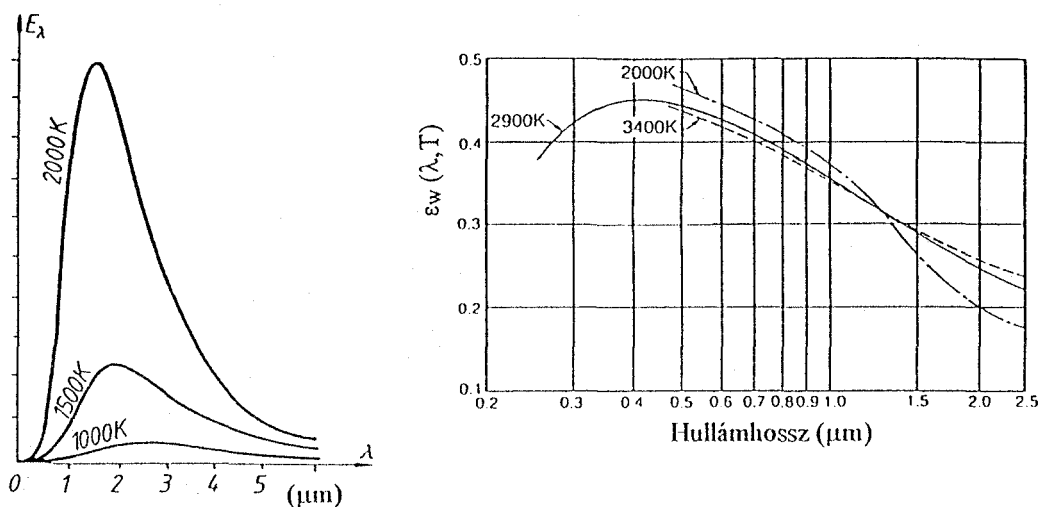


alkalmazásra kerülnek. Az így kapott  $I(\lambda)$  függvényt elosztjuk a fentiek alapján számított  $E(\lambda, T)$  függvénnyel, s megkapjuk a korrekciós faktort,  $K(\lambda)$  -t. Ezzel valamely ismeretlen fényforrás  $I_V(\lambda)$  spektruma az  $I_M(\lambda)$  mért spektrumból az alábbiak szerint kapható meg:

$$I_V(\lambda) = I_M(\lambda) / K(\lambda).$$

A különböző bizonytalansági tényezők miatt a spektrométer érzékenységi függvénye (a  $K(\lambda)$  függvény) csak kb.  $\pm 3\%$  hibahatáron belül tekinthető pontosnak.



### c) Az érzékenységi görbe abszolútizálása

A normállámpák gyári adatai között nemcsak a működési paraméterek ( $U, i, T_{sz}$ ) szerepelnek, hanem az izzószálra merőleges síkban kibocsátott fénysűrűség is  $W/sr$  egységekben. Ez azonban egy integrális adat, amely a teljes kisugárzásra vonatkozik. Ezzel az adattal spektrométerünk  $K(\lambda)$  tényezőjét csak hosszúsági számításokkal és jelentős hibával lehetne abszolútizálni.

Egyszerűbb erre a célra egy kisteljesítményű He-Ne lézert használni. A követendő eljárás a következő:

- a minta helyére mattüveget teszünk, s megvilágítjuk a lézerral. Ezáltal jó közelítéssel diffúz és pontszerű forrást kaptunk;

- a minta-rés távolságnak megfelelő helyre, a mattüvegre merőleges irányban elhelyezünk egy érzékeny radiométert. (Ezek általában PIN diódás, vagy termooszlopos detektálású hitelesített műszerek, s minden lézer laborban megtalálhatók.) Ezzel meghatározzuk az adott távolságban  $1 \text{ cm}^2$  -en áthaladó fénysűrűséget  $W/\text{cm}^2$  egységekben, melyből kiszámíthatjuk a spektrométer *résén* áthaladó fénysűrűséget, illetve az ehhez tartozó  $W/sr$  értéket;

- felvesszük a fényforrás spektrumát, mely a résfüggvénynek megfelelően kiszélesedett görbe lesz. Ennek a *HWHH* félszélességét meghatározva megkapjuk a  $\Delta\lambda$  értéket *nm*-ben;

- ezzel már megkaptuk az érzékenységi görbe  $\lambda$  hullámhosszhoz tartozó pontjának abszolút értékét *W/nm.sr* egységekben, mely könnyen átszámolható *foton/s.nm.sr* vagy *foton/s.eV.sr* egységekre. Feltételezve, hogy a relatív érzékenységi görbe  $K(\lambda)$  pontos volt, arányossági alapon meghatározhatjuk a  $K'(\lambda)$  korrekciós függvényt az egész vizsgált tartományban.

