



Câu 1: hãy nêu nh ng b ph n ch y u c a quang ph k Raman

Quang ph k Raman g m 5 b ph n ch y u:

- Ngu n kích thích ph Raman, th ng là Laser liên t c (CW).
- H th ng chi u m u và h th ng thu nh n các ánh sáng tán x .
- B ph n gi m u.
- Máy n s c ho c máy quang ph .
- H th ng o bao g m detector, máy khu ch i và thi t b hi n th tín hi u.

Hình 1 minh h a s l p t i n hình c a các thành ph n trên. Hi n nay nh i u quang ph k Raman c thi t k theo mô hình này

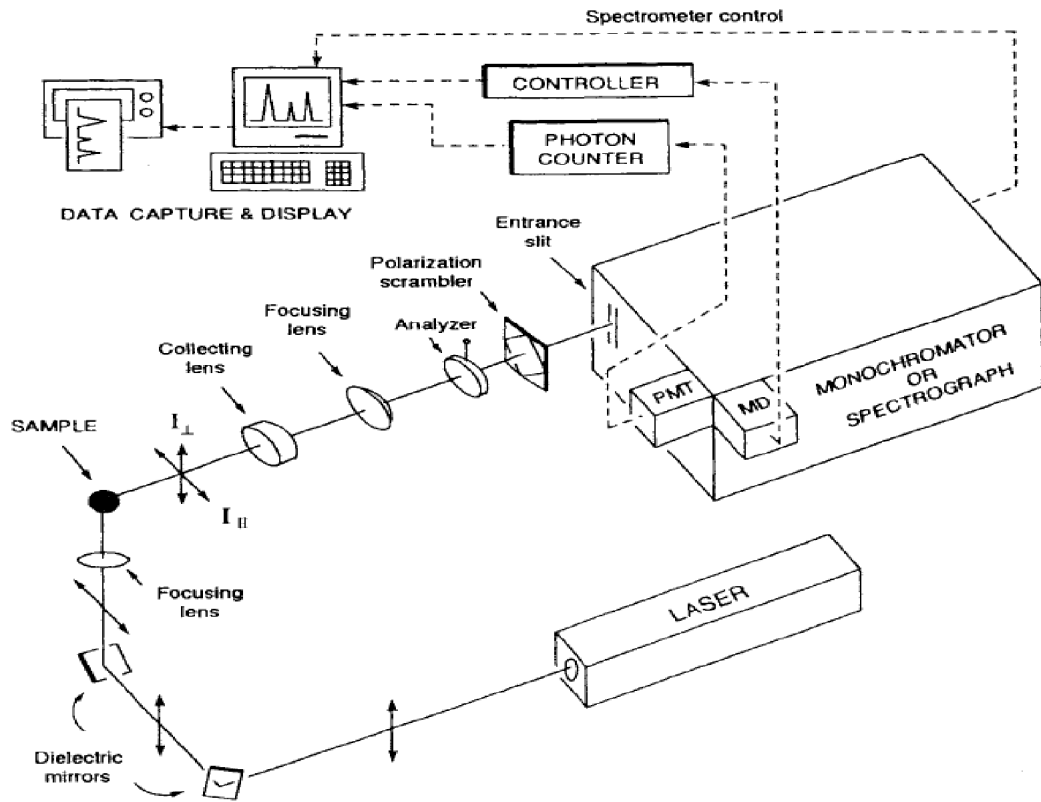


Figure 2-1 Schematic diagram of the major components in a Raman Spectrometer. (Reproduced with permission from Ref. 1.)

Hình 1: s m t h th ng Raman tán s c i n hình

Trong nh ng n m g n ây ng i ta l p thêm máy vi tính i u khi n thi t b , x lý s li u và a vào s d ng các ngu n laser kích thích vùng t ngo i (UV) và c n h ng ngo i (NIR)

Câu 2: Hãy nêu một số loại ngu n kích thích? : t i sao laser dc ch n làm ngu n kích thích?

