

Изучение физико-химических свойств гетерогенных катализаторов методом КР-спектроскопии

Харланов А.Н.

Спектроскопия комбинационного рассеяния все шире применяется для исследования гетерогенных, в первую очередь оксидных, катализаторов. Существенным преимуществом метода лазерной КР-спектроскопии является возможность получения недоступных для других методов данных о молекулярном строении поверхностных соединений, как важном факторе каталитической активности и селективности. В частности, спектроскопия КР оказалась очень информативной для исследования поверхностных соединений, образующихся при нанесении на оксидный носитель металлической или оксидной фазы. При этом оказывается, что для выяснения структурных характеристик нанесенной фазы применение спектроскопии КР предпочтительнее, чем ИК-спектроскопии. Спектры КР дополняют ИК-спектры и дают информацию о молекулярных колебаниях, в результате которых меняется не дипольный момент, а поляризуемость молекулы.

Целью настоящей работы является определение структурных характеристик оксидных гетерогенных катализаторов методом КР-спектроскопии.

I. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

Сущность комбинационного рассеяния состоит в том, что при молекулярном рассеянии света в среде, содержащей многоатомные молекулы или структуры, в спектре рассеянного излучения наблюдаются добавочные линии (сателлиты), сопровождающие каждую из спектральных линий первичного света. Это явление было открыто в 1928 г. Л. И. Мандельштамом и Г. С. Ландсбергом в Москве при исследовании рассеяния света в кварце и исландском шпате и Ч.В. Раманом и Кришнаном при исследовании рассеяния света в жидкостях в Индии. Оно называется *комбинационным рассеянием света или эффектом Рамана* (который раньше послал в печать сообщение о своем открытии). Происхождение сателлитов связано с модуляцией рассеянного света низкочастотными колебаниями

атомов, образующих молекулу рассеивающей среды. Приведем основные законы комбинационного рассеяния, установленные экспериментально:

1. Частоты сателлитов отличаются от частоты возбуждающей их линии на $\Delta\nu_{\text{комб}}^n$, где n — номер сателлита, так что различным сателлитам соответствуют различные $\Delta\nu_{\text{комб}}^n$. При переходе от одной спектральной линии первичного пучка к другой совокупность значений $\Delta\nu_{\text{комб}}^n$ остается *одной и той же*. Она характерна для рассматриваемого вещества и меняется только при переходе от одного вещества к другому. Это обстоятельство используется в спектральном анализе методом комбинационного рассеяния света.

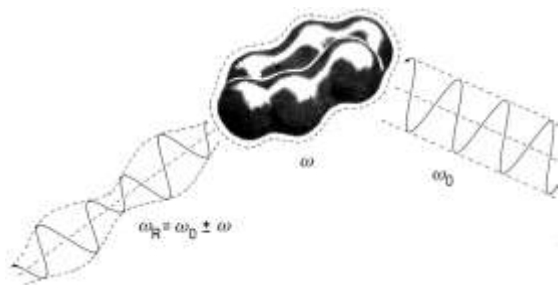
2. Каждому сателлиту с частотой $\nu - \nu_{\text{комб}}^n$ смещенной в низкочастотную сторону спектра, соответствует сателлит с частотой $\nu + \nu_{\text{комб}}^n$, смещенной в высокочастотную сторону. Первые сателлиты называются *стоксовыми*, вторые — *антистоксовыми*.

3. Число различных сателлитов (т. е. число значений индекса n) и их относительная интенсивность при одной и той же температуре также зависят от рассеивающего вещества. Но *интенсивности антистоксовых сателлитов значительно меньше интенсивностей соответствующих им стоксовых сателлитов и проявляют общую тенденцию к ослаблению по мере увеличения $\Delta\nu_{\text{комб}}^n$*

4. Постоянные $\Delta\nu_{\text{комб}}$, характерные для рассматриваемого вещества, совпадают с собственными частотами $\nu_{\text{ИК}}$ инфракрасных колебаний того же вещества, хотя не всем известным $\nu_{\text{ИК}}$ находятся соответствующие $\Delta\nu_{\text{комб}}$, и наоборот. Кроме того, нередко интенсивной линии комбинационного рассеяния соответствует слабая линия инфракрасного поглощения и наоборот.

5. Линии комбинационного рассеяния света более или менее *поляризованы*. Степень поляризации различных сателлитов одной и той же линии не одинакова и не находится в прямой связи с поляризацией основной линии рассеянного света. Характер поляризации стоксовых и антистоксовых сателлитов, соответствующих данному значению $\Delta\nu_{\text{комб}}$, *всегда одинаков и не зависит от частоты основной линии*.

Классическая теория комбинационного рассеяния.



Явление комбинационного рассеяния было объяснено Л.И.Мандельштамом и Г.С.Ландсбергом в рамках классической теории электромагнетизма.

В поле световой волны, точнее ее электрической составляющей, электроны внутри молекулы совершают колебания и молекула приобретает зависящий от времени индуцированный дипольный момент.

Рассмотрим для простоты сначала модель воздействия электрического поля постоянной напряженности на молекулу.

Под воздействием электрического поля молекула приобретает индуцированный дипольный момент. Направление этого дипольного момента не обязательно совпадает с направлением электрического поля; величина наведенного дипольного момента является функцией напряженности электрического поля.

$$\vec{P} = f(\vec{E}) \quad (16.1)$$

В общем случае зависимость носит нелинейный характер и мы можем представить эту функцию с помощью разложения в ряд Тейлора.

$$\vec{P} = \vec{P}^{(1)} + \vec{P}^{(2)} + \vec{P}^{(3)} + \dots \quad (16.2)$$

при этом мы полагаем, что $P^1 \gg P^2 \gg P^3$, членами более высоких порядков можно вообще пренебречь.

