

جامعة السودان للعلوم والتكنولوجيا



كلية العلوم

قسم المختبرات العلمية - الفيزياء



مشروع تخرج لنيل درجة بكالوريوس الشرف بالمختبرات العلمية - فيزياء

بعنوان:

إستخدام أطياف رامان للتعرف على تلوث بعض زيوت الطعام

إعداد الطالبات/

- تبيان الصديق الطاهر
- سارة محمد مساعد
- سلمى عبدالله محمد
- يسرا على حسن

إشراف البروفسور/

مبارك درار عبدالله

سبتمبر 2016م



الآية

قال تعالى:

(اللَّهُ نُورُ السَّمَوَاتِ وَالْأَرْضِ مِثْلُ نُورِهِ كَمِشْكَاةٍ فِيهَا مِصْبَاحٌ الْمِصْبَاحُ فِي زُجَاجَةٍ الزُّجَاجَةُ كَأَنَّهَا كَوْكَبٌ دُرِّيٌّ يُوقَدُ مِنْ شَجَرَةٍ مُبَارَكَةٍ زَيْتُونَةٍ لَا شَرْقِيَّةٍ وَلَا غَرْبِيَّةٍ يَكَادُ زَيْتُهَا يُضِيءُ وَلَوْ لَمْ تَمْسَسْهُ نَارٌ نُورٌ عَلَى نُورٍ يَهْدِي اللَّهُ لِنُورِهِ مَنْ يَشَاءُ وَيَضْرِبُ اللَّهُ الْأَمْثَالَ لِلنَّاسِ وَاللَّهُ بِكُلِّ شَيْءٍ عَلِيمٌ (35))

صدق الله العظيم

سورة النور – الآية (35)

الإهداء

إلى أحب الخلق إلى الله

وأحبهم إلى قلوبنا

إلى قدوتنا ومعلم البشرية الأول

سيدنا محمد بن عبد الله صلى الله عليه وسلم .

إلى أمهاتنا وأبائنا الذين تعلمنا منهم صدق التوكل على الله والعزيمة والإخلاص في القول والعمل وصفاء النية في السر والعلانية ، نخط لكم هذا المجهود الشاكر في سبيل رضاكم وعمدنا بيدكم الدافئة التي زرعتنا في أرض الوطن وها نحن قد أثمرنا لأجلكم فألهمونا ..روح الصبر بطيبتكم وارزقونا ..رضائكم المديد عنا في كل لحظاتكم

فيكم كنا.. وبيكم أصبحنا .. وبيكم سنظل

إلى كل الزملاء من الطلبة والطالبات كلية العلوم - قسم المختبرات

العلمية - فيزياء.

شكر وتقدير

الحمد لله رب العالمين الحمد لله الذي بنعمته تتم الصالحات والسلام على
خير خلق الله سيدنا محمد بن عبد الله صلى الله عليه وسلم

أما بعد ...

الحمد لله الذي وفقنا لإنجاز هذه الدراسة ونتمنى من الله أن ينتفع بها كل
طالب علم في هذا المجال وتكون صدقة جارية لنا، ثم الشكر نجزله لجامعة
السودان للعلوم والتكنولوجيا - كلية العلوم - قسم المختبرات العلمية - فيزياء.

والشكر والتقدير للبروفيسور/مبارك درار عبد الله الذي تحمل معنا مشقة
الدراسة وصعوباتها.

ثم الشكر الجزيل والتقدير العميق للدكتور/ علي عبدالرحمن معروف ، و
الدكتور/عبدالسخي سليمان محمد .

كما نخص بالشكر لجنة المناقشة التي وافقت على مناقشة البحث وقدمت
توجيهاتها ، وكذلك نتقدم بخالص الشكر لكل من ساهم معنا برأيه وفكره من
أصدقائنا وزملائنا خلال فترة الدراسة فلمن منا كل الشكر والتقدير وجزائهم الله
عنا خير الجزاء.

والله الموفق...

المستخلص:

تعتبر صحة الإنسان من المواضيع المهمة في حياتنا المعاصرة خاصة بعد انتشار المواد الكيميائية الخطرة التي تدخل في تصنيع كثير من الأغذية ومن ضمنها الزيوت التي لاتكاد تخلو منها وجبة من الوجبات لذا أهتم هذا البحث بإيجاد طريقة فيزيائية سريعة للتعرف على الملوثات الكيميائية الموجودة في زيوت الطعام وتم استخدام منظومة مشابهة لأطياف رامن لإختبار زيت زهرة الشمس والفل السوداني وبذرة القطن وبين التحليل الطيفي بأطياف رامن سهولة التعرف على ملوثات الطعام .

قائمة المحتويات

الصفحة	الموضوع
I	البسمة
II	الآيه
III	الإهداء
IV	الشكر والتقدير
V	المستخلص
VI	قائمة المحتويات
VIII	قائمة الأشكال
الباب الأول: المقدمة	
1	المقدمة
2-1	(1.1) تاريخ أطياف امان
3	(1.2) مشكلة البحث
3	(1.3) الغرض من البحث
4	(1.4) محتوى البحث
الباب الثاني: الليزر	
5	(2.1) مقدمة
5	(2.2) الإنبعاث التلقائي Spontaneous Emission
7	(2.3) الإنبعاث المحفز Stimulated Emission
8	(2.4) الإمتصاص Absorption
9	(2.5) التضخيم
12	(2.6) أنواع الليزر Laser Types
14	(2.7) خصائص حزم أشعة الليزر: Pro pretis of Laser beams

الباب الثالث: أطياف رامان	
17	(3.1) مقدمة
17	(3.2) الأشعة الكهرومغناطيسية Electromagnetic Radiation
18	(3.3) منشأ الأطياف الجزيئية Origin of Molecular spectra
21	(3.4) طيف الجزيئات ثنائية الذرة Spectra of Diatomic molecules
27	(3.5) تأثير رامان: Raman Effect
28	(3.6) النظرية الكلاسيكية لتأثير رامان Classical Theory
30	(7.3) أنواع أطياف رامان
31	(3.8) شدة رامان Raman Intensities
33	(3.9) تشتت رامان الرنين Resonance Raman Scattering
35	(3.10) أطياف رامان التذبذبية Vibrational Raman spectroscopy
الباب الرابع معرفة ملوثات الزيوت باستخدام أطياف رامان	
38	(4.1) مقدمة
38	(4.2) العينات والاجهزة
40	(4.3) النتائج
42	(4.4) المناقشة والنتائج
43	(4.5) الخاتمة
44	المراجع

قائمة الأشكال

الصفحة	الشكل
6	الشكل (2.1) مخطط توضيحي
16	الشكل (2.2) سطوع سطح عند النقطة 0 المصدر موجات كهرومغناطيسية
19	الشكل (3.1) مستويات الطاقة
23	الشكل (3.2) استقطاب الجزئي بالمجال الكهربائي للضوء الساقط.
24	الشكل (3.3) رسم تخطيطي للوحدات الأساسية لمطياف امان المفرق طيف امان
25	الشكل (3.4) رسم تخطيطي للوحدات الأساسية لمطياف امان بتحويل فورير.
27	الشكل (3.5) انتقالات تشتت رايلي وتشتت امان وتشتت امان الرنين
28	الشكل (3.6) انتقالات الفلور
32	الشكل (4.1) مخطط توضيحي لمنظومة امان
33	الشكل (4.2) طيف امان لزيت الفول السوداني
33	الشكل (4.3) طيف امان لزيت بذرة القطن
41	الشكل (4.4) طيف امان لزيت زهرة الشمس
35	الشكل (4.5) الطيف المرجعي لبعض الزيوت

الباب الأول

المقدمة

(1.1) تاريخ أطياف رامان :

تأثير رامان، Raman Effect ، تنبأ به سمكال Smekal سنة 1923م، ولكن رمان Sir Chandrasckra Venvata Raman هو أول من لاحظ هذا التأثير سنة 1928م . استخدم رامان في تجاربه الأولى ضوء الشمس المركز والمرشحات Filters ، وأعتمد على عينيه في مشاهدة التغيرات التي تطرأ على ألوان الضوء المشتت.

فهما بعد سجل رامان أطياف عدة سوائل منها البنزين ورابع كلوريد الكربون مستخدماً مصباح زئبق وسبيكتروجداف Sepectrograph. استخدمت التجارب 600ml بزمن تعرض 24 ساعة للحصول على طيف يمكن قياسه.(1)

من المعروف أن تأثير رامان ضعيف بطبيعته وتمثل شدته 10^{-8} من شدة الاثارة الساقطة على العينة. استقرار وشدة المصدر كانتا من أهم العوامل التي عاقت مطافية رامان لعدة سنوات مقارنة بمطافية تحت الحمراء التي كان تطورها أسرع وبتكلفة أقل وفي عام 1952م حدث تحسن كبير في مطافيه رامان عند إدخال مصدر قوس ترنتو Toronto are source

وفي أوائل الستينات بدأت النهضة العلمية الحقيقية لمطافية رامان بعد اكتشاف ليزرات الموجة المستمرة التجارية Commerical Continous Ware Lears في المنطقة المرئية. وشعاع الليزر احادى الطول الموجى ومترابط (ذو حزمة ضوئية ضيقة) وشدته عالية ومستقرة.

