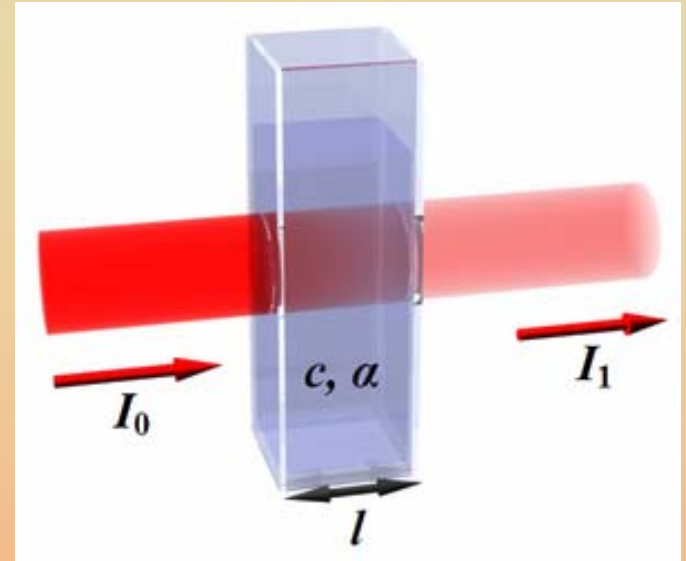


Spektroszkópia IV.

**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 $\sigma(\lambda)$ keresztmet-szetű 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

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

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:

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

azaz:

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

Beer-Lambert törvény

Az egyenletet egy l hosszúságú mintára megoldva kapjuk:

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

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

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

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

Abszorpciós spektroszkópia

Mérési elrendezés

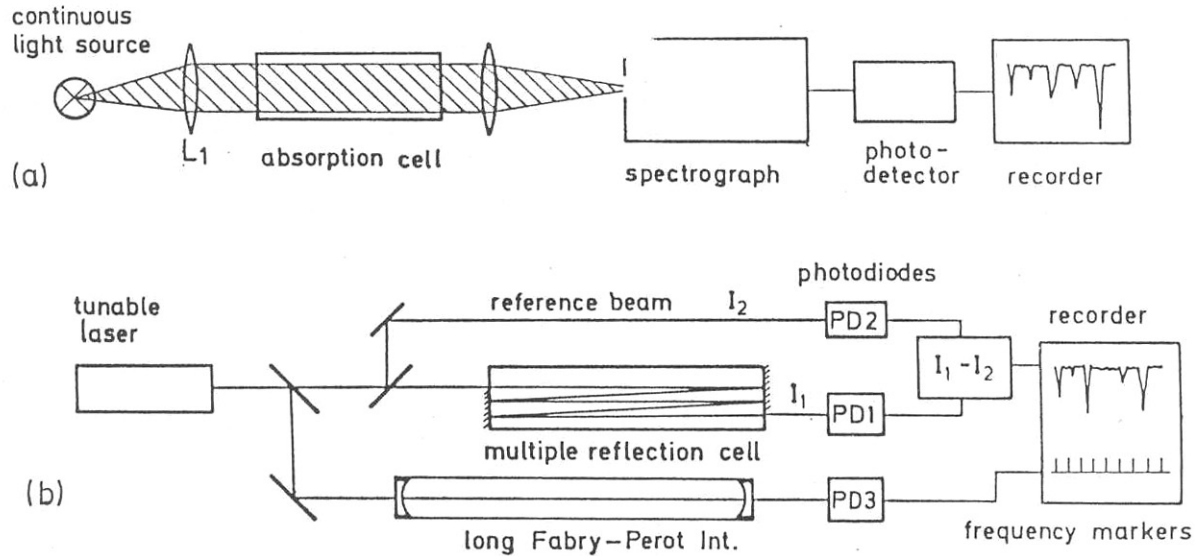


Fig. 8.1. Comparison between absorption spectroscopy with a broad-band incoherent source (a) and with a tunable single-mode laser (b)

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

(2000 cm^3 gáz $\rightarrow 6 \cdot 10^{23}$ molekula $\rightarrow 10^{20} \text{ db/cm}^3 \rightarrow 10^{-10}$ relatív koncentráció = 0,1 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:

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

Gerjesztési spektroszkópia

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

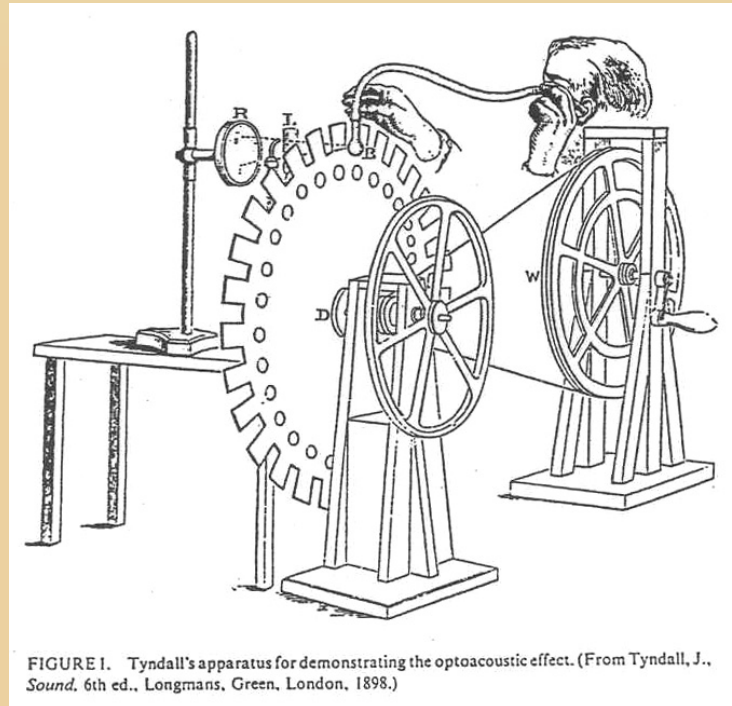
$$n_{pe} = \Phi \eta_{gy} n_{fl} = N_i c_{ik} l \eta_{fl} \eta_{gy} \Phi$$

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

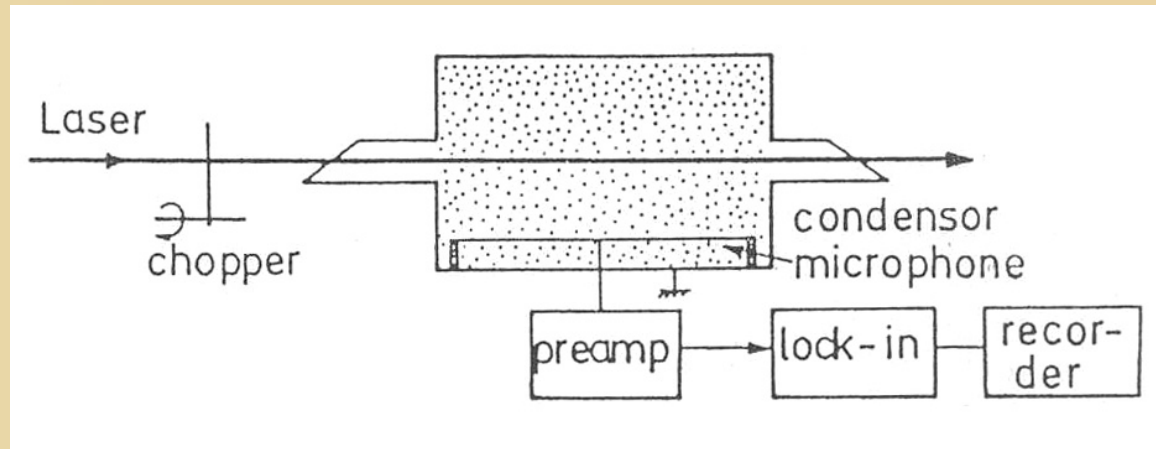
Alapjelenség: fotoakusztikus effektus



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

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

Az elektromos jel tehát

$$\Delta p S$$

ahol S a mikrofon érzékenysége (mV/Pascal).

Fotoakusztikus spektroszkópia

Példa:

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

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

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

Optogalvanikus spektroszkópia

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

**Kísérleti
elrendezés:**

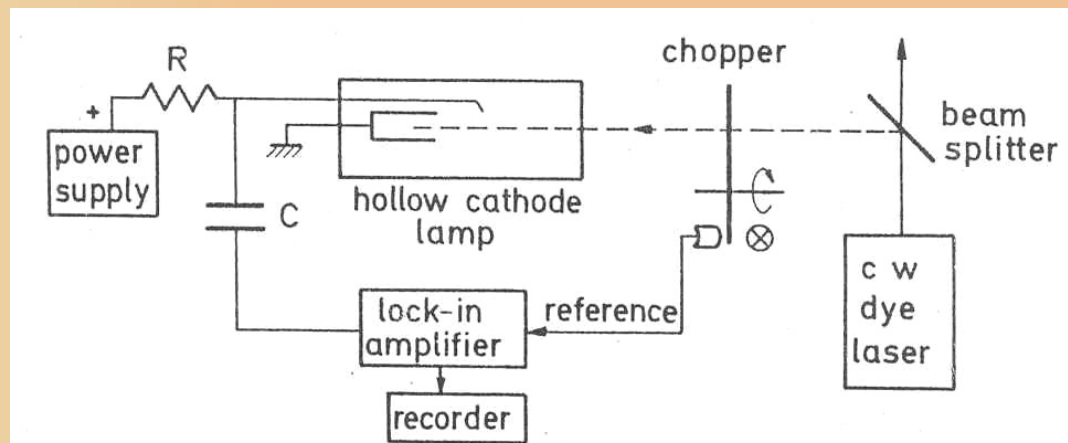


Fig. 8.10. Experimental arrangement of optogalvanic spectroscopy in a hollow cathode lamp

