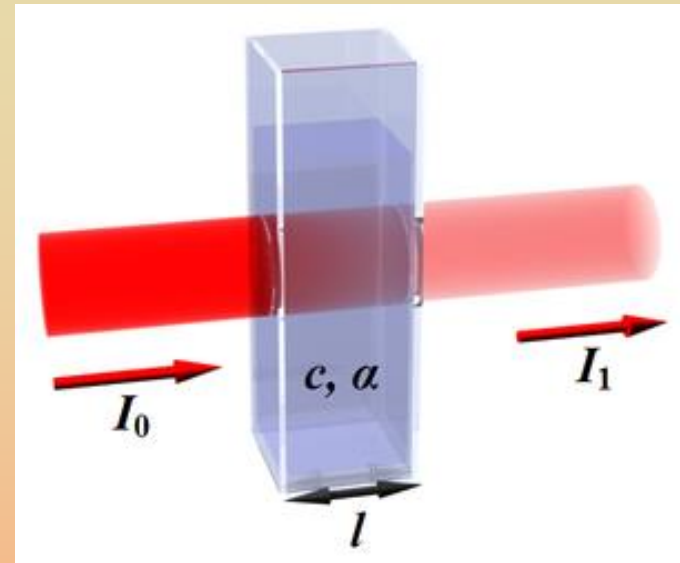


Spektroszkópia IV.

**Szabó Gábor egyetemi tanár,
SZTE Optikai Tanszék**

Beer-Lambert törvény

Essen egy l hosszúságú mintára I_0 intenzitású, λ hullámhosszú fénynyaláb. Mi lesz a túloldalon kilépő nyaláb I_1 intenzitása?



Modell: osszuk fel a mintát dz vastagságú rétegekre úgy, hogy egy rétegen belül az I változása elhanyagolható legyen. Az atomokat képzeljük $\sigma(\lambda)$ keresztmetű korongoknak. (A $\sigma(\lambda)$ -t hatáskeresztmetszetnek nincs köze az atom fizikai keresztmetszetéhez, ami pl. nem függhet a bejövő fény hullámhosszától.) A fotonok elnyelődésének valószínűsége a foton-atom találati valószínűséggel egyenlő. Ez viszont úgy adható meg, hogy az atomok/korongok által lefedett felületet osztjuk a teljes felülettel. Ha dz elegendően kicsiny, akkor annak a valószínűsége, hogy az atomok eltakarják egymást 0. Ekkor egy foton elnyelődésének a valószínűségére írhatjuk:

Beer-Lambert törvény

$$P_a = \frac{\sigma(\lambda)NAdz}{A} = \sigma(\lambda)Ndz$$

ahol N a térfogategységre eső atomok száma (sűrűség),
 A a nyaláb keresztmetszete.

Az I a mintára felületegységenként eső fotonok számát jelenti,
tehát az összes elnyelt fotonok számára – ami egyben a dI in-
tenzitás csökkenést jelenti – írhatjuk:

$$dI = P_a I = -I\sigma(\lambda)Ndz$$

azaz:

$$\frac{dI}{dz} = -I\sigma(\lambda)N$$

Beer-Lambert törvény

Az egyenletet egy l hosszúságú mintára megoldva kapjuk:

$$I_1 = I_0 \exp(-\sigma(\lambda)Nl)$$

Ez a Beer-Lambert törvény. A B-L törvényt szokás még az

$$I_1 = I_0 \exp(-\alpha(\lambda)l)$$

alakba is írni, ahol $\alpha(\lambda)$ az abszorpciós koefficiens.

Abszorpciós spektroszkópia

Mérési elrendezés

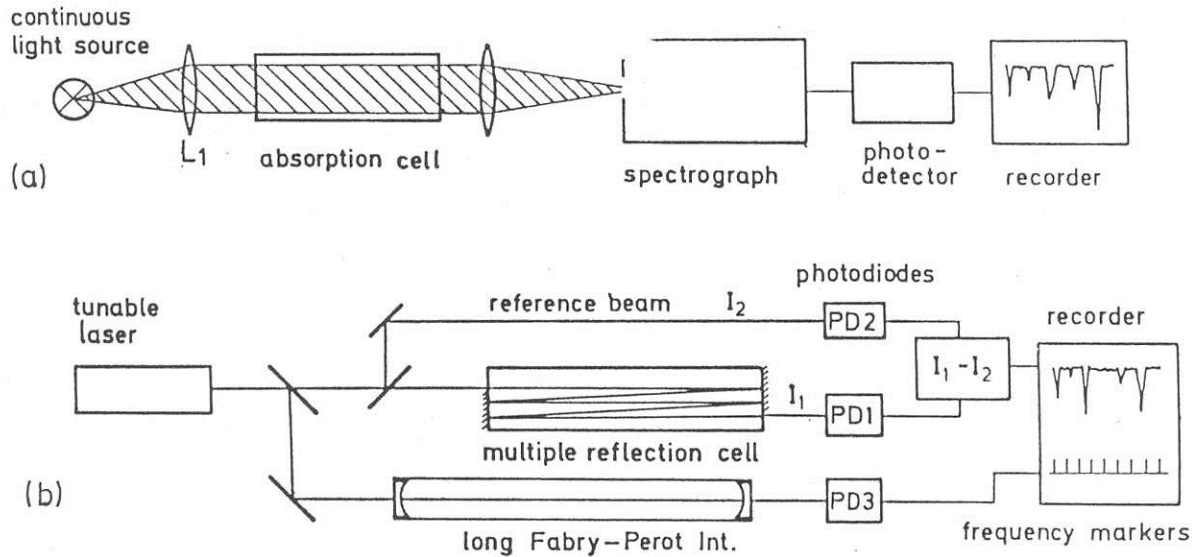


Fig. 8.1. Comparison between absorption spectroscopy with a broad-band incoherent source (a) and with a tunable single-mode laser (b)

Abszorpciós spektroszkópia

Becsüljük meg a módszer érzékenységét! Az

$$I_T = I_0 \exp(-\alpha(\lambda)l)$$

egyenletből indulunk ki, és feltételezzük, hogy $\alpha l \ll 1$. Ekkor az exponenciális függvényt sorba fejtve, és csak az első tagot megtartva kapjuk:

$$I_T \approx I_0(1 - \alpha(\lambda)l)$$

α -t kifejezve:

$$\alpha(\lambda) = \frac{I_0 - I_T}{I_0 l}$$

Abszorpciós spektroszkópia

Az I-ben mérhető legkisebb megváltozás $\Delta I/I=10^{-4}$.

Mekkora lehet a legkisebb mérhető koncentráció?

Tf.: $L=100 \text{ cm}$, $\sigma=10^{-16} \text{ cm}^2 \rightarrow N=10^{10} \text{ 1/cm}^3$.

(20000 cm^3 gáz $\rightarrow 6 \cdot 10^{23}$ molekula $\rightarrow 3 \cdot 10^{19} \text{ db/cm}^3 \rightarrow 10^{-9}$ relatív koncentráció = 1 ppb)

A lézeres módszer előnyei:

nagy l ,

nagy I ,

kis $\Delta\lambda$

Gerjesztési spektroszkópia

Ötlet: ne ΔI -t mérjük, hanem a minta által a gerjesztés hatására kibocsátott fényt.

Legyen az $E_i \rightarrow E_k$ átmenethez tartozó hatáskeresztmetszet σ_{ik} . Ekkor az elnyelt fotonok számára írhatjuk:

$$n_a = N_i \sigma_{ik} I l$$

Az elnyelt fotonok a részecskéket gerjesztett állapotba viszik, tehát keletkezik $N_k = n_a$ számú gerjesztett részecske. Ezek az alapállapotba való visszatéréskor η_{fl} hatásfokkal fluoreszcencia fotonokat bocsátanak ki. A fluoreszcencia fotonok száma tehát:

$$n_{fl} = N_k \eta_{fl} = n_a \eta_{fl} = N_i \sigma_{ik} I l \eta_{fl}$$

Gerjesztési spektroszkópia

Ha a fluoreszcencia fotonokat η_{gy} hatásfokkal tudjuk összegyűjteni, akkor a fotoelektron sokszorozóban keletkező fotoelektronokra írhatjuk

$$n_{pe} = \Phi \eta_{gy} n_{fl} = N_i \sigma_{ik} l \eta_{fl} \eta_{gy} \Phi$$

ahol Φ fotokatód kvantumhatásfoka.

**1000 fotoelektron/s már detektálható. Ha $I = 1W$, $l = 1cm$,
 $\eta_{fl} = 1$, $\eta_{gy} = 10^{-2}$, $\Phi = 0,1$ $\sigma = 10^{-16} cm^2 \rightarrow N = 10^4 1/cm^3$**

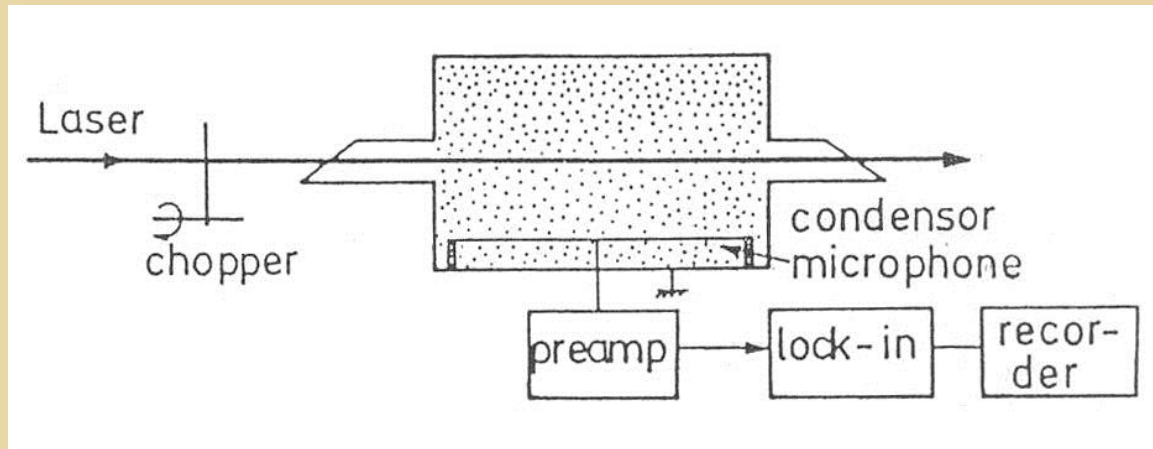
Fotoakusztikus spektroszkópia

Alapjelenség: fotoakusztikus effektus

**Időben modulált fény elnyelődése → modulált energiabevitel
→ hőmérséklet moduláció → nyomásingadozás → hang**

Fotoakusztikus spektroszkópia

Kísérleti elrendezés



A fotoakusztikus jel becslése

Az egy szaggatási periódusban bevitt energia:

$$\Delta W = N\sigma\Delta x\eta I_{laser}\Delta t$$

Fotoakusztikus spektroszkópia

ahol $N\sigma\Delta x I_{laser}$ az elnyelt teljesítmény, η az energia-hő konverzió hatásfoka, Δt a szaggatási periódus időtartama

Az elnyelt energia által keltett hőmérséklet emelkedés:

$$\Delta T = \frac{2\Delta W}{(fVNk)}$$

(Itt felhasználtuk az $\Delta U = \frac{f}{2} N_{rsz} k \Delta T$ összefüggést,

ahol f a szabadsági fokok száma, N_{rsz} a részecskeszám, k a Boltzman állandó. N_{rsz} koncentrációval kifejezhető, mint $N_{rsz} = NV$, ahol V az energiát elnyelő minta térfogata.)

Fotoakusztikus spektroszkópia

ΔT -t beírva a gáztörvénybe:

$$pV = NVk\Delta T$$

Ha a szaggatási frekvencia elegendően magas (kHz) akkor nincs idő a gáz tágulására, így

$$\Delta p = \frac{2\Delta W}{fV} = \frac{2N\sigma\Delta x I_{laser}\Delta t}{fV}$$

Az elektromos jel nyilván

$$\Delta p S$$

ahol S a mikrofon érzékenysége (mV/Pascal).

Fotoakusztikus spektroszkópia

Példa:

$$N = 2,5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3} \text{ (10 ppb)}, \sigma = 10^{-17} \text{ cm}^2,$$

$$P_{\text{laser}} = 100 \text{ mW}, S = 10 \text{ mV} / \text{Pascal}$$

$$\Rightarrow J_{\text{el}} = 1,5 \text{ mV}$$

Optogalvanikus spektroszkópia

Alapjelenség: a spektrállámpák ellenállását a katód és az anód közötti plazma ellenállása adja, amit viszont a töltéshordozók sűrűsége határoz meg. A töltéshordozók az (ütközési) ionizációs folyamatokból származnak, ezért ha az ionizáció valószínűsége megváltozik, akkor az ellenállás is megváltozik.

Kísérleti elrendezés:

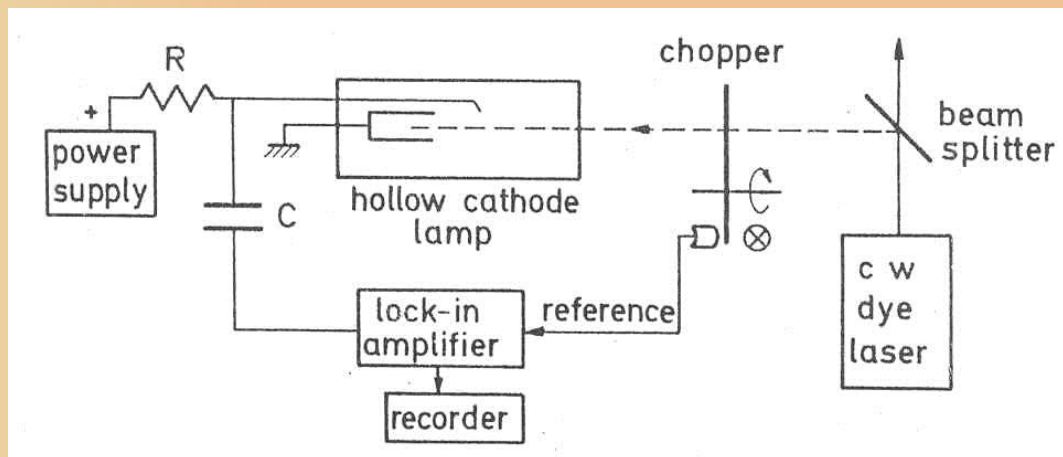


Fig. 8.10. Experimental arrangement of optogalvanic spectroscopy in a hollow cathode lamp

Optogalvanikus spektroszkópia

Ha a lézert az E_i és E_k állapotok közötti átmenetre hangoljuk, akkor az az E_i állapot populációját Δn -el csökkenti, az E_k -ét Δn -el növeli. Ekkor az ellenállás megváltozása, illetve az ehhez tartozó feszültség változás az alábbi módon írható fel:

$$\Delta U = \Delta IR = a(\Delta n P(E_i) - \Delta n P(E_k))$$

ahol $P(E_i)$ és $P(E_k)$ az adott állapotból történő ionizáció valószínűsége.

