

تطور مطيافية رامان وتطبيقاتها

عبد الحميد زغداوي¹، عبد الغني محمودي²، فهيمة عبد اللطيف²، خليل قليفت²

¹أستاذ متقاعد، قسم الكيمياء، المدرسة العليا للأساتذة، القبة

²أستاذة بقسم الكيمياء، المدرسة العليا للأساتذة، القبة

zeghdaouiens@hotmail.fr

abdelghani.mahmoudi@g.ens-kouba.dz

fahima.abdellatif@g.ens-kouba.dz

khalil.guelifet@g.ens-kouba.dz

1. نشأة مطيافية رامان وتطورها

تطورت مطيافية رامان بسرعة قبل الحرب العالمية الثانية، حيث أصبحت في منتصف العشرينيات من القرن الماضي طريقة رئيسية لتحليل المواد غير القابلة للتقطير. وكانت أبحاثاً بين 1880 و1910 قد بينت أن للجزيئات طابعا اهتزازيا خاصا، عاليا ومعقدًا. في بادئ الأمر كانت هذه الاهتزازات المختلفة تُقاس عبر تسجيل طيف الأشعة تحت الحمراء IR؛ حيث لوحظ أن بعض المجموعات الكيميائية داخل أي جزيء، تهتز بتوترات حزم ضيقة خاصة. وتنحصر توترات هذه الاهتزازات بين 210 و 1410 هرتز (50–4000 سم⁻¹). كما اتضح أن هذه الأخيرة تسبب تذبذبا في عزم ثنائي القطب.

في سنة 1923، بين الفيزيائي النمساوي سميكال Smekal أن الجزيئات تستطيع أن تبعثر الضوء. وافترض أيضا أن قطبية الجزيئات غالبا ما تتغير كاهتزازات خاصة على توافق، مما يؤدي إلى الانزياح في التوتر بين الشعاع الوارد والشعاع المتبعثر، وهي خاصية مميزة لاهتزاز الجزيئات. قام الفيزيائي الهندي رامان Râman بإظهار وإثبات ذلك، وقد وصل للنتيجة ذاتها الفيزيائي الروسي مندلشتام Mandelstam. وبذلك وُلدت مطيافية رامان.

طُوّرت أبحاث رامان في كل من الهند وفرنسا وألمانيا وروسيا. وتسارع تناول الكثير من الكتب لموضوع أطيف رامان بسبب أهميتها التجريبية، حتى أصبحت أغلب المخابر في ذلك الوقت مزودة بأجهزة بسيطة لتسجيل أطيف رامان. وقد استعمل مصباح بخار الزئبق كمصدر للأشعة رامان، وكانت الأطيف تُسجل على ألواح فوتوغرافية.

في سنة 1939، قام رامان بدراسة الخصائص الاهتزازية للمركبات، وقد قام بتحليل عدد كبير من السوائل وبعض الغازات، وكذلك البوليمرات والبلورات. بعد الحرب العالمية الثانية أصبحت كواشف المطيافية تحت الحمراء متوفرة، واقتربت بالإلكترونيك، مما طور إمكانية الحصول على طيف الأشعة تحت الحمراء بشكل آلي. في حين كانت مطيافية رامان تحتاج إلى مهارة وإلى استعمال غرفة سوداء لتسهيل تطوير الألواح السبيكتروغرافية الناتجة.

زادت تجارب رامان، من الناحية النظرية، من طلب علماء الكروماتوغرافيا عليها، وذلك باستعمال الزجاج الشفاف والليزر المرئي لضوء رامان المتشتت. وأصبح من السهل نسبيا بناء خلايا لدراسة العينات تحت شروط مختلفة، سواء كانت صلبة أو سائلة أو غازية، وتحت درجة حرارة عالية أو منخفضة، وتحت ضغط عالٍ أو منخفض؛ على عكس ما تحتاج إليه مطيافية IR، التي تستعمل تصاميم خاصة للخلايا تكون على شكل نوافذ تنقل الشعاع IR. كما أن العديد من التفاعلات الكيميائية التي تدخل في الفعل المطيافي، تحدث في محاليل مائية، مما يسبب مشكلا مهماً في مطيافية IR، نتيجة عدم شفافية الماء للشعاع IR. في المقابل فإن الماء ضعيف المرئية في طيف رامان، وشفافيته للضوء المرئي جعلته محلا مثاليا لدراسات رامان. من جهة أخرى، لتسجيل طيف امتصاص IR، يجب

تحضير العينة بشكل قرص رقيق متجانس، الأمر الذي قد يؤثر على بنية العينة، في حين أن مطيافية رامان لا تحتاج لهذا النوع الخاص من تحضير العينة.

