

УДК 535; 53.08; 54.08; 543.424.2

© А. Р. Алиев, И. Р. Ахмедов, М. Г. Какагасанов, З. А. Алиев, 2019

МНОГОХОДОВАЯ КЮВЕТА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ СПЕКТРОВ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА ЖИДКОСТЕЙ

Предложена, разработана и внедрена в практику спектроскопических исследований многоходовая кювета для измерения спектров комбинационного рассеяния света жидкостей. Установлено, что использование предложенной многоходовой кюветы позволяет увеличить отношение сигнал/шум более чем в два раза. Показано, что достоинством предложенной многоходовой кюветы является простота и доступность изготовления.

Кл. сл.: комбинационное рассеяние, колебательная спектроскопия, многоходовая кювета, спектры жидкостей

ВВЕДЕНИЕ

В изучении физико-химических свойств конденсированных сред большую роль играет молекулярная спектроскопия [1–10]. Для исследования спектров комбинационного рассеяния (КР) жидкостей обычно используется стандартная 90-градусная методика (рис. 1) [11–20]. При этом кювета с исследуемым образцом помещается непосредственно в осветительную систему спектрометра (ДФС-24, ДФС-52 и др.) и освещается источником возбуждения, например аргоновым лазером, $\lambda = 488$ нм или $\lambda = 514.5$ нм. Между образцом и входной щелью может быть установлен поляризатор для того, чтобы измерять спектры при двух взаимно перпендикулярных поляризациях рассеянного света (I_{vv} и I_{vh}). Это позволяет проводить поляризационные измерения при минимальных затратах исследуемого вещества. При исследовании спектров КР жидких образцов при температурах выше комнатной используется нагревательная ячейка, например изображенная на рис. 1 [20–29].

Подготовка к снятию спектров КР производится следующим образом. Внутри высушенного при температуре $T \approx 390\text{--}410$ К кварцевого стакана 1 помещается исследуемый образец. После этого кварцевый стакан вставляется внутрь металлического корпуса 4. Через специальные отводы кварцевый стакан соединяется с системой прокачки высушенного аргона. Сушка аргона осуществляется при прохождении газа через специальную печь с титановой стружкой. Таким образом, в кварцевом стакане создается инертная атмосфера. Теперь после юстировки необходимо установить темпера-

туру, с которой надо начать измерения, и приступить к регистрации спектра. Нагревательная ячейка для измерения спектров КР позволяет измерять

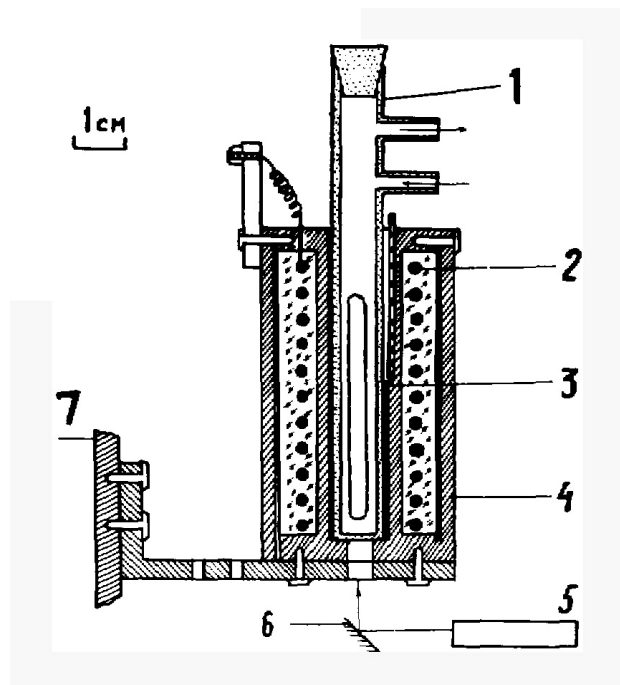


Рис. 1. Нагревательная ячейка для измерения спектров КР жидкостей.

1 — кварцевый стакан, 2 — нагревательный элемент, 3 — термопара, 4 — металлический корпус, 5 — источник возбуждения, 6 — поворотное зеркало, 7 — тело осветителя

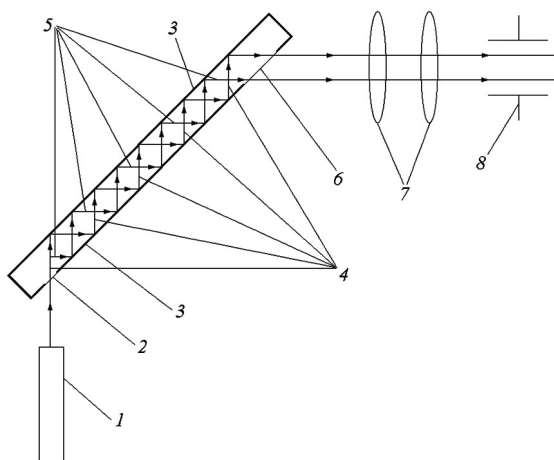


Рис. 2. Способ измерения спектров КР с помощью многоходовой кюветы.

