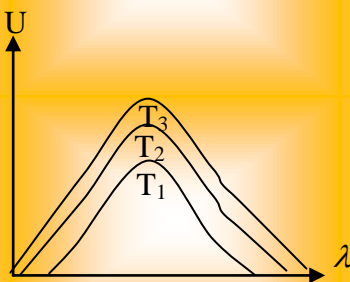
n_i تراز پایین n_j تراز بالا

A_{ji} یعنی آنهایی که از بالا به پایین می‌آیند و خودبه خودی‌اند

n_j تعداد گونه‌هایی که بالا هستند.

تابع جسم داغ: تابش جسم ملتهب:

اگر ما جسمی را داغ کنیم برحسب λ انرژی آن را رسم کنیم در دمای T_1, T_2, T_3 این است.



دما T_2 شود سر منحنی کج می‌شود به سمت کمتر و چپ یعنی $T_3 > T_2 > T_1$ می‌رود بالا می‌آید پایین و ثابت بالا نمی‌رود بالا رفتن دما و این‌طور نیست که بالا رفتن دما باعث حجم بیشتر شود.

$$u^b = \frac{8\pi h \partial^3}{C^3} \times \frac{1}{e^{-h\partial/kT} - 1} \leftarrow \text{پلانک: برای جسم سیاه نوشت}$$

K ثابت بولتزمن است. H ثابت پلانک است.

در داخل جسم ما به سری نوسان گرهست که انرژی ما متناسب با ∂ ها و فرکانس ها است.

فرکانس $E \propto \partial$ انرژی

هرچه تندتر ضربان می‌زند انرژی آن هم بیشتر است.

هرچه سرعت \uparrow تعداد نوسانات \uparrow انرژی هم بیشتر \uparrow

$$E = h\partial \quad \text{h ثابت پلانک}$$

اگر از ∂_1 تا داشتیم و از ∂_2 تا ∂_3 تا داشتیم از ∂_3 تا داشتیم انرژی ما هم همان اندازه می‌شود

$$E = nh\partial \quad (\text{n: شمارنده})$$

یعنی ۵ برابر و ۱۰ برابر و ۲۰ برابر و n برابر

N عدد صحیح و شمارنده است چون انرژی پیوسته نیست و کوانتیزه است و پلکانی

است... $1h\partial, 2h\partial, 3h\partial, \dots$

قانون رایلی جیمز (طول موج بلند) - قانون وین (طول موج کوتاه)

پلانک طول موج بلند و کوتاه را یکی کرد.

بر این اساس منابع نوری را ما می‌سازیم \Leftarrow هرچه جز سیاه باشد می‌شود خاکستری

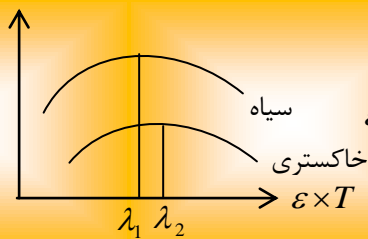
چراغ خانه و اتومبیل و ... خاکستری‌اند. (تابش جسم خاکستری) Gray body radiation

جسم سیاه جذب و نشر آن یکی است ولی خاکستری جذب و نشر آن یکی نیست.

$$B = \varepsilon_{(\lambda)} T_{opt} B^b \quad (\text{تابندگی جسم خاکستری})$$

عنصری از جسم سیاه که آن ضرب ε است.

T عبور غلاف شیشه‌ای ε خاصیت نوردهی



لامپ ما غلاف شیشه‌ای دارد T عبور آن و چقدر نور می‌دهد می‌شه ε سیاه

طبقه‌بندی منابع نور خاکستری: (لامپ)

* زمان نشر: (۱) نشر پیوسته به زمان \Leftarrow Continuous Emission (قطع و وصل می‌شه)

(۲) خاموش روشن کنیم \Leftarrow pulse (ضربانی)

* طول موج نشر شده:

(۱) پیوستار است \Leftarrow continuum source

تعریف \Leftarrow لامپی است که خروجی آن در محدوده‌ی عریضی از طول موج قرار دارد.

این منابع نور در طیف‌سنجی مولکولی به طور عمده کاربرد دارد. لامپ H_2 ، زنون، لامپ تنگستن W.

برای ناحیه UV مناسب (زیر ۳۰۰ نانومتر) برای ناحیه visible مناسب (لامپ اتاق ۸۰۰-۳۵۰

نانومتر)

اگر ناحیه مادون قرمز یا IR می‌خوانیم \Leftarrow Nernst تابنده نرنست

از جنس فلزات نادر مثل توریوم، زیرکونیوم

لامپ گلوبار \Leftarrow از جنس کاربید سیلیسیوم است. (میله است)

(جدول ۲-۴ کتاب اینگل)



(۲) خطی است Linear source \Leftarrow

تعریف \Leftarrow خروجی در محدوده‌ی باریکی از طول موج قرار دارد.

(نام اختصار ی مثال‌ها مهم است) مثل \Leftarrow لامپی با کاتد توخالی Hallow Cathode Lamp (HCL)

لامپی داریم که یه کاتد دارد و کاتد آن شبیه استوانه است. داخل لامپ گاز بی‌اثر ریختیم که به آن گاز پرکن گویند.

گاز بی‌اثر inert gas گاز پرکن Filler gas مثل گاز آرگون

در اثر اختلاف پتانسیل Ar یونیزه می‌شود با اینکه یونیزاسیون خیلی بالاست در طیف‌سنجی اتمی مورد استفاده است.

وقتی گاز Ar یونیزه شود (بار Ar مثبت است) با شتاب به سطح کاتد برخورد می‌کند که نتیجه این برخورد کردن سطح است و سطح کاتد بخار می‌شود و بخار اتمی تولید می‌شود. وقتی محکم

برخورد می‌کند یک لایه‌ای از سطح بخار می‌شود و بخار اتمی تولید می‌کند که به این فرآیند، فرآیند sputtering گویند.

بخار اتمی به طور مثال Cu باشد می‌شود بخار Cu

بخار اتمی Zn باشد می‌شود بخار Zn

اصلاً بخار اتمی n باشد می‌شود بخار n

حالا این بخار n برانگیخته می‌شود که * n نشان می‌دهند از حالت برانگیخته به پایین می‌آید و نور و گرما می‌دهد و به حالت پایه برمی‌گردد. به همین دلیل لامپ هم نور می‌دهد و هم گرما. بخار که برانگیخته شد وقتی برمی‌گردد نور می‌دهد، نوری که می‌آید بیرون نور M است یعنی یا نور M یا نور Cu یا Zn یا هرچه باشد ...

اگر ما لامپ Cu داشتیم و نور آن هم Cu است. آیا می‌توانیم این نور را به Zn بتابانیم؟! خیر

اگر نور ما که Cu است می‌توانیم به آنالیتی بتابانیم که Cu نیست؟ خیر باید از جنس خودش باشد. (جنس لامپ و آنالیت باید یکی باشد)

۱۰ تا عنصر داریم ۱۰ تا هم لامپ داریم.

امروزه لامپ‌هایی آلیاژی درست کردند (مخلوطی از چند فلز)

— Zn , Cu

لامپی که هم Zn دارد هم Cu

ولی خط Zn و Cu با هم فرق دارد.