في أوائل سنة 1960، توصل الباحثون إلى اختراع أجهزة لقياس طيف رامان مثل جهاز Hilger-E R Watts. غير أن هذه الأجهزة كانت غالية الثمن مقارنة بأجهزة IR، الأمر الذي جعل أغلب المخابر مزودة بأجهزة IR دون الأخرى. ونتيجة لذلك بيع أقل من 100 جهاز من أجهزة رامان.

في منتصف عام 1960، طُوِّر الليزر المرئي واعتمِد كمصدر مثالي للأشعة في تجارب رامان، غير أن ليزر مطيافية رامان كان غالي الثمن. فالعينات النقية والشفافة والقليلة التلون بسيطة الدراسة، لذلك فالبحث فيها اقتصادي نسبياً، غير أن العينات التي تتلون وتتفلور تسبب مشكلاً حقيقياً، وفي أغلب الحالات تضيق العديد من الساعات في العمل عليها دون الحصول على نتيجة مرضية. كما أن المركبات غير نقية، وأصناف واسعة من المركبات العضوية واللاعضوية النقية تتفلور وتمنع دراسة رامان. لذلك كان معدل نجاح أغلب التقارير المنجزة في المخابر منخفضاً (أقل من 20% من العينات تخضع لمطيافية رامان). حتى نحصل على أطياف ذات جودة عالية باستعمال مطيافية رامان، يجب أن تكون العينات المستعملة نقية، ورغم تنقيتها إلا أن وجود مشكل الفلورة والتلون حدّ من نفعيتها.

في السبعينات والثمانينات من القرن الماضي، ظهرت مطيافيات أخرى، مثل مطيافية الرنين المغناطيسي النووي RMN، ومطيافية الكتلة التي انضمت إلى مطيافية امتصاص IR. وأصبحت طرقاً أساسية في التحليل الكمي والكيفي. ولكن مع ذلك بقي من الواضح أن مطيافية الامتصاص IR فعالة في بعض المجالات، غير أنها ليست طريقة روتينية.

خلال الخمس عشرة سنة الماضية حلّت مطيافية انتقالات فورييه للأشعة تحت الحمراء FTIR محل طرق التشتت. وتعرض أغلب المصانع الآن أصنافاً عديدة من مقاييس التداخل interferometers لهذا النوع، والجودة الموجودة حالياً لم يُعمل بها قبل 15 عاماً. كما أن استعمال الأشعة المرئية في مطيافية رامان بقيت تصلح لعدد من الكيفيات، وحتى أنه هناك أجهزة حديثة لرامان استعملت أشعة الليزر وقرنت بالحاسوب، لكن يبقى مشكل الفلورة والتلون عائقاً.

في سنة 1964، بيّن شانترى Chantry وجيبي Gebbie وهيلسوم Hilsom أنه من الممكن تسجيل طيف رامان قرب مجال الأشعة تحت الحمراء، وذلك باستعمال مقياس ميكلسون للتداخل Michelson interferometer في إطار الحدود التجريبية المعروفة في ذلك الوقت. غير أن موضوع هذه الورقة لم يجلب الانتباه حتى 1986، حين نشر هيرشفلد Hirschfeld مقالة علمياً بيّن فيه أن استعمال الليزر ومقياس التداخل والكاشف وحاسوب متطور، يسمح بالحصول على نوعية جيدة من طيف FT-رامان. ظهرت بعدها العديد من المنشورات، عُرضت فيها النتائج التجريبية لمركبات تتميز بالفلورة، حيث أعطت أطياف رامان واضحة باستعمال أشعة الليزر المرئي.

