



بیست و یکمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران  
و هفتمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران  
۲۳ تا ۲۵ دی ماه ۱۳۹۳، دانشگاه شهید بهشتی



## بررسی تأثیر غلظت بر روی شدت و جابجایی رامان مدهای ارتعاشی متقارن دی سولفید کربن و بنزن مایع با استفاده از بیناب‌نمایی رامان

سید جبار موسوی<sup>۱</sup>، ناره آسادوریان<sup>۱</sup>، سید محمدرضا دربانی<sup>۲</sup>، مرضیه همتهی فارسانی<sup>۲</sup>، محمود سلطان‌الکتابی<sup>۱</sup>،

عبدال... اسلامی مجد<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> گروه پژوهشی اپتیک کوانتومی، گروه فیزیک، دانشگاه اصفهان، اصفهان

<sup>۲</sup> پژوهشکده علوم و فناوری اپتیک و لیزر، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، اصفهان

چکیده - در این تحقیق، بیناب‌نمایی رامان برای بررسی تأثیر غلظت بر روی شدت و میزان جابجایی رامان مدهای ارتعاشی متقارن دی سولفید کربن رقیق شده با بنزن مورد استفاده قرار گرفت. مد ارتعاشی متقارن دی سولفید کربن در جابجایی رامان  $656\text{cm}^{-1}$  مشاهده گردید. با کاهش غلظت دی سولفید کربن، شدت مد آن نیز کاهش یافته و همچنین مد ارتعاشی متقارن بنزن در جابجایی رامان  $990\text{cm}^{-1}$  آشکار گردید. هیچگونه تغییری در میزان جابجایی رامان مدهای ارتعاشی با تغییر غلظت مشاهده نشد. نتایج حاصل از آزمایش، وابستگی خطی شدت رامان به غلظت نمونه را نشان داد. کلید واژه- بنزن، دی سولفید کربن، بیناب‌نمایی رامان، مد ارتعاشی.

## Investigation of concentration effect on Raman intensity and shift of symmetric vibrational modes of carbon disulfide and benzene liquids by Raman spectroscopy

S. J. Mousavi<sup>1</sup>, N. Asadoorian<sup>1</sup>, S. M. R. Darbani<sup>2</sup>, M. Hemati Farsani<sup>2</sup>, M. Soltanolkotabi<sup>1</sup>, A. Eslami Majd<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Quantum Optics Research Group, Department of Physics, University of Isfahan, Isfahan

<sup>2</sup> Optics & Laser Science and Technology Research Center, Malek Ashtar University of Technology, Isfahan

Abstract- In this research, the effect of concentration variation on the Raman intensity and shift of symmetric vibrational modes of carbon disulfide diluted in benzene are investigated by Raman spectroscopy. Symmetric vibrational mode of  $\text{CS}_2$  at  $656\text{cm}^{-1}$  is observed. By decreasing concentration of  $\text{CS}_2$ , its mode intensity decreased, and also symmetric vibrational mode of  $\text{C}_6\text{H}_6$  at  $990\text{cm}^{-1}$  is detected. There is no change in the Raman shift of these vibrational modes by concentration variation. Results of this experiment were showed a linear dependence between Raman intensity and liquid concentration.

**Keywords:** Benzene, Carbon disulfide, Raman spectroscopy, Vibrational mode.

## ۱- مقدمه

هنگامی که نور لیزر به یک نمونه برخورد می‌کند، بخشی از نور فرودی پراکنده می‌شود. در نور پراکنده شده علاوه بر فرکانس نور فرودی (پراکندگی ریلی)، تابش‌هایی در فرکانس‌های متفاوت نیز مشاهده می‌گردد که پراکندگی رامان نامیده می‌شود. میزان اختلاف فرکانس نور تابشی و پراکنده شده، به فرکانس ارتعاشی پیوندهای مولکولی ماده بستگی دارد. در بیناب‌نمایی رامان با ثبت میزان پراکندگی در هر فرکانس، می‌توان به ساختار مولکولی ماده دست یافت، بدین ترتیب بیناب رامان می‌تواند به عنوان اثر انگشت نمونه بکار گرفته شود [۱ و ۲]. غیر مخرب بودن و عدم نیاز به آماده‌سازی نمونه از مهمترین مزیت‌های این نوع بیناب‌نمایی است [۳-۵].

