

Φασματοσκοπία με τη χρήση Λέιζερ (1)

Δημήτριος Άγγλος

Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης και ΙΗΔΛ-ΙΤΕ

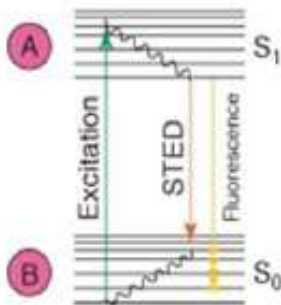
anglos@iesl.forth.gr; anglos@chemistry.uoc.gr

Περίγραμμα μαθήματος

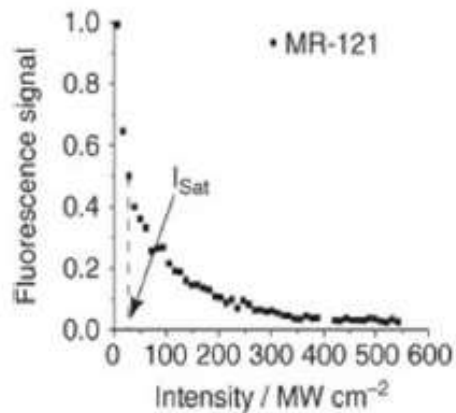
- Εισαγωγικά, Βραβείο Nobel στη Χημεία 2014
- Αρχές λειτουργίας και τύποι λέιζερ
- Ασφάλεια στη χρήση λέιζερ
- Βασικά στοιχεία φασματοσκοπίας
- Παραδείγματα φασματοσκοπίας λέιζερ

Super-resolved fluorescence microscopy

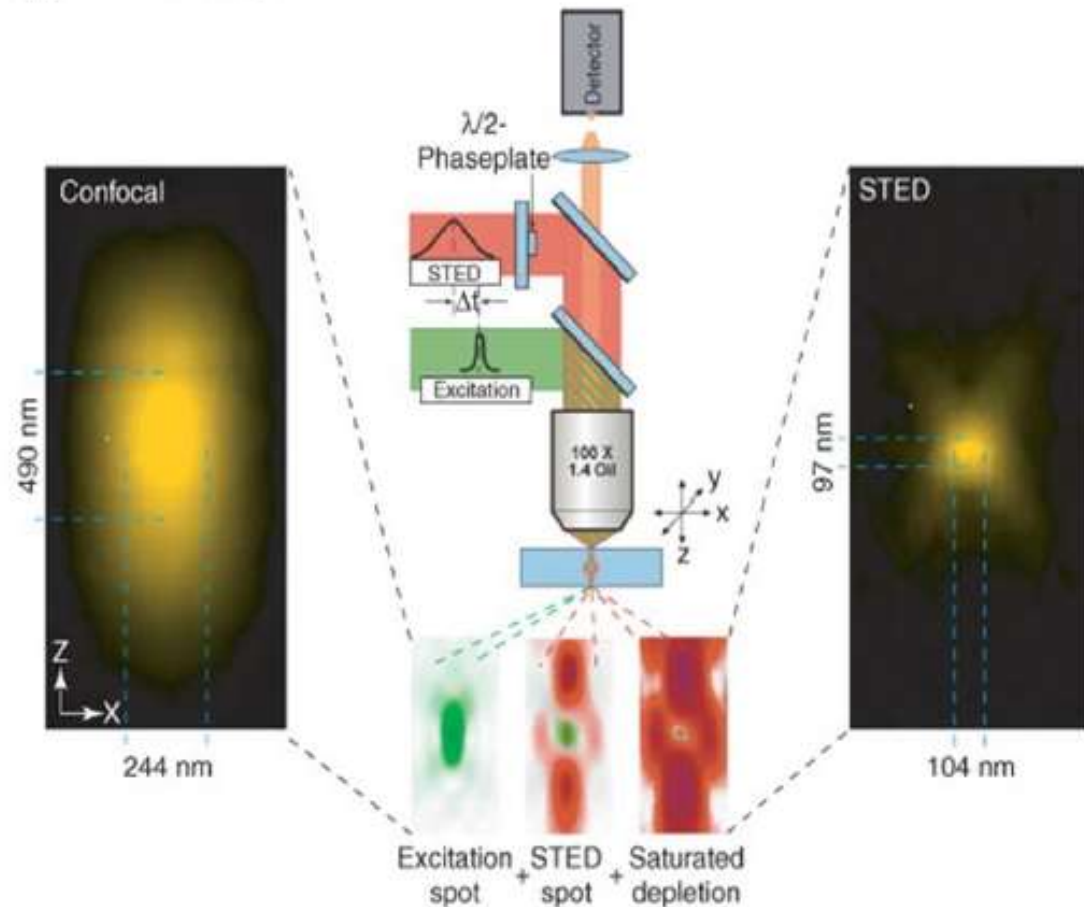
(a) STED principle



(b) Saturated depletion of state A



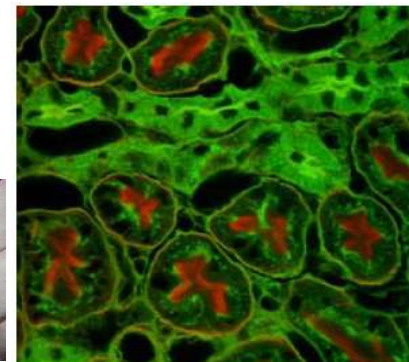
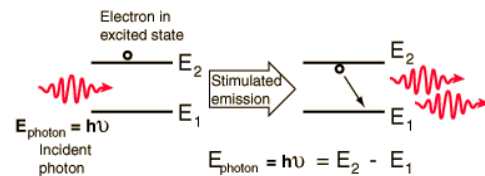
(c) STED microscope



Λείζερ και Χημεία

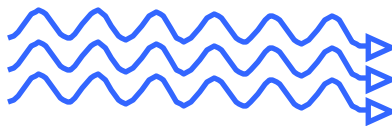
- Ατομική και μοριακή δομή
(θεμελιώδεις φυσικοχημικές ιδιότητες)
- Παρακολούθηση φυσικοχημικών διεργασιών
(κινητική χημικών αντιδράσεων)
- Φωτοχημεία
- Ανίχνευση και ανάλυση ουσιών. Δειγματοληψία
(Τι και πόσο?)
- Βιομηχανικές εφαρμογές
(κατεργασία υλικών, παρακολούθηση διεργασιών, ...)
- Απεικονιστική φασματοσκοπία, Μικροσκοπία
(π.χ. βιολογία, ατμοσφαιρικές μελέτες, ...)

Αρχές Λειτουργίας και Τύποι Λείζερ



ΕΙΔΗ LASER

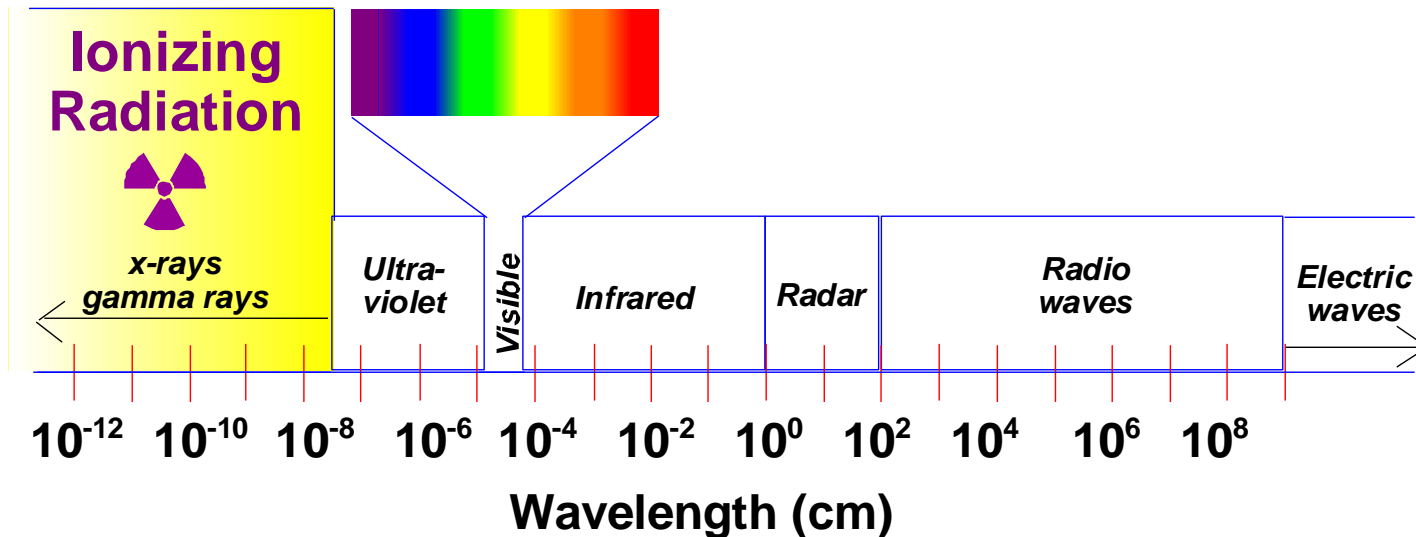
- Στερεάς κατάστασης (Solid state)
- Αερίου (Gas lasers)
- Διεγερμένων διμερών (Excimer)
- Οργανικών χρωστικών (Dye lasers)
- Ημιαγωγών (Diode lasers)



Συμφωνία
Μονοχρωματικότητα
Κατευθυντικότητα

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ LASER

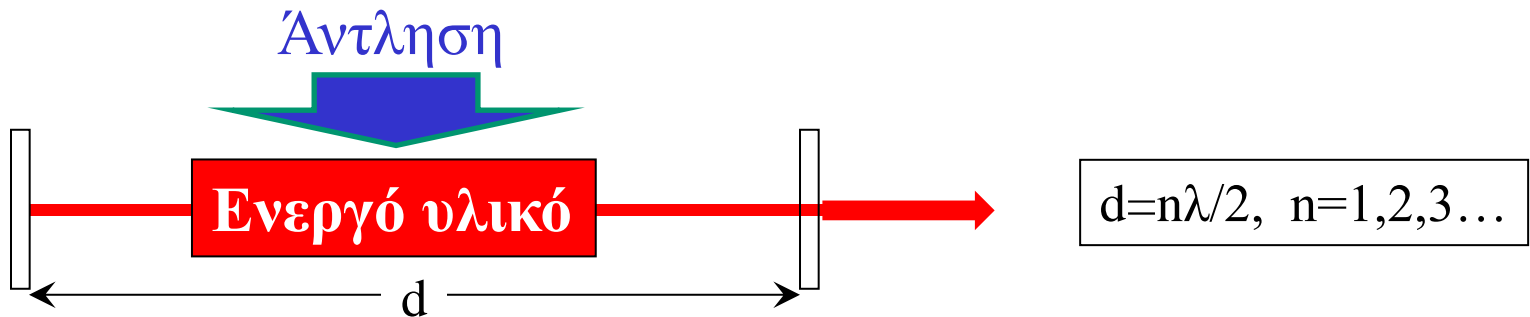
- Μήκος κύματος εκπομπής (UV, Visible, IR)
- Ισχύς/Ενέργεια εξόδου (mW-W, nJ-kJ)
- Χρονοδιάρκεια παλμού (cw, ns, ps, fs)



Πηγή άκτινοβολίας Λείζερ

(LASER: Light Amplification by the Stimulated Emission of Radiation)

- Η ακτινοβολία λείζερ παράγεται λόγω **εξαναγκασμένης εκπομπής** φωτονίων σε ένα **ενεργό μέσο** (αέριο, υγρό ή στερεό) το οποίο διεγείρεται (αντλείται) οπτικώς ή ηλεκτρικώς.
- Ένα λείζερ κατασκευάζεται με την τοποθέτηση του **ενεργού μέσου** μεταξύ 2 κατόπτρων (**κοιλότητα**), η απόσταση μεταξύ των οποίων (συνήθως) είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μισού-μήκους κύματος της ακτινοβολίας.



Κυριότερα χαρακτηριστικά του λείζερ

1. Κατευθυντικότητα δηλ. η μικρή απόκλιση της δέσμης. Επειδή (συνήθως) η ακτινοβολία πηγάζει από μια πολύ καλά ευθυγραμμισμένη κοιλότητα .
2. Μονοχρωματικότητα: Πολύ καλά προσδιορισμένο μήκος κύματος.
3. Υψηλή ένταση (ισχύς) δηλ πολλά φωτόνια ανά μονάδα επιφάνειας ανά χρόνο.
4. Συμφωνία (Coherence) δηλ. όλα τα κύματα των φωτονίων που εκπέμπονται έχουν την ίδια φάση

Ιστορικά στοιχεία

- 1917 - Einstein suggested possibility of stimulated emission.
- 1958 - Shawlow and Townes outlined conditions needed to amplify stimulated emission of visible light waves.
- 1960 - Maiman made first ruby laser, with light output at 694 nm.
- 1961 - Javan constructed the HeNe-laser.
- 1962 - Hall et al. discover the GaAs semiconductor laser.
- 1963 - Patel obtained laser action in CO₂.
- 1964 - Geusic and Marcos build the first Nd:YAG laser
 - Bridges obtained laser action in Argon-Ions. (Ar⁺ laser)
- 1970 - Basov demonstrated the first excimer laser (Xe₂).
- 1975 - Ewing and Brau reported laser action on KrF and XeCl.
- 1985 - Matthews and Rosen demonstrated first x-ray laser
- 2001 - Papadogiannis, Charalambidis produce attosecond laser pulses

To πρώτο laser *Ruby Laser: $Cr^{+3}:Al_2O_3$*

Theodor H. Maiman : 1960, *Nature*, **187**, 493

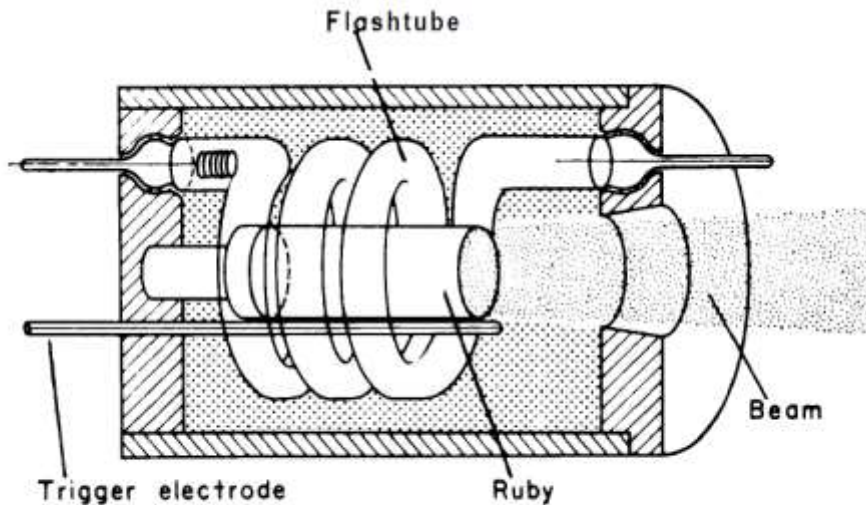
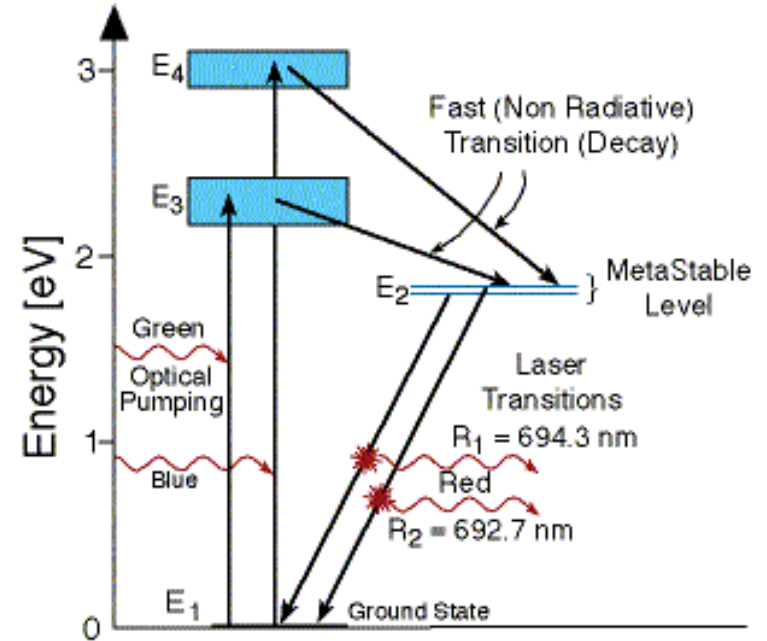
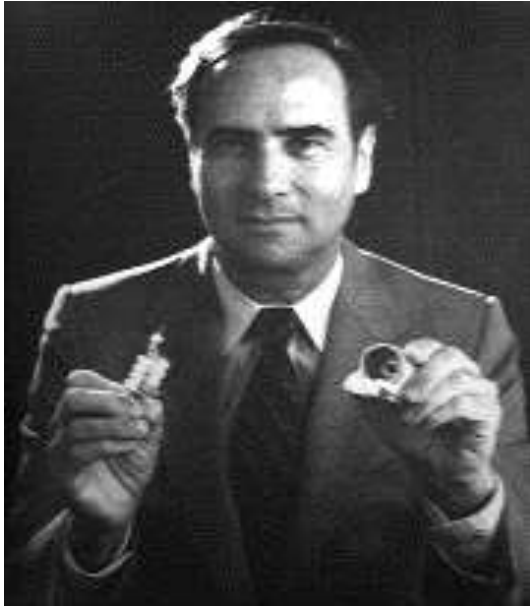


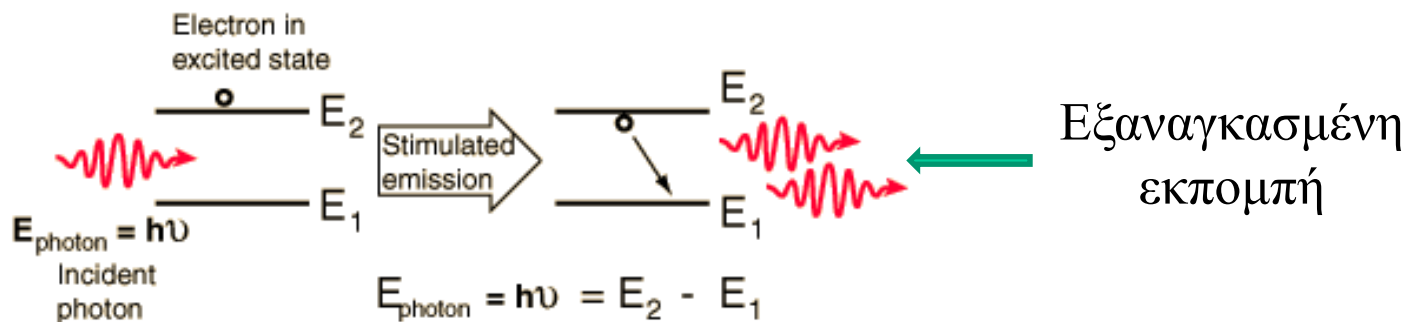
Fig. 2.1. The first experimental set-up of the ruby laser according to Maiman. The ruby rod in the middle is surrounded by a flashlamp in form of a spiral.

Βασική προϋπόθεση για δράση λέιζερ: **Αναστροφή πληθυσμού**

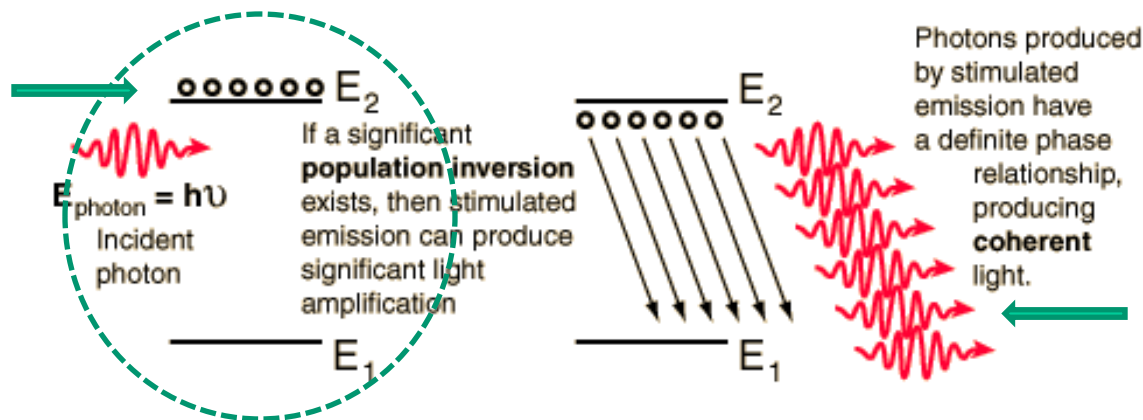
δηλ. θα πρέπει με κάποιο τρόπο να έχουμε μεγαλύτερο πληθυσμό στη διεγερμένη κατάσταση συγκριτικά με τη βασική.

Η αναστροφή πληθυσμού απαιτεί ενέργεια (άντληση)

Αυτή η άντληση επιτυγχάνεται είτε με φωτόνια (οπτική άντληση) είτε με ηλεκτρόνια (ηλεκτρική άντληση)



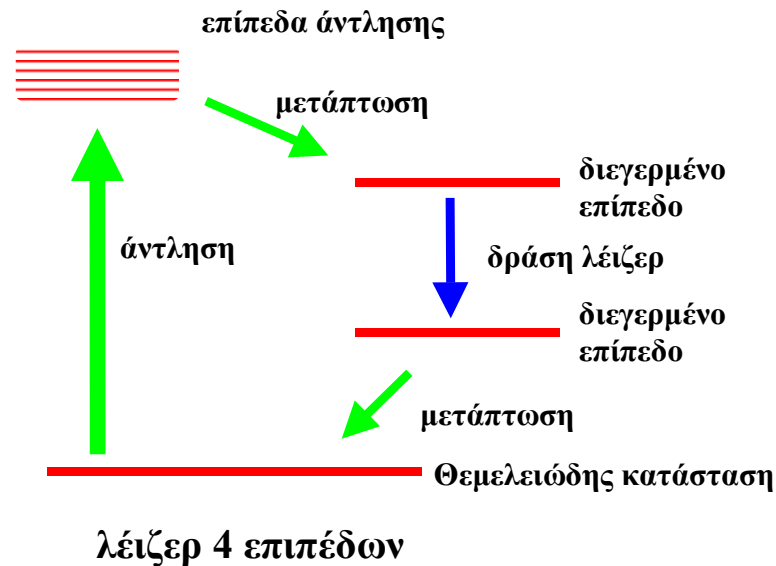
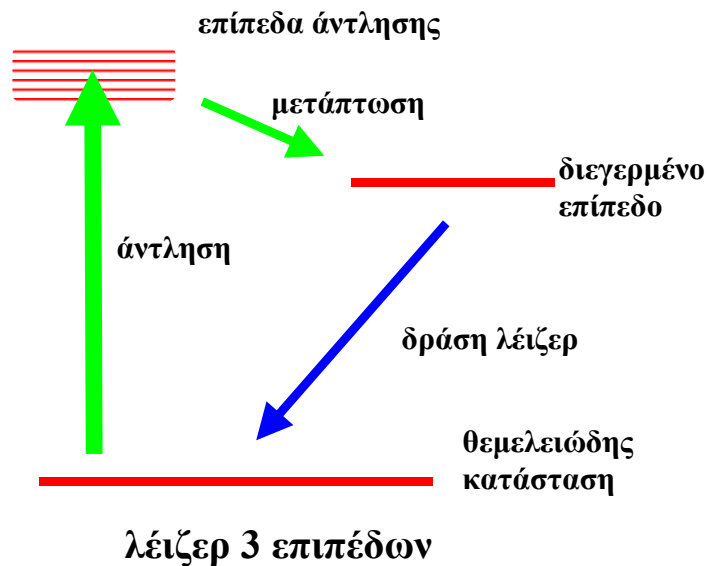
Αναστροφή πληθυσμών



Συστήματα Λείζερ

Στην πράξη αναστροφή πληθυσμών και ως αποτέλεσμα αυτής δράση λείζερ είναι εφικτό να επιτευχθεί σε συστήματα τριών (3) ή τεσσάρων (4) επιπέδων.

ΔΕΝ είναι εφικτή η παρατήρηση δράσης λείζερ σε σύστημα δύο (2) επιπέδων (Να αιτιολογήσετε)



Βασικές διεργασίες στη λειτουργία των Λείζερ

Απορρόφηση ακτινοβολίας - Διέγερση (a): $A + h\nu \rightarrow A^*$

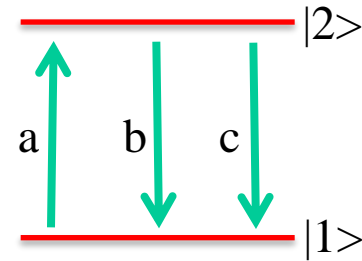
B_{12}

Αυθόρμητη αποδιέγερση (b): $A^* \rightarrow A + h\nu$

A_{21}

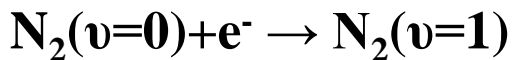
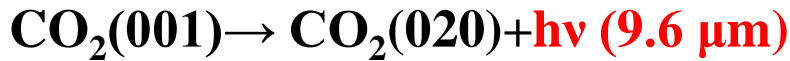
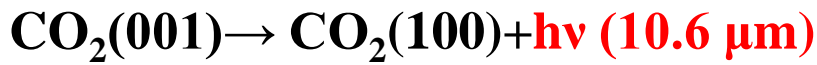
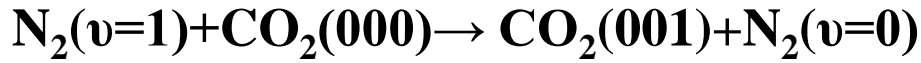
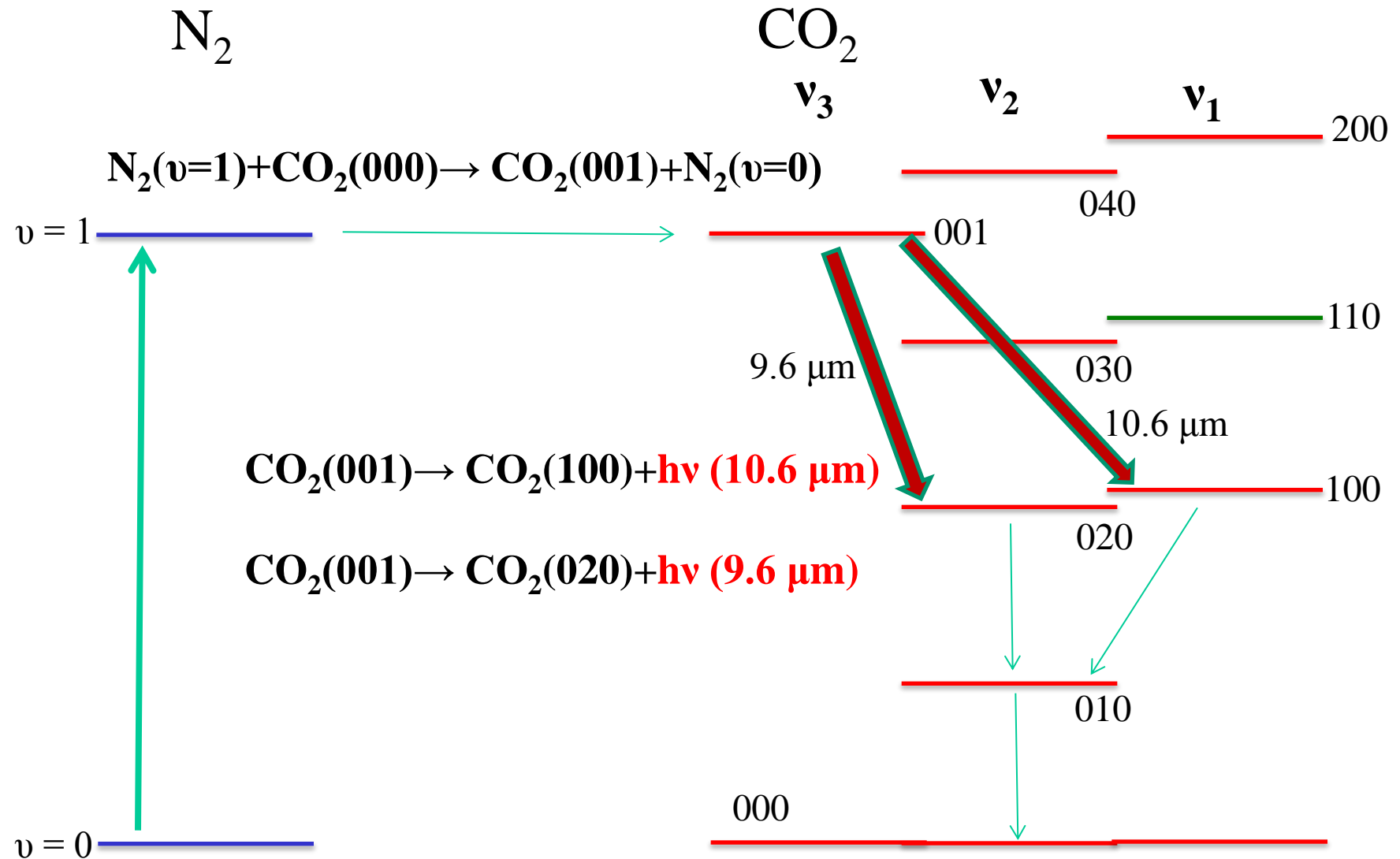
Εξαναγκασμένη αποδιέγερση (c): $A^* + h\nu \rightarrow A + 2h\nu$

B_{21}



Συντελεστές Einstein

Παράδειγμα : Το Λείζερ Διοξειδίου του Άνθρακα (CO_2 laser)

