

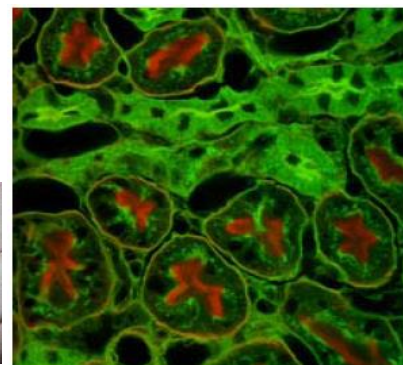
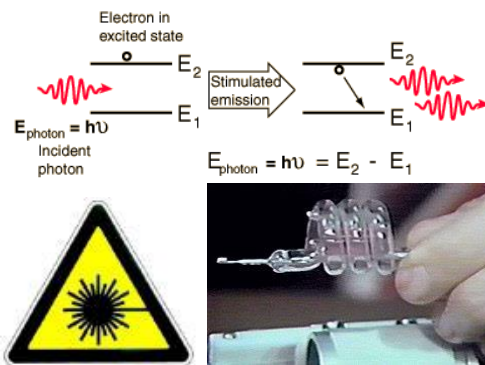


Τμήμα Χημείας Πανεπιστήμιο Κρήτης

Εργαστήρια Λείζερ - Εφαρμογές στη Χημεία ΧΗΜ-425

Εαρινό εξάμηνο 2019-20 (25.05.2020)

4B. Τεχνικές Φασματοσκοπίας Λείζερ



Βιβλιογραφία

[HO]	J.M. Hollas, ' <i>Modern Spectroscopy</i> ' (John-Wiley&Sons, NY 1996)	Ch 9
[WD]	W. Demtröder, ' <i>Laser Spectroscopy</i> ' Vol.1, (Springer, Berlin 2008)	Ch 5
[AtΦX]	P.W. Atkins, J. de Paula 'Φυσικοχημεία' (ΠΕΚ, Ηράκλειο 2014)	Κεφ. 13

Σύνδεσμοι

https://www.rp-photonics.com/laser_spectroscopy.html

<http://www.forbrf.lth.se/english/research/measurement-methods/>

<https://www.neonscience.org/lidar-basics>

<https://www.raymetrics.com/>

https://en.wikipedia.org/wiki/Nonlinear_optics

<https://www.microscopyu.com/techniques/multi-photon/multiphoton-microscopy>

<https://caic.bio.cam.ac.uk/microscopes/two-photon/two-photon-imaging>

Φασματοσκοπικές τεχνικές Λέιζερ

- 1A. Φασματοσκοπία Απορρόφησης
- 1B. Φασματοσκοπία Απορρόφησης σε Κοιλότητα Λέιζερ
- 1C. Cavity Ring Down Spectroscopy
- 1D. Fluorescence Excitation Spectroscopy
- 1E Φασματοσκοπία Φωτο-ιοντισμού

- 2. Laser Induced Fluorescence Spectroscopy

- 3. Laser Induced Detection and Ranging (LIDAR)

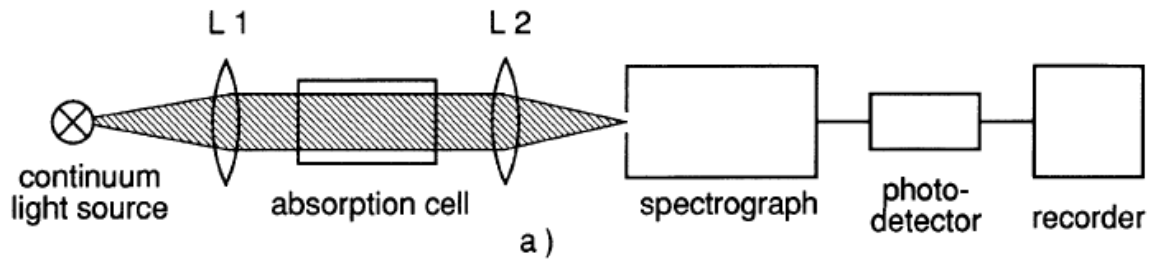
- 4. Πολύ-φωτονική (μη γραμμική) Φασματοσκοπία
 - 4A Πολύ-φωτονική (μη γραμμική) Μικροσκοπία

- 5. Φασματοσκοπία διεγερμένων καταστάσεων
(χρονοαναλυόμενη φασματοσκοπία)

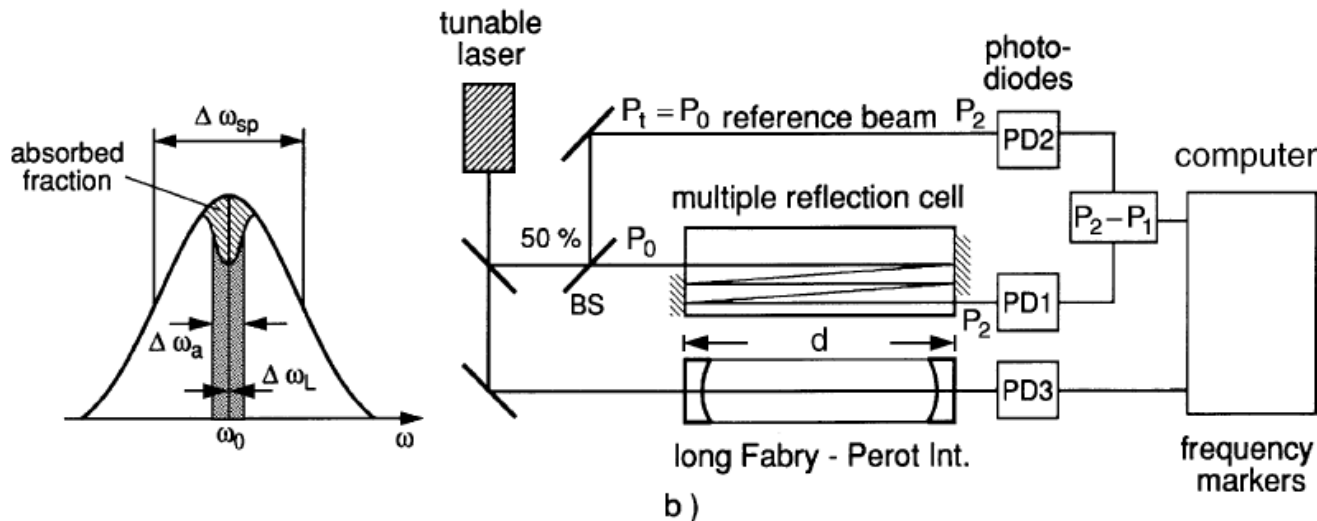
1Α. Φασματοσκοπία Απορρόφησης

Η **μονοχρωματικότητα** και η **ένταση** των πηγών λέιζερ συμβάλλει σημαντικά στη διεξαγωγή φασματοσκοπικών μετρήσεων υψηλής ακριβείας ως προς τη συχνότητα (μήκος κύματος) και ευαισθησίας.

Επίσης τα **παλμικά λέιζερ** επιτρέπουν την παρακολούθηση διαδικασιών που λαμβάνουν χώρα σε χρονική κλίμακα ns, ps, fs.



Συμβατική διάταξη φασματοσκοπίας απορρόφησης



Σύστημα λέιζερ για μετρήσεις απορρόφησης με υψηλή ευαισθησία και φασματική διακριτική ανάλυση (spectral resolution, Doppler-limited).

Fig. 1.1a,b. Comparison between absorption spectroscopy with a broadband incoherent source (a) and with a tunable single-mode laser (b)

1Α. Φασματοσκοπία Απορρόφησης

Φασματική ανάλυση: $\delta\lambda_{\text{spec}}$ vs $\delta\lambda_{\text{Laser}}$

Ευαισθησία: $\Delta I/I_0 = I_A/I_0$

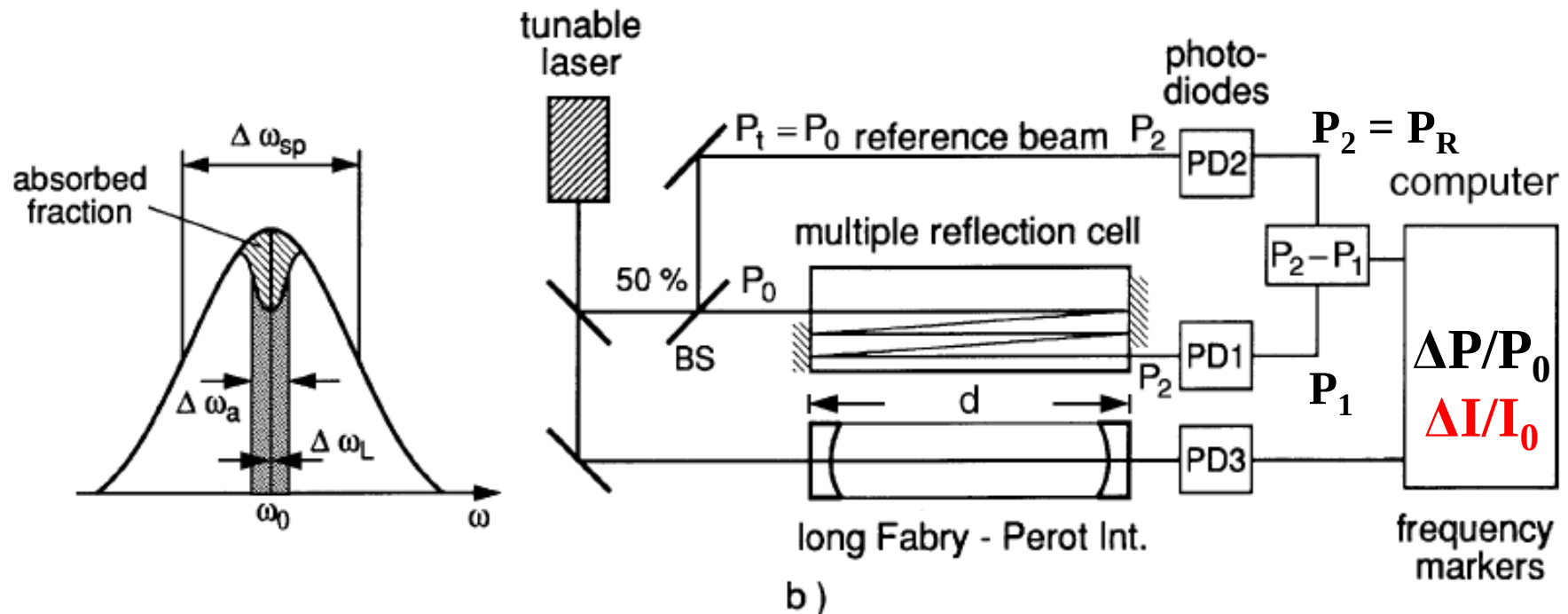
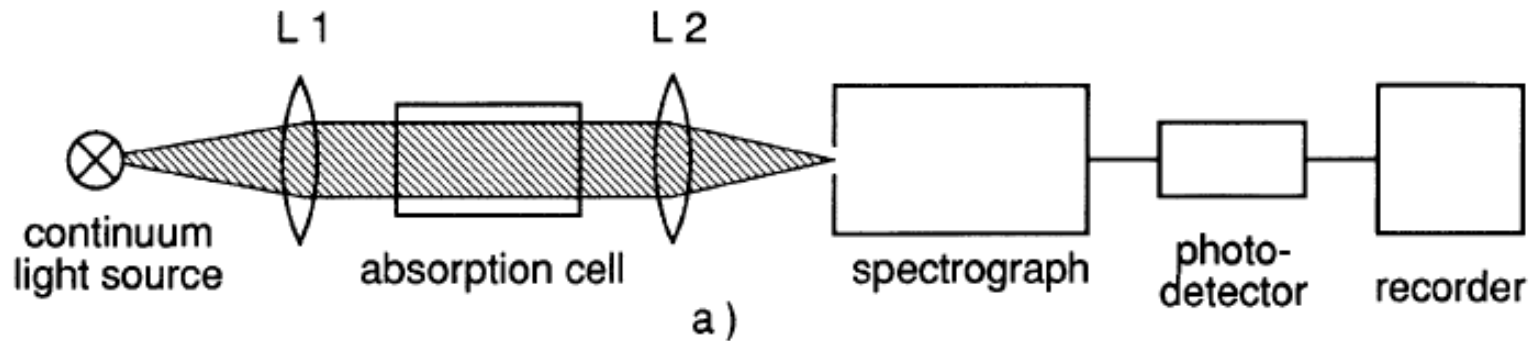


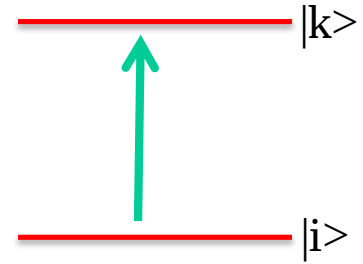
Fig. 1.1a,b. Comparison between absorption spectroscopy with a broadband incoherent source (a) and with a tunable single-mode laser (b)

1Α. Φασματοσκοπία Απορρόφησης

$$A = -\log \frac{I_T}{I_0} = -\log \frac{I_0 - I_A}{I_0} = -\log \left(1 - \frac{I_A}{I_0} \right)$$

I_0 : Ένταση προσπίπτουσας δέσμης

I_A : Ένταση ακτινοβολίας που απορροφήθηκε από το δείγμα



$$I_T(\omega) = I_0 \exp[-a(\omega)x]$$

$$\Rightarrow \Delta I = I_0 - I_T(\omega) = I_0(1 - \exp[-a(\omega)x])$$

$$a(\omega) = N_i \sigma_{ik}$$

Αν: $a(\omega)x \ll 1$ (οπτικώς αραιό μέσο, optically thin)

$$I_T(\omega) \approx I_0[1 - a(\omega)x] \Rightarrow \Delta I = I_0 - I_T(\omega) = I_0 a(\omega)x$$

$$\text{Για } x = L: \quad [a(\omega)]_{min} = \frac{\Delta I}{I_0 L}$$

$$\text{και:} \quad [N_i]_{min} = \frac{\Delta I}{I_0 L \sigma_{ik}} \quad (\text{LOD})$$

1B. Απορρόφηση εντός Κοιλότητας Λέιζερ (Intra-cavity)

Τοποθέτηση του δείγματος εντός της κοιλότητας του λέιζερ επιτρέπει τη διεξαγωγή εξαιρετικά ευαίσθητων μετρήσεων (ουσιαστικά λόγω πολλαπλασιασμού του οπτικού δρόμου: $L \rightarrow qL$).

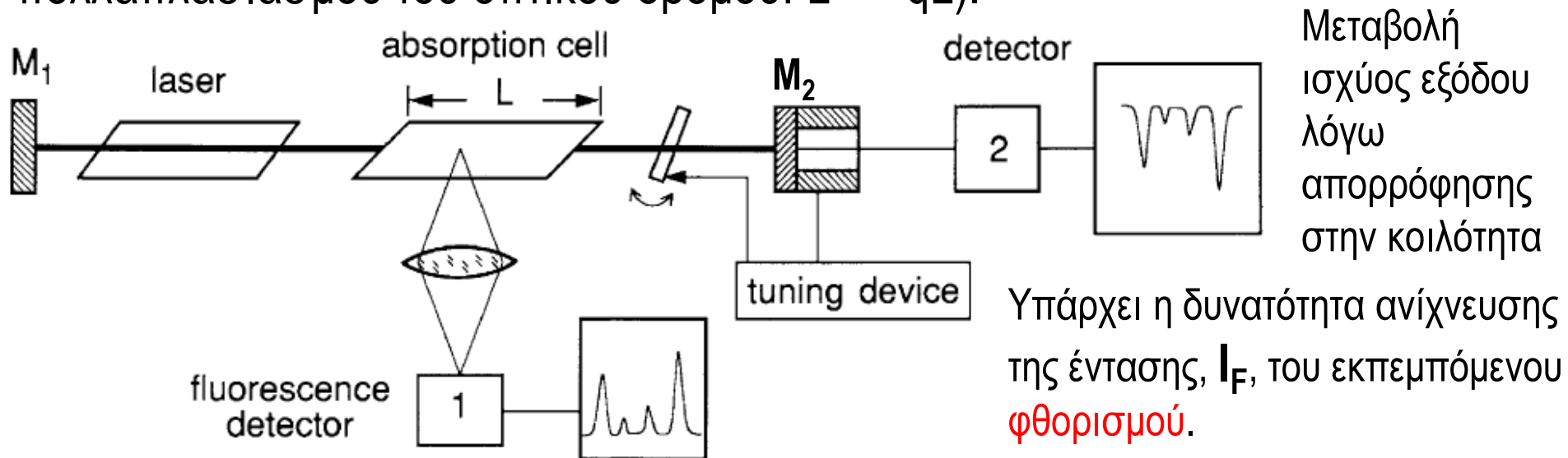


Fig. 1.8. Intracavity absorption detected either by monitoring the laser output $P(\omega_L)$ with detector 2 or the laser-induced fluorescence $I_{FI}(\omega_L)$ with detector 1

Ισχύς Λέιζερ: $qI_{\text{out}} = I_{\text{int}}$ με $q = 1/T_2$ και $T_1 = 0$ ($R_1=1$), $T_2 = 1 - R_2$

Παρουσία απορροφητή και με $\alpha(\omega)L \ll 1$ q : Παράγοντας ενίσχυσης.

$$\Delta I(\omega) = \alpha(\omega)L I_{\text{int}} = \alpha(\omega) \mathbf{Lq} I_{\text{out}}$$

Ισοδύναμο με αύξηση οπτικού δρόμου (qL)

1C. Cavity Ring Down Spectroscopy (CRDS)

Η τεχνική CRDS αποτελεί μια εξαιρετικά ευαίσθητη μέθοδο άμεσης μέτρησης απορρόφησης, με υψηλή φασματική ανάλυση, σε αέρια ή λεπτά διαφανή υμένια.

Τοποθέτηση του δείγματος εντός οπτικής κοιλότητας (εξωτερικής του λέιζερ) επιτρέπει επανειλημμένα τη διαδρομή της δέσμης μέσω του απορροφητή οδηγώντας κατ' ουσίαν σε μεγάλη αύξηση του οπτικού δρόμου.

Με πηγή παλμικού λέιζερ (ns) επιτυγχάνεται η καταγραφή αλληλουχίας παλμών στο χρόνο καθένας από τους οποίους αντιστοιχεί σε διαδοχικές διελεύσεις μέσω της κοιλότητας.

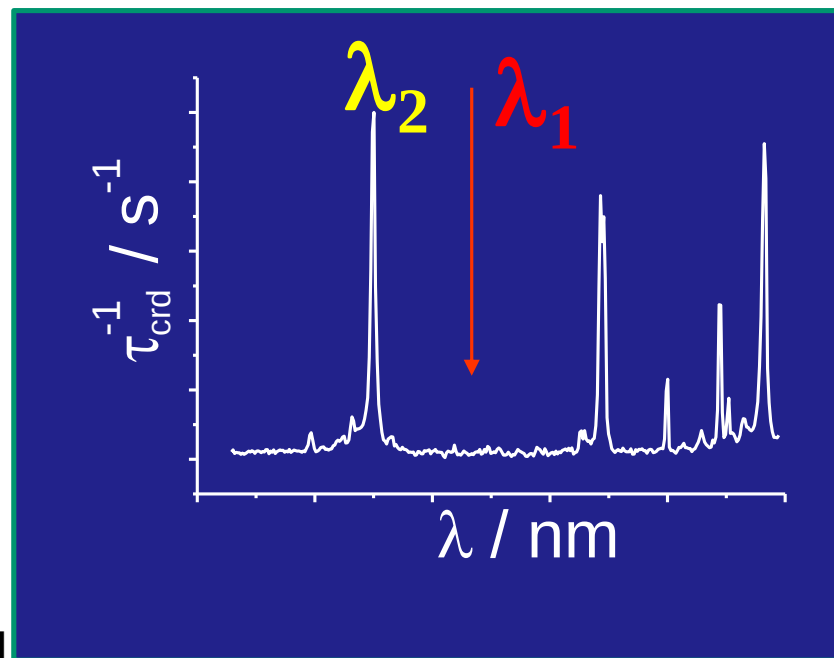
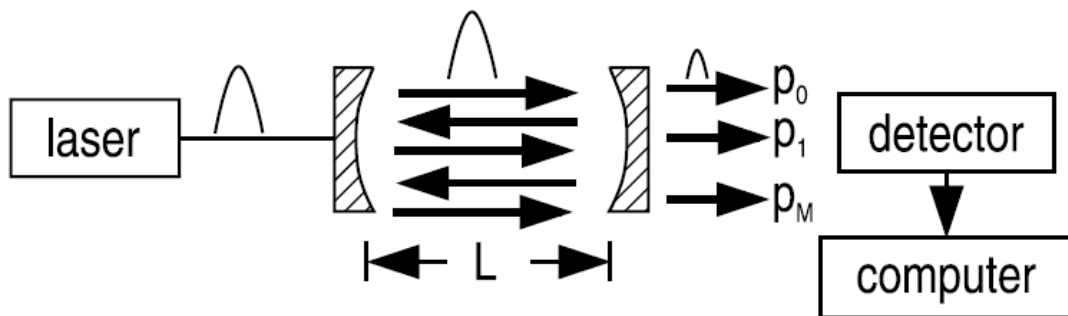
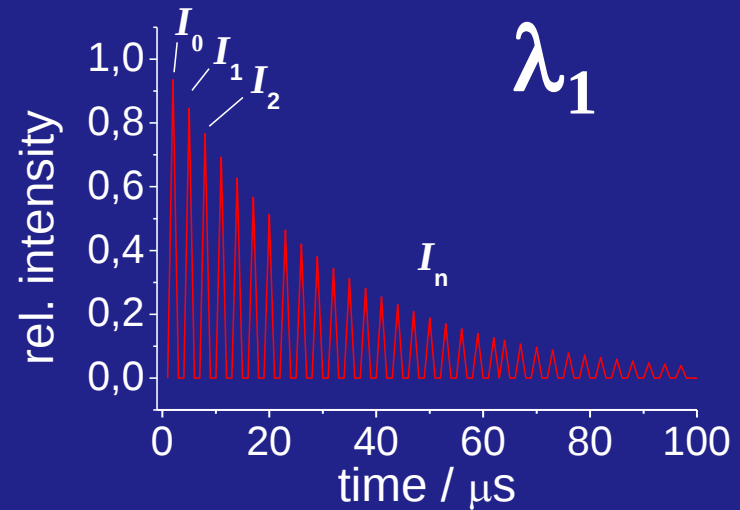
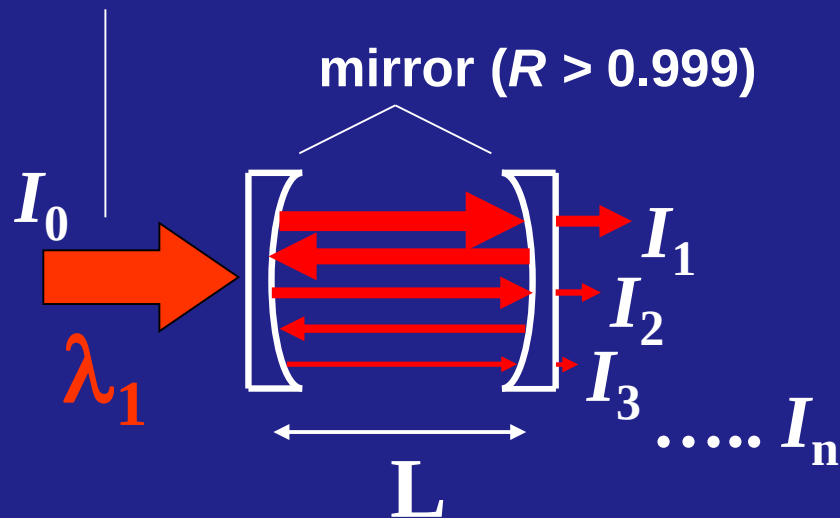


Fig. 1.15. Principle of cavity ring-down spectroscopy with pulsed lasers

1C. Cavity Ring Down Spectroscopy (CRDS)

laser pulse of a dye laser



$$I_1 = T^2 I_0 \quad T+R = 1, R \rightarrow 1$$

$$I_2 = T^2 R^2 I_0 = R^2 I_1$$

$$I_3 = R^2 I_2 = R^4 I_1$$

$$I_n = R^{2n} I_1 = \exp(2n \ln R) I_1$$

Μια οπτική διαδρομή: $t_r = 2L/c$

n οπτικές διαδρομές: $t = 2nL/c$

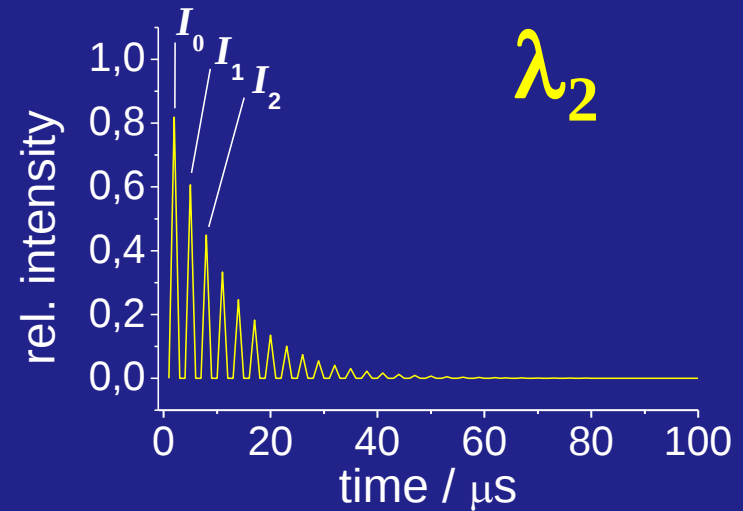
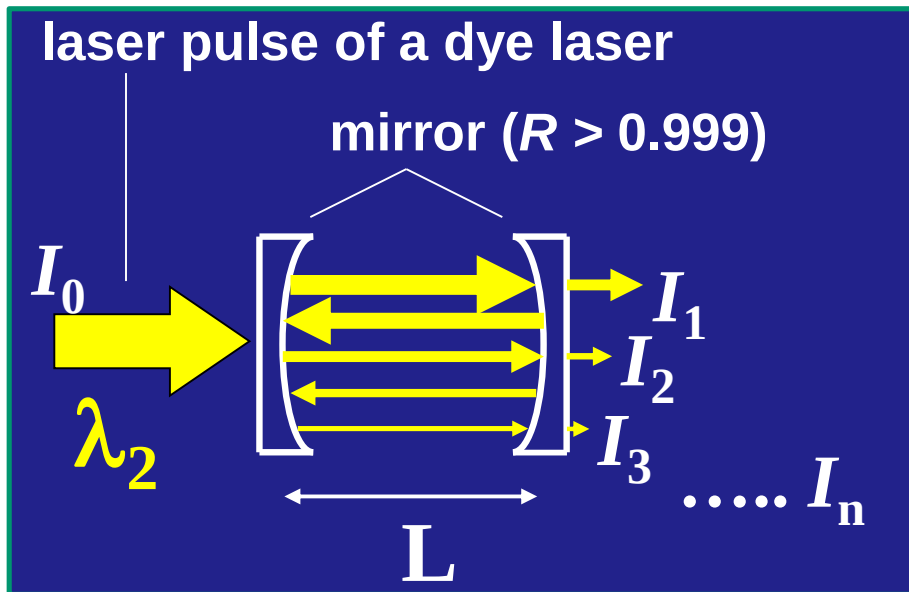
$$I(t) = I_1 \exp(-t/\tau_0) \Rightarrow$$

$$I_n(t) = I_1 \exp(-2nL/c\tau_0)$$

$R \rightarrow 1 \Rightarrow \ln R \approx 1-R$ Χαρακτ. χρόνος κοιλότητας: $\tau_0 = L/c(1-R)$

Οι τιμές $I_1, I_2, \dots, I_n$ αποτελούν ελάχιστο κλάσμα της ακτινοβολία που παλινδρομεί εντός της κοιλότητας και μπορούν επομένως να θεωρηθούν ως “ανάγνωση” της τιμής της έντασης της δέσμης λέιζερ στην κοιλότητα μετά από κάθε ανάκλαση της, άρα κατά μήκος της οπτικής διαδρομής $2nL$. Ή ισοδύναμα ως η μεταβολή της έντασης στο χρόνο $t = 2nL/c$.