1 — лазер; 2 — входное окно многоходовой кюветы; 3 — отражающий слой многоходовой кюветы; 4 — падающий луч; 5 — рассеянный луч; 6 — выходное окно многоходовой кюветы; 7 — оптическая система; 8 — входная щель монохроматора

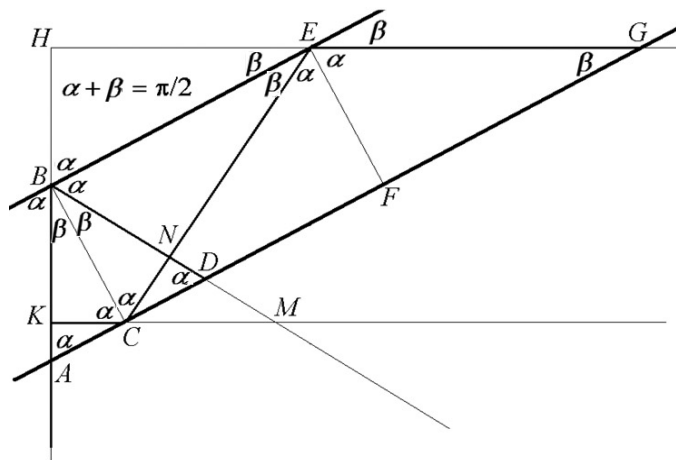


Рис. 3. Ход лучей в многоходовой кювете.

Пространство внутри кюветы ограничено прямыми (AG) и (BE). Ломаная ABD показывает ход падающего лазерного луча внутри кюветы. Ломаная KCEG показывает ход рассеянного света внутри кюветы

колебательные спектры конденсированных систем в интервале 290–1000 К. В качестве нагревателя 2 используется нихромовая спираль. Питание нагревателя осуществляется через высокоточный регулятор температуры ВРТ-2, позволяющий поддерживать температуру с точностью ± 1 К.

Температура контролируется по термопаре 3 хромель-алюмель. Луч света от источника возбуждения 5 (аргоновый лазер ЛГН-503, $\lambda = 488.0$ нм или $\lambda = 514.5$ нм) направляется поворотным зеркалом 6 на исследуемый образец. Спектрометром регистрируется излучение, рассеянное в направлении, перпендикулярном к падающему на образец лучу.

Основные технические трудности при работе на спектрометрах типа ДФС-24, ДФС-52 и им подобных связаны с получением максимального сигнала КР. Наиболее остро эта проблема проявляется при проведении высокотемпературных исследований расплавов солевых систем, когда кювета с исследуемым образцом помещена в нагревательную печь.

ПРЕДЛОЖЕННОЕ РЕШЕНИЕ

Описание

Для получения наилучшего соотношения сигнал/шум нами разработана, изготовлена и опробована в нашей лаборатории многоходовая кювета.

Она позволяет увеличить оптический путь луча лазера в кювете с солевым расплавом и таким образом повысить КПД использования имеющейся мощности луча лазера.

Предложенная нами многоходовая кювета (рис. 2) представляет собой кварцевую трубку, запаянную с одной стороны, покрытую с внутренней или внешней сторон тонким отражающим слоем 3, например серебра (серебряное зеркало). Кювету покрывают отражающим слоем с внешней стороны, если есть опасность его химического взаимодействия с исследуемой жидкостью. Этот отражающий слой кюветы имеет окошки 2 и 6 для входа лазерного луча 4 (внизу кюветы) и выхода рассеянного света 5 (верхняя часть кюветы). При проведении высокотемпературных исследований серебряное зеркало может заменяться зеркалом из фольги алюминия или фольги нержавеющей стали.

Лазерный луч входит в кювету через входное окошко 2. Для увеличения оптической длины хода луча внутри расплава кварцевая кювета располагается под углом α к падающему лазерному лучу. Изменяя этот угол α , можно добиться многократного отражения падающего луча в кювете от стенок и, как следствие, увеличения длины оптического хода луча. При этом количество фотонов (интенсивность) рассеянного света увеличивается пропорционально длине оптического хода падающего луча. Падающий и рассеянный лучи, испытав многократное отражение от отражающего слоя,

выходят из кюветы через выходное окошко 6 и фокусируются оптической системой 7 на входную щель 8 монохроматора. Лазерное излучение и свет КР имеют разные длины волн. Например, если лазерное излучение имеет длину волны $\lambda = 488$ нм, а исследуемая колебательная полоса имеет максимум при волновом числе $\nu \approx 1000$ см⁻¹, то свет КР имеет длину волны $\lambda \approx 513$ нм. Монохроматор разделяет падающий свет и свет КР так, что на фотоэлектронный умножитель (ФЭУ) попадает только свет КР.

Мы считаем, что достоинством наших многоходовых кювет является также простота и доступность их изготовления сравнительно простым оборудованием, имеющимся в лаборатории.

Анализ

Ход лучей внутри многоходовой кюветы показан на рис. 3. Пространство внутри кюветы ограничено прямыми (AG) и (BE). Ломаная ABD показывает ход падающего лазерного луча внутри кюветы. Ломаная KCEG показывает ход рассеянного света внутри кюветы.

Пусть многоходовая кювета установлена под углом α к падающему лазерному лучу. Тогда для лазерного луча угол β падения на стенку кюветы (равный углу отражения от стенки кюветы) равен: $\beta = \pi/2 - \alpha$. При этом лазерный луч выходит из кюветы под углом 2β к падающему лучу. Рассеянный свет выходит из кюветы под углом $\pi/2$ к падающему лучу независимо от величины угла α .

Выведем соотношение, связывающее длину L оптического пути лазерного луча внутри многоходовой кюветы и расстояние S между входным и выходным окошками кюветы. Из рис. 3 видно, что $|AB| = |AC|/\cos\alpha$. Поэтому $L = S/\cos\alpha$. Например, при $\alpha = \pi/3$ длина пути луча внутри кюветы будет в два раза больше, чем длина кюветы.

Получим аналогичную формулу для длины R оптического пути рассеянного света внутри многоходовой кюветы. Из рис. 3 видно, что $|CE| = |CF|/\cos\beta$. Поэтому $R = S/\cos\beta$. Учитывая, что $\beta = \pi/2 - \alpha$, получим $\cos\beta = \sin\alpha$ и $R = S/\sin\alpha$. Тогда $R/L = \operatorname{ctg}\alpha$. Например, при $\alpha = \pi/3$ получим $\operatorname{ctg}\alpha = 3^{-1/2}$ и длина пути рассеянного света внутри кюветы будет в $3^{1/2}$ меньше, чем аналогичная длина L для лазерного луча.