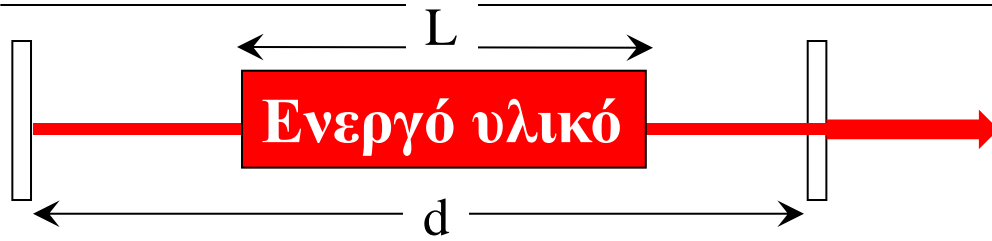


Αναστροφή πληθυσμών

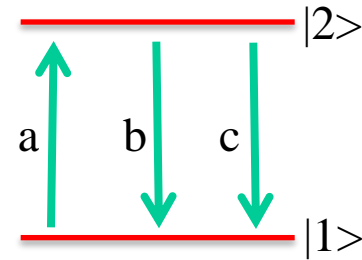
$CO_2(001)$: αργή αποδιέγερση

$CO_2(100)$ και $CO_2(020)$: ταχεία αποδιέγερση

Αναστροφή πληθυσμού (Population inversion) \Leftrightarrow Ενίσχυση (Gain)



Για μία πλήρη διαδρομή στην κοιλότητα (0, 2d)



Νόμος Beer : $dI(x) = -I(x)adx \Rightarrow I = I_0 e^{-a2L}$

Αν $a < 0$ (αρνητική (!) απορρόφηση) τότε έχουμε ενίσχυση ακτινοβολίας (gain) στην κοιλότητα

a, b, c : απλή κινητική θεώρηση του συστήματος δύο επιπέδων

$$\frac{dn}{dt} = -B_{12}nh\nu N_1 + B_{21}nh\nu N_2 + \cancel{A_{21}N_2} \Rightarrow (B_{12} = \sigma_{12} \frac{c}{h\nu}, I = \rho c, \rho = nh\nu)$$

$$\frac{dn}{dt} h\nu = -\sigma_{12} I (N_1 - \frac{g_1}{g_2} N_2) \Rightarrow \frac{dI}{dx} = -\sigma_{12} I (N_1 - \frac{g_1}{g_2} N_2)$$

$$\sigma_{12} (N_1 - \frac{g_1}{g_2} N_2) = a \quad a < 0 \Rightarrow N_2 > \frac{g_2}{g_1} N_1$$

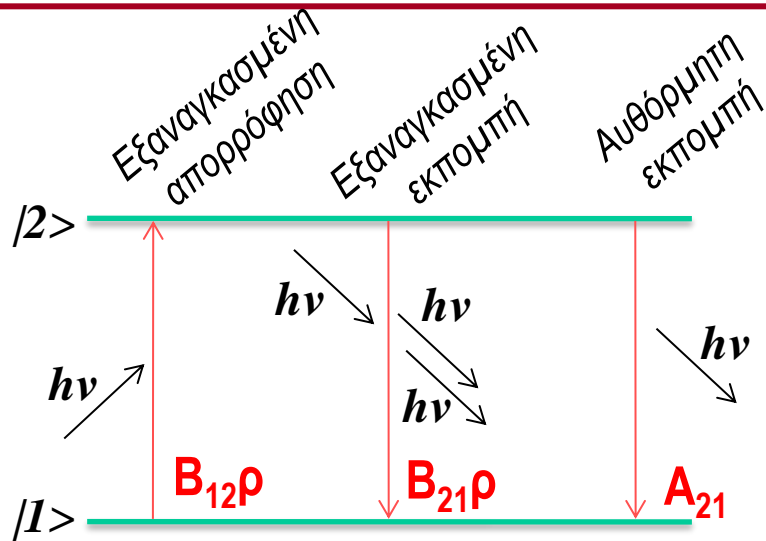
Για να ισχύει $a < 0$ απαιτείται $g_1 N_2 > g_2 N_1$
δηλ. ΑΝΑΣΤΡΟΦΗ ΠΛΗΘΥΣΜΩΝ

Θεωρώντας β (cm^{-1}), συντελεστή απωλειών εντός της κοιλότητας προκύπτει :

$$I_{0 \rightarrow 2d} = I_0 e^{-a2L} \cdot e^{-\beta 2d} = I_0 e^{-a2L - \gamma} \Rightarrow a2L + \gamma < 0 \Rightarrow \Delta N_{threshold} = \frac{\gamma}{2L\sigma_{12}}$$

Δράση λέιζερ ευνοείται σε κοιλότητες με χαμηλές απώλειες, γ

Μεταβάσεις μεταξύ ενεργειακών επιπέδων (συντελεστές Einstein)



Συντελεστές Einstein : B_{12} , B_{21} , A_{21}

$\rho = \rho(\nu)$: Πυκνότητα ισχύος ακτινοβολίας

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu$$

N_1 , N_2 : πληθυσμοί (cm^{-3}) επιπέδων 1 και 2

Σε θερμική ισορροπία : $\rightarrow \frac{dN_1}{dt} = \frac{dN_2}{dt} = 0 \Rightarrow -B_{12}\rho N_1 + B_{21}\rho N_2 + A_{21}N_2 = 0$

κατανομή Boltzmann : $\rightarrow \frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2}{g_1} e^{-\Delta E/kT} = \frac{g_2}{g_1} e^{-h\nu/kT}$

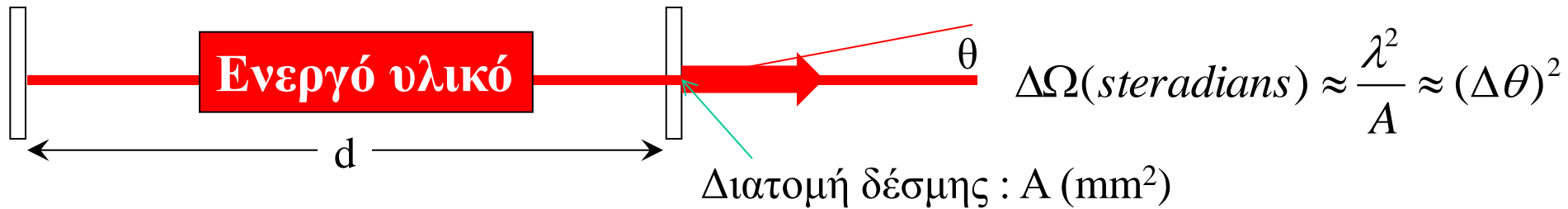
$$\rho(\nu) = \frac{A_{21}N_2}{B_{12}N_1 - B_{21}N_2} = \frac{A_{21}/B_{21}}{(B_{12}/B_{21})(N_1/N_2) - 1} = \frac{A_{21}/B_{21}}{(B_{12}/B_{21})(g_1/g_2)e^{h\nu/kT} - 1} \rightarrow \text{Νόμος Planck}$$

Νόμος Planck $\rho(\nu, T) = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3 (e^{h\nu/kT} - 1)}$

$$A_{21} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} B_{21} \quad B_{12} = \frac{g_2}{g_1} B_{21} = \frac{|\vec{\mu}_{12}|^2}{6\epsilon_0 \hbar^2}$$

Χαρακτηριστικά ακτινοβολίας λέιζερ

Κατευθυντικότητα (Directionality)



Ως αποτέλεσμα των αλληπάλληλων ανακλάσεων μεταξύ των κατόπτρων της κοιλότητας η ενισχυόμενη ακτινοβολία είναι εκείνη που διαδίδεται κατα μήκος του άξονα της κοιλότητας.

Κατα συνέπεια η προκύπτουσα δέσμη λέιζερ χαρακτηρίζεται από υψηλή κατευθυντικότητα (highly collimated beam) και ως εκ τούτου επιτρέπει τη διάδοση της ακτινοβολίας με ελάχιστη απόκλιση για ιδιαίτερα μεγάλες αποστάσεις.

Το αίτιο για την απόκλιση απο την ιδανική συγγραμμικότητα είναι η περίθλαση.

Άσκηση

Να προσδιορίσετε τη διατομή δέσμης λέιζερ, μήκους κύματος $\lambda = 500 \text{ nm}$, σε απόσταση 1 km από το λέιζερ αν στην έξοδο της κοιλότητας η διάμετρος της δέσμης είναι $d_0 = 5 \text{ mm}$.

Χαρακτηριστικά ακτινοβολίας λέιζερ

Μονοχρωματικότητα (Monochromaticity)

Αν και λόγω της αρχής της αβεβαιότητας δεν είναι εφικτό να παραχθεί ιδανικώς μονο-χρωματική ακτινοβολία, οι πηγές λέιζερ παράγουν υψηλής φασματικής «καθαρότητας» ακτινοβολία.

Στο ορατό, τυπικές τιμές συχνότητας είναι : $\nu \approx 5 \times 10^{14}$ Hz

Τυπικό φασματικό εύρος λέιζερ : $\Delta\nu \approx 1 \times 10^2$ Hz

Με ειδικές τεχνικές επιτυγχάνεται μέχρι $\Delta\nu \approx 1$ Hz

Μονοχρωματικότητα : $\Delta\nu/\nu \approx 2 \times 10^{-13}$

Κεντρικό ρόλο στην επίτευξη υψηλής μονοχρωματικότητας παίζει το φάσμα ενίσχυσης του ενεργού υλικού για τη συγκεκριμένη μετάβαση λέιζερ (gain profile) και οι ρυθμοί της κοιλότητας.

Άσκηση

Να αναζητήσετε πληροφορίες για 2-3 εμπορικώς διαθέσιμα λέιζερ και να αναφέρετε τις προδιαγραφές τους όσον αφορά το φασματικό εύρος (bandwidth) της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας. Να υπολογίσετε χαρακτηριστικές τιμές $\Delta\nu/\nu$.

Χαρακτηριστικά ακτινοβολίας λέιζερ

Διαμήκεις ρυθμοί (longitudinal modes) της κοιλότητας του λέιζερ



$$n \frac{\lambda}{2} = d \Rightarrow n \frac{c}{2\nu} = d \Rightarrow \nu = n \frac{c}{2d} \Rightarrow$$

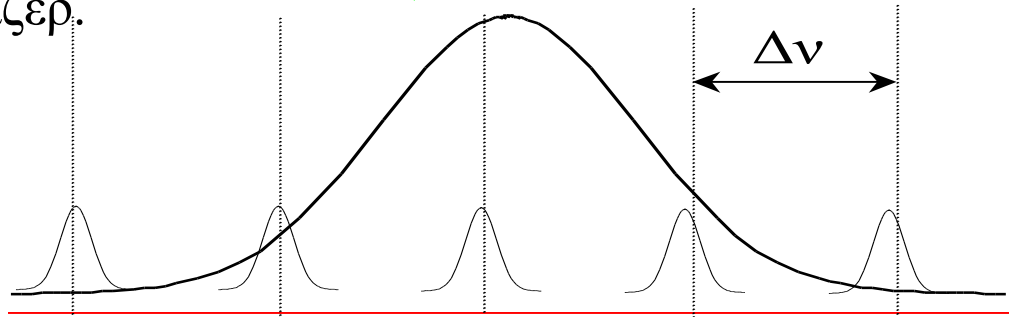
$$\Delta \nu = \nu(n+1) - \nu(n) = \frac{c}{2d}$$

Π.χ. Εάν $d = 15 \text{ cm}$ τότε $\Delta \nu = 10^9 \text{ Hz} = 1 \text{ GHz}$



Η μετάβαση μεταξύ των (δύο) επιπέδων που εμπλέκονται στην δράση του λέιζερ έχει ένα **φασματικό εύρος (gain profile)** το οποίο προσδιορίζεται από τα χαρακτηριστικά και τη συνολική διαπλάτυνση των δύο καταστάσεων.

Ο αριθμός των διαμήκων ρυθμών της κοιλότητας, που ενισχύονται και συνεισφέρουν στη δράση λέιζερ ευρίσκονται αναγκαστικά εντός του φασματικού εύρους της μετάπτωσης του λέιζερ.

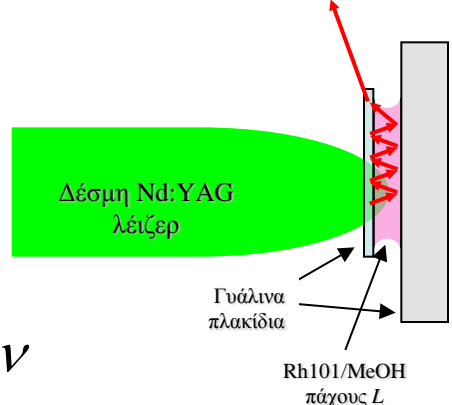


Χαρακτηριστικά ακτινοβολίας λέιζερ

Διαμήκεις ρυθμοί (longitudinal modes) της κοιλότητας του λέιζερ

κοιλότητα ~0.1 mm

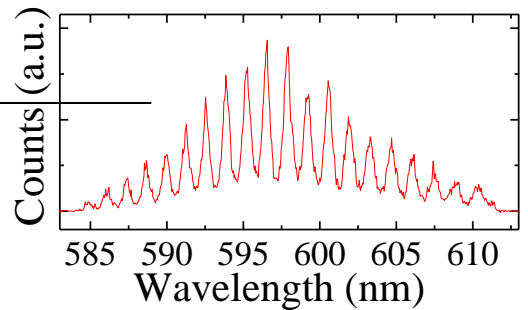
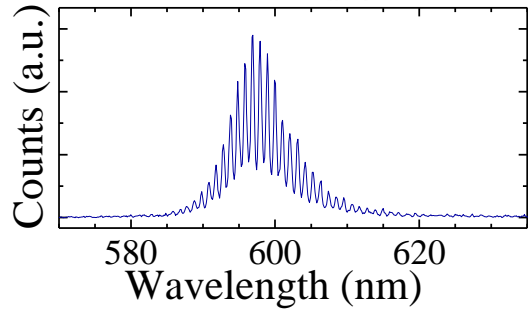
Εκπεμπόμενη ακτινοβολία



$$\Delta \nu = \frac{c}{2d}$$

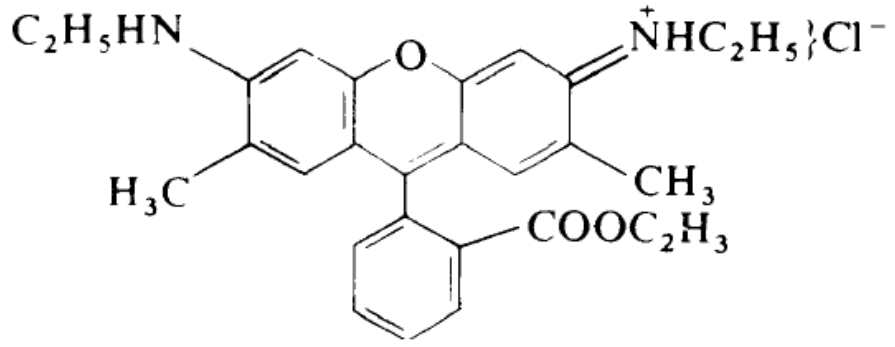
$$\Delta \lambda \approx \frac{c \Delta \nu}{\nu^2} = \frac{\lambda^2}{c} \Delta \nu$$

$$\Delta \lambda = \frac{\lambda^2}{2d}$$



Μεθανολικό διάλυμα της οργανικής χρωστικής R101 (Ροδαμίνη 101) τοποθετημένο μεταξύ 2 γυάλινων πλακιδίων (ισοδυναμεί με κυψελίδα οπτικού δρόμου ~ d) αντλείται με παλμικό λέιζερ Nd:YAG που εκπέμπει στα 532 nm με αποτέλεσμα να παρατηρείται δράση λέιζερ από τη χρωστική στην περιοχή των 600 nm με χαρακτηριστικούς διαμήκεις ρυθμούς με $\Delta \lambda = 1,37 \text{ nm}$.

Να προσδιορισθεί η αντίστοιχη τιμή του d καθώς και η οπτική διαδρομή της κοιλότητας, d .



Χαρακτηριστικά ακτινοβολίας λέιζερ

Εγκάρσιοι ρυθμοί (*transverse modes*) της κοιλότητας του λέιζερ

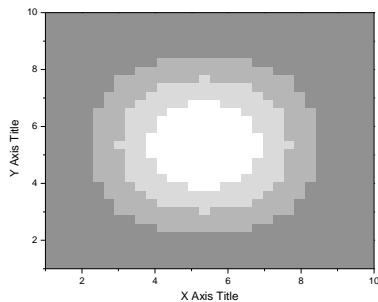
Η κοιλότητα του λέιζερ φαντάζει σαν ένα τρισδιάστατο πηγάδι (φρεάτιο)
Δύο από αυτές τις διαστάσεις είναι κάθετες στην διεύθυνση διάδοσης του φωτός
και η κατανομή της έντασης περιγράφεται με τους **εγκάρσιους τρόπους** (TEM_{ml})
όπου m και l είναι ο αριθμός των κομβικών επιπέδων στην κατακόρυφη και
οριζόντια διεύθυνση αντιστοίχως.

Οι λύσεις του διδιάστατου σωματιδίου σε φρεάτιο είναι γνωστές

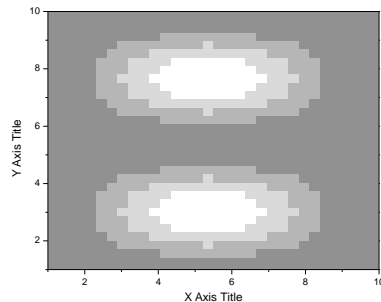
$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right).$$

$$\Psi_{n_x n_y}(x, y) = \Psi_{n_x}(x)\Psi_{n_y}(y)$$

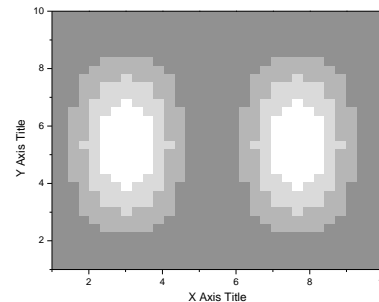
TEM₀₀



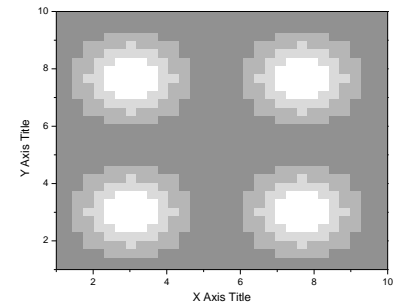
TEM₀₁



TEM₁₀



TEM₁₁



Χαρακτηριστικά ακτινοβολίας λέιζερ

Συμφωνία (Coherence)

Η συμφωνία μιάς δέσμης λέιζερ υποδηλώνει το ότι τα κύματα ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας ευρίσκονται σε φάση.

Αλλά εξαιτίας του πεπερασμένου φασματικού εύρους $\Delta\nu$, οι διαφορετικού μήκους κύματος συνιστώσες της δέσμης λέιζερ τελικά καταλήγουν να ταλαντώνονται εκτός φάσης.

Προφανώς υψηλή μονοχρωματικότητα δέσμης συνεπάγεται υψηλή συμφωνία.

Χρονική συμφωνία : Ο χρόνος, τ_c , ο οποίος μεσολαβεί έτσι ώστε δύο H/M κύματα με διαφορά συχνότητας $\Delta\nu$ να έλθουν εκτός φάσης κατα ένα πλήρη κύκλο.

Χρόνος συμφωνίας (coherence time) : $\tau_c = 1/\Delta\nu$

Η χρονική συμφωνία εκφράζεται και με βάση το:

Μήκος συμφωνίας (coherence length) : $l_c = \lambda^2/\Delta\lambda$

Χωρική συμφωνία (spatial coherence) : Εκφράζει τη συμφωνία σε μία κάθετη διατομή της δέσμης.

Άσκηση

Να υπολογίσετε το μήκος συμφωνίας της κίτρινης γραμμής του Na, θεωρώντας διαπλάτυνση Doppler και να το συγκρίνετε με το αντίστοιχο ενός λέιζερ He-Ne.

Χαρακτηριστικά ακτινοβολίας λέιζερ

Λαμπρότητα (Brightness), Ισχύς (Power), Ενέργεια (Energy)

Ισχύς ακτινοβολίας (Radiant Power): P (W)

Radiance : $L = P / A \Delta\Omega$ (W/cm² sr) A : διατομή πηγής

Πυκνότητα ενέργειας (Radiant energy density) : ρ (J/m³)

Φασματική πυκνότητα ισχύος (Spectral power density): $P(\nu)$ (W/Hz)

Λαμπρότητα (Brightness) : $\beta_\nu = P(\nu) / A \Delta\Omega \Delta\nu$ (W/cm² sr Hz)

Φασματική ένταση (Intensity) : $I(\nu) = P(\nu) / A \Delta\nu$ (W/cm² Hz)

Ηλιος : $\beta(580 \text{ nm}; 5800 \text{ K}) \approx 1,5 \times 10^{-12} \text{ W/cm}^2 \text{ sr Hz}$

Λείζερ He-Ne, $P=1 \text{ mW}$ $\beta(632,8 \text{ nm}; \Delta\nu=1 \times 10^4 \text{ Hz}) \approx 25 \text{ W/cm}^2 \text{ sr Hz}$

Ενέργεια παλμού λέιζερ (pulse energy) : $E = \int P(t)dt$ (J)

Ισχύς παλμού (Peak power) : $P = E/\Delta\tau$ $\Delta\tau$: χρονικό εύρος παλμού (FWHM)

Ροή ισχύος (Irradiance, Power density) : $I = P/A$

Ροή ενέργειας (Energy density) : $F = E/A$

A : διατομή ακτινοβολούμενης επιφάνειας

Άσκηση

Να επιβεβαιώσετε το αποτέλεσμα των ανωτέρω υπολογισμών των τιμών βν.

Τύποι λέιζερ

- * Αερίων (Gas lasers)
- * Υγρών /χρωστικές (Dye lasers)
- * Στερεάς κατάστασης (Solid state lasers)
- * Ημιαγωγών (Semiconductor diode lasers)
- * Χημικά laser (Chemical lasers)
- * Χρωματικών κέντρων (Color center lasers)
- * Ελευθέρων ηλεκτρονίων (Free-electron laser)

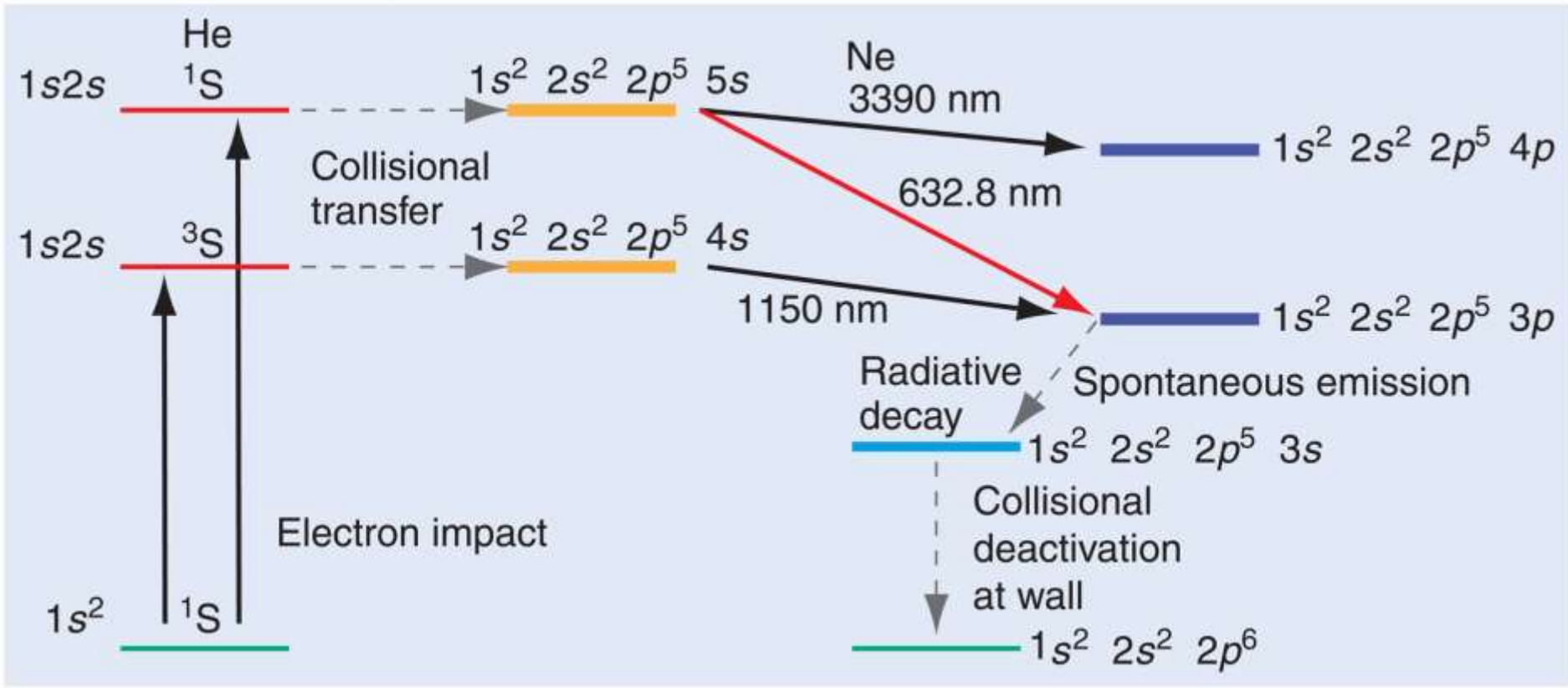
Ενεργό υλικό	ΤύποςΚατηγορία	Μήκος κύματος
F ₂	Gas	157 nm
ArF	Excimer	193 nm
KrF	Excimer	248 nm
XeCl	Excimer	308 nm
N ₂	Gas	337 nm
Organic dyes	Dye lasers	320 -1000 nm (tunable)
He-Cd	Gas	325, 42 nm
Ar ⁺ (Argon ion)	Gas	275-303, 330-360, 477, 514 nm
Kr ⁺ (Krypton ion)	Gas	
He-Ne	Gas	543, 632.8, 1150 nm
GaAlInP family	Semiconductor	630-680 nm
Ti:Sapphire	Solid state	680-1130 nm (tunable)
Ruby : Cr ³⁺ :Al ₂ O ₃	Solid state	694 nm
Alexandrite	Solid state	720-800 nm (tunable)
GaAlAs family	Semiconductor	750-900 nm
Nd:YAG (YAG : Y ₃ Al ₅ O ₁₂)	Solid state	1064 nm (harmonics: 532, 355, 266, 213 nm)
InGaAsP family	Semiconductor	1.2-1.6 μm
HF	Gas	2.6-3.0 μm
CO	Gas	5 - 6 μm
CO ₂	Gas	9.6, 10.6 μm

Ταξινόμηση λέιζερ με βάση την ισχύ ακτινοβολίας εξόδου

- **CLASS 1** <0.4 mW cw
«ακίνδυνο» αν δεν αποσυναρμολογηθεί !!!
CD, DVD (40mW!!!)
- **CLASS 2** < 1 mW cw, ορατή ακτινοβολία
επικίνδυνο υπό συνθήκες συνεχούς έκθεσης
- **CLASS 2a** < 1 mW cw, ορατή ακτινοβολία
επικίνδυνο υπό συνθήκες εστίασης
super-market scanners
- **CLASS 3a** 1 – 5 mW cw
επικίνδυνο υπό συνθήκες συνεχούς έκθεσης
δείκτες laser
- **CLASS 3b** 5- 500 mW cw
υψηλής επικινδυνότητας, καμμία άμεση έκθεση
εργαστηριακά, ερευνητικά laser
- **CLASS 4** Παλμικά και συνεχή (>500 mW)
υψηλής επικινδυνότητας
εργαστηριακά, ερευνητικά, ιατρικά, στρατιωτικά laser

(1) **He-Ne** (λείζερ αερίων ουδέτερων ατόμων), συνεχής λειτουργία

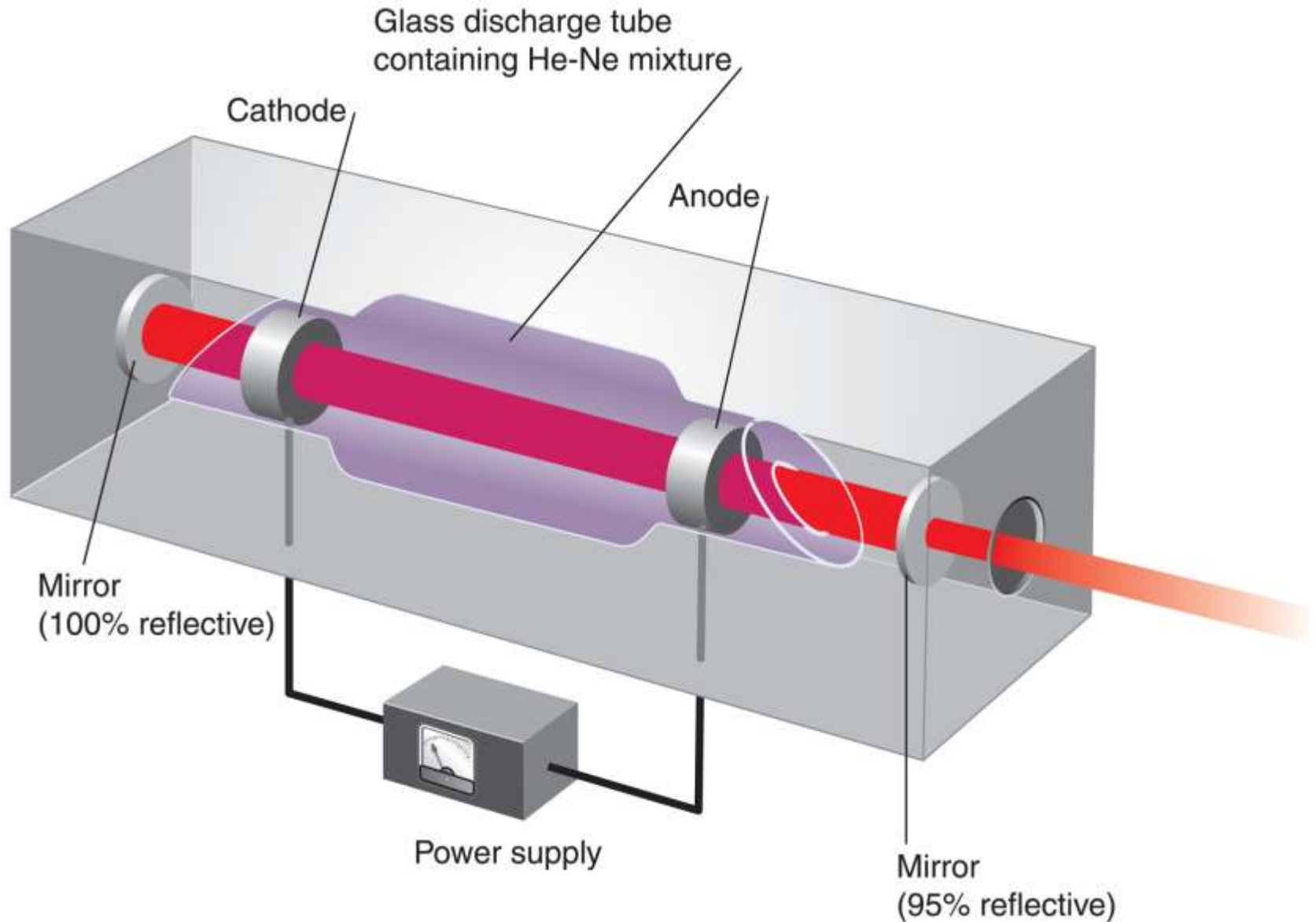
λ : 3.39 μm , **632.8nm**, 1.15 μm , Ισχύς < 1mW μέχρι δεκάδες mW



© 2010 Pearson Education, Inc.

