

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

سيد جبار موسوى'، ناره آسادوريان'، سيد محمدرضا درباني' ، مرضيه همتى فارساني'، محمود سلطان الكتابي'،

عبدا... اسلامیمجد ً

^ا 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 مشاهده گردید. با کاهش غلظت دیسولفیدکربن، شدت مد آن نیز کاهش یافته و همچنین مد ارتعاشی متقارن بنزن در جابجایی رامان ۹۹۰cm 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. Mousavi¹, N. Asadoorian¹, S. M. R. Darbani², M. Hemati Farsani², M. Soltanolkotabi¹, A. Eslami Majd²

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. 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 <u>www.opsi.ir</u> قابل دسترسی باشد.

۱- مقدمه

هنگامی که نور لیزر به یک نمونه برخورد می کند، بخشی از نور فرودی پراکنده می شود. در نور پراکنده شده علاوه بر فرکانس نور فرودی (پراکندگی ریلی)، تابش هایی در فرکانس های متفاوت نیز مشاهده می گردد که پراکندگی رامان نامیده می شود. میزان اختلاف فرکانس نور تابشی و پراکنده شده، به فرکانس ارتعاشی پیوندهای مولکولی ماده بستگی دارد. در بیناب نمایی رامان با ثبت میزان پراکندگی در هر فرکانس، می توان به ساختار مولکولی ماده دست یافت، بدین ترتیب بیناب رامان می تواند به عنوان اثر انگشت نمونه بکار گرفته شود [۲و۱]. غیر مخرب بودن و عدمنیاز به آماده سازی نمونه از مهمترین مزیت های این نوع بیناب نمایی است [۵–۳].

دی سولفیدکربن (CS_2) یک مولکول سه اتمی خطی، با تقارن مرکزی و نقطه تقارن $d_{\infty h}$ است[R]. این مولکول دارای P 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[Y]. مولکول بنزن (C_6H_6) با ساختار حلقه ی، متعلق به گروه تقارنی بنزن (D_{6h} است. این مولکول دارای T مد ارتعاشی بوده که تنها P مد ارتعاشی آن مدهای فعال در IR و بقیه به دلیل تقارن بالای این مولکول مدهای فعال در بینابنمایی

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 ¹⁻۶۵۶۲ و ¹⁻۹۹۰۲ 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 CS₂ و C₆H₆ مایع با خلوص ۹۹٪ ساخت شرکت Merck تهیه گردید. از C₆H₆مایع به عنوان رقیق کننده برای تغییر غلظت CS² 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 ۵۰mW استفاده شدهاست. یک فیلتر عبوری(Thorlabs-FL532-3) برای کم کردن پهنای بینابی پرتو فرودی، بعد از لیزر قرار دادهشد. سپس پرتو لیزر بااستفادهاز عدسی (L₁(f=50mm بر روی سل کوارتز حاوی نمونه کانونی شده و نور پراکنده شــده از آن قبـل از ورود بــه فيلتـر شـكافي (Thorlabs-NF533-17) توسط عدسی (L₂(f=25mm)، در زاویه ۹۰ درجه جمع آوری گردید. با توجه به این که شدت پراکندگی رامان نسبت بے پراکنےدگی ریلے بسےار ضعیف می باشد از فیلتر شکافی به منظور حذف پراکندگی کشسان ریلی استفاده شد. نور پراکنده شده توسط عدسی (f =25mm) بروی تار نوری بیناب سنج L₃(f (OceanOptics,HR4000CG-UV-NIR) كانونى شده و يس از تفکيک توسط (Toshiba-TCD1304AP) آشکارسازی شد. بیناب نمونهها در بازهی بینابی -۲۰۰۰cm⁻¹ و با دقت تفکیک ۸/۷ cm⁻¹ ثبت گردید.