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

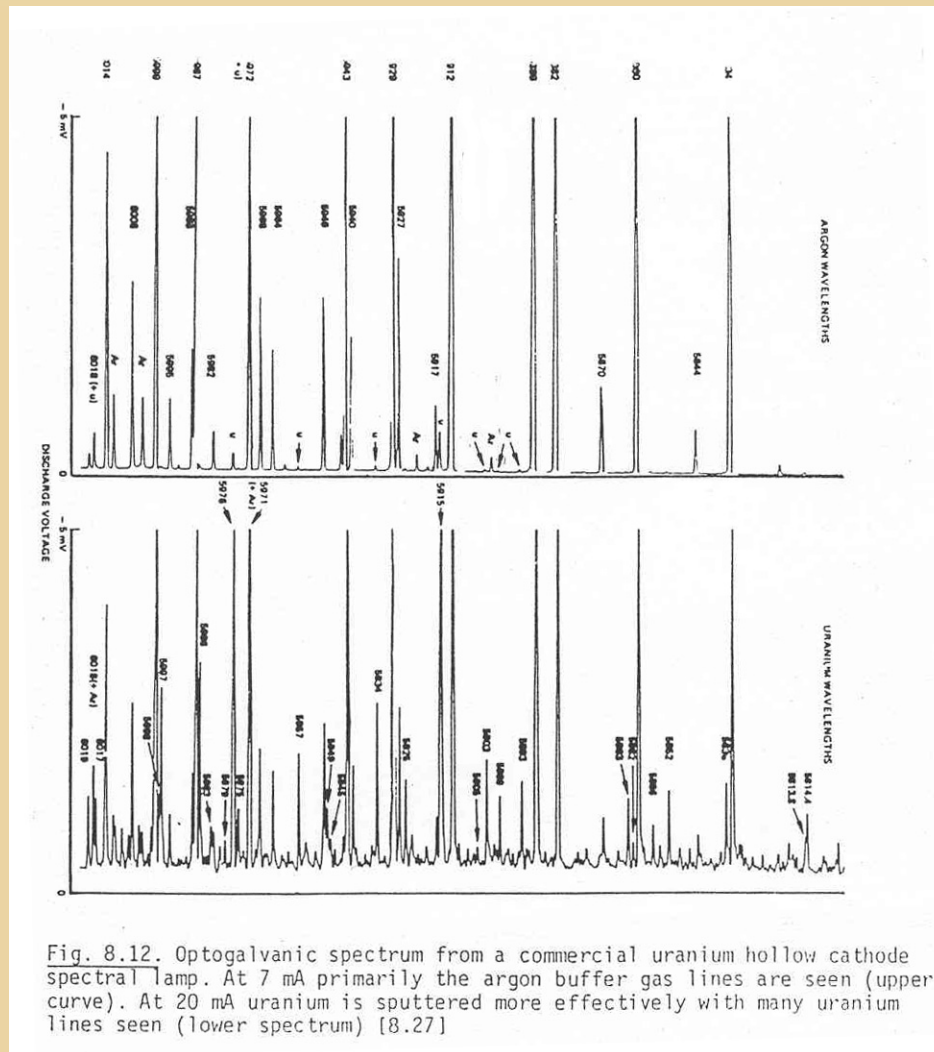
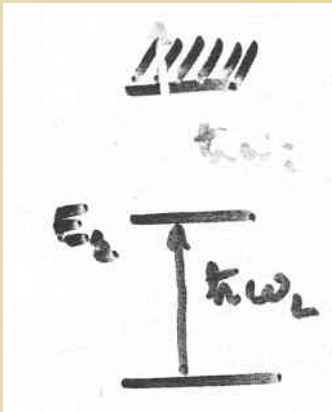


Fig. 8.12. Optogalvanic spectrum from a commercial uranium hollow cathode spectral lamp. At 7 mA primarily the argon buffer gas lines are seen (upper curve). At 20 mA uranium is sputtered more effectively with many uranium lines seen (lower spectrum) [8.27]

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.



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

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)

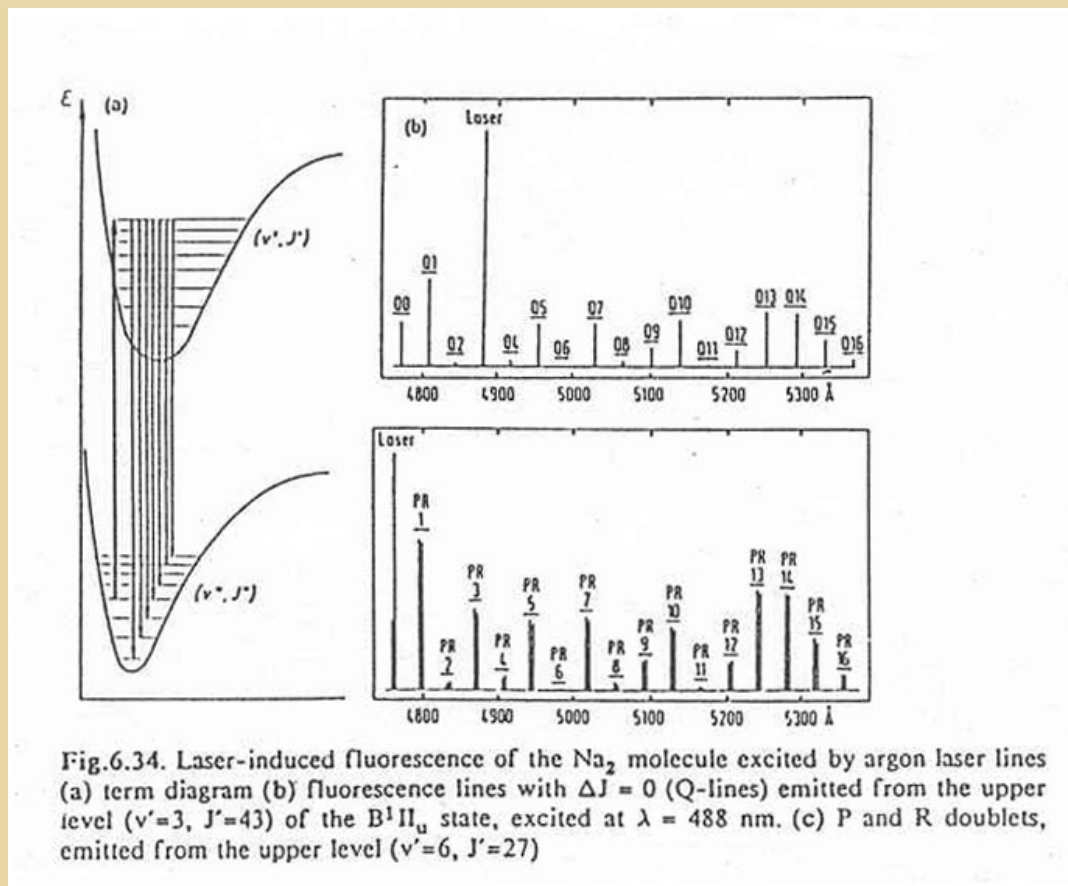


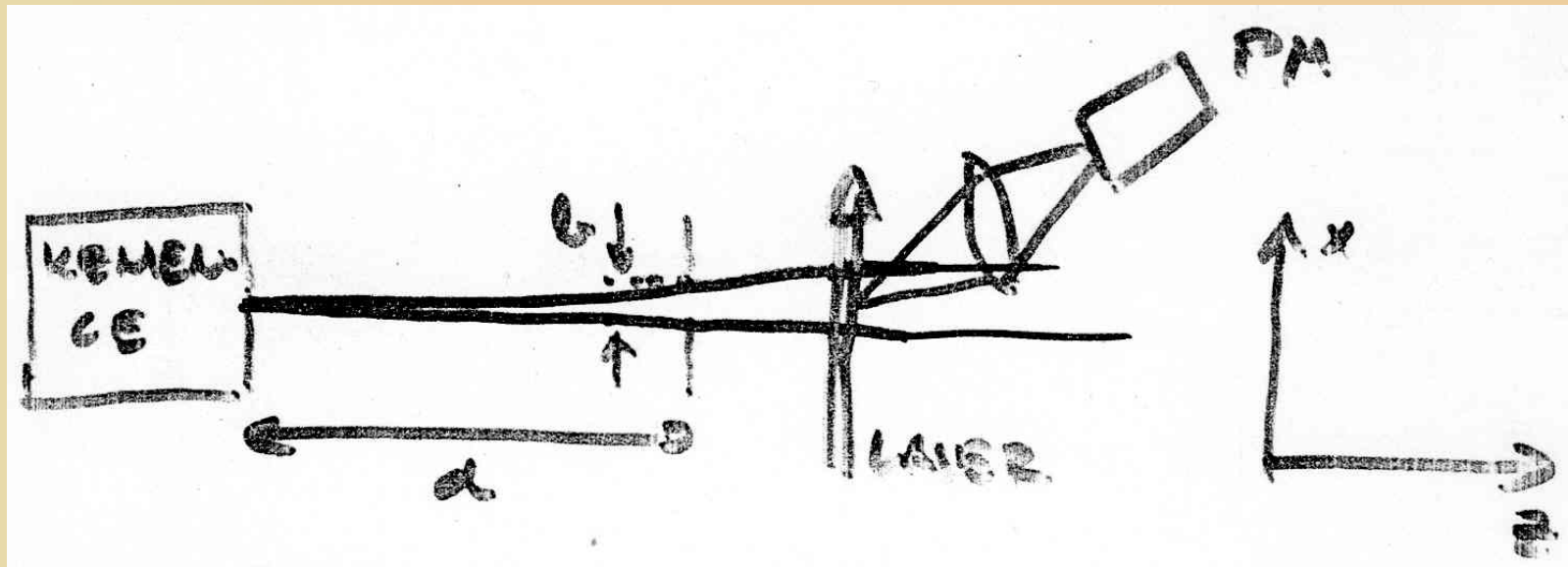
Fig.6.34. Laser-induced fluorescence of the Na_2 molecule excited by argon laser lines (a) term diagram (b) fluorescence lines with $\Delta J = 0$ (Q-lines) emitted from the upper level ($v'=3, J'=43$) of the $B^1\Pi_u$ state, excited at $\lambda = 488$ nm. (c) P and R doublets, emitted from the upper level ($v'=6, J'=27$)

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 r 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.