إن استعمال قياس التداخل interferometry وانتقالات فورييه يسرّع عملية جمع المعطيات، واستعمال ضوء رامان يزيد في الفعالية. نشير أيضاً إلى أن FT-رامان وFTIR مكملين لبعضهما في تقنيات التحليل، حتى أنهما صارا يشتركان في نفس قياس التداخل، وتم دمجهما في جهاز واحد في أغلب الوسائل التجارية المعروضة حالياً. أخيراً، أصبحت مطيافية رامان تملأ الكثير من المكتبات بمجموعة كبيرة من أطياف المركبات، وتمكنت من حلّ عدد معتبر من مشاكل التحليل. وتجري حالياً في جامعة ساوثهامبتون Southampton مجموعة بحوث لتطوير تقنية FT-رامان لتصبح أداة تحليل روتيني.

2. خصائص مطيافية رامان

إن تفاعل شعاع كهرومغناطيسي مع المادة (ذرة أو جزيء عينة) يمكن أن يمتص الطاقة $h\nu$ ، إذا كانت طاقة الشعاع الساقط توافق فرق الطاقة بين مستويين الذرات أو الجزيئات بحيث $\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu$. ويعود الجزيء بسرعة إلى حالته المستقرة والتي توافق أقل طاقة وذلك بإصداره فوتوناً في اتجاه مغاير لاتجاه الضوء الوارد. يدعى تغير سير الشعاع بصورة عشوائية بالتشتت، ويعتمد على طول الموجة وحجم وشكل الدقائق المشتتة للشعاع. وللتشتت ثلاث حالات:

- التشتت بالضوء من دون تغير في التردد أو طول الموجة، ويدعى تشتت رايلي. وتكون فيه الدقائق أصغر من الطول الموجي؛
- تشتت تندل Tyndall للدقائق الكبيرة (البوليميرات)؛
- التشتت الذي يكون فيه تغير في التردد، ويطلق عليه تأثير رامان.

لقد بيّن الفيزيائي البريطاني رايلي Lord Rayleigh في سنة 1871، أن الشعاع الساقط على جسيمات صغيرة ذات عزم ثنائي قطب تهتز في نفس تردد الشعاع الوارد، ويعمل ثنائي القطب المهتز فيما بعد كمصدر إشعاع، بحيث تتوزع الطاقة المشعة في كل الاتجاهات وبنفس التردد، إلا أنها لا تكون منتظمة على كل الاتجاهات. كما أظهر أن شدة الضوء المنتشر مرتبطة مع طول الموجة وحجم الجسيمات المسؤولة عن التشتت. لهذا السبب تتبعثر الأشعة الزرقاء للشمس من قِبل جسيمات الجو ممّا يجعل لون السماء أزرقاً.

فسّر سميكال سنة 1923، تشكل خطوط إضافية بوجود زيادة أو نقصان في الطاقة الاهتزازية للجزيئات. بينما فسّرها رامان بمساعدة الفيزيائي الهندي كريشنان Krishnan تجريبياً، سنة 1928، بحزمة ضوئية صغيرة تشتتت عن طريق عينة من غاز أو سائل أو صلب، وهذه الأخيرة يمكن أن تزيد أو تنقص من طول الموجة (العدد الموجي). هذا ما يدعى بفعل رامان.

تعتمد مطيافية رامان على تحليل تردد الشعاع المنتشت عن النموذج. يهيج النموذج بواسطة شعاع أحادي اللون وذو شدة عالية، وذلك باستخدام مصدر شعاع، مثل الليزر الناتج عن مصباح يحوي بخار الزئبق يعمل على تشتيت قسم من الضوء، وأغلب الضوء المنتشت يكون خاضعاً لنظرية رايلي. وفي الوقت ذاته يمكن أن يحدث تشتت رامان أي يحدث تغيراً في تردد الشعاع. إن هذه الظاهرة ناتجة عن التفاعل الحاصل بين الفوتونات الساقطة ومستويات طاقة الاهتزاز للجزيء، وفي بعض الحالات مستويات طاقة الدوران للجزيء، حيث أن هذا التفاعل هو انتقال جزء من طاقة الفوتون إلى الجزيء أو العكس، وليس عملية امتصاص.

