

به نام خدا



مرکز دانلود رایگان مهندسی متالورژی و مواد

www.Iran-mavad.com



طیف سنج رامان

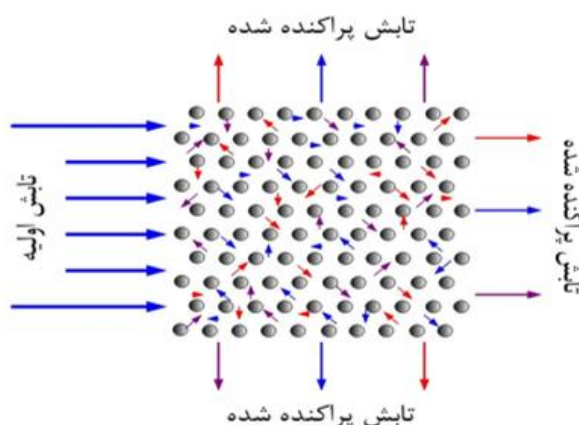
- مهدیه یزدانی - دانشجوی دکتری تخصصی - شیمی - دانشگاه شیراز دانشکده علوم پایه گروه شیمی
- محسن سروری - دانشجوی دکتری تخصصی - شیمی - دانشگاه شیراز دانشکده علوم پایه گروه شیمی

طیف سنج رامان

طیف سنجی رامان یک تکنیک طیف سنجی مولکولی است (یعنی با شناسایی مولکول ها سر و کار دارد، نه اتمها) که کاربرد های متنوعی در زمینه های تحقیقاتی مختلف پیدا کرده است. تکنیک رامان بر خلاف سال های ابتدایی ابداعش، امروزه بسیار متداول شده و در علوم پایه و کاربردی استفاده فراوانی پیدا کرده است. در حقیقت تکنیک رامان کاربرد گسترده خود را مدیون پیشرفت های دستگاهی زیادی است که تاکنون در این زمینه پدید آمده و این تکنیک را بیش از پیش ساده تر، قابل دسترس تر و مقرون به صرفه تر کرده است. البته با وجود پیشرفت های به عمل آمده، هنوز در برخی موارد تفسیر یک طیف رامان دشوار بوده و نیازمند مهارت ویژه ای می باشد تا از تفسیر های نادرست اجتناب شود.

مقدمه

هنگامی که یک تابش الکترومغناطیس از یک محیط شفاف عبور می کند، گونه های موجود قسمتی از باریکه را در تمامی جهات پراکنده (Scatter) می کنند (شکل ۱). در سال ۱۹۲۸ سی وی رامان (C. V. Raman) کشف کرد که طول موج مربوط به کسر کوچکی از تابش پراکنده شده توسط مولکول های خاص متفاوت از طول موج تابش اولیه است (یعنی پراکندگی غیر کشسان یا Inelastic scattering رخ می دهد) که میزان تفاوت در طول موج ها وابسته به ساختار مولکولی ترکیبات تغییر می کند. طیف سنجی رامان بر اساس تجزیه و تحلیل این تفاوت ها جهت تعیین ساختار مولکولی ترکیبات مختلف شکل گرفته است.



شکل ۱. پراکنده شدن تابش در اثر برخورد با مولکول های موجود در محیط.

پراکندگی (Scattering) یک فرایند فیزیکی است که طی آن، گونه ای از تابش مثل نور، صدا و یا حتی باریکه از ذرات متحرک (مثل یون، الکترون و...) در اثر برخورد با ذرات یا سطوح مختلف از مسیر مستقیمی که در آن در حال حرکت بوده منحرف شده و مجبور به حرکت در یک یا چند مسیر دیگر شود (شکل ۱). معمولاً پراکندگی در همه جهات رخ می دهد.

