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 دی‌سولفید کربن و بنزن مایع با استفاده از بیناب‌نمایی رامان

سید جبار موسوی[۱]، ناره آسادوریان[۱]، سید محمدرضا دربانی[۲] ، مرضیه همتی فارسانی[۲]، محمود سلطان‌الکتابی[۱]،

عبدا... اسلامی‌مجد[۲]

[۱] گروه پژوهشی اپتیک کوانتومی، گروه فیزیک، دانشگاه اصفهان، اصفهان

[۲] 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 دی‌سولفیدکربن رقیق شده با بنزن مورد استفاده قرار گرفت. مد ارتعاشی متقارن دی‌سولفیدکربن در جابجایی رامان $۶۵۶cm^{-1}$ مشاهده گردید. با کاهش غلظت دی‌سولفیدکربن، شدت مد آن نیز کاهش یافته و همچنین مد ارتعاشی متقارن بنزن در جابجایی رامان $۹۹۰cm^{-1}$ 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، دی‌سولفیدکربن ، 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[1], N. Asadoorian[1], S. M. R. Darbani[2], M. Hemati Farsani[2], M. Soltanolkotabi[1], A. Eslami Majd[2]

[1] Quantum Optics Research Group, Department of Physics, University of Isfahan, Isfahan

[2] 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 CS_2 at $656cm^{-1}$ is observed. By decreasing concentration of CS_2, its mode intensity decreased, and also symmetric vibrational mode of C_6H_6 at $990cm^{-1}$ 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.

این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد.

[Downloaded from opsi.ir on 2025-07-14]

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[۲و۱]. غیر مخرب بودن و عدم‌نیاز به آماده‌سازی نمونه از مهمترین مزیت‌های این نوع بیناب‌نمایی است[۵-۳].

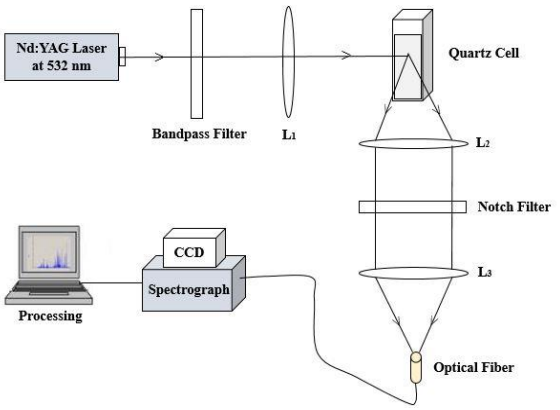
دی سولفیدکربن (CS_2) یک مولکول سه اتمی خطی، با تقارن مرکزی و نقطه تقارن $D_{\infty h}$ است[۶]. این مولکول دارای ۴ مد ارتعاشی است که فقط یکی از این مدها متقارن بوده و در بیناب‌نمایی رامان فعال می‌باشد. مدهای ارتعاشی دیگر آن مدهای فعال در IR هستند[۷]. مولکول بنزن (C_6H_6) با ساختار حلقه‌ای، متعلق به گروه 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 ۶۵۶cm^{-1} و ۹۹۰cm^{-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_2و C_6H_6 مایع با خلوص ۹۹٪ ساخت شرکت Merck تهیه گردید. از C_6H_6مایع به عنوان رقیق کننده برای تغییر غلظت CS_2، استفاده و غلظت آن در بازه‌ی۲۰٪ 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 ۵۰mW استفاده شده‌است. یک فیلتر عبوری(Thorlabs-FL532-3) برای کم کردن پهنای بینابی پرتو فرودی، بعد از لیزر قرار داده‌شد. سپس پرتو لیزر بااستفاده‌ازعدسی L_1(f=50mm) بر روی سل کوارتز حاوی نمونه کانونی شده و نور پراکنده شده از آن قبل از ورود به فیلتر شکافی (Thorlabs-NF533-17) توسط عدسی L_2(f=25mm)، 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 =25mm) بر روی تار نوری بیناب سنج (OceanOptics,HR4000CG-UV-NIR) کانونی شده و پس از تفکیک توسط(Toshiba-TCD1304AP) CCD آشکارسازی شد. بیناب نمونه‌ها در بازه‌ی بینابی ۰-۲۰۰۰cm^{-1} و با دقت تفکیک ۸/۷ cm^{-1} ثبت گردید.



شکل ۱: طرحواره چیدمان بیناب‌نمایی رامان

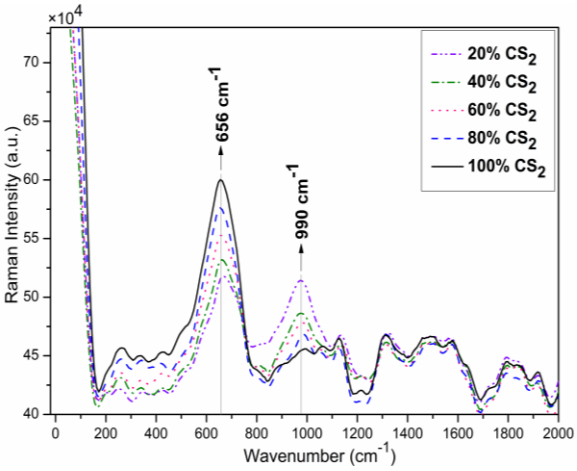
۳- بحث و تحلیل

بیناب رامان CS_2 مایع برای پنج غلظت مختلف در شکل۲ نمایش داده‌شده‌است. به منظور رسم بیناب‌ها از نرم افزار OriginPro 8.1 استفاده شد.

