

1.1. LỊCH SỬ QUANG PHỔ HỌC RAMAN:

Năm 1928, Chandrasekhra Venkata Raman khám phá ra hiện tượng ma sát sau này nổi tiếng mang tên ông bằng những dụng cụ nhỏ phôi rất thô sơ. Ông sử dụng ánh sáng mặt trời làm nguồn thu và kính viễn vọng làm collector thu nhận ánh sáng tán xạ, còn detector là một mặt của ống. Ngày nay, chúng ta gọi là hiện tượng tán xạ Raman.

Theo nhà phát triển của khoa học kỹ thuật, người ta tập trung phát triển cho nguồn kích thích. Trước tiên, người ta sử dụng các loại đèn của các nguyên tố như helium, bismuth, chì, kẽm, ... để làm nguồn kích thích, nhưng thời kỳ không đáp ứng được yêu cầu vì công suất rất yếu. Vào những năm 1930, người ta bắt đầu sử dụng đèn thủy ngân cho phổ Raman. Ví dụ, người ta thiết kế một hệ thống gồm 4 đèn thủy ngân bao quanh ống Raman.

Với sự phát minh ra laser (năm 1962), người ta đã nghiên cứu sử dụng một số loại laser khác nhau để làm nguồn kích thích cho tán xạ Raman. Các loại laser được sử dụng phổ biến thời kỳ đầu là laser Ar⁺ (351,1 - 514,5 nm), Kr⁺ (337,4 - 676,4 nm) và gần đây nhất là laser rắn Nd-YAG (1.064 nm). Với nguồn kích thích bằng laser Nd-YAG, hiện tượng huỳnh quang do các dịch chuyển điện tử (mã nguồn của phổ Raman) sẽ được loại trừ một cách đáng kể.

Khởi đầu nghiên cứu phổ Raman người ta dùng các kính ảnh, sau đó vào đầu những năm 1950 người ta dùng nhận quang điện. Hiện nay, trong các thiết bị FT-IR và FT-Raman hiện nay người ta thường sử dụng một trong hai loại detector chủ yếu là DTGS (deuterated triglycine sulfate) và MTC (mercury cadmium telluride). Về mặt TEC-TỔ loại DTGS hoạt động ở nhiệt độ phòng, có khoảng tán xạ hoạt động rộng, nổi tiếng sử dụng rộng rãi hơn loại MTC. Về mặt TEC-TỔ loại MTC đáp ứng nhanh hơn và có độ nhạy cao hơn loại DTGS, nhưng nó chỉ hoạt động ở nhiệt độ nitơ lỏng và bị giới hạn về tán xạ hoạt động. Do vậy người ta chế tạo sử dụng vào những mức độ khác biệt mà thôi.

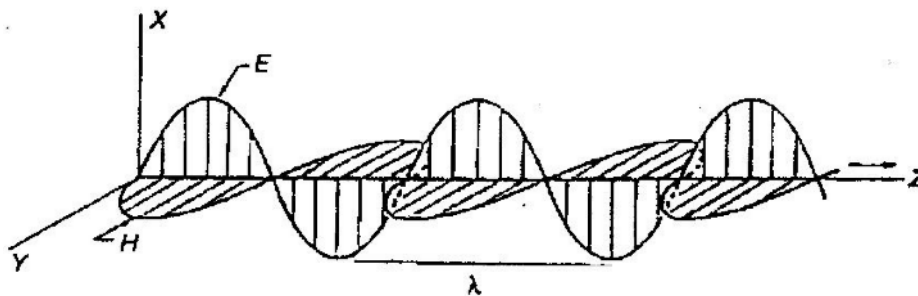
Vào những năm 1960, việc nghiên cứu hệ thống quang học cho quang phổ Raman bắt đầu được chú trọng. Người ta sử dụng máy nhún sắc

đòi cho các thiết bị phổ Raman bởi vì nó có khả năng loại trừ ánh sáng nhiễu mạnh hơn mà vẫn còn sắc nét rất nhiều lần. Sau này, để tăng cường hơn nữa hiệu suất loại trừ ánh sáng nhiễu thì ta còn sử dụng máy nhiễu sắc ba. Cũng vào những năm này, các toán tử cũng đã nghiên cứu sử dụng để tăng hiệu suất thu nhận ánh sáng tán xạ Raman trong các thiết bị quang phổ Raman.

