

Спектроскопия комбинационного рассеяния света. Raman

Пискунова Ольга, Делинкевич Мария, Б06-205

31 декабря 2024 г.

1 Цели

- Определить энергию водородной связи $-O\cdots H-$ в жидкой воде;
- Оценить разрешающую способность установки

2 Задачи

- Овладеть навыками регистрации и обработки спектров комбинационного рассеяния жидкостей;
- Научиться определять колебательные энергии молекулы

3 Теоретическое введение

- Рамановская спектроскопия, или спектроскопия комбинационного рассеяния света - это аналитический метод, основанный на процессе неупругого рассеяния фотонов с изменением внутреннего состояния молекулы. Данный метод позволяет судить о структуре и фазовом составе объекта без повреждения исследуемого образца.
- Процесс комбинационного рассеяния света (далее - КРС) представляет собой «реакцию» взаимодействия фотона с молекулой:



при этом внутренняя энергия молекулы увеличивается, а энергия фотона, соответственно, уменьшается. Так же возможен процесс:



в котором молекула, находившаяся в возбужденном состоянии, переходит в состояние с меньшей энергией, а энергия фотона растет.

- Таким образом, при прохождении света через вещество, в спектре рассеянного света, кроме частоты основного, релеевского рассеяния, которая совпадает с частотой падающего света, появляются новые компоненты, называющиеся спектром КРС. Если частота рассеянного фотона меньше частоты падающего фотона (процесс, соответствующий «реакции» (1)), то в спектре КРС наблюдаются стоксовые линии. Аналогично, когда частота испускаемого фотона превышает частоту падающего фотона (процесс, соответствующий «реакции» (2)), в спектре КРС наблюдаются антистоксовые линии.

