

الطرق التجريبية Experimental Techniques

1:3 العينات وطرق القياس

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

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

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

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

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

أ- تغيير الطول الموجي لليزر.

ب- تقليل تركيز حزمة الليزر على العينة.

ت- تخفيض تركيز العينة في المحلول أو في الأقراص.

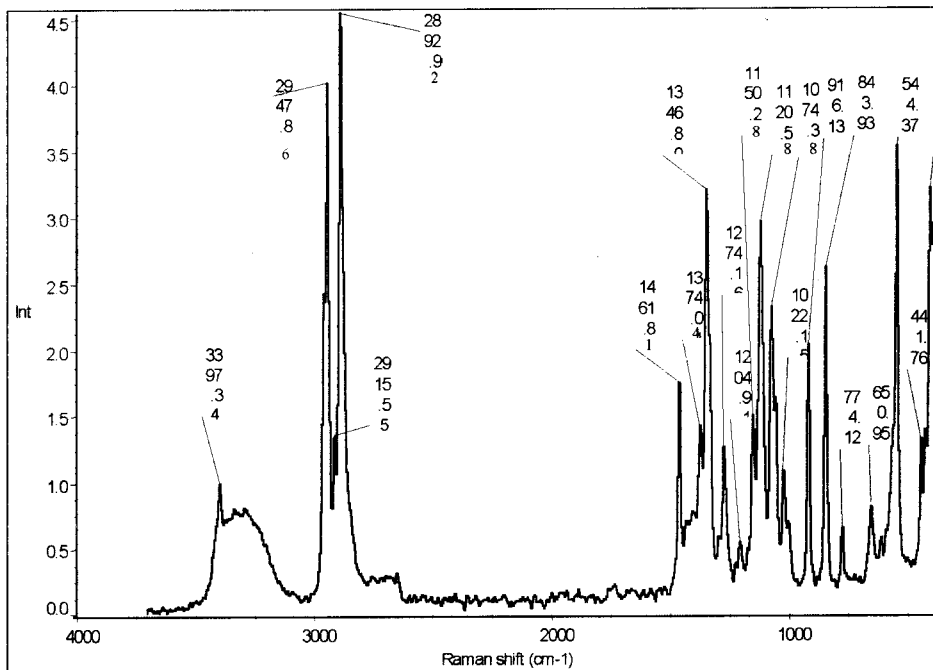
ث- تبريد العينة .

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

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

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

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

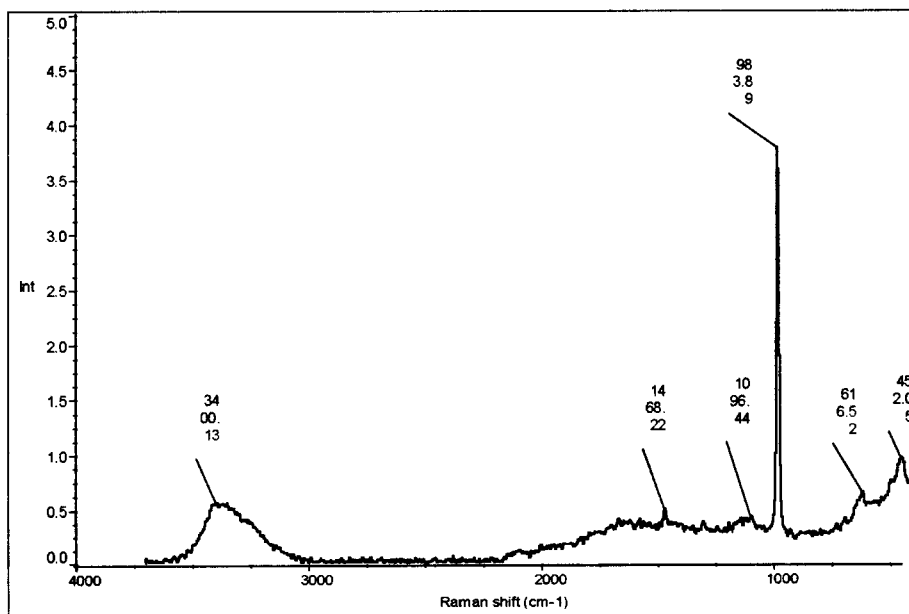


شكل (47): طيف رامان لمادة الجلوكونز.

