

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ  
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**ΤΙΤΛΟΣ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟΥ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΟΣ**



**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ**

**ΥΠΕΡΤΑΧΕΙΑ ΧΡΟΝΟΑΝΑΛΥΟΜΕΝΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ  
ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΠΟΡΦΥΡΙΝΙΚΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΜΕ  
ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΗΝ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ**

**Μαρία Πηγιάκη**

**Υπεύθυνος Καθηγητής: Αθανάσιος Γ. Κουτσολέλος**

**ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2021**

**UNIVERSITY OF CRETE  
DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

**TITLE OF POSTGRADUATE PROGRAMME**



**Master Thesis**

**ULTRAFAST TIME - RESOLVED ABSORPTION  
SPECTROSCOPY IN PORPHYRINS WITH APPLICATION IN  
CATALYTIC HYDROGEN PRODUCTION**

**Maria Pigiaki**

**Master Thesis Supervisor: Athanasios G. Coutsolelos**

**HERAKLION 2021**

## **ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ**

Αθανάσιος Γ. Κουτσολέλος

Καθηγητής, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Δημήτριος Άγγλος

Καθηγητής, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Παναγιώτης Α. Λουκάκος

Ερευνητής, Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας

## **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε υπό την επίβλεψη του καθηγητή Αθανάσιου Γ. Κουτσολέλου, τον οποίον ευχαριστώ για την συνεισφορά και την υποστήριξη που μου προσέφερε σε όλη την διάρκεια των μεταπτυχιακών σπουδών μου. Ευχαριστώ θερμά τον καθηγητή Δημήτριο Άγγλο για την καθοδήγηση που μου προσέφερε, αλλά και την καθοριστική συνεισφορά του στην μεταπτυχιακή μου εργασία. Ευχαριστώ επίσης, τον κ. Παναγιώτη Α. Λουκάκο για την συνεργασία και την φιλοξενία στον εργαστηριακό χώρο του, στο ΙΤΕ, όπου πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα της χρονοαναλυόμενης φασματοσκοπίας απορρόφησης.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την υποψήφια διδάκτορα Μαρία Πολυχρονάκη για την αμέριστη και ανιδιοτελή υποστήριξη που προσέφερε για την εκπόνηση της εργασίας μου, όπως επίσης την οικογένεια και τους φίλους μου για την σημαίνουσα παρουσία τους σε κάθε μου βήμα.

# Βιογραφικό Σημείωμα

ΠΡΟΣΩΠΙΚΕΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ Μαρία Πηγιάκη

📍 37, Παμφίλου, Ηράκλειο, 71410, Ελλάδα

☎ +306976982887

✉ pigiak@iesl.forth.gr

Φύλο Γυναίκα | Ημερομηνία γέννησης 09/10/1996 | Εθνικότητα Ελληνική

## ΕΠΑΓΓΕΛΜΑΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ

2018-Σήμερα

Υποψήφια Κάτοχος Μεταπτυχιακού διπλώματος του Γενικού Μεταπτυχιακού Προγράμματος Χημείας

Επιβλέποντες καθηγητές: Λουκάκος Παναγιώτης-Αθανάσιος Γ. Κουτσολέλος  
Τμήμα Χημείας, Βούτες, 70013, Ηράκλειο Κρήτης, Ελλάδα  
Κλάδος: Φυσικοχημεία-Προηγμένα υλικά

Ιούνιος-Σεπτέμβριος 2018

Πρακτική Άσκηση, Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας (Ι.Τ.Ε), Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής και Λείζερ (ΙΗΔΛ)

Επιβλέπουσα καθηγήτρια: Κλίνη Αργυρώ  
Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας (Ι.Τ.Ε), Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής και Λείζερ (ΙΗΔΛ), Βασιλικά Βουτών, 71003, Ηράκλειο Κρήτης, Ελλάδα

Ιανουάριος-Ιούνιος 2018

Εκπόνηση διπλωματικής εργασίας στο Πανεπιστήμιο Κρήτης

Επιβλέπων καθηγητής: Αθανάσιος Γ. Κουτσολέλος  
Τμήμα Χημείας, Βούτες, 70013, Ηράκλειο Κρήτης, Ελλάδα  
Κλάδος: Βιοανόργανη Χημεία

---

2018-Σήμερα	Υποψήφια Κάτοχος Μεταπτυχιακού Διπλώματος Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης Τμήμα Χημείας, Βούτες, 71003, Ηράκλειο Κρήτης, Ελλάδα
Σεπτέμβριος 2018	Κάτοχος Πτυχίου Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης Τμήμα Χημείας, Βούτες, 71003, Ηράκλειο Κρήτης, Ελλάδα Βαθμός Πτυχίου: <b>7,55</b> /10, "Λίαν Καλώς"
Ιούνιος 2018-Σεπτέμβριος 2018	Εκπόνηση Πρακτικής Άσκησης «Ανάπτυξη νανοδομημένων οξειδίων μετάλλων και μελέτη των οπτικών ιδιοτήτων τους»
Ιανουάριος-Ιούνιος 2018	Εκπόνηση Διπλωματικής Εργασίας "Σύνθεση και χαρακτηρισμός των trans- $\gamma$ -1PV-CHO και $(\text{NH}_2\text{BDP})_2(\text{NHCO})_2$ crown ether ως ε συστατικά της υπερμοριακής τετραάδας ZnTPP-trans- $\gamma$ -1PV-CHO- $\text{C}_{60}$ - $(\text{NH}_2\text{BDP})_2(\text{NHCO})_2$ cro"
2011-2014	Απολυτήριο Γενικού Λυκείου 2 <sup>ο</sup> Γενικό Λύκειο Ιεράπετρας, Ιεράπετρα, Ελλάδα <ul style="list-style-type: none"><li>• Βαθμός Απολυτηρίου: <b>19,1</b> / 20</li></ul>
2008-2011	Απολυτήριο Γυμνασίου 2 <sup>ο</sup> Γυμνάσιο Ιεράπετρας, Ιεράπετρα, Ελλάδα

## ΑΤΟΜΙΚΕΣ ΔΕΞΙΟΤΗΤΕΣ

Μητρική γλώσσα	Ελληνική				
Λοιπές γλώσσες	ΚΑΤΑΝΟΗΣΗ		ΟΜΙΛΙΑ		ΓΡΑΦΗ
	Προφορική	Γραπτή (ανάγνωση)	Επικοινωνία	Προφορική έκφραση	
Αγγλική γλώσσα	C2	C2	C2	C2	C2
Examination for the Certificate of Proficiency in English (ECPE)					
Επίπεδα: A1/2: Βασικός χρήστης - B1/2: Ανεξάρτητος χρήστης - C1/2: Έμπειρος χρήστης Κοινό Ευρωπαϊκό Πλαίσιο Αναφοράς για Γλώσσες					
Επαγγελματικές δεξιότητες	<p>Εμπειρία στην ανάλυση κινητικών δεδομένων με την χρήση λογισμικού Origin Pro 9 και MatLab</p> <p>Διδακτική εμπειρία στο πλαίσιο προπτυχιακών εργαστηρίων «Μοριακή Φασματοσκοπία»</p> <p>Στοιχειώδης ερμηνεία φασμάτων XRD (X-Ray Diffraction)</p> <p>Στοιχειώδης ερμηνεία φασμάτων πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (Nuclear Magnetic Resonance - NMR)</p> <p>Στοιχειώδης ερμηνεία φασμάτων υπεριώδους-ορατού (Ultraviolet-Visible - UV-Vis)</p> <p>Στοιχειώδης ερμηνεία φασμάτων MALDI (Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization - MALDI)</p> <p>Στοιχειώδης ερμηνεία φασμάτων Raman</p> <p>Στοιχειώδης ερμηνεία φασμάτων φθορισμού</p> <p>Άριστη διεξαγωγή διαδικασιών χρωματογραφικού διαχωρισμού (χρωματογραφία στήλης, Thin – Layer Chromatography - TLC)</p>				
Δεξιότητες πληροφορικής	Καλός χειρισμός των εργαλείων Microsoft Office™, ChemDraw, Origin, MatLab, Labview				
Δίπλωμα οδήγησης	Κατηγορία διπλώματος οδήγησης: B				

## ΠΡΟΣΘΕΤΕΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ

---

### Δημοσιεύσεις

"Self-assembly of porphyrin dipeptide conjugates towards hydrogen production"

Author(s): Nikoloudakis, Emmanouil; Pigiaki, Maria; Polychronaki, Maria; Margaritopoulou, Alexandra; Charalambidis, Georgios; Serpetzoglou, Efthymis; Mitraki, Anna; Loukakos, Panagiotis; Coutsolelos, Athanassios G.

Πτυχιακή εργασία με τίτλο

"Σύνθεση και χαρακτηρισμός των trans-pyr-1PV-CHO και (NH<sub>2</sub>BDP)<sub>2</sub>(NHCO)<sub>2</sub> crown ether ως επιμέρους συστατικά της υπερμοριακής τετράδας ZnTPP-trans-pyr-1PV-CHO-C<sub>60</sub>- (NH<sub>2</sub>BDP)<sub>2</sub>(NHCO)<sub>2</sub> crown ether"

### Σεμινάρια-Συνέδρια

21<sup>ο</sup> Συνέδριο Μεταπτυχιακών Φοιτητών στην Χημεία, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ηράκλειο, Κρήτη, Ελλάδα, 2019

Εκπαιδευτική Ημερίδα "Νεότερες Εξελίξεις στη Νευρολογία, Ιατρική Σχολή, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ηράκλειο, Κρήτη, Ελλάδα, 2017

### Τμητικές διακρίσεις και βραβεία

Υποτροφία "ΧΡΥΣΑΝΘΟΥ ΚΑΙ ΑΝΑΣΤΑΣΙΑΣ ΚΑΡΥΔΗ" από το Πανεπιστήμιο Κρήτης, 2016



# Curriculum Vitae

## PERSONAL INFORMATION

Maria Pigiaki

📍 37, Pamfilou, Heraklion, 71410, Greece

☎ +306976982887

✉ pigiak@iesl.forth.gr

Sex Woman | Day of Birth 09/10/1996 | Nationality Greek

## WORK EXPERIENCE

---

2018-Today

Candidate for the Master of Science Degree in Chemistry, University of Crete

Supervisors: Dr. Panagiotis Loukakos – Prof. Athanassios Coutsolelos

Department of Chemistry, Voutes, 70013, Heraklion, Crete, Greece

Orientation: Physical Chemistry – Advanced Materials

June-September 2018

Internship, Foundation of Research and Technology - Hellas (FORTH),  
Institute of Electronic Structure and Laser (IESL)

Supervisor: Dr. Argyro Klini

Foundation of Research and Technology – Hellas (FORTH), Institute of Electronic Structure and  
Laser (IESL), Vassilika Vouton, 71003, Heraklion, Crete, Greece

January-June 2018

Undergraduate Dissertation, University of Crete

Supervisor: Prof. Athanassios Coutsolelos

Department of Chemistry, Voutes, 70013, Heraklion, Crete, Greece

Orientation: Bioinorganic Chemistry

## EDUCATION AND TRAINING

---

2018-Today

Candidate for the Master of Science Degree in Chemistry, University of Crete

Department of Chemistry, Voutes, 70013, Heraklion, Crete, Greece

September 2018

Bachelor of Science Degree in Chemistry, University of Crete

Department of Chemistry, Voutes, 70013, Heraklion, Crete, Greece

Grade: **7.55** /10, "Very Good"

June 2018-September 2018

Internship

"Fabrication of metal oxides nanostructured materials and study of their optical properties"

January-June 2018

### Undergraduate Dissertation

"Synthesis and characterization of trans-pyr-IPV-CHO and (bodipy)2-(NHCO)2-diazo-18-crown-6 components of the supra molecular system ZnTPP-trans-pyr-IPV-CHO-C<sub>60</sub>-(bodipy)2-(NHCO)2-crown-6-ether"

2011-2014

### High School Diploma

2° General Lyceum of Ierapetra, Ierapetra, Greece

- Grede: **19,1** / 20

2008-2011

### Junior High School Diploma

2° Gymnasium of Ierapetra, Ierapetra, Greece

PERSONAL SKILLS

Mother Tongue	Greek				
Other Languages	UNDERSTANDING		SPEAKING		WRITING
	Listening	Reading	Spoken Interaction	Spoken Production	
English language	C2	C2	C2	C2	C2
Examination for the Certificate of Proficiency in English (ECPE)					
Levels: A1/2: Basic user - B1/2: Independent user - C1/2 Proficient user					
Common European Framework of Reference for Languages					

Job – Related Skills	<p>Ultrafast Time-Resolved Absorption Spectroscopy – Hands on Experience            Transient Absorption Spectra interpretation and analysis.            Laboratory Assistant in Physical Chemistry Department of the University of Crete            Teaching experiments to the 2nd year undergraduate students of Chemistry.            Excellent interpretation of ultraviolet – visible (UV-Vis)spectra            Excellent interpretation of fluorescence spectra            Sufficient interpretation of X-Ray Diffraction (XRD) spectra            Sufficient interpretation of Nuclear Magnetic (NMR) Resonance spectra            Sufficient interpretation of Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization spectra (MALDI)            Sufficient interpretation of Raman spectra            Fulfilment, in exceptional degree, chromatography separation techniques (column Chromatography, Thin – Layer Chromatography (TLC))</p>
Computer Skills	<p>Good command of Microsoft Office™, ChemDraw, Origin, MatLab and Labview software programs</p>
Driving license	<p>Driving license category: B</p>

## ADDITIONAL INFORMATION

---

### Publications

#### "Self-assembly of porphyrin dipeptide conjugates towards hydrogen production"

Author(s): Nikoloudakis, Emmanouil; Pigiaki, Maria; Polychronaki, Maria; Margaritopoulou, Alexandra; Charalambidis, Georgios; Serpetzoglou, Efthymis; Mitraki, Anna; Loukakos, Panagiotis; Coutsolelos, Athanassios G.

#### Undergraduate Dissertation

Title: "Synthesis and characterization of trans-pyr-IPV-CHO and (bodipy)2-(NHCO)2-diazo-18-crown-b-ether as components of the supra molecular system ZnTPP-trans-pyr-IPV-CHO-C<sub>60</sub>-(bodipy)2-(NHCO)2-diazo-18-crown-b-ether"

### Conferences - Seminars

21<sup>st</sup> Postgraduates' Conference on Chemistry, Department of Chemistry, University of Crete, Heraklion, Crete, Greece, 2019

Educational Conference "Latest Developments in Neurology", Medical School, University of Crete, Heraklion, Crete, Greece, 2017

### Honors and Awards

Scholarship "Chrysanthou and Anastasia Karydi" from the University of Crete, 2016

## Περίληψη

Στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας πραγματοποιήθηκε μελέτη της δυναμικής φωτοφυσικών διεργασιών της μεταλλωμένης με ψευδάργυρο τετραφαίνυλοπορφυρίνης (ZnTPP) και του πορφυρινικού συστήματος παραγωγής υδρογόνου Sn(IV)-3PyP-FF-OMe-Co(dmgH<sub>2</sub>)pyCl με την τεχνική της υπερταχείας χρονοαναλυόμενης φασματοσκοπίας απορρόφησης σε χρονική κλίμακα μέχρι ένα νανοδευτερόλεπτο (1 ns).

Η χρονοαναλυόμενη φασματοσκοπία απορρόφησης συνίσταται στην ακτινοβολική διέγερση (pump) του υπό μελέτη συστήματος με παλμική πηγή λέιζερ, η οποία λειτουργεί ως 'στιγμαία' διαταραχή, που προκαλεί διέγερση των μορίων, και παράλληλη παρακολούθηση (probe) της κινητικής των διεγερμένων τους καταστάσεων. Τα δείγματα που μελετήθηκαν ήταν διαλύματα των πορφυρινικών συστημάτων και ακτινοβολήθηκαν με υπερβραχείς παλμούς λέιζερ, χρονοδιάρκειας 50 φεμτοδευτερολέπτων (femtoseconds, fs) και μήκους κύματος  $\lambda = 395$  nm, με αποτέλεσμα τη διέγερση των χρωμοφώρων στα ανώτερα δονητικά επίπεδα της δεύτερης ηλεκτρονιακώς διεγερμένης ενεργειακής κατάστασής τους ( $S_2$ ). Παράλληλα καταγράφηκε η δυναμική των διεγερμένων καταστάσεων των συστημάτων πορφυρινών μέσω παρακολούθησης των μεταβολών της απορροφητικότητας ( $\Delta A$ ) των διαλυμάτων στη φασματική περιοχή 420 – 730 nm.

Η πορφυρίνη ZnTPP, ευρέως μελετημένη όσον αφορά τις φωτοφυσικές της ιδιότητες, επελέγη ως χρωμοφόρο αναφοράς και η ανάλυση των δεδομένων που συνελέγησαν, βοήθησε στην κατανόηση των φωτοφυσικών διεργασιών που διέπουν τα πορφυρινικά μόρια και στη βελτιστοποίηση της πειραματικής διάταξης. Τα χρονοαναλυόμενα φάσματα απορρόφησης απέδωσαν τρεις διακριτές δυναμικές διεργασίες της ZnTPP, συνδεδεμένες με τις μεταβάσεις  $S_0 \rightarrow S_2$  ( $\lambda_{\text{probe}} = 426$  nm),  $S_0 \rightarrow S_1$  ( $\lambda_{\text{probe}} = 555$  nm),  $T_1 \rightarrow T_n$ ,  $S_1 \rightarrow S_m$ ,  $S_2 \rightarrow S_x$  ( $\lambda_{\text{probe}} = 430 - 520$  nm). Οι χαρακτηριστικοί χρόνοι ζωής που προέκυψαν, βρέθηκαν σε συμφωνία με τα βιβλιογραφικά δεδομένα, και ήταν της τάξεως των πικοδευτερολέπτων ( $\sim 2 \times 10^{-12}$  s = 2 ps), για τα φαινόμενα που έχουν ως αφετηρία την κατάσταση  $S_2$ , και των νανοδευτερολέπτων ( $> 1 \times 10^{-9}$  s = 1 ns) για τα φαινόμενα που προέρχονται από την  $S_1$ .

Η πορφυρίνη Sn(IV)-3PyP-FF-OMe εμφάνισε παρόμοια δυναμική και φασματοσκοπική συμπεριφορά με την ZnTPP. Όμως η προσθήκη κοβαλοξίμης στο διάλυμα διαφοροποίησε δραστικά την δυναμική του συστήματος όπως διαπιστώθηκε μέσω παρακολούθησης της μεταβολής απορροφητικότητας στην περιοχή του μήκους κύματος ανίχνευσης  $\lambda_{\text{probe}} = 453$  nm. Η διαφορική απορροφητικότητα εμφάνισε ραγδαία εκθετική πτώση, σε αντιδιαστολή με την δυναμική της πορφυρίνης Sn(IV)-3PyP-FF-OMe απουσία κοβαλοξίμης, η οποία υπέδειξε μία αργά μεταβαλλόμενη και μάλιστα ελαφρώς αυξανόμενη διαφορική απορροφητικότητα. Ο χαρακτηριστικός χρόνος ζωής προσδιορίστηκε στα  $\tau = 74 \times 10^{-12}$  s και η δυναμική συμπεριφορά αυτή αποδόθηκε στη μεταφορά ηλεκτρονίου από την κατάσταση  $T_1$  της πορφυρίνης προς την κοβαλοξίμη Co(dmgH<sub>2</sub>)pyCl. Στα φασματικά δεδομένα δεν κατέστη δυνατή η ανίχνευση

σήματος, το οποίο να φανερώνει σχηματισμό προϊόντων μεταφοράς ηλεκτρονίου, για παράδειγμα του πορφυρινικού κατιόντος ή του ανιόντος της κοβαλοξίμης.

Λέξεις κλειδιά: υπερταχεία χρονοαναλυόμενη φασματοσκοπία απορρόφησης, κινητική μοριακών συστημάτων, πορφυρίνες, πορφυρινικά συστήματα δότη – δέκτη, μεταφορά ηλεκτρονίου, παραγωγή υδρογόνου, κατάλυση

## Abstract

In the context of this research, a study was carried out by use of ultrafast time-resolved absorption spectroscopy aiming to follow in detail the dynamics of photophysical processes in Zinc(II) tetraphenylporphyrin (ZnTPP) and a porphyrin-based hydrogen production system Sn(IV)-3PyP-FF-OMe-Co(dm<sub>g</sub>H<sub>2</sub>)pyCl.

Solutions of the porphyrin systems were irradiated by ultra-short laser pulses (50 femtoseconds – fs) at  $\lambda_{exc} = 395$  nm. Excitation of the chromophores populated instantly the upper vibrational levels of the second excited state ( $S_2$ ) and triggered a cascade of photophysical processes monitored in time by recording absorbance changes ( $\Delta A$ ) in the spectral range 420 – 730 nm.

ZnTPP, a well studied porphyrin was chosen as a reference chromophore and the time resolved spectra collected helped to clarify key photophysical processes in porphyrins and facilitated optimization of the experimental setup. Analysis of the transient absorption spectra, along a time window as wide as 1 nanosecond (ns), led to identification of three distinct dynamic processes of ZnTPP, coupled to the following transitions:  $S_0 \rightarrow S_2$  ( $\lambda_{probe} = 426$  nm),  $S_0 \rightarrow S_1$  ( $\lambda_{probe} = 555$  nm),  $T_1 \rightarrow T_n$ ,  $S_1 \rightarrow S_m$  and  $S_2 \rightarrow S_x$  ( $\lambda_{probe} = 430 - 520$  nm). The characteristic life times measured were found to be in agreement with literature reports, giving characteristic times on the order of picoseconds ( $\sim 2 \times 10^{-12}$  s = 2 ps), for processes starting from  $S_2$ , and in the nanosecond regime ( $t > 1 \times 10^{-9}$  s = 1 ns) for processes starting from  $S_1$ .

The porphyrin Sn(IV)-3PyP-FF-OMe presented similar dynamic and spectral behavior as ZnTPP. The addition of cobaloxime in the solution drastically affects the dynamics observed at  $\lambda_{probe} = 453$  nm, and a fast decrease of the differential absorbance was observed for the porphyrin-cobaloxime sample, corresponding to a decay time of  $\tau = 74 \times 10^{-12}$  s. This dynamic behavior was attributed to electron transfer from the  $T_1$  state of the porphyrin to the cobaloxime moiety, Co(dm<sub>g</sub>H<sub>2</sub>)pyCl. It is noted that, in contrast, the dynamics of Sn(IV) - 3PyP-FF-OMe, in the absence of cobaloxime, indicated a slowly changing and even slightly increasing differential absorbance. Across the spectral window probed, 422 - 735 nm, no profound  $\Delta A$  signals were observed that would indicate production of a charge transfer product, yet some weak features in the range of 650 – 700 nm might be attributed to an intermediate forming as a result of electron transfer.

Key words: Ultrafast time – resolved absorption spectroscopy, dynamics, porphyrins, donor – acceptor porphyrin systems, electron transfer, hydrogen production, catalysis

## Περιεχόμενα

Βιογραφικό Σημείωμα.....	5
Curriculum Vitae .....	9
Περίληψη.....	13
Abstract .....	15
Περιεχόμενα .....	16
<b>Κεφάλαιο 1</b> Βασικές Αρχές των Laser.....	19
1.1 Εισαγωγικά στοιχεία.....	19
1.2 Οι διεργασίες αυθόρμητης και εξαναγκασμένης εκπομπής .....	20
1.3 Αντιστροφή Πληθυσμών .....	22
1.3.1 Σύστημα τριών επιπέδων .....	22
1.3.2 Σύστημα Τεσσάρων Επιπέδων .....	23
1.4 Η εγκλείδωση παλμών στα λείζερ.....	24
<b>Κεφάλαιο 2</b> Υπερταχεία Χρονοαναλυόμενη Φασματοσκοπία Απορρόφησης .....	29
2.1 Εισαγωγή .....	29
2.2 Πειραματική διάταξη τύπου «Pump – Probe» .....	30
2.3 Βασικές Αρχές Χρονοαναλυόμενης Φασματοσκοπίας Απορρόφησης.....	31
2.4 Τα χαρακτηριστικά της δέσμης διέγερσης pump – Παραγωγή δεύτερης αρμονικής συχνότητας.....	34
2.5 Τα χαρακτηριστικά της δέσμης ανίχνευσης (probe) – Παραγωγή λευκού φωτός.....	36
<b>Κεφάλαιο 3</b> Φωτοφυσικές Ιδιότητες των Πορφυρινικών Ενώσεων και Εφαρμογές.....	39
3.1 Ο πορφυρινικός δακτύλιος στην φύση .....	40
3.2 Η Φωτοφυσική των Πορφυρινών.....	40
3.3 Οι Τομείς Εφαρμογής των Πορφυρινών .....	50
3.4 Οι Περιβαλλοντικές Εφαρμογές των Πορφυρινών .....	50
3.4.1 Η Σύζευξη Φυσικής και Τεχνητής Φωτοσύνθεσης στην Παραγωγή Ενέργειας.....	50
3.4.2 Η Εφαρμογή των Πορφυρινών στην Παραγωγή Υδρογόνου .....	53
3.5 Οι Βιοιατρικές Εφαρμογές των Πορφυρινών .....	55
3.5.1 Οι Πορφυρίνες ως Χρωστικές στην Φωτοδυναμική Θεραπεία .....	55



3.6 Οι Πορφυρίνες στην Απεικονιστική Θεραπεία (Imaging – Guided Therapy) .....	58
3.7 Η Εφαρμογή των Πορφυρινών ως Μόρια - Βιοαισθητήρες .....	59
<b>Κεφάλαιο 4</b> Πειραματική Διάταξη Υπερταχείας Χρονοαναλύομενης Φασματοσκοπίας Απορρόφησης .....	60
4.1 Πειραματική Διαδικασία .....	60
4.1.1 Διαδικασία Παρασκευής Δειγμάτων .....	61
4.2 Οργανολογία Πειραματικής Διάταξης Pump – Probe .....	62
4.3 Ανάλυση Βασικών Πειραματικών Στοιχείων της Πειραματικής Διάταξης .....	63
4.3.1 Το Ti: Sapphire Laser .....	63
4.3.2 Το Οπτικό Αντηχείο (Oscillator).....	66
4.3.3 Ο Διαπλατυντής Δέσμης .....	70
4.3.4 Ο Οπτικός Ενισχυτής.....	70
4.3.5 Ο Συμπιεστής Δέσμης.....	70
4.3.6 Το laser Nd:YLF.....	71
4.3.7 Το Nd:YVO <sub>4</sub> Laser .....	72
4.3.8 Φασματογράφος .....	73
4.3.9 Η κάμερα CCD Newton <sup>EM</sup> , Andor <sup>TM</sup> Technology .....	75
4.3.10 Βασικές αρχές ανιχνευτικών συστημάτων – Τα πλεονεκτήματα των CCD ανιχνευτών .....	75
4.3.11 Οι αισθητήρες εικόνας (image sensors) ως θεμέλιοι λίθοι των CCD ανιχνευτών .....	77
4.3.12 Η δομή και η λειτουργία της συστοιχίας των pixel .....	78
4.3.13 Η CCD κάμερα τριών φάσεων .....	79
4.3.14 Η καταγραφή χρωμάτων από τους ανιχνευτές τύπου CCD.....	80
<b>Κεφάλαιο 5</b> Ανάλυση Πειραματικών Αποτελεσμάτων των Πορφυρινικών Δειγμάτων με την Τεχνική “Υπερταχεία Χρονοαναλύομενη Φασματοσκοπία Απορρόφησης” .....	82
5.1 Απεικόνιση Πειραματικών Δεδομένων Χρονοαναλύομενης Φασματοσκοπίας Απορρόφησης με Δισδιάστατους Χάρτες (2 – D Plots).....	82
5.2 Ανάλυση Δείγματος Zn (II) - Τετραφαίνυλο – Πορφυρίνης (ZnTPP).....	84
5.2.1 Φασματοσκοπία Θεμελιώδους Κατάστασης των Πορφυρινών .....	84

5.2.2 Πειραματικά Δεδομένα Χρονοαναλύμενης Φασματοσκοπίας Απορρόφησης της Zn (II) – Τετραφαίνυλο Πορφυρίνης (ZnTPP) .....	87
5.3 Ανάλυση Φασματοσκοπικών Δεδομένων του Συστήματος Παραγωγής Υδρογόνου 3PyP-FF-OMe – Co(dmgh <sub>2</sub> )pyCl .....	95
5.3.1 Πειραματικά Δεδομένα Φασματοσκοπίας Βασικής Κατάστασης της Πορφυρίνης Sn(IV) - 3PyP-FF-OMe και του Συστήματος Παραγωγής Υδρογόνου Sn(IV) - 3PyP-FF-OMe – Co(dmgh <sub>2</sub> )pyCl .....	97
5.3.2 Ανάλυση του Συστήματος Παραγωγής Υδρογόνου με Χρονοαναλύμενη Φασματοσκοπία Απορρόφησης .....	100
5.3.3 Ο μηχανισμός λειτουργίας του καταλυτικού συστήματος παραγωγής υδρογόνου....	113
<b>Κεφάλαιο 6</b> Συμπεράσματα και Προοπτικές .....	116
<b>Κεφάλαιο 7</b> Βιβλιογραφικές Αναφορές .....	118
Παράρτημα .....	123

# Κεφάλαιο 1 Βασικές Αρχές των Laser

## 1.1 Εισαγωγικά στοιχεία

Η τεχνική της χρονοαναλυόμενης φασματοσκοπίας αποτελεί τη βασική πειραματική μέθοδο μελέτης της δυναμικής (κινητικής) ατόμων και μορίων στις διεγερμένες καταστάσεις τους. Η τεχνική συνίσταται στην ακτινοβολήση του υπό μελέτη συστήματος με παλμική πηγή λέιζερ, η οποία λειτουργεί ως μια 'στιγμιαία' διαταραχή, που προκαλεί διέγερση των ατόμων ή μορίων και παρακολούθηση της εξέλιξης των διεγερμένων καταστάσεων μέσω κατάλληλης φασματοσκοπικής μεθόδου, για παράδειγμα φασματοσκοπίας εκπομπής φθορισμού, σκέδασης Raman ή απορρόφησης. Οι πληροφορίες που λαμβάνονται μέσω της χρονοαναλυόμενης φασματοσκοπίας απορρέουν από την καταγραφή στο χρόνο της εξέλιξης των διεγερμένων καταστάσεων, ενδεχομένως και προϊόντων που προκύπτουν εξ αυτών (π.χ. ιόντα, ισομερείς ή ταυτομερείς μορφές, φωτοχημικά ενδιάμεσα) και συμβάλλουν σημαντικά στην κατανόηση των μηχανισμών φωτοφυσικών φαινομένων. Οι δυνατότητες της τεχνικής επεκτείνονται και στον τομέα της φωτοχημείας με την παρατήρηση της εξέλιξης χημικών αντιδράσεων μεταξύ δύο ή περισσότερων μορίων, ή ακόμη και την λήψη πληροφοριών που σχετίζονται με την συγκέντρωση κατανάλωσης / παραγωγής διαφόρων αντιδραστηρίων στον χρόνο. Σημειώνεται ότι εν γένει η μορφή των μελετώμενων συστημάτων ποικίλει και τα δείγματα μπορεί να είναι στερεά, υγρά ή και αέρια. Η τεχνική έχει την δυνατότητα μελέτης δειγμάτων στις τρεις φάσεις της ύλης, παρέχοντας ευελιξία σε ό,τι αφορά την μορφή του εκάστοτε εξεταζόμενου συστήματος.

Η τεχνική της χρονοαναλυόμενης φασματοσκοπίας απορρόφησης επιλέχθηκε ως η πλέον κατάλληλη για την μελέτη φωτοφυσικών και φωτοχημικών διεργασιών πορφυρινικών συστημάτων, διότι επιτρέπει τη μελέτη των μη-ακτινοβολικών μονοπατιών αποδιέγερσης που ακολουθούν τα μόρια αφότου διεγερθούν σε ανώτερο από το θεμελιώδες ενεργειακό επίπεδο. Επιπλέον, έμμεσες παρατηρήσεις μπορούν να πραγματοποιηθούν και για τις ακτινοβολικές διεργασίες αποδιέγερσης που λαμβάνουν χώρα στο δείγμα. Είναι προφανές ότι για την διέγερση των συστημάτων και την παρατήρηση και μελέτη της δυναμικής των φωτοφυσικών διεργασιών, η τεχνική έχει ως βάση της την αλληλεπίδραση ακτινοβολίας-ύλης, και χρησιμοποιεί ως πηγές φωτός παλμικά λέιζερ τόσο για την παραγωγή των διεγερμένων καταστάσεων όσο και για την παρακολούθηση αυτών.

Οι πηγές λέιζερ χρησιμοποιούνται ευρέως τόσο στην επιστημονική έρευνα όσο και σε βιομηχανικές, ιατρικές και διαγνωστικές εφαρμογές. Η πρώτη αναφορά για την παραγωγή ακτινοβολίας λέιζερ πραγματοποιήθηκε με το λέιζερ Ruby το 1960 από τον Theodore H. Maiman [1],[2],[3]. Το λέιζερ ρουμπινίου, έχει ως ενεργό υλικό ιόντα χρωμίου ( $\text{Cr}^{3+}$ ) σε μήτρα αλουμίνας ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), αντλείται από παλμική λυχνία έκλαμψης (flash lamp) και αποτελεί ένα λέιζερ στερεάς κατάστασης το οποίο εκπέμπει ακτινοβολία στην περιοχή του ορατού με κεντρικό μήκος κύματος εκπομπής,  $\lambda = 694.3 \text{ nm}$ . Λόγω των φωτοφυσικών χαρακτηριστικών των διεγερμένων καταστάσεων των ιόντων  $\text{Cr}^{3+}$  η λειτουργία του λέιζερ Ruby είναι παλμική και οι παραγόμενοι παλμοί έχουν χρονοδιάρκεια μερικών χιλιοστοδευτερολέπτων (millisecond, ms) σε ελεύθερη

λειτουργία της κοιλότητας (free running) ενώ με τη διαδικασία q-switching επιτυγχάνονται παλμοί χρονοδιάρκειας λίγων δεκάδων νανοδευτερολέπτων (nanosecond, ns). Το Ruby λέιζερ χρησιμοποιείται σήμερα σε πολλές εφαρμογές της ιατρικής επιστήμης (κυρίως δερματολογικής φύσεως θεραπείες), ενώ η εξέλιξη των λέιζερ έφερε στο προσκήνιο τα λέιζερ χρωστικών, αργού και Nd: YAG.

Η επιλογή των λέιζερ ως πηγών φωτός για ερευνητικές, ιατρικές, βιομηχανικές και διαγνωστικές εφαρμογές υπήρξε ραγδαία μετά την ανακάλυψη του πρώτου λέιζερ αλλά και των άλλων που ακολούθησαν, λόγω των καινοτόμων χαρακτηριστικών τους έναντι άλλων πηγών [4]. Χαρακτηριστικά όπως η μονοχρωματικότητα, η λαμπρότητα η κατευθυντικότητα και η συμφωνία (συμφασικά κύματα φωτός) της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας, δημιουργούν μια πηγή διέγερσης με πολλά πλεονεκτήματα έναντι των συμβατικών λυχνιών. Η επιστημονική εξέλιξη στον συγκεκριμένο ερευνητικό τομέα συνεισέφερε στην κατασκευή διαφόρων τύπων λέιζερ, με ποικίλους τύπους ενεργών μέσων (στερεών, υγρών ή αερίων), παλμικής ή συνεχούς λειτουργίας, τα οποία εκπέμπουν σε διαφορετικές συχνότητες. Αυτή η ποικιλομορφία και η ταχεία εμπορική παραγωγή πηγών λέιζερ (από τα μέσα της δεκαετίας του 1970) διευκόλυνε την διέγερση δειγμάτων που εμφάνιζαν απορροφητικότητα στις διάφορες περιοχές του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Η συχνότητα εκπομπής των λέιζερ εξαρτάται από το ενεργό υλικό τους, και ειδικότερα από τα ενεργειακά επίπεδα των χρωμοφόρων που υποστηρίζουν τη δράση λέιζερ κατόπιν κατάλληλης διέγερσης (άντλησης – pump). Αναλόγως της φυσικής κατάστασης του ενεργού υλικού, τα λέιζερ διακρίνονται σε λέιζερ στερεάς κατάστασης (κρυσταλλικά ή άμορφα στερεά, ημιαγωγοί), υγρής κατάστασης (διαλύματα φθορίζουσών οργανικών χρωστικών σε οργανικούς διαλύτες) και αέριας κατάστασης (διεγερμένα άτομα, ατομικά ιόντα ή μόρια).

## 1.2 Οι διεργασίες αυθόρμητης και εξαναγκασμένης εκπομπής

Η έναρξη όλων των φωτοφυσικών διεργασιών γίνεται με την διαδικασία της αυθόρμητης απορρόφησης [5]. Στην περίπτωση ενός ατόμου / μορίου, η απορρόφηση λαμβάνει χώρα όταν ένα ηλεκτρόνιο αλληλεπιδράσει με κατάλληλη ακτινοβολία συχνότητας  $\nu$ . Η ενέργεια ( $E$ ) η οποία αντιστοιχεί στη διαφορά ενέργειας μεταξύ δυο ενεργειακών επιπέδων (κβαντικών καταστάσεων του συστήματος) δίνεται σύμφωνα από την ακόλουθη σχέση.

$$E = E_2 - E_1 = h \times \nu \quad 1.1$$

όπου ο όρος  $h$  αντιστοιχεί στη σταθερά του Planck ( $h = 6.626 \times 10^{-34}$  J s).

Στην περίπτωση αυτή, το ηλεκτρόνιο μεταβαίνει από την θεμελιώδη – και χαμηλότερης ενέργειας – κατάσταση ( $E_1$ ) του ατόμου σε μια υψηλότερη ενεργειακά κατάσταση ( $E_2$ ). Ο ρυθμός μετάβασης,  $w$ , είναι ο ρυθμός μεταβολής της πιθανότητας το μόριο να βρεθεί στην ανώτερη κατάσταση [6]. Σημειώνεται ότι η συγκεκριμένη διεργασία αναφέρεται ως εξαναγκασμένη απορρόφηση (stimulated absorption) και περιγράφεται είτε ως αλληλεπίδραση ακτινοβολίας

συχνότητας  $\nu$ , είτε φωτονίου ενέργειας «E» (1.1) με το σύστημα. Ο Albert Einstein έγραψε τον ρυθμό μετάβασης ως:

$$w = B \times \rho(\nu), \nu: \text{συχνότητα μετάβασης} \quad 1.2$$

όπου B είναι ο συντελεστής της εξαναγκασμένης απορρόφησης και  $\rho \nu$  η πυκνότητα ενέργειας μεταξύ των συχνοτήτων  $\nu$  και  $\nu + d\nu$ .

Το ηλεκτρόνιο επιστρέφει από τη διεγερμένη κατάσταση στην αρχική εκπέμποντας φως. Η εκπομπή αυτή, όπως εισήγαγε ο Albert Einstein μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω δυο διαφορετικών διεργασιών, της εξαναγκασμένης εκπομπής ή της αυθόρμητης εκπομπής.

Η αυθόρμητη εκπομπή αντιστοιχεί σε μετάβαση του ηλεκτρονίου από την κατάσταση  $E_2$  στην  $E_1$  και σύμφωνα με τα ανωτέρω η ενέργεια του εκπεμπόμενου φωτονίου ή η συχνότητα της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας θα δίνεται από τη σχέση 1.1. Σημειώνεται ότι η αυθόρμητη αποδιέγερση οδηγεί σε εκπομπή ακτινοβολίας προς τυχαίες διευθύνσεις (Εικόνα 1.1, δεύτερο σχήμα).

Η εξαναγκασμένη εκπομπή συντελείται στην περίπτωση κατά την οποία ακτινοβολία συχνότητας  $\nu$  επάγει (εξαναγκάζει) την αποδιέγερση του ηλεκτρονίου από την διεγερμένη κατάσταση  $E_2$  στην  $E_1$  (Εικόνα 1.1, τρίτο σχήμα). Όπως γίνεται αντιληπτό, αυτού του τύπου η διεργασία περιλαμβάνει την εκπομπή δύο φωτονίων που αντιστοιχούν σε ηλεκτρομαγνητικά κύματα συγγραμμικά, συμφασικά και ίδιας πόλωσης. Ο ρυθμός της εξαναγκασμένης εκφράζεται με την σχέση

$$w' = B' \times \rho(\nu), \nu: \text{συχνότητα μετάβασης} \quad 1.3$$

όπου  $B'$  ο συντελεστής εξαναγκασμένης εκπομπής και  $\rho \nu$  η πυκνότητα ενέργειας μεταξύ των συχνοτήτων  $\nu$  και  $\nu + d\nu$ .

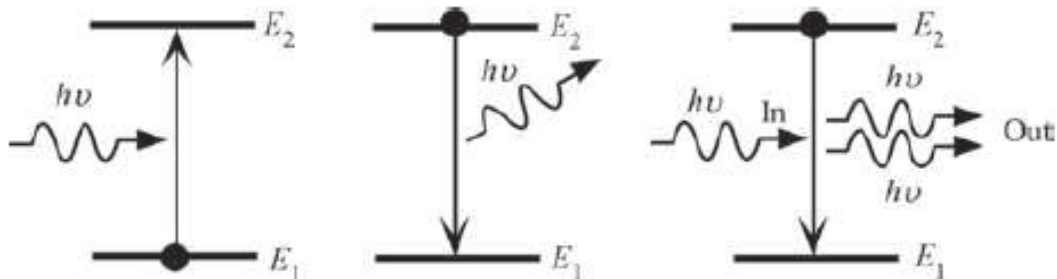
Δεδομένου του ότι σε ένα σύστημα με ορισμένα ενεργειακά επίπεδα η διεργασία της εξαναγκασμένης απορρόφησης είναι η αντίστροφη της εξαναγκασμένης εκπομπής, οι συντελεστές Einstein των δύο διεργασιών θα είναι ισότιμοι ( $B = B'$ ) [6].

Ο Einstein έδειξε πως οι συντελεστές αυθόρμητης (A) και εξαναγκασμένης (B,  $B'$ ) απορρόφησης και εκπομπής είναι ίσοι και ότι ο συντελεστής αυθόρμητης εκπομπής συνδέεται με αυτούς μέσω της σχέσης,

$$A = \left( \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \right) \times B, B' = B \quad 1.4$$

όπου A ο ρυθμός της αυθόρμητης απορρόφησης, h η σταθερά του Planck ( $6.626 \times 10^{-34}$  J s),  $\nu$  η συχνότητα μετάβασης, c η ταχύτητα του φωτός και B ο ρυθμός εξαναγκασμένης απορρόφησης ή εκπομπής.

Το φαινόμενο της εξαναγκασμένης εκπομπής συντελεί στην ενίσχυση της ακτινοβολίας εκπομπής, και αποτελεί τη βασική αρχή λειτουργίας των πηγών λέιζερ. Ο όρος «ενίσχυση φωτός» είναι ακριβής, καθώς κατά την εξαναγκασμένη εκπομπή διαδικασία με χρήση ενός φωτονίου που αλληλεπιδρά με το σύστημα προκύπτει ένα επιπλέον (Εικόνα 1.1, τρίτο σχήμα).



**Εικόνα 1.1:** Οι διαδικασίες εξαναγκασμένης απορρόφησης (αριστερά) αυθόρμητης εκπομπής (κέντρο) και εξαναγκασμένης εκπομπής (δεξιά) ακτινοβολίας σε σύστημα δύο ενεργειακών επιπέδων  $E_1$  και  $E_2$  [5].

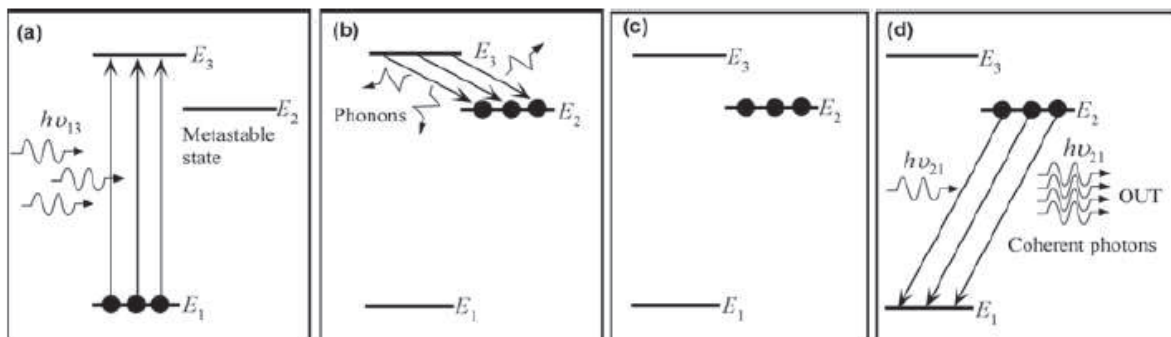
Λαμβάνοντας υπόψιν ένα σύστημα ατόμων (δύο ενεργειακών επιπέδων), για να επιτευχθεί ενίσχυση του φωτός, θα πρέπει τα περισσότερα από τα άτομα να βρίσκονται στη διεγερμένη κατάσταση. Στην αντίθετη περίπτωση, το εισερχόμενο φωτόνιο θα απορροφάται κατά προτίμηση από άτομα στη θεμελιώδη κατάσταση. Η περίπτωση κατά την οποία ο πληθυσμός των ατόμων στην κατάσταση 2 υπερβαίνει εκείνον στην κατάσταση 1, καλείται αντιστροφή πληθυσμών. Η αντιστροφή πληθυσμών αντιτίθεται της στατιστικής θεωρίας ενεργειακής κατανομής του Boltzmann, σύμφωνα με την οποία υπό συνθήκες θερμοδυναμικής ισορροπίας ο περισσότερος πληθυσμός ενός συστήματος βρίσκεται στην χαμηλότερη δυνατή ενέργεια, συνεπώς και στην χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση. Για την παρατήρηση του φαινομένου της ενίσχυσης και επομένως της δράσης λέιζερ είναι απαραίτητη η αντιστροφή πληθυσμών. Αυτό είναι αδύνατο να επιτευχθεί σε ένα σύστημα δυο επιπέδων, διότι ο πληθυσμός δεν βρίσκει τρίτη ενεργειακή κατάσταση για να διοχετευθεί και επιστρέφει στην θεμελιώδη. Συνεπώς για την επίτευξη της ενίσχυσης της ακτινοβολίας απαιτείται η χρήση συστημάτων τουλάχιστον τριών ενεργειακών επιπέδων.

### 1.3 Αντιστροφή Πληθυσμών

Η αντιστροφή πληθυσμών αποτελεί βασική προϋπόθεση για την παρατήρηση δράσης λέιζερ σε ένα πραγματικό ατομικό ή μοριακό σύστημα και για να επιτευχθεί απαιτείται η συμμετοχή τριών ή και περισσότερων ενεργειακών επιπέδων του ενεργού υλικού στις διεργασίες άντλησης (διέγερσης) και εκπομπής. Στη συνέχεια αναλύονται οι διεργασίες δράσης λέιζερ σε συστήματα τριών και τεσσάρων επιπέδων για την διεκπεραίωση της ενίσχυσης του φωτός.

#### 1.3.1 Σύστημα τριών επιπέδων

Η Εικόνα 1.2 απεικονίζει συνοπτικά τα τέσσερα διαφορετικά στάδια που ακολουθούν τα ηλεκτρόνια του ενεργού υλικού ενός λέιζερ για την επίτευξη της εκπομπής ακτινοβολίας λέιζερ.



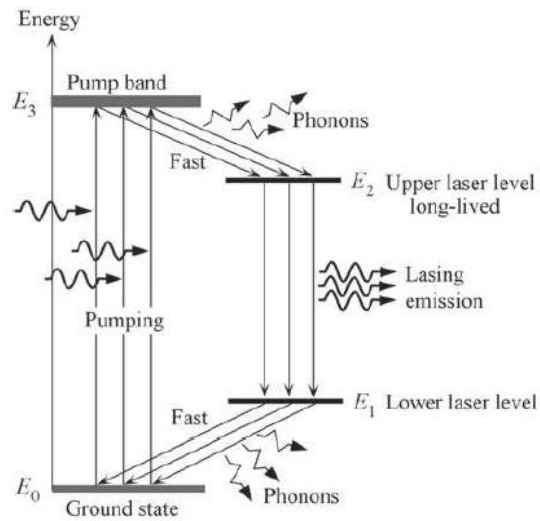
**Εικόνα 1.2:** Σύστημα τριών επιπέδων που ερμηνεύει τη λειτουργία των λέιζερ ρουμπινίου. (a): διέγερση πληθυσμού από τη βασική στην διεγερμένη κατάσταση ( $E_1 \rightarrow E_3$ ), (b): ταχεία μετάβαση από το επίπεδο  $E_3$  προς το χαμηλότερης ενέργειας επίπεδο  $E_2$  ( $E_3 \rightarrow E_2$ ), (c): συσσώρευση σημαντικού πληθυσμού στην διεγερμένη κατάσταση  $E_2$  (αντιστροφή πληθυσμού ως προς τη θεμελιώδη,  $E_1$ ), (d): εξαναγκασμένη εκπομπή ακτινοβολίας (εκπομπή λέιζερ) από το διεγερμένο επίπεδο  $E_2$  προς την θεμελιώδη κατάσταση  $E_1$  [5].

Η διαδικασία ξεκινά με την απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας από το σύστημα – την λεγόμενη άντληση (Εικόνα 1.2 (a)). Με την (εξαναγκασμένη) απορρόφηση ακτινοβολίας κατάλληλης ενέργειας,  $h\nu = E_3 - E_1$ , το ενεργό υλικό διεγείρεται από την κατάσταση  $E_1$  στην  $E_3$ . Εν συνεχεία, ο πληθυσμός της  $E_3$  κατάστασης μεταβαίνει ταχέως προς την  $E_2$  (Εικόνα 1.2 (b)). Στην περίπτωση του ρουμπινίου, αυτό πραγματοποιείται με μεταφορά ενέργειας διέγερσης σε δονητικούς βαθμούς ελευθερίας του πλέγματος της αλουμίνας ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Το σημαντικό στην αποδιέγερση  $E_3 \rightarrow E_2$  είναι ότι ο πληθυσμός καταλήγει να συσσωρεύεται στην κατάσταση  $E_2$ , που έχει μεγάλο χρόνο ζωής (αναφέρεται ως μετασταθής κατάσταση και χαρακτηρίζεται από χαμηλή πιθανότητα αυθόρμητης αποδιέγερσης). Αν ο βαθμός διέγερσης της θεμελιώδους (σταδίο a) είναι επαρκής προκύπτει ως αποτέλεσμα αντιστροφή πληθυσμών μεταξύ της μετασταθούς κατάστασης  $E_2$  και της θεμελιώδους  $E_1$  (Εικόνα 1.2 (c)). Το φαινόμενο της δράσης λέιζερ επάγεται μέσω των τυχαίων φωτονίων που εκπέμπονται από  $E_2 \rightarrow E_1$  (αυθόρμητη εκπομπή) (Εικόνα 1.2 (d)). Κάποια από αυτά τα φωτόνια εφόσον το ενεργό υλικό βρίσκεται μέσα σε κοιλότητα διαδίδονται κατά μήκος του άξονα της κοιλότητας και έτσι οδηγούν σε εξαναγκασμένη εκπομπή η οποία ενισχύεται συνεχώς μέσω των διαδοχικών ανακλάσεων στην κοιλότητα με αποτέλεσμα την ενίσχυση της ακτινοβολίας  $E_2$  στην  $E_1$ . Καθόσον συνεχίζεται η άντληση, όλο και περισσότερος πληθυσμός διεγείρεται και πληθύνεται η κατάσταση  $E_2$  και συνεχίζεται η εξαναγκασμένη εκπομπή (Εικόνα 1.2 (d)). Το φαινόμενο της επαγόμενης εξαναγκασμένης εκπομπής φωτονίων ίδιας φάσης, πόλωσης και κατεύθυνσης με το αρχικό τους καλείται δράση λέιζερ (lasing).

### 1.3.2 Σύστημα Τεσσάρων Επιπέδων

Το σύστημα τεσσάρων επιπέδων στα λέιζερ διερευνήθηκε ώστε να αντιμετωπιστεί το μειονέκτημα του προαναφερθέντος, τριών επιπέδων συστήματος, να επιτύχει αντιστροφή πληθυσμών με ευκολία. Στην περίπτωση των τριών επιπέδων απαιτείται η άντληση περίπου του μισού πληθυσμού του ενεργού υλικού του λέιζερ για την εκκίνηση της διαδικασίας δράσης λέιζερ.

Η διαδικασία γίνεται πιο εύκολη στην περίπτωση που το ενεργό υλικό χρησιμοποιεί τέσσερα επίπεδα για την πραγμάτωση της εξαναγκασμένης εκπομπής (Εικόνα 1.3).



**Εικόνα 1.3:** Σχηματική αναπαράσταση του συστήματος τεσσάρων επιπέδων για το λέιζερ Nd: YAG. Φωτόνια κατάλληλης ενέργειας προσπίπτουν στο υλικό και αντλούν πληθυσμό (pumping) από την θεμελιώδη ( $E_0$ ) στην διεγερμένη κατάσταση  $E_3$  (pump band). Ο πληθυσμός μεταβαίνει ταχέως και μη-ακτινοβολικά (εκπομπή φωνονίων) στην χαμηλότερη ενεργειακά κατάσταση  $E_2$ , η οποία χαρακτηρίζεται από υψηλό χρόνο ζωής. Συσσώρευση του πληθυσμού στην  $E_2$  και αποδιέγερσή του στην  $E_1$  οδηγεί στην δράση λέιζερ (lasing emission). Ο πληθυσμός επαναφέρεται σε σύντομο χρόνο και μη-ακτινοβολικά στην αρχική κατάσταση  $E_0$  [5].