Ngày nay, với sự phát triển vô tận của khoa học kỹ thuật, người ta có thể thu được phổ Raman bằng phương pháp biến đổi Fourier (gọi tắt là FT-Raman). Các thiết bị FT-Raman được sản xuất lắp ghép với thiết bị FT-IR hay hoạt động độc lập nhờ một thiết bị FT-Raman chuyên dụng.

1.2. CÁC NẪN VI NĂNG LƯỢNG VÀ PHÂN TỬ

Hình 1.1 minh họa sự truyền theo phương z của bức xạ sóng điện từ phân cực. Nó bao gồm thành phần điện trường E (phương z) và thành phần từ trường H (phương y).



Hình 1.1 Bức xạ điện từ phân cực phẳng

Hai thành phần này vuông góc với nhau. Chúng ta xét xét nên thành phần điện trường do các hiện tượng nhiễu xạ xảy ra trong quá trình không liên hệ nên hiện tượng nhiễu xạ không ảnh hưởng (E) tại thời điểm t cho bởi:

$$E = E_0 \cos 2\pi \nu t \quad (1-1)$$

trong đó E_0 là biên độ và ν là tần số của bức xạ.

Khoảng cách giữa hai điểm cùng pha của hai sóng kế tiếp nhau được gọi là "bước sóng", ký hiệu là λ . NẪN và nó của λ là Å (angstrom), nm (nanometer), $m\mu$ (milimicron) và cm. Sự liên hệ giữa các đơn vị này như sau:

$$(1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm} = 10^{-1} \text{ nm} = 10^{-1} \text{ m}\mu)$$

(1-2)

- Tần số λ (Hz, s⁻¹) số lượng sóng trong quãng đường mà ánh sáng truyền được trong một giây.

$$v = \frac{c}{\lambda} \quad c: \text{vận tốc ánh sáng } (c = 3 \cdot 10^{10} \text{ cm/s}).$$

- Số sóng: $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) ngược nghịch:

$$\tilde{\nu} = \frac{v}{c} \quad \text{hay} \quad v = c\tilde{\nu}$$

Nhờ hai mối liên hệ ở trên, số sóng $\tilde{\nu}$ và tần số v là hai thông số khác nhau, tuy nhiên hai thông số này thông qua một cách liên hệ. Ví dụ người ta hay nói: "số dịch chuyển tần số 30 cm⁻¹" (thực ra phải nói số dịch chuyển số sóng 30 cm⁻¹).

Nếu một phân tử tương tác với một trường điện từ thì có thể sẽ có sự truyền năng lượng của trường cho phân tử khi nhiều kiến Bohr về tần số ngược thỏa mãn, tức là:

$$\Delta E = hv = h \frac{c}{\lambda} = hc\tilde{\nu} \quad (1-7)$$

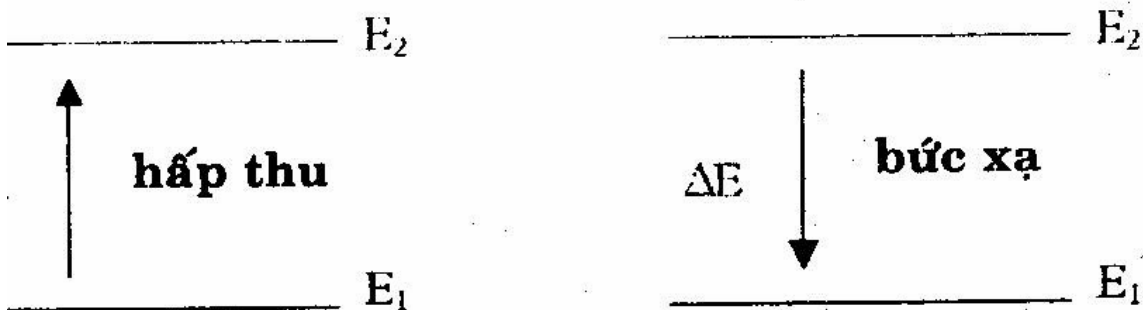
trong đó ΔE là hiệu số năng lượng giữa hai trạng thái lượng tử h là hằng số Planck ($h = 6.62 \times 10^{-27}$ erg s) và c là vận tốc ánh sáng. Do đó $\tilde{\nu}$ tỷ lệ với năng lượng dịch chuyển.

