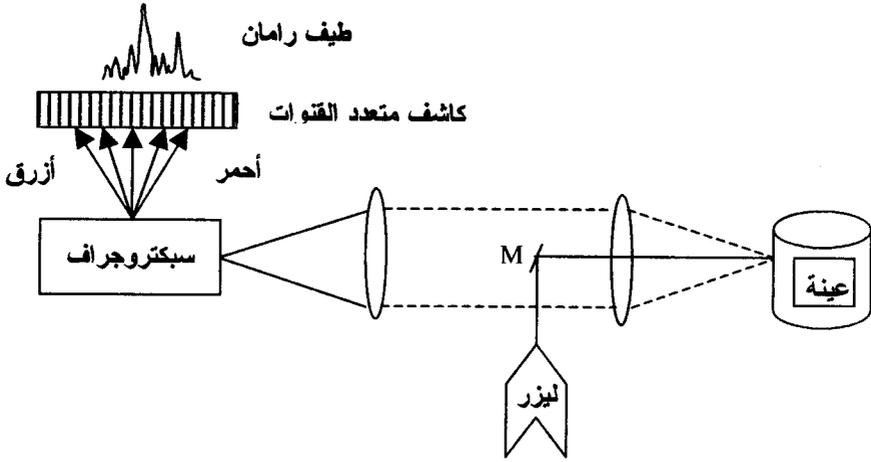


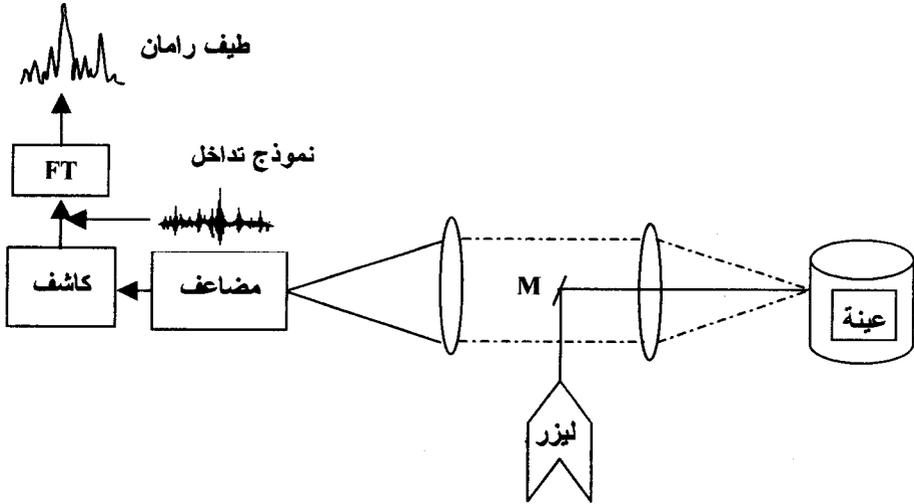
مطياف رامان Raman Spectrometer

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 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.



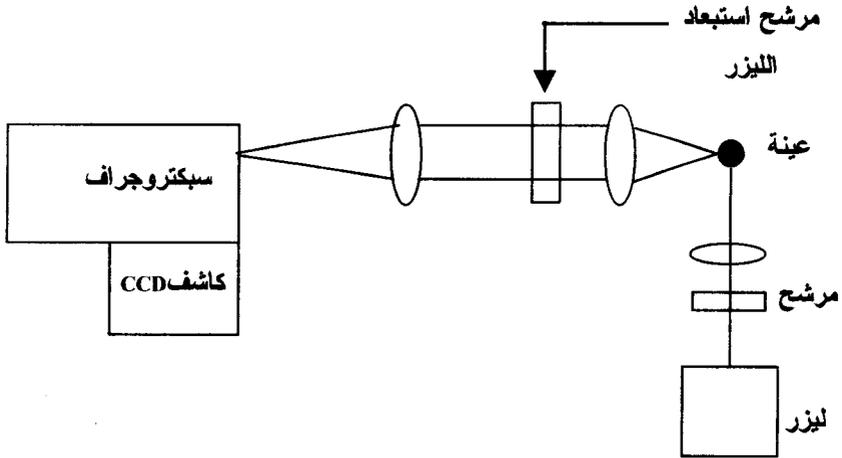
شكل (30): رسم تخطيطي للوحدات الأساسية لمطياف رامان المفرق.



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.

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

0.1-10 W	1064	4-نيودينيوم ياج Nd:YAG
0.05-5 W	532.0	نيودينيوم ياج Nd :YAG 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 للليزر. 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 إلى 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 والكريبتون الأكثر فاعلية. حتى بداية التسعينات كانت ليزرات أيون الأرجون والكريبتون هي الأكثر استخداما في مطيافية رامان واستمر استخدامها على نطاق واسع حتى ظهرت بدائل أقل في السعر وأقل في لوازيم التشغيل مثل Nd:YAG المضاعف وليزر الداويد ويطلق على ليزرات الأرجون Ar^+ والكريبتون 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 الكريبتون 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 الكريبتون، 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 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 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 رامن. 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 رامن 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 رامن الرنين.

