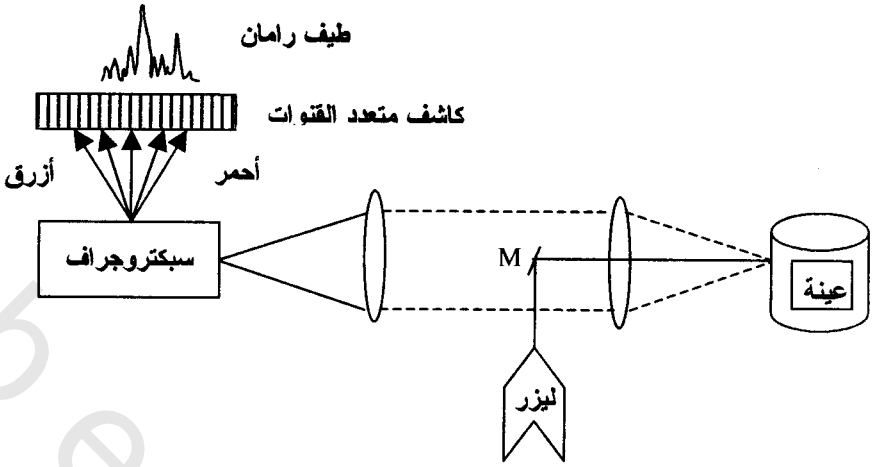
الباب الثاني

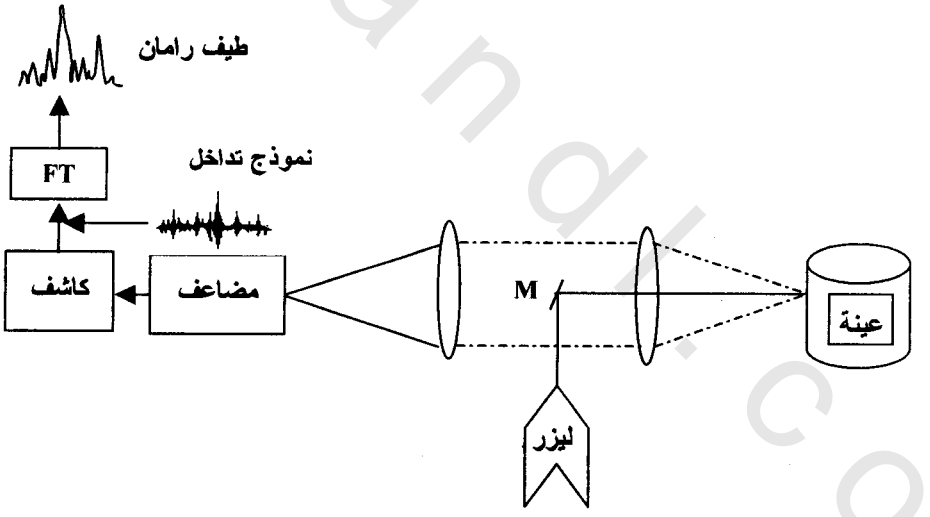
# مطياف رامان
# Raman Spectrometer

## 1:2 مقدمـــة Introduction

يوجد في الوقت الحاضر تصميمان مختلفـــان لمطيـــاف رامـــان، أحـــد التصميميـــن يســـتخدم نظـــام التفريـــق Dispersing System، ويطلـــق علـــى المطيـــاف، المطيـــاف المفـــرق Dispersive Raman Spectrometer والآخـــر يســـتخدم مقيـــاس التداخـــل Interferometer ويطلـــق عليـــه المطيـــاف غـــير المفـــرق Nondispersive Raman Spectrometer أو مطيـــاف تحويـــل فوريـــر FT-Raman Spectrometer. والعمل الأساسي لكـــل منـــهما هـــو رســـم شـــدة رامـــان (الفوتونـــات /ثانيـــة) مقـــابل إزاحـــة رامـــان (بمقلـــوب الســـنتيمتر) Raman Shift والمصدر الضوئـــي أو مصـــدر الإثـــارة فـــي كـــل منـــهما هـــو الليزر، لكن الطول الموجي لليزر المستخدم فـــي كـــل منـــهما يختلـــف. وحتـــى عام 1986م كان المطياف المفـــرق هـــو المعـــروف والمســـتخدم فـــي قياســـات رامان و منذ ذلك الوقت وبعد أن أصبـــح الطـــول الموجـــي للـــيزر أطـــول مـــن حوالي 1.0 µm أو حوالي 1000 nm، بدأ اســـتخدام مطيـــاف رامـــان بتحويـــل فوريـــر كبديـــل لمطيـــاف رامـــان المفـــرق. والجديـــر بـــالذكر أن كـــلا مـــن المطيافين مصمم على أســـاس اســـتخدام الميكروســـكوب( المجـــهر) والألياف البصرية كما أن أنماط العينات و الملحقـــات الخاصـــة بـــها تصلـــح للقياســـات في كل من النوعين من المطيـــاف.




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




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

## 2:2 مطياف رامان المفرق Dispersive Raman Spectrometer

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

1- مصدر الضوء ( ليزر ) Source(Laser)

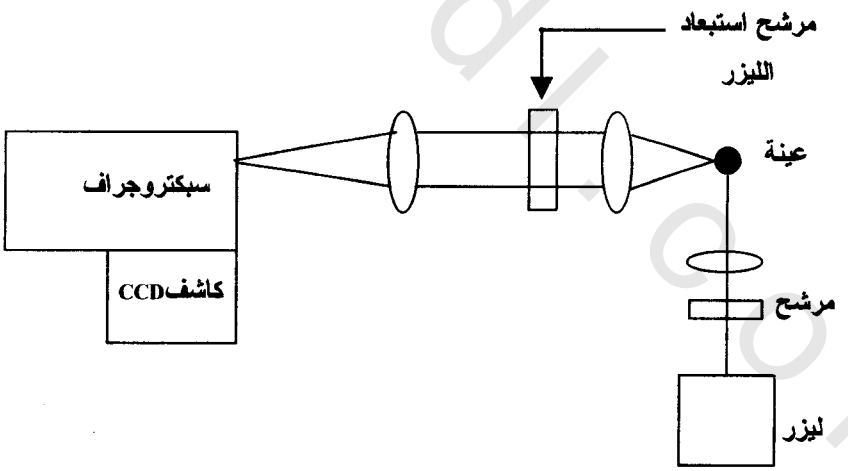
2- محلل يفصل إشارات رامان إلى مكوناتها من الأطوال الموجية Monochromator

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 المجمعة 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 $Ar^+$ | | |
| أرجون مبرد بالهواء | 488.0, 514.5 | 5-50 mW |
| أرجون مبرد بالماء | 351.0 | 0.1-10 W |
| أرجون مضاعف التردد | 244,257,229 | 15-200mW |
| 3-الكريبتون $Kr^+$ | 413.1<br>647.1<br>752.5 | 0.1-4W |

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

## ليزرات الموجـــة المســتمرة Continuous Wave (CW)

### ليزرات هيليوم نيون Lasers He-Ne

في البداية كان ليزر هيليوم - نيـــون هـــو أكـــثر اللـــيزرات رواجـــا وأوسعها انتشارا وكان يستخدم على نطاق واسع فـــي مطيافيـــة رامـــان، وقـــد ساهم إلي حد كبير في تطويـــر مطيافيـــة رامـــان كـــأداة للتحـــاليل. ولـــيزرات He-Ne مطلوبة حتى الآن لتطبيقـــات رامـــان التـــي تتطلـــب قـــدرة منخفضـــة تقابل الطول الموجي لخارج هـــذا اللـــيزر 632.8 nm. ومـــن أهـــم مميزاتـــه: العمر الطويل، دقة الـــتردد، رخـــص الســـعر، المتانـــة وصغـــر الحجـــم، ذلـــك عندما تكون القـــدرة المنخفضـــة هـــي المطلوبـــة. وعمومـــا إمكانيـــة حـــدوث تفلور تقل مع زيادة الطول الموجي للـــيزر. وهـــذا اللـــيزر اختيـــار جيـــد فـــي التطبيقات التي تحتاج إلـــى قـــدرة منخفضـــة والتـــي لا يكـــون فيـــها احتمـــال لحدوث تفلـــور، مثـــل التحـــاليل الروتينيـــة للتعـــرف علـــى المركبـــات النقيـــة والسوائل المركزة. ويبرد اللـــيزر بالـــهواء، ويعمـــل بقـــدرة كهربائيـــة110V، ومدى القـــــدرة الضوئيـــة للخـــرج مـــن 0.5 mw إلـــى 100 nm عنـــد الخـــط 632.8 . وقدرة الخرج أعلى من 50 mw تعتبر ضخمـــــة جـــدا وليســـت عمليـــة في الاستخدامات الروتينية. وعرض خط الخرج ضيـــق بقـــدر مناســـب لمعظـــم تطبيقات رامان. وينتـــــج عـــن لـــيزر He-Ne خطـــوط انبعـــاث ذرى متنوعـــة يجب ترشيحها قبل وصولها إلـــي العينـــة.

