

www.mientayvn.com

Quang ph Raman phân gi i th i gian (*Time-Resolved Raman Spectroscopy*)

1. t v n :

Trong các P HH các tác nhân ph i tr i qua nhi u giai o n (P trung gian) m i i n s n ph m cu i cùng, gi a các P này t o ra các ch t trung gian có th là phân t , nguyên t ho c ion ... tr ng thái kích thích có th i gian s ng r t ng n c nano ho c pico giây (nh ng v n dài h n nhi u so v i các dao ng phân t c 10^{-14} s).

N u ch t trung gian đ ng nguyên t , th ng t o ra b ng cách kích thích các nguyên t các i n t trong các nguyên t chuy n lên tr ng thái kích thích, các i n t s tr ng thái kích thích kho ng 10^{-6} s r i th c hi n chuy n m c. Vì th i gian i n t tr ng thái kích thích quá dài so v i th i gian t n t i c a nguyên t nên ta không th quan sát c ph c a chúng (nguyên t b phân h y tr c khi các i n t th c hi n chuy n m c).

N u ch t trung gian đ ng phân t , vì th i gian t n t i c a phân t các tr ng thái kích thích (10^{-14} s) nh h n so v i th i gian t n t i c a chính phân t (10^{-12} s) nên có th s đ ng ph ng pháp quang ph raman c ng h ng nghi n c u ph c a nó và nh n bi t s có m t c a nó trong quá trình x y ra các P HH. Tuy nhiên vì th i gian t n t i và th i gian tr ng thái kích thích c a các phân t nên ph phát ra không rõ ràng vì ch m t s ít các phân t th c hi n c chuy n m c tr c khi b phân h y.

gi i quy t v n này, chúng ta ph i b sung thêm m t s c c u c bi t t p trung các phân t m t m c dao ng c b n c a tr ng thái i n t kích thích th nh t (là m c c n nghi n c u) th t nhi u, r i sau ó dùng m t ngu n laser kích thích các phân t này chuy n lên g n các m c dao ng c a tr ng thái i n t kích thích th hai. Khi t các m c trên (o) chuy n xu ng các m c dao ng c a tr ng thái i n t kích thích th nh t, các phân t s phát ra ph có c ng có th quan sát c. Trong c c u c bi t này quan tr ng nh t là b ph n quang h c trì hoãn th i gian phát c a các xung laser nên ph ng pháp này c g i là ph ng pháp quang ph Raman phân gi i th i gian (trì hoãn th i gian truy n c a các xung laser phân gi i v ch ph).

2. Nguyên lý o:

T_0 là tr ng thái i n t c b n, T_1 là tr ng thái i n t kích thích th nh t, T_2 là tr ng thái i n t kích thích th hai, th i gian s ng c a phân t các tr ng thái dao ng th p nh t là 10^{-8} n 10^{-5} s còn th i gian s ng c a phân t trên các m c dao ng là 10^{-14} s. t p trung th t nhi u các phân t lên m c dao ng c b n c a tr ng thái i n t kích thích th nh t, chúng ta c n pha vào m u nghi n c u m t ch t có s m c n ng l ng tr ng thái i n t kích thích th nh t S_1 g n gi ng v i m u ó. Sau ó dùng m t xung laser (g i là laser b m) có t n s v_0 t ng ng v i hi u n ng l ng gi a các m c S_1 và S_0 b m các phân t t tr ng thái S_0 lên S_1 . T S_1 các phân t s th c hi n chuy n đ i không b c x t p trung t i T_1 . Cu i cùng dùng m t laser th hai có t n s v (g i là laser dò) kích thích các phân t ang t p trung m c T_1 lên g n các m c dao ng phía trên T_2 . Khi ó tán x Raman c ng h ng s x y ra, ph phát ra có c ng l n quan sát. các phân t có th i gian t p trung t i m c T_1 nhi u nh t ta cho laser dò phát tr h n laser b m m t kho ng th i gian b ng hai c c u:

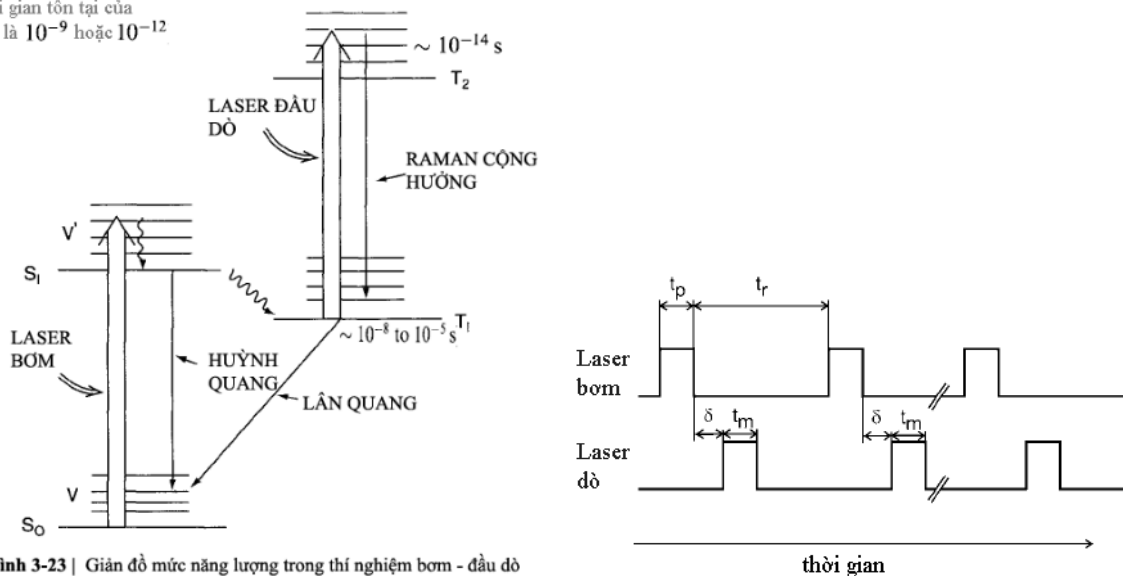
C c u i n t : cho hai laser i qua m ch nh th i chúng phát xung l ch nhau.

