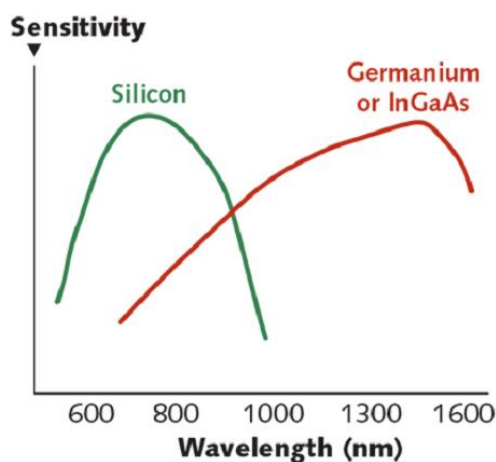


انتخاب لیزر مناسب برای طیف سنجی رامان

طول موج های مختلفی از نور، از ماوراء بنفش تا فروسرخ در طیف سنجی رامان مورد استفاده قرار می گیرند. انتخاب بهترین طول موج برای کاربرد مورد نظر همیشه واضح نیست. برای بهینه سازی آزمایش طیف سنجی رامان متغیرهای مختلفی باید در نظر گرفته شوند که بسیاری از متغیرها مرتبط با انتخاب طول موج هستند.

برای شروع باید گفت که سیگنال رامان ذاتاً بسیار ضعیف است. این سیگنال به اندرکنش های فوتون-فونون در ماده نمونه وابسته است که عموماً رویدادی یک در میلیون است. علاوه بر این، شدت پراکندگی رامان با عکس توان چهارم طول موج تابشی مرتبط است و این بدان معناست که تابش در طول موج های بلندتر منجر به کاهش سریع سیگنال رامان می شود.

همچنین شدت آشکارسازی به گستره طول موج وابسته است. بازدهی کوانتومی CCD های سیلیکانی متداول بدون خنک کاری که برای آشکارسازی سیگنال رامان به کار می روند، در طول موج های بیشتر از ۸۰۰ نانومتر به سرعت کاهش می یابد. برای طول موج های تابشی بلندتر، آشکارسازهای ایندیوم گالیوم آرسناید (InGaAs) قابل استفاده هستند (شکل ۱) ولی در این سیستم ها سطح نویز بالا است (و گران هستند) و بنابراین حساسیت کمتری دارند. همچنین تفکیک پذیری فضایی باید مورد توجه قرار بگیرد. تفکیک پذیری فضایی در کاربرد تصویربرداری رامان متأثر از طول موج تابشی است به طوری که قطر لکه لیزر حد پراش با $1.22(\lambda/4)$ تعیین می شود که λ طول موج تابش است.



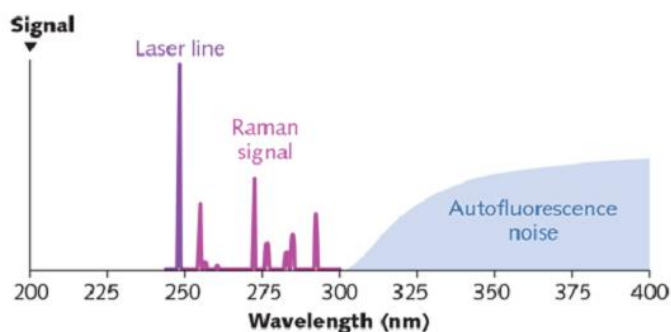
شکل ۱- حساسیت آشکارساز به طول موج برای فوتودیودهای سیلیکان (Si) و InGaAs.

لیزرهایی با طول موج های کوتاه تر: مرئی یا ماوراء بنفش

وابستگی طول موجی شدت سیگنال رامان، حساسیت آشکارسازی و تفکیک پذیری فضایی سبب می شود که از طول موج های کوتاهتر (ماوراء بنفش و مرئی) در مقابل طول موج های بلندتر (فروسرخ نزدیک) استفاده شود. هرچند چالش بزرگی در انتخاب طول موج کوتاه تر وجود دارد. این چالش گسیل فلورسانس است. بسیاری از مواد وقتی با نور ماوراءبنفش-مرئی تحریک می شوند، فلورسانس زیادی از خود گسیل می کنند و سیگنال رامان که ضعیف تر است را تحت پوشش قرار می دهند.

یکی از روش های پیشنهادی برای جلوگیری از تأثیر فلورسانس، طیف سنجی تفاضل رامان تحریکی جابه جا شده (SERDS) است. این روش مبتنی بر ثبت دو طیف رامان با دو خط لیزری با اختلاف طیفی جزئی و سپس کم کردن آنها از یکدیگر است. در این روش بخش عمده سیگنال فلورسانس که به طول موج وابستگی زیادی ندارد، حذف می شود.