Optogalvanikus spektroszkópia

Urán optogalvanikus spektruma

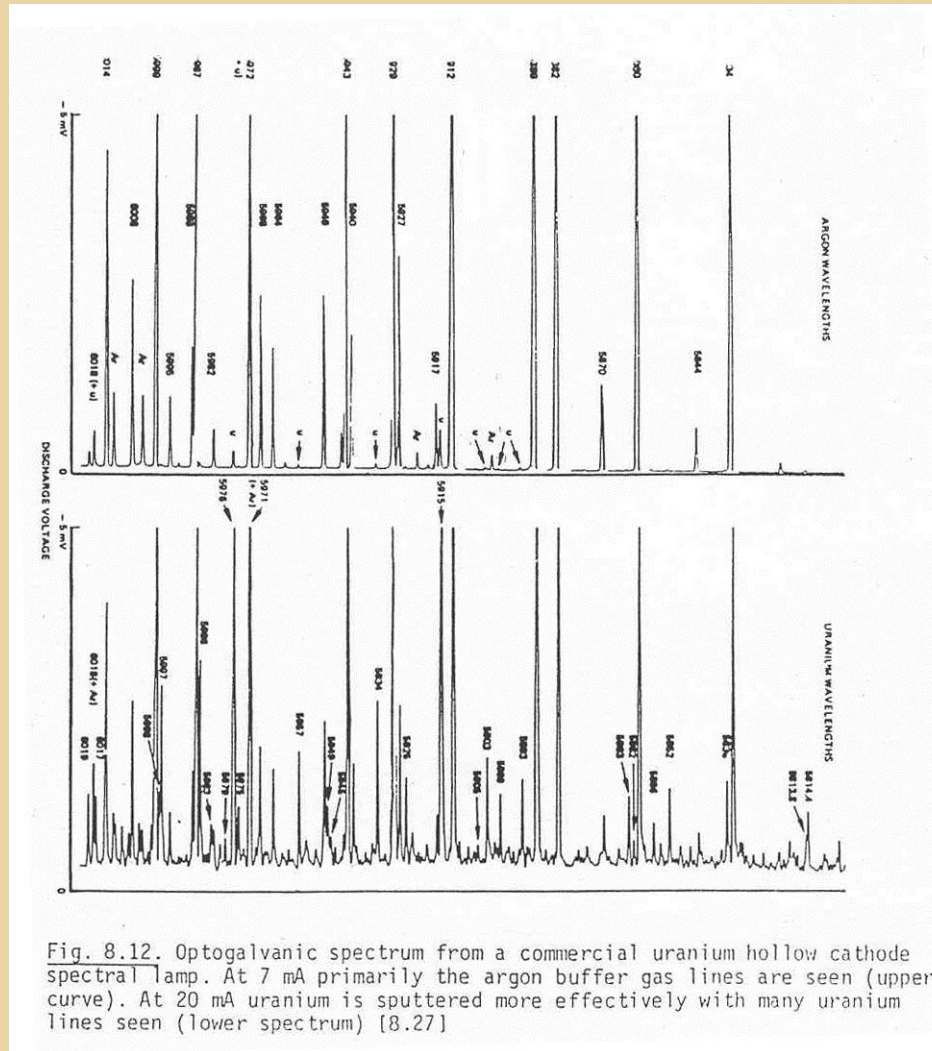
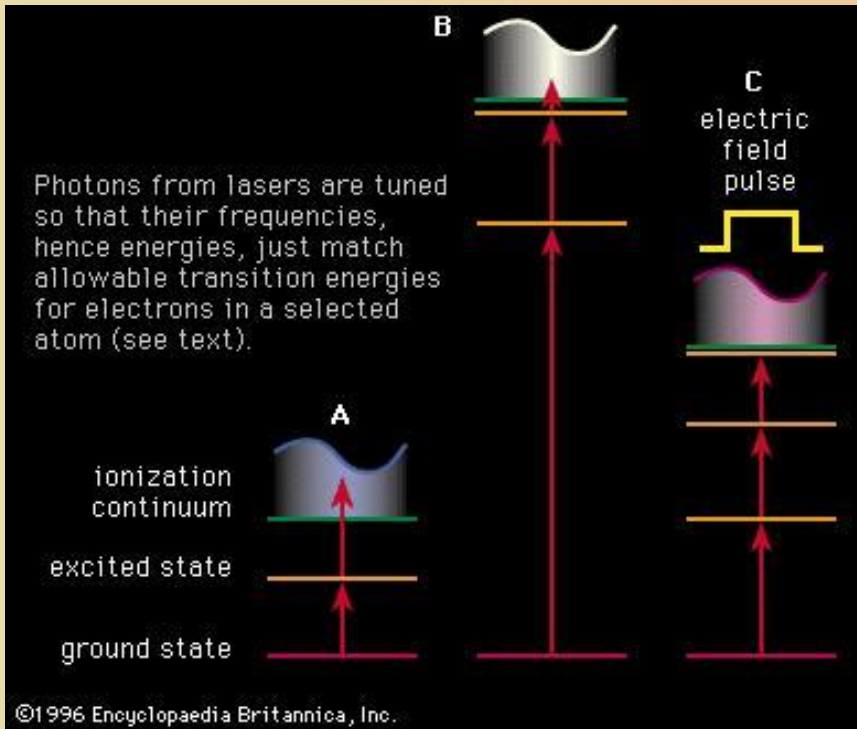


Fig. 8.12. Optogalvanic spectrum from a commercial uranium hollow cathode spectral lamp. At 7 mA primarily the argon buffer gas lines are seen (upper curve). At 20 mA uranium is sputtered more effectively with many uranium lines seen (lower spectrum) [8.27]

Ionizációs spektroszkópia

Alapötlete hasonló a gerjesztési spektroszkópiához, a különbség az, hogy a mintán áthaladó fény hatására gerjesztett állapotba került atomot nem a kibocsátott fluoreszcencia alapján detektáljuk, hanem ionizáljuk, és az ionokat detektáljuk.

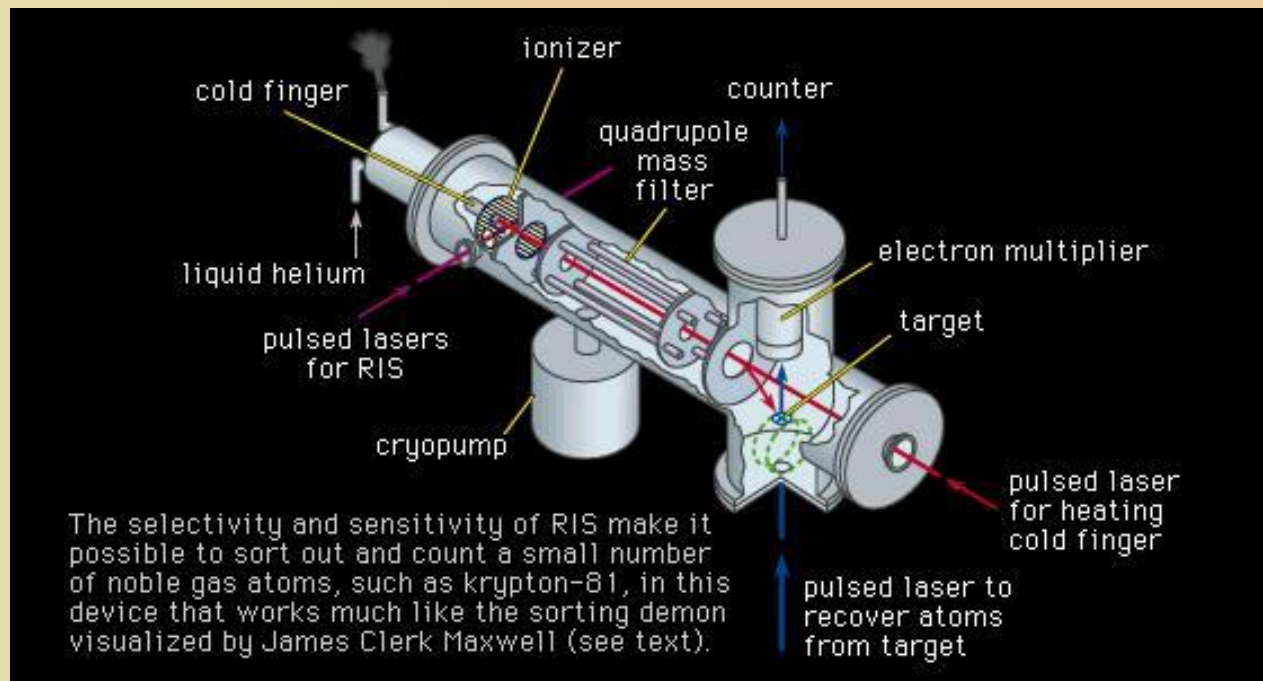


A szelektivitást a rezonáns lépés biztosítja. Az A esetben ez az első gerjesztés, a B esetben az első és második, a C esetben mindhárom.

Az ionizációt széles spektrumú fény (A eset), IR fény (B eset), vagy elektromos tér (C eset Rydberg atomokkal) hozza létre.

Ionizációs spektroszkópia

Előny: mivel az ionizáció és az iondetektálás hatásfoka közel 1, ezért lényegében egy atom is detektálható.



Berendezés Kr 81 atomok detektálására (pl. sarki jég kormeghatározása)

Laser indukált fluoreszcencia (LIF)

A Born-Oppenheimer közelítés azt jelenti, hogy egy molekula hullámfüggvénye szeparálható elektron, vibrációs és rotációs részre. Azaz:

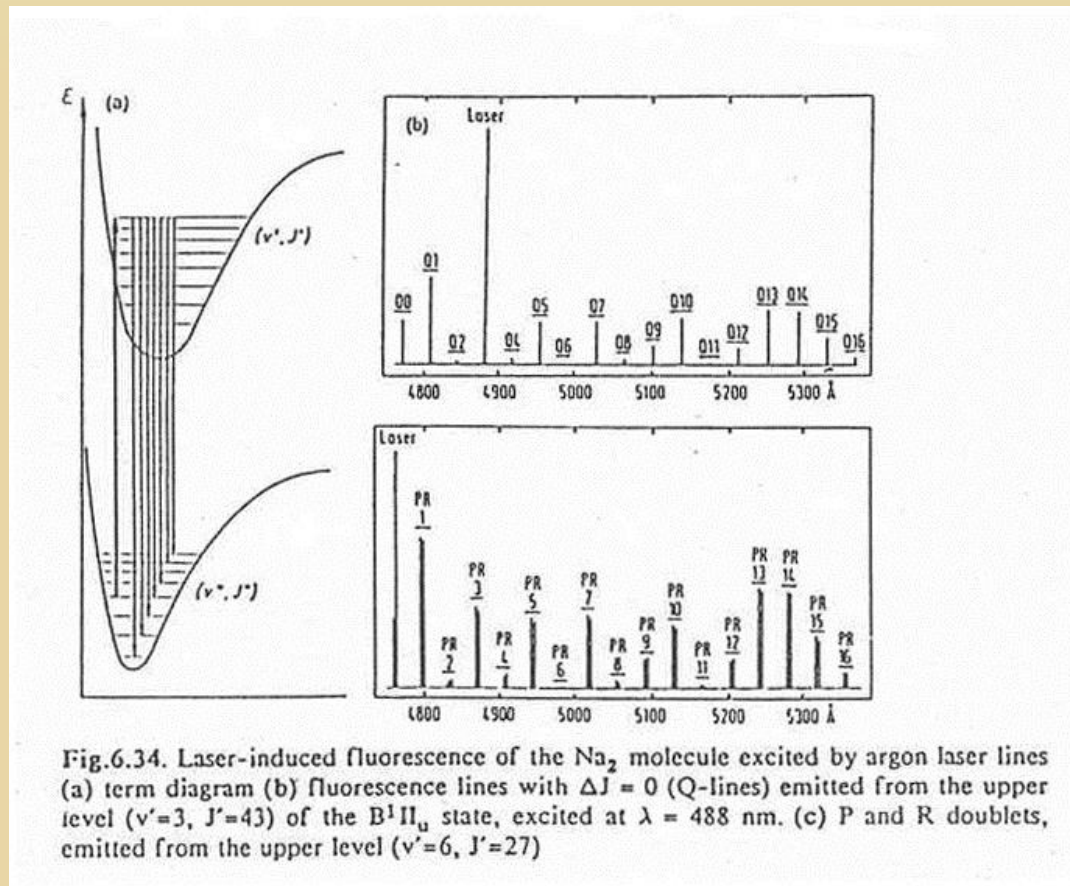
$$\Psi = \Psi_{ee} \Psi_{vib.} \Psi_{rot.}$$

Ebben az esetben az átmeneti valószínűség is felírható három valószínűség szorzataként:

$$A_{km} \sim |M_{ee}|^2 |M_{vib}|^2 |M_{rot}|^2$$

Ha gerjesztésként keskenysávú lézert használunk, akkor kiválaszthatunk egy bizonyos típusú – pl. vibrációs – átmenetet.

Laser indukált fluoreszcencia (LIF)

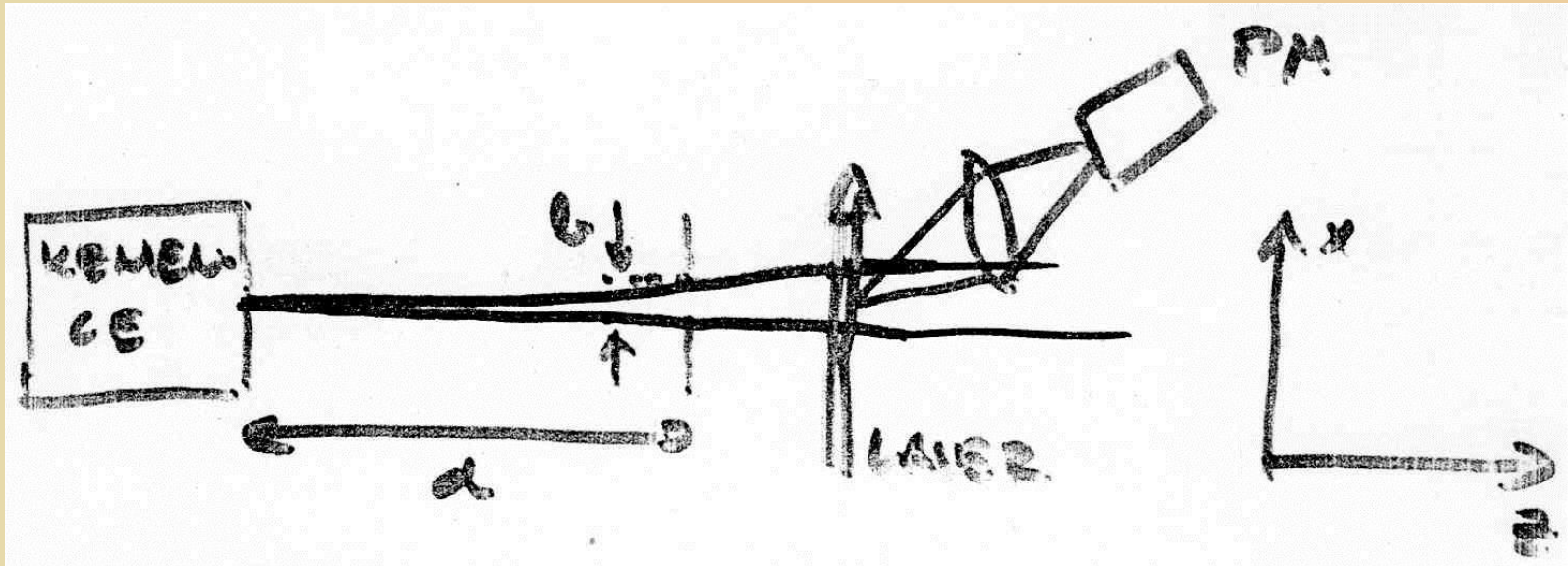


Előny: a spektrumok nagyban leegyszerűsödnek, és könnyen értelmezhetővé válnak.