✚ Ngu n kích thích th ng là các lo i laser liên t c (CW) ch ng h n nh :

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

th ng s d ng trong ph Raman

G n ây các laser xung ch ng h n nh Nd:YAG, diode, và laser excimer ã c s d ng cho ph Raman c ng h ng UV và ph Raman phân gi i theo th i gian

*

✚ Laser là ngu n kích thích lí t ng cho ph Raman ch y u do các c tính sau:

Nh ng u i m c a chùm laser

➤ Công su t l n, các v ch n c a laser CW có th d dàng t công su t 1-2W còn laser xung có th cung c p dòng i n c c i lên n 10-100W

➤ Chùm laser có n s c cao. (ví d : r ng c a laser Ar⁺ là 0,1cm⁻¹)

➤ Chùm tia laser thì có bán kính nh (1-2mm) và có th gi m xu ng còn 0,1mm b ng cách s d ng h th u kính n gi n. Do ó, toàn b thông l ng b c x c a ngu n kích thích có th h i t lên m u kích th c nh , r t thu n l i trong vi c nghi n c u các ch t l ng có th tích r t bé (c μl) và các tinh th (c 1mm³)

Trong quang ph micro-Raman ng i ta có th nghi n c u các m u nh có bán kính c 2 μm

➤ Chùm tia laser thì h u nh là phân c c hoàn toàn, do ó nó r t lý t ng cho vi c o t s phân c c

➤ Có th t o nh ng chùm laser có kho ng thay i b c sóng r ng b ng cách s d ng laser màu và các thi t b khác

Câu 3: Nêu ý ngh a góc brewter trong c u t o c a laser, góc này có liên quan gì n vi c o ph raman

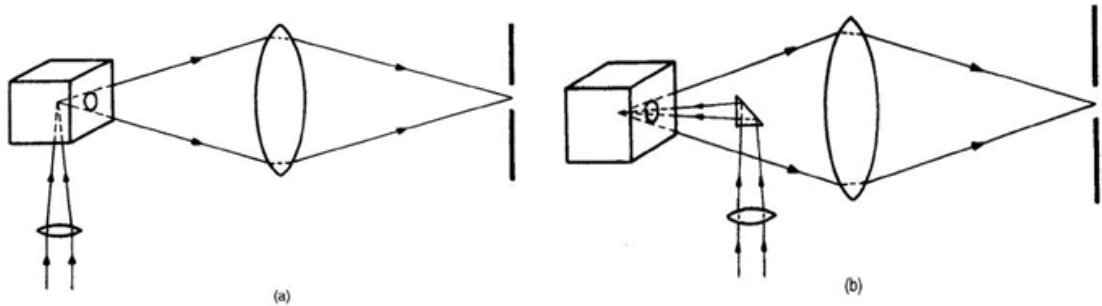
✚ Khi o t s phân c c chúng ta c n l ngu n kích thích phân c c ho àn toàn

✚ Hai c a s Brewster nghi ng m t góc c xác nh nh b i t g =n trong ó n là chi t su t c a v t li u làm c a s . i v i th ch anh trong vùng kh ki n thì =55,6⁰. góc Brewster chùm ra c a laser h u nh phân c c hoàn toàn theo m t ph ng c nh

Câu 4: nêu các cấu hình tán xạ raman. Tại sao các cấu hình tán xạ ngược thường được chọn?

Do tán xạ Raman rất yếu nên chùm laser phải chính xác vào mẫu vật và bố cục tán xạ phải thu nhận một cách hiệu quả nhất. Vì chính chùm laser vào mẫu vật có thể thể hiện một cách dễ dàng bằng kính của chùm laser rất nhỏ (cỡ 1mm)

Số kích thích và thu nhận bố cục tán xạ từ mẫu vật có thể thể hiện theo một vài cấu hình quang học khác nhau, chẳng hạn như cấu hình bố trí cho tán xạ với góc 90° và với góc 180°



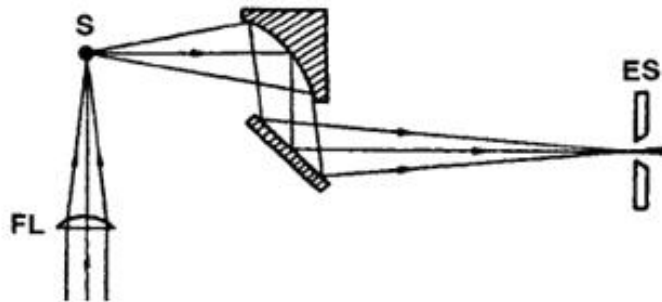
Hình 9: các cấu hình tán xạ 90° và 180°

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

- Tránh thể hiện nhiễu xạ từ các mẫu dung dịch màu.
- Có thể đo tán xạ Raman và hấp thụ trong vùng UV – khả năng một cách ngắn gọn.
- Có thể thu được phổ Raman rất tinh khiết của các tinh thể mà chỉ cần một mẫu đặt trên tinh thể cho mẫu chiếu sáng.
- Có thể thu được phổ nhiệt độ phụ thuộc vào nhiệt độ.

