

Συστήματα LIF

• Σε περιπτώσεις που το δείγμα αποτελείται από μεγάλα μόρια, η διαδικασία LIBS μπορεί να μην οδηγήσει σε ασφαλή συμπεράσματα καθώς διαφορετικά μόρια μπορεί να αποτελούνται από τις ίδιες δομικές μονάδες-άτομα. Σαν παράδειγμα, διάφορες οργανικές ενώσεις όπως λάδια, βερνίκια, ιστοί κλπ μπορούν να δώσουν παρόμοια αποτελέσματα και επομένως δεν θα μπορούσαν να διαχωριστούν.

• Επιπλέον, αν ένας ιστός ή ένα λάδι έχουν υποστεί κάποια φυσική ή χημική μεταβολή ή έχουν ενωθεί με άλλα συστατικά είτε για λόγους καλύτερης χρηστικότητας είτε για λόγους νοθείας, η ταυτοποίηση της κατάστασης τους με την τεχνική LIBS θα ήταν αδύνατος.

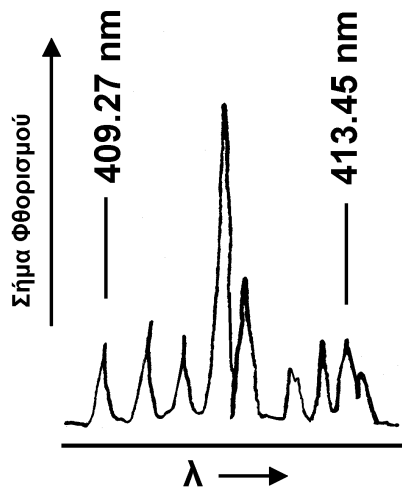
• Όλες οι προηγούμενες δυσκολίες μπορούν να ξεπεραστούν με μία άλλη τεχνική, βασισμένη επίσης στην καταγραφή του φθορισμού από τα υλικά. Η τεχνική αυτή αναφέρεται στην βιβλιογραφία σαν LIF (Laser Induced Fluorescence) και βασίζεται στην διέγερση των μορίων (ή και ατόμων) του υλικού με μία πηγή laser και την ανίχνευση-ανάλυση του δημιουργούμενου φθορισμού.

• Προτού εξετάσουμε τα βασικά στοιχεία μιας διάταξης LIF, ας θυμηθούμε μερικές πληροφορίες σχετικά με το φθορισμό και την εξάρτησή του από διάφορες παραμέτρους.

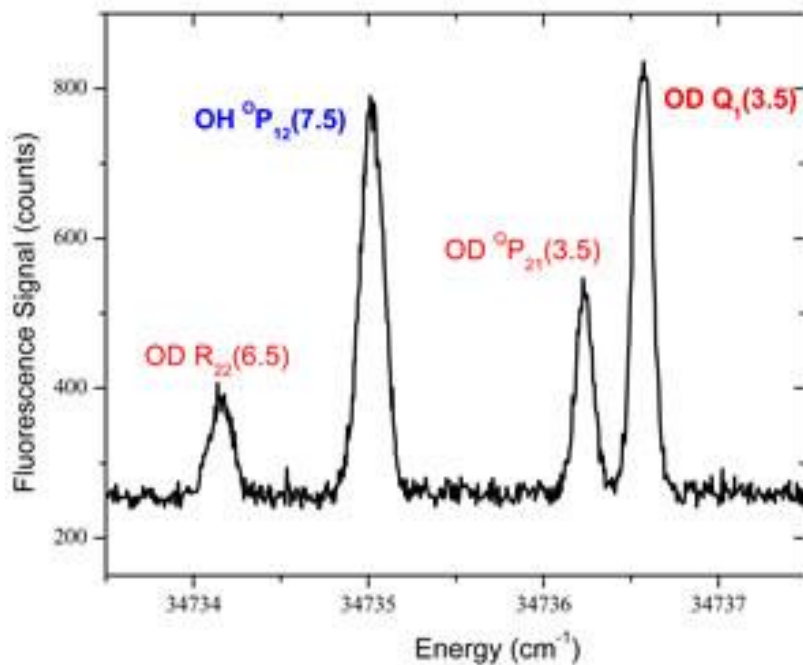
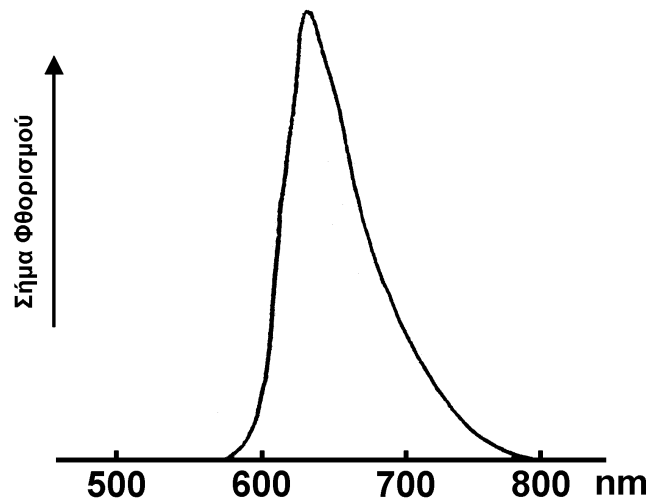
Διαδικασία φθορισμού

- Φθορισμός είναι η εκπομπή ακτινοβολίας από διεγερμένες καταστάσεις ατόμων ή μορίων κατά την αποδιέγερση τους προς την θεμελιώδη (βασική) κατάσταση.
- Η διέγερση του ατόμου ή μορίου πραγματοποιείται με την απορρόφηση ενός (ή περισσοτέρων) φωτονίου. Υπάρχουν και άλλες διατάξεις διέγερσης όπως π.χ. διέγερση με χρήση μηχανικών μέσων, με πυρηνική ακτινοβολία κ.λ.π.
- Αρχή όλων των μετρήσεων φθορισμού είναι ότι εξετάζουμε την εκπομπή φωτός από ένα δείγμα ως συνάρτηση του μήκους κύματος ή του χρόνου ή και των δυο.
- Φάσμα φθορισμού είναι ένα διάγραμμα της εκπεμπόμενης έντασης ακτινοβολίας σαν συνάρτηση του μήκους κύματος. Χρησιμοποιώντας ένα laser σαν πηγή διέγερσης, το φάσμα φθορισμού ενός ατομικού συστήματος προκύπτει μεταβάλλοντας το μήκος κύματος του laser σε μία (ή περισσότερες) φασματική περιοχή και εξετάζοντας προσεκτικά την εκπομπή που προκύπτει.
- Αντίστοιχα, το φάσμα φθορισμού ενός μοριακού συστήματος προκύπτει διεγείροντας το μόριο με ένα μήκος κύματος και μετρώντας στην συνέχεια την εκπεμπόμενη ακτινοβολία σαν συνάρτηση του μήκους κύματος.
- Απαιτείται και το φάσμα διέγερσης του μοριακού συστήματος που λαμβάνεται καταγράφοντας την εκπομπή σε ένα μοναδικό μήκος κύματος εκπομπής, ενώ μεταβάλλεται το μήκος κύματος διέγερσης. Πρόκειται για μια τεχνική ιδιαίτερα χρήσιμη για τη μελέτη των σύνθετων μοριακών συστημάτων.