Doppler mentes módszerek

Molekulasugár spektroszkópia

Mérési elrendezés



A mérendő részecskék a kemencéből egy kicsiny nyíláson léphetnek ki. A d távolságra elhelyezkedő, b sugarú diafragmán csak azok a részecskék tudnak áthaladni, amelyeknek az x

Molekulasugár spektroszkópia

irányú sebesség komponense olyan, hogy a részecske x irányú elmozdulása nem nagyobb mint b mialatt befutja a d távolságot.

Ha a z irányú sebesség v_z , akkor a d távolság megtételéhez

$$\tau = \frac{d}{v_z}$$

idő szükséges. Ezalatt az x irányú elmozdulás

$$x = \tau v_x = \frac{d}{v_z} v_x$$

tehát az előbbi feltétel:

$$\frac{v_x}{v_z} \leq \frac{b}{d}$$

Molekulasugár spektroszkópia

Ebből következik, hogy

$$v_x \leq \frac{b}{d} v_z$$

ami azt jelenti, hogy pl. $b/d = 0,01$ -et választva, az x irányú sebesség komponens szórása és ezzel a Doppler kiszélesedés a $0,01$ -ra csökken. (Ezt úgy tudjuk kihasználni, hogy x irányú gerjesztéssel gerjesztési spektroszkópiát csinálunk.)

Molekulasugár spektroszkópia

Cs₂ molekula normál, és molekula sugárban felvett Doppler mentes spektruma.

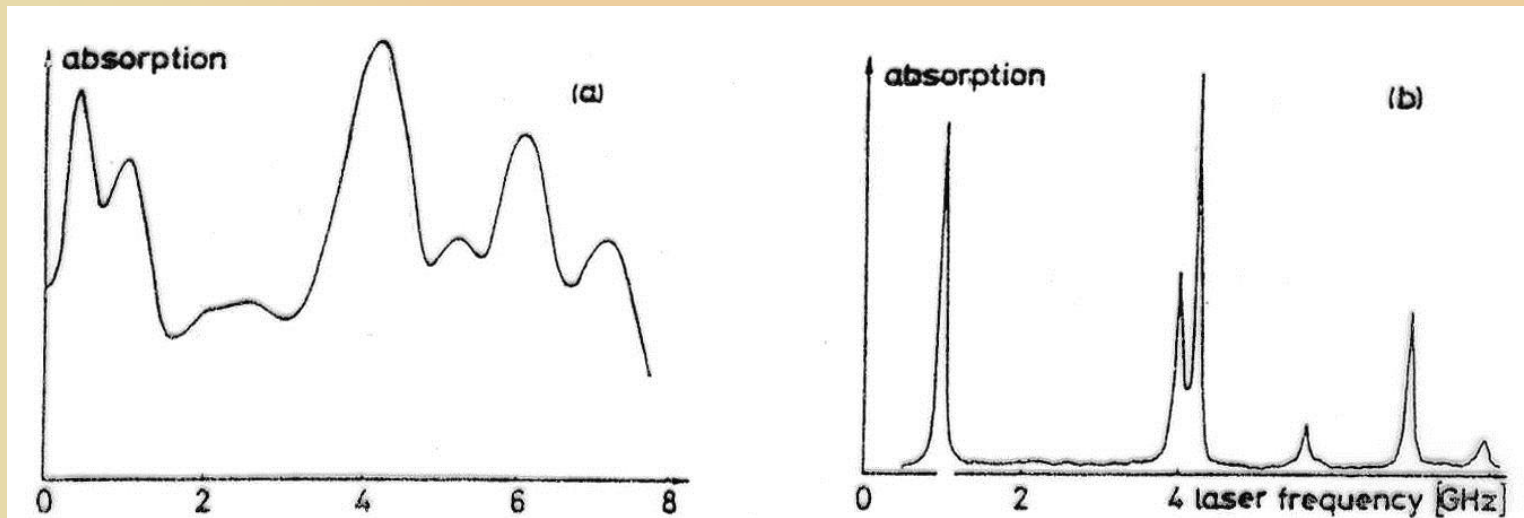
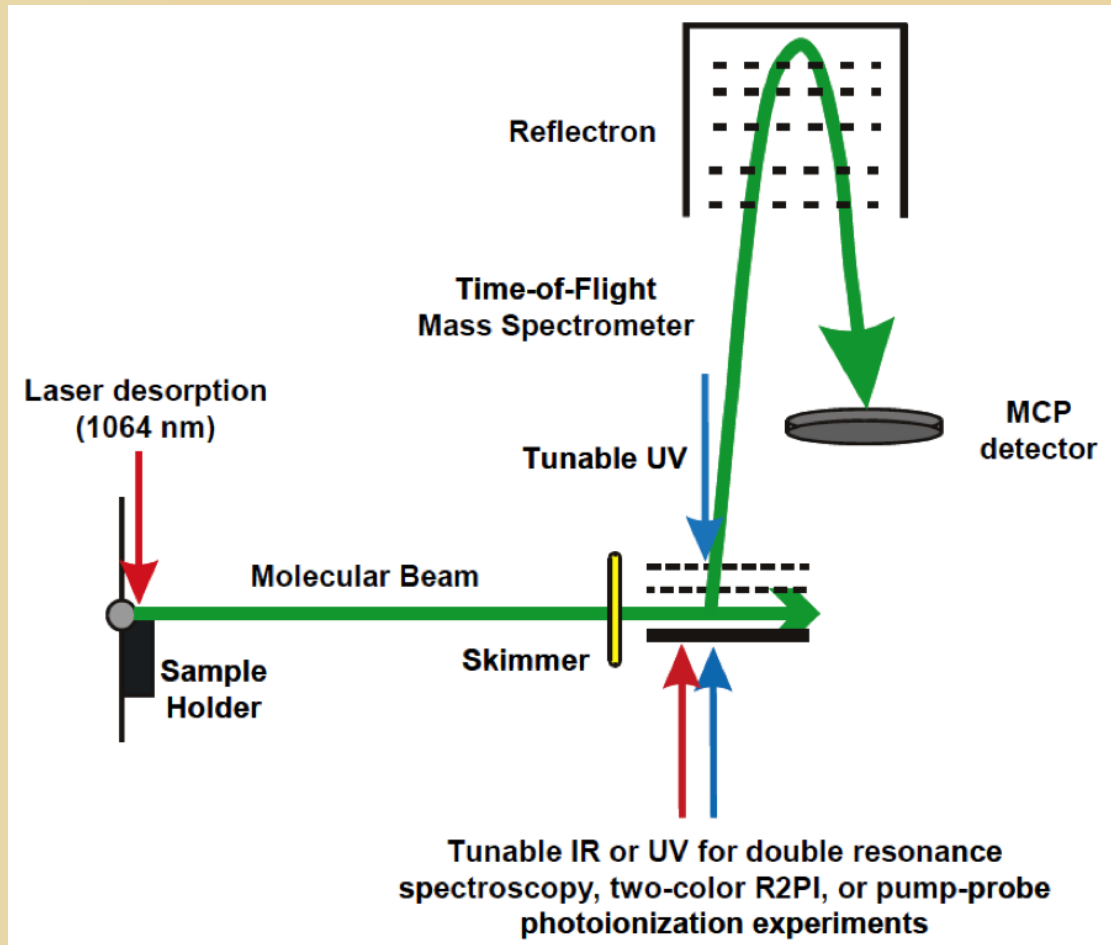


Fig.10.3a,b. Section of the excitation spectrum of the Cs₂ molecule in the spectral range around $\lambda = 476.5$ nm. (a) Excited in a cesium vapor cell, (b) excited in a collimated cesium beam

Doppler mentes módszerek

Egy modern berendezés: molekulásugár spektroszkópia és tömegspektrometria kombinációja

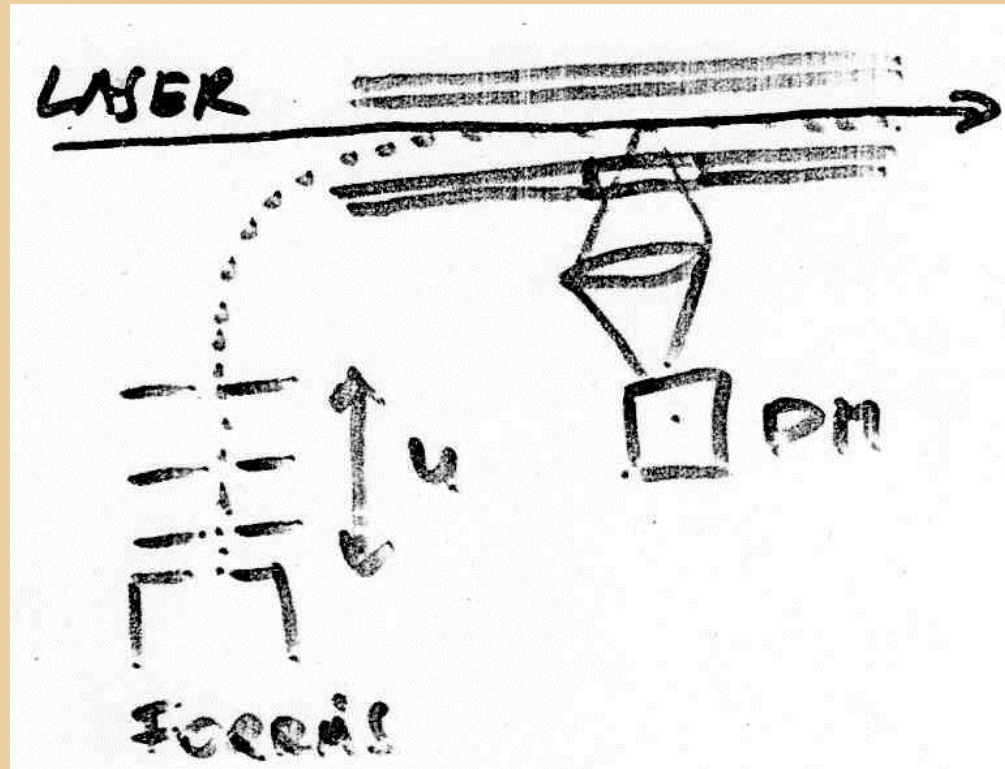


(De Vries lab. UC Santa Barbara)

Doppler mentes módszerek

Gyors ionsugarak spektroszkópiája (elektrosztatikus hűtés)

Mérési elrendezés



Gyors ionsugarak spektroszkópiája

Tegyük fel, hogy a forrásból kilépő ionok sebessége $v_1(0) = 0$ és $v_2(0) = v_0$ közé esik. Mekkora lesz a sebességkülönbség, ha mindkettőt U feszültséggel felgyorsítjuk?

Írjuk fel a gyorsítás utáni mozgási energiákat!

$$E_1 = eU = \frac{m}{2} v_1^2 \qquad E_2 = eU + \frac{m}{2} v_0^2 = \frac{m}{2} v_2^2$$

Képezzük az energiák különbségét!

$$\frac{m}{2} v_0^2 = \frac{m}{2} v_2^2 - \frac{m}{2} v_1^2 \qquad v_2^2 - v_1^2 = v_0^2 \Rightarrow (v_2 - v_1)(v_2 + v_1) = v_0^2$$

Gyors ionsugarak spektroszkópiája

A gyakorlatban U elég nagy, ezért $v_1 \approx v_2 = v$. Tehát a sebességkülönbségre írhatjuk:

$$\Delta v = v_2 - v_1 = \frac{v_0^2}{v_1 + v_2} \approx \frac{v_0^2}{2v}$$

Fejezzük v -t, és v_0 -t a mozgási energiákból!

$$eU = \frac{m}{2} v^2 \Rightarrow v = \sqrt{\frac{2eU}{m}}$$

$$\Delta E_{\text{kezd}} = \frac{m}{2} v_0^2 = \frac{m}{2} v_2^2$$

ahol ΔE_{kezd} az ionok közötti kezdeti mozgási energia különbség.

Gyors ionsugarak spektroszkópiája

A gyakorlatban U elég nagy, ezért $v_1 \approx v_2 = v$. Tehát a sebességkülönbségre írhatjuk:

$$\Delta v = \frac{\sqrt{\frac{2\Delta E_{\text{kezd}}}{m}} \sqrt{\frac{2\Delta E_{\text{kezd}}}{m}}}{2\sqrt{\frac{2eU}{m}}} = v_0 \sqrt{\frac{\Delta E_{\text{kezd}}}{4eU}}$$

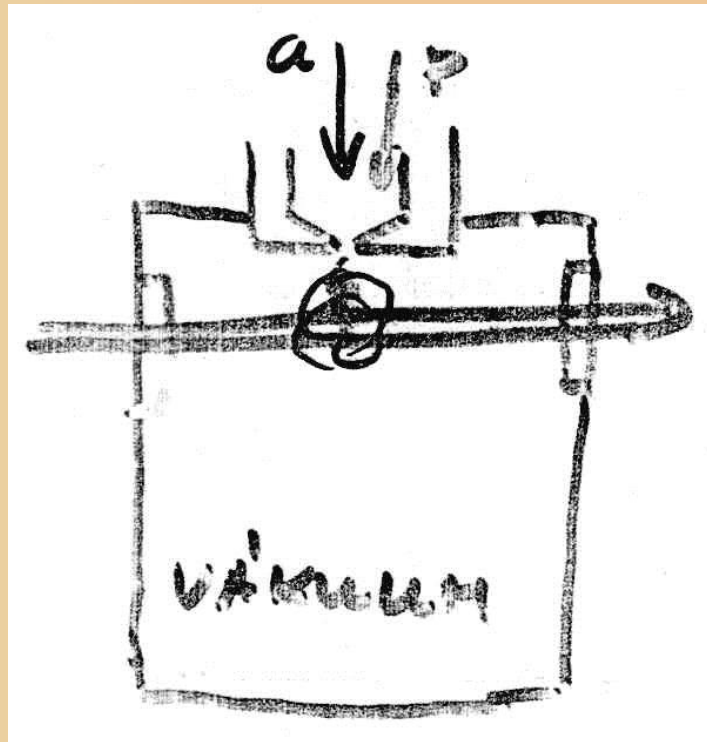
Gyakorlati példa: $\Delta E_{\text{kezd}} = 0,1 \text{ eV}$, $eU = 10 \text{ keV} \rightarrow$
 $\Delta v = 1,6 \cdot 10^{-3} v_0$.

Előnyök: nagy részecskeszám,
nagy L .