وتعتبر الليزرات مصادر إثارة نموذجية في مطيافية رامن 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.

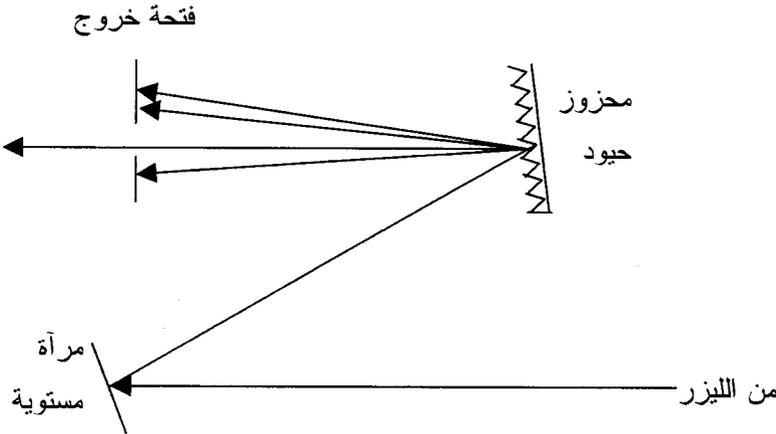
5- يمكن إنتاج الليزر في مدى واسع من الأطوال الموجية باستخدام
ليزرات الدابود و أجهزة أخرى.

من الخصائص السابقة يمكن تركيز كل فيض الأشعة على عينة صغيرة
وهذا يساعد على إجراء دراسات جيدة على البلورات حوالي (1 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 بعادها 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.



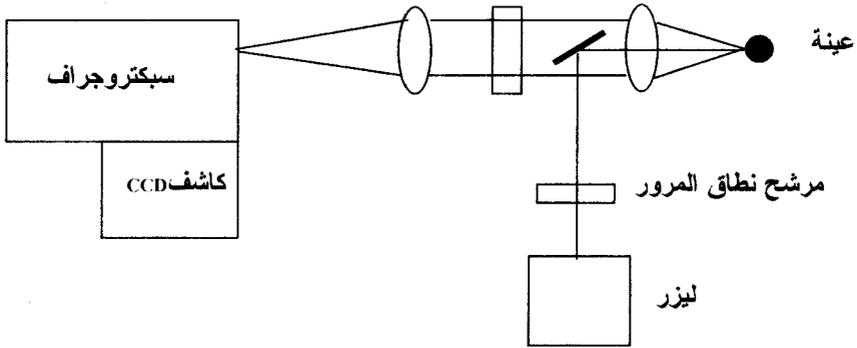
شكل (33): محزوز المحلل الأمامي لترشيح حزمة الليزر المجمعة.

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

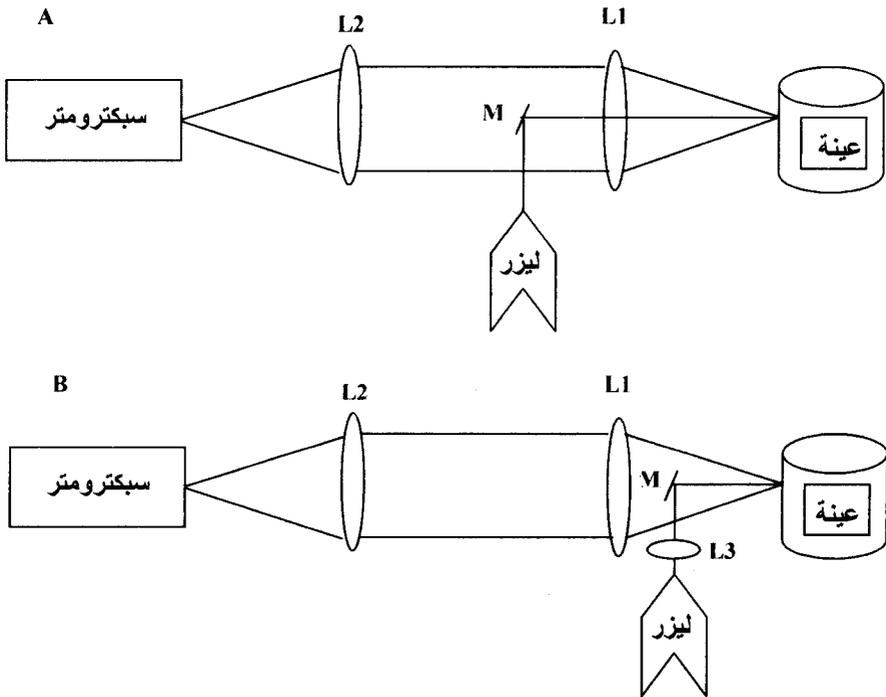
Kr ⁺	Ar ⁺	He-Ne
522.95	454.50	638.29
530.87	457.93	640.10
533.24	458.99	640.97
544.63	460.95	644.47
546.82	465.78	650.65
552.29	472.68	659.89
556.86	473.59	667.81
544.63	476.48	667.82
557.03	480.60	671.70
563.50	484.79	692.94
567.28	487.98	706.51
568.19	488.90	717.39
569.03	490.47	724.51
575.30	493.32	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 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° 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° Back scattering geometry والشكلان (34 و 35) مثالان للوضع الهندسي 180° . 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° .



