

Спектроскопия комбинационного рассеяния света. RAMAN

Автор

7 октября 2024 года

Содержание

1 Цели

В данной работы мы определим энергию водородной связи $\text{—O}\cdots\text{H—}$ в жидкой воде и оценим разрешающую способности установки; овладеем навыками получения и регистрации спектров комбинационного рассеяния жидкостей, научимся определять колебательные энергии молекулы, обрабатывать сложные, составные спектры комбинационного рассеяния.

2 Введение

2.1 Классическое и квантовое описание явления комбинационного рассеяния света

При прохождении света через вещество рассеяние происходит на неоднородностях среды. Оно становится существенным, когда эти неоднородности по своим размерам приближаются к длине волны падающего света. Рассеяние, происходящее на флуктуациях плотности, называется молекулярным или рэлеевским. Рэлеевское рассеяние происходит без изменения частоты рассеянного света. Сущность же комбинационного рассеяния состоит в появлении в спектре рассеянного света новых линий с частотами, являющимися комбинациями частот 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. Взаимное расположение ядер определяет поле, в котором находится электронное облако. Способность электронного облака деформироваться под действием электрического поля электромагнитной волны зависит от конфигурации ядер в данный момент и в случае внутримолекулярных колебаний изменяется с их частотой. И, наоборот, при деформации электронного облака могут возникнуть колебания ядерного остова молекулы. Соответственно у каждой частицы появляется дипольный момент:

$$P = \alpha E \quad (1)$$

где α - поляризуемость частицы.

Переменное электромагнитное поле световой волны приводит к вынужденным колебаниям диполей с частотой падающего излучения ω_0 , т.е. частицы среды превращаются в колеблющиеся элементарные диполи. Эти диполи испускают вторичные электромагнитные волны той же частоты ω_0 , обуславливающие при оптических неоднородностях (например, из-за флуктуаций плотности молекул) рассеяние света. Именно этот процесс, происходящий без изменения частоты рассеянного света, и называется рэлеевским рассеянием.

В общем случае молекулы могут обладать анизотропией. В этом случае индуцированный дипольный момент P не будет совпадать по направлению с вектором напряжённости r электромагнитного поля световой волны E . Поэтому, вообще говоря, поляризуемость является тензорной величиной $\alpha = \alpha_{ik}$.

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

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(2\pi\omega_0 t) \quad (2)$$

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

$$\vec{P} = \alpha \vec{E}_0 \cos(2\pi\omega_0 t) \quad (3)$$

В общем случае поляризуемость α зависит от частоты поля, поэтому для статического поля и электромагнитного излучения она будет различной. Если диполь излучает по классическим законам и исходное излучение поляризовано, то и рассеяние тоже может быть поляризовано, поскольку частицы изотропны и направления \vec{P} и \vec{E} совпадают. Это есть рэлеевское рассеяние, его интенсивность пропорциональна среднеквадратичному значению P . Если молекула колеблется с частотой ω_1 , то смещение ядер q можно записать так:

$$q = q_0 \cos(2\pi\omega_1 t) \quad (4)$$

где q - колебательная амплитуда (обобщенная колебательная координата). При малых колебаниях α линейно зависит от q , и разложение α в ряд Тейлора по координатам смещения ядер q вблизи положения равновесия ограничивается нулевым и первым членом:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 q + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0^2 q^2 + \dots \approx \alpha_0 + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 q \quad (5)$$

В этом выражении α_0 - поляризуемость молекулы в равновесной конфигурации, а $(\partial\alpha/\partial q)_0$ - производная поляризуемости α по смещению q в точке равновесия. Подставив выражения ?? и ?? в уравнение ?? и немного преобразовав, получим следующее выражение для индуцированного дипольного момента:

$$\vec{P} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos 2\pi\omega_0 t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 q_0 \vec{E}_0 \{ \cos [2\pi(\omega_0 + \omega_1)t] + \cos [2\pi(\omega_0 - \omega_1)t] \} \quad (6)$$

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, когда молекула облучается монохроматическим светом с частотой ω_0 , в результате индуцированного дипольного момента, она рассеивает излучение как с частотой ω_0 , так с частотами $\omega_0 \pm \omega_1$ (комбинационное рассеяние), где ω_1 - частота колебания рассеивающей свет молекулы. Следовательно, в спектрах КР колебательный спектр получается в виде разностей частот падающего и рассеянного излучения в УФ или видимой области. Из этого выражения понятно, что если производная поляризуемости по координате q в равновесной конфигурации равна нулю, то второй член в выражении ?? исчезает и, соответственно, отсутствует рассеяние с частотой $\omega_0 \pm \omega_1$. 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. Несмотря на то, что интенсивность КРС слабее рэлеевского рассеяния в тысячу или даже десятки тысяч раз, современная техника позволяет его легко наблюдать и регистрировать - прежде всего из-за того, что в качестве источника света используют лазеры.

Соотношение интенсивностей стоксового и антистоксового излучения в классическом описании теории рассеяния выглядит следующим образом:

$$\frac{J_s}{J_{a-s}} = \left(\frac{\omega_0 - \omega_1}{\omega_0 + \omega_1} \right)^4 \quad (7)$$

Однако следует отметить, что это соотношение противоречило эксперименту, а это всегда требовало пересмотра используемого описательного подхода. И только квантовая теория рассеяния помогла установить зависимость, которая гораздо лучше подходила для описания экспериментальных данных.

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), эволюция которой описывается нестационарным уравнением Шредингера. Для решения нестационарного уравнения Шредингера используют нестационарную теорию возмущений Дирака, часто ограничиваясь поправками второго порядка. В рамках данной работы нас не интересуют математические подробности квантового описания процесса КРС, поэтому остановимся на кратком изложении некоторых качественных следствий из квантовой теории рассеяния.

Сам процесс комбинационного рассеяния можно представить себе как «реакцию» взаимодействия фотона с молекулой: $\gamma + A \rightarrow \gamma' + A'$ (1), в которой внутренняя энергия молекулы A увеличивается ($E_A \rightarrow E_A + \Delta E$), а энергия фотона, соответственно, уменьшается $\hbar\omega \rightarrow \hbar\omega' + \Delta E$. Возможен также процесс $\gamma + A' \rightarrow \gamma + A$ (2) в котором молекула, находившаяся в возбужденном состоянии, переходит в состояние с меньшей энергией, а энергия фотона растет: $\hbar\omega + E' \rightarrow \hbar\omega' + E$. Т. е. в спектре рассеянного света, кроме частоты основного излучения, появляются новые компоненты. Эти новые частоты в спектре рассеяния (которые зависят от строения молекулы) и называются спектром комбинационного рассеяния. Процесс, соответствующий «реакции» (1), дает линии «стоксова» рассеяния, а соответствующий «реакции» (2) - «антистоксова» рассеяния.

Иначе говоря, КРС является процессом неупругого рассеяния фотонов, при этом происходит изменение внутреннего состояния молекулы. Молекула переходит из одного энергетического состояния E (описываемого квантовыми числами n, v, j - электронным, колебательным и вращательным соответственно) в другое E' . 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 $\nu' = 0$).

