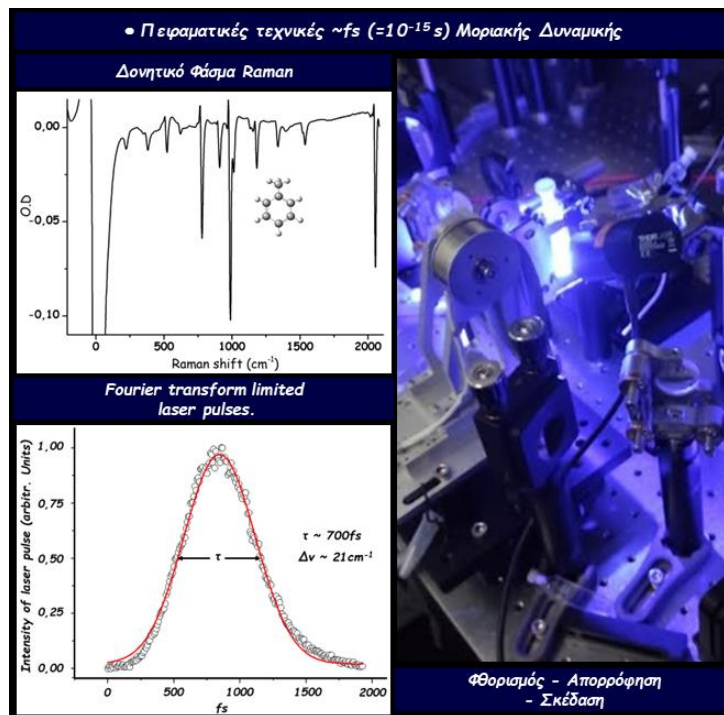




# Σχέση Δομής και Δυναμικής Φασματοσκοπικές τεχνικές & Εφαρμογές



**Άγγελος Γ. Καλαμπούνιας**

Αναπληρωτής Καθηγητής  
Τμήμα Χημείας  
Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

**Σπυρίδων Καζιάννης**

Επίκουρος Καθηγητής  
Τμήμα Φυσικής  
Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

Διατμηματικό/διεπιστημονικό σεμινάριο Σχολής Θετικών Επιστημών

**Ιωάννινα**  
**Μάρτιος, 2023**

## Τι είναι η δομή?

**Η μοριακή δομή (Structure)** είναι η τρισδιάστατη διάταξη των ατόμων που συγκροτούν ένα μόριο

- ✓ Καθορίζει πολλές ιδιότητες μιας ουσίας, όπως τη δραστικότητα, την πολικότητα, τη φάση, το χρώμα, το μαγνητισμό, τη βιολογική δραστικότητα, κλπ.

## Τι είναι η δυναμική?

**Η δυναμική απόκριση χημικών συστημάτων ή των αντιδράσεων (Dynamics)** είναι ένα πεδίο της φυσικοχημείας που μελετά γιατί συμβαίνουν οι χημικές αντιδράσεις ή διεργασίες, προσπαθεί να προβλέψει τη συμπεριφορά τους και πώς να τις ελέγξει

- ✓ Σχετίζεται στενά με τη χημική κινητική, αλλά ασχολείται με μεμονωμένα χημικά γεγονότα σε κλίμακες ατομικού μήκους και σε πολύ σύντομες χρονικές περιόδους
- ✓ Εξετάζει την κινητική μετάβασης από κατάσταση σε κατάσταση μεταξύ των μορίων του αντιδρώντος και του προϊόντος σε συγκεκριμένες κβαντικές καταστάσεις, και τον τρόπο με τον οποίο η ενέργεια κατανέμεται μεταξύ δονητικών και περιστροφικών τρόπων και ηλεκτρονιακών καταστάσεων

## Ποιους ενδιαφέρει η Δομή, η Δυναμική και η μεταξύ τους σχέση?

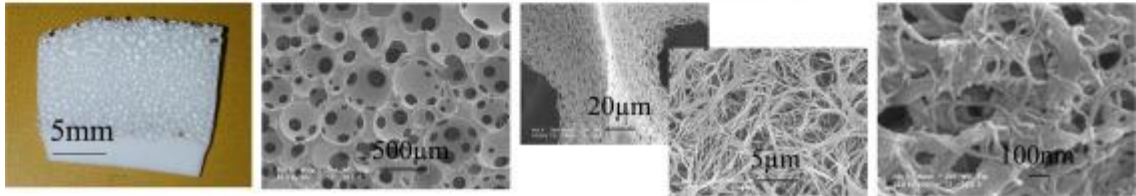
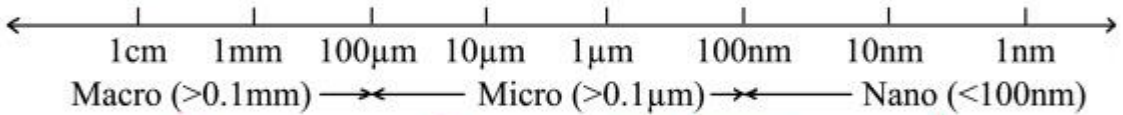
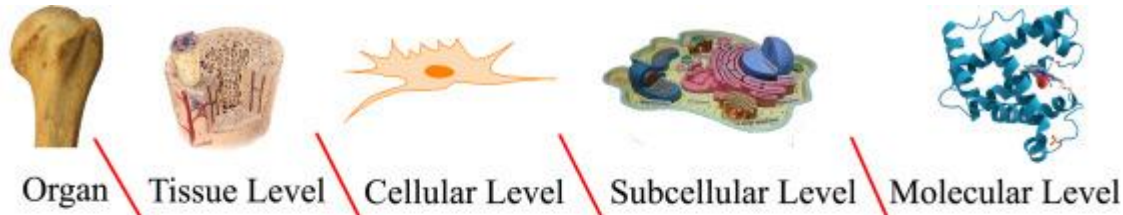
- Φυσικούς
- Χημικούς & Χημικούς Μηχανικούς
- Μαθηματικούς (εφαρμοσμένα μαθηματικά)
- Μηχανικούς Υλικών, Μηχανολόγους (μηχανικές ιδιότητες & αντοχή υλικών)
- Βιολόγους (κατανόηση βιοχημικών διεργασιών)
- καθώς και πολλές άλλες ειδικότητες...

## Τι φαινόμενα μελετώνται?

Φαινόμενα που ξεκινούν **χωρικά** από την ατομική κλίμακα και φθάνουν μέχρι τη **μάκρο κλίμακα** και **χρονικά** από femtosecond μέχρι και ώρες

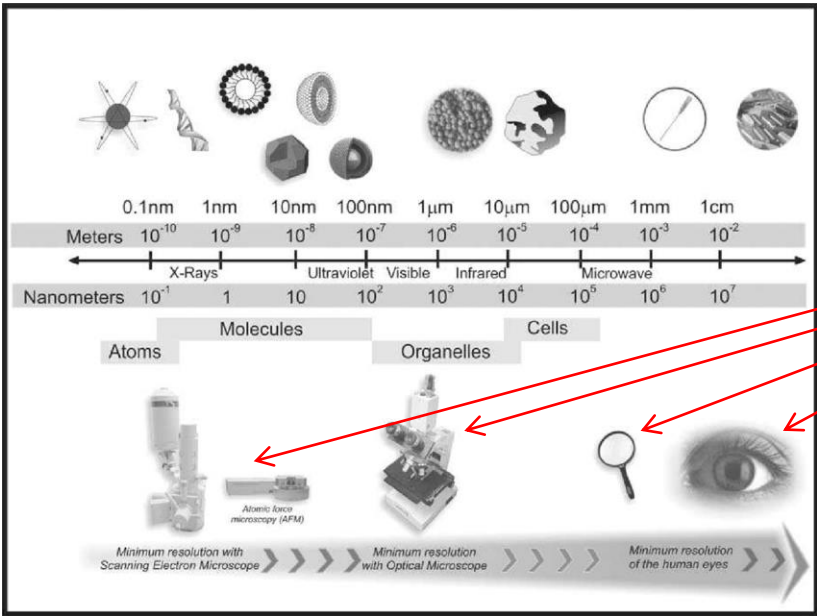
Τι είναι όμως η **χωρική** και η **χρονική κλίμακα**?

οστό ⇒ ιστό ⇒ κύτταρο ⇒ μόριο

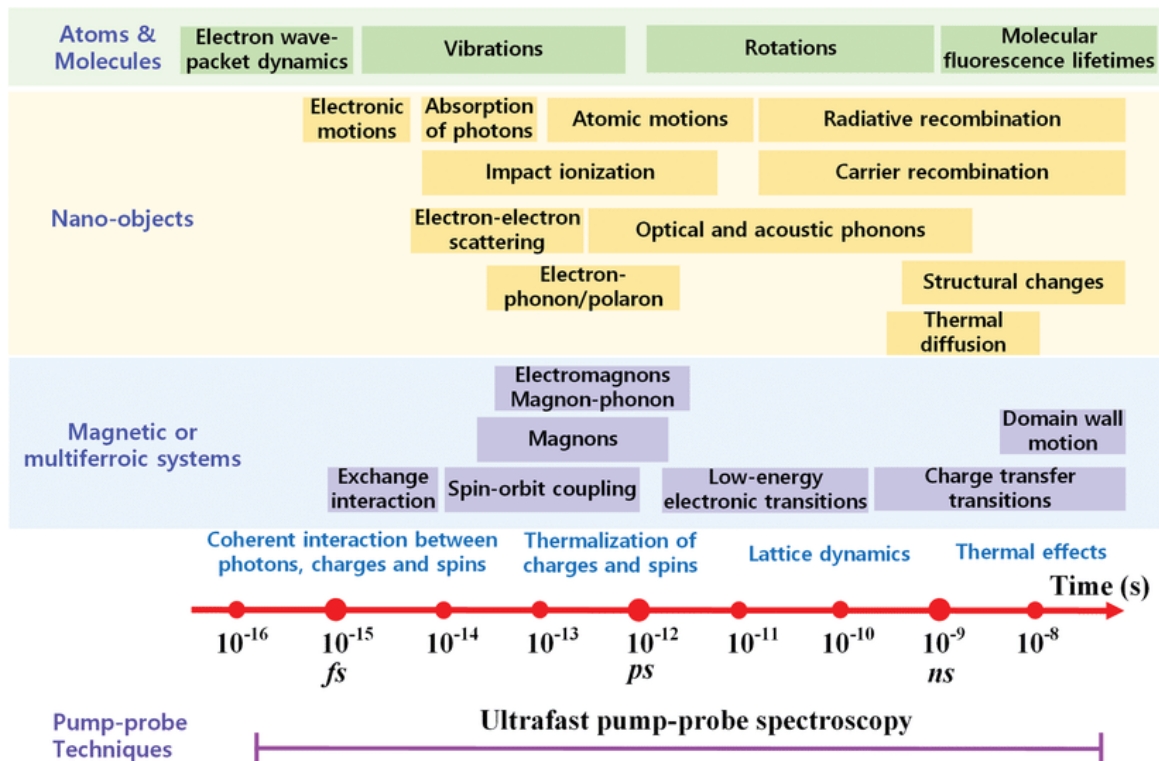


**Χωρική κλίμακα:**

- ✓ Δομή σε μακροκλίμακα (macrostructure, >mm)
- ✓ Δομή σε μικροκλίμακα (microstructure, µm=10<sup>-6</sup> m)
- ✓ Δομή σε νάνοκλίμακα (nanostructure, nm=10<sup>-9</sup> m)



Η ακριβής μέτρηση σε κάθε χωρική κλίμακα απαιτεί όργανο με την απαιτούμενη ανάλυση!



