

**ΜΕΛΕΤΕΣ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΓΙΑ
ΦΩΤΟΔΙΑΣΠΑΣΗ ΚΑΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ
ΑΛΟΓΟΝΟΥΧΩΝ ΜΟΡΙΩΝ**

Σαμαρτζής Πέτρος

Ηράκλειο, 2003

**Πανεπιστήμιο Κρήτης , Τμήμα Χημείας
Ι.Τ.Ε. , Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής & Laser**

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η εργασία αυτή συζητά τα αποτελέσματα πειραμάτων φωτοαπορρόφησης για τέσσερα αλογονούχα μόρια και μια χημική αντίδραση. Η τεχνική που χρησιμοποιήθηκε είναι η χαρτογράφηση ταχύτητας ιόντων και ηλεκτρονίων η οποία μετράει ταυτόχρονα την ενεργειακή και γωνιακή κατανομή επιλεγμένων φωτοθραυσμάτων ή φωτοηλεκτρονίων.

Το κείμενο χωρίζεται σε επτά κεφάλαια. Το κεφάλαιο 1 είναι μια εισαγωγή στη φωτοδιάσπαση και στις αρχές της Απεικόνισης Ιόντων. Στο κεφάλαιο 2 περιγράφεται η πειραματική συσκευή. Από το τρίτο και μετά περιγράφονται πειράματα και συζητούνται αποτελέσματα. Συγκεκριμένα στο κεφάλαιο 3 συζητείται η φωτοδιάσπαση του χλωρίου μετά από μονοφωτονική απορρόφηση στην περιοχή 310-470 nm. Από τις γωνιακές και ενεργειακές κατανομές των φωτοθραυσμάτων υπολογίστηκαν οι συνεισφορές διεγερμένων καταστάσεων στο φάσμα απορρόφησης του Cl₂, παρατηρήθηκε μη αδιαβατική διασταύρωση ανάμεσα τους και διαπιστώθηκε ευθυγράμμιση στα θραύσματα Cl(²P_{3/2}). Στο κεφάλαιο 4 περιγράφεται η πλούσια δυναμική της πολυφωτονικής διέγερσης του Br₂ στην περιοχή 430–475 nm. Μέσω των ενεργειακών και γωνιακών κατανομών ιόντων και φωτοηλεκτρονίων παρατηρήσαμε μεταξύ άλλων διέγερση του Br₂ σε δονητικά επίπεδα μιας κατάστασης Rydberg, δημιουργία ιόντος Br₂⁺, διέγερση του ιόντος σε υψηλότερες ηλεκτρονικές καταστάσεις και προδιάσπαση προς διεγερμένα άτομα Br. Επιβεβαιώσαμε επίσης παλιότερα συμπεράσματα για το σχετικό ποσοστό των spin-orbit καταστάσεων του Br μετά τη μονοφωτονική διάσπαση του Br₂. Στο κεφάλαιο 5 συζητείται η μονοφωτονική φωτόλυση του CH₃Br στην περιοχή 215-250 nm, εξάγεται η συνεισφορά κάθε διεγερμένης κατάστασης στο φάσμα απορρόφησης καθώς και το είδος και η έκταση της εσωτερικής διέγερσης του CH₃ από τις γωνιακές & ενεργειακές κατανομές των θραυσμάτων. Στο κεφάλαιο 6 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της διέγερσης του CH₃I στο συνεχές της Α ζώνης απορρόφησης με laser 15 ns, 5 ps και 500fs ενέργειας 5 eV. Από τις εικόνες I⁺, CH₃⁺ και φωτοηλεκτρονίων που καταγράψαμε παρατηρούμε τον ανταγωνισμό μονοφωτονικής φωτόλυσης και ιονισμού πολλαπλών σταδίων του CH₃I. Τέλος στο κεφάλαιο 7 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της εφαρμογής της χαρτογράφησης ταχύτητας στη μέτρηση της μερικής ενεργού διατομής σε αντιδράσεις, στην περίπτωση της αντίδρασης του Cl με το C₂H₆ για την ενέργεια κρούσης 0.36 eV.

ABSTRACT

This thesis discusses results of photoabsorption experiments for four halogenated molecules and a chemical reaction. The technique used is Ion & Photoelectron Velocity Mapping, which measures simultaneously the energy and angular distribution of selected photofragments or photoelectrons.

The text is divided into seven chapters. Chapter 1 is an introduction to photodissociation and Ion Imaging principles. The experimental setup is described in Chapter 2. The following chapters contain experimental results and their discussion. Specifically the photolysis of Cl_2 following single photon absorption between 310 and 470 nm is discussed in Chapter 3. From the energy and angular distributions we extracted the contributions of excited states in Cl_2 absorption spectrum, we observed non adiabatic crossing between them and found $\text{Cl}(^2\text{P}_{3/2})$ fragments to be aligned. In Chapter 4 we describe the rich dynamics of multiphoton excitation of Br_2 in the region 430-475 nm. Through energy and angular distributions of ions and photoelectrons we observed excitation of Br_2 to a Rydberg state, Br_2^+ ion formation, its excitation to higher excited levels and predissociation to excited Br atoms. We also confirmed previous conclusions about the branching ratio of Br spin orbit states produced by single photon dissociation of Br_2 . The single-photon photolysis of CH_3Br in the 215-250 nm region is discussed in chapter 5 and the contribution of its excited states to the absorption spectrum as well as the kind and extent of CH_3 internal excitation are extracted from fragment angular and energy distributions. In Chapter 6 the results of CH_3I excitation to the A band continuum by 15 ns, 5 ps, 500fs (5 eV energy) laser pulses are presented. From I^+ , CH_3^+ and photoelectron images we observed the competition between single-photon photolysis and multiphoton ionization of CH_3I . Finally in Chapter 7 we present the results of applying Image Mapping to the measurement of differential reaction cross sections in the case of $\text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_6$ reaction for 0.36 eV collision energy.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Ευχαριστώ :

Τον επιβλέποντα καθηγητή μου, κ. Θ. Κιτσόπουλο για τις γνώσεις και την εμπειρία που μου μετέδωσε, τη (στρατιωτική) εκπαίδευση και το άλλοτε ενθουσιώδες και άλλοτε εκρηκτικό ταμπεραμέντο απέναντι στο οποίο ανέπτυξα ισχυρότατη ασπίδα η οποία έχει κρατήσει τα μαλλιά μου στη θέση τους μέχρι σήμερα.

Την Dr. Θεοδοσία Γουγούση, πρώτη postdoc του εργαστηρίου, γιατί μου έδειξε ότι υπάρχουν και άλλοι τρόποι να κάνει κανείς επιστήμη...

Τον Dr. Derek Smith που μου έδειξε ότι υπάρχει και η ζωή εκτός από την επιστήμη.

Την Dr. Rachel Toomes που δείχνει ακόμα τι σημαίνει εντατική δουλειά.

Τον λέκτορα του Φυσικού πλέον (άντε και full professor σύντομα...) Πέτρο Ρακιτζή για τον ενθουσιασμό του για την επιστήμη, για την παρέα, τις συζητήσεις και φυσικά για τις ιδέες που όταν δουλεύουν βγάζουν Science και όταν δεν δουλεύουν αχρηστεύουν τη συσκευή για βδομάδες.

Τους παλιούς (Γιάννη & Λάμπρο) και τους νέους (Δέσποινα & Άννα) συνεργάτες στο εργαστήριο για το κλίμα και την υποστήριξη.

Την ομάδα Βελεγράκη για το εργαστήριο, τα εργαλεία και τις εμπειρίες που μοιραστήκαμε.

Τον “laser man” Αποστόλη Εγγλέζη γιατί είναι “always alive and dangerous” και μπορεί να φτιάξει τα πάντα, αρκεί να καταθέσει κανείς το κατάλληλο ποσό (σε δολάρια πάντα) στη γνωστή ελβετική τράπεζα...

Τον Γιώργο Πατερόπουλο για τις προμήθειες, τις συζητήσεις και την καλή παρέα.

Τα παιδιά στο μηχανουργείο : τους δυο Μιχάληδες, τον Νίκο, τον Μάκη, το Δημήτρη, τον Γιάννη (Στρογγυλό) και τον Αργύρη που δεν είναι πια μαζί μας για την ταχύτητα και τη μαστοριά στις κατασκευές μου.

Τους ηλεκτρονικούς του ΙΗΔΛ, το Γιώργο, το Γιάννη και το Βλάσση οι οποίοι έχουν κατασκευάσει ή επισκευάσει σχεδόν όλο τον ηλεκτρονικό εξοπλισμό του εργαστηρίου.

Τον Νίκο Στρατηγάκη, υπεύθυνο του προπτυχιακού εργαστηρίου Φυσικοχημείας στο Πανεπιστήμιο, για τις φιλοσοφικές συζητήσεις, τις συμβουλές και την ευγενική παραχώρηση του εργαστηρίου, του εξοπλισμού του και της βιβλιοθήκης του.

Τους «θεούς» του Ινστιτούτου (δεν εννοώ τον γνωστό...): Λία, Ρίτσα, Μαρίνα, Μανόλη, Γεωργία και φυσικά Μάγδα , που ήταν πάντα εκεί όποτε τον/τις χρειάστηκα.

Το Σύνταγμα (ξέρετε ποιοί είστε...) για την έναρξη του θεσμού του πρωινού καφέ στα αρχαία χρόνια που έξω από την καφετέρια υπήρχε μόνο ένα μικρό στρογγυλό τραπεζάκι και την παρέα που κάναμε μέσα και έξω από το ΙΤΕ.

Τους άξιους συνεχιστές του Συντάγματος, οι οποίοι αποτελούν την παρέα του πρωινού καφέ (πάλι ξέρετε ποιοί είστε...) σήμερα που τα τραπεζάκια έξω από την καφετέρια έχουν πληθύνει, για την διάθεση που δημιουργείτε κάθε πρωί.

Τους φίλους στο ΙΤΕ και εκτός ΙΤΕ: Λεωνίδα, Χάρη, Χρήστο, Δημήτρη, Γιώργο (Ι), Χρυσάνθη, Μιχάλη (Ι), Γιώργο (ΙΙ), Μαρία (Ι), Αντώνη, Εύα, Γιάννη, Βέτα, Μιχάλη, Βασίλη, Μαρία (ΙΙ), Μιχάλη (ΙΙ), Μαρία (ΙΙΙ) για τις ώρες που περάσαμε παρέα, την υποστήριξη και τη φιλία σας.

Τους μεταπτυχιακούς του Χημικού τμήματος που γνώρισα δυστυχώς λίγο από κοινά μαθήματα, στο Κολυμπάρι ή στις συνελεύσεις καθώς αν και φοιτητής του τμήματος το εργαστήριό μου ήταν στο ΙΤΕ.

Τους καθηγητές και τους εργαζόμενους στο Χημικό Τμήμα (ΕΔΤΠ, γραμματείς και τεχνικούς) για τη βοήθεια και την στήριξή τους.

Όλους τους ερευνητές, μεταπτυχιακούς και εργαζόμενους στο ΙΤΕ που δεν αναφέρω ονομαστικά για την υποστήριξη, το καλό κλίμα και την συνεργασία.

Τους ξένους επισκέπτες με τους οποίους συνεργάστηκα : τον καθηγητή Dave Parker από το παν/μιο του Nijmegen και τους συνεργάτες του : τους Drs. πλέον Bernard Bakker (ελπίζω να πίνει ακόμα φραπέ...) και Andrew Eppink, και τους Marcella, Dimitri & Malcom, τον καθηγητή Mike Ashfold από το παν/μιο του Bristol, τον Dr. Greg Murray, τον Svemir Rudic, και τον Marco Beckert επίσης από το Bristol, τους Bruno Martinez Haya από τη Σεβίλλη και Pablo Quintana από τη Μαδρίτη και τον καθ. Ron Naaman και τους συνεργάτες του Dimitri και Sofia από το Weizmann Institute του Ισραήλ για την παραγωγική όσο και διασκεδαστική συνεργασία που είχα με όλους.

Το τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης και το Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής και Laser και γενικότερα το Πανεπιστήμιο και το ΙΤΕ για την εκπαίδευση την υποστήριξη και τη χρηματοδότηση.

Και φυσικά την οικογένειά μου για προφανείς λόγους !!!