Στην περίπτωση των τεσσάρων επιπέδων, η διαδικασία της άντλησης ( $E_0 \rightarrow E_3$ ) και της πρώτης γρήγορης μετάβασης ( $E_3 \rightarrow E_2$ ) διατηρούνται όμοιες σε σχέση με των τριών επιπέδων. Ωστόσο, σε αντίθεση με την Εικόνα 1.2, στο σύστημα τεσσάρων επιπέδων η εξαναγκασμένη εκπομπή δεν συμβαίνει μεταξύ μιας διεγερμένης κατάστασης και της θεμελιώδους. Η εξαναγκασμένη εκπομπή γίνεται πλέον μεταξύ δύο διεγερμένων καταστάσεων  $E_2 \rightarrow E_1$ . Ο κύκλος αποδιέγερσης ολοκληρώνεται με την αυθόρμητη εκπομπή φωτονίων από την χαμηλότερης ενέργειας μεταβατική κατάσταση στην θεμελιώδη ( $E_1 \rightarrow E_0$ ) [5]. Αν η διεργασία αυτή είναι ταχεία τότε διατηρείται η αναστροφή πληθυσμών καθ' όλη τη διάρκεια της άντλησης. Στην περίπτωση που η τελική αποδιέγερση είναι αργή τότε υπάρχει προοδευτική συσσώρευση πληθυσμού στο επίπεδο  $E_1$  και αίρεται η συνθήκη αντιστροφής πληθυσμών άρα τερματίζεται η δράση λέιζερ.

#### 1.4 Η εγκλείδωση παλμών στα λέιζερ

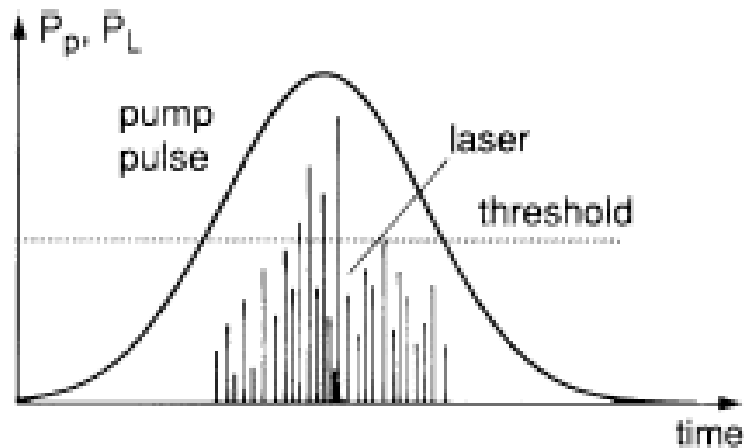
Με την εκκίνηση της διαδικασίας άντλησης του ενεργού υλικού ενός λέιζερ, κύματα ηλεκρομαγνητικής ακτινοβολίας διαφόρων συχνοτήτων,  $\nu$ , παράγονται στην κοιλότητα του οπτικού αντηχείου (oscillator) του (Ενότητα 4.3.2). Αν το μήκος της κοιλότητας είναι  $d$  τα μήκη κύματος που υποστηρίζονται από την κοιλότητα υπολογίζονται βάσει της ακόλουθης σχέσης.



$$\lambda = n \times \left(\frac{d}{2}\right) \rightarrow \nu = \frac{2c}{nd} \quad 1.5$$

$n$ ; ακέραιος αριθμός,  $c$ : ταχύτητα φωτός ( $2.99 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ ). Τα επιτρεπόμενα κύματα καλούνται διαμήκεις ρυθμοί ταλάντωσης της κοιλότητας (longitudinal modes).

Πριν την διαδικασία επιλογής τρόπου ταλάντωσης, το αντηχείο του λέιζερ παράγει ακανόνιστα σε διάφορες τιμές έντασης όλες τις δυνατές συχνότητες που προβλέπονται με βάση το μήκος της κοιλότητας,  $d$ , και το φάσμα εκπομπής που αντιστοιχεί στη μετάβαση, χωρίς τα κύματα να βρίσκονται σε φάση (Εικόνα 1.4).



**Εικόνα 1.4:** Οι διάφοροι τρόποι ταλάντωσης (modes) που δημιουργούν έναν παλμό [7].

Το αποτέλεσμα που λαμβάνεται πριν την διαδικασία εγκλειδωσης είναι η υπέρθεση όλων των εντάσεων των διαφορετικών κυμάτων (1.6).

$$\Sigma I_k = I_m \quad 1.6$$

όπου  $I_k$  η ένταση κάθε διαφορετικού κύματος της κοιλότητας. Ο εξαναγκασμός του συστήματος να διατηρεί ίδια φάση κυμάτων στην κοιλότητα, ονομάζεται εγκλειδωση ρυθμών και παράγει ως αποτέλεσμα ένα χρονικά πολύ στενό παλμό λέιζερ. Τα διάφορα κύματα της κοιλότητας πριν αποκτήσουν κοινή φάση μπορούν να περιγραφούν με τη σχέση 1.7, [7].

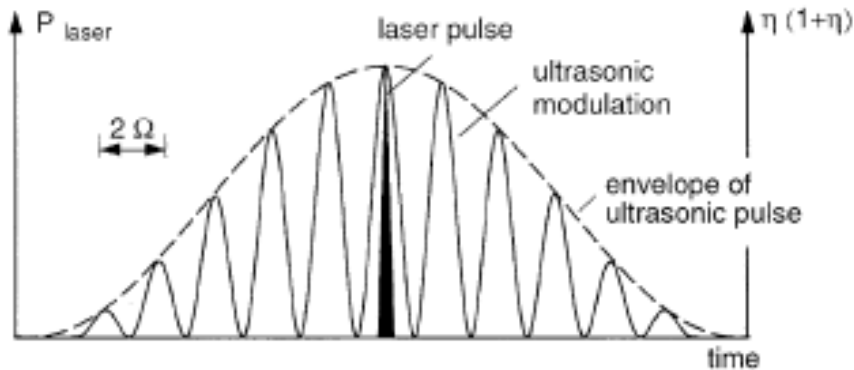
$$E(t) = A \sum_{n=0}^{n-1} e^{i(\omega_n t + \delta_n)} \quad 1.7$$

όπου  $A$  το πλάτος του κύματος,  $\omega_n$  η γωνιακή του συχνότητα του  $n$ -οστού ρυθμού ταλάντωσης και  $\delta_n$  η σχετική του φάση.

Με την εγκλείδωση ρυθμών, δηλαδή την περίπτωση που όλοι οι διαφορετικοί ρυθμοί καταφέρουν και διατηρούν ίδια φάση ( $\delta_n = \delta$ ), η ένταση του πεδίου προκύπτει από την υπέρθεση όλων των συνιστωσών του ηλεκτρικού πεδίου (1.8), δημιουργώντας τον φάκελο (envelope) (Εικόνα 1.5).

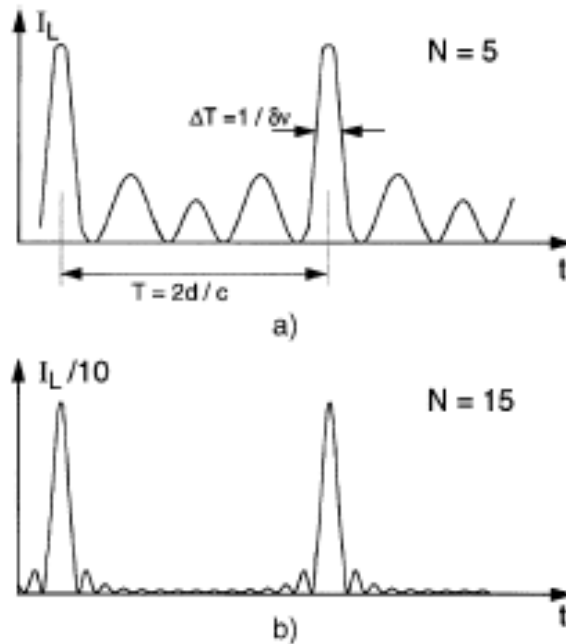
$$E(t) = Ae^{i\delta} \sum_{n=0}^{n-1} e^{i\omega_n t}, \omega_n = \omega - n\Delta\omega \quad 1.8$$

όπου  $A$  το πλάτος του παραγόμενου κύματος,  $\omega_n$  η γωνιακή συχνότητα,  $\delta$  η φάση του κύματος,  $n$  ο ρυθμός ταλάντωσης,  $\omega$  η γωνιακή συχνότητα του ρυθμού με την υψηλότερη συχνότητα και  $\Delta\omega$  η διαφορά συχνότητας μεταξύ δύο διαδοχικών ρυθμών ( $\Delta\omega = \omega_n - \omega_{n-1}$ ).



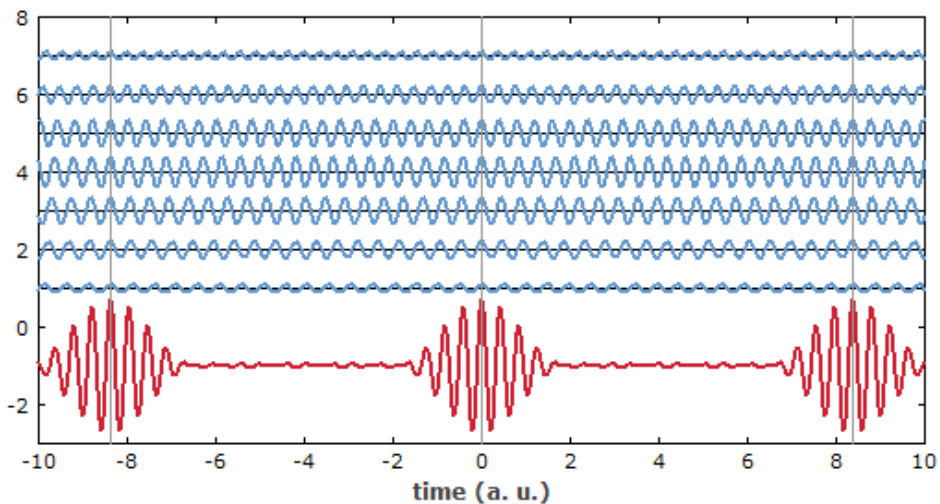
**Εικόνα 1.5:** Αναπαράσταση ηλεκτρικού πεδίου (συνεχής ημιτονοειδής καμπύλη) και του «φακέλου» (διακεκομμένη περιβάλλουσα γραμμή) παλμών Gauss [7].

Ωστόσο, η παραγωγή του παλμού παρατηρείται μόνο σε πολλαπλάσια του χρόνου  $2L/c$ , με  $L$  το μήκος της κοιλότητας, θυμίζοντας το σχήμα διακροτήματος (Εικόνα 1.7). Αυτό συμβαίνει εξαιτίας της συχνότητας με την οποία εμφανίζεται ενισχυτική συμβολή των συμφασικών κυμάτων.



**Εικόνα 1.6:** Η ένταση του πεδίου ως αποτέλεσμα της υπέρθεσης  $N = 5$  και  $N = 15$  τρόπων ταλάντωσης που έχουν την ίδια φάση. Η αύξηση του πλήθους των ρυθμών ταλάντωσης, αυξάνει την ένταση και το πλάτος των παλμών ενώ μειώνει τη χρονοδιάρκεια αυτών [7].

Σε οποιαδήποτε άλλη χρονική στιγμή παρατηρούνται συμφασικά κύματα χαμηλότερης εντάσεως (Εικόνα 1.6). Σημαντική είναι η παρατήρηση πως με την αύξηση των κυμάτων που συνδυάζονται για την παραγωγή ενός παλμού, οι εντάσεις των επιμέρους κυμάτων που δεν συντονίζονται μειώνονται και η ένταση της επιθυμητής συχνότητας αυξάνεται (Εικόνα 1.7).



**Εικόνα 1.7:** Ο σχηματισμός διακροτήματος από την υπέρθεση συμφασικών κυμάτων [5].

Στην περίπτωση που το πλάτος του τελικού παλμού είναι χρονοεξαρτώμενο, τότε το λέιζερ χαρακτηρίζεται ως παλμικό και η χρονική διάρκεια των παλμών του εξαρτάται από την συχνότητα του καθολικού κύματος, αλλά και από το πλήθος των τρόπων ταλάντωσης  $N$ , που έχουν συμμετάσχει για την δημιουργία του (1.9). Στην περίπτωση του ανεξάρτητου χρονικά πλάτους, τα λέιζερ χαρακτηρίζονται ως συνεχή (CW).

$$\Delta T = \frac{2\pi}{N \times f} = \frac{1}{\delta\nu} \quad 1.9$$

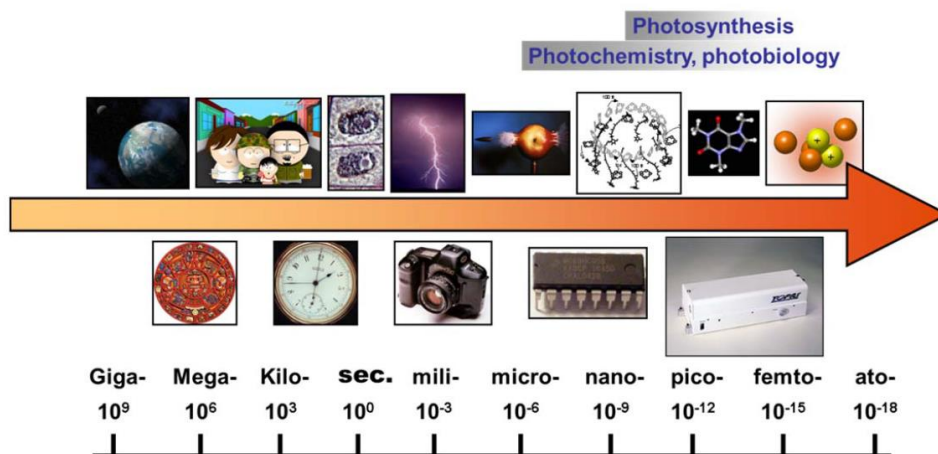
Έτσι, παραδείγματος χάριν, για ένα λέιζερ HeNe με μήκος κύματος εκπομπής  $\lambda=633$  nm και φασματικό εύρος  $\delta\nu=1.5$  GHz, προκύπτουν παλμοί εγκλείδωσης έως και 500 πικοδευτερολέπτων (ps).

Για την επίτευξη της εγκλείδωσης παλμών υπάρχουν διάφορες μέθοδοι οι οποίες χρησιμοποιούνται στα συστήματα λέιζερ. Ανεξάρτητα από τις διαφορές που παρουσιάζουν, η βασική τους αρχή είναι η αναστολή της διέλευσης του φωτός λέιζερ από την οπτική κοιλότητα έως την ισχυροποίηση του φαινομένου της αντιστροφής πληθυσμών και έπειτα η αναίρεση αυτής της απαγόρευσης. Η αδυναμία της ακτινοβολίας να διέλθει και να παραγάγει δράση λέιζερ επιτυγχάνεται εκτρέποντας ένα κάτοπτρο της κοιλότητας μηχανικά (Q – Switching) [5], ή παρεμβάλλοντας κάποιο οπτικό στοιχείο το οποίο εμποδίζει την ακτινοβολία να διέλθει μέσω αυτού μέχρι την ισχυροποίηση της έντασής της (Active or Passive Mode – Locking) ή ακόμη και οδηγώντας το σύστημα σε εγκλείδωση παλμών μέσω του φαινομένου αυτοεστίασης (Kerr Mode – Locking) [7].

# Κεφάλαιο 2 Υπερταχεία Χρονοαναλυόμενη Φασματοσκοπία Απορρόφησης

## 2.1 Εισαγωγή

Οι χρονικές κλίμακες στις οποίες λαμβάνουν χώρα τα φαινόμενα στη φύση ποικίλουν σε χρονοδιάρκεια ανάλογα το μελετώμενο σύστημα (Εικόνα 2.1). Τα συστήματα του μακρόκοσμου εξελίσσονται σε χρονική κλίμακα εύκολα αντιληπτή από τις ανθρώπινες αισθήσεις. Παραδείγματος χάριν, η πτώση ενός φρούτου από το δέντρο στο έδαφος είναι ένα φαινόμενο που προκαλεί η βαρύτητα και είναι πλήρως αντιληπτό χωρίς την παρέμβαση περίπλοκης οργανολογίας. Η παρατήρηση, η ερμηνεία και ο υπολογισμός του χρόνου εξέλιξης αυτών των φαινομένων καθίστανται δυνατά με τους απλούς νόμους της φυσικής [8].



**Εικόνα 2.1:** Διάφορες φυσικές διεργασίες, η χρονική κλίμακα που συμβαίνουν και τα μέσα για την ανίχνευσή τους [8].

Αντιστοίχως, υπάρχουν συστήματα στα οποία μελετώνται διεργασίες που εξελίσσονται σε μικρότερη χρονική κλίμακα από αυτήν που γίνεται εύκολα αντιληπτή με απλά μετρητικά μέσα. Σε τέτοια συστήματα λαμβάνουν χώρα φαινόμενα του μικρόκοσμου, όπως η δημιουργία δεσμών μεταξύ ατόμων ή και μορίων. Η μελέτη του μικρόκοσμου είναι σημαντική για την γνώση που αποφέρει, καθώς μέσω αυτής γίνονται κατανοητοί μηχανισμοί λειτουργίας που αφορούν φυσικοχημικές διεργασίες και καθίσταται εφικτή η ερμηνεία τους με βάση κύριες θεωρίες και φυσικούς νόμους. Ωστόσο, για την παρακολούθηση τόσο γρήγορων φαινομένων, απαιτούνται εργαλεία των οποίων η απόκριση θα είναι συντομότερη από αυτή των υπό μελέτη φαινομένων, έτσι ώστε να πραγματοποιείται ακριβής καταγραφή στιγμιότυπων κατά την εξέλιξή τους. Χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι το κλείστρο μιας φωτογραφικής μηχανής, όταν το φαινόμενο εξελίσσεται σε περισσότερο από μερικά χιλιοστά του δευτερολέπτου (millisecond, ms) ή τα λείζερ με παλμούς συγκρίσιμης διάρκειας με τα φαινόμενα μελέτης.

Η αρχή λειτουργίας των λέιζερ και η δημιουργία στενών παλμών κατέστησε τα λέιζερ υπερβραχέων παλμών αρωγό στην εξιχνίαση του τρόπου λειτουργίας του μικρόκοσμου. Μια από τις σημαντικές εφαρμογές των χρονικά στενών παλμών λέιζερ βασίζεται στην μελέτη συστημάτων έπειτα από την διαταραχή τους με υπερβραχείς παλμούς. Η διαταραχή οδηγεί ακαριαία το σύστημα εκτός ισορροπίας επιτρέποντας την παρατήρηση διαφόρων φυσικών ή χημικών διεργασιών καθώς το σύστημα οδεύει προς την κατάσταση ισορροπίας.

Οι παλμοί λέιζερ χαρακτηρίζονται από την χρονική διάρκεια επίδρασής τους στο δείγμα, η οποία ποικίλει αναλόγως του τύπου λέιζερ. Την χρονική στιγμή κατά την οποία ένας παλμός λέιζερ προκαλεί διαταραχή στο σύστημα μελέτης, μεταβολές αρχίζουν να συμβαίνουν ανεξάρτητα από την χρονική διάρκεια του παλμού. Συνεπώς, για διεργασίες που μελετώνται και συμβαίνουν σε μικρότερο χρονικό διάστημα από το εύρος του παλμού δεν είναι δυνατή η ακριβής παρακολούθηση της δυναμικής τους μελέτη, δηλαδή η αναλυτική μελέτη τους στον χρόνο. Η κατηγορία των υπερβραχέων παλμών λέιζερ με χρονική διάρκεια παλμού της τάξεως των φεμτοδευτερολέπτων (fs) αποτελούν το πλέον κατάλληλο μέσον διέγερσης, παρέχοντας το πλεονέκτημα ανίχνευσης και παρακολούθησης διεργασιών χρονικής διάρκειας συγκρίσιμης με εκείνη των παλμών της διαταραχής [9].

Τα προαναφερθέντα βασικά χαρακτηριστικά των στενών παλμών έχουν συντελέσει στην ανάπτυξη ποικίλων εφαρμογών. Στην συνέχεια του κεφαλαίου παρουσιάζονται γενικές αρχές μίας εκ των εφαρμογών που βρίσκουν τα λέιζερ στενών παλμών υψηλής ισχύος και η οποία δίνει την δυνατότητα παρατήρησης δειγμάτων στην διεγερμένη κατάσταση.

## **2.2 Πειραματική διάταξη τύπου «Pump – Probe»**

Η μέθοδος pump - probe αναφέρεται σε πειραματικές διατάξεις οι οποίες συνίστανται στην ύπαρξη τουλάχιστον δύο παλμών λέιζερ. Ο πρώτος παλμός καλείται «pump» και έχει τον ρόλο του παλμού διέγερσης του δείγματος, ενώ ο δεύτερος παλμός αναφέρεται ως “probe” και αποτελεί τον παλμό ανίχνευσης. Συνήθως οι δύο παλμοί έχουν ελεγχόμενα μεταβαλλόμενη χρονική διαφορά μεταξύ τους με την προοπτική μελέτης του εκάστοτε δείγματος σε διάφορες χρονικές στιγμές.

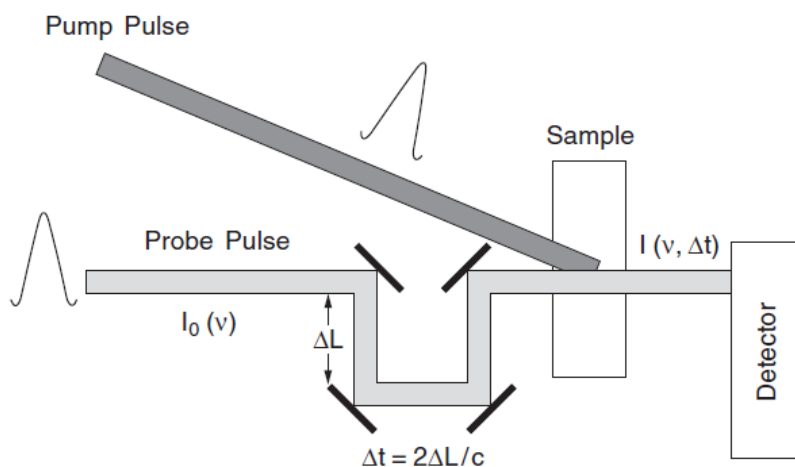
Η ανάλυση των δεδομένων μπορεί να προκύψει από την παρατήρηση μεταβολών στην δέσμη probe πριν και μετά την δράση της pump, όπως επίσης και από την ανίχνευση φαινομένων που δημιουργεί η ίδια η probe (πχ. φθορισμός επαγόμενος από λέιζερ) πριν και μετά την επίδραση της δέσμης διέγερσης. Η μέθοδος της υπερταχείας χρονοαναλυόμενης φασματοσκοπίας απορρόφησης αντιστοιχεί στην πρώτη περίπτωση αναλυτικής προσέγγισης, η οποία επάγεται στην σύγκριση της έντασης της δέσμης probe πριν και μετά την διαταραχή του συστήματος με την pump, ενώ πολυπλοκότερες φασματοσκοπικές μέθοδοι (CARS, anti-Stokes Raman Spectroscopy) χρησιμοποιούν την δεύτερη αναλυτική προσέγγιση δεδομένων [9].

### 2.3 Βασικές Αρχές Χρονοαναλυόμενης Φασματοσκοπίας Απορρόφησης

Η χρονοαναλυόμενη φασματοσκοπία απορρόφησης βασίζεται στην ανίχνευση μεταβολών του σήματος (αύξηση ή μείωση απορρόφησης) και των φασματικών χαρακτηριστικών των παλμών λέιζερ του πειράματος. Η διέγερση του δείγματος προκαλεί μετάβαση του πληθυσμού του σε υψηλότερα ενεργειακά επίπεδα από αυτό του θεμελιώδους. Το γεγονός αυτό επηρεάζει την διαπερατότητα που ανιχνεύει η δέσμη probe για το υλικό, εξαιτίας της μεταβληθείσας κατανομής των μορίων από την δέσμη pump. Η απόκριση του συστήματος στην διεγερμένη κατάσταση για τα διάφορα μήκη κύματος του παλμού probe, αποδίδει το φάσμα διεγερμένης κατάστασης του δείγματος.

Όπως στην περίπτωση της φασματοσκοπίας απορρόφησης της θεμελιώδους κατάστασης, έτσι και στην φασματοσκοπία μεταβατικής κατάστασης απορρόφησης (transient absorption spectroscopy) κάθε χημική ένωση έχει χαρακτηριστικό φασματικό αποτύπωμα. Το φασματοσκοπικό αποτύπωμα της διεγερμένης κατάστασης ενδέχεται να περιέχει την εμφάνιση νέων φασματοσκοπικών κορυφών που δημιουργούνται από την παραγωγή προϊόντων κατά την ακτινοβόληση του δείγματος (φωτοχημικές αντιδράσεις). Η συγκεκριμένη φασματοσκοπική τεχνική έχει ως πλεονέκτημα την καταγραφή του σήματος της απορροφητικότητας στον χρόνο. Ως αποτέλεσμα, είναι δυνατή η παρακολούθηση των φωτοφυσικών διεργασιών στην διεγερμένη κατάσταση αλλά και του ρυθμού ολοκλήρωσής τους.

Στο παρακάτω σχήμα απεικονίζεται η πειραματική διάταξη pump – probe (Εικόνα 2.2).

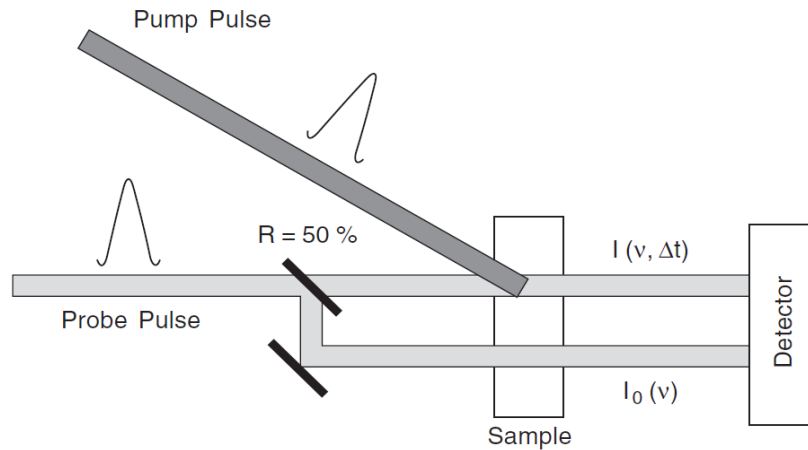


**Εικόνα 2.2:** Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διάταξης pump – probe [9].

Οι δύο παλμοί (pump pulse, probe pulse) της Εικόνας 2.2 προσπίπτουν στο δείγμα με χρονική καθυστέρηση που προκύπτει από την διαφορετική οπτική διαδρομή τους. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα ο παλμός pump να διαταράσσει το σύστημα την χρονική στιγμή  $t = 0$  και ο παλμός probe να καταφθάνει στο δείγμα έπειτα από χρονικό διάστημα  $\Delta t$ . Το χρονικό διάστημα  $\Delta t = \frac{2\Delta L}{c}$  εξαρτάται από την ταχύτητα του φωτός, ( $c$ ), και την οπτική διαδρομή ( $\Delta L$ ), και καθορίζεται σύμφωνα με τον εκάστοτε χρήστη για την λήψη των πειραματικών δεδομένων. Στη συνέχεια, ο

παλμός ανίχνευσης εισέρχεται στον ανιχνευτή με σκοπό την μετέπειτα καταγραφή και ανάλυση του σήματος.

Για την βελτιστοποίηση της ευαισθησίας της τεχνικής πολλές φορές ανιχνεύεται η φασματική μεταβολή της probe εν τη παρουσία και απουσία της διαταραχής του συστήματος ταυτόχρονα. Η επίτευξη της ταυτόχρονης ανίχνευσης στις μεταβολές του συστήματος δημιουργείται από τον διαχωρισμό της δέσμης probe σε δύο ίσες έντασης δέσμες (Εικόνα 2.3).



**Εικόνα 2.3:** Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διάταξης pump – probe διπλής δέσμης [9].

Η δέσμη probe διαχωρίζεται με την παρεμβολή ημιδιαπερατού κατόπτρου (beam splitter) σε δύο δέσμες. Η πρώτη (signal) αλληλεπικαλύπτεται χρονικά και χωρικά με την με την δέσμη διέγερσης pump στο εσωτερικό του δείγματος, ενώ η δεύτερη (reference) διαπερνά το δείγμα σε σημείο που δεν διαταράσσεται. Έπειτα από την διέλευσή τους, οι δύο δέσμες εισέρχονται με διαφορά ύψους στην είσοδο του φασματογράφου και ανιχνεύονται από τον ανιχνευτή (CCD, photodiode). Αυτή η διαδικασία διαχωρισμού της probe, αποσκοπεί στην σύγκριση των μεταβολών της έντασης των δύο παλμών και στην βελτιστοποίηση του σήματος μέσω του πηλίκου signal προς reference.

Η τεχνική βασίζεται στην μαθηματική έκφραση του νόμου των Beer-Lambert, η οποία συσχετίζει την πληθυσμιακή κατανομή με την μεταβολή της έντασης μιας δέσμης φωτός πριν και μετά την διέλευσή της από ένα δείγμα. Εφαρμόζοντας την μαθηματική εξίσωση των Beer-Lambert, ο ανιχνευτής θα καταγράψει σήμα που θα εκφράζεται από την σχέση (2.1) [9].

$$I(\nu, \Delta t) = I_0(\nu) \times 10^{-\epsilon_{\nu} N(\Delta t)l} \quad 2.1$$

Οι όροι  $I_0(\nu)$  και  $I(\nu, \Delta t)$  εκφράζουν την ένταση του φωτός πριν και μετά την είσοδό του στο δείγμα αντίστοιχα και  $\epsilon_{\nu}$  είναι ο μοριακός συντελεστής απορροφητικότητας του δείγματος για δεδομένη συχνότητα ακτινοβολίας. Ο νόμος περιλαμβάνει επιπλέον εξάρτηση από τον πληθυσμό του δείγματος σε μια συγκεκριμένη χρονική στιγμή  $\Delta t$ , ενώ ο όρος  $l$  της εξίσωσης εκφράζει την οπτική διαδρομή.



Ωστόσο, η παραπάνω μαθηματική έκφραση της απορροφητικότητας, δεν καλύπτει πλήρως την μετρούμενη φασματοσκοπική οντότητα τέτοιου είδους πειραματικών διατάξεων. Η ακριβής φυσική οντότητα μέτρησης καλείται οπτική πυκνότητα και εκφράζεται με την μαθηματική σχέση 2.2 [9].

$$OD(v, \Delta t) = \log\left(\frac{I_0(v)}{I(v, \Delta t)}\right) = \varepsilon_v N(\Delta t)l \quad 2.2$$

Στην περίπτωση που ο πληθυσμός του δείγματος αποδιεγείρεται εκθετικά με την πάροδο του χρόνου, τότε για κάθε χρονική στιγμή η εξίσωση 2.2 μετατρέπεται στην 2.3.

$$\ln(OD(\Delta t)) = \ln(N(0)\varepsilon_v l) - \frac{\Delta t}{\tau} \quad 2.3$$

όπου  $N(0)$  είναι ο πληθυσμός του δείγματος την χρονική στιγμή  $t=0$  και  $\frac{1}{\tau}$  ο ρυθμός που χαρακτηρίζει την μεταφορά του πληθυσμού κατά την διάρκεια μιας ακτινοβολικής ή μη – ακτινοβολικής διεργασίας για ορισμένο ενεργειακό επίπεδο του μορίου.

Η μέτρηση της οπτικής πυκνότητας των φασμάτων μεταβατικής κατάστασης καθορίζεται από τον λόγο  $\frac{I_0(v)}{I(v, \Delta t)}$ . Ωστόσο, κατά την πειραματική προσέγγιση του νόμου επιβάλλεται να ληφθούν υπόψιν και επιπλέον παράμετροι. Η απλουστευμένη μέτρηση του λόγου  $\frac{I_0(v)}{I(v, \Delta t)}$  θα ήταν ανεπαρκής, καθώς αυτό το σήμα θα εμπειριείχε παρασιτική ακτινοβολία (φθορισμός, ηλεκτρονικός θόρυβος). Επιπλέον, σημαντική είναι η ανομοιομορφία των φασματικών προφίλ των signal και reference παλμών - παρότι αυτές προέρχονται από την ίδια πηγή -, εξαιτίας της διαφοράς της οπτικής τους διαδρομής. Σύμφωνα με αυτές τις παραμέτρους, μπορεί να κατασκευαστεί μια πολυπλοκότερη μαθηματική εξίσωση (2.4) [9].

$$OD(v, \Delta t) = \log\left(\frac{I_0(v) - I_{0F}(v)}{I(v) - I_F(v)}\right) \times \left(\frac{I_B(v) - I_{n2}(v)}{I_A(v) - I_{n1}(v)}\right) \quad 2.4$$

- $I(v)$  και  $I_0(v)$  οι εντάσεις των μετρούμενων σημάτων παρουσία των παλμών pump και probe.
- $I_F(v)$  και  $I_{0F}(v)$  οι εντάσεις των σημάτων όταν επιδρά μόνο η pump στο δείγμα. Η ανίχνευση περιλαμβάνει τον φθορισμό του δείγματος και τον θόρυβο που υπάρχει.
- $I_A(v)$  και  $I_B(v)$  οι εντάσεις σήματος απουσία της δέσμης διέγερσης, αλλά παρουσία των παλμών probe. Ο ανιχνευτής θα αποδώσει την υπέρθεση σημάτων των probe και του θορύβου.
- $I_{n1}(v)$  και  $I_{n2}(v)$  το καταγεγραμμένο σήμα απουσία όλων των παλμών. Η ανίχνευση περιλαμβάνει ανίχνευση υποβάθρου και ηλεκτρονικού θορύβου [9].

Οι δύο ορισμοί μεταξύ απορροφητικότητας και οπτικής πυκνότητας είναι εύκολο να συγκεχυθούν, ωστόσο η οπτική πυκνότητα συμπεριλαμβάνει την χρονική εξάρτηση. Αρκετές φορές στην συνέχεια του κειμένου θα χρησιμοποιείται η έκφραση «μεταβολή στην απορροφητικότητα» έναντι της «οπτικής πυκνότητας», χάριν ευκολίας.

#### **2.4 Τα χαρακτηριστικά της δέσμης διέγερσης rump – Παραγωγή δευτέρης αρμονικής συχνότητας**

Η δέσμη άντλησης (rump) διαταράσσει το σύστημα μελέτης και προκαλεί την εκκίνηση των φωτοφυσικών φαινομένων του. Το βασικό χαρακτηριστικό της rump είναι η υψηλότερη ένταση και η μεγαλύτερη χωρική κατανομή της σε σχέση με την δέσμη ανίχνευσης. Ένα ακόμη χαρακτηριστικό της δέσμης διέγερσης είναι το μήκος κύματος εκπομπής της. Εξαιτίας της διαφορετικής φασματικής απόκρισης των δειγμάτων, το μήκος κύματος ακτινοβολίας της δέσμης διέγερσης είναι απαραίτητο να μπορεί να προσαρμοστεί ανάλογα. Η διαδικασία προσαρμογής της δέσμης rump στο επιθυμητό μήκος κύματος διέγερσης, συγκαταλέγεται στο πεδίο της μη – γραμμικής οπτικής.

Το συνηθέστερο φαινόμενο μη – γραμμικής οπτικής που χρησιμοποιείται στην φασματοσκοπία διεγερμένης κατάστασης καλείται παραγωγή αρμονικής συχνότητας. Κατά την διαδικασία παραγωγής αρμονικής συχνότητας, ακτινοβολία συχνότητας  $\omega$  τροποποιείται με στόχο την παραγωγή συχνοτήτων  $2\omega$ ,  $3\omega$  κ. ο. κ. Το φαινόμενο βασίζεται στην εξίσωση του Maxwell, όπως αυτή εφαρμόζεται για την μη – γραμμική πόλωση του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου. Η πόλωση ενός υλικού μπορεί να γραφεί ως μια σχέση δυναμοσειράς:

$$P = \epsilon_0(\chi^{(1)}E + \chi^{(2)}E^2 + \chi^{(3)}E^3 + \dots) \quad 2.5$$

Όπου  $P$  η πόλωση του υλικού,  $\chi^{(v)}$  ο παράγοντας που εκφράζει την ηλεκτρική επιδεκτικότητα του υλικού στην  $v$ -οστή τάξη, « $\epsilon_0$ » η διηλεκτρική σταθερά και « $E$ » η μαθηματική έκφραση του ηλεκτρικού πεδίου. Στην περίπτωση που το πεδίο είναι ασθενές, ο μόνος όρος που έχει βαρύτητα στην εξίσωση πόλωσης είναι ο πρώτος. Αυτή είναι η συνθήκη που ισχύει για τα γραμμικά φαινόμενα της οπτικής στα οποία περιλαμβάνονται η ανάκλαση, διάθλαση κλπ. Σε όλα τα γραμμικά φαινόμενα, η πόλωση είναι ανάλογη του ηλεκτρικού πεδίου που διέρχεται από το υλικό [8],[10].

Τα μη – γραμμικά φαινόμενα παίρνουν διάσταση όταν το ηλεκτρικό πεδίο είναι αρκετά ισχυρό, ώστε ο δεύτερος όρος της εξίσωσης Maxwell να επηρεάζει την πόλωση του υλικού. Σε αυτή την περίπτωση, ο όρος της μη γραμμικής πόλωσης γίνεται ανάλογος του τετραγώνου του ηλεκτρικού πεδίου (2.6).

$$P^2 \sim \epsilon_0 E^2 \quad 2.6$$

Θεωρώντας ότι η εξίσωση που περιγράφει το ηλεκτρικό πεδίο του φωτός έχει την έκφραση μιας κυματικής εξίσωσης ( $E = E_0 e^{-i(\omega_0 t + kz)}$ ) μπορεί να προκύψει η εξίσωση 2.7.

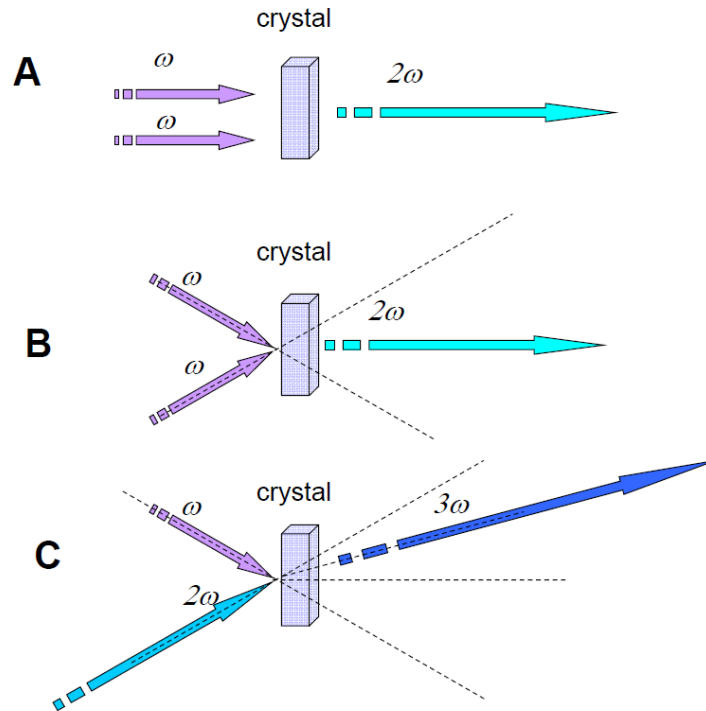
$$p^{(2)} \sim e^{-i(2\omega_0 t + 2kz)} \quad 2.7$$

Η παραπάνω εξίσωση εκφράζει τόσο την εξάρτηση της πόλωσης από το τετράγωνο του πεδίου όσο και την παραγωγή νέων συχνοτήτων. Το υλικό υπό τις παραπάνω συνθήκες, αλληλεπιδρά με συχνότητα κύματος  $\omega_0$  και αποδίδει την δεύτερη αρμονική συχνότητα ( $2\omega_0$ ) σε σχέση με αυτή του αρχικού πεδίου.

Η ηλεκτρική επιδεκτικότητα του υλικού είναι ένας ακόμη παράγοντας που συμβάλει στα μη – γραμμικά φαινόμενα. Στην φύση υπάρχουν υλικά τα οποία έχουν αμελητέα τιμή της δεύτερης τάξης ηλεκτρικής επιδεκτικότητας (ισότροπα υλικά) με αποτέλεσμα να μην παράγουν αρμονικές συχνότητες. Τα υλικά με υψηλή τιμή της δεύτερης τάξης ηλεκτρικής επιδεκτικότητας, καλούνται ανισότροπα και είναι κατάλληλα για την δημιουργία συχνοτήτων συνδυάζοντας μία ή και περισσότερες διαφορετικές συχνότητες. Ένα παράδειγμα υλικού που πληροί τα παραπάνω χαρακτηριστικά είναι ο κρύσταλλος BBO. Οι BBO κρύσταλλοι διαθέτουν κατάλληλη ασύμμετρη χωροταξική γεωμετρία των ατόμων τους, με αποτέλεσμα να φέρουν τις ιδιότητες ενός ανισότροπου υλικού.

Η παραγωγή αρμονικών συχνοτήτων απαιτεί την διατήρηση φάσης των εισερχόμενων στον κρύσταλλο κυμάτων (phase – matching condition). Η συνθήκη αυτή πληρείται όταν διατηρείται η ισοφασική ταχύτητα των κυμάτων στον κρύσταλλο διάδοσης. Εξαιτίας της ανισοτροπίας των κρυστάλλων (διαφορετικές τιμές δείκτη διάθλασης), η γωνία πρόσπτωσης μιας δέσμης στην επιφάνειά τους καθορίζει και την ταχύτητα διάδοσης φάσης της στο υλικό. Η ισοφασική ταχύτητα μεταξύ δύο παλμών που εισέρχονται σε έναν ανισότροπο κρύσταλλο (πχ. BBO) επιτυγχάνεται ρυθμίζοντας την κατάλληλη γωνία πρόσπτωσης. Αυτή η μέθοδος διευκολύνει δύο δέσμες διαφορετικής πόλωσης να διαδίδονται σε κοινό δείκτη διάθλασης, συνεπώς και με κοινή ταχύτητα διάδοσης [8],[10].

Ο συνδυασμός δύο παλμών που εισέρχονται σε έναν κρύσταλλο – όμοιας ή διαφορετικής συχνότητας – για την παραγωγή νέων συχνοτήτων πρέπει να πληρεί την αρχή διατήρησης της ορμής και της ενέργειας. Η αρχή διατήρησης της ενέργειας διασφαλίζει το γεγονός ότι ο συνδυασμός δύο παλμών συχνότητας  $\omega$  μπορεί να αποδώσει μια δέσμη συχνότητας  $2\omega$  ( $2 \times \omega \rightarrow 1 \times 2\omega$ ,  $1 \times \omega + 1 \times 2\omega \rightarrow 1 \times 3\omega$ , κλπ.), ενώ η αρχή διατήρησης της ορμής καθορίζει την κατευθυντικότητα των παραγόμενων παλμών στον χώρο (Εικόνα 2.4).



**Εικόνα 2.4:** Διατήρηση της ορμής στην διαδικασία γένεσης αρμονικής συχνότητας. A: συγγραμμικός συνδυασμός δύο παλμών συχνότητας  $\omega$ , για την παραγωγή μιας δέσμης συχνότητας  $2\omega$ ., B: μη – συγγραμμικός συνδυασμός δύο παλμών συχνότητας  $\omega$  για την γένεση δεύτερης αρμονικής συχνότητας. Η κατεύθυνση διάδοσης της δεύτερης αρμονικής προκύπτει από το διανυσματικό άθροισμα των δύο εισερχόμενων στον κρύσταλλο παλμών., C: άθροισμα διαφορετικών συχνοτήτων ( $\omega$ ,  $2\omega$ ) για την παραγωγή συχνότητας  $3\omega$  [8].

Συνεπώς, η συγγραμμική ένωση δύο παλμών ίδιας συχνότητας, θα αποδώσει μια δέσμη διπλάσιας συχνότητας και ίδιας κατευθυντικότητας με τις αρχικές, ενώ ο μη – συγγραμμικός συνδυασμός παλμών όμοιας ή και διαφορετικής συχνότητας θα αποδώσει την αντίστοιχη τιμή ενέργειας όπως προκύπτει από την αρχή διατήρησης της ενέργειας, ενώ παράλληλα η κατεύθυνση διάδοσης της παραχθείσας θα προκύπτει με το διανυσματικό άθροισμα των διανυσμάτων κατεύθυνσης των αρχικών παλμών (Εικόνα 2.4, B, C).

### 2.5 Τα χαρακτηριστικά της δέσμης ανίχνευσης (probe) – Παραγωγή λευκού φωτός

Η δέσμη ανίχνευσης (probe) χρησιμοποιείται για την παρακολούθηση των διαδικασιών που ακολουθούν έπειτα από την διαταραχή του δείγματος με την δέσμη διέγερσης. Η probe μπορεί να αποτελείται είτε από πολυχρωματικό είτε από μονοχρωματικό φως. Οι δέσμες με στενό φασματικό εύρος μπορούν να προέλθουν από μια ξεχωριστή πηγή λέιζερ (στερεάς κατάστασης, χρωστικών) από ότι αυτή της pump είτε από την ίδια πηγή λέιζερ της διάταξης, μετατρέποντας το μήκος κύματος της probe στο επιθυμητό μέσω μη γραμμικών φαινομένων. Το κατάλληλο μήκος κύματος της probe ποικίλει αναλόγως το δείγμα μελέτης. Η επιλογή του επιθυμητού εύρους μηκών κύματος

βασίζεται στην φασματική περιοχή απορρόφησης των ενδεχόμενων προϊόντων που δημιουργούνται από την ακτινοβολία του δείγματος στην διεγερμένη κατάσταση.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η περίπτωση της χρήσης ευρυφασματικού φωτός για την δέσμη probe. Η επίτευξη ευρέως φάσματος γίνεται συνήθως με την «γένεση συνεχούς φωτός» (continuum generation) και δίνει την δυνατότητα μελέτης του δείγματος σε διάφορα μήκη κύματος ταυτόχρονα. Η διαδικασία παραγωγής λευκού φωτός πραγματοποιείται με εστίαση ενός υψηλής ισχύος παλμού σε ένα μέσον. Τα φυσικά φαινόμενα που συντελούν στην παραγωγή ευρυφασματικού φωτός είναι αρχή αυτοδιαμόρφωσης φάσης του φωτός (self-phase modulation) και η εξαναγκασμένης εκπομπής Raman (stimulated Raman emission). Η διαδικασία παραγωγής λευκού φωτός μπορεί να προκύψει εστιάζοντας έναν υψηλής ισχύος στενό παλμό σε διάφορα μέσα ( $D_2O$ ,  $H_2O$ , quartz glass) [11]. Κάθε μέσον αποδίδει διαφορετικό ενεργειακό εύρος λευκού φωτός, διευκολύνοντας την ανίχνευση αχαρτογράφητων περιοχών σήματος που αφορούν πρωτοποριακά δείγματα.

Το φαινόμενο της αυτοδιαμόρφωσης φάσης αναφέρεται στην διάδοση μιας δέσμης λέιζερ σε ένα μέσο και στον τρόπο που συσχετίζεται ο δείκτης διάθλασης του μέσου με την ένταση του φωτός. Το φαινόμενο εμφανίζεται σε μη - γραμμικά μέσα, των οποίων ο δείκτης διάθλασης έχει μη - γραμμική εξάρτηση από την ένταση του φωτός που εστιάζεται στο μέσον (2.8).

$$n = n_0 + n_1 \times I \quad 2.8$$

όπου  $n_0$  ο γραμμικός,  $n_1$  ο μη - γραμμικός δείκτης διάθλασης και  $I$  η ένταση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Βασική προϋπόθεση της επιτυχούς δημιουργίας λευκού φωτός είναι η ένταση του φωτός που εισέρχεται στο μη - γραμμικό μέσον να είναι ικανή ώστε να μεταβληθεί ο δείκτης διάθλασης του μέσου [9],[12].

Με την μεταβολή του δείκτη διάθλασης του μέσου, αυτομάτως μεταβάλλεται («αυτοδιαμορφώνεται») και η φάση της κυματικής φύσης του φωτός. Εξαιτίας της πεπερασμένης διατομής που έχει το προφίλ μιας δέσμης λέιζερ, η αυτοδιαμόρφωση θα αποκτήσει χωρική εξάρτηση σε μια εγκάρσια τομή της έντασης του παλμού. Συνεπώς η δέσμη θα έχει αυτό - διαθλαστεί, εξαιτίας της χωρικής διασποράς της, οδηγώντας στο μη - γραμμικό φαινόμενο της αυτοεστίασης [11]. Η αυτοεστίασης αποτελεί μια μη - γραμμική οπτική διαδικασία η οποία επάγεται από την αλλαγή του δείκτη διάθλασης ενός μέσου που εκτίθεται σε υψηλής έντασης ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Μέσω της ραγδαίας αύξησης του δείκτη διάθλασης, το μέσον δρα όπως ένας φακός εστίασης για την διερχόμενη δέσμη.

Το φαινόμενο της αυτοεστίασης ανακαλύφθηκε (Kerr's Effect) το 1960, παρατηρώντας την εξάρτηση του δείκτη διάθλασης από την ένταση της ακτινοβολίας (2.8). Η θετική τιμή του μη - γραμμικού δείκτη διάθλασης στα περισσότερα υλικά είναι ο κύριος λόγος για την αύξηση του δείκτη διάθλασης στις περιοχές υψηλής έντασης μια διερχόμενης δέσμης (κυρίως στο κέντρο της δέσμης), δημιουργώντας ένα εστιακό προφίλ που δυνητικά μπορεί να προκαλέσει την

καταστροφή του υλικού [9],[11]. Ωστόσο, η έναρξη του φαινομένου απαιτεί ενέργεια κατωφλίου, η οποία αποδίδεται από την σχέση 2.9.

$$P = a \frac{\lambda^2}{4\pi n_0 n_2} \quad 2.9$$

όπου  $\lambda$  το μήκος κύματος ακτινοβολίας στο κενό, και  $a$  σταθερά η οποία διαφέρει για κάθε δέσμη λέιζερ ανάλογα την χωρική της διασπορά.

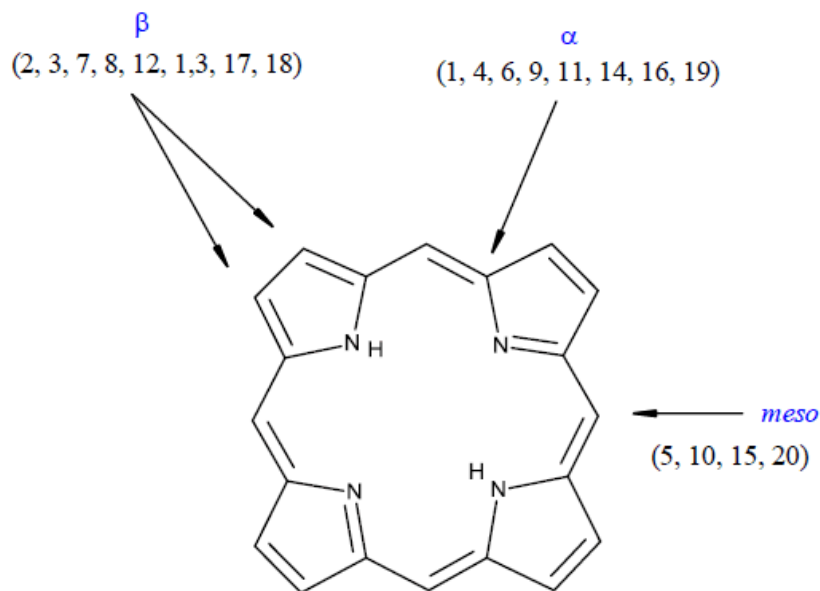
Στην περίπτωση που η δέσμη προέρχεται από παλμική πηγή λέιζερ, η αυτοδιαμόρφωση φάσης μπορεί να αποκτήσει χρονική εξάρτηση [11]. Έστω ένα ηλεκτρομαγνητικό κύμα με συνάρτηση  $v(t) = A \times \cos(\omega t + \varphi(t))$ , όπου  $A$  το πλάτος του κύματος,  $\omega$  η γωνιακή συχνότητα και  $\varphi$  η φάση. Δεδομένου του ότι η χρονική εξάρτηση της φάσης είναι η γωνιακή συχνότητα του κύματος ( $\frac{d\varphi}{dt} = \omega$ ), μεταβολή της πρώτης, επάγει εμμέσως την μεταβολή της συχνότητας του κύματος ( $\omega = 2\pi f$ ).