مطياف رامان يلاحظ تشتت رامان الضعيف في وجود تشتت رايلي الاقوى بكثير ولذلك كان هناك حاجة ماسة لادخال مرشحات ذات كفاءة عالية في استبعاد تشتت رايلي التصميمات الجديدة لمرشحات المبنية على أساس البصريات الهولوجرافية او مرشحات العوازل المتطورة ،او الممصات شبه الموصلة Holographic optics Improved dielectrtic filter and semiconducting obsorbers تستطيع استبعاد تشتت رايلي بكفاءة عالية.

وتستخدم ايضاً مطيافية رامان لتحليل الجسيمات المجهرية وأول نتائج عملية لمطيافية رامان المجهرية سجلت عام 1974م، وتستخدم الالياف البصرية في قياسات رامان عن بعد، وهذه الالياف البصرية تساعد على قياس اطياف رامان للعينات التي لا يمكن قياسها داخل المطياف والتي تبعد عدة مئات من الامتار عن المطياف .فإن هذا البحث يهتم بالتعرف على طبيعة اطياف رامان .⁽¹⁾

(1.2) مشكلة البحث :

لا توجد دراسات وافية عن أطياف رامان وتطبيقاتها على مستوى المقررات وعلى مستوى البحوث

(1.3) الغرض من البحث:

الهدف من هذا البحث هو الغاء الضوء على تطبيقات أطياف رامان في مجال الصناعات الغذائية وبالتحديد في مجال صناعة الزيوت وجودتها .

(1.4) محتوى البحث :

يحتوى هذا البحث أربعة أبواب ،الباب الأول هو المقدمة والباب الثاني يختص بفيزياء الليزر والباب الثالث يهتم بأطياف رامان ،اما الباب الرابع فيهتم بالجانب العملي الخاص باستخدامأطياف رامان لفحص بعض انواع الزيوت .

الباب الثاني

الليزر

(2.1) مقدمة :

هذا الباب يتحدث عن فيزياء الليزر، ويشمل ذلك عملية الانبعاث التلقائي، الإنبعاث المحفز، التضخيم، الإمتصاص، وخواص الليزر.

وكلمة ليزر تعني تضخيم ضوء بالإنبعاث المحفز، وهي اختصار للجملة الانجليزية Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation ويتميز شعاع الليزر بخصائص متعددة تمكن من استخدامه في التطبيقات الصناعية، الطبية، والعسكرية.. الخ.

يتضمن عمل الليزر ثلاث ظواهر أساس تحدث عندما تتفاعل موجة كهرومغناطيسية مع المادة، وهي عملية الانبعاث التلقائي، المحفز، وعملية الامتصاص.

(2.2) الإنبعاث التلقائي:

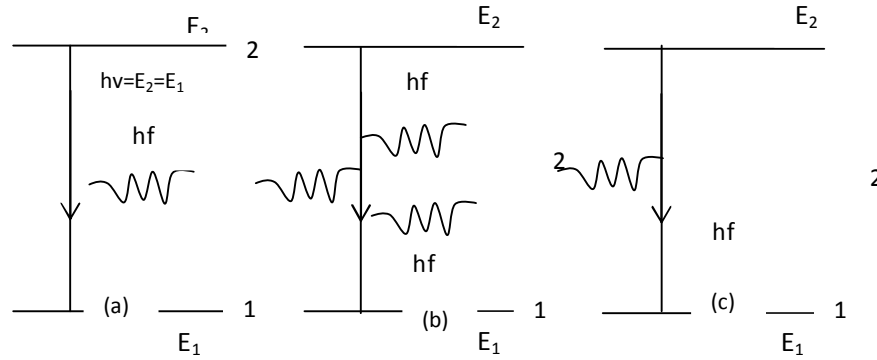
عند دراسة مستويين 1,2 من مستويات الطاقة لمادة معينة: E_1, E_2 حيث $E_1 < E_2$ ويمكن أن يكونا أي مستويين من مجموعة مستويات الطاقة غير المحدودة للمادة. ونختار المستوى (1) ليكون المستوى الأرضي ولنفرض أن ذرة (أو جزيئة) المادة موجودة ابتداء في المستوى (2) وبما أن $E_1 < E_2$ فالذرة سوف تميل للإتحلال الى المستوى (1) وتحرر طاقة قيمتها $E_2 - E_1$ ، وعندما تتبعث الطاقة المتحررة في شكل موجات كهرومغناطيسية يطلق على العملية بالإنبعاث التلقائي (أو الإشعاعي) ويتحدد تردد الموجة المشعة بعلاقة بلانك

$$F = (E_2 - E_1)/h \quad (2.1)$$

حيث h : ثابت بلانك ولهذا فالانبعاث التلقائي يميز بانبعاث فونون ذي طاقة $hf = E_2 - E_1$ وذلك عندما تتحل الذرة من المستوى (2) الى المستوى (1) لاحظ الشكل (2.1). ومما يجب ملاحظته أن الانبعاث الاشعاعي هو أحد الاحتمالين الناتجين من انحلال الذرة من المستوى (2) الى المستوى (1) ذلك أن الانحلال يمكن أن يحدث أيضاً بطريقة غير مشعة في هذه الحالة يتحدد فرق الطاقة $E_2 - E_1$ بأشكال أخرى غير الموجات الكهرومغناطيسية (فمثلا يمكن للطاقة ان تتحول الى طاقة حركية للجزيئات المجاورة).

يمكن ستوضيح احتمالية الانبعاث التلقائي بالطريقة الاتية: لنفرض انه عند اللحظة t هناك N_2 ذرة (لكل وحدة حجم) في المستوى (2). أن معدل انحلال هذه الذرات بالانبعاث التلقائي $sp \left(\frac{dN_2}{dt}\right)$ يتناسب بطبيعة الحال مع N_2 ولذلك:

$$\left(\frac{dN_2}{dt}\right) sp = - A N_2 \quad (2.2)$$



الشكل (2.1) مخطط توضيحي

للعمليات الثلاثة (a) الانبعاث التلقائي (b) الانبعاث المحفز (c) الامتصاص العامل A يطلق عملية احتمالية الانبعاث التلقائي أو معامل A لاينشتين Einstein A Coefficient لقد توصل اليه اينشتين من دراساته في الديناميكية الحرارية). أن الكمية $\tau_{sp} = I/A$ يطلق عليها فترة العمر للانبعاث التلقائي والقيمة العددية للمعامل A (وكذلك τ_{sp}) تعتمد على الانتقال المعين.⁽²⁾

(2.3) الإنبعاث المحفز Stimulated Emission:

في الشكل (2.1.b) لنفرض أن الذرة موجودة في المستوى (2) وسقطت على المادة موجة كهرومغناطيسية ذات تردد f المحدد بالمعادلة (2.1) (أي يساوى تردد الانبعاث التلقائي).

وبما أن تردد الموجة الساقطة يساوى التردد الاشعاعي من الذرة فهناك احتمالية معينة على أن الموجة الساقطة سوف تجبر الذرة للانتقال من المستوى (2) الى المستوى (1). في هذه الحالة فإن فرق الطاقة $E_2 - E_1$ تتحول الى موجة كهرومغناطيسية تضاف الى الموجة الساقطة وهذه هي ظاهرة الانبعاث المحفز. ومع ذلك فإن هناك اختلافاً اساساً بين عمليتي الانبعاث التلقائي والانبعاث المحفز ففي حالة الانبعاث التلقائي ليس هناك علاقة محددة بين طور الموجة المنبعثة من الذرة مع الموجة المنبعثة من ذرة أخرى يمكن أن تكون في اى اتجاه. أما في حالة الانبعاث المحفز، بما أن العملية مجبرة من قبل الموجة الساقطة، فالانبعاث من أي ذرة له نفس طور واتجاه الموجة الساقطة.⁽²⁾

في هذه الحالة ايضا يمكننا وصف عملية الانبعاث المحفز بالمعادلة الآتية:

$$\left(\frac{dN_2}{dt}\right)_{st} = -W_{21}N_2 \quad (2.3)$$

$\left(\frac{dN_2}{dt}\right)st$ تمثل معدل الانتقالات من المستوى (2) الى المستوى (1) التي تحدث نتيجة الإنبعاث

المحفز W_{21} تمثل احتمالية الانتقال المحفز ويقاس المعامل W_{21} بوحدة $(\text{Time})^{-1}$.

