

## **ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ**

### **1 ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1**

#### **ΦΥΣΙΚΗ ΤΩΝ CLUSTERS**

- 1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ
- 1.2 ΤΙ ΕΙΝΑΙ CLUSTERS
- 1.3 CLUSTERS VAN DER WAALS
- 1.4 CLUSTER ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΜΕΤΑΠΤΩΣΕΩΣ ΜΕ ΕΥΓΕΝΗ ΑΕΡΙΑ
- 1.5 ΟΜΟΙΟΠΟΛΙΚΑ CLUSTERS
- 1.6 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΩΝ CLUSTERS
- 1.7 Η ΦΥΣΙΚΗ ΤΗΣ ΜΟΡΙΑΚΗΣ ΔΕΣΜΗΣ
- 1.8 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΤΩΝ CLUSTERS ΣΕ ΜΟΡΙΑΚΗ ΔΕΣΜΗ
- 1.9 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΩΝ CLUSTERS

### **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2**

#### **ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΜΑΖΑΣ ΧΡΟΝΟΥ ΠΤΗΣΗΣ (TOF)**

- 2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ
- 2.2 ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΤΟΥ ΤΟF
- 2.3 ΑΠΑΡΑΙΤΗΤΑ ΟΡΓΑΝΑ ΓΙΑ ΤΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΤΟΥ ΤΟF
- 2.4 ΤΟ ΠΑΛΜΙΚΟ ΑΚΡΟΦΥΣΙΟ (NOZZLE)
- 2.5 ΕΠΙΤΑΧΥΝΣΗ ΤΩΝ ΙΟΝΤΩΝ ΤΗΣ ΜΟΡΙΑΚΗΣ ΔΕΣΜΗΣ
- 2.6 ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗΣ ΙΟΝΤΩΝ
- 2.7 ΤΟ REFLECTRON
- 2.8 Ο ΦΑΣΜΑΤΟΓΡΑΦΟΣ ΧΡΟΝΟΥ ΜΑΖΑΣ ΠΤΗΣΗΣ «ΑΡΙΑΔΝΗ»

### **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3**

#### **ΦΑΣΜΑΤΑ ΜΑΖΑΣ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΜΕΤΑΠΤΩΣΕΩΣ**

- 3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ
- 3.2 ΜΕΤΑΛΛΑ ΜΕΤΑΠΤΩΣΗΣ
- 3.3 ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ ΠΟΥ ΑΝΤΛΟΥΜΕ ΑΠΟ ΤΑ ΦΑΣΜΑΤΑ ΜΑΖΑΣ
- 3.4 ΕΡΜΗΝΕΙΑ ΤΩΝ ΦΑΣΜΑΤΩΝ ΜΑΖΑΣ ΤΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΜΕΤΑΠΤΩΣΕΩΣ
- 3.5 ΤΟ ΦΑΣΜΑ ΜΑΖΑΣ ΥΤΡΙΟΥ – ΟΞΥΓΟΝΟΥ
- 3.6 ΤΟ ΦΑΣΜΑ ΜΑΖΑΣ ΤΙΤΑΝΙΟΥ – ΟΞΥΓΟΝΟΥ
- 3.7 ΤΟ ΦΑΣΜΑ ΜΑΖΑΣ ΖΙΡΚΟΝΙΟΥ – ΟΞΥΓΟΝΟΥ
- 3.8 ΤΟ ΦΑΣΜΑ ΜΑΖΑΣ ΒΑΝΑΔΙΟΥ – ΟΞΥΓΟΝΟΥ
- 3.9 ΤΟ ΦΑΣΜΑ ΜΑΖΑΣ ΤΑΝΤΑΛΙΟΥ – ΟΞΥΓΟΝΟΥ
- 3.10 ΤΟ ΦΑΣΜΑ ΜΑΖΑΣ ΝΙΟΒΙΟΥ – ΟΞΥΓΟΝΟΥ
- 3.11 ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ ΣΤΑ ΦΑΣΜΑΤΑ ΜΑΖΑΣ

### **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4**

#### **ΦΩΤΟΔΙΑΣΠΑΣΗ ΤΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ**

- 4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ
- 4.2 ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ ΑΠΟ ΤΑ ΦΑΣΜΑΤΑ ΦΩΤΟΔΙΑΣΠΑΣΗΣ

- 4.3 ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΦΩΤΟΔΙΑΣΠΑΣΗΣ
- 4.4 ΟΙ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΤΗΣ ΦΩΤΟΔΙΑΣΠΑΣΗΣ
- 4.5 ΕΝΕΡΓΟΣ ΔΙΑΤΟΜΗ ΦΩΤΟΔΙΑΣΠΑΣΗΣ
- 4.6 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ
- 4.7 ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ ΣΤΑ ΦΑΣΜΑΤΑ ΦΩΤΟΔΙΑΣΠΑΣΗΣ ΤΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΜΕΣΩ ΚΡΟΥΣΕΩΝ**

- 5.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ
- 5.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ
- 5.3 ΔΙΑΒΑΣΗ ΜΟΡΙΑΚΗΣ ΔΕΣΜΗΣ ΜΕΣΑ ΑΠΟ ΥΛΙΚΟ
- 5.4 ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΚΑΙ ΣΥΣΤΗΜΑ ΚΕΝΤΡΟΥ ΜΑΖΑΣ
- 5.5 ΤΟ ΦΑΣΜΑ CID ΤΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΝΙΟΒΙΟΥ
- 5.6 ΤΟ ΦΑΣΜΑ CID ΤΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΤΑΝΤΑΛΙΟΥ
- 5.7 ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ ΣΤΑ ΦΑΣΜΑΤΑ CID
- 5.8 ΤΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ CID

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ ΓΙΑ ΤΑ ΟΞΕΙΔΙΑ ΤΟΥ ΝΙΟΒΙΟΥ**

- 6.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ
- 6.2 ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ
- 6.3 Η ΘΕΩΡΙΑ ΤΟΥ ΣΥΝΑΡΤΗΣΙΑΚΟΥ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΗΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ (DENSITY FUNCTIONAL THEORY)
- 6.4 ΤΟ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΟ ΠΑΚΕΤΟ GAUSSIAN
- 6.5 ΟΙ ΔΟΜΕΣ ΤΩΝ CLUSTERS  $NBO_x$  ΜΕ  $x=2,6$
- 6.6 ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ ΣΤΟΥΣ ΘΕΩΡΗΤΙΚΟΥΣ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΥΣ

REFERENES  
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ  
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

### ΦΥΣΙΚΗ ΤΩΝ CLUSTERS

#### 1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τις τελευταίες δύο δεκαετίες η ανάπτυξη των μοριακών δεσμών , των ηλεκτρονικών που διαχειρίζονται εύκολα και γρήγορα μεγάλες ποσότητες δεδομένων καθώς και η ανάπτυξη των παλμικών laser και των ηλεκτρονικών υπολογιστών βοήθησε στην ανάπτυξη μιας καινούριας επιστήμης ,της επιστήμης των clusters σε πειραματικό και θεωρητικό επίπεδο. Από την εποχή της διατύπωσης της ατομικής θεωρίας και της θεμελίωσης των βασικών αρχών της φυσικής στερεάς κατάστασης έγιναν πολλές προσπάθειες προκειμένου να ερμηνευτούν οι ιδιότητες των στερεών με βάση τις ιδιότητες των ατόμων που τις αποτελούν. Το κενό αυτό μεταξύ του μικρόκοσμου και του μακρόκοσμου ήρθε να γεφυρώσει η επιστήμη των clusters.

#### 1.2 ΤΙ ΕΙΝΑΙ CLUSTERS

Τα clusters (συστάδες) είναι στην ουσία συσσωματώματα ατόμων ή μορίων που μπορούν να αποτελούνται από μερικές δεκάδες ως μερικές χιλιάδες άτομα .Το μέγεθός τους ποικίλει από μερικά angstrom (~10) έως μερικά νανόμετρα. Απαντώνται πολλές φορές στη φύση από την ενδοπλανητική σκόνη , ως και σαν συσσωματώματα στην επιφάνεια στερεών ή σαν μικρά κολλοειδή κατά την ιζηματοποίηση σε διαλύματα ενώ είναι δυνατή πλέον και η παραγωγή τους σε εργαστηριακούς χώρους.

Μια χρήσιμη διάκριση για αυτές τις συστάδες μορίων ή ατόμων είναι σε μικρού , μεσαίου και μεγάλου μεγέθους. Ως μικρά clusters χαρακτηρίζονται εκείνα που οι ιδιότητές τους εξαρτώνται τόσο πολύ από το μέγεθος τους και το σχήμα τους που δεν μπορούν να επεκταθούν για τα αμέσως μεγαλύτερα . Εξαρτώνται δηλαδή άμεσα από τον αριθμό των ατόμων που τα αποτελούν. Αντίθετα στα μεσαίου και μεγάλου μεγέθους clusters οι ιδιότητές τους έχουν άμεση εξάρτηση από το μέγεθός τους , γεγονός που σημαίνει ότι μπορούμε να τις προβλέψουμε αν γνωρίζουμε τις ιδιότητες των αμέσως μικρότερων. Η διαφορά μεταξύ τους έγκειται στο γεγονός ότι

οι ιδιότητες των συσσωματωμάτων μεσαίου μεγέθους πλησιάζουν περισσότερο στις ιδιότητες των μικρών clusters ενώ αυτές των μεγάλων πλησιάζουν τις ιδιότητες του συνεχούς μέσου. Τα μεγάλα clusters παρουσιάζουν μέγεθος από 1 έως 50 nm και ανήκουν στην κατηγορία των κρυστάλλων και των νανοδομών. Άλλη μια χρήσιμη διάκριση είναι σε ομογενή αν αποτελούνται από ένα είδος ατόμων ή ετερογενή αν αποτελούνται από περισσότερα.

Τα άτομα ή τα μόρια που αποτελούν τα στερεά είναι δομημένα συνήθως ομοιόμορφα σε αντίθεση με τα clusters που το μεγαλύτερο μέρος βρίσκεται στην επιφάνεια δηλαδή στον εξωτερικό φλοιό. Τα clusters διαφέρουν από τα μόρια όσον αφορά τη δομή. Στις περισσότερες περιπτώσεις τα μόρια αποτελούνται από συγκεκριμένο αριθμό ατόμων και έχουν απόλυτα καθορισμένη δομή. Τα clusters αντίθετα αποτελούνται από έναν οποιοδήποτε αριθμό  $N$  σωματιδίων και όσο αυτός ο αριθμός μεγαλώνει ο αριθμός των αντίστοιχων πιο σταθερών δομών αυξάνει γεγονός που οφείλεται στην αύξηση των αντίστοιχων ισομερών. Έτσι clusters με μεγάλο αριθμό ατόμων ή μορίων μπορεί να έχουν διαφορετικές δομές.

Ο αριθμός των ατόμων που σχηματίζουν πιο σταθερές δομές χαρακτηρίζεται ως «μαγικός αριθμός» όρος δανεισμένος από την πυρηνική φυσική. Απαραίτητο στοιχείο για να χαρακτηριστεί ένα cluster ως μαγικό είναι η έντασή του σε ένα φάσμα μάζας να είναι τουλάχιστον 10% μεγαλύτερη από τα αμέσως μικρότερα και μεγαλύτερα clusters. Επίσης πρέπει η συμπεριφορά αυτή να είναι ανεξάρτητη από τον τρόπο και τις συνθήκες παραγωγής.

Τα clusters ενώνονται μεταξύ τους με διάφορα είδη δεσμών είτε ομοιοπολικούς με χαρακτηριστικότερο παράδειγμα αυτό των φουλερενίων με δεσμούς Van Der Waals με χαρακτηριστικότερο παράδειγμα εκείνο των ευγενών αερίων, με δεσμούς υδρογόνου (όπως τα cluster νερού). Μερικοί από αυτούς παρουσιάζονται συνοπτικά παρακάτω.

### 1.3 CLUSTERS VAN DER WAALS

Τα clusters Van der Waals όπως άλλωστε φανερώνει και η ονομασία τους είναι συστάδες μορίων ή ατόμων που συνδέονται μεταξύ τους με δυνάμεις Van der Waals. Τα πρώτα συσσωματώματα αυτής της μορφής που παρήχθησαν σε εργαστήριο ήταν clusters καθαρών ευγενών αερίων όπως για παράδειγμα του Xe

(Echt et al)<sup>[1]</sup> και του Ar (Harris et al)<sup>[2]</sup>. Ακολούθησαν και συσσωματώματα της μορφής  $M^+A_n$  όπου M μέταλλο της πρώτης ή δεύτερης ομάδας του περιοδικού πίνακα και A ευγενές αέριο<sup>[3,4]</sup>. Τα ευγενή αέρια όπως και τα ιόντα των μετάλλων της πρώτης ομάδας του περιοδικού πίνακα έχουν συμπληρωμένη την υποστιβάδα p. Τα φάσματα μάζας αυτών των συσσωματωμάτων έδειξαν μια σταθερότητα όταν  $n+1=13,19,23,26,55,147, 309, 561$ . Πως όμως εξηγούνται αυτές οι σταθερές δομές (μαγικοί αριθμοί);

Καθότι δεν υπάρχει αξιόπιστη πειραματική μέθοδος προκειμένου να εξηγήσει κανείς αυτές τις δομές θα προσπαθήσουμε να τις ερμηνεύσουμε με μοντέλα. Όπως τονίστηκε τα συγκεκριμένα clusters συνδέονται μεταξύ τους με δεσμούς Van der Waals δηλαδή δυνάμεις ασθενούς ηλεκτροστατικής φύσεως. Τα ηλεκτρόνια δηλαδή παραμένουν στα τροχιακά τους και τα άτομα αλληλεπιδρούν μεταξύ τους με δυνάμεις μικρής εμβέλειας. Μπορούμε να θεωρήσουμε λοιπόν τα άτομα σαν σκληρές σφαίρες. Κάθε άτομο επιζητά να είναι συνδεδεμένο με όσο το δυνατό περισσότερους γείτονες. Είναι λοιπόν λογικό να σκεφτεί κανείς ότι οι περισσότεροι σταθερές δομές θα είναι εκείνες οι οποίες αντιστοιχούν σε κλειστούς φλοιούς οι οποίοι έχουν όσο το δυνατό περισσότερα άτομα συνδεδεμένα μεταξύ τους με μια πολύ πυκνή διάταξη (close packing). Αυτό ουσιαστικά μεγιστοποιεί τον αριθμό των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ατόμων και προσδίδει στο cluster την μέγιστη δυνατή ενέργεια σύνδεσης (σταθερότητα). Με βάση τη φυσική στερεάς κατάστασης τέτοιες διατάξεις είναι η εδροκεντρομένη κυβική (fcc). Παρ' όλα αυτά υπάρχει και άλλη μια τέτοια δομή που δεν παρουσιάζεται στα στερεά, η εικοσαεδρική δομή.

Οι Hoare και Pal<sup>[5]</sup> συγκρίνοντας αυτές τις δομές κατέληξαν στο γεγονός ότι για clusters μεγέθους μέχρι και 66 ατόμων εννοείται η εικοσαεδρική συμμετρία γεγονός που επιβεβαιώθηκε και αργότερα από άλλες μελέτες μοριακής δυναμικής και οφείλεται στο γεγονός ότι αυτή η δομή δίνει μεγαλύτερη ενέργεια δεσμού (binding energy) σε σχέση με την fcc. Ο πρώτος φλοιός αντιστοιχεί σε 13 άτομα Ο επομένως σταθερός κλειστός φλοιός αντιστοιχεί σε σύνολο 55 ατόμων και ακολουθούν αριθμοί ατόμων 147,309,561. Τα εικοσάεδρα αυτής της σειράς είναι γνωστά ως εικοσάεδρα MacKay<sup>[6]</sup> και το σύνολο των ατόμων τους δίνονται από τη σχέση  $N=(10\mu^3-15\mu^2+11\mu-3)/3$  όπου  $\mu$  ο αριθμός των φλοιών. Οι υπόλοιποι μαγικοί αριθμοί 19,23,26,29 οφείλονται σε ημισυμπληρωμένους φλοιούς. Γεγονός είναι ότι η δόμηση αυτών των συστάδων van der Waals γίνεται «τοποθετώντας» κάθε άτομο με τέτοιο

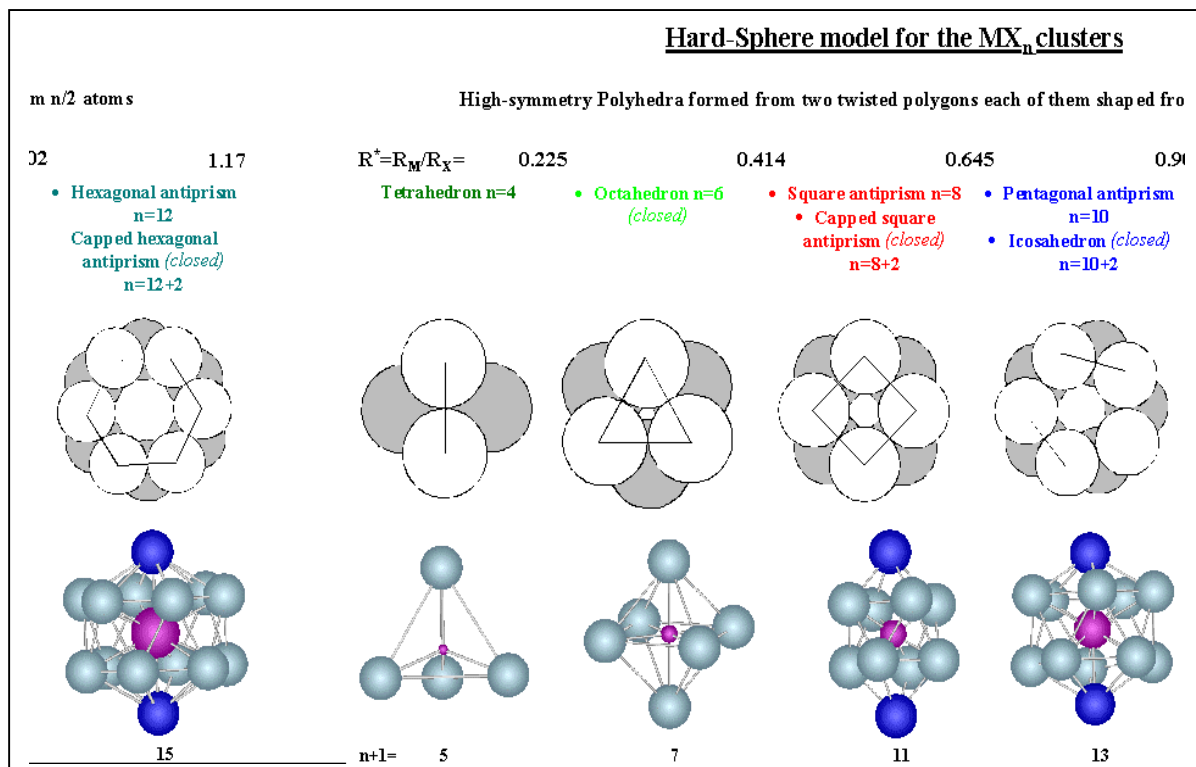
τρόπο ώστε να έχει όσο το δυνατό περισσότερους γείτονες. Στην περίπτωση των cluster ευγενών αερίων με κατιόντα μετάλλων της μορφής  $MX_y$  (με M μέταλλο και X ευγενές αέριο), επειδή τα μέταλλα έχουν χαμηλότερο δυναμικό ιονισμού από τα ευγενή αέρια, το θετικό φορτίο βρίσκεται εντοπισμένο στο μέταλλο το οποίο καταλαμβάνει κεντρική θέση στο συσσωμάτωμα για λόγους συμμετρίας. Ανακεφαλαιώνοντας μπορεί να πει κανείς ότι στα clusters αυτής της μορφής τα μόρια ή τα άτομα συνδέονται μεταξύ τους σχηματίζοντας δομές ιδιαίτερα σταθερές που οφείλονται στην συμπλήρωση φλοιών που αντιστοιχούν κυρίως σε εικοσαεδρική συμμετρία.

Εκτός από την εικοσαεδρική συμμετρία που επικρατεί σε clusters που αποτελούνται από άτομα παρόμοιων διαστάσεων εμφανίζονται και άλλες δομές σε αυτού του είδους τα clusters. Και αυτές οι δομές ερμηνεύονται με βάση το μοντέλο των σκληρών σφαιρών. Τα πιο σταθερά clusters με βάση αυτό το μοντέλο είναι αυτά που εμφανίζουν κλειστούς φλοιούς γύρω από το κεντρικό άτομο. Έτσι ανάλογα με τις διαστάσεις του κεντρικού ατόμου μπορούν να σχηματίζονται και άλλες δομές εκτός από την εικοσαεδρική όπως για παράδειγμα η τριγωνική και τετραγωνική πυραμίδα καθώς και η τετραγωνική πενταγωνική (capped square antiprism CSA) και εξαγωνική διπυραμίδα (capped hexagonal antiprism CHA) με 5, 7, 11, 13, 15 άτομα αντίστοιχα. Στο σχήμα 1.1 παρουσιάζονται μερικές από αυτές τις δομές.

Το ποιο από τα παραπάνω είδη θα σχηματιστεί εξαρτάται από το μέγεθος του κεντρικού ατόμου και του ευγενούς αερίου. Αν  $R_M$  η ακτίνα του μεταλλικού ιόντος και  $R_X$  η ακτίνα του ευγενούς αερίου τότε θα πρέπει να ισχύει :

$$R^* = \frac{R_M}{R_X} \left\langle \sqrt{\frac{2 + \cos\left(\frac{\pi}{k}\right) - \cos\left(\frac{2\pi}{k}\right)}{1 - \cos\frac{2\pi}{k}}} - 1 \right.$$

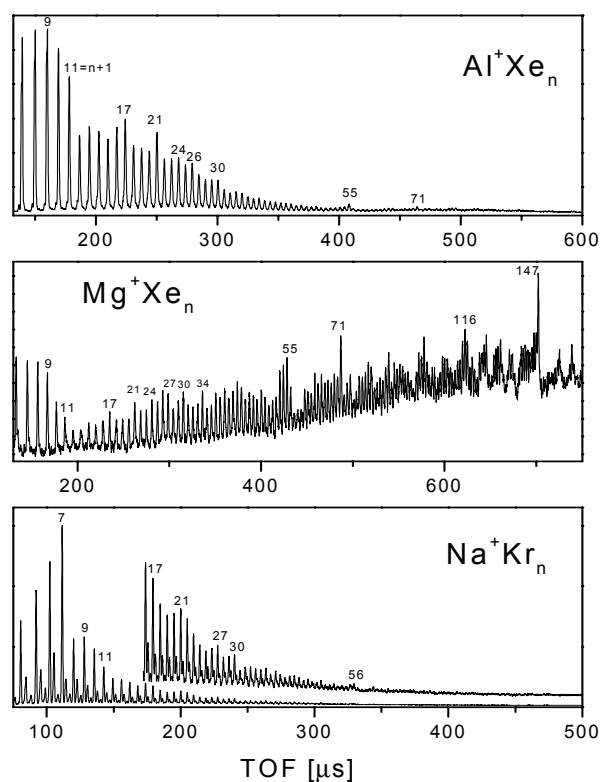
### Hard-Sphere model for the $MX_n$ clusters



Μερικές από τις σταθερότερες δομές των cluster όπως αυτές προκύπτουν από το μοντέλο των σκληρών σφαιρών

ΣΧΗΜΑ 1.1

Όπου  $\kappa = n/2$ , με n ο αριθμός των ατόμων του ευγενούς αερίου. Έτσι όταν  $1,17 > R^* > 0,902$  ενοείται η CHA με μαγικούς αριθμούς (συμπληρωμένοι φλοιοί με αριθμό ατόμων N+1) 15,65,175, όταν  $0,902 > R^* > 0,645$  η εικοσαεδρική δομή (MacKay εικοσάεδρα) και όταν  $0,645 > R^* > 0,414$  η CSA με μαγικούς αριθμούς 11,45,119,249. Πολλές φορές για τα ίδια συστήματα παρουσιάζεται η ύπαρξη δύο διαφορετικών σειρών μαγικών αριθμών γεγονός που οφείλεται στην ταυτόχρονη ύπαρξη δύο σταθερών δομών για το ίδιο cluster. Στο σχήμα 1.2 φαίνονται τα φάσματα μάζας ορισμένων στοιχείων με ευγενή αέρια που τα παραγόμενα cluster υπακούουν στην εικοσαεδρική συμμετρία<sup>[6,7]</sup>.



Τα φάσματα μάζας αργιλίου-ξένου μαγνησίου-ξένου και νατρίου-κρυπτού

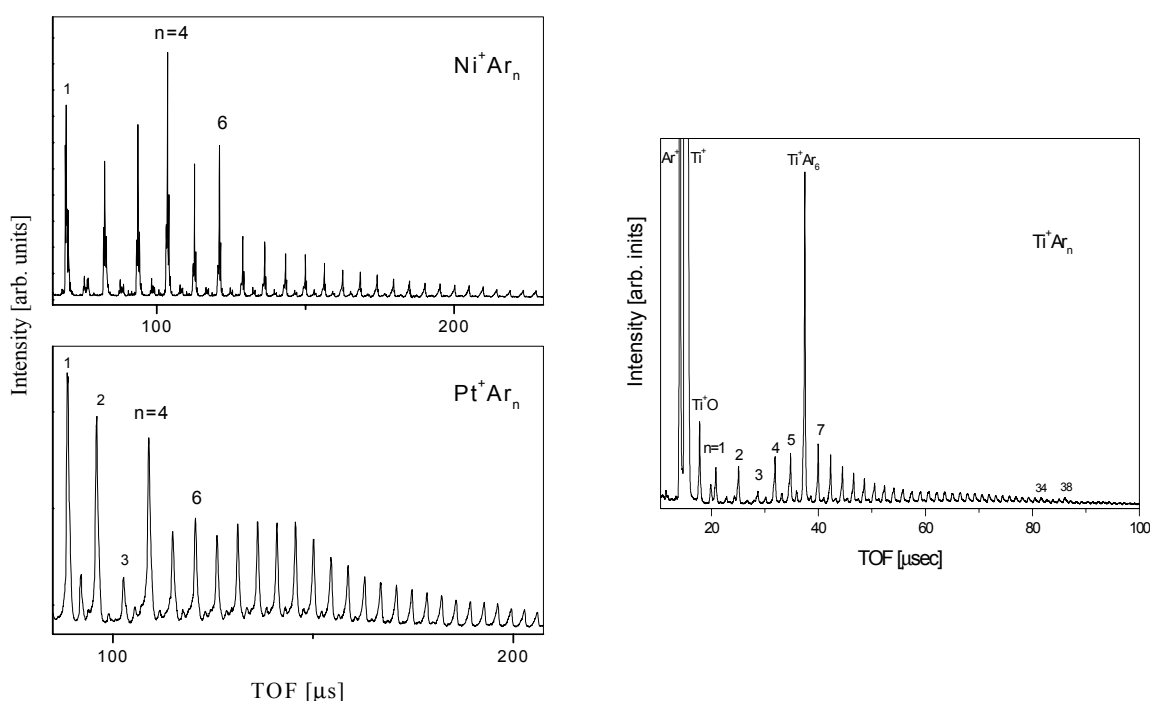
ΣΧΗΜΑ 1.2

#### 1.4 CLUSTER ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΜΕΤΑΠΤΩΣΕΩΣ ΜΕ ΕΥΓΕΝΗ ΑΕΡΙΑ

Η κατηγορία αυτή διαφέρει ριζικά σε σχέση με τα cluster Van Der Waals . Τα μέταλλα μεταπτώσεως έχουν ηλεκτρονιακή δομή  $(n-1)d^x ns^2$  όπου  $x=1$  έως 10 και επομένως η αλληλεπίδρασή τους με τα ευγενή αέρια είναι μη σφαιρικού χαρακτήρα γεγονός που καθιστά ανεφάρμοστο το μοντέλο των σκληρών σφαιρών. Μια απλή προσέγγιση για να ερμηνεύσει κανείς αυτή την κατηγορία βασίζεται στη θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου (ligand field theory LFT)<sup>[8]</sup>. Σύμφωνα με αυτή τη θεωρία το μέταλλο μεταπτώσεως επιτρέπει στο ευγενές αέριο να καταλάβει συγκεκριμένες θέσεις με βάση την διαμόρφωση των ηλεκτρονίων στα d τροχιακά.



Στην περίπτωση που το μέταλλο έχει συμπληρωμένα και τα πέντε d τροχιακά οι υποκαταστάτες (το ευγενές αέριο) συναντούν μια σφαιρική ηλεκτρονιακή πυκνότητα και έτσι τα σχηματιζόμενα clusters μπορούν να ερμηνευθούν με βάση το μοντέλο των σκληρών σφαιρών. Στην περίπτωση των μετάλλων με ηλεκτρονιακή διαμόρφωση  $d^9$  όπου ένα τροχιακό d είναι πλήρως συμπληρωμένο προσφέρονται στους υποκαταστάτες τέσσερις θέσεις χαμηλής ηλεκτρονιακής πυκνότητας επομένως clusters της μορφής  $MX_4$  είναι ιδιαίτερα σταθερά. Ακριβώς το ίδιο συμβαίνει και όταν το μέταλλο έχει τέσσερα ηλεκτρόνια σε d τροχιακό (ένα από τα d τροχιακά είναι χωρίς ηλεκτρόνια).



Τα φάσματα μάζας νικελίου-αργού λευκόχρυσου-αργού και τιτανίου-αργού. Οι μαγικοί αριθμοί ερμηνεύονται πλήρως με βάση την ligand field theory.

