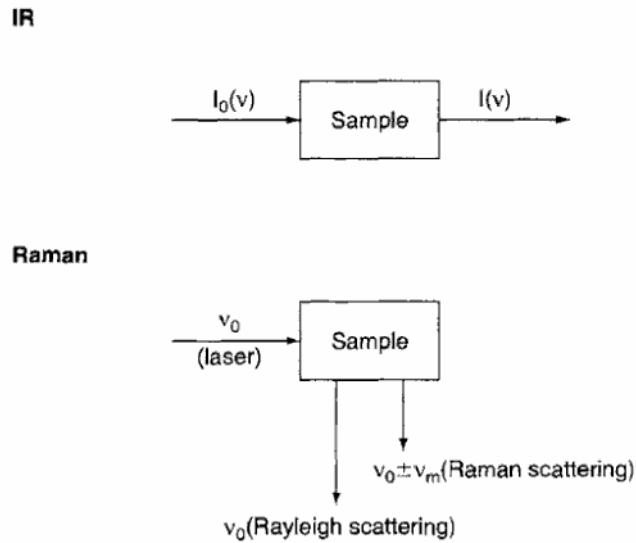


### 1.4 Nguồn phổ Raman



Hình 1.7: Sự khác nhau về cách ghi phổ Raman và phổ hấp thụ

Như ta biết, các dịch chuyển dao động có thể quan sát được trong vùng phổ IR hoặc phổ Raman. Trong phổ IR, ta có thể đo được sự hấp thụ ánh sáng hồng ngoại do mẫu nhả là một hàm của tần số. Phân tích phổ thu được bằng  $\Delta E = h\nu$  tương đương IR tìm hiểu chuyển động. Cũng như phổ IR, các xác định về định luật Lambert-Beer:

$$I = I_0 e^{-\epsilon cd}$$

Trong đó  $I_0$  và  $I$  lần lượt là cường độ chùm ánh sáng tới và chùm ánh sáng truyền qua,  $\epsilon$  là hệ số hấp thụ phân tử. Còn  $c$  và  $d$  lần lượt là nồng độ mẫu và bề dày của mẫu.

Trong phổ hấp thụ, người ta thường vẽ truyền qua phần trăm ( $T$ ) theo số sóng ( $\nu$ ):

$$T(\%) = \frac{I}{I_0} \times 100$$

Chú ý rằng T(%) không tỉ lệ với c. Vì vậy việc phân tích nhúng, người ta thường sử dụng độ lệch quang học (A) để nhận định như sau:

$$A = \log \frac{I}{I_0} = \epsilon cd$$

Nguyên tắc phổ Raman khác đáng kể so với phổ IR. Trong quang phổ Raman, mẫu chỉ được chiếu chùm laser cường độ mạnh trong vùng tần số khả kiến ( $\nu_0$ ) và chùm ánh sáng tán xạ thì được quan sát theo phương vuông góc với chùm tia tới. Ánh sáng tán xạ bao gồm hai loại: một là tán xạ Rayleigh, rất mạnh và có tần số giống với tần số chùm tia tới ( $\nu_0$ ); loại còn lại là tán xạ Raman, rất yếu ( $\ll 10^{-5}$  chùm tia tới) có tần số là  $\nu_0 \pm \nu_m$ , trong đó  $\nu_m$  là tần số dao động phân tử. Với  $\nu_0 - \nu_m$  chúng ta gọi là vạch Stokes và vạch  $\nu_0 + \nu_m$  gọi là vạch phản Stokes. Do đó, trong quang phổ Raman, chúng ta có tần số dao động ( $\nu_m$ ) như là sự dịch chuyển so với tần số chùm tia tới ( $\nu_0$ ). Khác với phổ hồng ngoại, phổ Raman có trong vùng tần số khả kiến mà ở các vạch kích thích (laser) cũng như các vạch Raman cùng xuất hiện.

Theo lý thuyết cổ điển, tán xạ Raman có thể được giải thích như sau: Cường độ điện trường của sóng tới (chùm laser) dao động theo thời gian có dạng:

$$E = E_0 \cos 2\pi \nu_0 t$$

Trong đó,  $E_0$  là biên độ dao động và  $\nu_0$  là tần số laser. Nếu một phân tử hai nguyên tử chỉ được chiếu ánh sáng này thì mô men lưỡng cực cảm ứng xuất hiện do cảm ứng có dạng sau:  $P = \alpha E = \alpha E_0 \cos 2\pi \nu_0 t$

Trong đó  $\alpha$  là hằng số lưỡng cực gọi là hằng số phân cực. Nếu phân tử dao động với tần số  $\nu_m$ , thì sự dịch chuyển q của hạt nhân có dạng sau:

$$q = q_0 \cos 2\pi \nu_m t$$

Trong đó  $q_0$  là biên độ dao động. Với biên độ dao động nhỏ,  $\alpha$  là hàm tuyến tính theo q. Do đó, chúng ta có thể viết:

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

$$\text{Suy ra : } P = \alpha E_0 \cos 2\pi \nu_0 t = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi \nu_0 t + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q E_0 \cos 2\pi \nu_0 t$$

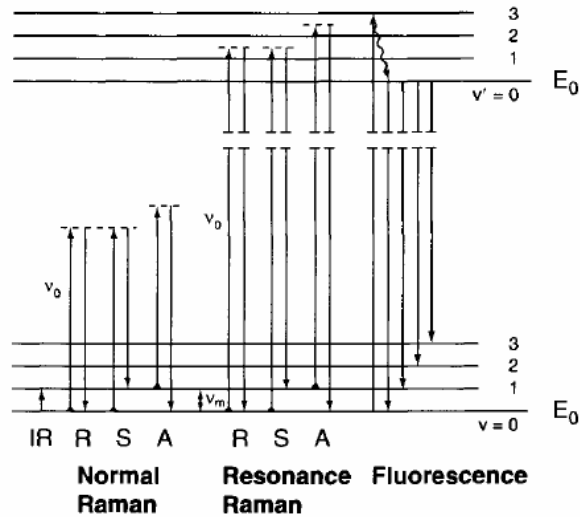
$$P = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi \nu_0 t + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 E_0 \cos 2\pi \nu_0 t \cdot \cos 2\pi \nu_m t$$

$$P = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi \nu_0 t + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 E_0 [\cos 2\pi (\nu_0 + \nu_m) t + \cos 2\pi (\nu_0 - \nu_m) t]$$

Theo lý thuyết cổ điển, sóng điện từ mô tả một trường điện từ dao động mà nó bức xạ tần số  $\nu_0$  (tán xạ Rayleigh); sóng điện từ hai là tán xạ Raman với tần số  $\nu_0 + \nu_m$  (phân Stokes) và  $\nu_0 - \nu_m$  (Stokes).

Nếu  $\left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0$  bằng không thì sóng điện từ không thể tán xạ Raman. Nói chung, có tán xạ Raman thì tần số này phải khác không.

