شبکه آزمایشگاهی فناوری نانو

فصلنامه

دانش آزمایشگاهی ایران

سال دهم ■ شماره ٤ ■ زمستان ١٤٠١ ■ شماره پیاپی ٤٠

ISSN 2538-3450

بررسی روش استاندارد تعیین انواع هیدروکربن در محصولات نفتی مایع با جذب سطحی شناساگر فلورسانس

شبکه آزمایشگاهی بر مدار شبکه‌سازی

طیف رامان، اثر انگشت مواد

کاربرد روش امواج فراصوت در صنعت فرآوری مواد غذایی

نقش آزمایشگاه در کنترل کیفیت مخازن تحت فشار بدون درز(بخش اول)

کنترل کیفی عوامل موثر بر آزمون دانسیته به روش غوطه‌وری در الکل و تحلیل نتایج آن

سنجش میزان تولید کف در روغن‌ها و تاثیر افزودنی‌های ضد کف

www.IJLK.ir
info@ijlk.ir

نویسنده
سمیه قلی‌پور[1]
*technooran.co@gmail.com

طیف رامان، اثر انگشت مواد

واژه‌های کلیدی
میکرو طیف‌سنج نوری، طیف‌سنجی رامان، مواد کربنی، نانوکامپوزیت‌ها، گرافن، خون.

چکیده

امروزه روش‌های طیف‌سنجی به‌دلیل مزایای بسیار در مطالعه و مشخصه‌یابی مواد نسبت به دیگر روش‌های متداول آنالیز، توجه بسیاری از پژوهشگران و صنعتگران را به خود جلب کرده است. طیف‌سنجی رامان[2] یکی از انواع روش‌های طیف‌سنجی ارتعاشی[3] است که در بسیاری از زمینه‌ها از جمله زیست‌شناسی، پزشکی، شناسایی داروها، سنگ‌شناسی، مواد دوبعدی، نیمه‌رساناها، مواد پروتئینی، مواد غذایی و غیره، پرکاربرد، سریع، دقیق و غیرمخرب محسوب می‌شود. طیف رامان اطلاعات ارزشمندی از ساختار مولکولی مواد دارد. میکرو طیف‌سنج نوری رامان[4]، علاوه‌بر ثبت طیف رامان از نقاط میکرومتری نمونه‌های مورد بررسی، امکان تصویربرداری عبوری و بازتابی هم‌زمان از آن نقاط را نیز فراهم می‌کند.

مقدمه

حرکت‌های ارتعاشی و چرخشی هر مولکول منحصر به همان مولکول است. این ویژگی منحصربه‌فرد مولکول همانند منحصر به فرد بودن اثر انگشت هر شخص است. مطالعه و شناخت ارتعاشات و چرخش‌های مولکولی، در شناسایی ساختار و پویایی مولکول بسیار با اهمیت است. طیف‌سنجی رامان به‌عنوان بخشی از طیف‌سنجی مولکولی، یکی از روش‌های متداول در مطالعه ارتعاشات و چرخش‌های مولکولی محسوب می‌شود.

پراکندگی رامان[5]، پراکندگی ناکشسان نور توسط ماده است. پس از توسعه تک‌فام‌ساز[6]، با استفاده از لامپ جیوه در طول موج ۴۳۵/۸ نانومتر به‌عنوان منبع تابش، اولین طیف‌سنج تجاری رامان در سال ۱۹۵۳ ساخته شد. به این ترتیب با ساخته شدن اولین طیف‌سنج‌های رامان تا قبل از دهه ۱۹۶۰، بیش از ۴۰۰۰۰ ترکیب با استفاده از طیف‌سنجی رامان، شناسایی شد. استفاده از این روش به ویژه برای نمونه‌های حساس به نور که این تابش را به شدت جذب می‌کنند، محدودیت‌هایی در منبع نور مورد استفاده به همراه داشت. با این حال، اختراع لیزر در سال ۱۹۶۰ نقش موثری در توسعه روش‌های طیف‌سنجی ایفا کرد. در حال حاضر، منبع نور مورد استفاده در طیف‌سنجی رامان شامل انواع لیزرها از جمله لیزرهای حالت جامد، دیودی، یون آرگون، یون کریپتون، هلیوم نئون و غیره است. در سال ۱۹۶۶ دلهای[7] و میجئون[8] پیشنهاد کردند که پراکندگی رامان، مستقل از حجم نمونه است بنابراین، می‌توان از پراکندگی رامان برای آنالیز ذرات میکروسکوپی استفاده کرد. براساس این مفهوم، در سال ۱۹۷۴ برای اولین بار ترکیب طیف‌سنج رامان و میکروسکوپ یا «میکرو طیف‌سنج رامان» توسعه و تجاری شد که امکان آنالیز نقطه‌ای رامان و تصویربرداری را فراهم می‌کند [۱]. امروزه انواع طیف‌سنج‌های رامان پیشرفته مجهز به روش‌های متفاوت تقویت رامان، متناسب با انواع نمونه‌های مورد بررسی، نیز به بازار عرضه شده‌اند.

