

Metódy diagnostiky materiálov

Marcel MiGLiERiNi










3. Kvantové prechody

- emisia a absorpcia – klasifikácia spektier
- luminiscenčné javy
- röntgenové žiarenie
- synchrotrónové žiarenie

Elektromagnetické žiarenie

- Základné pojmy

- energia $E = h \cdot \nu$ (eV) $h = 6.626 \times 10^{-34}$ J.s (Planckova konštanta)
- vlnová dĺžka $\lambda = c / \nu$ (m) $c = 299\,792\,458$ m/s (rýchlosť svetla)
- frekvencia $\nu = c / \lambda$ (Hz)

	kozmicke	gama	röntgenové	ultrafialové	viditeľné	infračervené	mikrovlnné	rádiové
	← ionizujúce žiarenie →							
								
λ	0.1 pm	0.1 pm	1 nm	100 nm	400 - 700 nm	1 mm	1 cm	1 m 1 km
E	10 MeV	10 MeV	1 keV	10 eV	1 eV	1 meV	100 μ eV	1 μ eV 1 peV
								

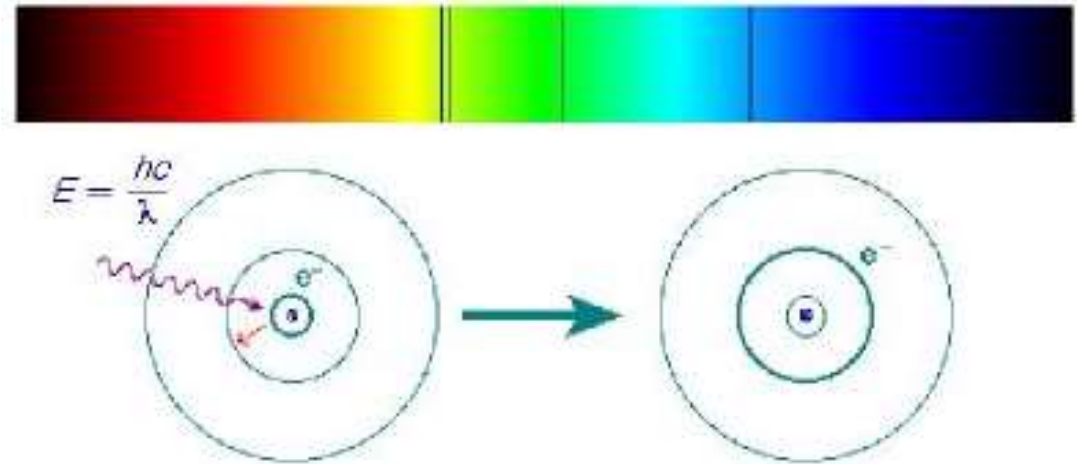
Kvantový prechod

- zmeny energetických stavov
 - sprevádzané požitím alebo vyžiarením žiarenia
→ vznik spektier
 - energetické stavy elektrónov (atómy, molekuly)
 - energetické stavy jadier
- žiarivý prechod
 - VIS, UV, IR – optické prechody
 - X, γ fotóny (rtg. a synchrotrónové žiarenie, jadrové rozpady)
 - micro, r.f.
- nežiarivý prechod
 - vzájomné pôsobenie s inými sústavami
 - vzбудenie, zrážky
 - luminiscenčné javy

Žiarivý prechod

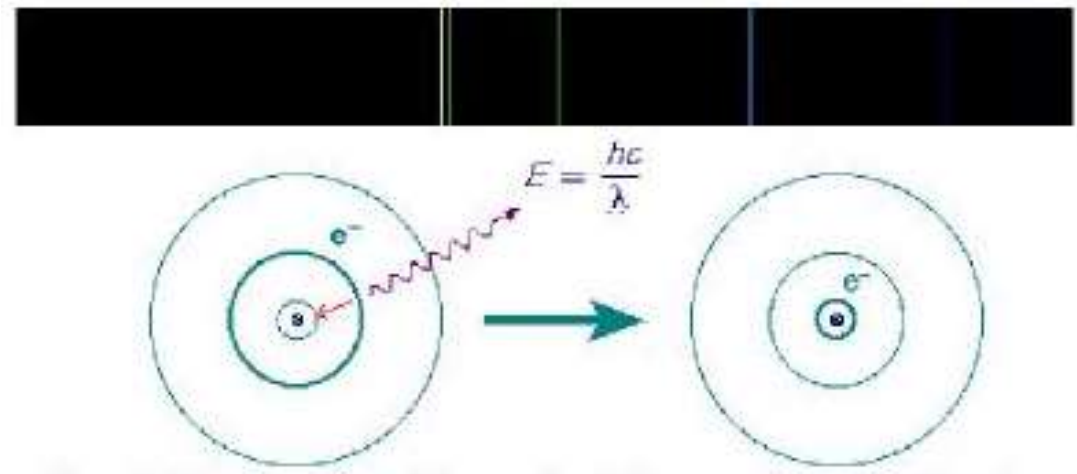
- absorpčné spektrum

- súbor žiarivých prechodov z nižších hladín na vyššie



- emisné spektrum

- súbor žiarivých prechodov z vyšších hladín na nižšie



Prechod

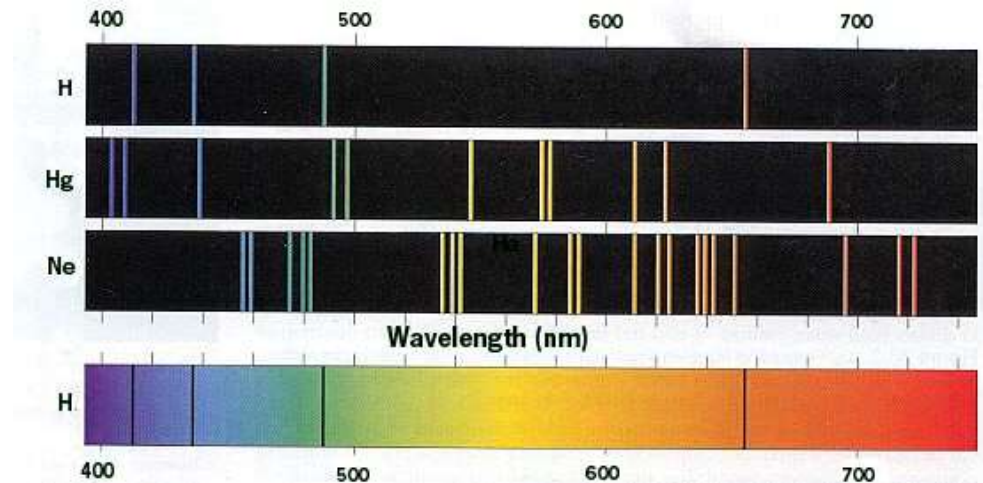
- samovoľný (spontánny)
 - emisia
 - nezávisí od vonkajšieho pôsobenia

- vynútený (stimulovaný)
 - absorpcia
 - stimulovaná emisia

Spektrum

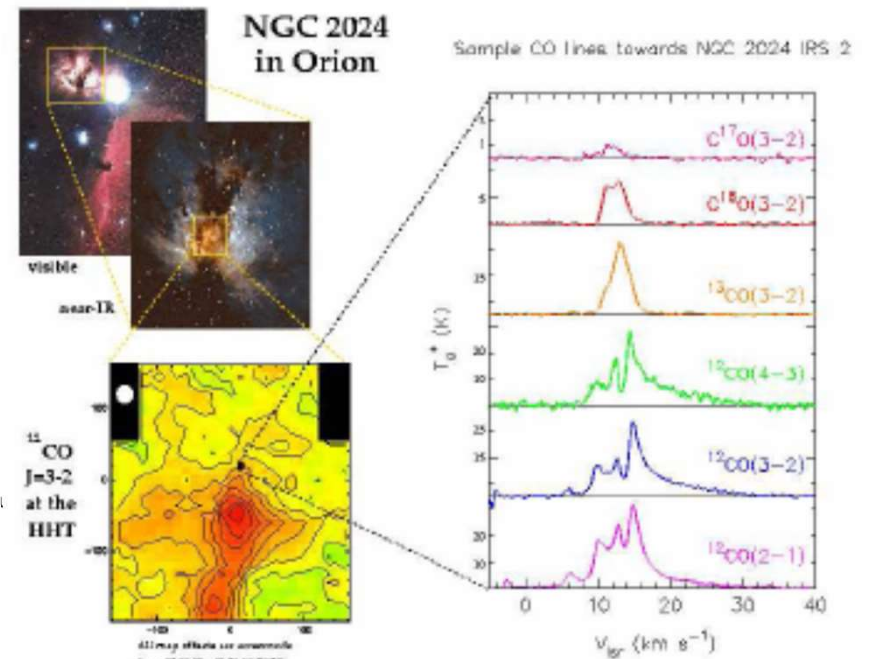
■ čiarové

- diskkrétne hodnoty
- emisné
- absorpčné



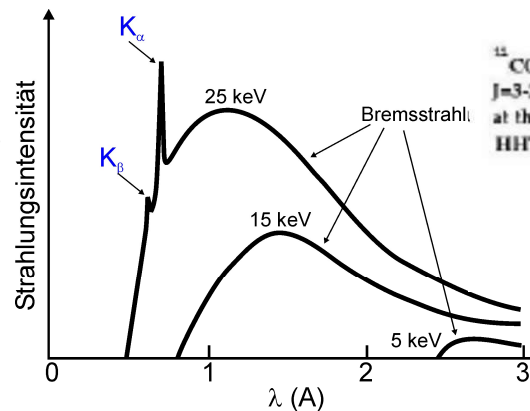
■ pásové

- rozlíšiteľná štruktúra
- molekuly pri zmene elektrónovej, vibračnej alebo rotačnej energie