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

ونوجز خصائص الوضع 180° فيمايلي:

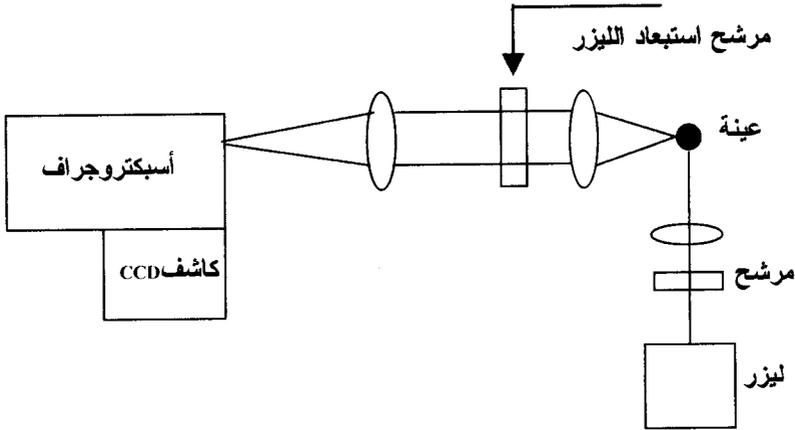
- 1- العدسة المجمعّة القصيرة تعطي حساسية عالية ولكن أيضا مسافة تشغيل أقصر وكثافة قدرة أعلى عند العينة وعمق مجال أقصر.
- 2- العدسة المجمعّة الأطول (البعد البؤري للتجميع أطول) تسهل الحصول على تركيز أدق (نتيجة لعمق المجال الأكبر) ولكن على حساب الحساسية.
- 3- في كلتا الحالتين السابقتين للوضع 180° ، تكون 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

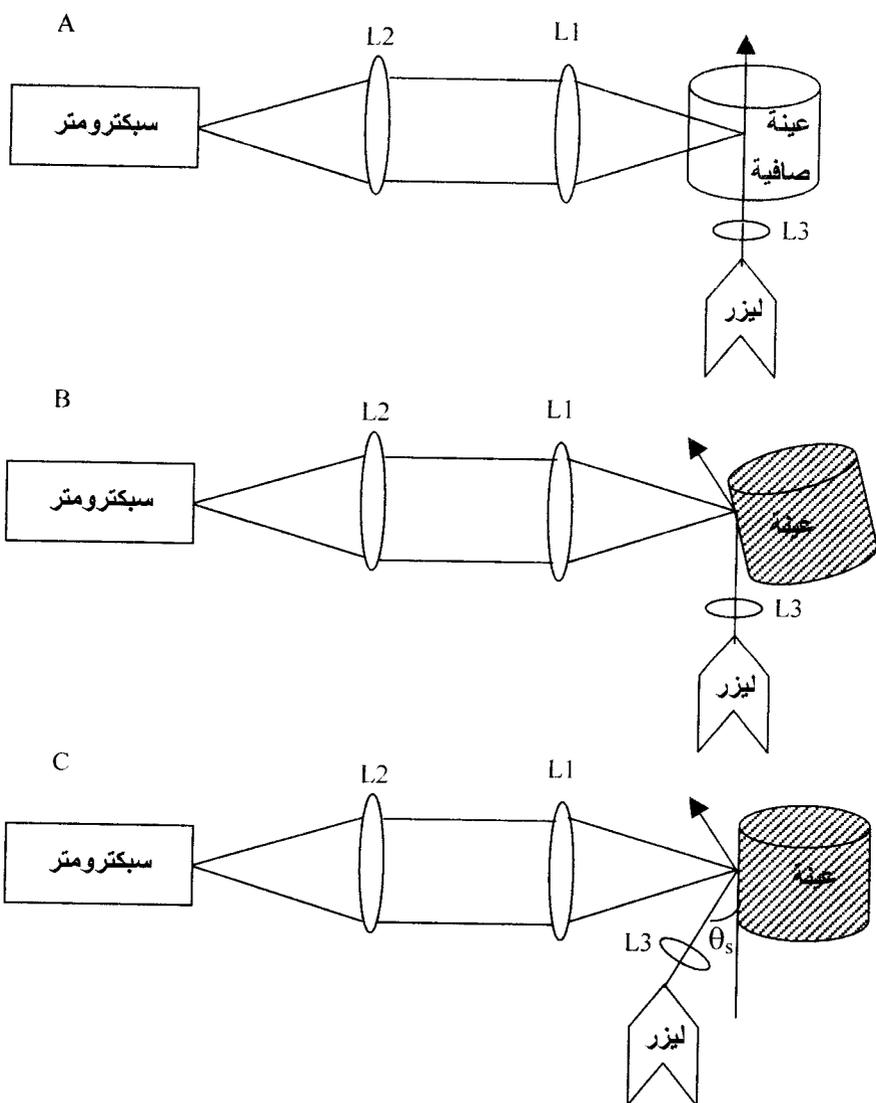
في البداية كان الوضع الهندسي 90° هو الشائع الاستخدام ولكن حل محله الوضع 180° في الأجهزة الحديثة. توجد بعض المميزات في أن يظل محورا التجميع والليزر منفصلين. في كثير من الحالات تكون الزاوية بين محور الليزر ومحور التجميع 90° ولكن غالبا ما تكون أقل. والشكلان (36 - 37) يوضحان بعض المتغيرات للوضع 90° . في 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 المساوي العملية للوضع 90° يرتبط بترتيب الليزر والعينة والبصريات المجمع. بالنسبة للوضع 180° 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°