(1) **He-Ne** (λείζερ αερίων ουδέτερων ατόμων), συνεχής λειτουργία

λ : 3.38 μm , **632.8nm**, 1.15 μm , Ισχύς < 1mW μέχρι δεκάδες mW



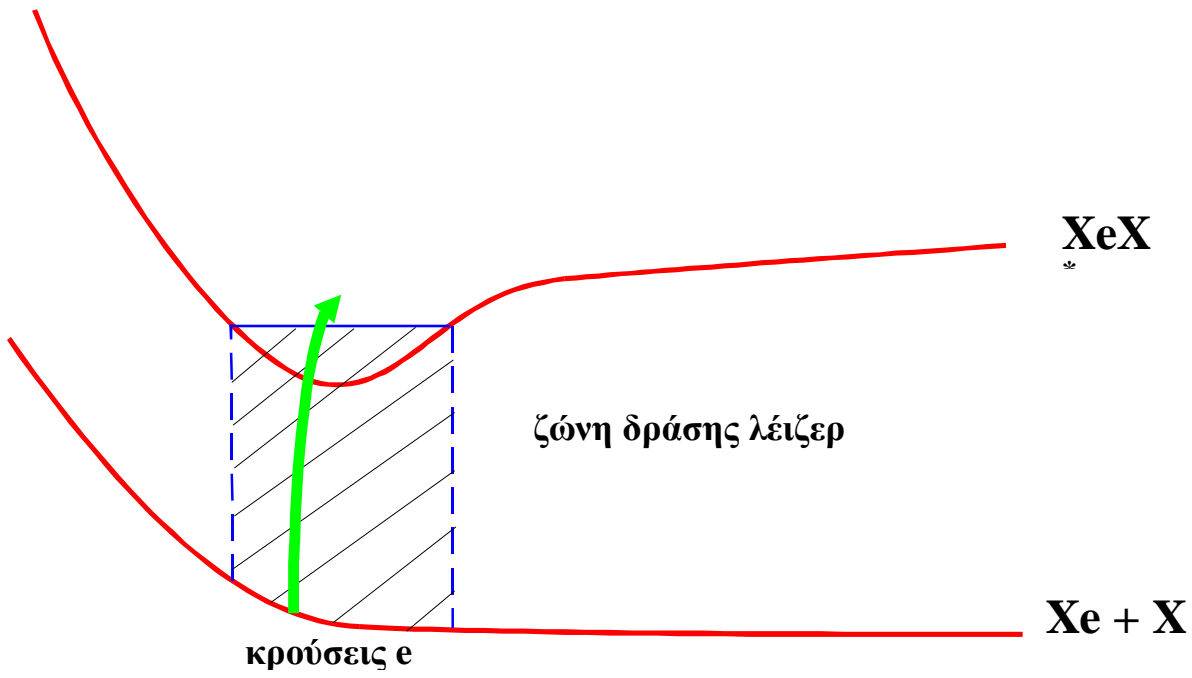
(2) *Excimer lasers* (Διεγερμένων διμερών)

ArF (193nm), KrF (248nm), XeCl (308nm), XeF (351nm)

Παλμική λειτουργία ~10ns, μερικά J

Άντληση κοιλότητας με ηλεκτρική εκκένωση

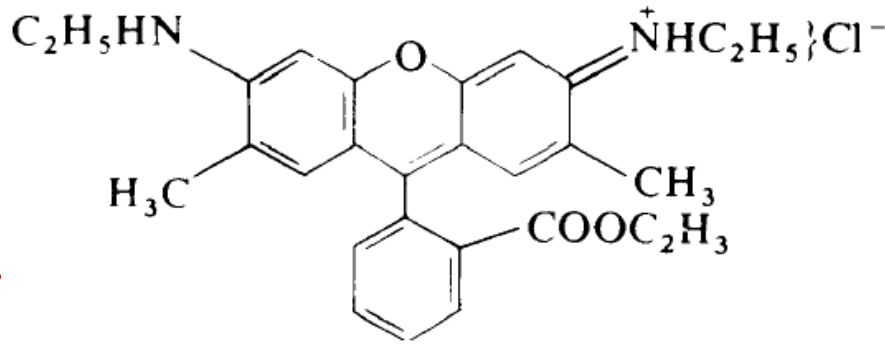
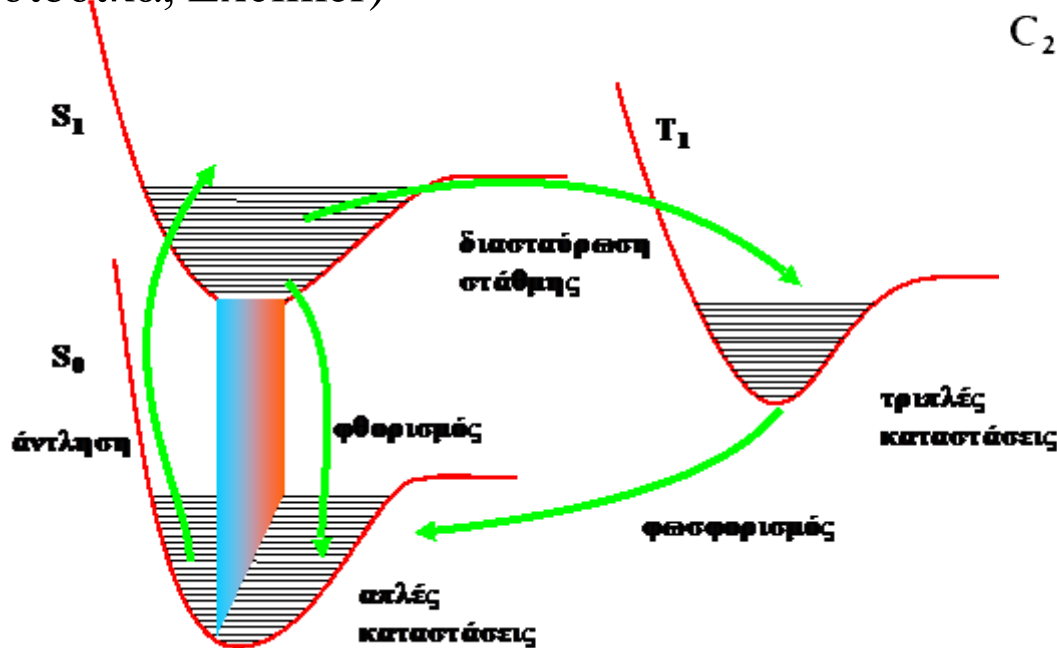
Τα ευγενή αέρια έχουν κλειστές στοιβάδες στην βασική ηλεκτρονική κατάσταση. Όταν όμως διεγερθούν μοιάζουν με αλκάλια και έτσι μπορούν να δημιουργήσουν σταθερούς δεσμούς με άτομα αλογόνων.



(3) Λείζερ οργανικών χρωστικών (dye lasers)

Πολυμεθινικές χρωστικές 0.7 - 1μm, ξανθένια 0.5 - 0.7μm, κουμαρίνες 0.4 - 0.5μm σε διαλύματα μεθανόλης, DMSO, διοξάνιου σε συνεχή κυκλοφορία του διαλύματος

Οπτική άντληση με λυχνίες τόξου, εκκένωσης, άλλα λείζερ (Ar+, Kr+, Nd:YAG, διοδικά, Excimer)



Πλεονέκτημα

Λειτουργία σε πολλά μήκη κύματος επιλεκτικότητα (tunability) ή παραγωγή χρονικά στενών παλμών

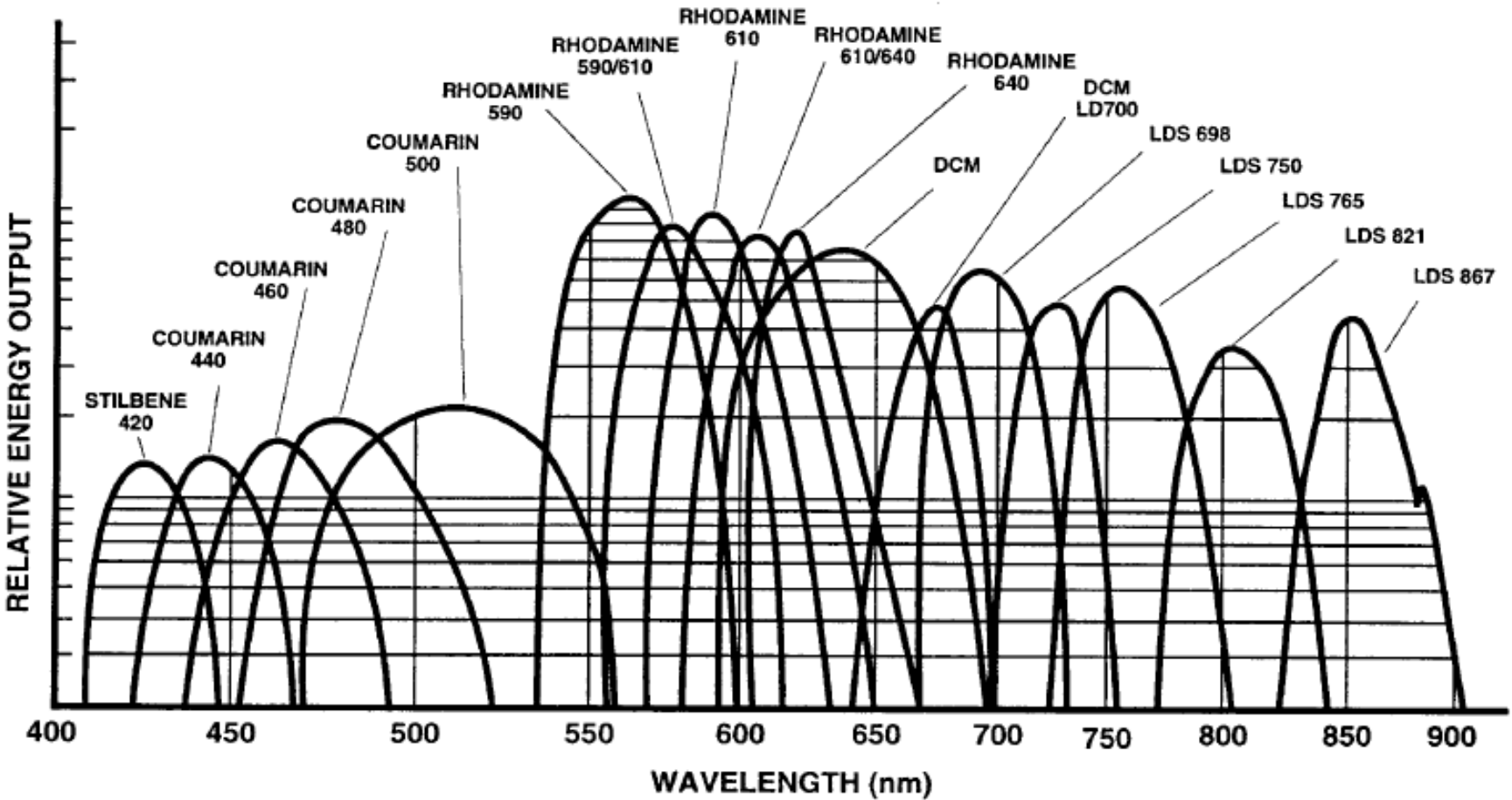
Μειονεκτήματα

Σχετικά μικρός χρόνος ζωής, περιορισμένο εύρος επιλεκτικότητας ανά χρωστική

(3) Λείζερ οργανικών χρωστικών (dye lasers)

TUNING CURVES

Nd:YAG PUMPED LASER DYES (Continuum)⁵³



(4) Λείζερ στερεάς κατάστασης

Ruby $\text{Cr}^{+3} \text{Al}_2\text{O}_3$

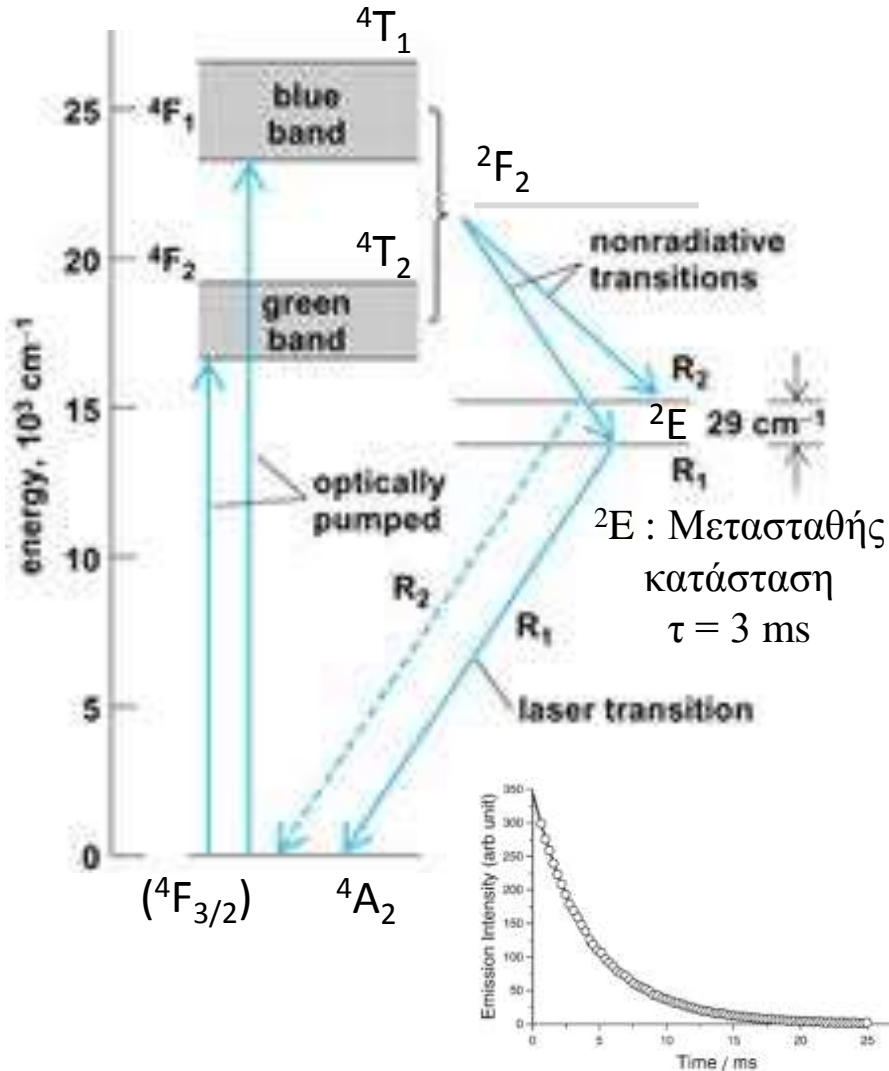


Figure 3. Radiative decay of the $2E$ state. Emission wavelength 694.2 nm. Circles indicate experimental points (1/10 of the total number), whereas the continuous line corresponds to the fitted mono-exponential decay function.

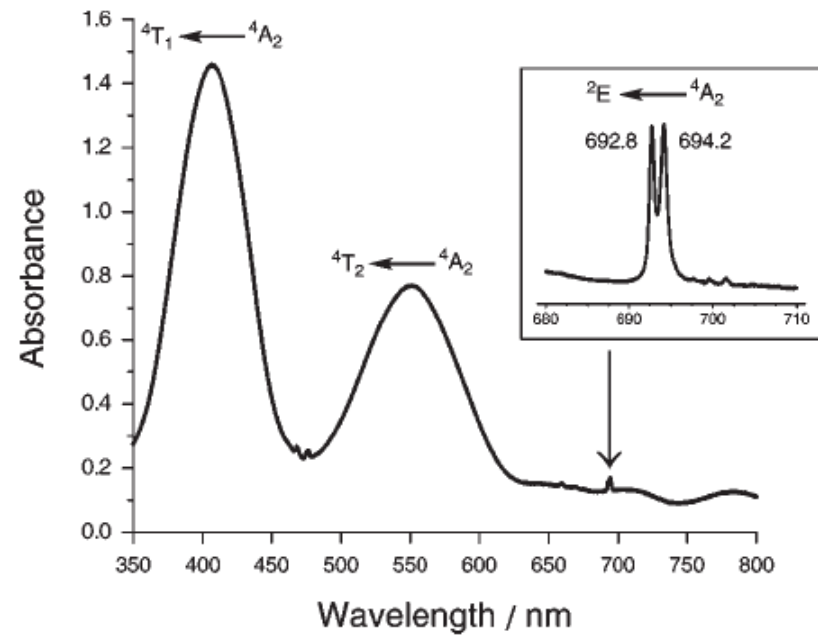


Figure 1. The absorption spectrum of ruby in the visible region.

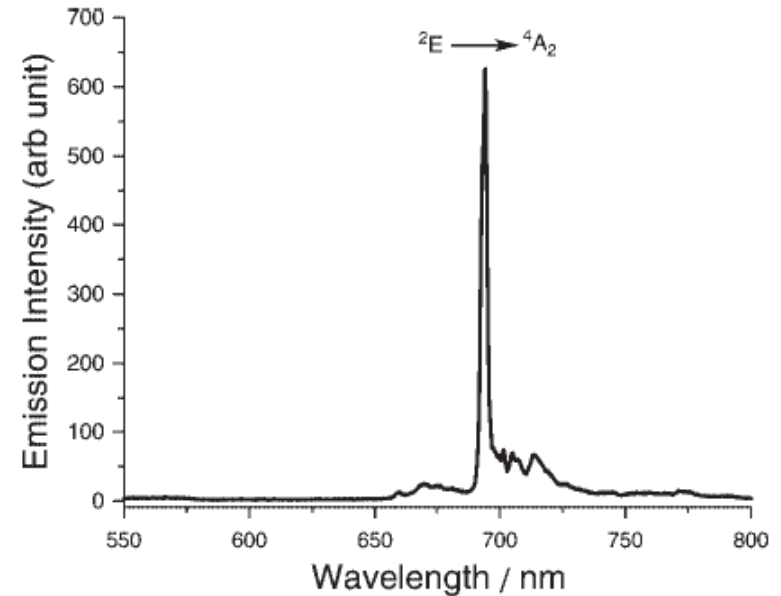
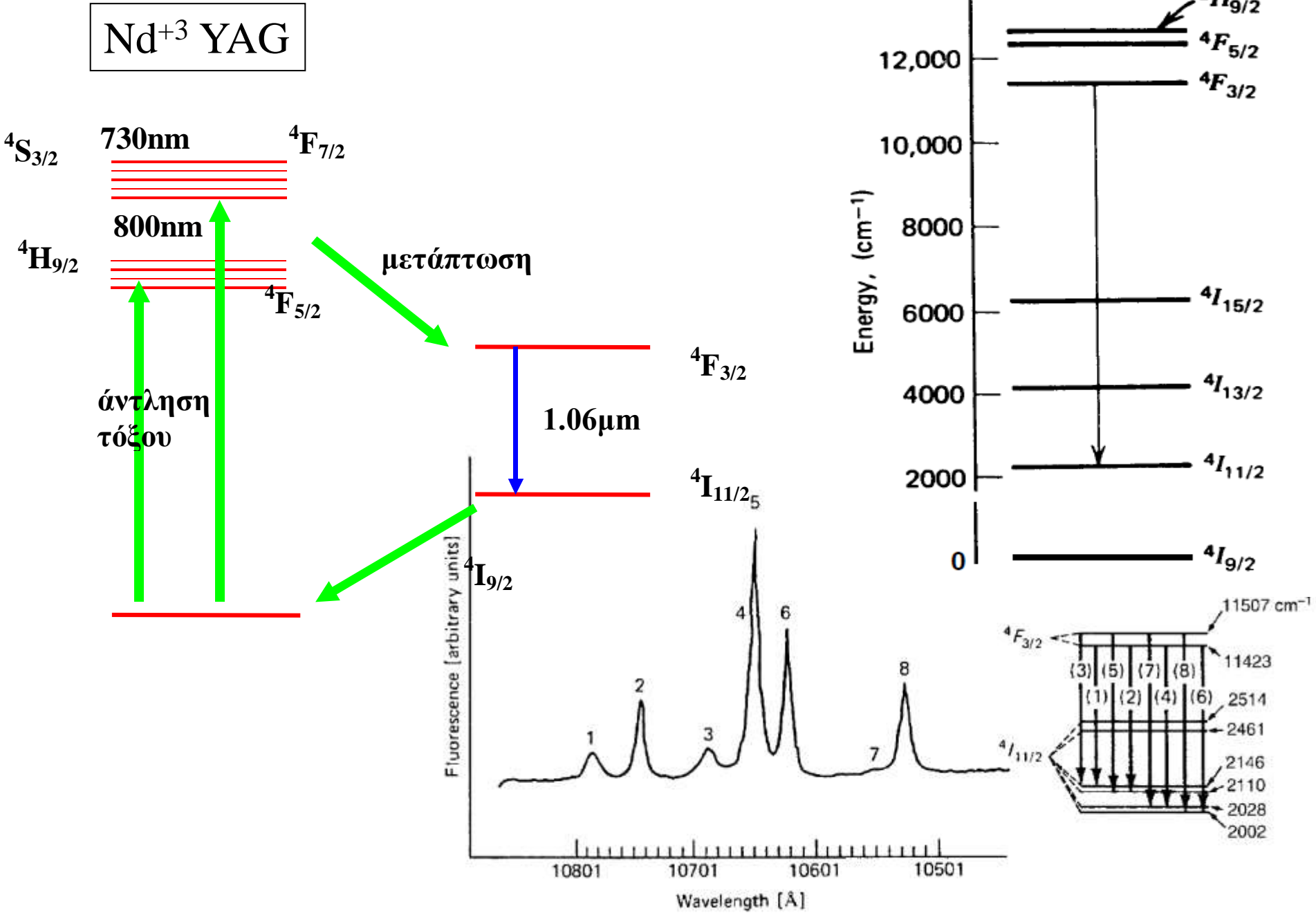


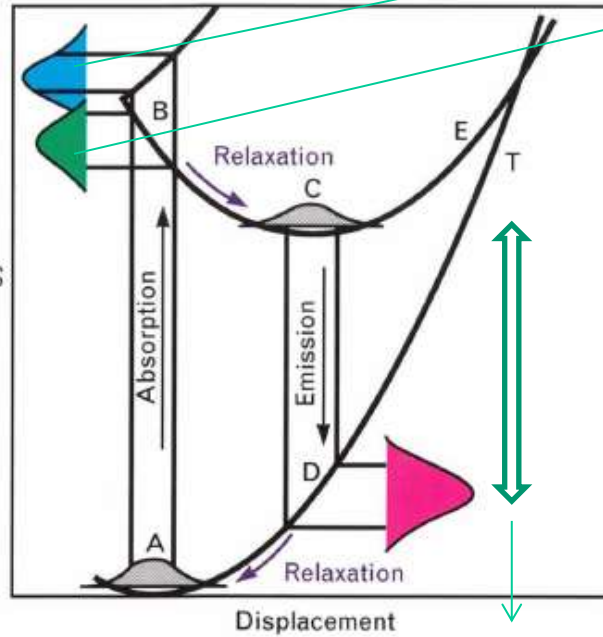
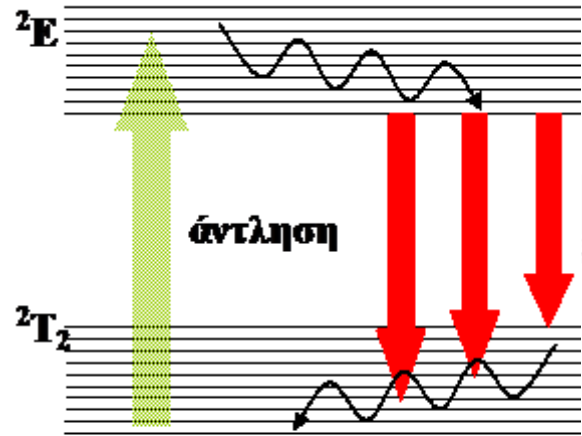
Figure 2. The fluorescence spectrum of ruby. Excitation wavelength is 407 nm.

(4) Λείζερ στερεάς κατάστασης

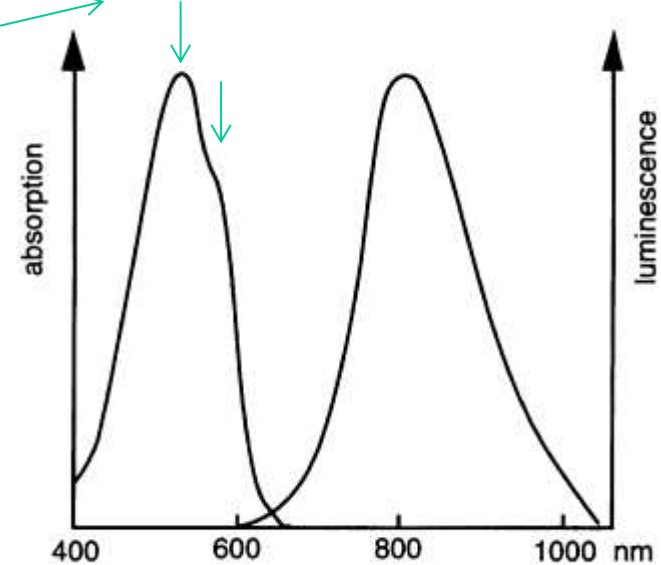


(4) Λείζερ στερεάς κατάστασης

Ti³⁺ sapphire

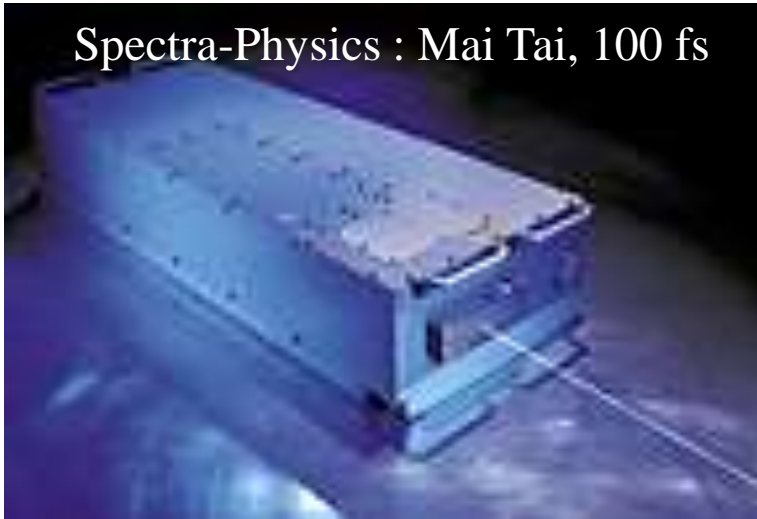


Διάσχιση της ²E λόγω φαινομένου Jahn-Teller



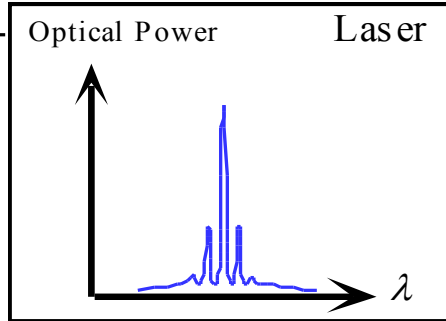
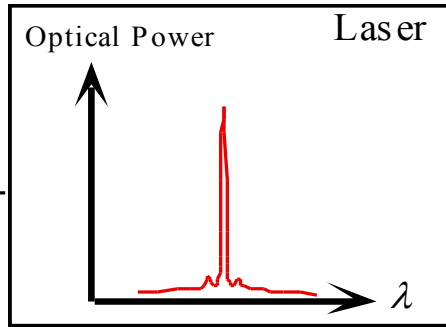
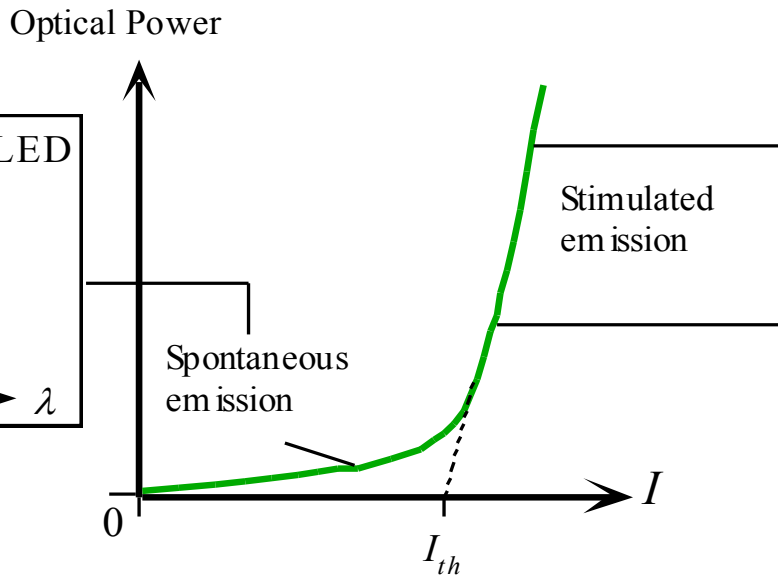
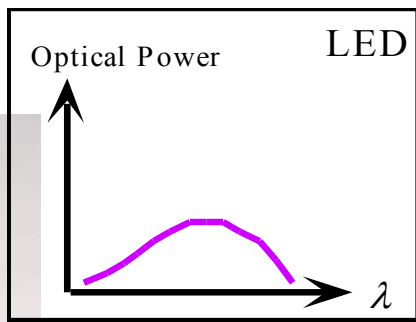
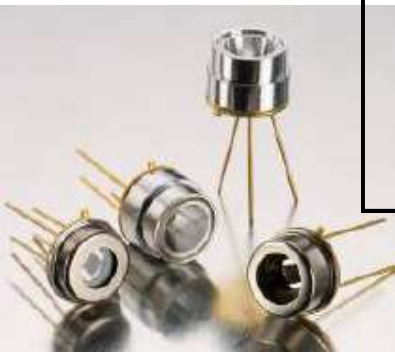
1. Ευνοείται η αναστροφή πληθυσμών διότι η αποδιέγερση οδηγεί σε δονητικώς διεγερμένο επίπεδο της θεμελιώδους ²T και κατά συνέπεια μη πληθυσμένο.
2. Το φασματικό εύρος της εκπομπής του **Ti:Al₂O₃** επιτρέπει εκπομπή λέιζερ σε ευρεία περιοχή: 660-1180 nm, κατ' αναλογία με τα λέιζερ οργανικών χρωστικών.