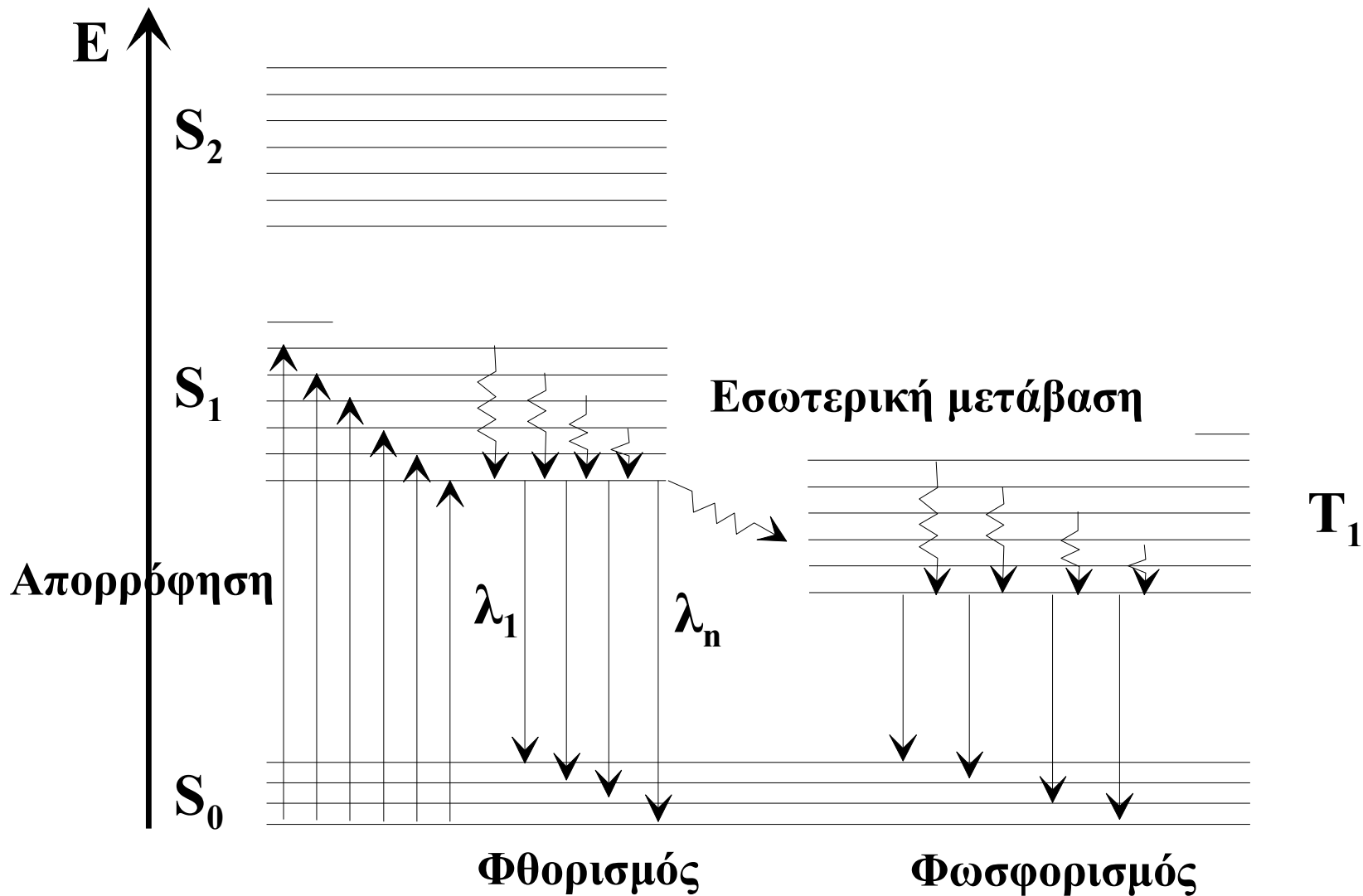
Atomic Vanadium



Cresyl Violet
in Ethanol



Φάσματα φθορισμού από βανάδιο και cresyl violet (επάνω) και διαφοροποίηση φάσματος φθορισμού από νερό με διαφορετικά ισότοπα υδρογόνου (κάτω).



Ενεργειακό διάγραμμα μορίου όπου φαίνονται οι διαδικασίες απορρόφησης και φθορισμού