Περιεχόμενα

1	ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΙΟΝΤΩΝ.....	3
1.1	Φωτοδιάσπαση και Μοριακή Δυναμική	4
1.2	Φωτόλυση.....	6
1.3	Η εσωτερική ενέργεια των φωτοθραυσμάτων	8
1.4	Η ταχύτητα των θραυσμάτων : μέτρο	9
1.5	Η ταχύτητα των θραυσμάτων : κατεύθυνση	11
1.6	Χαρακτηριστικά της Απεικόνισης Ιόντων	12
2	Η ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ.....	18
2.1	Εισαγωγικά.....	19
2.2	Ο Θάλαμος Πηγής.....	19
2.3	Παλμική βαλβίδα ή Ακροφύσιο.....	19
2.4	Ο Θάλαμος Ανίχνευσης	21
2.4.1	Προωθητικά Ηλεκτρόδια και TOF.....	21
2.4.1.1	Ομογενής Διάταξη.....	22
2.4.1.2	Διάταξη ηλεκτροστατικού φακού	23
2.4.2	Ανιχνευτής.....	23
2.5	Επεξεργασία	25
2.6	Συστήματα ελέγχου	27
2.7	Επίλογος.....	28
3	ΦΩΤΟΔΙΑΣΠΑΣΗ ΤΟΥ Cl_2 ΣΤΟ ΥΠΕΡΙΩΔΕΣ - ΟΡΑΤΟ.....	40
3.1	Η φασματοσκοπία και η δυναμική του χλωρίου στο υπεριώδες-ορατό	42
3.2	Το πείραμα	44
3.3	Συζήτηση.....	46
3.3.1	Ο Λόγος $[Cl^*]/[Cl]$	46
3.3.2	Γωνιακές κατανομές και μη αδιαβατική διασταύρωση	49
3.3.3	Προσανατολισμός προϊόντων	51
3.4	Συμπεράσματα	53
4	ΔΙΑΣΠΑΣΗ ΚΑΙ ΙΟΝΙΣΜΟΣ ΜΟΡΙΑΚΟΥ ΒΡΩΜΙΟΥ ΜΕ ΠΟΛΥΦΩΤΟΝΙΚΗ ΔΙΕΓΕΡΣΗ 64	
4.1	Εισαγωγή.....	66
4.2	Πειραματικά	68
4.3	Αποτελέσματα – Συζήτηση.....	69
4.3.1	Συντονισμένη πολυφωτονική διέγερση του Br_2 : ανταγωνιστικές διαδικασίες στο επίπεδο των τεσσάρων φωτονίων.....	69
4.3.2	Συντονισμένη πολυφωτονική διέγερση ατόμων Br : δυναμική φωτοιονισμού. 74	
4.4	Συμπεράσματα	77
5	ΦΩΤΟΛΥΣΗ CH_3Br ΜΕΤΑΞΥ 215 ΚΑΙ 250 NM.....	85
5.1	Εισαγωγή.....	86
5.2	Πειραματικά	86
5.3	Αποτελέσματα.....	88
5.3.1	Γωνιακές κατανομές φωτοθραυσμάτων και χρόνος ζωής της ταινίας A.....	89
5.3.2	Κατανομή των προϊόντων ανά κατάσταση	90
5.3.3	Ποσοστό Br^*/Br	91
5.3.4	Μερικές ενεργοί διατομές απορρόφησης.....	91
6	ΔΙΕΓΕΡΣΗ CH_3I ΜΕ ΧΡΗΣΗ NS, PS, ΚΑΙ FS ΠΑΛΜΩΝ LASER.....	100
6.1	Εισαγωγή.....	102

6.2	Πειραματικά	103
6.3	Αποτελέσματα	104
6.4	Συζήτηση.....	105
6.4.1	Φωτοηλεκτρονικό Φάσμα	105
6.4.2	Κατανομές κινητικής ενέργειας φωθοθραυσμάτων	112
6.4.2.1	Εικόνες ατόμων Ιωδίου	112
6.4.2.2	Εικόνες μεθυλικής ρίζας	114
6.4.3	Γωνιακές κατανομές φωθοθραυσμάτων.....	114
6.5	Συμπεράσματα	115
7	ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΧΛΩΡΙΟΥ ΜΕ ΤΟ ΑΙΘΑΝΙΟ ΣΕ ΜΙΑ ΜΟΡΙΑΚΗ ΔΕΣΜΗ	
	126	
7.1	Εισαγωγή.....	127
7.2	Πειραματικά	128
7.3	Ανάλυση-συζήτηση.....	129
7.4	Συμπεράσματα	133

1 ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΙΟΝΤΩΝ

1.1 Φωτοδιάσπαση και Μοριακή Δυναμική

Η διάσπαση και η δημιουργία δεσμών ανάμεσα σε άτομα αποτελεί τη βάση της Χημείας. Τις δυνάμεις που αναπτύσσονται σε αυτές τις διαδικασίες μελετά ο κλάδος της Μοριακής Δυναμικής. Η γνώση τους δίνει τη δυνατότητα να μελετηθούν τα ήδη γνωστά φαινόμενα σε πιο μεγάλη λεπτομέρεια, να ανακαλυφθούν νέα φαινόμενα, να ελεγχθούν χημικές αντιδράσεις με μέγιστη απόδοση στα επιθυμητά προϊόντα, να κατασκευαστούν καινούργια υλικά, να αναπτυχθούν νέες τεχνολογίες.

Η πιο απλή χημική αντίδραση είναι η διαδικασία της φωτοδιάσπασης ή φωτόλυσης. Είναι η διαδικασία κατά την οποία ένα μόριο διασπάται μετά την απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Δεν είναι απαραίτητο να συμβεί αυτό : μετά από απορρόφηση φωτός ένα μόριο μπορεί να ιονιστεί, να παραμείνει διεγερμένο έως ότου συγκρουστεί με άλλο σώμα , ή να ανακατανείμει την ενέργεια των φωτονίων σε εσωτερικούς βαθμούς ελευθερίας και να φωσφορίσει ή να φθορίσει. Επίσης μπορεί πολύ απλά να αποδιεγερθεί επιστρέφοντας το φωτόνιο που απορρόφησε.

Τι καθορίζει λοιπόν αν ένα μόριο θα σπάσει όταν απορροφήσει φως ; Οι παράγοντες που το καθορίζουν αυτό είναι κατά κανόνα δυο : η ενέργεια του φωτονίου που απορροφάται και ΚΥΡΙΩΣ η μορφή της ηλεκτρονικής κατάστασης στην οποία διεγείρεται το μόριο. Η ηλεκτρονική κατάσταση που οδηγεί σε διάσπαση ονομάζεται απωστική ενώ αυτή που αφήνει το μόριο «ολόκληρο» ελκτική. Στο σχ. 1.1 παριστάνεται μια απωστική (A) και μια ελκτική (X) ηλεκτρονική κατάσταση. Τέτοιες παραστάσεις σε άξονες Δυναμικής Ενέργειας (άξονας y) – Μήκους Δεσμού (άξονας x) είναι ένας από τους τρόπους που μπορεί κανείς να ζωγραφίσει μια Δυναμική Ενεργειακή Επιφάνεια (ΔΕΕ) : την παράσταση του Δυναμικού του μορίου σε σχέση με τη γεωμετρία του.

Μολονότι σαν σύλληψη φαντάζει απλή, η σημασία των ΔΕΕ είναι τεράστια. Δεν είναι τυχαίο που ο βασικός στόχος της Μοριακής Δυναμικής είναι ο προσδιορισμός τους. Είδαμε ήδη ότι το σχήμα της ΔΕΕ θα καθορίσει αν το μόριο θα σπάσει. Η διαφορά των A και X στο σχ 1.1 είναι ότι η X δίνει μια γεωμετρία όπου το δυναμικό ελαχιστοποιείται ενώ στην A το δυναμικό ελαχιστοποιείται σε άπειρη απόσταση, δηλ. όταν το μόριο σπάσει. Με εργαλείο τη ΔΕΕ μπορούμε να παραστήσουμε φαινόμενα όπως ο ιονισμός και οι χημικές αντιδράσεις.

Ένα άλλο ενδιαφέρον ερώτημα είναι : μπορούν να τέμνονται δυο ΔΕΕ ; Η αδιαβατική προσέγγιση λέει όχι , αν δεν έχουν συμβατή συμμετρία. Όμως επειδή υπάρχουν πειραματικά αποτελέσματα που δεν εξηγούνται παρά μόνο αν τέμνονται οι επιφάνειες, δεχόμαστε ότι

υπάρχει διασταύρωση και την ονομάζουμε «intersystem crossing» ή διασυστηματική διασταύρωση. Πάλι όμως οι ιδέες για τη συμμετρία δεν καταρρίπτονται : η διασταύρωση συμβαίνει μέσω δόνησης ή περιστροφής που έχει συμβατή συμμετρία με την τελική ηλεκτρονική κατάσταση.

Από τα ενδιαφέροντα φαινόμενα λόγω τέτοιων μη επιτρεπών διασταυρώσεων είναι η προδιάσπαση (predissociation) και ο αυτοιονισμός. Αυτοιονισμός συμβαίνει όταν ένα μόριο διεγερθεί σε κατάσταση η οποία βρίσκεται ενεργειακά πάνω από το σημείο ιονισμού του και το διεγερμένο μόριο ιονίζεται με «πέραςμα» από ΔΕΕ του ουδέτερου σε ΔΕΕ του ιόντος. Η προδιάσπαση συμβαίνει όταν ένα μόριο διεγερθεί σε δονητικοπεριστροφικό επίπεδο ελκτικής ΔΕΕ το οποίο «τέμνει» απωστική ηλεκτρονική κατάσταση. Το μόριο μπορεί να σπάσει ακολουθώντας αυτή την απωστική κατάσταση. Η διαφορά από την άμεση φωτοδιάσπαση πάνω σε απωστική ΔΕΕ είναι ότι εδώ η διάσπαση γίνεται πιο αργά.

Είδαμε τη σημασία και φαινόμενα που εξηγούνται από τις ΔΕΕ. Τι ξέρουμε όμως για τις ίδιες; Παρά την πρόοδο της τεχνολογίας και την επινόηση περισσότερων δυναμικών τεχνικών η ακριβής μορφή μιας δυναμικής επιφάνειας δεν είναι γνωστή για οποιοδήποτε μόριο γιατί δεν υπάρχει άμεσος τρόπος μέτρησης του ίδιου του δυναμικού, πχ. με ένα μικροσκοπικό βολτόμετρο. Αυτό που μπορεί να μετρήσει κανείς είναι η συχνότητα ή το μήκος κύματος της ακτινοβολίας που απορροφάται/εκπέμπεται για να περάσει το μόριο από μια κατάσταση σε άλλη, τα ποσοστά των μορίων που απορροφούν/εκπέμπουν σε διαφορετικές συχνότητες ή το διάνυσμα της ταχύτητας των θραυσμάτων που παράγονται από μια φωτόλυση. Αυτά τα αποτελέσματα επηρεάζονται από το σχήμα του δυναμικού αλλά δεν είναι το ίδιο το δυναμικό.

Το ίδιο το δυναμικό το υπολογίζουμε υποθέτοντας πως περίπου πρέπει να είναι και «προσομοιώνοντας» στη συνέχεια τα πειράματα με υπολογισμούς τροχιάς βάσει του υποθετικού δυναμικού. Αν τα αποτελέσματα είναι κοντά στα πειραματικά εντός των πλαισίων ενός αποδεκτού λάθους μπορούμε να ισχυριστούμε ότι το υποθετικό δυναμικό είναι αρκετά κοντά στο πραγματικό. Σε αυτή την εργασία δεν υπάρχουν ακριβείς υπολογισμοί τροχιάς. Οι εικόνες ΔΕΕ όπως του Σχ. 1.1 είναι προσεγγιστικές και δείχνουν ορισμένα μόνο ποιοτικά χαρακτηριστικά των πραγματικών δυναμικών : (α) η ενέργεια αυξάνεται απότομα όσο πλησιάζουν τα άτομα μεταξύ τους, (β) σε μεγάλη ενδομοριακή απόσταση το μόριο ισοδυναμεί με τα άτομα χωριστά μεταξύ τους, (γ) στις ελκτικές υπάρχει τοπικό ενεργειακό ελάχιστο.