## 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 والكريبتون الأكثر فاعلية. حتى بداية التسعينات كانت ليزرات أيون الأرجون والكربتون 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 الدايود ويطلق على ليزرات الأرجون $Ar^+$ والكريبتون $Kr^+$، على وجه العموم، ليزرات الأيون لأن الصنف المسئول عن الليزر هو $Ar^+$ أو $Kr^+$ أحادى 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 الكريبتون لها قيمة أعظم في الدراسات التي ينبغي فيها استخدام المنطقة الحمراء و الصفراء 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 الكريبتون، ويعطى 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 فمثلا: إذا كانت المادة المراد تحليلها تظهر فلورة واضحة وهذه الفلورة تكون في الغالب شديدة إلى حد أنها يمكن أن تطمس إشارات رامان Raman Signals في هذه الحالة، يمكن تقليل هذه الفلورة للحصول على الطيف بصورة كبيرة باستخدام الإثارة الحمراء ولهذا السبب تكون خطوط 752.5 nm، 799.3 nm من ليزر الكريبتون مفيدة. وبالمثل تكون هذه الأطوال الموجية الأخيرة مفيدة أيضا إذا كانت العينة تحت الفحص قابلة للتحلل الفوتوني أو التلف الحراري نتيجة لامتصاص الأطوال الموجية لخطوط الليزر المستخدمة للحصول على طيف رامان، وهذا يكون أقل احتمالا في حالة الطاقة المنخفضة للإثارة الحمراء. وفي حالة وجود أكثر من مطياف لتحليل رامان فإن 25 m w هيليوم - نيون ليزر يكون ذا قيمة أيضا بسبب سهولة استخدامه وحمله. والمدى الواسع من خطوط ليزرات الأرجون والكر يبتون معا له أهمية خاصة إذا كان العمل المطلوب يتضمن دراسة رامان 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 بالتقادم وبعد ثلاث أو أربع سنوات من الاستخدام يتوقع أن تنخفض قدرته إلي 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 نبدل 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 YAG (CW)، يبرد بالهواء و الحفاظ عليه غير مكلف والقدرة الكهربائية لتشغيل ليزرات الأرجون و الكريبتون 208V أو 480V (Three Phase) وتبرد 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 أحادى الطور وقدرة الخرج الكلية تكون أقل أو تساوى 100mw القدرة المتاحة في 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.

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

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

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

## ليزرات النبضة Pulsed Lasers

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 Ytirium 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 تعطى طاقة خرج عالية جدًا، غالبًا في حدود الميجاواط، ولكن أهم عيوبه الأساسية هي انخفاض معدل النبض وقصر زمن النبضة. ومعدل التكرار لأنظمة الياج هي 10 إلي 40 هيرتز وبالنسبة لنظام الإكسيمر حوالي 50 إلى 300 هيرتز، وفي كل حالة، فترة النبضة تكون تقريبًا 10ns. هذا يعنى أن الكاشف يتعرض لومضات

رامان لفترة أقصاها 3μS في كل ثانية، ولكن في باقي الزمن يظل يبنى إشارات التشويش Noise Signal. ولتفادى 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 لخطرها 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 (1PS) 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 والكريبتون 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 الكلى المأخوذ في تكوين الطيف، لذا يستخدم ليزر الموجة

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

## ليزرات الصبغة Dye Lasers

توجد ثلاثة أنواع من لـــيزرات الصبغـــة: النـــوع الـــذي يضـــخ بلـــيزرات الموجة المستمرة، والنوع الذي يضخ بليزرات النبضـــة، والنـــوع الثـــالث هـــو الذي يضخ بالمصباح الوميضى. وقدرة الخـــرج التـــي يمكـــن الحصـــول عليـــها في منطقة الطيف المرئي من ليزرات الصبغـــة التـــي تضـــخ بلـــيزر الأرجـــون ذي الموجة المستمرة تكون كافية فـــي دراســـات رامـــان ولكـــن غـــير كافيـــة لمضاعفة التردد. وليزرات الصبغة التي تضخ بالنظـــام النبضـــي تعطـــى قـــدرة تكون مناسبة لهذه الأغراض والقـــدرة العاليـــة للنظـــام النبضـــي ينتـــج قـــدرة لليزرات الصبغة تكون مناسبة لهذه الأغـــراض وهـــذا يرجـــع لمداهـــم الكبـــير من الأطوال الموجية. ولـــيزرات الصبغـــة تكـــون عمومـــا ذات قيمـــة فقـــط إذا كان العمل المطلوب هو رامـــان الرنيـــن.

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

1 – الخطوط المنفردة من ليزرات الموجة المســـتمرة CW الضخمـــة يمكـــن أن تعطى قدرة من W 1-2 وليزرات النبضة تعطى قدرات عالية في المـــدى 10-100 MW.

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

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

3 – أقطار حزم الليزر صغيرة في حدود (1-2mm) ويمكن تقليلها إلي 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 الدايود و أجهزة أخرى.

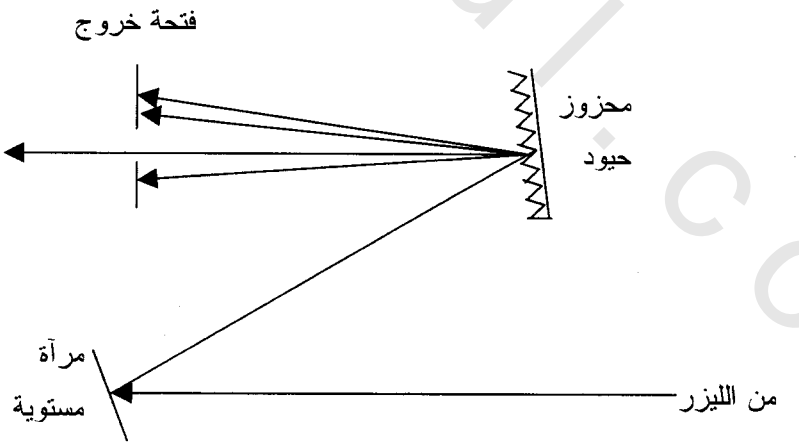
من الخصائص السابقة يمكن تركيز كل فيض الأشعة على عينة صغيرة وهذا يساعد على إجراء دراسات جيدة على البلورات حوالي ($1mm^3$ والسوائل 1µL). في حالة ميكروسكوبية رامان تكون أقطار العينات في حدود 2µm.

## 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 أشرطة رامان. وهذه الخطوط تسبب مشاكل، فمثلا يمكن أن تحدث لبسا أو يمكن في بعض الحالات أن تطمس إشارة رامان، إذا لم يستخدم نظام ترشيح مناسب لا بعادها قبل الوصول إلي العينة. كما أن خطوط البلازما تظهر كأشرطة حادة في طيف رامان. ومن الطبيعي استبعاد هذه الخطوط قبل وصول الليزر إلي العينة المراد تحليلها. وذلك يتم بالتحليل الفراغي Spatially resolving لحزمة الليزر. وتستخدم

مرشحات التداخل Interference Filters لا بعاد 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 لتمرير الضوء ذي الطول الموجي المطلوب ولكن في نفس الوقت ضيقة جدا إلي 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.



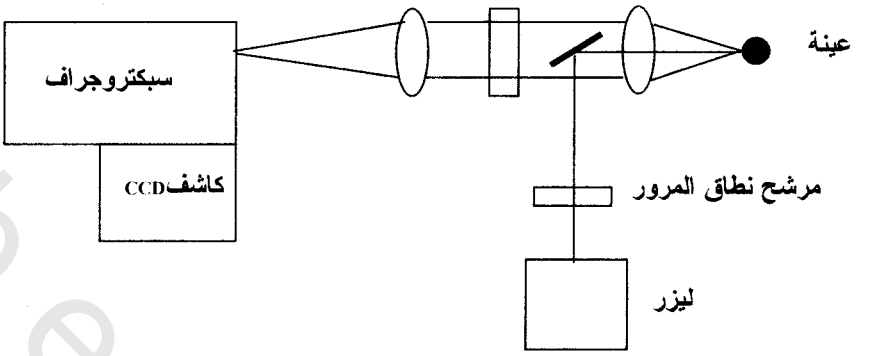

شكل (33): محزوز المحلل الأمامي لترشيح حزمة الليزر المجمعة.