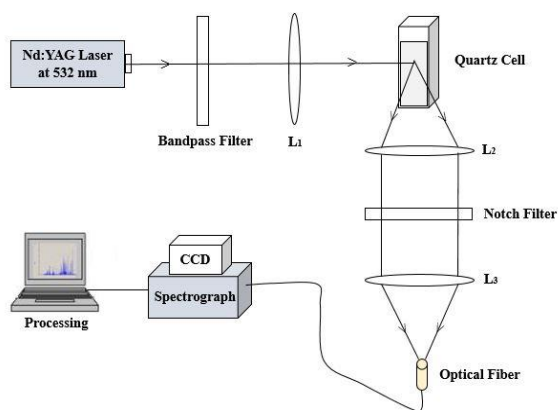
دی سولفیدکربن ( $CS_2$ ) یک مولکول سه اتمی خطی، با تقارن مرکزی و نقطه تقارن  $D_{\infty h}$  است [۶]. این مولکول دارای ۴ مد ارتعاشی است که فقط یکی از این مدها متقارن بوده و در بیناب‌نمایی رامان فعال می‌باشد. مدهای ارتعاشی دیگر آن مدهای فعال در IR هستند [۷]. مولکول بنزن ( $C_6H_6$ ) با ساختار حلقه‌ای، متعلق به گروه تقارنی  $D_{6h}$  است. این مولکول دارای ۳۰ مد ارتعاشی بوده که تنها ۴ مد ارتعاشی آن مدهای فعال در IR و بقیه به دلیل تقارن بالای این مولکول مدهای فعال در بیناب‌نمایی رامان هستند [۸].

در این تحقیق روش بیناب‌نمایی رامان به منظور بررسی تأثیر تغییر غلظت بر روی شدت و میزان جابجایی رامان مدهای ارتعاشی متقارن، در نمونه دی‌سولفیدکربن رقیق شده با بنزن مورد استفاده قرار گرفت. مدهای ارتعاشی متقارن دی‌سولفیدکربن و بنزن به ترتیب در جابجایی رامان  $656\text{cm}^{-1}$  و  $990\text{cm}^{-1}$  آشکارسازی شده و تأثیر غلظت دی‌سولفیدکربن، بر شدت این مدهای ارتعاشی بررسی گردید. همچنین تأثیر غلظت نمونه بر روی میزان تغییر جابجایی رامان مدهای ارتعاشی، مطالعه شد.

## ۲- مواد و چیدمان آزمایش

برای انجام این پژوهش  $CS_2$  و  $C_6H_6$  مایع با خلوص ۹۹٪ ساخت شرکت Merck تهیه گردید. از  $C_6H_6$  مایع به عنوان رقیق کننده برای تغییر غلظت  $CS_2$  استفاده و غلظت آن در بازه‌ی ۲۰٪ تا ۱۰۰٪ با گام‌های ۲۰٪ تغییر داده شد.

چیدمان بیناب‌نمایی رامان مطابق شکل ۱ بر پا شد. از آنجایی که پراکندگی رامان فقط برای یکی از هر ده میلیون فوتون فرودی، رخ می‌دهد، در نتیجه جهت آشکارسازی سیگنال بسیار ضعیف رامان، به ادوات اپتیکی حساس و دقت بالا در چیدمان نیازمندیم. در این آزمایش از هماهنگ دوم لیزر Nd:YAG پیوسته با توان  $50\text{mW}$  استفاده شده‌است. یک فیلتر عبوری (Thorlabs-FL532-3) برای کم کردن پهنای بینایی پرتو فرودی، بعد از لیزر قرار داده‌شد. سپس پرتو لیزر با استفاده از عدسی  $L_1$  ( $f=50\text{mm}$ ) بر روی سل کوآرتز حاوی نمونه کانونی شده و نور پراکنده شده از آن قبل از ورود به فیلتر شکافی شده از آن قبلی (Thorlabs-NF533-17) توسط عدسی  $L_2$  ( $f=25\text{mm}$ ) در زاویه ۹۰ درجه جمع‌آوری گردید. با توجه به این که شدت پراکندگی رامان نسبت به پراکندگی ریلی بسیار ضعیف می‌باشد از فیلتر شکافی به منظور حذف پراکندگی کشسان ریلی استفاده شد. نور پراکنده شده توسط عدسی  $L_3$  ( $f=25\text{mm}$ ) بر روی تار نوری بیناب سنج (OceanOptics, HR4000CG-UV-NIR) کانونی شده و پس از تفکیک توسط CCD (Toshiba-TCD1304AP) آشکارسازی شد. بیناب نمونه‌ها در بازه‌ی بینایی  $2000\text{cm}^{-1}$  تا  $0\text{cm}^{-1}$  و با دقت تفکیک  $1\text{cm}^{-1}$  ثبت گردید.



