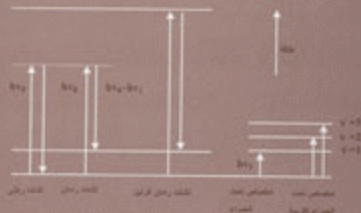


أساسيات وتطبيقات

# مطيافية رامان

Raman Spectroscopy



تأليف

دكتورة

سميرة محمد ربيع  
استاذة الألفيف

دكتور

محمد عبد القادر محرم  
استاذ الألفيف



## مقدمة

ذكرنا في الكتاب الأول "أساسيات وتطبيقات الأشعة تحت الحمراء" ضمن سلسلة كتب أساسيات وتطبيقات الأطياف الجزيئية أن الهدف الرئيسي لهذه السلسلة هو التبسيط والتحديث. وقد بذلنا كثيراً من الجهد لتحقيق ذلك في هذا الكتاب الثاني. وحرصنا على اختيار الكلمات العربية البسيطة السهلة الواضحة المعنى للتعبير عن المصطلحات وتبسيط وتوضيح المفاهيم العلمية. ولكي يصل الكتاب إلى المستوى اللائق من الحداثة والعصرية راعينا أن يشتمل على العديد من الأفكار العلمية المبتكرة والمفاهيم الحديثة. لذا يحذونا الأمل في أن يكون هذا الكتاب ذا فائدة لطلاب الجامعات في الأقسام العلمية وعلى الأخص طلاب الدراسات العليا، والمهندسين، والفيزيائيين، والكيميائيين، والجولوجيين، والصيدلة في قطاعات الإنتاج المختلفة، وكذلك الباحثين في الجامعات ومراكز ومعاهد البحوث، والعلماء في الاختصاصات الأخرى الذين لهم الرغبة في التعرف على مطيافية رامان على النحو السريع، وكذلك للقراء غير الفنيين الذين يرغبون في فهم بعض الأمور المتعلقة بتطبيقات رامان.

تعتبر مطيافية رامان من التقنيات الحديثة التي أخذت وقتاً طويلاً - مقارنة بمطيافية تحت الحمراء - حتى تطورت في نهاية الثمانينات وبداية التسعينات وأصبح لها تطبيقات عديدة ومتنوعة شملت الكثير من المجالات العلمية: الفيزيائية، والكيميائية، والبيولوجية، والجولوجية، والطبية، والبيئية. واستخدام مجهرية رامان والألياف البصرية في هذه المطيافية جعلها أداة فاعلة في الكيمياء التحليلية وتساهم في حل الكثير من المشاكل التي تعوق الصناعات الكيميائية مثل: صناعة الأدوية، والغذاء، والنسيج، والبلمرات... إلخ، ومطيافية رامان الرنين وأيضاً مطيافية رامان المقواة بالسطح تلعب أدواراً عديدة ومهمة في الكشف عن المركبات ذات التركيزات الشحيحة جداً، وتطبيقات هذه الطرق تغطي

جميع المجالات وعلى وجه الخصوص العلوم البيولوجية والبيئية.

استخدام الألياف البصرية في مطيافية رامان ساعد على قياس العينات التي توجد على مسافات بعيدة من المطياف والتي توجد في بيئة غير ملائمة للقياس داخل المطياف مثل: المنصهرات، المواد المشعة والسامة، والقابلة للانفجار، والأنظمة البيولوجية الحية. واستخدام المجهر يساعد على فحص العينات الميكرونية وخصوصاً في الأنظمة البيولوجية. كما أن مطيافية رامان متوافقة مع الزجاج فيمكن قياس العينات داخل الأنابيب الزجاجية دون الحاجة إلى إخراج العينة، وأكثر من ذلك يمكن قياس العينات الرطبة والعينات في المحاليل المائية.

تم وضع الكتاب في ستة أبواب، يشتمل الباب الأول على المبادئ النظرية الأساسية لمطيافية رامان، ويعرض الباب الثاني وصفاً مفصلاً عن مطياف رامان بنوعيه ومكوناته وطرق تشغيله والفرق بين المطياف المفرق ومطياف رامان بتحويل فورير، ويأتي بعد ذلك الباب الثالث الذي يحتوي على الطرق التجريبية وطرق تحضير العينات وقياسات الاستقطابية ومطيافية رامان المقواة. الباب الرابع والخامس يعرضان شرحاً موجزاً لمجهرية رامان والألياف البصرية. أما الباب السادس والأخير والذي يعتبر من أكثر الأبواب جوهرية يحتوي على تطبيقات رامان وتفسير الأطياف.

والله ولي التوفيق

المؤلفان

أ.د. سميرة محمد ربيع

أ.د. محمد عبد القادر محرم

أول أغسطس ٢٠٠١

## المفاهيم النظرية الأساسية Basic Theoretical Concepts

### 1:1 مقدمة تاريخية: Historical Introduction

تأثير رامان، Raman Effect تنبأ به سميكال Smekal سنة 1923م، لكن رامان Sir Chandrasckhra Venkata Raman هو أول من لاحظ هذا التأثير سنة 1928م. استخدم رامان في تجاربه الأولى ضوء الشمس المركز و المرشحات Filters، واعتمد على عينيه في مشاهدة التغيرات التي تطرأ على ألوان الضوء المشتت. فيما بعد سجل رامان أطيف عدة سوائل منها البنزين ورابع كلوريد الكربون مستخدماً مصباح زئبق و سبيكتروجراف Spectrograph . استخدمت التجارب 600ml من العينة واستغرقت مدة تعريض العينة 24 ساعة حتى تم الحصول على طيف أمكن قياسه. من المعروف أن تأثير رامان ضعيف بطبيعته وتمثل شدته  $10^{-8}$  من شدة الإثارة الساقطة على العينة. استقرار وشدة المصدر كانت من أهم العوامل التي عاقت تقدم مطيافية رامان لعدة سنوات وخصوصاً، مقارنة بمطيافية تحت الحمراء التي كان تطورها أسرع وبتكلفة أقل. وفي عام 1952م حدث تحسن كبير في مطيافية رامان عند إدخال مصدر قوس تروننو Toronto arc source، وهو عبارة عن مصباح زئبق يتكون من لولب من أربع لفات من زجاج البيركس Pyrex Glass، وقدرة هذا المصدر 50watt لخط انبعاث الزئبق عند 435.8nm،

بالرغم أن جزءا صغيرا من هذه القدرة يمكن استخدامه عمليا لإثارة الطيف. وفي أوائل الستينات بدأت النهضة العلمية الحقيقية لمطيافية رامان بعد اكتشاف ليزرات الموجة المستمرة التجارية Commercial Continuous Wave Lasers في المنطقة المرئية. وشعاع الليزر أحادي الطول الموجي ومترابط ومركز (ذو حزمة ضوئية ضيقة) وشدته عالية ومستقرة.

وعموما، قبل عام 1986م تقريبا، كانت تطبيقات رامان في التحاليل الكيميائية قليلة جدا وكانت الدراسات الفيزيائية والتركيبية هي السائدة. أهم العوامل التي عاقت تطبيقات رامان في التحاليل الكيميائية هي:

- 1- ضعف شدة رامان Raman weak intensity
- 2- تداخلات التفلور Fluorescence interferences
- 3- عدم كفاءة نظم التجميع الضوئي Inefficient light collection Systems
- 4- عدم كفاءة نظم الكشف Inefficient Detection Systems

التقدم الذي حدث بعد 1986م والذي ساهم بقدر كبير في النهضة العلمية الحديثة لمطيافية رامان كان معظمه تقنيا. وقد تغلبت هذه التقنيات على المشاكل الأساسية مثل ضعف إشارات رامان weak Raman signals وتداخلات التفلور Fluorescence Interferences. في الحقيقة، ظهرت تطورات تقنية أخرى قبل عام 1986م، مثل كواشف العد الفوتوني وإدخال الليزر، لكن التطورات التقنية الحديثة هي التي نقلت مطيافية رامان من المعامل البحثية إلى العالمية الحقيقية. حدث تقدم في نظم الكشف Detection System لقياس طاقة الفوتونات، كانت القياسات الأولى تعتمد على استخدام الألواح الحساسة للضوء Photographic Plates، ثم بدأ إدخال طرق التأثير الكهروضوئي Photoelectric Effect التي تعتمد على تحويل طاقة الأشعة إلى إشارات

كهربائية. بعد الحرب العالمية الثانية وفي عام 1950م بدأ استخدام أنبوب المضاعف الفوتوني في مطياف رامان. بعد ذلك ظهرت الكواشف متعددة القنوات Multichannel Detectors القادرة على كشف الكثير من الأطوال الموجية في وقت واحد، وقد لعبت دورا كبيرا في تطوير مطيافية رامان. وإدخال مصفوفات الوصلة الثنائية الفوتونية المركزة (IPDAS) Intensified Photo Diode Arrays سنة 1982م، والأجهزة ازدواجية الشحن Charge-Coupled Devices (CCDs) سنة 1985م مع اختلافهم في التصميم الإلكتروني و المواصفات، فإن كلا منهما يكشف العديد من الأطوال الموجية في نفس الوقت.

منذ بداية الستينات بدأ تطور واضح ومهم في نظم تحليل الأطوال الموجية فقد بدأ استخدام المحلل الثنائي Double monochromator بدلا من المحلل الأحادي single monochromator، وقد ثبت أن المحلل الثنائي يستطيع استبعاد الضوء الشارد بكفاءة أعلى من المحلل الأحادي، وبعد ذلك استخدم المحلل الثلاثي الأكثر كفاءة في استبعاد الضوء الشارد. في عام 1968 م ظهرت المحزوزات الهولوجرافية Holographic Gratings و التي أضافت كثيرا في تجميع تشتت رامان .

في سنة 1986 م وبعد اكتشاف ليزر Nd:YAG الذي يعطى خارجا OutPut عند الطول الموجي 1064nm في منطقة الأشعة تحت الحمراء القريبة، بدأ استخدام مطياف رامان بتحويل فورير في معظم تطبيقات رامان في التحليل الكيميائية. أي أن اشترك طرق تحويل فورير مع إثارة الليزر في المنطقة تحت الحمراء القريبة عند الطول الموجي 1064nm أضاف مميزات كثيرة و مفيدة جدا على مطيافية رامان. وطاقة إثارة NIR (الخط 1064nm) ضعيفة، مقارنة بطاقة الإثارة في المنطقة المنظورة (مثلا الخط 514.5nm)، إلى حد لا يجعلها قادرة على إحداث الانتقالات الإلكترونية المسنولة عن التفلور، مما يعنى أن تداخلات

التفور في حالة الإثارة بالأشعة تحت الحمراء القريبة تكون أضعف عدة مرات منها في حالة الإثارة بالضوء المرئي.

قبل عام 1986م كانت ليزرات الأيونات  $Kr^+$ ,  $Ar^+$  الأرجون والكربيتون هي الأكثر استخداما في مطيافية رامان، وهذه تحتاج قدرة كهربائية 208V أو 480V والتبريد بالماء بالإضافة إلى أن صيانتها مكلفة جدا كما أنها غير عملية في التطبيقات التحليلية الروتينية. أما ليزرات الدايمود وليزرات Nd.YAG ( Yttrium Aluminum Garnet ) التي تصنع بليزرات الدايمود، أصغر بكثير في الحجم وتبرد بالهواء وتعمل بقدرة كهربائية 110V وبتكلفة صيانة أقل. ليزرات Nd.YAG (الخط 1064nm) و Doubled Nd.YAG (الخط 532nm) وليزرات AL: Ga AS (من 750nm إلي 990nm) تعتبر من أهم الليزرات التي تستخدم الآن على نطاق واسع في مطيافية رامان. وهذه الليزرات لا تستخدم فقط في التطبيقات الروتينية في القياسات التحليلية بل يمكن أيضا أن تعمل في منطقة تحت الحمراء القريبة حيث يقل احتمال حدوث التفلور.

مطياف رامان يلاحظ تشتت رامان الضعيف في وجود تشتت رايلي الأقوى بكثير. لذلك كان هناك حاجة ماسة لإدخال مرشحات ذات كفاءة عالية في استبعاد تشتت رايلي. التصميمات الجديدة للمرشحات المبنية على أساس البصريات الهولوجرافية أو مرشحات العوازل المتطورة، أو الممصات شبه الموصلة Holographic optics, Improved dielectric filter and Semiconducting absorbers تستطيع استبعاد تشتت رايلي بكفاءة عالية.

وتستخدم أيضا مطيافية رامان لتحليل الجسيمات المجهرية، وأول نتائج عملية لمطيافية رامان المجهرية سجلت عام 1974 م. وتستخدم الألياف البصرية في قياسات رامان عن بعد. وهذه الألياف

البصرية تساعد على قياس أطيف رامان للعينات التي لا يمكن قياسها داخل المطياف والتي تبعد عدة مئات من الأمتار عن المطياف.

## 2:1 الأشعة الكهرومغناطيسية: Electromagnetic Radiation

تتكون الأشعة الكهرومغناطيسية على التوالي حسب الطول الموجي (كما هو موضح بالجدول 1) من أشعة جاما، والأشعة السينية، والأشعة فوق البنفسجية، والضوء المرئي، والأشعة تحت الحمراء، والموجات الميكرونية، ثم موجات الراديو.

فسر ماكسويل طبيعة هذه الأشعة على أساس نظرية الديناميكا الكهرومغناطيسية، لذلك أطلق عليها الأشعة الكهرومغناطيسية. هذه الأشعة طبقاً لنظرية ماكسويل عبارة عن مجال كهربائي وآخر مغناطيسي يتعامد كل منهما على الآخر وعلى اتجاه انتشار الأشعة. تنتشر الأشعة على هيئة موجة جيبية ويرمز لمتجهي المجالين المغناطيسي والكهربائي بالحرفين E, B على التوالي، كما في شكل (1). سرعة انتشار الأشعة في الفراغ لكل المناطق المذكورة ثابتة وتعرف بسرعة الضوء ويرمز لها بالرمز C وتساوي:

$$C = 2.997925 \times 10^8 \text{ m/s}$$

### جدول ( 1 ) : مناطق الأشعة الكهرومغناطيسية.

| أشعة جاما                     | أشعة X                               | الضوء المرئي والأشعة فوق البنفسجية   | الأشعة تحت الحمراء                    | الموجات الميكرونية                    | الرنين الإلكتروني المغناطيسي e.s.r. | الرنين النووي المغناطيسي n.m.r. |
|-------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|
| إعادة ترتيب الجسيمات النووية  | الانتقال بين المدارات الداخلية للذرة | الانتقال بين المدارات الخارجية للذرة | الانتقال بين مستويات الطاقة التذبذبية | الانتقال بين مستويات الطاقة الدورانية | انعكاس غزل الإلكترون                | انعكاس غزل النواة               |
| $10^6 \text{ cm}^{-1}$        | $10^4 \text{ cm}^{-1}$               | 100                                  | 1                                     | $10^2$                                | العدد الموجي $10^6$                 |                                 |
| 10 nm                         | 1µm                                  | 100 µm                               | 1 cm                                  | 100 cm                                | 10m                                 | 100 pm                          |
| $3 \times 10^{16} \text{ Hz}$ | $3 \times 10^{14} \text{ Hz}$        | $3 \times 10^{12}$                   | $3 \times 10^{10}$                    | $3 \times 10^8$                       | $3 \times 10^6$ دد                  | $3 \times 10^{18}$              |
| $10^7 \text{ joules/mole}$    | $10^5$                               | $10^3$                               | 10                                    | $10^1$                                | $10^2$                              | $10^3$                          |



وتعرف سرعة الضوء بأنها حاصل ضرب طول الموجة  $\lambda$  (وهي المسافة بين قمتين متتاليتين) والتردد  $\nu$  (عدد الدورات في الثانية)

$$C = \lambda \nu \quad (1.1)$$

أثبتت الدراسات التي قام بها أينشتاين وبلانك وبوهر في القرن التاسع عشر أنه في كثير من الحالات يمكن اعتبار الأشعة الكهرومغناطيسية سيل من الجسيمات أو الكمات quanta (فوتونات) وتحسب طاقتها  $E$  من معادلة بوهر التالية:

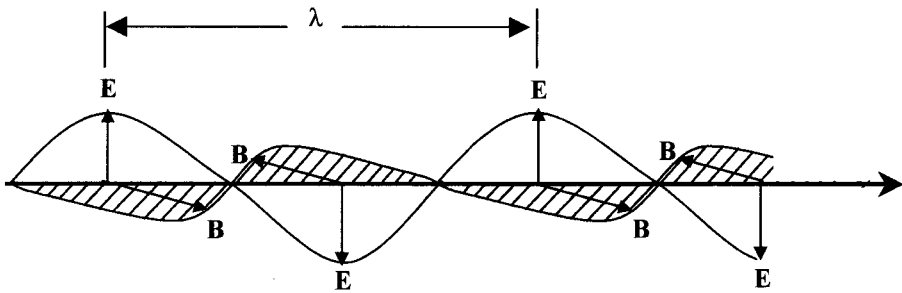
$$E = h\nu = hc / \lambda \text{ Joule} \quad (1.2)$$

حيث  $h$  ثابت بلانك =  $6.626 \times 10^{-34}$  جول ثانية

$$E \text{ ( kcal /mol)} = \frac{28.6}{\lambda(\mu)} = \frac{28.6 \times 1000}{\lambda(\text{nm})}$$

$$E \text{ (KJ/ mol)} = \frac{119.7}{\lambda(\mu)} = \frac{119.7 \times 1000}{\lambda(\text{nm})}$$

يلاحظ من هذه العلاقة أنه كلما زاد التردد أو قل الطول الموجي زادت الطاقة التي يعبر عنها بالجول.



شكل (1): انتشار الموجات الكهرومغناطيسية.

تتشرك الأشعة الكهرومغناطيسية في بعض الخواص منها سرعة الانتشار في الفضاء وعدم الانحراف بالمجال الكهربائي أو المغناطيسي وأيضاً تشترك في ظاهرتي الانعكاس والانكسار والظواهر الطبيعية المعروفة مثل: التداخل، والحيود، والاستقطاب.

نظراً لاختلاف تردد (أو طول موجة) هذه الأشعة في المناطق المختلفة فإن أشعة كل منطقة تتميز بمصادر إشعاع وطرق قياس وتحليل وكشف خاصة بها علاوة على أن طبيعة تفاعل الأشعة الكهرومغناطيسية مع المادة تختلف باختلاف خواص أشعة كل منطقة عن الأخرى.

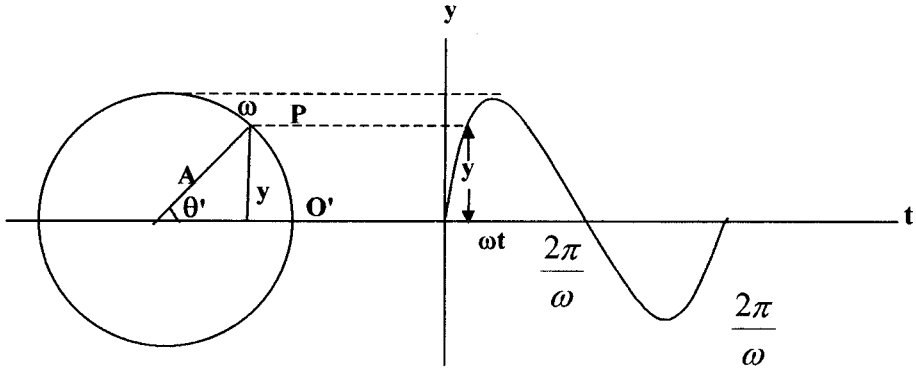
تعتبر الأشعة الكهرومغناطيسية التي يمثل الضوء المرئي جزءاً صغيراً واضحاً منها أمواجاً توافقية بسيطة تنتشر من المصدر في خطوط مستقيمة إلا إذا عانت انكساراً أو انعكاساً. الموجات التوافقية البسيطة لها خواص الموجة الجيبية والتي تعرف بالعلاقة :

$$y = A \sin \theta = A \sin \omega t \quad (1.3)$$

حيث  $y$  هي الإزاحة ،  $A$  القيمة العظمى لها و  $\theta$  زاوية تتغير من  $0^\circ$  إلى  $360^\circ$  [أو  $0$  ،  $2\pi$  راديان].

يمكن تمثيل الموجة الجيبية بالحركة الدائرية للنقطة  $P$  في شكل ( 2 ). تتحرك النقطة  $P$  بسرعة زاوية منتظمة  $\omega \text{ rad s}^{-1}$  في مسار دائري نصف قطره  $A$ . نبدأ قياس الزمن من لحظة مرور  $P$  بالنقطة  $O$  وبعد مرور  $t$  ثانية، نتصور أن  $P$  قطعت زاوية  $\theta = \omega t$  راديان، فتكون المسافة الرأسية التي قطعها  $P$  هي.

$$y = A \sin \omega t \quad , \quad y = A \sin \theta$$



شكل (2): المنحنى الجيبي للحركة الدورانية لنقطة P تتحرك بسرعة منتظمة  $\omega$ .

الشكل يوضح العلاقة بين الإزاحة والزمن. بعد زمن  $\frac{2\pi}{\omega}$  ثانية

تعود P إلى النقطة O' وقد دارت دورة كاملة. باستمرار الدوران تتكرر الدورات ويتكرر تبعاً لذلك النموذج المبين بالشكل. في ثانية واحدة يتكرر الدوران عدد  $\frac{\omega}{2\pi}$  من المرات. يعرف تردد الموجة  $\nu$  بأنه عدد الدورات في الثانية الواحدة ، ووحدة التردد الهيرتز Hz وأبعادها  $S^{-1}$  أي مقلوب الثانية.

$$\therefore y = A \sin \omega t = A \sin 2\pi \nu t \quad (1.4)$$

تعتبر هذه المعادلة هي المعادلة الأساسية للحركة الموجية وتبين

تغير الإزاحة مع الزمن ويعبر عن تغير المسافة مع الزمن بالمعادلة:

$$x = c t \quad (1.5)$$

حيث x هي المسافة المقطوعة في زمن t عند سرعة c. بضم المعادلتين

السابقتين نجد:

$$y = A \sin 2\pi \nu t = A \sin \frac{2\pi \nu x}{c} \quad (1.6)$$

يمكن كذلك تعريف طول الموجة  $\lambda$  بالمسافة المقطوعة خلال دورة كاملة. عندما تكون السرعة  $c$  متر / ثانية وعدد الدورات  $\nu$  دورة في الثانية يوجد عدد  $\nu$  موجة في  $c$  من الأمتار أي أن:

$$\begin{aligned}\lambda &= c\nu \\ \lambda &= \frac{c}{\nu} \text{ meters} \\ y &= A \sin \frac{2\pi x}{\lambda} \quad (1.7)\end{aligned}$$

يعبر عن  $\lambda$  في منطقة الأشعة تحت الحمراء بالميكرون ( $\mu$ ). ويطلق عليه حالياً ميكرو متر ( $\mu\text{m}$ ) حيث

$$1 \mu = 10^{-3} \text{ mm} = 10^{-4} \text{ cm} = 10^4 \text{ \AA}$$

ويعبر عن  $\bar{\nu}$  بعدد الموجات لكل سم أو بالعدد الموجي أي أن:

$$\bar{\nu} = \nu / c$$

وحيث إن أبعاد  $\nu$  هي دورة لكل ثانية

وأبعاد "c" هي سم/ث فتكون أبعاد  $\bar{\nu}$  هي سم<sup>-1</sup> أو (مقلوب السنتمتر)

$$c = \nu \lambda \text{ إن}$$

$$1 = \lambda \bar{\nu} \text{ فإن}$$

أي أن

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda(\text{cm})} = \frac{10^4}{\lambda(\mu)} \text{ cm}^{-1} \quad (1.8)$$

يعبر أيضاً عن العدد الموجي بوحدة الكايسير (K) Kayser

والكيلوكايسير (KK):

$$1\text{KK} = 1000\text{K} = 1000 \text{ cm}^{-1}$$

### 3:1 منشأ الأطياف الجزيئية: Origin of Molecular Spectra

تنشأ جميع الأطياف من الانتقال بين مستويات الطاقة. ينشأ الطيف الجزيئي نتيجة لتغير الطاقة الداخلية للجزيء عندما يمتص أو يبعث أشعة كهرومغناطيسية بكميات محددة و منفصلة [فوتونات]، طاقة كل منها E ويعبر عن التغير في الطاقة بالعلاقة :

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu \quad (1.9)$$
$$= hc/\lambda$$

حيث  $c =$  سرعة الأشعة الكهرومغناطيسية في نفس الوسط الذي يقاس فيه الطول الموجي.

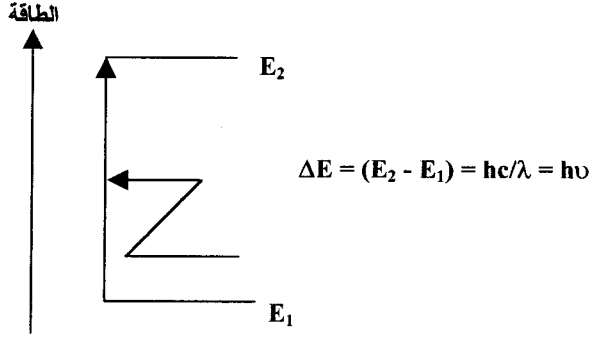
ترتبط  $\lambda$  و  $c$  بتردد الأشعة الكهرومغناطيسية بالعلاقة  $c = \lambda\nu$  وتعتمد قيم  $\lambda$  و  $c$  على طبيعة الوسط الذي تقاس فيه سواء كان فراغاً أو هواءً.

الفرق في الطاقة بين مستويين من مستويات الطاقة الجزيئية مقسوماً على ثابت بلانك يساوي عددياً تردد الأشعة. ويعبر عن هذه العلاقة بقانون بوهر.

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu$$

$$\Delta E = (E_2 - E_1) = hc/\lambda = h\nu \quad \text{جول}$$

إذا كان الجزيء عند مستوى الطاقة  $E_1$  فيمكن إثارته إلى مستوى طاقة أعلى  $E_2$  إذا امتص أشعة كهرومغناطيسية ترددها يساوي  $\Delta E/h$ . يسمى الطيف الناتج عن هذا الانتقال طيف الامتصاص. أما إذا انتقل الجزيء من مستوى الطاقة  $E_2$  إلى مستوى طاقة أقل  $E_1$  فإنه يبعث أشعة أحادية الطول الموجي ترددها  $\Delta E/h$  ويسمى الطيف في هذه الحالة طيف الانبعاث.



شكل (3): مستويات الطاقة.

تدور الإلكترونات في مدارات حول النواة كما تدور نوى الذرات في الجزيء حول مركز الكتلة، وكذلك تهتز هذه النوى على طول المحور الواصل بين مراكزها. يصاحب كل من هذه الحركات طاقة لذلك تكون الطاقة الكلية للجزيء التي يرمز لها بالرمز  $E_m$  هي

$$E_m = E_e + E_v + E_r \quad (1.10)$$

حيث  $E_r$  الطاقة الدورانية

$E_v$  الطاقة الاهتزازية أو التذبذبية

$E_e$  الطاقة الإلكترونية.

هذا بالإضافة إلى طاقة الحركة الانتقالية للجزيء في الفراغ ومقدارها صغير جدا بالمقارنة بهذه الطاقات لذلك نهمل قيمتها.  
علما بأن :

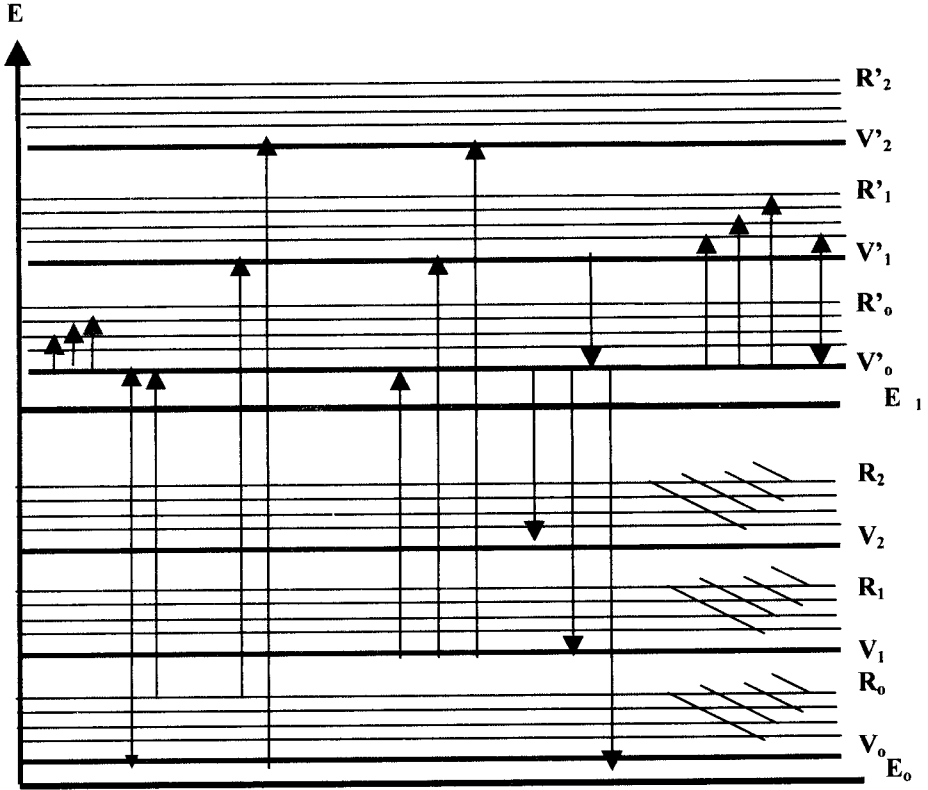
$$E_e \approx E_v \cdot 10^3 \approx E_r \cdot 10^6$$

عندما يتعرض الجزيء للأشعة الكهرومغناطيسية وتنقل طاقتها إليه أي عندما يمتص الجزيء الطاقة الإشعاعية فإن طاقاته السابقة تتغير حسب العلاقة:

$$E = h\nu$$

وحيث إن مستويات الطاقة الدورانية قريبة من بعضها نسبياً فإن الانتقال بين هذه المستويات يحدث عند الترددات المنخفضة (من  $10\text{cm}^{-1}$  إلى  $10^2\text{cm}^{-1}$ ). يقع هذا المدى في منطقة الموجات الميكرونية ومنطقة الأشعة تحت الحمراء البعيدة. تتسع المسافة بين مستويات الطاقة التذبذبية عنها في حالة مستويات الطاقة الدورانية لذلك يحتاج الانتقال بين هذه المستويات طاقة أكبر أي ترددات أعلى (  $10^2\text{cm}^{-1}$  إلى  $\text{cm}^{-1}$   $10^4$ ) وهي منطقة الأشعة تحت الحمراء. المسافات بين مستويات الطاقة الإلكترونية أكبر من المسافات بين مستويات الطاقة الاهتزازية وهذا يستلزم طاقة أكبر للانتقال بين هذه المستويات الإلكترونية. يظهر الطيف الإلكتروني في المدى من  $10^4\text{سم}^{-1}$  إلى  $10^5\text{سم}^{-1}$  حيث الطيف المرئي وفوق البنفسجي. أي أن الأطياف الدورانية والتذبذبية والإلكترونية تظهر على التوالي في مناطق الموجات الميكرونية و الأشعة تحت الحمراء البعيدة - الأشعة تحت الحمراء - الضوء المرئي وفوق البنفسجي. يبين شكل (4) مستويات طاقة الجزيء.

يلاحظ أنه إذا امتص الجزيء أشعة فوق بنفسجية أو مرئية فإن ذلك يغير من طاقاته الإلكترونية والتذبذبية والدورانية، أما إذا امتص أشعة تحت الحمراء فذلك يغير من طاقاته التذبذبية والدورانية وفي حالة امتصاصه الأشعة تحت الحمراء البعيدة أو موجات ميكرونية فلا تتغير إطاقته الدورانية فقط.



شكل (4): مستويات الطاقة للجزيء.

#### 4:1 طبيعة امتصاص الأشعة تحت الحمراء

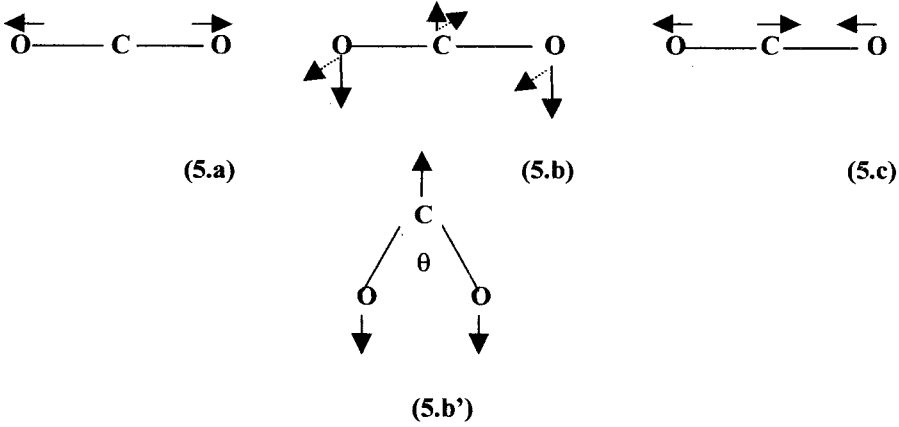
#### Nature of Infrared Absorption

ذرات جزيئات المادة ليست في حالة سكون إذ أنها تتحرك حركة اهتزازية ثابتة حول موضع الاتزان، حتى ولو كانت المادة في حالة صلابة وتقترب حرارتها من الصفر المطلق . تتراوح سعة هذه الاهتزازات بين  $10^{-11}$  -  $10^{-12}$  مترًا [ بينما تقع تردداتها في نفس مدى تردد ذبذبات الأشعة تحت الحمراء. فإذا سقطت الأشعة تحت الحمراء على مجموعة جزيئية مهتزة وكان تردد ذبذبة



الأشعة الساقطة مساوياً لتردد ذبذبة المجموعة المهتزة فإن هذه المجموعة تمتص الطاقة الإشعاعية الساقطة عليها بظاهرة الرنين "بشرط حدوث تغير في عزم ثنائي القطب للمجموعة أثناء التذبذب"، ويقال في هذه الحالة إن الذبذبة نشطة للأشعة تحت الحمراء **Infrared active**. إذا لم يحدث تغير في عزم ثنائي القطب للمجموعة أثناء التذبذب فإنها لا تمتص الطاقة الإشعاعية الساقطة عليها والتي لها نفس تردد تذبذبها. ويقال هنا إن الذبذبة غير نشطة للأشعة تحت الحمراء **Infrared inactive** ولكنها تكون نشطة في طيف رامان **Raman Spectra**. لا يحدث في حالة الجزيئات ثنائية الذرة مثل  $H_2$  ،  $O_2$  ،  $N_2$  والتي ليس لديها أصلاً ثنائي قطب أي تغير في عزم ثنائي القطب، لذا فإن هذه الجزيئات لا تمتص ولا تبعث الأشعة تحت الحمراء.

هناك بعض الجزيئات لا يوجد لها ثنائي قطب دائم مثل  $CO_2$  ولكن يمكن أن ينشأ ثنائي قطب عند تذبذبها . وبالرغم من عدم وجود ثنائي قطب دائم لهذا الجزيء إلا أنه يبعث ويمتص الأشعة تحت الحمراء عند تردد الذبذبة اللاتماثلية **Asymmetrical vibration**.



شكل (5) : ذبذبات ثاني أكسيد الكربون  $CO_2$ .

1- في حالة ذبذبة المد التماثلية كما في الشكل (5.a) لا يوجد للجزيء عزم ثنائي قطب أثناء التذبذب لأن التغير في عزم الرابطة يتلاشى في حالة جمعه جميعاً متجهاً ومن ثم لا يتوقع ظهور شريط امتصاص للأشعة تحت الحمراء لهذه الذبذبة.

2- في حالة الشكل (5.b) يكون توزيع الجزيء في البداية خطياً ولكن عندما يتذبذب يأخذ الشكل (5.b')، واضح أن لهذا التوزيع ثنائي قطب.

3- في حالة ذبذبة المد اللاتماثلية كما في الشكل (5.c) نجد أن عزم الرابطة في كل من نصفي الجزيء ليست في نفس الطور وهذا يؤدي إلى أن التغير في عزم ثنائي القطب لا يساوى الصفر. لذلك يعتبر الجزيء نشطاً للأشعة تحت الحمراء وينشأ عن ذلك شريط امتصاص.

عموماً تمتص الرابطة التساهمية بين الذرات غير المتشابهة الأشعة تحت الحمراء وهذا لا يحدث في حالة الروابط الأيونية. من الأمثلة المهمة للروابط الأيونية التي لا تمتص الأشعة تحت الحمراء كلوريد الصوديوم، بروميد البوتاسيوم، كلوريد الليثيوم. لهذا السبب تستخدم هذه المواد في صناعة المنشور ونوافذ خلايا السوائل والغازات و في عمل أقراص بروميد البوتاسيوم.

الروابط بين الذرات التي تتكون من جزء تساهمي وآخر أيوني مثل العديد من المركبات العضوية وغير العضوية تمتص الأشعة تحت الحمراء بسبب وجود الرابطة التساهمية فقط. وبصفة عامة جميع المركبات العضوية تمتص الأشعة تحت الحمراء.

## 5:1 طيف الجزيئات ثنائية الذرة Spectra of Diatomic Molecules

تتحرك كل ذرة من ذرات الجزيئات ثنائية الذرة قريباً أو بعداً عن الأخرى في حركة توافقية بسيطة، وتكون الإزاحة عن موضع الاتزان دالة جيبيية للزمن. يمكن اختزال حركة الذرتين إلى حركة توافقية لجسيم واحد حول موضع اتزان وهذا هو نموذج الحركة التوافقية للبندول البسيط. في البندول البسيط تتناسب القوة طردياً مع الإزاحة من موضع الاتزان وتكون في اتجاه موضع الاتزان أي أن :

$$F = -kx = m \frac{d^2x}{dt^2} \quad (1.11)$$

$$\therefore m \frac{d^2x}{dt^2} + kx = 0 \quad (1.12)$$

يسمى ثابت التناسب  $k$  بثابت القوة. حل المعادلة التفاضلية هو

$$x = x_0 \sin(2\pi \nu_{osc} t + \phi) \quad (1.13)$$

حيث إن  $x_0$  سعة الذبذبة،  $\phi$  = ثابت الطور وتعتمد على الشروط الابتدائية. وبتفاضل المعادلة السابقة مرتين نحصل على:

$$x'' = -4\pi^2 \nu_{osc}^2 x_0 \sin(2\pi \nu_{osc} t + \phi) \quad (1.14)$$

وبالتعويض في المعادلة السابقة

$$\begin{aligned} m x'' &= -kx \\ \therefore -4\pi^2 \nu_{osc}^2 m &= -k \\ \therefore \nu &= \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \text{ Hz} \end{aligned} \quad (1.15)$$

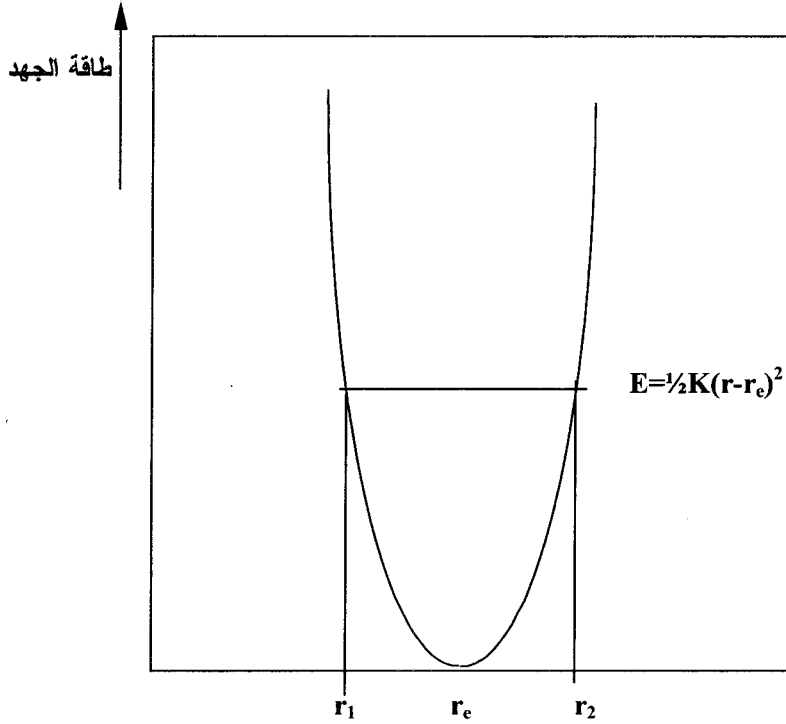
وحيث إن القوة تساوى سالب تفاضل طاقة الوضع نجد من العلاقة :

$$F = - kx$$

أي أن:

$$V = \frac{1}{2} kx^2 = (2\pi)^2 \frac{1}{2} m v_{osc}^2 x^2 \quad (1.16)$$

ويمثل شكل (6) منحنى الطاقة للحركة التوافقية البسيطة.



شكل (6): منحنى طاقة الجهد للحركة التوافقية البسيطة.

يتضح من الشكل أن الطاقة تصل إلى قيمة عظمى عند أقصى تمدد أو انكماش للبندول وتقل الطاقة إلى الصفر عند موضع الاتزان. وتدل هذه المعادلة على أن طاقة وضع أي نظام في حركة توافقية يتناسب تناسباً طردياً مع مربع الإزاحة من موضع الاتزان.

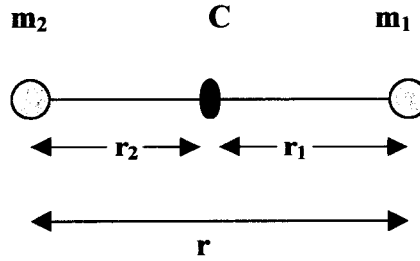
القوة التي تؤثر بها كل ذرة في الجزيء على الأخرى عند إزاحتها عن موضع الاتزان تتناسب تقريبا على الأقل مع التغير في المسافة بين النوى. فإذا تحقق ذلك تماما فإن ذرتي الجزيء تتحركان حركة توافقية عند تركهما حرتين بعد إزاحتها عن موضع الاتزان. بالنسبة للذرة الأولى التي كتلتها  $m_1$  فإن:

$$\frac{d^2 r_1}{dt^2} m_1 = -kr_1 \quad (1.17)$$

وبالنسبة للذرة الثانية التي كتلتها  $m_2$  فإن:

$$\frac{d^2 r_2}{dt^2} m_2 = -kr_2 \quad (1.18)$$

$r_2, r_1$  المسافات بين كل من الكتلتين  $m_2, m_1$  ومركز الجاذبية  $c$  على التوالي،  $r$  هي المسافة بين الذرتين كما في الشكل الآتي:



ومن الشكل نجد أن:

$$m_1 r_1 = m_2 r_2 \quad (1.19)$$

$$\frac{m_2}{m_1} = \frac{r_1}{r_2}$$

$$\frac{m_1}{m_1 + m_2} = \frac{r_2}{r_1 + r_2} = \frac{r_2}{r}$$

بالتعويض نجد أن:

$$r_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} r, \quad r_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} r \quad (1.20)$$

ونحصل على:

$$\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \frac{d^2 r}{dt^2} = -kr \quad (1.21)$$

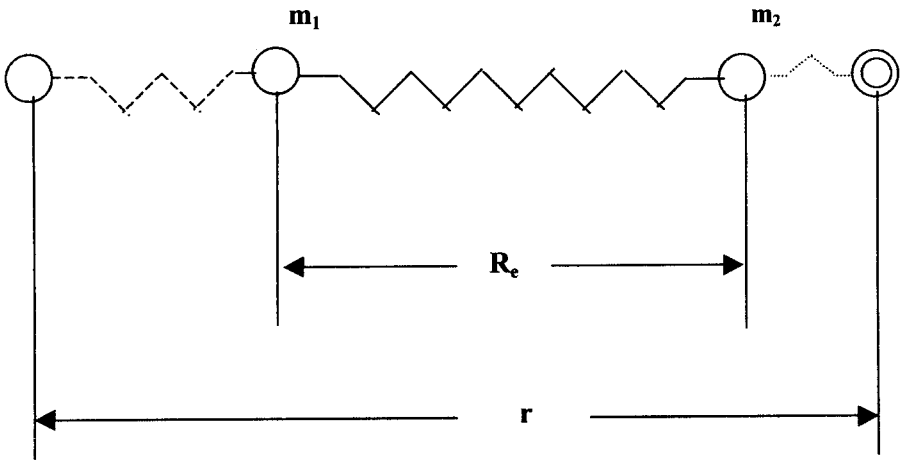
بالتعويض عن الكتلة المختزلة ( $\mu$ ) من العلاقة

$$\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} = \frac{1}{\mu}$$

$$\therefore \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (1.22)$$

إذا وضعنا بدلا من  $r$  المقدار  $r - r_e$

حيث  $r_e$  مقدار ثابت. عبارة عن مسافة الاتزان، (شكل 7).



شكل (7): يمثل اهتزاز كتلتين  $m_1$  و  $m_2$ .

نجد أن:

$$\mu \frac{d^2 (r - r_e)}{dt^2} = -kr \quad (1.23)$$

هذه المعادلة هي نفس معادلة الحركة التوافقية إلا أن  $x$  حل محلها  $(r-r_e)$  وبذلك نكون قد اختزلنا اهتزازات ذرتي الجزيء الى اهتزازة جسيم واحد كتلته الكتلة المختزلة ( $\mu$ ) وسعتها تساوى التغير في المسافة بين نواتي الذرتين وموضع الاتزان. المعادلات السابقة تؤدي الى أن  $\nu$  تساوى:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \text{ CPS (Hz)} \quad (1.24)$$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \text{ cm}^{-1} \quad (1.25)$$

وحيث إن ترددات ذبذبات الجزيئات ترتبط بمجموعة من ذرتين أو ثلاثة أو مجموعة صغيرة من الذرات المتجاورة في الجزيء، والتي لا تعتمد على باقي الجزيء، فيمكن استخدام المعادلة السابقة لحساب القيمة التقريبية لتردد المد لذرتين غير متشابهتين. بالتعويض عن قيمة  $\pi$ ،  $c$  في المعادلة السابقة نحصل على المعادلة التالية لتكون أسهل من الناحية العملية في التطبيق.

$$\bar{\nu} = 1307 \sqrt{\frac{K}{\mu}} \text{ cm}^{-1} \quad (1.26)$$

حيث إن  $K$  ثابت القوة، وقيمتها تساوى تقريباً  $5 \times 10^5$  دابن/سم للروابط الفردية وضعف وثلاثة أمثال هذه القيمة في حالة الروابط المزدوجة والثلاثية على الترتيب. ويعوض عنها في هذه المعادلة بالعدد الخالص أى 5, 10, 15 ويخرج الأس خارج الجزر. يعوض عن  $m$  بوحدة الكتلة الذرية. ومن هذه المعادلة يمكن حساب قيمة تردد ذبذبة المد C-H كما يلي:

وحدة كتلة الهيدروجين = 1 ووحدة كتلة الكربون 12

## الكتلة المختزلة

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$$
$$\therefore \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \frac{12 \cdot 1}{12 + 1} = \frac{12}{13} \approx 1$$

بالتعويض في المعادلة:

$$\bar{\nu} = 1307 \sqrt{\frac{5}{1}} = 1307 (2.236) = 2920 \text{ cm}^{-1}$$

يظهر تردد هذه الذبذبة في مادة الميثان عند  $2915 \text{ cm}^{-1}$  وهذا يتفق تماما مع القيمة المحسوبة.

يلاحظ من المعادلة السابقة أن تردد ذبذبة الامتصاص لأي زوج

من الذرات تعتمد على :

1- كتلة الذرات.

2- القوة التي تربط هذه الذرات.

3- التوزيع الهندسي للذرات في الفراغ (لا يظهر في المعادلة).

إذا حددنا قيمة تردد ذبذبة أي زوج من الذرات أمكن حساب ثابت

القوة بينها أو طاقة الربط الكيميائية.

## 6:1 مستويات الطاقة التذبذبية Vibrational Energy Levels

يمكن كذلك تطبيق نظرية الميكانيكا الموجية على الحركة التوافقية. في هذه الحالة تختزل ذبذبات الذرتين في الجزيء ثنائي الذرة إلى حركة جسيم واحد كتلته ( $\mu$ ) وإزاحته من موضع الاتزان تساوى التغيير



في المسافة بين النوى (r-re). بفرض أن طاقة وضع الذرتين تساوى  $v$ ،  
 نحصل من معادلة شرودنجر التالية:

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} [E - v] \Psi = 0 \quad (1.27)$$

على المعادلة الموجية التي تصف حركة الجسيم (الحركة التوافقية)

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} [E - \frac{1}{2} Kx^2] \Psi = 0 \quad (1.28)$$

حلول هذه المعادلة ذات القيمة الوحيدة المحدودة والمستمرة غير  
 موجودة لكل قيم  $E$  ولكن توجد فقط للقيمة التالية :

$$E_v = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \left( v + \frac{1}{2} \right) = h\nu_0 \left( v + \frac{1}{2} \right) \quad (1.29)$$

$h$  = ثابت بلانك

$E$  = الطاقة بوحدة الجول

$\nu_0$  = تردد الذبذبة الأساسية

$v$  = العدد الكمي التذبذبي ويأخذ قيم الأعداد الصحيحة بالإضافة

إلى الصفر (0, 1, 2, 3, ...).

يمكن كتابة المعادلة الأخيرة بوحدة  $cm^{-1}$  كالآتي:

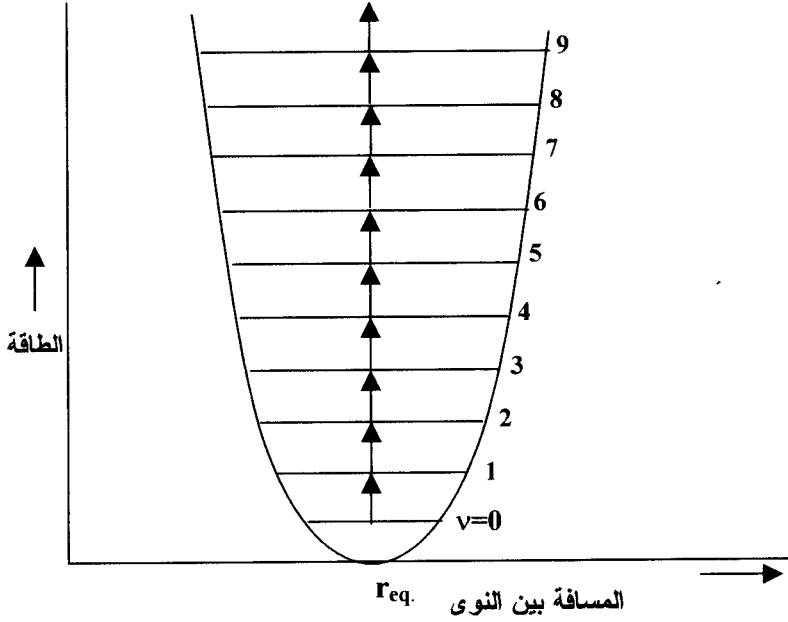
$$\epsilon_v = \frac{E_v}{hc} = \left( v + \frac{1}{2} \right) \nu \quad (1.30)$$

وعندما  $v = 0$  فإن  $E_0 = \frac{1}{2} h\nu_0$

وعندما  $v = 1$  فإن  $E_1 = \frac{3}{2} h\nu_0$

وعندما  $v = 2$  فإن  $E_2 = \frac{5}{2} h\nu_0$

يصبح قانون الانتقاء الذي يحكم الانتقال التذبذبي للمتذبذب ثنائي الذرة هو  $\Delta v = \pm 1$  كما في شكل (8).



شكل (8): مستويات الطاقة التذبذبية والانتقالات المسموحة بينها للحركة التوافقية البسيطة للجزيء ثنائي الذرة.

التردد الوحيد الذي يظهر في الطيف هو التردد الأساسي  $\nu_0$ . وفي الحقيقة هذا لا يحدث لأن ظهور تردد خالص للجزيء ثنائي الذرة نادر والسبب في ذلك أن دوران الجزيء يحدث في آن واحد مع التذبذب ولكن بتردد أقل بمعامل  $10^2$  أو  $10^3$ . تتزوج الحركتان الدورانية والتذبذبية بنفس طريقة البنولين المتصلين ونتيجة لذلك يظهر بدلا من تردد تذبذبي خالص ترددان بين  $\nu_0 \pm \nu_r$  يقعان بجوار  $\nu_0$ .

نموذج الحركة التوافقية البسيطة التي تتميز بمنحنى الجهد ذي القطع المكافئ، لا ينطبق تماما على الجزينات الحقيقية لأن الجزيء الحقيقي يعتبر مهتزا لا توافقيا، ولا بد أن نأخذ في الاعتبار تأثير اللاتوافق على مستويات الطاقة الاهتزازية للحركة التوافقية البسيطة. فالروابط الحقيقية بالرغم من أنها مرنة إلا أنها ليست تامة المرونة لدرجة تجعلها تحقق قانون هوك [القوة المرجعة = ثابت القوة  $\times$  الإزاحة،  $F = -kx$ ]، وعندما تتمدد الرابطة تتباعد ذرات الجزيء عن بعضها إلى حد تنكسر عنده الرابطة ويتفكك الجزيء إلى ذرات، وعندما لا يوجد شيء يمسك الذرات ببعضها فإنه لا يكون هناك مسافات بين مستويات الطاقة الاهتزازية، ويقال في مثل هذه الحالة بأنه توجد مستويات طاقة اهتزازية متصلة، وبالرغم من أن التمددات و الانكماشات الصغيرة للرابطة يمكن اعتبارها مرنة إلا أنه في حالة السعات الكبيرة من التمدد أو الانكماش أكثر من 10% من طول الرابطة مثلاً ينشأ سلوك أكثر تعقيدا. الشكل (9) يمثل منحنى الطاقة للجزيء ثنائي الذرة في حالة الاهتزاز التوافقي (الخط المقطع)، وفي حالة الاهتزاز اللاتوافقي (الخط المتصل).

وقد اشتق مورس تعبيراً رياضياً يطابق ( لدرجة جيدة من التقريب) منحنى الجهد للمهتز اللاتوافقي، ويطلق على هذا التعبير دالة مورس Morse Function (شكل 10) ويكتب على الصورة التالية:

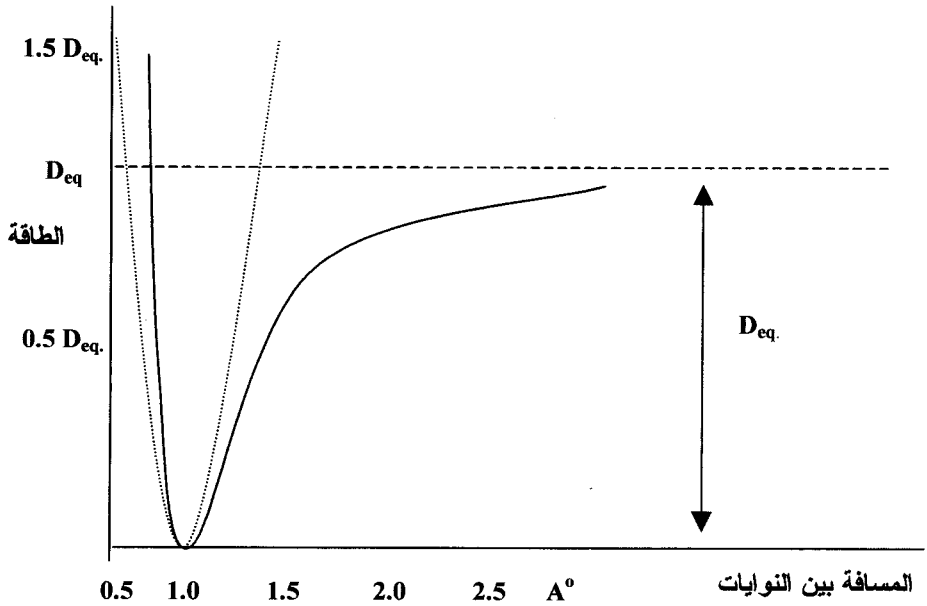
$$E = D_{eq} [1 - \exp (a\{r_{eq} - r\})]^2 \quad (1.31)$$

حيث  $a$  ثابت للجزيء و  $D_{eq}$  تمثل طاقة التفكك. وعند التعويض بالمعادلة السابقة في معادلة شرودنجر وحل المعادلة الناتجة نحصل على مستويات الطاقة والانتقالات المسموحة بينها للمهتز ثنائي الذرة اللاتوافقي والتي يعبر عنها بالمعادلة التالية :

$$E_v = (v + \frac{1}{2}) h\nu - (v + \frac{1}{2})^2 h\nu X_e \quad (1.32)$$

و بوحدات  $cm^{-1}$

$$\varepsilon_v = \frac{E}{hc} = (v + \frac{1}{2}) \bar{\nu}_e - (v + \frac{1}{2})^2 \bar{\nu}_e X_e \quad (1.33)$$



شكل (9): منحنى الطاقة للجزيء ثنائي الذرة في حالة الاهتزاز التوافقي (الخط المقطع)، وفي حالة الاهتزاز اللاتوافقي (الخط المتصل).