شکل ۱: طرحواره چیدمان بینابنمایی رامان

۳- بحث و تحليل

بیناب رامان CS₂ مایع برای پنج غلظت مختلف در شکل ۲ نمایش دادهشدهاست. بـه منظـور رسـم بینـابهـا از نـرم افزار OriginPro 8.1 استفاده شد. مطـابق شـکل، مـد متقـارن ارتعاشـی CS₂ در جابجـایی رامـان ⁻⁻۶۵۶cm مشـاهده شـده و شـدت آن بـا افـزایش

غلظت CS₂، افزایش یافته است. از طرفی با کهش غلظت C₆H₆ در محلول، شدت قله مربوط به جابجایی رامان مد متقارن ارتعاشی این مایع در عددموج ۹۹۰cm⁻¹ کاهش مییابد.



از آن جایی که هیچکدام از نمونههای مورد مطالعه در بازهی عدد موجی ¹-۵۰۰cm، مد فعال رامان ندارند، بنابراین قلههای دیده شده در این ناحیه مربوط به نمونههای مورد بررسی نمی باشند. 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 می توان قلههای ظاهر شده را به کوارتز نسبت داد[٩]. نكتهى قابل توجه اين است كه با افزايش غلظت CS2 شدت این قلهها نیز افزایش می یابد. پهن باند بودن ليزر فرودي منجر به يهن شدن قله مد ارتعاشي ¹⁻۶۵۶cm متعلق به CS₂ 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 افزایش مییابد.در بازه عدد موجی $^{-1}$ CS_2 افزایش می 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 CS₂ و برخی از مدهای بنزن در جدول ۱ آورده شده است[۱۱و۱۰].

 C_6H_6 و C_5H_6 و C_5 و C_5 و C_5

نمونه	جابجایی رامان (^۱ -cm)	$(d\sigma/d\Omega)$: (cm ² molecule ⁻¹ sr ⁻¹)
CS ₂	۶۵۶	۴/۳۵×۱۰-۲۹
C_6H_6	१९४	٣/٢٥×١٠-٣٩
C ₆ H ₆	۱۵۸۷	۰/۲۸۳×۱۰ ^{-۲۹}

در بینابهای نمایش یافته در شکل ۲ برای مدهای ارتعاشی متقارن C₆H₆ و C₆H₆ در ¹-۹۹۰cm در ۹۹۰cm با افزایش غلظت در نمونهها هیچگونه جابجایی عددموجی محسوس مشاهده نشد. این نتیجه با تحقیق Li 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]:

$$I_{R}^{\alpha} V^{4} I_{0} N \left(\partial \alpha / \partial Q \right)^{2}$$
⁽¹⁾

در رابطه (۱) Io شدت لیزر فرودی، N تعداد مولکولهای پراکنده شده، v فرکانس لیزر، α قطبش پذیری مولکول، Q دامنه ارتعاشی و (da/dQ) سطح مقطع پراکندگی رامان است. بنابراین شدت رامان برای هر مد ارتعاشی، به توان دوم سطح مقطع آن مد وابسته است[٢]. سطح مقطع پراکندگی رامان برای مد ارتعاشی ۶۵۶cm⁻¹ مربوط به بزرگتر از سطح مقطع رامان برای مد ارتعاشی CS_2 مربوط به $m C_6H_6$ است و این نکته علت بیشتر $m C_6H_6$ ۲ بودن شدت مد ارتعاشی CS_2 نسبت به C_6H_6 در شکل 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.

مراجع

- 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 Ramanscattering 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 1 -۶۵۶cm در C $_{
m S2}$ در 2 و C $_{
m S2}$ و CS $_2$

۴- نتیجهگیری

بیناب نمایی رامان روشی پرکاربرد برای مطالعه ساختارهای مولکولی و مدهای ارتعاشی مولکول است. در این تحقیق با افزایش غلظت CS2 شدت رامان مربوط به مد ارتعاشی متقارن آن در عدد موج ¹⁻۶۵۶cm افزایش یافته و با کاهش مقدار 6₁6₆ در محلول شدت رامان مربوط به مد ارتعاشی متقارن این مایع در عدد موج ¹⁻م۹۰۰cm کاهش مییابد. اگر سطح مقطع رامان و شدت لیزر فرودی (Io) بدون تغییر باشند، شدت سیگنال رامان خطی شدت رامان 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.