إن أغلب الخلايا المستخدمة في مطيافية رامان للمواد النقية والمقطرة والخالية من الشوائب، عبارة عن أنابيب شعيرية قطرها حوالي 3 ملم أو أقل، مصنوعة من الزجاج العادي ومصممة بحيث تعطي أطول مسار لشعاع الليزر خلال مروره فيها ليزداد بذلك الشعاع المنتشت. وتوضع المادة السائلة فيه ثم يوجه شعاع الليزر بحذر على حجم صغير من النموذج. يُجمع الشعاع المنتشت عن النموذج بواسطة مرآة مقعرة فتعكسه على عدسة، تركز هذه الأشعة في الشق الذي يسبق المونوكرومتر. أما المواد الصلبة، فإنها توضع بنفس الخلية. ولكي يكون طيفها جيداً تميل الخلية إلى الخلف باتجاه مصدر الليزر الساقط على النموذج، يمسح مسار عابراً رقيقاً باتجاه المونوكرومتر، ثم تجرى المقارنة بين طيفي الاثنين معاً.

يعتبر الماء مذيباً جيداً في مطيافية رامان لأنه يحتوي على ترددات فعالة قليلة جداً، بينما يكون رباعي كلور الميثان CCl_4 متماثل الذرات، غير فعال في المطيافية تحت الحمراء، على عكس ما هو عليه الأمر في مطيافية رامان. من هذا المنطلق يمكن أن تُستخدم مطيافية رامان لتحديد تماثل الجزيء؛ فالجزيء الذي يحدث فيه تغير في عزم استقطابه

الكهربائي نتيجة اهتزازه ونتيجة التغير في اتجاه العزم له، يكون فعالا في مطيافية تحت الحمراء أي يمتص الأشعة تحت الحمراء، والذي لا يتغير مركز تماثله ولا يحدث تغير في عزمه يكون فعالا في مطيافية رامان. أما عن الخلايا المصممة حديثا والمستعملة على وجه الخصوص في مطيافية تحويلات فورييه لرامان فيمكن تمييزها كما يلي:

- في حالة السوائل: عموما، لتسجيل الطيف من السوائل نستعمل خلايا زجاجية كروية من الفضة، وأحيانا يكون السطح الفضي أسودا.
 - في الحالة الصلبة: تستعمل خلايا ذات ثقب قطره 3 ملم، على شكل أسطوانة مجوفة من النحاس الأصفر والتي يدخل فيها بشكل دقيق قضيب من الحديد يُستعمل لضغط البودرة.
 - في الحالة الغازية: يُستعمل أنبوب زجاجي مطلي بطبقة رقيقة من الذهب.
- في ربيع سنة 1991، ظهرت للوجود خمس آلات وهي:

Perkin Elmer ; Nicolet ; Bruker ; Bomen ; Bio-Rad

لا زالت خصائصهم الدقيقة تتغير لإدخال آخر التطورات، كما أن لكل آلة نقاطا إيجابية ونقاطا سلبية قد تُعدّل أو تُغير. فالمطلوب من كل آلة هو إعطاء رسم فوتوغرافي أو رسم ضوئي جيد. نحاول إعطاء بعض التفاصيل عن الأنظمة المختلفة الموجودة، ونقتصر على الآلات الخمس المشهورة بجودتها العالية مع مختلف المنتجات الصناعية. نذكر الخصائص التالية:

- تستعمل كل الآلات ليزر yAG: Na^{+3} كمصدر؛
 - تعمل كلها من 150 سم⁻¹ إلى 3500 سم⁻¹ في انزياحات ستوكس، وبعضها تحت 150 سم⁻¹ في منطقة ضد ستوكس؛
 - كلها مزودة بحاسوب بطريقة تسمح برسم طيف IR وطيف رامان معا؛
 - كل الأجهزة مزودة بجهاز فصل، وطولها الموجي قريب من الطول الموجي لأشعة الليزر المستعملة؛
 - هناك فرق معتبر بين قدرة كل آلة على دراسة صنف عريض من العينات، فمثلا تستعمل المرآة المحورية فقط لدراسة عينات صغيرة الحجم.
- في فعل رامان يجب أن يكون الشعاع الوارد أحادي اللون عالي الشدة حتى يُلاحظ هذا الفعل بوضوح، لأن تشتت رامان ضعيف نوعا ما. هذه الخاصية جد مهمة في مطيافية رامان الدورانية لعينة غازية. يكمن مبدأ الطريقة المستعملة في تمرير شعاع أحادي اللون عبر العينة للتشتيت والكشف عن تبعثر رامان، وتتجمع هذه الأشعة مباشرة ثم تعبر إلى الكاشف. قبل اكتشاف الليزر، كانت الأشعة أحادية اللون عالية الشدة توضع كمصدر للإشعاع الذري. إذا لزم الأمر تعزل الأشعة المرئية وفوق البنفسجية القريبة بواسطة مصفاة ضوئية. أما المصدر الأكثر استعمالا فهو مصباح بخار الزئبق وأشعته الثلاثة الأكثر شدة. بالنسبة لمطيافية رامان، يُعدّ الليزر من مصادر الأشعة أحادية اللون المثالية وشدته جد عالية، وهو الأكثر استعمالا تطبيقيا، حيث يعوض بصورة كاملة مصادر الإشعاع الذري.

3. بعض التطبيقات

1. **المخدرات:** أعطت طرق رامان بعض الأطياف لمجموعة من المخدرات، مثل الهيروين ($C_{21}H_{25}NO_5$) والمورفين ($C_{17}H_{19}NO_3$) والكودين ($C_{18}H_{21}NO_3$)، عصابات سبها مجموعة الفينيل التي تغير في الشدة والتوتر، كما يحدث في المركبات المعقدة، وهي عكس طيف IR لنفس هذه المركبات. كما أن نتائج المورفين تساعد

الشرطة على فحص المواد المخدرة الأخرى. يظهر طيف رامان لمركب الأمفيتامين سولفات ($C_9H_{13}N, H_2SO_4$) النقي مقارنة مع مركبات أخرى مخلوطة مع السوربيتول ($C_6H_{14}O_6$)، مما يسمح بالكشف عن مركبات شبه قلبية بواسطة طيف رامان، والذي يمكن فصله بواسطة الطرق الكروماتوغرافية.

2. **المتفجرات:** تدرس مطيافية رامان على الخصوص مجموعة النيترو الموجودة في بنية المتفجرات، حيث تعطي عصابة بارزة وقوية في طيف رامان. رغم أن بعض المتفجرات تتلون وتتفلور تحت تأثير الأشعة مرئية، إلا أن دراسة الكثير منها أثبت نجاحها رغم مشكل التلون والفلورة. كما أنها تعطي شدات متشتتة، وتعطي نوعا ممتازا من الأطياف. غير أن هناك مشكلا يكمن في امتصاص أشعة الليزر للعينات شديدة التلون. أثبتت النتائج التجريبية أن مطيافية IR غير ملائمة لدراسة المتفجرات، في المقابل تعطي مطيافية رامان معطيات مفيدة، لأنه يمكن ضبط الليزر لتفادي مشكل الفلورة والتلون، كما يمكن ضبط درجة حرارة خلايا العينة. [7]

3. **المواد الصيدلانية:** تعطي مطيافية رامان أطيافا ممتازة لمركبات صيدلانية مثل طيف الإندوميثاسين وطيف مضاد الالتهاب. لذلك فهي تُستعمل لتحديد نقاوة الأدوية التجارية، حيث تسجل أطيافا جيدة عند تراكيز منخفضة من العينات. كما يمكن أن تتغير شدات المواد المختلفة في مطيافية رامان بـ 1:100، وهذا التغير غير معروف في مطيافية IR. ويمكن تحديد موقع الوظيفة باستعمال تركيز معين، وهو هدف النشاط الصيدلاني. كما أن عصابات اهتزاز بعض المجموعات عالية القطبية مثل CCl و OH و C=O تسيطر في مطيافية IR وتحتاج إلى تعريض الصور، خاصة عندما تكون هناك رابطة هيدروجينية تحجب قسما هاما في الطيف، وهذه المشاكل غير موجودة في مطيافية رامان. كما أنه من الواضح أن حقول القوى داخل الجزيء وخارجها تؤثر على طيف الاهتزاز ككل، لكن هذه الاهتزازات تظهر في مطيافية رامان أكثر منه في IR، وهي سهلة الاستغلال في المستقبل بشكل روتيني في التحاليل لمراقبة النوعية والإنتاج.

