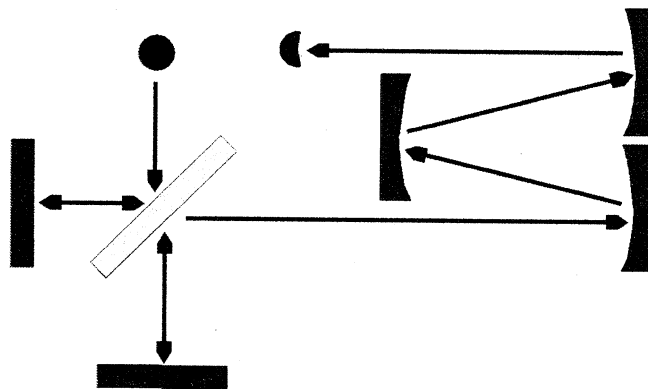


ATOM- ÉS MOLEKULASPEKTROSKÓPIA

**AZ INFRAVÖRÖS ÉS RAMAN  
SPEKTROSKÓPIA ALAPJAI**  
(Vázlat)



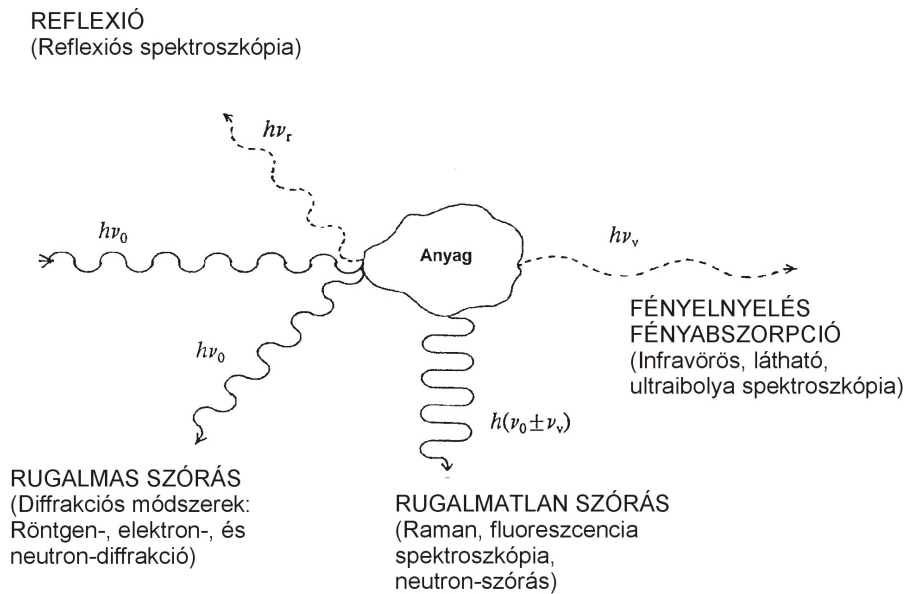
**Előadó:**

**Dr. Mink János**  
tanszékvezető egyetemi tanár

# SPEKTROSKÓPIA

## Az infravörös és Raman spektroszkópia alapjai

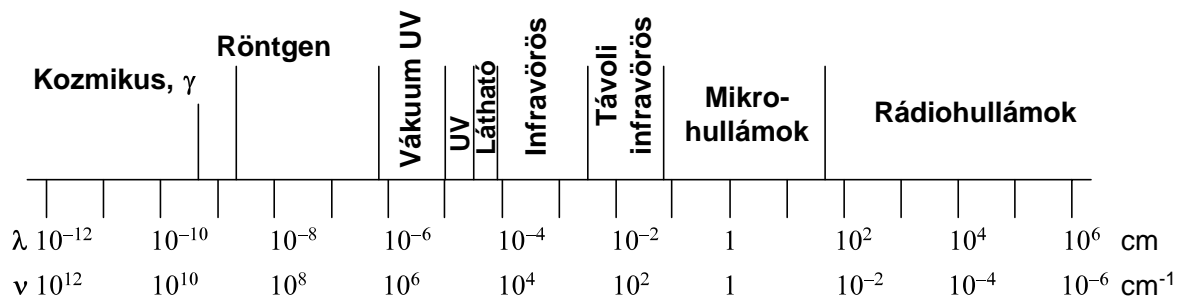
### 1. ELEKTROMÁGNESES SUGÁRZÁS ÉS ANYAG KÖLCSÖNHATÁSA



1.1. ábra. Elektromágneses sugárzás és anyag kölcsönhatásának jellemző lehetőségei.

Kvantum változás:	atommag konfiguráció változása	elektronelosztás megváltozása		konfigurációs változás	orientáció változás	spinváltozás		
hullámszám	$10^8$	$\text{cm}^{-1}$	$10^6$	$10^4$	100	1	$10^{-2}$	
hullámhossz	100 pm	10 nm	1 $\mu\text{m}$	100 $\mu\text{m}$	1 cm	100 cm	10 m	
frekvencia	$3 \times 10^{18}$	Hz	$3 \times 10^{16}$	$3 \times 10^{14}$	$3 \times 10^{12}$	$3 \times 10^{10}$	$3 \times 10^8$	$3 \times 10^6$
energia	$10^9$	J/mol	$10^7$	$10^5$	$10^3$	10	$10^{-1}$	$10^{-3}$
Spektroszkópia:	$\gamma$ -sugár	Röntgen	UV-VIS	IR	Mikrohullámú	ESR	NMR	

1.2. ábra. Az elektromágneses sugárzás tartományai.

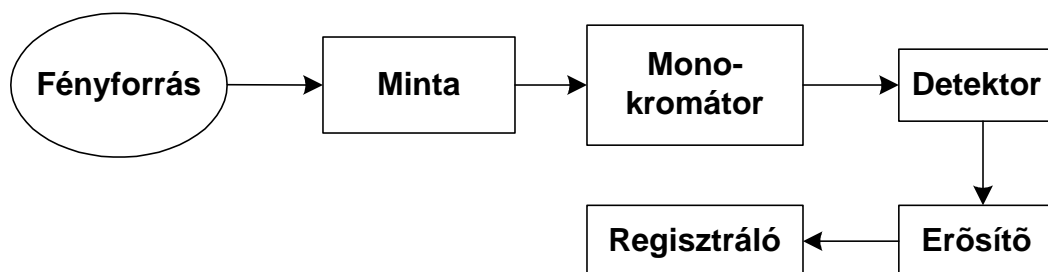


1.3. ábra. Az elektromágneses sugárzás tartományai.

## 2. INFRAVÖRÖS SPEKTROSKÓPIA

### 2.1. Az infravörös spektrométer elve

Az infravörös spektroszkópia elvi kísérleti alapját a 2. ábra szemlélteti.



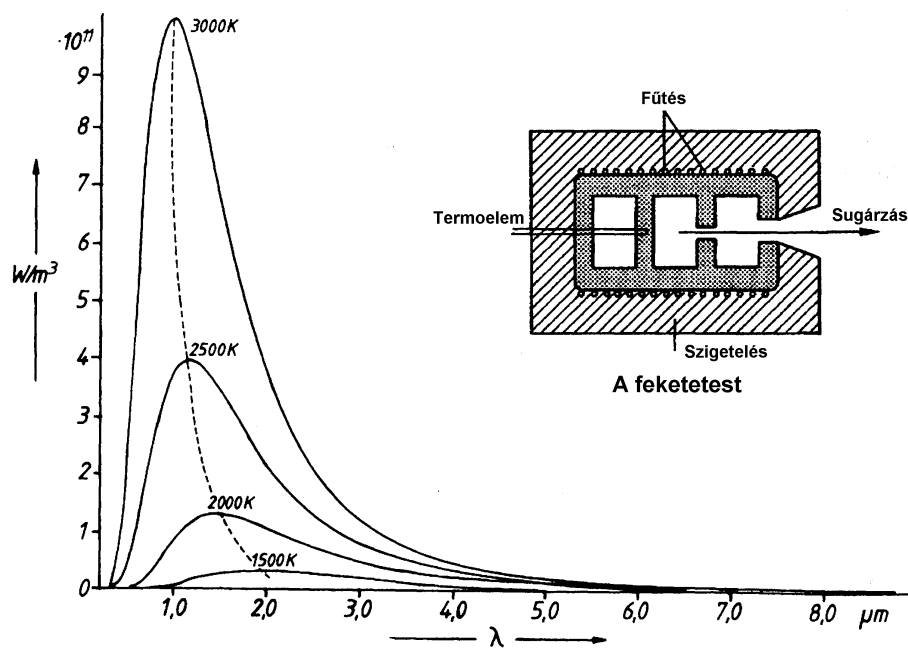
2.1. ábra. Az infravörös spektrométer elve.

**2.1. táblázat. Spektroszkópai módszerek az elektromágneses sugárzás különböző tartományában.**

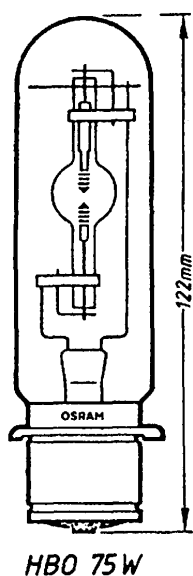
SPEKTROSKÓPAI MÓDSZER	TARTOMÁNY		KVANTUM ÁTMENETEK TÍPUSAI
	HULLÁMHOSSZ	HULLÁMSZÁM	
Gamma-sugárzás ( kozmikus sugárzás, emisszió)	0,005-1,5 Å	-	atommagok
Röntgen-abszorpció-emisszió, fluoreszcencia és diffrakció	0,1-100 Å	-	Belső elektronok atomspektroszkópia
Vákuum ultraibolya	10-200 nm	$10^6$ - $5 \cdot 10^4$	Kötő elektronok atomok (atomspektroszkópia)
Infravörös elnyelés emisszió, Raman szórás	0,8-1000 $\mu$ m	$10^4$ -10	Molekulák rezgése, forgása
Mikrohullámú elnyelés	0,1-100 cm	10-0,01	Molekulák forgása
ESR (elektronspin rezonancia)	3 cm	0,3	Elektronok spinje mágneses térben
NMR (mágneses-magrezonancia) és NQR (magkvadrupólos-rezonancia)	1-10 m	$10^2$ - $10^3$	Atommagok spinje mágneses térben

**Fényforrás**

Ideálisan jó fényforrás, mely egyenletesen sugároz az infravörös ( $4000$ - $400$   $\text{cm}^{-1}$ ) és a távoli infravörös ( $400$ - $10$   $\text{cm}^{-1}$ ) tartományban, nem létezik. A feketetest sugárzását szemlélteti a 2.2. ábra, mely a jól ismert Planck törvényből számítható.



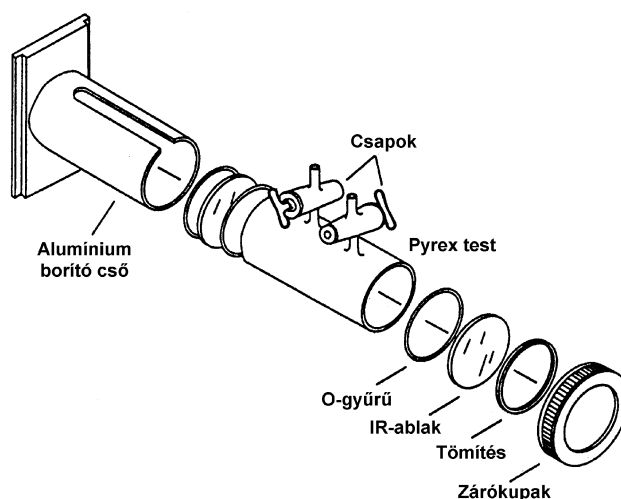
**2.2. ábra. A feketetest sugárzása különböző hőmérsékleten.**



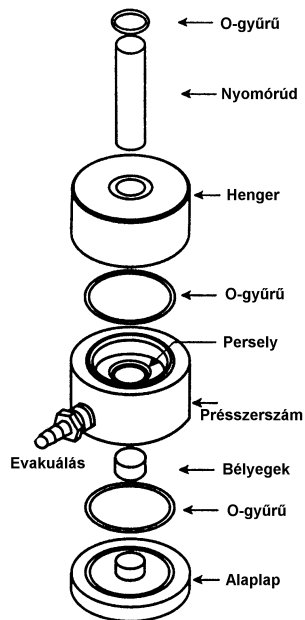
2.3. Nagynyomású higanygőz lámpa.

### Minta

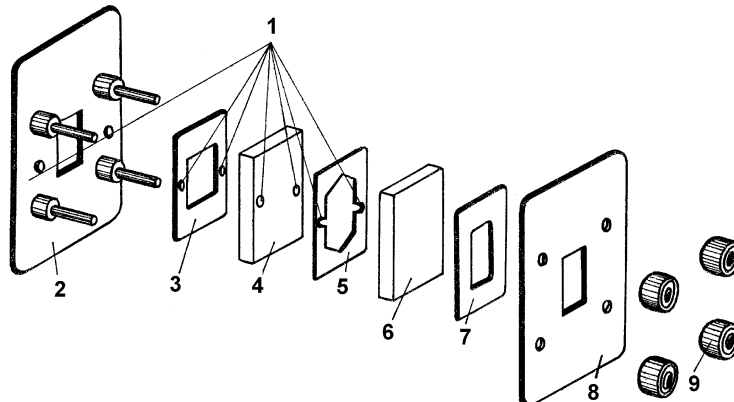
Az infravörös spektroszkópia nagy előnye, hogy gáz, folyadék (oldat) és szilárd minták egyformán roncsolásmentesen vizsgálhatók. A gázokat nagy fényutas (10 cm, vagy nagyobb (2.4. ábra)), a folyadékokat általában 0,02-1 mm-es rétegvastagságú infravörös optikai ablakokkal ellátott ún. küvettákban mérjük (2.6. ábra). A szilárd mintákat KBr, CsI vagy polietilén porban homogenizálva présseléssel pasztillázzuk (2.5. ábra), vagy paraffinolajban szuszpenzió formájában filmként két optikai ablak között mérjük. Tekintettel arra, hogy az infravörös optikai ablakok (pl. NaCl, KBr, CsI, stb.) vízben oldhatók, valamint a víznek mint oldószernek intenzív infravörös elnyelése van, a vizes oldatok infravörös spektroszkópiája nem tartozik a rutin feladatok közé.



2.4. ábra. Infravörös gázcella.



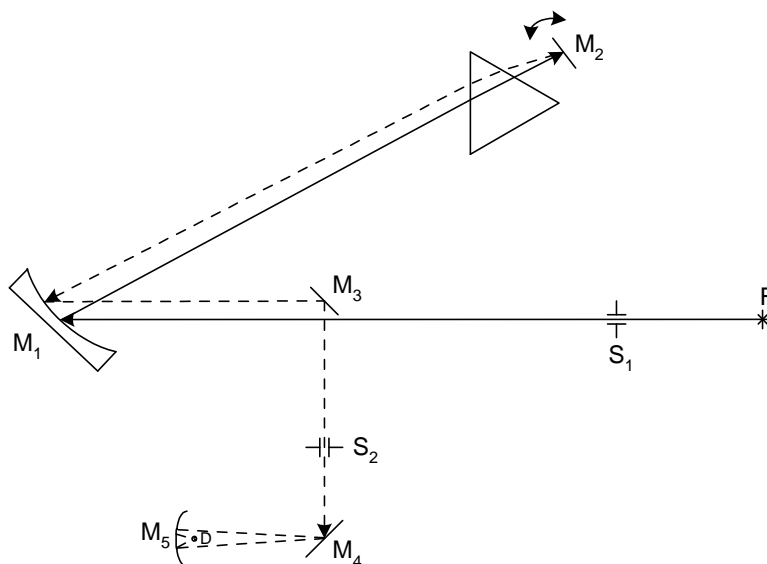
**2.5. Prészerszám, KBr (CsI, polietilén, stb.) pasztillák készítése.**



**2.6. Folyadékküvetta.**

**Monokromátor**

Egy egyszerűsített prizmás monokromátor elvi ábrája látható a 2.7. ábrán.