Перепишем наше разложение в виде суммы векторных произведений:

$$\vec{P} = \alpha \cdot \vec{E} + \frac{1}{2}\beta \cdot \vec{E}^2 + \frac{1}{6}\gamma \cdot \vec{E}^3 \quad (16.3)$$

Величина α называется поляризуемостью молекулы, величина β называется гиперполяризуемостью, величина γ называется сверхполяризуемостью. Все величины являются тензорными переменными. Первый член уравнения описывает наведенный диполь, второй – наведенный квадруполь, третий – нелинейные эффекты более высоких порядков.

Упростим модель и ограничимся первым линейным членом уравнения

$$\vec{P} = \alpha \cdot \vec{E} \quad (16.4)$$

Соответственно тензор поляризуемости α с классической точки зрения определяется мгновенным положением атомных ядер. Сами ядра совершают тепловое колебательное движение, поэтому поляризуемость меняется около среднего значения, соответствующего равновесному положению ядер в такт этим колебаниям.

Векторное произведение можно переписать в виде системы уравнений для компонент дипольного момента:

$$\begin{aligned} P_x &= \alpha_{xx}E_x + \alpha_{xy}E_y + \alpha_{xz}E_z \\ P_y &= \alpha_{yx}E_x + \alpha_{yy}E_y + \alpha_{yz}E_z \\ P_z &= \alpha_{zx}E_x + \alpha_{zy}E_y + \alpha_{zz}E_z \end{aligned}$$

или все то же самое в матричном виде:

$$\begin{bmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix}$$

Еще раз упростим нашу модель - пусть возбуждается только одно колебание и выбранная нами ось проходит через центры колеблющихся ядер. Это одномерная модель, соответствующая колебанию вдоль нормальной координаты. В этом случае будем считать величину α скаляром:

$$\mathbf{P} = \alpha \cdot \mathbf{E} \quad (16.5)$$

Рассмотрим теперь взаимодействие колеблющейся молекулы с электромагнитным излучением. Поляризуемость является характеристикой молекулы, поскольку зависит от ее строения. Частота падающего излучения примерно на два порядка выше частоты собственных колебаний молекулы, поэтому можно считать, что поляризуемость меняется медленно по сравнению с изменением электромагнитного поля и соответственно зависит только от взаимного расположения ядер. Полагая, что поляризуемость зависит от расстояния между ядрами по нормальной координате q можно разложить зависимость α от q в ряд:

$$\alpha(q) = \alpha(0) + \frac{\partial \alpha}{\partial q} q + \dots \quad (16.6)$$

пренебрегаем членами более высоких порядков.

Ограничимся моделью гармонического осциллятора, в этом случае координата q меняется по закону $q=q_0\cos(\omega t+\delta)$, δ - где начальная фаза колебания молекулы.

Под влиянием падающего излучения $E=E_0\cos(\omega_0 t)$ величина наведенного дипольного момента будет определяться выражением

$$p(t)=\alpha E=\alpha(0)E_0 \cos(\omega_0 t) + 1/2 \frac{\partial \alpha}{\partial q} E_0 q_0 (\cos((\omega_0 - \omega)t + \delta) + \cos((\omega_0 + \omega)t + \delta)) \quad (16.7)$$

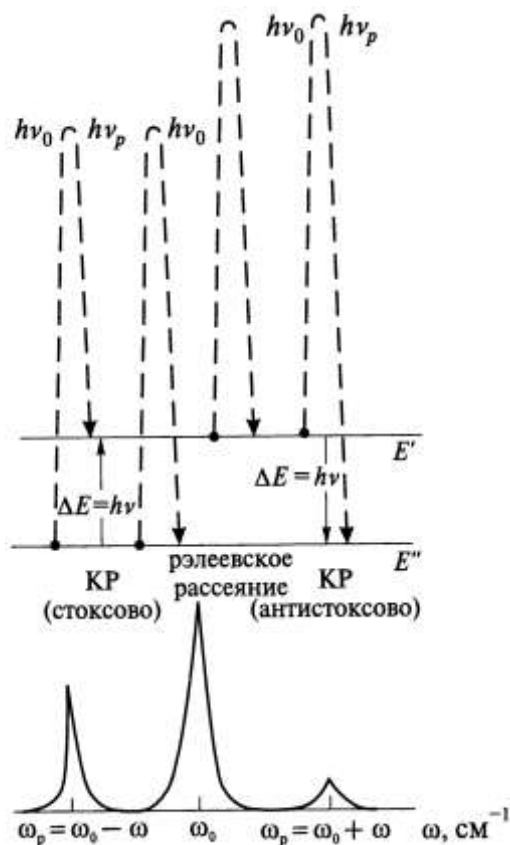
Первый член соответствует релеевскому рассеянию, второй определяет появление в спектре новых частот, отстоящих от частоты возбуждающего света на частоту колебания молекулы и сдвинутых в низкочастотную область (стоксова линия) и высокочастотную область (антистоксова линия).

Главные выводы из классической модели:

1. Стоксова и антистоксова линии всегда появляются вместе.

2. В отличие от релеевского рассеяния КР некогерентно, т.е. фаза рассеянного света не совпадает с фазой падающего излучения. Это обусловлено тем, что фазы колебаний различных молекул не совпадают.