Óvatos becsléssel azonban a fenti eljárás pontosságát nem tekinthetjük jobbnak mint  $\pm 20\%$ .

- a fénydetektorok öregedése miatt ezt az eljárást célszerű évente megismételni.

(Megjegyzés: 1 *steradian* térszögbe kisugárzott energia egyenlő a forrástól  $r=1\text{ m}$  távolságban, merőlegesen elhelyezett  $1\text{ m}^2$  felületen áthaladó fényenergiával. Az intenzitás változás arányos  $1/r^2$ -el, azaz ugyanekkora felületen  $r=2\text{ m}$  távolságban csak negyedannyi energia halad át.)

## B) Abszorpciós spektroszkópia

A gáz, folyadék és szilárdtest (vékonyréteg) minták azon tulajdonságán alapul, hogy a rajtuk áthaladó fényt részben vagy teljesen elnyelik. Az abszorpciós szinkép felvételekor arra kell törekedni, hogy a megvilágító fényforrás sávszélessége minél kisebb legyen, azaz folytonos fehér megvilágító lámpa esetén keskenysávú színszűrőt, vagy méginkább monokromátort kell használni.

Az abszorpció arányos a fényútban levő anyagmennyiséggel, vagyis a minta  $x$  vastagságával. A *Bouguer-Lambert-törvény* értelmében a mintán áthaladó fény intenzitása

$$I = I_0 \exp(-kx),$$

ahol  $I_0$  - a mintára beeső,  $\lambda$  hullámhosszúságú fény intenzitása és  $k$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] az abszorpciós koefficiens és

$$k = \varepsilon c,$$

ahol most  $\varepsilon$  - a moláris abszorbancia és  $c$  - a koncentráció (pl. *mól/liter* egységekben). Az abszorpciós fotometriában a *transzmissziót* ( $T$ ) vagy *extinkciót* használják, ahol

$$T = \frac{I}{I_0} \cdot 100 \text{ [%]} \quad \text{és} \quad E = \lg \frac{I_0}{I} \text{ [cm}^{-1}\text{]}.$$

Eszerint a 10 % transzmissziójú oldat extinkciója  $E=1$ , az 1 % átérésztésűé pedig  $E=2$ , stb.

Az anyagok látható tartománybeli abszorpciója a molekulákon belüli vagy a szilárdtest sávjai között végbemenő elektronátmenetekkel kapcsolatosak. Az infravörös tartománybeli abszorpció molekulák vagy gyökök vibrációs és rotációs rezgéseivel magyarázható. (Erre láttunk példát a 4.II.A/1 részben a kvarckábel transzmissziós szinképében, ahol a kötött  $OH$  gyökök vibrációja jellegzetes abszorpciós sávokat hozott létre.)

### 1) Egy- és kétfényutas spektrofotométerek

*Az abszorpciómérés elve:* Lemérjük a mintán áthaladó fény  $I$  intenzitását, majd lemérjük a minta nélküli (vagy csak az oldószert tartalmazó küvettát befogadó) fényút  $I_0$  intenzitását, s képezzük ezek hányadosát.

Az *egyfényutas* spektrofotométerek (pl. Beckmann, Unicam) folytonos fényű fényforrásból (W-lámpa, halogén lámpa, nagynyomású hidrogén-lámpa az UV-ben, szilitrúd az infrában), színszűrős, prizmás vagy rácsos monokromátorból, a küvettaházból (mintatartó) és a detektorházból állanak. A küvettaházban helyezkedik el a mintatartó, mely kívülről, egy vonórúd segítségével kimozdítható a fényútból. A mérés során először zárt detektorablak mellett kikompenzáljuk a detektor (többnyire vákuum-fotocella) sötétáramát. Ezután üres fényút mellett a résszélesség változtatásával (!) beállítjuk a 100 %-os értéket, majd a minta behelyezése után egy helipot segítségével kikompenzáljuk a fotocella áramát egy 0-műszer segítségével, s a helipot dobjáról leolvassuk a transzmisszió ( $T$ ), ill. extinkció ( $E$ ) értéket.

