



جمهورية العراق
وزارة التعليم العلمي والبحث العلمي
جامعة بابل _ كلية التربية للعلوم الصرفة
قسم الفيزياء

(دراسة استخدام وتطبيقات أطياف رامان)

بحث تقدم به الطالب (حسين حيدر عبد الأمير) لكلية
التربية للعلوم الصرفة قسم الفيزياء كجزء من
المتطلبات لنيل شهادة البكالوريوس

بإشراف ا.م.د. هدى بخيت حسن

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

مِنْ أَجْلِ ذَلِكَ كَتَبْنَا عَلَى بَنِي إِسْرَائِيلَ أَنَّهُ مَنْ قَتَلَ نَفْسًا
بِغَيْرِ نَفْسٍ أَوْ فَسَادٍ فِي الْأَرْضِ فَكَأَنَّمَا قَتَلَ النَّاسَ جَمِيعًا
وَمَنْ أَحْيَاهَا فَكَأَنَّمَا أَحْيَا النَّاسَ جَمِيعًا وَلَقَدْ جَاءَتْهُمْ رُسُلُنَا
بِالْبَيِّنَاتِ ثُمَّ إِنْ كَثِيرًا مِنْهُمْ بَعْدَ ذَلِكَ فِي الْأَرْضِ لَمُسْرِفُونَ

المائدة (٣٢)

صِدْقَةُ اللَّهِ الْعَظِيمَةُ

الأهداء

يسعدني أن اهدي مجهودي إلى كل من وقف بجانبني
وساندني خلال مسيرتي الدراسية وبالأخص ذلك الرجل
الذي أمدني بالقوة والدعم الذي كان لي ذخراً أبي العزيز،
والى من ساندتني طول حياتي أمي الحبيبة والى ذاتي
القوية التي أحتملت كل العناء واستندت الى جدار التفائل
بعد كل المصاعب، والى عائلتي التي كانت تدعمني بكل
خطوة أفلها.

حسين

الشكر والتقدير

الحمد لله الذي لا يبلغ مدحة القائلون ولا يحصى نعمائه العادون، لا يؤدي حقة المجتهدون والذي لا يخيب آمال الداعين الذي ليس لصفته حد محدود ولا نعت موجود ولا وقت معدود ولا أجل ممدود، فطر الخلائق بقدرته، ونشر الرياح برحمته، والحمد لله رب العالمين، والصلاة والسلام على أشرف المرسلين محمد وعلى آله الطاهرين.

يشرفني وأنا أضع لمساتي الاخير على دراستي أن أقدم شكري وأمتناني إلى أستاذتي (ا.م.د. هدى بخيت حسن) التي تفضلت بالأشراف على هذا البحث ولما قدمت لي من ثمين وقتها وسعت صدرها ودعمها المتواصل وآرائها القيمة طيلة مدة كتابة البحث فجزاها الله خير الجزاء وأقدم شكري وأمتناني إلى أساتذة قسم الفيزياء جميعاً لما قدموه من نصح وأرشاد ومعلومات عبر سنوات الدراسة كما أقدم جزيل شكري و أوفر أمتناني إلى كل من مد لي يد العون والمساعدة في أتمام هذه الدراسة.

قائمة المحتويات

الفصل الاول ١٧-١

٦-١	(١-١) الأطياف الجزيئية	
-٧	(٢-١) منشأ الأطياف الجزيئية	
		<u>١٠</u>
رامان	(٣-١) مقدمة	عن مطيافيه
		<u>١١</u>
-١٢	(٤-١) مطيافية رامان	
		<u>١٣</u>
المفرق	(٥-١) مطيافية	رامان
		<u>١٤</u>
-١٥	(٦-١) مطيافية رامان بتحويل فورير	
		<u>١٧</u>

الفصل الثاني. ١٨-

(1-2) مقدمة عن تطبيقات مطيافية رامان. ١٨-

١٩

(2-2) مجالات التطبيق ٢٠-

٢٤

٢٥

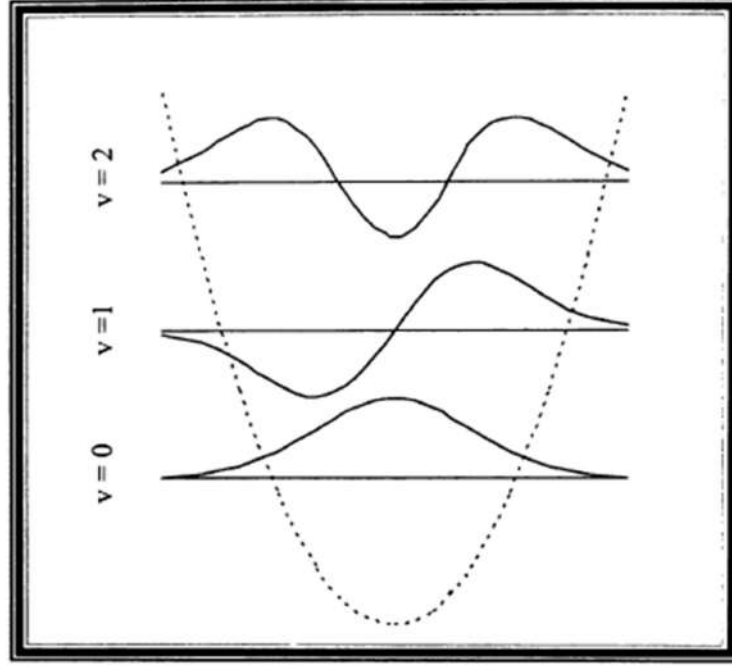
المصادر

الفصل الأول

(1-1) الاطياف الجزيئية :

Molecular Spectra

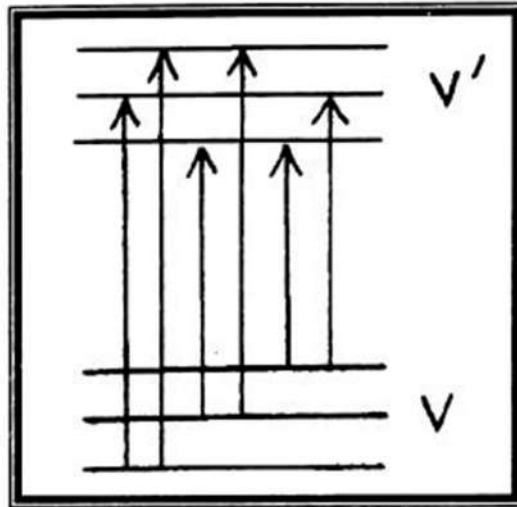
تملك الجزيئة طاقة دورانية E_r وطاقة اهتزازية E_v بالاضافة الى الطاقة الالكترونية الطاقة الدورانية تأتي من دوران الجزيئة حول محور او عدة محاور والطاقة الاهتزازية تأتي من اهتزاز ذرات الجزيئة حول مواقع اتزانها مثل اهتزاز كتلتين نطقيتين مرتبطتين بنهايتي نابض حلزوني كتلته مهملة والاصرة بين النواتين التي تمسك الذرتين سوية في الجزيئة مرنة والذرتان تهتزتان حول موقع اتزانها بثابت قوة مكافئ k وعندما تتمدد الاصرة او تنقلص فان الطاقة الاهتزازية E_v تتناوب بين طاقة كامنة وطاقة حركية ومقدار الطاقة الكامنة المخزونة في النابض يساوي $\frac{1}{2} k x^2$ عندما يتمدد او ينقلص النابض بمسافة مقدارها x عن موقع اتزانها بالنسبة للجزيئة عن طول الاصرة r_0 . ان تردد الاهتزاز الطبيعي لجزيئة ثنائية الذرة تهتز ذراتها كمتذبذب توافقي بسيط يساوي $\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ حيث μ الكتلة المختزلة للذرتين المهترتين وزمن الذبذبة الواحدة يساوي $T = \frac{2\pi}{\omega_0}$. يجب تزويد الجزيئة بالطاقة لتفكيكها الى ذرات لذلك الطاقة الكلية للجزيئة E_t تكون سالبة ولان طاقة الاهتزازات الجزيئية موجبة فإن الطاقة الكلية للجزيئة تقل عندما تهتز ذرات الجزيئة، واذا اهتزت الذرات بطاقة كبيرة فقد تصبح اكبر من الطاقة الكلية للجزيئة وتتفكك الجزيئة الى ذرات منفصلة. تقع الذرات في الجزيئة في بئر جهد U بشكل قطع مكافئ parabola $U = \frac{1}{2} kx^2$ وطاقات الاهتزاز المسموحة $E(v)$ في هذا البئر وفقا لميكانيكا الكم تعطى بالمعادلة $E_0(v) = h\omega(v + \frac{1}{2})$ حيث $v = 0, 1, 2, \dots$ وقيمة $v = 0$ وهي الحالة الارضية، حالة الطاقة الاعلى مباشرة فوق الطاقة الارضية $E_0 = \frac{1}{2} h\omega_0$ للعدد الكمي الاهتزازي $v = 1$ والاهتزازات محصورة اساسا داخل بئر الجهد (منحني القطع المكافئ المرسوم بالنقاط في شكل 1) ولكن الدوال الموجية تمتد خارج بئر الجهد لتسمح باحتمالية ضعيفة لتواجد الذرات خارج حدود الجهد وفقا للنظرية الكمية.



