

Az infravörös spektroszkópia elméleti és mérés technikai alapjai

http://hu.wikipedia.org/wiki/Infravörös_spektroszkópia

1. Az infravörös spektroszkópia spektrális tartományai és a vizsgálható molekuláris jelenségek
2. Műszerek az infravörös spektroszkópiában
3. Infravörös spektrofotométerek monokromátorai
4. Infravörös spektrofotométerek hullámhosszskálájának hitelesítése

1. Az infravörös spektroszkópia spektrális tartományai és a vizsgálható molekuláris jelenségek

Az **infravörös spektroszkópia**, mely a rezgési spektroszkópia egyik formája, az analitikai kémia egy elemzési módszere, a színképelemzés (spektroszkópia) tárgykörébe tartozik.

Ekkor a vizsgálandó mintát besugározzuk az infravörös sugárzás tartományában. (Hullámhossza: 780 nm – 1000 μm , hullámszáma: 10 cm^{-1} – $12\,500\text{ cm}^{-1}$ és frekvenciája: 300 GHz – 384 THz). A mintán átmenő, vagy a mintáról visszaverődő, a minta molekuláris tulajdonságai által módosított sugárzás változását mérjük. A rezgési spektroszkópia további módszerei: Raman spektroszkópia, neutron molekulárispektroszkópia, alagútelektron spektroszkópia, elektronszórásos rezgési spektroszkópia.

1. táblázat: Az infravörös spektroszkópia egy „átlagos” felosztása

Tartománya	Jele	Hullámhossza (μm)	Hullámszám (cm^{-1})	Frekvencia
Közeli	NIR	0.8–2.5	12 500-5000	375-120 THz
Közepes	MIR	2.5–25	5 000-500	120-12 THz
Távoli	FIR	25–500	500-25	12 THz-600 GHz

Az infravörös spektrum

Az infravörös spektroszkópia alapulhat az IR sugárzás *elnyelésén (abszorpció)*, *visszaverésén (reflexió)* és *kibocsátásán (emisszió)*. Az IR spektroszkópiában az emissziós technika nem terjedt el. Leggyakrabban az abszorpciós technikát használjuk. Ennek során az anyag az ő rezgésein megfelelő hullámszámú fényt nyeli el és a spektrumban abszorpciós sáv jelenik meg. A spektrum általában a transzmittanciát vagy az abszorbanciát ábrázolja a hullámszám függvényében.

Az infravörös tartomány fő részei:

1. a **távoli infravörös tartomány** ($10\text{--}300\text{ cm}^{-1}$): nehézatomok vegyérték- és deformációs rezgései, torziós rezgések, kristályrács rezgései, némely forgási átmenet.
2. **közepes (analitikai) infravörös tartomány** ($300\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$): vegyérték és deformációs rezgések tartománya.
 1. ujjlenyomat tartomány (deformációs rezgések) ($300\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$): adott vegyületre jellemző és egyedi.
 2. vegyértékrezgések tartománya ($1500\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$): Jellegzetes csoportok rezgései találhatóak meg itt. Ez a tartomány így nem a vegyületre, hanem a bennük található csoportokra karakterisztikus.
3. a **közeli infravörös tartomány** (*NIR = Near Infrared*, $4000\text{--}12\,500\text{ cm}^{-1}$): ebben a tartományban főképp a felhangok és a kombinációs sávok jelennek meg.

Az infravörös sugárzás hatásai a molekulákra

A molekuláknak három jellegzetes mozgástípusuk van:

- transláció (elmozdulás)
- rotáció (elfordulás)
- vibráció (rezgés)

A transláció és rotáció a legkisebb energiát igénylő mozgásfajták, melyek már az infravörös sugárzásnál kisebb energiájú mikrohullámú sugárzással is gerjeszthetők. Ezen mozgások során a molekulán belüli szögek és távolságok közel állandóak, így az egész molekula végzi a mozgást. A rezgések esetében a molekulán belüli kötésszögek és távolságok változnak, a molekula átlagos helyzete és orientációja változatlan marad. A rezgések nagyobb energiát képviselnek így a rezgési állapotok megváltoztatása energia szempontjából legalább infravörös sugárzással kell hogy történjen.

A molekulák rezgései

Egy N atomból álló molekulának $3N-6$ független rezgése van (lineáris molekula esetében $3N-5$). Ez abból következik, hogy minden atom a tér 3 irányba mozoghat szabadon (például x , y , z). Ebből le kell számítani a teljes molekula együttes elmozdulását (3 irány) és elfordulását (3 irány, de ha a molekula lineáris, vagyis az atomok egy egyenesre esnek, akkor ezen egyenes szerinti elforgatás nem változtat a molekulán, így ekkor csak 2 irány). A független rezgéseket **normálrezgéseknek** nevezzük. A normálrezgések során az egész molekula ugyanazzal a frekvenciával rezeg, ezt a frekvenciát nevezzük normálfrekvenciának.

A molekulákat felépítő atomok a molekulán belül egymáshoz képest rugalmas módon elmozdulhatnak, kötések mentén rezeghetnek, a hosszabb molekulák hajladozhatnak, kötések körül elfordulhatnak. Ezek a mozgások, mint az atomi részecskéknél már megszokhattuk, kvantáltak, tehát csak diszkrét energiaadagokban változhatnak. Ezek a kvantumenergiák a különböző infravörös sugárzás fotonjainak energiájával egyenlők.

A fent leírt periodikus mozgások frekvenciája és energiája elsősorban az **atomkat összekötő erőtől, a kémiai kötés típusától, és a mozgásban résztvevő atomok tömegétől**, vagyis az atomtömegektől **függ**. Ennek alapján az adott atomok között létrejövő kötéstípusokhoz néhány jellemző energia tartozik, melyeket infravörös technikával megmérhetünk.

A rezgések típusai:

- Vegyértékrezgés (kötésnyúlás) – két atom közötti kötés nyúlik illetve rövidül. Ez a rezgéstípus nagyobb energiájú.
 - Szimmetrikus vegyértékrezgés**
 - Aszimmetrikus vegyértékrezgés**
- Deformációs rezgések – A kötéstávolság nem változik csak a kötésszög. Ezen rezgésfajták kisebb energiájúak.
 - Ollózó (síkbeli aszimmetrikus)**
 - Kaszáló (síkbeli szimmetrikus)**
 - Síkra merőleges szimmetrikus**
 - Síkra merőleges aszimmetrikus**

A deformációs rezgések közé tartozik még a torziós rezgés is, mely több atom esetében a térbeli torziós szög megváltozását jelenti.

Ezek általában kicsi intenzitással jelentkezik, így a legtöbb spektrumban nincs jelentős hatásuk. Más tényezők a spektrum sávjainak csökkenését okozzák:

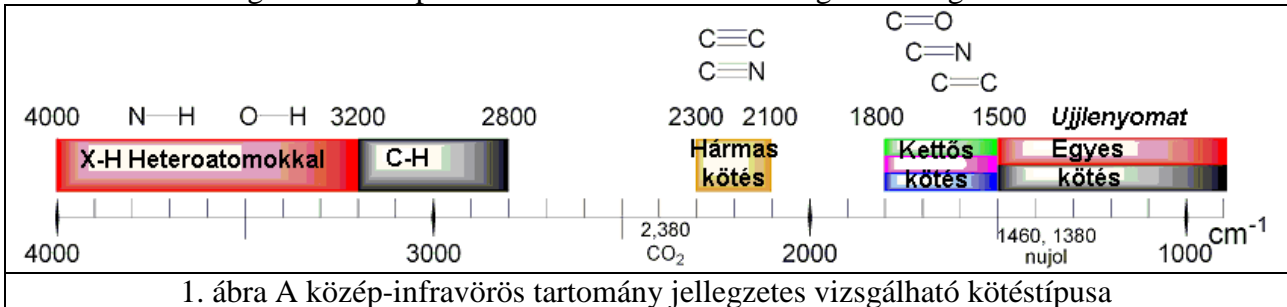
- degeneráció – két vagy több normálrezgés frekvenciája megegyezik.
- nem minden normálrezgés IR-aktív (az IR-aktivitás feltétele, hogy a molekula rezgése során változzon a dipólusmomentuma, ha ez nem történik meg, az infravörös színképre az adott rezgés nem lesz hatással).
- igen kis intenzitású sávok nem emelkednek ki a zajból, ezért nem különböztethetők meg.

Spektrális tartományok további leírásmódja

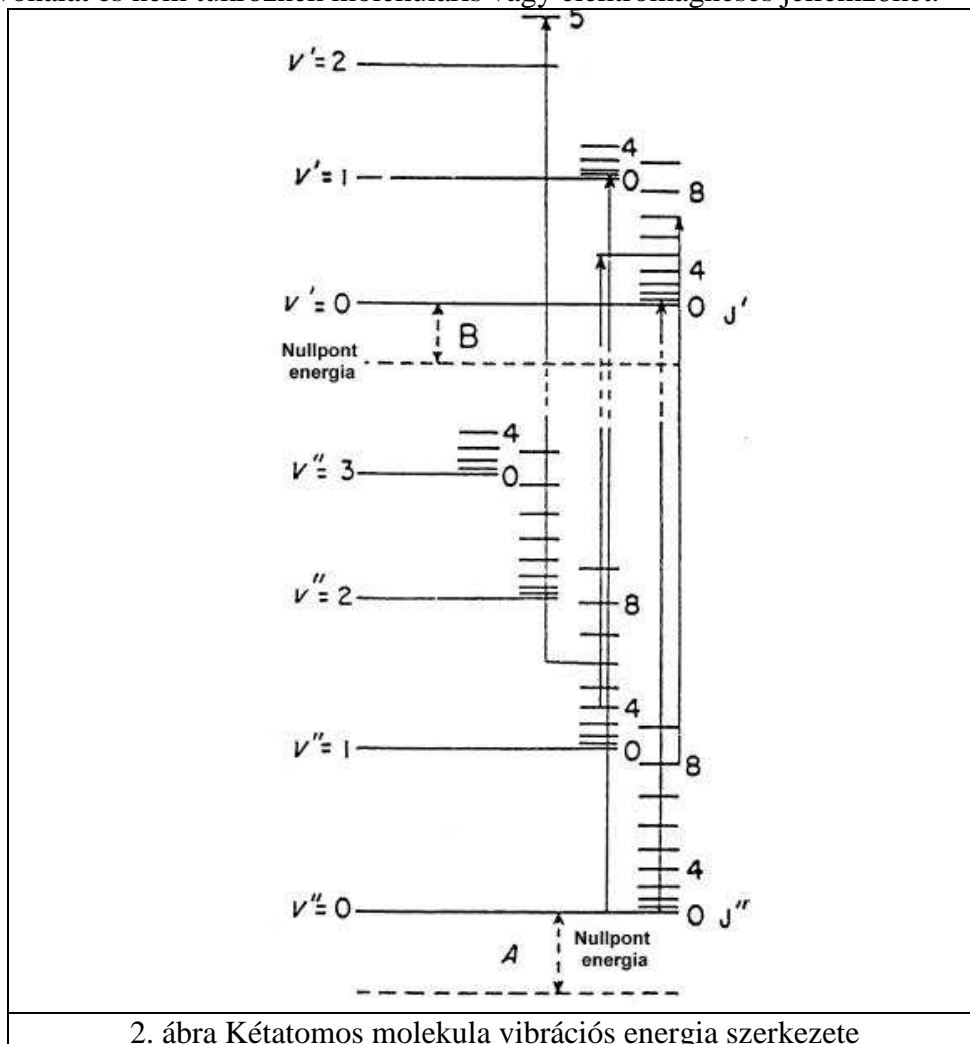
Az elektromágneses sugárzás infravörös tartományát három részre osztjuk: a **közeli infravörös** (NIR - *near infrared*), a **közép-infravörös** (MIR - *middle infrared*) és a **távoli infravörös** (FIR - *far infrared*) tartományokra, nevük a látható fény spektrumához viszonyított helyzetükre utal.