وتشتت رامان للمحاليل في المذيبات الصافية Clear solvents بما في ذلك الماء ضعيف، فمثلاً محلول كبريتات الصوديوم Na_2SO_4 في الماء يعتبر مثال ملائم للمحاليل الصافية التي تظهر تشتتاً ضعيفاً لرامان. شكل (48) يبين طيف المحلول المائي، Na_2SO_4 .

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

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



شكل (48): طيف المحلول المائي Na_2SO_4 .

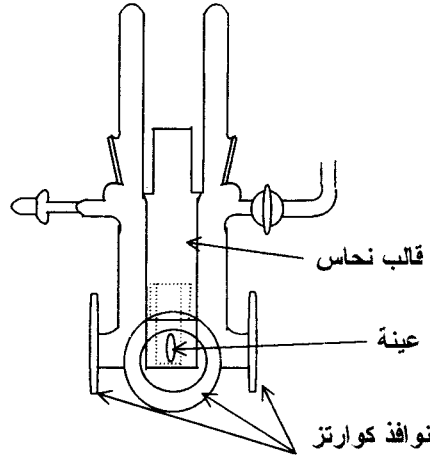
من ذلك فإن الأشرطة تظهر ضيقة (1cm^{-1}) وتحليل التركيبات الدورانية يستوجب قوة تحليل عالية.

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

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

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

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



شكل (49): خلية تبريد بسيطة.

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

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

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

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

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

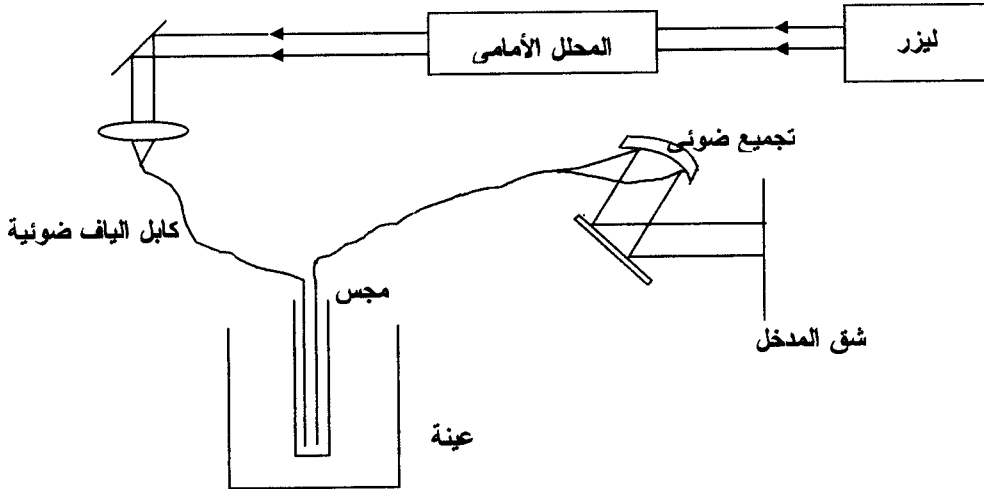
يفضل فى هذا النظام وضع الألياف المجمعة حول الليفة المفردة التى تحمل حزمة الليزر، وبهذه الطريقة يمكن بناء مجس ألياف بصري بسيط. واستخدام مجس الألياف البصرية يوسع مجال دراسة أطياف رامان لعدد كبير من الأنظمة التى لا يمكن فحصها بسهولة باستخدام رامان أو أي طريقة تحليلية أخرى مثل:

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

2- يمكن استخدام المجس أيضا فى دراسة عينات موجودة فى ظروف غير ملائمة لوضع العينة فى مكانها بالمطياف. وهذا يشمل على سبيل المثال الدراسات البيولوجية الحية *In vivo*.

3 - يمكن استخدام هذا المجس للدراسة فى الظروف التي يطلق عليها الظروف المعادية للطيف - Hostile - Spectroscopically Environments وهذه تشمل، على سبيل المثال، المواد الحارقة والمواد القابلة للتفجير أو السامة أو المشعة، وتحتاج مثل هذه المواد إلى احتياطات خاصة عند التعامل معها. ويمكن أيضا استخدام مجس الألياف البصرية لمتابعة التفاعلات فى الوحدات الكيميائية فى وحدات التصنيع وفى التجارب نصف الصناعية.