▣ میکرو طیف‌سنجی نوری

میکرو طیف‌سنجی نوری یک روش علمی برای اندازه‌گیری طیف انواع نمونه‌های میکروسکوپی در زمینه‌های مختلف است. به‌عنوان مثال، یک مهندس در تاسیسات نیمه‌هادی از آن برای اندازه‌گیری ضخامت لایه‌های نازک استفاده می‌کند، در حالی که یک دانشمند پزشکی قانونی از آن برای تجزیه و تحلیل رنگ در یک الیاف نساجی منفرد بهره می‌برد؛ یک شیمیدان نیز این روش را برای اندازه‌گیری طیف یک نانوبلور، به کار می‌گیرد.

میکرو طیف‌سنج‌های نوری، ترکیب طیف‌سنج و میکروسکوپ هستند که به کاربر امکان طیف‌سنجی و تصویربرداری هم‌زمان را می‌دهند. تصویربرداری هم‌زمان از نمونه‌ها، امکان طیف‌سنجی نقطه به نقطه از نمونه را فراهم کرده و دقت فرآیند تکرارپذیری طیف‌گیری را افزایش می‌دهد؛ به‌طوری که نگرانی بابت از دست دادن نقطه میکرومتری یا نانومتری مورد نظر، به کمترین مقدار می‌رسد.

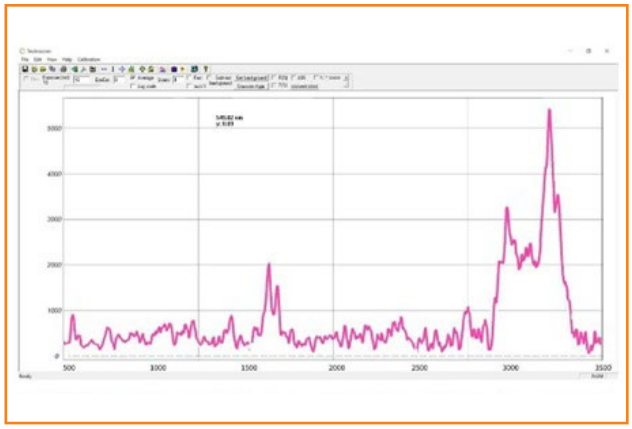
▣ طیف‌سنجی رامان و کاربردها

طیف‌سنجی رامان با ارائه داده‌های کیفی و کمّی، برای توصیف ترکیبات شیمیایی و ساختار نمونه‌ها به‌طور گسترده در حوزه‌های گوناگون مورد استفاده قرار می‌گیرد. نمونه‌های مورد آنالیز با این روش می‌توانند به شکل فیلم لایه‌نشانی شده، محلول، گاز، قرص و یا پودر باشند. در ادامه، به برخی از کاربردهای طیف‌سنجی رامان که با دستگاه میکرو طیف‌سنج نوری رامان مورد بررسی قرار گرفته است، اشاره می‌شود.

■ آنالیز خون

امروزه در آزمایشگاه‌های خون، سطح گلوکز[۹] و کلسترول[۱۰] با استفاده از آزمون‌های آنزیمی اندازه‌گیری می‌شود. در این روش برای هر کمیت، معرف منحصر به آن وجود دارد که این یعنی تعداد بسیار زیادی معرف لازم است. بنابراین، روش‌های فاقد معرف نظیر روش‌های نوری، پیشرفت بزرگی در زمینه آنالیز خون محسوب می‌شوند. از این رو، روش‌های اپتیکی از جمله طیف‌سنجی رامان مورد استقبال بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است. طیف‌سنجی رامان برخلاف روش‌های متداول آنالیز خون، امکان اندازه‌گیری چندین کمیت در یک آزمایش را فراهم می‌کند. در شکل (۱)، یک نمونه طیف رامان خون نشان داده شده‌است.