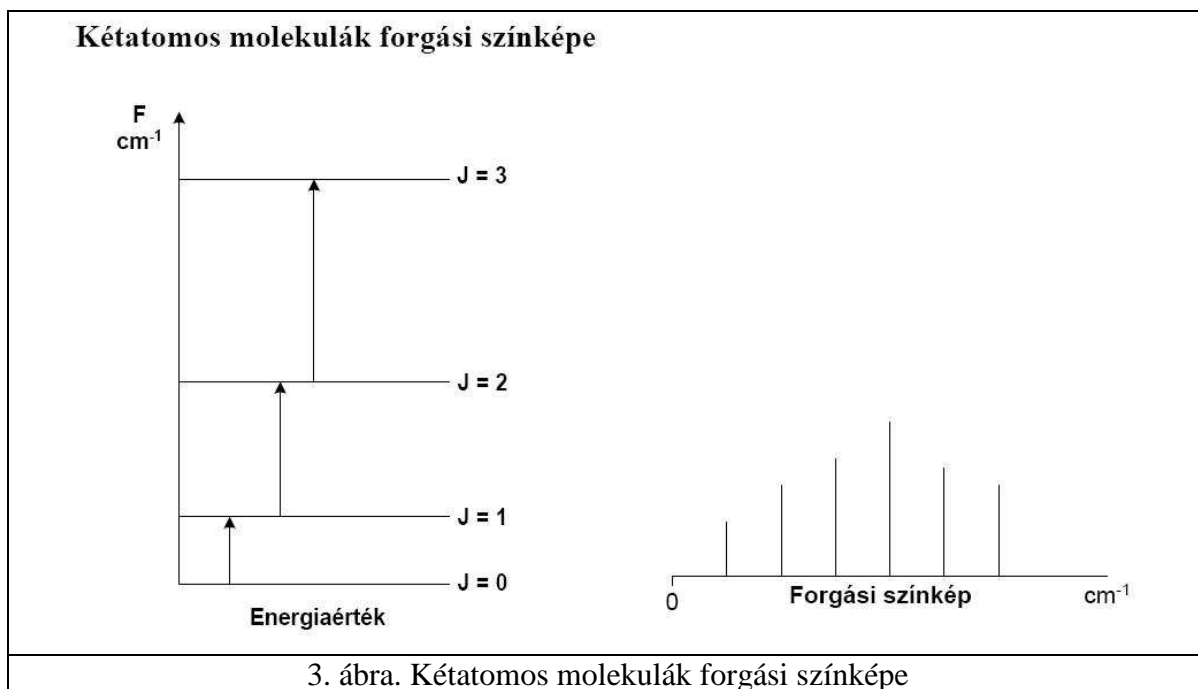
A **távoli infravörös** tartomány, melynek hullámszám-tartománya kb. $400\text{--}10\text{ cm}^{-1}$ ($1000\text{--}30\text{ }\mu\text{m}$), közvetlenül a mikrohullámú tartománnyal szomszédos, energiája kicsi, rotációs spektroszkópiára használható.

A **közép-infravörös tartomány**, melynek hullámszáma kb. $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ ($30\text{--}1,4\text{ }\mu\text{m}$) a fundamentális rezgések és a kapcsolódó rotációs-vibrációs rezgések vizsgálatára alkalmas.



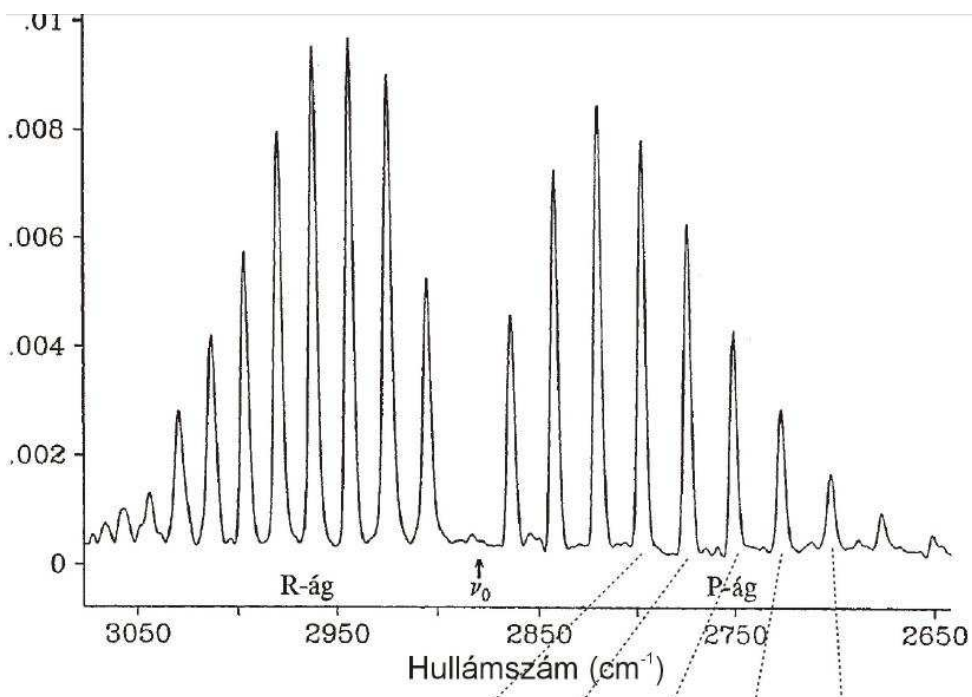
A **közeli infravörös tartományban**, melynek hullámszáma kb. $14\,000\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ ($1,4\text{--}0,8\text{ }\mu\text{m}$), felhangok vagy harmonikus rezgések jöhetnek létre. Ezeknek a tartományoknak a neve és meghatározása csupán konvenciókon alapul. A tartományok határai nem jelentenek szigorú elválasztóvonalat és nem tükrözik molekuláris vagy elektromágneses jellemzőket.





lázat. Mikrohullámú szinképből nyert atomtávolságok

MOLEKULA	KÖTÉSTÁVOLSÁG (r_e), (Å)
HF	0,91710
HCl	1,27455
HBr	1,41460
HI	1,60914
CO	1,12820
CS	1,53492
NO	1,15080



2. Műszerek az infravörös spektroszkópiában

Infravörös sugarak előállítása, felbontása és mérése

Az infravörös spektroszkópiában használt spektrofotométerek elvi felépítése azonos a látható és ultraibolya spektrofotométerekével. Ennek megfelelően a következő egységekből épülnek fel: fényforrás, oldattartó küvetták, prizmás, vagy rácsos monokromátor, fénymérő egység, regisztráló rész.

Az infravörös spektroszkópiában alkalmazott műszerek, más néven spektrométerek, nagymértékben hasonlítanak a látható tartományok műszereihez. Két fő csoportjuk van:

- **Diszperzív infravörös spektrométerek**
- **Fourier-transzformációs infravörös spektrométerek.**

Mindkét csoport fő alkotórészei a forrás és a detektor.

A diszperzív spektrométerekben ezekhez járul még egy diszperzív eszköz (például egy prizma, vagy gyakrabban diffrakciós rács). A minta típusától függően a spektrum transzmissziós vagy reflexiós üzemmódban vehető fel.

Napjainkban az interferométert alkalmazó Fourier-transzformációs spektroszkópia gyakori. Előnye a nagy fényenergia és a nagy hullámszám-pontosság, melyet egy lézer monokromatikus fénye biztosít.

Infravörös fényforrások

Az **infravörös sugárzás szélesávú forrásaiként** az adott tartományban sugárzó eszközöket használnak. A közeli infravörös tartományban többnyire **halogén lámpát**, a közép infravörös tartományban az ideális izzó fekete test sugárzását megközelítő **izzó kerámia vagy szilícium-karbid elemeket** (Globar) használnak. A közép-infravörös tartományban használt források a távoli tartomány egy részében is alkalmazhatóak, a nagyon alacsony hullámszámú tartományokra azonban **nagynyomású higanygőzlámpákat** használnak.

Infravörös detektorok

Az infravörös spektroszkópiában, a kis foton energiák miatt, más fényforrást, fénymérőegységet és optikai elemeket alkalmazunk, mint az ultraibolya és a látható színeképelemzésben.

A NIR-tartományban **szilícium alapú detektorokat**, indium-gallium-arszenid (InGaAs) vagy ólom-szulfid (PbS) detektorokat használnak.

A közép infravörös tartományban leggyakrabban használt szobahőmérsékletű detektor a DTGS (deuterált triglicil-szulfát) detektor. Nagyobb érzékenység eléréséhez cseppfolyós nitrogénnel hűtött MCT (higany-kadmium-tellurid) detektor alkalmas.

Infravörös sugárzás mérésére használt detektorokról részletesebben:

A fotocellák és elektronsokszorozók az infravörös tartományban nem használhatóak. Még a különleges fotokatodokban 1 eV körül van az elektron kilépési energia, így az 1.2-nél hosszabb hullámhosszú sugarak energiája már nem elegendő fotoelektronok kiváltására. A közeli infravörös tartományban ($\lambda \leq 3.5 \mu\text{m}$) használhatóak a fotokonduktív cellák. Ezek félvezetők, melyek vezetőképessége az infravörös sugárzás hatására erősen megnövekszik.

Leggyakoribbak az **ólom-, ill. kadmium-szulfid, vagy -szelenid stb. cellák**. Érzékenységük ugyan kisebb, mint az elektronsokszorozóké, de lényegesen nagyobb, mint a hosszabb hullámhosszon használt egyéb detektoroké.

A közepes és távoli infravörös tartományban **bolométerekeket, termisztorokat, és termoelemekből álló termooszlopot alkalmaznak.** Az egészen hosszú hullámhosszú sugarak mérésére az utóbbi időben pneumatikus cellák, az úgynevezett Golay-detektorok alkalmasak. Mindezek működése az infravörös sugárzás hőhatásán alapszik. A bolométerekben a fény egy nemvezető anyagra vákuumpárologtatással felvitt vékony nemesfémrétegre esik, melynek ellenállása a hőmérséklet növekedés hatására megnő. A fémfólia Wheatstone-híd kapcsolásban van. A termisztorokban hasonló elrendezés mellett, megömlesztett fémoxid elegyre esik a fény, és az ellenállás csökkenését mérjük. A bolométerek és a termisztorok tehetetlenségi ideje viszonylag kicsi, 4 µsec körül van.

A **Golay-detektorok** a gázok hőkiterjedésén alapulnak. A töltőgáz hőmérséklet emelkedésekor kiterjed, és elmozdít egy megfelelő rácsozattal ellátott diafragmát. Utóbbi mögött egy kis fényforrás van, amelynek fénye egy fotocellába jut. A fotocellába jutó fény intenzitása a fényátbocsátó rések (rácsozók) helyzetétől függ, ezt pedig a gáz hőmérséklete, végső fokozaton a beeső infravörös sugárzás intenzitása szabja meg.

A **bolométerek, termisztorok, termooszlopok** mint hőmérsékletmérő eszközök rendkívül nagy érzékenységgel; 5–10°C különbséget is ki tudnak velük mutatni. Fényintenzitásra vonatkoztatva azonban ez az érzékenység már nem ilyen jó, és lényegesen kisebb, mint az elektronsokszorozók vagy a fotocellák érzékenysége.

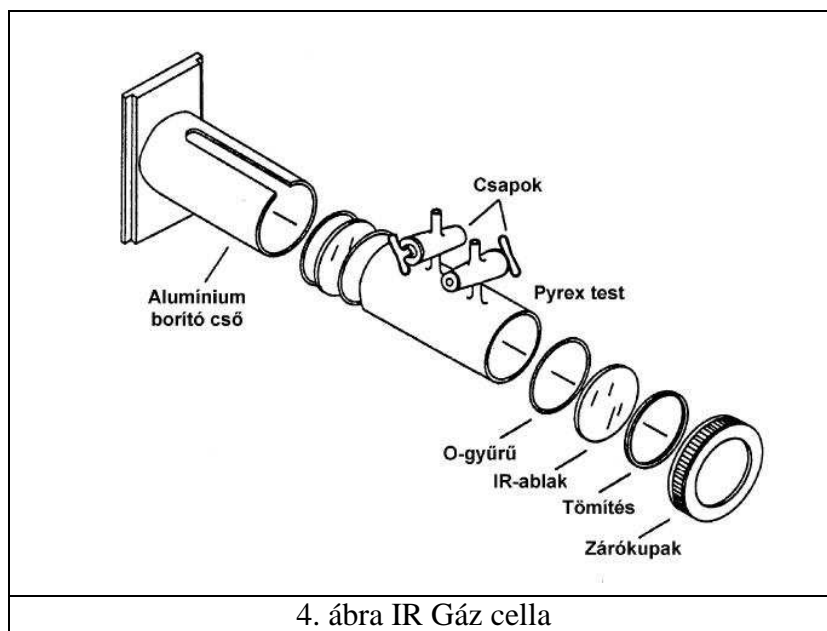
A hőhatáson alapuló detektorokban létrejövő jel erősítése nehézséget okoz, ezért az egyenfeszültség-erősítése helyett váltófeszültség-erősítést alkalmaznak. Ennek megvalósításához a sugarak útjába mechanikus szaggatót helyeznek el, mely a fényt váltakozva engedi tovább, így az pulzáló intenzitású lesz. Egysugaras fotométerekben megfelelő nyílásokkal ellátott tárcsát alkalmaznak, míg a kétsugaras fotométerekben olyan tárcsát, melynek egyik fele a teljes infravörös tartományban áthaladt fényt váltakozva engedi tovább. Ha a két sugár intenzitása eltérő, egy automata rendszer, az úgynevezett „fésűs ék” betolásával a vonatkozási oldalon áthaladt fényintenzitást addig csökkenti, míg intenzitás egyenlőség áll be. A fésűs ék mechanikus kapcsolatban van az írószerkezettel, mely az ék mozgásának megfelelően felrajzolja az abszorpciós görbét.