Найдем число N_L отражений лазерного луча от стенок кюветы: $N_L = S/|AC|$. Из рис. 3 видно, что $|AC| = |BC| \operatorname{ctg}\alpha$, $|BC| = d$, где d — диаметр кюветы. Поэтому $N_L = (S/d)\operatorname{tg}\alpha$. Найдем максимальное число N_R отражений рассеянного света от стенок кюветы: $N_R = S/|CF|$. Из рис. 3 видно, что $|CF| = |EF| \operatorname{ctg}\beta$, $|EF| = d$, где d — диаметр кюветы. Поэтому $N_R = (S/d)\operatorname{tg}\beta$.

Произведем расчет интенсивности $J_R(\alpha)$ рассеяния света в зависимости от угла α . Проходя путь dx , лазерный луч интенсивностью $J_L(x)$ создает рассеянный свет, интенсивность $dJ_R(x)$ которого равна $aJ_L(x)dx$, где a — коэффициент рассеяния. Интенсивность $J_L(x)$ лазерного луча, прошедшего путь x , равна

$$J_L(x) = J_L(0)\exp(-bx) = J_0\exp(-bx),$$

где $J_0 = J_L(0)$, b — сумма коэффициентов рассеяния и поглощения. Рассеянный свет, созданный в точке x , должен пройти путь $Y(x)$ до выхода из кюветы. Интенсивность $dJ_R(x)$ рассеянного света, созданного в точке x и прошедшего путь $Y(x)$, на выходе из кюветы равна

$$\begin{aligned} dJ_R(x) &= aJ_L(x)\exp[-bY(x)]dx = \\ &= aJ_0\exp(-bx)\exp[-bY(x)]dx. \end{aligned}$$

Полная интенсивность рассеянного света, созданного лазерным лучом, прошедшим путь Z , на выходе из кюветы равна

$$\begin{aligned} J_R(Z) &= \int_0^Z dJ_R(x) = a \int_0^Z J_L(x)\exp[-bY(x)]dx = \\ &= aJ_0 \int_0^Z \exp(-bx)\exp[-bY(x)]dx. \end{aligned}$$

Для обычной кюветы $Z = S$, $Y(x) = d/2$. Тогда

$$\begin{aligned} J_R(S) &= aJ_0 \int_0^S \exp(-bx)\exp(-bd/2)dx = \\ &= (aJ_0/b)[1 - \exp(-bS)]\exp(-bd/2). \end{aligned}$$

Для многоходовой кюветы $Z = L$, $Y(x) = R - (R/L)x$. Тогда

$$\begin{aligned} J_R(L) &= aJ_0 \int_0^L \exp(-bx)\exp\{-b[R - (R/L)x]\}dx = \\ &= (aJ_0/b)[L/(L-R)][\exp(-bR) - \exp(-bL)], \\ J_R(L) &= (aJ_0/b)\{\sin(\alpha)/[\sin(\alpha) - \cos(\alpha)]\} \times \\ &\times \{\exp[-bS/\sin(\alpha)] - \exp[-bS/\cos(\alpha)]\}. \end{aligned}$$

Относительная интенсивность $J = J_R(L)/J_R(S)$ показывает, во сколько раз интенсивность рассеянного света на выходе из многоходовой кюветы больше, чем интенсивность рассеянного света на выходе из обычной кюветы.

Для видимого света коэффициент b для различных жидкостей имеет величину в интервале от 0.0001 до 0.1 см⁻¹. Величина S для различных кювет находится в пределах от 1 до 10 см. Тогда

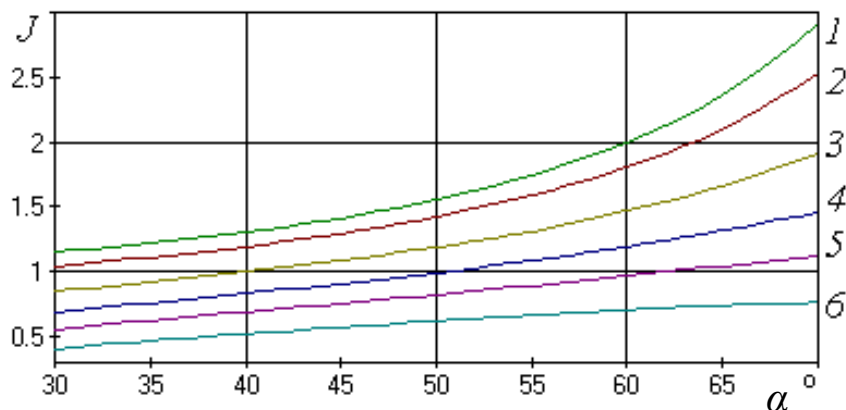


Рис. 4. Зависимость относительной интенсивности $J = J_R(L)/J_R(S)$ рассеяния света от угла α при различных значениях произведения bS .

