TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC TỰ NHIÊN TP HCM
KHOA VẬT LÝ
Bộ Môn VẬT LÝ ỨNG DỤNG

www.mientayvn.com

BÀI BÁO CÁO

Quang phổ kế Raman

HVTH: Nguyễn Thanh Tú

Tp.HCM
Tháng 3/2010

Chương 2: Thiết bị và kỹ thuật thực hành

2.1 Những bộ phận chủ yếu của quang phổ kế Raman

Quang phổ kế Raman gồm 5 bộ phận chủ yếu:

- Nguồn kích thích phổ Raman, thường là Laser liên tục (CW).
- Hệ thống chiếu mẫu và hệ thống thu nhận các ánh sáng tán xạ.
- Bộ phận giữ mẫu.
- Máy đơn sắc hoặc máy quang phổ.
- Hệ thống đo bao gồm detector, máy khuếch đại và thiết bị hiển thị tín hiệu.

Hình 1 minh họa sơ đồ lắp đặt điển hình của các thành phần trên. Hiện nay nhiều quang phổ kế Raman được thiết kế theo mô hình này

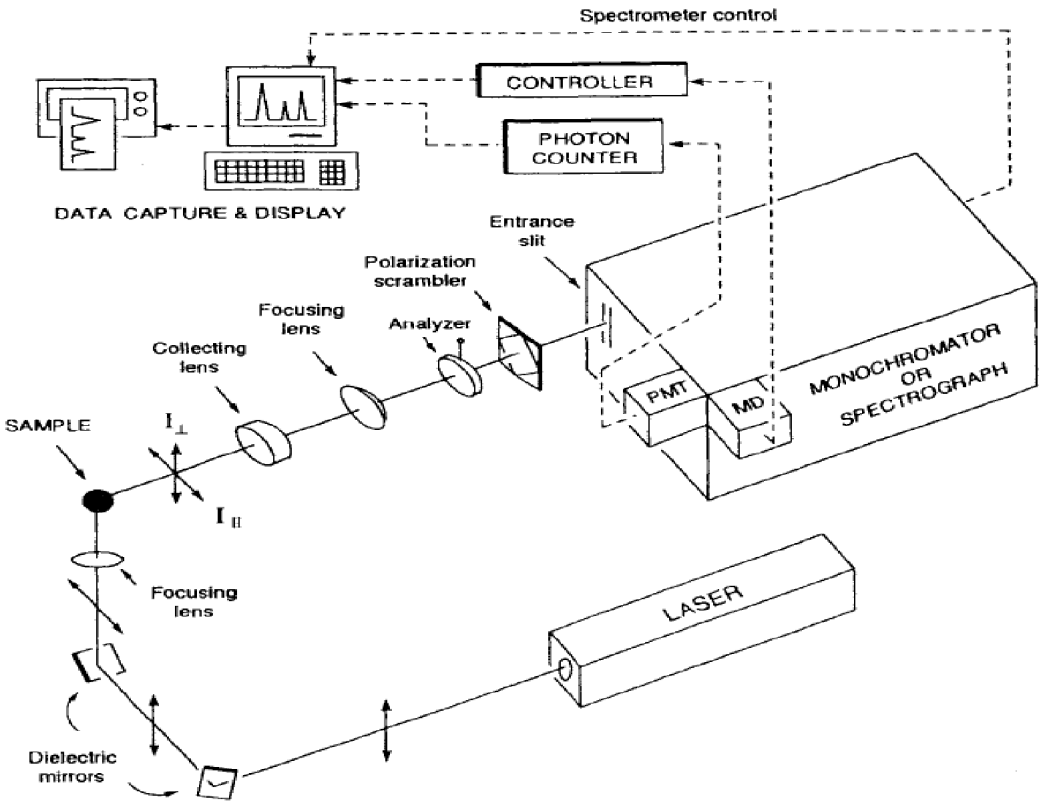


Figure 2-1 Schematic diagram of the major components in a Raman Spectrometer. (Reproduced with permission from Ref. 1.)

Hình 1: sơ đồ một hệ thống Raman tán sắc điển hình

Trong những năm gần đây người ta lắp thêm máy vi tính để điều khiển thiết bị, xử lý số liệu và đưa vào sử dụng các nguồn laser kích thích ở vùng tử ngoại (UV) và cận hồng ngoại (NIR)

2.2 Các nguồn kích thích

Các loại laser liên tục (CW) chẳng hạn như :

- Ar^+ (351,1- 514,5nm)
- Kr^+ (337,4- 676,4nm)
- He-Ne (632,8nm)

thường sử dụng trong phổ Raman

Gần đây các laser xung chẳng hạn như Nd:YAG, diode, và laser excimer đã được sử dụng cho phổ Raman cộng hưởng UV và phổ Raman phân giải theo thời gian

*** Những ưu điểm của chùm laser**

Laser là nguồn kích thích lí tưởng cho phổ Raman chủ yếu do các đặc tính sau:

- Công suất lớn, các vạch đơn của laser CW có thể dễ dàng đạt công suất 1-2W còn laser xung có thể cung cấp dòng điện cực đại lên đến 10-100W
- Chùm laser có độ đơn sắc cao. (ví dụ: độ rộng của laser Ar^+ là 0,1cm^{-1})
- Chùm tia laser thì có bán kính nhỏ (1-2mm) và có thể giảm xuống còn 0,1mm bằng cách sử dụng hệ thấu kính đơn giản. Do đó, toàn bộ thông lượng bức xạ của nguồn kích thích có thể hội tụ lên mẫu kích thước nhỏ, rất thuận lợi trong việc nghiên cứu các chất lỏng có thể tích rất bé (cỡ µl) và các tinh thể (cỡ 1mm^3) Trong quang phổ micro-Raman người ta có thể nghiên cứu các mẫu nhỏ có bán kính cỡ 2 µm
- Chùm tia laser thì hầu như là phân cực hoàn toàn, do đó nó rất lý tưởng cho việc đo tỷ số phân cực
- Có thể tạo những chùm laser có khoảng thay đổi bước sóng rộng bằng cách sử dụng laser màu và các thiết bị khác

2.1 Laser khí sóng liên tục

*** Cấu tạo:** gồm các bộ phận chính

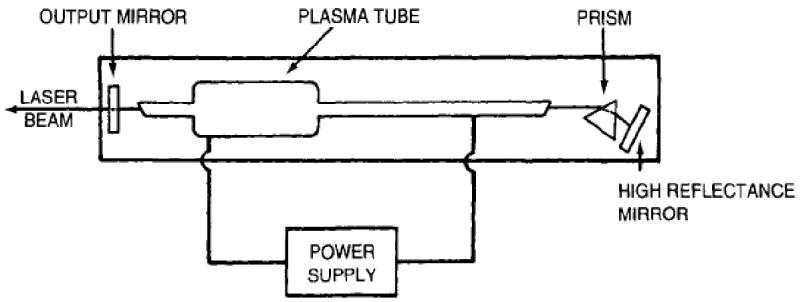


Figure 2-2 Schematic of a typical gas CW laser.

- Môi trường hoạt tính : là chất khí ví dụ như khí Ar, Kr..được chứa trong ống plasma
- Buồng cộng hưởng: gồm 2 gương phản xạ, một gương có hệ số phản xạ lớn, một gương có hệ số phản xạ thấp hơn cho chùm tia laser thoát ra ngoài
- Bộ phận kích thích hay nguồn bơm: có vai trò cung cấp năng lượng để tạo mật độ đảo lộn trong môi trường hoạt tính. Đối với laser khí thì điện tử được gia tốc trong điện trường và năng lượng được truyền cho các nguyên tử trong môi trường hoạt chất thông qua quá trình va chạm
- Hai cửa sổ Brewster nghiêng một góc θ được xác định định bởi tg θ =n trong đó n là chiết suất của vật liệu làm cửa sổ. đối với thạch anh trong

vùng khả kiến thì θ =55,6^0. ở góc Brewster chùm ra của laser hầu như phân cực hoàn toàn theo một phương cố định

*** Hoạt động**

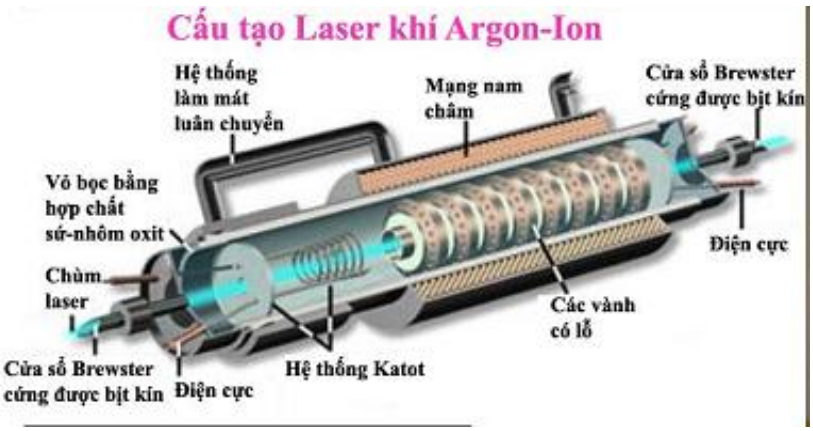
Cho dòng điện rất cao phóng qua khí Ar và Kr chứa trong ống plasma. Sự phóng điện này sẽ làm ion hóa chất khí và làm tăng mật độ trạng thái kích thích để phát laser

Các photon phát xạ bị phản xạ bởi hai gương của buồng cộng hưởng và tương tác với các ion đã được kích thích, sự phát xạ do kích thích tạo ra những photon có năng lượng bằng nhau, có pha và phương dao động như nhau, quá trình tiếp diễn cho đến khi đạt được sự cân bằng giữa kích thích và phát xạ, cả hai gương được mạ để phản xạ ánh sáng có bước sóng mong muốn và cho truyền qua những ánh sáng có bước sóng khác

