

TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC TỰ NHIÊN

BỘ MÔN VẬT LÝ NGUYÊN

QUANG PHỔ

R@MAN



GVHD: TS. Nguyễn Văn Nh

HVTH: Phan Trung V nh

www.mientay.vn.com

1.7 Các nguyên tắc chọn lọc cho phổ Hấp thụ hồng ngoại (IR) và phổ Raman

Trạng thái dao động phân tử

Trạng thái dao động riêng lẻ: **dao động chuẩn tắc (mode)**

📖 Lượng cực (dipole):
 Đặc trưng cho t/c điện dipole
 ⇒ moment dipole: $\vec{P}_e = q\vec{l}$

📖 Độ phân cực (Polarizability)
 Đặc trưng cho sự phân bố đám mây e trong phân tử (hay nguyên tử) ⇒ Phân tử phân cực

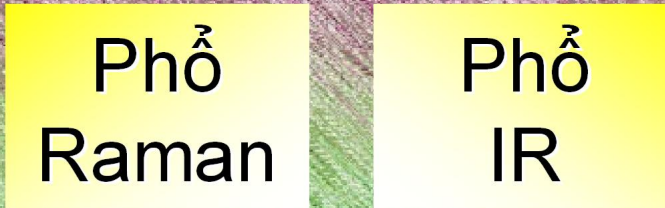
Độ phân cực (Polarizability) thay đổi

Moment lưỡng cực (dipole moment) thay đổi

Trong suốt quá trình dao động



Quy tắc chọn lọc



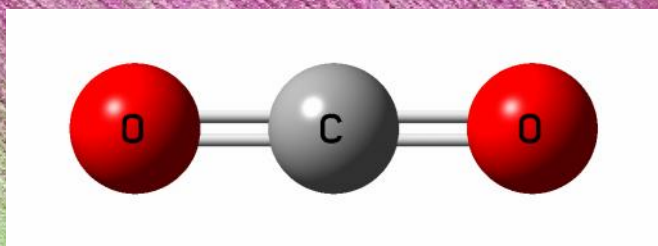
📖 Mode: Mẫu hình của một sóng lan truyền hay một dao động

Cơ lượng tử

a) Khảo sát hoạt động Hồng ngoại (IR)

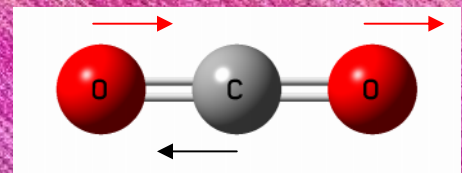
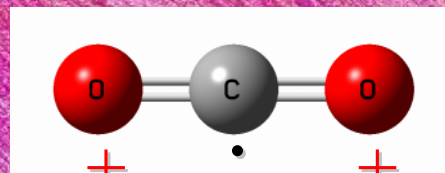
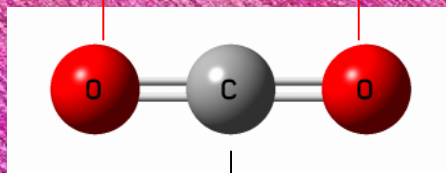
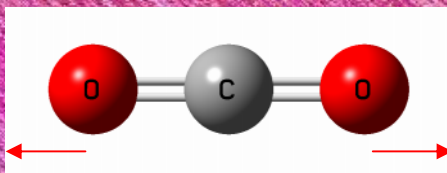
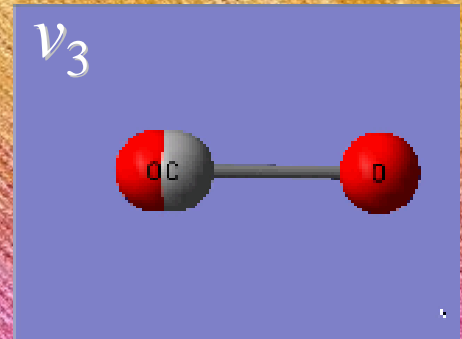
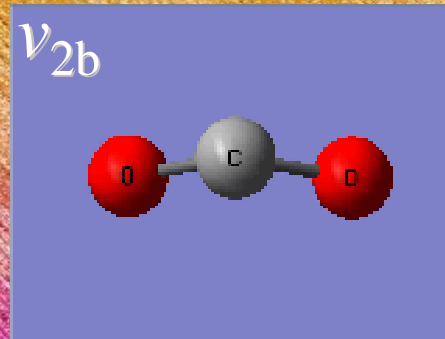
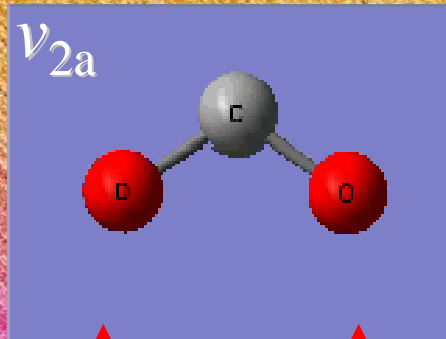
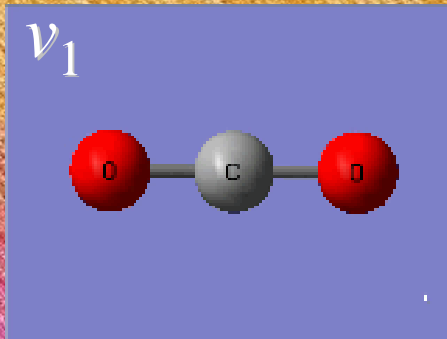
Dao động của phân tử gồm 2 nguyên tử đồng cực là không hoạt động hồng ngoại, còn dao động của phân tử gồm 2 nguyên tử dị cực là hoạt động hồng ngoại