جدول (6): الأطوال الموجية لبعض خطـــوط البلازمـــا للـــيزرات الغـــاز بالنانومتر في الهواء.

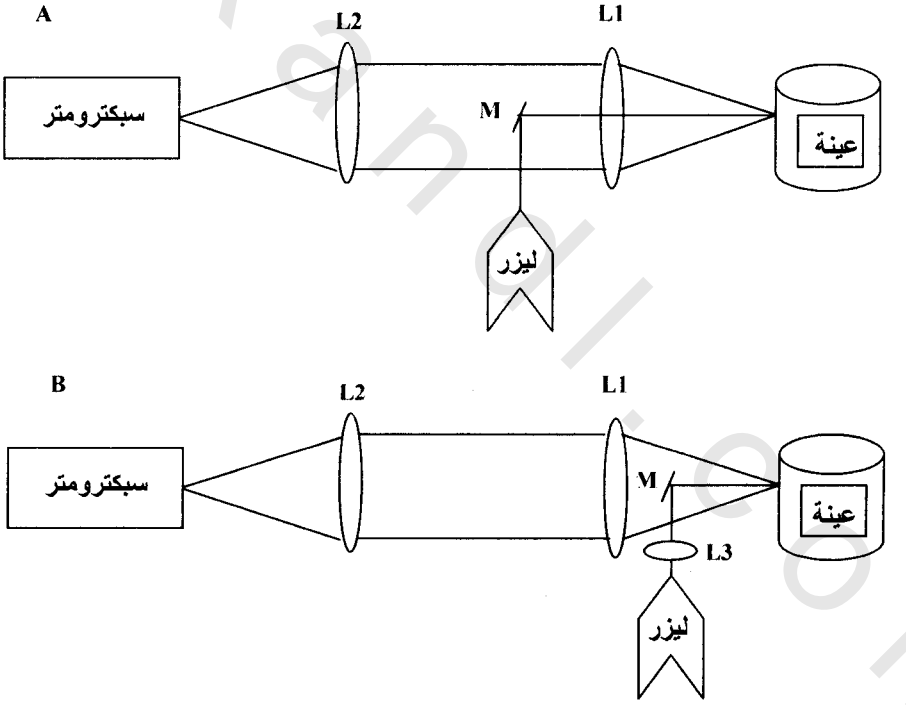
| $Kr^+$ | $Ar^+$ | He-Ne |
|---|---|---|
| 522.95 | 454.50 | 638.29 |
| 530.87 | 457.93 | 640.10 |
| 533.24 | 458.99 | 640.97 |
| 544.63 | 460.95 | 644.47 |
| 546.82 | 465.78 | 650.65 |
| 552.29 | 472.68 | 659.89 |
| 556.86 | 473.59 | 667.81 |
| 544.63 | 476.48 | 667.82 |
| 557.03 | 480.60 | 671.70 |
| 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 المجمعة 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 $90^o$,$180^o$ (الأشكال34 – 37). الوضع $180^o$ هو أنسب الوضعين من الناحية العملية وقد أصبح شائع الاستخدام في الأجهزة التجارية. معظم مجسات الألياف البصرية وميكروسكوب رامان تستخدم أيضا هندسة التشتت الخلفي $180^o$Back scattering geometry والشكلان (34 و35) مثالان للوضع الهندسي $180^o$. في كل الأحوال تكون حزمة الليزر متحدة المحور مع محور الحزمة المجمعة. 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°.




شكل(35): أشكال مختلفة من الوضع الهندسي 180°.



obeikandl.com

ونوجز خصائص الوضع 180° فيمايلى:

1- العدسة المجمعة القصيرة تعطى حساسية عالية ولكن أيضا مسافة تشغيل أقصر وكثافة قدرة أعلى عند العينة وعمق مجال أقصر.

2- العدسة المجمعة 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°، تكون التكرارية المتطابقة تامة Quite reproducibility لأن محوري التجميع و الليزر متطابقين.

4- وفوق كل ذلك الوضع 180° -عموما-أسهل في الاستخدام من الوضع 90°.

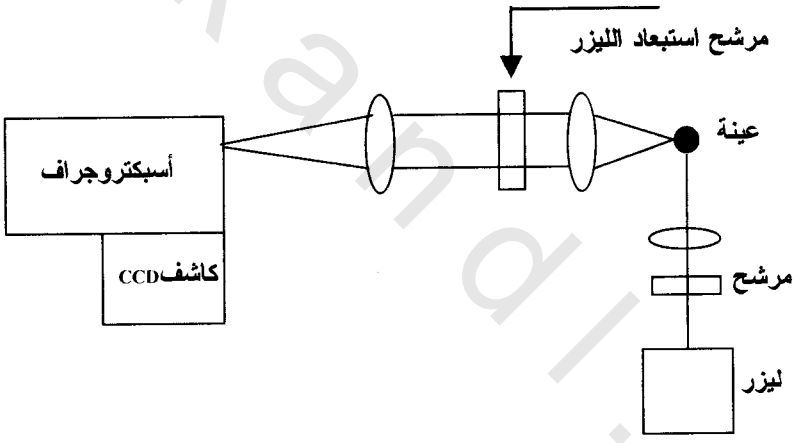
5- إذا أخذنا في الاعتبار مشاكل الميكروسكوب والألياف البصرية كأمثلة يكون الوضع 180° بالتأكيد، هو وضع التجميع الشائع والمناسب في المطياف التجاري.

## الوضع 90° 90° Sampling Geometry

في البداية كان الوضع الهندسي 90° هو الشائع الاستخدام ولكن حل محله الوضع 180°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° ولكن غالبا ما تكون أقل. والشكلان ( 36 - 37) يوضحان بعض المتغيرات للوضع 90°. 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° الحقيقي.

أحد المساوئ العملية للوضع $90^{o}$ يرتبط بترتيب الليزر والعينة والبصريات المجمعة. بالنسبة للوضع $180^{o}$ 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.

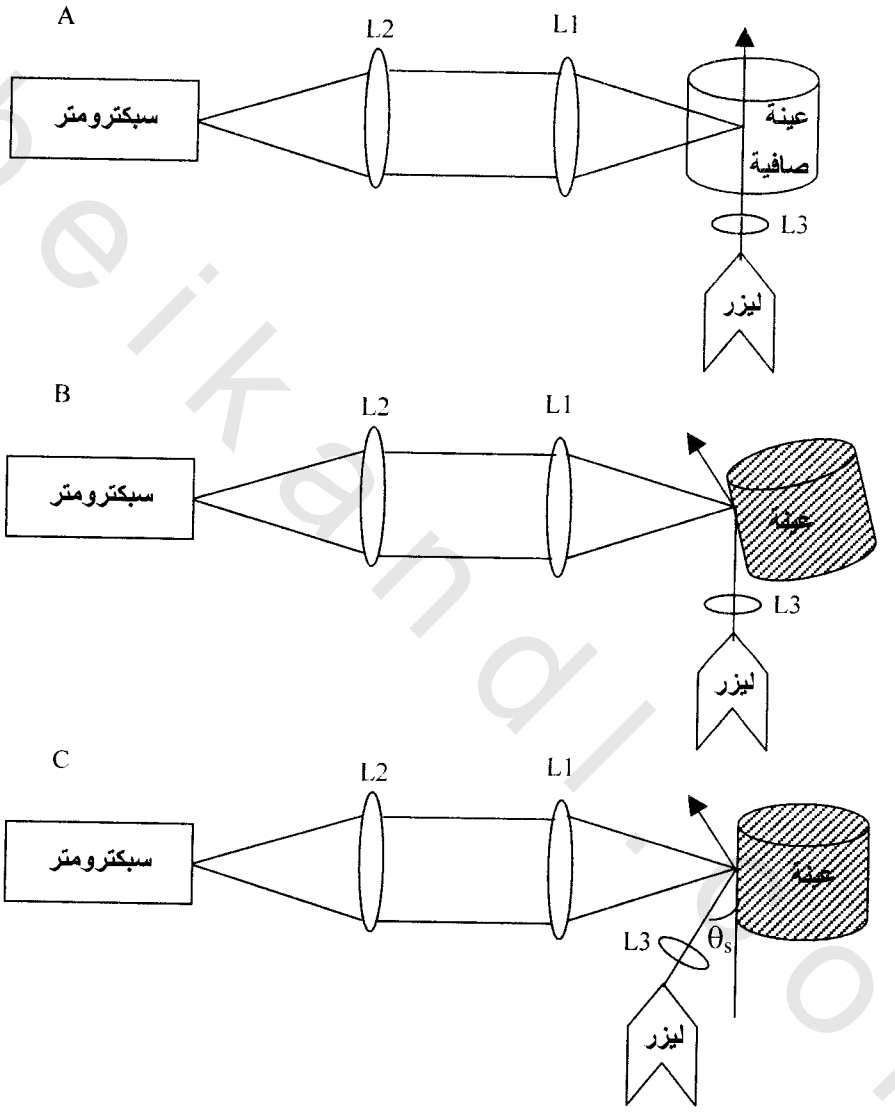
الوضع الهندسي $90^{o}$




شكل(36): الوضع الهندسي $90^{o}$.