### ΣΧΗΜΑ 1.3

Αν το κεντρικό κατιόν έχει ηλεκτρονιακή διαμόρφωση  $d^8$  ή  $d^3$  τότε αφήνει έξι κενές θέσεις για τα αντίστοιχα ligands οπότε αναμένει κανείς ιδιαίτερης σταθερότητας clusters της μορφής  $MX_6$ . Στα παραπάνω φάσματα μάζας (σχήμα 1.3) που αντιστοιχούν στα συστήματα  $Pt^+$  ( $d^{10}$ ),  $Ni^+$  ( $d^8$ ) και  $Ti^+$  ( $d^3$ ) διαπιστώνει κανείς την ύπαρξη των μαγικών αριθμών που προβλέπονται από αυτά που προαναφέρθηκαν<sup>[9]</sup>.

### 1.5 ΟΜΟΙΟΠΟΛΙΚΑ CLUSTERS

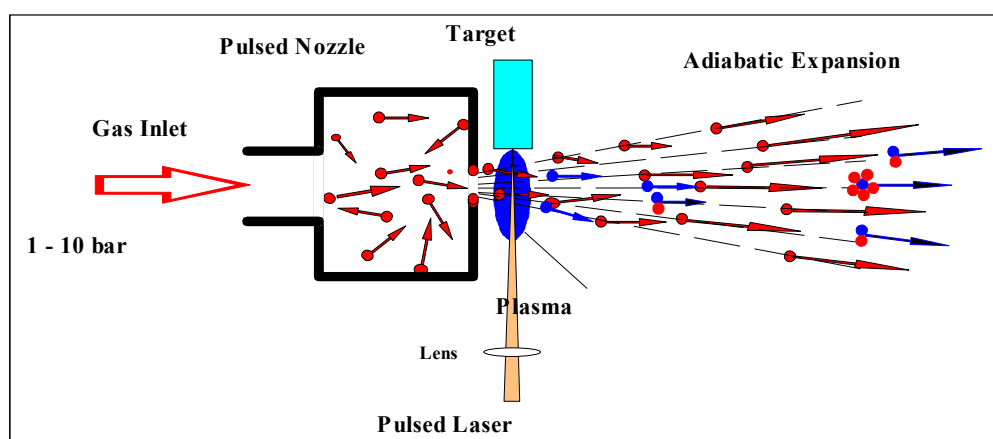
Αυτή η κατηγορία συσσωματωμάτων αποτελεί μια από τις σημαντικότερες από πλευράς εφαρμογών . Τα άτομα ή τα μόρια σε αυτή την περίπτωση σχηματίζουν μεταξύ τους ομοιοπολικούς δεσμούς . Τα χαρακτηριστικότερα παραδείγματα της κατηγορίας αυτής είναι τα cluster άνθρακα με σημαντικότερο από αυτά εκείνο του  $C_{60}$  , του  $C_{70}$  και γενικότερα των φουλερενίων που αποτελούν πλέον ξεχωριστό κλάδο της μοριακής χημείας. Η δομή του  $C_{60}$  , που μοιάζει με μπάλα ποδοσφαίρου εικοσαεδρικής συμμετρίας καθώς προέρχεται από εικοσάεδρο του οποίου οι κορυφές έχουν κοπεί , οφείλεται στην τάση του άνθρακα να σχηματίζει πολλαπλούς δεσμούς σε πενταγωνικούς και εξαγωνικούς δακτυλίους. Το συγκεκριμένο μάλιστα cluster λόγω των χρήσιμων ιδιοτήτων του όπως οι μη γραμμικές οπτικές ιδιότητες και η σκληρότητα παράγεται σήμερα και σε μεγάλες ποσότητες και διοχετεύεται στο εμπόριο. Άλλες συστάδες σχηματίζονται με δεσμούς υδρογόνου με χαρακτηριστικό παράδειγμα εκείνο των cluster νερού που αποτελούν αντικείμενο έρευνας κυρίως από τη μεριά της υπολογιστικής χημείας.

### 1.6 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΩΝ CLUSTERS

Προκειμένου να παρασκευάσει κανείς clusters για να τα μελετήσει υπάρχουν διάφοροι τρόποι . Μπορεί για παράδειγμα να εξατμίσει διάφορα σωματίδια από ένα υγρό ή ακόμα και στερεό σώμα και να τα αφήσει να αλληλεπιδράσουν μεταξύ τους ή με τη μέθοδο της εκρηκτικής αποδόμησης να τα εξάγει κατευθείαν από το μέσο το οποίο μελετά. Άλλος τρόπος είναι να τα παρασκευάσει ως κolloειδή κατά την ιζηματοποίηση διαφόρων διαλυμάτων . Παρόλα αυτά ο πιο δημοφιλής τρόπος για την παραγωγή τους είναι οι μοριακές δέσμες . Αέριο εκτονώνεται από υψηλή πίεση ( $\sim 10^5$  Pa) διαμέσου μιας μικρής οπής (διαμέτρου της τάξεως 0,1-1mm) σε κενό. Η εκτόνωση αυτή είναι αδιαβατική με αποτέλεσμα το γρήγορο «κρύωμα» της μοριακής δέσμης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το πάγωμα όλων σχεδόν των εσωτερικών βαθμών ελευθερίας ,την αύξηση της μέσης ταχύτητας των μορίων γεγονός που οδηγεί στη δημιουργία των clusters. Οι μοριακές δέσμες βρίσκουν ευρεία χρήση λόγω του γεγονότος ότι μπορεί κανείς να παρασκευάσει συστάδες που αποτελούνται από σχεδόν οποιοδήποτε στοιχεία του περιοδικού πίνακα. Για την παρασκευή για παράδειγμα clusters που αποτελούνται από αέρια στοιχεία αρκεί να διοχετεύσει μέσω

της οπής το κατάλληλο μείγμα αερίων. Για παρασκευή συστάδων που τα μόριά τους βρίσκονται στην υγρή κατάσταση αρκεί να τα εξατμίσει και να τα διοχετεύσει μέσω της οπής στο κενό.

Αυτό που ενδιαφέρει περισσότερο είναι η παραγωγή clusters που αποτελούνται από συσσωματώματα στερεών μεταξύ τους ή ακόμα και στερεών με αέρια. Σε αυτόν τον τομέα καθοριστική στάθηκε η ανάπτυξη των laser τις τελευταίες δεκαετίες. Η παραγωγή τέτοιων συσσωματωμάτων γίνεται ως εξής : Το στερεό δείγμα τοποθετείται στο κενό κοντά στην έξοδο της παλμικής βαλβίδας (οπή-nozzle) και αποδομείται με τη βοήθεια παλμικού laser. Τη στιγμή της αποδόμησης αέριο διοχετεύεται στο κενό μέσω του ακροφυσίου, ανακατεύεται με το πλάσμα και περαιτέρω αδιαβατική εκτόνωση του μίγματος δημιουργεί συσσωματώματα. Για την παρασκευή clusters που αποτελούνται από μέταλλο μόνο αρκεί το αέριο να είναι ευγενές. Ανάλογα με το πότε ανοίγει η παλμική βαλβίδα είναι δυνατόν να παρασκευάσει κανείς clusters της μορφής  $Mx$  όπου  $M$  μέταλλο ή της μορφής  $MxNy$  όπου  $N$  το ευγενές αέριο. Για την παραγωγή συσσωματωμάτων με μέταλλο και ένα άλλο αέριο όχι απαραίτητα ευγενές αρκεί να αλλάξει το διοχετευόμενο αέριο. Οι παραπάνω διαδικασίες περιγράφονται σχηματικά στο σχήμα 1.4 . Μπορεί κανείς αντί να χρησιμοποιήσει laser και τη μέθοδο της εκρηκτικής αποδόμησης να εξάγει το υλικό από το στόχο με ηλεκτρικό σπινθήρα που δημιουργείται από δύο φορτισμένες ακίδες. Η μελέτη των παραγόμενων συσσωματωμάτων γίνεται με διάφορους τρόπους . Ο κυριότερος από αυτούς είναι η φασματοσκοπία μάζας.



ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ CLUSTERS ΣΕ ΜΟΡΙΑΚΗ ΔΕΣΜΗ ΑΠΟ ΣΥΝΔΥΑΣΜΟ ΠΑΛΜΙΚΟΥ ΑΚΡΟΦΥΣΙΟΥ & ΑΠΟΔΟΜΗΣΗΣ ΜΕ LASER

ΣΧΗΜΑ 1.4

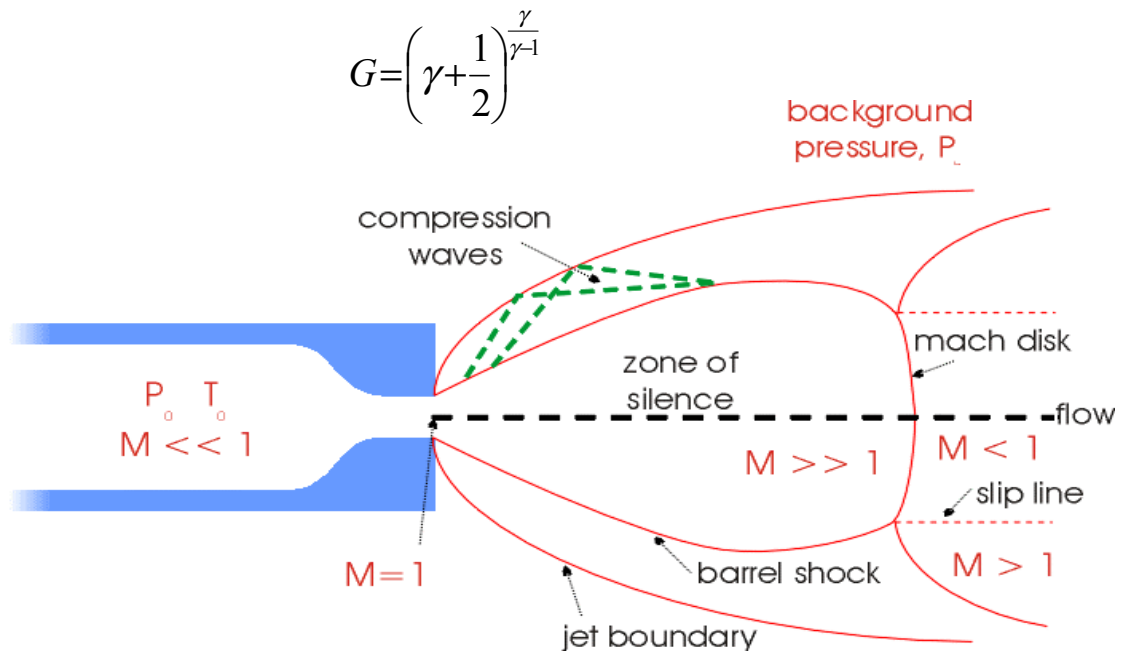
Οι μοριακές ή free-jet δέσμες όπως τονίστηκε αποτελούν το πιο διαδομένο τρόπο παρασκευής κυρίως γιατί βοηθούν στην παραγωγή θετικά, αρνητικά και ουδέτερα φορτισμένων σωματιδίων. Αξίζει λοιπόν να αναφερθούμε σε αυτές μια και αποτέλεσαν τη μέθοδο παραγωγής των clusters που παρουσιάζονται σε αυτή την εργασία.

### 1.7 Η ΦΥΣΙΚΗ ΤΗΣ ΜΟΡΙΑΚΗΣ ΔΕΣΜΗΣ

Δύο είναι οι πιο βασικοί λόγοι που χρησιμοποιούμε ατομικές ή μοριακές δέσμες σε ένα πείραμα . Ο πρώτος λόγος έχει να κάνει με την κατευθυντικότητα της δέσμης που αποτελείται μόνο από άτομα και μόρια του ενδιαφέροντός μας. Αυτό μας επιτρέπει να κάνουμε πειράματα στα συγκεκριμένα ελεύθερα σωματίδια. Ο δεύτερος λόγος για τον οποίο χρησιμοποιεί κανείς μοριακή δέσμη είναι το γεγονός ότι τα μόρια της δέσμης μπορούν να αποκτήσουν υπερβολικά μικρές θερμοκρασίες με αποτέλεσμα την συγκέντρωση όλου του πληθυσμού των μορίων σε μια ενεργειακή κατάσταση.

Η nozzle ή free jet μοριακή δέσμη είναι μια δέσμη προερχόμενη από την υπερηχητική αδιαβατική εκτόνωση αερίου από υψηλή σε χαμηλή πίεση . Στο σχήμα 1.5 παρουσιάζεται η δομή μιας τέτοιας μοριακής δέσμης. Μπροστά από τη εκτόνωση τοποθετείται συνήθως ένα φράγμα με τη μορφή μικρού χωνιού (skimmer) προκειμένου να απομονωθεί το κέντρο της δέσμης . Η κατάσταση γίνεται πιο εύκολη αν σκεφτούμε ένα ιδεατό skimmer τοποθετημένο στην ισεντροπική περιοχή γνωστή ως ζώνη της σιωπής ή αν ελαττώσουμε την πίεση υποβάθρου ούτως ώστε η συνεχής ροή να μην επικρατήσει στα άκρα του jet και να μην παρουσιαστεί η δομή του ωστικού κύματος .

Το αέριο έχει αρχικά πολύ μικρή ταχύτητα, βρίσκεται σε αρχικές συνθήκες  $P_0$ ,  $T_0$  και λόγω της διαφοράς πίεσης  $P=P_0-P_b$  επιταχύνεται όσο μικραίνει η περιοχή στην έξοδο της πηγής . Η ροή τότε πλησιάζει την ταχύτητα του ήχου δηλαδή η μέση ταχύτητα των μορίων της δέσμης γίνεται ίση με την τοπική ταχύτητα του ήχου (αριθμός Mach =1) στην έξοδο κάνοντας το λόγο των πιέσεων  $P_0 / P_b$  να υπερβαίνει την κρίσιμη τιμή:



Η δομή της μοριακής δέσμης

ΣΧΗΜΑ1.5

που είναι μικρότερη του 2,1 για όλα τα αέρια . Αν ο λόγος των πιέσεων είναι μικρότερος από την κρίσιμη τιμή τότε η ροή γίνεται υποηχητική με πίεση εξόδου κοντά στο  $P_b$  χωρίς περαιτέρω εκτόνωση . Καθώς ο λόγος  $P_0/P_b$  αυξάνει το  $M$  γίνεται 1 στην έξοδο της πηγής και η πίεση εξόδου γίνεται ανεξάρτητη από το  $P_b$  και ίση με  $P_0/G$  το οποίο είναι περίπου ίσο με μισό  $P_0$ . Καθώς η πίεση στην έξοδο ξεπερνά το  $P_b$  η ροή καλείται υποηχητική εκτόνωση.

Η υπερηχητική εκτόνωση έχει δυο βασικά χαρακτηριστικά που την κάνουν σημαντική και ενδιαφέρουσα . Αρχικά σε αντίθεση με την υποηχητική ροή η υπερηχητική ροή αυξάνει την ταχύτητα (το  $M$ ) όσο αυξάνει η περιοχή ροής ώστε τελικά ο αριθμός Mach να υπερβεί τη μονάδα πριν την έξοδο. Δεύτερον η υπερηχητική ροή μένει αδιάφορη απέναντι στις συνοριακές συνθήκες (downstream boundary conditions).

Ας υποθέσουμε ότι έχουμε μια υπερηχητική αδιαβατική εκτόνωση αερίου στο κενό . Αν  $H$  η ενθαλπία ανά σωματίο  $U$  η εσωτερική ενέργεια  $P$  η πίεση και  $V$  ο όγκος τότε έχουμε ότι  $H = \frac{U + PV}{N}$  . Αν εφαρμόσουμε αρχή διατήρησης της

ενέργειας έχουμε  $H + \frac{1}{2} mu^2 = H_0$ . Όμως  $U = \frac{f}{2} NkT$  και  $\gamma = 1 + \frac{2}{f}$ , όπου  $f$  οι βαθμοί ελευθερίας, επομένως ο πρώτος θερμοδυναμικός νόμος γίνεται :

$$H = \frac{U + PV}{N} = \frac{\gamma}{\gamma - 1} KT. \text{ Όμως στην τέλεια εκτόνωση } T \rightarrow 0 \text{ επομένως}$$

λύνοντας ως προς την ταχύτητα έχουμε :  $u_{\max} = \sqrt{\frac{\gamma}{\gamma - 1}} \alpha_0$  όπου  $\alpha_0 = \sqrt{\frac{2KT_0}{m}}$  η

ταχύτητα των σωματιδίων καθώς βγαίνουν από το nozzle . Η ταχύτητα του ήχου

ορίζεται ως  $a = \sqrt{\frac{\gamma KT}{m}}$  και ο αριθμός Mach σαν  $M = \frac{u}{a}$  . Αντικαθιστώντας στην

εξίσωση του πρώτου θερμοδυναμικού νόμου έχουμε :

$$\frac{\gamma}{\gamma - 1} KT_0 = \frac{1}{2} mu^2 + \frac{\gamma}{\gamma - 1} KT \Leftrightarrow \frac{T_0}{T} = 1 + \frac{\gamma - 1}{2} M^2 \Leftrightarrow \frac{T}{T_0} = [1 + \frac{\gamma - 1}{2} M^2]^{-1}$$

$$\frac{N}{N_0} = \left( \frac{T}{T_0} \right)^{\frac{1}{\gamma - 1}} = \left( 1 + \frac{\gamma}{\gamma - 1} M^2 \right)^{-\frac{1}{\gamma - 1}} \quad \frac{V}{V_0} = \sqrt{1 - \frac{T}{T_0}}$$

$$\frac{P_0}{P} = \left( \frac{T}{T_0} \right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}} = \left( 1 + \frac{\gamma - 1}{2} M^2 \right)^{-\frac{\gamma - 1}{\gamma}}$$

Στην αδιαβατική εκτόνωση όμως ισχύει  $PV^\gamma = \text{σταθερό}$  και επομένως έχουμε ότι:

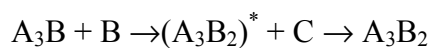
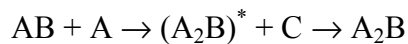
### 1.8 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΤΩΝ CLUSTERS ΣΕ ΜΟΡΙΑΚΗ ΔΕΣΜΗ

Στα πειράματα που έγιναν για το σκοπό της εργασίας χρησιμοποιήθηκε η μοριακή δέσμη προκειμένου να παραχθούν τα clusters τα οποία μελετήσαμε. Επειδή πυκνότητα του αερίου κατά τη διάρκεια της υπερηχητικής αδιαβατικής εκτόνωσης είναι μεγάλη η πιθανότητα σύγκρουσης δύο ή περισσότερων σωματιδίων μαζί είναι επίσης υψηλή. Κατά τη διάρκεια λοιπόν της εκτόνωσης λαμβάνει μέρος μια διεργασία παραγωγής αλλά και διάσπασης των clusters. Οι κυριότεροι μηχανισμοί που λαμβάνουν μέρος κατά τη διάρκεια της εκτόνωσης συνοψίζονται παρακάτω

Ας υποθέσουμε δύο σωματίδια A και B τα οποία κάποια χρονική στιγμή βρίσκονται αρκετά κοντά οπότε δημιουργούν ένα διεγερμένο cluster της μορφής  $A^+B^*$  . Ένα τρίτο σωματίδιο C (που μπορεί να είναι ένα από τα A ή B) συγκρούεται

με το  $A^+B^*$  και το αποδιεγείρει. Κατά τη συνέχιση της πορείας του το  $A^+B$  συγκρούεται με ένα άλλο σωματίο και η ίδια διαδικασία επαναλαμβάνεται δίνοντας clusters της μορφής  $A_xB_y$ . Η όλη διαδικασία περιγράφεται ως εξής:

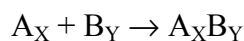
Υπάρχει η περίπτωση τα A και B να είναι σε συσσωματώματα πριν τη σύγκρουση οπότε λαμβάνει μέρος η διαδικασία:



.....



Υπάρχει προφανώς η περίπτωση τα A και B να είναι σε συσσωματώματα πριν τη σύγκρουση οπότε λαμβάνει μέρος η διαδικασία:



Αν η ενέργεια των διεγερμένων clusters υπερβαίνει την ενέργεια δεσμού των επιμέρους συστατικών του αυτό οδηγεί σε διάσπαση που περιγράφεται από τις ακόλουθη διεργασία:  $A_x B_y \rightarrow A_{x-N} B_{y-M} + A_N B_M$

### 1.9 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΩΝ CLUSTERS

Τα clusters είναι ενδιαφέροντα για διάφορους λόγους. Τα συσσωματώματα αυτά προσφέρουν τη δυνατότητα για παρασκευή νέων υλικών, με πιο χαρακτηριστικό εκείνο του  $C_{60}$  και των φουλερενίων. Βέβαια δεν αποτελεί το μόνο παράδειγμα. Πολλές προσπάθειες γίνονται τελευταία για την παρασκευή και τη μελέτη του  $C_3N_4$  ενός υλικού αρκετά υψηλής σκληρότητας (θεωρητικοί υπολογισμοί την δείχνουν μεγαλύτερη από αυτή του διαμαντιού), Ενδιαφέρον παρουσιάζεται για τα clusters και στον τομέα των υπεραγώγιμων υλικών τόσο στην παρασκευή καινούριων υπεραγωγών όσο και στην εύρεση νέων μεθόδων παρασκευής.

Τα clusters βρίσκουν εφαρμογές στην κατάλυση. Με τη μελέτη της δυνατότητας προσρόφησης ατόμων πάνω τους μπορούμε να βρούμε πια άτομα μπορούν να συγκρατήσουν κάποια αέρια με άμεση εφαρμογή στους καταλύτες των αυτοκινήτων και με μελλοντικές εφαρμογές στην αποθήκευση υδρογόνου.

Η πιο σημαντική εφαρμογή τους βρίσκεται βέβαια στην μελέτη της φυσικής και της χημείας που κρύβεται πίσω από αυτά .Τα clusters βρίσκουν εφαρμογή και στην χημική κινητική υποδεικνύοντας νέους τρόπους για να κάνουμε χημικές αντιδράσεις . Βρίσκοντας κανείς τις ιδιότητες των μικρών συσσωματωμάτων και επεκτείνοντάς τις για μεγαλύτερα και ακόμη μεγαλύτερα clusters καταλήγει τελικά στο να βρει και να ερμηνεύσει τις ιδιότητες του συνεχούς μέσου. Η μεγαλύτερη πρόκληση για κάποιον που ασχολείται με αυτό τον τομέα είναι η εύρεση αυτών των ιδιοτήτων και μια και αυτές εξαρτώνται άμεσα από τη δομή των συσσωματωμάτων καθοριστικής σημασίας είναι η αναζήτηση της δομής των clusters.



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

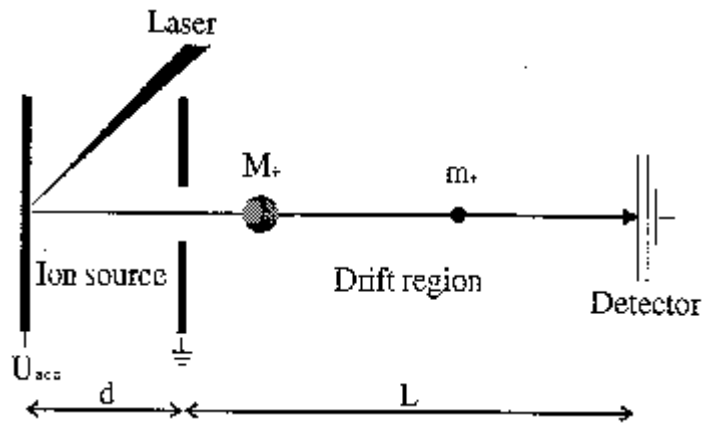
### ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΜΑΖΑΣ ΧΡΟΝΟΥ ΠΤΗΣΗΣ (TOF)

#### 2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Προκειμένου να κατανοήσει κανείς την ηλεκτρονιακή και γεωμετρική δομή των σωματιδίων από τα μικρά μόρια ως τα βαρύτερα όπως το DNA καταφεύγει σε διάφορες φασματοσκοπικές τεχνικές . Μια από τις πιο δημοφιλείς είναι η φασματοσκοπία μάζας . Σκοπό αυτής της φασματοσκοπικής τεχνικής αποτελεί η ανίχνευση της μάζας ενός σώματος και η εύρεση των στοιχείων από τα οποία αποτελείται. Ανάλογα με το φασματογράφο μάζας που χρησιμοποιείται έχουμε τη φασματοσκοπία μάζας χρόνου πτήσης (γνωστή και ως TOF (time of flight) πρωτοεισαχθείσα από τους Wiley και McLaren το 1955<sup>[10]</sup> ) , τη μαγνητική και την τετραπόλου. Κάθε μια από αυτές χρησιμοποιεί διαφορετική μέθοδο για τον υπολογισμό της μάζας.

#### 2.2 ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΤΟΥ TOF

Η λειτουργία του TOF στηρίζεται στην επιτάχυνση ιόντων μέσα σε ηλεκτρικό πεδίο . Η δυναμική ενέργεια του πεδίου μετατρέπεται σε κινητική με αποτέλεσμα διαφορετικοί λόγοι μάζας φορτίου να αποκτούν διαφορετικές ταχύτητες και έτσι να χρειάζονται διαφορετικούς χρόνους πτήσης για να διασχίσουν μια περιοχή χωρίς ηλεκτρικά πεδία μέχρι να φτάσουν σε έναν ανιχνευτή. Αρχικά δεν υπήρξε μεγάλο ενδιαφέρον για τους time of flight ανιχνευτές ως τις αρχές της δεκαετίας του 80. Η ανάπτυξη όμως των παλμικών laser , των ηλεκτρονικών που μπορούν να διαχειριστούν μεγάλες ροές δεδομένων καθώς και των μοριακών δεσμών άνοιξε τους δρόμους για καινούριες εφαρμογές και έκανε τις συγκεκριμένες διατάξεις να βρουν ευρεία χρήση. Στο ακόλουθο σχήμα (σχήμα2.1) παριστάνεται η δομή ενός TOF ανιχνευτή .



Τα παραγόμενα από την πηγή ιόντα επιταχύνονται σε περιοχή μήκους  $d$  και κατόπιν κινούνται ελεύθερα σε μια περιοχή μήκους  $L$  μέχρι τον ανιχνευτή.

ΣΧΗΜΑ2.1

Ας υποθέσουμε ότι από μια πηγή ιόντων (π.χ. εκρηκτική αποδόμηση (ablation) από laser) βγαίνουν ιόντα που επιταχύνονται για κάποιο διάστημα μεταξύ δύο πλακιδίων που δημιουργούν ένα ομογενές ηλεκτρικό πεδίο. Τα ιόντα κατόπιν κινούνται σε ένα χώρο χωρίς πεδία κάνοντας ευθύγραμμη ομαλή κίνηση με αρχική ταχύτητα ίση με αυτή που απέκτησαν βγαίνοντας από το ηλεκτρικό πεδίο. Με βάση το νόμο της ευθύγραμμης ομαλής κίνησης έχουμε:  $L = u \cdot t$  όπου  $L$  το διάστημα που διανύουν τα ιόντα μέχρι τον ανιχνευτή,  $u$  η ταχύτητα των ιόντων και  $t$  ο χρόνος πτήσης τους. Με βάση την αρχή διατήρησης της ενέργειας στο χώρο που επιταχύνεται το ιόν έχουμε :

$$E_k = E_\Delta \Leftrightarrow m u^2 = 2 E q, \text{ όπου}$$

$E_k$  η κινητική ενέργεια του ιόντος,  $E_\Delta$  η δυναμική ενέργεια του ιόντος και  $E$  η ενέργεια του ηλεκτρικού πεδίου μέσα στο οποίο επιταχύνονται τα ιόντα. Συνδυάζοντας τις παραπάνω σχέσεις καταλήγει κανείς στη βασικότερη σχέση του TOF:

$$\frac{m}{q} = c t^2$$

με  $c = 2E/L^2$ .

Ο λόγος λοιπόν μάζας δια φορτίο είναι ανάλογος του τετραγώνου του χρόνου. Γνωρίζοντας κανείς το χρόνο πτήσης των ιόντων και με βάση το γεγονός ότι για τη

σειρά των πειραμάτων που έγιναν το φορτίο των ιόντων ήταν +1 μπορεί να υπολογίσει τη μάζα τους. Η σταθερά  $c$  είναι γνωστή εφόσον γνωρίζουμε το ηλεκτρικό πεδίο καθώς και την απόσταση της πηγής από τον ανιχνευτή. Στην πραγματικότητα η σχέση που συνδέει τη μάζα με το χρόνο είναι  $m = a t^2 + b t + c$  με  $a, b, c$  σταθερές. Η σχέση δεν είναι τετραγωνική για το λόγο του ότι τα ιόντα κατέχουν μια αρχική κινητική ενέργεια. Αν θωρακίσει κανείς τον χώρο πτήσης των ιόντων από ηλεκτρικά πεδία οι  $b, c$  γίνονται πολύ μικρές. Στα πειράματα που έγιναν ο φασματογράφος ήταν πολύ καλά θωρακισμένος με αποτέλεσμα να ισχύει η τετραγωνική σχέση μάζας χρόνου. Η τεχνική προαπαιτεί τον ακριβή καθορισμό του χρόνου εκκίνησης του ιόντος από την πηγή ιονισμού. Είναι προφανές ότι η δημιουργία ιόντων και η τελική ανίχνευση τους δεν είναι δυνατόν να πραγματοποιείται με συνεχή τρόπο, αλλά μόνο με την μορφή παλμών.