Phân tử CO_2 4 dao động chu kỳ riêng



1C & 2O thẳng hàng, liên kết đôi

Không hoạt động IR Hoạt động IR



Dao động của 2 nguyên tử đồng cực

\vec{P}_1, \vec{P}_2 thay i $\vec{P}_1 = -\vec{P}_2$

$\vec{P}_e = \vec{P}_1 + \vec{P}_2 = 0$

Moment lưỡng cực không thay đổi

Không hoạt động IR

Dao động của 2 nguyên tử dị cực

\vec{P}_1, \vec{P}_2 thay i \vec{P}

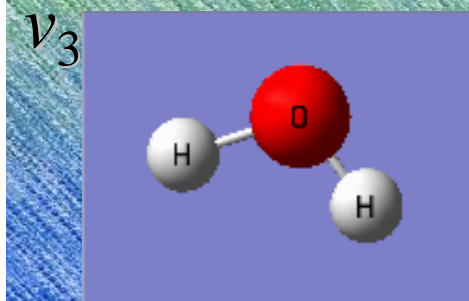
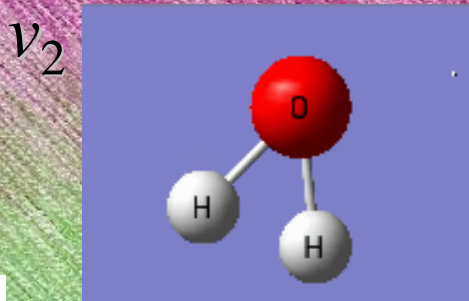
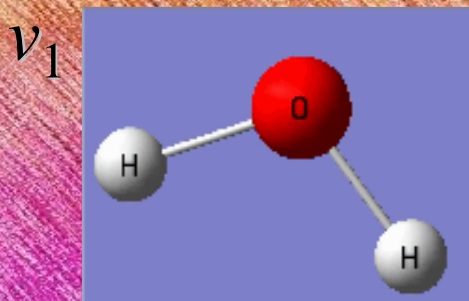
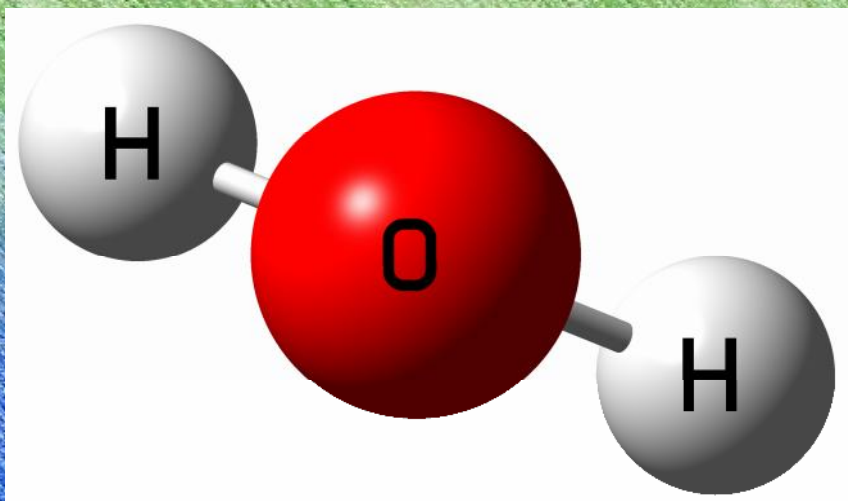
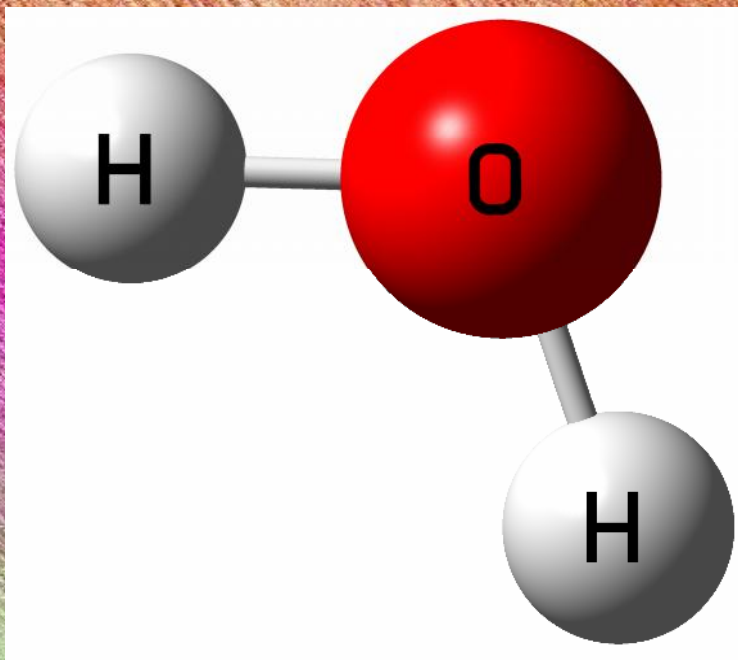
$\vec{P} = \vec{P}_1 + \vec{P}_2 \neq 0$