Для наглядности можно считать, что молекула переходит в нестабильное возбужденное состояние, из которого она излучает фотон через очень короткое время. Такое нестабильное состояние молекулы принято называть *виртуальным*.

Заселенность колебательных состояний молекулы подчиняется распределению Больцмана. Этот факт вносит существенную поправку в выражение для отношения интенсивностей стоксового и антистоксового рассеянного излучения:

$$\frac{J_s}{J_{a-s}} = \left(\frac{\omega_0 - \omega_1}{\omega_0 + \omega_1} \right)^4 \exp \left[-\frac{h\omega_1}{T} \right] \quad (8)$$

Явная зависимость от температуры не находила объяснения в рамках классической теории, как и то, что антистоксов компонент рассеяния исчезал при приближении температуры к абсолютному нулю. Другим необъяснимым для классической теории фактом стало открытие “резонансного рамановского рассеяния”, когда частота возбуждающего фотона ω_0 была равна частоте, на которой для данной молекулы возбуждалась люминесценция (т.е. частоте кванта света, которая была достаточной для перевода молекулы в стационарное возбужденное электронное состояние).

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 в уравнении (5), а не величина самой поляризуемости. Поэтому колебание будет «активно» в спектре комбинационного рассеяния, если оно приводит к таким изменениям поляризуемости. Для сравнения, в инфракрасном поглощении важно изменение величины дипольного момента под действием возбуждающего излучения. Поэтому колебание «активно» в спектре инфракрасного поглощения, если при данном колебании изменяется дипольный момент молекулы.

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.

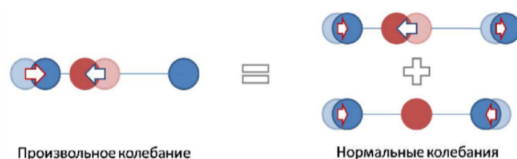


Рис. 1: Иллюстрация разложения произвольного колебания на собственные.

Рассмотрим это на примере молекулы CO_2 . Это линейная молекула, поэтому количество колебательных степеней свободы равно 4. На рисунке 2 схематично указаны возможные виды собственных колебаний ядер этой молекулы.

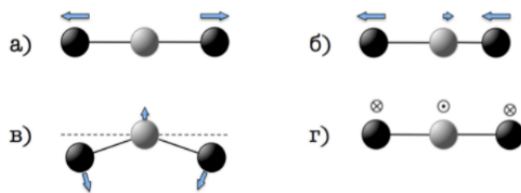


Рис. 2: Колебания молекулы CO_2 .

Первое колебание (рис. 3а) полностью симметричное, которое сохраняет все виды симметрии, имеющиеся в этой молекулы. Поскольку молекула имеет центр симметрии, то ее дипольный момент равен нулю. В случае

этого колебания изменение дипольного момента (производная дипольного момента по обобщённой координате колебаний) равно нулю, а следовательно, молекула не может изучать (поглощать) инфракрасное излучение соответствующей частоты (в так называемом «дипольном приближении», которое используется в квантовой механике для описания процессов излучения и поглощения света молекулами). А в спектре комбинационного рассеяния это колебание, напротив, наблюдается (говорят, что колебание «активно»), поскольку при таком колебании изменяется расстояние между атомами, а значит, сильно изменяется поле, в котором находятся валентные электроны молекулы, и, как следствие, изменяется поляризуемость молекулы. Частота этого колебания составляет примерно 1330 см^{-1} .

Второе колебание (рис. 3б) - антисимметрично (относительно центра симметрии). В тот момент, когда одна половинка молекулы растянута, другая сжата, поэтому *линейные* вклады их в полную модуляцию *взаимно компенсируются*, а из разложения ?? остаются последующие члены, которые пропорциональны q^2 , q^3 и т.д.. Таким образом, не учитывая члены высших порядков, можно сказать, что модуляция поляризуемости пропорциональна квадрату амплитуды колебаний молекулы, тогда с учетом (4), имеем $\alpha(t) = \alpha + \alpha \cdot \cos^2(\omega_1 t)$ - и ею в нашем случае тоже можно пренебречь. Тот факт, что переменная часть α изменяется с 2ω (поскольку $\cos^2(\omega_1 t)$ есть в сущности $\cos(2\omega_1 t)$), легко видеть также и из формы колебаний (форма молекулы повторяется через каждые полпериода).

Следующее колебание двукратно вырождено – это изгибные колебания во взаимно перпендикулярных плоскостях (слева внизу – колебания в плоскости рисунка, справа внизу – с выходом из плоскости рисунка). Эти колебания дают дипольное излучение (или поглощение) и не дают комбинационного рассеяния. Последний факт легко понять, если использовать те же рассуждения, которые были приведены в рассмотрении предыдущего колебания.

О такого рода колебаниях (в данном случае, асимметричное растяжение и изгибные колебания) принято говорить, что они «не активны в комбинационном рассеянии» и «активны в ИК-поглощении». На ИК-спектрах пики, соответствующие этим колебаниям, имеют волновые числа порядка 2350 см^{-1} для асимметричного растяжения, 667 см^{-1} для изгибных колебаний.

Вообще стоит отметить, что пример молекулы CO_2 показывает, что 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. Для таких молекул действует так называемое «*правило альтернативного запрета*»: в молекулах, обладающих центром симметрии, нормальное колебание не проявляется в спектрах КРС, если оно проявляется в ИК-спектрах, и наоборот. Таким образом, ИК и КР являются не исключающими, а взаимно дополняющими спектроскопическими методами. В общем случае молекулы не часто обладают центром симметрии и многие колебания могут проявляться одновременно на спектрах ИК-поглощения и КРС. Существуют спектрометры КРС, позволяющие одновременно в одной точке получать спектры КР и ИК.

Спектр КРС большинства органических молекул состоит из линий, отвечающих деформационным и валентным колебаниям химических связей углерода (С) с другими элементами, как правило, водородом (Н), кислородом (О) и азотом (N), а также характеристическим колебаниям различных функциональных групп (гидроксильной -ОН, аминогруппы -NH и т.д.). Эти линии проявляются в диапазоне от 600 см^{-1} (валентные колебания одинарных С-С связей) до 3600 см^{-1} (колебания гидроксильной группы). Кроме того, в спектрах органических молекул в диапазоне $250\text{--}400\text{ см}^{-1}$ проявляются деформационные колебания алифатической цепи.