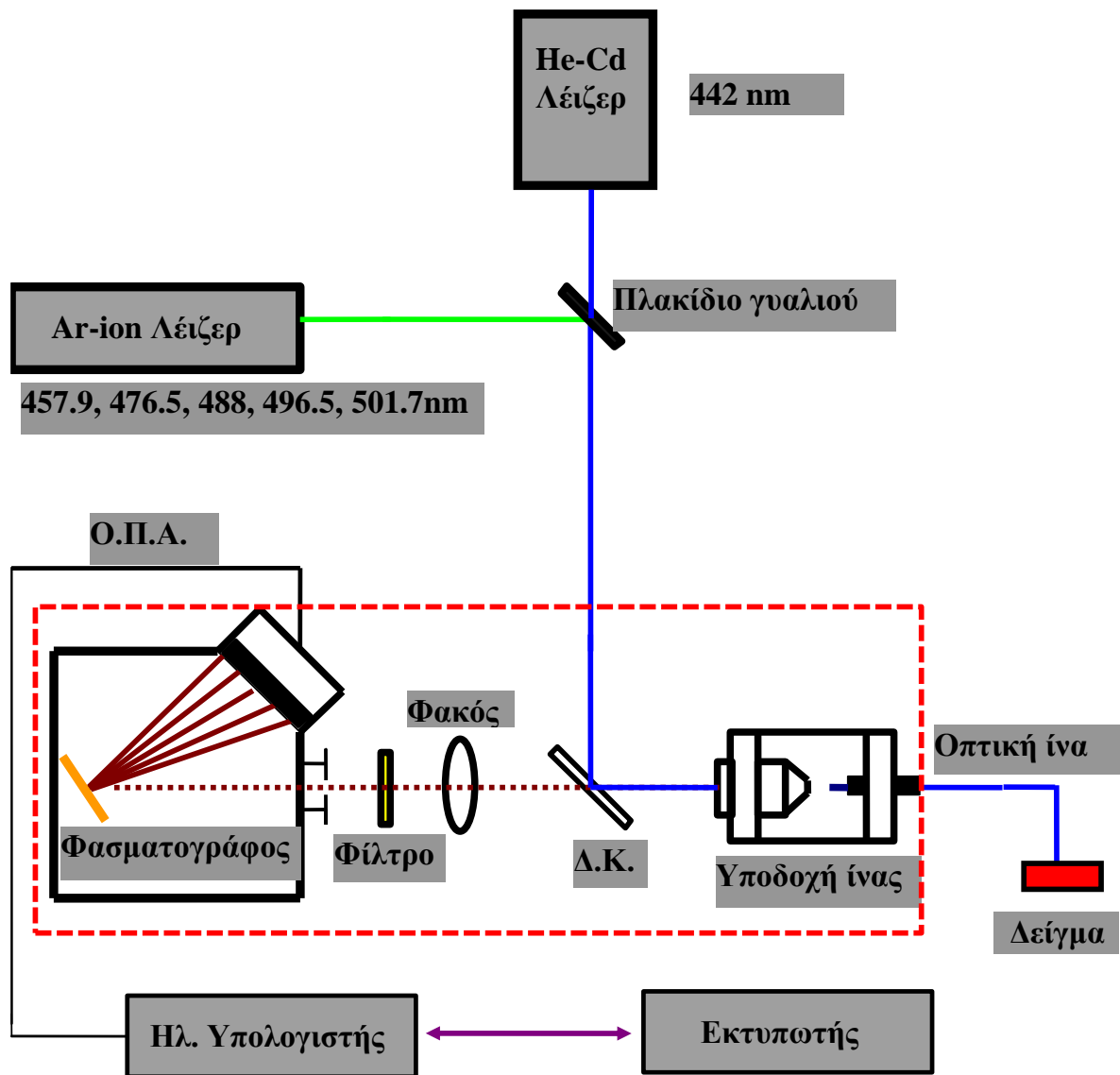
- Σε ένα ατομικό σύστημα, η διαδικασία φθορισμού και τα χαρακτηριστικά του εκπεμπόμενου φάσματος εξαρτώνται αποκλειστικά από ηλεκτρονικές καταστάσεις και το φασματικό τους πλάτος, το οποίο είναι σχετικά μικρό και καθορίζεται από το φυσικό πλάτος της κάθε γραμμής και τις διαπλάτύνσεις όπως Doppler, πίεσης κλπ.
- Αντίθετα, σε ένα μοριακό σύστημα, εκτός από τις ηλεκτρονικές καταστάσεις, υπάρχουν και οι δονητικές-περιστροφικές καταστάσεις, οπότε και το πλήθος των γραμμών εκπομπής είναι μεγαλύτερο αλλά και το φασματικό τους πλάτος.
- Γενικά, μπορούμε να υποθέσουμε ότι σε ένα μόριο έχουμε (σε πρώτη προσέγγιση) τέσσερις ηλεκτρονικές καταστάσεις, τη βασική κατάσταση S_0 , τη πρώτη και τη δεύτερη διεγερμένες μονές (singlet) καταστάσεις S_1 και S_2 και τη πρώτη διεγερμένη τριπλή (triplet) κατάσταση T_1 .
- Κάθε μία από τις ηλεκτρονικές καταστάσεις περιέχει αριθμό δονητικών καταστάσεων ενώ οι περιστροφικές καταστάσεις που συνθέτουν κάθε δονητική κατάσταση έχουν παραληφθεί για να απλοποιηθεί το διάγραμμα.
- Προτού προχωρήσουμε όμως στην ανάλυση των διαδικασιών απορρόφησης και φθορισμού, ας εξετάσουμε σύντομα τις έννοιες της μονής και της τριπλής κατάστασης.

- Στη θεμελιώδη μονή κατάσταση (η θεμελιώδης είναι πάντοτε μονή), σε κάθε τροχιακό υπάρχουν 2 ηλεκτρόνια που είναι διαταγμένα με αντιπαράλληλα σπιν οπότε και η ολική στροφορμή τους είναι μηδέν.
- Στις διεγερμένες μονές καταστάσεις, μετά την διέγερση ενός ηλεκτρονίου, τα σπιν των ηλεκτρονίων είναι πάλι αντιπαράλληλα με συνολική στροφορμή μηδέν, σε αντίθεση με τις τριπλές καταστάσεις όπου τα σπιν των ηλεκτρονίων είναι παράλληλα με αποτέλεσμα συνολικό σπιν ένα.
- Η διαφορά αυτή στην φορά των σπιν των ηλεκτρονίων και στην τιμή του ολικού σπιν έχει σημαντικά αποτελέσματα και στην συμπεριφορά των καταστάσεων αλλά και στις διαδικασίες των ηλεκτρονικών μεταβάσεων. Σαν παράδειγμα, οι τριπλές καταστάσεις έχουν χαμηλότερη ενέργεια και οι μεταβάσεις μεταξύ μονής και τριπλής κατάστασης απαγορεύονται λόγω μη διατήρησης του σπιν.
- Η τελευταία ιδιότητα είναι σημαντική στον χρόνο ζωής των καταστάσεων αυτών καθώς οι μονές καταστάσεις έχουν μικρό χρόνο ζωής (της τάξης 10^{-6} - 10^{-8} sec), σε αντίθεση με τις τριπλές που έχουν αρκετά μεγαλύτερο (της τάξης 1 - 10^{-4} sec).
- Ο χρόνος ζωής αυτός έχει σαν αποτέλεσμα να παρουσιάζονται δύο είδη φθορισμού στα μόρια, ένα γρήγορος που προέρχεται από μονές καταστάσεις και ένα αργός που προέρχεται από τριπλές. Διεθνώς έχει επικρατήσει η γρήγορη διαδικασία να ονομάζεται φθορισμός και η αργή φωσφορισμός.

