

CHƯƠNG 4: PHỔ TÁN XẠ TỔ HỢP (PHỔ RAMAN)

Prof. Sir C.V. Raman

History



1888-1970

Double monochromator
Raman grating spectrometer

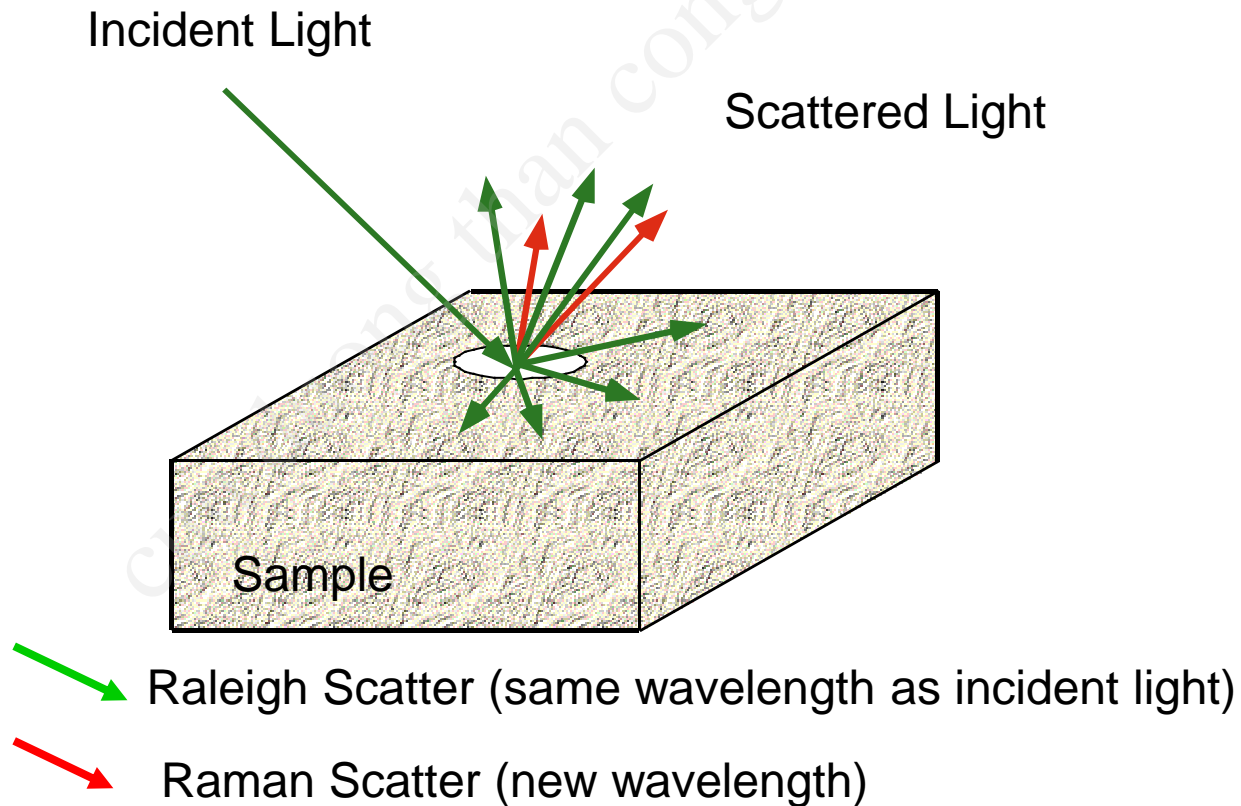


Bangalore, India

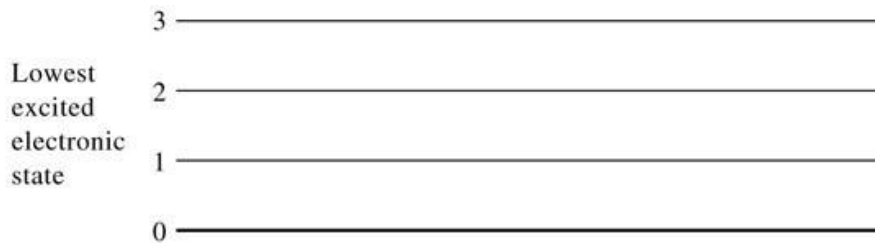
1900	
1910	Studies on scattering of light
1920	Prediction of the Raman effect Discovery of the Compton effect Discovery of the Raman effect
1930	Notions on the use of the Raman effect for chemical analyses
1940	
1950	Resonance Raman spectra
1960	First laser Raman spectra Stimulated Raman effects Hyper Raman spectra
1970	Basic principles of Raman microscopy Surface-enhanced Raman scattering
1980	FT-Raman spectroscopy with NIR excitation First use of CCD detectors for Raman spectroscopy
1990	
2000	

I. HIỆU ỨNG RAMAN

Hiện tượng tán xạ tổ hợp xuất hiện khi một chùm tia sáng biến đổi tần số sau khi tán xạ bởi các phân tử của môi trường vật chất.