(2.4) الإمتصاص Absorption:

لنفرض أن الذرة موجودة في البداية في المستوى (1). فإذا كان هذا المستوى هو المستوى الأرضي للذرة فسوف تبقى الذرة في هذا المستوي مالم يؤثر فيها محفز خارجي. الآن نفرض أن موجة كهرومغناطيسية ترددها يتحدد بالمعادلة (2.1) سقطت على المادة. ففي هذه الحالة هنالك احتمالية معينة لانتقال الذرة الى المستوى (2) ان فرق الطاقة $E_2 - E_1$ اللازمة لهذا الانتقال تحصل عليها الذرة من الموجة الكهرومغناطيسية الساقطة وهذه تمثل عملية الامتصاص. ⁽²⁾ وبطريقة مماثلة لتعريف W_{21} في المعادلة (2.3) يمكن أن نعرف معدل الامتصاص W_{12} بالمعادلة .

$$\frac{dN_1}{dt} = -W_{12}N_1 \quad (2.4)$$

حيث:

N_1 هو عدد الذرات (في وحدة الحجم) الموجودة في زمن معين في المستوى (1).

(2.5) التضخيم :

إذا سقط ضوء شدته I_0 على الوسط فإن شدته في الوسط تزيد الى I عند المسافة Z داخل الوسط كما

هو موضح بالآتي :

$$I = I_0 e^{BZ} \quad (2.5)$$

حيث أن B = معامل التضخيم

إذا كان هنالك ضوء يحتوي على كثافة اشعاعية P ساقطاً على وسط معدل الكتروناته المغادرة مستوى

الطاقة الأول يعطي $B_{21}N_1$ بينما معدل الاكترونات القادمة من المستوى E_2 الى مستوى الطاقة E_1

بواسطة الانبعاث المستحث الذاتي يعطي $A_{21}N_2, B_{21}N_2$ يعطي على التوالي لذلك معدل تغير

الالكترونون في المستوى الأول يعطي بالمعادلة .

$$\frac{dN_1}{dt} = (-B_{12}N_1 + B_{21}N_2) + P + A_{21}N_2 \quad (2.6)$$

كذلك معدل التغير للالكترونون في المستوى الثاني E_2 يعطي بالآتي:

$$\frac{dN_2}{dt} = (B_{12}N_1 - B_{21}N_2)P - A_{21}N_1 \quad (2.7)$$

عند الاتزان يكون عدد الذرات N_2 في مستوى لطاقة الثاني ثابت لذلك فإن معدل التغير لـ N_2

$$\frac{dN_2}{dt} = 0$$
 يتلشى اى ان :

المعادلة (2.7) تصبح: $(B_{12}N_1 - B_{21}N_2)P - A_{21}N_1 = 0$

إذا كان $B_{12} = B_{21} = B$ فإن:

من ناحية أخرى معدل انتقال الإلكترون :

من المستوى الثاني E_2 يساوي معدل انبعاث الفوتون:

خلال المساحة A

$$-\frac{dN_2}{dt} A \Delta Z = \frac{\Delta I}{hf} A \quad (2.8)$$

بالرجوع الى (2.8) واهمال عملية الانعكاس الذاتي نتحصل على المعادلة

لكن:

إذن:-

$$(B_{12}N_1 - B_{21}N_2) \frac{IA \Delta Z}{c} = \frac{\Delta I}{hf} A \quad (2.9)$$

باعتبار أن $B = B_{21} = B_{12}$:

$$\frac{\Delta I}{\Delta z} = \frac{dI}{dz} = B(N_2 - N_1) \frac{hfI}{c} \quad (2.10)$$

أيضاً:

$$\int \frac{dI}{I} = B(N_2 - N_1) \frac{hf}{c} \int dz \quad (2.11)$$

$$I = I_0 e^{B(N_2 - N_1) \frac{hf}{c} z} \quad (2.12)$$

لمقارنة المعادلة (2.5) مع (2.12) يمكن إيجاد معامل التضخيم B الذي يعطي بالعلاقة.

$$B = B(N_2 - N_1) \frac{hf}{c} \quad (2.13)$$

استناداً على المعادلة (2.13) فإن I تزيد عن دخول الاشعاع اكثر داخل الوسط عندما

$$N_2 > N_1 \quad (2.14)$$

الذي يعني أن سكان N_2 في المستوى الأعلى E_2 سيصبح أكثر من عدد سكان N_1 للمستوى السفلى

E_1 هذا الشرط يسمى الانقلاب السكاني.

(2.6) أنواع الليزرات Laser Types

(2.6.1) ليزر الحالة الصلبة:

هو ليزر يكون فيه الوسط الفعال بلورة عازلة أو زجاج وهو أول ليزر أكتشف وعمل بنجاح في عام 1960م وهو ليزر الياقوت ومازال مستمراً منذ ذلك الحين، وهناك ليزر آخر من ليزرات الحالة الصلبة وهو ليزر النديميوم وهو الأكثر شيوعاً لنوع ليزر الحالة الصلبة في الوقت الحاضر.⁽³⁾

(2.6.2) ليزر الغاز :

عمل أول ليزر غاز بموجة مستمرة في كانون الأول في عام 1960م وبطول موجة 1.15 مايكرو ميتر وكان ليزر هيليوم - نيون حيث تصنف الأنواع المختلفة لليزر الغاز حسب تركيب الغاز المستخدم كوسط فعال ،مثلا ليزر الذرات المتعادلة وليزر الأيومان وليزر الجزئيات وحسب طريقة الضخ أو الإثارة مثلاً ليزر التفريغ الكهربائي والليزر الكيميائي وليزر الضخ البصري وليزر الضخ لحزمة الالكترونات.⁽³⁾

(2.6.3) ليزر السائل :

هو ليزر يكون فيه الوسط الفعال من محلول صبغة عضوية معينة في مذيب سائل معين مثل سائل أنيد الكحول أو ميثيل الكحول أو الماء ويدعى هذا النوع من ليزر السائل ليزر الصبغة ،كما أن هنالك كثيراً في المواد العضوية غير الصبغة تشكل محاليلها أوساط ليزر فعالة .

(2.6.4) الليزر الكيميائي:

هو الليزر الذي تتم فيه عملية التأهيل العكسي بواسطة التفاعل الكيميائي .

(2.6.5) الليزر شبه الموصل:

هو الليزر الذي يكون فيه عمل شبه الموصل كمادة فعالة للإنبعاث المحفز وكيفية توفير التأهيل العكسي لهذا النوع الذي يختلف في جوهر عمله عن المواد الفعالة لأنواع الليزات السالفة الذكر.

(2.6.6) ليزر الأشعة السينية:

هنالك مقترحات وتجارب حول الوسط الفعال وكذلك دراسات حول مبدأ عمل المرنان والمرايا المستخدمة في هذا المدى الصغير من طول الموجه. صدر حول البحوث الجارية في هذا الموضوع قبل تشغيل ليزر الأشعة السينية ضعيفة النفاذية من قبل إحدى مجاميع الابحاث في الولايات المتحدة الأمريكية حيث استخدمت فيه بلازما مادة السليسيوم (Se) كمادة فعالة .(البلازما غاز المادة المتأين في درجات الحرارة العالية).⁽³⁾

(2.7) خصائص حزم أشعة الليزر: Pro pretis of Laser beams :

يتميز شعاع الليزر بدرجة عالية من الخصائص الاتية :

1- أحادية اللون Monochromaticity

2- التشاكة Cohernce

3- الاتجاهية Directionality

(2.7.1) أحادية اللون Monochromaticity

إن هذه الخاصية ناشئة من تضخيم الموجات الكهرومغناطيسية ذات التردد f المحدد بالمعادلة (2.1) أو أن تكون المرأتين تكونان تجويفاً رناناً فالتذبذب يحدث فقط الترددات الرنينية لهذا التجويف. وهذا يؤدي الى كون عرض الخط Linwidth الليزري أضيق بكثير (ست رتب 10^6) من عرض الخط للانتقال $2 \rightarrow 1$ والملاحظ من الانعكاس التلقائي.

(2.7.2) التشاكة Coherence :

لأى موجه كهرومغناطيسية من الممكن ادخال المفهومين الاتيين للتشاكة هما التشاكة المكاني Spatial والتشاكة الزمان Temporal ، وهما يقدمان فقط وصفاً ضمن المرتبة الأولى First-order التشاكة الليزر.

(2.7.3) الاتجاهية Directionally :

أن خاصية الاتجاهية هي نتيجة مباشرة لكون أن المادة الفعالة موضوعة داخل تجويف رنان مثل التجويف المتكون من المرأتين المستويين المتوازيين وللحصول على مفهوم أدق لخصائص الاتجاهية لحزمة أشعة الليزر نجد من المناسب دراسة حالة أشعة ذات تشاكة مكاني تام وأشعة ذات تشاكة مكاني جزئي كلاً على حدتها.