Σε αυτή την εργασία παρουσιάζουμε πειράματα φωτόλυσης με εργαλείο την Απεικόνιση Ιόντων. Τα μόρια βρίσκονται υπό υψηλό κενό σε υπερηχητική μοριακή δέσμη, στη βασική ηλεκτρονική και δονητική τους κατάσταση και καταλαμβάνουν αναπόφευκτα ένα εύρος περιστροφικών καταστάσεων. Η φωτόλυση πραγματοποιείται από laser γνωστής ενέργειας. Η ανίχνευση των ουδετέρων θραυσμάτων γίνεται από φασματογράφο μάζας χρόνου πτήσης μετά από επιλεκτικό –ως προς την κβαντική κατάσταση– ιονισμό. Ο ανιχνευτής των ιόντων είναι διδιάστατος ανιχνευτής θέσης και επιτρέπει την ταυτόχρονη μέτρηση της ενεργειακής και γωνιακής κατανομής του ανιχνευόμενου ιόντος. Στη συνέχεια αναλύουμε τι χρειάζεται να ξέρει κανείς για να εκτελέσει και να ερμηνεύσει μια φωτόλυση με Απεικόνιση Ιόντων.

1.2 Φωτόλυση

Οι διαδικασίες φωτοδιάσπασης (φωτόλυσης) και κατ' επέκταση η δυναμική τους έχουν αποκτήσει σημασία τα τελευταία χρόνια σε προβλήματα περιβαλλοντικής χημείας (με κοινωνικές διαστάσεις όπως η καταστροφή του στρατοσφαιρικού όζοντος), στην εξερεύνηση της δομής συσσωματωμάτων (clusters), σε αλληλεπιδράσεις αερίων με επιφάνειες. Τα πειράματα φωτοδιάσπασης έχουν γίνει κρίσιμα τεστ για την επιβεβαίωση βασικών υποθέσεων που γίνονται στους υπολογισμούς σταθερών ταχύτητας αντιδράσεων με τις θεωρίες μεταβατικής κατάστασης: της υπόθεσης ότι η ηλεκτρονική και η πυρηνική κίνηση μπορούν να διαχωριστούν και της υπόθεσης ότι η δονητική ενέργεια ενός δεσμού ανακατανέμεται σχεδόν ακαριαία σε όλους τους δεσμούς ενός μορίου. Η μελέτη τέτοιων διαδικασιών λοιπόν αξίζει όσο κι αν η ιδέα της αντίδρασης μορίου με φωτόνια δεν είναι χημικά τόσο ελκυστική όσο οι αντιδράσεις μεταξύ μορίων.

Για την πραγματοποίηση φωτόλυσης απαραίτητη προϋπόθεση είναι να συμβεί απορρόφηση. Για την απορρόφηση πάλι πρέπει εκτός από την ύπαρξη φωτονίων κατάλληλης ενέργειας να πληρούνται μια σειρά από κανόνες επιλογής οι οποίοι κυρίως έχουν να κάνουν με τη στροφορμή.

Σε ένα μόριο η στροφορμή περιγράφεται από το διάνυσμα της τροχιακής στροφορμής \vec{L} , το διάνυσμα του spin \vec{S} και τις προβολές τους στον άξονα του δεσμού Λ και Σ . Η συνολική στροφορμή (τροχιακή+spin) συμβολίζεται με \vec{J} και η προβολή της ολικής στροφορμής στον άξονα του δεσμού είναι το $\Omega = |\Lambda + \Sigma|$ ενώ οι ηλεκτρονικές καταστάσεις του μορίου συμβολίζονται με $^{2|\Sigma|+1} \Lambda |_{\Omega}$. Οι τιμές $\Lambda=0,1,2$ συμβολίζονται με Σ, Π, Δ αντίστοιχα. Σε μη εκφυλισμένες Σ καταστάσεις, η συμμετρία των ηλεκτρονικών κυματοσυναρτήσεων ως προς

επίπεδο που περιέχει τον άξονα του δεσμού συμβολίζεται με ένα επιπλέον + ή - πάνω δεξιά (Σ^+ για συμμετρική και Σ^- για αντισυμμετρική) ενώ σε ομοπυρηνικά διατομικά μόρια η συμμετρία ως προς σημείο συμβολίζεται με u (αντισυμμετρική) και g (συμμετρική) κάτω αριστερά. Για να είναι επιτρεπτή η απορρόφηση ενός φωτονίου πρέπει η διπολική ροπή της μετάβασης να μην είναι μηδέν. Για να συμβαίνει αυτό οι μεταβολές στα Σ , Λ , Ω , J και στα u/g και -/+ ακολουθούν κανόνες επιλογής¹ μερικοί από τους οποίους φαίνονται στον πίνακα 1.1 για δυο περιπτώσεις Hund :

Πίνακας 1.1						
	$\Delta\Lambda$	$\Delta\Omega$	$\Delta\Sigma$	ΔJ	u/g	+/-
Περίπτωση Hund (a)	0, ± 1	0, ± 1	0	0, ± 1	u \leftrightarrow g	+ \leftrightarrow -
Περίπτωση Hund (c)	-	0, ± 1	-	0, ± 1	u \leftrightarrow g	+ \leftrightarrow -

Μετά τη φωτόλυση το μόριο «κινείται» πάνω στην απωστική $\Delta E E$ και η δυναμική ενέργεια του μορίου μετατρέπεται σε δυναμική και κινητική ενέργεια των υπο δημιουργία θραυσμάτων. Ένα μέρος της ενέργειας του φωτονίου θα αναλωθεί στο σπάσιμο του δεσμού. Ένα άλλο μέρος θα κατανεμηθεί σε εσωτερικούς βαθμούς ελευθερίας στα θραύσματα. Το υπόλοιπο θα γίνει κινητική ενέργεια των θραυσμάτων.

Η αρχή διατήρησης της ενέργειας για ένα μόριο M που θα διασπαστεί σε X και C θα γράφεται :

$$E(M) + h\nu = D_0 + E_{e,v,J}(X) + E_{e,v,J}(C) + E_T(X) + E_T(C) \quad \text{Εξ. 1.1}$$

όπου $E_{e,v,J}(i)$ δηλώνει την εσωτερική και $E_T(i)$ την κινητική ενέργεια του θραύσματος i αντίστοιχα και $E(M)$ είναι η αρχική ενέργεια του μορίου M, που επειδή έχουμε μοριακή δέσμη μπορούμε να θεωρήσουμε χωρίς σημαντικό λάθος ότι είναι μηδέν. Οι μορφές της εσωτερικής ενέργειας που μπορούν να αποκτήσουν τα θραύσματα είναι ηλεκτρονική, δονητική και περιστροφική αν μιλάμε για μοριακό θραύσμα ή μόνο ηλεκτρονική αν μιλάμε για ατομικό θραύσμα.

Αρχίζοντας από τις μικρές ενέργειες, τα ενεργειακά επίπεδα περιστροφής (στην προσέγγιση του στερεού στροφέα) είναι της μορφής $E_J = BJ(J+1)\hbar$ όπου B η περιστροφική σταθερά του μορίου οπότε η διέγερση από ένα περιστροφικό επίπεδο στο επόμενο απαιτεί

ενέργεια $\Delta E_J = 2B(J+1)\hbar$. Η ενέργεια για τα δονητικά επίπεδα (στην προσέγγιση του αρμονικού ταλαντωτή) είναι $E_v = (v + \frac{1}{2})\hbar\omega$ και η διέγερση από ένα επίπεδο στο επόμενο χρειάζεται $\Delta E_v = \hbar\omega$. Για τον αναρμονικό ταλαντωτή, ο οποίος αποτελεί ορθότερη προσέγγιση στο πραγματικό δυναμικό των δονητικών επιπέδων ενός διατομικού μορίου, η ενέργεια είναι $E_v = (v + \frac{1}{2})\hbar\omega - \omega_e x_e \hbar\omega (v + \frac{1}{2})^2$. Το $\omega_e x_e$ είναι η σταθερά αναρμονικότητας του μορίου και εξαρτάται από την ηλεκτρονική του κατάσταση. Οι ηλεκτρονικές καταστάσεις διαφέρουν από μόριο σε μόριο και δεν υπακούουν γενικά σε ένα και μοναδικό τύπο (αλλιώς δεν θα χρειαζόνταν να μετράμε ΔE). Έχουν όμως προταθεί διάφορα μοντέλα προσέγγισης, μεταξύ αυτών και το δυναμικό Morse: $E_e = D_e [1 - e^{-a(r-r_e)}]^2$ για ελκτικές καταστάσεις. Ηλεκτρονική διέγερση μπορούμε να θεωρήσουμε και τη σύζευξη τροχιακής στροφορμής και ηλεκτρονικού spin η οποία στα αλογόνα είναι εντόνως παρούσα και για συντομία στη γραφή θα την ονομάσουμε σύζευξη spin-τροχιάς.

Συνολικά λοιπόν η ενέργεια του φωτονίου έχει πάει στο σπάσιμο του δεσμού, σε ηλεκτρονική, δονητική, περιστροφική και κινητική ενέργεια στα θραύσματα. Η ενέργεια δεσμού έχει μετρηθεί για τα μόρια που θα μελετήσουμε και τη θεωρούμε γνωστή από τη βιβλιογραφία.² Ηλεκτρονική, δονητική, περιστροφική και κινητική ενέργεια θα τις μετρήσουμε, όπως θα δούμε στη συνέχεια.

1.3 Η εσωτερική ενέργεια των φωτοθραυσμάτων

Ας ξεκινήσουμε από την εσωτερική ενέργεια : θα είναι συνδυασμός δονητικής, περιστροφικής και ηλεκτρονικής διέγερσης. Μετά τη φωτόλυση, κάθε θραύσμα θα βρίσκεται είτε στη βασική (εσωτερική ενέργεια μηδέν) είτε σε κάποια διεγερμένη κβαντική κατάσταση. Υπάρχουν διάφορες τεχνικές που επιτρέπουν να ανιχνεύσουμε επιλεκτικά κβαντικές καταστάσεις. Εμείς χρησιμοποιούμε τον φωτοϊονισμό (photoionization).

Στο συνηθισμένο φωτοϊονισμό το θραύσμα απορροφά ένα φωτόνιο και ιονίζεται, δηλ. χάνει ένα ηλεκτρόνιο. Δεδομένης της διαφοράς μάζας ιόντος και ηλεκτρονίου, μπορούμε να θεωρήσουμε ότι η απόσπαση του ηλεκτρονίου δεν αλλάζει σημαντικά την ταχύτητα του ιόντος, δηλ. ιόν και ουδέτερο έχουν την ίδια ταχύτητα.

Αν έχουμε δυο θραύσματα με σημαντική ενεργειακή διαφορά μεταξύ τους μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε φωτόνια μικρής ενέργειας για ιονισμό και να ιονίσουμε μόνο το πιο διεγερμένο. Αν πάλι ο ιονισμός με ένα φωτόνιο δεν είναι εφικτός αλλά είναι δυνατός ο πολυφωτονικός ιονισμός (MultiPhoton Ionization-MPI), τότε το μόνο που αλλάζει από την

προηγούμενη περίπτωση είναι ότι στο ενεργειακό ισοζύγιο πρέπει να μετρήσουν όλα τα φωτόνια που κάνουν τον ιονισμό.

Τι γίνεται όταν η ενεργειακή διαφορά των καταστάσεων του θραύσματος είναι μικρή; Τότε ή θα επιλέξουμε να ιονίσουμε μη επιλεκτικά όλες τις διαθέσιμες κβαντικές καταστάσεις με Μονο- ή Πολυ- φωτονικό ιονισμό ή θα καταφύγουμε στον συντονισμένο πολυφωτονικό ιονισμό (Resonance Enhanced MultiPhoton Ionization – REMPI). Ο REMPI γίνεται σε δυο στάδια : Στο πρώτο το φωτόνιο διεγείρει n-φωτονικά (μονο- , δι- , τρι- φωτονικά) τον πληθυσμό της επιλεγμένης κβαντικής κατάστασης του θραύσματος σε μια ενδιάμεση διεγερμένη κατάσταση του θραύσματος μέσω συντονισμού. Λόγω του συντονισμού η πιθανότητα μετάβασης είναι μεγάλη για την επιλεγμένη κατάσταση και μικρή για τις υπόλοιπες. Στο δεύτερο στάδιο το διεγερμένο θραύσμα ιονίζεται από m φωτόνια. Η όλη διαδικασία έχει διακριτικό όνομα από τον αριθμό των φωτονίων που συμμετέχουν : (n+m) REMPI. Στο σχήμα 1.2 παρουσιάζονται συγκριτικά οι τρεις διαδικασίες ιονισμού. Χρησιμοποιώντας τη REMPI μπορούμε να ιονίσουμε και να ανιχνεύσουμε συγκεκριμένη δονητική, περιστροφική και ηλεκτρονική κατάσταση κατ'επιλογήν. Το μειονέκτημα είναι ότι πρέπει να γνωρίζουμε εκ των προτέρων το μήκος κύματος του συντονισμού και ποιά κατάσταση ιονίζεται, δηλ. ουσιαστικά τη φασματοσκοπία REMPI του επιλεγόμενου θραύσματος. Στα αλογόνα με τα οποία θα ασχοληθούμε η δουλειά αυτή υπάρχει στη βιβλιογραφία³.