2.3 Правила отбора и симметрия молекул

В общем случае вероятности переходов в квантовой механике определяются величинами соответствующих этим переходам матричных элементов. Если молекула обладает некоторой симметрией, то можно установить для нее определенные правила отбора, т.е. установить типы переходов, при которых матричные элементы и, соответственно, интенсивности линий в спектрах комбинационного рассеяния или в инфракрасных спектрах не обращаются в ноль. Матричный элемент произвольной величины

$$(f_\lambda)_{kn} = \int_{-\infty}^{\infty} \xi_n^* f_\lambda \xi_k dx \quad (9)$$

может быть отличным от нуля только тогда, когда при преобразовании симметрии величина под знаком интеграла в (??) остается неизменной. Волновые функции ξ_n^*, ξ_k , при преобразованиях симметрии преобразуются по определенным законам, которые зависят только от симметрии системы. Вывод правил отбора сводится к установлению симметрии тройных произведений вида $\xi_n^* f_\lambda \xi_k$ по симметрии их сомножителей. Переход разрешен, если это произведение не меняется при операциях симметрии, и запрещен, если оно меняет знак, так как при этом в определенном интеграле (??) подынтегральная функция нечетна и $(f_\lambda)_{kn}$. Отсюда следует, что если f_λ не меняет знака при операции симметрии, то обе волновые функции ξ_n^* и ξ_k должны при этой операции или сохранять знак, или менять его на обратный. Если же f_λ при операции симметрии изменяет знак, то одна из волновых функций должна изменять знак, а другая — сохранять. Величина f_λ может представлять собой тензор или вектор или их компоненты. Для вывода правил отбора в комбинационном рассеянии необходимо рассмотреть поведение при операциях симметрии компонент тензора рассеяния. Правила отбора в инфракрасном поглощении определяются поведением компонент вектора дипольного момента.

Для иллюстрации рассмотрим молекулу, обладающую центром симметрии, например молекулу $X_2Y_2Z_2$ (рис. ??).

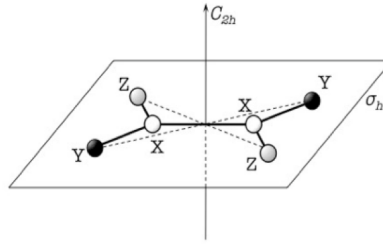


Рис. 3: Молекула $X_2Y_2Z_2$, обладающая центром симметрии

При преобразовании координат, соответствующем отражению в центре, все компоненты вектора дипольного момента меняют знак. Поэтому переход, сопровождающийся инфракрасным поглощением, возможен только при условии, что при указанном преобразовании симметрии произведение $\xi_n^* \xi_k$ также изменит знак. Таким образом, переход разрешен, если состояния k и n имеют разную четность, и запрещен, если эти состояния имеют одинаковую четность. Правила отбора в комбинационном рассеянии получаются, если учесть, что при отражении в центре компоненты тензора рассеяния не изменяются. Поэтому произведение $\xi_n^* \xi_k$ должно сохранять свой знак, а это означает, что в комбинационном рассеянии разрешены только переходы между состояниями с одинаковой четностью.

В системах, обладающих центром симметрии, переходы, разрешенные в спектрах инфракрасного поглощения, запрещены в спектрах комбинационного рассеяния, а переходы, разрешенные в комбинационном рассеянии, запрещены в инфракрасном поглощении. Эта закономерность получила название «правило альтернативного запрета».

Существуют также приближенные правила, основанные на предположении о гармоничности колебаний. Они возникают как следствие известного правила отбора для гармонического осциллятора, согласно которому матричные элементы его координаты q отличны от нуля лишь для переходов с изменением колебательного квантового числа $\Delta\nu = \pm 1$. Если осциллятор является ангармоническим, то могут появляться и другие переходы, однако интенсивность их будет существенно меньше интенсивности переходов ± 1 , в виду чего регистрация их является довольно сложной задачей.

Для двухатомной молекулы вероятность перехода между двумя колебательными состояниями с колебательными волновыми функциями ξ'_v и ξ''_v соответственно, определяется величиной момента перехода:

$$R_v = \int \xi'_v{}^* \mu \xi''_v dx \quad (10)$$

где x это $(r - r_e)$ смещение относительно положения равновесия. Дипольный момент μ может быть представлен в виде разложения

$$\mu = \mu_e + \left(\frac{d\mu}{dx}\right)_e x + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2\mu}{dx^2}\right)_e x^2 + \dots \quad (11)$$

где индекс e указывает на равновесную конфигурацию. Тогда

$$R_v = \mu_e \int \xi_v' \xi_v'' dx + \left(\frac{d\mu}{dx}\right)_e \int \xi_v' x \xi_v'' dx + \dots \quad (12)$$

Поскольку ξ_v' и ξ_v'' являются собственными функциями одного и того же гамильтониана, они ортогональны, что означает для $v \neq v''$

$$\int \xi_v' \xi_v'' dx = 0 \quad (13)$$

Тогда для момента перехода имеем

$$R_v = \left(\frac{d\mu}{dx}\right)_e \int \xi_v' x \xi_v'' dx + \dots \quad (14)$$

В случае гармонического приближения, первый член ненулевой для $\Delta v = \pm 1$. Эти рассуждения можно обобщить на случай многоатомной молекулы, рассматривая нормальные колебания независимо. Видно, что выбранное колебание будет "активно" в случае ненулевой производной дипольного момента.

2.4 Колебания молекул воды и особенности её спектра КРС

Молекула воды не обладает центром симметрии. 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 см^{-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.

Область спектра комбинационного рассеяния с волновыми числами $3000\text{--}3700 \text{ см}^{-1}$ называют «валентной полосой» воды. Один из ключевых факторов при интерпретации сложной формы рамановской валентной полосы H_2O заключается в том, что разное число молекул воды образует различное число водородных связей (рис. ??).

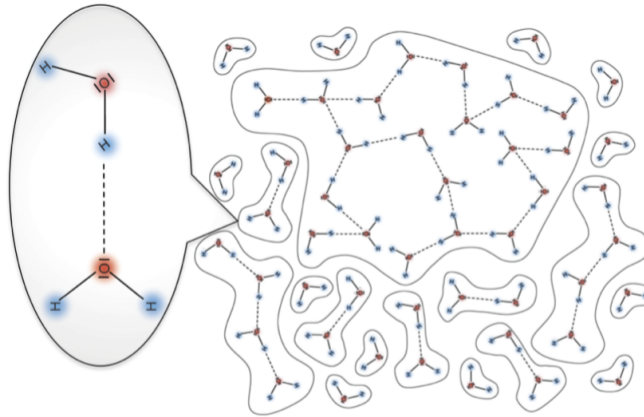


Рис. 4: Кластеры молекул воды с различным числом водородных связей

Эта интерпретация основывается, в частности, на том наблюдении, что повышение температуры вызывает уменьшение интенсивности валентной полосы $\text{O} - \text{H}$ в области 3200 см^{-1} и увеличение этой интенсивности в области частот 3600 см^{-1} . Эти изменения приписываются большему числу разорванных водородных связей при более высоких температурах.

3 Описание установки и методы исследований

3.1 Экспериментальная установка

В качестве источника возбуждающего излучения используется лазерный диод с длиной волны излучения 445 нм, выходная мощность которого имеет значение 1 В. Далее, лазерное излучение фокусируется в кювету с исследуемым образцом при помощи линзы. Кювета находится в термостатируемом держателе. При помощи термостата осуществляется нагрев и поддержание заданной температуры. Рассеянное излучение от образца собирается при помощи второй линзы и проецируется на входное отверстие USB-спектрометра. Перед входным отверстием спектрометра помещается фильтр, отсекающий излучение с длиной волны короче чем 450 нм, ассоциированное с интенсивным релеевским рассеянием.