obeikandl.com




**شكل(37): أشكال مختلفة من الوضع الهندسي $90^{o}$.**

## المحلل (وحدة فصل الأطوال الموجية) Monochromator

اختيار محلل المطياف ليس سهلاً كما يبدو من أول نظرة، فلابد أن نأخذ في الاعتبار نوع العمل الذي نقوم به. من المعروف أن مطياف رامان العادي يستخدم المحلل المفرق. 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 القوى وتمرير ضوء رامان بكفاءة. يمكن تقليل الضوء الشارد بدرجة كبيرة جدا 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 جدا لدرجة يمكن اعتباره أحادى الطول الموجي. وينتج الطيف بواسطة تدوير محزوز الحيود بحيث يصل إلي الكاشف باستمرار طول موجي متغير، ويظهر هذا بعد ذلك على المرقاب Monitor ، ثم يخزن في ذاكرة الحاسب ويرسم بعد ذلك على راسم XY (Plotter). ويستغرق تسجيل رامان الكامل (0 إلى 4000 سم$^{-1}$) عادة من 10 إلى 20 دقيقة.

ومن ناحية أخرى يستخدم السبيكتروجراف شقوقا أوسع بكثير، ومحـــزوز حيود ينتج تفريقا أقل (شقوق أوسع وتفريق أقل)، هذا يعنى أن شريطا عريضـــا نسبيا من الضوء سيصل إلى الكاشف متعدد القنـــوات Multichannel Detector. وهذه الاختلافات بين الجهازين توضح المميزات و العيوب في كل حالة.

الميزة الرئيسية للسبيكتروجراف هي تمرير العالي وأهم عيوبـــه التفريـــق الضعيف واتساع عرض الشريط الطيفي الذي يصل إلي الكاشف في وقت واحـــد. إن علم الأطياف يحتاج إلى تحليل جيد واستبعاد جيد للضوء الشارد لذلـــك غـــير عادى أن يستخدم السبيكتروجراف في دراسات رامان.

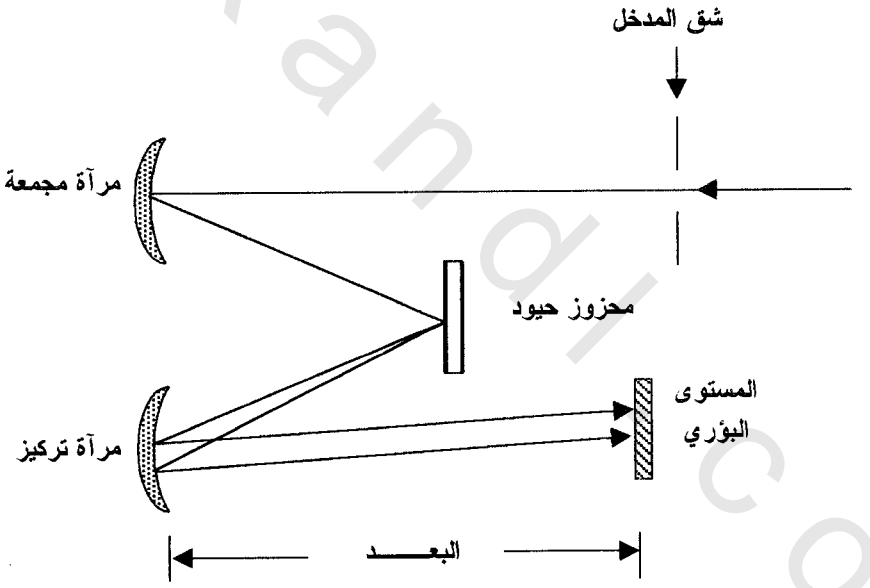
وأهم مميزات السبيكترومتر هي قـــوة تحليلـــه العاليـــة المصحوبـــة بدرجـــة تفريق عالية، لذلك فهذا الجهاز يستخدم عـــادة فـــي دراســـات رامـــان. ومـــيزة أخرى مهمة جدًا للسبيكترومتر تنتـــج عـــن الدرجـــة العاليـــة للتفريـــق وهـــى استبعاده الجيد للضوء الشارد وهذه مـــيزة مهمـــة جـــدا لابـــد أن تؤخـــذ فـــي الاعتبار عند تقرير أي محلل – أحادى، ثنائي أو ثلاثـــي– يجـــب اختيـــاره.

## 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 للضـــوء بين ألواح من الزجـــاج أو الكوارتـــز و التـــي تتعـــرض إلـــى نمـــاذج تداخـــل Interference Patterns تولد في المستحلب صورة هولوجرافية. تتركب الصـــورة من تدرجات Gradients في معامل الانكسار والتي يمكـــن أن تـــترتب لتكويـــن محزوز حيود أوعاكس انتقائي للطول الموجي أوعناصر بصرية أخـــرى. وهـــذا المحزوز الهولوجرافي يختلف عن المحزوز التقليدي في أنه يستخدم في النفاذيـــة أكثر من الانعكاس.

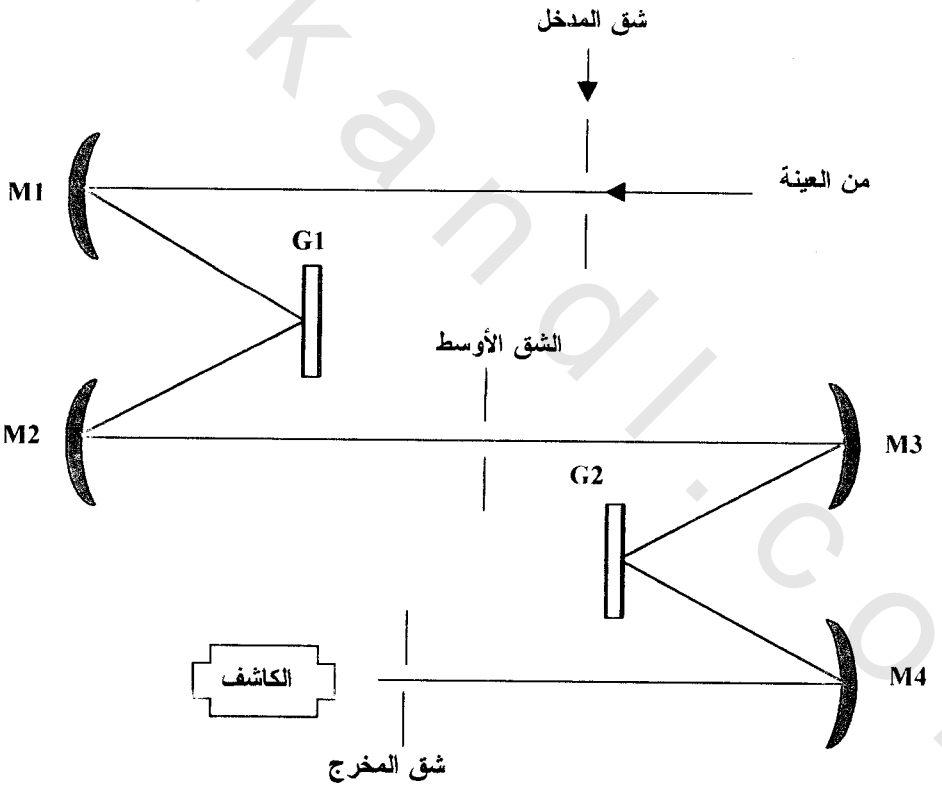
## المحلل الأحادي Single monochromator

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 جدا لا يحتاج تسجيل الأطياف بجوار خط الإثارة ولا يحتاج درجة تفريق خاصة عالية. وتكون تطبيقاته مع نظام الليزر النبضي حيث يكون العدد الكلى للفوتونات لكل ثانية منخفض جدًا، وحيث يكون تمريره ThroughPut العالي أهم بكثير من درجة التفريق أو استبعاد الضوء الشارد Stray Light Rejection شكل(38).