Mintatartók, küvetták

Az infravörös színekélemezésben alkalmazott küvetták

Infravörös abszorpciós méréseket mindhárom halmazállapotban lehet végezni. A vizsgálandó anyag halmazállapota dönti el, hogy milyen küvettát használunk. A szilárd anyagoknál pasztillát készítünk, és ezt helyezzük az IR sugár útjába.

Gázok vizsgálatához egészen hosszú (~100 cm-es), **oldatok** vizsgálatához lényegesen rövidebb (0.01-től 1 mm-ig) küvetták használatosak, mint az ultraibolya és látható színekélemezésben. Mivel a küvetta hosszát több nagyságrenddel keresztül kell változtatni, ismeretesebb változtatható rétegvastagságú küvetták is. A küvettákat általában úgy készítik, hogy azoknak csak a fény irányba eső része készül az adott hullámhosszú fényt át bocsátó anyagból. A megfelelő fényátbocsátáson kívül feltétel még, hogy a küvettaablak az alkalmazott oldószerben (oldatban) ne oldódjék. Utóbbi feltétel különösen vizes oldatok esetén nehéz teljesíteni, mivel a hosszú hullámhosszon használható alkáli halogenidek vízben oldódnak.



Az 2. táblázat az infravörös színképelemzésben használatos küvetták és prizmák készítésére alkalmas anyagok átbocsátási tartományokat tartalmazza. A küvetták alkalmazhatósági tartománya sokkal szélesebb, mint a prizmáké, mivel az előbbieknél csak az átbocsátóképességet kell figyelembe venni.

2. táblázat: Küvetták és prizmák átbocsátási tartománya

Anyag megnevezése	Küvetta (μm)	Prizma (μm)
üveg*	0.3–2.6	0.3–2.0
ömlesztett kvarc*	0.18–4.0	0.185–3.5
lítium-fluorid	0.115–7.0	0.6–6.6
kalcium-fluorid*	0.125–10.0	0.200–9.0
nátrim-klorid	0.200–17.0	0.200–15.4
kálium-bromid	0.200–26.0	10.0–25.0
céziium-jodid	1.0–40.0	10.0–38.0

* a csillaggal jelölt anyagokból készült küvetták vizes oldatok vizsgálatához is alkalmazhatóak.

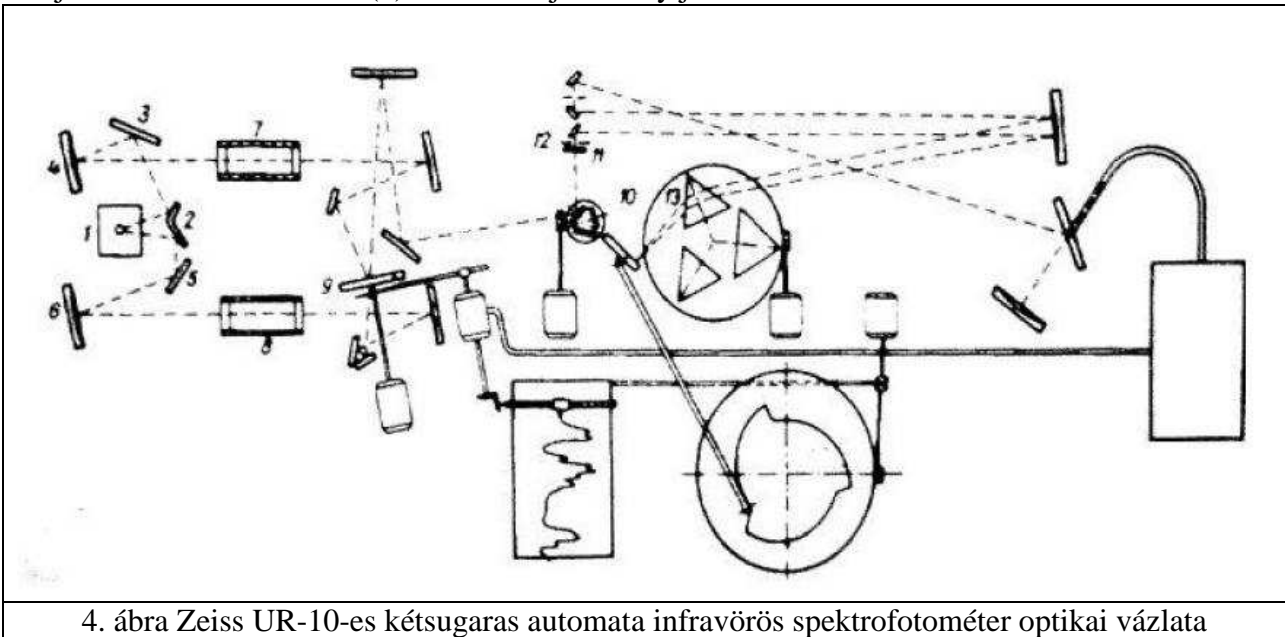
3. táblázat Különböző anyagok hullámszámban megadott áteresztési határa

ANYAG	ÁTERESZTÉS ALSÓ HATÁRA (cm^{-1})
Üveg (Na, Ca szilikát)	4000
Kvarc (SiO_2)	2700
Ömlesztett kvarc (SiO_2)	2800
LiF	1500
CaF_2 (fluorit, vízben oldhatatlan)	1100
NaCl (kősó)	600
KBr	400
AgCl (fényérzékeny)	350
KRS-5 (TlI_2 , TlBr_2)	250
CsI	180
Nagynyomású polietilén	10
TPX (polimer kereskedelmi neve)	10
Si (vízben oldhatatlan)	10
Gyémánt (C)	10

3. Infravörös spektrofotométerek monokromátorai

Prizmás spektrofotométerek

Hagyományos berendezés volt az **UR-10-es kétsugaras automata spektrofotométer** egyszerűsített optikai vázlata a 4. ábrán látható. Az (1) fényforrásból kiinduló fényt a vele szemben elhelyezett (2) ék alakú tükör két részre bontja, a két sugárnyaláb a 3 és a 6 tükrök irányításával jut a (7) és a (8) oldatok tartó küvettákhoz. A küvettákból kilépő fény a további tükrön reflektálódva a (9) forgó fényterelő tárcsán, a (10) szűrőn és (11) lencsén át jut a monokromátor (12) belépőréseire. A (9) forgó fényterelő tárcsa egyik fele teljesen átbocsátó, míg a másik fele tükröző felülettel van bevonva. Amikor a tükröző felület fordul be, a (7) küvettáról, majd az áteresztő résznél a (8) küvettáról jövő fény jut váltakozva a monokromátorba.



4. ábra Zeiss UR-10-es kétsugaras automata infravörös spektrofotométer optikai vázlata

A monokromátorban a fény útja analóg az előzővel, azaz itt is Littrow elrendezés van 60° -os prizmaival (13). A monokromátor három prizmaival van ellátva, $5\ \mu\text{m}$ alatti hullámhossztartományban **LiF**-, $5\text{--}14\ \mu\text{m}$ között **NaCl**, $14\ \mu\text{m}$ fölött **KBr** prizmát használnak.

Rácsos spektrofotométerek. Rácsos monokromátorok

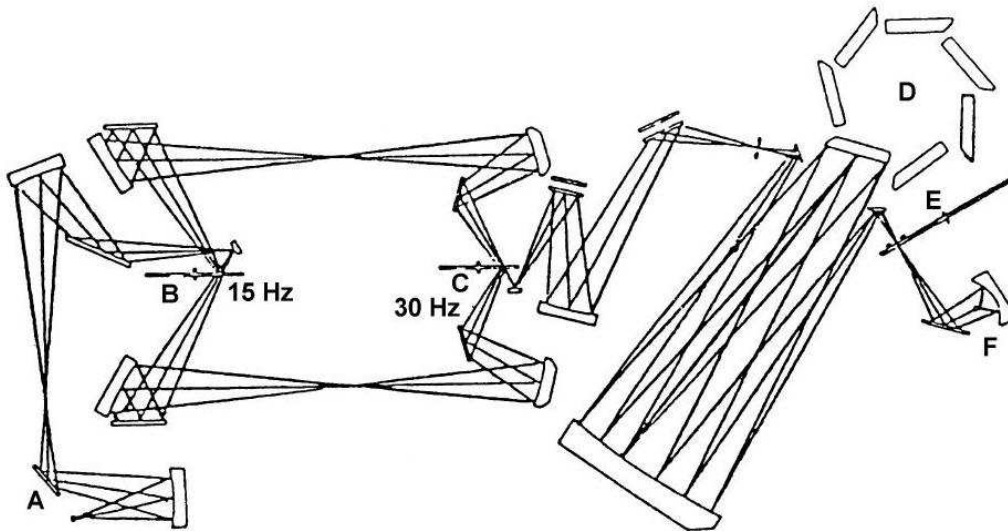
A rácsos spektrofotométerek működési tartományát nem korlátozza a fényelnyelés. Rácsok alkalmazása esetén sem lehet az egész infravörös tartományt egyetlen ráccsal átfogni, egyrészt mivel a rácsállandóknak összemérhetőeknek kell lenniük a mérendő fény hullámhosszával, mivel ezek a fényzőg (Blaze-szög) által meghatározott hullámhossztartományban működnek megfelelően. Így a Beckman IR-11-es és IR-12-es spektrofotométerekben 4-4 rács alkalmazásával sikerült elérni, hogy a készülék a $2.5\text{--}50$ illetve $12.5\text{--}300\ \mu\text{m}$ hullámhossztartományban alkalmazható legyen.

A rácsokon a rovátkák száma 350 karcolat/mm és 3 karcolat/mm között van. Ilyen rendkívül nagy rácsállandó mellett már természetesen kisebb a felbontóképesség. A hullámhossz csökkenésével a rácsállandó is csökkenhet, ami a felbontóképesség növekedését vonja maga után. A rácsos készülékekben is Littrow-elrendezést alkalmaznak, ennek megfelelően a monokromátorokban síkrácsot és homorú tükrök kollimátor lencsét találunk. Általában az elsőrendű színeképet használják. A magasabb rendű színeképeket szűrő segítségével tartják vissza, vagy kettős monokromátorokat használnak.

A rácsos spektrofotométerek közül legismertebb a **Beckman IR-11-es műszer**. Főbb részei: nagynyomású higanylámpa, fényét a forgó szaggató két nyalábra bontja, az egyik a vonatkoztató vagy referencia sugárnyaláb, melynek intenzitása fésűsblende segítségével változtatható, míg a másik nyaláb megvilágítja a vizsgált oldatot. A két sugárnyalábot a második forgó szaggató bocsátja a monokromátorba. A belépő résen keresztül a fény a kollimátorként használt homorú tükörrre esik, amely párhuzamosítja. A párhuzamos sugarak a síkrácsra jutnak. A bontott fényt a kollimátortükör a kilépő résre fókuszálja, és az egy szűrőn át jutnak a detektorra. Több helyen is alkalmaz a műszer síktükröket a fény útjának megtörésére, ezzel a spektrofotométer méreteit nagymértékben csökkentették. Detektor: Golay-cella gyémánttáblákkal.