## Χρονική κλίμακα:

✓ fs (**femtosecond**,  $fs=10^{-15}$  s)

Ηλεκτρονιακή κίνηση

✓ ps (**picosecond**,  $ps=10^{-12}$  s)

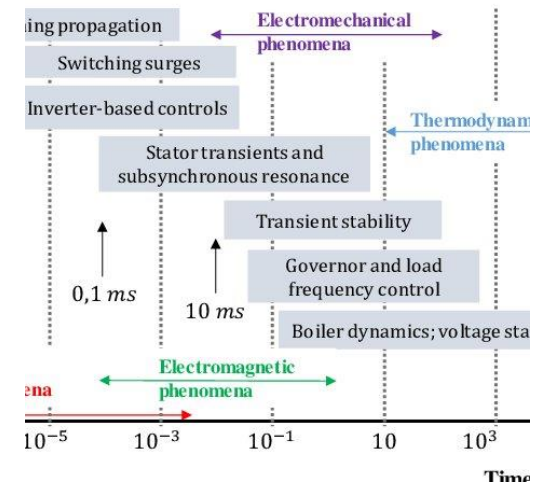
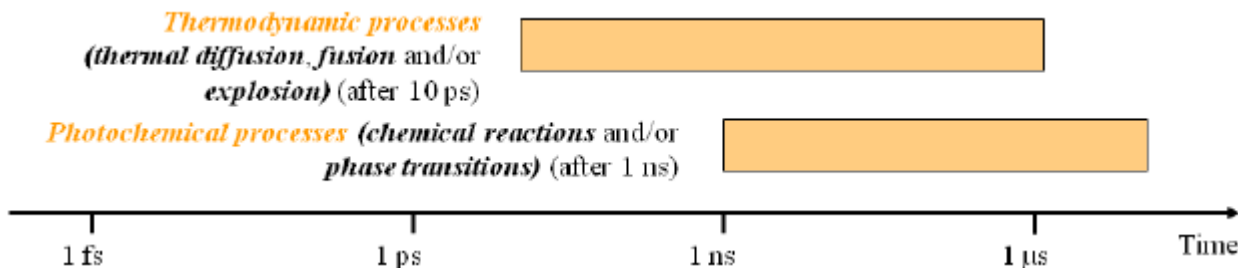
Ατομικές κινήσεις (δόνηση & περιστροφή)

✓ ns -  $\mu$ s (**nanosecond**,  $ns=10^{-9}$  s  
έως **microsecond**,  $\mu s=10^{-6}$  s)

Δομικές αλλαγές σε μοριακό επίπεδο, χημικές αντιδράσεις, κλπ

✓ s - days

Μακροσκοπικές φυσικές και χημικές διεργασίες, πχ απόσταση, κάποια αντίδραση πολυμερισμού, κλπ



## Δομή των υλικών και η σύνδεση με τις πρακτικές εφαρμογές

**Δομικά υλικά** κεραμικά και γυαλιά που χρησιμοποιούνται στη δόμηση

**Μονωτικά υλικά** που χρησιμοποιούνται για τη διατήρηση της θερμότητας μέσα στα κτίρια

**Πυρίμαχα υλικά** οξειδία που χρησιμοποιούνται για εφαρμογές σε υψηλές θερμοκρασίες

**Πυρηνικά υλικά** που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή πυρηνικής ενέργειας και οπλικά συστήματα

**Αεροδιαστημικά υλικά** που χρησιμοποιούνται σε αεροσκάφη και άλλες αεροδιαστημικές εφαρμογές

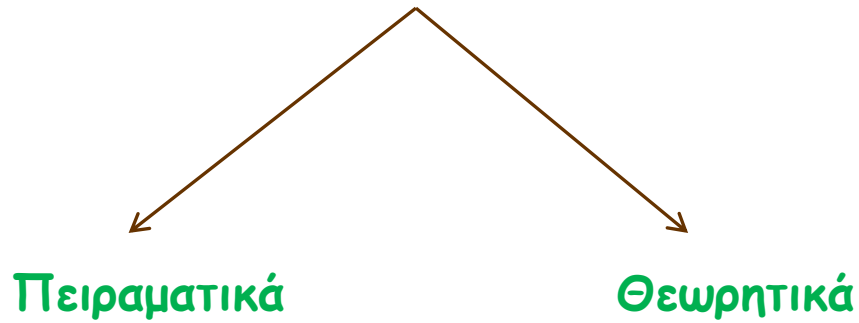
**Βιοϋλικά** που χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές που συμμετέχουν ζώντα συστήματα

**Σύνθετα υλικά** δομημένα υλικά που αποτελούνται από δύο ή περισσότερες μακροσκοπικές φάσεις και εμφανίζουν ελκυστικές μηχανικές ιδιότητες

**Πολυμερή** χημικές ενώσεις που αποτελούνται από μεγάλο αριθμό πανομοιότυπων συστατικών που συνδέονται μεταξύ τους σαν αλυσίδες

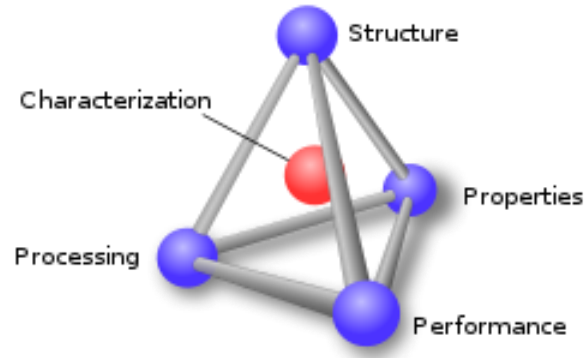
**Κράματα, Ημιαγωγοί, κλπ...**

# Πως μπορείς να αντλήσεις πληροφορίες για τη δομή και τη δυναμική?



Πειραματικά μέσω των διαφόρων Φασματοσκοπικών τεχνικών

Θεωρητικά μέσω των τεχνικών προσομοίωσης και μοντελοποίησης



Υπάρχει στενή **σχέση** μεταξύ **δομής**, **ιδιοτήτων**, **απόδοσης** και **τρόπου επεξεργασίας** ενός υλικού

Πληροφορίες για αυτή τη σχέση μας δίνει ο **χαρακτηρισμός** μέσω **πειραματικών** και **θεωρητικών** εργαλείων



## Τι είναι η Φασματοσκοπία?

Φασματοσκοπία είναι ο κλάδος της Φυσικοχημείας που μετρά και ερμηνεύει τα φάσματα που προκύπτουν από την αλληλεπίδραση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας ή υλικών κυμάτων ή ακουστικών κυμάτων με την ύλη ως **συνάρτηση του μήκους κύματος ή της συχνότητας της ακτινοβολίας** ή/και ως **συνάρτηση του χρόνου**

Η φασματοσκοπία είναι ένα θεμελιώδες εργαλείο διερεύνησης στους τομείς:

- ✓ της χημείας
- ✓ της φυσικής
- ✓ της επιστήμης των υλικών
- ✓ της αστρονομίας
- ✓ και των βιοεπιστημών

επιτρέποντας τη διερεύνηση:

- ✓ της σύνθεσης
- ✓ της φυσικής δομής
- ✓ της ηλεκτρονικής δομής της ύλης σε ατομική, μοριακή και μακρο-κλίμακα

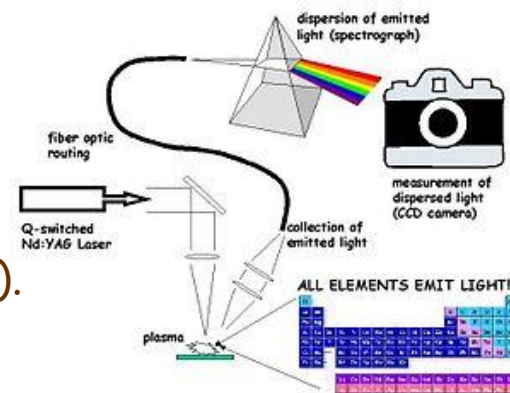
Η **φασματοσκοπία** συνδέεται άρρηκτα με την **Κβαντική Μηχανική** (μοντέλο Bohr, εξίσωση Schrödinger) και τη **Θεωρία Πινάκων** από τα Μαθηματικά (όπως διατυπώθηκε από τους Werner Heisenberg, Max Born και Pascual Jordan)



Οι **συσσκευές φασματικής μέτρησης** αναφέρονται ως **φασματόμετρα**, **φασματοφωτόμετρα**, **φασματογράφοι** ή **φασματικοί αναλυτές**

Τα βασικά του μέρη ενός τυπικού φασματοφωτομέτρου αποτελούν:

- i. η πηγή ή το μέσο διέγερσης (πχ laser)
- ii. ο χώρος υποδοχής του δείγματος προς ανάλυση
- iii. η διάταξη διασποράς (φράγμα περίθλασης)
- iv. και ο ανιχνευτής (CCD, φωτοπολλαπλασιαστής, φωτοδίοδος, κλπ).



### Ταξινόμηση των φασματοσκοπικών μεθόδων σε 3 κατηγορίες

Η φασματοσκοπία είναι ένα αρκετά ευρύ πεδίο που υπάρχουν πολλοί επιστημονικοί υπο-κλάδοι, ο καθένας με πολλές εφαρμογές συγκεκριμένων φασματοσκοπικών τεχνικών

- ✓ Συνεπώς, υπάρχουν και πολλοί τρόποι ταξινόμησης των μεθόδων με βάση τον **τύπο της ακτινοβολίας**, την **αλληλεπίδραση ύλης-ενέργειας** και τον **τύπο του υλικού**

#### 1) Με βάση τον τύπο της ακτινοβολίας που εμπλέκεται στην αλληλεπίδραση:

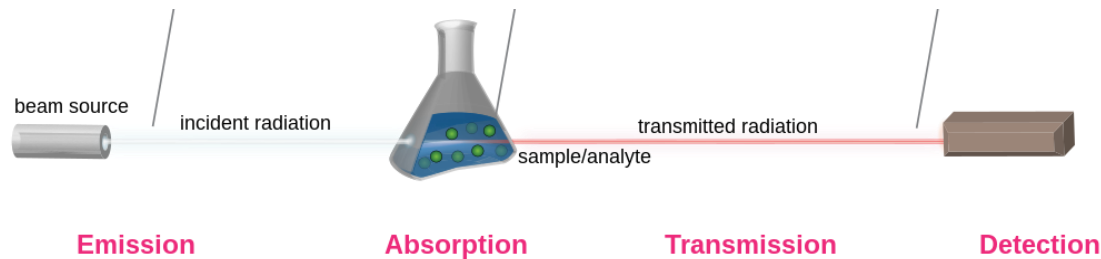
**Ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία** (φασματοσκοπία μικροκυμάτων, φασματοσκοπία υπερύθρου, φασματοσκοπία ορατού-υπεριώδους, φασματοσκοπία ακτίνων-Χ, φασματοσκοπία ακτίνων-γ, κλπ)

**Σωματιδιακή ακτινοβολία** με ηλεκτρόνια, νετρόνια, κλπ. Η κινητική τους ενέργεια καθορίζει το μήκος κύματός τους (φασματοσκοπία ηλεκτρονίων, φασματοσκοπία νετρονίων, κλπ)