II. LÝ THUYẾT CỦA HIỆU ỨNG RAMAN



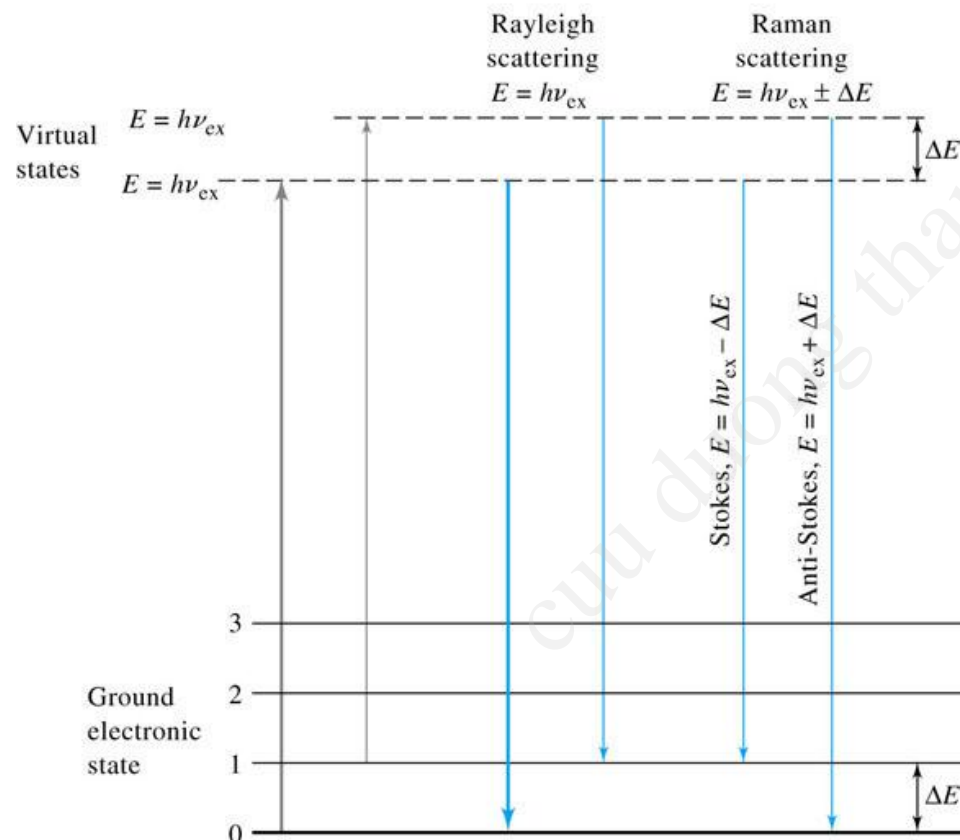
- Tần số của ánh sáng tới là ν_0
- Tần số ánh sáng tán xạ là ν_r .

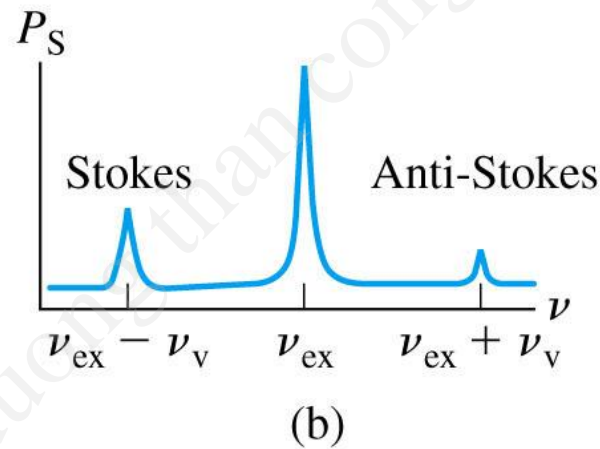
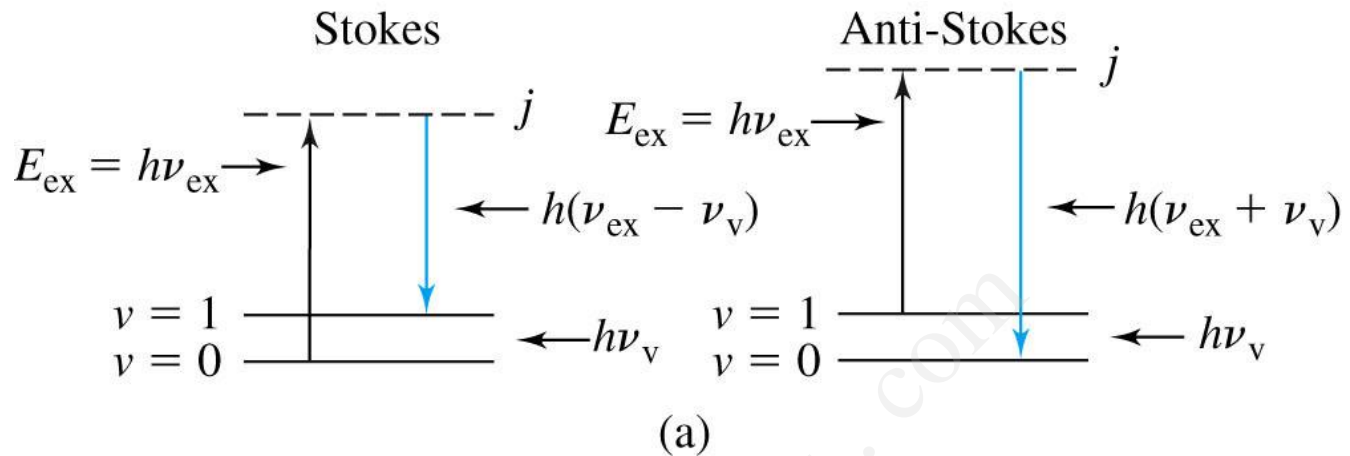
Độ dịch chuyển tần số: $\Delta\nu = \nu_0 - \nu_r$
(Raman shift)

Độ lớn $\Delta\nu$ không phụ thuộc tần số ánh sáng tới ν_0 mà phụ thuộc vào loại phân tử của môi trường vật chất.