Классическая теория комбинационного рассеяния недостаточна. Успехи этой теории связаны с относительно большими массами атомных ядер, благодаря чему многие особенности их колебаний правильно передаются уравнениями классической механики. Классическая теория электромагнетизма



правильно описывает появление в спектре КР линий-спутников, их равноотстоящее положение и некогерентность рассеяния, но не дает ответ, почему в реальности интенсивность антистоксовой линии существенно ниже и чем обусловлена температурная зависимость интенсивности антистоксовых линий. Наблюдаемая асимметрия интенсивностей получает естественное объяснение в квантовой теории, когда учитывается различие населенностей дискретных колебательных уровней энергии молекулы.

Квантовомеханический подход

Существует два подхода к рассмотрению взаимодействия падающей электромагнитной волны с колеблющейся молекулой – стационарный (независящие от времени уравнения) и с привлечением теории возмущений первого порядка с временной зависимостью.

Рассмотрим КР в рамках независящих от времени уравнений. В обозначениях Дирака выражение для отличного от нуля дипольного момента колебательного перехода из состояния a в состояние b

$$\overline{P}_{ab} \neq 0 = \langle \Psi_a | \overline{P} | \Psi_b \rangle \quad (16.8)$$

где Ψ_a и Ψ_b - волновые функции исходного a и конечного b колебательных состояний системы, \mathbf{P} - оператор индуцированного дипольного момента, для которого справедливо разложение в ряд Тейлора:

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}(1) + \mathbf{P}(2) + \mathbf{P}(3) + \dots$$

Точно так же ограничимся первым членом уравнения и представим

$$\mathbf{P} = \alpha \mathbf{E} \quad (16.9)$$

Уравнение для компонент матрицы поляризуемости перехода из состояния a в состояние b можно записать

$$(\alpha_{xy})_{ab} = \langle \Psi_a | \alpha_{xy} | \Psi_b \rangle \quad (16.10)$$

где α - тензор поляризуемости молекулы.

Представляя поляризуемость α в виде разложения в ряд Тейлора с сохранением только членов первого порядка, получим выражение для α как суммы α в точке равновесного положения ядер и суммы производных α по всем нормальным координатам молекулы.

$$(\alpha_{xy})_{ab} = \alpha_{xy} \langle \Psi_a | \Psi_b \rangle + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha_{xy}}{\partial Q_k} \right)_0 \langle \Psi_a | Q_k | \Psi_b \rangle \quad (16.11)$$

Это уравнение может быть использовано для определения равных нулю составляющих α_{ij} . Колебательные волновые функции в приближении гармонического осциллятора ортогональны, и ненулевое значение первого члена в уравнении (16.11) (относящегося к релеевскому рассеянию) появится только в том случае, когда квантовые числа при переходе не изменяются, т. е. $n_a = n_b$. Ненулевое значение второго члена получается при условии $n_b = n_a \pm 1$, т. е. когда колебательные квантовые числа изменяются на ± 1 .

Более наглядным является рассмотрение взаимодействия электромагнитной волны с молекулой с привлечением **теории возмущений первого порядка с временной зависимостью**.

Для колебательного перехода из исходного состояния **a** в конечное состояние **b**, сопровождающегося изменением дипольного момента, необходимо рассмотреть гамильтониан молекулы, содержащий только член электрического диполя с учетом его возмущения электрическим полем с частотой ν_0 . Ограниченность подхода, учитывающего только член, характеризующий электростатическое взаимодействие диполя, не снижает обоснованности решения для случая, когда напряженность электрического поля не изменяется вдоль молекулы. Дипольный момент колебательного перехода является комплексной величиной, действительная часть которой может быть записана в виде

$$(\alpha_{ij})_{ba} = \frac{1}{h} \cdot \sum \left[\frac{(P_j)_{br}(P_i)_{ra}}{\nu_{rb} + \nu_0} + \frac{(P_i)_{br}(P_j)_{ra}}{\nu_{ra} + \nu_0} \right] \quad (16.12)$$

где суммирование проводится по всем состояниям системы **r**. Поскольку это уравнение всегда содержит произведение дипольных моментов перехода, в системе должно существовать по крайней мере одно состояние **r** с ненулевым значением дипольного момента перехода по отношению как к исходному, так и конечному состояниям. Из этого утверждения не следует, что переход из исходного состояния **a** в конечное состояние **b** происходит в два этапа, т.е. через промежуточное состояние **r**. Кроме того, из уравнения не следует, что при переходе **a** → **b** происходит поглощение энергии, точно так же как и не следует требование равенства $h\nu_0 = h\nu_r$. Состоянию **r** может отвечать более высокий уровень энергии, либо более низкий уровень энергии или же уровень, расположенный между энергетическими уровнями состояний **a** и **b** как это изображено на схеме энергетических переходов при комбинационном рассеянии света молекулой H₂O (рис. 16.3).

Учет временной зависимости в расчете дипольных моментов перехода показывает, что рассеяние молекулами отличается по фазе, или, другими словами, комбинационное рассеяние некогерентно в пространстве и во времени. Напротив, в случае релеевского рассеяния различие по фазе рассеяния отсутствует, т.е. релеевское рассеяние когерентно.