در بعضی مواد اثر فلورسانس با استفاده از طول موج های کوتاه تر در ناحیه طیفی ماورا بنفش به طور مؤثری قابل حذف است (شکل ۲). اگرچه نور ماوراء بنفش، فلورسانس شدیدی تحریک می کند اما اغلب در طول موج های بیش از ۳۰۰ نانومتر گسیل می شود. بنابراین این امکان فراهم می شود که هر دو تحریک و ثبت سیگنال رامان در طول موجی کمتر از ۳۰۰ نانومتر بدون اثر فلورسانس واقع شوند بطوریکه سیگنال رامان بسیار نزدیک به طول موج تابش ثبت شود.



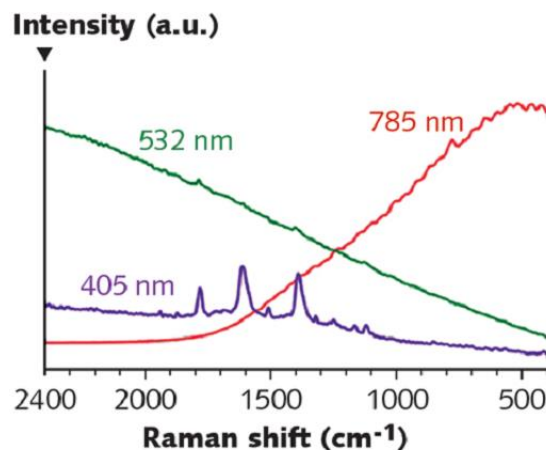
شکل ۲- حذف اثر فلورسانس با استفاده از تابش ماوراء بنفش.

نکته مهم دیگر در انتخاب طول موج تابشی، منبع لیزری در دسترس است. عواملی مانند اندازه، عملکرد، پایداری و قیمت باید مدنظر قرار گیرند. به عنوان مثال لیزرهای UV هنوز گران قیمت و حجیم هستند. چالش دیگر در مورد تابش ماوراء بنفش این است که انرژی بالای فوتون های UV ممکن است باعث آسیب رساندن به نمونه شود مخصوصاً برای مواد حالت جامد. همچنین دوربین های CCD پیشرفته UV گران قیمت هستند. بنابراین در بسیاری حالات همچنان از لیزرهای قرمز و فروسرخ نزدیک (۶۶۰ تا ۸۳۰ نانومتر) برای حذف فلورسانس در طیف سنجی رامان استفاده می شود حتی اگر بازده پراکندگی رامان در فروسرخ نزدیک بسیار کم باشد.

با در نظر گرفتن همه شرایط، متداول ترین طول موج مورد استفاده در طیف سنجی رامان ۷۸۵ نانومتر است. این طول موج اغلب بهترین توازن بین بازدهی پراکندگی، اثر فلورسانس، بازدهی آشکارساز و دسترس پذیری منابع لیزری با کیفیت، کم حجم و ارزان را ارائه می دهد. البته استفاده از لیزرهای مرئی آبی و سبز (مخصوصاً در طول موج ۵۳۲ نانومتر) در حال افزایش است (شکل ۳). این ناحیه تابشی مخصوصاً برای مواد غیر ارگانیک مانند نانو تیوبهای کربنی، تست های رامان تشدید و طیف سنجی SERS^۲ مناسب هستند.

^۱Shifted Excitation Raman Difference Spectroscopy

^۲Surface-Enhanced Raman Spectroscopy



شکل ۳- طیف رامان پلی آمید در طول موج های مختلف. در طول موج های ۵۳۲ و ۷۸۵ نانومتر، سیگنال رامان در فلورسانس محو شده است. در حالی که با تحریک طول موجی ۴۰۵ نانومتر، سیگنال رامان به سادگی قابل تشخیص است.

لیزرهای ماوراء بنفش در طیف سنجی رامان تشدید بیومولکولها از قبیل پروتئین ها، DNA و RNA بسیار جذاب هستند. برای کاربردهایی با مواد فلورسانس که به تابش فروسرخ نزدیک نیاز است، استفاده از طول موج ۱۰۶۴ نانومتر متداول است. برای مثال طول موج ۱۰۶۴ نانومتر از قدیم در چیدمان رامان تبدیل فوریه با آشکارساز InGaAs یا Ge برای پرهیز از تداخل های فلورسانس استفاده می شد. رامان تبدیل فوریه به دلیل زمان داده برداری طولانی و نیاز به قطعات متحرک محدود است. امروزه با در دسترس بودن دستگاه های آرایه ای InGaAs حساس، امکان استفاده از لیزرهای ۱۰۶۴ نانومتر با توری های ثابت در تجهیزات رامان قابل حمل، امکان پذیر شده است.