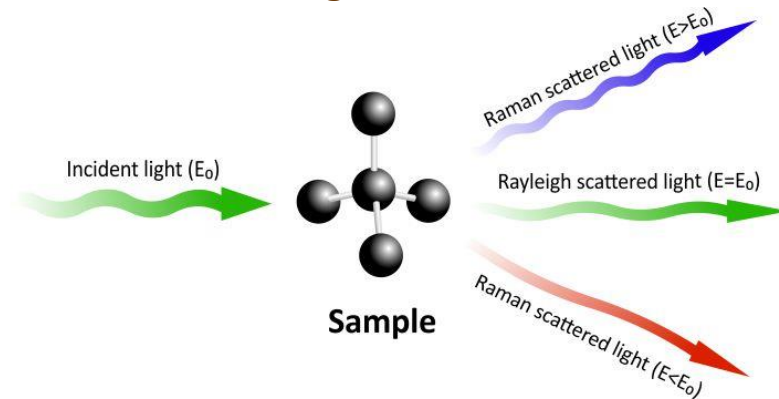
**Ακτινοβολία με κύματα πίεσης** (ακουστική φασματοσκοπία, δυναμική μηχανική ανάλυση, κλπ)

## 2) Με βάση τη φύση της αλληλεπίδρασης μεταξύ ενέργειας και ύλης:

Μηχανισμός απορρόφησης ή εκπομπής (φασματοσκοπία απορρόφησης ή εκπομπής)



Μηχανισμός ελαστικής σκέδασης (δεν χάνεται ενέργεια, Rayleigh scattering) ή ανελαστικής σκέδασης (χάνεται ενέργεια, Raman scattering)



Μηχανισμός εμπέδησης ή σύνθετης αντίστασης Η σύνθετη αντίσταση είναι η ικανότητα ενός μέσου να εμποδίζει ή να επιβραδύνει τη μετάδοση της ενέργειας (impedance spectroscopy)

Μηχανισμός συνοχής (coherence) ή συντονισμού (resonance) λαμβάνει χώρα αλληλεπίδραση κβαντικών καταστάσεων του συστήματος λόγω της παρουσίας του πεδίου ακτινοβολίας. Η συνοχή επηρεάζεται από συγκρούσεις μεταξύ σωματιδίων και μηχανισμούς μεταφοράς ενέργειας (NMR spectroscopy)

### 3) Με βάση τον τύπο του υλικού:

Η ενέργεια της ακτινοβολίας αλληλεπιδρά με συγκεκριμένες μορφές της ύλης (άτομα, μόρια, κρύσταλλοι & πυρήνες), οπότε οι φασματοσκοπικές τεχνικές διακρίνονται σε:

#### Άτομα - Ατομική φασματοσκοπία

- Η ατομική φασματοσκοπία ήταν η πρώτη μορφή φασματοσκοπίας που αναπτύχθηκε
- Η φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης και η φασματοσκοπία ατομικής εκπομπής χρησιμοποιούν ορατό και υπεριώδες φως
- Αυτές οι απορροφήσεις και εκπομπές (ατομικές φασματικές γραμμές) οφείλονται σε ηλεκτρονιακές μεταβάσεις των ηλεκτρονίων της εξωτερικής στιβάδας
- Τα άτομα διαφορετικών στοιχείων έχουν διαφορετικά φάσματα, άρα επιτρέπεται η ταυτοποίηση και ο ποσοτικός προσδιορισμός της στοιχειακής σύνθεσης ενός δείγματος

#### Μόρια - Μοριακή φασματοσκοπία

- Ο συνδυασμός ατόμων σε μόρια οδηγεί στη δημιουργία μοναδικών τύπων ενεργειακών καταστάσεων και επομένως μοναδικών φασμάτων των μεταπτώσεων μεταξύ αυτών των καταστάσεων
- Τα μοριακά φάσματα μπορούν να ληφθούν:
  - ✓ λόγω καταστάσεων σπιν ηλεκτρονίων (φασματοσκοπία παραμαγνητικού συντονισμού ηλεκτρονίων)
  - ✓ λόγω μοριακών περιστροφών (περιστροφική φασματοσκοπία ή φασματοσκοπία μικροκυμάτων)
  - ✓ λόγω μοριακών δονήσεων (δονητική φασματοσκοπία: φασματοσκοπία απορρόφησης στο υπέρυθρο & φασματοσκοπία Raman)
  - ✓ λόγω ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων (Φασματοσκοπία ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων ή φασματοσκοπία απορρόφησης στο UV/Vis)

## Κρύσταλλοι

- Ο συνδυασμός ατόμων ή μορίων σε κρυστάλλους οδηγεί στη δημιουργία πρόσθετων ενεργειακών καταστάσεων
- Αυτές οι καταστάσεις είναι πολυάριθμες και επομένως έχουν υψηλή πυκνότητα καταστάσεων
- Οι καθαροί κρύσταλλοι έχουν διακριτές φασματικές μεταβάσεις και η κρυσταλλική δομή αντανακλάται στα παρατηρούμενα μοριακά φάσματα
- Το κρυσταλλικό πλέγμα διασκορπίζει/σκεδάζει ακτίνες Χ, ηλεκτρόνια ή νετρόνια επιτρέποντας κρυσταλλογραφικές μελέτες (φασματοσκοπίες ακτινών-Χ, ακτινών-γ και νετρονίων)

## Πυρήνες

- Οι πυρήνες έχουν επίσης διακριτές ενεργειακές καταστάσεις που είναι ευρέως διαχωρισμένες και οδηγούν σε φάσματα ακτίνων-γάμμα
- Διακεκριμένες καταστάσεις πυρηνικού spin μπορεί να έχουν την ενέργειά τους διαχωρισμένη από ένα μαγνητικό πεδίο (φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού, NMR)

# Η απόκριση στο πεδίο των συχνοτήτων (frequency-domain)

Επίδραση της διάλυσης και του γεωμετρικού εγκλωβισμού σε νανοπορώδεις μήτρες του μορίου Salol (Phenyl salicylate) μέσω φασματοσκοπίας Raman (μελέτη των δονητικών ιδιοτήτων)

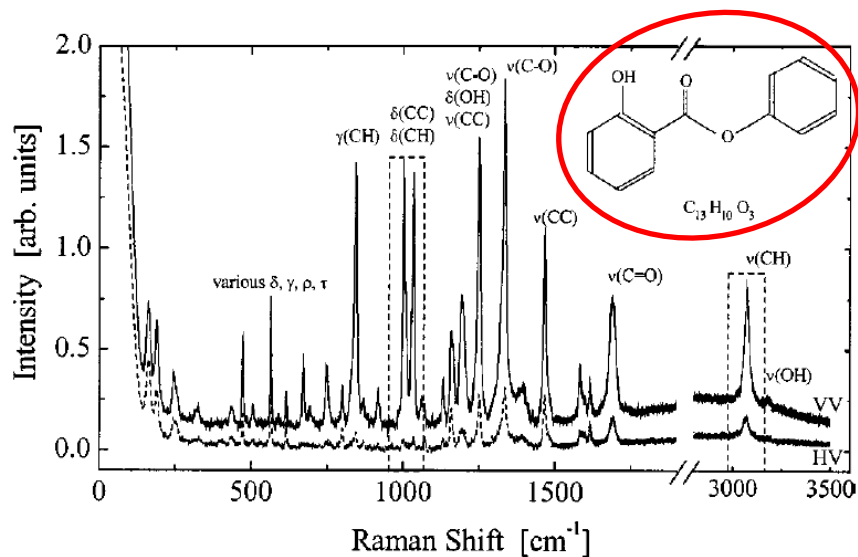
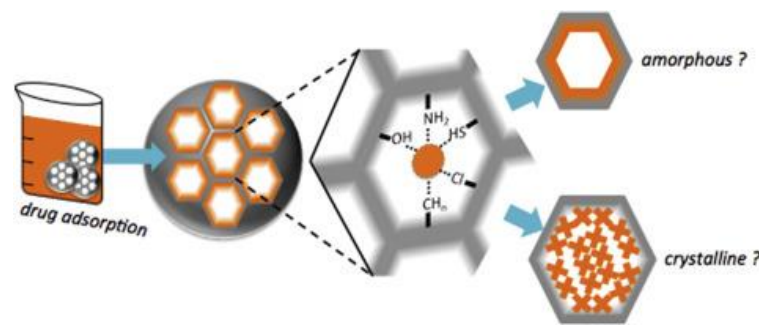


FIG. 1. Full-range Stokes-side Raman spectra of supercooled salol at 25 °C. Notation:  $\nu$ : stretching,  $\delta$  and  $\gamma$ : bending,  $\rho$ : rocking,  $\tau$ : twisting vibrations. The dashed lines designate the vibrational modes analyzed in the present study. The inset shows a schematic representation of the salol molecule.



**Salol:** αντισηπτική και αντιμικροβιακή δράση, ήπιο αναλγητικό (συγγενές με την ασπιρίνη-Acetyl salicylic acid)

**Μηχανισμός εγκλωβισμού - συμπλοκοποίησης:** σημαντικός σε μεταφορά φαρμάκων (drug delivery)

**Steady-state πείραμα:** το σύστημα βρίσκεται συνεχώς σε θερμοδυναμική ισορροπία σε αντιπαραβολή με ένα **time-resolved πείραμα**

**Λαμβάνονται δομικές πληροφορίες:**

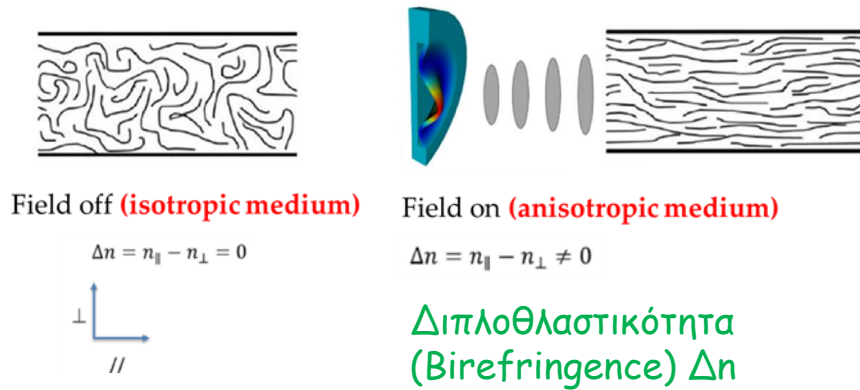
Συχνότητα (ενέργεια) συγκεκριμένης δόνησης (x-άξονας)

Πόσο ισχυρή είναι η συγκεκριμένη δόνηση και τι χαρακτηριστικά συμμετρίας έχει (y-άξονας)