$$\text{Giải thích:} \quad \Delta E = E_2 - E_1 \quad (1-8)$$

trong đó E_2 và E_1 lần lượt là năng lượng của trạng thái kích thích và trạng thái cơ bản. Phân tử hấp thụ năng lượng ΔE khi nó được kích thích từ E_1 lên E_2 và bức xạ năng lượng ΔE khi nó được giải phóng từ E_2 về E_1 .

Sử dụng (1-7) và (1-8) ta có:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = hc\tilde{\nu} \quad (1-9)$$



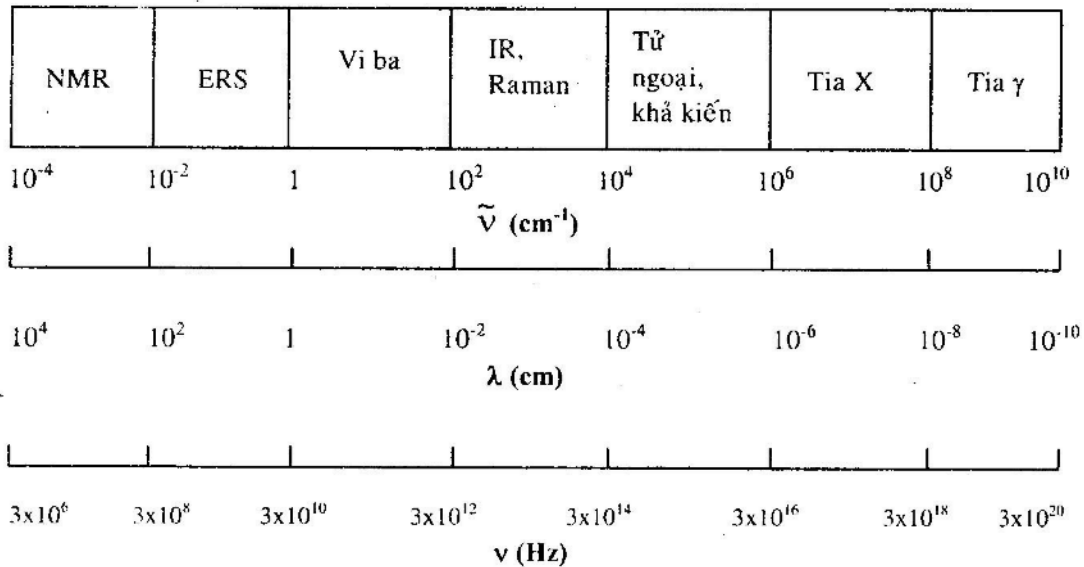
Năng lượng của E: J, erg, cal, eV

1 erg = 10^{-7} J; 1 calo = 4,18J; 1eV = $1,6 \cdot 10^{-19}$ J.

ΔE phụ thuộc nguồn gốc của sóng điện từ. Trong giao trình này chúng ta cần quan tâm đến sóng điện từ dao động mà chúng có thể quan sát được trong vùng hồng ngoại (IR) hoặc phổ Raman. Những sóng điện từ này xuất hiện trong vùng $10^4 \sim 10^2 \text{ cm}^{-1}$ và chúng được tạo ra do sự dao động của các hạt nhân cấu tạo nên phân tử.

Nhờ sự hiểu trình bày sau, phổ Raman quan hệ rất mật thiết với các sóng điện từ khác. Do vậy chúng ta cần phải biết sự liên hệ giữa các trạng thái năng lượng và dao động. Mặt khác, phổ dao động của các phân tử nhỏ ở trạng thái khí thể hiện những cấu trúc quay tinh tế. Cho nên, chúng ta cũng cần phải biết sự liên hệ giữa các trạng thái dao động và quay.