شكل 1 . أوطا ثلاث مستويات طاقة للمهتز التوافقي البسيط مع دوالها الموجية.

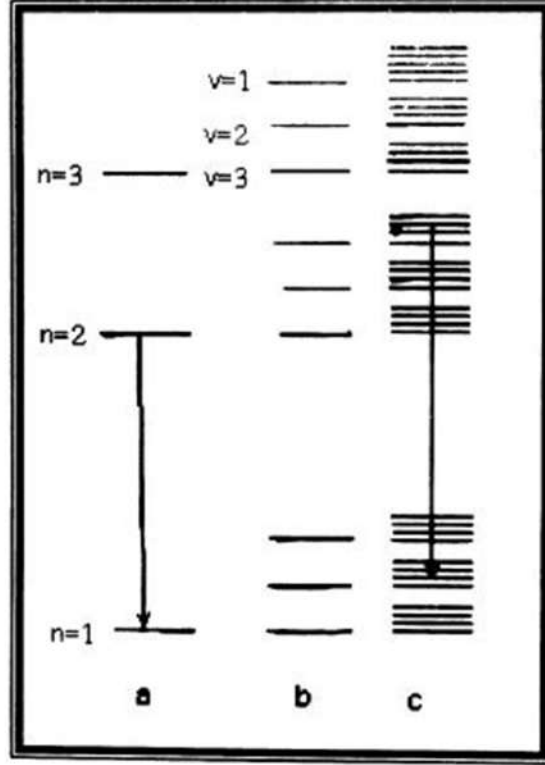
انطلاقاً من مبدأ اللاتأكد في موقع الذرة توجد احتمالية قليلة لاختراق الذرة لحاجز الجهد وعبرها لحدوده بعد مرور زمن كاف وتدعى عملية عبور حاجز الجهد بظاهرة النفق tunnelling. ان الجزيئة تبقى تهتز بطاقة $\frac{1}{2}h\omega_0$ ولا يمكن ايقاف اهتزازها وفقاً لمبدأ اللاتأكد uncertainty principle في النظرية الكمية فحتى في درجة حرارة الصفر المطلق توجد حركة اهتزازية جزيئية وتخضع حركة الجزيئة الدورانية لقوانين ميكانيكا الكم وتاخذ طاقة الجزيئة الدورانية قيمة محددة يمكن فقط ايجادها من المعادلة: $E(J)=\frac{h^2}{2I} J(J+1)$ حيث I عزم القصور الدوراني للجزيئة حول محور عمودي على الخط الواصل بين الذرتين وتبعد مستويات الطاقة الالكترونية عن بعضها بفرق طاقة بضعة الكترون فولت، بينما مستويات الطاقة الاهتزازية تبعد عن بعضها بفرق طاقة $\Delta E \sim 10^{-3}$ إلى 10^{-2} الكترون فولت تحدث الانتقالات الالكترونية بين مستويات الطاقة الالكترونية عندما يمتص او يبعث الالكترون طاقة في مدى الضوء المرئي من طيف الاشعاع الكهرومغناطيسي، بينما الانتقالات بين مستويات الطاقة الاهتزازية تعود تردداتها الى طيف تحت الحمراء، والانتقالات الدورانية تكون في مدى طيف الموجات الدقيقة وموجات الراديو، يتكون الطيف الجزيئي الناتج من الانتقالات السابقة الذكر من حزم (طيف

حزمة (band spectrum) لأن كل حالة إلكترونية لها تركيب دقيق fine structure، والمستويات الدقيقة منتظمة بشكل عام وتتكون كل حزمة من عدة خطوط متقاربة كما تظهر في جهاز المطياف. لكل جزيئة طيفها الخاص بها ويمكن التعرف على الجزيئة من خلال طيفها. عندما يحصل تغير في الحالة الالكترونية من الحالة الالكترونية للجزيئة من الحالة n الى الحالة n' ووفقا لقواعد اختيار الانتقالات يتغير العدد الكمي الاهتزازي v والعدد الدوراني j . لتغير معين في العدد الكمي الالكتروني Δn توجد عدة خطوط تعود الى تغيرات دورانية مختلفة في العدد الكمي الدوراني j يبين شكل (٢) حزمة اهتزازية مع الانتقالات المسموح بها بين مستويات الطاقة للعددين الكميين v و v' . يكون للجزيئة التي تحصل على طاقة من مصدر خارجي قيم مختلفة للطاقة الكلية اعتمادا على ان التغير يحصل في الحالة الالكترونية فقط ام تحصل في الحالات الاهتزازية والدورانية ايضا. في شكل (٣) مبين مستويات الطاقة الجزيئية. في a تغيرات في مستويات الطاقة الالكترونية فقط. لطاقة الالكترونية معينة فان الجزيئة يمكن ان تتحرك حركة اهتزازية ايضا، لذلك فان كل مستوى طاقة الكتروني يحتوي على مستويات طاقة اهتزازية بمقدار E_v في b . واخيرا فان الجزيئات التي لها نفس الطاقة الالكترونية والطاقة الاهتزازية قد يكون لها طاقة دورانية مختلفة فكل مستوى طاقة اهتزازي يحتوي على عدد من مستويات الطاقة الدورانية c والتي تقع فوق E_v بمقدار طاقة المستوى الدوراني E_r .



الانتقالات بين مستويات الطاقة الاهتزازية v و v' .

شكل (٢)



مستويات الطاقة الالكترونية والاهتزازية والدورانية الجزيئية.