1: $bS = 0.0001$; 2: $bS = 0.1$; 3: $bS = 0.3$; 4: $bS = 0.5$; 5: $bS = 0.7$; 6: $bS = 1.0$

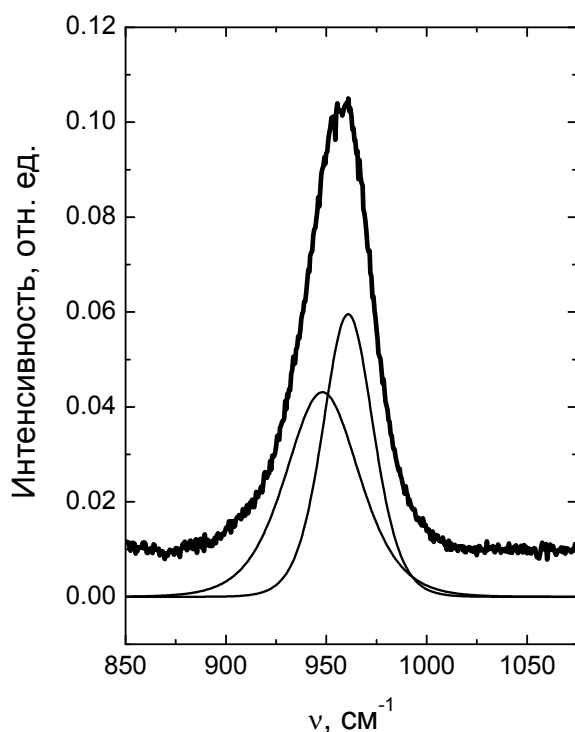


Рис. 5. Спектр КР расплавленного перхлората лития (LiClO_4) при $T = 523$ К (толстая линия, сдвиг по оси ординат вверх на 0.01) и результат его разложения на компоненты (тонкие линии)

величина произведения bS может изменяться от 0.0001 до 1.

Результаты соответствующих расчетов при различных значениях произведения bS показаны на рис. 4. Видно, что для типичного значения $bS = 0.1$ при углах $\alpha > \pi/3$ многоходовая кювета дает на выходе в два раза большую интенсивность рассеянного света по сравнению с обычной кюветой.

Эксперимент

Указанный способ снятия спектров КР высокотемпературных расплавов дает заметные результаты [11–29].

На рис. 5 показан спектр КР расплавленного

перхлората лития (LiClO_4) при $T = 523$ К, зарегистрированный с помощью многоходовой кюветы [11, 12, 14]. Использование многоходовой кюветы позволило получить достаточно интенсивную полосу, которую удалось однозначно разложить на две компоненты и сделать четкое отнесение.

Было установлено [18, 23, 26], что высокочастотная ($\nu \sim 958 \text{ см}^{-1}$) полоса отвечает основному тону $\nu_1(A_1)$, а низкочастотная ($\nu \sim 945 \text{ см}^{-1}$) полоса отвечает обертоному $2\nu_2(A_1)$ колебания $\nu_2(E)$ перхлорат-иона ClO_4^- .

