



PH RAMAN C NG H NG

I. C s lý thuy t

Quang ph Raman có r t nhi u ng d ng trong i s ng c ng nh khoa h c k thu t, tuy nhiên trong Raman th ng v i c ng r t y u cùng v i s sai s l n, i u này s nh h ng n k t qu trong nghiên c u s d ng quang ph Raman. kh c ph c hi n t ng này ng i ta ã nghiên c u ra ph ng pháp FT raman (ây là ph ng pháp c dùng thông d ng c a quang ph raman ng ày nay) tuy nhiên có nh ng ch t không x y ra hi n t ng raman bình th ng, ho c x y ra v i c ng r t nh , không th xác nh c b ng FT raman. Vì th raman c ng h ng là y u t c n thi t khác ph c y u i m trên, vì trong raman c ng h ng c ng s c t ng c ng h n nhi u l n so v i raman th ng

Tr c h t chúng ta s gi i thích s h ình thành quang ph Raman th ng theo lý thuy t c i n. Khi chi u m t chùm ánh sáng (sóng i n t) vào m u thì c ng i n tr ng E bi n thiên theo th i gian t nh

$$E = E_0 \cos 2\pi\nu_0 t \quad (1)$$

Trong ó E_0 là biên dao ng và ν_0 là t n s laser. N u m t phân t hai nguyên t c chi u x b i ánh sáng này thì m t moment l ng c c i n s xu t hi n do c m ng có d ng sau :

$$P = \alpha E = \alpha E_0 \cos 2\pi\nu_0 t \quad (2)$$

Trong ó α là h ng s t l c g i là *h s phân c*. N u phân t dao ng v i t n s ν_m , thì s d ch chuy n q c a h t nhân có d ng sau :

$$q = q_0 \cos 2\pi\nu_m t \quad (3)$$

Trong ó q_0 là biên dao ng. V i biên dao ng nh , α m t hàm tuy n tính theo q. Do ó, chúng ta có th vi t :

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q + \dots \quad (4)$$

Trong ó α_0 là h s phân c c v trí cân b ng và $(\partial \alpha / \partial q)_0$ là t s gi a s bi n thiên c a α theo bi n i c a q c tính v trí cân b ng.

K t h p (2) v i (3) và (4) ta c :

$$\begin{aligned} P &= E_0 \cos 2 \omega_0 t \\ &= \omega_0 E_0 \cos 2 \omega_0 t + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q E_0 \cos 2 \omega_0 t \\ &= \omega_0 E_0 \cos 2 \omega_0 t + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 E_0 \cos 2 \omega_0 t \cos 2 \omega_m t \\ &= \omega_0 E_0 \cos 2 \omega_0 t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 E_0 [\cos \{2 (\omega_0 + \omega_m) t\} + \cos \{2 (\omega_0 - \omega_m) t\}] \end{aligned} \quad (5)$$

Theo lý thuy t c i n, s h ng th nh t mô t m t l ã ng c c dao ã ng mà nó b c x t n s ν_0 (tán x Rayleigh); s h ng th hai là t ã ng ã ng v i tán x Raman v i t n s $\nu_0 + \nu_m$ (ph n stokes) và $\nu_0 - \nu_m$ (Stokes).

N u $(\partial \alpha / \partial q)_0$ là zê-rô thì s dao ã ng không th t o ra ph Raman. Nói chung, có ph Raman thì t s này ph i khác không. Các m c t o ra quang ph Raman c g i là m c o và c ã ng Raman là m t hàm theo t n s nh sau

$$I_{mn} = C \cdot I_0 \cdot (\nu_0 - \nu_{mn})^4 \cdot \sum_{\rho\sigma} |(\alpha_{\rho\sigma})_{mn}|^2$$

Trong công th c (4) vi c khai tri n taylor – maclaurin ch úng khi ã nh . Trong tr ã ng h p l n thì h s phân c c s c khai tri n theo Kramers – Heisenberg nh sau

$$\left(\right)_{mn} = \frac{1}{h} \sum_e \left(\frac{M_{me} M_{en}}{\nu_{em} - \nu_0 + i\Gamma_e} + \frac{M_{me} M_{en}}{\nu_{en} + \nu_0 + i\Gamma_e} \right) \quad (6)$$