Σε αυτή την περίπτωση η αυτοδιαμόρφωση φάσης εμφανίζεται μέσω της μεταβολής των συχνοτήτων του ηλεκτρομαγνητικού κύματος, οδηγώντας σε φασματική διεύρυνση. Για την απόκτηση όσο το δυνατόν μεγαλύτερου φασματικού εύρους, απαιτείται ισχυρή αυτοδιαμόρφωση φάσης στον χρόνο, η οποία δημιουργείται με χρονικά στενούς παλμούς [11]. Όσο συντομότερος είναι ο χρόνος της μεταβολής της φάσης, τόσο μεγαλύτερη είναι η φασματική διεύρυνση. Ο συνδυασμός στενών και υψηλής ισχύος παλμών σε μη – γραμμικά μέσα μπορεί να συντελέσει σε φασματική διεύρυνση έως και  $20.000 \text{ cm}^{-1}$ , δημιουργώντας λευκό φως.

### Κεφάλαιο 3 Φωτοφυσικές Ιδιότητες των Πορφυρινικών Ενώσεων και Εφαρμογές

Οι πορφυρίνες είναι ετεροκυκλικές μακροκυκλικές ενώσεις των οποίων η ονομασία προέρχεται από την λέξη «πορφύρα» εξαιτίας του έντονου βαθυκόκκινου χρώματος που αποδίδουν [13]. Η πορφύρα ήταν η ακριβότερη χρωστική με την οποία έβαφαν αντικείμενα στην αρχαιότητα. Η συγκεκριμένη χρωστική αναφέρεται ως προϊόν επεξεργασίας από την διαδικασία εκχύλισης των κογχυλιών *haustellum brandaris*.

Η σκελετική δομή των πορφυρινών αναπαριστάται από τέσσερις πυρολικούς δακτυλίους, οι οποίοι συνδέονται μεταξύ τους με τέσσερις ανθρακικές γέφυρες (Εικόνα 3.1) [14]. Αυτό που κάνει ξεχωριστή την συγκεκριμένη ομάδα χρωστικών ενώσεων είναι η δυνατότητα προσθήκης διαφόρων περιφερειακών υποκαταστατών στην βασική δομή του δακτυλίου, με αποτέλεσμα την δημιουργία ενώσεων που ανήκουν στην ομάδα, αλλά μεταξύ τους έχουν διαφορετικές ιδιότητες [13],[15].

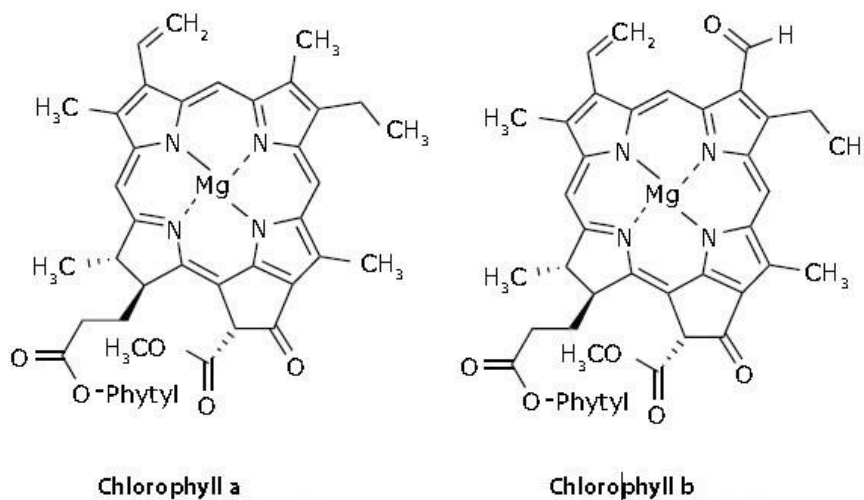


**Εικόνα 3.1:** Η βασική δομή του πορφυρινικού τετραπυρρολικού δακτυλίου και η ονοματολογία των δυνητικών θέσεων των υποκαταστατών του [14].

Εκτός από την ποικιλία επιπρόσθετων περιφερειακών υποκαταστατών, ο δακτύλιος των πορφυρινών προσφέρει ως δυνατότητα την συναρμογή διαφόρων μετάλλων στο κέντρο του, διαχωρίζοντας τις πορφυρίνες σε μεταλλωμένες και αμετάλλωτες, και διευρύνοντας ακόμη περισσότερο το πεδίο εφαρμογών στο οποίον εμπίπτουν οι συγκεκριμένες ενώσεις.

### 3.1 Ο πορφυρινικός δακτύλιος στην φύση

Οι πορφυρίνες υπάρχουν και χρησιμοποιούνται κατά κόρον στην φύση και στους οργανισμούς. Χρωστικές που ανήκουν σε αυτή την οικογένεια ενώσεων υπάρχουν σε φυτικούς οργανισμούς, μικρο – οργανισμούς (βακτήρια), ένζυμα ακόμη και στους ανώτερους οργανισμούς (θηλαστικά). Οι πιο γνωστές πορφυρίνες που υπάρχουν σε βιολογικά συστήματα και παίζουν σημαντικό ρόλο για την ζωή είναι η αιμοσφαιρίνη και η χλωροφύλλη [15]. Η αιμοσφαιρίνη είναι πορφυρίνη μεταλλωμένη με σίδηρο, η οποία ευθύνεται για την μεταφορά του μοριακού οξυγόνου και του διοξειδίου του άνθρακα στους ανώτερους οργανισμούς, ενώ παράλληλα υπάρχει και ως συστατικό του κυτοχρώματος P450, βοηθώντας στις απαραίτητες για τον οργανισμό οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις. Η χλωροφύλλη συμμετέχει κυρίως με δύο βασικές μορφές στους φυτικούς οργανισμούς (chlorophyll a, b) και είναι η χρωστική στην οποία οφείλεται το πράσινο χρώμα των φύλλων στα φυτά. Στους φυτικούς οργανισμούς οι χλωροφύλλες a, b διαφέρουν μεταξύ τους μόνο σε έναν περιφερειακό υποκαταστάτη του πορφυρινικού δακτυλίου και χρησιμοποιούν το δισθενές μαγνήσιο ως μέταλλο (Εικόνα 3.2). Οι χλωροφύλλες δρουν ως μόρια φωτοευαίσθητοποιητές στην φωτοσύνθεση, καθώς είναι αυτές που εκκινούν την εν λόγω διαδικασία αλληλεπιδρώντας με την ηλιακή ακτινοβολία. Η διαδικασία της φωτοσύνθεσης παίζει σημαντικό ρόλο στην διατήρηση της έμβιας ζωής του πλανήτη, λαμβάνοντας υπόψιν ότι το μεγαλύτερο ποσοστό του οξυγόνου στην Γη προέρχεται μέσω της φωτοσυνθετικής διαδικασίας των φυτών [15].



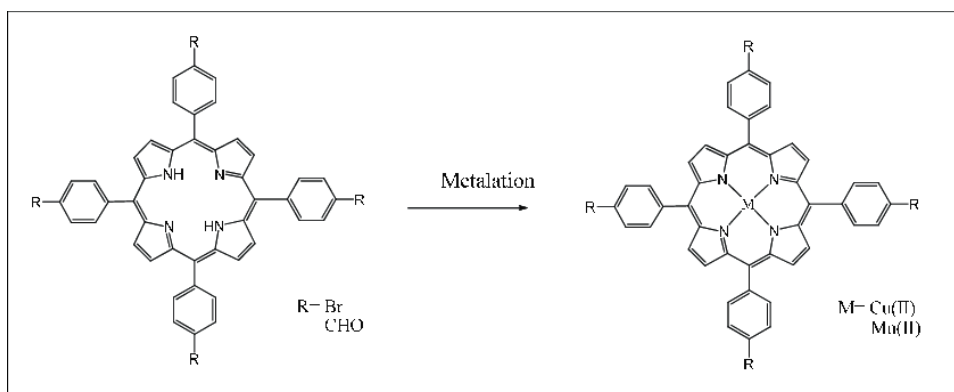
Εικόνα 3.2: Μοριακή δομή της πράσινης χρωστικής χλωροφύλλης a και χλωροφύλλης b [16].

### 3.2 Η Φωτοφυσική των Πορφυρινών

Η φωτοφυσική μελέτη και ανάλυση βιομορίων συντελεί στην αποσαφήνιση των μηχανισμών λειτουργίας τους και διευκολύνει την κατανόηση του ρόλου τους στους οργανισμούς. Οι πορφυρίνες, ως σημαίνοντα βιολογικά μόρια, έχουν μελετηθεί κατά κόρον για τις φωτοφυσικές διεργασίες τους. Η ικανότητά τους να απορροφούν σε ορισμένα μήκη κύματος φωτός και η ευρεία ταινία εκπομπής τους στην ερυθρή περιοχή του ορατού φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής



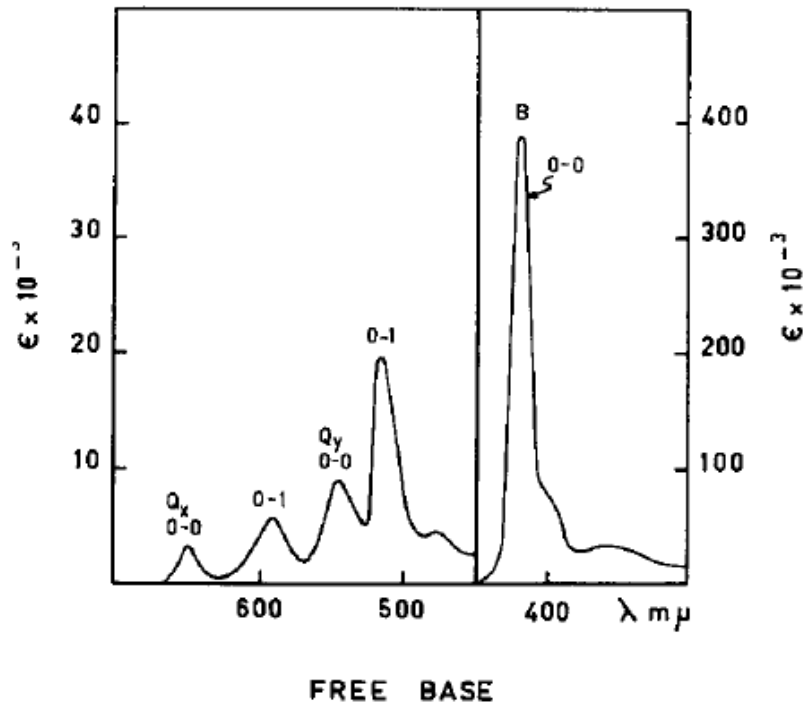
ακτινοβολίας αποτελούν τα βασικά τους φωτοφυσικά χαρακτηριστικά. Όλα τα είδη πορφυρινών διακρίνονται σε δύο κατηγορίες χαρακτηριζόμενα ως μεταλλωμένα ή αμετάλλωτα. Οι μεταλλωμένες πορφυρίνες περιέχουν στο κέντρο του πορφυρινικού δακτυλίου τους κάποιο μέταλλο αποδεσμεύοντας δύο πρωτόνια που προηγουμένως κάνουν δεσμό με τα άζωτα των τεσσάρων πυρρολίων στο κέντρο του δακτυλίου. Στην Εικόνα 3.3 φαίνεται η αντίδραση μιας αμετάλλωτης πορφυρίνης και η εισχώρηση ενός οποιουδήποτε κατάλληλου μεγέθους και ιδιοτήτων μετάλλου.



**Εικόνα 3.3:** Σχεδιάγραμμα της αντίδρασης και μετατροπής του πορφυρινικού δακτυλίου. Με “R” συμβολίζονται οι όρθο – υποκαταστάτες των φαινυλίων και με “M” το μέταλλο, το οποίο στην προκειμένη αντίδραση μπορεί να είναι είτε δισθενής χαλκός, είτε δισθενές μολυβδαίνιο [17].

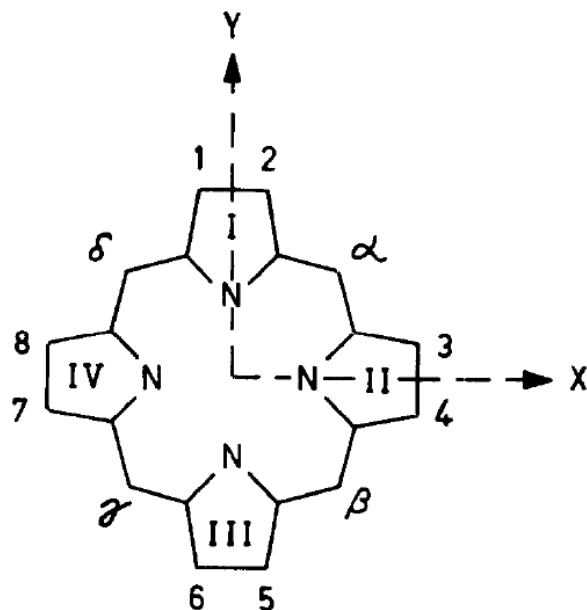
Τα φάσματα των πορφυρινών αναφέρονται σε  $\pi - \pi^*$  μεταβάσεις. Όλα τα φάσμα αποτελούνται από δύο κύριες ηλεκτρονιακές μεταβάσεις – μία επιτρεπτή και μία απαγορευμένη. Η επιτρεπτή μετάβαση ( $a_{1u} \rightarrow e_g$ ) εμφανίζεται ως μια στενή υψηλής έντασης κορυφή στην εγγύς υπεριώδη περιοχή της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, ενώ η απαγορευμένη ( $a_{2u} \rightarrow e_g$ ) εμφανίζεται με την μορφή ασθενών κορυφών στην περιοχή του ορατού. Η κορυφή που αντιστοιχεί στην πρώτη μετάβαση καλείται ταινία Soret ή αλλιώς «B» ταινία, ενώ οι χαμηλής απορροφητικότητας κορυφές Q ταινίες [18],[19],[20],[21],[22].

Οι πορφυρίνες χωρίς μέταλλο εμφανίζουν την Soret ταινία και τέσσερεις ασθενούς απορροφητικότητας κορυφές ως Q – ταινίες (Εικόνα 3.4).



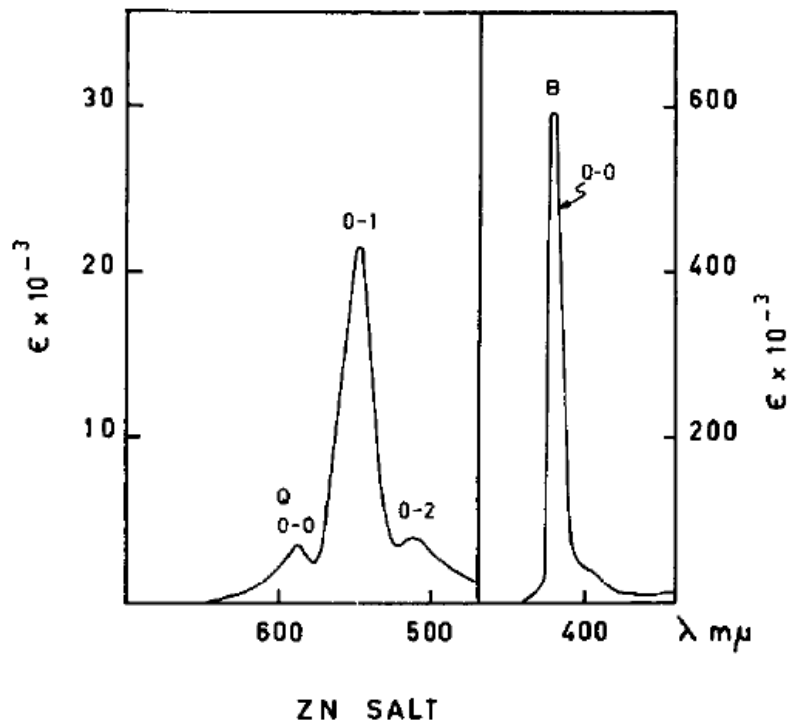
**Εικόνα 3.4:** Φάσμα απορρόφησης της τετραφαίνυλο πορφυρίνης [21].

Στο φάσμα απορροφητικότητας των αμετάλλωτων πορφυρινών, η Soret ταινία αντιστοιχεί στην μετάβαση από την θεμελιώδη στην δεύτερη διεγερμένη κατάσταση του μορίου. Ο συμβολισμός «0 – 0», όπως σημειώνεται στην Εικόνα 3.4, για την κορυφή, αναφέρεται στα δονητικά επίπεδα των καταστάσεων που συμμετέχουν στην μετάβαση. Έτσι, η κορυφή στα 400 nm περίπου, αντιστοιχεί σε μετάβαση από την θεμελιώδη κατάσταση ( $S_0$ ) στην δεύτερη διεγερμένη κατάσταση ( $S_2$ ), με εκκίνηση το πρώτο δονητικό επίπεδο ( $v_{S_0} = 0$ ) της πρώτης και κατάληξη στο πρώτο δονητικό επίπεδο της δεύτερης ( $v_{S_2} = 0$ ). Οι Q – ταινίες αναφέρονται στην μετάβαση του μορίου από την θεμελιώδη ( $S_0$ ) στην πρώτη διεγερμένη κατάσταση ( $S_1$ ). Οι Q – ταινίες αποτελούνται από δύο βασικές κορυφές και έναν ώμο που αντιστοιχεί σε κάθε μια από τις δύο αυτές κορυφές, που δημιουργούν ένα σύνολο τεσσάρων κορυφών. Η αιτία εμφάνισης τεσσάρων έναντι δύο κορυφών που αναμένεται για τις μεταβάσεις Q (0, 0) και Q (1, 0), είναι η συμμετρία του μορίου. Οι αμετάλλωτες πορφυρίνες έχουν  $D_{2h}$  συμμετρία, και συγκεκριμένα δύο άξονες συμμετρίας (x, y) (Εικόνα 3.5).



**Εικόνα 3.5:** Βασικός σκελετός του πορφυρινικού δακτυλίου και οι άξονες συμμετρίας του [21].

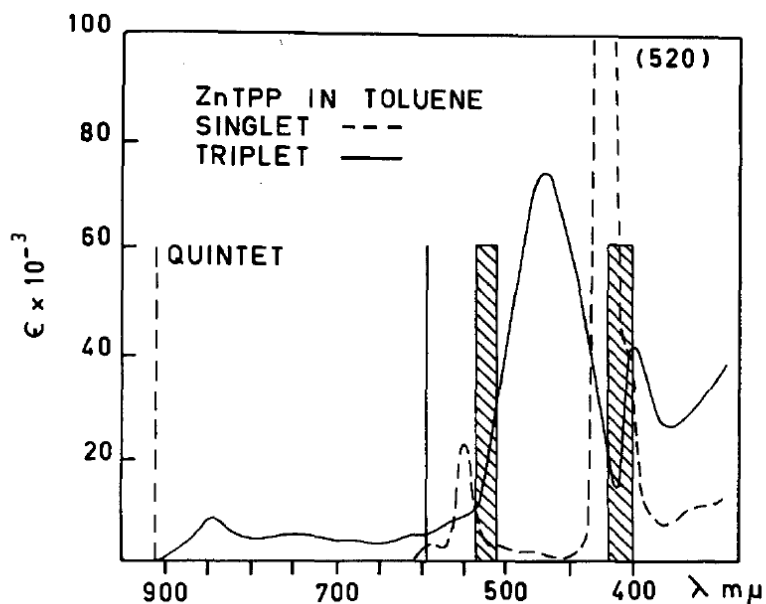
Στην περίπτωση των αμετάλλωτων πορφυρινών, λόγω της συμμετρίας, οι ενεργειακές καταστάσεις δεν είναι εκφυλισμένες μεταξύ τους, με αποτέλεσμα, κάθε αναμενόμενη μετάβαση  $S_0 (u = 0) \rightarrow S_1 (u = 0)$  και  $S_0 (u = 0) \rightarrow S_1 (u = 1)$  να σχάζονται επιπλέον, δημιουργώντας τους ώμους της Εικόνα 3.4. Τα φάσματα των μεταλλωμένων πορφυρινών διατηρούν την ίδια μορφή στο εγγύς υπεριώδες, εμφανίζοντας την Soret ταινία, αλλά το πλήθος των Q – ταινιών μειώνεται (Εικόνα 3.6).



**Εικόνα 3.6:** Φάσμα απορρόφησης μεταλλωμένης τετραφαίνυλο πορφυρίνης με ψευδάργυρο [21].

Η μείωση των κορυφών του ορατού οφείλεται στην άρση της ασυμμετρίας του δακτυλίου έπειτα από την εισαγωγή του μετάλλου σε αυτόν. Η συμμετρία γίνεται επίπεδη τετραγωνική ( $D_{4h}$ ), με αποτέλεσμα τον εκφυλισμό στην ενέργεια των δονητικών επιπέδων του μορίου. Ο εκφυλισμός έχει ως συνέπεια την εμφάνιση δύο μόνο κορυφών – μία για κάθε μετάβαση. Η άρση της ασυμμετρίας, αφήνει να εμφανιστεί μια ακόμη χαμηλής πιθανότητας μετάβαση από το πρώτο δονητικό επίπεδο της θεμελιώδους στο τρίτο δονητικό της πρώτης διεγερμένης [21],[22].

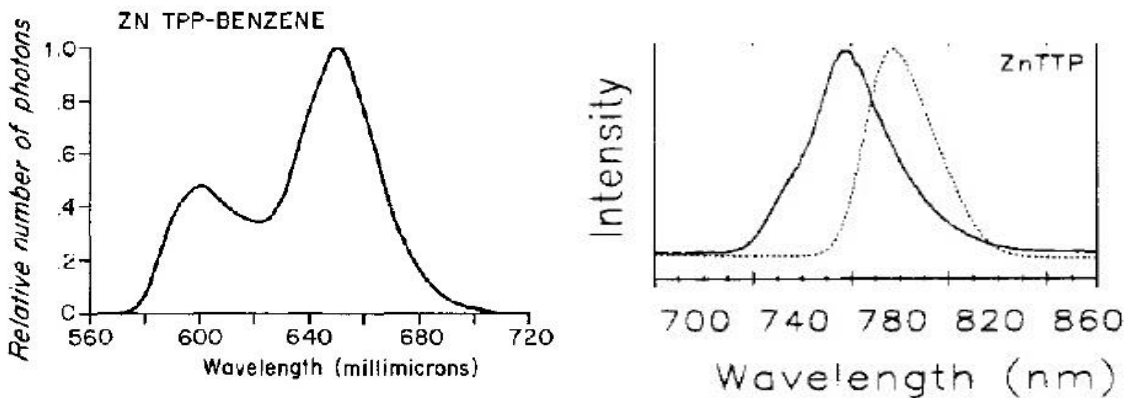
Οι πορφυρίνες, όντας μεγαλομόρια, έχουν πληθώρα ενεργειακών καταστάσεων. Τα φάσματα θεμελιώδους κατάστασης αποτυπώνουν ηλεκτρονιακές μεταβάσεις μεταξύ της θεμελιώδους και των διεγερμένων singlet καταστάσεων (διανυσματικό άθροισμα στροφορμής λόγω ιδιοπεριστροφής ηλεκτρονίου  $S = 0$ ) του μορίου. Ωστόσο, τα ενεργειακά επίπεδα των πορφυρινών περιλαμβάνουν και διεγερμένες triplet καταστάσεις (διανυσματικό άθροισμα στροφορμής λόγω ιδιοπεριστροφής ηλεκτρονίου  $S = 1$ ). Οι μεταβάσεις singlet – triplet είναι απαγορευμένες και έτσι, αποτυπώνονται με εξαιρετικά χαμηλής έντασης κορυφές στα φάσματα απορρόφησης. Ωστόσο, με την βοήθεια κατάλληλης πειραματικής διάταξης είναι δυνατή η λήψη δεδομένων σχετικά με τις triplet – triplet μεταβάσεις και να σκιαγραφηθεί η περιοχή απορροφητικότητάς τους (Εικόνα 3.7).



**Εικόνα 3.7:** Φάσματα απορρόφησης της τετραφαίνυλο πορφυρίνης με ψευδάργυρο σε διαλύτη τολουόλιο για τις singlet (διακεκομμένη καμπύλη) και triplet (συνεχής καμπύλη) μεταβάσεις [21][23].

Το φάσμα triplet – triplet αποτελείται από μια ευρεία ταινία στην ορατή περιοχή. Το φάσμα αλληλεπικαλύπτεται τόσο με την Soret, όσο και με τις Q ταινίες. Η βασική κορυφή του φάσματος εκτείνεται στην περιοχή των 450 nm και αποτυπώνει την μετάβαση από την πρώτη triplet σε μία ανώτερη ενεργειακά triplet κατάσταση ( $T_1 \rightarrow T_n$ ) [21],[23],[24].

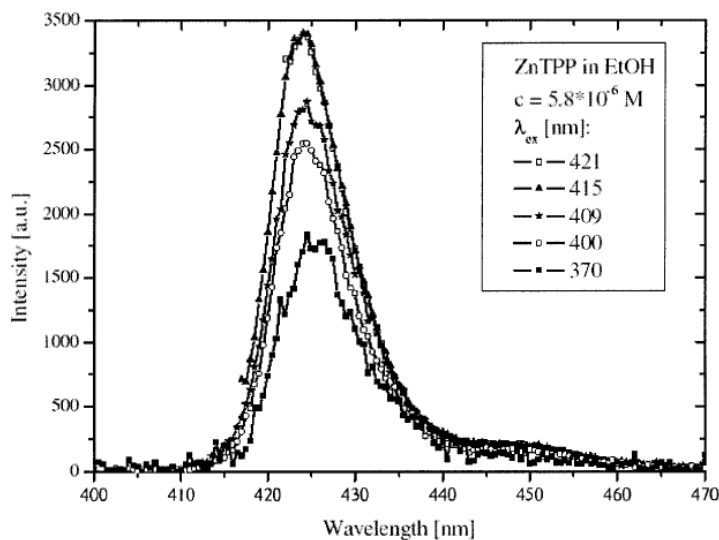
Τα φάσματα φθορισμού και φωσφορισμού των πορφυρινών εκτείνονται στην ορατή και εγγύς υπέρυθη περιοχή ακτινοβολίας, αποδίδοντας το έντονο χαρακτηριστικό ερυθρό χρώμα στον ανθρώπινο οφθαλμό. Το ερυθρό χρώμα, προκύπτει από την περιοχή φθορισμού των πορφυρινών που συνεπάγεται την εκπομπή φωτονίων σε μήκη κύματος εύρους 500 – 700 nm, αλλά και από τον φωσφορισμό της ένωσης σε μεγαλύτερα μήκη κύματος. Στην Εικόνα 3.8, αποτυπώνονται φάσματα φθορισμού και φωσφορισμού μιας τυπική μεταλλωμένης πορφυρίνης. Τα φάσματα μπορεί να ποικίλουν όσον αφορά τα κεντρικά μήκη κύματος των κορυφών που εμφανίζουν και σε κάποιες περιπτώσεις την μορφή του φάσματος, εξαιτίας της απουσίας μετάλλου, ανάλογα την πορφυρίνη.



**Εικόνα 3.8:** Φάσμα εκπομπής φθορισμού της ZnTPP σε διαλύτη βενζόλιο για το φασματικό εύρος 560 – 720 nm (αριστερή εικόνα) και φάσμα φωσφορισμού υπο την επίδραση δύο διαφορετικών διαλυτών (δεξιά εικόνα). Ο κατακόρυφος άξονας εκφράζει τις τιμές έντασης κανονικοποιημένες ως προς την μέγιστη τιμή των κορυφών [25],[26].

Το φάσμα φθορισμού εμφανίζει δύο κορυφές υψηλής έντασης, οι οποίες οφείλονται στην μετάβαση από την πρώτη διεγερμένη κατάσταση των πορφυρινών στην θεμελιώδη ( $S_1 \rightarrow S_0$ ). Η απόδοση του φθορισμού στο φάσμα γίνεται με δύο μέγιστα, έναντι του ενός, ενώ η μετάβαση προέρχεται από το πρώτο δονητικό επίπεδο της  $S_1$  ( $v = 0$ ). Το αίτιο αυτής της φασματικής συμπεριφοράς βασίζεται στην μετάπτωση των φωτονίων από την  $S_1$  στα διάφορα δονητικά επίπεδα της  $S_0$  ( $S_1 (u = 0) \rightarrow S_0 (u', u'')$ ). Η διαφορά ενέργειας μεταξύ των δονητικών επιπέδων σχηματίζει την μορφή δύο καμπυλών, όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.8. Το φάσμα φωσφορισμού εμφανίζεται σε περιοχές με  $\lambda > 700$  nm και αναφέρεται στην μετάβαση Triplet  $\rightarrow S_0$ . Εξαιτίας του γεγονότος ότι οι μεταβάσεις μεταξύ καταστάσεων με διαφορετικό σπιν δεν είναι επιτρεπτές, ο φωσφορισμός έχει μεγαλύτερη χρονικά απόσβεση στον χρόνο.

Εκτός από τον έντονο φθορισμό της πρώτης διεγερμένης κατάστασης, οι πορφυρίνες φθορίζουν και από την δεύτερης διεγερμένη κατάσταση  $S_2$  (Εικόνα 3.9).



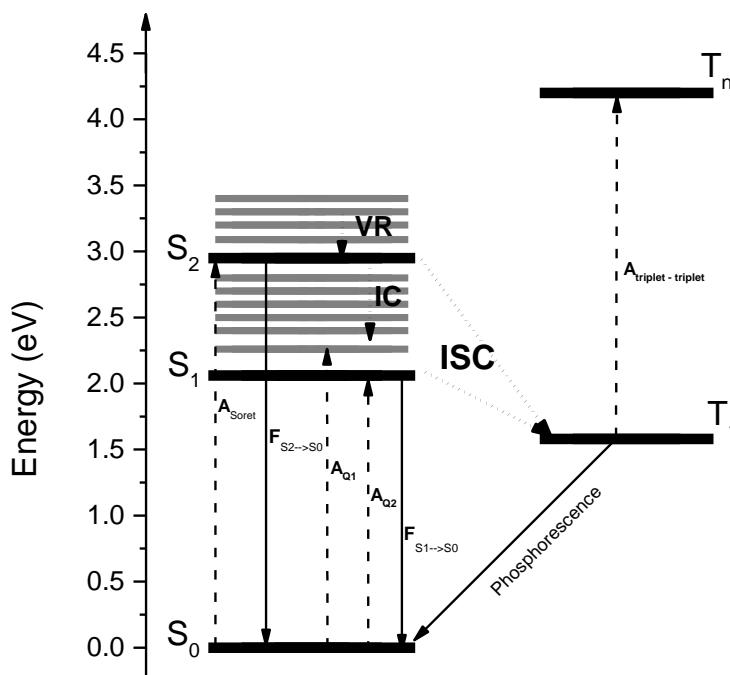
**Εικόνα 3.9:** Φάσμα φθορισμού από την δεύτερη διεγερμένη κατάσταση ( $S_2 \rightarrow S_0$ ) της τετραφαίνυλο πορφυρίνης με ψευδάργυρο (ZnTPP) σε διαλύτη αιθανόλης, ως συνάρτηση του μήκος κύματος διέγερσης [27].

Ο φθορισμός από την  $S_2$  κατάσταση, είναι χαμηλότερης έντασης από αυτόν την πρώτη διεγερμένης. Αυτό φαίνεται ξεκάθαρα στην διαφορά της σχετικής κβαντικής απόδοσης των δύο κορυφών [27],[28]. Το γεγονός ότι η δεύτερη διεγερμένη κατάσταση, φθορίζει λιγότερο από την πρώτη, βασίζεται στο γεγονός της ταχείας μεταφοράς πληθυσμού της  $S_2$  σε μη - ακτινοβολικά μονοπάτια του μορίου. Ο πληθυσμός που διεγείρεται στην  $S_2$  μπορεί να διοχετευθεί μέσω διαφόρων μονοπατιών σε άλλα επίπεδα του μορίου και να καταλήξει στην θεμελιώδη. Το κινητικό μονοπάτι που θα επιλέξει, σχετίζεται με τον παράγοντα σύζευξης των καταστάσεών του. Ο μειωμένος έντασης φθορισμός της  $S_2$ , υποδηλώνει εμμέσως ότι ο πληθυσμός σε αυτήν την περίπτωση προτιμά να διοχετευθεί σε άλλα κανάλια και όχι να αποδιεγερθεί απευθείας στην θεμελιώδη κατάσταση εκπέμποντας φωτόνια. Τέτοιου είδους κανάλια θα μπορούσαν να είναι η εσωτερική μετατροπή (IC) του πληθυσμού από την  $S_2 \rightarrow S_1$ , αλλά και η διασυστηματική διασταύρωση  $S_2 \rightarrow$ Triplet (ISC), ιδιαίτερα για τις πορφυρίνες που περιέχουν υψηλού ατομικού αριθμού μέταλλα (heavy atom effect) [20],[29],[30],[31],[32].

Η φωτοφυσική μελέτη των δειγμάτων δεν αφοσιώνεται απόλυτα στην φασματική ανάλυση των ουσιών. Ένα ακόμη πεδίο μελέτης της, αποτελεί η χρονική διάρκεια των διεργασιών που ακολουθεί το δείγμα στην διεγερμένη κατάσταση. Η βαθιά κατανόηση της δυναμικής του πληθυσμού του δείγματος μετά την διέγερσή του, συντελεί στην αποσαφήνιση του μηχανισμού λειτουργίας του.

Το σύνολο των φωτοφυσικών διεργασιών των πορφυρινών μπορεί να απεικονιστεί συγκεντρωτικά με την χρήση ενεργειακών διαγραμμάτων Jablonski, τα οποία παρουσιάζουν τα ενεργειακά επίπεδα του εκάστοτε μορίου και τις μεταβάσεις που αυτά συμμετέχουν. Στην Εικόνα 3.10 σημειώνεται το σύνολο των ακτινοβολικών και μη - ακτινοβολικών διεργασιών που διέπουν τις

πορφυρίνες με βάση όσα εκμαιεύονται από την ανάλυση της φασματοσκοπίας βασικής κατάστασης, αλλά και τα βιβλιογραφικά δεδομένα διεργασιών στην διεγερμένη κατάσταση [33],[28],[34],[35],[36],[37],[38],[39].



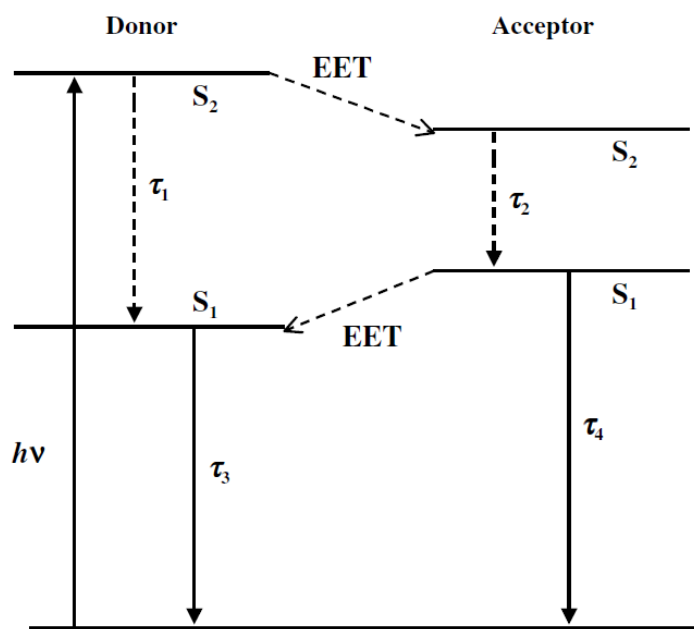
**Εικόνα 3.10:** Ενεργειακό διάγραμμα Jablonski με το σύνολο των φωτοφυσικών διεργασιών των πορφυρινών. Με διακεκομμένα βέλη παρουσιάζονται οι μεταβάσεις απορρόφησης, με συνεχή βέλη οι διαδικασίες εκπομπής φωτονίων και με βέλη από τελείες οι μη – ακτινοβολικές διεργασίες.

Η πρώτη μη – ακτινοβολική διεργασία η οποία επέρχεται της διέγερσης των ανώτερων δονητικών της  $S_2$  κατάστασης είναι η δονητική χαλάρωση (VR). Η δονητική χαλάρωση εκφράζει την μεταφορά του πληθυσμού μεταξύ των δονητικών επιπέδων ενός ενεργειακού επιπέδου ( $S_2$ ), έως ότου αυτός φτάσει στο κατώτερο δονητικό επίπεδο. Η συγκεκριμένη διαδικασία θεωρείται θερμικό φαινόμενο και συμβαίνει σε ταχείς χρόνους της κλίμακας των femtoseconds (fs). Έπειτα από την δονητική χαλάρωση, ο πληθυσμός διαχωρίζεται σε τρία διαφορετικά κινητικά κανάλια. Το πρώτο είναι ο φθορισμός από την  $S_2$  στην θεμελιώδη κατάσταση με την εκπομπή φωτονίων. Το δεύτερο κανάλι διοχέτευσης πληθυσμού είναι προς την  $S_1$  κατάσταση μέσω της διαδικασίας της εσωτερικής μετατροπής (IC). Με αυτόν τον τρόπο η  $S_1$  πληθύνεται από την  $S_2$ . Το τρίτο προτιμητέο κανάλι, είναι αυτό της μεταφοράς πληθυσμού προς τις γειτονικές triplet καταστάσεις του μορίου. Η διαδικασία της μεταφοράς πληθυσμού μεταξύ καταστάσεων με διαφορετικό spin καλείται διασυστηματική διασταύρωση και θεωρητικά είναι απαγορευμένη μετάβαση. Ωστόσο, στις πορφυρίνες που περιέχουν υψηλού ατομικού βάρους μέταλλα υπάρχει άρση της απαγόρευσης μετάβασης. Εξαιτίας του μικρού χρόνου ζωής του ενεργειακού επιπέδου εκκίνησης ( $S_2$ ) των τριών διαδικασιών, τα τρία φαινόμενα ολοκληρώνονται σε χρόνο της τάξεως των μερικών picoseconds (ps). Το δεύτερο ενεργειακό επίπεδο εκκίνησης επιπλέον διεργασιών αποτελείται από την



κατάσταση  $S_1$  και την διαχείριση του πληθυσμού της. Η πρώτη διεγερμένη κατάσταση αποσβένει πληθυσμιακά μέσω του φθορισμού και της διασυστηματικής διασταύρωσης. Οι χρόνοι ολοκλήρωσης των φαινομένων από την  $S_1$  είναι όμοιοι για τις προαναφερθείσες διεργασίες με την χρονοδιάρκειά τους να εκτείνεται στην κλίμακα των nanoseconds (ns) για τις πορφυρίνες. Οι ακριβείς χρόνοι ζωής ποικίλουν ανάλογα την ένωση και την παρουσία ή απουσία του μετάλλου, με τις αμετάλλωτες πορφυρίνες να έχουν λιγότερο ταχείς χρόνους ζωής των φωτοφυσικών διεργασιών τους.

Οι φωτοφυσικές διεργασίες των πορφυρινών εμπλουτίζονται περαιτέρω από την συμμετοχή τους σε συστήματα δύο ή και περισσότερων ενώσεων. Οι πορφυρίνες σε τέτοιου είδους συστήματα συμμετέχει κυρίως με τις ιδιότητες του χρωμοφόρου που απορροφά έντονα την ακτινοβολία και τα ηλεκτρόνια του μεταβαίνουν σε διεγερμένες καταστάσεις του μορίου. Η ύπαρξη των επιπλέον ενώσεων προσφέρει την μεταφορά ή / και απόδοση ηλεκτρονίων /ενέργειας από και προς το χρωμοφόρο. Στην Εικόνα 3.11, απεικονίζονται οι μεταβάσεις σε ένα απλουστευμένο σύστημα δότη – δέκτη με την βοήθεια ενεργειακού διαγράμματος.



**Εικόνα 3.11:** Σχηματική αναπαράσταση ενεργειακών επιπέδων του συστήματος τετραφαίνυλο πορφυρίνης ψευδαργύρου (αριστερά) – αζουλένιο (δεξιά). Με συνεχή βέλη απεικονίζονται οι ακτινοβολικές μεταβάσεις και με διακεκομμένα οι μη – ακτινοβολικές [40].

Η μεταφορά ηλεκτρονίων είναι αναγκαία για τις προτεινόμενες εφαρμογές στα συστήματα. Η αλληλεπίδραση δύο, ή και περισσότερων, μορίων και η μεταξύ τους μεταφορά ηλεκτρονίων καθορίζει τον χρόνο ζωής της κατάστασης διαχωρισμού φορτίου (CSS). Η τιμή του χρόνου ζωής στην μεταβατική κατάσταση επηρεάζεται άμεσα από την ανθρακική αλυσίδα που συνδέει τα μόρια μεταξύ τους σύμφωνα με την θεωρία Marcus [41],[42]. Ο ρυθμός επαναφοράς του πληθυσμού στην θεμελιώδη κατάσταση είναι ανταγωνιστικό μονοπάτι αυτού της διατήρησης στην

CSS. Η συγκεκριμένη συνθήκη επηρεάζει την αποδοτικότητα των συστημάτων, με τα πιο αποδοτικά να είναι αυτά που έχουν υψηλή τιμή χρόνου επαναφοράς.

Στην περίπτωση που τα μόρια δεν συνδέονται με δεσμό μεταξύ τους, είναι ακόμη εφικτή η μεταφορά ηλεκτρονίων μεταξύ τους. Η απουσία χημικού δεσμού ανατρέπει τα κινητικά δεδομένα, με χρόνο της αλληλεπίδρασης των ενώσεων να καθορίζεται άμεσα από το ιξώδες του διαλύτη και την σταθερά διάχυσης της ταχύτητας. Αυτό συμβαίνει διότι για να πορκύψει η μεταφορά ηλεκτρονίου μεταξύ δύο μορίων απαραίτητη προϋπόθεση είναι οι δύο οντότητες να έρθουν αρκετά κοντά, ώστε να αλληλεπιδράσουν. Συνεπώς, ο διαλύτης και η κινητικότητα των μορίων μέσα σε αυτόν παίζουν σημαντικό ρόλο για την εκπλήρωση της επαρκούς απόστασης. Η ακτίνα αλληλεπίδρασης καλείται ακτίνα Foster και ο συγκεκριμένος τύπος αλληλεπίδρασης χαρακτηρίζεται «αλληλεπίδραση μέσω διάχυσης» [40],[6].

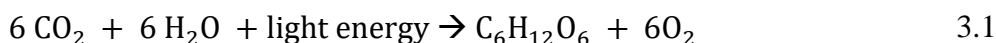
### 3.3 Οι Τομείς Εφαρμογής των Πορφυρινών

Η συνθετική ποικιλία των πορφυρινών και των παραγώγων τους, όπως επίσης και η ισχυρή απορροφητικότητά τους στην ορατή περιοχή της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, έχει συμβάλει στην ένταξή τους σε διάφορους επιστημονικούς τομείς. Οι εφαρμογές των πορφυρινών εκτείνονται από τον τομέα «πράσινης ενέργειας» έως και την ιατρική. Η συνεισφορά των συγκεκριμένων χρωμοφόρων στις ανθρωπιστικές επιστήμες, κατέχει μακράιωνη θέση στην ιστορία, με την εναλλακτική θεραπευτική προσέγγιση της φωτοθεραπείας και φωτοχημειοθεραπείας να συντελεί στην επιτυχημένη ίαση δερματικών νοσημάτων. Στον τομέα των εναλλακτικών μορφών ενέργειας, οι πορφυρίνες συμμετέχουν ενεργά στην ευρύτερη ερευνητική τάση που αναφέρεται ως τεχνητή φωτοσύνθεση [40],[43],[44],[45],[46],[47]. Η τεχνητή φωτοσύνθεση αποτελεί διαδικασία μίμησης της αντίστοιχης φυσικής διαδικασίας που συμβαίνει κυρίως στους φυτικούς οργανισμούς με σκοπό την αποδοτική μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική ή ακόμη και την παραγωγή υδρογόνου ως εναλλακτική πηγή καυσίμου.

### 3.4 Οι Περιβαλλοντικές Εφαρμογές των Πορφυρινών

#### 3.4.1 Η Σύζευξη Φυσικής και Τεχνητής Φωτοσύνθεσης στην Παραγωγή Ενέργειας

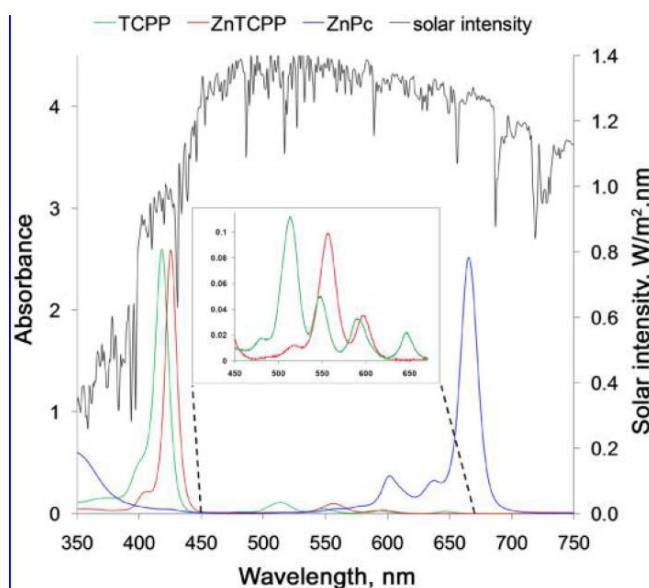
Η φωτοσύνθεση είναι η διαδικασία παραγωγής ενέργειας των φυτών, η οποία χρησιμοποιεί νερό και ηλιακό φως για τη σύνθεση οργανικής ύλης (3.1). Η φωτοσυνθετική διαδικασία έχει αποτελέσει κύρια πηγή έμπνευσης για την δημιουργία μιμητικών συστημάτων της, εξαιτίας της μετατροπής της ηλιακής ενέργειας που επιτυγχάνεται. Στην αναγκαιότητα της τεχνητής φωτοσύνθεσης προστίθεται το γεγονός της ετήσιας κατανάλωσης ενέργειας από ανθρώπινο παράγοντα, η οποία ανέρχεται στα 13 TW (2005), ενώ η ετήσια μετατροπή ηλιακής ενέργειας μέσω των φυτών ξεπερνά τα 100 TW [45].



Η βασική συνθήκη λειτουργίας του συστήματος των χλωροπλαστών – οργανίδια στα οποία λαμβάνει χώρα η φωτοσύνθεση – είναι η διέγερση της χρωστικής χλωροφύλλης και η εκκίνηση

μιας αλυσιδωτής μεταφοράς φορτίου μεταξύ των μορίων που συμμετέχουν στην διαδικασία της φωτοσύνθεσης. Η μετατροπή ενέργειας βρίσκει εφαρμογή στις ηλιακές κυψέλες, οι οποίες είναι δομές μετατροπής της ηλιακής σε ηλεκτρική ενέργεια. Οι ηλιακές κυψέλες μιμούνται τα μόρια της φωτοσύνθεσης χρησιμοποιώντας ενώσεις με παρόμοια χαρακτηριστικά. Σε μια απλή διάταξη ηλιακών κυψελών συμπεριλαμβάνεται η ύπαρξη μιας χρωστικής που θα απορροφά έντονα την ηλιακή ακτινοβολία, θα οδηγείται στην διεγερμένη κατάσταση και θα είναι καλός δέκτης ή δότης ηλεκτρονίων δημιουργώντας κατάλληλο περιβάλλον για οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις του νερού. Οι οξειδωτικοί και αναγωγικοί παράγοντας όπως καλούνται, θα πρέπει να έχουν την ικανότητα μεταφοράς ηλεκτρονίων σε διαφορετικά μέρη των ηλιακών κυψελών με σκοπό την συλλογή ηλεκτρικού φορτίου και την μετατροπή της ενέργειας [45].

Η επιλογή της κατάλληλης χρωστικής για την εκκίνηση της διαδικασίας παραγωγής ενέργειας απαιτεί συγκεκριμένα φωτοφυσικά χαρακτηριστικά από τις υποψήφιες ενώσεις. Δεδομένου του ότι η μισή περίπου ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία που παρέχεται από τον ήλιο περιλαμβάνει τα ορατά μήκη κύματος και το δεύτερο ήμισυ της υπέρυθρη ακτινοβολία, η επιλογή του ιδανικού φωτοευαίσθητοποιητή για την έναρξη της διαδικασίας θα έπρεπε να περιλαμβάνει μόρια που απορροφούν σε όλο αυτό το εύρος (Εικόνα 3.12). Οι πορφυρίνες και τα πορφυρινοειδή δεν είναι τυχαία μια από τις αποδοτικότερες επιλογές, καθώς εκτός του ότι ομοιάζουν δομικά στον πορφυρινικό δακτύλιο με τις χλωροφύλλες, εκτείνουν την απορροφητικότητά τους σε ένα μεγάλο εύρος της ορατής περιοχής, εμφανίζοντας έντονη απορρόφηση κάτω από τα 700 nm.

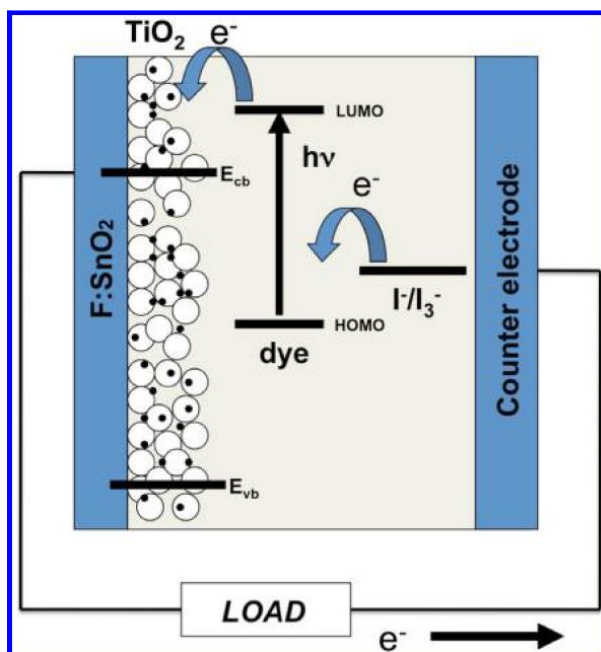


**Εικόνα 3.12:** Σχηματική αναπαράσταση του φάσματος της ηλιακής ακτινοβολίας και των φασμάτων απορρόφησης τριών πορφυρινών ( TCPP, ZnTCPP, ZnPc) στην περιοχή 350 – 750 nm [45].

Το δεύτερο κρίσιμο σημείο για την αποδοτική μετατροπή ενέργειας είναι ο διαχωρισμός φορτίου. Για τον διαχωρισμό φορτίου, απαραίτητη προϋπόθεση είναι η ύπαρξη κάποιου είδους επαφής μεταξύ των μορίων συμμετοχής στην διαδικασία, έτσι ώστε να ευνοείται η μεταφορά ηλεκτρονίων

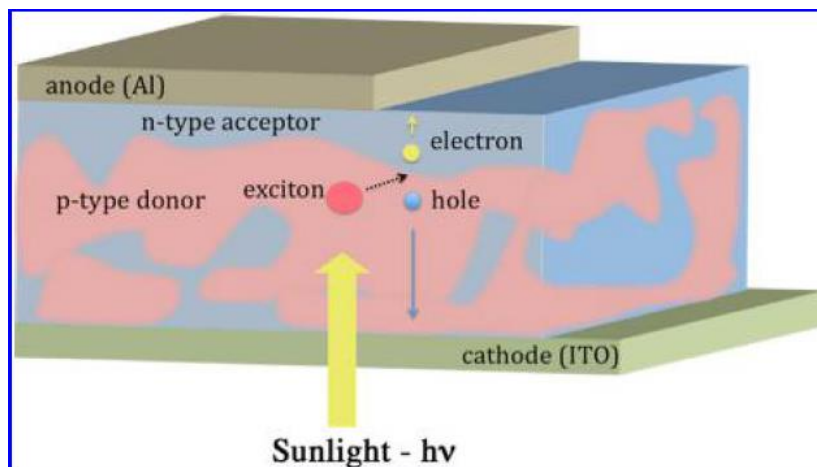
στην διάταξη. Συνήθως η εγγύτητα μεταξύ των μορίων στις ηλιακές κυψέλες επιτυγχάνεται μέσω μιας επίστρωσης της χρωστικής πάνω στο αγωγίμο υλικό αποδέκτη ηλεκτρονίων (πχ.  $\text{TiO}_2$ ). Η μεταφορά ηλεκτρονίων από την διεγερμένη κατάσταση των χρωστικών στον αποδέκτη, απαιτεί την ταχεία τροφοδότηση των μορίων – αποδεκτών με ηλεκτρόνια, αντιμετωπίζοντας παράλληλα το ανταγωνιστικό μονοπάτι επαναφοράς της χρωστικής στην θεμελιώδη κατάσταση.

Οι πιο απλουστευμένες δομές ηλιακών κυψελών για την μετατροπή ενέργειας χρησιμοποιούν ως υλικό το πυρίτιο. Το πυρίτιο σε αυτή την περίπτωση κυψέλης είναι υπεύθυνο για παραπάνω από μια διεργασίες, καθώς κάποια σημεία του δρουν ως το υλικό που διεγείρεται και δίνει ηλεκτρόνια (p – type donor), ενώ κάποια άλλα σημεία του μπορούν με κατάλληλη επεξεργασία (doping) να δράσουν και ως αποδέκτες ηλεκτρονίων (n – type acceptor). Οι πιο γνωστές ηλιακές κυψέλες χρησιμοποιούν χρωστικές στην θέση του μορίου δότη ηλεκτρονίων (Dye – Sensitized Solar Cells, DSSCs), οι οποίες έρχονται σε επαφή με τον αποδέκτη ηλεκτρονίων ( $\text{TiO}_2$ ), ο οποίος στην συνέχεια παρέχει τα ηλεκτρόνια στο αγωγίμο υλικό του ηλεκτροδίου ( $\text{SnO}_2$ ) (Εικόνα 3.13) [45],[47].