4. **البوليميرات:** أول أطياف رامان للبوليميرات وبوليأستراتان نشرها ساينر Signer وويلر Weiler سنة 1932، والتي تلخص استعمال مطيافية رامان الكلاسيكية في تحليل البوليميرات. تدرس مطيافية رامان على الخصوص البوليميرات العضوية، وذلك نظرا لحساسية التقنية لدراسات بنيات الجزيئات غير القطبية مثل C-C و C=C. غير أنه يمكن أن تعطي دراسات متشابهة في مركبات لا عضوية بعض المعلومات المفيدة. بعد اكتشاف الليزر أصبحت دراسات البوليميرات ممكنة باستعمال مطيافية رامان، وفي أواخر 1960 صارت تحاليل البوليميرات موضوعا خاصا. وفي عام 1971 تمكن كونيغ Koenig من الحصول على أطياف رامان لأكثر من 20 بوليمارا مختلفا. ومع استمرار تطور الليزر استمر تطور دراسة البوليميرات.

بقيت المخابر الصناعية فقيرة من أجهزة رامان وغنية بأجهزة IR بسبب مشكل الفلورة الذي يعيق دراسات رامان، وكذلك عدم نقاوة البوليميرات والتي تستخدم عادة مركبات تحدث الفلورة مثل مضادات الأكسدة. غير أن هناك تقنيات قادرة على التخلص من مشكل الفلورة كالأستخلاص، وإعادة البلورة، إلخ. والمشكل ذاته مع التلون الذي يمتص إثارات الليزر المرئي. لذلك بقيت مطيافية IR أحسن طريقة لدراسة البوليميرات. كما أن البوليميرات التي تحتوي مجموعات قطبية مثل C=O و Si-O تدرس بمطيافية IR بسبب قطبيتها التي تجعل عصابات رامان ضعيفة.

طرق رامان مفيدة في تحديد كمية متماكنات فينيل في المطاط الصناعي butadiene rubber (متعدد الفينيل) لأن استعمال الطريقة الرئيسية، وهي مطيافية الرنين المغناطيسي RMN، غير موثوقة في هذه الحالة، بينما استعمال طيف IR مع طيف رامان يعطي جودة عالية، كون الطريقتين مكملتين لبعضهما. كما تدرس لنا

مطيافية رامان توجيه البوليميرات وتسهل لنا التمييز بين ايزوتكتيك وسنديوتكتيك للبوليميرات المختلفة. كما أن توسيع عصابات رامان لشدات القمم المنخفضة يميز المواد التي لها إعاقة كيميائية منخفضة، مثل عينات atactic لمزيج head to head أو head to taile، وكذلك العديد من الأصناف الكيميائية التي لها توترات اهتزازية مختلفة.

5. **التطبيقات البيولوجية:** جاء في العديد من المقالات تطبيقات لمطيافية رامان باستعمال الليزر المرئي، والتي تحتوي على معلومات مفيدة كالبنية الثانوية والثالثية للجزيئات البيولوجية، مثل الأحماض الأمينية الأساسية والبروتينات والمتعدد ببتيدات والأحماض النووية والسكريات. يمكن دراسة كل هذه الأنواع بمطيافية رامان، غير أن عدم النقاوة، ووجود الكروموفورات في بعض منها، والتي تقود إلى الفلورة، يعرقل أحيانا التحليل، كما أن بعضها يتخرب عند التشعيع بطول موجة مرئية. تحصلت الباحثتان جورال Góral وزيتشي Zichy على نوعية ممتازة من أطيف رامان لكل من الأحماض النووية والمتعدد ببتيدات والسكريات. وجدت العديد من الدراسات الحديثة حدودا في استعمال الليزر منخفض القوة للتقليل من خسارة العينة، إلا أن دراسة عينات من أنسجة الأعضاء والنباتات واجهت مشكل الفلورة. كما أن الدراسات بمطيافية FT-رامان أو FTIR تستلزم شرطا طاقويا لإعطاء معلومات مفصلة عن مستويات الجزيئات والتغيرات التي تحدث في النسيج كتحديد المرض. إن استعمال مطيافية FT-رامان قرب مجال IR يمكن من تحديد المئات من المكونات المجهرية المختلفة في سطح النسيج.

