

I H C QU C GIA THÀ NH PH H CHÍ MINH  
TR NG I H C KHOA H C T NHIÊN  
KHOA V T LÝ  
B MÔN V T LÝ NG D NG

[www.mientayvn.com](http://www.mientayvn.com)

SEMINAR: QUANG PH NG D NG  
QUANG PH RAMAN

GVHD: PGS-TS D NG ÁI PH NG  
TS NGUY N V N NH  
SVTH: TR NG V N TH NH  
MSSV:0413018

THÀ NH PH H CHÍ MINH 4/2007

## 1.1 CHS QUANG PH H C RAMAN:

N m 1928 ,chandrasekhra venkata Raman khám phá ra hi n t ng mà sau này nó mang tên ông b ng nh ng d ng c o ph r t th s . Ông s d ng ánh sáng m t tr i làm ngu n sáng và kính vi n v ng làm cô-lec-t thu nh n ánh sáng tán x , còn de-tec-t là ôi m t c a ông .Ngày nay chúng ta g i ó là hi n t ng tán x Raman .

Theo à phát tri n c a khoa h c k thu t ,ng i ta t p trung nghiên cú phát tri n cho các ngu n kích thích . Tr c tiên ,ng i ta s d ng các lo i òn c a các nguyên t nh helium,bismuth,chì ,k m ... làm ngu n kích thích ,nh ng th c t không áp ng c yêu c u vì c ng quá y u .Vào nh ng n m 1930 ,ng i ta b t u s d ng các òn thu ngân cho ph Raman .Ví d ng i ta thì t k m th th ng kích thích g m b n òn thu ngân bao quanh ng Raman .

V i s phát minh ra Laser (n m 1962), ng i ta ã nghiên cú s d ng m t s lo i Laser khác nhau làm ngu n kích thích cho tán x Raman . Các lo i Laser c ng d ng ph bi n th i ó là : laser  $Ar^+$ (351,1-514,5 nm), $Kr^+$ (337,4-676,4 nm) và g n ây nh t là laser r n Nd-YAG,(1.064 nm).V i ngu n kích thích b ng laser Nd-YAG ,hi n t ng hu nh quang do các d ch chuy n i n t (mà nó có th che ph Raman) s c lo i tr m t cách áng k .

Kh i u ghi nh n ph Raman ng i ta dùng các kính nh ,sau ó vào u nh ng n m 1950 ng i ta dùng nhân quang i n . Hi n nay , trong các thí t b FT-IR và FT-Raman hi n i ng i ta s d ng m t trong hai lo i de-tec-t ch y u là DTGS và MTC. e-tec-t lo i DTGS ho t ng nhi t phòng ,có kho ng t n s ho t ng r ng ,nó c s d ng r ng rãi h n lo i MTC. De-tec-t lo i MTC áp ng nhanh h n và có nh y cao h n lo i DTGS ,nh ng nó ch ho t ng nhi t nit l ng và b gi i h n v t n s ho t ng .Do ó ng i ta ch s d ng nó vào nh ng m c ích c bi t mà thôi .

Vào nh ng n m 1960,vi c nghiên cú h th ng quang h c cho quang ph Raman b t u c chú tr ng . Ng i ta s d ng máy n s c ôi cho các thí t b ph Raman b i vì nó có kh n ng lo i tr ánh sáng nhi u m nh h n máy n s c r t nhi u l n . Sau này , t ng c ng h n n a hi u su t lo i tr nhi u ng i ta còn s d ng máy n s c ba.C ng vào nh ng n m này ,cách t toàn ký c ng à c s d ng t ng hi u su t thu nh n ánh sáng tán x Raman trong các thí t b Raman .

Ngày nay ,v i s phát tri n v t b c c a khoa h c k thu t ,ng i ta có th thu c ph Raman b ng ph ng pháp bi n i FT-Raman .Các thí t b FT-Raman c s n xu t l p ghép v i thí t b FT-IR hay ho t ng c l p nh m t thí t b FT-Raman chuyên d ng.