حيث تمثل  $\bar{\nu}_e$  تردد الاهتزاز ( معبرا عنها بالأعداد الموجية )،  $X_e$  ثابت اللاتوافق، ويكون دائما صغيرا وموجبا. والمعادلة الأخيرة مقربة لأن المعادلات الأكثر دقة و التي تمثل مستويات الطاقة تستلزم استخدام مربع ومكعب المصطلح  $(\nu + \frac{1}{2})$  كما في المعادلة التالية:

$$E_v = (\nu + \frac{1}{2}) h\nu - (\nu + \frac{1}{2})^2 h\nu X_e - (\nu + \frac{1}{2})^3 h\nu X_e \quad (1.34)$$

يمكن إعادة كتابة معادلة المهتز اللاتوافقي على الصورة التالية :

$$\varepsilon_v = \bar{\nu}_e [1 - X_e (\nu + \frac{1}{2})](\nu + \frac{1}{2}) \quad (1.35)$$

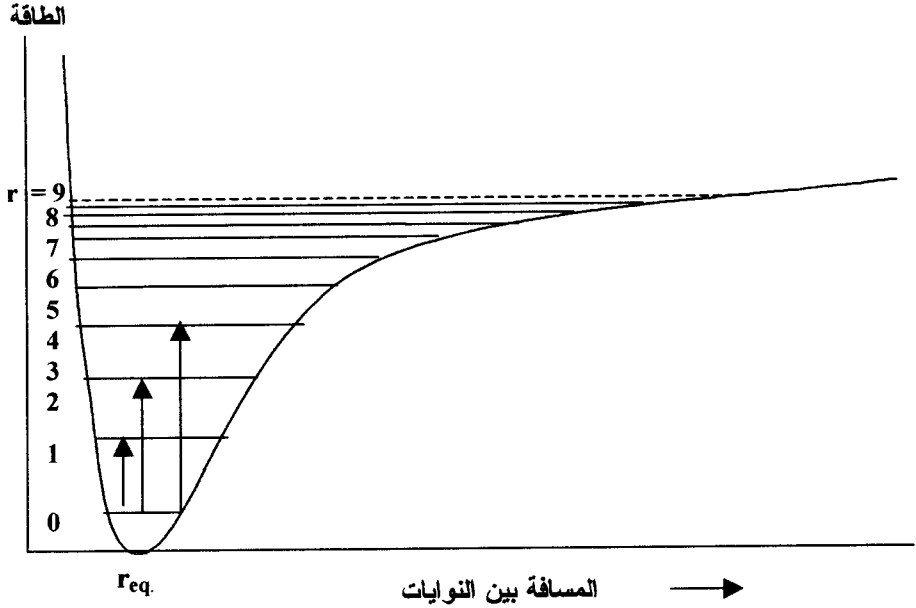
بمقارنة هذه المعادلة بمعادلة مستويات طاقة المهتز التوافقي، المعادلة:

$$\varepsilon_v = \frac{E_v}{hc} = (\nu + \frac{1}{2}) \bar{\nu}$$

وهي نفس المعادلة رقم ( 1.30 ) والتي يعبر فيها عن الطاقة بالجول، نجد إنه يمكن كتابة :

$$\bar{\nu}_{osc} = \bar{\nu}_e [1 - X_e (\nu + \frac{1}{2})] \quad (1.36)$$

تمثل هذه المعادلة تردد الاهتزاز للمستوى  $\nu$  لذلك يصبح تردد الاهتزاز للمستوى  $\nu = 0$  كالآتي:



شكل (10): مستويات الطاقة والانتقالات المسموحة بينها للحركة اللاتوافقية للجزيء ثنائي الذرة.

$$\bar{\nu}_0 = \bar{\nu}_e (1 - \frac{1}{2} X_e) \text{ cm}^{-1} \quad (1.37)$$

تمثل هذه المعادلة تردد نقطة الصفر أما طاقة نقطة الصفر للمهتز اللاتوافقي تصبح :

$$\epsilon_0 = \frac{1}{2} \bar{\nu}_e (1 - \frac{1}{2} X_e) \text{ cm}^{-1} \quad (1.38)$$

من هنا نرى أن طاقة الصفر تختلف قليلاً عن قيمتها في حالة المهتز التوافقي. ونعلم أن قانون الانتقال للمهتز التوافقي  $\Delta v = \pm 1$ ، أما في حالة المهتز اللاتوافقي فإن هذا القانون يصبح :

$$\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3$$

والانتقال المضاعف في حالة المهتز اللاتوافقي يصبح ممكنا ولكن احتمالية الانتقال وبالتالي شدة الخط الطيفي تكون أقل عندما تتغير بأكثر من واحد. من المعروف أن معظم الجزيئات عند درجات الحرارة العادية تكون في أوطأ حالة اهتزازية أي عند  $v = 0$ . يمكن حساب عدد الجزيئات في المستوى  $v = 1$  مقارنة بعددها في المستوى  $v = 0$  من قانون بولتزمان للتوزيع:

$$\frac{N_{v=1}}{N_{v=0}} = e^{-\frac{\Delta E}{KT}} = e^{-\frac{\Delta \epsilon hc}{KT}} \quad (1.39)$$

الفرق بين المستويات الاهتزازية يكون في حدود  $10^3 \text{ cm}^{-1}$  وبالتعويض في معادلة بولتزمان نحصل على:

$$\begin{aligned} \frac{N_{v=1}}{N_{v=0}} &= \exp\left(\frac{-6.63 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^{10} \times 10^3}{1.38 \times 10^{-23} \times 300}\right) \\ &= \exp(-4.8) \cong 0.008 \end{aligned} \quad (1.40)$$

أي أن تعداد المستوى  $v = 1$  يساوي تقريبا 0.01 أو 1% من تعداد المستوى الأرضي  $v = 0$ . يعتبر عدد الجزيئات في المستويات المثارة العليا أقل بكثير ويمكن إهماله. عموما يمكن بدرجة تقريبية جيدة إهمال جميع الانتقالات التي تحدث من المستوى  $v = 1$  فما فوق. نهتم بالانتقالات التي تبدأ من  $v = 0$ ، ونعتبر أول ثلاثة انتقالات تبدأ من  $v = 0$

(1) في حالة الانتقال  $v = 0 \rightarrow v = 1$

$$\Delta v = +1$$

$$\Delta \varepsilon_1 = \varepsilon_{v=1} - \varepsilon_{v=0} \quad (1.41)$$

$$= [\{(1+\frac{1}{2})\bar{\nu}_e - (1+\frac{1}{2})^2 \bar{\nu}_e X_e\} - \{(0+\bar{\nu}_e - (0+\frac{1}{2})^2 \bar{\nu}_e X_e\}]$$

$$= \bar{\nu}_e (1 - 2X_e) \text{ cm}^{-1} \quad (1.42)$$

(2) في حالة الانتقال  $v = 0 \rightarrow v = 2$

$$\Delta v = +2$$

$$\Delta \varepsilon_2 = 2 \bar{\nu}_e [1 - 3X_e] \text{ cm}^{-1} \quad (1.43)$$

(3) في حالة الانتقال  $v = 0 \rightarrow v = 3$

$$\Delta v = +3$$

$$\Delta \varepsilon_3 = 3 \bar{\nu}_e [1 - 4X_e] \text{ cm}^{-1} \quad (1.44)$$

يعرف الامتصاص الناتج عن الانتقال  $\Delta \varepsilon_1$  بالامتصاص الأساسي Fundamental Absorption، أما الامتصاصات التي تنشأ عن الانتقالات  $\Delta \varepsilon_2$ ،  $\Delta \varepsilon_3$  تكون شدتها أقل كثيرا من الامتصاص الأساسي ويطلق عليها التردد المضاعف الأول First Overtone والتردد المضاعف الثاني Second Overtone على التوالي. إن قيمة  $X_e$  تساوى تقريبا 0.01، ويمكننا القول بأن الامتصاصات الثلاثة  $\Delta \varepsilon_1$ ،  $\Delta \varepsilon_2$ ،  $\Delta \varepsilon_3$  تقع بالقرب من  $\bar{\nu}_e$ ،  $2\bar{\nu}_e$ ،  $3\bar{\nu}_e$  على التوالي. ونأخذ مثالا على ذلك



طيف HCl الذي يعطى امتصاصاً قوياً عند  $2866 \text{ cm}^{-1}$  وآخر ضعيفاً عند  $5668 \text{ cm}^{-1}$  وآخر ضعيفاً أيضاً عند  $8347 \text{ cm}^{-1}$ . وبحل أي معادلتين من المعادلات التالية:

$$\bar{\nu}_e (1 - 2X_e) = 2886 \text{ cm}^{-1}$$

$$2\bar{\nu}_e (1 - 3X_e) = 5668 \text{ cm}^{-1}$$

$$3\bar{\nu}_e (1 - 4X_e) = 8347 \text{ cm}^{-1}$$

نحصل على تردد الاتزان

$$\bar{\nu}_e = 2990 \text{ cm}^{-1} , X_e = 0.0174$$

عند درجات الحرارة العالية [أعلى من درجة حرارة الغرفة] تظهر الأشرطة الساخنة Hot Bands التي تنشأ عن الانتقالات:

$$v = 1 \rightarrow v=2 , v=2 \rightarrow v=3$$

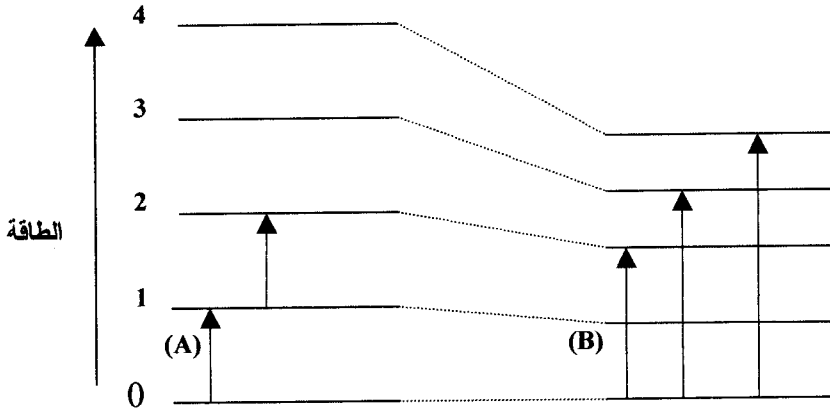
وذلك لأن عدد الجزيئات في المستويات العليا يزداد عند درجات الحرارة العالية. أي أنه يمكن أن يتواجد عدد كافي من الجزيئات في المستوى الاهتزازي  $v=1$  وعند انتقالها إلى مستوى أعلى فإنها ستعطى امتصاصاً ضعيفاً و الانتقال إلى  $v=2$  يعطى بالعلاقة:

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_{v=2} - \varepsilon_{v=1} = \bar{\nu}_e (1 - 4X_e) \quad (1.45)$$

يتضح من ذلك أن هذا الامتصاص الضعيف يحدث عند تردد أقل بقليل من تردد الانتقال الناتج عن الامتصاص الأساسي ، وتزداد شدة شريط هذا الامتصاص كلما ارتفعت الحرارة، لذلك سميت هذه الأشرطة بالأشرطة الساخنة Hot Bands.

مما سبق نرى أنه ينشأ عن اللاتوافق بعض النتائج المهمة مثل:

1 - نقل المسافة بين مستويات الطاقة التذبذبية كلما زاد العدد الكمي التذبذبي كما هو واضح من شكل (11).



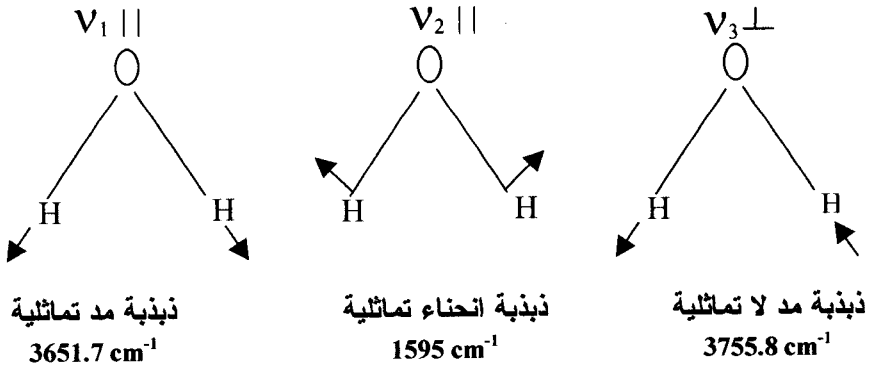
شكل (11): مستويات الطاقة والانتقالات المسموحة بينها في حالة المهتز التوافقي (A) المهتز اللاتوافقي (B).

2 - لا يتحقق قانون الانتقال  $\Delta v = \pm 1$ . ولكن من المحتمل أن تأخذ الأعداد الكمية التذبذبية القيم  $\dots, \pm 3, \pm 2, \pm 1$ . ويتكون الطيف عندئذ من الترددات الأساسية ومضاعفات تردد هذه الذبذبات (Overtones) أي عند الترددات  $2\nu_1, 3\nu_1, \dots$  نتيجة مضاعفة التردد الأساسي.

3 - وأخيرا يظهر في طيف الجزيئات متعددة الذرات أشرطة ناتجة عن تراكب أو جمع ترددين أو أكثر  $\nu_1 + \nu_2$  أو الفرق بينهما  $\nu_2 - \nu_1$ . ويلاحظ دائما أن شدة امتصاص مضاعفات التردد أو أشرطة التراكب أو الفرق تكون أضعف بكثير من شدة امتصاص الأشرطة الأساسية وتظهر هذه الأشرطة في منطقة تحت الحمراء القريبة Near IR.

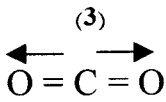
8:1 الأنماط الاعتيادية للذبذبات الأساسية (للجزيء المتعدد الذرات)  
Normal Modes of Vibrations (Poly Atomic Molecule)

الجزيء غير الخطى الذي يحتوى على عدد  $N$  من الذرات لديه ثلاث درجات من الحرية تناظر الحركة على المحاور الكرتيزية الثلاثة، فيكون للجزيء  $3N$  درجة من درجات الحرية ثلاثة منها انتقالية بسبب انتقال الجزيء على المحاور الثلاثة، وثلاثة دورانية بسبب دوران الجزيء حول المحاور الثلاثة، ويبقى بعد ذلك  $3N-6$  حركة تذبذبية. إذا من المفروض أن يظهر للجزيء غير الخطى امتصاص قوى عند  $3N-6$  من الترددات المختلفة . الأنماط الاعتيادية الثلاثة لذبذبات الجزيء غير الخطى والذي يحتوى على ثلاث ذرات مثل  $H_2O$  موضحة بالرسم شكل (12) .

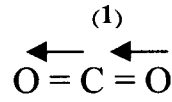
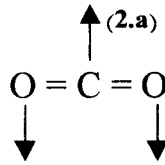


شكل (12) : الأنماط الاعتيادية لذبذبات جزيء غير خطى ثلاثي الذرات ( $H_2O$ )

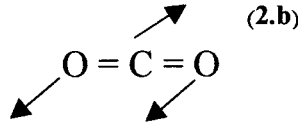
في حالة الجزيئات الخطية ثلاثية الذرات مثل  $CO_2$  تظهر لها  $3N-5 = 4$  أنماط قياسية للذبذبات كما هو مبين بالشكل (13).



مد تماثلي غير نشط  
للأشعة تحت الحمراء



مد لا تماثلي نشط  
للأشعة تحت الحمراء



انحناء نشط للأشعة تحت  
الحمراء - يوجد انحلال

شكل (13): الأنماط القياسية للذبذبات في حالة الجزيئات الخطية ثلاثية الذرات ( $\text{CO}_2$ ).

وحيث إن الذبذبتين (2.a)، (2.b)، (شكل 13)، لهما نفس التردد فإننا نتوقع وجود ثلاثة ترددات تذبذبية مختلفة للجزيء، ولكن لا يظهر في طيف امتصاص هذا الجزيء غير شريطين فقط عند  $667 \text{ cm}^{-1}$ ،  $2349 \text{ cm}^{-1}$  وذلك بسبب قانون الانتقاء والانحلال Degeneracy. ويقصد بالانحلال وجود مستويين أو أكثر من مستويات الطاقة بنفس قيمة الطاقة تماما.

جدول (2): درجات الحرية لجزيء متعدد الذرات.

| درجات الحرية |            | الحركة                 |
|--------------|------------|------------------------|
| خطي          | غير خطي    |                        |
| 3            | 3          | الانتقالية             |
| 2<br>3 N-5   | 3<br>3N- 6 | الدورانية<br>التذبذبية |
| 3 N          | 3 N        | المجموع                |

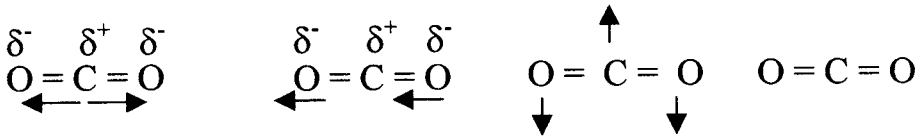
## Selection Rules and The Intensity of Bands

لكي يحدث امتصاص للأشربة الكهرومغناطيسية، من جهة نظر الميكانيكا الكلاسيكية، يجب أن يحدث تغير في عزم ثنائي القطب [للمجموعة المهتزة] للرابطة أثناء التذبذب. وتناسب شدة الامتصاص مع مربع التغير في عزم ثنائي القطب. فكلما كان التغير في عزم ثنائي القطب كبيراً كلما كانت شدة شريط الامتصاص قوية طبقاً للعلاقة.

$$A \propto \left( \frac{d\mu}{dr} \right)^2 \quad (1.46)$$

حيث A شدة الامتصاص، و  $\mu$  عزم ثنائي القطب، r المسافة بين النواتين [لذبذبة المد].

والجدير بالذكر أنه في حالة عدم وجود تغير في عزم ثنائي القطب تكون شدة شريط الامتصاص صفراً أي لا يوجد شريط امتصاص. نلاحظ أيضاً أن قانون الانتقاء له دور كبير في اختفاء بعض أشربة الامتصاص. ويمكن توضيح ذلك بالرجوع مرة ثانية إلى ثاني أكسيد الكربون الموضح بشكل (14).



شكل (14): ذبذبات ثاني أكسيد الكربون.

مجموعة الكربونيل دائماً مستقطبة بسبب الاختلاف في السالبية الكهربائية بين الكربون و الأكسجين. تمدد هذه الرابطة يزيد من عزم ثنائي القطب وتزداد عندئذ شدة امتصاص شريط المد  $C = O$  في

الأحماض والكيوتونات والألدهايد وأحماض الكلورايد... إلخ. وهذا هو سبب ظهور شريط امتصاص هذه المجموعة دائماً قوياً.

قانون الانتقاء الذي يحكم الانتقال التذبذبي التوافقي لجزيء ثنائي الذرة من وجهة نظر ميكانيكا الكم هو  $\Delta v = \pm 1$  حيث  $v$  العدد الكمي التذبذبي.

## 10:1 أنواع الذبذبات الجزيئية

### Types of Molecular Vibrations

#### (1) ذبذبة المد Stretching Vibration

عبارة عن حركة دورية للأمام والخلف (مد وارتخاء) على محور رابطة التكافؤ بين ذرتين أو ثلاث مثل  $\overleftarrow{C} - \overrightarrow{H}$  وينتج عن ذلك تغير في طول الرابطة Bond Length. وحيث إن كتلة ذرة الهيدروجين أخف بكثير من كتلة ذرة الكربون، علاوة على أنها أحادية التكافؤ، فإن حركتها تكون أكبر بكثير من حركة ذرة الكربون. أما في حالة مجموعة الكربونيل  $C = O$  نجد أن حركة ذرة الكربون تساوي تقريباً حركة ذرة الأكسجين بسبب تقاربهما في الكتلة الذرية. يطلق على ذبذبة المد ذبذبة المد أحادية الرابطة أو ثنائية الرابطة أو ثلاثية الرابطة إذا كانت الرابطة بين الذرات أحادية أو ثنائية أو ثلاثية على التوالي. يعتمد تردد ذبذبة المد على عدد الروابط بين الذرات فكلما زاد عدد الروابط زاد ثابت القوة وزاد تبعاً لذلك تردد الذبذبة. وتصنف ذبذبة المد إلى :

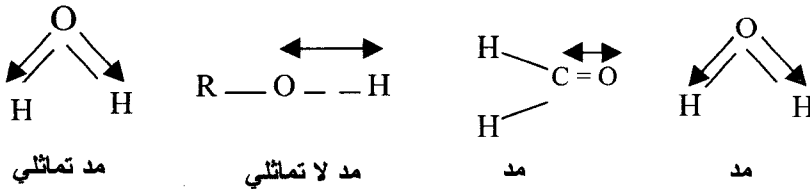
### أ- ذبذبة المد التماثلية: Symmetrical Stretching Vibration

عندما ترتبط ذرتان متشابهتان بذرة مركزية واحدة مثل  $\text{CH}_2$  تنشأ ذبذبتا مد إحداهما ذبذبة المد التماثلية وذلك عندما تتحرك كل من الذرتين المتشابهتين على محور خط التكافؤ مع الذرة المركزية، في نفس الطور والأخرى هي :

### ب - ذبذبة المد اللاتماثلية: Asymmetrical Stretching Vibration

تنشأ عندما تتحرك الذرتان المتشابهتان على امتداد محور خط تكافؤهما مع الذرة المركزية في عكس الطور (شكل 15).

الفرق بين تردد ذبذبات المد التماثلية واللاتماثلية للمجموعة  $\text{CH}_2$  ليس كبيراً. طاقة " أو تردد" الذبذبة التماثلية أقل من طاقة "أو تردد" الذبذبة غير التماثلية. إذا كان للجزيء ذرات طرفية مختلفة مثل  $\text{HCN}$  ،  $\text{ClCN}$  فإن ذبذبتى المد لن يكونا عندئذ تماثلية ولا تماثلية ذات روابط متشابهة ولكن سيكون لذيها نسب متغيرة من حركة المد لكل مجموعة.



شكل (15): ذبذبات المد التماثلي واللاتماثلي.

### 2) ذبذبة الانحناء أو الثني Bending Vibration

عبارة عن الحركة عبر رابطة التكافؤ بين الذرات أو هي الاهتزازة التي ينشأ عنها تغير في زاوية الرابطة  $\text{Bond angle}$  . ثابت

قوةذبذبة الانحناء أقل بكثير من ثابت القوة فيذبذبة المد. وعلى هذا الأساس نتوقع أن يكون ترددذبذبة المد أعلى بكثير من ترددذبذبة الانحناء لنفس المجموعة المهتزة. ويكفي أحيانا وصفذبذبة الانحناء فقط ولكن في بعض الأحيان نكون في حاجة إلى المزيد من المعلومات فنلجأ إلى تصنيفذبذبة الانحناء إلى (شكل14):

### 1-ذبذبة الالتواء : Deformation Vibration

يطلق علىذبذبة الانحناءذبذبة التواء عندما يحدث تغير في زوايا الروابط بين ذرات المجموعة المهتزة. وتسمىذبذبة الالتواءذبذبة الالتواء الهيكلي (Skeletal Bending Vibration) عندما يكون التغير في الزاوية صغيراً جداً بسبب تأثرذبذبة بحركة الذرات الأخرى.

### 2-ذبذبة الانحناء في المستوى وخارج المستوى:

#### In-Plane bending and out-of-Plane bending Vibrations

عندما تكون الاهتزازة عمودية على مستوى البنية مثل المركبات العطرية والإيثيلينية يطلق علىذبذبة الالتواء اسم الالتواء خارج المستوى، أما إذا كانت الاهتزازة في نفس مستوى البنية المستوية يطلق عليهاذبذبة الالتواء داخل المستوى.

### 3-ذبذبة التمايل : Wagging Vibration

عندما لا يعاني التجمع الذري أي تغير داخلي في الزاوية بين الذرات بل يتحرك كوحدة صلده بالنسبة لباقي الجزيء حركة للأمام والخلف في مستوى عمودي على مستوى التمايل للجزيئات تسمىذبذبة الانحناءذبذبة التمايل.



#### Rocking Vibration

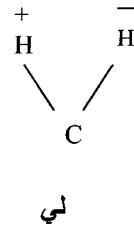
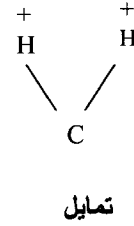
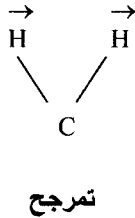
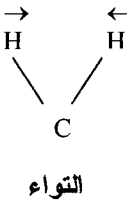
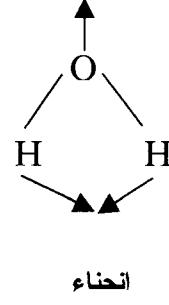
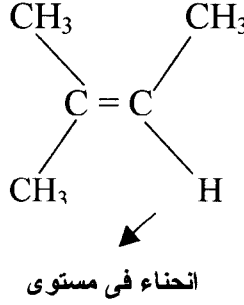
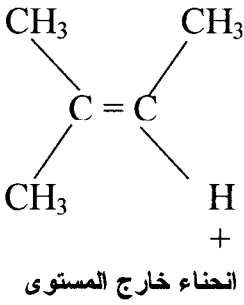
4-ذبذبة التمرجح :

عندما يتحرك التجمع الذري في حركة للأمام و الخلف كوحدة واحدة بالنسبة لباقي الجزيء في نفس مستوى التماثل للجزيئات يقال عن هذه الذبذبة ذبذبة التمرجح.

#### Twisting Vibration

5-ذبذبة اللي :

عندما يدور التجمع الذري كوحدة واحدة بالنسبة لباقي الجزيء للأمام والخلف حول محور الرابطة التي تربطه بباقي الجزيء تسمى ذبذبة الانحناء بذبذبة اللي.



شكل (16): أنواع ذبذبات الانحناء.

## 11:1 تأثير رامان: Raman Effect

يمكن وصف تأثير رامان بطريقة بسيطة على أنه التشتت غير المرئي للضوء الساقط على المادة. عندما يتفاعل فوتون من الضوء المرئي ذو طاقة صغيرة جداً، إلى درجة أنه لا يستطيع إثارة انتقال إلكتروني مع الجزيء فإنه يتشتت بإحدى الطرق التالية:

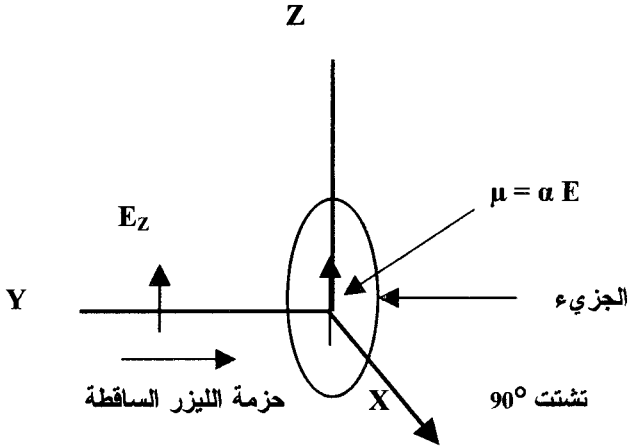
يمكن أن يتشتت تشتتاً مرناً و يحتفظ بطاقته التي سقط بها على الجزيء. وهذا هو تشتت رايلي Rayleigh Scattering. أو أنه يعاني تشتتاً غير مرن وفي هذه الحالة إما أن يعطى الجزيء جزءاً من طاقته أو يكتسب جزءاً من طاقة الجزيء. والفوتون الذي يعاني فقداً في طاقته يعطى تشتت ستوكس Stokes Scattering. أما ذلك الفوتون الذي يكتسب طاقة من الجزيء يعطى تشتت ستوكس المضاد AntiStokes Scattering وتظهر الطاقة التي يكتسبها الجزيء في تشتت ستوكس كطاقة تذبذبية. و عندما يمتلك الجزيء طاقة زائدة عن طاقة الحالة الأرضية (عند حالة تذبذبية مثارة) فإن هذه الطاقة هي التي تفقد إلى فوتونات تشتت ستوكس المضاد.

## 12:1 النظرية الكلاسيكية لتأثير رامان: Classical Theory

النظرية الكلاسيكية لتأثير رامان تعتبر الجزيء المشتت للضوء عبارة عن تجمع من الذرات يتحرك حركة اهتزازية توافقية بسيطة، ولا تأخذ في اعتبارها تكميم الطاقة التذبذبية.

عندما يوضع الجزيء في مجال كهربائي شكل (17) تحدث إزاحة للإلكترونات بالنسبة لنواياتها (تنجذب النوى باتجاه القطب السالب

وتنجذب الإلكترونات باتجاه القطب الموجب )، وينتج عن ذلك عزم ثنائي قطب كهربائي مستحث.



شكل (17): استقطاب الجزيء بالمجال الكهربائي للضوء الساقط.

في حالة المجالات الصغيرة يتناسب عزم ثنائي القطب المستحث  $\mu_i$  مع شدة المجال  $E$ .

$$\mu_i = \alpha E \quad (1.47)$$

حيث  $\alpha$  هي ثابت التناسب و يطلق عليها استقطابية الجزيء Polarizability. والاستقطابية هي مقياس لتأثير المجال الكهربائي في إحداث اضطراب Distortion في السحابة الإلكترونية. وينشأ عن المجال الكهربائي المتغير عزم ثنائي قطب يتذبذب بنفس التردد. وتتغير شدة المجال الكهربائي للموجات الكهرومغناطيسية (حزمة ليزر) مع الزمن  $t$  كما في المعادلة التالية:

$$E = E_0 \cos 2\pi t \cup_0 \quad (1.48)$$

حيث  $E_0$  شدة المجال عند موضع الاتزان (سعة الذبذبة).  $\nu_0$  تساوى تردد الأشعة (شعاع الليزر). أي أن الأشعة الكهرومغناطيسية سوف تحدث في الجزيء ثنائي قطب مستحث متذبذب بتردد  $\nu_0$ . وثنائي القطب المستحث سوف يبعث أو يشتت أشعة بتردد  $\nu_0$  وهذا ما يطلق عليه تشتت رايلي Rayleigh Scattering.

نعتبر الحالة الخاصة للجزيء ثنائي الذرة والذي يتذبذب بتردد  $\nu_v$  فإذا كان الجزيء يتحرك حركة توافقية بسيطة فإن إزاحة النواة  $q_v$  في اتجاه محور التذبذب عند زمن  $t$  تعطى من العلاقة:

$$q_v = q_0 \cos 2\pi t \nu_v \quad (1.49)$$

حيث  $q_0$  سعة الذبذبة. إذا تغيرت الاستقطابية أثناء التذبذب فإن قيمتها لسعة ذبذبة صغيرة تعطى من العلاقة:

$$\alpha = \alpha_0 + (\delta\alpha/\delta q_v)_0 q_v \quad (1.50)$$

حيث  $\alpha_0$  هي الاستقطابية عند وضع الاتزان،  $\delta\alpha/\delta q_v$  معدل تغير  $\alpha$  بالنسبة للتغير في  $q_v$  وتحسب عند موضع الاتزان، وبتعويض معادلة (1.49) في معادلة (1.50) نحصل على:

$$\alpha = \alpha_0 + (\delta\alpha/\delta q_v)_0 q_0 \cos 2\pi t \nu_v \quad (1.51)$$

فإذا تفاعلت الأشعة الساقطة ذات التردد  $\nu_0$  مع الجزيء، نحصل من المعادلتين 1.47 و 1.48.

$$\mu_1 = \alpha E = \alpha E_0 \cos 2\pi t \nu_0 \quad (1.52)$$

وبتعويض معادلة (51) في المعادلة (52) نحصل على:

$$\mu_i = \alpha_0 E \cos 2\pi t \nu_0 + (\delta\alpha/\delta q_\nu)_0 E_0 q_0 \cos 2\pi t \nu_\nu \cos 2\pi t \nu_0 \quad (1.53)$$

ويمكن إعادة كتابة هذه المعادلة على الصورة:

$$\mu_i = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi t \nu_0 + (\delta\alpha/\delta q_\nu)_0 (E_0 q_0 / 2) \times [\cos 2\pi (\nu_0 + \nu_\nu)t + \cos 2\pi (\nu_0 - \nu_\nu)t] \quad (1.54)$$

الحد الأول من المعادلة يمثل تشتت رايلي و الحدان الآخران يمثلان تشتت ستوكس و تشتت ستوكس المضاد. يتضح من المعادلة السابقة أن الضوء سوف يتشتت بالترددات التالية:

$\nu_0$  = تشتت رايلي Rayleigh Scattering

$\nu_0 \pm \nu_\nu$  = تشتت رامن Raman Scattering

ويطلق على التشتت ذي التردد  $\nu_0 + \nu_\nu$  تشتت ستوكس المضاد، والتشتت ذي التردد  $\nu_0 - \nu_\nu$  تشتت ستوكس.

وتبين المعادلة (1.54) أيضا أنه لكي يتحقق تشتت رامن يجب أن:

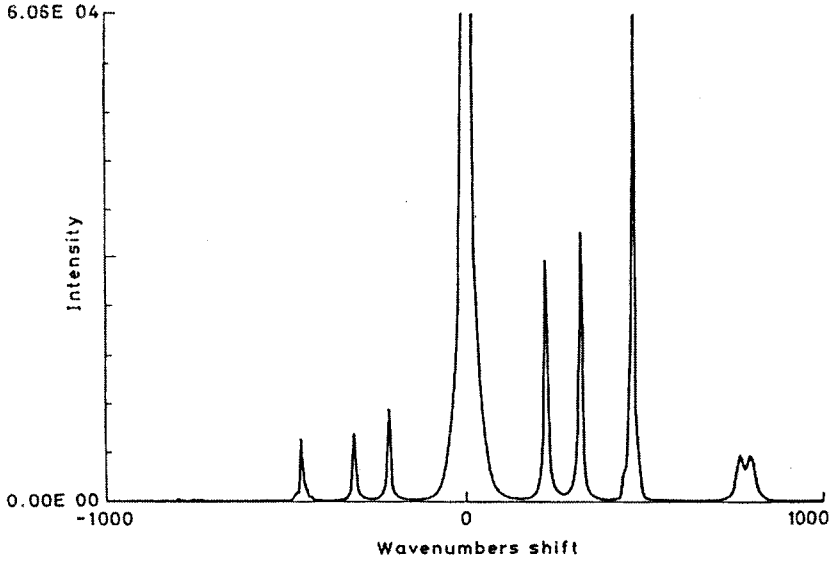
$$(\delta\alpha/\delta q_\nu)_0 \neq 0$$

أي يجب أن يحدث تغير في الاستقطابية أثناء تذبذب الجزيء المتذبذب لكي تكون الذبذبة نشطة لرامان أو من النوع رامن النشطة Raman Active. و  $\delta\alpha/\delta q_\nu$  تتغير بوضوح تبعاً لنوع الجزيئات والأنماط التذبذبية في الجزيء ولذلك نلاحظ خطوط رامن بشدات مختلفة.

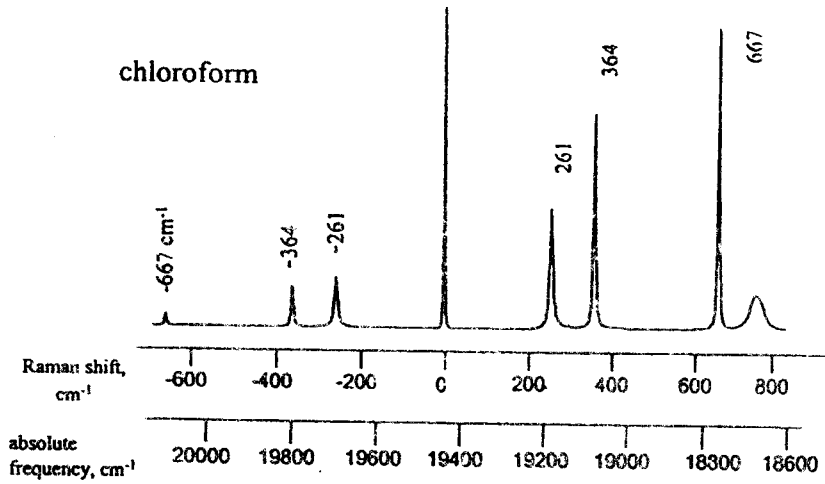
يتضح أيضا (وإن كان ذلك لا يظهر في المعادلة) أن  $\delta\alpha/\delta q_\nu$  يكون عادة أصغر بكثير من  $\alpha_0$  لذلك يكون تشتت رامن أضعف بكثير من تشتت رايلي.

وطيف رامن عبارة عن علاقة بين شدة رامن (الفوتونات / ثانية) وإزاحة رامن (بمقلوب السنتمتر  $\text{cm}^{-1}$ )، وكل قمة في الطيف تقابل إزاحة رامن Raman shift الناتجة من طاقة الضوء الساقط  $h\nu_0$ ، وتقع قمم تشتت

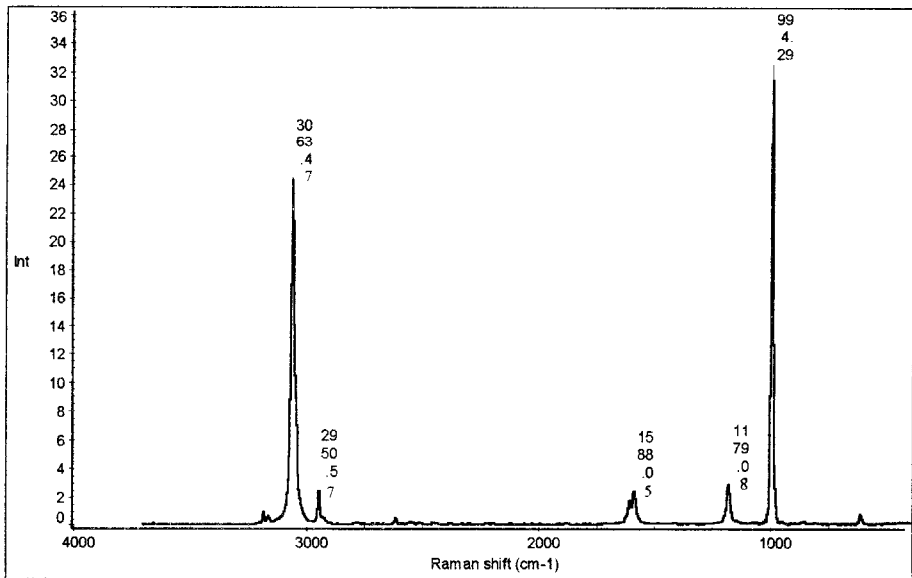
ستوكس وستوكس المضاد متناظرة حول قمة رايلي ولكن بشدة مختلفة، أي أن إزاحات رامان تكون موجبة وسالبة. شكل ( 18a ) وإزاحة رامان  $\bar{\nu}_v$  (بمقلوب السنتمتر) يرمز لها أحيانا في المراجع  $\Delta \bar{\nu}_v$  بينما يوجد الضوء المشتت عند التردد المطلق  $\bar{\nu}_0 \pm \bar{\nu}_v$  كما في الشكل (18b) و(18c1) و(18c2).



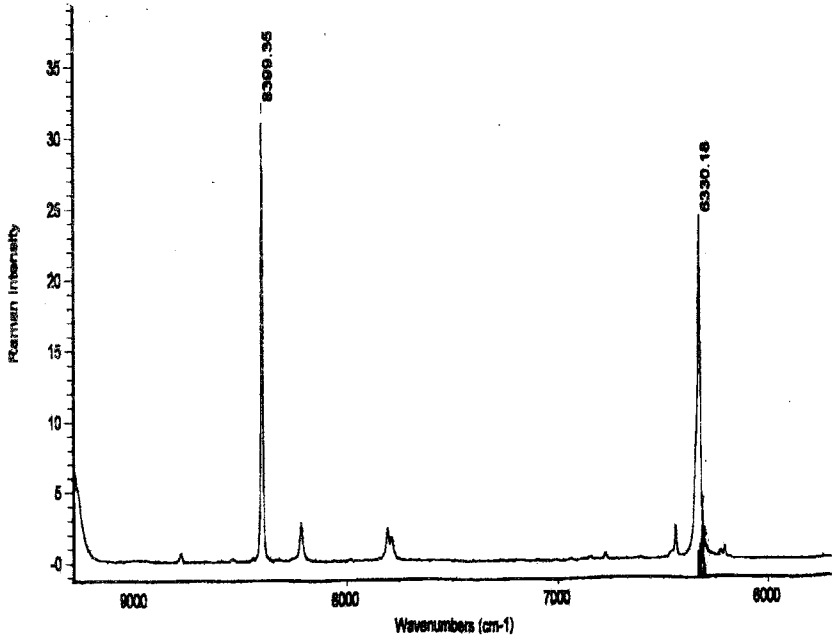
شكل (18a): خطوط رايلي وستوكس وستوكس المضاد لطيف رابع كلوريد الكربون.



شكل (18b): إزاحة رامان  $\Delta \nu^-$  سم<sup>-1</sup> والعدد الموجي المطلق  $\nu^-$  سم<sup>-1</sup> للكلوروفورم .nm 514.5



شكل (18c1): طيف البنزين بإزاحة رامان (نانومتر) 1064 .nm



شكل (18c2): طيف البنزين بالعدد الموجي.



وطيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء يعتمد أيضا على الاهتزازات الجزيئية. وإزاحات رامان تمتلك نفس مدى طاقة امتصاص الأشعة تحت الحمراء، وفي كثير من الحالات يلاحظ نفس الطاقات في كل من إزاحة رامان وامتصاص الأشعة تحت الحمراء. وقانونا الانتقال لامتناس الأشعة تحت الحمراء وتشتت رامان يختلفان من وجهة نظر الميكانيكا الكلاسيكية، يجب أن يحدث تغيير في عزم ثنائي القطب للمجموعة المهتزة أثناء التذبذب لكي يحدث امتصاص للأشعة تحت الحمراء (أي أن  $\delta\mu/\delta q_v \neq 0$ )، وبالنسبة لتشتت رامان يجب أن يحدث تغيير في استقطابية الجزيء أثناء تذبذبه لكي يحدث تشتت رامان، أي أن  $(\delta\alpha/\delta q_v) \neq 0$ . ومع ذلك فإن المعلومات الكيميائية التي تعطيها كل من مطيافية رامان ومطيافية تحت الحمراء واحدة. والفرق الأساسي بين الامتناس وتشتت رامان هو الاحتمال، والامتصاص يكون عادة الحالة الأكثر احتمالا.

### 13:1 نظرية الكم : Quantum Theory

نظرية الكم تعتبر أن الطاقة التذبذبية للجزيء كمماة، وأن شعاع الضوء ذا التردد  $\nu_0$  يتكون من سيل من الجسيمات يطلق عليها فوتونات و طاقة كل منها تساوى  $h\nu_0$  حيث  $h$  ثابت بلانك. وطبقا لسميكال Smekal يمكن فهم تأثير رامان على أساس أنه عملية تصادم بين فوتونات و جزيئات. قبل التصادم تكون طاقة الفوتون  $E$  وتردده  $\nu_0$  وتكون هذه الكميات بعد التصادم هي  $E'$ ،  $\nu'_0$

قبل التصادم

$$E = h\nu_0 \quad (1.55)$$

بعد التصادم

$$E' = h\nu' \quad (1.56)$$

ونعتبر أن  $V_0, E_m, V_0, E_k$  هي طاقة المستويات وسرعة الجزيء قبل وبعد التصادم ونحصل من قوانين تحويل الطاقة على :

$$h\nu_0 + mv_0^2/2 + E_k = h\nu'_0 + mv_0'^2/2 + E_m \quad (1.57)$$

يظهر من ذلك أن التغير في طاقة الحركة أثناء التصادم صغير لحد يمكن إهماله حيث إن الحد  $h(v_0 - v'_0)$  أكبر بكثير من  $m/2(v_0^2 - v_0'^2)$  حسب قيم  $m, v_0$  لذا يمكن تبسيط المعادلة (1.57) إلى:

$$\Delta\nu = \nu_0 - \nu'_0 = E_k - E_m / h \quad (1.58)$$

في تأثير رامان يتشتت الضوء بتردد  $\nu_0$  و بالمقارنة بتردد شعاع الإثارة فإن تردد الضوء المشتت يمكن أن يكون أكبر أو مساويا أو أقل من تردد شعاع الإثارة كما يلي:

$$\Delta\nu = \nu_0 - \nu'_0 < 0 \quad (1)$$

وهذا يعنى أن طاقة المستوى الابتدائى أعلى من طاقة المستوى النهائى أى أن  $E_k > E_m$ ، أى أن الفوتون المشتت سوف يمتلك طاقة أعلى (اكتسب طاقة)  $(h\nu_0 + E_k - E_m)$  من طاقة الفوتون الساقط، والطاقة الإضافية ناتجة عن الانتقال من المستوى K إلى المستوى m  $(E_k > E_m)$ . ويطلق على هذا النوع من التشتت تشتت ستوكس المضاد Antistokes Scattering ويظهر في طيف رامان خطوط

ستوكس المضاد Antistokes Lines

$$\Delta v = 0 \quad (2)$$

أو أن تظل مستويات طاقة الجزيء كما هي قبل و بعد التصادم و يطلق على هذا النوع من التشتت، تشتت رايلي، Rayleigh Scattering. و الحالة الأخيرة هي:

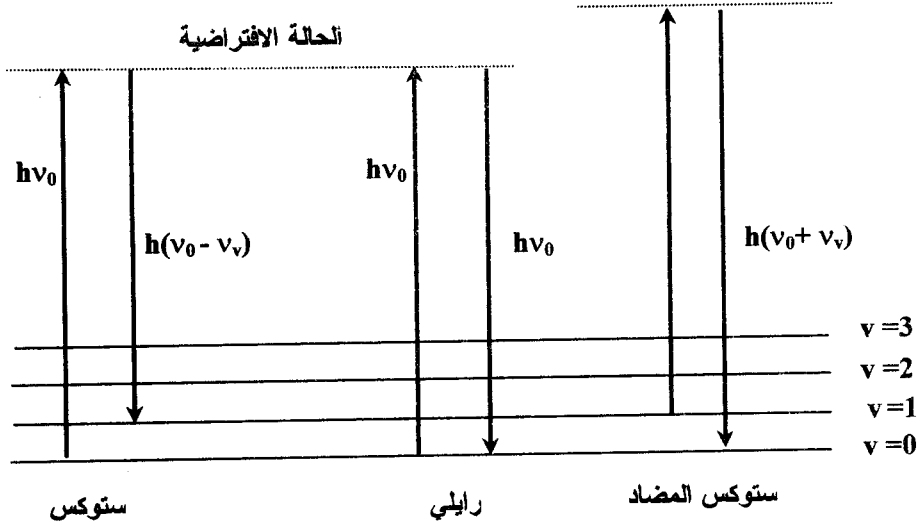
$$\Delta v = v_o - v'_o > 0 \quad (3)$$

أي أن الأشعة الساقطة تسبب انتقالاً من مستوى الطاقة الأقل  $E_K$  إلى مستوى الطاقة الأعلى  $E_m$  و يصحب ذلك فقد في طاقة الأشعة المشتتة. أي أن الضوء سيتشتت بتردد أقل و يطلق على هذا التشتت تشتت ستوكس Stokes Scattering و يظهر في طيف رامان خطوط ستوكس أي أن:

ينشأ تشتت رايلي من الانتقالات التي تبدأ و تنتهي عند نفس مستوى الطاقة التذبذبي. و ينشأ تشتت ستوكس رامان من الانتقالات التي تبدأ من المستوى التذبذبي الأرضي و تنتهي عند مستوى طاقة تذبذبي أعلى، بينما ينشأ تشتت ستوكس المضاد رامان من الانتقالات من مستوى طاقة أعلى إلى مستوى طاقة أقل (شكل 19).

عند درجات حرارة الغرفة الاعتيادية تكون معظم الذبذبات الجزيئية عند الحالة الأرضية، لذا يصبح حدوث انتقالات ستوكس المضاد أقل احتمالاً من حدوث انتقالات ستوكس ونتيجة لهذه الحقيقة يكون تشتت ستوكس أقوى بكثير من تشتت ستوكس المضاد. وبتعبير آخر، في درجات حرارة الغرفة الاعتيادية، وطبقاً لتوزيع بولتزمان الذي ينص على أن تعداد الجزيئات Population في المستوى  $v = 0$  أكثر بكثير من تعدادها في المستوى  $v=1$ ، لذا تظهر شدة خطوط ستوكس أقوى بكثير من شدة خطوط ستوكس المضاد، وبما أن كلا من هذه الخطوط يعطى نفس البيانات والمعلومات يكفي عادة بقياس خطوط ستوكس، والشكل يبين تشتت رامان في حالة الجزيء ثنائي الذرة. في حالة مطيافية رامان الاعتيادية نختار خط الإثارة  $v_o$  بحيث تكون طاقته أقل بكثير من طاقة

الحالة الإلكترونية المثارة الأولى. والخط المتقطع بالشكل يميز الحالة الافتراضية (Virtual State) عن الحالة المثارة الحقيقية.



شكل(19): يبين مستويات الطاقة لتشتت رايلي و ستوكس وستوكس المضاد.

وفي حالة الذبذبة غير المنحلة Nondegenerate vibration ترتبط الشدة بدرجة الحرارة كما في المعادلة (1.59).

$$I_R(v_0 + v_v) / I_R(v_0 - v_v) = \{ (v_0 + v_v)^4 / (v_0 - v_v)^4 \} \exp[-hv_v / kT] \quad (1.59)$$

حيث K ثابت بولتزمان

T درجة الحرارة المطلقة

ويمكن حساب درجة حرارة العينة من النسبة بين شدتي ستوكس وستوكس المضاد عن طريق المعادلة السابقة. وتكتب المعادلة السابقة بصورة أخرى كما يلي:

$$T = -\overline{v}_v \times 1.43879 / \left[ \ln \frac{I(\text{anti-Stokes})}{I(\text{Stokes})} + 4 \ln \frac{\overline{v}_0 - \overline{v}_v}{\overline{v}_0 + \overline{v}_v} \right] \quad (1.60)$$

حيث  $\overline{v}$  العدد الموجي بمقلوب السنتمتر

$$\overline{v} = v/c = \lambda^{-1}$$

حيث  $c$  سرعة الضوء.

المعادلة السابقة عندما تكون خطوط ستوكس المضاد ضعيفة جداً، وتطبق فقط للأطياف التي لا يظهر فيها حالة الرنين Resonance condition.

التفلور يمثل مشكلة كبيرة في مطيافية رامان، تمتص العينة أو الشوائب الموجودة بالعينة شعاع الليزر وتبعثه كتفلور Flourescence. ليزرات الضوء المرئي (400-650nm) والتي كانت تستخدم قبل 1986م تحدث تفلورا للعينة أو للشوائب، وإذا حدث ذلك سوف تختفي أطيف رامان وسط التفلور العريض القوي. شريط التفلور من الممكن أن يكون أقوى بحوالي  $10^4$  مرة من إشارة رامان، وحتى إذا كان التفلور ضعيفا فإن ذلك أيضا سيكون أقوى من إشارات رامان الضعيفة ويطمسها بسهولة. وتفلور العينة أو شوائب العينة يمنع مشاهدة تشتت رامان لجزء كبير من العينات المهمة. وتفادى التفلور مهم جدا لاستخدامات مطيافية رامان في التطبيقات العلمية.

#### 14:1 قانون الانتقاء وشدة رامان

#### Raman Selection Rule and Intensity

يمكن استخدام النظرية الكلاسيكية للمجال الكهرومغناطيسي في تفسير العديد من معالم شدة أشرطة رامان. ونذكر أن عزم ثنائي القطب المستحث بالمجال الكهربائي الخارجي يتناسب مع شدة المجال كما يلي:

$$\mu_i = \alpha E$$

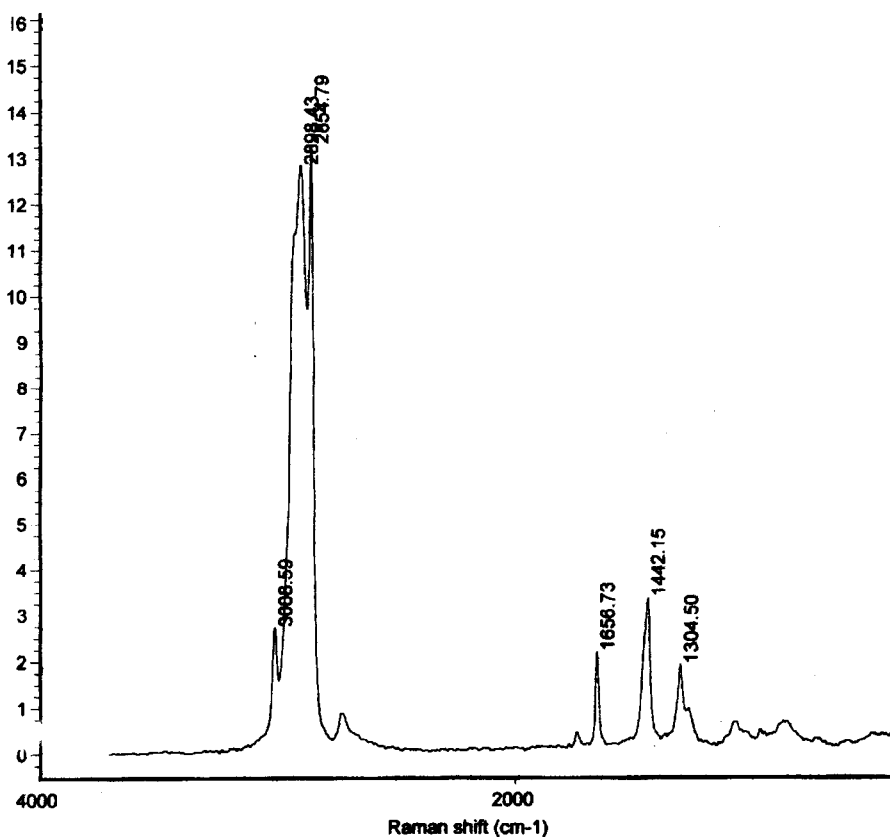
وأن ثنائي القطب المستحث يبعث أو يثبته الضوء عند التردد الضوئي لموجة الضوء الساقطة. ويحدث تشتت رامان لأن الذبذبة الجزيئية تستطيع تغيير الاستقطابية. ويمكن وصف هذا التغيير بمشتقة الاستقطابية  $\delta\alpha/\delta q_v$ . وتكتب قاعدة الانتقاء للذبذبة النشطة لرامان كما يلي:

$$\delta\alpha/\delta q_v \neq 0$$

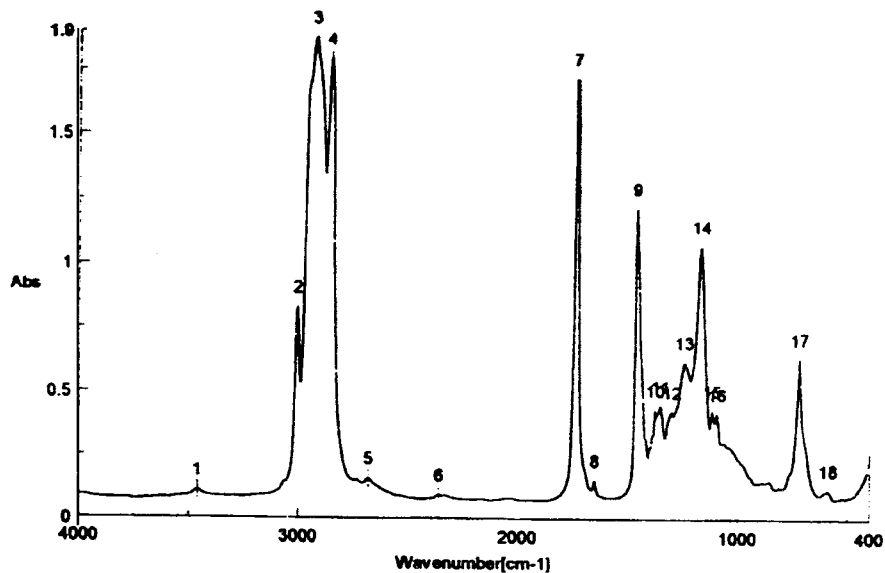
وكما نعلم أن قاعدة الانتقاء في حالة طيف تحت الحمراء ينص على: "لكي تكون ذبذبة تحت الحمراء نشطة يجب أن يحدث تغير في عزم ثنائي القطب الدائم أثناء الذبذبة". وتبين نظرية المجموعة Group Theory أنه إذا كان الجزيء يمتلك مركزا للتماثل فإن الذبذبات النشطة لرامان لا تكون تحت الحمراء نشطة والعكس صحيح. شدة التشتت تتناسب مع مربع عزم ثنائي القطب المستحث، أي مربع مشتقة الاستقطابية:  $(\delta\alpha/\delta q_v)^2$  وإذا كان التغيير في الاستقطابية، الناتج عن الذبذبة صغيرا، تكون مشتقة الاستقطابية قريبة من الصفر، وسوف تكون شدة شريط رامان ضعيفة. شدة خطوط رامان للجزيئات العالية القطبية مثل الرابطة O-H، تكون عادة ضعيفة، حيث إن المجال الكهربائي الخارجي لا يستطيع إحداث تغير كبير في عزم ثنائي القطب وتمدد أو انحناء الرابطة لا يحدث تغيرا في ذلك. المشتتات Scatters القوية لرامان تكون سحب الإلكترون Electron clouds لها موزعة مثل الروابط كربون - كربون المزدوجة (C = C). سحابة إلكترون  $\pi$  للرابطة المزدوجة تضطرب في المجال الكهربائي الخارجي، وتمدد وانحناء الرابطة يغير توزيع كثافة الإلكترون بقدر كبير ويحدث تغيرا كبيرا في عزم ثنائي القطب المستحث. وتعتمد شدة أشربة رامان الملحوظة أيضا، على تركيز المجموعات الجزيئية وأيضا على شدة ليزر الإثارة. ومن جهة أخرى فإن نظرية ميكانيكا الكم تربط ترددات التشتت و الشدة بمستويات الطاقة التذبذبية والإلكترونية للجزيء.

إذا قارنا أطيف رامان وتحت الحمراء لمجموعة الاستر في الأحماض الدهنية (شكل 20) نلاحظ أن شدة خط (C=O) في طيف رامان ضعيف بينما شدة شريط هذه المجموعة في طيف تحت الحمراء قوي، وخط (C=C) يكون قوياً في طيف رامان وضعيفاً في طيف تحت الحمراء. كما يبين (شكل 21) طيف رامان للسايكلو هيكسين Cyclohexene الذي يظهر فيه خط (C=C) قوياً.