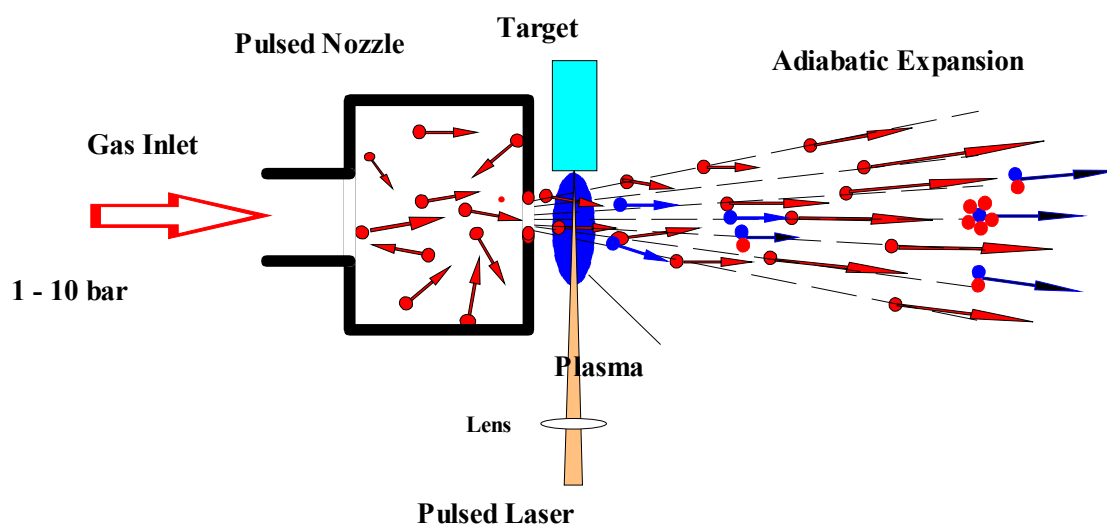
### 2.3 ΑΠΑΡΑΙΤΗΤΑ ΟΡΓΑΝΑ ΓΙΑ ΤΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΤΟΥ ΤΟF

Τα πιο βασικά όργανα λειτουργίας ενός φασματογράφου χρόνου μάζας πτήσης είναι : Η πηγή ιόντων , τα επιταχυντικά πλακίδια και ο ανιχνευτής. Ως διακριτική ικανότητα του φασματογράφου ορίζουμε το πηλίκο της ανιχνευόμενης μάζας διά το full width half max της αντίστοιχης μάζας. Έχουμε λοιπόν ότι  $R = m / \Delta m = t / 2 \Delta t$  Επομένως όσο μεγαλύτερος είναι ο χρόνος πτήσης τόσο καλύτερη η διακριτική ικανότητα .Επειδή όμως υπάρχει περιορισμένος εργαστηριακός χώρος χρησιμοποιείται ένας ηλεκτροστατικός καθρέφτης (το reflectron) του οποίου ο τρόπος λειτουργίας θα περιγραφεί αργότερα . Το να κατευθύνει κανείς τη μοριακή δέσμη μέχρι τον ανιχνευτή δεν είναι εύκολο δεδομένου ότι τα παραγόμενα ιόντα είναι πολύ ευαίσθητα στην ύπαρξη μαγνητικών και ηλεκτρικών πεδίων. Για να επιτύχουμε την κατεύθυνση της δέσμης στον ανιχνευτή χρησιμοποιούμε διατάξεις όπως ο ηλεκτροστατικός φακός και τα πλακίδια x-y . Ο διαχωρισμός μιας και μόνο μάζας από τη μοριακή δέσμη επιτυγχάνεται με μια συσκευή που ονομάζεται mass gate . Ακολούθως περιγράφουμε συνοπτικά τον τρόπο λειτουργίας των παραπάνω οργάνων.

### 2.4 ΤΟ ΠΑΛΜΙΚΟ ΑΚΡΟΦΥΣΙΟ (NOZZLE)

Ένα από τα πιο σημαντικά σημεία του φασματογράφου μάζας χρόνου πτήσης είναι η πηγή ιόντων που για τα πειράματα που έγιναν αποτελούσε το παλμικό ακροφύσιο (nozzle) . Η εκτόνωση του αερίου διαμέσου μιας οπής στο κενό μπορεί να

χαρακτηριστεί από το λόγο της μέσης ελεύθερης διαδρομής του αερίου μετά την οπή δια της διαμέτρου τη οπής. Αν η μέση ελεύθερη διαδρομή είναι μικρότερη από την οπή του nozzle τότε ο αριθμός των κρούσεων είναι πολύ μεγάλος. Τρία είναι τα πράγματα που πρέπει κανείς να προσέξει ούτως ώστε να έχει καλή λειτουργία του nozzle . Αρχικά πρέπει να πετύχει το ολοκληρωτικό άνοιγμα του ακροφυσίου ώστε να πετύχει υψηλή πυκνότητα αερίου στη δέσμη . Πρέπει επίσης το εύρος παλμού του nozzle να είναι μικρό ώστε να αποφύγει την υπερβολική εισροή αερίου στο θάλαμο και τέλος πρέπει να σταθεροποιήσει την διαδικασία παραγωγής της μοριακής δέσμης. Ανάλογα με το κλείσιμο της οπής υπάρχουν βαλβίδες με σωληνοειδές και με πιεζοηλεκτρικούς κρυστάλλους. Η παλμική βαλβίδα που χρησιμοποιήσαμε προκειμένου να δημιουργήσουμε τη μοριακή δέσμη βασίζεται σε πιεζοηλεκτρικό κρύσταλλο έχει διάμετρο 0,8 mm και απομονώνει το θάλαμο με πίεση  $10^{-6}$  mbar με το θάλαμο του αερίου σε πίεση 5bar . Σε θέση ηρεμίας ο κρύσταλλος πιέζει ένα έμβολο με O-ring το οποίο κλείνει την οπή. Εφαρμόζοντας δυναμικό (~500V) στο έμβολο η οπή ανοίγει και περνάει αέριο. Το δυναμικό εφαρμόζεται στον κρύσταλλο με τυπική διάρκεια 200μs. Η συχνότητα των παλμών καθορίζεται από παλμογεννήτρια και ισούται με τη συχνότητα επανάληψης (Repetition rate) του laser που χρησιμοποιείται για την αποδόμηση του στόχου. Στο σχήμα2.2 περιγράφεται η πηγή των ιόντων που χρησιμοποιήσαμε .



Η δέσμη ενός laser εστιάζεται στο στόχο του μετάλλου που μελετάμε. Την στιγμή της εκρηκτικής αποδόμησης το διοχετευόμενο αέριο αναμειγνύεται με το πλάσμα δημιουργώντας ιόντα .

ΣΧΗΜΑ 2.2

Μια δέσμη laser (excimer στα 308nm ή ND-YAG στα 1064nm) εστιάζεται μέσω ενός φακού εστιακής απόστασης 25cm πάνω σε περιστρεφόμενο στόχο ενός μετάλλου μεταπτώσεως . Ο στόχος είναι κυλινδρικός και περιστρέφεται προκειμένου να μην εστιάζουμε στο ίδιο σημείο δημιουργώντας βαθουλώματα. Το αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης του laser με το στόχο είναι η εκρηκτική αποδόμηση (ablation) του στόχου και η παραγωγή πλάσματος. Πολλά από τα σωματίδια που βγαίνουν από το στόχο είναι ήδη φορτισμένα με αποτέλεσμα να μην απαιτείται δεύτερο laser για τον ιονισμό τους. Την ίδια στιγμή με τη δημιουργία του πλάσματος διοχετεύεται δια μέσου του nozzle οξυγόνο . Λόγο της μεγάλης διαφοράς πίεσης στο χώρο που βρίσκεται το οξυγόνο (5bar) και του χώρου που βρίσκεται ο στόχος ( $10^{-6}$  mbar) το αέριο εκτονώνεται δημιουργώντας μοριακή δέσμη. Το αέριο αλληλεπιδρά με το πλάσμα με τους τρόπους που περιγράφηκαν στο κεφάλαιο 1 δημιουργώντας clusters της μορφής  $M_x^+ O_y$  όπου M το μέταλλο του στόχου ,O το οξυγόνο και x,y ακέραιοι αριθμοί που αντιστοιχούν στον αριθμό ατόμων του μετάλλου και του οξυγόνου.

## 2.5 ΕΠΙΤΑΧΥΝΣΗ ΤΩΝ ΙΟΝΤΩΝ ΤΗΣ ΜΟΡΙΑΚΗΣ ΔΕΣΜΗΣ

Προκειμένου να επιταχύνει κανείς τα παραγόμενα ιόντα χρησιμοποιεί ένα σύστημα τριών ηλεκτροδίων με κλιμακούμενα δυναμικά εκ των οποίων τα πρώτα δύο είναι απωστικά και το τρίτο γείωση. Το πρώτο ηλεκτρόδιο απόθησης είναι ένα πλέγμα με μεταβλητό δυναμικό από 1000V-2500V το οποίο δίδεται στο πλέγμα με παλμικό τρόπο και ανοίγει μόλις το πακέτο των ιόντων περάσει από αυτό. Η συχνότητα με την οποία ανοίγει εξαρτάται από την συχνότητα παλμού του nozzle . Το δεύτερο ηλεκτρόδιο απόθησης είναι και αυτό ένα πλέγμα και συνδέεται με το πρώτο μέσω μια ποτενσιομετρικής διάταξης που του δίνει ένα δυναμικό της τάξεως 70-80% του αρχικού. Χρησιμοποιείται για τη μείωση ή την αύξηση του εύρους των ταχυτήτων της μοριακής δέσμης . Το τελευταίο ηλεκτρόδιο-πλέγμα είναι γειωμένο και δημιουργεί ομογενές ηλεκτρικό πεδίο μέχρι τον ανιχνευτή θωρακίζοντας τον υπόλοιπο χώρο του φασματογράφου χρόνου μάζας πτήσης και επιτρέποντας στα ιόντα να εκτελέσουν ευθύγραμμη ομαλή κίνηση .

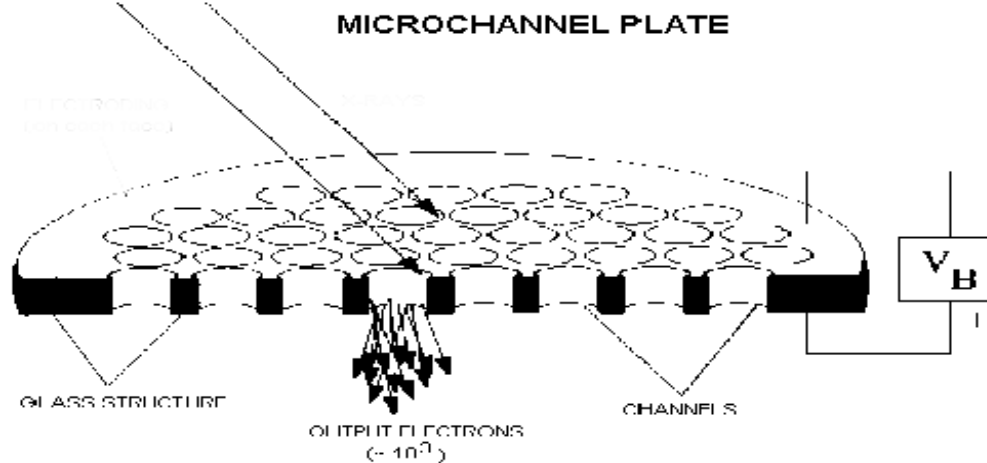
Το να κατευθύνει κανείς τη μοριακή δέσμη σε μεγάλες αποστάσεις και να την εστιάσει στον ανιχνευτή είναι κάτι το εξαιρετικά δύσκολο και επιτυγχάνεται με τη βοήθεια ηλεκτρικών πεδίων . Μια από τις πιο διαδεδομένες διατάξεις για τον έλεγχο της μοριακής δέσμης αποτελεί ο ηλεκτροστατικός φακός. Το πλεονέκτημα της

διάταξης αυτής είναι η βελτίωση της διακριτικής ικανότητας του φασματογράφου καθότι ιόντα με την ίδια κινητική ενέργεια που δημιουργούνται σε διαφορετικά σημεία του χώρου αλληλεπίδρασης laser-μοριακής δέσμης εστιάζονται σε ένα σημείο μετά την έξοδό τους από τον φακό. Ένα τέτοιο είδος ηλεκτοστατικού φακού αποτελείται από τρεις κυλίνδρους που ο πρώτος και ο τρίτος είναι γειωμένοι ενώ ο μεσαίος έχει το κάποιο δυναμικό . Άλλη μια διάταξη που χρησιμοποιείται για την κατεύθυνση της δέσμης είναι τα πλακίδια x-y που στην ουσία αποτελούν μεταβλητά δυναμικά παράλληλα στον άξονα της δέσμης ικανά να την στρέψουν δεξιά αριστερά ή πάνω κάτω.

Για να επιλέξουμε ένα ιόν από τη μοριακή δέσμη χρησιμοποιούμε το mass gate. Το mass gate αποτελείται από δύο πλάκες παράλληλες μεταξύ τους μέσα από τις οποίες διέρχεται η μοριακή δέσμη. Η μία είναι γειωμένη ενώ η άλλη βρίσκεται σε δυναμικό. Κατά τη διέλευση της δέσμης μέσα από το mass gate το δυναμικό την αποκλίνει με αποτέλεσμα τα ιόντα να μη φτάνουν στον ανιχνευτή. Κατά τη διάρκεια που το ιόν που μας ενδιαφέρει φτάνει στο mass gate το δυναμικό μηδενίζεται επιτρέποντας τη διέλευση του ιόντος και αμέσως μετά επανέρχεται εκτρέποντας τα υπόλοιπα ιόντα.

## 2.6 ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗΣ ΙΟΝΤΩΝ

Οι μέθοδοι ανίχνευσης ιόντων στηρίζονται στο γεγονός της δευτερογενούς εκπομπής ηλεκτρονίων κατά την πρόσπτωση ηλεκτρονίων ή ιόντων σε επιφάνεια, κατάλληλα επιστρωμένη με ειδικά υλικά ή πολωμένη σε πολύ υψηλό δυναμικό (kV). Χρησιμοποιείται το "φαινόμενο χιονοστιβάδας" (avalanche effect), κατά το οποίο η αρχική εκπομπή ηλεκτρονίων δίνει αφορμή σε επιπλέον εκπομπή από πολλαπλές προσπτώσεις των δευτερογενώς παραγομένων ηλεκτρονίων και την τελική ενίσχυση του ασθενέστατου ρεύματος των αρχικών ιόντων σε μετρήσιμο ρεύμα ηλεκτρονίων. Ένα από τα πιο διαδεδομένα όργανα για την ανίχνευση ιόντων είναι η πλάκα μικροδιόδων (Microchannel plate).



ΣΧΗΜΑ 2.3

Αποτελείται από μία συστοιχία γυάλινων τριχοειδών σωλήνων με εσωτερική διάμετρο 10-25  $\mu\text{m}$ , τα οποία είναι επιστρωμένα με κατάλληλο υλικό που έχει τη δυνατότητα εκπομπής δευτερογενών ηλεκτρονίων.

Ταυτόχρονα τα τριχοειδή βρίσκονται πολωμένα σε υψηλή τάση και με την βοήθεια του "φαινομένου χιονοστιβάδας" παράγεται ρεύμα ενισχυμένο κατά  $10^3$  ως  $10^6$  σε σχέση με το αρχικό ρεύμα ιόντων. Ο ανιχνευτής έχει μεγάλη ευαισθησία, ενώ η δυνατότητα κατασκευής μεγάλης επιφάνειας από πολλές οπές τριχοειδών επιτρέπει την χρήση του σε συστήματα μέτρησης πολλών μαζών ταυτόχρονα (multichannel detector, focal plane array detectors). Στο σχήμα 2.3 παρουσιάζεται ένας MCP ανιχνευτής.

Ένα ανάλογο όργανο ανίχνευσης είναι και το MSP (micro sphere plate) που λειτουργεί όπως ο μικροδιοδικός αναλυτής (MCP) με τη διαφορά ότι αντί για τριχοειδή αγγεία περιέχει μικρές σφαίρες από κατάλληλο υλικό και κατάλληλα διαμορφωμένες ούτως ώστε να λειτουργήσει το φαινόμενο της χιονοστιβάδας.

### 2.7 TO REFLECTRON

Το reflectron αποτελεί μια προσθήκη στο linear tof. Στην ουσία αποτελεί ένα απωστικό δυναμικό που αναγκάζει τα ιόντα να κινηθούν σε μεγαλύτερες αποστάσεις και έτσι αυξάνει τη διακριτική ικανότητα του φασματογράφου. Εστω ότι το ηλεκτρικό πεδίο του reflectron είναι  $E$  και ένα ιόν κινούμενο με ταχύτητα  $v$  και με κινητική ενέργεια  $K$  εισέρχεται οπότε και ανακλάται σε βάθος  $x = \frac{K}{qE}$  και μετά από

χρόνο  $t = \frac{2x}{v}$ . Το ιόν ανακλάται με αποτέλεσμα η κινητική του ενέργεια να παραμένει σταθερή ενώ η ταχύτητά του να αλλάζει διεύθυνση. Ο συνολικός λοιπόν χρόνος πτήσης μέσα στο reflectron είναι  $t = \frac{4x}{v}$ . Ας υποθέσουμε τώρα δύο ιόντα ίδιας μάζας αλλά διαφορετικής κινητικής ενέργειας που εισέρχονται στο reflectron. Λόγο διαφορετικής ταχύτητας τα δύο ιόντα ανακλούνται σε διαφορετικό βάθος στο reflectron με αποτέλεσμα οι χρόνοι που θα φτάσουν στον ανιχνευτή να είναι ίσοι και να ανιχνεύονται ως μια μάζα.

Πέραν από την αυξημένη διακριτική ικανότητα που προσφέρει στο φασματογράφο το reflectron του δίνει και τη δυνατότητα για πειράματα φωτοδιάσπασης και cid. Χωρίς αυτό θα ήταν αδύνατη η διάκριση του θυγατρικού από το μητρικό ιόν. Όταν ένα ιόν σπάσει, το θυγατρικό ιόν έχει την ίδια ταχύτητα με το μητρικό και άρα τον ίδιο χρόνο πτήσης. Παρόλα αυτά έχουν διαφορετικές κινητικές ενέργειες. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα ο χρόνος που καταναλώνει στο reflectron το θραύσμα να είναι μικρότερος από το αρχικό ιόν και ο λόγος των αντίστοιχων χρόνων θα είναι ίσως με τον λόγο των μαζών γεγονός που επιτρέπει τη διάκριση των δύο ιόντων. Ο τρόπος διαχωρισμού του μητρικού και του θυγατρικού ιόντος και η σχέση που συνδέει τους χρόνους πτήσης τους περιγράφονται στο κεφάλαιο της φωτοδιάσπασης.

Δεν είναι βέβαια μόνο τα παραπάνω όργανα που χρησιμοποιούνται για το TOF. Όπως είναι εμφανές χρειάζονται αντλίες για τη διατήρηση του κενού καθώς βέβαια και μετρητές πίεσης. Χρησιμοποιούνται συσκευές για την ενίσχυση του σήματος, φίλτρα για τον καθαρισμό από τα παράσιτα του σήματος παλμογράφος και υπολογιστής για την καταγραφή του. Ακολούθως περιγράφεται ο φασματογράφος που χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα.

## 2.8 Ο ΦΑΣΜΑΤΟΓΡΑΦΟΣ ΧΡΟΝΟΥ ΜΑΖΑΣ ΠΤΗΣΗΣ «ΑΡΙΑΔΝΗ»

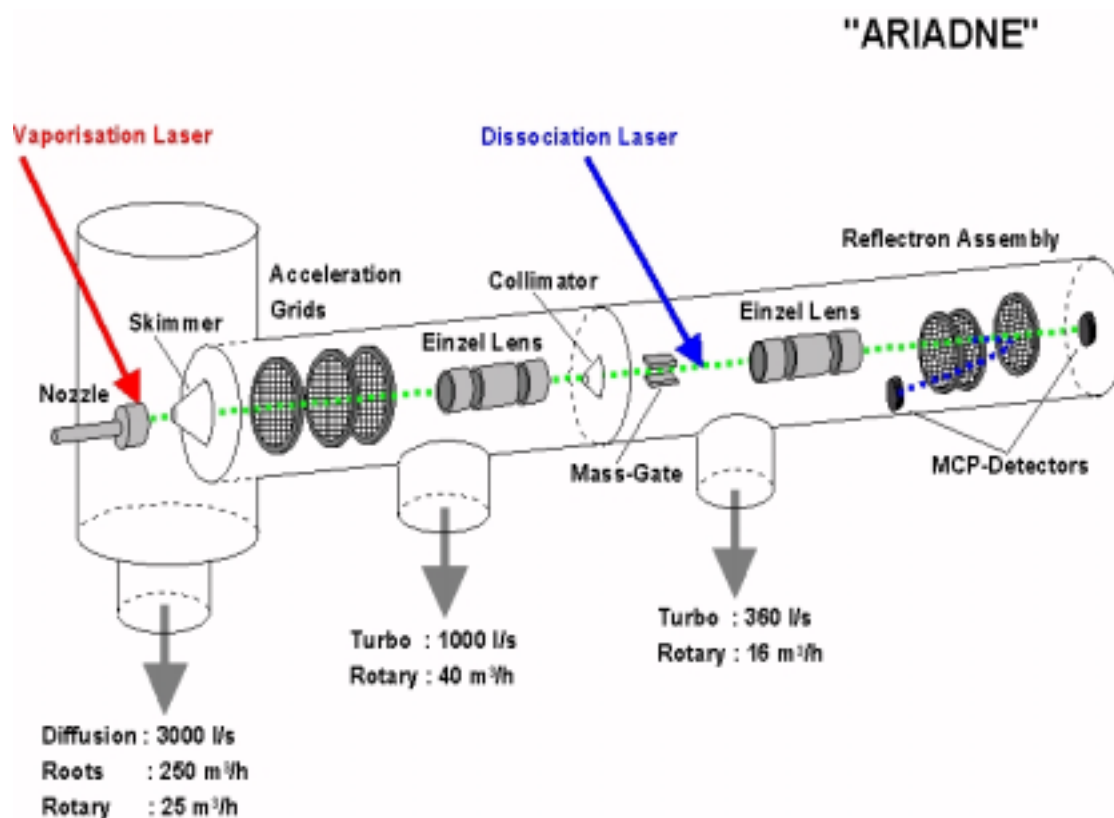
Όπως φαίνεται στο σχήμα 2.4 ο φασματογράφος αποτελείται από τρία μέρη. Στον πρώτο θάλαμο γίνεται η παραγωγή των ιόντων. Ο θάλαμος αντλείται από μια αντλία λαδιού με δυνατότητα άντλησης 3000l/s που υποβοηθάτε από μια αντλία roots (250 m<sup>3</sup>/h) και μια μηχανική (25m<sup>3</sup>/h). Το κενό που δημιουργείται είναι της τάξης των 10<sup>-6</sup>mbar ενώ σε συνθήκες πειράματος δεν υπερβαίνει τα 10<sup>-4</sup>mbar. Ένας



περιστρεφόμενος στόχος βομβαρδίζεται με ακτινοβολία laser στα 308nm ή στα 1064nm με αποτέλεσμα να παράγεται πλάσμα. Τη στιγμή της παραγωγής του πλάσματος από ένα ακροφύσιο (nozzle) διοχετεύεται αέριο οξυγόνο που αλληλεπιδρά με το πλάσμα παράγοντας συσσωματώματα μορίων και ατόμων (clusters). Το αέριο εκτονώνεται αδιαβατικά. Κατά την αδιαβατική εκτόνωση η αρχική ισότροπη θερμική (Boltzmann) κίνηση των ατόμων του αερίου μετατρέπεται σε κατευθυνόμενη κίνηση κατά μήκος των γραμμών ροής. Όσο μεγαλώνει η απόσταση από την οπή του nozzle η θερμοκρασία του αερίου και η πυκνότητά του μειώνονται διαρκώς με αποτέλεσμα να συμβαίνουν όλο και πιο λίγες συγκρούσεις μεταξύ των ατόμων του αερίου. Από κάποια απόσταση και μετά η πυκνότητα του αερίου είναι πια τόσο μικρή, ώστε ουσιαστικά δεν συμβαίνουν κρούσεις μεταξύ των ατόμων. Έτσι τα ιόντα συνεχίζουν να κινούνται ελεύθερα σε ευθείες γραμμές χωρίς αλληλεπιδράσεις μεταξύ τους. Με αυτό τον τρόπο σχηματίζεται η μοριακή δέσμη.

Τα clusters περνάνε μέσα από ένα χωνί (skimmer) και φτάνουν στο δεύτερο θάλαμο. Ο θάλαμος αντλείται από μια αντλία turbo (1000l/s) που υποβοηθάτε από μια μηχανική (40m<sup>3</sup>/h) διατηρώντας ένα κενό της τάξης 10<sup>-7</sup>mbar(σε συνθήκες πειράματος 10<sup>-6</sup>mbar). Εκεί επιταχύνονται από τα πλακίδια επιτάχυνσης (acceleration grids). Το πρώτο πλακίδιο βρίσκεται σε δυναμικό 1500V, το δεύτερο σε δυναμικό 900V και το τρίτο είναι σε δυναμικό 0V και επιτρέπει στα ιόντα να εκτελέσουν ευθύγραμμη ομαλή κίνηση. Με την είσοδό της μοριακής δέσμης στο τρίτο χώρο ένας ηλεκτροστατικός φακός (einzel lens) εστιάζει τη δέσμη οδηγώντας τη στον ανιχνευτή ο οποίος είναι ένα πολυκαναλικό πλακίδιο (micro channel plate, MCP). Ο χώρος αντλείται από μια αντλία turbo (360l/s) που υποβοηθάτε από μια μηχανική (16m<sup>3</sup>/h) διατηρώντας ένα κενό της τάξης 10<sup>-7</sup>mbar. Το σήμα που λαμβάνει ο ανιχνευτής απεικονίζεται σε ένα παλμογράφο (LeCroy 6300) και κατόπιν αποθηκεύεται σε υπολογιστή. Η διάταξη αυτή είναι εφοδιασμένη επιπρόσθετα και με ένα ηλεκτροστατικό καθρέπτη (Reflectron) ο οποίος προσδίδει στη διάταξη αυξημένη διακριτική ικανότητα. Επίσης υπάρχουν δυο παράλληλες πλάκες (mass gate) στις οποίες εφαρμόζοντας ένα ηλεκτρικό δυναμικό μπορούμε να κάνουμε επιλογή συγκεκριμένων ιόντων για περαιτέρω μελέτη. Το laser που χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα φωτοδιάσπασης ήταν ένα excimer laser (308nm) η δέσμη του οποίου εισερχόταν στην διάταξη αμέσως μετά το mass gate. Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων με την μέθοδο cid προστέθηκε μεταξύ δεύτερου και τρίτου θαλάμου ένας

μικρότερος θάλαμος που αντλούταν από μια αντλία turbo και μέσα στον οποίο μέσω μιας στρόφιγκας έμπαινε το αέριο που χρησιμοποιήθηκε για τις κρούσεις. Η πίεση στο θάλαμο αυτό δεν υπερέβηκε τα  $10^{-3}$  mbar.



Ο φασματογράφος χρόνου μάζας πτήσης «Αριάδνη».Στον πρώτο θάλαμο γίνεται η παραγωγή των cluster. Τα ιόντα ανιχνεύονται στον δεύτερο θάλαμο . Ο τρίτος θάλαμος περιέχει το reflectron και χρησιμοποιείται κυρίως στη φασματοσκοπία φωτοδιάσπασης και στην CID.

ΣΧΗΜΑ 2.4

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

### ΦΑΣΜΑΤΑ ΜΑΖΑΣ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΜΕΤΑΠΤΩΣΕΩΣ

#### 3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στα πλαίσια της παρούσης εργασίας μελετήσαμε οξειδία μετάλλων μεταπτώσεως της τέταρτης (οξειδία τιτανίου) και πέμπτης (οξειδία νιοβίου και τανταλίου) ομάδας του περιοδικού πίνακα. Η παραγωγή έγινε με τη βοήθεια του φασματογράφου μάζας χρόνου πτήσης «Αριάδνη» και η μελέτη των οξειδίων έγινε με τρεις τρόπους : με μελέτη των φασμάτων μάζας ,με φωτοδιάσπαση συγκεκριμένων οξειδίων καθώς και με τη μέθοδο της διάσπασης μέσω κρούσεων (collision induced dissociation-CID). Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται τα φάσματα μάζας που πάρθηκαν και γίνεται μια προσπάθεια ερμηνείας των σταθερότερων cluster που εμφανίζονται καθώς και μια πρώτη προσέγγιση των πιθανών δομών. Για το σκοπό αυτό πάρθηκαν φάσματα μάζας θετικών ιόντων που παράγονται κατά την εκρηκτική αποδόμηση του αντίστοιχου στόχου και τη διοχέτευση οξυγόνου. Στα κεφάλαια που θα ακολουθήσουν θα μελετηθούν οι μέθοδοι της cid και της φωτοδιάσπασης καθώς και τα αποτελέσματα που έδωσαν. Πριν παρουσιαστούν τα φάσματα μάζας θεωρούμε χρήσιμο να αναφέρουμε κάποια πράγματα για τα μέταλλα μεταπτώσεως ,τις πληροφορίες που αντλεί κανείς από κάποιο φάσμα μάζας καθώς και τη μέθοδο που χρησιμοποιήθηκε για την ερμηνεία των σταθερών ιόντων που εμφανίζονται σε αυτά.