- Ας δούμε τώρα γιατί το φασματικό πλάτος της εκπομπής είναι μεγάλο. Έστω ότι ένα μοριακό σύστημα απορροφά ενέργεια και ακολουθεί διέγερση σε κάποια δονητική κατάσταση της πρώτης μονής διεγερμένης ηλεκτρονικής κατάστασης S_1 .
- Η κύρια αποδιέγερση του συστήματος προς την βασική κατάσταση ακολουθεί την διαδικασία που ελαχιστοποιεί τον χρόνο ζωής της διεγερμένης κατάστασης. Η γρηγορότερη διαδικασία αποδιέγερσης είναι η δονητική μη ακτινοβολική αποδιέγερση (10^{-12} sec) και το σύστημα μεταπίπτει στη χαμηλότερη δονητική κατάσταση της S_1 λόγω κρούσεων του μορίου με άλλα μόρια.
- Από την χαμηλότερη δονητική κατάσταση, το μόριο μπορεί είτε να επιστρέψει στην θεμελιώδη κατάσταση εκπέμποντας φωτόνια σε διάφορα μήκη κύματος (φθορισμός) ή να μεταπηδήσει στην πρώτη διεγερμένη τριπλή κατάσταση μέσω εσωτερικής μετάβασης. Στην περίπτωση του φθορισμού, θα υπάρχει εκπομπή πολλών φασματικών γραμμών ταυτόχρονα επειδή η θεμελιώδης κατάσταση αποτελείται από αριθμό δονητικών και περιστροφικών καταστάσεων, άρα θα υπάρχει η δυνατότητα πολλών διαδρομών αποδιέγερσης
- Στην περίπτωση που γίνει η εσωτερική μετάβαση, τα μόρια με δονητική μη ακτινοβολική αποδιέγερση μεταπίπτουν στη χαμηλότερη δονητική κατάσταση της T_1 και από εκεί μεταπίπτουν στην βασική κατάσταση φωσφορίζοντας, διαδικασία που απαιτεί μεγάλο χρόνο.
- Αξίζει να σημειωθεί ότι αν το σύστημα διεγερθεί λόγω της απορρόφησης στην δεύτερη μονή διεγερμένη κατάσταση S_2 , τότε, λόγω δονητικής μη ακτινοβολικής αποδιέγερσης αρχικά και εσωτερικής μετατροπής στην συνέχεια, καταλήγει τελικά ξανά στη χαμηλότερη δονητική κατάσταση της S_1 , απ' όπου μπορεί να οδηγηθεί σε φθορισμό.

- Η ένταση της ακτινοβολίας φθορισμού από ένα ατομικό ή μοριακό σύστημα εξαρτάται από τις φωτοφυσικές παραμέτρους του και την εισερχόμενη ένταση ακτινοβολίας.
- Η κύρια φωτοφυσική παράμετρος είναι η κβαντική απόδοση φθορισμού, η τιμή της οποίας καθορίζεται από τις ενεργειακές καταστάσεις και τις αντίστοιχες μεταπτώσεις που συμμετέχουν στην διαδικασία καθώς και από άλλες διαδικασίες μεταπτώσεων που συνυπάρχουν.
- Αντίστοιχα, το φάσμα φθορισμού από ένα μεγάλο μοριακό σύστημα είναι συνήθως ιδιαίτερα περίπλοκο και εξαρτάται (εκτός από το είδος του μορίου) από το μήκος κύματος διέγερσης, το περιβάλλον του μορίου (π.χ. διαλύτης), την θερμοκρασία, την παρουσία οξυγόνου κλπ.
- Είναι φανερό ότι οποιαδήποτε μεταβολή είτε στην δομή του μορίου (π.χ. λόγω κάποιας διαδικασίας καταστροφής του) είτε στο περιβάλλον του (π.χ. λόγω ανάμειξης του με άλλα υλικά) θα έχει σαν αποτέλεσμα την αλλαγή του φάσματος φθορισμού σε σχέση αφενός με τα εκπεμπόμενα μήκη κύματος και αφετέρου με τις σχετικές εντάσεις των γραμμών εκπομπής.
- Επομένως, ένα φάσμα φθορισμού μπορεί να οδηγήσει στην ταυτοποίηση ενός μορίου (ή ατόμου) ενώ κάθε μεταβολή σε αυτό μπορεί να οδηγήσει σε συμπεράσματα σχετικά με φυσικές ή χημικές μεταβολές που έχουν συμβεί. Αυτή είναι και η βασική ιδέα της τεχνικής LIF.

Πειραματική διάταξη LIF



Μία διάταξη LIF απαιτεί laser καθώς και συστήματα συλλογής, ανίχνευσης, ανάλυσης και καταγραφής ακτινοβολίας. Αναλυτικότερα:

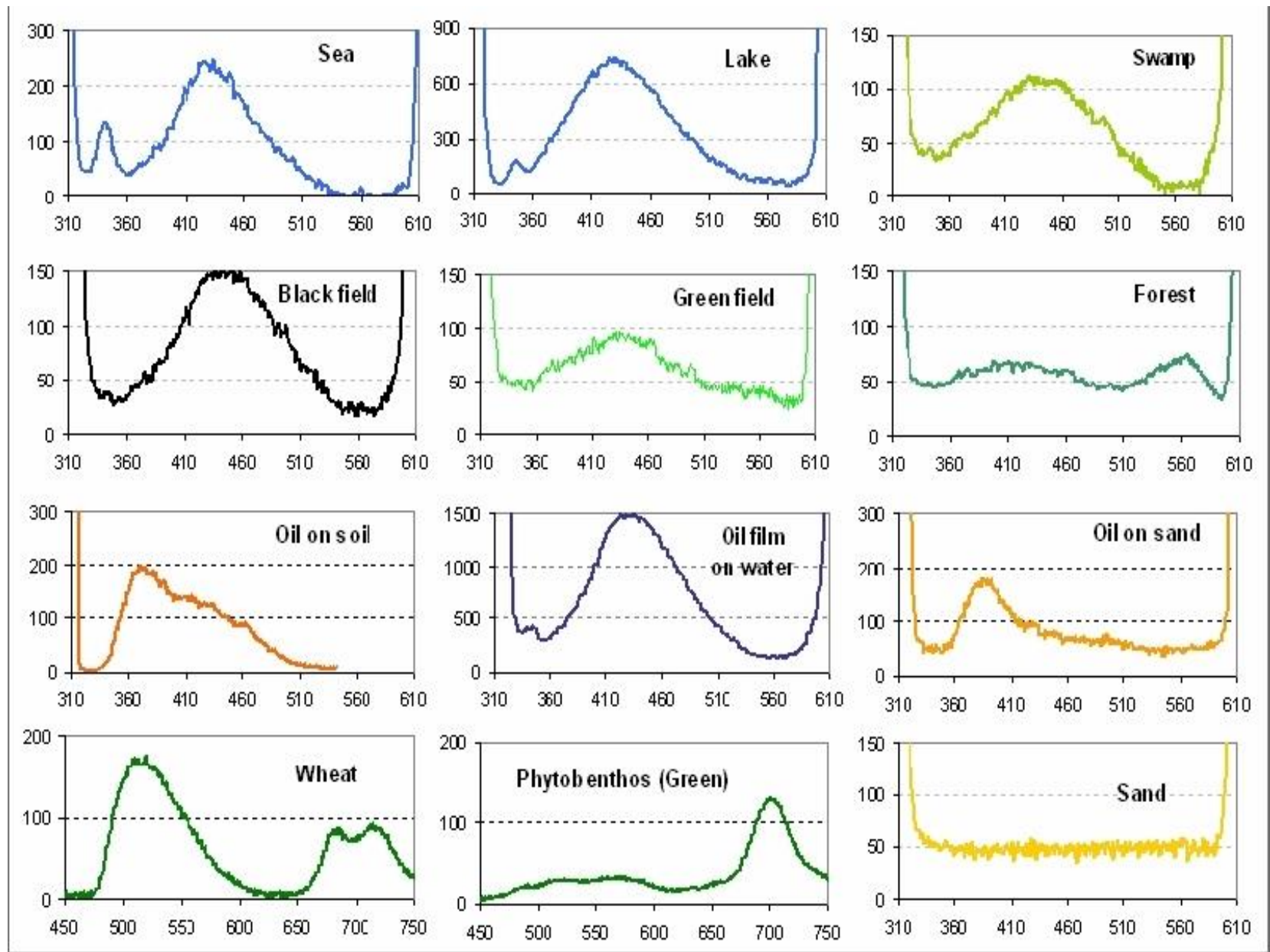
Πηγή laser.

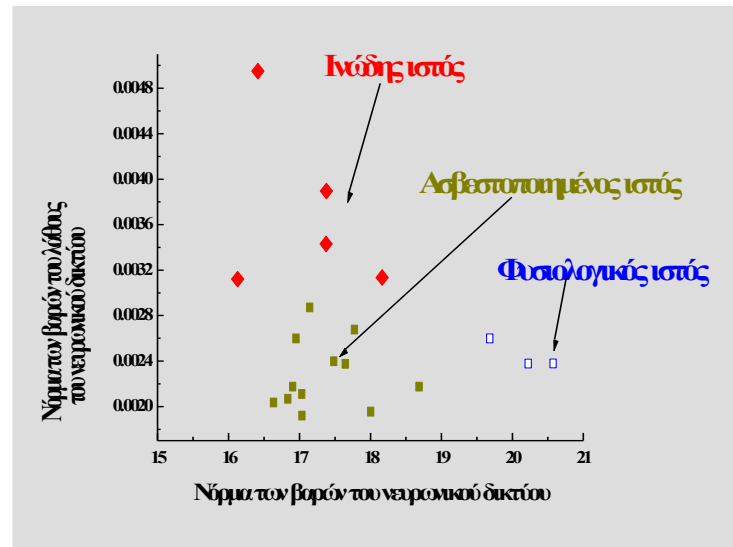
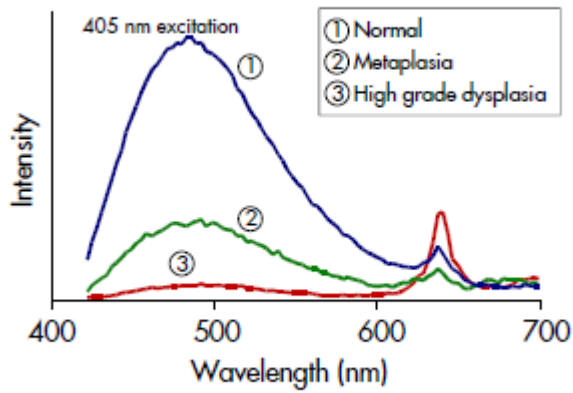
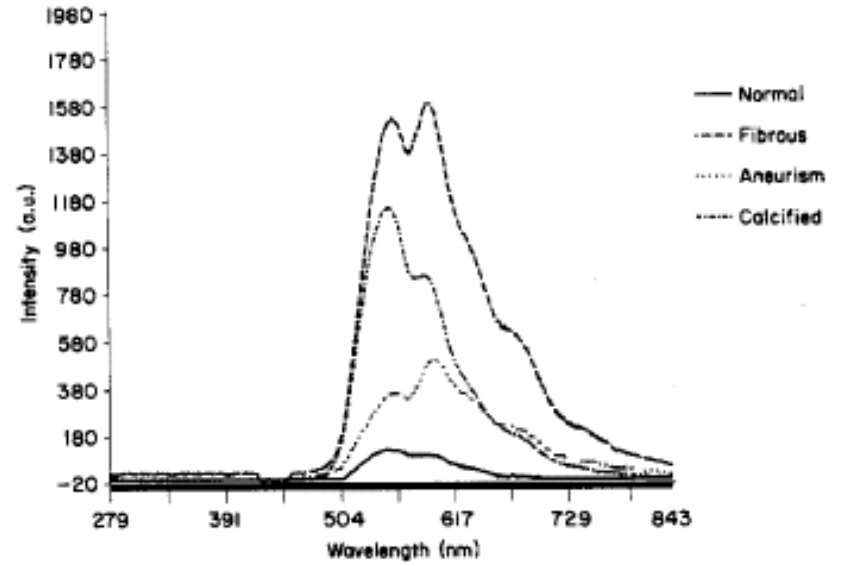
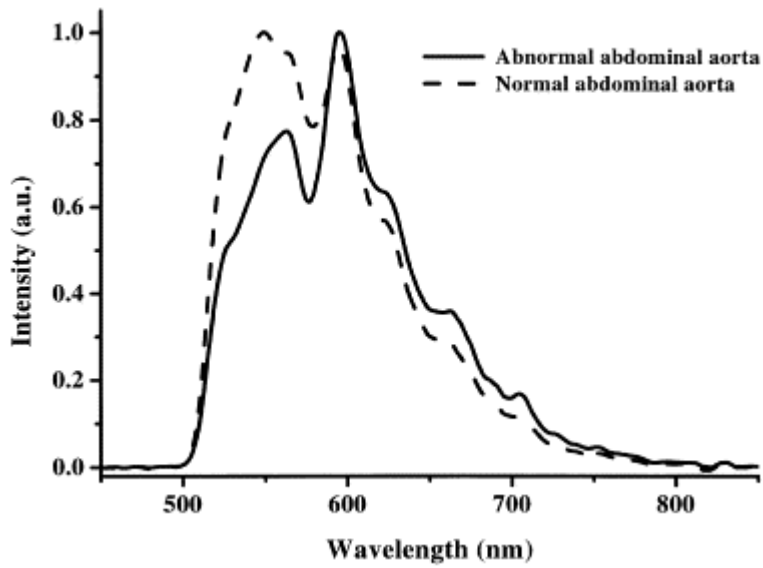
- Σε ένα σύστημα LIF μπορεί να χρησιμοποιηθεί laser είτε συνεχούς είτε παλμικής εκπομπής. Κλασικά συστήματα laser που χρησιμοποιούνται είναι το He-Cd, το Ar⁺, το Nd:YAG και το διεγερμένων διμερών.
- Τα δύο πρώτα συστήματα παρουσιάζουν συνεχή λειτουργία με εκπομπή στα 442 και 325 nm το πρώτο και το δεύτερο στα 458, 476.5, 488, 496.5 και 501.7 nm αντίστοιχα, ενώ η απαιτούμενη ισχύς είναι της τάξης μερικών mW.
- Τα Nd:YAG και διεγερμένων διμερών είναι παλμικά συστήματα με μήκη κύματος 355 και 532 nm το πρώτο και 248 και 308 nm το δεύτερο.
- Για τα παλμικά συστήματα οι απαιτήσεις είναι χρονική διάρκεια μερικές δεκάδες nsec, πυκνότητα ενέργειας μερικά mJ/cm² και ρυθμό επανάληψης μερικά Hz.
- Η δέσμη από το laser οδηγείται στο υπό μελέτη δείγμα είτε απ' ευθείας με σύστημα καθρεφτών είτε μέσω οπτικής ίνας η οποία χρησιμοποιείται και για την συλλογή του φθορισμού.