(1)



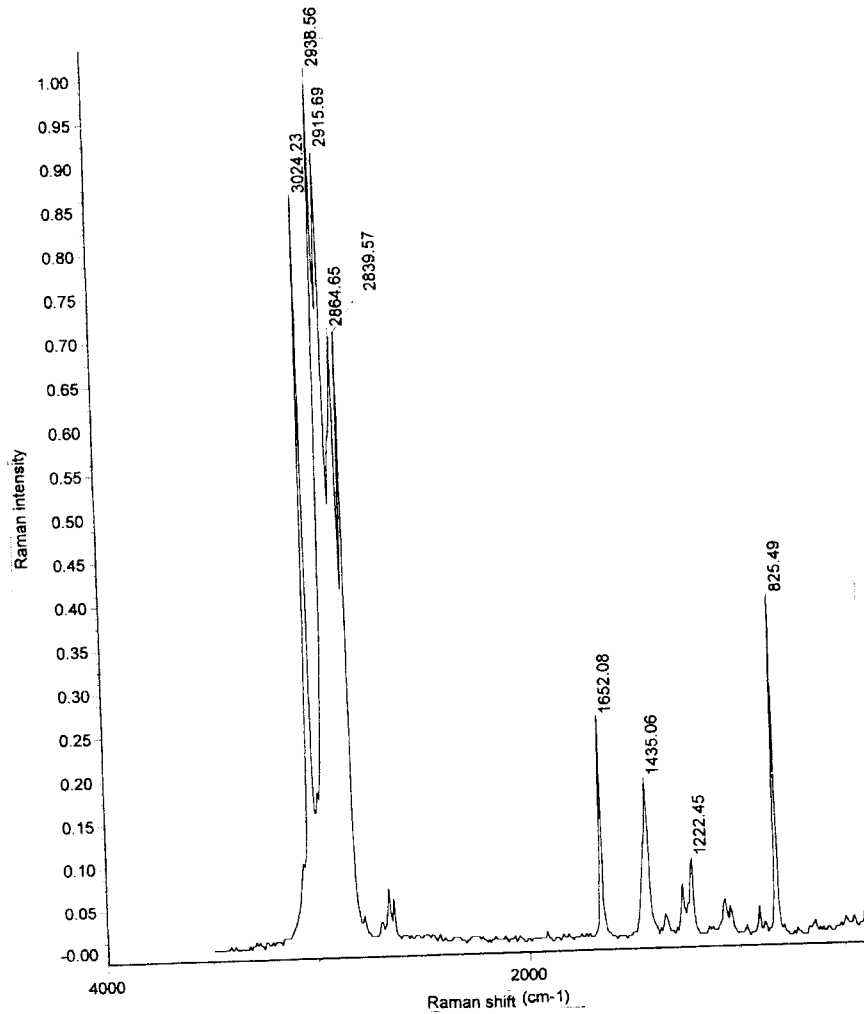
(2)



|                       |                       |                       |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 1: 3459.67, 0.11189   | 2: 3004.55, 0.626254  | 3: 2923.58, 1.67689   |
| 4: 2854.13, 1.73379   | 5: 2879.6, 0.157688   | 6: 2359.48, 0.0934826 |
| 7: 1739.48, 1.71586   | 8: 1654.62, 0.152082  | 9: 1484.67, 1.21408   |
| 10: 1376.83, 0.429556 | 11: 1351.86, 0.448842 | 12: 1301.72, 0.422822 |
| 13: 1244.83, 0.619774 | 14: 1171.54, 1.06789  | 15: 1116.51, 0.427686 |
| 16: 1097.3, 0.41486   | 17: 722.211, 0.631628 | 18: 596.182, 0.115628 |

شكل (20): طيف تشتت رامان (1) تحت الحمراء (2) بتحويل فورير لزيت نباتي (Oil).





شكل (21): طيف رامان للسيلكونوهيكسين.

### 15:1 الاستقطابية: Polarizability

تعرف الاستقطابية  $\alpha$  من المعادلة الآتية

$$\mu_i = \alpha E$$

وهي كمية ممتدة Tensor لذا فهي لديها مركبات في كل من الاتجاهات X ,Y, Z في نظام الإحداثيات الكرتيزية، لذلك فإن المجال الكهربائي في أحد الاتجاهات

يمكن أن يستحث مركبة لعزم ثنائي القطب في الاتجاهات  $X, Y, Z$  كما هو معروف في المعادلات الآتية:

$$\mu_x = \alpha_{xx}E_x + \alpha_{xy}E_y + \alpha_{xz}E_z$$

$$\mu_y = \alpha_{yx}E_x + \alpha_{yy}E_y + \alpha_{yz}E_z$$

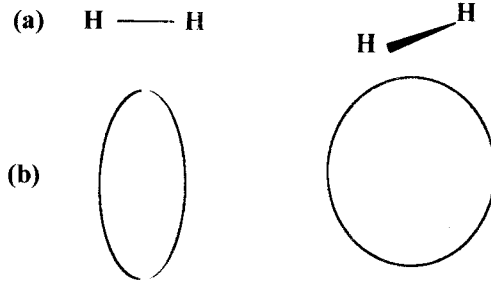
$$\mu_z = \alpha_{zx}E_x + \alpha_{zy}E_y + \alpha_{zz}E_z$$

وهذه المعادلات يمكن صياغتها على هيئة مصفوفة كما يلي:

$$\begin{pmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix}$$

وتسمى المصفوفة الأولى من جهة اليمين ممتد الاستقطابية Polarizability Tensor (كمية الاستقطابية المتجهة). وفي حالة تشتت رامان الاعتيادي يكون هذا الممتد Tensor متماثلا أى أن  $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$  ( $\alpha_{xy} = \alpha_{yx}, \alpha_{yz} = \alpha_{zy}, \alpha_{xz} = \alpha_{zx}$ ). ووفقا لميكانيكا الكم تكون الذبذبة من نوع رامان نشطة Raman Active إذا تغير أحد مكونات ممتد الاستقطابية أثناء التذبذب.

في حالة الجزيئات الصغيرة يمكن أن نرى بسهولة إذا كانت الاستقطابية تتغير أم لا أثناء التذبذب. نعتبر أولا جزيء ثنائي الذرة مثل  $H_2$  كما هو موضح في الشكل (22).



شكل (22): جزيء الهيدروجين وإهليجي الاستقطابية له  
(منظور من اتجاهين متعامدين).

الاستقطابية لهذا الجزيء متباينة الخواص Anisotropy أي أن الإلكترونات المكونة للرابطة تزاح بسهولة أكثر عند تطبيق المجال الكهربائي في اتجاه محور الرابطة من تطبيقه عبر هذا الاتجاه، ويمكن التحقق من ذلك عمليا عند دراسة الشدة المطلقة للخطوط في أطيف رامان، فقد وجد أن عزم ثنائي القطب المستحث عند استخدام المجال على محور الرابطة يساوى تقريبا ضعف قيمته الناتجة عند تطبيق المجال عبر المحور، و عند تطبيق المجال في الاتجاهات الأخرى تنتج قيم وسطية لعزم ثنائي القطب. ويمكن تمثيل الاستقطابية في الاتجاهات المختلفة بطريقة ملائمة، وذلك برسم إهليجي الاستقطابية ( أو بيضاوي الاستقطابية) Polarisability Ellipsoid كما في الشكل (22). يمثل هذا الإهليجي سطحا ثلاثى الأبعاد تتناسب فيه المسافة من المركز الكهربائي للجزيء ( مركز الجاذبية) مع  $1 / \sqrt{\alpha_i}$  حيث  $\alpha_i$  هي الاستقطابية على طول الخط الذي يصل النقطة ( i ) على سطح الإهليجي مع المركز الكهربائي (أو مركز الجاذبية). وكلما كانت الاستقطابية كبيرة كلما كان

محور الإهليجي صغيرا والعكس صحيح. وبدلالة مصطلح إهليجي الاستقطابية يمكن صياغة قانون الانتقاء لرامان على النحو التالي:

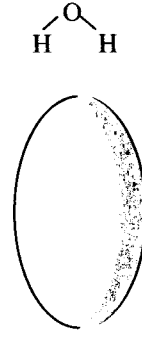
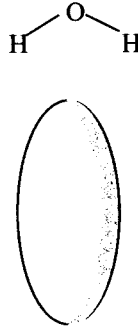
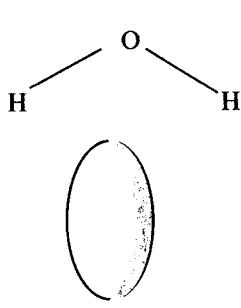
تكون الذبذبة من النوع رامان نشطة إذا تغير حجم أو شكل أو اتجاهية Orientation إهليجي الاستقطابية أثناء التذبذب الاعتيادي.

نعتبر أولا جزيء الماء  $H_2O$  (جزيء غير متماثل القمة)، شكل (23) يبين إهليجي الاستقطابية لهذا الجزيء. كما يبين الشكل أيضا أنماط التذبذب الاعتيادية  $u_1, u_2, u_3$  له.

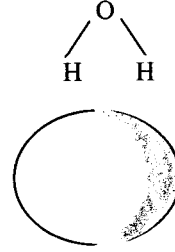
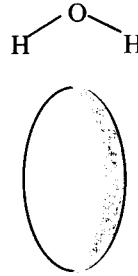
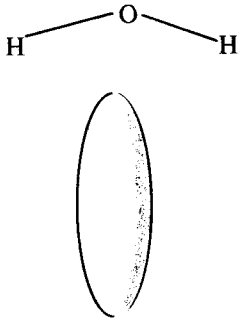
1- في حالة ذبذبة المد التماثلية (a) الجزيء ككل يزداد وينقص في الحجم، عندما تتمدد الرابطة تصبح الإلكترونات المكونة لها أقل ترابطا بالنوى وتصبح الرابطة أكثر استقطابا، عندئذ يتوقع أن يقل حجم إهليجي الاستقطابية لجزيء الماء  $H_2O$  أثناء تمدد الروابط ويزداد الحجم عندما تنكمش الروابط، ولكن يظل الشكل ثابتا.

2- في حالة ذبذبة الانحناء في (b) فإن شكل الإهليجي هو الذي يتغير أكثر. إذا تخيلنا أن سعة الذبذبات كبيرة جدا، نرى أنه عند إحدى النهايتين (على اليسار) يقترب الجزيء من الوضع الخطى مع المحور الأفقي، بينما عند النهاية الأخرى (على اليمين) يقترب الجزيء من الجزيء ثنائي الذرة مع المحور الرأسى (إذا كانت ذرتا الهيدروجين في الغالب متطابقتين).

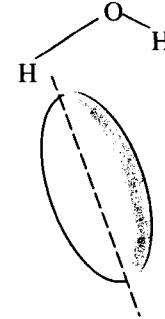
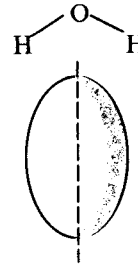
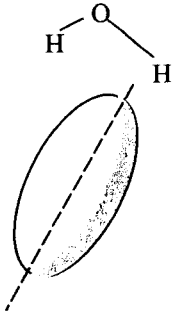
3- في حالة ذبذبة المد اللاتماثلية  $u_3$  في (c) يظل كل من الحجم والشكل ثابتا تقريبا، لكن اتجاه المحور الأكبر (المنقط) يتغير بوضوح. وهذا يعنى أن كل الذبذبات تتغير، على الأقل في أحد خواص الإهليجي وجميعها تكون من نوع ذبذبات رامان النشطة.



a - تردد المد التماثلي  $\nu_1$



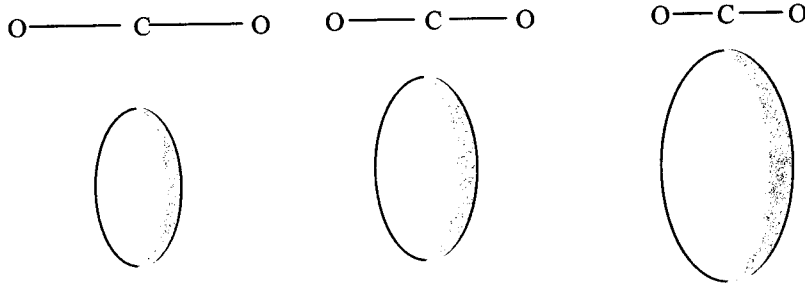
b - تردد الانحناء  $\nu_2$



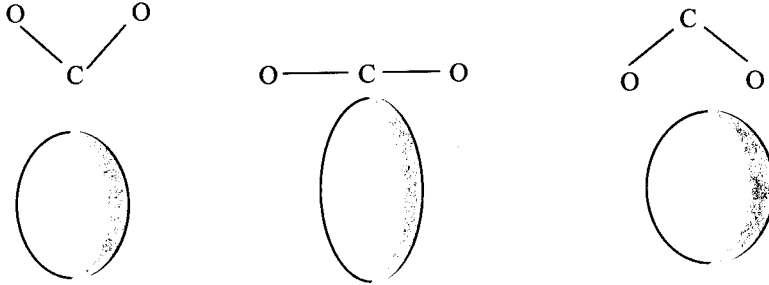
c - تردد المد اللاتماثلي  $\nu_3$

شكل (23): تغير حجم وشكل واتجاه إهليجي الاستقطابية للماء خلال أنماطه التذبذبية الثلاثة (في الوسط وضع الاتزان وعلى الجانبين الأيمن والأيسر النهايتين القصوتين لكل ذبذبة).

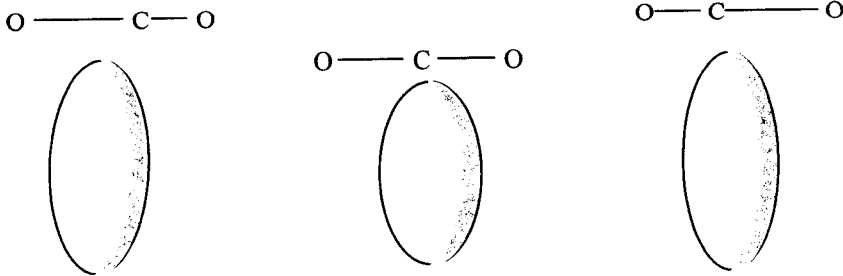
نعتبر الآن الجزيء الخطي ثلاثي الذرة  $\text{CO}_2$ ، الشكل (24) يوضح الأنماط التذبذبية الأساسية له  $\nu_3, \nu_2, \nu_1$ . كما يوضح أوضاع الجزيء وإهليجي الاستقطابية التقريبي له عند الاتزان وعند النهايتين القصوتين للإزاحة.



a - تردد المد التماثل  $\nu_1$



b - تردد الانحناء  $\nu_2$



c - تردد المد اللاتماثل  $\nu_3$

شكل (24): شكل إهليجي الاستقطابية لجزيء ثاني أكسيد الكربون خلال أنماطه التذبذبية.

1- في حالة ذبذبة المد التماثلية  $u_1$  يتغير حجم الجزيء وتتغير في نفس الوقت العناصر القطرية ( $\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$ )، إذا فهذه الذبذبة تكون من نوع رامن نشطة.

2- ويمكن التفكير في أن الذبذبتين  $u_2, u_3$  تكونان من نوع رامن نشطة أيضا، إلا أن هذا غير صحيح لأن كلا من الذبذبتين ليست من نوع رامن نشطة. بالرغم من أن حجم الإهليجي يتغير أثناء التذبذب  $u_3$  إلا أن شكل وحجم هذا الإهليجي متساوي تماما عند النهائيتين القصوتين ( $-q$  &  $+q$ ) للتذبذب  $u_3$  لثنائي أكسيد الكربون، لذلك فإن الذبذبة  $u_3$  لثنائي أكسيد الكربون ليست من نوع رامن نشطة، إذا أخذنا في الاعتبار الإزاحات الصغيرة حيث إنه في حالة الإزاحات الصغيرة لا يتغير حجم وشكل الإهليجي.

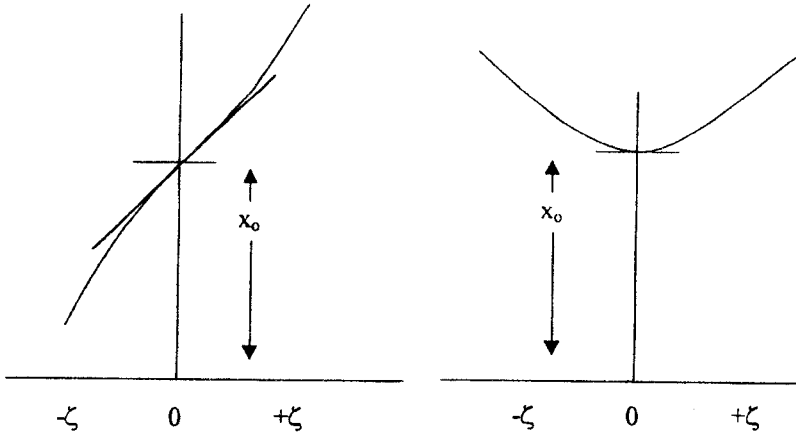
3- في حالة  $u_2$  شكل الإهليجي عند الوضعين النهائيين يشبه الكرة. على أية حال حجم وشكل إهليجي عند ( $-q$  &  $+q$ ) متساوي تماما، إذا فهذه الذبذبة ليست من نوع رامن نشطة أيضا مثل  $u_3$ .

يتضح من المثالين السابقين أن تعريف نشاط رامن الذي ينص على "يكون التذبذب من نوع رامن نشطا إذا تغير حجم وشكل واتجاهية إهليجي الاستقطابية أثناء التذبذب" لا يعد كاملا، فقد يكون التذبذب من نوع رامن غير نشط إذا بقى شكل وحجم إهليجي الاستقطابية متساويا عند النهائيتين القصوتين للإزاحة ( $-q$  &  $+q$ ).

ويمكن مناقشة المثال السابق لثنائي أكسيد الكربون بطريقة أكثر وضوحا على أساس تغير الاستقطابية مع بعض محاور الإزاحة والتي تأخذ عادة الرمز  $\gamma$  أي أنه في حالة حركة المد فإن  $\gamma$  تقيس تمدد (موجب) أو انكماش (سالبة) الرابطة المعنية. وفي حالة ذبذبة الانحناء تقيس  $\gamma$  إزاحة زاوية الرابطة عن قيمتها في وضع الاتزان، وقيم  $\gamma$  الموجبة و السالبة ترجع إلى اتجاهات الإزاحة المضادة.

نأخذ أولاً ذبذبة المد التماثلية  $v_1$ ، إذا كانت  $\alpha_0$  هي قيمة الاستقطابية عند موضع الاتزان (في مركز الرسم شكل 24) عندما تتمدد الروابط ( $\zeta$  موجب) تزداد قيمة  $\alpha$ ، عندما تنكمش الروابط ( $\zeta$  سالب) تقل قيمة  $\alpha$ ، و بالنسبة للشكل (25) سنأخذ في الاعتبار فقط الإزاحات الصغيرة، فنجد أنه بالقرب من موضع الاتزان ( $\zeta=0$ ) يكون للمنحنى ميل واضح يساوى  $\delta \alpha / \delta \zeta \neq 0$  عند  $\zeta=0$ . أي أنه في حالة الإزاحات الصغيرة تسبب الحركة تغيراً في قيمة  $\alpha$ ، لذلك فإن هذه الذبذبة  $v_1$  تكون من نوع رامن نشطة حسب قانون الانتقاء الذي ينص على "لكي تكون الذبذبة من نوع رامن نشطة يجب أن يحدث تغير في الاستقطابية أثناء التذبذب".

إذا أخذنا في الاعتبار ذبذبة الانحناء  $v_2$  الشكل (24)، يمكن أن نعتبر  $\zeta$  موجبة عندما تكون إزاحة ذرات الأكسجين إلى أعلى وأنها سالبة في حالة الإزاحة إلى أسفل. ونرسم  $\alpha$  مقابل  $\zeta$  كما في شكل (25) مع  $\alpha = \alpha_0$  عندما  $\zeta = \zeta_0$ .



شكل (25): تغير الاستقطابية مع المحور  $\zeta$  خلال الذبذبتين  $v_1$  و  $v_2$ .



في حالة الإزاحات الصغيرة  $\zeta \delta a / \delta = 0$ ، من ذلك نجد أنه في حالة الإزاحات الصغيرة لا يحدث تغير في الاستقطابية، وطبقا لذلك لا تكون ذبذبة الانحناء  $v_2$  لثاني أكسيد الكربون من نوع رامان نشطة وإذا طبقنا هذه المناقشة على جزيء الماء نجد أنه في حالة جميع الذبذبات  $v_1, v_2, v_3 \neq 0$   $\zeta \delta a / \delta$  ولذلك فإن هذه الذبذبات تكون من نوع رامان نشطة.

### 16:1 قاعدة الاستثناء المتبادل: Rule of Mutual Exclusion

لاحظنا في حالة ثاني أكسيد الكربون أن الذبذبة  $v_1$  المتماثلة بالنسبة لمركز التماثل هي من نوع رامان نشطة وليست من نوع تحت الحمراء نشطة، بينما تكون الذبذبتان غير المتماثلتين بالنسبة لمركز التماثل ( $v_2, v_3$ ) من نوع تحت الحمراء نشطة وليست رامان نشطة. في الجزيئات متعددة الذرات التي تمتلك مركزاً للتماثل تكون الذبذبات المتماثلة بالنسبة لمركز التماثل من نوع رامان نشطة وليست من نوع تحت الحمراء نشطة، وبالنسبة للذبذبات غير المتماثلة بالنسبة لمركز التماثل تكون من نوع تحت الحمراء نشطة وليست من نوع رامان نشطة، وتسمى هذه القاعدة بقاعدة الاستثناء المتبادل. هذه القاعدة تطبق على كل الجزيئات التي تمتلك مركزاً للتماثل. ينبغي أن نلاحظ هنا أنه في الجزيئات المتعددة الذرات التي تمتلك عدداً من عناصر التماثل فضلاً عن مركز التماثل، أن الذبذبات التي يجب أن تكون نشطة حسب هذه القاعدة قد لا تكون من الضروري نشطة بسبب وجود عناصر تماثل أخرى. والجدول يوضح نشاط رامان وتحت الحمراء لجزيء  $CO_2$ .

|             |         |                                   |
|-------------|---------|-----------------------------------|
| تحت الحمراء | رامان   | نمط التذبذب                       |
| غير نشط     | نشط     | تمدد متماثل (U <sub>1</sub> )     |
| نشط         | غير نشط | انحناء (U <sub>2</sub> )          |
| نشط         | غير نشط | تمدد غير متماثل (U <sub>3</sub> ) |

### 17:1 نسبة منع الاستقطاب Depolarization Ratio

نسبة منع الاستقطاب لأشرطة رامان تعطي معلومات قيمة ومفيدة عن تماثل الذبذبة وذلك يساعد على تصنيف الأشرطة. هناك خاصيتان ثابتتان (بصرف النظر عن اتجاهية الجزيء) لمتد الاستقطابية وهما:

أ- القيمة المتوسطة  $\bar{\alpha}$  The mean value

ب- تباين الخواص  $\gamma$  The Anisotropy

وتعطي القيمة المتوسطة من العلاقة

$$\bar{\alpha} = 1/3 (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})$$

وتكتب خاصية تباين الخواص كما يلي:

$$\gamma = 1/2 [(\alpha_{yy} - \alpha_{xx})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{xx} - \alpha_{zz})^2 + 6(\alpha_{yz}^2 + \alpha_{zx}^2 + \alpha_{xy}^2)]$$

إحدى نتائج ممتد الاستقطابية المتماثل هي حدوث تشتت تلقائي للضوء له خواص اتجاهية وهذه الخواص يمكن التعبير عنها بدلالة متوسط ممتد التشتت Average Scattering Tensor، ويكتب متوسط ممتد التشتت كما يلي:

$$\overline{\alpha_{ij}^2} = \overline{\alpha_{XX}^2} = \overline{\alpha_{YY}^2} = \overline{\alpha_{ZZ}^2} = 1/45(\alpha^2 + 4\gamma^2)$$

$$\overline{\alpha_{ij}^2} = \overline{\alpha_{XY}^2} = \overline{\alpha_{XZ}^2} = \overline{\alpha_{YZ}^2} = 1/15\gamma^2$$

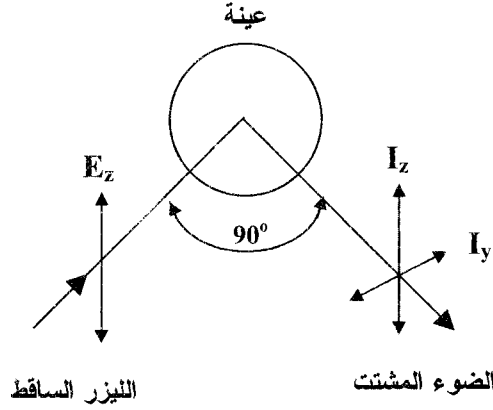
ويمكن تمييز نوعين من التشتت الاتجاهي:

### 1- تشتت موحد الخواص Isotropic Scatter

وهذا تحكمه عناصر  $\overline{\alpha_{ij}^2}$  ويتشتت من ثنائيات الأقطاب المتجهة في نفس اتجاه متجه المجال الكهربائي لشعاع الإثارة.

### 2- تشتت متباين الخواص Anisotropic Scatter

وتحكمه عناصر  $\overline{\alpha_{ij}^2}$  ويتشتت من ثنائيات الأقطاب المتجهة في المستوى العمودي على متجه المجال الكهربائي لشعاع الإثارة. يشاهد الضوء المشتت عادة في الاتجاه العمودي على الشعاع الساقط كما في الشكل (26) ويلاحظ إنه في مطيافية رامان تشع العينة بشعاع ليزر مركز في المنطقة المرئية وفوق البنفسجية أو تحت الحمراء القريبة، وشدة الضوء المشتت تتناسب مع مربع عزم ثنائي القطب. المستحث. وبالنسبة للتشتت موحد الخواص  $I_z$  والتشتت متباين الخواص  $I_y$  يمكن كتابة:



شكل (26): هندسة التشتت  $90^\circ$ .

$$I_z = K \overline{\alpha_{ij}^2} E_z^2$$

$$I_y = K \overline{\alpha_{ij}^2} E_z^2$$

والنسبة بين شدتي التشتت متباين الخواص والتشتت موحد الخواص يطلق عليها نسبة منع الاستقطاب Depolarization Ratio وهي ذات قيمة مهمة جدا. ونحصل من هذه النسبة على:

$$\rho_p = I_y / I_z = \overline{\alpha_{ij}^2} / \overline{\alpha_{ii}^2} = \frac{1/15\gamma^2}{1/45(45\alpha^2 + 4\gamma^2)} = \frac{3\gamma^2}{45\alpha^2 + 4\gamma^2}$$

وتعطي نسبة منع الاستقطاب معلومات قيمة عن تماثل الذبذبة. الشكل يبين نظاما يستخدم لقياس نسبة منع الاستقطاب. يشعع الجزيء الموضوع عند نقطة الأصل من الاتجاه Y بضوء مستقطب استوائيا

ويتذبذب متجه المجال الكهربائي له في الاتجاه  $Z_Z$ ,  $(E_Z)$  ويشاهد الضوء المشتت في الاتجاه  $X$  وتقاس الشدتين  $I_Y$ ,  $I_Z$  في الاتجاهين  $Y$ ,  $Z$  بواسطة محلل. وتعرف نسبة منع الاستقطاب المقاسة بالضوء المستقطب من المعادلة

$$\rho_p = I_{\perp}(y) / I_{\parallel}(z)$$

إذا كانت  $\alpha$  تساوى صفراً في المعادلة

$$\rho_p = 3\gamma^2 / (45\alpha^2 + 4\gamma^2)$$

للذبذبات غير المتماثلة كلياً فإن

$$\rho_p = 3 / 4$$

يقال لخطوط رامان من هذا النوع إنها غير مستقطبة. ومن ناحية أخرى،  $\alpha$  لا تساوى صفراً في حالة الذبذبات المتماثلة كلياً وعندئذ تأخذ  $\rho_p$  المدى  $0 < \rho_p < 3/4$  ويقال لخطوط رامان إنها مستقطبة. وبذلك يمكن التمييز بين الذبذبات المتماثلة كلياً والذبذبات غير المتماثلة كلياً من نسبة منع الاستقطاب.

## 18:1 شدات رامان Raman Intensities

يمكن استخدام نظرية الاستقطابية لبلاكزك Placzek Polarizability Theory لحساب شدة رامان. يعبر عن الشدة الكلية لشريط ستوكس رامان ذي تردد الإزاحة  $\nu$  والمشتت على زاوية مجسمة  $4\pi$  بواسطة جزئيء موجه عشوائيا والمثار بالأشعة الكهرومغناطيسية من المستوى الابتدائي  $m$  إلى المستوى النهائي  $n$  بالعلاقة التالية:

$$I_{mn} = \text{Constant} \times I_0 ((\nu_0 - \nu)^4 \sum_{ij} (\alpha_{ij})_{mn})^2 \quad (1.61)$$

حيث  $I_0$  هي الشدة الساقطة و  $\alpha_{ij}$  تمثل مكونات ممتد الاستقطابية Polarizability Tensor المصاحب للانتقال  $m - n$ ، ويمكن تمديد مكونات  $\alpha_{ij}$  كدالة للإحداثي التذبذبي  $(Q_{mn})$  في سلسلة تايلور Tylor Series كما يلي:

$$[\alpha_{ij}]_{mn} = \alpha_o \int \gamma_m \gamma_n dt + \delta\alpha/\delta Q_{mn} \int \gamma^* Q_{mn} \gamma_n dt \quad (1.62)$$

والحد الأول يمثل تشتت رايلي والثاني يمثل تشتت رامان. إذا أضفنا الحد الثاني إلى المعادلة (1.61) نحصل على الصيغة التالية للشدة الناتجة عن عدد  $N$  من الجزيئات:

$$I_{mn} = \text{Constant} \times hI_0 N (\nu_o - \nu)^4 / \mu\nu (1 - e^{-h\nu/KT}) \sum_{ij} (\delta\alpha_{ij}/\delta Q)^2 \quad (1.63)$$

إذا أجرينا التجميع  $\Sigma$  على  $ij$  وباستخدام المعادلتين

$$\overline{\alpha_{ii}^2} = 1/45 [45 \overline{\alpha^2} + 4\gamma^2]$$

$$\overline{\alpha_{ij}^2} = 1/15 \gamma^2$$

مع إحلال الثابت  $K$  محل جميع الثوابت نحصل على

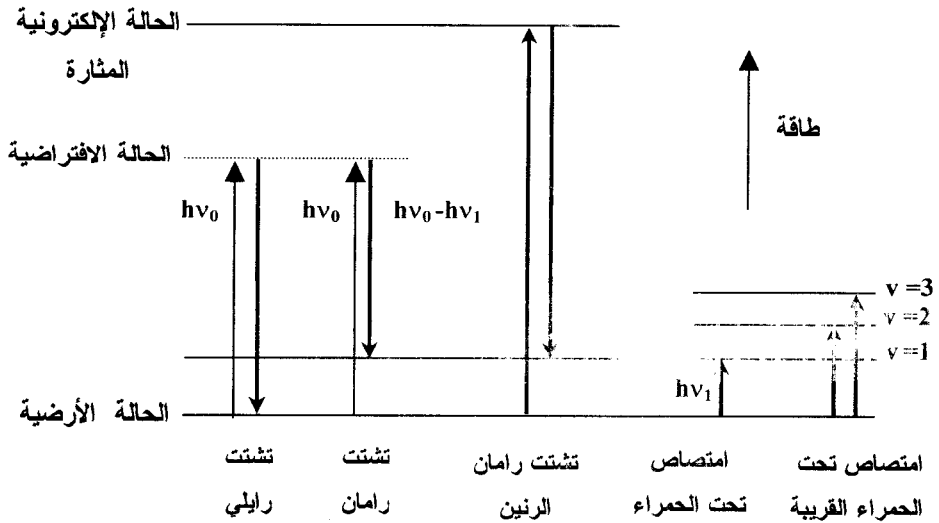
$$I_{mn} = KI_0 N (\nu_o - \nu)^4 / (\mu\nu (1 - e^{-h\nu/KT}) \times (45\overline{\alpha^2} + 7\gamma^2)) \quad (1.64)$$

حيث  $\mu$  هي الكتلة المختزلة للمتذبذب.

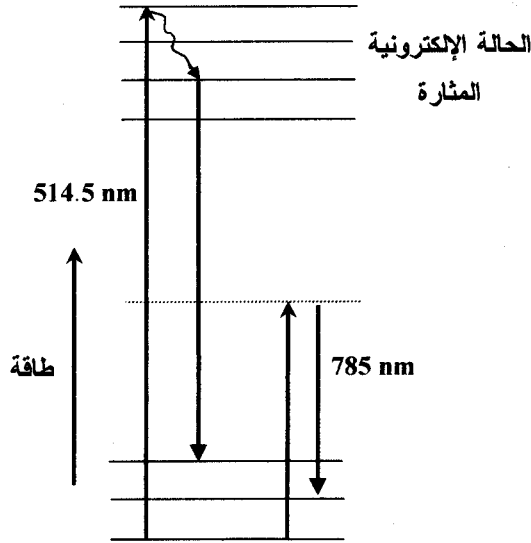
## 19:1 تشتت رامان الرنين Resonance Raman Scattering

يحدث تشتت رامان الرنين عندما تكون طاقة الفوتونات الساقطة على العينة (طاقة خط الإثارة) مطابقة لطاقة انتقال إلكتروني لمجموعة كروموفور معينة Chromophoric Group في الجزيء (شكل 27). الحالة الإلكترونية

الديقية المثارة الناتجة، عمرها طويل Long-Lived مقارنة بالحالة الافتراضية Short-Lived Virtual State ينتج عن ذلك تداخل بين أشكال الموجة التذبذبية للحالتين الأرضية والمثارة، وتتكون منطقة متصلة من الطيف التذبذبي Continuum ويؤدي ذلك إلى تقوية شدة أشرطة رامان للأمام التذبذبية المصاحبة للحالة الإلكترونية المثارة للكروموفور. ويستخدم التعبير قبل الرنين Pre-Resonance عندما تقترب طاقة خط الإثارة من طاقة الحالة الإلكترونية المثارة، يحدث تفلور الرنين عندما يثار الجزيء لمستوى منفصل من الحالة الإلكترونية المثارة. ويظهر طيف التفلور عندما ينحل الجزيء في الحالة المثارة إلى مستوى تذبذبي أوطاً بالانتقال غير المشع وبعدئذ ينبعث الإشعاع شكل (28).



شكل(27): انتقالات تششت رايلى وتششت رامان وتششت رامان الرنين.



شكل (28): انتقالات التفلور.

وقد ذكرنا من قبل أن شدة رامان تعطى من المعادلة

$$I_{mn} = \text{Constant } I_0 (\nu_o - \nu)^4 \sum_{ij} [ (\alpha_{ij})_{mn} ]^2$$

حيث  $I_0$  الشدة الساقطة،  $\alpha_{ij}$  يمثل مركبات ممتد الاستقطابية المرتبطة بالانتقال  $n \rightarrow m$ . ويمكن التعبير عن ممتد الاستقطابية (كمية الاستقطابية المتجهة) بالمعادلة التالية والتي تحتوى على الحالات الإلكترونية للجزيء:

$$(\alpha_{ij})_{mn} = 1/h \sum_e [(M_{me}M_{en} / \nu_{em} - \nu_o + i\Gamma_e) + (M_{me}M_{en} / \nu_{en} + \nu_o + i\Gamma_e)] \quad (1.65)$$

حيث  $\nu_{em}$ ،  $\nu_{en}$  الترددات المقابلة لفروق الطاقة بين الانتقالات الإلكترونية و  $h$  ثابت بلانك، و  $M_{me}$  ... إلخ هي عزوم الانتقال الكهربائي Electric Transition



Moments و  $\Gamma_e$  عرض نطاق الحالة eth و  $i\Gamma_e$  يطلق عليه ثابت الخمود. في تشتت رامان الاعتيادي نختار  $\nu_0$  بحيث إن  $\nu_0 \ll \nu_{em}$  أي أن طاقة الحزمة الساقطة تكون أصغر بكثير من طاقة الانتقال الإلكتروني. وتحت هذه الشروط شدة رامان تتناسب مع  $(\nu_0 - \nu_{mn})^4$ . وكلما تقترب  $\nu_0$  من  $\nu_{em}$  فإن مقام الحد الأول من المعادلة السابقة يصبح صغيرا جدا. وهذا الحد (حد الرنين) يصبح كبيرا لدرجة أن تزداد قيمة شدة شريط رامان عند  $(\nu_0 - \nu_{mn})$  زيادة كبيرة جدا. وتعرف هذه الظاهرة بتشتت رنين رامان (RR) شكل (27).

هناك دراسة عن العلاقة بين مقدار التقوية وطبيعة الأماط التذبذبية. ويطلق على العلاقة بين شدة رامان وطول موجة ليزر الإثارة بر وفييل الإثارة Excitation Profile. وهذه البروفيلات تعطي معلومات قيمة ومهمة عن الحالات الإلكترونية المثارة، وأيضا، عن تماثل الذبذبات الجزيئية، وتظهر أقصى شدة لخطوط رامان عند حالات الرنين.

## 20:1 أطياف رامان التذبذبية Vibrational Raman Spectroscopy

يمكن التعبير عن طاقة (بمقلوب السنتمتر) كل نمط تذبذبي في طيف رامان بالمعادلة التالية:

$$\varepsilon = \bar{\nu}_e [v+1/2] - \bar{\nu}_e X_e [v+1/2]^2 \text{cm}^{-1}$$

حيث  $\bar{\nu}_e$  هي تردد الذبذبة معبرا عنه بالعدد الموجي،  $X_e$  ثابت اللاتوافق، وهذه القيمة هي نفسها التي أشرنا إليها في أطياف الأشعة تحت الحمراء. ويعتبر هذا التعبير عاما بصرف النظر عن شكل الجزيء أو طبيعة الذبذبة. كما أن قانون الانتقاء عام

$$\Delta v = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$$

وهو نفس قانون الانتقاء في حالة طيف الأشعة تحت الحمراء، حيث إن

احتمال

$$\Delta v = \pm 2, \pm 3, \pm 4$$

يتناقص بسرعة كبيرة.

وبتطبيق قاعدة الانتقاء على معادلة الطاقة السابقة، نحصل على:

1- في حالة الانتقال الأساسي

$$v=0 \rightarrow v=1$$

$$\Delta \epsilon_f = \bar{\nu}_e [1 - 2X_e] \text{ cm}^{-1}$$

الرمز f يعنى أساسى Fundamental.

2- الانتقال المضاعف الأول First overtone

$$v=1 \rightarrow v=2$$

$$\Delta \epsilon_o = 2 \bar{\nu}_e [1 - 3X_e] \text{ cm}^{-1}$$

o تعنى المضاعف Overtone.

3- انتقال الشريط الساخن Hot band

$$v=1 \rightarrow v=2$$

$$\Delta \epsilon_h = \bar{\nu}_e [1 - 4X_e]$$

h تعنى الساخن hot.

وبما أن تشتت رامان ضعيف بطبيعته، فيمكن إهمال أشرطة المضاعف الأول وكذلك الشريط الساخن، ويركز فقط على التذبذب الأساسي. ويعبر عن العدد الموجي

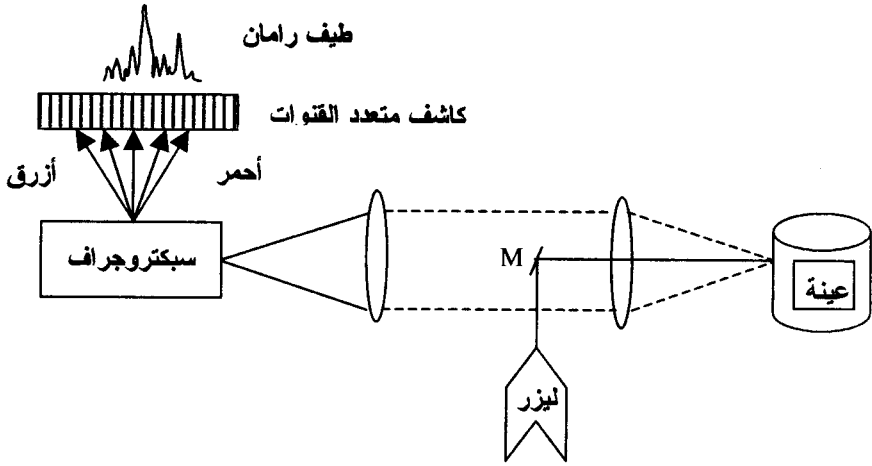
$$\bar{\nu}_f = \bar{\nu}_0 \pm \Delta \varepsilon_f$$

$\bar{\nu}_0$  تردد خط الإشارة والإشارة السالبة تشير إلى خطوط ستوكس والإشارة الموجبة إلى خطوط ستوكس المضاد. وكما ذكرنا سابقا فإن خطوط ستوكس المضاد تكون ضعيفة الشدة عند درجة الحرارة الاعتيادية.

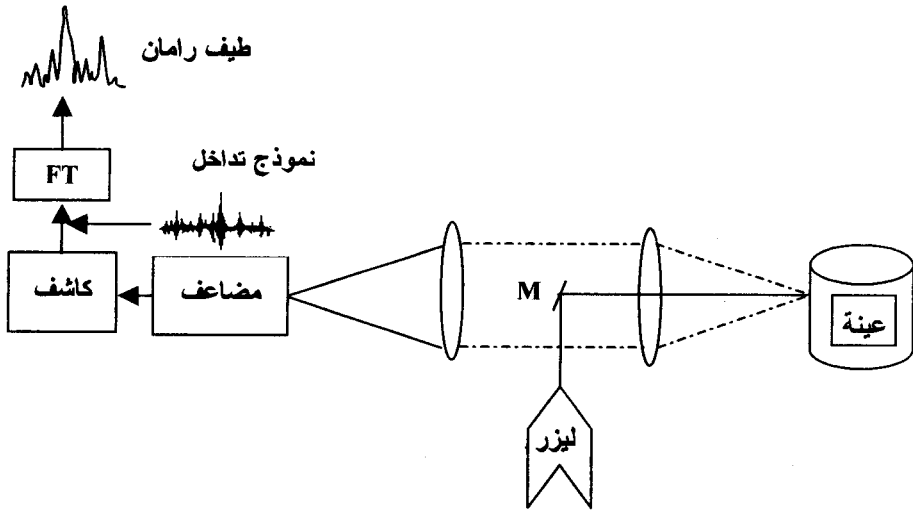
## مطياف رامان Raman Spectrometer

### 1:2 مقدمة Introduction

يوجد في الوقت الحاضر تصميمان مختلفان لمطياف رامان، أحد التصميمين يستخدم نظام التفريق Dispersing System، ويطلق على المطياف، المطياف المفرق Dispersive Raman Spectrometer والآخر يستخدم مقياس التداخل Interferometer ويطلق عليه المطياف غير المفرق Nondispersive Raman Spectrometer أو مطياف تحويل فوريير FT-Raman Spectrometer. والعمل الأساسي لكل منهما هو رسم شدة رامان (الفوتونات /ثانية) مقابل إزاحة رامان (بمقلوب السنتمتر) Raman Shift والمصدر الضوئي أو مصدر الإثارة في كل منهما هو الليزر، لكن الطول الموجي لليزر المستخدم في كل منهما يختلف. وحتى عام 1986م كان المطياف المفرق هو المعروف والمستخدم في قياسات رامان و منذ ذلك الوقت وبعد أن أصبح الطول الموجي لليزر أطول من حوالي  $1.0 \mu\text{m}$  أو حوالي  $1000 \text{ nm}$ ، بدأ استخدام مطياف رامان بتحويل فوريير كبديل لمطياف رامان المفرق. والجدير بالذكر أن كلا من المطيافين مصمم على أساس استخدام الميكروسكوب (المجهر) والألياف البصرية كما أن أنماط العينات والملحقات الخاصة بها تصلح للقياسات في كل من النوعين من المطياف.



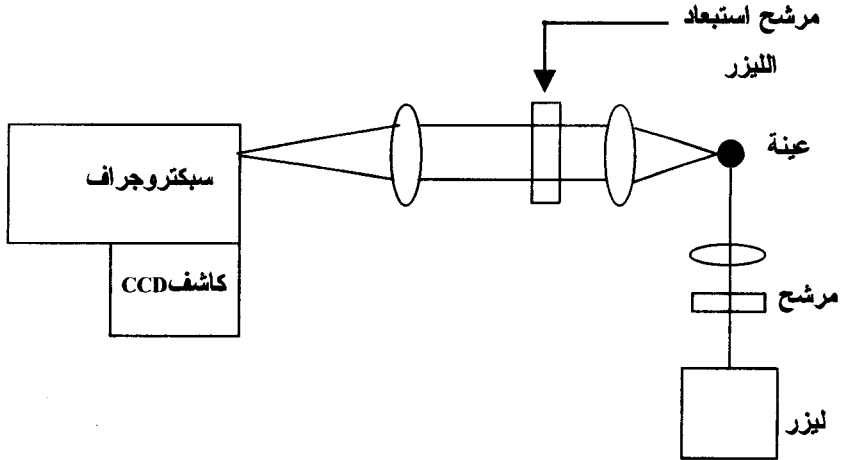
شكل (30): رسم تخطيطي للوحدات الأساسية لمطياف رامان المفرق.



شكل (31): رسم تخطيطي للوحدات الأساسية لمطياف رامان بتحويل فوريير.

يتكون مطياف رامان المفرق من الوحدات الأساسية التالية الشكل (32):

- 1- مصدر الضوء (ليزر) Source(Laser)
  - 2- محلل يفصل إشارات رامان إلى مكوناتها من الأطوال الموجية Monochromator
  - 3- وحدة تجميع بصرية لتجميع فوتونات رامان المشتتة Collection Optics
  - 4- كاشف Detector
- لكشف الفوتونات عند الأطوال الموجية المختلفة أينما كانت الإشارات الناتجة عن العينة وإعطاء خارجا يكون مقياسا للشدة النسبية للإشارات عند هذه الأطوال الموجية المختلفة.
- 5- وحدة حاسب للحصول على الاستخدام الأمثل للفوتونات المجمعَة و لتخزين وإظهار الأطياف.



شكل (32): رسم تخطيطي لمطياف رامان المفرق.

## 1- مصدر الضوء (ليزر) Source of Light

لاشك أن الليزر في أشكاله المختلفة هو المصدر الوحيد للإثارة الشائعة في مطياف رامان. وتنقسم أشعة الليزر إلى نوعين من حيث طبيعتهما:

### 1- الموجة المستمرة ( CW ) Continuous Wave

### 2- الليزر النبضي Pulsed Laser

وأشعة الليزر قد تكون في منطقة الطيف المرئي أو الأشعة تحت الحمراء في مناطقها القريبة، و الوسطى و البعيدة، ومنطقة الأشعة فوق البنفسجية.

ليزر الموجة المستمرة يعطى مصدرا مستمرا من الفوتونات، لذا فهو الليزر الذي يستخدم في الوقت الحاضر على نطاق أوسع في أطياف رامان. جدول (3) يبين أنواع ليزر الموجة المستمرة (CW) المستخدمة في مطياف رامان.

جدول(3): أنواع ليزرات الموجة المستمرة (CW) المستخدمة في مطياف رامان.

| النوع                        | الطول الموجي ( nm )     | القدرة   |
|------------------------------|-------------------------|----------|
| 1- هيليوم-نيون He-Ne         | 632.8                   | 5-100mW  |
| 2- الأرجون Ar <sup>+</sup>   | 488.0, 514.5            | 5-50 mW  |
| أرجون مبرد بالهواء           | 351.0                   | 0.1-10 W |
| أرجون مبرد بالماء            | 244,257,229             | 15-200mW |
| أرجون مضاعف التردد           |                         |          |
| 3- الكريبتون Kr <sup>+</sup> | 413.1<br>647.1<br>752.5 | 0.1-4W   |

|          |         |                                       |
|----------|---------|---------------------------------------|
| 0.1-10 W | 1064    | 4-نيودينيوم ياج Nd:YAG                |
| 0.05-5 W | 532.0   | نيودينيوم ياج Nd :YAG<br>مضاعف التردد |
| 0.01-1W  | 670-865 | 5-الدايود Diode                       |

## ليزرات الموجة المستمرة (CW) Continuous Wave

### ليزرات هيليوم نيون Lasers He-Ne

في البداية كان ليزر هيليوم - نيون هو أكثر الليزرات رواجاً وأوسعها انتشاراً وكان يستخدم على نطاق واسع في مطيافية رامان، وقد ساهم إلي حد كبير في تطوير مطيافية رامان كأداة للتحاليل. وليزرات He-Ne مطلوبة حتى الآن لتطبيقات رامان التي تتطلب قدرة منخفضة تقابل الطول الموجي لخارج هذا الليزر 632.8 nm. ومن أهم مميزاته: العمر الطويل، دقة التردد، رخص السعر، المتانة وصغر الحجم، ذلك عندما تكون القدرة المنخفضة هي المطلوبة. وعموماً إمكانية حدوث تفلور تقل مع زيادة الطول الموجي لليزر. وهذا الليزر اختيار جيد في التطبيقات التي تحتاج إلى قدرة منخفضة والتي لا يكون فيها احتمال لحدوث تفلور، مثل التحاليل الروتينية للتعرف على المركبات النقية والسوائل المركزة. ويبرد الليزر بالهواء، ويعمل بقدرة كهربائية 110V، ومدى القدرة الضوئية للخارج من 0.5 mw إلى 100 nm عند الخط 632.8 . وقدرة الخرج أعلى من 50 mw تعتبر ضخمة جداً وليست عملية في الاستخدامات الروتينية. وعرض خط الخرج ضيق بقدر مناسب لمعظم تطبيقات رامان. وينتج عن ليزر He-Ne خطوط انبعاث ذرى متنوعة يجب ترشيحها قبل وصولها إلي العينة.



## ليزرات الغازات الأيونية Ion Gas Lasers

### ليزرات الأيون بالتبريد المائي Water Cooled Ion Lasers

بالرغم من مميزات ليزرات He-Ne المذكورة في البند السابق قد حل محلها ليزرات أيونات الأرجون والكربيتون الأكثر فاعلية. حتى بداية التسعينات كانت ليزرات أيون الأرجون والكربيتون هي الأكثر استخداما في مطيافية رامان واستمر استخدامها على نطاق واسع حتى ظهرت بدائل أقل في السعر وأقل في لوازم التشغيل مثل Nd:YAG المضاعف وليزر الداويد ويطلق على ليزرات الأرجون  $Ar^+$  والكربيتون  $Kr^+$ ، على وجه العموم، ليزرات الأيون لأن الصنف المسئول عن الليزر هو  $Ar^+$  أو  $Kr^+$  أحادي التأين singly ionized  $Ar^+$  or  $Kr^+$ .

إن شيوع استخدام ليزرات الأيون في مطيافية رامان وفي الاستخدامات الأخرى سببه قدرة الخرج العالية وتنوع ترددات الخرج وعمرها الطويل نسبيا. الطول الموجي الخارج يكون مستقرا جدا ويعرف بدقته.

هذه الليزرات تعطى سلسلة من الخطوط كل منها يمكن استخدامه مستقلا، وتلك الخطوط مدونة بالجدول رقم ( 4 )، بعض هذه الخطوط وخصوصا في منطقة الأشعة فوق البنفسجية القريبة من الطيف هي فقط التي لها شدة مفيدة من وجهة القدرة الأعلى. عموما ليزرات الأرجون لها قيمة عظيمة في الدراسات التي تتطلب الإثارة الزرقاء أو الخضراء بينما ليزرات الكربيتون لها قيمة أعظم في الدراسات التي ينبغي فيها استخدام المنطقة الحمراء والصفراء من الطيف. في حالة عدم الحاجة إلى طول موجي معين فإن ليزرات الأرجون تكون هي الأكثر فائدة، وإذا كان التمويل محدودا يكون عادة هو الاختيار الأفضل، ذلك لأن له قدرة أعلى من قدرة ليزر الكربيتون، ويعطي نطاقا عريضا من الخطوط دون الحاجة لتغيير بصريات الليزر. وهذه العوامل تجعل ليزر

الأرجون أسهل النوعين لمن ليس لديه خبرة في الاستخدام، وبشكل عام فعمره الافتراضي أطول من عمر ليزر الكريبتون.

وهناك عوامل أخرى تؤخذ في الاعتبار فمثلاً: إذا كانت المادة المراد تحليلها تظهر فلورة واضحة وهذه الفلورة تكون في الغالب شديدة إلى حد أنها يمكن أن تطمس إشارات رامن Raman Signals في هذه الحالة، يمكن تقليل هذه الفلورة للحصول على الطيف بصورة كبيرة باستخدام الإثارة الحمراء ولهذا السبب تكون خطوط  $752.5 \text{ nm}$ ،  $n \text{ m}$  799.3 من ليزر الكريبتون مفيدة. وبالمثل تكون هذه الأطوال الموجية الأخيرة مفيدة أيضاً إذا كانت العينة تحت الفحص قابلة للتحلل الفوتونى أو التلف الحراري نتيجة لامتنصاص الأطوال الموجية لخطوط الليزر المستخدمة للحصول على طيف رامن، وهذا يكون أقل احتمالاً في حالة الطاقة المنخفضة للإثارة الحمراء. وفي حالة وجود أكثر من مطياف لتحليل رامن فإن  $25 \text{ m w}$  هيليوم - نيون ليزر يكون ذا قيمة أيضاً بسبب سهولة استخدامه وحمله. والمدى الواسع من خطوط ليزرات الأرجون والكريبتون معالاه أهمية خاصة إذا كان العمل المطلوب يتضمن دراسة رامن الرنين حيث يكون من المفيد وجود مدى واسع من الأطوال الموجية بقدر الإمكان. وبشكل عام قدرة الليزر يجب أن تكون عالية بقدر الإمكان لعدة أسباب:

1 - تقل قدرة الليزر بالتقدم وبعد ثلاث أو أربع سنوات من الاستخدام يتوقع أن تنخفض قدرته إلى نصف قدرة الخرج الابتدائي.

2- إذا كان من الممكن الحصول على ليزر ذي قدرة عالية عندئذ يمكن بالتخطيط السليم لوضع الليزر و المطياف أمام مجزئ الحزمة الضوئية استخدام الليزر واستخدام مطيافين في نفس الوقت.

3- الليزر CW عالي القدرة يمكن استخدامه بالاشتراك In conjunction مع ليزر الصبغات للحصول على درجة عالية من الطول الموجي المتوالف و هذا

مطلب خاص لكي يتم العمل. يجب على أي حال أن نتذكر أن نبذل ليزر CW فقط بعد زمن قصير (بالضبط حوالي خمس سنوات).

مع تقدم نظام الكواشف متعددة القنوات أصبح ليزر الأرجون (CW) المبرد بالهواء ذا أهمية كبيرة. ويمكن حاليا الحصول عليه بقدرة حتى 100 mw (كل الخطوط).

ونوع آخر يختلف عن ليزرات CW هو ليزر Nd.YAG الذي لا يستخدم في مطياف رامان المفرق العادي، لأنه يعطى خرجا عند 1064 nm، خارج حدود مدى تشغيل نظام المحلل-الكاشف-العادي. وقد بدأ الآن إيجاد تطبيقات "على أي حال" في مجال أطياف رامان بتحويل فورير، وليزر (CW) YAG، يبرد بالهواء و الحفاظ عليه غير مكلف والقدرة الكهربائية لتشغيل ليزرات الأرجون و الكريبتون 208V أو 480V (Three Phase) وتبريد بالماء.

### ليزرات الأرجون والكريبتون المبردة بالهواء Air-Cooled Ion Laser

نظام الأرجون المبرد هوائيا يتجنب الحاجة إلى التبريد بالماء لكن مع تخفيض كبير في القدرة. معظم ليزرات الأرجون المبردة هوائيا تعمل عند قدرة 110 فولط أو 208 فولط أحادي الطور وقدرة الخرج الكلية تكون أقل أو تساوى 100mw القدرة المتاحة فى الخطوط 488 أو 514.5 nm. ليزرات الأرجون المبردة هوائيا تكون عادة أقل تكلفة من ليزرات Nd.YAG المضاعفة ولكن قدرتها المنخفضة تجعل دورها هامشي في كثير من تطبيقات مطيافية رامان.

يمكن الحصول على خرج ليزري Laser OutPut في المنطقة فوق البنفسجية من ليزرات  $Ar^+$  أو  $Kr^+$  مع بعض التعديلات البسيطة نسبيا، والجدول (5) يوضح سلسلة من خطوط الخرج فوق البنفسجي.