## 2.DA O NG C A PHÂN T 2 NGUYÊN T :

Dao ng c a phân t là s d ch chuy n v trí t ng i gi a các h t nhân nguyên t trong phân t i v i nhau .

Trong cơ học lượng tử, dao động của phân tử 2 nguyên tử có xem như chuyển động của hạt có khối lượng  $\mu$  (dao động điều hòa).

Phương trình Schrodinger của mô hình thế năng có dạng:

$$\frac{d^2 \psi}{dq^2} + \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} \left( E - \frac{1}{2} k q^2 \right) \psi = 0$$

Giải phương trình sóng với điều kiện  $\psi$  phải liên tục, ta có:

- Năng lượng dao động

$$E_v = hv \left( v + \frac{1}{2} \right) = hc \tilde{\nu} \left( v + \frac{1}{2} \right)$$

- Tần số dao động:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{và số sóng} \quad \tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Ở đây là số lượng tử dao động,  $v=0,1,2,3,\dots$

- Số lượng dao động:

$$G_v = v \left( v + \frac{1}{2} \right)$$

- Quy tắc chuyển dời:  $\Delta v = \pm 1$

Suy ra số lượng tử chuyển dời hai mức dao động:  $\nu' = G(v') - G(v'') = \nu$

Vậy tần số hấp thụ hoặc bức xạ của phân tử dao động ứng bằng tần số của dao động.

### 3. HIỆN TƯỢNG RAMAN:

Khi chiếu bức xạ hồng ngoại vào một phân tử, năng lượng có thể bị hấp thụ hoặc phát xạ.

- Tán xạ Rayleigh xuất hiện là do tương tác của ánh sáng với nguyên tử.
- Tán xạ Raman xuất hiện là do tương tác của ánh sáng với liên kết trong phân tử.

Dùng máy quang phổ ghi nhận phổ tán xạ thì ta thấy:

- Tán xạ Rayleigh có tần số photon tán xạ bằng tần số photon tới và có cường độ mạnh nhất.
- Tán xạ Raman có tần số tán xạ khác tần số photon tới và có cường độ yếu hơn.

Tán xạ Raman là một loại phổ phát xạ phức tạp và chia làm hai thành phần: vạch Stokes và vạch phản Stokes, trong đó vạch Stokes có cường độ mạnh hơn nhiều lần vạch phản Stokes.

Nghe đi ta sẽ thích phổ tán xạ Raman theo thuyết cổ điển và thuyết cơ học lượng tử.