Ehhez, a viszonylag hosszas mérési folyamathoz a készülék (lámpa, detektor, erősítő) nagy stabilitása szükséges, ezért ezek a fotométerek nem ritkán telepes kivitelűek.

A módszer elvi hátránya, hogy a *résszélességet*  $\lambda$ -ról  $\lambda$ -ra változtatnunk kell, így az összefüggő  $T$ - $\lambda$  spektrum minden pontjához más-más  $\Delta\lambda$  sáv szélesség tartozik.

Ez a hiányosság még a *kétfényutas* spektrofotométerekben sincs korrigálva. Ezek a műszerek elektronizáltak és kezelésük jóval kényelmesebb. Két küvettaházuk van, egyik a referenciának, másik a mérendő mintának. (A referencia persze levegő is lehet.) A monokromátorból kijövő fényt egy mechanikus szaggatóval (optikai chopper) két részre bontják. Az egyik nyalábot a mintaházon ( $P_s$ ), a másikat a referencia házon ( $P_r$ ) vezetik át, majd újra egyesítik. (Lásd a következő

pont ábráját!) A detektálás lock-in technikával történik, amelynél az 1. jelű (referencia) és a 2. jelű (minta) félperiódusokat külön csatornába irányítják, majd arányképzés után kijelzik.

A részautomatika úgy működik, hogy a detektor a referencia-ágban mindig közel azonos nagyságú jeleket mérhessen.

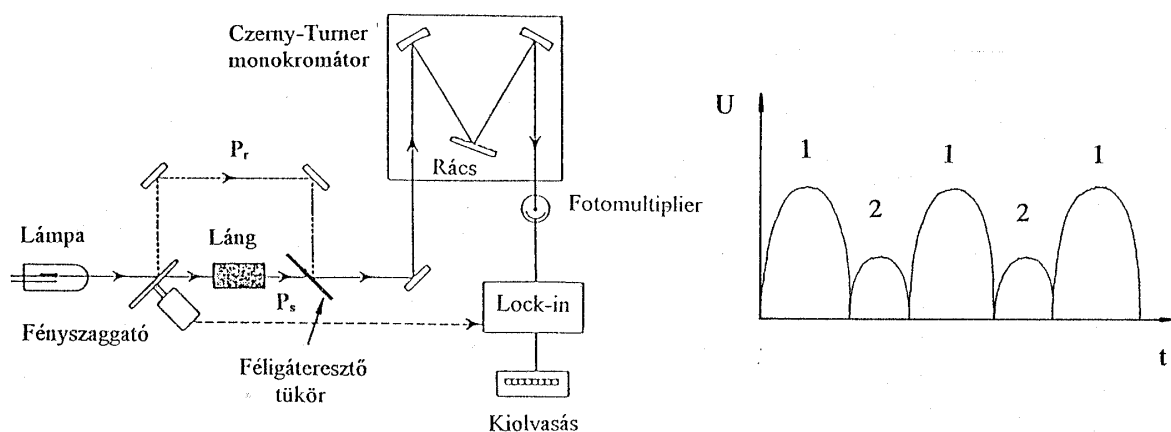
Hasonlóan működnek az infravörös spektrofotométerek is, itt IR érzékeny AgO(Cs) fotokatódú multipliereket vagy bolométerekeket használnak detektorként. (A bolométer két hidba kötött PbS foto-ellenállásból áll. Az egyikre a referencia-, a másikra a mintanyaláb fényét vetítik. Ehhez persze más elektronika is tartozik.) A levegő víztartalmának zavaró abszorpciós vonalait úgy előzik meg, hogy mérés alatt a készüléken száraz nitrogén gázt áramoltatnak át.

## 2) Atomabszorpciós spektrofotométer

*Működési elve* az, hogy az atomok rezonanciaszerűen nyelik el azt a hullámhosszúságú fényt, amelyet gerjesztve ők is kibocsátanak. A készülék fényforrása üreges katódú spektrállámpa (minden elemre különböző), amely az illető elemre jellemző gerjesztett atomi (vonalas) spektrumot emittálja. A vizsgálandó mintát feloldják, majd porlasztással "atomizálják" és egy magas hőmérsékletű lángba vezetik ( $P_s$ ). Az atomok itt nem gerjesztődnek, de el tudják nyelni a spektrállámpa megfelelő vonalait. A detektálás az előzőekben ismertetett lock-in módszerrel történik. A monokromátor csak arra szolgál, hogy az egymáshoz közeli vonalakat elkülönítse.