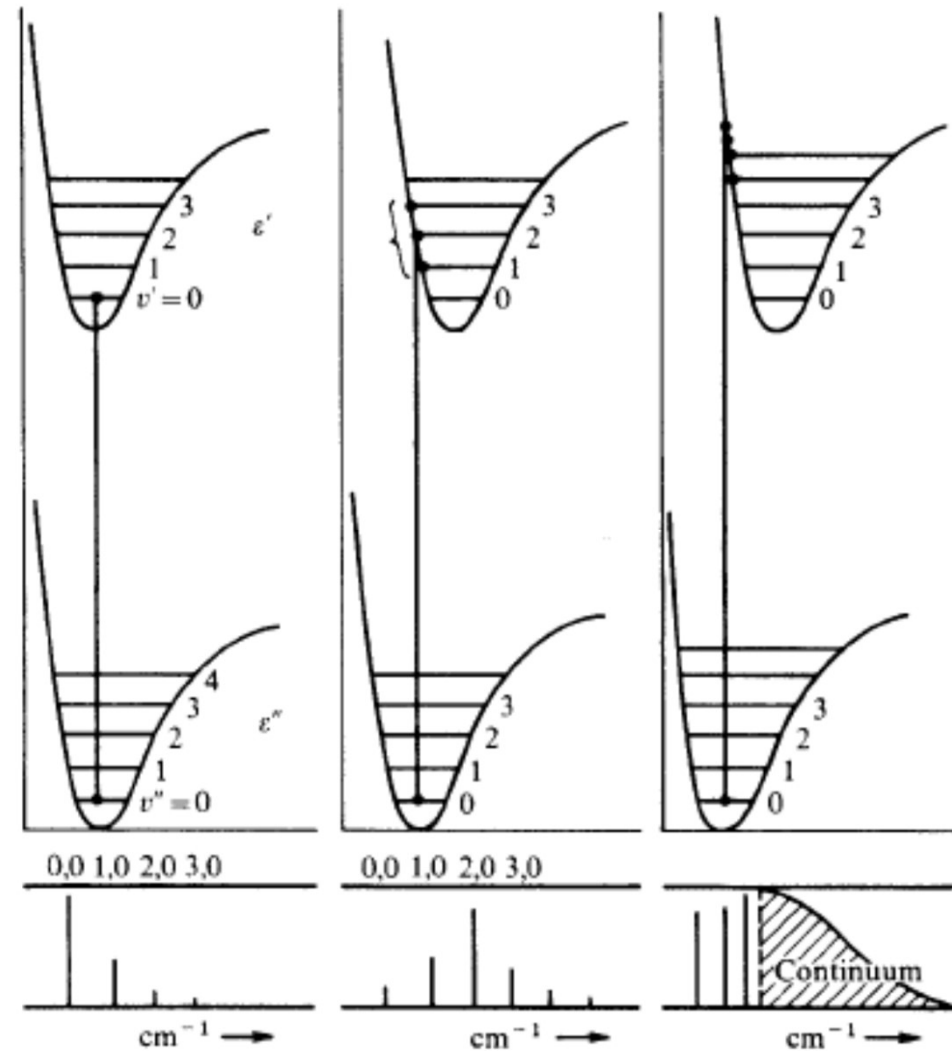
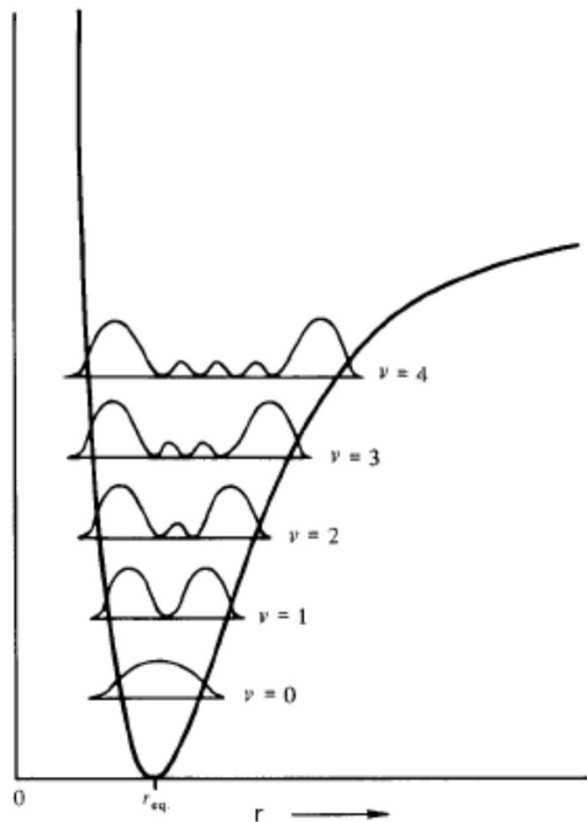
■ spojité