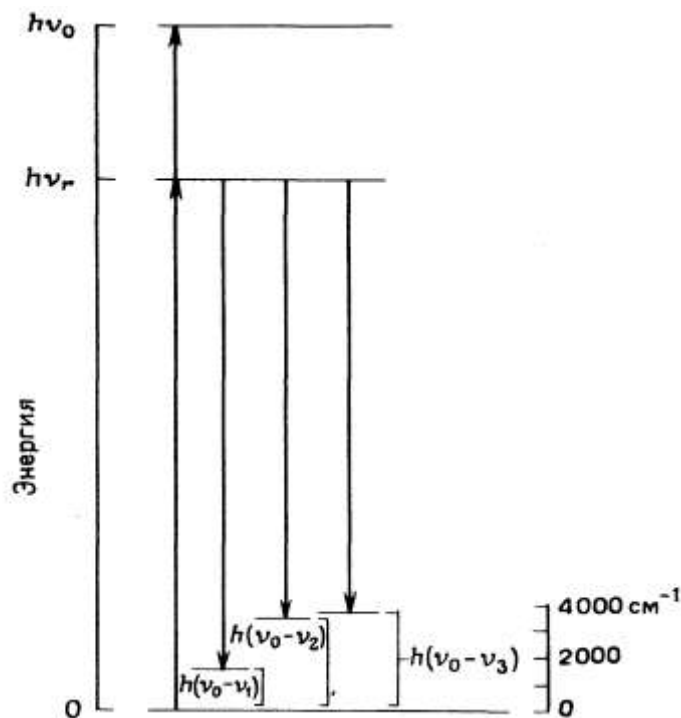


Рис.16.3. Схема разрешенных в КР–спектре энергетических переходов молекулы H_2O , включая промежуточное состояние с энергией $h\nu_r$. Нулевое значение энергетической шкалы соответствует энергии возбуждения $h\nu_0$ [1].

Теория возмущений с временной зависимостью применима для описания комбинационного рассеяния, обусловленного учетом взаимодействия магнитного диполя и электрического квадруполь в гамильтониане системы. В результате оказывается возможным определение интенсивности рассеяния и поляризации линий КР хиральных молекул, отличающихся по спектральным проявлениям от нехиральных. На различии в интенсивности рассеянного света для право- и левополяризованного возбуждающего излучения основана дифференциальная спектроскопия КР круговой поляризации (CID).

Зависимость интенсивности антистоксовых линий от температуры также хорошо объясняется в рамках квантовомеханического рассмотрения. Степень заселенности квантовых состояний описывается распределением Больцмана

$$N_i = N_0 \exp\left(-\frac{h\omega}{kT}\right) \quad (16.13)$$

(количество молекул, находящихся в данном колебательном состоянии).

Если начальное или конечное состояние перехода вырождены, необходимо учитывать степень вырождения.

В отсутствие вырождения для совокупности, состоящей из N молекул, получим следующее соотношение для интенсивностей стоксовой и антистоксовой компонент

$$I_{\text{ст}}/I_{\text{аст}} = \left(\frac{(\omega_0 - \omega)}{(\omega_0 + \omega)} \right)^4 \exp\left(h\omega/kT \right) \quad (16.14)$$

Это уравнение можно использовать для определения температуры образца.

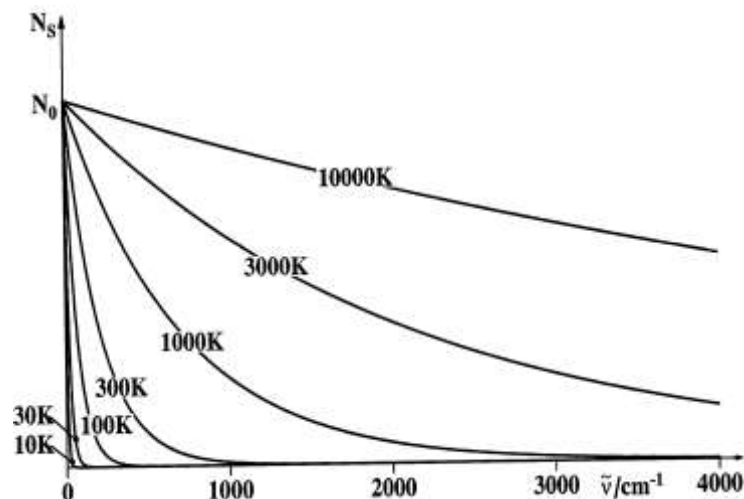


Рис.16.4. Зависимость интенсивности антистоксовых линий от температуры

Комбинационное рассеяние в кристаллах.

Спектры комбинационного рассеяния кристаллических решеток содержат линии, соответствующие рассеянию излучения на коллективных возбужденных состояниях решетки, которые в физике твердого тела рассматриваются как квазичастицы. Наиболее распространены КР-активные переходы с участием оптических и акустических фононов, плазмонов и магнонов.

Квазичастица — квант коллективного колебания или возмущения многочастичной системы, обладающий определённой энергией и, как правило, импульсом. Между квазичастицами и обычными частицами существует ряд сходств и отличий. Во многих теориях поля, например конформной теории поля, не делают вообще никаких различий между частицами и квазичастицами.

Фонон — квазичастица, введённая И.Е.Таммом. Фонон представляет собой квант колебательного движения атомов кристалла. Концепция фонона оказалась очень плодотворной в физике твёрдого тела. В кристаллических материалах атомы активно взаимодействуют между собой, и рассматривать в них такие термодинамические явления, как колебания отдельных атомов, затруднительно — получаются огромные системы из триллионов связанных

между собой линейных дифференциальных уравнений, аналитическое решение которых невозможно. Колебания атомов кристалла заменяются распространением в веществе системы звуковых волн, квантами которых и являются фононы.