1C. Cavity Ring Down Spectroscopy (CRDS)



$$T + A + R = 1, \quad R \rightarrow 1 \Rightarrow \ln R \approx 1 - R$$

$$I_1 = T^2 \exp(-\alpha L) I_0$$

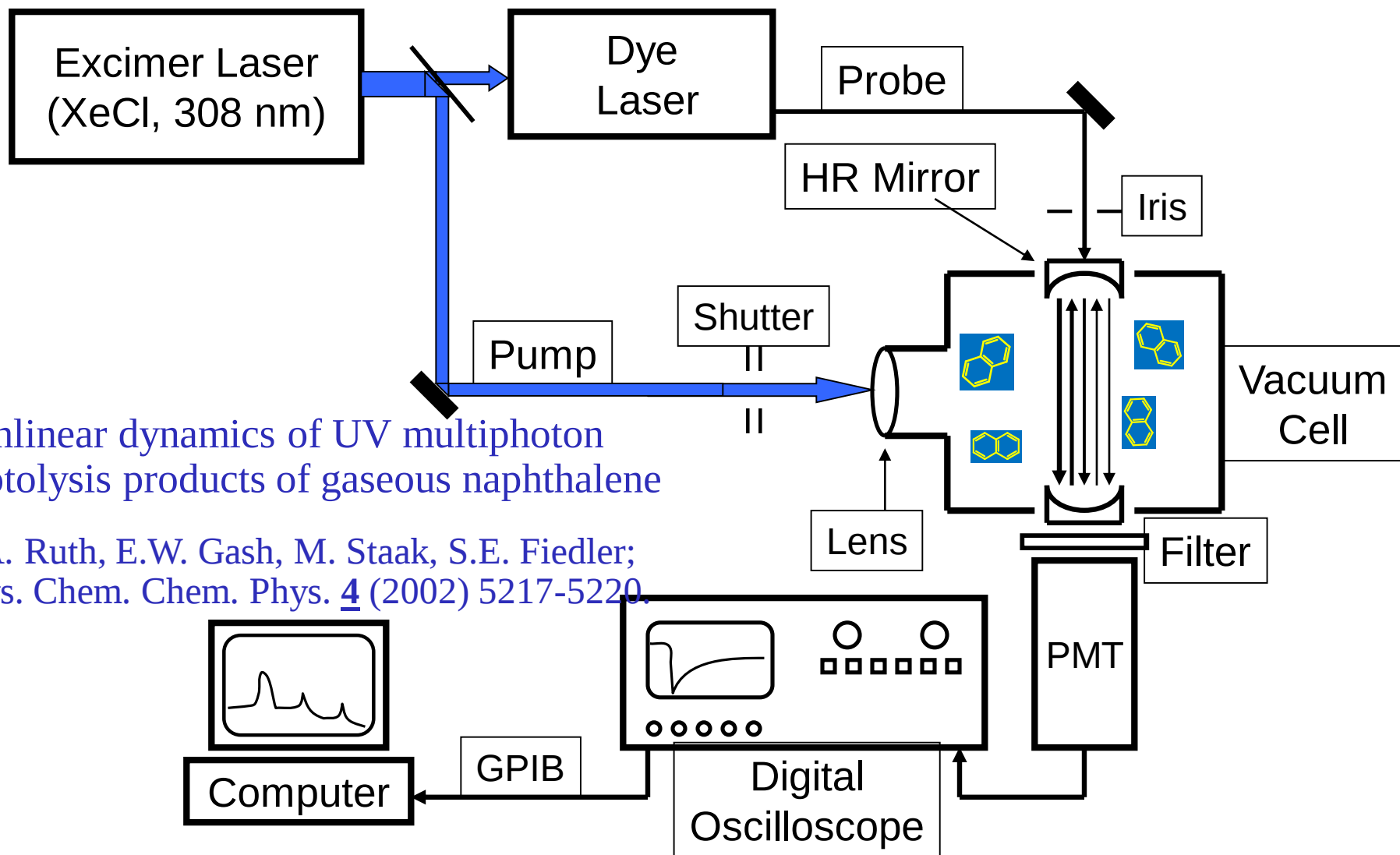
$$I_2 = T^2 R^2 \exp(-2\alpha L) I_1$$

$$I_n = R^{2n} [\exp(-\alpha L)]^{2n} I_1 \approx \exp[-2n(1-R+\alpha L)] I_1$$

$$\sigma_{ik} N_i = \alpha = \frac{1}{c\tau} - \frac{1}{c\tau_0}$$

Χρόνος κοιλότητας: $\tau = \frac{L/c}{(1-R)+\alpha L} \Rightarrow \frac{1}{\tau} = \frac{(1-R)+\alpha L}{L/c} = \frac{1}{\tau_0} + \alpha c$

1C. Cavity Ring Down Spectroscopy (CRDS)



Nonlinear dynamics of UV multiphoton
photolysis products of gaseous naphthalene

A.A. Ruth, E.W. Gash, M. Staak, S.E. Fiedler;
Phys. Chem. Chem. Phys. **4** (2002) 5217-5220.

1C. Cavity Ring Down Spectroscopy (CRDS)

Cavity ring-down spectroscopy of OH radicals in low pressure flame

S. Cheskis, I. Derzy, V.A. Lozovsky, A. Kachanov, D. Romanini

Appl. Phys. B 66, 377–381 (1998)

$$\frac{1}{\tau} = \frac{(T + \Lambda + \sigma(\lambda)nl)c}{L}$$

$$n_{\min} = \frac{T + \Lambda}{l\sigma(\lambda)} \frac{\delta\tau}{\tau_0}$$

OH radical, $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi$

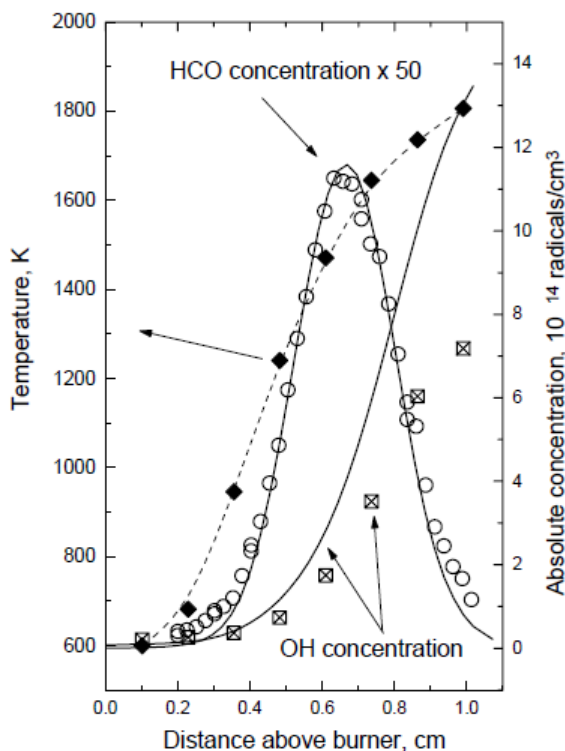


Fig. 4. Temperature profile (measured by CRDS, represented by solid diamonds), and calculated and measured OH and HCO profiles for a stoichiometric $\text{CH}_4/\text{N}_2/\text{O}_2$ flame. All conditions are as in Fig. 2. Squares represent the OH concentration measured by (CRDS); circles represent the HCO concentration measured by ICLAS using the same procedure as in [6]. Solid lines are from the model calculations using experimental temperature profile

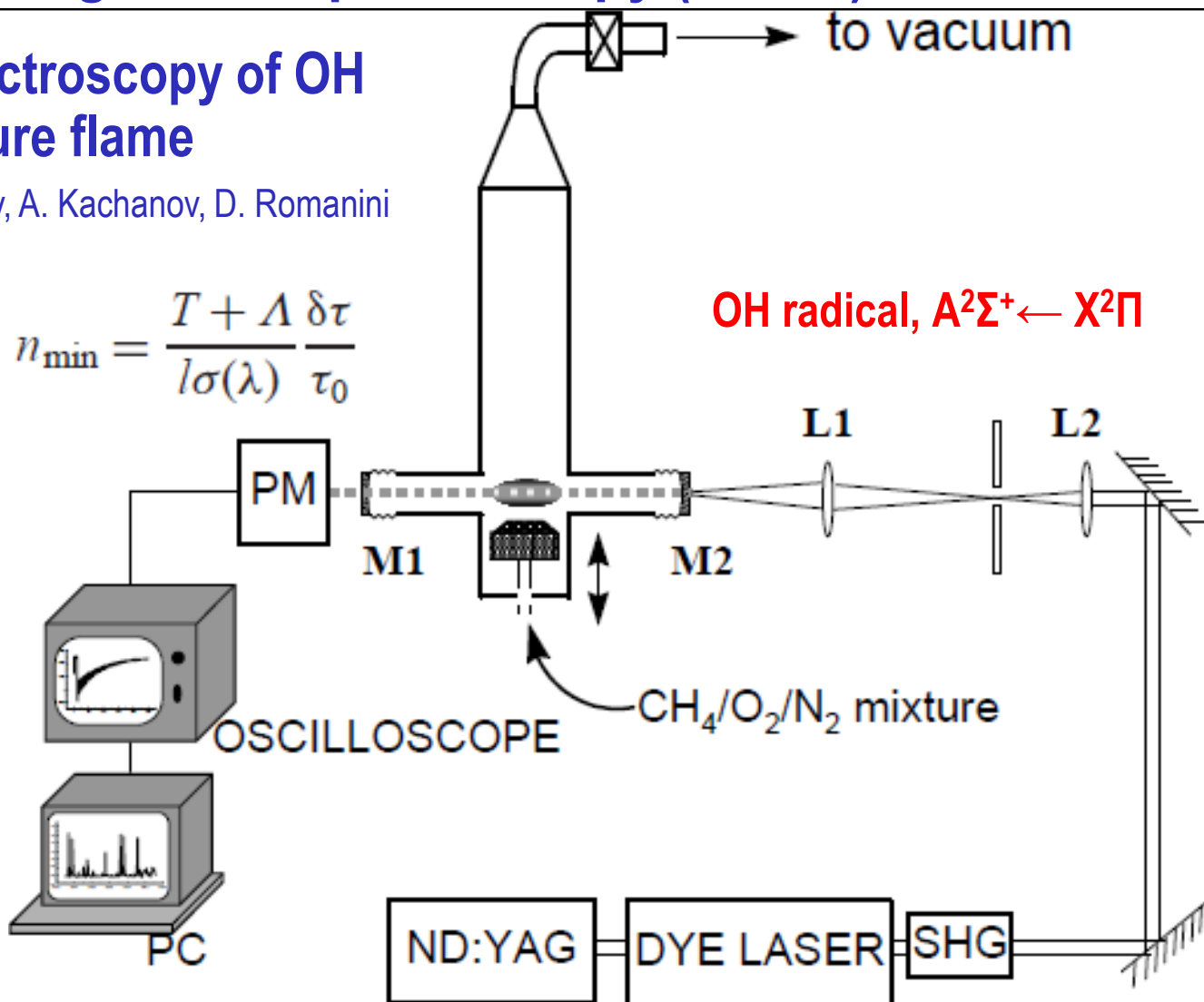


Fig. 1. A schematic diagram of the experimental apparatus. The cavity of the CRDS is formed by mirrors M1 and M2. The pinhole and the lenses L1 and L2 are set to mode match the laser beam with the cavity. SHG is a KDP crystal used for doubling the output of the Nd:YAG pumped dye laser

1C. Cavity Ring Down Spectroscopy (CRDS)

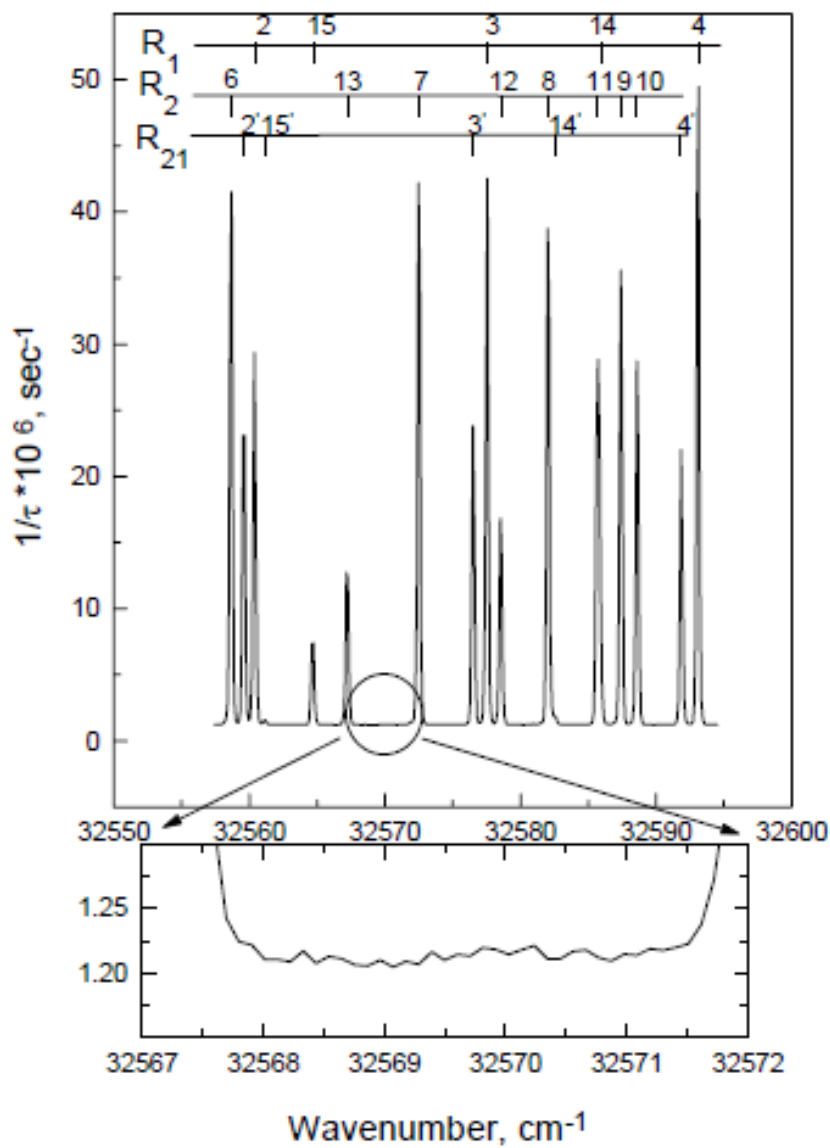


Fig. 2. CRDS spectrum of a part of the OH ($A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi$) spectrum in a stoichiometric ($\phi = 1.0$) $\text{CH}_4/\text{N}_2/\text{O}_2$ flame. Oxygen/(Oxygen+Nitrogen) ratio is 0.23. Total pressure is 30 torr. Laser beam is located 0.86 cm above the burner. Note that the 10^6 s^{-1} ring-down decay rate corresponds to the absorbance of $4.2 \times 10^{-4} / \text{cm}$ or 2500 ppm per pass under our conditions

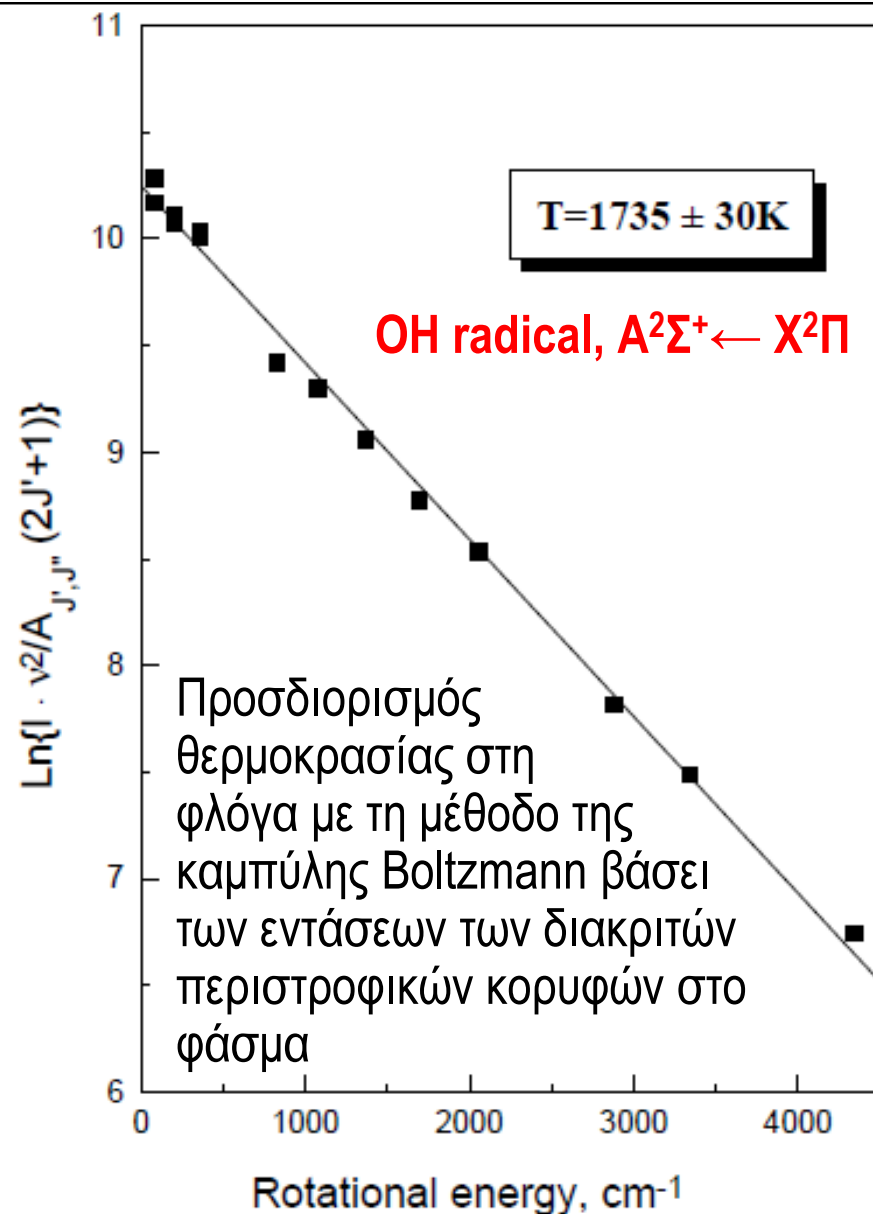
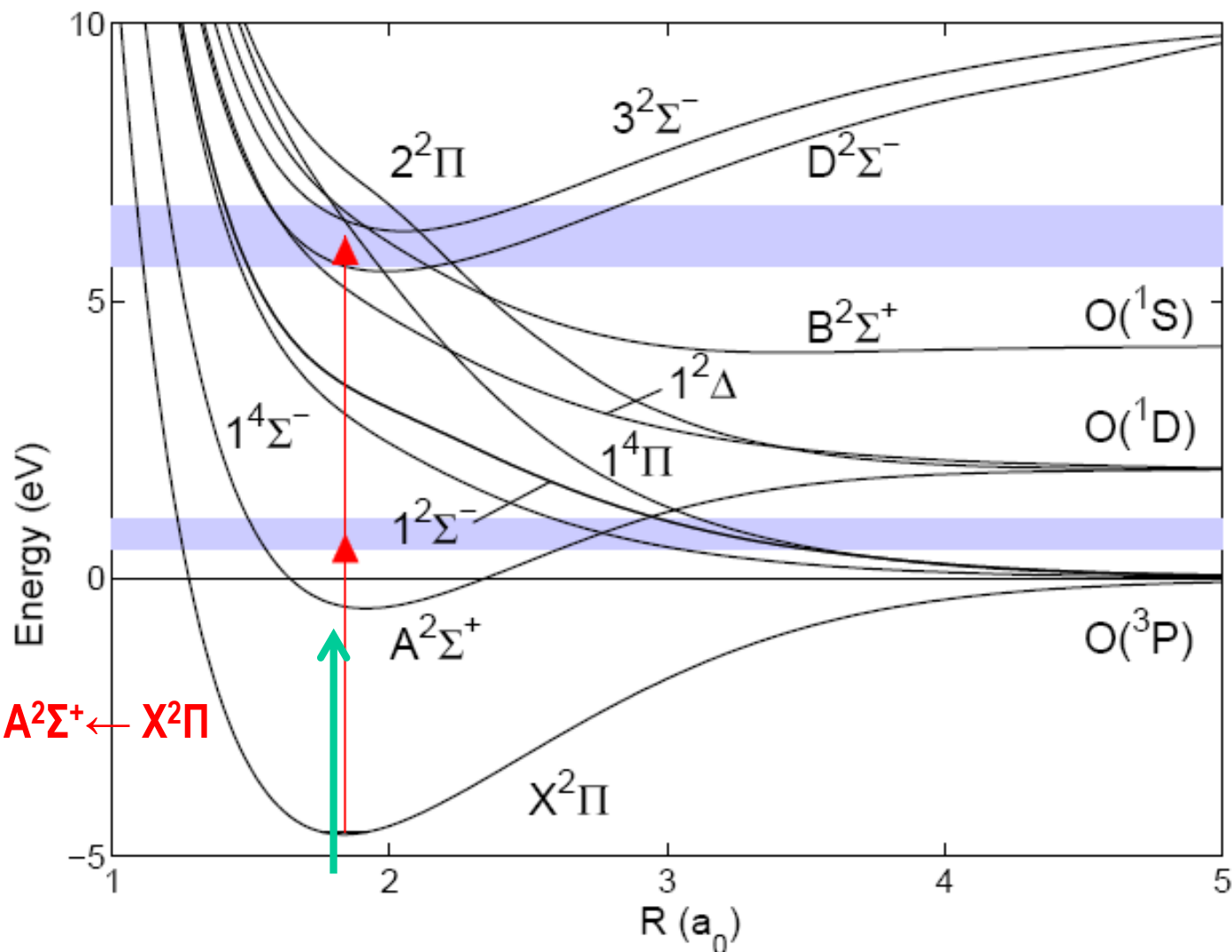


Fig. 3. A Boltzmann plot obtained for the experimental spectrum shown in Fig. 2. The experimental error was estimated from the scattering of the individual points

1C. Cavity Ring Down Spectroscopy (CRDS)

Διάγραμμα ενεργειακών καταστάσεων της ρίζας OH



OH radical, $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi$

- Μονο-φωτονική διέγερση $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi$
- Δι-φωτονική διέγερση $D^2\Sigma^- \leftarrow X^2\Pi$

1D. Φασματοσκοπία Διέγερσης Φθορισμού

Ανίχνευση απορρόφησης μέσω εκπομπής φθορισμού

Fluorescence excitation spectroscopy

Δεδομένης της υψηλής ευαισθησίας των μετρήσεων **εκπομπής** ακτινοβολίας είναι εφικτή η αποτύπωση φασμάτων απορρόφησης μέσω καταγραφής της έντασης του εκπεμπόμενου φθορισμού εφόσον το διεγειρόμενο άτομο, μόριο έχει ικανοποιητική κβαντική απόδοση φθορισμού, ϕ .