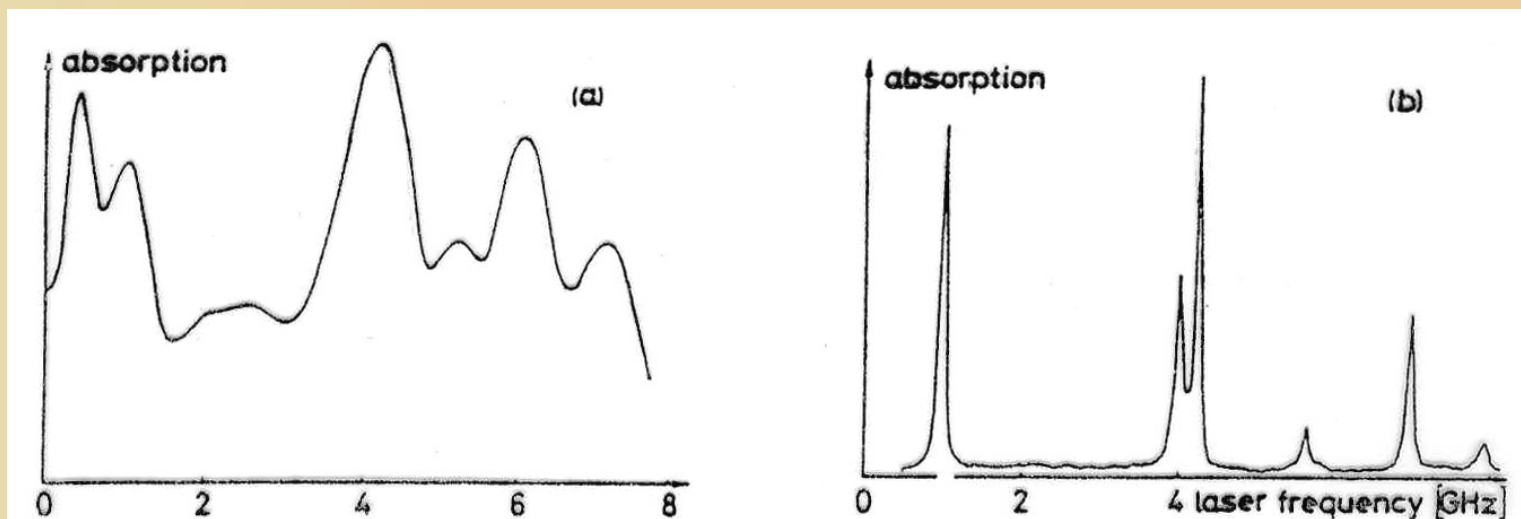
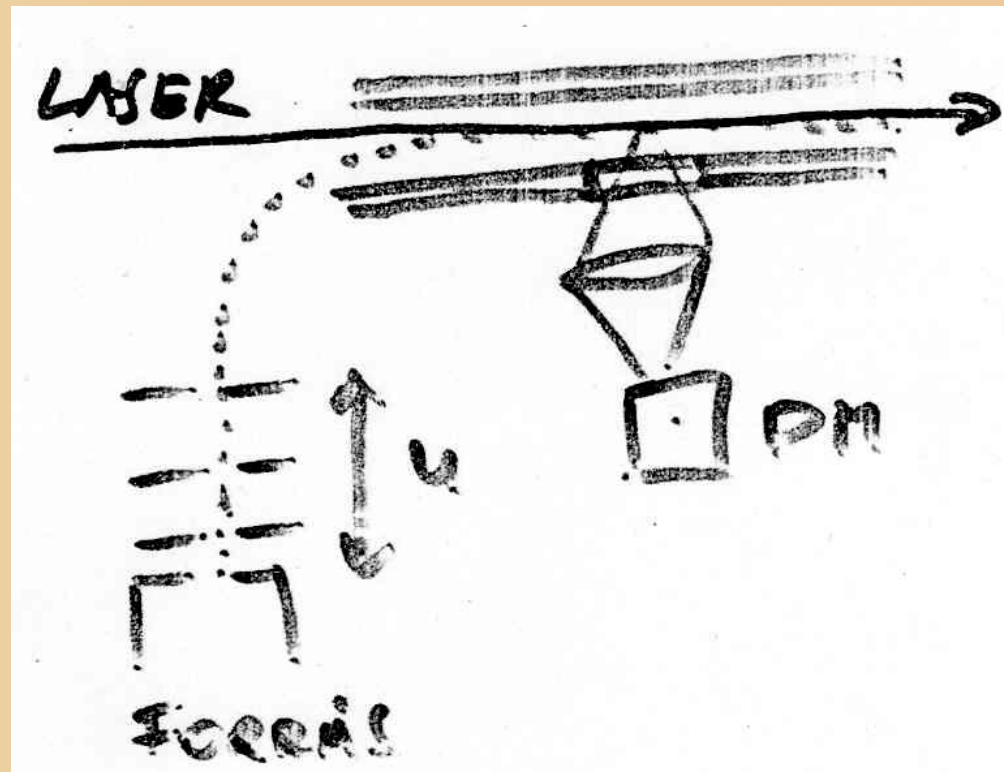


Fig.10.3a,b. Section of the excitation spectrum of the Cs₂ molecule in the spectral range around $\lambda = 476.5$ nm. (a) Excited in a cesium vapor cell, (b) excited in a collimated cesium beam

Doppler mentes módszerek

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 $\nu_1 \approx \nu_2 = \nu$. Tehát a sebességkülönbségre írhatjuk:

$$\Delta\nu = \nu_2 - \nu_1 = \frac{\nu_0^2}{\nu_1 + \nu_2} \approx \frac{\nu_0^2}{2\nu}$$

Fejezzük ν -t, és ν_0 -t a mozgási energiákból!

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

$$\Delta E_{\text{kezd}} = \frac{m}{2} \nu_0^2 = \frac{m}{2} \nu_2^2$$

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:

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

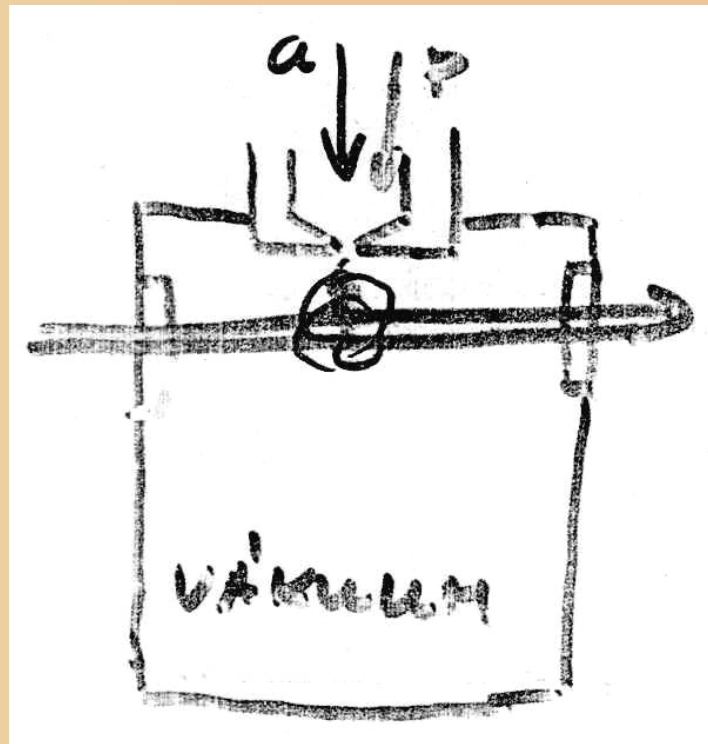
Gyakorlati példa: $\Delta E_{\text{kezd}} = 0,1 \text{ eV}$, $eU = 10 \text{ keV} \rightarrow$
 $\Delta v = 1,6 \cdot 10^{-3} v_0$.

Előnyök: nagy részecskeszám,
nagy L .

Doppler mentes módszerek

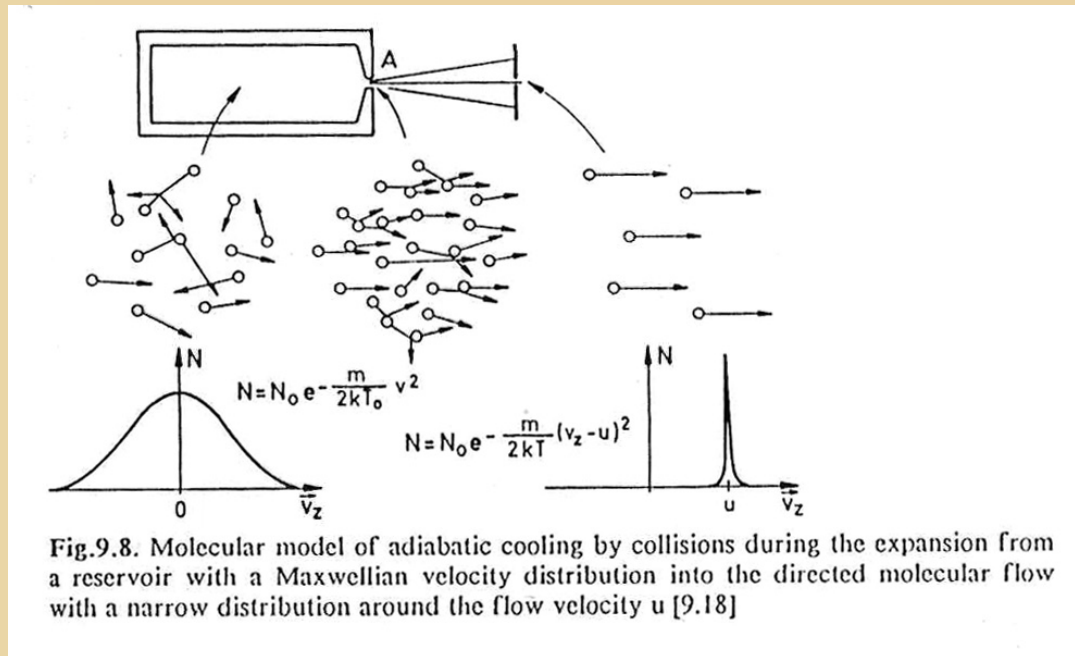
Szuperszonikus jet spektroszkópia

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.

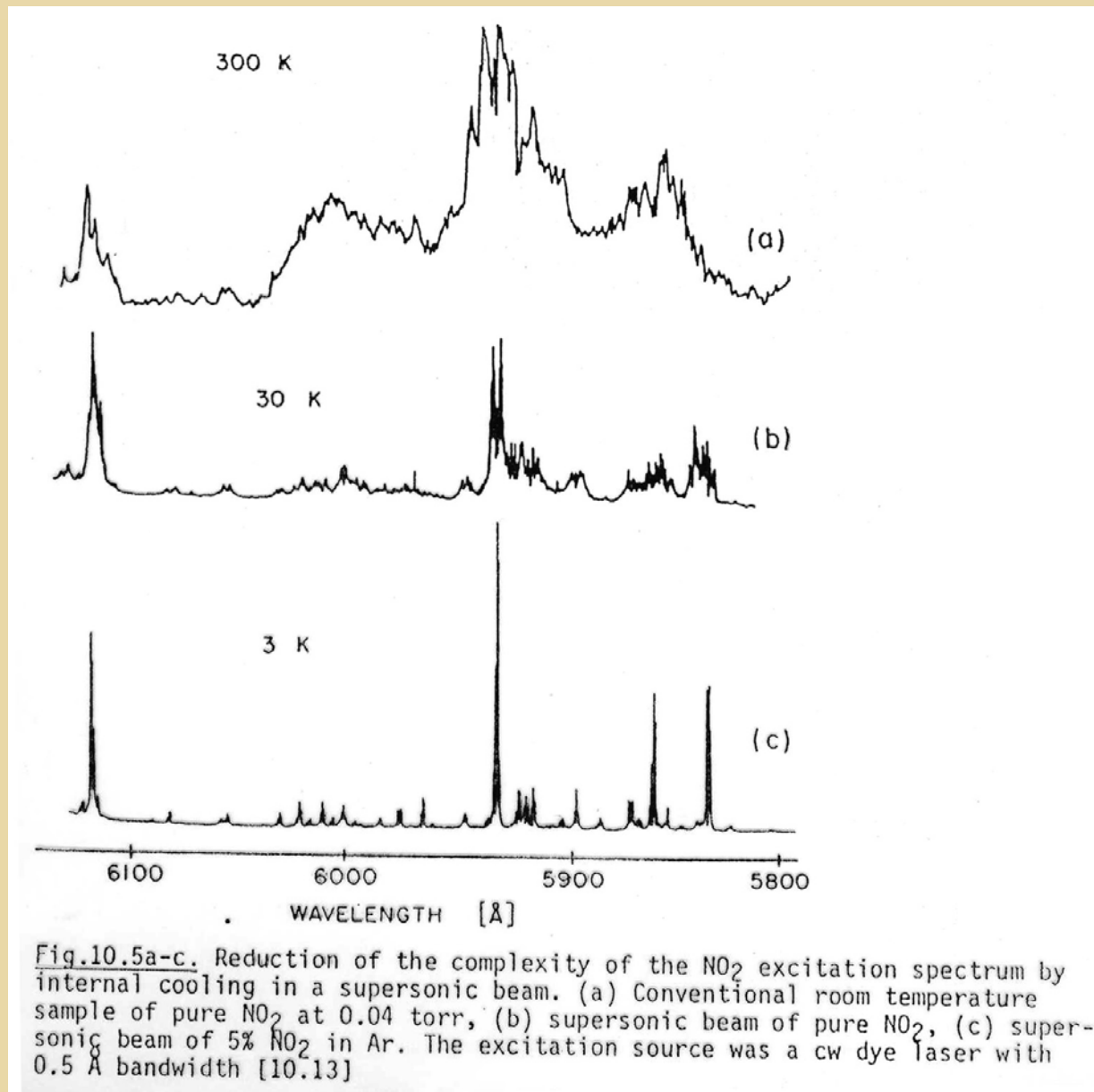
$$U_0 + p_0V_0 \Rightarrow \frac{1}{2}Mv^2$$