$\Delta\nu > 0$: vạch Stokes

$\Delta\nu < 0$: vạch đối Stokes

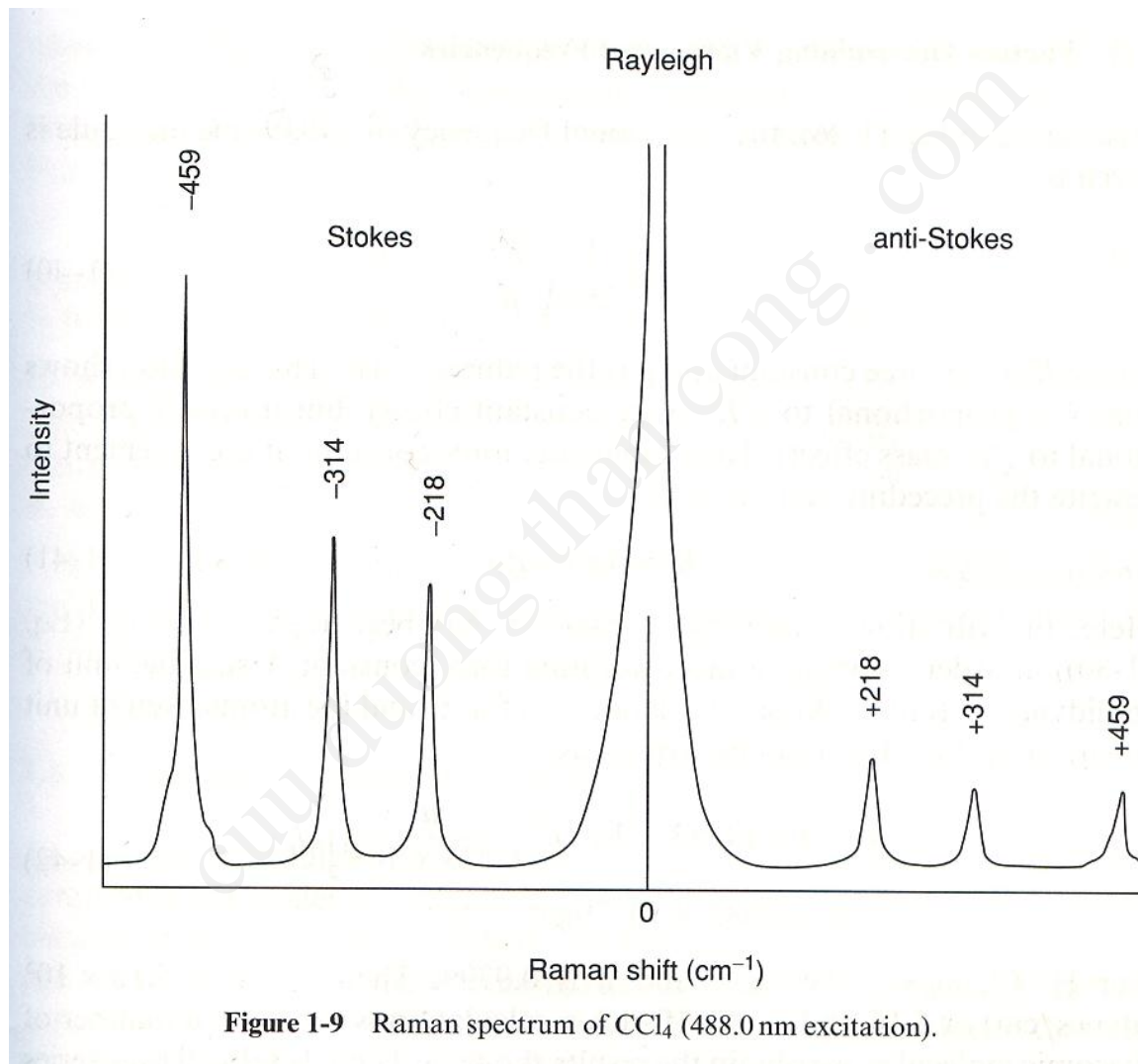




© 2007 Thomson Higher Education

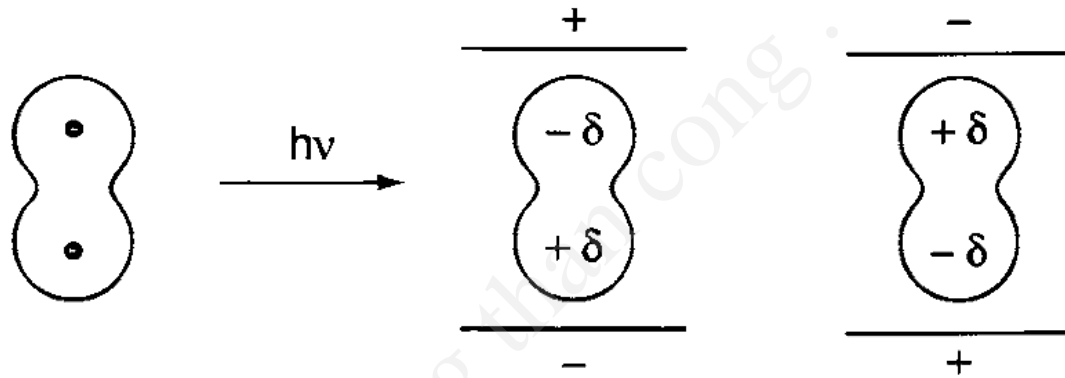
- Ở nhiệt độ thường, hầu hết các phân tử ở trạng thái dao động cơ bản
→ Vạch Stokes có cường độ mạnh hơn vạch đối Stokes trong phổ tán xạ dao động.
- Trong phổ tán xạ quay ở nhiệt độ thường ta cũng quan sát được các vạch đối Stokes.

Phổ Raman của CCl_4



Moment lưỡng cực cảm ứng

Khi phân tử được đặt trong điện trường (chùm laser), nó sẽ bị biến dạng do hạt nhân tích điện dương bị hút về phía cực âm và các điện tử mang điện âm bị hút về phía cực dương



Khi đó phân tử bị phân cực và tạo thành một momen lưỡng cực cảm ứng \vec{P}

$$\vec{P} = \alpha \vec{E}$$

α : hệ số phân cực của phân tử

Đặc biệt, đối với những phân tử hoàn toàn đối xứng có cùng nguyên tử cũng sẽ bị phân cực.