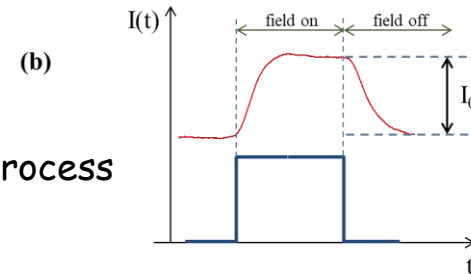
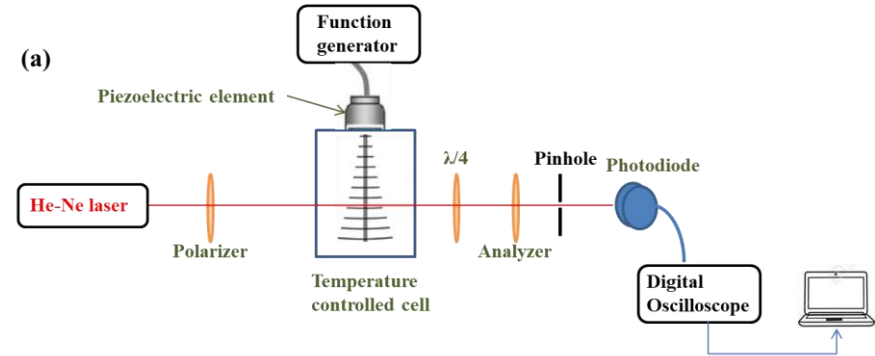
$$\tilde{\nu}(cm^{-1}) = \frac{1}{\lambda} = \frac{f(Hz)}{c(\frac{cm}{s})} = \frac{E}{hc}$$

# Η απόκριση στο πεδίο των χρόνων - Η έννοια του χρονικού παράθυρου μιας φασματοσκοπικής τεχνικής (time-domain) - Πειραματικές μέθοδοι δυναμικής

Ακουστικά επαγόμενη Διπλοθλαστικότητα σε υδατικό διάλυμα polyvinyl alcohol



Ultrasonic wave: forced orientation of molecules  
laser: measurement of the orientation/disorientation process



- ✓ **Stationary value (plateau) – Static birefringence  $\Delta n_{max}$ : μέγεθος, σχήμα**
- ✓ **Relaxation process – Dynamic birefringence  $\Delta n(t)$ : μέγεθος, σχήμα, κατανομή φορτίου, λόγος μόνιμων προς επαγόμενες διπολικές ροπές**

## Μετάβαση από το frequency στο time-domain - Μετασχηματισμός Fourier

- ✓ Ο μετασχηματισμός Fourier αποτελεί επέκταση των σειρών Fourier σε περιοδικά και μη-περιοδικά σήματα
- ✓ Ένα οποιοδήποτε σήμα μπορεί να αναπτυχθεί στο διάστημα  $(-\infty, +\infty)$  ως ένας γραμμικός συνδυασμός απείρων περιοδικών αρμονικών εκθετικών σημάτων
- ✓ Όπως και στις σειρές Fourier, τα σήματα εκφράζονται με τη βοήθεια μιγαδικών εκθετικών συναρτήσεων διαφόρων συχνοτήτων, όμως στον μετασχηματισμό Fourier οι συχνότητες είναι συνεχείς και όχι διακριτές

### Ορισμός του Μετασχηματισμού Fourier

Ο **Ευθύς Μετασχηματισμός Fourier** μίας συνάρτησης  $x(t)$  είναι η μιγαδική συνάρτηση πραγματικής μεταβλητής  $X(f)$  και δίνεται από τη σχέση:

$$X(f) = \int_{-\infty}^{+\infty} x(t)e^{-j2\pi ft} dt$$

Ο **Αντίστροφος Μετασχηματισμός Fourier** επιτρέπει τον υπολογισμό της χρονικής συνάρτησης  $x(t)$  όταν είναι γνωστός ο μετασχηματισμός Fourier  $X(f)$ :

$$x(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} X(f)e^{i2\pi ft} df$$



## Φυσική Σημασία του Μετασχηματισμού Fourier

- Ο μετασχηματισμός Fourier είναι γενικά **μιγαδική συνάρτηση**, άρα γράφεται ως:

$$X(f) = R(f) + jI(f)$$

όπου  $R(f)$  το **πραγματικό μέρος** και  $I(f)$  το **φανταστικό μέρος** του  $X(f)$

- Ο μετασχηματισμός Fourier  $X(\omega)$  ως μιγαδική συνάρτηση, γράφεται επίσης ως:

$$X(f) = |X(f)|e^{j\varphi(f)}$$

$|X(f)| = \sqrt{R^2(f) + I^2(f)}$  : **φάσμα πλάτους** (amplitude spectrum)

$\varphi(f) = \tan^{-1} \left[ \frac{I(f)}{R(f)} \right]$  : **φάσμα φάσης** (phase spectrum)

- ✓ Το φάσμα του Μετασχηματισμού Fourier είναι συνεχές, σε αντίθεση με το φάσμα των σειρών Fourier που είναι διακριτό

### Συνθήκες Ύπαρξης του Μετασχηματισμού Fourier

Τα ολοκληρώματα ορισμού του ευθύ και του αντίστροφου MF δεν υπάρχουν πάντα!

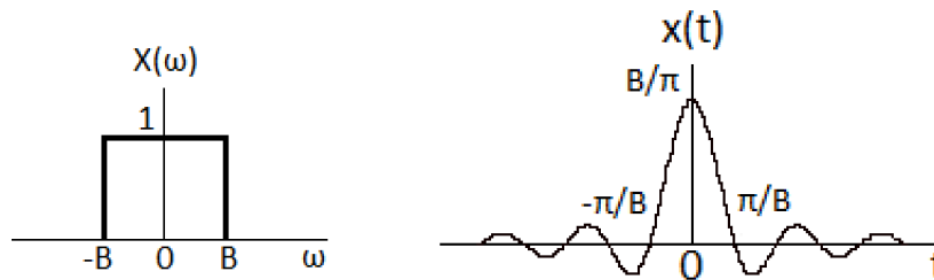
Οι **ικανές συνθήκες** για να υπάρχει ο μετασχηματισμός Fourier ενός σήματος είναι οι **συνθήκες Dirichlet**  
Η συνάρτηση  $x(t)$  να είναι **ολοκληρώσιμη, συνεχής** και **φραγμένη**

## Take home message:

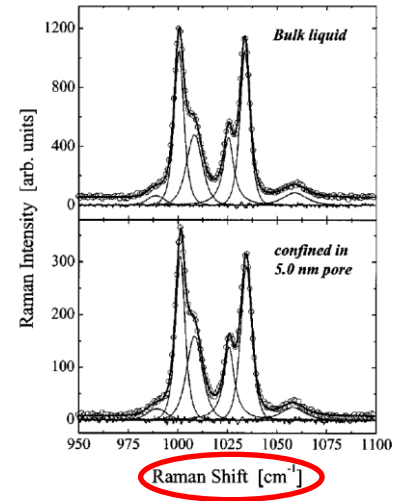
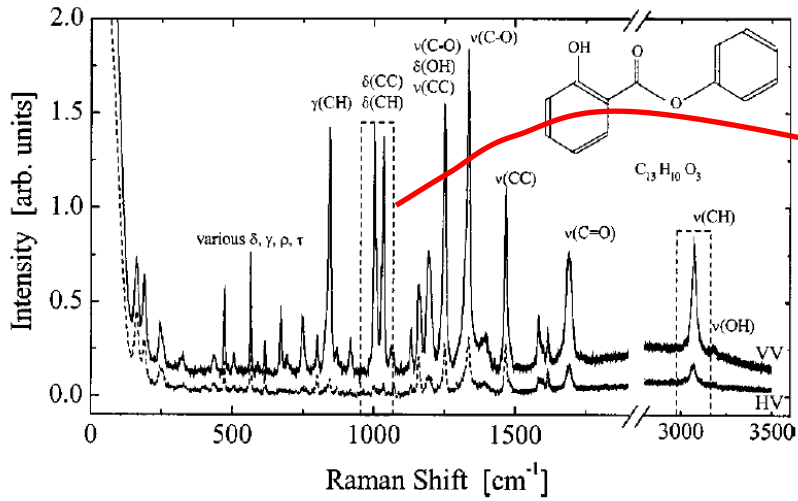
Ευθύς Μετασχηματισμός Fourier:  $x(t) \xrightarrow{FT} X(f)$

Αντίστροφος Μετασχηματισμός Fourier :  $X(f) \xrightarrow{\text{Inverse FT}} x(t)$

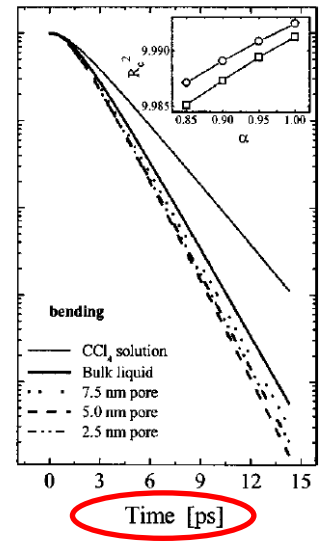
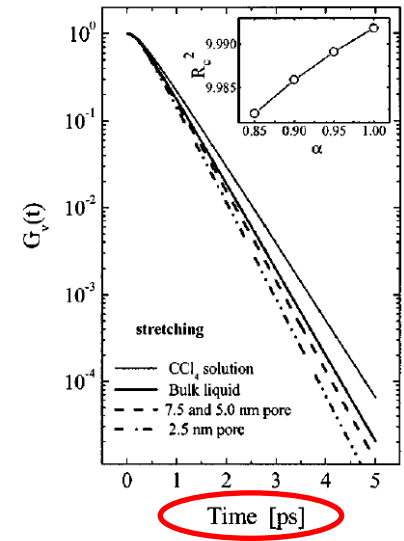
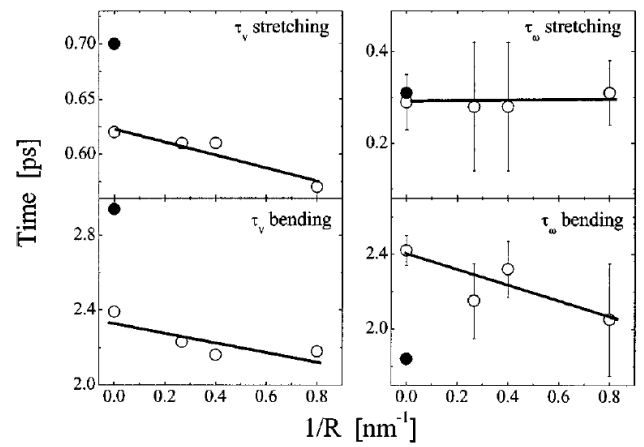
Περιγραφή του σήματος  $x(t)$  στα πεδία συχνότητας και χρόνου, αντίστοιχα:



Πως μπορώ να πάρω δυναμικές πληροφορίες από Steady-state πειράματα που έχουν απόκριση στο πεδίο των συχνοτήτων?