شكل(36): الوضع الهندسي 90° .



شكل (37): أشكال مختلفة من الوضع الهندسي 90° .

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 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 القوي وتمير 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⁻¹) 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.

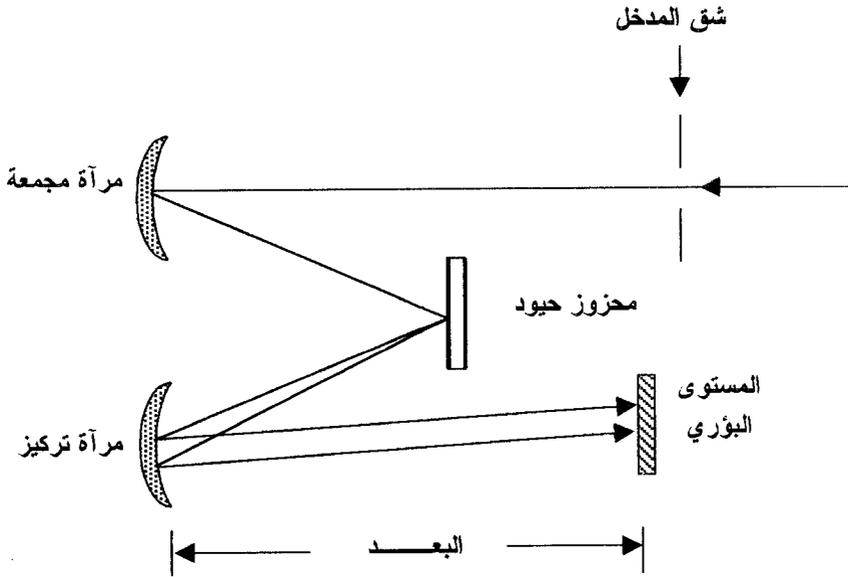
وأهم مميزات السبيكترومتر هي قوة تحليله العالية المصحوبة بدرجة تفريق عالية، لذلك فهذا الجهاز يستخدم عادة في دراسات رامان. وميزة أخرى مهمة جداً للسبيكترومتر تنتج عن الدرجة العالية للتفريق وهي استبعاده الجيد للضوء الشارد وهذه ميزة مهمة جداً لا بد أن تؤخذ في الاعتبار عند تقرير أي محلل - أحادي، ثنائي أو ثلاثي-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