Doppler mentes módszerek

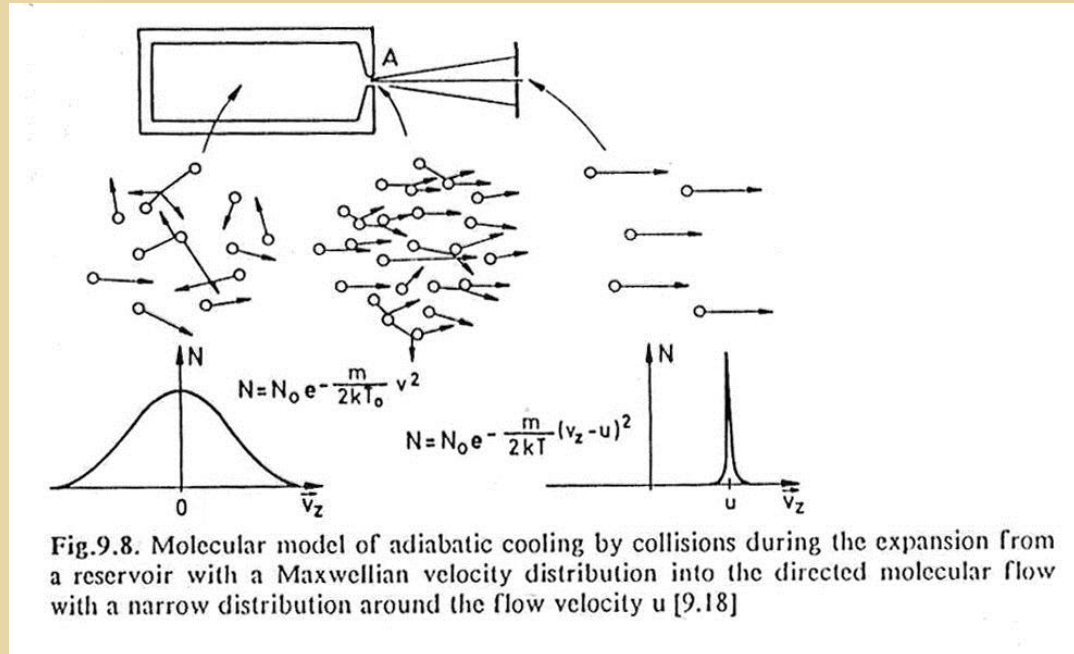
Szuperszonikus jet spektroszkópia

Mérési elrendezés



Szuperszonikus jet spektroszkópia

Elv: adiabatikus hűtés



A fúvókában lezajló ütközések a rendezetlen hőmozgás energiáját transzlációs energiájává alakítják.

Szuperszonikus jet spektroszkópia

A kiáramlás során az energia megmarad, azaz $E_{tot} = const.$

E_{tot} a következő alakban írható fel:

$$E_{tot} = U_0 + p_0 V_0 + \frac{1}{2} M v_0^2$$

ahol pV a gáz belső energiája, v_0 a részecskék (közös) drift sebessége, U_0 a molekulák energiája. U_0 az alábbi alakban írható fel:

$$U = U_{trans} + U_{vib} + U_{rot}$$

Írjuk fel az energiákat tágulás előtt, és után!

Szuperszonikus jet spektroszkópia

$$U_0 + p_0V_0 + \frac{1}{2}M0^2 = U + 0V + \frac{1}{2}Mv^2$$

Tágulás előtt a molekuláknak nincs driftsebessége, tágulás után pedig a nyomás 0. Azaz:

$$U_0 + p_0V_0 = U + \frac{1}{2}Mv^2$$

Az adiabatikus hűtés tehát fizikailag azt jelenti, hogy a gázok belső (hő)energiáját transzlációs energiává alakítjuk át.

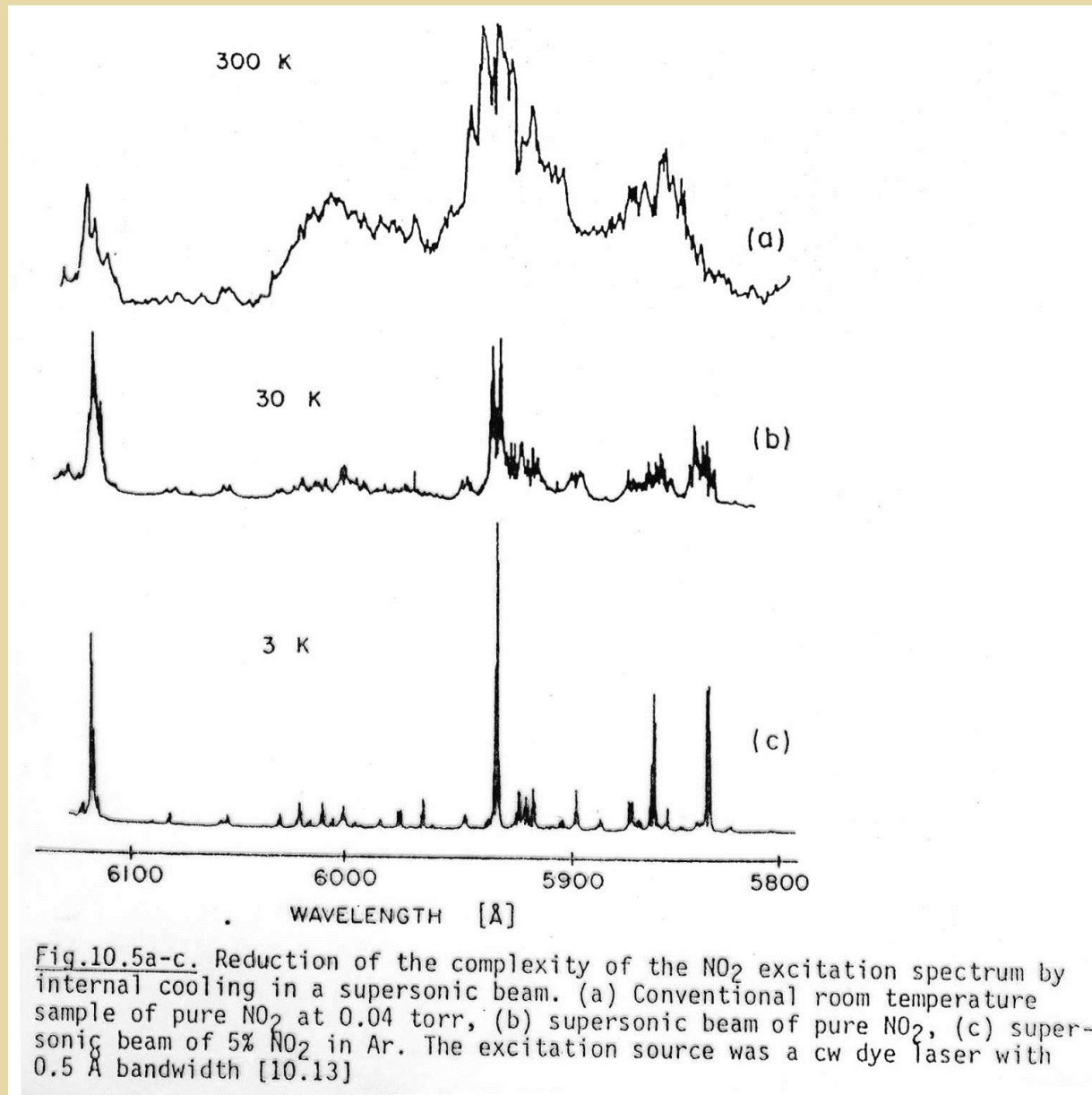
$$U_0 + p_0V_0 \Rightarrow \frac{1}{2}Mv^2$$

Szuperszonikus jet spektroszkópia

Előny: a fúvóka és a puffergáz megválasztásával, a hűtés utáni állapotban a különböző belső szabadsági fokok hőmérséklete külön-külön szabályozható.

$$T_{\text{trans}} \sim 0,5 \div 20 \text{ K}, \quad T_{\text{rot}} \sim 2 \div 50 \text{ K}, \quad T_{\text{vib}} \sim 10 \div 100 \text{ K}$$

Szuperszonikus jet spektroszkópia



Telítési spektroszkópia

Tekintsük ismét azt az esetet, amelyből a Beer-Lambert törvény levezetéséhez kiindultunk. Legyen a részecskéknek összesen két megengedett állapota (E_i , E_k), a megfelelő hatáskeresztmetszet σ_{ik} . Korábban feltettük, hogy a gerjesztett állapotban levő részecskék száma közelítőleg 0, ezért a kényszerített emisszió elhanyagolható. Most ezt a feltevést vessük el. Ekkor:

$$dI = -I\sigma_{ik}(N_i - N_k)dz$$

Ha feltesszük, hogy N_i , $N_k = \text{const}$ (ez fizikailag azt jelenti, hogy I elegendően kicsiny ahhoz, hogy a szintek betöltöttségét ne változtassa meg), akkor ismét a B-L törvényhez jutunk.

Mi történik, ha I tetszőleges lehet? Ekkor a szintek betöltöttsége az abszorpció és emisszió miatt időben változhat, azaz:

Telítési spektroszkópia

$$\frac{dN_i}{dt} = -\frac{dN_k}{dt} = -\sigma_{ik} (N_i I - N_k I) + \frac{N_k}{\tau}$$

ahol τ a spontán emisszió időállandója, ami azonos azzal az idővel, ameddig egy molekula átlagosan gerjesztett állapotban marad.

Vezessük be a következő jelöléseket:

$$N = N_k + N_i, \Delta N = N_i - N_k, N_k = \frac{1}{2} (N - \Delta N)$$

Ezzel a kinduló egyenletünk a következő alakba írható:

Telítési spektroszkópia

$$\frac{dN_i}{dt} = -\sigma_{ik} I \Delta N + \frac{1}{2} \frac{N - \Delta N}{\tau}$$

Tegyük fel, hogy a fényforrás bekapcsolás után addig várunk, amíg beáll a stacionárius állapot, azaz:

$$\frac{dN_i}{dt} = \frac{dN_k}{dt} = 0$$

Ekkor a diff. egyenlet algebrai egyenletté válik, ami ΔN -re megoldható:

$$\Delta N = \frac{N}{2\tau(\sigma_{ik} I + \frac{1}{2}\tau)} = \frac{N}{2\tau\sigma_{ik} I + 1}$$

Telítési spektroszkópia

Vezessük be a következő jelölést: $I_S = \frac{1}{2\tau\sigma_{ik}}$

(I_S -t telítési intenzitásnak nevezzük). Ezzel:

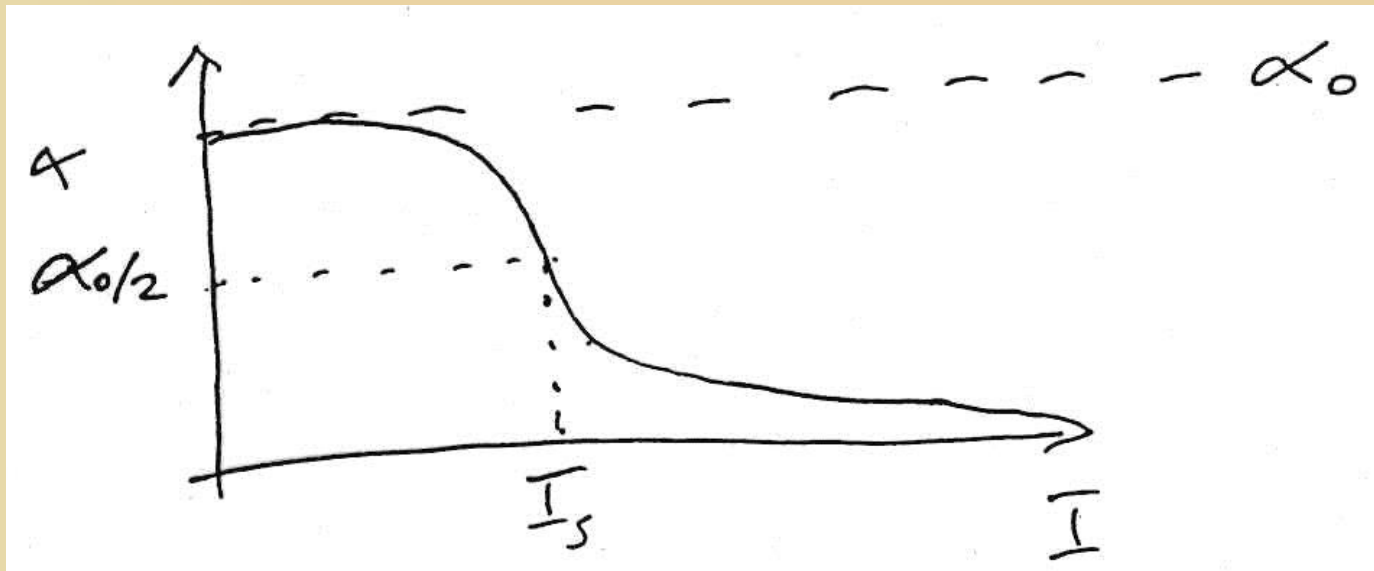
$$\Delta N = \frac{N}{1 + \frac{I}{I_S}}$$

Mivel $\alpha = \sigma\Delta N$, és $I \ll I_S \rightarrow \Delta N \approx N$ ezért:

$$\alpha = \frac{\alpha_0}{1 + \frac{I}{I_S}}$$

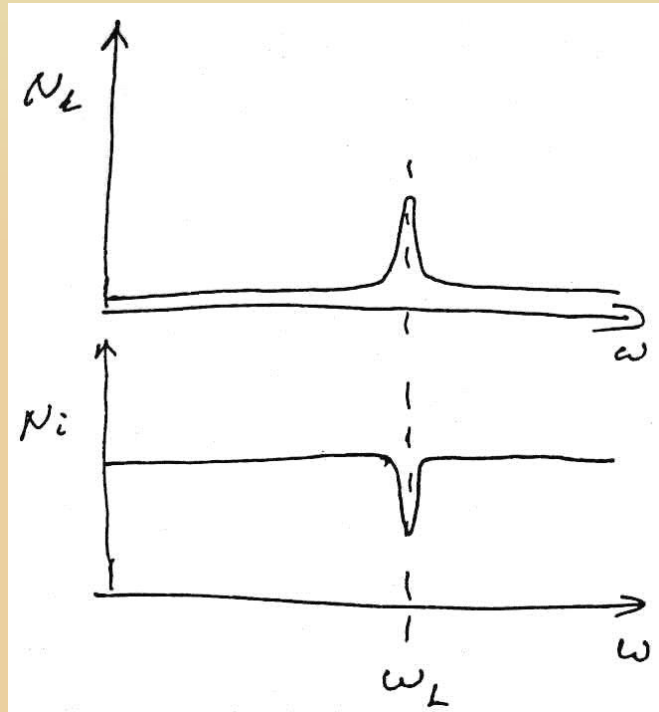
Telítési spektroszkópia

Hogy néz ki α ?