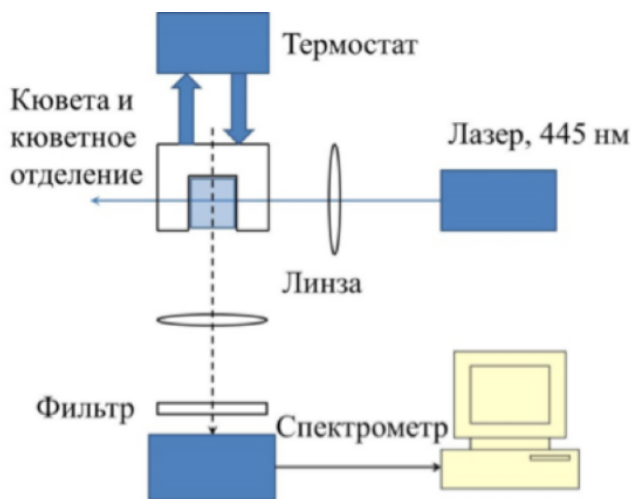


Рис. 5: Схема экспериментальной установки

Для калибровки установки используется изопропиловый спирт. Предполагается, что ширина линий эталонного спектра комбинационного рассеяния изопропилового спирта обусловлена аппаратной функцией спектрометра.

Для воды вместо узких пиков наблюдается широкая полоса из нескольких пиков. В данной работе используется декомпозиция валентной полосы О-Н на две гауссовы компоненты, одна из которых будет уменьшаться, а другая увеличиваться по мере нагревания воды. В рамках такого приближения воду можно рассматривать как смесь двух состояний – «полимер», связанный водородными связями и «мономер», состоящий из отдельных молекул воды.

3.2 Методы исследований

Мы сняли спектр КРС изопропанола используя лазерный источник с длиной волны 445 нм, а так же получили спектр с длиной волны 532 нм. Для перевода длины волны (нм или Å) в рамановский сдвиг (см^{-1}) используем формулу:

$$\text{Shift} = \frac{1}{\lambda_{\text{laser}}} - \frac{1}{\lambda_{\text{cur}}} \quad (15)$$

где λ_{laser} - длина волны лазера, которым производится облучение, а λ_{cur} - переменная длина волны, на которой смотрим спектр КРС.

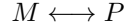
Можем сравнить спектры пропанола для синего ($\lambda = 445$ нм) и зеленого ($\lambda = 532$ нм) лазеров и сопоставить полученные результаты.

Для оценки разрешающей способности прибора рассмотрим два самых левых пика в спектре изопропанола и найдем разрешающую способность по формуле:

$$R = \frac{\lambda}{\delta\lambda} \quad (16)$$

Снятие спектров КРС воды делаем при разных температурах: 23.2, 32.2, 40.5, 48.0, 56.0, 64.0, 72.1, 79.9 ° С. Полученные кривые для всех температур были обработаны в программе Origin, была проведена деконволюция спектра на две гауссовские компоненты. С повышением температуры первый (левый) пик уменьшается, а второй (правый) увеличивается. Занесем площади пиков в общую таблицу.

В рамках такого приближения воду можно рассматривать как смесь двух состояний – «полимер», связанный водородными связями и «мономер», состоящий из отдельных молекул воды. Тогда уравнение обратимой реакции можно записать как :



Далее, исходя из предположения, что интенсивность компонентов прямо пропорциональна концентрации соответствующих «типов» молекул воды, запишем константу равновесия для этой реакции:

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

Для определения энергии водородных связей воспользуемся уравнением Вант-Гоффа :

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = \frac{\Delta H_r}{RT^2} \Rightarrow d \ln K = \frac{\Delta H_r}{R} d\left(\frac{1}{T}\right)$$

Проинтегрировав и подставив значение для K, получим :

$$\ln \frac{I_p}{I_m} = \frac{\Delta H_r}{RT} + C \Rightarrow b = \frac{\Delta H_r}{R}$$

Для получения значения ΔH_r построим график зависимости отношения интенсивностей $\ln \frac{I_p}{I_m}$ от обратной температуры, в нем коэффициент наклона $b = \frac{\Delta H_r}{R}$. Тогда найдем энергию водородной связи как $\Delta H_r = b \cdot R$.

Табличное значение для энергии водородной связи в воде составляет порядка 18,8 кДж/моль, с чем можно будет сравнить полученный результат.

4 Результаты и обсуждение

4.1 Измерение параметров установки

Для оценки разрешающей способности прибора использовали изопропанол. Рассмотрим два самых левых пика в его спектре рис. ??.

$$\lambda = 4418 \pm 1 \text{ А}, \lambda + \delta\lambda = 4492 \pm 1 \text{ А}$$