#### 3.2 ΜΕΤΑΛΛΑ ΜΕΤΑΠΤΩΣΗΣ

Τα στοιχεία μετάπτωσης ανήκουν στον d τομέα του περιοδικού πίνακα και έχουν ηλεκτρονιακή δομή :  $(n-1)d^{\chi}ns^2$  , όπου  $\chi=1$  έως 10 . Εξαιρέση αποτελούν τα άτομα των στοιχείων με ημισυμπληρωμένη ή συμπληρωμένη την εξωτερική d υποστοιβάδα , τα οποία έχουν ηλεκτρονιακή δομή  $(n-1)d^{\chi-1}ns^1$  όπου  $\chi-1=5$  ή 10 ως πιο σταθερή ηλεκτρονιακή δομή .Η τελευταία αυτή ηλεκτρονιακή δομή όπως και η ηλεκτρονιακή δομή με ημισυμπληρωμένα τα p τροχιακά αποτελούν σταθερές ηλεκτρονιακές δομές ανάλογες με αυτές των ευγενών αερίων. Για αυτό τα άτομα πολλών στοιχείων τείνουν να αποκτήσουν μια τέτοια ηλεκτρονιακή διαμόρφωση με αποβολή , πρόσληψη ή αμοιβαία συνεισφορά

ηλεκτρονίων. Για παράδειγμα τα άτομα του Mn και του Fe με ηλεκτρονιακές δομές  $3d^54s^2$  αντίστοιχα εμφανίζουν την τάση να αποβάλουν 2 και 3 ηλεκτρόνια και να αποκτήσουν τη σταθερή διαμόρφωση  $d^5$  (ημισυμπληρωμένα d τροχιακά).

Τα στοιχεία μετάπτωσης είναι όλα μέταλλα. Όπως τα στοιχεία των κύριων ομάδων (s και p τομείς) έτσι και τα στοιχεία μετάπτωσης παρουσιάζουν την περιοδική τάση ως προς τις χημικές τους ιδιότητες κατά μήκος μίας σειράς. Τα στοιχεία στο αριστερό άκρο της σειράς (π.χ. Sc, Ti) είναι πολύ δραστικά και μοιάζουν πολύ με τα στοιχεία του τομέα s. Αντίθετα τα στοιχεία στο δεξί άκρο της σειράς (π.χ. Cu) είναι λιγότερο δραστικά και μοιάζουν πολύ με τα στοιχεία του p τομέα. Οι ιδιότητες των μεταβατικών στοιχείων φαίνεται να είναι ενδιάμεσες μεταξύ των στοιχείων του s και p τομέα, γι' αυτό και ονομάστηκαν στοιχεία μεταπτώσεως.

Τα στοιχεία μετάπτωσης έχουν πλούσια χημεία εξαιτίας της ηλεκτρονιακής τους δομής που χαρακτηρίζεται από την παρουσία κενών d τροχιακών καθώς και της δυνατότητας που έχουν να αποκτούν πληθώρα αριθμών οξείδωσης. Ορισμένα πρότυπα μεταβολής των χημικών ιδιοτήτων των στοιχείων μετάπτωσης μπορούν να συνοψιστούν στα εξής :

1. Από το Sc έως το Mn ο μεγαλύτερος αριθμός οξείδωσης ταυτίζεται με τον ολικό αριθμό των 4s και 3d ηλεκτρονίων που περιέχουν. Αυτός ο αριθμός οξείδωσης ισχύει κυρίως στις ενώσεις τους με οξυγόνο, φθόριο και χλώριο. Έτσι το  $Sc_2O_3$ , το  $TiO_2$  και το  $V_2O_5$  είναι πολύ σταθερά μόρια (αντίστοιχοι αριθμοί οξείδωσης 3, 4, 5). Έχει παρατηρηθεί ότι η σταθερότητα υψηλότερης βαθμίδας οξείδωσης μειώνεται από το Sc στο Mn.

2. Τα περισσότερα στοιχεία μετάπτωσης σχηματίζουν συνήθως δισθενή κατιόντα.

3. Για ορισμένο στοιχείο μετάπτωσης το οξείδιο γίνεται πιο όξινο όσο αυξάνει ο αριθμός οξείδωσης του. Ένα καλό παράδειγμα αποτελούν τα οξείδια του Cr (κυριότεροι αριθμοί οξείδωσης 6, 3, 2). Έτσι ενώ το CrO είναι βασικό το  $Cr_2O_3$  είναι επαμφοτερίζον και το  $CrO_3$  όξινο.

Η παρουσία κενών d τροχιακών και η μικρή ενεργειακή διαφορά μεταξύ των  $(n-1)d$  και ns τροχιακών επιτρέπει στα τροχιακά αυτά να συμμετάσχουν στο σχηματισμό δεσμών και να προκύπτει έτσι μια μεγάλη ποικιλία ενώσεων που ονομάζονται σύμπλοκες ενώσεις (coordination complexes). Στις ενώσεις αυτές ο δεσμός είναι ένα είδος πολωμένου ομοιοπολικού δεσμού που το κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων προσφέρεται στο μέταλλο από το άτομο, το ιόν ή την ομάδα ατόμων με

την οποία ενώνεται. Το χημικό αυτό δεσμό τον ονομάζουμε δεσμό συναρμογής και τις ενώσεις αυτές ενώσεις συναρμογής. Στις ενώσεις συναρμογής ένα άτομο ή ιόν στοιχείου μεταπτώσεως ενώνεται με δεσμούς συναρμογής με ορισμένο αριθμό ατόμων ή μορίων που είναι δότες ηλεκτρονίων και ονομάζονται περιφερειακοί υποκαταστάτες (ligands) . Ο αριθμός των περιφερειακών υποκαταστατών ονομάζεται αριθμός συναρμογής του συμπλόκου.

Σε αυτό το μέρος της εργασίας παρουσιάζονται τα φάσματα μάζας τέτοιων ενώσεων με κεντρικό ιόν επιλεγμένα μέταλλα μεταπτώσεως και με υποκαταστάτη οξυγόνο. Όλα τα φάσματα μάζας πάρθηκαν στο εργαστήριο μοριακής δυναμικής στο ΙΤΕ με την πειραματική διάταξη της «Αριάδνης» με τη διαδικασία που περιγράφηκε προωτέρω.

### 3.3 ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ ΠΟΥ ΑΝΤΛΟΥΜΕ ΑΠΟ ΦΑΣΜΑΤΑ ΜΑΖΑΣ

Τα ιόντα που φτάνουν στον ανιχνευτή μετατρέπονται σε ηλεκτρικό σήμα το οποίο απεικονίζεται στον παλμογράφο. Όσο περισσότερος είναι ο αριθμός των ιόντων που προσπίπτουν στον ανιχνευτή τόσο μεγαλύτερο είναι και το ηλεκτρικό ρεύμα που παράγεται και τόσο μεγαλύτερη είναι και η ένταση των κορυφών που εμφανίζονται στον παλμογράφο. Επειδή ιόντα διαφορετικής μάζας έχουν διαφορετικούς χρόνους πτήσης στον παλμογράφο απεικονίζονται κορυφές διαφορετικής έντασης σε διαφορετικούς χρόνους. Ένα τέτοιο φάσμα ονομάζεται φάσμα μάζας.

Η πρώτη αναγκαιότητα είναι να μετατρέψει κανείς το χρόνο πτήσης των ιόντων σε μάζα προκειμένου να μπορέσει να ταυτοποιήσει τις κορυφές του φάσματος. Αυτό γίνεται με τη βοήθεια της σχέσης  $m=ct^2$  ( $|q|=1e$ ) όπου  $m$  η μάζα του ιόντος,  $t$  ο χρόνος πτήσης του και  $c$  σταθερά που εξαρτάται από τα δυναμικά επιτάχυνσης και τη γεωμετρία της διάταξης. Χρησιμοποιώντας ένα καθαρό στόχο (στερεό ή αέριο διοχετευόμενο από το nozzle) του οποίου η μάζα είναι γνωστή και καταγράφοντας στον παλμογράφο το χρόνο πτήσης του αντίστοιχου ιόντος που παράγεται μπορεί να υπολογιστεί η σταθερά  $c$ . Για την Αριάδνη έχει υπολογιστεί στα συγκεκριμένα φάσματα ότι όταν δεν χρησιμοποιείται το reflectron η μάζα 40 (Ar) αντιστοιχεί σε χρόνο 14,1μs ενώ αν χρησιμοποιείται reflectron η μάζα 32 (O<sub>2</sub>) αντιστοιχεί σε χρόνο 32,3μs. Η αλλαγή σε ένα από τα δυναμικά του reflectron ή της επιτάχυνσης καθώς και η προσθήκη ή αφαίρεση τμήματος της «Αριάδνης» αλλάζει τη σταθερά  $c$  επιβάλλοντας νέα βαθμονόμηση της διάταξης. Λόγο του

συνήθως μεγάλου αριθμού των κορυφών η ταυτοποίησή τους αποτελεί χρονοβόρα διαδικασία και για αυτό το λόγο γίνεται με τη βοήθεια υπολογιστικού προγράμματος (metro).

Μετά την ταυτοποίηση των κορυφών στο φάσμα μάζας μπορεί κανείς να δει τις πιο έντονες κορυφές οι οποίες ανήκουν στα σταθερότερα ιόντα . Οι σταθερές αυτές δομές μας δίνουν την πρώτη πληροφορία για τη γεωμετρική δομή του cluster.

Άλλη μια πληροφορία που αντλεί κανείς από ένα φάσμα αφορά των αριθμό των ιόντων που υπάρχουν σε κάθε κορυφή. Υπολογίζοντας το εμβαδόν κάτω από κάθε κορυφή παίρνουμε το συνολικό φορτίο των ιόντων που προσπίπτουν στον ανιχνευτή ( $q = \int I(t) dt$ ) που διαιρούμενο με το φορτίο του ιόντος ( $|q| = 1,6e^{-19} \text{Cb}$ ) και την ενίσχυση του ανιχνευτή ( $\sim 10^6$ ) βρίσκουμε τον αριθμό των σωματίων.

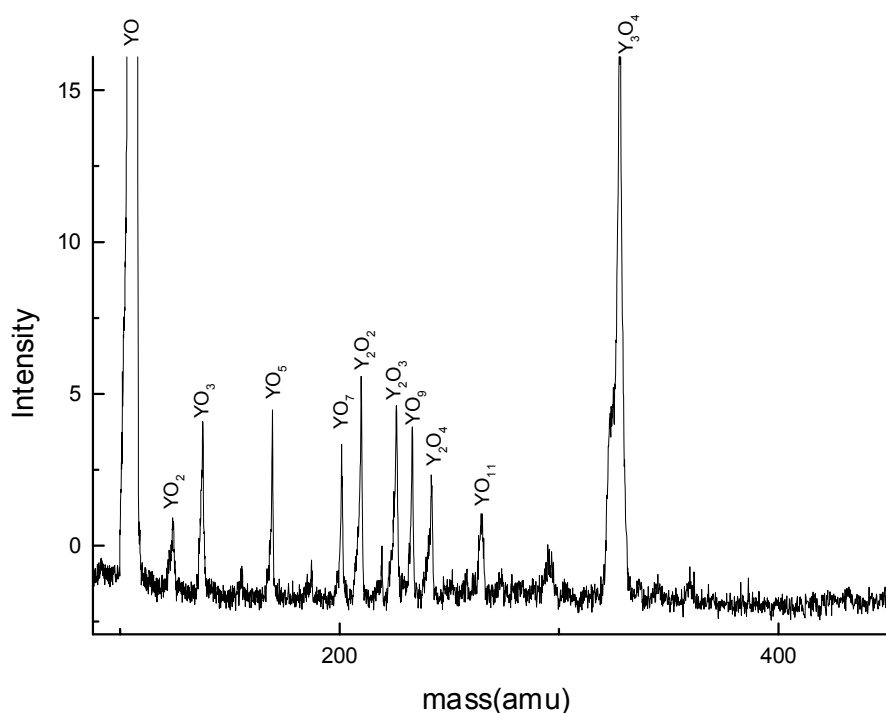
Στην περίπτωση που το φάσμα μάζας παίρνεται με τη βοήθεια του reflectron λόγω αυξημένης διακριτικής ικανότητας μας προσφέρεται η δυνατότητα να υπολογίσουμε την αναλογία ισοτόπων ενός ιόντος. Πέραν της εφαρμογής που έχει αυτό στη χρονολόγηση διαφόρων αντικειμένων στάθηκε απαραίτητο και στην ταυτοποίηση κορυφών στο φάσμα μάζας τιτανίου οξυγόνου όπως θα αναφερθεί παρακάτω. Μειώνοντας το απωστικό δυναμικό του reflectron παρατηρείται μείωση της έντασης των κορυφών και μετά από κάποια ενέργεια δεν εμφανίζεται καμία κορυφή στο φάσμα μάζας. Αυτό συμβαίνει γιατί τα ιόντα έχουν μεγαλύτερη κινητική ενέργεια και διαπερνούν το δυναμικό του reflectron με αποτέλεσμα να μη φτάνουν στον ανιχνευτή. Η διαδικασία αυτή μας βοηθά στον προσδιορισμό των αρχικών κινητικών ενεργειών (επομένως και των ταχυτήτων και των ορμών ) των αρχικών ιόντων. Η αρχική κινητική ενέργεια των ιόντων είναι περίπου ίση με το δυναμικό εκείνο του reflectron που μόλις επιτρέπει την παρουσία τους στο φάσμα μάζας.

### 3.4 ΕΡΜΗΝΕΙΑ ΤΩΝ ΦΑΣΜΑΤΩΝ ΜΑΖΑΣ ΤΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΜΕΤΑΠΤΩΣΕΩΣ

Η πρώτη θεωρία που διατυπώθηκε σχετικά με τον τρόπο συναρμογής των ligands με το κεντρικό ιόν ήταν η θεωρία του Werner και στη συνέχεια η θεωρία του Sidgwick. Οι δύο αυτές θεωρίες αποτελούν πλέον τις κλασσικές απόψεις για το χημικό δεσμό στα σύμπλοκα και στην ουσία δεν θίγουν τη φύση του δεσμού. Στη συνέχεια διατυπώθηκε η θεωρία σθένους δεσμού , η θεωρία του πεδίου υποκαταστατών και η θεωρία των μοριακών τροχιακών.

Ενώ στις απλές ενώσεις ο δεσμός γίνεται με τα ηλεκτρόνια των s και p τροχιακών στα μέταλλα μετάπτωσης συμμετέχουν επίσης και τα ηλεκτρόνια των d και ενίοτε των f ατομικών τροχιακών με αποτέλεσμα ο χαρακτηρισμός και η ερμηνεία του δεσμού να είναι ιδιαίτερα δύσκολη. Αν και η θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου ερμηνεύει μέρος των ενώσεων των μετάλλων μεταπτώσεως και ιδίως εκείνων που αφορούν τις ενώσεις του με closed shell συστήματα (κυρίως ευγενή αέρια) αδυνατεί να ερμηνεύσει πλήρως τις ενώσεις των οξειδίων των συγκεκριμένων μετάλλων. Στα οξείδια που έχουν μελετηθεί μέχρι στιγμής ο Castleman βρήκε<sup>[11,12,13]</sup> ότι τα σταθερότερα ιόντα μπορούν να ερμηνευτούν με βάση τον αριθμό οξείδωσης. Αυτή τη μέθοδο προσέγγισης θα ακολουθήσουμε και εμείς. Θεωρούμε ότι το οξυγόνο έχει αριθμό οξείδωσης -2 εκτός από τα υπεροξείδια που έχει οξειδωτική βαθμίδα -1.

### 3.5 ΤΟ ΦΑΣΜΑ ΜΑΖΑΣ ΥΤΡΙΟΥ – ΟΞΥΓΟΝΟΥ.



Φάσμα μάζας Υτρίου Οξυγόνου. Διακρίνεται καθαρά η υπεροχή των κορυφών που αντιστοιχούν στα ιόντα YO και Y<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

ΣΧΗΜΑ 3.1

Το παραπάνω φάσμα (σχήμα3.1) είναι ένα φάσμα μάζας υτρίου οξυγόνου. Προκειμένου να παρθεί το παραπάνω φάσμα χρησιμοποιήθηκε καθαρός στόχος

υτρίου (GOODFELLOW 99,9%) με διοχετευόμενο αέριο οξυγόνο. Για την αποδόμηση του στόχου χρησιμοποιήθηκε excimer laser στα 308nm . Το φάσμα πάρθηκε με χρήση του reflectron και η αναγνώριση των κορυφών έγινε με βάση την προαναφερθείσα διαδικασία.

Δύο είναι οι ισχυρότερες σε ένταση κορυφές στο φάσμα και αντιστοιχούν σε μάζες 115 amu και 331amu αντιστοίχως δηλαδή στα στοιχεία  $Y^+O$  και  $Y^+_3O_4$ . Λιγότερο υπερυψωμένες είναι οι κορυφές που αντιστοιχούν στα  $Y^+_2O_2$  και  $Y^+_2O_3$ . Δεν παρατηρείται στο φάσμα μεταξύ των προαναφερθέντων κορυφών καμία άλλη με τέτοια ένταση ούτως ώστε να χαρακτηριστεί ως μαγικός αριθμός. Αξιοσημείωτη πάντως είναι η διαφορά ανάμεσα σε διαδοχικές κορυφές του φάσματος που όπως φαίνεται τα  $Y^+O_{2n+1}$  υπερिशύουν των  $Y^+O_{2n}$  με  $n=0,1,2,\dots$  που ονομάστηκε διαφορά odd-even.

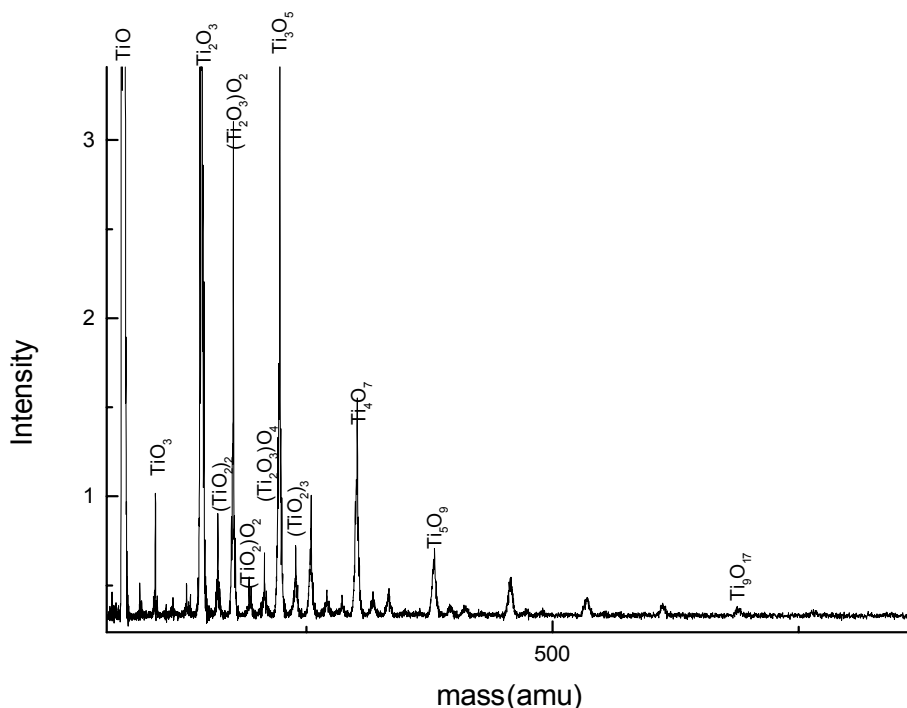
Το Υτριο ανήκει στην πέμπτη περίοδο και τρίτη ομάδα του περιοδικού πίνακα και επομένως έχει ηλεκτρονιακή δομή  $Y: [Kr]5s^24d^1$  και αριθμούς οξείδωσης αντίστοιχα +3,+2,+1 με κυριότερο από αυτούς τον +3. Το οξυγόνο έχει αριθμό οξείδωσης -2 επομένως αναμένει κανείς ότι η πιο σταθερή ένωση μεταξύ τους θα είναι η  $Y_2O_3$  και ακολούθως η  $YO$ . Αντίστοιχα το κατιόν του Υτρίου θα έχει αριθμούς οξείδωσης +2,+1 με κυριότερο από αυτούς το +2 . Αναμένει λοιπόν κανείς η σταθερότερη ένωση που σχηματίζει με το οξυγόνο να είναι η  $Y^+O$  γεγονός που διαπιστώνεται και από το φάσμα μάζας. Το φάσμα παρουσιάζει άλλη μια σταθερή κορυφή η οποία είναι η  $Y^+_3O_4$  . Η ύπαρξη αυτής της κορυφής δικαιολογείται με ένωση του  $Y^+O$  με το ουδέτερο μόριο  $Y_2O_3$  δηλαδή είναι στην ουσία η ένωση  $Y^+O(Y_2O_3)$ . Αναμένουμε επίσης να υπάρχει και η ένωση  $Y^+O(YO)$  αν και ασθενής. Το φάσμα μας επιβεβαιώνει και σε αυτό. Μια και η ένωση  $Y^+O$  είναι σταθερή η διαφορά odd-even εξηγείται με βάση την υπόθεση ότι σε αυτή επικάθονται μοριακά οξυγόνα σχηματίζοντας ενώσεις της μορφής  $Y^+O(O_2)_n$ . Η μάζα  $Y^+O_2$  δεν αναμένεται ιδιαίτερα σταθερής έντασης όπως δικαιολογείται από τους αριθμούς οξείδωσης και για αυτό το λόγο η έντασή της είναι ιδιαίτερα μικρή .

### 3.6 ΤΟ ΦΑΣΜΑ ΜΑΖΑΣ ΤΙΤΑΝΙΟΥ-ΟΞΥΓΟΝΟΥ

Τα οξειδία των μετάλλων μεταπτώσεως είναι μια σημαντική κατηγορία clusters λόγω των βασικών εφαρμογών τους στην επιστήμη υλικών (υπεραγωγοί) καθώς και στην κατάλυση. Τα αποτελέσματα μας υποστηρίζουν την απάντηση σε ερωτήσεις όπως πως παράγονται τα clusters τι τύπου είναι τα συσσωματώματα καθώς



και πληροφορίες για τη δομή τους. Τα οξείδια του τιτανίου ειδικά στη νανομετρική κλίμακα είναι από τα πιο σπουδαία τεχνολογικά υλικά και οι γεωμετρικές και ηλεκτρονιακές δομές των οξειδίων έχουν μελετηθεί από πειραματικής και θεωρητικής πλευράς . Το διοξείδιο του τιτανίου συγκεκριμένα έχει μελετηθεί αναλυτικά ως ένα πρότυπο οξειδίου μετάλλου μεταπτώσεως λόγω της απλής ηλεκτρονιακής του δομής.



Φάσμα μάζας Τιτανίου Οξυγόνου. Εμφανής είναι η παρουσία της σειράς



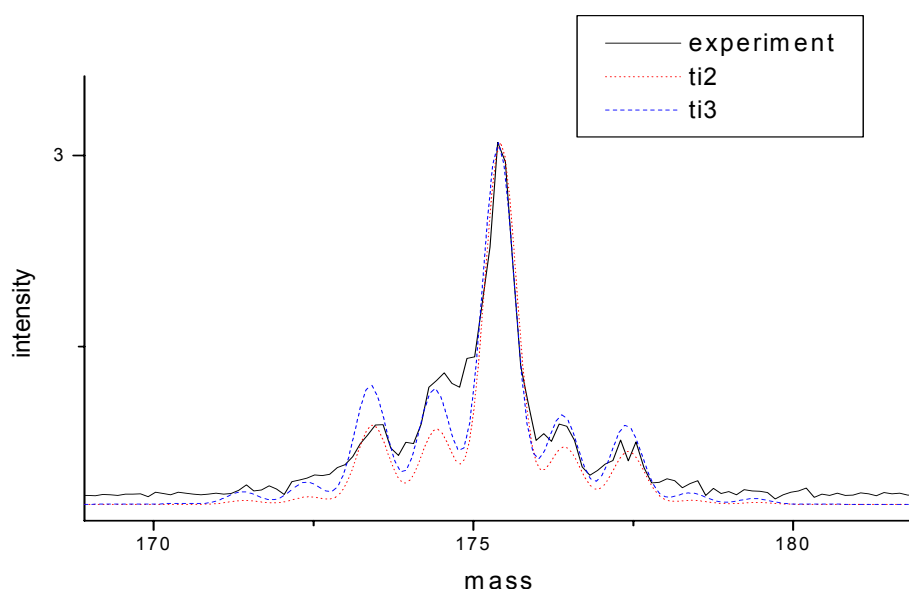
ΣΧΗΜΑ 3.2

Στο σχήμα 3.2 παρουσιάζεται το φάσμα μάζας τιτανίου οξυγόνου. Το συγκεκριμένο φάσμα προήλθε από αποδόμηση καθαρού στόχου τιτανίου (Goodfellow 99,9%) και με διοχετευόμενο αέριο οξυγόνο. Το laser που χρησιμοποιήθηκε για την αποδόμηση ήταν ND-YAG με μήκος κύματος 1064nm . Η αναγνώριση των κορυφών έγινε με τον τρόπο τον οποίο παρουσιάσαμε προηγουμένως.

Παρόλα αυτά τα φάσματα τιτανίου οξυγόνου παρουσιάζουν μια ιδιομορφία που έκανε την ταυτοποίηση των κορυφών αρκετά δύσκολη. Το τιτάνιο έχει μάζα 48 amu μια μάζα που αντιστοιχεί και σε τρία οξυγόνα (μάζα οξυγόνου 16 amu) . Αρχικά λοιπόν δεν μπορεί να πει κανείς αν η μάζα 144 amu αντιστοιχεί στο  $\text{Ti}_2^+\text{O}_3$  όπως αναγράφεται στο φάσμα ή στο  $\text{Ti}_3^+$  ή στο  $\text{Ti}^+\text{O}_6$ . Υπήρχε λοιπόν κίνδυνος να βρει

κανείς σταθερές δομές που καμία σχέση δεν έχουν με την πραγματικότητα και να οδηγηθεί με αυτό τον τρόπο σε εσφαλμένα συμπεράσματα για τη δομή των συγκεκριμένων clusters.

Το πρόβλημα αντιμετωπίστηκε με τη βοήθεια του reflectron (που όπως τονίστηκε έχει τη δυνατότητα να αυξάνει τη διακριτική ικανότητα) ως εξής : Το τιτάνιο έχει πέντε διαφορετικά ισότοπα με μάζες 46,47,48,49,50 και αντίστοιχα ποσοστά 7,99 % 7,32 % , 73,98% 5,46% και 5,25%. Το οξυγόνο πάλι έχει μόνο ένα ισότοπο. Το συμπέρασμα είναι ότι το  $Ti_2$  θα έχει 15 και το  $Ti_3$  ακόμα περισσότερα . Βέβαια δεν μπορεί κανείς να διακρίνει όλα τα ισότοπα στο φάσμα μάζας με reflectron αλλά η διαφορά μεταξύ  $Ti^+O_9$ ,  $Ti_2^+O_5$ ,  $Ti_3^+O_2$  είναι εμφανής και από την άποψη του πόσες μικρότερες κορυφές εμφανίζονται μέσα στην κυρίως κορυφή αλλά και από το «πλάτεια» της κορυφής που αντιστοιχεί στο  $Ti_2^+O_3$  σε σχέση με τους υπόλοιπους συνδυασμούς (σχήμα 3.3).



Στο σχήμα απεικονίζονται τα πειραματικά αποτελέσματα για την κορυφή που αντιστοιχεί σε μάζα 176 amu και τα ισότοπα του  $Ti_2O_5$  και  $Ti_3O_2$  που αντιστοιχούν στη συγκεκριμένη μάζα. Πιο κοντά στα πειραματικά αποτελέσματα είναι η  $Ti_2O_5$

ΣΧΗΜΑ 3.3

Η πρώτη υπόθεση ήταν ότι τα  $Ti_n^+$  βγαίνουν απευθείας από το στόχο. Πειράματα που έγιναν με αποδόμηση του στόχου χωρίς buffer gas έδειξαν ότι κάτι τέτοιο δεν ισχύει καθώς το μόνο που βγαίνει από το στόχο είναι το  $Ti^+$ . Στο φάσμα μάζας βλέπει κανείς ότι το  $Ti^+O$  είναι ιδιαίτερα έντονο και ακολουθούν το  $Ti^+_2O_3$ , το

$Ti^+_3O_5$ ,  $Ti^+_4O_7$  μέχρι και το  $Ti^+_{10}O_{19}$ . Οι παραπάνω αριθμοί αντιστοιχούν σε μια σειρά της μορφής  $Ti^+O(TiO_2)_n$  όπου  $n=0,1,2,\dots,9$ . Δηλαδή τα ουδέτερα μόρια  $TiO_2$  συνδέονται με έναν πυρήνα  $Ti^+O$ . Είναι γεγονός ότι σε αυτή τη σειρά δεν εμφανίζονται μαγικοί αριθμοί που να μας επιτρέπουν να κάνουμε κάποια υπόθεση για τις δομές αυτών των μορίων. Η παραπάνω σειρά δεν είναι η μόνη που μπορεί να υποθέσει κανείς. Οι ίδιες κορυφές μπορούν να αντιστοιχιστούν σε μια σειρά της μορφής  $Ti^+O(Ti_nO_{2n})$ . Τα μόρια της μορφής  $Ti_nO_{2n}$  είναι σταθερά με βάση τον αριθμό οξείδωσης. Έτσι για παράδειγμα το  $Ti_3O_5$  μπορεί να είναι ή της μορφής  $Ti^+O(TiO_2)_n$  ή της μορφής  $Ti^+O(Ti_2O_3)$ . Από το ίδιο το φάσμα μάζας δεν μπορούμε να πάρουμε καμία πληροφορία για αυτό το ζήτημα. Παρόλα αυτά υπάρχουν και άλλες μέθοδοι για να αντλήσει κανείς τέτοιες πληροφορίες και μια από τις πιο σημαντικές είναι αυτή της φωτοδιάσπασης. Προχωρήσαμε λοιπόν σε φωτοδιάσπαση των συγκεκριμένων οξειδίων. Η όλη διαδικασία καθώς και τα συμπεράσματα στα οποία καταλήξαμε για το ποια είναι η κύρια σειρά στο φάσμα μάζας αναφέρονται παρακάτω.

