



The Use of Raman Spectroscopy in Studying the Spectroscopy of Some Materials

Raghad Khaled Saab Rajaa

University of Babylon College of science for women Laser physics department

Rania Fadel Majeed Hussein

University of Babylon College of science for women Laser physics department

Duaa majeed kahdum odeha

University of Babylon College of science for women Laser physics department

Mohammed Khalid Hussien Ali

University of Technology College of Applied Science Department of Laser Science and Technology

ABSTRACT

Raman spectra are considered one of the very important and necessary spectra, especially after the spread of technology and the development of science with wavelengths. Raman spectroscopy is considered one of the spectra that is difficult to obtain because its dispersion ratio is very small. This is one of the main obstacles to calculating Raman spectra. This research includes a study of the Raman spectra of the potassium tungstate and gadolinium KGW crystal in two ways. The first depends on the use of the OPO system, and the second depends on taking spectra in the traditional way using a Raman spectrometer. The results showed that there are clear differences in the characteristics of the Raman spectrum obtained by the two mentioned methods. When comparing these spectra with the reference spectra, the peaks were shifted from their positions and the large exposure of these peaks was revealed. The study also included the effect of the pumping direction on the characteristics of the Raman spectra of the crystal using Raman spectroscopy.

Keywords:

Raman ,Spectroscopy, Some Materials

المخلص

تعتبر اطياف رامان من الاطياف المهمة جدا و الضرورية خصوصا بعد إنتشار التكنولوجيا و تطور العلم بالاطوال الموجية تعتبر مطيافية رامان من الاطياف صعبة الحصول عليها بسبب كون نسبه التشتت لها ضئيلة جدا فهذا يكون احد المعوقات الاساسيه لحساب اطياف رامان. KGW حيث يتضمن هذا البحث دراسة لأطياف رامان لبلورة تنغستات البوتاسيوم والغادولينيوم ، وتعتمد الثانية على أخذ الأطياف OPO بطريقتين. تعتمد الأولى على استخدام منظومة ، بالطريقة التقليدية بمطياف رامان بينت النتائج وجود اختلافات واضحة في مميزات طيف رامان الذي تم الحصول عليه بالطريقتين المذكورتين تبين لدى مقارنة هذه الأطياف بالأطياف المرجعية انزياح القمم عن مواقعها والتعرض الكبير لهذه القمم. كما تضمنت الدراسة أيضاً أثر اتجاه الضخ في خصائص أطياف رامان للبلورة بمطياف رامان.

1-1 المقدمة

سنة 1923م، لكن رامان هو أول من لاحظ هذا التأثير Smekal تأثير رامان تتبأ به سميكال ، Filters سنة 1928م. استخدم رامان في تجاربه الأولى ضوء الشمس المركز والمرشحات واعتمد على عينيه في مشاهدة التغيرات التي تطرأ على ألوان الضوء المشتت فيما بعد سجل رامان أطيايف عدة ، منها البنزين ورابع كلوريد الكربون مستخدما مصباح زئبق و سبيكتر وجراف من العينة واستغرقت مدة تعريض العينة 24 ml . استخدمت التجارب Spectrograph600 ساعة حتى تم الحصول على طيف أمكن قياسه من المعروف أن تأثير رامان ضعيف بطبيعته وتمثل شدته 10 من شدة الإنارة الساقطة على العينة . استقرار وشدة المصدر كانت من أهم العوامل التي عاقت تقدم مطيافية رامان لعدة سنوات وخصوصا، مقارنة بمطيافية تحت الحمراء التي كان تطورها أسرع وبتكلفة أقل. وفي عام 1952م حدث تحسن كبير في مطيافية رامان ، وهو عبارة عن مصباح زئبق Toronto, are source عند إدخال مصدر قوس ترونوتو ، وقدرة هذا المصدر Pyrex Glass يتكون من لولب من أربع لفات من زجاج البيركس ، بالرغم أن جزءا صغيرا من هذه القدرة يمكن nm لخط انبعاث الزئبق عند 435.8watt50 استخدامه عمليا لإثارة الطيف. وفي أوائل الستينات بدأت النهضة العلمية الحقيقية لمطيافية رامان Commercial Continuos Wave Lasers بعد اكتشاف ليزرات الموجة المستمرة التجارية في المنطقة المرئية. وشعاع الليزر أحادي الطول الموجي ومترابط ومركز ذو) حزمة ضوئية ضيقة وشدته عالية ومستقرة. وعموما، قبل عام 1986م تقريبا كانت تطبيقات رامان في التحليل الكيميائية قليلة جدا وكانت الدراسات الفيزيائية والتركييبية هي السائدة. أهم العوامل التي عاقت تطبيقات رامان في التحليل الكيميائية