Акустический фонон характеризуется при малых волновых векторах линейным законом дисперсии и параллельным смещением всех атомов в элементарной ячейке. Такой закон дисперсии описывает звуковые колебания решетки (продольные смещения атомных слоев), поэтому фонон и называется акустическим. Энергия акустических фононов обычно невелика (порядка от 1 см^{-1} до 30 см^{-1}).

Оптические фононы существуют только в кристаллах, элементарная ячейка которых содержит два и более атомов. Эти фононы характеризуются при малых волновых векторах такими колебаниями атомов, при которых центр тяжести элементарной ячейки остается неподвижным (поперечные смещения атомных слоев в противоположных направлениях). Энергия оптических фононов обычно достаточно велика (порядка 500 см^{-1}) и слабо зависит от волнового вектора.

Плазмон – квазичастица, отвечающая квантованию плазменных колебаний, которые представляют собой коллективные колебания свободного электронного газа. Плазмоны играют большую роль в оптических свойствах металлов. Свет с частотой ниже плазменной частоты отражается, потому что электроны в металле экранируют электрическое поле в световой электромагнитной волне. Свет с частотой выше плазменной частоты проходит, потому что электроны не могут достаточно быстро ответить, чтобы экранировать его. В большинстве металлов плазменная частота находится в ультрафиолетовой области спектра, делая их блестящими в видимом диапазоне.

Поверхностные плазмоны (плазмоны, ограниченные поверхностями) сильно взаимодействуют с электромагнитным излучением, приводя к образованию поляритонов. Они играют роль в поверхностном усилении комбинационного рассеяния света (SERS) и в объяснении аномалий в дифракции металлов. Поверхностный плазмонный резонанс используется в биохимии, чтобы определять присутствие молекул на поверхности.

Магنون – квазичастица, соответствующая элементарному возбуждению системы взаимодействующих спинов. В кристаллах с несколькими магнитными

подрешётками (например, антиферромагнетиках) могут существовать несколько сортов магнонов, имеющих различные энергетические спектры.

Метод спектроскопии комбинационного рассеяния в исследовании гетерогенных катализаторов.

Методом КР-спектроскопии удастся наблюдать колебания нанесенной фазы, которые невозможно наблюдать методом ИК-спектроскопии из-за сильного поглощения носителя. С помощью спектроскопии КР можно получать детальную информацию о состоянии различных поверхностей и нанесенных на поверхность фаз. Сечения комбинационного рассеяния довольно малы. Небольшие сечения КР характерны для носителей, на поверхности которых диспергированы металлы и их оксиды. Так, например, в случае носителей SiO_2 и Al_2O_3 с высокой удельной поверхностью отсутствует дискретный и интенсивный сигнал КР, тогда как для этих образцов обычно наблюдается очень сильное поглощение ИК-излучения. Следовательно, методом спектроскопии КР могут быть зарегистрированы спектральные проявления основных колебаний нанесенной на SiO_2 , Al_2O_3 и другие носители фазы металла или его оксида с отнесением их к специфическим молекулярным или кристаллическим структурам и определением количества нанесенной фазы. Получить же ИК-спектры нанесенной фазы чрезвычайно трудно из-за сильного поглощения ИК-излучения носителем. Это преимущество иногда сводится на нет. Например, при воздействии лазера, излучающего в видимой части спектра, на такие носители, как SiO_2 - Al_2O_3 , цеолиты и некоторые другие оксиды, возникает сильная флуоресценция, что существенно снижает отношение сигнал/шум в получаемом спектре КР.

Исследование спектров комбинационного рассеяния представляет собой мощный метод изучения структуры молекул и характера внутримолекулярных колебаний. Спектры комбинационного рассеяния каждого химического соединения настолько специфичны, что позволяют его идентифицировать и обнаруживать в смесях.

II. ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К РАБОТЕ

1. В каких случаях колебание будет активно в ИК-спектре, а в каких в спектре комбинационного рассеяния?

2. Как объясняется явление комбинационного рассеяния в рамках классической теории электромагнетизма?

3. Чем объясняется температурная зависимость интенсивности антистоксовых линий.

4. Как будет изменяться спектр КР при изменении симметрии кристалла?

III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Аппаратура

Запись спектров комбинационного рассеяния проводят при комнатной температуре на ИК Фурье-спектрометре BRUKER EQUINOX 55/S, оснащённом КР-приставкой FRA-106. Длина волны возбуждающего излучения $\lambda=1064$ нм. Порядок работы на приборе описан в разделе 2.2.

2. Проведение эксперимента

Для выполнения работы студенты либо получают образцы от преподавателя, либо сами готовят необходимые образцы. Для съёмки КР-спектров образцы запрессовываются в оправки-держатели с помощью специального инструмента. Никакой дополнительной обработки образца не требуется.

По указанию преподавателя могут выполняться следующие задачи:

1. Структурно-химический анализ объема гетерогенных катализаторов.
2. Структурно-химический анализ нанесенной фазы.

2.1. Порядок включения и работы на ИК Фурье-спектрометре EQUINOX 55/S с КР-приставкой FRA-106

Включить блок бесперебойного питания. Дождаться загрузки компьютера и окончания внутреннего теста прибора. Загрузить программу **OPUS**.

Общий вид окна программы показан на рисунке 16.5.