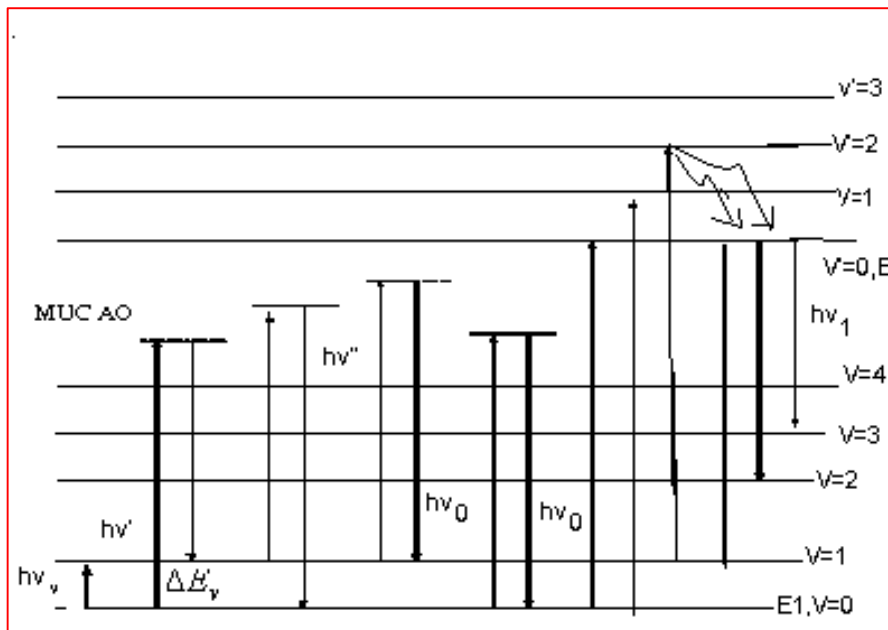
Theo thuyết cổ điển

Năng lượng dao động của phân tử cơ học lượng tử hoá theo hệ thức  $E_v = hv \left( v + \frac{1}{2} \right)$

Một bức xạ có tần số  $\nu_0$  chiếu vào một phân tử, năng lượng có thể bị hấp thụ hoặc phát xạ. Khi nhận được năng lượng, phân tử sẽ kích thích từ trạng thái cân bằng lên mức

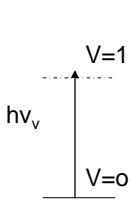
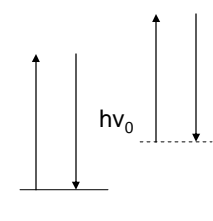
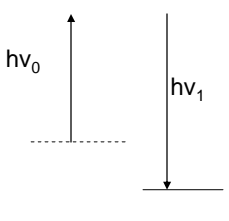
kích thích dao động cao hơn (mức 0), mức năng lượng này không nên, do đó phân tử chuyển động và quay vòng dao động cân bằng thì phát ra photon tán xạ. Photon này có năng lượng và tần số giống với photon tới. Đây là tán xạ Rayleigh là sự va chạm đàn hồi giữa phân tử và photon tới; là kết quả của sự chuyển động mà trong đó mức năng lượng của phân tử chính là trạng thái năng lượng ban đầu. Tuy nhiên, có một số phân tử như vậy mức năng lượng cao hơn (mức kích thích) không phải là mức cân bằng mà là mức  $v=1$ . Photon tán xạ trong trường hợp này có năng lượng như h photon kích thích và cho một vạch Stokes trong phổ Raman. Theo cách viết, sự thay thế cho phép trong sự dao động vi sai chuyển tiếp Raman là  $\Delta v = \pm 1$  vì vì một dao động đơn vị.

Ngoài ra, khi phân tử khi ở trạng thái kích thích  $v=1$ , hợp thì năng lượng photon tới và nhẩy lên mức năng lượng không nên cao hơn. Khi phân tử trở về trạng thái cân bằng  $v=0$ , phát ra một photon tán xạ làm xuất hiện vạch Anti Stokes trong phổ Raman. Như vậy, tán xạ Raman là kết quả của sự va chạm không đàn hồi giữa các phân tử và photon tới, mà hiệu quả chuyển động là phát ra các vạch có tần số  $(\nu_0 \pm \nu_v)$  xác định bởi quy tắc chọn lọc trong cách viết ( $\Delta v = \pm 1$ ). Tán xạ Stokes là kết quả của sự chuyển động mà trạng thái năng lượng của phân tử cùng cao hơn trạng thái năng lượng ban đầu một lượng  $\Delta E_v$  (là hiệu năng lượng giữa hai mức dao động của phân tử) và do đó tần số của vạch Stokes là  $\nu_0 - \nu_v$ . Ngược lại, ở trạng thái của phân tử cùng cao phân tử kích thích thì phần trong trạng thái năng lượng ban đầu một lượng  $\Delta E_v$  cho vạch phần Stokes với tần số  $\nu_0 + \nu_v$ .