شكل (٣)

الاشعاع الكهرومغناطيسي المنبعث من جزيئة قد يكون مصدره طاقة الجزيئة الالكترونية الاهتزازية، الدورانية، او كل هذه الطاقة سوية وتتكون طاقة فوتون الاشعاع الكهرومغناطيسي المنبعث من جزيئة $h\nu$ من الحدود الآتي

$$h\nu = (E_n - E_{n'}) + (E_v - E_{v'}) + (E_J - E_{J'})$$

حيث n' ، v' ، J' تشير الى الحالة النهائية لذلك تبعث الجزيئة طيفا يتكون من عدد كبير جدا من الخطوط المنتظمة الترتيب كل الخطوط الطيفية العائدة الى الحد الاول من طاقة الفوتون المنبعث ولكن لقيم مختلفة من الحد الثالث تشكل حزمة واحدة وتتراكم خطوط كل حزمة في اتجاه نهاية الحزمة مكونة راس الحزمة.

الحزم المختلفة تعود الى القيمة نفسها ΔE_n ولكن لقيم مختلفة من ΔE_v ولا يظهر الانتظار في ترتيب خطوط الحزمة فقط، ولكن في ترتيب الحزم نفسها ايضاً فالحزم العائدة للقيمة نفسها E_v ولكن لقيم مختلفة E_v تشكل مجموع حزم حيث مقدار الفاصل بين حزمتين متتاليتين يصبح اصغر فاصغر باتجاه تقليل الطول الموجي λ اعتمادات على قيمة ΔE_n توجد مجموعات مختلفة وكلها تشبه بعضها البعض ولكن مع ازاحة ويدعى نظام مجموعات الحزم الذي يظهر عندما لا يوجد تغير في الطاقة الالكترونية ولكن التغير يكون في الطاقة الاهتزازية والطاقة الدورانية بالطيف الاهتزازي - الدوراني. كما مبين في شكل (3) فان الفرق في طاقة المستويات الاهتزازية ومستويات الطاقة الدورانية قليل ذلك تقع خطوط الطيف الاهتزازي والدوراني في مدى طيف الأشعة تحت الحمراء. وفي ظاهرة رامان Raman يمكن ايجاد مقدار مستويات الطاقة الاهتزازية E_v ومقدار مستويات الطاقة الدورانية E_r للجزيئات وكذلك بحث تركيبها فعند اضاءة مادة شفافة بضوء احادي اللون فان تحليل الضوء المستطار من قبل الجزيئة بمطياف يبين وجود خطوط طيفية على جانبي خط الضوء الاحادي اللون الساقط على الجزيئة والتي تدعى خط رايلي Rayleigh line. ظاهرة رامان يفسرها ميكانيكا الكم بتبادل الطاقة بين الجزيئة والضوء الساقط عليها و ينقل فوتون الضوء المستطار من قبل الجزيئة جزء من طاقته ΔE الى الجزيئة وهذه الطاقة تذهب الى زيادة طاقة الجزيئة الاهتزازية والدورانية لذلك فان الفوتون المستطار تقل طاقته بمقدار ΔE ويظهر خط طيفي جديد، خط ستوك stoke line ، لم يكن موجوداً قبل الاستطارة وتردده ν' اقل من تردد الفوتون الساقط ν . معادلة الطاقة في هذه الحالة هي: $h\nu' = h\nu - \Delta E$ ويمكن ان يظهر خط آخر تردده اعلى من تردد الفوتون الساقط، خط ضد ستوك anti-Stoke line، عندما تنتقل طاقة الجزيئة الاهتزازية والدورانية الى الفوتون الساقط. ومعادلة الطاقة في هذه الحالة هي:

$$h\nu' = h\nu + \Delta E$$

ان تحليل الطيف الجزيئي يعطي معلومات كثيرة عن الجزيئة فمن دراسة الاطياف الجزيئية يمكن معرفة التركيب الجزيئي لوجود علاقة متبادلة بين مستويات الطاقة وبئر الجهد ومن الاطياف الدورانية يمكن الحصول على التركيب الهندسي للجزيئة الاطياف الاهتزازية تعطي معلومات عن القوى بين الذرات المهتزة في الجزيئة، والاطياف الالكترونية تجهزنا بمعلومات عن الحالات الالكترونية، استقرارية الحالات الالكترونية، وتوزيع الكترونها وعرض الخط الطيفي يزودنا بمعلومات عن حالات الطاقة فوق الحالة الارضية وعن طاقة تفكك الجزيئة.

(٢-١) 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 منفصلة (فوتونات). ، طاقة كل منها E ويعبر عن التغير بالطاقة بالعلاقة :

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

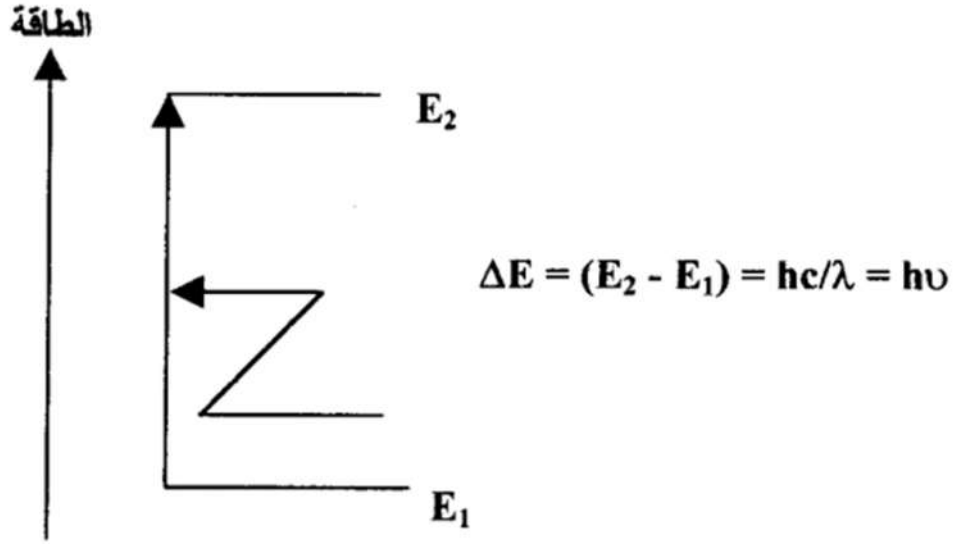
$$= hc/\lambda$$

حيث $C =$ سرعة الأشعة الكهرومغناطيسية في نفس الوسط الذي يقاس فيه الطول الموجي ترتبط λ و C بتردد الأشعة الكهرومغناطيسية بالعلاقة : $C = \lambda\nu$ وتعتمد قيم كل من λ و C على طبيعة الوسط الذي تقاس فيه سواء كان فراغاً أو هواء. الفرق في الطاقة بين مستويين من مستويات الطاقة الجزيئية مقسوماً على ثابت بلانك يساوي عددياً تردد الأشعة. ويعبر عن هذه العلاقة بقانون بوهر.

