

МОСКОВСКИЙ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)

Физтех-школа биологической и медицинской физики

Лабораторная работа по физическим методам
исследований

Комбинационное рассеяние света

Авторы:

Фитэль Алёна, Б06-103

Попеску Полина, Б06-103

Долгопрудный, 2024

1 Аннотация

1.1 Цель работы

Определить энергии водородной связи О—Н и разрешающую способность спектров комбинационного рассеяния.

2 Теоретическое введение

Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) («рамановская» спектроскопия) изучает взаимодействие монохроматического излучения с веществом, сопровождающееся изменением энергии рассеянного излучения по сравнению с энергией падающего на объект (возбуждающего) излучения (вид неупругих столкновений фотонов с молекулами (или ионами), в ходе которых они обмениваются энергией). КРС может происходить в газах, жидкостях и кристаллах. В отличие от упругого (также называемого «рэлеевским») рассеяния света, при КРС в спектре рассеянного излучения наблюдаются спектральные линии, отсутствующие в спектре первичного (возбуждающего) света. Число и расположение появляющихся линий определяется молекулярным строением вещества.

2.1 Классическое и квантовое описание явления комбинационного рассеяния света

При прохождении света через вещество рассеяние происходит на неоднородностях среды. Рассеяние, происходящее на флуктуациях плотности, называется молекулярным или рэлеевским, происходит без изменения частоты рассеянного света (по сравнению с падающим). Сущность комбинационного рассеяния состоит в появлении в спектре рассеянного света новых линий с частотами, являющимися комбинациями частоты падающего излучения и «собственных частот» молекулы — частот колебательного и вращательного движения. При прохождении электромагнитной волны в веществе индуцируется дипольный момент за счет смещения электронов в поле волны от положения равновесия. Комбинационное рассеяние света возникает вследствие того, что движение электронов в молекуле связано с колебаниями ядер. У каждой частицы появляется дипольный момент:

$$\mathbf{P} = \alpha \mathbf{E},$$

где α - поляризуемость частицы.

В рамках классического описания КРС рассмотрим световую волну как электромагнитное поле напряженности \mathbf{E} с частотой колебаний ω_0 :

$$\mathbf{E} = E_0 \cos(2\pi\omega_0 t),$$

где E_0 - амплитуда, t - время. Для двухатомной молекулы, помещенной в это поле, индуцированный дипольный момент \mathbf{P} записывается как:

$$\mathbf{P} = \alpha E_0 \cos(2\pi\omega_0 t)$$

В общем случае поляризуемость зависит от частоты поля, поэтому для статического поля и электромагнитного излучения она будет различной. Если молекула колеблется с частотой ω_1 , то смещение ядер q можно записать так:

$$q = q_0 \cos(2\pi\omega_1 t),$$

где q – колебательная амплитуда (обобщенная колебательная координата). При малых колебаниях α линейно зависит от q , это означает, что, разложение α в ряд Тейлора по координатам

смещения ядер q вблизи положения равновесия ограничивается нулевым и первым членом.

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q$$

В этом выражении α_0 – поляризуемость молекулы в равновесной конфигурации, $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0$ – производная поляризуемости α по смещению q в точке равновесия. Получим следующее выражение для индуцированного дипольного момента:

$$\mathbf{P} = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\omega_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 E_0 \{ \cos [2\pi(\omega_0 + \omega_1)t] + \cos [2\pi(\omega_0 - \omega_1)t] \}$$

Первый член описывает осциллирующий диполь, частота излучения которого ω_0 (рэлеевское рассеяние), второй член относится к комбинационному рассеянию с частотами $\omega_0 + \omega_1$ (антистоксовое) и $\omega_0 - \omega_1$ (стоксовое). Таким образом, если поляризуемость при колебании не меняется, то это колебание не будет проявляться в спектре КРС. Это утверждение можно считать “необходимым условием” для процесса КРС.

Для описания комбинационного рассеяния с точки зрения квантовой теории рассматривается квантово-механическая система, состоящая из фотона и взаимодействующей с ним частицы (в данном случае молекулы). Сам процесс комбинационного рассеяния можно представить себе как «реакцию» взаимодействия фотона с молекулой: $\gamma + A \rightarrow \gamma' + A'$ в которой внутренняя энергия молекулы увеличивается, а энергия фотона, соответственно, уменьшается. Возможен также процесс, в котором молекула, находившаяся в возбужденном состоянии, переходит в состояние с меньшей энергией, а энергия фотона растет. Процесс, соответствующий первой реакции, дает линии «стоксова» рассеяния, а соответствующий второй реакции – «антистоксова» рассеяния.