Raman Intensity  $I(f)$   $\xrightarrow{\text{Inverse FT}}$  Time Correlation Function  $G(t)$



Ποσοτικές πληροφορίες για χρόνους μεταξύ συγκρούσεων (translational and collision dynamics) και χρόνους δονητικής αποκατάστασης (vibrational dynamics)

# Θεωρητικές τεχνικές προσομοίωσης και μοντελοποίησης



## Κβαντομηχανικοί υπολογισμοί

εφαρμόζοντας τις μεθόδους της **κβαντικής μηχανικής** (εξίσωση Schrödinger):

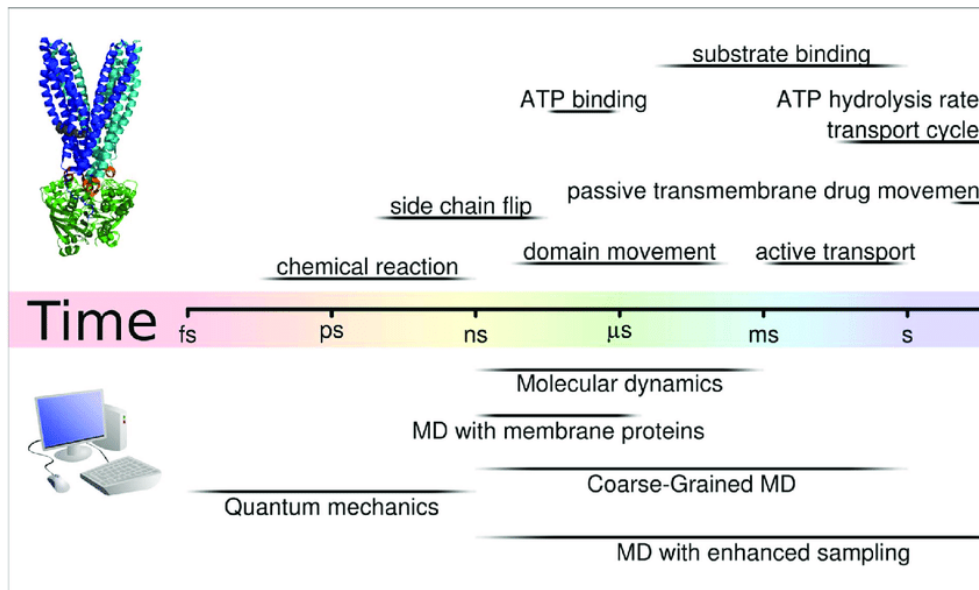
- μέθοδοι Hartree-Fock (HF)
- Θεωρία συναρτησιακής πυκνότητας (DFT)
- ημι-εμπειρικές μέθοδοι

## Υπολογισμοί Μοριακής Δυναμικής (Molecular Dynamics, MD)

Αρχικά σχεδιάζεται το μοντέλο με  $N$  μόρια και επιλύονται οι εξισώσεις κίνησης της **κλασσικής Μηχανικής** (εξίσωση Νεύτωνα) συναρτήσεσι του χρόνου για το σύστημα, μέχρι να φτάσει σε θερμοδυναμική ισορροπία

Μετά από την ισορροπία υπολογίζονται τα επιθυμητά μεγέθη για το υπό μελέτη σύστημα

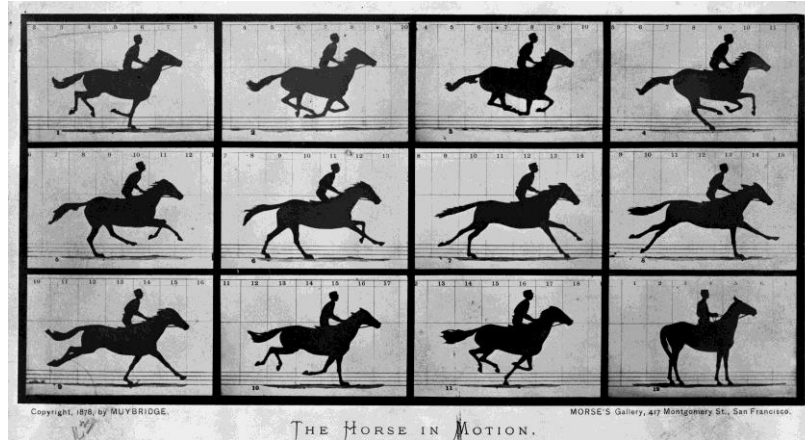
Υπάρχουν ακόμα και τα **Coarse-grained μοντέλα** που χρησιμοποιούνται ευρέως για μοριακή μοντελοποίηση βιομορίων διάφορα επίπεδα διακριτοποίησης (granularity levels)



- Μετρήσεις Δυναμικής - Αποτύπωση της χρονικής εξέλιξης φαινομένων



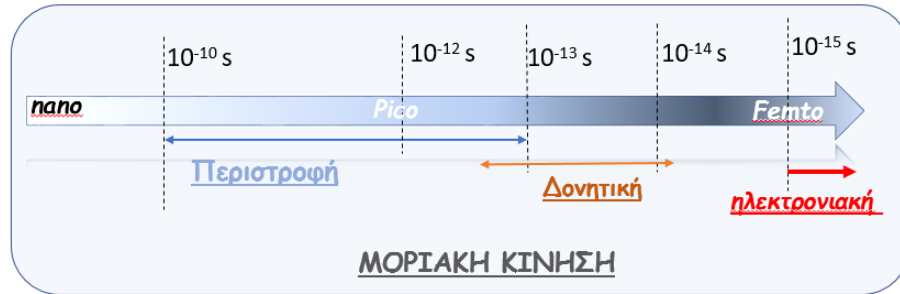
"γρήγορη φωτογράφιση" του αλόγου που τρέχει ~ 1870.



- Κατά αντιστοιχία:

**Δημιουργία "ταινιών" Δυναμικών φαινομένων**

- Η χρονική απόκριση των ανιχνευτών φωτονίων & η διάρκεια παλμών laser
- ⇔ καθορίζει τη διακριτική ικανότητα στη μέτρηση της δυναμικής φυσικών & χημικών διαδικασιών.

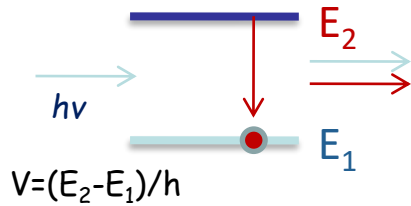


\* By Eadweard Muybridge - Provided directly by Library of Congress Prints and Photographs Division, Public Domain, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=57260211>

• Παλμικά συστήματα laser

Laser (light amplification by stimulated emission of radiation)

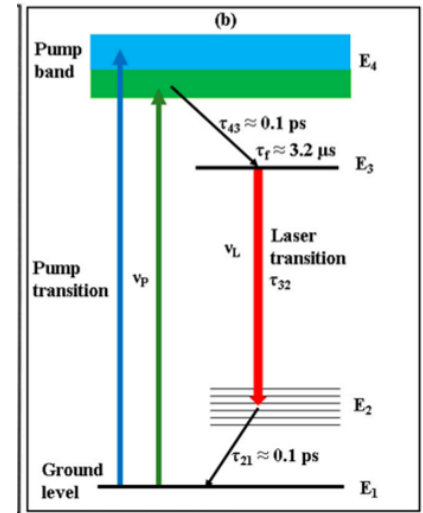
Ενίσχυση της ακτινοβολίας μέσω εξαναγκασμένης εκπομπής



Απαραίτητη προϋπόθεση για την ενίσχυση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας είναι να υπερσχύσει η διαδικασία της εξαναγκασμένης εκπομπής έναντι της διαδικασίας απορρόφησης.

⇔ απαιτείται η αντιστροφή πληθυσμού, δηλ ο πληθυσμός στη διεγερμένη κατάσταση  $E_2$  να είναι πολύ μεγαλύτερος του αντίστοιχου στη βασική  $E_1$

Crystals, 9, 347, (2019).



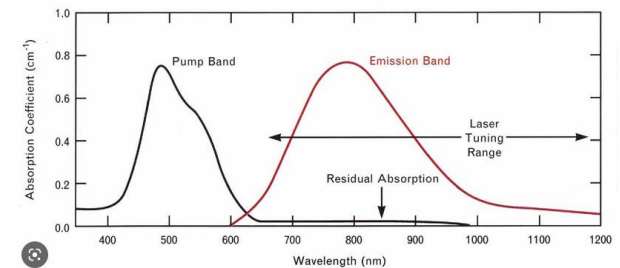
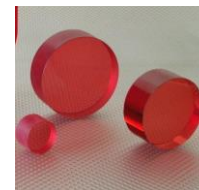
⇒ Επιτρεπτοί τρόποι ταλάντωσης κατά μήκος κοιλιότητας (*longitudinal modes*), ικανοποιούν τη συνθήκη στάσιμων κυμάτων:

$$2L = n \lambda_n \quad \text{Όπου } n \text{ ακέραιος αριθμός}$$

Η απόσταση μεταξύ ρυθμών σε μονάδες συχνότητας:  $\Rightarrow 2L = n \frac{c}{\nu_n} \Rightarrow \nu_n = n \frac{c}{2L}$

$$\Rightarrow \Delta\nu(n \rightarrow n+1) = \frac{c}{2L} \cdot \Delta\nu = \frac{1}{10} \times 10^9 \text{ Hz} \sim 100 \text{ MHz}$$

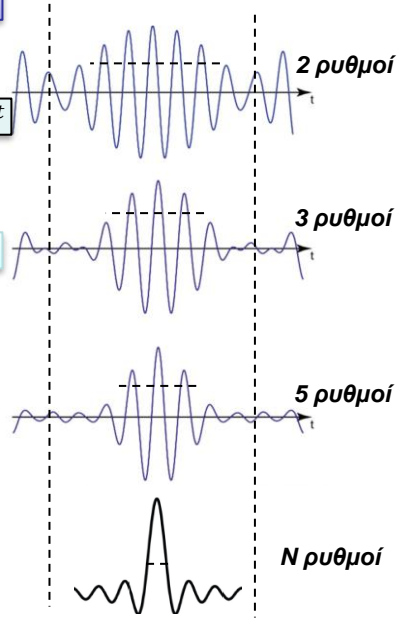
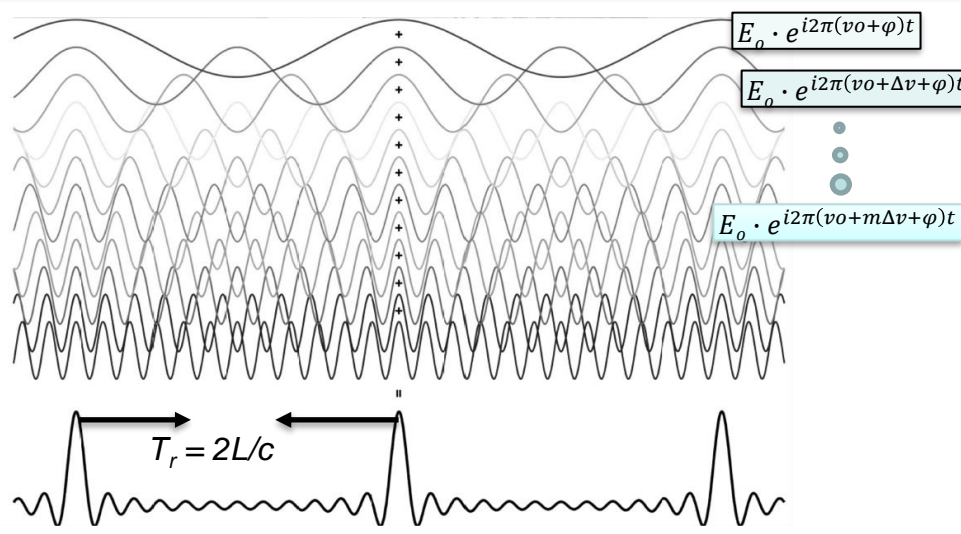
Titanium Sapphire:  $Ti:Al_2O_3$



$T_r$  - χρόνος "round trip"

$$\bullet T_r = \frac{2L}{c} \sim \frac{2 \times 1.5 \text{ m}}{3 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}} \sim 10 \text{ ns}$$

Οι παλμοί προκύπτουν από την ενισχυτική συμβολή των ρυθμών της κοιλότητας



Για κοιλότητα  $L = 1.5 \text{ ns} \Leftrightarrow$   
 $T_r = 10 \text{ ns} \ \& \ \Delta\nu = 10^8 \text{ Hz}$

Αν θέλουμε να επιτύχουμε παλμό διάρκειας  $\sim 10 \text{ fs}$ , τότε απαιτούνται:  
 $10 \times 10^{-15} \text{ s} \sim 10 \times 10^{-9} \text{ s} / N$   
 $\Leftrightarrow N \sim 10^6$   
 Ένα εκατομμύριο ρυθμοί!!!!