Spectra-Physics : Mai Tai, 100 fs

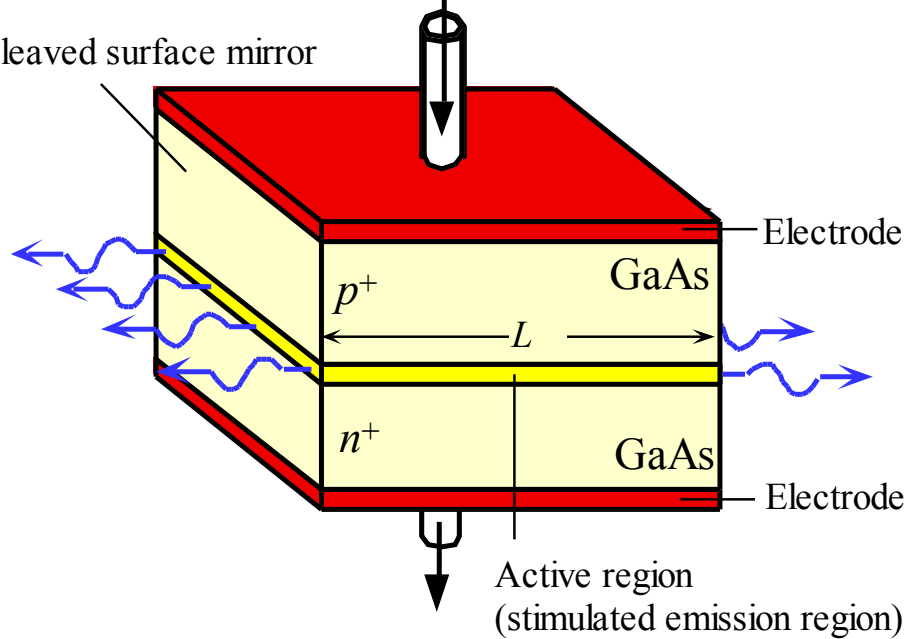


(4) Λείζερ στερεάς κατάστασης

Διοδικά λείζερ



Cleaved surface mirror



Αρχή λειτουργίας

Διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος έντασης μεγαλύτερης μίας τιμής κατωφλίου (I_{th}) μέσω του ημιαγωγού οδηγεί σε εξαναγκασμένη εκπομπή ακτινοβολίας ως αποτέλεσμα του υψηλού ρυθμού της επανασύνδεσης ηλεκτρονίων οπών.

Πλεονεκτήματα - Εφαρμογές

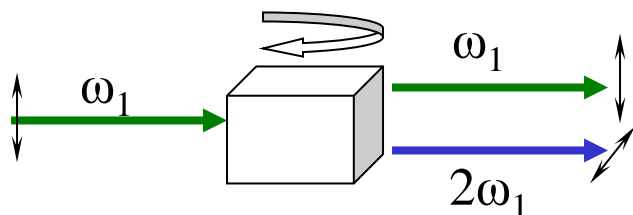
Το πολύ μικρό μέγεθος των διοδικών λείζερ και η μαζική παραγωγή ελαχιστοποιούν το κόστος και επιτρέπουν τη χρήση σε πληθώρα ηλεκτρονικών συσκευών (CD, DVD κ. ά.)

Εφαρμογές σε περιβαλλοντικές μετρήσεις αερίων ρύπων.

(4) Λείζερ στερεών (μη-γραμμικών κρυστάλλων)

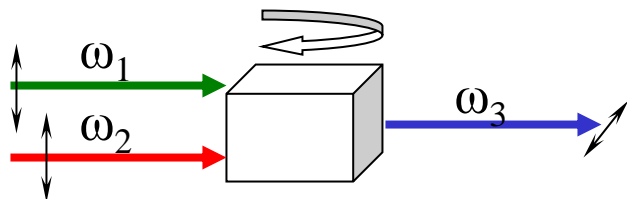
Οι μη-γραμμικοί κρύσταλλοι έχουν την ιδιότητα κάτω από συγκεκριμένες γωνίες εισόδου της θεμελιώδους ακτινοβολίας να παράγουν αρμονικές της συχνότητας

Γένεση 2^{ης} αρμονικής - *Second Harmonic Generation (SHG)*



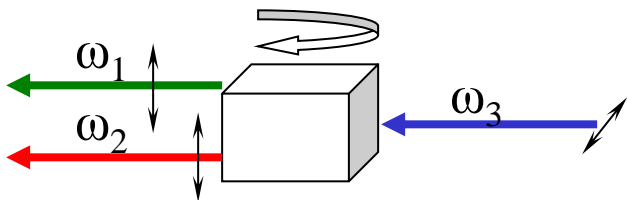
δεύτερη αρμονική : $\omega_2=2\omega_1$
η πόλωση στρέφεται κατά 90° ,
απόδοση της διαδικασίας $\sim 5-20\%$)

Αθροιση συχνοτήτων - *Frequency mixing*



$$\omega_3 = \omega_1 \pm \omega_2$$

Οπτική παραμετρική ταλάντωση – *Optical Parametric Oscillator (OPO)*

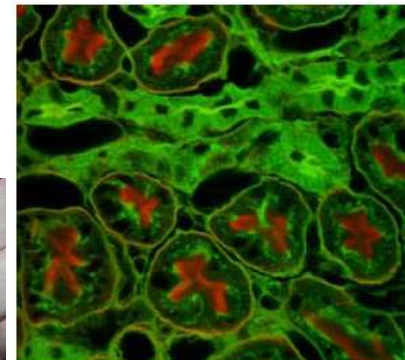
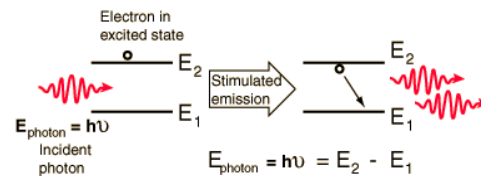


$$\omega_3 = \omega_1 - \omega_2$$

Μη γραμμικοί κρύσταλλοι

KDP	$\text{KH}_2\text{P O}_4$
KD*P	$\text{KD}_2\text{P O}_4$
CDP	$\text{CsH}_2\text{P O}_4$
ADP	$(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{P O}_4$
KTP	KTiPO_4
BBO	$\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$
LBO	$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$
	LiNbO_3
	LiIO_3

Ασφάλεια στη χρήση Λείζερ



ΑΣΦΑΛΕΙΑ LASER

- **Είδη και χαρακτηριστικά πηγών λέιζερ**
- **Κίνδυνοι από τη χρήση λέιζερ**
- **Αλληλεπιδράσεις ακτινοβολίας λέιζερ με βιολογικούς ιστούς**
- **Πρόληψη - Προστασία**



ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ LASER

- **CLASS 1** <0.4 mW cw
«ακίνδυνο» αν δεν αποσυναρμολογηθεί !!!
CD, DVD (40mW!!!!)
- **CLASS 2** < 1 mW cw, ορατή ακτινοβολία
επικίνδυνο υπό συνθήκες συνεχούς έκθεσης
- **CLASS 2a** < 1 mW cw, ορατή ακτινοβολία
επικίνδυνο υπό συνθήκες εστίασης
super-market scanners
- **CLASS 3a** 1 – 5 mW cw
επικίνδυνο υπό συνθήκες συνεχούς έκθεσης
δείκτες laser
- **CLASS 3b** 5- 500 mW cw
υψηλής επικινδυνότητας, καμιά άμεση έκθεση
εργαστηριακά, ερευνητικά laser
- **CLASS 4** Παλμικά και συνεχή (>500 mW)
υψηλής επικινδυνότητας
εργαστηριακά, ερευνητικά, ιατρικά, στρατιωτικά laser



ΚΙΝΔΥΝΟΙ ΑΠΟ ΤΗ ΧΡΗΣΗ LASER

- **Ακτινοβολία Laser**
 - οφθαλμικός τραυματισμός, βλάβη
 - επιδερμικές βλάβες (εγκαύματα)
- **Άλλα αίτια**
 - ηλεκτρική τροφοδοσία
 - τοξικά χημικά, διαλύτες (dye lasers)
 - τοξικά αέρια (excimer lasers)
 - φωτιά
 - δευτερεύουσα ακτινοβολία
 - ακτινοβολία πλάσμα
 - υπερβολικός θόρυβος



ΚΑΝΟΝΕΣ ΑΣΦΑΛΕΙΑΣ LASER

- Απαγορεύεται η είσοδος μη εξουσιοδοτημένων ατόμων στα εργαστήρια
- Υποχρεωτική για όλους η παρακολούθηση ειδικού σεμιναρίου ασφάλειας
- Στα εργαστήρια επιβάλλεται η χρήση κατάλληλων προστατευτικών γυαλιών
- Κατά τη διαδικασία ευθυγράμμισης αλλά και κατά τη διεξαγωγή πειραμάτων λαμβάνονται αυστηρά μέτρα ώστε να αποκλειστεί η πιθανότητα άμεσης ή έμμεσης έκθεσης σε ακτινοβολία λέιζερ
- Προσοχή στην ακτινοβολία UV και IR
- Απαραίτητη από όλους η υιοθέτηση κανόνων καλής εργαστηριακής πρακτικής



ΕΥΘΥΓΡΑΜΜΙΣΗ LASER

- Αρχικά ρυθμίζουμε το laser να λειτουργεί σε χαμηλή ισχύ / ενέργεια εξόδου
- Σχεδιάζουμε πολύ προσεκτικά τη διαδρομή της δέσμης και επιλέγουμε τα κατάλληλα οπτικά (κάτοπτρα, πρίσματα, φακούς, φράγματα περίθλασης κλπ).
- Με τη βοήθεια 2 (ΔΥΟ) κινητών πετασμάτων χαμηλής ανακλαστικότητας (συνήθως από χαρτί, πλαστικό ή βαμμένο μέταλλο) επιτρέπουμε τη σταδιακή διάδοση της δέσμης από την έξοδο του λέιζερ μέχρι το πρώτο οπτικό στοιχείο.
- Ελέγχουμε προσεκτικά την κατεύθυνση της δέσμης μετά το πρώτο οπτικό καθώς και την εμφάνιση πιθανών ανακλάσεων.
- Συνεχίζουμε μέχρι την ασφαλή κατάληξη της δέσμης στο μετρητικό όργανο ή το δείγμα μας.

■ ΠΡΟΣΟΧΗ :

Ταχύτητα φωτός = $3 \times 10^8 \text{m/s}$ >> ανθρώπινα ανακλαστικά



ΠΡΟΛΗΨΗ - ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ



Υποχρεωτική η χρήση κατάλληλων γυαλιών ασφαλείας κατά την παρουσία σε εργαστήρια λέιζερ

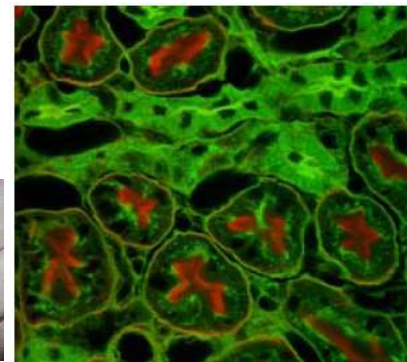
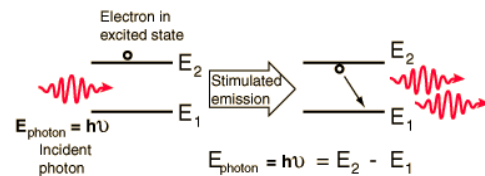


ΚΑΝΟΝΕΣ ΑΣΦΑΛΕΙΑΣ LASER

Σήμανση συσκευών λέιζερ και εργαστηρίων



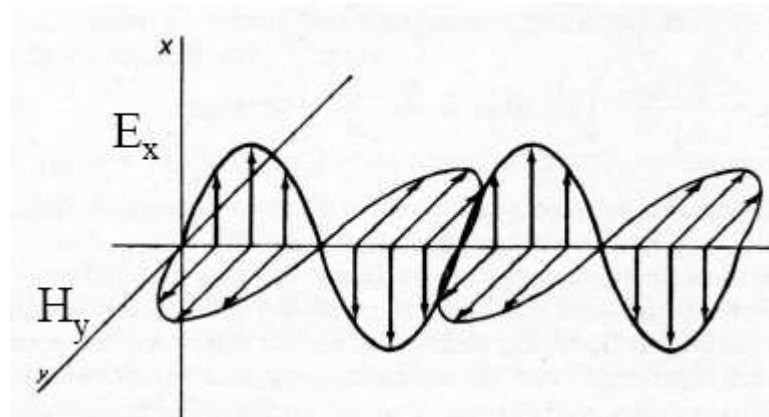
Γενικά περι Φασματοσκοπίας



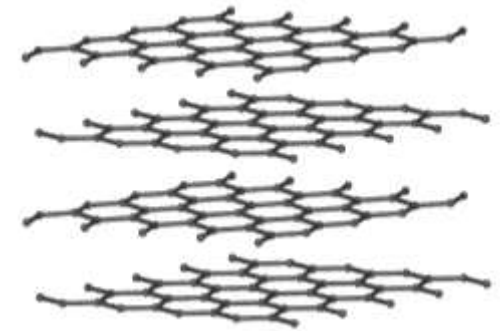
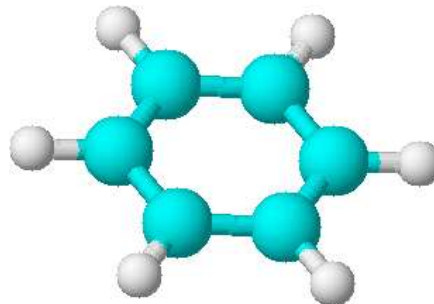
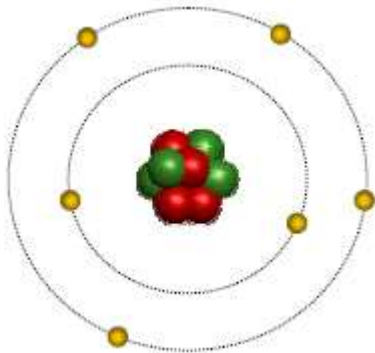
Τι είναι φάσμα ?

Αλληλεπίδραση φωτός - ύλης : $f(\nu)$ ή $f(\lambda)$

- Φως (Η/Μ κύμα)



- Ύλη (Άτομα, μόρια, υλικά)



Τι είναι φάσμα ?

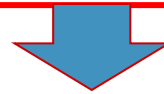
Ακτινοβολία + Ύλη



Απορρόφηση – Διέγερση



Σκέδαση, Εκπομπή ακτινοβολίας



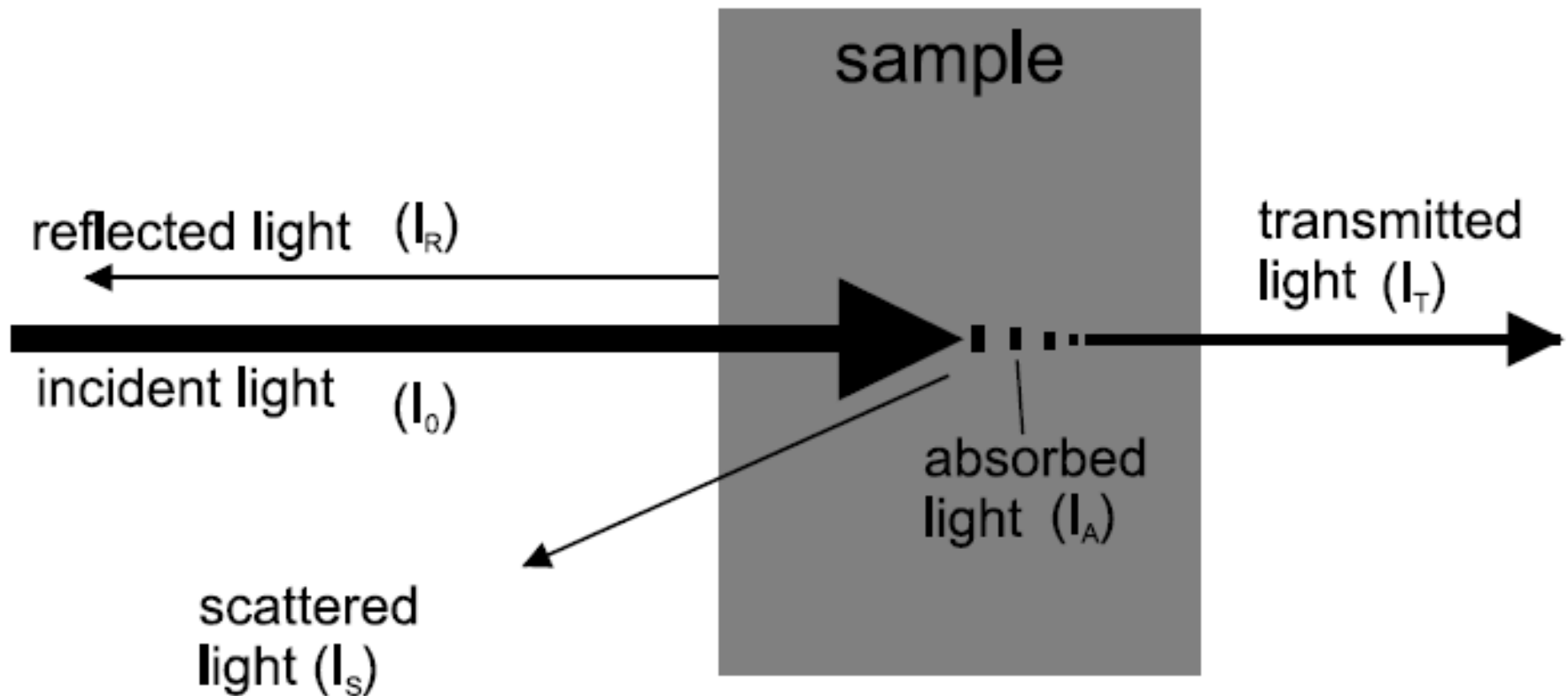
Φάσμα



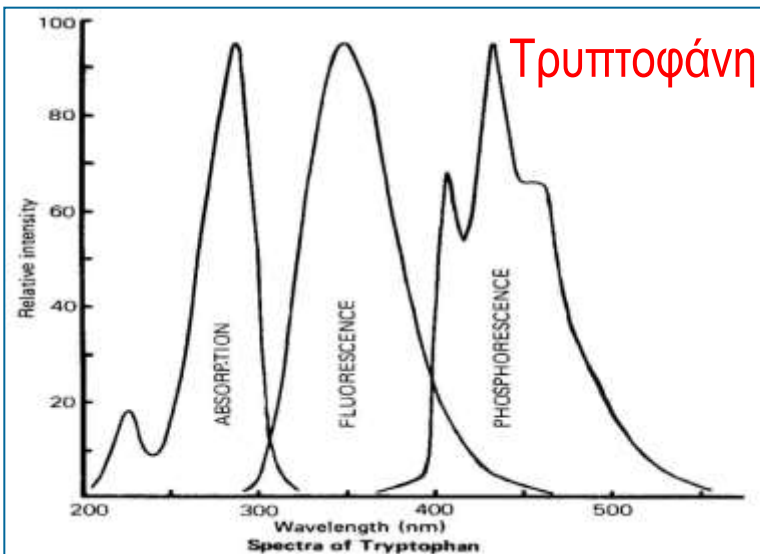
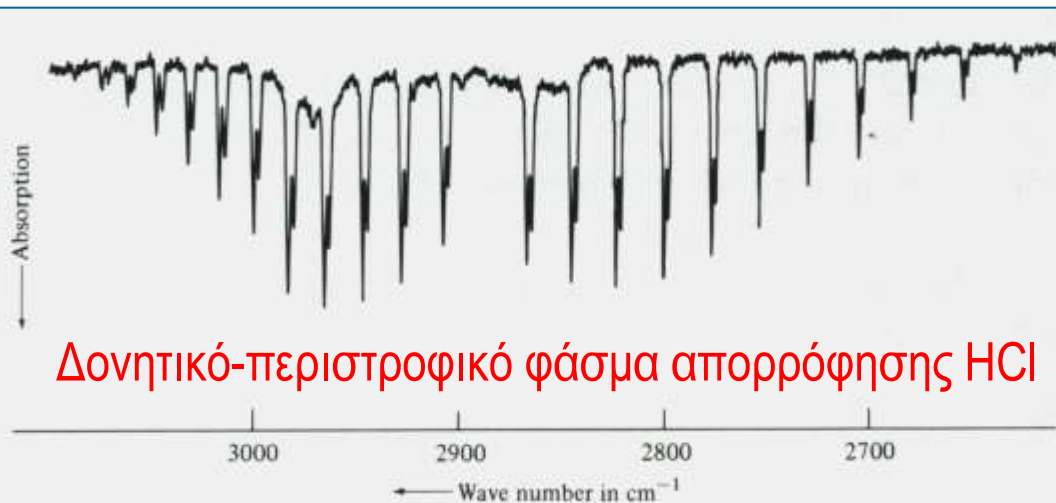
Χημική πληροφορία
(ατομική ή μοριακή σύσταση)

Τι είναι φάσμα ?

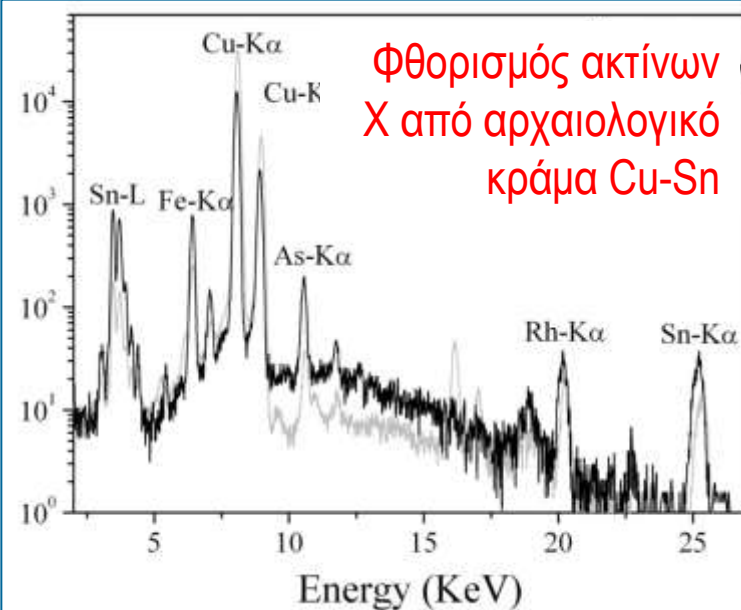
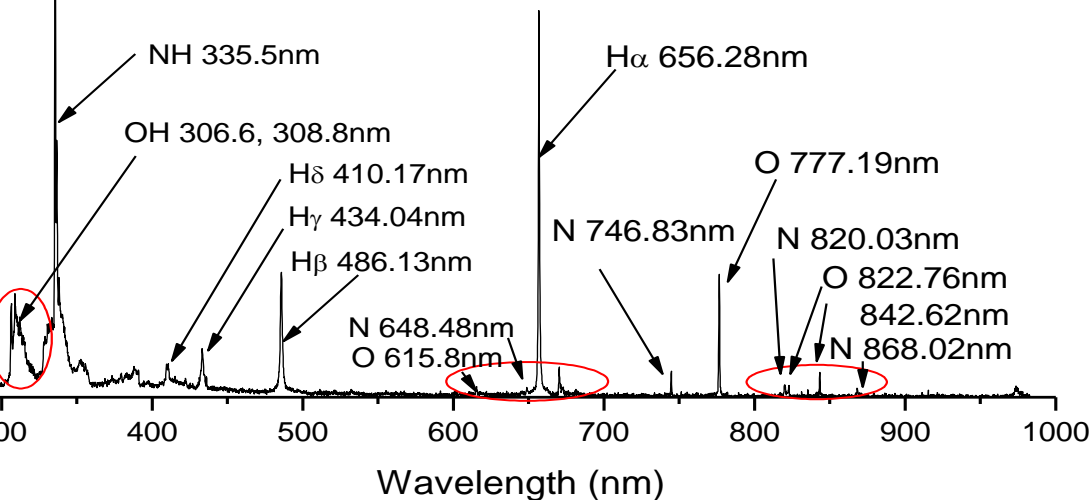
Αλληλεπίδραση φωτός - ύλης : $f(\nu)$ ή $f(\lambda)$



Φάσματα – μερικά παραδείγματα

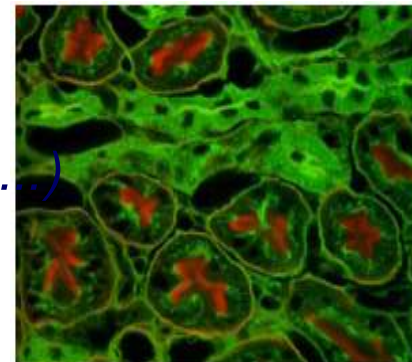
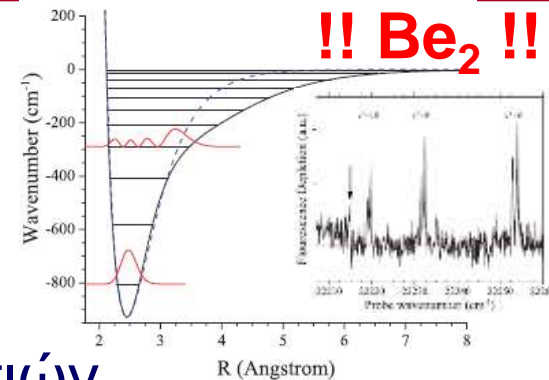


Φάσμα εκπομπής πλάσματος κατά τη φωτοαποδόμηση H₂O με λέιζερ



Φάσμα = Πληροφορία

- Ατομική και μοριακή δομή
(θεμελιώδεις φυσικοχημικές ιδιότητες)
- Παρακολούθηση φυσικοχημικών διεργασιών
(κινητική χημικών αντιδράσεων)
- Ανίχνευση και ανάλυση ουσιών
(Τι και πόσο?)
- Απεικονιστική φασματοσκοπία
Μικροσκοπία (π.χ. βιολογία, ατμοσφαιρικές μελέτες, ...)



Φάσμα = Πληροφορία

Μετρήσεις
ατμοσφαιρικών ρύπων

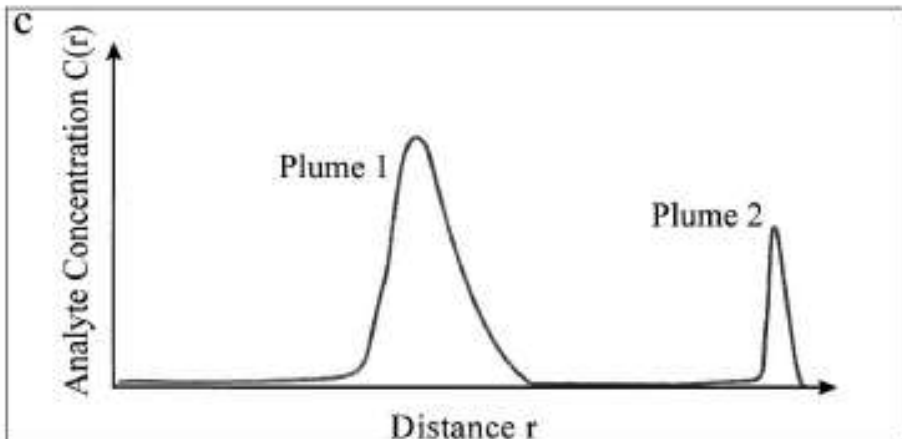
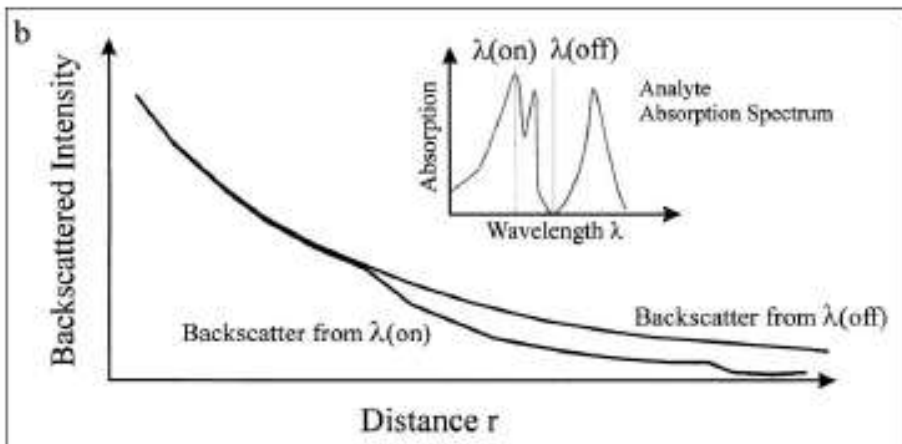
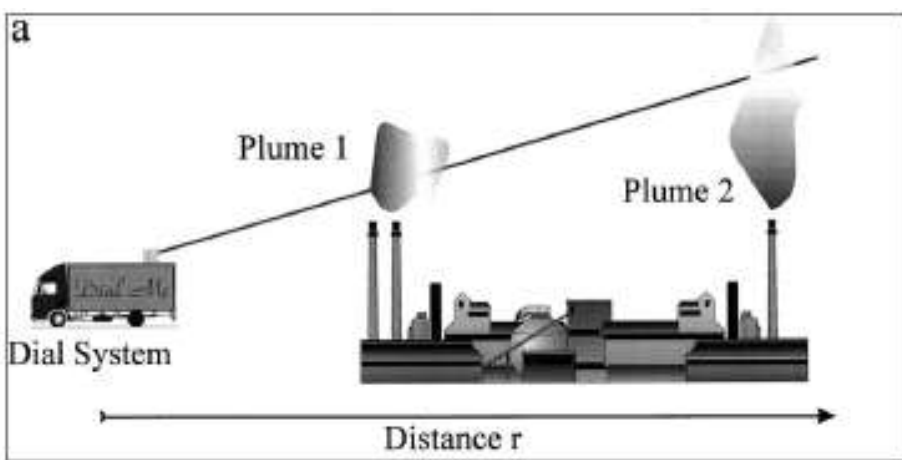
LIDAR

Laser Induced Detection and Ranging

Differential Absorption (DIAL)
Laser-induced fluorescence (LIF)
Rayleigh and Raman scattering

Βασική αρχή LIDAR

- Δέσμη παλμικού λέιζερ (διάρκεια 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.