Moment lưỡng cực thay đổi

Hoạt động IR



Phân tử H₂O 3 dao động chu kỳ riêng



Dao động của 2 nguyên tử dị cực

\vec{P}_1, \vec{P}_2 thay đổi

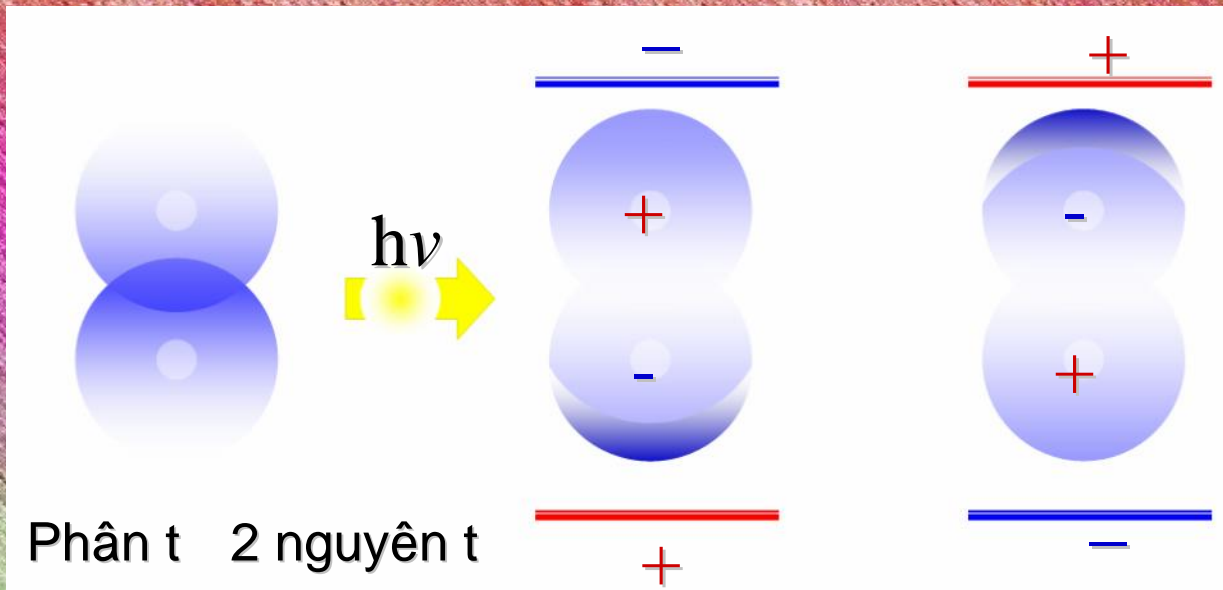
$$\vec{P} = \vec{P}_1 + \vec{P}_2 \neq 0$$

Moment lưỡng cực thay đổi

Hoạt động IR

b) Khảo sát hoạt động Raman

Xét biến chuyển của phân tử



Phân tử 2 nguyên tử

Moment lưỡng cực cảm ứng: $P = \alpha E$

Trong không gian 3 chiều:

$$P_x = \alpha_{xx} E_x + \alpha_{xy} E_y + \alpha_{xz} E_z$$

$$P_y = \alpha_{yx} E_x + \alpha_{yy} E_y + \alpha_{yz} E_z$$

$$P_z = \alpha_{zx} E_x + \alpha_{zy} E_y + \alpha_{zz} E_z$$

Nếu viết dưới dạng ma trận:

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

Ma trận tensor phân cực

Tán xạ Raman thuận:

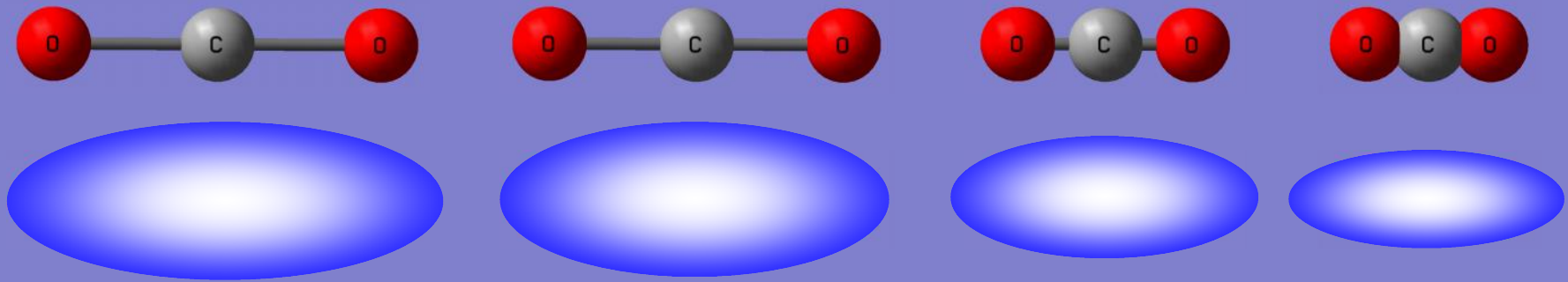
$$\begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \quad \begin{matrix} xy \equiv yx \\ zx \equiv xz \\ zy \equiv yz \end{matrix}$$

Chỉ số:

Raman ij thay i

Phân tử CO₂

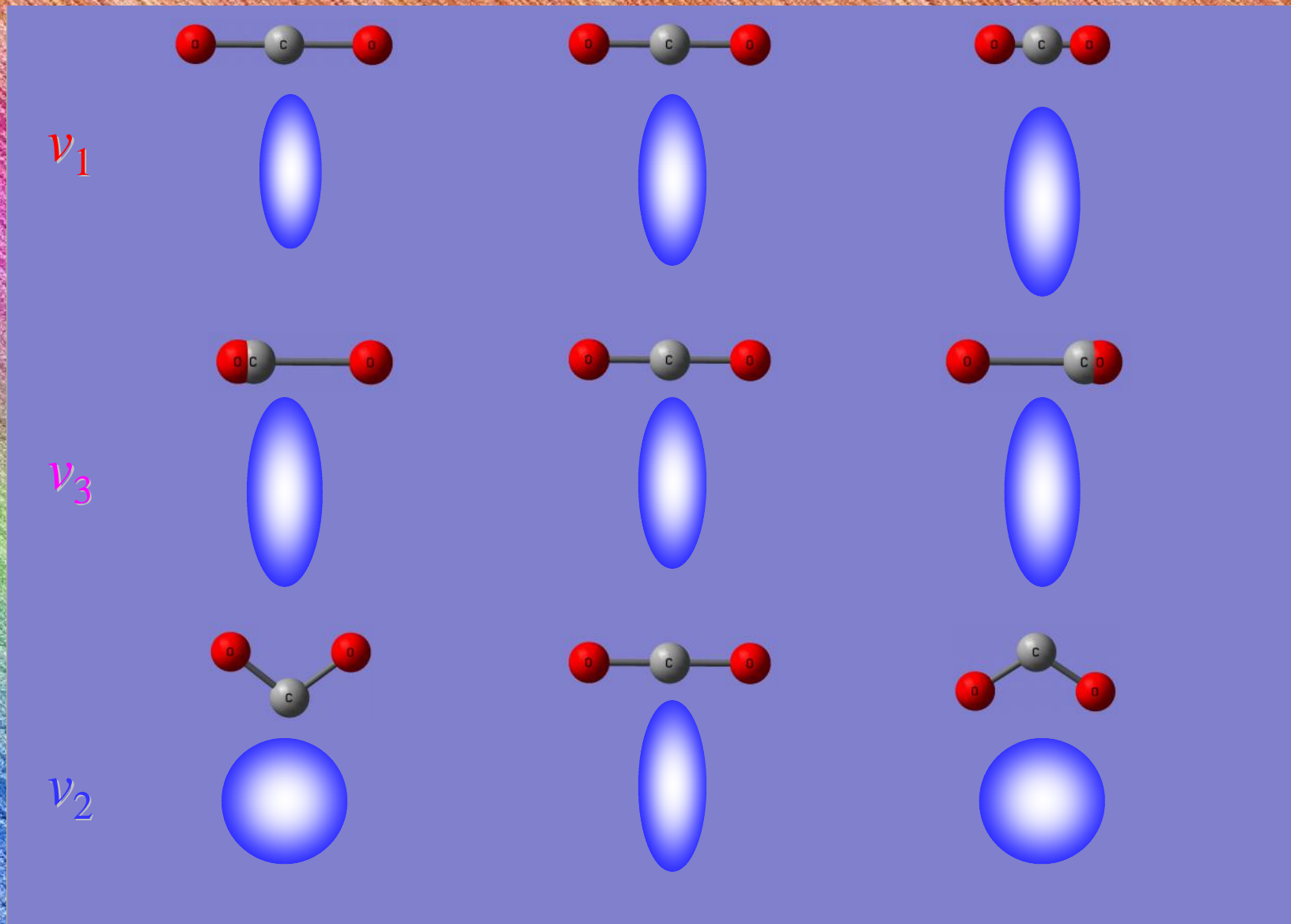
ám mây i n t c a phân t có hình
qu d a b giã n 2 u và có ti t di n tròn
Ví d : Xét dao ã ng chu n t c t n s ₁