با تحلیل طیف رامان نمونه‌های خون، غلظت‌های ترکیباتی چون تریگلیسیرید[۱۱]، کلسترول، گلوکز، لیپوپروتئین چگال[۱۲] و لیپوپروتئین رقیق[۱۳] قابل استخراج خواهد بود. هر قله موجود در طیف رامان، مُد مربوط به یک ترکیب خاص موجود در خون است. در جدول (۱) به برخی از موقعیت مدهای رامان مربوط به ترکیبات موجود در خون اشاره شده‌است [۲].



شکل (۱): طیف رامان نمونه خون ثبت شده با میکرو طیف‌سنج نوری تک‌نوران مدل ram-532-004.

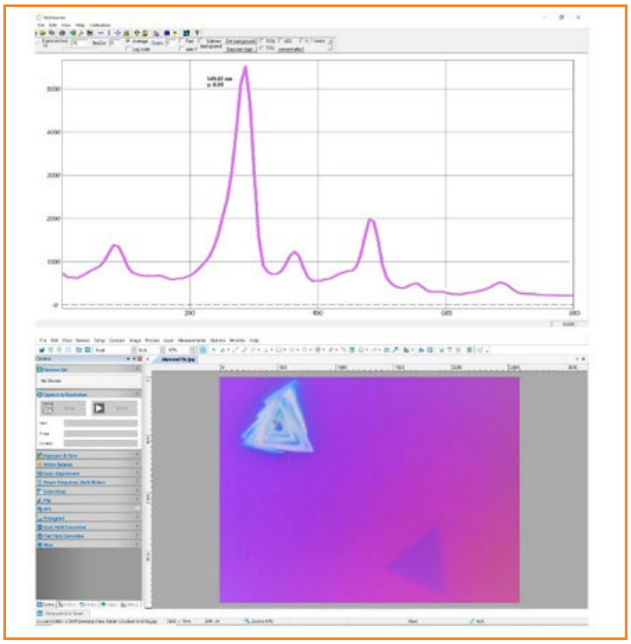
جدول (۱): موقعیت قله و مُد نوسانی برخی از ترکیبات موجود در خون در طیف رامان [۲].

قله cm^{-1}	مُد نوسانی	ساختار
۱۰۰۴	حلقه آروماتیک اتم‌های کربن	فنیل آلانین،لیپید
۱۱۵۴	کشش پیوند c-c	گلوکز، کلسترول
۱۲۸۵	آمید نوع III	پروتئین
۱۴۴۵	کشش CH_2 و CH_3	پروتئین، لیپید
۱۵۱۴	کشش درون‌صفحه C=C	لیپید
۲۹۴۲	کشش درون‌صفحه نامتقارن CH_3	پروتئین، لیپید