مطابق شکل، مد متقارن ارتعاشی CS_2 در جابجایی رامان ۶۵۶cm^{-1} مشاهده شده و شدت آن با افزایش

[Downloaded from opsi.ir on 2025-07-14]

غلظت CS_2 افزایش یافته‌است. از طرفی با کاهش غلظت C_6H_6 در محلول، شدت قله مربوط به جابجایی رامان مد متقارن ارتعاشی این مایع در عددموج $990cm^{-1}$ کاهش می‌یابد.



شکل ۲: بیناب رامان در غلظت های مختلف CS_2

از آن جایی که هیچکدام از نمونه‌های مورد مطالعه در بازه‌ی عدد موجی $۲۵۰-۵۰۰cm^{-1}$، 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_2 شدت این قله‌ها نیز افزایش می‌یابد. پهن باند بودن لیزر فرودی منجر به پهن شدن قله مد ارتعاشی $۶۵۶cm^{-1}$ متعلق به CS_2 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_2 افزایش می‌یابد.در بازه‌عدد موجی $۱۱۰۰-۲۰۰۰cm^{-1}$ 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_2 و برخی از مدهای بنزن در جدول ۱ آورده شده است[۱۱و۱۰].

جدول۱: سطح مقطع رامان مربوط به مدهای ارتعاشی CS_2 و C_6H_6

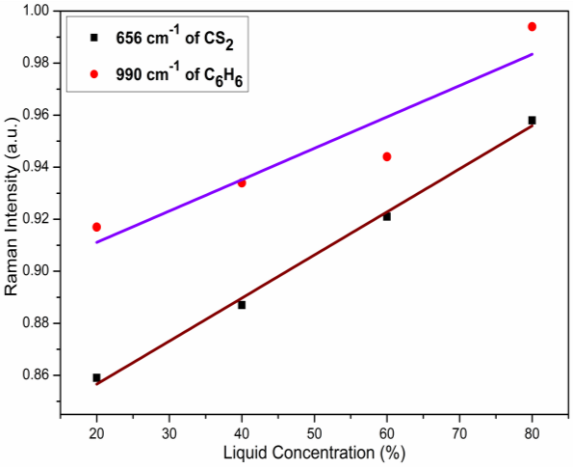
نمونه	جابجایی رامان (cm^{-1})	($d\sigma/d\Omega$): (cm^2 $molecule^{-1}$ sr^{-1})
CS_2	۶۵۶	$۴/۳۵\times۱۰^{-۲۹}$
C_6H_6	۹۹۲	$۳/۲۵\times۱۰^{-۲۹}$
C_6H_6	۱۵۸۷	$۰/۲۸۳\times۱۰^{-۲۹}$

در بیناب‌های نمایش یافته در شکل ۲ برای مدهای ارتعاشی متقارن CS_2 در $۶۵۶cm^{-1}$ و C_6H_6 در $۹۹۰cm^{-1}$ 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]:

$$I_R \alpha \nu^4 I_0 N \left(\partial\alpha/\partial Q\right)^2 \qquad (۱)$$

در رابطه (۱) I_0 شدت لیزر فرودی، N تعداد مولکول‌های پراکنده شده، ν فرکانس لیزر، α قطبش پذیری مولکول، Q دامنه ارتعاشی و $(\partial\alpha/\partial Q)$ 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 $۶۵۶cm^{-1}$ مربوط به CS_2 بزرگتر از سطح مقطع رامان برای مد ارتعاشی $۹۹۲cm^{-1}$ مربوط به C_6H_6 است و این نکته علت بیشتر بودن شدت مد ارتعاشی CS_2 نسبت به C_6H_6 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 شده‌است. با توجه به این شکل وابستگی خطی شدت رامان به غلظت، برای هر دو ماده موجود در نمونه قابل مشاهده است.

[Downloaded from opsi.ir on 2025-07-14]



شکل ۳: شدت‌های رامان مربوط به مدهای ارتعاشی $۶۵۶cm^{-1}$ در CS_2 و $۹۹۰cm^{-1}$ در C_6H_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 CS_2 شدت رامان مربوط به مد ارتعاشی متقارن آن در عدد موج $۶۵۶cm^{-1}$ افزایش یافته و با کاهش مقدار C_6H_6 در محلول شدت رامان مربوط به مد ارتعاشی متقارن این مایع در عدد موج $۹۹۰cm^{-1}$ 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.

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 v1− 2v2 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 α-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.

[Downloaded from opsi.ir on 2025-07-14]