**2.7. ábra. Prizmás monokromátor elve.**

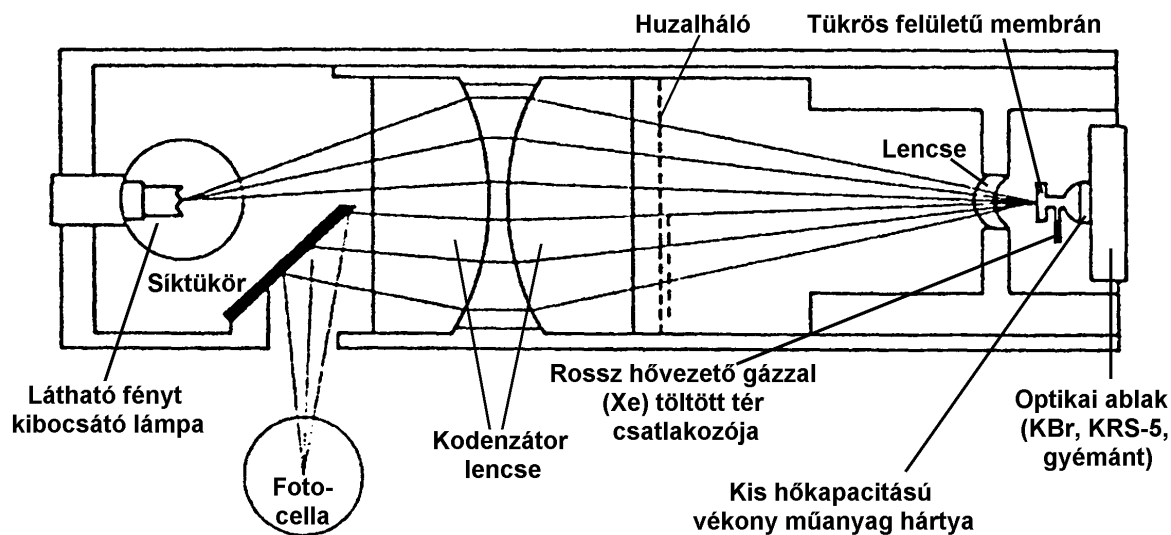
F – fényforrás, S – rések, M<sub>1</sub> – kollimátor tükör, P – prizma, M<sub>2</sub> – Littrow-tükör, M<sub>3</sub>, M<sub>4</sub> – síktükrök, M<sub>5</sub> – detektor-fókuszáló tükör, D - detektor

## 2.1. táblázat. Infravörös optikai anyagok áteresztési tartománya.

ANYAG	ÁTERESZTÉS ALSÓ HATÁRA ( $\text{cm}^{-1}$ )
Üveg (Na, Ca szilikát)	4000
Kvarc ( $\text{SiO}_2$ )	2700
Ömlesztett kvarc ( $\text{SiO}_2$ )	2800
LiF	1500
$\text{CaF}_2$ (fluorit, vízben oldhatatlan)	1100
NaCl (kősó)	600
KBr	400
AgCl (fényérzékeny)	350
KRS-5 ( $\text{TlI}_2$ , $\text{TlBr}_2$ )	250
CsI	180
Nagynyomású polietilén	10
TPX (polimer kereskedelmi neve)	10
Si (vízben oldhatatlan)	10
Gyémánt (C)	10

## Detektorok

Az infravörös sugárzás detektálására korábban az alábbi termikus érzékelőket használták: vákuum-termoelemek, bolométerek és pneumatikus érzékelők. Érdekesség kedvéért bemutatjuk a Golay-féle pneumatikus detektort (2.8. ábra).



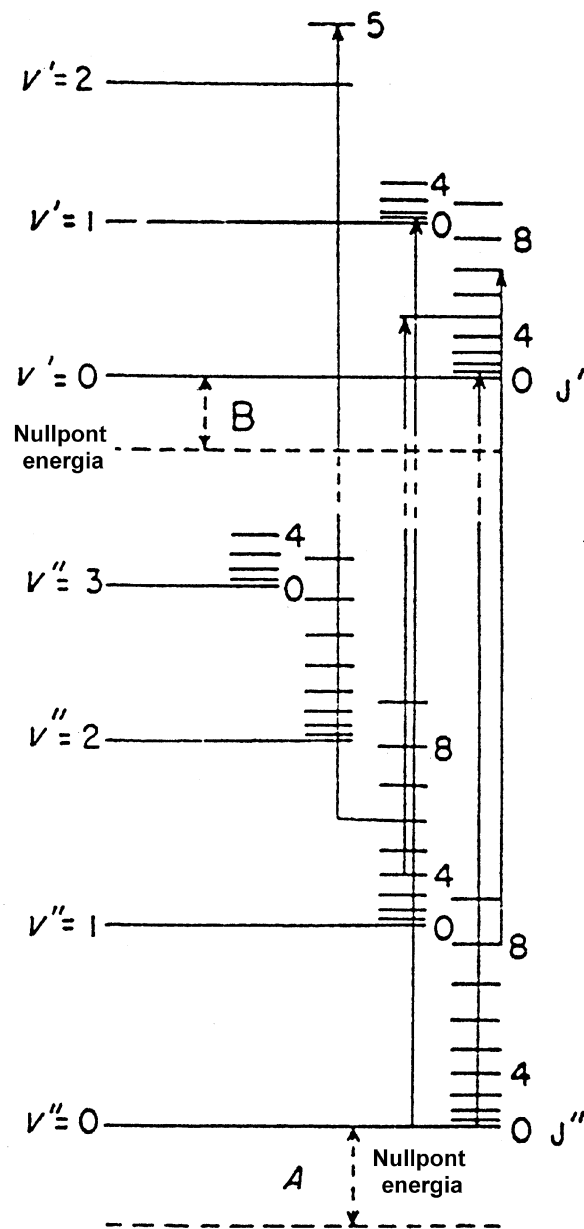
2.8. ábra. Golay-féle univerzális detektor.

Piroelektromos detektorok: TGS  
DTGS

Félvezető detektorok. MCT  
InSb

Bolométerek: Ge  
Si

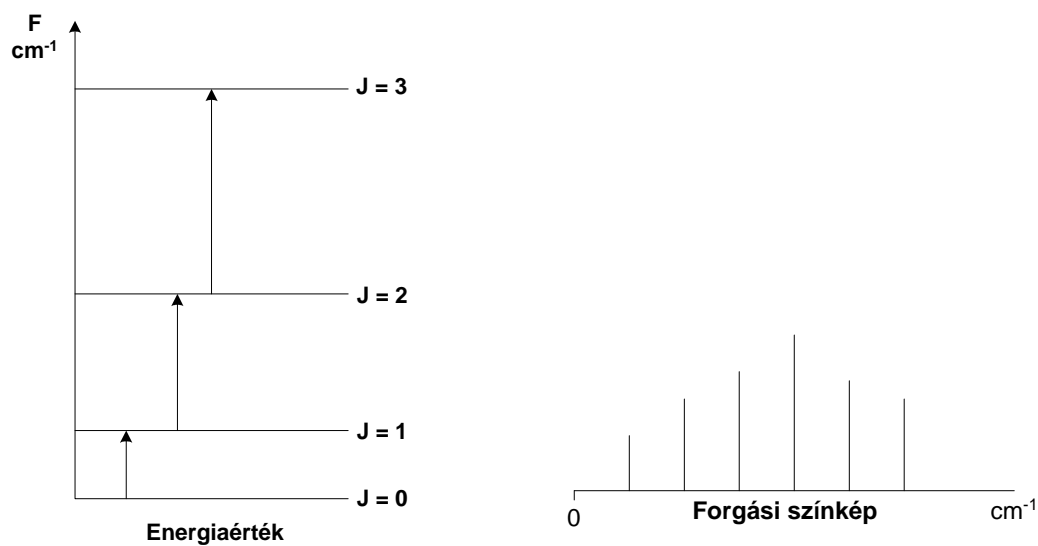
## 2.2. A forgási színekép



2.9. ábra. Kéttomos molekula energianívói.



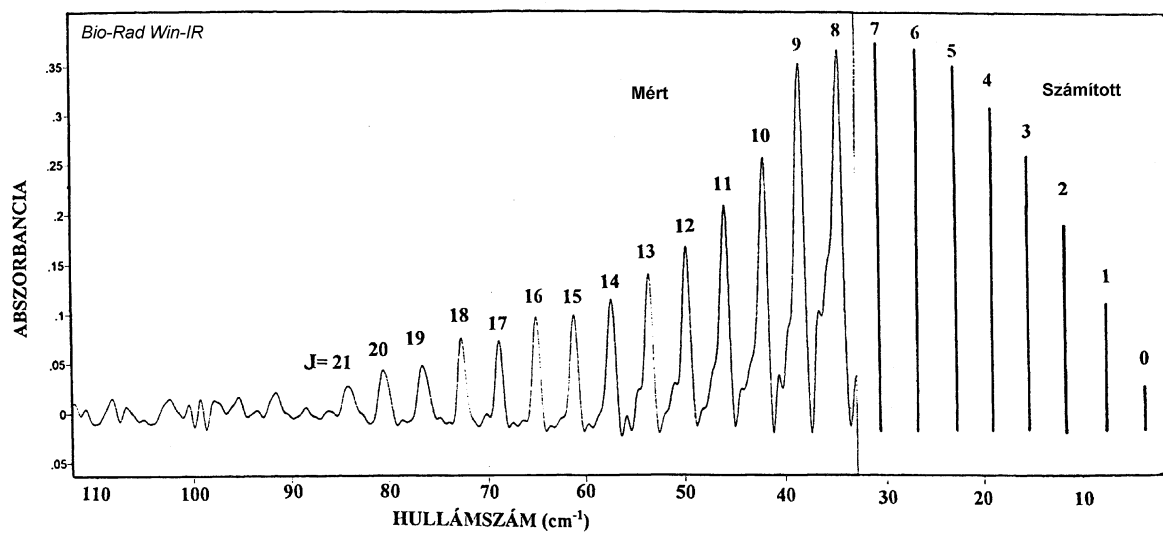
## Kétatomos molekulák forgási színeke



2.10. ábra. Kétatomos molekula forgási energiaszintjei és forgási színeke merev rotátor közelítésben.

2.2. táblázat. A <sup>1</sup>H<sup>19</sup>F és a <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O rotációs színekének sávjai (cm<sup>-1</sup>)

J	<sup>1</sup> H <sup>19</sup> F	<sup>12</sup> C <sup>16</sup> 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



2.11. ábra. A CO molekula tiszta forgási távoli infravörös színeke.

J	SÁVHELY (cm <sup>-1</sup> )	J	SÁVHELY (cm <sup>-1</sup> )	J	SÁVHELY (cm <sup>-1</sup> )	J	SÁVHELY (cm <sup>-1</sup> )
0	3.8	6	26.9	12	49.9	18	79.9
1	7.7	7	30.7	13	53.8	19	76.7
2	11.5	8	34.6	14	57.6	20	83.5
3	15.4	9	38.4	15	61.4	21	84.3
4	19.2	10	42.5	16	65.2	22	88.1
5	23.1	11	46.1	17.	69.1	23.	91.9

2.3. táblázat. Mikrohullámú színekből nyert atomtávolságok

MOLEKULA	KÖTÉSTÁVOLSÁG (r <sub>e</sub> ), (Å)
HF	0,91710
HCl	1,27455
HBr	1,41460
HI	1,60914
CO	1,12820
CS	1,53492
NO	1,15080

A rotációs sávok intenzitását az egyes (alsó) energiaszintek populációja határozza meg, mely a Maxwell-Boltzmann eloszlást követi (2.11. ábra):

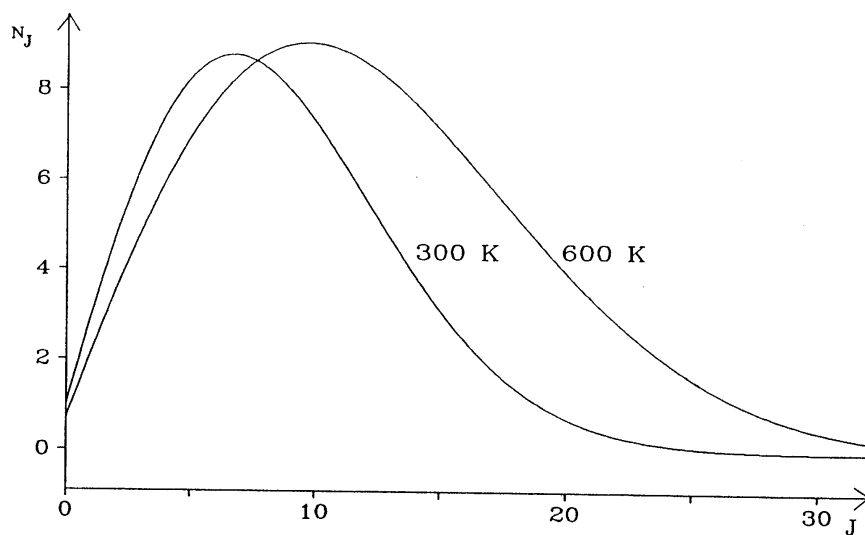
$$N_j = (2J + 1) \exp \left[ - \frac{hc}{kT} B_0 J(J + 1) \right]$$

ahol  $N_j$  a populáció

$2J + 1$  a rotációs szint degenerációja (statisztikus súlya)

$h$  és  $k$  a Planck és Boltzmann állandók

$T$  az abszolút hőmérséklet, ahol  $\frac{hc}{kT} = 1,438746 \text{ cm}\cdot\text{fok}$



**2.12. ábra. A rotációs sávok intenzitáseloszlása.**

Természetesen minden dipólusmomentummal rendelkező többatomos molekulának van tiszta forgási színe.

*Feladatok:*

1. Melyik molekulának van tiszta rotációs infravörös illetve melyiknek van tiszta rotációs Raman színe?

	IR	RAMAN	MIÉRT?
H <sub>2</sub>			
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>			
CH <sub>3</sub> OH			
HD			
CCl <sub>4</sub>			
CS <sub>2</sub>			
SO <sub>2</sub>			
NH <sub>3</sub>			
BeCl <sub>2</sub>			

2. A HCl molekula esetében az alábbi rotációs sávokat tudtuk regisztrálni:

83.3 (cm<sup>-1</sup>)  
104.1  
124.7  
145.4  
165.9  
186.2  
206.6  
226.9

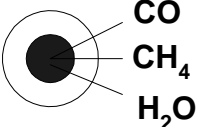
Mennyi a molekula tehetetlenségi nyomatéka?  
Mekkora a HCl kötéstávolság?

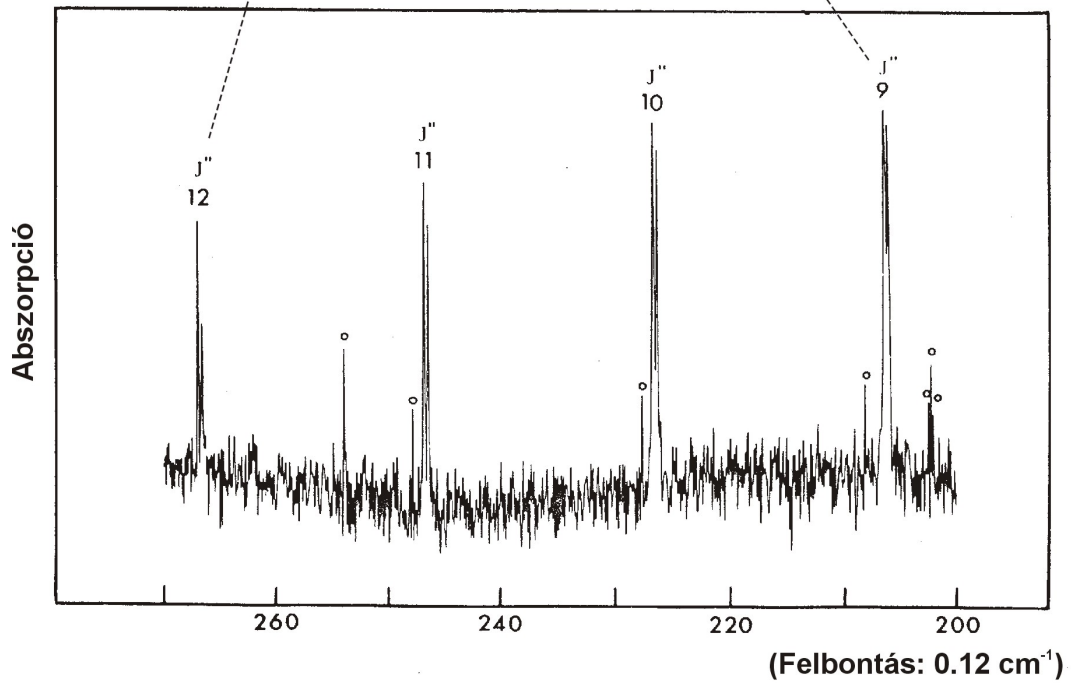
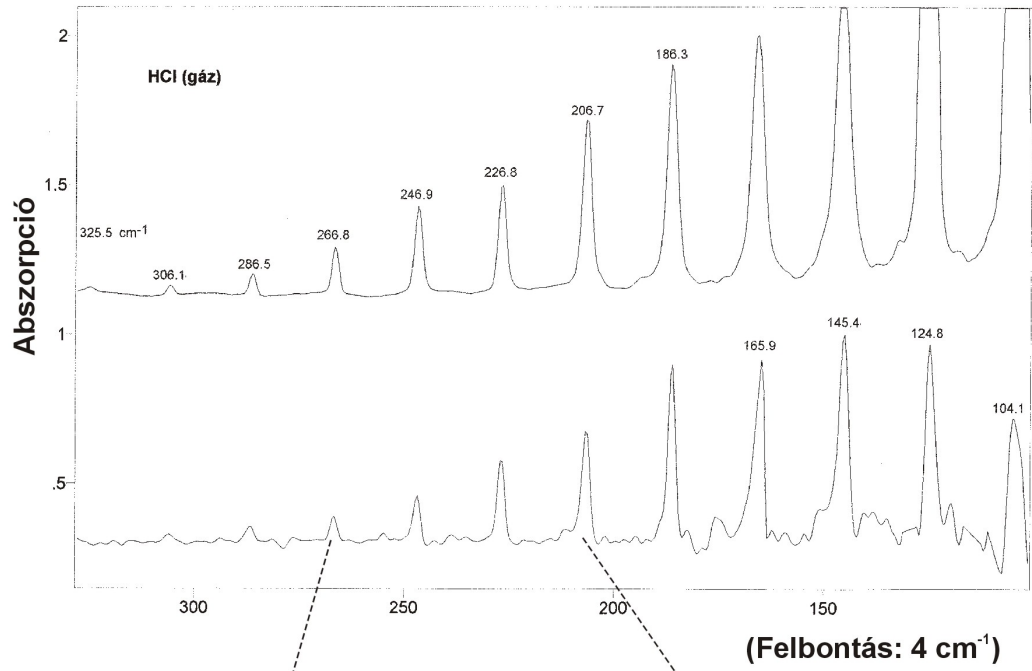
**A CSILLAGKÖZI TÉR MOLEKULÁI (1993. szeptember)**