پس باید عنصری را بگذاریم که خط‌های آن‌ها با هم تداخل نکند.

لامپ‌های ۶ عنصری و ۱۲ عنصری وجود دارد.

چرا لامپ‌ها استوانه‌ای است و کاتد و آند تخت نیست؟

(۱) بخار اتمی داخل لامپ پخش نشود

(۲) نور را مستقیم از کاتد به آند بفرستد و پخش نشود.

جلسه هفتم:

(خلاصه جلسه قبل)

راجع به منابع نور توضیح داده شد و دیدیم یک جسمی به نام جسم خاکستری داریم که از منابع نور عادی هستند و دیگری جسم سیاه که قانون پلانک را برای جسم سیاه بیان کردیم.

منابع نور را تقسیم‌بندی کردیم از نظر زمان پیوسته یا pulse است و دیگری از نظر ناحیه طول موج که از نظر ناحیه طول موج پیوسته یا خطی باشد و می‌تواند خطی پیوستار باشد.

در لامپ کاتدی دیدیم که کاتد استوانه‌ای است و پدیده‌ای به نام spattering بخار اتمی تولید می‌کند و آن نشر می‌کند.

نشر آن فلز \Leftarrow پس اگر جنس استوانه Zn باشد می‌شود Zn اگر Cu باشد می‌شود Cu و ...

آنالیت با نشر باید یکی باشد. (هر لامپ از جنس نمونه باشد)

منابع دیگر منابع خطی بدون الکتروود است.

* لامپ (EDL) Electrodeless discharge lamp

در این لامپ محفظه‌ای از جنس کوارتز که داخل آن نمک فلز یا پودر فلز قرار داده شده و یک گاز بی‌اثر هم قرار داده شده است. ابتدا تخلیه الکتریکی در لامپ صورت می‌گیرد، آرگون (گاز بی‌اثر) یونیزه می‌شود که این تخلیه با یک سیم‌پیچ به نام سیم‌پیچ تسلا اتفاق می‌افتد.

در هنگامی که Ar یونیزه شد امواج رادیویی به لامپ اعمال می‌کند و القا می‌کنند و یون‌ها در اثر میدان شتاب می‌گیرند و گرما تولید می‌کنند و در این هنگام پودر فلز بخار می‌شود و برانگیخته می‌شود و نور می‌دهد و نشر می‌کند و می‌شود نور Zn، نور Ni نور ...

شدت این نور از HCl بیشتر است. پس؛ در طیف‌سنجی‌هایی که شدت سیگنال با توان منبع نور متناسب است مثل فلورسانس اتمی بهتر است از EDL استفاده کنیم چون شدت نور بالاتر است.

$$S \propto \varphi_0$$

توان منبع نور

شدت

سیگنال

* لامپ‌هایی با افت حرارتی (Thermal Gradient Lamp (TGL

در این لامپ‌ها برای اینکه نمونه را گرم کنند لامپ را درون آن قرار می‌دهند. شدت لامپ معادل EDL است.

منابع لیزر: Light Amplification (تقویت نور)

نور چطور تقویت شد؟! به وسیله نشر القایی تابش نشری (لیزر)

By stimulated Emission of Radiation Emission.

(نور تقویت شده‌ی القایی ناشی از تابش نشر) \Leftarrow (لیزر)

ببینیم چگونه در یک سیستم لیزر به وجود می‌آید؟!

در این سیستم که ما پرتو لیزر را به وجود می‌آوریم یک شرطی دارد که اکثر گونه‌ها بایستی به تراز بالاتر برانگیخته شده باشند یعنی تعداد گونه‌ها در تراز بالاتر به مراتب بیشتر از تعداد گونه‌ها در تراز پایین باشد.

به این شرط برگردانی جمعیت یا وارونگی جمعیت گویند.

Inversion population

$$N_2 \gg N_1$$

درست خلاف نظریه بولتز من \Leftarrow مواد به طور عمده در حالت پایداراند.

ما چطور نشر القایی ایجاد کنیم؟!

یک تیوب تهیه می‌کنیم که انتها و ابتدای تیوب آینه قرار دارد.

یک آینه، آینه کاملاً منعکس کننده است Totally reflection یعنی در هر طول موجی باشد منعکس می‌کند و در هر سطحی از انرژی باشی خاصیت آینه بودن خود را از دست نمی‌دهد ولی آینه دوم به صورت جزئی منعکس می‌کند یعنی برای همه طول موج‌ها نقش آینه را ندارد. داخل تیوب ماده‌ای که قرار است لیزر شود قرار می‌دهیم و آن را با روش‌هایی مثل روش‌های الکتریکی (تخلیه الکتریکی) یا در اثر واکنش‌های شیمیایی برانگیخته می‌کنند. نور که در اثر برانگیختگی حاصل می‌شود نور تولید شده به وسیله آینه در خودش منعکس می‌شود و اجازه خروج نمی‌دهد. (آینه‌ها اجازه نمی‌دهند) وقتی نور منعکس شده توسط آینه به داخل محیط برمی‌گردد می‌گویند القا صورت گرفته است. القای نور یعنی القای نوری که نشر شده خود بین آینه‌ها در حال رفت و برگشت است و تخلیه الکتریکی همچنان در حال انجام است. این تکرار شده تا وارونگی اتفاق بیفتد. یعنی تعداد برانگیخته‌ها از آنهایی که برانگیخته نیستند بیشتر شود.

در این حالت یا آستانه آینه نیمه شفاف ما دیگر آینه نیست فقط یک دریچه خروجی است و نور از داخل تیوب بیرون می‌آید و نور لیزر است و پدیده لیزیک اتفاق می‌افتد.

به فضایی که نور لیزر را تولید می‌کند، محیط فعال گویند. $N_2 \gg N_1$

اگر این محیط فعال از جنس گاز بود Gas Laser است ولی اگر محیط فعال جامد باشد و جامد را یون‌هایش را برانگیخته کردیم Solid State Laser می‌نامند.

لیزر گازی: (۱) لیزر CO_2 کربن دی اکسید

(۲) لیزر (حساس ساز) هلیوم - نئون (که نور لیزر می‌دهد)

در لیزرهای دوتایی معمولاً یکی کمک‌کننده است.

(۳) لیزر آرگون (یون آرگون)

لیزر جامدی: جامدی که برگردانی جمعیت روی آن اتفاق بیافتد $N_2 > N_1$

لیزر یاقوت اولین لیزر که تهیه شد

لیزر Yaj (در پزشکی کاربرد دارد)

* لیزر رنگی Dye Laser:

ترکیباتی مثل رودامین خاصیت لیزینگ (پخش نور به صورت لیزر) دارند. ولی برانگیختگی آنها با یک لیزر دیگر است.

یه محلولی از رودامین اگر با نوری مثل لیزر مورد تابش قرار دهیم یعنی با کمک یک لیزر دیگر یک لیزر بسازیم که در ناحیه مرئی است سبز قرمز آبی بنفش است.

مخلوط رنگ‌ها هم استفاده می‌شود ولی اختلاف غلظت خیلی مهم است.

