

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

دانشگاه یزد

دانشکده فیزیک

پایان نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

فیزیک اتمی و مولکولی

طراحی دستگاه اسپکترومتر عدسی گرمایی و کاربرد آن  
جهت تعیین مقادیر ناچیز مالاشیت گرین

استاد راهنما: دکتر عباس بهجت

استادان مشاور: دکتر شایسته دادفرنیا

دکتر علی محمد حاجی شعبانی

پژوهش و نگارش: فرزانه صدیقی

اسفند ماه ۱۳۸۸

تقدیم به:

پدر و مادرم

به آن دو کوه درخشان زندگیم

آن بانی که با انکارشان دست اندیشیدن

با رفتارشان دست رفتار کردن

با احساساتشان دست حس کردن

را به من آموختند.

آنان که لطف و فضل و کرمتشان را بی ثوابه ارزانیم داشتند.

در برابر وجود کرامی شان زانوی ادب بر زمین می نهم و بادی ملو از عشق و محبت بردستانشان بوسه می زنم.

بلندای وجودشان همیشه استوار

## تقدیر و تشکر

حمد و سپاس خدای را، آن نخستین بی پیشین را و آن آخرین بی پسین را، خداوندی را که دیده بینایان از دیدارش قاصر آید و اندیشه واصفان از نعت او فرو ماند. اکنون که به فضل و کرم الهی اتمام این پایان نامه میسر گردیده است، بر خود لازم می دانم از کلیه کسانی که در این امر، مرا یاری نموده اند و موجبات موفقیتم را فراهم کرده اند، تشکر و قدردانی کنم:

از زحمات بی دریغ استاد گرانقدرم جناب آقای دکتر عباس بهجت که برای من الگوی صبر بودند و در طول این دوره از رهنمودهایشان بهره فراوان گرفته‌ام صمیمانه تشکر و قدردانی می‌نمایم.

از استادان مشاور محترم سرکار خانم دکتر شایسته دادفرنیا و جناب آقای دکتر علی محمد حاجی شعبانی که در این پروژه مرا یاری نمودند کمال تشکر را دارم و از خداوند بزرگ برای این دو بزرگوار عزت و سربلندی را خواستارم.

از اساتید بزرگوار جناب آقای دکتر محمود برهانی و جناب آقای دکتر غضنفر میرجلیلی که زحمت داوری این پایان نامه را تقبل فرمودند سپاسگزارم.

از پدر و مادر مهربانم که در تمام مراحل تحصیل همراه و مشوق من بودند بسیار سپاسگزارم.

از تمامی دوستان عزیزم که در این دوران مرا همراهی کردند، تشکر می‌نمایم.

## چکیده

در این پژوهش، ابتدا یک بررسی فراگیر از روش اسپکترومتری عدسی گرمایی (TLS) و مراحل تکامل پدیده ی عدسی گرمایی و نیز دستگاه‌ها و مدل‌های به کار رفته انجام شده است. سرانجام یک چیدمان عدسی گرمایی تک پرتویی طراحی شده است. در این چیدمان، عدسی گرمایی با استفاده از یک لیزر هلیوم-نئون تک مد ۵ میلی وات (به عنوان پمپ) متمرکز شده درون نمونه، ایجاد شد. سیگنال عدسی گرمایی نیز با استفاده از همان لیزر (به عنوان پروب) و یک آشکارساز مورد بررسی قرار گرفت. همچنین از میکروکنترلر AVR برای جمع آوری داده‌ها و پردازش سیگنال‌های گذرای TLS استفاده شد. چیدمان بهینه، با استفاده از طراحی مناسب آزمایشگاهی و با اطمینان از بیشترین حساسیت به دست آمد. سپس ماده ی پیشنهادی، به نام مالاچیت گرین، که طیف جذبی آن مطابق با طول موج لیزر به کار رفته بود، انتخاب شده و عملکرد چیدمان برای این ماده به صورت محلول در آب و حلال‌های دیگر مورد آزمایش قرار گرفت. با بررسی نتایج به دست آمده از نمودارهای کالیبراسیون حاصل از محلول مالاچیت گرین با حلال‌های مختلف و مقایسه نتایج، نشان داده شد که این روش برای حلال‌های آلی مناسب تر است و سیگنال عدسی گرمایی قوی‌تری حاصل می‌شود. با این روش و تحت شرایط بهینه، حد تشخیص  $10^{-9} \times 4$  مولار برای مالاچیت گرین انحلال یافته در کلروفرم به دست آمد.