ATOMOK SZÁMA										
2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	13
H <sub>2</sub> NS	H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	SiH <sub>4</sub>							
OH HCl	H <sub>2</sub> S	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>								
SO NaCl	N <sub>2</sub> H <sup>+</sup>									
NO KCl	SO <sub>2</sub>									
SiO AlCl	HNO									
SiS AlF	SiH <sub>2</sub> ?									
SiN PN	H <sub>2</sub> D <sup>+</sup>									
SO <sup>+</sup> NH	NH <sub>2</sub>									
CH <sup>+</sup>	HCN	H <sub>2</sub> CO	HC <sub>3</sub> N	CH <sub>3</sub> OH	HC <sub>5</sub> N	HCOOCH <sub>3</sub>	HC <sub>7</sub> N	CH <sub>3</sub> C <sub>5</sub> N?	HC <sub>9</sub> N	HC <sub>11</sub> N
CH	HNC	HNCO	C <sub>4</sub> H	CH <sub>3</sub> CN	CH <sub>3</sub> CCH	CH <sub>3</sub> C <sub>3</sub> N	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO?		
CC	C <sub>2</sub> H	H <sub>2</sub> CS	H <sub>2</sub> CNH	CH <sub>3</sub> NC	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>		CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH			
CN	C <sub>2</sub> S	HNCS	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> SH	CH <sub>3</sub> CHO		CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CN			
CO	SiC <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> N	NH <sub>2</sub> CN	NH <sub>2</sub> CHO	H <sub>2</sub> CCHCN		CH <sub>3</sub> C <sub>4</sub> H			
CSi	HCO	C <sub>3</sub> H <sup>lin</sup>	HCOOH	H <sub>2</sub> CCH <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H					
CS	HCO <sup>+</sup>	C <sub>3</sub> H <sup>ring</sup>	CH <sub>4</sub>	C <sub>5</sub> H						
CP	HOC <sup>+</sup> ?	C <sub>3</sub> O	H <sub>2</sub> C <sub>3</sub> <sup>ring</sup>	HC <sub>2</sub> COH						
	OCS	C <sub>3</sub> S	H <sub>2</sub> C <sub>3</sub> <sup>lin</sup>	H <sub>2</sub> C <sub>4</sub> <sup>lin</sup>						
	HCS <sup>+</sup>	HOCO <sup>+</sup>	CH <sub>2</sub> CN							
	CO <sub>2</sub>	HCCH	C <sub>4</sub> Si							
	C <sub>2</sub> O	HCNH <sup>+</sup>	HCCNC							
	MgNC	HCCN	HNCCC							
	CCC	H <sub>2</sub> CN	CCCCC							

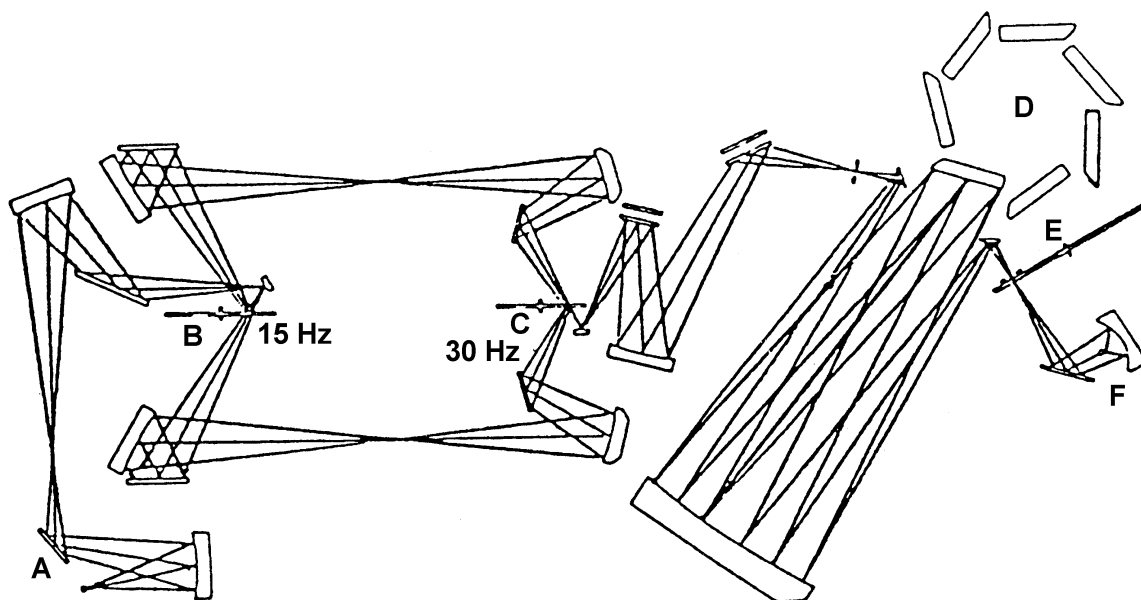
**Alacsony felbontású IR alapján:**

- PAH (poliaromás szénhidrogének)
- Por: szilikát szemcse + felület (CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O)



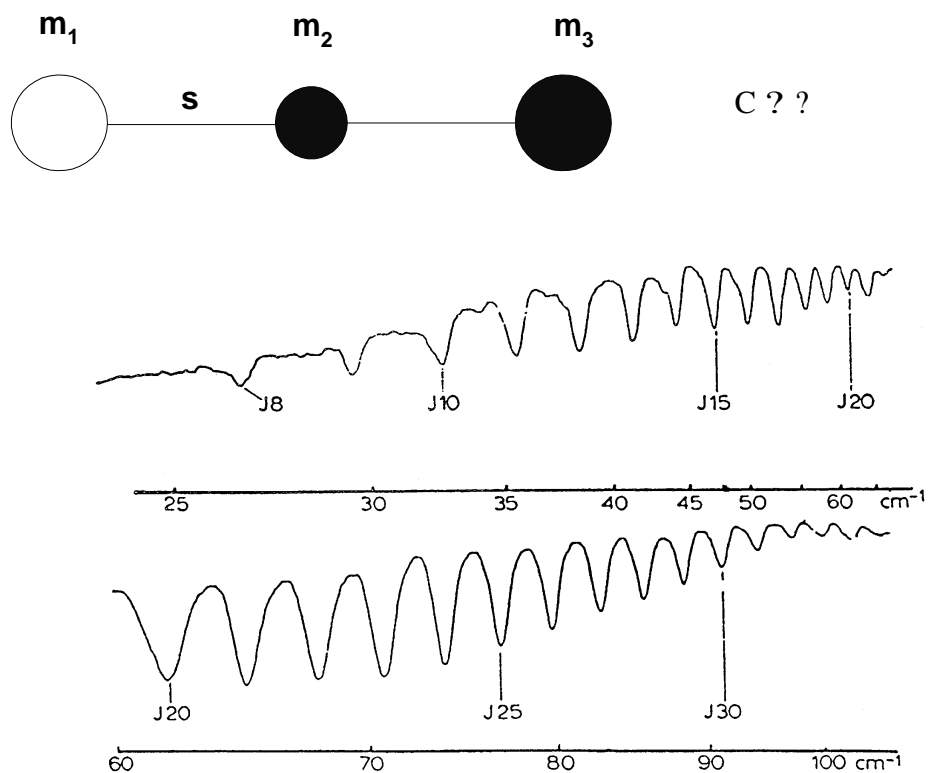


2.13. ábra. A HCl gáz tiszta forgási távoli infravörös színeke.



2.14. ábra. Optikai rácsokkal működő kérsugaras infravörös spektrométer.

Lineáris molekulák



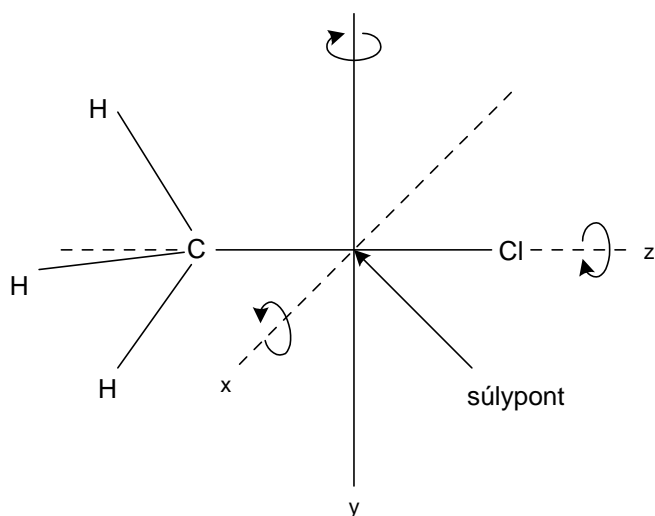
2.15. ábra. A HCN forgási szinképe.

J	? (cm <sup>-1</sup> )
8	26,60
9	29,55
10	32,51
11	35,46
12	38,41
13	41,36
14	44,31

J	? (cm <sup>-1</sup> )
15	47,26
16	50,20
17	53,16
18	56,09
19	59,09
20	61,98
21	64,92

$$B_0 = 1,4789 \text{ cm}^{-1} \quad D_0 = 3,63 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$$

### Szimmetrikus pörgettyű forgási szinképe



Nyújtott:

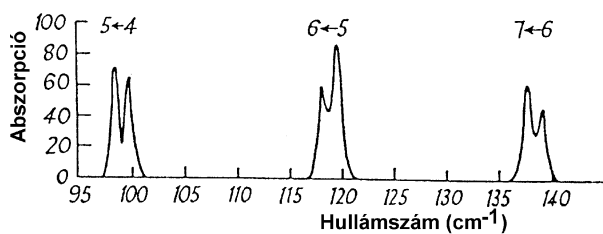
Lapított:

$$F_{jk} =$$

$$A =$$

$$B =$$

$$? =$$



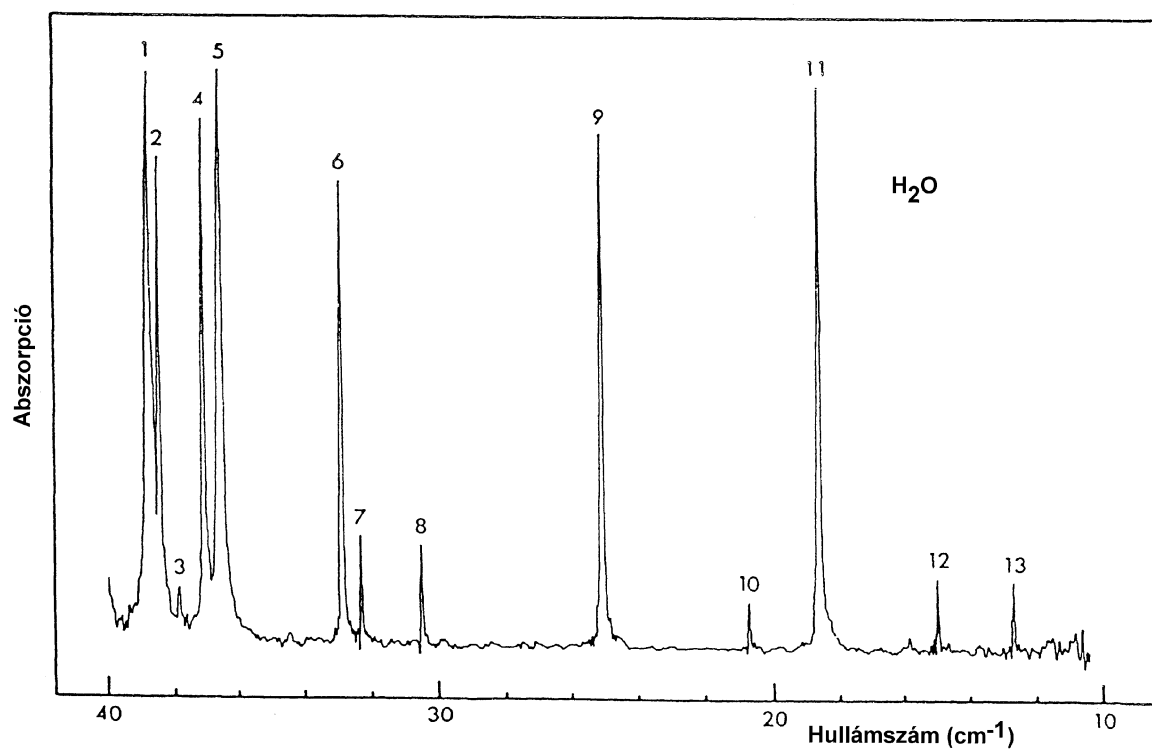
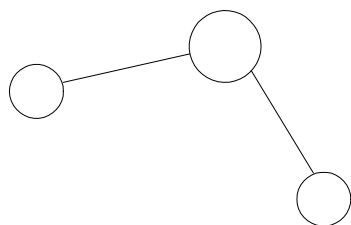
2.16. árba. NH<sub>3</sub> rotációs szinképe.

J	? (cm <sup>-1</sup> )
0	(19,89)
1	(?)
2	59,36
3	79,32
4	99,20
5	118,92
6	138,50

$$? = 19,89 (J+1) - 0,00294 (J+1)^3 + 0,00279 (J+1)k^2$$



## ASZIMMETRIKUS PÖRGETTYŰ FORGÁSI SZÍNKÉPE

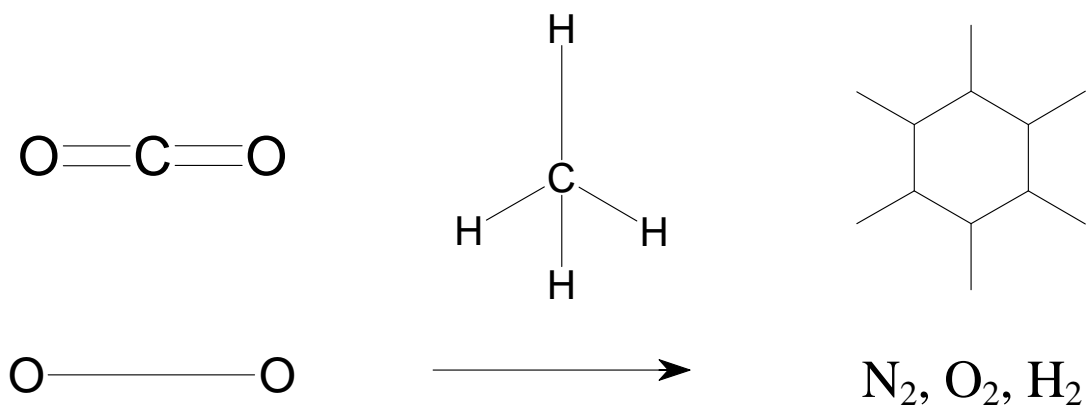


2.17. ábra. A víz rotációs színeképe.

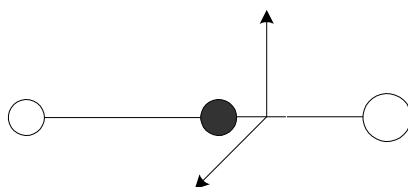
### 2.3. A rezgési-forgási színekép

Tiszta forgás:  $\mu \neq 0$

Rezgési-forgási színekép:

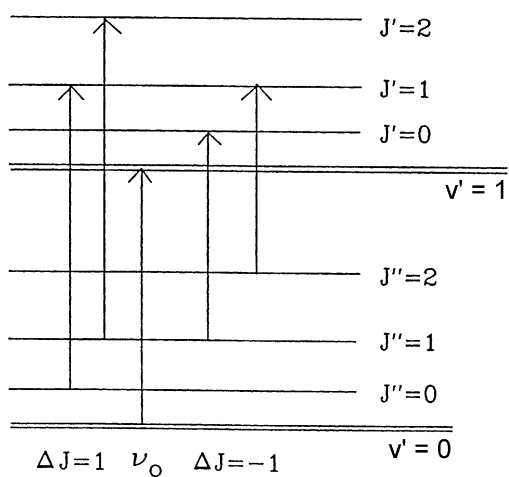


#### 1. Lineáris molekulák

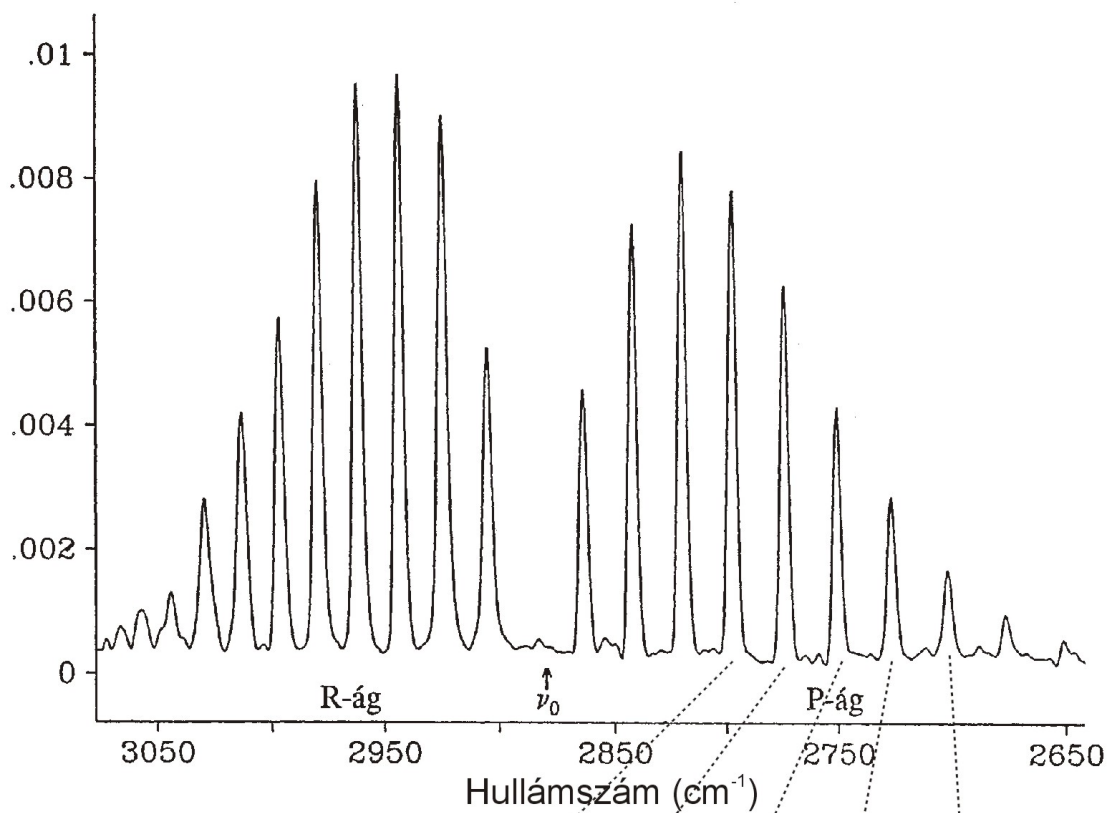


#### (A) Párhuzamos sávok

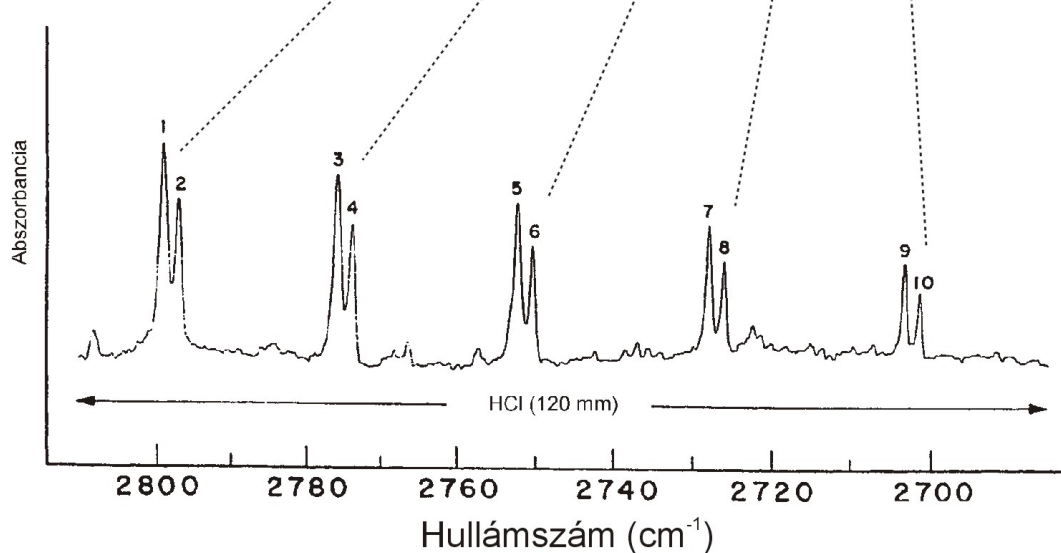
Infravörös elnyelés esetén a molekula a  $v = 0$  rezgési szintről a  $v = 1$  energiaszintre kerül, miközben a forgási kvantumszám a kiválasztási szabályok értelmében  $\Delta J = \pm 1$  lehet.



2.18. ábra. A különböző párhuzamos rezgési-forgási átmenetek energiasémája.



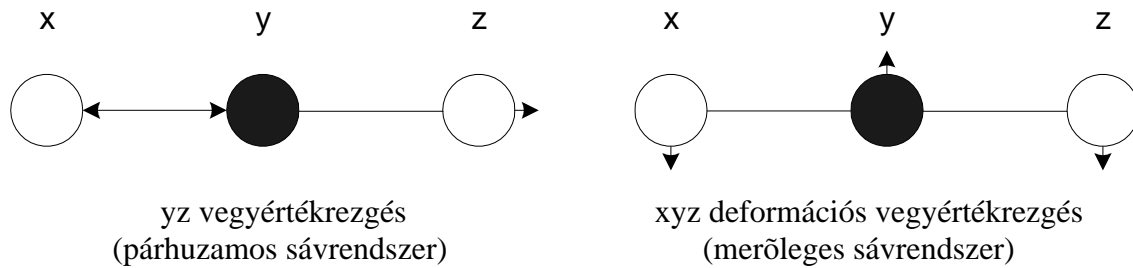
2.19. ábra. HCl molekula  $8 \text{ cm}^{-1}$  felbontással készült rezgési-forgási színeke



2.20. ábra. A HCl molekula  $0.1 \text{ cm}^{-1}$  felbontású gázspektrum részlete.

## (B) Merőleges sávok

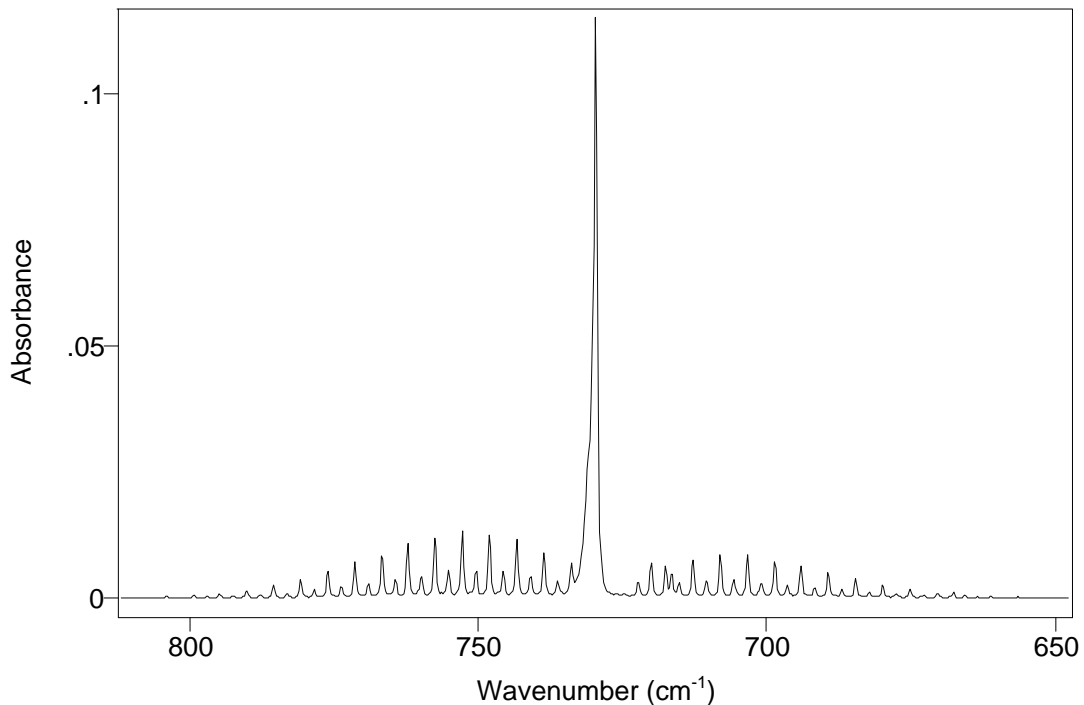
Mint említettük, ezek a rezgések a molekula tengelyére merőleges elmozdulások, azaz deformációs rezgések. Egy háromatomos lineáris molekulánál:



Merőleges sávja ezek szerint egy kétatomos molekulának nem lehetséges.

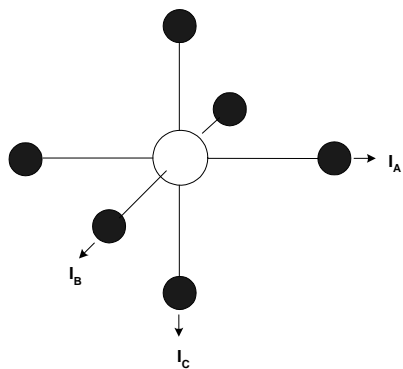
A kiválasztási szabályok:

- ? = 1
- ?J = +1 (R ág)
- ?J = 0 (Q ág)
- ?J = -1 (P ág)

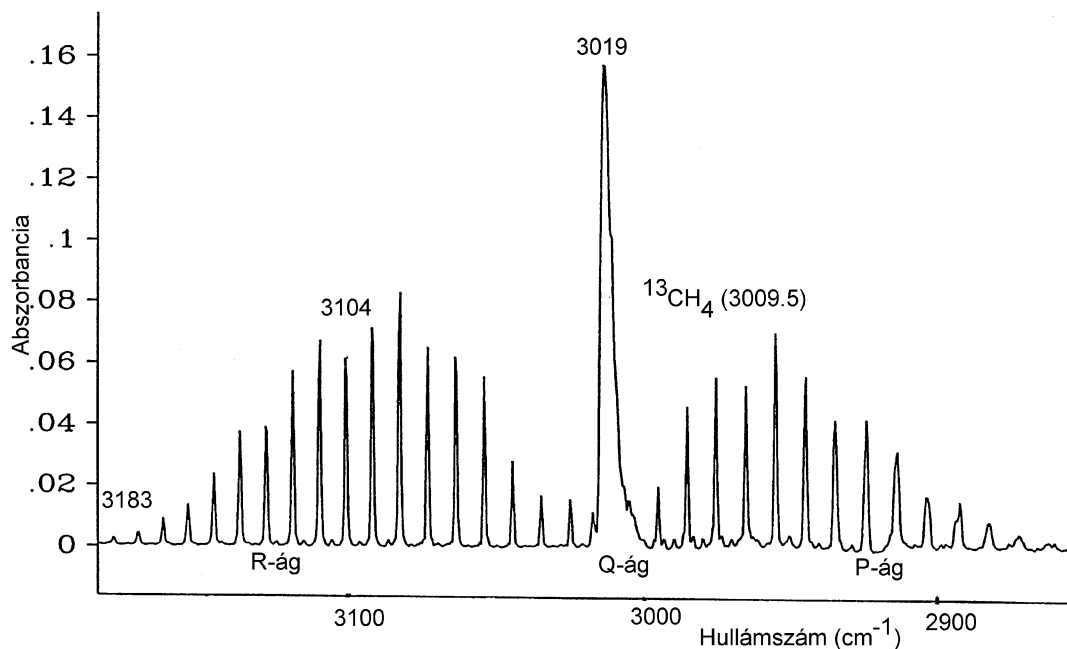


2.21. ábra. Az acetilén molekula merőleges sávjának finomszerkezete.

2. **Gömbi pörgettyű** molekulák ( $I_A = I_B = I_C$ ), melyek három egymásra merőleges irányú, de azonos tehetetlenségi nyomatékkal rendelkeznek. Ilyenek például a tetraédes ( $XY_4$ ) és az oktaédes ( $XY_6$ ) molekulák:



$$I_A = I_B = I_C$$



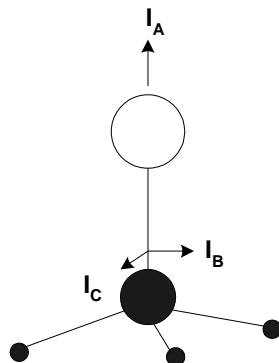
2.22. ábra. Metán színképe.

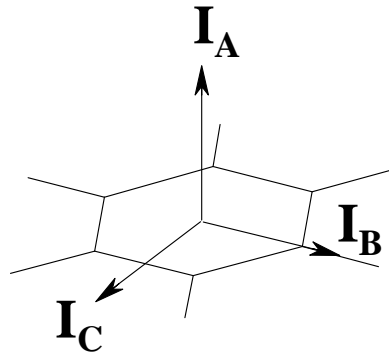
3. **Szimmetrikus pörgettyű** molekulák  $I_A$ , ( $I_B = I_C$ ), melyek egy ún. fő tehetetlenségi nyomatékkal ( $I_A$ ) rendelkeznek (a fő szimmetriatengely irányában) és kettő egymásra merőleges azonos nagyságú tehetetlenségi nyomatékkal.

Ezeknek kétféle változatuk lehetséges:

- (a) **Nyújtott** szimmetrikus pörgettyű, melyre érvényes, hogy  $I_A \ll I_B = I_C$ .

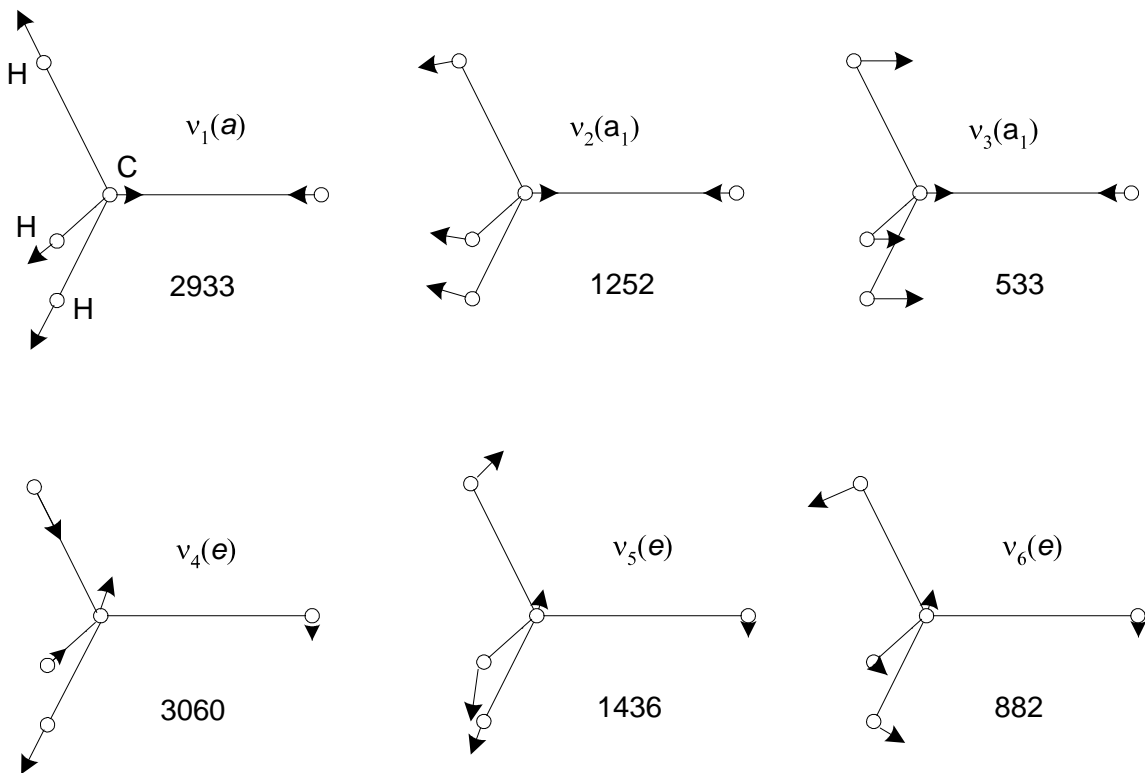
Ilyen molekulák pl. a monohalometánok ( $\text{CH}_3\text{X}$ , X = halogén), a  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{CH}_3\text{C} \equiv \text{CH}$ , stb.





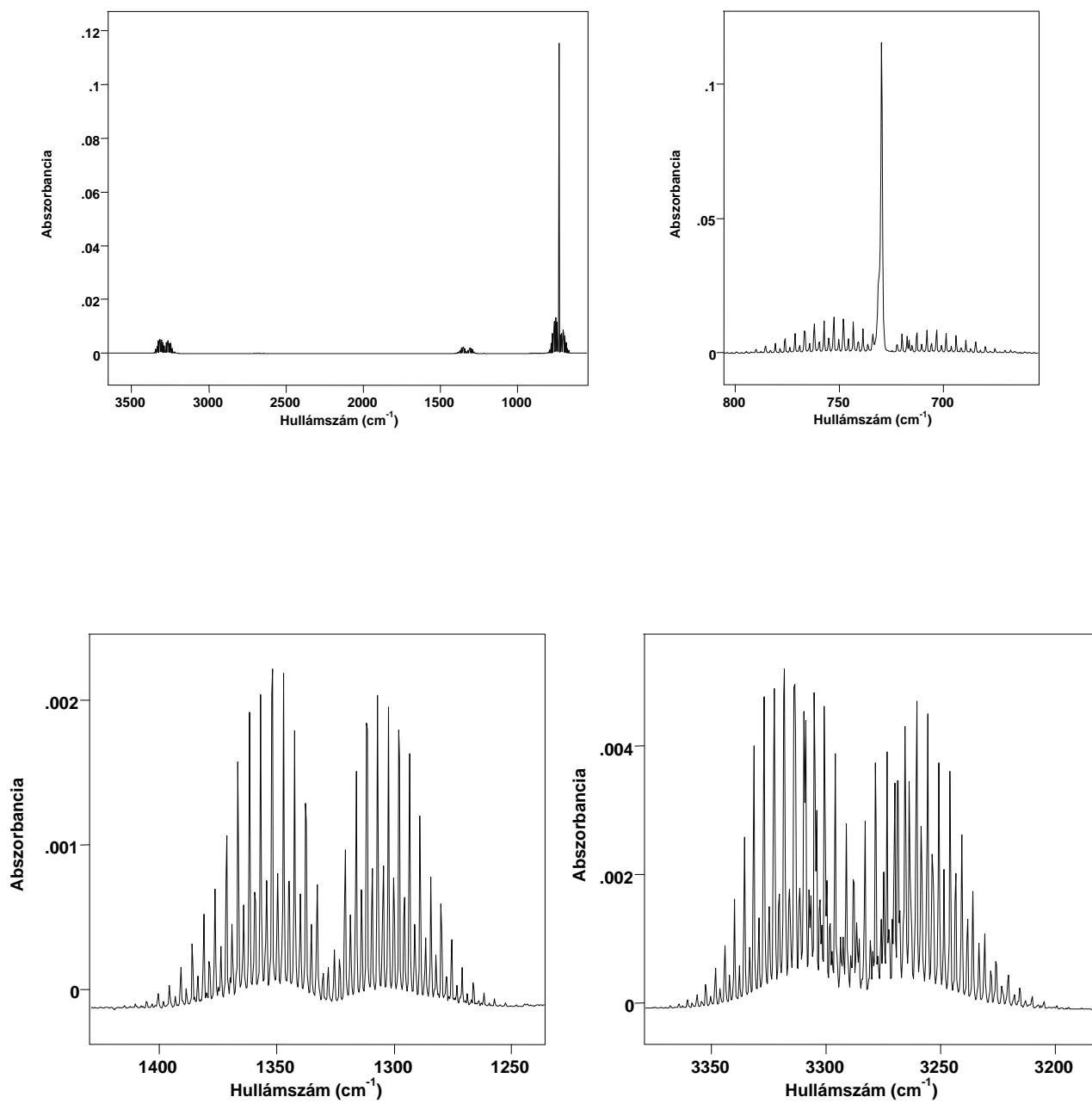
(b) **Lapított** szimmetrikus pörgettyű, melyre érvényes, hogy  $I_A > I_B = I_C$ . Ilyen molekulák pl. a trihalometánok ( $CX_3H$ ) vagy a benzol.