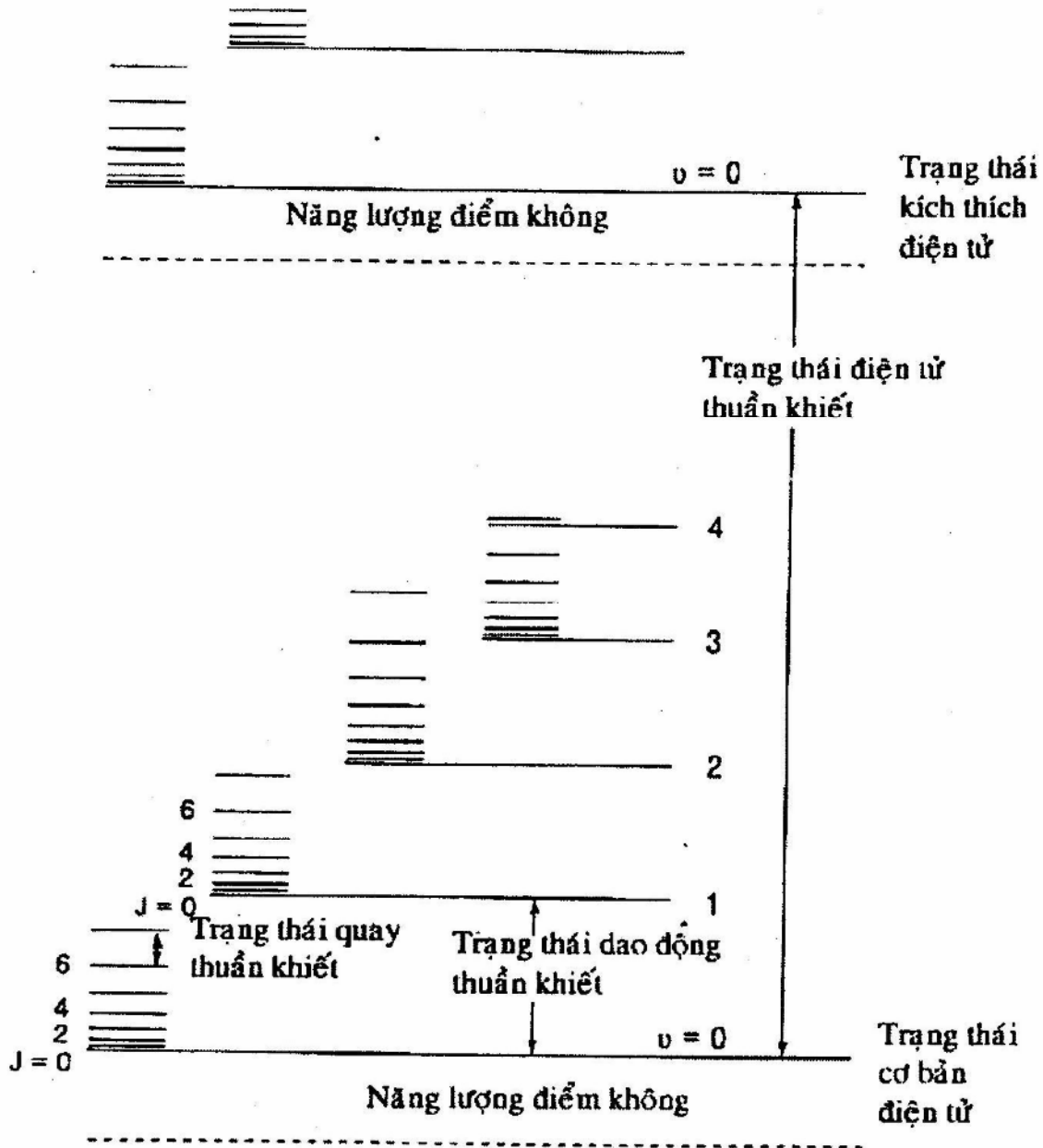
Hình 1-3 mô tả ba loại sóng điện từ của phân tử hai nguyên tử.



Hình 1-2 Đơn vị năng lượng của các vùng khác của phổ sóng điện từ.

Bảng 1-2 Các vùng phổ và nguồn gốc của nó.