## فهرست

### پیشگفتار

### فصل اول: اسپکتروسکوپی نور گرمایی

۱-۱ مقدمه

۴

۲-۱ اثر گرمایی تابش

۴

۳-۱ پیشرفت و توسعه روش‌های اندازه‌گیری نور گرمایی

۷

۴-۱ بزرگی اثرات پدیده نور گرمایی - مدل ساده

۷

۵-۱ تأثیر حرارت بر ضریب شکست

۱۰

۶-۱ اسپکتروسکوپی نور گرمایی

۱۰

۷-۱ فرایندهای اساسی در اسپکتروسکوپی نور گرمایی

۱۲

۸-۱ روش‌های اسپکتروسکوپی نور گرمایی

۱۷

### فصل دوم: اسپکترومتری عدسی نور گرمایی

۱-۲ اثر عدسی گرمایی

۲۶

۲-۲ دستگاه‌های اندازه‌گیری

۲۷

۱-۲-۲ اندازه‌گیری تک پرتویی

۲۷

۲-۲-۲ اندازه‌گیری دو پرتویی

۲۹

۱-۲-۲-۲ پیکربندی همراستا

۳۰

۲-۲-۲-۲ پیکربندی عرضی

۳۰

۳-۲-۲-۲ پیکربندی‌های دیگر

۳۲

۳-۲-۲ دستگاه‌های عدسی گرمایی دیفرانسیلی

۳۲

۴-۲-۲ دستگاه عدسی گرمایی با طول موج‌های قابل تنظیم

۳۳

۳-۲ مدل‌های نظری

۳۴

.....۳۵.....	۱-۳-۲ مبنای اثر عدسی گرمایی
.....۳۹.....	۲-۳-۲ روش تک پرتویی
.....۳۹.....	۱-۲-۳-۲ مدل سهموی
.....۴۳.....	۲-۲-۳-۲ انتشار پرتوهای لیزری با پروفایل گاوسی
.....۴۶.....	۳-۲-۳-۲ تغییر شکل باریکه لیزری توسط یک عدسی گرمایی
.....۵:.....	۴-۲-۳-۲ پارامترهای مؤثر در ایجاد عدسی گرمایی
.....۵:.....	۱-۴-۲-۳-۲ پارامترهای دستگاهی
.....۵:.....	۲-۴-۲-۳-۲ پارامترهای مربوط به نمونه
.....۵۳.....	۵-۲-۳-۲ مدل عدسی گرمایی بابیراهی
.....۵۴.....	۳-۳-۲ روش دو پرتویی
.....۵۵.....	۱-۳-۳-۲ پیکربندی انطباق مد
.....۵۵.....	۲-۳-۳-۲ پیکربندی عدم انطباق مد
.....۵۶.....	۳-۳-۳-۲ مدل عدسی گرمایی سهموی
.....۵۷.....	۴-۳-۳-۲ مدل عدسی گرمایی بابیراهی
.....۵۹.....	۴-۳-۲ اندازه‌گیری‌های تحول زمانی
.....۶۱.....	۴-۲ وسایل
.....۶۱.....	۱-۴-۲ چشمه لیزر
.....۶۲.....	۲-۴-۲ روش مدولاسیون
.....۶۳.....	۳-۴-۲ آشکارسازی سیگنال
.....۶۴.....	۴-۴-۲ جمع‌آوری داده
.....۶۴.....	۵-۲ کاربردها
<b>فصل سوم: طراحی و ساخت LI-TLS تک پرتویی</b>	
.....۶۸.....	۱-۳ مقدمه
.....۶۸.....	۲-۳ طراحی TLS

..... ۶۹	۳-۳ انتخاب لیزر
..... ۷۱	۴-۳ قطعات اپتیکی
..... ۷۱	۳-۴-۱ پهن کننده‌ی پرتو
..... ۷۲	۳-۴-۲ عدسی همگرا
..... ۷۲	۳-۴-۳ روزنه (فیلتر فضایی)
..... ۷۲	۳-۵ ظرف نمونه
..... ۷۴	۳-۶ مدولاسیون
..... ۷۶	۳-۷ آشکارساز
..... ۷۷	۳-۸ نرم افزار TLS
..... ۷۸	۳-۹ پردازش سیگنال