Kvantitatív analízis céljára hitelesítő mintasorozatot kell készítenünk, amelyben a vizsgálandó elem abba a mátrixba lett belekeverve, amely a mintát is alkotja.

A módszer érzékenysége nagyon nagy, általában eléri a *ppm* szintet, az átmeneti fémekre a *ppb* szintet is.



### 3) Fourier-transzformációs spektrométer

A mérési eljárás új, a 70-80-as években kezdett elterjedni emissziós és abszorpciós mérésekre egyaránt. Technikai okokból főleg az IR tartományban használják, de az általunk ismertetett példa éppen a látható tartományra vonatkozik.

Ez a spektrométer igazából spektrográfnak tekinthető, mivel -bár egyetlen detektort (PM) használ- egy teljes színeképet lehet vele igen gyorsan (néhány s alatt) felvenni.

*Működési elve:* a forrás fényét párhuzamosítva egy *Michelson*-interferométerbe vezetik. Az interferométer egyik tükrét ( $M_2$ ) piezo-mozgatóval eltolják (lépésköz: 40 nm). Minden egyes helyzetben más-más hullámhosszúságú fényre teljesedik az erősítés feltétele, azaz hogy az eltolás  $x=n\lambda$  legyen.

A detektor (multiplier) az összintenzitást méri, amely az  $x$  függvényében oszcilláló függvény lesz. Ez nem más, mint a beeső  $B(k)$  intenzitás *Fourier-transzformáltja*. A kapott  $I(x)$  függvényből az eredeti fényeloszlás inverz Fourier-transzformációval határozható meg:

$$B(k) = c \int_{-\infty}^{\infty} [I(x) - I(x = \infty)] \exp(-ikx) dx,$$

ahol  $k=2\pi/\lambda$ ,  $c$  - a rendszer transzmissziós és reflexiós adataitól függ,  $I(x=\infty)$  a mért intenzitás inkohereus esetben, azaz ha  $x \rightarrow \infty$ . Ezt fehér fényel mérik.

A mért  $I(x)$ -piezo-lépésszám ( $x$ ) függvényt számítógép regisztrálja, s rögtön meg is határozza a bemenő színeképet.

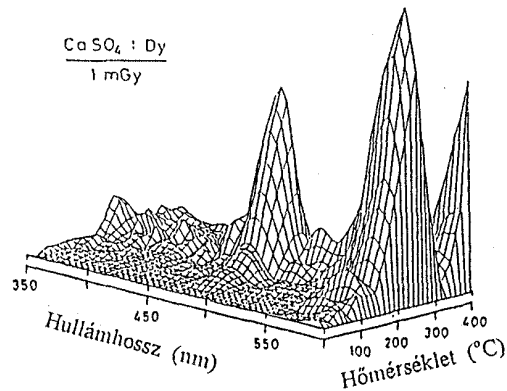
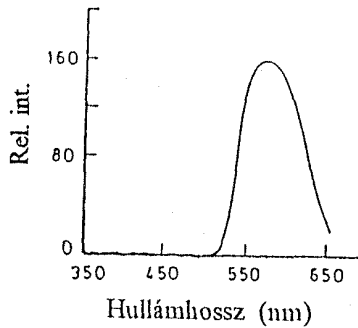
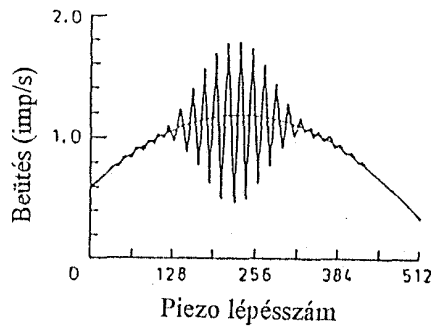
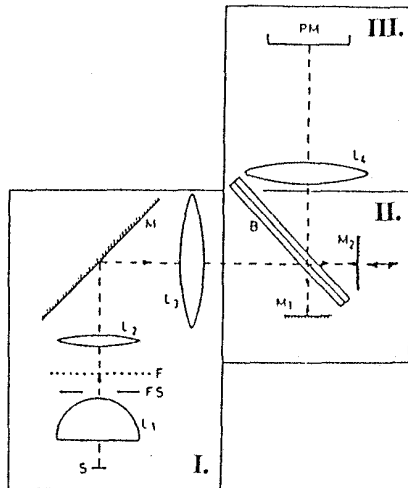
Ezt a mérési módszer kb. a 70 -es évek óta alkalmazás az infravörös és távoli infravörös tartományban abszorpciós spektrumok felvételére. Ma már ezek az FTIR spektrométerek képviselik a modern infravörös spektrofotométereket.