В стандартной постановке эксперимента по наблюдению КРС исследуемое вещество облучается частотой, на которой данное вещество не поглощает, т.е. квант света недостаточно велик, чтобы перевести молекулу в возбужденное электронное состояние. Однако взаимодействие такого кванта приводит к возмущению электронной оболочки молекулы, которая перестраивается, приводя к изменению колебательного состояния ядерного скелета. При этом молекула переходит в новое колебательное состояние ν' , расположенное выше (например, из $\nu = 0$ в $\nu' = 1$) или ниже исходного ν (например, из $\nu = 1$ в $\nu' = 0$).

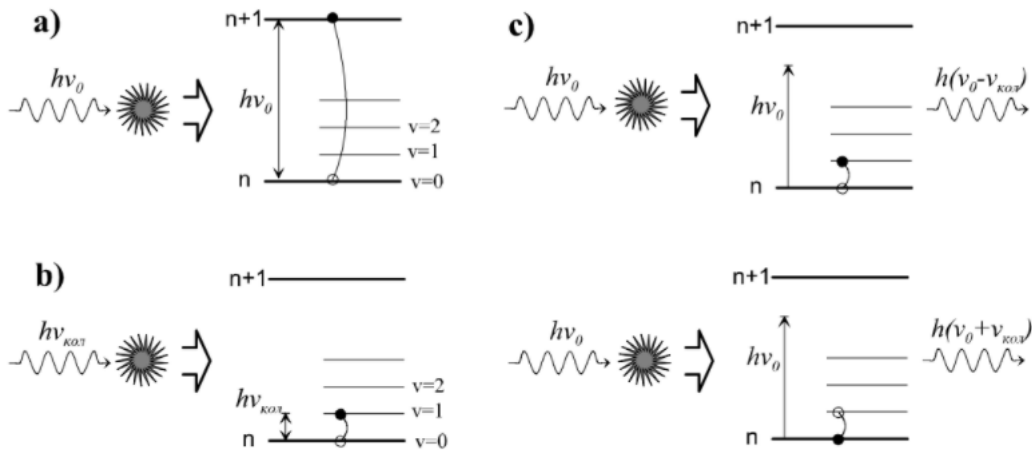


Рис. 1: Схема процессов при взаимодействии излучения с веществом. а - поглощение в оптической области, б - поглощение в ИК-области, с - комбинационное рассеяние света: сверху - стоксово, снизу - антистоксово

Поскольку в основном электронном состоянии молекулы существует множество колебательных состояний с различными энергиями, то заселенность этих колебательных состояний под-

чиняется распределению Больцмана. Выражение для отношения интенсивностей стоксового и антистоксового рассеянного излучения:

$$\frac{J_s}{J_{a-s}} = \left(\frac{\omega_0 - \omega_1}{\omega_0 + \omega_1} \right)^4 \exp \left[-\frac{h\omega_1}{T} \right]$$

2.2 Спектр КРС и колебания молекулы

Комбинационное рассеяние света связано с изменением поляризуемости молекул за счет колебаний ядерного скелета молекулы. При этом существенна именно способность к изменению – производная по нормальной координате, а не величина самой поляризуемости. Произвольное колебание молекулы, содержащей N атомов (у каждого атома по 3 степени свободы), можно представить как линейную комбинацию $3N-6$ базисных колебаний (6 колебаний приводят к вращению или перемещению молекулы как единого целого). Координаты этих колебаний и сами колебания называют нормальными или собственными. Нормальные колебания независимы друг от друга, при каждом нормальном колебании все ядра колеблются с одной частотой и в фазе.