Trong phổ IR, chúng ta quan sát chuyển dời chuyển  $v=0 \rightarrow 1$  trạng thái cơ bản của phân tử. Trong phổ Raman bình thường, vạch kích thích ( $\nu_0$ ) chuyển dời sao cho năng lượng của nó là thấp hơn nhiều so với trạng thái kích thích của phân tử. Nguyên nhân chính mô tả trạng thái cơ bản phân tử nó với trạng thái kích thích thấp. Như vậy, mật độ phân tử trạng thái  $v=0$  là lớn hơn rất nhiều trạng thái  $v=1$  (nhân luật phân bố Maxwell-Boltzmann). Do đó, điều kiện cần để các vạch Stokes (S) mạnh hơn vạch phân Stokes (A). Do các hai vạch cho thông tin gì đó nhau, nên người ta chỉ quan sát phân Stokes.

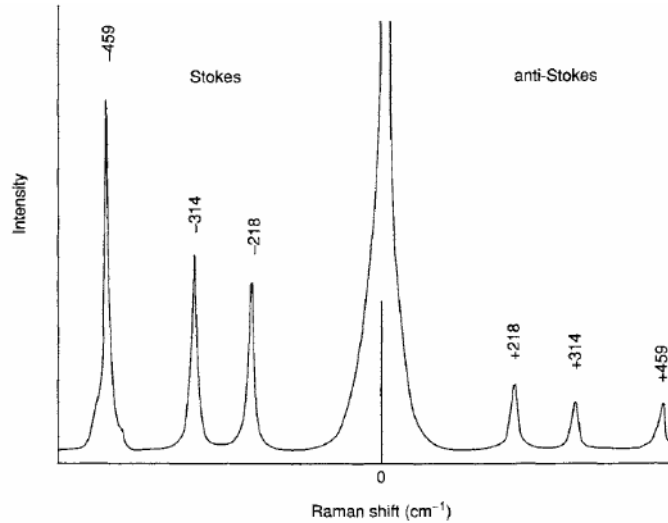


**Hình 1.8:** So sánh các mức năng lượng của phân tử trong các quá trình Raman thông thường, Raman cộng hưởng và huỳnh quang cộng hưởng

Tán xạ Raman cộng hưởng (RR) xảy ra khi vạch kích thích của chất nằm sao cho mức năng lượng của nó nằm trên vùng kích thích điện tử. Trong trạng thái lỏng và trạng thái rắn, các mức dao động của môi trường liên tục. Trong trạng thái khí, mức liên tục nằm trên một chuỗi các mức gián đoạn. Sự kích thích các vùng liên tục này tạo thành phổ RR làm tăng mạnh dãy Raman bất thường sử dụng chuyển điện tử của phân tử này. Thu được "tín hiệu cộng hưởng" của phân tử khi vạch kích thích (vibrational level) nằm gần sát với trạng thái kích thích điện tử.

S huỳnh quang cộng hưởng (RF) xảy ra khi phân tử của chất kích thích nằm ở mức gián đoạn của trạng thái kích thích điện tử. Sự huỳnh quang cộng hưởng được quan sát thấy các phân tử khí, chẳng hạn  $I_2$ ,  $Br_2$ ,...

Cụ thể cùng, phổ huỳnh quang được quan sát thấy khi phân tử ở trạng thái kích thích trong mức dao động thấp nhất thông qua các chuyển điện tử không bức xạ (vibrational energy transfer) và sau đó mới phát ra bức xạ (khi chuyển điện tử về trạng thái trung gian này về trạng thái thấp nhất). Thời gian sống của trạng thái kích thích trong phổ RR là rất ngắn ( $\approx 10^{-14} s$ ) trong khi ở phổ RF và phổ huỳnh quang là dài hơn khá nhiều ( $\approx 10^{-3} - 10^{-5} s$ ).



Hình 1.9: Phổ Raman của  $\text{CCl}_4$  với bước sóng kích thích 1064nm

### 1.5. Các thông số xác định tần số dao động

Tần số dao động của một phân tử hai nguyên tử có cho bởi:  $\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K}{\mu}}$

Phương trình trên cho chúng ta thấy rằng  $\bar{\nu} \propto \frac{1}{\sqrt{K}}$  và  $\bar{\nu} \propto \frac{1}{\sqrt{\mu}}$ .  
 Tính hằng số lực m-t cách thu nhận tần số  $\bar{\nu}$  và vị trí phương trình trên như sau:

$$K = 4\pi^2 c^2 \omega_e^2 \mu$$

Để tính tần số dao động (quan sát được) cần thay bởi  $\omega_e$  thu được hằng số lực chính xác hơn. Bằng cách sử dụng đơn vị milidyn/ $\text{Å}^0$  (mdyn/ $\text{Å}^0$ ) hay  $10^5$  (dyn/cm) cho K và đơn vị khối lượng nguyên tử (awu) cho  $\mu$ , phương trình có vị trí như sau:

$$K = 4(3,14)^2 (3.10^{10})^2 \left(\frac{\mu}{6,025.10^{23}}\right) \omega_e^2 = 5,8883.10^{-2} \cdot \mu \omega_e^2$$

Đối với HCl ta có  $\omega_e = 2,985 \text{ cm}^{-1}$  và  $\mu = 0,9799$ . Do đó  $K = 5,16.10^5 \text{ dyn/cm}$  hay  $5,16 \text{ milidyn/Å}^0$ .

Áp dụng cách tính trên cho các phân tử hai nguyên tử có kết quả trong bảng. Xem bảng ta có nhận xét rõ ràng trong 4 chuỗi hợp chất thì tính số giảm dần trên xu hướng đi. Tuy nhiên, nguyên nhân cơ bản để chuyển động này là khác nhau về vị trí trong hợp chất.

$H_2 > HD > D_2$  là do khối lượng rút gọn tăng dần, trong khi hằng số lực không biến đổi thay thế nhau.

$HF > HCl > HBr > HI$  là do hằng số lực giảm dần (nguyên nhân là vì liên kết yếu dần), trong khi khối lượng rút gọn không đổi.

$F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$  là do hằng số lực giảm dần (nguyên nhân là do liên kết yếu dần), khối lượng rút gọn tăng dần (vì phân tử nặng hơn).

Cuối cùng  $N_2 > CO > NO > O_2$  là do hằng số lực giảm dần.