شکل ۱: طرحواره چیدمان بیناب‌نمایی رامان

## ۳- بحث و تحلیل

بیناب رامان  $CS_2$  مایع برای پنج غلظت مختلف در شکل ۲ نمایش داده شده‌است. به منظور رسم بیناب‌ها از نرم افزار OriginPro 8.1 استفاده شد. مطابق شکل، مد متقارن ارتعاشی  $CS_2$  در جابجایی رامان  $656\text{cm}^{-1}$  مشاهده شده و شدت آن با افزایش

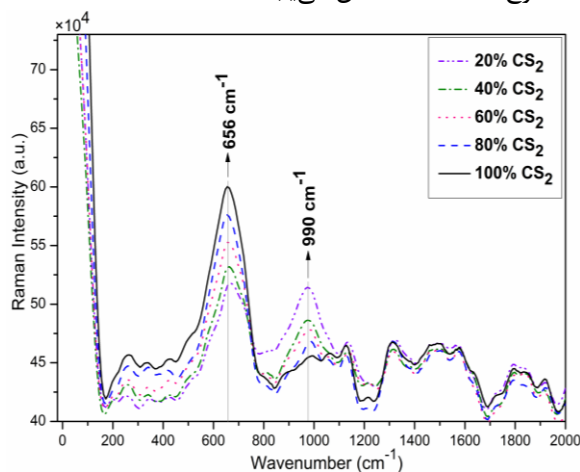
نمونه	جابجایی رامان (cm <sup>-1</sup> )	(dσ/dΩ): (cm <sup>2</sup> molecule <sup>-1</sup> sr <sup>-1</sup> )
CS <sub>2</sub>	۶۵۶	۴/۳۵×۱۰ <sup>-۲۹</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	۹۹۲	۳/۲۵×۱۰ <sup>-۲۹</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	۱۵۸۷	۰/۲۸۳×۱۰ <sup>-۲۹</sup>

در بیناب‌های نمایش یافته در شکل ۲ برای مدهای ارتعاشی متقارن CS<sub>2</sub> در ۶۵۶cm<sup>-1</sup> و C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> در ۹۹۰cm<sup>-1</sup> با افزایش غلظت در نمونه‌ها هیچگونه جابجایی عددموجی محسوس مشاهده نشد. این نتیجه با تحقیق Li و همکارانش همخوانی بسیار خوبی دارد [۶]. برای بررسی ارتباط بین تغییرات غلظت و شدت رامان، از رابطه مربوط به شدت پراکندگی رامان استفاده شد [۲]:

$$I_R \propto \nu^4 I_0 N (\partial\alpha/\partial Q)^2 \quad (1)$$

در رابطه (۱) I<sub>0</sub> شدت لیزر فرودی، N تعداد مولکول‌های پراکنده شده، ν فرکانس لیزر، α قطبش پذیری مولکول، Q دامنه ارتعاشی و (∂α/∂Q) سطح مقطع پراکندگی رامان است. بنابراین شدت رامان برای هر مد ارتعاشی، به توان دوم سطح مقطع آن مد وابسته است [۲]. سطح مقطع پراکندگی رامان برای مد ارتعاشی ۶۵۶cm<sup>-1</sup> مربوط به CS<sub>2</sub> بزرگتر از سطح مقطع رامان برای مد ارتعاشی ۹۹۲cm<sup>-1</sup> مربوط به C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> است و این نکته علت بیشتر بودن شدت مد ارتعاشی CS<sub>2</sub> نسبت به C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> در شکل ۲ است. اگر سطح مقطع پراکندگی رامان و شدت لیزر فرودی ثابت باشند، شدت سیگنال رامان بطور مستقیم به غلظت نمونه وابسته است [۲]. تغییرات شدت رامان مدهای ارتعاشی مربوط به این دو مایع بر حسب تابعی از غلظت در شکل ۳ رسم شده است. با توجه به این شکل وابستگی خطی شدت رامان به غلظت، برای هر دو ماده موجود در نمونه قابل مشاهده است.

غلظت CS<sub>2</sub> افزایش یافته است. از طرفی با کاهش غلظت C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> در محلول، شدت قله مربوط به جابجایی رامان مد متقارن ارتعاشی این مایع در عددموج ۹۹۰cm<sup>-1</sup> کاهش می‌یابد.



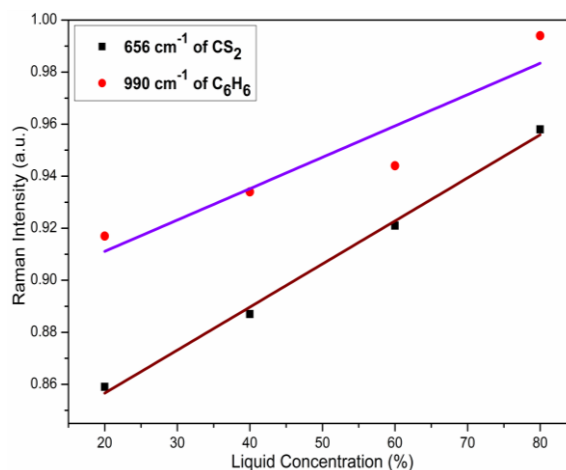
شکل ۲: بیناب رامان در غلظت‌های مختلف CS<sub>2</sub>

از آن جایی که هیچکدام از نمونه‌های مورد مطالعه در بازه‌ی عدد موجی ۲۵۰-۵۰۰cm<sup>-1</sup>، مد فعال رامان ندارند، بنابراین قله‌های دیده شده در این ناحیه مربوط به نمونه‌های مورد بررسی نمی‌باشند. با توجه به این که سل مورد استفاده از جنس کوارتز بوده و قویترین مدهای ارتعاشی رامان این ماده در این بازه قرار گرفته‌اند، در نتیجه می‌توان قله‌های ظاهر شده را به کوارتز نسبت داد [۹]. نکته‌ی قابل توجه این است که با افزایش غلظت CS<sub>2</sub> شدت این قله‌ها نیز افزایش می‌یابد. پهن باند بودن لیزر فرودی منجر به پهن شدن قله مد ارتعاشی ۶۵۶cm<sup>-1</sup> متعلق به CS<sub>2</sub> شده و با قرار گرفتن مدهای ارتعاشی کوارتز بر روی بال مد ارتعاشی پهن باند فوق در غلظت‌های مختلف، شدت این مدها نیز با افزایش غلظت CS<sub>2</sub> افزایش می‌یابد. در بازه عدد موجی ۱۱۰۰-۲۰۰۰cm<sup>-1</sup> ناهمواری‌های موجود در بیناب، مربوط به نوفه بیناب‌سنج بوده که بر روی هم افتادگی بیناب نمونه‌های مختلف با تغییر غلظت، نشان‌دهنده‌ی این مطلب می‌باشد. هرچند در این ناحیه بنزن دارای چند مد ارتعاشی فعال رامان است، اما با توجه به سطح مقطع پراکندگی بسیار کم این مدها در مقایسه با مدهای ارتعاشی آشکار شده، این قله‌ها مشاهده نشده‌اند. سطح مقطع پراکندگی رامان مد ارتعاشی CS<sub>2</sub> و برخی از مدهای بنزن در جدول ۱ آورده شده است [۱۰ و ۱۱].

