04 مطيافية رامان (Spectroscopie Raman)

تمهيد
1- المبداء
رامان لأطياف أساسية 2- خصوصيات
رامان لمطيافية التجريبية 3- دارسة
4- ابجابيات و سلبيات مطيافية رامان
5IR-مقارنة بين مطيافية رامان و

تمهيد:

مطيافية رامان وهي أحد أنواع المطيافيات التي تختص بدراسة أنماط الاهتزاز الجزيئي قليلة التردد في نظام ما وتعتمد في ذلك على ظاهرة التبعثر غير المرن للضوء على الجزيئات، والتي تعرف باسم تبعثر رامان (أثر) Raman Effect سميت هذه التقنية على شرف العالم تشاندراسيخارا رامان Chandrasekhara Venkata Raman (1888-1970) ، والذي اكتشف أحد ظواهر تبعثر الضوء عام 1928 بعد أن تنبأ به نظرياً العالم أدولف سميكال Adolf Smekal عام 1923. حصل رامان على جائزة نوبل في الفيزياء عام 1930، وهو أول عالم آسيوي يحصل على هذه الجائزة في العلوم.. تستخدم هذه التقنية في علم دراسة خصائص المواد.

تعريف: وهو يشرح آلية التبعثر اللامرن للضوء في السوائل والبلورات. تعرف أفعال رامان على أنها تأثيرات متبادلة تحدث أساسا بين الحقل الكهربائي لإشعاع وحيد الموجة (عادة الليزر) والمادة تنشاء عنها تغيرات على استقطاب جزيئاتها يترتب عنها ظهور أطيافا للانتشار نطلق عليها اسم «أطياف رامان للانتشار أو التشتت.

1. المبداء

يعتمد المبدأ في مطيافية رامان على ظاهرة تبعثر رامان. لكي نتمكن من دراسة الجزيئات في مطيافية رامان يجب تغيير قابلية استقطاب هذه الجزيئات وذلك بتحفيز الجزيء على الدوران أو الاهتزاز.

حيث تعرّض المادة المراد دراستها إلى إشعاع من ضوء أحادي اللون، وغالباً باستخدام الليزر. يحوي طيف تردد المادة، بالإضافة إلى تردد الضوء الذي تم الإشعاع به (تبعثر ريليه) ، على ترددات إضافية ناتجة عن الطاقة الداخلية للمادة، والتي تكون مميزة لكل مادة حسب تركيبها. تكون هذه الطاقة الداخلية ناتجة عن عمليات فيزيائية داخل جزيئات

المادة مثل الدوران والتذبذب والاهتزازت الكمومية وغيرها. تعرف الخطوط الظاهرة في مطيافية رامان باسم خطوط ستوكس.

يؤدي التآثر المتبادل بين المادة والضوء إلى حدوث انتقال للطاقة من الضوء إلى المادة، والذي يعرف باسم انزياح ستوكس Stokes shift للطيف، كما يحدث انتقال للطاقة من المادة إلى الضوء، والذي يعرف باسم انزياح معاكس لستوكس .anti-Stokes بما أن طول موجة الضوء تتعلق بطاقته، فإن انتقال الطاقة يؤدي إلى حدوث تغير في طول موجة الضوء الصادر عن المادة مقارنة مع الضوء الوارد، وهو ما يعرف باسم انزياح رامان.

2. خصوصيات أساسية لأطياف رامان

أولا: يكون الإشعاع الوارد للعينة وحيد الموجة أي نابع من حزمة ليزر حيث تسمح شدة تركيز الحزمة و مونوكروماتية الإشعاع بإحداث ظاهرة التشتت.

ثانيا: في مطيافية رامان لا يشترط في الجزيئات الخاضعة للدارسة أن تكون مستقطبة إذ انه حتى في حالة الجزيئات التناظرية و التي لا تتوفر على ثنائي قطب كهربائي تسمح الإشعاعات الضوئية الواردة بالتأثير على الجزيئات وتغيير توزيعها الالكتروني فتتولد بذلك ثنائية القطبية غير دائمة على مستوى كل جزئي.

ثالثا: الدوارن والاهتزاز في مطيافية رامان بواسطة ثنائي القطب المتشكل يحول الإشعاع جزءا من طاقته لإحداث تغيرات في حالة الدوران او الهتزاز.