1-2 Raman Effect تأثير رامان

يمكن وصف تأثير رامان بطريقة بسيطة على أنه التشتت غير المرن للضوء الساقط على المادة. عندما يتفاعل فوتون من الضوء المرئي ذو طاقة صغيرة جدا، إلى درجة أنه لا يستطيع إثارة انتقال إلكتروني مع الجزيء فإنه يتشتت بإحدى الطرق التالية يمكن أن يتشتت تشتتا مرنا و . أو Rayleigh Scattering يحتفظ بطاقته التي سقط بها على الجزيء. وهذا هو تشتت رايلي أنه يعاني تشتتا غير مرن وفي هذه الحالة إما أن يعطى الجزيء جزءا من طاقته أو يكتسب جزءا Stokes من طاقة الجزيء. والفوتون الذي يعاني فقدا في طاقته يعطى تشتت ستوكس . أما ذلك الفوتون الذي يكتسب طاقة من الجزيء يطى تشتت ستوكس المضاد Scattering وتظهر الطاقة التي يكتسبها الجزيء في تشتت ستوكس كطاقة AntiStokes Scattering تذبذبية. و عندما يمتلك الجزيء طاقة زائدة عن طاقة الحالة الأرضية (عند حالة تذبذبية مثارة) فإن هذه الطاقة هي التي تفقد إلي فوتونات تشتت ستوكس المضاد.

3-1 تطبيقات اطياف رامان

وذلك بسبب IR ان تقنيه رامان لم تستخدم لتشخيص المركبات بنفس الطريقه التي استخدم بها الصعوبات الناتجه عن ضعف التثبيت ومع هذا فان استخدام الليزر كمصدر ضووي للتهيج جعل كوسيله تحليليه وهنالك بعض المميزات من تطبيق كلا من IR من تقنيه رامان تقنيه تضاهي تقنيه تقنيتي الحمراء ورامان لنفس المركبات اذ يمكن تعيين اغلب الاطياف الاهتزازيه بصوره كامله فان الحمراء تعتبر اكثر ملاؤمه بلنسبه للاهتزازات الجزئية التي تقع تردداتها فوق 650سم ويشمل هذا معظم المركبات العضويه ومن الناحيه الاخرى فان دراسه اطياف رامان تمتد الى قيمه منخفضه بحدود 100سم وبذلك يمكن تطبيقها لدراسات الاهتزازيه الضعيفه والمركبات العضويه والتي تقع تحت 600سم كما ان هنالك امكانيات اخرى لاستعمال المذيبات القطبيه مثل الماء وكذلك يستخدم في ايجاد التراكيب الجزئيه وكذلك في التوازنات الكيميائيه في المحلول