Tuy nhiên, cần chú ý rằng hằng số lực liên kết không có nghĩa là liên kết mạnh hơn, do hằng số lực là công của lực trong vị trí cân bằng.

$$K = \left( \frac{d^2V}{dq^2} \right)_{q \rightarrow 0}$$

Trong khi đó liên kết (năng lượng phân ly) xác định bởi sâu hãm ( $D_e$ ). Do đó, khi liên kết có nghĩa là hằng số liên kết mạnh hơn (công lớn), nhưng điều này không có nghĩa là hằng số sâu hãm. Ví dụ:

	<b>HF</b>		<b>HCl</b>		<b>HBr</b>		<b>HI</b>
K(mdyn/Å <sup>0</sup> )	9,65	>	5,16	>	4,12	>	3,12
$D_e$ (kcal/mol)	134,6	>	103,2	>	87,5	>	71,4

Tuy nhiên,

	<b>F<sub>2</sub></b>		<b>Cl<sub>2</sub></b>		<b>Br<sub>2</sub></b>		<b>I<sub>2</sub></b>
K(mdyn/A <sup>0</sup> )	4,45	>	3,19	>	2,46	>	1,76
D <sub>e</sub> (kcal/mol)	37,8	<	58	>	46,1	>	36,1

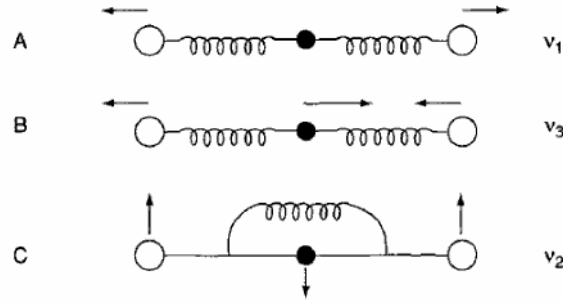
Khi khảo sát một số lượng lớn các hợp chất ta thấy quan hệ giữa hằng số lực và năng lượng phân ly không tuân theo quy luật nhất định.

### 1.6. Dao động của phân tử nhị nguyên tử

Trong các phân tử hai nguyên tử, sự dao động chỉ xảy ra dọc theo các trục liên kết giữa các hạt nhân. Trong phân tử nhị nguyên tử, tình hình phức tạp hơn vì tất cả các hạt nhân đều tham gia vào dao động điều hòa của chính nó. Tuy nhiên, chúng ta có thể cho rằng tất cả các dao động phức tạp đều có thể mô tả như là sự chồng chập của những "dao động chu kỳ" riêng biệt.

Có thể hình dung về các dao động chu kỳ, chúng ta hãy xét mô hình của phân tử CO<sub>2</sub>. Hãy các nguyên tử C và O xem như những hòn bi có trọng lượng tương ứng với trọng lượng nguyên tử của chúng, và các hòn bi nối với nhau bởi các lò xo có lực căng riêng tương ứng với hằng số của các liên kết. Giả sử rằng liên kết C-O kéo giãn ra và sau đó co lại một cách ngẫu nhiên. Các hòn bi sẽ di chuyển qua lại dọc theo phương liên kết. Đây là một trong những dao động chu kỳ của mô hình này và cũng là dao động hóa trị riêng. Trong phân tử CO<sub>2</sub> thực tế, tần số của dao động này là  $\nu_1 = 1,340 \text{ cm}^{-1}$ . Khi đó, chúng ta kéo giãn một liên kết C-O và nén một liên kết C-O còn lại và sau đó thả ra một cách ngẫu nhiên. Đây cũng là một dao động chu kỳ và cũng là dao động hóa trị phi riêng. Trong phân tử CO<sub>2</sub> thực tế, tần số của dao động này là  $\nu_3 = 2,350 \text{ cm}^{-1}$ . Cuối cùng, ta xét trường hợp ba quả bóng chuyển động theo phương vuông góc với nhau và sau đó thả ra một cách ngẫu nhiên. Đây là loại thứ ba của dao

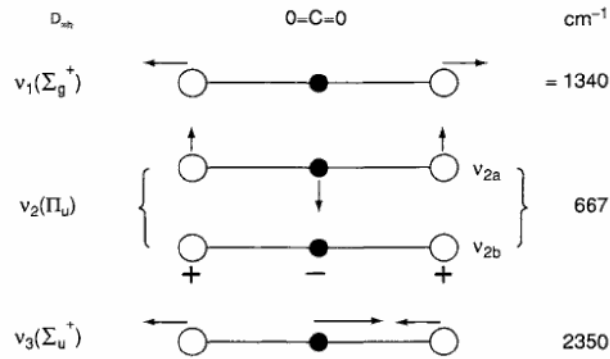
dao động chu kỳ và các góc là dao động biên độ góc. Trong phân tử  $\text{CO}_2$  thì các tần số của dao động này là  $\nu_2=667\text{cm}^{-1}$ .



**Hình 1.10:** Chuyển động của các nguyên tử trong dao động chu kỳ của  $\text{CO}_2$

Bây giờ giả sử rằng ta dùng một cái búa đánh vào mô hình cơ học này thì nó sẽ thực hiện một chuyển động vô cùng phức tạp không giống với những dao động chu kỳ đã đề cập trên. Tuy nhiên, nếu chuyển động phức tạp này được ghi bằng một camera hoạt động với tần số hoạt động bằng tần số dao động chu kỳ thì chúng ta sẽ thấy một dạng dao động giống hệt như các dao động chu kỳ được mô tả trong hình. Trong thực tế, camera hoạt động sẽ thay thế bằng các thiết bị quang phổ IR hay Raman mà nó chỉ phát hiện được một dao động chu kỳ mà thôi. Do mỗi nguyên tử có chuyển động theo ba phương  $(x,y,z)$  phân tử  $N$  có  $3N$  bậc tự do chuyển động. Tuy nhiên,  $3N$  bậc tự do này là bao gồm 6 bậc tự do chuyển động tịnh tiến của toàn bộ phân tử theo 3 phương và 3 bậc tự do quay của toàn bộ phân tử xung quanh ba trục quay chính, mà chúng đi qua khối tâm của phân tử. Do đó, bậc tự do dao động là  $3N-6$ . Riêng với các phân tử thẳng thì bậc tự do dao động là  $3N-5$  vì không có sự quay của phân tử quay quanh trục của nó. Trong trường hợp phân tử  $\text{CO}_2$ , chúng ta có  $3 \times 3 - 5 = 4$  dao động chu kỳ. Cần chú ý rằng  $\nu_{2a}$  và  $\nu_{2b}$  có cùng tần số dao động, chỉ khác nhau về phương dao động và mặt phẳng dao động như thể các góc là dao động suy biến bậc hai.