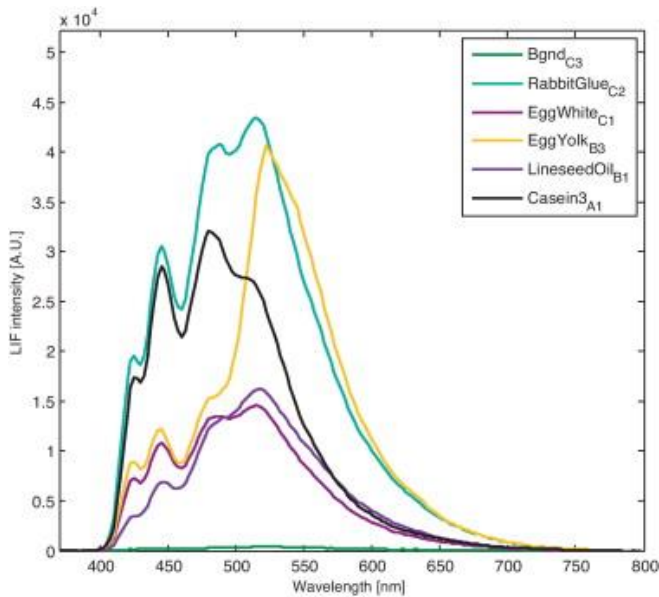
- **Σύστημα συλλογής και ανάλυσης φθορισμού.** Η συλλογή του φθορισμού πραγματοποιείται συνήθως με μία οπτική ίνα σχετικά μεγάλης διαμέτρου (της τάξης 1 mm), το ένα άκρο της οποίας βρίσκεται πολύ κοντά στο υπό ανάλυση δείγμα. Η ακτινοβολία που συλλέγεται από την οπτική ίνα μεταφέρεται σε κατάλληλο φασματογράφο για ανάλυση, στην είσοδο του οποίου υπάρχει κατάλληλο φίλτρο για την δραστική μείωση της ακτινοβολίας laser, η οποία συλλέγεται ταυτόχρονα λόγω σκέδασης στο δείγμα. Το οπτικό φράγμα του φασματογράφου επιλέγεται κατάλληλα έτσι ώστε να συνδυάζει καλή διακριτική ικανότητα και δυνατότητα καθοδήγησης μεγάλης φασματικής περιοχής στον ανιχνευτή.
- **Σύστημα ανίχνευσης και επεξεργασίας φθορισμού.** Η καταγραφή του φάσματος φθορισμού πραγματοποιείται από συστοιχία φωτοδιόδων (diode array), συνήθως 1024 και η επεξεργασία από οπτικό πολυκαναλικό αναλυτή (OMA), διατάξεις που προσαρμόζονται στην έξοδο του φασματογράφου. Ο OMA βοηθά στην καταγραφή του αναλυμένου φάσματος φθορισμού μέσω καταμέτρησης των φωτονίων ανά ενεργειακή περιοχή δηλαδή ανά περιοχή μήκους κύματος. Σαν αποτέλεσμα, η συστοιχία φωτοδιόδων δίνει ένα γράφημα του φάσματος φθορισμού σαν συνάρτηση του μήκους κύματος. Επιπλέον, ο OMA δίνει την δυνατότητα χρονισμού των μετρήσεων, δηλαδή την λήψη μέτρησης για συγκεκριμένη καθυστέρηση σε σχέση με την εφαρμογή του laser και για συγκεκριμένο χρονικό παράθυρο.