$$R = \frac{\lambda}{\delta\lambda} = 59 \pm 7 \text{ А}$$

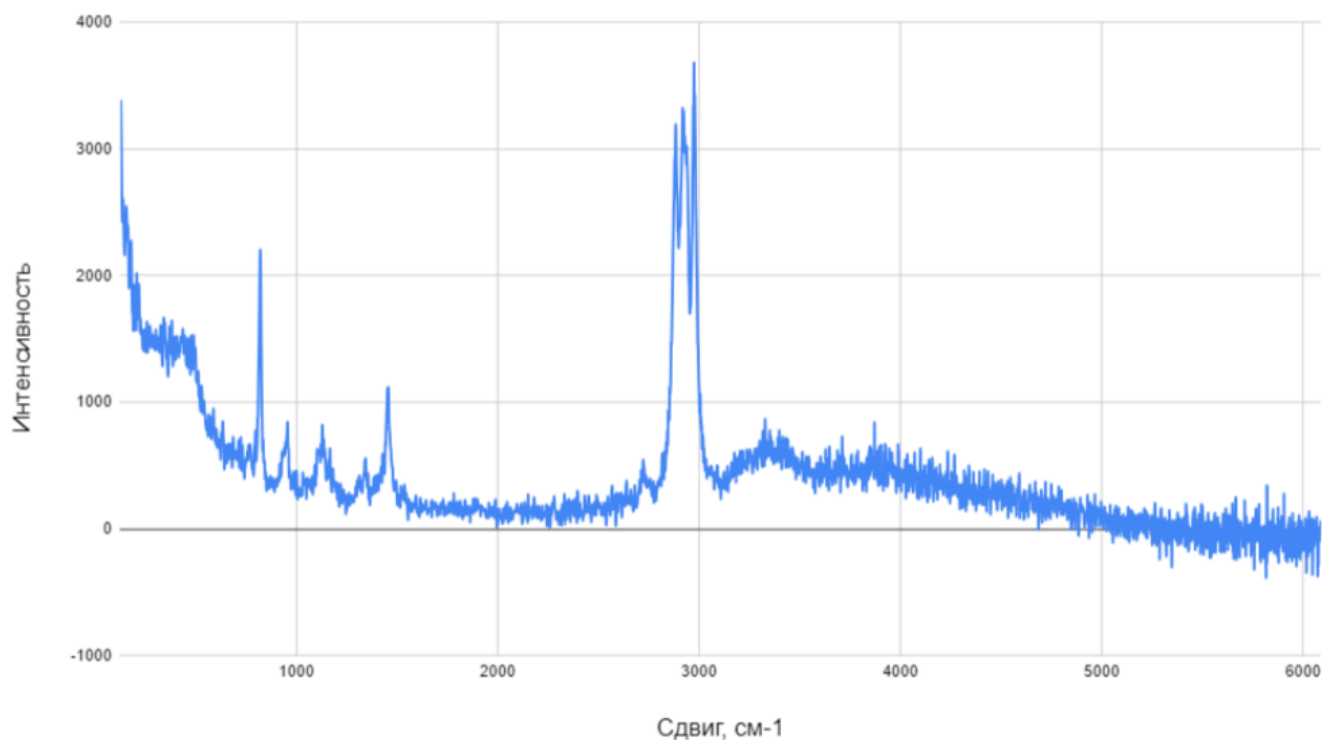


Рис. 6: Эталонный спектр изопропанола

4.2 КРС спектр для изопропанолового спирта

На рис.?? изображен эталонный спектр изопропанола. Здесь по горизонтальной оси отложен рамановский сдвиг в см^{-1} . Рассмотрим пики в эталонном спектре : пик на 819 см^{-1} - это связь C-C, пик на 1128 см^{-1} - связь C-O, пик на 1457 см^{-1} - деформационные колебания O-H, а пики на 2883 см^{-1} , 2924 см^{-1} и 2975 см^{-1} - валентные колебания C-CH₃ и C-H.

Мы сняли спектр КРС изопропанола используя лазерный источник с длиной волны 445 нм, а так же получили спектр с длиной волны 532нм. Спектры приведены на рисунках ??-??. Для перевода длины волны (нм или А) в рамановский сдвиг (см^{-1}) используем формулу (??).

Сравнивая два спектра, полученных при различных длинах волн лазера, можно сделать вывод, что рамановский спектр не зависит от длины волны лазера, а является характеристикой самого исследуемого вещества.

Чем короче длина волны, тем мощнее рамановский сигнал, так как рамановское сечение пропорционально $\frac{1}{\lambda^4}$. Но большинство органических молекул склонны к флуоресценции при облучении фотонами высокой энергии (короткой длины волны). Несмотря на то, что флуоресценция рассматривается как процесс слабого свечения, она способна подавлять сигнал рамановского спектра, так как рамановский эффект содержится