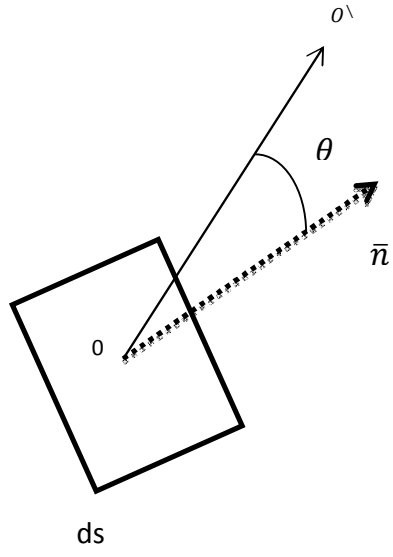
(2.7.4) السطوع Brightness :

يعرف سطوع مصدر الموجات الكهرومغناطيسية بأنه القدرة المنبعثة لكل وحدة مساحة من السطح لكل زاوية مجسمة، ولاكثر دقة تفرض أن dS تمثل وحدة مساحة من السطح عند النقطة O للمصدر شكل (2.2) ويمكن تمثيل القدرة المنبعثة من dS ضمن زاوية مجسمة $d\Omega$ حول الاتجاه 00 بالعلاقة

$$dp = \beta \cos\theta dS d\Omega$$

حيث: θ الزاوية بين 00 والعمود n على السطح والكمية β تعتمد على الاحداثيات القطبية polar θ و ϕ coordinates للإتجاه 00 وكذلك عند النقطة O .

ويطلق على β سطوع المصدر عند النقطة O بالاتجاه 00 في المعادلة (2.2) نجد أن العامل $\cos\theta$ يظهر في الحقيقة ان الكمية الفيزيائية المهمة هي مسقط dS على مستوى عمودي على الاتجاه 00 . وعندما تكون β لاتعتمد على θ و ϕ فيقال أن المصدر موحد الخواص Isotropic (مصدر لامبرت Lambert Source). وحتى الليزر اتذات القدرة المعتدلة (مثلا بصفه مليات واطات) يكون سطوعه عدة رتب أكثر من أسطح المصادر المألوفة وهذا يعود بالدرجة الأولى الى الخصائص الاتجاهية العالية لحزمه أشعة الليزر.



شكل (2.2) سطوع سطح عند النقطة O لمصدر موجات كهرومغناطيسية

الباب الثالث

أطياف رامان

(3.1) مقدمة:

نظراً لأهمية أطياف رامان فإن هذا البحث يهتم بالتعرف على طبيعة أطياف رامان، يوجد في الوقت الحاضر تصميمان مختلفات لمطياف رامان، أحد التصميمين يستخدم نظام التفرقة Dispersing system، ويطلق على المطياف (المطياف المفرق Dispersive Raman Spectrometer، والآخر يستخدم مقياس التداخل inter ferometer ويطلق عليه غير المفرق Non Dispersive Raman Spectrometer أو مطياف تحويل فوريير FT.Raman Spectrometer⁽¹⁾.

العمل الأساسي لكل منهما هو رسم شدة رامان (الفوتونات / ثانية) مقابل ازاحة رامان (بمقلوب السنتمتر).

(3.2) الأشعة الكهرومغناطيسية Electromagnetic Rdiation:

تتكون الأشعة الكهرومغناطيسية على التوالي حسب الطول الموجي من أشعة جاما، الأشعة السينية، الأشعة فوق البنفسجية، الضوء المرئي، الأشعة تحت الحمراء، الموجات الميكرونية، ثم موجات الراديو.

فسر ماكسويل طبيعة هذه الأشعة على أساس نظرية الديناميكا الكهرومغناطيسية لذلك أطلق عليها الأشعة الكهرومغناطيسية، هذه الأشعة طبقاً لنظرية ماكسويل عبارة عن مجال كهربائي وآخر مغناطيسي

يتعمد كل منهما على الآخر وعلى اتجاه انتشار الأشعة. تنتشر الأشعة على هيئة موجة جيبية ويرمز لمتجهي المجالين المغناطيسي والكهربي بالحرفين E, B على التوالي (1).

سرعة انتشار الأشعة في الفراغ ثابتة وتعرف بسرعة الضوء ويرمز لها بالرمز C وتساوى:

(3.3) منشأ الأطياف الجزيئية : Origin of Molecular spectra

تنشأ جميع الأطياف من الانتقال بين مستويات الطاقة. ينشأ الطيف الجزيئي نتيجة لتغير الطاقة الداخلية للجزيء عندما يمتص أو يبعث أشعة كهرومغناطيسية بكميات محددة ومنفصلة (فوتونات) ، طاقة كل منها E ويعبر عن التغير في الطاقة بالعلاقة:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = hf = hc/\lambda \quad (3.1)$$

حيث C = سرعة الأشعة الكهرومغناطيسية في نفس الوسط الذي يقاس فيه الطول الموجي ترتبط c, λ بتردد الأشعة الكهرومغناطيسية بالعلاقة $C = f\lambda$ وتعتمد قيم C, λ على طبيعة الوسط التي تقاس فيه سواء كان فراغاً أو هواء.

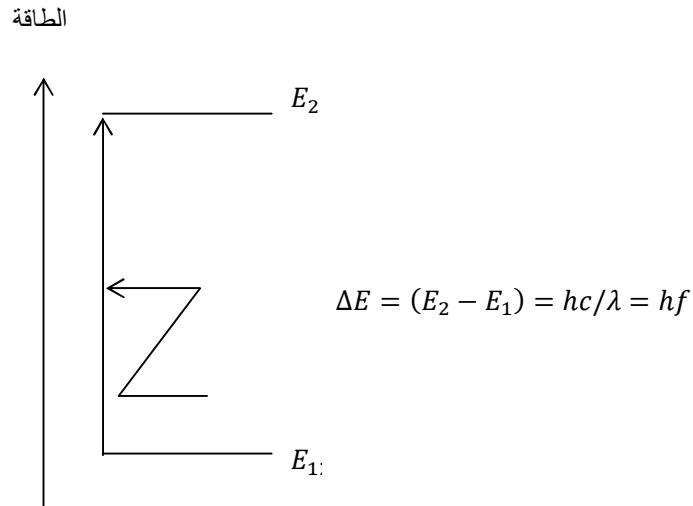
الفرق في الطاقة بين مستويين من مستويات الطاقة الجزيئية مقسوماً على ثابت بلانك يساوي عددياً تردد الأشعة. ويعبر عن هذه العلاقة بقانون بوهر (1).

$$\Delta E = E_2 - E_1 = hf \quad (3.2)$$

$$= hc/\lambda = hf \text{ جول}$$

إذا كان الجزيء عند مستوى الطاقة E_1 فيمكن إثارته إلى مستوى طاقة أعلى E_2 إذا امتص أشعة كهرومغناطيسية ترددها يساوي $\Delta E = h$.

يسمى الطيف الناتج عن هذا الانتقال طيف الإمتصاص. أما إذا انتقل الجزيء من مستوى الطاقة E_2 إلى مستوى طاقة أقل E_1 فإنه يبعث أشعة أحادية الطول الموجي ترددها $\Delta E/h$ ويسمى الطيف في هذه الحالة طيف الانبعاث.



شكل (3.1) مستويات الطاقة

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

$$E_m = E_e + E_v + E_r \quad (3.3)$$

حيث E_r الطاقة الدورانية

E_v الطاقة الاهتزازية أو التذبذبية.

E_e الطاقة الالكترونية

هذا بالإضافة الى طاقة الحركة الانتقالية للجزئ في الفراغ ومقدارها صغير جداً بالمقارنة بهذه

الطاقات لذلك تهمل قيمتها علماً بأن :

$$E_e \approx E_v 10^3 \approx E_r 10^6 \quad (3.4)$$

عندما يتعرض الجزئي للأشعة الكهرومغناطيسية وتنتقل طاقتها إليه أي عندما يمتص الجزئ الطاقة

الإشعاعية فإن طاقاته السابقة تتغير حسب العلاقة:

$$E = hf \quad (3.5)$$

وحيث أن مستويات الطاقة الدورانية قريبة من بعضها نسبياً فإن الانتقال بين هذه المستويات يحدث عند الترددات المنخفضة (من 10 cm^{-1} الى 10^2 cm^{-1}). يقع هذا المدى في منطقه الموجات الميكرونية ومنطقة الأشعة تحت الحمراء البعيدة. تنتسج المسافة بينمستويات الطاقة التذبذبية عنها في حالة مستويات الطاقة الدورانية لذلك يحتاج الانتقال بين مستويات طاقة أكبر أي ترددات أعلى من $(10^2 \text{ cm}^{-1}$ الى $10^4 \text{ cm}^{-1})$ وهي منطقة الأشعة تحت الحمراء. المسافات بين مستويات الطاقة الالكترونية أكبر من المسافات بين مستويات الطاقة الاهتزازية، وهذا يستلزم طاقة أكبر للانتقال في المدى من 10^4 cm^{-1} الى 10^5 cm^{-1} حيث الطيف المرئي وفوق البنفسجي. أي أن الأطياف

الدورانية والتذبذبية والالكترونية تظهر على التوالي في مناطق الموجات الميكرونية والأشعة تحت الحمراء البعيدة - الأشعة تحت الحمراء - الضوء المرئي وفوق البنفسجي.