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:

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

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 kiinduló 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:

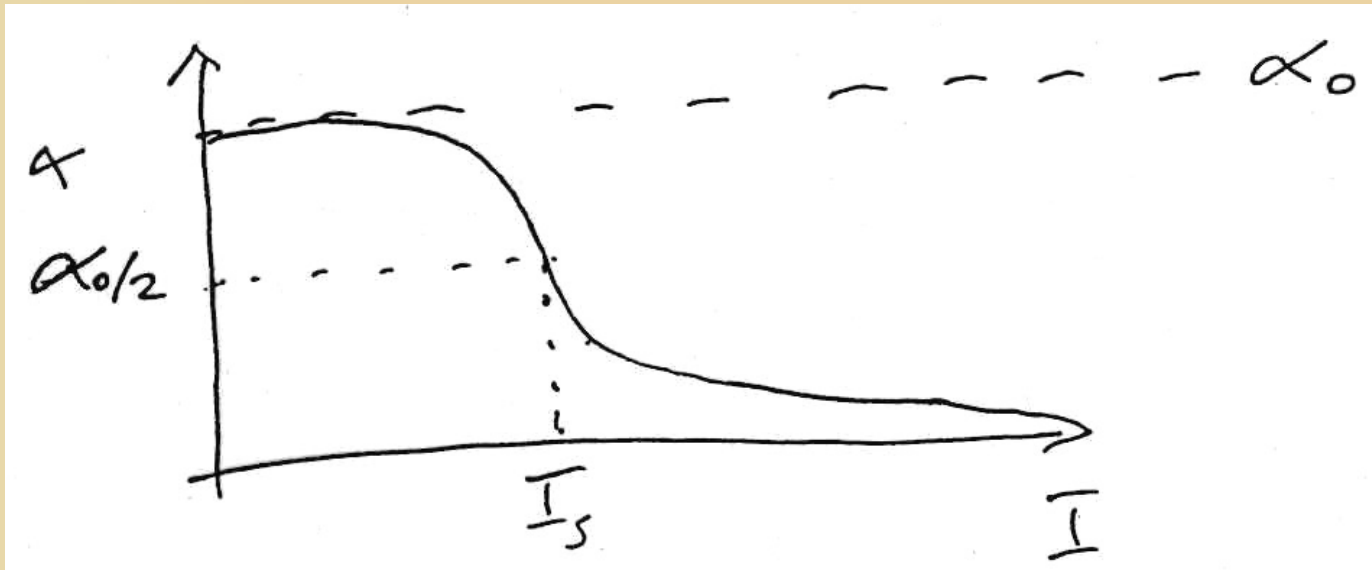
$$\Delta N = \frac{N}{1 + \frac{I}{I_S}}$$

Mivel $\alpha = \sigma\Delta N$, ezért:

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

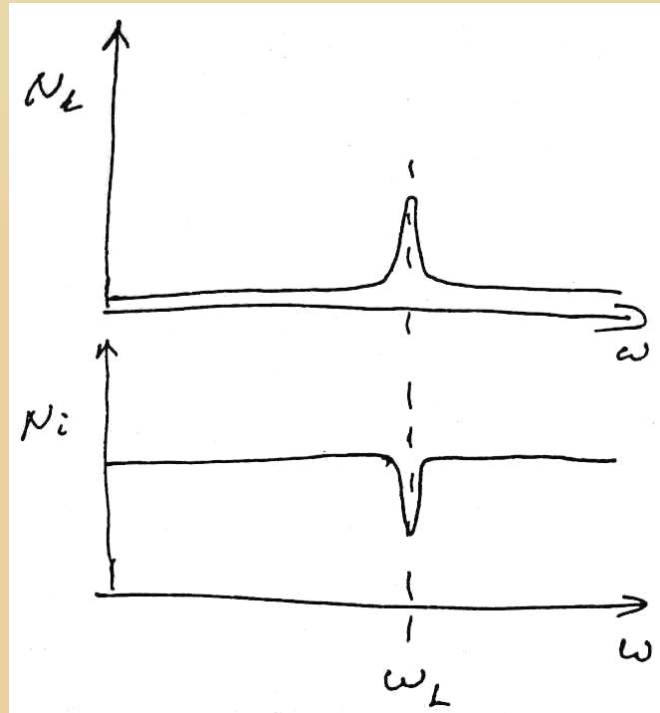
Telítési spektroszkópia

Hogy néz ki α ?



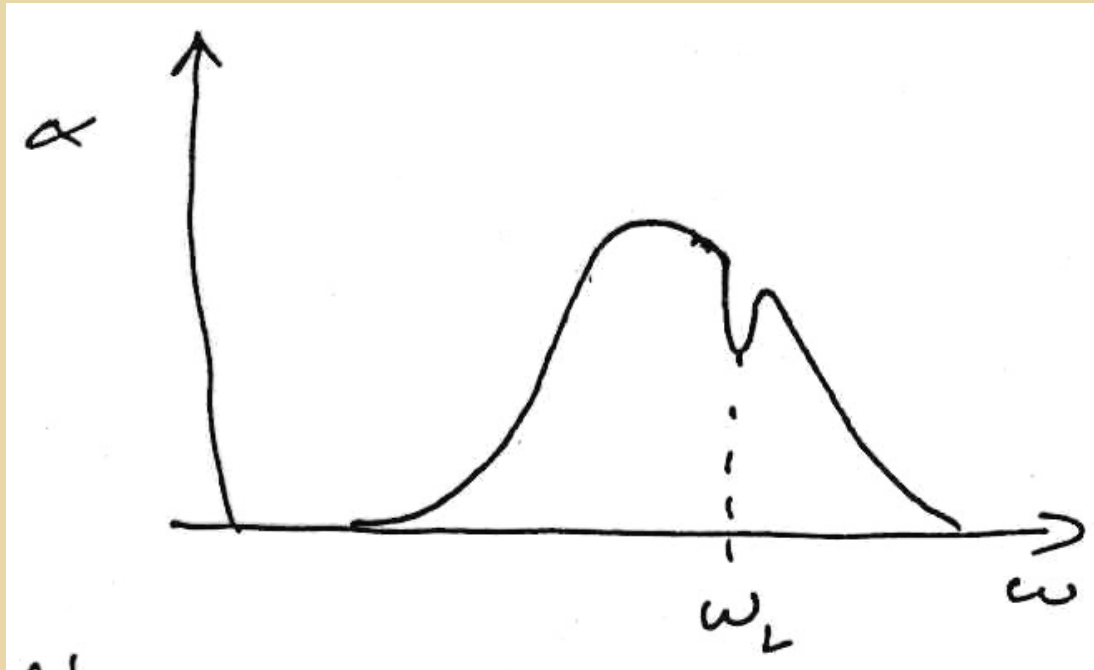
Tegyük fel, hogy egy intenzív, monokromatikus fényforrással (lézerrel) világítjuk ki a mintát, amelynek frekvenciája kissé eltér az átmenet frekvenciájától. Ekkor az egyes szintek populációja a következőképpen néz ki:

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:

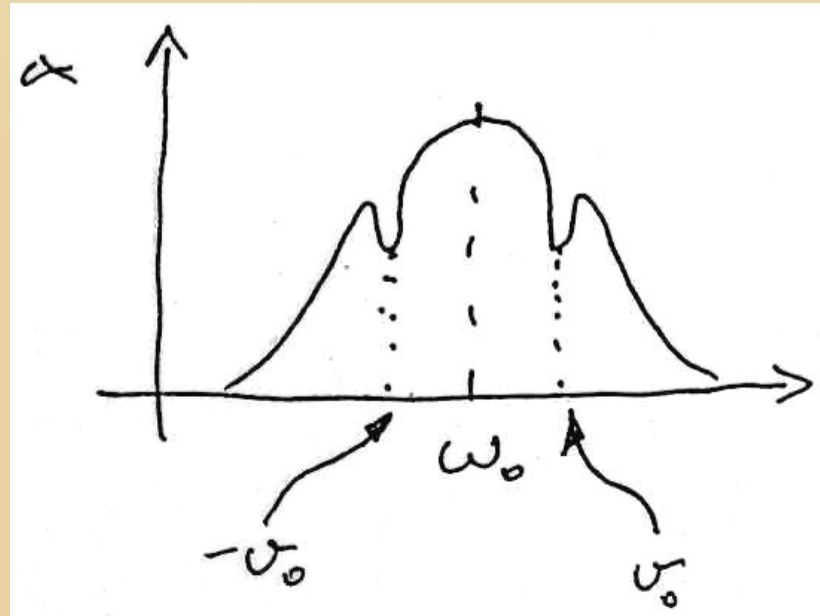
Telítési spektroszkópia



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.