Συνολικό φάσμα στο χώρο συχνοτήτων:  
 $\Rightarrow N \times \Delta\nu \sim 10^6 \times 10^8 \text{ Hz} \sim 10^{14} \text{ Hz}$

Συνολικό φάσμα  $\Delta\lambda$ :  
 $\nu = c/\lambda \Leftrightarrow \Delta\nu = (c/\lambda_0^2) \times \Delta\lambda$   
 Για  $\lambda_0 = 800 \text{ nm}$ :  
 $\Rightarrow \Delta\lambda \sim 200 \text{ nm}$

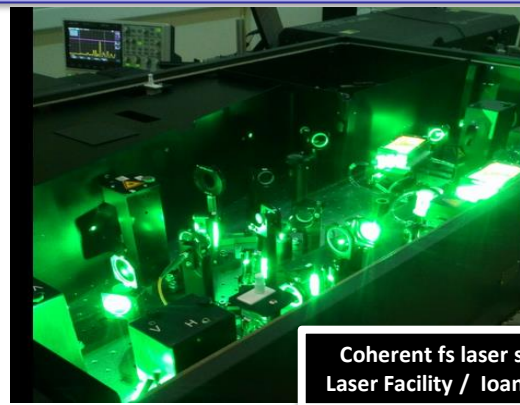
Απαιτείται σταθερή διαφορά φάσης  $\Leftrightarrow$  "Εγκλειδωση ρυθμών"

$\tau \sim T_r / N$   
 $\Leftrightarrow \tau \sim 1 / (N \times \Delta\nu)$

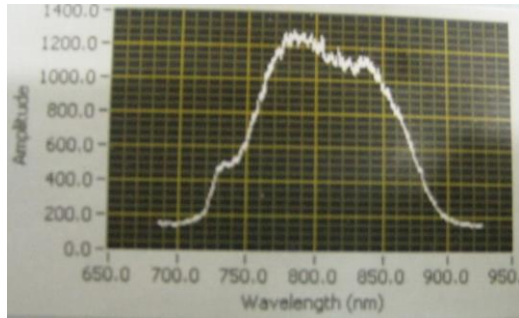
$$E_p(t) \sim \sum_{m=0}^{N-1} E_0 \cdot e^{i2\pi(\nu_0 + m\Delta\nu + \varphi)t}$$

$$\Rightarrow E_p(t) \sim E_0 e^{i\varphi} \frac{\sin(2\pi N \cdot \frac{\Delta\nu}{2} t)}{\sin(2\pi \cdot \frac{\Delta\nu}{2} t)}$$

$$\Rightarrow I \sim |E_p(t)|^2 \left\{ \frac{\sin(2\pi N \cdot \frac{\Delta\nu}{2} t)}{\sin(2\pi \cdot \frac{\Delta\nu}{2} t)} \right\}^2$$



Coherent fs laser system (Central Laser Facility / Ioannina University).





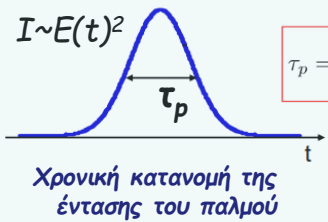
• Παλμικά συστήματα laser fs διάρκειας - Fourier Transform limited pulses

Η σχέση χρονικής διάρκειας παλμών laser και της φασματικής τους κατανομής περιγράφεται από τους μετασχηματισμούς Fourier στις αντίστοιχες διαστάσεις: χρόνο και συχνότητα

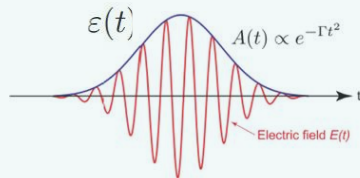
$$\varepsilon(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} E(\omega) e^{-i\omega t} d\omega$$

$$E(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \varepsilon(t) e^{i\omega t} dt$$

Παλμοί laser Γκαουσιανής κατανομής



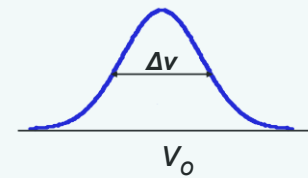
$$\tau_p = \sqrt{\frac{2 \ln 2}{\Gamma}}$$



$$E(t) \propto e^{-\Gamma t^2} e^{i\omega_0 t}$$

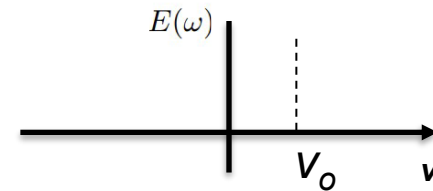
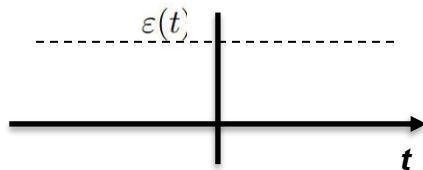
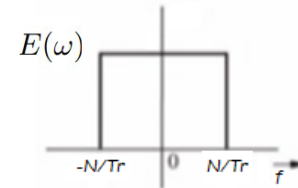
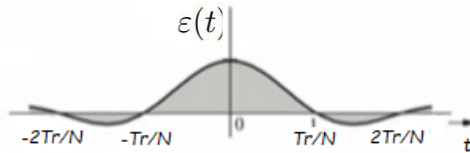
$$\omega_0 = 2\pi\nu_0$$

$$\nu_0 = c/(800\text{nm}), \text{Ti:Sapphire}$$



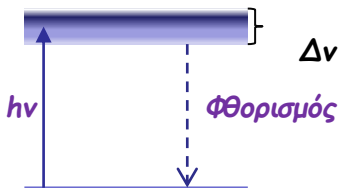
$$\Delta\nu \cdot \tau_p = 0,441$$

F.T limit



• Μέτρηση χρόνου ζωής διεγερμένης κατάστασης ⇔ Μέτρηση της δυναμικής φθορισμού

• Άτομα

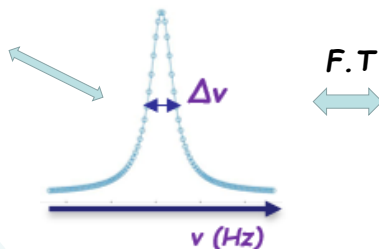
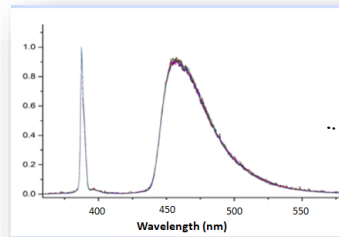
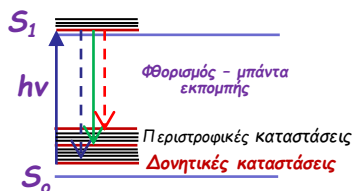


εγγενές φασματικό εύρος " $\Delta\nu$ "

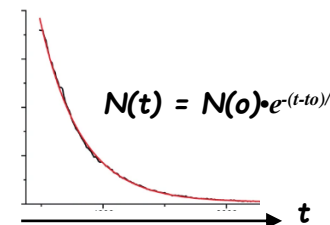
Χρόνος ζωής " $\tau$ "

$$\Leftrightarrow \Delta\nu \sim (1/2\pi) \cdot \tau^{-1}$$

• Μόρια (επιπλέον βαθμοί ελευθερίας)

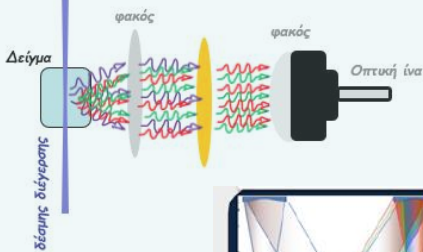


F.T



Τυπικά ο χρόνος ζωής " $\tau$ " για ατομικά συστήματα κυμαίνεται από μερικά ns ως 100's ns

Χώρος Αλληλεπίδρασης

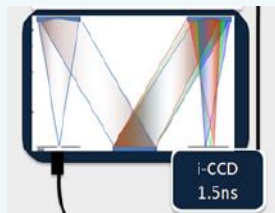


Στην περίπτωση ατομικών μεταβάσεων μία εκτίμηση του χρόνου ζωής μπορεί να βασιστεί στο εύρος  $\Delta\nu$  της φασματικής γραμμής εκπομπής.

Φασματοσκοπία Φθορισμού στο χώρο συχνοτήτων

Η άμεση μέτρηση του χρόνου ζωής βασίζεται στη μέτρηση της δυναμικής του σήματος φθορισμού & απαιτεί ανιχνευτές & πηγές διέγερσης παλμικής λειτουργίας και απόκρισης  $\sim 1$  ns

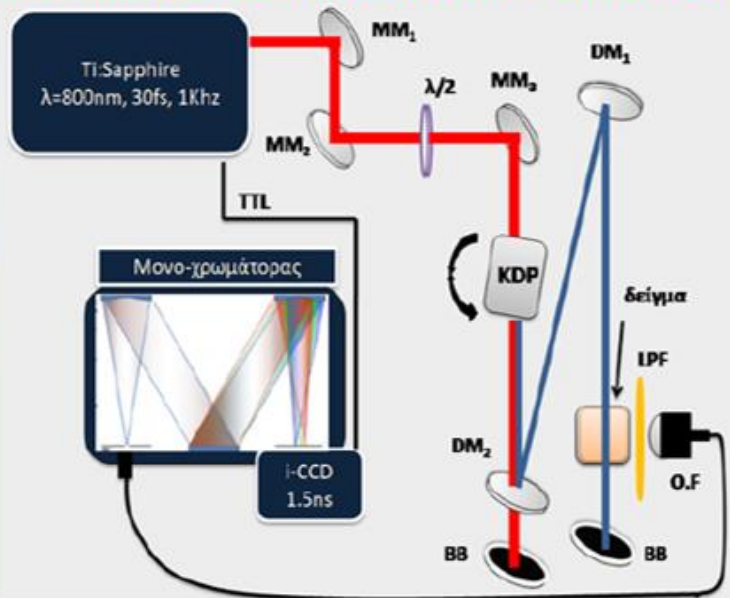
Φασματική ανάλυση & καταγραφή



Βασικά στοιχεία πειραματικής διάταξης



• Πειραματική διάταξη καταγραφής φθορισμού με χρονική διακριτική ικανότητα ns.

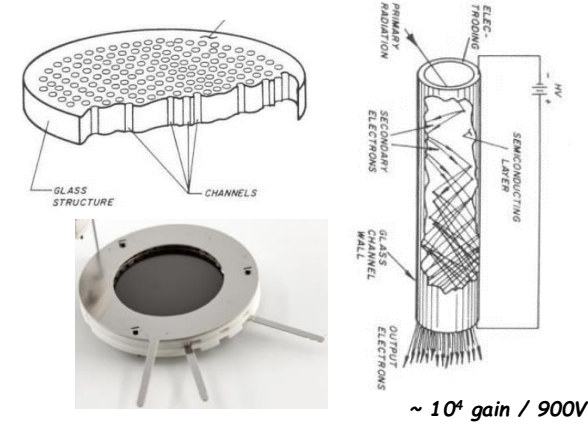


- MM<sub>1,2,3</sub> : κάτοπτρα Ag.
- λ/2: πλακίδιο για τη βασική δέσμη 800nm
- KDP: κρύσταλλος παραγωγής 2ης αρμονικής ~400nm.
- DM<sub>1,2</sub>: διχρωικά κάτοπτρα διαχωρισμού βασικής & 2ης αρμονικής
- IPF: φίλτρο με υψηλή διακερατότητα για λ>430nm.
- O.F : οπτική ίνα για συλλογή & καθοδήγηση φωτός.
- TTL: ηλεκτρονικό σήμα συγχρονισμού.
- BB: μολοκ δέσμης.
- Φασματόμετρο Andor: μονοχρωμάτορας & intensified gated CCD ανιχνευτής.