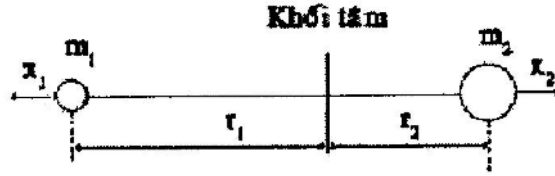
Loại phổ	Vùng phổ ($\tilde{\nu}$, cm^{-1})	Nguồn gốc
Tia γ	$10^{10} - 10^8$	Sự sắp xếp lại của các hạt cơ bản trong hạt nhân.
Tia X	$10^8 - 10^6$	Sự chuyển mức năng lượng của các điện tử bên trong của nguyên tử, phân tử.
Tử ngoại - khả kiến	$10^6 - 10^4$	Sự chuyển mức năng lượng của các điện tử hóa trị của nguyên tử và phân tử.
Raman và hồng ngoại	$10^4 - 10^2$	Sự chuyển mức dao động (thay đổi cấu hình).
Vi sóng	$10^2 - 1$	Sự dịch chuyển các mức quay.
Cộng hưởng spin điện tử (ESR)	$1 - 10^{-2}$	Sự dịch chuyển giữa các mức spin (thay đổi sự định hướng).
Cộng hưởng từ hạt nhân (NMR)	$10^{-2} - 10^{-4}$	Sự dịch chuyển giữa các mức spin hạt nhân trong từ trường.



Hình 1-3 Các mức năng lượng của phân tử hai nguyên tử

1.3. DAO ĐỘNG CỦA PHÂN TỬ HAI NGUYÊN TỬ

Chúng ta xét sợi dao động của một phân tử hai nguyên tử trong môi trường hai nguyên tử nước nói với nhau bởi một liên kết hóa học.



Ôĩnắy, m_1 và m_2 làĩ lổĩt lắkhỏ lổĩng nguyẻĩn tũũ1 và nguyẻĩn tũũ2; r_1 và r_2 lắkhỏĩng cắch tũũkhỏ tắĩn ñẻĩn cắĩc nguyẻĩn tũũ ñỏĩc xẻĩt.

Đỏ ñỏĩ $r_1 + r_2$ lắkhỏĩng cắch cắĩn bắĩng; x_1 và x_2 lắ ñỏĩ dỏĩch chuyẻĩn lắĩn lổĩt củỏ nguyẻĩn tũũ1 và nguyẻĩn tũũ2 tắĩn tũũ vò tắĩ cắĩn bắĩng. Đỏ sỏĩ bắĩn toỏĩn khỏĩ tắĩn, cắĩn phắĩ củỏ cắĩc mỏĩ lắĩn hẻĩsỏũ:

$$\begin{aligned} m_1 r_1 &= m_2 r_2 \\ m_1 (r_1 + x_1) &= m_2 (r_2 + x_2) \end{aligned}$$

Kẻĩt hỏĩp hai phỏĩng trỏĩn tẻĩn lắĩ tắ ñỏĩc:

$$x_1 = (m_2/m_1)x_2 \text{ hay } x_2 = (m_1/m_2)x_1 \quad (1-12)$$

Theo lý thuyẻĩt củỏ ñẻĩn, lắĩn kẻĩt hỏĩa hỏĩc ñỏĩ tẻĩn ñỏĩc xem nhỏ lắ mỏĩ lổĩxo tuỏĩn theo ñỏĩnh lủỏt Hook mắĩ trong ñỏĩ lổĩc hỏĩ phứĩc f ñỏĩc mỏĩ tắĩ dỏĩũ đắĩng sỏũ:

$$F = -K(x_1 + x_2) \quad (1-13)$$

Trong ñỏĩ K lắ hằĩng số lổĩc và đắũ tẻĩn chẻĩ ra rằĩng phỏĩng củỏ lổĩc và phỏĩng dỏĩch chuyẻĩn lắĩng đỏĩc chẻĩu nhằũ.