Tuy nhiên tán xạ ngược cũng có những hạn chế, chẳng hạn tia ngược do tán xạ Raman do bản thân thay đổi tính chất vật lý hay chuyển hóa mẫu.

Hình 10 mô tả một cấu hình quang học không sử dụng thấu kính. Nó sử dụng một lăng kính phản xạ trong vùng tán xạ



Hình 10: hệ quang học dùng thấu kính để thu nhận tán xạ ngược elip (FL: thấu kính hội tụ; S: mẫu; ES: khe ngõ vào máy phân tích)

Câu 5: các Máy phân tích tại sao cần có máy phân tích đơn và ba

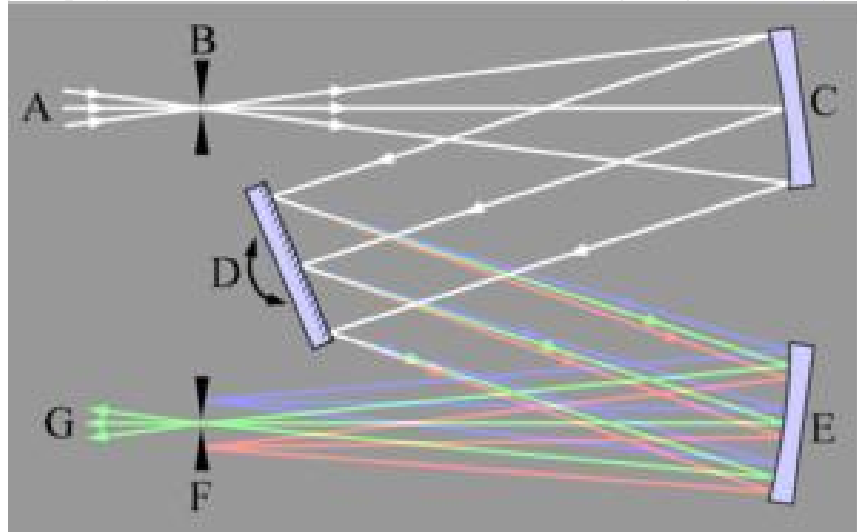
* Máy phân tích đơn

Đây là sơ đồ nguyên lý máy nhiễu xạ.

Vị trí D là cách t, C, E là các grating nhiễu xạ.

Bức xạ sau khi đi qua khe vào B (input) sẽ nhiễu xạ trên cách t D, chùm bức xạ sẽ tách ra các thành phần nhiễu xạ. Các ánh sáng nhiễu xạ sẽ chiếu lên grating nhiễu xạ E và đi ra ngoài qua khe ngõ ra F (output).

Thông thường người ta kết hợp một bộ làm quay cách t, vì cần có chế độ quay của cách t cho ta thu được các sóng nhiễu xạ theo ý muốn.