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

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

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



شكل (٤) مستويات الطاقة

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

$$E_m = E_e + E_v + E_r$$

حيث :

E_r الطاقة الدورانية

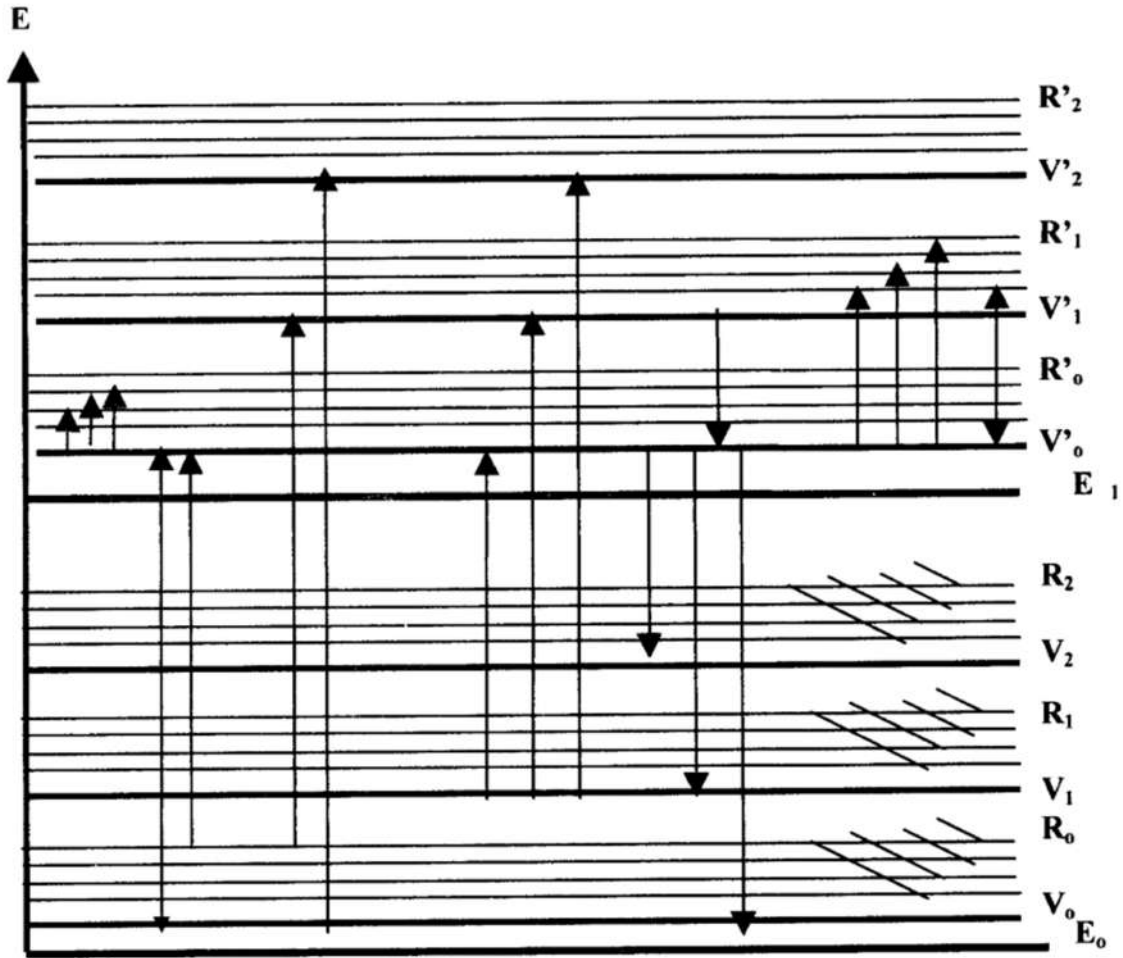
E_v الطاقة الأهتزازية أو التذبذبية

E_e الطاقة الإلكترونية

هذا بالإضافة إلى طاقة الحركة الانتقالية للجزيء في الفراغ مقدارها صغير جداً بالمقارنة بهذه الطاقات لذلك نهمل قيمتها عند يتعرض الجزيء للأشعة الكهرومغناطيسية وتنتقل طاقتها إليه أي عندما يمتص الجزيء الطاقة الإشعاعية فإن طاقته السابقة تتغير حسب العلاقة:

$$E=hf$$

حيث أن مستويات الطاقة الدورانية قريبه من بعضها نسبياً فإن الانتقال بين هذه المستويات يحدث عند الترددات المنخفضة من (10cm^{-1} إلى 10^2cm^{-1}) يقع هذا المدى في منطقة الموجات المايكرونية 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 تردد أعلى من (10^2cm^{-1} إلى 10^4cm^{-1}) وهي منطقة الأشعة تحت الحمراء. المسافات بين مستويات الطاقة الإلكترونية أكبر من المسافات بين مستويات الطاقة الأهتزازية وهذا يستلزم طاقة أكبر للانتقال بين هذه المستويات الإلكترونية. يظهر الطيف الإلكترونية في المدى من 10^4سم^{-1} إلى 10^6سم^{-1} حيث الطيف المرئي وفوق البنفسجي. أي أن الأطياف الدورانية التذبذبية الإلكترونية تظهر على التوالي في مناطق الموجات المايكرونية والأشعة تحت الحمراء – الضوء المرئي والتفوق البنفسجي. كما في شكل (٥). يلاحظ أنه إذا أمتص الجزيء أشعة فوق البنفسجية أو مرئية فإن ذلك يغير من طاقته الإلكترونية التذبذبية الدورانية. أما إذا أمتص أشعة تحت الحمراء فذلك يغير من طاقته التذبذبية الدورانية وفي حالة أمتصاصه الأشعة تحت الحمراء البعيدة أو موجات ميكرونية فلا تتغير إلا طاقته الدورانية فقط.



شكل (٥) يوضح مستويات الطاقة للجزيء

(٣-١) مقدمه عن مطيافيه رaman :