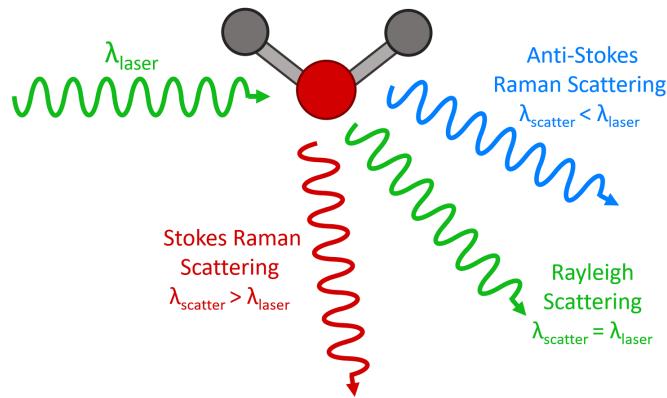


Рисунок 1 – Рассеяние падающего света

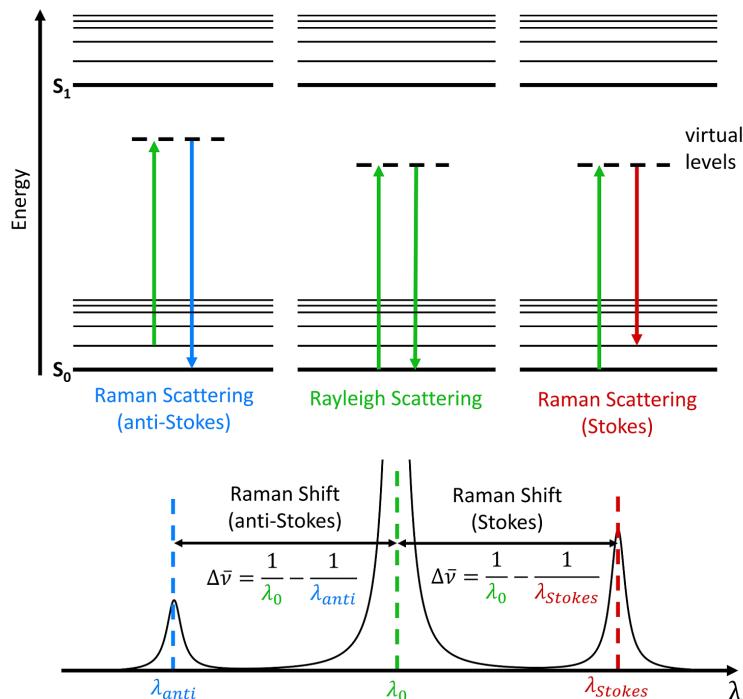


Рисунок 2 – Релеевское, стоксово и антистоксово рассеяния

- Явление КРС связано с изменением поляризуемости молекул за счет колебаний ядерного скелета, поэтому в спектре комбинационного рассеяния будут активны только те колебания, которые приводят к существенным изменениям в поляризуемости. Для спектра комбинационного рассеяния воды наиболее сильно выражена так называемая "валентная полоса" воды (область с волновыми числами 3000-3700 cm^{-1} , имеющая сложную структуру, для которой пока не существует однозначной расшифровки). Однако было замечено, что повышение температуры вызывает уменьшение интенсивности валентной полосы в области частот 3200 cm^{-1} и ее увеличение в области 3600 cm^{-1} , что связывают с большим числом разорванных водородных связей при более высоких температурах. Такая закономерность позволяет оценить энергию водородных связей в воде с помощью уравнения Аррениуса, по соотношению площадей под пиками в вышеупомянутых областях:

$$\ln \frac{A_2}{A_1} = -\frac{E_{-O...H}}{RT} \quad (3)$$

4 Описание установки

В качестве источника возбуждающего излучения используется лазерный диод с длиной волны излучения 445 нм, выходная мощность которого имеет значение порядка 1 Вт. Лазерное излучение фокусируется в кювету с исследуемым образцом при помощи линзы, при этом сама кювета находится в термостатируемом держателе, при помощи которого осуществляется нагрев и поддержание температуры. Далее, рассеянное излучение от образца собирается при помощи второй линзы и проецируется на входное отверстие USB-спектрометра. Перед входным отверстием спектрометра помещается фильтр, позволяющий избавиться от попадания в спектрометр релевеского рассеяния.

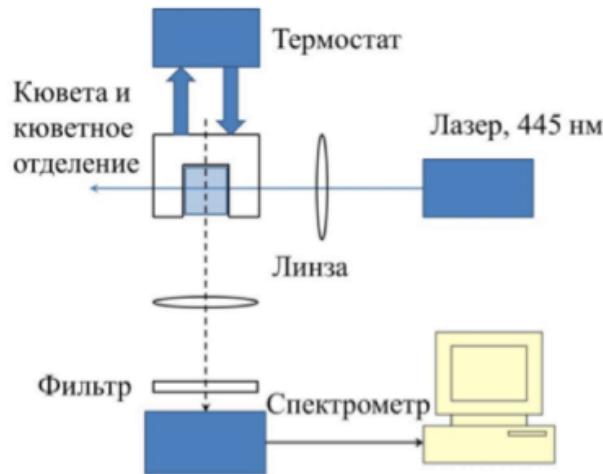


Рисунок 3 – Схема экспериментальной установки

5 Обработка результатов

5.1 Получение спектров КРС изопропанола и измерение разрешения установки

1. Установили в кюветное отделение кювету с изопропиловым спиртом.
2. Сняли спектр комбинационного рассеяния изопропилового спирта. Полученный спектр имеет вид:

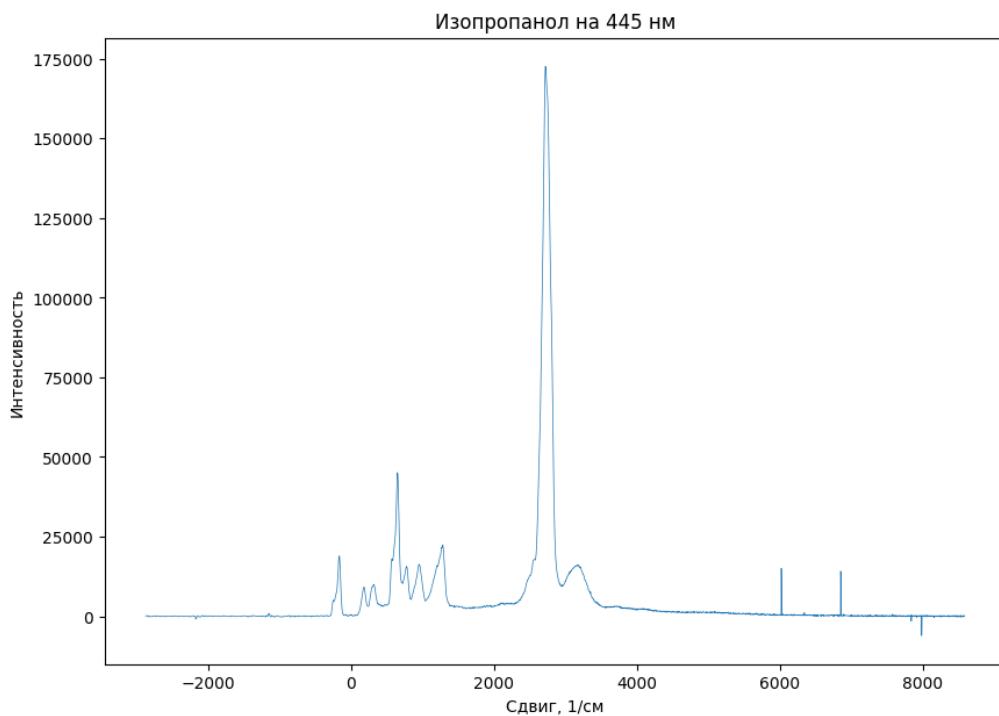


Рисунок 4 – Полученный спектр комбинационного рассеяния изопропанола при 445 нм

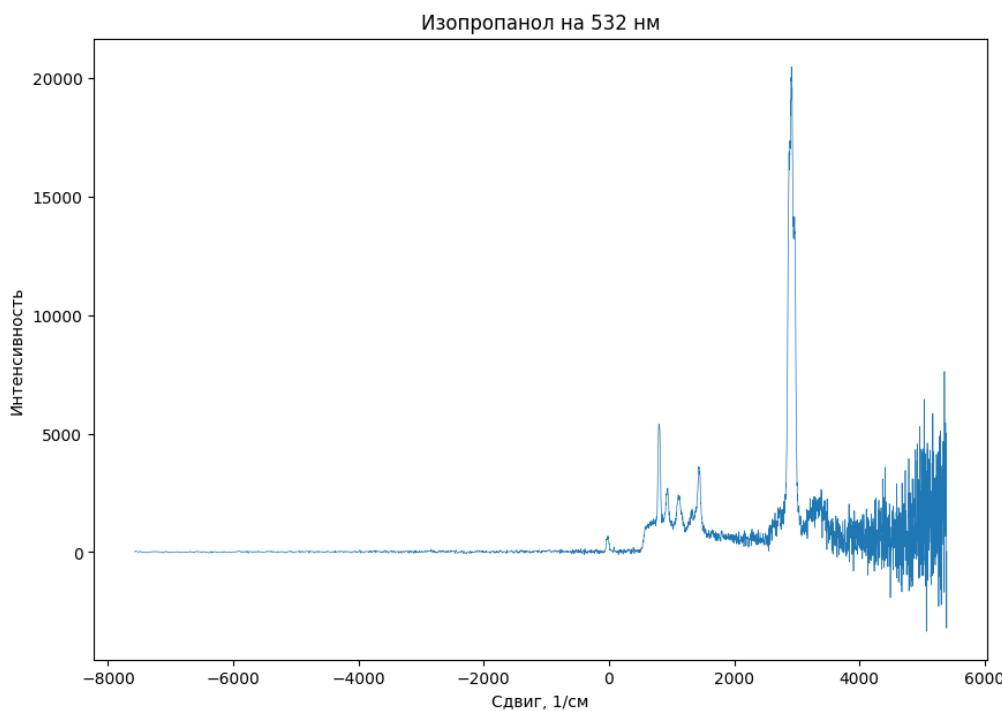


Рисунок 5 – Спектр комбинационного рассеяния изопропанола при 532 нм

3. Сравним наш спектр с эталонным. Для этого наложим их друг на друга и отформатируем по интенсивности.