در اثر برخورد نور با ماده، با توجه به طول موج تابش پراکنده شده دو نوع پراکندگی خواهیم داشت:

۱. پراکندگی رایلی (Rayleigh scattering) که به وسیله ذراتی ایجاد می شود که اندازه آنها به مراتب کوچکتر از طول موج تابش باشد. در اثر این نوع پراکندگی طول موج تابش تغییر نمی کند و تحت عنوان پراکندگی کشسان (Elastic) هم دسته بندی می شود. مشهودترین مثال برای این نوع پراکندگی، آبی بودن رنگ آسمان است که در اثر پراکندگی طول موج های کوتاهتر طیف مرئی رخ می دهد.

۲. پراکندگی رامان (Raman scattering) که طی آن بر اثر انتقال انرژی میان فوتون تابیده شده و مولکول های ماده، طول موج اولیه تغییر کرده و در اثر از دست دادن انرژی، طول موج افزایش می یابد و یا در اثر گرفتن انرژی، طول موج کاهش می یابد. میزان این تغییرات انرژی (چه کاهش و چه افزایش) به تناسب با بسامد ارتعاشات (Vibrations) مولکولی گونه پراکنده کننده نور می باشد. پس پراکندگی رامان به دو دسته کلی تقسیم بندی خواهد شد. دسته اول که دارای طول موج بلندتر (انرژی کمتر) از تابش اولیه است تحت عنوان استوکس (Stokes) و دسته دوم که طول موج کوتاهتر (انرژی بیشتر) از تابش اولیه دارند، با نام آنتی استوکس (anti-Stokes) شناخته می شوند.

طیف رامان

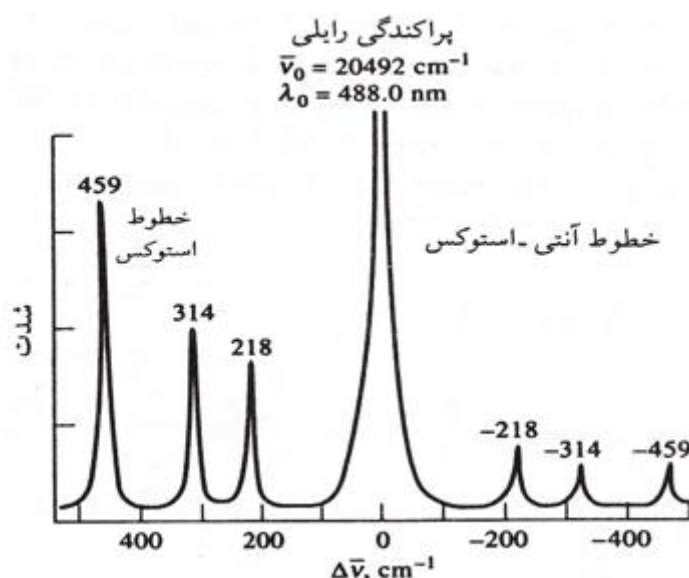
شکل ۲ قسمتی از یک طیف نوعی رامان را برای گونه CCl_4 نشان می دهد که در آن تابش نمونه با منبع لیزر با طول موج ۴۸۸ نانومتر صورت گرفته است. در یک طیف رامان محور افقی عموماً بر حسب عدد موجی تابش پراکنده شده ($\bar{\nu}$) یا مثل شکل زیر بر حسب تغییرات ایجاد شده در عدد موجی باریکه پراکنده شده ($\bar{\nu}_2$) نسبت به عدد موجی تابش منبع ($\bar{\nu}_1$) یعنی بر حسب تغییرات عدد موجی ($\bar{\nu}_2 - \bar{\nu}_1$) می باشد (که در عمل نشان دهنده پراکندگی ایجاد شده در یک عدد موجی مشخص می باشد). در حالیکه محور عمودی شدت پیک