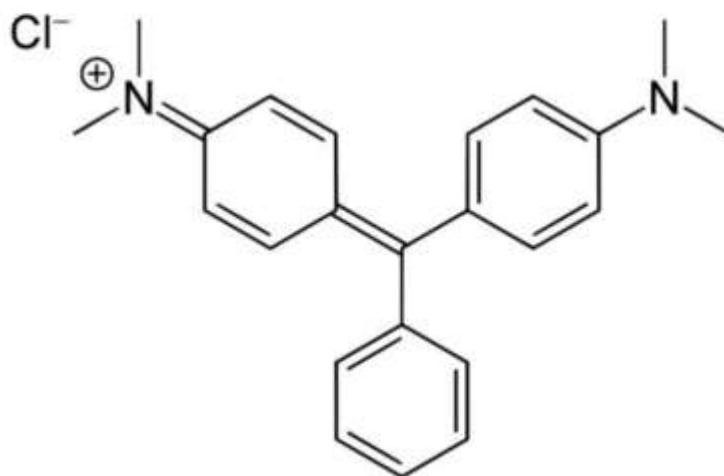
3-1 المواد المستخدمة

صبغة ملكيت الخضراء

(مواصفات الصبغة موضحة MG لقد تم استخدام صبغة ملكيت الخضراء)

جدول (1) مواصفات صبغة ملكيت الخضراء

$C_{23}H_{25}ClN_2$	الصبغة الجزيئية
364.917 g/mol	الوزن الجزيئي
الماء , الايثانول, الكلوروفورم	المذيب
بلورات خضراء ذات بريق معدني	المظهر
MALACHITE GREEN; Basic Green 4; China Green; Victoria Green B; Malachite green chloride	الاسماء الاخرى



شكل (1) و التركيب الجزيئي لصبغة ملكيت الخضراء.

4-1 Used solvents المذيبات المستخدمة

(هو غاز او سائل يستخدم في اذابة المذابات الصلبة أو السائلة أو الغازية و Solvent المذيب) ينتج عنه محلول و الماء هو من اكثر المذيبات شيوعا و المذيبات العضوية هي من المذيبات الشائعة الاستخدام هي مواد كيميائية عضوية (أي) تحتوي على الكربون). و تتصف المذيبات بنقطة غليان منخفضة وتتبخر بسهولة تاركة ورائها المواد المذابة.

وتنقسم المذيبات إلى مذيبات قطبية، و تنقسم إلى مذيبات قطبية بروتونية و مذيبات قطبية غير بروتونية. المذيبات القطبية البروتونية تتميز باحتوائها على أيون هيدروجين موجب الشحنة و يمكنها إعطائه للمساعدة على الذوبان مثل الميثانول، الإيثانول، أما المذيبات القطبية الغير (و غيرها من المذيبات. كما DMSO بروتونية مثال عليها الأسيتون، و ثنائي ميثيل سلفوكسيد) (و CCl₄ يمكن تصنيف المذيبات إلى قطبي و غير قطبي، ويعتبر رباعي كلوريد الكربون) البنزين و الكلوروفوم كأمثلة على المذيبات الغير قطبية.

و لقد تم اختيار انواع معينة من المذيبات للصبغة على أساس قابلية اذابة هذه المذيبات للصبغة و هذه المذيبات هي الماء المقطر الايثانول) و تمتاز هذه المذيبات بنقاوتها العالية و تركيزها 99 و الجدول (3.2) يوضح بعض خصائص هذه المذيبات.

المذيب	الصيغة الكيميائية	نقطة الغليان	ثابت العزل	الكثافة	اللزوجة
الماء	H ₂ O	100 C	80	1.000 gm/ml	0.8937
الكلوروفورم	CHCl ₃	61 °C	4.81	1.498gm/ml	0.532

جدول (2) المذيبات المستخدمة في الدراسة

Preparation of models 1-5 تحضير النماذج

(، تمت إذابة 3ml-10¹ لتحضير محلول صبغة الملائكة الخضراء بتركيز (من المذيب الذي تم استخدامه في البحث 3¹⁰cm) من مسحوق الصبغة في (gm0.001gm) و هو (الكلوروفورم)، وفقاً للعلاقة حيث أن:

$$W = \frac{C \times V \times M}{1000} \quad (1)$$

وزن الصبغة اللازم للحصول على التركيز المطلوب بوحدة الغر W :

: التركيز المراد تحضيره بوحدة مول / لتر C

: حجم المذيب اللازم إضافته الى المادة V

: الوزن الجزيئي للصبغة المستخدمة M.