- brzdne žiarenie
- v plazme
 - voľné e⁻



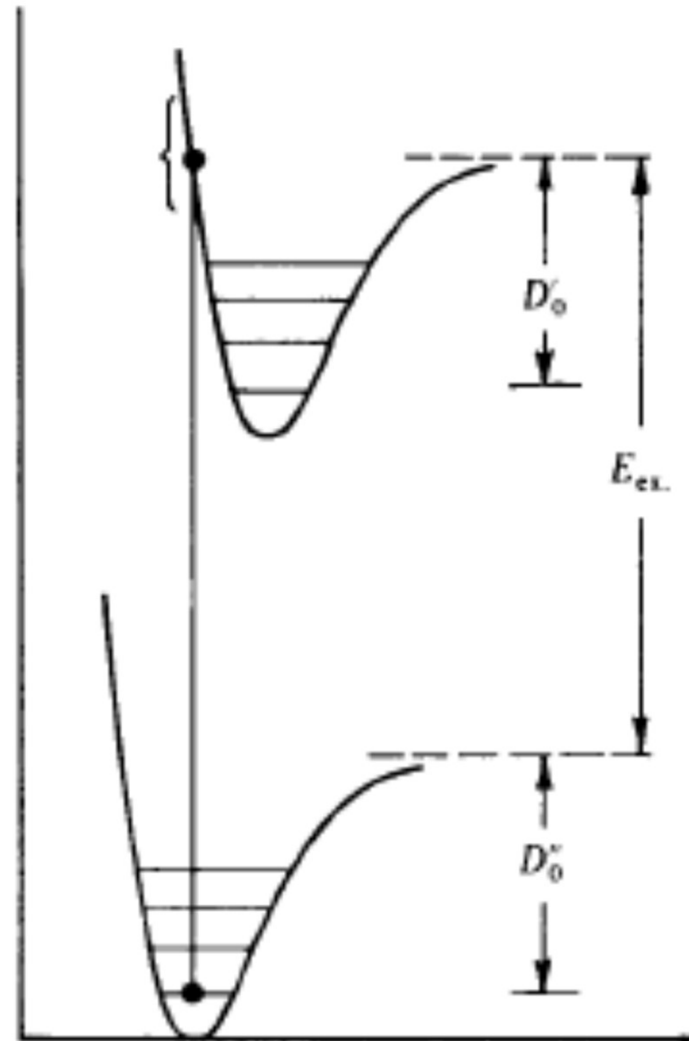
Franck-Condonov princíp

- intenzita elektrónovo-vibračných spektier



Disociácia molekuly

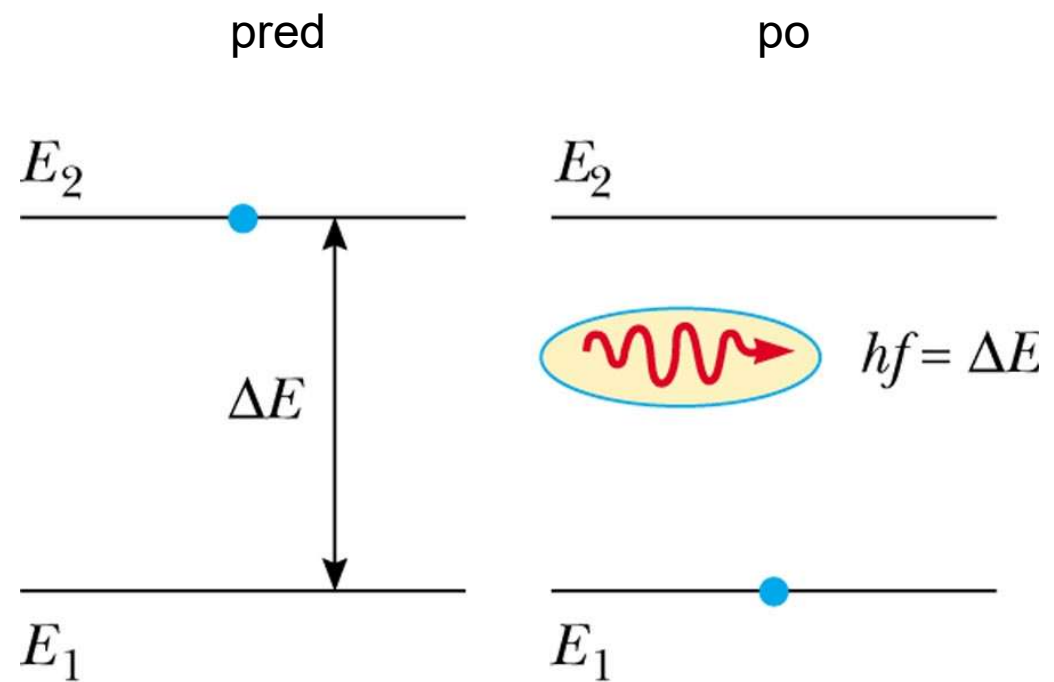
- značný rozdiel rovnovážnych polôh v základnom a vzbuđenom stave
- elektrónové vybudenie



Spontánná emisia

- doba života vo vzбудenom stave $\sim 10^{-8}$ s

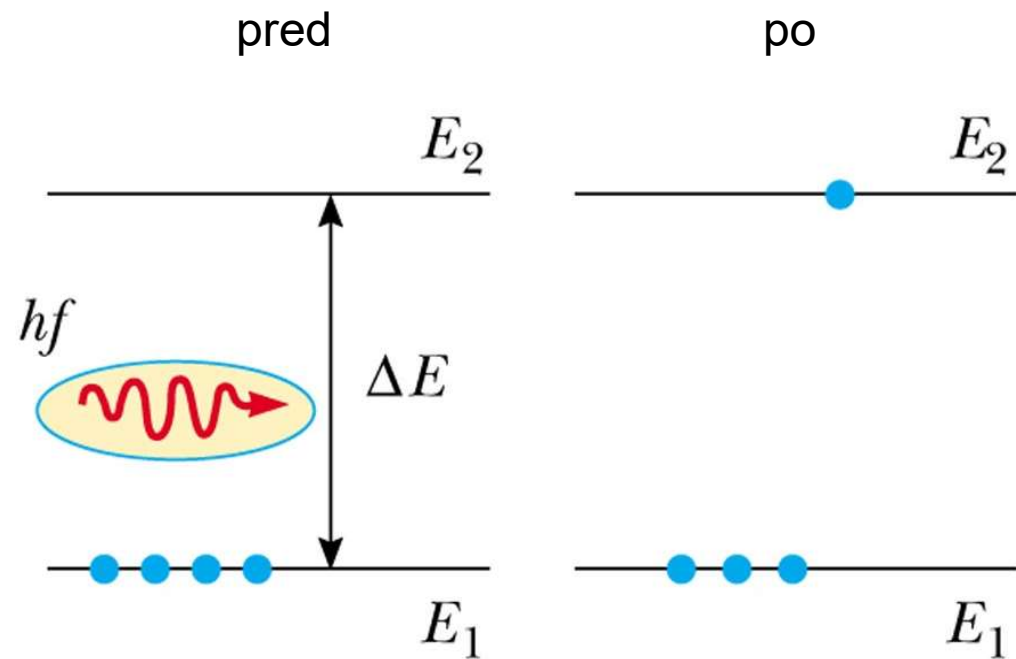
- $dn_{\text{sp}} = A_{21} \cdot N_2 \cdot dt$



Stimulovaná absorpcia

- $dn_{\text{abs}} = -B_{12} \cdot \rho(\nu) \cdot N_1 \cdot dt$

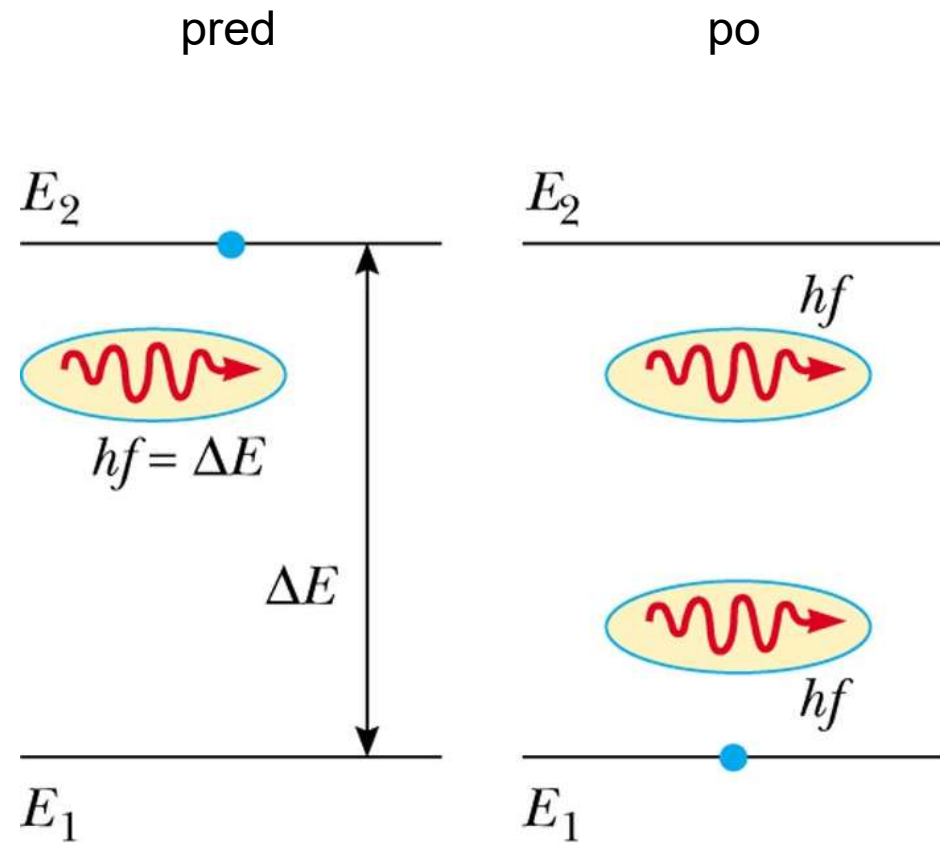
$\rho(\nu)$ - hustota energie
žiarenia na frekvenčný
interval



Stimulovaná emisia

- $dn_{\text{stim}} = B_{21} \cdot \rho(\nu) \cdot N_2 \cdot dt$

$\rho(\nu)$ - hustota energie
žiarenia na frekvenčný
interval



Kvantitatívna analýza

- intenzita spektrálnej čiary

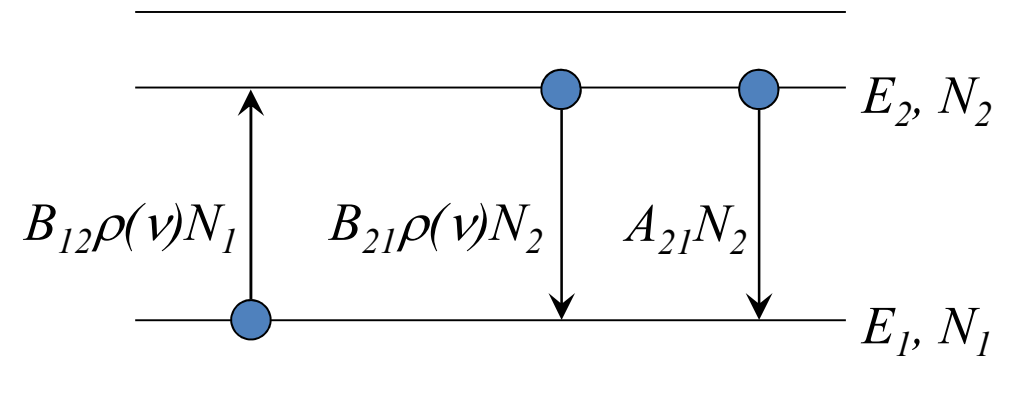
$$\frac{dN_1}{dt} = -\frac{dN_2}{dt} = -B_{12}\rho(\nu)N_1 + B_{21}\rho(\nu)N_2 + A_{21}N_2$$

o rovnováha: $\frac{dN_1}{dt} = \frac{dN_2}{dt} = 0 \quad \Rightarrow \quad \rho(\nu) = \frac{A_{21}}{B_{12} \frac{N_1}{N_2} - B_{21}}$

$$\rho(\nu) = \frac{16\pi^2\hbar\nu^3}{c^3} \frac{1}{\exp(h\nu/kT) - 1}$$

$$B_{12} = B_{21}$$

$$\frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{16\pi^2\hbar\nu^3}{c^3}$$