يلاحظ أنه اذا امتص الجزيء أشعة فوق بنفسجية أو مرئية فإن ذلك يغير من طاقاته الالكترونية والتذبذبية والدورانية، اما اذا امتص أشعة تحت الحمراء فذلك يغير من طاقاته التذبذبية والدورانية وفي حالة امتصاص للأشعة تحت الحمراء البعيدة أو موجات ميكرونية فلا تتغير الا طاقته الدورانية فقط.⁽¹⁾

(3.4) طيف الجزيئات ثنائية الذرة Spectra of Diatomic molecules

تتحرك كل ذرة من ذرات الجزيئات ثنائية الذرة قريباً أو بعداً عن الأخرى في حركة توافقية بسيطة، وتكون الازاحة عن موضع الاتزان دالة جيبيية للزمن، يمكن اختزال حركة الذرتين الى حركة توافقية لجسيم واحد حول موضع اتزان وهذا هو نموذج الحركة التوافقية للبندول البسيط.⁽¹⁾

(3.5) تأثير رامان: Raman Effect

يمكن وصف تأثير رامان بطريقة بسيطة على أنه تشتت غير المرن للضوء الساقط على المادة. عندما يتفاعل فوتون من الضوء المرئي ذو طاقة صغيرة جداً، الى درجة أنه لا يستطيع اثاره انتقال الكتروني مع الجزيء فإنه يتشتت بأحدى الطرق التالية:

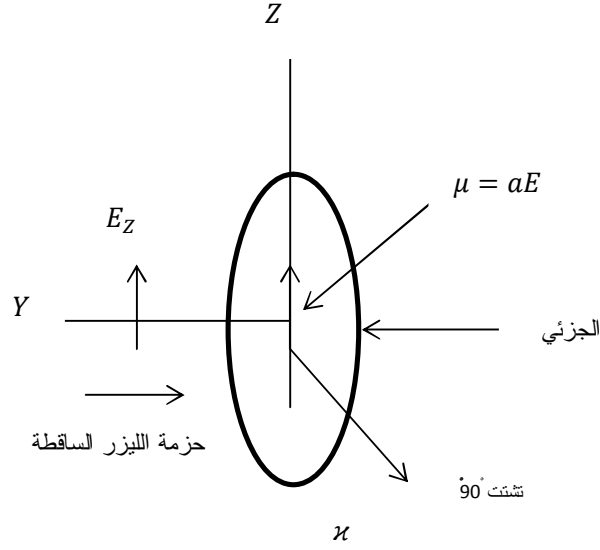
يمكن أن يتشتت مرناً ويحتفظ بطاقته التي سقط بها على الجزيء وهذا هو تشتت رايلي Rayleigh Scattering أو أنه يعاني تشتتاً غير مرناً وفي هذه الحالة إما أن يعطي الجزيء جزءاً من طاقته أو يكتسب جزءاً من طاقة الجزيء. والفوتون الذي يعاني فقداً في طاقته يعطي تشتت ستوكس Stokes Scattering أما ذلك الفوتون الذي يكتسب طاقة من الجزيء يعطي تشتت ستوكس المضاد Ant stokes

scattering وتظهر الطاقة التي يكتسبها الجزيء في تشتت ستوكس كطاقة تذبذبية .وعندما يمتلك الجزيء طاقة زائدة عن طاقة الحالة الأرضية(عند حالة تذبذبية مثارة) فإن هذه الطاقة هي التي تفقد إلى فوتونات تشتت ستوكس المضاد.(1)

(3.6) النظرية الكلاسيكية لتأثير رامان Classical Theory :

النظرية الكلاسيكية لتأثير رامان تعتبر الجزيء المشتمل للضوء عبارة عن تجمع من الذرات يتحرك حركة اهتزازية توافقية بسيطة.

عندما يوضع الجزيء في مجال كهربائي كما في الشكل(3.2) تحدث إزاحة للإلكترونات بالنسبة لنواياتها (تنجذب النوى باتجاه القطب السالب وتتجذب الإلكترونات باتجاه القطب الموجب)،وينتج عن ذلك عدم ثنائي قطب كهربائي مستحث.(1)



شكل (3.2) استقطاب الجزئي بالمجال الكهربائي للضوء الساقط.

في حالة المجالات الصغيرة يتناسب عزم ثنائي القطب المستحث μ_i مع شدة المجال E .

$$\mu_i = \alpha E \quad (3.6)$$

حيث α هي ثابت التناسب ويطلق عليها استقطابية الجزئي *Polarizability* والاستقطابية هي مقياس لتأثير المجال الكهربائي في إحداث إضطرابات *Distortion* في السحابة الالكترونية وينشأ عن المجال الكهربائي المتغير عزم ثنائي قطب يتذبذب بنفس التردد.

وتتغير شدة المجال الكهربائي للموجات الكهرومغناطيسية (حزمة ليزر) مع الزمن t كما في المعادلة التالية:

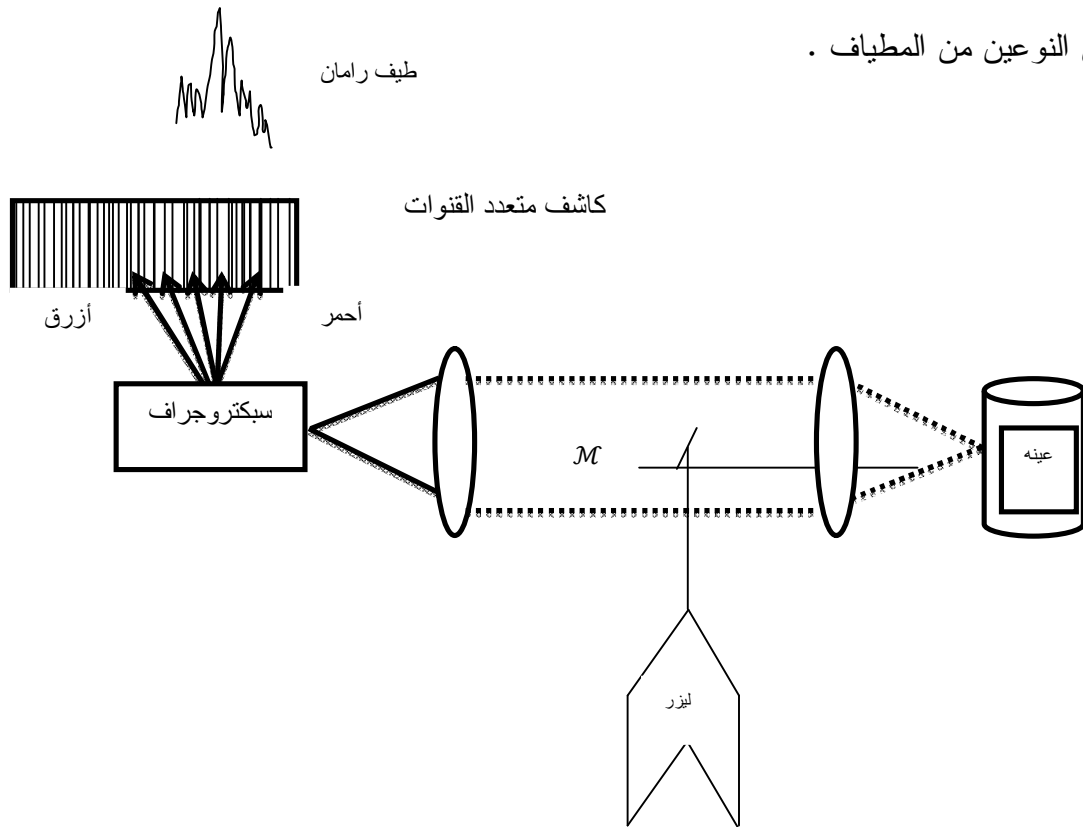
$$E = E_0 \cos 2\pi t f_0 \quad (3.7)$$

حيث E_0 شدة المجال عند موضع الإتران (سعة الذبذبة) $f_0 \cdot s$ تساوى تردد الأشعة (شعاع الليزر). أى أن الأشعة الكهرومغناطيسية سوف تحدث في الجزئ ثنائي قطب مستحث متذبذب تردده f_0 وثنائي القطب المستحث سوف يبعث أو يشتمت أشعة بتردد f_0 وهذا ما يطلق عليه تشتت رايلي Rayleigh scattering.