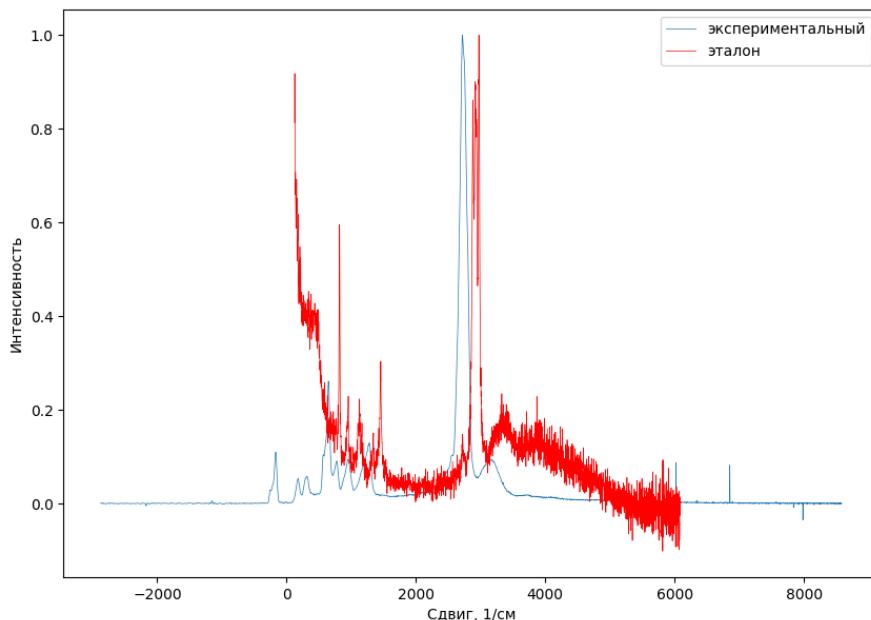


Рисунок 6 – Спектр комбинационного рассеяния эталона и полученный для изопропанола

Вид колебаний	Эталон частота пика, см ⁻¹	Изопропанол частота пика, см ⁻¹
O–H stretching	3300	3200
CH ₂ CH ₃ stretching	2900	2700
CH ₃ bending	1450	1300
C–C stretching	820	840