جدول(4): الأطوال الموجية وقدرة ليزرات الأيون في المنطقة المرئية.

| الكريبتون $Kr^+$ |                   | الأرجون $Ar^+$ |                   |
|------------------|-------------------|----------------|-------------------|
| القدرة W         | الطول الموجي nm   | القدرة W       | الطول الموجي nm   |
| 0.03             | 799.3 تحت الحمراء | 0.48           | 514.5 أخضر        |
| 0.10             | 752.5 تحت الحمراء | 2.40           | 501.7 أخضر        |
| 1.15             | 676.4 أحمر        | 0.72           | 496.5 أزرق-أخضر   |
| 0.80             | 647.1 أحمر        | 1.80           | 488.0 أزرق        |
| 0.15             | 568.2 أصفر        | 0.72           | 476.5 أزرق        |
| 0.20             | 530.9 أخضر-أصفر   | 0.24           | 472.7 أزرق        |
| 0.07             | 520.8 أخضر-أصفر   | 0.18           | 465.8 أزرق        |
| 0.03             | 482.5 أزرق        | 0.42           | 457.9 أزرق-بنفسجي |
| 0.05             | 476.5 أزرق        | 0.14           | 454.5 أزرق-بنفسجي |
| 0.05             | 468.0 أزرق        |                |                   |
| 0.275            | 415.4 بنفسجي      |                |                   |
| 0.30             | 413.1 بنفسجي      |                |                   |
| 0.20             | 406.7 بنفسجي      |                |                   |

جدول (5): الأطوال الموجية وقدرة ليزرات الأيون في المنطقة فوق البنفسجية.

| الكريبتون $Kr^+$ |                 | الأرجون $Ar^+$ |                 |
|------------------|-----------------|----------------|-----------------|
| القدرة W         | الطول الموجي nm | القدرة W       | الطول الموجي nm |
| 2.0              | 337.5-356.4     | 3.0            | 351.6-385.8     |
|                  |                 | 5.0            | 333.6-363.8     |
|                  |                 | 0.60           | 245.4-305.5     |

يستخدم ليزر النبضات في مطيافية رامان في مجال الدراسات غير الخطية وذلك بسبب قدرته العالية. ويستخدم أيضا في مطيافية رامان العادية Conventional Raman Spectroscopy. والنظامان الشائع استخدامهما مبنيان على ليزر Pulse YAG أو إكسيمر ليزر Excimer Laser . وكلمة YAG تتكون من الحروف الأولى من Yttrium Aluminium Garnet ( $Y_3Al_5O_{12}$ ). وتوجد أنواع عديدة من ليزرات Nd:YAG تشمل ليزرات الموجة المستمرة (CW) وليزرات النبضة. وقدرة الخرج الأساسي لليزرات الموجة المستمرة تكون في حدود 10 واط أما قدرة ليزر النبضة تزيد عن  $10^9$  واط. نظام الياج يعتمد على الخرج الأساسي عند 1064 nm و خرج التردد المضاعف عند الطول الموجي 532 nm . وكلمة إكسيمر مشتقة من الكلمتين ( Excited Dimer). يستخدم الإكسيمر سلسلة من الأساسيات تعتمد على نوع الغاز المستخدم في منطقة الطيف فوق البنفسجي. ويستخدم كل من الليزرين بالاشتراك مع ليزرات الصبغة وسلسلة من بلورات مضاعفة التردد. وليزرات النبضة مطلوبة في حالة مطيافية رامان الرنين ومطيافية تقوية رامان بالسطح (SERS) لدراسة مدى واسع من المركبات أكثر من تلك التي يمكن دراستها باستخدام ليزرات الموجة المستمرة، علاوة على أن استخدام ليزرات النبضة يساعد على إخماد التفلور.

أنظمة ليزرات النبضة تعطي طاقة خرج عالية جداً، غالباً في حدود الميجاواط، ولكن أهم عيوبه الأساسية هي انخفاض معدل النبض وقصر زمن النبضة. ومعدل التكرار لأنظمة الياج هي 10 إلى 40 هيرتز وبالنسبة لنظام الإكسيمر حوالي 50 إلى 300 هيرتز، وفي كل حالة، فترة النبضة تكون تقريباً 10ns. هذا يعني أن الكاشف يتعرض لومضات

رامان لفترة أقصاها  $3\mu\text{S}$  في كل ثانية، ولكن في باقي الزمن يظل يبنى إشارات التشويش Noise Signal. ولتفادي هذا الوضع ينبغي اتخاذ اللازم لكي لا يعمل الكاشف إلا خلال فترة نبضة الليزر. وليزرات النبضة (الياج والإكسيمر) مكلفة جدا وأخطر بكثير من ليزرات الموجة المستمرة وتحتاج إلي مهارة عالية في التشغيل وعلى وجه الخصوص في حالة خرج الأشعة فوق البنفسجية لخطرهما الواضح الناجم عن قدرة الخرج العالية للفوتونات ذات الطاقة العالية حيث لا تستطيع العين رؤية الأشعة. ويمكن تصنيع ليزرات الياج أو الإكسيمر النبضية تستطيع إعطاء نبضات خرج في زمن أقل من بيكوثانية (IPS) ولكن مرة أخرى، هذه الليزرات تحتاج إلى خبرة عالية لكي تستمر في العمل. وأهم الحالات التي تستخدم فيها النبضات القصيرة هي الحالة المطلوب فيها التخلص من التفلور. يمكن الحصول على الأشعة تحت الحمراء البعيدة من ليزرات الأرجون والكربتون والأشعة تحت الحمراء القريبة من ليزرات الياج ذات الموجة المستمرة، والأشعة فوق البنفسجية من ليزرات الياج النبضية أو ليزرات الإكسيمر. يستعمل الليزر النبضي، في الوقت الحالي، في أطياف رامان في مجال دراسات رامان الرنين Resonance Raman وخصوصا للمركبات العطرية، حيث تكون ذات فائدة عظيمة في دراسة الهيدروكربونات والفينولات والأنظمة البيولوجية وكذلك في دراسة أسطح المعادن التي يمكن استخدامها في دراسة تقوية رامان بالسطح (SER).

### ليزرات أبخرة المعادن Metal Vapor Lasers

ذكرنا في البند السابق أن أحد عيوب أنظمة ليزرات النبضة الأساسية هو معدل التكرار المنخفض أي أن الكاشف يتعرض لإشارات رامان لمدة جزء صغير جدا من الزمن الكلي المأخوذ في تكوين الطيف، لذا يستخدم ليزر الموجة

المستمرة في معظم دراسات رامان. وإذا كان هناك حاجة إلى القدرة العالية تستخدم ليزرات أبخرة المعادن المبنية على النحاس أو الذهب و التي تعطى خرجا نبضيا بمعدل تكرار عديد من الكيلوهرتز (kHz)، وتعتبر شبيهة بليزرات الموجة المستمرة.

## ليزرات الصبغة Dye Lasers

توجد ثلاثة أنواع من ليزرات الصبغة: النوع الذي يضخ بليزرات الموجة المستمرة، والنوع الذي يضخ بليزرات النبضة، والنوع الثالث هو الذي يضخ بالمصباح الوميضي. وقدرة الخرج التي يمكن الحصول عليها في منطقة الطيف المرئي من ليزرات الصبغة التي تضخ بليزر الأرجون ذي الموجة المستمرة تكون كافية في دراسات رامان ولكن غير كافية لمضاعفة التردد. وليزرات الصبغة التي تضخ بالنظام النبضي تعطى قدرة تكون مناسبة لهذه الأغراض والقدرة العالية للنظام النبضي ينتج قدرة لليزرات الصبغة تكون مناسبة لهذه الأغراض وهذا يرجع لمدهم الكبير من الأطوال الموجية. وليزرات الصبغة تكون عموما ذات قيمة فقط إذا كان العمل المطلوب هو رامان الرنين.

وتعتبر الليزرات مصادر إثارة نموذجية في مطيافية رامان بسبب مميزات أشعة الليزر التالية:

1 - الخطوط المنفردة من ليزرات الموجة المستمرة CW الضخمة يمكن أن تعطى قدرة من 1-2 W وليزرات النبضة تعطى قدرات عالية في المدى 10-100 MW.

2 - حزم الليزر وحيدة الطول الموجي Monochromatic (عرض شريط ليزر  $Ar^+$  يساوى تقريبا  $0.1cm^{-1}$ ، وخطوط الليزر غير الأصلية تكون أضعف بكثير.

وهذه الخطوط يمكن استبعادها بسهولة باستخدام مرشحات أو محلل أمامي  
.Premonochromator

3 - أقطار حزم الليزر صغيرة في حدود (1-2mm) ويمكن تقليلها إلى أقل من حوالي 0.1mm بواسطة منظومة بسيطة من العدسات.

4 - حزم الليزر تستقطب استقطابًا خطيًا كليًا لذا فهي مثالية في قياسات نسبة منع الاستقطاب.

5- يمكن إنتاج الليزر في مدى واسع من الأطوال الموجية باستخدام ليزرات الدابود و أجهزة أخرى.

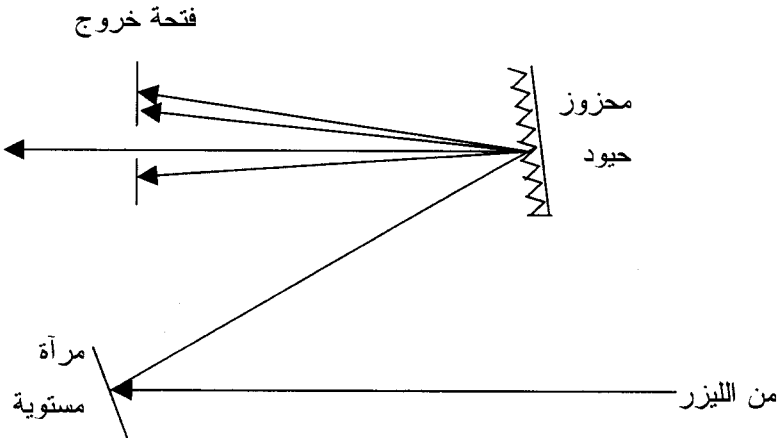
من الخصائص السابقة يمكن تركيز كل فيض الأشعة على عينة صغيرة وهذا يساعد على إجراء دراسات جيدة على البلورات حوالي ( $1 \text{ mm}^3$ ) والسوائل ( $1 \mu\text{L}$ ). في حالة ميكروسكوبية رامن تكون أقطار العينات في حدود  $2 \mu\text{m}$ .

## مرشحات الأطوال الموجية لليزر Laser Wave Length Filters

أحد المعالم غير المرغوب فيها في ليزرات الموجة المستمرة CW تتمثل في أن أي خط مفرد من خطوط الليزر يصاحبه سلسلة من مخارج أخرى Other Outputs، خطوط البلازما Plasma lines. وشدة خطوط البلازما تكون أقل بكثير من شدة خطوط الليزر ولكن تكون في حدود أو أشد قليلا من أشربة رامن. وهذه الخطوط تسبب مشاكل، فمثلا يمكن أن تحدث لبسا أو يمكن في بعض الحالات أن تطمس إشارة رامن، إذا لم يستخدم نظام ترشيح مناسب لا بعدها قبل الوصول إلى العينة. كما أن خطوط البلازما تظهر كأشربة حادة في طيف رامن. ومن الطبيعي استبعاد هذه الخطوط قبل وصول الليزر إلى العينة المراد تحليلها. وذلك يتم بالتحليل الفراغي Spatially resolving لحزمة الليزر. وتستخدم



مرشحات التداخل Interference Filters لا بعداد الخطوط غير المرغوب فيها. ولكن هذه المرشحات تكون - إلى حد ما - غير ملائمة لأن كل خط إثارة يحتاج لمرشح لذاته وعادة لا يكون الترشيح كاملا. ويفضل المحلل الأمامي (سواء كان منشورا أو محزوز حيود) على مرشحات التداخل لأنه يطبق على مدى واسع من الترددات، ويمكن فصل الخطوط المرغوب فيها عن باقي الخطوط بكفاءة عالية والمحلل الأمامي يفرق الضوء القادم إليه (أي الطول الموجي المطلوب + خطوط البلازما) باستخدام سلسلة من المناشير أو محزوزي الحيود، و يمر بعدئذ الضوء المتفرق خلال فتحة Aperture ذات عرض كاف لتتمرير الضوء ذي الطول الموجي المطلوب ولكن في نفس الوقت ضيقة جدا إلى حد لا يسمح بمرور خطوط البلازما و التي تنفصل فراغيا عن الطول الموجي المرغوب فيه. ومن ثم يمكن تركيز خط الليزر بواسطة عدسة على العينة و جدول (6) يبين خطوط البلازما لبعض ليزرات الغازات والشكل (33) يمثل محلل أمامي لترشيح خطوط البلازما من حزمة ضوء خرج الليزر. ويمكن بسهولة تحديد خطوط البلازما حيث إنها حادة مقارنة بأشرطة رامان وتختفي أو تزاح عند تغيير خط الإثارة.



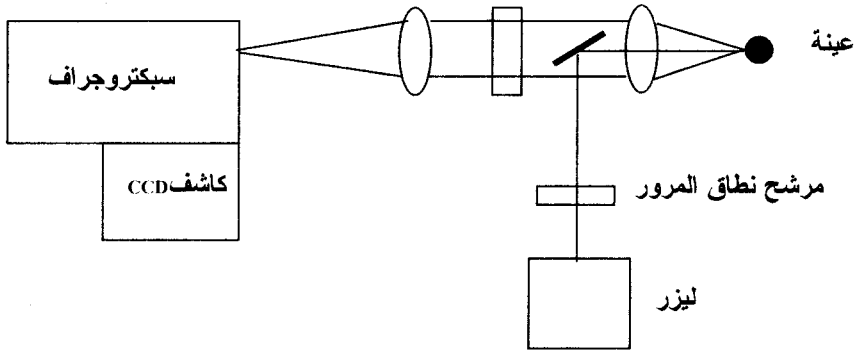
شكل (33): محزوز المحلل الأمامي لترشيح حزمة الليزر المجمعة.

جدول (6): الأطوال الموجية لبعض خطوط البلازما لليزر الغاز  
بالنانومتر في الهواء.

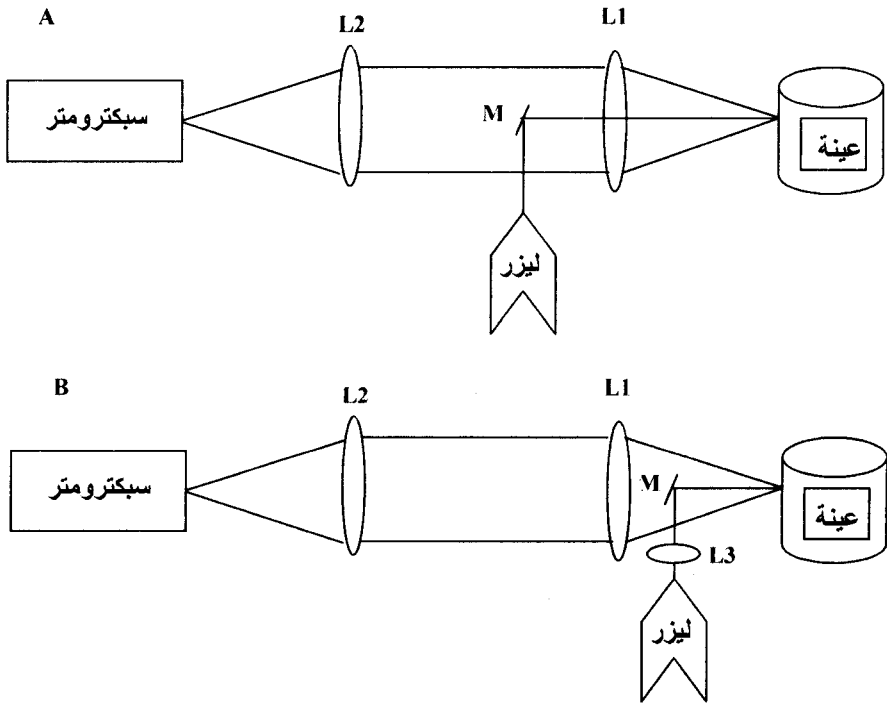
| Kr <sup>+</sup> | Ar <sup>+</sup> | He-Ne  |
|-----------------|-----------------|--------|
| 522.95          | 454.50          | 638.29 |
| 530.87          | 457.93          | 640.10 |
| 533.24          | 458.99          | 640.97 |
| 544.63          | 460.95          | 644.47 |
| 546.82          | 465.78          | 650.65 |
| 552.29          | 472.68          | 659.89 |
| 556.86          | 473.59          | 667.81 |
| 544.63          | 476.48          | 667.82 |
| 557.03          | 480.60          | 671.70 |
| 563.50          | 484.79          | 692.94 |
| 567.28          | 487.98          | 706.51 |
| 568.19          | 488.90          | 717.39 |
| 569.03          | 490.47          | 724.51 |
| 575.30          | 493.32          | 728.13 |
| 577.14          | 496.50          | 748.88 |
| 587.09          | 497.21          | 753.57 |
| 599.22          | 500.93          | 754.40 |
| 624.02          | 501.71          | 777.73 |
| 657.01          | 506.20          | 794.31 |
| 721.31          | 514.17          | 813.64 |

## البصريات المجمعّة Collection Optics

حيث إن تشتت رامان ضعيف بطبيعته، فيجب تركيز حزمة الليزر على العينة وتجميع الأشعة المشتتة بكفاءة. تركيز ليزر (حوالي 1mm) الإثارة وتجميع الأشعة المشتتة من العينة يمكن تحقيقه باستخدام أوضاع بصرية مختلفة مثل الأوضاع الهندسية للتشتت  $90^\circ, 180^\circ$  (الأشكال 34 - 37). الوضع  $180^\circ$  هو أنسب الوضعين من الناحية العملية وقد أصبح شائع الاستخدام في الأجهزة التجارية. معظم مجسات الألياف البصرية وميكروسكوب رامان تستخدم أيضا هندسة التشتت الخلفي  $180^\circ$  Back scattering geometry والشكلان (34 و 35) مثالان للوضع الهندسي  $180^\circ$ . في كل الأحوال تكون حزمة الليزر متحدة المحور مع محور الحزمة المجمعّة. ويستخدم مجزئ حزمة أو مرآة لجمع الحزمتين. النموذج B يستخدم في العديد من أجهزة رامان بتحويل فورير لأن بؤرة الليزر يمكن تغييرها (بتغيير  $L_3$ ) دون التأثير على التجميع.



شكل (34): الوضع الهندسي  $180^\circ$ .



شكل (35): أشكال مختلفة من الوضع الهندسي  $180^\circ$ .

ونوجز خصائص الوضع  $180^\circ$  فيمايلي:

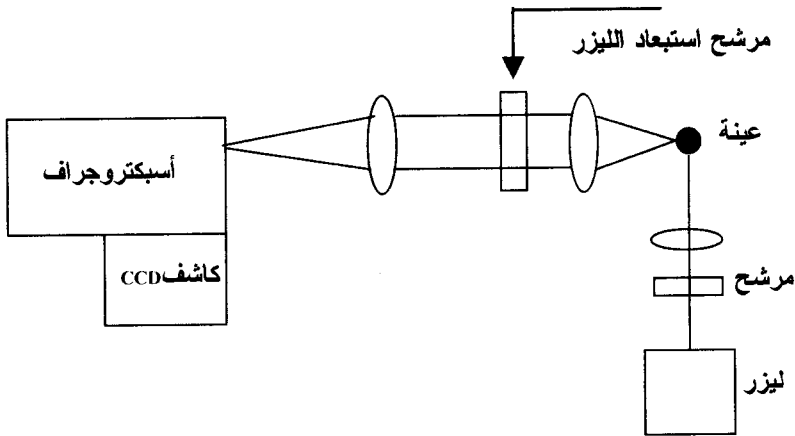
- 1- العدسة المجمعّة القصيرة تعطي حساسية عالية ولكن أيضا مسافة تشغيل أقصر وكثافة قدرة أعلى عند العينة وعمق مجال أقصر.
- 2- العدسة المجمعّة الأطول (البعد البؤري للتجميع أطول) تسهل الحصول على تركيز أدق (نتيجة لعمق المجال الأكبر) ولكن على حساب الحساسية.
- 3- في كلتا الحالتين السابقتين للوضع  $180^\circ$ ، تكون التكرارية المتطابقة تامة Quite reproducibility لأن محوري التجميع و الليزر متطابقين.
- 4- وفوق كل ذلك الوضع  $180^\circ$  -عموما-أسهل في الاستخدام من الوضع  $90^\circ$ .
- 5- إذا أخذنا في الاعتبار مشاكل الميكروسكوب والألياف البصرية كأمثلة يكون الوضع  $180^\circ$  بالتأكيد، هو وضع التجميع الشائع والمناسب في المطياف التجاري.

## الوضع $90^\circ$ 90° Sampling Geometry

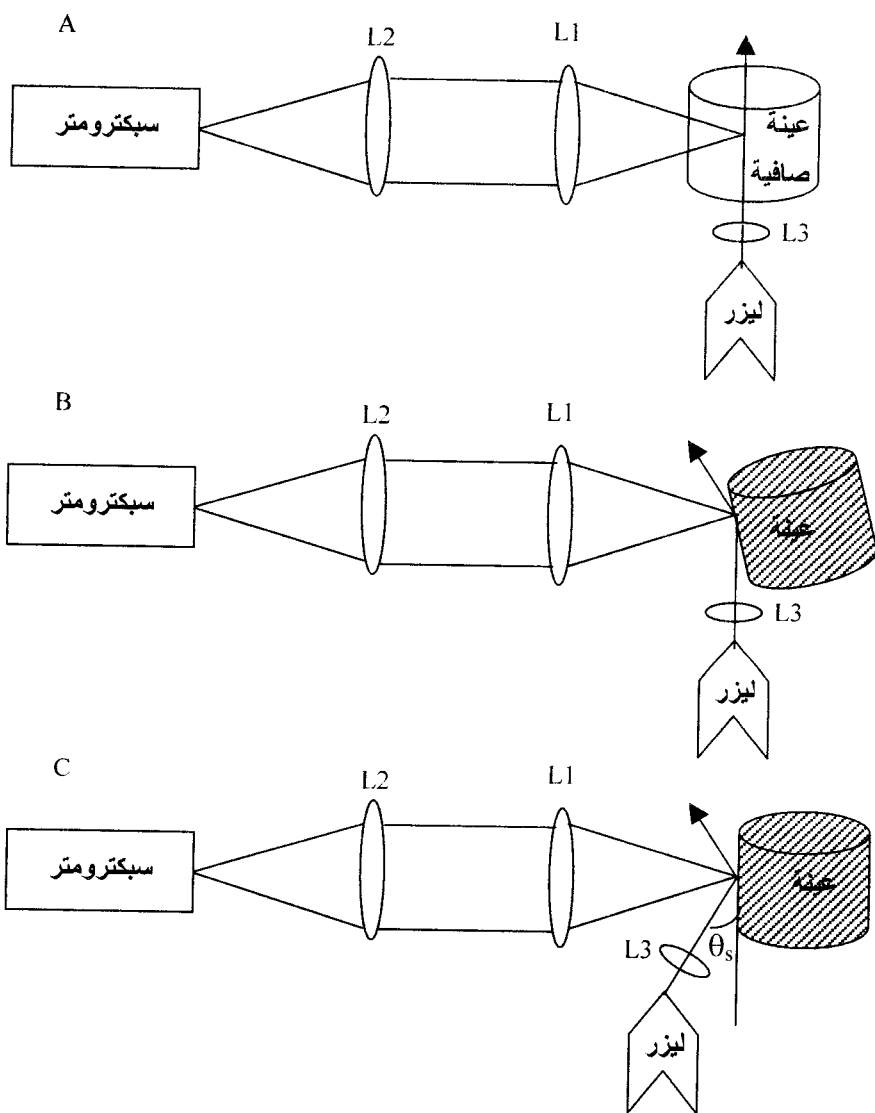
في البداية كان الوضع الهندسي  $90^\circ$  هو الشائع الاستخدام ولكن حل محله الوضع  $180^\circ$  في الأجهزة الحديثة. توجد بعض المميزات في أن يظل محورا التجميع والليزر منفصلين. في كثير من الحالات تكون الزاوية بين محور الليزر ومحور التجميع  $90^\circ$  ولكن غالبا ما تكون أقل. والشكلان ( 36 - 37) يوضحان بعض المتغيرات للوضع  $90^\circ$ . في الشكل A العينات الشفافة يمكن وضعها كما هي أو في خلية أو أنبوبة شعرية ويركز الليزر بالعدسة  $L_3$ . الوضع في الشكل B يمكن أن يستخدم للعينات المعتمة أو الشبه شفافة. الوضع C مماثل للوضع السابق غير أنه لا يحتفظ بالوضع  $90^\circ$  الحقيقي.

أحد المساوئ العملية للوضع  $90^\circ$  يرتبط بترتيب الليزر والعينة والبصريات المجمع. بالنسبة للوضع  $180^\circ$  محورا الليزر والتجميع ينطبقان، لذلك مكان العينة لا يؤثر على ترتيبهما، لكن يؤثر فقط على البؤرة وينطبق نفس الشيء على الشكل A ولا ينطبق على الشكلين B و C. حركة العينة على المحور Z يحرك بؤرة الليزر جانبيا (على الجوانب) بالنسبة لمحور التجميع. هكذا يجعل الإشارة أكثر حساسية لضبط البؤرة واستقرار الترتيب. والنتيجة العملية هي تقليل الملاءمة وتخفيض تكرارية الإشارة.

### الوضع الهندسي $90^\circ$



شكل(36): الوضع الهندسي  $90^\circ$ .



شكل (37): أشكال مختلفة من الوضع الهندسي  $90^\circ$ .

## المحلل (وحدة فصل الأطوال الموجية) Monochromator

اختيار محلل المطياف ليس سهلاً كما يبدو من أول نظرة، فلا بد أن نأخذ في الاعتبار نوع العمل الذي نقوم به. من المعروف أن مطياف رامان العادي يستخدم المحلل المفروق. في المحلل الأحادي (محزوز حيود واحد) تصل إلي الكاشف كمية صغيرة من الضوء غير العادي ذات أطوال موجية تختلف عن الأطوال الموجية لضوء تشتت رامان الضعيف. وهذا الضوء الشارد Stray Light يلعب دوراً خطيراً في مطيافية رامان، لأن تشتت رامان الضعيف سيلاحظ في وجود ضوء ليزر أقوى بكثير. ومحلل الأطوال الموجية يجب أن يكون في استطاعته استبعاد ضوء الليزر القوي وتميرير ضوء رامان بكفاءة. يمكن تقليل الضوء الشارد بدرجة كبيرة جداً بترتيب اثنين من المحلل، واحد خلف الآخر بحيث ينقى المحلل الثاني الخارج من الأول والمحلل الثاني يبعد الضوء الشارد أكثر من المحلل الأول.

قبل الاستطراد في ذكر مميزات المحلل الأحادي والثنائي والثلاثي أو حتى المحلل الأحادي + المحلل الثنائي يجب ذكر الفرق بين السبيكترومتر Spectrometer والسبيكتروجراف Spectrograph. محزوز (أو محزوزات) السبيكترومتر يفرق الضوء الوارد إلي المحلل Monochromator ويمرره خلال شق واحد ضيق (أو أكثر من شق ضيق) بحيث يكون عرض الشريط المار منه إلي الكاشف عند أي وقت واحد ضيق جداً لدرجة يمكن اعتباره أحادي الطول الموجي. وينتج الطيف بواسطة تدوير محزوز الحيود بحيث يصل إلي الكاشف باستمرار طول موجي متغير، ويظهر هذا بعد ذلك على المراقب Monitor ، ثم يخزن في ذاكرة الحاسب ويرسم بعد ذلك على راسم XY (Plotter). ويستغرق تسجيل رامان الكامل (0 إلى 4000 سم<sup>-1</sup>) عادة من 10 إلى 20 دقيقة.



ومن ناحية أخرى يستخدم السبيكتروجراف شقوقاً أوسع بكثير، ومحزوز حيود ينتج تفريقاً أقل (شقوق أوسع وتفريق أقل)، هذا يعني أن شريطاً عريضاً نسبياً من الضوء سيصل إلى الكاشف متعدد القنوات Multichannel Detector. وهذه الاختلافات بين الجهازين توضح المميزات و العيوب في كل حالة.

الميزة الرئيسية للسبيكتروجراف هي تمرير العالي وأهم عيوبه التفريق الضعيف واتساع عرض الشريط الطيفي الذي يصل إلى الكاشف في وقت واحد. إن علم الأطياف يحتاج إلى تحليل جيد واستبعاد جيد للضوء الشارد لذلك غير عادى أن يستخدم السبيكتروجراف في دراسات رامان.

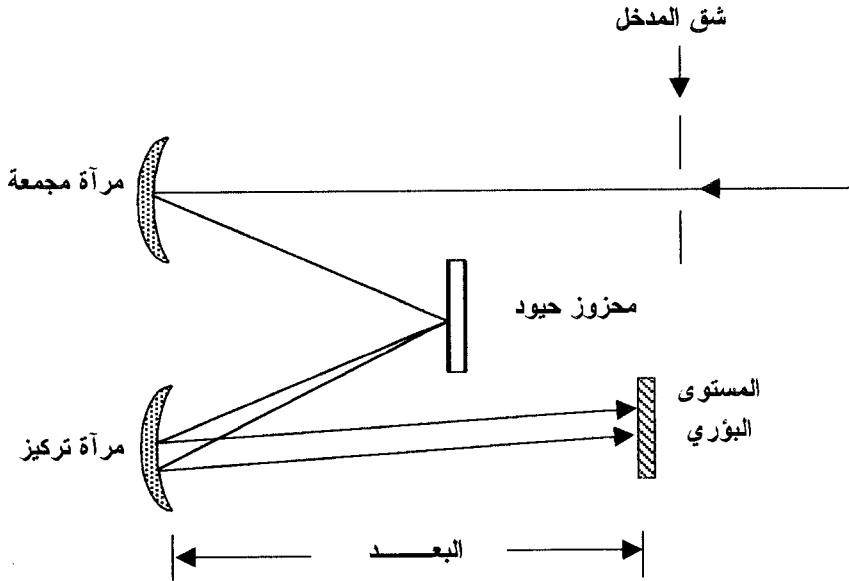
وأهم مميزات السبيكترومتر هي قوة تحليله العالية المصحوبة بدرجة تفريق عالية، لذلك فهذا الجهاز يستخدم عادة في دراسات رامان. وميزة أخرى مهمة جداً للسبيكترومتر تنتج عن الدرجة العالية للتفريق وهي استبعاده الجيد للضوء الشارد وهذه ميزة مهمة جداً لا بد أن تؤخذ في الاعتبار عند تقرير أي محلل - أحادي، ثنائي أو ثلاثي- يجب اختياره.

### سبيكتروجراف المحزوز الهولوجرافي

#### Holographic Grating Spectrograph

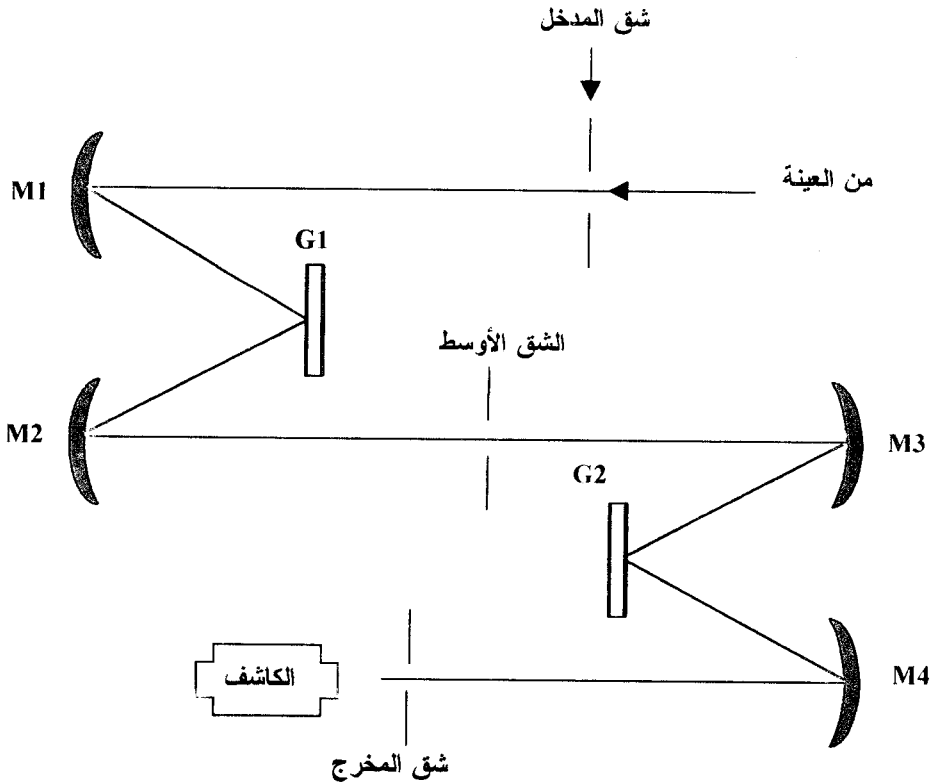
بدأ إدخال سبيكتروجراف المحزوز الهولوجرافي في مطيافية رامان بداية التسعينات 1990م. يتكون هذا المحزوز من طبقات من مستحلب حساس للضوء بين ألواح من الزجاج أو الكوارتز و التي تتعرض إلى نماذج تداخل Interference Patterns تولد في المستحلب صورة هولوجرافية. تتركب الصورة من تدرجات Gradients في معامل الانكسار والتي يمكن أن تترتب لتكوين محزوز حيود أو عاكس انتقائي للطول الموجي أو عناصر بصرية أخرى. وهذا المحزوز الهولوجرافي يختلف عن المحزوز التقليدي في أنه يستخدم في النفاذية أكثر من الانعكاس.

المحلل الأحادي الذي يستخدم محزوز حيود واحد غير جيد بدرجة كافية من ناحية استبعاد الضوء الشارد أو درجة التفريق، ولا يفضل اختياره إلا إذا كان العمل المراد القيام به يشمل فقط تشتت رامان ضعيف جداً لا يحتاج تسجيل الأطياف بجوار خط الإثارة ولا يحتاج درجة تفريق خاصة عالية. وتكون تطبيقاته مع نظام الليزر النبضي حيث يكون العدد الكلي للفوتونات لكل ثانية منخفض جداً، وحيث يكون تمريره ThroughPut العالي أهم بكثير من درجة التفريق أو استبعاد الضوء الشارد Stray Light Rejection شكل(38).



شكل(38): محلل أحادي المحزوز

يعتبر المحلل الثنائي الذي يستخدم اثنين من محزوزي الحيود شكل (39) أكثر السبيكترومترات استخداما لسنوات عديدة في دراسة رامان. وهو يجمع بين درجة التفريق العالية و التمرير المناسب لمعظم الأغراض ولديه استبعاد جيد للضوء الشارد Extremely Good Light Rejection . وهذا النموذج من السبيكترومترات بالاشتراك مع Inconjunction الأنبوب المضاعف الفوتوني Photo Multiplier Tube يعتبر أفضل نظام في مطيافية رامان كأداة تحليل مفيدة جدا ومهمة.



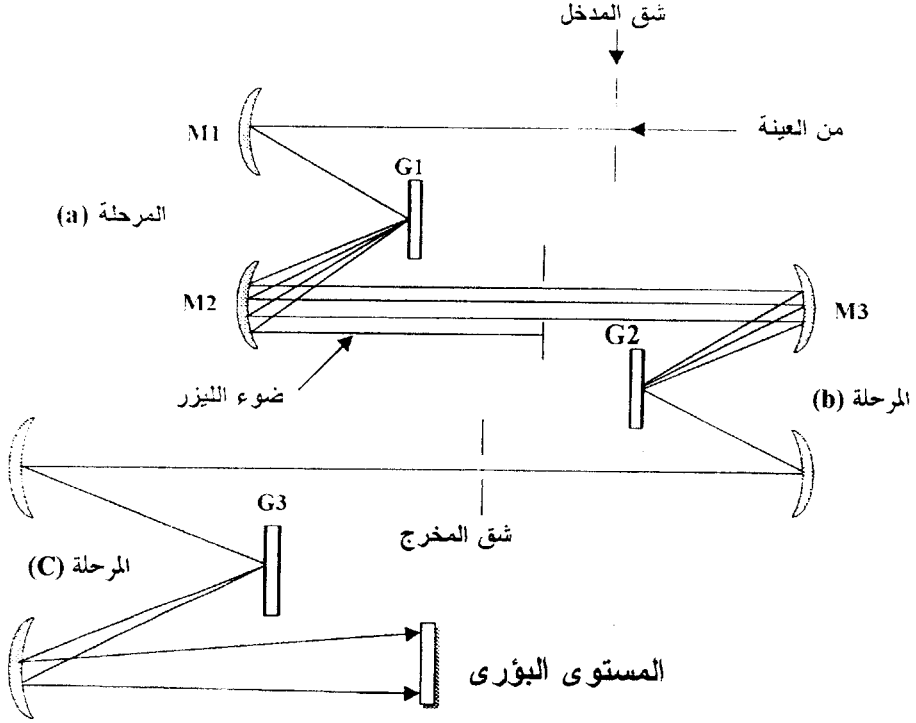
شكل (39): محلل ثنائي المحزوز.

يتفوق المحلل الثلاثي قليلا على المحلل الثنائي فى استبعاد الضوء الشارد (شكل 40)، وهذا يعنى أنه يمكن استخدامه لتسجيل أشرطة رامان القريبة جدا من خط الإثارة (بالضبط فى حدود أعداد موجية قليلة). على أي حال، أهم عيوبه تمريره الضعيف Throughput.

ظهور الكواشف متعددة القنوات وتطورها السريع وتحسين كفاءتها أعاد تركيز الانتباه مرة أخرى على السبيكتروجراف. هذا لأن قدرته على تمرير مدى واسع نسبيا من الأطوال الموجية إلى الكاشف فى أي وقت واحد، يعطى القدرة على مشاهدة جزء مهم من طيف رامان الكلى للعينة فى نفس الوقت، دون الحاجة إلى المسح أو التسجيل Scanning خلال منطقة معينة كما هو الحال فى نظام المحلل الثنائي الأبواب المضاعف الفوتونى. السبيكتروجراف مناسب تماما للعمل مع الكاشف المتعدد القنوات بينما السبيكترومتر وخصوصا ذو التفريق العالى لا يمكنه أخذ ميزة قدرة هذه الكواشف لكي يشاهد مدى واسع من الأطوال الموجية. وهنا برزت الحاجة (بمجرد أن أصبح الكاشف متعدد القنوات متفق عليه كإضافة مفيدة وقيمة فى تقنية مطيافية رامان) إلى جهاز يجمع مميزات السبيكترومتر الثنائي (تفريق عالى والاستبعاد العالى للضوء الشارد) مع مميزات السبيكتروجراف (التمرير الجيد و القدرة على مشاهدة جزء كبير من الطيف). هذا أدى إلى تطوير نوع جديد من المحلل الثلاثي وهو ليس جهاز ثلاثي التفريق ولكنه يجمع المحلل الثنائي (سبيكترومتر) مع سبيكتروجراف أحادى.

فى معظم الحالات المحلل الثنائي لا يعمل فى هيئة التفريق الثنائي العادى لكن يعمل كجهاز ثنائي الطرح But as a Double Subtractive هذا يعنى أن العنصر الأول يشتمت الضوء بالطريقة العادية و العنصر

الثاني يعيد تجميع الضوء بعد ترشيحه فراغيا قبل تمريره خلال شق إلى السبيكتروجراف الذي يشتت الضوء ويمرره إلى الكاشف.

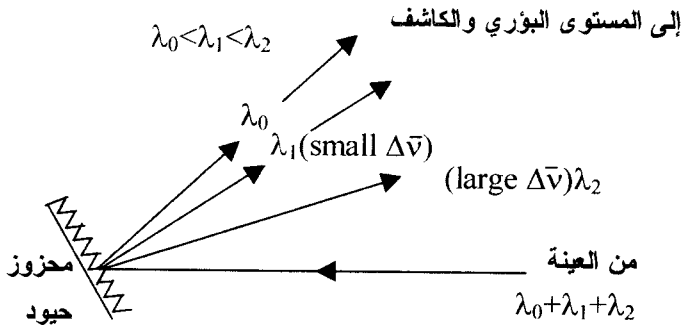


شكل(40): محلل ثلاثي المحزوز.

يرتبط اختيار محزوز الحيود ارتباطاً قوياً بنوع الكاشف المستخدم فى مطياف رامان المفرق، لذا يجب أن نأخذ فى الاعتبار هذين الجزأين معاً فى المطياف. تقريباً كل أجهزة مطياف رامان المفرقة مبنية على أساس محزوزات الحيود المبنية بالشكل (41) ومحزوز الحيود يفرق الضوء حسب الطول الموجي وليس العدد الموجي، منتجا انتشاراً خطياً للأطوال الموجية فى المستوى البؤري للمطياف. هذا الانتشار الخطى للطول الموجي يوصف بالتفريق الخطى الثابت  $dL/d\lambda$  بوحدات الملليمتر لكل نانومتر. على أي حال، إذا رسم نفس المدى من الأطوال الموجية بوحدات إزاحة رامان يكون التفريق غير خطى. التفريق بدلالة  $(\Delta \nu^-)$  بوحدات الملليمتر لكل مقلوب السنتمتر سم<sup>-1</sup>) لا يكون ثابتاً مع  $\Delta \nu^-$  (تفاضل العلاقة  $\nu^- = 1/\lambda$  يؤدي إلى  $d\nu^- = -1/\lambda^2 dy$ ). على سبيل المثال 10 nm بين 800nm & 810 nm تحتوى 154 سم<sup>-1</sup> بينما المدى من 1000nm إلى 1010nm تحتوى فقط 99 cm<sup>-1</sup>.

محزوز الحيود يحدد إلى حد كبير قوة تحليل المطياف، فكلما كان عدد الحزوز لكل ملليمتر كبيراً كلما كانت قوة التحليل أفضل، وهذا يعنى أن قوة التحليل فى حالة الأنابيب المضاعف الفوتونى Photo multiplier tube والكاشف المتعدد القنوات Multi Channel Detector تكون أكبر. وبالرغم أنه يعنى فى الكاشف متعدد القنوات أن منطقة محدودة أكثر من الطيف ستراقب فى المرة الواحدة. وإذا كانت منطقة الطيف عريضة بقدر الإمكان وقوة التحليل معقولة يكون عدد الحزوز 1200 حز لكل ملليمتر اختيار جيد عندما يكون البعد البؤري للمحلل متراً واحداً. وللحصول على قوة تحليل أكبر مع مدى أصغر من الطيف يكون 1800 حز

لكل ملليمتر عددا جيدا جدا. وضم محزوزين معا يمكن من العمل على كل المنطقة المرئية من الطيف بقوة تحليل جيدة. فى الأجهزة الحديثة تغيير المحزوز عملية بسيطة نسبيا. فى حالة قوة التحليل العالية جدا وخصوصا فى المنطقة فوق البنفسجية يكون عدد الحزوز 2400-3600 حز لكل ملليمتر مناسبيا.



شكل(41): محزوز الحيود.

الكاشف (وحدة قياس إشارات رامان) Detector

نظرا لضعف طاقة إشارات رامان (فوتونات رامان) يجب أن يكون الكاشف المستخدم لقياس الإشارات ذا حساسية عالية وتشويش منخفض (Low noise). ليس هذا فحسب بل يجب أيضا أن تكون كفاءته الكمية عالية (عدد الإلكترونات الفوتونية المولدة لكل فوتون رامان) وتكون

الإشارات المظلمة فى أدنى درجة، لكي لا يطمس التشويش المظلم إشارات رامان. وحيث إن الأطوال الموجية لليزر وإزاحة رامان تمتد حتى اللون الأحمر، (ذلك لتجنب حدوث تفلور)، فإن طاقة الفوتونات تقل. والكاشف الحساس لهذه الطاقة المنخفضة معرض لإشارات الإظلام المولدة حرارياً (إشارات الإظلام تعرف بمعدل الانبعاث الحراري التلقائي للإلكترونات عندما لا يتعرض الكاشف للضوء). جميع الكواشف المستخدمة فى مطيافية رامان لديها إشارة مظلمة محدودة ناتجة أساساً من الانبعاث الحراري للإلكترونات من الكاشف (من الكاثود المضاعف الفوتوني) أو فى كواشف الحالة الصلبة. أى أن المعدل التلقائي للانبعاث الحراري للإلكترونات يعتمد على درجة الحرارة، وهذا يدفع إلى تبريد الكاشف. ومعدل التوليد الحراري للإلكترونات يتراوح بين قيم مهمة (أقل من  $0.001 \text{ e/sec}$ ) فى حالة CCD المبرد بالنيتروجين السائل إلى حوالي  $100 \text{ electron S}^{-1}$  فى حالة كواشف تحت الحمراء القريبة (فى مطياف تحويل فورير). ونوجز فيما يلى خواص الكواشف المهمة فى مطيافية رامان وخصوصاً فى مطياف التفريق.

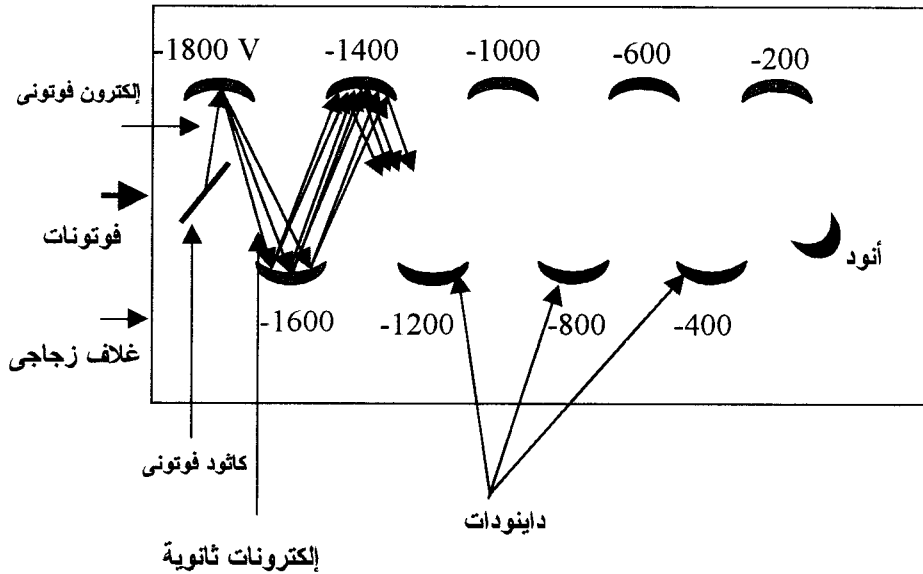
## A – الكواشف أحادية القناة Single Channel Detectors

### 1 – الأنبوب المضاعف الفوتوني (PMT) Photo Multiplier Tube

إدخال الأنبوب المضاعف الفوتوني فى مطياف رامان فى عام 1960م، أحدث تقدماً كبيراً فى تقنيات مطيافية رامان وكان هذا الأنبوب هو السائد فى مطيافية رامان حتى عام 1985م، ولكن استخدام هذا الأنبوب تناقص بسرعة بعد إدخال الكاشف (CCD) Charge Coupled Device. يتكون المضاعف الفوتوني من كاثود فوتوني Photocathode، يبعث إلكترونات عندما تصدمه الفوتونات، سلسلة من الداينودات Dynodes،



كل منها يبعث عدداً من الإلكترونات الثانوية وكذلك أنود Anode يجمع هذه الإلكترونات كإشارة خرج Out Put Signal. يصدم الفوتون (من ضوء تشتت رامان القادم من شق المخرج)، الكاثود الفوتونى وهو عبارة عن سطح معدني دالة الشغل له منخفضة Low Work Function (وهى طاقة الشغل اللازمة لانفصال الإلكترون من الطبقة الحساسة ضوئياً) حتى يسهل انفصال الإلكترونات عند امتصاصها الفوتونات، إذا كانت طاقة الفوتون أكبر من دالة الشغل ينبعث الإلكترون من الكاثود. وتنتج الإشارة المظلمة من الانبعاث الحراري للإلكترونات من الكاثود ونظراً لأن مطياف رامان يعمل غالباً فى مناطق الأطوال الموجية الحمراء وتحت الحمراء (طاقة فوتونات ضعيفة) فإن دالة سطح الكاثود يجب أن تكون منخفضة تماماً ودالة الشغل الصغيرة تجعل من الصعب منع تولد الإلكترونات المظلمة. أنبوب مضاعفة الفوتونات تبرد عادة إلى تقريباً  $-20C^{\circ}$ .



شكل(42): كاشف أنبوب المضاعف الفوتونى.

تحتوى الأنابيب على عدد كبير من الإلكترونات (داينودات Dynodes) وهى إلكترونات مهمتها الأساسية إصدار إلكترونات ثانوية. فعندما تسقط الفوتونات على سطح الكاثود تتحرك الإلكترونات إلى الإلكترون الأول ونتيجة لاصطدام الإلكترونات بالإلكترون الأول ينبعث عدد من الإلكترونات الثانوية، وهذه الإلكترونات تتحرك بدورها إلى الإلكترون الثاني نتيجة لفرق الجهد الإضافي بين الإلكترون الأول و الإلكترون الثاني، ويؤدى اصطدام الإلكترونات بالإلكترون الثاني إلى انبعاث عدد أكبر من الإلكترونات التي تتحرك بدورها إلى الإلكترون الثالث. وتعاد هذه العملية على كل إلكترون فى خطوات متتالية و ينتج عن هذه المراحل حوالي  $10^6$  إلى  $10^7$  إلكترون لكل فوتون من الضوء والتي تصل فى النهاية إلى الأنود والتيار الناتج يمكن تكبيره بعد ذلك وقياسه. والوقت الذي يستغرق من امتصاص الفوتونات على سطح الكاثود ووصول الإلكترونات إلى الأنود يكون فى حدود  $10^{-9}$  إلى  $10^{-8}$  من الثانية. ويتم تشغيل الأنبوب بحيث يزداد الجهد من إلكترون إلى آخر والذي يكون فى حدود 75 إلى 150 فولت. ويمكن تخفيض الإشارة المظلمة وذلك بتشغيل الأنبوب عند درجات حرارة منخفضة.

## 2- الوصلات الثنائية الفوتونية (دايود)

### Avalanche Photo Diodes (APDS)

الوصلات الثنائية الفوتونية المنهجرة هي كواشف تطورت حديثا وتستخدم فى كل من الشكلىين الأحادي ومتعدد القنوات. APD عبارة عن دايود حساس للضوء متطور جدا وربحه الداخلى يشابه PMTS. الضوء الساقط على الدايدود الفوتونى يولد زوج إلكترون /ثقب Electron/Hole pair فى شريحة سيليكون صغيرة. إذا كان عدد الإلكترونات كافيا فيمكن

تكبير التيار الناتج وقراءته كإشارة تتناسب مع فيض الفوتونات القادمة إلى الدايمود. وAPD يكبر الإلكترون الفوتوني قبل الكشف. توضع طبقات إضافية من شبه موصل تحت الطبقة الحساسة للضوء عند جهد عال (1000- 3000V) وبمجرد تولد الإلكترون الفوتوني يعجل بالجهد العالي ويولد إلكترونات ثانوية نتيجة التأين بالتصادم. الانهمار الناتج من الإلكترونات يعطى ربحا بمعامل 50 إلى 350 بما يعنى أن كل إلكترون فوتوني يولد من 50 إلى 350 إلكترونات ثانوية. التيار المظلم والتشويش المصاحب له فى حالة APD يكون أعلى من التيار المظلم فى حالة PMT، ويمكن تخفيض هذا التيار المظلم.

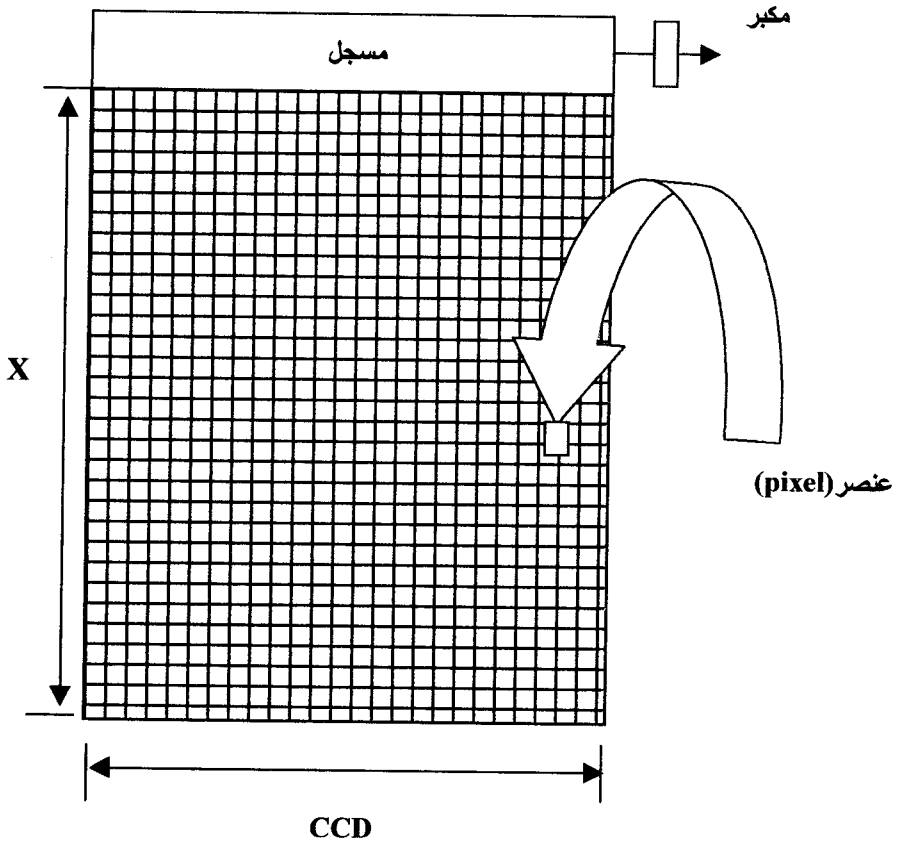
## B- الكواشف متعددة القنوات Multichannel Detectors

### منظومة الدايمود (الوصلة الثنائية) Diode Arrays

فى مطيافية رامان الاعتيادية، كشف إشارات رامان يتم لكل تردد ونحصل على الطيف من خلال مسح المدى الكامل للترددات وهذه الطريقة يطلق عليها الكاشف أحادى القناة Single channel وهذه طريقة تستغرق وقتا طويلا وغير مناسبة خصوصا فى حالة المواد غير المستقرة أو قصيرة العمر. ويمكن كشف المدى الكامل للتردد فى نفس الوقت باستخدام كاشف متعدد القنوات. ومنظومة الدايمود الذى يعتبر أكثر الكواشف متعددة القنوات استخداما فى مطيافية رامان لها مميزات كثيرة عن أنبوب Photomultiplier Tube PMT. تتكون المنظومة من 1024 دايمودا منفردة موضوعة فى المستوى البؤري لشق المخرج بحيث إن كل دايمود يكشف تردداً يختلف قليلا عن التردد الذى يكتشفه الآخر، وهذا يؤدى إلى ظهور جزء كبير من الطيف على شاشة الحاسب فى وقت واحد.

## الأجهزة ازدواجية الشحن (CCD) Charge - Coupled Devices

استخدمت كواشف CCD فى مطيافية رامان على نطاق واسع فى عام 1985م. وهذا الكاشف مبنى على أساس تخزين ومعالجة Storage and manipulation الإلكترونيات و الثقوب فى شبه موصل حساس للضوء غالبا السيليكون Silicon. وأهم ما يحدث هو تولد زوج إلكترون/ ثقب فى السيليكون إذا سقط عليه فوتون ذو طاقة كافية. يجب أن تزيد طاقة الفوتون الساقط عن نطاق فجوة السيليكون عند 1100nm. الفوتونات ذات الطول الموجي الأعلى فقط هي التي تمر (المدى من 200 إلى 1100nm) أي ذات الطاقة الأقل خلال السيليكون. يتكون CCD من مصفوفة ثنائية البعد تحتوى على أكثر من  $10^6$  عنصر Pixels وكل عنصر يتراوح فى الحجم بين  $6 \mu\text{m}$  إلى  $30 \mu\text{m}$ . وأهم مميزات هذا الكاشف مقارنة بأنبوب المضاعف الفوتونى هي انخفاض التشويش المظلم. عند أي درجة حرارة أعلى من  $0^\circ\text{C}$  سوف يحدث انبعاث تلقائي لأزواج إلكترون/ثقب Electron/Hole pairs لا ترتبط بإشارة الضوء الساقط. وينبغي تبريد CCDS لخفض التيار المظلم إلى المستوى المقبول شكل (43). وهذا الكاشف بالاشتراك مع ليزرات تحت الحمراء القريبة يمكن استخدامه لقياس أطياف رامان للمركبات القابلة للتفلور.



شكل (43): جهاز ازدواجي الشحن.

## مطياف رامان بتحويل فوريير Fourier Transform Raman Spectrometer

### 3:2 مقدمة:

المحاولات الأولى لمطيافية رامان بتحويل فوريير لم تحظ بالنجاح بسبب ضعف تأثير رامان الطبيعي، وأيضاً بسبب الصعوبات التي صاحبت التخلص من الطول الموجي لخط الإثارة من الأشعة المشتتة، لذلك كان يفضل مطياف التفريق العادي حيث لم توجد حينئذ ميزة واحدة في استخدام مطياف تحويل فوريير وخصوصاً بعد انتشار استخدام الكواشف متعددة القنوات التي جعلت أجهزة التفريق أسرع. ولكن بعد عام 1986م بدأ استخدام ليزرات Nd.YAG ذات الموجة المستمرة التي تعطي خرجاً في منطقة تحت الحمراء القريبة عند الطول الموجي 1064nm، في مطيافية رامان بتحويل فوريير. لذلك بدأ مطياف رامان بتحويل فوريير يحل محل المطياف المفرق في العديد من التطبيقات. وهذه المنطقة من الطيف مفيدة جداً لتحليل العينات التي تظهر تفلوراً عند تعرضها للأطوال الموجية للأشعة المنظورة من ليزرات الأرجون أو الكريبتون ذات الموجة المستمرة CW ومفيدة أيضاً للعينات التي تظهر تحللاً فوتونياً أو حرارياً نتيجة لامتصاص هذه الأطوال الموجية. ومشكلة التفلور هي السبب الرئيسي في عدم استخدام تقنية مطيافية رامان على نطاق واسع في التحاليل لفترة طويلة، وخصوصاً في التطبيقات الصناعية. والطرق التي تستخدم لتقليل مشاكل التفلور مبنية على أنظمة الليزر النبضية والمشاكل التي تترتب على استخدامات هذه الليزر ذكرت من قبل. ولما وجدت طريقة بسيطة للتخلص من التفلور مبنية على أساس استخدام ليزرات CW كان ذلك خطوة كبيرة للأمام لتطوير تطبيقات مطيافية رامان.