Cường độ điện trường E của sóng điện từ (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 ν_0 là tần số laser

Khi đó:
$$P = \alpha E = \alpha E_0 \cos 2\pi\nu_0 t$$

Nếu phân tử dao động với tần số ν_v thì sự dịch chuyển q của hạt nhân có dạng

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

q_0 là biên độ dao động. Với biên độ dao động nhỏ, α là hàm tuyến tính theo q

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

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

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

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

- Số hạng thứ nhất mô tả sự dao động của chính tần số ánh sáng ν_0 , được gọi là tán xạ Rayleigh.

- Số hạng thứ hai tương ứng cho tán xạ Raman; vạch Stokes có tần số $\nu_0 - \nu_v$ và đối Stokes có tần số $\nu_0 + \nu_v$

III. HIỆN TƯỢNG HUỖNH QUANG TRONG PHỔ RAMAN

- ◆ Hiện tượng huỳnh quang xảy ra khi có sự chuyển dời giữa các mức năng lượng điện tử.
- ◆ Ánh sáng huỳnh quang phát ra với cường độ rất mạnh (10^4 lần so với cường độ các vạch Raman) và rất rộng do đó che phủ toàn bộ phổ Raman.

CÁCH KHẮC PHỤC

- ❖ Đối với huỳnh quang do tạp chất trong mẫu gây ra → dùng nguồn laser công suất cao chiếu vào mẫu với thời gian dài, từ đó có thể loại bỏ các tạp chất phát quang
- ❖ Tự thân mẫu vật là chất phát quang → thay đổi bước sóng của nguồn sáng kích thích
- ❖ Dùng kỹ thuật tạo xung laser để kích thích mẫu với thời gian tồn tại của một xung laser (10^{-12} - 10^{-13} s) rất nhỏ so với thời gian tồn tại của phân tử ở trạng thái kích thích điện tử (10^{-8} s)

Đặc biệt, hiện nay người ta dùng phép biến đổi Fourier có nguồn kích thích trong vùng hồng ngoại (FT-Raman)

Nguyên tắc chọn lọc cho phổ Hồng ngoại (IR) và phổ Raman


Mode: Mẫu hình của một sóng lan truyền hay một dao động

Quy tắc chọn lọc

Lưỡng cực (dipole):

Đặc trưng cho t/c điện dipole

⇒ moment dipole:

$$\vec{P}_e = q\vec{l}$$


Moment lưỡng cực
thay đổi trong quá trình dao động

Phổ
IR

Độ phân cực (Polarizability)

Đặc trưng cho sự phân bố
đám mây e trong phân tử (hay
nguyên tử)

Độ phân cực
thay đổi trong quá trình dao động

Phổ
Raman

Chú ý:

- Phân tử của 2 nguyên tử giống nhau như Cl_2 , N_2 và H_2 ... bị phân cực trong quá trình dao động đối xứng \rightarrow các mode này là Raman active (xuất hiện)
- Dao động của phân tử gồm 2 nguyên tử đồng cực là không hoạt động hồng ngoại, còn dao động của phân tử gồm 2 nguyên tử dị cực là hoạt động hồng ngoại.

MỘT VÀI VÍ DỤ:

Vd1: Dao động của phân tử nước

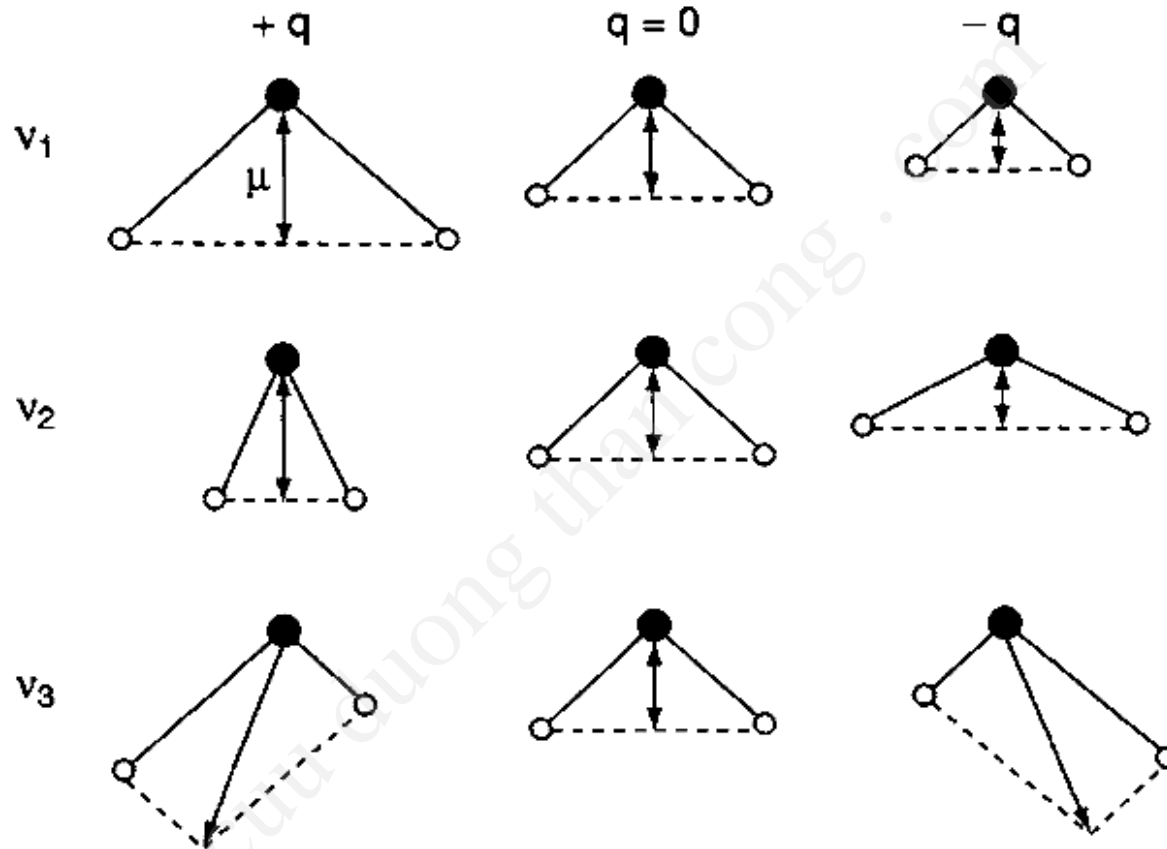
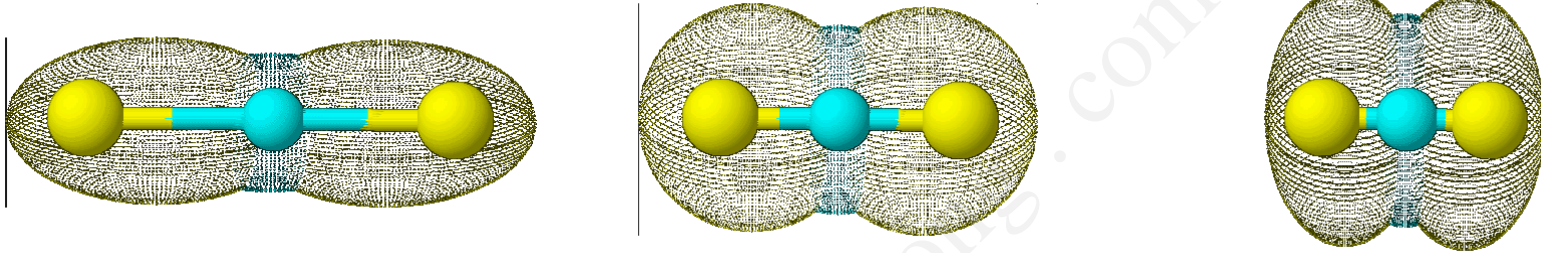


Figure 1-13 Change in dipole moment for H₂O molecule during each normal vibration.