(من التركيز الذي تم تحضيره يتم استخدام 1*10⁻⁴، 5*10⁻⁴ و لتحضير تراكيز)
العلاقة الأتية والتي تسمى بعلاقة التخفيف:

$$C_1V_1=C_2V_2$$

: التركيز الأول (التركيز العالي) C

: التركيز الثاني (الأخف) C

الحجم اللازم من التركيز الأول V₁

: الحجم اللازم إضافته للتركيز الأول للحصول على التركيز الثاني V₂

1-6 الأجهزة المستخدمة:

1-6-1 Fluorescence spectrometer مطياف الفلورة

، كما مبين في الشكل (3.2). لقياس F96PRO تم استخدام جهاز مطياف الفلورة من نوع Wat 150 أطياف الفلورة لمحلول صبغة الملائكة الخضراء. ويتكون من مصدر ضوء (ونسبة المسح 200 - 700 nm) و معدل طيف الانبعاث و التهيج (Xenon arc lamp) (High sensitivity- photomultiplier tube، وكاشف 200 400,600 nm/min) (computer. - و حاسبة (PMT))



شكل (2) جهاز فحص الفلورة

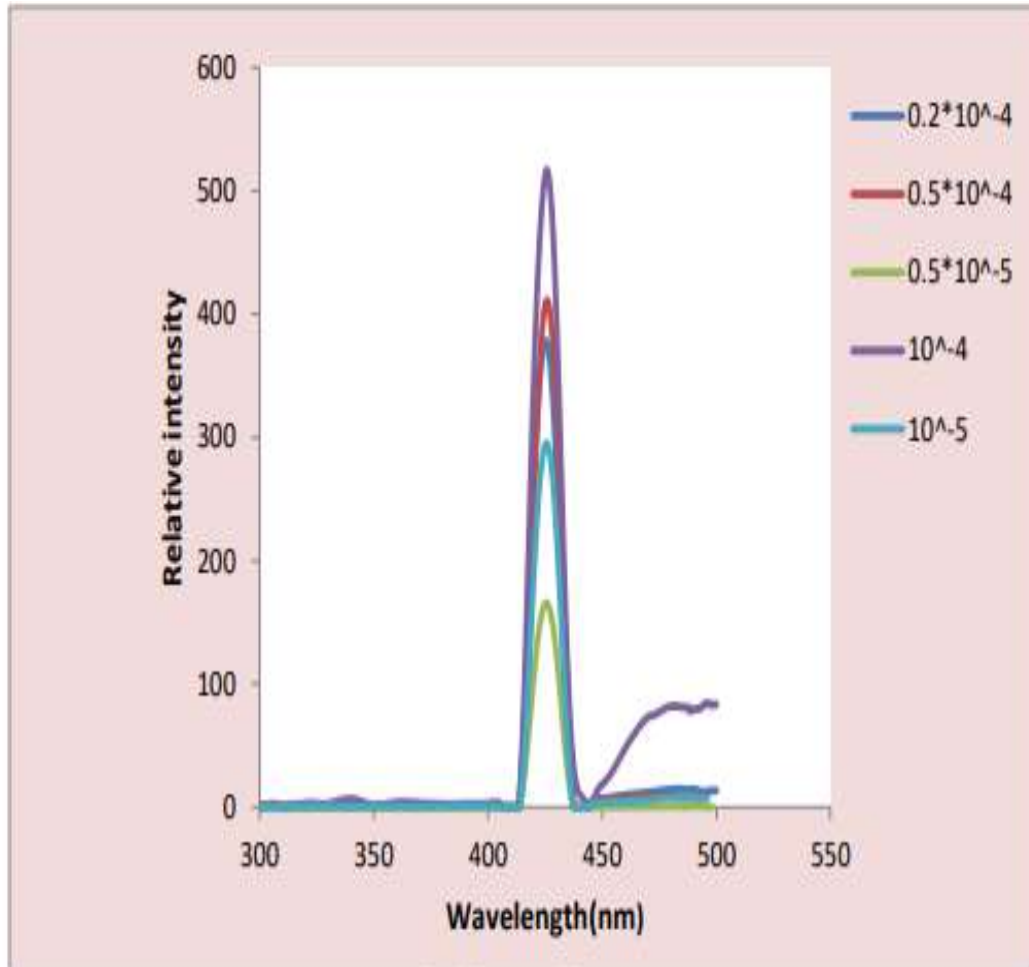
1Raman Spectrometer-6-2 مطياف رامان

يوجد في الوقت الحاضر تصميمان مختلفان لمطياف رامان احد التصميمين يستخدم نظام التفريق و الاخر يستخدم مقياس Dispersive Raman Spectrometer ويسمى المطياف المفرق أو Non-dispersive Raman spectrometer التداخل و يسمى المطياف غير المفرق مطياف تحويل فورير، العمل الأساسي