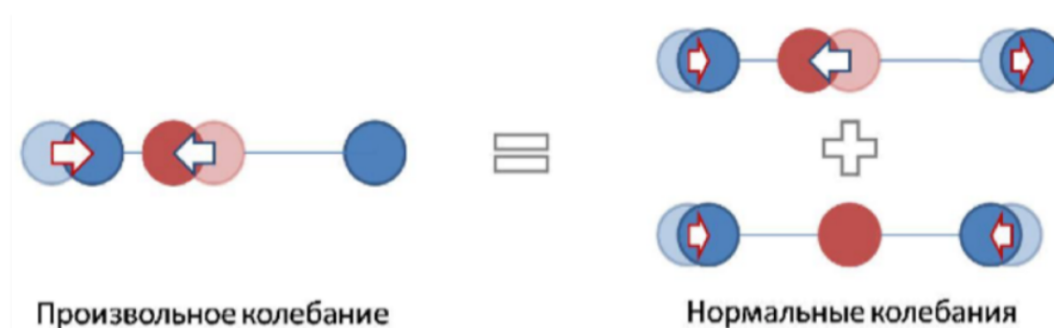


Рис. 2: Иллюстрация разложения произвольного колебания на собственные

Наиболее простым для рассуждений является случай молекул, обладающих центром симметрии. В случае симметричных колебаний (относительно центра симметрии) дипольный момент таких молекул не изменяется. Поляризуемость молекулы, наоборот, сильно изменяется при таких колебаниях, так как в этом случае изменяется расстояние между ядрами, а значит, и поле, в котором находится электронное облако, следовательно, и способность электронного облака к деформации. В случае антисимметричных колебаний исходная форма молекулы искажается, что приводит к изменению дипольного момента молекулы — поляризуемость, однако, при таких колебаниях не меняется существенно. «правило альтернативного запрета»: в молекулах, обладающих центром симметрии, нормальное колебание не проявляется в спектрах КРС, если оно проявляется в ИК-спектрах, и наоборот.

2.3 Колебания молекул воды и особенности ее спектра КРС

Молекула воды демонстрирует изгибное деформационное колебание на частоте 1640 cm^{-1} (Изгиб может происходить лишь в плоскости самой молекулы.), симметричное и асимметричное растяжение на частотах 3247 и 3450 cm^{-1} . Молекула воды не обладает центром симметрии, поэтому «правило альтернативного запрета» на нее не распространяется. Молекула воды обладает дипольным моментом, поэтому все упомянутые выше колебания приводят к изменению этого самого дипольного момента, и, как следствие, являются активными в ИК-поглощении. Изгиб и асимметричное растяжение присутствуют на спектрах КРС, но дают весьма слабые пики (относительно симметричного растяжения). Область волновых чисел ниже 900 cm^{-1} соответствует

колебаниям молекул целиком вдоль водородных связей и так называемым «крутильным колебаниям» молекул воды, в ходе которых молекулы воды совершают вращательные колебания вокруг водородных связей.

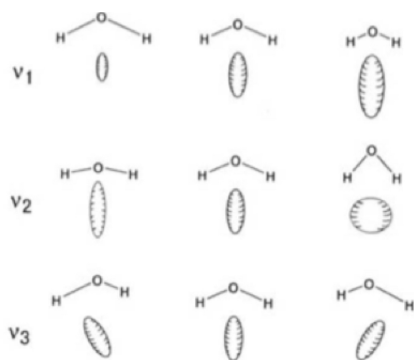


Рис. 3: Изменение формы эллипсоида поляризуемости при различных колебаниях молекулы воды. ν_1 и ν_3 — симметричное и асимметричное растяжение, ν_2 — деформационный изгиб.

Рассмотрим теперь подробнее область спектра комбинационного рассеяния с волновыми числами $3000\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$. Её в литературе могут называть «валентной полосой» воды. Один из ключевых факторов при интерпретаций сложной формы рамановской валентной полосы H_2O заключается в том, что разное число молекул воды образует различное число водородных связей (Рис. 5). Эта интерпретация основывается, в частности, на том наблюдении, что повышение температуры вызывает уменьшение интенсивности валентной полосы О-Н в области 3200 cm^{-1} и увеличение этой интенсивности в области частот 3600 cm^{-1} . Эти изменения приписываются большему числу разорванных водородных связей при более высоких температурах.