Φάσμα = Πληροφορία

Μετρήσεις
ατμοσφαιρικών ρύπων

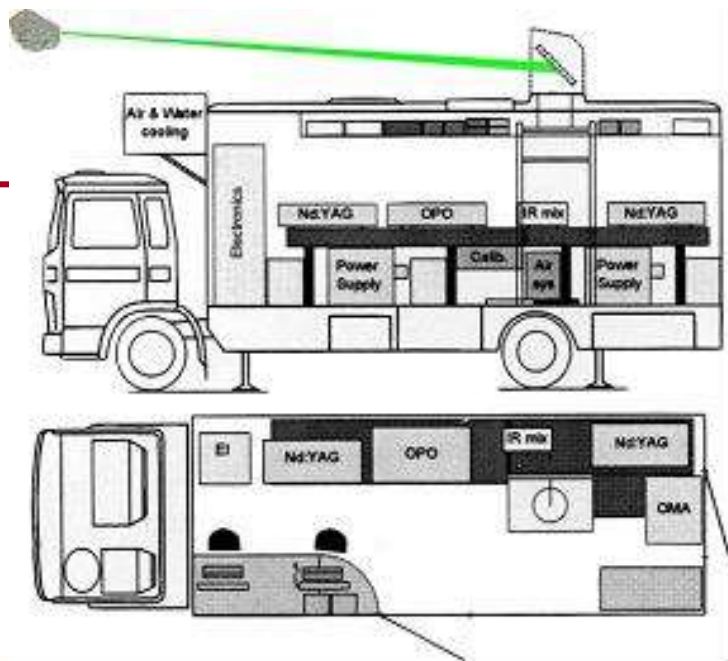
LIDAR

Laser Induced Detection and Ranging

Differential Absorption (DIAL)

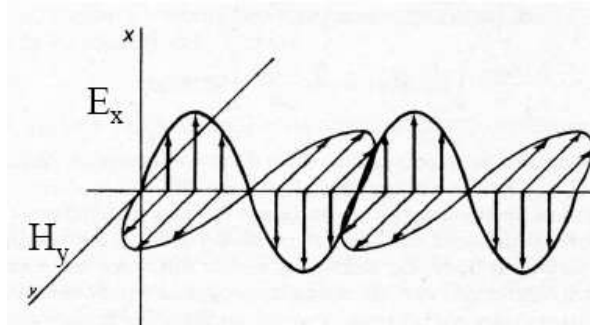
Laser-induced fluorescence (LIF)

Rayleigh and Raman scattering



Φως = Ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία

Κύρια χαρακτηριστικά



Συχνότητα :	$\nu = c/\lambda$	s^{-1} (Hz)
	$\omega = 2\pi\nu = 2\pi c/\lambda$	$rad \cdot s^{-1}$ (Avis)
Μήκος κύματος :	$\lambda = c/\nu$	m (nm, μm)
Κυματαριθμός :	$1/\lambda$	m^{-1} (cm^{-1})
Ενέργεια :	$E = h\nu = hc/\lambda = \hbar\omega$	J (eV)

Φως = Ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία

Το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα

P.W. Atkins, J. de Paula, *Physical Chemistry*

Wavelength/m



Radio

Micro-wave

Far infrared

Near infrared



Ultraviolet

Vacuum ultraviolet

X-ray

γ-ray

Cosmic rays

Molecular rotation

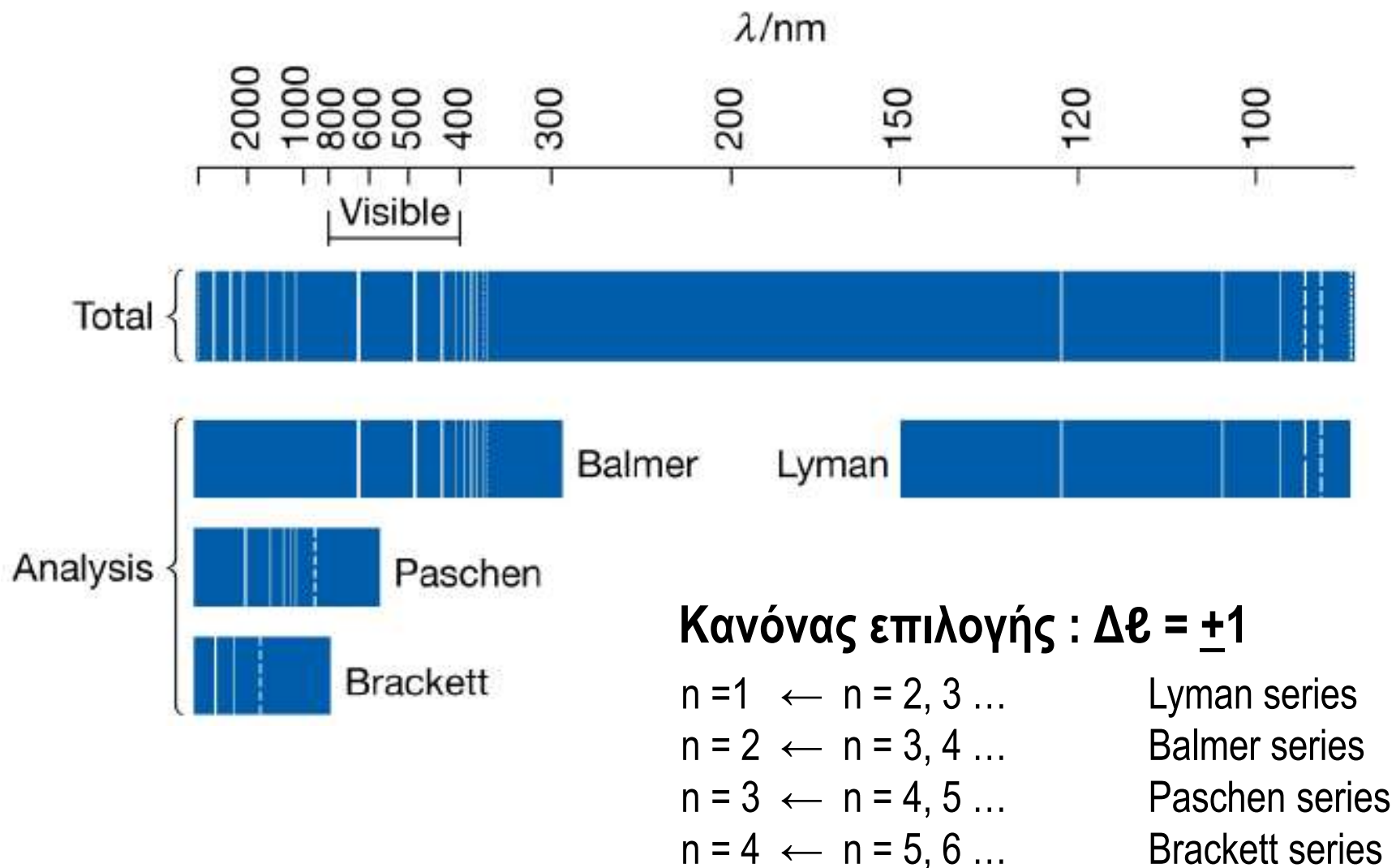
Molecular vibration

Electronic excitation

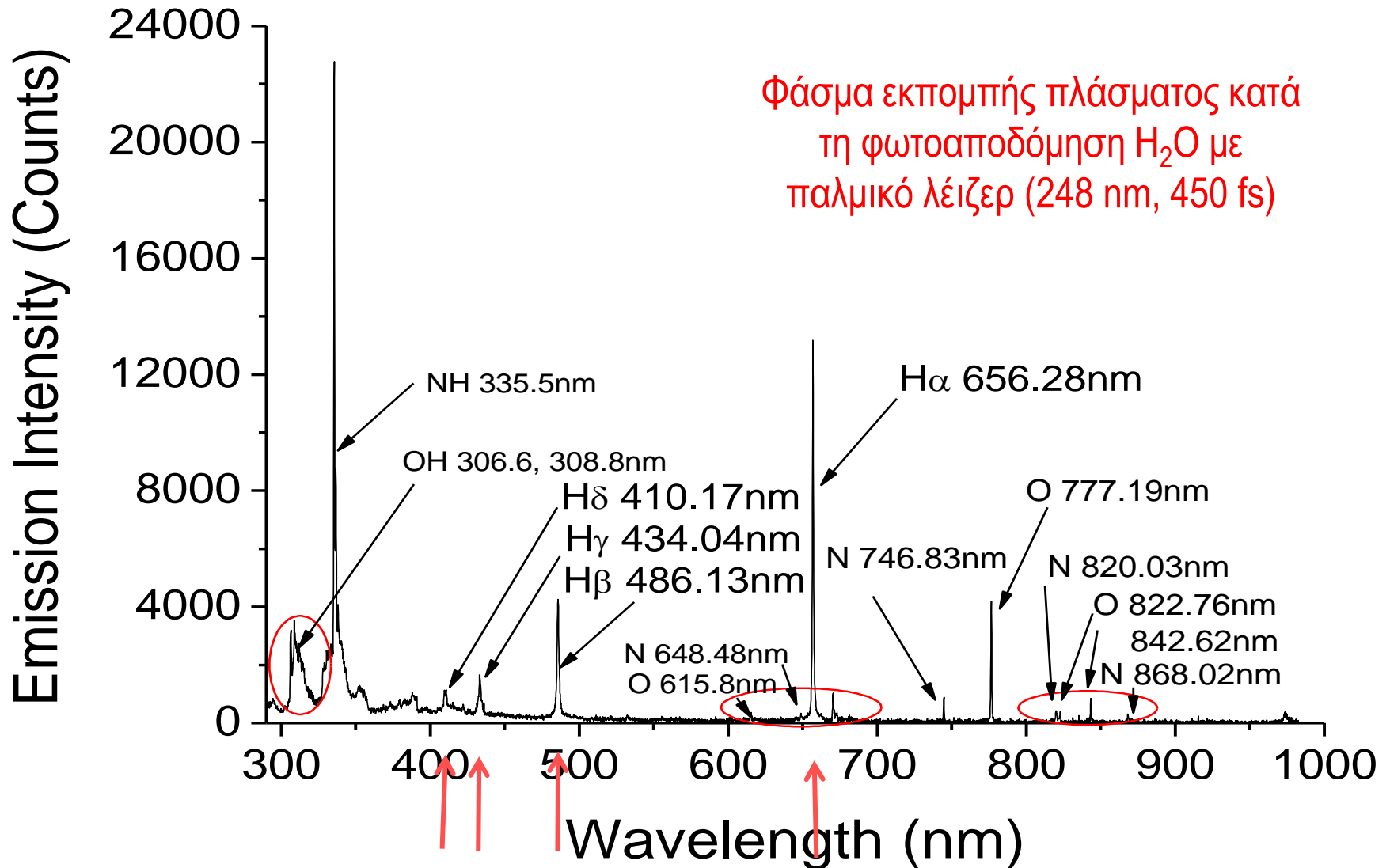
Core-electron excitation

Nuclear excitation

Φάσμα εκπομπής του Υδρογόνου

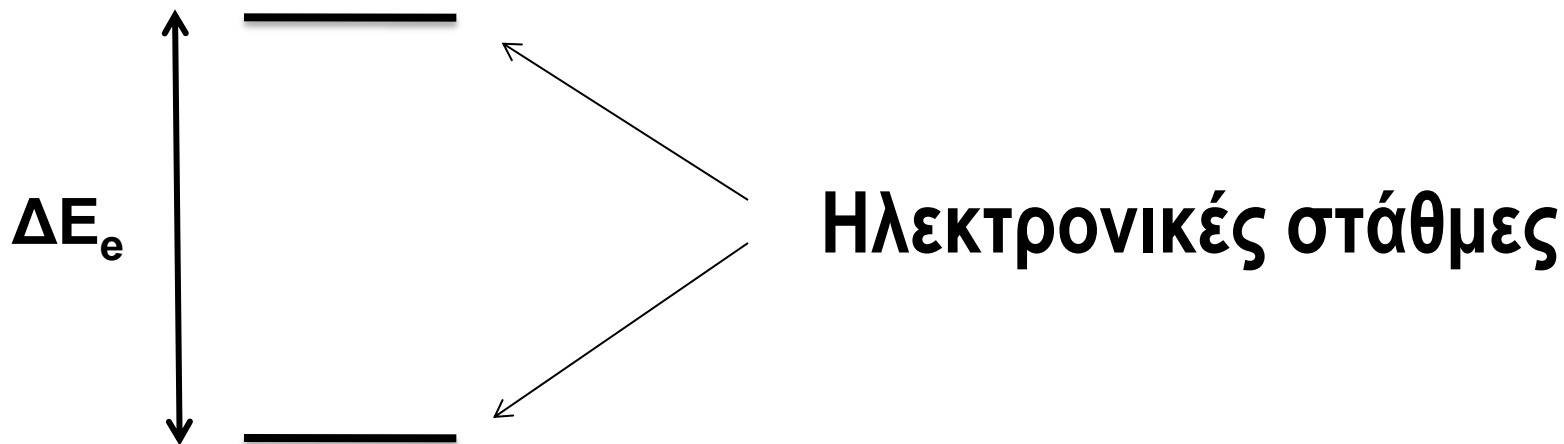


Φάσμα εκπομπής του Υδρογόνου



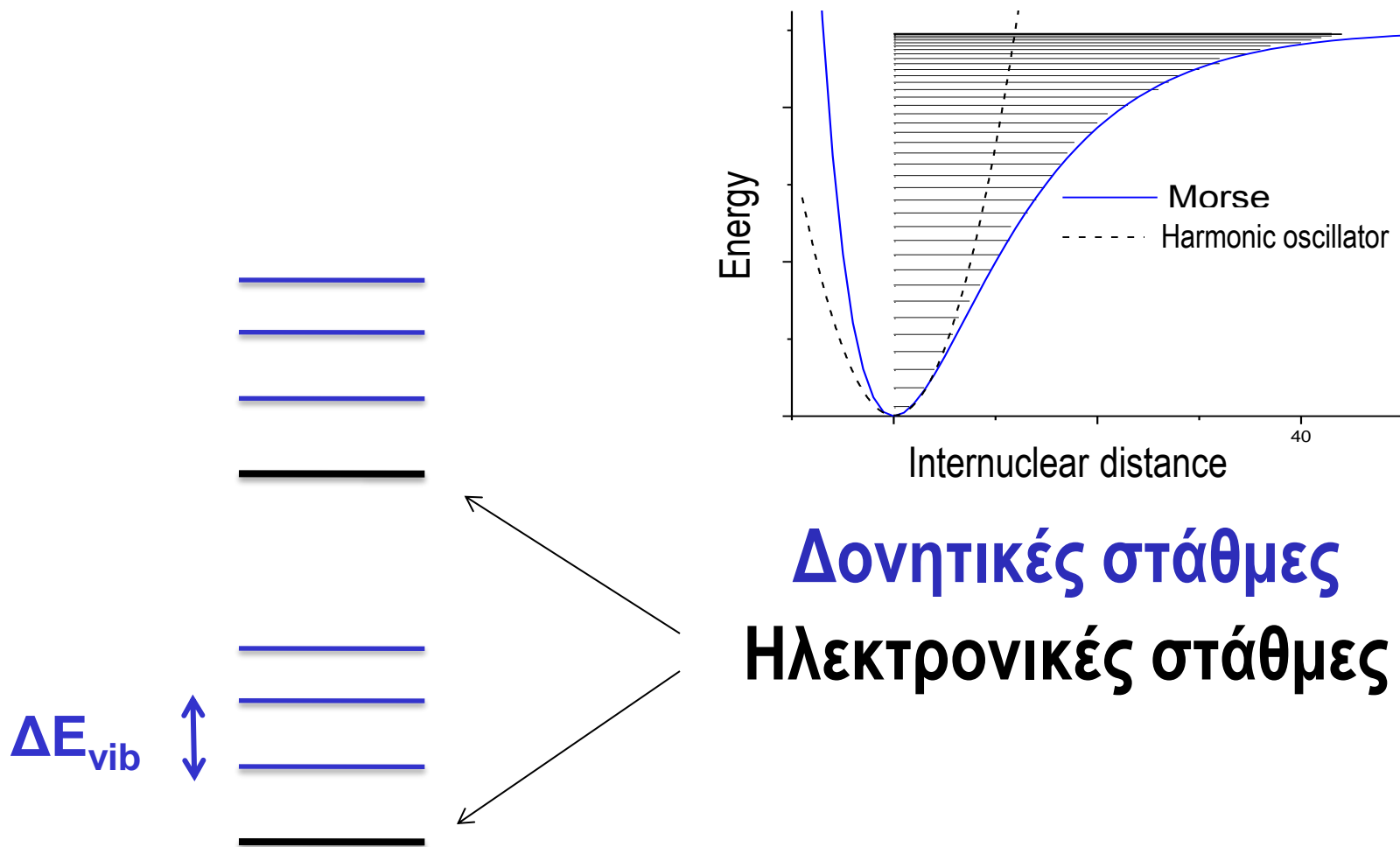
Μοριακή Φασματοσκοπία

Περιστροφικές, Δονητικές, Ηλεκτρονικές καταστάσεις



Μοριακή Φασματοσκοπία

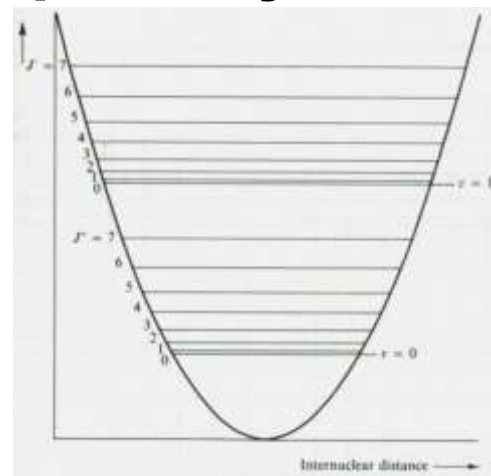
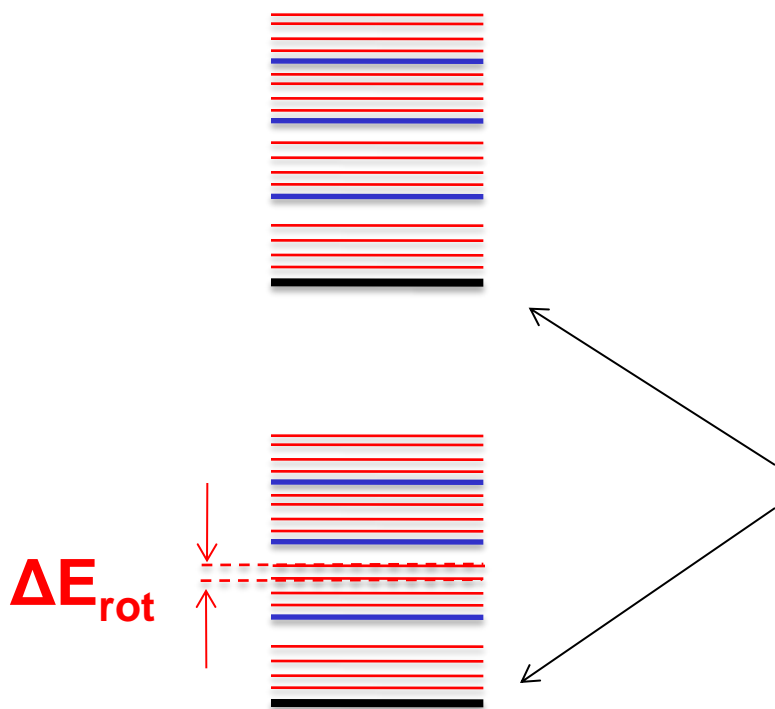
Περιστροφικές, Δονητικές, Ηλεκτρονικές καταστάσεις



Μοριακή Φασματοσκοπία

Περιστροφικές, Δονητικές, Ηλεκτρονικές καταστάσεις

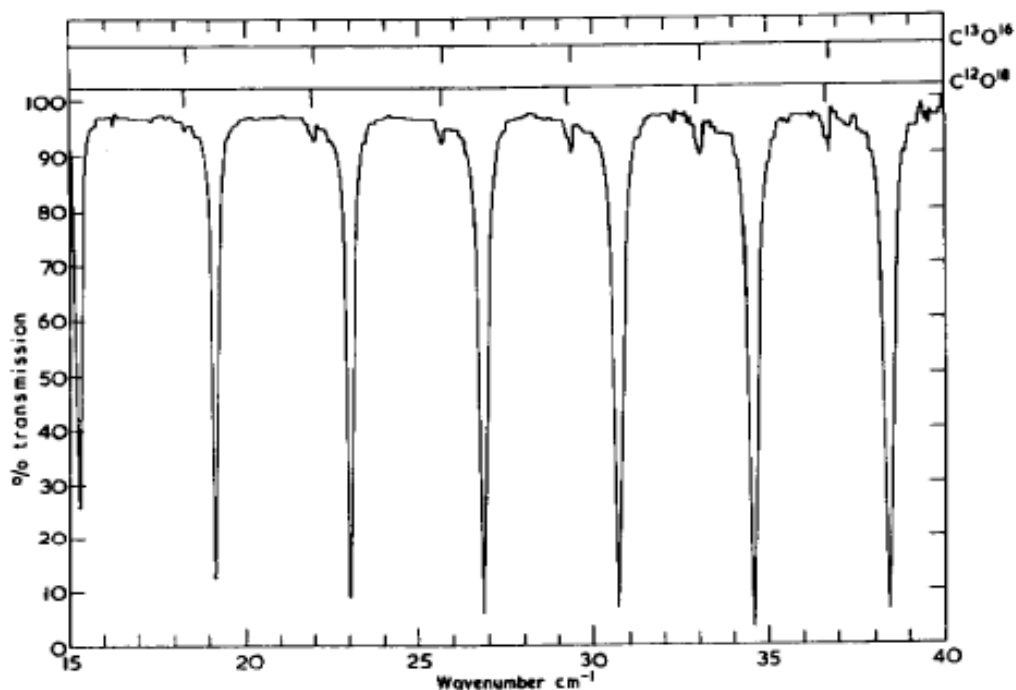
$$\Delta E_e > \Delta E_{\text{vib}} > \Delta E_{\text{rot}}$$



Περιστροφικές στάθμες
Δονητικές στάθμες
Ηλεκτρονικές στάθμες

Μοριακή Φασματοσκοπία

Φάσμα απορρόφησης μικροκυμάτων (άπω-υπέρυθρο) του CO
Περιστροφικές μεταβάσεις



$$E_J = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) = BJ(J+1)$$

$$\Delta E = E_{J+1} - E_J = 2B(J+1)$$

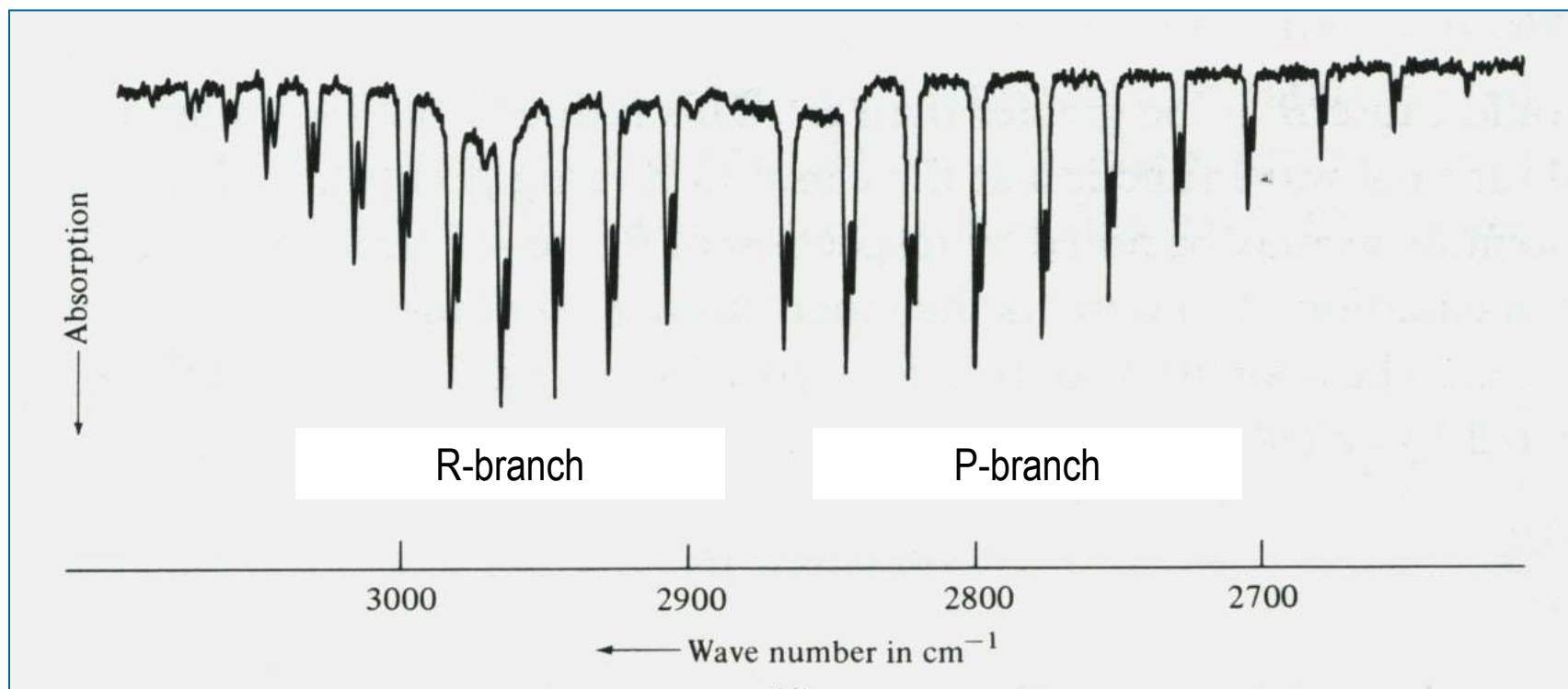
$I = \mu r^2$: ροπή αδράνειας

J : κβαντικός αριθμός περιστροφής

Μοριακή Φασματοσκοπία

Φάσμα υπερύθρου (IR) του HCl

Περιστροφική υφή δονητικής μετάβασης



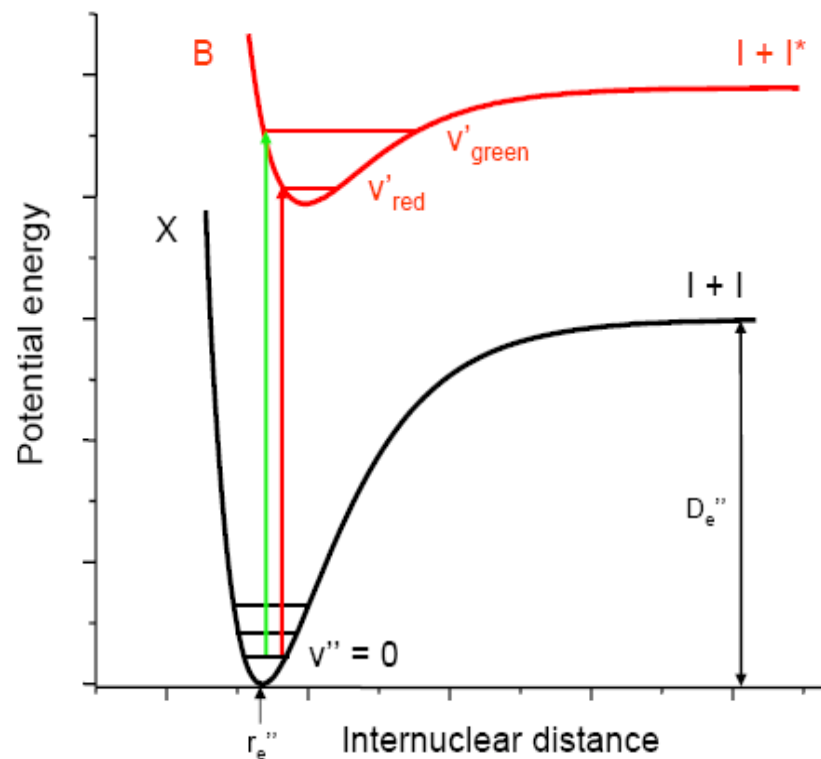
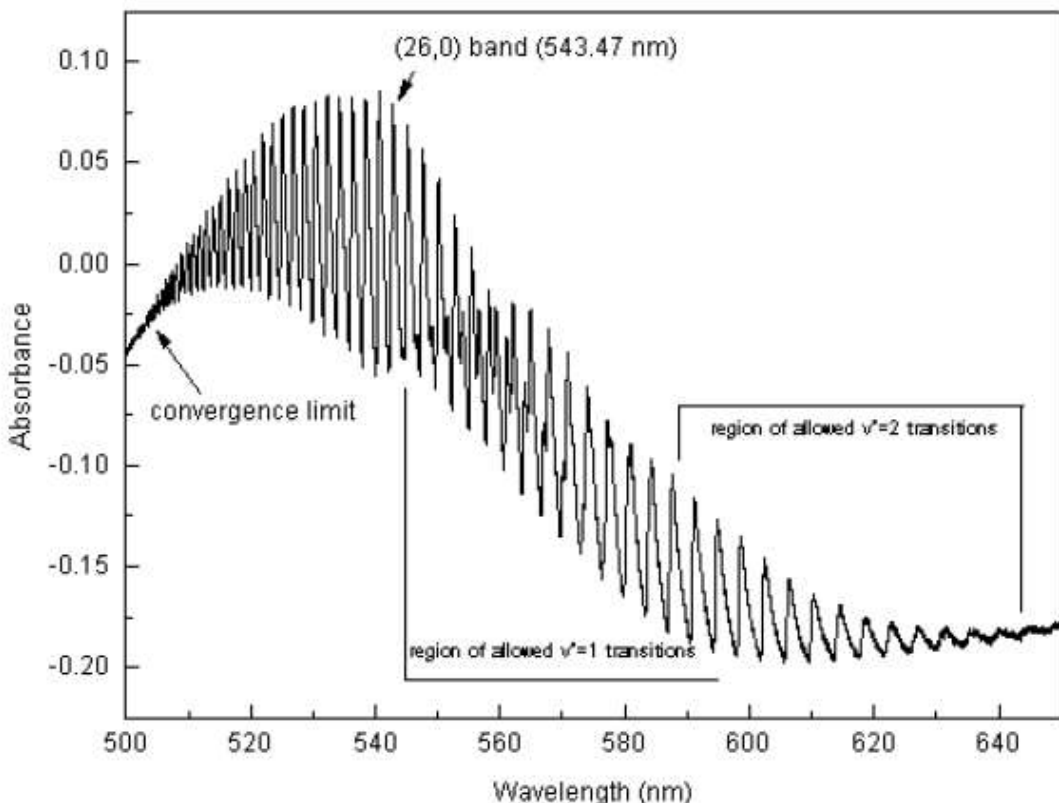
$$\omega_e = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