v_{em} và v_{en} : Tần số d ch chuyển m-e và e-n

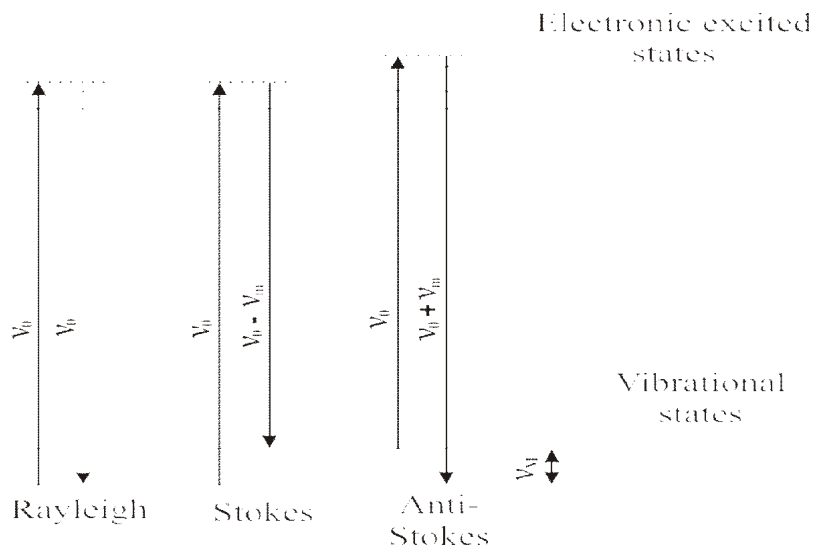
h : Hằng số Planck

M_{me}, M_{en} : Moment d ch chuyển i n

i e h s t t d n

T bi u th c (6) ta th y khi t n s kích thích ω_0 t i n d n n t n s d ch chuyển i n t ω_{me} ho c ω_{en} thì h s phân c c s t i n t i c c i khi ó s x y ra hi n t ng Raman c ng h ng. Nh v y tán x Raman c ng h ng x y ra khi m u c chi u x v ch kích thích có n ng l ng t ng ng v i n ng l ng c a d ch chuyển i n t c a nhóm mang màu trong phân t . D i i u ki n nh th , c ng c a các d i Raman có ngu n g c t nhóm mang màu này c t ng c ng m t cách có ch n l c t 10^3 n 10^5 l n. S l c l a này r t quan tr ng cho vi c xác nh các dao ng c a nhóm mang màu này trong ph mà còn cho vi c xác nh v trí các d ch chuyển i n t c a nó trong ph h p thu.

Trên hình 1 là mô hình các m c o c a Raman c ng h ng ng v i hai v ch stockes và anti stockes



Trên s hình 1 ta th y Raman c ng h ng x y ra v i các m c o r t g n v i các m c chuy n ng i n t vì v y câu h i t ra

1, Ngu n kích thích nh th nào dò c m c o c a m c chuy n ng i n t nh m t o r a s c ng h ng ?

2, Các m c o này r t g n v i m c i n t nh v y s d sinh ra hu nh quang v y làm sao kh c ph c c hi n t ng hu nh quang ?

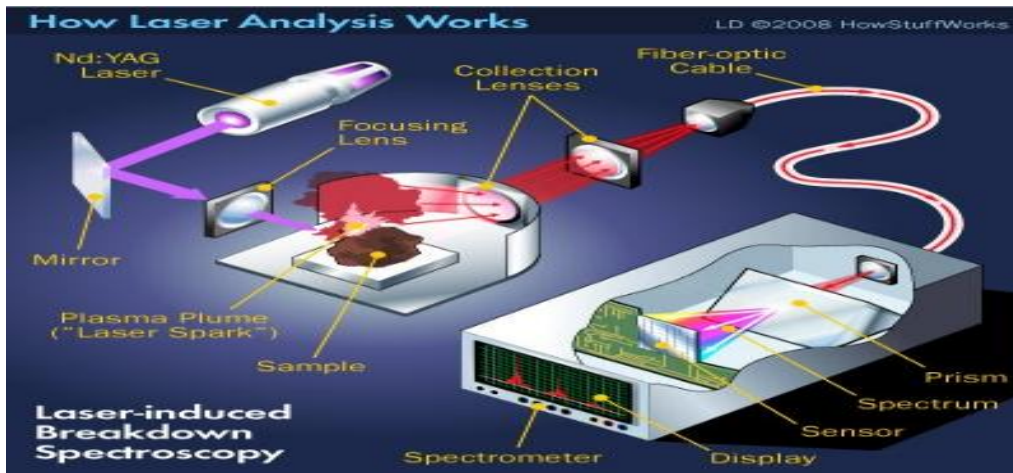
3, H s phân c c trong Raman c ng h ng c tính toán nh th nào ?

Trên ây là 3 câu h i c quan tâm nhi u khi nghiên c u hi n t ng Raman c ng h ng. Chúng ta s i gi i quy t tình câu h i ó.