ВЫВОДЫ

Подводя итоги, можно отметить следующее. Предложена, разработана и внедрена в практику спектроскопических исследований многоходовая кювета для измерения спектров комбинационного рассеяния света жидкостей. Установлено, что использование предложенной многоходовой кюветы позволяет увеличить отношение сигнал/шум более чем в два раза. Показано, что достоинством предложенной многоходовой кюветы является простота и доступность изготовления.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белозерцев А.В., Черемисина О.В., Эль-Салим С.З., Манойлов В.В. Количественное определение несимметричного диметилгидразина в растворах методом спектроскопии комбинационного рассеяния // Научное приборостроение. 2017. Т. 27, № 2. С. 47–56. DOI: 10.18358/np-27-2-i4756
2. Жерновой А.И., Улашкевич Ю.В., Дьяченко С.В. Исследование структуры ИК-спектра ферромагнитных наночастиц в магнитном поле // Научное приборостроение. 2017. Т. 27, № 2. С. 61–65. DOI: 10.18358/np-27-2-i6165
3. Бардин Б.В. Способ деконволюции спектрометрической информации и обнаружения спектральных пиков // Научное приборостроение. 2017. Т. 27, № 2. С. 75–82. DOI: 10.18358/np-27-2-i7582
4. Новиков Л.В., Куркина В.В. Метод оценки параметров спектральных пиков // Научное приборостроение. 2017. Т. 27, № 3. С. 99–106. DOI: 10.18358/np-27-3-i99106
5. Небесный А.Ф., Аиуров М.Х., Нам И.В., Нурутдинов И. Микроконтроллерный оптический спектрометр на базе МДР-12 // Приборы и техника эксперимента. 2018. № 3. С. 156–158. DOI: 10.7868/S0032816218030138
6. Пожар В.Э., Балаиов А.А., Булатов М.Ф. Современные спектральные оптические приборы НТЦ УП РАН // Научное приборостроение. 2018. Т. 28, № 4. С. 49–57. DOI: 10.18358/np-28-4-i4957
7. Гейко П.П., Петров Д.В., Смирнов С.С. Реализация метода дифференциальной оптической абсорбционной спектроскопии для измерения вулканических газовых выбросов // Научное приборостроение. 2018. Т. 28, № 4. С. 103–109. DOI: 10.18358/np-28-4-i103109
8. Балаиов А.А., Хорохорин А.И. Аналитический инфракрасный фурье-спектрометр АФ-01 // Приборы и техника эксперимента. 2018. № 6. С. 125–126. DOI: 10.1134/S0032816218060022
9. Арсеньев А.Н., Краснов Н.В., Мурадымов М.З., Краснов М.Н. Спектроскопия щелочных и легирующих металлов из растворов методом ионной подвижности // Научное приборостроение. 2017. Т. 27, № 1. С. 57–65. DOI: 10.18358/np-27-1-i5765
10. Ахмедов И.Р., Гафуров М.М., Какагасанов М.Г., Свешишкова Д.А., Рабаданова Д.И. Лабораторная печь с кварцевым реактором // Научное приборостроение. 2018. Т. 28, № 4. С. 15–19. DOI: 10.18358/np-28-4-i1519
11. Алиев А.Р., Ахмедов И.Р., Какагасанов М.Г., Алиев З.А. Температурное уширение линий полносимметричных колебаний в спектрах комбинационного рассеяния бинарных систем $\text{LiNO}_3\text{—LiClO}_4$, $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{—Na}_2\text{SO}_4$, $\text{KNO}_3\text{—KNO}_2$ // Оптический журнал. 2018. Т. 85, № 1. С. 12–16.
12. Алиев А.Р., Ахмедов И.Р., Какагасанов М.Г., Алиев З.А., Амиров А.М. Молекулярная релаксация бинарных систем $\text{LiNO}_3\text{—LiClO}_4$, $\text{NaNO}_3\text{—NaNO}_2$, $\text{K}_2\text{CO}_3\text{—K}_2\text{SO}_4$ // Журнал структурной химии. 2018. Т. 59, № 1. С. 85–91. DOI: 10.26902/JSC20180112
13. Алиев А.Р., Ахмедов И.Р., Какагасанов М.Г., Алиев З.А., Гафуров М.М., Рабаданов К.Ш., Амиров А.М. Релаксация колебательно-возбужденных состояний в твердых бинарных системах "карбонат—сульфат" // Физика твердого тела. 2018. Т. 60, № 2. С. 341–345. DOI: 10.21883/FTT.2018.02.45390.140
14. Алиев А.Р., Ахмедов И.Р., Какагасанов М.Г., Алиев З.А., Гафуров М.М., Амиров А.М. Молекулярная релаксация в твердых бинарных системах $\text{LiNO}_3\text{—LiClO}_4$ и $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{—Li}_2\text{SO}_4$ // Известия высших учебных заведений. Физика. 2018. Т. 61, № 2. С. 80–86.
15. Алиев А.Р., Ахмедов И.Р., Какагасанов М.Г., Алиев З.А., Гафуров М.М., Рабаданов К.Ш., Амиров А.М. Процессы молекулярной релаксации в бинарных кристаллических системах $\text{KNO}_3\text{—KClO}_4$, $\text{KNO}_3\text{—KNO}_2$, $\text{K}_2\text{CO}_3\text{—K}_2\text{SO}_4$ // Журнал физической химии. 2018. Т. 92, № 3. С. 403–408. DOI: 10.7868/S0044453718030020
16. Алиев А.Р., Ахмедов И.Р., Какагасанов М.Г., Алиев З.А., Гафуров М.М., Рабаданов К.Ш., Амиров А.М. Колебательная релаксация в твердых бинарных системах $\text{NaNO}_3\text{—NaClO}_4$, $\text{NaNO}_3\text{—NaNO}_2$, $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{—Na}_2\text{SO}_4$ // Неорганические материалы. 2018. Т. 54, № 3. С. 274–280. DOI: 10.7868/S0002337X18030089
17. Алиев А.Р., Гафуров М.М., Ахмедов И.Р., Какагасанов М.Г., Алиев З.А. Особенности структурных фазовых переходов в ионно-молекулярных кристаллах перхлоратов // Физика твердого тела. 2018. Т. 60, № 6. С. 1191–1201. DOI: 10.21883/FTT.2018.06.45999.29M
18. Алиев А.Р., Ахмедов И.Р., Какагасанов М.Г., Алиев З.А., Гафуров М.М., Рабаданов К.Ш., Амиров А.М. Колебательная релаксация в твердых бинарных системах $\text{LiNO}_3\text{—LiClO}_4$, $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{—Na}_2\text{SO}_4$, $\text{KNO}_3\text{—KNO}_2$ // Химическая физика. 2018. Т. 37, № 6. С. 3–8. DOI: 10.7868/S0207401X18060018
19. Алиев А.Р., Ахмедов И.Р., Какагасанов М.Г., Алиев З.А., Амиров А.М. Молекулярная релаксация в бинарных системах $\text{NaNO}_3\text{—NaNO}_2$, $\text{KNO}_3\text{—KNO}_2$ // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2018. Т. 61, № 7. С. 23–30. DOI: 10.6060/ivkkt.20186107.5660
20. Рабаданов К.Ш., Гафуров М.М., Алиев А.Р., Амиров А.М., Какагасанов М.Г. Спектры комбинационного рассеяния света и молекулярно-релаксационные свойства гетерофазных стекол и расплавов $\text{K}_2\text{Ca/CH}_3\text{COO}$, $\text{Li,K,Cs/CH}_3\text{COO}$ // Журнал прикладной спектроскопии. 2018. Т. 85, № 1. С. 69–75.
21. Ведерникова Е.В., Гафуров М.М., Атаев М.Б. Оценка