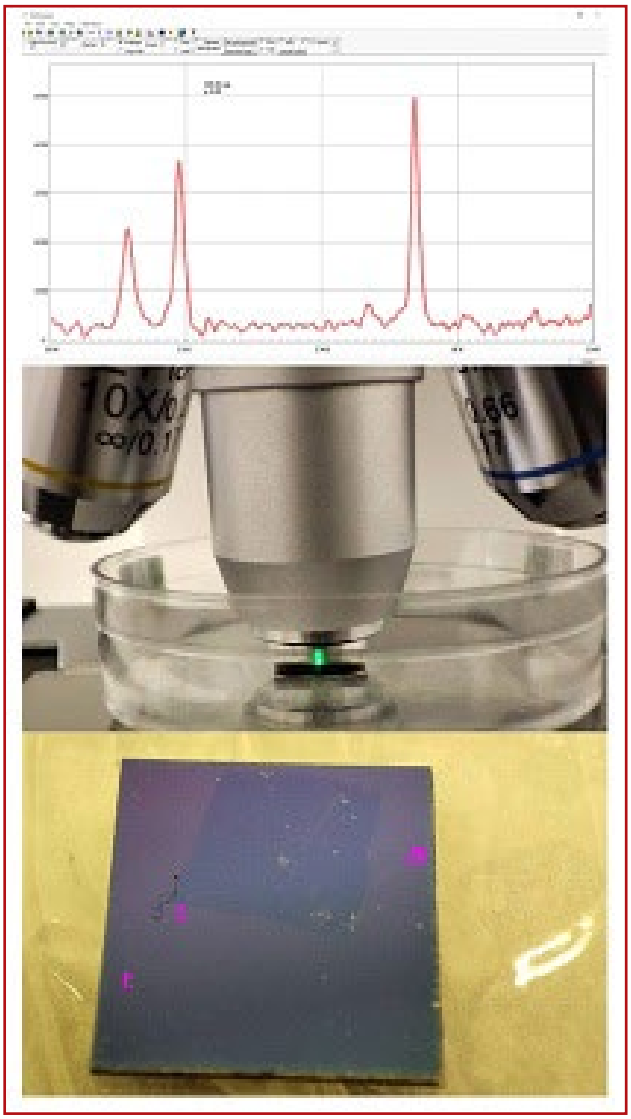
■ آنالیز مواد دوبعدی

پس از کشف گرافن[۱۴] در سال ۲۰۰۴، مطالعات مربوط به حوزه مواد دوبعدی[۱۵] به‌طور چشمگیری افزایش یافته است؛ به‌طوری‌که امروزه بیش از پنجاه ترکیب دوبعدی از جمله فلزات، نیمه‌هادی‌ها، عایق‌ها، ابررساناها و فرومغناطیس‌ها با روش‌های مختلف ساخته شده‌اند.

این مواد به‌دلیل خواص جالب توجه خود نسبت به مواد سه‌بعدی در تحقیقات بنیادی و کاربردهای فناوری مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته‌اند. طیف‌سنجی رامان به‌دلیل سادگی، ماهیت غیرمخرب و حساسیت بالا نسبت به ویژگی‌های کلیدی مواد دوبعدی، به‌طور گسترده در شناسایی ویژگی‌های آن‌ها از جمله ترکیبات شیمیایی، تعداد لایه‌ها، کرنش، تنش، تقارن بلوری و کیفیت نمونه‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد [۳].



شکل (۲): طیف رامان و تصویر بازتابی نمونه تنگستن دی‌سولفید (WS2) ثبت شده با میکرو طیف‌سنج نوری تک‌نوران مدل ram-532-004.



شکل (۳): طیف رامان نمونه گرافن ثبت شده با میکرو طیف‌سنج نوری تک‌نوران مدل ram-532-004.

گرافن، مولیبدن دی‌سولفید[۱۶] و تنگستن دی‌سولفید[۱۷] از جمله شناخته شده‌ترین و محبوب‌ترین مواد دوبعدی محسوب می‌شوند. شکل (۲)، طیف رامان یک نمونه تنگستن دی‌سولفید و شکل (۳)، طیف رامان یک نمونه گرافن تک‌لایه ثبت شده با دستگاه میکرو طیف‌سنج نوری رامان را نشان می‌دهد.

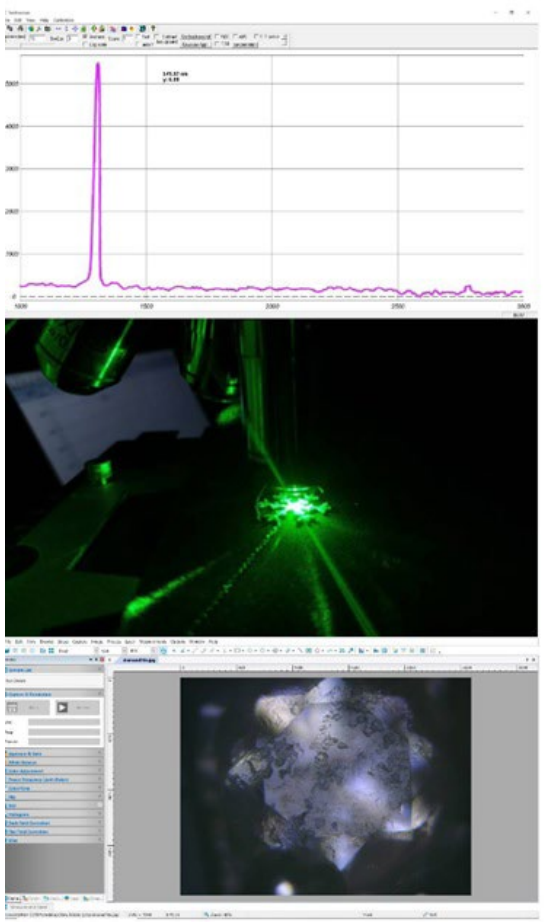
باند مرتبه اول اصلی در گرافن، قله G در حدود $۱۵۸۰cm^{-1}$ است که یک مُد کششی درون صفحه ناشی از پیوندهای c-c مربوط به مُد E_{2g} است. این قله برای همه سیستم‌های کربن sp2 از جمله کربن‌آمورف[۱۸]، نانولوله‌های کربنی و گرافیت وجود دارد و تنها شکل آن براساس کیفیت نمونه‌ها متفاوت است [۴].