Cả 3 dao động đều là hoạt động hồng ngoại

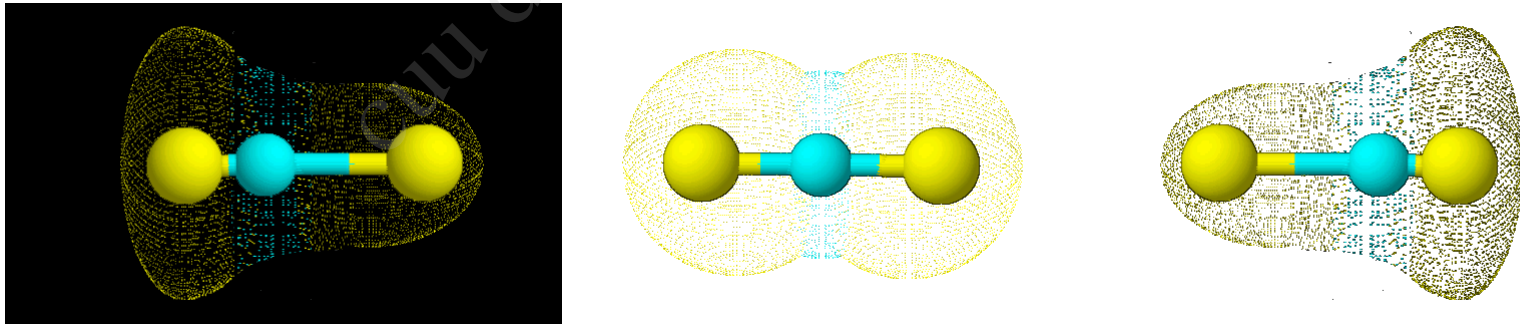
Vd2: Dao động của phân tử CO₂

Symmetric Stretching of CO₂



No change in dipole moment – IR inactive
Change in polarizability – Raman active

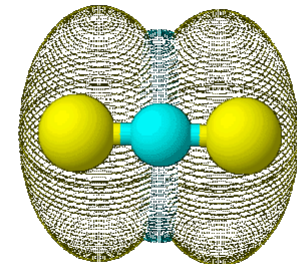
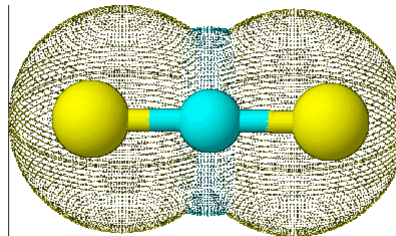
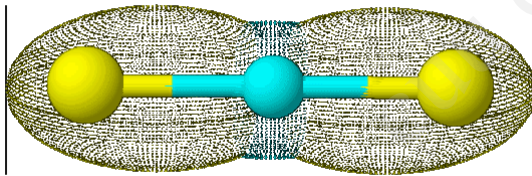
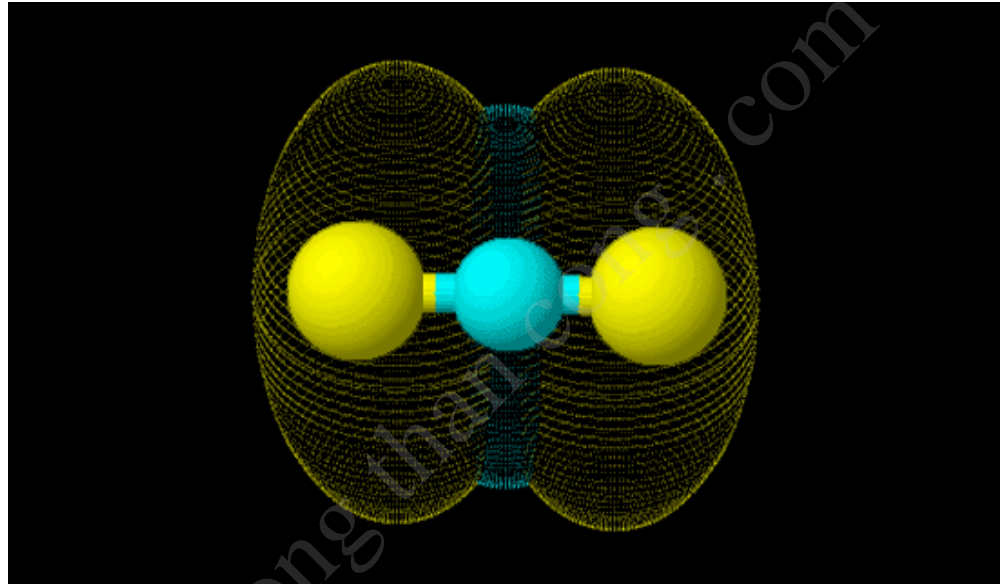
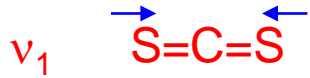
Asymmetric Stretching of CO₂



Change so much in dipole moment – IR active
Non-change in polarizability – Raman inactive

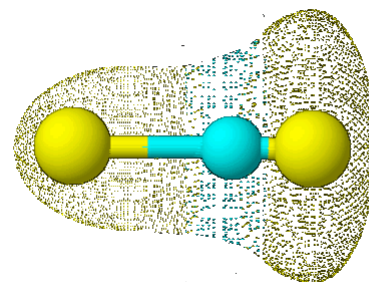
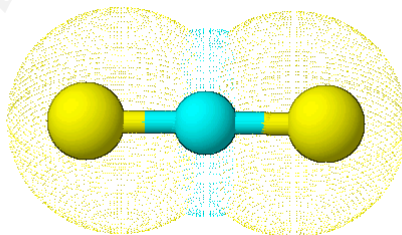
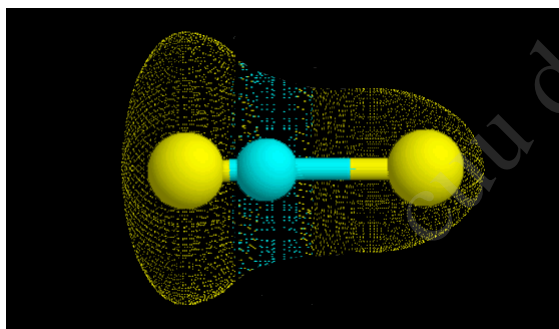
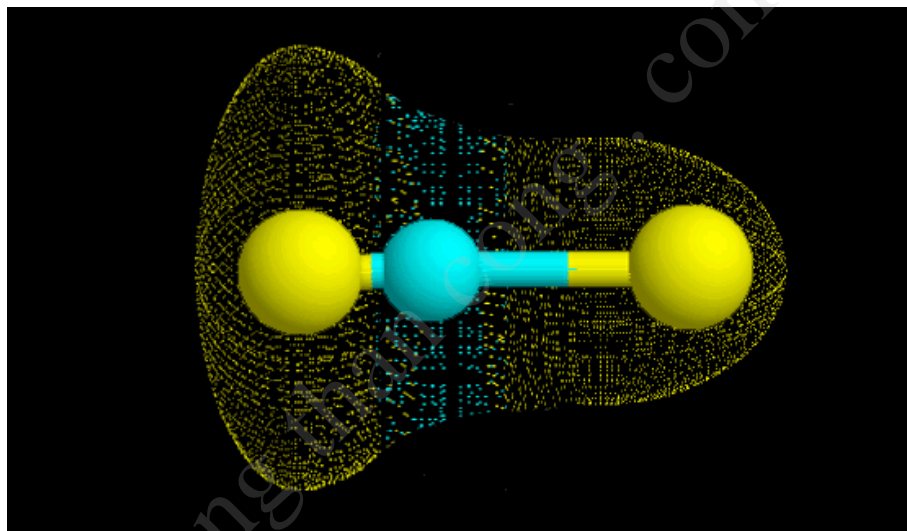
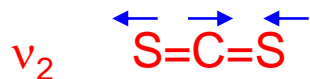
Vd3: Dao động của phân tử CS₂