**Metiljodid:**



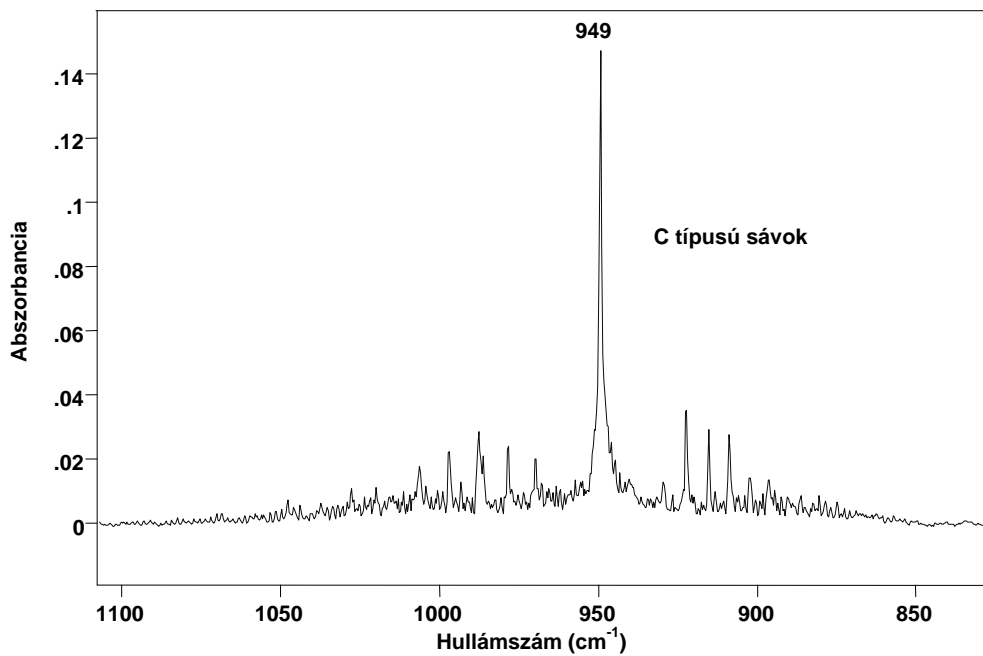
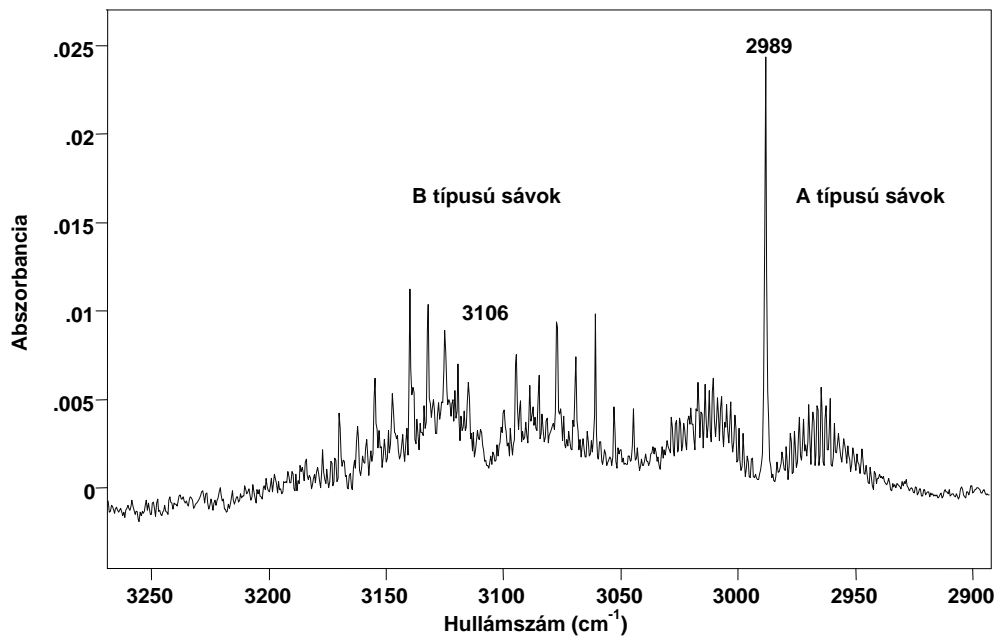
**2.22. ábra.  $CH_3I$  normál rezgései (sematikus rajz).**

Csak oldalnézetben és az elfajult rezgéseknek csak egy komponensét adtuk meg.



**2.23. ábra. Az acetilén rezgési-forgási szinképe.**

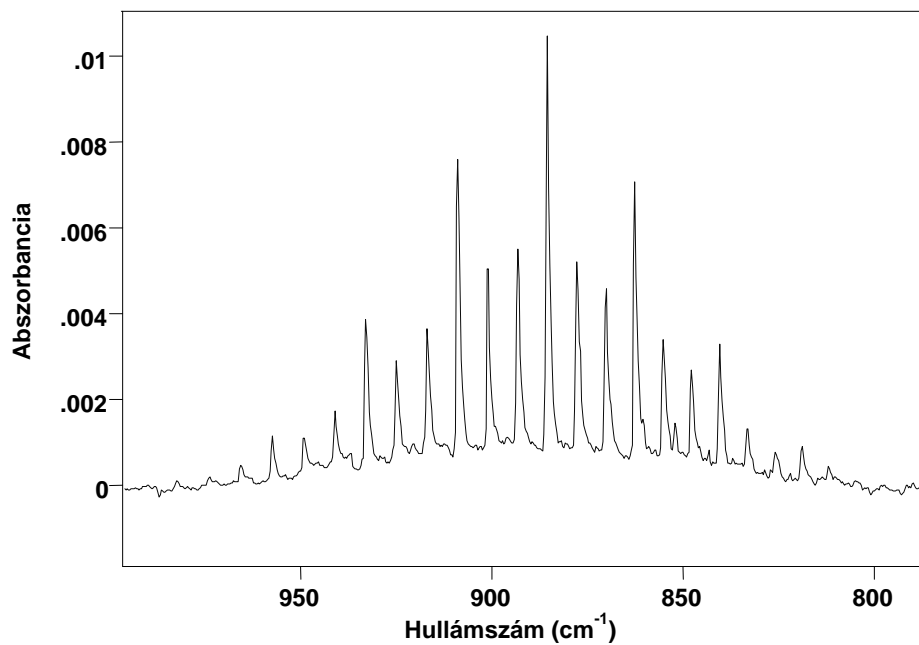
4. **Aszimmetrikus** pörgettyű molekuláknak mindhárom tehetetlenségi nyomatéka egymástól különböző,  $I_A \neq I_B \neq I_C$ . Ilyen típusú molekulák vannak többségben. Néhány egyszerűbb aszimmetrikus pörgettyű:  $H_2O$ ,  $C_2H_4$ ,  $CX_2H_2$ ,  $C_2H_6$ ,  $CH_3OH$ , stb.



2. 24. ábra. Az etilén A-, B-, C-típusú sávjai.

IR sávok:	6106 e	$\nu_9$	
	2989 e	$\nu_{11}$	
	1443 e	$\nu_{12}$	
	949 k	$\nu_{7b}$	
	826 gy	$\nu_{10}$	

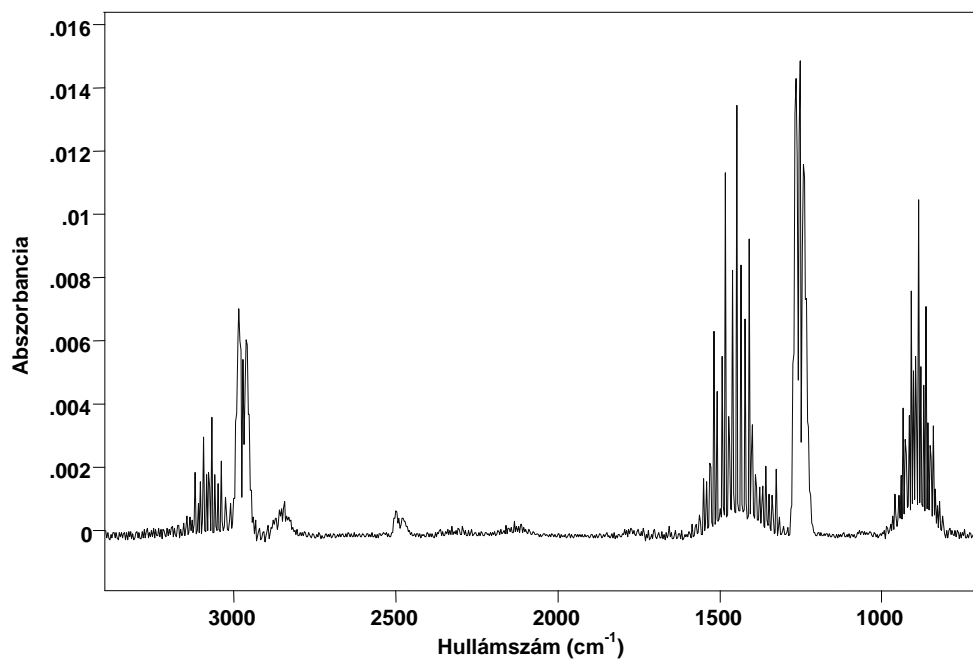




2.14. ábra. A  $\text{CH}_3\text{Iv}_6$  (rock) alaprezgési sávjának finomszerkezete.

Párhuzamos sáv:

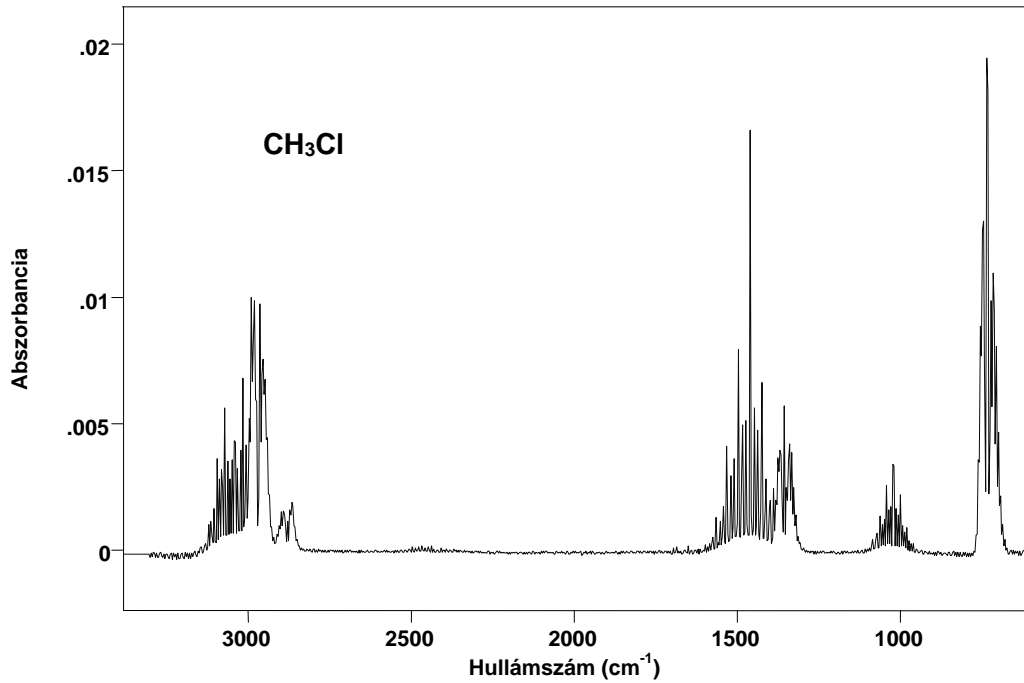
Merőleges sáv:



2.15. ábra. A  $\text{CH}_3\text{I}$  rezgési-forgási szinképe.

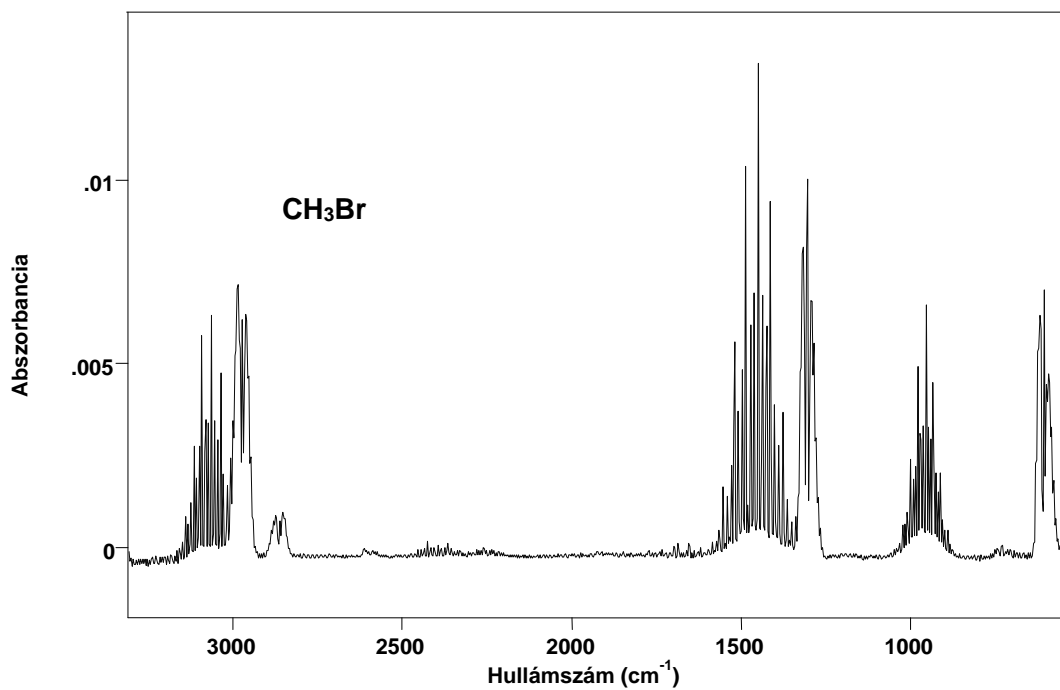
*Feladat:*

- A  $\text{CH}_3\text{Cl}$  és a  $\text{CH}_3\text{Br}$  molekulák sávkontúrjai alapján határozzuk meg melyik sávcsoporthoz milyen típusú átmeneteknek felelnek meg (párhuzamos v. merőleges)?
- A 2.22. ábra segítségével határozzuk meg, hogy az egyes sávok melyik rezgési formának (vegyértékrezgés, esernyő-rezgés stb.) felel meg?



Sávközepek ( $\text{cm}^{-1}$ ):

3039 e    2937 e    1452 e    1355 k    1017 gy    732 e



Sávközepek ( $\text{cm}^{-1}$ ):

3056 e    2985 e    1443 e    1306 e    955 k    611 e

## FOURIER-TRANSZFORMÁCIÓS INFRAVÖRÖS SPEKTROSKÓPIA

**Történelem:** *Frizeau* (1862): Na sárga vonala dublett.  
*Michelson* (1891): - interferométer  
*Rayleigh* (1892):  $F(I) = S(\nu)$

Számítógépek hiánya.

FIR diszperziós spektrométer ( $600\text{-}50\text{ cm}^{-1}$ )

**6 rács**, összehangolt működés,

Ezek ára elérte a 150-180 e\$-t.

Egy felvétel 1 - 1 óra  $8600\text{-}40\text{ cm}^{-1}$ )

Első FIR interferométerek: FS-620, FS-720 (Beckman) 1967.  
Magyarország, 1972.

Gyors FT-berendezések: Block Engineering 1965-1968 → Digilab → Bio-Rad.  
Magyarország 1973.