**Εικόνα 3.13:** Τα επιμέρους συστατικά και η μεταφορά ηλεκτρονίου σε μια ηλιακή κυψέλη χρωστικών με  $\text{TiO}_2$  [45].

Η επιλογή δότη και δέκτη ηλεκτρονίων πρέπει να είναι πάντοτε κατάλληλη ώστε τα σχετικά μοριακά τροχιακά τους να είναι σε θέση να λειτουργήσουν σύμφωνα με την προτεινόμενη διαδικασία. Εκτός από τα DSSCs κελιά, υπάρχει και ένας ακόμη λειτουργικός τύπος κυψέλης (bulk heterojunction cell, BHJ), ο οποίος χρησιμοποιεί εξιτόνια για την μεταφορά των ηλεκτρονίων στην κυψέλη (Εικόνα 3.14).



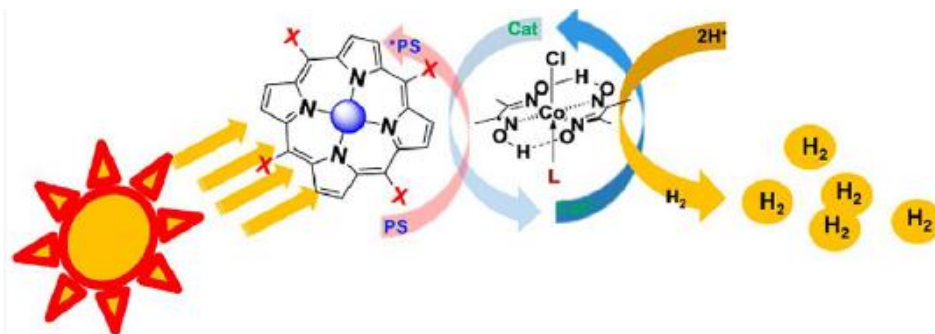
**Εικόνα 3.14:** Μεταφορά εξιτονίου και διαχωρισμός φορτίου για τον τύπο ηλιακών κυψελών BHJ [45].

Η συγκεκριμένη κυψέλη εμφανίζει αποδοτικότητα μέσω της ικανότητας των διεγερμένων μορίων να μεταφέρονται έως την περιοχή της διεπιφάνειας και να μεταφέρουν τα ηλεκτρόνια. Μεταφερόμενο στο ηλεκτρόδιο ανόδου, το εξιτόνιο καταλήγει να μεταφέρει το ηλεκτρόνιό του στην άνοδο, δημιουργώντας παράλληλα μια οπή στα τροχιακά του μεταφορέα.

### 3.4.2 Η Εφαρμογή των Πορφυρινών στην Παραγωγή Υδρογόνου

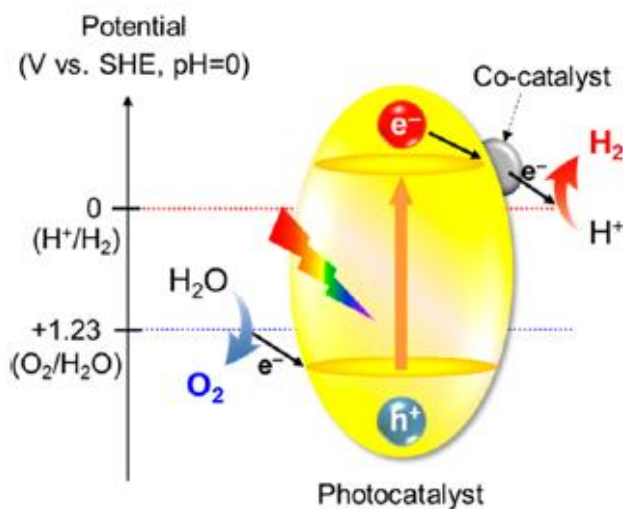
Η τεχνητή φωτοσύνθεση επεκτείνεται σε εφαρμογές που αφορούν την κατάργηση των συμβατικών πηγών ενέργειας, οι οποίες αποτελούν επιτακτική ανάγκη για την εξισορρόπηση των υψηλών ενεργειακών απαιτήσεων των ανθρώπινων δραστηριοτήτων[43],[44]. Το υδρογόνο αποτελεί μια εναλλακτική πηγή ενέργειας προερχόμενη από τα προϊόντα της διάσπασης του νερού. Η διαδικασία διάσπασης του νερού αναφέρεται πρώτη φορά βιβλιογραφικά το 1921 [43], συνεισφέροντας δραστικά στην ανάπτυξη ενός πρωτοποριακού και ανταγωνιστικού ερευνητικού τομέα. Το υδρογόνο ως εναλλακτική πηγή καυσίμου συμβάλει στην μείωση της υπερθέρμανσης του πλανήτη και του φαινομένου του θερμοκηπίου χωρίς να δημιουργεί τοξικούς ρύπους κατά την κατανάλωσή του, ενώ παράλληλα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υλικό αποθήκευσης ενέργειας εξαιτίας των ιδιοτήτων του.

Η φυτική φωτοσύνθεση διασπά το νερό σε μοριακό οξυγόνο και υδρογόνο ως δευτερεύοντα προϊόντα της αντίδρασης παραγωγής οργανικής ύλης για την επιβίωση των φυτών. Η τεχνητή φωτοσύνθεση εμπνευσμένη από την ικανότητα διάσπασης του νερού στην ενδομεμβρανική περιοχή των χλωροπλαστών με την βοήθεια του μεταλλικού μαγγανίου, μοντελοποιεί την διαδικασία προτείνοντας την αλληλεπίδραση πορφυρινών και μορίων με καταλυτική δράση για την εργαστηριακή παραγωγή μοριακού υδρογόνου και την απομόνωσή του (Εικόνα 3.15).



**Εικόνα 3.15:** Βασικό σχήμα συμμετοχής των πορφυρινών στην διαδικασία παραγωγής υδρογόνου [48].

Η βασική λειτουργία των μιμητικών συστημάτων περιλαμβάνει τον φωτοευαισθητοποιητή (PS), ο οποίος διεγείρεται από ακτινοβολία. Η χρωστική μεταβαίνει στην διεγερμένη κατάσταση και αποδίδει δύο ηλεκτρόνια στο μόριο του καταλύτη, με τον οποίο βρίσκεται είτε σε σύνδεση μέσω δεσμού είτε σε ακτινική απόσταση Foster [6]. Ο καταλύτης είναι αναγωγικό μόριο, του οποίου η ενεργειακή διαφορά των μοριακών τροχιακών του βρίσκεται σε σύζευξη με το δυναμικό παραγωγής μοριακού υδρογόνου (Εικόνα 3.16).

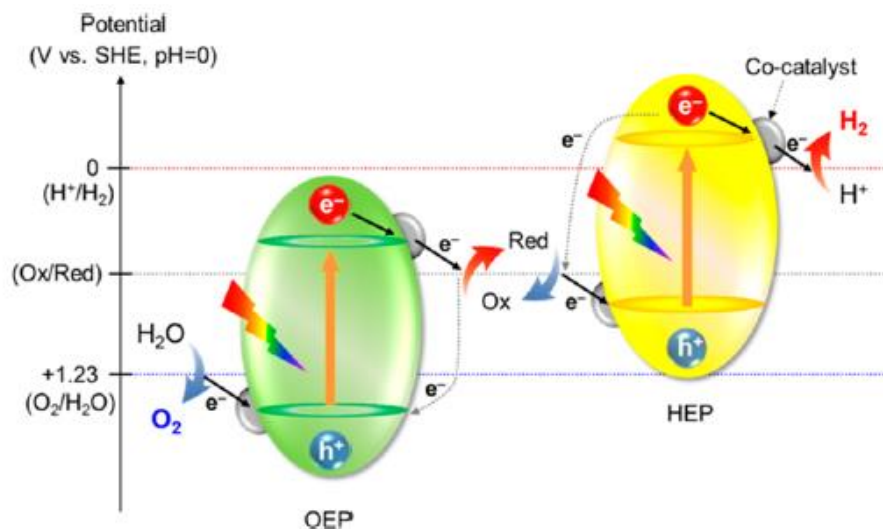


**Εικόνα 3.16:** Βασικό μοντέλο διάσπασης νερού για παραγωγή υδρογόνου με την χρήση μονού φωτοκαταλυτικού συστήματος [43].

Εξαιτίας της αναγκαιότητας για αποδοτική διεξαγωγή των ημιαντιδράσεων οξειδοαναγωγής του νερού, οι φωτοευαισθητοποιητές και καταλύτης πρέπει να καλύπτουν το ενεργειακό χάσμα παραγωγής υδρογόνου και οξυγόνου. Συνεπώς, η χρωστική επιβάλλεται να έχει ενέργεια κατωφλίου τουλάχιστον τα 1.23 V, για την οξείδωση του οξυγόνου, ενώ ο καταλύτης θα πρέπει να έχει ενεργειακή διαφορά μεγαλύτερη του δυναμικού αναγωγής H<sup>+</sup> / H<sub>2</sub> των ενυδατωμένων πρωτονίων στο διάλυμα (0 V σε σχέση με το πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου σε pH = 0) [43].

Ωστόσο, στην φυσική διαδικασία της φωτοσύνθεσης, η παραγωγή υδρογόνου λαμβάνει χώρα σε δύο στάδια των φωτοσυστημάτων PS II και PS I. Η ίδια τάση φαίνεται να υπάρχει και στα τεχνητά

συστήματα, με αυτά που παρέχουν ηλεκτρόνια σε δύο στάδια να έχουν αυξημένη αποδοτικότητα σχετικά με αυτά τα οποία αποτελούνται από ένα μόριο φωτοευαίσθητοποιητή και καταλύτη. Ένα σύστημα βασισμένο στην τεχνητή φωτοσύνθεση δύο σταδίων που μιμείται το σχήμα «Z» της φωτοσύνθεσης αναπαρίσταται στην **Εικόνα 3.17**.



**Εικόνα 3.17:** Μοντέλο διάσπασης νερού για παραγωγή υδρογόνου με την χρήση δύο φωτοκαταλυτικών συστημάτων [43].

Το σύστημα δύο σταδίων, περιλαμβάνει δύο χρωστικές οι οποίες ακολουθούν το ίδιο μοτίβο αλληλεπίδρασης με την ακτινοβολία όπως και στο σύστημα ενός σταδίου. Η διαφορά σε αυτή την περίπτωση είναι η παρεμβολή οξειδωτικών και αναγωγικών μέσων που συντελούν στην μεταφορά των ηλεκτρονίων μεταξύ των δύο χρωστικών (OEP, HEP). Στο σχήμα με καμπυλωτά βέλη περιγράφονται οι ανταγωνιστικές διεργασίες που αντιτίθενται στην επιθυμητή οδό μεταφοράς των ηλεκτρονίων και στην κατάληξή τους στο καταλύτη που θα αποδώσει τελικά τα ηλεκτρόνια στα κατιόντα υδρογόνου.

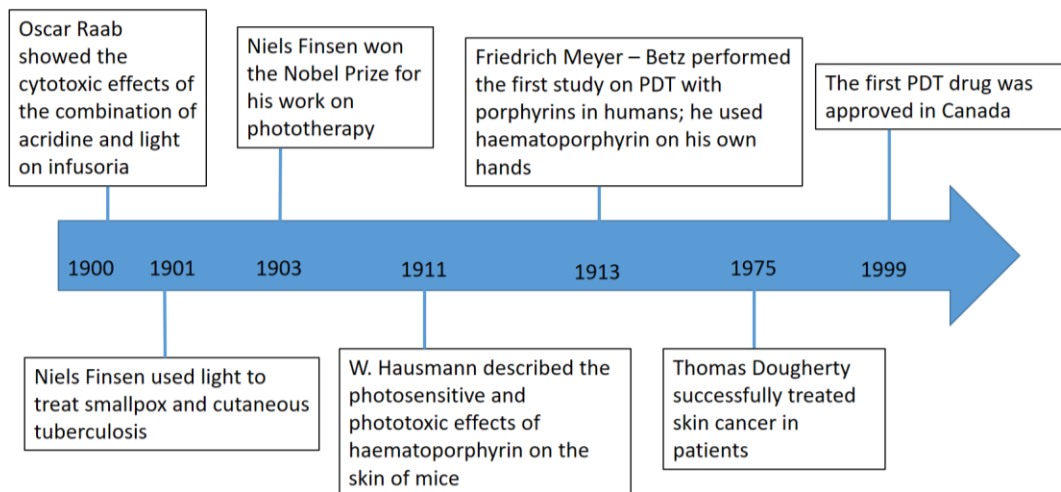
### 3.5 Οι Βιοιατρικές Εφαρμογές των Πορφυρινών

Η πληθώρα εφαρμογών των πορφυρινών στις φυσικές και εφαρμοσμένες επιστήμες πηγάζει από την ζωτικής σημασίας εμπλοκή τους στους οργανισμούς [15]. Οι εφαρμογές τους, δεν απασχολούν αποκλειστικά το περιβάλλον και την συσχέτισή του με την εκμετάλλευση των ενεργειακών πηγών του προς όφελος της βιωσιμότητάς του, αλλά επεκτείνονται και στην αύξηση της ποιότητας της ανθρώπινης ζωής μέσω της ιατρικής επιστήμης. Τα πορφυρινοειδή, εξαιτίας των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών τους, έχουν αποτελέσει σε συνδυασμό με άλλες χημικές δομές τα εναρκτήρια υλικά διαφόρων βιοϊατρικών εφαρμογών.

#### 3.5.1 Οι Πορφυρίνες ως Χρωστικές στην Φωτοδυναμική Θεραπεία

Η σημαντικότερη ιατρική εφαρμογή των πορφυρινών έχει καθιερωθεί από την επιστημονική κοινότητα με την συμμετοχή τους στην φωτοδυναμική θεραπεία. Η φωτοδυναμική θεραπεία

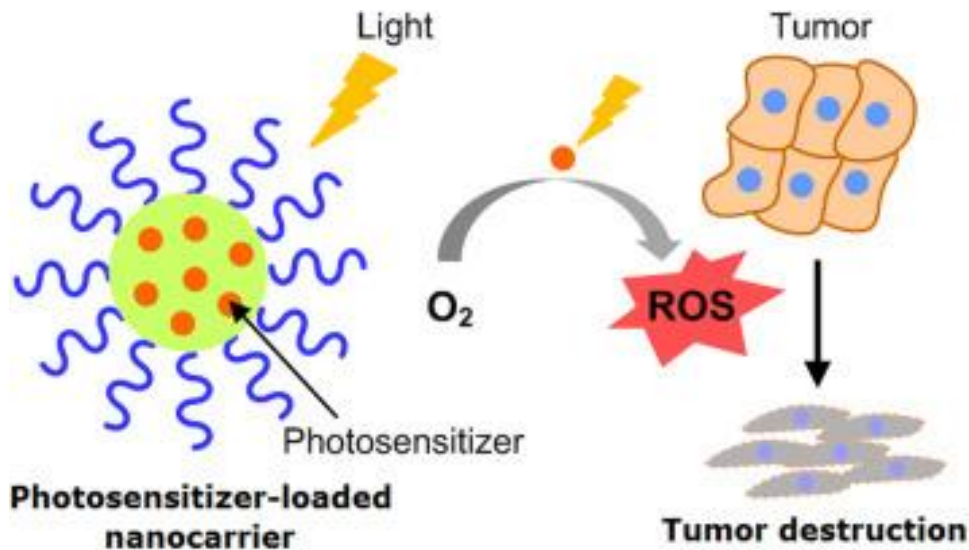
χρησιμοποιούνταν από τα αιγυπτιακά χρόνια (3000 π. Χ.) με την απλουστευμένη μορφή της ηλιοθεραπείας [49],[50]. Η πρώτη επίσημη εφαρμογή πορφυρινών για την θεραπεία ασθενούς επισημαίνεται το 2003 με το βραβείο Νόμπελ για τον Niels Finsen, ενώ το πρώτο φάρμακο φωτοδυναμικής θεραπείας εγκρίνεται το 1999 στον Καναδά (**Εικόνα 3.18**) [49],[51].



**Εικόνα 3.18:** Χρονοδιάγραμμα εξέλιξης της φωτοδυναμικής θεραπείας για την περίοδο από το 1900 έως σήμερα [51].

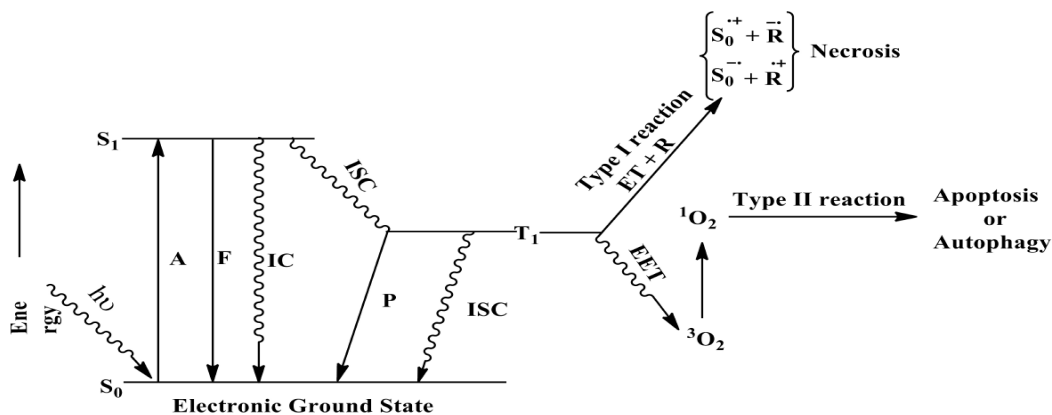
Η βασική αρχή της φωτοδυναμικής θεραπείας στηρίζεται στην χρήση φωτοευαίσθητων φαρμακευτικών προϊόντων που είναι προσφιλή στους ασθενείς κυτταρικούς ιστούς του οργανισμού. Με την εξέλιξη της επιστήμης, επήλθε και η συμβολή της θεραπευτικής μεθόδου σε ευρύτερους ιατρικούς τομείς με κυριότερο τον αντικαρκινικό. Οι πορφυρίνες είναι κύριο συστατικό της αντικαρκινικής στρατηγικής στα πλαίσια της φωτοδυναμικής θεραπείας, λαμβάνοντας τον ρόλο του μορίου που αλληλεπιδρά με την ακτινοβολία. Η στρατηγική περιλαμβάνει την διοχέτευση ενός βιοσυμβατού μορίου στον μολυσμένο ιστό των κυττάρων, την αλληλεπίδραση του φωτοευαίσθητοποιητή με ακτινοβολία και την επαγόμενη απόπτωση του κυτταρικού συνόλου. Η βιοσυμβατότητα και παράλληλα η διατήρηση εξειδικευμένων φωτοφυσικών χαρακτηριστικών του φωτοευαίσθητοποιητή, είναι οι κύριοι άξονες της κατάλληλης επιλογής χημικής ένωσης. Τα πορφυρινοειδή, έχοντας ενεργό δράση στις μεταβολικές διεργασίες των οργανισμών έχουν αποτελέσει την κύρια πηγή χρωστικών στην φωτοδυναμική θεραπεία [51], [52], [52], ενώ παράλληλα η ικανότητα μεταφοράς ενέργειας ή / και ηλεκτρονίων που τα διέπει συμβάλλει στην αποδοτική παραγωγή ελεύθερων ριζών των νοσηρών κυττάρων και τελικά στην απόπτωσή τους (Εικόνα 3.19) [53].





**Εικόνα 3.19:** Βασικό σχήμα μηχανισμού καταστροφής των οργανικών ιστών με την βοήθεια των ενεργών δραστικών ριζών [54].

Το σημείο κλειδί στην διαδικασία της θεραπείας είναι η μετατροπή του μοριακού οξυγόνου (triplet oxygen) που υπάρχει στον ενδοκυττάριο χώρο σε καταστροφική για τον ιστό διαμόρφωση (singlet oxygen) και στην παραγωγή ελεύθερων ριζών που προκαλούν οξειδωτικό στρες [24],[55],[56]. Η διαδικασία μετατροπής του οξυγόνου, συντελείται μέσω της κατάλληλης παροχής ενέργειας από την triplet κατάσταση των πορφυρινοειδών στο μοριακό οξυγόνο του περιβάλλοντα χώρου, στρέφοντας έτσι τον παράγοντα επιβίωσης ενός καρκινικού ιστού εναντίον του (Εικόνα 3.20).



**Εικόνα 3.20:** Ενεργειακό διάγραμμα των βασικών ακτινοβολικών και μη – ακτινοβολικών διεργασιών των πορφυρινών και η σύζευξή τους με την διαδικασία της φωτοδυναμικής θεραπείας. Οι ακτινοβολικές διεργασίες σημειώνονται με συνεχές, ενώ οι μη – ακτινοβολικές με καμπύλο βέλος στην περίπτωση της περιγραφής των φωτοφυσικών διαδικασιών της πορφυρίνης [50].

Οι μηχανιστικές οδοί που ακολουθούνται για την θανάτωση των καρκινικών ιστών, αναφέρονται ως πρώτος και δεύτερος τύπος αντίδρασης (Τύπος I, Τύπος II). Ο πρώτος τύπος αντίδρασης περιλαμβάνει συνήθως την μεταφορά ηλεκτρονίων από την πορφυρίνη, τα οποία συμμετέχουν σε

αντιδράσεις παραγωγής οξειδωτικών ριζών. Οι οξειδωτικές ρίζες καθώς πολλαπλασιάζονται στο μολυσμένο κύτταρο οδηγούν στην νέκρωσή του και στην κατάργηση της λειτουργίας του στον οργανισμό. Ο δεύτερος τύπος στρατηγικής αντιμετώπισης των καρκινικών κυττάρων περιλαμβάνει την μεταφορά ενέργειας από την χαμηλότερη triplet κατάσταση της πορφυρίνης στο μοριακό οξυγόνο, μετατρέποντάς το σε μόρια οξυγόνου απλής κατάστασης (singlet oxygen species). Η συγκεκριμένη singlet διαμόρφωση του οξυγόνου προκύπτει να είναι τοξική για την επιβίωση του καρκινικού κυττάρου. Αυτό έχει ως συνέπεια το κύτταρο να οδηγείται σε απόπτωση ή αυτοφαγία, θεραπεύοντας τον ασθενή ιστό [50].

Ωστόσο, η εμφάνιση περιορισμών κατά την διαδικασία εφαρμογής της φωτοδυναμικής θεραπείας είναι αναπόσπαστο μέρος κάθε περίπλοκης στρατηγικής αντιμετώπισης του προσβαλλόμενου ανοσοποιητικού συστήματος. Η θεραπεία αντιμετωπίζει με δυσκολία την επέκτασή της σε ιστούς διαφορετικούς των επιδερμικών που σε συνδυασμό με την περιορισμένη ενζυματική βιοσυμβατότητα, την δομική αστάθεια στον ενδοκυτταρικό περιβάλλον και την μη – στοχευμένη δράση των πορφυρινών έχουν οδηγήσει στην ανάπτυξη νέων προσεγγιστικών μεθόδων. Η αντιμετώπιση των προαναφερθέντων περιορισμών, βασίζεται στον εγκλεισμό (encapsulation) των δραστικών χρωστικών με μόρια – μεταφορείς. Τα μόρια – μεταφορείς είναι συνήθως δομές στις οποίες ορισμένα οργανίδια εμφανίζουν προτίμηση λόγω της σύστασής τους. Ελπιδοφόρος μεταφορέας πορφυρινών φαίνεται να είναι οι δομές MOF (Metal Organic Framework), εξαιτίας της δομικής ποικιλομορφίας και της πολυμορφικότητας των εσοχών τους που μπορούν να εγκλείουν ποικίλης έκτασης μόρια [57].

### **3.6 Οι Πορφυρίνες στην Απεικονιστική Θεραπεία (Imaging – Guided Therapy)**

Με την τεχνολογική και επιστημονική ανάπτυξη των βιοεπιστημών, καινοτόμες μέθοδοι προσέγγισης της πρόληψης και της θεραπείας ασθενειών κατέκτησαν σημαίνουσα θέση στην ιατρική επιστήμη παράλληλα με την φωτοδυναμική θεραπεία. Οι πορφυρίνες, συνεχίζουν να παρίστανται ως ενώσεις κλειδιά και με διαφορετικές θεραπευτικές μεθόδους από την φωτοδυναμική θεραπεία. Μια εναλλακτική εφαρμοσμένη θεραπευτική μέθοδο αποτελεί η θεραπεία βασισμένη στην απεικόνιση (Imaging – Guided Therapy). Με την απεικονιστική θεραπεία στους οργανισμούς επιτυγχάνεται οπτικοποίηση των ζωτικών οργάνων σε πραγματικό χρόνο, ταχεία αξιολόγηση του περιστατικού και ποσοτικοποίηση της έκτασης του ασθενούς ιστού. Στα πλεονεκτήματα της συγκεκριμένης μεθόδου έρχεται να προστεθεί η μη – επεμβατική παρέμβαση του θεράποντα, αλλά και η δυνατότητα έγκαιρης διάγνωσης των περιστατικών, καθώς η μέθοδος δεν απαιτεί ιδιαίτερες συνθήκες εφαρμογής. Ωστόσο, η θεραπεία με βάση την απεικόνιση των ζωτικών οργάνων μειονεκτεί στην απόδοση έντονου σήματος της επιθυμητής περιοχής όπως επίσης και στην επαρκή αντίθεση μεταξύ ιστού και οργάνου. Οι πορφυρίνες σε αυτή την περίπτωση έχουν συμβάλει καθοριστικά εξαιτίας του ισχυρού φθορισμού τους, λειτουργώντας με αυτό τον τρόπο ως το μέσον χαρτογράφησης της νοσούσης περιοχής [57]. Η απεικονιστική θεραπεία οργάνων με την βοήθεια των χρωστικών συνδυάζεται και είναι μέρος αντίστοιχων εξειδικευμένων τρόπων απεικόνισης όπως το MRI (resonance imaging), την

φωτοακουστική PAI (photoacoustic imaging) και φωτοθερμική απεικόνιση (photothermal imaging) PTI.

### **3.7 Η Εφαρμογή των Πορφυρινών ως Μόρια - Βιοαισθητήρες**

Μια ακόμη χρήσιμη εφαρμογή των πορφυρινών στους οργανισμούς είναι αυτή της δράσης τους ως βιοαισθητήρες. Οι βιοαισθητήρες είναι δομές οι οποίες χαρακτηρίζονται από την υψηλή εξειδίκευση και ευαισθησία τους με σκοπό να προλαμβάνουν και να υποδεικνύουν περιοχές που επρόκειτο να πληγούν ή έχουν ήδη πληγεί από ασθένεια. Στους οργανισμούς, εξαιτίας των πολύπλοκων συστημάτων που υπάγονται της διαχείρισης του ανοσοποιητικού συστήματος είναι δύσκολο να αποδοθεί η ρύθμιση της λειτουργίας των κυττάρων σε μεμονωμένα οργανίδια.

Ωστόσο, έχει παρατηρηθεί ότι η δράση περιφερειακών βιομορίων συμβάλλει δραστικά στην ρύθμιση της ομαλής κυτταρικής λειτουργίας και δραστηριότητας.

Εκμεταλλεόμενη την συγκεκριμένη λειτουργία των οργανισμών, η ιατρική επιστήμη έχει επιλέξει την χρήση μορίων – αισθητήρων για την ποιοτική και ποσοτική παρακολούθηση των ιστών. Οι πορφυρίνες παίζουν σημαντικό ρόλο σε αυτού του είδους την προληπτική θεραπευτική προσέγγιση, καθώς χρησιμοποιούνται ως μόρια προσομοίωσης βιολογικών διεργασιών. Επιπλέον, η προσφιλής τους δράση σε εύρος μορίων – ξενιστών επιτυγχάνει την σωστή ένταξή τους στο περιβάλλον του οργανισμού και βοηθά στην πρόληψη ενός μελλοντικού ασθενούς ιστού.

Σχετικό παράδειγμα ενός εφαρμοσμένου πορφυρινικού βιοαισθητήρα αποτελεί η μεταλλωμένη με σίδηρο πρωτοπορφυρίνη IX. Όντας μια από τις πιο γνωστές πορφυρινικές δομές, η πρωτοπορφυρίνη IX έχει χρησιμοποιηθεί κατά κόρον στις βιοιατρικές εφαρμογές, με αφορμή το γεγονός ότι αποτελεί το τελευταίο ενδιάμεσο στον κύκλο παραγωγής της βιταμίνης B<sub>12</sub>. Οι πορφυρίνες αποτελούν συνήθη επιλογή ως βιοαισθητήρες καθώς το συγκεκριμένο είδος χρωστικών, διατηρεί τις φωτοφυσικές του ιδιότητες, αποδίδοντας την αναγκαία ένταση σήματος στα πλαίσια της παρακολούθησης των ιστών του οργανισμού, ενώ παράλληλα διασφαλίζεται και η βιοσυμβατότητα του χρωμοφόρου με τον ασθενή οργανισμό [57].

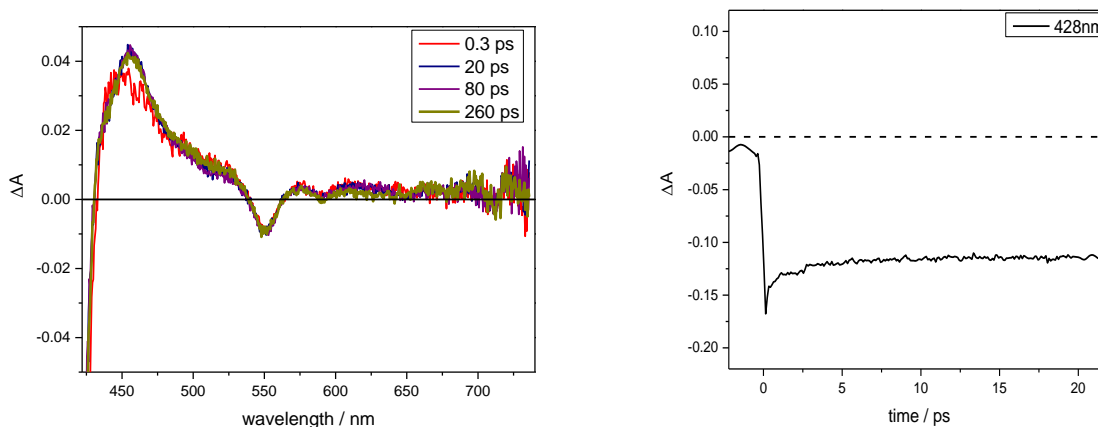
## Κεφάλαιο 4 Πειραματική Διάταξη Υπερταχείας Χρονοαναλυόμενης Φασματοσκοπίας Απορρόφησης

### 4.1 Πειραματική Διαδικασία

Η διαδικασία λήψης πειραματικών δεδομένων στην τεχνική της υπερταχείας χρονοαναλυόμενης φασματοσκοπίας απορρόφησης περιλαμβάνει την ευθυγράμμιση της δέσμης λέιζερ τόσο για την οπτική διαδρομή της δέσμης pump, όσο και της probe με την βοήθεια κατόπτρων. Στη συνέχεια, πραγματοποιείται παραγωγή λευκού φωτός στο τμήμα της probe και ρυθμίζεται η συγγραμμικότητα της δέσμης στην διάταξη (collimation). Το δείγμα τοποθετείται σε ειδικό σταθμό (sample stage) και διασφαλίζεται η εστίαση και η χωροχρονική επικάλυψη των δύο παλμών (pump και probe) με την βοήθεια του λογισμικού προγράμματος Solis Spectroscopy, Andor και της κάμερας DCC1645C, Thorlabs [58]. Η πειραματική διαδικασία ολοκληρώνεται προσαρμόζοντας την ένταση των παλμών ανίχνευσης (signal) και αναφοράς (reference) σε 1:1 (balancing) και καταγράφοντας τα δεδομένα με το λογισμικό πρόγραμμα LabVIEW 8, National Instruments. Ο ανιχνευτής που χρησιμοποιήθηκε ήταν το μοντέλο Newton CCD, Andor, Oxford Instruments [59].

Για την αξιόπιστη καταγραφή του σήματος, το δείγμα περιεχόταν σε κυψελίδα ροής (flow cell) και ανανεωνόταν με την βοήθεια περισταλτικής αντλίας για την αποφυγή φαινομένων φωτοδιάσπασης της χρωστικής ουσίας εξαιτίας της δέσμης λέιζερ.

Τα δεδομένα που προκύπτουν από το πείραμα της υπερταχείας χρονοαναλυόμενης φασματοσκοπίας απορρόφησης περιλαμβάνουν την χρονική εξέλιξη του σήματος και την φασματική απόκριση του υπό μελέτη συστήματος. Στην συνέχεια παρουσιάζονται δύο ενδεικτικές εικόνες του φάσματος διεγερμένης κατάστασης σε διάφορες χρονικές στιγμές και της χρονικής εξέλιξης του σήματος  $\Delta A$  σε συγκεκριμένο μήκος κύματος  $\lambda_{probe}$  (Εικόνα 4.1).



**Εικόνα 4.1:** Φάσματα διεγερμένης κατάστασης της Sn(IV) - 3PyP-FF-OMe πορφυρίνης σε διάφορες χρονικές στιγμές για το φασματικό εύρος 422 – 735 nm (αριστερά). Κινητική καμπύλη της ZnTPP πορφυρίνης για  $\lambda_{\text{probe}} = 428$  nm (δεξιά).

Συμπληρωματικά για την ανάλυση των δειγμάτων ελήφθησαν πειράματα με φασματοσκοπία θεμελιώδους κατάστασης. Η φασματοσκοπία θεμελιώδους κατάστασης των δειγμάτων αποδίδει πληροφορίες σχετικά με την διαφορά ενέργειας των ενεργειακών επιπέδων ενός δείγματος που βοηθά στην ανάλυση των δεδομένων που λαμβάνονται με διατάξεις pump – probe. Τα φάσματα απορρόφησης ελήφθησαν με το φασματοφωτόμετρο Shimadzu UV - 1700, χρησιμοποιώντας κυβέτα υλικού quartz, οπτικής διαδρομής 2 mm. Τα φάσματα φθορισμού ελήφθησαν με το φθορίζομετρο JASCO FP - 6500 και άνοιγμα σχισμής μονοχρωμάτορα 3 mm.

#### 4.1.1 Διαδικασία Παρασκευής Δειγμάτων

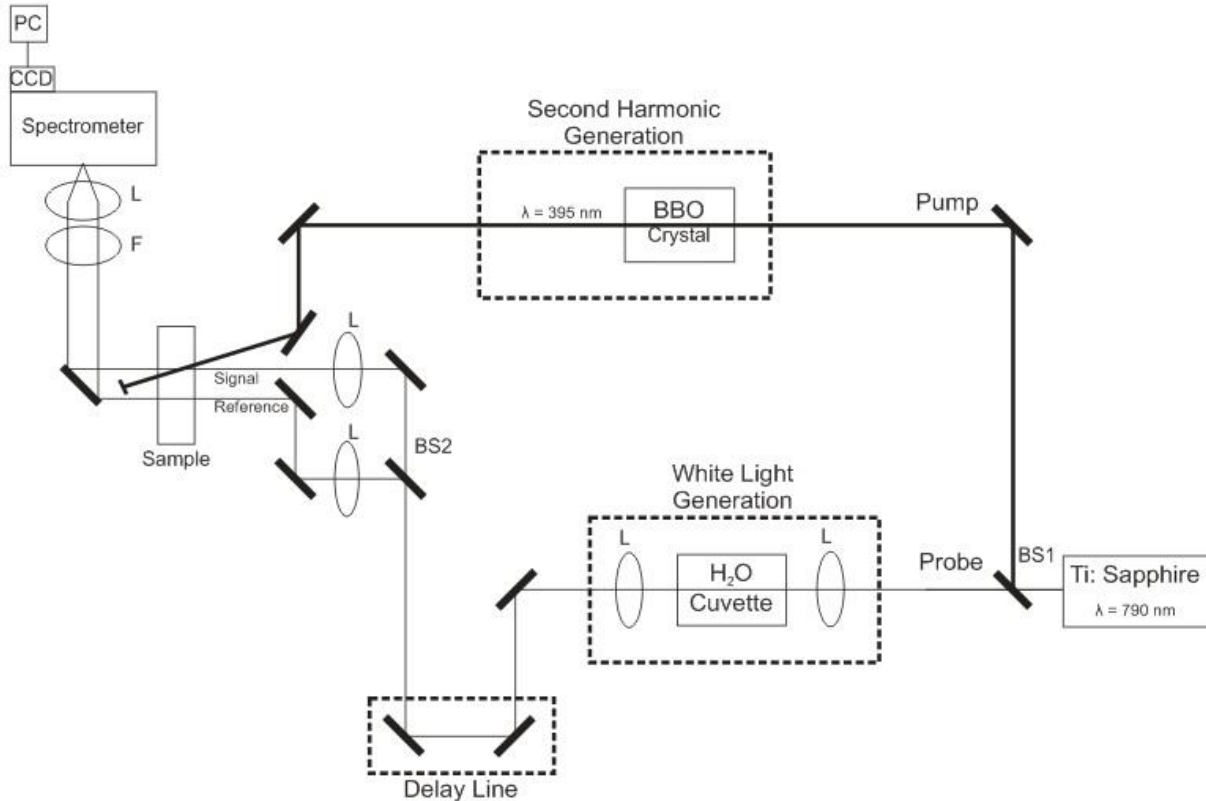
Η παρασκευή των δειγμάτων περιλάμβανε ζύγιση της στερεάς απομονωμένης ένωσης σε ζυγό ακριβείας πέντε δεκαδικών. Για την δημιουργία των διαλυμάτων μελέτης της τετραφαίνυλο πορφυρίνης (ZnTPP) έγινε ζύγιση 2 mg στερεής ένωσης, η οποία διαλύθηκε σε 50 ml αιθανόλης. Για τις ανάγκες της μέτρησης, το δείγμα αραιώθηκε δέκα φορές, με αποτέλεσμα η συγκέντρωση του χρωμοφόρου του δείγματος να ήταν  $[\text{ZnTPP}] \sim 2 \mu\text{M}$ .

Για την διαδικασία παρασκευής Sn(IV)-3pyP-FFOMe πορφυρίνης, απαιτήθηκε ζύγιση ποσότητας 2 mg της ένωσης, η οποία αραιώθηκε σε όγκο 50ml διαλύτη ακετονιτρίλιο : νερό (1: 1) (Stock διάλυμα). Η μελέτη του καταλυτικού συστήματος υδρογόνου πραγματοποιήθηκε με προσθήκη ποσότητας 10 mg του καταλύτη  $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{ClCoN}_5\text{O}_4$  σε 50 ml του stock διαλύματος.

Το μοριακό βάρος της Sn(IV)-3pyP-FFOMe πορφυρίνης και του καταλύτη ήταν 1121.2671 amu και 403.71 amu αντιστοίχως. Τα διαλύματα που παρασκευάστηκαν είχαν συγκεντρώσεις  $[\text{Sn-3pyP-FF-OMe}] = 4 \times 10^{-5} \text{ M}$  και  $[\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{ClCoN}_5\text{O}_4] = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$  στους  $25^\circ \text{C}$ .

## 4.2 Οργανολογία Πειραματικής Διάταξης Pump – Probe

Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διάταξης που χρησιμοποιήθηκε στις μετρήσεις χρονοαναλύομενης φασματοσκοπίας απορρόφησης παρουσιάζεται συνοπτικά στην Εικόνα 4.2. Η διάταξη βασίζεται σε πηγή λέιζερ τιτανίου – ζαφειρίου (Ti:Sapphire), «FEMTOPOWER™ (FP) COMPACT™ PRO» της εταιρείας Femtolasers [60]. Το σύστημα παράγει στενούς παλμούς υψηλής ισχύος, χρονικού εύρους  $\tau_p = 0.6$  ps, σε κεντρικό μήκος κύματος τα  $\lambda_{em} = 790$  nm, με ρυθμό επανάληψης (repetition rate) 1kHz.



**Εικόνα 4.2:** Σχηματική αναπαράσταση πειραματικής διάταξης pump – probe.

Για την διεξαγωγή του πειράματος, η κύρια δέσμη από το λέιζερ διαιρείται σε δύο τμήματα με τη βοήθεια διαχωριστή δέσμης (beam splitter, BS1) με αναλογία εντάσεων 90:10 στον κλάδο που αντιστοιχεί στη δέσμη pump και στον κλάδο της δέσμης probe αντίστοιχα. Στην πορεία της δέσμης pump τοποθετείται μη γραμμικός κρύσταλλος BBO μέσω του οποίου επιτυγχάνεται γένεση της δεύτερης αρμονικής συχνότητας του λέιζερ σε μήκος κύματος  $\lambda_{em} = 395$  nm. Η χρήση της δέσμης άντλησης του συστήματος στη δεύτερη αρμονική συχνότητα είναι απαραίτητη για την διεξαγωγή του πειράματος δεδομένης της υψηλής απορροφητικότητας των πορφυρινικών συστημάτων στην περιοχή των 400 nm. Η δέσμη άντλησης διεγείρει το δείγμα διερχόμενη μέσω της κυψελίδας και έπειτα αποκόπτεται ώστε να μην καταλήγει προς τον ανιχνευτή.

Η οπτική διαδρομή της δέσμης ανίχνευσης (probe), περιλαμβάνει διέλευσή της από πολωτή για την ρύθμιση της σχετικής γωνίας πόλωσης μεταξύ των παλμών pump και probe. Διατηρώντας την γωνία πόλωσης σε  $\sim 47^\circ$  (magic angle) [9] επιτυγχάνεται αισθητή μείωση παρασιτικών φαινομένων που δυσκολεύουν την διεξαγωγή του πειράματος και την λήψη υψηλής ποιότητας δεδομένων. Εν συνεχεία, η δέσμη διέρχεται από συγκλίνων φακό, ο οποίος οδηγεί και εστιάζει τη δέσμη σε κυψελίδα η οποία περιέχει απιονισμένο νερό. Η εστίαση της δέσμης οδηγεί στην παραγωγή λευκού φωτός (continuum generation) και με τον τρόπο αυτό η δέσμη probe καθίσταται πολυχρωματική καλύπτοντας την περιοχή του ορατού και του εγγύς υπέρυθρου φάσματος ακτινοβολίας στο πλαίσιο που το επιτρέπει η φασματική απόκριση του ανιχνευτή της διάταξης. Η παραγόμενη πολυχρωματική δέσμη probe λευκού φωτός είναι αποκλίνουσα και διερχόμενη μέσω δεύτερου συγκεντρωτικού φακού παραλληλίζεται και οδηγείται σε σύστημα κατόπτρων το οποίο βρίσκεται σε βάση με δυνατότητα μικρομετρικής κίνησης ελεγχόμενης μέσω υπολογιστή. Η διάταξη αυτή (delay line) μεταβάλλει τη διαδρομή της δέσμης probe επιτυγχάνοντας έτσι ρυθμιζόμενη χρονική καθυστέρηση μεταξύ της δέσμης διέγερσης και ανίχνευσης. Η χρονική καθυστέρηση είναι απαραίτητη για την καταγραφή της διαφορικής απορροφητικότητας συναρτήσει του χρόνου και τη λήψη κινητικών δεδομένων. Για δεδομένη μετατόπιση της βάσης των κατόπτρων κατά απόσταση  $L$  η χρονική καθυστέρηση που εισάγεται ισούται με  $2L/c$ , όπου  $c$  η ταχύτητα του φωτός. Έτσι μετακίνηση κατά  $L = 15$  cm αντιστοιχεί σε χρονική καθυστέρηση  $\Delta t = 1$  ns. Βήμα μετακίνησης  $dL = 0.15$  mm ισοδυναμεί με χρονική μεταβολή,  $dt = 1$  ps. Της χρονικής καθυστέρησης των παλμών pump – probe, έπεται ο διαχωρισμός της δέσμης του λευκού φωτός σε δύο περαιτέρω τμήματα, δημιουργώντας τις δέσμες signal και reference, με την παρεμβολή δεύτερου διαχωριστή δέσμης (BS2). Οι δύο δέσμες αυτές προσπίπτουν στο δείγμα με υψομετρική διαφορά και ίσες τιμές έντασης. Η πρώτη ανιχνεύει την απορροφητικότητα του δείγματος στην περιοχή η οποία διεγείρεται μέσω της δέσμης pump, ενώ η δεύτερη λειτουργεί ως δέσμη αναφοράς για την πρώτη, ανιχνεύοντας σε περιοχή του δείγματος όπου δεν έχει επέλθει διαταραχή από τη δέσμη άντλησης.

Οι δύο δέσμες, εξερχόμενες από την κυψελίδα, εστιάζονται στη σχισμή εισόδου του φασματογράφου (Shamrock, SR – 303i, της εταιρείας Andor Technology) [61],[62]. Εκεί, οι δέσμες λευκού φωτός αναλύονται φασματικά και καταγράφονται στον ανιχνευτή ο οποίος είναι μια κάμερα CCD (Newton, Andor Technology) [59].

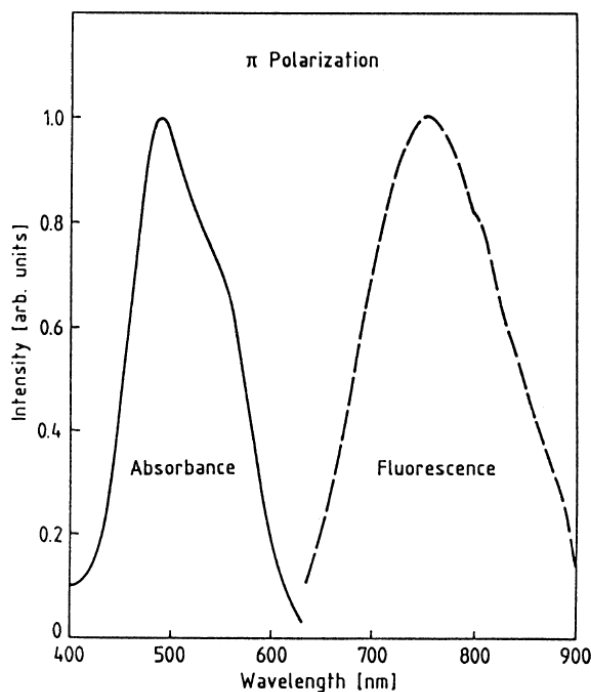
### 4.3 Ανάλυση Βασικών Πειραματικών Στοιχείων της Πειραματικής Διάταξης

#### 4.3.1 Το Ti: Sapphire Laser

Το laser τιτανίου – ζαφειριού (Ti:Sapphire), αποτελεί λέιζερ στερεάς κατάστασης. Το ενεργό υλικό του, αποτελείται από τον κρύσταλλο  $Al_2O_3$  (ζαφείρι) του οποίου τα ιόντα  $Al^{3+}$  έχουν μερικώς υποκατασταθεί με ιόντα  $Ti^{3+}$  [63]. Το υλικό του ζαφειριού ( $Al_2O_3$ ) ήταν το πρώτο στερεό που χρησιμοποιήθηκε στα λέιζερ ως υλικό – αποδοχής διαφόρων ιόντων μεταβατικής κατάστασης, αλλά όχι ιόντων της ομάδας σπάνιων γαιών εξαιτίας του μικρότερου σε μέγεθος Al.

Η υψηλή σκληρότητα και θερμική αγωγιμότητα του, το καθιστά αποτελεσματικό φορέα ιόντων μεταβατικής κατάστασης με το  $Ti^{3+}$  να συντελεί στην δημιουργία ενός λέιζερ ευρείας ενέργειας.

Το Ti: Sapphire λέιζερ είναι γνωστό για την ευρεία ταινία ενεργειών και την υψηλή αποδοτικότητά του. Η περιοχή απορροφητικότητας του ενεργού υλικού του στην ορατή περιοχή (400 - 600 nm) καθιστά δυνατή την άντλησή του με λέιζερ τύπου Nd: YLF, Nd: YAG (2<sup>η</sup> αρμονική) (Εικόνα 4.3), ενώ το φαινόμενο της εξαναγκασμένης εκπομπής άγει την παραγωγή ακτινοβολίας εύρους 670 – 1070 nm. Τα περισσότερα εργασιακά Ti: Sapphire λέιζερ σήμερα, διαθέτουν κεντρική εκπομπή φθορισμού στα 780 nm με το εύρος της να εκτείνεται έως και τα 180 nm (FWHM).

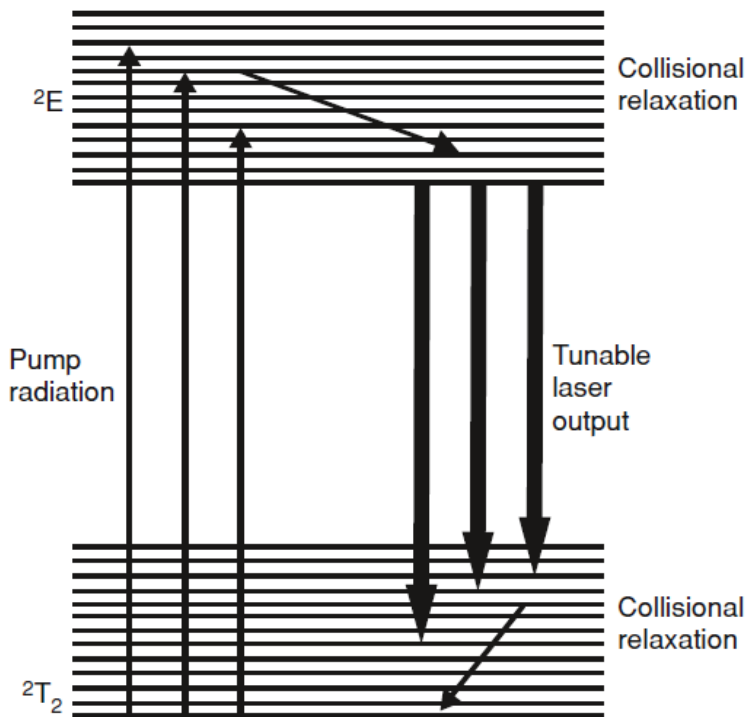


**Εικόνα 4.3:** Φάσματα απορρόφησης και εκπομπής φθορισμού του ενεργού υλικού του λέιζερ Ti: Sapphire [64].

Βασικό πλεονέκτημα του συγκεκριμένου τύπου λέιζερ αποτελεί η χαρακτηριστική διαμόρφωση των ενεργειακών του επιπέδων. Τα ιόντα της μεταβατικής κατάστασης που χρησιμοποιούνται ως ενεργό υλικό διαθέτουν ηλεκτρόνια σε d τροχιακά που βρίσκονται ενεργειακά υψηλότερα από τα επίπεδα που εμπλέκονται για την παραγωγή ακτινοβολίας λέιζερ. Η διαδικασία της άντλησης ενδέχεται να παρακαλύεται, από μη επιθυμητές μεταβάσεις στα d τροχιακά του ιόντος, δεδομένου του πιθανού συντονισμού της ενέργειας άντλησης με τα συγκεκριμένα επίπεδα. Αυτή η συνθήκη δημιουργεί περιορισμούς στην παραγωγή λέιζερ με αποτέλεσμα να αποφεύγονται άτομα της μεταβατικής κατάστασης που παρουσιάζουν ισχυρά το συγκεκριμένο φαινόμενο. Τα ιόντα τιτανίου αποτελούν εξαίρεση αυτής της κατηγορίας εξαιτίας της ευνοϊκής τους ηλεκτρονιακής διαμόρφωσης ( $3d^1$ ).



Η κύρια μετάβαση μεταξύ των ενεργειακών επιπέδων του  $Ti^{3+}$  για την παραγωγή της ακτινοβολίας λέιζερ περιλαμβάνει την βασική κατάσταση του ιόντος ( ${}^2T_2$ ) και την πρώτη διεγερμένη ( ${}^2E$ ) (Εικόνα 4.4).

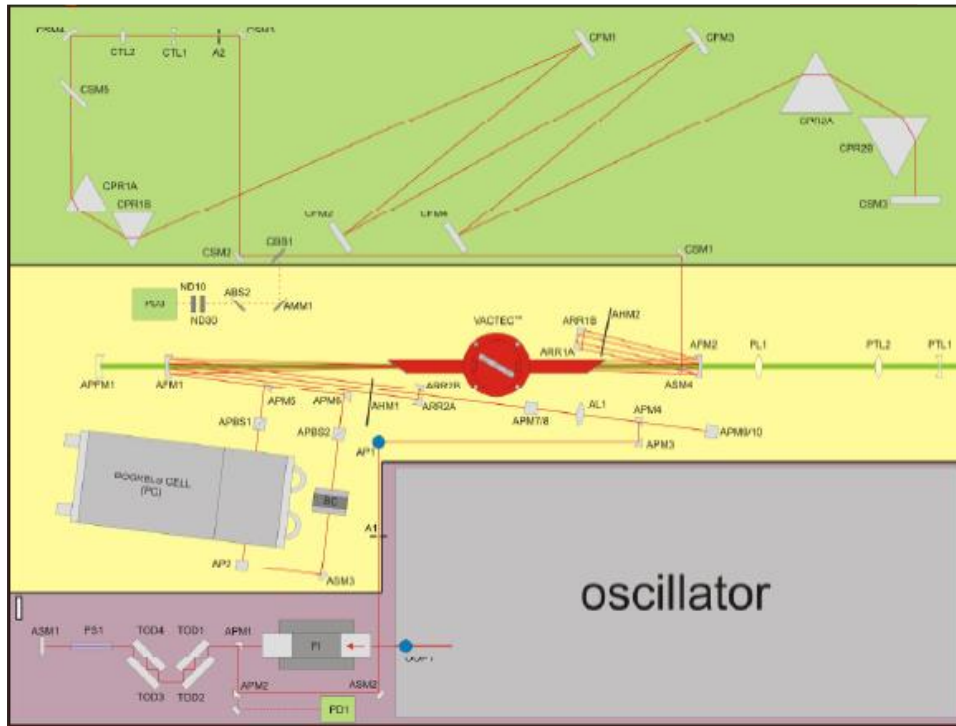


**Εικόνα 4.4:** Τα ενεργειακά επίπεδα και οι μεταβάσεις που απαιτούνται για την δημιουργία του lasing στο Ti: Sapphire λέιζερ [63].