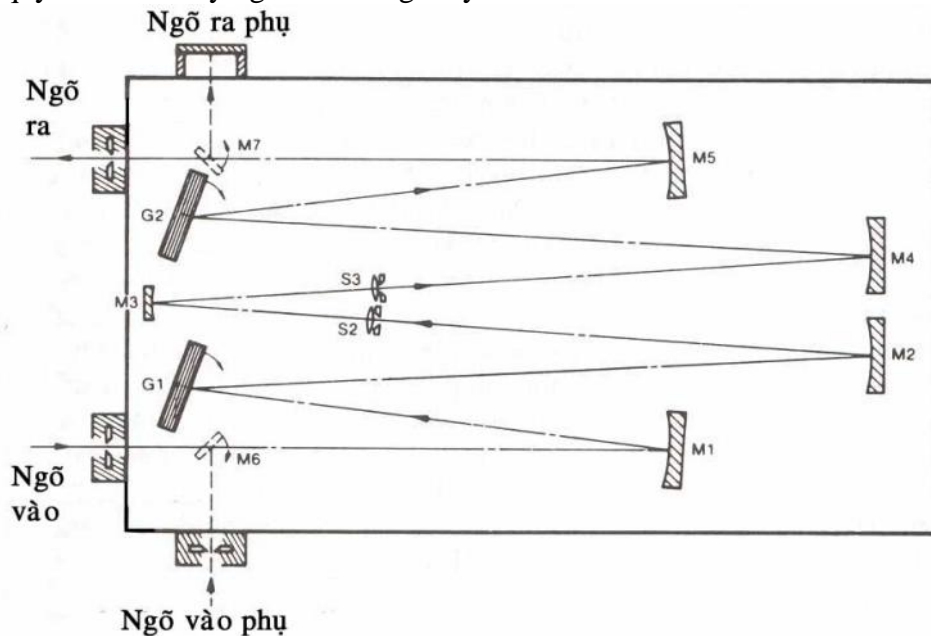


Giải thích lý do

Trong máy nhiễu xạ khó có thể loại trừ ánh sáng không nhiễu xạ mà tán xạ trên bề mặt cách t.

Ánh sáng tán xạ Raman thường yếu nên sẽ ánh sáng nhiễu xạ che lấp.

Giải thích về nguyên lý này người ta dùng máy nhiễu xạ ô nhiễm hình 12



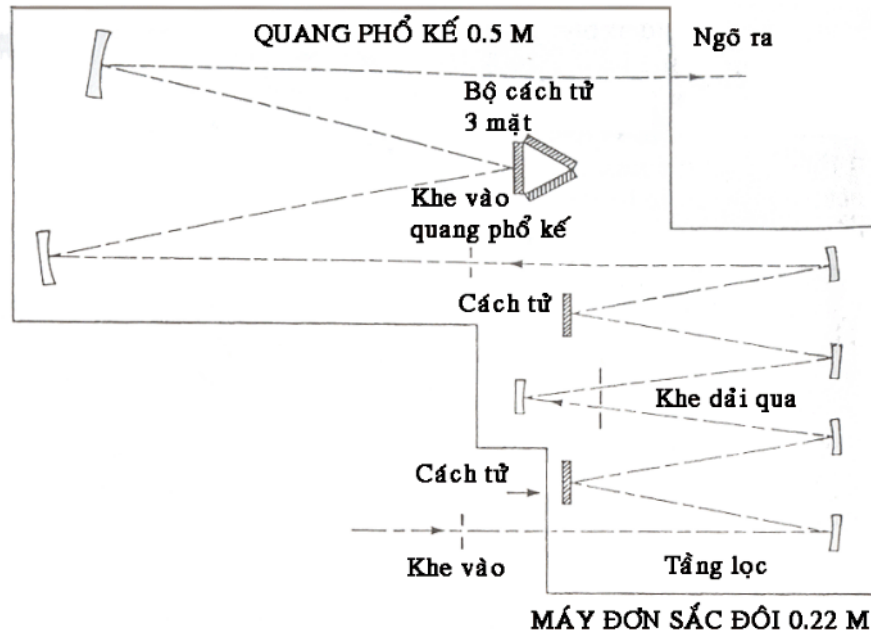
Hình 12: sơ đồ máy nhiễu xạ ô nhiễm hi u Spex, model 1403/4

Trong hệ thống ống kính ghép nối tiếp hai hệ thống quang học lại, phải lựa chọn máy ảnh thích hợp để tán xạ ánh sáng hai. Việc ghép nối tiếp giúp tăng quang trình, vì tán xạ trên 2 cách tán xạ tiếp phân giải.

Về lý thuyết nhiễu xạ quang sai, hệ thống kép cho tán xạ kép hai lần. Nhưng vì cách bố trí thích hợp ta có thể hạn chế ánh sáng nhiễu.

***Máy ảnh ba**

Máy ảnh ba có khả năng chụp ảnh sáng nhiễu như hình máy ảnh ba ống. Nó cho phép quan sát các dải Raman gần sát vạch Rayleigh. Hình 13 mô tả máy ảnh ba hiệu Spex



Hình 13: Sơ đồ máy tán xạ ba Spex model 1877

Trong sơ đồ trên mô tả máy ảnh ba ống kính có thể nhìn thấy quang phổ. Sơ đồ này dùng để thu nhận các tín hiệu Raman một lúc nhiễu xạ. Gần đây các hệ thống Raman chất lượng cao có thể tích hợp cách kết hợp máy quang phổ nhiễu xạ, detector CCD (charge-coupled device) và một vài loại bộ lọc có khả năng chụp vạch Rayleigh với hiệu suất cao.