شكل(38): محلل أحادى المحزوز

يعتبر المحلل الثنائي الذي يستخدم اثنين من محزوزي الحيود شكل(39) أكثر السبيكترومترات استخداما لسنوات عديدة فى 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 الفوتونى Photo Multiplier Tube يعتبر أفضل نظام فى مطيافية رامان كأداة تحليل مفيدة جدا ومهمة.




شكل(39): محلل ثنائي المحزوز.

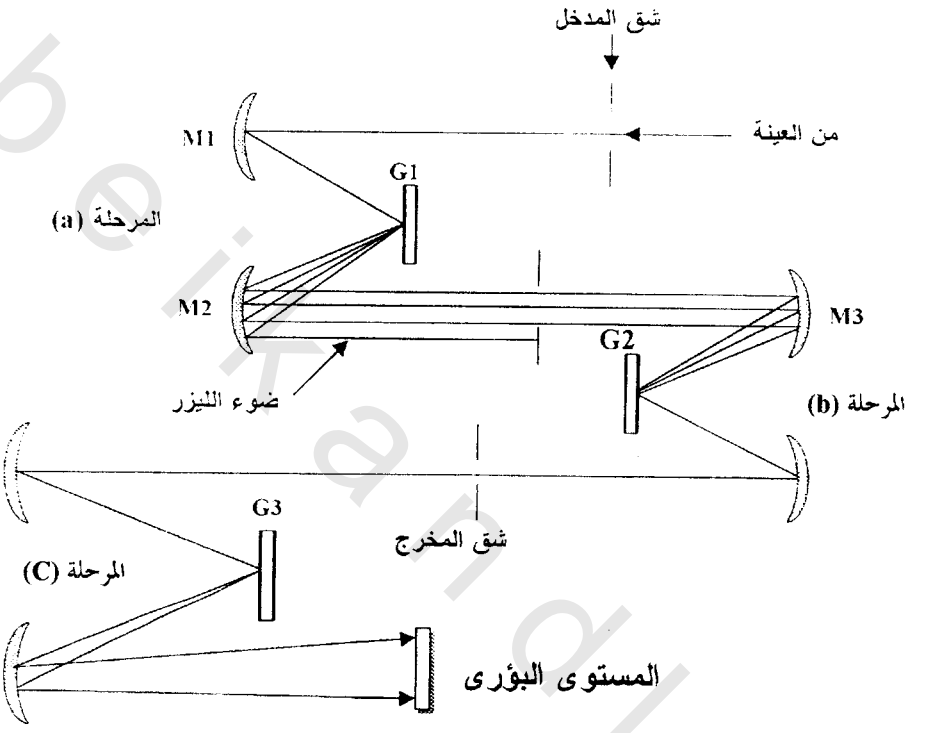
## المحلل الثلاثي Triple Monochromator

يتفوق المحلل الثلاثي قليلا على المحلل الثنائي فى استبعاد الضوء الشارد (شكل40)، 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 الأنبوب المضاعف الفوتونى. السبيكتروجراف مناسب تماما للعمل مع الكاشف المتعدد القنوات بينما السبيكترومتر وخصوصا ذو التفريق العالي 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 عالي والاستبعاد العالي للضوء الشارد) مع مميزات السبيكتروجراف (التمرير الجيد و القدرة على مشاهدة جزء كبير من الطيف). هذا أدى إلي 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 العادي لكن يعمل كجهاز ثنائي الطرح But as a Double Subtractive هذا يعنى أن العنصر الأول يشتت الضوء بالطريقة العادية و العنصر

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



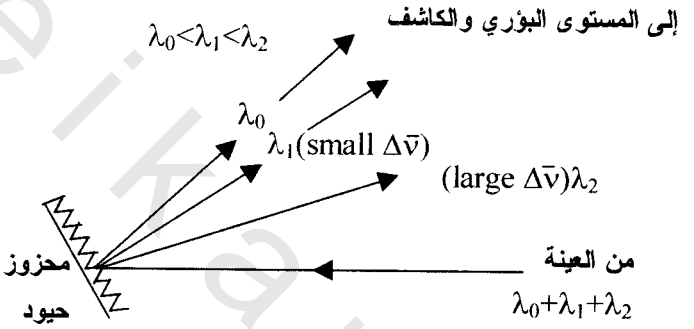

شكل(40): محلل ثلاثي المحزوز.

## محزوزات الحيود Gratings

يرتبط اختيار محزوز الحيود ارتباطا قويا بنوع الكاشف المستخدم فـــى مطياف رامان المفرق، لذا يجب أن نأخذ فى الاعتبار هذين الجزأيـــن معـــا فـــى المطياف. تقريبا كل أجهزة مطياف رامان المفرقة مبنية على أساس محـــــزوزات الحيود المبينة بالشكل(41) ومحزوز الحيود يفرق الضوء حسب الطول الموجـــي وليس العدد الموجى، منتجا انتشارا خطيا للأطوال الموجية فى المستوى البـــؤري للمطياف. هذا الانتشار الخطى للطول الموجي يوصف بالتفريق الخطـــى الثـــابت dL/dλ بوحدات المليمتر لكل نانومتر. على أي حال، إذا رسم نفس المـــدى مـــن الأطوال الموجية بوحدات إزاحة رامان يكون التفريق غير خطى. التفريق بدلالـــة ( $\Delta\bar{\upsilon}$ ) dL/d بوحدات المليمتر لكل مقلوب السنتيمتر سم$^{-1}$) لا يكون ثابتا مـــع $\Delta\bar{\upsilon}$ (تفاضل العلاقة $\bar{\upsilon} = 1/\lambda$ يؤدى إلي $d\bar{\upsilon} = 1/\lambda^2\, dy$). على سبيل المثال 10 nm بين 800nm & 810 nm تحتوى 154سم$^{-1}$ بينما المدى من 1000nm إلـــي 1010nm تحتوى فقط 99 $cm^{-1}$ .

محزوز الحيود يحدد إلى حد كبـــير قـــوة تحليـــل المطيـــاف، فكلمـــا كـــان عدد الحزوز لكل ملليمتر كبيرا كلما كانت قـــوة التحليـــل أفضـــل، وهـــذا يعنـــى أن قوة التحليل فى حالـــة الأنبـــوب المضـــاعف الفوتونـــى Photo multiplier tube والكاشـــف المتعـــــدد القنـــــوات Multi Channel Detector تكـــــون أكبر.وبالرغم أنه يعنى فى الكاشف متعدد القنـــوات أن منطقـــة محـــدودة أكـــثر من الطيف ستراقب فى المرة الواحـــدة. وإذا كـــانت منطقـــة الطيـــف عريضـــة بقدر الإمكان وقـــوة التحليـــل معقولـــة يكـــون عـــدد الحـــزوز1200 حـــز لكـــل ملليمتر اختيار جيد عندمـــا يكـــون البعـــد البـــؤري للمحلـــل مـــترا واحـــدا. و للحصول على قوة تحليل أكبر مع مدى أصغر مـــن الطيـــف يكـــون 1800 حـــز

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




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 في أدنى درجة، لكي لا يطمس التشويش المظلم إشارات رامان. وحيث إن الأطوال الموجية للليزر وإزاحة رامان تمتد حتى اللون الأحمر، (ذلك لتجنب حدوث تفلور)، فإن طاقة الفوتونات تقل. والكاشف الحساس لهذه الطاقة المنخفضة معرض لإشارات الإظلام المولدة حراريا(إشارات الإظلام تعرف بمعدل الانبعاث الحراري التلقائي للإلكترونات عندما لا يتعرض الكاشف للضوء). جميع الكواشف المستخدمة فى مطيافية رامان لديها إشارة مظلمة محدودة ناتجة أساسا من الانبعاث الحراري للإلكترونات من الكاشف (من الكاثود المضاعف الفوتونى) 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 مهملة (أقل من $0.001\ e^-/sec$) فى حالة CCD المبرد بالنيتروجين السائل إلي حوالي $100\ electron\ S^{-1}$ فى حالة كواشف تحت الحمراء القريبة(فى مطياف تحويل فوريير). ونوجز فيمايلى خواص الكواشف المهمة فى مطيافية رامان وخصوصا فى مطياف التفريق.