Ανακεφαλαιώνοντας την ως τώρα διαδικασία μετά από τη φωτόλυση στη μοριακή δέσμη συζητήσαμε πως ιονίζουμε επιλεκτικά ένα από τα (δυο) θραύσματα της φωτόλυσης. Στη συνέχεια θα δούμε πως μετράμε την κινητική τους ενέργεια και εάν είναι απαραίτητο να επαναλάβουμε τη διαδικασία και για το άλλο θραύσμα.

1.4 Η ταχύτητα των θραυσμάτων : μέτρο

Ουσιαστικά ξέρουμε την κινητική ενέργεια αν ξέρουμε την ταχύτητα και τη μάζα του θραύσματος. Η τεχνική της φασματογραφίας μάζας χρόνου πτήσης (TOFMS) επιτρέπει το διαχωρισμό των ιόντων κατά μάζα και η μέτρηση με διδιάστατο ανιχνευτή επιτρέπει τη μέτρηση της ταχύτητας τόσο σε μέτρο όσο και σε κατεύθυνση.

Ένας απλός φασματογράφος μάζας χρόνου πτήσης φαίνεται σχηματικά στο σχ. 1.3. Αποτελείται από θάλαμο κενού ο οποίος περιέχει μοριακή δέσμη, ομογενές ηλεκτροστατικό πεδίο και ένα ανιχνευτή ιόντων. Στη μοριακή δέσμη εστιάζεται laser που προκαλεί διάσπαση του μορίου και ιονισμό των θραυσμάτων. Τα ιόντα επιταχύνονται από το ηλεκτροστατικό

πεδίο, διανύουν ένα διάστημα S χωρίς πεδία και ανιχνεύονται από ανιχνευτή με πολύ καλή χρονική διακριτική ικανότητα.

Η κινητική ενέργεια $E_T(i)$ ενός θραύσματος μάζας m_X είναι αντιστρόφως ανάλογη του τετραγώνου του χρόνου t που απαιτείται για να διανύσει αυτό το χώρο πτήσης μήκους S κινούμενο ευθύγραμμα και ομαλά κατά τη διεύθυνση z (σχήμα 1.3):

$$E_T = \frac{1}{2} m_X v^2 = \frac{1}{2} m_X \left(\frac{S}{t}\right)^2 = \frac{1}{2} m_X S^2 \left(\frac{1}{t}\right)^2 \quad \text{Εξ. 1.2}$$

Στη διεύθυνση z τα ιόντα επιταχύνονται από το πεδίο. Δεδομένου ότι η ταχύτητα λόγω του πεδίου είναι χιλιάδες φορές μεγαλύτερη από αυτή λόγω φωτόλυσης μπορούμε να ισχυριστούμε χωρίς σημαντικό λάθος ότι η ταχύτητα στον άξονα z για κάθε ιόν είναι η ίδια. Άρα ο χρόνος πτήσης στο διάστημα S εξαρτάται μόνο από τη μάζα του ιόντος : όσο πιο βαρύ είναι το θραύσμα, τόσο περισσότερο χρόνο θα πάρει να φτάσει στον ανιχνευτή, επομένως κατ'αυτό τον τρόπο θα διαχωρίσουμε τα ιόντα κατά μάζα. Το διάγραμμα της έντασης (πληθυσμού) των μαζών ως προς το χρόνο πτήσης είναι το φάσμα μάζας

Στις διευθύνσεις x και y τα ιόντα διατηρούν τις ταχύτητες από τη φωτοδιάσπαση, αλλά αν ο ανιχνευτής δεν είναι ευαίσθητος σε αυτές τις διευθύνσεις δεν μπορούμε να μετρήσουμε ταχύτητες παρά μέσω του προφίλ Doppler των ιόντων κατά τη διεύθυνση z . Με το διδιάστατο ανιχνευτή θέσης, τοποθετημένο με το επίπεδό του κάθετο στον z , μπορούμε να προσδιορίζουμε και τις ταχύτητες των ιόντων στις x και y συνιστώσες, μετρώντας την ακτίνα R της σφαίρας των ιόντων. Η ακτίνα R θα σχετίζεται με την κινητική ενέργεια E_T της μάζας m_X πάλι από την εξ. 1.2 , μόνο που αυτή τη φορά το R παίρνει τη θέση του S και η E_T είναι η $E_T(X)$ της εξ. 1.1. Έτσι με την Ιοντική Απεικόνιση η ταχύτητα των θραυσμάτων μετράται άμεσα.

Χρειάζεται να μετρήσουμε την ταχύτητα του άλλου ; Η ταχύτητα του ενός θραύσματος προκύπτει από την ταχύτητα του άλλου λόγω διατήρησης της ορμής. Η σχέση που συνδέει τη συνολική κινητική ενέργεια $E_T = E_T(X) + E_T(C)$ των θραυσμάτων με την ταχύτητα του ενός θραύσματος $E_T(X)$ είναι (m_i η μάζα του θραύσματος i):

$$E_T(X) = \frac{m_C}{m_X + m_C} E_T \quad \text{Εξ. 1.3}$$

Επομένως δεν χρειάζεται να μετρώνται οι ταχύτητες και των δυο θραυσμάτων, αλλά αρκεί να μετρηθεί η ταχύτητα του ενός για να υπολογίσουμε τις κινητικές κατανομές και των δυο.

Μετρώντας λοιπόν μια κβαντική κατάσταση του ενός θραύσματος (X) «βλέπουμε» όλες τις καταστάσεις του μη ανιχνευόμενου C. Αντιστρέφοντας το πείραμα μπορούμε να «δούμε» και όλες τις καταστάσεις του X και να προσδιορίσουμε πλήρως μέτρο ταχύτητας και εσωτερική ενέργεια για όλα τα θραύσματα της φωτοδιάσπασης. Μένει η κατεύθυνση της ταχύτητας.

1.5 Η ταχύτητα των θραυσμάτων : κατεύθυνση

Για να οριστεί η κατεύθυνση της ταχύτητας είναι αναγκαίο να υπάρχει ένας άξονας αναφοράς στο χώρο ώστε η κατανομή των θραυσμάτων να μετράται βάσει αυτού. Επειδή στις μετρήσεις φωτοδιάσπασης χρησιμοποιούνται κατά κόρον γραμμικά πολωμένα laser το ρόλο του άξονα αναφοράς παίζει η πόλωση του laser. Κατά την απορρόφηση του φωτονίου η μετατόπιση του ηλεκτρονικού νέφους προσεγγίζεται με δίπολο, διπολικής ροπής $\vec{\mu}$ που ονομάζεται διπολική ροπή μετάβασης (transition dipole moment). Η περιγραφή αυτή δεν είναι τελείως ακριβής αλλά αρκεί για την περαιτέρω συζήτηση.

Μετά τη φωτοδιάσπαση, θραύσματα με ίδιο μέτρο ταχύτητας δημιουργούν καθώς κινούνται διευρυνόμενες ομόκεντρες σφαίρες στο χώρο. Η κατανομή των θραυσμάτων πάνω σε κάθε τέτοια σφαίρα, όταν τη φωτοδιάσπαση προκαλεί laser γραμμικά πολωμένο, είναι κυλινδρική συμμετρική ως προς το ηλεκτρικό πεδίο του laser αλλά όχι απαραίτητα ισοτροπική, δηλ. τα ιόντα δεν είναι ομοιόμορφα κατανεμημένα πάνω στη σφαίρα. Η κατανομή των θραυσμάτων στη σφαίρα εξαρτάται από τον προσανατολισμό του άξονα του διασπώμενου δεσμού ως προς το $\vec{\mu}$ το οποίο τείνει να ευθυγραμμιστεί με το ηλεκτρικό πεδίο \vec{E} του φωτονίου. Ο Zare⁴ έδειξε ότι για διατομικά μόρια το $\vec{\mu}$ είναι είτε παράλληλο είτε κάθετο στο δεσμό και η εξάρτηση του αριθμού $I(\theta)$ των παραγόμενων θραυσμάτων ανά γωνία ως προς τη γωνία αυτή θ , που σχηματίζει το διάνυσμα της ταχύτητας του θραύσματος με τον άξονα πόλωσης του laser, θα είναι:

$$I(\theta) = \frac{1}{4\pi} [1 + \beta * P_2(\cos^2 \theta)] \quad \text{Εξ. 1.4}$$

όπου $P_2(\cos^2 \theta)$ είναι το δευτέρου βαθμού πολυώνυμο Legendre :

$$P_2(\cos \theta) = \frac{1}{2} (3 \cos^2(\theta) - 1) \quad \text{Εξ. 1.5}$$

Δεδομένου ότι η κατανομή των θραυσμάτων είναι κυλινδρικής συμμετρίας το μέγεθος $I(\theta)$, που είναι ο αριθμός των θραυσμάτων που σκεδάζονται σε γωνία θ , είναι ισοδύναμο⁵ με

τη μερική ενεργό διατομή (τον αριθμό θραυσμάτων ανά στερεά γωνία Ω) και στο εξής οι όροι γωνιακή κατανομή ή μερική ενεργός διατομή θα χρησιμοποιούνται για το $I(\theta)$.

Η παράμετρος β της εξ. 1.4 ονομάζεται παράμετρος ανισοτροπίας. Οι τιμές της εξαρτώνται από τη συμμετρία της αρχικής και της τελικής ΔΕΕ, από τον χρόνο ζωής της διεγερμένης κατάστασης και από φαινόμενα ευθυγράμμισης (alignment) και προσανατολισμού (orientation) της στροφορμής. Τα φαινόμενα ευθυγράμμισης & προσανατολισμού στροφορμής έχουν να κάνουν με ανομοιογενή κατανομή των θραυσμάτων ανάμεσα στους δυνατούς κβαντικούς αριθμούς m_j . Στην ευθυγράμμιση η κατανομή είναι συμμετρική ως προς $m_j=0$ το οποίο έχει και το μέγιστο αριθμό θραυσμάτων με αποτέλεσμα το συνολικό m_j να είναι μηδέν, ενώ στον προσανατολισμό η κατανομή δεν είναι συμμετρική, το μέγιστο εμφανίζεται σε κάποιο m_j και το συνολικό m_j έχει κάποια μη μηδενική τιμή.

Για μονοφωτονικές φωτοδιασπάσεις διατομικών μορίων, η β λαμβάνει τις ακραίες τιμές της και η διπολική ροπή μετάβασης $\vec{\mu}$ μπορεί να είναι κάθετη στον άξονα του δεσμού ($\theta=90^\circ$, $\beta = -1$) οπότε η μετάβαση ονομάζεται *κάθετη* ή *παράλληλη* στον άξονα του δεσμού ($\theta=0^\circ$, $\beta=2$) και η μετάβαση ονομάζεται *παράλληλη μετάβαση*.