- термодинамических параметров водородной связи в растворах спиртов методом инфракрасной спектроскопии // Известия высших учебных заведений. Физика. 2010. Т. 53, № 8. С. 69–73.
22. Свешникова Д.А., Рамазанов А.Ш., Гафуров М.М., Кунжуева К.Г., Атаев Д.Р. Сорбция ионов рубидия из водных растворов активированными углями // Сорбционные и хроматографические процессы. 2012. Т. 12, № 5. С. 789–797.
23. Гафуров М.М., Рабаданов К.Ш., Атаев М.Б., Амиров А.М. ИК спектры гетерофазных систем $x\text{LiClO}_4-(1-x)(\text{CH}_3)_2\text{SO} + \text{Al}_2\text{O}_3$ // Журнал прикладной спектроскопии. 2013. Т. 80, № 5. С. 781–784.
24. Гафуров М.М., Кириллов С.А., Рабаданов К.Ш., Атаев М.Б., Третьяков Д.О. Динамика структурных единиц в системе ионная жидкость (EMI-TFSI)– $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ –этиленкарбонат // Расплавы. 2013. № 3. С. 67–73.
25. Кириллов С.А., Горобец М.И., Гафуров М.М., Рабаданов К.Ш., Атаев М.Б. Температурная зависимость ассоциативных равновесий ДМСО по спектрам комбинационного рассеяния // Журнал физической химии. 2014. Т. 88, № 1. С. 140–142. DOI: 10.7868/S0044453714010142
26. Гафуров М.М., Кириллов С.А., Рабаданов К.Ш., Атаев М.Б., Третьяков Д.О. Спектроскопическое исследование процессов сольватации и ассоциации в растворах соли лития в ионных и апротонных растворителях // Журнал структурной химии. 2014. Т. 55, № 1. С. 72–76. DOI: 10.1134/S0022476614010107
27. Гафуров М.М., Кириллов С.А., Горобец М.И., Рабаданов К.Ш., Атаев М.Б., Третьяков Д.О., Айдемиров К.М. Фазовые равновесия и ионная сольватация в системе тетрафторборат лития–диметилсульфоксид // Журнал прикладной спектроскопии. 2014. Т. 81, № 6. С. 824–830.
28. Гафуров М.М., Атаев М.Б., Рабаданов К.Ш., Горобец М.И., Третьяков Д.О., Кириллов С.А., Кубатаев З.Ю. Сольватация ионов LiBF_4 в растворах диметилсульфоксида по данным спектроскопии комбинационного рассеяния // Журнал физической химии. 2015. Т. 89, № 4. С. 653–657. DOI: 10.7868/S004445371504007X
29. Гафуров М.М., Рабаданов К.Ш., Шабанов Н.С., Третьяков О.Н., Амиров А.М., Гаджимагомедов С.Х. Спектры комбинационного рассеяния и динамика тиоцианат-иона в пленках поливинилового спирта–KSCN // Журнал прикладной спектроскопии. 2017. Т. 84, № 5. С. 684–690.

Институт физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского научного центра РАН

Контакты: Алиев Амиль Ризванович,
amilraliev@mail.ru

Материал поступил в редакцию 5.12.2018

A MULTI-PASS CUVETTE FOR MEASURING RAMAN SPECTRA OF LIQUIDS

A. R. Aliev, I. R. Akhmedov, M. G. Kakagasanov, Z. A. Aliev

*Amirkhanov Institute of Physics of Dagestan Scientific Center
of the Russian Academy of Sciences, Makhachkala, Russia*

A multi-path cuvette for measuring Raman spectra of liquids has been proposed, developed and introduced into the practice of spectroscopic studies. It allows to increase the optical path of the laser beam in a cuvette filled with salt melt and thus increase the performance factor of using the available power of the laser beam. It is established that the use of the proposed multi-pass cuvette allows to increase the signal-to-noise ratio more than twice. The maximum signal-to-noise ratio is maintained during the studies of salt system melts at high temperatures, when the cuvette with the test sample is placed in a heating furnace. A heating cell for measuring Raman spectra allows to measure the vibrational spectra of condensed systems in the range of 290–1000 K. It is shown that the advantage of the proposed multi-pass cell is simplicity and accessibility of fabrication.

Keywords: Raman scattering, vibrational spectroscopy, multi-pass cuvette, spectra of liquids

Fig. 1. Heating cell for measuring the Raman spectra of liquids. 1 — quartz cup, 2 — heating element, 3 — thermocouple, 4 — metal case, 5 — source of excitation, 6 — rotary mirror, 7 — illuminating body

Fig. 2. A method for measuring Raman spectra using a multipass cell. 1 — laser; 2 — input window of a multipath cell; 3 — reflecting layer of a multipass cell; 4 — incident beam; 5 — scattered beam; 6 — output window of a multipass cell; 7 — optical system; 8 — monochromator entrance slit

Fig. 3. The course of the rays in a multipath cell. The space inside the cell is bounded by the straight lines (AG and BE). The ABD polyline shows the course of incident laser beam inside the cell. The KCEG polyline shows the course of scattered light inside the cuvette.

Fig. 4. The dependence of the relative intensity $J = J_R(L)/J_R(S)$ of light scattering on the angle α at different values of the product bS . 1: $bS = 0.0001$; 2: $bS = 0.1$; 3: $bS = 0.3$; 4: $bS = 0.5$; 5: $bS = 0.7$; 6: $bS = 1.0$

Fig. 5. The Raman spectrum of molten lithium perchlorate (LiClO_4) at $T = 523$ K (thick line, shift along the Y-axis up by 0.01) and the result of its decomposition into components (thin lines)

REFERENCES

1. Belozertsev A.I., Cheremisina O.V., El Salim S.Z., Manoylov V.V. [Quantitative determination of asymmetric dimethylhydrazine in solutions by raman spectroscopy]. *Nauchnoe Priborostroenie* [Scientific Instrumentation], 2017, vol. 27, no. 2, pp. 47–56. DOI: 10.18358/np-27-2-i4756 (In Russ.).
2. Zhernovoy A.I., Ulashkevich U.V., Dyachenko S.B. [The study of the infrared spectrum of a magnetic nanoparticles in a magnetic field structure]. *Nauchnoe Priborostroenie* [Scientific Instrumentation], 2017, vol. 27, no. 2, pp. 61–65. DOI: 10.18358/np-27-2-i6165 (In Russ.).
3. Bardin B.V. [Way deconvolution spectrometer information and detection of spectral peaks]. *Nauchnoe Priborostroenie* [Scientific Instrumentation], 2017, vol. 27, no. 2, pp. 75–82. DOI: 10.18358/np-27-2-i7582 (In Russ.).
4. Novikov L.V., Kurkina V.V. [The method for estimation of spectral peak parameters]. *Nauchnoe Priborostroenie* [Scientific Instrumentation], 2017, vol. 27, no. 3, pp. 99–106. DOI: 10.18358/np-27-3-i99106 (In Russ.).
5. Nebesniy A.F., Ashurov M.H., Nam I.V., Nuritdinov I. [Microcontroller optical spectrometer on MDR-12 base]. *Pribory i tekhnika eksperimenta* [Devices and technique of an experiment], 2018, no. 3, pp. 156–158. DOI: 10.7868/S0032816218030138 (In Russ.).
6. Pozhar V.E., Balashov A.A., Bulatov M.F. [Modern spectral optical instruments developed in scientific technological center of unique instrumentation of Russian academy of sciences]. *Nauchnoe Priborostroenie* [Scientific Instrumentation], 2018, vol. 28, no. 4, pp. 49–57. DOI: 10.18358/np-28-4-i4957 (In Russ.).
7. Geiko P.P., Petrov D.V., Smirnov S.S. [Implementation of the method of differential optical absorption spectroscopy for measurements of volcanic gas emissions]. *Nauchnoe Priborostroenie* [Scientific Instrumentation], 2018,