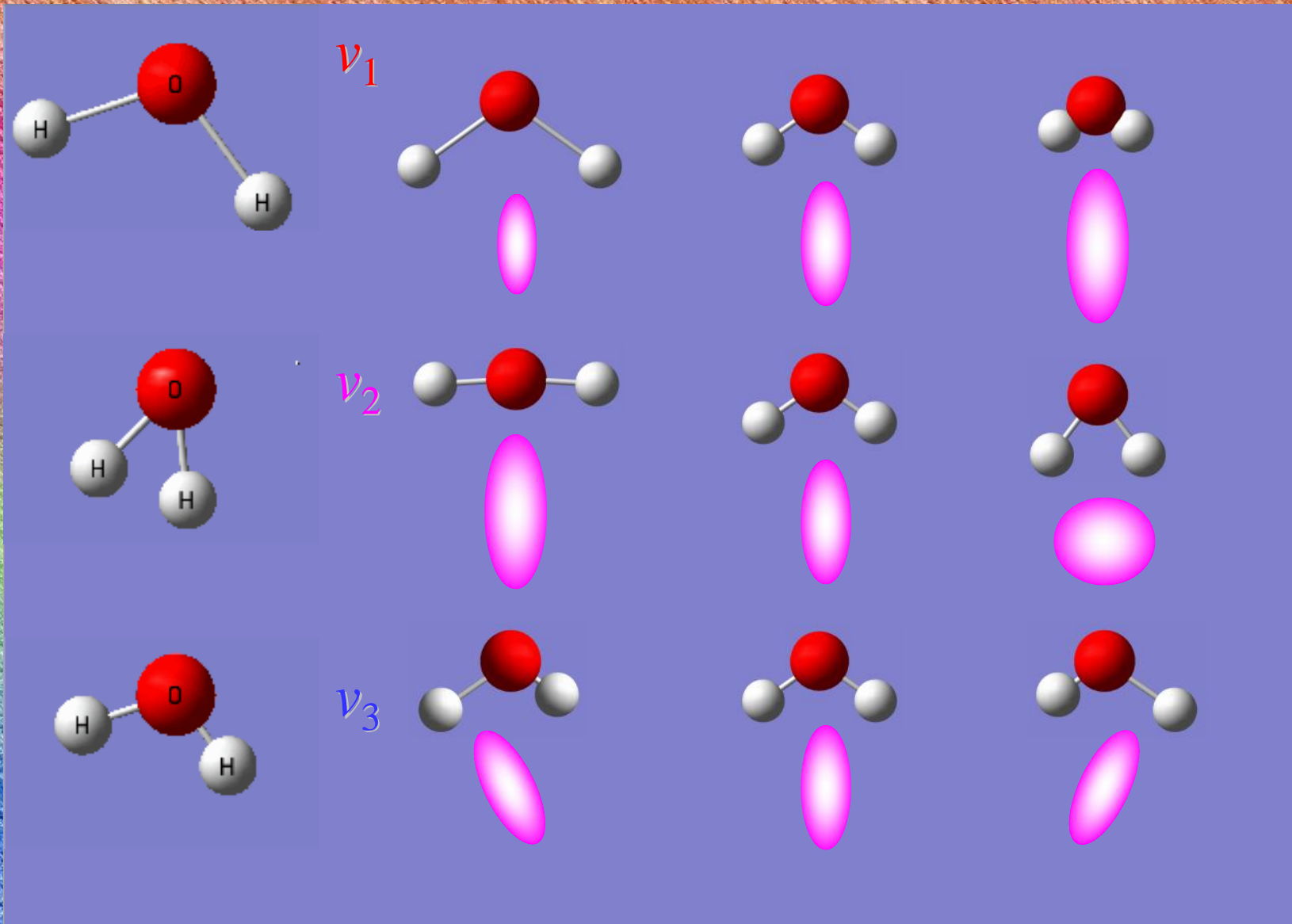
Bi u di n theo các ph ã ng (x, y, z). N u bi u di n $\frac{1}{\sqrt{\alpha}}$
theo các ph ã ng (x, y, z) \Rightarrow ellipsoid phân c c