بلندترین قله در طیف رامان گرافن، قله 2D است که در $۲۷۰۰cm^{-1}$ ظاهر می‌شود. قله 2D یک فرآیند دو فونونی مرتبه دوم مربوط به فونون‌های نزدیک نقطه K در گرافن است که به‌واسطه یک پراکندگی تشدید دوگانه فعال می‌شود. در پراکندگی تشدید دوگانه یک جفت الکترون-حفره توسط یک فونون فرودی در نزدیکی نقطه K ایجاد شده و سپس الکترون به صورت غیرکشسان توسط یک فونون iTO تا نقطه K' پراکنده می‌شود. به‌طور تجربی می‌توان از قله 2D برای تعیین تعداد لایه‌های گرافن در یک ورقه استفاده کرد. برای گرافن تک لایه[۱۹]، قله 2D یک نمودار لورنتسی است [۵].

قله مهم دیگری که در طیف رامان گرافن ظاهر می‌شود، قله D در فرکانس $۱۳۵۰cm^{-1}$ ناشی از مُدهای تنفسی حلقه‌های شش کربنی است. موقعیت این قله وابستگی زیادی به انرژی تحریک لیزر دارد. قله D از پراکندگی الکترون توسط نقص ناشی می‌شود. در این فرآیند، الکترون با یک فونون iTO به‌طور ناکشسان به‌سمت نقطه K' پراکنده شده و سپس به‌طور الاستیک با یک نقص به سمت نقطه K بازپراکنده می‌شود. از آنجایی که فقط یک فونون در این فرآیند دخیل است، تغییر انرژی برای قله D نصف باند 2D است. وجود نقص در گرافن تقارن ساختار شش ضلعی آن را مختل می‌کند. برهم خوردن این تقارن علاوه‌بر ظهور قله D، منجر به ظهور قله مرتبه اول دیگری به‌نام D' مربوط به فونون‌های نقطه Γ در فرکانس $۱۶۲۰cm^{-1}$ می‌شود [۱].

■ آنالیز الماس و کربن شبه‌الماس[۱۹]

الماس مانند گرافن، یکی دیگر از آلوتروپ‌های معروف کربن است. اتم‌های کربن در یک نظم ساختاری مکعبی در گوشه‌ها و مرکز این مکعب با پیوندهای sp3 قرار گرفته‌اند. طیف‌سنجی رامان به‌طور گسترده برای توصیف حالت‌های فونونی آلوتروپ‌های متفاوت کربن استفاده می‌شود. طیف رامان الماس طبیعی (شکل (۴))، دارای یک قله اصلی قوی مرتبه اول، قله D در حدود $۱۳۳۲cm^{-1}$ و قله ضعیف مرتبه دوم در حدود $۲۷۵۰cm^{-1}$ است [۶].

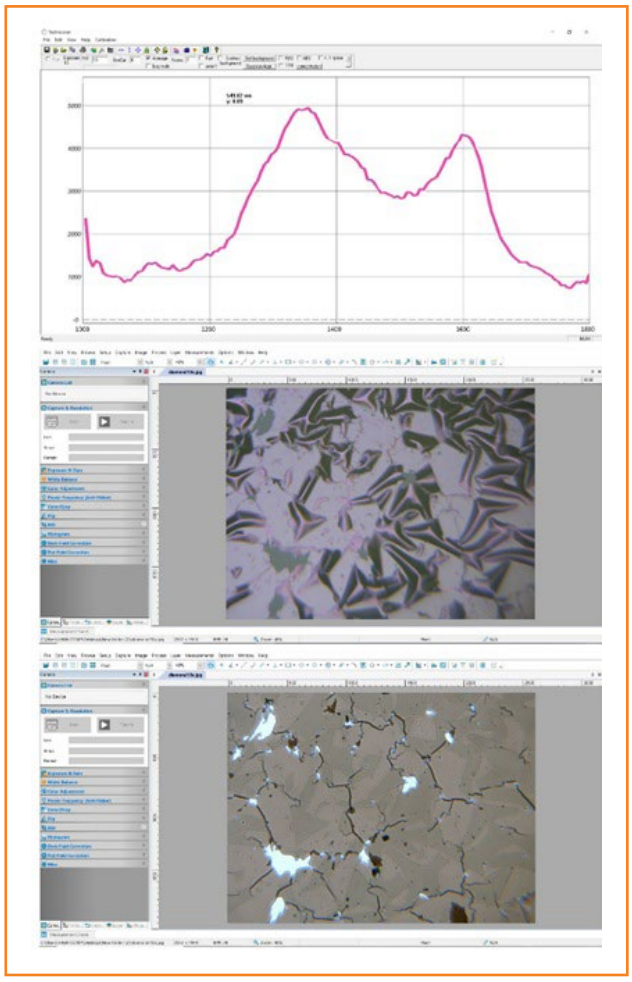


شکل (۴): طیف رامان و تصویر بازتابی الماس، ثبت شده با میکرو طیف‌سنج نوری تک‌نوران مدل ram-532-004.