ها را به صورت نسبی نشان می دهد. توجه شود که رابطه میان عدد موجی یک تابش با طول موج (λ) ، فرکانس (ν) و انرژی (E) آن به صورت زیر است و دارای واحد cm^{-1} می باشد:

$$\bar{\nu} = \nu/c \text{ و } \bar{\nu} = 1/\lambda$$

$$E = h\nu = hc\bar{\nu}$$

همان گونه که در شکل زیر مشاهده می شود، خطوط استوکس دارای شدت بیشتری هستند که این موضوع با توجه به بالاتر بودن احتمال وقوع آنها قابل توجیه است، چون معمولاً در اثر برخورد با محیط مادی، از دست دادن انرژی توسط فوتون محتمل تر از دریافت انرژی می باشد. مورد دیگری که باید مدنظر قرار داد این است که میزان جابجایی های رامان (Raman Shifts) که به صورت عددی بالای پیک ها نوشته شده) مستقل از طول موج لیزر استفاده شده برای برانگیختگی نمونه است. همچنین توجه شود که پراکندگی ریلی دقیقاً در طول موج معادل با طول موج منبع قرار گرفته، میزان جابجایی آن صفر بوده و شدت آن از خطوط استوکس و آنتی استوکس بسیار بیشتر می باشد.



شکل ۲. طیف رامان CCl_4 با استفاده از لیزر با طول موج ۴۸۸ نانومتر. اعداد بالای پیک ها میزان جابجایی رامان می باشد

پیش از پرداختن به ادامه بحث لازم است به این نکته اشاره شود که با توجه به پیوستگی مطالب، جهت فهم بهتر بخش های بعدی، بهتر است که ابتدا مقاله طیف سنجی مادون قرمز مطالعه گردد. در زیر به دلیل شباهت

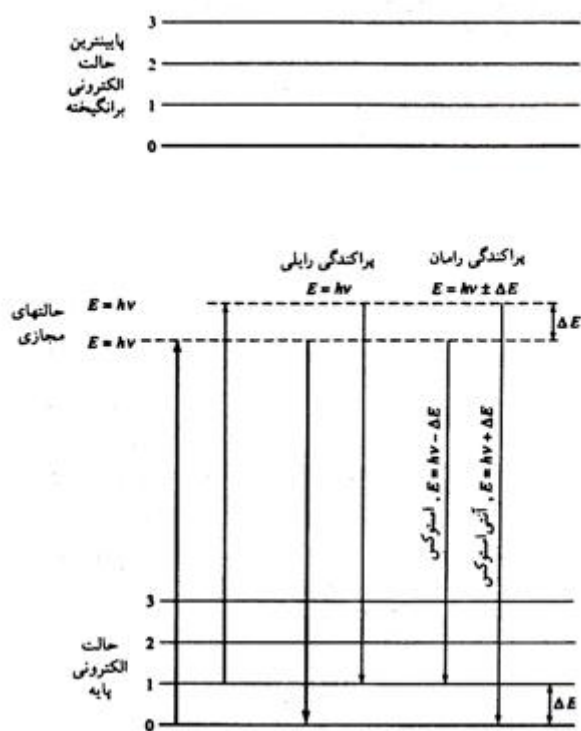
بسیار زیاد و مکمل بودن تکنیک های طیف سنجی مادون قرمز و رامان، مقایسه ای بر تفاوت ها انجام شده است.

۳. بررسی تفاوت های تکنیک رامان با طیف سنجی مادون قرمز (Infrared Spectroscopy)