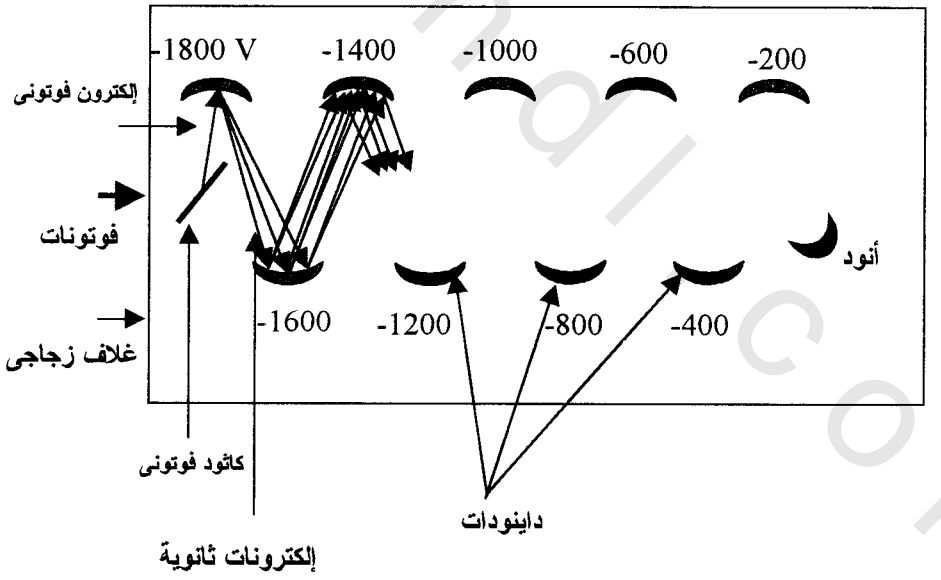
## A – الكواشف أحادية القناة Single Channel Detectors

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

إدخال الأنبوب المضاعف الفوتونى فى مطياف رامان فى عام 1960م، أحدث تقدما كبيرا فى تقنيات مطيافية رامان وكان هذا الأنبوب هو السائد فى مطيافية رامان حتى عام 1985م، ولكن استخدام هذا الأنبوب تناقص بسرعة بعد إدخال الكاشف Charge Coupled Device (CCD).

يتكون المضاعف الفوتونى من كاثود فوتونى 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 ضوئيا) 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 ونظرًا لأن مطياف رامان يعمل غالبا فى مناطق الأطوال الموجية الحمراء وتحت الحمراء(طاقة فوتونات ضعيفة) فإن دالة سطح الكاثود يجب أن تكون منخفضة تماما ودالة الشغل الصغيرة تجعل من الصعب منع تولد الإلكترونات المظلمة. أنبوب مضاعفة الفوتونات تبرد عادة إلي تقريبا $-20C^{o}$ .




شكل(42): كاشف أنبوب المضاعف الفوتونى.

تحتوى الأنبوب على عدد كبير من الإلكترودات (داينودات Dynodes) وهى إلكترودات مهمتها الأساسية إصدار إلكترونات ثانوية. فعندما تسقط الفوتونات على سطح الكاثود تتحرك الإلكترونات إلي الإلكترود الأول ونتيجة لاصطدام الإلكترونات بالإلكترود الأول ينبعث عدد من الإلكترونات الثانوية، وهذه الإلكترونات تتحرك بدورها إلي الإلكترود الثاني نتيجة لفرق الجهد الإضافي بين الإلكترود الأول و الإلكترود الثاني، ويؤدى اصطدام الإلكترونات بالإلكترود الثاني الى انبعاث عدد أكبر من الإلكترونات التي تتحرك بدورها إلي الإلكترود الثالث. وتعاد هذه العملية على كل إلكترود فى خطوات متتالية و ينتج عن هذه المراحل حوالي $10^6$ إلى $10^7$ إلكترون لكل فوتون من الضوء والتي تصل فى النهاية إلي الأنود والتيار الناتج يمكن تكبيره بعد ذلك وقياسه. والوقت الذي يستغرق من امتصاص الفوتونات على سطح الكاثود ووصول الإلكترونات إلي الأنود يكون فى حدود $10^{-9}$ إلي$10^{-8}$ من الثانية. ويتم تشغيل الأنبوب بحيث يزداد الجهد من إلكترود إلي آخر والذي يكون فى حدود 75 إلي 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 المنهمرة هي كواشف تطورت حديثا وتستخدم فى كل من الشكلين الأحادي ومتعدد القنوات. APD عبارة عن دايود حساس للضوء متطور جدا وربحه الداخلي يشابه PMTS. الضوء الساقط على الدايود 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 إلي الدايود. وAPD يكبر الإلكترون الفوتونى قبل الكشف. توضع طبقات إضافية من شبه موصل تحت الطبقة الحساسة للضوء عند جهد عال ( 1000- 3000V ) وبمجرد تولد الإلكترون الفوتونى يعجل بالجهد العالي ويولد إلكترونات ثانوية نتيجة التأين بالتصادم. الانهمار الناتج من الإلكترونات يعطى ربحا بمعامل 50 إلي 350 بما يعنى أن كل إلكترون فوتونى يولد من 50 إلى 350 إلكترونا ثانويا. التيار المظلم والتشويش المصاحب له فى حالة APD يكون أعلى من التيار المظلم فى حالة PMT، ويمكن تخفيض هذا التيار المظلم.

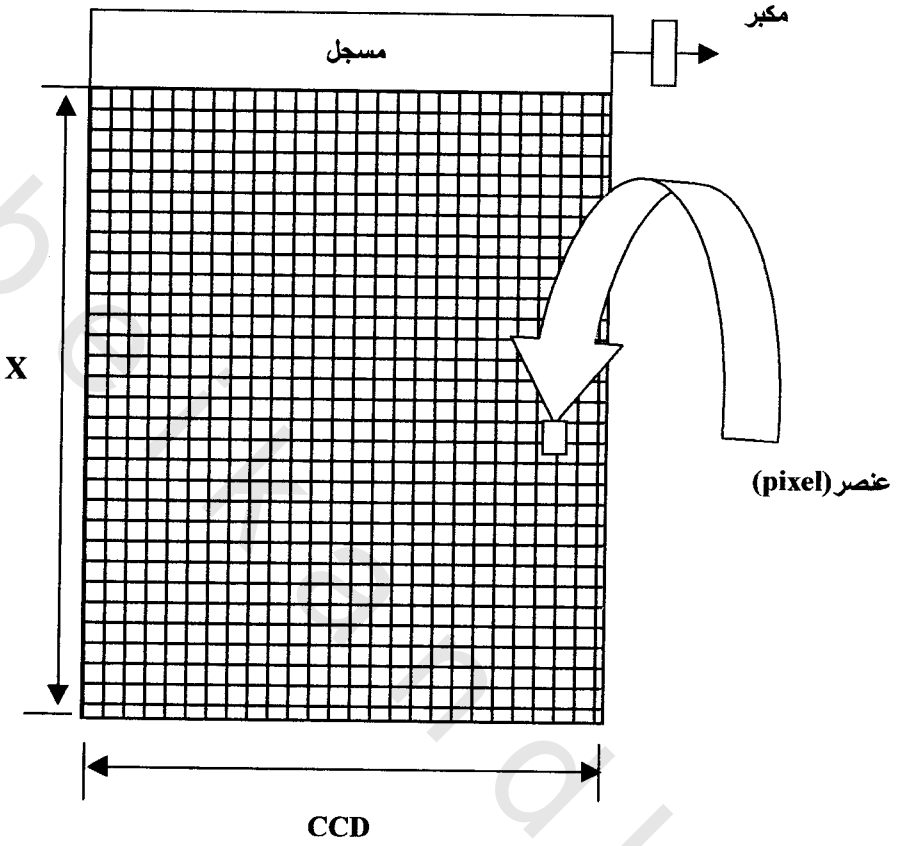
## B- الكواشف متعددة القنوات Multichanel Detectors

### منظومة الدايود (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 الدايود الذي يعتبر أكثر الكواشف متعددة القنوات استخداما فى مطيافية رامان لها مميزات كثيرة عن أنبوب Photomultiplier Tube PMT. تتكون المنظومة من 1024 دايودا منفردة موضوعة فى المستوى البؤري لشق المخرج بحيث إن كل دايود يكشف ترددًا يختلف قليلا عن التردد الذي يكتشفه الآخر، وهذا يؤدى إلي ظهور جزء كبير من الطيف على شاشة الحاسب فى وقت واحد.