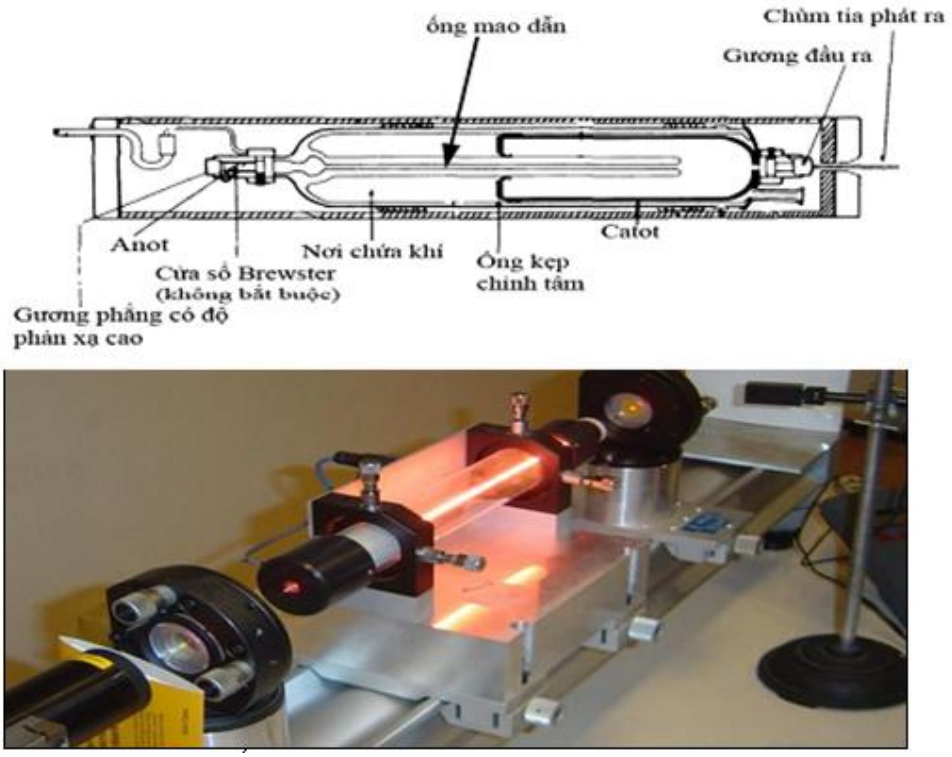
Gương ngõ ra cho truyền qua một phần bức xạ đã được tích trữ trong buồng cộng hưởng và bức xạ này chính là chùm laser

Một lăng kính được đặt giữa hai gương để buộc laser chỉ hoạt động ở một bước sóng mong muốn

Dưới đây là hình ảnh trong thực tế của một số loại laser khí



Hình 3: mô tả cấu tạo của laser khí ion Argon



Hình 4: hình ảnh laser khí He-Ne

Bảng 1 liệt kê một số laser khí với các bước sóng hoạt động của nó

Laser	Wavelength in Air (nm)	Wavenumber in Air (cm^{-1})	Typical Power (mW)
Ar-ion[a]	351.1–363.8 (UV)	28,481.9–27,487.6	100–400
	454.4 (blue–violet)	22,002.1	120
	457.9 (blue–violet)	21,838.8	350
	465.8 (blue)	21,468.4	200
	472.7 (blue)	21,155.1	300
	476.5 (blue)	20,986.4	750
	488.0 (blue)	20,491.8	1,500
	496.5 (blue–green)	20,141.0	700
	501.7 (green)	19,932.2	400
	514.5 (green)	19,436.3	2,000
	337.4 (UV)	29,638.4	200
	350.7 (UV)	28,514.4	1,200
	356.4 (UV)	28,058.4	600
Kr-ion[b]	406.7 (violet)	24,588.1	900
	413.1 (violet)	24,207.2	1,800
	415.4 (violet)	24,073.2	275
	468.0 (blue)	21,367.5	500
	476.2 (blue)	20,999.6	400
	482.5 (blue)	20,725.4	400
	520.8 (green–yellow)	19,201.2	700
	530.9 (green–yellow)	18,835.9	1,500
	568.2 (yellow)	17,599.4	1,100
	647.1 (red)	15,453.6	3,500
	676.4 (red)	14,784.2	900
	752.5 (near-IR)	13,289.0	1,200
	799.3 (near-IR)	12,510.9	300
He–Ne[c]	632.8 (red)	15,802.8	50
He–Cd[d]	441.6 (blue–violet)	22,644.9	40
	325.0 (UV)	30,769.2	10

Bảng 2: các vạch plasma của laser Argon -Ion không điều hưởng

Table 2-2 Some Plasma Lines from a Detuned Argon-Ion Laser

Line	Wavelength in Air (Å)	Wavenumber in Air (cm^{-1})	Reference
1	4,545.05	22,001.96	*a*
2	4,579.35	21,837.16	*a*
3	4,589.93	21,786.82	*b*
4	4,609.56	21,694.04	*a*
5	?	?	—
6	4,657.89	21,468.95	*a*
7	4,726.86	21,155.69	*a*
8	4,735.93	21,115.18	*b*
9	4,764.89	20,986.84	*b*
10	4,806.07	20,807.02	*b*
11	4,847.90	20,627.49	*b*
12	4,879.86	20,492.39	*c*
13	4,889.03	20,453.96	*c*
14	4,904.75	20,388.40	*c*
15	4,933.21	20,270.78	*c*
16	4,965.07	20,140.70	*c*
17	4,972.16	20,111.98	*c*
18	5,009.33	19,962.75	*c*
19	5,017.16	19,931.59	*c*
20	5,062.04	19,754.88	*c*
21	5,141.79	19,448.48	*c*
22	5,145.32	19,435.14	*c*

Bảng 3: các vạch plasma của laser Kryton -ion

Table 2-3 Some Plasma Lines from a Krypton-Ion Laser[a]

Wavelength in Air (nm)	Relative Intensity	Wavelength in Air (nm)	Relative Intensity
522.95	600	587.09	750
530.87	2,300	599.22	1,000
533.24	2,000	624.02	700
544.63	900	657.01	1,000
546.82	1,100	721.31	600
552.29	1,050	728.98	900
556.86	1,000	740.70	800
557.03	550	752.45	600
563.50	1,400	758.74	550
567.28	570	760.15	600
568.19	3,500	784.07	520
569.03	2,000	785.48	500
575.30	1,000	799.32	700
577.14	1,700	805.95	600