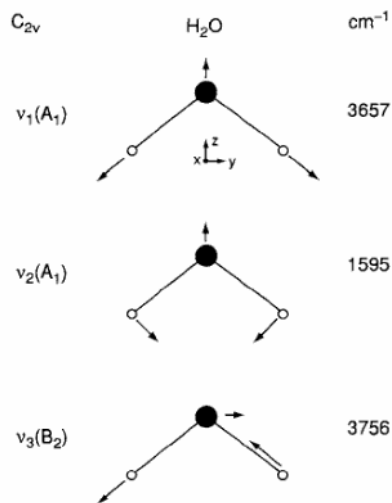
**Hình 1.11:** Các dao động chu n t c c a  $CO_2$

Các dao động t ng ng theo b t c ph ng nào c ng có th c mô t b i s k t h p tuy n tính c a  $v_{2a}$  và  $v_{2b}$ . Hình sau minh h a ba dao động chu n t c c a phân t  $H_2O$ . Các dao động chu n t c s c kh o sát v m t lý thuy t trong ph n ti p theo. N u chúng ta ch n các “t a chu n t c”  $Q_1, Q_2, Q_3$  tu n t cho các dao động chu n t c  $v_1, v_2, v_3$  trong hình 1.12 thì s liên h t a chu n t c và t a Descartes ( $q_1, q_2, ..$ ) nh sau :

$$q_1 = B_{11}Q_1 + B_{12}Q_2 + \dots$$

$$q_2 = B_{21}Q_1 + B_{22}Q_2 + \dots$$

Do ó, các mô hình dao động chu n t c có th c bi u di n theo t a Descartes n u nh s h ng  $B_{ij}$  c xác nh.

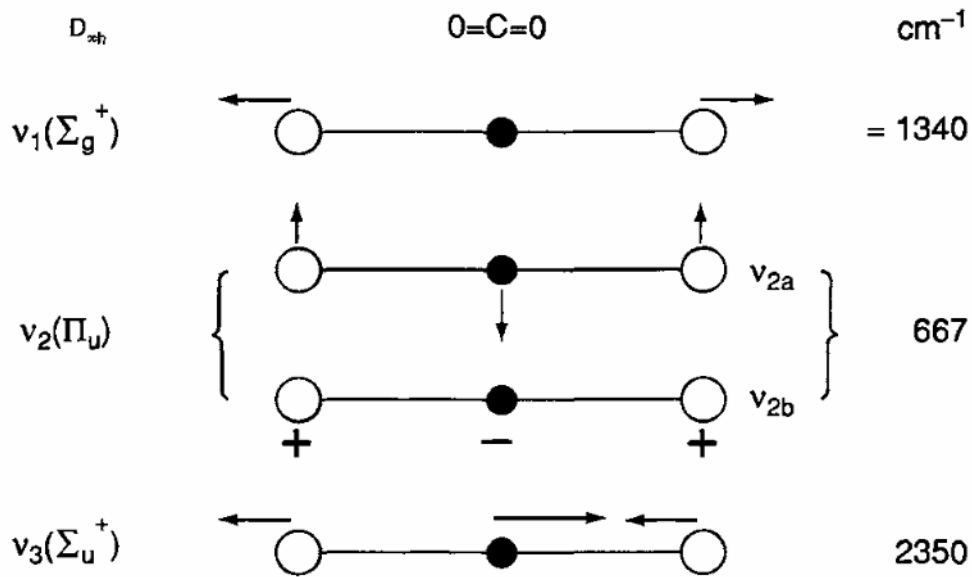


**Hình 1.12:** Các mode dao động chu n t c c a H<sub>2</sub>O

**1.7 Các nguyên t c ch n l c cho ph H ng ngo i và ph Raman**

xác nh m t dao ñng là ho t ñng h ng ngo i (IR) hay ho t ñng Raman, các quy t c ch n l c c s d ñng cho t ñng lo i dao ñng chu n t c (normal vibration). Do ngu ñng c c a ph H ng ngo i và ph Raman khác nhau áng k ñên nguyên t c ch n l c c a chúng c ñng khác nhau. Theo c h c l ñng t , m t dao ñng ho t ñng H ng ngo i n u moment l ñng c c (dipole moment) b thay ñi trong su t quá tr ñnh dao ñng và dao ñng ó c g i là ho t ñng Raman n u phân c c (polarizability) b thay ñi trong su t quá tr ñnh dao ñng.

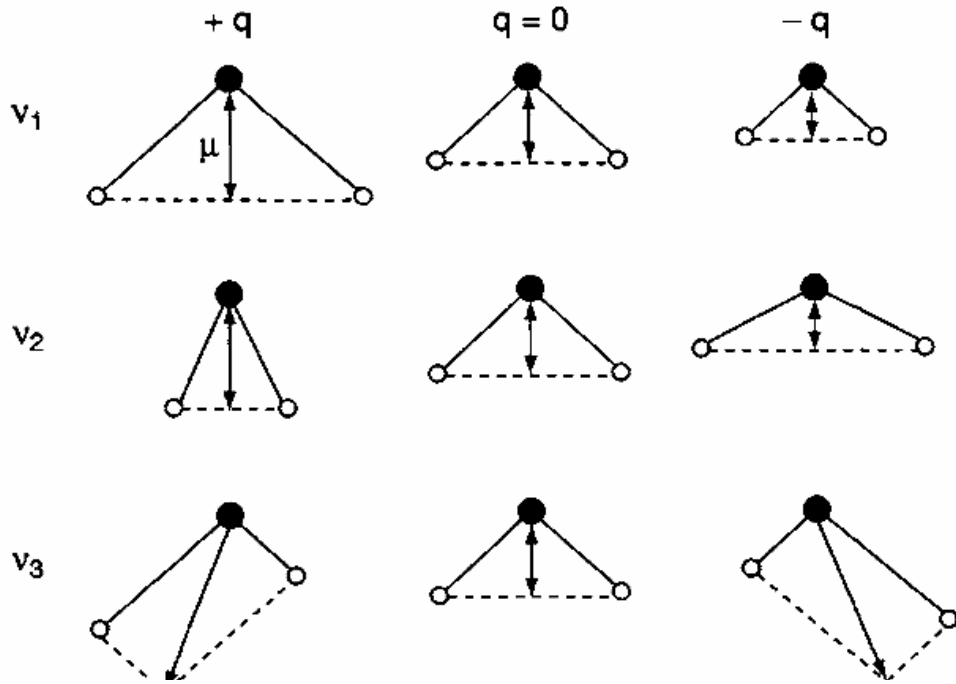
Ho t ñng h ng ngo i c a các phân t ñnh có th c xác nh b ñng b ñng vi c kh o sát mode c a dao ñng chu n t c (mode chu n t c). Dao ñng c a phân t g m 2 nguyên t ñng c c là không ho t ñng h ng ngo i, còn dao ñng c a phân t g m 2 nguyên t d c c là ho t ñng h ng ngo i. Ví d :



**Hình 1-11:** Các mode dao ñng chu n t c c a phân t CO<sub>2</sub> (+ và - ký hi u t ñng ñng cho các dao ñng t i và lui theo h ñng vuông góc v i m t ph ñng gi y