اگر ما از مخلوط رنگ‌ها استفاده کنیم هم‌زمان چند تا پرتو لیزر داریم یعنی ۳ تا خط لیزر داریم.

* لیزرهای **excimer laser**:

این لیزرها گازی‌اند که به طرف آن Ar بی‌اثر است و طرف دیگر هالوژن است. پس از ترکیب هالوژن و گاز بی‌اثر تهیه می‌شود. نیمه‌هادی‌ها هم می‌توانند لیزر باشند.

ویژگی نور لیزر:

(۱) یک نور کوه‌رنت است یا هم دوست است.

یعنی فوتون‌هایی که ساخته می‌شوند یا با هم اختلاف فاز ندارند یا اختلاف فاز ثابت است. برخلاف نور (نور اتاق)

(۲) در یک راستا منتشر می‌شود و پخش نمی‌شود. یک نقطه را روشن می‌کند.

(۳) شدت آن زیاد است چون تعداد زیادی فوتون با هم پایین می‌آیند. چگالی تابش بالاست. برای اینکه شدت تابش را بالا ببریم از روشی استفاده می‌کنیم که (مدولاسیون) نام دارد. (یعنی یکی از خصوصیات نور را تقویت کنیم)

مدولاسیون جاذب رنگی اشباعی **saturated Dye Absorber** یعنی اینکه این رنگ و جاذب نمی‌گذارد اگر به آستانه رسید بیرون برود. نور را دوباره در خودش برمی‌گرداند. پس تعداد گونه‌های برانگیخته بالا می‌رود پس از آستانه بیشتر می‌شود.

این نور را جذب می‌کند و تاحدی جذب می‌کند که از حد آستانه بالا می‌رود و سفید می‌شود و جاذب سفید می‌شود که رنگی است و به صورت مایع است. حالا ما اگر مدولاسیون را خاموش کنیم به

محض اینکه saturated می شود سفید می شود و نور می خورد نمی گذارد بیرون برود و آن را جذب می کند.

به طور مثال ما می توانیم برای رودامین سوئیچی بگذاریم یعنی سوئیچ کردن کیفیت از حد آستانه به حد بالاتر سوئیچ کردیم و توان کیفیت بیشتر φ swich شده است. (بیش از حد آستانه از لیزر نور می خواهیم)

(۴) ویژگی دیگر نور تکفام بودن آن است.

نور لیزر نسبت به زمان ۲ حالت دارد: (۱) پالسی (۲) پیوسته

آشکارسازها: Transducer Detector

هدف ما در دستگاه طیفسنجی این است که نور را به یک کمیت فیزیکی قابل اندازه گیری تبدیل کنیم در این زمان آشکارسازها ۳ دسته اند.

(۱) فوتونی (۲) حرارتی (۳) شیمیایی

هرکدام اجزایی دارند. آشکارساز ما از هر جنسی که باشد باید چند تا ویژگی داشته باشد یعنی یک آشکارساز خوب:

(۱) زمان پاسخ باید کوتاه باشد. Response time

$$\psi = \frac{1}{2\pi f} \quad (f: \text{فرکانس})$$

(۲) حساسیت آن بالا باشد. Sensitivity $\varphi_{(\lambda)}$

به عبارت دیگر تغییرات خروجی به تغییرات ورودی زیاد باشد.

خروجی

نور

کمیت فیزیکی (X) نوری که می‌تابانیم $d\phi$ (بالا باشد) $\frac{dx}{d\phi}$

به طور مثال خروجی جریان، ولتاژ، حرارت باشد.

(۳) باید پایدار باشد، یعنی حساسیت نسبت به زمان تغییر نکند و ثابت باشد.

(۴) آشکارساز خوب آشکارسازی است که S/N آن زیاد باشد.

(۵) گستره خطی آن وسیع باشد و خطی بودن یعنی میزان خروجی با میزان ورودی متناسب باشد.

* فوتونی:

اولین مورد آن \Leftarrow Vacuum Photo tubo (pt) (لوله نوری خلأ)

یک تیوب داریم که یک کاتد دارد که داخل تیوب هوا نیست چون vacuum است و جنس کاتد از فلز

قلیایی و قلیایی خاکی است و به راحتی یونیزه می‌شوند و به راحتی الکترون می‌دهند.

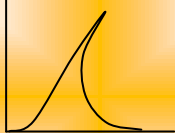
اول می‌آیند بین کاتد و آند اختلاف پتانسیل ایجاد می‌کنند. اختلاف پتانسیل \uparrow جریان \uparrow به پتانسیلی به

نام اشباع می‌رسیم که دیگر بالاتر رویم جریان بیشتر نمی‌شود.

دوم اینکه در این هنگام که در پتانسیل اشباع هستیم نور به کاتد می‌تابانیم \Leftarrow ۲ تا ۵ الکترون جدا

می‌شود که به آن فوتوالکترون گفته می‌شود. (الکترون‌های نوری)

یک سیگنال می‌دهیم \Leftarrow اگر دکتور خطی بود ارتفاع سیگنال معادل نوری است که به آن رسیده



است.

سیگنال ما ارتفاع زیاد نیست و شدت زیاد نیست چون ۲ تا ۵ الکترون جدا شده

و برای تقویت آن دومی را ایجاد کردیم.

دومین مورد \Leftarrow photo multiplier tube (PMT) (لوله تکثیرکننده‌ی فوتون)

مثل قبلی است ولی بین کاتد و آند الکتروود فرعی قرار می‌دهیم و به آن Dynode گفته می‌شود.

Dynode ها نسبت به هم یک در میان کاتد و آند هستند. پس الکترون در اینجا تکثیر می‌شود و اون

۲ تا ۵ الکترون تکثیر می‌شوند و آبشاری از الکترون به وجود می‌آید.

سرعت انتقال الکترون ها (r) از کاتد به سمت آند $\Leftarrow r_{cp} = \varphi k$

r_{cp} : نور تابیده شده

k: ضریب تناسب است. بازده کوانتومی است یعنی نور که می‌خورد چند تا الکترون می‌دهد ولی

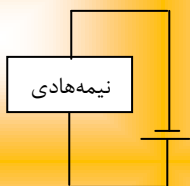
کوانتومی است و پیوسته نیست.

پس بازده داریم و بعد به سمت آند می‌رود و آن هم باید جذب کند و یک سرعت جذبی هم دارد که

می‌شود \Leftarrow

$$r_{cp} = \eta r_{cp}$$

η : ضریب جذب جمع‌آوری collective



* دکتور نیمه هادی:

ترکیباتی که بین رسانا و نارسانا هستند از خانواده سیلیسیوم، ژرمانیوم، آرسنیک و ...

نیمه‌هادی را در اختلاف پتانسیل قرار می‌دهند یعنی بین دو صفحه قرار می‌دهند که یک صفحه‌ای که

زیر آن است که از جنس آهن است و اونی که روی آن را می‌پوشاند طلاست و به اصطلاح می‌گویند

ساندویچ شده است و آن را به باتری وصل کرده‌اند.