Spektrofotométerek kettős monokromátorral

A diszperzió és a feloldóképesség növelésével, a szórt fény intenzitásának csökkentése céljából építenek spektrofotométert kettős monokromátorral. Az első monokromátor-egységben (prizmás monokromátorba) felbontott fénynek már csak egy szűk hullámhossztartománya jut a másodikba (rácsos egység). A felbontás lényegesen megnő, a szórt fény intenzitása lecsökken ($\leq 0.1\%$). A kettős monokromátorokban prizma-rács kombinációt alkalmaznak.



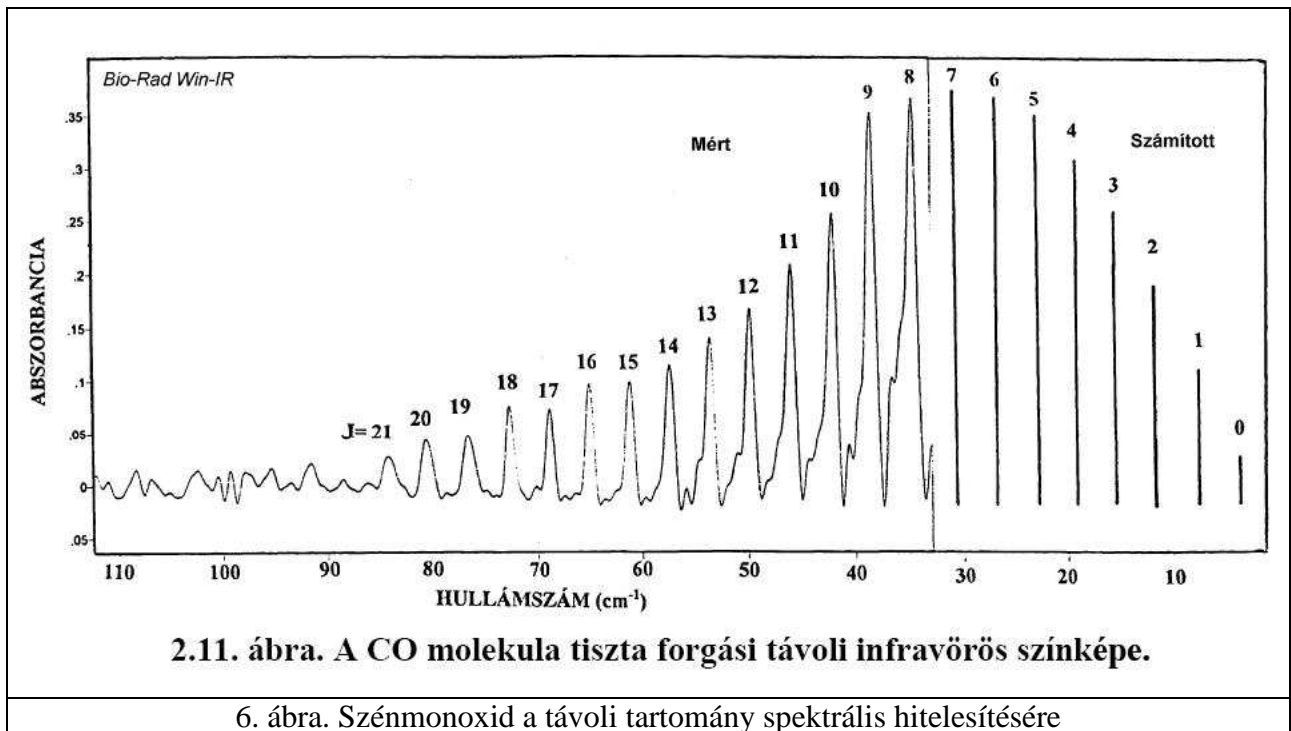
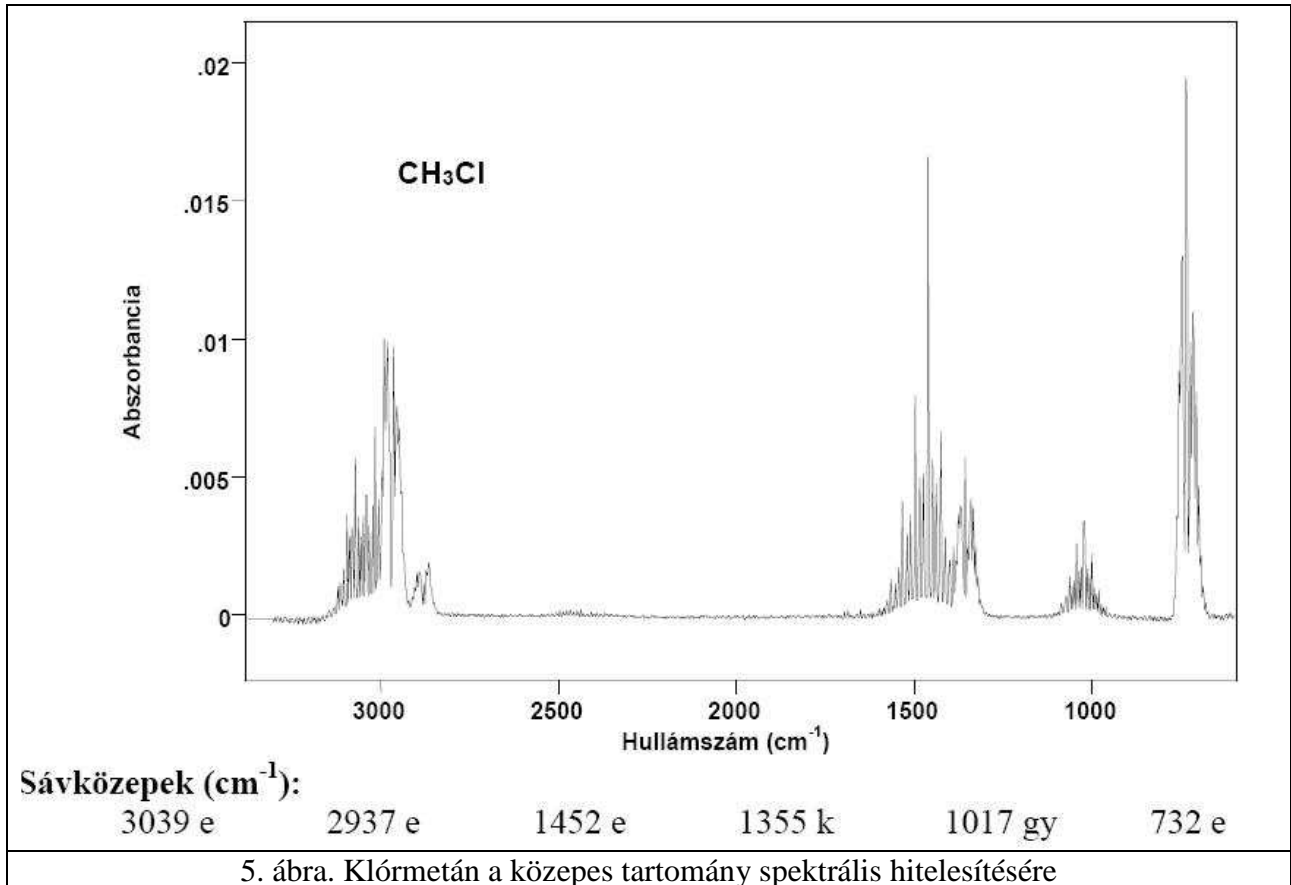
2.14. ábra. Optikai rácsokkal működő kérsugaras infravörös spektrométer.

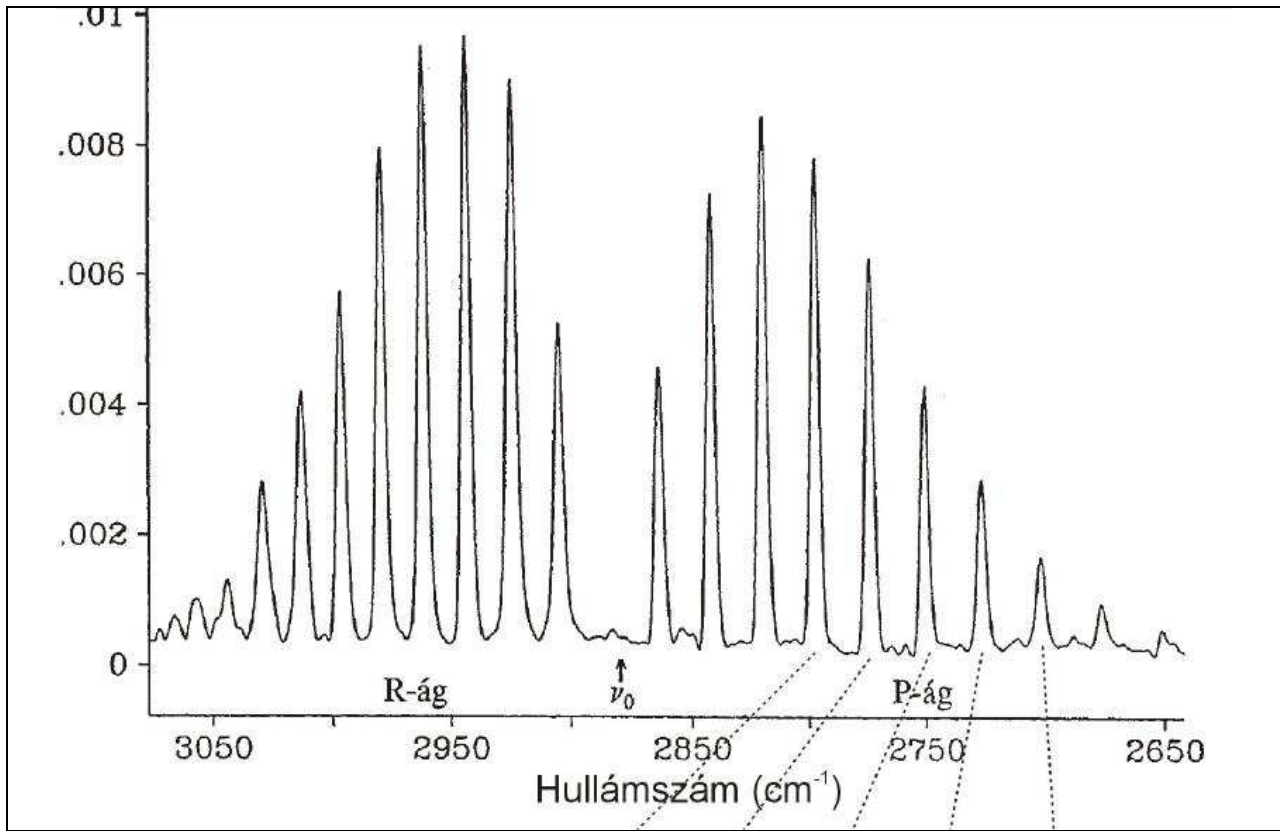
4. Spektrofotométerek hullámhosszkálájának hitelesítése

A hullámhosszkála hitelesítéséhez olyan anyagokat használhatunk, amelyek tiszta állapotban viszonylag könnyen előállíthatók, és éles, jól mérhető abszorpciós sávjuk van. A középső infravörös tartományban jól használható a polisztirol. Használatos még a szén-dioxid, víz, metán.