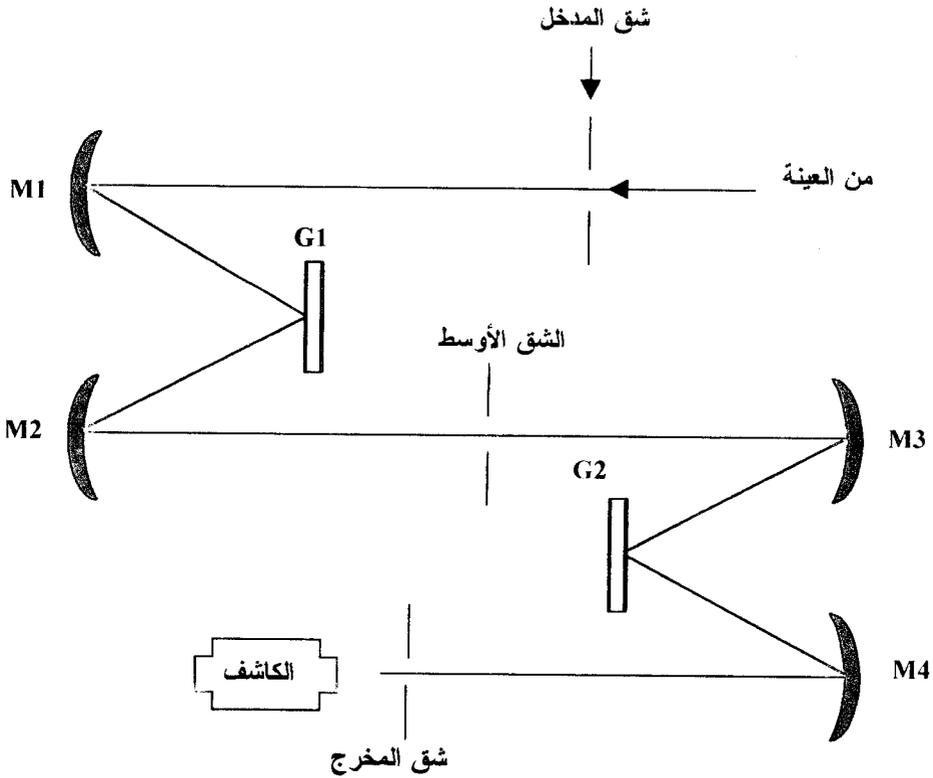


شكل(38): محلل أحادي المحزوز

Double Monochromator

المحلل الثنائي

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.



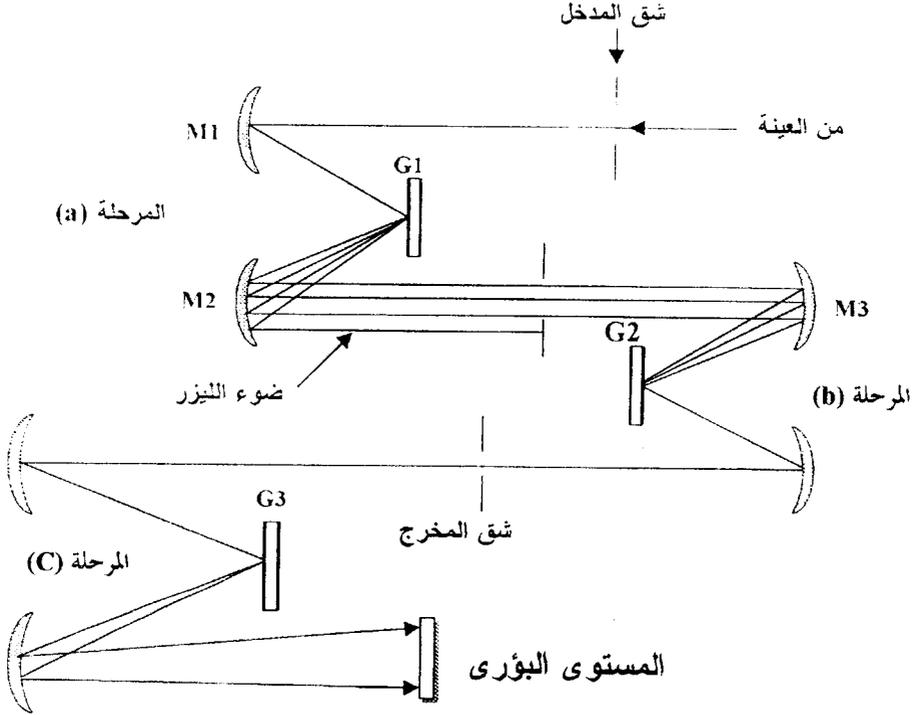
شكل (39): محلل ثنائي المحزوز.

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 الأنبوب 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.

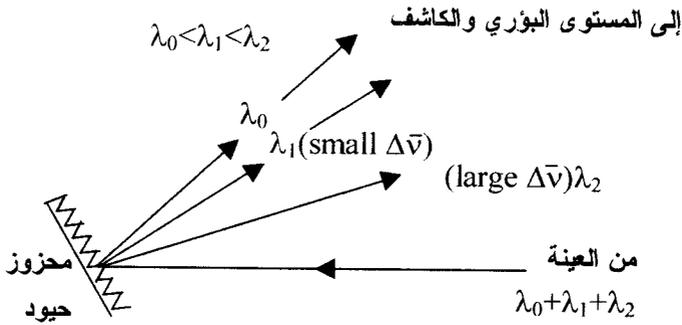


شكل(40): محلل ثلاثي المحزوز.

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 المبينة 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 بوحدهات $dL/d\lambda$ المليمتراً لكل نانومتر. على أي حال، إذا رسم نفس المدى من الأطوال الموجية بوحدهات إزاحة رامان يكون التفريق غير خطى. التفريق بدلالة $(\Delta \nu^-)$ بوحدهات المليمتراً لكل مقلوب السنتمتر سم⁻¹) 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⁻¹ بينما المدى من 1000nm إلى 1010nm تحتوى فقط 99 cm⁻¹.