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

استخدمت كواشف CCD في مطيافية رامان على نطاق واسع في عام 1985م. وهذا الكاشف مبني على أساس تخزين ومعالجة Storage and manipulation الإلكترونات و الثقوب في شبه موصل حساس للضوء غالبا السيليكون Silicon. وأهم ما يحدث هو تولد زوج إلكترون/ ثقب في 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 إلي1100nm) أي ذات الطاقة الأقل خلال السيليكون. يتكون CCD من مصفوفة ثنائية البعد تحتوى على أكثر من $10^6$ عنصر Pixels وكل عنصر يتراوح في الحجم بين 6 µm إلي 30µm. وأهم مميزات هذا الكاشف مقارنة بأنبوب المضاعف الفوتوني هي انخفاض التشويش المظلم. عند أي درجة حرارة أعلى من $0^oC$ سوف يحدث انبعاث تلقائي لأزواج إلكترون/ثقب Electron/Hole pairs لا ترتبط بإشارة الضوء الساقط. وينبغي تبريد CCDS لخفض التيار المظلم إلي المستوى المقبول شكل (43). وهذا الكاشف بالاشتراك مع ليزرات تحت الحمراء القريبة يمكن استخدامه لقياس أطياف رامان للمركبات القابلة للتفلور.




شكل(43): جهاز ازدواجى الشحن.

# مطياف رامان بتحويل فورير
# Fourier Transform Raman Spectrometer

## 3:2 مقدمـــة:

المحاولات الأولى لمطيافية رامان بتحويل فورير لم تحظ بالنجاح بسبب ضعف تأثير رامان الطبيعي، وأيضا 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 فى استخدام مطياف تحويل فورير وخصوصا بعد انتشار استخدام الكواشف متعددة القنوات التي جعلت أجهزة التفريق أسرع. ولكن بعد عام 1986م بدأ استخدام ليزرات Nd.YAG ذات الموجة المستمرة التي تعطى خرجا فى منطقة تحت الحمراء القريبة عند الطول الموجي 1064nm، فى مطيافية رامان بتحويل فورير. لذلك بدأ مطياف رامان بتحويل فورير يحل محل المطياف المفرق فى العديد من التطبيقات. وهذه المنطقة من الطيف مفيدة جدا لتحليل العينات التي تظهر تفلورا عند تعرضها للأطوال الموجية للأشعة المنظورة من ليزرات الأرجون أو الكريبتون ذات الموجة المستمرة CW ومفيدة أيضا للعينات التي تظهر تحللا فوتونيا أو حراريا نتيجة لامتصاص هذه الأطوال الموجية. ومشكلة التفلور هي السبب الرئيسي فى عدم استخدام تقنية مطيافية رامان على نطاق واسع فى التحاليل لفترة طويلة، وخصوصا فى التطبيقات الصناعية. والطرق التي تستخدم لتقليل مشاكل التفلور مبنية على أنظمة الليزرات النبضية والمشاكل التي تترتب على استخدامات هذه الليزرات 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 فورير 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 فورير 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 إلي الكاشف.

يعتبر مطياف رامان تحت الحمراء بتحويل فورير 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 بعديد من الأطوال الموجية فى نفس الوقت وهذا يعطى زيادة فى النسبة Signal–to–noise (نسبة الإشارة إلي التشويش). وهاتان الميزتان تعوضان ضعف تشتت رامان عند الطول الموجي للأشعة تحت الحمراء. والشكل (44) يبين رسم تخطيطي مبسط لمطياف رامان بتحويل فورير.

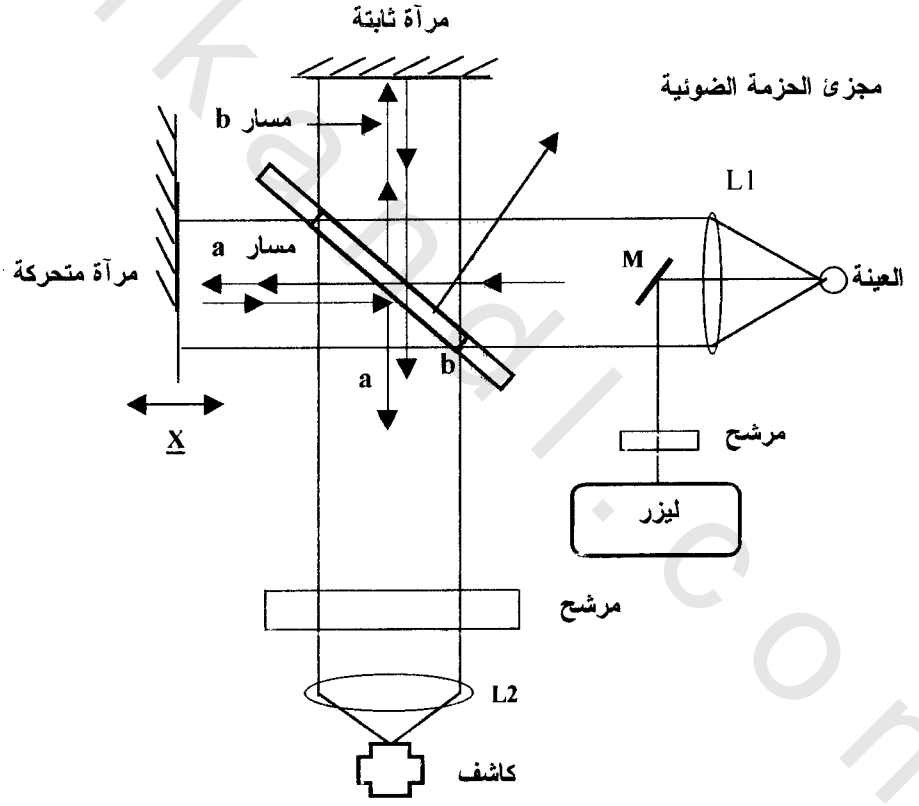
## 4:2 الوحدات الأساسية:

1- مصدر الإثارة: ليزر ( 1064 nm ) Nd.YAG.

2- مقياس تداخل ميكلسون مع بصريـــات الأشـعة تحـت الحمـراء ومجـزئ حزمة شعاع تحت الحمـــراء.

3- الكاشف: In Ga AS ويبرد بالنيتروجين السائل، ويستخدم لقياس إشـارات رامان.

4- مرشحات: Filters تستخدم لعزل أو منع ضوء تشتت رايلي القوى Strong Rayleight Scattered Light عند الطول الموجي لليزر.




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

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 تشتتا مرنا(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 و الذي يبرد بالنيتروجين السائل ويستخدم لقياس إشارات رامان Raman Signals فى حالة الإثارة بالطول الموجي 1064 nm فإن طيف رامان سيقع بين 1064 nm (إزاحة 0 سم$^{-1}$)، 1563 nm (إزاحة 3000 سم$^{-1}$).

الفرق فى طول المسارين الضوئيين a,b (نتيجة الحركة الثابته للمرآة المتحركة بسرعة ثابتة) يساوى 2x، المسافة التي تتحركها المرآة من النقطة التي يكون عندها طول المسارين a,b متساويا. ونظرًا 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 تعانى الحزمتان تداخلا بناءً أو تداخلا هداماً، (شكل45) 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 أحادى يكون خارج الكاشف موجة جيبية على الصورة:

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

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

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

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

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 صفرا.

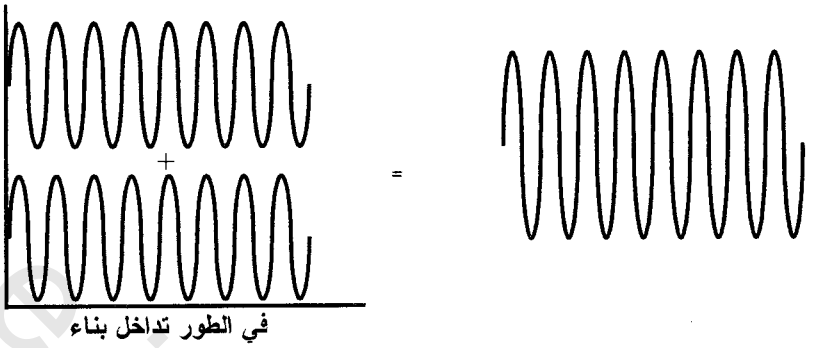
الإشارة المتولدة من فرق المسار فى مقياس التداخل لضوء أحادى الطول الموجي، طول موجته λ وشدته I هي:

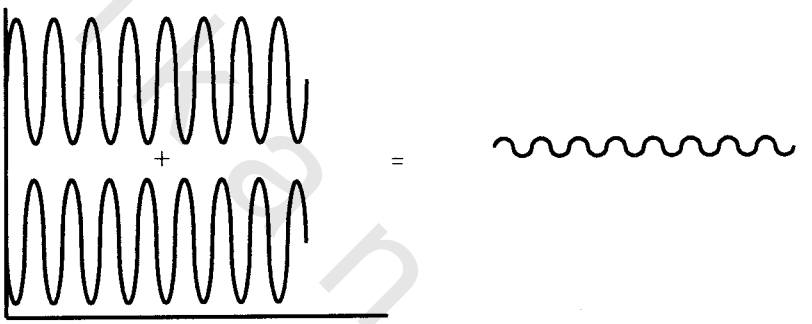
$$I(x) \alpha I_{\lambda} \text{Cos}(2\pi x/\lambda)$$