### فصل چهارم: به کارگیری روش LI- TLS جهت اندازه‌گیری مالاشیت گرین

..... ۸۶	۴-۱ خلاصه
..... ۸۶	۴-۲ روش آشکارسازی LI- TLS و اندازه‌گیری مالاشیت گرین
..... ۸۶	۴-۲-۱ مالاشیت گرین
..... ۸۸	۴-۲-۲ انتخاب نمونه
..... ۸۹	۴-۳ مواد و دستگاه‌های مورد نیاز
..... ۸۹	۴-۳-۱ محلول‌ها و استانداردها
..... ۸۹	۴-۳-۲ دستگاه‌ها
..... ۹۰	۴-۴ روش انجام آزمایش
..... ۹۰	۴-۵ روابط مورد استفاده
..... ۹۲	۴-۶ تعیین پارامترهای تجربی
..... ۹۳	۴-۷ بهینه سازی شرایط
..... ۹۳	۴-۷-۱ بهینه سازی دستگاهی
..... ۹۳	۴-۷-۱-۱ فاصله کمر باریکه- سل



.....۹۶.....	۲-۱-۷-۴ اعتبار پارامترهای تجربی
.....۹۷.....	۳-۱-۷-۴ نوع و فرکانس چاپر
.....۹۸.....	۴-۱-۷-۴ پروفایل زمانی سیگنال عدسی گرمایی
.....۱:۱.....	۵-۱-۷-۴ سیگنال حالت پایا
.....۱:۲.....	۲-۷-۴ بهینه سازی مربوط به نمونه
.....۱:۲.....	۱-۲-۷-۴ pH سازی
.....۱:۲.....	۲-۲-۷-۴ اثر غلظت و رسم منحنی کالیبراسیون
.....۱:۳.....	۳-۲-۷-۴ اثر حلال آلی
.....۱:۶.....	۸-۴ مشخصات تجزیه‌ای به دست آمده
.....۱:۷.....	۹-۴ نتیجه گیری
.....۱:۸.....	۱۰-۴ پیشنهادات
.....۱:۹.....	کتاب نامه
	<b>چکیده انگلیسی</b>

## پیشگفتار

اولین روش اسپکتروسکوپی نور گرمایی که برای آنالیز حساس شیمیایی به کار رفت، اسپکتروسکوپی عدسی نور گرمایی بود. اثر عدسی گرمایی به صورت تغییر راه نوری القاء شده در یک نمونه با جذب لیزر تحریکی (دارای پروفایل گاوسی) توصیف می‌شود. گرم شدن نمونه در مرکز باریکه که دارای شدت ماکزیمم است، موجب تشکیل یک عنصری مانند عدسی در نتیجه ی تغییر دما بین مرکز باریکه و اطراف آن می‌شود. در اکثر مواد، افزایش دما ضریب شکست را کاهش می‌دهد. پس یک عنصر ترموپتیکی به صورت یک عدسی منفی که موجب واگرا شدن باریکه می‌شود، تشکیل می‌شود. واگرایی افزایش یافته در طرف دیگر نمونه به صورت شعاع‌های بزرگتر یا شدت باریکه‌ی کم‌تر مشاهده می‌شود [۳۲ و ۴۹]. اثر عدسی نور گرمایی اولین بار توسط گوردون<sup>۱</sup> و همکارانش در ۱۹۶۵ فقط چند سال پس از اختراع لیزر موج پیوسته<sup>۲</sup> کشف شد [۲۲ و ۳۱]. اولین مشاهده در آزمایشگاه‌های بل<sup>۳</sup> وقتی در تلاش برای افزایش شدت پراکندگی رامان لیزری از بنزن بود، ایجاد شد. به منظور استفاده از توان لیزر بیشتر، ظرف نمونه<sup>۴</sup> درون کاواک لیزر هلیوم-نئون واقع شد. با قرار گرفتن نمونه در این مکان، لیزر، گذارهای ساخت و فروافت<sup>۵</sup> توانی با ثابت زمانی در حدود چند ثانیه را نشان داده است [۳۲]. در حالت پایا<sup>۶</sup>، شعاع پرتو در آینه لیزر تغییر کرده، مثل این که یک عدسی واگرا با فاصله کانونی ۱ متر در نمونه تشکیل شده است. دانشمندان نتیجه گرفتند که یک عدسی گرمایی با عمل گرم شدن توسط یک باریکه گاوسی تولید می‌شود.