## EGYSUGARAS SZÍNKÉP ÖSSZETEVŐI ÉS KIALAKULÁSA

**A.**

**B.**

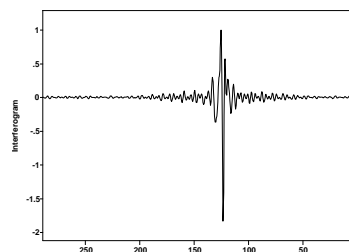
Fényosztó  
 $E \sin^2(2\theta)$

Fényforrás  
(feketetest)

**C.** A levegőben lévő  $\text{H}_2\text{O}$  és  $\text{CO}_2$

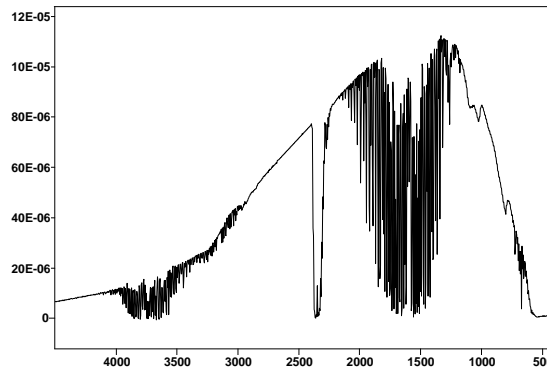
$I(x)$  jellemzői:

1. Intenzív központi maximum, (0 úthossz különbségnél minden  $\theta_i$  erősíti egymást.)
2.  $x$  növekedésével csökkenő intenzitás.
3.  $+x$  és  $-x$ -re szimmetrikus.



$$S(\nu) = 4 \sum_{i=1}^h [I(x_i) - \frac{1}{2}(I(0))] \cos(2\pi\nu x_i) \Delta x$$

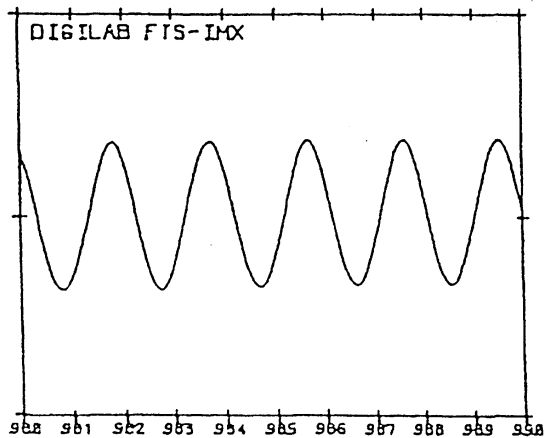
A + B + C = egysugaras színekép



**Monokromatikus fény:**

- a)  $I(x) = I_0 \cos x$
- b)  $F[I(x)] = S(?)$

*Kísérlet:*

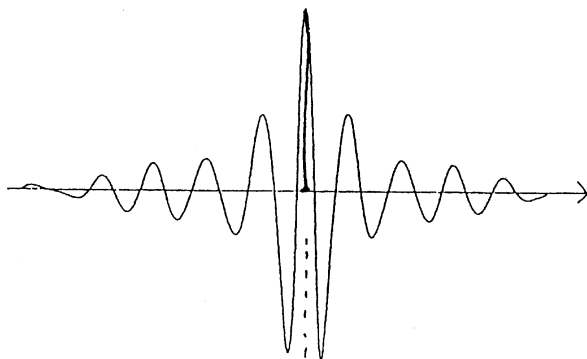


$\lambda = 984.38 \text{ cm}^{-1}$   
 A CO<sub>2</sub> lézer R34 sávjának  
 ( $\lambda = 984.38 \text{ cm}^{-1}$ ) interferogramja.

Monokromatikus fényforrás.

**POLIKROMATIKUS FÉNY ( $\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3$ ):**

$$F[I(x)] =$$



Különböző  $\lambda_i$  úthossz különbségeknél  
 különböző  $\lambda_i$  hullámhosszú fény interferál  
 (erősítik egymást) a többi kioltja egymást.

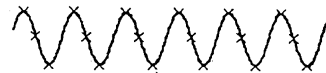
**Mintavételezés (?x):**

$$\Delta x = \frac{\lambda}{2} \quad 2 \text{ pont/hullámszám}$$



Mintavételezés (vagy sűrűbb), NIR

Legnagyobb detektálható hullámszám



Mintavételezési távolság, MIR

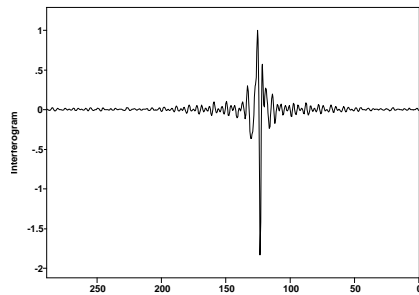
$$v_{\max} \leq \frac{1}{2\Delta x} = \frac{1}{2 \times 632,8} = 7200 \text{ cm}^{-1}$$

*A Fourier spektroszkópia előnye:*

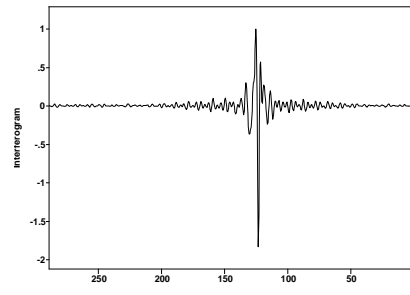
1. A fényforrás energiájának 50 %-a jut a detektorba (dinamikus tartomány).
2. 1 felvétel
3. ——— 225 felvétel  $\frac{s}{N} = \sqrt{225} = 15$
4. A mozgótükör lézerrel vezérelt, nagy optikai és frekvencia pontosság.
5. FIR-től UV-ig használható.

	<b>Fényforrás</b>	<b>Fényosztó</b>	<b>Detektor</b>	<b>?x (nm)</b>
<b>Távoli IR (FIR)</b>	Hg-lámpa	Mylar	DTGS	2 x 633
<b>IR</b>	Izzó kerámia	Ge/KBr	DTGS	633
<b>Közeli IR (NIR)</b>	Izzó kerámia	Ge/CaF2	Ge, InGaAs	316
<b>UV-VIS</b>	W-lámpa			
	Xe-lámpa	TiO <sub>2</sub> /kvarc	Fotomultiplier	79
	H/D lámpa			

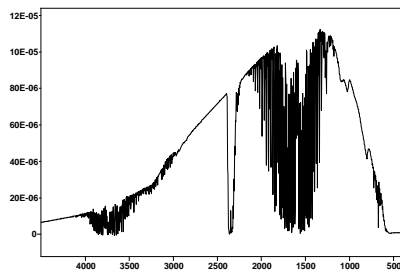
Színkép felvétele:



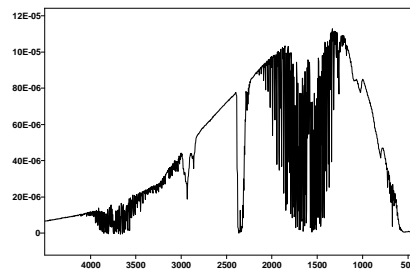
a háttér interferogramja



a minta interferogramja

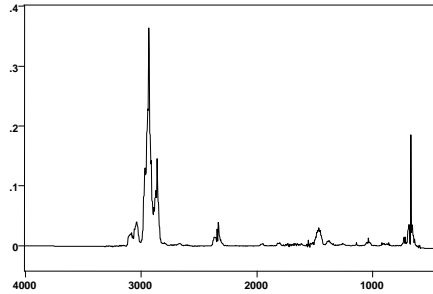


a háttér egysugaras színképe



a minta egysugaras színképe

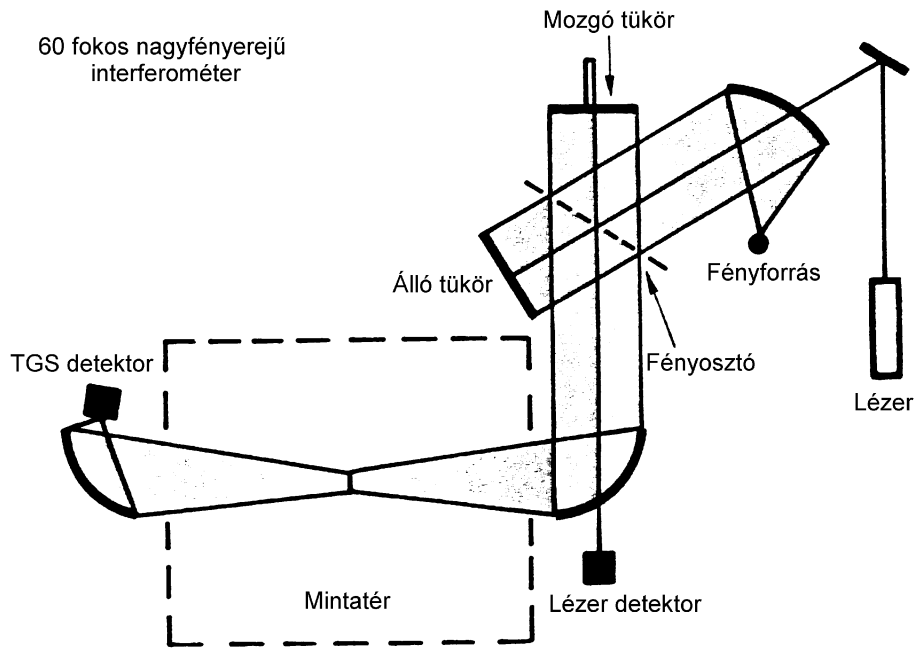
$$T\% = \frac{I}{I_0} 100$$



Kétsugaras (abszorbancia) színkép

$$A = \lg \frac{I_0}{I}$$

**11.2. ábra. Kétsugaras színkép „előállítása” FTIR berendezéssel.**



### 3. RAMAN SPEKTROSZKÓPIA

Smekal (1923)

Raman (1928) 600 cm<sup>3</sup> benzol/25 órás expozíció (nujol, Hg-lámpa)

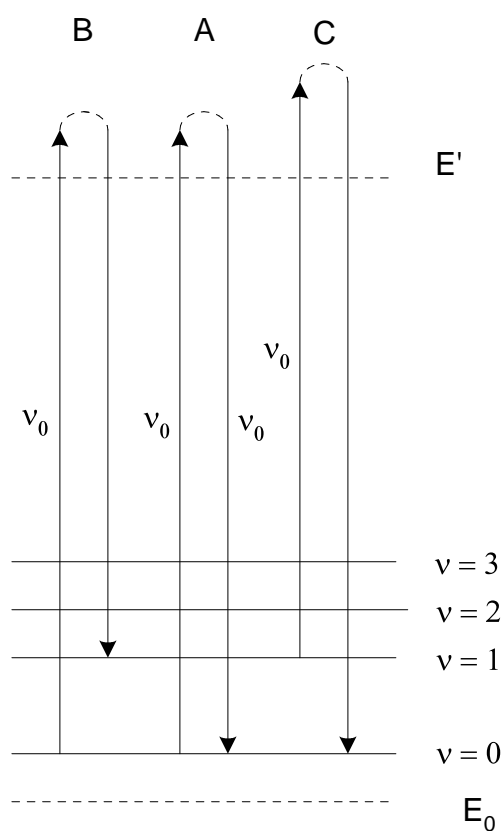
Berendezések (1950)

Porto-Wood, rubin lézer (1926)

Folyamatos üzemű lézer (1964 He-Ne)

1972 – mi építettük az első lézer-Ramant

A *Raman jelenség* lényege abban áll, hogy egy  $\nu_0$  frekvenciájú monokromatikus (általában látható) fényel besugározzuk a mintát és a szórt fényt, melyet a beeső fény irányára merőleges irányban mérünk, frekvencia komponenseire bontjuk; az eredeti  $\nu_0$  frekvencia mellett  $\nu = \nu_0 \pm \nu_i$  komponensek is megjelennek.



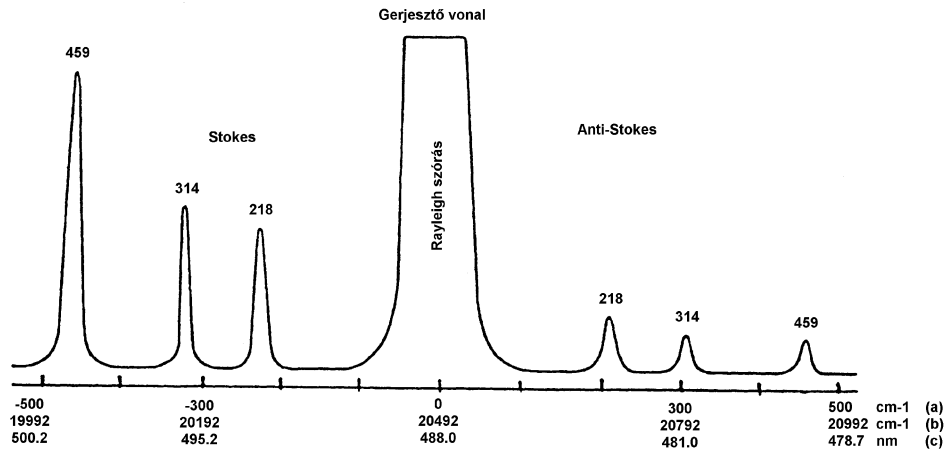
**3.1. ábra. A fényszórás ill. a Raman effektus elve.**

(A) Rayleigh-féle rugalmas szórás

(B) Stokes átmenet

(C) Anti-Stokes átmenet



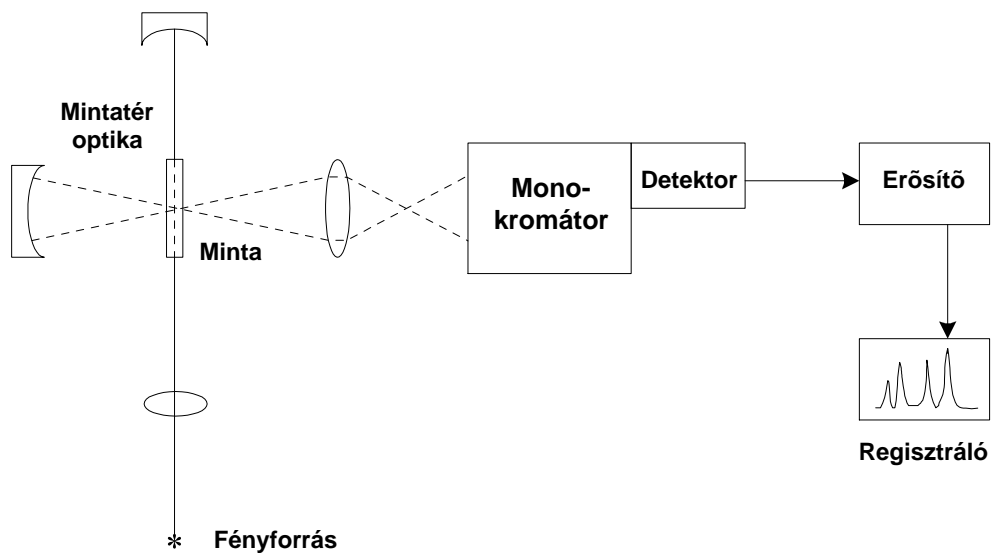


**3.2. ábra. A CCl<sub>4</sub> folyadék Raman színeke a gerjesztő vonal (Ar-ion lézer 488,0 nm) mindkét oldalán.**

- (a) Raman eltolódás (cm<sup>-1</sup>)
- (b) Abszolút hullámszám skála (cm<sup>-1</sup>)
- (c) Hullámhossz skála (nm)

### 3.1. A Raman spektrométer elve

Valamennyi diszperziós monokromátorral működő Raman spektrométer az alábbi főbb elemekből áll: lézer fényforrás, mintatér optika, monokromátor, detektor, erősítő elektronika, regisztráló.