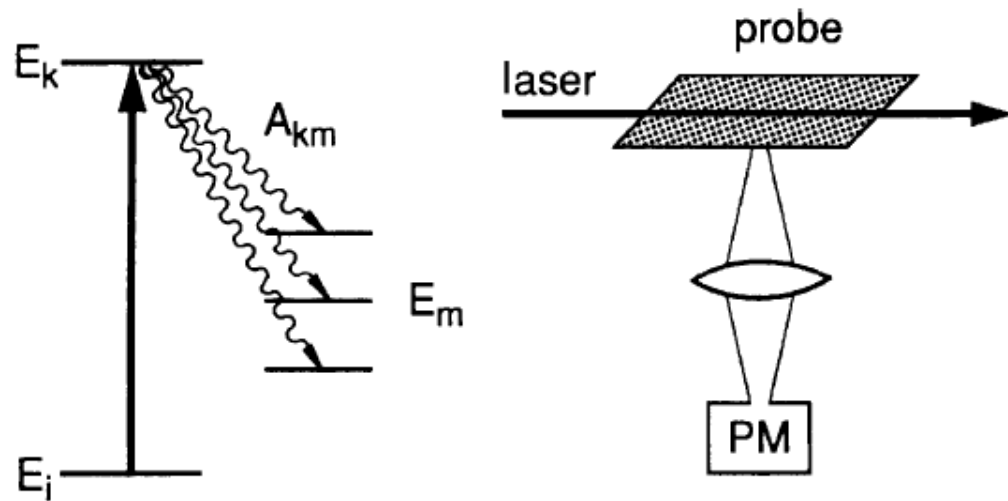


Fig. 1.20. Level scheme and experimental arrangement for fluorescence excitation spectroscopy

1D. Φασματοσκοπία Διέγερσης Φθορισμού

Ευαισθησία μέτρησης

Απορρόφηση φωτονίων : $n_A = N_i \sigma_{ik} \Delta x n_L$

Συγκέντρωση στη διεγερμένη κατάσταση k: $(N_k)_{t=0} = n_A$

Εκπομπή φθορισμού : $n_F = (N_k)_{t=0} \varphi_k = n_A \frac{\sum_m (A_{km})}{\sum_m (A_{km} + Q_k)}$

φ_k : Κβαντική απόδοση εκπομπής φθορισμού

A_{km} : Συντελεστής Einstein για την αυθόρμητη εκπομπή

Q_k : Ρυθμός μη ακτινοβολικής αποδιέγερσης από το επίπεδο k

Σήμα μέτρησης => ανίχνευση φωτοηλεκτρονίων, p_e

$$n_{pe} = n_A \varphi_k \varphi_{pe} \delta = (N_i n_L \sigma_{ik} \Delta x) \varphi_k \varphi_{pe} \delta$$

φ_{pe} : Απόδοση παραγωγής φωτοηλεκτρονίων στον ανιχνευτή

δ : Γεωμετρικός παράγοντας συλλογής εκπομπής φθορισμού

1D. Φασματοσκοπία Διέγερσης Φθορισμού

Ανίχνευση απορρόφησης μέσω εκπομπής φθορισμού

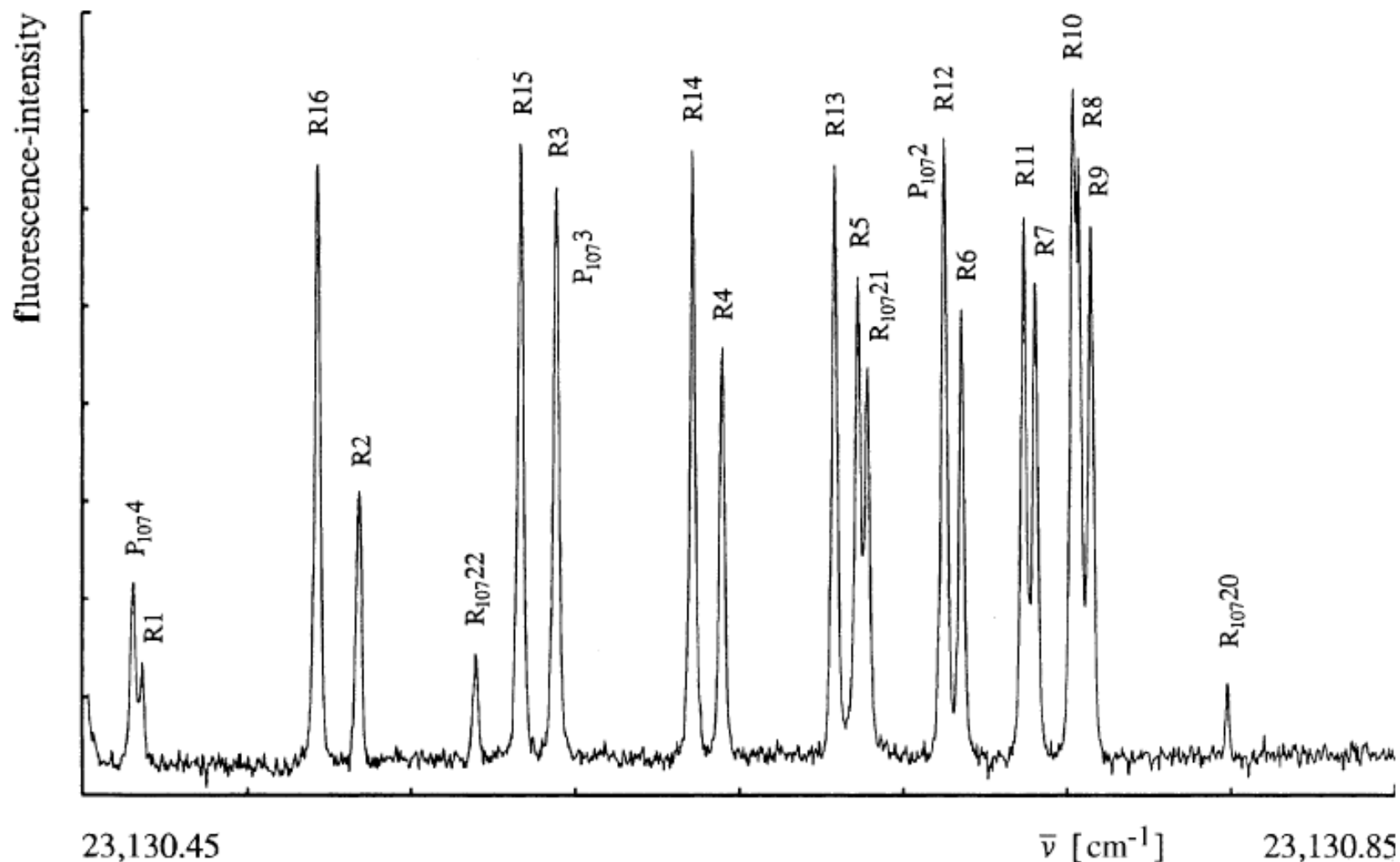
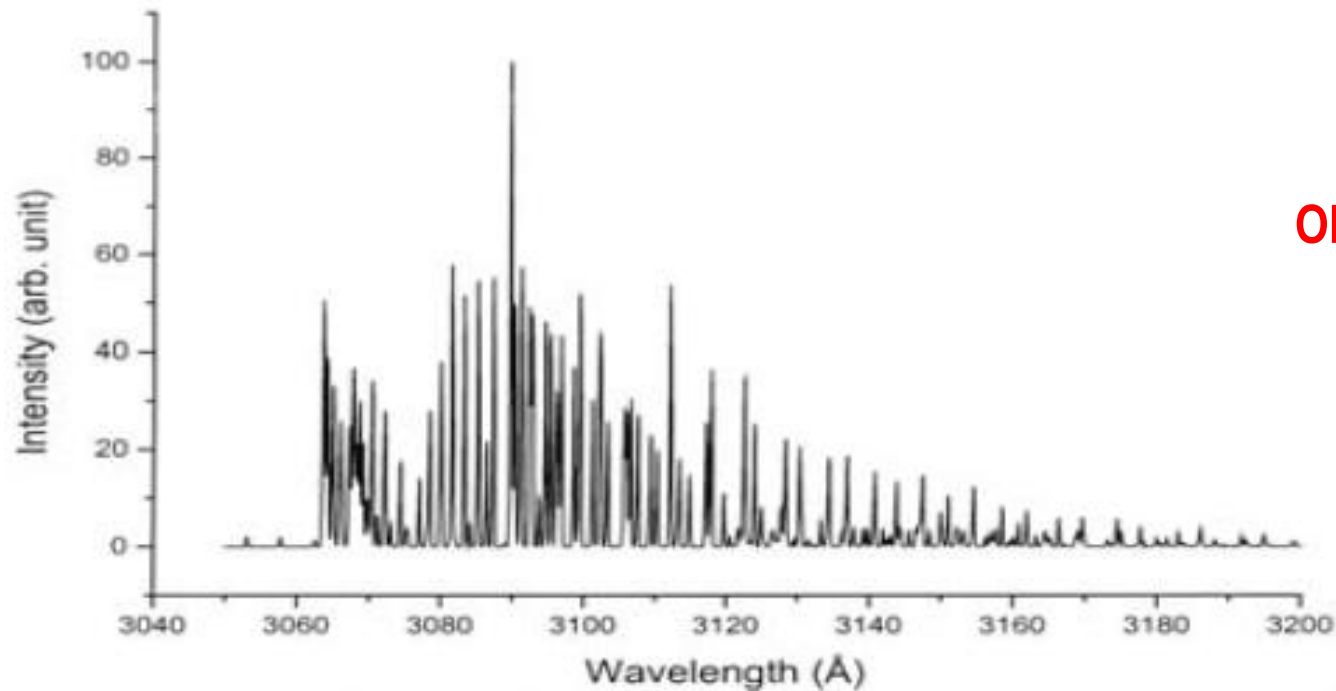


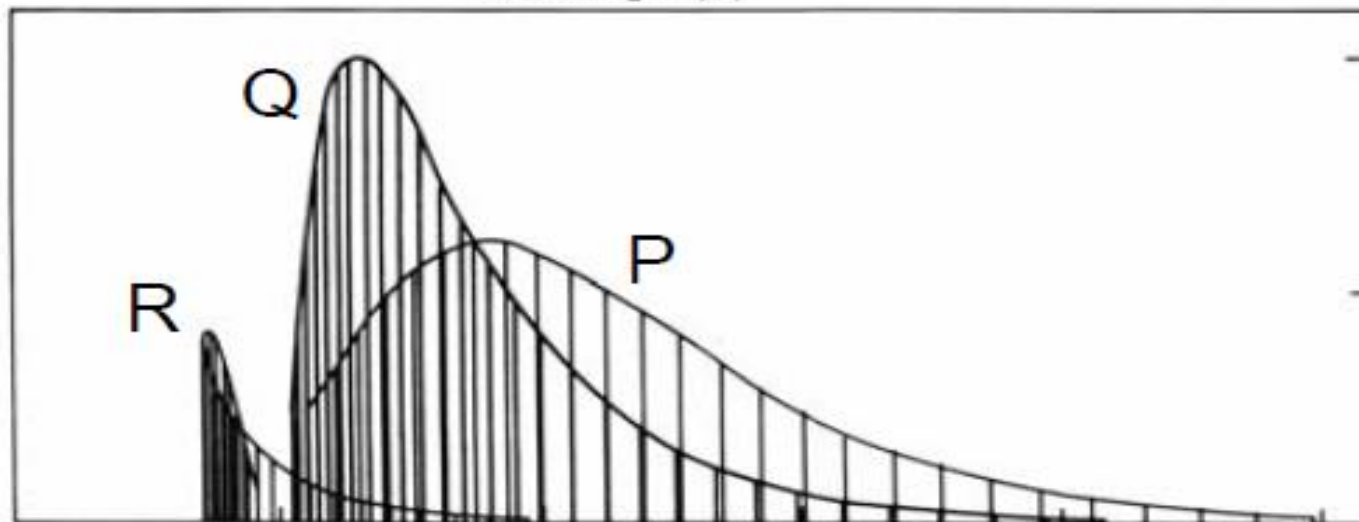
Fig. 1.22. Section of the fluorescence excitation spectrum of the $^{107}\text{Ag}^{109}\text{Ag}$ isotope, showing the band head of the $\nu' = 1 \leftarrow \nu'' = 0$ band in the $A^1\Sigma_u \leftarrow X^1\Sigma_g$ system, superimposed by some lines of the $^{107}\text{Ag}^{107}\text{Ag}$ isotope [1.50]

1D. Φασματοσκοπία Διέγερσης Φθορισμού

Ανίχνευση απορρόφησης μέσω εκπομπής φθορισμού



OH radical, $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi$



Ανίχνευση απορρόφησης μέσω εκπομπής φθορισμού

Fluorescence excitation spectroscopy

Example 1.8.

Modern photomultipliers reach quantum efficiencies of $\eta_{\text{ph}} = 0.2$. With carefully designed optics it is possible to achieve a collection factor $\delta = 0.1$, which implies that the collecting optics cover a solid angle $d\Omega = 0.4 \pi$. Using photon-counting techniques and cooled multipliers (dark pulse rate ≤ 10 counts/s), counting rates of $n_{\text{pe}} = 100$ counts/s are sufficient to obtain a signal-to-noise ratio $S/R \sim 8$ at integration times of 1 s.

Inserting this figure for n_{PE} into (1.35) illustrates that with $\eta_k = 1$ absorption rates of $n_a = 5 \times 10^3$ /s can be measured quantitatively. Assuming a laser power of 1 W at the wavelength $\lambda = 500$ nm, which corresponds to a photon flux of $n_L = 3 \times 10^{18}$ /s, this implies *that it is possible to detect a relative absorption of* $\Delta P/P \leq 10^{-14}$. When placing the absorbing probe inside the cavity where the laser power is q times larger ($q \sim 10$ to 100, Sect. 1.2.2), this impressive sensitivity may be even further enhanced.

1Ε. Φασματοσκοπία Φωτο-Ιοντισμού

Εξαιρετικά ευαίσθητες μετρήσεις απορρόφησης ακτινοβολίας πραγματοποιούνται μέσω της ανίχνευσης ιόντων τα οποία παράγονται κατόπιν αλληλεπίδρασης 2^{ης} δέσμης λέιζερ με τη διεγερμένη κατάσταση του ατόμου/μορίου με τρόπο τέτοιο ώστε να προκύπτει ιοντισμός.

Διέγερση - Ιοντισμός: $M(E_i) + h\nu_1 \rightarrow M^*(E_k) + h\nu_2 \rightarrow M^+ + e^- + E_{kin}$

Οι τεχνικές ανίχνευσης φορτίων είναι εξαιρετικά ευαίσθητες

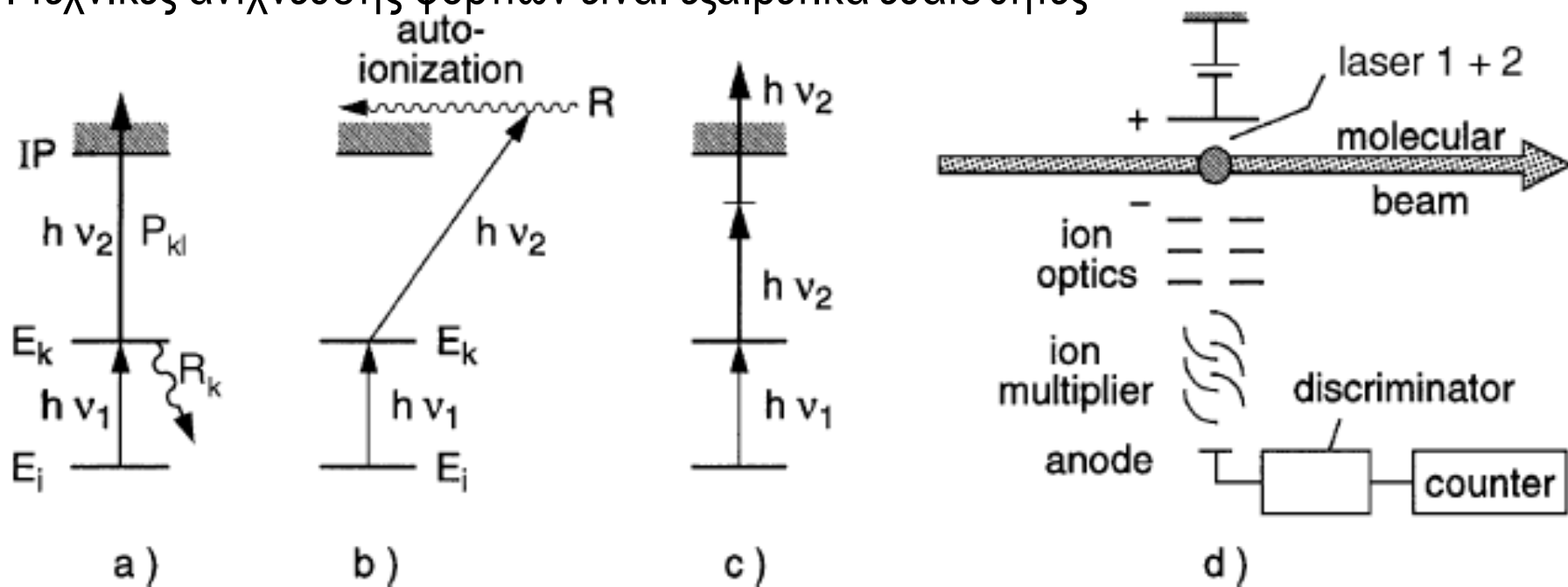


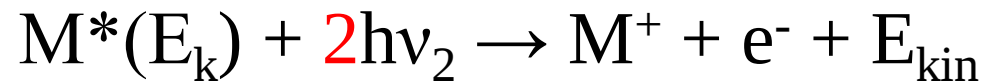
Fig. 1.32a–d. Level schemes of ionization spectroscopy: (a) photoionization; (b) excitation of autoionizing Rydberg levels; (c) two-photon ionization of excited molecules; (d) experimental arrangement for photoionization spectroscopy in a molecular beam

1Ε. Φασματοσκοπία Φωτο-Ιοντισμού

Μέθοδοι Ιοντισμού

Φωτο-ιοντισμός: $M^*(E_k) + h\nu_2 \rightarrow M^+ + e^- + E_{kin}$

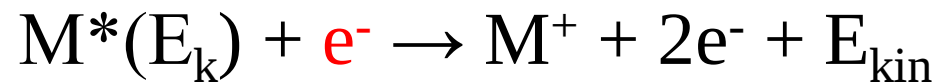
Πολύ-φωτονικός ιοντισμός (REMPI) :



Αυτό-ιοντισμός :



Θερμικός ιοντισμός (κρούσεις με e^-) :



Ιοντισμός πεδίου (ΗΠ) : $M^*(E_k) + \text{ΗΠ} \rightarrow M^+ + e^- + E_{kin}$

1Ε. Φασματοσκοπία Φωτο-Ιοντισμού

Ευαισθησία μέτρησης

Απορρόφηση φωτονίων : $n_A = N_i \sigma_{ik} \Delta x n_{L1}$

Συγκέντρωση στη διεγερμένη κατάσταση k: $(N_k)_{t=0} = n_A$

Πιθανότητα / ενεργός διατομή ιοντισμού από τη διεγερμένη κατάσταση k : $P_{kI} (\sigma_{kI})$

Ιοντικό σήμα : $S_I = n_{L2} N_k P_{kI}$ η $\delta = n_{L2} n_{L1} N_i \sigma_{ik} \Delta x \frac{P_{kI}}{P_{kI} + R_k}$ η δ

η : απόδοση ανίχνευσης, δ : παράγοντας γεωμετρίας

Υψηλή ευαισθησία μέτρησης δεδομένης της δυνατότητας ανίχνευσης όλων των παραγόμενων ηλεκτρονίων.

Χρήση παλμικών λέιζερ : $\tau_L < (1/R_k)$

1Ε. Φασματοσκοπία Φωτο-Ιοντισμού

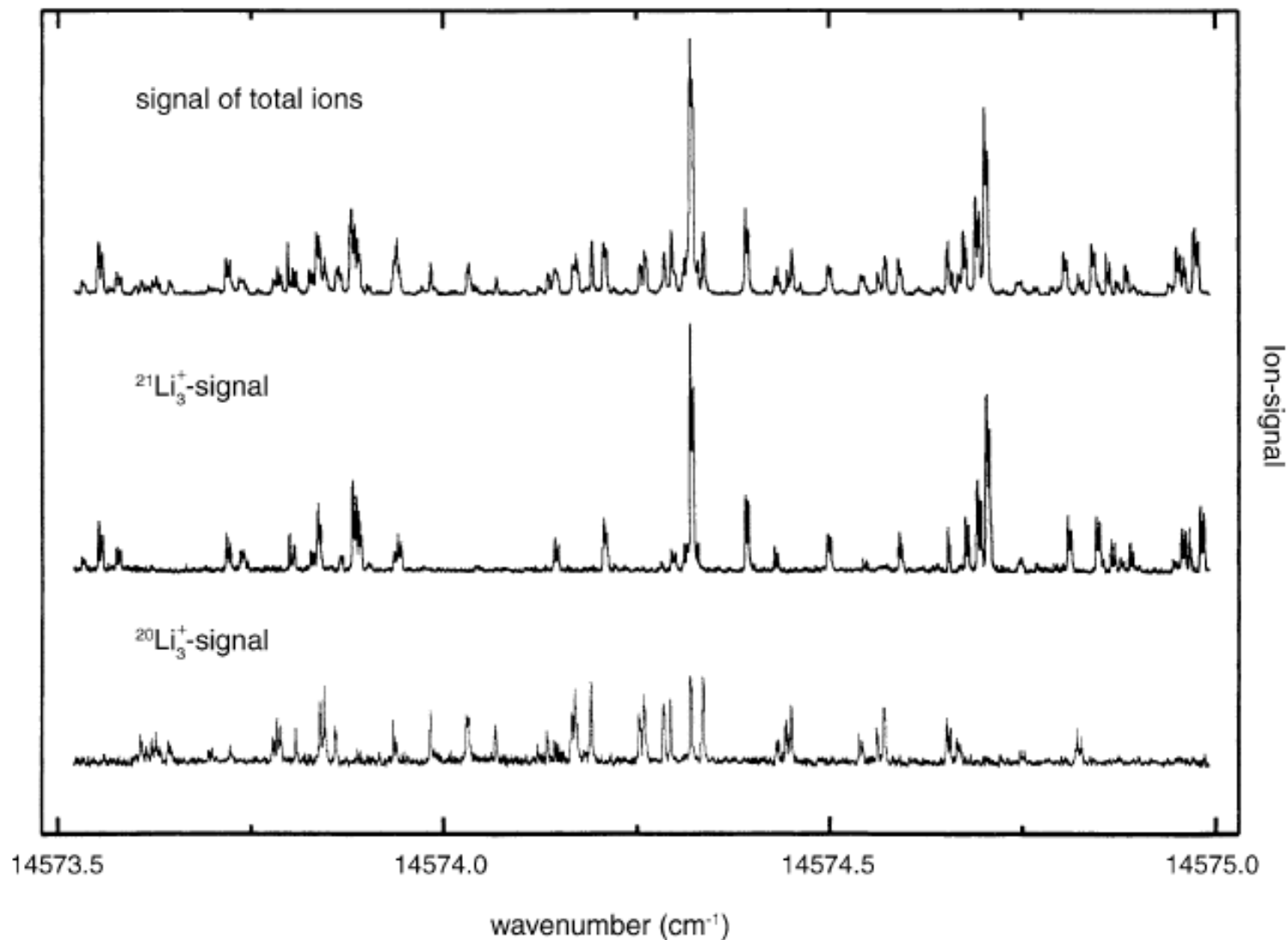
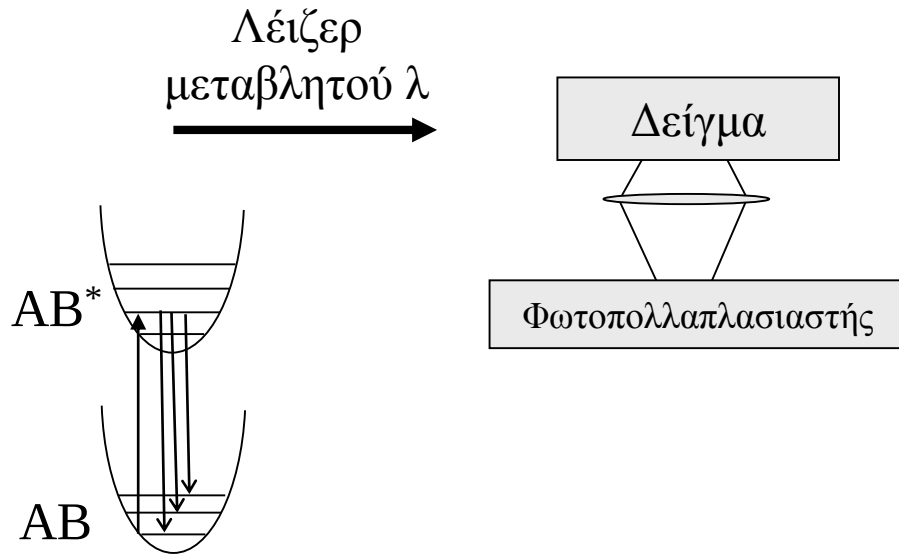


Fig.1.35a–c. Excitation spectra of Li_3 clusters detected by photoionization of the excited states: (a) no mass selection; (b) spectrum of the $^{21}\text{Li}_3 = {}^7\text{Li}^7\text{Li}^7\text{Li}$ isotopomer; (c) spectrum of $^{20}\text{Li}_3 = {}^6\text{Li}^7\text{Li}^7\text{Li}$, recorded with doubled sensitivity [1.86]

Φασματοσκοπικές τεχνικές Λείζερ

Φθορισμός επαγόμενος από λέιζερ (LIF, *Laser Induced Fluorescence*)

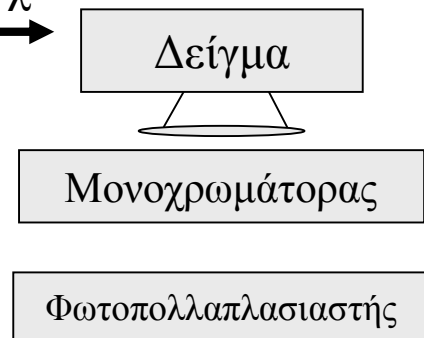


Ανίχνευση Ολικού Φθορισμού

Καθώς μεταβάλλεται το μήκος κύματος του λέιζερ, όταν συντονιστεί με την συχνότητα κάποιας ηλεκτροδονητικής μετάπτωσης, τότε παρατηρείται φθορισμός ο οποίος μετρίεται ως συνάρτηση του μήκους κύματος.