---

<sup>۱</sup> Gordon

<sup>۲</sup> Continue Wave

<sup>۳</sup> Bell

<sup>۴</sup> Sample Cell

<sup>۵</sup> Buildup and Decay Transients

<sup>۶</sup> Steady State

هو و ویناری<sup>۱</sup> دریافتند که پیکربندی خارج کاواک قابلیت تغییر بیشتری دارد و اندازه گیری‌های جذب حساسی را فراهم می‌کند [۴۹ و ۲۸]. آن‌ها هم‌چنین سیگنال عدسی گرمایی را با مکان‌یابی کمر باریکه پروب در یک فاصله هم‌کانون از کمر باریکه پمپ بهینه ساختند. به علاوه، جورجز<sup>۲</sup> سهم عمده‌ای در مدلسازی اثر عدسی گرمایی با برانگیختگی پیوسته مدوله شده داشته است [۲۰]. در ایران نیز، آقای شکوفی و خانم شمیرانی از روش اسپکترومتری عدسی گرمایی در ترکیب با روش استخراج نقطه ابری برای تعیین مقادیر جزئی کبالت، رودیوم و پالادیوم استفاده کرده‌اند [۴۳-۴۱].

در این پایان‌نامه، در فصل اول مقدمه مختصری از اسپکتروسکوپی نور گرمایی و روش‌های مختلف آن ارائه می‌شود. در فصل دوم ابتدا مقدمه‌ای در مورد اثر عدسی نور گرمایی بیان می‌شود، تا خواننده با چگونگی این پدیده و مراحل تکامل آن آشنا شود سپس در مورد نظریه عدسی نور گرمایی بحث می‌کند. در فصل سوم، طراحی چیدمان به کار گرفته شده مورد بحث قرار می‌گیرد و در فصل آخر ابتدا بهینه‌سازی سیستم انجام شده و سپس اندازه‌گیری، با استفاده از محلول‌های مالاشیت گرین با آب و حلال‌های دیگر انجام شده است.

---

<sup>۱</sup> Hu and Whinnery

<sup>۲</sup> Georges

## فصل اول

### اسپكتروسكوپى نور گرمایى

## ۱-۱ مقدمه

در بخش حاضر به بررسی اجمالی در مورد توسعه و پیشرفت روش‌های اندازه‌گیری بر مبنای تأثیر اثر گرمایی تابش فرودی نور بر روی نمونه دلخواه می‌پردازیم. هدف عمدتاً آشنایی با روش‌هایی است که برای بالا بردن حساسیت اندازه‌گیری‌های جذبی به کار می‌رود. البته چشمه نوری مورد استفاده جهت تابش در این بررسی لیزر است. بررسی را با بحث کوتاه در مورد اثرات حرارتی تابش شروع می‌کنیم. بعد از ارائه تاریخچه مختصری از توسعه این روش، محاسبات ساده ای برای نشان دادن اثر گرما روی پارامترهای محیط مورد نظر ارائه خواهد شد.

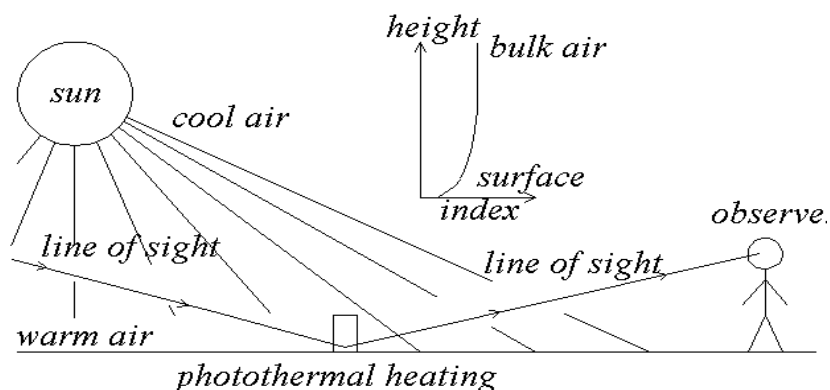
## ۱-۲ اثر گرمایی تابش

اثر گرمایی تابش الکترومغناطیس شاید یکی از لذت بخش‌ترین پدیده‌های طبیعی باشد. شکی نیست که انسان‌های اولیه خیلی زود به این اثر پی بردند که اگر یک یک جسم رنگی را در معرض نور خورشید قرار دهند گرم می‌شود. امروزه می‌دانیم که این فرایند نتیجه پخش شدن انرژی در داخل جسم است و حرارت مشاهده شده، مقدار انرژی پخش شده به طور متعادل در تمامی جسم می‌باشد. در حالی که فرایندهایی مانند تغییر فاز، تغییرات فوتوشیمیایی و بازتابش مجدد در انرژی برانگیختگی سهم دارند و با هم به رقابت می‌پردازند، تقریباً در تمامی حالات قسمتی از انرژی جذب شده توسط جسم به صورت حرارت ظاهر می‌شود. یک مثال محسوس و واقعی از اثر نور گرما<sup>۱</sup>، که بر اساس روش اسپکتروسکوپی نور گرمایی است، اثر نوری سراب<sup>۲</sup> است. این اثر در شکل ۱-۱ نشان داده شده است. بعضی وقت‌ها یک بزرگراه داغ مانند یک سطح منعکس کننده به نظر می‌آید مثل این که چاله‌ای از آب باشد. ما اکنون می‌دانیم که مشاهده‌ی سطح صیقلی در نتیجه‌ی انعکاس نیست، بلکه فقط یک خیال یا سراب است. پس در حقیقت، اثر سراب یکی از اثرات نور گرمایی است.