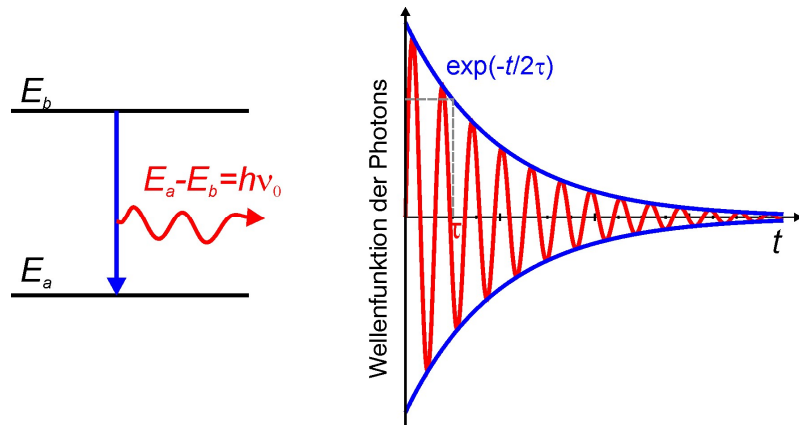


Spektrálna čiara

- prechod zo vzбудených stavov
 - vlnová funkcia emitovaných kvánt

$$N(t) = N_0 \exp(-t/\tau)$$

$$\psi(t) = \psi_0 \left(e^{i\omega_0 t} e^{-t/2\tau} + CC \right)$$



- výsledné spektrum z Fourierovej transformácie
- prirodzený tvar čiary – Lorentzova krivka

$$C(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \psi(t) e^{-i\omega t} dt$$

$$|C(\omega)|^2 = \frac{I}{(\omega_0 - \omega)^2 + (1/2\tau)^2}$$

Rozšírenie spektrálnej čiary

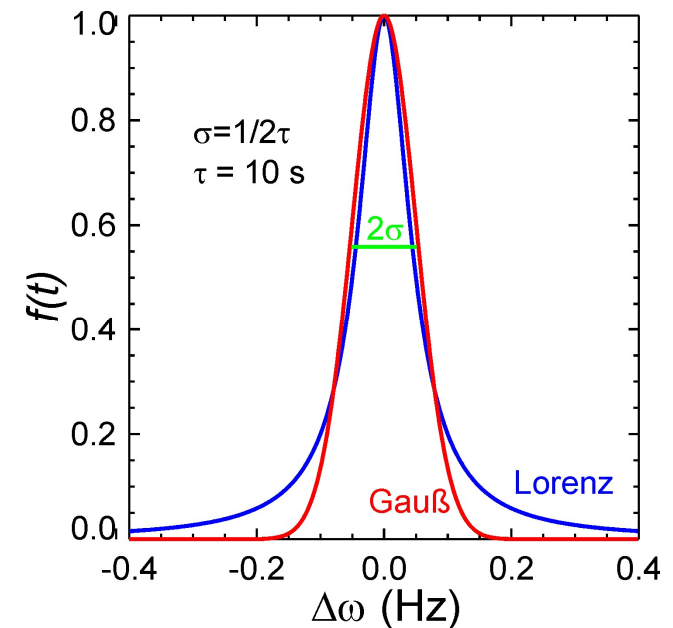
■ Dopplerovo – náhodný termický pohyb

- Gaussov typ čiary

$$|C(\omega)|^2 = I \exp\left(-(\omega_0 - \omega)^2 / 2\sigma^2\right)$$

■ Lorentzovo

- Holtzmarkov jav (tie isté atómy)
- Starkov a Zeemanov jav
 - elektricky nabité častice
- van der Waalsov jav
 - nenabité častice



Luminiscenčné javy

- všetky procesy, ktoré zahrňujú emisiu elmg. žiarenia
- podľa spôsobu vybudenia
 - fotoluminiscencia – absorpcia žiarenia
 - chemiluminiscencia – chemickou reakciou
 - bioluminiscencia – chemickou reakciou v biosystémoch
 - termoluminiscencia – pôsobením tepla
 - elektroluminiscencia – pôsobením elektrického poľa
- fotoluminiscencia (absorpcia UV, VIS aromatickými molekulami)
 - fluorescencia
 - fosforescencia
 - nežiarivý prechod

Stavy molekuly

■ základný stav

- v základnom stave sú na orbitáli s najnižšou energiou 2 e⁻ s opačnými spinmi (Pauliho vylučovací princíp)
- singletný term: $S = 0$ ($\kappa = 2S + 1 = 1$)



■ vzбудený stav

- nespárované e⁻ na dvoch rozličných orbitáloch
 - π, π^* v prípade prechodu $\pi \rightarrow \pi^*$
 - n, π^* v prípade prechodu $n \rightarrow \pi^*$
- tripletný: $S = 1$ ($\kappa = 3$) – paralelná orientácia spinov
- singletný: $S = 0$ ($\kappa = 1$) – antiparalelná orientácia spinov
 - vyššia energia ako u tripletného termu
- prechod do tripletného stavu zo základného je **zakázaný** (zmena orientácie spinu)

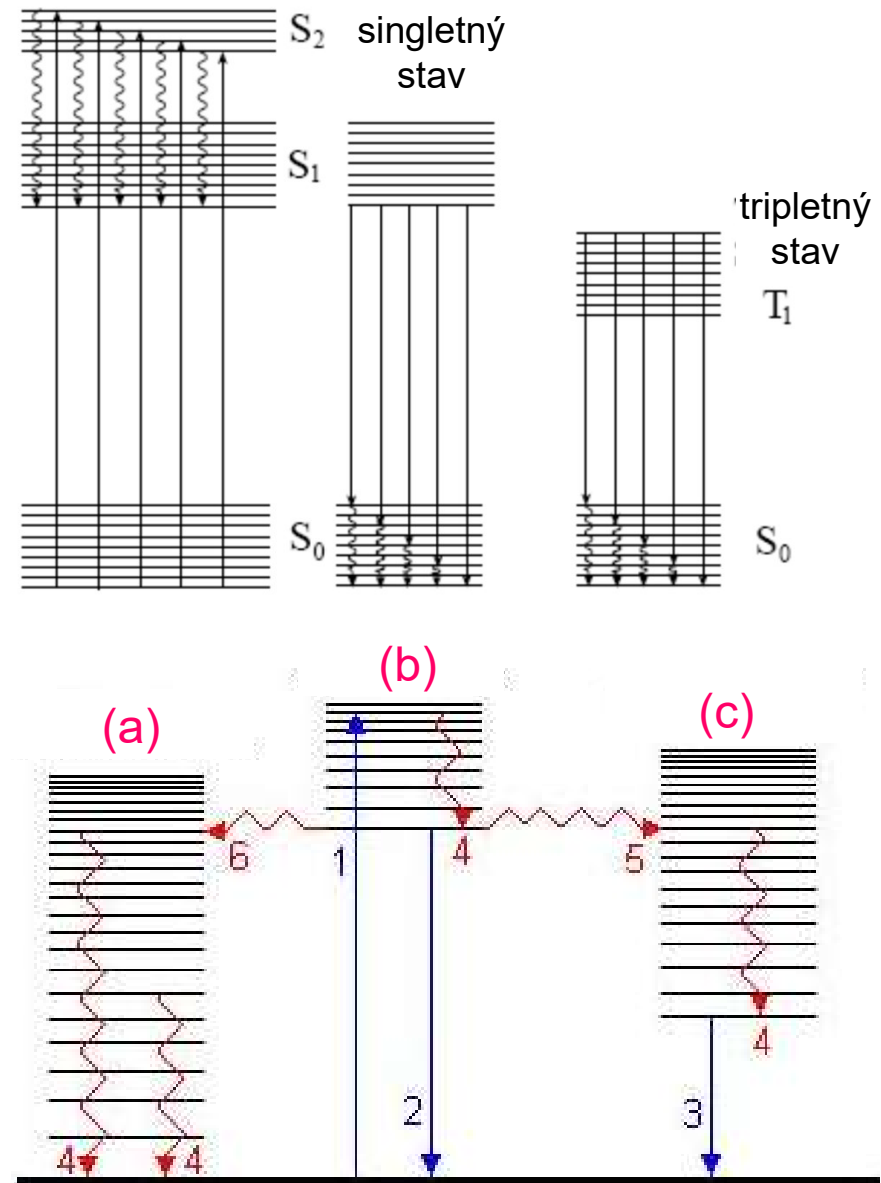


Jablonského diagram

- a) základný e^- stav
 - b) najnižší vzбудený singletný stav
 - c) najnižší vzbudený tripletný stav
- žiarivé prechody
1. absorpcia
 2. fluorescencia
 3. fosforescencia