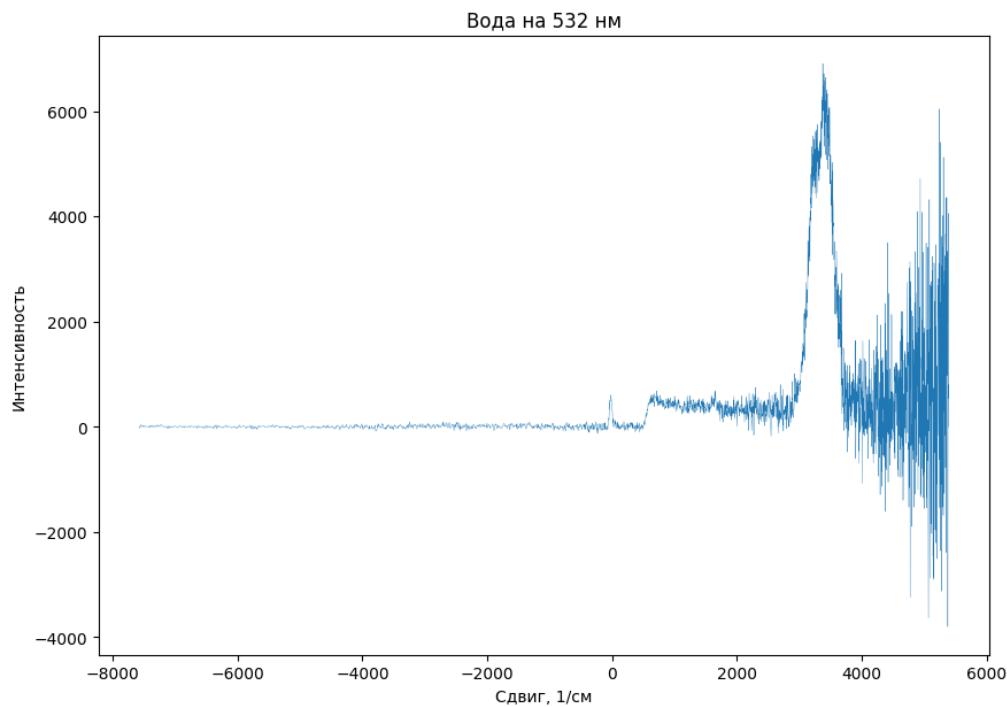
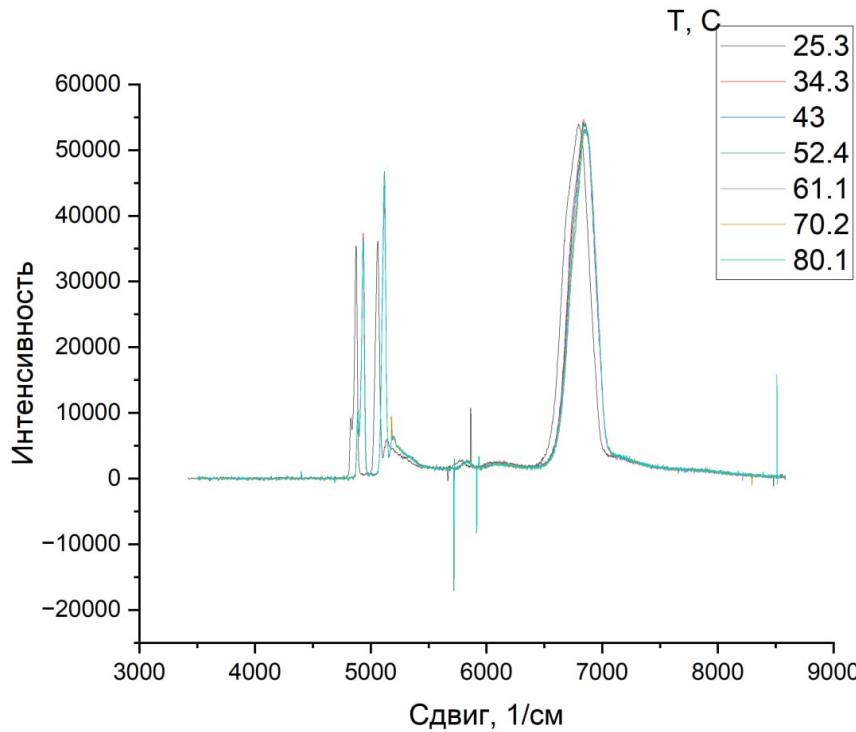
Таблица 1 – Сравнительная таблица экспериментальных частот колебаний с эталонными

Оценим разрешение установки. Для этого возьмем два наиболее близких пика на границе разрешения. Отсюда разрешающая способность прибора:

$$R = \frac{x}{dx} = 1.4$$

5.2 Получение спектров комбинационного рассеяния воды

- Установили в кюветное отделение кювету с дистиллированной водой, включили термостат, зафиксировали начальную температуру, равную $T_1 = 25, 3^\circ\text{C}$.
- Для этой температуры получили спектр КРС и повторили измерения в диапазоне температур $30 - 80^\circ\text{C}$.