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

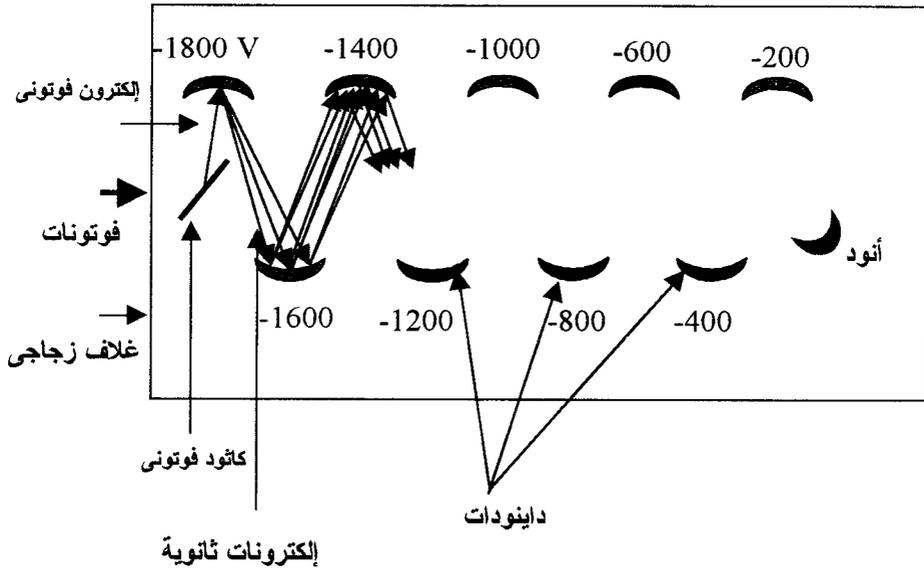
الإشارات المظلمة فى أدنى درجة، لكي لا يطمس التشويش المظلم إشارات رامان. وحيث إن الأطوال الموجية لليزر وإزاحة رامان تمتد حتى اللون الأحمر، (ذلك لتجنب حدوث تفلور)، فإن طاقة الفوتونات تقل. والكاشف الحساس لهذه الطاقة المنخفضة معرض لإشارات الإظلام المولدة حرارياً (إشارات الإظلام تعرف بمعدل الانبعاث الحراري 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 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 – الأنابيب المضاعف الفوتوني (PMT) Photo Multiplier Tube

إدخال الأنابيب 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 الدايودات 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 الأنبوب على عدد كبير من الإلكتروودات (داينودات Dynodes) وهى إلكترودات مهمتها الأساسية إصدار إلكترونات ثانوية. فعندما تسقط الفوتونات على سطح الكاثود تتحرك الإلكتروونات إلي الإلكتروود الأول ونتيجة لاصطدام الإلكتروونات بالإلكتروود الأول ينبعث عدد من الإلكتروونات الثانوية، وهذه الإلكتروونات تتحرك بدورها إلي الإلكتروود الثاني نتيجة لفرق الجهد الإضافي بين الإلكتروود الأول و الإلكتروود الثاني، ويؤدى اصطدام الإلكتروونات بالإلكتروود الثاني الى انبعاث عدد أكبر من الإلكتروونات التي تتحرك بدورها إلي الإلكتروود 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 الإلكتروونات إلي الأنود يكون فى حدود 10^{-9} إلى 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 المنهجرة هي كواشف تطورت حديثا وتستخدم فى كل من الشكلين الأحادي ومتعدد القنوات. APD عبارة عن دايود حساس للضوء متطور جدا ورجحه الداخلى يشابه PMTS. الضوء الساقط على الداويود الفوتونى يولد زوج إلكترون /ثقب Electron/Hole pair فى شريحة سيليكون صغيرة. إذا كان عدد الإلكتروونات 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.

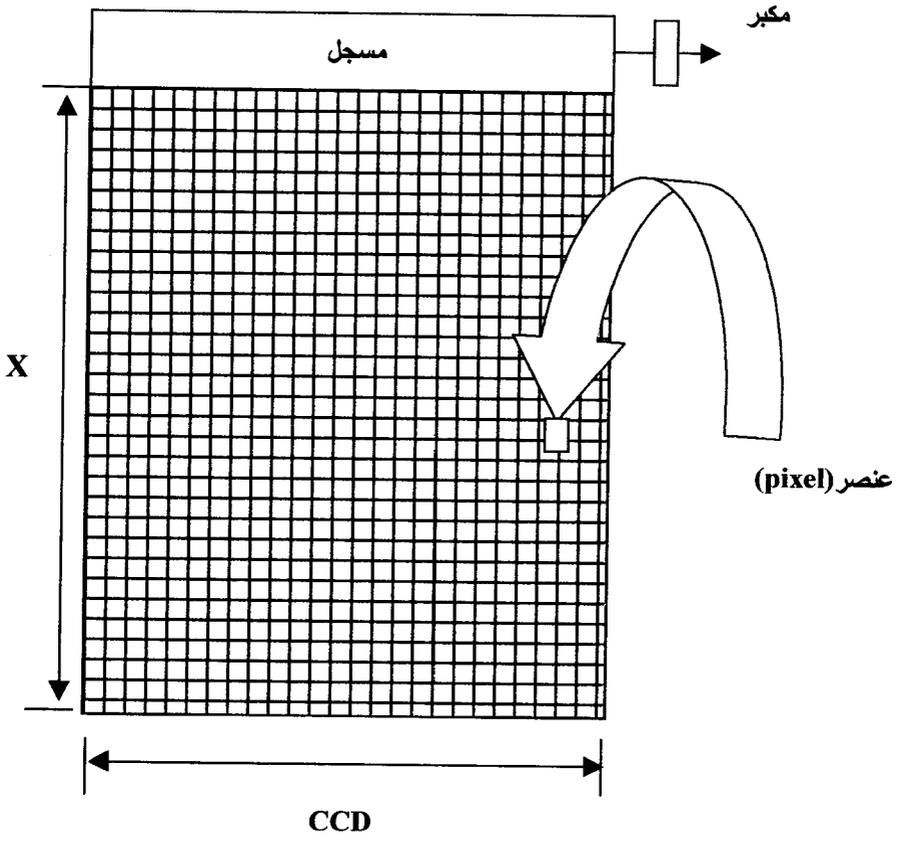
B- الكواشف متعددة القنوات Multichannel Detectors