- vol. 28, no. 4, pp. 103–109. DOI: 10.18358/np-28-4-i103109 (In Russ.).
8. Balashov A.A., Horohorin A.I. [Analytical infrared furyspectrometer of AF-01]. *Pribory i tekhnika eksperimenta* [Devices and technique of an experiment], 2018, no. 6, pp. 125–126. DOI: 10.1134/S0032816218060022 (In Russ.).
 9. Arseniev A.N., Krasnov N.V., Muradymov M.Z., Krasnov M.N. [Spectroscopy of alkali metal and alloying metal from solutions by ion mobility]. *Nauchnoe Priborostroenie* [Scientific Instrumentation], 2017, vol. 27, no. 1, pp. 57–65. DOI: 10.18358/np-27-1-i5765 (In Russ.).
 10. Akhmedov I.R., Gafurov M.M., Kakagasanov M.G., Sveshnikova D.A., Rabadanova J.I. [Laboratory furnace with quartz reactor]. *Nauchnoe Priborostroenie* [Scientific Instrumentation], 2018, vol. 28, no. 4, pp. 15–19. DOI: 10.18358/np-28-4-i1519 (In Russ.).
 11. Aliev A.R., Akhmedov I.R., Kakagasanov M.G., Aliev Z.A. [Temperature broadening of lines of full-symmetric fluctuations in ranges of combinational dispersion of binary systems $\text{LiNO}_3\text{—LiClO}_4$, $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{—Na}_2\text{SO}_4$, $\text{KNO}_3\text{—KNO}_2$]. *Opticheskiiy zhurnal* [Journal of Optical Technology], 2018, vol. 85, no. 1, pp. 12–16. (In Russ.).
 12. Aliev A.R., Akhmedov I.R., Kakagasanov M.G., Aliev Z.A., Amirov A.M. [Molecular relaxation of binary systems $\text{LiNO}_3\text{—LiClO}_4$, $\text{NaNO}_3\text{—NaNO}_2$, $\text{K}_2\text{CO}_3\text{—K}_2\text{SO}_4$]. *Zhurnal strukturnoy himii* [Journal of Structural Chemistry], 2018, vol. 59, no. 1, pp. 85–91. DOI: 10.26902/JSC20180112 (In Russ.).
 13. Aliev A.R., Akhmedov I.R., Kakagasanov M.G., Aliev Z.A., Gafurov M.M., Rabadanov K.Sh., Amirov A.M. [Relaxation of Vibrationally Excited States in Solid Binary Carbonate-Sulfate Systems]. *Fizika tverdogo tela* [Physics of the solid state], 2018, vol. 60, no. 2, pp. 341–345. DOI: 10.21883/FTT.2018.02.45390.140 (In Russ.).
 14. Aliev A.R., Akhmedov I.R., Kakagasanov M.G., Aliev Z.A., Gafurov M.M., Amirov A.M. [Molecular relaxation in firm binary systems $\text{LiNO}_3\text{—LiClO}_4$ and $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{—Li}_2\text{SO}_4$]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Fizika* [News of higher educational institutions. Physics], 2018, vol. 61, no. 2, pp. 80–86. (In Russ.).
 15. Aliev A.R., Akhmedov I.R., Kakagasanov M.G., Aliev Z.A., Gafurov M.M., Rabadanov K.Sh., Amirov A.M. [Processes of a molecular relaxation in binary crystal systems $\text{KNO}_3\text{—KClO}_4$, $\text{KNO}_3\text{—KNO}_2$, $\text{K}_2\text{CO}_3\text{—K}_2\text{SO}_4$]. *Zhurnal fizicheskoy himii* [Magazine of physical chemistry], 2018, vol. 92, no. 3, pp. 403–408. DOI: 10.7868/S0044453718030020 (In Russ.).
 16. Aliev A.R., Akhmedov I.R., Kakagasanov M.G., Aliev Z.A., Gafurov M.M., Rabadanov K.Sh., Amirov A.M. [Oscillatory relaxation in firm binary systems $\text{NaNO}_3\text{—NaClO}_4$, $\text{NaNO}_3\text{—NaNO}_2$, $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{—Na}_2\text{SO}_4$]. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic materials], 2018, vol. 54, no. 3, pp. 274–280. DOI: 10.7868/S0002337X18030089 (In Russ.).
 17. Aliev A.R., Gafurov M.M., Akhmedov I.R., Kakagasanov M.G., Aliev Z.A. [Features of structural phase transitions in ion-molecular crystals of perchlorates]. *Fizika tverdogo tela* [Physics of the solid state], 2018, vol. 60, no. 6, pp. 1191–1201. DOI: 10.21883/FTT.2018.06.45999.29M (In Russ.).
 18. Aliev A.R., Akhmedov I.R., Kakagasanov M.G., Aliev Z.A., Gafurov M.M., Rabadanov K.Sh., Amirov A.M. [Oscillatory relaxation in firm binary systems $\text{LiNO}_3\text{—LiClO}_4$, $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{—Na}_2\text{SO}_4$, $\text{KNO}_3\text{—KNO}_2$]. *Himicheskaya fizika* [Chemical physics], 2018, vol. 37, no. 6, pp. 3–8. DOI: 10.7868/S0207401X18060018 (In Russ.).