وقتی صفحه‌ها به برق وصل می‌شود در نیمه‌هادی تولید حفره و الکترون می‌کند. الکترون در مدار حرکت می‌کند پس تولید بار مثبت و منفی می‌کند و وقتی جریان ثابت شد ما نور می‌تابانیم و دوباره این نور حفره و الکترون تولید می‌کند.

در این حالت جریان فرق می‌کرد که تغییر جریان به خاطر نور تابیده شده بود. Photo dyod

امروزه نیمه‌هادی‌ها را کنار هم چیدند. Charge Coupled Device (قطعه جفت شده بار)

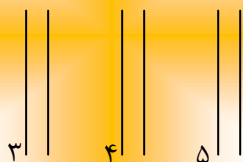
براساس نیمه هادی کار می‌کنند. Charge Injection Device (CID) (قطعه تزریقی بار)

CCD , CID چه هستند؟

نیمه‌هادی‌ها، یعنی اینکه ما از گروه سوم اضافه کنیم یا پنجم؟!

اگر از ۳ به ۴ اضافه کنیم چون الکترون‌ها کمتر از ۴ است می‌گویند نیمه‌هادی ما مثبت است و کمبود

e دارد چون از ۳ اضافه شده و positive است (P) اگر از ۵ به ۴ اضافه کنیم ~~۵ الکترون اضافه~~ دارد



نسبت به ۴ پس Negative است (N)

اگر هر دو را کنار هم بگذاریم می‌گویند (اتصال PN) PN junction داریم.

اگر این نیمه هادی‌ها به صورت ترنزیستور کنار هم قرار بگیرند ولی چه ترنزیستوری؟

(ترنزیستور اثر میدان) Field Effect Transistor (FET)

یعنی در این ترنزیستور میدان الکتریکی مبنای کار است. حالا ما این‌ها را کنار هم چیدیم می‌شود

CCD و CID و دوبعدی است.

قبلی بر اثر میدان بود که (FET) نام داشت حالا حالت دیگری هم می‌توان آن را چید؛

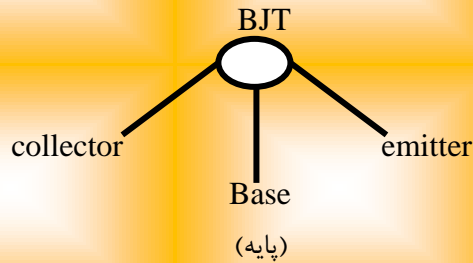


NPN

ترانزیستورهای (BJT)

PNP

Bicolor junction Transistor (دوقطبی)



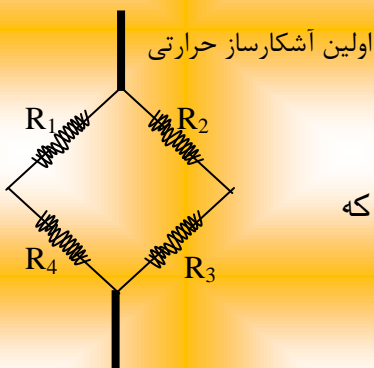
نسبت جریان collector به Base ضریب تقویت نام دارد.

اگر ما تعداد زیادی ترانزیستور داشته باشیم به آن مدار JC گویند.

اولی pt دومی PNT سومی CCD چهارمی CID پنجمی پیل ولتایی

این شد خانواده آشکارسازهای فوتونی نه خانواده‌ای که انرژی زیادی باید بتابانیم تا e و جریان تولید شود. در فوتونی‌ها نوری که می‌تابانیم انرژی \uparrow و مستقیم به جریان و ولتاژ تبدیل می‌شود ولی ولتاژ ارجحیت دارد به جریان یعنی ولتاژ بالاتر است. چون چیزی که به جریان تبدیل شود به گرما تبدیل می‌شود پس بهتر است به ولتاژ تبدیل شود و باید مقاومت قرار دهیم که تبدیل به ولتاژ شود و اگر مقاومت نداشتیم OPAM می‌شود که operational Amplifier (تقویت کننده عملیاتی)

* حرارتی:



نور به گرما تبدیل می‌شود و گرما به جریان یا پتانسیل تبدیل می‌شود.

بولومتر از پل ایتسون استفاده کرده است. پل ایتسون ۴ تا مقاومت بود که

حاصل ضرب روبه‌روها با هم برابر بود گالوانومتر صفر را نشان می‌داد یعنی؛

$$R_1 R_3 = R_2 R_4$$

یکی از این بازوها مقابل نور قرار می‌دهیم و یکی از این مقاومت‌ها نور می‌دهیم و ۳ تای دیگر هیچ نوری به آن برخورد نمی‌کند و نفوذ نمی‌کند.

$$R = R_0 (1 + \alpha \theta) \quad \text{مقاومت تابع دماست}$$

پس وقتی دما تغییر کند مقاومت هم تغییر می‌کند و گالوانومتر دیگر صفر را نشان نمی‌دهد که به آن Blometer گویند.

که در آن ۲ تا سیم را به هم پیچ می‌کنند و متصل می‌کنند که یک طرف دما ثابت است و نور نمی‌خورد ولی طرف دیگر را مقابل نور می‌تابانیم.

در فیزیک خوانده‌ایم اگر بین دو نقطه اختلاف دما بود جریان تولید می‌شود.

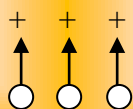
حساسیت این دستگاه‌ها 10^6 برابر است.

*پیزوالکتریک :



این آشکارساز از مفهوم خازن استفاده می‌کند. خازن دو صفحه بود که به باتری

وصل بود و بین این دو تا صفحه ماده‌ای را می‌ریزند به نام تری گلاسیسین سولفات (خازن)



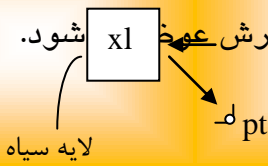
که این ماده همان دوقطبی و آن به دما حساس است. تری گلاسیسین سولفات (TGS)

یعنی وقتی این ماده گرم می‌شود شروع به چرخیدن می‌کند پس اگر نور بدهیم

مولکول‌ها می‌چرخند و تعداد بارهای + یا - تغییر می‌کند.

TGS وقتی در آینه در خلاف جهت باتری حرکت می‌کند سر مثبت به سمت - باتری می‌رود و سر

منفی به سمت + باتری می‌رود وقتی نور می‌دهیم می‌چرخد و بار + و - هم مقدارش عوض



*پنوماتیک

یعنی یک سیالی از جنس گاز برای ما کار انجام می‌دهد. به خاطر گاز چنین اسمی دارد.

یه تیوب داریم که گاز Xe زنون در آن است و یک طرف آن لایه سیاه دارد و یه طرف آن

آینه است. آینه نور می‌خورد منعکس می‌شود می‌رود به pt که photo tube خلأ است.

لایه سیاه هم مقابل نور قرار می‌گیرد چون همه‌ی اتم‌ها را جذب می‌کند مشکلی است. گرما تولید

می‌شود روی صفحه سیاه و آن را به گاز داخلی می‌دهد که انرژی جنبشی آن عوض می‌شود. و

انرژی گاز که بیشتر می‌شود تعداد ضربه به آینه آن طرف بیشتر می‌شود.

$$\text{انرژی جنبشی گاز} = \frac{3}{2}KT$$

(K: ثابت گاز و T: دما کلوین)

ما خواندیم نیرو یعنی تعداد برخورد و یعنی وقتی تعداد برخورد زیاد می‌شود نیرو وارد می‌کنیم و

ظرف منبسط می‌شود و فاصله نور که بازتابش می‌کرد کم و زیاد می‌شود و pt هم نوری که

می‌گیرد دور و نزدیک می‌شود.