کربن شبه‌الماس[۲۰]، شکلی از کربن آمورف بوده که حاوی بخش قابل توجهی از پیوندهای sp3 است و ساختاری نزدیک به ساختار الماس دارد. بسیاری از ویژگی‌های DLCها از جمله شکاف نوری[۲۱]، مدول یانگ[۲۲]، محتوای sp3 و شرایط رشد DLC از جمله بایاس، توان، جریان گاز و دما با طیف‌های رامان قابل شناسایی هستند. محتوای نسبی پیوندهای sp3 و sp2 یکی از مهم‌ترین عواملی است که ساختار و خواص فیلم‌های DLC را تعیین می‌کند. همان‌طورکه در شکل (۵) نشان داده شده‌است طیف رامان کربن‌های شبه الماس همچون گرافن، به‌دلیل وجود پیوندهای sp2 دارای قله G و به‌دلیل وجود پیوندهای sp3 دارای قله D است. نسبت شدت‌های این دو قله و موقعیت قله G برای تخمین کیفی محتوای sp3 استفاده می‌شود [۷].

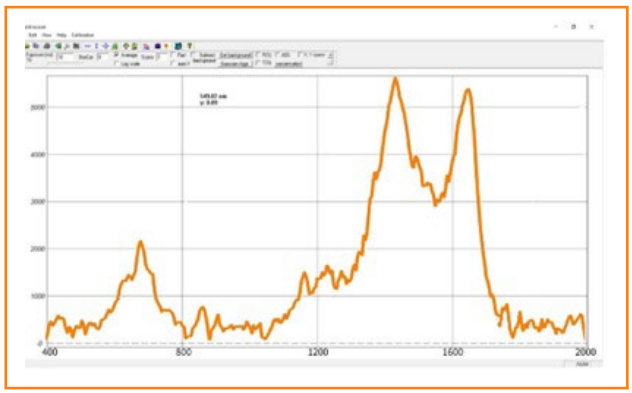
■ آنالیز نانوکامپوزیت‌ها

امروزه نانوکامپوزیت‌ها[۲۳] از جمله نانوکامپوزیت‌های مبتنی بر گرافن یکی از نانوساختارهای پرکاربرد در صنایع مختلف محسوب می‌شوند. نانوکامپوزیت‌ها موادی دو یا چند فازی شامل فاز زمینه و فاز تقویت‌کننده هستند که در آن فاز تقویت‌کننده منجر به بهبود یا ایجاد خواص جدیدی در فاز زمینه می‌شود. شکل (۶) طیف رامان



شکل (۵): طیف رامان، تصویر بازتابی و تصویر عبوری نمونه DLC، ثبت شده با میکرو طیف‌سنج نوری تک‌نوران مدل ram-532-004.

یک نمونه نانوکامپوزیت مبتنی بر گرافن را نشان می‌دهد.



شکل (۶): طیف رامان نمونه کامپوزیت GO-ZnO ثبت شده با میکرو طیف‌سنج نوری تک‌نوران مدل ram-532-004.

نانوکامپوزیت اکسید روی/اکسید گرافن[۲۴] به‌دلیل کاربرد در فعالیت‌های فوتوکاتالیستی[۲۵]، ضد میکروبی، حسگرها و غیره، مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. طیف‌سنجی رامان با شناسایی مُدهای رامان مربوط به گرافن اکسید و اکسیدروی، می‌تواند برهم‌کنش فیزیکی بین این دو، بر اثر فرآیند سنتز نانوکامپوزیت را تایید کند [۸].

آزمایشگاه خدمات طیفی نورا (نورآزما)

شرکت تک‌نوران با هدف ارائه انواع خدمات طیف‌سنجی به پژوهشگران و محققان سراسر کشور، آزمایشگاه خدمات طیفی نورا (نورآزما) را نیز راه‌اندازی کرده است. این آزمایشگاه، عضو فعال شبکه آزمایشگاهی فناوری‌های راهبردی است. در این آزمایشگاه تخصصی، انواع خدمات طیفی شامل طیف‌گیری از نمونه‌ها و منابع نوری مختلف، پردازش و آنالیز طیف‌ها، انجام انواع پروژه‌های مرتبط با طیف‌سنجی مورد نیاز محققین و صنایع و غیره زیر نظر استادان و کارشناسان مجرب شرکت ارائه می‌شود.