Λαμβάνουμε πληροφορίες για την διεγερμένη ηλεκτρονική κατάσταση

Λείζερ σταθερού ή
μεταβλητού λ



Διασπορά Φθορισμού δια μέσου φασματοσκοπικού αναλυτή

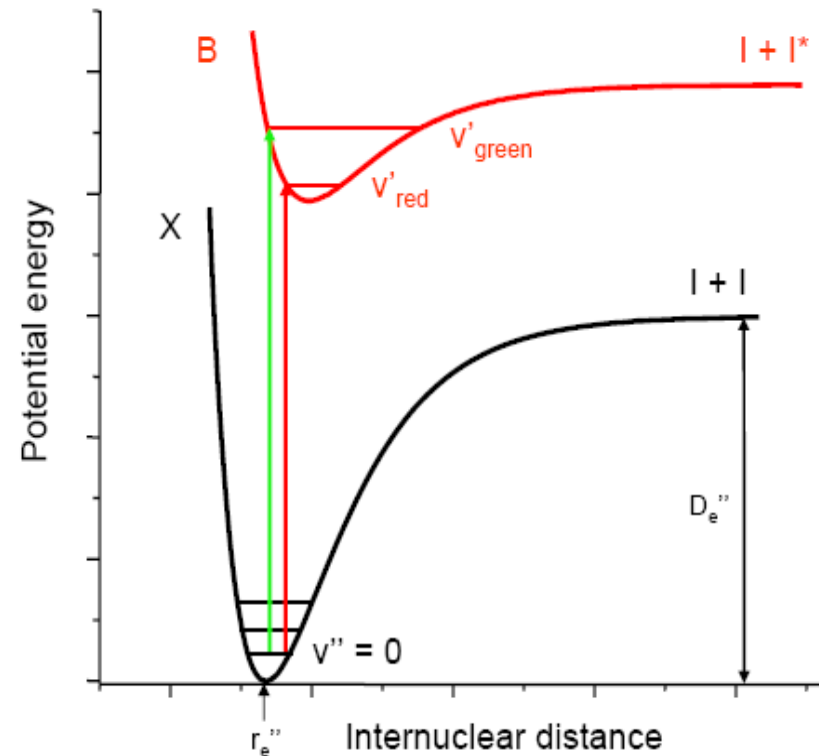
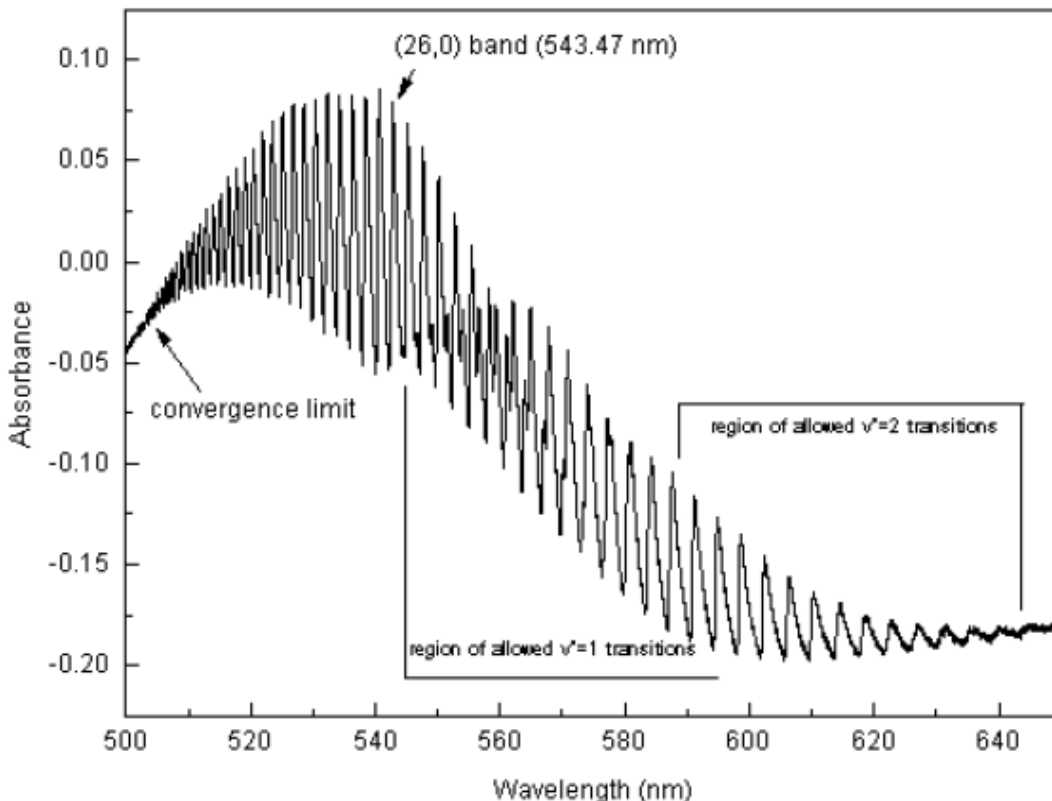
Εάν γίνει ανάλυση του φάσματος του φθορισμού, τότε λαμβάνουμε πληροφορίες τόσο για την διεγερμένη όσο και την βασική ηλεκτρονική κατάσταση

Όρια ανίχνευσης: Περίπου 10^7 με 10^8 μόρια ανά κβαντική κατάσταση ανά cm^3

Αρχή Franck-Condon

Ηλεκτρονικό φάσμα απορρόφησης του ιωδίου (I_2) Δονητική υφή της ηλεκτρονικής μετάβασης

Visible band system of I_2



Το φάσμα απορρόφησης αποτυπώνει τη δονητική υφή της ηλεκτρονικώς διεγερμένης κατάστασης προς την οποία λαμβάνει χώρα η μετάβαση.



Αρχή Franck-Condon

Ηλεκτρονικό φάσμα εκπομπής φθορισμού του ιωδίου (I_2) Δονητική υφή της ηλεκτρονικής μετάβασης

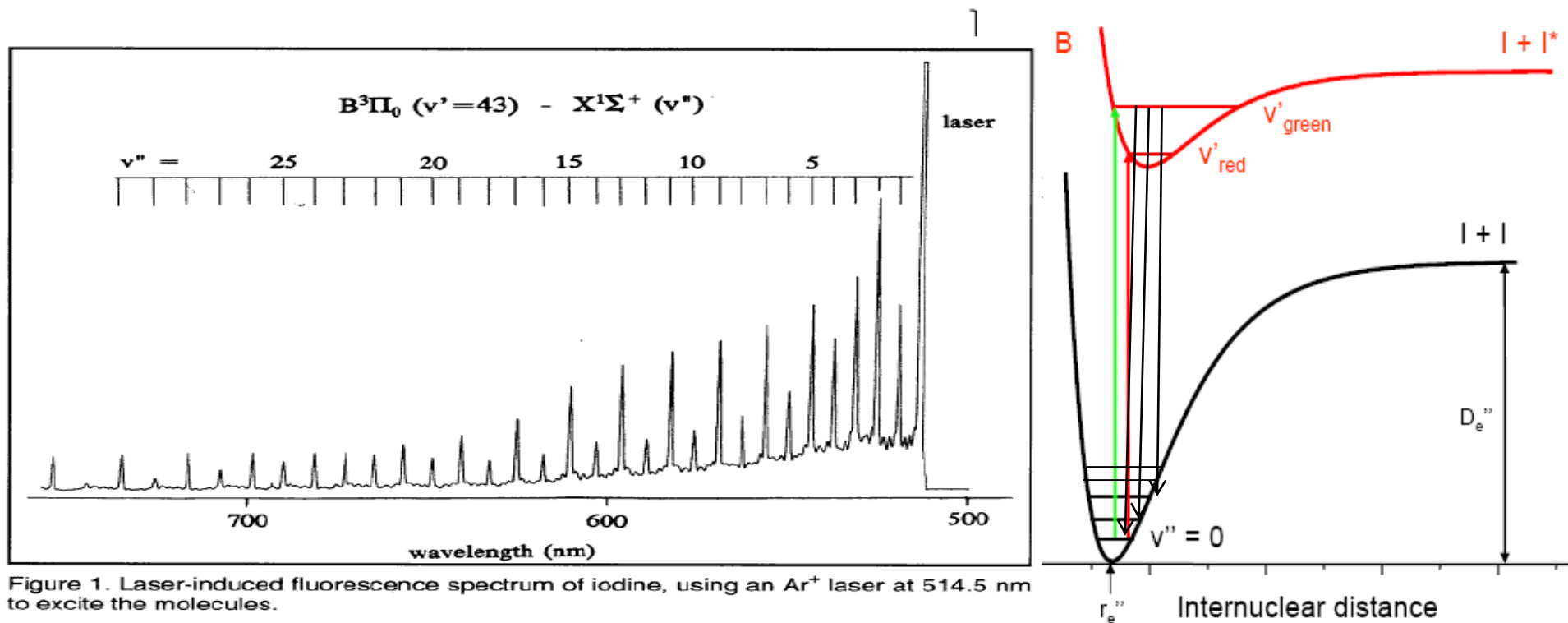


Figure 1. Laser-induced fluorescence spectrum of iodine, using an Ar^+ laser at 514.5 nm to excite the molecules.

Το φάσμα εκπομπής φθορισμού αποτυπώνει τη δονητική υφή της θεμελιώδους ηλεκτρονικής κατάστασης του μορίου.



2. Φασματοσκοπία Εκπομπής Φθορισμού

Laser-Induced Fluorescence (LIF) spectroscopy

Μέσω της φασματοσκοπίας διέγερσης φθορισμού αποτυπώνεται η δομή της διεγερμένης (ανώτερης) κατάστασης σε μια μετάβαση.

Η εκπομπή φθορισμού αποτυπώνει τη δομή της κατώτερης κατάστασης της μετάβασης εκπομπής. Αυτή η κατάσταση μπορεί να είναι η θεμελιώδης.

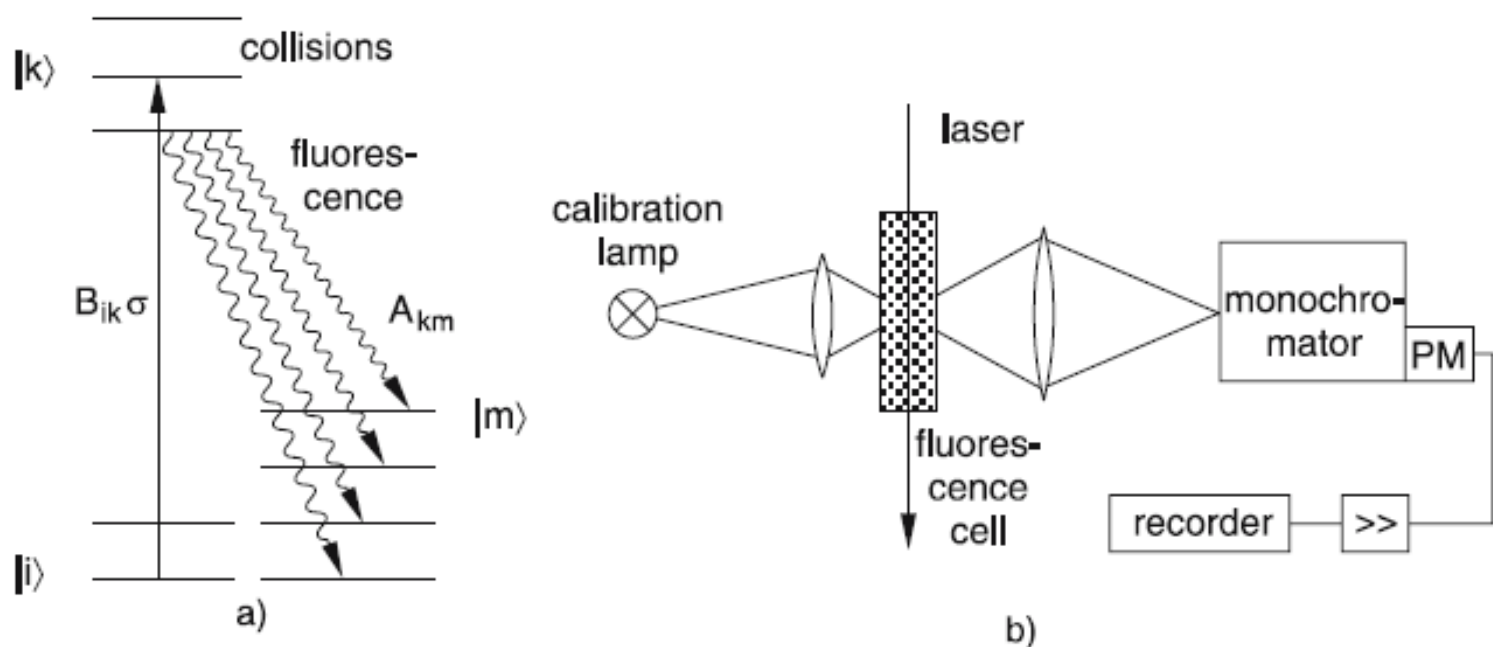


Fig. 1.46a,b. Laser-induced fluorescence: (a) level scheme and (b) experimental arrangement for measuring LIF spectra

2. Φασματοσκοπία Εκπομπής Φθορισμού

Laser-Induced Fluorescence (LIF) spectroscopy

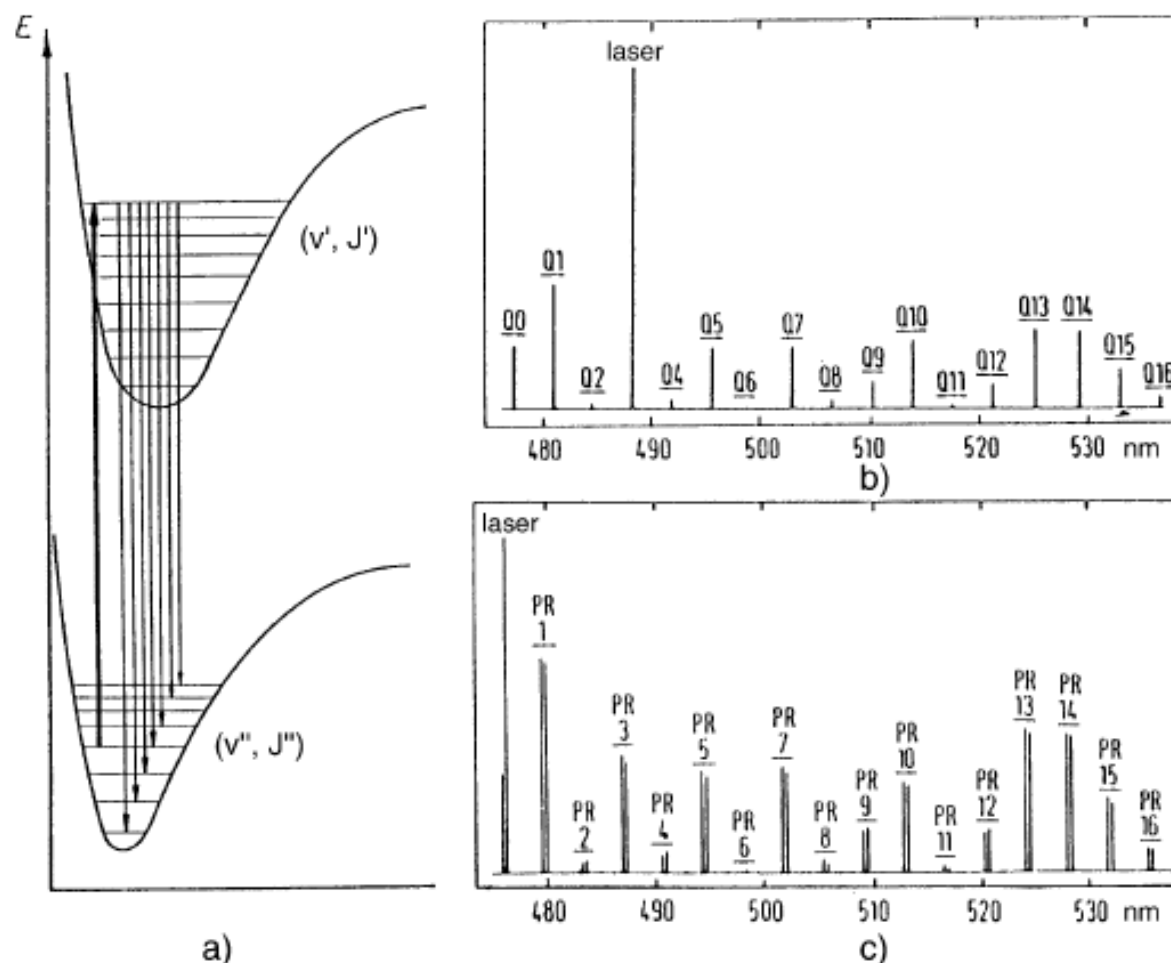


Fig. 1.47a–c. Laser-induced fluorescence of the Na_2 molecule excited by argon laser lines: (a) energy level diagram; (b) fluorescence lines with $\Delta J = 0$ (Q-lines) emitted from the upper level ($v' = 3, J' = 43$) of the $\text{B}^1\Pi_u$ state, excited at $\lambda = 488\text{ nm}$; (c) P and R doublets, emitted from the upper level ($v' = 6, J' = 27$). The numbers indicate the vibrational quantum numbers v'' of the termination levels

2. Φασματοσκοπία Εκπομπής Φθορισμού

Laser-Induced Fluorescence (LIF) spectroscopy

**SCIENTIFIC
REPORTS**

nature research

OPEN

Laser-induced fluorescence (LIF) as a smart method for fast environmental virological analyses: validation on Picornaviruses

Received: 20 February 2019

Accepted: 12 August 2019

Published online: 29 August 2019

Valentina Gabbarini¹, Riccardo Rossi¹, Jean-François Ciparisse¹, Andrea Malizia², Andrea Divizia², Patrizia De Filippis², Maurizio Anselmi², Mariachiara Carestia¹, Leonardo Palombi², Maurizio Divizia² & Pasqualino Gaudio¹

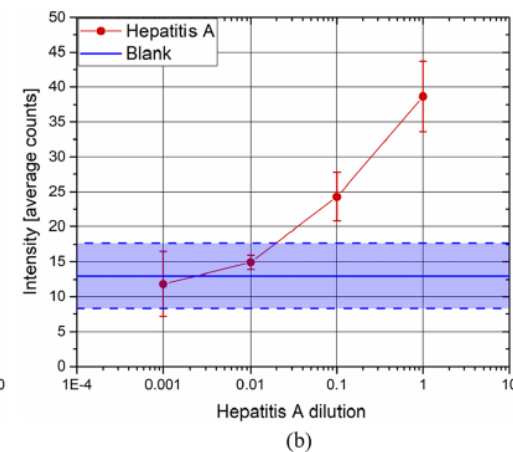
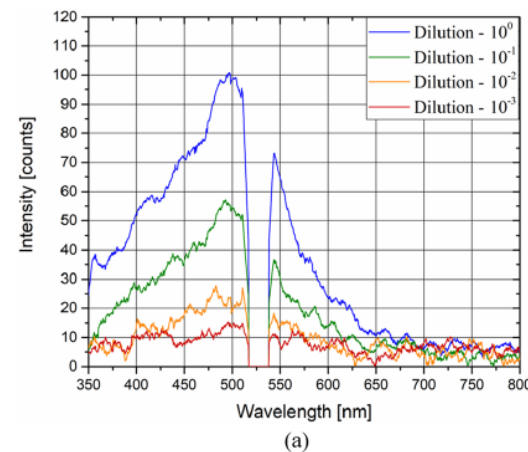
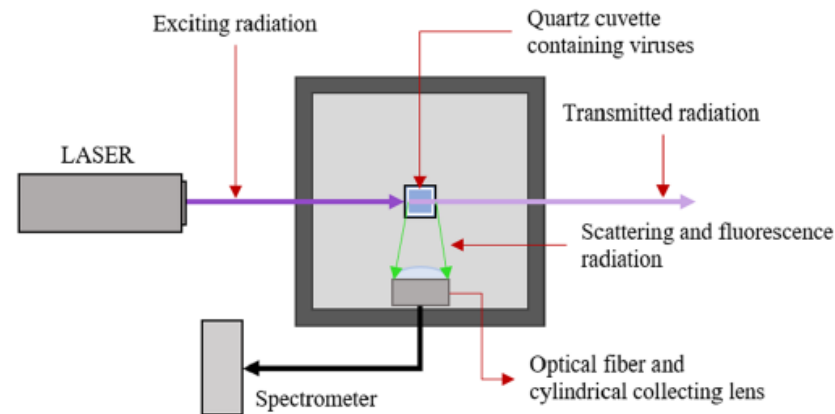


Figure 5. Experimental apparatus scheme.

Figure 4. Hepatitis A spectrum at each concentration (a), and average fluorescence intensity of Hepatitis A and blank samples as a function of the concentration of the virus (b).

2. Φασματοσκοπία Εκπομπής Φθορισμού

Laser-Induced Fluorescence (LIF) spectroscopy

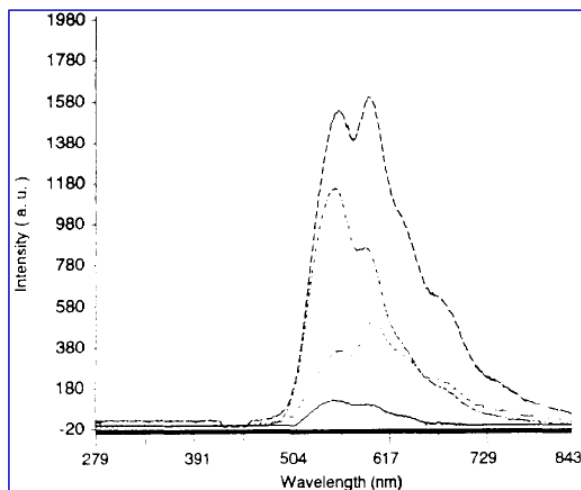


Fig. 1. Fluorescence spectrum from a metastatic lymph node after intravenous administration of Photofrin II (0.75 mg per kg of body weight, 48 h), and during its exposure to a He-Cd laser (442 nm). The spectrum is characterized by a broad band section related to natural tissue fluorescence and the typical dual peak emission spectrum of Photofrin II. —, Normal; ---, fibrous; ···, aneurism; - · -, calcified.

Table 2

Summary of excitation–emission maxima in selected biologically important molecules

Chromophore		(λ_{exc} , λ_{em}) maximum
Tryptophan	Solution	(275, 350 nm)
NADH	Solution	(350, 460 nm)
NADPH	Solution	(350, 460 nm)
4-Pyridoxic acid	Solution	(300, 435 nm)
Pyridoxal 5'-phosphate	Solution	(305, 375 nm)
Collagen I	Powder	(410, 520 nm)
		(340, 395 nm)
		(270, 395 nm)
		(285, 310 nm)
Collagen III	Powder	(275, 310 nm)
		(330, 390 nm)
		(370, 450 nm)
Elastin	Powder	(460, 520 nm)
		(360, 410 nm)
		(425, 490 nm)
		(260, 410 nm)



Journal of Photochemistry and Photobiology
B: Biology 28 (1995) 3–11

Journal of
**PHOTOCHEMISTRY
AND
PHOTOBIOLOGY**
B: BIOLOGY

New Trends in Photobiology (Invited Review)

Malignancies and atherosclerotic plaque diagnosis—is laser induced fluorescence spectroscopy the ultimate solution?

Theodore G. Papazoglou

Foundation for Research and Technology, Institute of Electronic Structure and Laser, Laser and Applications Division, PO Box 1527, 711 10 Heraklion, Greece

2. Φασματοσκοπία Εκπομπής Φθορισμού

Laser Induced Fluorescence (LIF) spectroscopy

Ευαισθησία μέτρησης

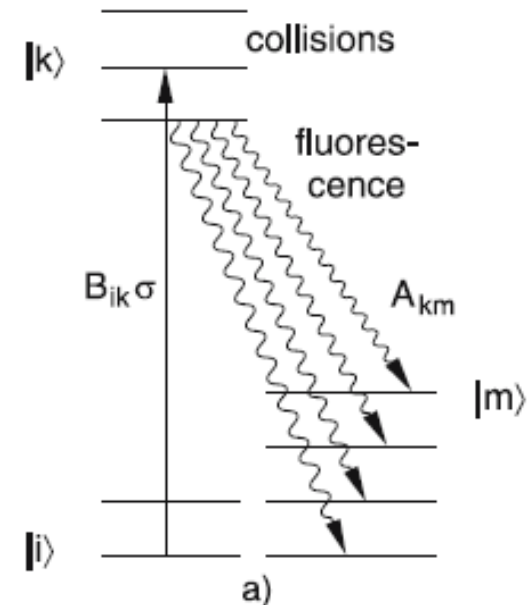
Ένταση εκπομπής : $I_{km} \sim N_k A_{km} (h\nu_{km})$

Έστω ότι με διέγερση από cw laser επιτυγχάνεται στάσιμη κατάσταση.

$$dN_k/dt = 0 \Rightarrow N_i B_{ik} \rho = N_k (B_{ik} \rho + A_{km} + Q_k)$$

$$N_k A_{km} = \frac{N_i B_{ik} \rho}{1 + (B_{ik} \rho / A_{km})} \quad \text{όταν } Q_k \rightarrow 0$$

$$\text{Αρα : } I_F \sim I_{km} \sim N_k A_{km}$$



Σε χαμηλό ρυθμό διέγερσης (ρ): $I_F \sim N_i B_{ik} \rho = N_i \sigma_{ik} I_L = \alpha I_L$

Σε υψηλό ρυθμό διέγερσης (ρ): $I_F \sim N_i A_{km}$

2. Φασματοσκοπία Εκπομπής Φθορισμού

LIF – Μελέτη διεργασιών καύσης

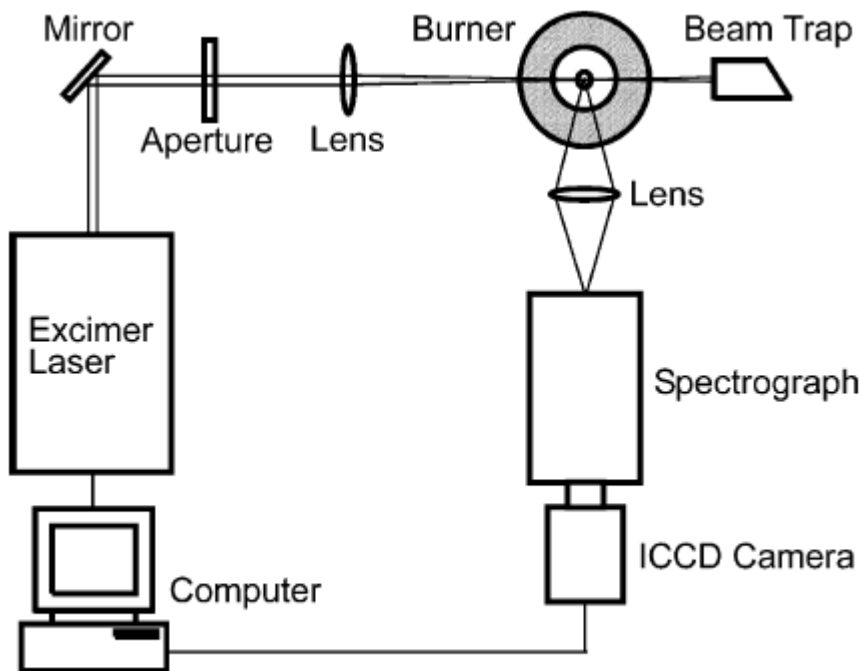
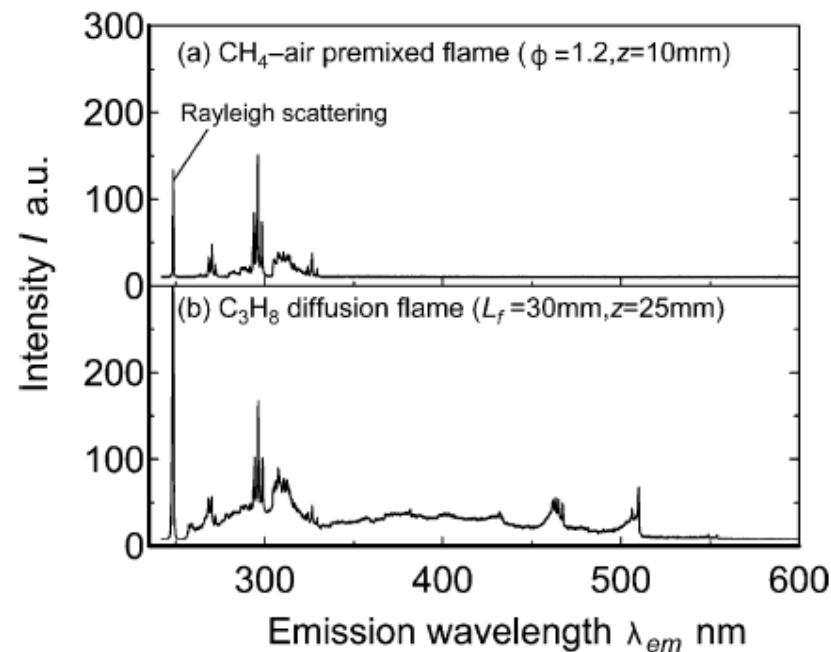


Fig. 1. Experimental apparatus.