C c u quang h c: laser dò c cho i qua m t môi tr ng có chi t su t n, v n t c c a nó s ch m h n khi i trong không khí n l n vì v y nó s phát tr h n laser b m.

Nh ng xung laser nh Nd:YAG và laser excimer th ng c s đ ng trong thí nghi m b m th m dò v a c c p. Vài c i m c a các laser trên là danh sách trong b ng 3-1. M c dù t n

s c b n c a laser Nd:YAG là 1064 nm, t n s này có th c nhân lên b ng cách dùng tinh th phi tuy n tính, nh là KDP (kali ihydro photphat), thu c h a âm th hai (532 nm), th ba (355 nm) và th t (266 nm). H n n a, m t kho ng r ng xung b c x vùng kh ki n và t ngo i có th c t o r a b i các h a âm trên b ng b m laser màu ho c dùng m t b d ch chuy n Raman

Thời gian tồn tại của mẫu là 10^{-9} hoặc 10^{-12}



Hình 3-23 | Giản đồ mức năng lượng trong thí nghiệm bơm - đầu dò

Bảng 3-1 | Một số tính chất của Laser Nd:YAG và Excimer

Nd: YAG: Tốc độ đáp ứng 2-40 Hz, độ rộng vạch phổ $< 1 \text{ cm}^{-1}$ ($< 0.2 \text{ cm}^{-1}$ với gương bùồng cộng hưởng chuẩn). Góc phân kì $< 0.5 \text{ mrad}$.

Bước sóng	1,064	532	355	266
Năng lượng/ xung, mJ	280	110	50	20
Độ rộng xung, ns	9	7	6	5
Công suất đỉnh, MW	30	15	8	4
Công suất trung bình, W (tại 10 Hz)	2.8	1.1	0.5	0.2

Excimer: Tốc độ đáp ứng 0.1 -100Hz, góc hội tụ của chùm 5-10 mrad, kích thước chùm $10 \times 25 \text{ mm}$, độ rộng vạch phổ $10\text{-}30 \text{ cm}^{-1}$

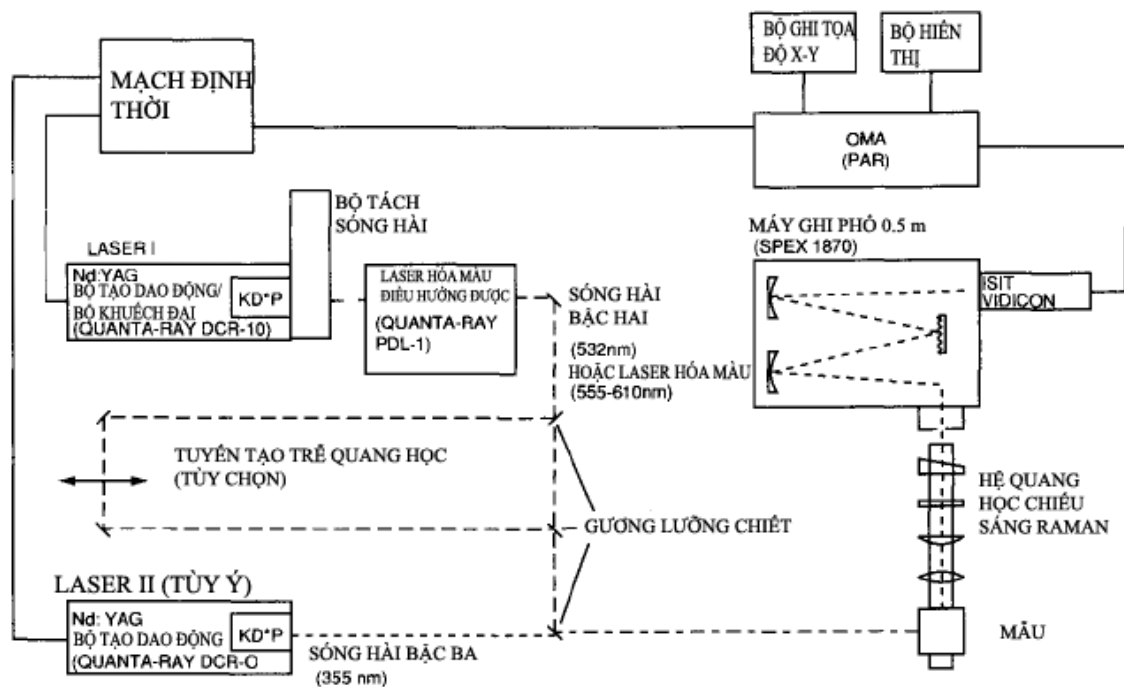
Môi trường Laser	XeF	N ₂	XeCl	KrF	KrCl	ArF	F ₂
Bước sóng, nm	351	337	308	249	222	193	157
Năng lượng/xung, mJ	400	16	500	1,000	100	500	15
Độ rộng xung, ns	14	6	10	16	9	14	6
Công suất đỉnh, MW	28	3	50	60	11	35	2.5
Công suất trung bình, W (tại 10 Hz)	4	0.1	5	10	1	5	0.1