Symmetric Stretching of CS₂



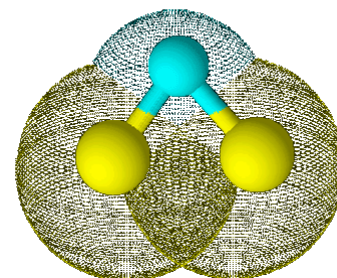
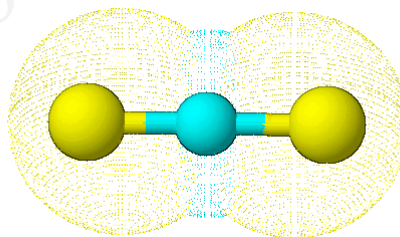
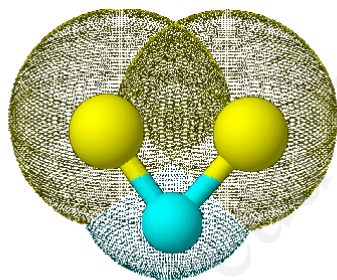
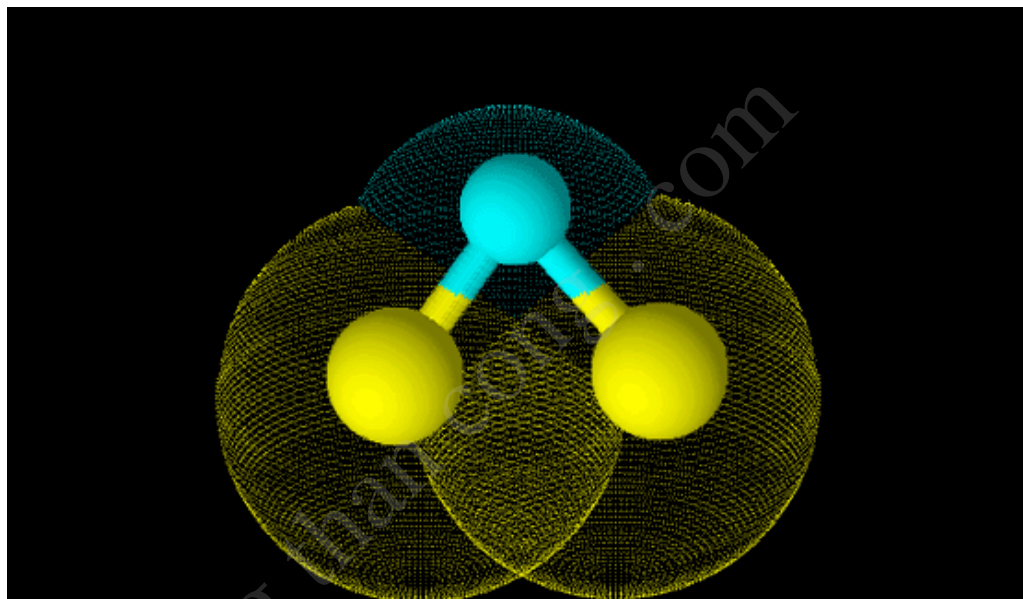
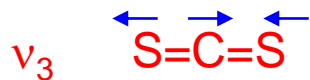
No change in dipole moment – non-IR activity
Change in polarizability – Raman activity

Asymmetric Stretching of CS₂



Change so much in dipole moment – IR activity
Non-change in polarizability – Raman inactivity

Bending of CS₂



Change so much in dipole moment – IR activity
Non-change in polarizability – Raman inactivity

Phổ tán xạ dao động

Qui tắc lựa chọn:

Nếu xét phân tử như mẫu dao động điều hòa: $\Delta v = \pm 1$

Phổ tán xạ quan sát được có độ dịch chuyển Δv đúng bằng số sóng dao động v_{01} trong phổ hấp thụ hồng ngoại

Nếu xét phân tử như mẫu dao động không điều hòa:

$$\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots = \pm g$$

Tuy nhiên, thực tế rất khó quan sát được các họa ba vì cường độ rất yếu.

Phổ tán xạ quay

Qui tắc lựa chọn:

$$\Delta j = \pm 2$$

Phổ tán xạ dao động quay

Qui tắc lựa chọn: $\Delta v = \pm 1$ và $\Delta j = \pm 2$

Số sóng ứng với dịch chuyển dao động quay:

$$\Delta v = T' - T'' = G(v') - G(v'') + F_v(j') - F_v(j'')$$

$$\Delta v = \Delta v_0 + B'_v j'(j'+1) - B''_v j''(j''+1)$$

Δv_0 là độ dịch chuyển của dao động thuần túy (khi $j' = j'' = 0$)

- Khi $\Delta j = +2$ ta có những vạch tạo thành nhánh S

$$\Delta v_S = \Delta v_0 + 6B'_v + (5B'_v - B''_v)j + (B'_v - B''_v)j^2$$

$$(j=0, 1, 2, 3, \dots)$$

- Khi $\Delta j = -2$ ta có những vạch tạo thành nhánh O

$$\Delta v_O = \Delta v_0 + 2B'_v - (3B'_v + B''_v)j + (B'_v - B''_v)j^2$$

$$(j=2, 3, \dots)$$

IV. PHỔ TÁN XẠ TỔ HỢP VỚI PHƯƠNG PHÁP BIẾN ĐỔI FOURIER (FT-RAMAN)

Ưu điểm của phổ FT-Raman

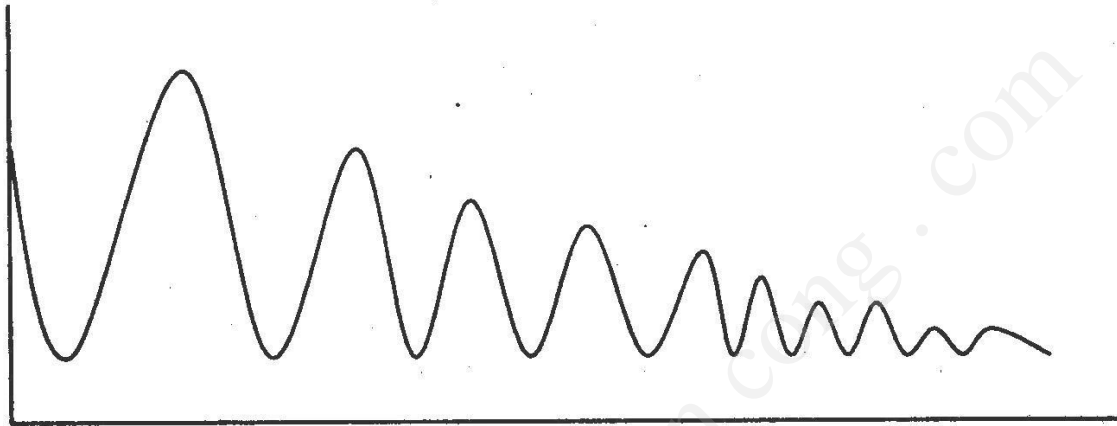
- Loại bỏ được huỳnh quang (vì λ_{ex} trong IR)
- Phổ có độ phân giải cao