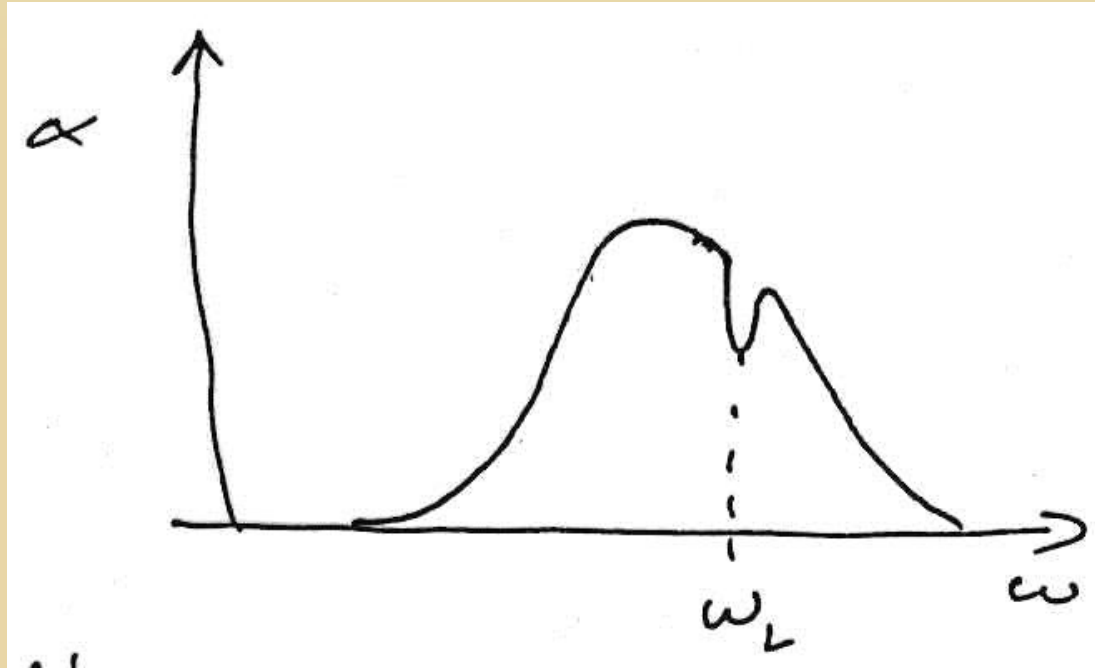
Tegyük fel, hogy egy intenzív, monokromatikus fényforrással (lézerrel) világítjuk ki a mintát, amelynek frekvenciája kissé eltér az átmenet frekvenciájától. Ekkor az egyes szintek populációja a következőképpen néz ki:

Telítési spektroszkópia



Ez annak az eredménye, hogy a lézer azon részecskék egy részét amelyekkel a kölcsönhat (ez a Doppler eltolódás miatt éppen egy bizonyos sebességet jelent) gerjesztett állapotba viszi. Ha most egy gyenge fényforrással letapogatnánk a frekvencia függvényében az abszorpciót, a következőt kapnánk:

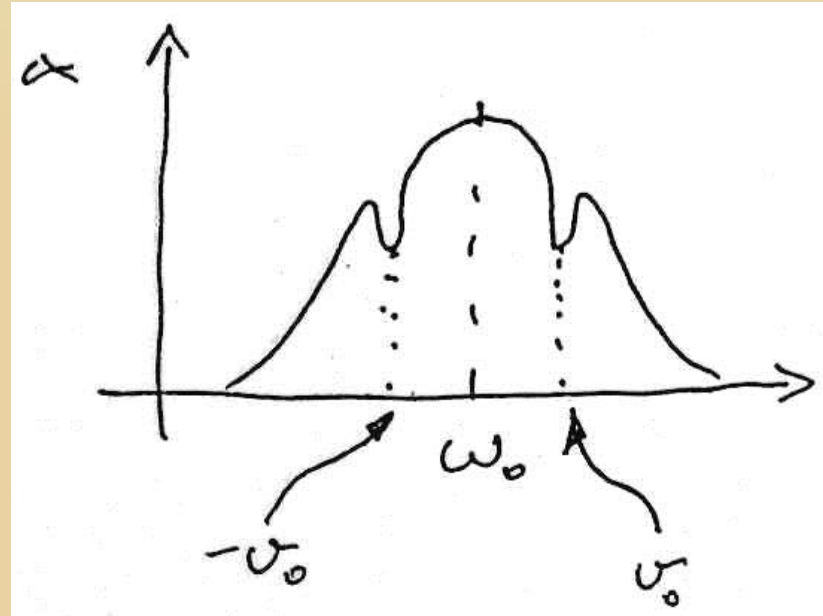
Telítési spektroszkópia



Az abszorpcióban megjelenő „lyukat” Bennet-lyuknak (Bennet hole) nevezzük.

Ha a mintát két, egymással szemben haladó lézernyalábbal világítjuk ki, akkor meg kell jelenni szimmetrikusan egy másik Bennet lyuknak is.

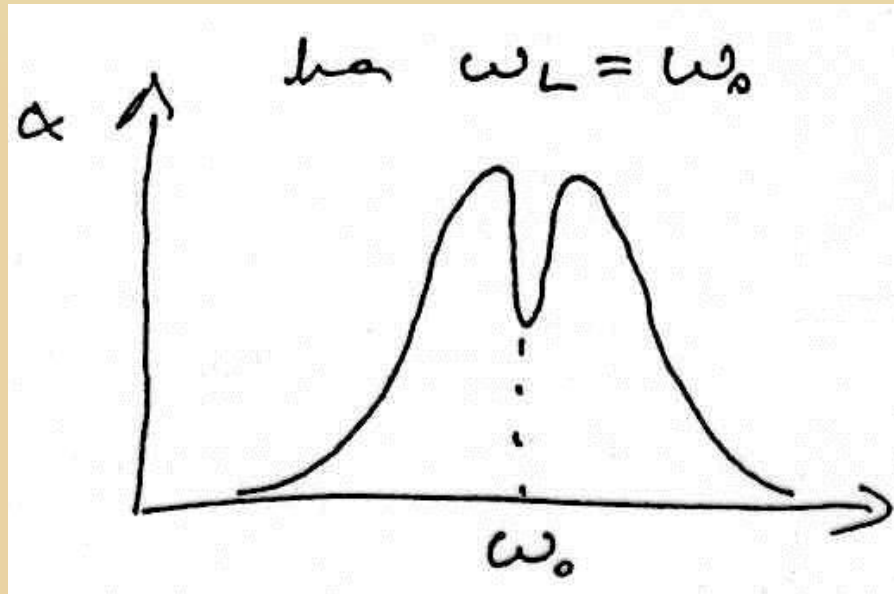
Telítési spektroszkópia



Ezek a lyukat éppen a ν és $-\nu$ sebességgel haladó részecskéknek felelnek meg.

Hangoljuk most a lézer frekvenciáját úgy, hogy a két lyuk egymásra essen.

Telítési spektroszkópia



Az így kapott mélyebb lyuk, a Lamb-dip.

Vegyük észre, hogy a Lamb-dipben éppen azokkal a részecskékkel hatunk kölcsön amelyek a lézer nyalábok irányában nem mozognak, hiszen $v=-v$.

Telítési spektroszkópia

Az abszorpció telítődésének kihasználásával tehát ki tudjuk választani az adott sebességgel mozgó részecskéket. Ez a telítési spektroszkópia lényege.

Kísérleti elrendezés:

Telítési spektroszkópia

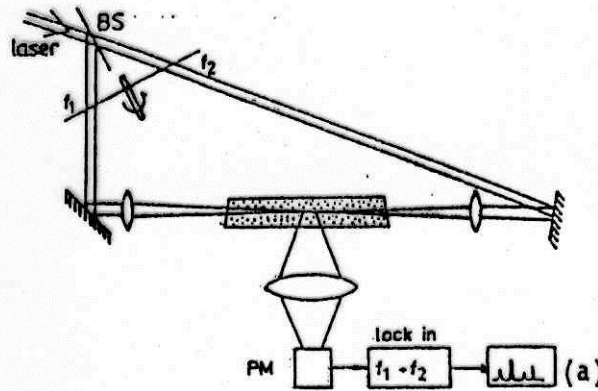
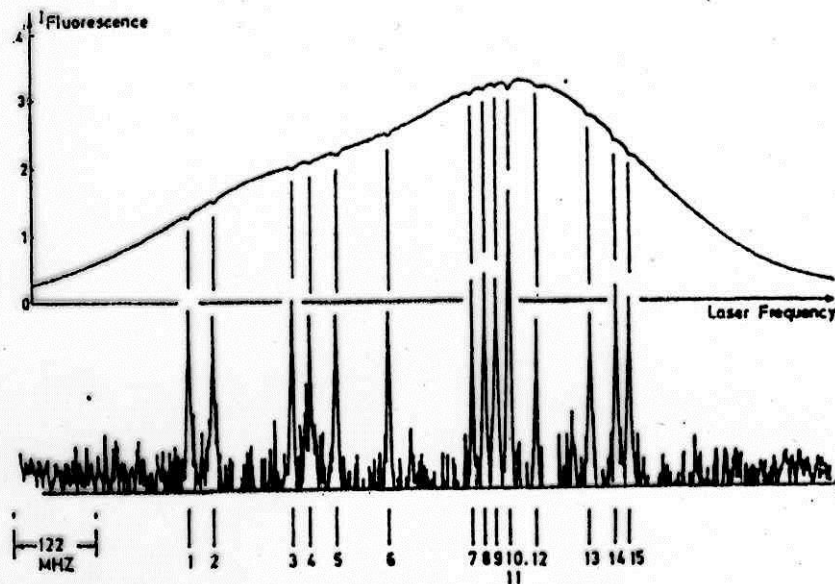


Fig.10.23a,b. Saturation spectroscopy using intermodulated fluorescence technique. (a) Experimental arrangement, (b) hyperfine spectrum of the ($v''=1, J''=98$) \rightarrow ($v'=58, J'=99$) line in the $X^1\Sigma^+ \rightarrow 3^1\Pi_0$ system of I_2 at $\lambda = 514.5$ nm, monitored at the chopping frequency f_1 of the pump beam (upper trace) and at the sum frequency (lower spectrum) [10.34]



(b)

Mágneses rezonancia spektroszkópiák

ESR (electron spin resonance)

NMR (nuclear magnetic resonance)

Közös fizikai háttér: a spin kvantált beállása mágneses térben

Egy μ mágneses momentumú részecske energiája H mágneses térben:

$$E = -\vec{\mu}\vec{H} \quad \text{ahol} \quad \vec{\mu} = -g\beta_e\vec{s}$$

g a Landé faktor ($g \approx 2$), β_e Bohr magneton,

$$\beta_e = \frac{e\hbar}{2m_e c} \quad \text{ s a spin(vektor).}$$

Mágneses rezonancia spektroszkópiák

Ha atommagról (pl. protonról) van szó akkor:

$$\vec{\mu} = -g_n \beta_n \vec{s}_n \quad \text{ahol} \quad \beta_n = \frac{e\hbar}{2m_n c}$$

Itt s_n a magspin, m_n a mag tömege.

A spin csak $\frac{1}{2}$ lehet, így az energia:

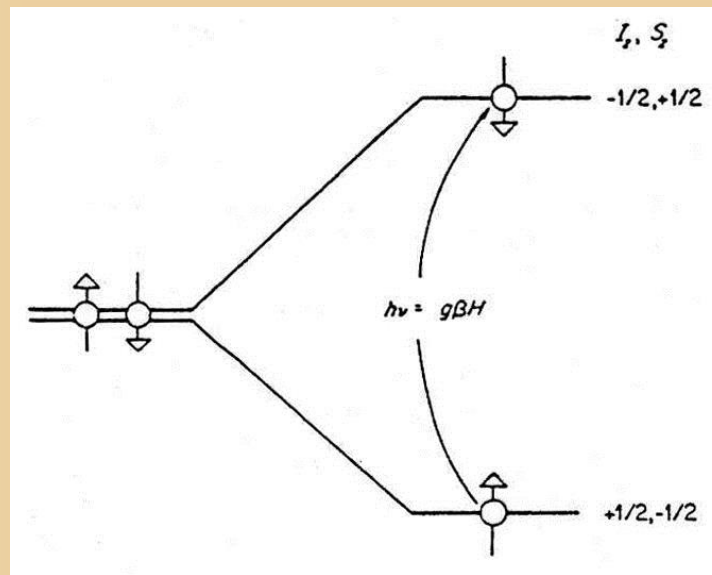
$$E = \pm \frac{1}{2} g\beta H \quad \text{ill. magra} \quad E = \pm \frac{1}{2} g_n \beta_n H$$

Ebből következik, hogy H mágneses térnek kitett minta részecskéi

$$h\nu = g\beta H$$

Mágneses rezonancia spektroszkópiák

energiájú foton kibocsátásával/elnyelésével tudnak az egyik állapontból a másikba átmenni.



A rezonancia feltételből megbecsülhető a szükséges frekvencia-térférfősség tartomány.

Mágneses rezonancia spektroszkópiák

Elektronra:

$$9 \text{ GHz} \rightarrow 0,32 \text{ T}$$

$$35 \text{ GHz} \rightarrow 1,25 \text{ T}$$

$$95 \text{ GHz} \rightarrow 3,4 \text{ T}$$

Protonra:

$$100 \text{ MHz} \rightarrow 2,35 \text{ T}$$

$$270 \text{ MHz} \rightarrow 6,34 \text{ T}$$

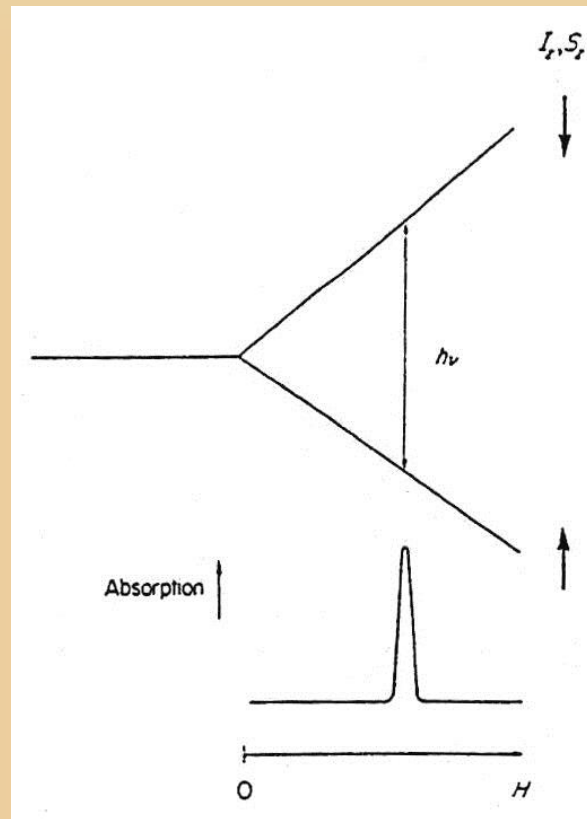
$$500 \text{ MHz} \rightarrow 12 \text{ T}$$

} szupravezető mágnes

A rezonancia feltételből megbecsülhető a szükséges frekvencia-térférség tartomány.

Mágneses rezonancia spektroszkópiák

A mérés során a mágneses tér változtatásával keressük meg az abszorpciót.



Mágneses rezonancia spektroszkópiák

**ESR aktív anyagok (párosítatlan elektron szükséges):
átmeneti fémek, szabad gyökök (spin jelzők)**

**NMR aktív anyagok (páratlan számú protont tartalmazó
magok):
 ^1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{33}S**

**A méréseknél fellépő alapvető probléma: eleve kicsi jel, amit
a telítődés tovább ronthat.**

Termális egyensúlyban:

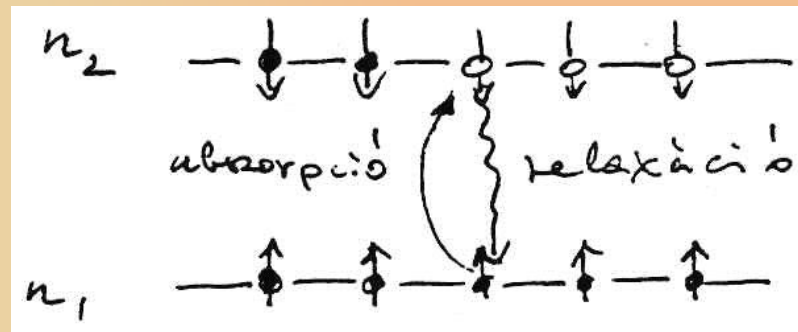
$$\frac{n_2}{n_1} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)$$

Mágneses rezonancia spektroszkópiák

Ha $\Delta E \rightarrow 0 \Rightarrow n_2 = n_1$ azaz nincs abszorpció.

Relaxáció csökkenti n_2 -t.

Mechanizmus: spin-rács relaxáció. (Itt a rács a hordozó anyag szinonímája.)