جدول ۱: سطح مقطع رامان مربوط به مدهای ارتعاشی CS<sub>2</sub> و C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>

## مراجع

- [1] Lewis I.R., Edwards H., *Handbook of Raman spectroscopy: from the research laboratory to the process line*. New York and Basel, CRC Press, 2001.
- [2] Larkin P., *Infrared and Raman spectroscopy; principles and spectral interpretation*, Elsevier; (2011).
- [3] Osticioli I., Mendes NFC., Porcinai S., Cagnini A., Castellucci E., *Spectroscopic analysis of works of art using a single LIBS and pulsed Raman setup*. *Anal. Bioanal. chem.* 394 (2009) 1033-41.
- [4] Hoehse M., Gornushkin I., Merk S., Panne U., *Assessment of suitability of diode pumped solid state lasers for laser induced breakdown and Raman spectroscopy*. *J. Anal. At. Spectrom.* 26 (2011) 414-24.
- [5] Sovago M., Buis E.J., Sandtke M., *Nanoparticle detection in aqueous solutions using Raman and Laser Induced Breakdown Spectroscopy*. *Spectrochim. Acta Part B.* 87 (2013) 182-7.
- [6] Li D.F., Jiang X.L., Cao B., Li Z.W., Gao S.Q., Zhou M., et al., *Study of asymmetric wavenumber shift of the Fermi doublet  $\nu_1 - 2\nu_2$  in the Raman spectrum of liquid carbon disulfide*. *J. Raman Spectrosc.* 41 (2010) 776-9.
- [7] Melveger A.J., Brasch J.W., Lippincott E.R., *Laser Raman Spectra of Liquid and Solid Bromine and Carbon Disulfide Under High Pressure*. *App. opt.* 9 (1970) 11-5.
- [8] Preuss M., Bechstedt F., *Vibrational spectra of ammonia, benzene, and benzene adsorbed on Si (001) by first principles calculations with periodic boundary conditions*. *Phys Rev B.* 73(2006) 155413.
- [9] Talebian M., Talebian E., Abdi A., *The calculation of active Raman modes of  $\alpha$ -quartz crystal via density functional theory based on B3LYP Hamiltonian in 6-311+G(2d) basis set*. *Pramana-Journal of physics.* 78 (2012) 810-803
- [10] Kato Y., Takuma H., *Absolute measurement of Raman-scattering cross sections of liquids*. *J. Opt. Soc. Am. A.* 61 (1971) 347-50.
- [11] Nestor J.R., Lippincott E.R., *The effect of the internal field on Raman scattering cross sections*. *J. Raman Spectrosc.* 1 (1973) 305-18.



شکل ۳: شدت‌های رامان مربوط به مدهای ارتعاشی  $656\text{cm}^{-1}$  در  $\text{CS}_2$  و  $990\text{cm}^{-1}$  در  $\text{C}_6\text{H}_6$  بر حسب تابعی از غلظت

## ۴- نتیجه‌گیری

بیناب‌نمایی رامان روشی پرکاربرد برای مطالعه ساختارهای مولکولی و مدهای ارتعاشی مولکول است. در این تحقیق با افزایش غلظت  $\text{CS}_2$  شدت رامان مربوط به مد ارتعاشی متقارن آن در عدد موج  $656\text{cm}^{-1}$  افزایش یافته و با کاهش مقدار  $\text{C}_6\text{H}_6$  در محلول شدت رامان مربوط به مد ارتعاشی متقارن این مایع در عدد موج  $990\text{cm}^{-1}$  کاهش می‌یابد. اگر سطح مقطع رامان و شدت لیزر فرودی ( $I_0$ ) بدون تغییر باشند، شدت سیگنال رامان بطور مستقیم وابسته به غلظت نمونه است. وابستگی خطی شدت رامان به غلظت، برای هر دو نمونه دیده شد. از طرفی با تغییر غلظت هیچگونه تغییری در میزان جابجایی رامان مدهای ارتعاشی مطرح شده، مشاهده نگردید.

## سپاسگزاری

در انتها از جناب آقای سعید ناظم، سرکار خانم سرور روستا و پرسنل محترم پژوهشکده علوم و فناوری اپتیک و لیزر که ما را در انجام این پژوهش یاری نموده‌اند، تشکر می‌نماییم.