إذا تعرضت العينة المراد تحليلها لأشعة عند طول موجي 1064nm بدلا من الأشعة المنظورة شائعة الاستخدام فسوف تصدر إشارة رامان Raman signal فى المنطقة من 1064 nm إلى حوالي 185 nm أي فى منطقة الأشعة تحت الحمراء القريبة من الطيف. وأجهزة تحويل فوريير يمكن استخدامها بسهولة فى كشف الأشعة فى مدى هذا الطول الموجي. (فى الأساس إشارة رامان المنبعثة من العينة المعرضة للأشعة تكون أساسا من وجهة نظر الأشعة تحت الحمراء بتحويل فوريير FTIR ) مثل طيف الانبعاث الذي يمكن تسجيله مرة أخرى على مطياف FT-IR. والفرق الوحيد، وهو فرق مهم جدا هو وجود إشارة شدتها عالية جدا فى الأشعة عند 1064 nm نتيجة الانعكاس وتشتت رايلي. وهذه الأشعة يمكن استبعادها قبل الوصول إلى الكاشف.

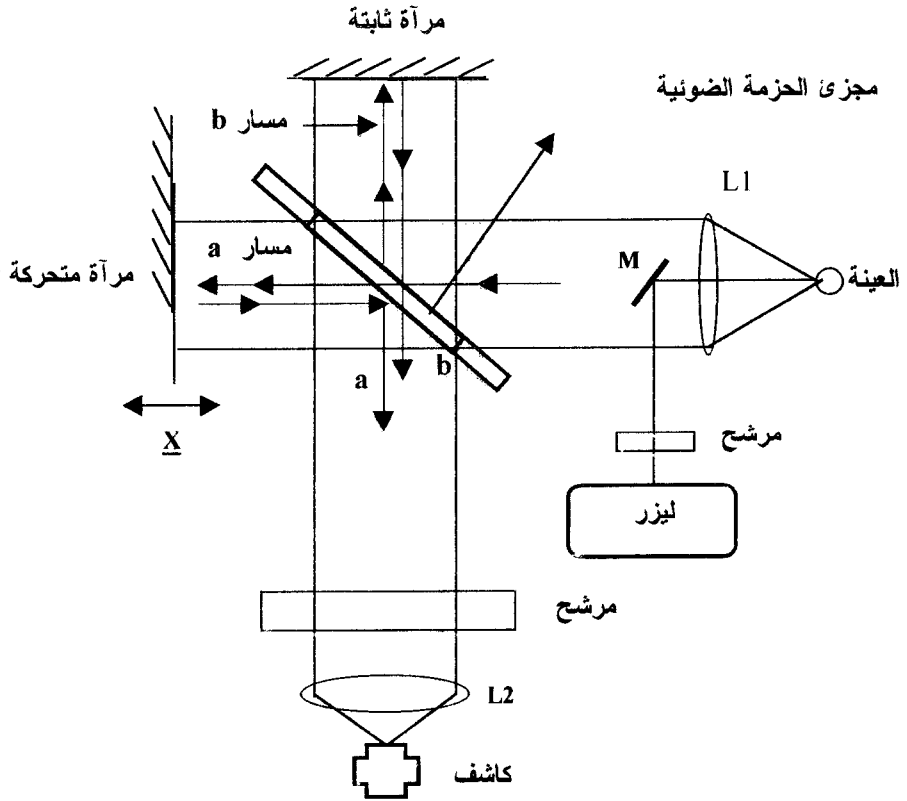
يعتبر مطياف رامان تحت الحمراء بتحويل فوريير من أنجح الأجهزة المستخدمة فى الوقت الحالي. ويستخدم هذا المطياف مقياس التداخل الماسح مع كاشف تحت الحمراء مفرد، وليزر Nd:YAG كمصدر للإثارة (1064nm). ويتميز هذا المطياف بالتالي.

1- عدم وجود شق عند فتحة مدخل مقياس التداخل يسمح بمرور عال للضوء، وتعتبر هذه ميزة كبيرة لمطياف FT-Raman.

2- ميزة التعدد Multiplex Advantage أي أن الكاشف يحس بعدد من الأطوال الموجية فى نفس الوقت وهذا يعطى زيادة فى النسبة Signal-to-noise (نسبة الإشارة إلى التشويش). وهاتان الميزتان تعوضان ضعف تشتت رامان عند الطول الموجي للأشعة تحت الحمراء. والشكل (44) يبين رسم تخطيطي مبسط لمطياف رامان بتحويل فوريير.

## 4:2 الوحدات الأساسية:

- 1- مصدر الإثارة: ليزر ( Nd.YAG ) ( 1064 nm ).
- 2- مقياس تداخل ميكلسون مع بصريات الأشعة تحت الحمراء ومجزئ حزمة شعاع تحت الحمراء.
- 3- الكاشف: In Ga AS ويبرد بالنيتروجين السائل، ويستخدم لقياس إشارات رامان.
- 4- مرشحات: Filters تستخدم لعزل أو منع ضوء تشتت رايلي القوي Strong Rayleigh Scattered Light عند الطول الموجي لليزر.



شكل(44): رسم تخطيطي لمطياف رامان بتحويل فورير.



يمر شعاع الليزر ذو الطول الموجي 1064 nm، (منطقة الأشعة تحت الحمراء القريبة) الصادر من ليزر Nd:YAG من خلال المرآة M إلى العينة. تثار العينة بشعاع الليزر 1064 nm بعدئذ يتم تجميع الضوء المشتت بعدسة  $L_1$  بعدها البؤري صغير. تمر الحزمة المجمعة من خلال فلتر أو أكثر ليمنع بقدر الإمكان الضوء المشتت تشتتاً مرناً (تشتت رايلي) ويترك فقط التشتت غير المرن (تشتت رامان). ويمر الضوء المشتت بعد عزل تشتت رايلي إلى مجزئ حزمة الأشعة تحت الحمراء في مقياس تداخل ميكلسون والذي يتكون بالإضافة إلى المجزئ من المرآتين المتحركة والثابتة. تمر الحزمة من مجزئ الحزمة عن طريق عدسة مركزة Focussing ( $L_2$ ) إلى كاشف الأشعة تحت الحمراء القريبة والذي يبرد بالنيتروجين السائل ويستخدم لقياس إشارات رامان Raman Signals في حالة الإثارة بالطول الموجي 1064 nm فإن طيف رامان سيقع بين 1064 nm (إزاحة 0 سم<sup>-1</sup>)، 1563 nm (إزاحة 3000 سم<sup>-1</sup>). الفرق في طول المسارين الضوئيين a,b (نتيجة الحركة الثابتة للمرآة المتحركة بسرعة ثابتة) يساوي 2x، المسافة التي تتحركها المرآة من النقطة التي يكون عندها طول المسارين a,b متساويًا. ونظراً لأن مجزئ الحزمة يعكس 50% فإن المسارين الضوئيين a,b سيكون لديهما نفس الشدة عندما يتحدان بعد الانعكاس من المرآة المتحركة (المسار a) أو المرآة الثابتة (المسار b). ويكون فرق المسار بالنسبة للضوء المتجه نحو الكاشف هو  $a - b = 2x$ . ونتيجة لحركة المرآة المتحركة تعاني الحزمتان تداخلاً بنهائياً أو تداخلاً هداماً، (شكل 45) وتكون إشارة الكاشف عظمى عندما  $2x = n\lambda$  حيث n عدد صحيح، وتكون قيمة صغرى عندما  $2x = (n+1/2)\lambda$ . وعندما يكون الطول الموجي الداخل أحادي يكون خارج الكاشف موجة جيبيية على الصورة:

$$\text{Signal}(X) = A \cos 4\pi x \sqrt{\nu}$$

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

وإذا افترضنا أن السرعة الثابتة للمرآة  $v$  (سم/ثانية) فإن  $X = vt$

$$\text{Signal}(t) = A \cos(4\pi \bar{v} t)$$

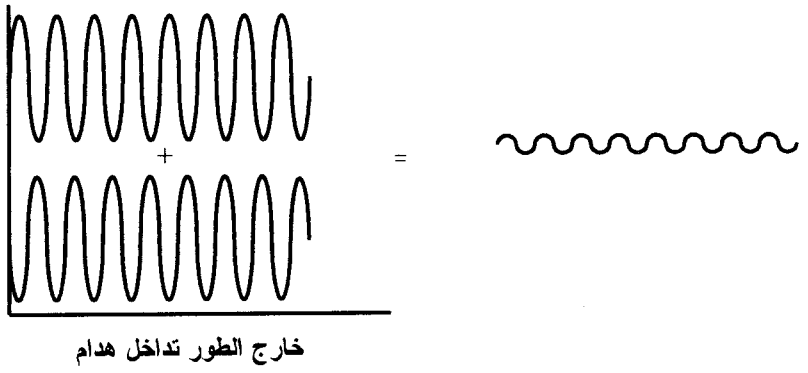
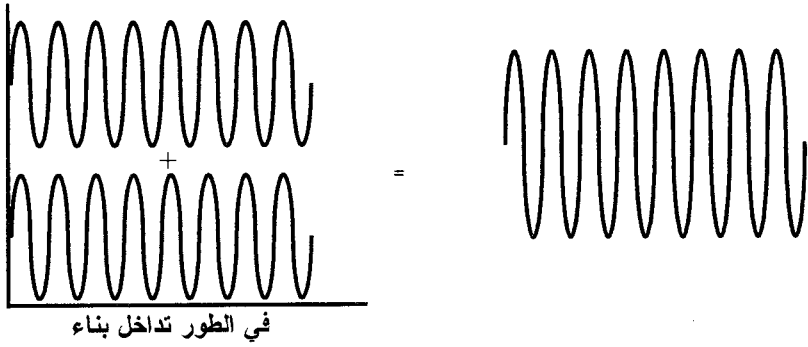
إذا كان الضوء الساقط متعدد الأطوال الموجية فيكون نموذج التداخل مجموع العديد من الموجات الجيبية ذات الترددات والأطوار المختلفة. ويطلق على النقطة التي تظهر عندها القيمة العظمى للشدة مركز الانبثاق Center burst. وهذا يحدث عندما يكون فرق المسار الضوئي صفراً.

الإشارة المتولدة من فرق المسار في مقياس التداخل لضوء أحادي الطول الموجي، طول موجته  $\lambda$  وشدته  $I$  هي:

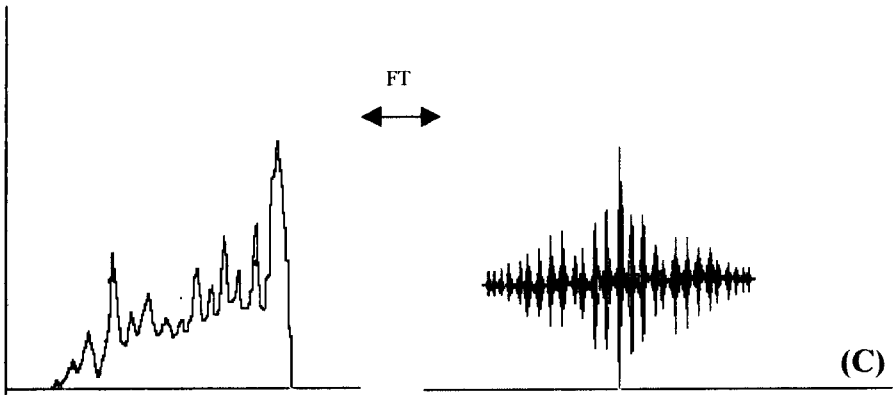
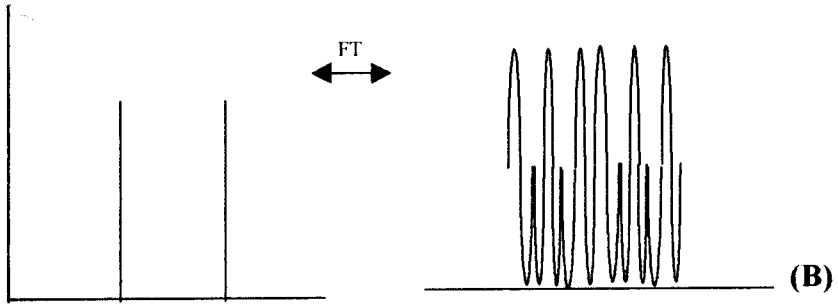
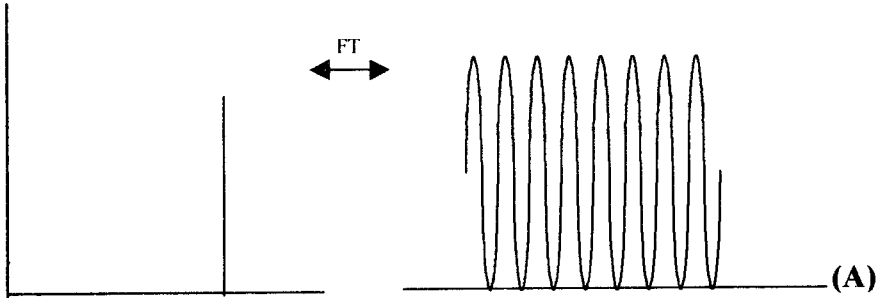
$$I(x) \propto I_\lambda \cos(2\pi x/\lambda)$$

ونموذج التداخل الناتج عن مصدر متعدد الأطوال الموجية يأخذ الشكل

$$I(x) \propto \sum_{\lambda=0}^{\lambda=x} I_\lambda \cos(2\pi x/\lambda)$$



شكل(45): تداخلات الأمواج.



شكل (46): نماذج التداخل الناتجة A - مصدر أحادي الطول الموجي. B - مصدر ثنائي الطول الموجي C - مصدر متعدد الأطوال الموجية.

وكما نلاحظ فإن نموذج التداخل عبارة عن دالة الشدة مقابل فرق المسار (شكل 46).

المرآة المتحركة في مقياس التداخل تتحرك بمعدل ثابت تماما وعلى ذلك يمكن التعبير عن نموذج التداخل كدالة للشدة مقابل الزمن. يمكن تحليل نموذج التداخل إلى مكوناته من الموجات الجيبية، والتعبير عنه بدالة الشدة مقابل التردد (مقلوب الزمن). توجد خطوات لمعالجة البيانات بين نموذج التداخل و الطيف، تشمل Apodization, Zero-Fitting, Phase Correlation, Fourier (Transformation) ولكن كل ذلك يتم داخل المطياف عن طريق البرامج الملحقة بالحاسب.

## المصدر Laser Source

كل أجهزة مطياف رامان بتحويل فورير التجارية المنتشرة حاليا تستخدم ليزرات Nd.YAG التي تعمل عند الطول الموجي 1064nm ومعظمها يضيخ بواسطة ليزر الدايبود. وتعد ليزرات Nd.YAG من أكثر الليزرات الصلبة شيوعا. يتكون الوسط الليزري إما من بلورة  $Y_3Al_5O_{12}$  (وعادة يطلق عليها YAG، وكلمة ياك مكونة من الأحرف الأولى للكلمات Yttrium Aluminium Garnet) والتي حلت فيها أيونات  $Nd^{3+}$  محل قسم من أيونات  $Y^{3+}$ ، أو أبسط من ذلك الزجاج المطعم Doped بأيونات  $Nd^{3+}$ . ويتكون خرج ليزرات النيودينيوم من عدة خطوط أقواها وأكثرها استعمالا الخط 1064nm. وهذه الليزرات مضغوطة (تقريبا 3 x 3 x 12 in) وتبرد بالهواء وتعمل بالقدرة (AC) 110V. المطياف التجاري لديه مدى قدرة حتى واحد واط 1W وتستخدم قدرة من 500 mw إلى 300mw مللي واط أثناء الحصول على الطيف. ونظرا لأن مقياس التداخل لديه فتحة أكبر Larger Aperture من شق المطياف المفروق، لا يكون من الضروري دائما تركيز الليزر على بقعة صغيرة. وعدم تركيز الليزر أو

التركيز الضعيف أحد مميزات مطياف رامان بتحويل فورير لأن ذلك يقلل كثافة القدرة عند العينة، ويعطي حرية أكبر فى ترتيب الليزر والبصريات المجهزة و العينة.

### ليزرات الداوود ( الوصلة الثنائية ) Diode Lasers

الانبعاث المستحث يمكن أن يحدث من نطاق التوصيل والحالة الأرضية للوصلة P-N المعدلة. والليزرات التي تعمل فى منطقة تحت الحمراء تستخدم طبقة رقيقة من Ga As ( حوالي 10 mm X 2 mm X 0.1mm ) كمادة فعالة Sandwiched بين طبقات أكثر سما من  $Ga_{1-x} Al_x$  As. ومكونات طبقات Ga AL As مختلفة (قيم x) وتعمل كأشباه الموصلات N-P.

يعتبر هذا الليزر الآن مصدر قوى ونموذجي لإثارة تحت الحمراء (750-900nm)، يفضل استخدام هذا الليزر فى قياسات SER بالألياف البصرية.

### البصريات المجهزة Collection Optics

كمية ضوء رامان الناتجة من التجربة صغيرة جدا، لذلك ينبغي أن يتم تجميع وتحليل هذا الضوء بكفاءة عالية، والمحلل ومقياس التداخل يختلفان أساسا فى أداء ذلك، ولكن الكفاءة الضوئية لكل منهما محدودة. ذكرنا فيما سبق أن تمرير المحلل ضعيف، ومحزوز الحيود ينتج سلسلة من الصور تمر واحدة منها فقط من شق الخروج. إذا استخدم نظام المحلل المتعدد أو الشق الضيق فإن الجزء من ضوء رامان المار من شقي الدخول والخروج يقل أكثر... والوضع يكون أسوأ نتيجة الفقد من انعكاسات المرايا ومحزوزات الحيود. وكفاءة مقياس التداخل ليست عالية، لأن نصف الأشعة القادمة إلى الجهاز تنعكس خلفا إلى المصدر. وكما فى المحلل يوجد أيضا فقد ناتج عن عدم جودة العناصر البصرية.

في المطياف المفرق يمر الضوء الداخل إلى المحلل من خلال شق ضيق، عادة يكون نطاق المرور الطيفي  $60\mu\text{ m}$  لكل سم  $^{-1}$  ( $60\ \mu\text{m}^{-1}$ ) (Spectral Band Pass  $1/\text{cm}^{-1}$ )، بينما في مطياف FTIR يمر الضوء الداخل إلى مقياس التداخل من فجوة دائرية كبيرة تعرف بجاكوينوت ستوب Jacquinot Stop قطرها يكون عادة  $8\text{mm}$ . مساحة هذه الفجوة تساوي تقريبا  $5 \times 10^{-5}\text{m}^2$  مقارنة بمساحة الشق الضيق  $7 \times 10^{-7}\text{m}^2$  الذي اتساعه  $600\ \mu\text{m}$  وارتفاعه  $1.2\text{mm}$ . في مطيافية تحويل فورير هذه الميزة يطلق عليها ميزة جاكوينوت Jacquinot Advantage.

## مرشحات استبعاد الليزر Laser Rejector Filters

ذكرنا فيما سبق أن هذه المرشحات تعمل على تقليل ضوء تشتت رايلي (الضوء المشتت تشتتا مرنا) القوي بالنسبة لضوء تشتت رامان الضعيف، لذا ينبغي أن يحتوى مطياف رامان بتحويل فورير مرشحات ممتازة لعزل ضوء الليزر (تشتت رايلي)، توضع إما بين العينة ومقياس التداخل أو قبل الكاشف مباشرة. و المرشحات المستخدمة لهذا الغرض متنوعة.

الترشيح لابد أن يكون قادرا على استبعاد خط رايلي، والذي يكون أقوى  $10^6$  مرة من خطوط إزاحة ستوك في طيف رامان. وتستخدم أنواع عديدة من الفلترات في مطيافية رامان منها Dielectric Notch Filter، مرشحات الرقعة العازلة، ومرشحات الرقعة الهولوجرافية Holographic Notch Filter. وحيث إن استبعاد الليزر المطلوب في مطيافية رامان بتحويل فورير يكون أكبر من الاستبعاد المطلوب في حالة المطياف المفرق يلزم أن يكون تصميم المرشح متعدد المراحل.

مطيافية رامان بتحويل فورير تستخدم ليزر Nd:YAG كمصدر للإشارة والتي تعطى خطوطاً في منطقة تحت الحمراء القريبة (1100- 1700nm) والكواشف الملائمة لمطياف رامان بتحويل فورير هي أشباه الموصلات ذات الفجوة النطاقية المنخفضة Low Band Gap Semiconductors، ومنها على وجه الخصوص الجرمانيوم Ge واندنيوم جاليوم أرسينيد Indium (In Ga AS) Gallium Arsenide. والإشارة المظلمة في هذه الكواشف، حتى في حالة تبريدها، تزيد عن الإشارة المظلمة للسيليكون.

مقارنة بين المطياف المفرق والمطياف غير المفرق:

عند اختيار مطياف رامان البعض يفضلون المطياف المفرق (سبيكتروجراف CCD)، والبعض الآخر يفضلون مطياف تحويل فورير، ولكن لكل من المطيافين مميزات وعيوب، كما هو مبين بالجدول.

| مطياف تحويل فورير                   | المطياف المفرق  |
|-------------------------------------|---|
| <u>المميزات</u>                     | <u>المميزات</u>   |
| دائماً $1064\text{nm} \leq \lambda$ | الطول الموجي لليزر (200-800nm) $\lambda$ ومحدد باستجابة CCD |
| دقة التردد ممتازة                   | أفضل في الحساسية  |
| أفضل في تقادى التفلور               | أعلى في SNR   |
| دقة تردد ممتازة                     |   |
| أفضل في قوة التحليل                 |   |
| تمرير عالي                          |   |
| <u>العيوب</u>                       | <u>العيوب</u>   |
| أقل في SNR                          | أعلى في التفلور   |
| أقل حساسية- يمتص في NIR             | قوة التحليل تتغير عبر الطيف                                 |



## الطرق التجريبية Experimental Techniques

### 1:3 العينات وطرق القياس

تتميز قياسات أطيف رامان بسهولة وتنوع طرق تحضير العينات، فهذه القياسات تحتاج فقط إلى وضع العينة، سواء كانت صلبة أو سائلة أو غازية، في وعاء أو خلية Cell مغلقة بإحكام على أن تكون جدرانها منفذة لكل من حزمة الليزر و ضوء رامان. لذا توجد تصميمات عديدة و متنوعة من هذه الخلايا تستخدم لهذا الغرض . وحجم عينات رامان في قياسات المطيف المفرق العادي تكون في حدود  $2000 \times 50\mu\text{m}$  أما في حالة مجهرية رامان يكون قطر البقعة  $1.5\mu\text{m}$  وتعتمد القيمة المناسبة على ظروف تشغيل الجهاز، بحيث تكون حزمة الليزر مركزة تماما على بقعة العينة المنظورة بالمطيف.

وتستخدم أيضا أقراص بروميد البوتاسيوم في قياسات مطيافية رامان، كما في حالة مطيافية تحت الحمراء. يوضع حوالي  $200\text{mg}$  من مسحوق KBr في قالب خاص ثم يكبس المسحوق لتكوين قاعدة، بعدئذ ينشر مسحوق العينة المخففة بمسحوق KBr على سطح القاعدة ويعاد الكبس للحصول على قرص ثنائي الطبقة من بروميد البوتاسيوم. وإذا دعت الحاجة إلى وضع مادة عيارية فيمكن خلطها مع مسحوق العينة.

تحتاج هذه الطريقة إلى كمية صغيرة فقط من المادة كما أنها تقلل من احتمال تحلل العينة الناتج عن التسخين الموضعي بشعاع الليزر.

يمكن في حالة البلورات المفردة الضخمة Large Single Crystals إجراء دراسة مفصلة عن ممتد الاستقطابية (كمية الاستقطابية المتجهة) بقياس الاستقطاب على طول المحاور الثلاثة للبلورة.

العينات الملونة التي تمتص طاقة الليزر يمكن أن تتحلل نتيجة التسخين الموضعي لليزر. والطرق المستخدمة لتفادي ذلك هي:

أ- تغيير الطول الموجي لليزر.

ب- تقليل تركيز حزمة الليزر على العينة.

ت- تخفيض تركيز العينة في المحلول أو في الأقراص.

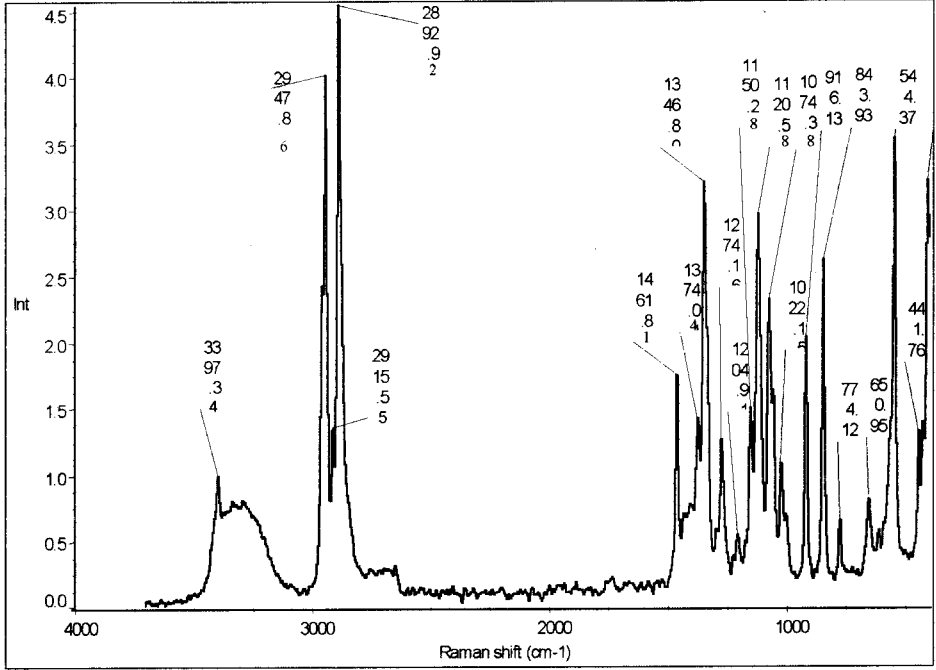
ث- تبريد العينة .

ج- تدوير العينة تحت بقعة الليزر أو تدوير بقعة الليزر على عينة ثابتة.

تمثل المساحيق البيضاء تحديا، حيث إنها تولد إشارات تشتت مرنة قوية وهذه أقوى من  $10^4$  إلى  $10^6$  مرة من تشتت رامان. وتصل نسبة مئوية كبيرة من هذا التشتت إلى السبيكترومتر. وعندما يكون تشتت رامان لمواد صلبة بيضاء ضعيفا، تصبح هذه العينة اختبارا صعبا لكل من حساسية الجهاز و استبعاد ضوء الليزر. وتعد مساحيق السكروز Sucrose ، واللاكتوز Lactose ودكستروز Dextrose وما شابهها أمثلة جيدة للمواد التي تنتج تشتتا مرنا قويا مع إشارات رامان المتوسطة. شكل (47) يوضح طيف رامان لمسحوق الجلوكوز.

الليزر لا ينفذ كثيرا في المواد الصلبة المعتمة، أي أن عمق نفاذ الليزر في الجوامد المعتمة قصير تماما ( أقل من  $1\mu\text{m}$ )، وهذا يقلل طول المسار الفاعل وأيضا إشارات رامان. حتى في حالة العينات ذات المقطع العرضي الكبير فإن الليزر وإشارات رامان ستضعفان في العينة (مثال

على ذلك الجرافيت). ولكن مطيافية مجهرية رامان تعطي أطيافا قوية للجوامد المعتمة لأن كثافة القدرة عالية وعمق المجال صغير.

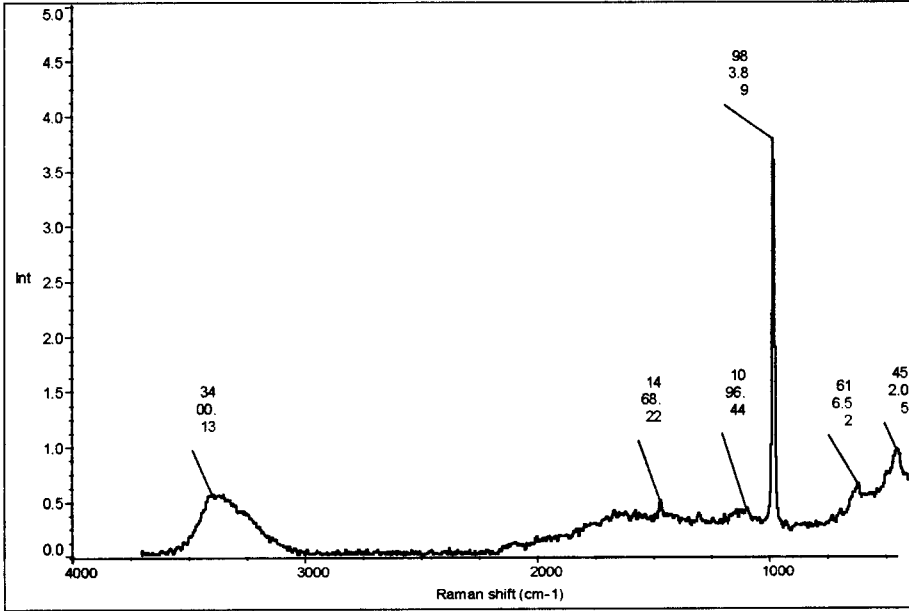


شكل (47): طيف رامان لمادة الجلوكوز.

وتشتت رامان للمحاليل في المذيبات الصافية Clear solvents بما في ذلك الماء ضعيف، فمثلا محلول كبريتات الصوديوم  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  في الماء يعتبر مثال ملائم للمحاليل الصافية التي تظهر تشتتا ضعيفا لرامان. شكل (48) يبين طيف المحلول المائي  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

عند الضغط الجوي رقم الكثافة للغازات صغير مقارنة برقم الكثافة Number Density (عدد الجزيئات لكل سنتيمتر مكعب) للسوائل و الجوامد، لذلك يكون طيف الغاز أضعف بكثير من طيف السائل أو الجامد. وإذا أغلقنا الغاز في أنبوبة أو أي وعاء مفتوح (في بعض

التطبيقات مثل دراسة الاحتراق) لأجل الحصول على طيف ذي شدة مناسبة يكون من الأفضل استخدام وقتاً أطول للتعرض أو قدرة ليزر أعلى. هذه المشكلة يمكن حلها باستخدام خلية متعددة المسارات تشابه الخلية التي تستخدم عادة للغازات في أطياف الأشعة تحت الحمراء. وأكثر



شكل (48): طيف المحلول المائي  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

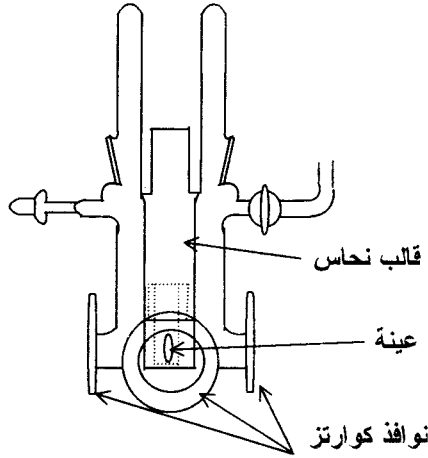
من ذلك فإن الأشرطة تظهر ضيقة ( $1\text{cm}^{-1}$ ) وتحليل التركيبات الدورانية يستوجب قوة تحليل عالية.

والرودامين 6G (Rhodamine 6G) من المواد التي تظهر تفلورا قويا عند استخدام الطول الموجي لليزر 514.5nm، وعند استخدام الطول الموجي 700nm يكون التفلور بسيطا.

لا توجد أي صعوبات في قياس العينات عند درجات حرارة منخفضة أو مرتفعة، ينبغي فقط ألا تكون درجة الحرارة مرتفعة جدا إلى درجة توهج العينة.

وتستخدم قياسات أطيف رامان عند درجات حرارة عالية للتعرف على التحورات التي تطرأ على الخصائص التركيبية للحالة الصلبة وديناميكية الجزيئات والاتزان التشكيلي Conformational equilibrium وتحديد نوع وخصائص التركيب للمنصهرات. في حالة دراسة السوائل عند درجات حرارة عالية يراعى أن تكون الخلية مصممة لكي تتحمل الضغوط العالية. في الحالات العادية، أي في حالة عدم وجود الضغوط العالية توضع العينة في أنبوب مغلق من الكوارتز، ويتم التسخين إما بلف ملف التسخين حول الأنبوب أو إدخال الأنبوب داخل قالب ساخن. وتقاس الحرارة باستخدام ازدواج حراري يوضع بالقرب من العينة ويفضل أن يلامس العينة.

وتسجيل أطيف رامان عند درجات حرارة منخفضة مهم جدا في مجالات عديدة، فالحرارة المنخفضة ضرورية للحفاظ على الحالة السائلة للسوائل التي درجة غليانها منخفضة. شكل (49) يوضح خلية تبريد بسيطة عبارة عن كريوستات مفرغ Vacuum Cryostat توضع العينة بداخله في أنبوب مغلق بإحكام وموضوع في قالب من النحاس الأصفر المبرد. والكريوستات به أربعة نوافذ من الزجاج تستخدم لحزم الليزر الأفقية وكذلك نافذة بالقاعدة تستخدم لحزم الليزر الرأسية. وتضبط درجة الحرارة بواسطة منظم حراري وسخان.



شكل(49): خلية تبريد بسيطة.

ويمكن أيضا قياس أطياف رامان للعينات تحت ضغوط عالية، ففي هذه الحالة تصنع خلايا تتحمل هذه الضغوط. يعتبر الماء مذيب ممتاز في قياسات أطياف رامان، لذلك يمكن بسهولة دراسة أطياف المحاليل المائية وكذلك استخدام الخلايا الكهروكيميائية دون صعوبة.

أحيانا تمتص العينات في المنطقة المرئية، وبما أن مصدر إثارة أطياف رامان يكون مركزا جدا فيمكن حدوث آثار ضارة نتيجة التسخين. يمكن التغلب على هذه المشكلة بتحريك بقعة Spot الليزر بسرعة على سطح العينة، أو بطريقة أسهل بتحريك العينة تحت بقعة ليزر ثابتة وذلك بتدوير العينات بواسطة محرك كهربائي صغير.

يوجد العديد من أنواع خلايا العينات تختلف في تصميمها حسب الشركات المصنعة للمطياف. وبعد بداية بطيئة أصبحت تقنية رامان المجهرية أو الميكروسكوبية لدراسة العينات الصغيرة جدا مستقرة تماما الآن، ولم تعط المصانع أهمية كبيرة للعينات التي يمكن رؤيتها بالعين

Macroscopic. والليزر فى منطقة الضوء المرئى له القدرة على النفاذ من الزجاج السميك. وبسبب ضعف تشتت رامان للزجاج يمكن صناعة خلايا خاصة بدراسة الأنظمة التى لا يسهل دراستها بالطرق التحليلية الأخرى. فمثلا استخدام الزجاج حتى ولو كان سميكاً كنواتفد لخلايا الحرارة العالية والضغط المرتفع ساعد على دراسة الأنظمة عند مدى واسع من الضغط و الحرارة.

ولأن الزجاج منفذ جيد للضوء فإنه يستخدم فى الألياف البصرية (وهى طريقة بسيطة نسبياً)، وذلك عن طريق تركيز الخارج من حزمة الليزر الى أحد طرفي الألياف البصرية (يكون نصف قطره عادة  $200\mu\text{m}$ ) وبوضع الطرف الآخر بحيث يضيء ضوء الليزر الخارج منه العينة المراد دراستها. وهذا يعنى أنه يمكن وضع العينة بعيداً عن الليزر. وبالمثل نظراً لأن إشارات رامان تقع فى منطقة الضوء المرئى من الطيف يمكن تجميع فوتونات رامان المشتتة بواسطة شعيرة واحدة أو عدة شعيرات موضوعة بالقرب من العينة. وبعدئذ تؤخذ إشارات رامان إلى السبكترومتر وتحلل بالطرق المعتادة. إذ يمكن أيضاً وضع العينة المراد تحليلها بعيداً عن المطياف وكذلك الليزر.

يفضل فى هذا النظام وضع الألياف المجمعلة حول الليفة المفردة التى تحمل حزمة الليزر، وبهذه الطريقة يمكن بناء مجس ألياف بصري بسيط. واستخدام مجس الألياف البصرية يوسع مجال دراسة أطياف رامان لعدد كبير من الأنظمة التى لا يمكن فحصها بسهولة باستخدام رامان أو أى طريقة تحليلية أخرى مثل:

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





## اختيار الطول الموجي لليزر Choice of Laser Wave Length

اختيار الطول الموجي لليزر تحكمه عادة ثلاثة عوامل هي:

- 1- المقطع العرضي لرامان Raman cross section
- 2- حساسية الكاشف Detector sensitivity
- 3- التشتت الخلفي من العينة Back ground scattering from the sample

تعتمد شدة تشتت رامان على المقطع العرضي (بوحدة السننيمتر المربع لكل جزيء) كما في المعادلة التالية:

$$I_R = I_0 \sigma_v D d_z$$

- حيث  $D$  رقم كثافة المادة المشتتة (عدد الجزيئات لكل سننيمتر مكعب).  
 $\sigma_v$  المقطع العرضي (بوحدة السننيمتر المربع لكل جزيء).  
 $d_z$  طول مسار الليزر في العينة (أو عمق مجال السبيكترومتر).

من الثابت أن معظم المقاطع العرضية لرامان تقل مع زيادة الطول الموجي، ولكن بعض العينات تظهر تأثير رامان الرنين وهذا يمكن أن يكون قويا جدا، فإذا كان هناك تطبيق معين يستوجب تقوية إشارات رامان الرنين فإن هذه الضرورة هي التي تفرض الطول الموجي، في حالة عدم وجود تأثير الرنين، الطول الموجي الأقصر سوف يعطى مقطعا عرضيا وحساسية أكبر تعتمد على  $1/\lambda^4$ ، علاوة على ذلك الأطوال

الموجية الأقصر يمكن كشفها بكفاءة عالية مع أقل تشويش، أي تحسين الحساسية. ومن جهة أخرى الأطوال الموجية الأقصر تكون أكثر احتمالا لإثارة التفلور نظرا لأن الكثير من الانتقالات الإلكترونية تحدث في المنطقتين فوق البنفسجية والمرئية أكثر من حدوثها في المنطقة تحت الحمراء. المطياف الذي يعمل بطول موجي أطول من 850nm سيكون غير مفرق حيث أن الكواشف المتعددة القنوات المناسبة ليست متاحة لإزاحات رامان أطول من 1000nm. هناك أسباب عديدة لتفادي الأطوال الموجية أقل من 850nm مع النظام غير المفرق.

بطريقة مختلفة تماما يمكن تحسين الإشارات وتخفيض الخلفية وذلك عن طريق إثارة بليزرات فوق البنفسجية (UV Lasers) في المدى من (220-200nm). ورامان فوق البنفسجي (UV Raman) عند هذه الأطوال الموجية يظهر تقوية رنين (Resonance Enhancement) يطلق عليها مطيافية رامان الرنين فوق البنفسجي (UV Resonance (UV RR) Raman ومميزات رامان فوق البنفسجي في التطبيقات التحليلية هي:

1- المقاطع العرضية تكون كبيرة طبقا للمعامل  $\nu^4$ ، ويمكن تقويتها أكثر بالرنين.

2- كثير من مجموعات التفلور FluoroPhors تكون غير نشطة عندما تثار بالأطوال الموجية أقل من 200nm في المنطقة فوق البنفسجية العميقة (Deep UV) وهذا يقلل الخلفية. والجدول التالي يوضح تأثير الأطوال الموجية على العوامل السابقة.

جدول(7): العلاقة بين الأطوال الموجية والمقطع العرضي وحساسية الكاشف والتشتت الخلفي للعينة.

|                         |                         |
|-------------------------|-------------------------|
| الأطوال الموجية القصيرة | الأطوال الموجية الطويلة |
| مقطع عرضي أكبر          | مقطع عرضي أصغر          |
| تشويش الكاشف أقل        |                         |
| المطياف المفرق          | المطياف غير المفرق      |
| خلفية أعلى              | خلفية أقل               |
| SNR أعلى                | SNR أقل                 |

تخفيض كثافة قدرة الليزر عند العينة

### Reducing the Laser Power Density at the Sample

تحدد الشدة النوعية العظمى لضوء رامان بكثافة قدرة الليزر المتاحة وتلف العينة النهائي. تركيز مئات من الملي واط على مساحة صغيرة من العينة يمكن أن يسبب لها تلفا حراريا أو فوتوكيميائيا. من الممكن في أغلب الأحيان - بالاعتماد على بصريات التجميع - الحصول على إشارة أثناء تخفيض كثافة قدرة الليزر بمشاهدة مساحة أكبر من العينة ( $A_D$ ). وعندما تكون قدرة الليزر ثابتة يكون حاصل الضرب  $P_D A_D$  ثابتا عندما تزداد  $A_D$  وتقل  $P_D$ ، وتظل الإشارة ثابتة طالما كانت  $A_D$

الأكبر تشاهد بنفس القيمة  $A_D \Omega_D$  ( $\Omega_D$  تمثل الزاوية المجسمة للتجميع). على سبيل المثال، مطياف FT رامن له فتحة مدخل كبيرة. ويمكن غالباً تجميع الضوء بكفاءة معقولة من بقعة ليزر غير مركزة. يمكن وضع مرآة ليزر أصغر على جانب العينة لتسمح بعدم تركيز الليزر أو على الأقل تركيز مخفف. إذا كانت بقعة الليزر 1mm بدلاً من 100  $\mu\text{m}$  فإن قدرة الليزر تقل بمعامل 100. هذا الإجراء عامةً يسبب فقداً في الإشارة مقارنة بالحالة المركزة، لكن بمعامل أقل بكثير من 100.

## Polarization Measurements

## قياسات الاستقطاب

ذكرنا في الباب الأول أن الليزر يحدث استقطاباً في العينة موازياً للمجال الكهربائي الساقط. في حالة الذبذبة المتماثلة كلياً مثل المد التماثلي التابع ( $\text{CCl}_4$ ) لرابع كلوريد الكربون يحتفظ ضوء رامن المشتت باستقطاب الضوء الساقط. وكنتيجة لذلك تكون الشدة الملحوظة للمد التماثلي في  $\text{CCl}_4$  أضعف بكثير عندما تلاحظ من المحور  $y$  عن تلك الشدة التي تلاحظ من المحور  $Z$ . ويقال عن شريط رامن المصاحب لذلك أنه مستقطب. شريط منع الاستقطاب يظهر تشتتاً واضحاً على طول المحاور  $X$ ،  $Y$ ،  $Z$  وينتج عن الذبذبات غير المتماثلة كلياً. إذا تم تسجيل طيف رامن لمادة على طول المحور الموازي للمجال الكهربائي الساقط (المحور  $Z$  في شكل 17 مثلاً) وأيضاً في اتجاه المحور العمودي على المجال الساقط (المحور  $Y$  في شكل 17) يلاحظ أن أشرطة معينة تكون ضعيفة جداً عند المشاهدة العمودية ويقال عن هذه الأشرطة أنها مستقطبة، وتكون نسبة عدم الاستقطاب  $I_{\perp} / I_{\parallel}(\rho)$  للأشرطة المستقطبة صغيرة وهذه النسبة تساوي تقريباً 0.75 لأشرطة منع الاستقطاب.

الذبذبات التي تحتفظ بالتماثل الجزئي (الذبذبات التي يقال عنها متماثلة كلياً) تكون قيم  $p$  لها فى المدى من 0.0-0.75 و تكون، عامة، قريبة إلى 0.0. الذبذبات غير المتماثلة كلياً تكون  $p$  لها قريبة إلى 0.75 للسوائل و الغازات. هذه القواعد البسيطة تطبق على الجزيئات الموجهة عشوائياً، عادة السوائل و الغازات، ويصبح تأثير الاستقطاب أكثر تعقيداً للبلورات. العديد من قياسات رامن تكون ذات قيمة مفيدة فى التحاليل الكيميائية:

1- الاستقطابية وسيلة لتحديد التماثل للذبذبات التي تعطى ملامح طيفية ملحوظة، وهذا لا يوجد له مثيل فى طيف تحت الحمراء بتحويل فورير، وتساعد قياسات الاستقطاب على تصنيف ملامح أطراف رامن.

2- يؤثر التوجيه الجزئي غير العشوائي على الاستقطابات الملحوظة، لذلك فإن رامن يمكن أن يعطى معلومات عن هذا التوجيه Orientation. على سبيل المثال يمكن استنتاج التوجيه الجزئي Partial Orientation لسلاسل البلمر فى الألياف الصناعية من أطراف رامن لأجل تحقيق ضبط صناعة الألياف بتعزيز أو تفادى توجيه معين. يوضح استقطاب التشتت من الجزيئات الممتازة على سطح التوجيه الجزئي للممتز نسبة للسطح.

3- يمكن أن يستخدم الاستقطاب لتمييز توجيه الجزيئات الموجهة توجيهها معنا من الجزيئات الموجهة عشوائياً.

### 2:3 مطيافية رامن المقواة Enhanced Raman Spectroscopy

من المعروف أن حساسية مطيافية رامن ضعيفة، لذا تجرى تحاليل رامن عادة على العينات المركزة إلى حدما. على أي حال، توجد طرق لتقوية إشارات رامن منها مطيافية رامن الرنين (RRS) ومطيافية

رامان المقواة بالسطح (SERS). وهذه الطرق تقوى إشارات رامان من  $10^4$  إلى  $10^6$  مرة وتلك التقوية تعطي حساسية عالية.

## 1- مطيافية رامان المقواة بالرنين

### Resonance Enhanced Raman Spectroscopy(RRS)

فى طريقة RRS يمتص الجزيء الفوتون الساقط، و تستغرق الحالة الإلكترونية الحقيقية المثارة - الناتجة عن هذا الامتصاص - فترة طويلة مقارنة بالحالة الافتراضية، وينتج عن ذلك تراكب أشكال الموجة التذبذبية للحالتين الأرضية و المثارة ومن ثم زيادة شدة رامان للأطماط التذبذبية المصاحبة للحالة الإلكترونية المثارة للكروموفور. لسوء الحظ الكثير من المركبات الهامة مثل الملوثات البيئية غير الملونة تمتص فقط الضوء فى منطقة الأشعة فوق البنفسجية (UV)، لذا تكون ليزرات الأشعة فوق البنفسجية هي المناسبة للحصول على تشتت رامان الرنين RRS لمعظم هذه الجزيئات غير الملونة. وعموما، تكون مطيافية رامان الرنين RRS التي تستخدم ليزرات الضوء المرئي مفيدة جدا لقياس التركيزات المنخفضة للجزيئات عالية التلوين.

فى مطيافية رامان تستخدم عادة ليزرات الضوء المرئي (الأخضر و الأحمر) والمنطقة تحت الحمراء القريبة. وهذه الأطوال الموجية تحت مستوى الانتقال الإلكتروني الأول لمعظم الجزيئات، كما هو الحال فى نظرية التشتت. والوضع يتغير إذا كان الطول الموجي لخط إثارة الليزر فى نطاق الطيف الإلكتروني للجزيء. فى مثل هذه الحالة تزداد شدة بعض ذبذبات رامان النشطة بمعامل  $10^2-10^4$ . وتقوية الرنين هذه أو تقوية رامان الرنين يمكن أن تكون ذات فائدة كبيرة.

العديد من الجزيئات البيولوجية المهمة لديها انتقالات مسموحة قوية فى مدى الضوء المرئي. مثلا: طيف جزء الكروموفورات يقوى بالرنين أما ذلك

الطيف الخاص بوسط البروتين المحيط لا يحدث له تقوية. وهذا يسمح للباحث في مجال الكيمياء الحيوية التعرف على الكروموفور دون تداخل طيفي من البروتين المحيط.

تقوية الرنين لا تبدأ عند طول موجي محدد تماما. في الحقيقة نلاحظ تقوية في حدود  $5x-10x$  إذا كان ليزر الإثارة أقل في حدود مئات من الأعداد الموجية من الانتقال الإلكتروني للجزيء. وهذا ما يطلق عليه تقوية قبل الرنين Pre-resonance وهذه التقوية مقيدة أيضا.

نفترض مركباً لديه مجموعتي كروموفور B,A، ويظهر كل منهما شريطاً عند  $v_B$  &  $v_A$  على الترتيب، وتقوى ذبذبات الكروموفور A بالرنين عندما يختار  $v_0$  (تردد الليزر) قريباً من  $v_A$ ، وتقوى ذبذبات الكروموفور B بالرنين عندما يقترب  $v_0$  من  $v_B$ . على سبيل المثال، الهيموجلوبين Hemoglobin وسيتوكروم Cytochromes تظهر انتقالات  $\pi-\pi^*$  لقلب البروفيرين Prophyrin Core في المنطقة من 400-600nm وانتقالات لسلسلة الببتايد Peptide Chain تحت أقل من 250nm أي أنه يمكن إحداث تقوية انتقائية لقلب البروفيرين Prophyrin وسلسلة الببتايد Peptide Chain باختيار خطوط إثارة في مناطق الامتصاص الإلكتروني لهما.

تقع ذبذبات رامان التي يحدث لأشهرتها تقوية رنين في اثنين أو ثلاث مجموعات:

الحالة الأكثر شيوعاً هي تقوية فرانك - كوندن، Frank-Condon، و التي تكون فيها مركبة المحور العمودي للذبذبة في الاتجاه الذي يتمدد فيه الجزيء أثناء الإثارة الإلكترونية. وكلما كان تمدد الجزيء على طول المحور أثناء امتصاصه الضوء كبيراً، كلما كان معامل التقوية أضخم. والمتذبذبات التي تقترن بحالتين إلكترونيتين مشاريتين تقوى أيضاً بالرنين، وهذا ما يطلق عليه Vibronic Enhancement التقوية التذبذبية.

## 2- مطيافية رامان المقواة بالسطح

### Surface - Enhanced Raman Spectroscopy(SERS)

تلاحظ أيضا إشارات رامان المقواة جدا لأنواع معينة من الجزيئات الممتزة على أسطح الطبقات المعدنية الخشنة. و تشتت رامان المقوى بالسطح لا يحتاج لكي تحدث تقوية ضخمة لامتناص مباشر للضوء بالجزيئات، ولكن بدلا من ذلك يحدث تفاعل غير مباشر للجزيء مع المجال الكهرومغناطيسي الناتج عن سطح المعدن.

من الناحية العملية يجب أن تمتاز الجزيئات مباشرة على سطح معدني خشن، وفي كثير من الحالات يطبق جهد على المعدن لجذب الجزيئات من المحلول. وأيضا يجب أن يكون الطول الموجي للضوء مناسباً لإثارة موجة كهرومغناطيسية على السطح المعدني- سطح بلازمون Surface Plasmon. وهذا يكون حوالي 382nm لجسيم فضة 5µm، ولكن يمكن أن يكون أعلى إلي حد 600nm فى حالة جسيمات الفضة البيضاء الأضخم. الطول الموجي للبلازما يصل إلي حد الأحمر 650nm للنحاس و الذهب، السطحان الآخران اللذان يظهران SERS فى المنطقة 350-1000nm. أفضل شكل لإثارة رنين سطح بلازمون هو الجسيم الصغير (أقل من 100nm) أو السطح المعدني المخشن.

تشتت رامان من مركب (أو أيون) ممتز على أو حتى داخل عدد قليل من الأنجستروم، سطح معدني من الممكن أن يكون أقوى فى حدود  $10^3$  إلى  $10^6$  مرة من تشتته فى حالة وجوده فى محلول. وتشتت رامان المقوى بالسطح يكون الأقوى فى حالة إذا كان السطح فضة Ag. وتلاحظ التقوية أيضا على الذهب والنحاس. ولكن عند نفس الأطوال الموجية للإثارة لا تحدث تقوية ذات أهمية على أسطح المعادن الأخرى.



وكان Fleischmann, et al. (1974) م أول من لاحظوا تقوية تشتت رامان على السطح للبيريدين الممتز على سطح الفضة الذي تم تخشينه بتكرار التأكسد الكهروكيميائي والاختزال في محلول الكلورايد . قد أعزى التشتت القوي في البداية إلى مساحة السطح عالي المجهرية High Microscopic Area الناتج عن الدورة المتكررة بين،  $Ag$  و  $AgCl$  وقدرة البيريدين المعروفة على امتزاز الفضة خلال نرة النيتروجين. بعد ذلك Dvynne Jeanmaire and Van (1977) م لاحظا أن الإشارة قوية جدا إلى درجة أنه لا يمكن تفسيرها على أساس مساحة السطح فقط واقترحا تفسيراً آخر لهذه التقوية.

لقد جذبت SERS اهتمام الكثير من الباحثين منذ اكتشافها سنة 1974 ، ولكن معظم الدراسات تركزت أساساً على ظاهرة SERS نفسها. حديثاً فقط اتجهت الدراسات إلى التطبيقات التحليلية لهذه التقنية. وقد ظهرت دراسات مفصلة عن ظاهرة SERS ، وظهرت التطبيقات التحليلية العامة في الدوريات العلمية. قد وصفت أنواعاً مختلفة كثيرة من الطبقات السفلية SER المستخدمة للأغراض التحليلية تشمل الأقطاب المعدنية و المعادن الغروائية والطبقات المطلية بالمعادن مثل: أفلام الفضة المرسبة على العديد من الأسطح مثل: ورق الترشيح، والزجاج الناعم. من هذه الطبقات السفلية تحظى المعادن الغروائية والأقطاب المعدنية بقدر كبير من الاهتمام بسبب سهولة تحضير العينة.

يمكن تحضير الغروائيات المعدنية باختزال ملح المعدن (مثلاً نترات الفضة) باستخدام مادة مختزلة مناسبة مثل: الصوديوم بوروهيدريد Borohydride. ومحلول ثلاثي سترات الصوديوم يضاف دائماً لاستقرار المحلول الغروائي. وتحتوى المحاليل الناتجة على جسيمات غروائية بمدى واسع من الأحجام. ولأن تقوية SER تعتمد على حجم الجسيمات الغروائية فإن النتائج الجيدة يحصل عليها بفرز الجسيمات،

والطريقة السهلة للفرز هي ترك للمحاليل الغروائية تستقر لعدة أيام في مخبر طويل وبعدئذ تجمع الأجزاء التي تحتوى على الجزيئات المفصولة (المفروزة). هذا يتم جيدا لغروائيات الذهب والفضة لأنها عالية الاستقرار، وهذه الطريقة غير مفيدة في حالة غروائيات النحاس التي تتأكسد بسرعة.

الأقطاب تحضر أصلا كطبقات SER بالتخشين الميكروسكوبي في خلية كهروكيميائية. قطب SER يعمل كإلكترود شغال Working Electrode ويخشن بدورات تأكسد واختزال متكررة. وهذا يتم في وجود المحلول Analyte أو خارج المكان ( بدون المحلول). القطب المخشن خارج المكان يوضع بعدئذ في محلول الألبايت لفحصه. والإلكترود المخشن داخل المحلول يعطى إشارات أفضل.

كما في تشكيل رaman التقليدي تضاء الأقطاب عادة بحزمة الليزر عند  $90^\circ$  بالنسبة للعدسة المجمعة. وقد تبين أن زاوية الإضاءة المثالية للقطب في هذا التشكيل تكون حوالي  $60^\circ$  بالنسبة لحزمة الليزر الساقطة. ويمكن الحصول على إشارات SER ضخمة باستخدام إضاءة أمامية للسطح؛ بالرغم من أن إشارات SER يمكن أن تكون ضخمة مقارنة بإشارات رaman العادية فإن طبقات SER غالباً تشتت كميات ضخمة من ضوء الليزر إلى بصريات الكاشف. وهذا يستوجب محلاً ذا درجة استبعاد عالية. والمحلول الأمامي يستخدم غالباً لاستبعاد ضوء تشتت رايلي.

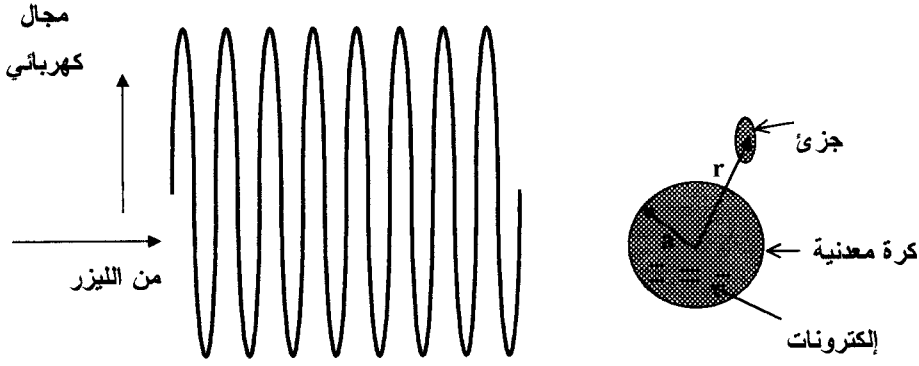
وتعزى التقوية الناتجة عن SERS إلى تأثيرين يطلق عليهما : تقوية المجال والتقوية الكيميائية. يكون تأثير تقوية المجال دائماً الأضعف. وتحدث تقوية المجال عندما تتعرض الجسيمات المعدنية أو التخشينات على الأسطح المعدنية لضوء ليزر ذي طول موجي ملائم. إذا كان المعدن يمتلك خواص ضوئية مناسبة فإن المجال الكهربائي للضوء

الساقط يزداد عند سطح الجسيم، خصوصا في المناطق القريبة من انحناءات السطح التي توجد على الجسيمات الصغيرة. الزيادة الموضعية في المجال الكهربائي تكون الأعظم دائما عند الأسطح أينما توجد الجزيئات الممتازة. وينتج عن تقوية المجال الموضعي زيادة في كثافة القدرة  $P_D$  ، وتكون النتيجة النهائية زيادة تشتت رامان في حدود تقريبا  $10^4$  في حالة الظروف المثالية.

تقوية المجال تحدث لأن المجال الكهرومغناطيسي الموضعي عند سطح المعدن يتغير بوضوح عن المجال الساقط وذلك بسبب تأثير المعدن، و يتحقق ذلك بوجود جسيمات رقيقة أو سطح معدني خشن. في هذه الحالة إثارة الضوء عند السطح المعدني يثير إلكترونات التوصيل ويولد رنين بلازما السطح Surface Plasma Resonance والذي يطلق عليه أحيانا رنين بلازمون. وهذا يتسبب في استقطاب ملامح السطح المخشنة وزيادة المجال الكهرومغناطيسي في داخل الجسيم عند السطح من المجال المطبق.