Câu 6: mô tả vai trò thông số nhiễu xạ

Hệ thống quang học dùng để thu nhận tán xạ bao gồm một thấu kính tiêu cự: mô tả thấu kính dùng để thu nhận và mô tả thấu kính dùng để hội tụ.

Khả năng hội tụ ánh sáng của ống kính F

$$F = \frac{f}{D} \tag{1}$$

Trong đó f: là tiêu cự của thấu kính

D: là ống kính cao thu kính.
 F càng nhỏ thì khe hở càng lớn.
 Giá trị của F phụ thuộc vào bán kính thu nhận của ống kính ánh sáng nhiễu xạ và tần số của tia sáng cách nhau trong bán kính.
 Trong quang phổ Raman hiện nay chùm laser chiếu vào mẫu theo cách chính xác ngược lại so với cách đo thông thường vì có 3 chiều khi nhiễu xạ của mẫu vật. Chúng ta vẫn cần chú ý tới mức độ quan sát tín hiệu Raman theo vị trí tia nhiễu xạ (tín hiệu nhiễu xạ)

Giá trị của quang phổ Raman có tính bằng phương trình (1) Trong trường hợp này tiêu cự của ống kính và D thì tính như sau

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

Trong đó L là chiều cao cách tia hình vuông. cho F nhỏ thì phụ thuộc và D phụ thuộc

Tuy nhiên phân giải sẽ giảm khi f nhỏ. Do đó phân giải tốt nhất thì D lớn, vì vậy đòi hỏi độ cách tia lớn và tần số. vì nguyên lý do trên các quang phổ Raman thì có giá trị F khoảng từ 5 đến 10

Ví dụ máy nhiễu xạ ô hi u Spex (1403/4) có F=7,8 và f=0,85m và cách tia có kích thước 110 x 110mm

Câu 7: Nhiệm vụ và hình dạng của phân giải của quang phổ

+ nhiệm vụ và phân giải của cách tia

Cách tia xác định phân giải của quang phổ. Cách tia có khe càng nhỏ thì nhiễu xạ càng lớn và do đó phân giải càng cao. Thời gian nhiễu xạ phân giải của cách tia tính theo công thức

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

hay

$$R = m.k.L$$

Nhiệm vụ và nhiễu xạ phân giải của cách tia thu nhận

- k: hằng số cách tia (số vạch trên mẫu nhiễu xạ chiều dài, hay số vạch trên 1mm)
- m: số bậc của cách tia, bậc càng cao thì phân giải càng cao
- L: chiều dài của cách tia

Do các phổ có bậc càng cao thì càng nhỏ (phần bậc 1- nhiễu xạ bậc 1 thì trung bình 70% nhiễu xạ) nên thông thường nhiễu xạ dùng phần bậc 1, hoặc bậc 2

phân giải cao thì nhiễu xạ cách tia có chiều dài L lớn và hằng số cách tia lớn nhiễu xạ chiều dài L chi phối (đài nhiễu xạ là 15cm)

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

Số mắt tín hiệu do tăng phân giải có thể bù lại bằng cách tăng rãnh khe.

Ví dụ: sử dụng cách t v i 1800 khe/mm, máy n s c ôi Spex (1403) có thể bao vùng ph t 31000cm^{-1} n 11000cm^{-1} . Tuy nhiên nếu dùng cách t có m t khe cao hơn (2400 và 3600 khe/mm) thì khoảng ph này b g i m i

+ nh h ng c a r ng khe và t c c a cách t

r ng khe và t c c a cách t trong máy n s c (khoảng cách giữa các i m l y đ li u) là r t quan trọng thu c ph có phân giải cao.