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 يؤدي إلى ظهور جزء كبير من الطيف على شاشة الحاسب فى وقت واحد.

الأجهزة ازدواجية الشحن (Charge - Coupled Devices (CCD)

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°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 أطيف 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 الليزرزات 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 وتشنت رايلى. وهذه الأشعة يمكن استبعادها قبل الوصول إلى الكاشف.

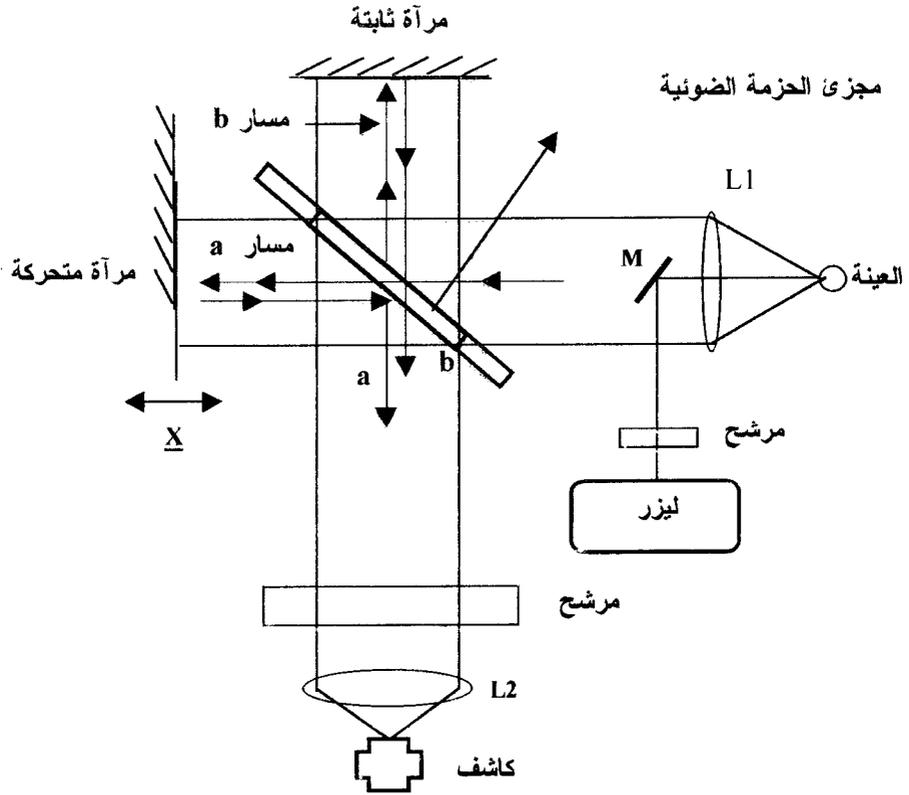
يعتبر مطياف رامان تحت الحمراء بتحويل فوريير من أنجح الأجهزة المستخدمة فى الوقت الحالى. ويستخدم هذا المطياف مقياس التداخل الماسح مع كاشف تحت الحمراء مفرد، وليزر Nd:YAG كمصدر للإثارة (1064nm). ويتميز هذا المطياف بالتالى.

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 تشنت 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^{-1})، 1563 nm (إزاحة 3000 سم^{-1}). 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 بنياً أو تداخلاً هداماً، (شكل 45) وتكون إشارة الكاشف عظمى عندما $\lambda = 2x = n$ حيث n عدد صحيح، وتكون قيمة صغرى عندما $\lambda = 2x = (n+1/2)$. 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 للمراة v (سم/ثانية) فإن $X = vt$