---

<sup>۱</sup> Photothermal

<sup>۲</sup> Mirage Effect



شکل ۱-۱- اثر سراب [۵]

تابش آمده از خورشید توسط آسفالت یا بتون جذب می شود و منجر به گرم شدن سطح می شود. سطح داغ، گرما یا انرژی را به هوای بالای سطح انتقال می دهد در نتیجه یک اختلاف دما بین هوای نزدیک سطح و توده ی هوای بالا ایجاد می شود. هوا در اثر گرم شدن انبساط می یابد پس چگالی هوا در سطح کم تر از درون توده است. چگالی کاهش یافته منجر به کاهش ضریب شکست می شود. از آن جا که سرعت نور در ماده ای با ضریب شکست کم سریع تر است، نور فرودی در یک زاویه مماس حاده ی رو به بالا شکسته می شود. ناظری که به سطح در یک زاویه مماسی حاده می نگرند، سطح را نمی بینند بلکه اشعه هایی که از آسمان به بالای سطح می رسند را می بینند. بسیار جالب است که پیشروین ما آگاهی از اثر نور گرمایی را، از مدت ها قبل از ظهور مفاهیمی مثل عبور نوری، رنگ و فاکتورهای دیگری که منجر به تئوری های نوین اسپکتروسکوپی شد، داشتند. گرچه اثرات نور گرمایی در گذشته های دور شناخته و معرفی شدند ولی فهم فرایند نور گرمایی برای کاربرد آن در اندازه گیری های طیف سنجی شیمیایی طول کشید . بسیاری از مطالبی که امروزه درباره ی اسپکتروسکوپی نور گرمایی می دانیم در قرن گذشته توسعه یافته است. بسیاری از پیشرفت ها در نتیجه ی توسعه ی تکنولوژی در لیزر حدود ۲۵ سال قبل به وجود آمد. پیشرفت های دیگر به سادگی با بازشناخت و فهم آن که حالا اثر نور گرمایی نامیده شده، به وجود آمد.

توجه به اثرات حرارتی تابش الکترومغناطیسی نقش مهمی در کشف و درک بسیاری از پدیده های طبیعی داشته است. گزارش ویلیام هرشل<sup>۱</sup> در مورد کشف تابش نور مرئی در سال ۱۸۰۰، چگونگی مشاهدات او را در مورد بالا رفتن دمای یک دماسنج که تحت تابش نور قرمز حاصل از تجزیه نور خورشید توسط منشور قرار گرفته است را بیان می کند.

با اختراع لیزر توجه خاصی نسبت به اثرات حرارتی تابش مبذول گردید که منجر به توسعه و پیشرفت این پدیده شد. استفاده از پرتو لیزر می تواند هر دو منظور ما را که یکی انتقال زیاد انرژی و دیگری آشکارسازی خیلی حساس دمای نمونه است، را برآورده کند. در فصول بعدی هر دو جنبه ی این مسئله که برای روش های اندازه گیری استفاده می شود مورد بحث قرار خواهد گرفت. طرح های اندازه گیری که تأثیرات حرارتی حاصله از تابش را کنترل می نماید، به عنوان روش های نور گرمایی تلقی می گردد. نامی که هم اکنون در مورد بعضی از انواع مشخص اندازه گیری ها به کار برده می شود. نور گرمایی، به تمامی روش هایی که در رابطه با نوعی پدیده ی گرمایی که نشان دهنده ی جذب انرژی در جسم است، گفته می شود. توجه در این جا به طور خاص روی روش های اپتیکی برای نشان دادن گرم شدن نمونه معطوف گردیده است. روش های حساس دیگری نیز برای آشکار کردن گرمای درون نمونه وجود دارد. به عنوان مثال روش های گرماسنجی<sup>۲</sup> که توسط وایت<sup>۳</sup> در ۱۹۷۶، فوجی شیمای<sup>۴</sup> و همکارانش در ۱۹۸۰ و سورین<sup>۵</sup> و وان اسود<sup>۶</sup> در ۱۹۸۱ ارائه شده است را می توان نام برد [۱۸].