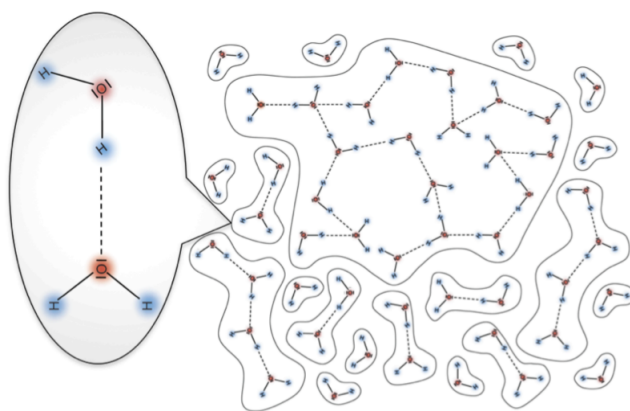


Рис. 4: Кластеры молекул воды с различным числом водородных связей.

В рамках такого приближения воду можно рассматривать как смесь двух состояний — «полимер», связанный водородными связями и «мономер», состоящий из отдельных молекул воды.

2.4 Экспериментальная установка

Схема используемой в работе установки приведена на рисунке ниже. В качестве источника возбуждающего излучения используется лазерный диод с длиной волны излучения 445 nm , выходная мощность 1 Вт . Лазерное излучение фокусируется в кювету с исследуемым образцом при помощи линзы. Кювета находится в термостатируемом кюветодержателе. При помощи термостата осуществляется нагрев и поддержание заданной при эксперименте температуры. Рассеянное излучение от образца собирается при помощи второй линзы таким образом, чтобы изображение лазерного луча, проходящего кювету с образцом, проецировалось на входное

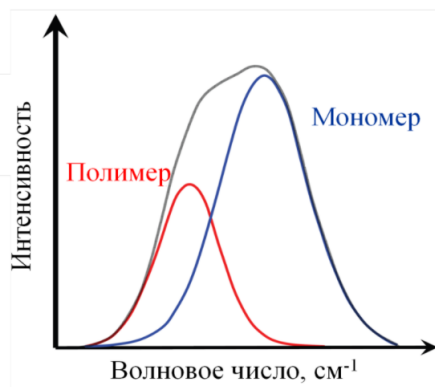


Рис. 5: Декомпозиция валентной полосы О-Н на две гауссовы компоненты, соответствующие мономеру и полимеру.

отверстие USB- спектрометра. Перед входным отверстием спектрометра помещается фильтр, отсекающий излучение с длиной волны короче чем 450 нм (спектр пропускания и оптической плотности фильтра приведены на рис.1). Это позволяет избавиться от интенсивного релеевского рассеяния. Спектры регистрируются при помощи программного обеспечения спектрометра, инструктаж по работе с программой необходимо получить у преподавателя. Так же в установке может дополнительно использоваться твердотельный лазер с диодной накачкой, длина волны излучения 532 нм, выходная мощность 0,8 Вт и дополнительный фильтр, блокирующий 532 нм.