 19. Aliev A.R., Akhmedov I.R., Kakagasanov M.G., Aliev Z.A., Amirov A.M. [Molecular relaxation in binary systems $\text{NaNO}_3\text{—NaNO}_2$, $\text{KNO}_3\text{—KNO}_2$]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Himiya i himicheskaya tekhnologiya* [News of higher educational institutions. Chemistry and chemical technology], 2018, vol. 61, no. 7, pp. 23–30. DOI: 10.6060/ivkkt.20186107.5660 (In Russ.).
 20. Rabadanov K.Sh., Gafurov M.M., Aliev A.R., Amirov A.M., Kakagasanov M.G. [Ranges of combinational dispersion of light and molecular and relaxation properties of heterophase glasses and fusions $\text{K,Ca/CH}_3\text{COO}$, $\text{Li,K,Cs/CH}_3\text{COO}$]. *Zhurnal prikladnoy spektroskopii* [Journal of Applied Spectroscopy], 2018, vol. 85, no. 1, pp. 69–75. (In Russ.).
 21. Vedernikova E.V., Gafurov M.M., Ataev M.B. [Assessment of thermodynamic parameters of hydrogen communication in solutions of alcohols by method of infrared spectroscopy]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Fizika* [News of higher educational institutions. Physics], 2010, vol. 53, no. 8, pp. 69–73. (In Russ.).
 22. Sveshnikova D.A., Ramazanov A.Sh., Gafurov M.M., Kunzhueva K.G., Ataev D.R. [Sorption of ions of rubidium from water solutions the activated coals]. *Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protsessy* [Sorption and chromatographic processes], 2012, vol. 12, no. 5, pp. 789–797. (In Russ.).
 23. Gafurov M.M., Rabadanov K.Sh., Ataev M.B., Amirov A.M. [IR spectrums of heterophase systems $x\text{LiClO}_4\text{—}(1-x)(\text{CH}_3)_2\text{SO} + \text{Al}_2\text{O}_3$]. *Zhurnal prikladnoy spektroskopii* [Journal of Applied Spectroscopy], 2013, vol. 80, no. 5, pp. 781–784. DOI: 10.1007/s10812-013-9840-2 (In Russ.).
 24. Gafurov M.M., Kirillov S.A., Rabadanov K.Sh., Ataev M.B., Tretyakov D.O. [Dynamics of structural units in a system ionic liquid (EMI-TFSI) – $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 2-etilenkarbonat]. *Rasplavy* [Melts], 2013, no. 3, pp. 67–73. (In Russ.).
 25. Kirillov S.A., Gorobets M.I., Gafurov M.M., Rabadanov K.Sh., Ataev M.B. [Temperature dependence of associative balances of DMSO on ranges of combinational dispersion]. *Zhurnal fizicheskoy himii* [Magazine of physical chemistry], 2014, vol. 88, no. 1, pp. 140–142. DOI: 10.7868/S0044453714010142 (In Russ.).
 26. Gafurov M.M., Kirillov S.A., Rabadanov K.Sh., Ataev M.B., Tretyakov D.O. [Spectroscopic research of processes of solvation and association in lithium salt solutions in ionic and the aprotionnykh solvents]. *Zhurnal strukturnoy himii* [Journal of Structural Chemistry], 2014, vol. 55, no. 1, pp. 72–76. DOI: 10.1134/S0022476614010107 (In Russ.).
 27. Gafurov M.M., Kirillov S.A., Gorobets M.I., Rabadanov K.Sh., Ataev M.B., Tretyakov D.O., Aydemirov K.M. [Phase balances and ionic solvation in a system Lithium tetrafluoroborate—a dimethyl sulfoxide]. *Zhurnal prikladnoy spektroskopii* [Journal of Applied Spectroscopy], 2014, vol. 81, no. 5, pp. 781–784. DOI: 10.1007/s10812-013-9840-2 (In Russ.).

- py], 2014, vol. 81, no. 6, pp. 824–830. (In Russ.).
28. Gafurov M.M., Ataev M.B., Rabadanov K.Sh., Gorobec M.I., Tretyakov D.O., Kirillov S.A., Kubataev Z.Yu. [Solvation of ions of LiBF₃ in dimethyl sulfoxide solutions according to spectroscopy of combinational dispersion]. *Zhurnal fizicheskoy himii* [Magazine of physical chemistry], 2015, vol. 89, no. 4, pp. 653–657. DOI: 10.7868/S004445371504007X (In Russ.).
29. Gafurov M.M., Rabadanov K.Sh., Shabanov N.S., Tretnnikov O.N., Amirov A.M., Gadzhimagomedov S.H. [Ranges of combinational dispersion and the loudspeaker thiocyanate ion in films polyvinyl alcohol – KSCN]. *Zhurnal prikladnoy spektroskopii* [Journal of Applied Spectroscopy], 2017, vol. 84, no. 5, pp. 684–690. (In Russ.).

Contacts: *Aliev Amil Rizvanovitch*,
amilraliev@mail.ru

Article received by editing board on 5.12.2018