دیگر پارامترهای مهم منابع لیزری

علاوه بر طول موج، پارامترهای مهم دیگری وجود دارند که برای انتخاب بهترین منبع لیزری در طیف سنجی رامان باید مد نظر قرار گیرند. پارامترهای عملیاتی مهم عبارتند از پهنای خط طیفی، پایداری فرکانسی، کیفیت باریکه، توان خروجی، پایداری توان و جداسازی اپتیکی.

در نهایت حجم کوچک، استقامت، قابل اطمینان بودن، طول عمر و قیمت منبع تابشی از دیگر پارامترهای مهمی هستند که باید مد نظر قرار گیرند. تجهیزات مربوط به رامان در کاربردهای صنعتی و عملی بسیاری استاندارد سازی شده اند. کاربران بدون نیاز به تعویض یا تغییر منبع لیزری، دستگاه های معمول را برای اندازه گیری به کار می برند. در بسیاری از حالات دستگاه ها حتی باید در موقعیت های سخت صنعتی عمل کنند.

بنابر دلایل فوق، بسیاری از سیستم های رامان امروزه به جای استفاده از لیزرهای گازی به لیزرهای حالت جامد مجهز هستند. لیزرهای حالت جامد فشرده با طول عمر ۱۰۰۰۰ ساعت در بازه وسیعی از طول موج ها عمل می کنند و در طیف سنجی رامان به طور متداول استفاده می شوند.

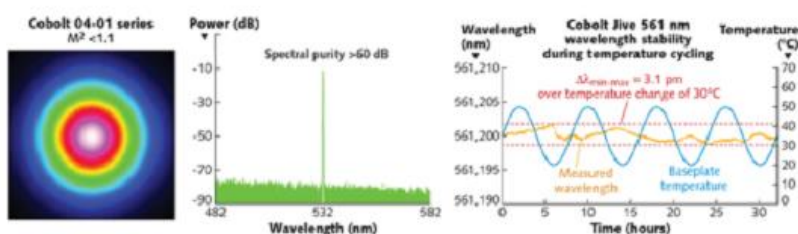
تکنولوژی لیزر

لیزرهای حالت جامد پیوسته که معمولاً برای طیف سنجی رامان به کار می روند، به سه گروه دسته بندی می شوند:

- ۱- لیزرهای با دمش دیودی: تک مد طولی (SLM)
- ۲- لیزرهای دیودی تک مد: فیدبک توزیعی (DFB) یا بازتاب براگ توزیعی (DBR)
- ۳- لیزرهای دیودی فرکانس پایدار با توری حجمی براگ (VBG)

این تکنولوژی های لیزری نواحی طول موجی متفاوتی را پوشش می دهند و تفاوت عمده ای در عملکرد دارند که در ادامه توضیح داده شده است.

۱- لیزرهای SLM با دمش دیودی (DPLs) و تبدیل فرکانسی غیر خطی که اکنون با ساختارهای کوچک در دسترس هستند، ناحیه فرکانسی از ماوراء بنفش تا فروسرخ نزدیک را پوشش می دهند. این لیزرها تا توان چند وات در طول موج ۱۰۶۴ نانومتر در فروسرخ نزدیک قابل حصول هستند. در ناحیه مرئی، خطوط زیادی در ناحیه آبی- سبز- قرمز (۶۶۰، ۶۴۰، ۵۶۱، ۵۳۲، ۵۱۵، ۴۹۱، ۴۷۳ و ۴۵۷ نانومتر) با توان های خروجی از مرتبه چند صد میلی وات موجود هستند و در ناحیه ماوراء بنفش، با توان های کمتری قابل حصول هستند مانند ۱۰ تا ۵۰ میلی وات در ۳۵۵ نانومتر. این لیزرها دارای کیفیت باریکه بسیار عالی، طول موج های بسیار دقیق با جابجایی اندک و پهنای خط تک فرکانس کمتر از ۱ مگاهرتز هستند. همچنین این لیزرها خلوص طیفی بالایی با نسبت حذف مد جانبی (SMSR) بیش از ۶۰ دسیبل تا حدود پیکومتر در قله اصلی ارائه می دهند. ممکن است گسیل هایی در خطوط لیزری همسایه اتفاق افتد ولی در فاصله چند نانومتری از قله اصلی باشد و به راحتی با یک فیلتر میان گذر دی الکتریک حذف شود. پایداری طول موجی بسیار خوبی دارند (شکل ۴).