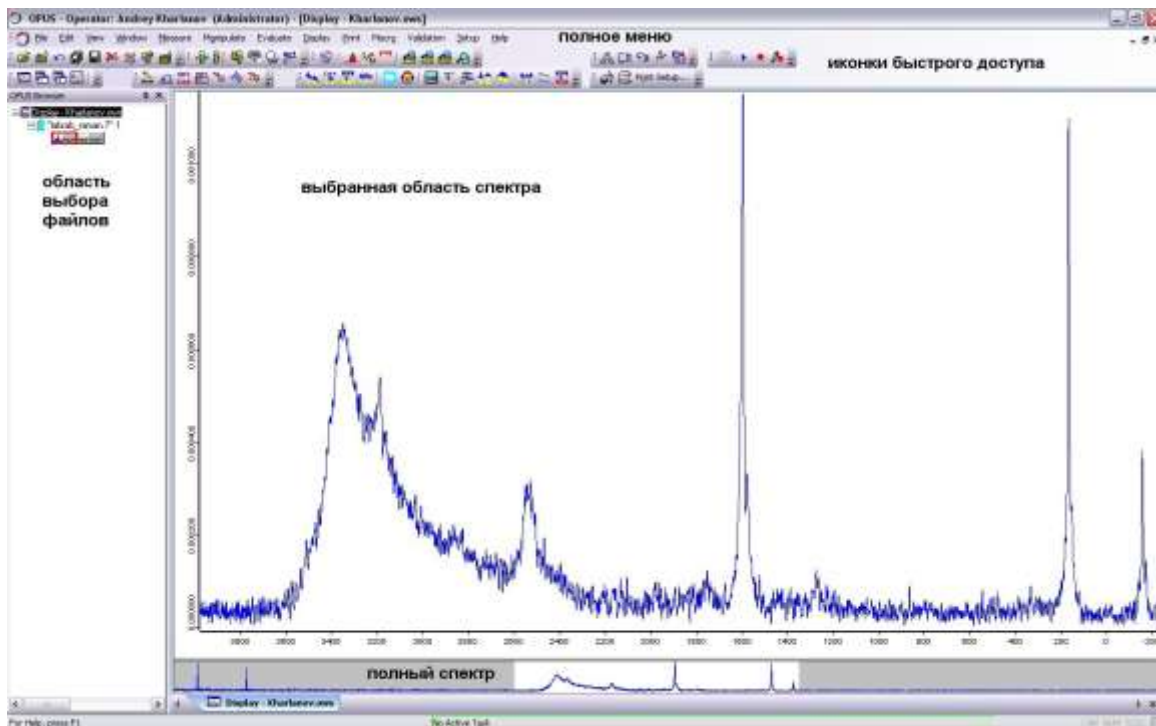


Рис.16.5. Общий вид окна программы OPUS (версия 6.0)

Окно программы разделено на пять функциональных областей – область текстового **полного меню программы** (самая верхняя строка); **область иконок быстрого доступа** (настраиваемого меню строкой ниже); **область выбора файла** или блока в файле с которым будет проводиться манипуляция; окно, в котором показывается весь зарегистрированный спектр и окно, в котором показывается только выбранная часть спектра (спектров, если открыто несколько файлов).

Подготовить образец. Установить образец на держатель перед объективом в камере КР-приставки.

Для записи спектра через полное меню **Measure /Advanced Measurement** или с помощью иконки быстрого доступа вызвать меню **Measurement**.



Рис.16.6. Иконка Measure в меню быстрого доступа.

В этом меню во вкладке **Advanced** выбрать операцию **Load** и загрузить программу измерений **raman-student_KGE.xpm**.