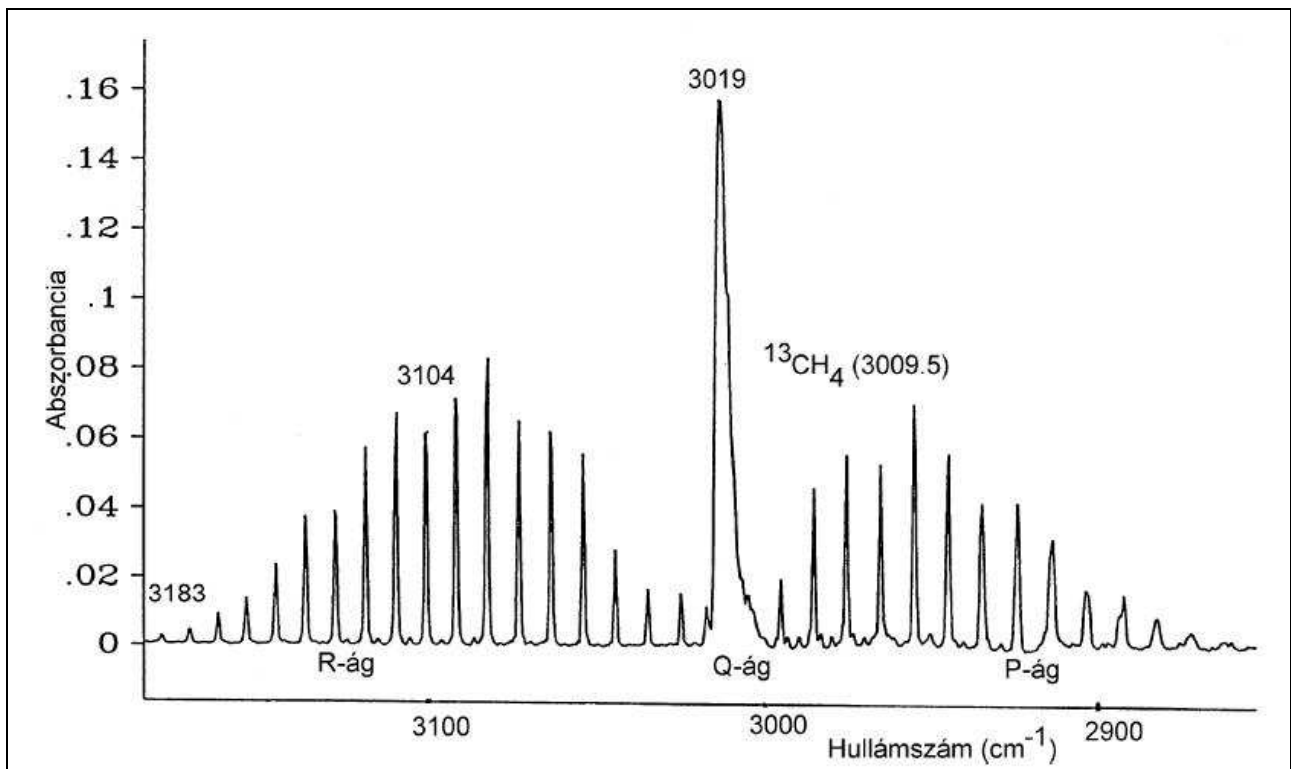
2.2. táblázat. A $^1\text{H}^{19}\text{F}$ és a $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ rotációs színekének sávjai (cm^{-1})

J	$^1\text{H}^{19}\text{F}$	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}$
0	41,08	3,845
1	82,19	7,690
2	123,15	11,534
3	164,00	15,379
4	204,62	19,222
5	244,93	23,065
6	285,01	26,907
7	324,65	30,749
8	363,93	34,588
9	402,82	38,426
10	441,13	42,263





6. ábra. HCl szinképe a közeli tartomány spektrális hitelesítésére



2.22. ábra. Metán szinképe.

6. ábra. Metánszinképe a közeli tartomány spektrális hitelesítésére

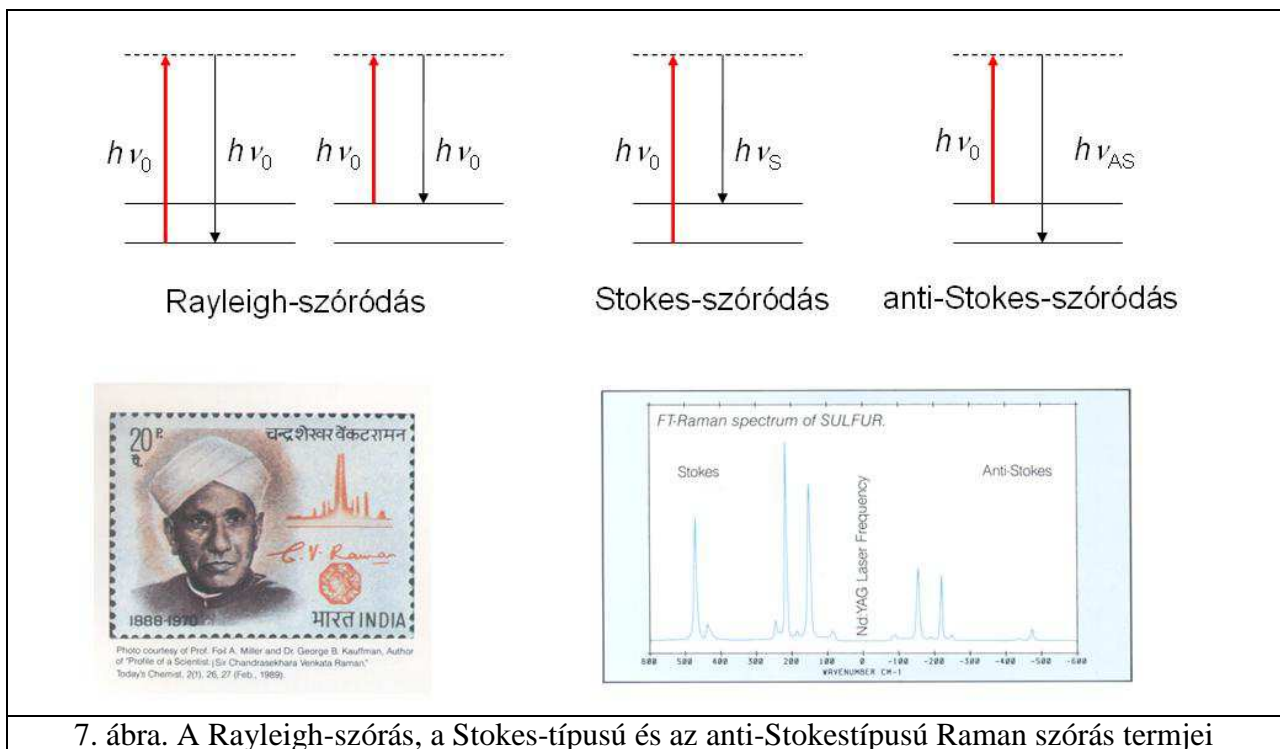
Raman spektroszkópia

1. Raman szórás elméleti alapjai
2. Raman spektrométerek főbb elemei
3. Teljes Raman spektrométerek

1. Raman szórás elméleti alapjai

A **Raman szórás**, a fény szóródása anyagon, amelyre jellemző, hogy a szórt fény színekében a beeső fényre jellemző központi vonal mellett, arra szimmetrikusan, a szóró anyagra jellemző vonalak jelennek meg. Első leírását Chandrasekhara Raman, indiai fizikus adta 1928-ban. A frekvencia (hullámhossz) eltolódása a beeső fény fotonjai és a szóró atomok közötti energiacsere következménye. Jelentős eredményeket ért el ezen a téren **Dr. Mink János** egyetemi tanár

A **Raman-spektroszkópia** a lézerek használatának bevezetése óta fontos eszköz a molekulák szerkezetének vizsgálatában.

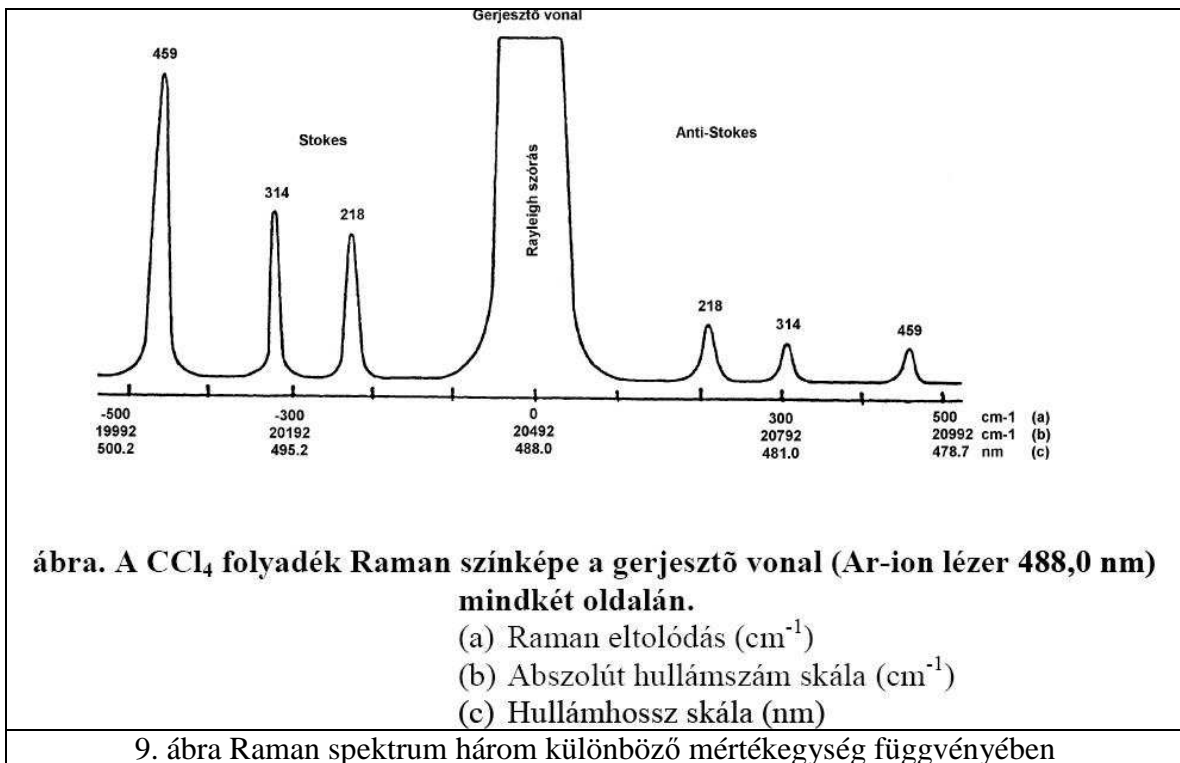
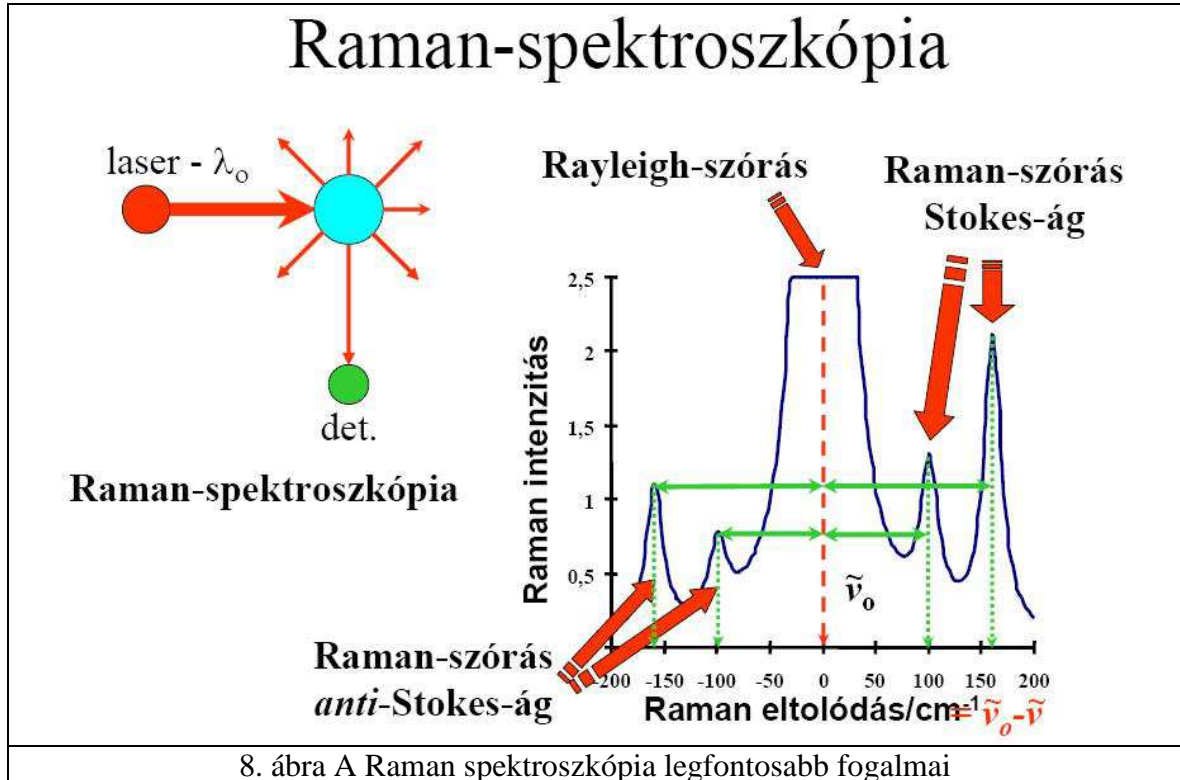


7. ábra. A Rayleigh-szórás, a Stokes-típusú és az anti-Stokestípusú Raman szórás termjei

A **Raman-méréshez nagy intenzitású monokromatikus fény szükséges**, jó, ha a beérkező fény spektrális szélessége 0,01 nm-nél, azaz 10 pm-nél kisebb. Ezért fényforrásként lézereket használnak, mivel a célnak megfelelően, a lézerek fényének kellően keskeny a spektrális szélessége és ugyanakkor **nagy a spektrális intenzitása**. Leggyakrabban infravörös dióda-lézereket (780-800 nm között) használnak. Legjobb eredményeket Ar⁺ ionlézer 488 nm-es vonalával értek el.