Stoke phần Rayleigh dịch chuyển (phát ánh sáng huỳnh quang)

### hình 1: s chuyển d i các m c n ng l ng

H P TH	TÁN X		
	Không àn h i	àn h i	Không àn h i
	$\Delta E_v > 0$	$\Delta E_v = 0$	$\Delta E_v < 0$
	$\nu_1 = \nu_0 - \nu_v$	$\nu_1 = \nu_0$	$\nu_1 = \nu_0 + \nu_v$
			

Hình 2 : mô hình tóm t t s chuyển d i các m c n ng l ng dao ng

gi i thích c ng v ch stoke m nh h n nhi u l n c ng v ch anti-stoke ( nhi t bình th ng ), ng i ta d a vào nh lu t phân b Boltzmann –Maxwell.

$$N = N_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_v}{KT}\right)$$

Bi u th c trên cho th y h u h t các phân t u tr ng thái c b n (tr ng thái n ng l ng c p không) m t s ít phân t tr ng thái n ng l ng cao h n .

T ó , ng i ta thì t l p c t l chính xác c ng gi a 2 v ch là :

$$\frac{I_{Anti-stoke}}{I_{Stoke}} = \left(\frac{\nu + \nu_v}{\nu - \nu_v}\right)^4 \exp\left(-\frac{\Delta E_v}{KT}\right)$$

### 4. SO SÁNH GI A PH H NG NGO I (IR) VÀ RAMAN

Quang ph Raman và h ng ngo i u d a trên t n s dao ng ,song c hai k thu t u có nh ng u khu y t i m khác nhau .

● Các quy t c l c l a khác nhau rõ r t gi a hai lo i ph .m t dao ng có th là ho t ng Raman hay h ng ngo i ho c c hai .Các dao ng i x ng toàn ph n (ho c phân t có i x ng tâm ) luôn là ho t ng Raman .

● M t s dao ng y u trong quang ph h ng ngo i nh ng l i m nh trong Raman và ng c l i .Tr m t s ch t c bi t thông th ng :

- Dao ng m nh trong ph Raman n u liên k t c ng hoá tr .
- Dao ng m nh trong IR n u liên k t ion .

- Các phép đo để phân tích trong phổ Raman cho thông tin về vị trí trong mạng tinh thể trong dung dịch – Quang phổ Raman không có tính này.
- Trong quang phổ Raman chuyển động nhiệt độ phân tử là có thể nhận được phổ. Đây là một thuật ngữ rất lớn so với quang phổ Raman.
- Quang phổ Raman rất thú vị khi khảo sát các mẫu phân tích trong nước, vì nước có tán xạ Raman rất yếu, trong khi nước cho phổ Raman mạnh.
- Vì vậy các hợp chất hút ẩm và các hợp chất dễ bay hơi không khí, cho vào ống thu tinh nút kín rồi thu phổ Raman, trong phổ Raman thì ống thu tinh hình bình hành ngoi.

## 5. M T VÀ NH C I M C A PH RAMAN

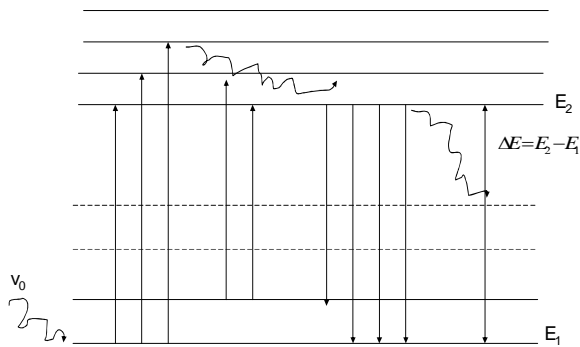
- Quan sát phổ tán xạ Raman, người ta phải sử dụng nguồn laser công suất lớn. Vì vậy có thể tạo nên sự nóng cục bộ (làm cháy mẫu) và sự quang phân ly, cần biết về phổ Raman cũng như mà ống kính laser cần chú ý vào vùng hấp thụ của phân tử.
- Một số hợp chất phát huỳnh quang khi chiếu bằng bức xạ laser.
- Thu phổ quay và phổ dao động – quay về phân giải cao trong phổ Raman khó hơn trong phổ Raman. Lý do là phổ Raman cần quan sát trong vùng tần số cao, khi đó mà nhiễu vùng này rất khó thu được phổ có phân giải cao. Trong những năm gần đây, người ta bắt đầu sử dụng các loại laser hồng ngoại (hồng ngoại gần) làm nguồn kích thích tán xạ Raman.
- Thời gian quang phổ Raman rất nhỏ hơn phổ Raman.