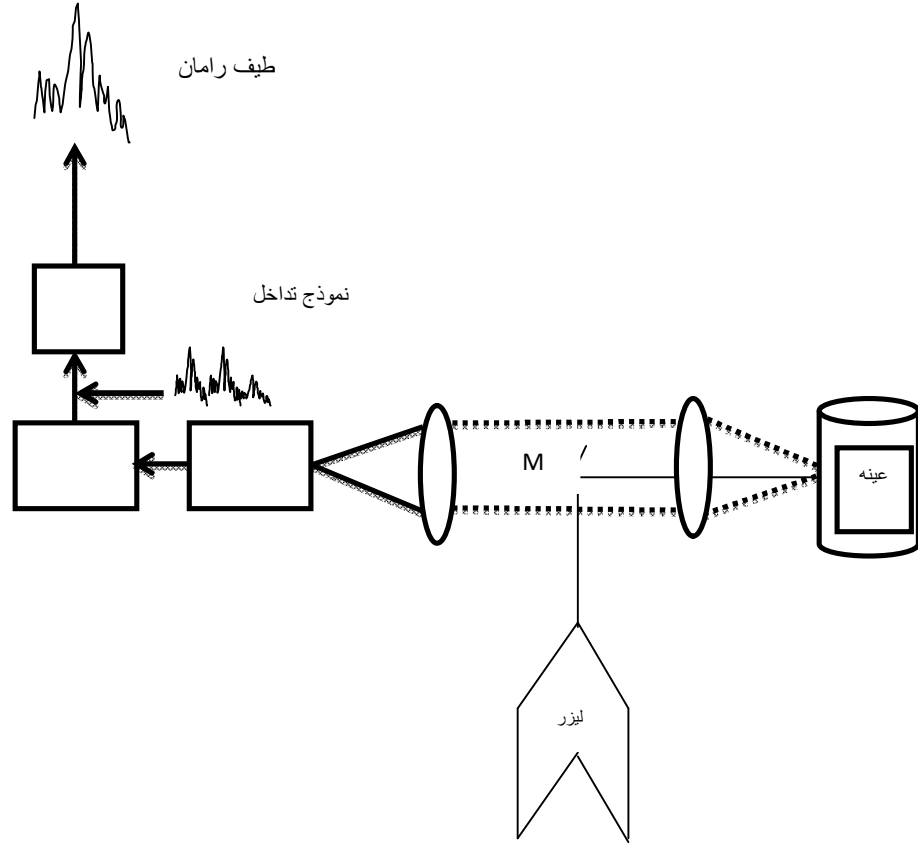
(7.3) أنواع أطياف رامان :

حتى عام 1986م كان المطياف المفرق هو المعروف والمستخدم في قياسات رامان ومنذ ذلك الوقت وبعد أن أصبح الطول الموجي لليزر أطول من $1.0 \mu m$ أو حوالي $1000 nm$ بدأ استخدام مطياف رامان بتحويل فوريد كبديل لمطياف المفرق. والجدير بالذكر أن كلا من المطيافين مصمم على أساس استخدام الميكروسكوب (المجهر) والاليف البصرية كما أن انماط العينات والملحقات الخاصة بها تصلح للقياسات

في كل من النوعين من المطياف .



شكل (3.3) رسم تخطيطي للوحدات الأساسية لمطياف رامان المفرق



شكل (3.4) رسم تخطيطي للوحدات الأساسية لمطياف رامان بتحويل فورير.

(3.8) شدة رامان :

يمكن استخدام نظرية الاستقطاب لبلازك Placzek Polari ability لحساب شدة رامان. يعبر عن شدة الكلية لشريط ستوكس رامان ذي تردد الإزاحة f والمشتت على زاوية مجسمة 4π بواسطة جزئي موجه عشوائياً والمثار بالأشعة الكهرومغناطيسية من المستوى الابتدائي m الى المستوى النهائي n بالعلاقة الآتية :

$$I_{mn} = constant \times I_0 ((f_0 - f)^4 \sum ij (\alpha ij mn)^2) (3.8)$$

حيث I_0 هي الشدة الساقطة و $ij \propto$ تمثل مكونات ممتد الاستقطابية *Polari ability* لمصاحب

للانتقال $m-n$ ، ويمكن تمديد مكونات $ij \propto$ كدالة للإحداثي التذبذبي (Q_{mn}) في متسلسلة تايلور Taylor Series كما يلي :

$$[\alpha_{ij}]_{mn} = \alpha_0 \int \gamma_m \gamma_n dt + \delta\alpha / \delta Q_{mn} \int \gamma^* Q_{mn} \gamma_n dt \quad (3.9)$$

والحد الأول يمثل تشتت رايلي والثاني يمثل رامان. إذا أضفنا الحد الثاني المعادلة (3.7.1) نحصل على الصيغة التالية للشدة الناتجة عن عدد N من الجزيئات :

$$I_{mn} = constant \times hI_0 N \left((f_0 - f)^4 / \mu f (1 - e^{-\frac{hf}{kT}}) \right) \sum ij (\delta\alpha_{ij} / \delta Q)^2 \quad (3.10)$$

إذا أجرينا التجميع Σ على ij وباستخدام المعادلتين :

مع احلال الثابت K محل جميع الثوابت نحصل على :

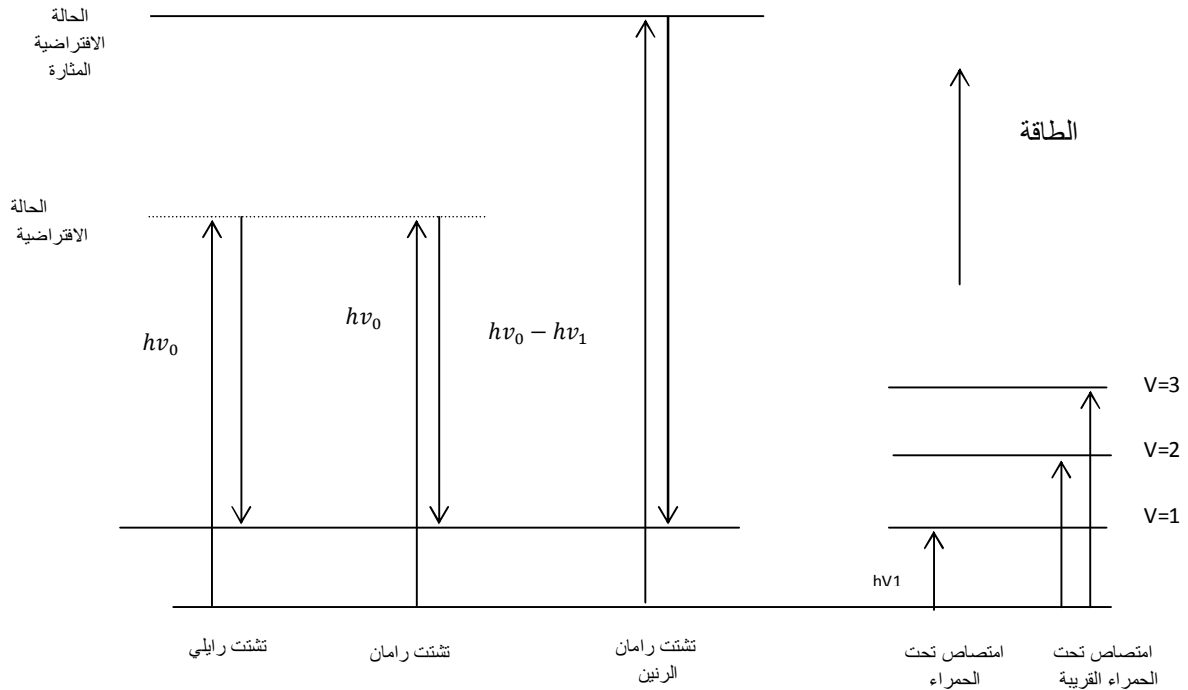
$$I_{mn} = kI_0 N (f_0 - f)^4 / \left(\mu f \left(1 - e^{-\frac{hf}{kt}} \right) \times (45\alpha^2 + 7\gamma^2) \right) \quad (3.11)$$

حيث μ هي الكتلة المختزلة للمتذبذب.