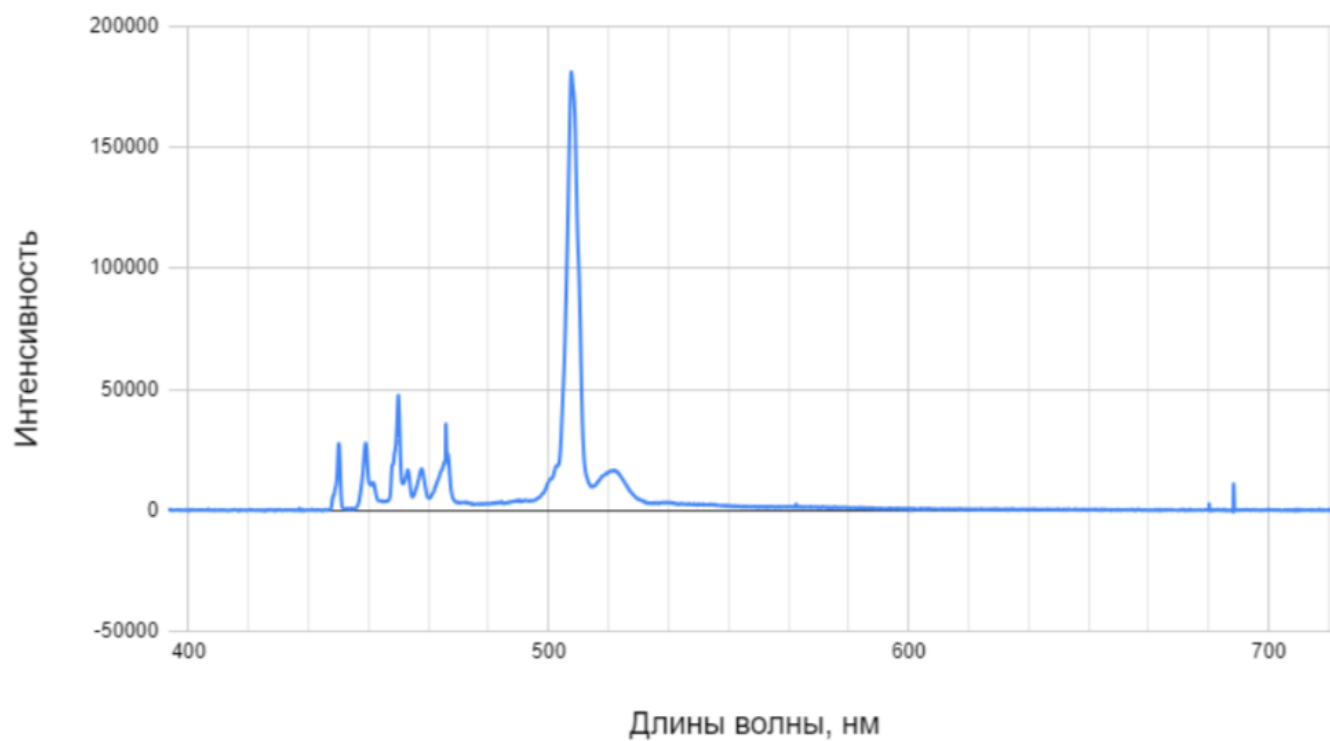


Рис. 7: Спект изопропанола $\lambda = 445$ нм

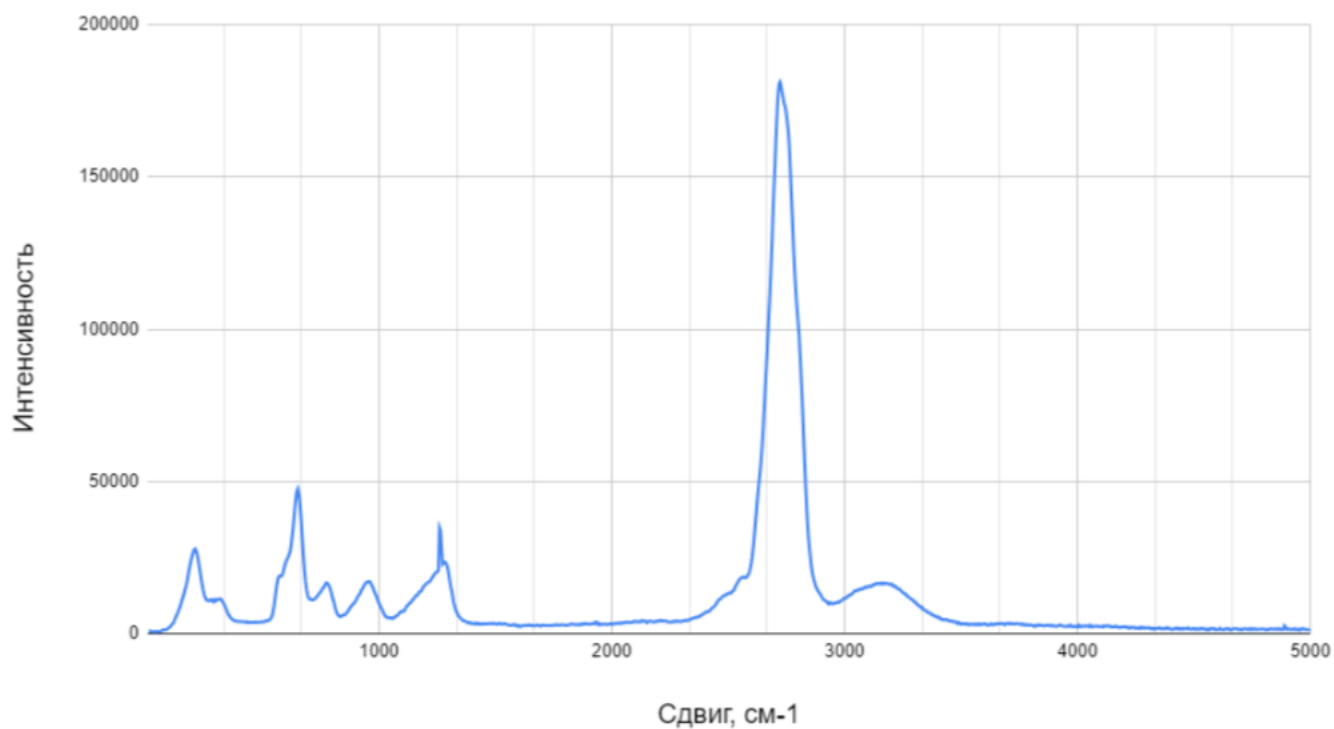


Рис. 8: Спектр КРС изопропанола $\lambda = 445$ нм

в очень малой доли (примерно 1 к 10^7) падающих фотонов. Лазеры видимого спектра обычно используются только для анализа неорганических материалов. Для органических молекул необходимо переключиться на длину волны ближнего ИК для снижения влияния флуоресценции. Для повышения чувствительности к

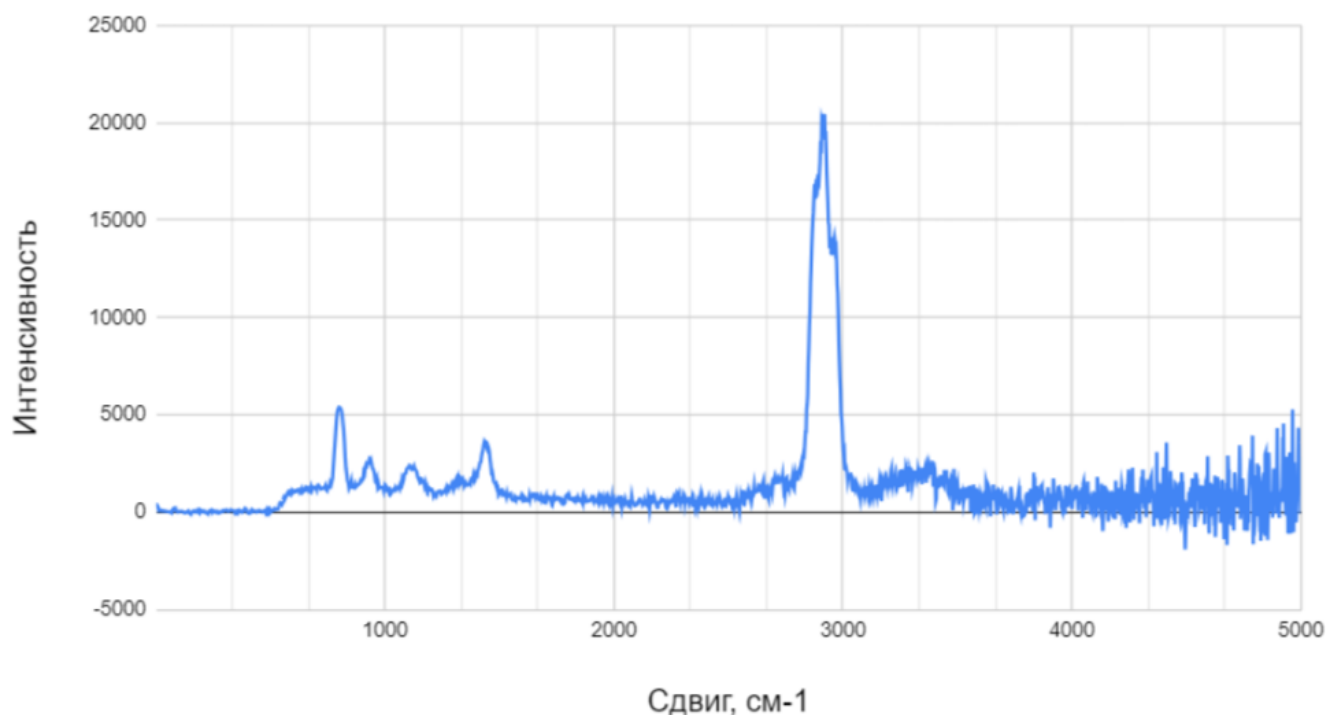


Рис. 9: Спектр КРС изопропанола $\lambda = 532$ нм

Эталонный спектр	Образец (445 нм)
819	651
1128	965
1457	1260
2883	не разрешен
2924	2726
2975	не разрешен

Таблица 1: Сравнение пиков эталона с образцом изопропанола, (см^{-1}).

неорганическим молекулам следует использовать лазеры 532нм.

4.3 Получение спектров КРС воды

Сначала мы получили спектр КРС для воды комнатной температуры. Далее нагревание происходило с 23,2 до 79,9 С. На рисунке представлена часть спектра в области валентных колебаний -ОН.

Полученные кривые для всех температур были обработаны в программе Origin, была проведена деконволюция спектра на две и три гауссовские компоненты. С повышением температуры первый (левый) пик уменьшается, а второй (правый) увеличивается. Пример деконволюции приведен на рис. ?? и ??

Для получения значения ΔH_r построили график зависимости отношения интенсивностей $\ln \frac{I_p}{I_m}$ от обратной температуры, в нем коэффициент наклона $b = \frac{\Delta H_r}{R}$. Нашли энергию водородной связи как $\Delta H_r = b \cdot R$.