Bảng 4: các vạch plasma của He-Ne

Table 2-4 Principal Plasma Lines from a He–Ne Laser[a]

Wavelength in Air (nm)	Relative Intensity	Wavelength in Air (nm)	Relative Intensity
638.299	53	706.519	31
640.108	>100	717.394	4
640.975	31	724.517	5
644.472	30	728.135	11
650.653	50	748.887	0.5
659.895	41	753.577	0.4
667.815	91	754.405	0.3
667.828		777.730	5
671.704	36	794.318	0.1
692.947	19	813.641	0.2

2.2.2 Laser màu

Laser màu được dùng để mở rộng khoảng bước sóng để kích thích Ramann. Về cơ bản, có ba loại laser màu:

- Laser được bơm bởi laser khí liên tục (CW)
- laser được bơm bằng laser xung.
- laser được bơm bằng đèn flash.

Hình 5 trình bày bước sóng của laser màu Spectra-physics, model 375 được bơm bằng các laser khí Ar và laser khí Kr

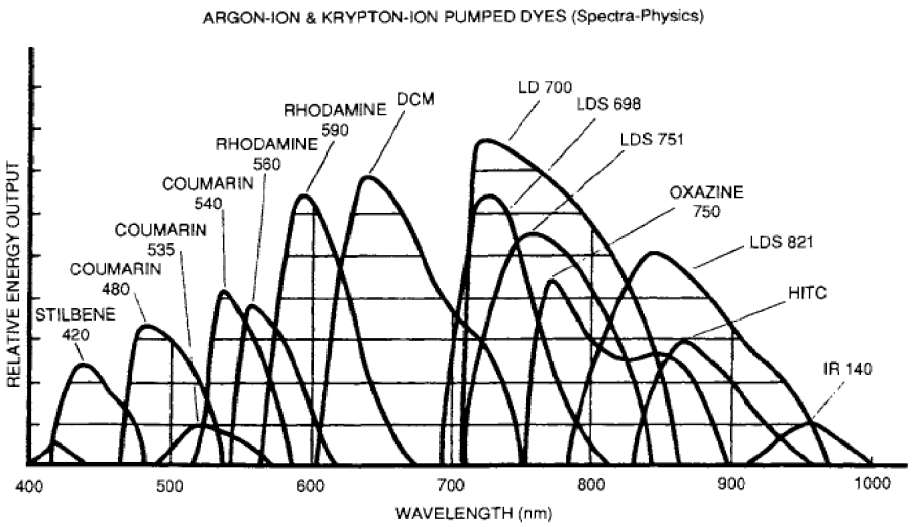


Figure 2-3 Output powers and wavelengths obtainable from a Spectra Physics Model 375 dye laser pumped with Ar-ion and Kr-ion lasers. (Reproduced with permission.)

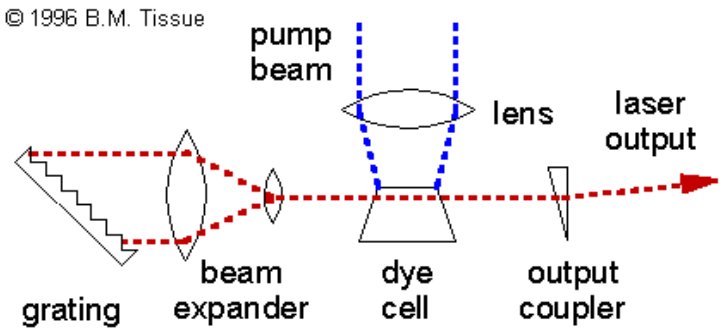
Hình 5: Bước sóng của các loại laser màu

Chất màu là các hợp chất hữu cơ phức tạp gồm một hệ thống liên hợp có nhánh, cấu trúc hóa học của chúng đặc trưng bởi tổ hợp các vòng benzen, vòng

pyridinem, vòng azine… các dung môi thường được sử dụng là nước, ethanol, toluene, glycerine…

Việc lựa chọn hợp lý chất màu, dung môi sẽ điều chỉnh bước sóng laser phát ra, cho đến nay có khoảng 200 chất màu khác nhau được sử dụng làm hoạt chất laser màu, Dải bước sóng của những chất màu này trong miền 300-1300nm

Để có thể làm hẹp phổ bức xạ laser đồng thời có thể tinh chỉnh bước sóng phát người ta thường đưa vào buồng cộng hưởng các yếu tố lọc lựa như : lọc sáng, giao thao kế song phẳng, lăng kính tán sắc, cách tử nhiễu xạ…



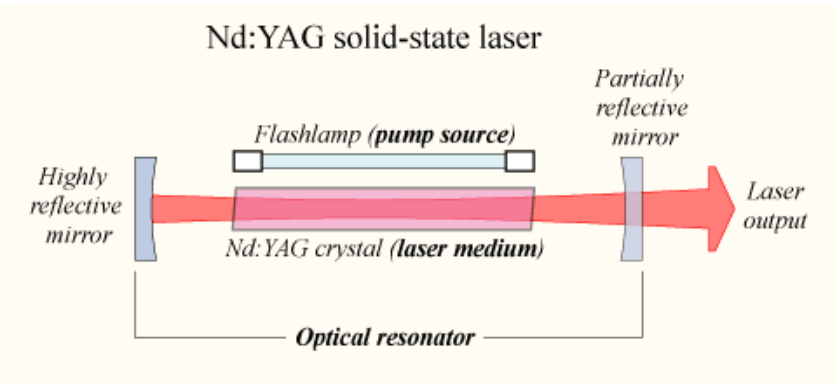
Hình 7: trình bày sơ đồ laser màu có bước sóng điều chỉnh được