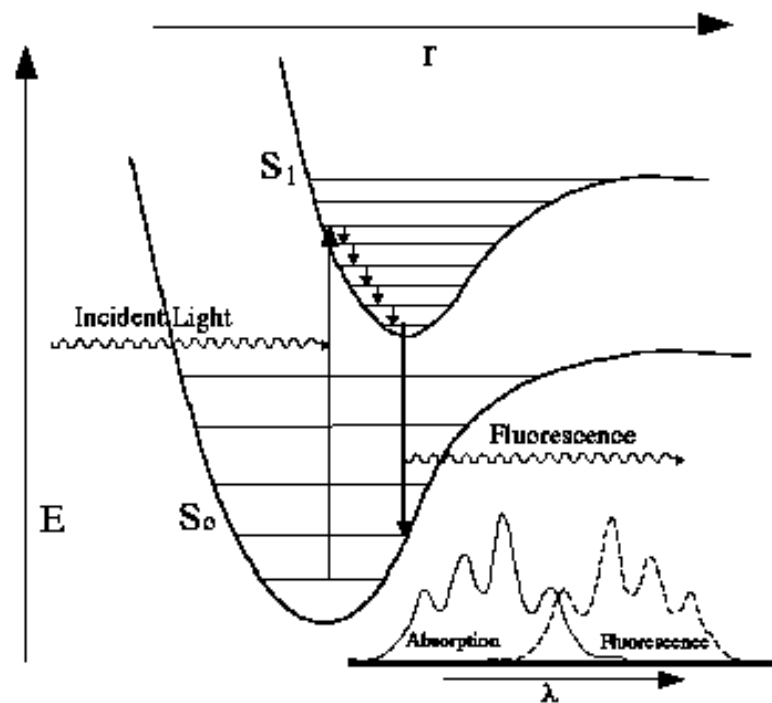
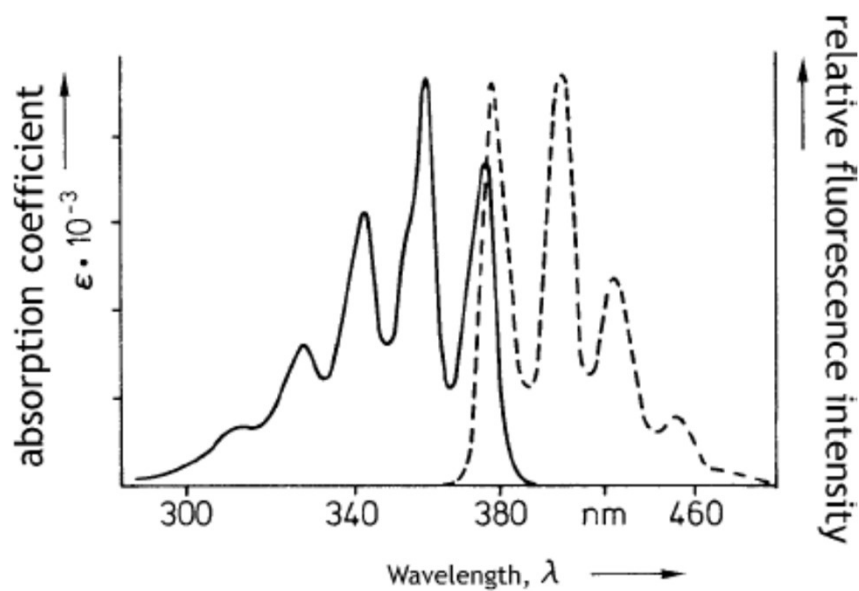
nežiarivé prechody

4. vibračná relaxácia
5. medzisystémové kríženie
6. vnútorná konverzia



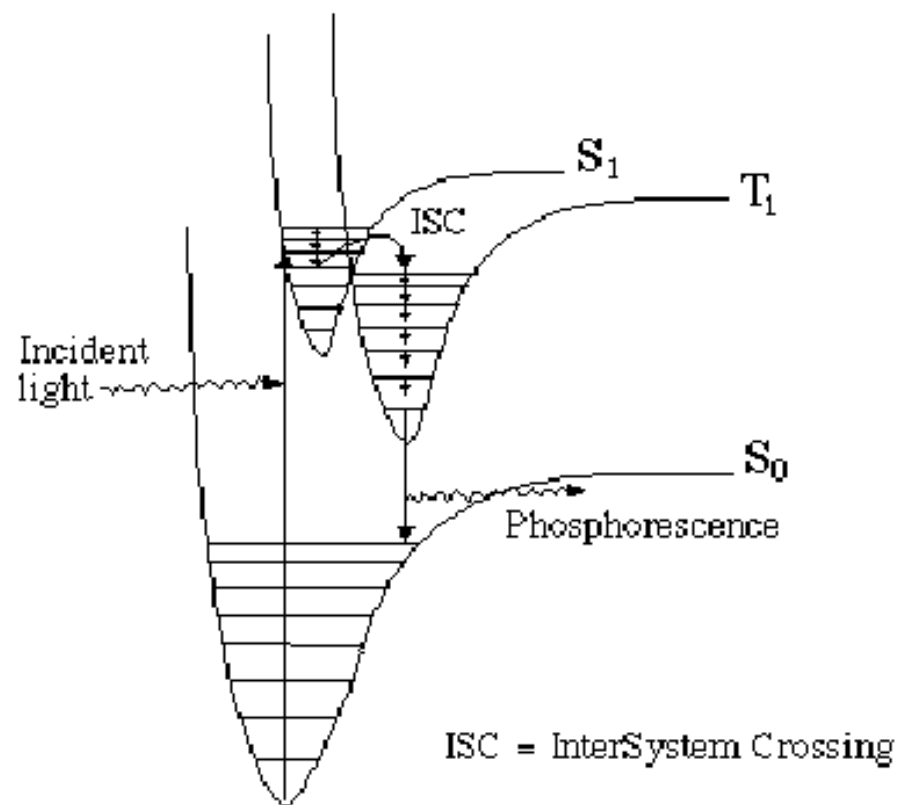
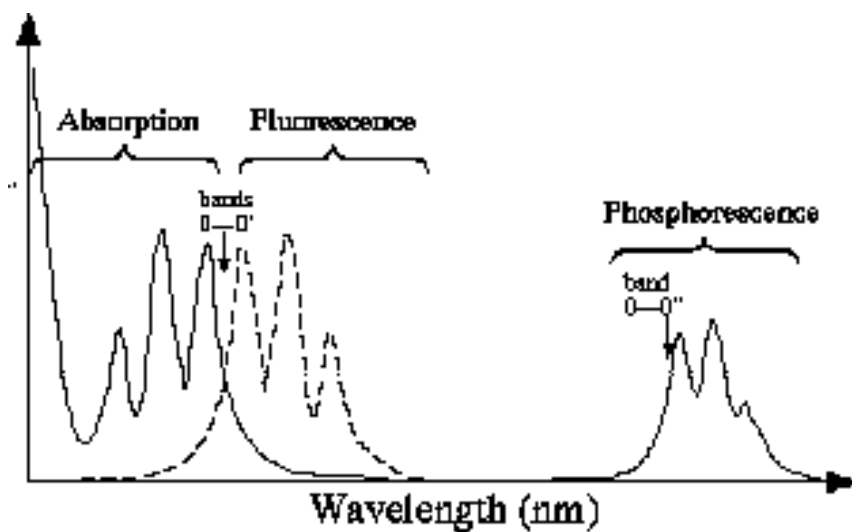
Fluorescencia

- 1833 Brewster
- prechod medzi dvoma stavmi tej istej multiplicity
 - rýchlosť prechodu $10^7 - 10^8 \text{ s}^{-1}$
 - určenie doby života a energie vzbuđeného singletného stavu



