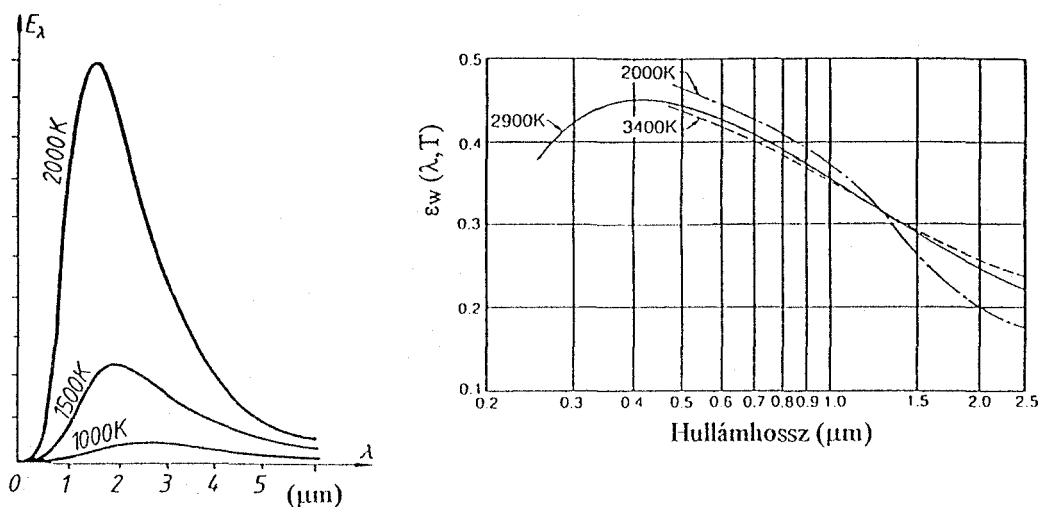


alkalmazásra kerülnek. Az így kapott $I(\lambda)$ függvényt elosztjuk a fentiek alapján számított $E(\lambda, T)$ függvénnyel, s megkapjuk a korrekciós faktort, $K(\lambda)$ -t. Ezzel valamely ismeretlen fényforrás $I_V(\lambda)$ spektruma az $I_M(\lambda)$ mért spektrumból az alábbiak szerint kapható 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 fényáram is W/sr egységekben. Ez azonban egy integrális adat, amely a teljes kisugárzásra vonatkozik. Ezzel az adattal spektrométerünk $K(\lambda)$ tényezőjét csak hosszúságos 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 cm^2 -en áthaladó fényáramot W/cm^2 egységekben, melyből kiszámíthatjuk a spektrométer *résén* áthaladó fényáramot, 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 λ 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 $r=1$ m távolságban, merőlegesen elhelyezett 1 m^2 felületen áthaladó fényenergiával. Az intenzitás változás arányos $1/r^2$ -el, azaz ugyanekkora felületen $r=2$ 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, λ hullámhosszúságú fény intenzitása és k [cm^{-1}] az abszorpciós koefficiens és

$$k = \varepsilon c,$$

ahol most ε - 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* λ -ról λ -ra változtatnunk kell, így az összefüggő T - λ 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.

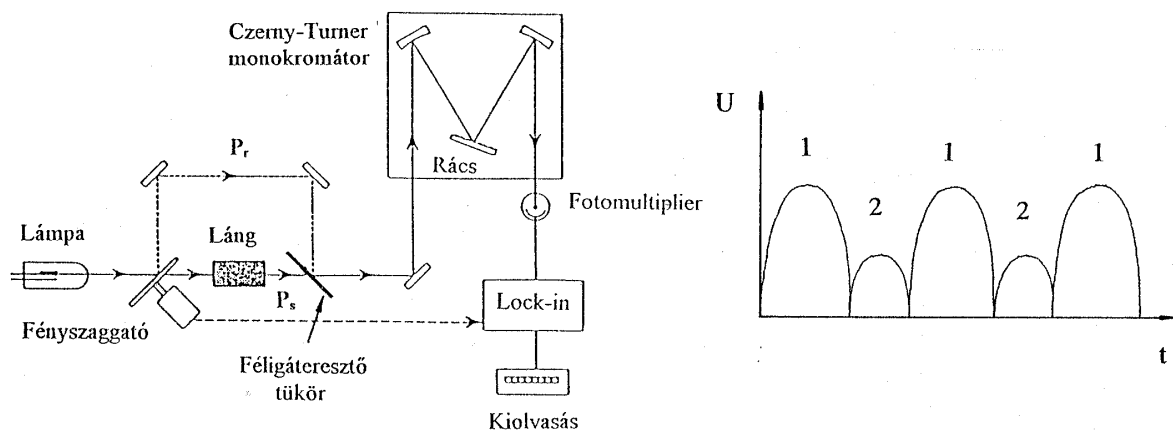
Hasonlóan működnek az infravörös spektrofotométerek is, itt IR érzékeny AgO(Cs) fotokatódú multipliereket vagy bolométerekeket használnak detektorként. (A bolométer két hidba kötött PbS foto-ellenállásból áll. Az egyikre a referencia-, a másikra a mintanyaláb fényét vetítik. Ehhez persze más elektronika 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 inkohérens 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.