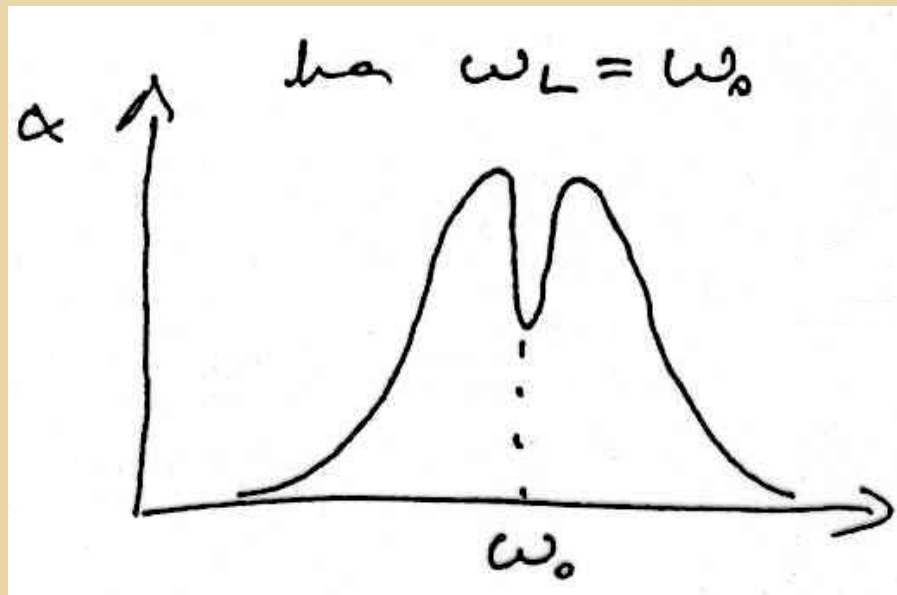
Telítési spektroszkópia



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

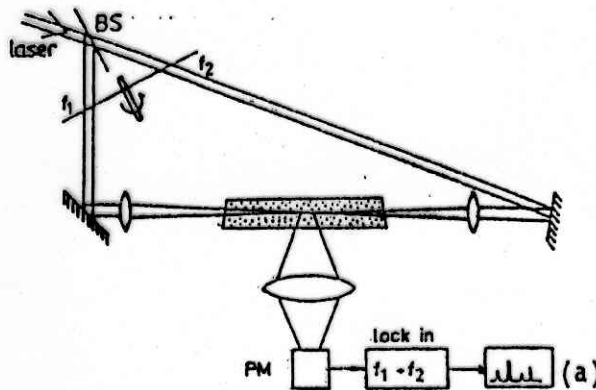
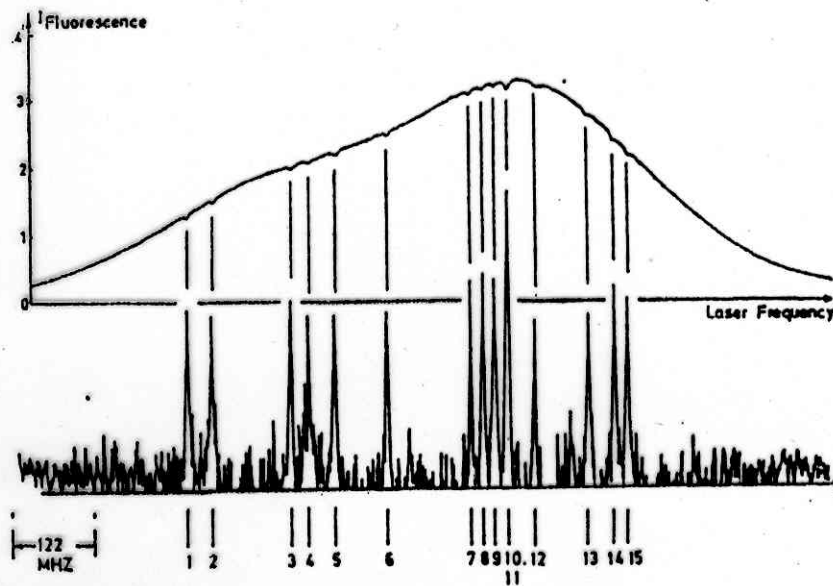


Fig.10.23a,b. Saturation spectroscopy using intermodulated fluorescence technique. (a) Experimental arrangement, (b) hyperfine spectrum of the ($v''=1, J''=98$) \rightarrow ($v'=58, J'=99$) line in the $X^1\Sigma \rightarrow 3\Pi_{u0}$ system of I_2 at $\lambda = 514.5$ nm, monitored at the chopping 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,

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

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:

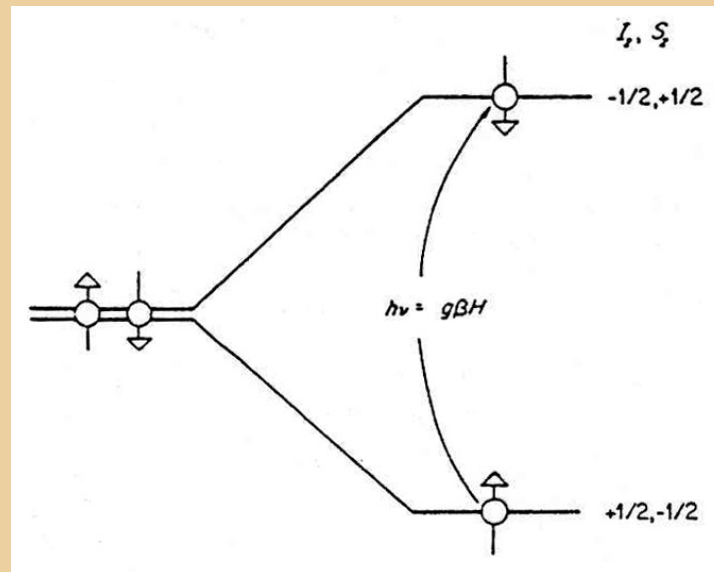
$$E = \pm \frac{1}{2} g \beta H \quad \text{ill. magra} \quad E = \pm \frac{1}{2} g_n \beta_n H$$

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:

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

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

Protonra:

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

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

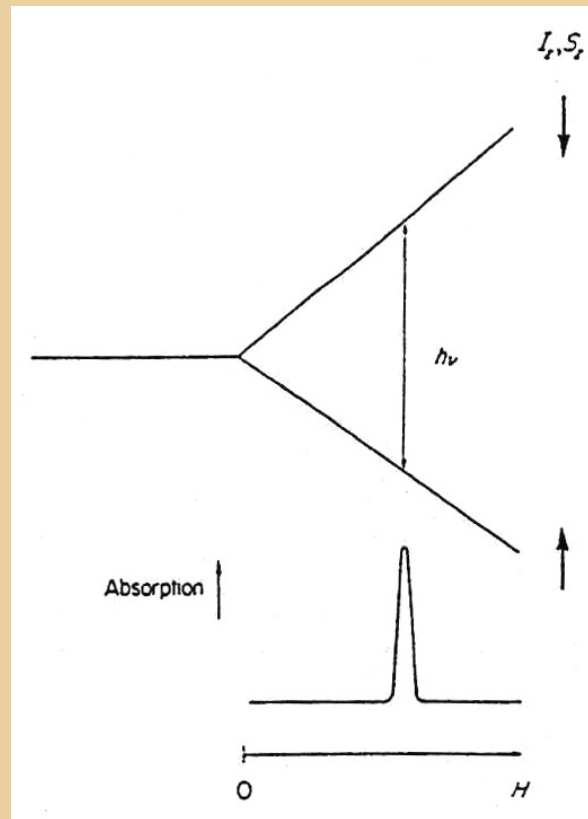
$$500 \text{ MHz} \rightarrow 12 \text{ T}$$

} szupravezető mágnes

A rezonancia feltételből megbecsülhető a szükséges frekvencia-térierősség 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 a telítődés.

Termális egyensúlyban:

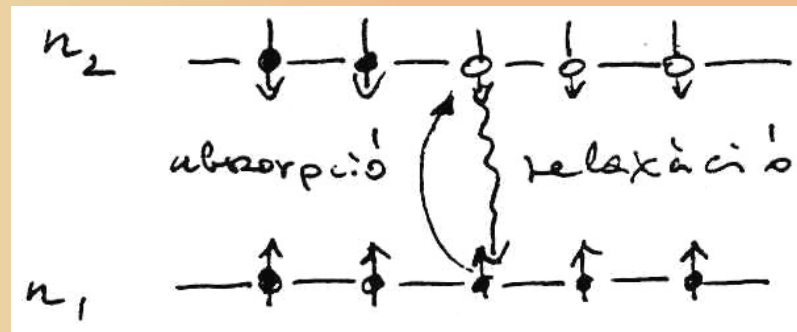
$$\frac{n_2}{n_1} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)$$

Mágneses rezonancia spektroszkópiák

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

Relaxáció csökkenti n_2 -t.

Mechanizmus: spin-rács relaxáció.

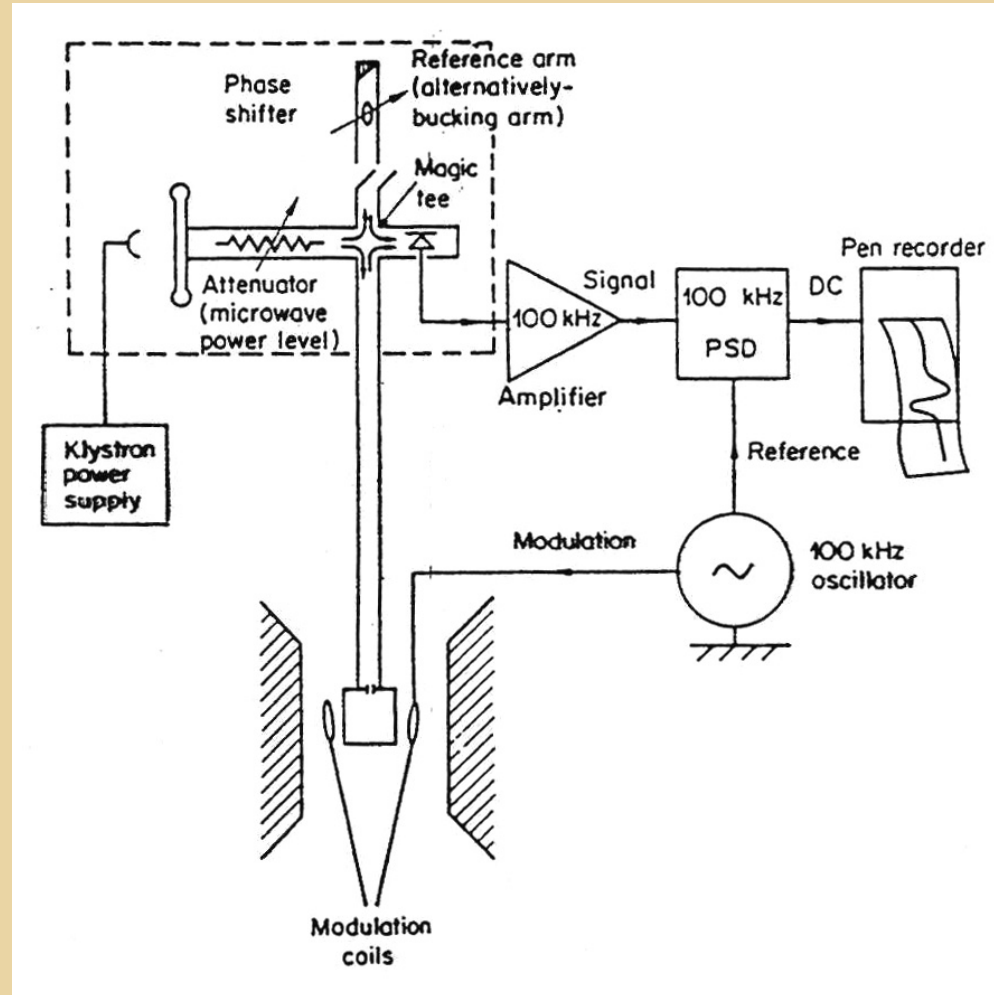


De: $\Delta E \tau \approx h$ (bizonytalansági reláció)