وزيادة في التوضيح، نفترض أن المجال الكهربائي للضوء الساقط يتفاعل مع جسيم كروي نصف قطره  $a$  وأنه يوجد جزيء على مسافة  $r$  من مركز الجسيم (شكل 51). فإذا كان الطول الموجي أكبر بكثير من الجسيم ( $\lambda > 10a$ ) فإن المجال الساقط سوف يستقطب الإلكترونات إلى أحد جوانب الجسيم، ويأخذ الاستقطاب اتجاه المجال الساقط. وإذا كان المعدن ذا موصليّة عالية عند التردد الضوئي فإن إلكتروناتة سوف تتذبذب مع المجال ليكون سطح بلازمون ثنائي القطبية Dipolar Surface Plasmon (DSP). واستقطاب الإلكترون الموضعي الناتج في الجسيم ينتج عنه مجالا كهربائيا موضعيا يتزامن مع المجال الضوئي ولكن يمكن أن يكون أكبر منه بكثير. ويعتمد هذا المجال المقوى

على الموصلية الضوئية للمعدن والتي بدورها تعتمد على الطول الموجي وعلى حجم وشكل الجسم.



شكل (51): يوضح استقطاب الإلكترونات بالضوء الساقط على جسيم معدني صغير جدا.

كم كبير من الأبحاث التي أجراها العديد من الباحثين أدت إلى صياغة نظرية تقوية المجال الكهرومغناطيسي EM والتي تحدث عند إضاءة جسيمات معدنية صغيرة بضوء ذي طول موجي مناسب. والخصائص التالية هي حسيمة هذه الأبحاث على نتائج تقوية رامان بالمجال الكهرومغناطيسي.

1- تقوية المجال تكون الأقوى على المعادن ذات الانعكاسية العالية عند الأطوال الموجية لليزر وإزاحة رامان وخصوصا Cu, Au, Ag.

2- تقوية المجال يمكن أن تزيد شدة التشتت بمعامل  $\sim 10^5$  أو أكثر بالإضافة إلى أي تقوية كيميائية.

3- الجزيء تحت الاختبار لا يحتاج، لإظهار التشتت المقوى، أن يكون في تلامس مباشر مع السطح.

4- يعتمد مقدار تقوية المجال على الخواص الضوئية للمعدن وتغيرها مع الطول الموجي، على سبيل المثال، سطح الفضة Ag يظهر تقوية مجال قوية

مع ليزرات المنطقة الوسطى من الضوء المرئي (532nm, 514.5nm)، بينما الذهب والنحاس Cu, Au يظهران تقوية مجال في المنطقة الحمراء (أطول من 600nm) في سطح المعدن.

5- تعتمد تقوية المجال بشدة على وجود جسيمات معدنية صغيرة أو على الأقل مناطق في سطح المعدن ذات انحناء عال. مقدار التقوية يكون مهما عندما تكون الجسيمات أصغر بكثير من الطول الموجي لليزر في حدود عدة مئات من الأنجستروم. حجم الجزيئات الأمثل يعتمد على المعدن والطول الموجي لليزر وأيضا شكل الجسيم.

6- يؤثر شكل جسيمات المعدن على مقدار تقوية المجال بطريقة تعتمد على كل من هوية المعدن والطول الموجي لكل من الليزر وضوء إزاحة رامان.

التأثير الكيميائي:

الجزيئات ذات زوج الإلكترونات المفرد Lone Pair Electrons أو شحنات  $\pi$  Electrons تظهر SERS. هذا التأثير قد اكتشف أولا مع البيريدين Pyridine. في التأثير الكيميائي تتكون رابطة بين الجزيئات الممتزة والسطح تماما مثل التي تتكون في الجزيئات الحرة، فمثلا في حالة البيريدين يتفاعل جزيء البيريدين الممتز على سطح الفضة من خلال الزوج المفرد Lone Pair لذرة النيتروجين مكونا رابطة تناسقية Coordinate Bond Ag-N. التأثير الكيميائي يحتاج مكان Site في الجزيء (غالبا زوج مفرد Lone Pair)، ويحدث أيضا عند أماكن Sites معينة على السطح. المركبات الأخرى التي تحتوى على الأكسجين أو النيتروجين مثل: الأمين العطري Aromatic Amines أو الفينول Phenols تكون نشطة بشدة SERS. ويمكن ملاحظة هذا التأثير أيضا في بعض المركبات مثل: حمض الكربوكسيلك. والتأثير الكيميائي يحدث

اضطرابا للمدارات الجزيئية وتوزيعات الإلكترون في كل من المعدن واللمتزر و يمكن أن يعدل الخواص الضوئية للممتز مقارنة بحالته الحرة. وتستخدم هذه المطيافية للكشف عن المواد ضئيلة التركيز ويصل حد الكشف من بيكو مول إلى فيمتو مول Pico mole to Femto mole. وأيضا الكشف عن الجزيئات المنفردة Single Molecules. والكشف عن الجزيئات المفردة وإثبات الهوية الجزيئية والخصائص التركيبية يمثل أقصى الأهداف في الكيمياء التحليلية و الفيزياء التحليلية وله أهمية كبيرة من الناحية العلمية والتجريبية في كثير من المجالات. وقد توصل الباحثون إلى طريقة أخرى للكشف عن الجزيئات المفردة تتفوق على طريقة SERS وتسمى Potential - Averaged, Surface - Enhanced Raman Spectroscopy (PASERS) وهذه الطرق تمثل أقصى حد للحساسية في التحاليل الكيميائية Ultimate Sensitivity Limit in Chemical Analysis.

## قياس طيف رامان المقوى للبيريدين على غرواني الفضة SERS of Pyridine on Silver Colloids

تحتاج هذه التجربة إلى المواد الكيميائية التالية:

- 1- نترات فضة نقية (صلبة) Pure Silver Nitrate (Solid).
  - 2- حمض السيتريك النقي (صلب) Pure Citric Acid (Solid).
  - 3- بيريدين نقي (سائل) Pure Pyridine (Liquid).
  - 4- محلول حمض الهيدروكلوريك (0.1M) HCl Solution (0.1M).
  - 5- ماء غير مؤين أو مقطر.
- مع توفير أنابيب زجاجية حجمها في حدود 2-3ml.

خطوات العمل :

- 1- تحضر 250ml من محلول نترات الفضة ( $1.0 \times 10^{-3}M$ ).

- 2- يحضر 5ml من محلول حمض السيتريك ( $3.4 \times 10^{-2}M$ ).
- { ملحوظة: يمكن مضاعفة حجم المحاليل، الأحجام المذكورة أمثلة فقط. }
- 3- نغلي محلول نترات الفضة ويضاف إليه محلول حمض السيتريك.
- 4- يترك المحلول الغروي يغلي لمدة ساعة.
- 5- يحضر حوالي 10ml من محلول البيريدين (0.1M).
- وأيضا حوالي 10ml من محلول HCl (0.1M).
- 6- نضيف البيريدين، وغروي الفضة، وحمض HCl إلي بعضها بالنسب 1:4:5 (V.V.V) على الترتيب. والأحجام المضافة تكون في الحدود التي تكون محلول حجمه الكلي من 5 إلي 10ml.
- 7- تحضر عينة مرجعية بنفس النسب السابقة لكن نضع الماء بدلا من المحلول الغروي . بعد ذلك نبدأ في قياس الطيف، ويلاحظ أن يكون زمن تركيز الليزر على العينة قصيرا.

### 3:3 معايرة الجهاز Instrument Calibration

للحصول على قراءة دقيقة للتردد أو الطول الموجي أو شدة خطوط رامان ينبغي أولا معايرة المطياف. ونذكر فيمايلي بعض الطرق المستخدمة لمعايرة التردد:

المصدر الأكثر استخداما لمعايرة التردد في مطياف رامان هو خط انبعاث البلازما في ليزر الغاز. عادة هذه الخطوط تستبعد باستخدام المحلل الأمامي لتنفاذي طمس انتقالات رامان الضعيفة التي لها ترددات مماثلة. جدول (6) يبين خطوط البلازما الأساسية لليزرات أيون الأرجون والكربيتون وبعض من هذه الخطوط تستخدم للمعايرة. وتستخدم أيضا مصابيح التفريغ ذات الضغط المنخفض في معايرة أجهزة رامان. وتعتبر مصابيح الأرجون والنيون من أهم المصادر التي تستخدم لمعايرة مطياف

رامان الذي يستخدم أيونات الأرجون أو الكريبتون كمصادر إثارة. كما تستخدم أيضا خطوط انبعاث مصباح الزئبق المفرغ ذي الضغط المنخفض.

#### المعايرة الداخلية:

يمكن استخدام معايير داخلية Internal Standards للحصول على دقة في التردد في مدى واحد سم<sup>-1</sup>. وهذه المعايير الداخلية يمكن أن تكون تردد أشرطة المذيبات أو تردد مواد خارجية مضافة إلى المادة المراد تسجيل طيفها بحيث لا تتفاعل معها، ويقارن بعدئذ بتردد المادة المراد قياس طيفها مع تردد المادة المضافة، وفي حالة الرغبة في الحصول على دقة أعلى في قياس التردد في حدود (0.5 سم<sup>-1</sup>) يمكن استخدام الأندين Indene النقي والجدول (8) يبين ترددات الأندين المستخدمة لمعايرة التردد، كما يستخدم أيضا رابع كلوريد الميثين Tetrachloromethane لهذا الغرض.

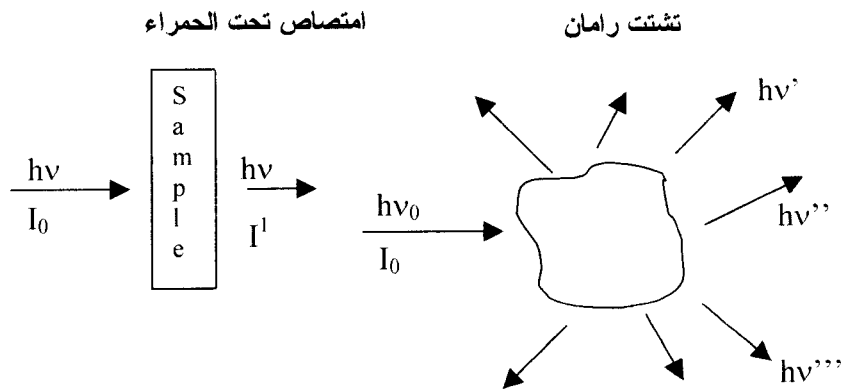
جدول (8): الترددات المستخدمة في المعايرة في طيف الأندين Indene.

| التردد       | الشدة النسبية |
|--------------|---------------|
| 730.4 ± 0.5  | 97            |
| 1018.3 ± 0.5 | 100           |
| 1205.6 ± 0.5 | 67            |
| 1552.7 ± 0.5 | 50            |
| 1610.2 ± 0.5 | 47            |
| 2892.2 ± 1.0 | 28            |
| 3054.7 ± 1.0 | 28            |



### 4:3 مقارنة مطيافية رامان بمطيافية تحت الحمراء الوسطى والقريبة

تنشأ أطيف تحت الحمراء نتيجة الانتقال بين مستويات الطاقة التذبذبية للجزيء. وأيضاً تنشأ أطيف رامان نتيجة الانتقال بين مستويات الطاقة التذبذبية للجزيء، لكن فى أطيف تحت الحمراء FTIR يتم الانتقال بين مستويات الطاقة بسبب امتصاص الجزيء للأشعة الساقطة عليه، أما فى حالة أطيف FTRaman يحدث الانتقال بين مستويات الطاقة نتيجة التشتت غير المرن للضوء الساقط على الجزيء، لذا نقول أطيف امتصاص تحت الحمراء وأطيف تشتت رامان. وهذا فرق جوهري بين المطيافيتين.



عندما يتشتت الضوء من الجزيء، معظم الفوتونات تتشتت تشتتاً مرناً أي أن الفوتونات المشتتة يكون لها نفس طاقة (تردد) وطول موجة الفوتونات الساقطة، وهذا التشتت يعرف باسم تشتت رايلي وهو المسئول عن زرقة السماء وماء البحر واللون الأحمر عند غروب الشمس. وجزء صغير من الضوء الساقط (فوتون من كل  $10^8$  فوتون) يتشتت تشتتاً غير مرناً، أي أن الفوتون الساقط يتشتت بتردد يختلف عن تردد الفوتون

الساقط (بالزيادة أو النقص). والتشتت غير المرين للضوء الساقط على الجزيء يعرف بتأثير رامان. تنبأ سميكال (ألماني) Smekal بتأثير رامان سنة 1923م ولكن C. Raman أول من لاحظ هذا التأثير عام 1928م (الهند - جائزة نوبل فى الفيزياء 1930م).

تظهر أطيف FTIR الذبذبات الجزيئية الأساسية، وبذلك يمكن تعيين ذبذبات أي مجموعة صغيرة من الذرات داخل الجزيء، بغض النظر عن موضعها فيه، وبالتالي التعرف على التركيب الجزيئي للمواد العضوية وغير العضوية الصلبة منها أو السائلة أو الغازية، ومتابعة التحورات التي تطرأ على خصائصها الفيزيائية أو الكيميائية نتيجة أي تفاعلات أو معاملات تتم عليها. وأيضاً تظهر أطيف FTIR الذبذبات الجزيئية الأساسية، ومنها يمكن التعرف أيضاً على التركيب الجزيئي للمواد، تماماً مثل: مطيافية FTIR. ومطيافية رامان تعطى نفس المعلومات التي يمكن أن تعطيها مطيافية FTIR، وكل منهما تكمل الأخرى، وتستخدم لنفس التطبيقات فى العلوم الفيزيائية والكيميائية والبيولوجية والجيولوجية والبيئية والطب، ولكن لكل من مطيافية FTIR و FTIR مميزات وعيوب.

من المهم أن نقارن بين مطيافية امتصاص الأشعة تحت الحمراء فى المنطقتين الوسطى والقريبة ومطيافية تشتت رامان من ناحية التحاليل الكيميائية. والطرق الثلاثة تستخدم فى دراسة الذبذبات الجزيئية والتعرف منها على التركيب الجزيئي للمواد. ومن المعروف أن طرق FTIR هي أقدم هذه الطرق وأكثرها تطوراً وانتشاراً.

أهم مميزات FTIR هي:

1- أشرطة الامتصاص ضيقة وواضحة المعالم، وذلك يمكن من تحديد تردد الذبذبة بدقة عالية مما يساعد على تصنيف الأشرطة للمجموعات الجزيئية

التابعة لها، ويظهر لكل مادة طيف امتصاص وحيد تنفرد به ويعتبر بصمة لها يميزها عن غيرها من المواد الأخرى. لا توجد مادتان لهما نفس الطيف.

2- تجهيزات مطيافية FTIR فى المنطقة الوسطى متوفرة أكثر وبتكلفة أقل. ومقياس التداخل فى هذه المنطقة يتميز بدقته العالية للأطوال الموجية.

وبالرغم أن مطيافية تحت الحمراء الوسطى تستخدم على نطاق واسع فى معامل البحوث والتطبيقات إلا أن لها بعض العيوب مثل:

الأشعة تحت الحمراء فى المنطقة الوسطى لا تنفذ فى كثير من المواد البصرية، وهذا يحد من إمكانية قياس أطيف بعض المواد.

3- لا يمكن قياس أطيف العينات الصلبة داخل الأنابيب الزجاجية دون إخراجها من الأنابيب.

4- الماء يمتص الأشعة تحت الحمراء فى المنطقة الوسطى بشدة، وبناء عليه لا يمكن تسجيل أطيف المحاليل المائية إلا إذا كانت على هيئة أفلام رقيقة.

5- العينات الصلبة التي لا تذوب فى مذيب مناسب تحضر فى أقراص بروميد البوتاسيوم أو فى محلول لزج مثل: النيجول Nujol ، وهذا الإجراء يستغرق وقتاً طويلاً وربما يفقد العينة بعض خصائصها.

تظهر أطيف المنطقة القريبة فى المدى من  $0.8-2.5\mu\text{m}$ ، علماً بأن أطيف المنطقة الوسطى تظهر فى المدى من  $2.5-25\mu\text{m}$ ، وتظهر فى المنطقة القريبة أشربة مضاعفات الذبذبات الأساسية ومجموع ذبذبتين أساسيتين ولا يظهر فيها إلا أشربة مضاعفات أو مجموع ذبذبات المد C-H, N-H, O-H. وهذه الأشربة تكون عريضة وضعيفة جداً بالمقارنة بأشربة الذبذبات الأساسية فى المنطقة الوسطى، وينتج عن ذلك فقد بعض المعلومات الطيفية. والتحليل الكيمائية فى هذه المنطقة تحتاج إلى معايرة دقيقة. وأهم مميزاتهما:

1- يمكن تسجيل أطيف المنطقة القريبة عن بعد من خلال كابلات الألياف البصرية.. و يمكن أيضا تسجيل أطيف هذه المنطقة للعينات داخل الأنابيب الزجاجية.

2 - بالرغم أن الماء يمتص فى المدى من  $1-2.5 \mu\text{m}$  إلا أن امتصاص الماء فى هذه المنطقة أضعف بكثير من امتصاصه فى المنطقة الوسطى، لذا يستخدم هذا الامتصاص فى تقدير كمية الماء فى العينات. وعموما أطيف المنطقة القريبة فقيرة فى المعلومات مقارنة بأطيف المنطقة الوسطى، وعلى الرغم من ذلك تطورت تقنيات هذه المنطقة بسرعة وزادت الحاجة إليها بسبب سهولة تحضير العينات واستخدام الألياف البصرية.

مطيافية رامان تجمع بين المعلومات الطيفية الغزيرة التي تعطيها مطيافية FTIR مع سهولة تحضير العينات كما فى مطيافية NIR، بالإضافة الى أن رامان تتميز ببعض الخصائص التي تنفرد بها . وفى السنوات الأخيرة جذبت تطبيقات رامان فى المجالات العلمية المختلفة انتباه الباحثين من مختلف أنحاء العالم، وخصوصا بعد التقدم التقني الذي حدث بعد 1986م والذي ساهم بقدر كبير فى النهضة العلمية الحديثة التي نقلت هذه المطيافية من المعامل البحثية إلى العالمية الحقيقية. واكتشاف ليزر Nd.YAG عام 1986م وإدخال معالجات تحويل فورير كان لهما أثر كبير فى نهضة مطيافية رامان، وتصميم مطياف FT-Raman.

أهم المميزات التي تنفرد بها مطيافية رامان هي:

1- قياس نسبة منع الاستقطاب Depolarization Ratio يعطى معلومات قيمة ومفيدة عن تماثل الذبذبة الأساسية فى المحاليل. مثل هذه

المعلومات لا يمكن الحصول عليها من أطياف تحت الحمراء للسوائل حيث تكون الجزيئات موجهة عشوائياً.

2- يمكن استخدام تأثير رامان الرنين Resonance Raman Effect لتقوية ذبذبات مجموعة كروموفور معينة فى الجزيء، وهذه ميزة خاصة بمطيافية رامان وخصوصاً فى دراسة الجزيئات البيولوجية الكبيرة (تقوية فى حدود  $10^6-10^2$ ).

3- تعطى معلومات عن المجموعات غير القطبية مثل: C-C, C=C قوية، وتكون مطيافية تحت الحمراء أفضل فى حالة المجموعات القطبية مثل N-H, O-H. وبعض الذبذبات الاعتيادية فى الجزيء تكون تحت الحمراء نشطة وليست رامان نشطة وبعضها يكون رامان نشطة وليست تحت الحمراء نشطة والبعض الآخر يكون نشطاً لكل من تحت الحمراء ورامان. وقانون الانتقاء لتحت الحمراء. لكي تكون الذبذبة تحت الحمراء نشطة يجب أن يحدث تغير فى عزم ثنائي القطب للمجموعة المهتزة أثناء التذبذب، أما فى حالة رامان تكون الذبذبة رامان نشطة عندما يحدث تغير فى استقطابية الجزيء. لذلك فإن الجزيئات ثنائية الذرة  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $I_2$  لا تمتص ولا تبعث أشعة تحت الحمراء ولكنها تظهر تشتت رامان .

4- متوافقة مع الماء، أي يمكن قياس أطياف المحاليل المائية، والعينات الرطبة لأن تشتت رامان بالماء ضعيف جداً.

5- متوافقة مع الزجاج، امتصاص الزجاج لتشتت رامان ضعيف لذلك يمكن قياس العينات وهى داخل الأنابيب الزجاجية دون الحاجة لإخراج العينة.

6- متوافقة مع الألياف البصرية، يمكن قياس أطياف رامان عن بعد دون الحاجة إلى نقل العينة إلى المطياف (عدة مئات من الأمتار). وذلك لا

يمكن أن يتم في حالة FTIR لأن الزجاج يمتص الأشعة تحت الحمراء في المنطقة الوسطى.

7- تحتاج إلى مساحة صغيرة فقط من العينة، حيث إن قطر حزمة الليزر يكون في حدود 1-2mm. وفي حالة استخدام الميكروسكوب يمكن قياس أطراف العينات الميكرونيّة.

8 - أحدث وأهم ميزة لمطيافية رامان هي مطيافية رامان المقواة بالسطح  
Surface - Enhanced Raman Spectroscopy (SERS)

أهم عيوب FTIR هي:

- 1 - بعض المركبات تتفلور عند تعرضها لشعاع الليزر.
- 2 - تركيز حزمة الليزر على العينة يحدث تحللا حراريا أو فوتوكيميائيا للعينة.

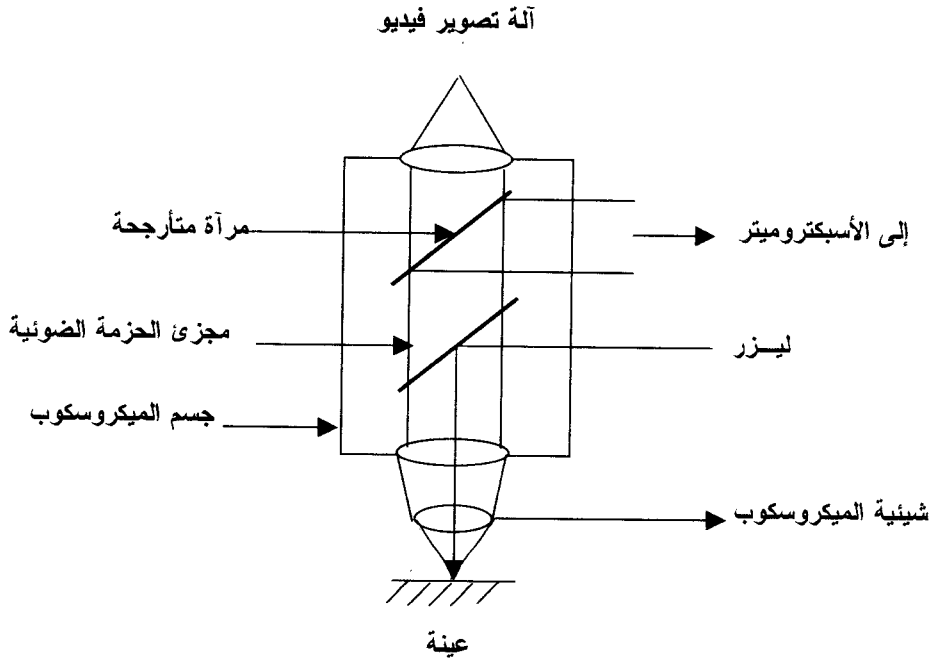
## مجهرية رامان Raman Microscopy

### 1:4 مقدمة:

فى السنوات الأخيرة استخدمت مجهرية رامان على نطاق واسع فى تحليل العينات الصغيرة جدا (أقل من ميكرومتر على الجوانب وبعمق عدد قليل من الميكرومترات). وأهم خطوة فى إشراك الميكروسكوب مع مطياف رامان هي توجيه حزمة الليزر على طول المحور البصري للميكروسكوب ليتحقق الوضع الهندسي  $180^\circ$ . معظم ميكروسكوبات رامان تستخدم مجزئ الحزمة Beam splitter لإدخال الليزر إلى محور التجميع، وتستخدم العدسات الشينية لتجميع الضوء المشتت (شكل 52)، وتوجد نوعيات مختلفة من التصميمات، ولكن جميعها مبنية على أساس توجيه حزمة الليزر إلى العدسة الشينية التي تعمل على تجميع الضوء المشتت.

أول نتائج عملية عن مجهرية رامان سجلت فى المؤتمر الدولي الرابع لأطياف رامان 1974م لمجموعتين مستقلتين. وكان نظام المجموعة الأولى (واشنطن) يتكون من مطياف ليزر رامان العادي الذي تتكون بصريا ته من شينية ميكروسكوب، لتركيز حزمة الليزر لأسفل إلى واحد ميكرومتر وبصريات تجميع رامان، لتركيز الصورة المكبرة على شق مدخل المحلل. وبالرغم من أنه أمكن استخدام هذه المجموعة للعينات الميكرونية إلا أنه، كان هناك بعض الصعوبات فى الاستخدام

وخصوصا بالنسبة لوضع وترتيب العينات. التركيب الأساسي لجهاز المجموعة الثانية (فرنسا) كان يتكون من ميكروسكوب ضوء عادي وسبيكترومتر المحلل الثنائي المزود بمحزوزات هولوجرافية مقعرة وكاشف لتحليل النقط المنفردة.



شكل (52): ميكروسكوب رامان.

#### 2:4 تشغيل المجس الميكروني The micro Probe Operation

توضع العينة المراد قياسها على قاعدة العينة بالميكروسكوب وتشاهد بواسطة إما ضوء أبيض نافذ للعينات المنفذة أو ضوء أبيض ساقط للعينات المعتمة على شاشة المشاهدة، أو بواسطة نظام مشاهدة



تليفيزيون الدائرة المغلقة. توضع المساحة المطلوبة للعينه فى مركز مجال المشاهدة وتشع بحزمة الليزر. يوجه شعاع الليزر إلى مجزئ الحزمة، ينعكس جزء من هذه الحزمة إلى أسفل بواسطة مجزئ الحزمة و ينفذ جزء آخر خلاله. بعدئذ تمر الحزمة المنعكسة خلال شبيئية الميكروسكوب التي تعمل على تركيز حزمة الليزر على بقعة صغيرة من العينية، وأيضا تجمع الأشعة المشتتة من العينية. وتنفذ الأشعة المشتتة مرة أخرى من المجزئ إلى كاميرا الفيديو Video camera أو توجه بواسطة منشور قائم الزاوية أو مرآة متأرجحة Swing mirror إلى شق مدخل المحلل، ومن ثم إلى الكاشف لكشف إشارات رامن وتسجيل الطيف.

## Objective Lens Choice

## اختيار العدسة الشبيئية

يعتمد اختيار الشبيئية على نوع العينات تحت الاختبار. فإذا كانت العينات جسيمات ميكرونية حجمها فى حدود جزء من الميكررون، ينبغى أن تكون عدسة الشبيئية عالية التكبير وذات فتحة عددية كبيرة (NA) Numerical aperture (تعرف الفتحة العددية بأنها جيب نصف زاوية مخروط التجميع (Sine of the half-angle of the collecting cone)).  
تجمع العدسة الشبيئية ذات الفتحة العددية الكبيرة الضوء المشتت على زاوية مجسمة كبيرة أي يصل للكاشف إشارات رامن أكثر. الشبيئية العادية يجب أن يكون تكبيرها 100 x والفتحة العددية (NA) 0.9 أو 150 x أو 0.95NA. إذا كان حجم العينه 5 ميكررون أو أكثر تكون الشبيئية 50x أو 60x، 0.8NA مناسبة. إذا كانت العينه مدفونة داخل مادة مضييفة يكون المطلوب عدسة شبيئية ذات مسافة تشغيل طويلة Long working

distance objective. عموماً، في حالة العينات الصغيرة أقل من واحد ميكرون حتى 5 ميكرون تكون الشيئية 150x، 0.95NA، أو 0.90NA، 100x. في حالة العينات من 5 ميكرون فأكثر تكون الشيئية، 0.8NA، 60x أو 50x، 0.8NA، وفي حالة العينات المدفونة في مادة مضيئة تكون العدسة الشيئية ذات مسافة تشغيل طويلة جداً (مسافة التشغيل 8nm)، 50x، 0.55NA. في حالة السوائل في أنابيب زجاجية شعرية تكون الشيئية 20x، 0.45NA.

يحدد التحليل الفراغي Spatial Resolution في عينة النقطة المنفردة Single- Point Sampling بالخصائص الضوئية للعدسة الشيئية والبصريات المرتبطة بها وكذلك انقراج الليزر. ويحدد التحليل الفراغي إما بحجم بقعة الليزر أو ببصريات التجميع، وكل منها محدد كلياً بالحيود. بالنسبة لمجهرية النقطة المنفردة، حجم بقعة الليزر يحدد غالباً، التحليل الفراغي، ويصمم السبيكترومتر لتجميع الضوء من مساحة تساوى أو أكبر من حجم هذه البقعة، والاعتبارات التالية ذات قيمة عامة.

- 1- قطر بقعة الليزر عامل هام في اختيار البعد البؤري للعدسة المجمع.
- 2- عمق البؤرة دالة قوية أيضاً للبعد البؤري.
- 3- يزداد حجم البقعة وعمق البؤرة مع زيادة الطول الموجي لليزر حيث إن تأثيرات الحيود تزداد مع زيادة الطول الموجي.
- 4- تزداد كثافة القدرة مع قدرة الشيئية.

## اختيار مجزئ الحزمة Beamsplitter Choice

مجزئ الحزمة عريض النطاق Broad band beam splitter عبارة عن مرآة نصف عاكسة على قاعدة رقيقة من السيليكا أو الزجاج. الوضع الهندسي في الشكل (52) يستخدم هذا المجزئ ليعكس الليزر إلى العدسة الشيئية، وينفذ 50% من تشتت رامان الخلفي خلال مجزئ

الحزمة إلى شق المدخل للمحلل. والمجزئ عريض النطاق طريقة بسيطة لجمع محاور الإثارة والتجميع، ولكن أيضا يحدث فقدا واضحا للإشارة. يصل نصف ضوء الليزر فقط إلى العينة، وينعكس نصف الضوء المجمع خلفا إلى الليزر. لذلك تضعف الإشارة 75% مقارنة بالإشارة التي يجب أن تكون، علاوة على ذلك، يوضع مجزئ الحزمة مباشرة في محور التجميع مع ذلك يمكن أن يصدر عنه إشارة خلفية واضحة. التشتت غير المرين لليزر من المجزئ يمكن أن يدخل إلى السبيكترومتر وتظهر كاستضاءة عريضة النطاق أو رامن للسيليكا. يمكن تخفيض الفقد من المجزئ بوضوح باستعمال مجزئ الحزمة سمارت Smart beam splitter، وهو عبارة عن مرآة Dichroic mirror ثنائية التلوين أو عنصر بصري هيلوجرافي Holographic optical element وتعتمد انعكاسية هذه الأجهزة بشدة على الطول الموجي. ويصنع مجزئ الحزمة ليحقق انعكاسا عاليا لليزر ونفاذ يته عالية لضوء إزاحة رامن.

البديل لمجزئ الحزمة سمارت هو مرشح الرقعة الهولوجرافي عالي الانعكاسية Holographic notch filter عند الطول الموجي لليزر. وهذا المرشح يعمل على إدخال حزمة الليزر إلى محور التجميع، وحيث إن المرشح موضوع عند زاوية قائمة مع محور التجميع فإنه ينفذ جزءا من ضوء إزاحة رامن إلى السبيكترومتر. علاوة على ذلك المرشح يبعد الضوء المشتت تشتتا مرنا من العينة. إذا فإن هذا المرشح يعمل كمجزئ للحزمة وأيضا كمرشح رقعة لتقليل الضوء الشارد في السبيكتروجراف.

#### 3:4 ميكروسكوب رامن متحد البؤرة Confocal Raman Microscope

معظم ميكروسكوبات رامن تستخدم بصريات متحدة البؤرة. والفرق بين الميكروسكوب العادي و الميكروسكوب متحد البؤرة هو أن الأخير عنده فتحة إضافية Aperture يطلق عليها أحيانا الثقب Hole،

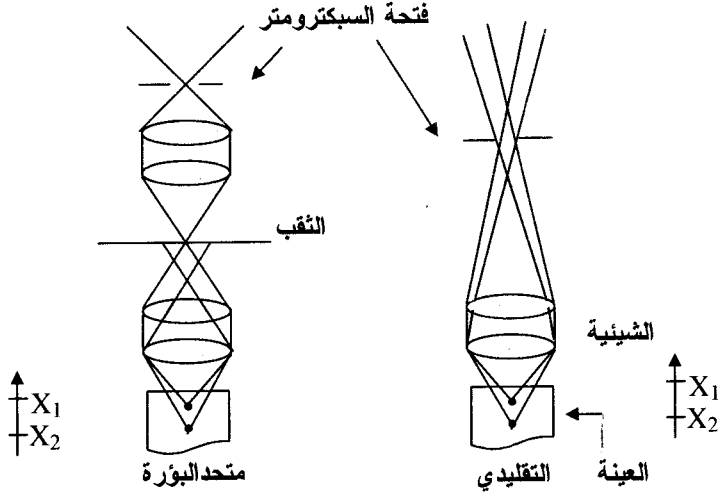
وتأثيرها هو تقليل عمق بؤرة الليزر. النظام البصري متحد البؤرة يحجز كثيراً من الضوء القادم من أعلى وأسفل المستوى البؤري الذي يتركز عليه ضوء الليزر ، يأتي الضوء المجمع إلى بؤرة عند الفتحة، فإذا كان قطر الفتحة أصغر من القطر المكبر لليزر المركز فإن معظم الضوء من أعلى أو أسفل المستوى البؤري لليزر سوف يستبعد. وأهم فوائد هذا النظام هي تحسين تحليل العمق، وبالتالي زيادة نسبة الإشارة إلى الخلفية في طيف رامان، أيضا يحسن إلى حد ما - التحليل الفراغي الجانبي

**.Lateral Spatial Resolution**

في شكل (53) الضوء المشتت من العمقين  $x_1$ ,  $x_2$  للعينة موضح بالخطوط المتصلة والمقطعة. بالنسبة لشق السبيكترومتر، الضوء القادم من  $x_1$ ,  $x_2$  يمكن أن يدخل السبيكترومتر. إذا كانت النقطتان داخل الأسطوانة البؤرية لحزمة الليزر فإن الطيف سيمثل التركيب المتوسط للعينة بين  $x_1$ ,  $x_2$ . تحد الفتحة في النظام البصري متحد البؤرة من عمق العينة بحجز الضوء القادم من  $x_2$  قبل دخوله السبيكترومتر. إذا كانت العينة متجانسة فإن فتحة النظام متحد البؤرة، سوف تقلل أيضًا الإشارة، حيث إنه يقلل طول المسار الفاعل. ولكن بالنسبة للعينة التي يتغير تركيبها مع العمق فإن ذلك يحصر عمق العينة في منطقة أصغر من تلك التي في حالة البصريات العادية. يعتمد تحليل العمق على قطر فتحة البصريات متحدة البؤرة.

ونظرًا لأن النظام البصري متحد البؤرة يضعف الإشارة القادمة من منطقة أفضل بؤرة للميكروسكوب فذلك يحسن نسبة الإشارة إلى الخلفية في طيف رامان، ولكن يحجز 90% من الضوء المجمع بالعدسة الشينية للميكروسكوب، المرشح الفراغي يخفض الشدة بنفس المقدار. استخدام الضوء المرئي يعطى ميزة أكبر منها في حالة استخدام تحت الحمراء. واستخدام ليزرات الضوء المرئي تتيح استخدام عدسات شينية

ذات خصائص معينة. العدسات الشبكية التي تغمر في الزيت أو الماء والتي لها فتحة عديدة أكبر تعطي أمثلة على ذلك. هذه العدسات تعطي صوراً ساطعة عالية التحليل. الشبكيات المغمورة غير متوفرة لتحت الحمراء ومكلفة جداً تحت الحمراء القريبة.



شكل(53): بصريات الميكروسكوب متحد البؤرة.

#### 4:4 تحضير العينات Sample Preparation

توضع العينة في معظم الحالات على شريحة الميكروسكوب الزجاجية العادية Glass Microscope Slide ذلك لأن الزجاج لا يتفاعل، وتثبتت رامن له ضعيف وهذا لا يحدث أي تداخل مع طيف رامن. ويستخدم أيضا (السفير الياقوت الأزرق) Sapphire ( $\alpha \text{ Al}_2\text{O}_3$ )، وبير كليس (Periclase ( $\text{MgO}$ )). ويمكن الحصول على أطراف العينات العضوية

وغير العضوية ذات الحجم الميكروني على ميكروسكوب رامن. ويمكن تعريض العينات غير العضوية بقدرة من (20 mw إلى 5) عند العينة دون أي تلف. أما العينات العضوية تكون أكثر عرضة للتلف من العينات غير العضوية نتيجة لتعرضها لشعاع الليزر، لذلك تستخدم لها قدرة أقل عند العينة للحصول على أطياها (عادة من 2.5 mw إلى 0.5). في حالة السوائل توضع العينة في أنبوبة شعيرية من الزجاج ذات جوانب رقيقة مسطحة أو دائرية. وتستخدم عند تسجيل طيف العينة شنيئة قدرتها منخفضة (20 X أو 10 X).

### Thermally Sensitive Samples العينات الحساسة للحرارة

في ميكروسكوب رامن يركز شعاع الليزر على العينة و يكون مستوى التشيع مرتفعا (عادة  $10^6 \text{ w/m}^2$ ) ، ونتيجة لذلك تتحلل المادة وخصوصا عند تعريض المادة لفترات طويلة أثناء التسجيل.

أحد طرق التغلب على هذه المشكلة هو عدم تركيز حزمة الليزر على العينة لتقليل كثافة القدرة وخصوصا في حالة العينات الحساسة للحرارة. بالنسبة للمركبات التي تتأثر بالأشعة السافطة ذات الطاقة العالية (المواد الحمراء مع أشعة الليزر الزرقاء) يمكن استخدام مصادر ليزر ترددها منخفض مثل: ليزرات أيون الكريبتون أو الصبغات. والطريقة الأخرى هي أن نغمس العينة في وسط مناسب يعمل كحوض للحرارة. وأنسب سائل لهذا الغرض هو الماء حيث إن طيفه بسيط وضعيف، علاوة على خواصه الحرارية الممتازة. في هذه الطريقة يوضع الجسم على الشريحة الزجاجية ويغمس في نقطة من الماء. والجسيمات الصغيرة يمكن منعها من الحركة باستخدام طبقة غروائية رقيقة. وتستخدم شنيئة خاصة بالغمس في الماء لمشاهدة العينة وتسجيل الطيف. في حالة

العينات الحساسة للحرارة والتي تذوب في الماء يستخدم وسط غمس عضوي لا تتفاعل معه المادة.

## العينات الحساسة للبيئة Environmentally Sensitive Samples

توضع العينات التي تتأثر بالبيئة داخل خلية عينة مسطحة الجوانب مثل: الخلايا التي تستخدم في مطياف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية. توضع داخل صندوق مملوء هواء جاف وتفحص العينة باستخدام شينية تعمل على مسافة طويلة خلال جوانب الخلية.

## طرق الضغط والحرارة في ميكروسكوب رامان

### Temperature and Pressure Techniques with Raman Microscope

#### 1- قياس الحرارة Temperature Measurements

توجد قواعد لعينات الميكروسكوب المزودة بطرق تحكم في ضبط الحرارة العالية أو المنخفضة. وكذلك التحكم في المناخ وذلك لدراسة انتقال أطوار المواد الصلبة تحت ظروف معينة، في الهواء أو في أجواء خاملة. وهذه الخلايا تستخدم في مدى من  $100^{\circ}\text{C}$  إلى  $-196^{\circ}\text{C}$ . وتوجد خلايا تستخدم في المدى من درجة حرارة الغرفة حتى  $1500^{\circ}\text{C}$ . توضع العينة على قاعدة العينة داخل الخلية و تستخدم شينية مسافة العمل لها طويلة لمشاهدة و تسجيل طيف رامان عند درجات حرارة مختلفة لمتابعة الانتقالات الكيميائية المختلفة.

#### 2- قياسات الضغط Pressure Measurements

تحتاج بعض الدراسات إلى تسجيل طيف رامان للعينات عند ضغوط مرتفعة لمعرفة تأثير هذه الضغوط على ذبذبات بعض المجموعات

الجزئية. تستخدم فى هذه الدراسة خلية السندان الألماسية (DAC) Diamond Anvil Cell، توضع العينة فى DAC مع شريحة صغيرة (50 µm) من الياقوت Ruby. يستخدم الياقوت كمقياس للضغط داخل الخلية، حيث يتأثر طيف رامان له بالضغط داخل الخلية. يسجل بعدئذ طيف العينة عند نفس الضغط، يرفع الضغط بعد ذلك ويسجل طيف كل من العينة والياقوت عند كل ضغط. يستخدم المجس الميكرونى لرامان أيضا لقياس الإجهاد فى DAC .

#### 5:4 نسب الاستقطاب Polarization ratios

تعطى دراسة خواص الاستقطاب معلومات قيمة عن نمط الذبذبة الجزئية التي ينشأ عنها شريط رامان. المجس الميكرونى لرامان Raman Microprobe هو الأداة المثالية للحصول على قياسات الاستقطاب من البلورات المنفردة الصغيرة ومن شعيرات البلمرات المفردة وعدم التجانس فى أفلام البلمرات. على أية حال نظرا لأن التصميم البصري للمطياف الميكرونى يشتمل على مجزئ الحزمة العزلى Dielectric Beam Splitte فإن القياسات لا تكون بالدقة الكافية. لذا يجب إجراء تصحيحات لتأثيرات مجزئ الحزمة.

#### 6:4 تصوير وتخطيط رامان Raman Imaging and Mapping

فى تصوير رامان توضع العينة على شريحة الميكروسكوب، ثم يضاء كل مجال مشاهدة الميكروسكوب بالليزر. ويتم ذلك بتدوير حزمة الليزر لتكوين حزمة مستديرة من الضوء، والتي توجه إلى مكثف مجال شبيثة الميكروسكوب المظلم أى أن يكون تشعيع العينة بضوء أحادى الطول الموجي متجانسا. وينقل الميكروسكوب بعدئذ صورة العينة إلى



المحلل الذي ينتقى الطول الموجي المعنى لتصويره بواسطة آلة التصوير التليفزيونية (Television Camera) الموضوعة عند المستوى البؤري لشق الخروج. إذا كان الطول الموجي المنتقى يقابل تردد شريط رامان لمركب فى العينة، فإن الصورة الميكرونية سوف توضح توزيع هذه المركبة خلال المساحة المضاءة. والتحليل الفراغى للنظام يكون فى حدود واحد ميكرومتر. وهذا النظام يعمل جيدا للعينات جيدة التشتت لرامان، ولكن هذا النظام لا يعمل مع العينات ضعيفة التشتت لرامان. وأهم مميزات هذه الطريقة لتصوير رامان هي أن الكاشف يلاحظ المجال بالكامل فى نفس الوقت.

الطريقة الأخرى فى تصوير رامان تستخدم الحاسب فى التحكم فى الحركة المرحلية لمحرك يعمل على تحريك قاعدة العينة على الميكروسكوب بالنسبة لحزمة الليزر الثابتة. فى هذه الطريقة يتم الكشف عن أطيف رامان عند عدة مئات من المواضع على سطح العينة. ويبرمج الحاسب لتسجيل طيف الموضع الأول على العينة ويخزن الطيف على قرص، بعد ذلك تتحرك قاعدة العينة عن طريق الحاسب الى موضع آخر على العينة ويسجل الطيف لها ثم يخزن، وتكرر العملية على باقى النقط على العينة ويسجل طيف رامان ويخزن. ويمكن بهذه الطريقة الحصول على صورة على خط ذى بعد واحد أو صورة ثنائية البعد للنوعيات Species الموجودة على سطح العينة.

توجد طريقة أخرى مختلفة فيها يتم مسح العينة الثابتة بحزمة الليزر المركزة وتسجيل الطيف عند مواقع مختلفة على العينة. وتتم هذه الطريقة بنوع جديد من البصريات الناقلة موضوعة بين الميكروسكوب والسيكرومتر. وتتكون هذه البصريات من زوج من العدسات، إحدى العدستين تركز حزمة ضوء الليزر على المستوى البؤري الخلفى للعدسة الشيئية للميكروسكوب. هذه العدسة المرتبطة بصريا بفتحة خلفية

للشينية يمكن تحريكها في اتجاهين متعامدين على حزمة الليزر. أي أن هذه العدسة يمكن أن تركز حزمة الليزر على أي نقطة في مجال الميكروسكوب، ومن ثم على أي نقطة من العينية. والعدسة الثانية ترتبط ميكانيكياً بالعدسة الأولى وتوضع في الحزمة المشتتة لكي توازن أي إزاحة في صورة المساحة المتطورة، وتركز الحزمة المشتتة على شق المدخل للسبيكترومتر. وهذا التركيب البصري أثبت أنه مناسب لعديد من نوعيات العينسات مثل: الكريوستات وخلايا الحرارة العالية أو الضغط العلي.

## Application Areas

## مجالات التطبيق

### Industrial Applications

### التطبيقات الصناعية

وجود شوائب في الألياف أو أفلام البلمرات يتسبب في تغيير مظهر و خواص هذه الألياف أو الأفلام. وتحديد هذه الشوائب يمكن من معرفة المشكلة وتصحيحها. ويستخدم مجهر رامن لتعيين هذه الشوائب والفروق الموضعية في التبلور والتركيزات الموضعية للبلمرات المشتركة في عمليات البلمرة. تصنيع الدوائر الميكرونية يتضمن العديد من العمليات الكيميائية المعقدة، خلال هذه العمليات يمكن أن تؤثر الشوائب العارضة في وظائف هذه الدوائر. الشوائب في دوائر البلورات شبه الموصلة والدوائر المتكاملة يمكن توصيفها ومعرفة أسبابها، والتخلص منها.

تحليل الشوائب الدخيلة والرواسب في الفقاعات الموجودة بالزجاج يمكن أن يعطى معلومات دقيقة عن عملية التكرير أو أسباب تكوين الفقاعات الغير مرغوب فيها. والتطبيقات الصناعية الأخرى تشمل

دراسات التبلور فى الجرانيت وألياف الكربون و المحفزات الصناعية  
لكشف درجة النشاط التى يتم الحصول عليها فى تحضير المحفزات. وتم  
أيضا قياس مستوى تركيز الطعم فى الألياف البصرية.

## المجال البيولوجي و الباثولوجي Biology and Pathology

يمكن باستخدام مجهرية رمان تحديد موقع تحجر أو تصلب  
حمض اليوريك فى الموقع، والجويانين Guanine أو يورات الصوديوم  
والبوتاسيوم و الزانتين (حامض الصفرأوين Xanthene) فى أنسجة  
الأسماك، العناكب، الرخويات، أو اللافقاريات والحشرات، وتراكم مكونات  
كبريتات النحاس الإبرية داخل Cytosomes of *Littorina Littorea* .  
ويمكن أيضا دراسة التمعدن البيولوجي فى الأسنان، والعظام، وتصلب  
الشرايين، و Bioprosthetic Calcification ، والتكلس فى الإنسان و  
الحيوان، ومعرفة تركيب حصوات المسالك.

ويستخدم ميكروسكوب رمان لكشف الأجسام الغريبة فى  
الأنسجة الحيوية، وقد تم تسجيل نسيج عقدة لمفاوية فى حجم  $5 \mu\text{m}$  تم  
الحصول عليه بواسطة عينة Biopsy من المريض. وتعتبر مجهرية  
رمان تقنية فاعلة فى دراسة خلايا الطحالب، وأيضا التعرف على  
مكونات وخصائص حصوات المرارة.

## التعدين والجيولوجيا Mineralogy and Geology

تستخدم مجهرية رمان فى تحليل الشوائب، سواء كانت صلبة أو سائلة  
أو غازية، داخل المعادن وتفيد معرفة هذه الشوائب فى العمليات الجيولوجية  
والجيوكيميائية. كما يمكن تحديد الشوائب فى الأحجار الكريمة والزجاج غير  
العضوي الشفاف دون تفتيت العينة.

## دراسة صدأ أو تآكل السطوح Corrosion Studies

أثبتت مجهرية رامان أنها أداة مفيدة جدا في تحديد مكونات الصدأ على أسطح المعادن. من المعروف أن تآكل السطوح المعدنية يشمل تفاعلات معقدة بين سطح المادة و البيئة المحيطة. وتؤدي هذه التفاعلات إلي تلف أو كسر المعدن يمكن التوصل الي معرفة عملية التآكل عن طريق توصيف نواتج التفاعل على السطح المتآكل. ومن ثم يمكن فهم التفاعل بين السطح و البيئة المحيطة به.

سطوح التلامس الهيدروديناميكية المرنة

### Elastohydrodynamic Contacts

من أهم التطبيقات الحديثة لمجهرية رامان هو دراسة الضغط الناتج عن الشحم عند سطح تلامس كرة الصلب والقرص الزجاجي. في أسطح التلامس ذات الأحمال العالية يحدث لها تشوه مرن حول غشاء رقيق من الشحم. ويمكن تسجيل طيف رامان باستخدام مجهرية رامان في منطقة التلامس. ويمكن مراقبة هذا الطيف كدالة للحمل والسرعة والموضع داخل منطقة التلامس.

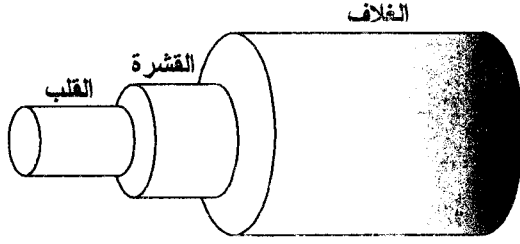
## الألياف البصرية Fiber Optics

### 1:5 الألياف البصرية: Fiber Optics

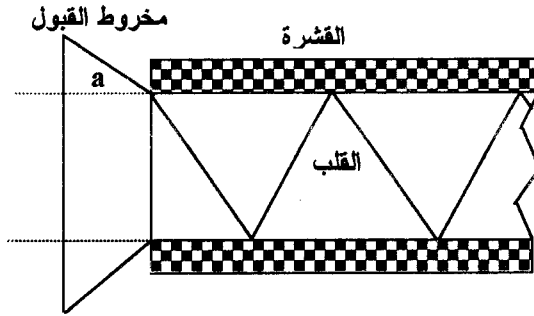
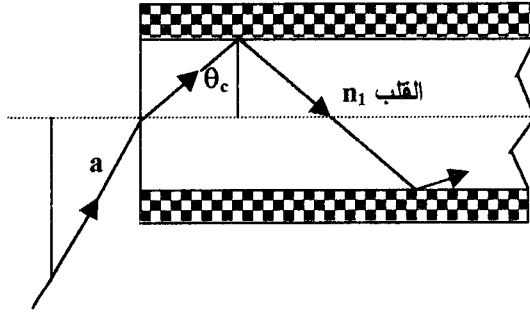
تعمل الألياف البصرية كموجهات للموجة، فكل الضوء الداخل إلى أحد طرفي الليفة يخرج من الطرف الأخر. تتكون الألياف أساساً من طبقتين، قلب مركزي وقشرة خارجية تحيط به شكل (54)، ويمكن أن يوجد العديد من الطبقات الخارجية الأخرى تعمل كدعامة أو حماية للقلب والقشرة. ويصل الضوء داخل القلب بالانعكاس الكلي الداخلي عند السطح بين القلب والقشرة (كما هو موضح بالشكل 55). في هذا التمثيل ثنائي البعد ينبغي لكي يتم الانعكاس الكلي أن تكون زاوية سقوط الضوء داخل القلب عند سطح التلامس بين القلب والقشرة أكبر من الزاوية الحرجة  $\theta_c$ ، وتحدد هذه الزاوية من معاملي انكسار الطبقتين (n) طبقاً لقانون سنل Snells'law

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

عند زوايا السقوط التي تقل عن  $\theta_c$  ينفذ جزء من الضوء إلى القشرة. لكي ينعكس الضوء الداخل إلى أحد نهايتي الليفة انعكاساً كلياً عند سطح التلامس بين القلب والقشرة يجب أن تكون زاوية سقوطه أقل من زاوية القبول Acceptance Angle (a) والتي تعرف كما يلي:



شكل(54): تركيب الألياف البصرية.



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

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

وتوصف الألياف البصرية من قبل المستخدمين والصانعين بدلالة فتحة

عددية Numerical Aperture NA وتساوى:

$$NA = \sin a$$

$$F/\# = 1/2 \sin a \quad \text{أو}$$

الفتحة العددية NA هي مقياس لقدرة الليفة على استقبال الضوء. القيم الأكبر من NA تدل على أن الليفة يمكنها أن تقبل الضوء عند زوايا سقوط أكبر (Grazing angles).

زاوية القبول، NA، F/#، لثلاث ألياف تجارية شائعة الاستخدام موضحة

بالجدول (9)

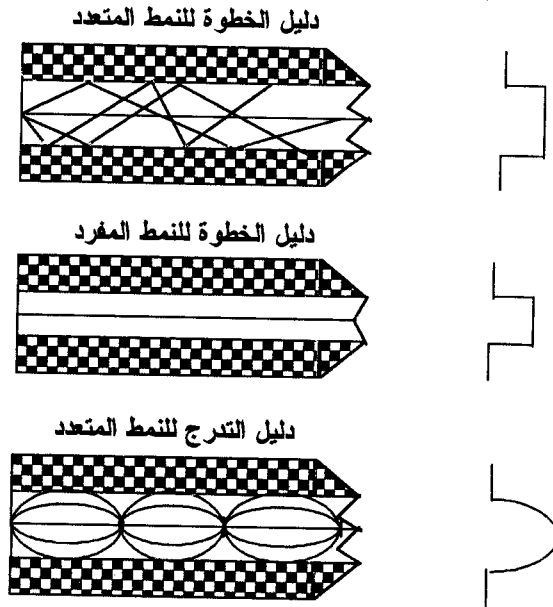
| القلب  | القشرة  | زاوية القبول | NA   | F/# |
|--------|---------|--------------|------|-----|
| Glass  | Glass   | 68           | 0.58 | 0.9 |
| Silica | Polymer | 32           | 0.27 | 1.9 |
| Silica | Silica  | 25           | 0.22 | 2.3 |

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

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

يعتمد انتشار الأمواج داخل الألياف على حجم القلب والفتحة العديدة NA. والليفية التي تنفذ فقط شعاعا منفردا (أو نمطا) يطلق عليها ليفية النمط المفرد (Single mode fiber) بينما تلك التي تنفذ أشعة كثيرة يطلق عليها ليفية متعددة النمط (Multi mode fiber) والأنواع المختلفة من الألياف موضحة بالشكل (56). يعرف تغير معامل الانكسار عند السطح بين القلب والقشرة بدليل الخطوة (Step index). الألياف التي تمتلك قلبا له دليل خطوة كبير تكون متعددة النمط (الأشعة تدخل عند المحور الطولي عند زوايا كثيرة). والألياف التي تمتلك قلبا ذا دليل خطوة صغير تستخدم لحصر النفاذية في نمط منفرد، أي أن شعاعا فقط يدخل عند زاوية واحدة تماما. وتصنع أيضا الألياف متعددة النمط باستخدام دليل تدرج (Graded index)، الذي يتكون من قلب لديه معامل انكسار يتغير تدريجيا من المركز إلى القشرة.

#### هيئة معامل الانكسار



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



أقطار القلب للألياف متعددة النمط تكون في المدى من-50  $\mu\text{m}$ ، وتشتق اسمها من حقيقة أن الضوء يمكن أن يأخذ أحد المسارات العديدة الممكنة في الليفة. المسارات تختلف في المسافة بين الانعكاسات الداخلية وفي زوايا الدخول في الليفة. الألياف متعددة النمط لا تحتفظ باستقطاب الضوء سوى على طول قصير جدا من الليفة. أقطار ألياف متعددة النمط تكون كبيرة بدرجة كافية لتسمح بدخول الليزر والتشتت المجمع في الليفة. زيادة على ذلك أقطار قلب الألياف متعددة النمط في المدى من  $250\mu\text{m}$  - 50 تكون مرنة. عندما يزيد قطر القلب عن  $300\mu\text{m}$  يزداد نصف قطر الانحناء الأدنى للليفة وتصبح الليفة أقل مرونة دون تلف.

### Single Mode Fibers

### ألياف النمط المفرد

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

أقطار قلب ألياف النمط المفرد تكون صغيرة  $20\mu\text{m} >$  وتحمل فقط نمط توصيلي واحد. وتحتفظ باستقطاب الضوء ولكنها صعبة جدا في الترتيب والاستخدام، بالرغم من أن ألياف النمط المفرد ذات أهمية في تطبيقات الاتصالات لكن استخداماتها في مطيافية رامان محدودة لحالات خاصة قليلة.

ينتقل بعض من طاقة الضوء في الليفة فعليا في القشرة كما في القلب. جزء من موجة الضوء النافذ خلال القشرة يطلق عليه الموجة سريعة الزوال Evanescent Wave. الطاقة في القشرة تكون نتيجة

للحقيقة أن الموجة التي تنعكس عند سطح تلامس القلب والقشرة تدخل بالفعل القشرة قبل أن تنحني Bent خلفا إلى القلب. ينشأ عن التداخل بين الحزمة الساقطة والمنعكسة موجة موقوفة في القشرة Standing wave وتكون عمودية على سطح الانعكاس. الطاقة في هذه الموجة تقل أسيا من السطح الفاصل، ولكنها تستطيع أن تتفاعل مع القشرة. هذه هي نفس الظاهرة التي تؤدي إلى طيف الانعكاس الكلي الموهن.