Οποτεδήποτε η τιμή της β διαφέρει από αυτές τις δυο σε φωτοδιάσπαση διατομικού μορίου, αυτό μπορεί να οφείλεται σε :

- Διασυστηματική διασταύρωση, δηλ. σε πέρασμα κάποιου αριθμού θραυσμάτων από μια ΔΕΕ με «παράλληλο» προσανατολισμό σε άλλη με «κάθετο» ή ανάποδα.
- Σε μεγάλο χρόνο ζωής της διεγερμένης κατάστασης, μεγαλύτερο από την περίοδο περιστροφής του μορίου, οπότε το μόριο προλαβαίνει να περιστραφεί πριν να σπάσει. Σε αυτή την περίπτωση η β συνδέεται με το χρόνο ζωής τ της κατάστασης και τη γωνιακή ταχύτητα περιστροφής του ω με τη σχέση⁶ :

$$\beta \approx 2P_2(\cos\chi_f) \frac{1+\omega^2\tau^2}{1+4\omega^2\tau^2} \quad \text{Εξ. 1.6}$$

1.6 Χαρακτηριστικά της Απεικόνισης Ιόντων

Τι ξεχωρίζει την Απεικόνιση Ιόντων από τις υπόλοιπες τεχνικές Δυναμικής ; Η δύναμη της δεν έγκειται στην επιλογή κβαντικής κατάστασης ή στο διαχωρισμό κατά μάζα. Έγκειται στο ότι τα παραπάνω χρησιμοποιούνται σε ένα διδιάστατο ανιχνευτή για να μετρηθεί *ταυτόχρονα* η ενεργειακή και η γωνιακή κατανομή των επιλεγμένων ιόντων.

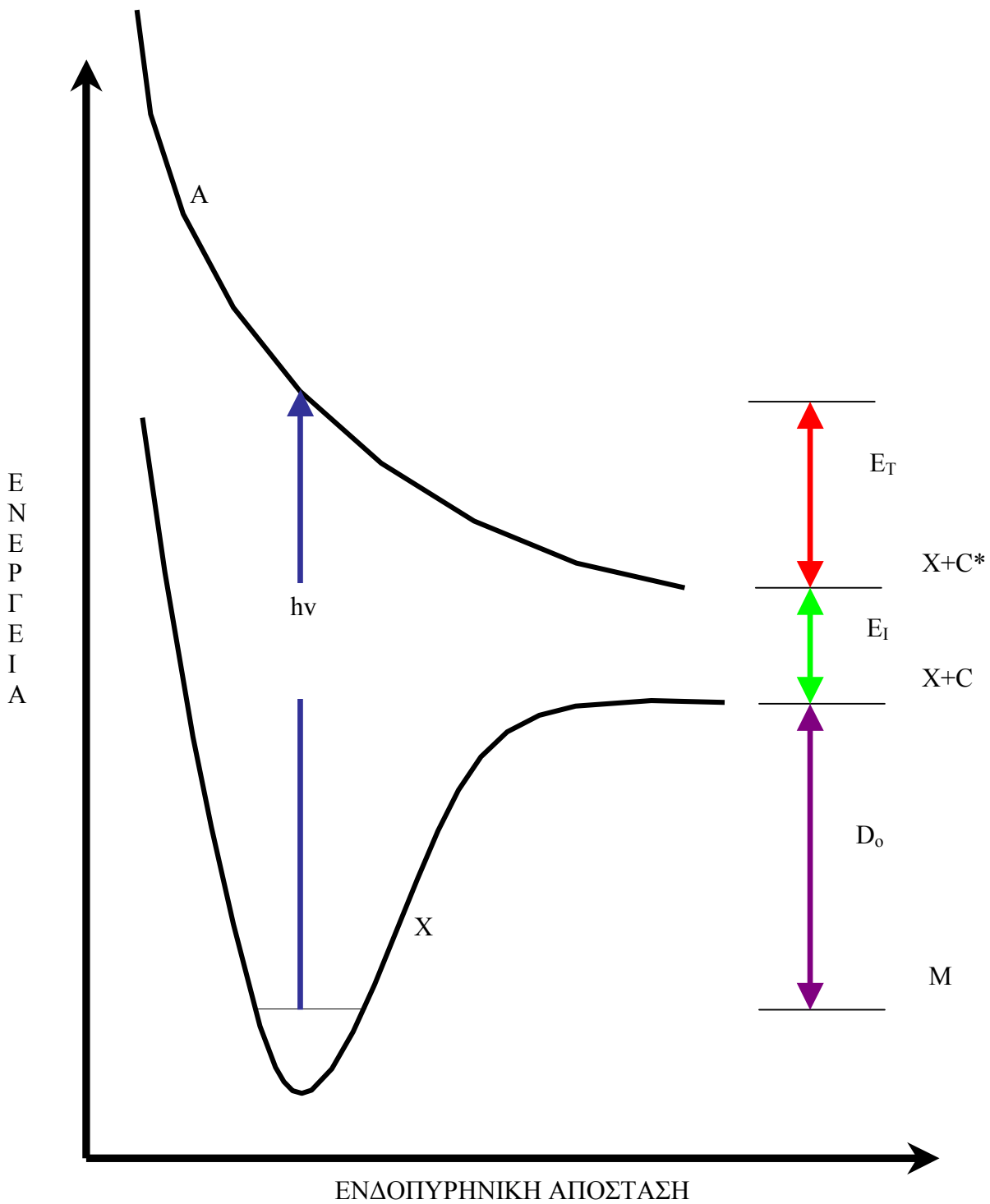
Η εικόνα του ανιχνευτή καταγράφεται από CCD κάμερα για περαιτέρω επεξεργασία ώστε να προκύψουν εκμεταλλεύσιμα δεδομένα. Αυτό γιατί η εν λόγω εικόνα δεν είναι η

σφαίρα των ιόντων (τρεις διαστάσεις) που είναι κυλινδρικά συμμετρική λόγω της χρήσης γραμμικά πολωμένων laser, αλλά η προβολή της σε δυο διαστάσεις (στο επίπεδο του ανιχνευτή). Η κυλινδρική συμμετρία λύνει το πρόβλημα, καθώς αν ο άξονας συμμετρίας (η πόλωση των laser) διατηρείται παράλληλος στο επίπεδο του ανιχνευτή, μπορούμε να θεωρήσουμε την κάθε γραμμή της εικόνας ως την προβολή διδιάστατου ισοτροπικού κύκλου στον ανιχνευτή. Σε αυτή την περίπτωση, ο αντίστροφος μετασχηματισμός Abel μας επιτρέπει να περάσουμε από την προβολή κάθε τέτοιου κύκλου στην τομή του, δηλ. στην τομή της τρισδιάστατης σφαίρας των ιόντων. Από την ίδια κυλινδρικά συμμετρική τομή τώρα, προκύπτει απλά με ολοκλήρωση ανά γωνία η γωνιακή κατανομή και με ολοκλήρωση ανά ακτίνα η κατανομή ταχύτητας την οποία μπορούμε εύκολα να μετασχηματίσουμε σε κατανομή ενέργειας.

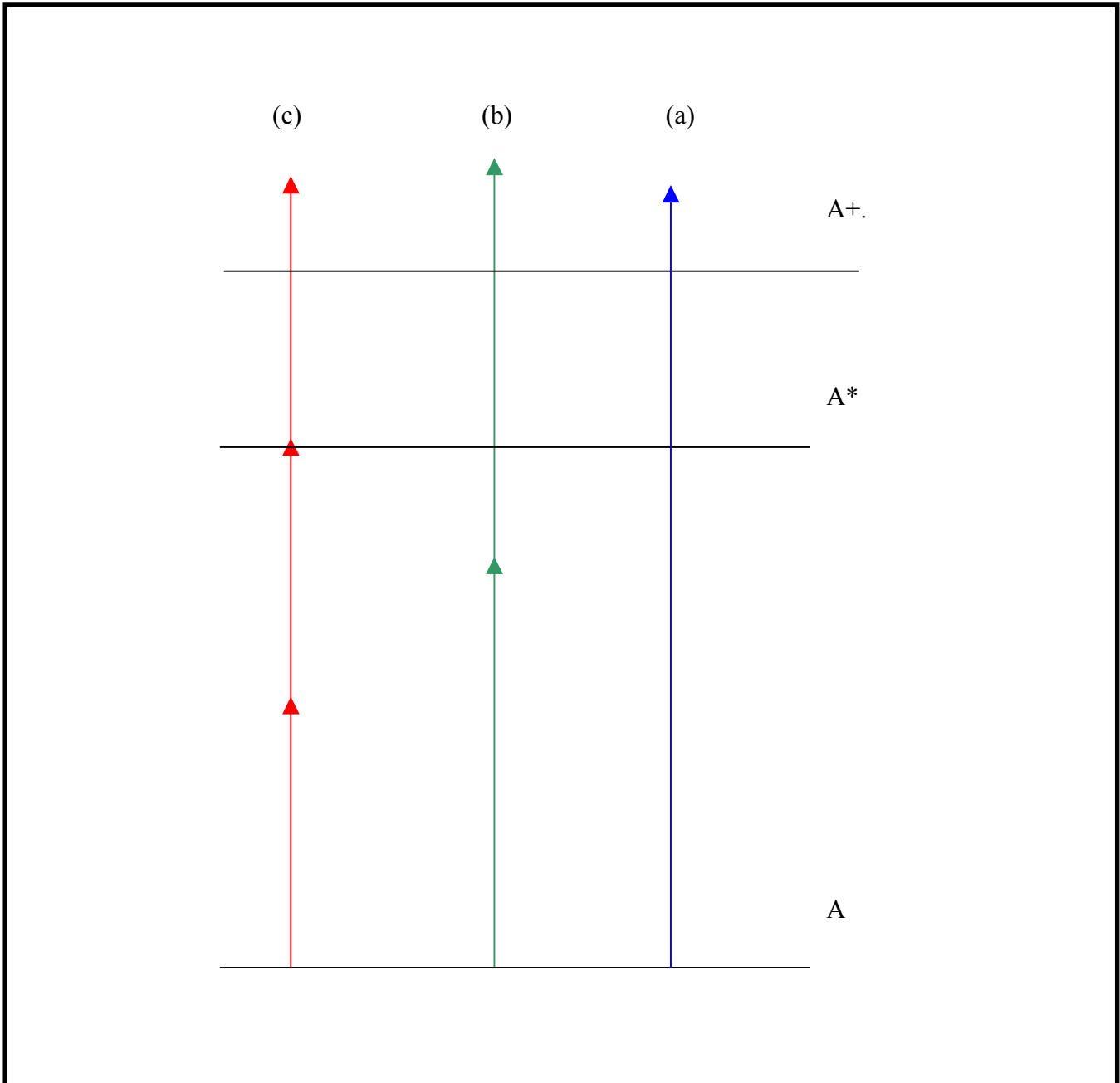
Με βάση τα παραπάνω μπορεί κανείς πια να αναλύσει μια εικόνα και να εξάγει γωνιακή και ενεργειακή κατανομή. Πως όμως γίνεται το πείραμα ; Αυτό θα το δούμε στο επόμενο κεφάλαιο.

Αναφορές Κεφαλαίου 1

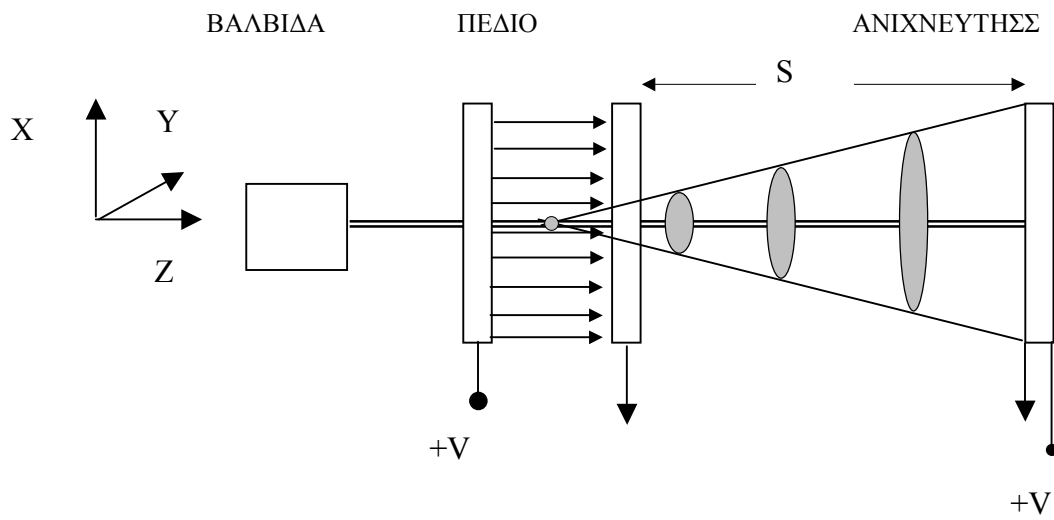
-
- ¹ G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure I, Spectra of Diatomic Molecules* (Van Nostrand Reinhold, NY, 1950),
 - ² NIST Chemistry Webbook, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
 - ³ NIST Atomic Data , http://physics.nist.gov/cgi-bin/AtData/levels_form
 - ⁴ R.N. Zare, *Mol. Photochem.* **4**, 1 (1972).
 - ⁵ D.W. Chandler, T.N. Kitsopoulos, M.A. Buntine, D.P. Baldwin, R.I. McKay, A.J.R. Heck, R.N. Zare, *Springer Series in Chemical Physics*, **61** , 42 (1996)
 - ⁶ R.K. Sander and K.R. Wilson, *J. Chem. Phys.* **63**, 4242 (1975)



Σχήμα 1.1 : Το μόριο M από την αρχική του επιφάνεια X διεγείρεται στην A και σπάει σε X και C^* . D_0 είναι το ποσό ενέργειας που δαπανήθηκε στο σπάσιμο του δεσμού, E_T η συνολική κινητική και E_I η συνολική εσωτερική ενέργεια των θραυσμάτων X και C^* .