4 - العينات التي لا يمكن وضعها فى المطياف، وهذه على وجه الخصوص، العينات التي تحتاج إلى ضغط مرتفع أو حرارة عالية أو تكون فى ظروف كيميائية ضارة. بالإضافة يمكن استخدام أكثر من مجس للألياف البصرية فى مطياف واحد. شكل (50) يبين طريقة توصيل الألياف بمطياف رامان.



شكل(50): يبين طريقة توصيل الألياف بمطياف رامان.

اختيار الطول الموجي لليزر Choice of Laser Wave Length

اختيار الطول الموجي لليزر تحكمه عادة ثلاثة عوامل هي:

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

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

$$I_R = I_0 \sigma_v D d_z$$

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

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

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

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

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

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

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

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

تخفيض كثافة قدرة الليزر عند العينة

Reducing the Laser Power Density at the Sample

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

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

Polarization Measurements

قياسات الاستقطاب

ذكرنا في الباب الأول أن الليزر يحدث استقطاباً في العينة موازياً للمجال الكهربائي الساقط. في حالة الذبذبة المتماثلة كلياً مثل المد التماثلي التابع (CCl_4) لرابع كلوريد الكربون يحتفظ ضوء رامن المشتت باستقطاب الضوء الساقط. ونتيجة لذلك تكون الشدة الملحوظة للمد التماثلي في CCl_4 أضعف بكثير عندما تلاحظ من المحور y عن تلك الشدة التي تلاحظ من المحور Z. ويقال عن شريط رامن المصاحب لذلك أنه مستقطب. شريط منع الاستقطاب يظهر تشتتاً واضحاً على طول المحاور X، Y، Z وينتج عن الذبذبات غير المتماثلة كلياً. إذا تم تسجيل طيف رامن لمادة على طول المحور الموازي للمجال الكهربائي الساقط (المحور Z في شكل 17 مثلاً) وأيضاً في اتجاه المحور العمودي على المجال الساقط (المحور Y في شكل 17) يلاحظ أن أشربة معينة تكون ضعيفة جداً عند المشاهدة العمودية ويقال عن هذه الأشربة أنها مستقطبة، وتكون نسبة عدم الاستقطاب $I_{\perp} / I_{\parallel}(\rho)$ للأشربة المستقطبة صغيرة وهذه النسبة تساوى تقريباً 0.75 لأشربة منع الاستقطاب.

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

- 1- الاستقطابية وسيلة لتحديد التماثل للذبذبات التي تعطى ملامح طيفية ملحوظة، وهذا لا يوجد له مثيل فى طيف تحت الحمراء بتحويل فورير، وتساعد قياسات الاستقطاب على تصنيف ملامح أطراف رامان.
- 2- يؤثر التوجيه الجزيئى غير العشوائى على الاستقطابات الملحوظة، لذلك فإن رامان يمكن أن يعطى معلومات عن هذا التوجيه Orientation. على سبيل المثال يمكن استنتاج التوجيه الجزيئى Partial Orientation لسلاسل البلمر فى الألياف الصناعية من أطراف رامان لأجل تحقيق ضبط صناعة الألياف بتعزيز أو تفادى توجيه معين. يوضح استقطاب التشتت من الجزيئات الممتزة على سطح التوجيه الجزيئى للممتز نسبة للسطح.
- 3- يمكن أن يستخدم الاستقطاب لتمييز توجيه الجزيئات الموجهة توجيهها معيناً من الجزيئات الموجهة عشوائياً.

2:3 مطيافية رامان المقواة Enhanced Raman Spectroscopy

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

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

1- مطيافية رامان المقواة بالرنين

Resonance Enhanced Raman Spectroscopy(RRS)

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

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

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

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

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

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

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

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

2- مطيافية رامان المقواة بالسطح

Surface - Enhanced Raman Spectroscopy(SERS)