2.2.3 Các loại laser khác

Trong phổ FT-Raman, laser Nd:YAG với bước sóng 1.064 nm (CW) được sử dụng làm nguồn kích thích. Laser Nd-YAG là laser rắn, làm việc ở dạng sóng liên tục. Hoạt chất được sử dụng là Yttrium Aluminium Garnet (YAG_$Y_3Al_5O_{12}$) có pha tạp thêm 2-5% Neodym (Nd)

Đây là loại laser cho ra bức xạ đều, dẫn nhiệt và chịu nhiệt tốt, độ bền cơ học cao thời gian phục vụ cao. Có thể phát liên tục tới 100W hoặc phát xung với tần số 1000-10000Hz

Hình bên dưới là sơ đồ cấu tạo của laser Nd:YAG được kích thích bằng đèn flash



Hình 8: sơ đồ cấu tạo laser Nd:YAG

Trong chế độ xung, các họa tần thứ hai (532 nm), thứ ba (355 nm), thứ tư (266nm) được sử dụng cho phổ Raman cộng hưởng trong vùng tử ngoại và phổ Raman phân giải theo thời gian.

Bằng việc kết hợp các họa tần này với các laser màu có thể bao phủ hết toàn bộ vùng phổ từ 185 - 880 nm không còn một khoảng trống nào.

Bảng 5: liệt kê một số đặc trưng của laser Nd-YAG và của một vài loại laser khác

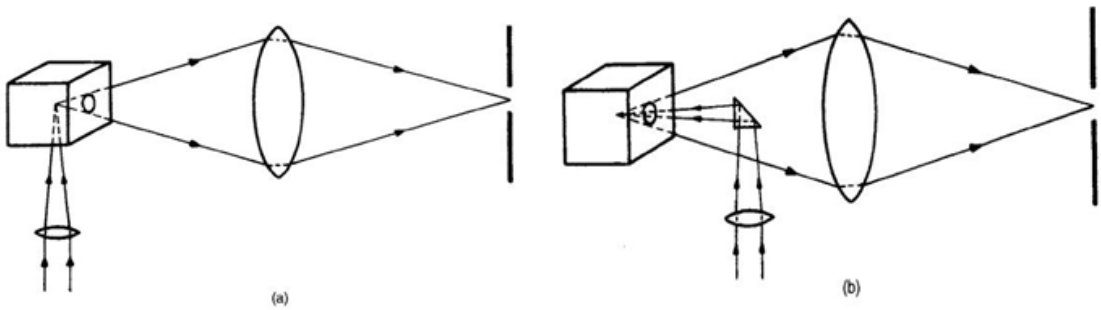
Table 2-5 Other Laser Lines

Laser	Wavelength	Type and Typical Power
Solid State Laser		
Ruby	694.3 nm	Pulsed, up to 100 MW
Nd:YAG[a]	1,064 nm (near IR)	CW/pulsed, up to 100 MW
Diode	3,500–380 cm^{-1} (IR)	CW/pulsed, up to 25 W
Gas Laser		
Nitrogen	337.1 nm (UV)	Pulsed, 100–1,000 kW
Carbon dioxide	9–11 μm (IR)	CW/pulsed, up to 10 MW
Excimer (XeCl)[a]	308 nm (UV)	Pulsed, up to 40 MW

2.3 Kích thích mẫu

Do tán xạ Raman rất yếu nên chùm laser phải được hội tụ chính xác vào mẫu vật và bức xạ tán xạ phải thu nhận một cách hiệu quả nhất. Việc hội tụ chùm laser vào mẫu vật có thể thực hiện một cách dễ dàng bởi đường kính của chùm laser rất nhỏ (cỡ 1mm)

Sự kích thích và thu nhận bức xạ tán xạ từ mẫu vật có thể được thực hiện theo một vài cấu hình quang học khác nhau, chẳng hạn như cấu hình bố trí cho tán xạ với góc 90^0 và với góc 180^0



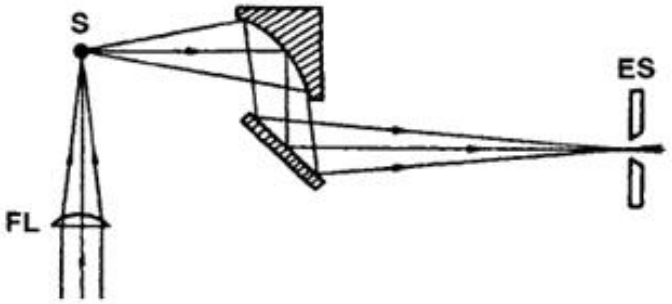
Hình 9: cấu hình tán xạ 90^0 và 180^0

Cấu hình tán xạ ngược (180^0) được sử dụng phổ biến nhất vì các ưu điểm sau

- Tránh được hiện tượng hấp thu ở các mẫu dung dịch màu.
- Có thể đo tán xạ Raman và hấp thu trong vùng UV – khả kiến một cách đồng thời.
- Có thể thu được phổ Raman đơn tinh thể của các tinh thể nhỏ mà chỉ cần một mặt tốt trên tinh thể cho mỗi hướng
- Có thể thu được phổ ở nhiệt độ thấp với mẫu rất nhỏ.