Emission spectra of CH_4 -air premixed flame and C_3H_8 diffusion flame.

Μέσω της τεχνικής LIF είναι δυνατή η μελέτη μικρών μορίων σε περιβάλλον φλόγας, ο προσδιορισμός της κατανομής τους και οι χημικές διεργασίες στη φλόγα, καθώς και η έμμεση μέτρηση της θερμοκρασίας

“LIF thermometry in sooty flames using NO $\text{D}^2\Sigma^+ \leftarrow \text{X}^2\Pi(0,1)$ and OH $\text{A}^2\Sigma^+ \leftarrow \text{X}^2\Pi(0,3)$ bands”, K. Hayashida, K. Amagai, M. Arai, Energy 30 (2005) 497–508 ; doi:10.1016/j.energy.2004.04.023

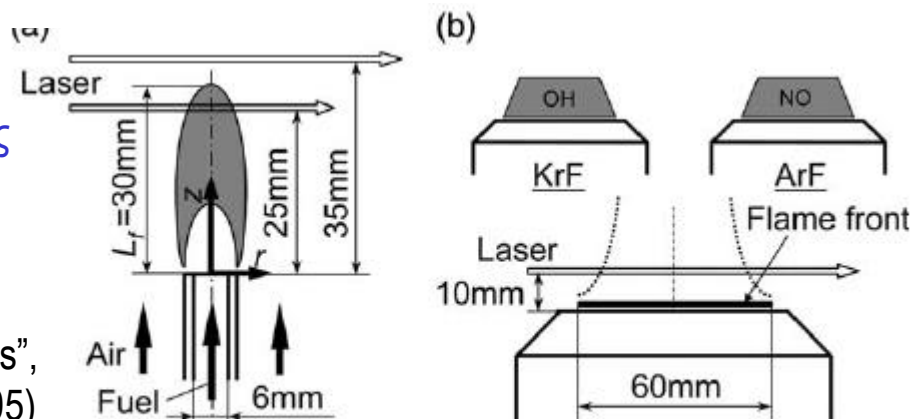


Fig. 2. Schematic view of the flames. (a) C_3H_8 diffusion flame; (b) CH_4 -air premixed flame.

2. Φασματοσκοπία Εκπομπής Φθορισμού

LIF – Μελέτη διεργασιών καύσης

Από τις σχετικές εντάσεις των φασματικών κορυφών είναι δυνατός ο προσδιορισμός της θερμοκρασίας (κατανομή Boltzmann)

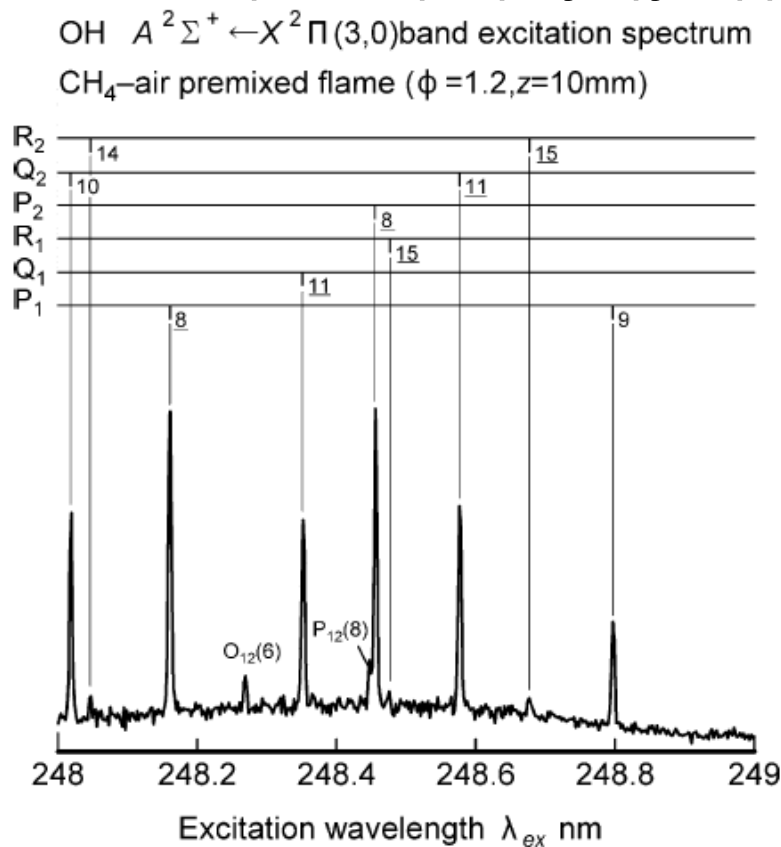


Fig. 3. OH $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi(3,0)$ band excitation spectrum.

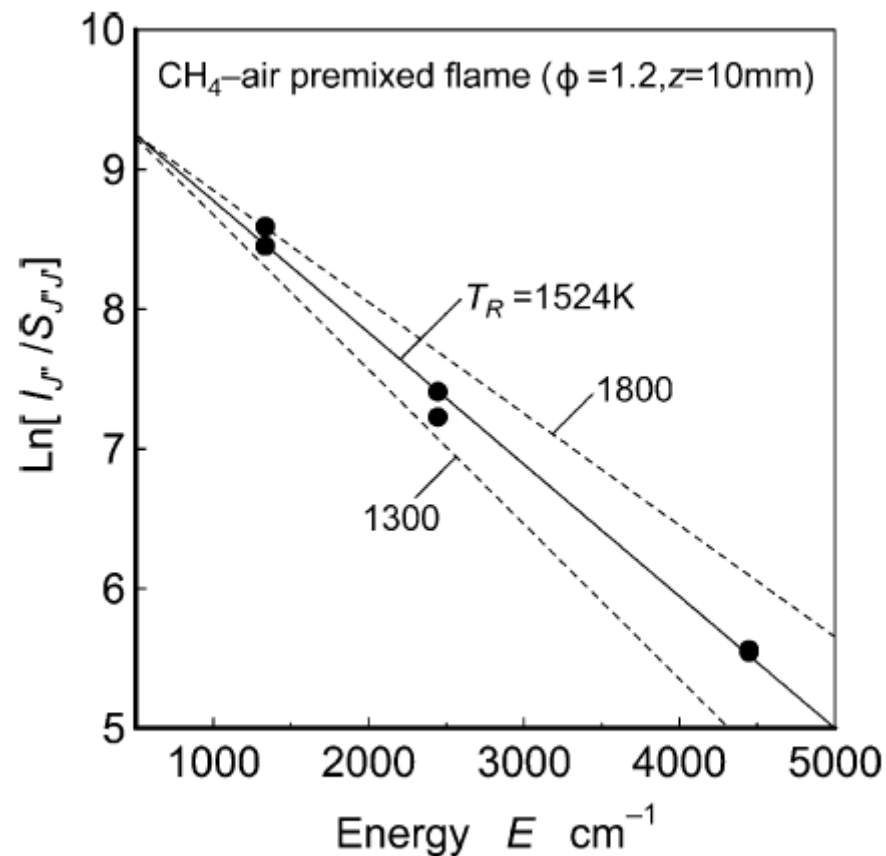
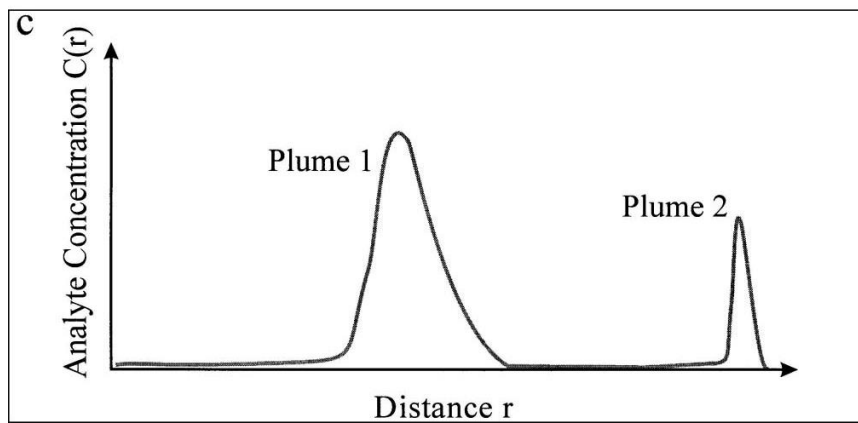
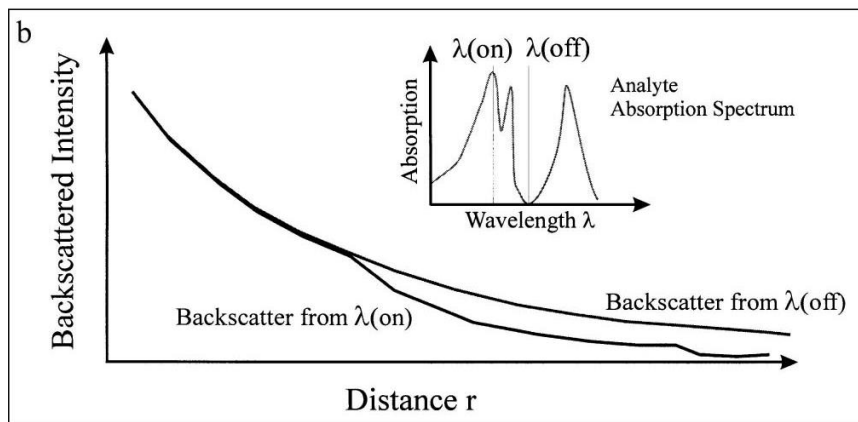
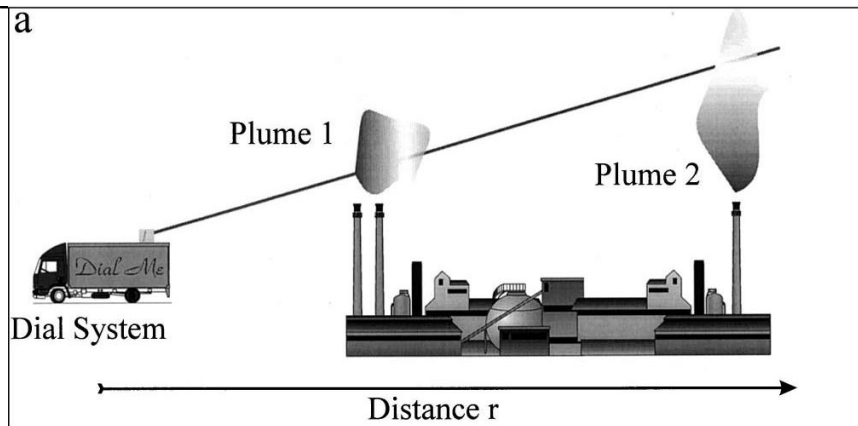


Fig. 4. OH rotational temperature of CH₄-air premixed flame.

$$I_F \sim N_{v,J} \sim \exp(-E_{v,J} / k_B T) \Rightarrow \ln I_F = C - \frac{E_{v,J}}{k_B T}$$

3. Laser Induced Detection and Ranging (LIDAR)



Μελέτη περιβάλλοντος και ατμόσφαιρας

Βασική αρχή LIDAR

Δέσμη παλμικού λέιζερ (διάρκειας παλμού: 10 ns) κατευθύνεται στην ατμόσφαιρα.

Το ανιχνευτικό σύστημα καταγράφει το οπισθοσκεδαζόμενο σήμα για κάθε παλμό ως συνάρτηση του χρόνου άφιξης.

Έτσι, μέσω του χρόνου **$t = 2r/c$** προσδιορίζεται η απόσταση r από την οποία προέρχεται το σήμα κάθε χρονική στιγμή.

Differential Absorption (DIAL)

LIF

Raman

Laser remote sensing

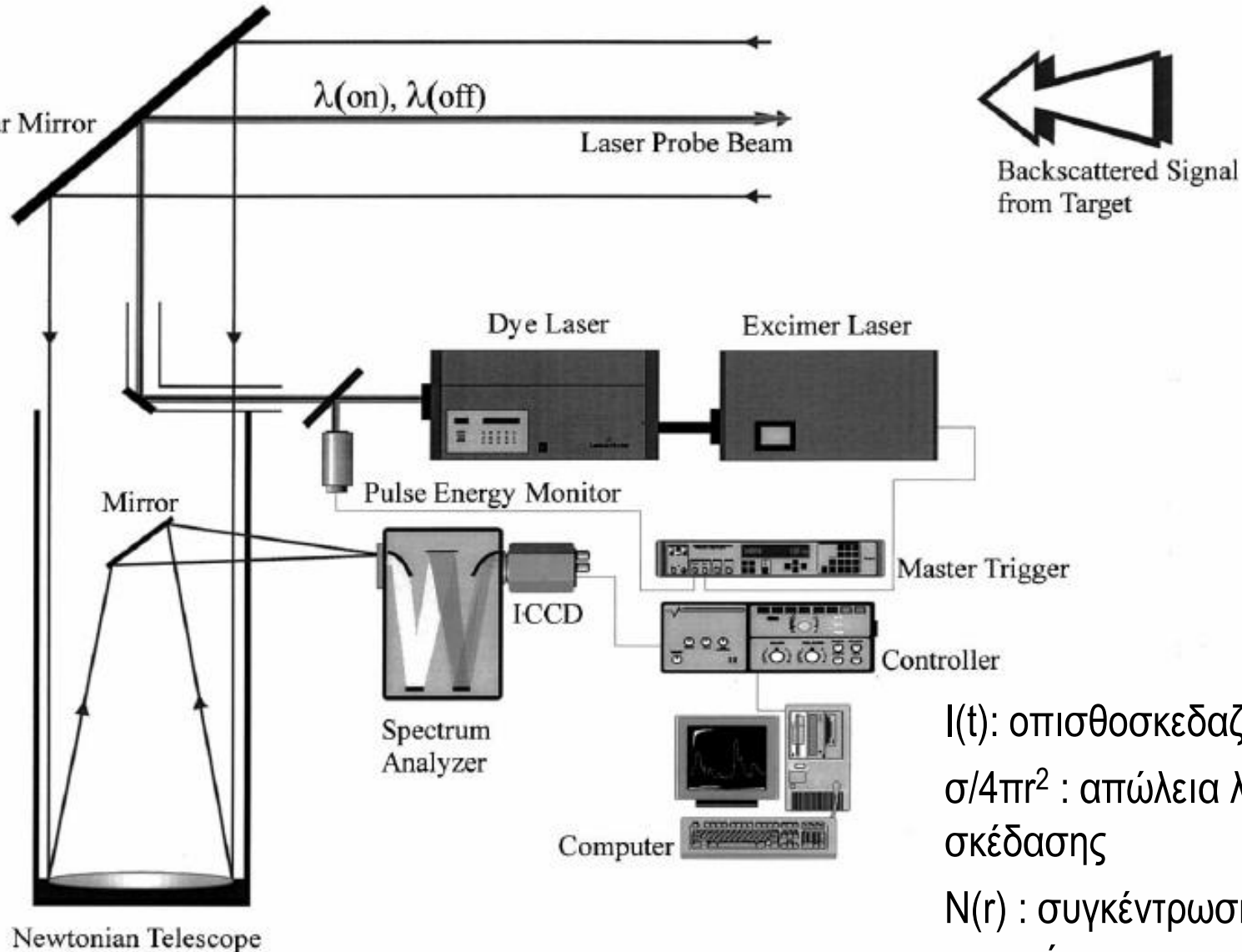
Ulrich Panne¹

Laboratory for Applied Laser Spectroscopy, Institute of Hydrochemistry,
Technical University of Munich, Marchioninstr. 17, D-81377 Munich, Germany

Trends in Analytical Chemistry, **17**, 491-500 (1998)

3. Laser Induced Detection and Ranging (LIDAR)

B



$I(t)$: οπισθοσκεδαζόμενο σήμα
 $\sigma/4\pi r^2$: απώλεια λόγω ισότροπης σκέδασης

$N(r)$: συγκέντρωση απορροφητή σε απόσταση r

$a(r)$: συντελεστής απορρόφησης

$$I(t) = k \frac{\sigma}{4\pi r^2} N(r) \exp\left[-2 \int_0^r a(r) dr\right]$$

3. Laser Induced Detection and Ranging (LIDAR)

Multi-wavelength Lidar for Atmospheric Analysis



400 mm Telescope

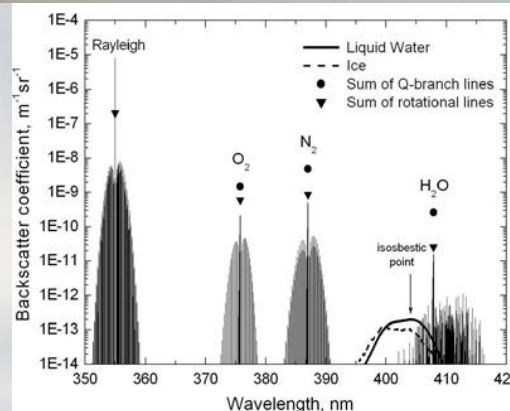
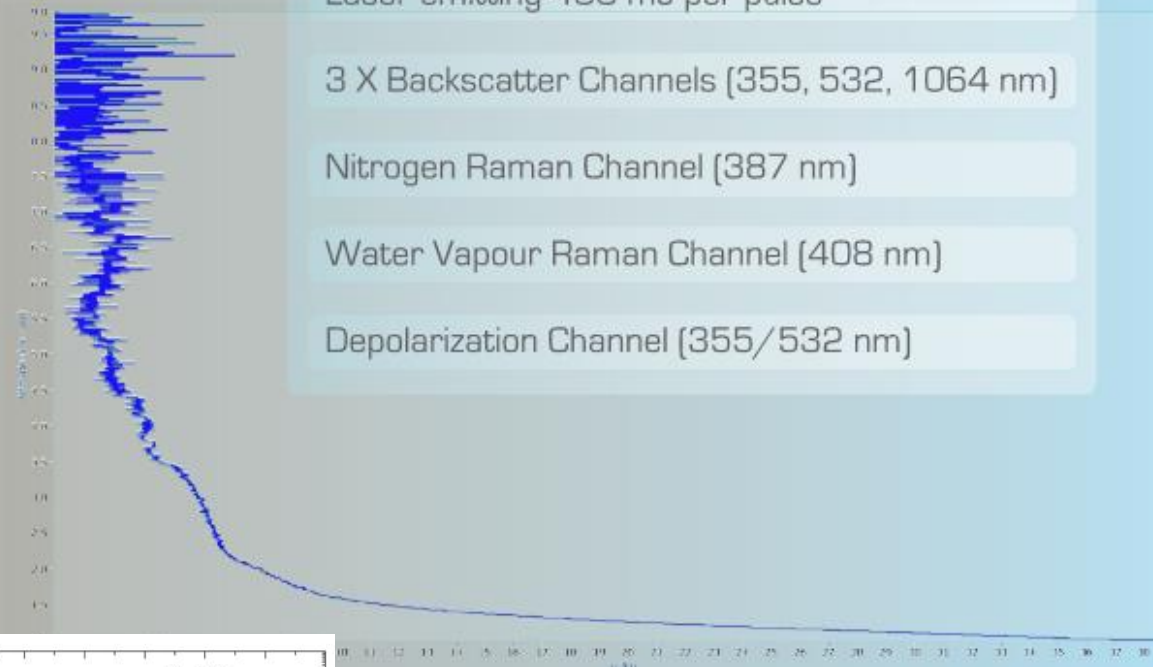
Laser emitting 400 mJ per pulse

3 X Backscatter Channels (355, 532, 1064 nm)

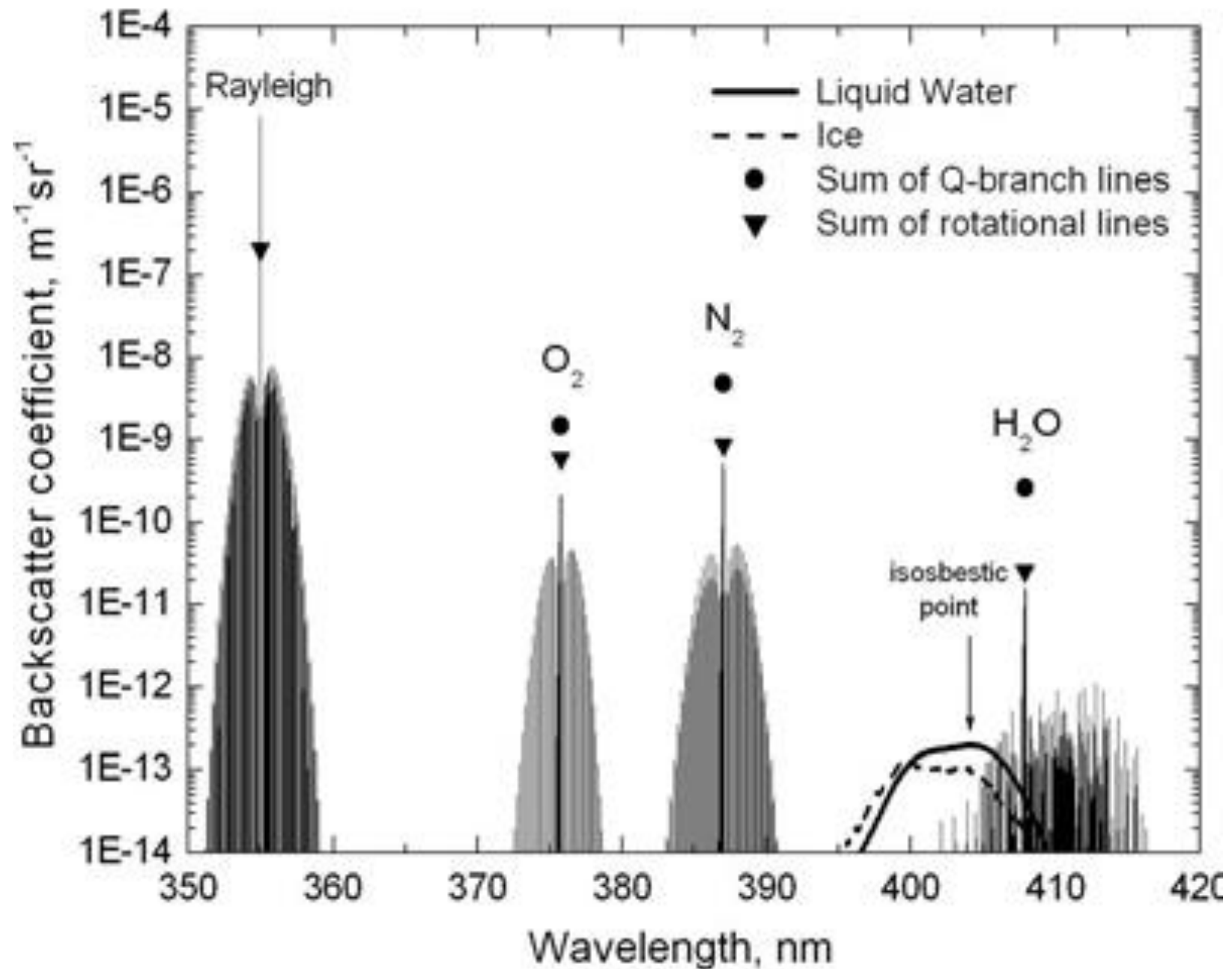
Nitrogen Raman Channel (387 nm)

Water Vapour Raman Channel (408 nm)

Depolarization Channel (355/532 nm)



3. Laser Induced Detection and Ranging (LIDAR)



4. Πολύ-φωτονική Φασματοσκοπία (Multi-photon spectroscopy)

Οι υψηλές τιμές έντασης που προσφέρουν τα (παλμικά) λέιζερ έχουν ως αποτέλεσμα την πιθανότητα (ταυτόχρονης) απορρόφησης πέραν του ενός φωτονίων από ένα άτομο ή μόριο.

Έτσι όλες οι προαναφερθείσες τεχνικές δύνανται να πραγματοποιηθούν και με απορρόφηση πολλαπλών φωτονίων.

Συνέπειες της πολύ-φωτονικής διαδικασίας : Αλλαγή των κανόνων επιλογής

Οι συνολικοί κανόνες επιλογής είναι το γινόμενο των κανόνων επιλογής που διέπει το κάθε μονοφωτονικό στάδιο της συνολικής διαδικασίας

Π.χ. Για μια διφωτονική διαδικασία ο κανόνας επιλογής ως προς κέντρο συμμετρίας είναι :

$$g \rightarrow u \rightarrow g$$

Άρα για διφωτονικές διαδικασίες οι επιτρεπτές μεταπτώσεις είναι $g \rightarrow g$ και $u \rightarrow u$!!

Παρατηρούμε λοιπόν ότι μεταβάσεις που απαγορεύονται με ένα φωτόνιο επιτρέπονται με δύο!

Ένα επιπλέον πλεονέκτημα της πολυφωτονικής διαδικασίας είναι ότι γίνονται εφικτές τιμές ενέργειας διέγερσης, ΔE , διπλάσιες ακόμη ή τριπλάσιες αυτής που αντιστοιχεί στην ενέργεια της μονοφωτονικής διαδικασίας.