Tũũ (1-12) và (1-13) tắ cỏĩ

$$F = -Kx_2(m_1 + m_2)/m_1 = -Kx_1(m_1 + m_2)/m_2$$

Phỏĩng trỏĩn chuyẻĩn ñỏĩng Newton cho cắĩc nguyẻĩn tũũ cỏĩ đắĩng :

$$\begin{aligned} m_1 \frac{d^2 x_1}{dt^2} &= -Kx_1(m_1 + m_2)/m_2 \\ m_2 \frac{d^2 x_2}{dt^2} &= -Kx_2(m_1 + m_2)/m_1 \\ \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \left(\frac{d^2 x_1}{dt^2} + \frac{d^2 x_2}{dt^2} \right) &= -K(x_1 + x_2) \end{aligned}$$

Ñỏĩa khắĩ ñẻĩm khỏĩ lổĩng rủĩt gỏĩn $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ và ñỏĩ dỏĩch chuyẻĩn

$q = x_1 + x_2$ và đỏĩ pt (1-17) tắ ñỏĩc:

$$\mu \frac{d^2 q}{dt^2} = -Kq$$

Nghiệm của pt vi phân này là

$$q = q_o \sin(2\pi\nu_o t + \varphi)$$

Trong đó q_o là biên độ chuyển cực đại; φ là hằng số pha, phụ thuộc vào điều kiện ban đầu; ν_o là tần số dao động cho bởi:

$$\nu_o = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad (1-20)$$

- Thế năng V: (1-21)

$$V = \frac{1}{2} Kq^2 = 2\pi^2 \nu_o^2 \mu q_o^2 \sin^2(2\pi\nu_o t + \varphi)$$

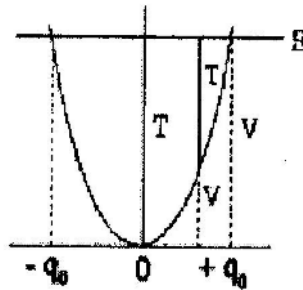
•

- Năng lượng T:

$$T = \frac{1}{2} \mu \left(\frac{dq}{dt} \right)^2 = 2\pi^2 \nu_o^2 \mu q_o^2 \cos^2(2\pi\nu_o t + \varphi)$$

- Năng lượng E:

$$E = V + T = 2\pi^2 \nu_o^2 \mu q_o^2 = \text{const}$$



Hình 1.4 Biểu đồ thế năng của một dao động tử điều hòa

Ta nhận thấy: $E = T$ tại $q=0$ và $E = V$ tại $q = \pm q_o$. Ngoài ta gọi hệ thống dao động này là dao động tử điều hòa.

Trong cơ học lượng tử sóng dao động của phân tử hai nguyên tử coi theo một cách xem như là chuyển động của một hạt nhô lên khỏi khối lượng μ và thế năng của nó theo một taibôit (1-21), Phương trình Schrodinger của một hệ thống nhô theo cách nhô sau:

$$\frac{d^2\psi}{dq^2} + \frac{8\pi^2\mu}{h^2} \left(E - \frac{1}{2} Kq^2 \right) \psi = 0 \quad (1-24)$$

Giải (1-24) với điều kiện phải là hàm liên tục, hữu hạn, liên tục thì các giá trị riêng cho bởi:

$$E_n = h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right) = hc\tilde{\nu} \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

Với tần số dao động:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad (1-26)$$

Số sóng:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K}{\mu}}$$

Trong nội n là số lượng tử dao động, $n = 0, 1, 2, 3, \dots$

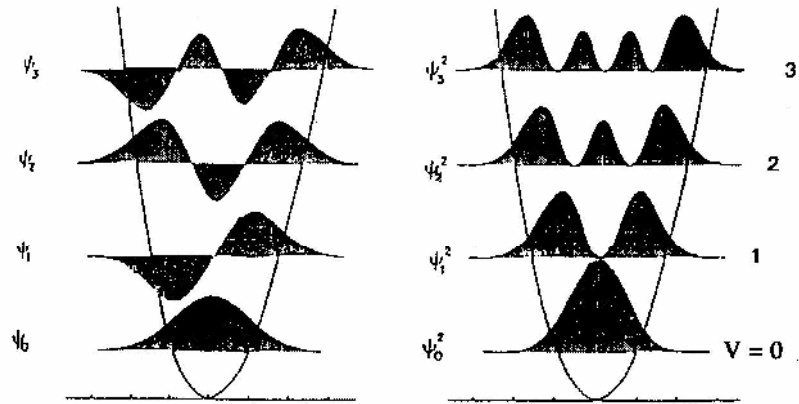
Các hàm riêng tổng cộng là

$$\psi_n = \frac{(\alpha/\pi)^{1/4}}{\sqrt{2^n n!}} e^{-\alpha q^2} H_n(\sqrt{\alpha}q)$$