A szórt fény a molekula vibrációs vonala szerkezetének megfelelően, szintén vonalas lesz. Ilyen spektrumvonalak a beérkező fény foton energiájához képest nagyobb és kisebb értékekkel jelentkeznek. **Stokes-típusú Raman szórásnak** nevezzük azt a jelenséget, amikor a szórt fotonok a hosszabb hullámhosszú tartományon jelennek meg (azaz a szórt fotonok energiája kisebb, mint a beérkező fotonoké volt.). **Anti-Stokestípusú Raman szórásnak** nevezzük azt a jelenséget, amikor a szórt fotonok a rövidebb hullámhosszú tartományon jelennek meg

A lézer hullámhosszán történő Rayleigh-szórás fényét egy sávszűrővel vágjuk ki a spektrumból. Leggyakrabban ezért a lézer vonalától számítva 300 cm^{-1} hullámszám távolságban tudjuk regisztrálni a spektrumot. (8-9. ábra)



2. Raman spektrométerek főbb elemei

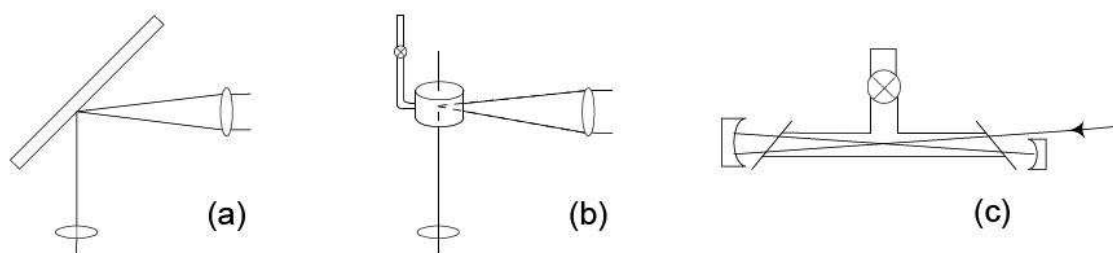
Alkalmazható fényforrások

Lézer	Hullámhossz (nm)	Hullámszám (cm ⁻¹)	Energia (mW)
He-Cd (a)	441,6 (kék)	22645	50
Ar-ion (b)	476,5 (kék)	20986	600
	488,0 (kékes-zöld)	20492	1300
	501,7 (zöld)	19932	300
	514,5 (zöld)	19436	1700
	528,7 (sárgás-zöld)	18914	300
Kr-ion (c)	530,8 (sárgás-zöld)	18836	200
	568,2 (sárga)	17599	200
	647,1 (vörös)	15454	500
He-Ne (d)	632,8 (vörös)	15803	50

10. ábra Raman spektrumok felvételéhez alkalmazható lézerek és spektrumvonalaik

Alkalmazható mintaterek

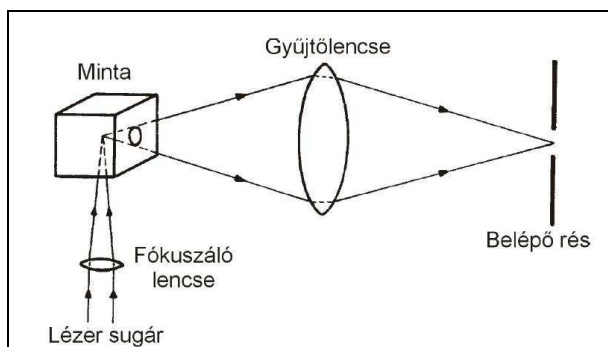
A fény egy fókuszáló optikai rendszeren keresztül jut a mintára, majd ott szóródik. Ezt a szórt fényt, összegyűjtve képezzük le a monokromátor rácására, amely a spektrumot egy CCD (Charge Coupled Device) kamerára vetíti.



3.5. ábra. Különböző típusú Raman mintatartók

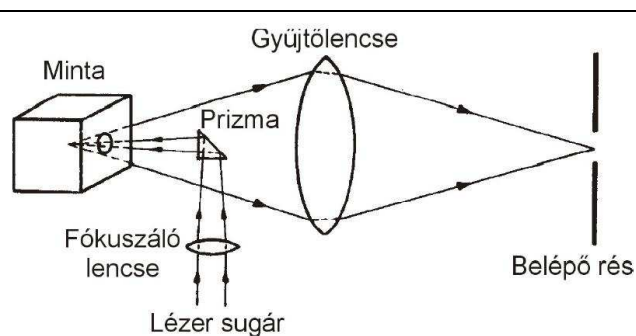
- (a) kapilláris cella
- (b) henger alakú folyadékcella optikai záróablakkal
- (c) többfényutas gázcella külső rezonátorral és Brewster ablakkal.

11. ábra Különböző Raman mintatartók



3.4a. ábra. A 90°-os gerjesztési elrendezésű mintatér.

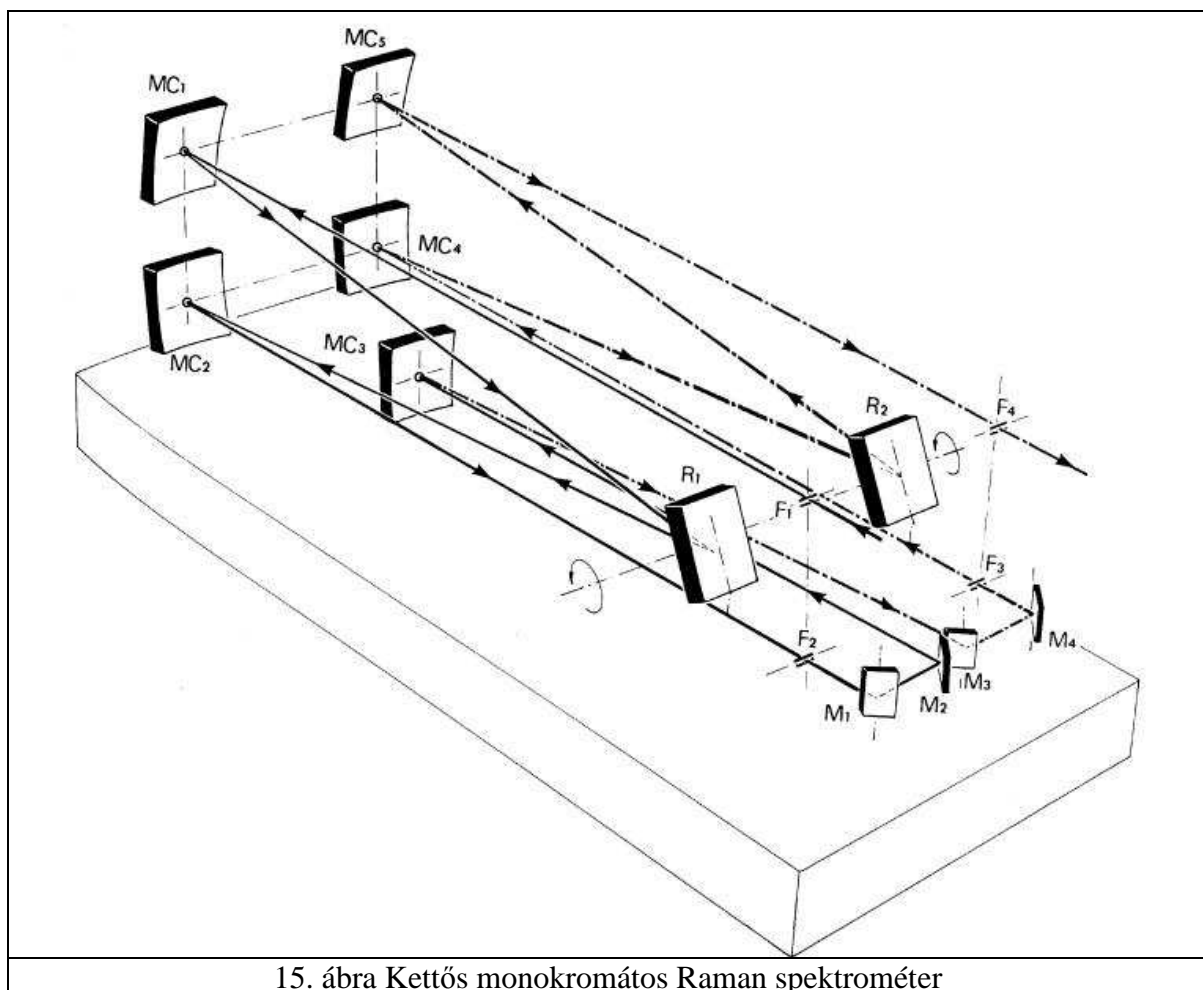
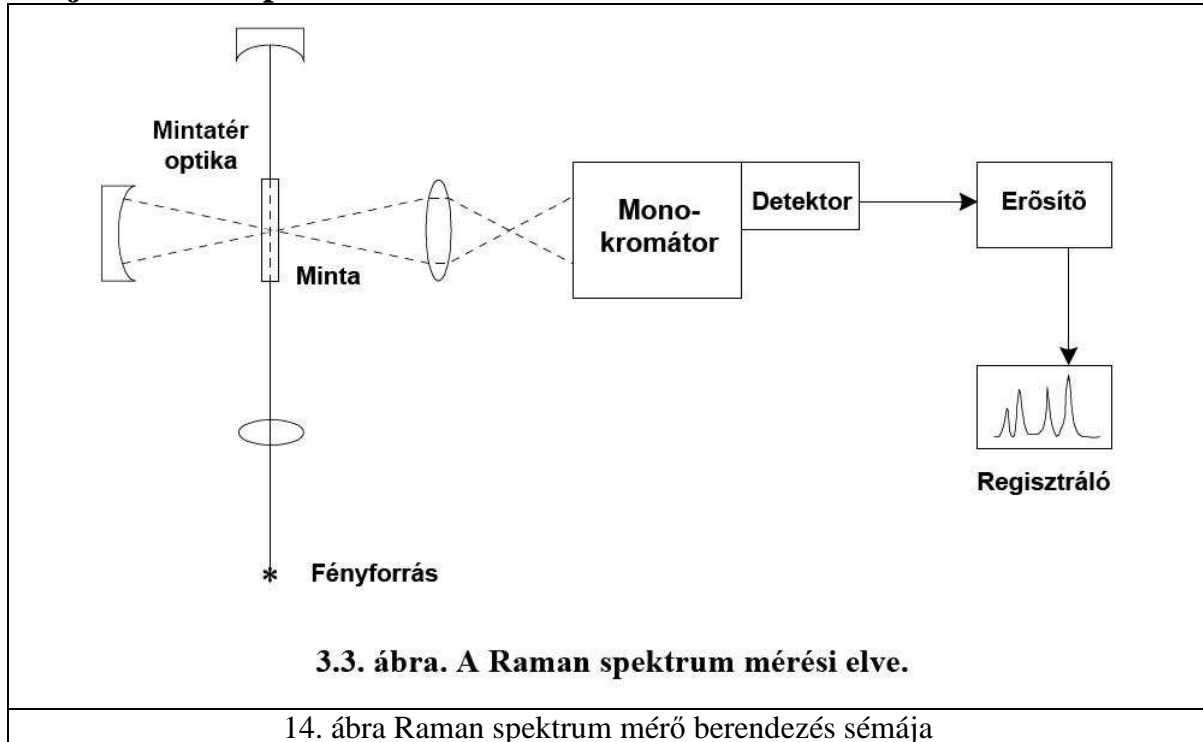
12. ábra