جلسه هشتم:

(خلاصه جلسه قبل)

معرفی منابع نور بود، راجع به آشکارسازها حرف زدیم و تابنده آن‌ها را دیدیم. دتکتورهای حرارتی معمولاً در طیف‌سنجی مادون قرمز کاربرد دارد چون بخش حرارتی IR است. آشکارسازهای فوتونی داشتیم برای UV-visible مناسب بود و دسته سوم آشکارسازهای شیمیایی بودند که اینها براساس یک واکنش شیمیایی وجود نور را تعیین می‌کنند مثل صفحات عکاسی، فیلم‌های رادیولوژی و ...

ابزاری به نام دانسیتومتر که شدت سیاه و سفیدی را در این‌ها مورد ارزیابی قرار می‌دهد.

پردازشگرهای سیگنال:

هر عملیاتی که روی یک سیگنال الکتریکی انجام می‌شود را پردازشگر سیگنال گویند که این سیگنال از detector آمده است. حالا دتکتور می‌خواهد حرارتی، فوتونی، و ... باشد به پتانسیل یا ولتاژ تبدیل می‌شود.

مثلاً فرض می‌کنیم که عملیات ریاضی می‌خواهیم انجام دهیم یعنی انتگرال بگیریم یا مشتق و ... یا سیگنالی را حذف کنیم که مجموع این فعالیت‌ها را به عنوان پردازشگر سیگنال می‌شناسیم.

بخشی از این‌ها نرم‌افزاری است و با نرم‌افزار می‌توان این سیگنال‌ها را مرتب کرد و سیگنال‌های ناخواسته را حذف کرد و برخی را شدت دهیم و ...

دسته‌ی دیگری از روش‌ها روش‌های سخت‌افزاری است و ما باید مدار الکترونیکی داشته باشیم.

روش‌های سخت‌افزاری وقتی استفاده می‌شود اولین چیزی که به ذهن ما می‌آید صافی‌ها هستند.

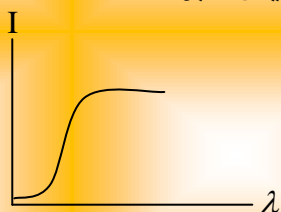
* filters صافی‌ها:

به دو قسمت تقسیم می‌شوند: (۱) براساس جذب نور کار می‌کنند.

(۲) براساس تداخل نور کار می‌کردند.

خروجی یک صافی معمولاً میزان عبور است که به طور معمول نمایش عبور است. که ممکن است

همچنین شکلی را به ما بدهد:



High pass filters

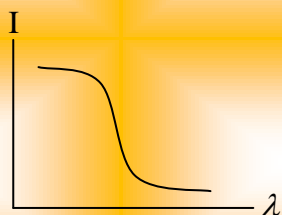
(صافی بالاگذر)

طول موج‌های بلند را از خود عبور می‌دهد.

(λ های پایین را حذف می‌کند)

طول موج‌های پایین‌تر می‌توانند نویز باشند، سیگنال ناخواسته باشند و ما با این نوع صافی سیگنال

پایین را حذف می‌کنیم.



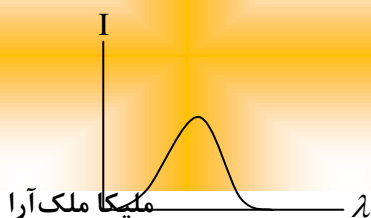
low pass filters

(صافی پایین‌گذر)

طول موج‌های کوتاه را از

سیگنال‌های بالا را حذف می‌کند و اجازه عبور نمی‌دهد.

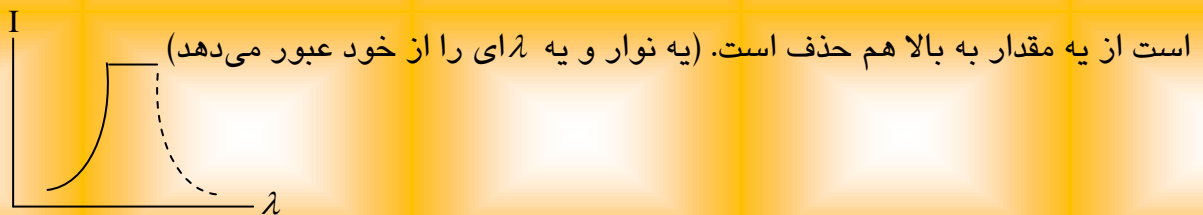
خود عبور می‌دهد.



در نویزهایی که طول موج بلند دارند استفاده می‌شود.

(صافی نوارگذر)

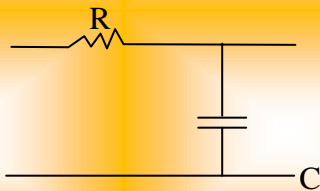
اگر ببینیم این صافی یک محدوده‌ی طول موجی را ما اجازه عبور می‌دهیم و از آن به پایین حذف



(صافی میان‌گذر)

وقتی می‌خواهیم یک λ را حذف کنیم وقتی ما می‌خواهیم این سیگنال‌هایی را

نداشته باشیم نیاز به یک مداری داریم:



یک مقاومت همین که به یک صفحه خازن وصل شده که خازن یک

خروجی آن آزاد است و مقاومت هم یک خروجی آن آزاد است.

صافی RC است که یک صافی پایین‌گذر است. ↙

$$x_c = \frac{1}{2\pi fC} \text{ (مقاومت خازن)}$$

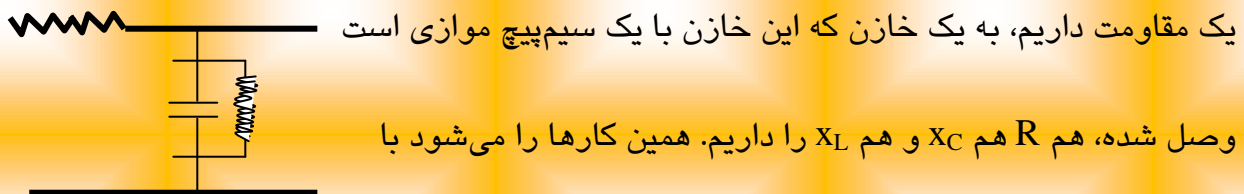
ظرفیت خازن فرکانس

ممکنه ما در مدار خود صافی میان‌گذر داشته باشیم؛ سیم‌پیچ را به یک خازن می‌بنند

و مقاومت ظاهری سیم‌پیچ را با X_L نشان می‌دادیم؛ $X_L = 2\pi f H$ سیم‌پیچ (میان‌گذر)

شرط اینکه ما به حالت میان‌گذر برسیم این است که حالت رزونانس پیش بیاید یعنی مقاومت ظاهری سیم‌پیچ با مقاومت ظاهری خازن مساوی شود یعنی دو تا فرمول با هم مساوی شود.