Σχήμα 1.2 : (a) Μονοφωτονικός ιονισμός, (b) Διφωτονικός Ιονισμός, (c) (2+1) REMPI



Σχήμα 1.3 : Διάγραμμα τυπικής διάταξης TOF για θετικά ιόντα. Το διάστημα S είναι ο χώρος πτήσης.

2 Η ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ

2.1 Εισαγωγικά

Για την πραγματοποίηση των πειραμάτων που περιγράφονται στα επόμενα κεφάλαια χρησιμοποιήσαμε τον φασματογράφο του σχ. 2.1. Αποτελείται από δυο ατσάλινους θαλάμους υψηλού κενού (θάλαμοι πηγής & ανίχνευσης) και συνοδεύεται από σύστημα εισαγωγής μίγματος, σύστημα ελέγχου και παλμογεννήτρια. Η πραγματοποίηση των πειραμάτων υπό υψηλό κενό (10^{-6} Torr) είναι αναγκαία ώστε να αποφεύγονται ανεπιθύμητες κρούσεις οι οποίες αλλοιώνουν τις μετρήσεις γωνιακής και ενεργειακής κατανομής των θραυσμάτων.

2.2 Ο Θάλαμος Πηγής

Ο Θάλαμος Πηγής (σχήμα 2.3) είναι ο πρώτος από τους δυο θαλάμους της συσκευής. Σε αυτόν παράγεται η μοριακή δέσμη από παλμική βαλβίδα. Ο θάλαμος είναι κυλινδρικός, διαστάσεων $\varnothing 267 \times 400$ mm με τρεις DN160 οπές στο μέσο του κυλίνδρου. Η κεντρική οπή φέρει φλάντζα με εισόδους 6mm για σωλήνα αερίου, και 4 βύσματα για συνδέσεις MHV καλωδίων. Οι δυο πλάγιες φλάντζες φέρουν οπές $\varnothing 40$ mm για παράθυρα ή άλλες χρήσεις.

Ο θάλαμος αντλείται στα 1×10^{-6} Torr (μέτρηση με κεφαλή Leybold IM20/ σώμα Ionivac IM221) από αντλία διαχύσεως (Leybold DI3000, 3000 lt/s) στην οποία παρεμβάλλεται παγίδα (baffle) ώστε τα λάδια της να μην μολύνουν το θάλαμο. Η αντλία απομονώνεται από τον θάλαμο με χειροκίνητη βαλβίδα πύλης. Η διαχύσεως αντλείται από περιστροφική μηχανική αντλία λαδιού (Leybold Trivac D40B, $40 \text{ m}^3/\text{h} \approx 11 \text{ lt/s}$) που επιτυγχάνει προκαταρκτικό κενό 1×10^{-3} Torr (Leybold Thermovac TM22) και ανάμεσά τους παρεμβάλλεται παγίδα υγρού αζώτου, η οποία εμποδίζει δραστικά αέρια, όπως το Cl_2 , να αντιδράσουν με τα λάδια της περιστροφικής και να μειώσουν την ικανότητα άντλησης. Η μεγάλη ταχύτητα άντλησης σε αυτό το θάλαμο είναι απαραίτητη λόγω της ποσότητας αερίου που βγαίνει από την παλμική βαλβίδα.

Ο θάλαμος της πηγής χωρίζεται από το θάλαμο ανίχνευσης με ένα skimmer (Beam Dynamics) διαμέτρου οπής $\varnothing 1.52$ mm και όταν εκτελείται πείραμα υπάρχει διαφορική άντληση του δεύτερου θαλάμου μέσω του skimmer αυτού.

2.3 Παλμική βαλβίδα ή Ακροφύσιο

Οι βαλβίδες που χρησιμοποιούνται συνήθως για την παραγωγή παλμικών μοριακών δεσμών είναι είτε σωληνοειδή είτε πιεζοηλεκτρικές. Η μοριακή δέσμη δημιουργείται από την

εκτόνωση, μέσω μικρής οπής, του μίγματος των αερίων από την υψηλή (~1 atm) πίεση που έχει πριν την έξοδο της βαλβίδας στη χαμηλή (10^{-6} Torr) πίεση του θαλάμου πηγής.

Η παλμική βαλβίδα (Σχ. 2.4) που χρησιμοποιείται στη διάταξη είναι ιδιοκατασκευή και βασίζεται σε πιεζοηλεκτρικό κρύσταλλο (Physik Instrumental) σύμφωνα με το σχέδιο των Trickl και Proch¹. Η βαλβίδα είναι κοίλος κύλινδρος με βιδωτό άκρο. Στο πίσω μέρος του κυλίνδρου υπάρχουν ακροδέκτης MHV και σωλήνας 6mm για την είσοδο του αερίου. Στο μπροστινό μέρος είναι βιδωμένο faceplate με οπή $\varnothing 1\text{mm}$. Την οπή αυτή στεγανώνει εσωτερικά ελαστικός δακτύλιος (o-ring) εφαρμοσμένος σε έμβολο το οποίο με τη σειρά του είναι βιδωμένο πάνω στον κρύσταλλο. Ο χώρος πίσω από το o-ring περιέχει αέριο και συνδέεται με το σύστημα παρασκευής μίγματος. Σε θέση ηρεμίας το έμβολο είναι προρρυθμισμένο ώστε το o-ring να στεγανώνει στην οπή και να μην αφήνει αέριο να διαφύγει. Όταν εφαρμοστεί δυναμικό στον κρύσταλλο, αυτός λυγίζει, το έμβολο αποσύρεται προς τα πίσω, η οπή ανοίγει και το αέριο αφήνεται να εκτονωθεί στο θάλαμο.

Τυπικές τιμές δυναμικού που εφαρμόζονται στον κρύσταλλο είναι -650 Volt ενώ ο κρύσταλλος μπορεί να αντέξει χωρίς να σπάσει ως -1kV. Το δυναμικό εφαρμόζεται σε παλμούς τυπικής διάρκειας 200μs διαμορφώνοντας την έξοδο τροφοδοτικού υψηλής τάσης (Bertan 313B) με ηλεκτρονικό κύκλωμα (σχήμα 2.5). Η συχνότητα των παλμών καθορίζεται από την παλμογεννήτρια που ελέγχει το χρονοισμό του πειράματος και είναι 10 ή 20 Hz. Η πίεση ηρεμίας του αερίου πριν τον κρύσταλλο είναι της τάξης των 760 Torr.

Τα μίγματα των αερίων που εκτονώνονται στην παλμική βαλβίδα παρασκευάζονται στο σύστημα παρασκευής. Στην αρχική σχεδίαση το σύστημα παρασκευής περιλάμβανε ένα κυλινδρικό δοχείο ανάμιξης ($\varnothing 9 \times 16$ cm, χωρητικότητας ~1lt), μανόμετρο (0 - 4 bar, WIKA), μειωτήρα (Tescom) και ένα σύνολο σωληνώσεων και βαλβίδων (Σχήμα 2.2). Στη συνέχεια προστέθηκε ένα δεύτερο δοχείο ανάμιξης με τις ανάλογες βαλβίδες για αέρια αναφοράς. Το σύστημα αντλείται από μια περιστροφική μηχανική αντλία λαδιού (Precision, PV35, 35 lt/min.) σε πίεση μερικών mbars.

Ως φέρον αέριο (διαλύτης) στα μίγματα χρησιμοποιείται το ήλιο (Helium 4.6, 99.996% καθαρότητα, Messer Griessheim, 10 lt), το πιο ελαφρύ αδρανές αέριο, ώστε να επιτυγχάνεται καλύτερη εκτόνωση και να αποφεύγεται ο σχηματισμός συσσωματωμάτων (clusters) του μορίου τα οποία σχηματίζονται όταν χρησιμοποιούνται ως φέροντα τα επίσης αδρανή αέρια αργό (Ar) και ξένο (Xe). Τα μίγματα φτιάχνονται με τη μέθοδο των μερικών πιέσεων σε τελική πίεση 3-4 bar.

Η μοριακή δέσμη που παράγεται από την εκτόνωση του μίγματος του αερίου στο θάλαμο πηγής, «ξεφλουδίζεται» από τον skimmer που είναι τοποθετημένος ~1 cm μετά την έξοδο της βαλβίδας και μορφοποιείται τελικά σε διατομή περίπου 800μm-1mm από την τρύπα $\varnothing 0.8\mu\text{m}$ στο κέντρο του ηλεκτροδίου απωθητή ο οποίος βρίσκεται στο θάλαμο ανίχνευσης.

2.4 Ο Θάλαμος Ανίχνευσης

Ο δεύτερος θάλαμος (Σχήμα 2.6) ονομάζεται θάλαμος ανίχνευσης καθώς στο τέλος του βρίσκεται τοποθετημένος ο ανιχνευτής. Είναι ατσάλινος κύλινδρος $\varnothing 150\text{mm}$ χωρισμένος από ηλεκτροπνευματική βαλβίδα πύλης (Gate Valve, VAT Z95 Leybold) σε δυο μέρη μήκους 188mm και 276mm. Το κοντύτερο μέρος ονομάζεται περιοχή αλληλεπίδρασης, είναι κολλημένο στο θάλαμο πηγής και εισχωρεί κατά 30mm μέσα σε αυτόν. Στο άκρο του, στηρίζεται ο skimmer και η παλμική βαλβίδα (με σύστημα ευθυγράμμισης-στήριξης) για τα οποία μιλήσαμε προηγουμένως.

Ο θάλαμος αντλείται στα 1×10^{-7} Torr (μέτρηση με κεφαλή Leybold IM20/ σώμα Ionivac IM221) από στροβιλομοριακή (turbomolecular ή turbo) μηχανική αντλία (Leybold , Turbonac 600, 600 lt/s) και υποστηρίζεται από μηχανική περιστροφική αντλία λαδιού (Leybold ,D25B, 25 m³/h, 6,9 lt/s) που κατεβάζει προκαταρκτικό κενό στα 4×10^{-3} Torr (μέτρηση από Leybold Thermovac TM22). Στην περιοχή αλληλεπίδρασης γίνεται η αλληλεπίδραση laser-μοριακής δέσμης. Εκεί εκτός από δυο παράλληλα μεταξύ τους και κάθετα στην διεύθυνση κίνησης της μοριακής δέσμης παράθυρα χαλαζία (Quartz) $\varnothing 40\text{mm}$ για την είσοδο των laser, υπάρχει και το σύστημα ηλεκτροδίων τα οποία κατευθύνουν τα ιόντα προς τον ανιχνευτή. Η περιοχή αλληλεπίδρασης αντλείται από την αντλία turbo όταν λειτουργεί ο φασματογράφος και από τη διαχύσεως μέσω σωλήνα παράκαμψης όταν δεν λειτουργεί.

Σε όλο το θάλαμο ανίχνευσης υπάρχει μαγνητική θωράκιση (αποτελούμενη από δυο ομοαξονικούς κυλίνδρους μ-metal) η οποία προστατεύει από το μαγνητικό πεδίο της γης στην περίπτωση που ανιχνεύονται φωτοηλεκτρόνια.

2.4.1 Προωθητικά Ηλεκτρόδια και TOF

Στη διάρκεια των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν δυο διατάξεις ηλεκτροδίων για την προώθηση των ιόντων στον ανιχνευτή: μια διάταξη με πλέγμα που δημιουργεί ομογενές ηλεκτροστατικό πεδίο (ομογενής διάταξη) και μια με ηλεκτροστατικό φακό (διάταξη φακού). Και οι δυο διατάξεις επιταχύνουν τα ιόντα προς τον ανιχνευτή.