Substitue les ellipsoïdes par des sphères dans le schéma du processus de vibration angulaire de la molécule CO_2



Phân tử H₂O



1.8 So sánh phổ Raman và phổ H ng ngo i c i m chung: Áp d ng



R n



L ng



Khí



Dung d ch

Phổ Raman

Khác nhau

Phổ IR

👍 Dao động hoàn toàn đối xứng luôn luôn là Raman*

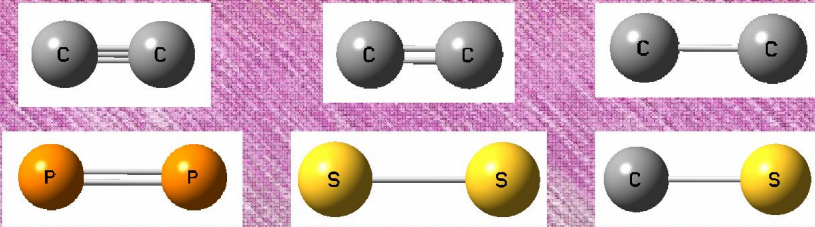


* Nguyên tắc loại trừ lẫn nhau: Nh ng dao ng chu n t c có tâm i x ng là ho t ng Raman, không ho t ng IR và ng c l i

Khác nhau

Phổ Raman

✌ Dao động Raman mạnh nếu là liên kết hóa trị



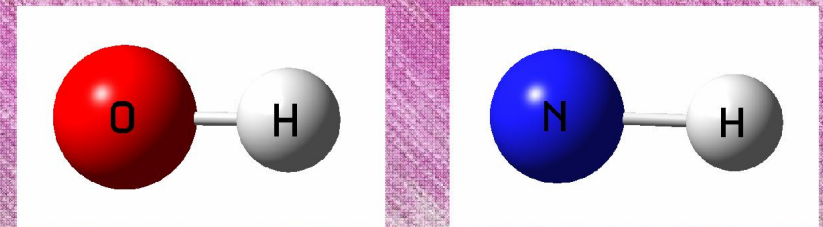
✋ Tỷ số khử phân cực
⇒ Sự đối xứng của d.đ. trong dung dịch

✋✋ Tăng cường độ dao động của các nhóm mang màu (Raman cộng hưởng)

✌✋ Chỉ cần một lượng nhỏ mẫu

Phổ IR

✌ Dao động IR mạnh nếu là liên kết ion



✋ Không xác định được sự đối xứng trong dung dịch (phân tử định hướng ngẫu nhiên)

Khác nhau

Phổ Raman

👉👉 Phổ Raman của mẫu /dd H₂O ít bị ảnh hưởng bởi phổ dao động của H₂O

👉👉👉 Thu được phổ Raman của các hợp chất hút ẩm, nhạy khí khi đặt trong ống thủy tinh