Nguyên tắc:

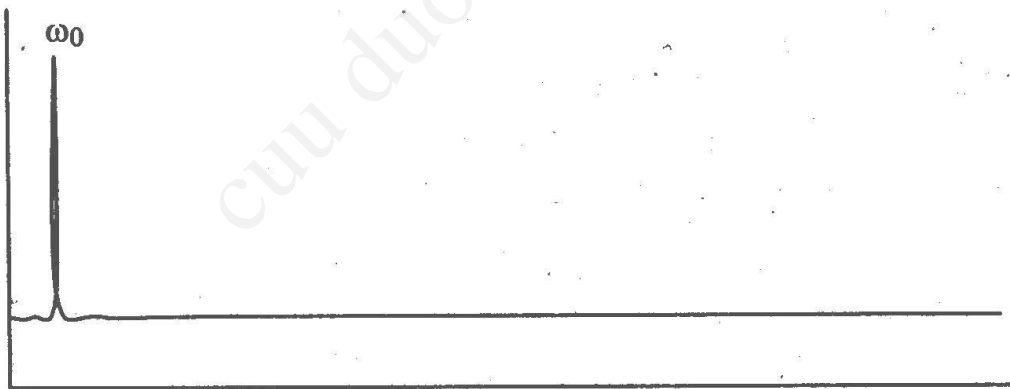
Trong phổ Raman: ghi phổ theo tần số hoặc bước sóng

- Phổ FT-Raman được thu một cách đồng thời tại nhiều bước sóng phụ thuộc theo thời gian.
- Phổ này sẽ được biến đổi thành phổ Raman thông thường nhờ phép biến đổi Fourier được lập trình sẵn.

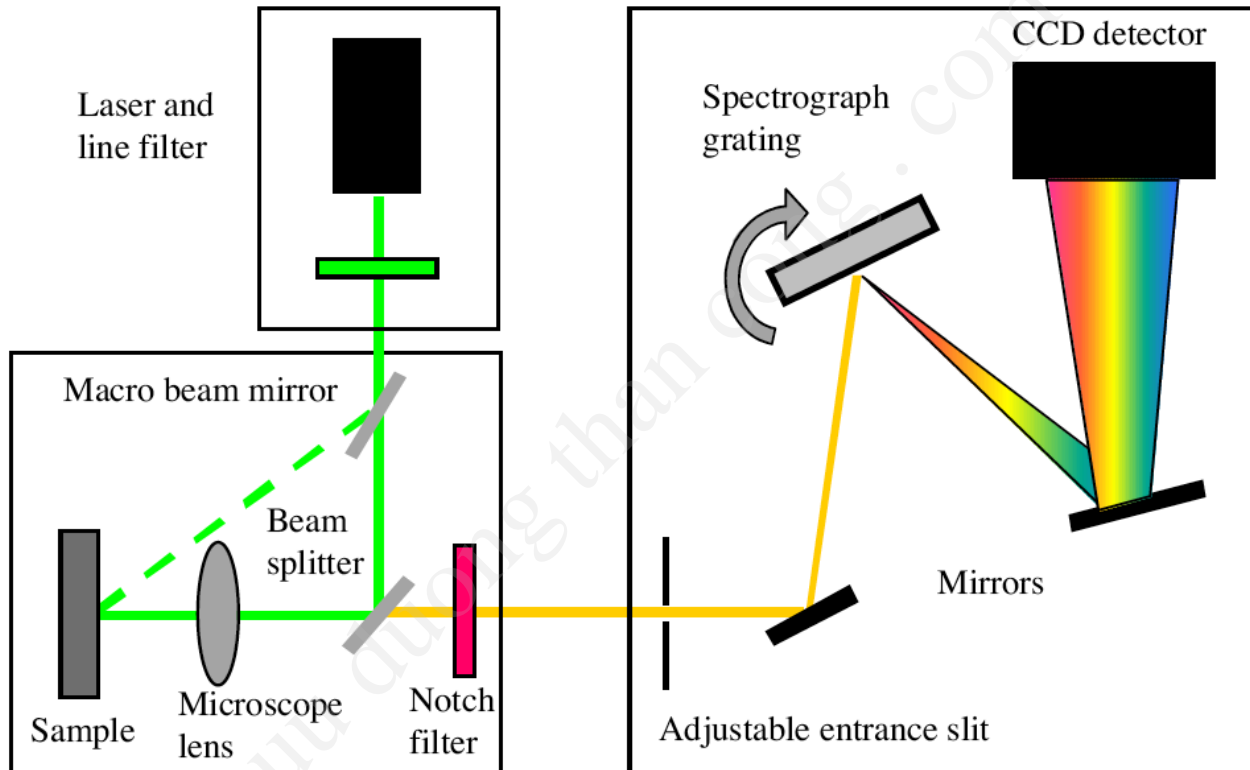
Phổ ghi bằng kỹ thuật FT-Raman



Phổ sau khi thực hiện biến đổi Fourier



Simplified Raman spectrometer layout



1. Excitation source (Laser).
2. Sample illumination system and light collection optics.
3. Wavelength selector (Filter or Spectrophotometer).
4. Detector (Photodiode array, CCD or PMT)

Laser Sources

Source	Wavelength (nm)
Ar ⁺	488.0, 514.5
Kr ⁺	530.9, 647.1
He: Ne	632.8
Ti: Al ₂ O ₃ (cw)	720-1000
Diode (InGaAs)	785, 830
Nd:YAG	1064