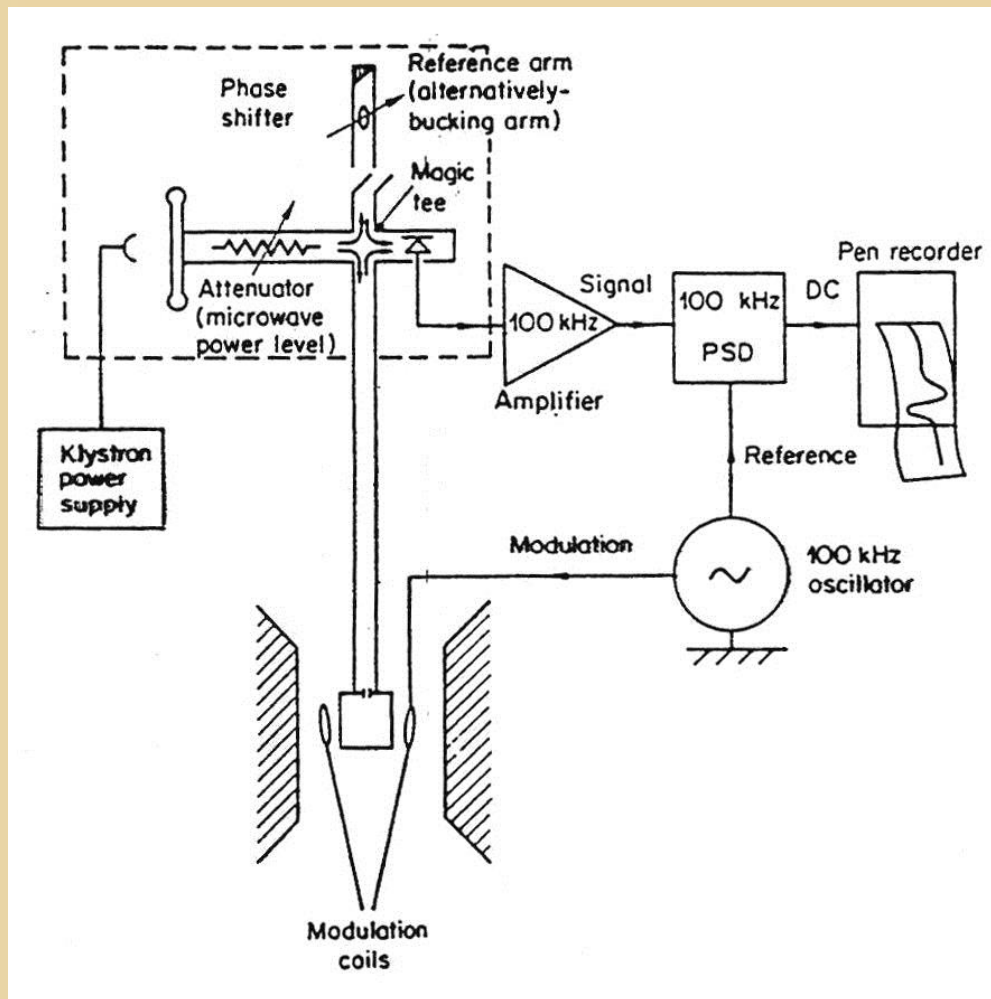


De: $\Delta E \tau \approx h$ (bizonytalansági reláció)

$h \Delta \nu \tau \approx h \Rightarrow \Delta \nu \approx \frac{1}{\tau}$ Vonalkiszélesedés!

ESR spektroszkópia

Szokásos kísérleti elrendezés

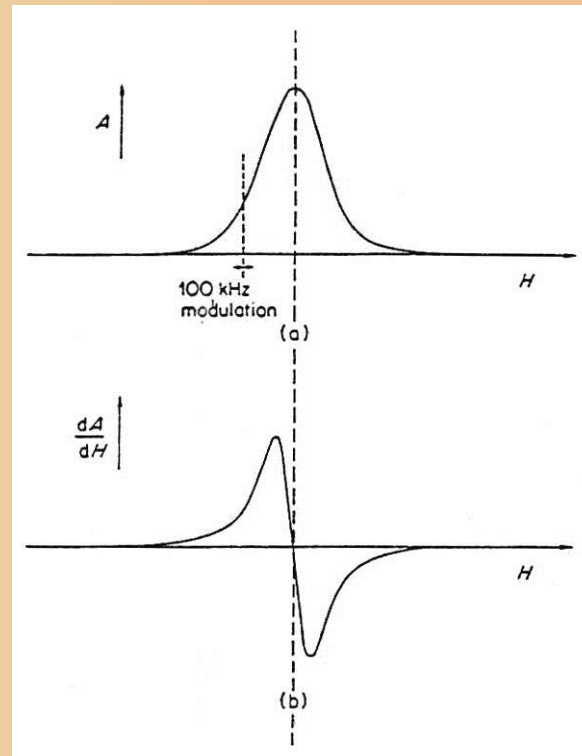


ESR spektroszkópia

Az interferométert úgy állítják be, hogy ha a minta nem nyel el, akkor éppen kioltás legyen. Ha ezután H változtatásával abszorpció lép fel, akkor a kioltás nem lesz teljes, így a kimeneten megjelenik a jel. Ezzel a mérés háttérmentessé válik.

ESR spektroszkópia

Magát a mérést úgy végzik el, hogy a mágneses teret egy segédtekerecs segítségével 100 kHz körüli frekvencián időben modulálják és ezen a frekvencián detektálnak (lock-in technika). Így a közvetlenül mért jel az ESR vonal deriváltja. Ezt ki lehetne integrálni, ami igazából felesleges, az ESR spektroszkópiában a derivált spektrumot szokás megadni.

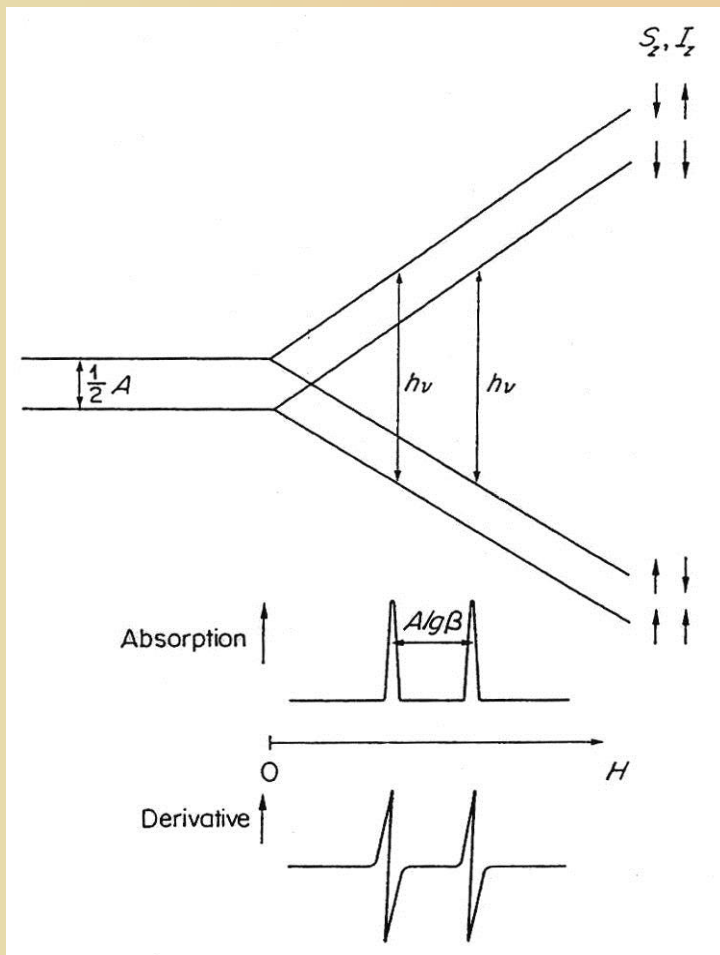


ESR spektroszkópia

Miről hordoz információt az ESR?

A molekulán belüli mágneses térről.

Példa: mágneses momentummal rendelkező atommag hatása.

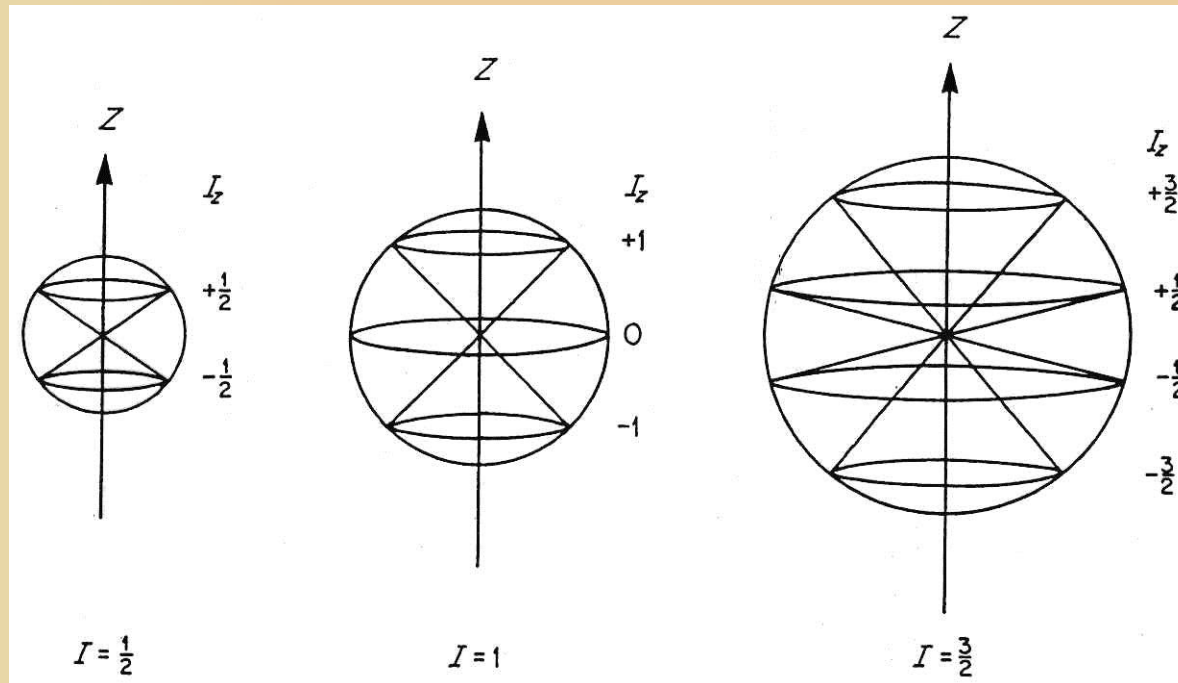


Legyen a molekulában egy feles magspinű atommag.

A mag a térhez képest maga is kétféleképpen állhat be így mágneses tere vagy növeli, vagy csökkenti a külső teret. Így az egy vonal helyett az ábrán látható dublet keletkezik. (Az ESR átmenet során a mag orientációja nem változik.)

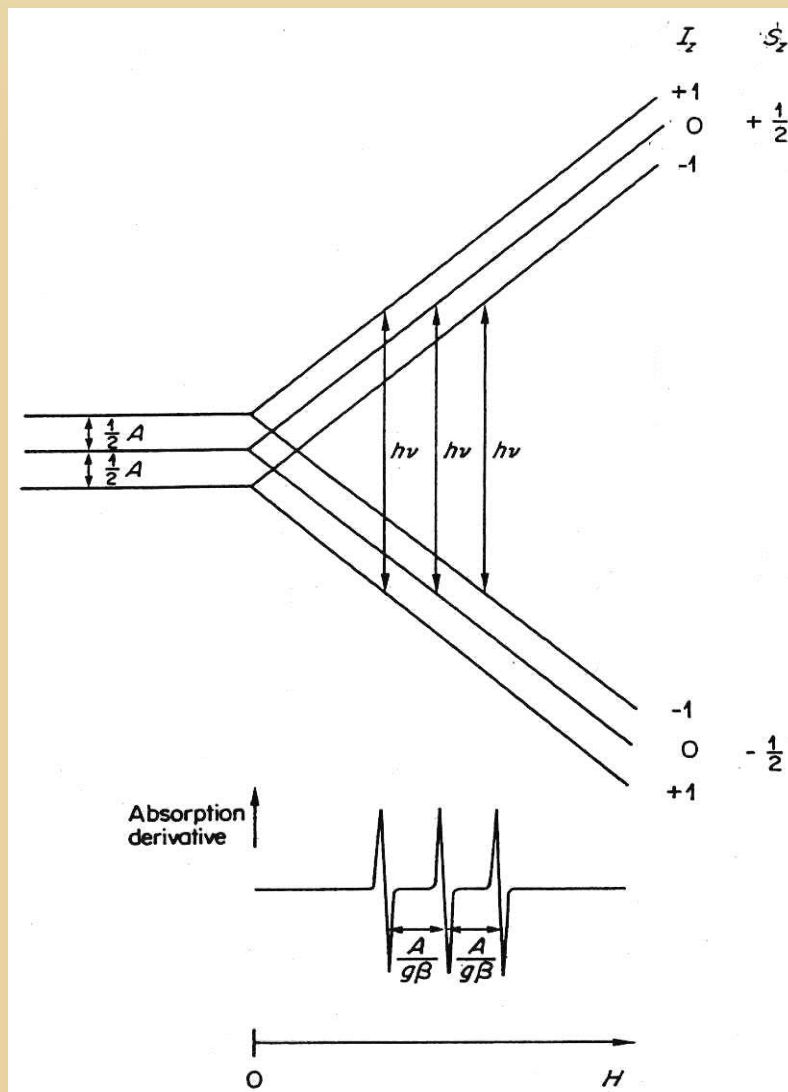
ESR spektroszkópia

A lehetséges beállások (mágneses terek) az $\frac{1}{2}$ (pl. H), 1 (pl. N), $\frac{3}{2}$ (pl. Cu) magspin esetén az alábbi ábrán láthatók.



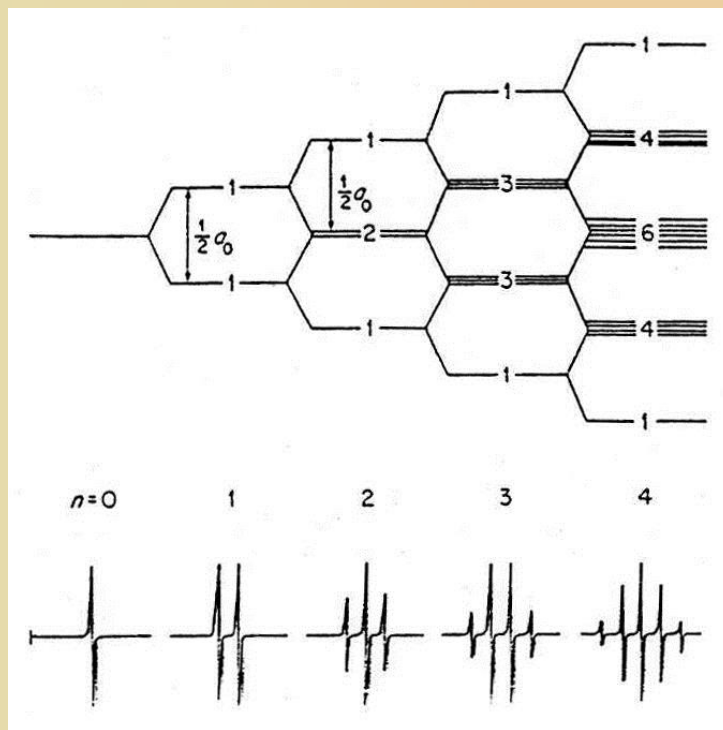
ESR spektroszkópia

Pl. 1-es spin esetén az előző dublet helyett triplet keletkezik.