Fosforescencia

- 1935 Jablonski
- prechod medzi stavmi s rozdielnou multiplicitou
 - rýchlosť prechodu $10^4 - 1 \text{ s}^{-1}$
 - priame meranie energie najnižšieho vzбудeného tripletného stavu



Röntgenovo žiarenie

- W. K. Röntgen (1895)

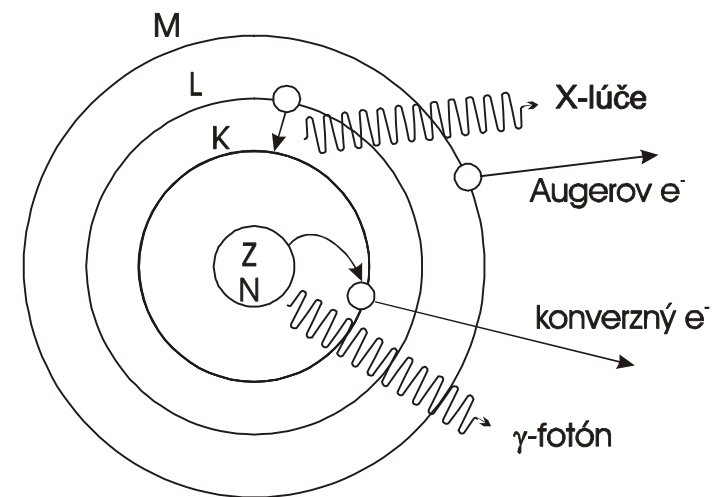
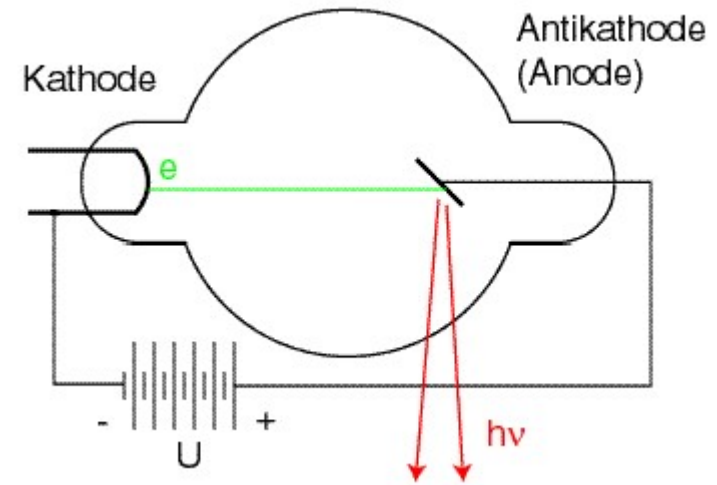
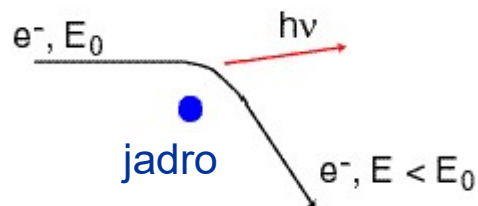
- $\lambda \sim 10^{-15} - 10^{-8} \text{ m}$

- vznik

- brzdením rýchlych častíc (Bremsstrahlung)
- relaxácia excitovaných stavov
 - primárna excitácia nabitými časticami
 - sekundárna excitácia fotónmi
- jadrové reakcie

- brzdné žiarenie

- maximálna energia: $h\nu = eU$

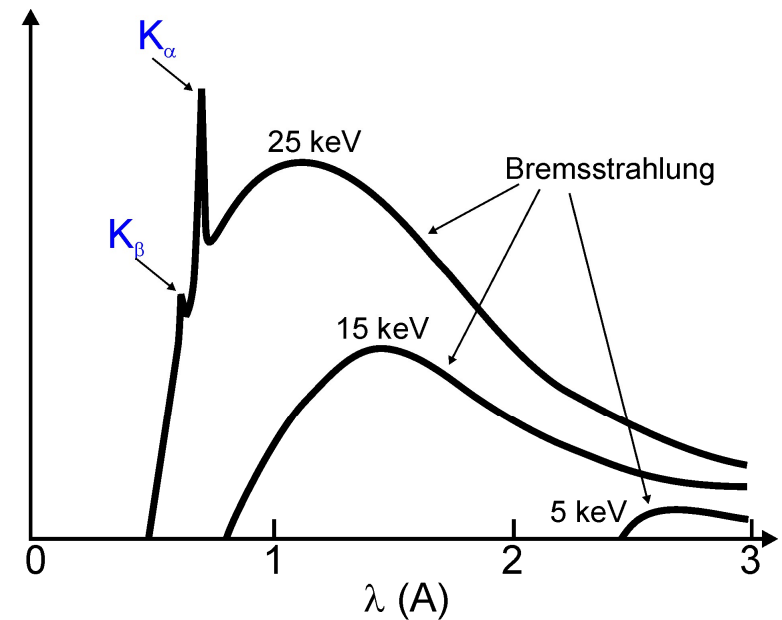
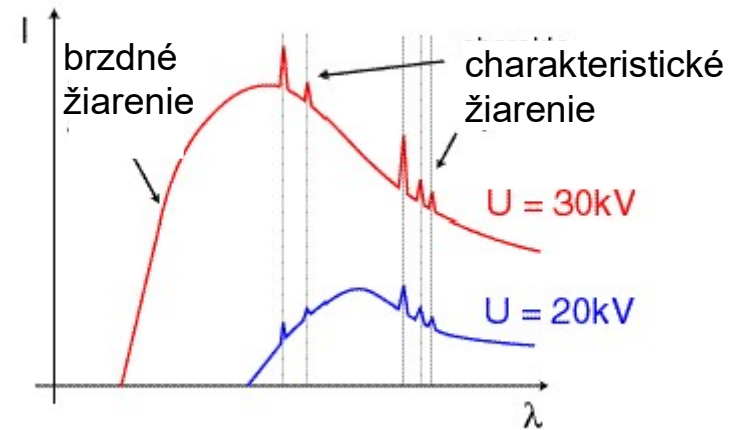


Charakteristické žiarenie

- spojité spektrum
 - viacstupňové brzdenie
- charakteristické žiarenie
 - e^- prechody na nižšie hladiny
 - $\Delta n \neq 0, \Delta l = \pm 1, \Delta j = \pm 1, 0$