Τα ιόντα τιτανίου, έπειτα από την διέγερσή τους, αποδιεγείρονται στα δονητικά επίπεδα της κατάστασης  ${}^2E$ . Ο πληθυσμός θα συσσωρευτεί στο πρώτο δονητικό επίπεδο της  ${}^2E$  και έπειτα θα μεταβεί στην βασική κατάσταση παράγοντας ακτινοβολία λέιζερ. Η ευρεία ταινία της ακτινοβολίας που παράγεται προέχεται τόσο από την ισχυρή αλληλεπίδραση των ιόντων τιτανίου στο πλέγμα του  $Al_2O_3$  (sapphire), όσο και από την μεγάλη ενεργειακή διαφορά της ενεργειακής κατανομής μεταξύ των δύο καταστάσεων που συμμετέχουν στην διαδικασία του lasing [63].

Το Ti: Sapphire λέιζερ της εταιρείας Femtolasers, απαρτίζεται από τέσσερα βασικά μέρη (Εικόνα 4.5, διαφορετικές χρωματικές περιοχές) [60]. Το πρώτο μέρος περιλαμβάνει το οπτικό αντηχείο (oscillator), στο οποίο ο κρύσταλλος Ti: Sapphire ακτινοβολείται με Nd: YVO<sub>4</sub> λέιζερ για την διέγερσή του. Η άντληση του κρυστάλλου αποσκοπεί στην δημιουργία τρένου παλμών με συχνότητα παλμού  $\lambda = 790 \text{ nm}$ , το οποίο στη συνέχεια εισέρχεται στον διαπλατυντή (stretcher, μωβ περιοχή) με στόχο την αύξηση της χρονικής διάρκειας του. Έπειτα, διέρχεται στην περιοχή του ενισχυτή παλμών (amplifier, κίτρινη περιοχή) ώστε να παραχθούν περισσότερα φωτόνια για να αυξηθεί η ένταση του παλμού και. Τέλος, η ενισχυμένη δέσμη συμπιέζεται χρονικά

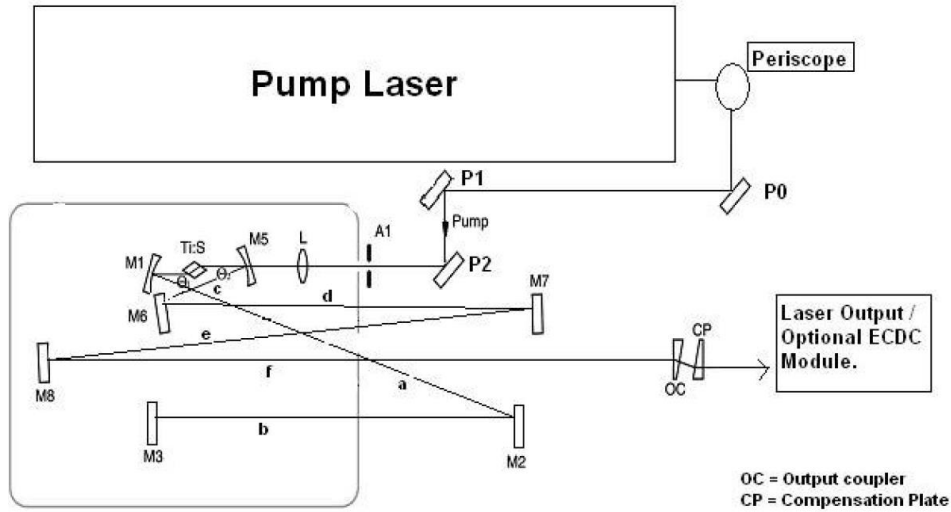
για την δημιουργία υπερβραχέων υψηλής έντασης παλμών στον συμπιεστή δέσμης (πράσινη περιοχή).



**Εικόνα 4.5:** Κάτοψη της πειραματικής διάταξης του Ti: Sapphire λέιζερ, από την FEMTOPOWER™ (FP) COMPACT™ PRO. Οι χρωματισμοί υποδεικνύουν τις διαφορετικές περιοχές που συμβάλλουν στην παραγωγή της ακτινοβολίας.

#### 4.3.2 Το Οπτικό Αντηχείο (Oscillator)

Η διάταξη του οπτικού αντηχείου περιλαμβάνει την πηγή άντλησης (Nd: YVO<sub>4</sub> λέιζερ), το ενεργό υλικό (Ti: Sapphire) και μια συστοιχία κατόπτρων που βοηθούν στην παραγωγή της επιθυμητής ακτινοβολίας (Εικόνα 4.6).



**Εικόνα 4.6:** Η πειραματική διάταξη του οπτικού αντηχείου του Ti: Sapphire λέιζερ, από την FEMTOPOWER™ (FP) COMPACT™ PRO [64].

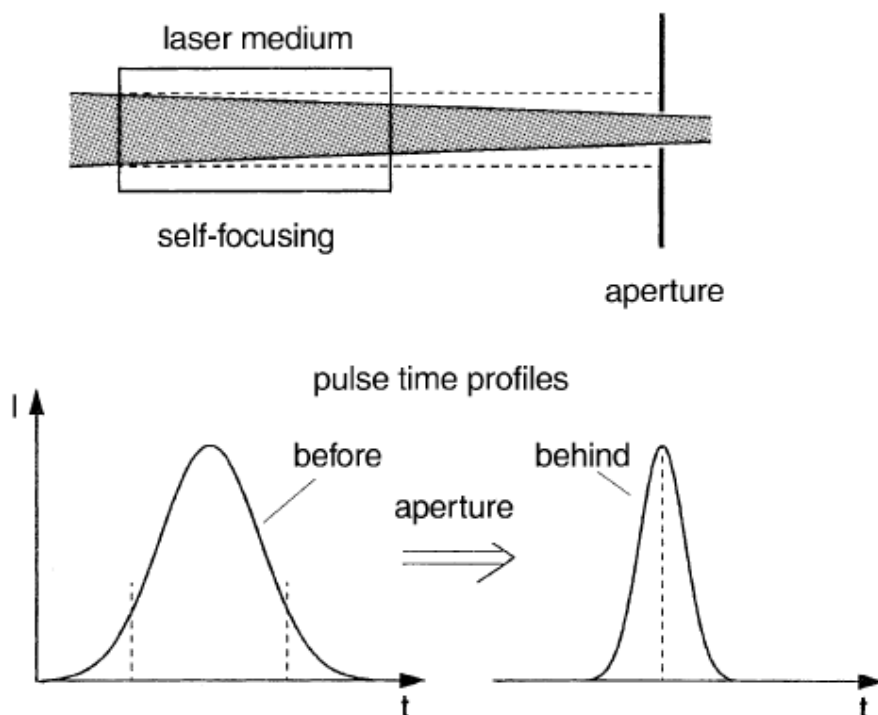
Αρχικά, δέσμη συχνότητας  $\lambda = 532 \text{ nm}$  εξέρχεται από την πηγή λέιζερ με σκοπό την διέγερση του ενεργού υλικού. Η δέσμη περνά από περισκόπια ρυθμιζόμενης γωνίας ώστε να επιτευχθεί μεταβολή στην πόλωση της από κατακόρυφη σε οριζόντια (CLH λέιζερ) και να αλλάξει το ύψος διάδοσής της. Η κοιλότητα άντλησης του κρυστάλλου περιέχει δύο κοίλα ή επίπεδα (M1, M5) κάτοπτρα, κατάλληλης διαπερατότητας και κατευθυντικότητας σχετικά με το ενεργό υλικό. Η κοιλότητα αποτελείται από το ενεργό υλικό και τα κάτοπτρα, τα οποία εξαιτίας των κατασκευαστικών τους προδιαγραφών συνεισφέρουν στις απώλειες ενέργειας (μικρή ανακλαστικότητα, θερμικά φαινόμενα). Η παραγωγή φωτονίων λέιζερ θα επιτευχθεί μόνον όταν οι ενεργειακές απώλειες υπερνικηθούν [60],[64],[65].

Η παραγωγή τρένου παλμών στην κοιλότητα, επιτυγχάνεται με την διαδικασία εγκλείδωσης ρυθμών (mode – locking). Η διαδικασία mode – locking συμβαίνει με μια μικρή διαταραχή στο μήκος της κοιλότητας, που επέρχεται μηχανικά στο σύστημα από τον χρήστη. Η διαταραχή βασίζεται στην ελαφρά μετατόπιση του κατόπτρου M4 προς τον output coupler (OC) και οδηγεί στην υπερνίκηση του απαραίτητου ενεργειακού φράγματος του συστήματος με σκοπό την θερμοδυναμική ισορρόπηση του στην κατάσταση εγκλείδωσης παλμών [60].

Η διαδικασία παραγωγής τρένου παλμών βασίζεται στο φαινόμενο Kerr (Kerr's Mode – Locking), σύμφωνα με το οποίο οι υψηλές τιμές έντασης της ακτινοβολίας που προσπίπτει σε ένα οπτικό μέσο, επηρεάζουν τον δείκτη διάθλασής του (4.1) [7]. Η μεταβολή του δείκτη διάθλασης προκαλείται από την μη – γραμμική πόλωση του ηλεκτρονιακού νέφους του μέσου λόγω της αλληλεπίδρασής του με το ηλεκτρικό πεδίο της διερχόμενης ακτινοβολίας.

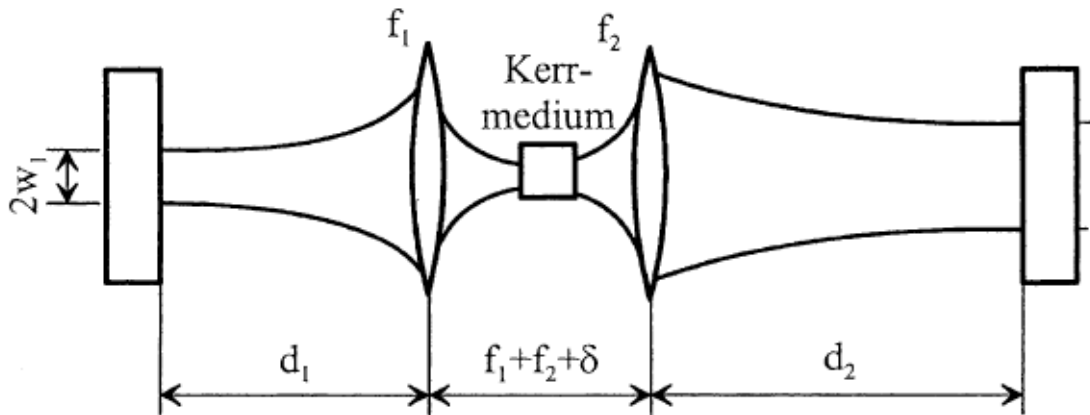
$$n(\omega, I) = n(\omega) + n(\omega)I \quad 4.1$$

Οι μεταβολές στον δείκτη διάθλασης είναι ανάλογες των μεταβολών της έντασης στα διάφορα σημεία της καμπύλης Gauss που αναπαριστά μια δέσμη. Η ένταση όπως και ο δείκτης διάθλασης κλιμακώνονται, λαμβάνοντας τη μέγιστη τιμή στην κορυφή της καμπύλης. Έτσι, ο δείκτης διάθλασης του μέσου, επηρεαζόμενος άμεσα από την ένταση της ακτινοβολίας, κατανέμεται στο μέσον έχοντας την μέγιστη τιμή του στο κέντρο του άξονα διάδοσης της ακτινοβολίας [7],[8].



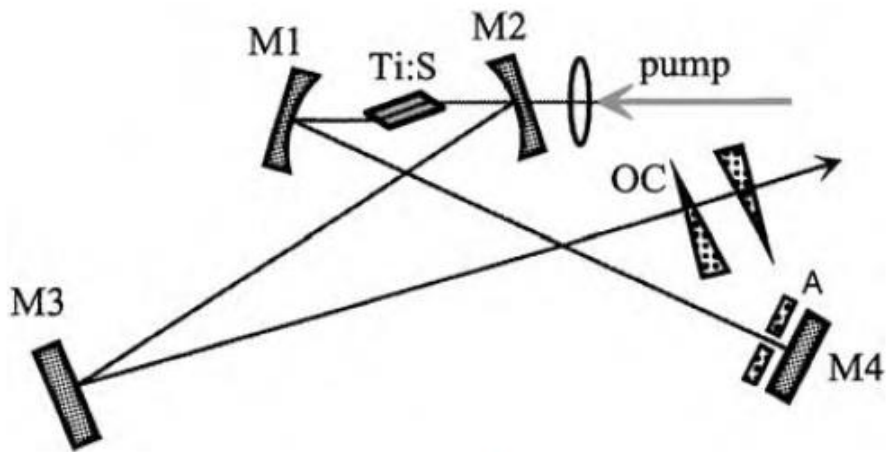
**Εικόνα 4.7:** Η εγκλείδωση παλμών βάσει του φαινομένου Kerr προκύπτει λόγω αυτοεστίασης της δέσμης στο ενεργό υλικό (άνω). Η μορφή του εξερχόμενου παλμού κατόπιν διέλευσής του μέσω της ίριδας της διάταξης (κάτω) [7].

Η επαγόμενη τροποποίηση της χωρικής κατανομής του δείκτη διάθλασης από την ακτινοβολία οδηγεί την εισερχόμενη δέσμη σε αυτοεστίαση που προκαλείται από το ίδιο το οπτικό μέσο (Εικόνα 4.7). Δεδομένου ότι το υλικό λειτουργεί ως συγλίνων φακός, η εστιακή απόσταση έχει κυρίαρχο ρόλο στο φαινόμενο της αυτοεστίασης. Στην περίπτωση που η διερχόμενη δέσμη είναι ισχυρά εστιασμένη στο υλικό το φαινόμενο της αυτοεστίασης οδηγεί σε θερμική ή μηχανική καταστροφή του οπτικού μέσου (Εικόνα 4.8).



**Εικόνα 4.8:** Σχηματική αναπαράσταση της εγκλειδωσης παλμών και της μετατροπής του υλικού σε φακό με το φαινόμενο Kerr στο οπτικό αντηχείο ενός λέιζερ [7].

Στην συγκεκριμένη διάταξη το ίδιο το ενεργό υλικό λειτουργεί ως μέσο Kerr, σχηματίζοντας έναν φακό μέσα στην κοιλότητα. Η κοιλότητα διατηρείται σταθερή εφόσον η εστιακή απόσταση των φακών είναι σταθερή ( $f_1 + f_2$ ) [7]. Για τον συγχρονισμό των τρόπων ταλάντωσης και την επερχόμενη παραγωγή του τρένου παλμών προκαλείται διαταραχή στην κοιλότητα μεταβάλλοντας την απόσταση κατά παράγοντα « $\delta$ ». Ο παράγοντας αυτός εξαρτάται τόσο από την εστιακή απόσταση του φακού όσο και από την ένταση της ακτινοβολίας που αντλεί το ενεργό υλικό. Μια τυπική διάταξη, παρόμοια με αυτή του οπτικού αντηχείου που χρησιμοποιήθηκε, αναπαρίσταται στην Εικόνα 4.9.



**Εικόνα 4.9:** Σχηματική αναπαράσταση του ταλαντωτή ενός λέιζερ Ti: Sapphire που χρησιμοποιεί το φαινόμενο Kerr ως μέθοδο εγκλειδωσης παλμών [7].

Ο κρύσταλλος τιτανίου - ζαφειρίου αντλείται και έπειτα η δέσμη που εξέρχεται από τα κάτοπτρα M1 και M2 διέρχεται μέσω ίριδας που επιτρέπει την διέλευση μόνο του εστιασμένου τμήματος της ακτινοβολίας, αφήνοντας τα περιφερειακά τμήματα της κατανομής Gauss εκτός (Εικόνα 4.7).

Ο καθρέπτης M4 προκαλεί την διαταραχή στην κοιλότητα και έπειτα το τρένο παλμών εξέρχεται μέσω του κατόπτρου M3 στον διαπλατυντή και αργότερα ενισχυτή.

#### 4.3.3 Ο Διαπλατυντής Δέσμης

Η προερχόμενη από το οπτικό αντηχείο δέσμη, εισέρχεται στον διαπλατυντή (Εικόνα 4.5 - μωβ περιοχή) μέσω του περισκοπίου OOP1 σε ύψος 2'' και οριζόντια πολωμένη. Η δέσμη διαδίδεται σε απομονωτή Faraday (FI) ώστε να αποφευχθούν τυχόν οπισθανακλάσεις από το τμήμα του ενισχυτή, που παρεμποδίζουν τη λειτουργία του οπτικού αντηχείου. Η δέσμη εξέρχεται από τον FI σε διαφορετικό ύψος και πόλωση (2.25'', κάθετη πόλωση). Ακολουθούν αντισταθμιστικά κάτοπτρα TOD μεταξύ των οποίων πραγματοποιούνται πολλαπλές ανακλάσεις της δέσμης η οποία έπειτα διαπερνά τον κύριο διαπλατυντή PS1. Ο διαπλατυντής είναι πλακίδια υάλου SF57 σε γωνία Brewster. Έπειτα από το δεύτερο πέρασμα στον διαπλατυντή, η δέσμη εκτρέπεται με το κάτοπτρο AMP1 και εισέρχεται στο τμήμα του ενισχυτή με κάθετη πόλωση και ύψος 2'' [60].

#### 4.3.4 Ο Οπτικός Ενισχυτής

Στο τμήμα ενίσχυσης παλμών του λέιζερ (Εικόνα 4.5 – κίτρινη περιοχή) η δέσμη έχει οριζόντια πόλωση και το ύψος διάδοσής της έχει μεταβληθεί μέσω ενός περισκοπίου [60]. Με την βοήθεια κατόπτρων, η δέσμη εισέρχεται στην περιοχή της ενίσχυσης, η οποία αποτελείται από συστοιχία κατόπτρων, τον θάλαμο κενού με το ενεργό υλικό Ti: Sapphire και δύο ζεύγη οπισθανακλαστών (ARR1A/B, ARR2A/B). Σε κάθε πέρασμα της δέσμης από την διάταξη για ενίσχυση, οι οπισθανακλαστές διασφαλίζουν την ελαφριά μετατόπιση της δέσμης στον οριζόντιο άξονα πριν ακολουθήσει το επόμενο πέρασμά της από τον κρύσταλλο.

Κατά την διαδικασία της ενίσχυσης, η δέσμη εστιάζεται στην κοιλότητα ενίσχυσης από έναν φακό PL1, χωρίς όμως να απορροφάται από το ενεργό υλικό, παρά μόνο στο δεύτερο πέρασμα της δέσμης αότου έχει επανεστιαστεί στον κρύσταλλο. Αναλόγως την διάταξη, μπορεί να υπάρχουν κυλινδρικά/σφαιρικά τηλεσκόπια ή και συστοιχίες πολωτών για την ρύθμιση της διαμέτρου και της ενέργειας της δέσμης. Έπειτα από το τέταρτο πέρασμά της από το ενεργό υλικό, η δέσμη εκτρέπεται μέσω ενός κατόπτρου και διαπερνά τον πολωτή για να οδηγηθεί στο Pockels Cell (Half-Wave Voltage = 6.3 kV). Εκεί, επιλέγεται ένας παλμός από το τρένο (repetition rate = 1kHz), ώστε να πολλαπλασιαστεί και με αλλαγμένη πόλωση να εξέλθει από το Pockels Cell. Η πόλωση της εισερχόμενης δέσμης στο Pockels Cell είναι οριζόντια, ενώ της εξερχόμενης είναι κάθετη. Όλοι οι παλμοί πέραν των επιλεγμένων, εκτρέπονται και απορρίπτονται από την διάταξη. Η εξερχόμενη δέσμη βελτιστοποιείται και διαπερνά άλλες τέσσερις φορές το ενεργό υλικό. Στην 9<sup>η</sup> φορά ενίσχυσής της, εκτρέπεται και εισέρχεται στον τμήμα συμπίεσης δέσμης του λέιζερ.

#### 4.3.5 Ο Συμπιεστής Δέσμης

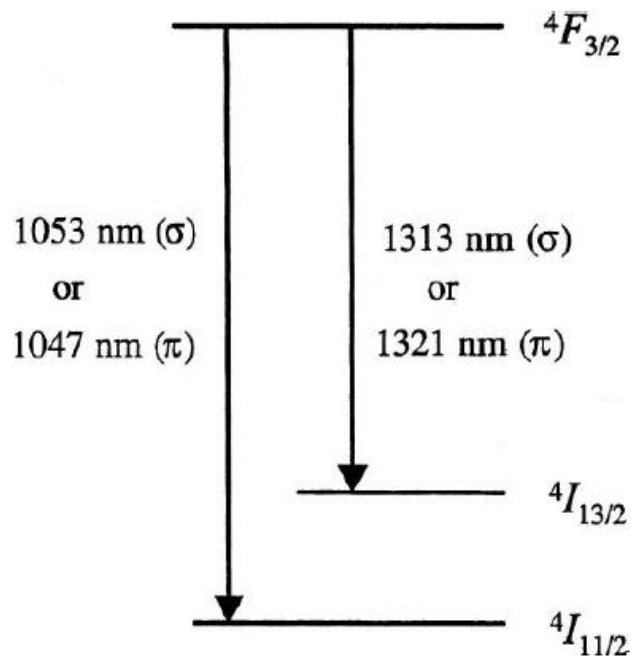
Η ενισχυμένη δέσμη εισέρχεται στην περιοχή της συμπίεσης (Εικόνα 4.5 – πράσινη περιοχή) με σκοπό την παραγωγή υπερβραχέων παλμών [60]. Η διάδοσή της περιλαμβάνει τρία περιστρεφόμενα κάτοπτρα (CSM1, CSM2, CSM3) και ένα τηλεσκόπιο (CTL1/2), το οποίο ρυθμίζει την συγγραμμικότητα (collimation) και αυξάνει την διάμετρο της δέσμης. Η δέσμη

οδηγείται στον συμπιεστή μέσω του περιστρεφόμενου κατόπτρου CSM4. Ο συμπιεστής δέσμης απαρτίζεται από δύο ζεύγη πρισμάτων τύπου Brewster (CPR1A/B, CPR2A/B) και τέσσερις αναδιπλούμενες καθρέπτες (CFM1 έως CFM4). Στο τέλος της συστοιχίας των ζευγών των πρισμάτων τοποθετείται οπισθανακλαστής που επιτρέπει το διπλό πέρασμα της δέσμης από τα πρίσματα, ενώ η τοποθέτηση του δεύτερου ζεύγους πρισμάτων σε ρυθμιζόμενο βάθος, επιτρέπει την επιλογή της απόστασης μεταξύ των πρισμάτων. Με την ρύθμιση της οπτικής διαδρομής της δέσμης, επιτυγχάνεται η παραγωγή στενών παλμών διαφορετικής χρονικής διάρκειας.

#### 4.3.6 Το laser Nd:YLF

Το λέιζερ Nd: LiYF<sub>4</sub> χρησιμοποιήθηκε ως πηγή άντλησης (2<sup>η</sup> αρμονική συχνότητα, λ<sub>emit</sub> = 532 nm) για τον κρύσταλλο Ti: Sapphire στην κοιλότητα ενίσχυσης του αντίστοιχου λέιζερ [63]. Το Nd: LiYF<sub>4</sub> είναι λέιζερ στερεάς κατάστασης που συνήθως για την άντλησή του χρησιμοποιούνται δίοδοι. Το ιόν του νεοδυμίου έχει τρεις κορυφές απορρόφησης στα 792, 797, και 806 nm, ενώ ο φθορισμός του υλικού εντοπίζεται στην περιοχή των 1050 nm κατά προσέγγιση. Η δεύτερη αρμονική συχνότητα που παράγεται από τον κρύσταλλο του χρησιμοποιείται συνήθως για την άντληση άλλων λέιζερ, όπως του Ti:Sapphire.

Οι μεταβάσεις που διέπουν το ιόν του νεοδυμίου σε αυτή την περίπτωση περιλαμβάνουν τρεις βασικές καταστάσεις ανάλογα το επιθυμητό μήκος κύματος εκπομπής. Ένα απλουστευμένο ενεργειακό διάγραμμα αυτών των μεταβάσεων φαίνεται στην Εικόνα 4.10.

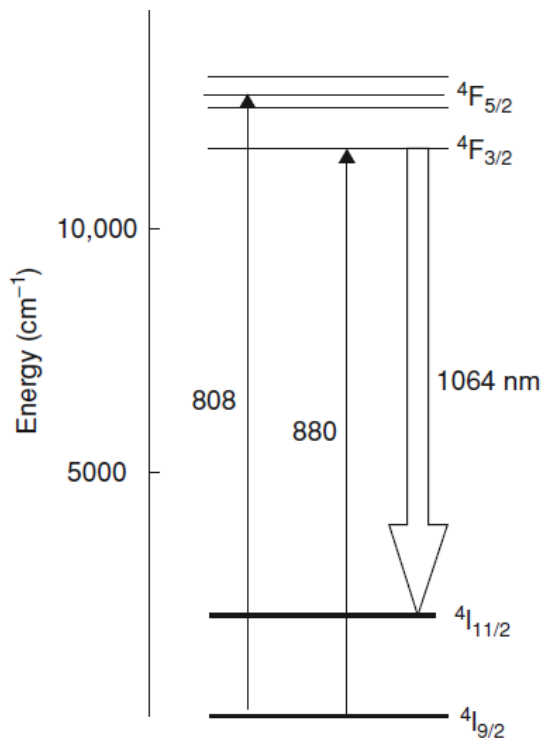


**Εικόνα 4.10:** Τα ενεργειακά επίπεδα και οι μεταβάσεις του ενεργού υλικού Nd: YLF [63].

Στον συγκεκριμένο τύπο λέιζερ, η εκπομπή ακτινοβολίας προέρχεται από την κατάσταση  $^4F_{3/2}$ . Ανάλογα την πόλωση του λέιζερ, είναι δυνατή η παρατήρηση δύο διαφορετικών συχνοτήτων ακτινοβολίας στα 1050 ή 1300 nm περίπου. Η διπλοθλαστικότητα του υλικού του κρυστάλλου Nd:YLF λειτουργεί ως κύριος παράγοντας στην απόδοση της ακτινοβολίας που λαμβάνεται, η οποία εξαρτάται από την πόλωση που επιλέγεται. Έτσι, είναι δυνατή η επιλογή μεταξύ των συχνοτήτων 1053 nm και 1047 nm, ρυθμίζοντας τον πολωτή της κοιλότητας στην έκτακτη ή τακτική δέσμη αντιστοίχως.

#### 4.3.7 Το Nd:YVO<sub>4</sub> Laser

Το λέιζερ υτρίου βαναδίου με ιόντα νεοδιμίου (Nd:YVO<sub>4</sub>) χρησιμοποιείται ως πηγή άντλησης (2<sup>η</sup> αρμονική συχνότητα,  $\lambda_{emit} = 532$  nm) του οπτικού αντηχείου του Ti: Sapphire λέιζερ [63]. Συμπεριλαμβάνεται στην κατηγορία των λέιζερ διόδων στερεάς κατάστασης και διακρίνεται για την υψηλή κβαντική του απόδοση και την ισχυρή ευρεία ταινία απορρόφησης στα 809 nm. Η μορφή των ενεργειακών επιπέδων του ενεργού του υλικού είναι παρόμοια με τα λέιζερ Nd:YAG και Nd:YLF, εξαιτίας του κοινού ιόντος που εμπεριέχεται στους διάφορους τύπους κρυστάλλων (Εικόνα 4.11). Ο κρύσταλλος βαναδίου έχει διπλοθλαστικές ιδιότητες με αποτέλεσμα η εξερχόμενη δέσμη του λέιζερ να είναι συνήθως συγγραμμική με την κατευθυντικότητα της έκτακτης δέσμης. Στις επιπλέον ιδιότητες του κρυστάλλου εμφανίζεται και η εξάρτηση του συντελεστή απορροφητικότητάς του από την πόλωση, καθώς για την επίτευξη της μέγιστης απορροφητικότητας απαιτείται κοινή πόλωση μεταξύ των παλμών εκπομπής και άντλησης.



**Εικόνα 4.11:** Τα ενεργειακά επίπεδα και οι μεταβάσεις του ενεργού υλικού Nd: YVO<sub>4</sub> [63].



Το ενεργό υλικό Nd:YVO<sub>4</sub>, μπορεί να διεγερθεί στις εκφυλισμένες καταστάσεις <sup>4</sup>F<sub>5/2</sub> και <sup>4</sup>F<sub>3/2</sub>, με τις ενέργειες των 808 nm και 879 nm αντίστοιχα. Η αποδιέγερση και η τελική εκπομπή φωτονίου συμβαίνει από την διεγερμένη ενεργειακά κατάσταση <sup>4</sup>F<sub>3/2</sub> στις επίσης εκφυλισμένες καταστάσεις τύπου <sup>4</sup>I<sub>11/2, 3/2</sub>. Με εκπομπή φωτονίων στα 1064 nm (<sup>4</sup>F<sub>3/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>), το Nd:YVO<sub>4</sub> μπορεί να συσχετιστεί με το Nd:YAG, χρησιμοποιώντας την δεύτερη αρμονική του ως πηγή άντλησης για άλλα λέιζερ (Ti:Sapphire). Η βασική διαφορά του Nd:YVO<sub>4</sub> από το Nd:YAG λέιζερ έγκειται στην μικρότερη διάσχιση των επιπέδων του που έχει ως συνέπεια την απόδοση λιγότερο θορυβώδους και ευρύτερης ταινίας απορρόφησης για τον πρώτο κρύσταλλο.

#### 4.3.8 Φασματογράφος

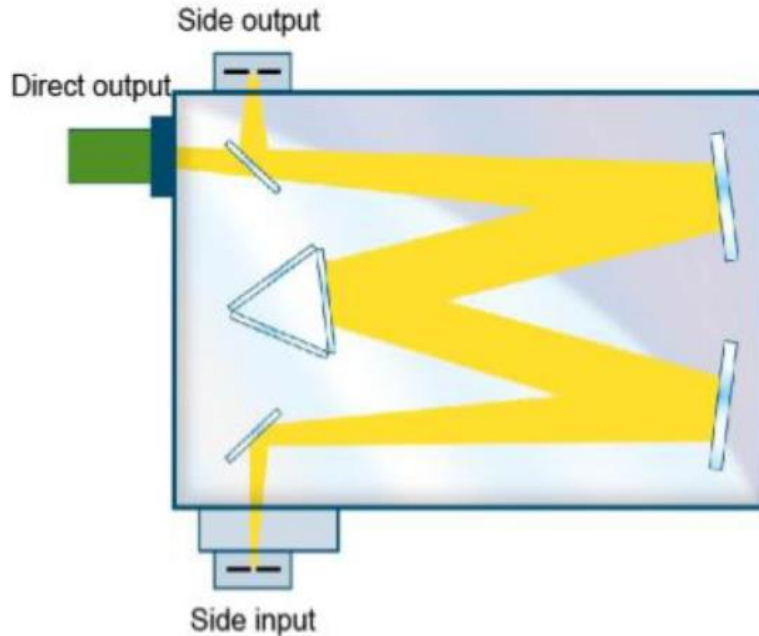
Οι φασματογράφοι αποτελούν συστήματα σάρωσης επιθυμητών περιοχών του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος στα πειράματα φασματοσκοπίας. Η μηχανική τους κατασκευή έχει κοινή βάση για όλα τα είδη φασματογράφων, ωστόσο τα υλικά των επιμέρους τμημάτων τους μπορεί να διαφέρουν ανάλογα την περιοχή της ακτινοβολίας ανίχνευσης. Ο μονοχρωμάτορας της εταιρείας Andor™ Technology, Shamrock – 303i που χρησιμοποιήθηκε στην πειραματική διάταξη pump – probe φαίνεται στην

Εικόνα 4.12 [61].



**Εικόνα 4.12:** Ο μονοχρωμάτορας Shamrock – 303i [61].

Οι μονοχρωμάτορες διακρίνονται σε δύο βασικούς τύπους ανάλογα την μέθοδο ανάλυσης του φωτός που χρησιμοποιούν. Ο μονοχρωμάτορας του συγκεκριμένου πειράματος χρησιμοποιεί την διάταξη Czerny – Turner (Εικόνα 4.13) [62].



**Εικόνα 4.13:** Η διάταξη Czerny – Turner που χρησιμοποιεί ο μονοχρωμάτορας Shamrock – 303i [62].

Η διάταξη Czerny – Turner βασίζεται στην χρήση ανακλαστικού φράγματος για την ανάλυση της προσπίπτουσας σε αυτό ακτινοβολίας. Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 4.13, μια δέσμη φωτός (λείζερ στην προκειμένη περίπτωση) εισέρχεται από την σχισμή του φασματογράφου και εστιάζεται στο φράγμα ανάκλασης με την βοήθεια κατόπτρων που περιλαμβάνονται στην διάταξη. Κάθε διαφορετικό μήκος κύματος που προσπίπτει στο φράγμα υπό συγκεκριμένη γωνία, ανακλάται και αναλύεται σύμφωνα με την Σχέση 4.2. Το αναλυμένο φως εξέρχεται από την διάταξη και καταγράφεται από τον ανιχνευτή στην έξοδο της σχισμής του μονοχρωμάτορα [66].

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad 4.2$$

Όπου  $n$  η τάξη περίθλασης,  $\lambda$  το μήκος κύματος,  $d$  το αντίστροφο των χαραγών του φράγματος και  $\theta$  η γωνία πρόσπτωσης του φωτός.

Το φράγμα ανάκλασης του μονοχρωμάτορα Shamrock - 303i αποτελείται από φράγμα ανάκλασης 150 χαραγών / mm [62]. Τα φράγματα ανάκλασης κατασκευάζονται συνήθως από σκληρή, λειασμένη επιφάνεια, η οποία χαράσσεται με παράλληλες κινήσεις από υλικό διαμαντιού. Η εστιακή απόσταση του Shamrock - 303i ανέρχεται στα  $f = 303$  mm και η αντίστροφη γραμμική διασπορά ( $d\lambda/dy$ ) είναι  $D^{-1} = 21.56$  nm / mm για γωνία περίθλασης ίση με  $45^\circ$  ( $\theta = 45^\circ$ ).

Το εύρος της τιμής στην σχισμή εισόδου παίζει εξαιρετικά σημαντικό ρόλο στην ποιότητα και απόδοση ενός μονοχρωμάτορα (4.3) [66].

$$\Delta\lambda_{\delta\rho\alpha\sigma\tau\iota\kappa\acute{o}} = wD^{-1} \quad 4.3$$

Όπου το  $\Delta$  δραστικό το ήμισυ της διαφοράς των προς διαχωρισμό μηκών κύματος,  $D^{-1}$  η αντίστροφη γραμμική διασπορά και  $w$  το κατάλληλο μήκος της σχισμής εισόδου.

Η σχισμή εισόδου καθορίζει άμεσα το δραστικό εύρος ζώνης ενός φασματογράφου, καθιστώντας ικανό, ή και όχι, τον διαχωρισμό δύο κοντινά μήκη κύματος που εισέρχονται από την σχισμή. Για το μοντέλο Shamrock - 303i η σχισμή εισόδου μπορεί να πάρει τιμές από 10  $\mu\text{m}$  έως και 12 mm, ενώ της εξόδου παραμένει σταθερή στα 12 mm. Ο μονοχρωμάτορας έχει διακριτική ικανότητα  $\Delta\lambda = 0.87 \text{ nm}$  για το μήκος κύματος  $\lambda = 300 \text{ nm}$ .

#### 4.3.9 Η κάμερα CCD Newton<sup>EM</sup>, Andor<sup>TM</sup> Technology

Ο ανιχνευτής που χρησιμοποιήθηκε για την λήψη των δεδομένων αποτελεί διάταξη συζευγμένου φορτίου CCD (Charged Coupled Devices-CCD) Newton, Andor (Εικόνα 4.14) και είναι τύπου MOS – δηλαδή αποτελείται από πυκνωτές μετάλλου-οξειδίου ημιαγωγού (Metal Oxide Semiconductor-MOS) [59].



**Εικόνα 4.14:** Η CCD κάμερα Newton της Andor Technology [59].

Οι συγκεκριμένοι ανιχνευτές εμφανίζουν πλεονεκτήματα έναντι των συμβατικών ημιαγωγικών υλικών που χρησιμοποιούνται συνηθέστερα στην φασματοσκοπία για την καταγραφή δεδομένων. Στην συνέχεια παρουσιάζονται ορισμένα από τα πλεονεκτήματα των CCD σε σχέση με τους συμβατικούς ανιχνευτές, αλλά και οι βασικές αρχές λειτουργίας του συγκεκριμένου είδους ανιχνευτών [59].

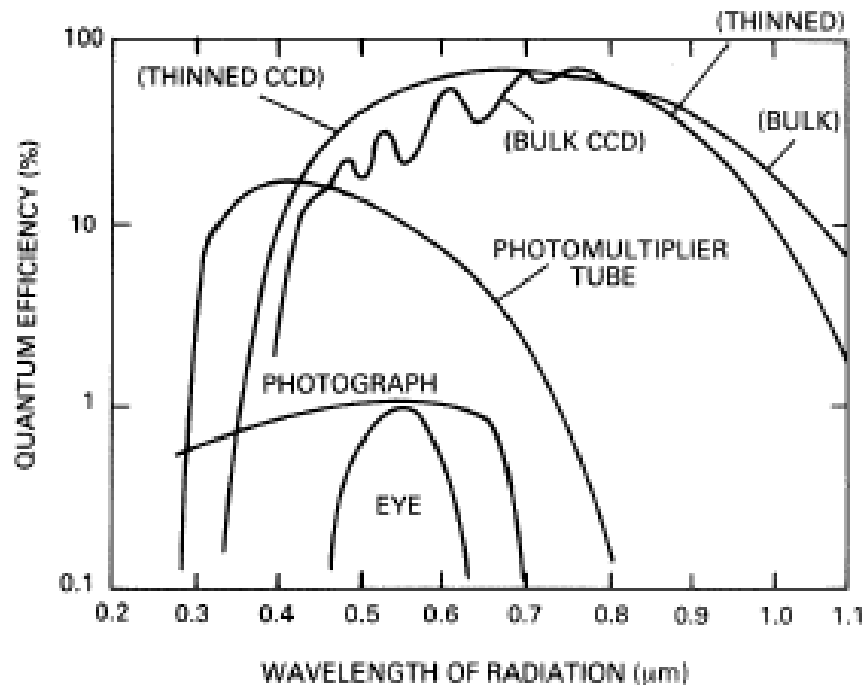
#### 4.3.10 Βασικές αρχές ανιχνευτικών συστημάτων – Τα πλεονεκτήματα των CCD ανιχνευτών

Η ανίχνευση του σήματος σε μια πειραματική διάταξη, μπορεί να γίνει με διάφορους τύπους ανιχνευτών. Στην φασματοσκοπία τα ανιχνευτικά συστήματα είναι διατάξεις οι οποίες εμπεριέχουν φωτοευαίσθητα υλικά. Εκτός από την ιδιότητα της φωτοευαισθησίας, ο ανιχνευτής θα πρέπει να έχει την ικανότητα μετατροπής του φωτός σε ηλεκτρικό σήμα ώστε η πληροφορία των φωτονίων να επεξεργάζεται έπειτα ηλεκτρονικά. Τα συνηθέστερα υλικά τα οποία καλύπτουν και τις δύο προαναφερθείσες ανάγκες ονομάζονται ημιαγωγά υλικά. Οι ημιαγωγοί, όντας στερεά υλικά αλληλεπιδρούν με το φως και δημιουργούν ζεύγη ηλεκτρονίου – οπής εξαιτίας της

ηλεκτρονικής τους διαμόρφωσης. Τα υλικά αυτά είναι αναπόσπαστο κομμάτι των ανιχνευτικών συστημάτων λόγω των ιδιοτήτων τους. Ως αποτέλεσμα, αποτελούν το βασικό συστατικό για τους ανιχνευτές φωτοδίοδων που χρησιμοποιούνται κατά κόρον στην φασματοσκοπία [5],[67].

Ένας ακόμη τύπος ανιχνευτών που έχει συνεισφέρει στην φασματοσκοπία είναι οι CCD (charge – coupled devices ) κάμερες, οι οποίες αφαιρετικά μπορούν να περιγραφούν ως ένα τσιπ ημιαγωγικού υλικού με φωτοευαίσθητη επιφάνεια. Οι ανιχνευτές τύπου CCD ανήκουν στην κατηγορία ανιχνευτών των οποίων η λειτουργία βασίζεται σε αισθητήρες εικόνας (image sensors) και χρησιμοποιούνται στην φασματοσκοπία διεγερμένης κατάστασης εξαιτίας των πλεονεκτημάτων τους έναντι άλλων τύπων ανιχνευτών (φωτοπολλαπλασιαστές, φωτοδίοδοι).

Τα κύρια πλεονεκτήματα των καμερών CCD βασίζονται σε τρία βασικά χαρακτηριστικά αυτού του τύπου ανιχνευτών. Η ευαισθησία ενός ανιχνευτή είναι από τα σημαντικά του χαρακτηριστικά στα πειράματα αλληλεπίδρασης φωτός – ύλης, με τις κάμερες CCD να φτάνουν κατά μέσο όρο το 80% [67]. Η ευαισθησία του ανιχνευτή αναφέρεται στην κβαντική του αποδοτικότητα, δηλαδή στην μέγιστη ικανότητα πρόσληψης και ανίχνευσης των προσπιπόντων φωτονίων. Πέραν της υψηλής κβαντικής αποδοτικότητας, οι κάμερες CCD διακρίνονται για την ευαισθησία τους σε ευρύ φάσμα μηκών κύματος, με τις περιοχές των ερυθρών μηκών κύματος να κατέχουν εξέχουσα θέση ευαισθησίας. Μια σύγκριση της κβαντικής αποδοτικότητας μεταξύ διαφόρων τύπων ανιχνευτών απεικονίζεται στην Εικόνα 4.15.



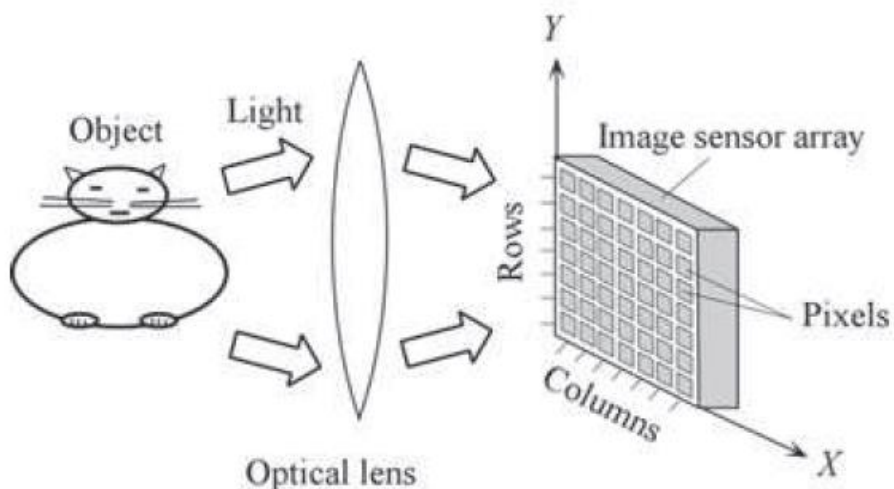
**Εικόνα 4.15:** Η κβαντική αποδοτικότητα ως συνάρτηση του μήκους κύματος για διάφορους τύπους ανιχνευτών. Οι “thinned” και “bulk” είναι διαφορετικοί τύποι ανιχνευτών CCD. Η κβαντική αποδοτικότητα καταγράφεται σε λογαριθμική κλίμακα [67].

Συν τοις άλλοις, οι κάμερες CCD αποκρίνονται σε ευρεία κλίμακα εντάσεως του φωτός. Το συγκεκριμένο χαρακτηριστικό των ανιχνευτών περιγράφεται με τον όρο «δυναμικό εύρος» και αποδίδεται από το πηλίκο της φωτεινότερης προς την αχνότερης έντασης ακτινοβολίας. Μια τυπική τιμή ανιχνευτών CCD για δυναμικό εύρος που αντιστοιχεί σε 14.5 μαγνιτόνες, είναι αυτή των  $10^5$ , ενώ για ένα φωτογραφικό δισκίο στις 7.5 μαγνιτόνες το δυναμικό εύρος έχει τιμή  $10^3$ .

Το δυναμικό εύρος αποτελεί σημαντικό χαρακτηριστικό των ανιχνευτών καθώς συμμετέχει στον καθορισμό της γραμμικότητας του ανιχνευτή. Ένας ανιχνευτής CCD που βρίσκεται σε πλαίσια δυναμικού εύρους ίσα με  $10^5$ , μπορεί να θεωρηθεί ανιχνευτής γραμμικής απόκρισης. Η γραμμική απόκριση δίνει το πλεονέκτημα της αναλογίας μεταξύ σήματος και πλήθος φωτονίων, διευκολύνοντας τον χρήστη στην βαθμονόμηση του οργάνου. Έτσι, στην περιοχή γραμμικής απόκρισης, το μέγεθος του σήματος του ανιχνευτή θα είναι ανάλογο του πλήθους των φωτονίων που ανιχνεύονται κατά την διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας [67].

#### 4.3.11 Οι αισθητήρες εικόνας (image sensors) ως θεμέλιοι λίθοι των CCD ανιχνευτών

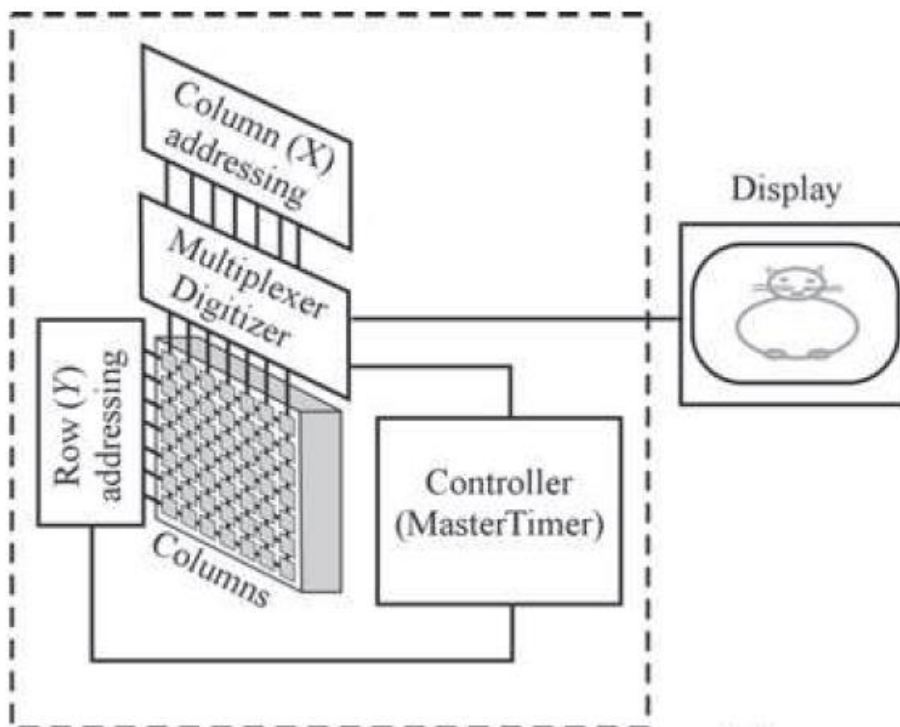
Οι αισθητήρες εικόνας είναι μια συστοιχία φωτοευαίσθητων στοιχείων που απαθανατίζει μια εικόνα και την μεταφράζει σε ηλεκτρικό σήμα (ρεύμα, διαφορά δυναμικού, φορτίο, κλπ). Η βασική λειτουργία τέτοιων συστοιχιών φαίνεται στην Εικόνα 4.16 .



**Εικόνα 4.16:** Βασική διάταξη λειτουργίας ενός αισθητήρα εικόνας με χρήση συστοιχίας φωτοευαίσθητων pixels [5].

Το φως πέφτει πάνω σε ένα αντικείμενο και κάνει ορατή την όψη του. Η εικόνα του ειδώλου συλλέγεται μέσω ενός συγκλίνοντος φακού και κατευθύνεται στην συστοιχία των φωτοευαίσθητων στοιχείων. Οι αισθητήρες, ονομάζονται pixels και όπως φαίνεται στην Εικόνα 4.16 χωρίζονται σε στήλες (X) και γραμμές (Y), δημιουργώντας έναν πίνακα – ανιχνευτή.

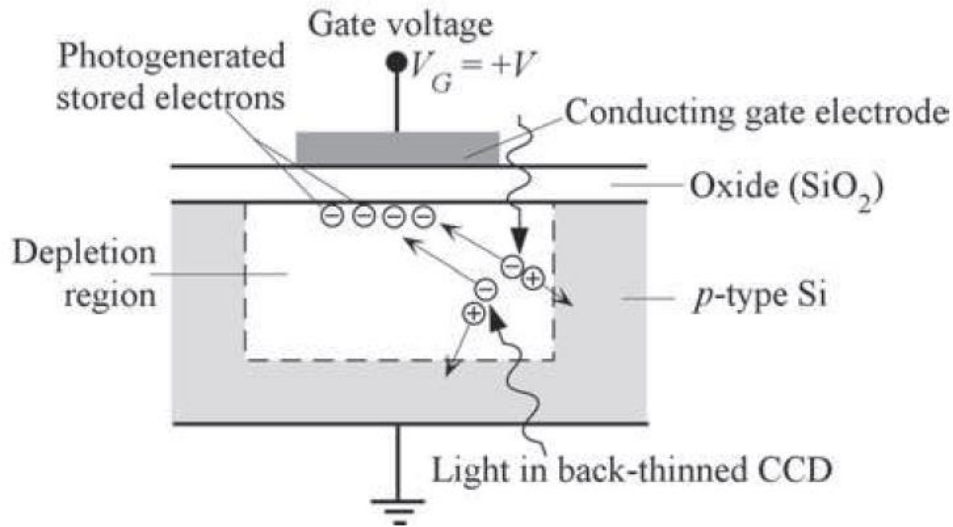
Κάθε pixel είναι ένας ανιχνευτής ο οποίος παρέχει ηλεκτρικό σήμα ανάλογο της έντασης του φωτός που προσπίπτει πάνω του. Το προσπίπτον φως προέρχεται από το φωτιζόμενο αντικείμενο και η έντασή του σε κάθε σημείο του αντικειμένου διεγείρει το αντίστοιχο pixel (X, Y). Τελικά, κάθε σημείο - pixel ενός πίνακα με συντεταγμένες (x, y) εμπεριέχει ένα τμήμα της εικόνας – είναι αυτό που καλείται «pixel της εικόνας». Η ανίχνευση της εικόνας του αντικειμένου δεν είναι το μόνο σημαντικό βήμα στην διαδικασία. Εξίσου σημαίνουσας σημασίας είναι και η μετατροπή του ληφθέντος σήματος σε ψηφιακή μορφή. Κάθε συστοιχία περιέχει έναν συντονιστή χρόνου (master timer) για να διαβάσει τα σήματα (φορτία) αλλά και τμήματα επεξεργασίας του αναλογικού σήματος. Η επεξεργασία του σήματος γίνεται μέσω μετατροπέων (multiplexer digitizer) που «μεταφράζουν» το αναλογικό σε ψηφιακό σήμα (Εικόνα 4.17). Αναλόγως την τεχνολογία της συστοιχίας, αυτή μπορεί να ονομαστεί CCD ή CMOS [5].



Εικόνα 4.17: Ηλεκτρονικά στοιχεία ενός κυκλώματος (chip) τεχνολογίας CMOS [5].

#### 4.3.12 Η δομή και η λειτουργία της συστοιχίας των pixel

Η CCD είναι μια συμπαγής μορφή τσιπ που αποθηκεύει και μεταφέρει το σήμα μιας εικόνας στην μορφή φορτίου [5]. Το λεγόμενο τσιπ, δεν είναι τίποτα άλλο παρά ένα κύκλωμα από κρυσταλλική σιλικόνη και πολλά pixels. Η βασική δομή του κυκλώματος φαίνεται στην Εικόνα 4.18.