3. Thi t b o

Hình 3.24 cho th y s s p x p thu c ph Raman c ng h ng phân gi i th i gian c a carotenoid tr ng thái kích thích c Dallinger s d ng. Trong m t thí nghi m c a h , laser II (355 nm) c s d ng s n xu t ra phân t tr ng thái T1 thông qua s kích thích c a l ch t làm nh y (anthracene) và ti p theo chuy n giao n ng l ng cho carotenoid. Laser I (532 nm ho c laser màu 555-610 nm) c s d ng thu ph Raman c ng h ng c a carotenoid v ch (m c) ba. Th i gian tr thích h p gi a b m và xung dò c xác nh b i th i gian c n thi t tích l y m t tr ng thái T1. Trong thí nghi m này m t s ch m tr dài (micro giây) là c n thi t cho 2 laser riêng bi t c làm vi c kích thích và th m dò. S ch m tr có th c th c hi n b ng i n b ng cách

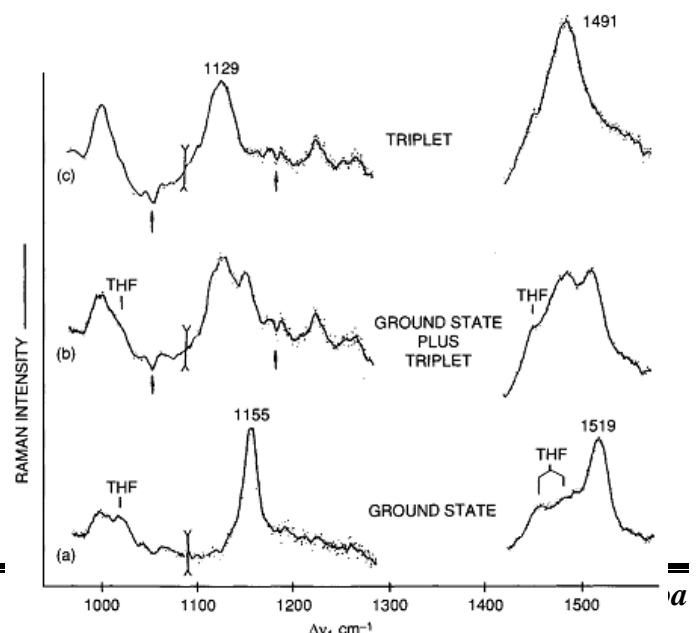
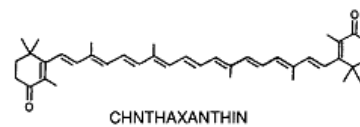
kích ho t hai laser tu n t (m ch th i gian H3.24). N u c n th i gian ch m tr t ng i ng n, m t ng tr quang h c nh trong H3.24 có th c làm vi c (ví d , m t s khác nhau ba meter trong dài ng truy n gây ra m t th i gian tr 10 ns). Trong m t s tr ng h p, m t s ch m tr là không c n thi t vì tr ng thái kích thích c n quan tâm có th c t o ra b ng r ng xung n (10 ns). Sau ó, nh chính c a xung c dùng b m và ph n còn l i th m dò.

M c dù công su t c c i c a laser b m ph i cao, công su t c a laser dò ph i gi th p tránh hi u ng phi tuy n (h p th nhi u photon, tán x Raman kích thích) và i n môi b h ng (ion hóa các phân t) gây thi t h i cho m u. Nh v y, tín hi u trung bình c a nhi u xung (t n s l p l i cao) có th thu c sóng ratio S/N ch p nh n c. Các u thu nhi u kênh nh ISPD và ISIT c s d ng b i vì hi u qu tròng vi c ti p nh n và x lý d li u. K th p vi m t máy thu a kênh, m t máy n s c a kênh nh máy quang ph k Spex Model 1870 c s d ng. M t máy n s c ba cho m t ánh sáng tán s c lo i b t th n.