4. Πολύ-φωτονική Φασματοσκοπία

Διεργασίες πολύ-φωτονικής διέγερσης

Στην πολυφωτονική διέγερση θεωρούμε ότι το σύστημα διέρχεται στιγμιαία από ενδιάμεσες εικονικές καταστάσεις (- - - -)

1hν

|2>

$\langle \mathbf{M}_{12} \rangle \sim |\mathbf{E}| \langle 1 | \hat{\boldsymbol{\mu}} | 2 \rangle$
 $= |\mathbf{E}| \int \boldsymbol{\psi}_1 \hat{\boldsymbol{\mu}} \boldsymbol{\Psi}_2 d\tau$

Η πιθανότητα μονοφωτονικής μετάβασης είναι ανάλογη του τετραγώνου του ολοκληρώματος της διπολικής ροπής μετάβασης.

$P_{12} \sim B_{12} \sim \sigma_{12} \sim I |\langle \mathbf{M}_{12} \rangle|^2$

$I \sim |\mathbf{E}|^2$

|1>

$(g \rightarrow u) \text{ ή } (u \rightarrow g)$
 $(\Delta J = 0, \pm 1)$

Κανόνες επιλογής

2hν

|2>

$\langle \mathbf{M}_{12} \rangle \sim |\mathbf{E}|^2 \langle 1 | \hat{\boldsymbol{\mu}} | k \rangle \langle k | \hat{\boldsymbol{\mu}} | 2 \rangle$

Η πιθανότητα διφωτονικής μετάβασης εκφράζεται μέσω του γινομένου της πιθανότητας που αντιστοιχεί σε μονοφωτονικό βήμα διέγερσης.

$P_{12} \sim I^2 |\langle \mathbf{M}_{12} \rangle|^2$

Ο όρος I^2 υποδηλώνει τη μη – γραμμικότητα της διέγερσης και τη συμμετοχή 2 φωτονίων

|k>

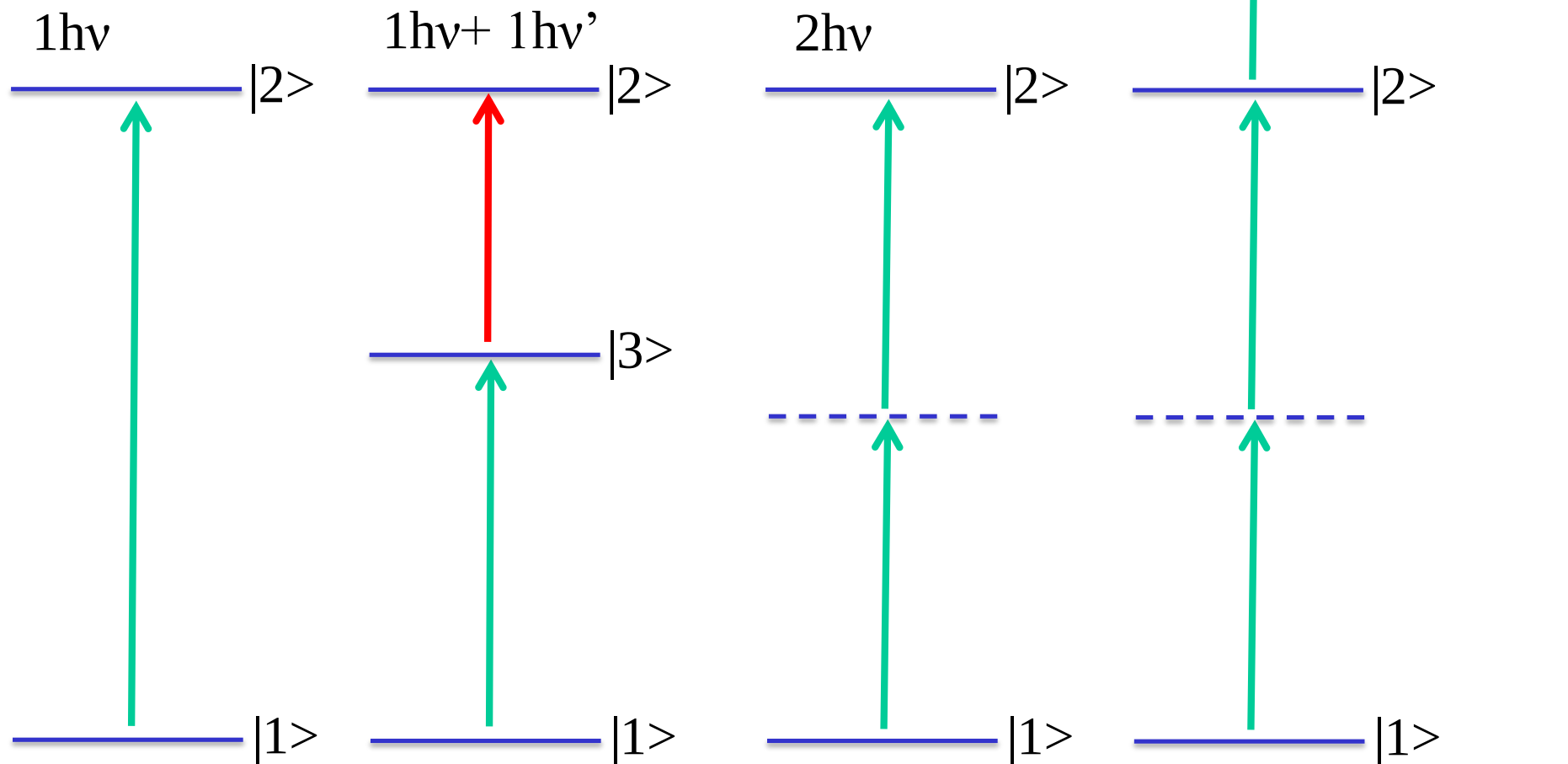
|1>

$(g \rightarrow u)(u \rightarrow g) = g \rightarrow g$
 $(\Delta J = 0, \pm 1)(\Delta J = 0, \pm 1) = \Delta J = 0, \pm 2$

4. Πολύ-φωτονική Φασματοσκοπία

Διεργασίες πολύ-φωτονικής διέγερσης (ιοντισμού)

Στην περίπτωση αυτή η ενδιάμεση κατάσταση είναι πραγματική (δέσμια)



REMPI : Resonance enhanced multi-photon ionization

4. Πολύ-φωτονική Φασματοσκοπία

Φασματοσκοπία Πολυφωτονικού Ιονισμού σε Συντονισμό (REMPI, Resonance Enhanced Multi Photon Ionization)

Καθώς μεταβάλλεται το μήκος κύματος του λέιζερ, όταν συντονιστεί με την συχνότητα κάποιας ηλεκτρονικής-δονητικής-περιστροφικής μετάπτωσης, τότε λόγω της υψηλής έντασης του λέιζερ, μεταφέρεται μεγάλο ποσοστό του πληθυσμού στην διεγερμένη κατάσταση ο οποίος στην συνέχεια απορροφά ένα τουλάχιστον ακόμη φωτόνιο και ιοντίζεται. Τα ιόντα που παράγονται αντιστοιχούν σε **ρεύμα** το οποίο και καταγράφεται ως συνάρτηση του μήκους κύματος.

Λαμβάνουμε πληροφορίες για την διεγερμένη ηλεκτρονική κατάσταση

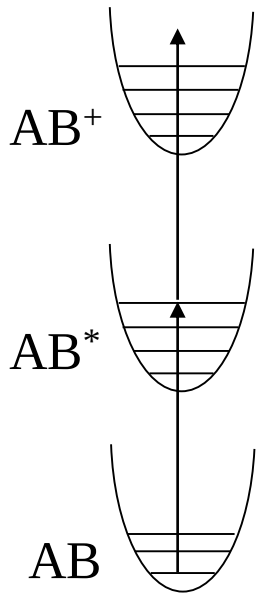
Ο συμβολισμός REMPI ($m+n$) υποδηλώνει ως m τον αριθμό των φωτονίων για **συντονισμένη** διέγερση του μορίου, και n τον αριθμό των φωτονίων που απαιτούνται για το ιονισμό της διεγερμένης κατάστασης

Π.χ. (1+1), (2+1) (3+1), (2+2) κτλ.

Όταν τα μήκη κύματος της ακτινοβολίας διέγερσης και ιοντισμού είναι διαφορετικά τότε ο συμβολισμός είναι ($m+n'$)

Μειονέκτημα της μεθόδου είναι ότι απαιτεί θαλάμους κενού διότι οι ανίχνευση ιόντων δεν μπορεί να γίνει σε υψηλές πιέσεις

Όρια ανίχνευσης: Περίπου 10^4 με 10^5 μόρια ανά κυβαντική κατάσταση ανά cm^3



4. Πολύ-φωτονική Φασματοσκοπία

Maria Göppert Mayer (June 28, 1906 – February 20, 1972)

Διφωτονική Απορρόφηση σε Άτομα



Maria Göppert Mayer was a German-born American theoretical physicist, and Nobel laureate in Physics for proposing the **nuclear shell model of the atomic nucleus**. She was the second woman to win a **Nobel Prize in physics**, the first being Marie Curie. In 1986, the Maria Goeppert-Mayer Award for early-career women physicists was established in her honor.

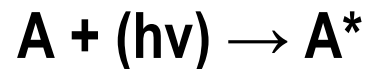
A graduate of the University of Göttingen, Goeppert Mayer wrote her doctoral thesis on the theory of possible **two-photon absorption by atoms** (supervisor Max Born). At the time, the chances of experimentally verifying her thesis seemed remote, but the development of the laser permitted this. Today, the unit for the two-photon absorption cross section is named the Göppert Mayer (GM) unit.

4. Πολύ-φωτονική Φασματοσκοπία

Κινητική θεώρηση του N. Beer στη μονο- και δι-φωτονική απορρόφηση

Μονοφωτονική απορρόφηση

Θεωρούμε τη διεργασία ως αντίδραση του ατόμου/μορίου A με **ένα** φωτόνιο με συντελεστή ταχύτητας αντίδρασης k , και αναγράφουμε το νόμο της ταχύτητας για τη μεταβολή της πυκνότητας των φωτονίων.



$$dn/dt = -k_1 N n \quad \Rightarrow \quad dn(h\nu) = -k N n(h\nu) dt$$

$$\Rightarrow c \, dn(h\nu) = - (k/c) N [c \, n(h\nu)] c \, dt$$

$$\Rightarrow dI = - (k/c) N I \, dx = - \sigma N I \, dx$$

$$\Rightarrow I(x) = I(x=0) \exp(- \sigma N I) : \text{N. Beer}$$

N : αριθμ. πυκνότητα απορροφητή (ατόμου, μορίου)

n : αριθμ. πυκνότητα φωτονίων

I : ένταση ακτινοβολίας (W/cm^2)

σ (σ_{12}): ενεργός διατομή απορρόφησης ($\text{cm}^2/\text{μόριο}$)

4. Πολύ-φωτονική Φασματοσκοπία

Κινητική θεώρηση του N. Beer στη μονο- και δι-φωτονική απορρόφηση

Διφωτονική απορρόφηση

Θεωρούμε τη διφωτονική απορρόφηση ως αντίδραση του ατόμου/μορίου A με **δύο** φωτόνια και συντελεστή ταχύτητας αντίδρασης k' , και αναγράφουμε το νόμο της ταχύτητας για τη μεταβολή της πυκνότητας των φωτονίων.



$$(1/2)dn/dt = -k'N n^2 \Rightarrow \dots\dots$$

$$\Rightarrow dI = - (2k'/(h\nu)c^2) N I^2 dx = - \delta N I^2 dx$$

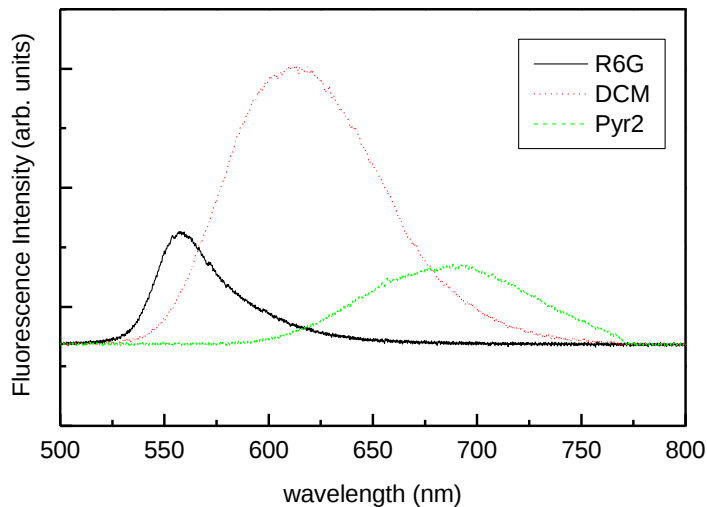
Ολική ενεργός διατομή απορρόφησης: $\sigma_{\text{total}} = \sigma + I\delta$

δ (δ_{12}): ενεργός διατομή διφωτονικής απορρόφησης ($\text{cm}^4/\text{μόριο W}$)

4. Πολύ-φωτονική Φασματοσκοπία

Διφωτονική Φασματοσκοπία Εκπομπής Φθορισμού (2-photon excited fluorescence spectroscopy)

Φάσματα εκπομπής φθορισμού από οργανικές χρωστικές (διαλύματα σε μεθανόλη) κατόπιν διέγερσης με παλμικό λέιζερ Nd:YAG, λ :1064 nm, τ : 10 ns



I_{LASER}	I_{F}
0,202	473
0,427	1458
0,506	2345
0,634	3135
0,828	3794

Να ελεγχθεί η μορφή της καμπύλης $I_{\text{F}} = f[(I_{\text{LASER}})^2]$

$$I_{\text{F}} = \kappa I_0 \phi_{\text{F}} (\epsilon b C)$$

Μono-φωτονική διέγερση

$$I_{2\text{PF}} = \kappa (I_0)^2 \phi_{\text{F}} (\delta b C)$$

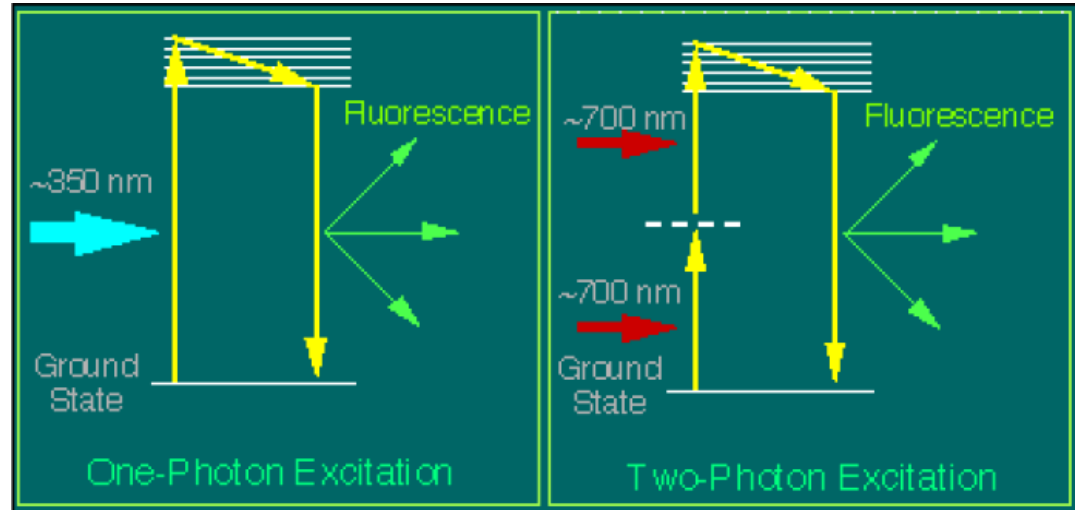
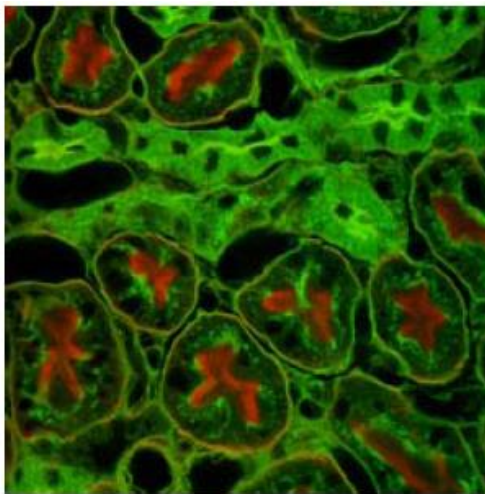
Δι-φωτονική διέγερση

δ : ενεργός διατομή / συντελεστής διφωτονικής απορρόφησης

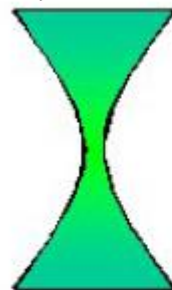
1 GM = 1×10^{-50} cm⁴sec/photon

4Α. Πολύ-φωτονική Μικροσκοπία

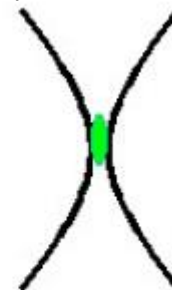
Εφαρμογές Δι- και Πολυ-φωτονικής μικροσκοπίας στη Βιολογία



Η μη-γραμμική εξάρτηση της απορρόφησης από την ένταση οδηγεί σε εντοπισμό της διέγερσης σε μικρή περιοχή του δείγματος, δηλ εκεί όπου η ένταση (W/cm^2) παρουσιάζει μέγιστο. Ως αποτέλεσμα επιτυγχάνεται σημαντική αύξηση της χωρικής ανάλυσης (ευκρίνειας). Η μη γραμμική μικροσκοπία βασίζεται στη χρήση παλμικών πηγών λέιζερ υπερβραχέων παλμών (ultrafast lasers).



One-photon excitation



Two-photon excitation

- + Ευκρίνεια
- + Ευελιξία διέγερσης (λ)
- + Μειωμένη φωτόλυση
- €€€ (femtosecond laser)

Απεικόνιση δι-φωτονικού φθορισμού σε νεφρικά κύτταρα ποντικίου

4Α. Πολύ-φωτονική Μικροσκοπία

Σχηματικό διάγραμμα πολυ-φωτονικού μικροσκοπίου

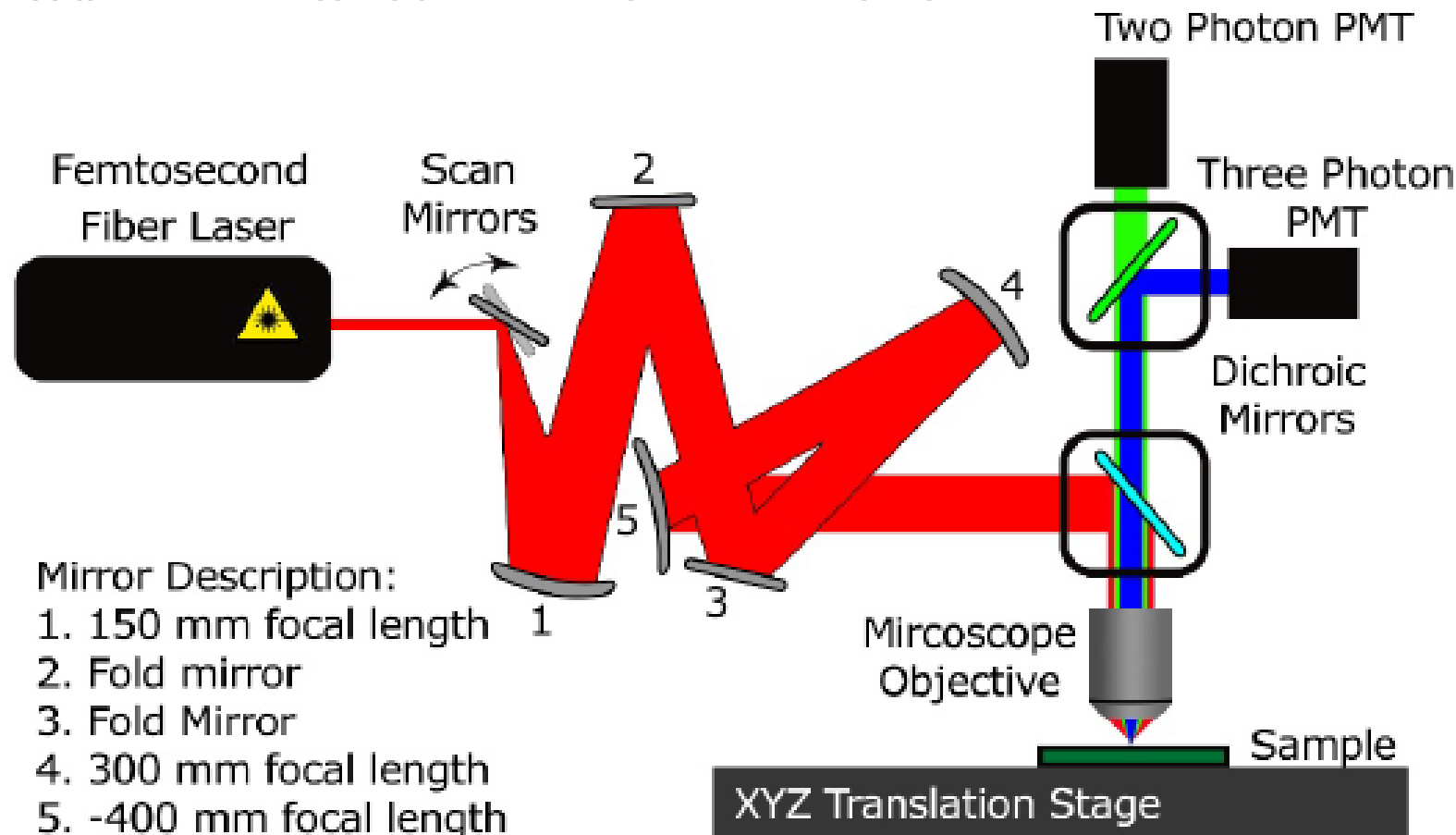


Fig. 1. Schematic diagram of the All-Reflective Multiphoton Microscope. The collimated laser beam is raster scanned using a 2D galvo scanner. The beam is later expanded by reflective optics to fill the back aperture of the objective lens. Dichroic mirrors are utilized to separate the excitation laser light from the back-scattered nonlinear signals from the sample, and also to separate the different generated wavelengths from the sample into appropriate PMT channels.

4Α. Πολύ-φωτονική Μικροσκοπία

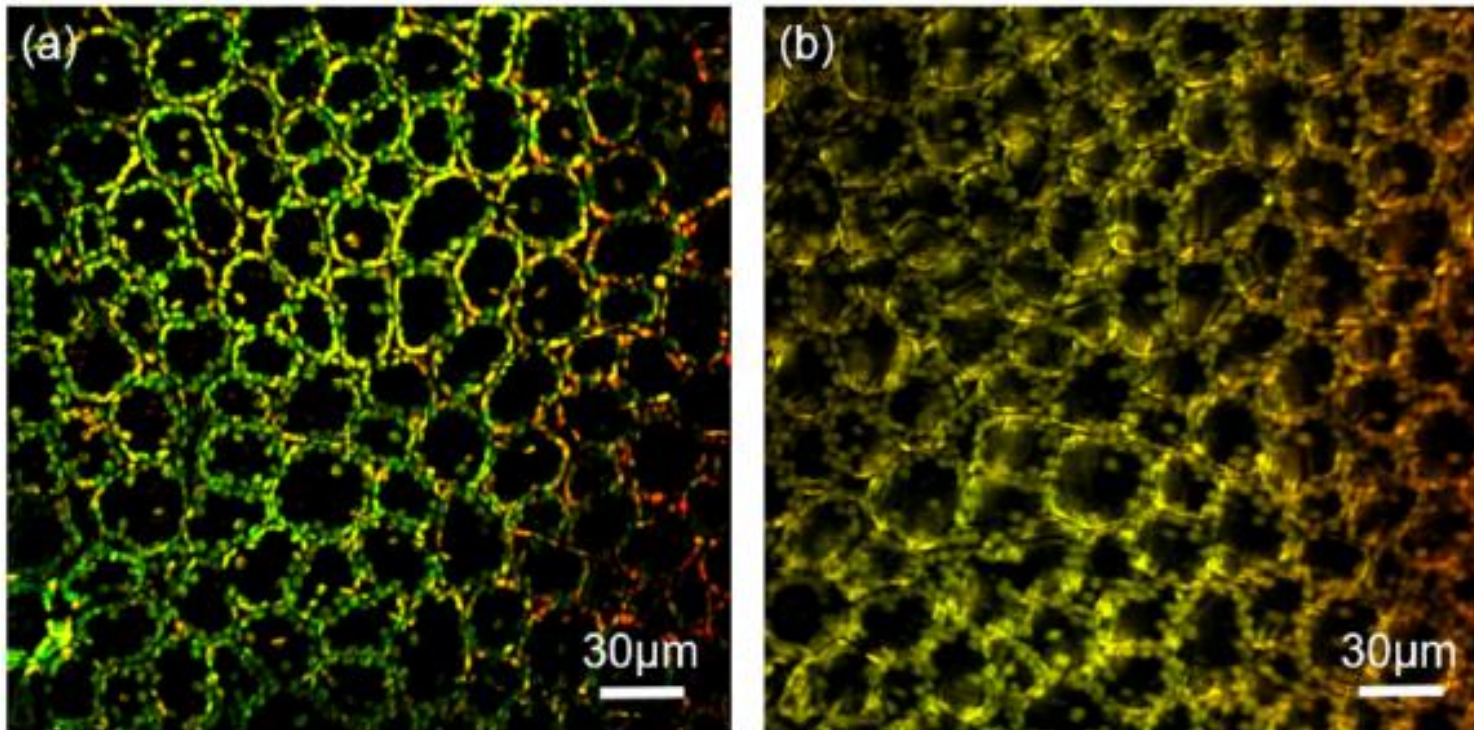


Fig. 4. Multiphoton image of the euphorbia cactus leaf using. (a) 1550nm laser and (b) 1040nm laser. Red color represents the two-photon excited fluorescence (2PEF) and second harmonic generated signal (SHG). Green color illustrates three-photon excited fluorescence (3PEF) and third harmonic generated signal (THG). The focus does not change by changing the source wavelength due to the all-reflective design of the system.