Trong nội $\alpha = 2\pi \sqrt{\mu K/h} = 4\pi^2 \mu \nu / h$ và $H_n(\sqrt{\alpha}q)$ là hàm Hermite bậc n.

Cần chú ý rằng tần số theo cơ học lượng tử (1-26) giống hệt với tần số theo quan niệm cổ điển (1-20). Tuy nhiên, có một vài điểm khác nhau đáng lưu ý giữa hai quan niệm cổ điển và lượng tử

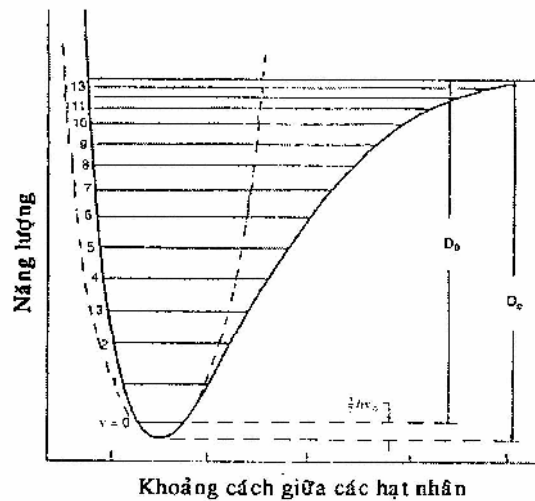
Một là theo quan niệm cổ điển thì năng lượng $E = 0$ khi $q = 0$. Trong cơ học lượng tử trạng thái năng lượng thấp nhất ($n = 0$) có năng lượng là $\frac{1}{2}h\nu$ (năng lượng điểm không) (xem hình 1-3) mà nó là kết quả của nguyên lý bất định Heisenberg.



Hình 1.5 Hàm sóng (trái) và các phân bố xác suất (phải) của dao động tử điều hòa

Hai loại năng lượng của một dao động tử điều hòa có thể thay đổi một cách liên tục trong cô hóc cổ điển. Trong cô hóc lổông tồ năng lổông chæ có thể thay đổi theo ãn vò $h\nu$.

Ba loại trong cô hóc cổ điển, sỗ dao ãng chæ giới hạn trong parabol vì T sẽ ãm khi $|q| > |q_0|$ (xem hình 1-4). Trong cô hóc lổông tồ xác suất tìm thấy q bên ngoài parabol là khác không (do hiệu ồng ãông hàm) (hình 1-5).



Hình 1.6

Đường cong thế năng của một phân tử hai nguyên tử. Đường liền nét là thế Morse (gần giống thực tế). Đường đứt nét là thế parabol của dao động tử điều hòa. D_0 là năng lượng phân ly lý thuyết và D_e là năng lượng phân ly quang phổ.

Nói với một dao động tử nhiều hơn, khoảng cách giữa 2 mức liên tiếp luôn bằng nhau và bằng $h\nu$. Trong thực tế nhiều nay không hoàn toàn đúng nói với phân tử bởi vì thế năng của nó không có dạng hoàn toàn parabol mà một cách gần đúng nó có dạng hàm thế Morse, có dạng sau:

$$V = D_o (1 - e^{-\beta q})^2$$

Trong đó D_o là năng lượng phân ly. Nếu phương trình Schrodinger có thể giải với hàm thế Morse này thì các giá trị riêng sẽ có dạng:

$$E_v = hc\omega_e (n + 1/2) - hc\chi_e \omega_e (n + 1/2)^2 + \dots \quad (1-30)$$

Trong đó ω_e là số sóng hiệu chỉnh cho tính phi nhiều hơn và $\chi_e \omega_e$ là số phi nhiều hơn. Phương trình (1-30) các mức năng lượng của dao động tử phi nhiều hơn không còn cách đều nhau nữa, khoảng cách giữa các mức giảm khi n tăng (xem hình 1-6).