Άλλη μια σειρά που παρατηρεί κανείς στο φάσμα μάζας είναι η  $(Ti^+O_2)(TiO_2)_n$  με  $n=0,\dots,9$ . Κάτι τελευταίο που μπορεί να παρατηρήσει κανείς στο φάσμα μάζας είναι ότι μετά από κάθε κορυφή που αντιστοιχεί στην κύρια σειρά ακολουθεί άλλη μια σειρά με μοριακά οξυγόνα. Έτσι μετά από κάθε  $Ti^+_{n+1}O_{2n+1}$  ακολουθεί το  $Ti^+_{n+1}O_{2n+1}(O_2)_x$  όπου  $x=1,2$  με μεγαλύτερη ένταση αυτό που αντιστοιχεί σε  $x=2$  και μετά από το  $Ti^+O_2(TiO_2)_n$  ακολουθεί το  $Ti^+O_2(TiO_2)_nO_2$ . Στον πίνακα συνοψίζονται οι σειρές που παρατηρούνται στο φάσμα και οι κορυφές που αντιστοιχούν σε αυτές

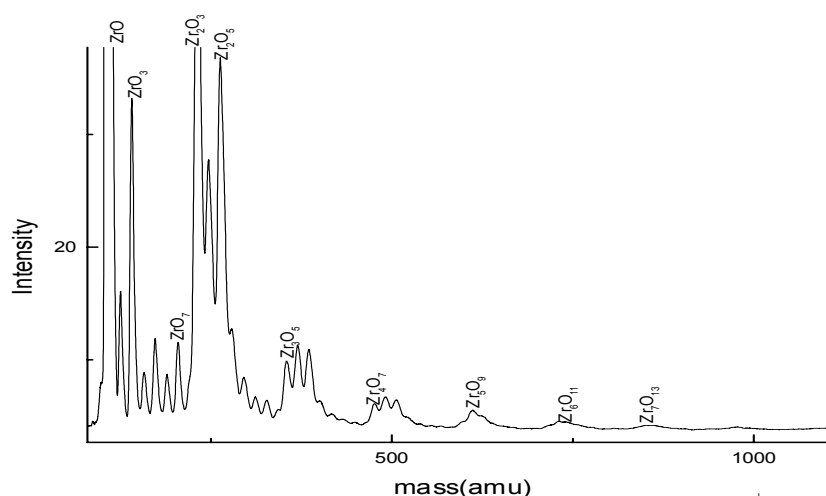
ΣΕΙΡΑ	$Ti^+_xO_y$
$Ti^+O(TiO_2)_n$	(1,1) (2,3) (3,5) (4,7) (5,9) (6,11) (7,13) (8,15) (9,17) (10,19)
$Ti^+O_2(TiO_2)_n$	(2,4) (3,6) (4,8) (5,10) (6,12)
$Ti^+O(TiO_2)_n(O_2)_x$	(1,3) (2,5) (2,7) (3,7) (3,9) (5,11) (6,13)
$Ti^+O_2(TiO_2)_nO_2$	(2,6) (3,8) (4,10)

Θα επιχειρήσουμε τώρα να ερμηνεύσουμε τα προηγούμενα αποτελέσματα με βάση τον αριθμό οξείδωσης. Το  $Ti$  έχει ηλεκτρονιακή διαμόρφωση  $[Ar]4d^24s^2$  επομένως έχει αριθμούς οξείδωσης +4,+3,+2,+1 με κυριότερο από αυτούς όπως προαναφέρθηκε το +4 ως μεγαλύτερο. Επομένως τα μόρια της μορφής  $(TiO_2)_n$  αναμένονται ιδιαίτερα

σταθερά μια και το οξυγόνο έχει αριθμό οξείδωσης  $-2$  . Αναμένει κανείς από τη στιγμή που έχουμε ένα ηλεκτρόνιο λιγότερο ο αριθμοί οξείδωσης του  $Ti^+$  να είναι  $+3,+2,+1$  και άρα οι σταθερότερες ενώσεις του με το οξυγόνο να είναι  $Ti_2^+O_3$  και  $Ti^+O$ . Αναμένεται επομένως ότι η σειρά  $Ti^+O(TiO_2)_n$  θα είναι η πιο σταθερή στο φάσμα μάζας γεγονός το οποίο και επιβεβαιώνεται. Τέλος όσον αφορά την ιδιαίτερη ένταση της κορυφής  $Ti^+O_3$  σε σχέση με τις γειτονικές της ερμηνεύεται θεωρώντας το συγκεκριμένο ιόν ως υπεροξείδιο (αριθμός οξείδωσης οξυγόνου  $-1$ ) οπότε συμπίπτει με τους αριθμούς οξείδωσης του  $Ti^+$  .

### 3.7 ΤΟ ΦΑΣΜΑ ΜΑΖΑΣ ΖΙΡΚΟΝΙΟΥ-ΟΞΥΓΟΝΟΥ

Στο σχήμα 3.4 παρουσιάζεται το φάσμα ζirkονίου οξυγόνου . Προκειμένου να ληφθεί χρησιμοποιήθηκε καθαρός στόχος ζirkονίου (goodfellow 99,9%) ενώ από το nozzle διοχετεύτηκε αέριο οξυγόνο. Το laser που χρησιμοποιήθηκε για την εκρηκτική αποδόμηση του στόχου είναι ένα excimer laser στα 308nm και τα χρονικά delay μεταξύ laser και nozzle καθώς και nozzle με επιταχυντικά πλακίδια ήταν αντίστοιχα 317 και 180nm . Για καλύτερη διακριτική ικανότητα χρησιμοποιήθηκε η διάταξη του reflectron. Παρατηρούνται νησίδες που τα clusters απέχουν μεταξύ τους κατά ένα άτομο κατά ένα άτομο οξυγόνου. Τα πρώτα μέλη των νησίδων αντιστοιχούν σε σειρά της μορφής  $Zr^+O(ZrO_2)_n$  όπου  $n=0,\dots,6$ . Φαίνεται λοιπόν ότι το ουδέτερο μόριο  $ZrO_2$  αποτελεί το building block για αυτού του είδους τα clusters. Μπορεί τέλος κανείς να παρατηρήσει μια διαφορά odd-even μεταξύ των clusters της πρώτης νησίδας γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι τα οξυγόνα προσκολλούνται μοριακά στα ιόντα  $Zr^+O$  και  $Zr^+O_2$  .



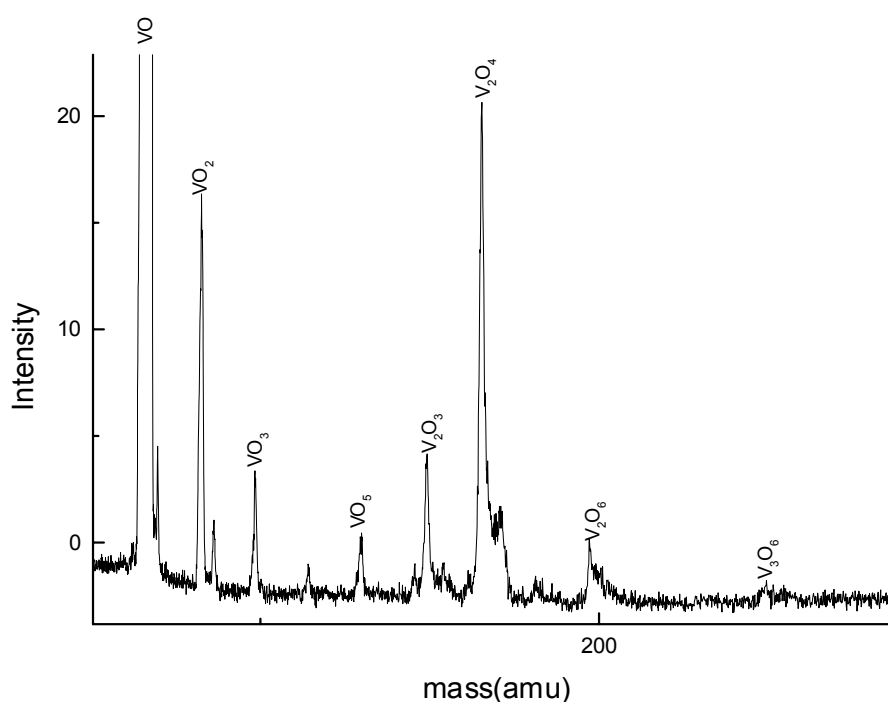
Φάσμα μάζας ζirkονίου οξυγόνου. Εμφανής είναι η σειρά  $Zr^+O(ZrO_2)_n$

ΣΧΗΜΑ 3.4

Η κύρια σειρά του φάσματος ερμηνεύεται με βάση τους αριθμούς οξείδωσης. Το ζirkόνιο ανήκει στην τέταρτη ομάδα και πέμπτη περίοδο του περιοδικού πίνακα με ηλεκτρονιακή δομή  $[Kr](4d^2)(4s^2)$  με αποτέλεσμα ο κυριότερος αριθμός οξείδωσής του να είναι +4 και οι σταθερότερες ενώσεις του με το οξυγόνο να είναι  $ZrO_2$  και  $Zr_2O_4$ . Είναι επομένως λογικό το  $ZrO_2$  να αποτελεί τη δομική μονάδα για τα σχηματιζόμενα clusters. Το αντίστοιχο ανιόν του ζirkονίου έχει ηλεκτρονιακή δομή  $[Kr](4d^1)(4s^2)$  και αριθμούς οξείδωσης +3,+2,+1. Αναμένονται λοιπόν ιδιαίτερης σταθερότητας τα ιόντα  $Zr_2^+O_3$  και  $Zr^+O$  γεγονός που επιβεβαιώνεται και στο φάσμα.

### 3.8 ΤΟ ΦΑΣΜΑ ΜΑΖΑΣ ΒΑΝΑΔΙΟΥ ΟΞΥΓΟΝΟΥ

Στο σχήμα 3.5 φαίνεται το φάσμα μάζας βαναδίου οξυγόνου που πάρθηκε με excimer laser στα 308nm



Φάσμα μάζας βαναδίου οξυγόνου. Ιδιαίτερης έντασης εμφανίζονται τα ιόντα  $V^+O$ ,  $V^+O_2$  και  $V_2^+O_4$ .

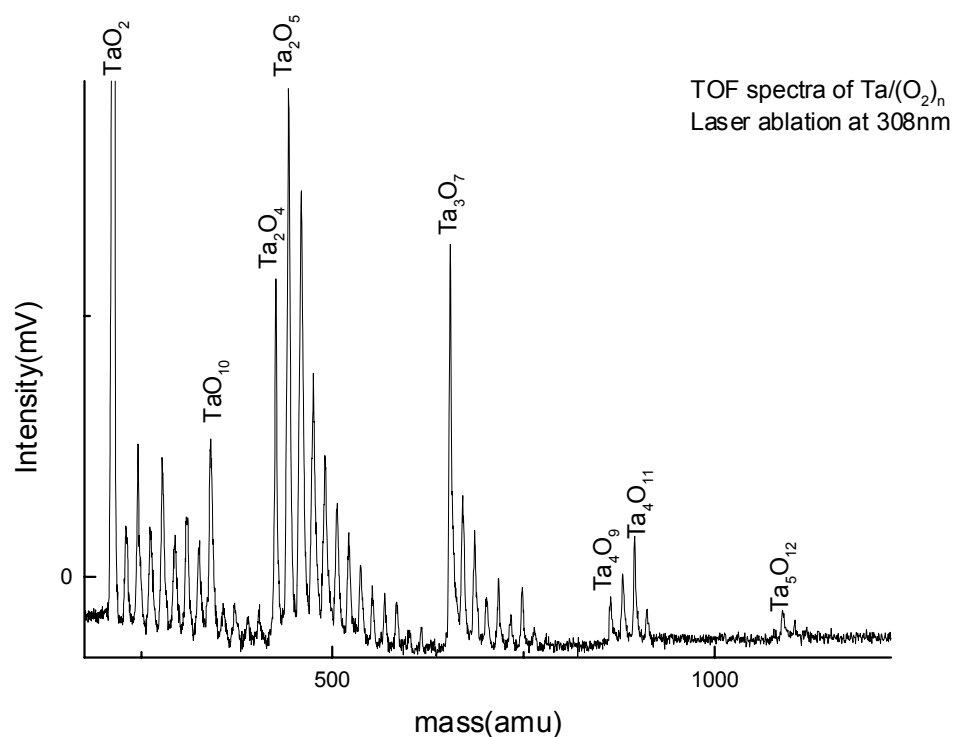
ΣΧΗΜΑ 3.5

Ιδιαίτερης έντασης εμφανίζονται οι κορυφές  $V^+O$ ,  $VO_2$ ,  $V_2^+O_4$ . Παρατηρούμε όπως και στο τιτάνιο την ύπαρξη της σειράς  $(VO_2)_n$  καθώς και την

προσθήκη μοριακών οξυγόνων στο ιόν  $V^+O$ . Μια και το βανάδιο έχει ηλεκτρονιακή διαμόρφωση  $[Ar](3d^3)(4s^2)$  έχει αριθμούς οξείδωσης +5,...+1 το αντίστοιχο ιόν έχει αριθμούς οξείδωσης +4,...,+1. Δικαιολογείται λοιπόν η ένταση των κορυφών  $VO_2$ ,  $V_2^+O_4$ .

### 3.9 ΤΟ ΦΑΣΜΑ ΜΑΖΑΣ ΤΑΝΤΑΛΙΟΥ ΟΞΥΓΟΝΟΥ

Το φάσμα στο σχήμα 3.6 αντιπροσωπεύει το φάσμα μάζας τανταλίου οξυγόνου. Προκειμένου να ληφθεί χρησιμοποιήθηκε καθαρός στόχος τανταλίου (goodfellow 99,9%) ενώ από το nozzle διοχετεύτηκε αέριο οξυγόνο. Το laser που χρησιμοποιήθηκε για την εκρηκτική αποδόμηση του στόχου είναι ένα excimer laser στα 308nm και τα χρονικά delay μεταξύ laser και nozzle καθώς και nozzle με επιταχυντικά πλακίδια ήταν αντίστοιχα 317 και 180nm. Για καλύτερη διακριτική ικανότητα χρησιμοποιήθηκε η διάταξη του reflectron. Η ταυτοποίηση των κορυφών έγινε με βάση την προαναφερθείσα διαδικασία.



Φάσμα μάζας τανταλίου οξυγόνου όπου γίνεται εμφανής η σειρά  $Ta^+O_2(Ta_2O_5)_n$

ΣΧΗΜΑ 3.6

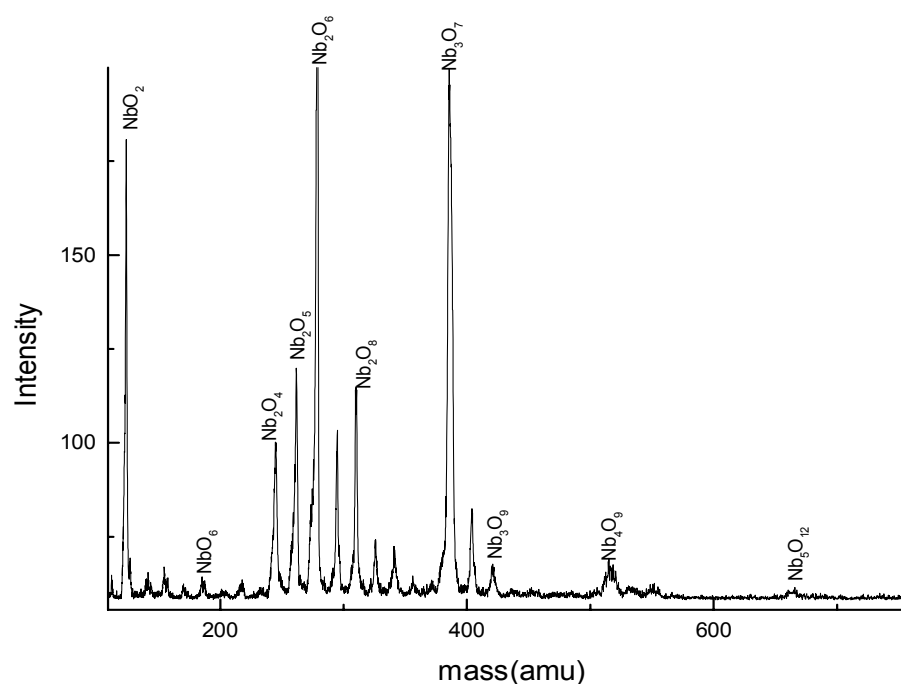
Παρατηρούμε ότι το φάσμα μάζας εμφανίζει πέντε νησίδες κάθε μια από τις οποίες διαφέρει από την προηγούμενη κατά ένα άτομο τανταλίου. Τα πρώτα μέλη των αντίστοιχων νησίδων αποτελούν τα ιόντα :  $Ta^+O_2$   $Ta_2^+O_4$   $Ta_3^+O_7$   $Ta_4^+O_9$  και  $Ta_5^+O_{12}$  ενώ ακολουθούν ιόντα με ένα οξυγόνο επιπλέον. Η πρώτη νησίδα αποτελείται από ιόντα της μορφής  $(Ta^+O_2)O_n$  με  $n=0,12$ . Εύκολα παρατηρεί κανείς την ιδιαίτερη ένταση της κορυφής  $Ta^+O_{10}$ . Υπάρχει μια έντονη διαφορά odd-even δηλαδή τα ιόντα με άρτιο  $n$  είναι ισχυρότερης έντασης από αυτά με περιττό  $n$ . Το γεγονός αυτό μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι τα οξυγόνα προστίθενται στο αρχικό cluster μοριακά ( $O_2$ ) και όχι ατομικά. Η δεύτερη σειρά ξεκινά από το  $Ta_2^+O_4$  και ακολουθούν ιόντα της μορφής  $(Ta_2^+O_4)O_n$  με  $n=0,12$  Ιδιαίτερης έντασης εμφανίζεται η κορυφή  $Ta_2O_5$ . Η τρίτη νησίδα αποτελείται από ιόντα της μορφής  $(Ta_3^+O_7)O_n$  με  $n=0,7$ , η τέταρτη από  $(Ta_4^+O_9)O_n$  με  $n=0,3$  με ιδιαίτερη ένταση η  $Ta_4^+O_{12}$  και η πέμπτη από  $(Ta_5^+O_{12})O_n$  με  $n=0,2$ .

Οι πρώτες κορυφές των νησίδων μπορούν να καταταχτούν σε δύο σειρές την  $Ta^+O_2(Ta_2O_5)_v$  με  $v=0,1,2$  (εντάσσονται οι κορυφές  $Ta^+O_2$   $Ta_3^+O_7$  και  $Ta_5^+O_{12}$ ) και την  $Ta_2^+O_4(Ta_2O_5)_v$   $v=0,1$  (εντάσσονται οι κορυφές  $Ta_2^+O_4$  και  $Ta_4^+O_9$ ). Η ύπαρξη αυτών των δύο σειρών ενισχύεται από την παρόμοια κατανομή των κορυφών στις νησίδες που τα πρώτα τους μέλη αντιστοιχούν στις αντίστοιχες σειρές με χαρακτηριστικότερο παράδειγμα την ύπαρξη της διαφοράς odd-even μεταξύ των κορυφών που ανήκουν στις νησίδες με πρώτα μέλη τα  $Ta^+O_2$  και  $Ta_3^+O_7$ .

Θα επιχειρήσουμε να ερμηνεύσουμε ορισμένα από τα παραπάνω αποτελέσματα με τη βοήθεια της οξειδωτικής βαθμίδας. Το ταντάλιο ανήκει στην πέμπτη ομάδα και έκτη περίοδο του περιοδικού πίνακα και έχει επομένως ηλεκτρονιακή δομή  $[Xe] (4f^{14})(5d^3)(6s^2)$  ενώ το αντίστοιχο θετικό ιόν έχει ηλεκτρονιακή δομή  $[Xe](4f^{14})(5d^2)(6s^2)$ . Η προσέγγιση είναι αρκετά δύσκολη λόγω της ύπαρξης των ηλεκτρονίων στο f τροχιακό. Το ουδέτερο άτομο τανταλίου έχει κυριότερη οξειδωτική κατάσταση +5 και επομένως το  $Ta_2O_5$  αναμένεται ιδιαίτερα σταθερό. Το θετικό ιόν του τανταλίου έχει αριθμό οξείδωσης +4 επομένως αναμένονται ιδιαίτερης σταθερότητας τα ιόντα  $Ta^+O_2$  και  $Ta_2^+O_4$  γεγονός που επιβεβαιώνεται από το φάσμα. Δικαιολογούνται επομένως όλα τα πρώτα μέλη των κορυφών.

### 3.10 ΤΟ ΦΑΣΜΑ ΜΑΖΑΣ ΝΙΟΒΙΟΥ-ΟΞΥΓΟΝΟΥ

Το φάσμα του σχήματος 4.7 αντιπροσωπεύει το φάσμα μάζας νιοβίου οξυγόνου. Προκειμένου να ληφθεί χρησιμοποιήθηκε καθαρός στόχος νιοβίου (goodfellow 99,9%) ενώ από το nozzle διοχετεύτηκε αέριο οξυγόνο. Το laser που χρησιμοποιήθηκε για την εκρηκτική αποδόμηση του στόχου είναι ένα excimer laser στα 308nm και τα χρονικά delay μεταξύ laser και nozzle καθώς και nozzle με επιταχυντικά πλακίδια ήταν αντίστοιχα 138 και 367nm . Για καλύτερη διακριτική ικανότητα χρησιμοποιήθηκε η διάταξη του reflectron.



Φάσμα μάζας νιοβίου οξυγόνου . Ιδιαίτερες έντασεις τα ιόντα  $Nb^+O_2(NbO_2)_n$

ΣΧΗΜΑ 3.7

Και σε αυτό το φάσμα μάζας παρατηρούμε την ύπαρξη νησίδων . Τα πρώτα μέλη των σειρών αντιστοιχούν στις κορυφές  $NbO_2$   $Nb_2O_4$   $Nb_3O_7$   $Nb_4O_9$  και  $Nb_5O_{12}$  ενώ ακολουθούν ατομικά οξυγόνα. Είναι επίσης φανερή η ύπαρξη της διαφοράς odd-even.Μεγάλη ομοιότητα παρουσιάζεται μεταξύ αυτού του φάσματος και του φάσματος του τανταλίου οξυγόνου. Τα πρώτα μέλη των σειρών αντιστοιχούν σε clusters της μορφής  $Nb^+O_2(NbO_2)_n$  και  $Nb_2^+O_2(NbO_2)_n$  με  $v=0,1,2$ .

Το νιόβιο ανήκει στην πέμπτη ομάδα και πέμπτη περίοδο του περιοδικού πίνακα με ηλεκτρονιακή διαμόρφωση  $[Kr]4d^45s^1$  και έχει επομένως κύριο αριθμό



οξειδωσης +5. Αναμένεται επομένως ιδιαίτερης σταθερότητας το ουδέτερο μόριο  $Nb_2O_5$ . Αντίστοιχα το ιόν του νιοβίου έχει κύριο αριθμό οξειδωσης +4 και επομένως αναμένεται ιδιαίτερης σταθερότητας τα ιόντα  $Nb^+O_2$  και  $Nb_2^+O_4$  που αποτελούν και τα πρώτα μέλη των κύριων σειρών. Το φάσμα μάζας είναι πανομοιότυπο εκείνου του τανταλίου και ερμηνεύεται με ακριβώς τον ίδιο τρόπο.

### 3.11 ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ ΣΤΑ ΦΑΣΜΑΤΑ ΜΑΖΑΣ

Όλα τα φάσματα των παραπάνω μετάλλων μεταπτώσεως που μελετήθηκαν ερμηνεύονται με βάση τους αριθμούς οξειδωσης. Οφείλουμε να παρατηρήσουμε ότι τα μέταλλα μετάπτωσης που ανήκουν στην ίδια ομάδα του περιοδικού πίνακα εμφανίζουν παρόμοια φάσματα μάζας με τις ίδιες σταθερές δομές όπως φαίνεται από σύγκριση των φασμάτων τιτανίου-οξυγόνου, ζirkονίου-οξυγόνου καθώς και των νιοβίου και τανταλίου με το οξυγόνο. Με βάση τον αριθμό οξειδωσης μπορούμε να πούμε ότι όλα τα μέταλλα μεταπτώσεως της τρίτης, τέταρτης και πέμπτης ομάδας του περιοδικού πίνακα στις ενώσεις τους με το οξυγόνο εμφανίζουν κύριο αριθμό οξειδωσης που συμπίπτει με τον αριθμό των ηλεκτρονίων της εξωτερικής στοιβάδας (s και d ηλεκτρόνια). Όλες οι κύριες σειρές των φασμάτων αποτελούνται από ένα κεντρικό ιόν στο οποίο προσκολλάται το πιο σταθερό μόριο με βάση την οξειδωτική βαθμίδα. Στις ενώσεις του με τα συγκεκριμένα μέταλλα πολλές φορές το οξυγόνο εμφανίζεται με αριθμό οξειδωσης -1 δημιουργώντας υπεροξειδία. Τέλος παρατηρούμε ότι το οξυγόνο συνδέεται μοριακά γεγονός που δικαιολογεί τη διαφορά odd-even. Στον ακόλουθο πίνακα συνοψίζονται οι κύριες σειρές των φασμάτων που ερμηνεύονται με βάση τον αριθμό οξειδωσης.

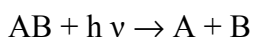
ΣΤΟΙΧΕΙΟ	ΚΥΡΙΑ ΣΕΙΡΑ	
V	$V_nO_n$	
Ti	$Ti^+O(TiO_2)_n$	
Zr	$Zr^+O(ZrO_2)_n$	
Nb	$Nb^+O_2(Nb_2O_5)$	$Nb_2^+O_4(Nb_2O_5)$
Ta	$Ta^+O_2(Ta_2O_5)$	$Ta_2^+O_4(Nb_2O_5)$

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

### ΦΩΤΟΔΙΑΣΠΑΣΗ ΤΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ

#### 4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στα περισσότερα πολυατομικά μόρια όπως και στα cluster υπάρχει ένα πλήθος διεγερμένων καταστάσεων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα αν ένα cluster ακτινοβοληθεί με φωτόνιο κατάλληλου μήκους κύματος που οδηγεί σε φωτοδιάσπαση να δίνει διάφορα φωτοθραύσματα. Η διαδικασία περιγράφεται από τη σχέση :



Η διαδικασία της φωτοδιάσπασης επιλεγμένων ιόντων αποτελεί μια πολύ ισχυρή μέθοδο για να αντλήσει κανείς πληροφορίες για τις δυναμικές επιφάνειες, τη δυναμική και τις οπτικές ιδιότητες του μέσου. Χρησιμοποιήσαμε την παραπάνω διαδικασία προκειμένου να μελετήσουμε τις πιθανές δομές των οξειδίων του τιτανίου.

#### 4.2 ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ ΑΠΟ ΤΑ ΦΑΣΜΑΤΑ ΦΩΤΟΔΙΑΣΠΑΣΗΣ

Η φασματοσκοπία μάζας με τη προσθήκη του reflectron μας βοηθά στο να πραγματοποιήσουμε τη φασματοσκοπία φωτοδιάσπασης. Τα παραγόμενα από την πηγή ιόντα μπορούν να απομονωθούν μετά το mass gate και να μελετηθούν χωριστά. Μπορούμε έτσι να τα φωτοδιασπάσουμε. Οι πληροφορίες που παίρνει κανείς από τη διαδικασία της φωτοδιάσπασης μας βοηθούν στην μελέτη της γεωμετρικής και ηλεκτρονιακής δομής του υπό μελέτη cluster<sup>[14,15,16,17,18]</sup>. Θεωρώντας κανείς ότι η διεργασία απορρόφησης ενός φωτονίου από το σύστημα αποτελεί εναπόθεση ενέργειας στο σύστημα η οποία διαμοιράζεται στους βαθμούς ελευθερίας του συστήματος, οι δεσμοί που θα σπάσουν να είναι οι πιο ασθενείς. Με αυτό τον τρόπο αντλούμε πληροφορία για το ποιο είναι το ιόν γύρω από τον οποίο θα δομηθούν τα μεγαλύτερα clusters.