Tuy nhiên tán xạ ngược cũng có những hạn chế, chẳng hạn tiếng ồn do sự tán xạ Raman do bản thân thủy tinh của lớp bọc hay cuvét chứa mẫu.

Hình 10 mô tả một cấu hình quang học không sử dụng thấu kính. Nó sẽ rất thuận lợi khi tiến hành đo trong vùng tử ngoại



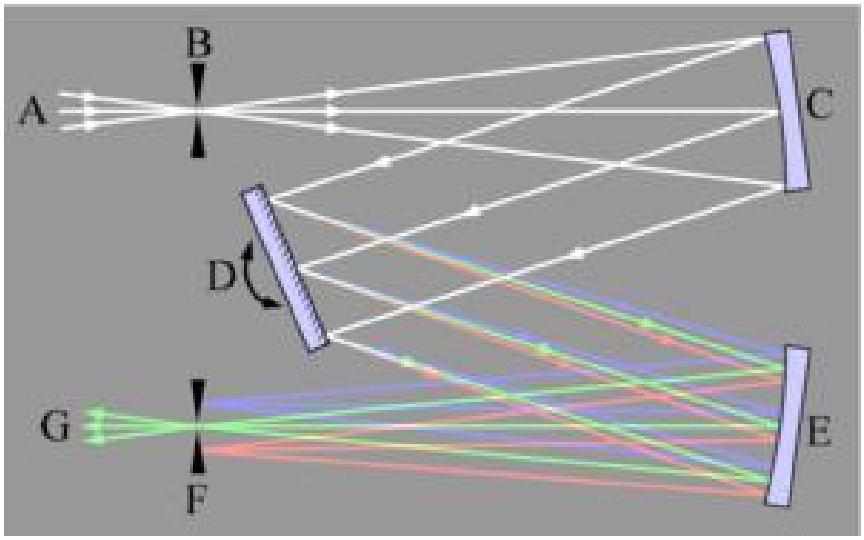
Hình 10: hệ quang học dùng để thu bức xạ với gương thu dạng elip
(FL: thấu kính hội tụ; S: mẫu; ES: khe ngõ vào máy đơn sắc)

Hệ thống quang học dùng để thu bức xạ tán xạ bao gồm một hệ thấu kính tiêu sắc: một thấu kính dùng để thu bức xạ và một thấu kính dùng để hội tụ bức xạ
Khả năng hội tụ ánh sáng được đặc trưng bởi số F

$$F = \frac{f}{D} \qquad (1)$$

Trong đó f: là tiêu cự của thấu kính
D: là đường kính của thấu kính.
F càng nhỏ thì khả năng hội tụ càng lớn.
Giá trị của F phải phù hợp với bộ đơn sắc để thu nhận được lượng ánh sáng nhiều nhất và tận dụng được hết khả năng của hệ cách tử trong bộ đơn sắc.
Trong quang phổ Raman hiện đại ngày nay để chùm laser hội tụ vào mẫu một cách chính xác người ta sử dụng một cơ cấu chỉnh vi cấp 3 chiều để điều khiển vị trí của mẫu vật. Chúng ta vừa chỉnh vị trí mẫu vừa quan sát tín hiệu Raman để chọn vị trí tối ưu nhất (tín hiệu lớn nhất)

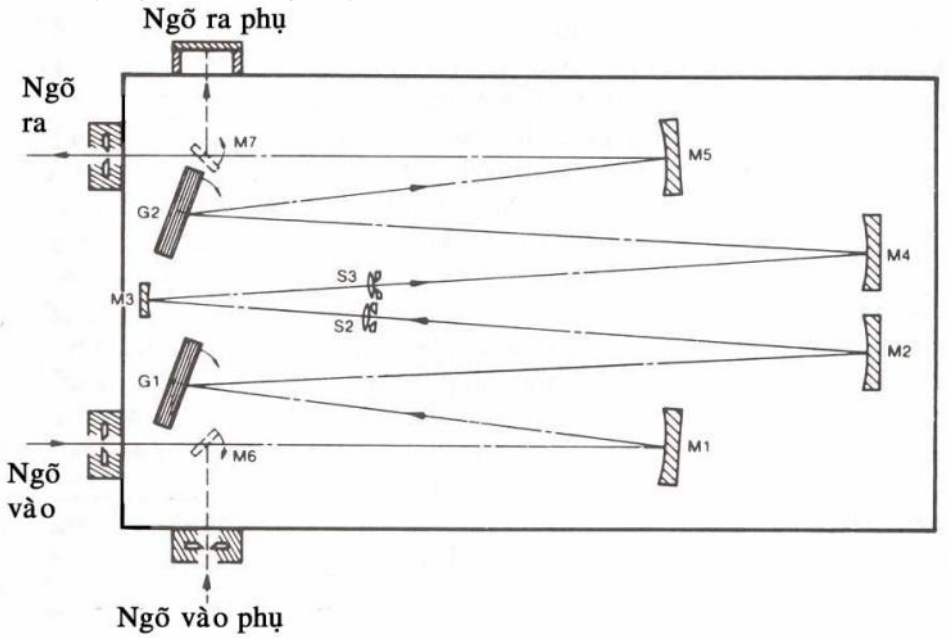
2.4 Máy đơn sắc
*** Máy đơn sắc đơn**
Dưới đây là sơ đồ đơn giản một máy đơn sắc đơn.
ở vị trí D là cách tử, C , E là các gương phản xạ
Bức xạ sau khi đi qua khe vào B (input) sẽ đến gương rồi đến cách tử D, chùm bức xạ sẽ bị tách ra các thành phần đơn sắc. Các ánh sáng đơn sắc sẽ được chỉnh hướng bởi gương E và đi ra ngoài qua khe ngõ ra F(output)
Thông thường người ta kết hợp một môtơ bước để làm quay cách tử, việc điều chỉnh góc quay của cách tử cho ta thu được bước sóng ở ngõ ra theo ý muốn