مطالعات انجام شده نشان داده اند که جابجایی های ایجاد شده در طول موج (عدد موجی) منبع در اثر پراکندگی رامان در محدوده طیفی مادون قرمز قرار می گیرد. به عبارت ساده تر تفاوت انرژی تابش منبع و تابش پراکنده شده به اندازه انرژی امواج در محدوده مادون قرمز میانه (به مقاله طیف سنجی مادون قرمز مراجعه شود) می باشد. همانطور که در مقاله مربوط به روش طیف سنجی مادون قرمز هم اشاره شده است، این میزان انرژی فقط برای انجام انتقالات میان ترازهای ارتعاشی مولکول ها (Molecular Vibrational Levels) کافی است و از این نظر این دو روش مشابه یکدیگر هستند. به گونه ای که طیف پراکندگی رامان و طیف مادون قرمز برای یک گونه خاص غالباً بسیار شبیه به یکدیگر هستند. شباهت های این دو روش با یکدیگر بسیار زیاد است ولی باید توجه داشت که علیرغم وجود این شباهت ها، این دو تکنیک در اصول اولیه و تئوری با هم متفاوت هستند به نحوی که معمولاً به عنوان مکمل یکدیگر استفاده می شوند. در مقاله معرفی روش طیف سنجی مادون قرمز اشاره شده است که یکی از شروط لازم برای اینکه یک پیوند خاص بتواند در طیف سنجی مادون قرمز فعال باشد این است که در اثر جذب تابش، تغییر خالصی در ممان دو قطبی (Dipole moment) ایجاد شود (به مقاله اصلی مراجعه شود). برخلاف روش طیف سنجی مادون قرمز، پیوندی در تکنیک رامان فعال است که در اثر جذب تابش قطبش پذیری (Polarizability) آن تغییر کند (در ادامه توضیح داده می شود). بر این اساس یک پیوند می توان در تکنیک رامان، طیف سنجی مادون قرمز یا هر دو روش فعال باشد و این موضوع باعث ایجاد شباهت یا تفاوت در طیف های این دو روش خواهد شد. یک مزیت مهم طیف های رامان در مقایسه با مادون قرمز این است که در طیف های رامان آب تداخل نمی کند؛ بنابراین از محلول های آبی می توان طیف رامان به دست آورد. این مزیت باعث می شود که در روش رامان امکان استفاده از سلول های شیشه ای یا کوارتز وجود داشته باشد و دیگر نیازی به استفاده از روش قرص سازی (به بخش آماده سازی نمونه در مقاله طیف سنجی مادون قرمز مراجعه شود) نباشد. علیرغم این

مزایا طیف سنجی رامان تا سال ها مورد توجه زیادی قرار نگرفت تا اینکه تغییراتی بنیادی در ساختار دستگاه طیف سنج رامان صورت گرفت که می توان مهمترین آنها را استفاده از لیزر و همچنین استفاده از روش های تبدیل فوریه (Fourier Transformation) دانست. به کار گیری لیزر به عنوان یک منبع قدرتمند تکفام (Monochrome) بررسی پراکندگی و در نتیجه فرایند طیف گیری را بسیار ساده تر کرده است. یکی از اصلی ترین مشکلات در روش طیف سنجی رامان بروز تداخل مربوط فلورسانس برخی گونه ها با سیگنال های مربوط به جابجایی استوکس آنها می باشد؛ که این موضوع استفاده از تبدیل فوریه تا حد زیادی برطرف شده است.

همانطور که اشاره شد، علیرغم شباهت های موجود میان طیف سنجی های رامان و مادون قرمز، آنها تفاوت هایی هم دارند. اساسی ترین تفاوت این دو روش در این است که در روش رامان یک سری حالت های مجازی (virtual states) بین حالت پایه و اولین حالت برانگیخته ایجاد می شود که منشا اصلی وقوع پراکندگی رامان هستند (شکل ۳). بسته به فرکانس تابش منبع، انرژی مولکول می تواند یکی از حالت های نامتناهی بین حالت پایه و اولین حالت برانگیخته الکترونی را اختیار کند [۳]. آن گونه که در شکل ۳ قابل مشاهده است، تغییرات انرژی برای نشر استوکس و آنتی استوکس برابر $E_{\Delta\pm}$ می باشد که مقدار E_{Δ} دقیقا متناظر با انرژی اولین تراز ارتعاشی حالت پایه است و به آن جابجایی استوکس می گویند. اگر یک پیوند در مادون قرمز فعال باشد، انرژی جذب آن نیز برابر E_{Δ} خواهد بود. بنابر این جابجایی استوکس و فرکانس پیک جذبی مادون قرمز شبیه به یکدیگر می باشند و به نوعی اثر انگشت (Fingerprint) برای یک پیوند تبدیل می شوند .