ESR spektroszkópia

Ha egy egyes spinű, vagy két feles spinű magunk van, akkor egyaránt tripletet várunk. Meg tudjuk különböztetni a két esetet?

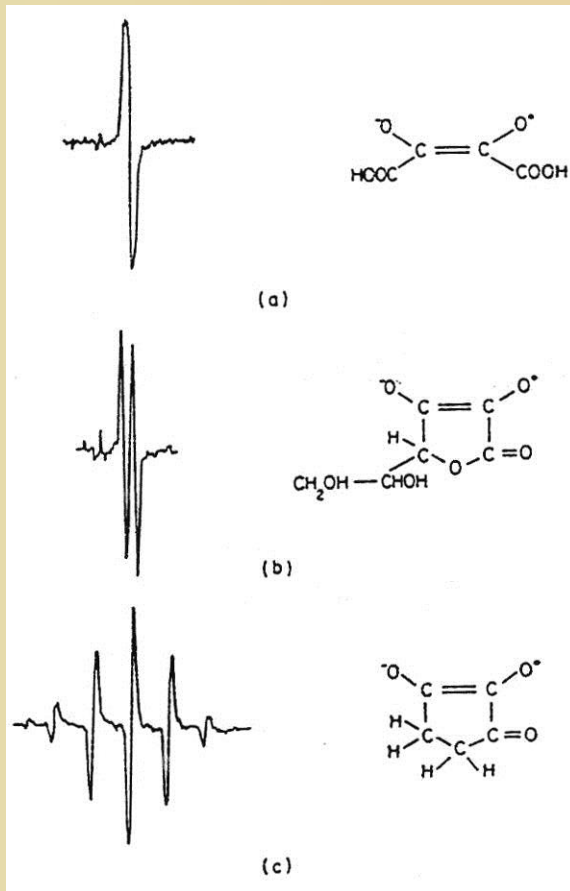


Tekintsünk pl. két feles spinű magot. Az egyik létrehoz egy dubletet, amit a másik felhasít. Ha ezekhez hozzáadunk egy harmadikat, akkor az is tovább hasít, stb.

Ezzel a keletkező vonalak száma megegyezik az $1, 3/2, \dots$, spinű magok esetén láthatóval, de az intenzitás arányok jellegzetesen különböznek.

ESR spektroszkópia

Gyakorlati példa:



Az ESR elektron a kettős kötéson van, a molekulában levő H olyan messze van, hogy hatása a spektrumban nem látszik.

Az ESR elektron a gyűrűn van, a molekulában csak egy H van elegendően közel, így dubletet kapunk.

Az ESR elektron a gyűrűn van, a molekulában négy H van elegendően közel, így az ezeknek megfelelő quintettet kapjuk.

NMR spektroszkópia

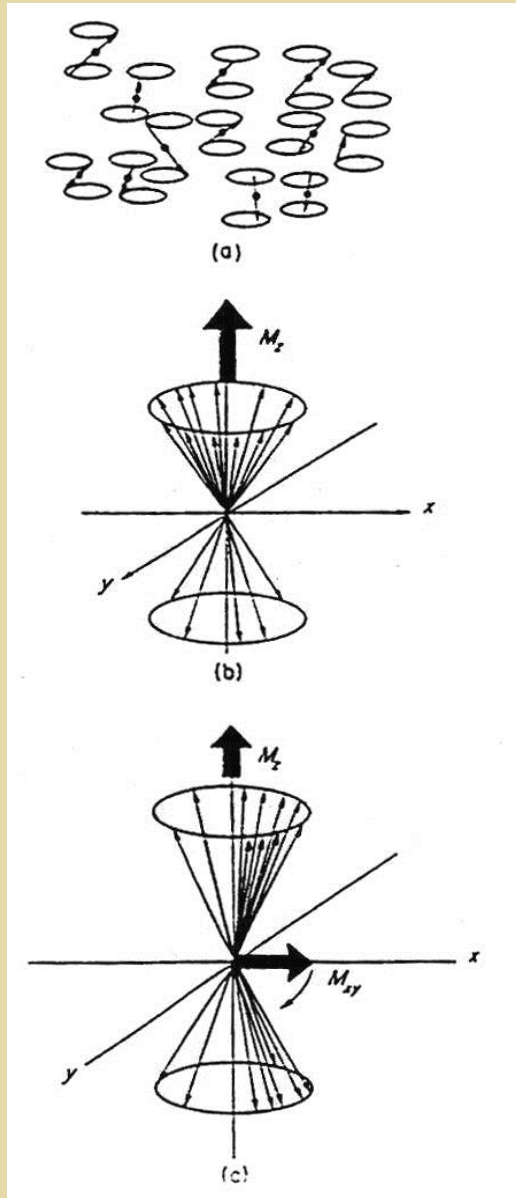
Szükséges felbontás: $1:10^9$ → fő probléma a mágneses tér homogenitása

Kiegyenlítő tekerecs, minta forgatása

Folytonos üzemű készülék → kis érzékenység

Megoldás: Fourier transzformációs (FT) NMR

NMR spektroszkópia

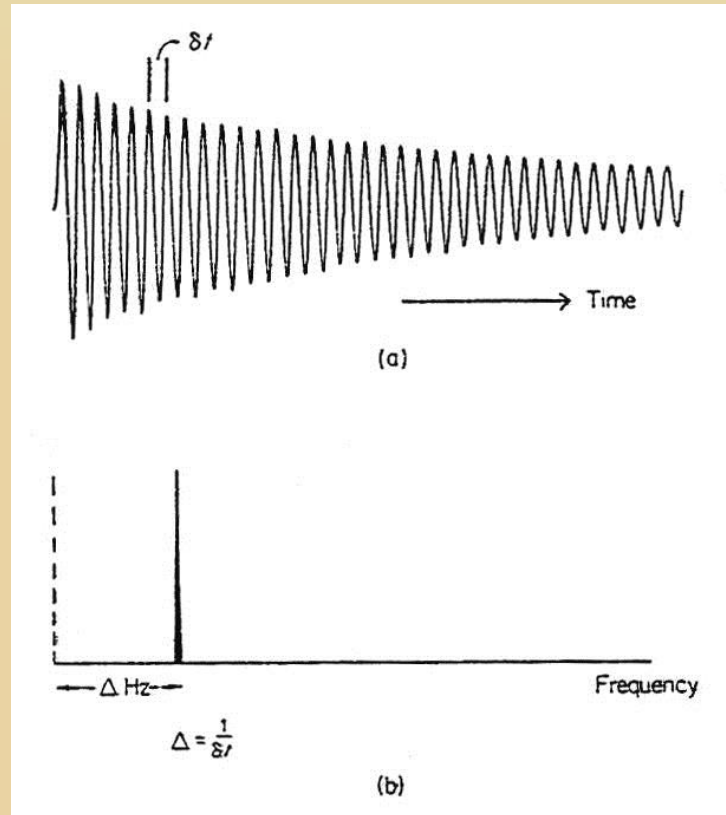


Precesszió a mágneses tér körül
Függőleges eredő mágneses momentum

RF tér → forgó mágneses tér
Spinek rendeződnek
Vízszintes eredő mágneses momentum

RF tér kikapcsolva → forgó mágneses momentum → relaxáció

NMR spektroszkópia



Free induction decay (FID)

NMR spektroszkópia

Mért mennyiség: kémiai eltolódás (ppm)

$$\text{kém.eltolódás} = \frac{\text{mért frekv.} - \text{referencia frekv.}}{\text{referencia frekv.}} \times 10^6$$

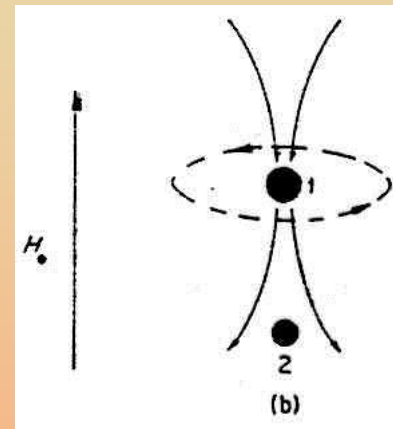
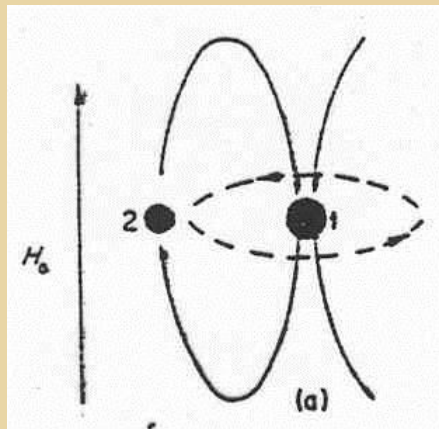
Referencia: CS₂, TMS (tetrametil-szilán)

Példa: 225 Hz eltolódás, 450MHz-es készülék → 0,5 ppm

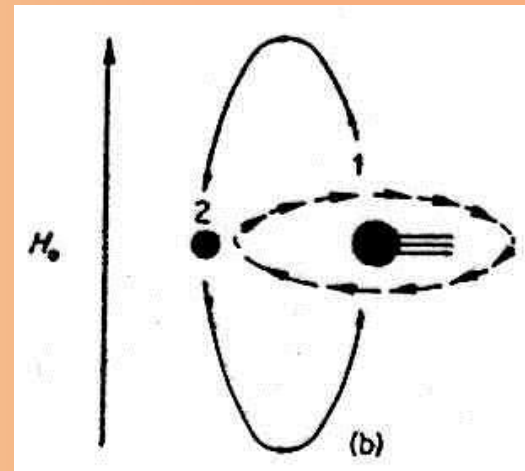
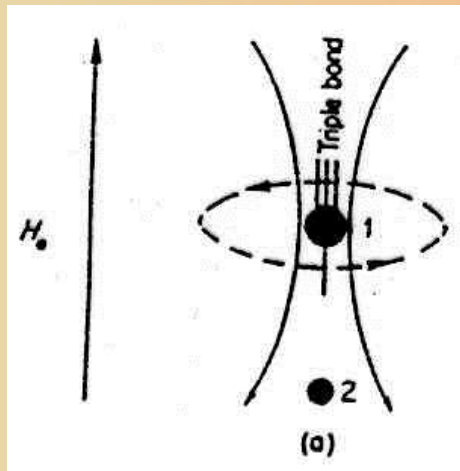
Miről hordoz információt a kémiai eltolódás?

NMR spektroszkópia

Szomszédos diamágneses hatás



Szomszédos paramágneses hatás



NMR spektroszkópia

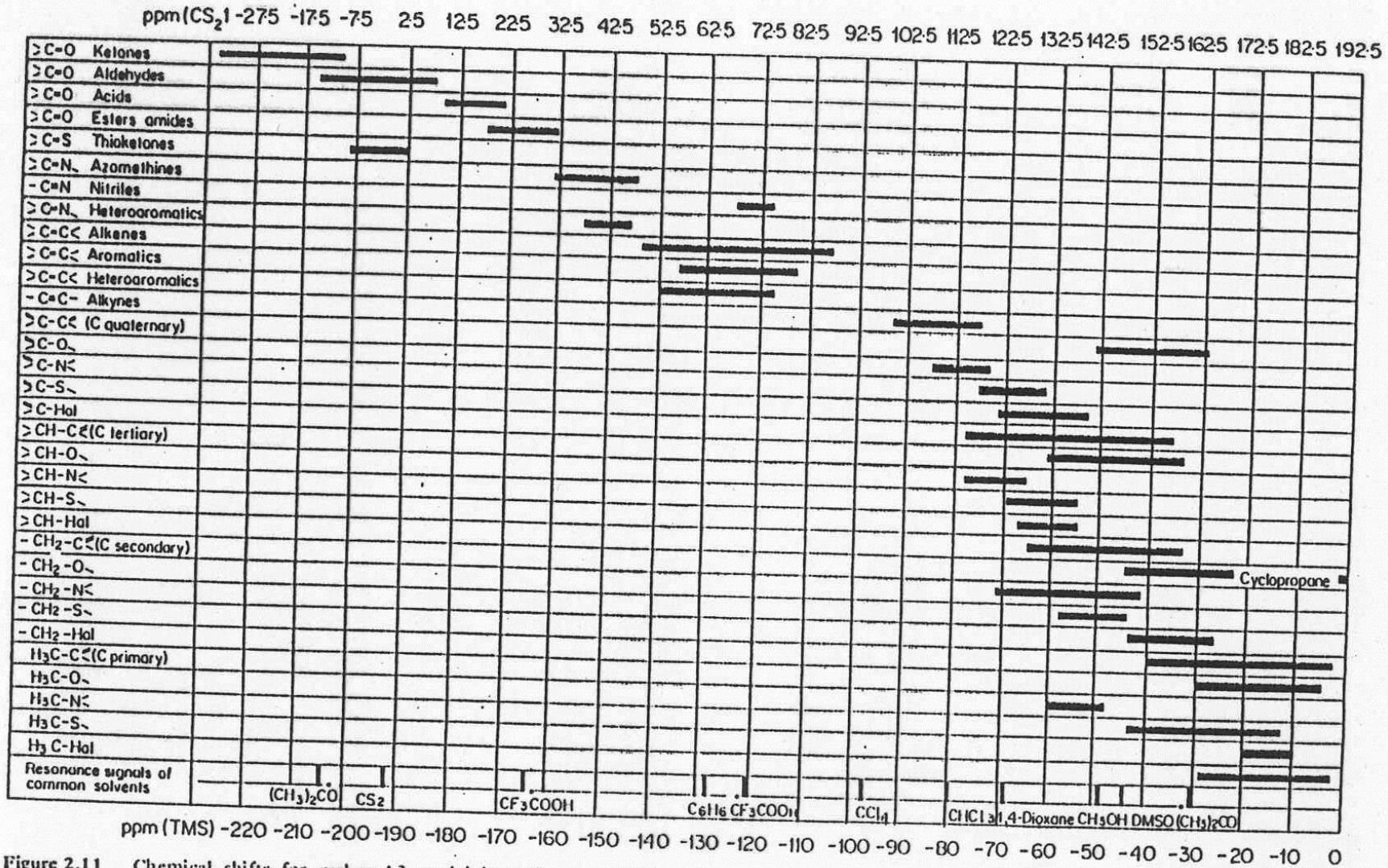


Figure 2.11 Chemical shifts for carbon-13 nuclei in various chemical environments. (From Breitmaier, Jung and Voelter, 1971. Reproduced by permission of Verlag Chemie GmbH)

Asztali NMR készülékek



Oxford

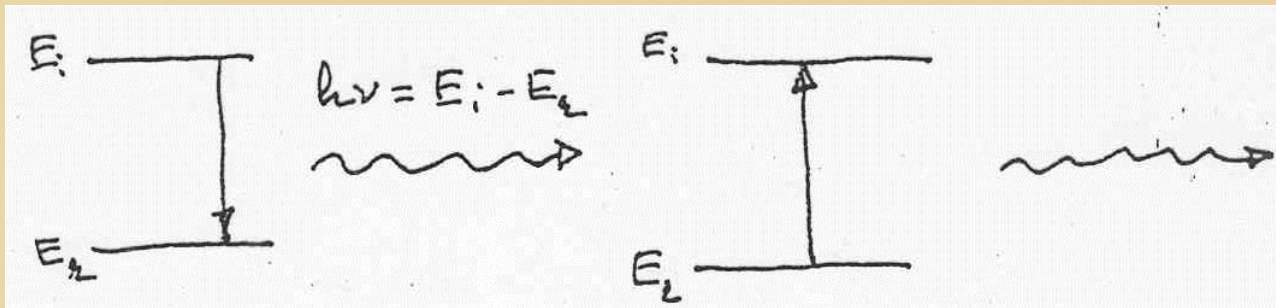
**Permanens mágnes 1T (Nd, Sm)
40-90 MHz**