4. ng d ng

Hình bên cho th y quang ph Raman c ng h ng c a canthaxanthin tr ng thái S_0 và T_1 c thu nh n b i Dallinger. Ph tr ng thái c b n (ánh d u a) a ra hai nh ph 1155 và 1519 cm^{-1} c g n t ng ng v i C - C. Ph tr ng thái kích thích (ánh d u c) cho th y nh ng nh ph trên d ch chuy n kho ng 27 cm^{-1} v phía t n s th p (t ng ng v i 1129 và 1491 cm^{-1}) so v i tr ng thái c b n. M.O tính toán d oán r ng tr ng thái T_1 , liên k t C-C b rút ng n trong khi liên k t C=C b kéo dài. Sau ó nh 1519 cm^{-1} ph i b d ch chuy n xu ng, ng c l i nh 1155 cm^{-1} ph i b d ch chuy n lên, i t tr ng thái S_0 n T_1 . Tuy nhiên c hai nh này c phát hi n ra u d ch chuy n xu ng. S mâu thu n rõ ràng này ã d n Dallinger i n



khả năng hình thành liên kết C—C và dao động C=C thay đổi dưới trạng thái S_0 và trạng thái T_1

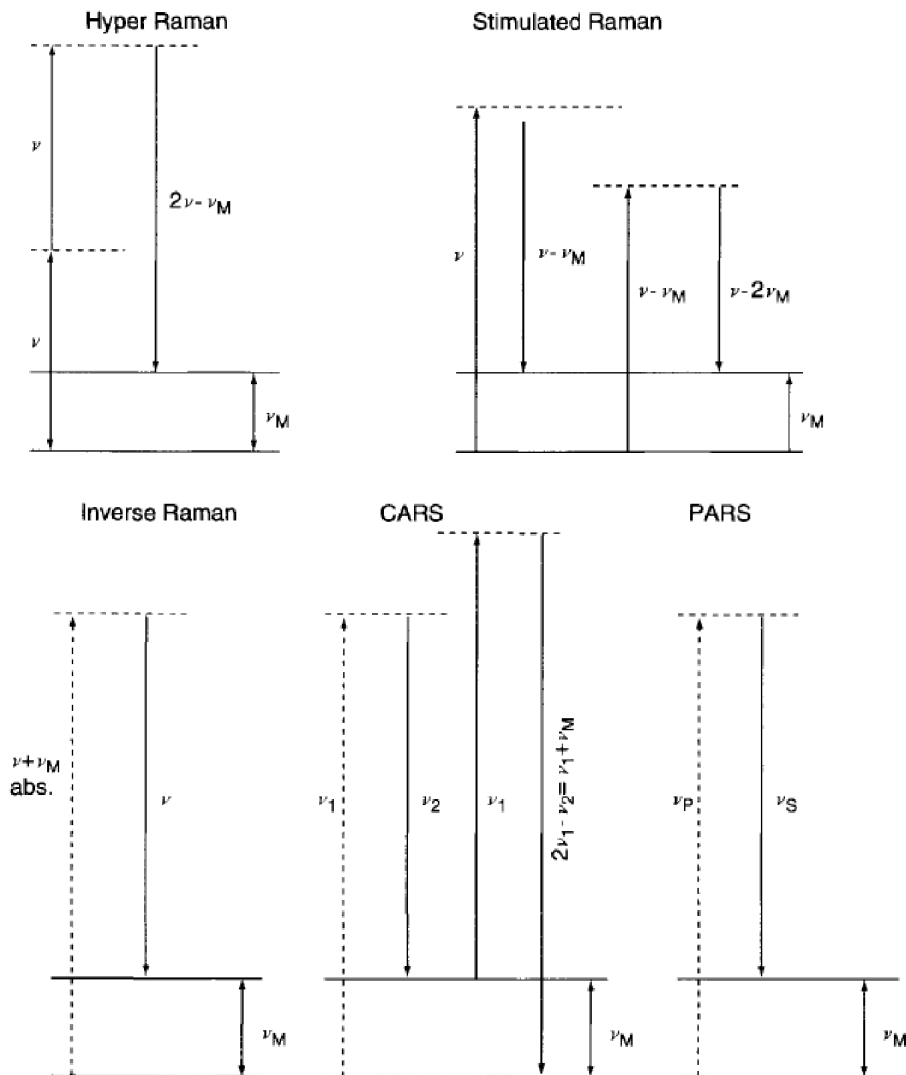
QUANG PH RAMAN PHI TUY N: (Nonlinear Raman Spectroscopy)

1. Hi u ng Raman tinh t (*Hyper Raman Spectroscopy*)
2. Hi u ng Raman kích thích (*Stimulated Raman Spectroscopy*)
3. Hi u ng Raman o ng c (*Inverse Raman Spectroscopy*)
4. Ph Raman i Stokes k t h p (*Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy*)
5. Ph Raman âm quang (*PhotoAcoustic Raman Spectroscopy*)

Nh ã bi t, vect momen l ng c c c m ng \vec{P} c tính theo công th c:

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} + \frac{1}{2} \beta \vec{E}^2 + \frac{1}{6} \gamma \vec{E}^3 + \dots \quad (1.1)$$

V i \vec{E} là i n tr ng c a chùm laser, là phân c c, và là phân c c th nh t và th hai. i v i ph Raman th ng v i laser CW ($E = 10^4$ V/cm) thì s óng góp c a 2 thành ph n và vào l n c a P là không áng k vì $\gg \gg$.