شکل ۳. ایجاد حالت های مجازی به عنوان منشا پراکندگی رامان و رابلی. (اعداد سمت چپ: شماره تراز ارتعاشی)

حالت های مجازی

هنگامی که نور با یک ماده برهمکنش می کند، می تواند جذب یا پراکنده شود. فرآیند جذب مستلزم این است که انرژی فوتون معادل گاف انرژی (energy gap) میان حالت پایه و حالت برانگیخته مولکول باشد. این پدیده، پایه و اساس بسیاری از روش های طیف سنجی (Spectroscopy) می باشد. در حالیکه برای وقوع پراکندگی وجود دو سطح انرژی مناسب (گاف انرژی) ضروری نیست و حتی در صورت عدم وجود دو سطح انرژی مناسب هم پراکندگی رخ می دهد که به خاطر ایجاد حالت های مجازی است که حالت هایی موقت و ناپایدار هستند.

زمانیکه یک موج نوری که عموماً به عنوان یک دو قطبی در حال نوسان انتشار می یابد، از کنار یک مولکول عبور کند، دو قطبی در حال نوسان آن که بسیار بزرگتر از مولکول است (بطور مثال اندازه مولکول CCl_4 کمتر از نیم نانومتر است در حالیکه طول موج نور مرئی بین ۴۰۰ تا ۷۰۰ نانومتر است)، می تواند با آن

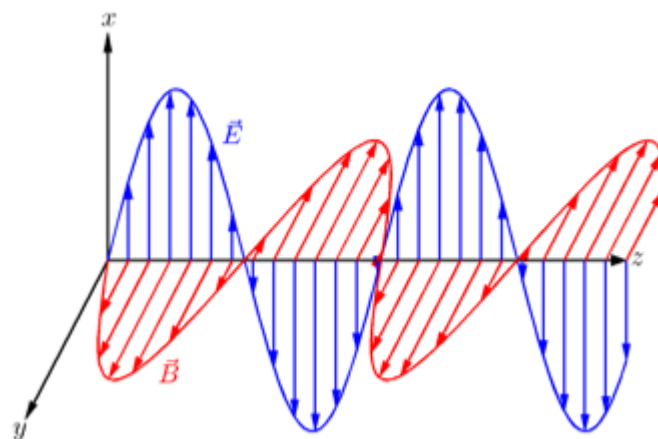
برهمکنش کرده و ابر الکترونی اطراف آن را از شکل طبیعی خود خارج نماید. به عبارت دیگر دو قطبی در حال نوسان نور در حین حرکت خود با مولکول برهمکنش کرده و باعث می شود که الکترون های آن قطبیده (polarized) شده و به حالت های انرژی بالاتر بروند. در اینصورت انرژی موجود در موج نوری به مولکول منتقل خواهد شد. این برهمکنش موجب ایجاد یک حالت واسطه (complex) با طول عمر بسیار کوتاه خواهد شد که در آن ساختار هندسی مولکول تغییر نکرده است. یعنی طول عمر این حالت واسطه آنقدر کم است که مولکول زمانی برای تغییر حالت و حتی حرکت نخواهد داشت و تنها ابر الکترونی آن متحمل یک واپیچش (distortion) یا قطبش (polarization) می شود. این حالت واسطه تحت عنوان حالت مجازی شناخته می شود. شکل حقیقی ابر الکترونی تغییر حالت یافته، به میزان انرژی دریافت شده توسط مولکول بستگی دارد. پس این انرژی لیزر است که سطح انرژی حالت مجازی را مشخص می نماید. باید توجه داشت که حالت مجازی یک حالت واقعی گذرا می باشد نه یک حالت فرضی.