Trong máy đơn sắc đơn khó có thể loại trừ hết ánh sáng không bị nhiễu xạ mà tán xạ trên bề mặt cách tử

***Máy đơn sắc đôi**

Ánh sáng tán xạ Raman thường yếu nên sẽ bị ánh sáng nhiễu này che lấp. Để giải quyết vấn đề này người ta dùng máy đơn sắc đôi như hình 12



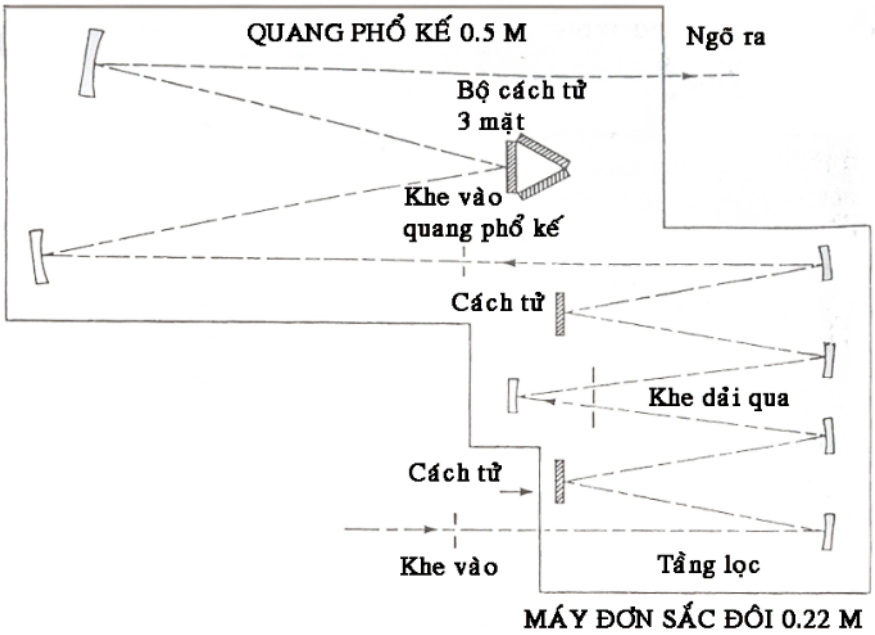
Hình 12: sơ đồ máy đơn sắc đôi hiệu Spex, model 1403/4

Trong hệ đơn sắc đôi người ta ghép nối tiếp hai hệ đơn sắc giống hệt nhau, phổ lối ra của máy đơn sắc thứ nhất được tán sắc lần nữa bởi máy đơn sắc thứ hai. Việc ghép nối tiếp giúp tăng quang trình, việc tán sắc trên 2 cách tử sẽ tăng độ phân giải.

Về lý thuyết nếu loại trừ được quang sai , hệ đơn sắc kép cho độ tán sắc gấp hai lần hệ đơn. Đồng thời với cách bố trí thích hợp ta có thể hạn chế ánh sáng nhiễu

***Máy đơn sắc ba**

Máy đơn sắc ba có khả năng khử ánh sáng nhiễu mạnh hơn máy đơn sắc đôi. Nó cho phép quan sát được các dải Raman gần sát vạch Rayleigh. Hình 13 mô tả máy đơn sắc ba hiệu Spex



Hình 13: sơ đồ máy tán sắc ba Spex model 1877

Trong sơ đồ trên một máy đơn sắc đôi được kết nối với một quang phổ kế. Sơ đồ này dùng để thu nhận các tín hiệu Raman một lúc nhiều kênh. Gần đây các hệ thống Raman chất lượng cao được thiết kế bằng cách kết hợp máy quang phổ đơn tầng, detector CCD(charge-coupled divice) và một vài loại bộ lọc có khả năng khử bức xạ Rayleigh với hiệu suất cao

Giá trị F của quang phổ kế Raman được tính bằng phương trình (1) Trong trường hợp này tiêu cự f của gương chuẩn trực và D thường được tính như sau

$$\frac{1}{4}\pi D^2 = L^2,$$

Trong đó L là cạnh của cách tử hình vuông. Để cho F nhỏ thì f phải nhỏ và D phải lớn

Tuy nhiên độ phân giải sẽ giảm khi f nhỏ. Do đó để độ phân giải tốt nhất thì D lớn, điều này đòi hỏi sử dụng cách tử lớn và đắt tiền. vì những lý do trên các quang phổ kế Raman thường có giá trị F khoảng từ 5 đến 10

Ví dụ máy đơn sắc đôi hiệu Spex (1403/4) có F=7,8 với f=0,85m và cách tử có kích thước 110 x110mm

***Những yếu tố ảnh hưởng đến độ phân giải của quang phổ kế**

+ năng suất phân giải của cách tử

Cách tử xác định độ phân giải của quang phổ kế. Cách tử có số khe càng nhiều trên một milimet thì độ tán sắc càng lớn và do đó độ phân giải càng cao