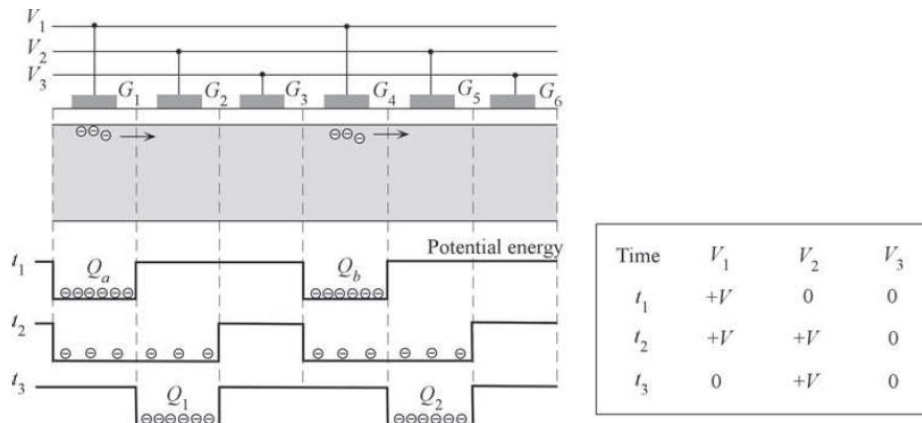
**Εικόνα 4.18:** Η βασική διάταξη του τσιπ που χρησιμοποιείται από τις κάμερες CCD [5].

Στην δομή υπάρχει ένα τμήμα που καλύπτεται από p-type Si ημιαγωγό, μια επιφάνεια διοξειδίου του πυριτίου και ένα μεταλλικό ηλεκτρόδιο (conducting gate electrode), το οποίο συνηθίζει να είναι διαπερατό σε τέτοιου είδους διατάξεις. Το φως εισέρχεται στο κύκλωμα είτε από την επάνω πλευρά (κάτοψη) που είναι φωτοευαίσθητη είτε από την κάτω επιφάνεια, η οποία εκουσίως λειαίνεται για να είναι εφικτή η διάδοση του φωτός (back-thinned CCD). Με την αλληλεπίδραση του φωτός με το κύκλωμα, υφίσταται η γένεση των ζευγών ηλεκτρονίου – οπής στην περιοχή εξάντλησης (depletion region).

Η περιοχή εξάντλησης παίζει κυρίαρχο ρόλο στην λειτουργία της διάταξης, καθώς έπειτα από την εφαρμογή ενός θετικού δυναμικού  $V_G = +V$  στην θύρα τάσης (gate voltage), τα φωτοεπαγόμενα ηλεκτρόνια από την περιοχή εξάντλησης προσέρχονται στην διεπιφάνεια (photogenerated stored electrons). Μετέπειτα, τα συγκεκριμένα ηλεκτρόνια παγιδεύονται σε ορισμένα πηγάδια δυναμικού που προέρχονται από την διαφορά δυναμικού  $+V$  που εφαρμόστηκε στην θύρα δυναμικού. Το συνολικό φορτίο που δημιουργείται είναι ανάλογο του φωτός και αποτελεί το ηλεκτρικό σήμα.

#### 4.3.13 Η CCD κάμερα τριών φάσεων

Στις συστοιχίες τριών φάσεων, υπάρχουν τρεις διαδοχικές θύρες εφαρμόσιμου δυναμικού οι οποίες εναλλάσσονται διαδοχικά με την πάροδο του χρόνου [5]. Σκοπός των επιπλέον θυρών είναι η επίτευξη του καταμερισμού της πληροφορίας και η καλύτερη διαχείρισή της. Μια τέτοιου είδους συστοιχία απεικονίζεται παρακάτω (Εικόνα 4.19).



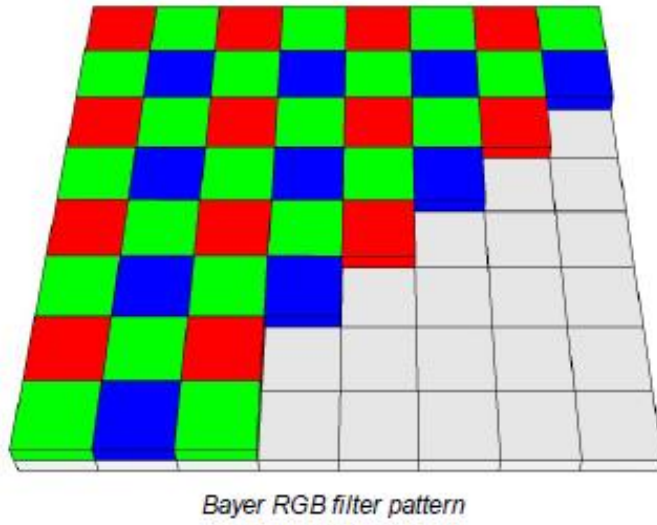
**Εικόνα 4.19:** Μεταφορά φορτίου σε συστοιχία τριών φάσεων μεταξύ των πηγαδιών δυναμικού, συγχρονίζοντας τις θύρες δυναμικού. Ο πίνακας δείχνει την μεταφορά του φορτίου με τον χρόνο ( $t_1, t_2, t_3$ ) στις διάφορες θύρες δυναμικού [5].

Στην διάταξη της Εικόνας, το δυναμικό  $V_1$  αντιστοιχεί στις θύρες  $G_1, G_4$ , το  $V_2$  στις  $G_2, G_5$  και το  $V_3$  στις  $G_3, G_6$ . Τα δυναμικά  $V_1, V_2, V_3$  ρυθμίζονται έτσι ώστε να επιτυγχάνεται η μεταφορά των φορτίων από pixel σε pixel, οδεύοντας προς το τέλος του κυκλώματος (chip). Έτσι, αν σε χρόνο  $t_1$  στην θύρα  $G_1$  και  $G_4$  υπάρχει φορτίο με δυναμικό  $+V$ , σε χρόνο  $t_2$ , αυτό θα μοιραστεί και στις θύρες  $G_2, G_5$  που ανήκουν στο δυναμικό  $V_2$ . Σκοπός των συστοιχιών τριών ή και περισσότερων φάσεων είναι τα φορτία να μοιράζονται μεταξύ των πηγαδιών δυναμικού που αντιστοιχούν στην κάθε θύρα με μια δεδομένη τιμή δυναμικού με την πάροδο του χρόνου. Τα φορτία με αυτή την μέθοδο μετακινούνται από αριστερά προς τα δεξιά ώστε να φτάσουν στην άκρη του chip και να καταγραφούν.

#### 4.3.14 Η καταγραφή χρωμάτων από τους ανιχνευτές τύπου CCD

Οι ψηφιακοί αισθητήρες εικόνας ανιχνεύουν ως πληροφορία την φωτεινότητα, χωρίς όμως να αντιλαμβάνονται τους χρωματισμούς [58]. Συνεπώς, υπάρχουν τεχνικές δυσκολίες σχετικά με την αποτύπωση των χρωμάτων από τον ανιχνευτή για την ψηφιακή απεικόνιση. Η δυσκολία υπερνικείται με την προσθήκη ενός φίλτρου χρώματος που εφαρμόζεται σε κάθε pixel. Τα φίλτρα χρώματος διαδέχονται το ένα το άλλο σε έναν πίνακα pixels, όπου για κάθε τετράδα διαδοχικών φίλτρων (ή και pixels) υπάρχουν δύο φίλτρα πράσινου χρωματισμού. Τα υπόλοιπα μπορεί να είναι φίλτρα είτε κόκκινου είτε μπλε χρωματισμού. Η συγκεκριμένη κατανομή των φίλτρων έχει προβλεφθεί ώστε να αποκρίνεται στην ευαισθησία του ανθρώπινου οφθαλμού και καλείται μοτίβο φίλτρων Bayer. Με την χρήση του συγκεκριμένου μοτίβου είναι δυνατός ο ακριβής υπολογισμός της φωτεινότητας και του χρωματισμού για κάθε pixel. Η διαμόρφωση των φίλτρων στον πίνακα των pixel απεικονίζεται παρακάτω (Εικόνα 4.20).





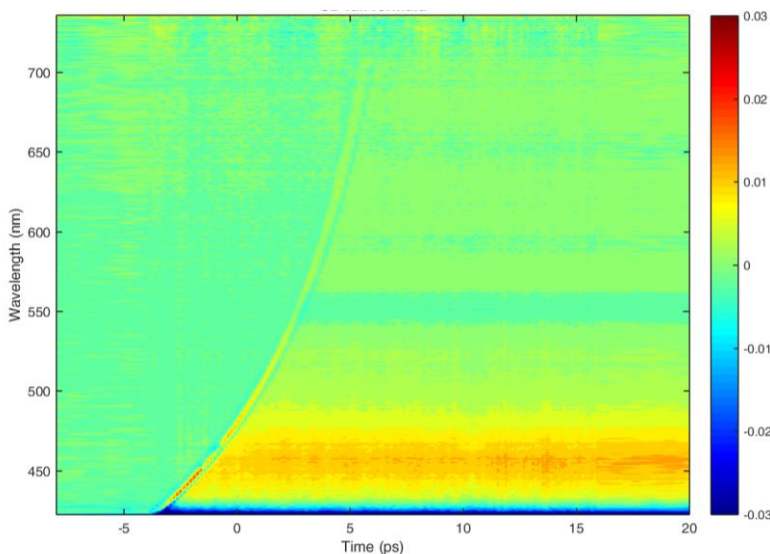
**Εικόνα 4.20:** Η κατανομή των φίλτρων χρώματος σε κάθε pixel του ανιχνευτή CCD [58].

## Κεφάλαιο 5 Ανάλυση Πειραματικών Αποτελεσμάτων των Πορφυρινικών Δειγμάτων με την Τεχνική “Υπερταχεία Χρονοαναλυόμενη Φασματοσκοπία Απορρόφησης”

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν δύο διαφορετικά πορφυρινικά δείγματα. Αρχικά, μελετήθηκε η κινητική της τετραφαίνυλο πορφυρίνης μεταλλωμένης με ψευδάργυρο. Η συγκεκριμένη πορφυρίνη αποτέλεσε δείγμα αναφοράς, ώστε να δοκιμαστούν οι δυνατότητες της τεχνικής και να γίνει κατανόηση των βασικών φωτοφυσικών διεργασιών των πορφυρινών. Το δεύτερο δείγμα, μελετήθηκε για την ανάλυση του μηχανισμού ενός συστήματος παραγωγής υδρογόνου, το οποίο αποτελούνταν από το πορφυρινικό μέρος (πορφυρίνη κασσιτέρου) και το καταλυτικό μέρος (μόρια κοβαλοξίμης).

### 5.1 Απεικόνιση Πειραματικών Δεδομένων Χρονοαναλυόμενης Φασματοσκοπίας Απορρόφησης με Δισδιάστατους Χάρτες (2 – D Plots)

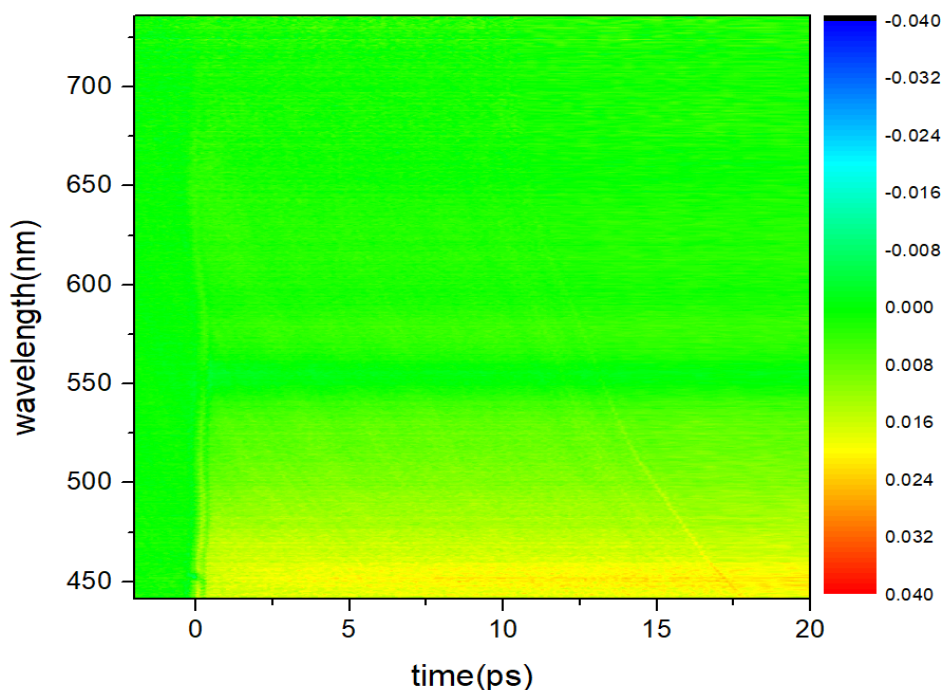
Τα πειραματικά δεδομένα της χρονοαναλυόμενης φασματοσκοπίας απορρόφησης αποδίδονται συγκεντρωτικά με δισδιάστατους χάρτες, όπως φαίνεται στην Εικόνα 5.1. Κάθε χάρτης απεικονίζει την κινητική εξέλιξη των φαινομένων που ανιχνεύονται στον χρόνο για ένα ή περισσότερα μήκη κύματος.



**Εικόνα 5.1:** Δισδιάστατος χάρτης (2-D plot) απεικόνισης μεταβολών απορροφητικότητας της ZnTPP πορφυρίνης, χωρίς διόρθωση της μηδενικής χρονικής καθυστέρησης για το χρονικό παράθυρο -8 – 20 ps.

Οι χάρτες εμφανίζουν μια ευδιάκριτη καμπύλου σχήματος γραμμή πριν από την οποία ο χάρτης έχει πράσινο χρωματισμό, ενώ έπειτα ξεκινούν ζώνες διαφορετικών αποχρώσεων. Η γραμμή αυτή ορίζει την μηδενική χρονική καθυστέρηση ( $\Delta t = 0$ ) μεταξύ του παλμού pump και probe. Η δέσμη probe αποτελείται από εύρος μηκών κύματος, τα οποία διαδίδονται με διαφορετική ταχύτητα στον χρόνο με βάση την σχέση  $u = f \times \lambda$  – αυτό το φαινόμενο καλείται διασπορά στην ταχύτητα της

ομάδας (group velocity dispersion – GVD). Απόρροια του φαινομένου είναι η χρονική αλληλοεπικάλυψη της δέσμης pump με κάθε διαφορετικό μήκος κύματος της probe να συμβαίνει σε εύρος χρόνου. Στον χάρτη το φαινόμενο αυτό απεικονίζεται ως μια καμπύλη, ενώ η διόρθωση του θα οδηγήσει στον σχηματισμό μιας κατακόρυφης ευθείας που περνάει από το  $t = 0$ . Τα δεδομένα που προέκυψαν από κάθε πείραμα, επεξεργάστηκαν με το λογισμικό Matlab, ώστε οι μηδενική χρονική καθυστέρηση μεταξύ του παλμού pump και probe να έχει την μορφή ευθείας, που περνάει από το  $t = 0$  του χάρτη (Εικόνα 5.2).



**Εικόνα 5.2:** Δισδιάστατος χάρτης (2-D plot) απεικόνισης μεταβολών απορροφητικότητας της ZnTPP πορφυρίνης, έπειτα από βαθμονόμηση της μηδενικής χρονικής καθυστέρησης για το χρονικό παράθυρο  $\{-8, 20\}$  ps.

Ο κατακόρυφος άξονας ενός χάρτη αποτελείται από τα διάφορα μήκη κύματος ανίχνευσης, ενώ ο οριζόντιος αναπαριστά την χρονική καθυστέρηση μεταξύ pump και probe. **Εικόνα 5.2:** Δισδιάστατος χάρτης (2-D plot) απεικόνισης μεταβολών απορροφητικότητας της ZnTPP πορφυρίνης, έπειτα από βαθμονόμηση της μηδενικής χρονικής καθυστέρησης για το χρονικό παράθυρο  $\{-8, 20\}$  ps. Κάθε χάρτης έχει χρωματισμούς ανάλογα την τιμή του  $\Delta A$  που εμφανίζει στην συγκεκριμένη περιοχή. Οι χρωματισμοί ερυθρού και ιώδους στην Εικόνα 5.2 υποδεικνύουν θετική και αρνητική μεταβολή στην απορροφητικότητα ( $\Delta A$  ή  $\Delta OD$ ) αντίστοιχα.

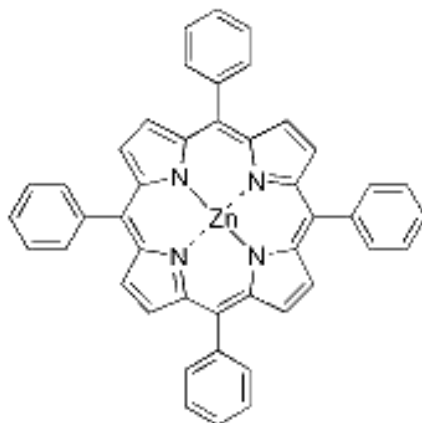
Ο χάρτης εμφανίζει δεδομένα τόσο σε αρνητικές όσο και σε θετικές τιμές χρόνων. Η αρνητική τιμή χρόνου δεν έχει φυσική σημασία, αλλά υποδηλώνει το γεγονός ότι δεν έχει επέλθει αλληλεπίδραση της δέσμης διέγερσης (pump) με το δείγμα. Αυτός είναι και ο λόγος για τον οποίο ο χάρτης σε όλη την διάρκεια των αρνητικών χρόνων εμφανίζει πράσινο χρωματισμό σύμφωνα με την κλίμακα χρωματισμού του  $\Delta A$  (Εικόνα 5.2), δηλαδή μηδενική μεταβολή

απορροφητικότητας σε κάθε μήκος κύματος. Κατά τον χρόνο μηδέν, ο παλμός διέγερσης πέφτει στο δείγμα και έπειτα ξεκινούν να υπάρχουν μεταβολές στο σήμα στα διάφορα μήκη κύματος. Η λήψη δεδομένων σε κάθε χρονική στιγμή είναι η ανίχνευση της μεταβολής του σήματος της απορροφητικότητας για την σχετική χρονική καθυστέρηση των παλμών pump και probe.

## 5.2 Ανάλυση Δείγματος Zn (II) - Τετραφαίνυλο – Πορφυρίνης (ZnTPP)

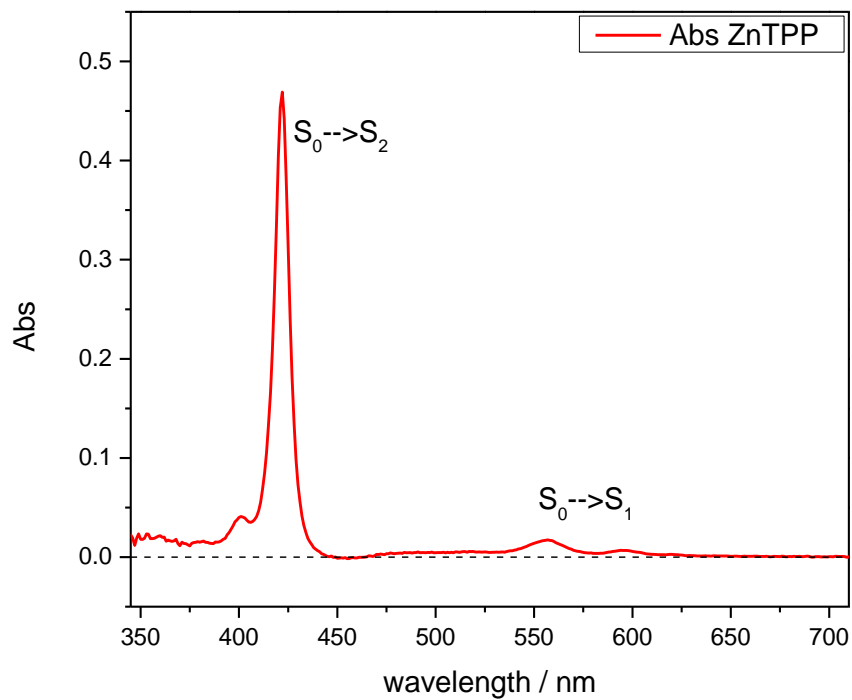
### 5.2.1 Φασματοσκοπία Θεμελιώδους Κατάστασης των Πορφυρινών

Τα φάσματα απορρόφησης των μεταλλωμένων πορφυρινών ομοιάζουν μεταξύ τους. Η απορροφητικότητα των πορφυρινών εκτείνεται στην περιοχή των 400 nm της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με μια ισχυρή απορροφητικότητας ταινία (Soret band) και με δύο κορυφές χαμηλότερης απορροφητικότητας στην περιοχή των 500 – 600 nm (Q – bands). Η πιο μελετημένη, εύκολα παρασκευάσιμη και απλής δομής μεταλλωμένη πορφυρίνη είναι η τετραφαίνυλο πορφυρίνη του ψευδαργύρου (ZnTPP) (Εικόνα 5.3).



**Εικόνα 5.3:** Η μοριακή δομή της τετραφαίνυλο πορφυρίνης, μεταλλωμένη με ψευδάργυρο (ZnTPP).

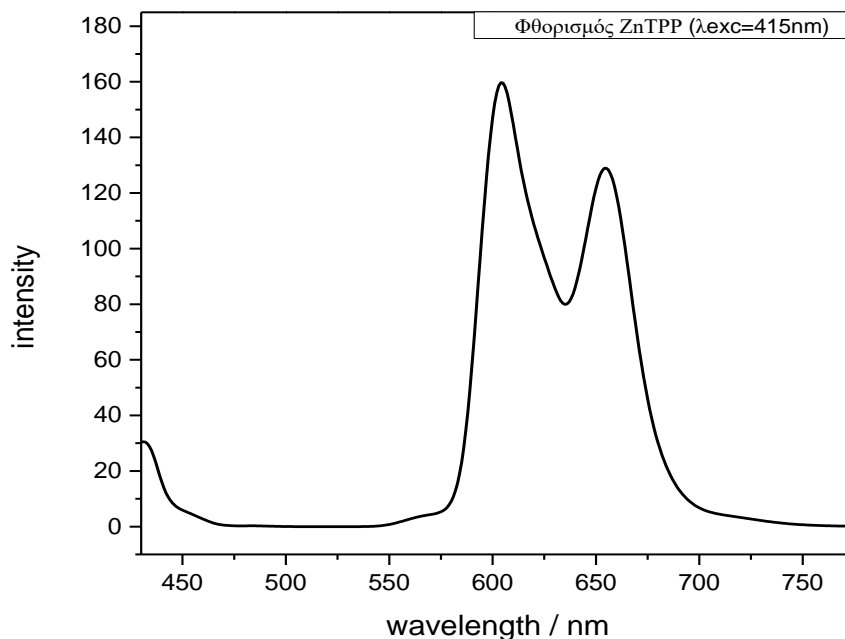
Τα φάσματα απορρόφησης και φθορισμού της ZnTPP, παρουσιάζονται στην Εικόνα 5.4 και Εικόνα 5.6 αντίστοιχα. Τα φασματοσκοπικά δεδομένα καταγράφονται συγκεντρωτικά στον **Πίνακας 5.1**



**Εικόνα 5.4:** Φάσμα απορρόφησης της ZnTPP σε διαλύτη αιθανόλη ( $[ZnTPP] = 3.5 \mu M$ ).

Το παραπάνω φάσμα απορρόφησης υποδεικνύει μέσω των τριών κύριων κορυφών του, τις μεταβάσεις της ZnTPP πορφυρίνης στα αντίστοιχα μήκη κύματος. Με την βοήθεια του φάσματος απορρόφησης, καθίσταται δυνατή η απεικόνιση των μεταβάσεων του μορίου με ενεργειακό διάγραμμα Jablonski για την πορφυρίνη (Εικόνα 5.5).





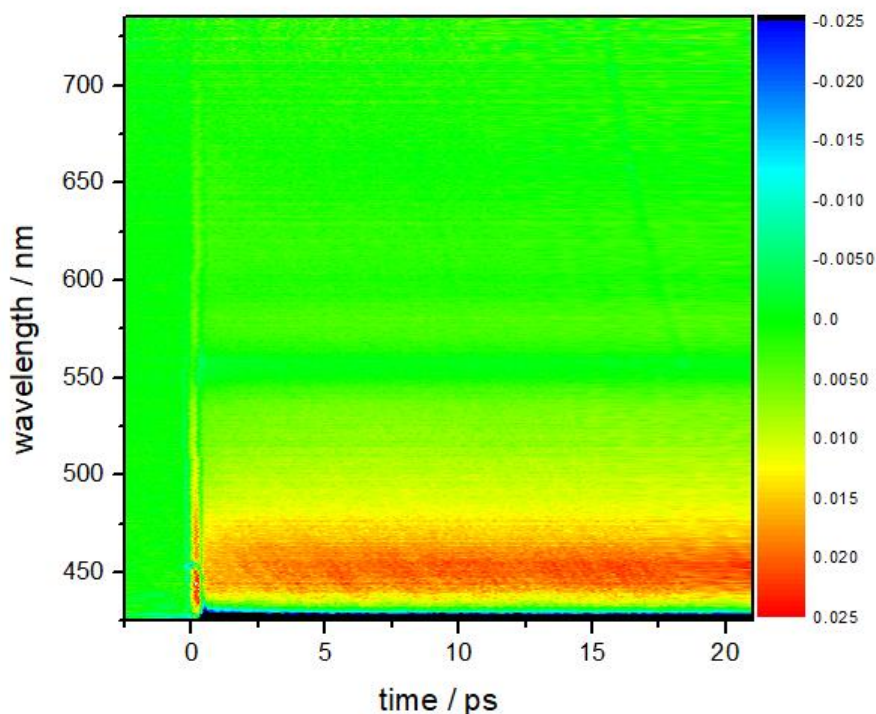
**Εικόνα 5.6:** Φάσμα φθορισμού της ZnTPP στο φασματικό εύρος 430 – 775 nm. Το φάσμα παρατηρήθηκε με μήκος κύματος διέγερσης τα  $\lambda_{exc} = 415$  nm.

**Πίνακας 5.1:** Δεδομένα φασματοσκοπίας απορρόφησης για την ZnTPP πορφυρίνη.

Φασματοσκοπικά δεδομένα της ZnTPP σε αιθανόλη		
Κορυφές Φάσματος	Απορρόφηση	Φθορισμός
Soret ταινία	422 nm	430 nm
Q – ταινίες	556.7 nm	604 nm
	595.7 nm	654 nm

### 5.2.2 Πειραματικά Δεδομένα Χρονοαναλύομενης Φασματοσκοπίας Απορρόφησης της Zn (II) – Τετραφαίνυλο Πορφυρίνης (ZnTPP)

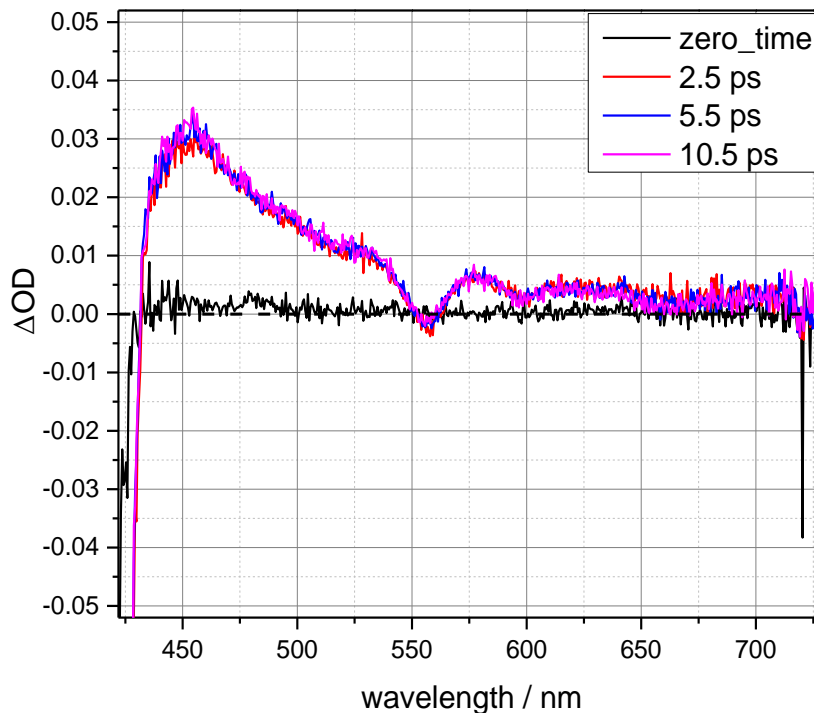
Το δείγμα τετραφαίνυλοπορφυρίνης με ψευδάργυρο μελετήθηκε με την τεχνική της χρονοαναλύομενης φασματοσκοπίας απορρόφησης. Σκοπός ήταν η κατανόηση της κινητικής συμπεριφοράς ενός δείγματος - αναφοράς με πληθώρα βιβλιογραφικών αναφορών. Ο διδιάστατος χάρτης των πειραματικών δεδομένων για την ZnTPP πορφυρίνη παρουσιάζεται στην Εικόνα 5.7.



**Εικόνα 5.7:** Δισδιάστατος χάρτης (2-D plot) απεικόνισης μεταβολών απορροφητικότητας της ZnTPP πορφυρίνης στην φασματική περιοχή 422 – 735 nm, για το χρονικό παράθυρο {-2 – 20} ps

Ο χάρτης, αποδίδει την κινητική εξέλιξη φαινομένων της ZnTPP, έπειτα από την διέγερσή της στην δεύτερη διεγερμένη κατάσταση ( $S_2$ ) για τα πρώτα 20 ps στο εύρος μηκών κύματος 422-730 nm. Από το γράφημα του δισδιάστατου χάρτη, είναι δυνατή η λήψη περεταίρω πληροφοριών με την χρήση κατακόρυφων ή / και οριζόντιων τομών. Κατακόρυφες τομές του χάρτη σε συγκεκριμένες χρονικές στιγμές αποδίδουν το διαφορικό φάσμα της ένωσης στην διεγερμένη κατάσταση (Εικόνα 5.8).

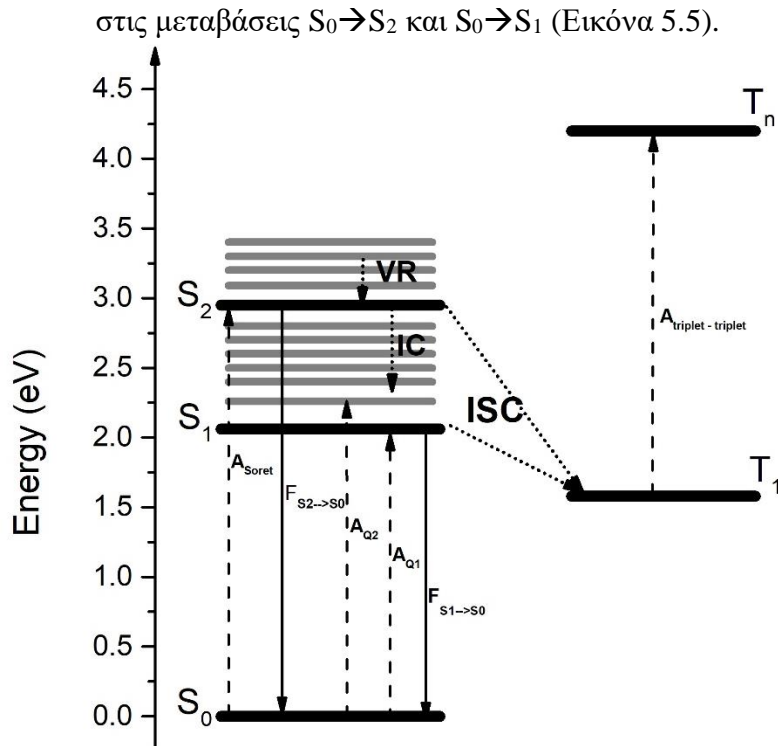




**Εικόνα 5.8:** Διαφορικό φάσμα απορροφητικότητας διεγερμένης κατάστασης για το φασματικό εύρος 422 – 735 nm.

Το φάσμα υποδεικνύει τρεις βασικές περιοχές μεταβλητής απορροφητικότητας. Η πρώτη μεταβολή της απορροφητικότητας που παρατηρείται είναι αρνητική ( $\Delta OD < 0$ ) και παρουσιάζεται σε περιοχή μηκών κύματος μικρότερη των 428 nm (Soret band). Η δεύτερη περιοχή εμφανίζει θετική μεταβολή στο σήμα και απεικονίζεται ως μια ευρεία κορυφή με κέντρο τα  $\lambda = 453$  nm. Η μεταβολή στην απορροφητικότητα για το υπόλοιπο φάσμα, φαίνεται να έχει φθίνουσα τάση με εμφάνιση ελαφριάς μείωσης στην περιοχή των 550 nm και 600 nm (Q – bands). Σε μεγαλύτερα μήκη κύματος, το φάσμα έχει ασθενώς θετικό σήμα απορροφητικότητας, με τον θόρυβο να αυξάνει προοδευτικά.

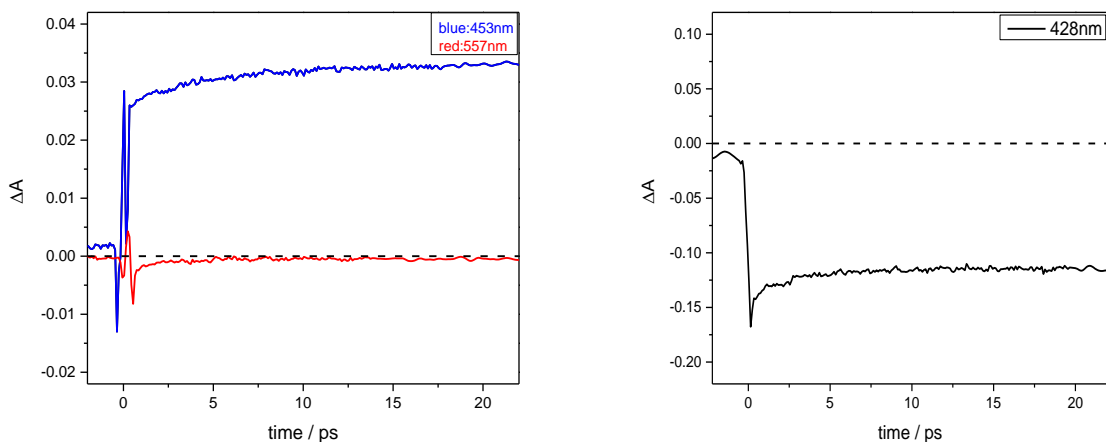
Η ανάλυση του φάσματος, βασίζεται στις πληροφορίες που λαμβάνονται από το ενεργειακό διάγραμμα της ένωσης και τις φωτοφυσικές διεργασίες των ενεργειακών επιπέδων του μορίου (Εικόνα 5.5). Οι αρνητικές μεταβολές του φάσματος διεγερμένης κατάστασης υποδηλώνουν απώλεια πληθυσμού μιας κατάστασης, έπειτα από την διέγερση. Η απώλεια του πληθυσμού εκφράζεται μαθηματικά με την αρνητική τιμή της διαφοράς των λόγων signal / reference πριν και μετά την διέγερση. Στην περίπτωση του φάσματος στην Εικόνα 5.8, οι αρνητικές περιοχές  $\Delta A$  εμφανίζονται στην περιοχή μηκών κύματος ( $< 428$  nm, 550 nm, 600 nm) που αντιστοιχούν



**Εικόνα 5.5** Συνεπώς, το αρνητικό πρόσημο προέρχεται από την ανίχνευση της απώλειας του πληθυσμού της θεμελιώδους προς την διεγερμένη κατάσταση.

Οι θετικές μεταβολές στην απορροφητικότητα υποδηλώνουν πλήθυνση μιας κατάστασης, έπειτα από την διέγερση της ένωσης. Οι καταστάσεις που αποκτούν πληθυσμό μετά την διέγερση του δείγματος μπορεί να είναι μόνον οι διεγερμένες, καθώς πριν επίδραση του παλμού rumpr όλος ο πληθυσμός βρίσκεται στην θεμελιώδη κατάσταση. Συνεπώς, όλες οι κορυφές με θετικό πρόσημο αναφέρονται και ανιχνεύουν τον πληθυσμό διεγερμένων καταστάσεων. Στην περίπτωση του φάσματος διεγερμένης κατάστασης της ZnTPP, η ευρεία ζώνη που εμφανίζει ισχυρά θετική μεταβολή απορροφητικότητας ( $\lambda = 453 \text{ nm}$ ), μπορεί να αποδοθεί με βάση την βιβλιογραφία σε υπέρθεση σημάτων που αφορούν διεγερμένες καταστάσεις. Η κυρίαρχη μετάβαση της καμπύλης είναι μεταξύ των triplet καταστάσεων του μορίου ( $T_1 \rightarrow T_n$ ), ενώ συνεισφορά έχουν και μεταβάσεις που περιέχουν τις singlet καταστάσεις της πορφυρίνης ( $S_1 \rightarrow S_m$ ,  $S_2 \rightarrow S_x$ ) [68],[69],[70].

Οι οριζόντιες τομές στον χάρτη αποδίδουν τις κινητικές καμπύλες του δείγματος και την εξέλιξη των φαινομένων του για συγκεκριμένα μήκη κύματος. Η επιλογή των μηκών κύματος βασίστηκε στο διαφορικό φάσμα απορρόφησης της πορφυρίνης (Εικόνα 5.4) Στην Εικόνα 5.9, απεικονίζονται οι κινητικές καμπύλες της μελετώμενης ZnTPP πορφυρίνης. Κάθε κινητική καμπύλη έχει προκύψει από την στατιστική διαδικασία του μέσου όρου (binning), με στόχο την αύξηση του λόγου σήμα / θόρυβο.

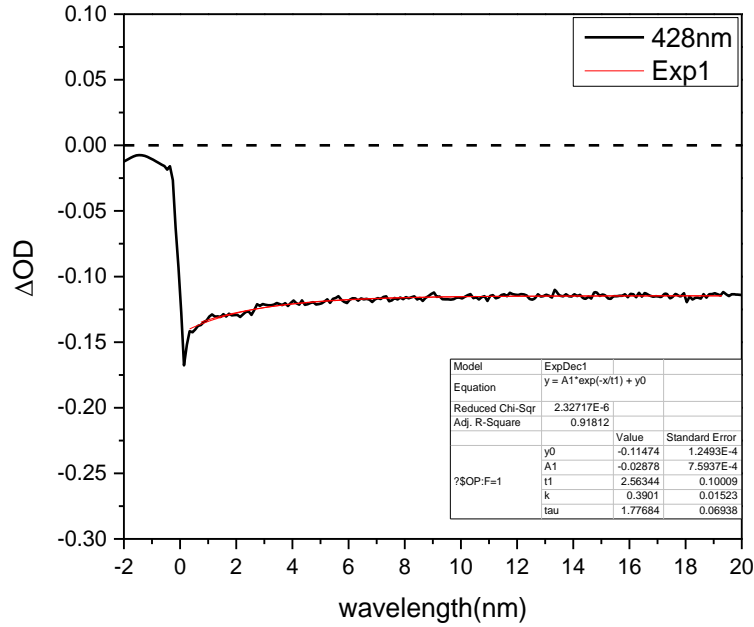


**Εικόνα 5.9:** Κινητικές καμπύλες της ZnTPP για  $\lambda_{\text{probe}} = 453 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{probe}} = 557 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{probe}} = 428 \text{ nm}$ .

Οι κινητικές καμπύλες στην Εικόνα 5.9, απεικονίζουν την χρονική εξέλιξη του σήματος απορροφητικότητας τα πρώτα 20 ps, για τον μέσο όρο συγκεκριμένων στενών φασματικών περιοχών ( $\pm 5 \text{ nm}$  από το κεντρικό μήκος κύματος που αναφέρεται).

Η πρώτη χαρακτηριστική καμπύλη αρνητικής απορροφητικότητας των πορφυρινών αναφέρεται (Εικόνα 5.9, μαύρη καμπύλη) στο μήκος κύματος  $\lambda = 428 \text{ nm}$ . Το συγκεκριμένο μήκος κύματος ανιχνεύει κυρίως τον πληθυσμό της θεμελιώδους κατάστασης για την μετάβαση  $S_0 \rightarrow S_2$  (Εικόνα 5.5). Η καμπύλη έχει μηδενική μεταβολή σήματος ( $\Delta A = 0$ ) πριν την διέγερση ( $t < 0$ ). Στον χρόνο μηδέν υπάρχει η επίδραση του παλμού διέγερσης, ο οποίος προκαλεί διαταραχή στο δείγμα της πορφυρίνης. Έπειτα από την διέγερση, η θεμελιώδης κατάσταση έχει απώλεια πληθυσμού η οποία δηλώνεται με το αρνητικό πρόσημο στο  $\Delta OD$  της καμπύλης. Η καμπύλη ακολουθεί αυξητική πορεία σήματος, υποδηλώνοντας την σταδιακή επαναπλήθυνση της βασικής κατάστασης στον χρόνο.

Προσομοιώνοντας την μαύρη καμπύλη ( $\lambda_{\text{probe}} = 428 \text{ nm}$ ) με μονοεκθετική συνάρτηση προκύπτουν δεδομένα για τον χρόνο επαναφοράς του πληθυσμού στην βασική κατάσταση (Εικόνα 5.10).



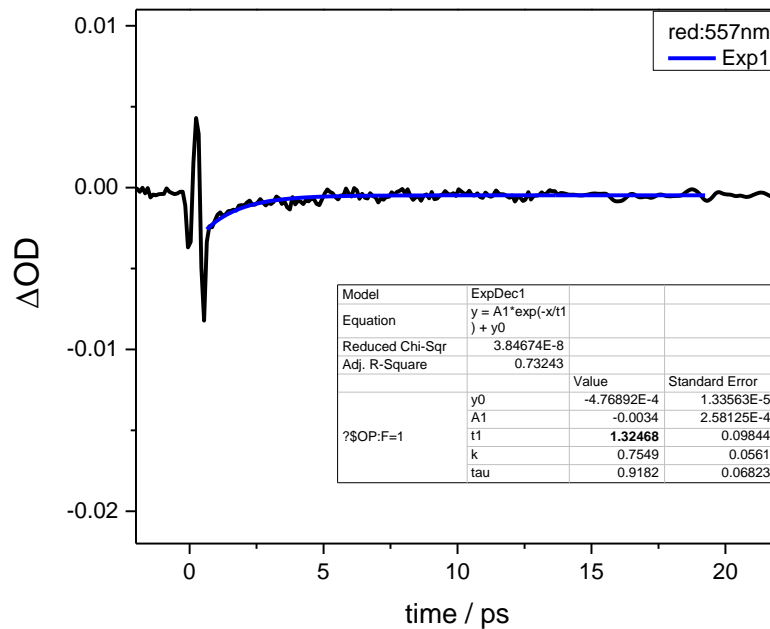
**Εικόνα 5.10:** Κινητικά προσομοιωμένη καμπύλη της ZnTPP για  $\lambda_{\text{probe}} = 428$  nm. Η εκθετική προσομοίωση αποτυπώνεται με κόκκινο χρωματισμό.

Ο χρόνος που αποδόθηκε από την εκθετική προσομοίωση με την εξίσωση 5.1, ήταν  $t = 2.5$  ps. Δεδομένου του ότι το συγκεκριμένο μήκος κύματος είναι σε σύζευξη με την μετάβαση  $S_0 \rightarrow S_2$ , συμπεραίνεται ότι η θεμελιώδης κατάσταση πληθύνεται ταχέως σε χρόνο της τάξεως των 2.5 ps. Η παρατήρηση αυτή ερμηνεύει εμμέσως τον πληθυσμό που επανέρχεται στην θεμελιώδη κατάσταση μέσω του φθορισμού από το δεύτερο διεγερμένο ενεργειακό επίπεδο του μορίου [34],[37],[71],[72]. Ωστόσο, το σήμα δεν επαναφέρεται στο μηδέν για το χρονικό παράθυρο που παρουσιάζεται (Εικόνα 5.10), καθώς ο πληθυσμός της διεγερμένης κατάστασης ακολουθεί επιπλέον μονοπάτια τα οποία ολοκληρώνονται με αργότερους ρυθμούς από αυτόν της διαδικασίας  $S_2 \rightarrow S_0$ .

$$y(t) = A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + C \quad 5.1$$

όπου  $A_1$  το πλάτος της εκθετικής καμπύλης,  $t$  η χρονική καθυστέρηση μεταξύ του παλμού διέγερσης και ανίχνευσης,  $\frac{1}{\tau_1}$  ο ρυθμός απόσβεσης του πληθυσμού από συγκεκριμένο ενεργειακό επίπεδο και  $C$  μαθηματική σταθερά για την κατάλληλη προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων.

Παρόμοια κινητική προσομοίωση καμπύλης μπορεί να γίνει και για αυτήν με  $\lambda_{\text{probe}} = 557$  nm (Εικόνα 5.11).



**Εικόνα 5.11:** Κινητικά προσομοιωμένη καμπύλη της ZnTPP για  $\lambda_{\text{probe}} = 557$  nm. Η εκθετική προσομοίωση αποτυπώνεται με μπλε χρωματισμό.

Η συγκεκριμένη κινητική καμπύλη σε μήκος κύματος  $\lambda_{\text{probe}} = 557$  nm βρίσκεται σε σύζευξη με την μετάβαση  $S_0 \rightarrow S_1$ . Ο χρόνος ζωής του εκθετικού βρέθηκε να είναι  $t = 1.3$  ps με τον οποίο φαίνεται να επαναφέρεται πληθυσμός στην θεμελιώδη κατάσταση. Αυτός ο χρόνος θα μπορούσε να ερμηνευθεί ως έμμεση παρατήρηση της επαναφοράς του πληθυσμού στην θεμελιώδη μέσω του χρόνου ζωής φθορισμού  $S_2 \rightarrow S_0$ . Παρά του ότι τα μήκη κύματος  $\lambda_{\text{probe}} = 428$  nm και  $\lambda_{\text{probe}} = 557$  nm ανιχνεύουν την διαδικασία αποδιέγερσης του πληθυσμού στην θεμελιώδη κατάσταση, είναι εμφανής η χρονική διαφορά που αποδίδεται στο φαινόμενο ανάλογα το μήκος κύματος. Η απόκλιση των 1.2 ps, οφείλεται στην χαμηλή τιμή του λόγου σήμα / θόρυβο της καμπύλης για  $\lambda_{\text{probe}} = 557$  nm. Έπειτα, το σήμα ακολουθεί σταθερή πορεία και διατήρηση στον χρόνο.

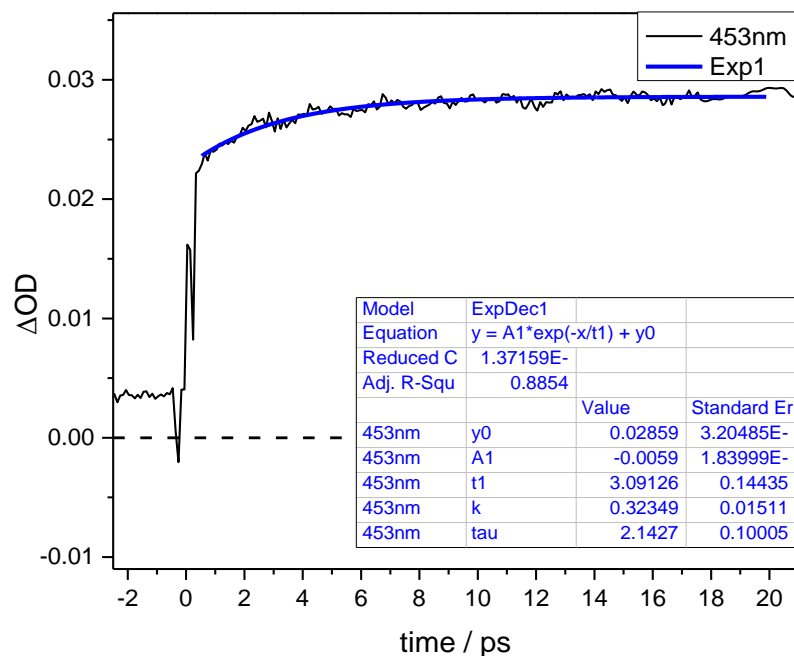
Κινητική καμπύλη παρόμοιας μορφής ( $\Delta A < 0$ ) με αυτήν, εμφανίζεται και στην περιοχή των  $\lambda_{\text{probe}} = 550$  nm (Εικόνα 5.9, κόκκινη καμπύλη) και αναφέρεται στην μετάβαση από την θεμελιώδη στην πρώτη διεγερμένη κατάσταση,  $S_0 \rightarrow S_1$ , (Εικόνα 5.5). Η κόκκινη καμπύλη, εμφανίζει τα ίδια χαρακτηριστικά με αυτήν για  $\lambda_{\text{probe}} = 428$  nm, διότι και αυτή ανιχνεύει τον πληθυσμό της θεμελιώδους κατάστασης. Ωστόσο, είναι εμφανής η διαφορά της έντασης στο σήμα μεταξύ των δύο καμπυλών, εξαιτίας της διαφορετικής πιθανότητας μετάβασης  $\epsilon_{S_0 \rightarrow S_2} \gg \epsilon_{S_0 \rightarrow S_1}$ .

Η ευρεία ταινία με κεντρικό μήκος κύματος  $\lambda_{\text{probe}} = 453$  nm, αποδίδεται με θετική μεταβολή σήματος ( $\Delta OD > 0$ ) και ανιχνεύει τον πληθυσμό των διεγερμένων singlet και triplet καταστάσεων

(Εικόνα 5.9, μπλε καμπύλη) [24],[68]. Όπως και στις προηγούμενες καμπύλες, στους αρνητικούς χρόνους υπάρχει μηδενική μεταβολή της απορροφητικότητας του δείγματος ( $\Delta A = 0$ ,  $t < 0$ ). Έπειτα από την επίδραση του παλμού διέγερσης, η διεγερμένες καταστάσεις έχουν αποκτήσει πληθυσμό, ο οποίος φαίνεται να αυξάνεται με τον χρόνο. Πλήθυνση των διεγερμένων καταστάσεων με τον χρόνο συμβαίνει μέσω των μη – ακτινοβολικών διεργασιών. Οι διεργασίες αυτές μπορεί να είναι η εσωτερική μετατροπή (IC), όταν η μετάβαση αναφέρεται στην  $S_1$  κατάσταση, η διασυστηματική διασταύρωση μέσω της οποίας πληθύνεται η  $T_1$ , ή ακόμη και η δονητική χαλάρωση στα δονητικά επίπεδα της  $S_2$ , εξαιτίας της διέγερσης του πληθυσμού στα ανώτερα δονητικά της επίπεδα ( $\lambda_{exc} = 395$  nm).

Μια κινητική καμπύλη μπορεί να περιγράφει περισσότερα από ένα φαινόμενα, τα οποία ολοκληρώνονται σε διαφορετικές χρονικές στιγμές. Η περίπτωση της δονητικής χαλάρωσης ακόμη και αν υφίσταται, δεν θα μπορούσε να προσδιοριστεί χρονικά, καθώς είναι θερμικό φαινόμενο που βασίζεται στις κρούσεις διαλύτη – αναλυτή και έχει ολοκληρωθεί συνήθως σε χρονικό διάστημα λιγότερο από αυτό των μερικών εκατοντάδων femtoseconds (fs) [35]. Για την παρατήρηση του φαινομένου απαραίτητη θα ήταν η υψηλότερη διακριτική ικανότητα από αυτή της προαναφερθείσας πειραματικής διάταξης ( $\tau_{cross\ correlation} = 600$  fs).

Τα φαινόμενα της εσωτερικής μετατροπής ( $S_2 \rightarrow S_1$ ) και της διασυστηματικής διασταύρωσης ( $S_2 \rightarrow T_1$ ,  $S_1 \rightarrow T_1$ ) στην ZnTPP είναι δυνατόν να ανιχνευθούν πειραματικά με αξιοπιστία, καθώς ο χρόνος ολοκλήρωσής τους δεν είναι συγκρίσιμος με τον χρόνο  $\tau_{cross\ correlation} = 600$  fs [28],[34],[71],[73]. Για τον πειραματικό προσδιορισμό των συγκεκριμένων φαινομένων, η μελέτη των καμπυλών επικεντρώθηκε σε μήκη κύματος ( $\lambda_{probe} = 430 - 530$  nm) που εμπεριέχουν τις εμπλεκόμενες καταστάσεις ( $S_1$ ,  $S_2$ ,  $T_1$ ). Η καμπύλη για  $\lambda_{probe} = 453$  nm, προσομοιώθηκε κινητικά με μονοεκθετική εξίσωση, καθώς το σήμα φαίνεται να αυξάνεται έπειτα από την επίδραση του λέιζερ και να διατηρείται σταθερό για  $t > 6$  ps (Εικόνα 5.12). Από την εκθετική προσομοίωση των κινητικών καμπυλών, αντλήθηκαν πληροφορίες σχετικά με τον χρόνο ημιζωής των φωτοφυσικών διεργασιών του δείγματος.