اصول تئوری

فرض کنید که یک موج نوری (موج الکترومغناطیس) تک رنگ در حال انتشار در جهت محور Z باشد؛ در حالیکه مؤلفه الکتریکی آن در جهت محور X نوسان می کند (شکل ۴). شدت میدان الکتریکی آن (E_x) در زمان t از رابطه زیر به دست خواهد آمد :

$$E_x = E_x^0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (۱)$$

که در آن E_x دامنه موج یا ماکزیمم مقدار میدان الکتریکی است و ν فرکانس موج الکترومغناطیس می باشد.



شکل ۴. بردارهای تشکیل دهنده یک موج الکترومغناطیس در حال انتشار در جهت محور z،

همچنین فرض کنید که یک مولکول با فرکانس طبیعی ν_v در حال ارتعاش باشد. بردار ارتعاش نرمال یا حالت های نرمال (normal modes) یا qv برای آن بصورت تابعی از زمان بصورت زیر تعریف خواهد شد:

$$q_v = q_v^0 \cos(2\pi\nu_v t) \quad (۲)$$

همانطور که اشاره شد، زمانیکه موج الکترومغناطیس با یک مولکول برهمکنش می کند، الکترون های مولکول را قطبیده می کند و این قطبش باعث القای یک ممان دو قطبی (dipole moment) یا μ در مولکول خواهد شد. این ممان دو قطبی به صورت زیر تعریف می شود:

$$\mu = \alpha E \quad (۳)$$

که در آن α یک ثابت تناسب به نام قطبش پذیری (polarizability) پیوند است و معیاری از میزان تغییر شکل پیوند در میدان الکتریکی می باشد. برای آنکه یک پیوند در رامن فعال باشد لازم است که قطبش پذیری آن به صورت تابعی از فاصله میان هسته ها (طول پیوند) تغییر کند. قطبش پذیری را بصورت یک سری تیلور بسط یافته تعریف می کنند:

$$\alpha = \alpha^0 + \left(\frac{d\alpha}{dq_v}\right) q_v + \dots \quad (4)$$

این ممان مغناطیسی القا شده دارای حرکت نوسانی است و با سه فرکانس متفاوت نور را نشر می دهد (نور پراکنده شده). این سه فرکانس متفاوت با استفاده از رابطه ۴ و جای گذاری روابط ۱ و ۳ در آن به دست خواهند آمد:

$$\mu = E_x^0 \alpha^0 \cos(2\pi\nu_0 t) + E_x^0 \left(\frac{dx}{dq_v}\right)_0 q_v^0 \{\cos[2\pi(\nu_0 - \nu_v)t] + \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_v)t]\} \quad (5)$$

همانطور که از رابطه ۵ مشخص است، سه فرکانس پراکندگی نور برابر با ν_0 ، $(\nu_0 - \nu_v)$ و $(\nu_0 + \nu_v)$ خواهند بود. به عبارت دیگر نور پراکنده شده سه جزء با فرکانس متفاوت خواهد داشت: یکی برابر با فرکانس نور تابیده شده (رایلی)، یکی با فرکانس افزایش یافته به اندازه فرکانس طبیعی ارتعاشات مولکولی (آنتی استوکس) و آخری هم با فرکانس کاهش یافته به اندازه فرکانس طبیعی ارتعاشات مولکول (استوکس). پس در مورد پیک های استوکس و آنتی استوکس می توان انتظار داشت با افزایش دما شدت آنها هم افزایش یابد چون با افزایش دما میزان ارتعاشات مولکولی هم افزایش می یابد و کسر بیشتری از مولکول ها در اولین حالت برانگیخته ارتعاشی قرار خواهند داشت