ونموذج التداخل الناتج عن مصدر متعدد الأطوال الموجية يأخذ الشكل

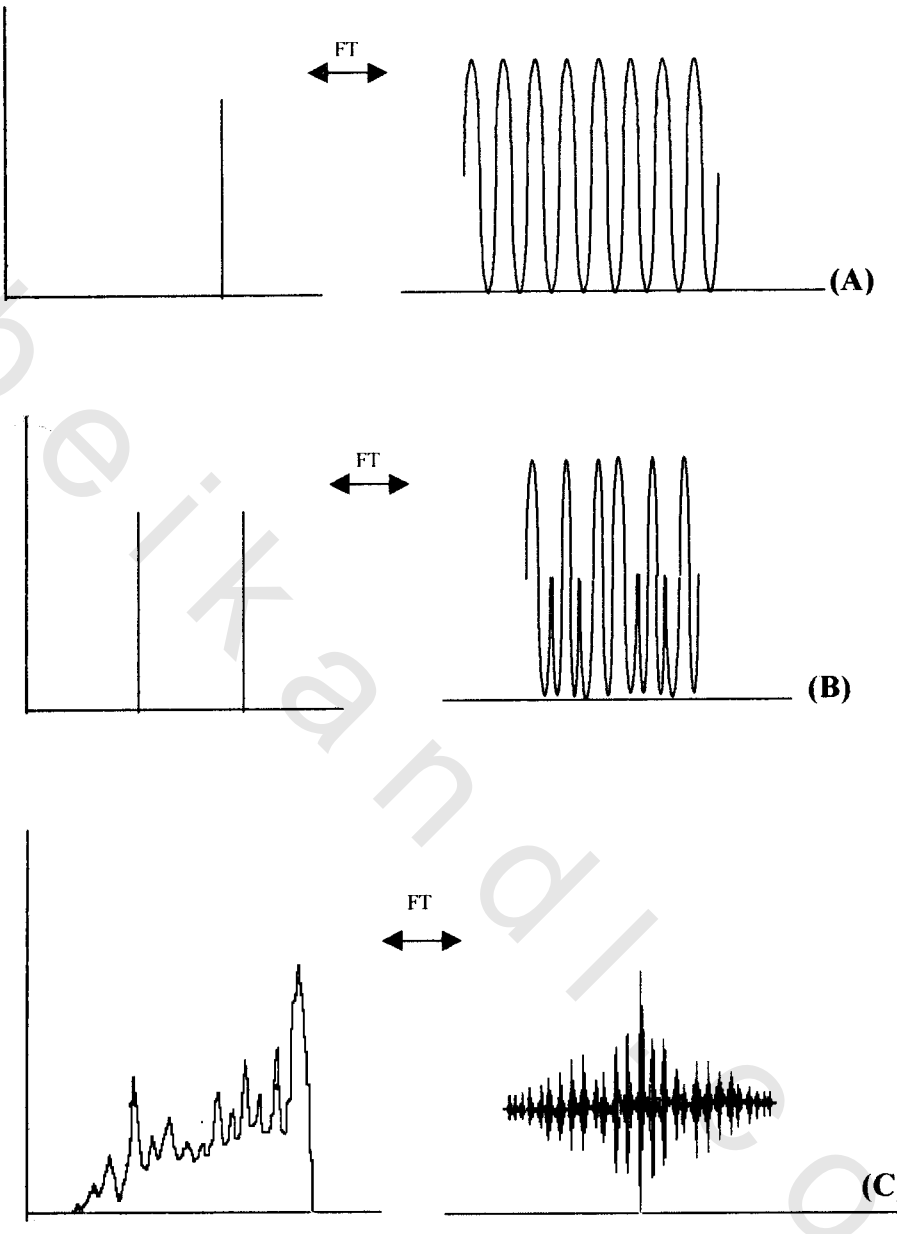
$$I(x) \alpha \sum_{\lambda=o}^{\lambda=x} I_{\lambda} \text{Cos}(2\pi x/\lambda)$$

obeikandl.com




شكل(45): تداخلات الأمواج.




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



obeikandl.com

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

المرآة المتحركة فى مقياس التداخل تتحرك بمعدل ثابت تماما وعلى ذلك يمكن التعبير عن نموذج التداخل كدالة للشدة مقابل الزمن. يمكن تحليل نموذج التداخل إلي 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 فوريير التجارية المنتشرة حاليا تستخدم ليزرات Nd.YAG التي تعمل عند الطول الموجي 1064nm ومعظمها يضخ بواسطة ليزر الدايود. وتعد ليزرات Nd.YAG من أكثر الليزرات الصلبة شيوعا. يتكون الوسط الليزرى إما من بلورة $Y_3Al_5O_{12}$ (وعادة يطلق عليها YAG، وكلمة ياك مكونة من الأحرف الأولى للكلمات Yitrium 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 النيوديميوم 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 mw 500 إلي 300mw مللي واط أثناء الحصول على الطيف. ونظرا لأن مقياس التداخل لديه فتحة أكبر Larger Aperture من شق المطياف المفرق، 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، ويعطى حرية أكبر فى ترتيب الليزر والبصريات المجمعة و العينة.

## ليزرات الدايود ( 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 سمكا 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 المجمعة 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 الصورتمر 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 إلي الجهاز تنعكس خلفا إلي المصدر. وكما فى المحلل يوجد أيضا فقد ناتج عن عدم جودة العناصر البصرية.

فى المطياف المفرق يمر الضوء الداخل إلى المحلل من خلال شق ضيق، عادة يكون نطاق المرور الطيفي 60µ m لكل سم$^{-1}$ 60) µm) Spectral Band Pass (/cm$^{-1}$، بينما فى مطياف FTIR يمر الضوء الداخل إلى مقياس التداخل من فجوة دائرية كبيرة تعرف بجاكوينوت ستوب Jacquinot Stop قطرها يكون عادة 8mm. مساحة هذه الفجوة تساوى تقريبا 5 x 10$^{-5}$m$^2$ مقارنة بمساحة الشق الضيق 7x10$^{-7}$ m$^2$ الذي اتساعه 600 µm وارتفاعه 1.2mm. فى مطيافية تحويل فوريير 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) القوى 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 فى طيف رامان. وتستخدم أنواع عديدة من الفلترات فى مطيافية رامان منها Dielectric Notch Filter، مرشحات الرقعة العازلة، ومرشحات الرقعة الهولوجرافية Holographic Notch Filter. وحيث إن استبعاد الليزر المطلوب فى مطيافية رامان بتحويل فورير يكون أكبر من الاستبعاد المطلوب فى حالة المطياف المفرق يلزم أن يكون تصميم المرشح متعدد المراحل.

## كواشف رامان بتحويل فورير FT- Raman Detectors

مطيافية رامان بتحويل فورير تستخدم ليزر Nd.YAG كمصدر للإثـــارة والتي تعطى خطوطا فى منطقـــة تحـت الحمـراء القريبـة (1100- 1700nm) والكواشف الملائمة لمطياف رامان بتحويل فورير هـي أشـباه الموصـلات ذات الفجوة النطاقية المنخفضة Low Band Gap Semiconductors، ومنها على وجه الخصوص الجرمانيوم Ge واندیوم جـاليوم أرسـينايد Indium (In Ga AS) Gallium Arsenide. والإشارة المظلمة فى هذه الكواشـف، حتـى فـى حالـة تبريدها، تزيد عن الإشارة المظلمة للسيليكون.

### مقارنة بين المطياف المفرق والمطياف غير المفرق:

عند اختيار مطيـاف رامـان البعـض يفضلـون المطيـاف المفـرق (سبيكتروجراف CCD)، والبعض الأخر يفضلون مطياف تحويل فورير، ولكـن لكل من المطيافين مميزات وعيوب، كما هو مبين بالجدول.

| المطياف المفرق | مطياف تحويل فورير |
|---|---|
| المميزات<br>الطول الموجي لليزر (200-800nm) λ<br>ومحدد باستجابة CCD | المميزات<br>دائما ≤ 1064nm |
| أفضل فى الحساسية | دقة التردد ممتازة |
| أعلى فى SNR | أفضل فى تفادى التفلور |
| | دقة تردد ممتازة |
| | أفضل فى قوة التحليل |
| | تمرير عالي |
| العيوب<br>أعلى فى التفلور | العيوب<br>أقل فى SNR |
| قوة التحليل تتغير عبر الطيف | أقل حساسية- يمتص فى NIR |