Рисунок 7 – Спектр комбинационного рассеяния воды при 532 нм $T=30^\circ\text{C}$ Рисунок 8 – Спектр комбинационного рассеяния воды при разных T

Обработку производили с помощью программы Origin - сначала произвели вычитание базовой линии, затем произвели декомпозицию пиков, приближая пики тремя функциями Гаусса. Получили следующие результаты:

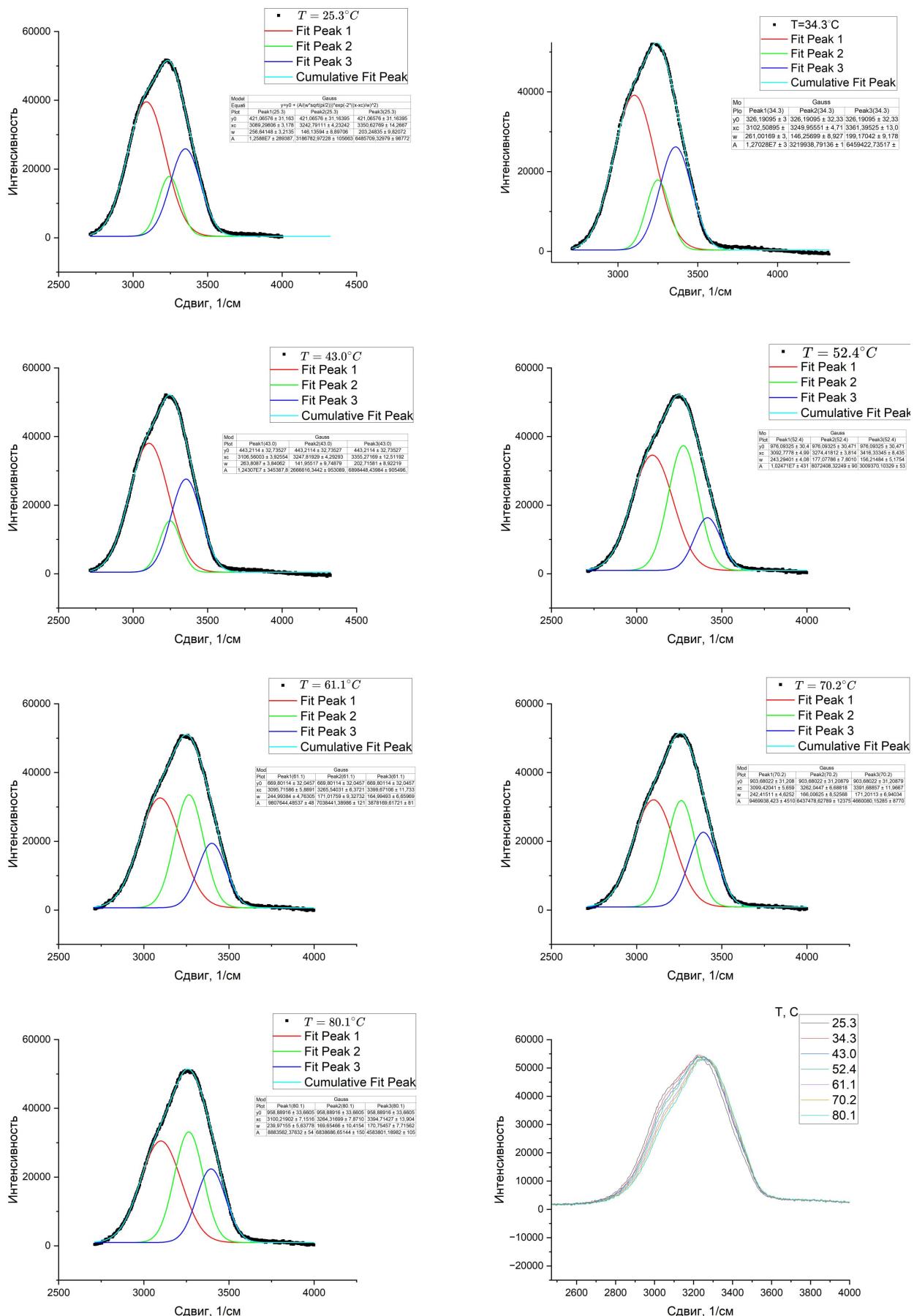
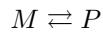


Рисунок 9 – Спектр КРС для воды при различных температурах: разложение на три функции

Представим реакции образования водородных связей в растворе, как химическую реакцию превращения мономеров в полимеры.