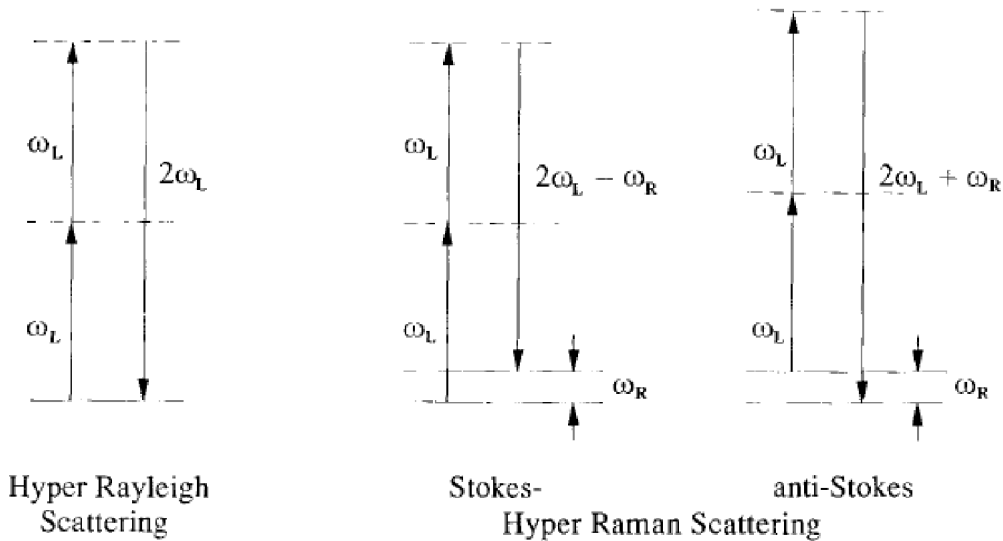


S d ch chuy n liên quan n m i lo i quang ph Raman phi tuy n.

óng góp c a chúng tr nên áng k khi m u c chỉ u x v i nh ng xung laser c c m nh ($\sim 10^9$ V/cm) c t o b i laser ruby Q – Switched ho c laser Nd – YAG (công su t c c i 10 – 100 MW). Nh ng xung kh ng l này đ n n hi n t ng quang ph m i, ví d nh hi u ng Raman

trình tự, hiệu ứng Raman kích thích, hiệu ứng Raman ngược (IRS), tán xạ i Stokes kết hợp (CARS), phổ Raman âm quang (PARS).

1. Hiệu ứng Raman trình tự (Hyper Raman Effect):



Hình 1: Sơ đồ các tán xạ Rayleigh trình tự và tán xạ Raman trình tự.

Khi chiếu chùm sáng bơm mật độ xung không lớn lắm, bức xạ tán xạ thứ 2 (tán xạ Rayleigh trình tự) và $2 \pm m$ (tán xạ Raman trình tự Stokes và i Stokes kết hợp), với m là tần số của dao động chu kỳ phân tử. Hiệu ứng Raman trình tự là quá trình 3 photon liên quan đến trạng thái của tán xạ. Tán xạ Raman ngược gây ra bởi 2 photon từ chùm laser. Theo thực tế, hiệu ứng này khó quan sát vì chỉ có 10^{-12} bức xạ bị nới lỏng $2 \pm m$ và vì cường độ bức xạ có thể tăng chậm một vài lần cho phép xác định. Nếu tăng cường độ bức xạ vượt quá vài lần cho phép thì hiệu ứng Raman kích thích sẽ trở thành chủ yếu hay trở lại hiệu ứng Raman trình tự. Phổ Raman trình tự có một số thuận lợi so với phổ Raman thông thường vì một số khác nhau trong các quy tắc lựa chọn. Chúng ta quy định tích các thành phần ma trận của 3 momen lưỡng cực liên quan đến 4 mức trình bày trong bảng 2. Nhận thấy biết, mật độ dao động là hoạt động Raman nếu ít nhất một trong các thành phần của tensor phân cực thay đổi trong suốt quá trình dao động. Ngược lại, mật độ dao động là hoạt động Raman trình tự nếu ít nhất một trong các thành phần của tensor phân cực trình tự thay đổi trong suốt quá trình dao động.

Symmetry Species	μ	α	β	Number of Normal Modes
A_{1g}		$\alpha_{xx} + \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$		2
A_{2g}				1
B_{1g}				0
B_{2g}				2
E_{1g}		$(\alpha_{yz}, \alpha_{zx})$		1
E_{2g}		$(\alpha_{xx} - \alpha_{yy}, \alpha_{xy})$		4
A_{1u}				0
A_{2u}	z		$\beta_{yyz} + \beta_{zxx}, \beta_{zzz}$	1
B_{1u}			$\beta_{xxx} - 3\beta_{xyy}$	2
B_{2u}			$\beta_{yyy} - 3\beta_{xxy}$	2
E_{1u}	(x, y)		$(\beta_{xxx} + \beta_{yyy}, \beta_{yyy} + \beta_{xxy})$	3
E_{2u}			$(\beta_{zzx}, \beta_{yzz})$	2
			$(\beta_{yyz} - \beta_{zxx}, \beta_{xyz})$	2

Bảng 2: Quy tắc lựa chọn vận động IR (hàng ngoài), Raman và Raman trình tự của Benzene (D_{6h}).