**3.3. ábra. A Raman spektrum mérési elve.**

**Fényforrás:**

Kisnyomású Hg-gőz 435,8 és 404,7 nm (kén)

KNO<sub>3</sub> szűrő

Problémák:

Lézerek:

**3.1. táblázat. A leggyakrabban használatos lézer vonalak spektrális adatai.**

Lézer	Hullámhossz (nm)	Hullámszám (cm <sup>-1</sup> )	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

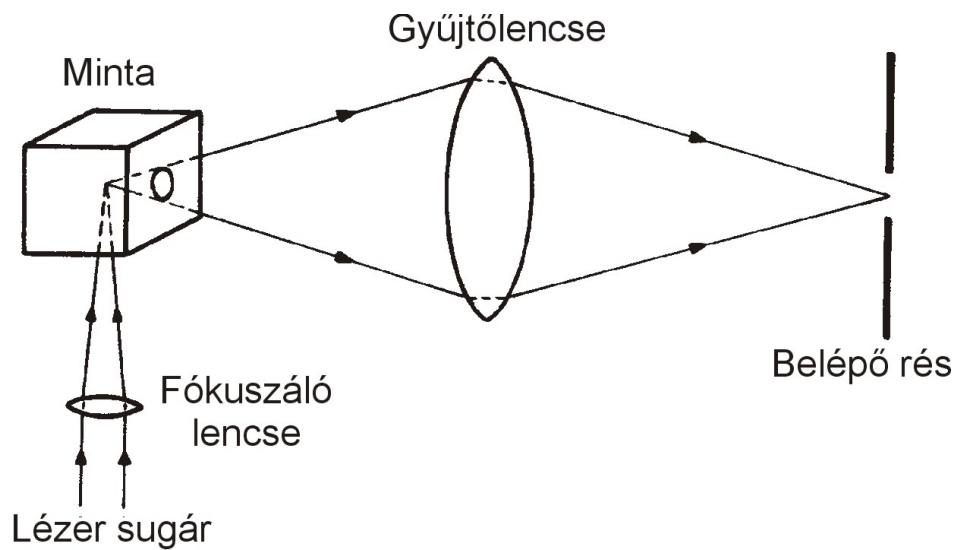
(a) Házi építésű He-Cd lézer

(b) Spectra-Physics Model 164-08 teljesítményadatai

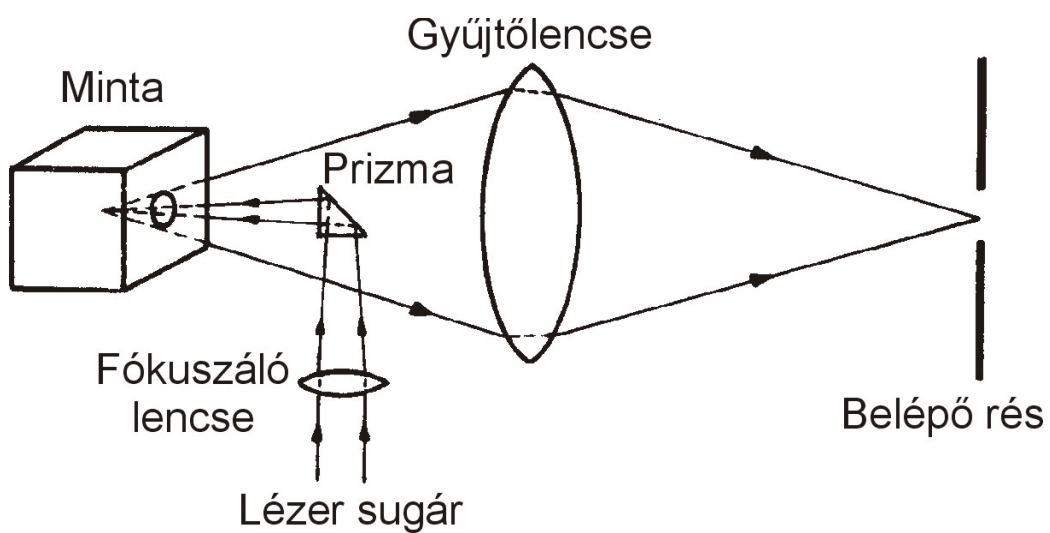
(c) Spectra-Physics Model 164-01 teljesítményadatai

(d) Spectra-Physics Model 125A teljesítményadatai

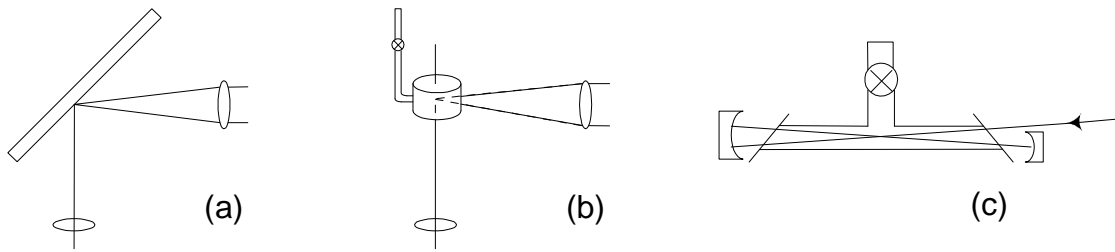
**Festéklézerek:****Mintatér:**



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

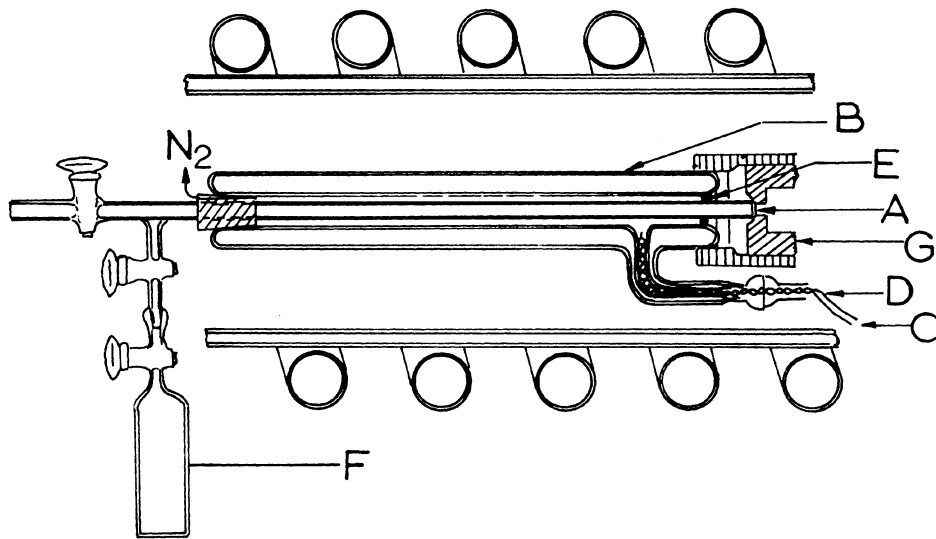


3.4b. ábra. A 180°-os gerjesztési elrendezésű mintatér.  
(a kis prizma helyett kisméretű síktükör is használható)

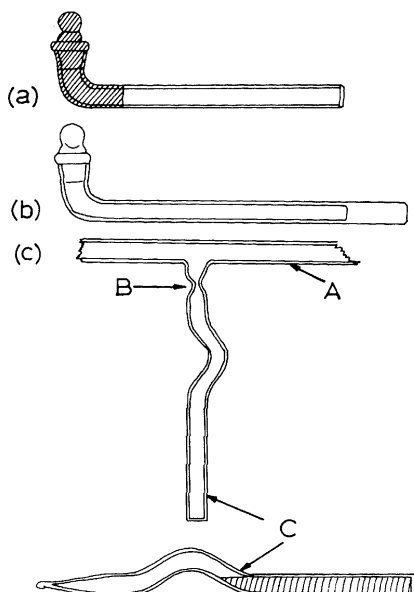


**3.5. ábra. Különböző típusú Raman mintatartók**

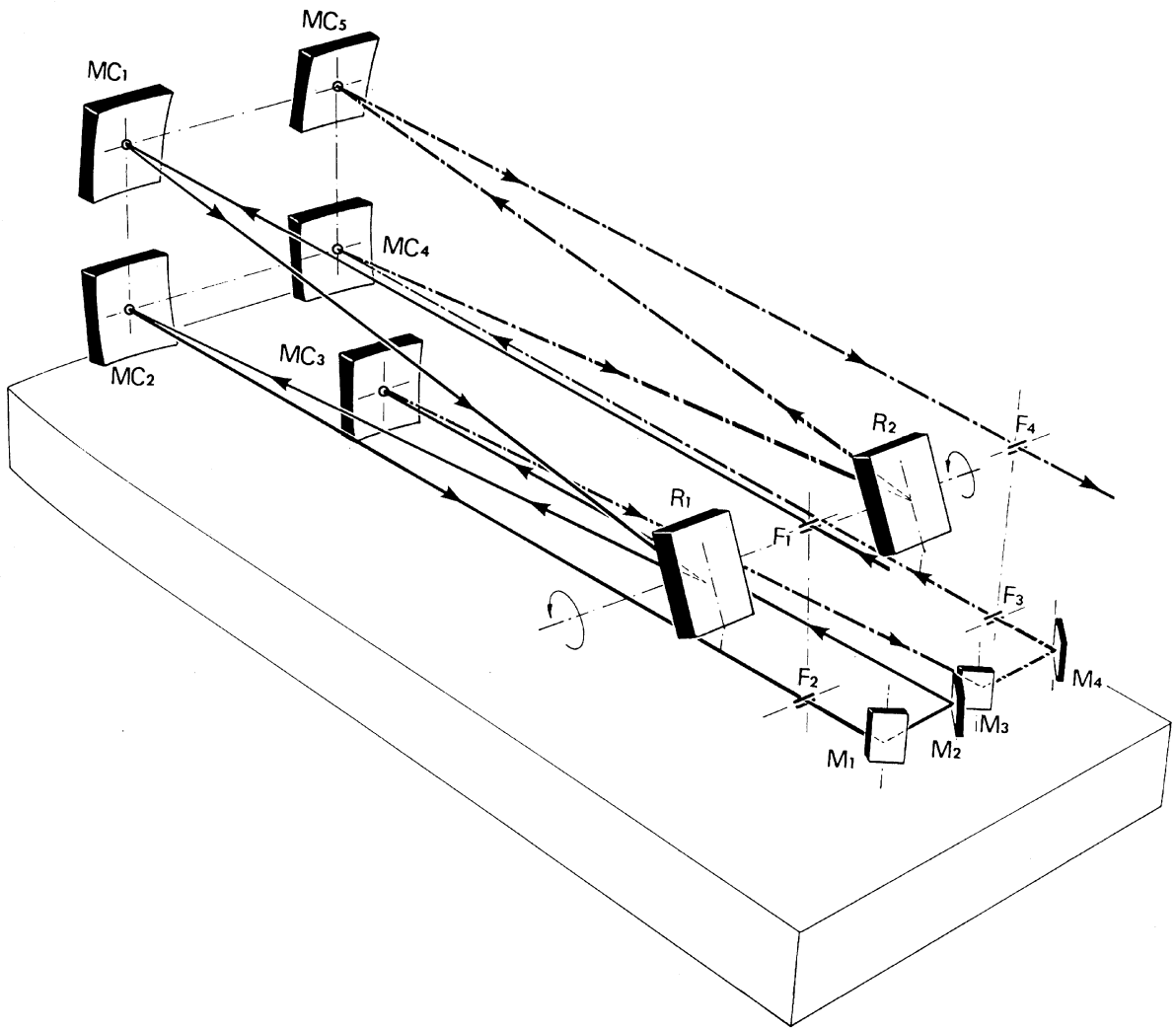
- (a) kapilláris cella
- (b) henger alakú folyadékcella optikai záróablakkal
- (c) többfényutas gázcella külső rezonátorral és Brewster ablakokkal.



**3.6. Torontó-lámpa (Hg-gerjesztés)  
Alacsony hőmérsékletű folyadékküvetta.**



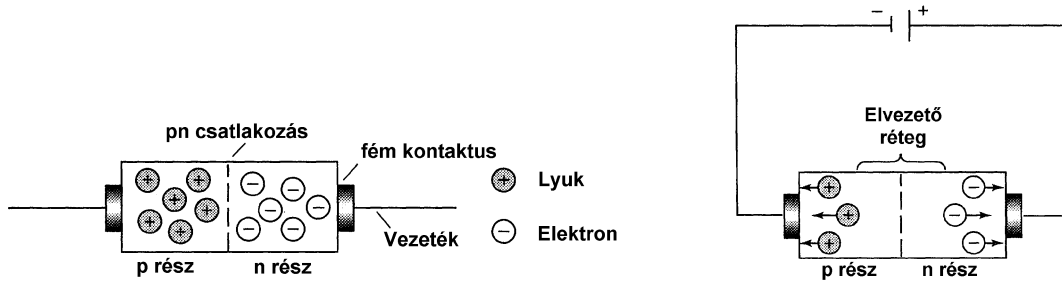
**3.7. ábra. Hg-lámpás gerjesztésnél használt  
folyadék küvetta. (8-20 ml).**



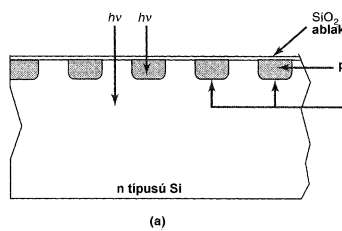
3.8. ábra. Kettős monokromátor Raman spektrométer.

## Detektorok:

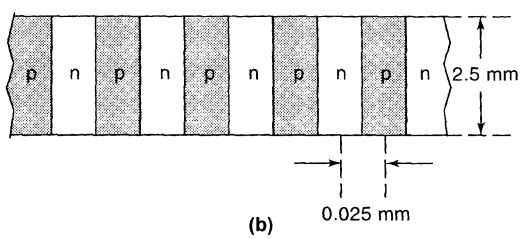
1. Foto-elektronsokszorozó
2. Dióda soros



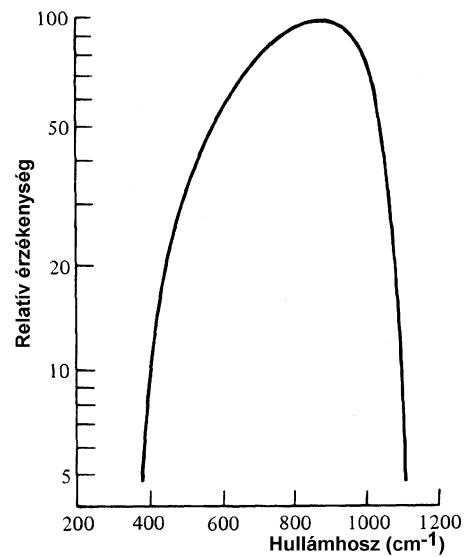
3.9. ábra. Szilícium dióda



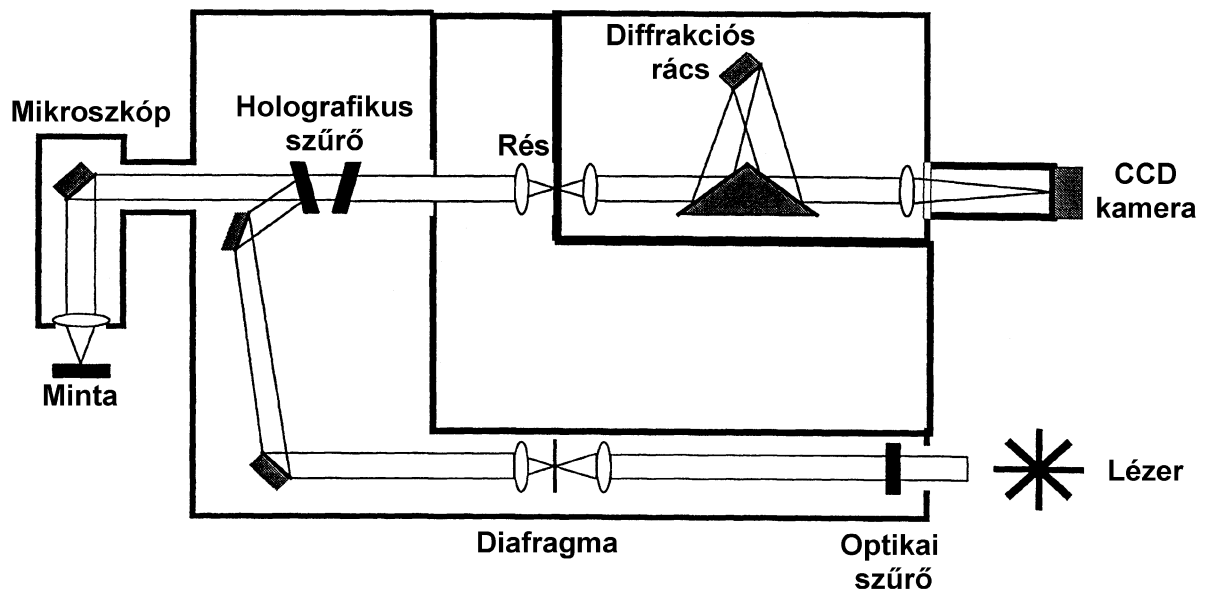
### Oldalnézet



### Felülnézet



3.10. Lineáris diódasor

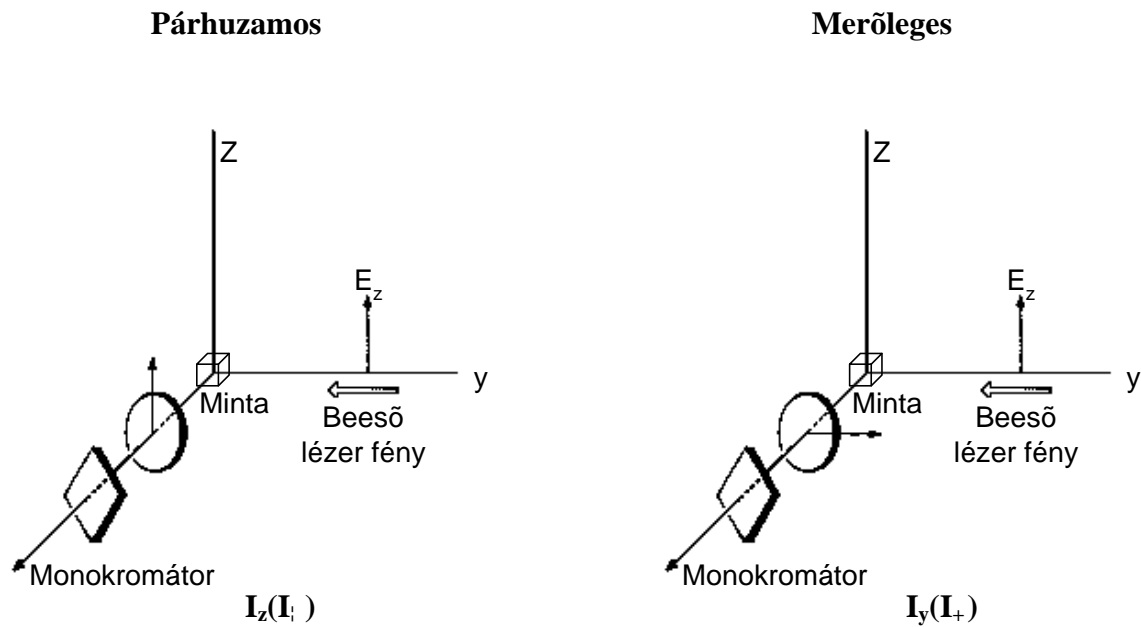


3.11. Diódasoros detektorral működő Raman mikroszkóp.

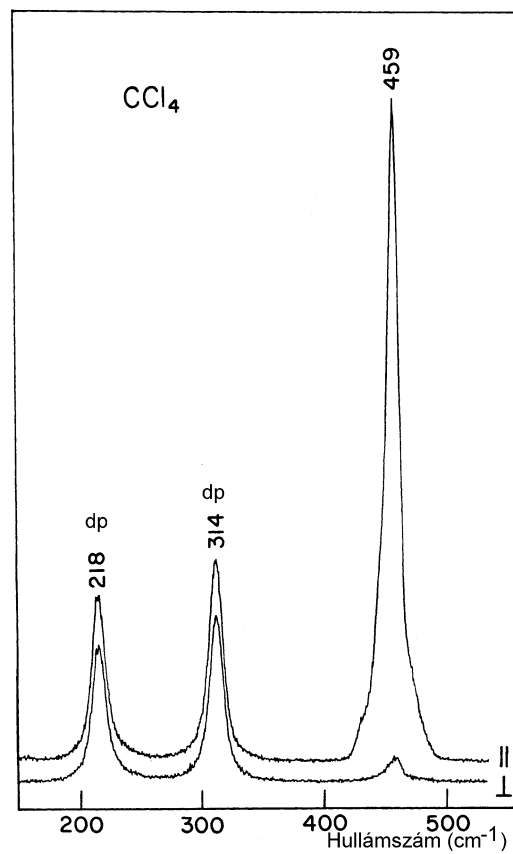
### Depolarizációs arány mérése

Az egyik legfontosabb és értékesebb információ, amelyet a Raman spektroszkópia kínál számunkra, a rezgési sávok depolarizációs hányadának (?) mérése. Ezeket a méréseket gáz, folyadék vagy oldatok esetében tudják elvégezni. Szilárd egykristályos vagy rendezett anyagok (pl. folyadékkristályok, orientált polimerek) vizsgálatában is nagyszerűen hasznosítható.