Εφαρμογές LIF

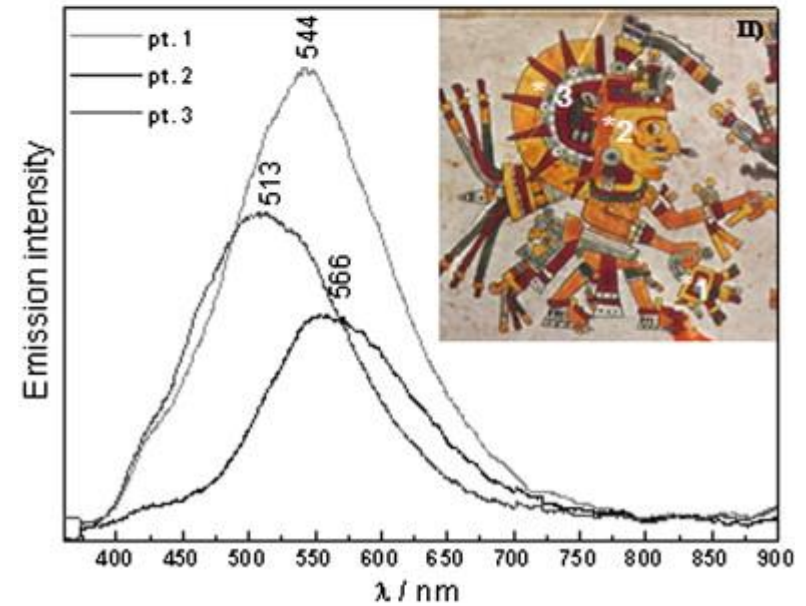
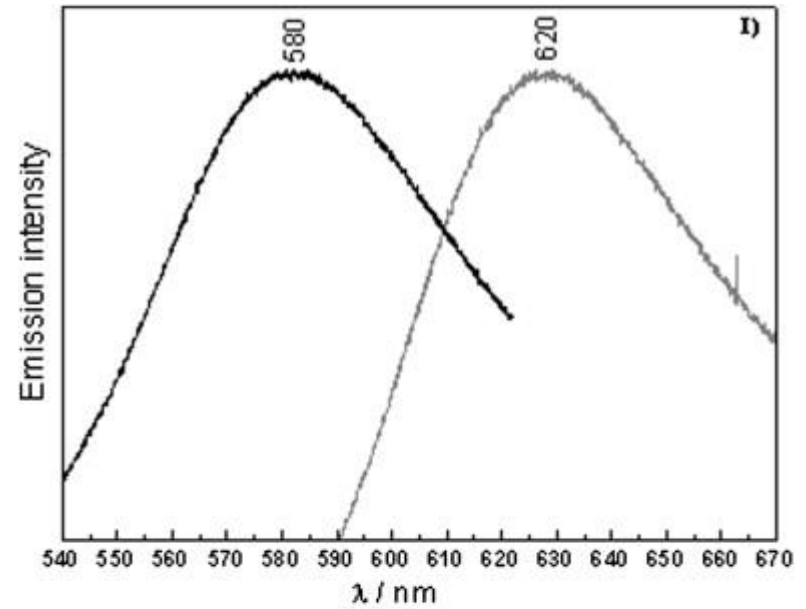
- Σήμερα, η τεχνική LIF έχει βρει πληθώρα εφαρμογών σε διάφορους τομείς όπως ιατρική, έργα τέχνης, αναγνώριση στοιχείων και καθαρότητας τους, γεωργία κλπ.
- Οι πρώτες και βασικότερες εφαρμογές της διάταξης LIF ήταν στην ιατρική. Όπως παρατηρήθηκε, τα φάσματα φθορισμού από υγιή και ασθενή ιστό διέφεραν σημαντικά, με την διαφορά να καθορίζει το είδος και τον βαθμό της πάθησης.
- Εξίσου σημαντική εφαρμογή της τεχνικής LIF είναι η αναγνώριση των συστατικών όπως χρώματα, λάδια και βερνίκια σε έργα τέχνης. Τα συστατικά αυτά μπορούν να διαφέρουν σημαντικά ανάλογα με την χρονική περίοδο, την περιοχή αλλά και τον καλλιτέχνη.
- Η τεχνική LIF μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για αναγνώριση ατόμων ή μορίων σε διάφορα περιβάλλοντα όπως η αναγνώριση ρύπων στην ατμόσφαιρα ή στην επιφάνεια της θάλασσας.