👉👉👉 Ghi hết vùng phổ mà không cần thay đổi chi tiết quang học

Phổ IR

👉👉 Phổ IR bị ảnh hưởng nhiều bởi sự hấp thụ mạnh của H₂O

👉👉👉 Không thu được phổ IR do ống thủy tinh hấp thụ mạnh bức xạ IR

👉👉👉 Vùng phổ IR rất rộng, muốn ghi hết phải thay đổi chi tiết quang học

Hình ảnh của phổ Raman

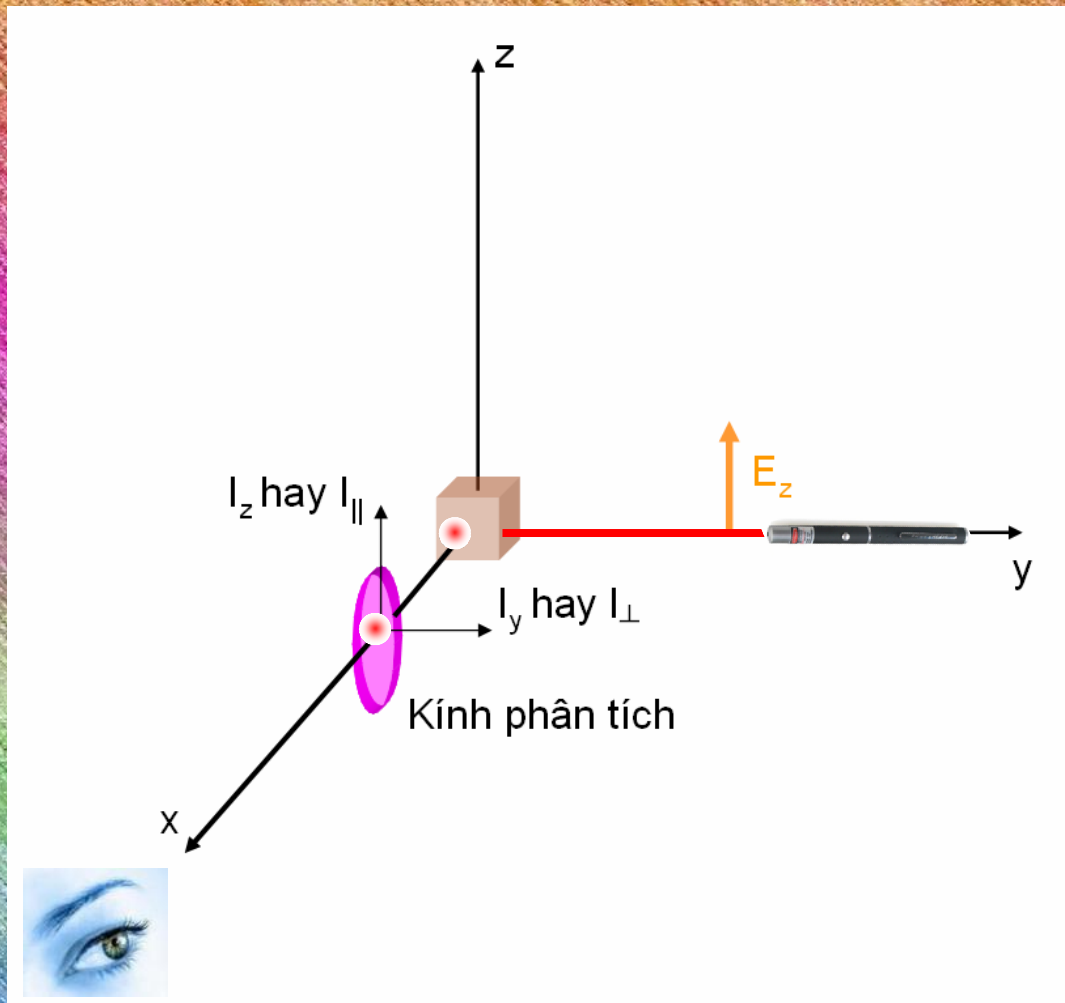
☞ Để quan sát tán xạ Raman, phải dùng nguồn laser công suất lớn \Rightarrow gây sự nung nóng cục bộ và quang phân ly

☞ Một số hợp chất phát huỳnh quang khi chiếu chùm laser

☞ Thu phổ quay và phổ dao động quay với độ phân giải cao trong phổ Raman khó hơn trong phổ IR.

☞ Thiết bị Raman hiện đại đắt tiền hơn nhiều so với thiết bị FT-IR.

1.9 Tỷ số khử phân cực (Depolarization Ratio)



- ✎ Mục đích của
 - ✎ Chiếu vào mẫu (phản ứng) sóng phân cực phẳng (E_z)
 - ✎ Quan sát theo phương x và đo I_z ; I_y (kính phân tích)
- ⇒ Tỷ số khử phân cực:

$$\rho_p = \frac{I_y}{I_z} = \frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}}$$

☞ Tỷ số khử phân cực cung cấp thông tin quan trọng về sự đối xứng của dao động ⇒ Giải đoán các dải phổ

T k t qu tính toán lý thuy t:

$$\rho_p = \frac{3g^s + 5g^a}{10g^0 + 4g^s}$$

$$\begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix}$$

Ma tr n tensor phân c c

Trong ó:

$$g^0 = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})^2$$

$$g^s = \frac{1}{3}\left[(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2\right]$$

$$+ \frac{1}{2}\left[(\alpha_{xy} + \alpha_{yx})^2 + (\alpha_{yz} + \alpha_{zy})^2 + (\alpha_{xz} + \alpha_{zx})^2\right]$$

$$g^a = \frac{1}{2}\left[(\alpha_{xy} - \alpha_{yz})^2 + (\alpha_{xz} - \alpha_{zx})^2 + (\alpha_{yz} - \alpha_{zy})^2\right]$$