در حالت رزونانس یا حالت تشدید مقاومت خازن و مقاومت سیم‌پیچ با هم برابر می‌شود سیگنال حاصل همان میان‌گذر است. $X_L = X_C$ مقاومت خازن مقاومت سیم‌پیچ

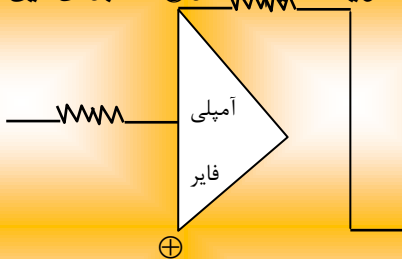


آمپلی فایر هم انجام داد. آمپلی فایر (تقویت‌کننده)

آمپلی فایر مرکب از نیمه‌هادی‌ها بود یعنی اگر npn می‌نوشتیم یک آمپلی فایر بود و اگر pnp می‌نوشتیم یک آمپلی فایر دیگر بود.

علاوه بر این کارها عملیاتی دیگر هم می‌توانیم انجام دهیم. مثلاً تقویت کردن که به طور مثال

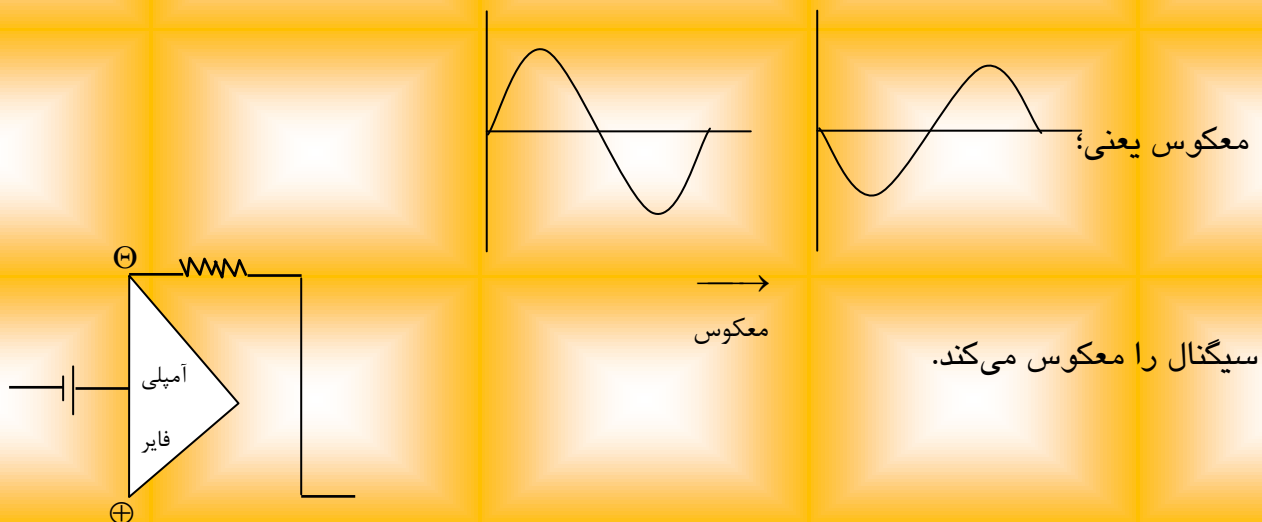
می‌خواهیم سیگنالی را تقویت کنیم و بعد از اینکه صاف کردیم آن را تقویت کنیم مدار \oplus که برای این



یه مقاومت به آمپلی فایر می‌اید و یک مقاومت به خروجی می‌اید.

وظیفه دو تا مقاومت چیست؟ تقویت

اگر مقاومت به \oplus وصل شود در سری علاوه بر تقویت معکوس هم می‌کند.



سیگنال را معکوس می‌کند.

برای انتگرال‌گیری یا مشتق‌گرفتن؛

اگر یک خازن با آمپلی فایر سری باشد و یک مقاومت موازی با آن باشد

این سیستم برای ما مشتق می‌گیرد.



یعنی اگر \Leftarrow

ناحیه + و - پیدا می‌کند.

برای انتگرال‌گرفتن چون انتگرال عکس مشتق است پس برای مشتق رسم کرده و عکس می‌کنیم که می‌شود انتگرال‌گیری.

خازن پایین بود و مقاومت سری موازی و جاهاشون عوض می‌شود مقاومت می‌آید پایین و خازن می‌رود بالا. (مقاومت انتگرال‌گیر)

همین کارهایی که ما کردیم امکان نرم‌افزاری آن هم وجود دارد و می‌توان با نرم‌افزار مقاومت بگذاریم، خازن قرار دهیم و ... نرم‌افزارهایی که وجود دارد Digital fitting

Wave let transform

موج‌ها را به صورت sin حساب می‌کنند. \Leftarrow Fourier Transform (تبدیل فرویه)

(شکل ۴۱-۴ کتاب اینکل مهم است).

در مورد دستگاه‌ها ما دستگاه‌هایمان به دو صورت طراحی می‌شوند (۱) تک شعاعی single Beam وقتی دستگاه تک‌شعاعی بود یعنی یک مسیر نور بیشتر در دستگاه نداریم که از این مسیر هم برای شاهد استفاده می‌شود و هم برای نمونه. (۲) دوپرتوی Double beam

منبع هنوز داریم که می‌آید به λ -selector می‌خورد بعد به Cell نمونه می‌خورد بعد به Detector می‌خورد که یک مسیر داریم، حالا ظرف نمونه را برمی‌داریم این دفعه شاهد را جایش می‌گذاریم.

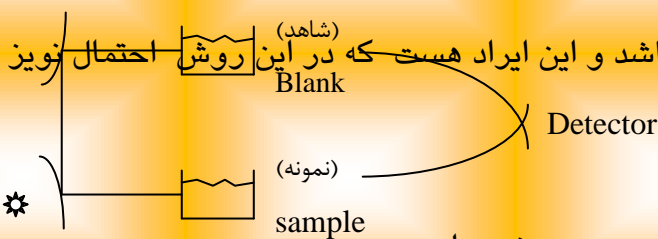
محدودیت این روش: روش (۱)

اگر خطایی ناشی از نوسانات منبع نور یا λ -selector یا Detector اتفاق بیافتد ممکن است از یک آنالیز به آنالیز دیگر فرق کند.

یعنی اگر نمونه را برداشتیم شاهد گذاشتیم منبع نور پایدار بوده و Detector پایدار بوده است و حالا شاهد را برداشتیم نمونه را می‌خواهیم بگذاریم و نمی‌توانیم تضمین کنیم که Detector خطا

نداشته باشد و منبع پایدار باشد و نویز داشته باشد و این ایراد هست که در این روش احتمال نویز (شاهد) Blank و خطا در آن زیاد است.

اگر سیستم ما دو پرتوی باشد؛ شکل ۴۴-۴ یعنی دو مسیر نور داریم.



$$A_a = A_T - A \text{ شاهد}$$

نور را به وسیله نیمه اسپیلیتر (شکافنده) به دو تا نور می شکافیم یکی از شاهد رد می شود و یکی از نمونه رد می شود. ما دو تا منبع نور نداریم. یک منبع نور داریم و آن به دو مسیر نوری شکافته می شود.