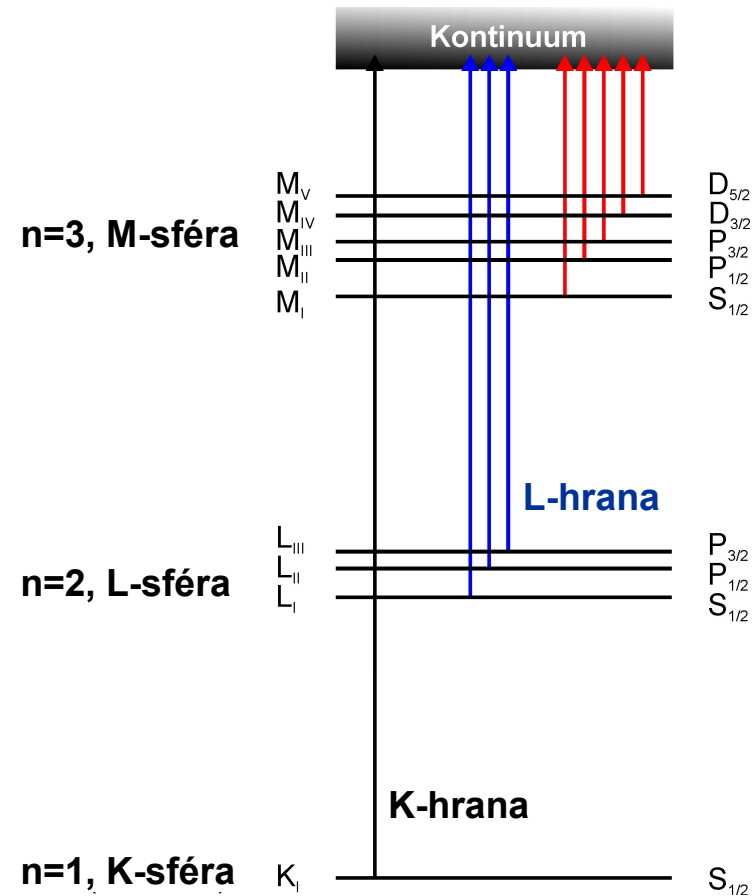
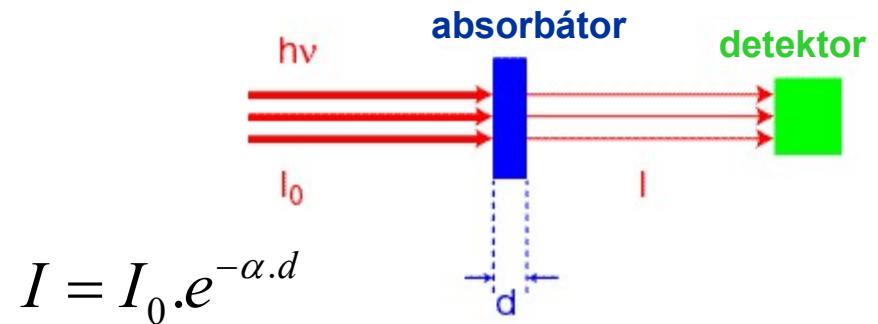
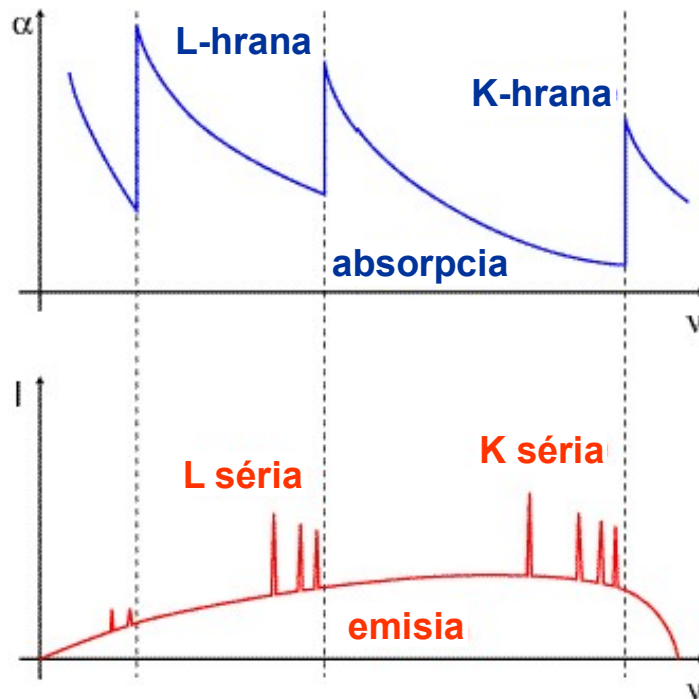
■ vlastnosti

- len niekoľko čiar
- usporiadané do sérií
- hrana série
- posun sérií so Z k vyšším energiám

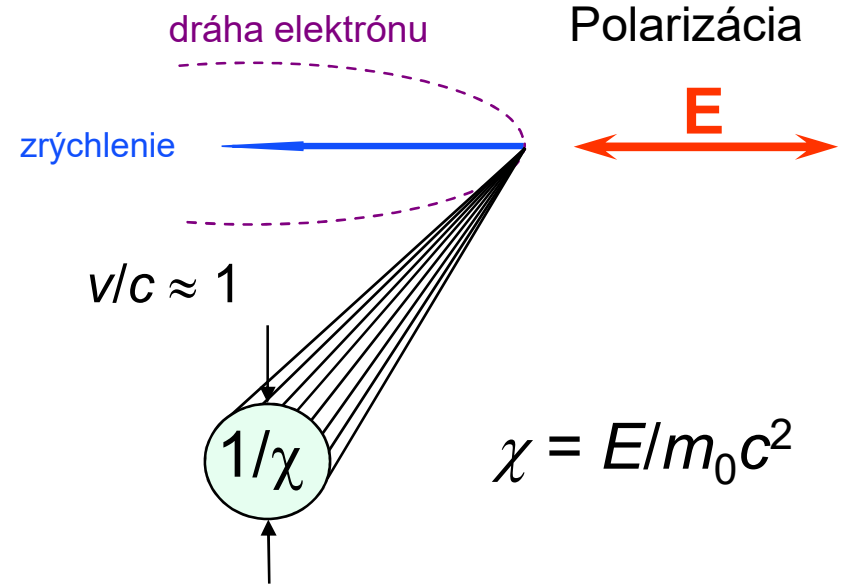
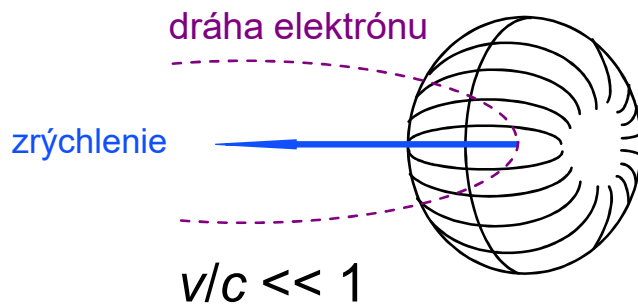


Absorpcia Röntgenového žiarenia

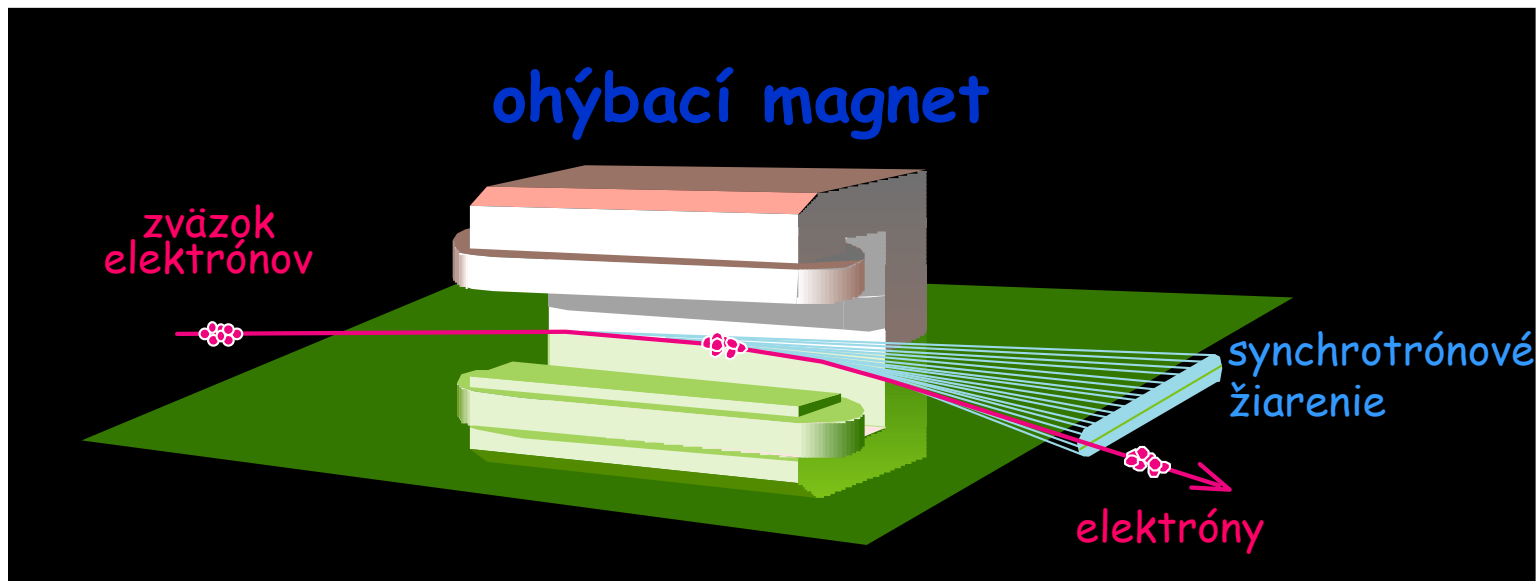
- zoslabenie v absorbátore
 - α – absorpčný koeficient
 - polohrúbka: $d_{1/2} = \ln 2 / \alpha$
- absorpčné spektrum