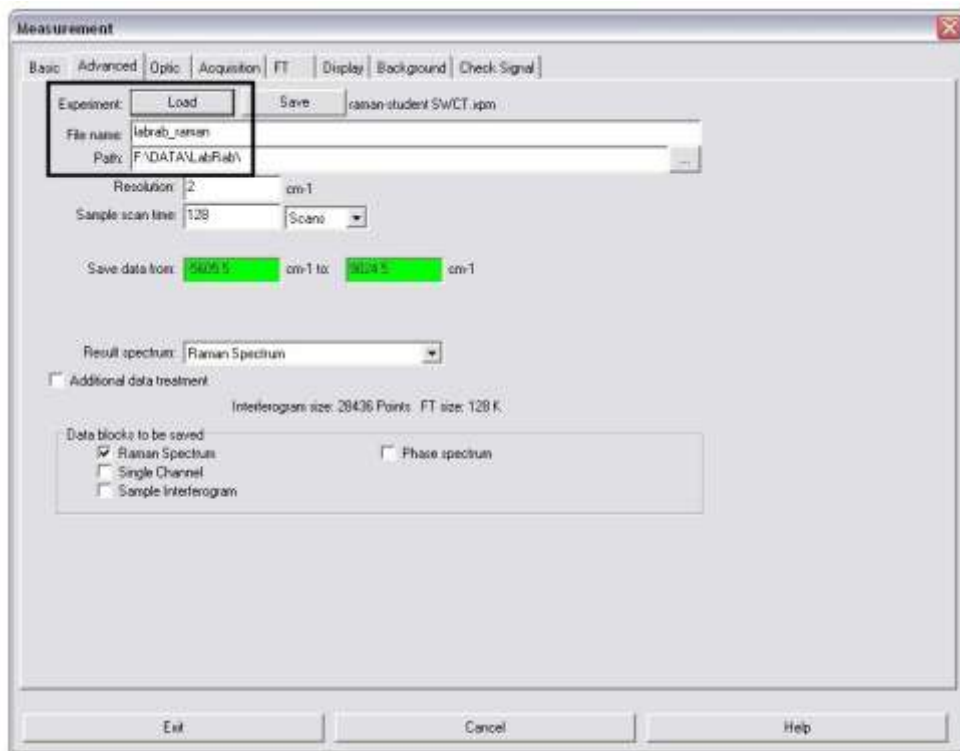


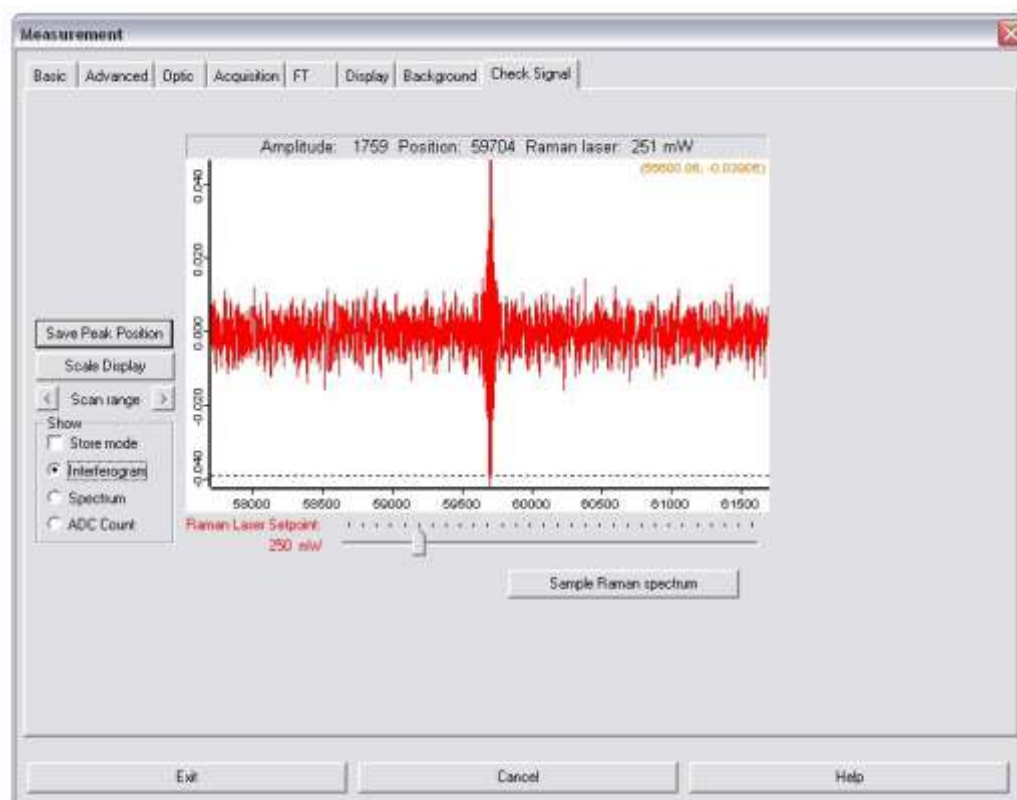
Рис.16.7. Вид вкладки Advanced



Рис.16.8. Вид окна загрузки программы Advanced/Load

Убедившись, что крышка камеры образца плотно закрыта, перейти к вкладке **Check Signal** (рис.16.9). Дождаться появления в окне просмотра интерферограммы. Если вместо интерферограммы Вы наблюдаете прямую линию и в строке над окном просмотра присутствует сообщение **Raman laser OFF**, крышка камеры образца закрыта неплотно и блокировка не позволяет включить лазер.

С помощью радиокнопки **Spectrum** переключиться в режим просмотра спектра и когда в окне просмотра появится спектр, с помощью кнопки **Scale Display** масштабировать спектр на все окно просмотра (рис. 16.10)



*Рис.16.9. Вид окна **Check Signal** в режиме просмотра интерферограммы.*

Необходимо подобрать коэффициент усиления для записи спектра и мощность лазерного излучения. Подбор коэффициента усиления осуществляется изменением значения **Sample Signal Gain** во вкладке **Optic** с контролем вида интерферограммы во вкладке **Check Signal**. Мощность лазерного излучения изменяется движком на вкладке **Check Signal** или вводом цифрового значения во вкладке **Basic**. Необходимо выбрать такое значение коэффициента усиления, чтобы величина амплитуды интерферограммы (указывается в сообщении **Amplitude** в строке над окном просмотра спектра) была выше 1000, но не превышала 31000. Мощность лазерного излучения следует повышать с осторожностью, избегая разогрева образца. Разогрев образца можно контролировать по интенсивности теплового излучения образца в диапазоне $2500-4000 \text{ см}^{-1}$ по шкале волновых чисел в окне просмотра (рис.16.10). Перемещая образец в луче лазера с помощью пульта дистанционного управления и корректируя мощность лазера добиться максимальной интенсивности спектра образца при минимальном значении пика теплового излучения образца.