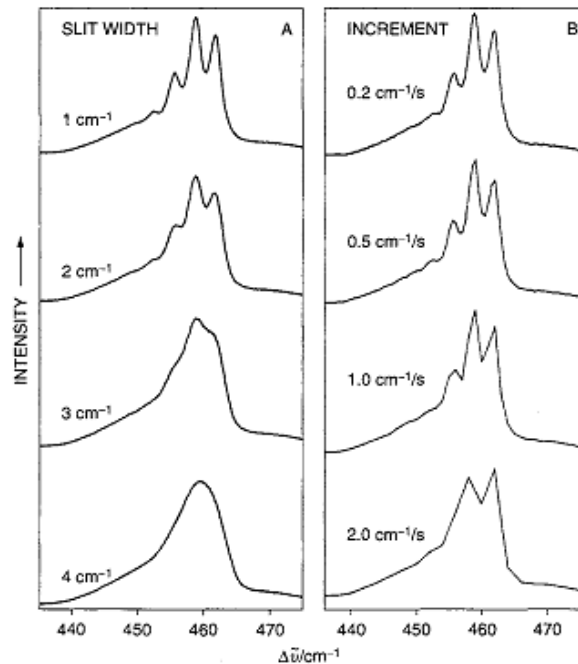
S nh h ng c a s thay i r ng khe (SW) c minh h a nh hình d i 14a). ó d i ph c quét các d i qua (bandpass BP) 1,2,3 và 4cm^{-1}

Do c ng tín hi u t l thu n v i $P_0 \times SW^2$

(Trong ó P_0 - công su t laser và SW - r ng khe)

Nên khi tăng r ng khe SW thì c ng t ng, vì v y c ng tín hi u s c i u ch nh cho thích h p b ng cách h t t công su t laser P_0

S nh h ng c a t c cách t minh h a trong hình 14b). T c quét quá nhanh s làm b i n i đ ng ph . M t cách n g i n k i m ch ng i u này là ghi ph t c quét th p v i nh ng kho ng cách l y ph nh và xem xét s thay i c a hình d ng các d i ph



Hình 14: Ph Raman của CCl_4 (b c sóng kích thích 488nm) các i u k i n khác nhau b ng máy n s c ôi Spex 1403 v i cách t 1800 khe/mm và nh n quang Hamamatsu R 928

- A) nh h ng c a Bandpass (v i kho ng cách gi a các i m l y đ li u $0,2\text{cm}^{-1}$)
- b) nh h ng c a kho ng cách gi a các i m l y đ li u (v i BP là 1cm^{-1})

Ngoài ra khe hở của các bánh răng của bộ phận ghi bức xạ hồng ngoại là một vấn đề khó khăn khi ghi ph. Vấn đề này cũng là nên ghi nhiệt máy này sẽ không ghi khi ghi ph. Vì vị trí đĩa ph có thể thay đổi theo nhiệt độ 3cm^{-1}

Một số câu hỏi khi tú báo cáo

câu 8. Các đặc điểm của laser 5 công suất, tia sao phát triển của ngu kích thích và thí nghiệm thu lợi ích của phát triển của quang phổ Raman, tia sao dùng laser?

tr 1 i

5 công suất

- + Công suất lớn, các vạch của laser CW có thể dùng công suất 1-2W còn laser xung có thể cung cấp dòng điện lên đến 10-100W
- + Chùm laser có công suất cao. (ví dụ: tia laser Ar+ là $0,1\text{cm}^{-1}$)
- + Chùm tia laser thì có bán kính nhỏ (1-2mm) và có thể giảm xuống còn 0,1mm bằng cách sử dụng thấu kính hội tụ. Do đó, toàn bộ thông lượng bức xạ của ngu kích thích có thể hội tụ lên một kích thước nhỏ, rất thu hút trong việc nghiên cứu các chất lỏng có thể tích rất bé (cm^3) và các tinh thể (1mm^3)
- + Trong quang phổ micro-Raman người ta có thể nghiên cứu các mẫu nhỏ có bán kính cỡ $2\mu\text{m}$
- + Chùm tia laser thì hình ảnh là phân cực hoàn toàn, do đó nó rất lý tưởng cho việc phân cực
- + Có thể tạo nên chùm laser có khả năng thay đổi bức xạ hồng ngoại bằng cách sử dụng laser màu và các thí nghiệm khác

Câu 9: . Tia sao không thể sử dụng cách tính toán phân giải

Ta có

$$R = mkL$$

Như vậy ứng suất phân giải của cách tính toán thu hẹp lại

- k: hằng số cách tính (sử dụng trên mặt kính và chi u dài, hay sử dụng kính trên 1mm)
- m: số bậc của cách tính, bậc càng cao thì phân giải càng cao
- L: chi u dài của cách tính

Vì bậc 1 chỉ chiếm 90% năng lượng

10% còn lại chia cho các bậc khác nên nếu chọn bậc cao cũng rất yếu phẩm

Câu 10: . về mặt lý luận tại sao nên các thí nghiệm máy quang phổ có hình ảnh gì trên máy quang phổ hay không

Có, chỉ cần về mặt lý luận không phải ánh sáng cần nghiên cứu, không phát huỳnh quang, không thay đổi bức xạ ánh sáng kích thích laser...