Табличное значение для энергии водородной связи в воде составляет порядка 18,8 кДж/моль. Полученное по двум пикам 4,27 кДж/моль, по трём пикам 5,10 кДж/моль.

Причины такого расхождения перечислены в порядке значимости:

1. Нагрев образца и снятие спектров происходили параллельно, поэтому не достигалось термодинамическое равновесие между термостатом и исследуемым образцом. То есть температура, указанная на термостате, превышала реальную температуру в кювете.
2. Загрязнения кюветы, в том числе водой и красителем.
3. Приборные неточности и погрешности снятия спектра.

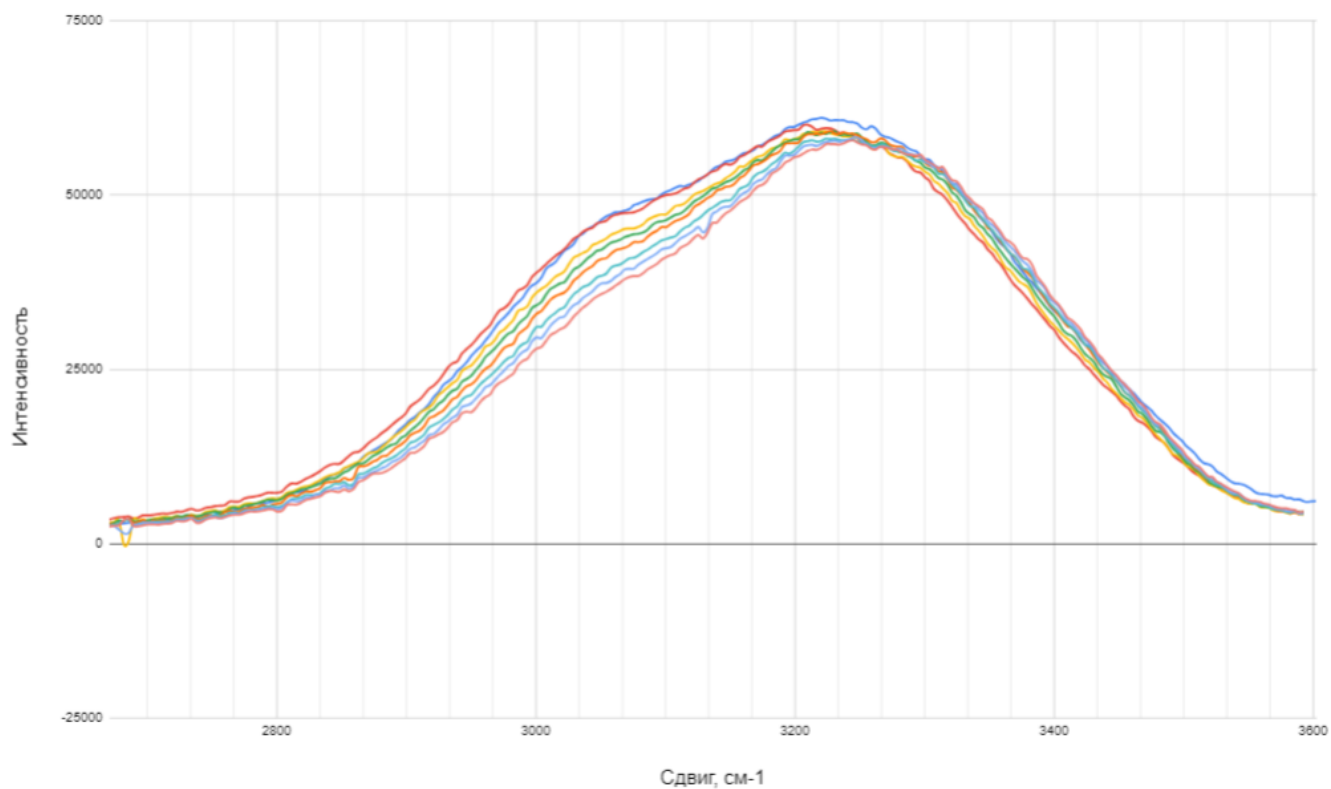


Рис. 10: Спектр КР воды в области валентных колебаний –ОН

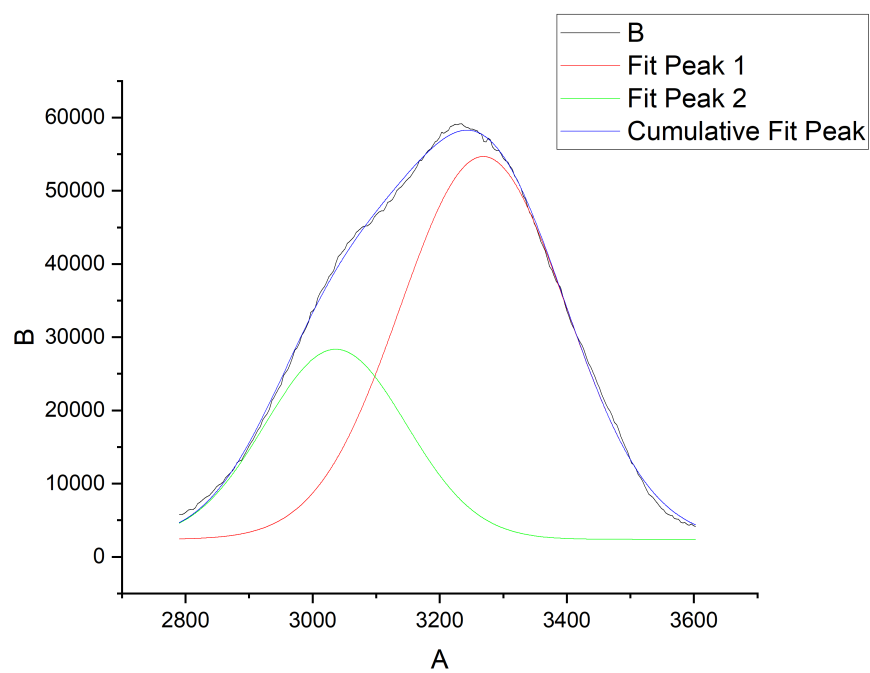


Рис. 11: Пример деконволюции спектра воды для температуры 40,5 С с двумя пиками

4. Другие неучтенные эффекты

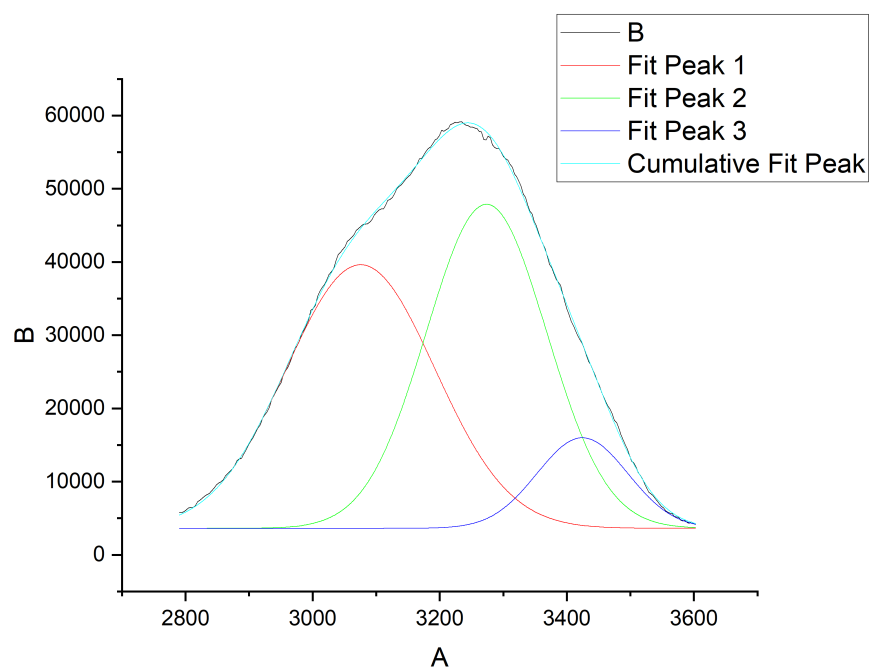


Рис. 12: Пример деконволюции спектра воды для температуры 40,5 С с тремя пиками