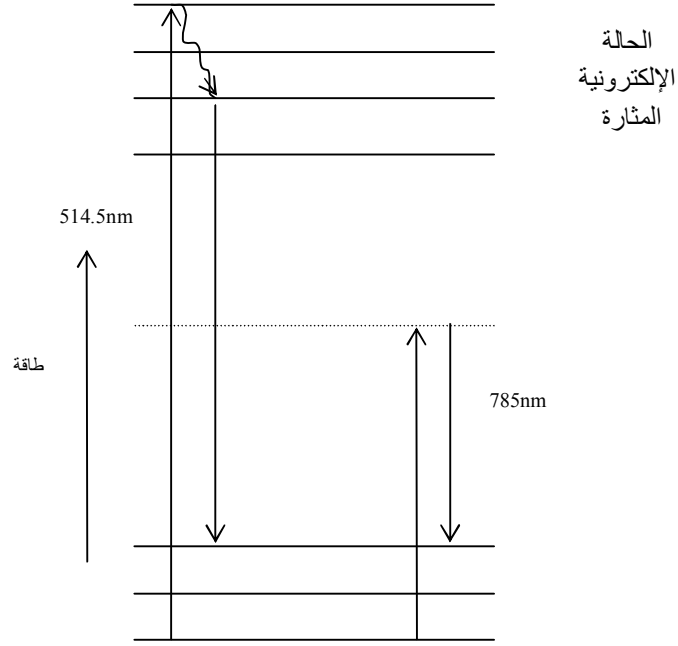
(3.9) تشتت رامان الرنين Resonance Raman Scattering:

يحدث تشتت رامان الرنين عندما تكون طاقة الفوتونات الساقطة على العينة (طاقة خط الإثارة) مطابقة لطاقة انتقال إلكتروني لمجموعة كروموفور معينة *chromophoric Group* في الجزيء شكل (3.5) الحالة الإلكترونية الحقيقية المثارة الناتجة، عمرها طويل *Long-lived* مقارنة بالحالة الافتراضية *Short Uved Virtual state* ينتج عن ذلك منطقة متصلة من الطيف التذبذبي *contnum* ويؤدي ذلك إلى تقوية شدة أشعة رامان لأنماط التذبذبية المصاحبة للحالة الإلكترونية المثارة للكروموفور.

ويستخدم التعبير قبل الرنين *pre- Resonance* عندما تقترب طاقة خط الإشارة من طاقة الحالة الإلكترونية المثارة، يحدث تغير الرنين عندما يثار الجزيء لمستوى منفصل من الحالة الإلكترونية المثارة، ويظهر التغير عندما يحل الجزيء من الحالة المثارة إلى مستوى تذبذبي أو طياً بالانتقال غير المشع وبعدئذ ينبعث الإشعاع شكل (3.6)



شكل (3.5) انتقالات تشتت رايلي وتشتت رامان وتشتت رامان الرنين



شكل (3.6) انتقالات التفلور

وقد ذكرنا من قبل أن شدة رامان تعطي من المعادلة.

حيث I_0 الشدة الساقطة، α_{ij} يمثل مركبات ممتد الاستقطابية المرتبطة بالانتقال $m \rightarrow n$ ويمكن التعبير عن ممتد الاستقطابية (كمية الاستقطابية المتجة) بالمعادلة التالية والتي تحتوى على الحالات الالكترونية للجزئ:

$$(\alpha_{ij})_{mn} = 1/\hbar \sum_e [(M_{me}M_{en}/f_{em} - f_0 + i\Gamma_e) + (M_{me}M_{en}/f_{en} + f_0 + i\Gamma_e)] \quad (3.12)$$

حيث f_{em} و f_{en} الترددات المقابلة لفروق الطاقة بين الانتقالات الالكترونية و h ثابت بلانك و M_{me} الخ هي عزوم الانتقال الكهربائي Te-Transition moment electric عرض نطاق الحالة $i\Gamma_e$ و eth يطلق عليه ثابت الخمود.

في تشتت رامان الاعتيادي نختار f_0 بحيث أن $f_{em}f_0 \ll$ أي أن طاقة الحزمة الساقطة تكون أصغر بكثير من طاقة الانتقال الالكتروني، وتحت هذه الشروط شدة رامان تتناسب مع $(f_0 - f_{mn})^4$ ، وكلما تقترب f_0 من f_{em} فإن مقام الحد الأول من المعادلة السابقة يصبح صغيراً جداً، وهذا الحد (حد الرنين) يصبح كبيراً لدرجة أن تزداد قيمة شدة شريط رامان عند $(f_0 - f_{mn})$ زيادة كبيرة جداً، وتعرف هذه الظاهرة بتشتت رنين رامان (RR) شكل (3.5).

هناك دراسة عن العلاقة بين مقدار التقوية وطبيعة الأنماط التذبذبية. ويطلق على العلاقة بين شدة رامان وطول موجة ليزر الاثارة بروفيل الاثارة Excitation profile وهذه البروفيلات تعطي معلومات قيمة ومهمة عن الحالات الالكترونية المثارة، وايضاً عن تماثل الذبذبات الجزيئية، وتظهر أقصى شدة لخطوط رامان عند حالات الرنين⁽¹⁾.

(3.10) أطياف رامان التذبذبية: Vibrational Raman spectroscopy:

يمكن التعبير عن طاقة (بمقلوب السنتمتر) كل نمط تذبذبي في طيف رمان بالمعادلة التالية:

$$\varepsilon = \bar{f}_e \left[V + 1/2 \right] - \bar{f}_e X_e \left[V + 1/2 \right]^2 \text{ cm}^{-1} \quad (3.13)$$

حيث \bar{f}_e هي تردد الذبذبة معبراً عنه بالعدد الموجب، X_e ثابت اللا توافق، وهذه القيمة هي نفسها التي أشرنا إليها في أطيف الأشعة تحت الحمراء ويعتبر هذا التعبير عاماً بصرف النظر عن شكل الجزئ أو طبيعة الذبذبة كما أن قانون الانتقاء عام .

وهو نفس قانون الانتقاء في حالة طيف الأشعة تحت الحمراء، حيث ان احتمال :

يتناقص بسرعة كبيرة وبتطبيق قاعدة الانتقاء على معادلة الطاقة السابقة، نحصل على :

1- في حالة الانتقال الأساسي:

الرمز f يعني أساسي Fundamental

2- الانتقال المضاعف الأول First overtone

0 تعني المضاعف Overtone

3- انتقال الشريط الساخن Hot band

h تعني الساخن hot وبما أن تشتت رامان ضعيف بطبيعته، فيمكن اهمال أشرطة المضاعف الأول وكذلك الشرط الساخن، ويركز فقط على التذبذب الأساسي، ويعبر عن العدد الموجي .

$\bar{\nu}_0$ تردد خط الاثارة والاشارة السالبة تشير الى خطوط ستوكس والاشارة الموجبة الى خطوط ستوكس المضاد. فإن خطوط ستوكس المضاد تكون ضعيفه الشدة عند درجة الحرارة الاعتيادية.⁽¹⁾

الباب الرابع

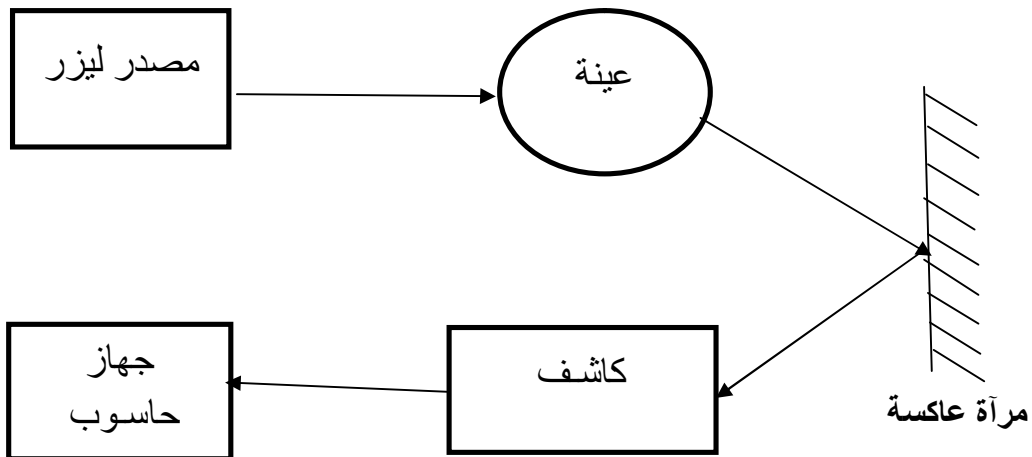
معرفة ملوثات الزيوت باستخدام أطياف رامان

(4.1) مقدمة :

تعتبر زيوت الطعام من أهم مكونات الوجبة اليومية للسواد الأعظم من الناس ،وهذا يجعل أى تلوث فيها ذو تأثير مباشر على صحة الإنسان .لهذا السبب استخدم هذا البحث أطياف رامان للتعرف على الملوثات الموجودة ببعض أنواع الزيوت .