### 4.3 ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΦΩΤΟΔΙΑΣΠΑΣΗΣ

Τα παραγόμενα κατά τη φωτοδιάσπαση ιόντα – θραύσματα έχουν την ίδια ταχύτητα με το μητρικό και επομένως τον ίδιο χρόνο πτήσης σε περιοχή ελεύθερου πεδίου. Παρόλα αυτά έχουν διαφορετικές κινητικές ενέργειες. Έστω  $m_p$  και  $m_f$  η μάζα του πατρικού και του θυγατρικού ιόντος αντίστοιχα και  $K_p$ ,  $K_f$  οι αντίστοιχες κινητικές ενέργειες. Εφόσον τα ιόντα έχουν την ίδια ταχύτητα τότε

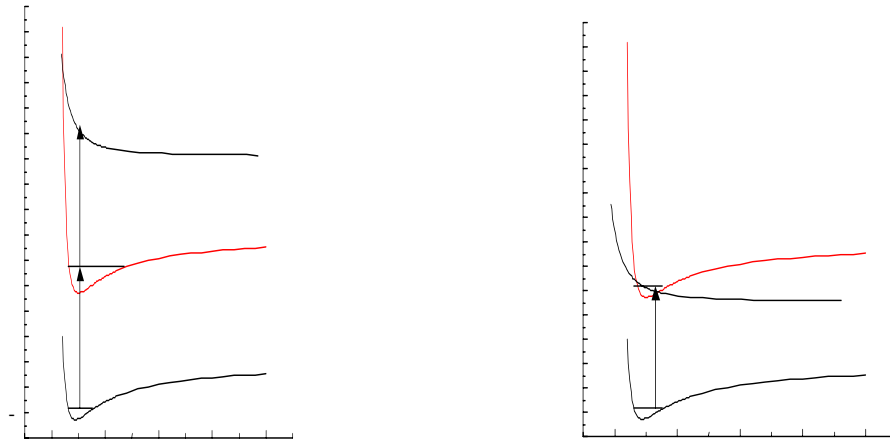
$$\frac{K_p}{K_f} = \frac{m_p}{m_f} \Leftrightarrow K_f = K_p \frac{m_f}{m_p}$$

Το βάθος εισχώρησης στο reflectron δίνεται από τη σχέση  $\chi = K/q \cdot E$  όπου  $K$  η κινητική ενέργεια του ιόντος,  $q$  το φορτίο του και  $E$  η ενέργεια του ηλεκτρικού πεδίου του reflectron. Επομένως το βάθος εισχώρησης για το μητρικό και για το θυγατρικό ιόν είναι διαφορετικό και οι σχέσεις που συνδέει τα δύο διαστήματα και τους αντίστοιχους χρόνους πτήσης είναι:

$$X_f = X_p \frac{m_f}{m_p} \qquad t_f = 4t_p \frac{m_f}{m_p}$$

Η τελευταία σχέση φανερώνει ότι ο χρόνος που καταναλώνεται στο reflectron θα είναι μικρότερος για το θραύσμα σε σχέση με το μητρικό ιόν και μάλιστα ο λόγος των αντίστοιχων χρόνων είναι ανάλογος του λόγου των μαζών. Γνωρίζοντας κανείς τους χρόνους πτήσης του πατρικού και του θυγατρικού ιόντος καθώς και τη μάζα του πατρικού ιόντος είναι σε θέση να υπολογίσει το χρόνο πτήσης των θραυσμάτων. Αυτή η μέθοδος χρησιμοποιήθηκε για την ταυτοποίηση των θραυσμάτων της φωτοδιάσπασης.

#### 4.4 ΟΙ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΤΗΣ ΦΩΤΟΔΙΑΣΠΑΣΗΣ



Στο σχήμα φαίνονται δύο από τους μηχανισμούς της φωτοδιάσπασης. Αριστερά η πολυφωτονική διεργασία και δεξιά η φωτοδιάσπαση λόγω curve crossing.

ΣΧΗΜΑ 4.1

Δύο είναι κυρίως οι μηχανισμοί με τους οποίους γίνεται η φωτοδιάσπαση ενός οξειδίου μετάλλου μεταπτώσεως. Θεωρώντας ότι το cluster βρίσκεται στη θεμελιώδη ηλεκτρονική κατάσταση ένα φωτόνιο διεγείρει το ιόν σε διεγερμένη σταθερή ηλεκτρονική κατάσταση υπακούοντας πάντα στους κανόνες επιλογής. Αν η πυκνότητα των φωτονίων είναι αρκετά μεγάλη ένα δεύτερο φωτόνιο διεγείρει το ιόν σε απωστικό δυναμικό αναγκάζοντάς το να σπάσει.

Τα συστήματα των οξειδίων των μετάλλων μετάπτωσης έχουν πολλές απωστικές δυναμικές επιφάνειες που πολλές φορές διασταυρώνονται με σταθερές δυναμικές επιφάνειες. Υπάρχει επομένως μεγάλη πιθανότητα μια απωστική καμπύλη να τέμνει την ηλεκτρονική κατάσταση στην οποία είναι διεγερμένο το μόριο με αποτέλεσμα ένα μέρος από τα cluster που φωτοδιεγείρονται να οδηγούνται σε διάσπαση. Στο σχήμα 4.1 αναπαριστώνται οι αντίστοιχες διαδικασίες.

#### 4.5 ΕΝΕΡΓΟΣ ΔΙΑΤΟΜΗ ΦΩΤΟΔΙΑΣΠΑΣΗΣ

Η απορρόφηση του φωτός από ένα σύμπλοκο αποτελεί στην ουσία εναπόθεση ενέργειας στο σύστημα. Χρησιμοποιώντας μονοχρωματική ακτινοβολία το σύστημα διεγείρεται από την αρχική κατάσταση  $s_i$  στην τελική κατάσταση  $s_f$ . Αρκεί η συγκεκριμένη μετάβαση να είναι επιτρεπτή. Η ενεργειακή διαφορά μεταξύ των δύο καταστάσεων ισούται με την ενέργεια  $hf$  του απορροφούμενου φωτονίου. Η διεγερμένη κατάσταση αποδιεγείρεται μέσω τριών καναλιών τα οποία είναι ιονισμός, διάσπαση και τέλος φθορισμός. Αν  $\sigma_{\text{ionization}}$ ,  $\sigma_{\text{fragmentation}}$ ,  $\sigma_{\text{fluorescence}}$  η ενεργός διατομή για κάθε μια από τις παραπάνω διαδικασίες η συνολική ενεργός διατομή απορρόφησης είναι:

$$\sigma_{\text{absorption}} = \sigma_{\text{storage}} + \sigma_{\text{ionization}} + \sigma_{\text{fragmentation}} + \sigma_{\text{fluorescence}}$$

Μια και τα clusters που μελετούνται είναι θετικά φορτισμένα ιόντα στην θεμελιώδη ηλεκτρονιακή κατάσταση η διεργασία του ιονισμού μπορεί να αποκλειστεί λόγω του υψηλού δευτέρου δυναμικού ιονισμού καθώς και του γεγονότος ότι αποκλείεται η πιθανότητα πολυφωτονικού ιονισμού λόγω χαμηλής έντασης του laser φωτοδιάσπασης. Περιορίζεται επομένως η ενεργός διατομή της απορρόφησης στο άθροισμα της ενεργού διατομής των διαδικασιών της φωτοδιάσπασης και φθορισμού. Επειδή δεν μπορεί με την πειραματική διάταξη που χρησιμοποιούμε να δοθεί σχέση για το λόγο της ενεργού διατομής των δύο διεργασιών συμπεραίνουμε ότι η ενεργός διατομή φωτοδιάσπασης είναι το κατώτατο όριο της ενεργού διατομής της φωτοαπορρόφησης.

Η ενέργεια του απορροφούμενου φωτονίου διαμοιράζεται στους βαθμούς ελευθερίας του cluster. Αν η συγκεκριμένη ενέργεια υπερβαίνει την ενέργεια δεσμού μεταξύ κάποιων υποομάδων του cluster τότε αυτό σπάει πραγματοποιώντας τη διεργασία της φωτοδιάσπασης,

Προκειμένου να εξάγουμε την ενεργό διατομή της φωτοδιάσπασης χρησιμοποιούμε την ακόλουθη σχέση:  $\Delta N_p = -\sigma \Phi N_p - \alpha N_p$ . Το  $\Delta N$  αντιστοιχεί στην αλλαγή του αριθμού των μητρικών ιόντων  $N_p$  διαμέσου της φωτοδιάσπασης με ενεργό διατομή  $\sigma$ . Η πυκνότητα φωτονίων (laser fluence) του παρέχει το laser φωτοδιάσπασης είναι  $\Phi$  (φωτόνια/cm<sup>2</sup>). Ένας επιπλέον όρος ( $\alpha$ ) εισάγεται και παριστάνει τη διάσπαση μέσω των συγκρούσεων με τα πλέγματα του ηλεκτροστατικού καθρέπτη (reflectron). Θεωρούμε για την ισχύ της παραπάνω σχέσης ότι όλα τα μητρικά ιόντα διεγείρονται από τον παλμό του φωτός. Από την

παραπάνω σχέση προκύπτει ο νόμος του Beer  $N_p = N_0 \exp(-\sigma\Phi - a)$  με αρχικό αριθμό μητρικών ιόντων  $N_0$  Κρατώντας το laser της φωτοδιάσπασης κλειστό μπορούμε να

$$a = \ln \frac{N_p + N_f}{N_p}$$

εξάγουμε τη σταθερά  $a$  ως:

Και την ενεργό διατομή της φωτοδιάσπασης ως

$$\sigma_{tot} = \frac{1}{\Phi} \left( \ln \frac{N_{pon} + N_{fon}}{N_{pon}} - a \right)$$

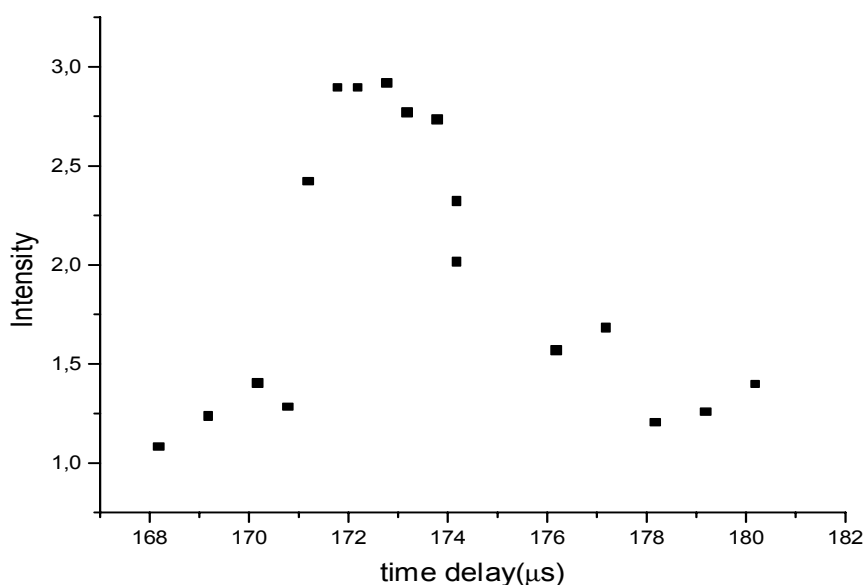
Όπου ο συμβολισμός  $on$  αντιστοιχεί στις εντάσεις όπου το επιλεγμένο ιόν ακτινοβολεί από το laser φωτοδιάσπασης.

#### 4.6 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Για να γίνουν τα πειράματα της φωτοδιάσπασης χρησιμοποιήθηκε η πειραματική διάταξη της Αριάδνης. Επειδή τα πειράματα φωτοδιάσπασης είναι περίπλοκα και χρονοβόρα πριν πραγματοποιηθούν ελέγξαμε αν υπάρχει φωτοδιάσπαση στα 308nm με τη βοήθεια των φασμάτων μάζας. Έχοντας πάρει φάσματα μάζας των οξειδίων των μετάλλων μεταπτώσεως με τη βοήθεια δύο μηκών κύματος (1064nm και 308nm) τα συγκρίναμε μεταξύ τους. Τα συστήματα του ζirkονίου του βαναδίου του νιοβίου και του τανταλίου με το οξυγόνο δεν παρουσιάζουν καμιά διαφορά στα φάσματα μάζας τους είτε αυτά παρθούν με 1064nm είτε με 308nm. Δεν συμβαίνει όμως και το ίδιο με το φάσμα μάζας τιτανίου οξυγόνου. Πιο συγκεκριμένα παρατηρήθηκε ότι αν και τα πειράματα γίνονταν στις ίδιες συνθήκες (πίεση αερίου στο θάλαμο) το φάσμα των 308 nm δεν παρουσίαζε τη σειρά της μορφής  $Ti^+O(TiO_2)_n$  για  $n$  μεγαλύτερο του 5. Παρατηρήθηκε επίσης ότι οι κορυφές του φάσματος ήταν ιδιαίτερα υπερυψωμένες σε σχέση με τις αντίστοιχες στα 1064nm. Η παρατήρηση αυτή μας οδήγησε στο συμπέρασμα ότι ορισμένα clusters οξειδίων του τιτανίου φωτοδιασπώνται στα 308nm.

Προκειμένου να επιβεβαιώσουμε αυτό το γεγονός κάναμε ένα πείραμα όπου το ένα laser(1064nm) παρήγαγε τα ιόντα ενώ το άλλο (308nm) ακτινοβολούσε το πλάσμα σε

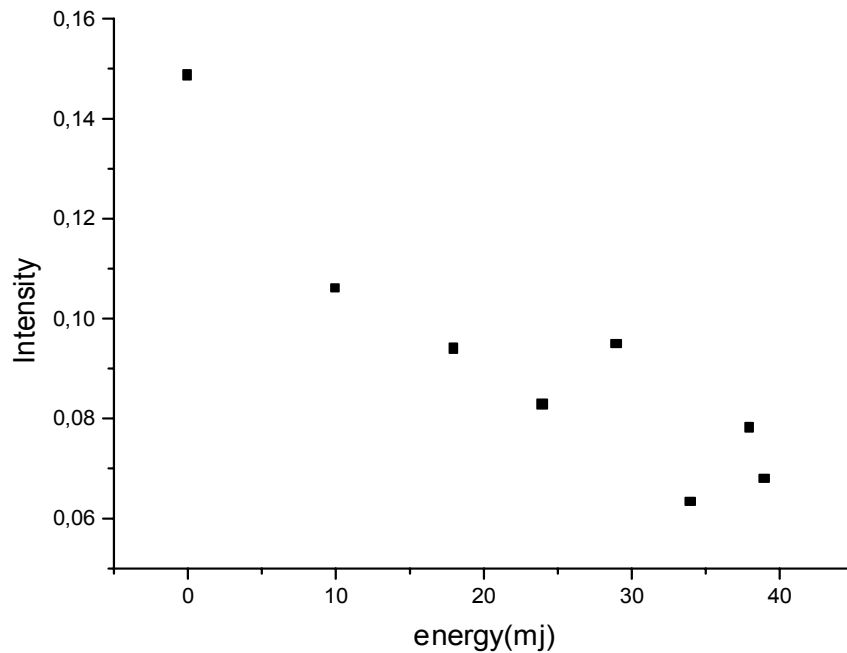
απόσταση 5mm τη στιγμή της παραγωγής του (two laser experiment) μεταβάλλοντας αρχικά τη χρονική καθυστέρηση μεταξύ των δυο laser και κατόπιν μεταβάλλοντας την ενέργεια του laser των 308nm. Κατά τη μεταβολή της χρονικής καθυστέρησης των δύο laser παρατηρήθηκε αύξηση της έντασης για κορυφές των κύριων σειρών του φάσματος (κεφάλαιο 3) για  $n < 5$  για  $\Delta t$  από 168 έως 173 $\mu s$  και ακολούθως μείωση για  $\Delta t$  από 173 έως 179  $\mu s$ . Το αντίστροφο φαινόμενο παρατηρείται για κορυφές με  $n > 5$ . Στο διάγραμμα 4.2 παριστάνεται η μεταβολή της έντασης του  $Ti_2O_5$  συναρτήσει της χρονικής διαφοράς μεταξύ των δύο laser.



Ένταση του  $Ti_2O_5$  συναρτήσει της χρονικής καθυστέρησης των δύο laser

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.2

Όπως παρατηρούμε η φωτοδιάσπαση λαμβάνει χώρα σε χρόνους από 172 $\mu s$  έως 174  $\mu s$ . Κρατώντας κατόπιν σταθερό το time delay σε  $t=172,8\mu s$  προβήκαμε σε μεταβολή της έντασης του laser φωτοδιάσπασης. Παρατηρείται ότι για τις κορυφές των κύριων σειρών μέχρι  $n=4$  γραμμική αύξηση της έντασης των κορυφών ενώ για  $n>4$  γραμμική μείωση της έντασης των αντίστοιχων κορυφών. Στο διάγραμμα 4.3 μπορούμε να δούμε την μείωση της έντασης για την κορυφή  $Ti_5O_{11}$ .



Μείωση της έντασης του  $Ti_5O_{11}$  με αύξηση της έντασης του laser. Η μείωση της έντασης οφείλεται στη διεργασία της φωτοδιάσπασης.

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.3

Τα παραπάνω μας οδηγούν στο γεγονός ότι τα clusters των οξειδίων του τιτανίου με  $n > 4$  είναι πολύ πιο ασθενή από αυτά με  $n < 4$ . Λόγο της γραμμικής εξάρτησης καθώς και λόγω της ύπαρξης φωτοδιάσπασης σε σχετικά χαμηλές εντάσεις laser συμπεραίνουμε ότι η όλη διεργασία γίνεται με ένα φωτόνιο.

Όλα τα αποτελέσματα των παραπάνω πειραμάτων οδήγησαν στο αποτέλεσμα ότι κάποια από τα οξείδια του τιτανίου φωτοδιασπώνται στα 308nm. Το επόμενο βήμα αποτέλεσε η φωτοδιάσπαση επιλεγμένων οξειδίων του τιτανίου ως εξής. Με τη διαδικασία που περιγράφηκε στο τρίτο κεφάλαιο πήραμε τα αντίστοιχα φάσματα μάζας των οξειδίων του μετάλλου. Για την εκρηκτική αποδόμηση του στόχου χρησιμοποιήθηκε excimer laser στα 308nm. Αν και θα ήταν προτιμότερη η χρήση του 1064 για την παραγωγή όσο το δυνατόν μεγαλύτερων clusters προβλήματα που δημιουργήθηκαν με το συγκεκριμένο laser μας ανάγκασαν να χρησιμοποιήσουμε τα 308 nm. Αρχικά το φάσμα πάρθηκε χωρίς reflectron προκειμένου να καθοριστούν οι χρόνοι πτήσης των ιόντων μέχρι τον πρώτο ανιχνευτή ο οποίος βρίσκεται ακριβώς πίσω από το mass gate. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να γνωρίζουμε τους χρόνους στους οποίους τα clusters διέρχονται από το mass gate καθότι είναι περίπου ίδιοι με τους χρόνους πτήσης των ιόντων μέχρι τον πρώτο ανιχνευτή.

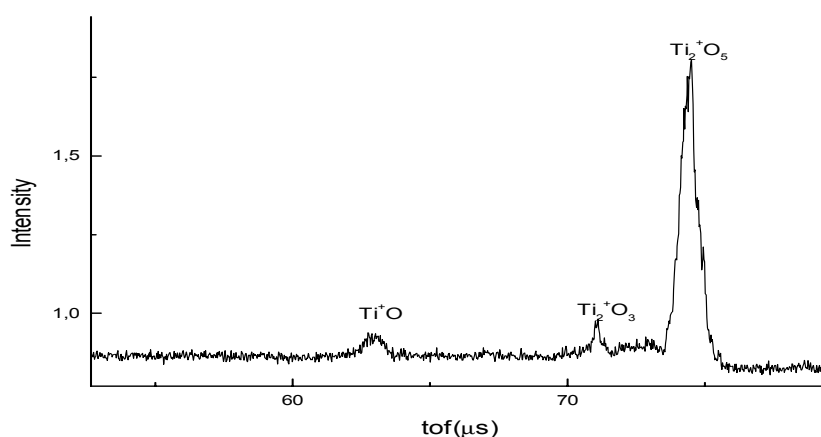
Ακολούθως πήραμε το φάσμα μάζας με τη βοήθεια του reflectron. Απομονώσαμε κάθε ιόν με τη χρήση του mass gate το οποίο παραμένει ανοικτό για χρόνο της



τάξεως των 10μs ενώ την ίδια στιγμή το ιόν ακτινοβολείται από ένα άλλο excimer laser στα 308nm. Το ιόν φωτοδιασπάται (αν αυτό είναι δυνατό) και το πατρικό καθώς και τα θραύσματα ανιχνεύονται στο MCP μετά το reflectron. Το laser φωτοδιάσπασης εισέρχεται από κατάλληλο παράθυρο χαλαζία που υπάρχει μετά το mass gate κάθετα στο φασματογράφο. Πειραματικά μεγάλη προσοχή δόθηκε στο να περνάει όλη η δέσμη των φωτονίων του laser φωτοδιάσπασης μέσα στο φασματογράφο προκειμένου να είμαστε σίγουροι ότι όλο το πακέτο των ιόντων ακτινοβολείτε. Μεγάλη προσοχή δόθηκε επίσης στο time delay μεταξύ του laser που χρησιμοποιήθηκε για τη παραγωγή της μοριακής δέσμης και του mass gate καθώς και του mass gate με το laser της φωτοδιάσπασης. Στον πίνακα 4.1 αναφέρουμε τα αποτελέσματα που πήραμε κατά τη φωτοδιάσπαση συγκεκριμένων ιόντων για το σύστημα τιτανίου οξυγόνου ενώ στο διάγραμμα 4.4 φαίνεται η φωτοδιάσπαση του  $Ti_2O_5$ .

Mass selected cluster	Photofragments ions
$Ti_2O_3$	$TiO$
$Ti_2O_4$	$TiO, Ti_2O_2, Ti_2O_3, TiO_3$
$Ti_2O_5$	$TiO, Ti_2O_3$
$Ti_3O_3$	$TiO$
$Ti_3O_4$	$Ti_3O_3, Ti_2O_3, TiO$
$Ti_3O_5$	$Ti_3O_3, Ti_2O_3, TiO$
$Ti_3O_6$	$Ti_3O_5, TiO$

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.1



Η φωτοδιάσπαση του cluster  $Ti_2O_5$

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.4

4.7 ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ ΣΤΑ ΦΑΣΜΑΤΑ ΦΩΤΟΔΙΑΣΠΑΣΗΣ ΤΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ  
TITANIOY

Η πρώτη παρατήρηση που έχει να κάνει κανείς στα φάσματα φωτοδιάσπασης αφορά το γεγονός ότι τα οξείδια του νιοβίου, τανταλίου, ζirkονίου και βαναδίου δεν φωτοδιασπώνται στα 308nm. Από τα οξείδια των μετάλλων μεταπτώσεως που μελετήθηκαν μόνο μερικά οξείδια του τιτανίου φωτοδιασπώνται στα 308nm. Τα οξείδια  $TiO_{\chi}$  δεν φωτοδιασπώνται. Η σύγκριση των φασμάτων μάζας στα 308nm και στα 1064 nm δείχνει ότι τα clusters  $Ti_{\chi}O_y$  για  $\chi > 5$  φωτοδιασπώνται. Τα μόνα οξείδια που μπορέσαμε να φωτοδιασπάσουμε αντιστοιχούν σε clusters της μορφής  $Ti_{\chi}O_y$  με  $\chi=1,2$ .

Όλα τα clusters όταν φωτοδιασπώνται δίνουν σε ιδιαίτερα αυξημένη ένταση το ιόν  $Ti^{+}O$  γεγονός που επιβεβαιώνει την υπόθεση ότι το  $Ti^{+}O$  αποτελεί τον πυρήνα δόμησης των οξειδίων του τιτανίου. Είναι επομένως λογικό να υποθέσουμε ότι τα clusters που ανήκουν στην κύρια σειρά του φάσματος δομούνται με την συναρμογή ουδέτερων μορίων  $TiO_2$  γύρω από έναν πυρήνα  $Ti^{+}O$  και επομένως δικαίως υποθέσαμε ότι ταξινομούνται σε σειρά της μορφής  $Ti^{+}O(TiO_2)_n$ .

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

### ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΜΕΣΩ ΚΡΟΥΣΕΩΝ

#### 5.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Σε αυτό το μέρος της εργασίας ασχολούμαστε με τη μέθοδο τη διάσπαση μέσω κρούσεων (collision induced dissociation-CID) . Όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 4 η απορρόφηση φωτονίων από ένα σύστημα αποτελεί εναπόθεση ενέργειας σε αυτό. Ένας άλλος τρόπος να εναποθέσει κανείς ενέργεια σε κάποιο cluster προκειμένου να το διασπάσει είναι να το αναγκάσει να συγκρουστεί με κάποιο άλλο σωματίο. Μια μέθοδος που μπορεί να επιτευχθεί αυτό είναι η σύγκρουση δύο μοριακών δεσμών ή η διέλευση μιας μοριακής δέσμης μέσα από χώρο ο οποίος περιέχει αέριο<sup>[19]</sup>. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήσαμε τη δεύτερη διαδικασία. Τα οξειδία που επιλέχθηκαν να διασπαστούν με αυτή τη μέθοδο είναι τα οξειδία του νιοβίου και του τανταλίου.

#### 5.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Προκειμένου να επιτύχουμε την διάσπαση των οξειδίων έγινε καινούρια προσθήκη στο φασματογράφο μάζας. Συγκεκριμένα μεταξύ του δεύτερου και του τρίτου θαλάμου προστέθηκε ένας επιπλέον θάλαμος (θάλαμος συγκρούσεων) μήκους 280mm. Ο θάλαμος αυτός συνδέεται μέσω μιας στρόφιγκας με το απαραίτητο για τη CID ευγενές αέριο που εισέρχεται στο θάλαμο . Περνώντας η μοριακή δέσμη μέσα από το θάλαμο συγκρούεται με τα άτομα που υπάρχουν εκεί και τα clusters διασπώνται . Το mass gate μεταφέρθηκε πριν το θάλαμο των κρούσεων προκειμένου να γίνεται επιλογή ιόντων πριν αυτά διασπαστούν. Τέλος ο θάλαμος που χρησιμοποιείται για τις συγκρούσεις αντλείται από μια turbo αντλία προκειμένου να διατηρηθεί χαμηλή η πίεση στον υπόλοιπο χώρο του φασματογράφου. Η πίεση στο χώρο του cid μετράται με ένα μανόμετρο θερμικής καθόδου

Πειραματικά ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία. Αρχικά έχοντας τον θάλαμο που πραγματοποιούνται οι συγκρούσεις σε κενό της τάξεως των  $10^{-7}$  mbar πήραμε το φάσμα μάζας με τη βοήθεια του reflectron προκειμένου να καθορίσουμε τους χρόνους πτήσης των ιόντων και να προβούμε σε νέα βαθμονόμηση του φασματογράφου. Κατόπιν γεμίσαμε τον θάλαμο των συγκρούσεων με ευγενές αέριο

και παρατηρήσαμε αν υπάρχουν διαφορές στο φάσμα μάζας. Χρησιμοποιήθηκαν τρία διαφορετικά αέρια στο θάλαμο των συγκρούσεων (Ar, He, Ne) . Τελικά προχωρήσαμε στη διάσπαση συγκεκριμένων οξειδίων προκειμένου να βρούμε τη δομή τους. Επίσης πάρθηκε το φάσμα των συγκρούσεων σε διάφορες πιέσεις για το αέριο του θαλάμου.

### 5.3 ΔΙΑΒΑΣΗ ΜΟΡΙΑΚΗΣ ΔΕΣΜΗΣ ΜΕΣΑ ΑΠΟ ΥΛΙΚΟ

Καθώς η μοριακή δέσμη εισέρχεται στο θάλαμο με το ευγενές αέριο τα ιόντα της δέσμης συγκρούονται με τα άτομα του ευγενούς αερίου. Έστω  $n$  η πυκνότητα των ατόμων του ευγενούς αερίου στο θάλαμο. Ο ολικός αριθμός  $dN$  των ατόμων του ευγενούς αερίου που υπάρχουν σε ένα τμήμα μήκους  $dx$  και διατομής  $S$  είναι  $dN = n S dx$ . Η ολική ενεργός διατομή όλων των ατόμων που βρίσκονται στον παραπάνω όγκο θα είναι  $d\sigma_{ολ} = \sigma dN = n S dx$ . Αν  $I_0$  η ροή των σωματιδίων της μοριακής δέσμης και  $I(x)$  η ροή των σωματιδίων που δεν έχουν υποστεί σύγκρουση σε βάθος  $x$  ο αριθμός των συγκρούσεων ισούται με  $I(x) \sigma n dx$ . Ο αριθμός αυτός ισούται βέβαια και με τη διαφορά του αριθμού των σωματιδίων που εισέρχονται ( $I(x) S$ ) μείων αυτών που εξέρχονται ( $I(x+dx) S$ ) επομένως:

$$I(x) \sigma n dx = S (I(x) - I(x+dx)) = -S dI(x)$$

Λύνοντας των παραπάνω διαφορική εξίσωση καταλήγουμε στη σχέση των Beer-Lambert :

$$I(x) = I_0 e^{-\sigma n x}$$

Η πυκνότητα  $n$  του ευγενούς αερίου μπορεί να υπολογιστεί με βάση την καταστατική εξίσωση των ευγενών αερίων με την προϋπόθεση ότι γνωρίζουμε την πίεση και τη θερμοκρασία του θαλάμου. Η αρχική ένταση της δέσμης των ιόντων υπολογίζεται ως εξής:  $I_0 = I(x) + \Sigma I_{frag}$  προσθέτοντας δηλαδή την ένταση του ιόντος που πέρασε το θάλαμο με την ένταση όλων των παραγόμενων θραυσμάτων και υποθέτοντας ότι όλα τα ιόντα φτάνουν μέχρι τον ανιχνευτή. Λύνοντας την παραπάνω σχέση υπολογίζουμε την ενεργό διατομή των κρούσεων ως

$$\sigma = (1/nx) \ln(I_0/\Sigma I_f)$$

Από τον παραπάνω όρο πρέπει να αφαιρεθούν οι εντάσεις των θραυσμάτων όταν ο θάλαμος δεν περιέχει αέριο, θραύσματα που οφείλονται στις συγκρούσεις με τα πλέγματα του reflectron.