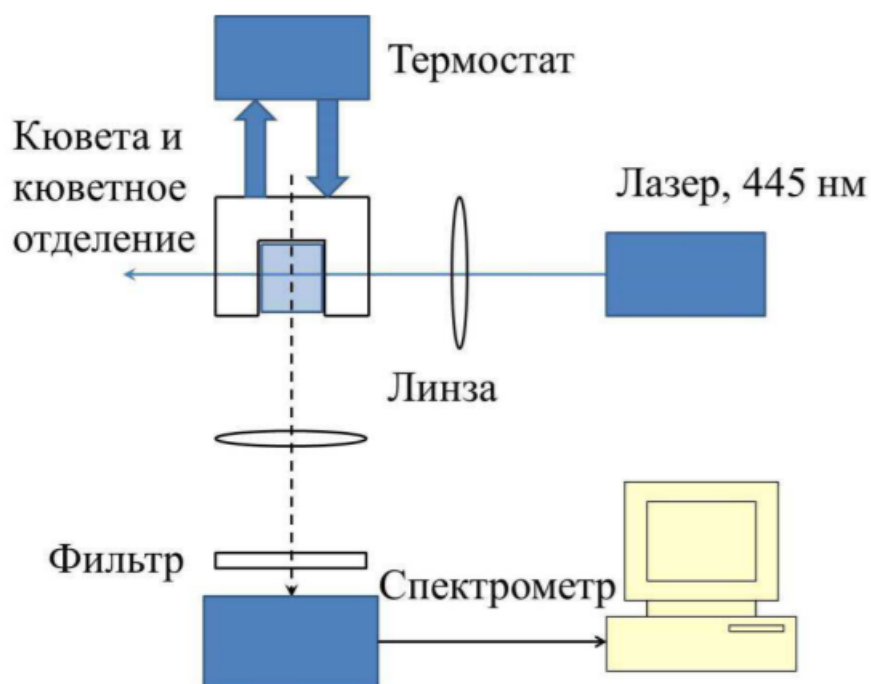


Рис. 6: Схема экспериментальной установки

3 Ход работы и обработка результатов

3.1 Измерение параметров установки

3.1.1 Спектр комбинационного рассеяния жидких образцов

Включим лазер, установим в кюветное отделение кювету с изопропиловым спиртом. Получим спектр комбинационного рассеяния изопропанола. Спектры комбинационного рассеяния строятся в координатах $(\nu[\text{см}^{-1}], I)$, где волновое число определяется из соотношения

$$\nu = \frac{1}{\lambda_{\text{laser}}} - \frac{1}{\lambda}$$

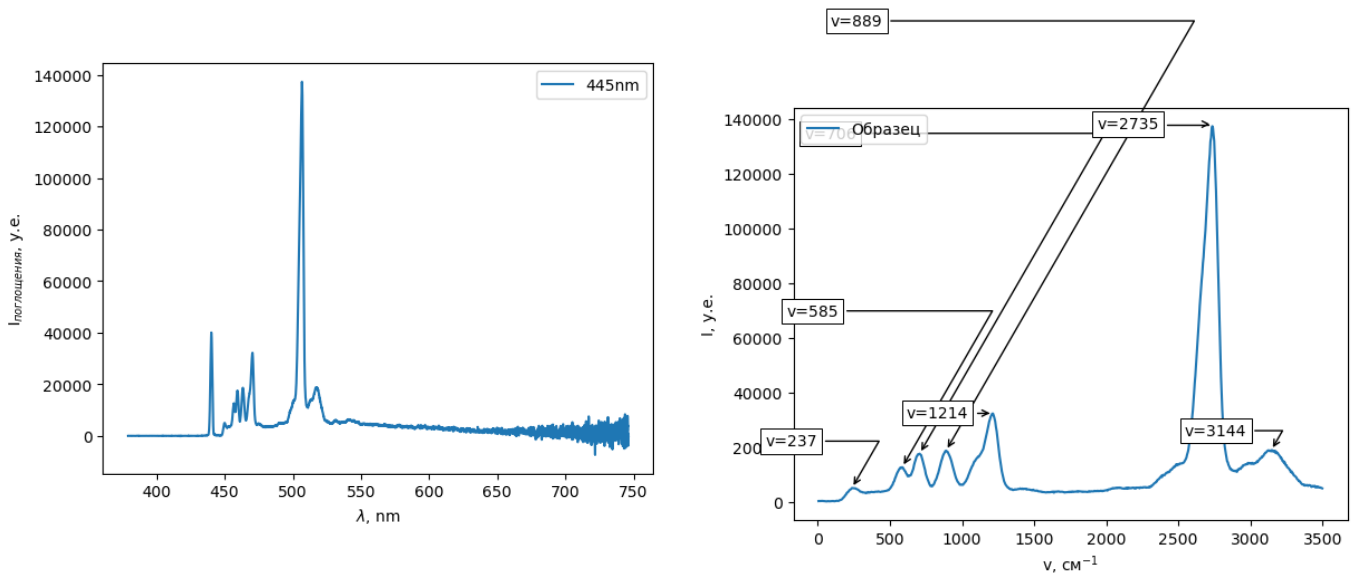


Рис. 7: Спектр комбинационного рассеяния света изопропанола

- Погрешность определения пиков находится следующим образом:

$\sigma\lambda = 0.1\text{нм}$ (дискретность измерений установкой)

$$\sigma\nu = \sigma\lambda/\lambda^2 = \sigma\lambda \left(\frac{1}{\lambda_{\text{laser}}} - \nu \right)^2$$

- Сравним экспериментально определенные пики с эталонными значениями

эталон, см^{-1}	373	429	489	819	953	1132	1451	2881	2920	2973
образец, см^{-1}	-	-	585 ± 5	706 ± 5	889 ± 5	1214 ± 5	-	2735 ± 4	-	-

Таблица 1: Сравнение экспериментально определенных пиков спектра КРС изопропанола с эталонными значениями

- Оценка разрешающей способности установки:

Для измерения разрешающей способности установки рассмотрим два соседних пика. Воспользуемся формулой для разрешающей способности:

$$R = \frac{\lambda}{\delta\lambda} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} = \frac{v_2}{v_2 - v_1}, \sigma R = \sqrt{\frac{\sigma^2 v_2}{v_2^2} + \frac{\sigma^2 v_1 + \sigma^2 v_2}{(v_2 - v_1)^2}}$$

Ближающие разрешенные пики: $v_1 = (706 \pm 5)\text{см}^{-1}$, $v_2 = (889 \pm 5)\text{см}^{-1}$

$$R = 4.86 \pm 0.04$$

- Соответствие пиков спектра КРС со структурой молекулы изопропанола

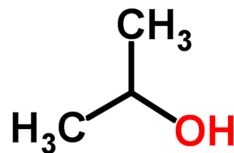


Рис. 8: Структурная формула изопропанола

Можно предположить, что:

- 819 см^{-1} - колебания C-C
- 953 см^{-1} - колебания C-O
- $2881\text{-}2973\text{ см}^{-1}$ - колебания CH_3 , CH и OH

3.2 Спектры комбинационного рассеяния воды

- Необходимо определить энергию водородных связей в воде. Для этого были сняты спектры комбинационного рассеяния воды при температурах в диапазоне 30-80 С°.

Спектр КРС воды имеет валентную полосу воды - область $3000-3700\text{см}^{-1}$, отвечающая колебаниям водородной связи. В простейшем случае спектр раскладывается на 2 Гауссовы составляющие, одна из которых уменьшается при увеличении температуры (колебания молекул, соединенных водородными связями), а вторая увеличивается (внутримолекулярные валентные моды молекул, не соединённых водородными связями) связями. У нас не получилось пронаблюдать разделение на 2 Гауссовы составляющие.

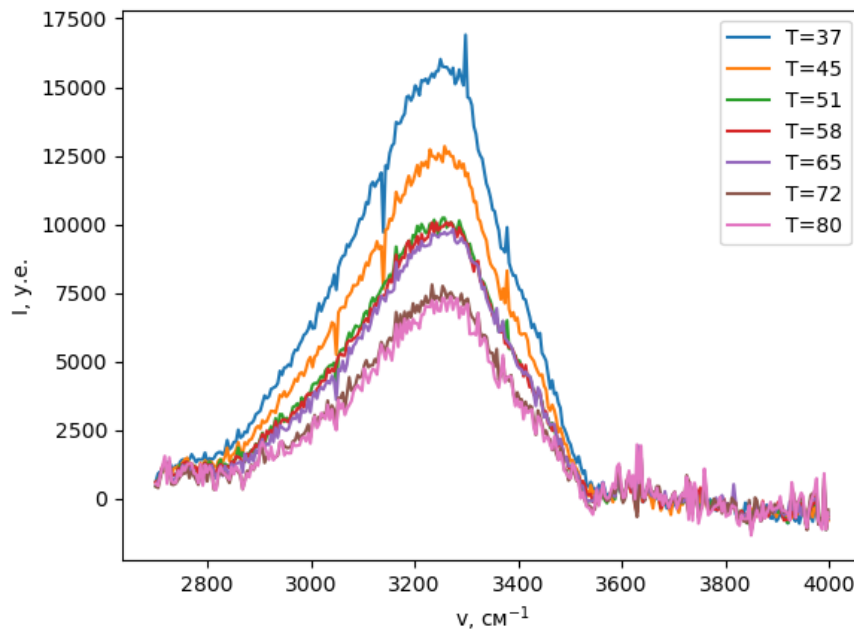
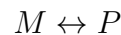


Рис. 9: Изменение валентной полосы воды при увеличении температуры

- Зависимость энергии водородной связи от формы пика
 - Переход между мономерным и полимерным состоянием можно описать обратимой реакцией



- Интенсивность пика пропорциональна числу молекул в данном состоянии, поэтому константа равновесия

$$K_c = \frac{[P]}{[M]} = \frac{I_p}{I_m}$$

- Уравнение Вант-Гоффа:

$$\frac{\partial \ln K_c}{\partial T} = \frac{\Delta H}{RT^2} \Rightarrow \ln K_c = -\frac{\Delta H}{RT} + c$$

- Таким образом,

$$\ln \frac{I_p}{I_m} = \frac{-\Delta H}{RT} + c$$

Таким образом, чтобы определить энергию водородной связи ΔH , необходимо найти отношение интенсивности пиков при каждой температуре, построить график зависимости в аррениусовских координатах. В качестве меры интенсивности принимается площадь пиков.