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

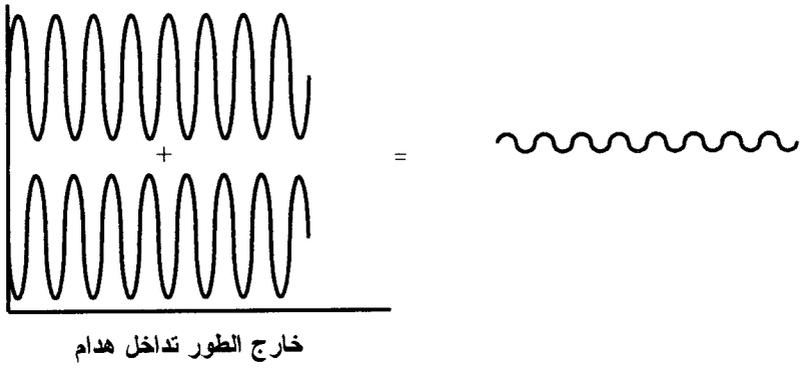
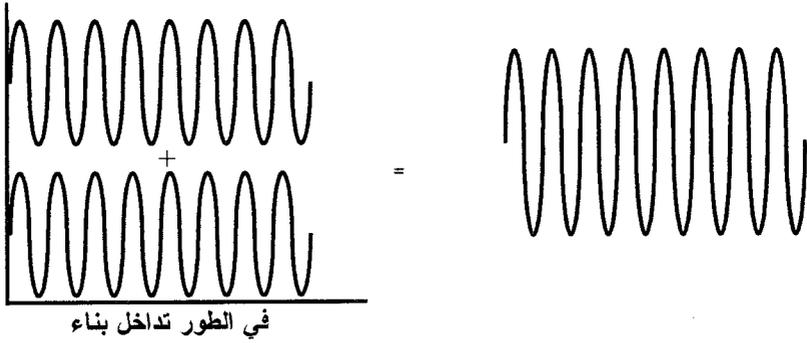
إذا كان الضوء الساقط متعدد الأطوال الموجية فيكون نموذج التداخل مجموع العديد من الموجات الجيبية ذات الترددات والأطوار المختلفة. ويطلق على النقطة التي تظهر عندها القيمة العظمى للشدة مركز الانبثاق Center burst. وهذا يحدث عندما يكون فرق المسار الضوئي صفراً.

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

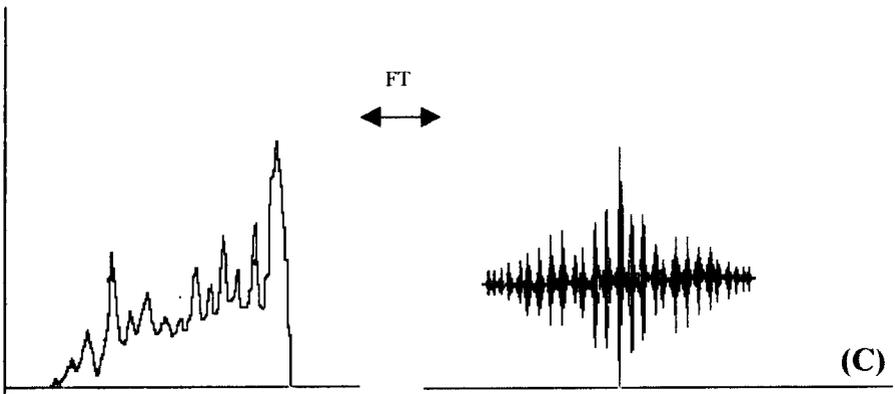
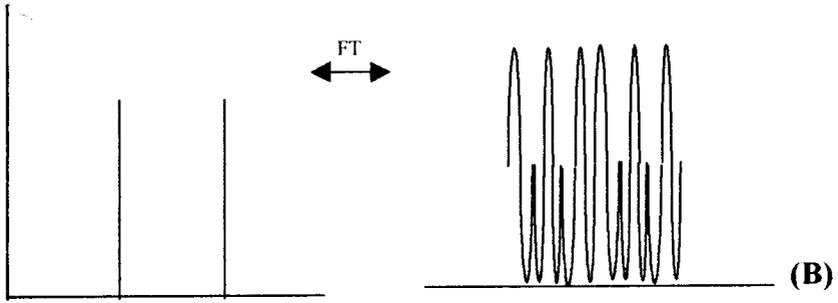
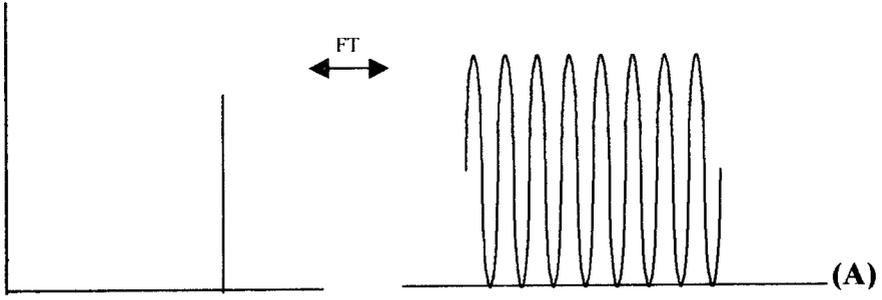
$$I(x) \propto I_\lambda \cos(2\pi x/\lambda)$$

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 يضخ 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 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، 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 $1/\text{cm}$)، بينما في مطياف FTIR يمر الضوء الداخل إلى مقياس التداخل من فجوة دائرية كبيرة تعرف بجاكوينوت ستوب Jacquinot Stop قطرها يكون عادة 8mm . 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 1.2mm . 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) λ 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