---

<sup>۱</sup> William Herschel

<sup>۲</sup> Calorimetry

<sup>۳</sup> White

<sup>۴</sup> Fujishima

<sup>۵</sup> Severin

<sup>۶</sup> Wan Esved

### ۳-۱ پیشرفت و توسعه روش‌های اندازه‌گیری نور گرمایی

عوامل زیادی باعث مساعد شدن زمینه جهت پیشرفت و توسعه روش های نور گرمایی گردیده است. مهم‌ترین عامل توسعه، گسترش استفاده از پرتو لیزر بوده است. پژوهشگران دریافته‌اند که پدیده‌های مختلفی می‌تواند در رابطه با اندازه‌گیری‌های آزمایشی با لیزر به وجود آید. توجه به این موضوع پژوهش‌های بسیاری را با استفاده از روش های نور گرمایی برای اندازه‌گیری مقادیر بسیار ناچیز باعث گردیده است. نتایج این پژوهش‌ها به‌طور گسترده‌ای مورد توجه قرار گرفت و این زمانی بود که تعیین خیلی دقیق مواد مورد توجه متخصصان شیمی قرار داشت. سپس ادامه‌ی پیشرفت و در دسترس قرار گرفتن بیشتر لیزرهای قابل کنترل و تنظیم به‌طور تجارتي باعث گردید که این روش‌های حساس، از آزمایشگاه‌های فیزیک خارج شده و بیشتر در دسترس متخصصان شیمی تجزیه قرار گیرد.

### ۴-۱ بزرگی اثرات پدیده نور گرمایی - مدل ساده

قبل از آن که روش اندازه‌گیری نور گرمایی شرح داده شود بهتر است که مقداری در مورد اثرات آن بحث شود. در این جا پارامترهای فیزیکی مطرح می‌شود که می‌تواند برای محاسبات مفصل‌تر و کامل‌تر مفید واقع گردد. بر اساس قانون بی‌یر<sup>۱</sup> توان عبور یافته از یک نمونه به ضخامت  $l$  با ضریب جذب  $\alpha$  طبق رابطه زیر ارتباط دارد [۱]:

$$P_{trans} = P e^{-\alpha l} \quad (1-1)$$

در این فرمول  $P(W)$  توان فرودی است. برای نمونه‌ای که خاصیت جذبی ضعیفی دارد (مثلاً  $\alpha = 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ ) توان جذب شده عبارت است از:

$$P_{abs} = P - P_{trans} \approx P \alpha l \quad (2-1)$$

(چون برای  $x$ های کوچک داریم:  $e^{-x} = 1 - x$ ).

---

<sup>۱</sup> Beer's Law



اگر یک نمونه استوانه ای را به شعاع  $R = 0.1 \text{ cm}$  و طول  $l = 1 \text{ cm}$  که توسط لیزری با توان  $P = 10^{-2} \text{ W}$  گرم شده در نظر بگیریم، میزان آهنگ انرژی منتقل شده به نمونه یعنی  $\dot{Q}_{in}$  برابر است با  $P\alpha l/J$  که در این جا  $J = 4/18 \text{ Jcal}^{-1}$  مقدار ثابت ژول می باشد. بنابراین:

$$\dot{Q}_{in} = 2/39 \times 10^{-6} \text{ cal sec}^{-1} \quad (3-1)$$

فرض می کنیم انرژی تلف شده درون نمونه به صورت حرارت باشد. بنابراین ازدیاد دمای نمونه، به حجم  $(\pi R^2 l \text{ cm}^3)$ ، گرمای ویژه در فشار ثابت  $c_p (\text{cal g}^{-1} \text{K}^{-1})$  و چگالی آن  $\rho (\text{g cm}^{-3})$  بستگی دارد.