نتیجه‌گیری

طیف‌سنجی رامان، یک روش آنالیز طیفی مولکولی است که گستره کاربردهای آن از نمونه‌های زیستی و پزشکی تا نانومواد را در بر می‌گیرد. طیف‌های رامان حاوی اطلاعات ارزشمندی از ساختار مولکولی مواد هستند. به‌عنوان مثال، با تحلیل طیف رامان نمونه‌های خون، غلظت‌های ترکیباتی چون تریگلیسیرید، کلسترول، گلوکز، لیپوپروتئین چگال و لیپوپروتئین رقیق قابل استخراج خواهد بود. طیف‌های رامان مواد کربنی نیز حاوی اطلاعاتی از نوع پیوند، غلظت نقص و ناخالصی در این مواد است.

پی‌نوشت

۱. کارشناسی ارشد فیزیک اپتیک و لیزر، مدیر آزمایشگاه نورا (نورآزما) شرکت نور فن‌آوری تک‌پرتو نوران

2. Raman Spectroscopy
3. Vibrational Spectroscopy
4. Raman Microspectrophotometer
5. Raman Scattering
6. Monochromator
7. Delhaye
8. Migeon
9. Glucose
10. Cholesterol
11. Triglyceride
12. High Density Lipoprotein (HDL)
13. Low Density Lipoprotein (LDL)
14. Graphene
15. 2 Dimensional materials
16. Molybdenum disulfide (MoS2)
17. Tungsten disulfide (WS2)
18. Amorphous Carbon
19. single-layer graphene (SLG)
20. Diamond-like carbon (DLC)
21. Optical gap
22. Young's modulus
23. Nanocomposite
24. Graphene Oxide\Zinc Oxide (GO\ZnO)
25. Photocatalysis

مراجع

[۱] قلی‌پور، ساخت دستگاه میکرواسپکتروفوتومتر رامان و کاربردهای آن در مشخصه‌یابی گرافن، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه علم و صنعت ایران، ۱۴۰۱.

[۲] مریم بحرینی و همکاران، آنالیز کمّی سرم خون براساس روش طیف‌سنجی رامان با استفاده از رگرسیون چندمتغیره حداقل مربعات جزئی، بیست و چهارمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک و دهمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران، ۱۳۹۷.

[3] Taghizadeh, A., Leffers, U., Pedersen, T. G., & Thygesen, K. S. (2020). A library of ab initio Raman spectra for automated identification of 2D materials. Nature communications, 11(1), 1-10.

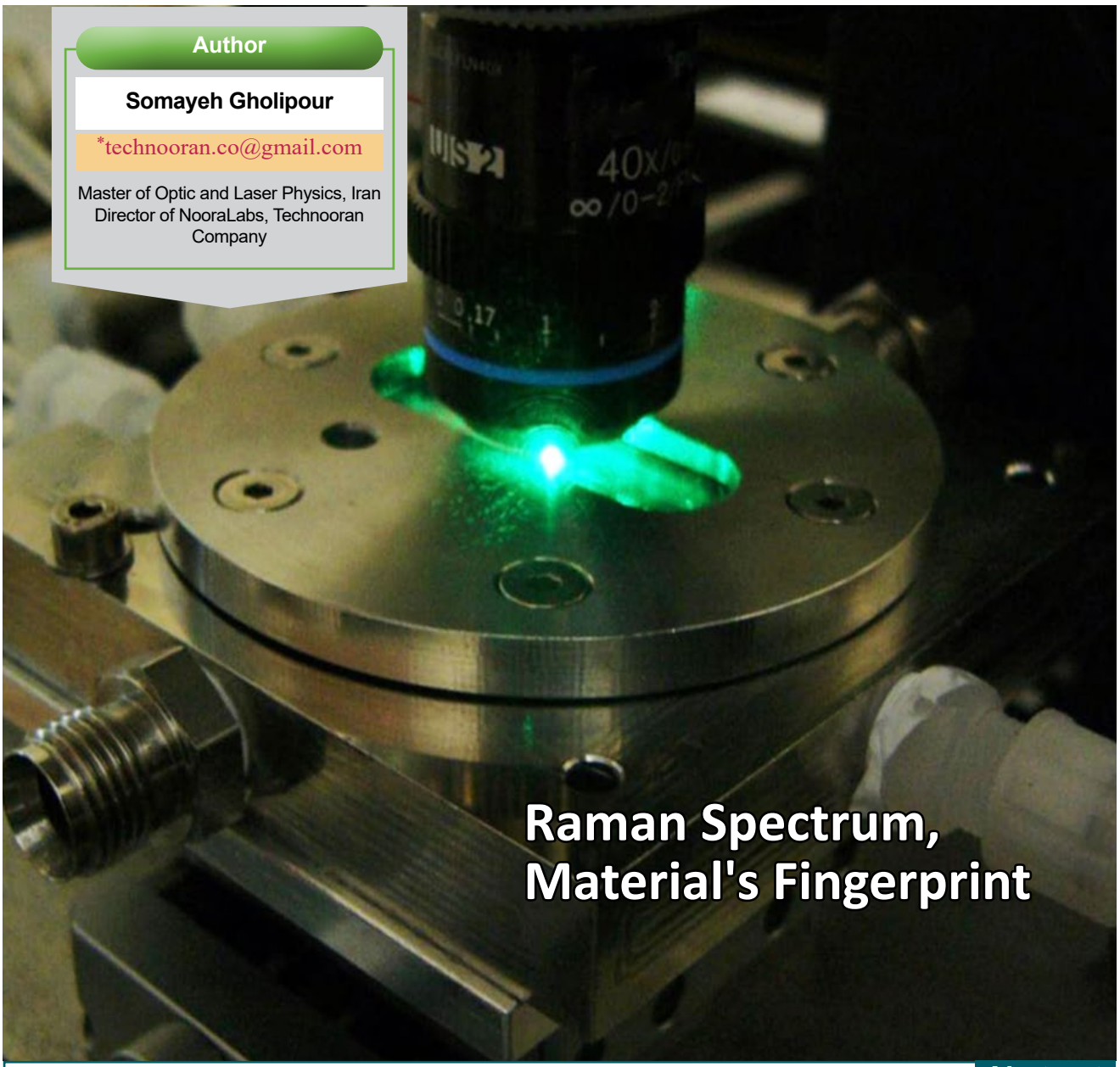
[4] Beams, R., L.G. Cançado, and L. Novotny, Raman characterization of defects and dopants in graphene. Journal of Physics: Condensed Matter, 2015. 27(8): p. 083002.