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

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

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

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

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

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

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

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

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

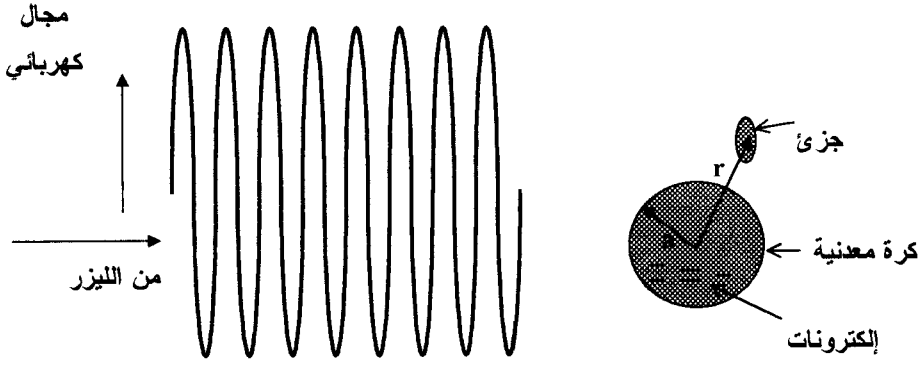
وتعزى التقوية الناتجة عن SERS إلى تأثيرين يطلق عليهما : تقوية المجال والتقوية الكيميائية. يكون تأثير تقوية المجال دائما الأضخم. وتحدث تقوية المجال عندما تتعرض الجسيمات المعدنية أو التخشينات على الأسطح المعدنية لضوء ليزر ذي طول موجي ملائم. إذا كان المعدن يمتلك خواص ضوئية مناسبة فإن المجال الكهربائي للضوء

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

التأثير الكيميائي:

الجزيئات ذات زوج الإلكترونات المفرد Lone Pair Electrons أو شحنات π - Electrons تظهر SERS. هذا التأثير قد اكتشف أولاً مع البيريدين Pyridine. فى التأثير الكيميائي تتكون رابطة بين الجزيئات المتمتزة والسطح تماماً مثل التي تتكون فى الجزيئات الحرة، فمثلاً فى حالة البيريدين يتفاعل جزيء البيريدين المتمتزة على سطح الفضة من خلال الزوج المفرد Lone Pair لذرة النيتروجين مكوناً رابطة تناسقية Coordinate Bond Ag-N. التأثير الكيميائي يحتاج مكان Site فى الجزيء (غالباً زوج مفرد Lone Pair)، ويحدث أيضاً عند أماكن Sites معينة على السطح. المركبات الأخرى التي تحتوى على الأكسجين أو النيتروجين مثل: الأمين العطري Aromatic Amines أو الفينول Phenols تكون نشطة بشدة SERS. ويمكن ملاحظة هذا التأثير أيضاً فى بعض المركبات مثل: حمض الكربوكسيلك. والتأثير الكيميائي يحدث

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

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

تحتاج هذه التجربة إلى المواد الكيميائية التالية:

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

خطوات العمل :

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

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

3:3 معايرة الجهاز Instrument Calibration

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

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

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

المعايرة الداخلية:

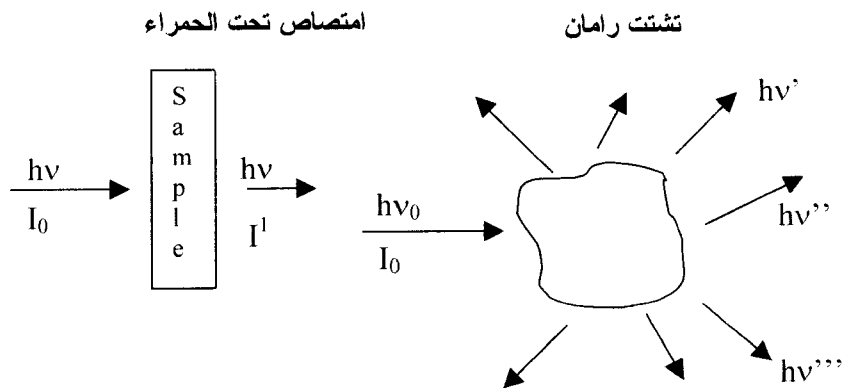
يمكن استخدام معايير داخلية Internal Standards للحصول على دقة في التردد في مدى واحد سم⁻¹. وهذه المعايير الداخلية يمكن أن تكون تردد أشرطة المذيبات أو تردد مواد خارجية مضافة إلى المادة المراد تسجيل طيفها بحيث لا تتفاعل معها، ويقارن بعدئذ بتردد المادة المراد قياس طيفها مع تردد المادة المضافة، وفي حالة الرغبة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

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

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

4:3 مقارنة مطيافية رامان بمطيافية تحت الحمراء الوسطى والقريبة

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



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

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

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

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

أهم مميزات FTIR هي:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

أهم المميزات التي تنفرد بها مطيافية رامان هي:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

8 - أحدث وأهم ميزة لمطيافية رامان هى مطيافية رامان المقواة بالسطح

Surface - Enhanced Raman Spectroscopy (SERS)

أهم عيوب FTRaman هي:

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