B ng 2 so sánh các tính ch t i x ng c a 2 thành ph n c a nhóm i m D_{6h} (benzene). Nhi u dao ng không ph i là ho t ng h ng ngo i (IR) ho c ho t ng Raman tr thành ho t ng Raman tinh t (B_{1u}, B_{2u}, E_{2u}). B ng 2 c ng cho th y r ng m t s dao ng là ho t ng Raman không là ho t ng Raman tinh t (E_{1g}, E_{2g}), trong khi t t c các dao ng là ho t ng IR thì s là ho t ng Raman tinh t (A_{2u}, E_{1u}). Các hi u ng t ng t c ng c quan sát trong các nhóm i m khác. Ngoài ra, hi u ng Raman tinh t còn cho phép quan sát các mode t nh (silent) mà ph IR ho c ph Raman tuy n tính không quan sát c. Ph Raman tinh t ã quan sát i v i ch t khí, l ng, r n.

2. Ph Raman kích thích (Stimulated Raman Spectroscopy) :

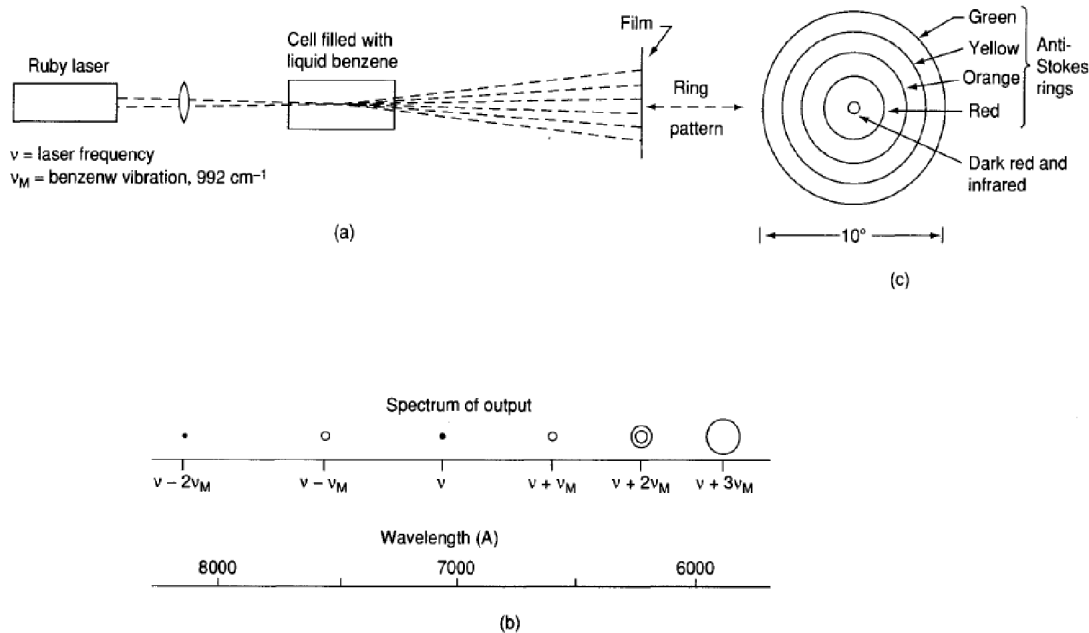


Figure 3-41 (a) Experimental setup for stimulated Raman spectroscopy, (b) a diagram showing the stimulated Raman spectrum of benzene, and (c) anti-Stokes rings of stimulated Raman spectrum of benzene. (Reproduced with permission from Ref. 104.)

Trong tán x Raman th ng, b c x laser chi u vào m u t o ra hi u ng Raman t phát ($\nu - \nu_m$) nh ng c ng thì r t y u. N u i n tr ng c a laser v t quá 10^9 V/cm , tán x Raman tinh t s tr thành tán x Raman kích thích mà hi n t ng này sinh ra m t chùm k t h p có c ng m nh t i t n s Stokes ($\nu - \nu_m$). Hình 3 trình bày m t thi t b thông th ng c s d ng cho vi c quan sát hi u ng Raman kích thích. B c x laser kh ng l () c h i t vào m u (benzene), và ánh sáng b tán x s c quan sát d c theo h ng c a chùm tia t i. N u m t phim màu nh y c t theo h ng (ph ng) vu ng góc v i chùm tia t i, ta s quan sát c nh ng vòng tròn màu ng tâm c ch ra trong hình 1-3. M t i u thú v là mode chu n (ν_m) m nh nh t trong m t ph Raman th ng thì c t ng c ng m t cách c c m nh trong hi u ng Raman kích thích. Trong benzene, r ng vùng c m E_g là 992 cm^{-1} . Th c t , kho ng 50% chùm ánh sáng t i c chuy n i sang v ch Stokes u tiên ($\nu - \nu_m$). Vì v ch này có c ng m nh nên nó ho t ng nh m t ngu n kích thích v ch Stokes th hai, ($\nu - \nu_m$) - $\nu_m = \nu - 2\nu_m$ và v ch này l i ho t ng nh m t ngu n cho v ch Stokes th ba, th t , v.v... Do ó, nh ng vòng màu ng tâm c quan sát t ng ng v i các t n s $\nu - \nu_m, \nu - 2\nu_m, \nu - 3\nu_m, \nu - 4\nu_m, \text{v.v...}$. Nên chú ý r ng, t n s $2\nu_m$ quan sát c chính xác g p 2 l n so v i t n s ν_m và không b ng ho âm ba u tiên c a t n s ν_m (s i u ch nh tính không i u hòa). Hi u su t chuy n i cao c a hi u ng Raman kích thích có th c s d ng sinh ra nhi u v ch laser v i nhi u t n s khác nhau.