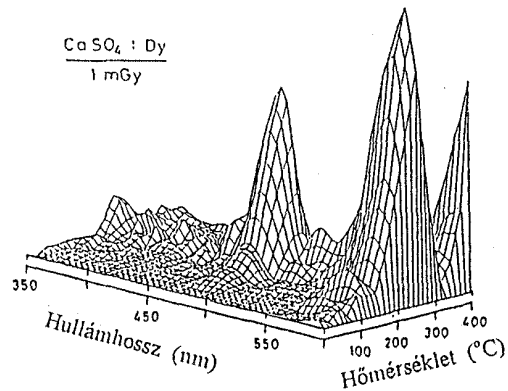
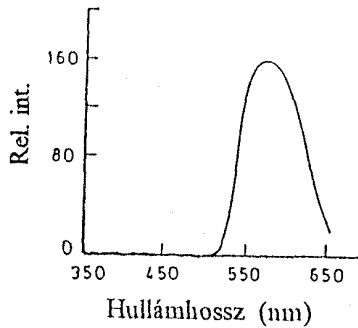
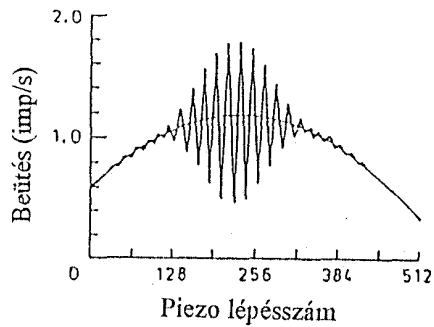
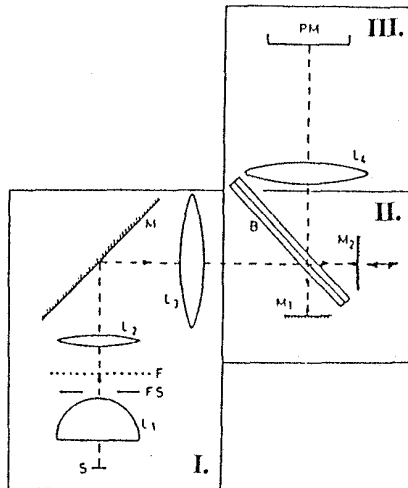
Ezt a mérési módszer kb. a 70 -es évek óta alkalmazás az infravörös és távoli infravörös tartományban abszorpciós spektrumok felvételére. Ma már ezek az FTIR spektrométerek képviselik a modern infravörös spektrofotométereket.

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 mGy γ -dózissal besugárzott $\text{CaSO}_4(\text{Dy})$ kristály emissziós spektruma a (λ, T) függvényében két intenzív csúcsot mutat 250 C -nál: egyet $\lambda=470$ és egyet 570 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.

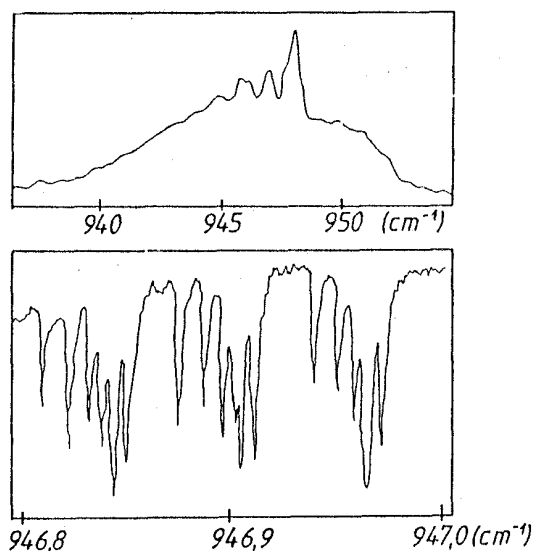
Az érzékenység növekedést az teszi lehetővé, hogy a lézernyalábban a *fényteljesítmény-sűrűség* nagyon nagy, elérheti a 10^5 - 10^{16} W/cm^2 értéket is.

A továbbiakban a lézerspektroszkópia néhány fontos és érdekes területét ismertetjük.