Research Article

Vol. 25, No. 19 | 18 Sep 2017 | OPTICS EXPRESS 23399

Optics EXPRESS

All-reflective multiphoton microscope

BABAK AMIRSOLAIMANI,^{1,2,*} BENJAMIN CROMEY,^{1,2} N. PEYGHAMBARIAN,¹
AND KHANH KIEU¹

¹College of Optical Sciences, University of Arizona, Tucson, AZ 85721, USA

Σε αντιστοιχία με το φαινόμενο της δι-φωτονικής απορρόφησης (-φθορισμού) άλλες μη-γραμμικές διεργασίες (τρι-φωτονική απορρόφηση-φθορισμός, γένεση 2^{ης} και 3^{ης} αρμονικής) προκύπτουν κατά την αλληλεπίδραση υπερβραχέων παλμών λέιζερ (π.χ. 100 femtosecond) και επιτρέπουν τη λεπτομερή μικροσκοπική απεικόνιση δειγμάτων όπως κύτταρα ή βιολογικούς ιστούς.

4A. Πολύ-φωτονική Μικροσκοπία

Εφαρμογές Δι- και Πολυ-φωτονικής μικροσκοπίας στη Βιολογία

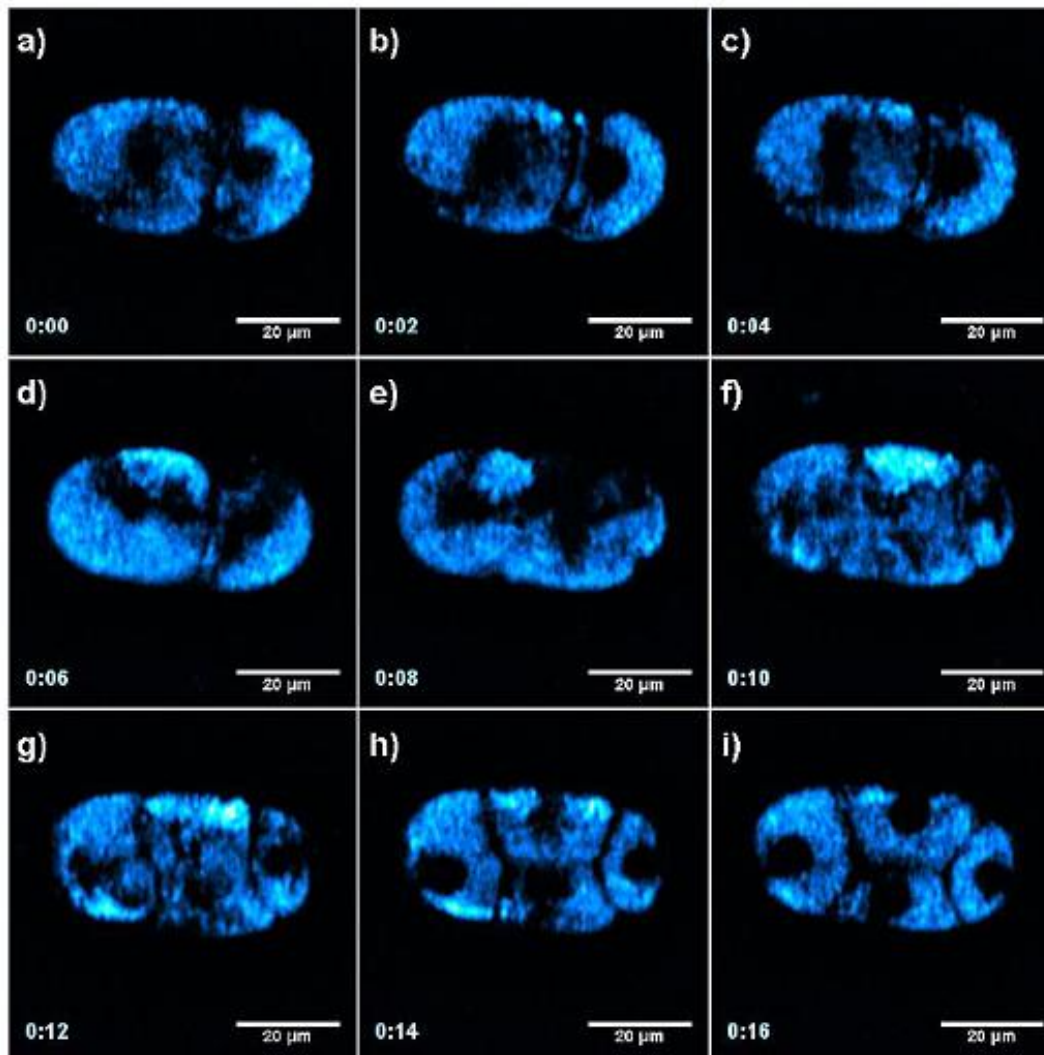


Figure 4.4.2: THG images taken from a C. Elegans embryo. Images show the in vivo asymmetric cell division from two to four cell stage.

4Α. Πολύ-φωτονική Μικροσκοπία

Εφαρμογές Δι- και Πολυ-φωτονικής μικροσκοπίας στη Βιολογία

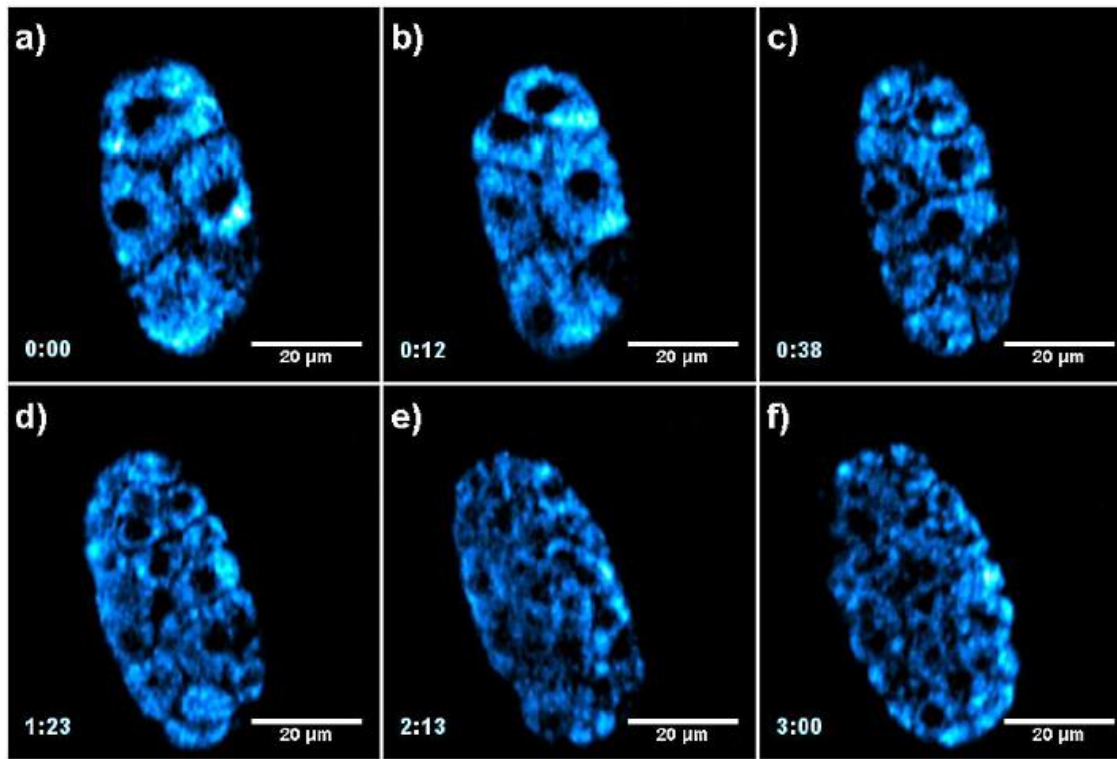


Figure 4.4.3: THG images recorded from an early stage C. Elegans embryo. Images depict the in vivo cell division from four to multiple cell stage.

Χρονικώς αναλυόμενη φασματοσκοπία

Time-resolved spectroscopy

Με τη βοήθεια παλμικών πηγών διέγερσης (laser) και κατάλληλων ανιχνευτικών συστημάτων γίνεται εφικτή η κινητική (δυναμική) παρακολούθηση φωτοφυσικών διεργασιών διεγερμένων καταστάσεων και αντιδράσεων οι οποίες είναι εξαιρετικά ταχείες (κλίμακας μs , ns , ps , fs).

Γενικά, η παλμική πηγή αποτελεί το «στιγμιαίο» αίτιο διέγερσης, που παράγει σε χρονικό διάστημα (ίσο με το εύρος του παλμού) μια συγκέντρωση του βασικού χρωμοφόρου στη διεγερμένη του κατάσταση.

Αν η εξέλιξη της διεγερμένης κατάστασης λαμβάνει χώρα σε χρονική κλίμακα πολύ ευρύτερη του παλμού καθίσταται εφικτή η κινητική παρατήρηση αυτής ή άλλων ενδιαμέσων που παράγονται. Γίνεται κατανοητό ότι η χρονική κλίμακα των διεργασιών που επιθυμούμε να παρατηρήσουμε υπαγορεύει και το εύρος παλμού της πηγής λείζερ.

Η παρατήρηση της διεγερμένης κατάστασης πραγματοποιείται με διάφορες φασματοσκοπικές μεθόδους όπως:

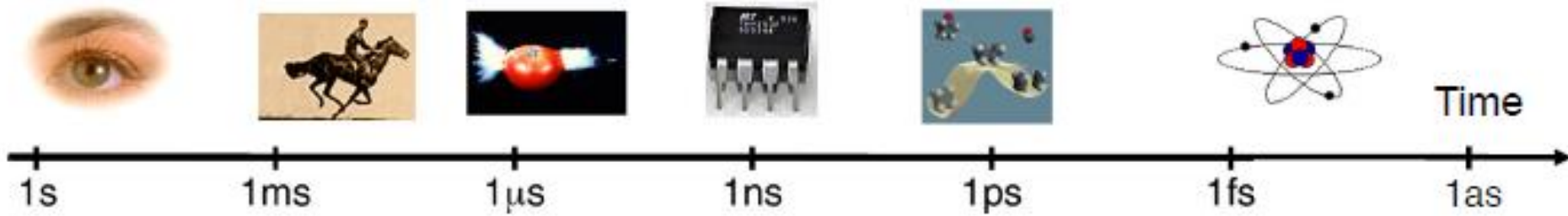
Time-resolved emission (fluorescence/luminescence) spectroscopy

Time-resolved (transient) absorption spectroscopy

Time-resolved Raman spectroscopy κ.ά.

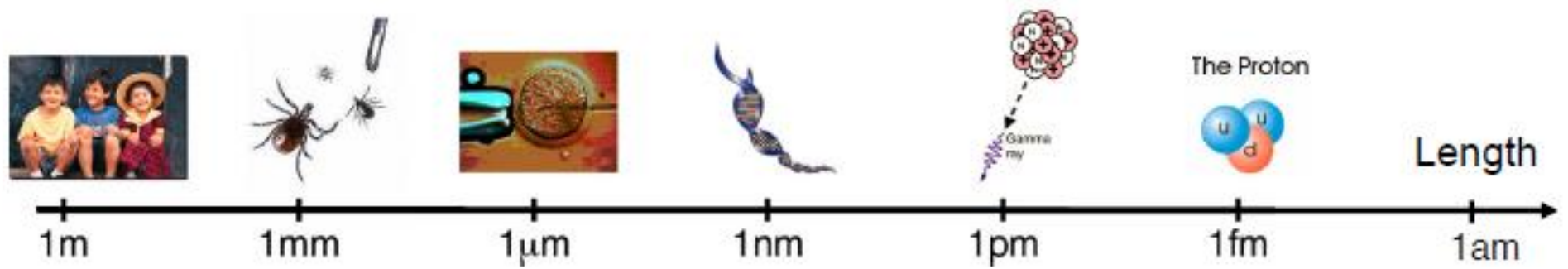
Χρονικώς αναλυόμενη παρατήρηση ταχειών διεργασιών

Για τη μελέτη ταχέων φαινομένων (χρον. κλίμακα: ps, ns, μs, ms) απαιτούνται πηγές παλμικής ακτινοβολίας αντίστοιχα στενής χρονικής διάρκειας.



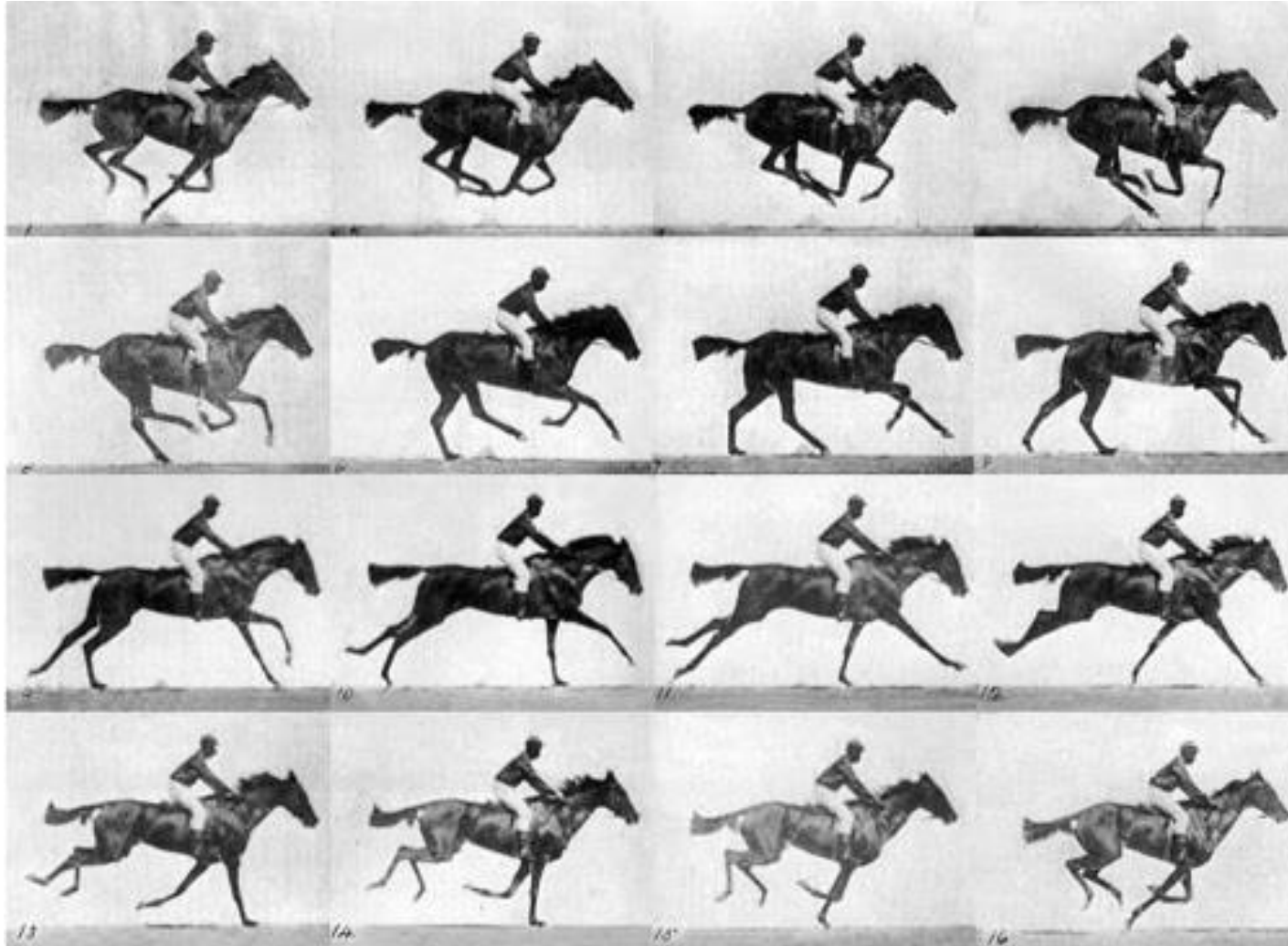
https://en.wikipedia.org/wiki/Eadweard_Muybridge

1 picosecond = 1 ps = 10^{-12} s
1 femtosecond = 1 fs = 10^{-15} s
1 attosecond = 1 as = 10^{-18} s



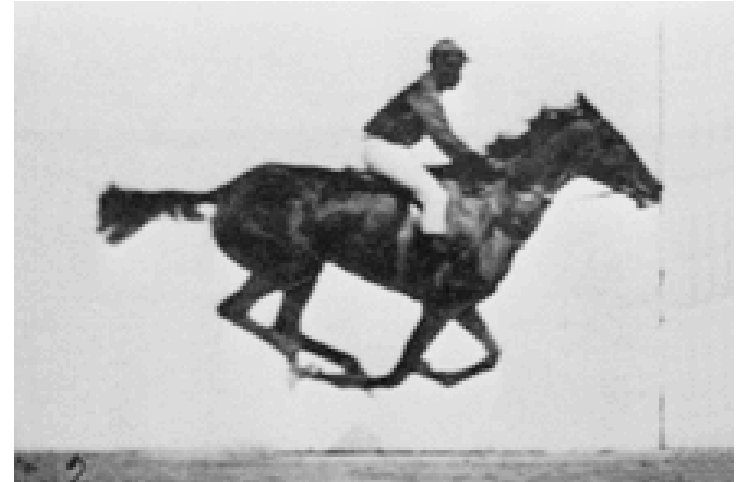
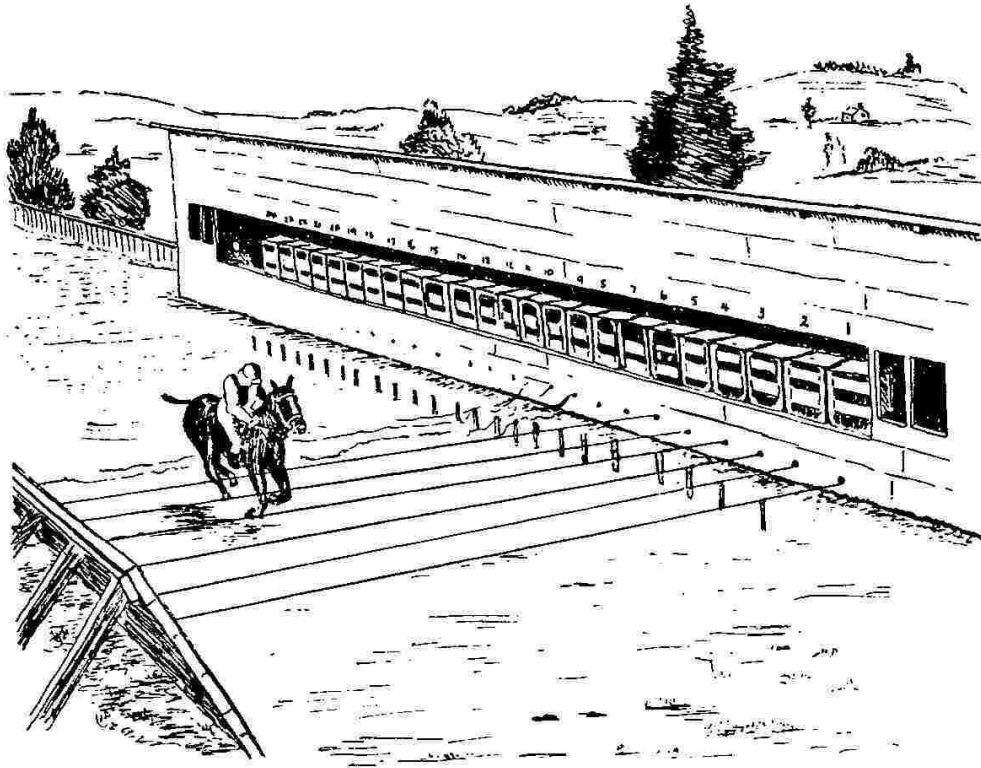
Time-resolved photography

Eadweard Muybridge



The Horse in Motion (1872)

Time-resolved photography

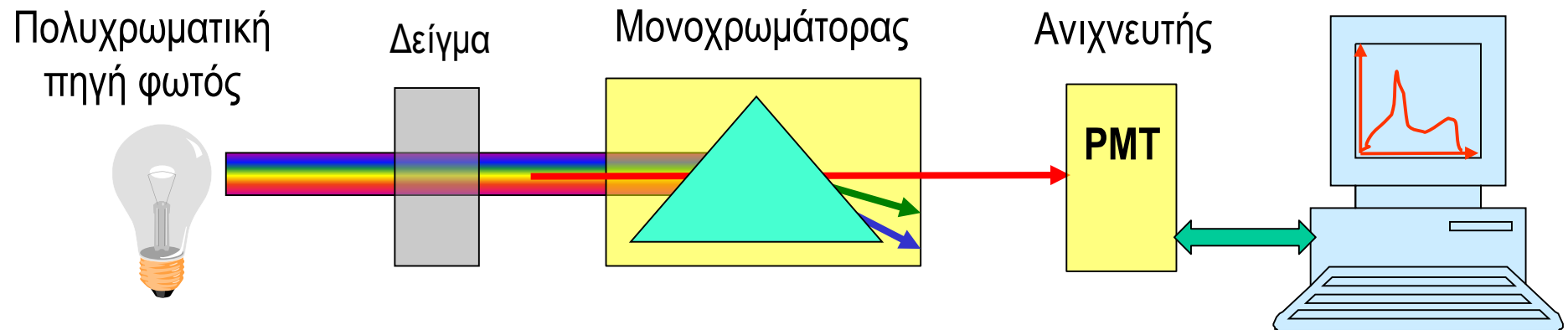


Muybridge was able to record events on the scale of about 0.001 second in 1877

1 ms time resolution!

Time-resolved (transient) absorption spectroscopy

Όταν μελετάμε διεγερμένες καταστάσεις (π.χ. S_2 , T_1) οι οποίες δεν παρουσιάζουν εκπομπή φθορισμού είναι εφικτό να τις ανιχνεύσουμε και να παρακολουθήσουμε τη μεταβολή τους στο χρόνο μέσω μετρήσεων (παροδικής) απορρόφησης (transient absorption).



Σε στάσιμη κατάσταση

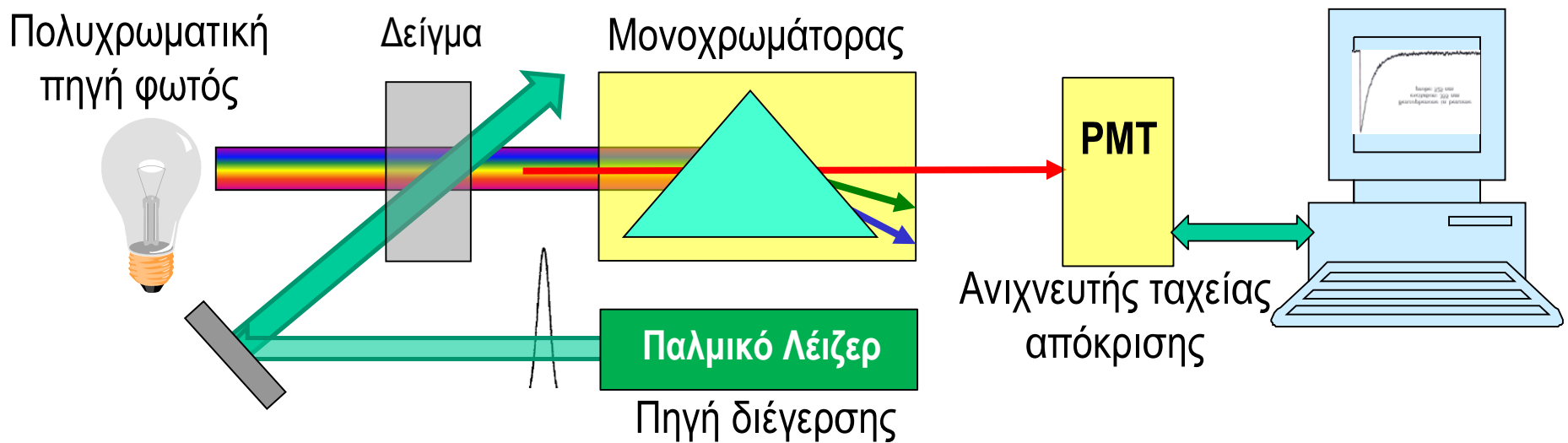
$$T = I/I_0$$

$$A = -\log T = \epsilon b C$$

Time-resolved (transient) absorption spectroscopy

Υπό συνθήκες διέγερσης του δείγματος με παλμικό λέιζερ, τη χρονική στιγμή t_0 ($= 0$), παράγεται μετασταθής διεγερμένη κατάσταση (S_1) σε μικρή αλλά όχι αμελητέα συγκέντρωση, $C_1(t)$, η οποία απορροφά και παράγει παροδική μεταβολή της απορρόφησης, $\Delta A(t)$.

Η χρονική μεταβολή της απορρόφησης σε συγκεκριμένο λ , ($\Delta A(\lambda; t)$), καταγράφεται με τη βοήθεια πολυχρωματικής πηγής φωτός και κατάλληλου ανιχνευτή.



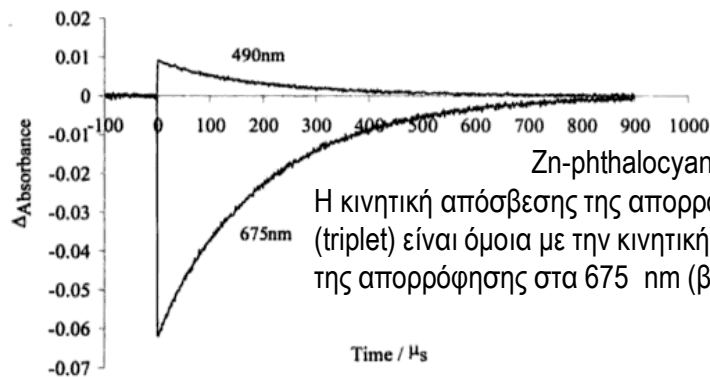
$$t < t_0 \quad T = I/I_0 \quad A = -\log T = \epsilon b C$$

$$t > t_0 \quad T(t) = I(t)/I_0 = \dots$$

$$A(t) = -\log T(t) = A_0 + A_1 \quad A_0 = A(S_0), A_1 = A(S_1)$$

Nanosecond transient absorption spectrometer

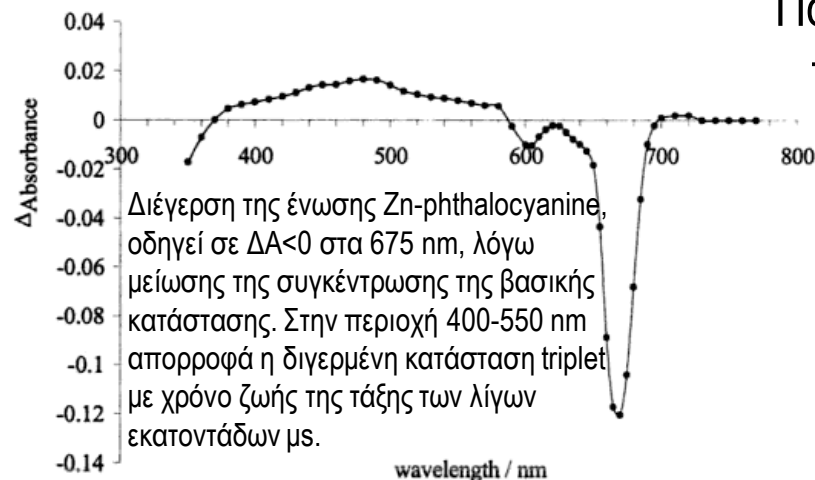
$$\Delta A(\lambda=495\text{nm}; t) > 0, \Delta A(\lambda=675\text{nm}; t) < 0$$



Zn-phthalocyanine

Η κινητική απόσβεσης της απορρόφησης στα 495 nm (triplet) είναι όμοια με την κινητική της αποκατάστασης της απορρόφησης στα 675 nm (βασική κατάσταση).