هر خطایی در شدت نور داشته باشیم همزمان در هر دو اتفاق می افتد. چونکه در هر دو اتفاق می افتد دیگر این خطا مهم نیست.

دو پرتو می توانند یک در میان بیایند و به Detector برخورد کنند. یعنی در مرحله اول نوری که از شاهد می آید می خورد به Detector و Detect می شود دفعه ی بعدی نوری که از نمونه می آید می خورد به دکتور، این یک مدل است که می گویند دستگاه ما Double space است (مکان و زمان) شکل a دو تا دکتور دارد که یکی برای شاهد و دیگری برای نمونه است.

(1) Double Beam Space دو پرتوی در فضا

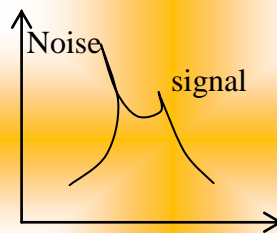
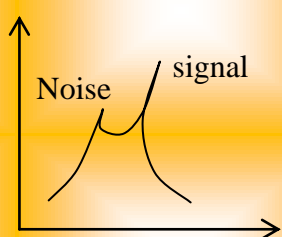
(2) Double Beam in time دو پرتو در زمان

یعنی یک در میان و یک Detector دارد.

دستگاه هایی که دو تا مسیر نور دارند \Leftarrow حساسیت \uparrow بالا دارند. خطای \downarrow پایین دارند و قیمت بالاتر است. این سیگنال هایی که ما می گیریم در حالت ایده آل دوست داریم که فقط سیگنال آنالیت باشد ولی می بینیم که همراه سیگنال آنالیت سیگنال های ناخواسته ی دیگری هم ظهور پیدا می کند که

این سیگنال‌های ناخواسته را به طور کلی Noise (یعنی هر سیگنالی که مربوط به جسم مورد تجزیه نیست و اضافی است)، نوفه یا اغتشاش گویند.

این نویزها چون سیگنال ما را مورد تأثیر قرار می‌دهند معیاری را معرفی می‌کنند به نام $\frac{S}{N}$



$$\frac{S}{N} \geq 2$$

$\frac{S}{N}$ ما زمانی قابل اعتماد است که حداقل دو برابر و بیشتر باشد.

این سیگنال قابل قبول است و کمتر از این قابل قبول نیست.

(۱) Random Noise (خطای تصادفی داریم)

اگر سیگنال را تصادفی فرض کنیم یعنی سیگنال ما خاصیت Random دارد یعنی وقوع آن ۵۰ / ۵۰

است. پس $\frac{S}{N}$ می‌شود معکوس (RSD)؛

$$\frac{S}{N} = (RSD)^{-1}$$

(انحراف استاندارد نسبی) Relative Standard Deviation

اگر سیگنال خاصیت تصادفی داشت

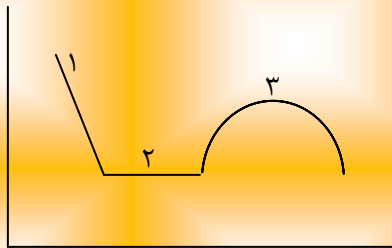
انحراف استاندارد نسبی \Leftarrow

$$\frac{S}{\bar{x}} \Rightarrow$$

دکتور ما یا ولتاژ دارد یا جریان اینجا ولتاژ داریم پس در کتاب دیدیم که می‌گوید $\frac{S}{E}$ که برای

sample است و اگر $\frac{E}{S}$ هم بگوییم می‌شود و هر دو یکی است اگر Noise تصادفی باشند.

اگر سیگنال تصادفی نباشد؛



(۲) خطایی که داریم سیستماتیک است. None Random Noise

(۳) fundamental noise نویزهای مبنایی و اساسی و پایه

(۴) none fundamental noise نویزهای غیراساسی و غیرپایه‌ای

نویزهای اساسی یا پایه‌ای ناشی از محدودیت‌های ذاتی ماده است و کاری نمی‌شود برای آن کرد. پس اگر نور و ماده ذاتاً محدودیت داشته باشند هیچ کاریش نمی‌شود کرد و اساسی است. ولی غیر از این باشد، دستگاه فرسوده شده و لامپ شدتش کم شده است و می‌شود غیراساسی و غیرپایه‌ای است و دستگاه ایراد دارد.

نویز غیرتصادفی اساسی نیست یعنی ربطی به ذات ماده ندارد.

نویزها را برای اینکه طبقه‌بندی کنند روش‌های مختلفی هست که یک دسته از این روش‌ها نمودار و

شکل ۲-۵ است. توان σ برحسب λ

(شکل ۲-۵) کتاب

طبقه‌بندی Noise براساس Nps

طیف نویز براساس توان Noise power spectrum

سه دسته می‌شوند:

اول \Leftarrow اونی که داره پایین می‌آید یعنی هرچه فرکانس بالا می‌رود نویز پایین می‌آید.

دوم \Leftarrow قسمت تخت منحنی و صاف و مسطح است که بدترین نوع نویز است چون هیچ ربطی به فرکانس ندارد و با تغییر فرکانس قابل تشخیص نیست پس بنیادی و اساسی است. ذات ماده برمی‌گردد.

سوم \Leftarrow environmental noise

یعنی اینکه دستگاه مثل آنتن از بیرون هرچه سیگنال را می‌گیرد و نشان می‌دهد مثل تلفن خانه که وقتی موبایل کنارش است هنوز موبایل زنگ نزده در تلفن متوجه می‌شویم.

(نویز سوسو) (نویز اضافی) Shot noise (۵) (نویز ضربه‌ای) flicer noise (6)

۵- نویز شات یا ضربه‌ای در محل‌های اتصال مدارات الکترونیکی اتفاق می‌افتد.

یعنی جاهایی که مدارات الکترونیکی به هم وصل می‌شوند، انتقال الکترون که می‌خواهد صورت گیرد این انتقال الکترون می‌تواند به صورت ضربه‌ای اتفاق بیافتد که shot است.

۶- اگر نویزی که ما داریم بیش از مقدار محاسبه شده باشد به آن flicer noise گویند که به آن نویز اضافی هم گویند.

در نقل و انتقال e عاملی که نوفه ها را تشدید می کند عامل حرارت است noise junhson نویز

جانسون یا نویز حرارتی Thermal noise

که گرم شدن دستگاه می تواند انتقالات الکترونی را آشفته کند و به آن نویز حرارتی یا جانسون می گویند.

$$\sqrt{4kT.R.\Delta f}$$

$k \Leftarrow$ ثابت بولتزمن است

$T \Leftarrow$ دما برحسب کلوین (k) (جذر دما باعث نویز است)

$R \Leftarrow$ مقاومت مدار که جریان از آن عبور می کند.

$\Delta f \Leftarrow$ تغییرات فرکانس (باند فرکانسی است که عبور می کند) یعنی؛

$$\Delta f = \int H|f|^2 df \quad H|f| \text{ تابع تبدیل گویند.}$$

Transfer function یعنی ولتاژی که خارج می شود به ولتاژی که وارد می شود.