1) Nagyfelbontású spektroszkópia

Nincs szükség hagyományos diszperzív elemekre, ha hangolható lézernyalábhasználatot 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,

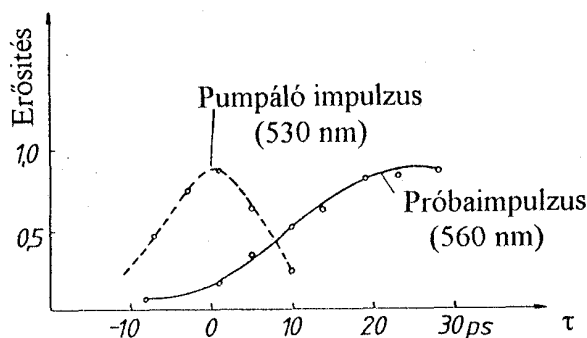
mint az abszorpció mérése), vagy az anyagot erős elektromos térbe helyezve az $E_2 \rightarrow$ ionizáció átmenetet hozzák létre. Ezzel a módszerrel már néhány száz atom vagy molekula jelenlétét is ki lehet mutatni más, nagy koncentrációban jelenlévő anyagok (gázok) mellett. (Érzékenység: 10^{-14} -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

2) Gyors folyamatok spektroszkópiája

A különböző hullámhosszú 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.

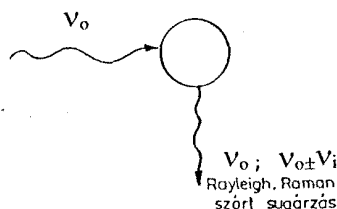


Ezzel a módszerrel nem csak fizikai, hanem kémiai és biológiai folyamatok kinetikai viszonyait is tanulmányozhatjuk.

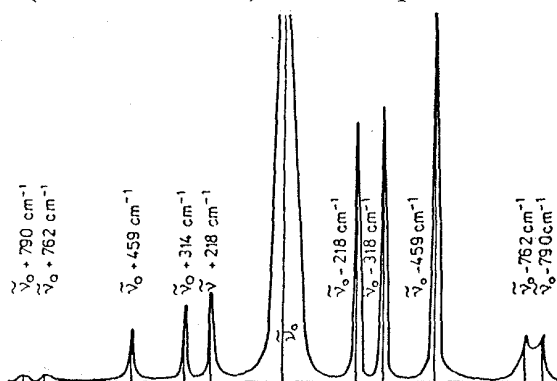
3) Raman-spektroszkópia

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).



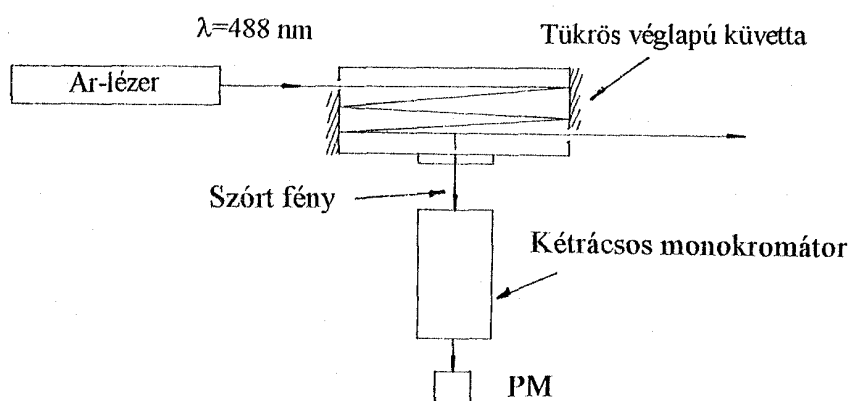
C.V. Raman (1928) a Nap prizmával felbontott színeképek egy vonalát több liter benzolon vezette át és spektroszkóppal vizsgálta az edényről a beeső fény irányára merőlegesen kilépő sugárzás spektrumát. Több hetes expozíció után a koherens (Rayleigh) vonal mindkét oldalán igen gyenge, $\pm \nu_i$ frekvenciával 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 Ar^+ lézer, speciális kivetta, az arra merőlegesen elhelyezett, a szórt fényt mérő kettős monokromátor és a fotomultiplier detektor.

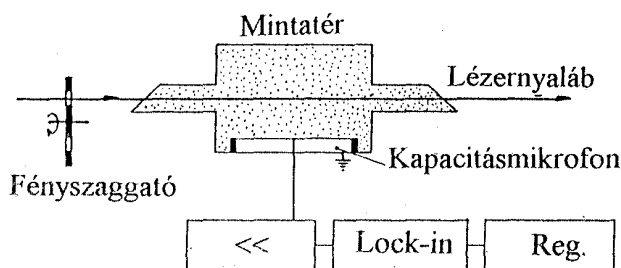
Megemlítjük, hogy friss fémfelületre (Ag, Al) vitt 1-2 molekuláris réteg vastagságú szerves anyag (benzol, CCl_4 stb.) Raman szórása 2-3 nagyságrendet nő, ha a gerjesztő lézerfényt megfelelő szögben ejtjük a felületre (*indukált felületi Raman-effektus, SER*). A jelenség egyik lehetséges magyarázata 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.