• Ανιχνευτής φωτονίων χρονικής διακριτικής ικανότητας ns

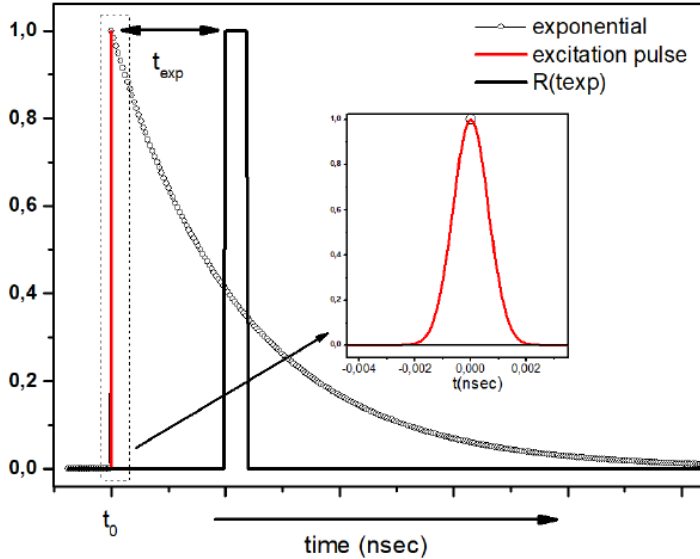


• Micro channel plates



\* Nuclear Instruments and Methods, Vol. 162, p 587 – 601, (1979).

• Διαδικασία μέτρησης & ανάλυσης δεδομένων



• Ακαριαία διέγερση σε χρόνο  $t=t_0$  (χρονική στιγμή που ο παλμός διέγερσης ακτινοβολεί το δείγμα)

$$y(t_i) = A \cdot e^{-(t_i-t_0)/\tau_1}, \text{ για } t_i \geq t_0.$$

$$\text{και } y(t_i) = 0, \text{ για } t_i < t_0$$

• Σκοπός μας είναι να προσδιορίσουμε τη σταθερά χρόνου  $\tau_1$ , της εκθετικά μειούμενης συνάρτησης.

• κάθε πειραματικό σημείο σε χρόνο ( $t_{exp_i}$ ) είναι αποτέλεσμα συνέλιξης της  $Y(t_i)$  με μία συνάρτηση  $R(t_{exp_i})$ , όπου:  $R(t)$  (response function) η χρονική απόκριση της πειραματικής διάταξης.

$$y_{fit}(t_{exp_i}) = \int_{-\infty}^{+\infty} y(t_i) \cdot R(t_{exp_i}) dt_i$$



Στην χρονική κλίμακα nsec ο παλμός αντιστοιχεί σε συνάρτηση  $y(t_i) = \delta(t_i - t_0)$



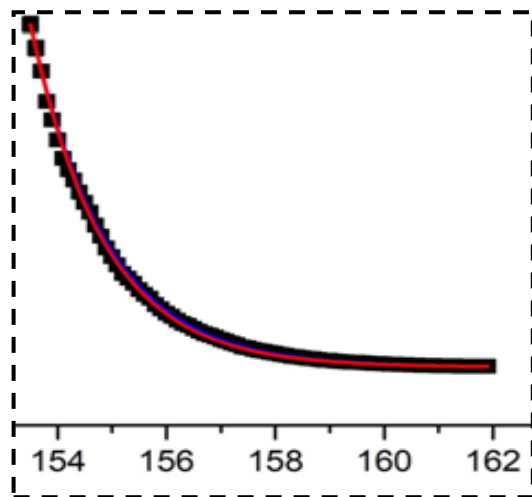
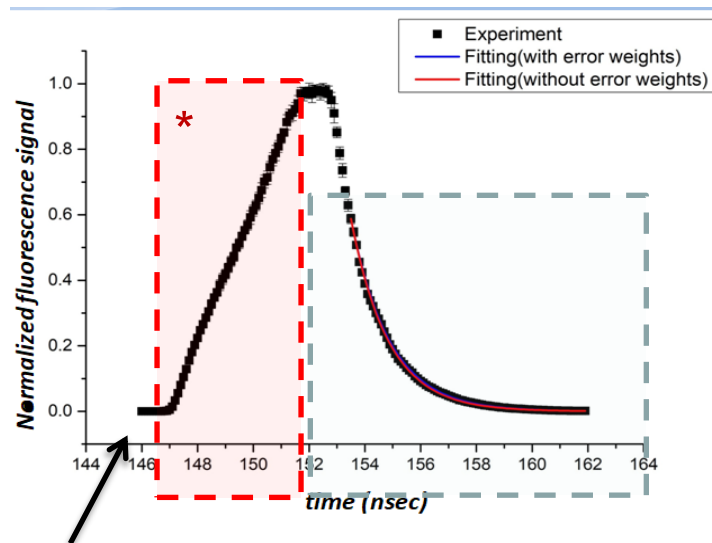
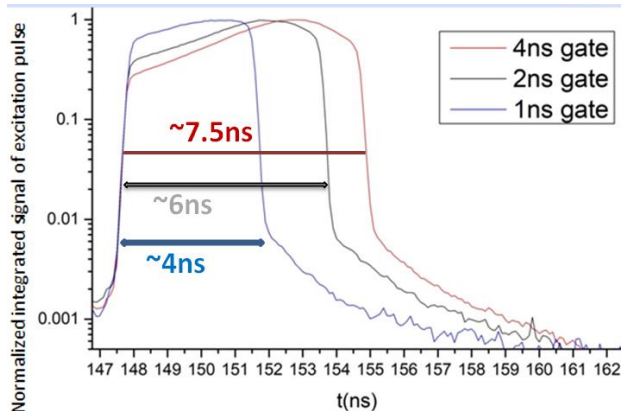
Αρκεί να καταγράψουμε τη "σκεδαζόμενη" ακτινοβολία από το δείγμα  $Y(t_{exp})$ :

$$y(t_{exp}) = R(t_0)$$

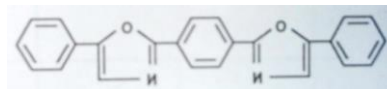
καταγράφουμε τη συνάρτηση  $R(t)$

• Πειραματικά αποτελέσματα: Σήμα Φθορισμού Vs gate width

Συνάρτηση  $R(t)$  χρονική απόκριση



- Η δυναμική του σήματος στην περιοχή  $t < \tau_0$  (\*) καθορίζεται από τη μορφή του  $R(t)$  (χρονική απόκριση του ανιχνευτή φωτονίων).
- Η βέλτιστη προσαρμογή του ολοκληρώματος συνέλιξης για τα πειραματικά σημεία στην περιοχή:  $t > 153.5$  nsec οδηγεί στον προσδιορισμό της σταθεράς χρόνου:  $1.37 \pm 0.02$  nsec.



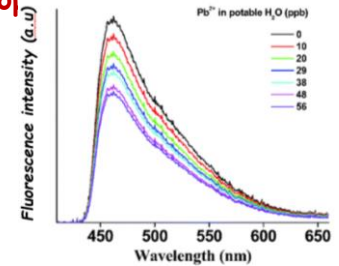
- Η χρωστική ουσία POPOP ( $10^{-5}$  M σε Αιθανόλη) χρησιμοποιείται ως πρότυπο μόριο σε διατάξεις μέτρησης χρόνου ζωής φθορισμού. Βιβλιογραφικά είναι γνωστός ο χρόνος ζωής του φθορισμού της  $\sim 1.35$  ns

## Εφαρμογές των μετρήσεων Δυναμικής φθορισμού (Time resolved fluorescence Spectroscopy)

- **Οπτικοί αισθητήρες** - Βασίζονται στην αλληλεπίδραση της φθορίζουσας ουσίας (αναλύτης) με τον υπό ανίχνευση στόχο ⇔ επίδραση στην ένταση ή και στο χρόνο ζωής του φθορισμού.

A bifunctional robust metal sulfide with highly selective capture of  $Pb^{2+}$  ions and luminescence sensing ability for heavy metals in aqueous media.

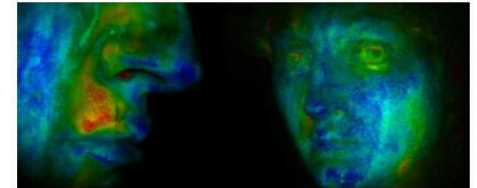
A.D.Pournara et al. *Inorg. Chem. Front.*, **8**, 4052-4061, (2021).



- **Απεικονιστικές εφαρμογές** μετρήσεων χρόνου ζωής στην τέχνη & αρχαιολογία

Laser spectroscopies for elemental and molecular analysis in art and archaeology.

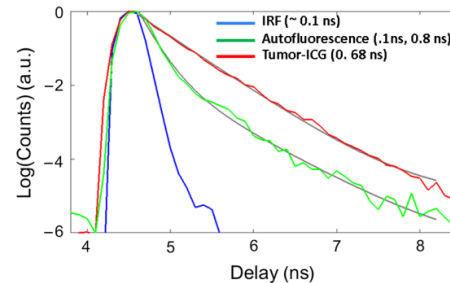
A. Nevin et al. *Applied Physics A*, **106**, 339-361, (2011).



- **Απεικονιστικές εφαρμογές** μετρήσεων χρόνου ζωής στην Ιατρική

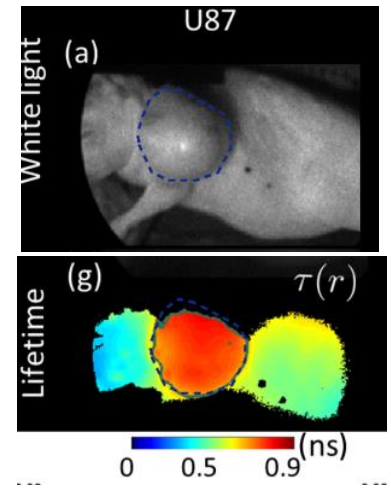
Fluorescence lifetime-based contrast enhancement of indocyanine green-labeled tumors.

Anand T. N. Kumar et al. *J. biomed. Optics. Physics*, **22**, 040501, (2017).



Fluorescence lifetime imaging for intraoperative cancer delineation in transoral robotic surgery.

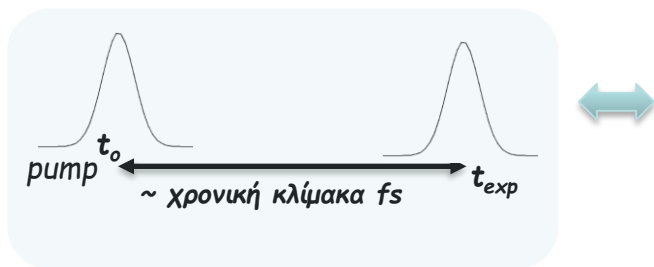
Weyers et al. *Translational Biophotonics*, Vol 1, 1-16, (2019).