3. Hi u ng Raman o ng c (Inverse Raman Spectroscopy) :

Gi s r ng m t h p ch t có m t dao ng là ho t ng Raman có t n s ν_m . N u nó c chi u sáng b i m t máy laser phát t n s m t cách ng th i v i vùng t n s liên t c t +

3500 cm^{-1} . Ng i ta quan sát c m t s h p th t i t n s $+ m$ trong vùng t n s liên t c và s phát x t i t n s . N ng l ng h p th $h(+m)$ c s d ng cho s kích thích (h_m) và phát x n ng l ng d (h). D ch chuy n lên c g i là hi u ng Raman o ng c vì d ch chuy n i Stokes trong ph Raman tuy n tính x y ra i xu ng. Vì ph Raman o ng c có th thu c trong th i gian s ng c a xung nên nó có th c dùng các lo i có th i gian s ng ng n. Nên chú ý r ng, th i gian s ng c a xung c a vùng t n s liên t c ph i b ng v i xung kh ng l . Do ó, hi u ng Raman o ng c ã c quan sát ch trong m t vài h p ch t vì khó s n xu t m t xung liên t c trong vùng t n s mong mu n.

4. Ph Raman i Stokes k t h p (Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy):

Khi m u c chi u x b i 2 chùm laser n ng l ng cao v i t n s ν_1 và ν_2 ($\nu_1 > \nu_2$) theo m t ph ng c ng tuy n (hình 4), hai chùm t ng tác v i nhau m t cách k t h p t o ánh sáng tán x m nh t i t n s $2\nu_1 - \nu_2$. N u ν_2 c i u ch nh n m t i u ki n c ng h ng: $\nu_2 = \nu_1 - m\nu$ m là m t t n s c a mode ho t ng Raman c a m u, sau ó m t ánh sáng có c ng m nh t i t n s $2\nu_1 - \nu_2 = 2\nu_1 - (\nu_1 - m\nu) = \nu_1 + m\nu$ c phát x (hình 4). Quá trình nhi u photon này c g i là ph Raman i Stokes k t h p (CARS). CARS có nh ng thu n l i sau ây:

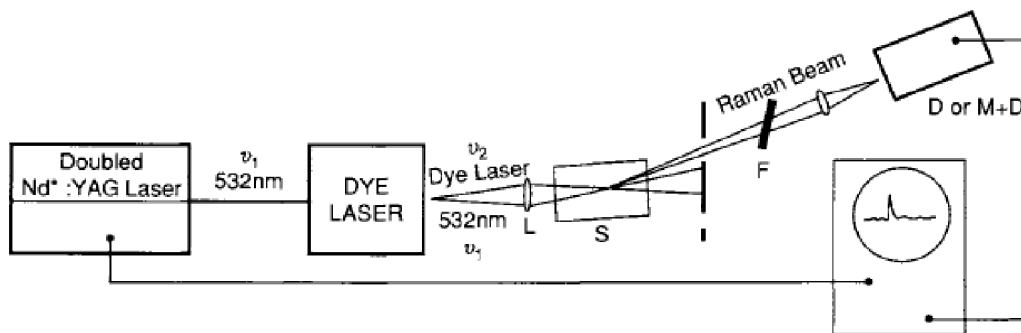
a. Vì ánh sáng CARS ($\nu_1 + m\nu$) là k t h p và c phát ra theo m t ph ng v i m t góc kh i nh nên nó c phát hi n m t cách đ d ãng và hi u qu mà không c n m t máy n s c. Thêm vào ó, s nhi u x hu nh quang có th tránh c nh tính ch t nh h ng này.

b. T n s CARS ($\nu_1 + m\nu$) cao h n ν_1 ho c ν_2 . Do ó, nó n m phía bên v ch i Stokes c a t n s b m (ν) trong khi hu nh quang n m bên phía v ch Stokes, do ó i u ki n này c ng phân bi t v i hu nh quang.

c. Vì tín hi u CARS r t m nh nên các h p ch t khí có n ng th p c ng có th c phát hi n.

d. Các quy t c l c l a không c áp d ng trong ph Raman th ng l i có th áp d ng trong CARS. T t c các mode ho t ng Raman u là ho t ng CARS. Ngoài ra, nhi u dao ng không ph i là ho t ng Raman, trong m t vài tr ng h p không ph i là ho t ng IR tr thành ho t ng trong CARS.

Thi t b CARS có giá thành cao.