6. **الأغشية:** بين ليفين Levin في العديد من المقالات محاسن ومضار استعمال مطيافية رامان على الدراسات البيولوجية والأغشية. فالكثير من الرغوات تخرب باستعمال الليزر وتعطي تبعثرا ضعيفا لرامان، كما تعاني مطيافية رامان من مشكل الفلورة في هذه الحالة أيضا، غير أنه يمكن التخلص بسهولة من هذا المشكل ومشكل التخرب باستعمال الأشعة قرب مجال IR. هناك مشكل صعب آخر وهو وجود الماء وبعض المنحلات فيه في كل الخلايا البيولوجية؛ وللأسف عند سقوط أشعة في صنف ستوكس لتبعثر رامان المثار باستعمال الليزر Na: YAG الذي يعمل عند 1064 نانومتر، فإن العينات تمتص أشعة رامان المبعثرة. يُضاف إلى ذلك مشكل ضبط الحرارة، فالدرجة الرئيسية تقلل من هذا الفعل، ويمكن باستعمال خيط ضوئي توزيع شعاع الليزر وجمع تبعثر رامان، كما أن استعمال أكسيد الديتريوم المحل في الماء يُسهّل هذا الفعل. لكن رغم كل هذا يبقى وجود الماء ومكونات الغشاء المختلفة وكذا انتقال المواد عبرها والتفاعلات التي تحدث فيها عوائق يُؤمل حلّها مستقبلا. كما تُستعمل مطيافية رامان في دراسة آليات مختلفة من بينها دراسة آلية تركيب dipalmitoylphosphatidylcholine، الذي هو نموذج لنظام الغشاء وعمليات التبادل مع antibiotics polyene، حيث تتطلب في الآلية معرفة مسامات بين الجزيئات. تتم دراسة هذه الأنظمة باستعمال رامان في مجال الإثارة المرئي 514.5 نانومتر، وذلك بسبب الفلورة.

7. **الأنسجة الحيوانية:** إن لمطيافية رامان تطبيقات في الكيمياء الحيوية والطعام. وللتخلص من مشكل الفلورة تستعمل أشعة الليزر قرب مجال IR، والتي طورها الباحث ني Nie واستعملها على العيون. درس ني عددا من عينات العيون لتحديد المركبات المختلفة ولمعرفة المرض (المواد الكيميائية الناتجة عن التفاعلات)، وتحديد وتمييز المكونات. بفضل ني أصبحت المكتبات غنية بأطياف العيون وما تحتويه من مركبات كالليبيدات وغيرها، والجليكاتين. كما استعمل الباحثون رافا Rava وباراجا Baraga وفيلد Feld مطيافية FT-رامان لدراسة الأمراض في جسم الإنسان كدراسة الأمراض الموجودة في الدم حيث تعطى معلومات مفصلة عنها، وكذلك لدراسة متعدد الببتيدات، وكذا دراسة الخشب والأنسجة النباتية والمواد الصيدلانية.

أظهرت مقالات اسبينوزا Espinosa أطياف الإيلبتيسين ellipticine في تواتر منخفض من FT-رامان، والإيلبتيسين مركبات ذات طبيعة نباتية من أشباه القلويات. والحصول على أطياف هذا المركب العالي التلويين محدد بسبب الفلورة، كما أن هذا المركب يدخل بين DNA، ويعطي عند التوترات الضعيفة، من 10 سم^{-1} إلى 400 سم^{-1} معلومات عن تشكل الرابطة الهيدروجينية بين DNA والإيلبتيسين. ولدراسة هذه المركبات يُستعمل مصدر الليزر ((514.5 nm) ArNa³⁺: YAG nm 1064)) ومصفاة، وفي هذه العملية نستطيع الحصول على إزاحات تحت 85 سم^{-1} . كما استعملت FT-رامان في تحديد النيوكلويدة والنيلكوزيدة التي عجزت مطيافية IR عنها. وقد استنتج اسبينوزا باستعمال FT-رامان وجود روابط خاصة بين DNA – الإيلبتيسين قرب 115 سم^{-1} ، وهي ناتجة عن تدخل الرابطة الهيدروجينية. كما استنتج وجود فعل متبادل بين الإيلبتيسين وDNA.