لكلاهما هو رسم شدة رامان (الفوتونات / ثانية مقابل أزاحة رامان و المصدر الضوئي في كل منهما هو الليزر، لكن الطول الموجي لليزر المستخدم في كل منهما يختلف حتى عام 1986 كان المطياف المفرق المعروف و المستخدم في قياسات ، بدأ nm أو 1000umرامان و بعد ان أصبح الطول الموجي لليزر أطول من حوالي 1.0 استخدام مطياف رامان بتحويل فورير كبديل لمطياف رامان المفرق الجدير بالذكر أن كلا من المطيافين مصمم على أساس استخدام الميكروسكوب و الألياف البصرية كما أن أنماط العينات و الملحقات الخاصة بها تصلح للقياسات في كل من النوعين من المطياف.

(Malachite Green-1-7 أطياف الفلورة لمحلول صبغة الملكيت الخضراء)

تم قياس أطياف الفلورة للنماذج المحضرة لمحلول صبغة الملكيت الخضراء باستخدام مطياف () وكانت نتائج القياسات كما موضح في الشكل (3) و spectrofluorometer الفلورة (الجدول (3)).

شكل (3) طيف الفلورة لمحلول صبغة الملكيت الخضراء



C (ML)	λ_{max} (nm)	Relative Intensity
1×10^{-4}	425.8	517.01
0.2×10^{-4}	425.3	378.42
0.5×10^{-4}	426.9	411.31
0.5×10^{-5}	425.6	165.62
1×10^{-5}	425.6	295.16

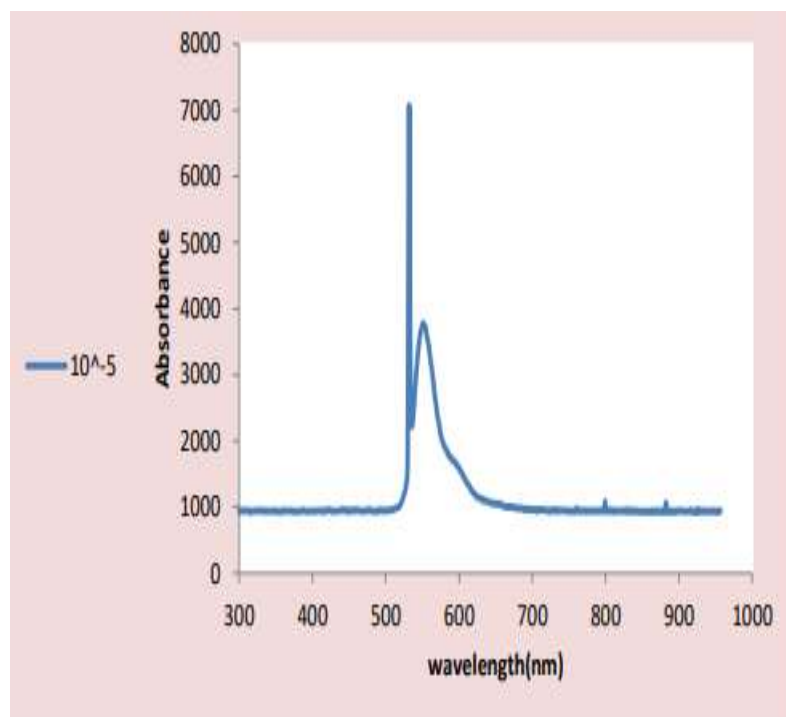
جدول (3) الشدة لمحلول صبغة الملكيت الخضراء