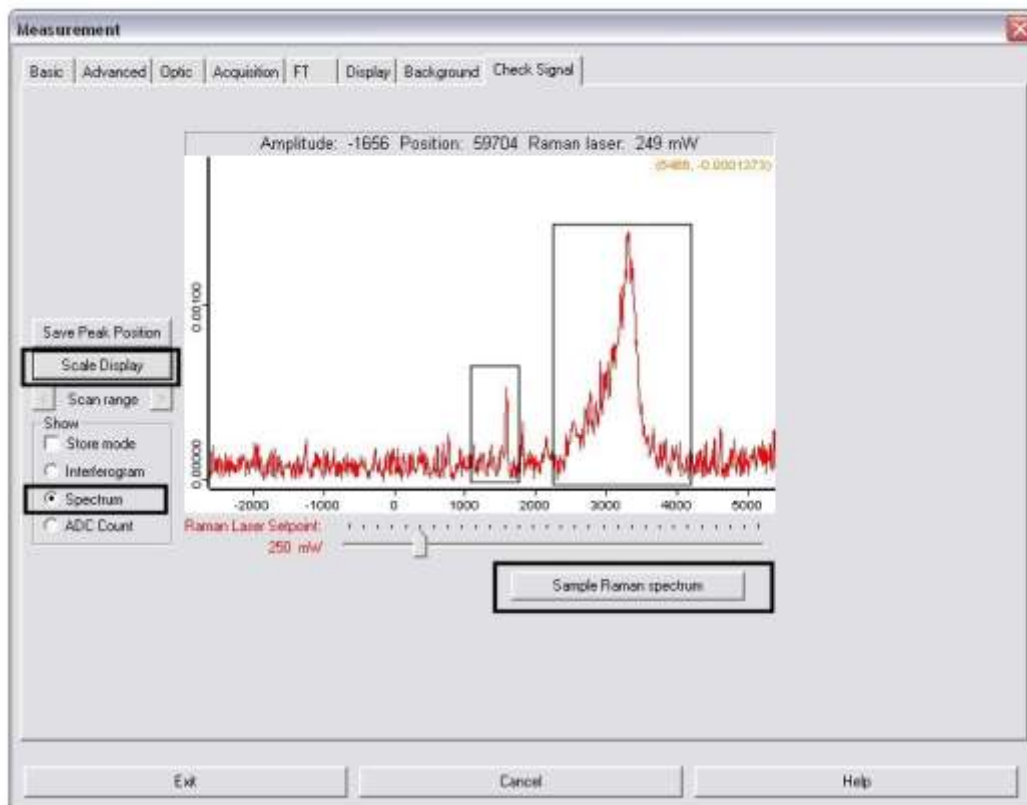


Рис.16.10. Вид окна *Check Signal* в режиме просмотра спектра.

Во вкладке **Basic** нести в поля **Sample name** и **Sample Form** сведения об образце, позиции образца в луче и мощности лазера. Зарегистрировать спектр образца кнопкой **Raman Single Channel** из подменю **Basic** или **Check Signal**.

С помощью всплывающего меню **Zoom/Zoom In** (рис.16.11) выделить участок спектра 0-2500 cm^{-1} . Навести указатель мыши на максимумы наблюдаемых пиков и из всплывающего меню с помощью пункта добавить маркеры волновых чисел для выбранных точек (рис.16.12)

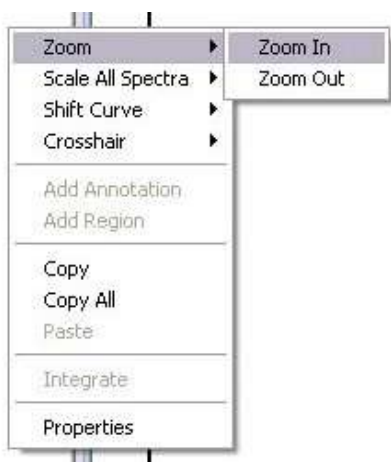


Рис.16.11. Выпадающее меню, пункт *Zoom/Zoom In*

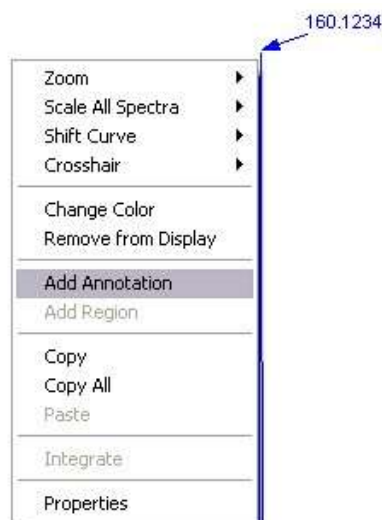


Рис.16.12. Выпадающее меню, пункт *Add Annotation* и метка волнового числа.

Распечатать КР-спектры используя иконку быстрой печати (рис.16.13)



Рис.16.13. Иконка быстрой печати спектров из окна просмотра.

Меры предосторожности

Лазерное излучение опасно для глаз! Камера образца КР-приставки оснащена блокировкой для отключения лазера при поднятии крышки. Не пытайтесь отключить блокировку.

IV. ЗАПИСЬ И ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

Записать КР-спектры образцов, следуя инструкциям, описанным в экспериментальной части. Проставить маркеры частот линий. Полученные спектры распечатать и подклеить в рабочий журнал.

V. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАБОТЫ

Отчёт должен содержать:

1. цель и краткое описание работы
2. распечатанные сводные КР-спектры для исследованных образцов.
3. интерпетацию наблюдаемых различий в КР-спектрах различных образцов.

VI. ЛИТЕРАТУРА

1. Дж. Стенсел. Спектроскопия комбинационного рассеяния в катализе, М.: Мир, 1994. 254 с.
2. Д.В. Сивухин. Общий курс физики. Оптика. М.: Наука, 1980.
3. Ю.А. Пентин, Л.В. Вилков Физические методы исследования в химии. М.: Мир, 2003.
4. К. Накамото ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с.