A látható tartományban használata amiatt korlátozott, hogy a piezo-mozgatók nemlinearitása, hiszterézise  $\lambda < 1 \mu m$  hullámhosszaknál viszonylag rossz  $\Delta\lambda$  feloldást tesz csak lehetővé.

*Prescott* (1982) az igen gyenge fényt emittáló termoluminescens anyagok emissziós színeképek vizsgálatára hozta létre az első látható tartományban működő FT spektrométert. A választást az indokolta, hogy a TL anyagok világítását melegítéssel lehet kiváltani, s mivel minden hőmérséklethez más spektrum tartozik és a folyamat irreverzibilis, a színekép analízist gyorsan (0,1-1 s alatt) kell elvégezni.

*Prescott* készüléke 3 részből áll: a forrás fényét összegyűjtő és párhuzamosító optika (I.), *Michelson*-interferométer (II.) és a detektor ház

(III.). A PM által az  $M_2$  tükör elmozdulásának függvényében regisztrált spektrum oszcilláló jellegű, melyből *inverz* Fourier-transzformációval kapjuk az  $I-\lambda$  spektrumot, mely termolumineszcens anyagok esetén egy adott  $T$  hőmérséklethez rendelhető. Egy  $1 \text{ mGy}$   $\gamma$ -dózissal besugárzott  $\text{CaSO}_4(\text{Dy})$  kristály emissziós spektruma a  $(\lambda, T)$  függvényében két intenzív csúcsot mutat  $250 \text{ C}$  -nál: egyet  $\lambda=470$  és egyet  $570 \text{ nm}$  körül. A készülék feloldása  $\Delta\lambda \sim 20 \text{ nm}$ , amely azonban elegendő a viszonylag széles emissziós csúcsok kirajzolásához.



### III. A lézerspektroszkópia

A lézerek megjelenése ugrásszerűen megnövelte a hagyományos spektroszkópai módszerek *feloldóképességét* és *érzékenységét*. A kis divergenciájú lézernyaláb igen kis térfogatra ( $\sim \lambda^3$ ) összefókuszálható, tehát szelektív vizsgálatokat, nagy *térbeli felbontást* tesz lehetővé. (Gondoljunk pl. a különböző anyagok lézeres gerjesztésére, a plazmakeltésre.)

Az impulzusüzemű lézerek akár  $10^{-12}$ - $10^{-14}$  s -os *időfelbontást* tesznek lehetővé. Végül, a kis sávzélességű, hangolható lézerekkel (folyadék-, szincium-, Ti-zafir lézer)  $\nu/\Delta\nu \sim 10^9$  nagyságrendű *spektrális felbontást*

lehet elérni, ami nagyságrendekkel fölülmúlja a hagyományos eszközökkel elérhető felbontóképességet.

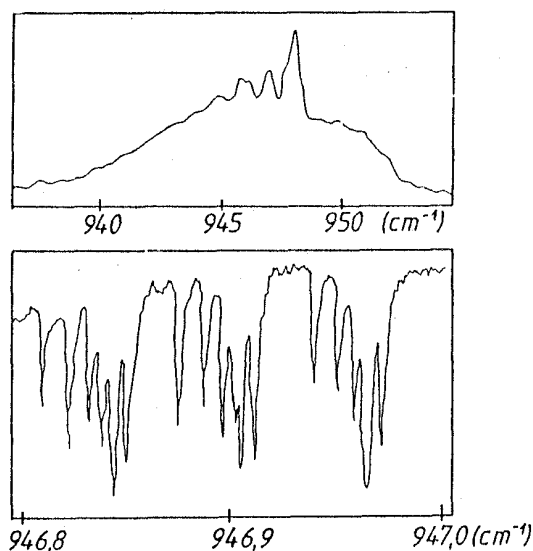
Az érzékenység növekedést az teszi lehetővé, hogy a lézernyalámban a *fényteljesítmény-sűrűség* nagyon nagy, elérheti a  $10^5$ - $10^{16}$   $W/cm^2$  értéket is.