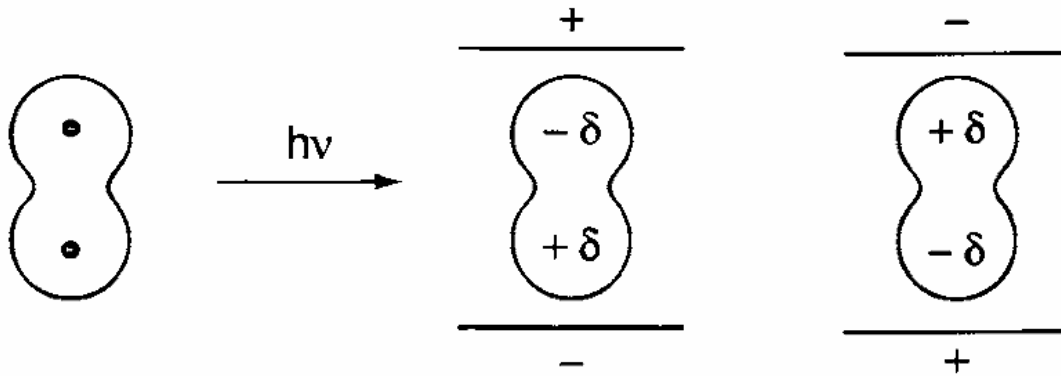
Phân t CO<sub>2</sub> g m 3 nguyên t . Dao ñng c a phân t CO<sub>2</sub> có th phân tích thành 3 dao ñng chu n t c, m i dao ñng chu n t c có m t t n s ri êng. Trong ó, dao ñng chu n t c t n s <sub>1</sub> là không ho t ñng H ng ngo i (vì là dao ñng c a 2 nguyên t ñng

c c, moment lưỡng cực không thay đổi trong suốt quá trình dao động), còn dao động chu kỳ 2 và 3 là hoisting H không ngoi (vì là dao động của 2 nguyên tử đối xứng, moment lưỡng cực không thay đổi trong suốt quá trình dao động) (Hình 1-11). Tương tự, phân tử H<sub>2</sub>O có ba dao động cơ bản, có thể phân tích thành 3 dao động chu kỳ 1, 2 và 3, cả 3 dao động chu kỳ này đều là hoisting H không ngoi (Hình 1-13).



**Hình 1-13:** Sự thay đổi moment lưỡng cực của phân tử H<sub>2</sub>O trong suốt quá trình dao động chu kỳ

Trong quá trình nghiên cứu Raman, thực tế chúng ta hãy xét đến các phân tử. Khi phân tử nằm trong trường laser, nó sẽ bị nhiễu loạn do tương tác giữa trường laser và các liên kết phân tử. Các liên kết phân tử sẽ bị nhiễu loạn và các liên kết phân tử sẽ bị nhiễu loạn (Hình 1-14).



**Hình 1-14:** Sự phân rã của một phân tử gồm hai nguyên tử dưới tác động của ánh sáng

Sự phân tách liên tục của hệ thống nên moment động lượng của các mảnh P có thể viết:

$$P = E \quad (1-45)$$

Trong các phân tử thực sự, P và E là những vector 3 thành phần theo 3 phương x, y, z nên biểu thức (1.7.1) cần viết lại:

$$\begin{aligned} P_x &= \alpha_{xx}E_x + \alpha_{xy}E_y + \alpha_{xz}E_z \\ P_y &= \alpha_{yx}E_x + \alpha_{yy}E_y + \alpha_{yz}E_z \\ P_z &= \alpha_{zx}E_x + \alpha_{zy}E_y + \alpha_{zz}E_z \end{aligned} \quad (1-46)$$

Nếu viết dưới dạng ma trận:

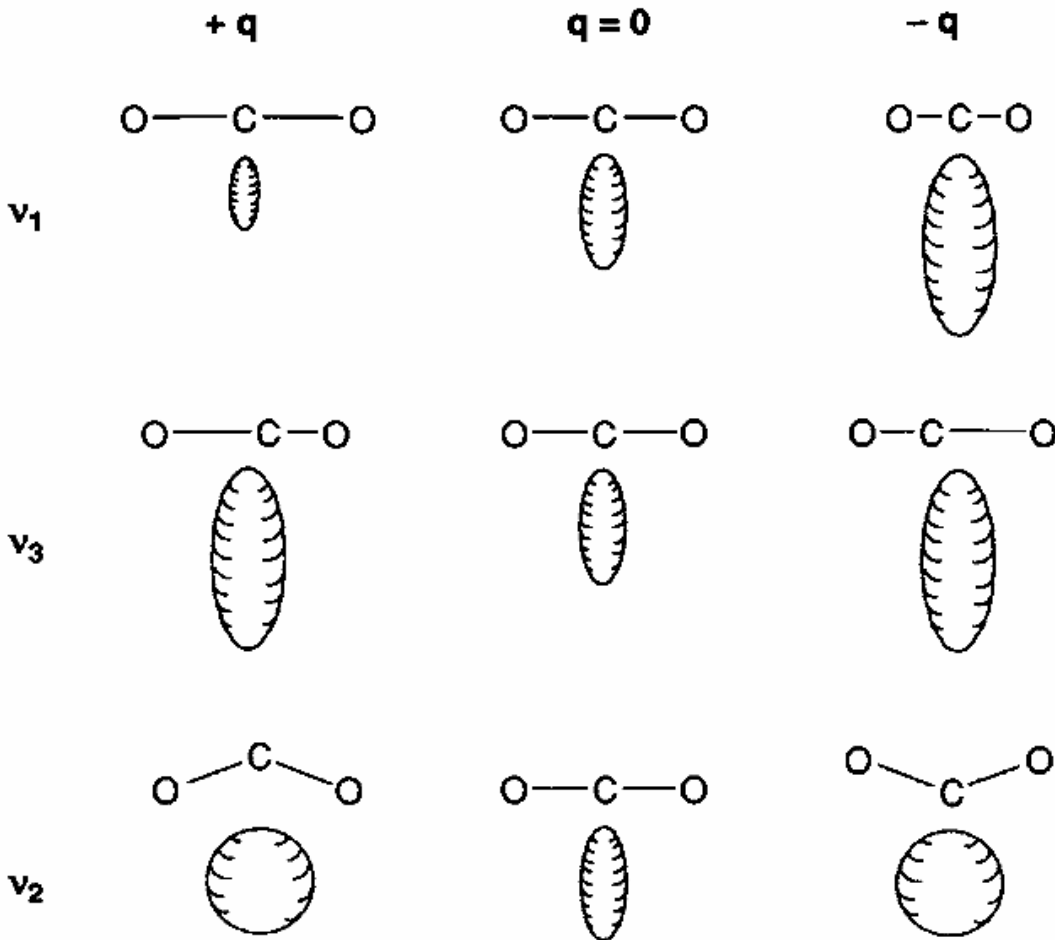
$$\begin{bmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} \quad (1-47)$$

Ma trận  $\begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix}$  gọi là ma trận tensor phân cực. Trong tán xạ Raman

thường, tensor này là đối xứng, tức là  $\alpha_{xy} = \alpha_{yx}$ ,  $\alpha_{xz} = \alpha_{zx}$  và  $\alpha_{yz} = \alpha_{zy}$ . Theo cách liệt kê trước, dao động Raman nằm trong các thành phần của tensor phân cực bị biến đổi trong suốt quá trình dao động.