Ví dụ: khi nghiên cứu phổ tán xạ thì không dùng thấu kính thủy tinh vì thủy tinh hấp thụ ánh sáng tán xạ mà chỉ dùng thấu kính

Câu 11. các bộ phận trong máy quang phổ Raman

Chú ý bộ phận chiếu sáng và bộ phận thu

Bộ phận chiếu sáng cho chiếu sáng bị nhiễu xạ thành chùm song song đi

Bộ phận thu có chức năng hứng chùm tia

Một số câu hỏi số 18

1 Cho biết 2 yếu tố chính thúc đẩy sự phát triển của Quang phổ Raman

Kể tên 2 yếu tố chính thúc đẩy sự phát triển của:

+ Nguồn kích thích phát triển. Hiện tượng tán xạ Raman của Chandrasekhra Venkata Raman phát hiện vào năm 1928 nhưng mãi đến năm 1960, khi nguồn sáng laser ra đời, nó mới được quan tâm vào phát triển. Khi sử dụng ánh sáng laser làm nguồn kích thích, tán xạ Raman phát ra có cường độ lớn có thể ghi nhận được. Mặt khác, với kích thích bằng laser, hiện tượng huỳnh quang do các dịch chuyển nội tại (chúng che phủ Raman) cũng loại trừ được.

+ Máy quang phổ, detector và máy tính hiện tại phát triển. Cùng với sự phát triển của nguồn sáng kích thích, sự phát triển của các thiết bị khác trong hệ quang học đóng góp một phần không nhỏ vào sự phát triển của kỹ thuật Quang phổ Raman. Máy quang phổ quy mô phân giải cao. Bộ phận chính của máy quang phổ là cách tử. Cách tử có mật độ vạch càng lớn thì cho phân giải càng cao. Detector cho phép ghi nhận tín hiệu quang và chuyển đổi tín hiệu thành tín hiệu điện. Yêu cầu detector càng cao cho phép tín hiệu quang càng nhỏ. Cùng với, máy tính hiện tại cũng làm tăng bộ phận quản lý, giúp xử lý, hiện thực phần cứng các thao tác tùy chỉnh khác, giúp cho việc phân tích phổ dễ dàng, nhanh chóng.

2 Khi nào cần mua máy quang phổ Raman, tiêu chí ưu tiên của bạn là gì?

Tiêu chí ưu tiên khi cần mua máy quang phổ Raman là phân giải của máy, tức là khoảng cách giữa hai vạch phổ gần nhau nhất mà máy còn có thể phân biệt được. Phân giải của máy do bộ phận cách tử của máy quy định. Cách tử có mật độ vạch càng lớn thì sự phân giải càng cao.

3. Tại sao mật độ cách tử có mật độ vạch càng lớn thì sự phân giải càng cao. Vậy bộ phận nào có thể gây nhiễu tín hiệu thu được hay không?

Có. Bộ phận khe càng nhỏ thì sự phân giải càng tăng nhưng bù lại cường độ phổ càng nhỏ. Còn nếu bộ phận khe càng lớn thì sự phân giải càng giảm nhưng phân giải phổ càng nhỏ. Trong quá trình thiết kế cách tử, người ta luôn quan tâm đến 2 yếu tố này và tùy vào từng ứng dụng cụ thể, người ta sẽ có những thông số thiết kế tối ưu.

4. Phần quang học của máy quang phổ bị thay đổi thì ảnh hưởng như thế nào đến môi trường thay đổi?

Khi nhiệt độ môi trường thay đổi, chênh lệch nhiệt độ tăng, nói chung, mức vận tốc và các thí nghiệm trong máy quang phổ hấp thụ nguyên tử, vì vậy, phải ghi nhận các ứng dụng thay đổi. Cần là toàn bộ phần số để chuyển về phía bên kia sóng dài.

Ví dụ cách thức có thể nhận, bằng một cách thức làm tinh khiết 99,9% nên chỉ cần 1 số giây nhận được làm thay đổi sản phẩm