A továbbiakban a lézerspektroszkópia néhány fontos és érdekes területét ismertetjük.

### 1) Nagyfelbontású spektroszkópia

Nincs szükség hagyományos diszperzív elemekre, ha hangolható lézernyalámban használunk. Ezáltal nagyságrendekkel lehet megnövelni a hagyományos abszorpciós spektroszkópia teljesítőképességét. Mivel a lézernyaláb lencsékkel jól formázható, a keskeny, párhuzamos lézernyalábot sokszorosán (esetleg több százszor) végig lehet vezetni a vizsgálandó gázt vagy folyadékot tartalmazó küvettán.

Az  $SF_6$  (kén-hexafluorid) gáz *elnyelési spektrumát* a hagyományos és lézer- spektroszkópiai módszerrel felvéve a következő ábrán látjuk.



Igen kis elnyelési együtthatók (pl. légszennyeződés) nagyérzékenységű mérése úgy is lehetséges, hogy a lézerbe (a *rezonátorba*) gázküvettát építünk be és a vizsgálandó gázt azon vezetjük keresztül. Mivel a lézer erősítési tényezője erősen függ a rezonátoron belüli abszorpciótól, ezen a módon  $\Delta I/I \sim 10^{-14}$  nagyságrendű elnyelés is kimutatható.

A *gerjesztési spektroszkópia* igen kis koncentrációjú anyagok (atomok, molekulák) meghatározására alkalmas. Hangolható festéklézer fényével szelektíven gerjesztik a kérdéses atomokat az  $E_1 \rightarrow E_2$  gerjesztett állapotba való átmenetre. Ezután két lehetőség van: vagy a legerjesztődő elektronok fluoreszcenciás fényemisszióját mérik (ez sokkal érzékenyebb módszer,

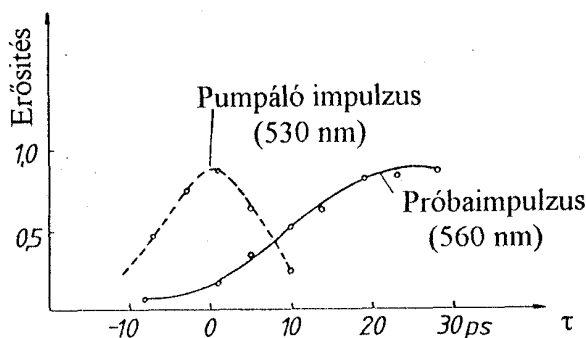
mint az abszorpció mérése), vagy az anyagot erős elektromos térbe helyezve az  $E_2 \rightarrow \text{ionizáció}$  átmenetet hozzák létre. Ezzel a módszerrel már néhány száz atom vagy molekula jelenlétét is ki lehet mutatni más, nagy koncentrációban jelenlévő anyagok (gázok) mellett. (Érzékenység:  $10^{-14}$ - $10^{-16}$  relatív koncentráció).

## 2) Gyors folyamatok spektroszkópiája

A különböző hullámhosszágú impulzuszterek  $10^{-9}$ - $10^{-14}$  s közti impulzushossza lehetőséget ad gyors időbeni folyamatok vizsgálatára, mint pl. gerjesztett atom- és molekulaállapotok élettartamának mérésére, folyadékokban és gázokban lejátszódó relaxációs folyamatok követésére. Igen nagy probléma azonban ezeknek az impulzusoknak a megfelelő észlelése. Gyors fotodetektor és oszcilloszkóp kombinációjával  $100$  ps az alsó határ. A speciális képerősítő csővel ellátott streak-kamerák  $1$  ps időfelbontást tesznek lehetővé. Ennél rövidebb impulzusok csak valamilyen nemlineáris optikai folyamatot felhasználó módszerrel mérhetők.