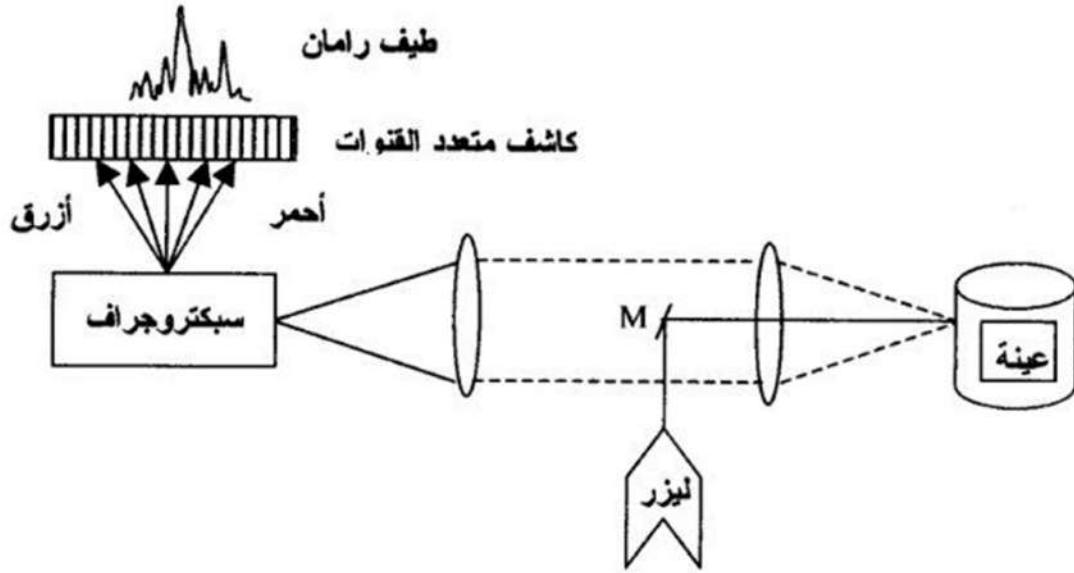
Raman Spectrometer

تعتبر مطيافية رaman من التقنيات الحديثة التي أخذت وقتاً طويلاً - مقارنة مطيافية تحت الحمراء حتى تطورت في نهاية الثمانينات وبداية التسعينات وأصبح لها تطبيقات عديدة ومتنوعة شملت الكثير من المجالات العلمية : الفيزيائية، الكيمائية، البايولوجية، الجيولوجية، والطبية، والبيئة. واستخدام مجهرية رaman الألياف البصرية في هذه المطيافية جعلها أداة فاعلة في الكيمياء التحليلي وتساهم في حل الكثير من المشاكل التي تعوق صناعات الأدوية، والغذاء، النسيج، والبلمرات... إلخ، مطيافية رaman الرنين وأيضاً مطيافية رaman المقواه 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 رaman ساعد على قياس العينات التي توجد على مسافات بعيدة من المطيافية والتي توجد في بيئة غير ملائمة للقياس داخل المطيافية مثل : المنصهرات، المواد المشعة والسلامة، والقابلة للانفجار، والأنظمة البيولوجية الحية. واستخدام المجهر يساعد على فحص العينات الميكرونية خصوصاً في الأنظمة البيولوجية كما أن مطيافية رaman متوافقة مع الزجاج فيمكن قياس العينات داخل الأنابيب الزجاجي دون الحاجة إلى إخراج العينة. وأكثر من ذلك يمكن قياس العينات الرطوبة والعينات في المحاليل المائية.

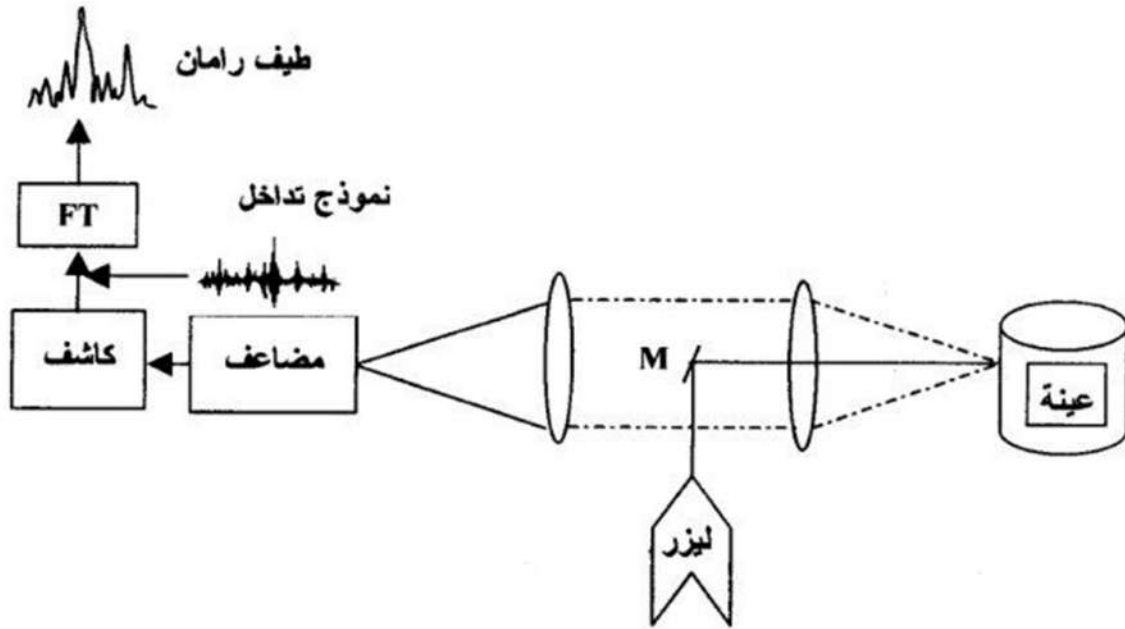
(٤-١) مطيافية رامان :

Raman Spectrometer

يوجد في الوقت الحاضر تصميمات مختلفا مطياف رامان، احد 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 او مطياف تحويل فورير والعمل الأساسي لكل منهما هو رسم شدة رامان (الفوتونات/ثانية) مقابل إزاحة رامان بمقلوب السنتمتر Raman Shift والمصدر الضوئي او مصدر الاثارة في كل منهما هو الليزر، لكن الطول الموجي لليزر المستخدم في كل منهما يختلف. وحتى عام ١٩٨٦م كان المطياف المفرق هو المعروف والمستخدم في قياسات رامان منذ ذلك الوقت وبعد أن أصبح الطول الموجي لليزر أطول من حوالي $1.0 \mu\text{m}$ او حوالي 1000 nm بدا استخدام مطياف رامان بتحويل فورير كبديل المطياف رامان المفرق. الجدير بالذكر ان كلا من المطيافين مصمم على اساس استخدام الميكروسكوب (المجهر) الألياف البصرية كما أن أنماط العينات الملحقات الخاصة بها تصلح للقياسات في كل من النوعين من المطياف.



رسم تخطيطي للوحدات الأساسية لمطياف رامان المفرق.



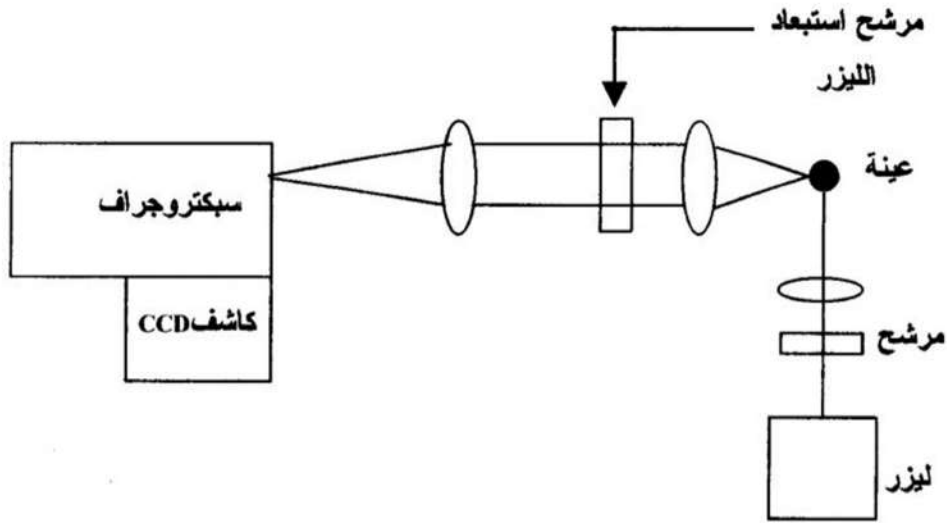
رسم تخطيطي للوحدات الأساسية لمطياف رامان بتحويل فوريير.