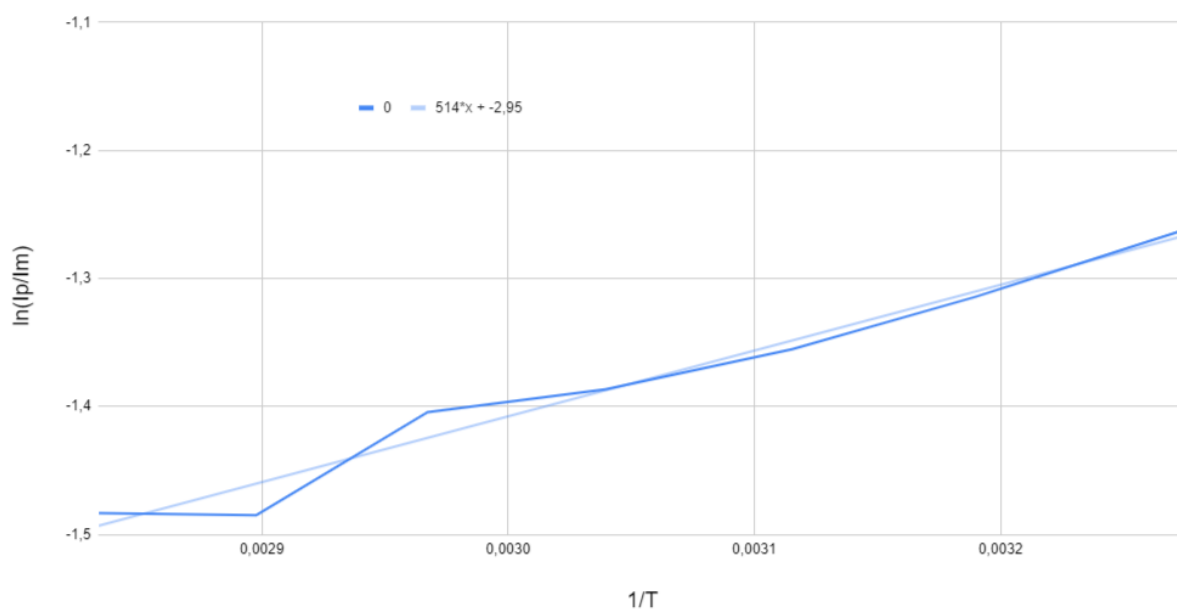


Рис. 13: Зависимости отношения интенсивностей $\ln \frac{I_p}{I_m}$ от $\frac{1}{T}$ по двум пикам

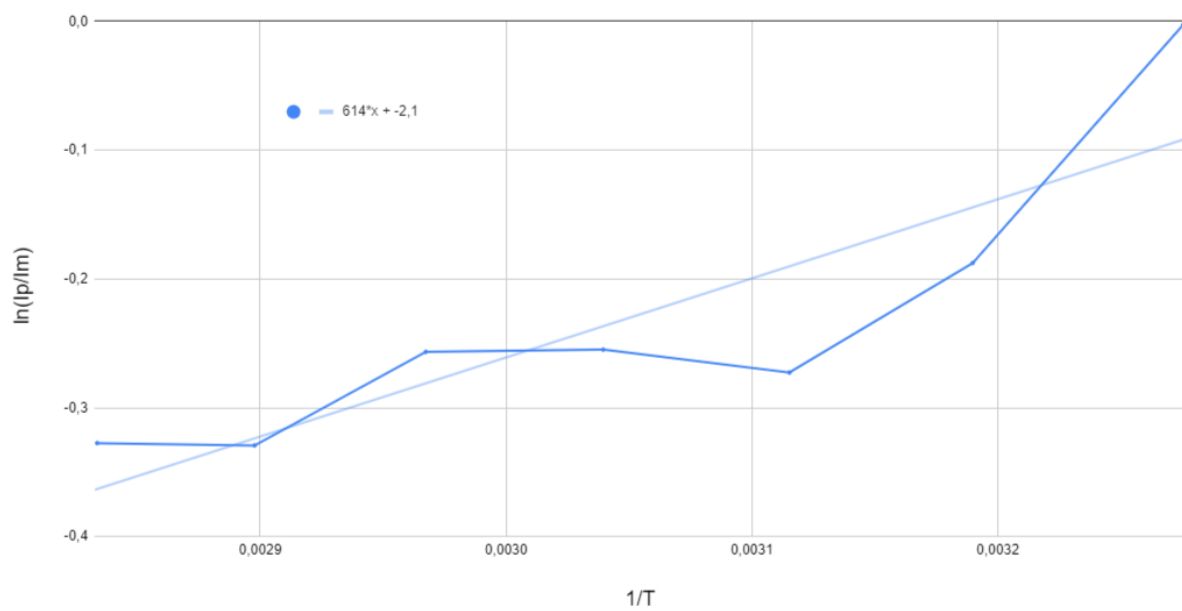


Рис. 14: Зависимости отношения интенсивностей $\ln \frac{I_p}{I_m}$ от $\frac{1}{T}$ по трём пикам

5 Выводы

1. Были получены спектры изопропанола при различных длинах волн падающего света. Положение пиков в координатах см^{-1} не должно зависеть от длины волны падающего света (лазера). Рамановский сдвиг вещества является характеристикой самого вещества.
2. Использование коротковолнового лазера значительно увеличивает эффективность Рамановского излучения, но при этом обычно не используется в практике, так как увеличивает влияние флюоресценции на итоговый спектр.
3. Сняты спектры комбинационного рассеяния воды при различных температурах и определена энергия водородных связей в воде $\Delta H_r = (5,10 \pm 0,36) \text{кДж/моль}$, что расходится с теоритическим значением 18,8 кДж/моль.