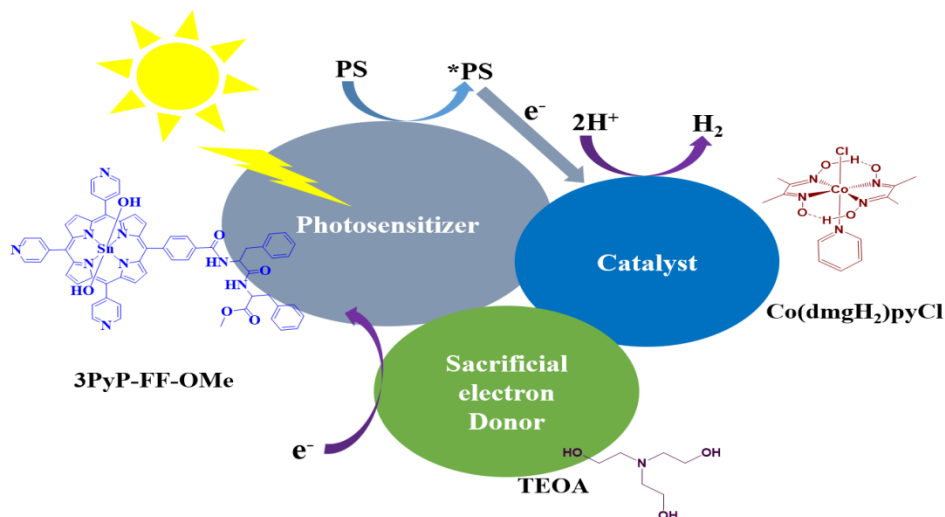


**Εικόνα 5.12:** Κινητικά προσομοιωμένη καμπύλη της ZnTPP για  $\lambda_{\text{probe}} = 453 \text{ nm}$ . Η εκθετική προσομοίωση αποτυπώνεται με μπλε χρωματισμό.

Η καμπύλη προσομοιώθηκε με την μονοεκθετική εξίσωση  $y(t) = A \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) + C$  και προέκυψε  $\tau = 3 \text{ ps}$  ως χρόνος ημιζωής του εκθετικού. Σύμφωνα με τις φωτοφυσικές διεργασίες που ανιχνεύονται για  $\lambda_{\text{probe}} = 453 \text{ nm}$ , ο χρόνος των 3 ps μπορεί να αποδοθεί τόσο στην εσωτερική μετατροπή  $S_2 \rightarrow S_1$ , όσο και στην διασυστηματική διασταύρωση  $S_2 \rightarrow T_1$ . Το ISC μεταξύ της  $S_1$  και της  $T_1$  κατάστασης, ενώ υφίσταται, δεν μπορεί να προσδιοριστεί με ακρίβεια η χρονική του εξέλιξη για το χρονικό παράθυρο παρατήρησης του σήματος. Η χρονική εξέλιξη του φαινομένου προσδιορίζεται βιβλιογραφικά στο εύρος  $\tau \sim 1 - 2 \text{ ns}$  [28],[34].

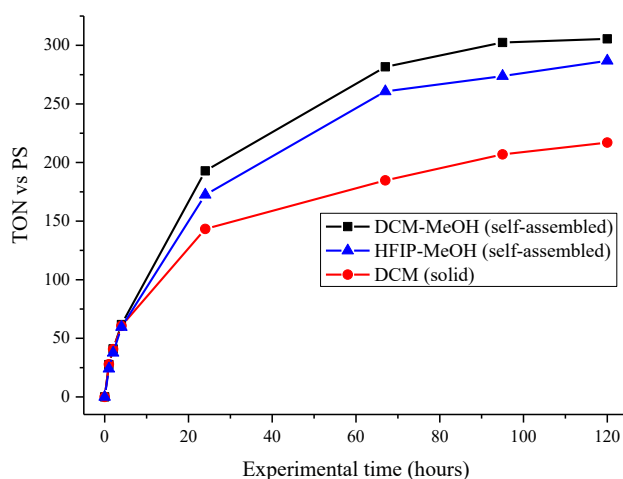
### 5.3 Ανάλυση Φασματοσκοπικών Δεδομένων του Συστήματος Παραγωγής Υδρογόνου 3PyP-FF-OMe – Co(dmgh<sub>2</sub>)pyCl

Το σύστημα μελέτης υδρογόνου (Εικόνα 5.13) αποτελούνταν από την πορφυρίνη 3PyP-FF-OMe, η οποία διεγέρθηκε με πηγή λέιζερ Ti: Sapphire, με σκοπό να παρέχει ηλεκτρόνια στον καταλύτη κοβαλοξίμης (Co(dmgh<sub>2</sub>)pyCl). Η αλληλεπίδραση των δύο μορίων αποσκοπούσε στην παραγωγή αέριου υδρογόνου σε μια αντίδραση σύζευξης της κοβαλοξίμης με τα μόρια νερού που υπάρχουν στον περιβάλλοντα χώρο. Η στρατηγική του καταλυτικού κύκλου ολοκληρώθηκε με συστατικό το μόριο της τριαιθανολαμίνης (TEOA), το οποίο λειτούργησε στον κύκλο ως αναγωγικό μέσο. Ο σκοπός της προσθήκης αναγωγικού μέσου στο σύστημα έγκειται στην παροχή ηλεκτρονίων στο οξειδωμένο χρωμοφόρο, ώστε το σύστημα να συνεχίσει σε δεύτερο κύκλο κατάλυσης.



**Εικόνα 5.13:** Καταλυτικό σύστημα πορφυρίνης 3PyP-FF-OMe – καταλύτη  $\text{Co}(\text{dmgh}_2)\text{pyCl}$  και δότη ηλεκτρονίου TEOA. Το δείγμα περιείχε πορφυρίνη σε συγκέντρωση  $C_{\text{porph}}=4 \times 10^{-5} \text{ M}$ , τον καταλύτη σε συγκέντρωση  $C_{\text{cat}}=5 \times 10^{-4} \text{ M}$  και το TEOA σε 5% σε τελικό όγκο διαλύματος 10ml.

Το σύστημα μελετήθηκε για την παραγωγή υδρογόνου σε μίγμα διαλυτών 1 : 1 ακετονιτρώλιο : νερό ( $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$ ) (Εικόνα 5.14). Η παραγωγή υδρογόνου παρατηρήθηκε να έχει άμεση σχέση με την συγκέντρωση του καταλύτη και της πορφυρίνης. Η ελάχιστη ικανοποιητικά ανιχνεύσιμη ποσότητα υδρογόνου αντιστοιχούσε σε συγκέντρωση  $4 \times 10^{-5} \text{ M}$  για την πορφυρίνη και  $5 \times 10^{-4} \text{ M}$  για τον καταλύτη.



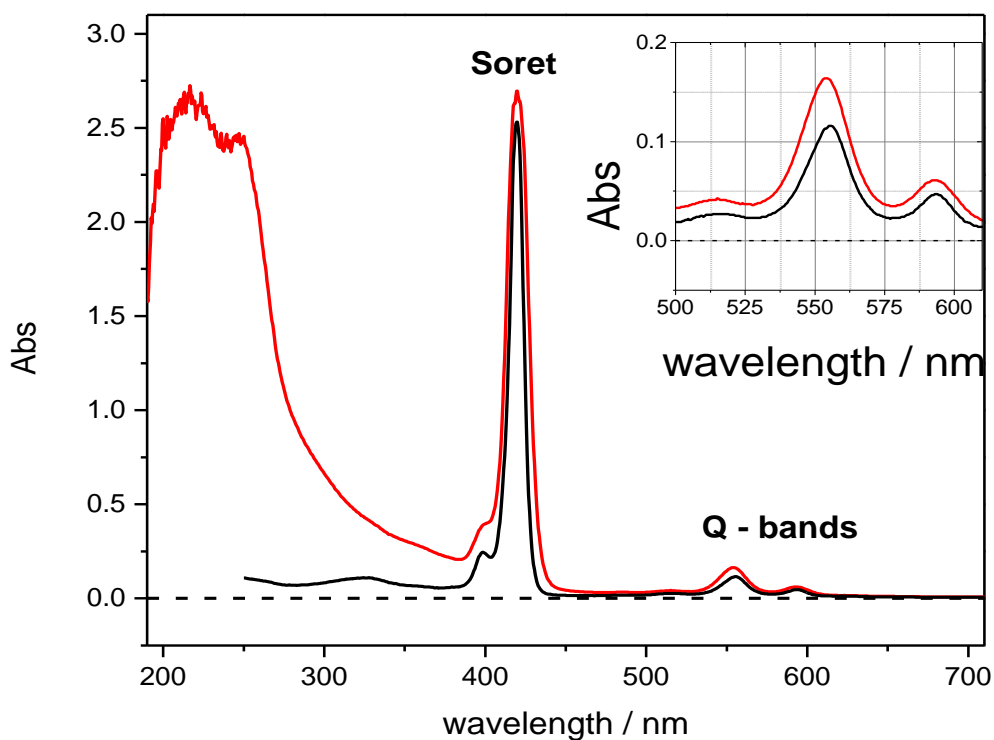
**Εικόνα 5.14:** Φωτοκαταλυτικό διάγραμμα παραγωγής υδρογόνου της πορφυρίνης  $\text{SnPy}_3\text{P-FF}$  σε αυτοοργανωμένη και στερεά κατάσταση. Τα φωτοκαταλυτικά πειράματα διεξήχθησαν σε 1: 1  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  διαλύτη που περιείχε 5% (v/v) TEOA at pH=7. Οι συγκεντρώσεις της πορφυρίνης και του καταλύτη στα πειράματα είναι  $8 \times 10^{-5} \text{ M}$  και  $9.8 \times 10^{-4} \text{ M}$ .



Σύμφωνα με την ελάχιστη δυνατή συγκέντρωση των μορίων συμμετοχής για την παραγωγή υδρογόνου, διεξήχθησαν περαιτέρω πειράματα θεμελιώδους και διεγερμένης κατάστασης με σκοπό την αποσαφήνιση του μηχανισμού λειτουργίας του συστήματος.

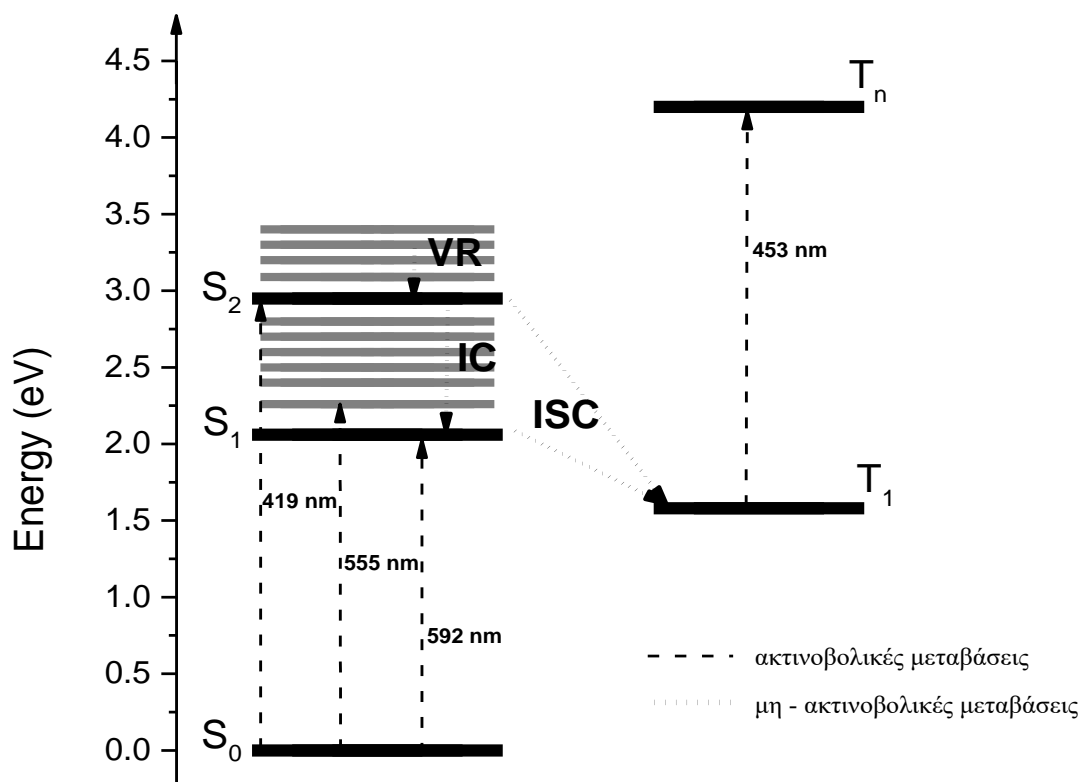
### 5.3.1 Πειραματικά Δεδομένα Φασματοσκοπίας Βασικής Κατάστασης της Πορφυρίνης Sn(IV) - 3PyP-FF-OMe και του Συστήματος Παραγωγής Υδρογόνου Sn(IV) - 3PyP-FF-OMe – Co(dm<sub>g</sub>H<sub>2</sub>)pyCl

Στην Εικόνα 5.15 παρουσιάζεται το φάσμα απορρόφησης για την πορφυρίνη Sn(IV) - 3PyP-FF-OMe και το σύστημα πορφυρίνη – καταλύτης Sn(IV) - 3PyP-FF-OMe – Co(dm<sub>g</sub>H<sub>2</sub>)pyCl, με το χρωμοφόρο και την κοβαλοξίμη να έχουν τις επιλεχθείσες συγκεντρώσεις σε κάθε περίπτωση διαλύματος ([Sn(IV) - 3PyP-FF-OMe] = 4 × 10<sup>-5</sup> M, [Co(dm<sub>g</sub>H<sub>2</sub>)pyCl] = 5 × 10<sup>-4</sup> M). Τα φασματοσκοπικά δεδομένα του πειράματος καταγράφονται συγκεντρωτικά στον Πίνακα 5.2.



**Εικόνα 5.15:** Φάσματα απορρόφησης του συστήματος Sn(IV) - 3PyP-FF-OMe – Co(dm<sub>g</sub>H<sub>2</sub>)pyCl και της πορφυρίνης Sn(IV) - 3PyP-FF-OMe σε διάλυμα 1: 1 ακετονιτρώλιο: νερό.

Η πορφυρίνη Sn(IV) - 3PyP-FF-OMe εμφανίζει, όπως και στην περίπτωση της ZnTPP, την Soret ταινία στην περιοχή των 419 nm και τις Q ταινίες στην περιοχή των 555 nm και 592 nm (Εικόνα 5.15, μαύρη καμπύλη). Οι δύο κορυφές αναφέρονται στις S<sub>0</sub>→S<sub>2</sub> και S<sub>0</sub>→S<sub>1</sub> μεταβάσεις της πορφυρίνης αντίστοιχα, με τις δύο Q ταινίες να προέρχονται από τις μεταβάσεις S<sub>0</sub>(ν = 0)→S<sub>1</sub>(ν = 0) και S<sub>0</sub>(ν = 0)→S<sub>1</sub>(ν = 1) (Εικόνα 5.16).



**Εικόνα 5.16:** Ενεργειακό διάγραμμα Jablonski των ενεργειακών και δονητικών επιπέδων της Sn(IV) - 3PyP-FF-OMe πορφυρίνης. Τα βέλη σημειώνουν τις ακτινοβολικές (διακεκομμένα βέλη) και μη - ακτινοβολικές (βέλη από τελείες) διεργασίες του μορίου.

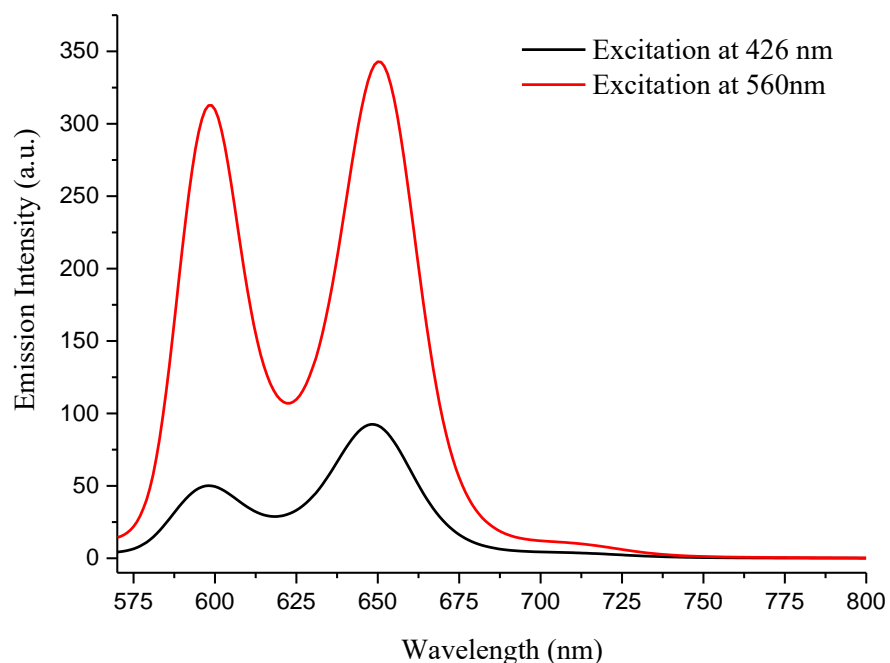
Όμοια μορφή εμφανίζει και το φάσμα απορρόφησης του συστήματος Sn(IV) - 3PyP-FF-OMe - Co(dmgH<sub>2</sub>)pyCl για την περιοχή του φάσματος από 400 – 700 nm, όπου απορροφούν οι πορφυρίνες. Το φάσμα απορρόφησης του συστήματος στην ορατή περιοχή ερμηνεύεται ταυτόσημα με αυτό της Sn(IV) - 3PyP-FF-OMe, καθώς η ενέργεια των μοριακών τροχιακών του χρωμοφόρου δεν έχει μεταβληθεί. Ωστόσο, στο φάσμα (Εικόνα 5.15, κόκκινη καμπύλη) παρατηρήθηκαν μικρές μεταβολές για τις Q ταινίες σε σχέση με το φάσμα της Sn(IV) - 3PyP-FF-OMe (Εικόνα 5.15, μαύρη καμπύλη) της τάξεως των 1 – 2 nm, οι οποίες αποδίδονται στον σχηματισμό δεσμού μεταξύ του καταλύτη και της πορφυρίνης. Το φάσμα απορρόφησης του συστήματος εκτείνεται σε μήκη κύματος χαμηλότερα των 200 nm, εξαιτίας της ευρείας ταινίας του καταλύτη στην περιοχή του UV. Η επιπλέον ευρεία, ισχυρή κορυφή του καταλύτη οφείλεται σε μεταβάσεις  $\pi \rightarrow \pi^*$  της διμεθυλογλουξίμης, η οποία περιέχεται ως περιφερειακός υποκαταστάτης της κοβαλοξίμης [74].

**Πίνακας 5.2:** Δεδομένα Φασματοσκοπίας Απορρόφησης για την Πορφυρίνη Sn(IV) - 3PyP-FF-OMe και το σύστημα Sn(IV) - 3PyP-FF-OMe - Co(dmgH<sub>2</sub>)pyCl.

Κορυφές Φάσματος	Sn(IV) - 3PyP-FF-OMe	Sn(IV) - 3PyP-FF-OMe - Co(dmgH <sub>2</sub> )pyCl
------------------	----------------------	--

Soret band	419.7 nm	419.7 nm
Q - bands	555.6 nm	553.8 nm
	593.8 nm	592.6 nm
Ευρεία κορυφή Co(dmgH <sub>2</sub> )pyCl		< 400 nm

Το φάσμα φθορισμού της Sn(IV) - 3PyP-FF-OMe πορφυρίνης παρουσιάζεται στην Εικόνα 5.17 για δύο διαφορετικά μήκη κύματος διέγερσης. Η ανάλυση του φάσματος είναι ταυτόσημη με αυτήν του αντίστοιχου φάσματος για την πορφυρίνη ZnTPP, που έχει ήδη γίνει σε προηγούμενη παράγραφο. Τα φασματοσκοπικά δεδομένα φθορισμού παρουσιάζονται στον **Πίνακα 5.3**.



**Εικόνα 5.17:** Φάσματα φθορισμού της πορφυρίνης Sn(IV) - 3PyP-FF-OMe σε διαλύτη ακετονιτρίλιο : νερό 1:1, έπειτα από διέγερση στην Soret ταινία ( $\lambda_{exc} = 426$  nm, μαύρη καμπύλη) και στην πρώτη Q - ταινία ( $\lambda_{exc} = 560$  nm, κόκκινη καμπύλη). Για τα δύο φάσματα ισχύει η συνθήκη  $A_{426} = A_{550} = 0.11$ .

Στην περιοχή 550 – 800 nm οι δύο κορυφές οφείλονται στην μετάβαση  $S_1 \rightarrow S_0$  με εκκίνηση το πρώτο δονητικό επίπεδο της  $S_1$ . Τα φάσματα της Εικόνας 5.17 εμφανίζουν αρκετή διαφορά στην ένταση των κορυφών τους. Διεγείροντας στην  $S_2$  κατάσταση, η ένταση του φθορισμού μειώνεται σημαντικά σε σχέση με την διέγερση στην  $S_1$ . Η μείωση στην ένταση είναι ισχυρή ένδειξη ότι ο πληθυσμός της  $S_2$  διοχετεύεται σε μη – ακτινοβολικά μονοπάτια που δεν περιλαμβάνουν την  $S_1$ . Έτσι, το κανάλι  $S_1 \rightarrow S_0$  έχει σημαντικά λιγότερο πληθυσμό που φθορίζει, όταν η διέγερση του

μορίου γίνεται στην  $S_2$  κατάσταση. Τα κανάλια στα οποία η  $S_2$  μπορεί να αποδίδει πληθυσμό είναι είτε το κανάλι του ενεργού φθορισμού  $S_2 \rightarrow S_0$ , είτε το μη – ακτινοβολικό μονοπάτι  $S_2 \rightarrow \text{Triplet}$ . Ωστόσο, οι πορφυρίνες έχουν αμελητέο φθορισμό από την  $S_2$  σε σχέση με αυτόν που προέρχεται από την  $S_1$ . Με βάση αυτή την παρατήρηση συμπεραίνεται ότι το μεγαλύτερο ποσοστό του πληθυσμού μεταβαίνει στις triplet καταστάσεις του μορίου.

**Πίνακας 5.3:** Φασματοσκοπικά δεδομένα φθορισμού της Sn(IV) - 3PyP-FF-OMe πορφυρίνης

Sn(IV) - 3PyP-FF-OMe	Κορυφές Φάσματος
Q (1, 0)	600 nm
Q (0, 0)	650 nm

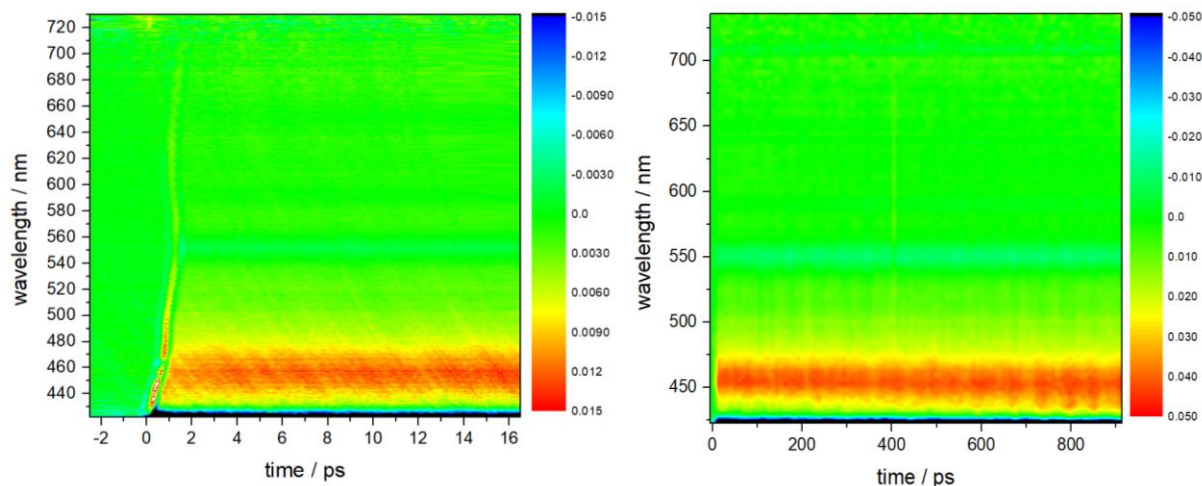
### 5.3.2 Ανάλυση του Συστήματος Παραγωγής Υδρογόνου με Χρονοαναλύσιμη Φασματοσκοπία Απορρόφησης

Οι τρεις βασικές κορυφές απορρόφησης της Sn(IV) - 3PyP-FF-OMe πορφυρίνης και η αντιστοιχία τους σε ακτινοβολικές μεταβάσεις, διευκολύνουν την ερμηνεία των διεργασιών που ακολουθεί το μόριο στην διεγερμένη κατάσταση και είναι απαραίτητες για την ολοκληρωμένη εικόνα ενός φωτοφυσικού μηχανισμού. Ωστόσο, η φασματοσκοπία απορρόφησης βασικής κατάστασης αποδίδει πληροφορίες μόνον για τις ακτινοβολικές διεργασίες και την ενεργειακή διαφορά των διεγερμένων επιπέδων από την θεμελιώδη κατάσταση.

Για την μελέτη του συστήματος παραγωγής υδρογόνου χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της χρονοαναλύσιμης φασματοσκοπίας απορρόφησης. Η τεχνική πολλές φορές αναφέρεται ως φασματοσκοπία απορρόφησης διεγερμένης κατάστασης, καθώς αποδίδει πληροφορίες σχετικά με τα μονοπάτια που ακολουθούνται από τα μόρια στην διεγερμένη κατάσταση. Η φασματοσκοπία διεγερμένης κατάστασης (transient absorption spectroscopy) στοχεύει στην κατανόηση του μηχανισμού λειτουργίας περίπλοκων συστημάτων όπως του Sn(IV) - 3PyP-FF-OMe – Co(dmgH<sub>2</sub>)pyCl. Η στρατηγική μελέτης του συστήματος παραγωγής υδρογόνου επικεντρώθηκε αρχικά στην λήψη πειραματικών δεδομένων απλουστεύοντας το δείγμα σε ένα μόνο συστατικό – την πορφυρίνη Sn(IV) - 3PyP-FF-OMe.

#### 5.3.2.1 Πειραματικά Δεδομένα Χρονοαναλύσιμης Φασματοσκοπίας Απορρόφησης της Sn(IV) – PyP-FF-OMe Πορφυρίνης

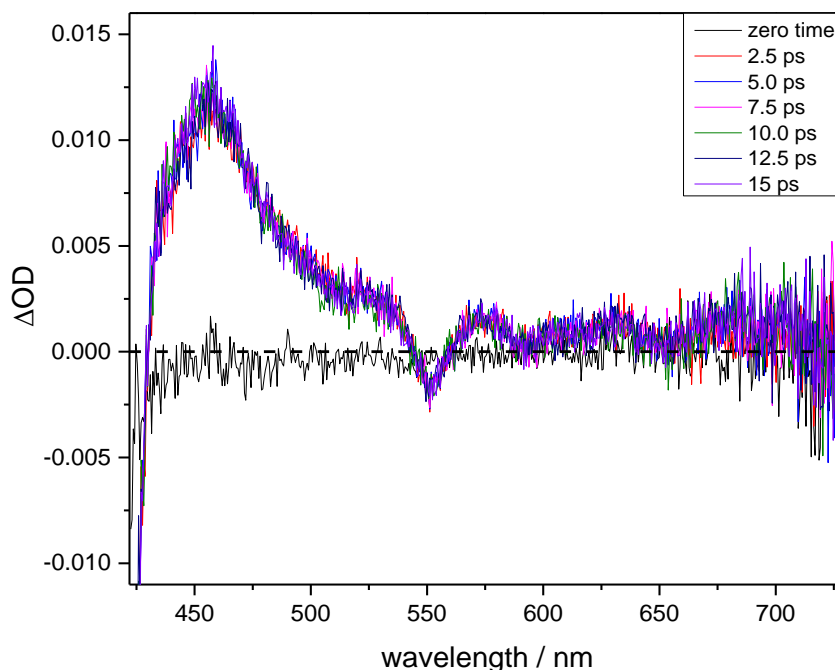
Η πορφυρίνη του συστήματος υδρογόνου αποτελεί το κύριο συστατικό εκκίνησης του καταλυτικού κύκλου, καθώς παίζει τον ρόλο του φωτοευαισθητοποιητή αλληλεπιδρώντας με την ακτινοβολία. Στην συνέχεια αναλύονται τα πειραματικά δεδομένα υπερταχείας χρονοαναλύσιμης φασματοσκοπίας απορρόφησης για την πορφυρίνη Sn(IV) - 3PyP-FF-OMe σε χρονικό παράθυρο έως και 930 picoseconds (ps).



**Εικόνα 5.18:** Δισδιάστατος χάρτης (2-D plot) απεικόνισης μεταβολών απορροφητικότητας της Sn(IV) - 3PyP-FF-OMe πορφυρίνης, σε χρονικό παράθυρο  $\{-2.5 - 16.5\}$  ps (αριστερά) και  $\{-20 - 930\}$  ps, για εύρος μηκών κύματος 422-730 nm, έπειτα από διέγερση ενέργειας  $\lambda_{exc} = 395$  nm.

Η Εικόνα 5.18, αποδίδει την κινητική εξέλιξη φαινομένων της πορφυρίνης Sn(IV) - 3PyP-FF-OMe έπειτα από την διέγερσή της στην δεύτερη διεγερμένη κατάσταση ( $S_2$ ) για τα πρώτα 16 ps (Εικόνα 5.18, αριστερός χάρτης) και 930 ps (Εικόνα 5.18, δεξιός χάρτης) στο εύρος μηκών κύματος 422-730 nm. Στους χάρτες παρατηρούνται τρεις ζώνες μεταβολής του σήματος ( $\Delta A \neq 0$ ) και πιο συγκεκριμένα δύο περιοχές αρνητικής ( $\Delta A < 0$ ) και μια περιοχή θετικής ( $\Delta A > 0$ ) μεταβολής.

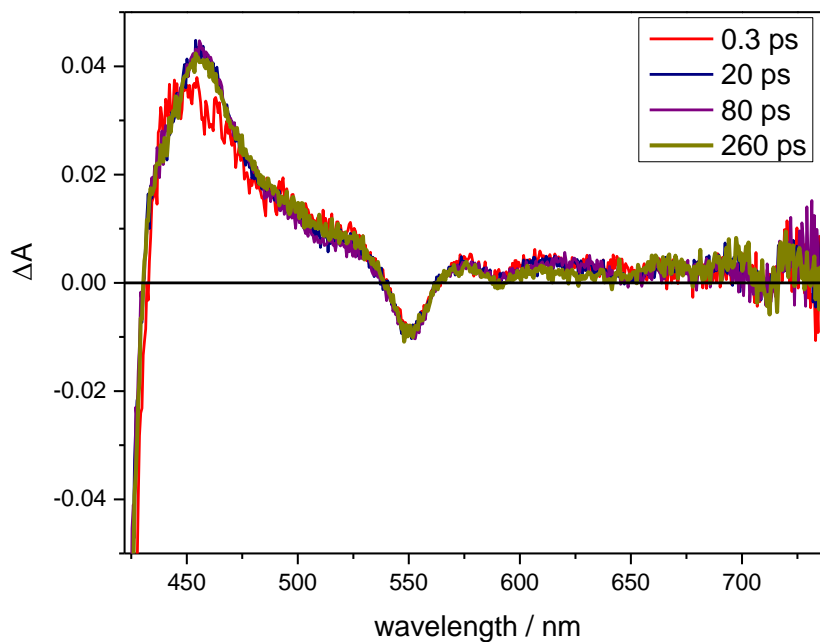
Από το γράφημα του δισδιάστατου χάρτη, είναι δυνατή η λήψη περαιτέρω πληροφοριών με την χρήση κατακόρυφων ή / και οριζόντιων τομών. Κατακόρυφες τομές του χάρτη σε συγκεκριμένες χρονικές στιγμές απέδωσαν το διαφορικό φάσμα της πορφυρίνης στην διεγερμένη κατάσταση (Εικόνα 5.19).



**Εικόνα 5.19:** Φάσματα διεγερμένης κατάστασης της Sn(IV) - 3PyP-FF-OMe πορφυρίνης σε διάφορες χρονικές στιγμές για το φασματικό εύρος 422 – 735 nm.

Το φάσμα υποδεικνύει, όπως και ο χάρτης, τρεις βασικές μεταβολές στην απορροφητικότητα στα διάφορα μήκη κύματος. Οι αρνητικές μεταβολές του φάσματος οφείλονται στην απώλεια του πληθυσμού της θεμελιώδους κατάστασης έπειτα από την διέγερση του δείγματος και εμφανίζονται στην περιοχή της Soret ( $\lambda < 428$  nm) και των Q – bands (555 nm, 592 nm) αντίστοιχα. Η θετική μεταβολή στο φάσμα παρουσιάζεται ως μια ευρεία κορυφή με κέντρο τα  $\lambda = 457$  nm και οφείλεται στην ύπαρξη πληθυσμού των διεγερμένων καταστάσεων έπειτα από την διέγερση της πορφυρίνης. Η ευρεία αυτή ταινία αποτελεί υπέρθεση σημάτων των διεγερμένων singlet και triplet καταστάσεων του μορίου. Το φάσμα σε μήκη κύματος μεγαλύτερα των 600 nm έχει ασθενώς θετικό σήμα απορροφητικότητας, με τον θόρυβο να αυξάνει προοδευτικά. Στις περιοχές υψηλού θορύβου ( $\lambda > 670$  nm), αποδίδεται μειωμένη αξιοπιστία πειραματικών δεδομένων.

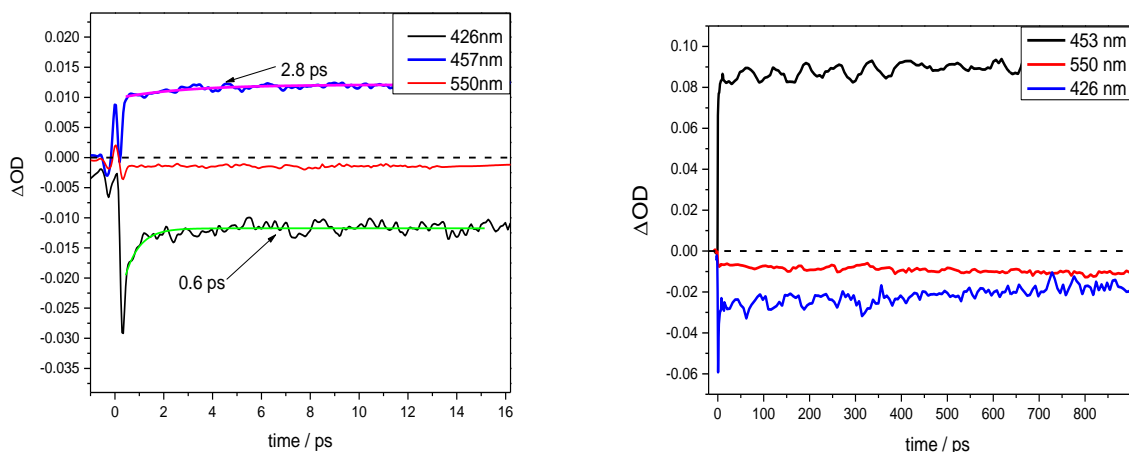
Άξια προσοχής είναι η μεταβολή που παρατηρείται στο φάσμα για την θετική κορυφή στον χρόνο (Εικόνα 5.20).



**Εικόνα 5.20:** Φάσματα διεγερμένης κατάστασης της Sn(IV) - 3PyP-FF-OMe πορφυρίνης σε διάφορες χρονικές στιγμές για το φασματικό εύρος 422 – 735 nm.

Η ευρεία θετική κορυφή (530 – 540 nm), μεταβάλλει το κεντρικό μήκος κύματός της στα 457 nm στους αρχικούς χρόνους του πειράματος ( $t < 1$  ps). Συνεπώς, παρατηρείται μια μετατόπιση της κορυφής από τα 447 nm στα 457 nm. Η μετατόπιση θα μπορούσε να υποδηλώνει την συνεισφορά της  $S_2$  σε μια μετάβαση  $S_2 \rightarrow S_x$ , καθότι η παρουσία της πληθυσμένης  $S_2$  κατάστασης σε τόσο αρχικούς χρόνους είναι άκρως αισθητή στο σύστημα. Η βιβλιογραφική απόκλιση της κορυφής που περιλαμβάνει την μετάβαση  $S_2 \rightarrow S_x$  ( $\lambda_{\text{probe}} = 435$  nm) με την πειραματική τιμή των 447 nm, θα μπορούσε να δικαιολογηθεί με την έντονη παρουσία της triplet – triplet μετάβαση με κέντρο τα 453 nm, αλλά και την συνεισφορά της  $S_1 \rightarrow S_m$  μετάβασης στην καμπύλη (~520 nm) [75]. Ωστόσο, τα παραπάνω συμπεράσματα έχουν χαμηλή πιστότητα καθώς η χρονοδιάρκεια του παλμού είναι συγκρίσιμη με αυτήν της εξέλιξης των διεργασιών που λαμβάνουν χώρα.

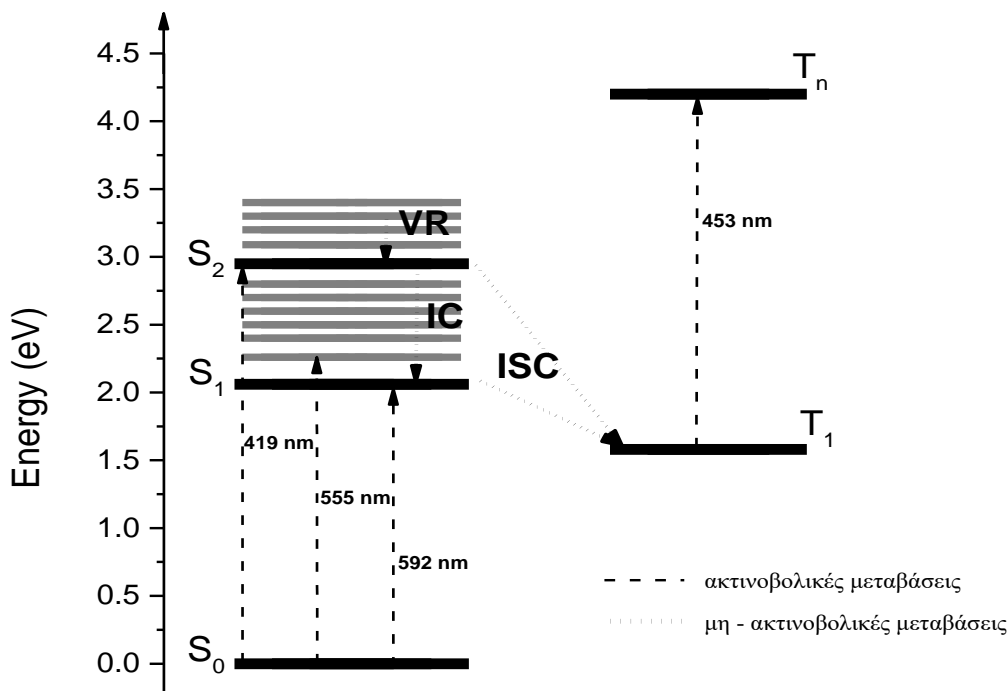
Οι οριζόντιες τομές στον χάρτη αποδίδουν τις κινητικές καμπύλες του δείγματος και την εξέλιξη των φαινομένων του για συγκεκριμένα μήκη κύματος. Στην Εικόνα 5.21 απεικονίζονται οι κινητικές καμπύλες της μελετώμενης Sn(IV) - 3PyP-FF-OMe πορφυρίνης για τα μήκη κύματος ενδιαφέροντος με βάση τις ταινίες μεταβολών του διαφορικού φάσματος και του χάρτη.



**Εικόνα 5.21:** Κινητικές καμπύλες της Sn (IV) - 3PyP-FF-OMe πορφυρίνης, όπως αυτές προκύπτουν για διάφορα μήκη κύματος ανίχνευσης ( $\lambda_{\text{probe}} = 426 \text{ nm}$  : μαύρο,  $\lambda_{\text{probe}} = 457 \text{ nm}$ : μπλε,  $\lambda_{\text{probe}} = 550 \text{ nm}$ : κόκκινο). Αριστερά και δεξιά απεικονίζονται οι κινητικές καμπύλες της Sn (IV) - 3PyP-FF-OMe πορφυρίνης στο χρονικό διάστημα των 16 ps και 930 ps αντίστοιχα.

Οι κινητικές καμπύλες απεικονίζουν την χρονική εξέλιξη του σήματος απορροφητικότητας τα πρώτα 16 ps (Εικόνα 5.21, αριστερό σχήμα) και 930 ps (Εικόνα 5.21, δεξί σχήμα), για τον μέσο όρο στενών φασματικών περιοχών ( $\pm 5 \text{ nm}$  από το κεντρικό μήκος κύματος που αναφέρεται). Όμοια με την ανάλυση που έχει ήδη γίνει για την ZnTPP, η πορφυρίνη Sn(IV) - 3PyP-FF-OMe, εμφανίζει δύο αρνητικής απορροφητικότητας μήκη κύματος και ένα θετικής. Οι καμπύλες αρνητικής απορροφητικότητας βρίσκονται σε ενεργειακή σύζευξη με τις μεταβάσεις  $S_0 \rightarrow S_2$  (426 nm) και  $S_0 \rightarrow S_1$  (550 nm), (Εικόνα 5.22). Οι δύο καμπύλες με  $\lambda_{\text{probe}} = 426 \text{ nm}$  και  $\lambda_{\text{probe}} = 550 \text{ nm}$ , ανιχνεύουν τον πληθυσμό της θεμελιώδους κατάστασης και την επαναφορά του σε αυτήν.





**Εικόνα 5.22:** Ενεργειακό διάγραμμα Jablonski των ενεργειακών και δονητικών επιπέδων της Sn(IV) - 3PyP-FF-OMe πορφυρίνης. Τα βέλη σημειώνουν τις ακτινοβολικές (διακεκομμένα βέλη) και μη - ακτινοβολικές (βέλη από τελείες) διεργασίες του μορίου.

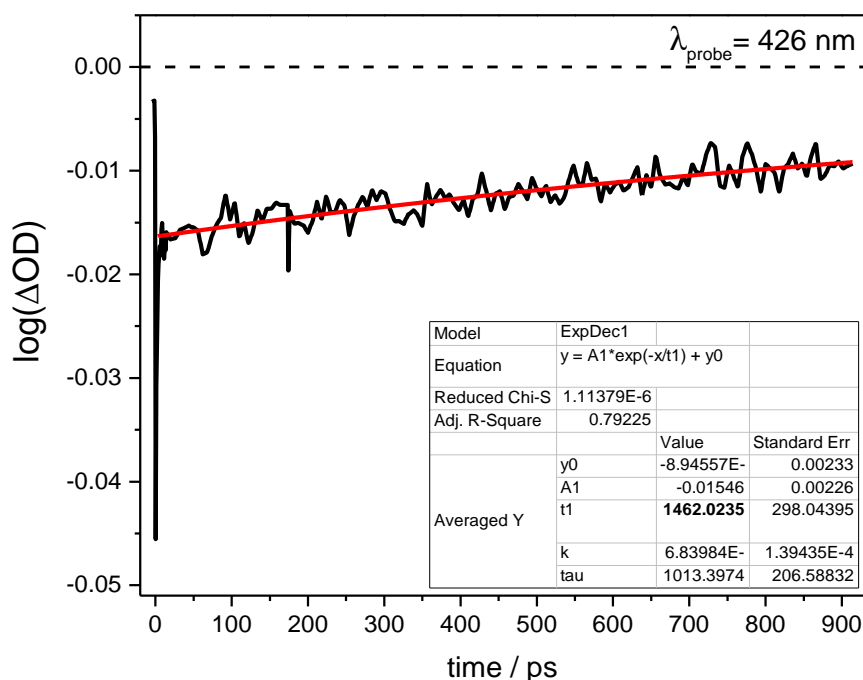
Η εκθετική προσομοίωση των κινητικών καμπυλών στα πρώτα 16 ps παρουσιάζεται στην Εικόνα 5.21. Οι τρεις καμπύλες προσομοιώθηκαν με την μονοεκθετική εξίσωση 5.1. Η καμπύλη των  $\lambda_{\text{probe}} = 457 \text{ nm}$  έπειτα από την εκθετική προσομοίωση απέδωσε χρόνο ημιζωής 2.8 ps. Δεδομένης της αυξητικής τάσης του σήματος στον χρόνο και της θετική τιμής του σήματος ( $\Delta A > 0$ ), ο συγκεκριμένος χρόνος αναφέρεται σε ταχεία πλήθυνση διεγερμένης κατάστασης. Στηριζόμενοι στην βιβλιογραφία [28], ο χρόνος των 2.8 ps αντιστοιχεί σε ταχείες φωτοφυσικές διεργασίες που προέρχονται από την δεύτερη διεγερμένη κατάσταση ( $S_2$ ), όπως αυτές της εσωτερικής μετατροπής και διασυστηματικής διασταύρωσης ( $S_2 \rightarrow S_1$ ,  $S_2 \rightarrow T_1$ ) (Εικόνα 5.22).

Η καμπύλη  $\lambda_{\text{probe}} = 426 \text{ nm}$  (Εικόνα 5.21, μαύρη καμπύλη) απέδωσε χρόνο  $t = 0.6 \text{ ps}$  από την μονοεκθετική προσομοίωση. Ο ταχύς αυτός χρόνος είναι της ίδιας τάξεως με αυτόν της διάρκειας παλμού διέγερσης. Συνεπώς, κρίθηκε αναξιόπιστο να αντιστοιχιστεί με κάποια από τις φωτοφυσικές διεργασίες του μορίου, εξαιτίας του υψηλού σφάλματος της τιμής του χρόνου. Η κινητική για  $\lambda_{\text{probe}} = 550 \text{ nm}$  δεν κατέστη δυνατό να προσομοιωθεί κινητικά, καθώς το σήμα της διαφορικής απορροφητικότητας βρισκόταν στα όρια του θορύβου ( $\Delta OD \leq 0.0025$ ).

Για την μελέτη φαινομένων στην διεγερμένη κατάσταση, τα οποία δεν εξελίσσονται στο χρονικό παράθυρο των 16 ps, διεξήχθησαν πειράματα σε χρονικό διάστημα έως και 930 ps (Εικόνα 5.21, δεξιά σχήμα). Παρακάτω παρουσιάζεται η εκθετική προσομοίωση της κινητικής καμπύλης για  $\lambda_{\text{probe}} = 426 \text{ nm}$  με την εξίσωση 5.1, (Εικόνα 5.23). Η καμπύλη για  $\lambda_{\text{probe}} = 426 \text{ nm}$  ανιχνεύει τον πληθυσμό της θεμελιώδους κατάστασης της πορφυρίνης και πως αυτός επιστρέφει

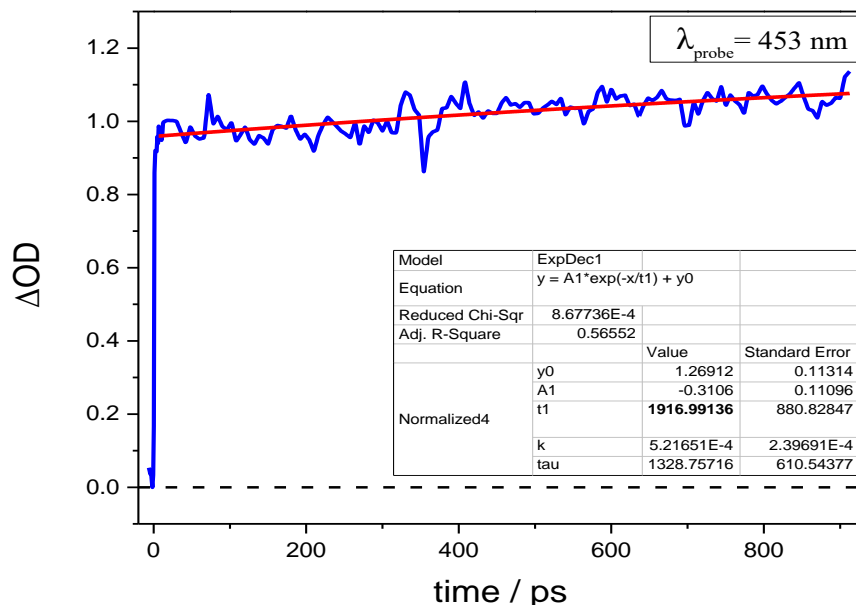
σε αυτήν. Η καμπύλη εμφανίζει αρνητικό σήμα  $\Delta A$ , υποδηλώνοντας αρχικά την απώλεια του πληθυσμού της θεμελιώδους κατάστασης. Έπειτα, το σήμα φαίνεται να αυξάνεται με αργό ρυθμό προς το μηδέν, υποδηλώνοντας σταδιακή επαναφορά του πληθυσμού της θεμελιώδους, χωρίς όμως την πλήρη επιστροφή του πληθυσμού στην βασική κατάσταση για το πειραματικό χρονικό πλαίσιο που παρουσιάζεται.

Ο χρόνος των 1.4 ns που προέκυψε από την κινητική προσομοίωση, περιγράφει την έμμεση επιστροφή του πληθυσμού από την πρώτη διεγερμένη κατάσταση στην θεμελιώδη [28]. Παρότι το μήκος κύματος είναι συντονισμένο στην μετάβαση  $S_0 \rightarrow S_2$ , ο χρόνος επαναφοράς του πληθυσμού αναφέρεται στην  $S_1$  κατάσταση, διότι ο χρόνος ζωής της  $S_2$  αναφέρεται να είναι το πολύ 3 ps για παρόμοιες μεταλλωμένες πορφυρίνες [28],[34],[36],[71],[73].



**Εικόνα 5.23:** Κινητικά προσομοιωμένη καμπύλη της Sn(IV) - 3PyP-FF-OMe πορφυρίνης για  $\lambda_{\text{probe}} = 426 \text{ nm}$ . Η εκθετική προσομοίωση αποτυπώνεται με κόκκινο χρωματισμό.

Η εκθετική προσομοίωση της κινητικής καμπύλης για  $\lambda_{\text{probe}} = 453 \text{ nm}$  παρουσιάζεται για την πορφυρίνη 3PyP-FF-OMe στην Εικόνα 5.24. Ο χρόνος ημιζωής της συγκεκριμένης καμπύλης, εκτιμάται να είναι της τάξεως των 2 ns. Η καμπύλη αποτυπώνεται με θετικό διαφορικό σήμα απορροφητικότητας ( $\Delta A > 0$ ) με την εξέλιξή της στον χρόνο να ακολουθεί ελαφρώς ανοδική πορεία. Στο χρονικό παράθυρο μελέτης, δεν παρατηρείται σταθεροποίηση του σήματος, ενώ είναι αισθητή η ραγδαία αύξηση του σήματος της καμπύλης σε χρόνους κοντινούς στην επίδραση του παλμού διέγερσης.



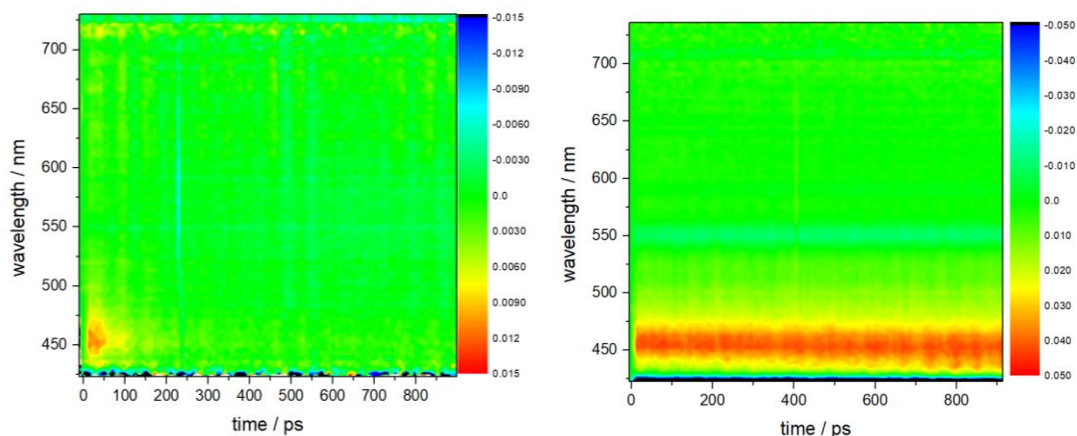
**Εικόνα 5.24:** Κινητικά προσομοιωμένη καμπύλη της Sn(IV) - 3PyP-FF-OMe πορφυρίνης για  $\lambda_{\text{probe}} = 453 \text{ nm}$ . Η εκθετική προσομοίωση αποτυπώνεται με κόκκινο χρωματισμό.

Δεδομένου του ότι η κινητική των 453 nm αποτελεί υπέρθεση σημάτων που ανιχνεύουν την πληθυσμιακή πορεία των διεγερμένων επιπέδων  $S_1$  και  $T_1$  [68][69], ο εκτιμώμενος χρόνος ημιζωής της καμπύλης μπορεί να αποδοθεί στην ανίχνευση πληθυσμού στις προαναφερθείσες καταστάσεις  $S_1$ ,  $T_1$ . Ωστόσο, η βασική κατάσταση που ανιχνεύεται από αυτό το σήμα είναι κατά κύριο λόγο η  $T_1$ , καθώς η μετάβαση  $S_1 \rightarrow S_m$  έχει χαμηλότερο συντελεστή απορροφητικότητας σε σχέση με την  $T_1 \rightarrow T_n$ . Η ανοδική τάση της καμπύλης πιθανώς να οφείλεται στην ανίχνευση της πλήθυνσης της  $T_1$  από την  $S_1$  (ISC) σε χρόνους μεγαλύτερους του 1 ns. Η καμπύλη δεν παρουσιάζει βαθμιαία αύξηση του θετικού σήματός της, έπειτα από την επίδραση της rump. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στην μειωμένη ανάλυση του πειράματος, αλλά και στην διακριτική ικανότητα των αρχικών χρόνων, λόγω της χρονοδιάρκειας της αλληλεπικάλυψης rump και probe δέσμης ( $\tau_{\text{cross-correlation}} = 0.6 \text{ ps}$ ). Να σημειωθεί ότι, όπως και στην περίπτωση της καμπύλης  $\lambda_{\text{probe}} = 426 \text{ nm}$ , οι χρόνοι ημιζωής των φαινομένων είναι προσεγγιστικοί και χαμηλής αξιοπιστίας, εξαιτίας του προσδιορισμού τους από χρονικό παράθυρο μικρότερο από αυτό της ολοκλήρωσης των φαινομένων στα οποία αναφέρονται.