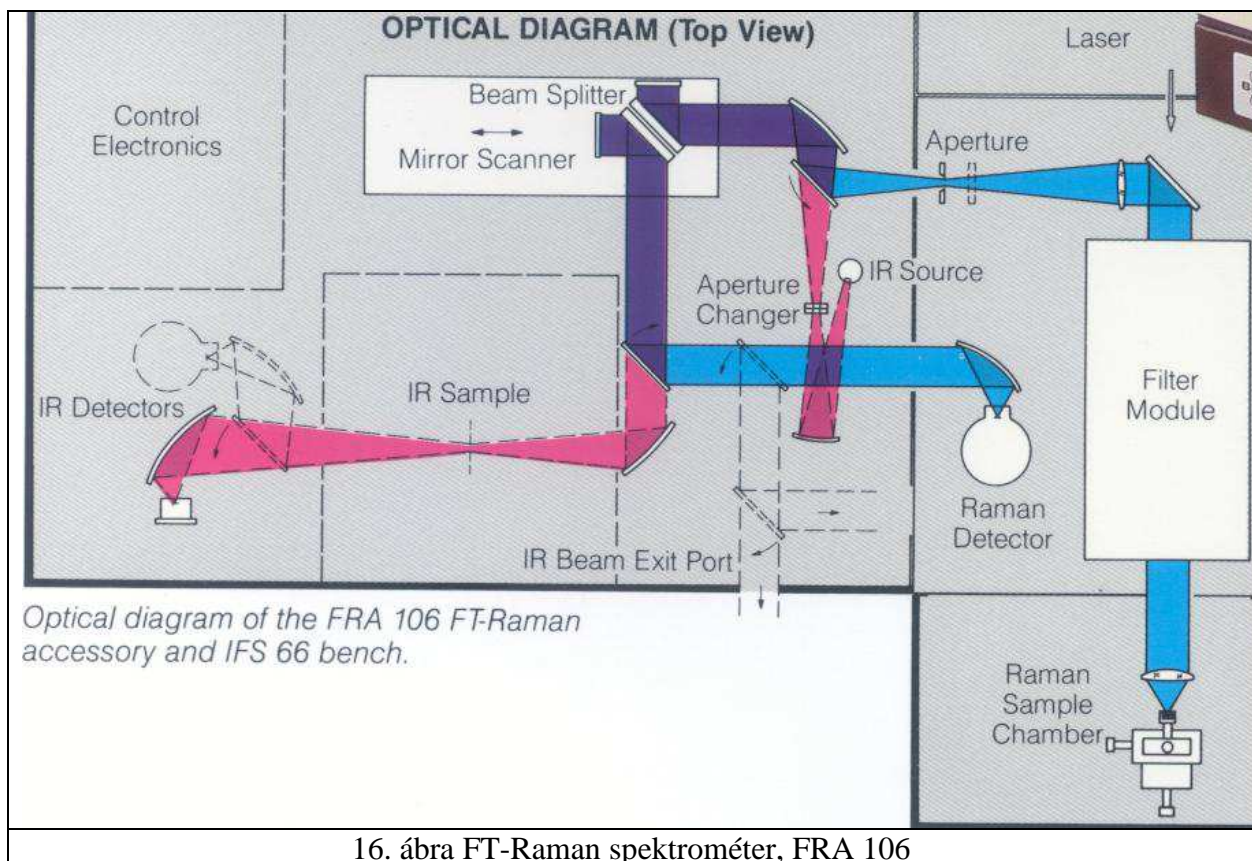
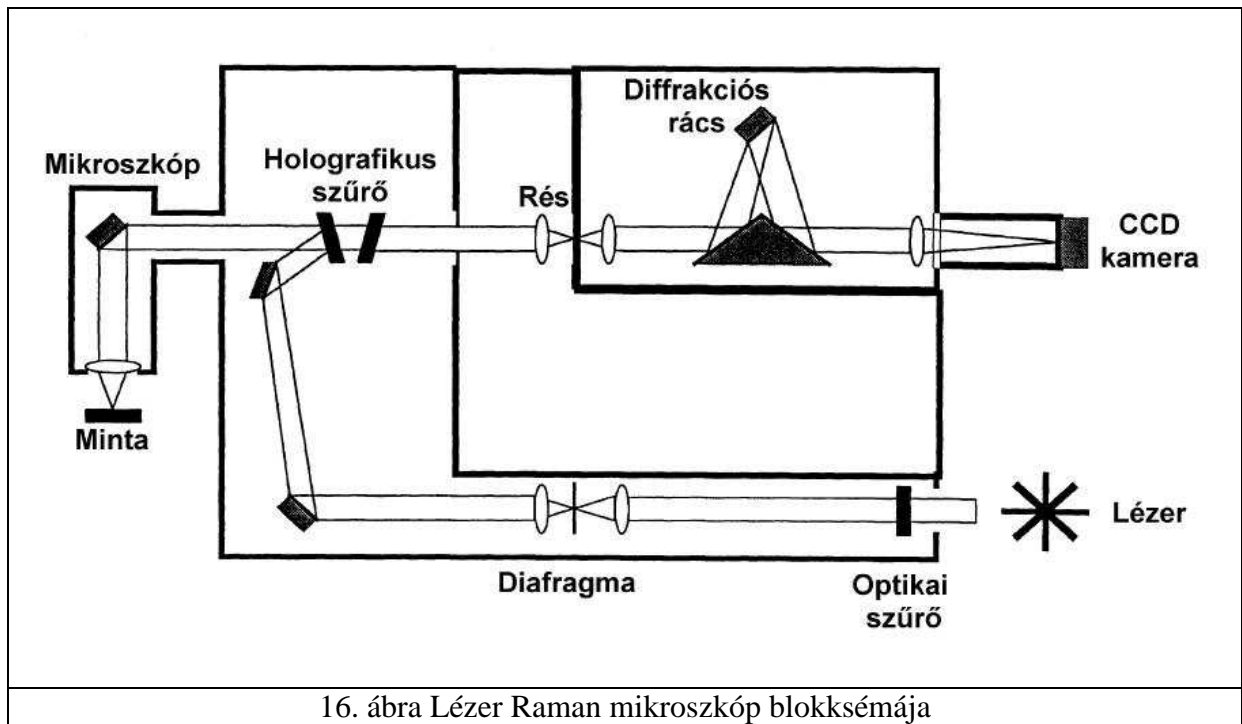


3.4b. ábra. A 180°-os gerjesztési elrendezésű mintatér.

13. ábra

3. Teljes Raman spektrométerek





Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia, FTIR

<http://www.math.bme.hu/~jtoth/ELTE/CsibiA.pdf>

http://en.wikipedia.org/wiki/Fourier_transform_spectroscopy

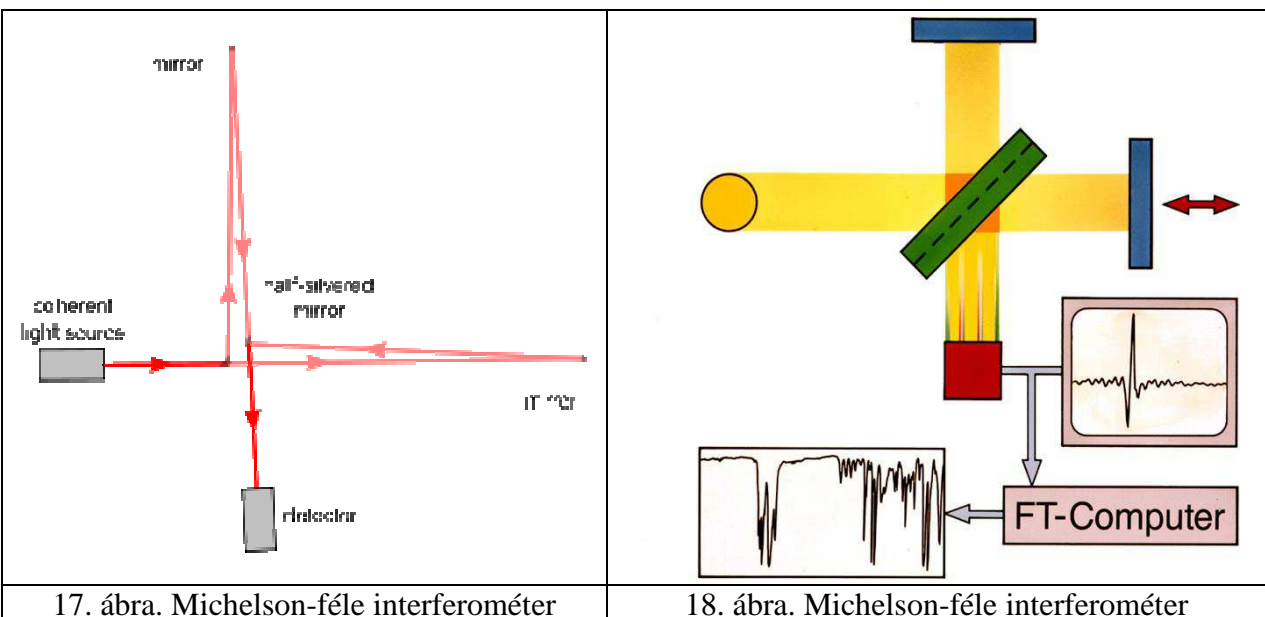
1. A Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia „működésének” leírása
2. A Fourier-transzformációs infravörös spektroszkóp felépítése

1. A Fourier-transzformációs infravörös spektroszkóp „működésének” leírása

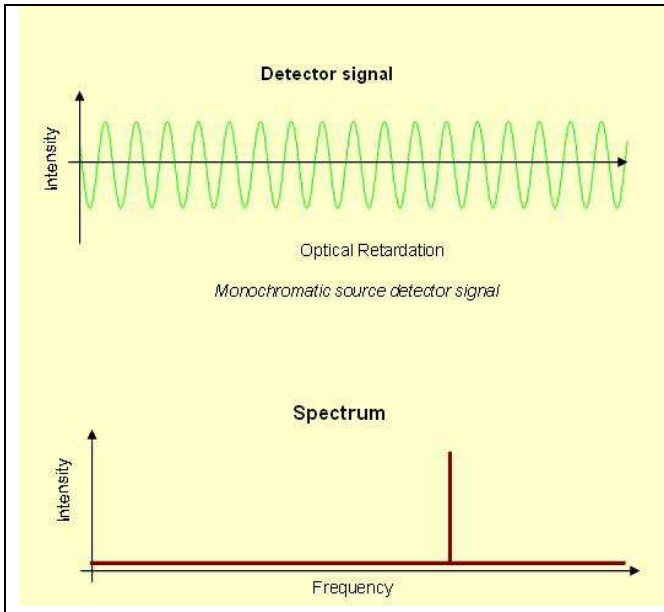
A modern Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia (IR) módszere egyre elterjedtebb alkalmazása a korszerű analitikai vizsgálatokban. A tudományos kutatás, és ipari minőségellenőrző vizsgálatok számos területen pl.: **gyógyszeripar, festékipar, élelmiszeripar** alkalmazza a spektroszkópia ezen ágát. A Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia nagyobb fényereje és felbontása miatt előnyösebb a többi IR spektrométerhez viszonyítva.

Fourier-transzformációs spektrofotométer működése:

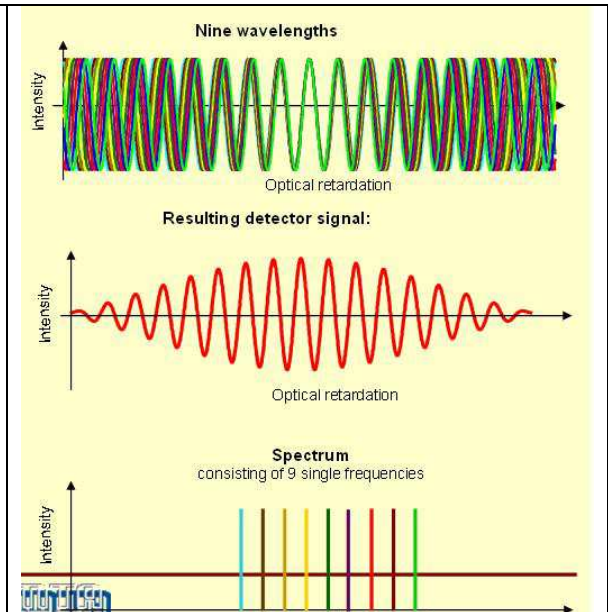
A **Fourier-transzformációs berendezésekben** (FT-IR) a fényforrás polikromatikus sugárzását nem bontjuk fel hullámhossz szerinti alkotóira, mint a prizmat, rácsot alkalmazó diszperziós készülékekben. A **fényforrás fényét bontatlanul bocsátva a vizsgált anyagra egy úgynevezett interferogrammot veszünk fel**, majd ebből Fourier-transzformációval kapjuk a szokásos energiaspektrumot. Az **interferogrammot** úgynevezett interferométerben állítjuk elő (Michelson-féle interferométer), amely az FT-IR berendezések legfontosabb egysége. Működését a 17-18. ábra mutatja.