## • Πειραματικές τεχνικές πολλαπλών δεσμών laser (pump - probe)

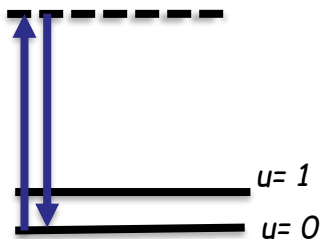
- Η χρονική διακριτική ικανότητα  $\ll ps \Leftrightarrow$  εν γένει είναι καλύτερη από τη χρονική απόκριση οποιουδήποτε ανιχνευτή φωτονίων.



- Τη χρονική στιγμή  $t_0$ , η εφαρμογή του παλμού διέγερσης, αποτελεί την αφετηρία της υπό μελέτη φωτο-επαγόμενης διαδικασίας.
- Η εφαρμογή του διαγνωστικού παλμού στη χρονική στιγμή  $t_{exp}$  επιτρέπει την καταγραφή στιγμιότυπων, μέσω της αλληλεπίδρασης του με το δείγμα (απορρόφηση, σκέδαση).
- π.χ Συλλογή σκεδαζόμενων κατά Raman φωτονίων αποτυπώνει στιγμιότυπα δονητικού φάσματος, που αντιστοιχούν σε χρονικά στιγμιότυπα διάρκειας  $\sim \tau_{probe}$ .
- Το φάσμα δόνησεων αποτυπώνει έμμεσα τη δυναμική, αφού είναι ευαίσθητο σε πιθανές αλλαγές στη γεωμετρία ή αλληλεπιδράσεις του μορίου με γειτονικά μόρια (π.χ του διαλύτη)  $\Leftrightarrow$  Time Resolved Vibrational - Raman Spectroscopy.

### Σκέδαση Rayleigh

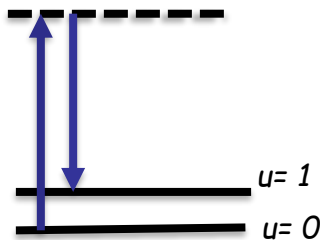
( $10^4 - 10^6$  ισχυρότερο φαινόμενο από τη σκέδαση Raman)



- Η σκεδαζόμενη ακτινοβολία έχει το ίδιο φάσμα με τον παλμό ανίχνευσης

$$V_{Rayl} = V_{probe}$$

### Σκέδαση Raman



- Η σκεδαζόμενη ακτινοβολία είναι χαρακτηριστική των ιδιο-συχνοτήτων δόνησης του υπό μελέτη δείγματος

$$V_{Raman} = V_{probe} - V_{vibr}$$



• **Time Resolved Vibrational - Raman Spectroscopy**

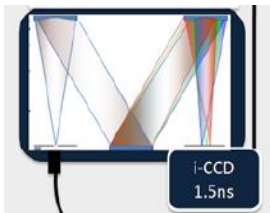
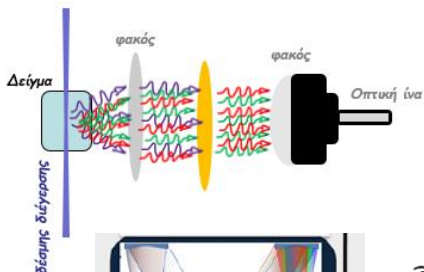
• Το φίλτρο αποκρίνει τα σκεδαζόμενα κατά Rayleigh φωτόνια.

• Η διαπερατότητα του στα φωτόνια Raman ~ 100%.

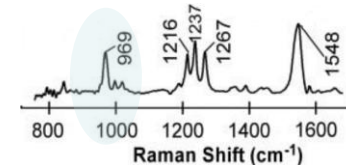
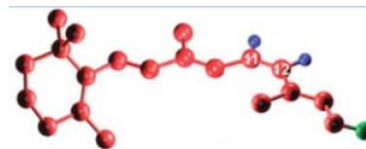
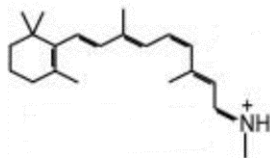
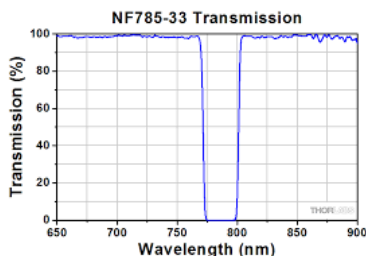
• Το φασματικό εύρος της δέσμης probe θα πρέπει να είναι αρκετά στενό, ώστε να μην υπερκαλύπτει τις κορυφές Raman.

• π.χ το μόριο της ρετινάλης. Επιτελεί το ρόλο του φωτοανιχνευτή στον αμφιβληστροειδή του ματιού μας.

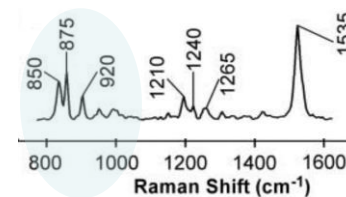
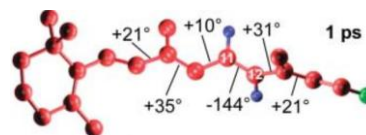
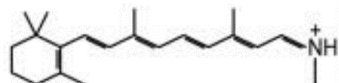
• Η αδρανής της μορφή είναι το **ισομερές trans**:



Φασματική ανάλυση & καταγραφή



• Το πρώτο βήμα στη διαδικασία της όρασης, δηλ της ανίχνευσης ενός φωτονίου, οδηγεί σε αλλαγή γεωμετρίας στην μορφή του **ισομερούς cis**.



• Η φασματική περιοχή αντιστοιχεί σε δονήσεις κάμψης των υδρογόνων 10, 11, 12 για τα δύο διαφορετικά ισομερή (peak splitting & red shift).

• Η διάκριση μεταξύ των ισομερών μορφών βασίζεται σε μέτρηση σκέδασης Raman στην εν λόγω περιοχή με παλμό ανίχνευσης (probe) που να υποστηρίζει διάκριση μεταξύ των φασματικών κορυφών: 850, 875, 920 & 969 cm⁻¹.

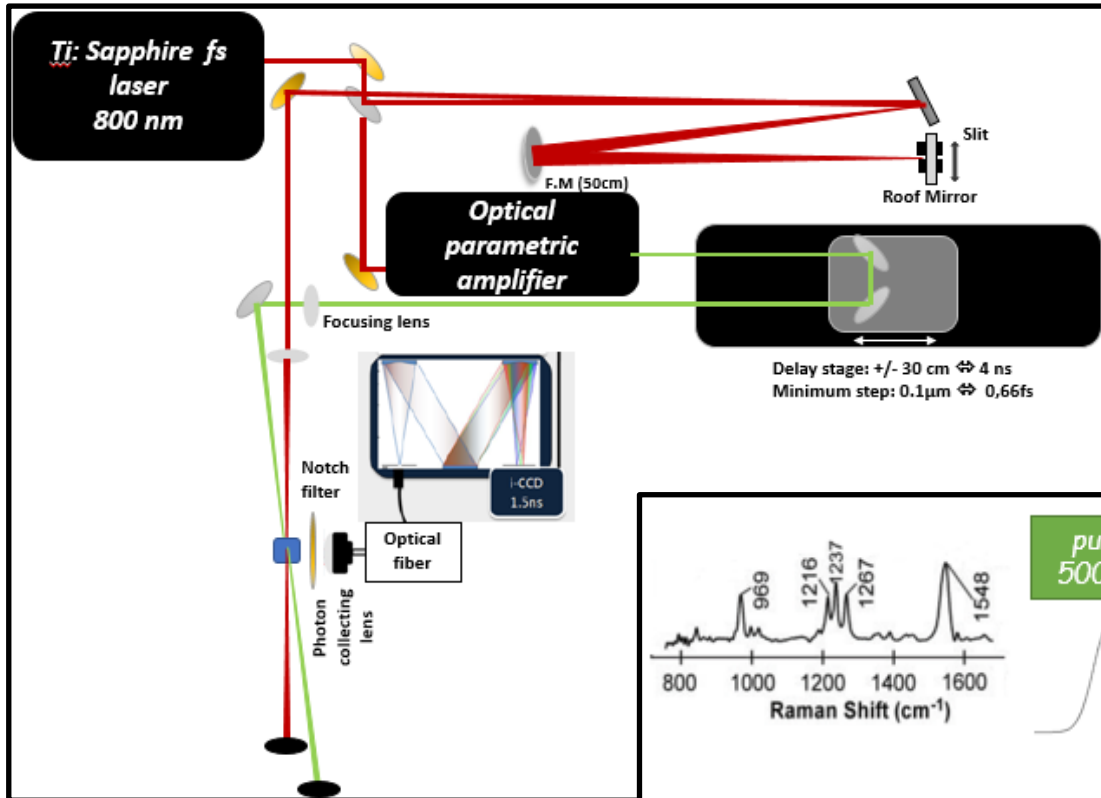
cm⁻¹ μονάδα συχνότητας:  $v(\text{Hz}) = \bar{V}(\text{cm}^{-1}) \times c(\frac{\text{cm}}{\text{s}})$

$\Delta \bar{V} < 20 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow \Delta v(\text{Hz}) \sim \Delta \bar{V} \times 3 \times 10^{10} \text{ Hz}$   
 $\Rightarrow \Delta v(\text{Hz}) \sim 6 \times 10^{11} \text{ Hz}$

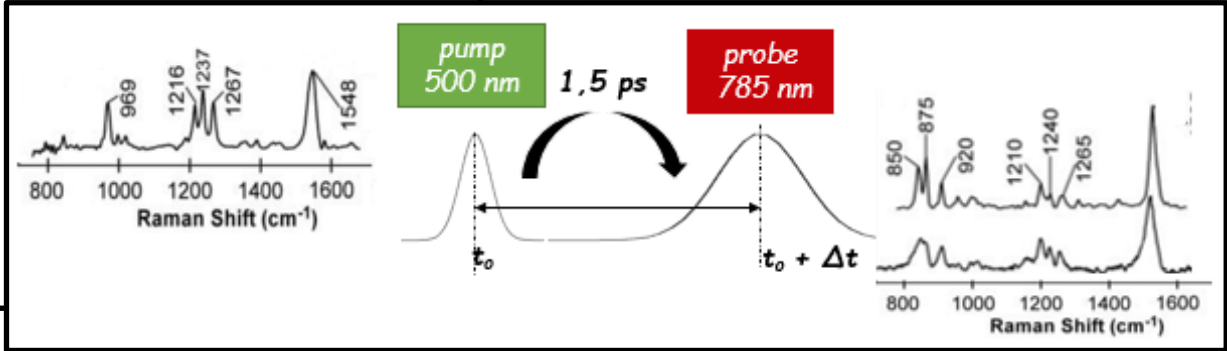
F.T. limited Gaussian pulse:  $\Delta v \times \tau \sim 0.441 \Rightarrow \tau \sim 730 \text{ fs.}$

Χρονική διακριτική ικανότητα

• *Time Resolved Vibrational - Raman Spectroscopy*



*Καταγραφή της Δυναμικής του φωτο-επαγόμενου ισομερισμού*



*Science. Vol 310, Issue 5750, p.p 1006 -1009, (2005).*

*Structural Dynamics. Vol 5, 044301 (2018)*