(4.2) العينات والاجهزة:

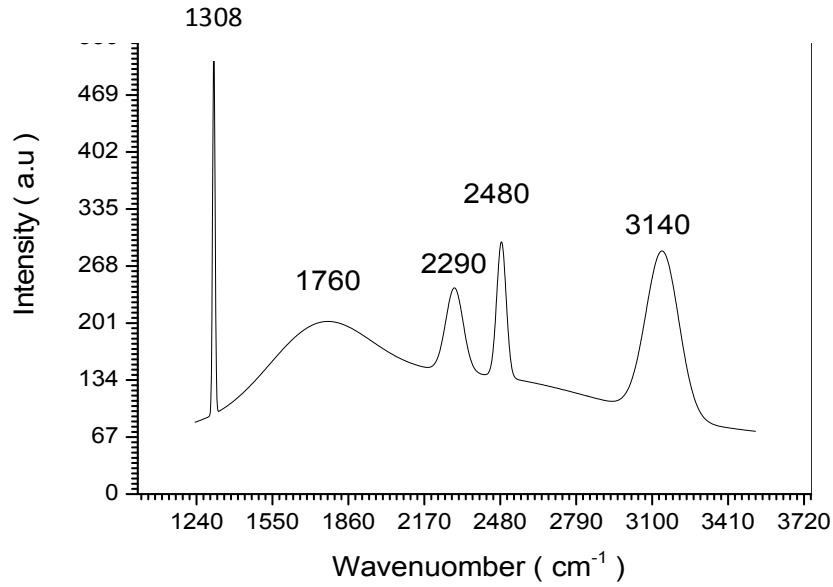
أخضعت عينات معينة للدراسة في هذا البحث وهي زيت زهرة الشمس ،زيت الفول السوداني وزيت بذرة القطن وصممت منظومة مشابهة لمطياف رامان للتعرف على مكونات هذه الزيوت وتحتوى المنظومة على ليزر (من النوع Diode Semiconductor laser ذو الطول الموجي 450nm وقدرته 0.6 mw)، كاشف،مرآة عاكسة ،حامل،جهاز حاسوب وشغلت المنظومة وتم الحصول على النتائج .



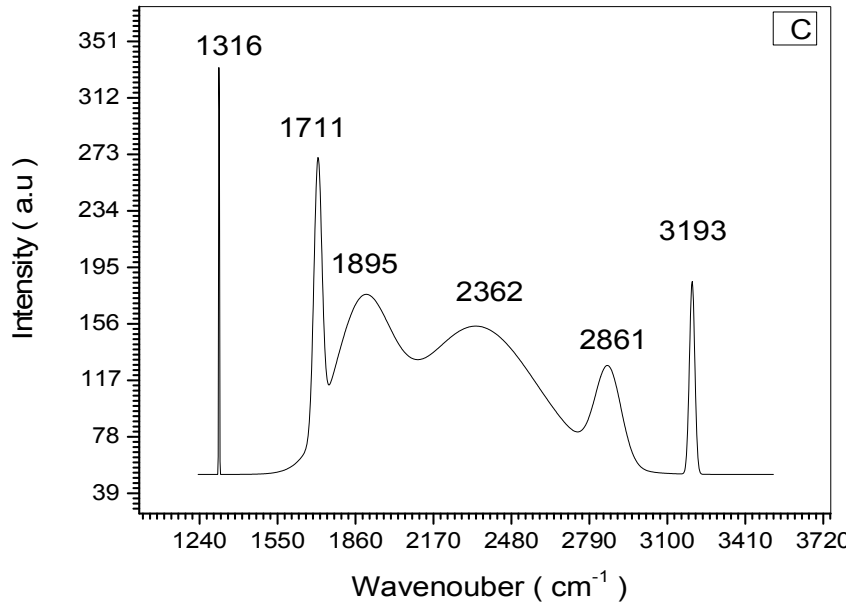
الشكل (4.1) مخطط توضيحي لمنظومة رامان

(4.3) النتائج :

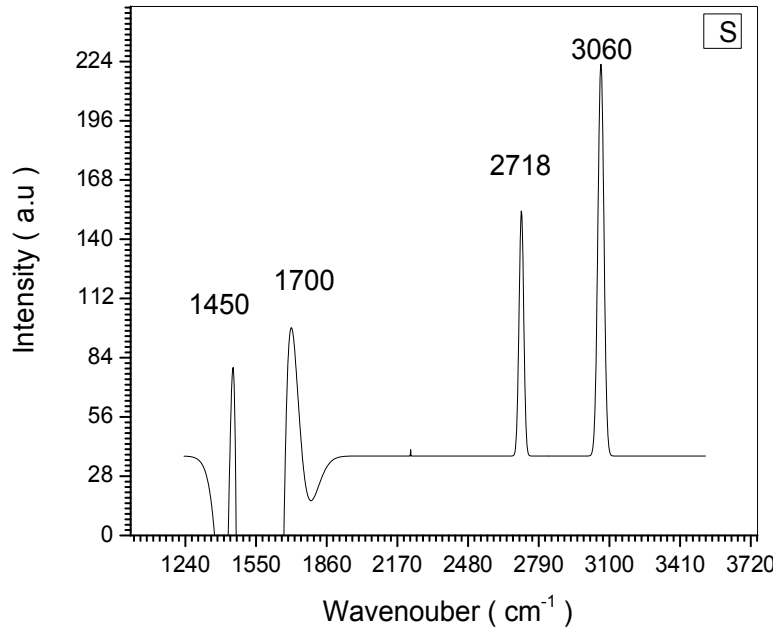
أظهرت زيوت زهرة الشمس، الفول السوداني وبذرة القطن أطياف رامان في الرسوم المبينة ادناه



الشكل (4.2) طيف رامان لزيت الفول السوداني

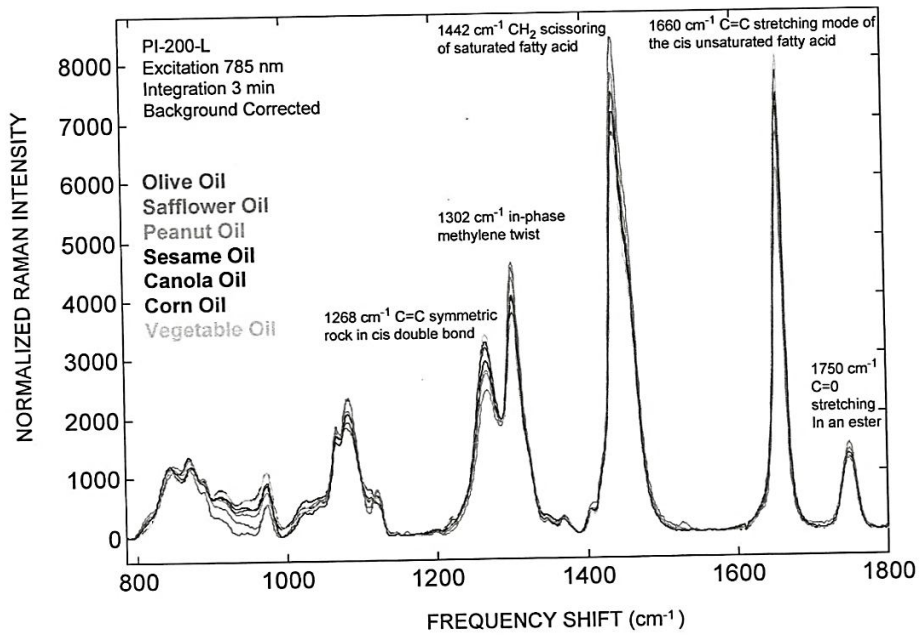


الشكل (4.3) طيف رامان لزيت بذرة القطن



الشكل (4.4) طيف رامان لزيت زهرة الشمس

RAMAN SPECTRA OF COOKING OILS



الشكل (4.5) الطيف المرجعي لبعض الزيوت

(4.4) المناقشة والنتائج :

أظهرت نتائج زيت الفول السوداني الموضحة في شكل (4.2) قمم الطيف عند الاعداد الموجية

(1308، 1767، 2290، 2480، 3140cm^{-1}) كما أظهرت نتائج زيت بذرة القطن في الشكل (4.3)

قمم الطيف عند الأعداد الموجية (1316، 1711، 1895، 2362، 2861، 3193cm^{-1}) بالترتيب كما

أظهرت نتائج زيت زهرة الشمس في الشكل (4.4) قمم الطيف عند الاعداد الموجية

(1450، 1700، 2718، 3060cm^{-1}) بالترتيب.

أما طيف الزيت المرجعي في الشكل (4.5) فأظهر قمم الطيف عند الأطوال الموجية

(1750، 1660، 1442، 1302، 1268cm^{-1}) حيث أظهرت الاعداد الموجية لكل الزيوت قيماً

تطابق

أو تقارب الاعداد الموجية (1442cm^{-1})، 1302، 1268. وهناك أعداد موجية أخرى في

الزيوت لم

تظهر في مدى الطيف المرجعي نسبة لتركيز الزيوت وحساسية المنظومة.

(4.5) الخاتمة :

يوضح هذا البحث أن أطياف رامان يمكن أن تستخدم في إختبار ومعرفة مكونات الزيوت ومعرفة الشوائب الموجودة فيها .

المراجع:

- 1- أ. د/ محمد عبدالقادر محرم، أ.د/سميرة محمد ربيع، أساسيات وتطبيقات مطيافيه رامن، دارالنشر للجامعات، مصر (1423هـ، 2002م)
- 2- المؤلف: أورا زيو زفلتو مديره، مبادئ الليزرات، دارالكتب للطباعة والنشر، الموصل (1408هـ، 1988م).
- 3- د.سها م عفيف قندلا، الأسس الفيزيائية وبعض التطبيقات العلمية، دار الشؤون الثقافية العامة، بغداد (1412هـ، 1992م).