تم التوصيل Malachite Green من خلال دراسة اطياف الفلورة لصبغة الملكيت الخضراء (الى ان هذه الصبغة ليس لها طيف فلورة لذلك تم دراسة الفلورة بالحث بالليزر لمحلول الصبغة وتم الحصول على فلورة بالحث بالليزر لتركيز واحد فقط للصبغة و كذلك دراسة أطياف رامان للصبغة في الحالة السائلة و الصلبة.

(المذابة في Malachite 1-8: الفلورة بالحث بالليزر لمحلول صبغة الملكيت الخضراء)
الماء

10^{-5} تم دراسة الفلورة بالحث بالليزر لمحلول صبغة الملكيت الخضراء المذابة في الماء في تركيز

5



شكل (4) طيف الفلورة بالحث بالليزر لمحلول صبغة الملكيت الخضراء

جدول (4) الشدة لمحلول صبغة الملكيت الخضراء .

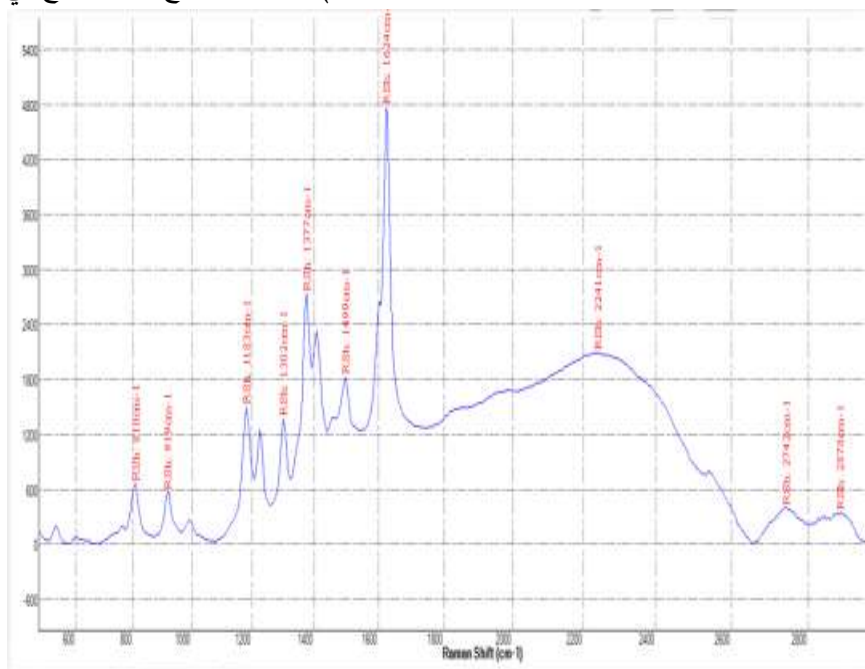
C(ML)	Wavelength(nm)	Relative intensity
10^{-5}	551.4	3772.33

نلاحظ من الشكل (4) أنه تم الحصول على طيف الفلورة بالحث بالليزر لصبغة الملكيت بالرغم من أن الصبغة ليس لها طيف فلورة بالمصباح Malachite Green الخضراء الاعتيادي حيث أن القمة الأولى تمثل طيف حزمة الليزر نفسه والقمة العريضة الثانية تمثل طيف الفلورة لهذا النموذج.

(المذابة **Malachite Green 1-9** دراسة طيف رامان لمحلول صبغة الملكيت الخضراء)
في الماء

(وبنماذج مختلفة وهي Malachite green تم دراسة أطياف رامان لصبغة الملكيت الخضراء النموذج السائل محلول الصبغة باستخدام مذبذب الماء وبتراكيز مختلفة ويمثل طيف رامان هنا طيف الانبعاث في مدى الأشعة تحت الحمراء المتوسطة لأنماط الاهتزاز للاواصر الداخلة بالتركيب الجزيئي للصبغة.