Sok esetben azonban elegendő csak azt tudnunk, milyen a *belépő* impulzushossz. Ha a frekvencia nem túl magas, a *kilépő* impulzusokat már valamilyen viszonylag lassú detektorral (mint pl. PIN dióda, PM, fotocella, lavina dióda) is detektálhatjuk.

A kinetikai alkalmazásokra egy példa a Rodamin 6G festéklézer aktív anyaga erősítési görbéjének meghatározása. Ennél egy  $10$  ps hosszú,  $530$  nm -es *pumpáló* impulzussal gerjesztjük az anyagot, majd rövid ( $\tau \sim 1$  ps),  $560$  nm -es "*próba*impulzusokkal" letapogatjuk az erősítési görbe egy vibrációs sávon belüli felépülését.



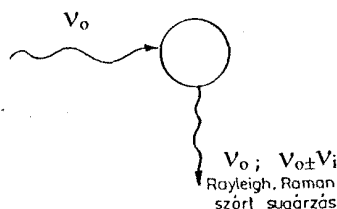
Ezzel a módszerrel nem csak fizikai, hanem kémiai és biológiai folyamatok kinetikai viszonyait is tanulmányozhatjuk.

## 3) Raman-spektroszkópia

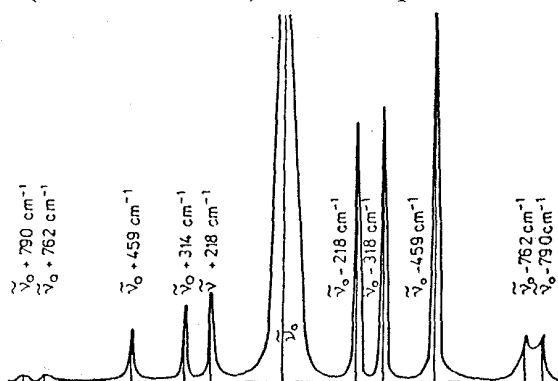
Ha fény esik egy pormentes, átlátszó gázra, folyadékra vagy optikailag homogén, átlátszó szilárd anyagra, annak döntő többsége változás nélkül



halad át a közegen, mert a molekulák mérete sokkal kisebb a fény hullámhosszához képest. A fény egy igen kis része azonban szóródik a közeg hőmozgás okozta sűrűség fluktuációin. Ez rugalmas szórás, amely diffúz jellegű (tehát minden irányban fellép), s amelyet első észlelőjéről *Rayleigh-szórásnak* neveznek. A szórt fény intenzitása  $I \sim \lambda^{-4}$ -el arányos, azaz nő a fény frekvenciájával ( $\rightarrow$ ezért kék az ég színe).



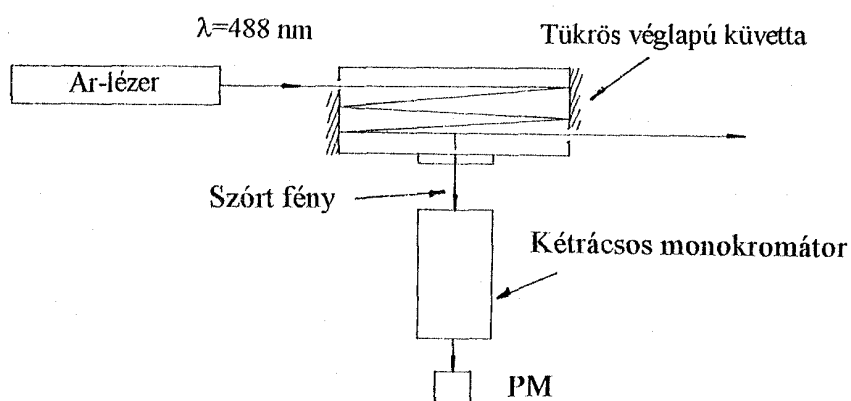
*C.V. Raman* (1928) a Nap prizmával felbontott színekének egy vonalát több liter benzolon vezette át és spektroszkóppal vizsgálta az edényről a beeső fény irányára merőlegesen kilépő sugárzás spektrumát. Több hetes expozíció után a koherens (Rayleigh) vonal mindkét oldalán igen gyenge,  $\pm \nu_i$  frekvenciával eltolt vonalakat is észlelt, melyek a benzol vibrációs vonalainak bizonyultak. A központi rugalmas vonaltól jobbra elhelyezkedő,  $\nu = \nu_0 - \nu_i$  frekvenciájú *Stokes* vonalak intenzitása sokkal nagyobb, mint a baloldali  $\nu = \nu_0 + \nu_i$  frekvenciájú, *anti-Stokes* vonalaké. Példaként a  $CCL_4$  (széntetraklorid) Raman-spektrumát mutatjuk be.