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

ESR spektroszkópia

Szokásos kísérleti elrendezés

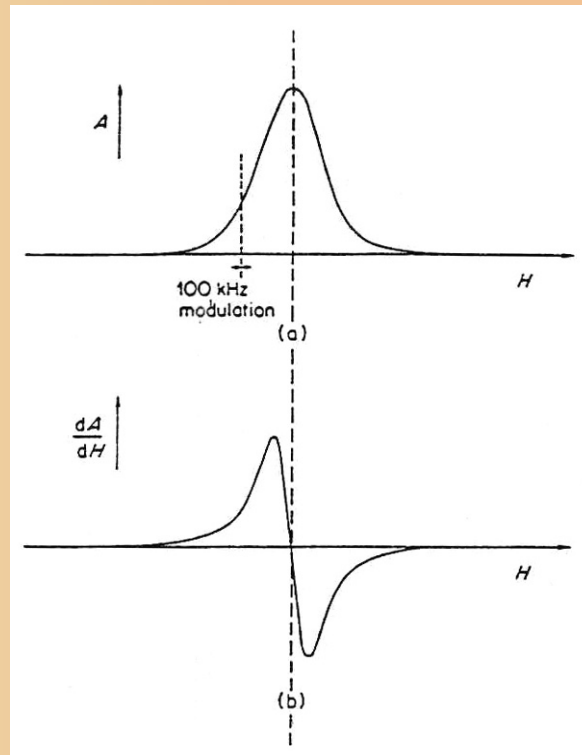


ESR spektroszkópia

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 segédtekercs 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.

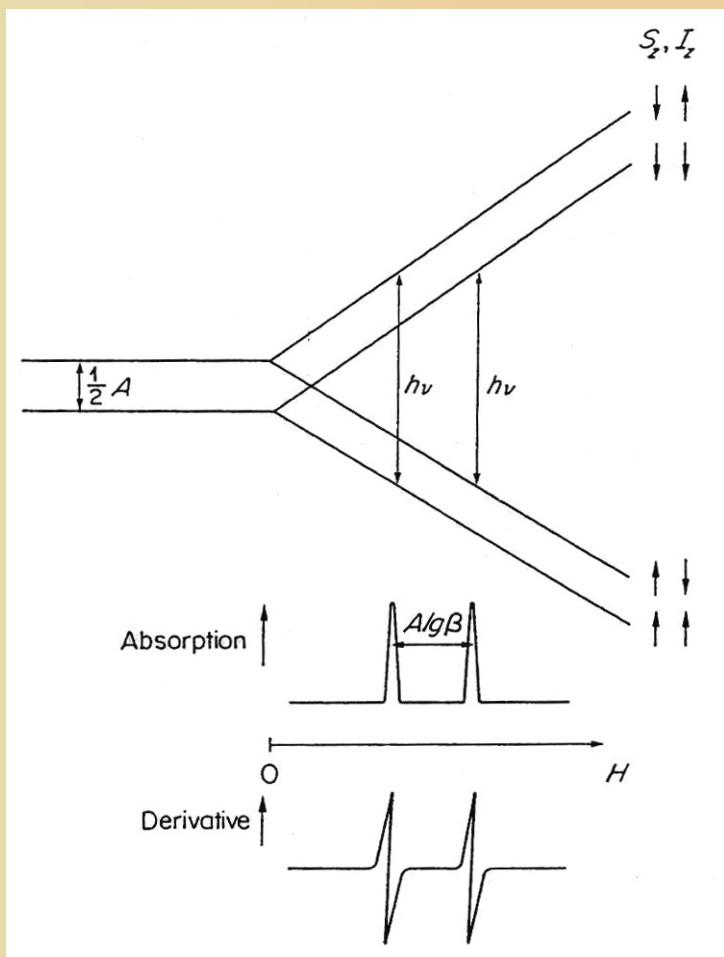


ESR spektroszkópia

Miről hordoz információt az ESR?

A molekulán belüli mágneses térről.

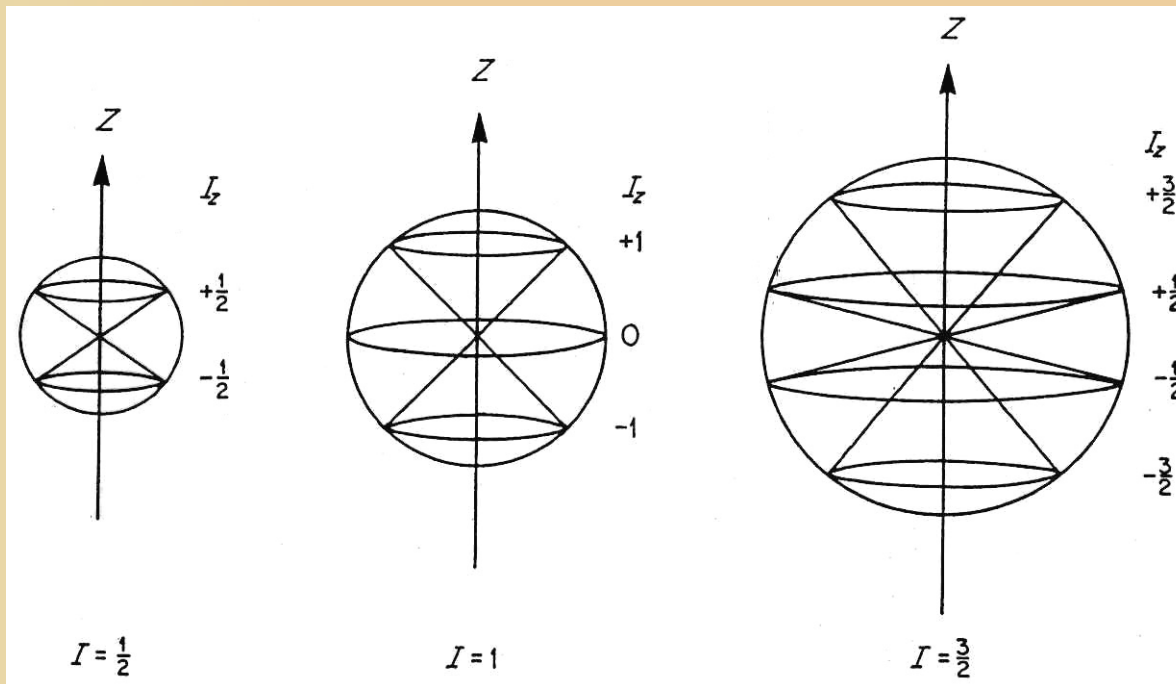
Példa: mágneses momentummal rendelkező atommag hatása.



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.)

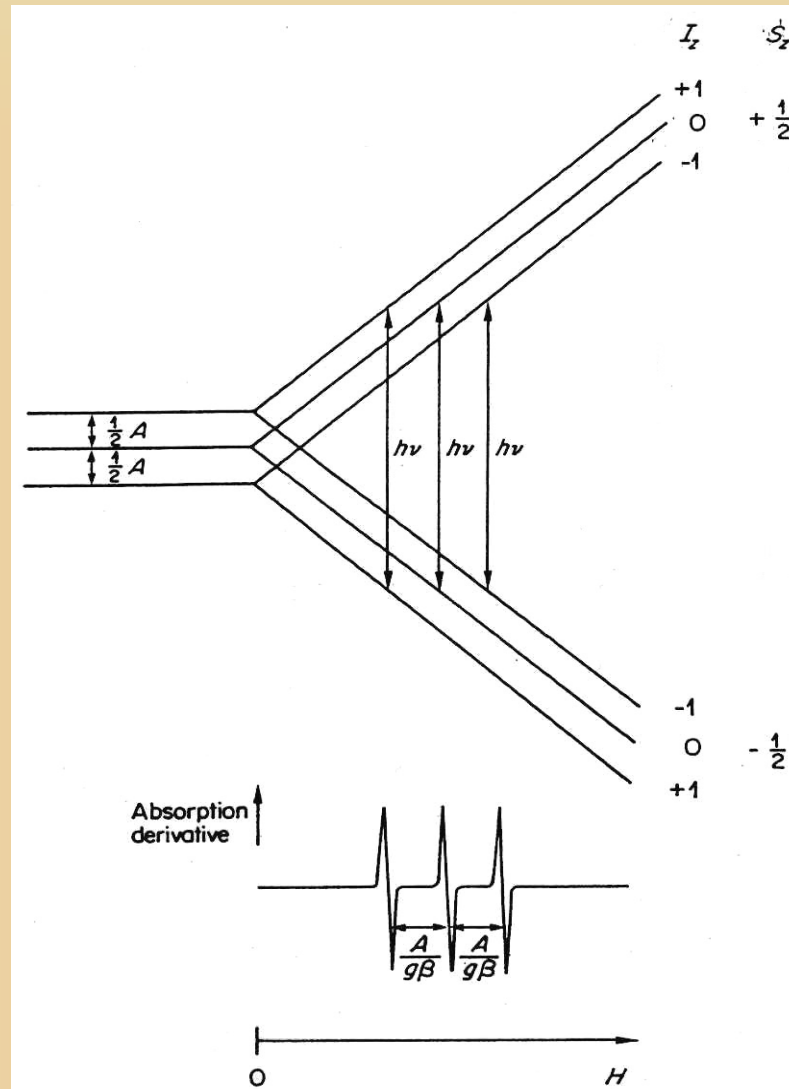
ESR spektroszkópia

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.