1, Ngu n kích thích nh th nào dò c m c o c a m c chuy n ng i n t nh m t o r a s c ng h ng ?

Nh ã nói trên vì c tao ra Raman c ng h ng c n ph i có m t t n s nào ó t i n n t n s dao ng i n t (t i n c ng h ng) vì th n u dùng ngu n kích thích bình th ng s r t khó t n s phù h p v i t n s i n t , vì c này òi h i ph i có m t thi t b ngu n v i d ãy ph r ng (nhi u peak) nh m dò ra c peak x y ra c ng h ng. Thi t b cho ra nhi u peak trong d ãy r ng ó chính là laser màu hay còn g i là laser i u h ng (laser dò)

Laser màu là lo i laser v i bu ng c ng h ng ch a dung d ch màu, khi dùng m t chùm laser n s c kích thích vào dung d ch màu, s sinh ra m t o l n trong dung d ch màu và sinh ra chùm laser v i r ng ph l n, thông qua h th ng l ng kinh s cho chùm laser ra v i các peak khác nhau. Trên hình 2 là mô hình n gi n ho t ng c a laser màu



Nh v y v i nhi u peak t laser màu s giúp chúng ta d ò ra c t n s
ng v i t n s i n t sinh ra hi n t ng c ng h ng

2, Các m c o này r t g n v i m c i n t nh v y s d sinh ra hu nh
quang v y làm sao kh c ph c c hi n t ng hu nh quang ?

Vi c kh c ph c hi n t ng hu nh quang trong Raman c ng h ng là r t c n
thi t vì các m c o r t g n v i m c i n t , các m c i n t này s sinh ra hu nh
quang c i c ng l n s l n át các v ch Raman c ng h ng

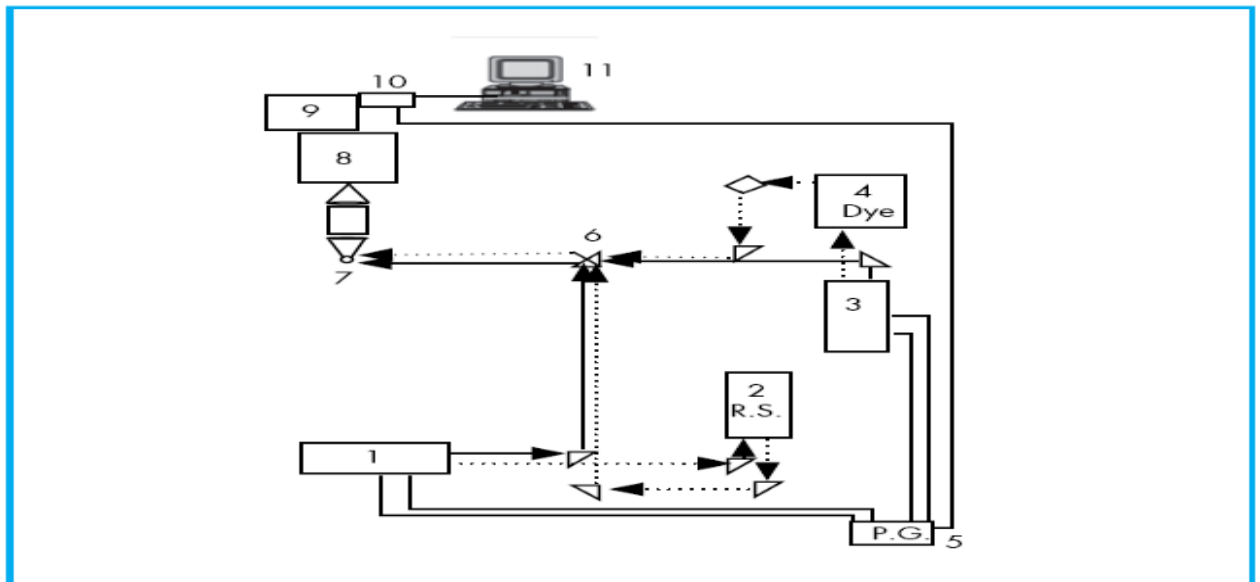
Có 3 ph ng pháp “đi t” hu nh quang thông th ng

- N u m u là ch t không phát hu nh quang thì c n ph i làm s ch
nh ng t p ch t phát hu nh quang trong m u nh làm s ch cuvet,
không dùng nh ng ch t phát hu nh quang ch a m u , không dùng
cuvet phát hu nh quang ch a m u

Th c m c xin a lên di n àn t i: www.myyagy.com/mientay

- i v i m u phát hu nh quang thì ta có th dùng kali iodua hay th y ngân tùy nhiên cách này không t t vì th y ngân la ch t r t c h i
- Dùng laser v i xung c c ng n. Nh chúng ta bi t th i gian s ng c a i n t phát hu nh quang kho ng là 10^{-8} s n u ta dùng ngu n laser v i xung kích thích r t ng n kho ng $10^{-14} - 10^{-12}$ s s làm cho i n t không kíp phát hu nh quang. ây là m t cách di t hu nh quang r t hi u qu và c dùng nhi u

Hình v d i ây là mô hình t ng quát c a thi t b raman c ng h ng.