قامت كل من جورال وزيتشي بدراسة الأحماض النووية. كما استعملت مطيافية رامان في دراسة الأطعمة وتحديد السكريات وغيرها، واستعملت كذلك لتحديد السطوح اعتمادا على عزم ثنائي القطب والدوران والاهتزاز، وتحديد الزوايا بغرض تحديد الشكل البلوري الذي يعد مهما، خاصة في دراسة المحفز. واستخدمت مطيافية رامان كذلك في تحديد المركبات غير العضوية.

الخاتمة

كل الأجهزة المعروضة حاليا موجهة عادة إلى المطيافية تحت الحمراء، غير أن هذا التوجه تغير وأصبحت الأجهزة تتخصص إما في مطيافية IR أو في مطيافية رامان. لكن الحصول على جودة عالية يتطلب، في التحليل، دمج منحنى IR ورامان معا، كونها مكملتين لبعضهما. وهو ما جعل مصانع الأجهزة تحد من رواج منتجاتها لمدة تتراوح بين خمس وثمان سنوات، بغرض أن تحل محلها تصاميم قد تستغرق سنوات للوصول إليها. يستوجب دمج الجهازين دمج العديد من الميزات الواجب إدراجها عند الجمع بين IR ورامان. والمشكل الرئيسي في مطيافية رامان هو الحساسية، ما جعل العديد من المصانع تزود أجهزتها بمصفاة وكواشف خاصة.

سيكون الفرق الوحيد الحقيقي بين جودة هذه الآلات المعبر الضوئي والجذب التجاري، وكذلك الأشعة غير المسموح لها بالنفاذ قرب مجال IR، وسبب هذه الأخيرة جد معقد يدخل فيه كسر المواد للأشعة والمتعلقة بالسطوح الضوئية وكذلك جودة المادة. أما الميزات الواجب أخذها بعين الاعتبار فهي سهولة المراقبة وإهمال (التقليل) الفلورة، وإدخال مقياس التداخل، إلخ. كما نشير إلى أن جاذبية FTIR تكمن في حساسية الكواشف وثمنها المنخفض، إضافة إلى ذلك إمكانية العمل بها في درجة حرارة الغرفة، [7].

المراجع

- [1] حقي، وفاء، قدسي، يعي، المطيافية العضوية والاصطناع الكيماوي، ديوان المطبوعات الجامعية، 1992.
- [2] الصالح، محمد علي خليفة، الكيمياء التحليلية، مطبعة جامعة الملك سعود، 1994.
- [3] الصفار، أحمد، الطرق الآلية في التحليل الكيماوي، ديوان المطبوعات الجامعية، 1991.
- [4] وحاس، ر.، الكيمياء العامة، ترجمة صلاح يحيوي، ديوان المطبوعات الجامعية، 1981.
- [5] المجلة العربية للعلوم، الذرات، المبادئ الأساسية، الليزر. العدد 23. 1994.
- [6] Janin, J., Méthodes biophysiques pour l'étude des macromolécules, Hermann, 1985.
- [7] Hendra, P., Jones, C. & Warnes, G., Fourier Transform Raman Spectroscopy, Prentice Hall, 1991.

- [8] Hollas, J.M., Modern Spectroscopy, John Wiley, 1987.
[9] Hollas, J.M., Spectroscopic: Cours et exercices, Dunod, 1998.
[10] Rava R. P., Baraga J. J. & Feld M. S., Near infrared Fourier transform Raman spectroscopy of human artery, Spectrochimica Acta, Vol. 47A, 314, 1991.



الفيزيائي الهندي

تشاندرا سيخارا فينكاتا رامان (1880-1970) Chandrashekhara Venkata Raman