### 5.3.2.2 Πειραματικά Δεδομένα Χρονοαναλύμενης Φασματοσκοπίας Απορρόφησης του Συστήματος Sn(IV) – 3PyP-FF-OMe – Co(dmgh<sub>2</sub>)pyCl

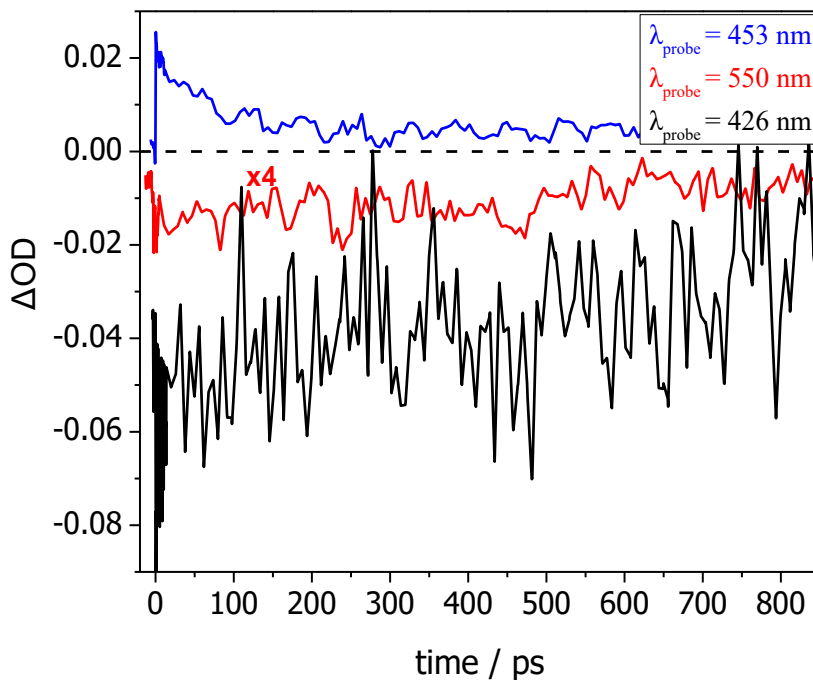
Το δεύτερο στάδιο της αποσαφήνισης του μηχανισμού παραγωγής υδρογόνου, αποτέλεσε η παρασκευή και μελέτη δειγμάτων πορφυρίνης υπό την παρουσία καταλύτη. Στην συνέχεια,

ακολουθεί η ανάλυση της επίδρασης της κοβαλοξίμης  $\text{Co}(\text{dmgH}_2)\text{pyCl}$ , ως μόριο καταλύτη, στις φωτοφυσικές διεργασίες της πορφυρίνης  $\text{Sn}(\text{IV}) - 3\text{PyP-FF-OMe}$  (Εικόνα 5.25).



**Εικόνα 5.25:** Δισδιάστατος χάρτης (2-D plot) απεικόνισης μεταβολών απορροφητικότητας του συστήματος  $\text{Sn}(\text{IV}) - 3\text{PyP-FF-OMe} - \text{Co}(\text{dmgH}_2)\text{pyCl}$  (αριστερά) και της  $\text{Sn}(\text{IV}) - 3\text{PyP-FF-OMe}$  πορφυρίνης (δεξιά), σε χρονικό παράθυρο  $-20 - 900$  ps, για εύρος μηκών κύματος 422-730 nm, έπειτα από διέγερση ενέργειας  $\lambda_{\text{exc}} = 395$  nm.

Ο χάρτης των πειραματικών δεδομένων του συστήματος  $\text{Sn}(\text{IV}) - 3\text{PyP-FF-OMe} - \text{Co}(\text{dmgH}_2)\text{pyCl}$  με την τεχνική χρονοαναλυόμενης φασματοσκοπίας, εμφανίζει τις τρεις βασικές περιοχές ενδιαφέροντος των πορφυρινών ( $\sim 420$  nm, 450 nm, 550 nm). Η διαφορά στην μελέτη του καταλυτικού συστήματος έναντι της πορφυρίνης (Εικόνα 5.25, δεξί σχήμα) γίνεται εμφανής στην κινητική των 453 nm. Στην συνέχεια παρουσιάζονται οι χρονικές τομές του χάρτη, όπως προέρχονται από τις περιοχές μεταβλητής απορροφητικότητας (Εικόνα 5.26).

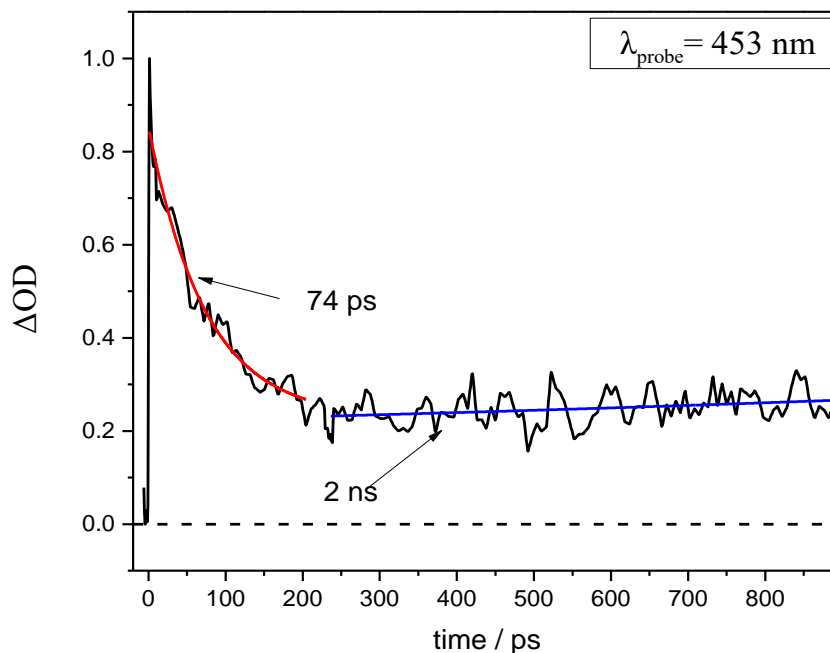


**Εικόνα 5.26:** Κινητικές καμπύλες του συστήματος Sn(IV) – 3PyP-FF-OMe – Co(dm<sub>g</sub>H<sub>2</sub>)pyCl για  $\lambda_{\text{probe}} = 426 \text{ nm}$  (μαύρη καμπύλη),  $\lambda_{\text{probe}} = 550 \text{ nm}$  (κόκκινη καμπύλη) και  $\lambda_{\text{probe}} = 453 \text{ nm}$  (μπλε καμπύλη).

Οι κινητικές του συστήματος για τα μήκη κύματος  $\lambda_{\text{probe}} = 426 \text{ nm}$  και  $\lambda_{\text{probe}} = 550 \text{ nm}$  εμφανίζουν την ίδια μορφή με τις κινητικές καμπύλες της πορφυρίνης Sn(IV) – 3PyP-FF-OMe (Εικόνα 5.21). Επιπλέον, το θορυβώδες σήμα για τα 426 nm και το χαμηλής έντασης σήμα για τα 550 nm, δεν επέτρεψαν την αξιόπιστη ανάλυση των σημάτων αυτών και την διεξαγωγή συμπερασμάτων για την επίδραση που έχει ο καταλύτης στην επαναφορά του πληθυσμού στην βασική κατάσταση.

Αντιθέτως, η καμπύλη στα 453 nm, εμφανίζει δραστική μείωση του σήματος σε σχέση με αυτό της πορφυρίνης και διατήρησή του σε χρόνους μεγαλύτερους των 150 ps. Η προσομοίωση της πτωτικής τάσης του σήματος της κινητικής καμπύλης, κατέστη δυνατή με την μονοεκθετική εξίσωση 5.2 για το χρονικό διάστημα 0.7 – 200 ps. Η καμπύλη για  $t > 200 \text{ ps}$  προσομοιώθηκε με δεύτερο εκθετικό (Εικόνα 5.27).

$$y(t) = A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) - A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) + C$$



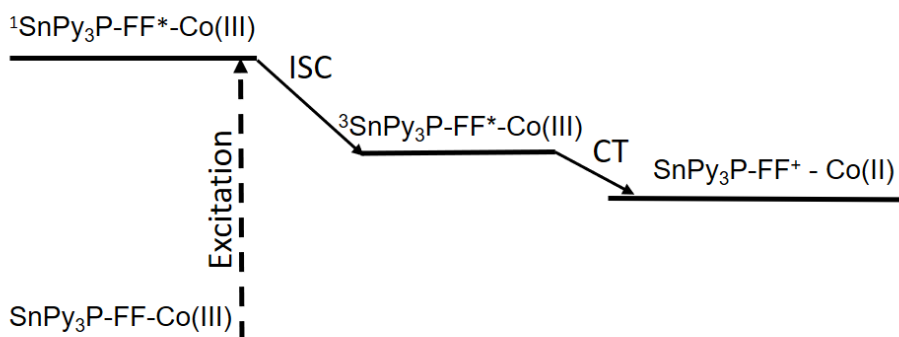
**Εικόνα 5.27:** Κινητικά προσομοιωμένη καμπύλη της 3PyP-FF-OMe πορφυρίνης, έπειτα από την επίδραση του καταλύτη, για  $\lambda_{\text{probe}} = 453 \text{ nm}$ . Η εκθετική προσομοίωση αποτυπώνεται με δύο καμπύλες σε κόκκινο (74 ps) και μπλε (2 ns) χρωματισμό.

Ο χρόνος ημιζωής από την προσομοίωση του πτωτικού εκθετικού (Εικόνα 5.27, κόκκινη καμπύλη), εκτιμήθηκε στα 74 ps. Εφόσον οι ταινίες αλλαγής σήματος των δεδομένων του συστήματος, δεν εμφάνισαν σημαντική ενεργειακή απόκλιση από αυτές των πορφυρίνων, οι κινητικές καμπύλες αντιστοιχούν στις μεταβάσεις που ήδη έχουν αναλυθεί για την ZnTPP και την Sn(IV) – 3PyP-FF-OMe. Αυτό στηρίζεται επιπλέον από το γεγονός ότι ο καταλύτης δεν συνεισφέρει κινητικά για το διαθέσιμο εύρος μηκών κύματος (Εικόνα Π 1). Συνεπώς η κινητική καμπύλη για  $\lambda_{\text{probe}} = 453 \text{ nm}$  αντιστοιχεί στην υπέρθεση σημάτων των μεταβάσεων  $S_1 \rightarrow S_m$ ,  $T_1 \rightarrow T_n$  [24],[68],[69]. Η μείωση του θετικού σήματος  $\Delta OD$  στο χρονικό διάστημα των πρώτων 100 ps, υποδηλώνει την απώλεια πληθυσμού των διεγερμένων καταστάσεων που συνεισφέρουν στο σήμα της καμπύλης. Η απόσβεση του σήματος στο σύντομο χρονικό διάστημα των μερικών δεκάδων picoseconds, υποδεικνύει τον σχηματισμό χημικού δεσμού μεταξύ πορφυρίνης και κοβαλοξίμης. Η απώλεια πληθυσμού των διεγερμένων καταστάσεων επάγεται της μεταφοράς ηλεκτρονίων από την Sn(IV) – 3PyP-FF-OMe στον καταλύτη. Η σύνδεση των δύο αντιδρώντων επιβεβαιώθηκε με την τεχνική του πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) (Εικόνα Π 2). Η

μεταφορά ηλεκτρονίου με την πορφυρίνη να είναι ο δότης ηλεκτρονίου και τον καταλύτη να είναι ο δέκτης, υποστηρίζεται επιπλέον και από τον υπολογισμό της ελεύθερης ενέργειας μέσω της εξίσωσης Rehm – Weller (5.3) [76]. Η εξίσωση, υπολογίζει την ελεύθερη ενέργεια μεταφοράς ηλεκτρονίου από τον δότη προς τον δέκτη, χρησιμοποιώντας τα δυναμικά τους.

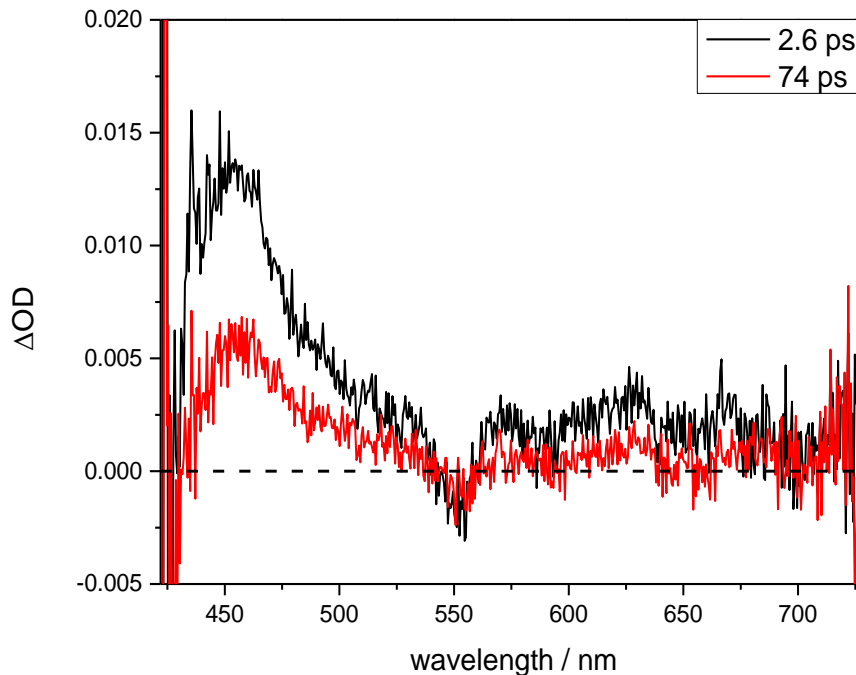
$$\Delta G_{eT}^0 = e[E_D^0 - E_A^0] - \Delta E_{\text{triplet}}^* + \omega_1 \quad 5.3$$

Όπου  $E_D^0$  και  $E_A^0$  τα δυναμικά αναγωγής του δότης και δέκτη αντίστοιχα,  $\Delta E_{\text{triplet}}^*$  η ενέργεια της  $T_1$  διεγερμένης κατάστασης της πορφυρίνης, ενώ  $\omega_1$  η παράμετρος έκφρασης του έργου που απαιτείται για να έρθουν σε επαφή τα δύο μόρια μεταξύ των οποίων συμβαίνει η μεταφορά ηλεκτρονίων. Στην συγκεκριμένη περίπτωση, η παράμετρος θεωρείται αμελητέα, καθώς οι δύο οντότητες έχουν κοινό χημικό δεσμό. Με βάση τα δυναμικά αναγωγής [48],[77],[78] του καταλύτη και της πορφυρίνης και την ενέργεια της  $T_1$ , η ενέργεια μεταφοράς ηλεκτρονίου υπολογίστηκε στα  $\Delta G_{eT}^0 = - 1.25 \text{ eV}$ , με την κατάσταση διαχωρισμού φορτίου (Charge – Separated State, CSS) να έχει σχηματιστεί μέσω της  $T_1$  κατάσταση της πορφυρίνης. Η συγκεκριμένη τιμή ενέργειας ταξινομείται ενεργειακά ελαφρώς χαμηλότερα από την  $T_1$  της πορφυρίνης (Εικόνα 5.28).



**Εικόνα 5.28:** Ενεργειακό διάγραμμα συμπλόκου και των μη – ακτινοβολικών μονοπατιών που ακολουθούν τα ηλεκτρόνια έπειτα από την διέγερση με  $\lambda_{\text{exc}} = 395 \text{ nm}$ .

Στο συγκεκριμένο χρονικό παράθυρο ( $< 930 \text{ ps}$ ) καμία από τις δύο διεγερμένες καταστάσεις ( $S_1$ ,  $T_1$ ) δεν έχει εκλείψει. Συνεπώς, η απώλεια ηλεκτρονίων θα μπορούσε να συμβαίνει μηχανιστικά και από τα δύο επίπεδα προς τον καταλύτη. Ο λόγος για τον οποίο θεωρείται προτιμητέα η μεταφορά των ηλεκτρονίων από την  $T_1$  και όχι την  $S_1$  φαίνεται στα φάσματα διεγερμένης κατάστασης. Οι κορυφές που περιλαμβάνουν μεταβάσεις της  $S_1$  ( $S_0 \rightarrow S_1$  ( $\sim 550 \text{ nm}$ ) και  $S_1 \rightarrow S_m$  ( $\sim 520 \text{ nm}$ )) διατηρούν το σήμα του  $\Delta A$  σταθερό σε όλη την χρονική διάρκεια του πειράματος. Αντίθετα, η κορυφή που ανιχνεύει τον πληθυσμό της  $T_1$  κατάστασης φθίνει δραματικά μετά τα  $70 \text{ ps}$ .



**Εικόνα 5.29:** Φάσματα διεγερμένης κατάστασης της Sn(IV) - 3PyP-FF-OMe πορφυρίνης, έπειτα από την επίδραση καταλύτη, σε δύο χρονικές στιγμές (2.6 ps, 74 ps) για το φασματικό εύρος 422 – 735 nm.

Στην Εικόνα 5.29 φαίνεται η επίδραση του καταλύτη με την δραστική πτώση του σήματος κυρίως για τα 453 nm της κορυφής. Ο ώμος στα 520 nm επηρεάζεται ελαφρώς από αυτήν την πτώση, μειώνοντας το  $\Delta OD$  του, ενώ η περιοχή της μετάβασης  $S_1 \rightarrow S_0$  στα 550 nm μένει ανεπηρέαστη. Πέραν του ότι η κορυφή των 520 nm είναι αναπόφευκτο να επηρεάζεται εξαιτίας της αλληλεπίδρασης με την κορυφή που οφείλεται αμιγώς στην triplet – triplet μετάβαση, δεν φαίνεται να υπάρχει αποπλήθυνση της  $S_1$ .

Η καμπύλη της Εικόνα 5.27, έπειτα από την πτώση του σήματος, διατηρεί ελαφρώς θετικό σήμα που εμφανίζει αυξητική τάση στους μεγαλύτερους χρόνους. Το εναπομείναν, αργής εξέλιξης (2 ns), σήμα του συστήματος Sn(IV) – 3PyP-FF-OMe – Co(dm<sub>g</sub>H<sub>2</sub>)pyCl φαίνεται να έχει όμοιο κινητικό προφίλ με της πορφυρίνης (Εικόνα 5.21) για τα αντίστοιχα μήκη κύματος. Το γεγονός αυτό, δημιουργεί υψηλή πιθανότητα η κινητική του συγκεκριμένου σήματος να αντιστοιχεί σε περίσσεια πορφυρίνης, η οποία δεν έχει αντιδράσει με τον καταλύτη για την δημιουργία συμπλόκου. Η πιθανότητα αυτή, ενισχύεται και από την χρονική προσομοίωση της καμπύλης, η οποία ομοιάζει με αυτήν της πορφυρίνης ( $t_{\text{porphyrin}} = 1.9 \text{ ns}$ ,  $t_{\text{complex}} = 2 \text{ ns}$ ).

Από την άλλη πλευρά, η διατήρηση του ελαφρώς θετικού  $\Delta OD$  στον χρόνο, θα μπορούσε να οφείλεται σε προϊόν ρίζας της πορφυρίνης. Τα προϊόντα ριζών των πορφυρινών είναι σύνηθες να ανιχνεύονται ως απόδειξη δημιουργίας της κατάστασης



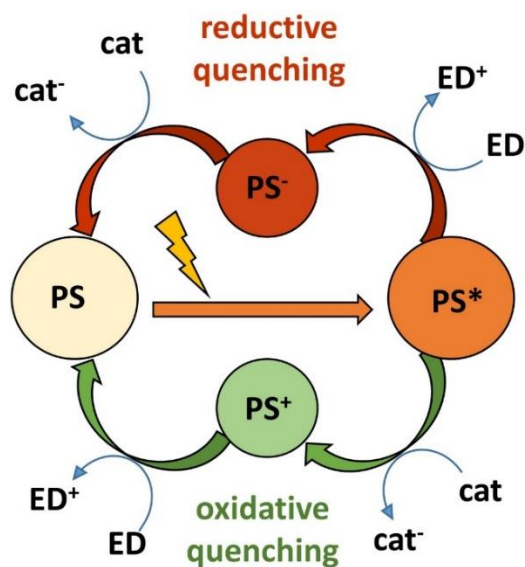
$[\text{Sn(IV)} - 3\text{PyP-FF-OMe}]^+ - [\text{Co(dmgH}_2\text{)pyCl}]^-$ . Ωστόσο, τα φάσματα των ριζών ομοιάζουν εξαιρετικά με αυτά των triplet - triplet και θεμελιώδους κατάστασης και έτσι είναι δύσκολα ανιχνεύσιμο το σήμα που προέρχεται εκ των ενδιάμεσων της πορφυρίνης [48],[79],[80],[81],[82],[83].

Μια περιοχή στην οποία τα φάσματα των ριζών δεν επικαλύπτονται σημαντικά με αυτά των πορφυρινών, είναι για  $\lambda > 650 \text{ nm}$  [72],[75],[79],[84]. Στο συγκεκριμένο πείραμα η παρατήρηση ανάπτυξης μιας ευρείας ταινίας εξαιτίας της πορφυρινικής ρίζας θα ήταν δύσκολα ανιχνεύσιμη. Η χαμηλή ένταση της δέσμης probe και το υψηλό σήμα θορύβου καθιστούν δύσκολη την ανάλυση της συγκεκριμένης περιοχής και την απόδοσή της σε προϊόν ρίζας, χωρίς ωστόσο να μπορεί να αποκλειστεί το ενδεχόμενο ύπαρξής της.

Με βάση τα παραπάνω ενδεχόμενα, το σήμα μπορεί να αντιστοιχιστεί σε υπέρθεση φαινομένων που ανιχνεύονται στο εύρος της ταινίας 430 – 540 nm και σε χρόνους μεγαλύτερους των 200 ps. Η έλλειψη πειραματικών δεδομένων της πιθανότητας μετάβασης της πορφυρινικής ρίζας της  $\text{Sn(IV)} - 3\text{PyP-FF-OMe}$  στο συγκεκριμένο μήκος κύματος δεν επιτρέπει την απόδοση της καμπύλης εξολοκλήρου σε μια διεργασία με απόλυτη βεβαιότητα. Συνεπώς, η κινητική των 2 ns, υπάρχει πιθανότητα να αποτελεί την υπέρθεση σημάτων της πορφυρινικής ρίζας, αλλά και της μετάβασης triplet – triplet από την περίσσεια πορφυρίνης στο δείγμα. Η πιθανότητα περίσσειας είναι κατά πολύ αυξημένη, παρά την μικρότερη ποσότητά της στο διάλυμα, καθώς το δείγμα δεν έχει περάσει από επεξεργασία απομόνωσης του συμπλόκου.

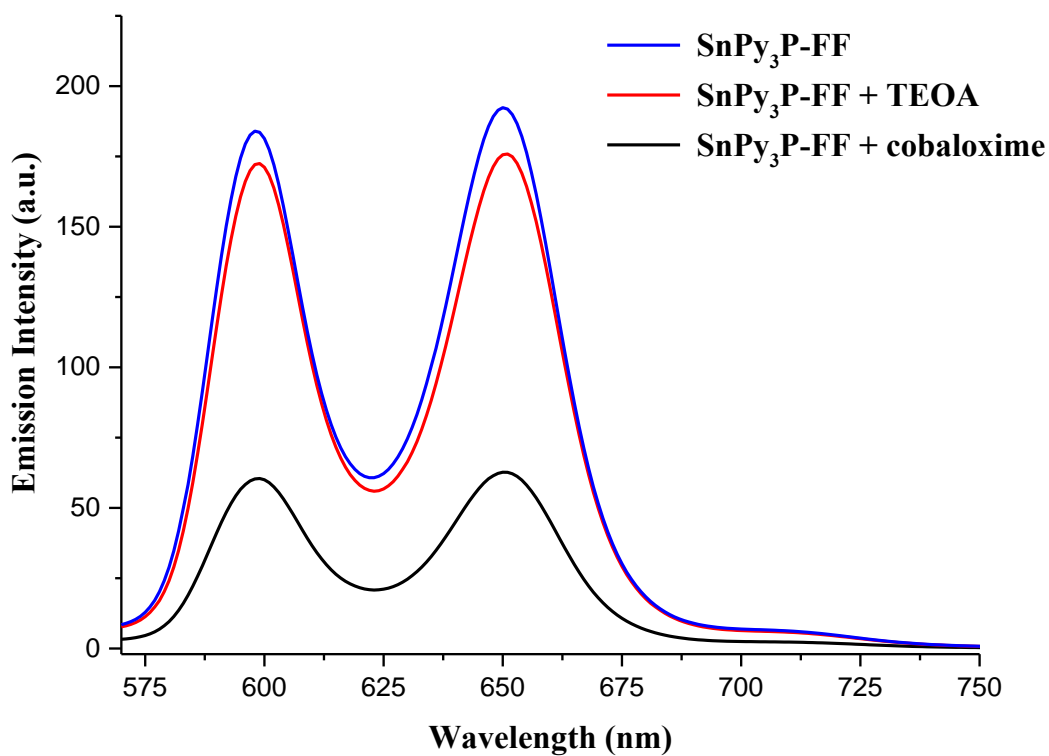
### 5.3.3 Ο μηχανισμός λειτουργίας του καταλυτικού συστήματος παραγωγής υδρογόνου

Οι καταλυτικοί κύκλοι παραγωγής υδρογόνου χαρακτηρίζονται είτε ως οξειδωτικοί είτε αναγωγικοί ανάλογα τον μηχανισμό αλληλεπίδρασης των τριών συστατικών τους (Εικόνα 5.30). Όταν το πρώτο στάδιο της αντίδρασης είναι η προσφορά ηλεκτρονίου από την πορφυρίνη προς τον καταλύτη, τότε ο κύκλος χαρακτηρίζεται οξειδωτικός. Στην περίπτωση που το πρώτο βήμα του μηχανισμού είναι η απόδοση ηλεκτρονίου από την TEOA στην πορφυρίνη, ο κύκλος χαρακτηρίζεται αναγωγικός.



**Εικόνα 5.30:** Απεικόνιση του οξειδωτικού (πράσινα βέλη) και αναγωγικού (κόκκινα βέλη) μηχανισμού για ένα σύστημα παραγωγής υδρογόνου

Για τον χαρακτηρισμό του μηχανισμού του συστήματος παραγωγής υδρογόνου, διεξήχθησαν πειράματα φθορισμού. Με την βοήθεια του φθορισμού παρατηρήθηκε η επίδραση του καταλύτη και της TEOA στο μόριο της πορφυρίνης (Εικόνα 5.31).



**Εικόνα 5.31:** Φάσματα φθορισμού της SnPy<sub>3</sub>P-FF πορφυρίνης (μπλε καμπύλη), SnPy<sub>3</sub>P-FF - TEOA (κόκκινη καμπύλη) και SnPy<sub>3</sub>P-FF – κοβαλοξίμη (μαύρη καμπύλη).

Η σύγκριση των τριών καμπυλών φθορισμού της πορφυρίνης έπειτα από την προσθήκη των δύο διαφορετικών συστατικών του καταλυτικού συστήματος, αποδίδει την επίδραση του κάθε συστατικού στο χρωμοφόρο. Στην Εικόνα 5.31 φαίνεται η μείωση της έντασης του φθορισμού με την προσθήκη κοβαλοξίμης και η διατήρηση της έντασης με την συμμετοχή της ΤΕΟΑ στο δείγμα. Το γεγονός ότι η ένταση του φθορισμού της πορφυρίνης δεν επηρεάζεται αισθητά από την τριαιθανολαμίνη υποδηλώνει ότι το χρωμοφόρο προτιμά την αλληλεπίδραση με το μόριο της κοβαλοξίμης έναντι του αναγωγικού μέσου. Βάσει αυτής της παρατήρησης, το πρώτο στάδιο του καταλυτικού κύκλου επικεντρώνεται στην μεταφορά ηλεκτρονίου από την πορφυρίνη προς τον καταλύτη, οπότε ο μηχανισμός χαρακτηρίζεται ως οξειδωτικός.

## Κεφάλαιο 6 Συμπεράσματα και Προοπτικές

Η κατανόηση της φωτοφυσικής των πορφυρινών έχει αποτελέσει πεδίο έρευνας για δεκαετίες. Οι ξεχωριστές φυσικοχημικές ιδιότητες των πορφυρινοειδών, τα καθιστούν απαραίτητα για τους οργανισμούς και ενώσεις – αρωγούς ποικίλων επιστημονικών εφαρμογών.

Η μελέτη της δυναμικής της τετραφαίνυλο πορφυρίνης με ψευδάργυρο, με την τεχνική της χρονοαναλύμενης φασματοσκοπίας απορρόφησης συνετέλεσε στην κατανόηση των βασικών φωτοφυσικών διεργασιών που διέπουν τις πορφυρίνες. Στην κινητική μελέτη εκτιμήθηκαν οι χρόνοι ημιζωής των ακτινοβολικών και μη – ακτινοβολικών διεργασιών, όπου αυτό ήταν δυνατό με βάση τους περιορισμούς της τεχνικής, των οποίων οι τιμές ήταν σε συμφωνία με τα βιβλιογραφικά δεδομένα.

Το επιπλέον δείγμα μελέτης αφορούσε την 3PyP-FF-OMe πορφυρίνη και την συμμετοχή της σε καταλυτικό σύστημα παραγωγής υδρογόνου. Το σύστημα πορφυρίνη – καταλύτης μελετήθηκε για την αποσαφήνιση του μηχανισμού του στην διεγερμένη κατάσταση με την τεχνική pump – probe. Η κινητική καμπύλη σε μηκος κύματος ανίχνευσης  $\lambda = 453$  nm υπέδειξε την ισχυρή επίδραση του μορίου της κοβαλοξίμης στην πορφυρίνη, μειώνοντας τον χρόνο ημιζωής της καμπυλης του χρωμοφόρου από  $t > 1$  ns σε  $t' = 74$  ps. Η συγκεκριμένη απόσβεση σήματος αποδόθηκε κυρίως στην μεταφορά ηλεκτρονίων από την  $T_1$  κατάσταση της πορφυρίνης προς τον καταλύτη. Η συγκεκριμένη θέση επιβεβαιώθηκε ως δυνατό κινητικό σενάριο με την χρήση της εξίσωσης προσδιορισμού της ελεύθερης ενέργειας μεταφοράς ηλεκτρονίου Rehm – Weller.

Η σταθεροποίηση του πρωτικού σήματος σε χρόνους μεγαλύτερους των 200 ps ήταν μη αναμενόμενη κινητική συμπεριφορά. Η σταθερής απορροφητικότητας καμπύλη αποδόθηκε στο πιθανότερο σενάριο περίσσειας πορφυρίνης του ακτινοβοληθέντος διαλύματος, εξαιτίας της όμοιας τάσης της κινητικής με αυτήν της ασύζευκτης από καταλύτη πορφυρίνης. Η ενδεχόμενη ύπαρξη και συνεισφορά κατιοντικής ρίζας δεν μπορεί να αποκλειστεί εξαιτίας της αδυναμίας ανίχνευσής της από την παρούσα πειραματική διάταξη.

Συμπληρωματικά πειράματα φθορισμού ολοκλήρωσαν τον μηχανισμού λειτουργίας του συστήματος παραγωγής υδρογόνου. Η αμελητέα επίδραση του αναγωγικού μέσου ΤΕΟΑ στον φθορισμό της πορφυρίνης, υπέδειξε ότι το πρώτο στάδιο του μηχανισμού έπειτα από την διέγερση του χρωμοφόρου είναι η απόδοση ηλεκτρονίων από την πορφυρίνη (δότης) προς τον καταλύτη (δέκτης). Το γεγονός ότι η πορφυρίνη έχει τον ρόλο του δότη ηλεκτρονίων κατά την διαδικασία ενός καταλυτικού κύκλου, χαρακτηρίζει τον μηχανισμό ως οξειδωτικό.

Ο σημαίνων ρόλος των πορφυρινών στην επιστήμη, αφήνει ανοικτό το πεδίο έρευνας σε παρόμοιου τύπου ή ακόμη και σε πιο πολυσύνθετες διατάξεις. Μελλοντικός στόχος της παρούσας εργασίας, θα μπορούσε να αποτελέσει η ενδεδειγμένη έρευνα πολυπλοκότερων συστημάτων, στα οποία οι πορφυρίνες θα δρουν ως χρωμοφόρες ενώσεις. Επιπλέον στόχος αποτελεί η ανάπτυξη περισσότερων νέων συστημάτων με αυξημένη αποδοτικότητα στην παραγωγή υδρογόνου. Ο κατάλληλος συνδυασμός και η πληθώρα χημικών ενώσεων που θα μπορούσαν να παίζουν τον

ρόλο του δότη και δέκτη ηλεκτρονίων αποτελεί μια εξαιρετικά απαιτητική ερευνητική πρόκληση για την συνθετική χημεία, αλλά και την φασματοσκοπία από την πλευρά της ανάλυσης του μηχανισμού.

## Κεφάλαιο 7 Βιβλιογραφικές Αναφορές

- [1] Bromberg J L 1973 The birth of the laser *Phys. Today* **41** 26–33
- [2] Mainman T H 1960 Stimulated Optical Radiation in Ruby *Nature* **187** 493
- [3] Bertolotti M 2005 *The history of the laser* (Institute of Physics)
- [4] Eichler H J (Hans J, Eichler J and Lux O Lasers : basics, advances and applications 511
- [5] Kasap S O *Optoelectronics & Photonics - Principles and Practices*
- [6] Atkins P and Paula J *Physical Chemistry* (Oxford University Press)
- [7] Demtröder W *Laser Spectroscopy: Vol. 2 Experimental Techniques*
- [8] Anon *Introduction to time-resolved spectroscopy With applications in biophysics and physical chemistry 2*
- [9] Rulliere C *Femtosecond Laser Pulses* (233 Spring Street, New York, NY 10013, USA: Springer)
- [10] Knight P L 1985 The Principles of Nonlinear Optics *Opt. Acta Int. J. Opt.* **32** 1–2
- [11] Alfano R R *The Supercontinuum Laser Source*
- [12] Sie E J 2018 Time-Resolved Absorption Spectroscopy (Springer, Cham) pp 13–25
- [13] Giovannetti R 2012 The Use of Spectrophotometry UV-Vis for the Study of Porphyrins *Macro To Nano Spectrosc.*
- [14] Fagadar-cosma E 2018 Sensors Based on Biomimetic Porphyrin Derivatives and their Hybrid Combinations **9** 111–28
- [15] Lesage S, Hao Xu and Durham L 1993 The occurrence and roles of porphyrins in the environment: possible implications for bioremediation *Hydrol. Sci. Journal/Journal des Sci. Hydrol.* **38** 343–54
- [16] MERCK analytical-standards-for-natural-pigments @ [www.sigmaaldrich.com](http://www.sigmaaldrich.com)
- [17] Onal E 2016 Matériaux moléculaires magnétiques à base de porphyrines
- [18] Salker A V and Gokakakar S D 2009 *Solar assisted photo-catalytic degradation of Amido Black 10B over cobalt, nickel and zinc metalloporphyrins* vol 4
- [19] Gouterman M 1978 *The Porphyrins* ed D David
- [20] Rabinowitch E 1944 Spectra of porphyrins and chlorophyll *Rev. Mod. Phys.* **16** 226–35
- [21] Gouterman M 1961 Spectra of Porphyrins *J. Mol. Spectrosc.* **6** 138–63
- [22] Spellane J. P., Gouterman Martin, Antipas A., Kim S. L C Y 1980 Electronic Spectra and Four-Orbital Energies of Free-Base, Zinc, Copper, and Palladium Tetrakis(perfluorophenyl)porphyrins *Inorg. Chem.* 386–91
- [23] Gouterman M 1960 A Theory for the triplet-triplet absorption spectra of porphyrins *J. Chem. Phys.* **33** 1523–9

- [24] Pekkarinen L and Linschitz H 1960 Studies on Metastable States of Porphyrins. II. Spectra and Decay Kinetics of Tetraphenylporphine, Zinc Tetraphenylporphine and Bacteriochlorophyll *J. Am. Chem. Soc.* **82** 2407–11
- [25] Seybold P G and Gouterman M 1969 Porphyrins: XIII: Fluorescence spectra and quantum yields *J. Mol. Spectrosc.* **31** 1–13
- [26] Walters V A, De Paula J C, Jackson B, Nutaitis C, Hall K, Lind J, Cardozo K, Chandran K, Raible D and Phillips C M 1995 *Electronic Structure of Triplet States of Zinc(II) Tetraphenylporphyrins* vol 99
- [27] Karolczak J, Kowalska D, Lukaszewicz A, Maciejewski A and Steer R P 2004 Photophysical studies of porphyrins and metalloporphyrins: Accurate measurements of fluorescence spectra and fluorescence quantum yields for Soret band excitation of zinc tetraphenylporphyrin *J. Phys. Chem. A* **108** 4570–5
- [28] Liu X, Yeow E K L, Velate S and Steer R P 2006 Photophysics and spectroscopy of the higher electronic states of zinc metalloporphyrins: A theoretical and experimental study *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8** 1298–309
- [29] Becker R S and Allison J B 1963 METALLOPORPHYRINS. ELECTRONIC SPECTRA AND NATURE OF PERTURBATIONS. I. TRANSITION METAL ION DERIVATIVES 1a *J. Phys. Chem.* **67** 2662–9
- [30] Becker R S 1959 The nature and spectral effects of the interaction of certain polar solvents with benzophenone *J. Mol. Spectrosc.* **3** 1–16
- [31] Azenha E G, Serra A C, Pineiro M, Pereira M M, Seixas de Melo J, Arnaut L G, Formosinho S J and Rocha Gonsalves A M d. A 2002 Heavy-atom effects on metalloporphyrins and polyhalogenated porphyrins *Chem. Phys.* **280** 177–90
- [32] Harriman A 1981 Luminescence of porphyrins and metalloporphyrins. Part 3. - Heavy-atom effects *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 Mol. Chem. Phys.* **77** 1281–91
- [33] De Simone B C, Mazzone G, Russo N, Sicilia E and Toscano M 2017 Metal atom effect on the photophysical properties of Mg(II), Zn(II), Cd(II), and Pd(II) tetraphenylporphyrin complexes proposed as possible drugs in photodynamic therapy *Molecules* **22** 1–9
- [34] Yu H Z, Baskin J S and Zewail A H 2002 Ultrafast dynamics of porphyrins in the condensed phase: II. Zinc tetraphenylporphyrin *J. Phys. Chem. A* **106** 9845–54
- [35] Baskin J S, Yu H-Z and Zewail A H 2002 Ultrafast Dynamics of Porphyrins in the Condensed Phase: I. Free Base Tetraphenylporphyrin †
- [36] Ghiggino K P, Giri N K, Hanrieder J, Martell J D, Müller J, Paige M F, Robotham B, Szymtkowski J and Steer R P 2013 Photophysics of soret-excited tin(IV) porphyrins in solution *J. Phys. Chem. A* **117** 7833–40
- [37] Tripathy U, Kowalska D, Liu X, Velate S and Steer R P 2008 Photophysics of soret-excited tetrapyrroles in solution. I. metalloporphyrins: MgTPP, ZnTPP, and CdTPP *J. Phys. Chem. A* **112** 5824–33
- [38] Liang Y, Bradler M, Klinger M, Schalk O, Balaban M C, Balaban T S, Riedle E and

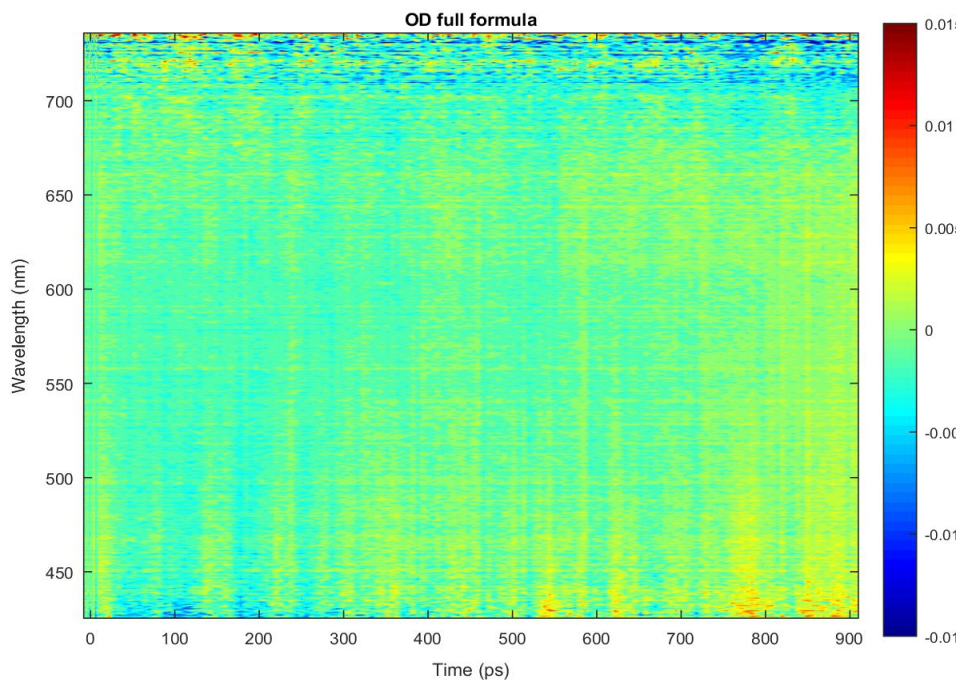
- Unterreiner A N 2013 Ultrafast dynamics of meso-tetraphenylmetalloporphyrins: The role of dark states *Chempluschem* **78** 1244–51
- [39] Białkowski B, Stepanenko Y, Nejbauer M, Radzewicz C and Waluk J 2012 The dynamics and origin of the unrelaxed fluorescence of free-base tetraphenylporphyrin *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **234** 100–6
- [40] Schanze K and Group F 2005 *Organic Photochemistry and Photophysics*
- [41] Scherer P O J and Fischer S F Marcus Theory of Electron Transfer
- [42] Andrea M *Marcus Theory for Electron Transfer a short introduction*
- [43] Wang Y, Suzuki H, Xie J, Tomita O, Martin D J, Higashi M, Kong D, Abe R and Tang J 2018 Mimicking Natural Photosynthesis: Solar to Renewable H<sub>2</sub> Fuel Synthesis by Z-Scheme Water Splitting Systems *Chem. Rev.* **118** 5201–41
- [44] Lee H, Hong K I and Jang W D 2018 Design and applications of molecular probes containing porphyrin derivatives *Coord. Chem. Rev.* **354** 46–73
- [45] Walter M G, Rudine A B and Wamser C C 2010 Porphyrins and phthalocyanines in solar photovoltaic cells *J. Porphy. Phthalocyanines* **14** 759–92
- [46] Cho H S, Song N W, Kim Y H, Jeoung S C, Hahn S, Kim D, Kim S K, Yoshida N and Osuka A 2000 Ultrafast energy relaxation dynamics of directly linked porphyrin arrays *J. Phys. Chem. A* **104** 3287–98
- [47] Li L L and Diao E W G 2013 Porphyrin-sensitized solar cells *Chem. Soc. Rev.* **42** 291–304
- [48] Giannoudis E, Benazzi E, Karlsson J, Copley G, Panagiotakis S, Landrou G, Angaridis P, Nikolaou V, Matthaiki C, Charalambidis G, Gibson E A and Coutsolelos A G 2020 Photosensitizers for H<sub>2</sub> Evolution Based on Charged or Neutral Zn and Sn Porphyrins *Inorg. Chem.* **59** 1611–21
- [49] Abdel-Kader M H 2014 History of photodynamic therapy *Photodyn. Ther. From Theory to Appl.* 3–22
- [50] Chilakamarthi U and Giribabu L 2017 Photodynamic Therapy: Past, Present and Future *Chem. Rec.* **17** 775–802
- [51] Felsher D W 2003 Cancer revoked: Oncogenes as therapeutic targets *Nat. Rev. Cancer* **3** 375–80
- [52] Gomes A T P C, Neves M G P M S and Cavaleiro J A S 2018 Cancer, photodynamic therapy and porphyrin-type derivatives *An. Acad. Bras. Cienc.* **90** 993–1026
- [53] Weber 2010 Basic Principles and clinical Application of Laserneedle acupuncture and intravascular laser blood irradiation 111
- [54] Hong E J, Choi D G and Shim M S 2016 Targeted and effective photodynamic therapy for cancer using functionalized nanomaterials *Acta Pharm. Sin. B* **6** 297–307
- [55] Dąbrowski J M 2017 Reactive Oxygen Species in Photodynamic Therapy: Mechanisms of Their Generation and Potentiation *Adv. Inorg. Chem.* **70** 343–94
- [56] Satrialdi, Munechika R, Biju V, Takano Y, Harashima H and Yamada Y 2020 The



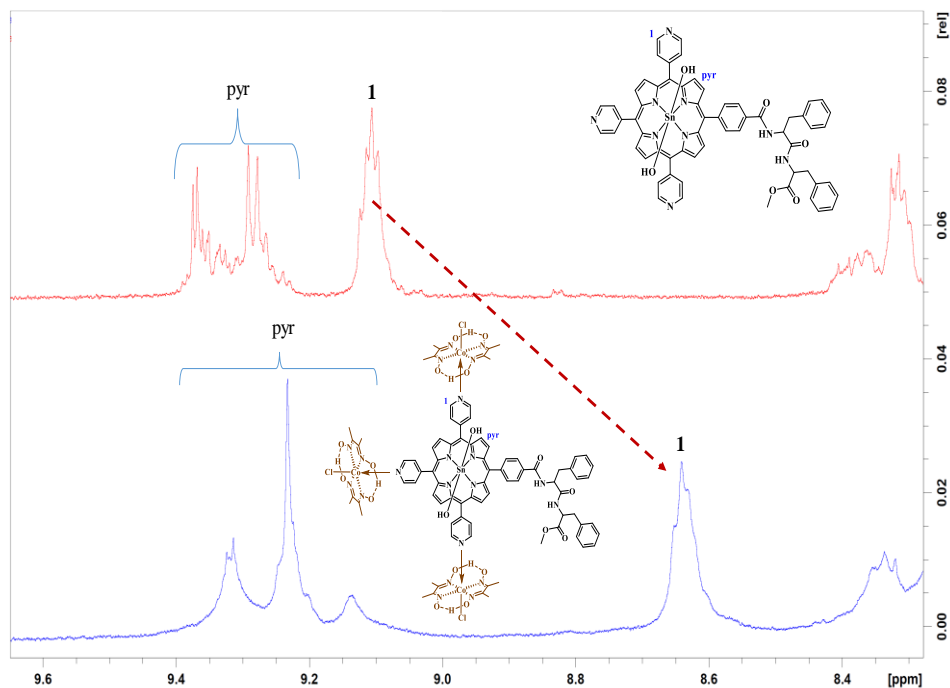
- optimization of cancer photodynamic therapy by utilization of a pi-extended porphyrin-type photosensitizer in combination with MITO-Porter *Chem. Commun.* **56** 1145–8
- [57] Chen J, Zhu Y and Kaskel S 2020 Porphyrin-Based Metal–Organic Frameworks for Biomedical Applications *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2–28
- [58] THORLABS 2018 *CCD and CMOS Cameras DCU223x, DCU224x DCC1240x DCC1545M, DCC1645C DCC3240X DCC3260X DCx Camera Functional Description and SDK Manual 2018*
- [59] Technology A 2008 User’s guide to the: 1–169
- [60] Femtolasers *FEMTOPOWER™ COMPACT™ PRO, USER’S MANUAL*
- [61] Technology A 2008 *USERS GUIDE for Shamrock SR-303i*
- [62] Technology A *Shamrock 303i, 303 mm focal length, motorized, Czerny-Turner Spectrograph Specifications Summary*
- [63] Koechner W 2014 Solid-State Laser Engineering - 6th Edition *Igarss 2014* pp 1–5
- [64] Femtolasers *Mirror-dispersion-controlled Ti:Sapphire Oscillator*
- [65] Quantum L *Gem Operating Manual*
- [66] Skoog, Douglas A., Holler, E. James, Crouch S R 1983 *Principles of Instrumental Analysis* vol 152
- [67] Davenhall, A.C. , Privett, G.J. & Taylor M B 2001 *The 2-D CCD Data Reduction Cookbook*
- [68] Barbosa Neto N M, Correa D S, De Boni L, Parra G G, Misoguti L, Mendonça C R, Borissevitch I E, Zílio S C and Gonçalves P J 2013 Excited states absorption spectra of porphyrins - Solvent effects *Chem. Phys. Lett.* **587** 118–23
- [69] Banerji N, Bhosale S V., Petkova I, Langford S J and Vauthey E 2011 Ultrafast excited-state dynamics of strongly coupled porphyrin/core- substituted-naphthalenediimide dyads *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** 1019–29
- [70] Kumar P H, Venkatesh Y, Siva D, Ramakrishna B and Bangal P R 2015 Ultrafast relaxation dynamics of 5,10,15,20- meso- tetrakis pentafluorophenyl porphyrin studied by fluorescence up-conversion and transient absorption spectroscopy *J. Phys. Chem. A* **119** 1267–78
- [71] Gurzadyan G G, Tran-Thi T H and Gustavsson T 1998 Time-resolved fluorescence spectroscopy of high-lying electronic states of Zn-tetraphenylporphyrin *J. Chem. Phys.* **108** 385–8
- [72] Jang J H, Jeon K S, Oh S, Kim H J, Asahi T, Masuhara H and Yoon M 2007 Synthesis of Sn-porphyrin-intercalated trititanate nanofibers: Optoelectronic properties and photocatalytic activities *Chem. Mater.* **19** 1984–91
- [73] Lukaszewicz A, Karolczak J, Kowalska D, Maciejewski A, Ziolk M and Steer R P 2007 Photophysical processes in electronic states of zinc tetraphenyl porphyrin accessed on one- and two-photon excitation in the solet region *Chem. Phys.* **331** 359–72
- [74] Luo G G, Fang K, Wu J H, Dai J C and Zhao Q H 2014 Noble-metal-free BODIPY-

- cobaloxime photocatalysts for visible-light-driven hydrogen production *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 23884–94
- [75] Jang J H, Kim H J, Kim H, Kim C H, Joo T, Cho D W and Yoon M 2007 Ultrafast Time-Resolved Laser Spectroscopic Studies of trans -Bis ( ferrocene-carboxyl- ato )( tetraphenylporphyrinato ) tin ( IV ): Intramolecular Electron-Transfer Dynamics † **28** 1967–72
- [76] Rehm D and Weller A 1970 Kinetics of Fluorescence Quenching by Electron and H-Atom Transfer *Isr. J. Chem.* **8** 259–71
- [77] Wakerley D W and Reisner E 2014 Development and understanding of cobaloxime activity through electrochemical molecular catalyst screening *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 5739–46
- [78] Agnihotri N and Steer R P 2015 DFT and TD-DFT calculations of axially substituted tin porphyrins and an ethynyl-linked tin porphyrin dimer *J. Porphy. Phthalocyanines* **19** 610–21
- [79] Neta P 1981 One-electron transfer reactions involving zinc and cobalt porphyrins in aqueous solutions *J. Phys. Chem.* **85** 3678–84
- [80] Kadish K M, Xu Q Y Y, Maiya G B, Barbe J M and Guillard R 1989 Effect of axially bound anions on the electroreduction of tin(IV) porphyrins in tetrahydrofuran *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* 1531–6
- [81] Fajer J, Borg D C, Forman A, Dolphin D and Felton R H 1970  $\pi$ -Cation Radicals and Dications of Metalloporphyrins *J. Am. Chem. Soc.* **92** 3451–9
- [82] Paliteiro C and Sobral A 2005 Electrochemical and spectroelectrochemical characterization of meso-tetra-alkyl porphyrins *Electrochim. Acta* **50** 2445–51
- [83] Neta P and Harriman A 1985 Zinc Porphyrin m-Radical Cations in Aqueous Solution *J. Chem. Soc., Farad. Trans. 2* **81** 123–38
- [84] Fujitsuka M, Dae †, Cho W, Shiragami T, Yasuda M and Majima T 2006 Intramolecular Electron Transfer from Axial Ligand to S 2-Excited Sb-Tetraphenylporphyrin

## Παράρτημα



Εικόνα Π 1: Δισδιάστατος χάρτης απεικόνισης της κινητικής του καταλύτη  $\text{Co}(\text{dmgH}_2)\text{pyCl}$ .



Εικόνα Π 2: Φάσμα NMR της πορφυρίνης  $\text{Sn}(\text{IV}) - 3\text{PyP-FF-OMe} - \text{Co}(\text{dmgH}_2)\text{pyCl}$  (κόκκινη καμπύλη) και του συστήματος  $\text{Sn}(\text{IV}) - 3\text{PyP-FF-OMe} - \text{Co}(\text{dmgH}_2)\text{pyCl}$