1. Nd:YAG laser
2. Raman shifter
3. Nd:YAG laser
4. Dye laser
5. Pulse generator

6. Dichroic mirror
7. Sample stage
8. Filter stage
9. Spectrometer
10. ICCD detector
11. Computer

3, H s phân c c trong Raman c ng h ã c tính toán nh th nào ?

Tr l i khai tri n Kramers – Heisenberg ta có

$$\left(\right)_{mn} = \frac{1}{h} \sum_e \left(\frac{M_{me} M_{en}}{\nu_{em} - \nu_0 + i\Gamma_e} + \frac{M_{me} M_{en}}{\nu_{en} + \nu_0 + i\Gamma_e} \right) \quad (7)$$

Khi 0 t i n t i em thì m u s t i n t i vô cùng nh và h s phân c c t i n t i vô cùng, khi ó s h ng th 2 trong khai tri n c l c b . H s c c vi t l i nh sau

$$\left(\right)_{mn} = \frac{1}{h} \sum_e \left(\frac{M_{me} M_{en}}{\nu_{em} - \nu_0 + i\Gamma_e} \right) \quad (8)$$

$$M_{me} = \int \Psi_m^* \mu_\sigma \Psi_e d\tau \quad (9)$$

Khi ó ta có th vi t h s theo μ nh sau

$$\left(\right)_{mn} = \frac{1}{h} \sum_e \left(\frac{\langle n | [\mu_\rho]_{me} | v \rangle \langle v | [\mu_\sigma]_{en} | m \rangle}{\nu_{em} - \nu_0 + i\Gamma_e} \right) \quad (10)$$

Áp d ã ng công th c tính tóa g n úng o ãn nhi t và ph ã ng trình toán lý (giáo trình toán cho v t lý) ta có

$$\begin{aligned} \langle n | [\mu_\rho]_{ge} | v \rangle &= \langle n | [\mu_\rho]_{ge}^0 | v \rangle + \frac{1}{hc} \sum_s \sum_k \langle n | [\mu_\rho]_{gs}^0 \frac{h_{se}^k}{\Delta \tilde{\nu}_{es}} Q_k | v \rangle \\ &\quad + \frac{1}{hc} \sum_s \sum_k \langle n | [\mu_\rho]_{se}^0 \frac{h_{gs}^k}{\Delta \tilde{\nu}_{sg}} Q_k | v \rangle \\ \langle v | [\mu_\sigma]_{eg} | m \rangle &= \langle v | [\mu_\sigma]_{eg}^0 | m \rangle + \frac{1}{hc} \sum_s \sum_k \langle v | [\mu_\sigma]_{sg}^0 \frac{h_{se}^k}{\Delta \tilde{\nu}_{es}} Q_k | m \rangle \\ &\quad + \frac{1}{hc} \sum_s \sum_k \langle v | [\mu_\sigma]_{es}^0 \frac{h_{gs}^k}{\Delta \tilde{\nu}_{sg}} Q_k | m \rangle \end{aligned}$$

Th vào ph ãng trình (10) ta có th vi t anpha đ i đ ãng rút g ãn nh ã sau

$$(\alpha_{\rho\sigma})_{mn} \cong A + B \quad (11)$$

S h ãng A, B c vi t nh ã sau:

$$A \cong M_e^2 \frac{1}{h} \sum_v \frac{\langle j | v \rangle \langle v | i \rangle}{\nu_{vi} - \nu_0 + i\Gamma_v} \quad (12)$$

$$B \cong M_e M'_e \frac{1}{h} \sum_v \frac{\langle j | Q | v \rangle \langle v | i \rangle + \langle j | v \rangle \langle v | Q | i \rangle}{\nu_{vi} - \nu_{v0} + i\Gamma_v} \quad (13)$$

A cho chúng ta bi t s i x ãng hoàn toàn, B i x ãng không hoàn toàn. Thông qua hình nh c a raman c ãng h ãng ta s bi t c raman c ãng xu t hi n là s h ãng A hay B và bi t c thông s v m u (thông s v m u c trình bày r t r trong sách raman nên mình không neu ra, ãng v i m i ph u cho ta bi t ó là ch t gì, và x y ra A hay B)