3. دارسة التجريبية لمطيافية رامان

إذا قمنا بإضاءة عينة بمادة مركزة عن طريق حزمة ضوئية مهيجة وحيدة الموجة تواترها ν_0 الجزيئ يمكنه امتصاص إشعاع بهذا التواتر فينتقل بذلك إلى سوية طاقة جديدة.
بالرغم من الإشعاعات في رامان وحيدة الموجة إلا أنها تسلك أثناء مرورها بالعينة سلوكات مختلفة هي كالتالي:

- يمر الجزء الأكبر من الإشعاعات دون أن يعاني من أي تغير فهذا يعني انه لا تحدث أي أفعال متبادلة بين المادة والإشعاعات حيث انه ينتشر في كل الاتجاهات لكنه يحافظ على تواتر الموجة المهيجة الواردة للعينة حيث تكون طاقة التهييج غير كافية لتحقيق الانتقال الالكتروني وتفسر هذه الظاهرة بحدوث صدم مرن بين الفوتون والجزئي دون أي اكتساب أو فقدان للطاقة لكل منهما و تسمى هذه الحالة بانتشار أو تشتت ريلينق(Rayleingh) .
- تنتشر نسبة اقل من الضوء الوارد إلى العينة لكنها لا تحافظ على تواتر الحزمة الواردة للعينة حيث تتوفر على تواترات مختلفة تسمى هذه الظاهرة بانتشار ا رمان وتفسر بحدوث صدم غير مرن بين الفوتونات والجزيئات حيث تكون هناك اكتساب

أو فقدان لكمية من الطاقة يكون الجزيء قد تبادلها مع الموجة المهيجة، وبذلك تكون الموجة المنبعثة من الجزئي $\nu_d \neq \nu_0$.

يمكن تصنيف حالتي انتشار رامان كالتالي:

الحالة الأولى :حالة خطوط ستوكس ونعبر عنها كالتالي: $E=E_0 - E_{diff}$

حيث :E الطاقة الممتصة $E=h\nu$

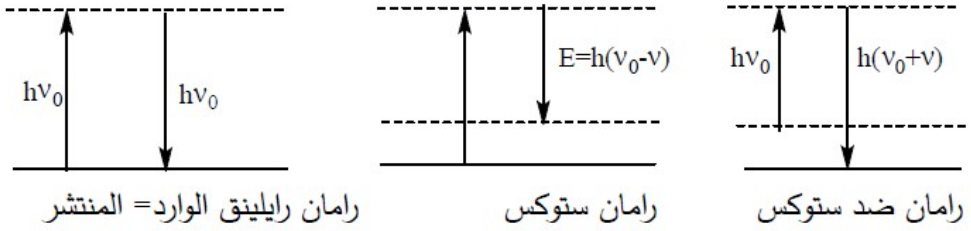
E_0:طاقة الموجة الواردة $E_0=h\nu_0$

E_{diff}: طاقة الضوء المنتشر $E_0=h\nu_{diff}$

$$\nu = \frac{E_0 - E_{diff}}{h\nu} = \nu_0 - \nu_{diff}$$

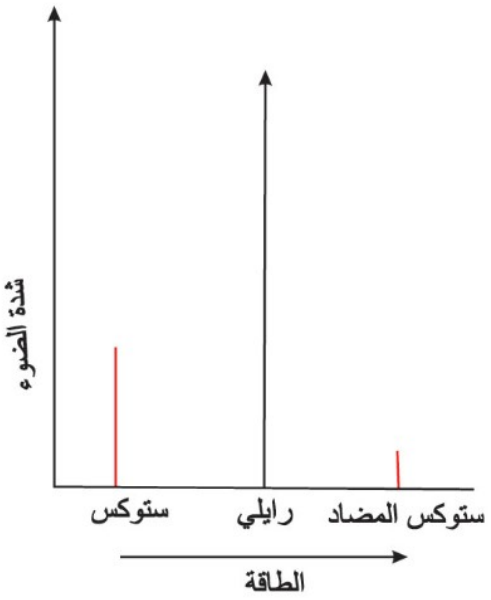
الحالة الثانية: حالة خطوط ضد ستوكس وفيها إذا الجزيئي متهيج فانه يعطي طاقة للفوتون

$$\nu_d = \nu_0 + \nu$$



الشكل (1) آلية الانتقال بين مستويات الطاقة لتبعثر ستوكس وستوكس المضاد بمشاركة المستويات الاهتزازية ضمن مستويين إلكترونيين لحالتين: أساسية ومثارة

ويمثل الشكل (2) رسماً لشدة الخطوط الطيفية المختلفة في هذه الحالة:



الشكل (2) طيف يظهر تبعثر رامان

4. ابجابيات و سلبيات مطيافية رامان

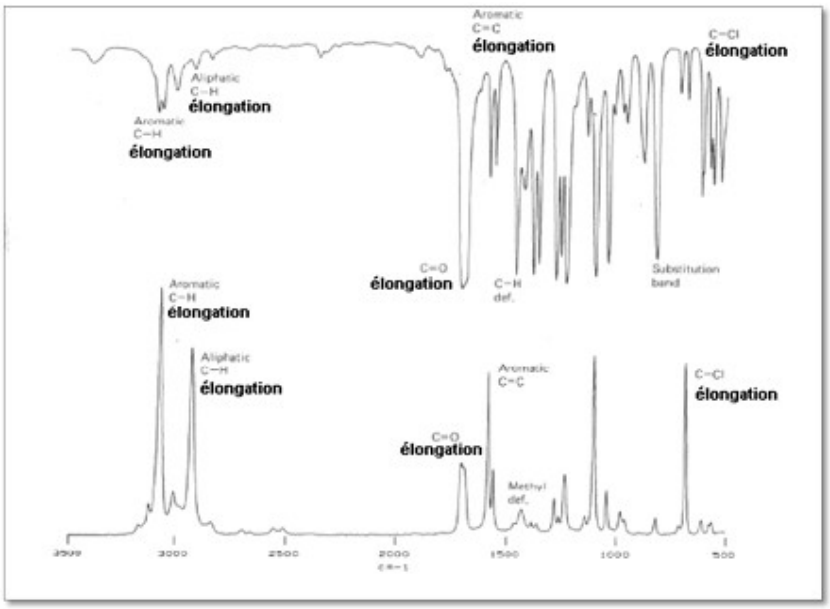
تعتبر مطيافية رامان من بين تقنيات التحليل المستخدمة في مخابر البحث. الجدول التالي يبين ابجابيات و سلبيات التقنية:

ابجابيات	سلبيات
-لا يوجد تحضير للعينة قبل التحليل. - تحليل غير مدمر. - مجال تشتت رامان طويل، ويتراوح بين 50 إلى 4000 cm^{-1} دون تغيير في الأجهزة (تحليل سهل للترددات - 400 cm^{-1}). - من الممكن توصيف العينات في شكل غاز، متبلور أو غير متبلور (زجاج، كتاليزار، أشباه الموصلات، مواد كربونية، مركبات غير عضوية، معادن عضوية، بيولوجية، معادن، بوليمرات، إلخ)، أو سوائل (نقية أو محلولة). - تحليل رامان هو ملائم لعينات نقية كما هو ملائم للخلائط، والتي يمكن أن تحدد المراحل والمركبات الكيميائية.	-وينبغي إجراء التحليل الكمي بحذر. - حساسية أقل جودة من الأشعة تحت الحمراء (FT رامان). - عينة من سمك 100 م. - عينات الفلورية (حتى لو كانت الإثارة في الأشعة تحت الحمراء القريبة) إخفاء تأثير رامان (إشارة رامان مخفية). - مكتبة الطيف لا تزال غير مكتملة.

5.مقارنة بين مطيافية رامان و IR

رامان والأشعة تحت الحمراء الطيفية هي متكاملة وتستخدم أساسا لتحديد الاختلافات في الطاقة بين الدول الاهتزازية من جزيئات الأشعة تحت الحمراء (امتصاص أو انعكاس أو انبعاث) جعل بعض الاهتزازات سوف تكون نشطة فقط في الأشعة تحت الحمراء في حين أن الآخرين سوف تكون نشطة فقط في رامان (قاعدة الاستبعاد المتبادل)، والبعض الآخر سوف تكون نشطة لكلا أو لا. لذلك ، لبناء صورة اهتزازية كاملة لجزيء من الضروري استخدام كلا التقنيتين. سيكون التحليل الطيفي لرامان أكثر فعالية في الكشف عن تغيرات نزع الاستقطاب (أثناء الاهتزاز).

وكمثال على ذلك، نقدم أطياف رامان والأشعة تحت الحمراء (IR) التي تحتوي على 2.5 dichloroacétophénone (الشكل 3) مواد صلبة. حيث يحدد مكونات العينة التي يتم تحليلها.



الشكل (3) مقارنة بين طيف الأشعة تحت الحمراء في الجزء العلوي وطيف رامان في الجزء السفلي لمركب 2.5 dichloroacétophénone

- نلاحظ نفس الاهتزازات الجزيئية في كل من الأطياف، وهذا، لأنه لدينا نفس الجزيء، وبالتالي، نفس مستويات الاهتزاز.
- تختلف شدة هذه النطاقات الجزيئية لأنها لا تأتي من نفس التأثير المادي.
- تجدر الإشارة أيضا إلى أنه وفقا لمعادلات ميكانيكا الكم، يتم تكييف الطيف الأشعة تحت الحمراء للتحولات متناظرة، في حين أن مطياف رامان هو مناسب للتحولات غير المتماثلة.