H³⁵Cl and H³⁷Cl

Μοριακή Φασματοσκοπία

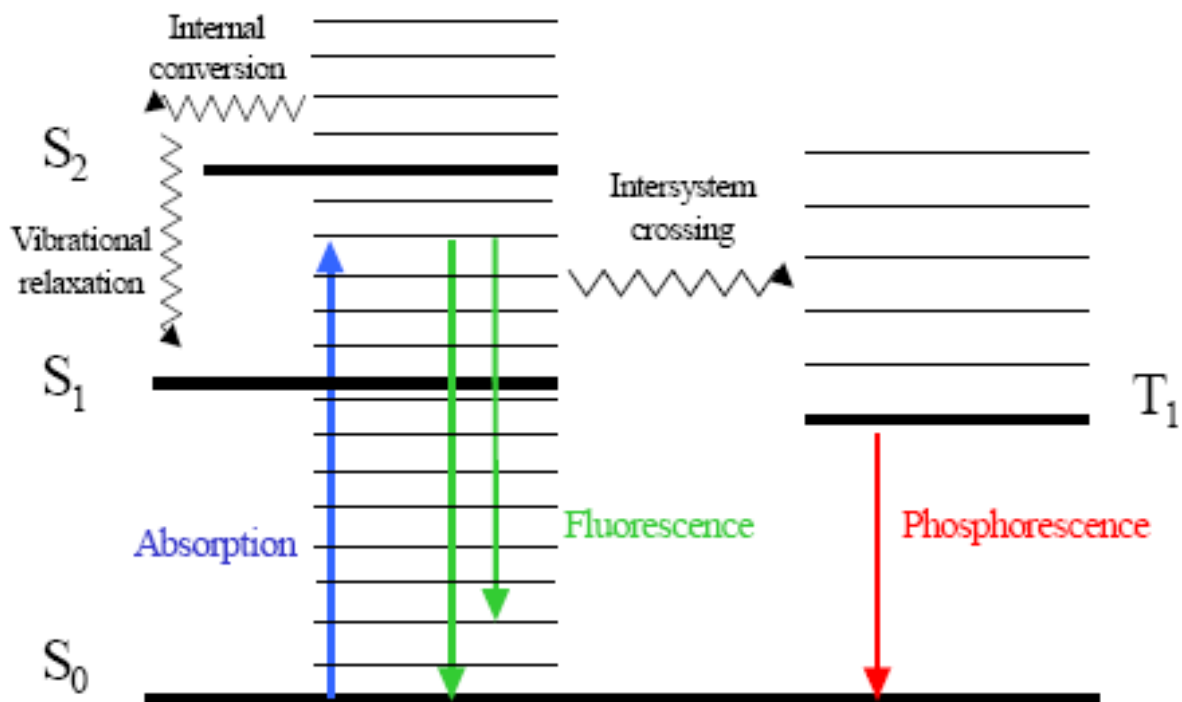
Ηλεκτρονικό φάσμα απορρόφησης του ιωδίου (I_2) *Δονητική υφή* της ηλεκτρονικής μετάβασης

Visible band system of I_2



Φασματοσκοπία πολυατομικών μορίων

Διάγραμμα Jablonski



A : Απορρόφηση (Διέγερση)

Radiative relaxation

F : Φθορισμός ($\Delta S=0$)

P : Φωσφορισμός ($\Delta S \neq 0$)

Non-radiative relaxation

VR : Δονητική χαλάρωση

IC : Εσωτερική μετατροπή

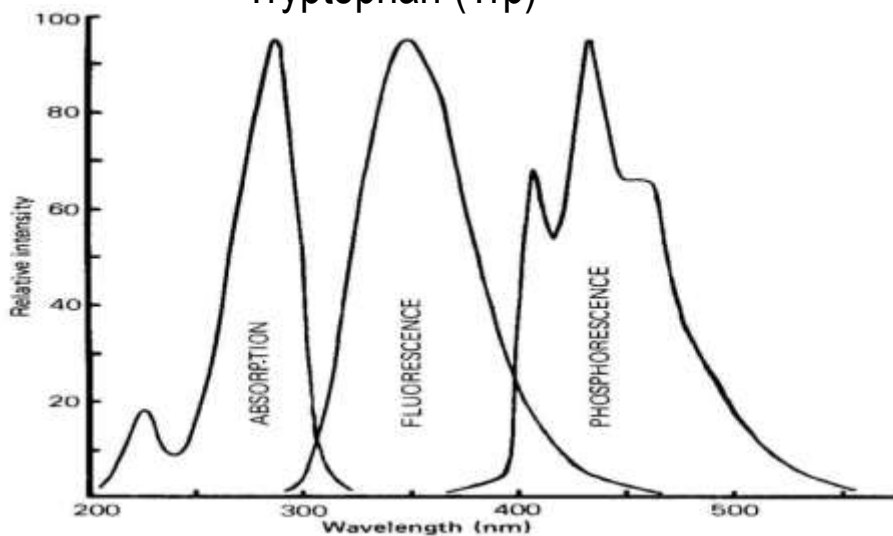
ISC : Δια-συστηματική
διασταύρωση

Φωτοχημεία

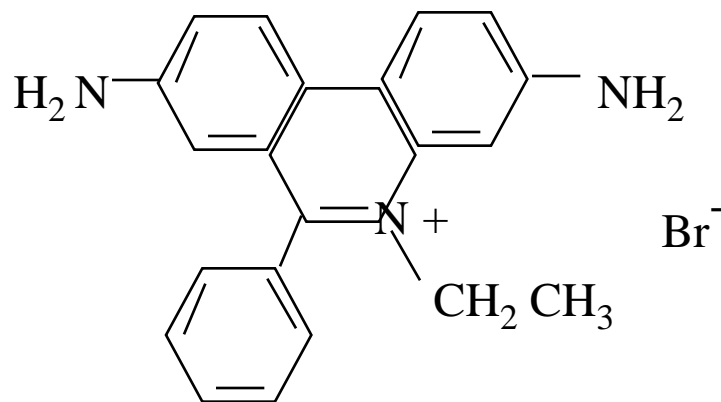
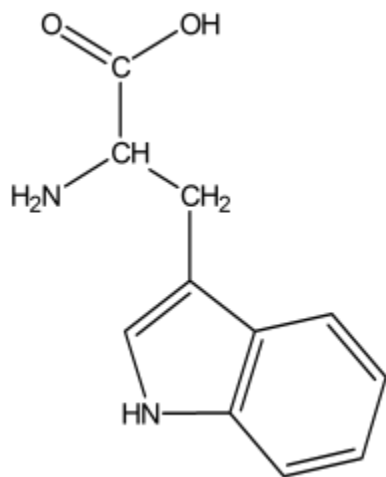
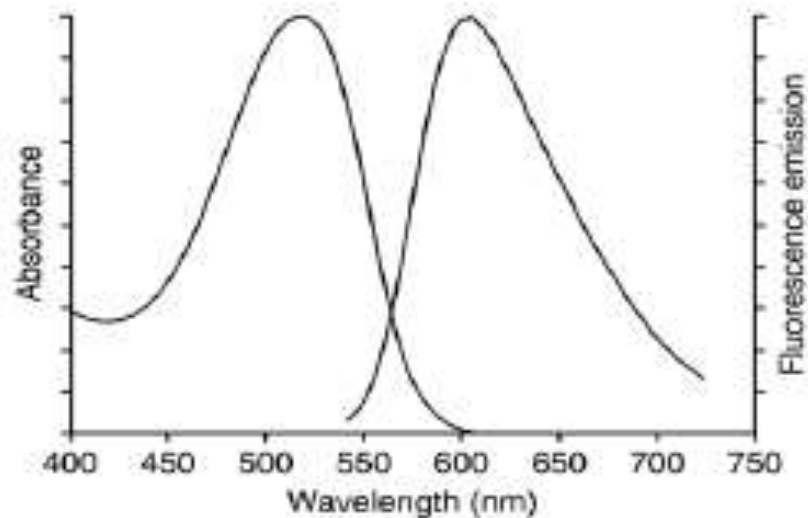
Διάσπαση δεσμών ή χημικές
αντιδράσεις μέσω διεγερμένων
καταστάσεων

Φασματοσκοπία πολυατομικών μορίων

Tryptophan (Trp)

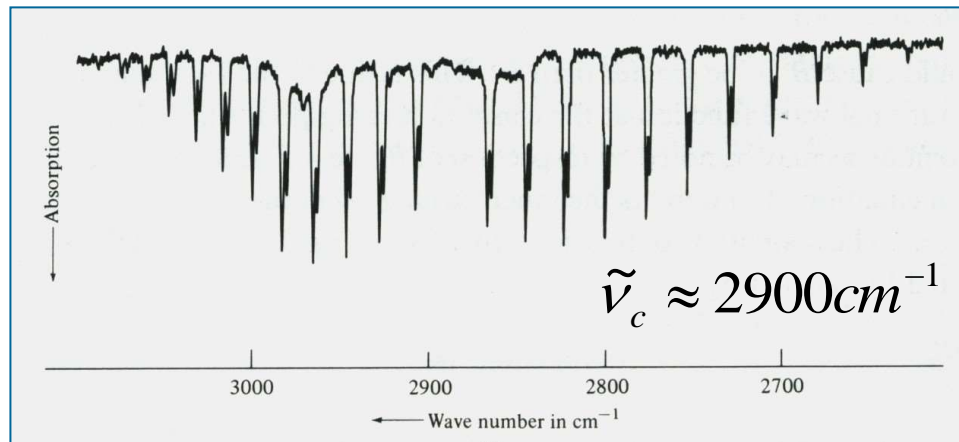


Ethidium Bromide (DNA bound)

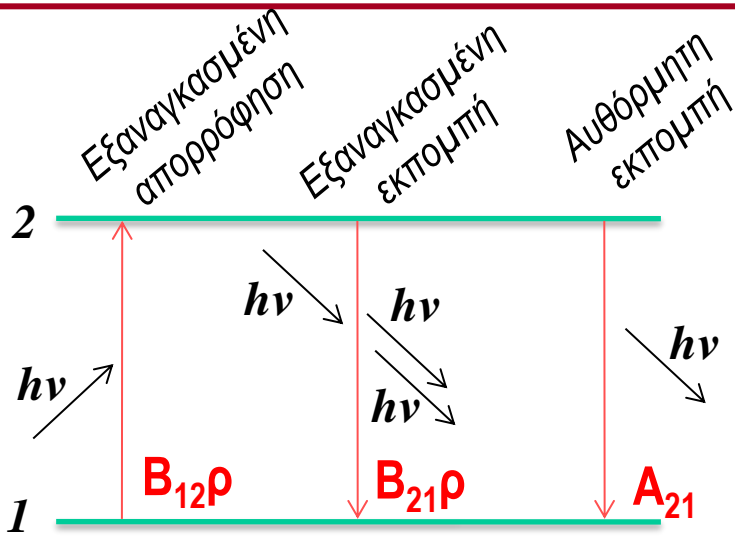


Μερικές βασικές έννοιες

- Μεταβάσεις μεταξύ ενεργειακών επιπέδων
(συντελεστές *Einstein*)
- Νόμος Beer-Lambert
- Πιθανότητα μετάβασης - Κανόνες επιλογής
(διπολική ροπή μετάβασης)
- Μορφή φασματικών γραμμών / ταινιών
- Διαπλάτυνση φασματικών γραμμών
- Πληθυσμιακή κατανομή κατά Boltzmann



Μεταβάσεις μεταξύ ενεργειακών επιπέδων (συντελεστές Einstein)



Συντελεστές Einstein : B_{12} , B_{21} , A_{21}

$\rho = \rho(\nu)$: Πυκνότητα ισχύος ακτινοβολίας

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu$$

N_1 , N_2 : πληθυσμοί (cm^{-3}) επιπέδων 1 και 2

Σε θερμική ισορροπία : $\rightarrow \frac{dN_1}{dt} = \frac{dN_2}{dt} = 0 \Rightarrow -B_{12}\rho N_1 + B_{21}\rho N_2 + A_{21}N_2 = 0$

κατανομή Boltzmann : $\rightarrow \frac{N_2}{N_1} = e^{-\Delta E/kT} = e^{-h\nu/kT}$

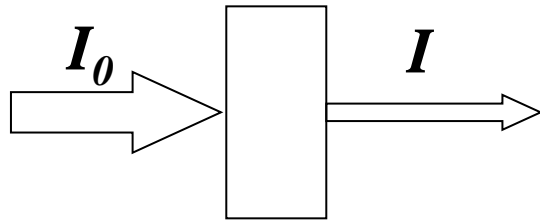
$$\rho(\nu) = \frac{A_{21}N_2}{B_{12}N_1 - B_{21}N_2} = \frac{A_{21}/B_{21}}{(B_{12}/B_{21})(N_1/N_2) - 1} = \frac{A_{21}/B_{21}}{(B_{12}/B_{21})(e^{h\nu/kT} - 1)} \rightarrow \text{Νόμος Planck}$$

Νόμος Planck $\rho(\nu, T) = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3 (e^{h\nu/kT} - 1)}$

$$B_{12} = B_{21} \quad A_{21} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} B_{21}$$



Νόμος Beer-Lambert



Δείγμα

$$I = I_0 e^{-\sigma N L}$$

$$\Rightarrow \ln \left[\frac{I}{I_0} \right] = -\sigma N L$$

σ : ενεργός διατομή απορρόφησης (cm^2)

N : αριθμητική πυκνότητα απορροφητών (cm^{-3})

L : οπτικός δρόμος (cm)

$$-\log \left[\frac{I}{I_0} \right] = -\log T = A = \epsilon b C$$

$$\epsilon = \frac{\sigma N_A}{2,303} \left(\frac{10^{-3} L}{\text{cm}^3} \right)$$

T : Διαπερατότητα

A : Απορρόφηση

ϵ : Συντελεστής απορρόφησης ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)

C : Συγκέντρωση (M^{-1})

b : οπτικός δρόμος (cm)

$$B_{12} = \frac{c}{h \tilde{\nu}} \int_{\text{band}} \sigma(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$$

Πιθανότητα μετάβασης - Κανόνες επιλογής

(διπολική ροπή μετάβασης)

Κλασσική εικόνα αλληλεπίδρασης φωτός-ύλης

Η αλληλεπίδραση H/M πεδίου με ένα άτομο ή μόριο είναι εφικτό να οδηγήσει σε απορρόφηση ή εκπομπή φωτός συχνότητας ν , όταν κατά τη διάρκεια της διεργασίας στο άτομο ή μόριο υπάρχει ένα (μεταβατικό) ηλεκτρικό δίπολο που ταλαντώνεται στην ίδια συχνότητα

Κβαντομηχανική θεώρηση αλληλεπίδρασης φωτός-ύλης

Διπολική ροπή μετάβασης από την κατάσταση ψ_1 στην ψ_2 .
$$\vec{\mu}_{12} = \int \psi_2^* \hat{\mu} \psi_1 d\tau$$

Γενικός κανόνας επιλογής :

επιτρεπτή μετάβαση απαιτεί : $\mu_{12} \neq 0$

$$B_{12} = \frac{|\vec{\mu}_{12}|^2}{6\epsilon_0 \hbar^2} \quad \hat{\mu} = \sum_i q_i \hat{r}_i$$

Ειδικό κανόνες επιλογής :

επιτρεπτές μεταβάσεις συναρτήσει μεταβολών των κβαντικών αριθμών

Παραδείγματα :

Ατομο H : $1s \rightarrow 2s$ (απαγορευμένη : $\mu_{2s1s} = 0, \Delta\ell = 0$) $1s \rightarrow 2p$ (επιτρεπτή : $\mu_{2s1p} \neq 0, \Delta\ell = +1$)

O=C=O : συμμ. έκταση (απαγορευμένη, $\Delta\mu = 0$), δόνηση κάμψης (επιτρεπτή, $\Delta\mu \neq 0$)

Διαπλάτωση φασματικών γραμμών

1. Φυσική διαπλάτωση

Κατά τη λύση της εξ. Schrodinger ενός χρονικά μεταβαλλόμενου συστήματος ο προσδιορισμός των ενεργειακών του επιπέδων εμπεριέχει πεπερασμένη αβεβαιότητα :

$$\delta E \approx \frac{\hbar}{\tau}$$

$$\tau \propto \frac{1}{A_{21}} \propto \nu^{-3}$$

Για πρακτικούς υπολογισμούς : $\delta \tilde{\nu} \approx \frac{5,31 \text{ cm}^{-1}}{\tau (\text{ps})}$

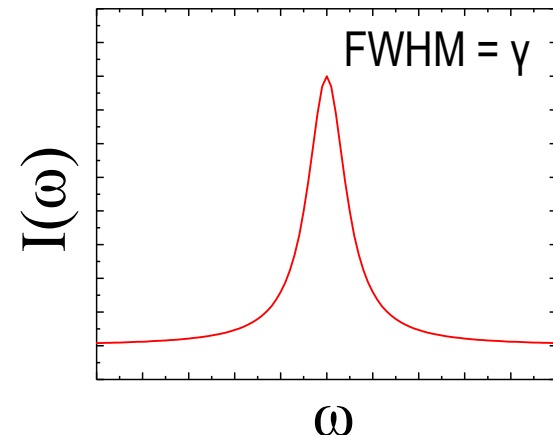
Η μορφή φυσικώς διαπλατυσμένης φασματικής γραμμής περιγράφεται από τη συνάρτηση **Lorentz**

$$I(\omega) = I_o \frac{\gamma}{2\pi} \frac{1}{(\omega - \omega_o)^2 + (\gamma/2)^2} \quad \frac{\gamma}{2} = \frac{1}{\tau}$$

Να προσδιορίσετε το ολοκλήρωμα : $\int_0^{\infty} I(\omega) d\omega$

Να εκφράσετε τη σχέση $I(\omega)$ ως $I(\nu)$ και $I(\lambda)$

Να προσδιορίσετε το φασματικό εύρος (FWHM) για τα $I(\omega)$ ως $I(\nu)$ και $I(\lambda)$



Διαπλάτυνση φασματικών γραμμών

2. Μετατόπιση Doppler

Αν το σώμα που εκπέμπει κινείται σε σχέση με τον ανιχνευτή, τότε εξαιτίας του φαινομένου Doppler, η παρατηρούμενη συχνότητα ακτινοβολίας ν εμφανίζεται μετατοπισμένη σε σχέση με την αληθή ν_0 . (Doppler shift)

$$\nu = \nu_0 \sqrt{\frac{1 \pm (v/c)}{1 \mp (v/c)}}$$

Σημαντική εφαρμογή στην Αστροφυσική – μέτρηση ταχύτητας άστρων.

Παράδειγμα (ER-example problem 22.8)

Η εκπομπή από ατομικό υδρογόνο (γραμμή Lyman στα 121 nm) προερχόμενη από άστρο (quasar) καταγράφεται στα 445,1 nm.

Η παρατηρούμενη μετατόπιση Doppler υποδεικνύει ότι το άστρο απομακρύνεται από τη γή με ταχύτητα $u=2,582 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$.

Αν $u \ll c$ τότε αποδεικνύεται ότι :

$$\nu \approx \nu_0 \frac{1}{1 \pm (v/c)}$$

Διαπλάτωση φασματικών γραμμών

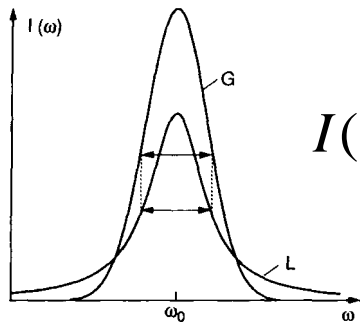
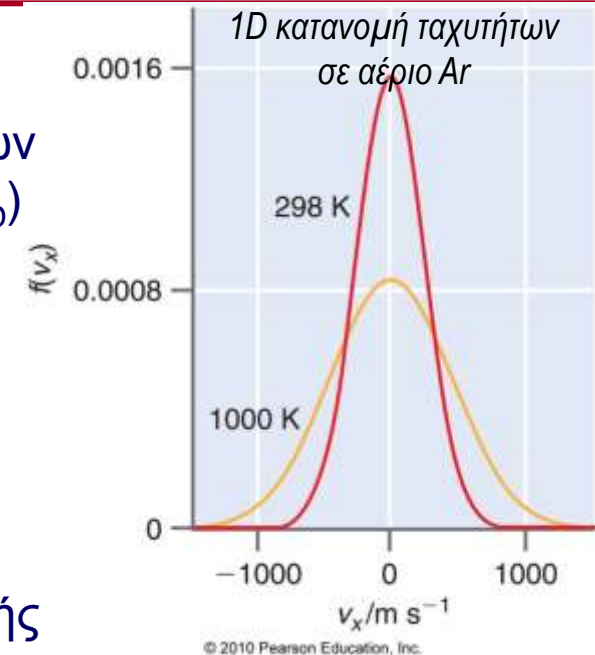
3. Διαπλάτωση Doppler

Η κατανομή ταχυτήτων (κατα Maxwell) των ατόμων ή μορίων σε σχέση με τον ανιχνευτή οδηγεί σε διαπλάτωση $\delta\nu_D$, ($\delta\omega_D$) που οφείλεται στο φαινόμενο Doppler.

Κατανομή ταχυτήτων ιδανικού αερίου προς δεδομένη διεύθυνση (π.χ. : x)

$$f(\vec{v}_x) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \exp(-m v_x^2 / 2k_B T)$$

Η μορφή κατά Doppler διαπλατυσμένης φασματικής γραμμής περιγράφεται από συνάρτηση **Gauss**



Καμπύλες Lorentz και Gauss ίδιου εύρους

$$I(\omega) = I_o \exp\left(-\frac{mc^2(\omega - \omega_o)^2}{2k_B T \omega_o^2}\right)$$

Διαπλάτωση Doppler :

$$\delta\omega_D = \frac{2\omega_o}{c} \sqrt{\frac{2k_B T \ln 2}{m}}$$

Για πρακτικούς υπολογισμούς :

$$\delta\nu_D = 7,16 \times 10^{-7} \nu_o \sqrt{\frac{T}{M}} \text{ (Hz)}$$

Διαπλάτωση φασματικών γραμμών

4. Διαπλάτωση λόγω κρούσεων

Κρούσεις μεταξύ ατόμων ή μορίων συχνά οδηγούν σε αποδιέγερση μειώνοντας το χρόνο ζωής μίας διεγερμένης κατάστασης.

Αυτό έχει ως συνέπεια διαπλάτωση πέραν της φυσικής, η οποία ονομάζεται διαπλάτωση λόγω κρούσεων (collisional broadening) και εξαρτάται από την πίεση του αερίου.

$$\Delta E_c \approx \frac{\hbar}{\tau_c}$$

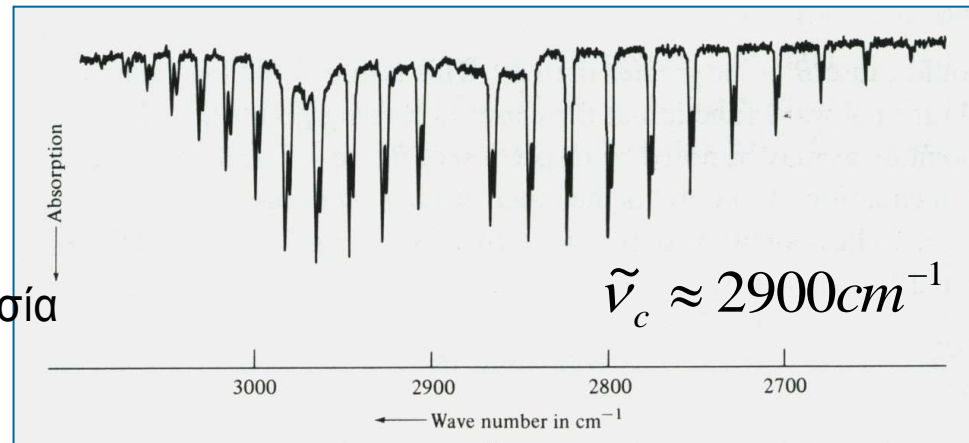
Συχνότητα κρούσεων σε ιδανικό αέριο

$$z (s^{-1}) = \frac{\sqrt{2}\sigma\bar{v}P}{k_B T} \quad \tau_c = \frac{1}{z} \quad \bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

Η μορφή της φασματικής γραμμής περιγράφεται από συνάρτηση Lorentz με : $\gamma' = \gamma_{\text{αυθόρμητη}} + \gamma_c$

$$I(\omega) = I_o \frac{\gamma'}{2\pi} \frac{1}{(\omega - \omega_o)^2 + (\gamma'/2)^2}$$

Να συγκρίνετε τη διαπλάτωση Doppler και κρούσεων στο φάσμα IR αερίου HCl σε θερμοκρασία $T=100$ K και πίεση $P=0.1$ atm, $\sigma_{\text{HCl}}=0.5$ nm²



Πληθυσμιακή κατανομή κατά Boltzmann

Η κατανομή Boltzmann περιγράφει την πληθυσμιακή κατάληψη ενεργειακών επιπέδων σε σύστημα σωματιδίων, που ευρίσκονται σε θερμική ισορροπία, ως συνάρτηση της ενέργειας των επιπέδων ($E_1, E_2, \dots, E_i, \dots$) και της θερμοκρασίας, T .

Η κατανομή στα διάφορα ενεργειακά επίπεδα υπαγορεύεται από την αρχή της μέγιστης εντροπίας.

$$\frac{N_i}{N} = \frac{g_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}}}{\sum_i g_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}}} = \frac{g_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}}}{Z(T)}$$

g_i : εκφυλισμός ενεργειακού επιπέδου

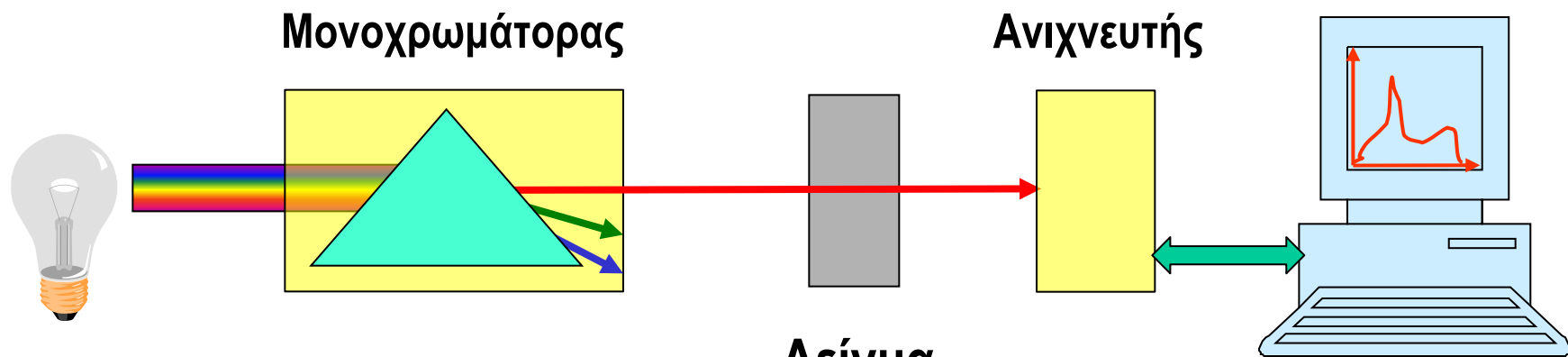
Ο παρονομαστής του κλάσματος ονομάζεται **συνάρτηση επιμερισμού (Z)** του συστήματος και περικλείει την ΠΛΗΡΗ στατιστική πληροφορία για το σύστημα.