Radiačné pole nabitej častice

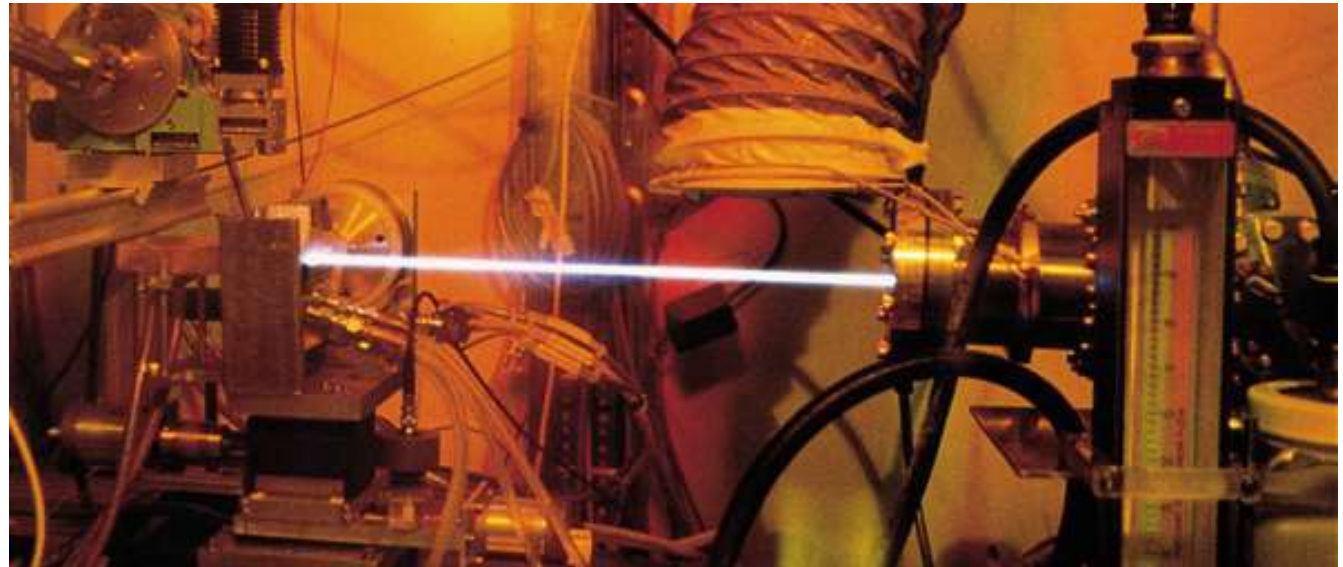


- priečne urýchlené elektróny



Vlastnosti synchrotrónového žiarenia

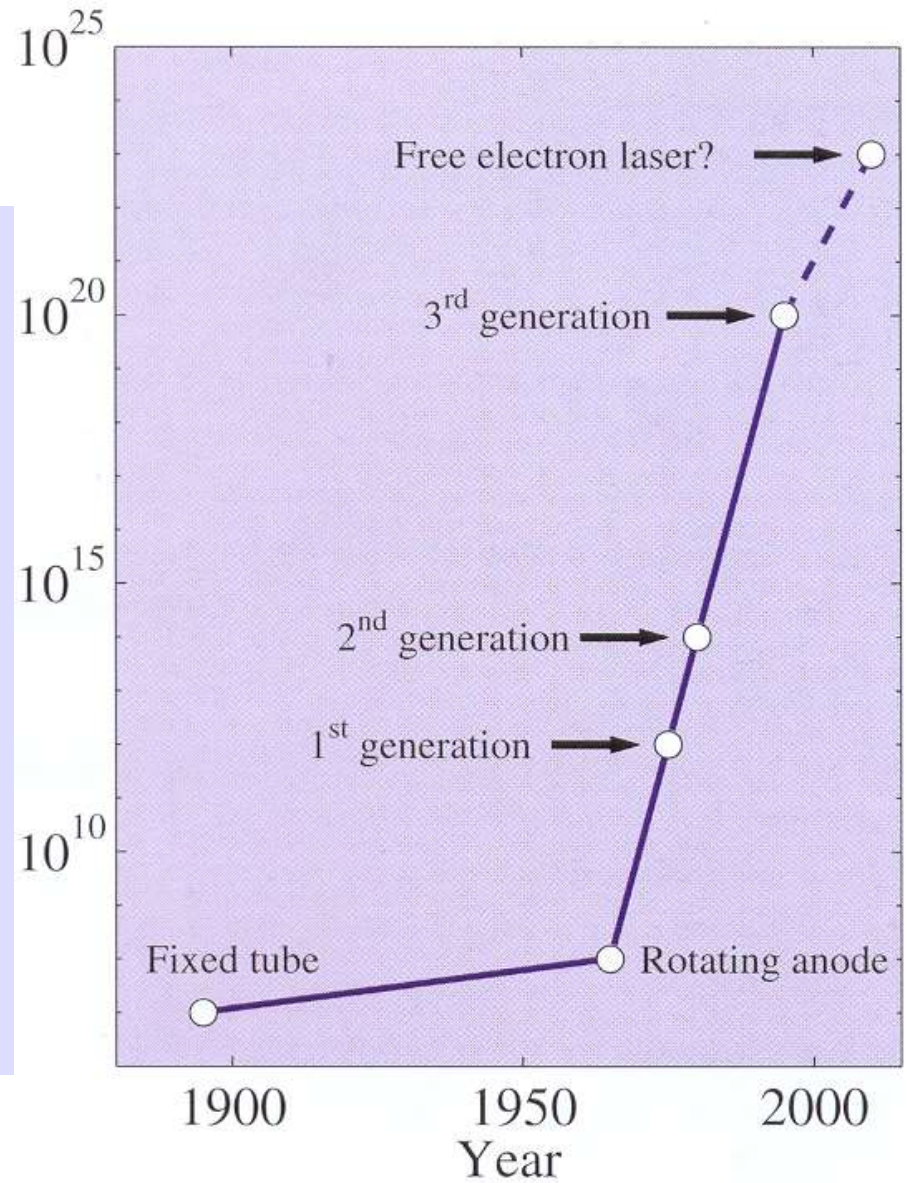
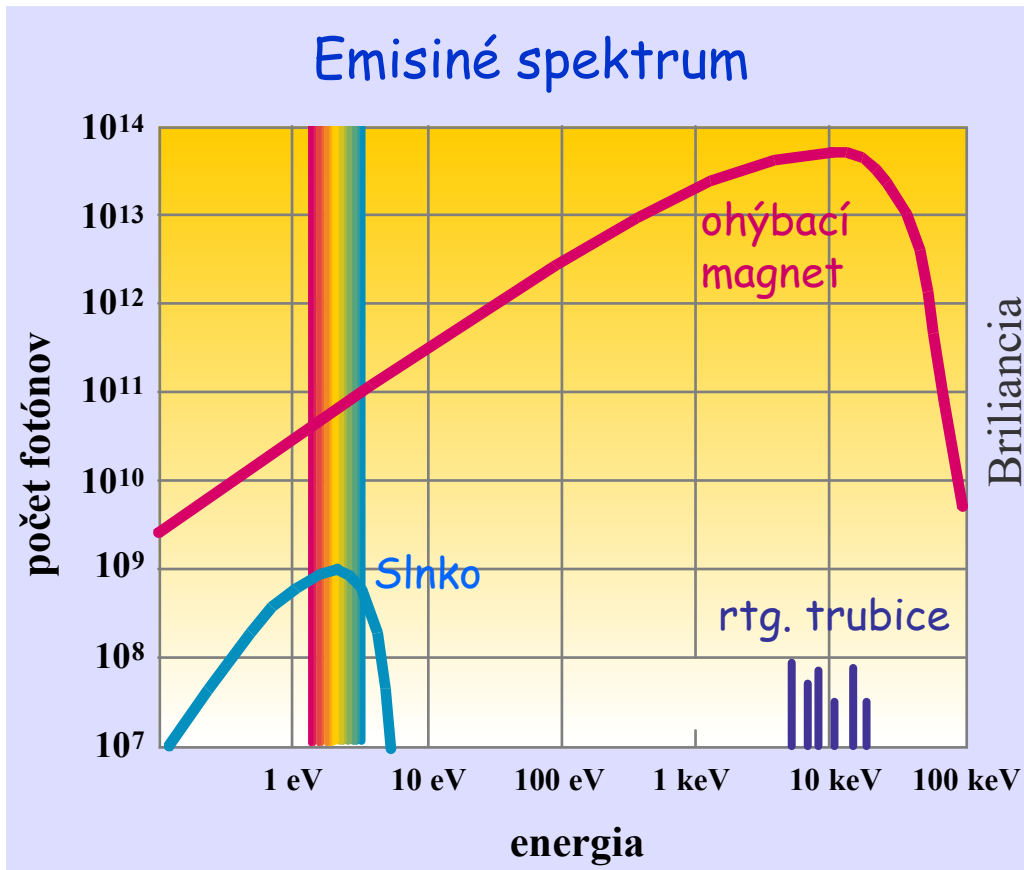
1. Briliancia
2. Koherencia
3. Impulzná emisia
4. Polarizácia
5. Stabilita lúča
6. Preladovanie



Briliancia:

- kombinácia *toku, veľkosti zdroja a divergencie lúča*
- počet fotónov za sekundu v určitom energetickom pásme, podelené plochou zdroja a priestorovým uhlom kužeľa žiarenia

Briliancia (fotóny/s/0.1%BW/mm²/mrad²)



Energie fotónov