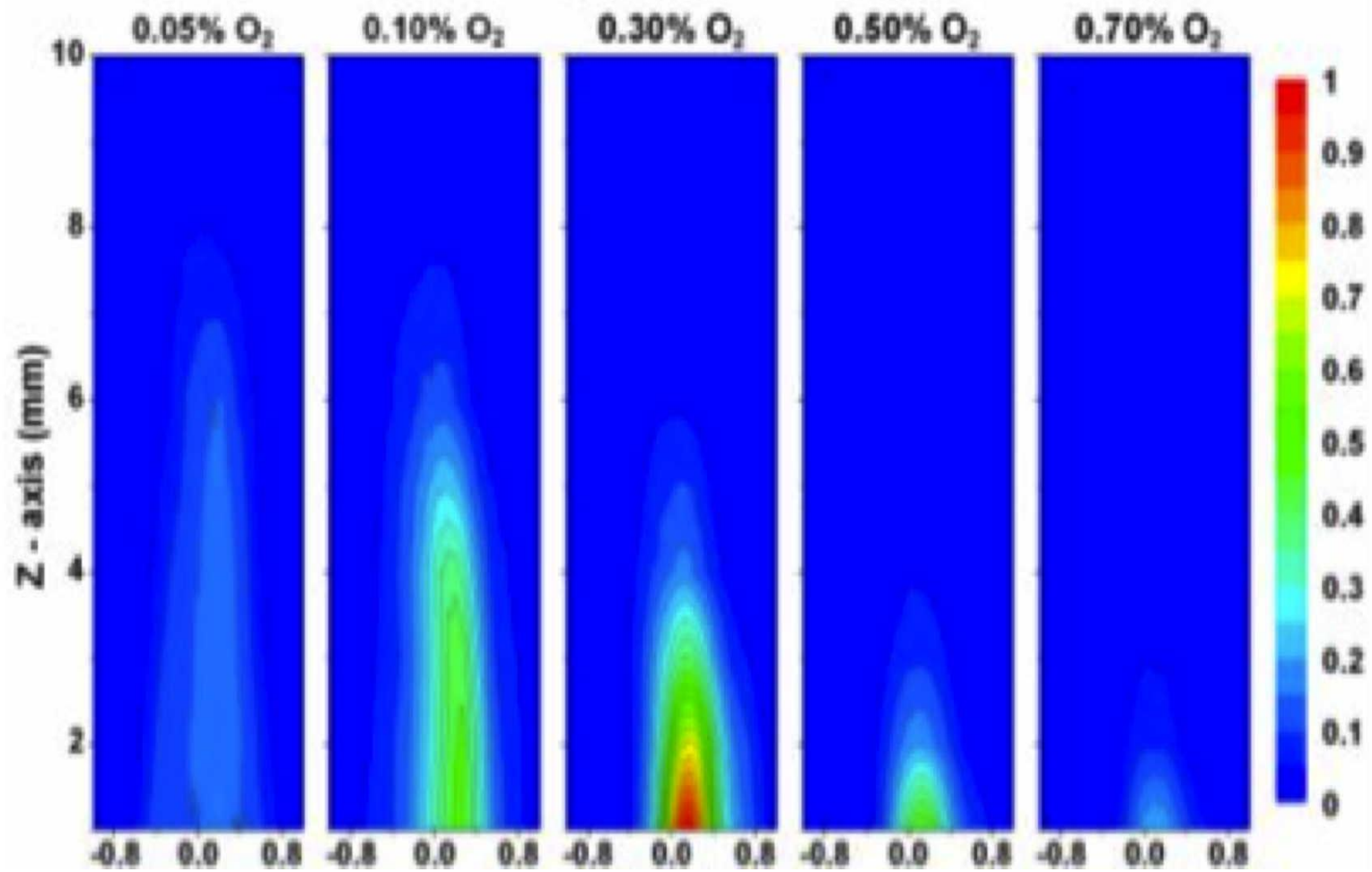


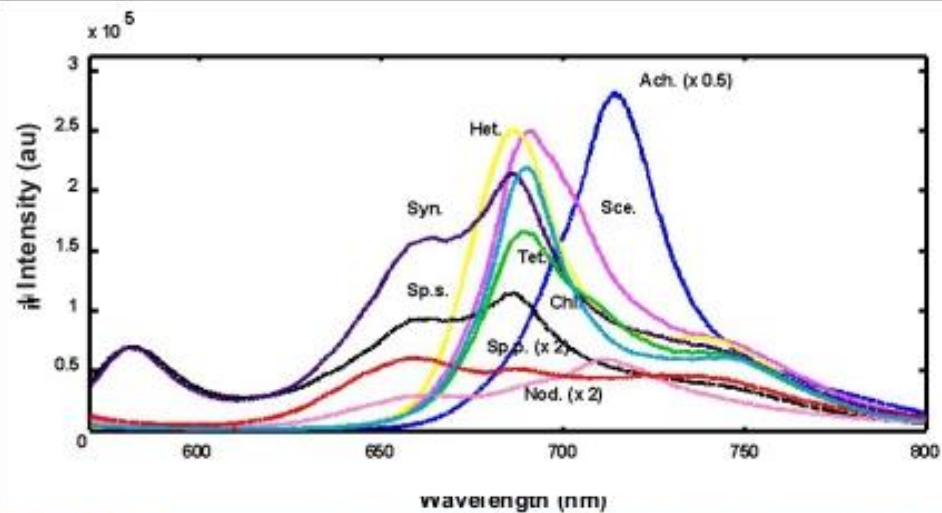


Φάσματα φθορισμού κατά τη διαδικασία ανάλυσης LIBS σε τοιχογραφίες από το Ραδνα Βαρτιστεργύ (πάνω) και έργα προκολομβιανής περιόδου (δεξιά)



(a) TALIF

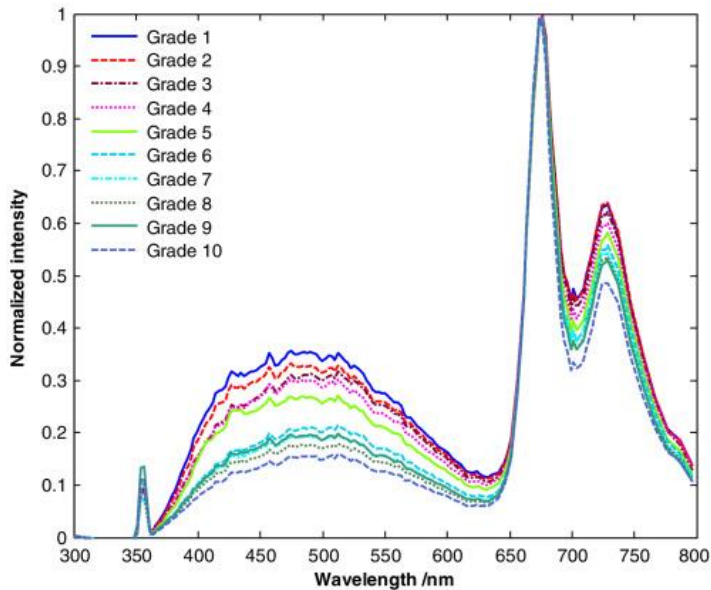




Class	Genera
Cyanophyceae	<i>Nodularia sp.</i>
	<i>Spirulina platensis</i>
	<i>Spirulina subsalsa</i>
	<i>Synechocistis sp.</i>
Xanthophyceae	<i>Heterococcus sp.</i>
Bacillariophyceae	<i>Achnanthes sp.</i>
Chlorophyceae	<i>Chlorella pyrenoidosa</i>
	<i>Scenedesmus acutus</i>
	<i>Tetraselmis tetrahele</i>

Fig. 3.6.7: Fluorescence spectra of various phytoplankton species belonging to different classes [27].

© Raimondi et al., in: "Handbook on the Use of Lasers in Conservation and Conservation Science", 2008.



Φάσματα φθορισμού από
 διάφορα είδη
 φωτοπλαγκτόν (πάνω) και
 διάφορες ποιότητες τσαγιού
 γιασεμί