Az **interferométerben** a fény azon komponensei esetében, amelyek hullámhossza olyan, hogy az optikai úthossz különbség egész számú többszöröse a két út különbségének, erősítés következik be, a többi komponens esetében viszont gyengítés, vagy teljes kioltás következik be. Folyamatosan változtatva az interferométer optikai úthosszát, a hullámhossztartományt végigpásztázzuk. Ezt a sugárzást átvezetve a mintán és egy detektorral érzékelve, olyan elnyelési színeképet kapunk, amely nem az egyes hullámhosszak, hanem a hullámhossz-kombinációk függvényében adja az elnyelést. Ebből a kombinált jelből Fourier-transzformáció segítségével megkaphatjuk az elnyelési spektrumot a hullámhossz függvényében.

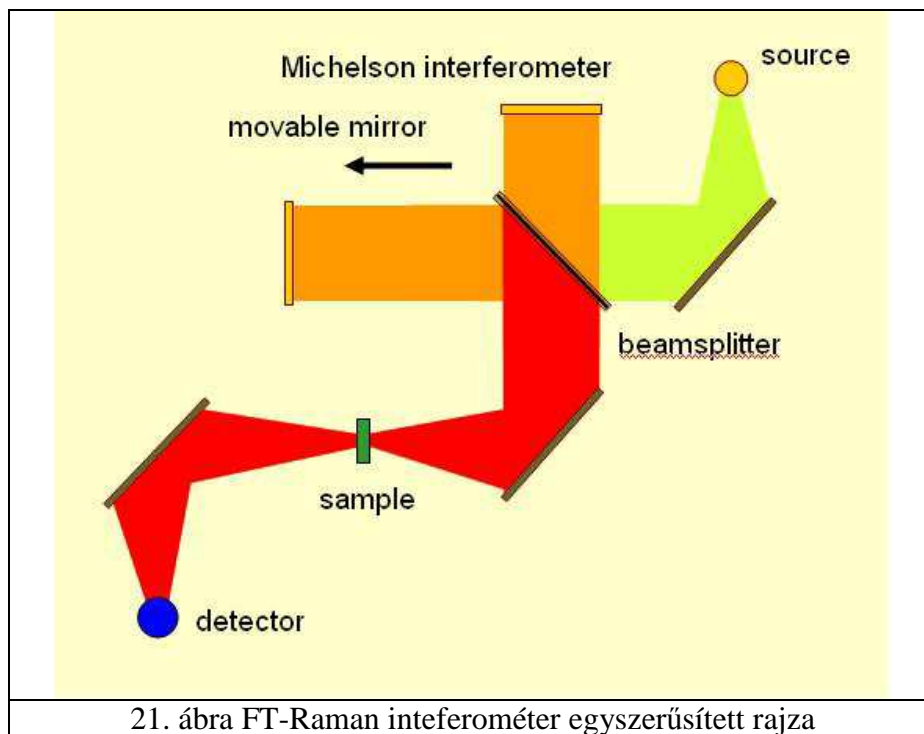


19. ábra. Monokromatikus forrás jele



20. ábra. Kilenc monokromatikus forrás jele

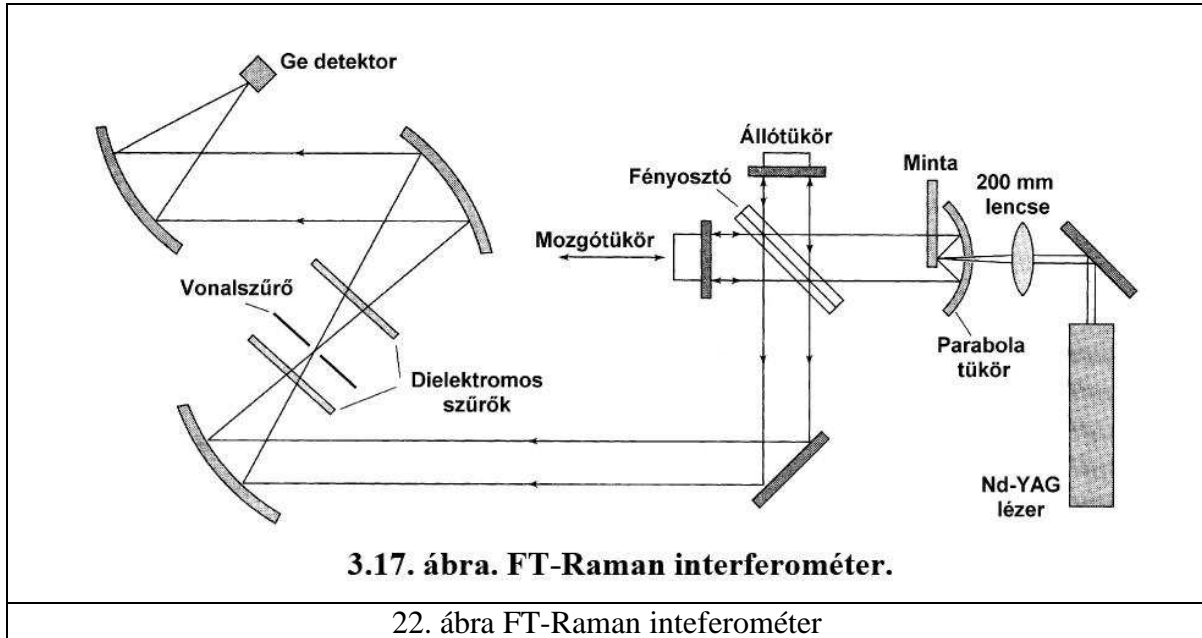
2. A Fourier-transzformációs infravörös spektroszkóp felépítése



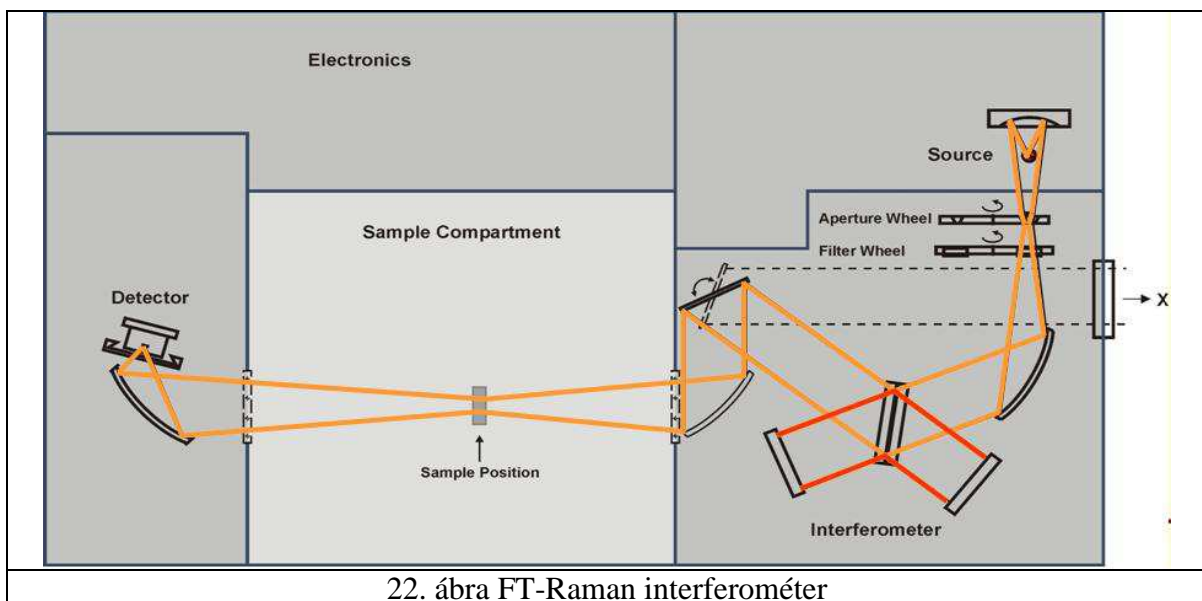
21. ábra FT-Raman interferométer egyszerűsített rajza

Monokromatikus sugárzás esetén a fényforrásból (S) kiinduló λ_0 hullámhosszúságú sugarakat egy kollimátorlencsén (K_0) párhuzamossá tesszük, majd 45° -os beesési szöggel az úgynevezett fényosztóra (F) vetítjük. A fényosztó egy féligáteresztő tükör, amely — ideális esetben — a ráeső sugárzás 50%-át átengedi a mozgó tükör (T_2) felé, másik 50%-át visszaveri az álló tükör (T_1) felé. A két tükörről visszaverődő sugarak a fényosztón találkoznak újra, és ott megint (50%–50%) megoszlanak és az azonos irányban haladó nyalábok a két fényút ($x(t) := r_1 - r_2$) különbségének megfelelően interferálnak.

Így tehát a fényforrásból kiinduló sugárzás fele újra visszajut a fényforrásba, míg a másik fele a detektorba (D) jut. A detektort érő sugárzás tehát a két tükörről visszaverődő és a fényosztón interferáló nyalábok eredője. Mivel az egyik tükör állandó sebességgel mozog, a két fényút különbsége is folyamatosan változik az idő függvényében, és ez által folyamatosan változik a detektort érő sugárzás intenzitása is.



A Fourier-transzformációs készülékek általában egyutas felépítésűek, így a háttér és a minta spektrumát időben egymás után kell felvenni. A háttér spektruma a fényforrás hullámhossz (hullámszám) szerinti intenzitáseloszlását adja, a megfelelő helyeken csökkentve a levegő H₂O és CO₂ tartalmának, az oldószernek és a kuvetta anyagának elnyelésével. A minta spektrumában a háttér felsorolt elnyelési sávjai mellett megjelennek a mintát alkotó komponensek elnyelési sávjai is. A transzmittancia (T) hullámszám spektrumot úgy kapjuk, hogy a számítógép minden egyes hullámszám értékénél a mintaspektrum (I(λ)) és a háttérspektrum (I₀(λ)) megfelelő intenzitásainak hányadosát képezi.: $T = [I(\lambda)/I_0(\lambda)] \cdot 100\%$



Kérdések:

- 6.1. Adja meg az infravörös spektroszkópia spektrális felosztását hullámhosszban, hullámszámban és frekvenciában megadva!
- 6.2. Adja meg a vegyértékrezgések fajtáit!
- 6.3. Sorolja fel, hogy a molekulák milyen típusú mozgásokat végezhetnek, és ezekhez „mennyi energia” szükséges?
- 6.4. Nevezze meg az infravörös spektroszkópiában alkalmazott műszerek két fő csoportját!
- 6.5. Milyen sugárforrásokat alkalmaznak a közeli infravörös, a közép infravörös és a távoli infravörös tartományokon?
- 6.6. Milyen detektorokat alkalmaznak a közeli infravörös, a közép infravörös és a távoli infravörös tartományokon?
- 6.7. Milyen anyagokból készülnek az infravörös spektroszkópok céljára a küvetták és a prizmák?
- 6.8. Mely anyagokból készült küvetták alkalmazhatók vizes oldatok mérésre és melyek nem?
- 6.9. Ismertesse a kettős monokromátor felépítését és szerepét!
- 6.10. Miért alkalmaznak lézert a Raman spektroszkópiában? Mi a megfelelő intenzitású Raman színek felvételének feltétele a fényforrást illetően?
- 6.11. Mondja el, mi a különbség az infravörös abszorpció mérő spektrofotométer és a Fourier-transzformációs infravörös spektroszkóp között!
- 6.12. Milyen fényforrást alkalmaz az FT-IR berendezés?
- 6.13. Milyen jelet kapunk egy Michelson-féle interferométerből, ha egy monokromatikus lézert alkalmazunk fényforrásnak és egyenletesen mozgatjuk az egyik karban levő tükröt?
- 6.14. Milyen ipari területen lehet kiválóan alkalmazni és milyen feladatokra a FT-IR berendezést?

Összeállította az interneten megtalálható, hivatkozott anyagokból:

Dr. Német Béla, PTE, TTK, Környezetfizika és Lézerspektroszkópia Tanszék
Pécs, 2010. február 26.