شکل ۴- شکل سمت چپ پروفایل باریکه TEM00. منحنی میانی طیف طول موج لیزر SLM با دمش دیودی Cobolt. طیفی بسیار تمیز بدون مد های جانبی (با خلوصی کمتر از ۶۰ دسیبل). منحنی سمت راست منحنی پایداری طول موج برای Cobolt DPL با جابجایی کمتر از ۳،۱ پیکومتر بر حسب تغییرات دمایی در دمای پایه ۳۰ درجه سانتیگراد.

۲- لیزرهای دیود تک مد، منابع تابشی کوچک و مقرون به صرفه با پهنای تک فرکانسی کمتر از ۱ مگاهرتز و کیفیت باریکه تک مد هستند. طول موج های متعددی در ناحیه قرمز تا فروسرخ نزدیک با توان های خروجی تا چند صد میلی وات و

^۱Single-Longitudinal Mode

^۲Distributed Feedback

^۳Distributed Bragg Reflection

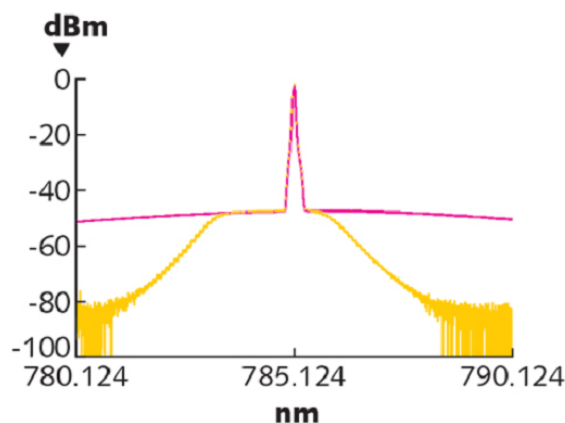
^۴Volume Bragg-Grating

^۵Diode-Pumped SLM Lasers

^۶Side-Mode Suppression Ratio

پهنای خط مگاهرتز گسیل می شوند. متداولترین طول موج ها ۷۸۵، ۸۳۰، ۹۸۰ و ۱۰۶۴ نانومتر هستند. گسیل لبه باند که چند صد پیکومتر دورتر از قله اصلی ایجاد می شوند، SMSR این لیزرها را تا حدود ۵۰ دسیبل محدود می کند.

۳- سومین گروه از منابع لیزری برای طیف سنجی رامان، لیزرهای دیودی پایدار فرکانسی VBG هستند. در این لیزرها از یک قطعه VBG با پهنای خط باریک استفاده می شود تا طول موجی هایی که توسط منابع DFB یا DBR ایجاد نمی شوند، حاصل شوند. همچنین از این لیزرها می توان برای به دست آوردن گسیلی با پهنای خط باریک در توان های بالاتر از لیزرهای دیودی چند مدی با قفل فرکانسی استفاده کرد. برای به دست آوردن طول موج و پهنای خط پایدار مخصوصاً در دمای متغیر، به کنترل ترمومکانیکی صحیح و هم ترازوی بسیار دقیق درون لیزر، نیاز است. پهنای خط از گسیل تک فرکانس تا چند ده پیکومتر است که به طول موج و توان خروجی وابسته است. همانند دیگر لیزر دیودها، SMSR به ۴۰ تا ۵۰ دسیبل نزدیک به قله اصلی محدود است. هر چند این مقدار با افزودن یک فیلتر میان گذر به ۶۰ تا ۷۰ دسیبل در ۱ تا ۲ نانومتر دورتر از قله اصلی قابل افزایش است (شکل ۵).



شکل ۵- مشخصات طیفی لیزر Cobolt 08-NLD با توان خروجی ۵۰۰ میلی وات در ۷۸۵ نانومتر با فیلتر میان گذر (زرد) و بدون فیلتر (صورتی).

گسیل طیفی لیزر دیودها بسیار پهن تر از طیف تمیز ذاتی لیزرهای با دمش دیودی است (شکل ۴).

بدون شک، طیف سنجی رامان همچنان یک تکنیک تحلیلی پیشرفته است که در آینده در صنایع و بازارهای بیشتری به کار خواهد رفت. سیستم ها کوچک می شوند، وضوح و حساسیت آنها افزایش می یابد و اجزاء قابل اعتمادتر می شوند. درک تأثیر عملکرد لیزرها برای موفقیت در این حوزه کاربردی جدید بسیار مهم است.

Reference

1. See https://en.wikipedia.org/wiki/raman_spectroscopy.

Source: <https://www.laserfocusworld.com/articles/print/volume-54/issue-08/features/how-to-choose-a-laser-how-to-choose-a-laser-for-raman-spectroscopy.html>