Bruker

Mössbauer spektroszkópia

Rezonancia fluoreszcencia



A foton $h\nu/c$ impulzust visz el.

$$Mu = \frac{h\nu}{c}$$

impulzus megmaradás

M a molekula tömege, u a visszalökődés sebessége

Mössbauer spektroszkópia

A visszalökődéshez tartozó mozgási energia:

$$R = \frac{1}{2} Mu^2 = \frac{1}{2} \frac{(Mu)^2}{M} = \frac{1}{2} \frac{(h\nu)^2}{Mc^2}$$

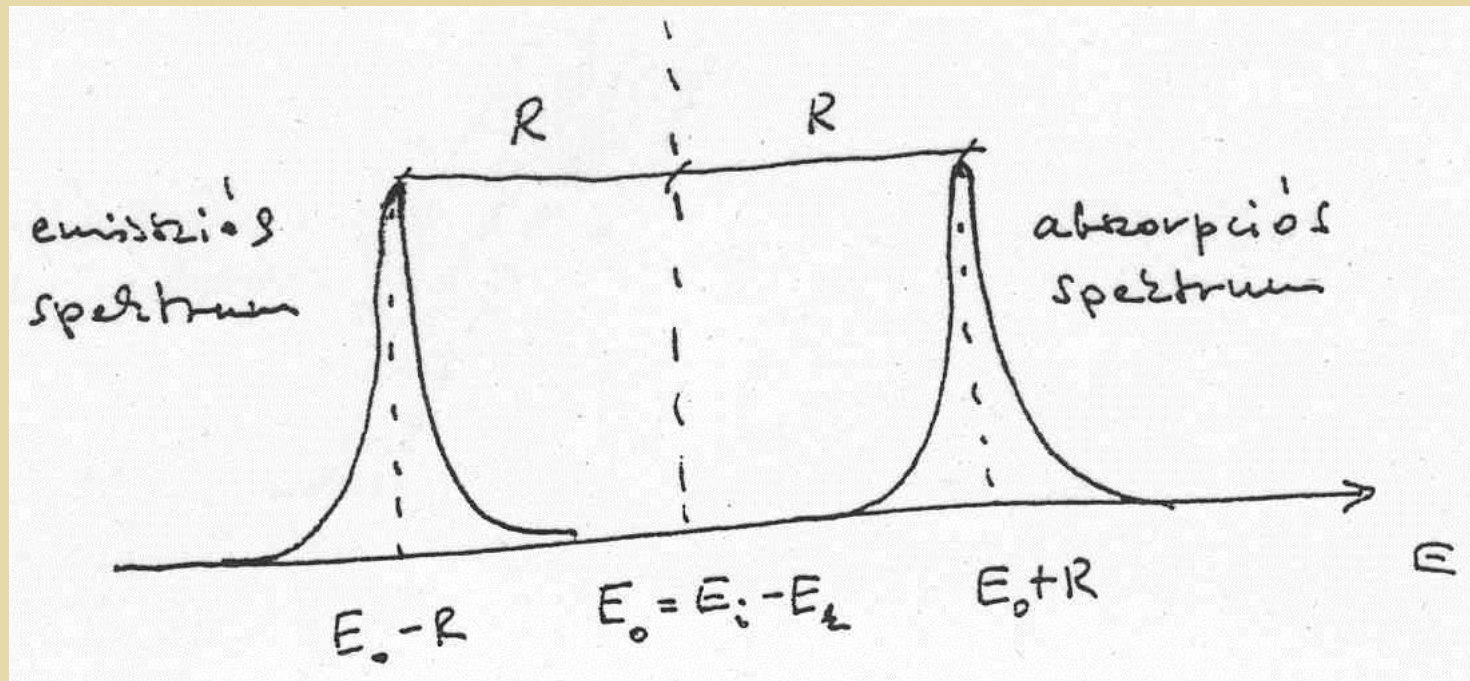
Emissziónál:

$$h\nu + R = E_i - E_k \Rightarrow h\nu = E_i - E_k - R$$

Abszorpciónál:

$$h\nu = E_i - E_k + R$$

Mössbauer spektroszkópia



A spektrumok eltolódása:

$$2R = \frac{(h\nu)^2}{Mc^2}$$

Mössbauer spektroszkópia

Optikai tartományban:

$$h\nu = 1 \div 5 eV, \quad Mc^2 \approx 10^9 eV$$

$$2R \sim 10^{-8} eV$$

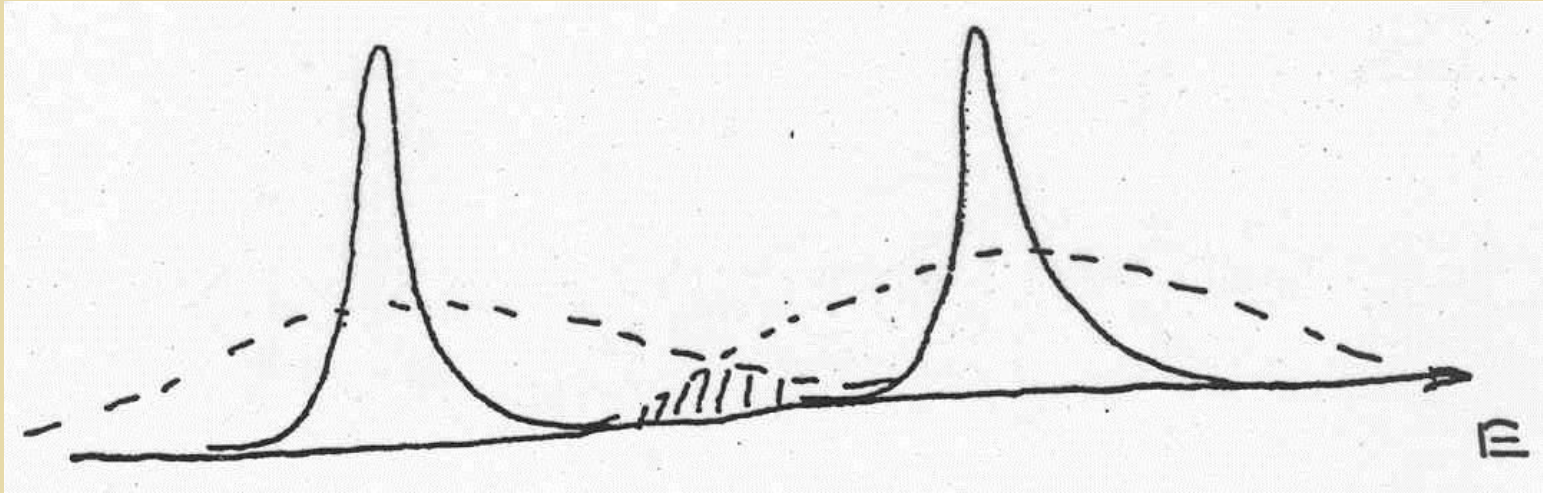
a vonalszélesség: $\Delta\nu \sim 10^{-6} eV$ tehát $2R \ll \Delta\nu$

γ sugárzásnál $h\nu = 10 \text{ keV} \div 1 \text{ MeV}$, azaz

$$2R > \Delta\nu$$

A Doppler kiszélesedés segíthet

Mössbauer spektroszkópia



Mössbauer megfigyelése: kristályban a hőmérséklet csökkenésével a rezonancia fluoreszcencia nő.

Magyarázat:

$$2R = \frac{(h\nu)^2}{m_k c^2}$$

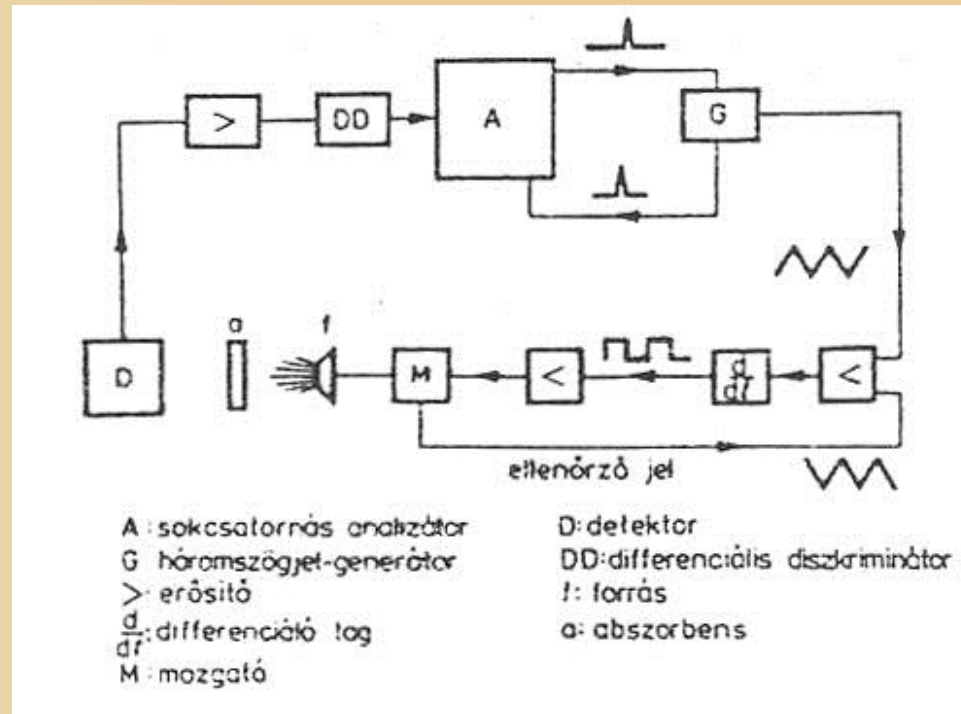
m_k a kristály tömege

$$m_k \sim 10^{23} \text{ M}$$

Mössbauer spektroszkópia

Hogyan lehet a sugárzás frekvenciáját változtatni?

Megoldás: Doppler eltolódás



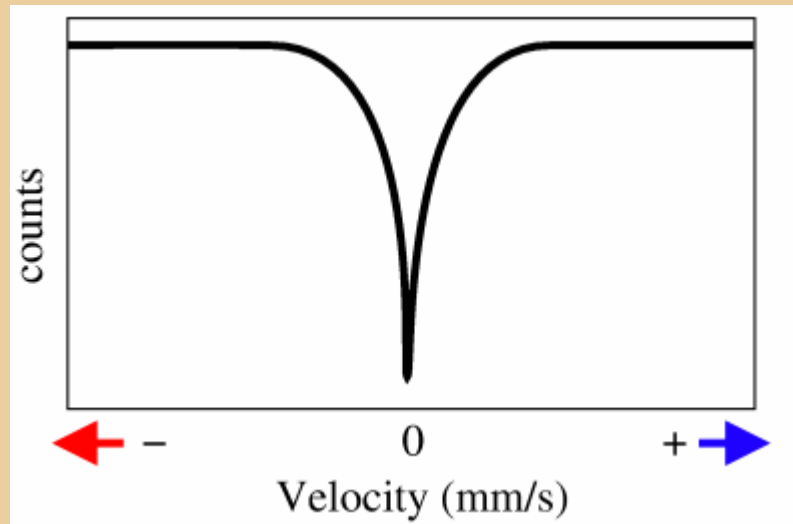
Mössbauer spektroszkópia

Mössbauer aktív izotópok (piros), a gyakorlatban használt magok (piros-fekete)

H																		He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac																
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

Mössbauer spektroszkópia

Egy Mössbauer vonal



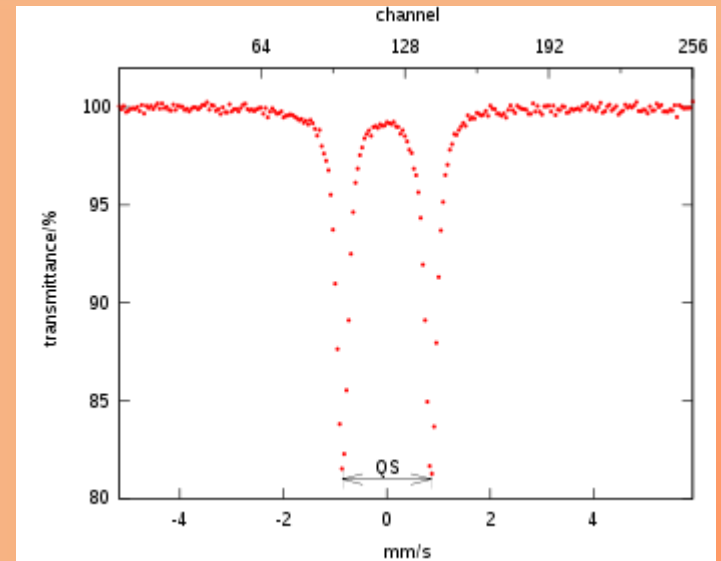
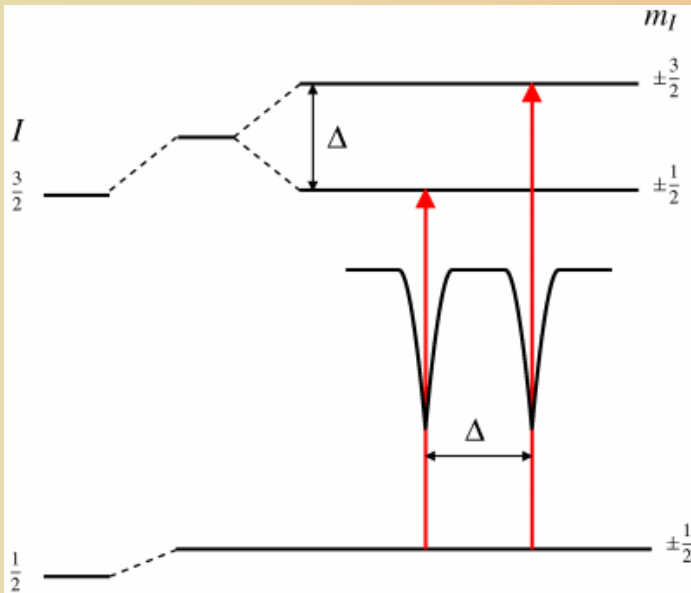
Mössbauer spektroszkópia

Mi látszik a Mössbauer vonalon?

Isomer eltolódás: s elektronok töltéssűrűsége kölcsönhat a a nem 0 térfogatú maggal

Kvadrupól felhasadás: a mag helyén levő E tér gradiens felhasítja a különböző m kvantumszámhoz tartozó állapotokat, Δ , mivel a kvadrupól momentum adott az E gradienst méri

Nitroprusszidnátrium $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})$ spektruma



Mössbauer spektroszkópia

Mi látszik a Mössbauer vonalon?

Mágneses felhasadás: a mag helyén levő mágneses tér (Zeeman) felhasadást okoz

A felhasadás az atom betöltetlen héjain levő elektronok által keltett lokális mágneses teret méri