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

النفاذ في الألياف البصرية دالة قوية للطول الموجي. معظم ألياف الاتصالات الفعالة تعمل في المنطقة من 1100-1300nm. نفاذية الليفة تتبع قانون بير، لكن الامتصاصية يعبر عنها عادة بالديسيبل لكل كيلومتر Decibels/Km أو ديسيبل لكل متر Decibels/m.

والمعادلة التالية تربط بين الشدة الساقطة على الليفة  $I_0$  و الشدة النافذة  $I_t$  وطول الليفة  $L$  (بالملي متر) والتوهين  $\alpha F$  بالديسيبل لكل متر.

$$I_t / I_0 = 10^{-0.1 \alpha F L}$$

الفقد في الأشعة فوق البنفسجية (UV) يكون عاليا، لذلك تكون الألياف ذات الأطوال القصيرة في حدود عدد قليل من الأمتار مناسبة من الناحية العملية، بالرغم أن ذلك يكون مكلفا جدا. تمتص السيليكا بقوة الأطوال الموجية أعلى من  $2.5 \mu m$  ، لذلك يجب تغيير مادة القلب إلى مواد Exotic مثل: معادن القلويات والكالوجينايد Chaleogenides. وفي الوقت الحاضر هذه المواد أيضا مكلفة وتكون مفيدة فقط للأطوال القصيرة في حدود قليل من الأمتار.

الألياف ذات الفقد المنخفض ممكنة لأطوال موجية فى المنطقة المرئية وتحت الحمراء القريبة شائعة الاستخدام فى مطيافية رامان. مثال على ذلك قيم التوهين المقاسة لليفة 200µm عند الطول الموجي لليزر أيونات الأرجون موجودة فى الجدول(10). فى مدى طول الليفة 3m المناسب فى الاستخدامات العملية يكون فقد الضوء بسيطا Trivial بينما فى حالة الطول 100m يكون فقد الضوء متوسطا. مجسات رامان التجارية متوفرة لنوعيات من الأطوال الموجية لليزر فى المدى من 450-1064nm.

جدول(10): النفاذية فى ليفة قطر القلب لها 200µm للأطوال الموجية لليزر الأرجون.

| النفاذية |       |                   |                    |
|----------|-------|-------------------|--------------------|
| 100m     | 3m    | $\alpha_F$ (dB/m) | $\lambda$ ميكرومتر |
| 0.66     | 0.988 | 0.018             | 514.5              |
| 0.72     | 0.990 | 0.014             | 496.0              |
| 0.72     | 0.990 | 0.014             | 488.0              |
| 0.63     | 0.986 | 0.020             | 476.5              |
| 0.62     | 0.985 | 0.021             | 457.9              |

### مجسات الألياف البصرية Fiber- Optics Probes

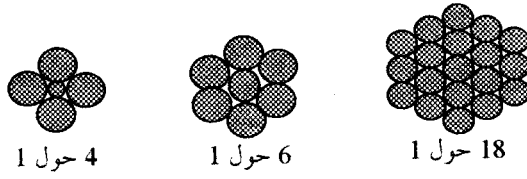
السطح بين ليفة الإثارة، ألياف التجميع و العينة يوجد عند المجس (Probe) أو رأس العينة Sampling head الموضوع على مسافة تتراوح بين عدة أمتار إلى مئات من الأمتار، من السبيكترومتر. المجس ينبغي أن يضاعف كثيرا من وظائف بصريات العينة، مثل تركيز

الليزر- جميع الضوء المشتت والترتيبات المصاحبة لذلك. وهناك  
نوعيات كثيرة من المجس ولكن جميعها تنقسم إلى نوعين: المجسات  
غير المرشحة *Unfiltered probes* وهي التي تطورت أولا ومن مميزات  
صغر حجمها ورخصها وبساطتها. على أي حال، التشتت غير المرن  
داخل ألياف الإثارة والتجميع تولد إشارة خلفية يصعب تفاديها في أوضاع  
عملية كثيرة. المجسات المرشحة تحتوي على مرشحات بصرية موجودة  
في رأس المجس للتخلص من خلفية الألياف. رأس العينة تحتوي أيضا  
على بصريات تركيز لإعادة تكوين الوضع الهندسي  $180^\circ$  عند العينة.  
المجسات المرشحة أطول ومعقدة أكثر من المجسات غير المرشحة  
ولكنها أكثر فائدة في تطبيقات عديدة.

### مجسات الألياف البصرية لرامان غير المرشحة

#### Unfiltered Fiber- Optics Probes

كان أول مثال على نقل ضوء الإثارة وضوء التشتت في مطيافية رامان  
عام 1983م ثم تطورت التصميمات الأولية كثيرا وأصبحت تعرف بهندسة المجس  
المتوازية أو  $n$  حول واحد *Parallel or n - around - 1 probe geometries*.  
يمكن غمس المجس في السوائل أو بالقرب من العينات الصلبة. الليفة المركزية  
تحمل ضوء الليزر إلى العينة، والألياف المجمع المحيطة تجمع ضوء التشتت  
الخلفي وتعيده إلى السبيكترومتر. إذا كانت كل الألياف لها نفس القطر فإن  
ترتيبات الحزم 6 - حول -1، 18 - حول -1، 36 - حول -1، تعطي أقصى كثافة  
تحزيم للقطر الكلي (الشكل يبين  $n$  - حول -1)

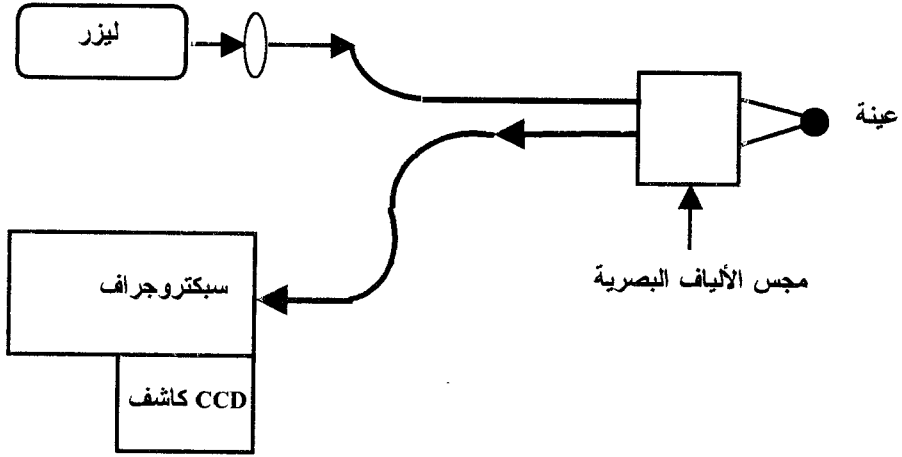


المشكلة التي تواجه استخدام الألياف البصرية لعينات رامان هي الخلفية التي تتولد من التشتت غير المرين داخل الليفة. السيليكا المستخدمة في الألياف البصرية ليست كلها قوية التشتت لرامان، لكن يمكن أن يكون المسار طويلا جدا. كثير من تشتت الليفة يحدث داخل NA لها، لذلك فهو يرجع إلى السبيكترومتر مؤديا إلى مسار طويل فعال. طيف السيليكا عريض ويوجد في منطقة طيف رامان بشدات مختلفة.

#### مجسات الألياف البصرية لرامان المرشحة

#### Filtered – Fiber Optics Raman - Probes

ينقسم جميع المرشحات، الألياف البصرية وبصريات العينة إلى نوعين، تشمل إما مرشحات في الخط أو رعوس المجس المتكاملة. تصميمات المرشح في الخط تشبه المجسات غير المرشحة، لكن مع إضافة مرشحات نطاق مرور ومرشحات نطاق استبعاد إلى الألياف بالقرب من أو عند موضع العينة. رعوس المجس تشبه دائما وضع العينة الهندسي  $180^\circ$ . وتستخدم الألياف لتوصيل الضوء من الليزر لرأس المجس ومن الرأس إلى السبيكترومتر. الشكل (57) يوضح توصيل الألياف البصرية بالسبيكترومتر والعينة.

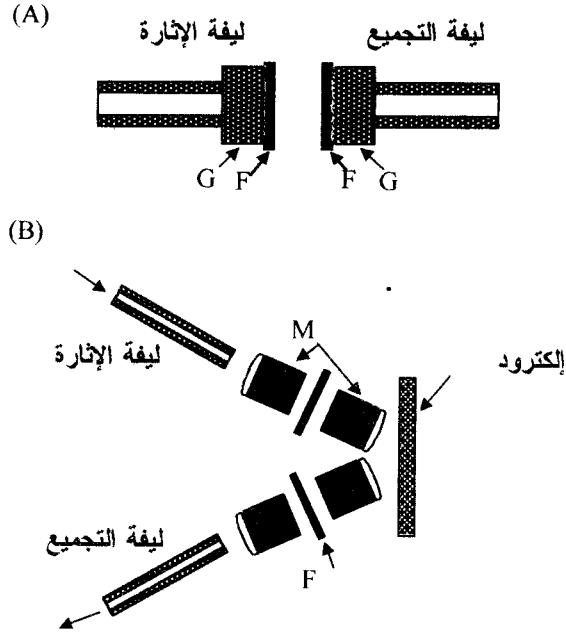


شكل(57): يوضح توصيل الألياف البصرية بالسبكترومتر والعينة.

## Inline Filtered Probes

## المجسات المرشحة في الخط

يوضح شكل (57) التصميم الملائم للمجس المرشح في الخط بوضعين مختلفين للعينة. توضع عدسات دليل تدرج صغيرة Miniature Graded (GRIN)Lenses عند نهاية كل ليفة لتجميع الضوء، كما تستخدم مرشحات بصرية عند نهاية كل عدسة (GRIN)



شكل(58): يبين الوضعين المختلفين للمجس المرشح في الخط G عدسة  
F مرشح GRIN ، M شبيئية ميكروسكوب.

لاستبعاد انبعاثات الخلفية التي تنشأ عند مصدر الليزر (انبعاث البلازما) أو في الألياف البصرية. وهذا التشكيل الهندسي يتميز بكفاءة تجميع عالية. وتعطى المرشحات المجس استبعادا ممتازا أيضا.

يستبعد انبعاث البلازما من مصدر الليزر انبعاث الخلفية للليف، وتفلور العدسة بواسطة مرشح نطاق مرور موضوع بعد عدسة الإثارة مباشرة شكل (A). ويمنع ضوء الليزر من دخول بصريات التجميع بواسطة مرشح مرور طويل موضوع قبل عدسة التجميع مباشرة. هذا يمنع توليد رامن أو تفلور في البصريات المجمع والليف. ويستخدم الترتيب B في الشكل على وجه الخصوص في حالة العينات المعتمة. كما يمكن استخدامه في قياسات SER على سطح الإلكتروود.

يؤدي الترشيح في الخط إلى تخفيض الخلفية لليفة مما يساعد على ملاحظة التشنت الضعيف لليفة طولها 100 متر. وبما أن المرشحات والعدسات المدرجة (GRIN) صغيرة ( أقل من 5mm فى القطر ) فإنها لا تزيد الحجم الكلى للمجس. البديل لنظام الترتيب فى الخط يستخدم الألياف نفسها كمرشحات. تصنع ألياف تحتوى على أكاسيد الأرض النادرة Rare-earth Oxides، لمتنص مدى معين من الأطوال الموجية. على سبيل المثال: يمكن استخدام الطول القصير من هذه الألياف (عدة سنتيمترات) لإضعاف ضوء الليزر قبل الانتقال بين العينة والسبيكترومتر أي تخفيض خلفية اليفة فى ليفة التجميع. هذا التصميم يتفادى الفقد المزدوج فى عدسات مدرجة (GRIN) والمرشحات، ويحتفظ بقطر صغير لحزمة الألياف.

وقد تم تحسين هذا التصميم فى عام 1992م. بترشيح ألياف الإثارة وألياف التجميع بواسطة مرشحات مرور Bp ومرشحات استبعاد BR كما ذكر عاليه، لكن يشترك محور ضوء الليزر المرشح مع محور التجميع بواسطة مرآة ثنائية. المرآة تنفذ ضوء الليزر لكن تعكس ضوء إزاحة رامان أي توجهه إلى ليفة التجميع. هذا التشكيل له عدة مميزات هامة أكثر من تصميمات الترشيح فى الخط أو غير المرشحة.

معظم رعوس مجسات الألياف شائعة الاستخدام حاليا تتحد فيها محاور الإثارة والتجميع لتكوين وضع العينة الهندسي متحد المحور  $180^\circ$ . ويجب أخذ بعض المعايير الهامة فى الاعتبار عند تقدير رعوس مجسات الألياف البصرية، مثل: الحجم الطبيعي، والاستقرار البيئي (الحرارة- الرطوبة... الخ)، ومسافة التشغيل بين رأس المجس والعينة والأطوال الموجية لليزر والحساسية لنوع العينة المعنية.

ويقدر معيار الحساسية مع العينات المطلوبة من المستخدم، حيث تؤثر خواص العينة كثيرا على الإشارة. من الأفضل عمليا مقارنة المجسات بدلالة الإشارة لكل وحدة من قدرة الليزر والزمن المستخدم (الإلكترونات لكل مللي واط



لكل ثانية<sup>1</sup>  $1 \text{ sec}^{-1} \text{ mw}^{-1} \text{ e}^{-}$  لأي عينة معطاة. من الممكن عادة إرسال عينات معينة لصناع الجهاز لاختبارها برعوس مجساتهم والاسبيكترومترات، من المهم أن نعرف قدرة الليزر والزمن الذي يستخدمه المصنع عند عمل هذه المقارنات.

### مميزات استخدام الألياف البصرية

العديد من مميزات الألياف البصرية كان معروفاً من قبل معرفة (CCDS) ومطياف رامان بتحويل فورير وليزرات الدايدود، وإدخال الألياف البصرية في مطيافية رامان ساهم بجزء كبير في تطوير هذه المطيافية. ونذكر فيما يلي بعض مميزات لاستخدام الألياف البصرية في مطيافية رامان.

#### 1 - التحليل عن بعد:

يمكن قياس أطيف رامان في البيئة غير الملائمة لحالة المطياف أي البيئة التي يمكن أن تضر المطياف مثل: العينات المشعة أو السامة أو الحارقة أو القابلة للاحتراق أو الاشتعال والانفجار. وهذه العينات يمكن قياس طيف رامان وهي بعيدة عن الجهاز حتى 300 متر وأيضاً قياس أطيف العينات الموجودة في درجة حرارة عالية أو عند ضغط مرتفع، ولكن نأخذ في الاعتبار أن الإشارة تضعف عند انتقالها في الكابلات الطويلة.

#### 2 - فحص ومراقبة الأنظمة البيولوجية الحية.

#### 3 - التحكم في العمليات الكيميائية.

## التطبيقات Applications

### 1:6 مقدمة

تغطي تطبيقات مطيافية رامان الوصفية والكمية مساحة واسعة من المجالات فى العلوم الفيزيائية، الكيميائية، الجيولوجية، البيولوجية، الطبية والبيئية، حيث تستخدم مطيافية رامان فى التعرف على المجموعات الجزيئية الكيميائية، كل مجموعة صغيرة جدا من الذرات داخل الجزيء لها ترددات خاصة بها، تعرف بترددات المجموعة، تميزها عن غيرها من المجموعات الأخرى بغض النظر عن موقعها فى الجزيء. وتستخدم أيضا مطيافية رامان، عادة بالاشتراك مع مطيافية تحت الحمراء، لتعيين تماثل المجموعات الكيميائية التي تظهر تشتت رامان وكذلك تصنيف الأعداد الموجية للأنماط التذبذبية التابعة لها. ويساعد تصنيف الذبذبات فى الحصول على معلومات كمية عن القوى بين أو فى الجزيئات *Intermolecular & Intramolecular Forces* وحساب خصائص الديناميكا الحرارية. ويعتمد عدد كبير من التطبيقات على استخدام شدة ذبذبات رامان لقياس تركيز المجموعات التي تشتت رامان. وتوجد تطبيقات أخرى تستخدم التغير فى العدد الموجي، والشدة ولامح شريط رامان فى دراسة تأثير الحرارة والضغط على المجموعات الجزيئية.

مطيافية رامان أداة فاعلة فى دراسة تذبذبات وتحركات الذرات

فى البلورات.

تعطى مطيافية رامان معلومات أكثر من مطيافية IR بالنسبة للمجموعات  $-C \equiv C-$  ,  $-N=N-$  ,  $>C=C<$ . وإذا كان وضع هذه المجموعات في أي جزيء متماثلاً، فسوف تكون شدة ذبذباتها من نوع رامان نشطة وليست من نوع تحت الحمراء نشطة.

تظهر أطياف رامان ترددات الذبذبات الجزيئية التي توجد نتيجة الفرق بين تردد الضوء الساقط والضوء المشتت. تتناسب شدة امتصاص شريط تحت الحمراء مع مربع مشتقة عزم ثنائي القطب بالنسبة للمسافة بين الذرات (مربع معدل تغير عزم ثنائي القطب مع المسافة بين الذرات)، بينما تتناسب شدة خطوط رامان مع مربع مشتقة الاستقطابية الجزيئية بالنسبة للمسافة بين النوى أي أن :

$$I_R \approx [d\alpha/dq]^2_{q=q_0}$$

ويظهر للجزيء طيف رامان عندما ينتج عن التفاعل بينه وبين الضوء الساقط عليه تغيراً في الاستقطابية. ويستنتج من ذلك أن الجزيئات ثنائية الذرة المتجانسة  $[H_2, O_2, N_2]$  التي لا يظهر لها طيف تحت الحمراء تكون رامان نشطة إذ أن  $d\alpha/dq \neq 0$ . ويختلف طيف IR عن طيف رامان لأن تغير مشتقة الاستقطابية يختلف عن تغير مشتقة ثنائي القطب. وبصرف النظر عن التردد والشدة فإن أهم خصائص أطياف رامان هي نسب منع الاستقطاب لخطوط رامان.

ونسب منع الاستقطاب  $p$  تتغير في المدى  $0 \leq p \leq 1$  ونسبة منع الاستقطاب تتأثر بعدة عوامل مثل: انفرج الضوء الساقط وأيضاً تأثير استقطاب العناصر البصرية للمطياف... إلخ. ونسبة منع الاستقطاب تعكس خاصية توزيع كثافة الإلكترون، وتأثير تبادل الرابطة الزوجية Conjugation Effect في الجزيئات العضوية.

وتعطى مقارنة أطياف IR و رامان معلومات عن تماثل الجزيئات. فمثلا فى الإيثيلين Ethylene، نذببات المد للرابطة الزوجية متماثلة لذا لا يظهر لهذه الذبذبة أى امتصاص فى طيف IR ، وفى نفس الوقت تظهر هذه الذبذبة فى طيف رامان وهذا يعنى أن التركيب الجزيئى متماثل. يظهر فى طيف رامان خط قوى تابع لذبذبة المد للرابطة الزوجية فى Tetrachloro ethylene رابع كلوريد الإيثيلين ( $\nu_C = C 1570\text{cm}^{-1}$ ) ولا يظهر فى طيف IR ، وتظهر لذبذبة الرابطة الزوجية الأقل تماثلا فى السيكلوهيكسين Cyclohexene ( $\nu_C = C 1658\text{cm}^{-1}$ ) شريط ضعيف فى طيف IR وخط قوى إلى حدما فى طيف رامان. ترددات رامان وتحت الحمراء لنفس الذبذبة [  $\nu_{\text{NO}_2}$  ،  $\nu_C = C$  ] لا تكون بالضرورة متشابهة Identical بسبب الخواص النوعية للطريقتين.

وتكون الذبذبات المتماثلة مثل: ذبذبة المد الأسيتيلينية C - C ، وذبذبة المد S-S- عادة قوية فى طيف رامان ولا تظهر فى طيف تحت الحمراء، والذبذبات غير المتماثلة مثل: C = O, C - H فى الأدهايدات تظهر قوية فى طيف تحت الحمراء وضعيفة فى طيف رامان.

ويستخدم تأثير رامان الرنين Resonance Raman Effect لتقوية ذبذبات مجموعة كروموفور معينة فى الجزيء، وهذه خاصية خاصة تتميز بها مطيافية رامان وخصوصا فى دراسة الجزيئات البيولوجية الكبيرة (تقوية فى حدود  $10^2$ - $10^6$ ). وتعتبر مطيافية رامان المقواة بالسطح (SERS) Surface - Enhanced Raman Spectroscopy من أحدث وأهم خصائص هذه المطيافية.

## 2:6 ترددات المجموعة Group Frequencies

### ترددات ذبذبات المد الهيدروجينية X-H Stretching Vibrations

جميع الترددات التي تظهر فى المنطقة  $2550-3700\text{cm}^{-1}$  تصنف للرابطة بين ذرة الهيدروجين وأي ذرة أخرى مثل: S,C,N,O. وبالرغم من أن هذه الرابطة أحادية إلا أن الذبذبات المصاحبة لها تظهر عند أعلى الترددات فى طيف المنطقة الوسطى. ويعتمد تردد ذبذبة المد على تعدد الروابط بين الذرات، فكلما زاد عدد الروابط زاد ثابت القوة، وزاد تبعاً لذلك تردد الذبذبة. ولكن تلاحظ أشرطة ذبذبات المد الهيدروجينية عند أعداد موجية أعلى من تلك التابعة لترددات ذبذبات المد للروابط الثلاثية والثنائية، والسبب فى ذلك هو أن ذرة الهيدروجين هي أخف الذرات؛ لذا فهي تتذبذب بأقصى قوة، علاوة على أنها أحادية التكافؤ.

وطبقاً لقوانين الانتقال تظهر أشرطة المد O-H المترابطة فى طيف تحت الحمراء قوية وعريضة بينما تظهر خطوط رامان لهذه المجموعة ضعيفة فى نفس المنطقة من الأعداد الموجية. وينطبق ذلك أيضاً على مجموعة N-H المترابطة. أي تظهر الأشرطة تحت الحمراء لها قوية (فى المنطقة من  $3500-3300\text{cm}^{-1}$ ) وتظهر خطوط رامان متوسطة أو ضعيفة الشدة.

وتظهر خطوط رامان لمجموعة CH قوية فى المنطقة  $3300-2700\text{cm}^{-1}$ . ويظهر للمجاميع  $\text{CH}_3, \text{CH}_2$  خيطان أو ثلاثة خطوط فى المنطقة  $2970-2850\text{cm}^{-1}$ . ولكل من هاتين المجموعتين ترددات مد تماثلية ولا تماثلية. وتوجد خطوط رامان لمجموعة  $=\text{C}-\text{H}$  غير المشبعة، أي التي تكون فيها ذرة الهيدروجين متصلة بذرة كربون فى حلقة عطرية أو أليفين Aromatic or Olefin أو أسيتيلين Acetylene فى المنطقة  $3300-3000\text{cm}^{-1}$ .

ويظهر خط رامان للمجموعة S - H في المنطقة من  $2590-2560\text{cm}^{-1}$  وتكون شدة هذا الخط قوية في طيف رامان بينما يظهر شريط تحت الحمراء ضعيفا.

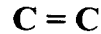
### ذبذبات المد للرابطة الثلاثية Triple Bond Stretching Vibration

تنشأ أعلى الترددات عن تذبذب المجموعات ذات الرابطة الثلاثية حيث إن: كلما زاد عدد الروابط بين ذرات المجموعة المهتزة زاد ثابت القوة، وزاد تبعا لذلك تردد ذبذبة المجموعة؛ لذا نتوقع أن تظهر خطوط ذبذبات المد  $C\equiv X$  في المنطقة  $2260-2100\text{cm}^{-1}$ . والتغير في استقطابية هذه المجموعات يكون كبيرا؛ لذا تظهر هذه الخطوط قوية في طيف رامان. وتظهر خطوط  $C\equiv N$  في المنطقة  $2250-2230\text{cm}^{-1}$  وتكون شدة خطوط هذه المجموعة أقوى من شدة أشربة امتصاصها في طيف تحت الحمراء. وتظهر خطوط المجموعة  $C=C$  في المدى  $2250-2100\text{cm}^{-1}$ ، وبالرغم من أن خطوط هذه المجموعة تظهر قوية في طيف رامان إلا أن أشربة امتصاصها لا تظهر في طيف تحت الحمراء.

### ترددات ذبذبات المد للروابط الزوجية

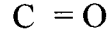
#### Double Bond Vibrational Stretching Frequencies

توجد ترددات ذبذبات المد للمجموعات ذات الروابط الزوجية في المدى  $2000-1600\text{cm}^{-1}$ .



تظهر خطوط هذه المجموعة قوية أو متوسطة الشدة في طيف رامان ولكن أشربة امتصاصها تكون دائما ضعيفة ولا تظهر في بعض الحالات في طيف تحت الحمراء. وتظهر خطوط هذه المجموعة في المنطقة  $1700-1575\text{cm}^{-1}$ ، فمثلا تظهر خطوط الألكينات  $C = C$  (Alkene) في المدى  $1675-1600\text{cm}^{-1}$  وتكون قوية

أو متوسطة الشدة؛ بينما تظهر خطوط  $C=C$  العطرية في المدى  $1620-1580\text{cm}^{-1}$  وأيضا تكون شدة الخطوط قوية إلى متوسطة وبسبب الخواص التماثلية أو عزم ثنائي القطب يلاحظ اختفاء أشربة امتصاص هذه المجموعة أو ظهور أشربة ضعيفة في طيف تحت الحمراء. وجدول (13) يوضح بعض الأمثلة لترددات  $C=C$  في طيف رامان.



تظهر خطوط رامان لمجموعة  $C=O$  عند الترددات  $1870-1630\text{cm}^{-1}$ ، وتكون شدة هذه الخطوط ضعيفة أو متوسطة؛ علما بأن أشربة امتصاص هذه المجموعة تظهر قوية في طيف تحت الحمراء، ويرجع ذلك لقاعدة الانتقاء. وترددات ذبذبات مجموعة  $C=O$  تتأثر بنوع المجموعات الذرية المتصلة بذرة الكربون. وعلى ذلك يمكن تمييز ترددات ذبذبات الإستر Esters والكيتون، و الأدهيد.... إلخ، فمثلا تظهر خطوط أستر في المدى  $1755-1715\text{cm}^{-1}$  وخطوط الكيتون في المدى  $1725-1700\text{cm}^{-1}$  بينما تظهر خطوط الأدهايد في المدى  $1740-1790\text{cm}^{-1}$  والأמיד  $1686-1630\text{cm}^{-1}$ . والجدول (16) المرفق يوضح ترددات ذبذبات هذه المجموعة.



تظهر خطوط هذه المجموعة قوية في طيف رامان بينما تظهر أشربة امتصاصها في طيف تحت الحمراء متوسطة الشدة. وتوجد الترددات في المدى  $1680-1610\text{cm}^{-1}$ . والجدول (17) يبين ترددات هذه المجموعة في المركبات المختلفة.

N=N

تظهر خطوط متوسطة الشدة فى طيف رامان للمجموعة  $\nu(N=N)$  ولا يظهر لهذه المجموعة أي امتصاص فى طيف تحت الحمراء، وفى حالة الإحلال الأليفاتى Aliphatic Substitution تظهر الخطوط عند الترددات فى المدى  $1580-1550\text{cm}^{-1}$  أما فى حالة الإحلال الأروماتى تظهر الخطوط فى مدى الترددات  $1440-1410\text{cm}^{-1}$ .

N=O

توجد خطوط المد الأتماثلية  $\nu_a[(C-)NO_2]$  فى مدى الترددات  $1590-1530\text{cm}^{-1}$  وتكون خطوط رامان متوسطة الشدة؛ بينما تكون أشرطة تحت الحمراء قوية. وتظهر خطوط  $\nu_s[(C-)NO_2]$  فى مدى الترددات من  $1380-1340\text{cm}^{-1}$  وتظهر الخطوط قوية جدا فى طيف رامان وتظهر أشرطة تحت الحمراء متوسطة الشدة. الجدول (17) يبين ترددات  $NO_2$  فى بعض المركبات.

ترددات ذبذبات الرابطة الأحادية

### Single Bond Vibrational Frequencies

1 - ترددات ذبذبة المد

C - O

تظهر خطوط ترددات ذبذبات المد  $\nu_a(C-O-C)$  اللاتماثلية فى المدى من  $1150-1060\text{cm}^{-1}$  وتكون ضعيفة فى طيف رامان وقوية فى طيف تحت الحمراء، بينما تظهر ترددات ذبذبات المد التماثلية  $\nu_s(C-O-C)$  فى المدى من  $970-800\text{cm}^{-1}$ ، وتكون خطوط رامان قوية أو متوسطة الشدة وتكون أشرطة تحت الحمراء ضعيفة أو فى بعض الحالات لا تظهر.



## C-C

تظهر ترددات ذبذبات المد C-C فى المنطقة من  $1100-1040\text{cm}^{-1}$  ويظهر لها خطوط قوية فى طيف رامان ولا يظهر لها امتصاص فى طيف تحت الحمراء.

## 2 - ترددات ذبذبة الانحناء للروابط الأحادية

## N-H

يقع تردد الانحناء  $\delta(\text{NH}_2)$  فى المدى  $1650-1490\text{cm}^{-1}$  ويكون شريط خط رامان ضعيفاً بينما يكون شريط تحت الحمراء متوسط الشدة.

## C-H

تقع خطوط  $\delta_s(\text{CH}_2)$ ،  $\delta_a(\text{CH}_3)$  فى المنطقة  $1470-1400\text{cm}^{-1}$  وشدة هذه الخطوط تكون متوسطة فى طيف رامان وأيضاً طيف تحت الحمراء، ويظهر خط  $\delta_s(\text{CH}_3)$  عند  $1380\text{cm}^{-1}$ ، وشدة هذا الخط فى طيف رامان تكون متوسطة أو ضعيفة بينما تكون شدة شريط امتصاص تحت الحمراء قوية أو متوسطة.

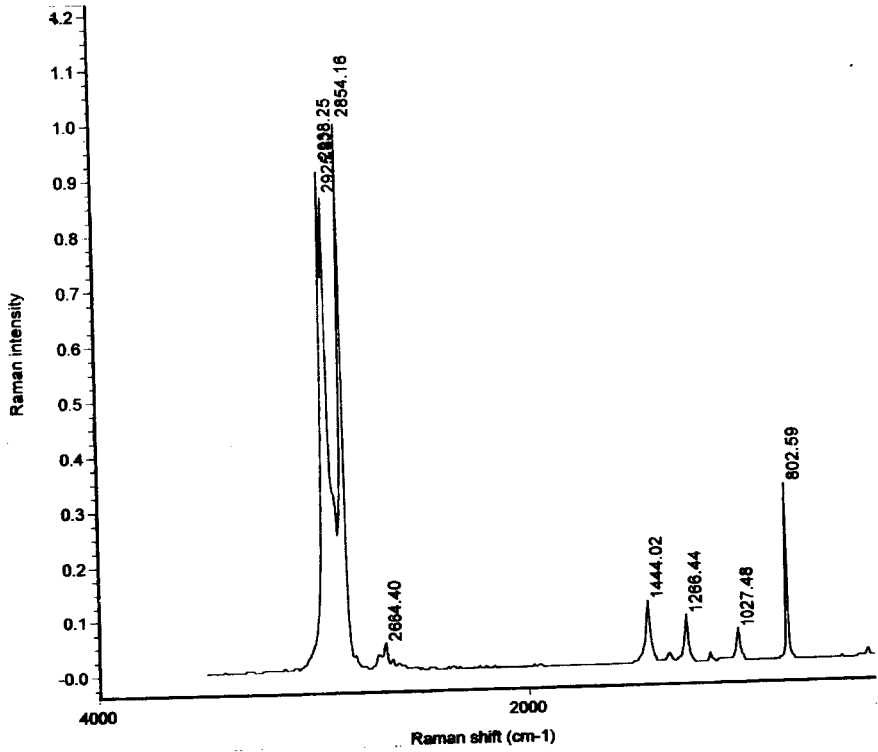
## C - C

يظهر خط رامان لمجموعة  $\delta_s(\text{C-C})$ ، Aliphatic ( وعدد ذرات الكربون  $n=3...12$ ) فى المدى  $400-250\text{cm}^{-1}$  وتكون شدته قوية أو متوسطة، بينما تكون شدة الامتصاص فى طيف تحت الحمراء ضعيفة أو معدومة.

الجدول التالية تحتوى على الترددات المميزة للمجموعات الذرية العضوية فى أطياف رامان. كما توضح الأشكال (59-80) أطياف بعض المركبات العضوية التي تحتوى على أمثلة من هذه المجموعات. الهيدروكربونات

جدول(11): الكانات Alkanes.

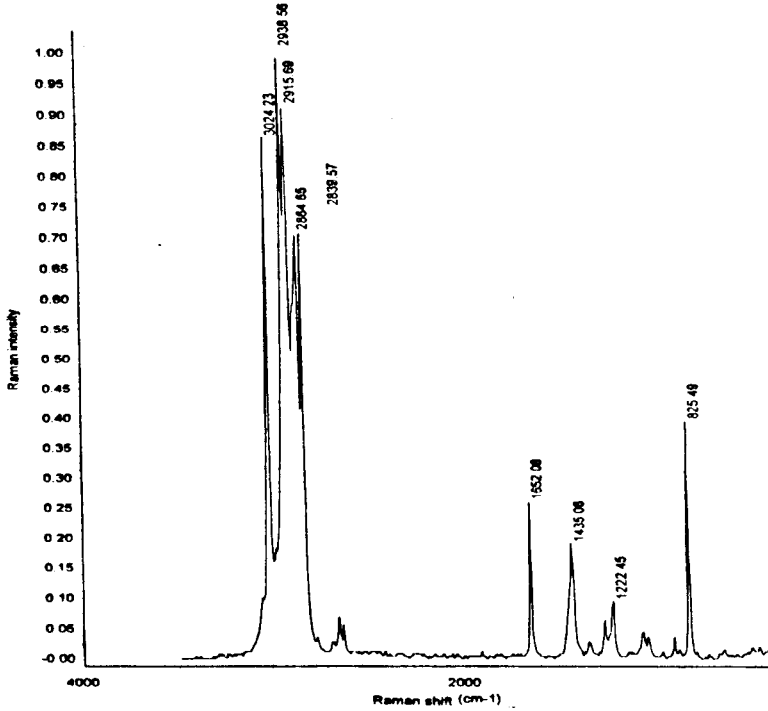
| التردد $\text{cm}^{-1}$ | التصنيف  |
|-------------------------|--|
| 2970-2960               | تردد المد اللا تماثلي $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ |
| 2930-2910               | تردد المد اللا تماثلي $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ |
| 2885-2880               | تردد المد التماثلي $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$     |
| 2860-2850               | تردد المد التماثلي $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$     |
| 1475-1446               | تردد انحناء $\delta(\text{CH}_3, \text{CH}_2)$       |
| 1470-1460               | تردد انحناء $\delta(\text{CH}_3)$                    |
| 1385-1365               | تردد انحناء $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$         |
| 1305-1295               | تردد انحناء فى المستوى $\delta(\text{CH}_2)$         |
| 1310-1175               | تردد انحناء $\delta(\text{CH}_2)$                    |



شكل (59): طيف (FT Raman) للسايكلوهيكسان Cyclohexane.

جدول(12): الكينات Alkenes

| التردد $\text{cm}^{-1}$ | التصنيف                                      |
|-------------------------|--|
| 3095-3070               | تردد المد اللامتالي $=\text{CH}_2$           |
| 3026                    | تردد المد التمتالي $=\text{CH}_2$            |
| 1675-1600               | تردد المد $\text{C}=\text{C}$                |
| 1420-1410               | تردد انحناء في المستوى $\delta(\text{CH}_2)$ |
| 1000-960                | تردد انحناء خارج المستوى $\delta(\text{CH})$ |



شكل(60): طيف (FTRaman) للسايكلوهيكسين Cyclohexene.

جدول(13): تردد ذبذبة المد  $C=C$  في بعض المركبات المختلفة.

| التردد    | المركب                   |
|-----------|--------------------------|
| 1689-1644 | Monofluoalkenes          |
| 1687-1651 | Alkylidend Cyclopentanes |
| 1680-1665 | Tetra alkyl etylenes     |
| 1679      | Methylene Cyclobutane    |
| 1678-1664 | Trialkyl ethylenes       |
| 1676-1665 | Trans-Dialkylethylenes   |
| 1660-1654 | Cis-Dialkyl ethylenes    |
| 1658-1644 | $R_2 C=CH$               |
| 1636      | Cyclohexene Cycloheptene |
| 1649-1625 | Allyl Derivatives        |
| 1648-1638 | $H_2C=CH$                |
| 1647      | Cyclopropene             |
| 1637      | Isoprene                 |
| 1623      | Ethylene                 |
| 1620-1540 | Polyenes                 |
| 1616-1571 | Chloroalkenes            |
| 1614      | Cyclopentenes            |
| 1596-1547 | Bromoalkenes             |
| 1581-1465 | Iodoalkenes              |
| 1575      | 1,3- Cyclohexadiene      |
| 1566      | Cyclobutene              |
| 1500      | Cyclopentane             |

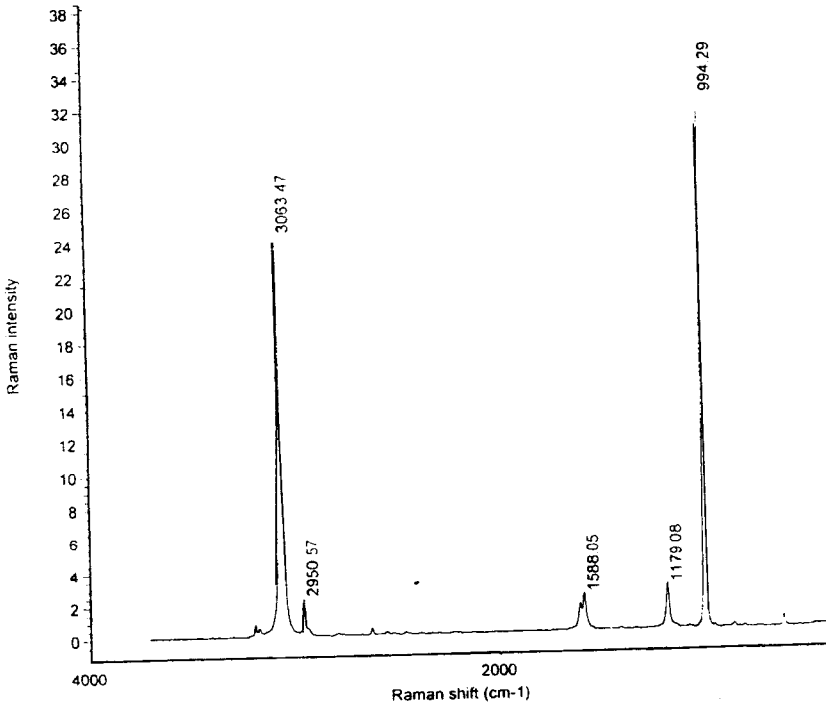
جدول (14): الكاينات Alkynes

| التردد        | التصنيف $cm^{-1}$      |
|---------------|------------------------|
| 3300(w)       | تردد المد $\equiv C-H$ |
| 2250-2100(vs) | تردد المد $C \equiv C$ |
| 2300-2190(s)  | تردد المد RCCR         |
| 2140-2100(s)  | تردد المد RCCH         |

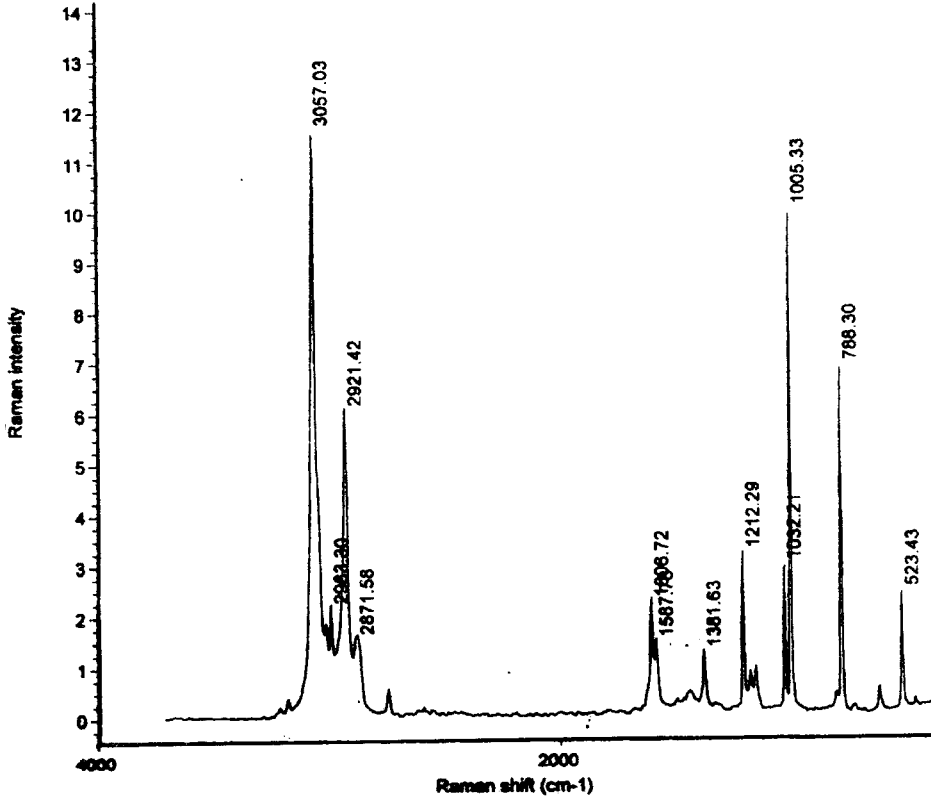
جدول (15): المركبات العطرية

Aromatic Compounds

| التردد $cm^{-1}$ | التصنيف                             |
|------------------|-------------------------------------|
| 3100-3000        | التردد $\nu(C-H)$                   |
| 1620-1560        | التردد الحلقي $\nu(C=C)$            |
| 1230-1200        | التردد الحلقي                       |
| 1205             | التردد $C_6H_5-C$                   |
| 1060-1020        | التردد الحلقي                       |
| 1010-990         | التردد الحلقي                       |
| 1030-1015        | تردد انحناء في المستوى $\delta(CH)$ |

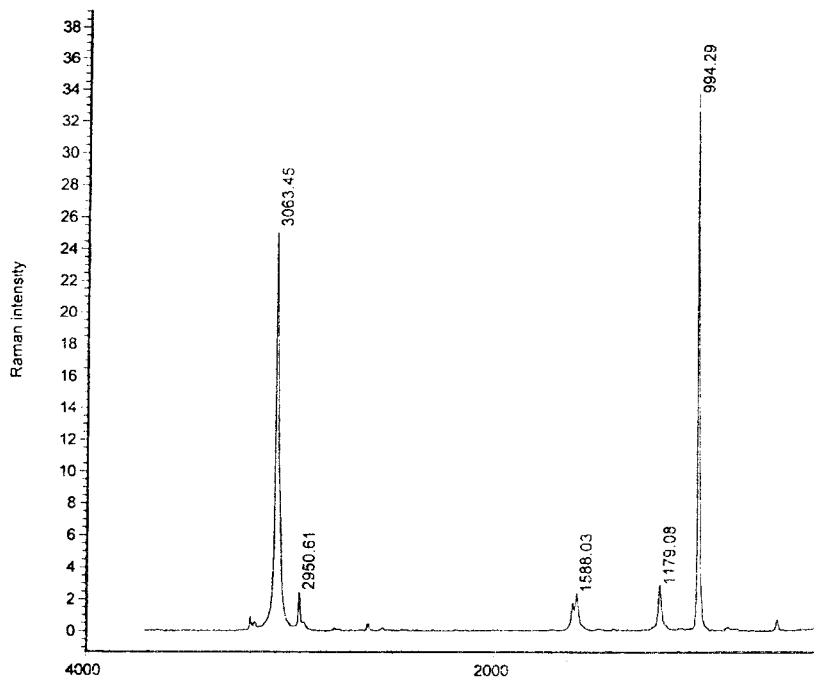


شكل (61): طيف (FT-Raman) للبنزين .Benzene

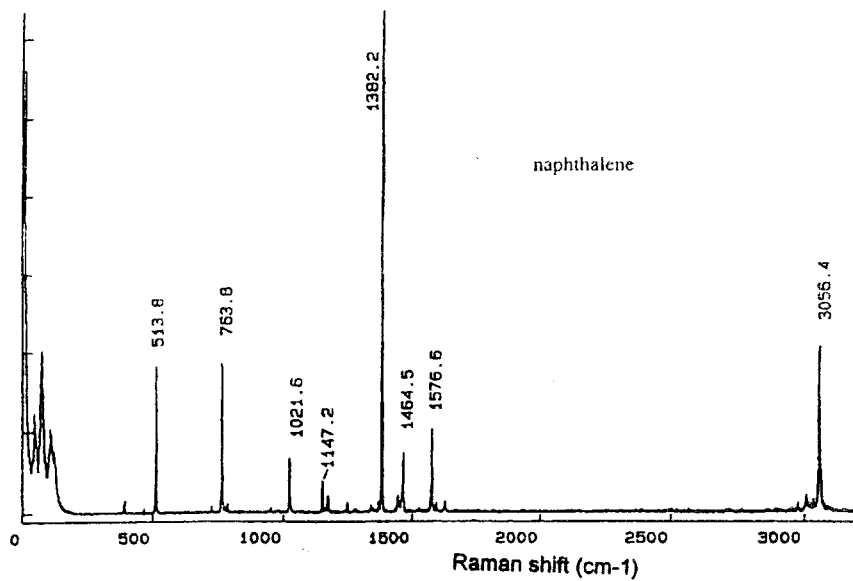


شكل (62): طيف (FT-Raman) للتولوين Toluene.





شكل (63): طيف (FT-Raman) للزيلين xylene.

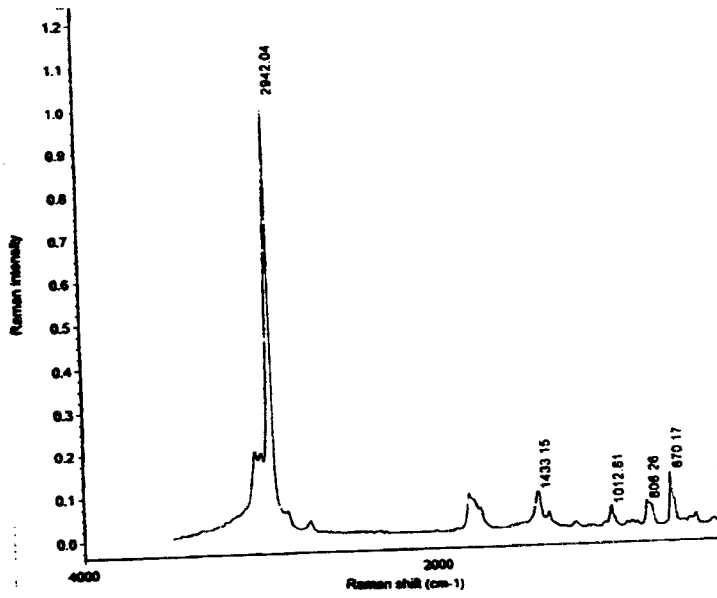


شكل (64): طيف (FT-Raman) للنفتالين Naphthalene.

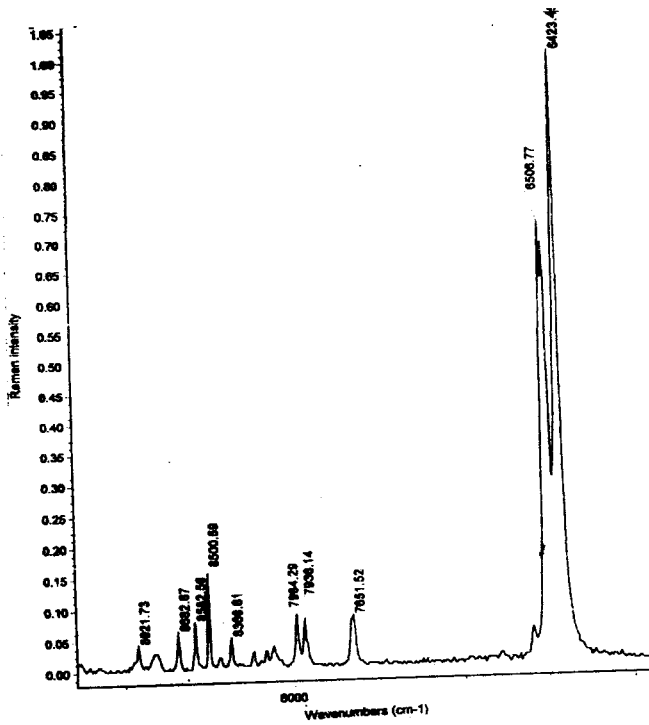
جدول (16): ترددات مركبات الكربونيل .Carbonyl Compounds

C=O

| التردد $cm^{-1}$ | المركب            | التصنيف                           |
|------------------|-------------------|-----------------------------------|
| 1725-1700        | اليقاتى Aliphatic | الكيتونات Ketones                 |
| 1740-1720        | اليقاتى           | ألديهيد Aldehyde                  |
| 1770-1730        | هالوجينى          |                                   |
| 1735-1715        |                   | الإستر Ester                      |
| 1760             | اليقاتى مشبع      | حمض الكربوكسيل                    |
| 1715-1696        | اليقاتى غير مشبع  | Carboxylic acid<br>حمض الكربوكسيل |
| 1700-1680        | عطري              |                                   |
| 1686-1636        | أولى              | الأميد Amide                      |
| 1660-1650        | ثانوى             |                                   |
| 1670-1630        | ثالثوى            |                                   |
| 1850-1800        |                   | أنهيدرايد Anhydride               |
| 1810-1788        |                   | حمض الهاليد Acid halide           |



شكل (65): طيف (FTRaman) Acetic anhydride.

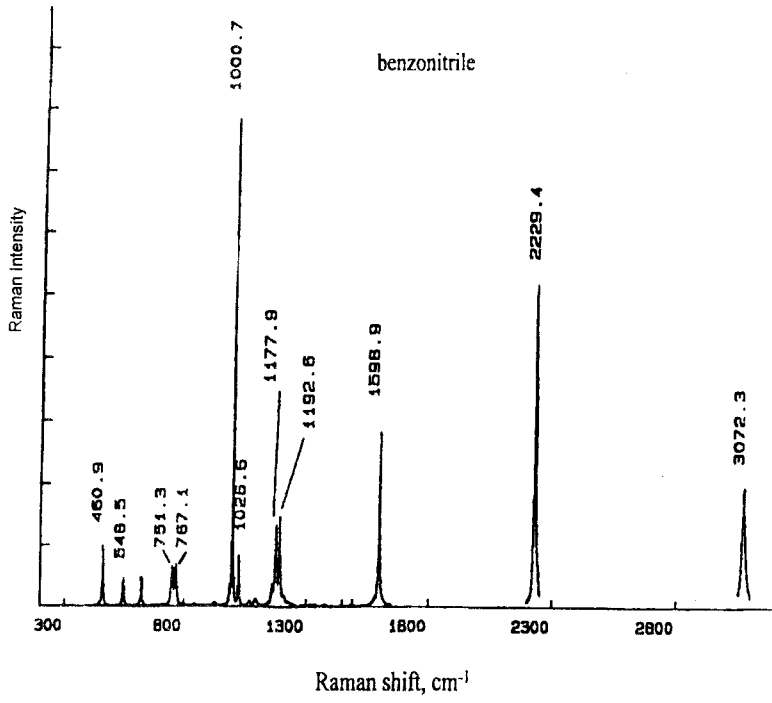


شكل (66): طيف (FTRaman) Cyclopentanone.