## Raman sávok depolarizációs arányának mérése



3.12. ábra. Egyszerűsített kísérleti elrendezés Raman sávok depolarizációs hányadának mérésére.



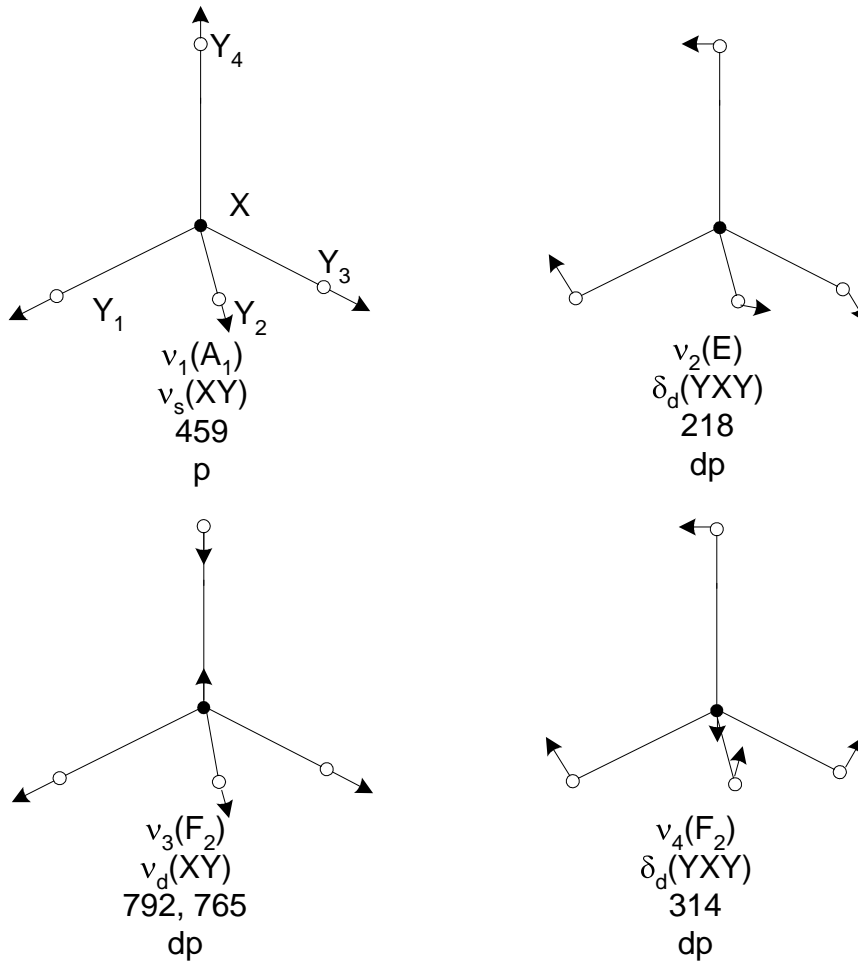
3.13. ábra. A  $\text{CCl}_4$  Raman szinképeének részlete (gerjesztés 488 nm) két különböző polarizációs optikai elrendezés esetén.



$$p_p = \frac{I_y(I_{\perp})}{I_z(I_{\parallel})}$$

$$0 < ? < 0.75 \text{ (p)}$$

$$? \approx 0.75 \text{ (dp)}$$



3.14. ábra.

3.2. táblázat. Jellemző hullámszámok és Raman és infravörös intenzitások szerves vegyületcsoportokban

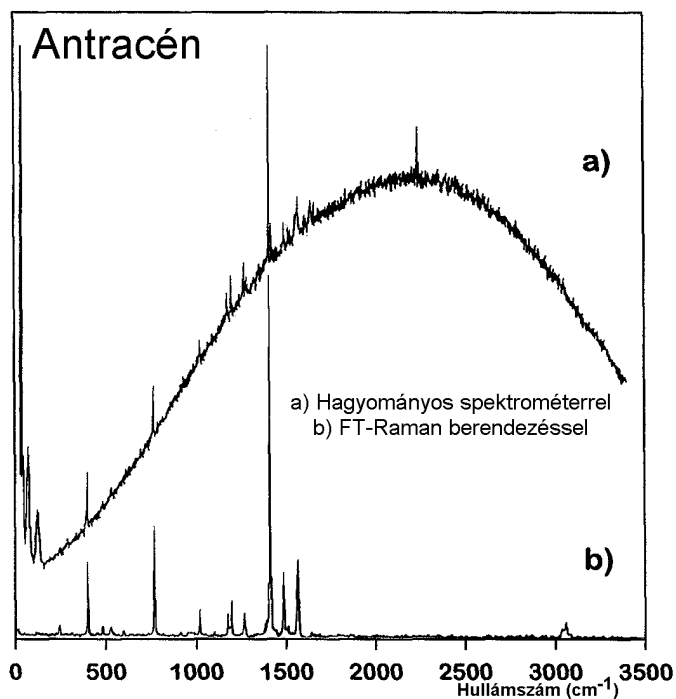
REZGÉS	TARTOMÁNY (cm <sup>-1</sup> )	INTENZITÁS	
		RAMAN	INFRAVÖRÖS
?(O-H)	3650-3000	w	s
?(N-H)	3500-3300	m	m
?(?C-H)	3300	w	s
?(=C-H)	3100-3000	s	m
?(-C-H)	300-2800	s	s
?(-S-H)	2600-2550	s	w
?(C?N)	2255-2220	m-s	s-0
?(C?C)	2250-2100	vs	w-0
?(C=O)	1820-1680	s-w	vs
?(C=C)	1900-1500	vs-m	0-w
?(C=N)	1680-1610	s	m
?(N=N), alifás csoport	1580-1550	m	0
?(N=N) aromás csoport	1440-1410	m	0
? <sub>a</sub> ((C-)NO <sub>2</sub> )	1590-1530	m	s
? <sub>s</sub> ((C-)NO <sub>2</sub> )	1380-1340	vs	m
? <sub>a</sub> ((C-)SO <sub>2</sub> (-C))	1350-1310	w-0	s
? <sub>s</sub> ((C-)SO <sub>2</sub> (-C))	1160-1120	s	s
?((C-)SO(-C))	1070-1020	m	s
?(C=S)	1250-1000	s	w
?(CH <sub>2</sub> ), d <sub>a</sub> (CH <sub>3</sub> )	1470-1400	m	m
? <sub>s</sub> (CH <sub>3</sub> )	1380	m-w, s	s-m
?(CC) aromások	1600, 1580	s-m	m-s
	1500, 1450	m-w	m-s
	1000	s	0-w
?(CC) aliciklikus és alifás láncok	1300-600	s-m	m-w
? <sub>a</sub> (C-O-C)	1150-1060	w	s
? <sub>s</sub> (C-O-C)	970-800	s-m	w-0
? <sub>a</sub> (Si-O-Si)	1110-1000	w-0	vs
? <sub>s</sub> (Si-O-Si)	550-450	vs	w-0
?(O-O)	900-845	s	0-w
?(S-S)	550-430	s	0-w
?(Se-Se)	330-290	s	0-w
?(C(aromás)-S)	1100-1080	s	s-m
?(C(alifás)-S)	790-630	s	s-m
?(C-Cl)	800-550	s	s
?(C-Br)	700-500	s	s
?(C-I)	660-480	s	s
? <sub>s</sub> (CC), alifás láncok	400-250	s-m	w-0
C <sub>n</sub> , n=3, ..., 12 n > 12	2495/n		
Rácsrezgések a molekula-kristályban	200-20	vs-0	s-0

? – vegyérték rezgés, ? – hajlító rezgés, ?<sub>s</sub> – szimmetrikus rezgés, ?<sub>a</sub> – antiszimmetrikus rezgés, vs – nagyon erős, s – erős, m – közepes, w – gyenge, 0 – nagyon gyenge vagy inaktív

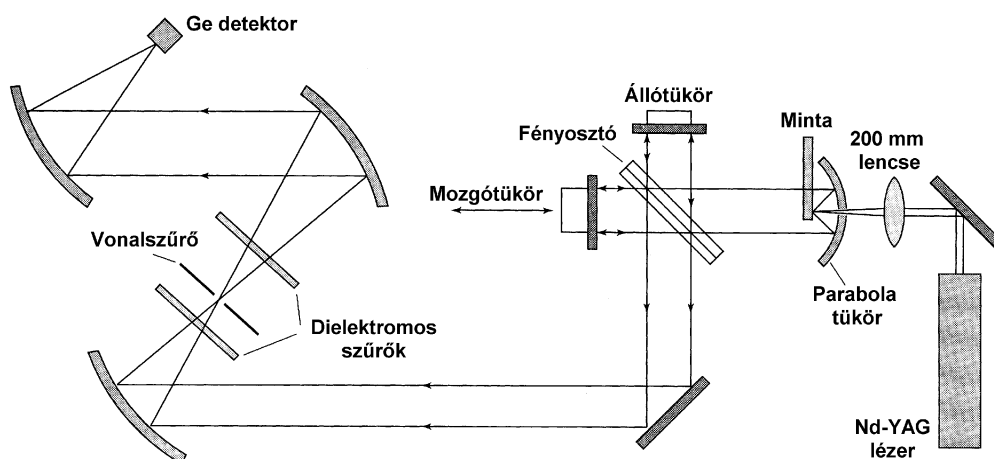
## FT-RAMAN SPEKTROSKÓPIA

*Problémák (látható lézeres gerjesztésnél):*





- (1) Fluoreszcencia
- (2) Lokális melegedés (forgó minta, hűtés)
- (3) Abszorpció



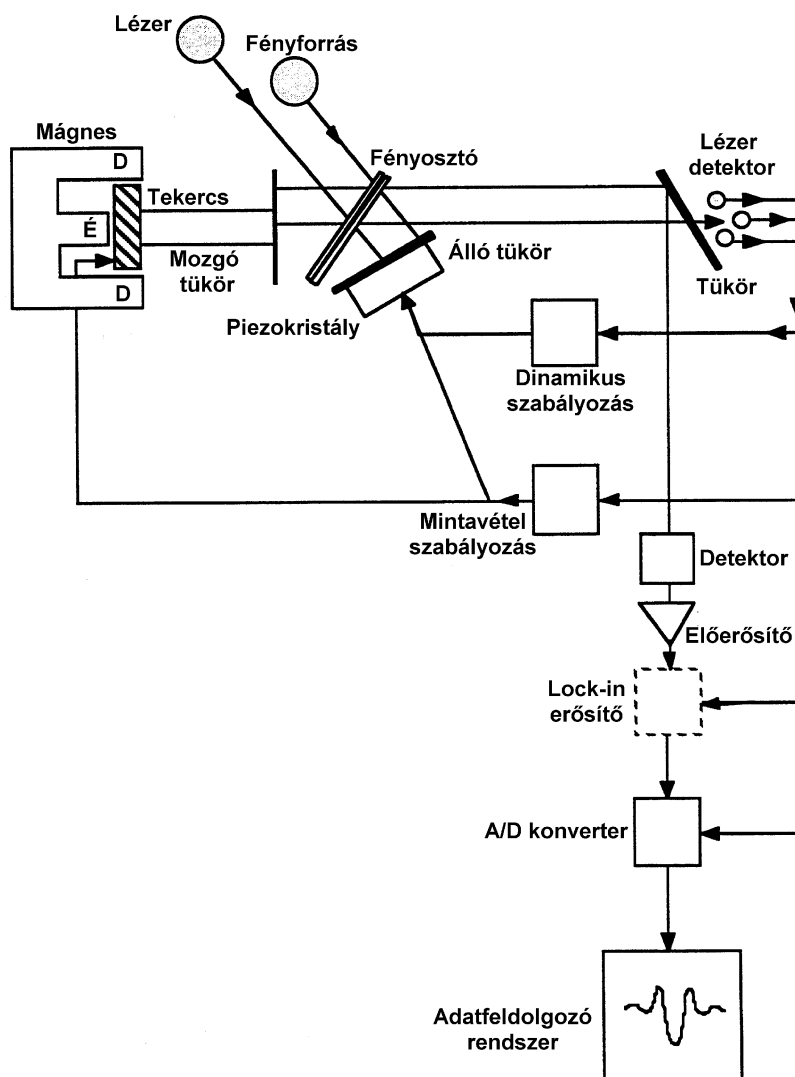
3.16. ábra. Az antracén Raman színeke.



3.17. ábra. FT-Raman interferométer.

	TARTOMÁNY ( $\text{cm}^{-1}$ )	MINTAVÉTELEZÉS (nm)	SPEKTRÁLIS TARTOMÁNY
	0-7900	632,8	infravörös
	0-15800	316,4	közeli infravörös
	0-63200	158,2	látható-UV
	0-63200	79,1	UV

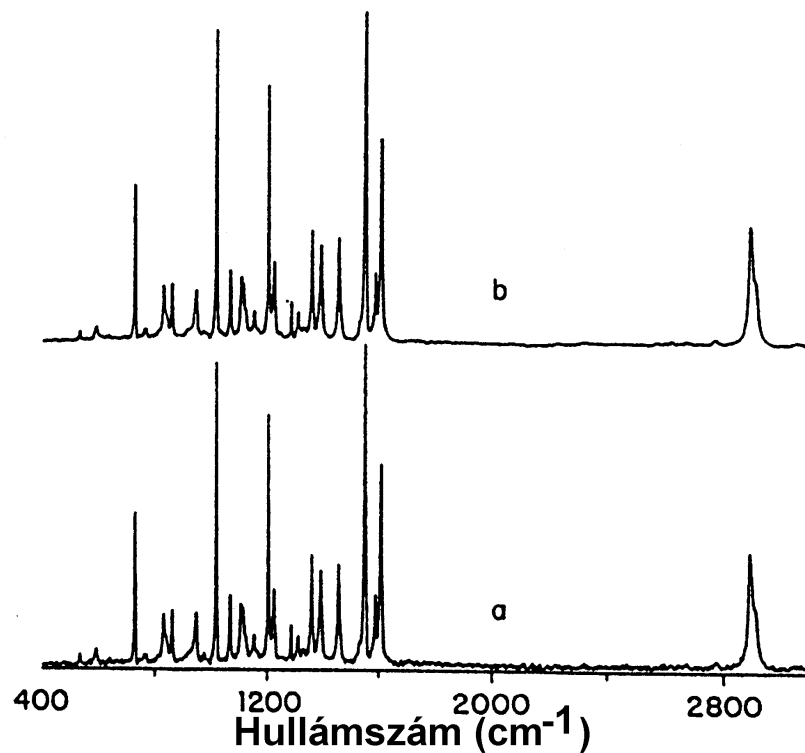
3.18. ábra. A He-Ne lézer interferenciájával szabályozott mintavételezési intervallumok különböző ekvidisztáns pontok felvételével.



3.19. ábra. Dinamikus tükörszabályozással működő interferométer.

3.3. táblázat. Az indén FT-Raman rezgései.

$??/\text{cm}^{-1}$	<i>Intenzitás</i>	$??/\text{cm}^{-1}$	<i>Intenzitás</i>
205,0	w	12,86,7	vw
533,7	ms	1361,6	wm
593,0	w	1393,6	wm
730,4	s	1457,6	wm
831,0	mw	1552,7	s
861,0	w	1589,8	w
947,8	w	1610,2	ms
1018,3	s	2892,2	ms
1067,8	mw	2901,2	m
1108,9	mw	3054,7	m
1154,3	vw	3068,2	w
1205,6	s	3112,7	w
1225,6	mw		



3.20. ábra. Az indén 2 s-os (a) és 30 s-os (b) mérési idejű FT-Raman spektruma.