- Пики имеют Гауссов вид:

$$y = a \cdot e^{-b(x-x_0)^2}$$

Считая, что v , не попавшие в рассматриваемый диапазон, не дают существенного вклада в интеграл, выразим площадь под Гауссовой кривой как

$$I = 2 \cdot \int_{x_0}^{+\infty} a \cdot e^{-b(x-x_0)^2} dx = \sqrt{\pi} \frac{a}{\sqrt{b}}$$

$$\sigma I = \sqrt{\pi \frac{b^2 \sigma^2 a + a^2 \sigma^2 b}{b^3}}$$

T,	1/T · 10 ⁻⁶ , K ⁻¹	s(1/T) · 10 ⁻⁶ , K ⁻¹	I _p · 10 ⁵	σI_p · 10 ⁵	I _m · 10 ⁴	σI_m · 10 ⁴	ln(I _p /I _m)	$\sigma \ln(I_p/I_m)$
37	3225.8	1.0	60.1	1.3	1.8	1.2	5.1	0.3
45	3144.7	1.0	47.9	1.1	1.8	1.0	4.9	0.3
51	3086.4	1.0	38.6	0.9	1.8	0.9	4.7	0.3
58	3021.1	0.9	38	0.9	1.8	1.0	4.7	0.3
65	2958.6	0.9	36.8	0.9	1.8	0.9	4.6	0.3
72	2898.6	0.8	29	1.4	1.8	1.9	4.3	0.5
80	2832.9	0.8	27.3	1.5	1.8	1.7	4.2	0.4

Таблица 2: Интенсивность пиков в зависимости от температуры

По рассчитанным в таблице данным построен график в аррениусовских координатах.

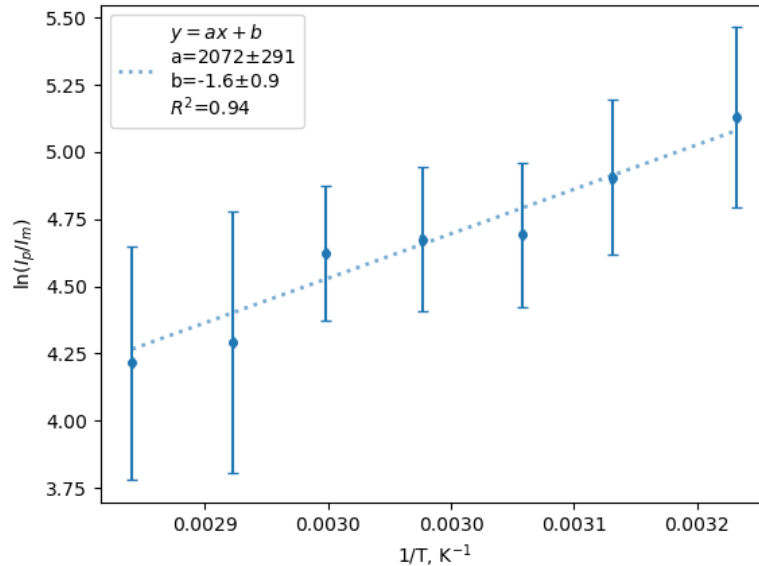


Рис. 10: График зависимости отношения интенсивностей пиков от температуры в аррениусовских координатах

- Точки графика 10 неплохо описываются линейной зависимостью.

$$\frac{\Delta H}{R} = -(2072 \pm 291) K^{-1} \Rightarrow \boxed{\Delta H = -(17.2 \pm 2.4) \text{ кДж/моль}}$$

4 Вывод

В ходе работы были исследованы спектры комбинационного рассеяния изопропанола и воды.

- По спектру изопропанола была оценена разрешающая способность установки $R = 4.86 \pm 0.04$.
- По спектру комбинационного рассеяния воды была рассчитана энергия водородной связи в воде $E_{H-bond} = (17.2 \pm 2.4)$ кДж/моль. Табличное значение $E = 21.5$ кДж/моль. Не получилось пронаблюдать разделение зависимости на 2 Гауссовы составляющие.

5 Приложение