2.4.1.1 Ομογενής Διάταξη

Η διάταξη αυτή (σχήμα 2.7) αποτελείται από δύο ηλεκτρόδια-δίσκους. Το πρώτο είναι ατσάλινος δίσκος $\varnothing 110\text{mm}$ και πάχους 2 mm, έχει στο κέντρο του οπή $\varnothing 800\mu\text{m}$ για τη διέλευση της μοριακής δέσμης και στο εξής θα το ονομάζουμε απωθητή (repeller). Το δεύτερο είναι επίπεδο πλέγμα Ni $\varnothing 6\text{cm}$ (Buckbee-Mears, 70% transmittance, 333 lines/in.) στερεωμένο με γραφίτη σε ατσάλινο δακτύλιο, ο οποίος έχει εξωτερική διάμετρο επίσης 11 cm, το οποίο στο εξής θα αναφέρεται ως πλέγμα (grid). Το δυναμικό του απωθητή ρυθμίζεται σε μια τιμή μεταξύ 250 και 3000 V με τυπικές τιμές τα 2000 και 3000 V. Το πλέγμα είναι πάντα γειωμένο (0 V).

Η απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων είναι 20 mm. Στο μέσο αυτής της απόστασης εστιάζονται τα laser φωτόλυσης και ιονισμού και παράγονται τα ιόντα των φωτοθραυσμάτων. Ο χώρος εστίασης των laser ορίζει μια περιοχή μήκους $\sim 200\mu\text{m}$ στη μοριακή δέσμη η οποία έχει διάμετρο διατομής $\sim 800\mu\text{m}$. Στην περιοχή αυτή κάθε ιόν με φορτίο +1 που παράγεται λαμβάνει κινητική ενέργεια από το πεδίο ίση με $\sim 0.5V$ όπου V η τάση του απωθητή. Δεδομένου ότι λόγω διάσπασης τα ιόντα έχουν ενέργειες μερικών eV και η κινητική ενέργεια λόγω πεδίου είναι τρεις τουλάχιστον τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη, μπορούμε να θεωρήσουμε ότι στην κατεύθυνση προς τον ανιχνευτή όλα τα ιόντα αρχίζουν την κίνησή τους με την ίδια κινητική ενέργεια.

Μετά το πλέγμα τα ιόντα κινούνται σε ένα χώρο ελεύθερο πεδίων μήκους περίπου 45 cm στο τέλος του οποίου βρίσκεται ο ανιχνευτής. Στο χώρο αυτό εκτελούν ευθύγραμμη ομαλή κίνηση και δεδομένου ότι στη διεύθυνση κίνησης προς τον ανιχνευτή εκκινούν με την ίδια αρχική ενέργεια, θα διαχωριστούν ανάλογα με τη μάζα τους : τα πιο βαριά θα φτάσουν στον ανιχνευτή αργά, τα πιο ελαφρά γρήγορα. Η σχέση που συνδέει τη μάζα του θραύσματος m που έχει ενέργεια E λόγω πεδίου με το χρόνο T στον οποίο διανύει απόσταση S , προκύπτει εύκολα από τις σχέσεις ταχύτητας και κινητικής ενέργειας στην ευθύγραμμη ομαλή κίνηση και είναι :

$$T = 1.02S \sqrt{\frac{m}{2E}} \quad \text{Εξ. 2.1}$$

όταν η μάζα μετριέται σε amu, η ενέργεια σε eV η απόσταση σε cm και ο χρόνος σε μsec . Ο χρόνος αυτός για τυπικές τιμές $E=2 \text{ keV}$, $S=45\text{cm}$ και μάζες 35-80 είναι της τάξεως των 3-10 μsec . Για να διαχωριστούν δυο ισότοπα με $\Delta m=1$ με ενέργεια $E=2\text{keV}$ απαιτείται διακριτική ικανότητα σε χρόνο στον ανιχνευτή $\sim 0.123 \mu\text{sec}$ ή 123 nsec.

2.4.1.2 Διάταξη ηλεκτροστατικού φακού

Η διάταξη φακού (σχήμα 2.8) αποτελείται από τρία ηλεκτρόδια, όλα ατσάλινοι δίσκοι. Το ηλεκτρόδιο απόθησης είναι το ίδιο με αυτό της ομογενούς διάταξης : $\varnothing 11$ cm, πάχος 2 mm και με οπή $\varnothing 800$ μm στο κέντρο. Το δυναμικό του ρυθμίζεται από 250 έως 3000 V ανάλογα με την κινητική ενέργεια των ιόντων. Για γρήγορα ιόντα και ηλεκτρόνια απαιτείται υψηλό δυναμικό για να μην διαφύγουν εκτός ανιχνευτή, ενώ για αργά ιόντα απαιτείται μικρό δυναμικό ώστε να μπορούν να ξεχωρίζουν στην προβολή. Για δυναμικά μικρότερα από 250 V γίνονται σημαντικές οι ανομοιογένειες της επιφάνειας του ηλεκτροδίου και παύει να υπάρχει ομοιομορφία στην προβολή των ιόντων στον ανιχνευτή.

Τα άλλα δυο ηλεκτρόδια είναι τα ίδια : $\varnothing 11$ cm, με κυκλική οπή $\varnothing 2$ cm στο κέντρο τους για τη διέλευση των ιόντων. Ονομάζουμε τον κοντινότερο προς τον αποθητή εξαγωγέα και το μακρινό γείωση. Οι αποστάσεις αποθητή-εξαγωγέα και εξαγωγέα-γείωσης είναι 20 mm. Ο εξαγωγέας είναι φορτισμένος στο ίδια πολικότητα με τον αποθητή αλλά στο 70% περίπου της τιμής του, ενώ η γείωση έχει δυναμικό 0V. Τα laser εστιάζονται μεταξύ αποθητή και εξαγωγέα, σε ίδιων διαστάσεων χώρο αλληλεπίδρασης με αυτόν της ομογενούς διάταξης.

Λόγω των οπών, εξαγωγέας και γείωση δημιουργούν ανομοιογενές πεδίο το οποίο λειτουργεί ως φακός για τα ιόντα. Για τη ρύθμιση της εστίασης του φακού στον ανιχνευτή ιονίζεται με laser Xe ή NO και μεταβάλλεται η τάση του εξαγωγέα ώστε η εικόνα της δέσμης να είναι ένα στρογγυλό έντονο σημείο. Το μέγεθος του σημείου αυτού είναι περίπου 5x5 pixel.

Το πλεονέκτημα της διάταξης με ηλεκτροστατικό φακό είναι η βελτίωση της διακριτικής ικανότητας καθώς ιόντα με την ίδια μεταφορική ενέργεια τα οποία δημιουργούνται σε διαφορετικό σημείο του χώρου αλληλεπίδρασης laser-μοριακής δέσμης εστιάζονται στο ίδιο σημείο του ανιχνευτή. Όλα τα ηλεκτρόδια που αναφέραμε έχουν το επίπεδό τους παράλληλο στον άξονα διάδοσης της μοριακής δέσμης.

2.4.2 Ανιχνευτής

Ο ανιχνευτής είναι ανιχνευτής θέσης. Αυτό σημαίνει ότι μετράει όχι μόνο τον αριθμό αλλά και τη θέση πρόσπτωσης των φορτισμένων σωματιδίων πάνω του. Αποτελείται από συστοιχία δυο MicroChannel Plates-MCP (Galileo Electro-optics , image quality) διαμέτρου 40 mm και δίσκο φωσφόρου (P47, Proxitronix) επίσης 40 mm σε διάμετρο. Τα MCP έχουν μικροσκοπικούς σωληνίσκους $\varnothing 50\mu\text{m}$ κολλημένους μεταξύ τους όπως φαίνεται στο σχήμα 2.9. Το σύστημα ανίχνευσης ολοκληρώνεται από ένα παλμογράφο (HAMEG HM1007, 100MHz) μια CCD κάμερα (Cohu 4910 ή SpectraSource MCD 1000S) και μια κάρτα frame

grabber (Data Translation, DT55 ή DT3155) εγκατεστημένη σε PC με το κατάλληλο λογισμικό για τη λήψη και ολοκλήρωση εικόνων.

Όταν εφαρμοστεί διαφορά δυναμικού στα άκρα των σωληνίσκων των MCP δρουν ως ενισχυτές: Μόλις ένα ιόν χτυπήσει στο μπροστινό μέρος του σωληνίσκου ενεργοποιεί εκπομπή ηλεκτρονίων. Τα ηλεκτρόνια ανακλώνται στην εσωτερική επιφάνεια του σωληνίσκου προκαλώντας την εκπομπή περισσότερων ηλεκτρονίων και τελικά περίπου 10^6 ηλεκτρόνια βγαίνουν από την άλλη πλευρά του σωληνίσκου. Τα ηλεκτρόνια αυτά διεγείρουν το σημείο πρόσπτωσης στο δίσκο φωσφόρου. Η αποδιέγερση του συνοδεύεται με εκπομπή φωτονίων τα οποία καταγράφουμε με CCD κάμερα. Επειδή τα MCP και ο φώσφορος είναι παράλληλα μεταξύ τους το σημείο του MCP στο οποίο χτυπάει το ιόν αντιστοιχεί στο σημείο στο φώσφορο το οποίο εκπέμπει τα φωτόνια.

Ο ανιχνευτής λειτουργεί με δυο τρόπους λειτουργίας. Στον πρώτο τρόπο ο ανιχνευτής λειτουργεί ως ανιχνευτής χρόνου. Τα MCP έχουν συνεχώς τάση -1500V μπροστά και 0 V πίσω (εναλλακτικά μπορεί να χρησιμοποιηθεί 0 V μπροστά και $+1500\text{ V}$ πίσω) και ο φώσφορος $+5000\text{ V}$ και παρακολουθούμε επαγωγικά στον παλμογράφο (σχήμα 2.10) τον αριθμό ιόντων που προσπίπτουν στα MCP ως προς το χρόνο, δηλ. το φάσμα μάζας. Η κάμερα, αν λειτουργεί, καταγράφει την εικόνα όλων των ιόντων που προσπίπτουν στον ανιχνευτή. Από την εικόνα αυτή δεν μπορεί να εξαχθεί ενεργειακή ή γωνιακή κατανομή για τα θραύσματα αλλά μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εστίαση του ηλεκτροστατικού φακού όταν εισάγουμε αέρια όπως το Xe ή το NO και ένα ιόν (Xe^+ , NO^+) κυριαρχεί στο φάσμα μάζας.

Στον δεύτερο τρόπο καταγράφεται εικόνα μόνο του επιθυμητού ιόντος. Για να γίνει αυτό είτε τα MCP είτε ο φώσφορος πρέπει να μπορούν να λειτουργούν μόνο για μικρό χρονικό διάστημα, της τάξης των nsec. Αυτό επιτυγχάνεται διαμορφώνοντας το δυναμικό τους σε παλμούς διάρκειας μερικών εκατοντάδων έως μερικών δεκάδων nsec (ανάλογα με το κύκλωμα διαμόρφωσης που χρησιμοποιείται), ο χρόνος εφαρμογής των οποίων ορίζεται από την παλμογεννήτρια. Όταν διαμορφώνεται η τάση του φωσφόρου, έχουμε δυναμικό $+3000\text{V}$ στο φώσφορο και -1500 V στο μπροστινό μέρος των MCP. Όταν διαμορφώνεται η τάση του πίσω μέρους των MCP ($+1200\text{ V}$ το πολύ) ο φώσφορος ανεβαίνει στα 5000 V και το μπροστά μέρος των MCP κατεβαίνει από τα 0 στα -500V ώστε η συνολική διαφορά τάσης στα MCP να διατηρείται στα $1600\text{-}1700\text{ V}$. Το μέγιστο όριο τάσης για τα MCP είναι τα 2000V . Όταν αντί για ιόντα ανιχνεύονται ηλεκτρόνια, τα οποία δεν χρειάζονται διαχωρισμό κατά μάζα (δεδομένου ότι συνήθως δεν έχουμε παραγωγή αρνητικών ιόντων), ο φώσφορος

παραμένει στα 5000 V το μπροστινό μέρος των MCP είναι γειωμένο και το πίσω παραμένει στα 1200-1500V ανάλογα με την ένταση του σήματος.