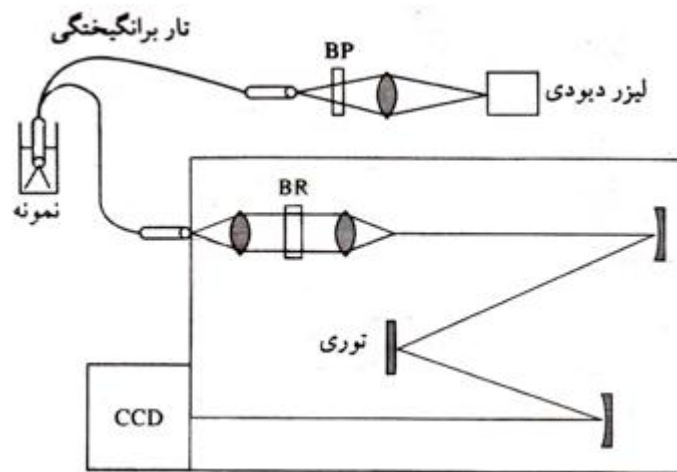
اجزای دستگاهی

از نظر دستگاهی می توان مهمترین اجزاء یک دستگاه رامان را منبع و سیستم طیف سنج آن دانست. منابع مورد استفاده در روش رامان اکثرا لیزری هستند، چون شدت آنها به اندازه کافی زیاد است که بتوانند یک پراکندگی رامان قابل قبول ایجاد نمایند. متداولترین منابع لیزری مورد استفاده عبارتند از: لیزر یون آرگون با طول موجهای ۴۸۸ و ۵۱۴ نانومتر، یون کریپتون با طول موج های نزدیک به ۵۳۱ و ۶۴۷ نانومتر، هلیوم/نئون با طول موج ۸/۶۳۲ نانومتر، لیزر دیودی با طول موج ۷۸۲ و ۸۳۰ نانومتر و لیزر Nd/YAG با طول موج

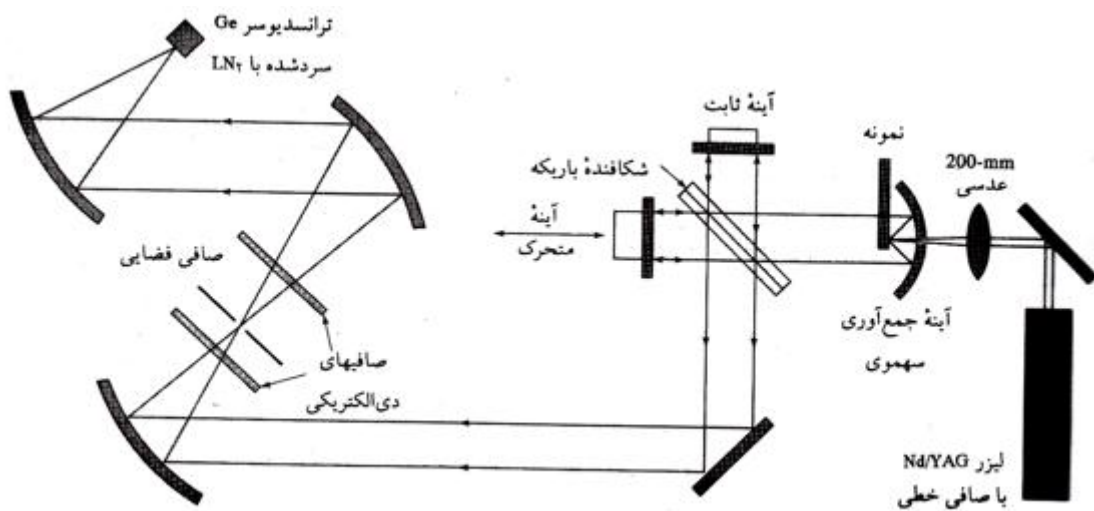
۱۰۶۴ نانومتر. از آنجا که فرکانس منبع تاثیر بسزایی روی شدت پیک های رامان یک گونه دارد، انتخاب منبع مورد استفاده با توجه به شرایط نمونه انتخاب می شود. برای مثال برای گونه های فلورسانس کننده عموماً از منابع با طول موج در محدوده مادون قرمز مثل Nd/YAG استفاده می شود که دارای انرژی کافی برای برانگیخته کردن گونه ها و ایجاد فلورسانس در آنها نیستند. بدین ترتیب مزاحمت فلورسانس به حداقل رسانده می شوند. البته لازم به ذکر است که منابع فرابنفش هم قابلیت استفاده در روش رامان را دارا هستند ولی به دلیل یک سری محدودیت ها از جمله میزان انرژی زیاد آنها که بعضاً باعث تخریب نمونه می شود و همچنین خطر های ناشی از استفاده از نور فرابنفش کاربرد گسترده ای نیافته اند.