BẢNG 1-3 trình bày các số liệu hiệu chỉnh phi nhiều hơn cho một số phân tử hai nguyên tử. Nói với các phân tử đơn thì số hiệu chỉnh sẽ phức tạp hơn.

Theo cơ học lượng tử nói với một dao động tử các dịch chuyển chuyển trạng thái xảy ra khi chúng thỏa mãn điều kiện $\Delta n = \pm 1$. Tuy nhiên, nói với dao động phi nhiều hơn thì các dịch chuyển thỏa mãn $\Delta n = \pm 2, \pm 3, \dots$ (các hòa tần) cũng có thể xảy ra. Trong các dịch chuyển thỏa mãn $\Delta n = \pm 1$ thì dịch chuyển ứng với $n = 0 \Leftrightarrow 1$ (nó có gọi dịch chuyển cơ bản) sẽ xuất hiện rất mạnh trong vùng phổ hồng ngoại (IR) và phổ Raman. Nhiều nay có thể giải thích bằng định luật phân bố Maxwell - Boltzmann. Định luật này cho rằng tỷ số giữa mật độ của trạng thái $n = 1$ và trạng thái $n = 0$ có dạng như sau:

$$\frac{P_{n=1}}{P_{n=0}} = e^{-\Delta E / kT}$$

Bảng 1-3 Sự liên hệ giữa tần số dao động, khối lượng rút gọn và hằng số lực.

Phân tử	$\tilde{\nu}$ quan sát (cm^{-1})	ω_e (cm^{-1})	μ (đ.v.k.l.n.t)	K (mdyn/Å)
H₂	4.160	4.395	0,5041	5,73
HD	3.623	3.817	0,6719	5,77
D₂	2.994	3.118	1,0074	5,77
HF	3.962	3.139	0,9573	9,65
HCl	2.886	2.989	0,9799	5,16
HBr	2.558	2.650	0,9956	4,12
HI	2.233	2.310	1,002	4,12
F₂	892	913	9,5023	4,45
Cl₂	546	565	17,4814	3,19
Br₂	319	323	39,958	2,46
I₂	213	215	63,466	1,76
N₂	2.331	2.360	7,004	22,9
CO	2.145	2.270	6,8584	19,0
NO	1.877	1.904	7,4688	15,8
O₂	1.555	1.580	8,000	11,8

Trong đó ΔE là hiệu số năng lượng giữa hai trạng thái, k là hằng số Boltzmann và T là nhiệt độ tuyệt đối.

Do $\Delta E = E_2 - E_1 = hc\tilde{\nu}$ nên tỷ số này càng nhỏ khi $\tilde{\nu}$ càng lớn. Ở nhiệt độ phòng ($T=300$ K) thì:

$$kT = 1,38 \times 10^{-16} \text{ (erg/ K)} \cdot 300 \text{ (K)} = 4,14 \times 10^{-14} \text{ (erg)}.$$

Do đó nếu $\tilde{\nu} = 4.160 \text{ cm}^{-1}$ (phân tử H_2) thì $\frac{P_{n=1}}{P_{n=0}} = 2,19 \cdot 10^{-9}$. Vì thế

hầu hết các phân tử đều ở trạng thái $n=0$. Nếu $\tilde{\nu} = 213 \text{ cm}^{-1}$ (phân tử I_2)

thì tỷ số này là 0,36. Tỷ lệ là khoảng 27% số phân tử l_2 là ở trạng thái $n=1$ ở nhiệt độ phòng. Trong trường hợp này, dịch chuyển $n = 1 \Rightarrow n = 2$ có thể quan sát được ở tần số thấp hơn một chút so với tần số của dịch chuyển cơ bản nhờ với công suất yếu (do mật độ ở mức $n=1$ thông rất thấp). Dịch chuyển ngược (không xuất phát từ mức $n=0$) được gọi là "dải nóng" (hot band) vì nó có xu hướng xuất hiện ở nhiệt độ cao.