## 6. Hiện tượng huỳnh quang

Khi hiện tượng Raman được khám phá, phổ Raman đã được nghiên cứu phát triển thành phép phân tích quan trọng. Như một kết quả, mẫu phân tích (hợp chất phức tạp) có thể hấp thụ chùm laser và phát ra ánh sáng huỳnh quang xuất hiện trong phổ và phổ Raman sẽ bị mất đi huỳnh quang riêng và mức che khuất.

Cũng cần lưu ý nó có thể lên đến  $10^4$  lần tín hiệu Raman, có thể làm nhiễu phổ Raman cao hơn bình thường.

Hiện tượng huỳnh quang xảy ra khi có sự chuyển đổi các mức năng lượng.



Hình 3: mô hình chuyển động của nguyên tử

khác nhau, nên trong cùng một môi trường, các phương pháp khác nhau trong nghiên cứu:

- Nguyên tử huỳnh quang do tác dụng của chùm tia laser công suất lớn, chiếu vào môi trường trong thời gian dài có thể làm hỏng các thành phần phát huỳnh quang (nhân công học).
- Nguyên tử thân môi trường phát huỳnh quang, khi đó có sự hình thành nguyên tử kích thích laser và phát ra ánh sáng huỳnh quang. Lúc đó, nguyên tử thay đổi bước sóng nguyên tử kích thích thay đổi để chuyển động.
- Để biết, hiện nay người ta dùng phép biến đổi FT-Raman. Với phương pháp này, sử dụng nguyên tử kích thích laser hàng ngày. Trong vùng bước sóng này ít xảy ra sự chuyển động của nguyên tử, tức là ít xảy ra hiện tượng huỳnh quang.

## 7. Quang phổ FT-Raman

*Giới thiệu*

Trong quang phổ Raman thường có 3 vạch:

- Phổ Raman bất phân cực huỳnh quang.
- chính xác và rất kém.
- phân giải không cao.

Trong các phương pháp trên, người ta áp dụng phương pháp FT-Raman. Dùng nguyên tử laser rắn Nd:YAG làm nguyên tử kích thích phổ Raman và thành hiện tượng giao thoa với các bước sóng Raman với các thiết bị quang phổ FT-IR. Kỹ thuật này đã được Chantry và Gebbie áp dụng đầu tiên vào năm 1964, nhưng do thị trường phát triển và kỹ thuật nên 20 năm sau kỹ thuật này mới được áp dụng rộng rãi.

Các hãng nổi tiếng trên thế giới chế tạo các máy FT-Raman như:

Bomem, Bruker, Digilab, Nicolet, Perkin-Elmer đã có những sản phẩm hiện đại và tiên tiến.

Trong quang phổ Raman thường, các vạch ánh sáng phụ thuộc theo tần số hoặc bước sóng.

Trong ph FT-Raman o c ng ánh sáng ng th i t i nhi u b c sóng có ngh a là ta xem nh ph ph thu c vào th i gian .Ph này sau ó c bi n i thành ph Raman nh vào phép bi n i Fourier ã c l p trình trên máy tính . V i k thu t FT-Raman , ta có th quan sát c cùng m t lúc toàn b ph .Trong tr ng h p này, phân gi i, chính xác v t n s và c bi t nh h ng c a hu nh quang c c i thi n r t nhi u so v i ph Raman tán s c thông th ng.