(٥-١) مطياف رامان المفرق :

Dispersive Raman Spectrometer

يتكون مطياف رامان المفرق من الوحدات الأساسية التالية في الشكل (٦)

١. مصدر الضوء (الليزر) source(laser)
٢. محلل يفصل إشارات رامان إلى مكوناتها من الطول الموجي
٣. وحدة تجميع بصرية لتجميع فوتونات رامان المشتتة Collection Optics
٤. كاشف Detector لكشف الفوتونات عند الأطوال الموجية المختلفة أينما كانت الإشارات الناتجة عن العينة وإعطاء خارجاً يكون مقياساً للشدة النسبية للإشارات عند هذه الأطوال الموجية المختلفة.
٥. وحدة حاسب للحصول على الإستخدام الأمثل للفوتونات المجمعدة والتخزين وأظهار الأطياف



شكل (٦) رسم تخطيطي لمطياف رامان المفرق

(٦-١) مطيافية رامان بتحويل فورير :

Fourier Transform Raman Spectrometer

المحاولات الأولى للمطيافية رامان بتحويل فورير لم تحظ بالنجاح بسبب ضعف تأثير رامان الطبيعي، وأيضاً بسبب الصعوبات التي صاحبت التخلص من الطول الموجي لخط الأثره من الأشعة المشتتة، لذلك كان يفضل مطياف التفريق العادي حيث لم توجد حينئذ ميزة واحدة في استخدام مطياف تحويل فورير وخصوصاً بعد أنتشار استخدام الكواشف متعددة القنوات التي جعلتك أجهزة التفريق أسرع، ولكن عام ١٩٨٦ م بدأ استخدام ليزرات Nd.YAG ذات الموجة المستمرة التي تعطي خرجاً في منطقة تحت الحمراء القريبة عند الطول الموجي 1064nm، في مطيافية رامان بتحويل فورير، لذلك بدأ مطياف رامان بتحويل فورير يحل محل المطياف المفرق في العديد من التطبيقات. وهذه المنطقة من الطيف مفيدة جداً لتحليل العينات التي تظهر تفلوراً عند تعرضها للأطوال الموجي للأشعة المنظوره من ليزرات الأرجون أو الكريبتون ذات الموجة المستعرضة CW ومفيدة أيضاً للعينات التي تظهر تحللاً فوتونياً أو حرارياً نتيجة لأمتصاص هذه الطوال الموجية. ومشكلة التفلور هي السبب الرئيسي في عدم استخدام تقنية مطيافية رامان على نطاق واسع في التحليل لفترة طويلة، وخصوصاً في التطبيقات الصناعية والطرق التي تستخدم لتقليل مشاكل التفلور مبنية على أنظمة الليزر النبضية والمشاكل التي تترتب على استخدامات هذه الليزر. ولما وجدت طريقة بسيطة للتخلص من التفلور مبنية على اساس استخدام ليزرات CW كان ذلك خطوة كبيرة للأمام لتطوير تطبيقات مطيافية رامان.

إذا تعرضت العينة المراد تحليلها لأشعة عند طول موجي 1064nm بدلاً من الأشعة المنورة شائعة الاستخدام فسوف تصدر إشارة رامان في المنطقة من 1064 nm إلى حوالي 185 nm أي في منطقة الأشعة تحت الحمراء القريبة من الطيف. وأجهزة تحويل فورير يمكن استخدامها بسهولة في كشف الأشعة في مدى هذا الطول الموجي (في الأساس إشارة رامان المنبعثة من العينة المعروضة للأشعة تكون أساساً من وجهة نظر الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورير FTIR) مثل طيف الانبعاث الذي يمكن تسجيله مرة أخرى على مطياف FT-IR والفرق

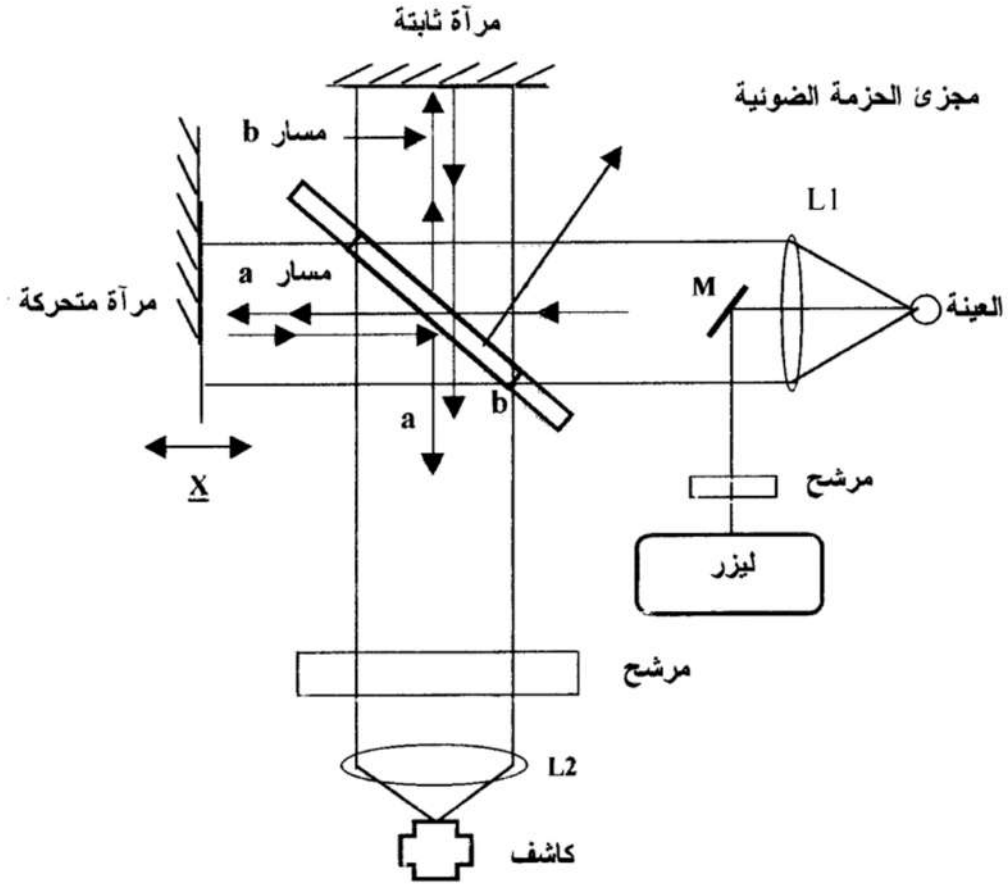
الوحيد هو فرق مهم جداً هو وجود إشارة شدتها عالية جداً في الأشعة عند 1064 nm نتيجة الانعكاس وتشتت رايلي. وهذه الأشعة يمكن أستبعادها قبل الوصول إلى الكاشف يعتبر مطياف رامان تحت الحمراء بتحويل فورير من أنجح الأجهزة المستخدمة في الوقت الحالي. يستخدم هذا المطياف مقياس التداخل الماسح مع كاشف تحت الحمراء مفرد، وليزر Nd:YAG كمصدر للأثارة (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 ان الكاشف يحس بعدد من الأطول الموجية في نفس الوقت وهذا يعطي زيادة في النسبة (نسبة الإشارة إلى التشويش). وهاتان الميزتان تعوضان ضعف تشتت رامان عند الطول الموجي للأشعة تحت الحمراء والشكل (٧) يبين رسم تخطيطي مبسط لمطياف رامان بتحويل فورير.