#### 5.4 ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΚΑΙ ΣΥΣΤΗΜΑ ΚΕΝΤΡΟΥ ΜΑΖΑΣ

Τα φαινόμενα της σκέδασης μεταξύ δύο σωματιδίων 1, και 2 μελετούνται από τη σκοπιά δύο συστημάτων αναφοράς, του συστήματος κέντρου μάζας και του εργαστηριακού συστήματος. Ως εργαστηριακό σύστημα αναφοράς ορίζεται το σύστημα εκείνο στο οποίο πραγματοποιούνται οι μετρήσεις και όπου οι ταχύτητες των σωματιδίων 1 και 2 είναι  $V_1$  και  $V_2$  αντίστοιχα. Το σύστημα του κέντρου μάζας είναι ένα σύστημα το οποίο εφαρμόζεται πάνω στο κέντρο μάζας των δύο σωματιδίων και η συνολική ορμή είναι μηδέν.

Η σχετική ταχύτητα  $V_{rel}$  μεταξύ των δύο σωματιδίων στο σύστημα εργαστηρίου είναι:

$$\vec{V}_{rel} = \vec{V}_1 - \vec{V}_2$$

Στην προκειμένη περίπτωση που εξετάζουμε την σκέδαση ενός σωματιδίου μάζας  $m_1$  με ένα αέριο μάζας  $m_2$  το οποίο θεωρούμε ότι βρίσκεται σε ηρεμία σε ένα θάλαμο κρούσεων ισχύει:

$$\vec{V}_2 = 0 \Leftrightarrow V_{rel} = V_1$$

Η ενέργεια στο εργαστηριακό σύστημα αναφοράς είναι :

$$E_{lab} = \frac{1}{2} m_1 V_1^2$$

Ενώ η ενέργεια κρούσης δίνεται από τη σχέση:

$$E_{coll} = \frac{1}{2} \mu V_{rel}^2 = \frac{1}{2} \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} V_1^2$$

όπου  $\mu$  η ανηγμένη μάζα του συστήματος και επομένως:

$$E_{col} = \frac{m_2}{m_1 + m_2} E_{lab}$$

#### 5.5 ΤΟ ΦΑΣΜΑ CID ΤΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΝΙΟΒΙΟΥ

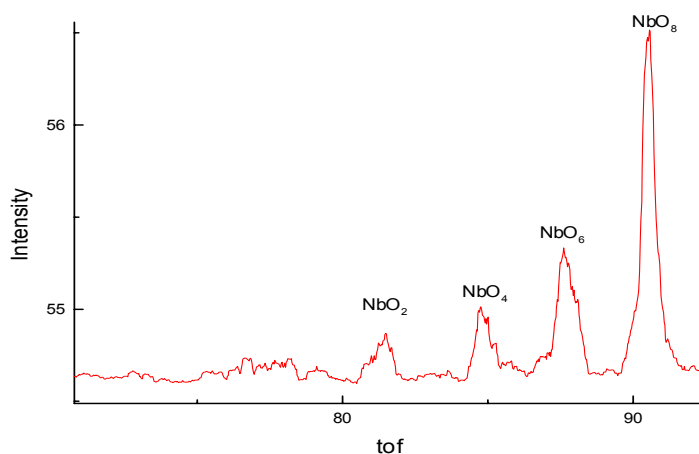
Το πρώτο σύστημα που χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα της cid είναι το σύστημα οξειδίων Νιοβίου οξυγόνου . Η πειραματική διεργασία καθώς και η ταυτοποίηση των θραυσμάτων έγινε με βάση τη διεργασία που περιγράφηκε προηγουμένως. Προχωρήσαμε σε διάσπαση επιλεγμένων μαζών χρησιμοποιώντας για

αέριο συγκρούσεων (buffer gas) το ήλιο. Στον πίνακα 5.1 φαίνονται οι μάζες που επιλέχτηκαν και τα αντίστοιχα θραύσματα που έδωσαν.

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.1

Parent	Ion fragments	ΜΕΣΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΚΡΟΥΣΗΣ $E_{CM}(eV)$
NbO <sub>2</sub>	NbO (ασθενής)	19,35
NbO <sub>3</sub>	NbO <sub>2</sub> (ασθενής)	17,14
NbO <sub>4</sub>	NbO <sub>2</sub>	15,38
NbO <sub>5</sub>	NbO <sub>4</sub> NbO <sub>3</sub> NbO <sub>2</sub>	13,65
NbO <sub>6</sub>	NbO <sub>4</sub> NbO <sub>2</sub>	12,76
NbO <sub>7</sub>	NbO <sub>5</sub>	11,70
NbO <sub>8</sub>	NbO <sub>6</sub> NbO <sub>4</sub> NbO <sub>2</sub>	10,86
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>4</sub> NbO <sub>2</sub>	9,02

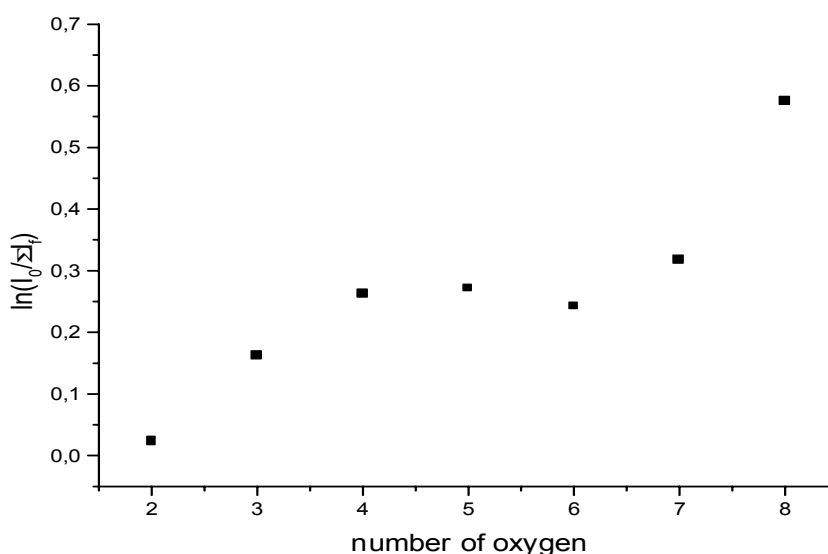
Από τον παραπάνω πίνακα διαπιστώνει κανείς ότι τα cluster της μορφής NbO<sub>x</sub> με άρτιο αριθμό οξυγόνων καθώς διαπερνούν το θάλαμο με το buffer gas αποβάλλουν μοριακά οξυγόνα δίνοντας σαν τελευταίο θραύσμα το NbO<sub>2</sub>. Στο σχήμα 5.1 φαίνεται η διάσπαση του NbO<sub>8</sub>.



Η διάσπαση μέσω κρούσεων για το NbO<sub>8</sub>. Πίεση στο θάλαμο των συγκρούσεων 10<sup>-4</sup> mbar

ΣΧΗΜΑ 5.1

Το ιόν  $\text{Nb}^+\text{O}_2$  διασπάται μόνο όταν έχουμε υψηλή πίεση στο θάλαμο και πολύ ασθενικά σε  $\text{Nb}^+\text{O}$ . Τα cluster με περιττό αριθμό οξυγόνων αποβάλλουν και αυτά από ένα μοριακό οξυγόνο με χαρακτηριστικότερο παράδειγμα αυτό του  $\text{NbO}_7$ . Καταλήγουμε λοιπόν στο γεγονός ότι τα οξυγόνα προστίθενται μοριακά στον πυρήνα  $\text{NbO}_2$  και  $\text{NbO}_3$  αντιστοίχως γεγονός που δικαιολογεί και τη διαφορά odd-even που παρατηρήθηκε στο φάσμα μάζας. Στο σχήμα 5.2 παριστάνεται το  $\ln(I_0/\Sigma I_f)$  ως συνάρτηση του αριθμού των οξυγόνων για τα συστήματα  $\text{NbO}_x$ .



ΣΧΗΜΑ 5.2

Γνωρίζοντας το λόγο  $\ln(I_0/\Sigma I_f)$  είμαστε σε θέση με βάση το γεγονός ότι η θερμοκρασία στον θάλαμο των κρούσεων ήταν 300K και η πίεση  $4 \cdot 10^{-4}$  mbar, να υπολογίσουμε την ενεργό διατομή διάσπασης κατά την κρούση ιόντων  $\text{NbO}_4$  με το Ar. Η ενεργός διατομή υπολογίστηκε ότι είναι  $50 \text{ \AA}^2$ .

### 5.6 ΤΟ ΦΑΣΜΑ CID ΤΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΤΑΝΤΑΛΙΟΥ

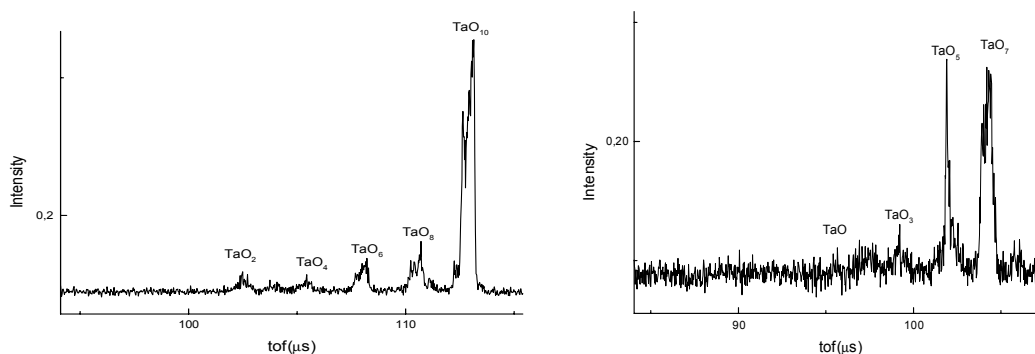
Το αμέσως επόμενο στοιχείο που χρησιμοποιήθηκε προκειμένου να αντλήσουμε πληροφορίες για τα οξείδια των μετάλλων μετάπτωσης ήταν αυτό του τανταλίου οξυγόνου. Στο θάλαμο των συγκρούσεων χρησιμοποιήθηκαν διάφορα ευγενή αέρια όπως το αργό και το κρυπτό. Αρχικά προκειμένου να λάβουμε το φάσμα μάζας χρησιμοποιήσαμε excimer laser στα 308nm και πίεση στο θάλαμο παραγωγής  $10^{-4}$  mbar. Κατόπιν με ευγενές αέριο αργό και πίεση στο θάλαμο των συγκρούσεων ίση με  $6 \cdot 10^{-4}$  mbar προχωρήσαμε στη διάσπαση επιλεγμένων οξειδίων

του τανταλίου. Στον πίνακα που ακολουθεί αναφέρουμε τα αποτελέσματα τα οποία πήραμε:

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.2

Cluster TaO <sub>x</sub>	Ion fragments	ΜΕΣΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΚΡΟΥΣΗΣ (eV)
TaO <sub>14</sub>	TaO <sub>12</sub> TaO <sub>10</sub> TaO <sub>8</sub> TaO <sub>6</sub> TaO <sub>4</sub>	118,2
TaO <sub>12</sub>	TaO <sub>10</sub> TaO <sub>8</sub> TaO <sub>6</sub> TaO <sub>4</sub> TaO <sub>2</sub>	128,34
TaO <sub>10</sub>	TaO <sub>8</sub> TaO <sub>6</sub> TaO <sub>4</sub> TaO <sub>3</sub> TaO <sub>2</sub>	140,35
TaO <sub>8</sub>	TaO <sub>6</sub> TaO <sub>4</sub> TaO <sub>2</sub>	154,83
TaO <sub>7</sub>	TaO <sub>5</sub> TaO <sub>3</sub> TaO	163,26
TaO <sub>6</sub>	TaO <sub>4</sub> TaO <sub>2</sub>	172,66
TaO <sub>5</sub>	TaO <sub>3</sub> TaO	183,21
TaO <sub>4</sub>	TaO <sub>2</sub>	195,13
TaO <sub>2</sub>	TaO(ασθενής)	224,29
Ta <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ta(ασθενής)	106,13
Ta <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	102,56
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	90,23

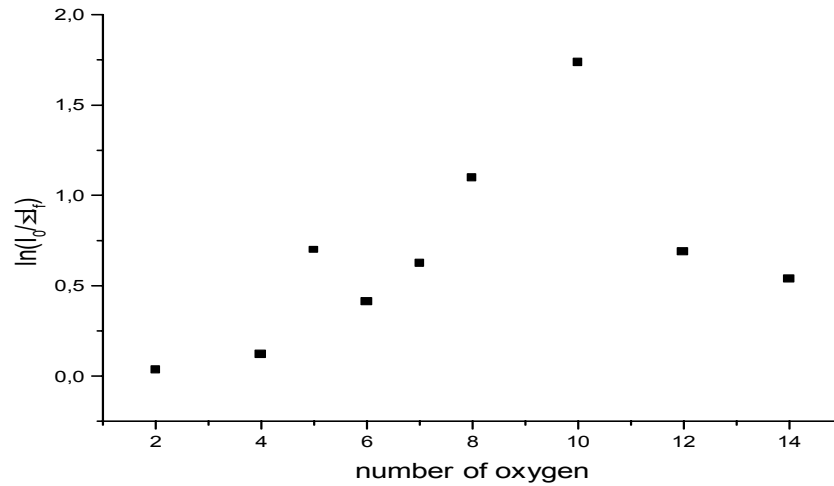
Όπως παρατηρεί κανείς από τον προηγούμενο πίνακα όλα τα cluster της μορφής TaO<sub>x</sub> όταν διασπώνται αποβάλλουν ένα μοριακό οξυγόνο. Πιο συγκεκριμένα τα cluster με περιττό χ δίνουν σαν τελευταίο θραύσμα το ιόν TaO<sub>3</sub> ενώ αυτά με άρτιο χ το ιόν TaO<sub>2</sub>. Το TaO<sub>2</sub> διασπάται πολύ ασθενικά προς το ιόν TaO. Τα cluster με περιττό χ μεγαλύτερο του 7 δεν μπόρεσαν να μελετηθούν λόγω της ασθενούς τους έντασης στο φάσμα μάζας. Στο σχήμα 5.3 παριστάνεται το φάσμα της cid για το TaO<sub>10</sub> και το TaO<sub>7</sub>.



ΣΧΗΜΑ 5.3

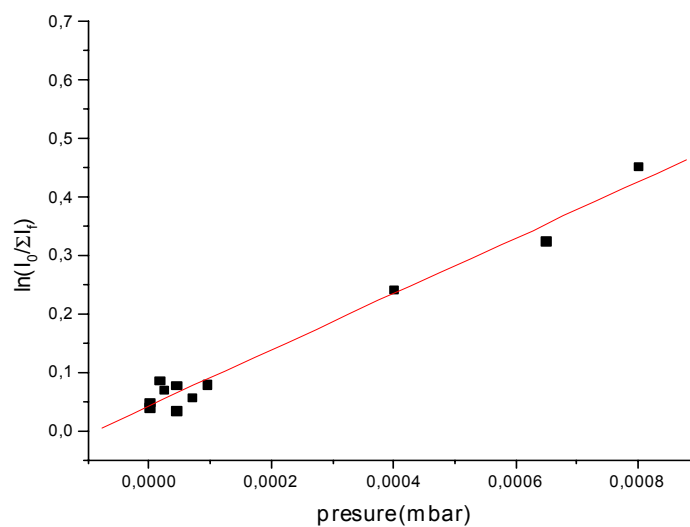


Στο σχήμα που ακολουθεί απεικονίζεται το  $\ln(I_0/\Sigma I_f)$  (που είναι ανάλογο της ενεργού διατομής) ως συνάρτηση του αριθμού των οξυγόνων για τα συστήματα  $TaO_x$ .



ΣΧΗΜΑ 5.4

Σύμφωνα με το νόμο του Beer-Lambert το  $\ln(I_0/\Sigma I_f)$  είναι ανάλογο της πίεσης για την περίπτωση που κάθε cluster πραγματοποιεί μια μόνο κρούση με το ευγενές αέριο όπως άλλωστε παρατηρεί κανείς από τα πειραματικά δεδομένα που παρουσιάζονται στο επόμενο διάγραμμα. Το σχήμα 5.5 παριστάνει το λόγο  $\ln(I_0/\Sigma I_f)$  ως συνάρτηση της πίεσης για το φάσμα διάσπασης του  $TaO_{10}$ .



ΣΧΗΜΑ 5.5

### 5.7 ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ ΣΤΑ ΦΑΣΜΑΤΑ CID

Στο κεφάλαιο αυτό αναφέραμε τα αποτελέσματα που πήραμε με τη βοήθεια της μεθόδου cid για τα οξείδια του νιοβίου και του τανταλίου και συγκεκριμένα για τα clusters της μορφής  $NbO_x$  ( $x=2,10$ ) και  $TaO_x$  με  $x=1,14$ . Προσπαθήσαμε να λάβουμε και φάσμα cid για τα οξείδια του βαναδίου αλλά παρατηρήθηκε ότι τα οξείδια του βαναδίου δεν σπάνε μέχρι την πίεση που μπορούσαμε να χρησιμοποιήσουμε στον θάλαμο των συγκρούσεων της τάξεως των  $610^{-4}$  mbar .

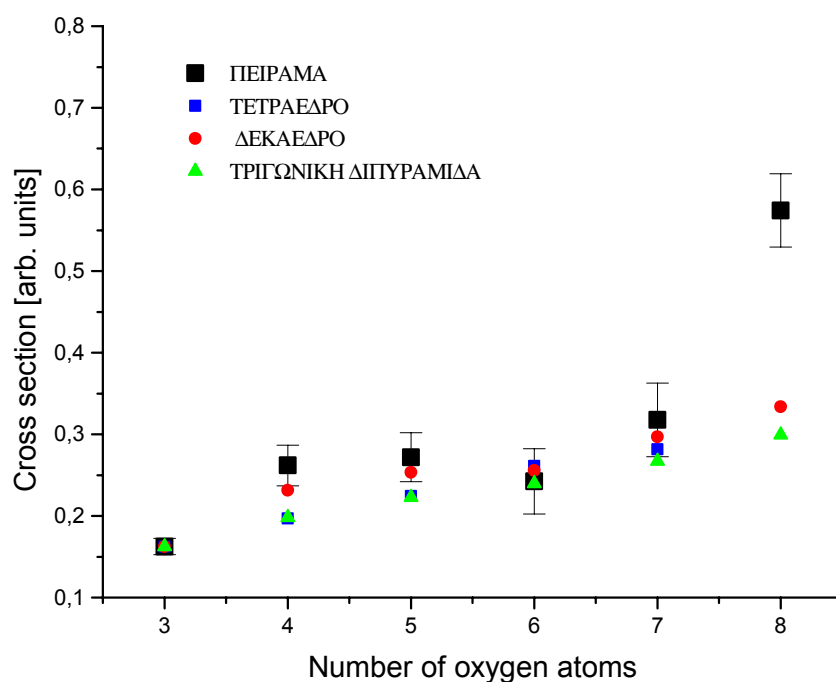
Όσον αφορά τα cluster που παρατηρήθηκαν είναι πλέον φανερό ,από τα θραύσματα που προέκυψαν ,ότι προέρχονται από την προσθήκη μοριακών οξυγόνων. Πιο συγκεκριμένα τα cluster της μορφής  $NbO_x$  αποτελούνται από δυο σειρές την  $NbO_2(O_2)_n$  και την  $NbO_3(O_2)_n$ . Ακριβώς στο ίδιο συμπέρασμα καταλήγουμε για τα cluster της μορφής  $TaO_x$ . Ιδιαίτερη ένταση στα φάσματα της cid παρουσιάζουν τα θραύσματα  $NbO_5$  και  $TaO_5$  .Τέλος πρέπει να επισημάνει κανείς την ομοιότητα στα διαγράμματα  $\ln(I_0/\Sigma I_f)$  συναρτήσει του αριθμού των οξυγόνων και ειδικά στο ότι τα cluster  $NbO_6$  και  $TaO_6$  έχουν χαμηλότερη cross section από τα γειτονικά τους. Δεν παίρνουμε παράλα αυτά καμιά πληροφορία για το πως είναι δομημένα στο χώρο τα παραπάνω οξείδια γεγονός που μας οδήγησε στην κατασκευή ενός υπολογιστικού προγράμματος για τον υπολογισμό των γεωμετρικών δομών.

### 5.8 ΤΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ CID

Προκειμένου να προσεγγίσουμε τις πιθανές δομές των οξειδίων του Νιοβίου και του τανταλίου προχωρήσαμε στην κατασκευή ενός υπολογιστικού προγράμματος . Σύμφωνα με το μοντέλο των σκληρών σφαιρών αν θεωρήσουμε ότι τα δυο σώματα που συγκρούονται είναι κατά προσέγγιση σφαιρικά με ακτίνες  $r_1$  και  $r_2$  αντίστοιχα τότε η κρούση θα παρατηρηθεί μόνο εφ' όσον η τροχιά που διαγράφει το σώμα-βλήμα είναι τέτοια που περνά από την περιφέρεια εμβαδού  $\sigma=\pi(r_1^2+r_2^2)$  η οποία ορίζεται με κέντρο το κέντρο του σωματίου-στόχου και είναι κάθετη στη διεύθυνση του σωματίου βλήματος. Προκειμένου να υπολογιστεί η ενεργός διατομή ενός οποιαδήποτε συσσωματώματος υπολογιστικά εργαστήκαμε ως εξής : Δημιουργήσαμε ένα πλέγμα από τετράγωνα στο οποίο προβάλλουμε το cluster μιας οποιαδήποτε συμμετρίας .Το πρόγραμμα μετράει τα καλυμμένα τετράγωνα από την προβολή του cluster και υπολογίζει το αντίστοιχο εμβαδόν (ενεργός διατομή). Επειδή όμως στη μοριακή δέσμη δεν είναι τα μόρια απόλυτα προσανατολισμένα το ίδιο μόριο δεν έχει

την ίδια ενεργό διατομή κρούσης σε όλες τις περιπτώσεις. Για παράδειγμα ας φανταστούμε ένα γραμμικό μόριο . Όταν το μόριο μπαίνει κάθετα στο χώρο των συγκρούσεων η ενεργός του διατομή είναι μέγιστη ενώ όταν μπαίνει παράλληλα η ενεργός του διατομή είναι κατά πολύ μικρότερη. Το υπολογιστικό πρόγραμμα που φτιάξαμε περιστρέφει το μόριο σε όλες τις συντεταγμένες (για ευκολία χρησιμοποιήσαμε τις σφαιρικές  $(r,\theta,\varphi)$ ) και υπολογίζει μια μέση ενεργό διατομή. Τρέξαμε για όλες σχεδόν τις πιθανές δομές των οξειδίων του Νιοβίου.

Αναγάγαμε τα θεωρητικά αποτελέσματα με έναν πολλαπλασιαστικό παράγοντα στα αποτελέσματα του πειράματος. Η αναγωγή έγινε στο ιόν του  $NbO_3$ . Στο διάγραμμα που ακολουθεί παραθέτουμε ενδεικτικά τα αποτελέσματα του προγράμματος για τρεις χαρακτηριστικές δομές που δίνουν την ενεργό διατομή των cluster  $NbO_x$  αν αυτά ακολουθούν την δομή του τετραέδρου, την δεκαεδρική και τη δομή της τριγωνικής διπυραμίδας Όπως παρατηρεί κανείς τα πειραματικά αποτελέσματα διαφέρουν αρκετά σε σχέση με τα αποτελέσματα του προγράμματος γεγονός που μας ανάγκασε να χρησιμοποιήσουμε το Gaussian . Παρόλα αυτά η δομή που δίνει αποτελέσματα που προσεγγίζουν καλύτερα τα πειραματικά είναι του δεκαέδρου.



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

### ΘΕΩΡΗΤΙΚΟΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ ΓΙΑ ΤΑ ΟΞΕΙΔΙΑ ΤΟΥ ΝΙΟΒΙΟΥ

#### 6.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Με το πρόγραμμα cid υπολογίσαμε πιθανές δομές των οξειδίων του νιοβίου και του τανταλίου. Παρόλα αυτά δεν μπορούμε να πούμε με βάση αυτό το πρόγραμμα τις ακριβείς αποστάσεις και τις γωνίες των οξειδίων των μετάλλων αυτών. Προκειμένου να επιτευχθεί αυτός ο στόχος χρησιμοποιήσαμε το πακέτο υπολογισμών Gaussian. Λόγω του απαιτούμενου υπολογιστικού χρόνου περιοριστήκαμε στο σύστημα  $\text{NbO}_x$  με  $x=2,6$ . Χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της DFT με βάση την CEP-31G και στα συστήματα που τρέξαμε χρησιμοποιήσαμε φορτίο +1 και πολλαπλότητα spin 1.

#### 6.2 ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

Υπάρχουν δύο κυρίως μέθοδοι που χρησιμοποιεί η υπολογιστική χημεία προκειμένου να υπολογίσει τη δομή των διαφόρων σωματιδίων. Η πρώτη από αυτές (molecular mechanics) χρησιμοποιεί μεθόδους και νόμους της κλασσικής φυσικής προκειμένου να υπολογίσει τις δομές των σωματιδίων. Προγράμματα που βασίζονται σε αυτή τη μέθοδο είναι διαθέσιμα στο εμπόριο με πιο γνωστό από αυτά το Hyperchem.

Ένας δεύτερος τρόπος προσέγγισης της δομής των διαφόρων σωματιδίων χρησιμοποιεί περισσότερο τους νόμους της κβαντικής φυσικής (electronic structure methods) προσπαθώντας να λύσει την εξίσωση του Schrodinger. Η ακριβής λύση αυτής της εξίσωσης είναι αδύνατη ακόμα και για μικρά clusters. Αναγκαστικά λοιπόν καταφεύγουμε σε διάφορες προσεγγίσεις. Όσο καλύτερη είναι η προσέγγιση η οποία γίνεται τόσο μεγαλύτερος είναι και ο υπολογιστικός χρόνος που χρησιμοποιείται. Υπάρχουν δυο τρόποι προσέγγισης στις electronic structure methods οι ab initio υπολογισμοί και οι ημιεμπειρικές μέθοδοι.

Οι υπολογισμοί ab initio άρχισαν το 1927 με τον υπολογισμό των Heitler-London στο μοριακό υδρογόνο. Μετά το 1960 με την ανάπτυξη του ηλεκτρονικού ψηφιακού υπολογιστή, με την εκτεταμένη διαθεσιμότητα προγραμμάτων για υπολογισμούς SCF (self consistent field ή μέθοδος του αυτοσυνεπούς πεδίου) για πολυατομικά μόρια καθώς και η ανάπτυξη της θεωρίας του σθένους, είχαμε μια

μεγάλη παραγωγή ab initio υπολογισμών . Σκοπός των υπολογισμών αυτών αποτελεί η πρόβλεψη αριθμητικών τιμών μετρήσιμων ποσοτήτων όπως μήκη δεσμών ,ενέργειες διάσπασης, συχνότητες ταλάντωσης για άτομα και μόρια και πολλές άλλες καθορίζοντας με αυτό τον τρόπο την κατεύθυνση μελλοντικών πειραμάτων .

Ένα από τα πιο δύσκολα προβλήματα της φυσικής και της χημείας αποτελεί η λύση προβλημάτων για συστήματα με πολλά ηλεκτρόνια . Για τα περισσότερα από αυτά τα συστήματα η λύση είναι αδύνατη διότι απαιτεί την επίλυση διαφορικής εξίσωσης δευτέρου βαθμού με μερικές παραγώγους  $3N$  μεταβλητών όπου  $N$  ο αριθμός των ηλεκτρονίων και συγκεκριμένα της γνωστής εξίσωσης Schrodinger :

$$H\Psi = E\Psi$$

Όπου :

$H$  η χαμιλτονιανή του συστήματος

$\Psi$  η κυματοσυνάρτηση του ηλεκτρονίου

Η χαμιλτονιανή του συστήματος περιέχει την κινητική ενέργεια του ηλεκτρονίου , το δυναμικό που δέχεται το ηλεκτρόνιο από τον πυρήνα και την άπωση που δέχεται από όλα τα υπόλοιπα ηλεκτρόνια (και ήδη έχουμε κάνει την προσέγγιση την Born-Oppenheimer ! ) , Ο απωστικός όρος της χαμιλτονιανής του συστήματος είναι αυτός που δεν μας επιτρέπει να απομονώσουμε ένα ηλεκτρόνιο από τα υπόλοιπα και να επιλύσουμε την εξίσωση Schrodinger . Είναι λοιπόν σαφές ότι για να επιλύσει κανείς αυτή την εξίσωση πρέπει να προχωρήσει σε περαιτέρω προσεγγίσεις .