اگر بنزن مایع را به عنوان یک نمونه در نظر بگیریم، چگالی جرم آن  $0.88 \text{ g cm}^{-3}$  و گرمای ویژه آن  $C_p = 0.41 \text{ cal g}^{-1} \text{K}^{-1}$  است، میزان بالا رفتن حرارت  $\dot{T}$  تحت شرایط فوق مساوی است با:

$$\dot{T} = \frac{P\alpha l}{J\pi R^2 l \rho C_p} = 2/1 \times 10^{-4} \text{ K sec}^{-1} \quad (4-1)$$

چنانچه نمونه ای گرم شده بر اثر تابش در هوای آزاد باشد، حرارت آن به صورت شعاعی از منطقه ای گرم شده به خارج انتقال پیدا می کند. با استفاده از رسانندگی گرمایی  $k (\text{cal sec}^{-1} \text{cm}^{-1} \text{K}^{-1})$  می توان  $\dot{Q}_{out}$ ، یعنی میزان انتقال حرارت در واحد زمان از واحد سطح توسط هدایت را به دست آورد، که به سطح خارجی نمونه  $2\pi Rl$ ، ضخامت جسم  $h$  و اختلاف درجه ی حرارت  $\Delta T$  بستگی دارد. بنابراین:

$$\dot{Q}_{out} = (k)(2\pi Rl) \frac{\Delta T}{h} \quad (5-1)$$

برای بنزن مایع  $\dot{Q}_{out} = 3/14 \times 10^{-4} \text{ cal sec}^{-1}$  می باشد. زمانی درجه حرارت نمونه به حالت تعادل می رسد که مقدار گرمای داده شده به نمونه توسط لیزر با گرمای خروجی از نمونه برابر باشد،  $\dot{Q}_{in} = \dot{Q}_{out}$ .

این شرط وقتی برقرار است که برای سطح خارجی استوانه ای  $2\pi Rl = 0.63 \text{ cm}^2$ ، شیب درجه حرارتی به شکل زیر

$$\frac{\Delta T}{h} = \frac{\dot{Q}_{in}}{k\gamma\pi Rl} = 1/1 \times 10^{-2} \text{ k cm}^{-1} \quad (6-1)$$

در عرض نمونه داشته باشیم.

چنانچه توزیع توان پرتو لیزر با مقطع گاوسی (زنگی شکل)  $P \exp(-2r^2/R^2)$  باشد، در این صورت قسمت اعظمی از شیب حرارتی درون محیط در امتداد شعاع پرتو لیزر به وجود می آید و اختلاف درجه حرارت بین نمونه‌ی گرم شده و گرم نشده تقریباً به مقدار زیر می باشد:

$$\Delta T = \left| \frac{P\alpha l/J}{k\gamma\pi Rl} \right| R = 1/1 \times 10^{-2} \text{ k} \quad (7-1)$$

با در نظر گرفتن میزان افزایش درجه حرارت  $\dot{T}$ ، تعادل در زمان زیر به دست خواهد آمد

$$\Delta t = \frac{\Delta T}{\dot{T}} = \left( \frac{\frac{P\alpha l}{J} R}{k\gamma\pi Rl} \right) / \left[ \frac{P\alpha l}{J\pi R^2 l \rho C_p} \right] = \frac{1}{2} R^2 \frac{\rho C_p}{k} \quad (8-1)$$

که تقریباً برای بنزن مایع  $5/35 \text{ sec}$  خواهد شد.

مسلماً این محاسبات را نمی توان بسیار دقیق انگلشت و فقط نشان دهنده‌ی میزان اهمیت تأثیرات در نظر گرفته شده در این جا می باشد. زمان مورد نیاز برای به وجود آمدن ثبات درجه حرارت در نمونه متناسب با سطح مقطع تحت تابش در نمونه می باشد. برای پرتو اشعه‌ی لیزر پیوسته غیر متمرکز روی یک نمونه، حرکت متقابل حرارتی تقریباً آهسته صورت می گیرد.

در فرمول اخیر پارامتر مولکولی  $k/\rho C_p$  را ضریب پخش حرارتی  $D (\text{cm}^2 \text{ sec}^{-1})$  می نامند. این ضریب شامل تمامی خواص مولکولی نمونه در رابطه با انتقال حرارت می باشد.

## ۵-۱ تأثیر حرارت بر ضریب شکست

در روش اندازه گیری نور گرمایی، تغییرات دما روی ضریب شکست نمونه اثر دارد، یعنی ضریب شکست ماده در محل پرتو لیزر تغییر می کند. با گرم کردن نمونه، می توان توزیع ضریب شکستی را در محیط ایجاد کرد. با اندازه گیری این توزیع، دمای محیط به دست می آید. با دانستن خواص گرمایی ماده می توان میزان انرژی که وارد نمونه و سپس جذب آن می شود را به دست آورد. نمونه در یک ناحیه ی بیناب اپتیکی از خود جذب نشان می دهد و در ضریب شکست آن تغییر حاصل می شود:

$$\frac{dn}{dT} = \left(\frac{\partial n}{\partial T}\right)_{\rho} + \left(\frac{\partial n}{\partial \rho}\right)\left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right) \quad (۸-۱)$$