دستگاه های رامان جدید عمدتاً بر مبنای دو نوع کلی از طیف سنج ها مورد استفاده قرار می گیرند؛ یکی طیف سنج های پاشنده (Dispersive) و دیگری هم طیف سنج های تبدیل فوری (Fourier transform). (۱). به جهت جدا کردن تابش ناشی از پراکندگی ریلی از تابش های رامان که با پس زدن تابش ریلی (Rayleigh light rejection) که توسط سیستم تکفامساز، فیلتر یا تداخل سنج مورد استفاده در بخش طیف سنج انجام می شود. ۲. تجزیه و تحلیل سیگنال های نوری جمع آوری شده.

دستگاه های پاشنده عموماً از یک لیزر در ناحیه مرئی و یک دوربین (Charged coupled CCD device) به عنوان آشکارساز (Detector) استفاده می نمایند (شکل ۵). در حالیکه دستگاه های تبدیل فوری از یک منبع مادون قرمز نزدیک و یک سیستم تداخل سنج (مانند آنچه که در روش مادون قرمز استفاده می شود)، که به برنامه تبدیل فوری برای ایجاد طیف نیاز دارد (Interferometer)، بهره می برند (شکل ۶).



شکل ۵. طیف سنج رامان پاشنده با یک CCD، یک صافی حذف نوار رایلی (BR) و یک صافی تداخلی (BP)



شکل ۶. اجزای نوری یک طیف سنج رامان بر مبنای تبدیل فوریه

برخی کاربردهای طیف سنجی رامان در فناوری نانو

این روش کاربردهای گسترده ای در بحث شناسایی نانو ذرات و تعیین برخی خواص آنها پیدا کرده است که از آن میان می توان به موارد زیر اشاره نمود

۱. شناسایی و جداسازی برخی از ترکیبات آلی و معدنی و تعیین ساختار شیمیائی برخی ترکیبات تعیین

شرایط مرزی برای میدان الکتریکی در نزدیکی سطح

۲. استفاده از طیف سنج رامان برای آنالیز نانو ذرات برخی از ملکولهای آلی و نانو لوله های کربنی

۳. تعیین قطر کربن و تعیین قطر برخی نانو ذرات معدنی

۴. تعیین کایرالیته کربن (کربن کایرال، کربنی است که چهار گروه اتم متصل به آن متفاوت باشد)

۵. تعیین ساختار نانومواد و آلوتروپ های مختلف کربنی

نتیجه گیری

تکنیک رامان یک روش طیف سنجی است که بر اساس پدیده پراکندگی بنا نهاده شده است و کاربرد های زیادی پیدا کرده است. این روش طیف سنجی معمولاً در شیمی و برای پیدا کردن ساختار یک مولکول مورد استفاده قرار می گیرد و می توان پیک های رامان یک ترکیب را به نوعی یک اثر انگشت برای آن دانست. علیرغم شباهت زیاد تکنیک رامان با طیف سنجی مادون قرمز، این دو روش در جزئیات تئوری و طیفی با یکدیگر متفاوت هستند. به نحوی که برای تشخیص دقیقتر ساختار یک ترکیب معمولاً از این دو تکنیک به صورت مکمل استفاده می شود.