Trong tán x Raman th ng: tensor phân c c i x ng

$$\Rightarrow g_a = 0 \Rightarrow$$

$$\rho_p = \frac{3g^s}{10g^0 + 4g^s}$$

→ Dao ng i x ng hoàn toàn

$$g^0 > 0, g^s = 0 \Rightarrow \rho_p = \frac{3}{4}$$

⇒ b phân c c

P.t ng h ng (d || E): $\rho_p = 0$

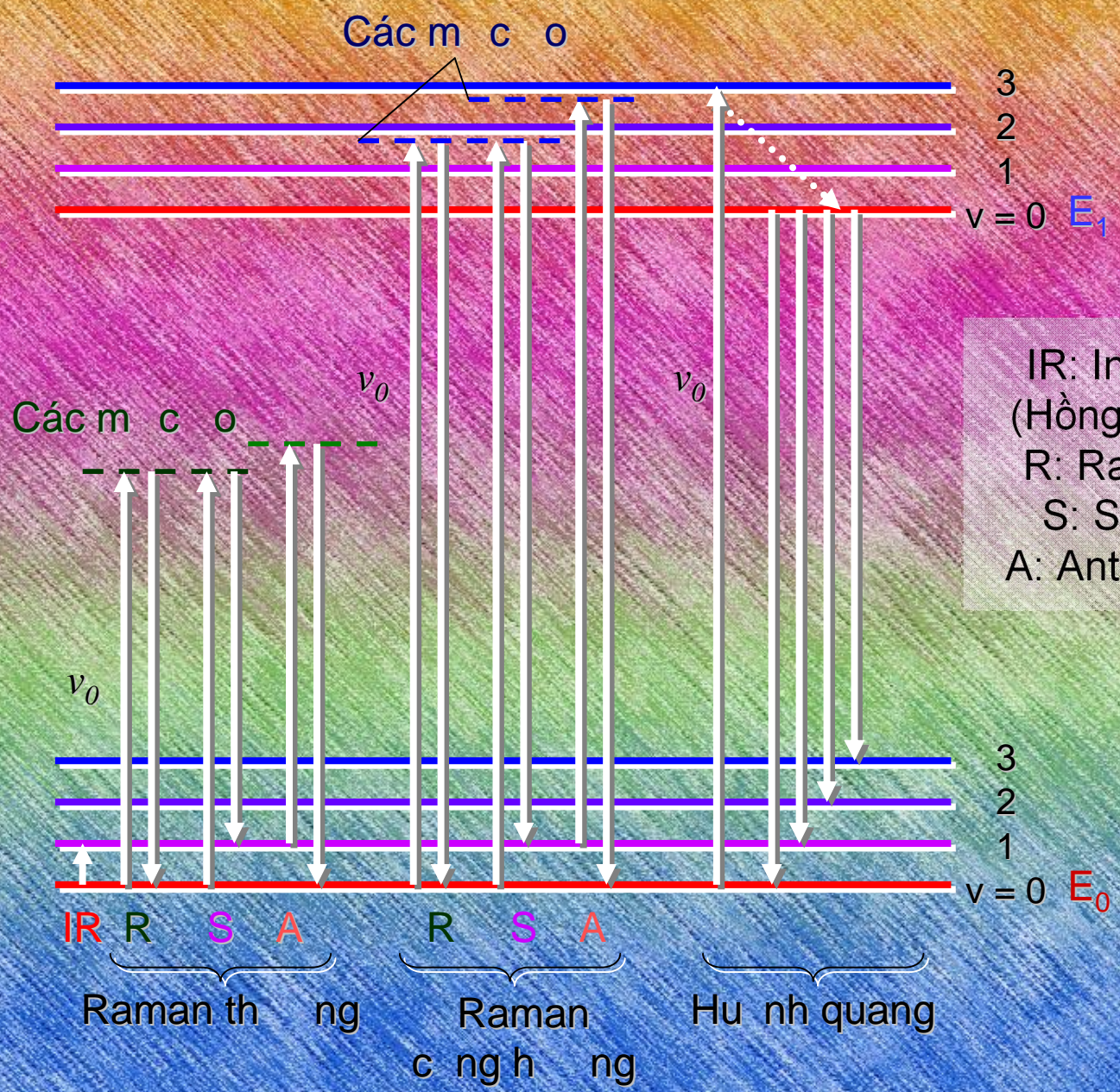
→ Dao ng .x. không hoàn toàn

$$g^0 = 0, g^s > 0 \Rightarrow \rho_p = \frac{3}{4}$$

⇒ b kh phân c c



CÁM N TH Y VÀ CÁC B N
 ã QUAN TÂM THEO D I



IR: Infrared
(Hồng ngoại)
R: Rayleigh
S: Stokes
A: AntiStokes