الوحدات الأساسية :

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



شكل (٧) رسم تخطيطي لمطياف رامان بتحويل فورير

الفصل الثاني

(٢-١) مقدمة عن تطبيقات مطيافية رامان :

تغطي تطبيقات مطيافية رامان الصفية والكمية مساحة واسعة من المجالات في العلوم الفيزيائية، الكيميائية، الجيولوجية، البيولوجية، الطبية والبيئية، حيث تستخدم مطيافية رامان في التعرف على المجموعات الجزيئية الكيميائية، كل مجموعة صغيرة جداً من الذرات داخل الجزيء لها ترددات خاصة بها، تعرف ترددات المجموعة، تميزها عن غيرها من المجموعات الأخرى بغض النظر عن موقعها في الجزيء وتستخدم أيضاً مطيافية رامان، عادة بالاشتراك مع مطيافية تحت الحمراء، لتعيين تماثل المجموعات الكيميائية التي تظهر تشتت رامان وكذلك الذبذبة في الحصول على معلومات كمية عن القوى بين أو في الجزيئات 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 في العدد الموجي، والشدة وملامح شريط رامان في دراسة تأثير الحرارة والضغط على المجموعات الجزيئية. مطيافية رامان أداة فاعلة في دراسة ذبذبات وحركات الذرات في البلورات تعطى مطيافية رامان معلومات أكثر من مطيافية IR بالنسبة للمجموعة

$C=C$ ، $N=N$ - ، $C=C$ -. وإذا كان وضع هذه المجموعات في أي جزيء متماثلاً، فسوف تكون شدة ذبذباتها من نوع رامان نشطة وليست من نوع تحت الحمراء نشطة. الفرق بين 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 ρ في المدى $1 \leq \rho \leq 0$ ونسبة منع الاستقطاب تتأثر بعدة عوامل مثل : انفراج الضوء الساقط وأيضاً تأثير استقطاب العناصر البصرية للمطياف. ونسبة منع الاستقطاب تعكس خاصية توزيع كثافة الإلكترونية، وتأثير تبادل الرابطة الزوجية Conjugation Effect في الجزيئات العضوية. وتعطر مقارنة أطياف IR ورامان معلومات عن تماثل الجزيئات. مثلاً في الإيثيلين Ethylene، ذبذبات المد للرابطة الزوجية مماثلة لذا لا يظهر لهذه الذبذبة اي امتصاص في طيف IR، وفي نفس الوقت تظهر هذه الذبذبة في طيف رامان خط قوى تابع الذبذبة المد الرابطة الزوجية في رابع كلوريد الإيثيلين ethylene tetrachloride ($\nu_{C=C}$ 1570cm^{-1}) ولا يظهر في طيف IR، وتظهر لذبذبة الرابطة الزوجية الأقل تماثلاً في السيكلوهيكسين

Cyclohexene ($\nu_{C=C}$ 1570cm^{-1}) شريط ضعيف في طيف IR وخط قوى إلى حدما في طيف رامان. ترددات رامان وتحت الحمراء لنفس الذبذبة [ν_{NO_2} , $\nu_{C=C}$] لا تكون بالضرورة متشابهة Identical بسبب الخواص النوعية الطريقتين وتكون الذبذبات المتماثلة مثل : ذبذبة المد الأسيتيلينية C - C، وذبذبة المد s-s- عادة قوية في طيف رامان ولا تظهر في طيف تحت الحمراء، الذبذبات غير المتماثلة مثل : C - H, C = O في الألهيدات تظهر قوية في طيف تحت الحمراء وضعيفة في طيف رامان.

(٢-٢) مجالات التطبيق :

• المركبات البيولوجية : Biological Compounds

تستخدم اطياف رامان على نطاق واسع الان في دراسة الجزيئات البيولوجية والتعرف على تركيبها وحل كثير من المشاكل وتعتبر البروتينات والدهون من اهم المركبات البيولوجية وتعتبر مجموعته $CO NH$ الوحدة البنائية المشتركة في جميع الجزيئات البروتينات وتظهر في اطياف رامان اشترطه حساسة للتركيب. مطيافيه رامان لها تطبيقات عديدة مجالات الكيمياء الحيوية والطبية وتستخدم مطيافيه رامان الرنين منذ وقت بعيد في تشخيص التغيرات التركيبية في الهيم والبولينات Polyenes يمكن مراقبه التغيرات البنائية في الوان صبغات البولين في زمن قيمته ثانياه تماما مثل الحالة المستقرة وتستخدم مطيافيه رامان العادية في دراسة التركيب الثانوي للبروتين والاحماض النووية ويمكن باستخدام الالياف البصرية الحصول على اطياف رامان للأغشية وايضا لنماذج الأغشية وحيدة الطبقة وقد ساعده استخدام مطيافيه رامان تحت الحمراء في التشخيص الطبي وهذه التطبيقات تعتمد على الفرق في نسبة الدهون الى البروتين في الأنسجة الطبيعية والسرطانية. التغيرات في المكونات تظهر في منطقه البصمة ومنطقه ترددات المد -C H ومطيافيه رامان مهمه جدا في هذا التطبيقات حيث يمكن اجراء القياسات في الأنسجة الحيه باستخدام مجس الالياف البصرية وايضا يمكن قياس اطياف عينات صغيره جدا باستخدام مجهرية رامان.

ظاهرة تفلور بعض المواد عند استخدام مطياف رامان العادي تسببت في عدم امكانيه استخدام هذه المطيافية في دراسة المواد الغذائية والمحاصيل الزراعية لفترة طويله حتى ظهر مطياف رامان بتحويل فورير الذي يستخدم الأشعة تحت الحمراء القريبة كمصدر للإثارة واستخدام CCD ككاشف وبفضل هذا المطياف تم اجراء دراسات عديده على الدهون مثل الزيت والزبد ومن هذه الزيوت زيت عباد الشمس والقطن والزيتون وقد اثبتت هذه الدراسات أنه يمكن تقدير رقم اليود لدهون المواد الغذائية باستخدام مطيافيه رامان بتحويل فورير وتستخدم الروابط الزوجية في الأحماض الدهنية غير المشبعة في الدهون لتحديد عدم التشبع. تعتبر مطيافيه رامان اداه مهمه وفعاله في دراسة العديد من الأنظمة البيولوجية نظرا وجود عدد كبير من الانماط التذبذبية النشطة لرامان فضلا عن عدم وجود تداخلات طفيفة بسبب وجود الماء وتأخذ على سبيل المثال استخدام اطياف رامان في دراسة الجزر وكل من زلال وصفار البيض يتكون زلال

البيض من الماء ١٠٠/٨٨ والبروتين ١٠٠/١١ وكميات صغيرة من الدهون والجلوكوز وايونات المعادن • وايضا يتكون الصفار من ٤٧٪ من الماء. و ٣٣٪ دهون و ٧٪ دهون

• توصيف البلمرات :

Polymer Characterization

تلعب مطيافية رامان أدواراً في توصيف والبلمرات وهذه الأداة جداً في قياس عدم التشبع في والبلمرات، ويرجع ذلك لشدة أشرطة ترددات لذبذبة المد $C=C$ وأيضاً يمكن قياس عدم التشبع المتبقي بسهولة، أشرطة المد للألكينات او شريط المونومر يمكن استخدامه في قياس Formation Kinetics ونظراً لأن الأطياف التذبذبية حساسة للبيئة المحيطة فإن مطيافية رامان تكون أداة هامة جداً في تشخيص هيئة الألياف Morphology Diagnostics، ينشأ عن البلور مثلاً تغير في شكل واتساع وشدة الأشرطة. فمثلاً تظهر لمنطقة التبلور في طيف أفلام البولي إيثيلين ترفثاليت (Ethylene Terephthalate) شريط لمجموعة الكربونيل أضيق من ذلك الذي يظهر في المنطقة الأمورفية، ولكن شدة أشرطة الجليكول تتغير أيضاً وبالمثل يمكن استخدام التغيرات في أشرطة رامان لإجراء قياسات على الانفعالات في الألياف. هذا علاوة على انه يمكن دراسة العديد من خصائص والبلمرات مثل التوجيهية، وتحليل طبقات البلمر باستخدام المجهر متحد البؤرة ، والتأكسد والتحليل ونواتج التفاعلات المعالجات المختلفة.