Thật vậy năng suất phân giải của cách tử được tính theo công thức

$$R = \frac{\lambda}{d\lambda}$$

hay

$$R = m.k.L$$

Như vậy năng suất phân giải của cách tử tỉ lệ thuận với

- k: hằng số cách tử (số vạch trên một đơn vị chiều dài, hay số vạch khắc trên 1mm)
- m: số bậc của cách tử, bậc phổ càng cao thì độ phân giải càng cao
- L: chiều dài của cách tử

Do các phổ có bậc càng cao thì cường độ càng nhỏ (phổ bậc 1- vân nhiễu xạ bậc 1 thì tập trung 70% năng lượng) nên thông thường người ta dùng phổ bậc 1, hoặc bậc 2

Để độ phân giải cao thì phải sử dụng cách tử có chiều dài L lớn và hằng số cách tử k lớn nhưng việc tăng chiều dài L chỉ giới hạn (dài nhất là 15cm)

Như vậy để tăng độ phân giải thì phải tăng hằng số k (tức là tăng số vạch trên 1mm)

Sự mất mát tín hiệu do tăng độ phân giải có thể bù lại bằng cách tăng độ rộng khe.

Ví dụ: sử dụng cách tử với 1800khe/mm, máy đơn sắc đôi Spex (1403) có thể bao vùng phổ từ 31000cm^{-1} đến 11000cm^{-1}. Tuy nhiên nếu dùng cách tử có mật độ khe cao hơn (2400 và 3600 khe/mm) thì khoảng phổ này bị giảm đi

+Ảnh hưởng của độ rộng khe và tốc độ của cách tử

Độ rộng khe và tốc độ của cách tử trong máy đơn sắc (khoảng cách giữa các điểm lấy dữ liệu) là rất quan trọng để thu được phổ có độ phân giải cao.

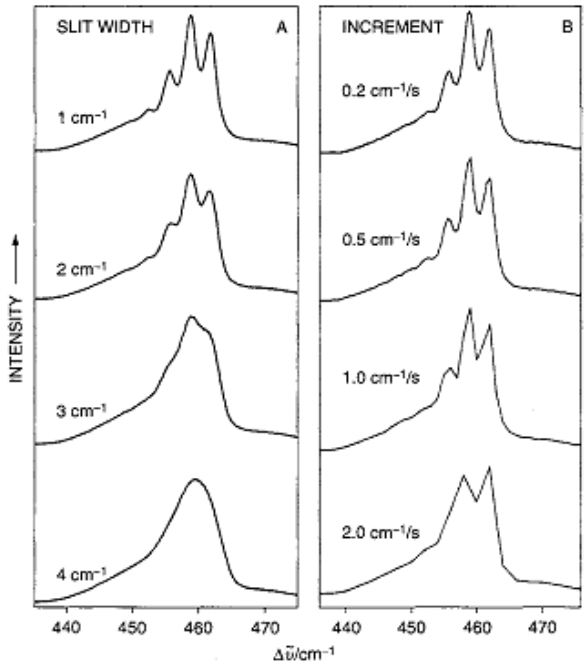
Sự ảnh hưởng của sự thay đổi độ rộng khe (SW) được minh họa như hình dưới 14a). Ở đó dải phổ được quét ở các dải qua (bandpass BP) 1,2,3 và 4cm^{-1}

Do cường độ tín hiệu tỉ lệ thuận với P_0 x SW^2

(Trong đó P_0 - công suất laser và SW - độ rộng khe)

Nên khi tăng độ rộng khe SW thì cường độ tăng, vì vậy cường độ tín hiệu sẽ được điều chỉnh cho thích hợp bằng cách hạ từ từ công suất laser P_0

Sự ảnh hưởng của tốc độ cách tử minh họa trong hình 14b). Tốc độ quét quá nhanh sẽ làm biến đổi dạng phổ. Một cách đơn giản để kiểm chứng điều này là ghi phổ ở tốc độ quét thấp với những khoảng cách lấy phổ nhỏ và xem xét sự thay đổi của hình dạng các dải phổ



Hình 14: Phổ Raman của CCl4 (bước sóng kích thích 488 nm) ở các điều kiện khác nhau bằng máy đơn sắc đôi Spex 1403 với cách tử 1800 khe/m m và nhân quang Hamamatsu R 928

A)Ảnh hưởng của Bandpass (với khoảng cách g iữa các điểm lấy dữ liệu 0,2 cm $^{-1}$)

b) Ảnh hưởng của khoảng cách giữa các đi ểm lấy dữ liệu (với BP l à 1 cm^{-1})

Ngoài ra khe hở của các bánh răng của bộ phận ghi bước sóng cũng là một vấn đề khó khăn khi ghi phổ. Vấn đề cuối cùng là nên giữ nhiệt độ máy đơn sắc không đổi khi ghi phổ. Vì vị trí dải phổ có thể thay đổi theo nhiệt độ đến 3cm $^{-1}$

Tài liệu tham khảo

1. *Quang phổ Raman*, Huỳnh Thành Đạt, NXB ĐHQG TP HCM, 2004
2. *Introductory Raman Spectroscopy*, J.R.Ferraro,Kazuo Nakamoto, Academic Press
3. *Quang phổ học thực nghiệm*, Nguyễn Thế Bình, NXB GD, 2006
4. *Quang phổ phân tử và ứng dụng*, Dương Ái Phương, NXB ĐHQG TP HCM, 2002
5. *Quang học*, Nguyễn Trần Trác, Diệp Ngọc Anh, NXB ĐHQG TP HCM, 2005.
6. *Modern Raman Spectroscopy*, Ewen Smith, Geoffery Dent, Wile