أولاً: تم دراسة أطيف رامان والتي تمثل أطيف الانبعاث في مدى الأشعة تحت الحمراء 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} المتوسطة لمحلول صبغة الملكيت الخضراء المذابة في الماء وبتركيز مختلفة () و كانت النتائج كما موضح في الشكل 5.



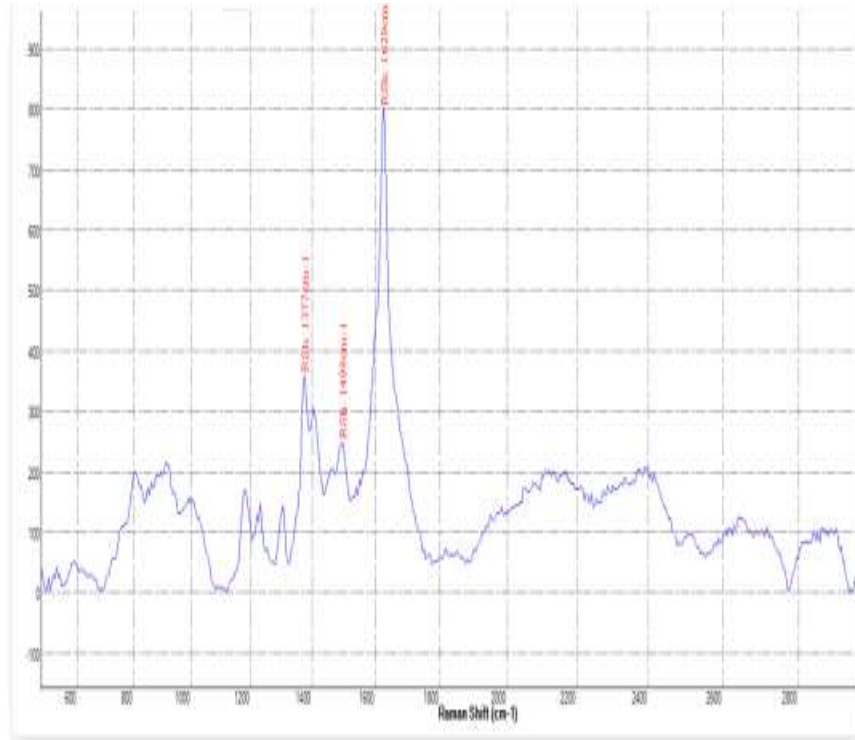
شكل 5 طيف رامان لمحلول صبغة الملكيت الخضراء المذابة في الماء

الجدول (5) يبين النتائج العملية لأنماط الاهتزاز للأوصار الداخلة في التركيب الجزيئي لصبغة الملكيت الخضراء و شداتها والاعداد الموجية التي تم الحصول عليها عمليا باستخدام مطيف رامان.

Mode	Wave No. (cm^{-1})	Intensity (mol/cm^2)
C-O str	1183	1497
C-O str	1226	1255
C-H ben	1302	1369
C-H ben	1377	2736
N-H ben	1499	1823
C=O str	1624	4772
C=N str	2241	2090

جدول انماط الاهتزاز لصبغة الملكيت الخضراء المذابة في الماء عند التركيز و شداتها والاعداد الموجية المقاسة عمليا.