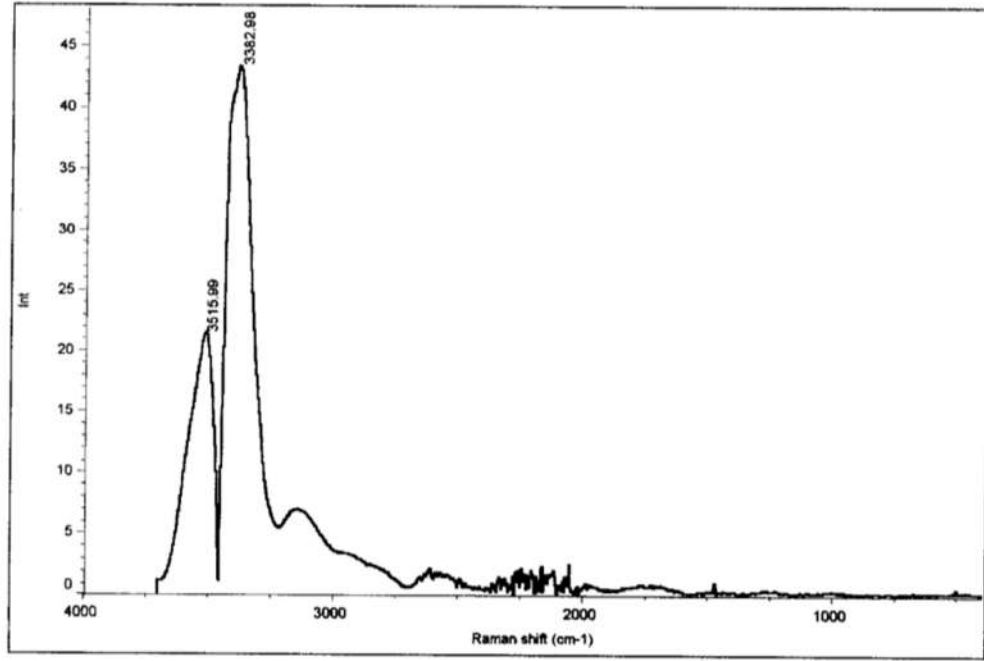
• توصيف المواد غير العضوية

تستخدم مطيافية رامان على نطاق واسع في دراسة خصائص وخواص المواد غير العضوية. وتتغير أبعاد الشبكة البلورية عندما يضاف إليها طعم Dopant وعندما تتعرض المواد إلى أجهاد ميكانيكي او حرارة. وتسبب هذه التغيرات إزاحة في بعض الأشرطة (يمكن حدوث إزاحة من $10-0.1$ cm⁻¹)، ويمكن أيضاً حدوث تغير في عرض الأشرطة ومراقبة وتسجيل هذه التغيرات يساعد على معرفة حالة المادة. وتعتمد مطيافية رامان على الاستقطاب لذلك تستخدم هذه الخاصية في قياس توجيه البلورة Crystal Orientation ونوجز فيما يلي بعض تطبيقات مطيافية رامان في هذا المجال.

• الألماس

تعتبر مطيافيه رامان أداة مهمة جداً في دراسة توصيف الألماس و الصور الأخرى الكربون. الألماس عنده ذبذبة شبكية واحدة ثلاثية الانحلال من الرتبة الأولى وهي من نوع رامان نشطة وليست من نوع تحت الحمراء نشطة وتظهر كشریط قوى ضيق عند 1332 cm^{-1} . يظهر شريط للجرافيت متعدد التبلور عند 1580 cm^{-1} ، وفي حالة Pyrolytic Graphite عالي الترتيب يظهر الشريط عند 1576 cm^{-1} ويكون الشريط ضيقاً في الحالتين. الكربون غير المتبلور SP_2 (الجرافيتي) مثل الكربون الزجاجي Glassy Graphite يظهر زوجاً من الأشرطة عند حوالي 1345 cm^{-1} - 1585 cm^{-1} ومره اخرى يتغير موضع الشريط حسب نوع الكربون، ونظراً لأن المواد غير مرتبة فإن الأشرطة تكون أعرض من أشرطة الجرافيتي أو الألماس. ويظهر في طيف الألماس الطبيعي شريط حاد عند 1332 cm^{-1} تقريباً وشريط ضعيف عند حوالي 2750 cm^{-1} . ويظهر في طيف رامان للبلورة النقية شريط واحد حاد عند 1580 cm^{-1} ويظهر طيف الكربون البلورية كتف عريض في المنطقة من 1000 cm^{-1} - 1600 . ويظهر للكربون 60 (C60) وهو صورة اخرى من صور الكربون المتبلور أشرطة واضحة في طيف رامان عند الترددات $3383,3515\text{ cm}^{-1}$. شكل (٨)

وشريط ذبذبة الشبيكة السيليكون عند 522 cm^{-1} مفيد جداً في تمييز هذه المادة عندما تستخدم المطيافية المجهرية بسبب صغر أبعاد اجهزة أشباه الموصلات. ويكون الشريط ضعيفاً في حالة بلورة السيليكون المنفردة. وعدم تماثل الشريط يدل على السيليكون ذي البلورة الميكرونية Microcrystalline Silicon. ويمكن تعيين توجيه البلورة من خواص الاستقطاب.



شكل (٨) طيف (FTRaman) (c60)

• 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 فورير

- 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 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 مطيافية رامان في دراسة العمليات المختلفة التي تتم في صناعة البويات مثل تفاعل مستحلب البلمرة حيث أن نظام هذا المطيف يراقب العمليات من المعروف أن معظم الأصباغ تتفقر عند تعرضها لأشعة الليزر في المنطقة المرئية، لذلك لم ينجح مطيف رامان في دراسة تحليل توصيف الأصباغ حتى ظهر مطيف رامان بتحويل فورير الذي يستخدم Nd:YAG المصدر الأثار ويستخدم كاشف In Ga As تستخدم تقنية مطيافية رامان في الدراسات الكهروكيميائية للسطوح والأغشية المكونة على السطوح ويعطي معلومات قيمة عن السطوح البيئية للصلب والمحلول Solid-Solution في الموضوع حاول علماء البترول منذ اكتشاف تأثير رامان استخدام هذه التقنية في دراسة مكونات منتوجات البترول. وقد تأخرت المحاولات بعض الوقت بسبب صعوبات التفلور حتى ظهر مطيف رامان بتحويل فورير FT-Raman تجددت المحاولات وبدأت دراسة مخاليط الجازولين باستخدام مطيف FT-Raman

المصادر:

1. كتاب الأطياف الجزيئية تأليف الدكتور صلاح الدين محمد يونس.
2. كتاب أساسيات وتطبيقات مطيافية رامان تأليف الدكتور محمد عبد القادر محرم والدكتورة سميرة محمد ربيع.
3. Banwell C. N., Fundamentals of Molecular Spectroscopy, 3rd Edition(1960).
4. Brown C.W., Donahue S.M. and LO S.C., Advances in Near-Infrared Measurements, Gabor Patonay, London, Vol.1(1993).
5. Bist H. D., James R. Durig and Sullivan J.F., Raman Spectroscopy Sixty Years On., Elsevier, New York(1989).
6. Gardiner D.J. and Graves R., Practical Raman Spectroscopy, Springer-Verla, Germany(1989)
7. Joh R.F& Kazuo N., Introductory Raman Spectroscopy, Academic Press, Inc, New York (1994).
8. Long D.A., Raman Spectroscopy, McGraw-Hill, New York(1977).
9. Patrick H., Catherine J. And Gavin W., Conventional Laser-Raman Spectroscopy, Ellis Horwood Limited, England(1991).
10. Richard L.Mc., Raman Spectroscopy for Chemical Analysis, J.D. Winefordner, New York, Vol.157(2000).