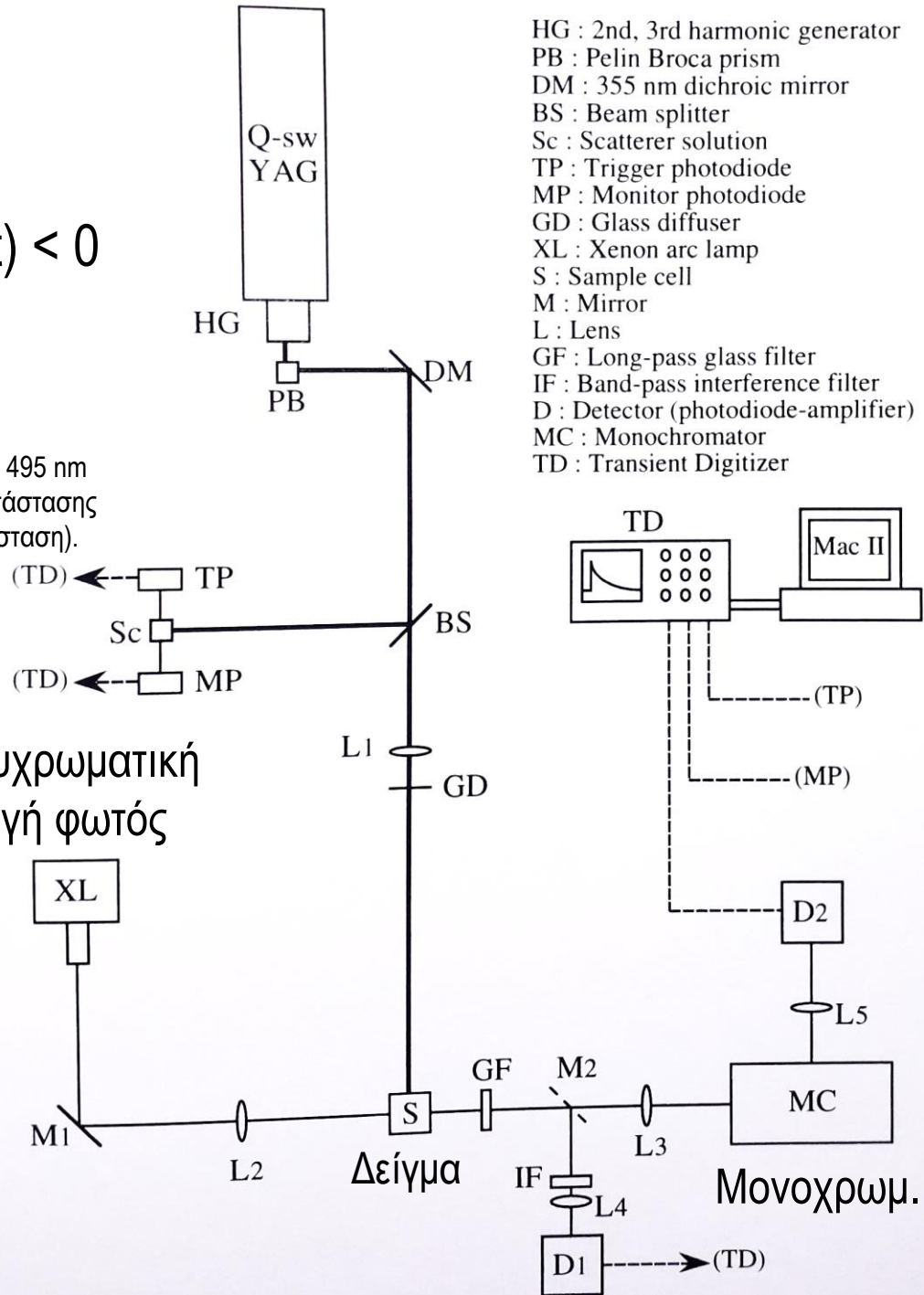
Figure 7. Kinetic traces taken at 490 and 670 nm from the data presented in Figure 6, attributed to the presence of the triplet state and bleach of the ground state respectively. Both decay with the same lifetime, 200 μs.



Διέγερση της ένωσης Zn-phthalocyanine, οδηγεί σε $\Delta A < 0$ στα 675 nm, λόγω μείωσης της συγκέντρωσης της βασικής κατάστασης. Στην περιοχή 400-550 nm απορροφά η διεγερμένη κατάσταση triplet με χρόνο ζωής της τάξης των λίγων εκατοντάδων μs.

Figure 6. Difference spectrum obtained from a flash-photolysis experiment. The difference in absorbance, ΔA , was determined shortly after the laser pulse. The data above shows the triplet-triplet absorption bands of a zinc phthalocyanine in degassed toluene solution, $\lambda \approx 490$ nm, and the bleach of the ground state, $\lambda \approx 670$ nm.

Πολυχρωματική
πηγή φωτός



Time-resolved (transient) absorption spectroscopy

Ολική συγκέντρωση χρωμοφόρου $[X] = C$

Συγκέντρωση διεγερμένης κατάστασης (S_1): $C_1(t)$

Συγκέντρωση χρωμοφόρου στη θεμελιώδη (S_0): $C_0(t) = C - C_1(t)$

Άρα:

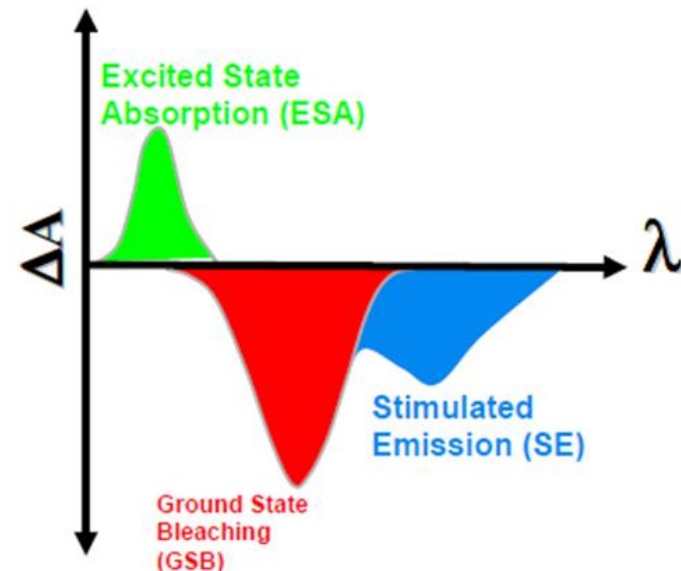
$$\begin{aligned} A(\lambda; t) &= A_0(\lambda; t) + A_1(\lambda; t) = \varepsilon_0(\lambda)b[C - C_1(t)] + \varepsilon_1(\lambda)bC_1(t) = \\ &= \varepsilon_0(\lambda)bC + [\varepsilon_1(\lambda) - \varepsilon_0(\lambda)]bC_1(t) = A(\lambda) + \Delta\varepsilon(\lambda)bC_1(t) \end{aligned}$$

$$\Rightarrow A(\lambda; t) = A(\lambda) + \Delta A(\lambda; t) \rightarrow \text{παροδική απορρόφηση}$$

$$\varepsilon_1 > \varepsilon_0 \Rightarrow \Delta A(\lambda; t) > 0$$

$$\varepsilon_1 < \varepsilon_0 \Rightarrow \Delta A(\lambda; t) < 0$$

$$\varepsilon_0(\lambda) = 0 \Rightarrow \Delta A(\lambda; t) = A_1(\lambda; t)$$



Time-resolved (transient) absorption spectroscopy

$$t < t_0 \quad T = I/I_0 \quad A = -\log T = \epsilon b C$$

$$t > t_0 \quad T(\lambda; t) = \frac{I(\lambda; t)}{I_0(\lambda)} = \frac{I(\lambda; t < 0) + \Delta I(\lambda; t)}{I_0(\lambda)} =$$

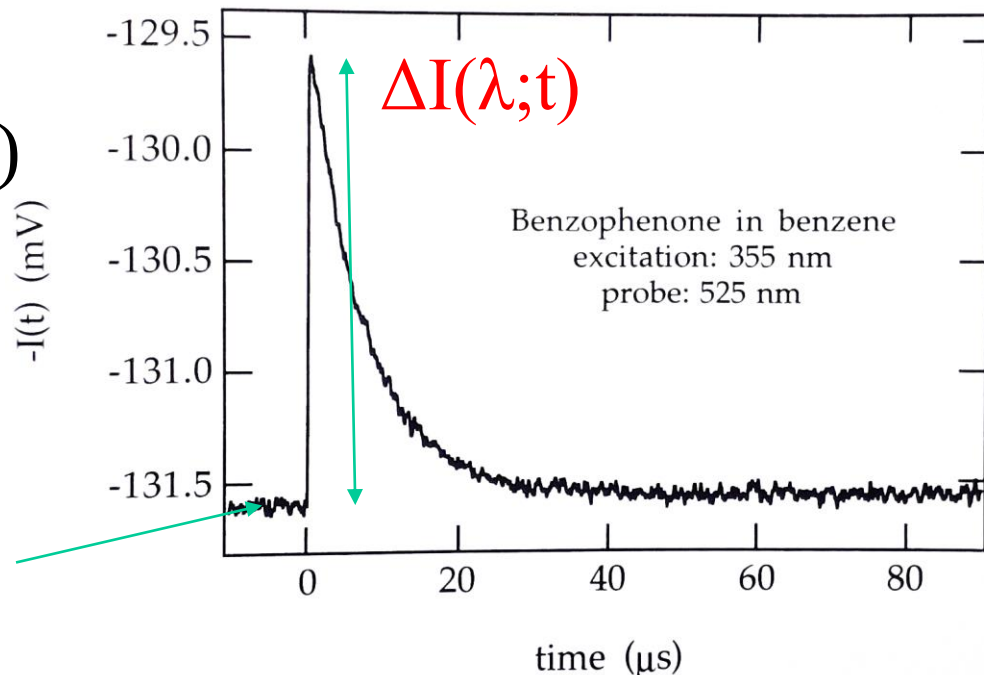
$$= \frac{I(\lambda; t < 0)}{I_0(\lambda)} \left(1 + \frac{\Delta I(\lambda; t)}{I(\lambda; t < 0)} \right) = T(\lambda) \delta T(\lambda; t)$$

$$\Rightarrow A(\lambda; t) = -\log T(\lambda; t)$$

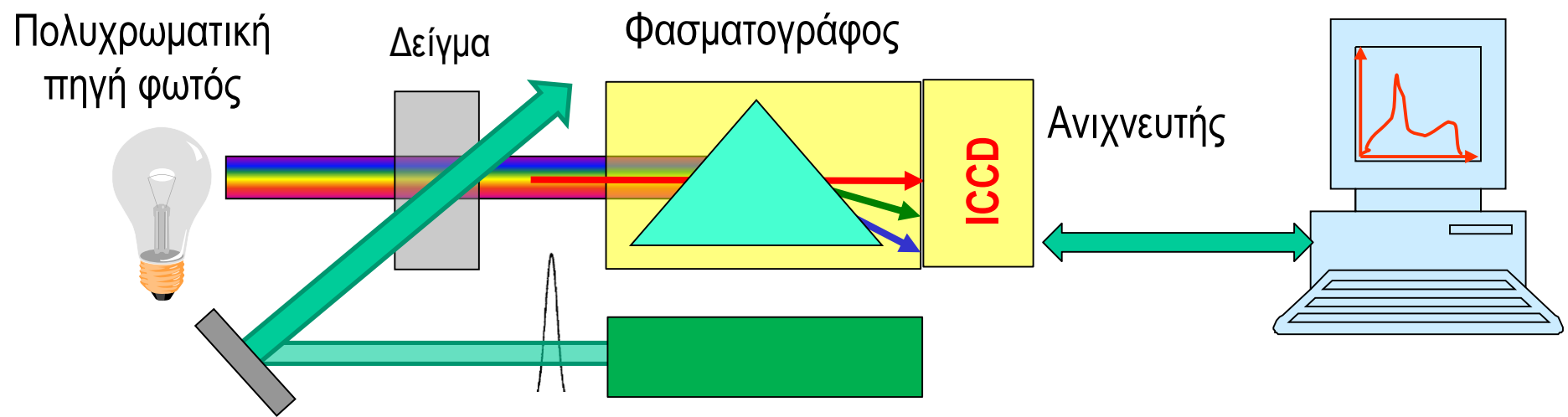
$$\Rightarrow = -\log T(\lambda) - \log(\delta T(\lambda; t))$$

$$\Rightarrow \boxed{A(\lambda; t) = A(\lambda) + \Delta A(\lambda; t)}$$

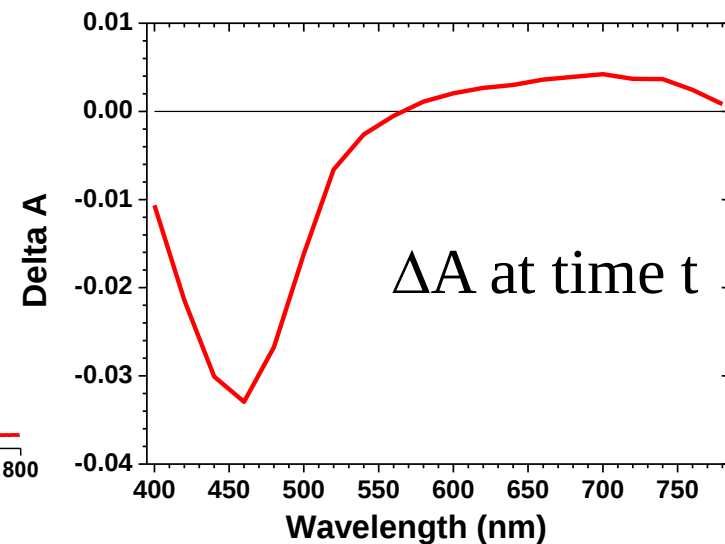
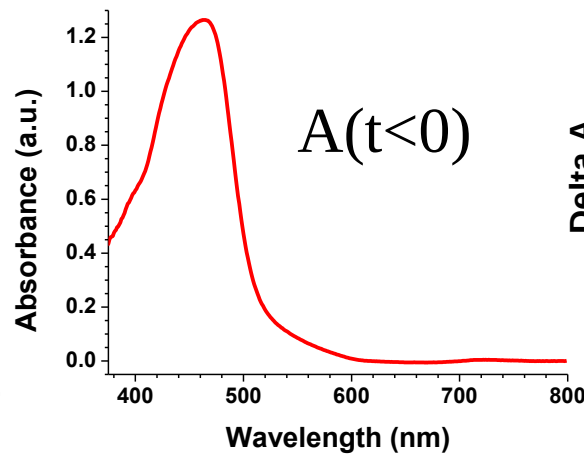
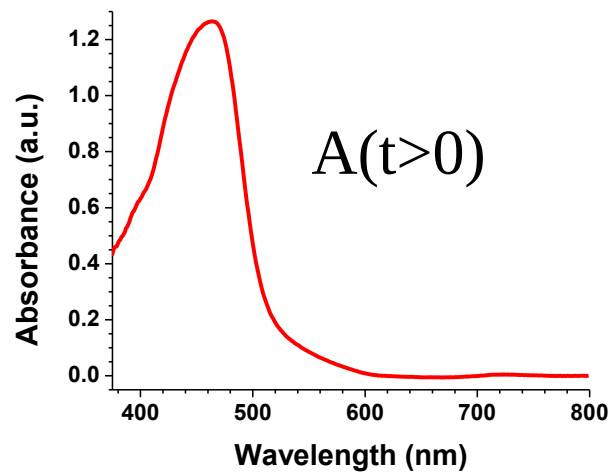
$I(\lambda; t < 0)$



Time-resolved (transient) absorption spectroscopy



Εναλλακτικά ως προς την κινητική καταγραφή της παροδικής απορρόφησης σε ένα λ , υπάρχει η δυνατότητα λήψης του φάσματος $\Delta A(t; \lambda)$ σε μια στενή χρονική περίοδο (λίγα ps ή ns) με γνωστή καθυστέρηση t ως προς το t_0 . Αυτό επιτυγχάνεται με τη βοήθεια ανιχνευτικής διάταξης intensified-CCD.



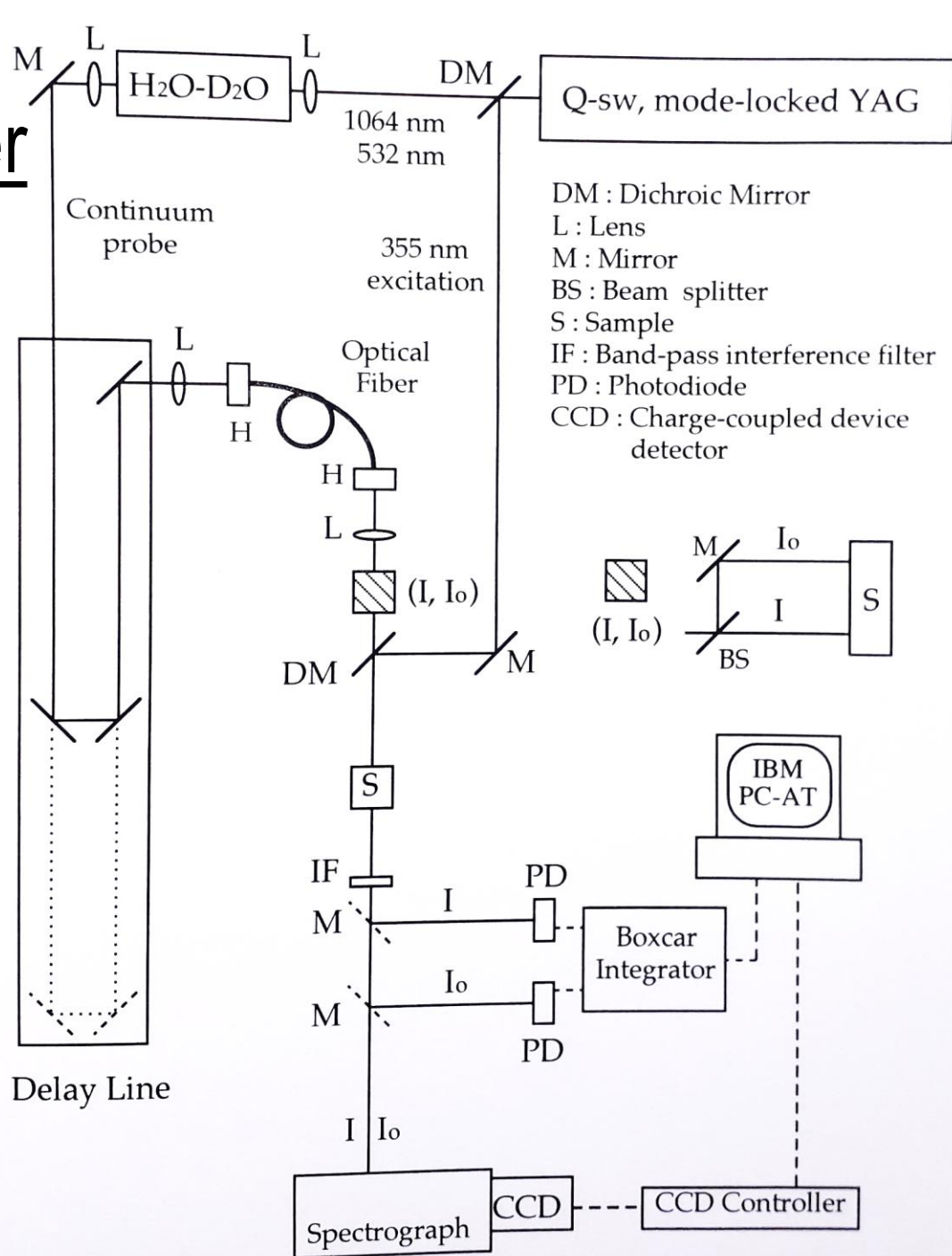
Picosecond transient absorption spectrometer (pump and probe)

Επειδή δεν υπάρχουν αξιόπιστοι ανιχνευτές με χρόνο απόκρισης < 100 ps χρησιμοποιείται η μέθοδος pump and probe στην οποία η δέσμη λέιζερ χωρίζεται σε δύο κλάδους.

Ο 1^{ος} κλάδος πραγματοποιεί τη διέγερση του δείγματος.(pump)

Ο 2^{ος} κλάδος (probe), μέσω μη γραμμικών διεργασιών, παράγει πολυχρωματικό παλμό ο οποίος εισάγεται σε οπτική διάταξη (delay line) μεταβλητής οπτικής διαδρομής η οποία αντιστοιχίζεται σε μεταβλητή χρονοκαθυστέρηση του παλμού probe ως προς τον παλμό άντλησης.

$$\Delta t = 2\Delta x/c$$



Femtosecond time-resolved spectroscopy

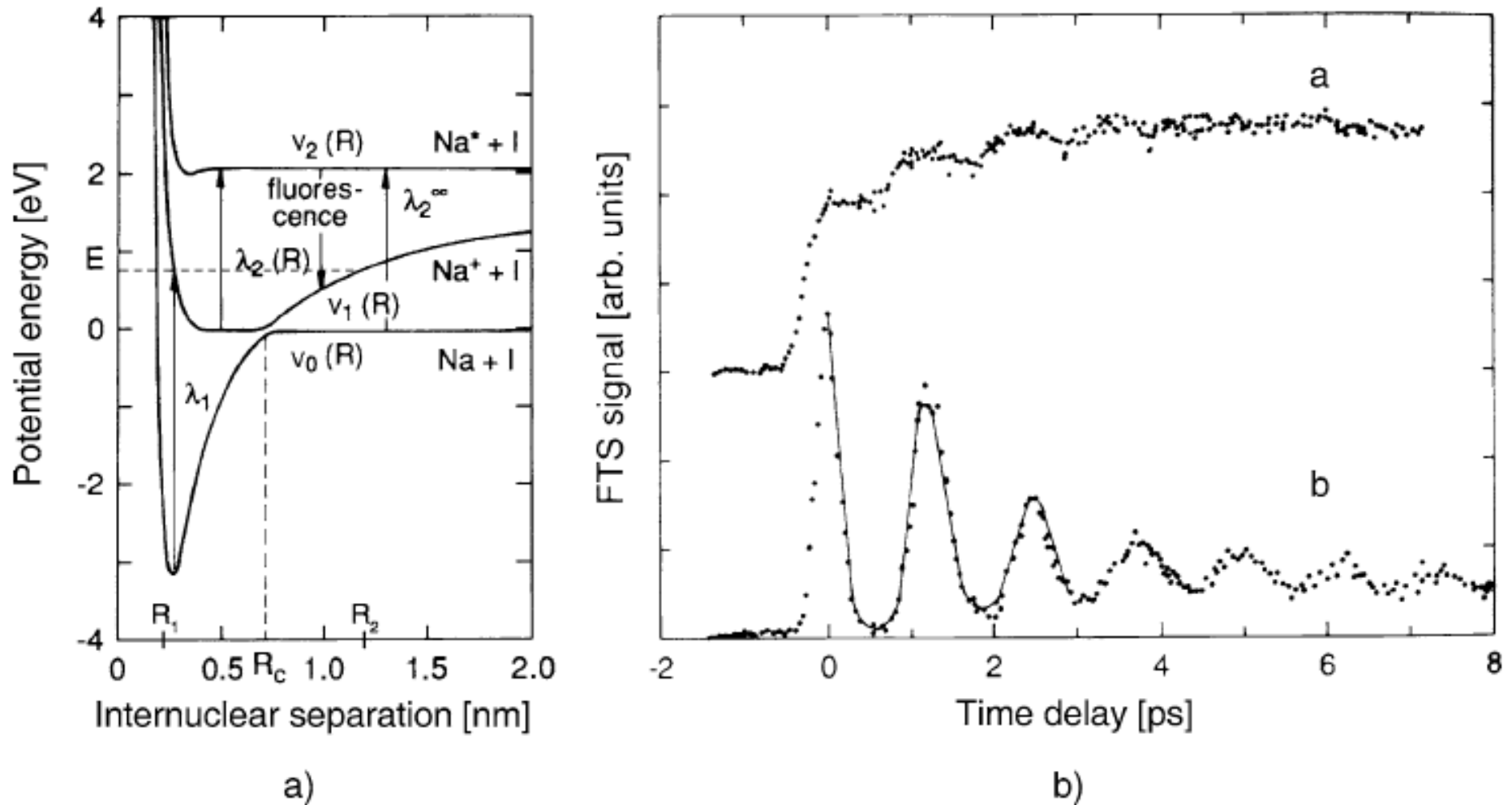


Fig. 6.88. (a) Potential diagram of NaI with the pump transition at λ_1 and the tunable probe pulse at $\lambda_2(R)$. (b) Fluorescence intensity $I_{F1}(\Delta t)$ as a function of the delay time Δt between pump and probe pulses: (curve a) with λ_2 tuned to the atomic Na^* transition and (curve b) λ_2 tuned to $\lambda_2(R)$ with $R < R_c$ [6.174]



Τμήμα Χημείας Πανεπιστήμιο Κρήτης

Εργαστήρια Λείζερ - Εφαρμογές στη Χημεία ΧΗΜ-425

Εαρινό εξάμηνο 2019-20 (25.05.2020)

4B. Τεχνικές Φασματοσκοπίας Λείζερ