این تغییر اصولاً توسط تغییرات چگالی نمونه (جمله ی دوم) ایجاد می گردد [۶]. حجم اکثر مایعات وقتی که حرارت داده شوند تغییر می کند و  $dn/dT$  منفی خواهد بود. برای نمونه بنزن مایع  $dn/dT = -۳/۹ \times ۱۰^{-۴} k^{-۱}$  پس تغییرات ضریب شکست برای بنزن با شیب دما  $k \times ۱۰^{-۳} / ۱$  برابر است با

$$\Delta n = \left(\frac{dn}{dT}\right) \Delta t = -۴/۳ \times ۱۰^{-۷} \quad (۹-۱)$$

در این رابطه می بینیم که تغییرات ضریب شکست به دما بستگی دارد.

## ۶-۱ اسپکتروسکوپی نور گرمایی

اسپکتروسکوپی نور گرمایی، از تکنیک های اسپکتروسکوپی با حساسیت بالاست که برای اندازه گیری جذب نوری و مشخصه های گرمایی یک نمونه م ورد استفاده قرار می گیرد. اساس اسپکتروسکوپی نور گرمایی، تغییر حالت گرمایی نمونه در اثر القای نور است. انرژی نور جذب شده و با گسیل های بعدی از دست نمی رود که این امر، موجب گرم شدن نمونه می شود. این گرم شدن منجر به تغییر دما و نیز تغییرات پارامترهای ترمودینامیکی نمونه که وابسته به دماست، می شود. اندازه گیری تغییرات دما، فشار یا چگالی که در نتیجه ی جذب نوری اتفاق می افتد، اساس روش - های اسپکتروسکوپی نور گرمایی می باشند [۵].

محققین مختلف اسپکتروسکوپی نور گرمایی را به عنوان یکی از روش های غیرمستقیم برای اندازه گیری جذب نور طبقه بندی کردند [۵]. روش های غیرمستقیم، مستقیماً عبور یا نشر نور مورد استفاده جهت تحریک نمونه را اندازه نمی گیرند، بلکه اثری که جذب نور روی نمونه دارد را اندازه می گیرند. لذا عبارت اندازه گیری نوری به کار می رود و نه جذب نوری.

گرم شدن نمونه، نتیجه ی مستقیم جذب نوری است و بنابراین سیگنال های اسپکتروسکوپی مستقیماً وابسته به جذب نور هستند . پراکندگی و اتلاف های ناشی از بازتاب، سیگنال های نور گرمایی را تولید نمی کنند.

به دو دلیل ماهیت غیرمستقیم اندازه گیری باعث می شود که اسپکتروسکوپی نور گرمایی خیلی حساس تر از جذب نوری اندازه گیری شده با روش های عبوری باشد:

اول این که اثرات نور گرمایی می تواند سیگنال نوری اندازه گیری شده را تقویت کند . این تقویت تحت عنوان فاکتور افزایشی <sup>۱</sup> بیان گردیده است . فاکتور افزایشی نسبت سیگنال حاصل از اسپکتروسکوپی نور گرمایی به سیگنال حاصل از اسپکتروسکوپی های عبوری معمولی است. در واقع فاکتور افزایشی نشان دهنده ی نسبت حساسیت این روش نسبت به اسپکتروفوتومتری معمولی می باشد. فاکتورهای افزایشی به خواص نوری و گرمایی نمونه، توان یا انرژی و هم چنین هندسه ی چشمه ی نور مورد استفاده برای تحریک و برانگیختگی نمونه بستگی دارد. از آن جا که توان یا انرژی برانگیختگی نوری و هندسه متغیر است، حتی برای نمونه هایی با خواص نوری و اپتیکی نسبتاً ضعیف، فاکتور افزایشی خیلی بزرگ می تواند ایجاد شود. دومین دلیل این است که دقت اندازه گیری به طور ذاتی بهتر از روش عبوری مستقیم است.

حساسیت بالای این روش منجر به کاربردهای فراوان آن برای آنالیز نمونه های با جذب کم شده است. دوویچی <sup>۲</sup> در ۱۹۸۷ این روش را در آنالیز شیمیایی استفاده کرده است [۱۶].

اندازه سیگنال این روش، وابسته به روش خاص مورد استفاده برای آشکار کردن اثر نور گرمایی و نوع نمونه آنالیز شده می باشد.

---

<sup>۱</sup> Enhancement Factor

<sup>۲</sup> Dovichi