Ο λόγος πληθυσμών μεταξύ δύο επιπέδων, i και j , δίνεται από τη σχέση :

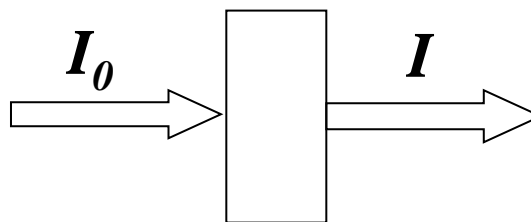
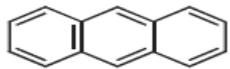
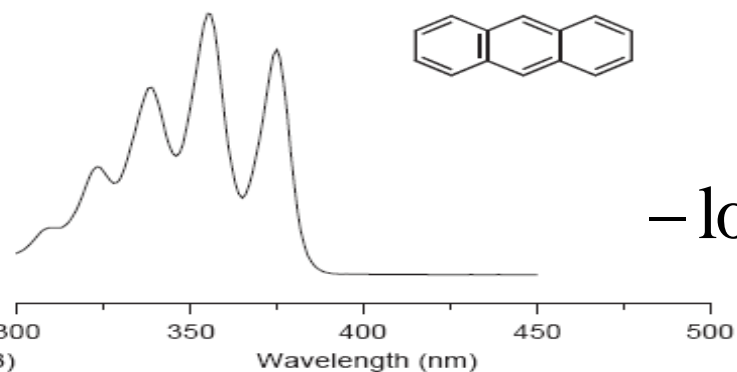
$$\frac{N_i}{N_j} = \frac{g_i}{g_j} e^{-\frac{(E_i - E_j)}{k_B T}} = \frac{g_i}{g_j} e^{-\frac{\Delta E_{i\xi}}{k_B T}}$$

Οργανολογία φασματοσκοπίας

Καταγραφή του φάσματος απορρόφησης διαλύματος χρωμοφόρου



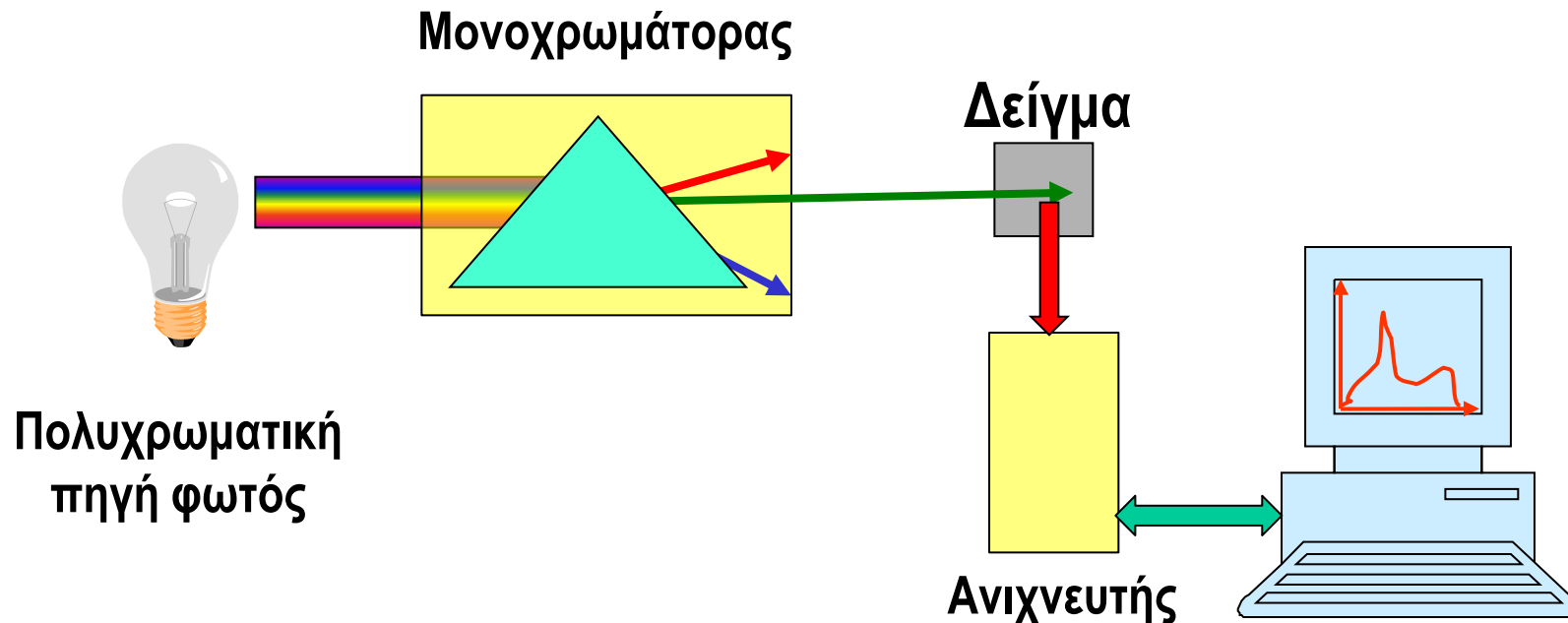
Πολυχρωματική
πηγή φωτός



$$-\log \left[\frac{I}{I_0} \right] = -\log T = A = \epsilon b C$$

Οργανολογία φασματοσκοπίας

Καταγραφή του φάσματος εκπομπής φθορισμού διαλύματος χρωμοφόρου



Φασματοφωτόμετρο φθορισμού

Φασματοσκοπία εκπομπής φθορισμού

Σταθερό λ_{exc} – Σάρωση λ_{em}

Φασματοσκοπία διέγερσης φθορισμού

Παρατήρηση εκπομπής σε σταθερό λ_{em} – Σάρωση λ_{exc}

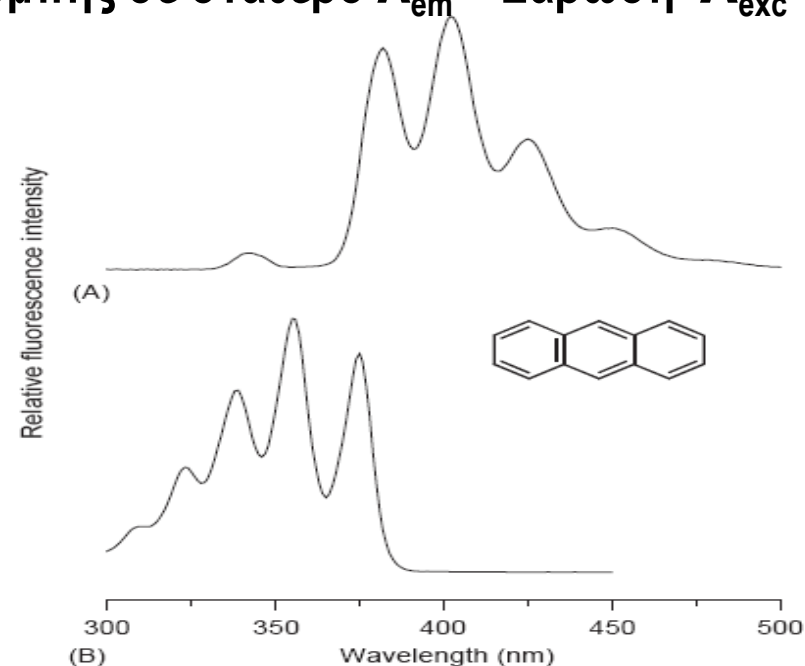
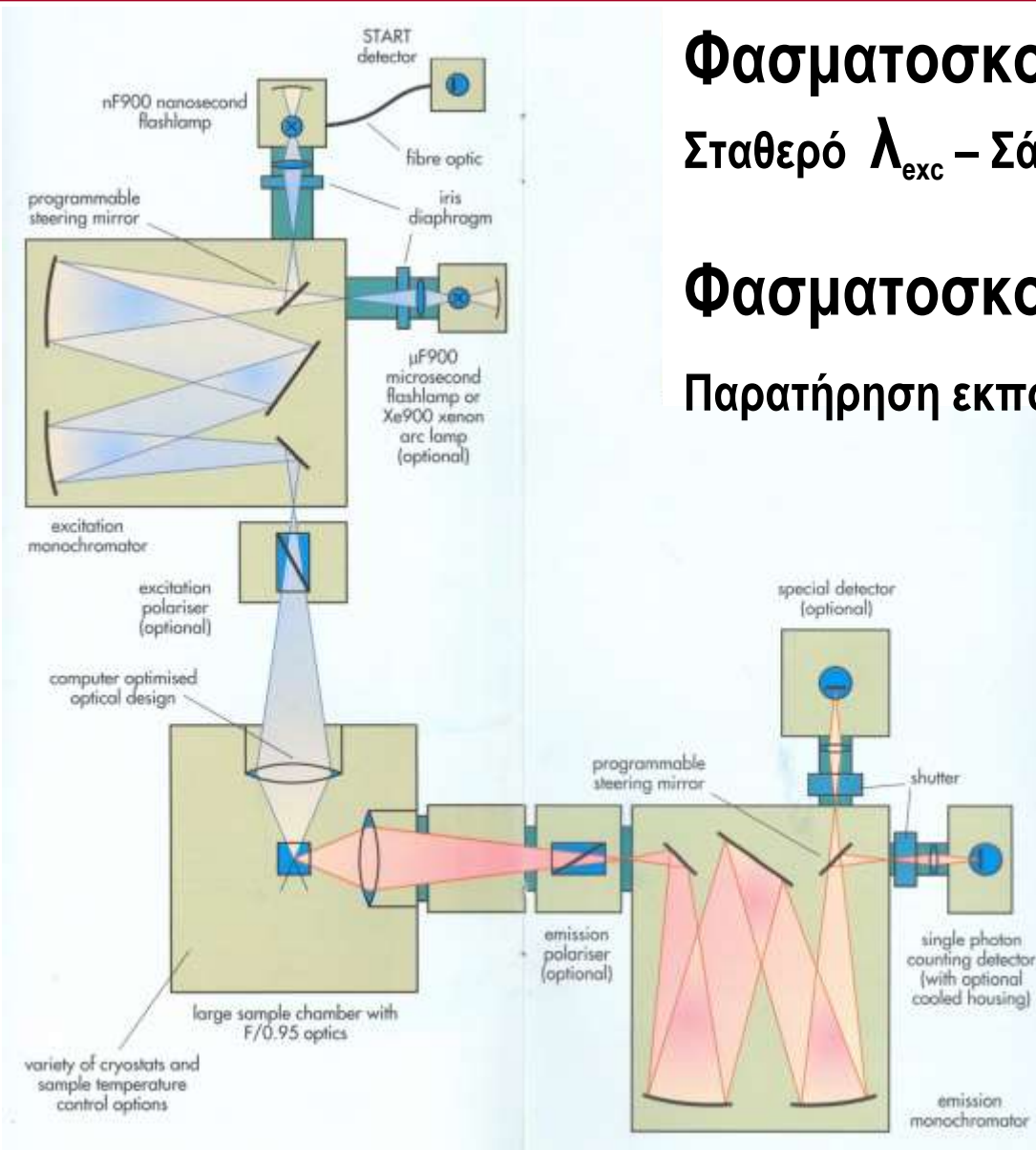
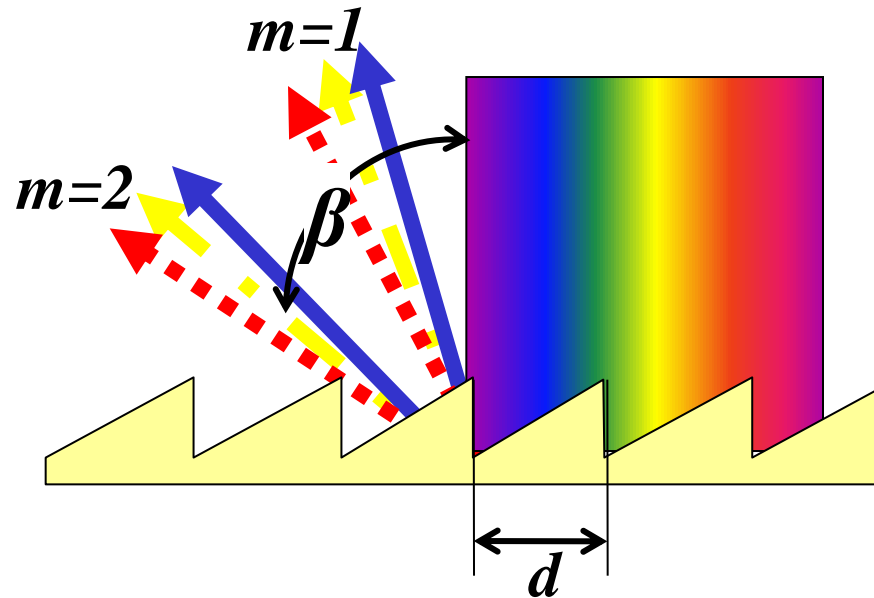


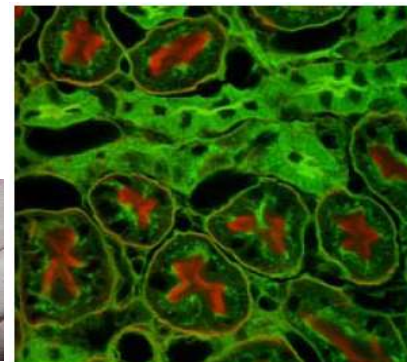
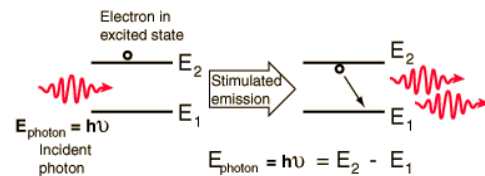
Figure 4 Fluorescence spectra of anthracene ($1 \mu\text{g ml}^{-1}$) in ethanol. The emission spectrum (A) was obtained with $\lambda_{ex} = 340 \text{ nm}$ and the excitation spectrum (B) was obtained with $\lambda_{em} = 379 \text{ nm}$.

Φράγμα περίθλασης



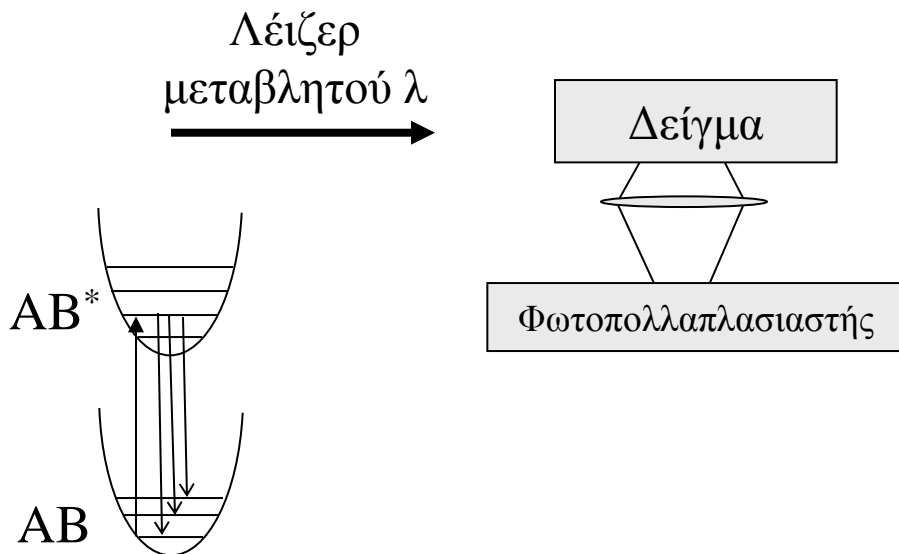
$$m\lambda = d [\sin \alpha \pm \sin \beta] \xrightarrow{\alpha=0^\circ} \sin \beta = \frac{m\lambda}{d}, \quad m = 1, 2, \dots$$

Παραδείγματα Φασματοσκοπίας Λείζερ



Φασματοσκοπικές τεχνικές με Λείζερ

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

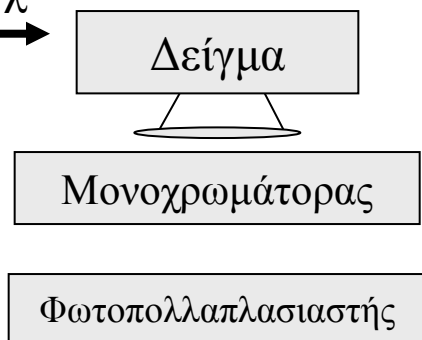


Ανίχνευση Ολικού Φθορισμού

Καθώς μεταβάλλεται το μήκος κύματος του λέιζερ, όταν συντονιστεί με την συχνότητα κάποιας ηλεκτροδονητικής μετάπτωσης, τότε παρατηρείται φθορισμός ο οποίος μετρείται 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

LIF – Μελέτη διεργασιών καύσης

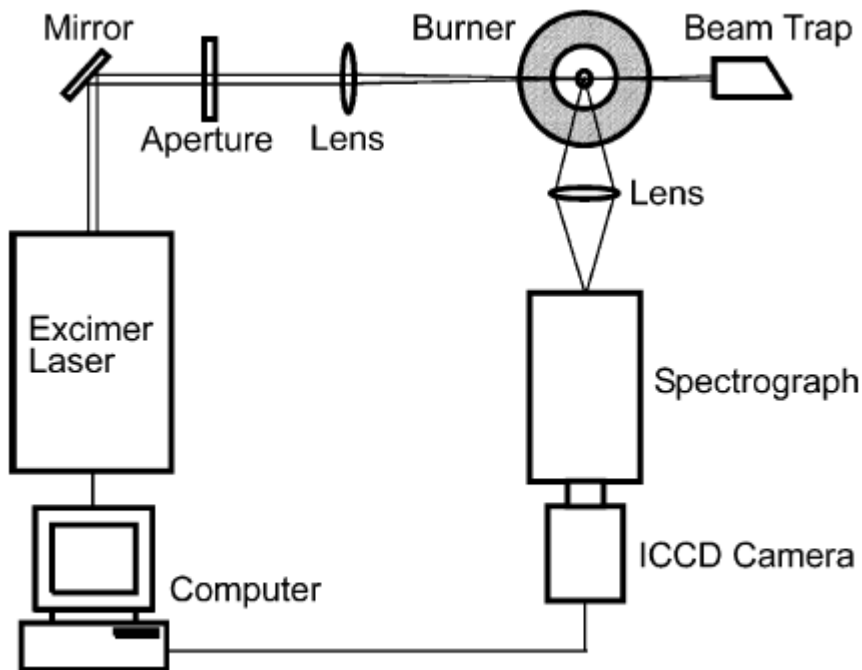


Fig. 1. Experimental apparatus.

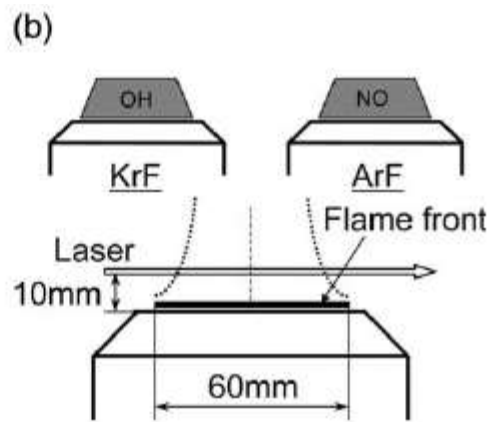
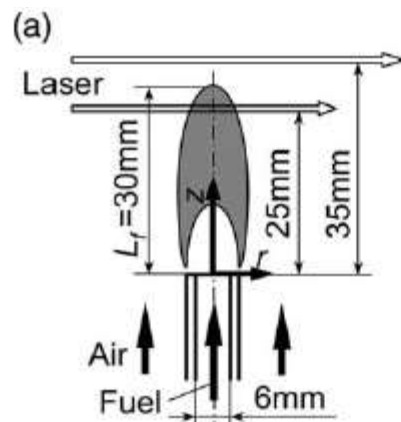


Fig. 2. Schematic view of the flames. (a) C_3H_3 diffusion flame; (b) CH_4 -air premixed flame.

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

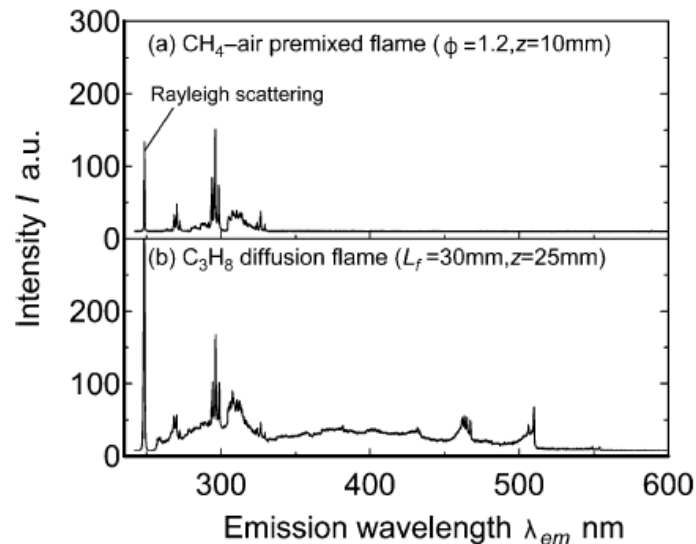


Fig. 5. Emission spectra of CH_4 -air premixed flame and C_3H_8 diffusion flame.

LIF – Μελέτη διεργασιών καύσης

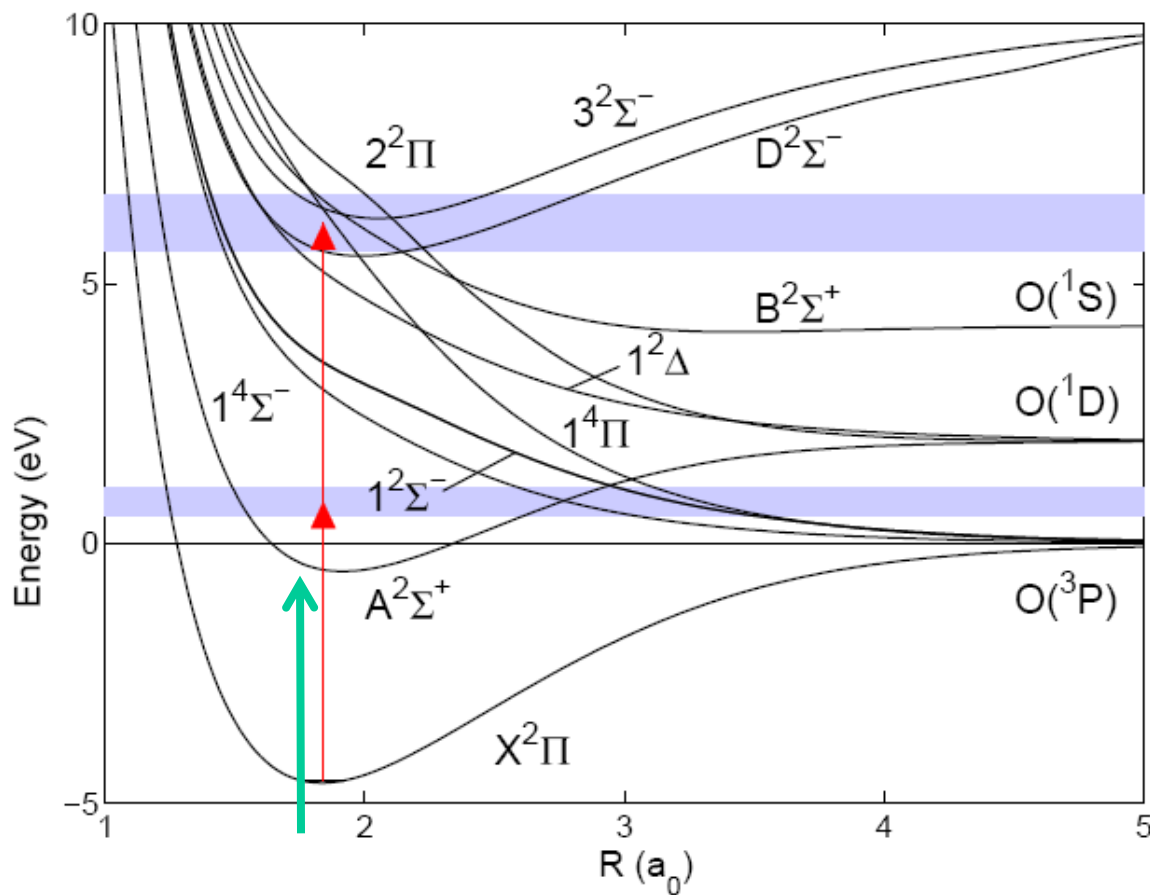
Ατομα και μόρια στη φασματοσκοπική μελέτη διεργασιών καύσης

Χαρακτηριστικά μήκη κύματος διέγερσης και εκπομπής φθορισμού

	λ_{exc} (nm)	λ_{em} (nm)
H	205	656
O	226	845 (777)
N	211	870 (822,744)
C	280	910
CO	230	400-725
H ₂	193	830
H ₂ O	248	400-500
NH ₃	305	550-575 (720)

LIF – Μελέτη διεργασιών καύσης

Διάγραμμα ενεργειακών καταστάσεων της ελεύθερης ρίζας OH



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

LIF – Μελέτη διεργασιών καύσης (θερμομετρία)

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

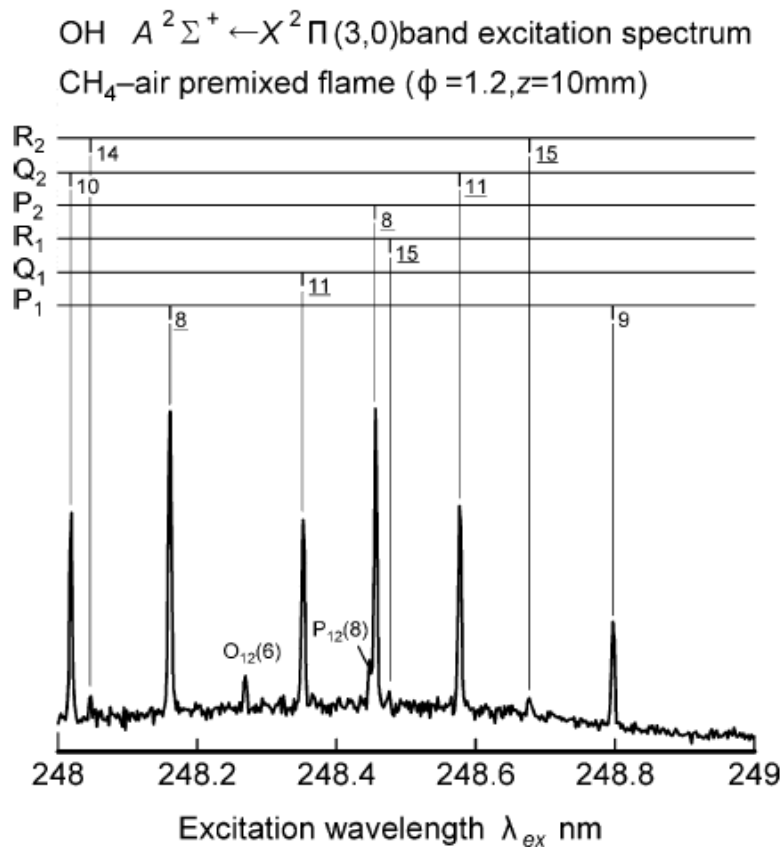


Fig. 3. OH $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi(3,0)$ band excitation spectrum.