10⁻⁴ الشكل (6) يبين طيف رامان لصبغة الملكيت الخضراء المذابة في الماء وبتركيز

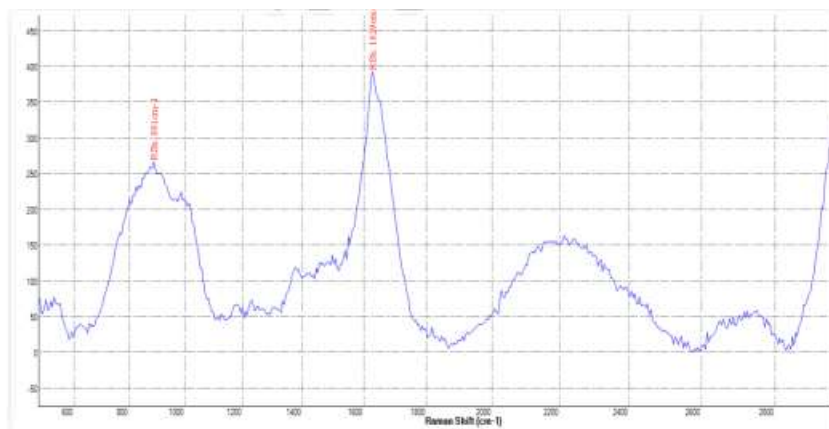


طيف رامان لصبغة الملكيت الخضراء المذابة في الماء 5 شكل

الجدول (6) يبين النتائج العملية لأنماط الاهتزاز للأواصر الداخلة في التركيب الجزيئي الصبغة الملكيت الخضراء وشداتها والاعداد الموجية التي تم الحصول عليها عمليا باستخدام مطياف رامان.

Mode	Wave No. (cm^{-1})	Intensity (mol/cm^2)
C-O str	1188	154.7
C-O str	1220	128.1
C-O str	1231	147.3
C-H ben	1307	143.9
C-H ben	1377	358.8
C-H ben	1404	303.8
N-H ben	1499	250.5
C=O str	1629	801.02

جدول 7 انماط الهتزاز لصبغة الملكيت الخضراء المذابة في الماء وشداتها والأعداد الموجية المقاسة عمليا.



شكل 7 يبين طيف رامان لصبغة الملكيت الخضراء المذابة في الماء

الجدول (8) يبين النتائج العملية لأنماط الاهتزاز للأواصر الداخلة في التركيب الجزيئي لصبغة الملكيت الخضراء والدادتها والاعداد الموجية التي تم الحصول عليها عمليا باستخدام مطياف رامان.

Mode	Wave No. (cm^{-1})	Intensity (mol/cm^2)
C=O str	1629	392.9

جدول 8 انماط الاهتزاز لصبغة الملكيت الخضراء المذابة في الماء و شداتها و العداد الموجية المقاسة عمليا.

المصادر

1. Banwell, Colin N., and Elaine M. McCash. Fundamentals of molecular spectroscopy. Vol. 851. New York: McGraw-Hill, 1994.
2. Patonay, Gabor, ed. Advances in near-infrared measurements. Elsevier, 2013
3. Brown C.W., Donahue S.M. and Lo S.C., advances in near infrared measurements Gabor patonay, London, vol(1993).
4. Nelson, K. A. "Raman Spectroscopy: Sixty Years on Vibrational Spectra and Structure/Eds. HD Bist, JR Dung, and JF Bullivan." (1989): 83.
5. Lin-Vien, Daimay, et al. The handbook of infrared and Raman characteristic frequencies of organic molecules. Elsevier, 1991.
6. Graves, P. R. G. D. J., and D. Gardiner. "Practical raman spectroscopy." Springer (1989).
7. Ferraro, John R. Introductory raman spectroscopy. Elsevier, 2003
8. John, R. F., N. Kazuo, and W. B. Chris. "Introductory Raman Spectroscopy." (2003): 1-40.
9. Long, Derek Albert, and D. A. Long. Raman spectroscopy. Vol. 276. New York: McGraw-Hill, 1977.
10. Patrick h., Catherine j. and Gavin w., conventional Laser Raman spectroscopy, Ellis Harwood limited, England (1991)
11. McCrery, Richard L. Raman spectroscopy for chemical analysis. Vol. 225. John Wiley & Sons, 2005.
12. Koenig, Jack L. Infrared and Raman spectroscopy of polymers. Vol. 12. I Smithers Rapra Publishing, 2001.