A Raman-spektroszkópiának a lézerek megjelenése (különösen a kék színű  $Ar^+$ ,  $Kr^+$  lézer) biztosította a sokoldalú alkalmazás lehetőségét. Mivel a szórt fény intenzitása a beeső (gerjesztő) fény intenzitásának csak mintegy  $10^{-7}$ - $10^{-10}$ -ed része, a vonalak kiméréséhez igen érzékeny (multiplieres) detektálási módra van szükség. A másik nehézséget az okozza, hogy a Raman-vonalak közel esnek egymáshoz és a rugalmas csúcshoz is. A szórt fény analízisét ezért nagy feloldóképességű, kis szórt fényű, *kettős* (kétrácsos) *monokromátorral* kell végezni. A gerjesztő lézernyalábot célszerű a vizsgálandó folyadékot vagy gázt tartalmazó küvetta többszörösen ávezetni.

A mai, normál *Raman-spektrométer elemei*: néhány W teljesítményű  $\text{Ar}^+$  lézer, speciális kivetta, az arra merőlegesen elhelyezett, a szórt fényt mérő kettős monokromátor és a fotomultiplier detektor.

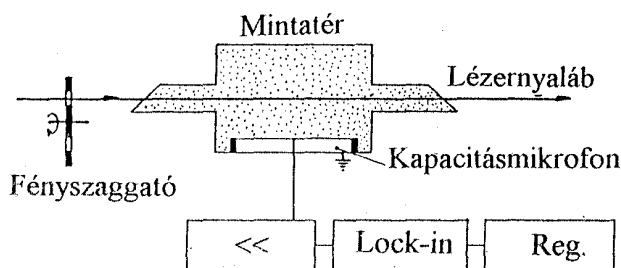
Megemlítjük, hogy friss fémfelületre (Ag, Al) vitt 1-2 molekuláris réteg vastagságú szerves anyag (benzol,  $\text{CCl}_4$  stb.) Raman szórása 2-3 nagyságrendet nő, ha a gerjesztő lézerfényt megfelelő szögben ejtjük a felületre (*indukált felületi Raman-effektus, SER*). A jelenség egyik lehetséges magyarázata az, hogy a lézerfény felületi plazmonokat gerjeszt a fémfelületen, melyek Raman-szóródnak a felületi szerves rétegen. Ez esetben tehát a plazmonok az *energiabecsatolást* növelik meg.



#### 4) Fotoakusztikus spektroszkópia

Bell és Tyndall megfigyelték, hogy ha egy gázzal töltött csövet olyan szaggatott fénnel világítanak meg, amelyet az elnyel és hővé alakít, a csőben periodikus nyomásváltozás lép fel.

Ezen a jelenségen alapul a fotoakusztikus spektroszkópia, amely nemcsak gáz, hanem folyadék- és szilárdtest minták abszorpciós jelenségeit is képes detektálni a minta fölötti zárt gáztérben fellépő nyomásváltozások segítségével. Erre a célra speciális, nagyérzékenységű kapacitásmikrofont fejlesztettek ki.



Ez a technika ott működik jól, ahol a gerjesztési energia nagy része nem sugárzódik ki fény formájában, hanem hővé alakul (pl. nagy nyomások, hosszú élettartamú gerjesztések, infravörös tartományú gerjesztések esetén).

Megemlítünk egy speciális alkalmazást. A nyomáscső végéhez fémréteggel bevont ATR prizmát erősítve mérni tudjuk a fém/gáz határfelületen gerjesztett felületi plazmonok összenergiáját, mivel ezek 10-100 fs alatt 99 %-ban hővé alakulnak. A rezonancia szögben történő gerjesztésnél a nyomásnövekedés (azaz energia átadás) is maximális. Mivel ebben az esetben mindig a *hővé alakult komponens intenzitását* mérjük, az így kapott adatok rendszerint nem egyeznek egyéb (pl. az emittált fényt meghatározó) mérésekkel.