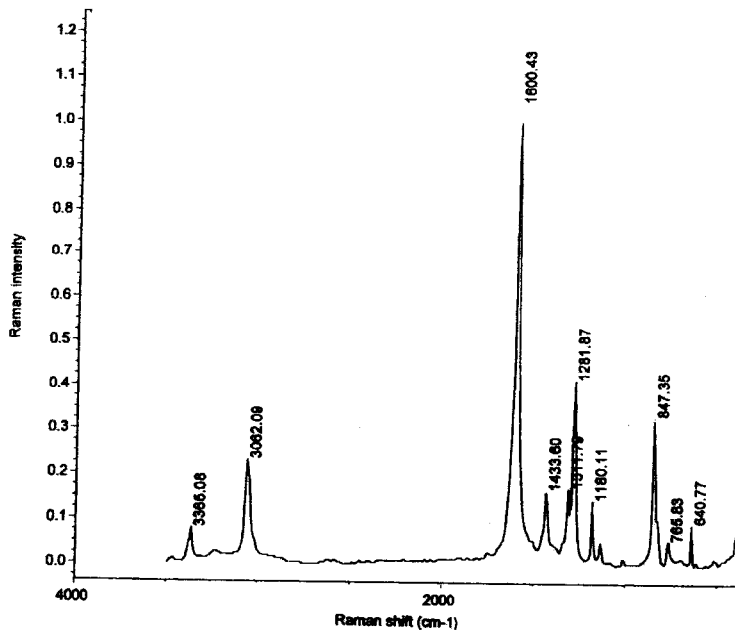
جدول (17): المركبات المحتوية على النيتروجين Nitrogen  
Containing Compounds

| التردد $\text{cm}^{-1}$ | المركب                  | التصنيف  |
|-------------------------|-------------------------|--|
| 3400-3320               |                         | ذبذبة المد اللاتماثل $\text{NH}_2$ (مترايط)            |
| 3360-3330               | Primary Amides          |  |
| 3300-3250               | Primary Amines          | تردد المد التماثل $\text{NH}_2$ (مترايط)               |
| 3310-3290               | Secondary Amines        | تردد مد $\text{NH}$ (مترايط)                           |
| 3190-3140               | Primary Amides          | تردد مد تماثل $\text{NH}_2$ (مترايط)                   |
| 3180-3150               | Pyrazoles               | تردد مد $\text{NH}$ (مترايط)                           |
| 2990-2970               | Alkyl ammonium          | تردد مد تماثل $\text{NH}_3^+$                          |
| 2300-2240               | Isocyanates             | تردد مد لا تماثل $\text{N}\equiv\text{C}$              |
| 2260                    | Cyanamide               | تردد مد $\text{N}\equiv\text{C}$                       |
| 2250-2230               | Aliphatic Nitriles      | تردد مد $\text{C}\equiv\text{N}$                       |
| 2220-2100               | Alkyl IsothioCyanates   | تردد مد لا تماثل $\text{N}=\text{C}=\text{S}$ (2bands) |
| 2220-2200               | Dialkyl Cyanamides      | تردد مد $\text{C}\equiv\text{N}$                       |
| 2161-2134               | Aliphatic Isonitriles   | تردد مد $\text{C}\equiv\text{N}$                       |
| 2156-2140               | Alkyl Thiocyanates      | تردد مد $\text{C}\equiv\text{N}$                       |
| 2104                    | $\text{CH}_3\text{N}_3$ | تردد مد لا تماثل $\text{N}=\text{N}=\text{N}$          |
| 2094                    | $\text{HCN}$            | تردد مد $\text{C}\equiv\text{N}$                       |
| 1673-1666               | Aldimine                | تردد مد $\text{C}=\text{N}$                            |
| 1666-1652               | Ketoximes               | تردد مد $\text{C}=\text{N}$                            |
| 1665-1650               | Semicarbazones          | تردد مد $\text{C}=\text{N}$                            |
| 1663-1636               | Aldazines Ketazines     | تردد مد $\text{C}=\text{N}$                            |
| 1660-1649               | Aldoximes               | تردد مد $\text{C}=\text{N}$                            |
| 1660-1610               | Hydrazones              | تردد مد $\text{C}=\text{N}$                            |

|           |                                |                                   |
|-----------|--------------------------------|-----------------------------------|
| 1652-1642 | Thiosemicarbazor               | تردد مد C=N                       |
| 1650-1590 | Primary Amines                 | تردد انحاء NH <sub>2</sub>        |
| 1648-1640 | Alkyl Nitrites                 | تردد مد N=O                       |
| 1634-1622 | Alkyl Nitrates                 | تردد مد لا تماثلي NO <sub>2</sub> |
| 1573      | Azometane                      | تردد مد N=N                       |
| 1560-1550 | Primary Nitroalkanes           | تردد مد لا تماثلي NO <sub>2</sub> |
| 1555-1550 | Secondary Nitroalkanes         | تردد مد لا تماثلي NO <sub>2</sub> |
| 1548      | 1-Pyrazoline                   | تردد مد N=N                       |
| 1545-1535 | Tertiary Nitroalkanes          | تردد مد لا تماثلي NO <sub>2</sub> |
| 1450-1400 | Isocyanate                     | تردد مد تماثلي N=C=O              |
| 1442      | Azobenzene                     | تردد مد N=N                       |
| 1395-1380 | Primary Nitroalkanes           | تردد مد تماثلي NO <sub>2</sub>    |
| 1375-1360 | Secondary Nitroalkanes         | تردد مد تماثلي NO <sub>2</sub>    |
| 1355-1345 | Tertiary Nitroalkanes          | تردد مد تماثلي NO <sub>2</sub>    |
| 1282-1272 | Alkyl Nitrates                 | تردد مد تماثلي NO <sub>2</sub>    |
| 1276      | CH <sub>3</sub> N <sub>3</sub> | تردد مد تماثلي N=N=N              |
| 111       | Hydrazine                      | تردد مد NN                        |
| 906       | Hydroxylamine                  | تردد مد ON                        |
| 900-850   | Secondary amines               | تردد مد تماثلي CNC                |
| 851-840   | O-Alkyl Hydroxylamine          | تردد مد CON                       |
| 690-650   | Alkyl isothiocyanates          | تردد مد تماثلي N=C=S              |



شكل (67): طيف (FTRaman) Benzonitrile



شكل (68): طيف (FTRaman) Aminobenzoic acid

جدول (18): أهم ترددات المد المميزة للمركبات المحتوية على الكبريت  
Sulfur Containing Compounds

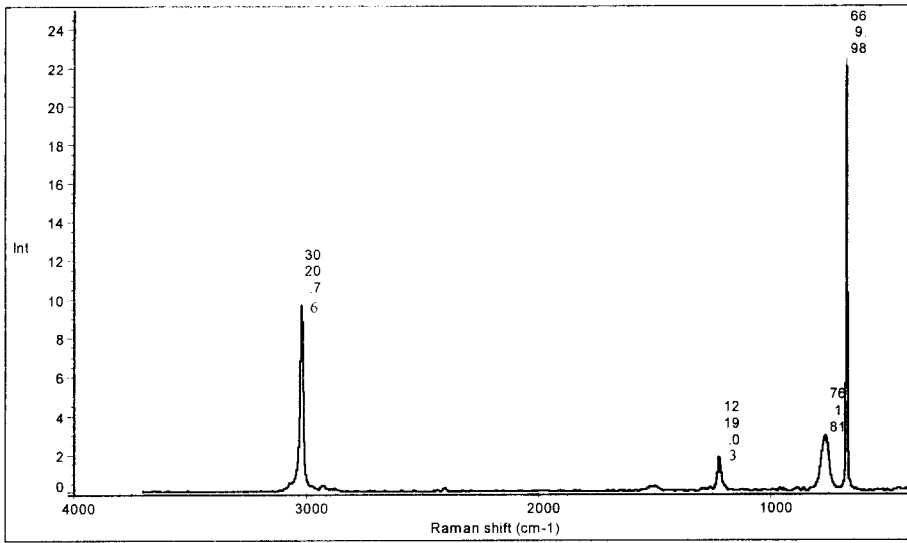
| التردد $\text{cm}^{-1}$ | المركب                          | التصنيف                     |
|-------------------------|---------------------------------|-----------------------------|
| 2590-2566               | Thiols                          | S-H str                     |
| 1190-1185               | Alkyl Sulfites                  | $\nu_s$ (SO <sub>2</sub> )  |
| 1172-1188               | Alkyl Sulfonates                | $\nu_s$ SO <sub>2</sub> str |
| 1145-1125               | Dialkyl Sulfones                | $\nu_s$ SO <sub>2</sub> str |
| 1070-1040               | Aliphatic Sulfoxides            | S=O str                     |
| 1065                    | Ethylene Sulfoxides             | C=S str                     |
| 740-585                 | Alkyl Sulfides                  | C=S str                     |
| 735-690                 | Thioamides, Trithiureas (solid) | C=S str                     |
| 715-620                 | Dialkyl Disulfides              | C=S str                     |
| 690-650                 | Alkyl Isothiocyanates           | N=C=S str                   |
| 659                     | Pentamethylene Sulfide          | $\nu_s$ CSC str             |
| 525-510                 | Dialkyl Disulfides              | SS str                      |
| 510-480                 | Dialkyl Trisulfides             | SS str                      |

جدول (19): ترددات المد للمركبات المحتوية على الهالوجينات  
Compounds Containing Halogen

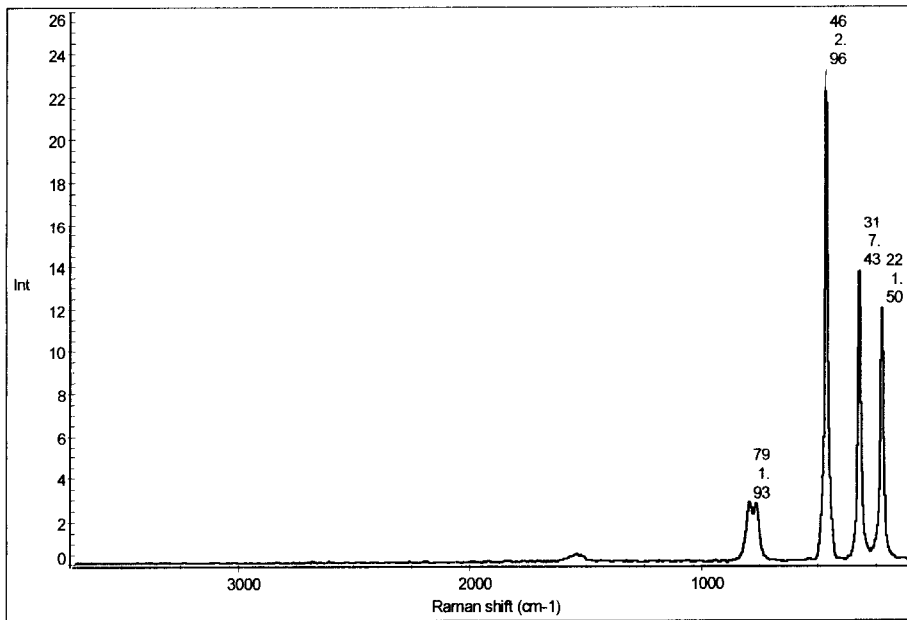
| التردد  | المركب                | الصف                            |
|---------|-----------------------|---------------------------------|
| 730-720 | Primary Chloroalkanes | CCl str.                        |
| 709     | CH <sub>3</sub> Cl    | C C l str.                      |
| 703     | CH <sub>2</sub> Cl    | $\nu_s$ C C l <sub>2</sub> str. |
| 668     | CHCl <sub>3</sub>     | $\nu_s$ C C l <sub>3</sub> str. |
| 660-650 | Primary Chloroalkanes | CCl str.                        |
| 655-640 | Bromoalkanes          | CBr str,                        |

|         |                                 |                                       |
|---------|---------------------------------|---------------------------------------|
| 615-605 | SecondariChloroalkanes          | CCl str,                              |
| 610-590 | Primary Iodoalkanes             | CI s tr,                              |
| 609     | CH <sub>3</sub> Br              | CBr str                               |
| 577     | CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> | v <sub>s</sub> C Br <sub>2</sub> str. |
| 560-570 | TertiaryChloroalkanes           | CCL str,                              |
| 565-560 | Primary Bromo alkanes           | CBr str,                              |
| 540-535 | SecondaryBromoalkanes           | CBr str,                              |
| 539     | CH Br <sub>3</sub>              | v <sub>s</sub> CBr <sub>3</sub> str   |
| 523     | CH <sub>3</sub> I               | CI sr                                 |
| 520-510 | Tertiary Bromoalkanes           | CBr str,                              |
| 510-500 | Primary Iodoalkanes             | CI str,                               |
| 494-485 | Secondary Iodoalkanes           | CI str,                               |
| 495-485 | Tertiary Iodoalkanes            | CI str,                               |
| 483     | CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub>  | v <sub>s</sub> CI <sub>2</sub> str    |
| 459     | CCl <sub>4</sub>                | v <sub>s</sub> Cl <sub>4</sub> str    |
| 437     | CHI <sub>3</sub> (insolution)   | v <sub>s</sub> CI <sub>3</sub> str    |

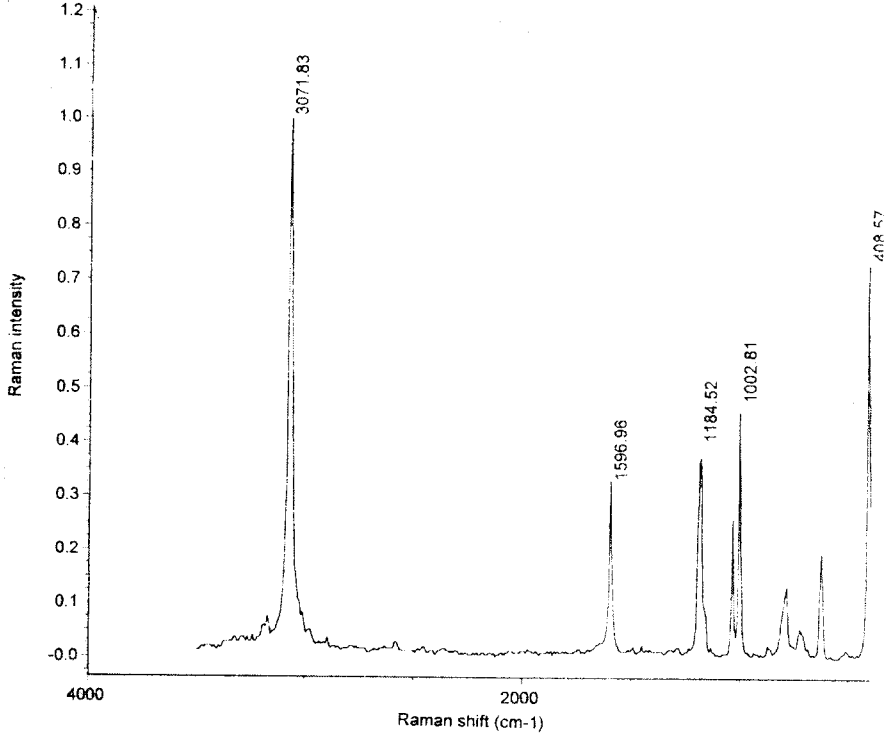




شکل(69): طیف (FTRaman) Chloroform.



شکل(70): طیف (FTRaman) Carbontetrachloride.



شكل (71): طيف (FTRaman) (Trichloromethyl)benzene.

### 3:6 مجالات التطبيق

#### المركبات البيولوجية Biological Compounds

تستخدم أطياف رامان على نطاق واسع الآن في دراسة الجزيئات البيولوجية والتعرف على تركيبها وحل كثير من المشاكل. وتعتبر البروتينات و الدهون من أهم المركبات البيولوجية. وتعتبر مجموعة CO NH الوحدة البنائية المشتركة في جميع جزيئات

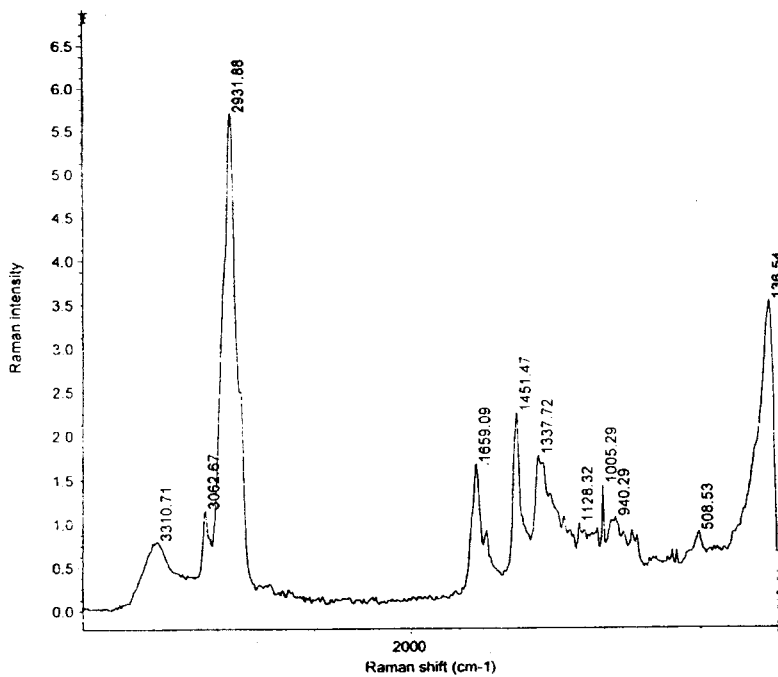
البروتينات. وتظهر في أطياف رامان أشربة حساسة للتركيب، وتوضح الجداول (20-23) أهم ترددات البروتينات والدهون.

جدول(20): أهم ترددات الأمد.

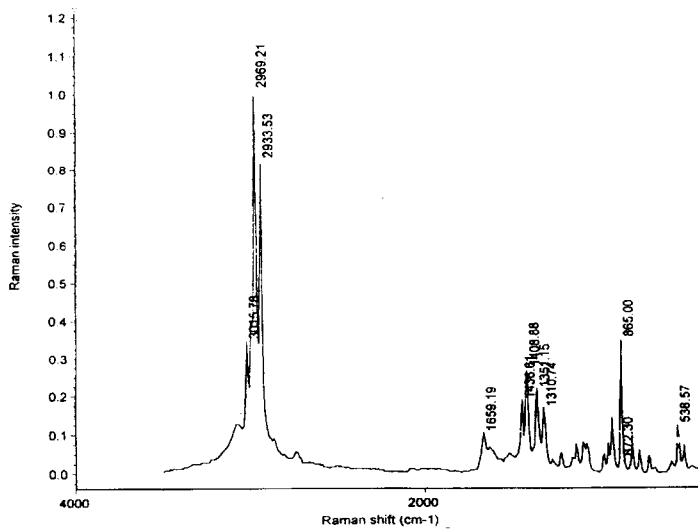
| الرمز    | التردد | التصنيف   |
|----------|--------|---|
| Amide I  | 1657   | 80% تردد C=O، 10% تردد C-N،<br>10% تردد انحناء N-H  |
| Amide II | 1298   | 40% تردد مد C-N<br>30% تردد انحناء N-H<br>20% تردد مد CH <sub>3</sub> -C<br>10% تردد انحناء O=C-N |
| Amide IV | 628    | 40% تردد انحناء O=C-N<br>30% تردد مد CH <sub>3</sub> -C   |
| Amide VI | 600    | تردد انحناء C=O خارج المستوى  |

جدول(21): يوضح أشربة رامان للأحماض الأمينية Amino acids residues.

| Disulfide (S-S) bond | Histidine (His) | Tyrosine (Tyr)         | Tryptophan (Trp)                | Phenylalanine (Phe)   |
|----------------------|-----------------|------------------------|---------------------------------|-----------------------|
| 540-510              | 1408            | Doublet at 850 and 830 | 1623,1555, 1436, 1016, 882, 762 | 1203, 1032, 1004, 624 |



شكل (72): طيف (FT-Raman) بوفين سيرم ألبومين.



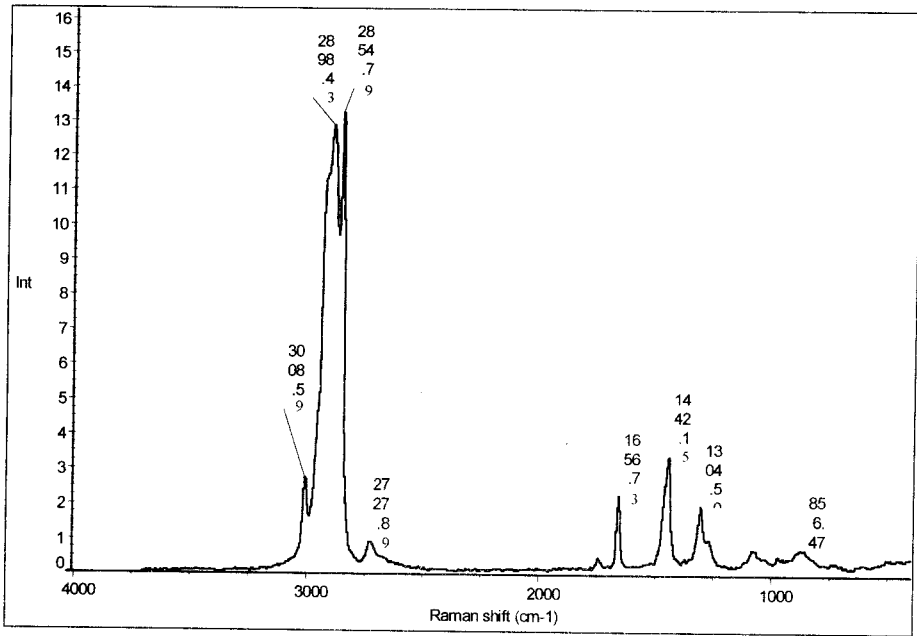
شكل (73): طيف (FT-Raman) حمض الجلوتاميك L(+).

جدول (22): يبين أهم ترددات أشربة الأحماض النووية Nucleic Acids.

| Uracil(U)   | Cytosine(C) | Guanine(G) | Adenine(A)  |
|-------------|-------------|------------|-------------|
| 1680,1634,  | 1657,1607,  | 1582,1487, | 1580,1510,  |
| 1400, 1235, | 1528,1292,  | 1375,1328, | 1484,1379,  |
| 785         | 1240, 782   | 670        | 1310, 1255, |
|             |             |            | 729         |

جدول (23) يبين أهم ترددات الدهون Fats

| التردد $cm^{-1}$ | التصنيف                               |
|------------------|---------------------------------------|
| 3014             | تردد مد لا تماثلتي $\nu_a(=C-H)$      |
| 2926             | تردد مد لا تماثلتي $\nu_a(-C-H)$      |
| 2855             | تردد مد تماثلتي $\nu_s(-C-H)$         |
| 1745             | تردد مد $\nu(C=O)$                    |
| 1661             | تردد مد $\nu(C=C)$                    |
| 1444             | تردد انحناء $\delta(CH_2)$            |
| 1306             | تردد انحناء في المستوى $\delta(CH_2)$ |
| 1272             | تردد انحناء في المستوى $\delta(=C-H)$ |



شكل (74): طيف (FT-Raman) للزيت النباتي Oil.

مطيافية رامان لها تطبيقات عديدة في مجالات الكيمياء الحيوية والطبية. وتستخدم مطيافية رامان الرنين منذ وقت بعيد في تشخيص التغيرات التركيبية في الهيم Hemes والبولينيات Polyenes. يمكن مراقبة التغيرات البنائية في ألوان صبغات Pigments البوليين في زمن فيمتوثانية Femto Second Time Scale تماما مثل الحالة المستقرة. وتستخدم مطيافية رامان العادية في دراسة التركيب الثانوي للبروتين Secondary Structure of Protein والأحماض النووية Nucleic Acid. ويمكن باستخدام الألياف البصرية الحصول على أطياف رامان للأغشية Membranes وأيضا لنماذج الأغشية وحيدة الطبقة. وقد ساعد استخدام مطيافية رامان تحت الحمراء في التشخيص الطبي، وهذه التطبيقات تعتمد على الفرق في نسبة الدهون إلى البروتين في الأنسجة الطبيعية

والسرطانية. التغيرات فى المكونات تظهر فى منطقة البصمة  
Fingerprint ومنطقة ترددات المد C-H. ومطيافية رامان مهمة جدا فى  
هذه التطبيقات حيث يمكن إجراء القياسات فى الأنسجة الحية In vivo  
باستخدام مجس الألياف البصرية، وأيضاً يمكن قياس أطيف عينات  
صغيرة جدا باستخدام مجهرية رامان.

ظاهرة تغلور بعض المواد عند استخدام مطياف رامان العادي  
تسببت فى عدم إمكانية استخدام هذه المطيافية فى دراسة المواد الغذائية  
والمحاصيل الزراعية لفترة طويلة حتى ظهر مطياف رامان بتحويل  
فورير الذى يستخدم الأشعة تحت الحمراء القريبة كمصدر للإثارة  
واستخدام CCD ككاشف. وبفضل هذا المطياف تم إجراء دراسات عديدة  
على الدهون مثل: الزيت و الزبد ومن هذه الزيوت زيوت عباد الشمس  
والقطن والزيتون. وقد أثبتت هذه الدراسات أنه يمكن تقدير رقم اليود  
Iodine Number لدهون المواد الغذائية باستخدام مطياف رامان  
بتحويل فورير. وتستخدم الروابط الزوجية فى الأحماض الدهنية غير  
المشبعة فى الدهون لتحديد عدم التشبع.

تعتبر مطيافية رامان أداة مهمة وفاعلة فى دراسة العديد من  
الأنظمة البيولوجية نظراً لوجود عدد كبير من الأنماط التذبذبية النشطة  
لرامان فضلاً عن عدم وجود تداخلات طفيفة بسبب وجود الماء. ونأخذ  
على سبيل المثال استخدام أطيف رامان فى دراسة الجزر Carrot وكل  
من زلال Albumin، وصفار البيض Yolk. يتكون زلال البيض من  
الماء (88%) و البروتين (11%) وكميات صغيرة من الدهون والجلوكوز  
وأيونات المعادن. وأقوى أشرطة البروتين هو شريط أميد 1 (Amide I)  
والذي يظهر بين  $1660-1640\text{cm}^{-1}$ . وأيضاً يتكون الصفار من (47%)  
ماء، (33%) دهون و(7%) بروتين ويحتوى أيضاً Yellow Orange  
Carotinoids. ويمكن إحداث تقوية رنين لخطوط رامان حتى فى حالة

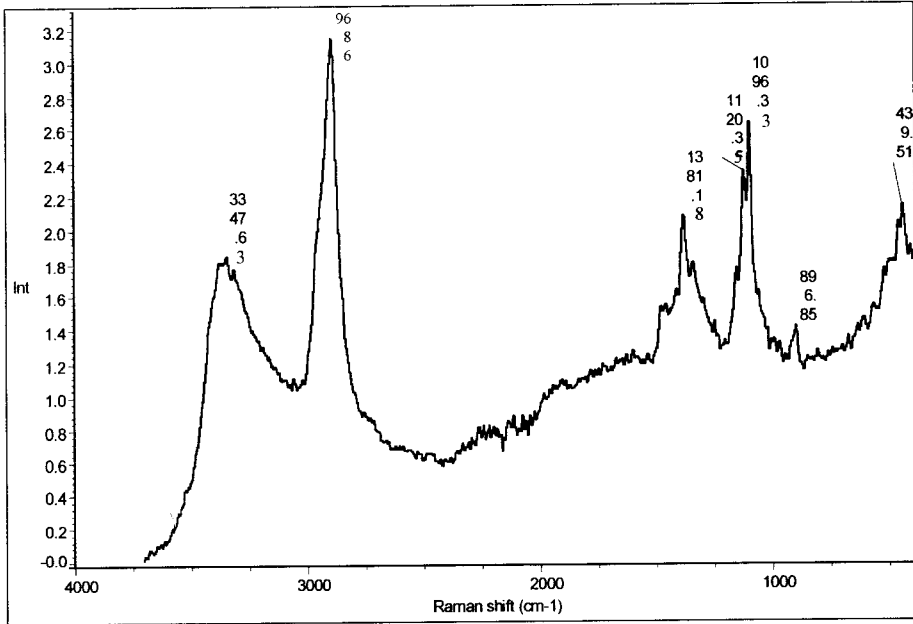
استخدام الإثارة الحمراء. فيمكن تقوية أشربة تردد المد  $C=C$  فى المنطقة  $1600-1500\text{cm}^{-1}$ ، وأشربة تردد المد  $C-C$  فى المنطقة  $1200-1100\text{cm}^{-1}$ . والكاروتين **Carotenoids** هى عادة المسئولة عن اللون وأيضاً أشربة رامان القوية فى طيف الجزر. وأهم أشربة البروتين والكاروتين فى البيض تقع فى المنطقة من  $800-2000\text{cm}^{-1}$ . والفرق بين طيف الزلال و الصفار يكمن فى وجود شريطين عند  $1161\text{cm}^{-1}$  و  $1526\text{cm}^{-1}$  فى طيف الصفار. هذان الخطان الناتجان عن كاروتين البيض لا يوجدان فى طيف الزلال. وشريط أميد I للبروتين يظهر فى كل من الزلال و الصفار لكن مع فرق صغير فى التردد.

### توصيف البلمرات Polymer Characterization

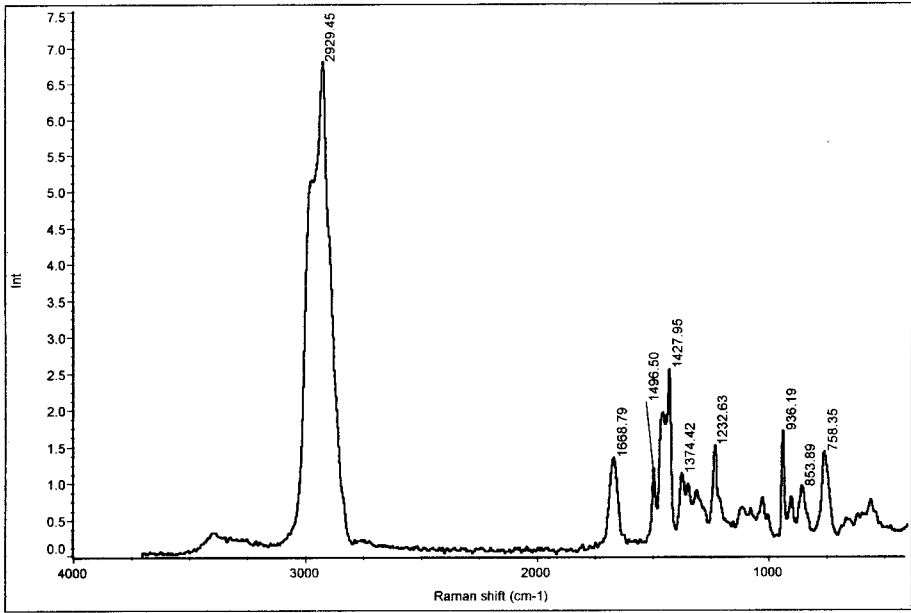
تلعب مطيافية رامان أدواراً متعددة فى توصيف البلمرات وهذه الأداة مفيدة جداً فى قياس عدم التشبع فى البلمرات، ويرجع ذلك لشدة أشربة ترددات ذبذبة المد  $C=C$ ، وأيضاً يمكن قياس عدم التشبع المتبقى **Residual Unsaturation (i.e Degree of Cure)** بسهولة. أشربة المد للألكينات **Alkenes** أو شريط المونومر **Monomer** يمكن استخدامه فى قياس **Formation Kinetics** ونظراً لأن الألياف التذبذبية حساسة للبيئة المحيطة فإن مطيافية رامان تكون أداة هامة جداً فى تشخيص هيئة الألياف **Morphology Diagnostics**. ينشأ عن التبلور مثلاً تغير فى شكل واتساع وشدة الأشربة. فمثلاً تظهر لمنطقة التبلور فى طيف أقلام البولي إيثيلين تريفثاليت **Poly (Ethylene Terephthalate)** شريط لمجموعة الكربونيل أضيق من ذلك الذى يظهر فى المنطقة الأمورفية **Amorphous**، ولكن شدة أشربة الجليكول **Glycol** تتغير أيضاً. وبالمثل يمكن استخدام التغيرات فى أشربة رامان لإجراء قياسات على الانفعالات



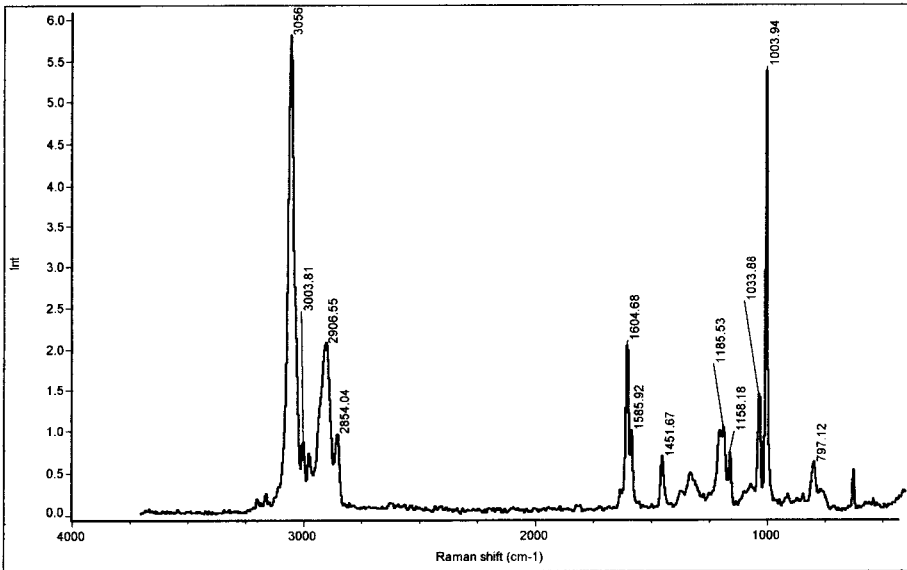
في الألياف. هذا علاوة على أنه يمكن دراسة العديد من خصائص  
البلمرات مثل: التوجيهية Orientation، وتحليل طبقات البلمر باستخدام  
المجهر متحد البؤرة، والتأكسد والتحليل ونواتج التفاعلات والمعالجات  
المختلفة.



شكل(75): طيف (FTRaman) للسليولوز Cellulose.



شكل (76): طيف (FTRaman) Poly(vinyl Pyrrolidone).



شكل (77): طيف (FTRaman) Poly styrene.

## توصيف المواد غير العضوية Inorganic Materials Characterization

تستخدم مطيافية رامان على نطاق واسع فى دراسة خصائص وخواص المواد غير العضوية. وتتغير أبعاد الشبكة البلورية عندما يضاف إليها طعم Dopant وعندما تتعرض المواد إلى إجهاد ميكانيكي أو حرارة. وتسبب هذه التغيرات إزاحة فى بعض الأشرطة (يمكن حدوث إزاحة من  $0.1-10\text{cm}^{-1}$ )، ويمكن أيضا حدوث تغير فى عرض الأشرطة. ومراقبة وتسجيل هذه التغيرات يساعد على معرفة حالة المادة. وتعتمد مطيافية رامان على الاستقطاب لذلك تستخدم هذه الخاصية فى قياس توجيه البلورة Crystal Orientation ونوجز فيمايلى بعض تطبيقات مطيافية رامان فى هذا المجال.

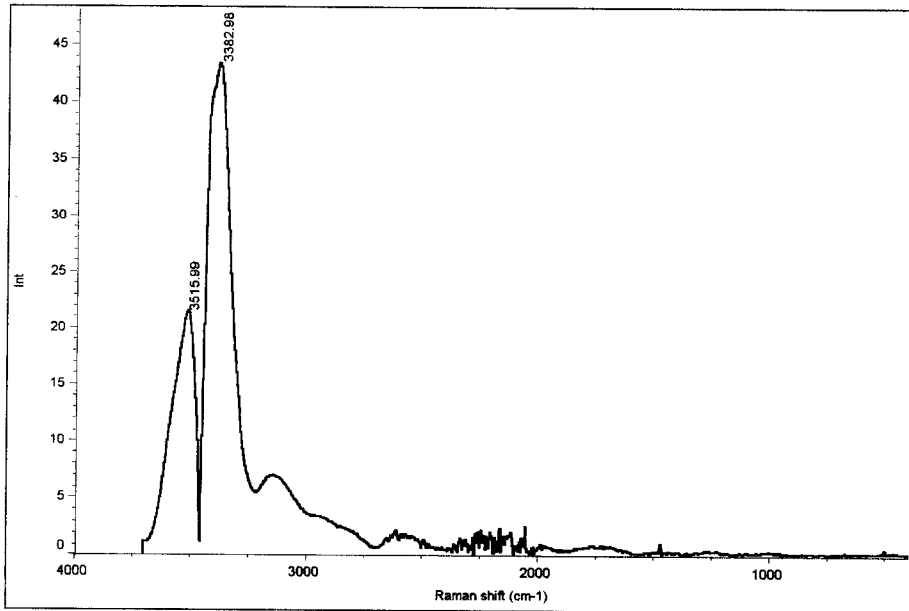
### الألماس

تعتبر مطيافية رامان أداة مهمة جدا فى دراسة وتوصيف الألماس و الصور الأخرى للكربون. الألماس عنده ذبذبة شبكية واحدة ثلاثية الانحلال من الرتبة الأولى A single Triply Degenerated First Order Phenomena وهى من نوع رامان نشطة وليست من نوع تحت الحمراء نشطة. وتظهر كشرط قوى ضيق عند  $1332\text{cm}^{-1}$ .

يظهر شرط للجرافيت متعدد التبلور عند  $1580\text{cm}^{-1}$  ، وفى حالة Pyrolytic Graphite عالي الترتيب يظهر الشرط عند  $1576\text{cm}^{-1}$  ويكون الشرط ضيقا فى الحالتين. الكربون غير المتبلور  $\text{SP}_2$  (الجرافيتى) مثل الكربون الزجاجي Glassy Carbon يظهر زوجا من الأشرطة عند حوالي  $1345\text{cm}^{-1}$ -  $1585\text{cm}^{-1}$ . ومرة أخرى يتغير موضع الشرط حسب نوع الكربون، ونظرا لأن هذه المواد غير مرتبة فإن الأشرطة تكون أعرض من أشرطة الجرافيت أو الألماس.

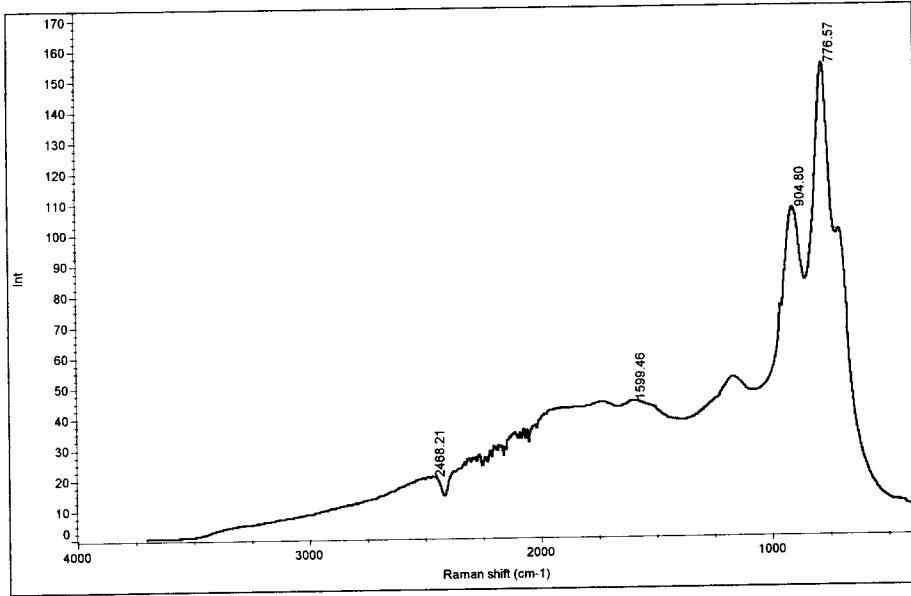
ويظهر فى طيف رامان للألماس الطبيعي شريط حاد عند  $1332\text{cm}^{-1}$  تقريبا وشريط ضعيف عند حوالي  $2750\text{cm}^{-1}$ . ويظهر فى طيف رامان للبلورة النقية من الجرافيت شريط واحد حاد عند  $1580\text{cm}^{-1}$ . ويظهر فى طيف الكربون البلوري كتف عريض فى المنطقة من  $1600-1000\text{cm}^{-1}$ . ويظهر للكربون 60 (C60) وهو صورة أخرى من صور الكربون المتبلور أشربة واضحة فى طيف رامان عند الترددات  $3383, 3516\text{cm}^{-1}$  شكل (76).

وشريط ذبذبة الشبكة للسيليكون عند  $522\text{cm}^{-1}$  مفيد جدا فى تمييز هذه المادة عندما تستخدم المطيافية المجهرية بسبب صغر أبعاد أجهزة أشباه الموصلات. ويكون الشريط ضعيفا فى حالة بلورة السيليكون المنفردة. وعدم تماثل الشريط يدل على السيليكون ذي البلورة الميكرونية Microcrystalline Silicon. ويمكن تعيين توجيه البلورة من خواص الاستقطاب.

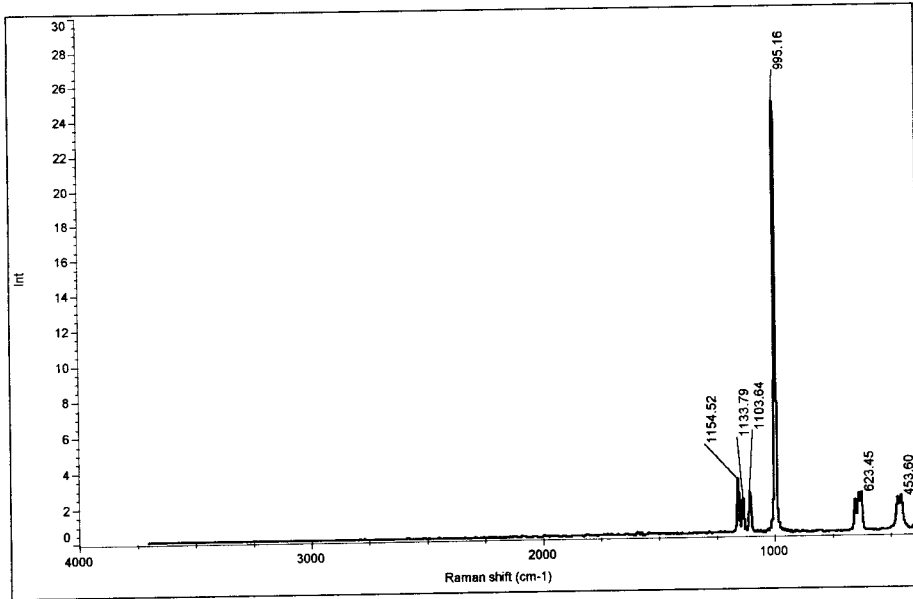


شكل (78): طيف (FTRaman) (C60)

تظهر خطوط واضحة في أطياف رامان للأيونات  $SO_4$ ،  $PO_4$  أشكال (76-77)



شكل (79): طيف (FTRaman) Hydroxy apatite



شكل (80): طيف (FTRaman) Na SO4

## التطبيقات الصناعية

إن دخول تقنيات حديثة في قياسات أطيف رامان أدى إلى تطور كبير في التطبيقات الصناعية لأطيف رامان وهذه التقنيات هي:

- أطيف رامان بتحويل فوريير .
  - الألياف البصرية .
  - الكواشف الحديثة .
  - مجهرية رامان .
- وفيما يلي بعض الأمثلة على هذه التطبيقات .

## التطبيقات البيئية

يوجد العديد من الأمثلة على تحليلات البيئة باستخدام مطيافية رامان. تحليل المياه الأرضية *Analysis of Ground Water*، يمكن الكشف عن المواد الضارة التي توجد في المياه بكميات شحيحة مثل: الأيونات المعدنية في المواقع وفي زمن قياسي. ويتم ذلك باستخدام طرق SERS مع الألياف البصرية. هذه التقنية تراقب العينات وتسجل الأيونات في المحاليل المائية ونقيس التغير في أطيف رامان باستخدام مواد تعمل على تكوين معقدات مع الأيونات المعدنية (Indicators). وجود أيونات النترات بكميات شحيحة في الماء تدل على مدى تلوث هذا الماء. لقد تطورت طرق SERS لتحديد أيونات النترات بتركيزات منخفضة في المحاليل المائية لدرجة حساسية عالية.

## صناعات البويات، والأصباغ والبتترول

### Plants, Dyes and Petroleum Industries

يستخدم مطياف Raman فى دراسة العمليات المختلفة التي تتم فى صناعة البويات مثل تفاعل مستحلب البلمرة حيث إن نظام هذا المطياف يراقب العمليات.

من المعروف أن معظم الأصباغ تتفلور عند تعرضها لأشعة الليزر فى المنطقة المرئية، لذلك لم ينجح مطياف رامن فى دراسة تحليل و توصيف الأصباغ حتى ظهر مطياف رامن بتحويل فورير الذي يستخدم Nd.YAG لمصدر الإثارة ويستخدم كاشف In Ga As.

تستخدم تقنية مطيافية رامن فى الدراسات الكهروكيميائية للسطوح و الأغشية المكونة على السطوح ويعطى معلومات قيمة عن السطوح البينية للصلب والمحلول Solid-Solution فى الموضع.

حاول علماء البترول منذ اكتشاف تأثير رامن استخدام هذه التقنية فى دراسة مكونات منتجات البترول. وقد تأخرت المحاولات بعض الوقت بسبب صعوبات التفلور حتى ظهر مطياف رامن بتحويل فورير FT-Raman تجددت المحاولات وبدأت دراسة مخاليط الجازولين

باستخدام مطياف FT-Raman.

## المراجع

1. Banwell C. N., Fundamentals of Molecular Spectroscopy, 3<sup>rd</sup> Edition( 1960 ).
2. Brown C.W., Donahue S.M. and LO S.C., Advances in Near-Infrared Measurements, Gabor Patonay, London, Vol.1(1993).
3. Bist H. D., James R. Durig and Sullivan J.F., Raman Spectroscopy Sixty Years On., Elsevier, New York(1989).
4. Daimay Lin-vein, Norman B., William G. and Jeanette G., The Hand book of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules., Academic Press Limited, London(1991).
5. Gardiner D.J. and Graves R., Practical Raman Spectroscopy, Springer-Verlag, Germany(1989).
6. Joh R.F& Kazuo N., Introductory Raman Spectroscopy, Academic Press, Inc, New York(1994).
7. Long D.A., Raman Spectroscopy, McGraw-Hill, New York(1977).
8. Patrick H., Catherine J. and Gavin W., Conventional Laser-Raman Spectroscopy, Ellis Horwood Limited, England(1991).
9. Richard L.Mc., Raman Spectroscopy for Chemical Analysis, J.D.Winefordner, New York, Vol.157(2000).
10. Siesler H.W. and Holland-Moritz K., Infrared and Raman Spectroscopy of Polymers, Marcel Dekker, Inc., New York, Vol.4(1980).
11. أساسيات وتطبيقات أطياف الأشعة تحت الحمراء  
تأليف أ.د. محمد عبد القادر محرم. الناشر دار النشر للجامعات(1999)





| الثوابت الأساسية                                  |                          |                        |
|---|--------------------------|------------------------|
| Constants   |                          |                        |
| $C = 3 \times 10^8 \text{ m/s}$                   | سرعة الضوء               | Velocity of light      |
| $\mu = 1.256 \times 10^{-6} \text{ Hm}^{-1}$      | نفاذية الفراغ            | Permeability of space  |
| $E = 8.85 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$        | سماحية الفراغ            | Permittivity of space  |
| $G = 6.67 \times 10^{-11} \text{ Nm}^2/\text{Kg}$ | ثابت الجاذبية            | Gravitational constant |
| $K = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$            | ثابت بولتزمان            | Boltzman constant      |
| $-e = -1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$           | شحنة الإلكترون           | Electron charge        |
| $m_e = 9.11 \times 10^{-31} \text{ Kg}$           | كتلة الإلكترون           | Electron mass          |
| $m_p = 1.675 \times 10^{-27} \text{ Kg}$          | كتلة البروتون            | Proton mass            |
| $R_H = 1.1 \times 10^7 / \text{m}$                | ثابت رايدبرج             | Rydberg constant       |
| $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ Js}$            | ثابت بلانك               | Planks constant        |
| $N = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$        | عدد أفوجادرو             | Avogadro's number      |
| $R = 8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$      | ثابت الغاز للجرام الجزيء | Gas constant           |
| $\text{a.m.u.} = 1.66 \times 10^{-27} \text{ KJ}$ | وحدة الكتلة الذرية       | Atomic mass unit       |

| كسور ومضاعفات الوحدات |         |       |
|-----------------------|---------|-------|
| الكسر                 | المعامل | الرمز |
| $10^{-1}$             | Deci    | d     |
| $10^{-2}$             | Centi   | C     |
| $10^{-3}$             | mili    | m     |
| $10^{-6}$             | micro   | u     |
| $10^{-9}$             | nano    | n     |

|            |       |   |
|------------|-------|---|
| $10^{-12}$ | pico  | p |
| $10^{-15}$ | femto | f |
| $10^{-18}$ | atto  | a |

| المعاملات | البادئة | الرمز |
|-----------|---------|-------|
| 10        | deka    | da    |
| $10^2$    | hecto   | h     |
| $10^3$    | kilo    | k     |
| $10^6$    | mega    | M     |
| $10^9$    | giga    | G     |
| $10^{12}$ | tetra   | T     |
| $10^{15}$ | peta    | P     |
| $10^{18}$ | exa     | E     |

## Dictionary

-A-

|                        |                  |
|------------------------|------------------|
| Absolute               | مطلق             |
| Absorb                 | يمتص             |
| Absorbance             | امتصاصية         |
| Absorption             | امتصاص           |
| Absorption band        | شريط الامتصاص    |
| Absorption spectrum    | طيف الامتصاص     |
| Absorptivity           | معامل الامتصاص   |
| Acid                   | حامض             |
| Adsorption             | امتزاز           |
| Albumin                | زلال البيض       |
| Alifatic               | أليفاتية         |
| Alkane                 | الكينات          |
| Alkene                 | الكانات          |
| Alkyl                  | أكايل            |
| Alternating            | متناوب           |
| Alternator             | مناوبة           |
| Amorphous              | غير متبلور       |
| Amplifier              | المضخم           |
| Amplitude              | السعة            |
| Amplitude of vibration | سعة الذبذبة      |
| Analyser               | محلل             |
| Analysis               | تحليل            |
| Anharmonic oscillator  | متذبذب لا توافقي |
| Anharmonicity          | اللاتوافق        |
| Apparent               | ظاهري            |

|                                    |                       |
|------------------------------------|-----------------------|
| <b>Aromatic</b>                    | عطري                  |
| <b>Asymmetry</b>                   | لاتماثل               |
| <b>Atom</b>                        | ذرة                   |
| <b>Atomic number</b>               | العدد الذرى           |
| <b>Attenuated total reflection</b> | الانعكاس الكلى الموهن |
| <b>Attenuation</b>                 | توهين                 |
| <b>Attenuator</b>                  | موهن                  |
| <b>automatic controller</b>        | منظم أوتوماتيكي       |
| <b>Avogadro's number</b>           | عدد أفوجادرو          |
| <b>-B -</b>                        |                       |
| <b>Band</b>                        | شريط                  |
| <b>Band spectrum</b>               | الطيف الشريطي         |
| <b>Barrier</b>                     | حاجز                  |
| <b>Base</b>                        | قاعدة                 |
| <b>Bending</b>                     | انحناء                |
| <b>Beam of light</b>               | حزمة ضوئية            |
| <b>Bond</b>                        | رابطة                 |
| <b>Broad</b>                       | عريض                  |
| <b>Bound electron</b>              | إلكترون مقيد          |
| <b>-C-</b>                         |                       |
| <b>Carrot</b>                      | الجزر                 |
| <b>Cation</b>                      | أيونات موجبة          |
| <b>Cell</b>                        | خلية                  |
| <b>Chain</b>                       | سلسلة                 |
| <b>Characteristics</b>             | خصائص                 |
| <b>Charge</b>                      | شحنة                  |
| <b>Charge carrier</b>              | حاملة الشحنات         |
| <b>Coefficient</b>                 | معامل                 |

|                             |               |
|-----------------------------|---------------|
| <b>Coherent</b>             | مترايط        |
| <b>Cohesion</b>             | تماسك         |
| <b>Cladding</b>             | قشرة          |
| <b>Collimator</b>           | مجمع          |
| <b>Comparison spectrum</b>  | طيف المقارنة  |
| <b>Compressible</b>         | قابل للانضغاط |
| <b>Concept</b>              | مفهوم         |
| <b>Conduction</b>           | توصيل         |
| <b>Confocal</b>             | متحد البؤرة   |
| <b>Covalent bond</b>        | رابطة تساهمية |
| <b>Core</b>                 | قلب (لب)      |
| <b>Crystalline material</b> | مادة متبلورة  |
| <b>-D-</b>                  |               |
| <b>Data</b>                 | بيانات        |
| <b>Decay</b>                | انحلال        |
| <b>Deconvolution</b>        | فك المطويات   |
| <b>Definition</b>           | تعريف         |
| <b>Deformation</b>          | التواء        |
| <b>Delectric constant</b>   | ثابت العزل    |
| <b>Density</b>              | كثافة         |
| <b>Depolarization</b>       | منع الاستقطاب |
| <b>Derivative</b>           | مشتق          |
| <b>Destruction</b>          | هدام          |
| <b>Detection</b>            | كشف           |
| <b>Detector</b>             | كاشف          |
| <b>Deviation</b>            | انحراف        |
| <b>Dielectric</b>           | عازل          |
| <b>Diffraction</b>          | حيود          |

|                                  |                           |
|----------------------------------|---------------------------|
| <b>Diffuse</b>                   | انتشار                    |
| <b>Dilution</b>                  | تخفيف                     |
| <b>Dimension</b>                 | أبعاد                     |
| <b>Dipole</b>                    | ثنائي القطب               |
| <b>Dipole moment</b>             | عزم ذى القطبين            |
| <b>Disc</b>                      | قرص                       |
| <b>Discharge Tube</b>            | أنابيب تفريغ              |
| <b>Displacement</b>              | إزاحة                     |
| <b>Dissociation</b>              | تفكك                      |
| <b>Dissolve</b>                  | يذيب                      |
| <b>Distortion</b>                | تشويه                     |
| <b>Distribution</b>              | توزيع                     |
| <b>Donor</b>                     | مانح                      |
| <b>Doublet</b>                   | ثنائية                    |
| <b>-E-</b>                       |                           |
| <b>Electro magnetic spectrum</b> | طيف كهرومغناطيس           |
| <b>Electromagnetic waves</b>     | موجات كهرومغناطيسية       |
| <b>Electron</b>                  | إلكترون                   |
| <b>Electron shell</b>            | قشرة إلكترونية            |
| <b>Electron spin</b>             | لف الإلكترون              |
| <b>Electron transition</b>       | انتقال إلكتروني           |
| <b>Electronic band spectra</b>   | أطياف الشرائط الإلكترونية |
| <b>Electrostatic induction</b>   | تأثير كهروستاتيكي         |
| <b>Elongation</b>                | استطالة                   |
| <b>Ellipsoid</b>                 | إهليجي (بيضاوي)           |
| <b>Exclusion</b>                 | الإستثناء                 |
| <b>Emission</b>                  | انبعاث                    |
| <b>Emulsion</b>                  | مستحلب                    |

|                               |                     |
|-------------------------------|---------------------|
| <b>Energy</b>                 | طاقة                |
| <b>Energy levels</b>          | مستويات الطاقة      |
| <b>Enhance</b>                | يقوى                |
| <b>Enhancement</b>            | تقوية               |
| <b>Enlarged</b>               | مكبر                |
| <b>Evaporation</b>            | تبخير               |
| <b>Excited</b>                | مستثار              |
| <b>Experiment</b>             | تجربة               |
| <b>-F-</b>                    |                     |
| <b>Factor</b>                 | عامل                |
| <b>Falling</b>                | ساقط                |
| <b>Field of plane mirror</b>  | مجال مرآة مستوية    |
| <b>Film</b>                   | غشاء                |
| <b>Filter</b>                 | مرشح                |
| <b>Fine</b>                   | دقيق                |
| <b>Fixed axis of rotation</b> | محور ثابت للدوران   |
| <b>Force</b>                  | قوة                 |
| <b>Force constant</b>         | ثابت القوة          |
| <b>Free vibration</b>         | ذبذبات حرة          |
| <b>Frequency</b>              | تردد                |
| <b>Fundamental</b>            | أساسي               |
| <b>-G-</b>                    |                     |
| <b>Gas</b>                    | غاز                 |
| <b>Grain</b>                  | حبة                 |
| <b>Grating</b>                | محزوز               |
| <b>-H-</b>                    |                     |
| <b>Half</b>                   | نصف                 |
| <b>Half band with</b>         | قيمة نصف عرض الشريط |



|                     |                 |
|---------------------|-----------------|
| Heavy hydrogen      | هيدروجين ثقيل   |
| Homogeneous         | متجانس          |
| Humidity            | رطوبة           |
| Hyper fine spectrum | طيف فائق الدقة  |
| - I -               |                 |
| Impurity            | شائبة           |
| Incidence           | سقوط            |
| Incident light      | ضوء ساقط        |
| Index of refraction | معامل الانكسار  |
| Indicator           | دليل            |
| Inert gas           | غاز خامل        |
| Infra-red           | تحت الحمراء     |
| Intensity           | شدة             |
| Interaction         | تفاعل           |
| Interference        | تداخل           |
| Invisible           | غير مرئي        |
| - J -               |                 |
| Junction            | وصلة            |
| Joule               | جول             |
| - K -               |                 |
| Kilocalorie         | كيلو سعر        |
| Kysler              | مقلوب السننيمتر |
| Kilogram            | كيلوجرام        |
| - L -               |                 |
| Lambert             | وحدة اللمعان    |
| Lamp                | مصباح           |
| Lattice             | شبيكة           |
| Length              | طول             |

|                          |               |
|--------------------------|---------------|
| <b>Linkage</b>           | ارتباط        |
| <b>Line spectrum</b>     | طيف خطى       |
| <b>Level</b>             | مستوى         |
| <b>Laser beam</b>        | شعاع ليزري    |
| <b>- M -</b>             |               |
| <b>Machine</b>           | آلة           |
| <b>Magnification</b>     | تكبير - تضخيم |
| <b>Magnitude</b>         | مقدار         |
| <b>Mass</b>              | كتلة          |
| <b>Matter</b>            | مادة          |
| <b>Mechanism</b>         | ميكانيكية     |
| <b>Medium</b>            | وسط           |
| <b>Membrane</b>          | غشاء          |
| <b>Method</b>            | طريقة         |
| <b>Microscope</b>        | مجهر          |
| <b>Microscopic</b>       | مجهرى         |
| <b>Microwave</b>         | موجات دقيقة   |
| <b>Migration of ions</b> | هجرة الأيونات |
| <b>Millimicron</b>       | ملي ميكرون    |
| <b>Minerology</b>        | علم المعادن   |
| <b>Mirror</b>            | مرآة          |
| <b>Miscibility</b>       | امتزاجية      |
| <b>Mixture</b>           | مخلوط         |
| <b>Mobility</b>          | تحريكه        |
| <b>Moderator</b>         | منظف          |
| <b>Modification</b>      | تعديل         |
| <b>Modulus</b>           | معامل         |
| <b>Molecule</b>          | جزيء          |

|                            |                 |
|----------------------------|-----------------|
| <b>Monochromatic</b>       | وحيد اللون      |
| <b>Monovalent</b>          | أحادي التكافؤ   |
| <b>Motion</b>              | حركة            |
| <b>Metallic bond</b>       | رابطة فلزية     |
| <b>Magnification</b>       | تكبير           |
| <b>Monochromatic light</b> | ضوء أحادي اللون |
| <b>Mutual</b>              | يتبادل          |
| <b>- N -</b>               |                 |
| <b>Nuclear energy</b>      | طاقة نووية      |
| <b>Nuclear reaction</b>    | تفاعل نووي      |
| <b>Near</b>                | قريب            |
| <b>Negative</b>            | سالبة           |
| <b>Neutral</b>             | متعادل          |
| <b>Neutral molecule</b>    | جزيء متعادل     |
| <b>Non-polar</b>           | لاقطبي          |
| <b>Normal spectrum</b>     | طيف عادي        |
| <b>Nuclear</b>             | نووي            |
| <b>Nuclear energy</b>      | طاقة نووية      |
| <b>Nuclei</b>              | نوى             |
| <b>Nucleus</b>             | نواة            |
| <b>- O -</b>               |                 |
| <b>Object</b>              | شيء             |
| <b>Ohm</b>                 | أوم             |
| <b>Opacity</b>             | عتامة           |
| <b>Opaque</b>              | معتم            |
| <b>Open circuit</b>        | دائرة مفتوحة    |
| <b>Orbit</b>               | مدار            |
| <b>Orbital</b>             | مداري           |

|                    |                |
|--------------------|----------------|
| Orbital electron   | إلكترون مدارى  |
| Original           | أصلى           |
| Oscillation        | ذبذبة          |
| Oscillator         | متذبذب         |
| Out of plane       | خارج المستوى   |
| Output             | ناتج           |
| Overlapping        | تراكب          |
| Overtones          | توافقيات       |
| Optical path       | مسار الضوء     |
| Order              | ترتيب          |
| - P -              |                |
| Pole               | قطب            |
| Potential          | جهد            |
| Pressure           | ضغط            |
| Pulse              | نبضة           |
| Phase              | طور            |
| Phase change       | تحول طوري      |
| Partial            | جزئي           |
| Plane of vibration | مستوى الاهتزاز |
| Parallel ray       | شعاع متوازي    |
| Perfect            | مثالي          |
| Particle           | جسيم           |
| Period             | دورة           |
| Permeability       | نفاذية         |
| Phenomenon         | ظاهرة          |
| Piston             | مكبس           |
| Plane mirror       | مرآة مستوية    |
| Plank constant     | ثابت بلانك     |

|                      |              |
|----------------------|--------------|
| Plutonium            | بلوتونيوم    |
| Point source         | مصدر نقطى    |
| Polar                | قطبى         |
| Polar molecule       | جزيء قطبى    |
| Polarization         | استقطاب      |
| Polarizability       | استقطابية    |
| Polar solvent        | مذيب قطبى    |
| Pole strength        | قوة القطب    |
| Polished             | مصقول        |
| Population           | تعداد        |
| Positive pole        | قطب موجب     |
| Potential diagram    | حاجز الجهد   |
| Primary              | أولى         |
| Prism                | منشور        |
| Probable error       | خطأ محتمل    |
| Probe                | مجس          |
| Propagation of light | انتشار الضوء |
| Puls                 | نبضة         |
| Pump                 | مضخة         |
| Pure spectrum        | طيف نقى      |
| - Q -                |              |
| Qualitative          | وصفى         |
| Quantitative         | كمى          |
| Quantization         | تكمية        |
| Quantized            | مكماة        |
| Quantum number       | أعداد كمية   |
| Quanta               | كمات         |

- R -

|                    |                       |
|--------------------|-----------------------|
| Reduced mass       | الكتلة المختزلة       |
| Recorder           | مسجل                  |
| Refractive index   | معامل انكسار          |
| Region             | منطقة                 |
| Resonance          | رنين                  |
| Resolution         | تحليل                 |
| Restoring force    | القوة المرجعة         |
| Rigid              | متماسك                |
| Rocking vibration  | ذبذبة التمايل         |
| Rotator            | دوار                  |
| Rotation           | دوران                 |
| Radiation          | إشعاع                 |
| Random             | عشوائي                |
| Rare earth element | عناصر الأرض           |
| Restoring force    | القوة المرجعة         |
| Resolving force    | قوة التحليل           |
| Resolution         | تحليل                 |
| - S -              |                       |
| Stimulate          | يحفز                  |
| Spontaneous        | تلقائي                |
| Sensor             | محس                   |
| -T-                |                       |
| Tensor             | ممتد ( كمية متجددهه ) |
| -V-                |                       |
| Virtual            | افتراضي               |
| -Y-                |                       |
| Yolk               | صفار البيض            |