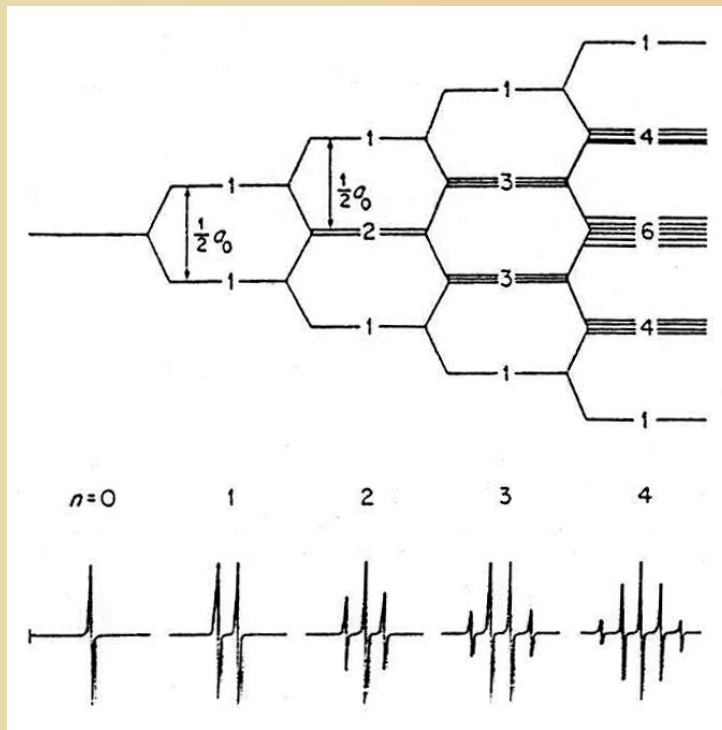
ESR spektroszkópia

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



ESR spektroszkópia

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

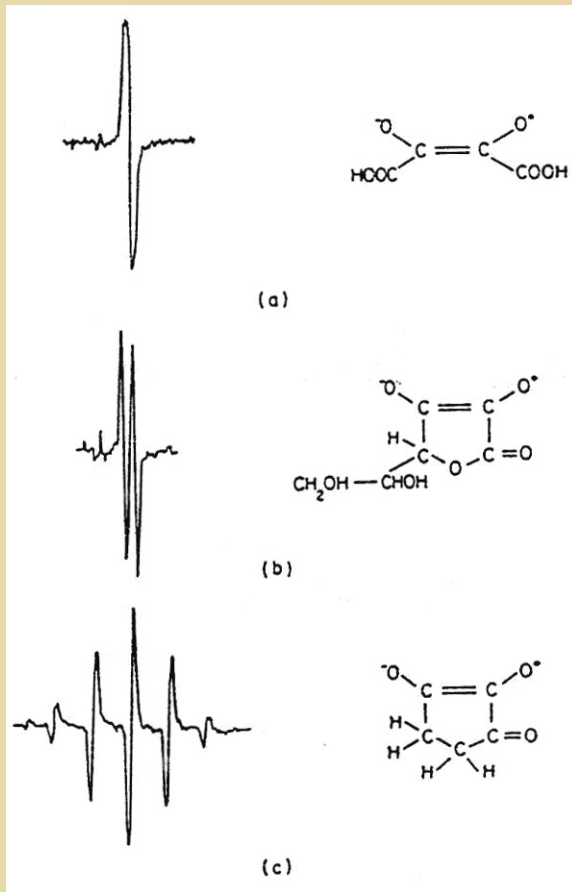


Tekintsünk pl. két feles spinű magot. Az egyik létrehoz egy dubletet, amit a másik felhasít. Ha ezekhez hozzáadunk egy harmadikat, akkor az is tovább hasít, stb.

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 kötésen 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

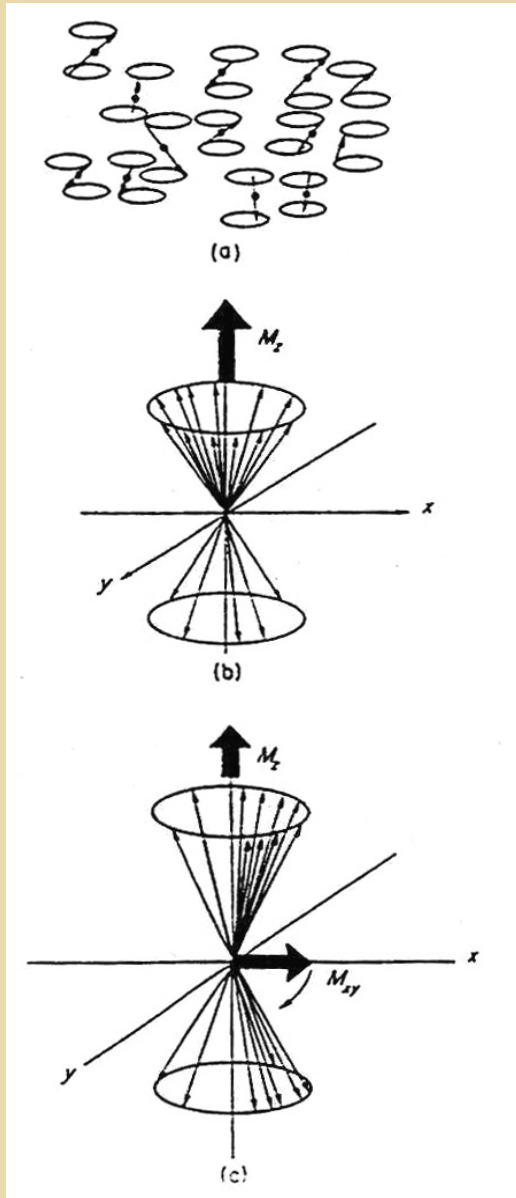
Szükséges felbontás: $1:10^9$ → fő probléma a mágneses tér homogenitása

Kiegyenlítő tekercs, minta forgatása

Folytonos üzemű készülék → kis érzékenység

Megoldás: Fourier transzformációs (FT) NMR

NMR spektroszkópia

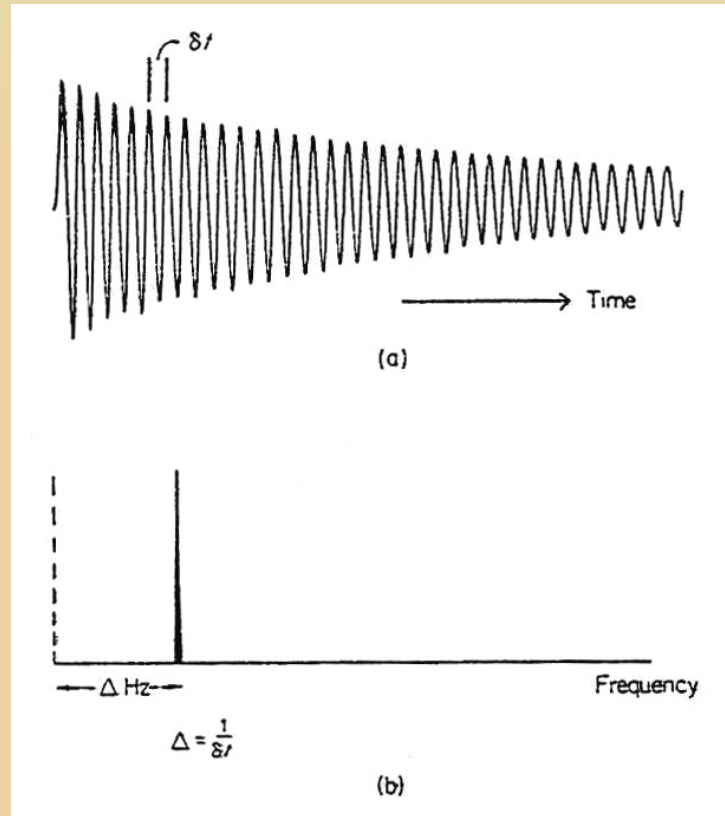


Precesszió a mágneses tér körül
Függőleges eredő mágneses momentum

RF tér \rightarrow forgó mágneses tér
Spinek rendeződnek
Vízszintes eredő mágneses momentum

RF tér kikapcsolva \rightarrow forgó mágneses momentum \rightarrow relaxáció

NMR spektroszkópia



Free induction decay (FID)

NMR spektroszkópia

Mért mennyiség: kémiai eltolódás (ppm)

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

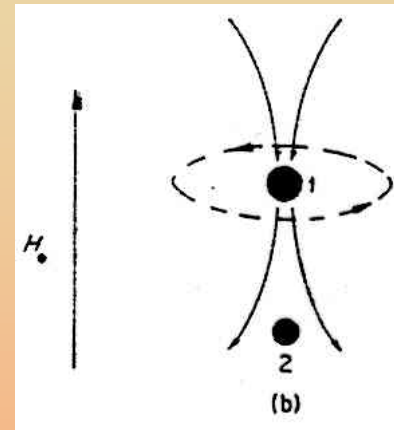
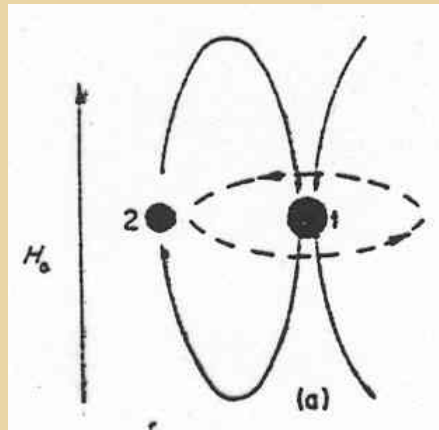
Referencia: CS₂, TMS

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

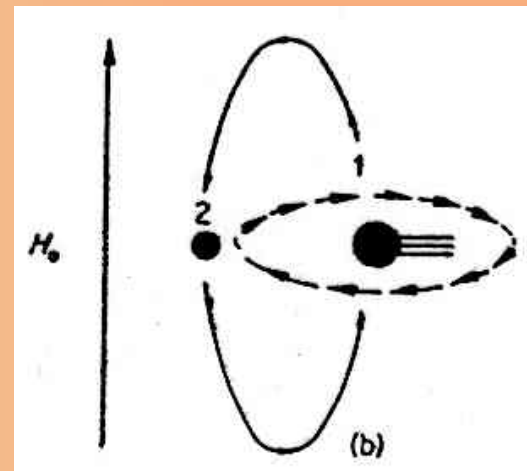
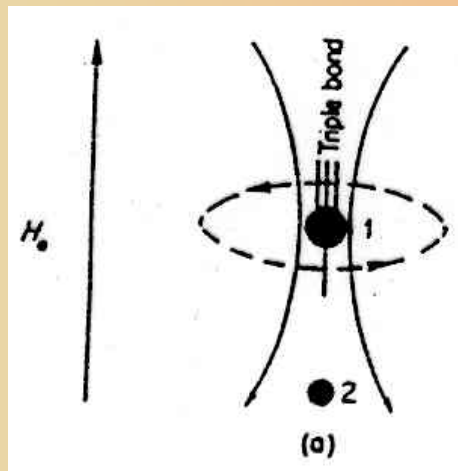
Miről hordoz információt a kémiai eltolódás?

