فصل۵: روش‌های مشخصه‌یابی مواد

بخش ۵-۲: روش‌های طیف سنجی

زیر بخش ۵-۲-۴: طیف سنجی رامان

نویسنده: مینا شریفی

مقدمه

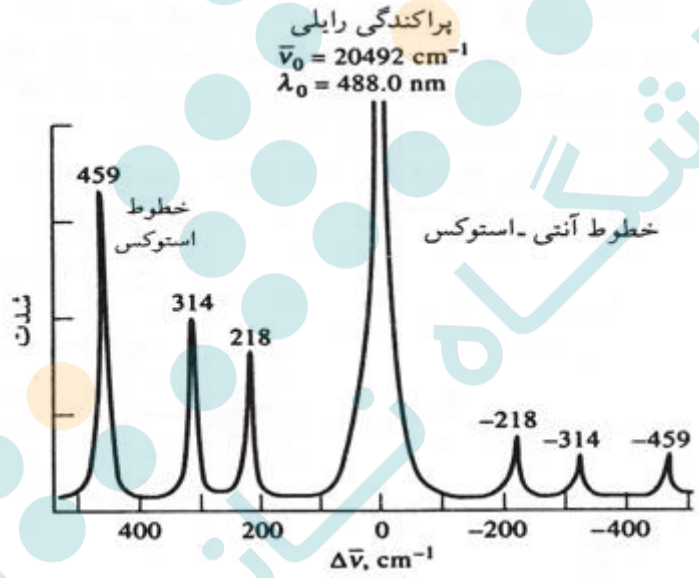
برهمکنش نور با ماده در ناحیه مادون قرمز می‌تواند به صورت جذب یا پراکندگی صورت گیرد. اگر پرتوهایی که به ماده برخورد کنند و به صورت غیرالاستیک پراکنده شوند، پرکندگی رامان رخ داده‌است. این نوع پراکندگی همراه باتعویض انرژی بین مولکول و فوتون فرودی است، به طوری که طول موج فوتون تغییر کرده و بخشی از انرژی آن به ماده منتقل شده‌است. میزان تفاوت در طول‌موج‌ها وابسته به ساختار مولکولی ترکیبات بوده و با تجزیه و تحلیل این تغییرات انرژی امکان مطالعه ساختار مولکولی ترکیبات متعددی فراهم شده است.

۱. اصول کار طیف‌سنجی رامان

پراکندگی به فرآیندی گفته می‌شود که در آن گونه‌ای متحرک (نور، صدا، ذره و...) با سطح یا ذره‌ای برخورد کرده و منحرف شود. امواج الکترومغناطیس نیز هنگام برخورد با ذرات، دو نوع پراکندگی خواهند داشت. پراکندگی رایلی هنگامی رخ می‌دهد که اندازه ذرات کوچکتر از طول موج فرودی باشد و تغییری در انرژی موج ایجاد نشود. این نوع پراکندگی تحت عنوان پراکندگی کشسان نیز شناخته می‌شود. نوع دیگر پراکندگی، رامان نامیده می‌شود و طی آن انرژی فوتون تابیده شده به مولکول‌های ماده منتقل شده و طول موج اولیه تغییر می‌کند. این تغییرات انرژی که می‌تواند کاهشی و یا افزایشی باشد، وابسته به انرژی لازم برای ارتعاش یا چرخش مولکول‌های گونه پراکنده کننده نور است. اگر طول موج پرتو تابیده شده پس از برخورد به ذره، افزایش یابد (انرژی کاهش یابد) پراکندگی رامان نوع استوکس شناخته می‌شود. برعکس، اگر انرژی موج

پراکنده شده نسبت به انرژی اولیه افزایش یابد، آنتی استوکس نامیده می‌شود. معمولا شدت تفرق آنتی استوکس کمتر بوده و برای بررسی تغییرات فرکانس ناشی از تفرق رامان، نوع استوکس ثبت می‌شود. از آن‌جایی که اثر رامان ناچیز است، از لیزر به عنوان منبع نوری تک طول موج تفرق رامان استفاده می‌شود.