Trong trường hợp các phân tử nhỏ, chúng ta dễ dàng nhận biết phân cực có thay đổi hay không trong quá trình dao động. Hãy xét các phân tử 2 nguyên tử như  $H_2$  và các phân tử thẳng hàng như  $CO_2$ . Ít nhất cả chúng có hình dạng gì ngay khi quĩ đạo

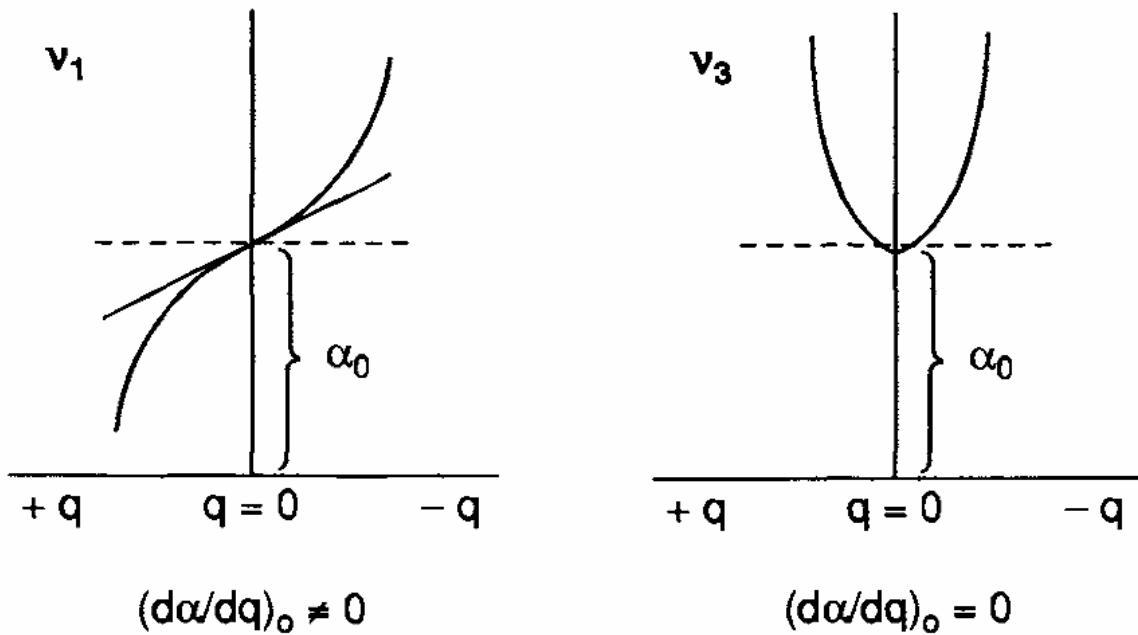
h u b giã n ra và có ti t di n tròn. Trong các phân t này, các i n t b phân c c nhi u ( l n) d c theo m i liên k t hóa h c h n là theo ph ng vuông góc v i nó. N u chúng ta v i t kh i tâm theo t t c các ph ng (x, y, z) thì chúng ta s thu c m t m t kh i 3 chi u. Thông th ng, ng i ta v  $\frac{1}{\sqrt{\alpha_i}}$  thay vì  $\alpha_i$  và g i hình th 3 chi u này là ellipsoid phân c c. Hình 1-15 mô t s bi n i c a m t ellipsoid trong quá trình dao ng c a phân t CO<sub>2</sub>.



**Hình 1-15:** S thay i c a các ellipsoid phân c c trong su t quá trình dao ng c a phân t CO<sub>2</sub>

D a vào ellipsoid phân c c, có th xác nh dao ng là ho t ng Raman n u nh kích th c, hình d ng ho c h ng c a nó thay i trong quá trình dao ng chu n t c. Trong dao ng t n s<sub>1</sub>, kích th c c a ellipsoid b thay i, các thành ph n trên ng

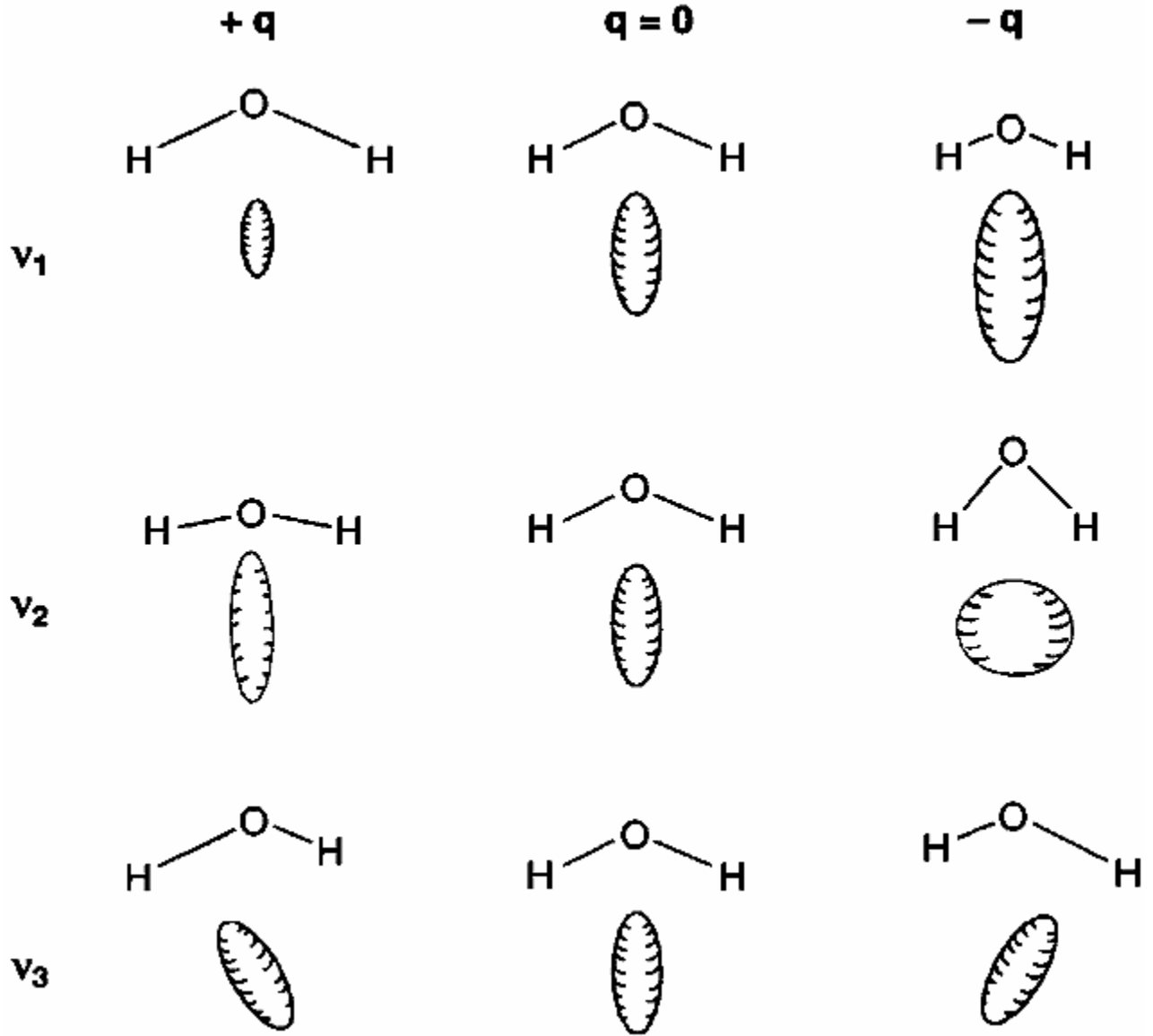
chéo  $xx$ ,  $yy$  và  $zz$  thay i m t cách ng th i. Do ó, dao ng này là ho t ng Raman. Trong dao ng t n s<sub>3</sub>, m c dù kích th c c a ellipsoid b bi n i trong quá trình dao ng, nh ng các ellipsoid t i v trí c c tr c a d ch chuy n (+q và -q) có kích th c b ng nhau. Do ó, dao ng này không ph i là ho t ng Raman. S khác nhau gi a  $\alpha_1$  và  $\alpha_3$  c mô t trong hình 1-16.