Как и любая химическая реакция, она обладает константой равновесия, которую можно выразить двумя способами:

$$k = \frac{[P]}{[M]} = \frac{I_P}{I_M}$$

$$\frac{\partial \ln k}{\partial T} = -\frac{Q}{RT^2}$$

Приводя математические преобразования получаем следующее:

$$d \ln k = \frac{Q}{R} d \left(\frac{1}{T} \right)$$

Следовательно, наклон графика $\ln k \left(\frac{1}{T} \right)$ будет представлять отношение теплового эффекта реакции к газовой постоянной.

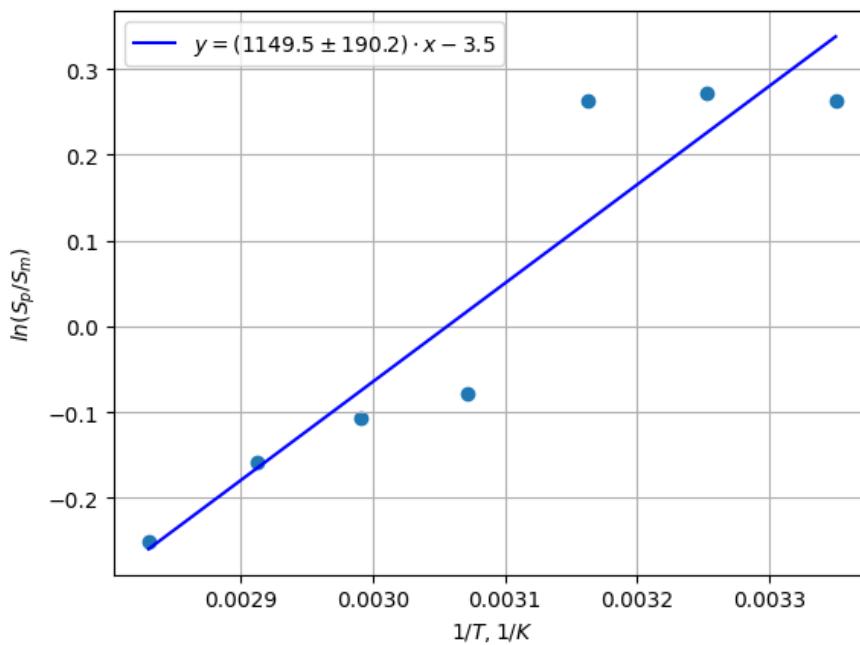


Рисунок 10 – Зависимость натурального логарифма отношения площадей полимера и мономера от обратной температуры (приближение тремя функциями Гаусса)

Угол наклона графика составил $k = (1149,5 \pm 190,2)$ К, откуда энергия водородных связей, получается:

$$E_{O\cdots H} = 9,5 \pm 1.6 \text{ кДж/моль.} \quad (\varepsilon = 16,5\%)$$

6 Обсуждение и выводы

Эталонный спектр КРС изопропанола и полученный имеют одинаковые полосы рассеивания. При этом максимумы пиков совпадают, а ширина и интенсивность - разная. Это связано с тем, что энергия, которую получает молекула не меняется. Изменяется только амплитуда пика, так как рамановское сечение пропорционально $\frac{1}{\lambda_4}$.

Также сравнили спектры для синего и зеленого лазеров и отмечаем, что разрешение зеленого лазера больше. Оценили разрешающую способность экспериментальной установки. Она составила: $R = \frac{x}{dx} = 1.4$

Полученное значение энергии водородных связей в воде (9.5 кДж/моль) примерно в 2 раз меньше теоретического $E_{O\cdots H(\text{теор})} \approx 20.9$ кДж/моль. Такое отклонение может быть связано с недостаточно грамотной оценкой вклада димера при декомпозиции графиков