Την πρώτη σοβαρή προσέγγιση έκανε ο Hartree . Ο Hartree θεώρησε ότι το ηλεκτρόνιο δέχεται το δυναμικό των φορτίων του πυρήνα και ένα δυναμικό που οφείλεται σε όλα τα ηλεκτρόνια πλην αυτού που μελετάμε . Εισήγαγε το δυναμικό Hartree που αποτελεί προσέγγιση του απωστικού όρου της χαμιλτονιανής της εξίσωσης Schrodinger θεωρώντας το ως το ολοκλήρωμα της πυκνότητας  $\rho(r)$  του ηλεκτρονιακού φορτίου. Με άλλα λόγια το δυναμικό αυτό είναι η επίλυση της εξίσωσης Poisson για την κατανομή του φορτίου  $\rho(r)$  . Αυτή η προσέγγιση έδωσε στο Hartree τη δυνατότητα να εκφράσει την κυματοσυνάρτηση  $\Psi$  ως γινόμενο ενός συνόλου ορθοκανονικών συναρτήσεων :

$$\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots) = u(r_1) * u(r_2) * u(r_3) * \dots$$

Η προσέγγιση του Hartree έχει δύο βασικά μειονεκτήματα . Πρώτον η λύση που δίνει δεν ικανοποιεί το αξίωμα του Pauli (δεν εξασφαλίζει την αντισυμμετρικότητα της κυματοσυνάρτησης ) και δεύτερον αφήνει ασυσχέτιστη την κίνηση των ηλεκτρονίων . Ο Fock εισήγαγε στη θέση του γινομένου που

χρησιμοποίησε ο Hartree για να εκφράσει την κυματοσυνάρτηση την ορίζουσα Slater . Αυτό είχε και ως αποτέλεσμα να αλλάξει και το δυναμικό Hartree , που ονομάστηκε δυναμικό ανταλλαγής και στην ουσία αποτελεί το αποτέλεσμα της εφαρμογής της συνοριακής συνθήκης του Pauli στην κυματοσυνάρτηση των  $N$  ηλεκτρονίων . Ενώ με την προσέγγιση Hartree μπορεί να χρησιμοποιηθεί η αυτοσυμβιβαστή μέθοδος (συνεχής ανανέωση των κυματοσυναρτήσεων με βάση της συνοριακές συνθήκες έως ότου επιτευχθεί η ικανοποίηση των κριτηρίων σύγκλισης) στην προσέγγιση Hartree-Fock χρησιμοποιείται η θεωρία των μεταβολών πλην ελαχίστων περιπτώσεων που μας ενδιαφέρουν τα  $s$  ατομικά ή τα  $\sigma$  μοριακά τροχιακά .

Μια ακόμα μέθοδος που χρησιμοποιείται και στους *ab initio* υπολογισμούς για την επίλυση της εξίσωσης Schrodinger είναι η θεωρία των διαταραχών (perturbation theory) . Η μέθοδος αυτή υποθέτει ότι γνωρίζουμε τις λύσεις της εξίσωσης Schrodinger για κάποιο πρόβλημα και κατόπιν προσθέτουμε ένα πολύ μικρό δυναμικό στην χαμιλτονιανή μας ώστε να προσεγγίσουμε το δυναμικό που μας ενδιαφέρει, Η πρώτη διόρθωση που παίρνουμε στην ενέργεια ισούται με τη μέση τιμή της διαταραχής στην αδιατάρακτη κυματοσυνάρτηση , Συνεχίζοντας υπολογίζει κανείς τη πρώτη διόρθωση στην κυματοσυνάρτηση και από εκεί τη δεύτερη διόρθωση στην ενέργεια .

Η δεύτερη μέθοδος που χρησιμοποιείται για τους θεωρητικούς υπολογισμούς είναι οι ημιεμπειρική μέθοδος που χρησιμοποιεί παραμέτρους από πειραματικά δεδομένα προκειμένου να επιλυθεί η εξίσωση Schrodinger. Οι ημιεμπειρικές μέθοδοι διαφέρουν από τους *ab initio* υπολογισμούς σε υπολογιστικό κόστος καθώς και σε ακρίβεια αποτελεσμάτων. Οι ημιεμπειρικές μέθοδοι είναι υπολογιστικά λιγότερο δαπανηρές αλλά απαιτούν την ύπαρξη πειραματικών δεδομένων ενώ οι *ab initio* υπολογισμοί αν και είναι περισσότερο ακριβείς για μια μεγάλη γκάμα συστημάτων απαιτούν πολύ μεγαλύτερο υπολογιστικό χρόνο.

Τελευταία μια τρίτη μέθοδος που ανήκει στις *electronic structure calculation* χρησιμοποιείται. Είναι η θεωρία της πυκνότητας συναρτησιακού πεδίου (density functional theory DFT)

### 6.3 Η ΘΕΩΡΙΑ ΤΟΥ ΣΥΝΑΡΤΗΣΙΑΚΟΥ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΗΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ (DENSITY FUNCTIONAL THEORY)

Τις τελευταίες τρεις δεκαετίες έχει παρατηρηθεί μια πολύ μεγάλη πρόοδος στη φυσική στερεάς κατάστασης . Μεγάλο μέρος αυτής της προόδου οφείλεται στην θεμελίωση της θεωρίας του συναρτησιακού της ηλεκτρονιακής πυκνότητας (DFT,density functional theory) η οποία επιτρέπει όχι μόνο την ποιοτική αλλά και την ποσοτική μελέτη των φαινομένων που σχετίζονται με τα άτομα , τα μόρια ,τα clusters και τα στερεά. Η μέθοδος της DFT παρουσιάζει πολλές ομοιότητες με τις ab initio μεθόδους και απαιτούν συνήθως τον ίδιο υπολογιστικό χρόνο με τη θεωρία Hartree-Fock. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται κυρίως λόγω του ότι λαμβάνει υπόψη την αλληλεπίδραση ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου σε ένα σύστημα (electron correlation).Η θεωρία της DFT είναι υπό εξέλιξη ακόμα και σήμερα . Θα προσπαθήσουμε να προσεγγίσουμε τις βασικές αρχές αυτής της θεωρίας.

Η DFT χρησιμοποιεί για την περιγραφή ενός πολυηλεκτρονιακού συστήματος την πυκνότητα ηλεκτρονίων  $n(r)$  .Η όλη θεωρία βασίζεται σε δύο θεωρήματα. Το πρώτο θεώρημα της DFT ορίζει ότι το εξωτερικό πεδίο του συστήματος είναι ένα συναρτησιακό της ηλεκτρονιακής πυκνότητας μονοσήμαντα ορισμένο (εκτός από μια προσθετική σταθερά) και ως εκ τούτου τα διάφορα ηλεκτρονιακά συστήματα διαφέρουν μόνο ως προς τα εξωτερικά πεδία που τα επηρεάζουν .Η ολική επομένως ενέργεια της βασικής κατάστασης οποιουδήποτε πολυηλεκτρονιακού συστήματος είναι μοναδική συνάρτηση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας των ηλεκτρονίων .

Το δεύτερο θεώρημα της DFT αναφέρει ότι η συνάρτηση της ολικής ενέργειας έχει ένα ελάχιστο στην ενέργεια της βασικής κατάστασης και στη σωστή ηλεκτρονιακή πυκνότητα της βασικής καταστάσεως. Η σπουδαιότητα των δύο αυτών θεωρημάτων έγκειται στο γεγονός ότι μας επιτρέπουν να ανάγουμε ένα πολυσωματιδιακό σύστημα σε σύστημα ενός σωματίου πληρώντας βέβαια το ανάλογο τίμημα στην προσέγγιση για τον προσδιορισμό της τοπικής ηλεκτρονιακής πυκνότητας.

### 6.4 ΤΟ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΟ ΠΑΚΕΤΟ GAUSSIAN

Υπολογιστικά προγράμματα που εκτελούν υπολογισμούς σε μόρια και clusters είναι εμπορικά διαθέσιμα. Ένα από τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα προγράμματα είναι το Gaussian που αναπτύχθηκε από τον Popple και τους συνεργάτες του.

Το Gaussian προκειμένου να αναπτύξει τη κυματοσυνάρτηση χρησιμοποιεί συνδυασμούς γκαουσιανών συναρτήσεων που βέβαια ικανοποιούν τα βασικά χαρακτηριστικά ολοκληρώσιμων συναρτήσεων (μονότονες και πεπερασμένες στο άπειρο). Το σύνολο των συναρτήσεων αυτών ονομάζεται βάση. Υπάρχουν διαφορετικές βάσεις ανάλογα με το άτομο ή το μόριο που θέλει κανείς να παρατηρήσει, όπως η STO3G, η 6-31G και η CEP-31G που είναι και αυτή που χρησιμοποιήσαμε.

Το συγκεκριμένο υπολογιστικό πακέτο δίνει επίσης τη δυνατότητα στον χρήστη να βάλει και δικές του βάσεις συναρτήσεων που τον βολεύουν ανάλογα με το σύστημα που μελετάει,

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιεί το Gaussian είναι αυτές που αναφέρθηκαν προηγουμένως καθώς και άλλες, Στην εργασία αυτή χρησιμοποιήσαμε τη μέθοδο της DFT.

Τα βασικά δεδομένα εισόδου του πακέτου Gaussian94 είναι η μοριακή γεωμετρία, η βάση, το καθαρό φορτίο του συστήματος και η πολλαπλότητα του σπιν. Τα αποτελέσματα που παίρνουμε αποτελούνται από την ολική ενέργεια, τις ενέργειες των τροχιακών και τις κυματοσυναρτήσεις, την ηλεκτρονιακή πυκνότητα και τη γεωμετρία του συστήματος.

Πριν προχωρήσουμε στην μελέτη των αποτελεσμάτων ας κάνουμε μια παρατήρηση. Αν και μπορούμε να τρέξουμε το Gaussian ως ένα μαύρο κουτί επιβάλλεται στο χρήστη να μπορεί να κρίνει την επιστημονική ορθότητα των αποτελεσμάτων βασιζόμενος πάντα στην πείρα, τις γνώσεις του και το ένστικτό του. Λάθος στα δεδομένα εισόδου (γεγονός πολύ συνηθισμένο) έχει ως αποτέλεσμα να αποτύχει να συγκλίνει ή να συγκλίνει σε δευτερεύον ελάχιστο της δυναμικής επιφάνειας, Τα αποτελέσματα που παίρνουμε δεν είναι πάντα τα σωστά ή όπως αναφέρεται συχνά για τα υπολογιστικά προγράμματα “garbage in garbage out”

#### 6.5 ΟΙ ΔΟΜΕΣ ΤΩΝ CLUSTER $NbO_x$ ΜΕ $X=2,6$

Στην παράγραφο αυτή δίνουμε τις δομές των οξειδίων του νιοβίου όπως προέκυψαν από τη χρήση του υπολογιστικού συστήματος Gaussian καθώς και την binding energy των αντιστοίχων clusters. Προκειμένου να υπολογιστούν αυτές οι δομές για κάθε cluster ξεκινήσαμε από πολλές γεωμετρίες. Αυτές που έχουν τη χαμηλότερη ενέργεια σύνδεσης είναι και οι πιθανότερες.



### 1. Η ΔΟΜΗ ΤΟΥ $NbO_2$

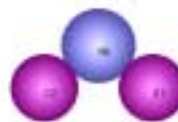
Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται η δομή του  $NbO_2$ . Το συγκεκριμένο μόριο είναι κεκαμμένο με μήκος δεσμών νιοβίου οξυγόνου περίπου 1,71 Å και γωνία μεταξύ τους 103 μοίρες. Το θετικό φορτίο του ιόντος είναι +1,42 και εντοπίζεται στο Νιόβιο με τα δύο οξυγόνα ελαφρώς φορτισμένα αρνητικά με φορτίο -1,21 όπως προκύπτει από το Gaussian.

Στον παρακάτω πίνακα συνοψίζονται οι αποστάσεις και οι αντίστοιχες γωνίες. Με R συμβολίζεται η απόσταση μεταξύ των δεσμών και Α οι γωνίες.

R(nb-o1)	1,7156Å
R(nb,o2)	1,71155Å
A(o1-nb-o2)	103,2168

Η ενέργεια σύνδεσης του cluster είναι:

$$E_{\text{binding}} = -0,5742455 \text{ Hartree} = -15,6194776 \text{ eV}$$



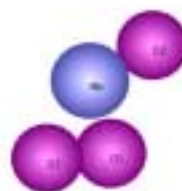
### 2. Η ΔΟΜΗ ΤΟΥ $NbO_3$

Στο ακόλουθο σχήμα παρατίθεται η δομή του  $NbO_3$ . Το μόριο είναι επίπεδο και το κεντρικό άτομο του Νιοβίου συνδέεται με ένα μοριακό και ένα ατομικό οξυγόνο. Το θετικό φορτίο εντοπίζεται στο Νιόβιο (+1,46) ενώ τα τρία οξυγόνα φέρουν αρνητικό φορτίο (-0,19 για τα 2 και 3 Σ και -0,08 για το 1). Στον πίνακα που ακολουθεί καταγράφονται τα μήκη των δεσμών και οι αντίστοιχες γωνίες.

R(nb-o1)	1,842Å
R(nb-o2)	1,7124Å
R(nb-o3)	2,1583 Å
R(o1-o3)	1,5055Å
A(o1-nb-o2)	104,4746
A(o2-nb-o3)	147,7952

Η ενέργεια σύνδεσης του cluster είναι:

$$E_{\text{binding}} = -0,589001 \text{ Hartree} = -16,0208272 \text{ eV}$$



### 3. Η ΔΟΜΗ ΤΟΥ $NbO_4$

Το μόριο του  $NbO_4$  με βάση τα αποτελέσματα του gaussian είναι και αυτό επίπεδο. Όπως παρατηρεί κανείς στο παρακάτω πίνακα καθώς και στο σχήμα το κεντρικό άτομο του νιοβίου συνδέεται με δύο μοριακά οξυγόνα

R(nb-o1)	1,9256A
R(nb-o2)	1,9541A
R(nb-o3)	1,9546A
R(nb-o4)	1,9251A
R(o1-o2)	1,5321A
R(o3-o4)	1,5321A
A(o1-nb-o4)	97,6382
A(o2-nb-o3)	97,6375



Η ενέργεια δεσμού του συγκεκριμένου cluster είναι:

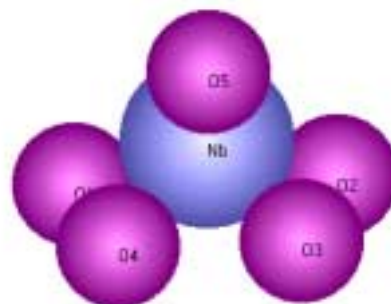
$$E_{\text{binding}} = -0,7305223 \text{ Hartree} = -19,87020656 \text{ eV}$$

Το κεντρικό άτομο του νιοβίου είναι θετικά φορτισμένο (+1,46) και τα οξυγόνα αρνητικά (-0,09 για τα 2,4 και -1,13 για τα 1,3).

#### 4. Η ΔΟΜΗ ΤΟΥ $\text{NbO}_5$

Ακολουθως παραθέτουμε τα μήκη δεσμών και τις γωνίες για το cluster  $\text{NbO}_5$ . Όπως φαίνεται και στο αντίστοιχο σχήμα το κεντρικό άτομο του νιοβίου συνδέεται με ένα ατομικό και δύο μοριακά οξυγόνα. Όπως προκύπτει από τα απο τα υπολογιστικά αποτελέσματα το cluster αυτό δεν είναι επίπεδο.

R(nb-o5)	1,698A
R(nb-o3)	2,1221
R(nb-o4)	2,0753
R(o1-o4)	1,3847A
R(o2-o3)	1,3847A
A(o3-nb-o4)	86,4207
A(o3-nb-o5)	110,5454
A(o2-nb-o4)	115,3418
A(o1-nb-o3)	115,3427



$$E_{\text{binding}} = -0,7564523 \text{ Hartree} = -20,57550256 \text{ eV}$$

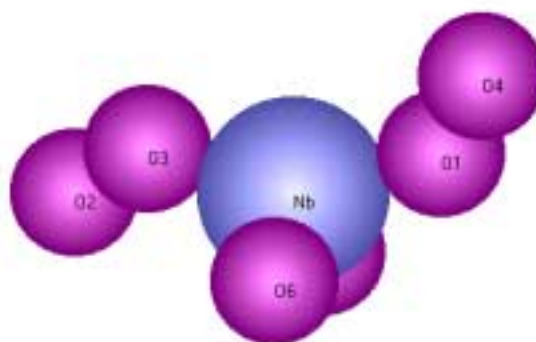
Το θετικό φορτίο εντοπίζεται στο άτομο του νιοβίου (+1,32) ενώ τα ligands του οξυγόνου είναι φορτισμένα αρνητικά (-0,05 για τα 1,2 -0,01 για τα 3,4 και -0,2 για το 5)

#### 5. ΔΟΜΗ ΤΟΥ $\text{NbO}_6$

Το ακόλουθο σχήμα αναφέρεται στο  $\text{NbO}_6$ . Το κεντρικό άτομο του νιοβίου συνδέεται με δύο μοριακά και δύο ατομικά οξυγόνα. Όπως προκύπτει το cluster σχηματίζεται με την προσθήκη δύο μοριακών οξυγόνων στο ιόν του  $\text{NbO}_2$ . Στον

ακόλουθο πίνακα μπορεί κανείς να δει τα μήκη και τις γωνίες δεσμών για το συγκεκριμένο cluster. Το cluster αυτό όπως και το NbO<sub>5</sub> δεν είναι επίπεδο.

R(nb-o5)	1,7407Å
R(nb-o6)	1,7407Å
R(nb-o1)	2,28245Å
R(nb-o3)	2,2487Å
R(o3-o2)	1,2757Å
R(o1-o4)	1,2719Å
A(o1-nb-o3)	148,3333
A(o1-nb-o5)	98,747
A(o1,nb,o6)	98,747
A(o2,nb,o4)	149,1649
A(o2-nb-o5)	90,4047
A(o2-nb-o6)	90,4047
A(o3,nb,o4)	132,4678
A(o3,nb,o5)	100,5738
A(o3,nb,o6)	100,5738
A(o4-nb-o5)	108,0133
A(o4-nb-o6)	108,0133



$$E_{\text{binding}} = -0,8041876 = -21,87390272 \text{ eV}$$

Το θετικό φορτίο είναι εντοπισμένο στο άτομο του νιοβίου (+1,22) ενώ δύο οξυγόνα φέρουν θετικό φορτίο (+0,2 για το 2 και +0,17 για το 4) ενώ τα υπόλοιπα οξυγόνα φέρουν αρνητικό φορτίο ( -0,23 το 5,6 , -0,13 το 3 )

## 6.6 ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ ΣΤΟΥΣ ΘΕΩΡΗΤΙΚΟΥΣ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΥΣ

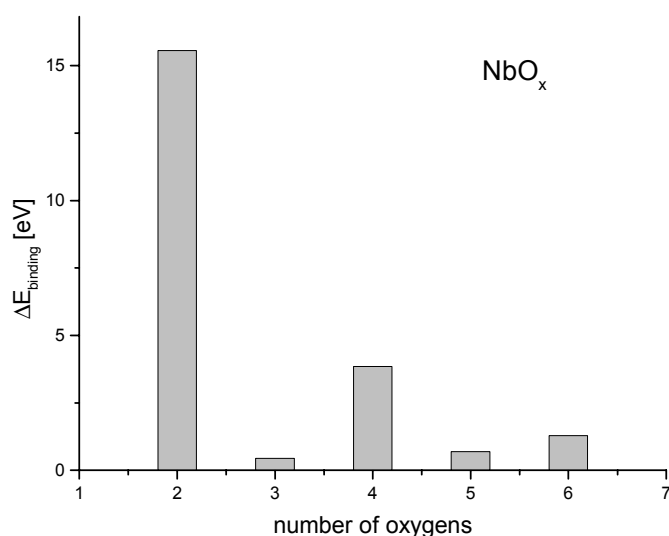
Στο κεφάλαιο αυτό χρησιμοποιήσαμε το υπολογιστικό πακέτο Gaussian προκειμένου να υπολογίσουμε τη γεωμετρική δομή των cluster της μορφής NbO<sub>x</sub>. Μελετήσαμε τα clusters με  $\chi=2,6$ . Ο σχετικά υψηλός χρόνος που χρειάζεται προκειμένου να μελετήσει κανείς αυτά τα συστήματα μας απέτρεψε από το να δοκιμάσουμε να υπολογίσουμε δομές για τα αμέσως μεγαλύτερα clusters.

Τα συσσωματώματα της μορφής NbO<sub>x</sub> για  $\chi=2,4$  είναι επίπεδα μόρια . Όταν το  $\chi$  είναι άρτιο όλα τα συσσωματώματα είναι της μορφής Nb<sup>+</sup>O<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>)<sub>n</sub> δηλαδή προκύπτουν από την προσθήκη ενός μοριακού οξυγόνου στο ιόν NbO<sub>2</sub> ενώ όταν το  $\chi$  παίρνει περιττές τιμές όλα τα συσσωματώματα είναι της μορφής NbO<sub>3</sub>(O<sub>2</sub>)<sub>n</sub> δηλαδή προκύπτουν από την προσθήκη ενός μοριακού οξυγόνου στο ιόν Nb<sup>+</sup>O<sub>3</sub>. Το γεγονός

αυτό επιβεβαιώνεται εν μέρει από τα φάσματα μάζας δικαιολογώντας με αυτό τον τρόπο την παρατηρούμενη διαφορά odd-even Επιβεβαιώνεται επίσης και με βάση τα δεδομένα της cid για τα clusters της μορφής NbO<sub>x</sub>.

Το υπολογιστικό πακέτο gaussian μας δίνει την δυνατότητα να ελέγξουμε πιθανή μετατόπιση του φορτίου. Όπως προκύπτει από τα output όλο σχεδόν το θετικό φορτίο των clusters που μελετήθηκαν είναι εντοπισμένο στο κεντρικό άτομο του νιόβιου ενώ τα οξυγόνα είναι ελάχιστα αρνητικά φορτισμένα .

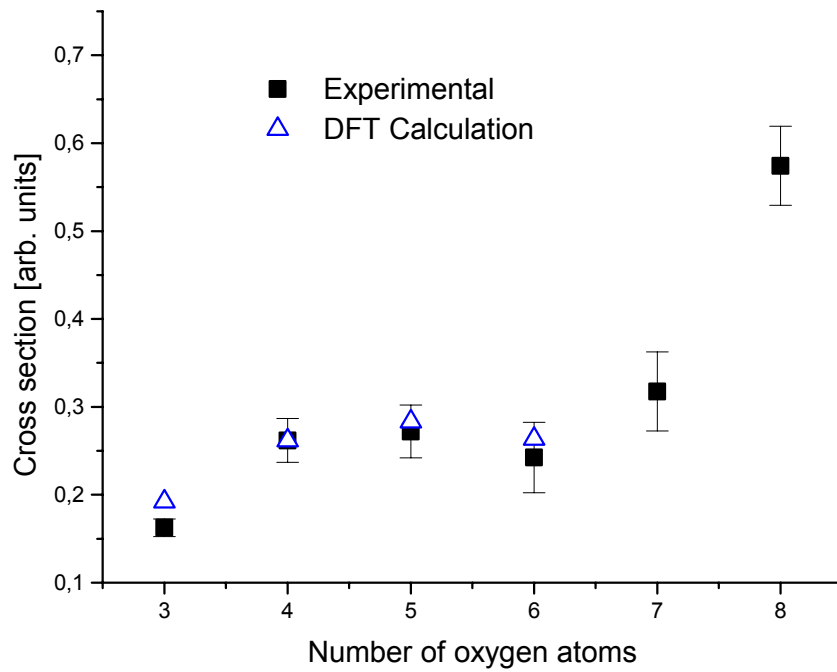
Η ενέργεια σύνδεσης (binding energy) των παραπάνω clusters υπολογίστηκε με βάση τη σχέση  $E_b = E_{\text{cluster}} - E_{\text{nb}} - xE_o$  όπου  $E_{\text{cluster}}$ ,  $E_{\text{nb}}$ ,  $E_o$  οι αντίστοιχες ενέργειες του cluster, του νιοβίου και του οξυγόνου όπως προκύπτουν από το output του gaussian. Οι ενέργειες αυτές μετρούνται σε Hartree και μετατράπηκαν σε eV με βάση το γεγονός  $1\text{Hartree} = -27,2\text{eV}$ . Στο διάγραμμα 7.1 φαίνεται η μεταβολή της ενέργειας σύνδεσης  $\Delta E_b(x) = E_b(x) - E_b(x-1)$  ως συνάρτηση του αριθμού x των οξυγόνων για τα cluster της μορφής NbO<sub>x</sub>.



ΣΧΗΜΑ 7.1

Με βάση της δομές που προκύπτουν από τους θεωρητικούς υπολογισμούς του Gaussian ξανατρέξαμε το πρόγραμμα υπολογισμού της ενεργού διατομής κρούσης που παρουσιάστηκε στο κεφάλαιο 5. Τα θεωρητικά αποτελέσματα κανονικοποιήθηκαν στα αποτελέσματα του πειράματος. Η αναγωγή έγινε στο ιόν του NbO<sub>4</sub> και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο ακόλουθο διάγραμμα. Όπως παρατηρείται, η συμφωνία είναι αρκετά ικανοποιητική, και μας επιτρέπει να

δεχτούμε την ορθότητα των δομών που προέκυψαν από τους κβαντικούς υπολογισμούς DFT.



Σύγκριση πειραματικών αποτελεσμάτων με τους θεωρητικούς υπολογισμούς DFT  
ΣΧΗΜΑ 7.2

## References

- <sup>1</sup>Echt, Sattler, Recknagel., Phys.Rev.Lett. 1981, 47, 1121
- <sup>2</sup>Harris, Kidwell, Northby .Phys.Rev.Lett. 1984, 53, 2390
- <sup>3</sup>Stace Chem.Phys.Lett. 1985, 113, 355
- <sup>4</sup>Lessen, Brucat . Chem.Phys.Lett. 1988, 149,10
- <sup>5</sup>Hoare,Pal Adv.Phys. 1971,20,161
- <sup>6</sup>Velegrakis Luder Chem.Phys. Lett. 1997 ,17, 109
- <sup>7</sup>Prekas , Luder,Velegrakis J.Chem.Phys. 1998,108,4450
- <sup>8</sup>Beyer,Berg,Albert,Achatz,Bondbey Chem.Phys.Lett. 1997,280,459
- <sup>9</sup>Lessen,Brucat Chem.Phys.Lett. 1989 ,91,4522
- <sup>10</sup>Wiley,McLaren Rev.Sci.Instr. 1955,26,1150
- <sup>11</sup>Bell,Zemski,Castleman J.Phys.Chem. 1998 ,102,1733
- <sup>12</sup>Bell,Zemski,Castleman J. Cluster.Sci. 1999, 10 , 509
- <sup>13</sup>Kooi Castleman J.Phys.Chem. 1999 103 5671
- <sup>14</sup>Levinger,Alexander,Lineberger J.Chem.Phys. 1988,89,5654
- <sup>15</sup>Cornett,Peschke,Laihing,Cheng,Willey,Duncan Rev.Chient.Instr. 1992,63,2177
- <sup>16</sup>Duncan Inter.Rev.Phys.Chem. 1994,13,231
- <sup>17</sup>Luder,Velegrakis J.Chem.Phys. 1996,105,2167
- <sup>18</sup>Fanourgakis,Farantos,Luder,Xantheas J.Chem.Phys. 1998,109,108
- <sup>19</sup>Bell ,Zemski,Kerns,Castleman J.Phys.Chem. 1998 ,102,1733

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Clusters of Atoms and Molecules*; Haberland, H.; Edt.; Vol. I, II; Springer Verlag ,  
Berlin Heidelberg 1995
- Molecules and Radiation : An Introduction to Modern Molecular Spectroscopy by  
Jeffrey I. Steinfeld (March 1985)
- “Atomic and Molecular Beam Methods”, Ed. G. Scoles, Oxford University Press,  
New York, Oxford 1988
- M.S. Child, ‘Semi-classical methods in molecular collision theory’ Chapter 4 in  
"Dynamics of molecular collisions Part B", ed. W.H. Miller, Plenum Press

Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, by James B. Foresman and  
Aeelen Frisch, by Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, USA.

## **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Στο τέλος αυτής της εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω κάποιους που μου συμπαραστάθηκαν στην προσπάθειά μου. Αρχικά τον κύριο Βελεγράκη Μιχάλη για την μέχρι στιγμή συνεργασία μας και για τη βοήθειά του στην ολοκλήρωση αυτού του master.

Ευχαριστώ επίσης τον κύριο Θεοφάνη Κιτσόπουλο για τις υποδείξεις του κατά την διάρκεια των πειραμάτων και τον κύριο Φρουδάκη Γιώργιο για την ανυπολόγιστη βοήθειά του στους θεωρητικούς υπολογισμούς. Δεν πρέπει βέβαια να ξεχάσω τον Παπαιωάνου Γιώργο και τον Πέτρο Σαμαρτζή τόσο για την βοήθειά τους όσο και για την ηθική υποστήριξη. Επίσης πρέπει να ευχαριστήσω τη συνεργάτη μου Μασσαούτη Μαρία για την βοήθειά της σε όλους τους τομείς και σε δύσκολες μέρες.

Εκτός του περιβάλλοντος εργασίας για την εκπλήρωση της εργασίας θέλω να ευχαριστήσω τη Μαρίνα Μαραγκάκη και τους αδερφικούς φίλους Παπαχατζάκη Νίκο και Μανώλη Χαλκιαδάκη.

Η όλη μου προσπάθεια δεν θα είχε εκπληρωθεί χωρίς τη βοήθεια των γονιών μου Σφούνη Δημήτρη και Ελένης Μπρόκου στους οποίους δεν μπορώ να πω μόνο ευχαριστώ.