[5] Ferrari, A.C., et al., Raman spectrum of graphene and graphene layers. Physical review letters, 2006. 97(18): p. 187401.

[6] Solin, S. A., & Ramdas, A. K. (1970). Raman spectrum of diamond. Physical Review B, 1(4), 1687.

[7] Cui, W. G., Lai, Q. B., Zhang, L., & Wang, F. M. (2010). Quantitative measurements of sp3 content in DLC films with Raman spectroscopy. Surface and Coatings Technology, 205(7), 1995-1999.

[8] Gomez-Alvarez, M. A., Diaz, A., Mota, I., Cabrera, V., & Resendiz, L. (2021). Nanocomposites of zinc oxide on graphene oxide: A rapid reduction of graphene oxide. Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, 16(1), 101-107.



Author

Somayeh Gholipour

*technooran.co@gmail.com

Master of Optic and Laser Physics, Iran
Director of NooraLabs, Technooran Company

Raman Spectrum, Material's Fingerprint

Abstract

Today, spectroscopic methods have attracted the attention of many researchers and industrialists for the identification and characterization of materials due to their many advantages over other analysis methods. Raman spectroscopy is one of the types of vibrational spectroscopy methods that are used in many fields such as biology, medicine, identification of drugs, petrology, 2D materials, semiconductors, protein materials, food, etc. Raman spectroscopy is a widely used, fast, accurate, and non-destructive method. Raman spectra contain valuable information about the molecular structure of materials. Raman microspectrophotometers, in addition to recording the Raman spectra of the micrometric points of the samples, can provide transmission and reflection imaging of the desired points.

Keywords

Microspectrophotometer, Raman spectroscopy, Carbon-based materials, Graphene, Nanocomposite, Blood.

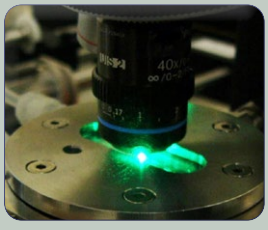
Iran Nanotechnology Laboratory Network

Iranian Journal of laboratory Knowledge

ISSN 2538-3450

Volume 10 ■ Issue 4 ■ Winter 2023 ■ No.40

Review of standard test method for determination of different types of hydrocarbons in liquid petroleum products by fluorescent indicator adsorption



Raman Spectrum, Material's Fingerprint

Application of ultrasound technique in food processing

The Role of the Laboratory in the Quality Control of Seamless Gas Cylinders. (Part 1)

Quality control of factors affecting the density test by immersion in alcohol and results analysis

Measurement of foam production in oils and the impact of anti foam additives

www.IJLK.ir
info@ijlk.ir