Hình 1-16: S khác nhau gi a dao ng  $v_1$  và  $v_3$  trong phân t  $CO_2$

ây, ho t ng Raman c xác nh b i h s góc g n v trí cân b ng  $\left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0$ .

Trong dao ng t n s<sub>2</sub>, hình d ng c a ellipsoid là hình c u t i hai c u hình c c tr . Hai hình c u t i hai c u hình c c tr này gi ng h t nhau v hình d ng và kích th c. Do ó, dao ng  $v_2$  không ph i là ho t ng Raman.



**Hình 1-17:** Sự thay đổi các ellipsoid phân cực trong suốt quá trình dao động chu kỳ của phân tử  $H_2O$

Hình 1-17 mô tả sự thay đổi ellipsoid phân cực trong quá trình dao động chu kỳ của phân tử  $H_2O$ . Dao động  $\nu_1$  của nó là hoạt động Raman giống như dao động  $\nu_1$  của  $CO_2$ . Dao động  $\nu_2$  cũng là hoạt động Raman do hình dạng của ellipsoid là khác nhau tại  $+q$  và  $-q$ . Dao động  $\nu_3$  cũng là hoạt động Raman bởi vì hình dạng của ellipsoid cũng thay đổi trong quá trình dao động do mất sự đồng nhất ngoài trục chéo (trong trục hình p này là  $yz$ ) thay đổi.

## 1.8 So sánh phổ Raman và phổ H ng ngo i

Mặc dù phổ Raman và phổ H ng ngo i có kh n ng cung c p thông tin v các t n s dao ng theo cách t ng t nhau, nh ng m i cái u có nh ng u i m và nh ng nh c i m riêng:

- Nguyên t c ch n l c c a ph Raman và ph IR khác nhau áng k . Do ó, m t s dao ng này ch là Raman thì m t s khác ch là H ng ngo i, t c là m t dao ng có th là Raman hay H ng ngo i. Tuy nhiên, các dao ng hoàn toàn i x ng thì luôn luôn là Raman

- M t vài dao ng v n y u trong ph H ng ngo i l i m nh trong ph Raman. Ví d nh các dao ng hóa tr (stretching) c a các liên k t  $C-C$ ,  $C=C$ ,  $P=P$ ,  $S-S$  và  $C-S$ . Nói chung, dao ng Raman là m nh n u nh liên k t là hóa tr , và dao ng H ng ngo i là m nh n u liên k t là ion ( $O-H$ ,  $N-H$ ). i v i liên k t hóa tr thì t s c ng t ng i c a các dao ng hóa tr c a các liên k t  $C-C$ ,  $C=C$ ,  $C-C$  trong ph Raman là 3 : 2 : 1. Dao ng bi n d ng (bending) nói chung là y u h n dao ng hóa tr trong ph Raman.

- Vì c o t s kh phân c c cung c p cho chúng ta thông tin áng t in c y v s i x ng c a dao ng th ng trong dung d ch. Chúng ta không th thu c thông tin nh th t ph H ng ngo i c a dung d ch mà ó phân t nh h ng m t cách ng u nhiên.

- S d ng Raman c ng h ng t ng c ng dao ng c a nhóm mang màu trong phân t . i u này c bi t có l i trong v i c nghiê n c u dao ng c a các phân t sinh h c ch a các nhóm mang màu.

- Do ng kính c a chùm laser th ng là nh (1 – 2mm) nên ch c n m t l ng m u nh là có th thu c ph Raman. ây là l i i m so v i ph H ng ngo i trong tr ng h p ta ch c n m t l ng nh m u (ví d nh các ch t ng v )

- N c là ch t tán x Raman y u, nên ph Raman c a các m u trong dung d ch n c s b ít nh h ng b i ph dao ng c a n c. Do ó, ph Raman r t lý t ng nghiê n c u các h p ch t sinh h c trong dung d ch n c. Ng c l i, ph H ng ngo i b nh h ng nhi u b i s h p thu r t m nh c a n c.



- Có thể thu được phổ Raman của các hợp chất hút ẩm hoặc khí bằng cách tẩm vào một mảnh thủy tinh sau đó bọc kín lại. Trong phổ hồng ngoại, vùng này không thể thể hiện được vì nhiễu xạ của ánh sáng hồng ngoại.

- Vùng phổ của phổ Raman từ  $50 - 4000\text{cm}^{-1}$ , do đó ghi hình vùng phổ này không cần phải thay đổi các chi tiết quang học. Ngược lại, vùng phổ hồng ngoại rất rộng, do đó, cần phải thay đổi các chi tiết quang học (cách t, bộ tách chùm tia, kính lọc, detector,...) mới có thể ghi hình vùng phổ hồng ngoại.

Bên cạnh những ưu thế nói trên so với phổ hồng ngoại, phổ Raman cũng có một số nhược điểm sau:

- Quan sát các tán xạ Raman yêu cầu phải sử dụng nguồn laser có công suất lớn. Vùng này có thể tạo nên sự nóng chảy hoặc sự quang phân ly, các biến trong nghiên cứu phổ Raman cũng hàng mà đó của laser cần chiếu vào vùng hấp thụ của phân tử.

- Một vài hợp chất sẽ phát huỳnh quang khi chiếu vào chùm laser.