داخل مدار جریانی که وارد می شود از مدار پشتی و از طرف دیگر خارج می شود نسبت خروجی به

ورودی را به آن تبدیل گویند که تابع فرکانس سیگنال است و $H|f|$ گویند.

E هم گفتیم نماینده ی پتانسیل است.

$$H|f| = \frac{E_{out}}{E_i} \quad \begin{array}{l} \text{خروجی} \\ \text{ورودی} \end{array}$$

هرجا که سیگنال ما از یه نقطه به نقطه‌ی دیگر می‌رود یعنی جابه‌جا می‌شود و از یک قطعه الکترونیکی وارد قطعه‌ی دیگر می‌شود، چند درصد آن تبدیل می‌شود، این می‌شود E ولتاژ تولید شده به ولتاژ وارد شده.

به این نقاط، نقاط تبدیل گویند. یعنی جایی که مدارها به هم وصلاند نقاطی که در آن به هم متصلاند را گویند. $H|f|$ پس ما برای هر نقطه می‌توان تبدیلی فرمولی بنویسیم و از آن انتگرال بگیریم و در فرمول جانسون گذاشت.

۸- کوآنتوم نویز:

کوآنتوم

اشاره به منبع نور دارد یعنی منبع نور به طور اتفاقی (نه آگاهانه) و تصادفی فوتون‌هایی غیر از فوتون‌هایی که برای آن تعریف شده نشر کند.

یعنی لامپ ما فوتونی نشر کند که آن فوتون در حیطه کارش نباشد و حیطه کارش مرئی است و اگر خارج از vis فوتون دهی شود نویز کوآنتومی است.

چون تابع زمان است احتمال آن را از فرمول زیر پیدا می‌کنند.

$$\frac{(rt)^n \times e}{n!} \quad \text{توزیع پوآسون}$$

یعنی پدیده‌هایی که نسبت به زمان متغیرند از این دستور پیروی می‌کنند و چون تابع زمان است رخدادش تبعیت می‌کند.

۹- نویز ثانویه: secondary emition noise نویز نشر ثانویه

درخصوص Detector اتفاق می افتد که در اثر گرما می توانند signal اضافه تری تولید کنند.

۱۰- نویز دستگاهی:

که از خود دستگاه نویز ناخواسته تولید می شد. این نویز که ما داریم، ما باید برای هر کدام از روش هایمان عبارت $\frac{S}{N}$ را بنویسیم.

اگر سیگنالی که مربوط به آنالیت است به طور مثال با ولتاژ نشان دهیم این تقسیم می شود به ولتاژی که به آن گویند total، یا اینکه واریانس که مربوط به خروجی آنالیت تقسیم بر مجموع

$$\frac{S}{N} = \frac{E_s}{E_{total}} \text{ واریانس ها.}$$

ما گفتیم signal با ε نمایش می دهیم اگر آنالیت باشد آن را با S نشان می دهیم و سایرین که در محیط تولید می شوند را با total نشان می دهند حالا می شود به جای ε از واریانس استفاده کنیم.

$$\frac{\delta_s^2}{\delta_{total}} \leq \text{می توانیم بگوییم واریانس به واریانس کل}$$

واریانس کل یعنی چه؟!

مجموع منابعی که می توانند در اندازه گیری ما تولید خطا کنند.

$$S_A = S_{total} - S_{blank} \text{ (شاهد)}$$

Signal شاهد \Leftarrow تا قبل می دانستیم که شاهد محلولی است که آنالیت در آن نیست که این گفته برای حذف اثرات ماتریکس خوب بود. وقتی شاهد را با نمونه مقایسه می کردیم signal آنالیت به دست می آمد. گرفتاری موقعی بود که یک چیزی در نمونه باشد که در شاهد نباشد که اثرات matrix می گفتند. نقش سیگنال blank فقط این نیست.

وقتی ما می‌گوییم مجموع واریانس‌های منابع نویز، یکی از این منابع نویز حاصل از نشر ثانویه یا جریان تاریک است.

جریان تاریک \Leftarrow برای Detector است که در غیاب نور دکتور تولید ولتاژ می‌کند و علاوه بر این اگر قسمت‌های الکترونیکی دستگاه، به طور مثال آمپلی فایر (a) یا خروجی دستگاه r که با هم می‌شه آمپلی فایر r نویز داشته باشد به علاوه نویز جریان تاریک می‌شود.

پس محلول شاهد و blank ما فقط نقش اثرات ماتریکس نبود و دیدیم که در حذف نویزها هم کمک می‌کند.

$$\delta_{di}^2 + \delta_{ar}^2 + \delta_{BE}^2$$

واریانس موادی که همراه آنالیت هستند می‌توانند تولید نویز کنند، این noise هم خاصیت flicer می‌توانند داشته باشند هم shot

پس نماینده‌ی دیگر محلول شاهد این است که noise‌هایی که برای سیگنال آنالیت اتفاق می‌افتد به طور کامل برای شاهد هم اتفاق بیفتد و وقتی ما طبق این دستور داریم کسر می‌کنیم، این noise‌ها خیلی‌هاشان حذف خواهد شد.

* در روش‌های نشر می‌بینیم که نسبت $\frac{S}{N}$ چگونه است؟!*

* در روش‌های جذبی ببینیم که نسبت $\frac{S}{N}$ چگونه است؟!*

در این دستگاه‌ها ما کلمه‌ای را می‌بینیم به نام Bias بایاس که اُریب است و نقش مهمی در کاهش سیگنال مزاحم دارد.

بایاس پتانسیلی یا جریانی است که دستگاه براساس آن آماده‌ی کار است.

دستگاه اگر بخواهد کار بکند، مثلاً آمپلی فایر یا دتکتور یا هر قطعه الکترونیکی وقتی می‌خواهد کار

کند نیاز به ولتاژ (E_s) دارد که این signal را از ولتاژ خودش بردارد یا جداگانه به آن می‌دهیم!؟

اگر جداگانه بدهیم می‌شود Bias. برای سیستم‌هایی مانند ژرمانیوم بایاس دستگاه بین ۰/۱۵ تا ۰/۳۵

است (ولت) و برای سیستم‌هایی که از جنس سیلیکون است بایاس دستگاه ۰/۵۵ تا ۰/۷۵ است. پس

signal که می‌آید و ما به دستگاه می‌گوییم که ما از جای دیگر آن را تأمین کردیم و تغذیه کردیم و

کاری به signal اصلی ما نداشته باشد و اینجوری بازده بالا می‌رود. قطعه الکترونیکی عامل مهمی

است که تحت تأثیر Bias است و این ولتاژی که می‌دهیم بایاس مثبت و اگر نباشد منفی می‌شود.

بایاس به دو صورت رخ می‌دهد:

(۱) بایاس ساده \Leftarrow که در این حالت را مقاومت معمولاً با دستگاه سری شده است.

(۲) خود بایاس \Leftarrow که در این حالت معمولاً بین پایه و جمع‌کننده self Bias آمپلی فایر مقاومتی در

نظر می‌گیرند.