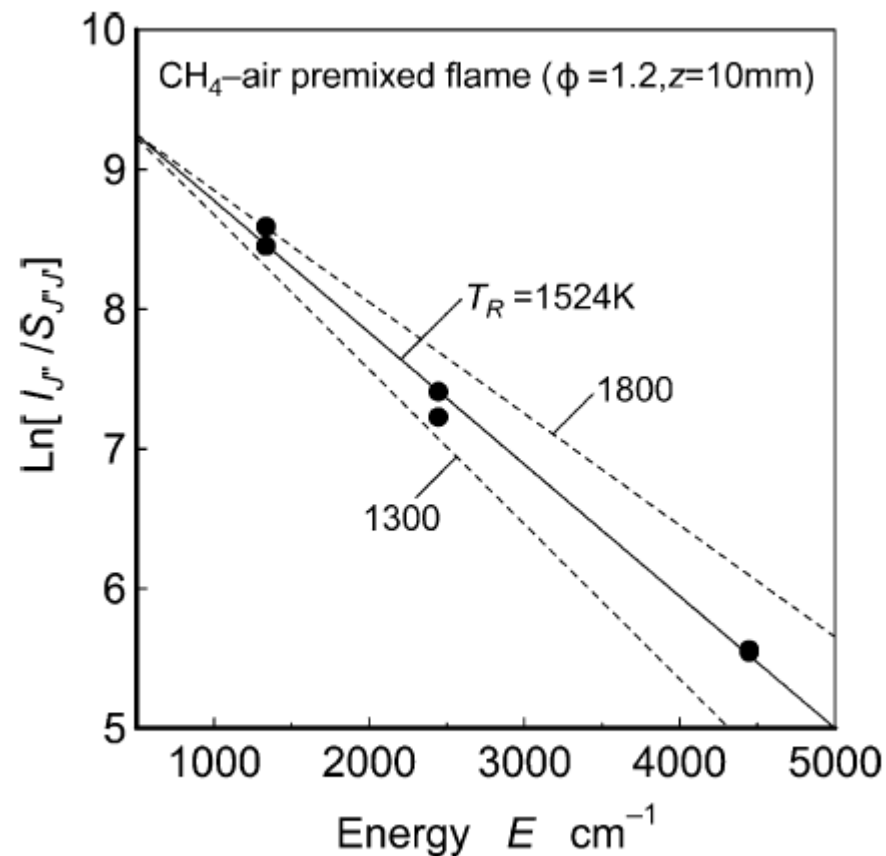


Fig. 4. OH rotational temperature of CH₄-air premixed flame.

$$I_F \propto N_{\nu,J} \propto \exp(-E_{\nu,J} / kT) \Rightarrow \ln I_F = C - \frac{E_{\nu,J}}{kT}$$

Μελέτη περιβάλλοντος και ατμόσφαιρας (LIDAR)

LIDAR

Laser Induced Detection and Ranging

Differential Absorption (DIAL)

LIF

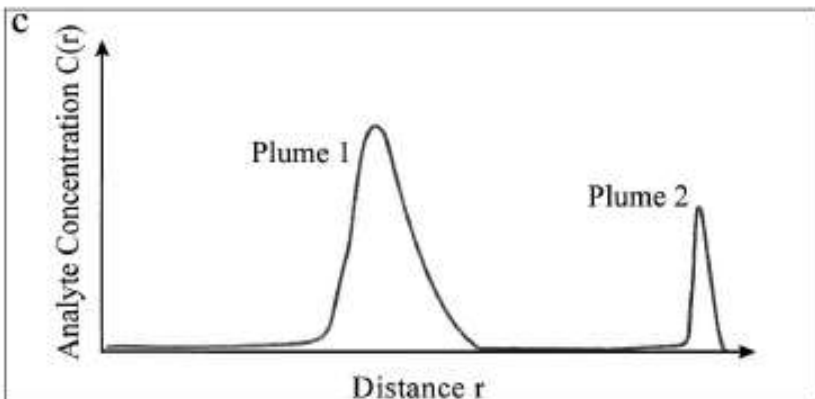
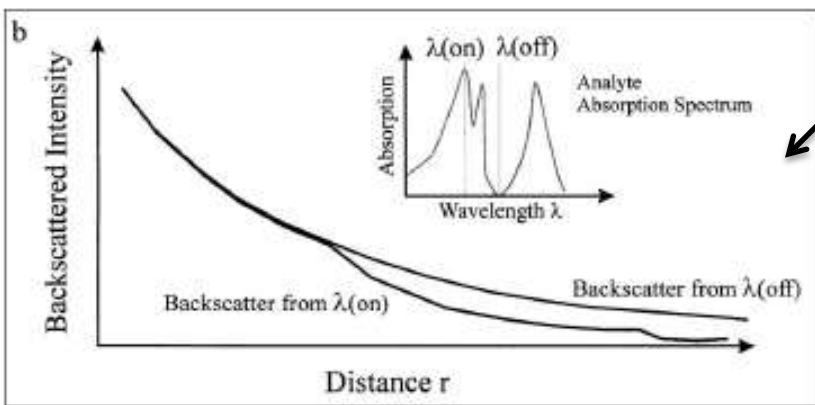
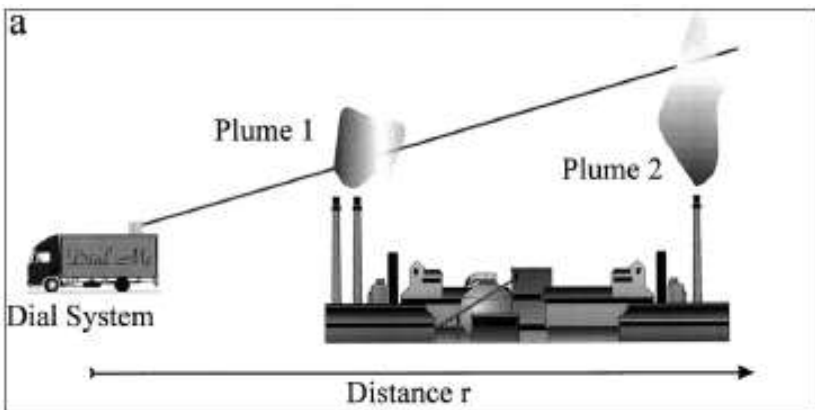
Raman

Βασική αρχή LIDAR

Δέση παλμικού λέιζερ (διάρκεια παλμού : 10 ns) κατευθύνεται στην ατμόσφαιρα.

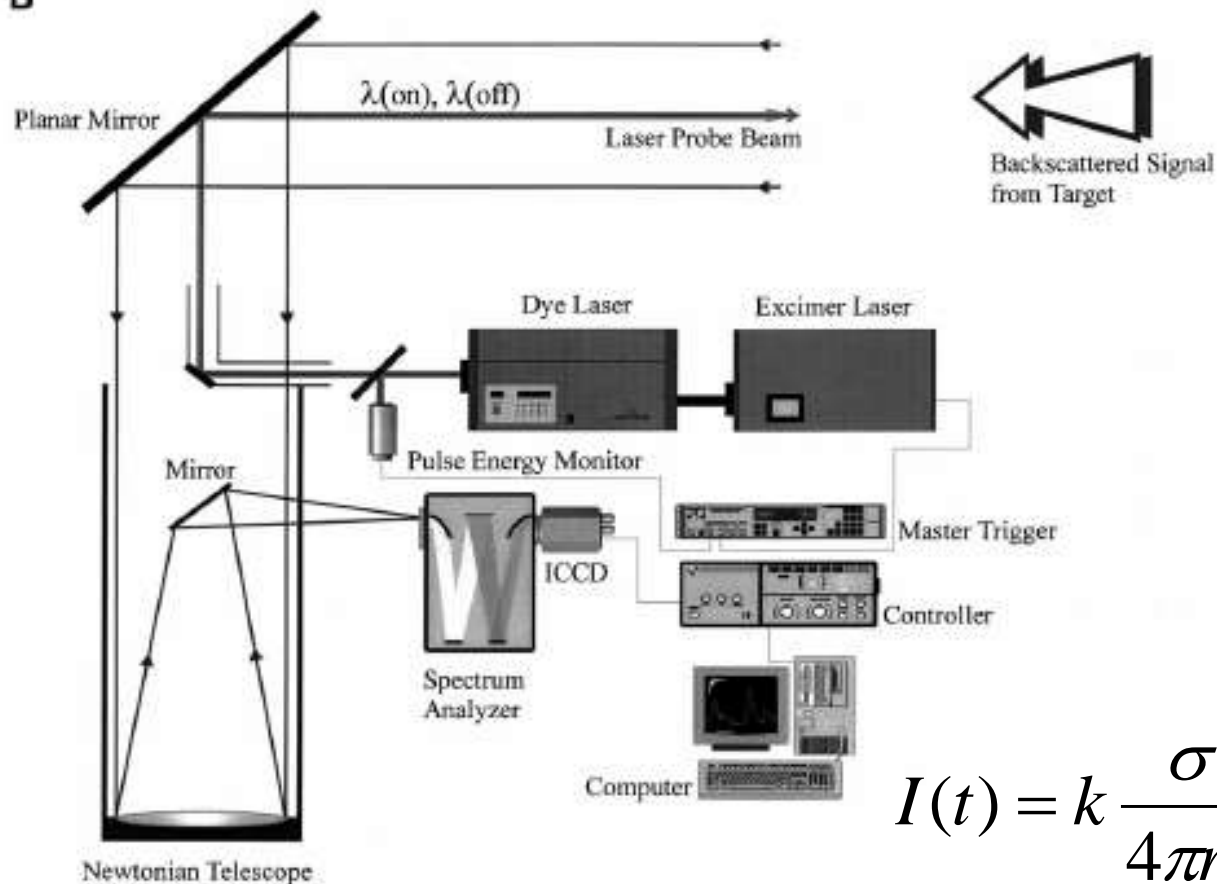
Το ανιχνευτικό σύστημα καταγράφει το οπισθοσκεδαζόμενο σήμα για κάθε παλμό ως συνάρτηση του χρόνου άφιξης.

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



Μελέτη περιβάλλοντος και ατμόσφαιρας (LIDAR)

B



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

$I(t)$: οπισθοσκεδαζόμενο σήμα

$\sigma/4\pi r^2$: απώλεια λόγω ισότροπης σκέδασης

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

$a(r)$: συντελεστής απορρόφησης

$t=2r/c$

3. Πολυφωτονική Φασματοσκοπία

Οι υψηλές τιμές έντασης που προσφέρουν τα λέιζερ έχουν ως αποτέλεσμα την πιθανότητα (ταυτόχρονης) απορρόφησης πέραν του ενός φωτονίων από ένα άτομο ή μόριο. Έτσι όλες οι προαναφερθείσες τεχνικές δύναται να πραγματοποιηθούν και με απορρόφηση πολλαπλών φωτονίων.

Συνέπειες της πολυφωτονικής 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 μία 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 $u \rightarrow u$!!

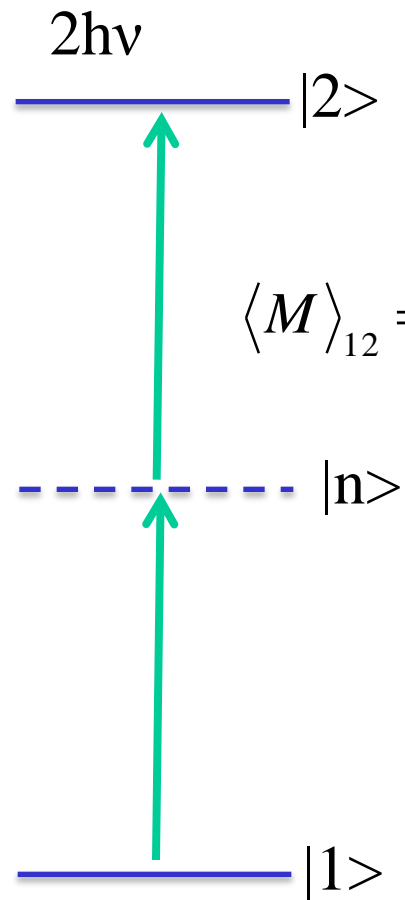
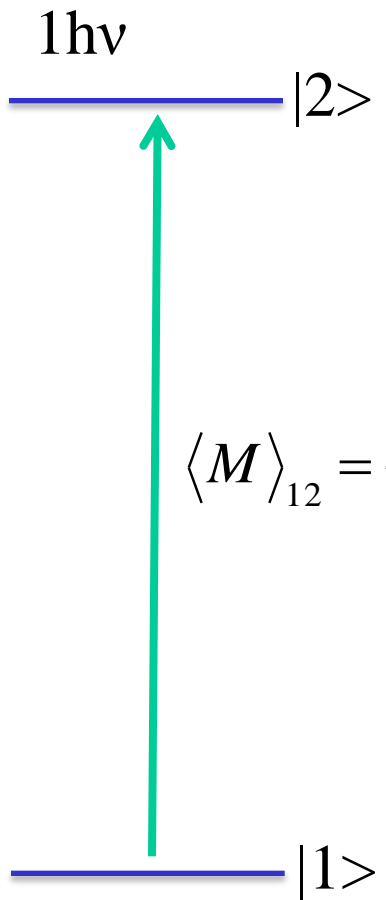
Παρατηρούμε λοιπόν ότι μεταβάσεις που απαγορεύονται με ένα φωτόνιο επιτρέπονται με δύο!

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

3. Πολυφωτονική Φασματοσκοπία

Διεργασίες πολυφωτονικής διέγερσης

Αλλαγή κανόνων επιλογής



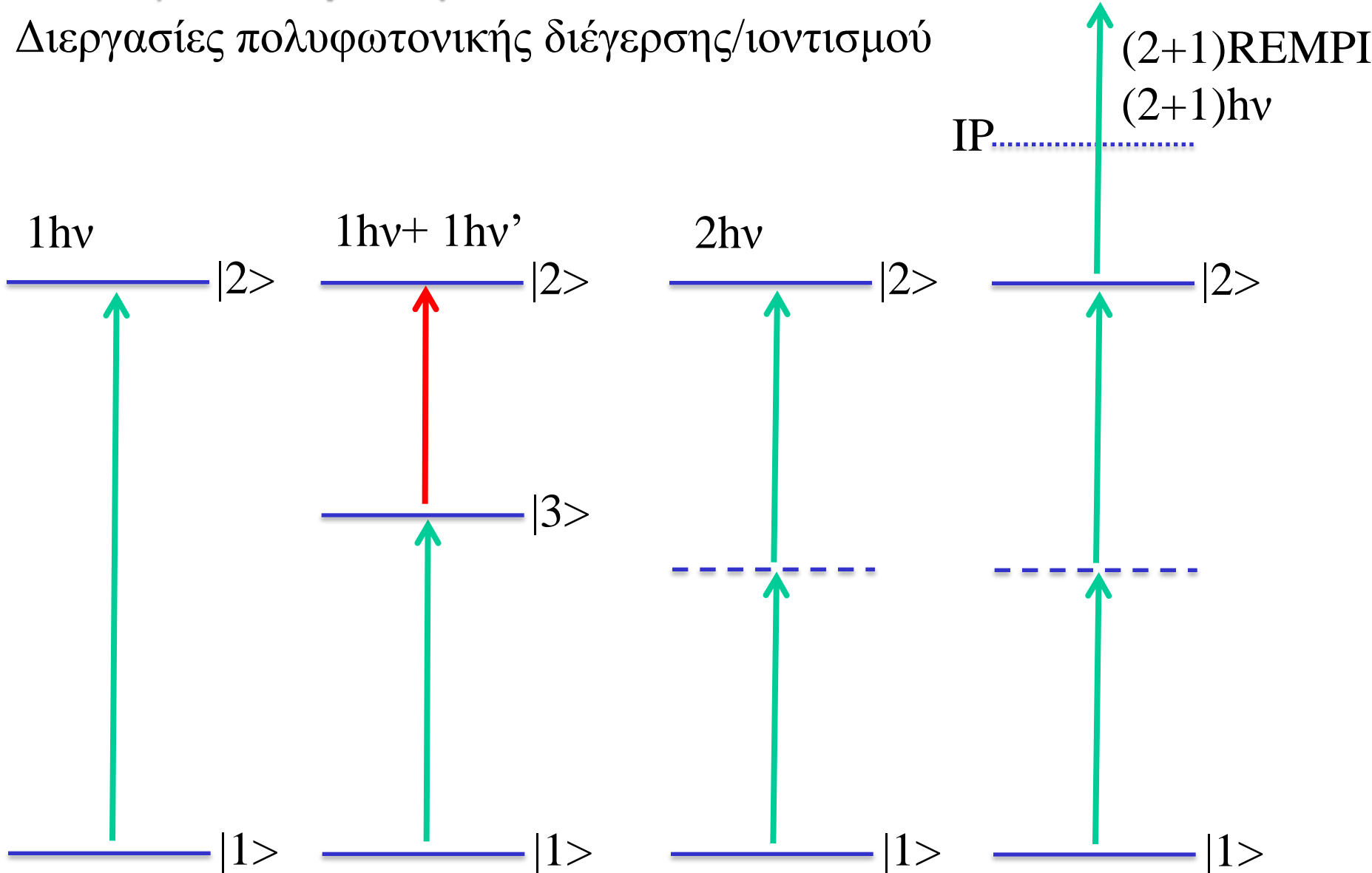
$$\langle M \rangle_{12} = \sum_n |E^2| \langle 1 | \mu_e | n \rangle \langle n | \mu_e | 2 \rangle$$

$$(g \rightarrow u)(u \rightarrow g) = g \rightarrow g$$

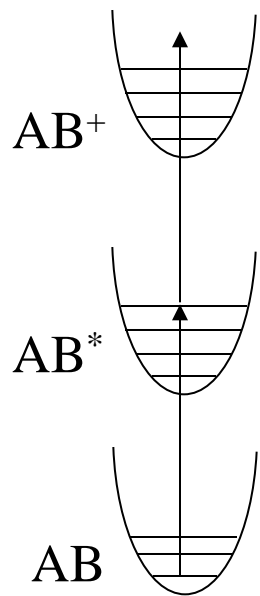
$$(\Delta J = 0, \pm 1)(\Delta J = 0, \pm 1) = \Delta J = 0, \pm 2$$

3. Πολυφωτονική Φασματοσκοπία

Διεργασίες πολυφωτονικής διέγερσης/ιοντισμού



3α. 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 ιονίζεται. Τα ιόντα που παράγονται δημιουργούν κάποιο **ρεύμα** το οποίο και καταγράφεται σαν συνάρτηση του μήκους κύματος. Λαμβάνουμε πληροφορίες για την διεγερμένη ηλεκτρονική κατάσταση

Ο συμβολισμός της REMPI είναι $(m+n)$ όπου m είναι ο αριθμός των φωτονίων για **συντονισμένη** διέγερση του μορίου, και n ο αριθμός των φωτονίων που απαιτούνται για το ιονισμό της διεγερμένης κατάστασης

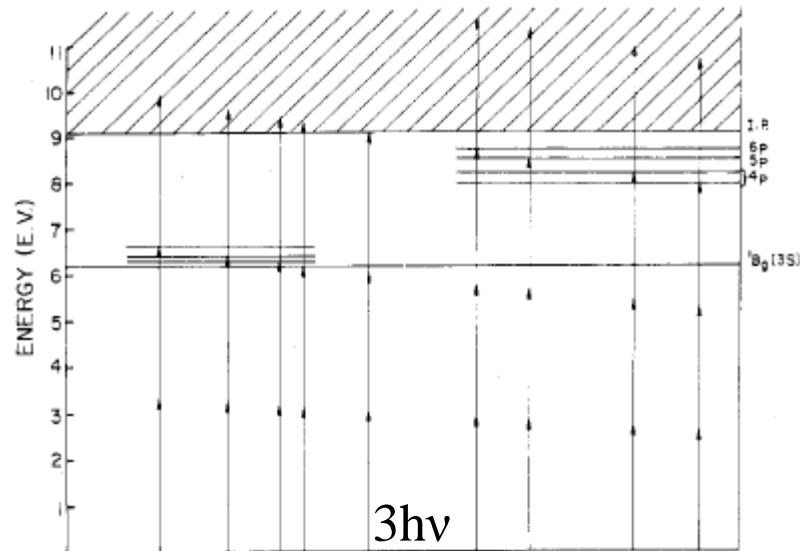
Π.χ. $(1+1)$, $(2+1)$ $(3+1)$, $(2+2)$ κτλ.

Όταν τα φωτόνια διέγερσης και ιονισμού 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 κβαντική κατάσταση ανά cm^3

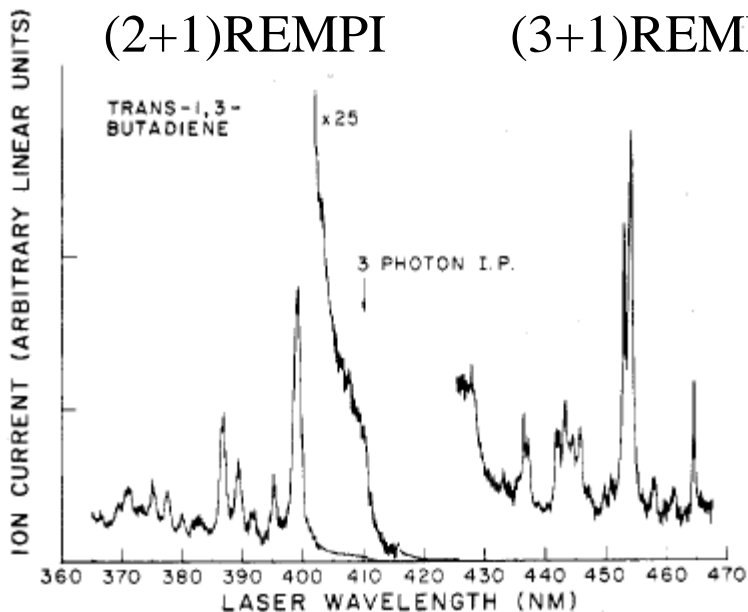
3α. Φασματοσκοπία Πολυφωτονικού Ιονισμού σε Συντονισμό (REMPI, Resonance Enhanced Multi Photon Ionization)



Πολυ-φωτονικός ιονισμός του 1,3-βουταδιένιου

Καθώς πραγματοποιείται σάρωση του μήκους κύματος του λέιζερ από υψηλότερα προς χαμηλότερα μήκη κύματος (δηλ. Αύξηση της ενέργειας φωτονίου) παρατηρούνται διαδοχικά οι εξής διεργασίες :

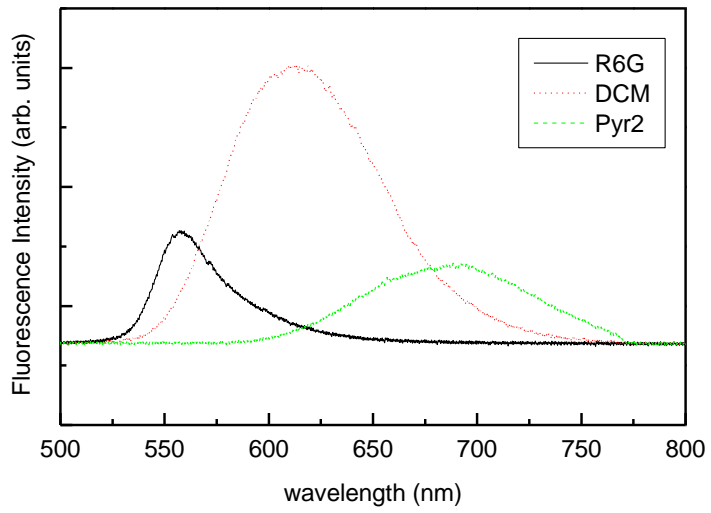
(2+1)REMPI (3+1)REMPI



- $\lambda > 3hc/IP$ ($E=3h\nu = 3hc/\lambda < IP$)
(3+1) REMPI
- $\lambda \simeq 3hc/IP$ ($E=3h\nu = 3hc/\lambda \simeq IP$)
τρι-φωτονικός ιοντισμός
- $\lambda > 2hc/IP$ ($E=2h\nu = 2hc/\lambda < IP$)
(2+1) REMPI

3. Πολυφωτονική Φασματοσκοπία

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 $I_F=f[(I_{LASER})^2]$

$$I_F = kI_0\phi_F(\epsilon bC)$$

Μονο-φωτονική διέγερση

$$I_{2PF} = \frac{1}{2}k(I_0)^2\phi_F(\delta_{2P}bC)$$

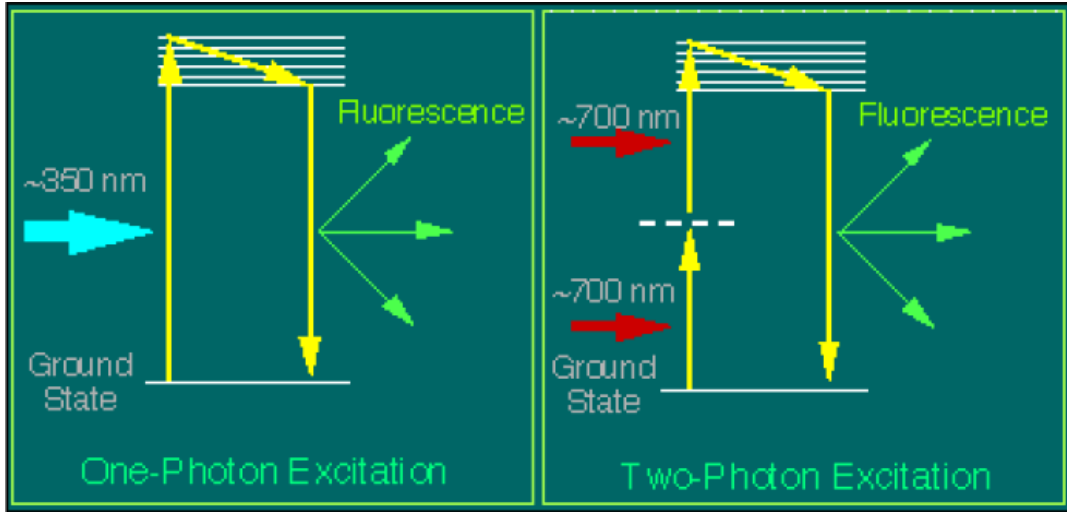
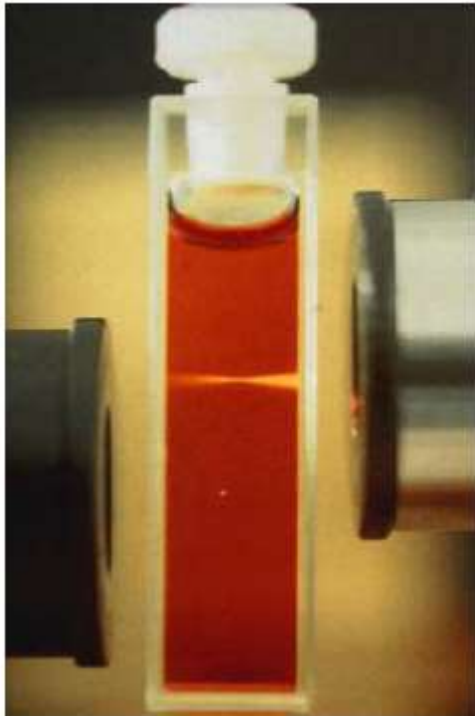
Δι-φωτονική διέγερση

δ : ενεργός διατομή / συντελεστής διφωτονικής απορρόφησης

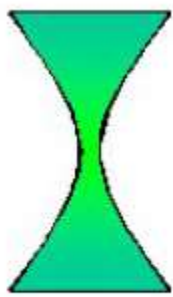
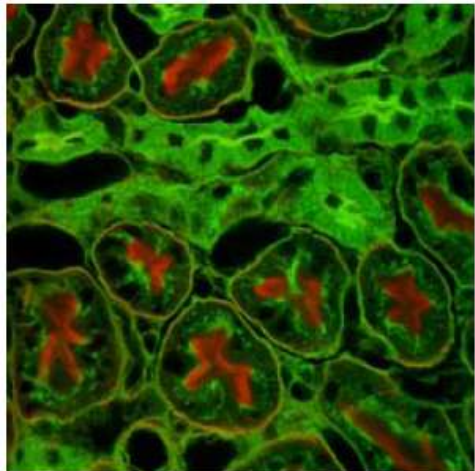
$$1 \text{ GM} = 1 \times 10^{-50} \text{ cm}^4\text{sec/photon}$$

3. Πολυφωτονική Μικροσκοπία

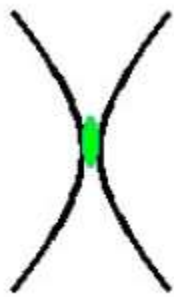
Εφαρμογές Δι- και Πολυ-φωτονικής μικροσκοπίας στη Βιολογία



Η μη-γραμμική εξάρτηση της απορρόφησης οδηγεί σε εντοπισμό της διέγερσης σε μικρή περιοχή του δείγματος με αποτέλεσμα την αύξηση της χωρικής ανάλυσης (ευκρίνειας)



One-photon excitation



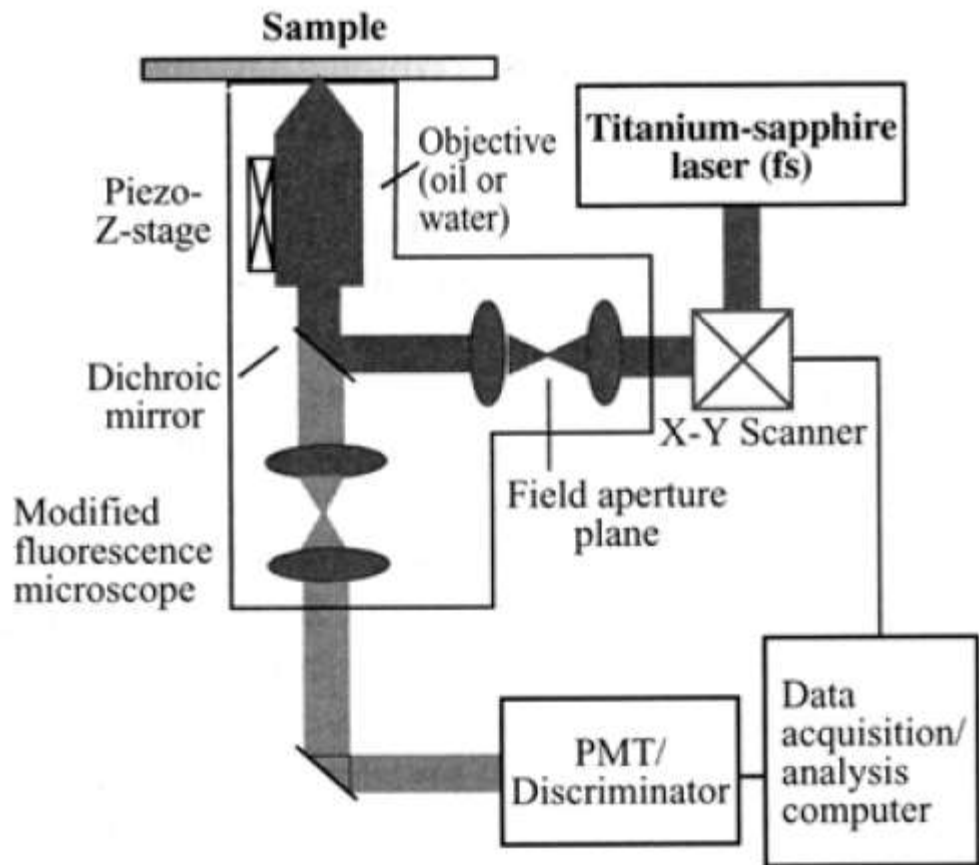
Two-photon excitation

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

Απεικόνιση δι-φωτονικού φθορισμού σε νεφρικά κύτταρα ποντικού

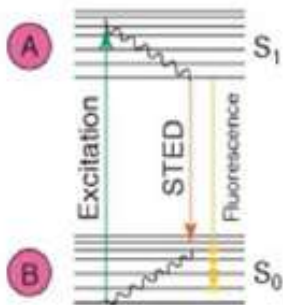
3. Πολυφωτονική Μικροσκοπία

Σχηματικό διάγραμμα μικροσκοπίου πολυ-φωτονικού φοθρισμού

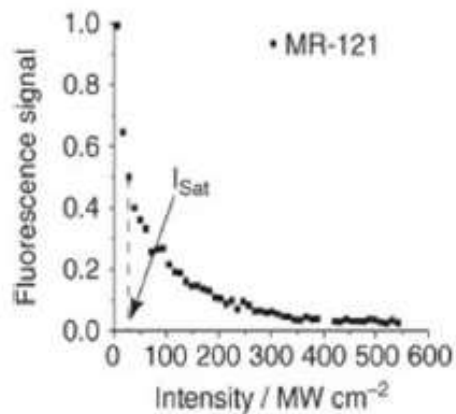


Super-resolved fluorescence microscopy

(a) STED principle



(b) Saturated depletion of state A



(c) STED microscope