NMR spektroszkópia

Szomszédos diamágneses hatás



Szomszédos paramágneses hatás



NMR spektroszkópia

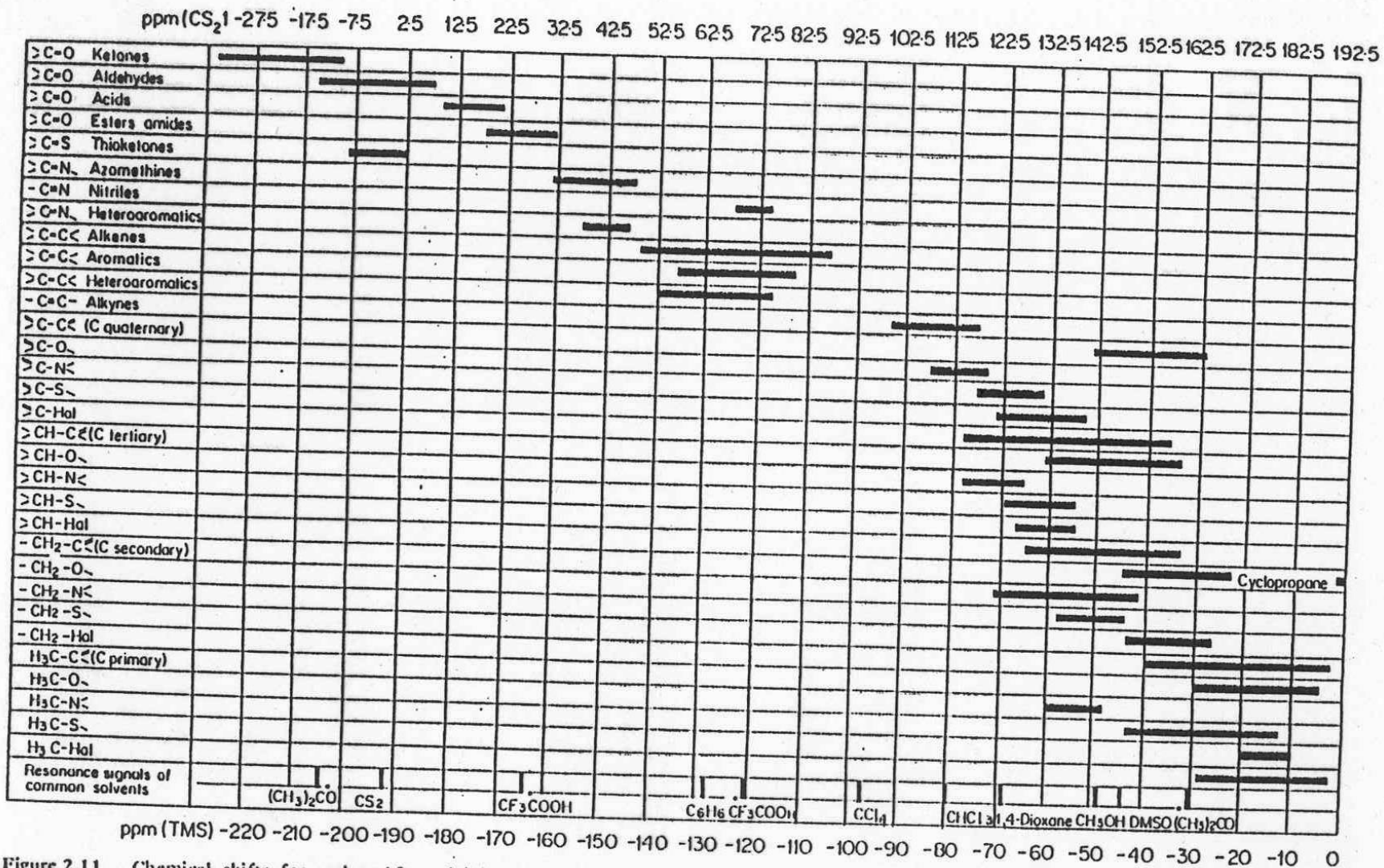
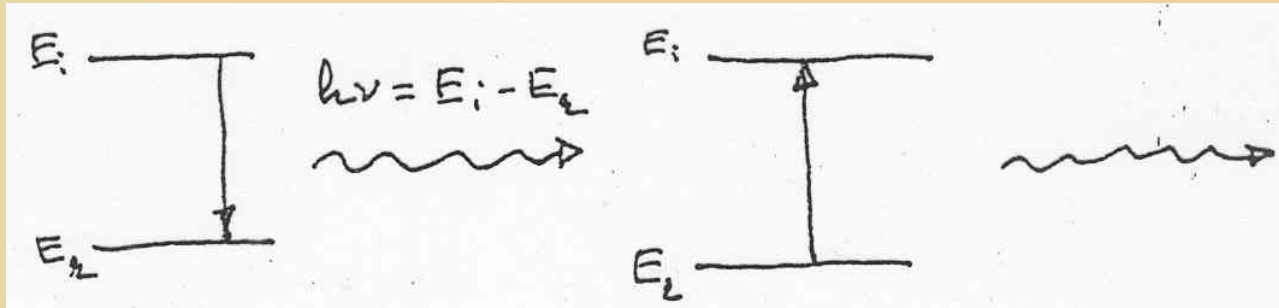


Figure 2.11 Chemical shifts for carbon-13 nuclei in various chemical environments. (From Breitmaier, Jung and Voelter, 1971. Reproduced by permission of Verlag Chemie GmbH)

Mössbauer spektroszkópia

Rezonancia fluoreszcencia



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

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

impulzus megmaradás

M a molekula tömege, v a visszalökődés sebessége

Mössbauer spektroszkópia

A visszalökődéshez tartozó mozgási energia:

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

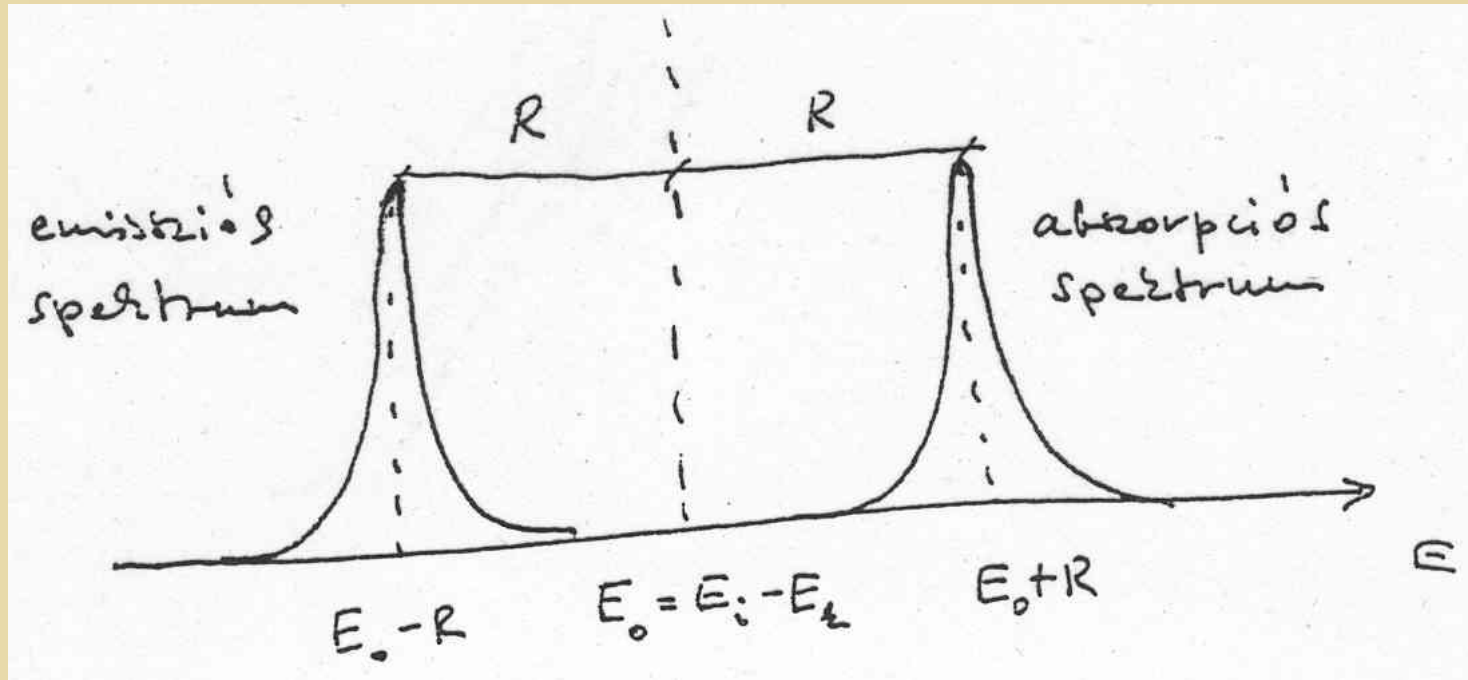
Emissziónál:

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

Abszorpciónál:

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

Mössbauer spektroszkópia



A spektrumok eltolódása:

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

Mössbauer spektroszkópia

Optikai tartományban:

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

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

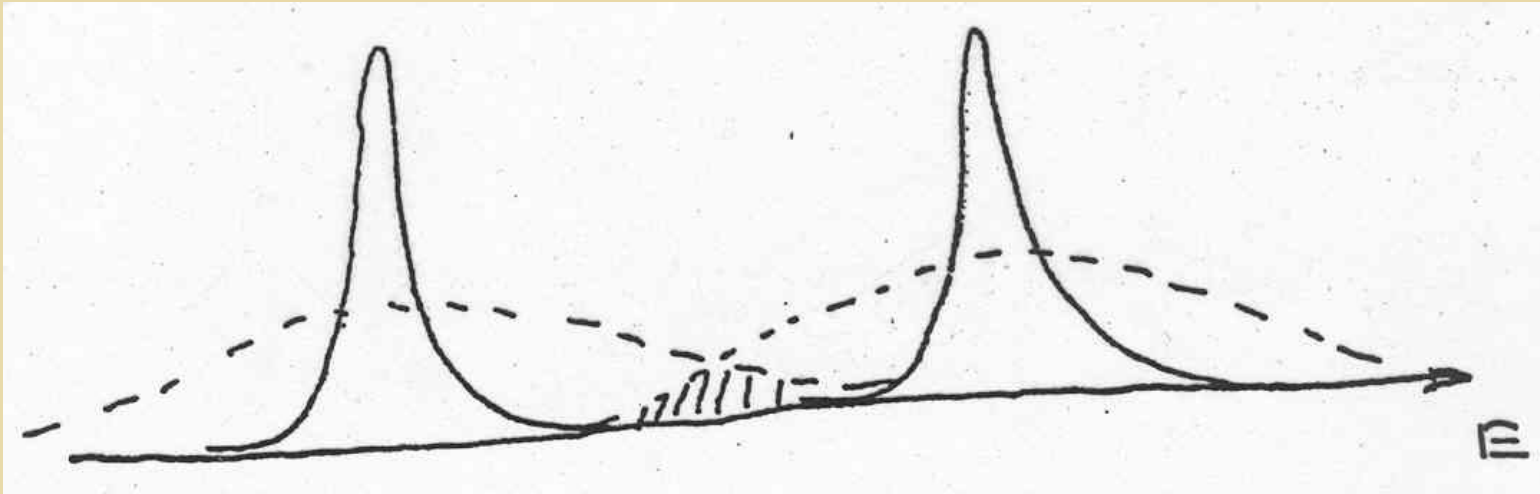
a vonalszélesség: $\Delta\nu \sim 10^{-6} eV$ **tehát** $2R \ll \Delta\nu$

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