*u khuy t i m c a FT-Raman:*

<u>u i m</u>	<u>khuy t i m :</u>
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Gi m ho c lo i tr ánh sáng hu nh quang</li> <li>- phân gi i cao</li> <li>- Hi u su t cao.</li> <li>- Kh n ng linh ng trong th c nghi m.</li> <li>- Các v ch stoke và ph n stoke c thu nh n m t cách ng th i .</li> <li>- Kh n ng cung c p thông tin t n s th p .</li> <li>- s d ng cho IR và Raman trên cùng m t thi t b</li> <li>- Lý t ng cho các ch t h u c .</li> <li>- D s d ng.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- H p thu trong vùng c n h ng ngo i nh y th p</li> <li>- Không th phát hi n c t p ch t hàm l ng th p b ng phép tr ph .</li> <li>- c ng kích thích ph thu c vào <math>v^4</math> .</li> <li>- Khó kh n trong vi c nghiên c u m u nhi t cao h n <math>150^{\circ}\text{C}</math> vì khi ó m u b bao ph b i m t l p en do nhi t .</li> </ul>

**Thi t b**

Ph FT-Raman c a phân t c o b ng quang ph k EQUINOX 55 c k t n i v i b ph n Raman FRA-106/S c a hãng Bruker M t i phòng phân tích trung tâm c a tr ng i H c Khoa H c T Nhiên Thành Ph H Chí Minh . Thi t b này không dùng b ph n cách t mà s d ng h th ng giao thoa k Michelson v i các hàm bi n i toán h c Fourier x lý ph .

Ngu n sáng kích thích là lo i laser liên t c Nd :YAG có b c sóng 1.064 nm , công su t 0-2000mW . V i ngu n laser c n h ng ngo i này làm tín hi u Raman gi m 16 l n so v i laser kh ki n có b c sóng 514,5nm , vì tỉ t di n tán x t l v i  $v^4$  . Dùng b c sóng này (c n h ng ngo i) có u i m là có th kh c ph c c hi n t ng hu nh quang do d ch chuy n i n t làm che khu t ph tán x Raman c n kh o sát .

Detect c s d ng trong thi t b là lo i DTGS .

M t b ph n l c quang h c trong thi t b FT-Raman l c ánh sáng nhi u t ngu n laser , ng th i làm gi m m nh v ch Rayleigh (có c ng b ng  $10^6$  l n c ng v ch stoke).

**Ph ng pháp ghi ph :**

Quang ph k FT-Raman c i u khi n b ng máy vi tính nh vào các ch ng trình ã d c l p trình s n trên máy , qua ph n m m OPUS version 3.0 . Sau khi t m u vào giá trong bu ng m u , ph c a m u ang quan sát c hi n th trên màn hình vi tính .



M t thi t b ngo i vi g n li n v i ph k cho phép i u khi n v trí c a m u sao cho các m i ph t i u nh t.

Chùm tia laser ngu n t i bu ng ch a m u và h i t l i trên m u . Ánh sáng tán x Raman t m u c g ng parabol thu nh n và i qua m t module l c , sau ó i vào giao thoa k Michelson .

Ngu n b c x sau khi i qua c ng vào vùng h ng ngo i và h ng t i b tách chùm .

Trong tr ng h p lý t ng , ngu n b c x này s truy n m t n a b c x và ph n x n a còn l i . N a ph n x sau khi i qua m t kho ng L , s n g ng c nh M , sau ó tr v b tách chùm m t l n n a . N a b c x chuy n ti p c ng i qua m t quăng L . tuy nhiên g ng M2 c a giao thoa k có th d ch chuy n đ c theo tr c quang . Sau ó chúng c tái k t h p l i b tách chùm . Chùm tia này c i u bi n b ng s d ch chuy n c a g ng , sau ó h i t hoàn toàn trên detect .

Nh v y , c ng  $I(x)$  có th o c nh là m t hàm s c a s d ch chuy n x c a s d ch chuy n g ng M2 kho ng cách (L) . S bi n i toán h c Fourier c th c hi n trên máy vi tính . Các ph o c l u vào máy tính d ói đ ng s s đ ng .

## S kh i c a quang ph k EQUINOX 55