تغییر فرکانس بین پرتو تابیده و پراکنده شده را انتقال رامان می‌نامند که در محدوده نور مادون قرمز است. طیف رامان همان طور که در شکل ۱ آمده است، شدت انتقال رامان را برحسب عدد موج بیان می‌کند. پیک‌های انتقال رامان ایجاد شده متناظر با فرکانس ارتعاش مولکولی است. به عبارتی، در این نوع طیف سنجی میزان انرژی فوتون‌های بازتاب شده ثبت می‌شود.



شکل ۱: طیف رامان کربن تتراکلرید با استفاده از لیزر با طول موج ۴۸۸ نانومتر

۲. تفاوت طیف سنجی رامان با طیف‌سنجی مادون قرمز

این دو تکنیک در اصول اولیه و تئوری با یکدیگر تفاوت دارند و به عنوان مکمل یکدیگر شناخته می‌شوند. پیوندهایی که در تکنیک رامان فعال اند، دارای قطبش پذیری بر اثر جذب تابش هستند در حالی که پیوندهایی که ممان دوقطبی بتوانند ایجاد کنند در روش مادون قرمز استفاده می‌شوند. طیف سنجی مادون

قرمز قادر به شناسایی محلول‌های حاوی آب نیست ولی در طیف‌سنجی رامان تداخلی ایجاد نمی‌شود و می‌توان از این روش بهره برد. تغیرات انرژی نشر استوکس و آنتی استوکس که برابر با $\pm\Delta E$ است متناظر با انرژی اولین تراز ارتعاشی حالت پایه است و اگر یک پیوند در مادون قرمز فعال باشد، انرژی جذب آن نیز برابر با ΔE است. بنابراین فرکانس پیک جذبی مادون قرمز و جابه‌جایی استوکس شبیه به یکدیگر اند و به عنوان اثر انگشت یک پیوند شناخته می‌شوند.

۳. اجزای دستگاه طیف‌سنج رامان

مهم‌ترین بخش دستگاه رامان منبع نور و سیستم طیف سنج آن محسوب می‌شود. در این روش طبف سنجی نیاز به پرتو تک طول موج با انرژی بالاست و به همین دلیل منابع مورد استفاده در تکنیک رامان اکثرا لیزری و از نوع آرگون، کریپتون، هلیوم/نئون یا لیزر دیودی هستند. انتخاب منبع با توجه به شرایط نمونه انجام می‌شود. به طور مثال نمونه‌هایی که تابش فلورسانس دارند از طول‌موج‌هایی استفاده می‌شود که انرژی لازم برای برانگیخته شدن و ایجاد فلورسانس نداشته باشند.

طیف‌سنج‌های رامان به دو دسته تقسیم می‌شوند: طیف‌سنج‌های پاشنده و تبدیل فوریه. دستگاه‌های پاشنده عموما از یک لیزر در ناحیه مرئی و یک دوربین CCD به عنوان آشکارساز استفاده می‌کنند. در طیف‌سنج های تبدیل فوریه، یک منبع مادون قرمز نزدیک و یک سیستم تداخل‌سنج به کار رفته‌است. طیف‌سنج‌ها در دستگاه رامان دو وظیفه اصلی را برعهده دارند: ۱) جداکردن تابش ناشی از پراکندگی رایلی از تابش‌های رامان، ۲) تجزیه و تحلیل سیگنال‌های نوری جمع‌آوری شده

۴. کاربردهای طیف‌سنجی رامان

- شناسائی و جداسازی برخی از ترکیبات آلی و معدنی
- تعیین ساختار شیمیائی برخی ترکیبات
- تعیین شرایط مرزی برای میدان الکتریکی در نزدیکی سطح
- آنالیز نانو ذرات برخی از ملکول‌های آلی و نانوبلورهای DNA و نانو لوله های کربنی

- تعیین قطر کربن و تعیین قطر برخی نانو ذرات معدنی
- تعیین کایرالیته کربن
- تعیین ساختار نانومواد و آلوتروپ های مختلف کربنی

۵. منابع

۱. عبدالرضا سیم‌چی، خدیجه خدرلو، مسعود وصالی ناصح "روش‌های شناسایی و مشخصه یابی مواد" ، چاپ اول، ۱۳۹۲، نشر دانشگاهی کیان

2. edu.nano.ir