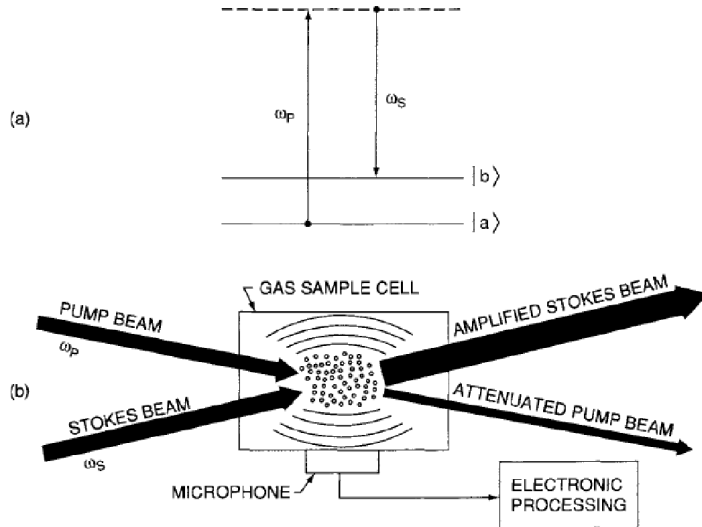


Hình 4 Thi t b ban u cho vi c o l ng phát x i Stokes là s d ng laser Nd: YAG (t n s kép) b m laser màu có t n s kép. L là th u kính có tiêu c ng n ($3 - 4 \text{ cm}$). I là m ng m t l c 2 chùm tia kích thích. F là b l c giao thoa d i r ng. D là detect (th ng là m t pin diode). M là máy n s c (th ng không c n thi t). Các thành ph n không trình bày trong hình v là h p m ch tích h p PAR - 160, máy ghi, và laser màu ghi ph .

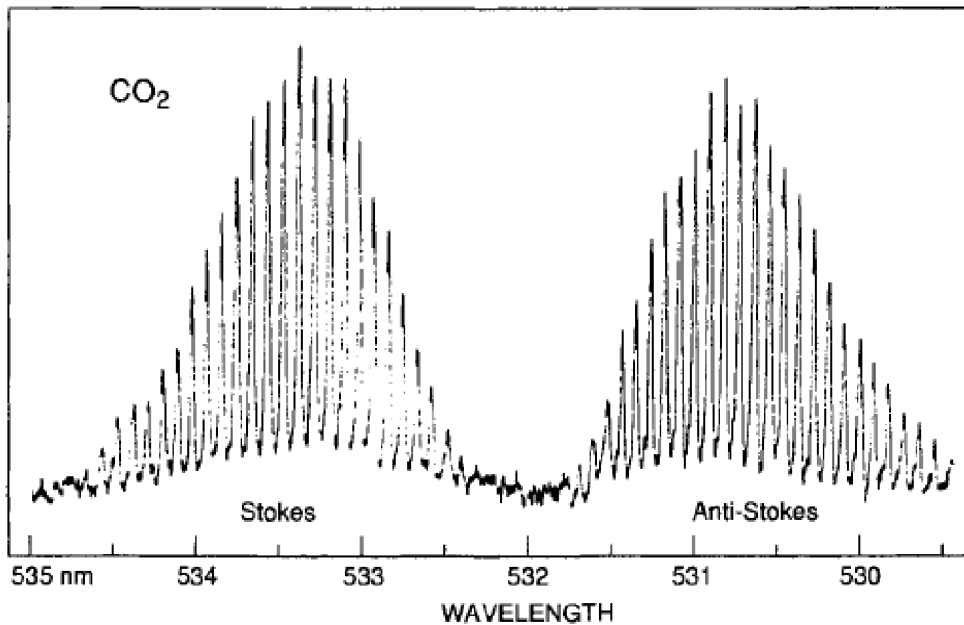
5. Ph Raman âm quang (PhotoAcoustic Raman Spectroscopy):

Nguyên lý c a PARS t ng t v i CARS. Khi 2 chùm laser, chùm b m (ν_p), chùm Stokes (ν_s) i vào m u khí c ch a trong m t ô (hình 5), 2 chùm này t ng tác v i nhau khi có i u ki n c ng h ng $\nu_p - \nu_s = m$ (m t t n s c a m t mode ho t ng Raman). K t qu là chùm Stokes c khu ch i và s t t d n c a chùm b m. M i photon Stokes c sinh ra mang phân t lên tr ng thái kích thích và s kh tr ng thái kích thích c a các phân t b ng va ch m làm t ng n ng

l ng chuy n ng tinh ti n c a chúng. S thay i trong n ng l ng chuy n ng t nh ti n làm thay i áp su t c a m u bên trong ô. S thay i áp su t này có th c phát hi n b ng m t micro. Vi c s d ng d ng c phát hi n âm là c nh t trong các k thu t quang ph h c. B ng vì c quét s (s d ng m t laser màu), s thay i áp su t c o và chuy n sang m t ph . Ví d (hình 6) ph Raman quay c a CO₂ có c b i PARS. S v ng m t c a dẫy Rayleigh m nh t o thu n l i cho PARS có th nghiên c u d ch chuy n quay n ng l ng th p c a h p ch t khí.



Hình 5 Bi u th hi n quá trình PARS. (a) S m c n ng l ng n gi n mình h a s t ng tác Raman x y ra trong PARS. Các thành ph n c b n c a thi t b PARS trong th c nghi m. Chùm b m b t t d n và chùm Stokes c khu ch i b i quá trình Raman kích thích mà nó đi n ra khi các chùm b m ph nhau trong ô ch a m u ch t khí. M i photon c t o b i quá trình Raman thì m t phân t chuy n t tr ng thái th p lên tr ng thái cao h n. S h i ph c b ng va ch m c a các phân t b kích thích làm s n xu t m t s thay i áp su t và c phát hi n b ng m t micro.



Hình 6 : Ph Raman quay quang âm c a CO₂ t i áp su t 80 KPa (600 Torr). Kho ng cách gi a 2 v ch quay là kho ng 3.1 cm⁻¹. Công su t c a chùm b m và chùm Stokes t ng ng là 3.3 MW và 120 KW.