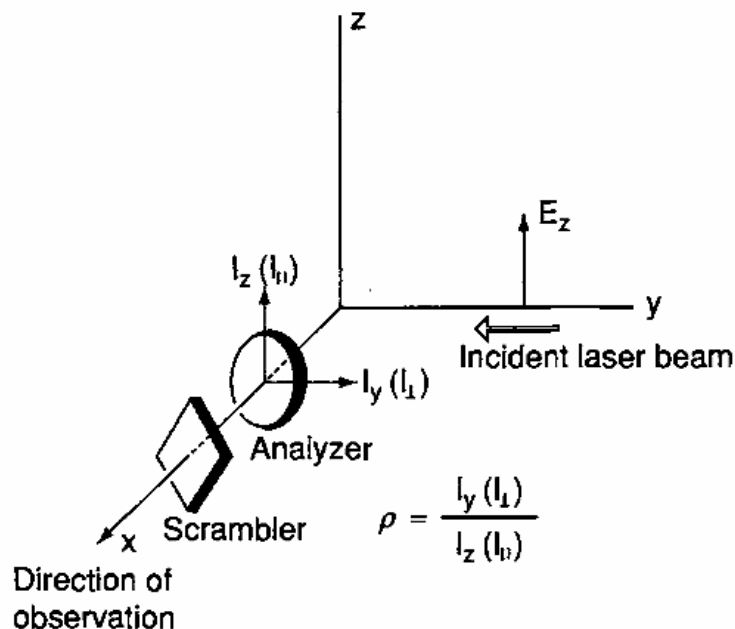
- Thu phổ quay và phổ dao động – quay với phân giải cao trong phổ Raman khó hơn là trong phổ hồng ngoại. Bởi vì phổ Raman cần quan sát trong vùng tần số – không gian, nhiễu trong vùng này rất khó thu được phổ có phân giải cao.

- Thiết bị Raman hiện tại tinh hơn nhiều so với thiết bị FT-IR.

Quang phổ Raman và quang phổ hồng ngoại có thể ứng dụng cho tất cả các trạng thái rắn, lỏng, khí và dung dịch. Trong khi đó, nhiễu xạ tia X chỉ có thể ứng dụng cho trạng thái tinh thể. Còn các kỹ thuật hạt nhân (NMR) chỉ ứng dụng phần lớn cho mẫu dung dịch.

### 1.9 Tỷ số phân cực (Depolarization Ratio)

Tỷ số phân cực của phổ Raman cung cấp thông tin quan trọng về sự sắp xếp của dao động, nó không thể thiếu trong việc giải thích các dữ liệu.



**Hình 1-18:** Bức xạ tán xạ theo hướng y vì ánh sáng phân cực phẳng, vector điện trường theo hướng z

Hình 1-18 mô tả thí nghiệm dùng ống sọc phân cực. Một phân tử cố định có trục dao động trong mặt phẳng yz ( $E_z$ ). Nếu ta quan sát bức xạ tán xạ theo hướng x và đo các cường độ theo các phương y ( $I_y$ ) và phương z ( $I_z$ ) bằng cách dùng kính phân tích thì tỉ số phân cực  $\rho$  sẽ như sau:

$$\rho_p = \frac{I_y}{I_z} \equiv \frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}} \quad (1-48)$$

Xét một phân tử dị phân, chẳng hạn như  $\text{CCl}_4$  chiếu bởi ánh sáng phân cực thẳng  $E_z$ . Khi đó, lưỡng cực cảm ứng dao động trong mặt phẳng yx. Nếu phân tử thể hiện một dao động dị trục hoàn toàn thì ellipsoid luôn có dạng hình cầu, tức là phân tử bất phân cực nhau theo mọi phương. Điều kiện như thế,  $I_y = 0$  do lưỡng cực phát ra bức xạ luôn bị chặn trong mặt phẳng yz, do đó  $\rho = 0$ . Một dao động nhớt dị trục là bất phân cực (đặc biệt là p). Trong chất lỏng hay dung dịch, các phân tử chuyển động một cách ngẫu nhiên. Nhưng kết luận này vẫn còn đúng vì ellipsoid phân cực luôn là hình cầu trong dao động dị trục toàn phần.

Nếu phân tử thể hiện moment dao động không i x ng hoàn toàn, thì ellipsoid phân cực sẽ thay đổi hình dạng của nó trong suốt quá trình dao động. Khi đó moment lưỡng cực sẽ biến đổi theo phương phân cực liên tục, tức là dao động theo phương của các trục phân cực của ellipsoid. Do các trục này nh hình moment cách ngẫu nhiên trong các chiều và dung môi cho nên moment lưỡng cực của moment lưỡng cực sẽ nh hình moment cách ngẫu nhiên. Trong trường hợp này,  $\rho_p \neq 0$  và dao động của phân tử là bất kỳ phân cực (vì tất cả là dp). Từ tính toán lý thuyết, ta có:

$$\rho_p = \frac{3g^s + 5g^a}{10g^0 + 4g^s} \quad (1-49)$$

Trong đó:

$$\begin{aligned} g^0 &= \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})^2 \\ g^s &= \frac{1}{3}[(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2] \\ &\quad + \frac{1}{2}[(\alpha_{xy} + \alpha_{yx})^2 + (\alpha_{yz} + \alpha_{zy})^2 + (\alpha_{xz} + \alpha_{zx})^2] \\ g^a &= \frac{1}{2}[(\alpha_{xy} - \alpha_{yz})^2 + (\alpha_{xz} - \alpha_{zx})^2 + (\alpha_{yz} - \alpha_{zy})^2] \end{aligned}$$

Trong tán xạ Raman thì  $g^a = 0$  vì tensor phân cực là i x ng. Vì vậy, (1-49) trở thành:

$$\rho_p = \frac{3g^s}{10g^0 + 4g^s} \quad (1-50)$$

i v i dao động i x ng hoàn toàn,  $g^0 > 0$  và  $g^s = 0$ , vì vậy  $\rho_p < \frac{3}{4}$  (b phân cực). i v i dao động i x ng moment phân,  $g^0 = 0$  và  $g^s > 0$ , vì vậy  $\rho_p = 0$  (bất phân cực)

Trong tán xạ Raman cộng hưởng ( $g^a \neq 0$ ), có thể có  $\rho_p > \frac{3}{4}$ . Ví dụ, nếu  $\alpha_{xy} = -\alpha_{yx}$  và các phân tử còn liên tục ngoài góc chéo bằng 0,  $g^0 = g^s = 0$  và  $g^a \neq 0$ . Khi đó (1-49) cho ta  $\rho_p > \frac{3}{4}$ . i u này của dao động là phân cực d hướng hay ngh ch (vì tất cả là ap hay ip).

Trong phổ Raman của các phức metalloporphyrins sẽ xuất hiện dao động phân cực ( $A_{1g}$ ), không phân cực ( $B_{1g}$  và  $B_{2g}$ ) và dãn nở ( $A_{2g}$ ).