Το σήμα (φωτόνια) του φωσφόρου καταγράφεται από τη CCD κάμερα και ολοκληρώνεται από το frame grabber για χρόνο που ποικίλλει από μισό έως και 10 λεπτά ανάλογα με το λόγο S/N της εικόνας.

Τα αρχεία εικόνας που παράγονται είναι grayscale 16bit (RAW 640x480 pixels [Cohu] ή RAW 512x512 [SpectraSource]) και αποθηκεύονται στον υπολογιστή για περαιτέρω επεξεργασία.

2.5 Επεξεργασία

Η εικόνα που καταγράφει η κάμερα είναι η προβολή της σφαίρας των θραυσμάτων που έχουν ιονιστεί. Η πόλωση των laser που κάνουν τη φωτόλυση και τον ιονισμό των θραυσμάτων δίνει κυλινδρική συμμετρία στη σφαίρα των ιόντων. Επειδή οι πολώσεις κρατούνται παράλληλες στο επίπεδο του ανιχνευτή, κάθε γραμμή στην προβολή της σφαίρας είναι η προβολή ενός κύκλου (εικ. 2.11). Αν $F(r)$ είναι η συνάρτηση αυτού του κύκλου τότε η προβολή του $f(x)$ στον άξονα x είναι :

$$f(x) = 2 \int_x^{\infty} \frac{F(r)rdr}{\sqrt{r^2 - x^2}} \quad \text{Εξ. 2.2}$$

Ιόντα διαφορετικής κινητικής ενέργειας προβάλλονται στον ανιχνευτή ως ομόκεντροι κύκλοι. Η ένταση του σήματος (αριθμός εκπεμπόμενων φωτονίων από το φώσφορο) είναι ανάλογη του αριθμού των φωτοθραυσμάτων που προβάλλονται στο συγκεκριμένο σημείο του ανιχνευτή. Για την λήψη της ενεργειακής και γωνιακής κατανομής των θραυσμάτων είναι αναγκαία η εξαγωγή της τομής της τρισδιάστατης κατανομής των ιόντων από την διδιάστατη προβολή τους η οποία γίνεται με τον αντίστροφο μετασχηματισμό Abel². Ο αντίστροφος μετασχηματισμός Abel δίνει την συνάρτηση $F(r)$ από την προβολή της $f(x)$:

$$F(r) = \frac{1}{\pi} \frac{\partial}{\partial r} \int_r^{\infty} \frac{rf(x)dx}{x\sqrt{x^2 - r^2}} \quad \text{Εξ. 2.3}$$

Ο αντίστροφος μετασχηματισμός Abel είναι ευαίσθητος σε θόρυβο & ασυμμετρίες στην εικόνα. Επομένως πριν την εφαρμογή του, η εικόνα σταθμίζεται κατά τεταρτημόριο (quadrant averaging) και αφαιρείται ένας μέσος όρος θορύβου από όλη την εικόνα.

Το έργο αυτό αναλαμβάνει το πρόγραμμα flipsum³ . Το πρόγραμμα προσδιορίζει ένα μέσο όρο για το θόρυβο ανά pixel σε ένα δακτύλιο μακριά από το σήμα και αφαιρεί τον

θόρυβο αυτό από κάθε pixel. Επίσης διορθώνει μικρές ασυμμετρίες λόγω στατιστικής στο δεξί και αριστερό, ως προς την πόλωση του laser, μέρη της εικόνας και αποδίδει μια εικόνα τέλεια συμμετρική ως προς τις απαιτήσεις του μετασχηματισμού που θα ακολουθήσει και κατά το δυνατό καθαρή από θόρυβο.

Ο αλγόριθμος που υπολογίζει την εξίσωση 2.3 χρησιμοποιεί την ισοδυναμία² του μετασχηματισμού Abel με την εφαρμογή στη συνάρτηση προβολής μετασχηματισμού Fourier ακολουθούμενη από μετασχηματισμό Hankel. Το πρόγραμμα abel υλοποιεί αυτόν τον αλγόριθμο ανά γραμμή, παράγοντας μια εικόνα στην οποία κάθε γραμμή είναι η τομή του κύκλου από τον οποίο προήλθε η προβολή της. Το άθροισμα των επιμέρους κύκλων αποτελεί μια τομή στη σφαίρα των θραυσμάτων. Λόγω της κυλινδρικής συμμετρίας της κατανομής το πρόγραμμα αποδίδει μόνο το δεξιό μισό της τομής (το δεξιό μέρος του ημισφαιρίου) της εικόνας καθώς το άλλο μισό είναι το είδωλό του.

Η ολοκλήρωση της τομής ανά ακτίνα (πρόγραμμα speed) δίνει ένα γράφημα της έντασης των εικονοστοιχείων ως προς την απόσταση από το κέντρο των ομόκεντρων κύκλων (που είναι το κέντρο μάζας). Είδαμε πιο πάνω ότι στο χρόνο πτήσης T τα ιόντα διανύουν το χρόνο πτήσης S (~ 45cm) και φτάνουν στον ανιχνευτή. Αν ονομάσουμε την διεύθυνση αυτή z, τότε στο επίπεδο xy η ταχύτητα των θραυσμάτων οφείλεται αποκλειστικά στη φωτοδιάσπαση στην περίπτωση των ομογενών πεδίων. Επομένως η απόσταση d που διανύουν τα θραύσματα σε αυτό το επίπεδο σχετίζεται με την ταχύτητα θραύσματος λόγω φωτόλυσης v και το χρόνο πτήσης T με τη σχέση :

$$v = \frac{d}{T} \quad \text{Eξ. 2.4}$$

Η κινητική ενέργεια του θραύσματος λόγω φωτοδιάσπασης θα είναι :

$$E(v) = \frac{m}{2T^2} (1.02d)^2 \quad \text{Eξ. 2.5}$$

(T σε μs, m σε amu, d σε cm και E σε eV). Η μετατροπή της κατανομής v(d) σε E(d) περιλαμβάνει μετασχηματισμό Jacobian.

Η απόσταση d μετριέται στην εικόνα σε pixels και ανάλογα με το φακό της κάμερας που χρησιμοποιείται και την απόσταση της κάμερας από τον ανιχνευτή υπάρχει ένας συντελεστής μετατροπής των pixel σε cm (τυπικά ~0.0082cm/pixel). Ο χρόνος πτήσης T, είτε προσδιορίζεται από το φάσμα μάζας, ή προκύπτει ανιχνεύοντας υπό τις ίδιες πειραματικές συνθήκες θραύσμα αναφοράς με εκ των προτέρων γνωστή κινητική ενέργεια (το οποίο θραύσμα προκύπτει από φωτόλυση αέριου-δείκτη).

Στην περίπτωση του ηλεκτροστατικού φακού, στο επίπεδο του ανιχνευτή, στο οποίο γίνεται η μέτρηση, η συνισταμένη δύναμη των πεδίων θα έχει ως αποτέλεσμα τη σμίκρυνση ή μεγέθυνση της σφαίρας των ιόντων. Επομένως η απόσταση d της προηγούμενης περίπτωσης γίνεται Md όπου M ο παράγοντας που δείχνει πόσο μεγάλωσε ή μίκρυνε η σφαίρα. Επομένως για την ταχύτητά του σε σχέση με το διάστημα Md που διανύει στο χρόνο πτήσης T ισχύει:

$$v = \frac{Md}{T} \quad \text{Εξ. 2.6}$$

Είναι προφανές ότι η κινητική ενέργεια του X θα είναι :

$$E_x = \frac{m_x M^2}{2T^2} (1.02d)^2 \quad \text{Εξ. 2.7}$$

(όπου πάλι ισχύουν οι ίδιες μονάδες). Δεδομένου ότι το M δεν μετράται άμεσα όπως ο χρόνος T ή η απόσταση d , εδώ είναι απαραίτητο να μετρηθεί ένα θραύσμα γνωστής ενέργειας ως θραύσμα αναφοράς από το φάσμα του οποίου εξάγεται το M .

Η ολοκλήρωση της τομής ανά γωνία (πρόγραμμα Dcs) δίνει τη γωνιακή κατανομή των θραυσμάτων, $I(\theta)$. Στην παράσταση του $I(\theta)$ ως προς θ προσαρμόζεται η σχέση 1.4 και υπολογίζεται η παράμετρος β .

Σε ορισμένες περιπτώσεις οι ενεργειακές και γωνιακές κατανομές των πειραματικών δεδομένων συγκρίνονται με προσομοιώσεις των πειραμάτων σε υπολογιστή με Monte Carlo μεθόδους. Σε αυτές τις μεθόδους παράγουμε τυχαία ένα μεγάλο αριθμό ($\sim 10^7$) «θραυσμάτων» που έχουν μια ενεργειακή και γωνιακή κατανομή και προβάλλουμε τα «θραύσματα» στον «ανιχνευτή» υπολογίζοντας την κίνηση και το σημείο πρόσπτωσης. Στη συνέχεια εφαρμόζεται στην προσομοιωμένη προβολή η ίδια επεξεργασία (αντίστροφος μετασχηματισμός Abel και ολοκλήρωση ανά ακτίνα/γωνία) και συγκρίνονται η κατανομές με τις αντίστοιχες πειραματικές ρυθμίζοντας την αρχική γωνιακή και ενεργειακή κατανομή των «θραυσμάτων» μέχρι η προσομοίωση και το πείραμα να έχουν αποδεκτά μικρή διαφορά (Σχ. 3.5).

2.6 Συστήματα ελέγχου

Το χρονικό έλεγχο των πειραμάτων εξασφαλίζει μια παλμογεννήτρια (Stanford Research Systems, DG535). Η συγκεκριμένη παλμογεννήτρια διαθέτει τέσσερα κανάλια εξόδου (A,B,C,D) με παλμούς συγκεκριμένης διάρκειας και άλλα τέσσερα με παλμούς καθοριζόμενης διάρκειας. Από τα τέσσερα κύρια κανάλια ελέγχονται οι χρονισμοί των laser,

της πιεζοηλεκτρικής βαλβίδας και του παλμοδιαμορφωτή της τάσης στον ανιχνευτή. Από τα άλλα τέσσερα τριγώνονται ο παλμογράφος και ανά περίπτωση άλλες συσκευές ή επιπλέον παλμογεννήτριες. Ο χρόνος έναρξης (T_0) είναι ο χρόνος στον οποίο στέλνει η παλμογεννήτρια ένα TTL παλμό στον διαμορφωτή τάσης της παλμικής βαλβίδας. Μετά από μια καθυστέρηση 270-350 μs η παλμογεννήτρια στέλνει παλμό στα laser. Η καθυστέρηση αυτή είναι ουσιαστικά το άθροισμα του χρόνου ανοίγματος της παλμικής βαλβίδας, της εκτόνωσης του αερίου και του χρόνου που παίρνει στο αέριο να φτάσει στο χώρο αλληλεπίδρασης. Ακολουθεί νέα καθυστέρηση 5-10 μs που είναι ο χρόνος πτήσης των ιόντων προς τον ανιχνευτή πριν η παλμογεννήτρια δώσει εντολή να ενεργοποιηθεί ο ανιχνευτής.

Τον έλεγχο εκτάκτων καταστάσεων στο φασματογράφο διαχειρίζεται ηλεκτρικό κύκλωμα με ρελέ και διακόπτες το οποίο αναλαμβάνει να διακόψει την παροχή ρεύματος στα τροφοδοτικά ηλεκτροδίων και ανιχνευτή, στις αντλίες turbo και διαχύσεως και στη gate valve σε έκτακτες περιστάσεις. Οι έκτακτες περιστάσεις είναι η άνοδος της πίεσης προκαταρκτικού κενού σε πίεση $>6 \times 10^{-2}$ Torr στο θάλαμο πηγής ή ανίχνευσης και η άνοδος της θερμοκρασίας της αντλίας διαχύσεως. Όταν η πίεση φτάσει σε αυτά τα επίπεδα, ο μετρητής πίεσης (thermocouple) ενεργοποιεί το σύστημα ελέγχου το οποίο κλείνει την ηλεκτροπνευματική βαλβίδα πύλης τα τροφοδοτικά υψηλής τάσης και την αντλία του θαλάμου (διαχύσεως για το θάλαμο πηγής και turbo για το θάλαμο ανίχνευσης).

2.7 Επίλογος

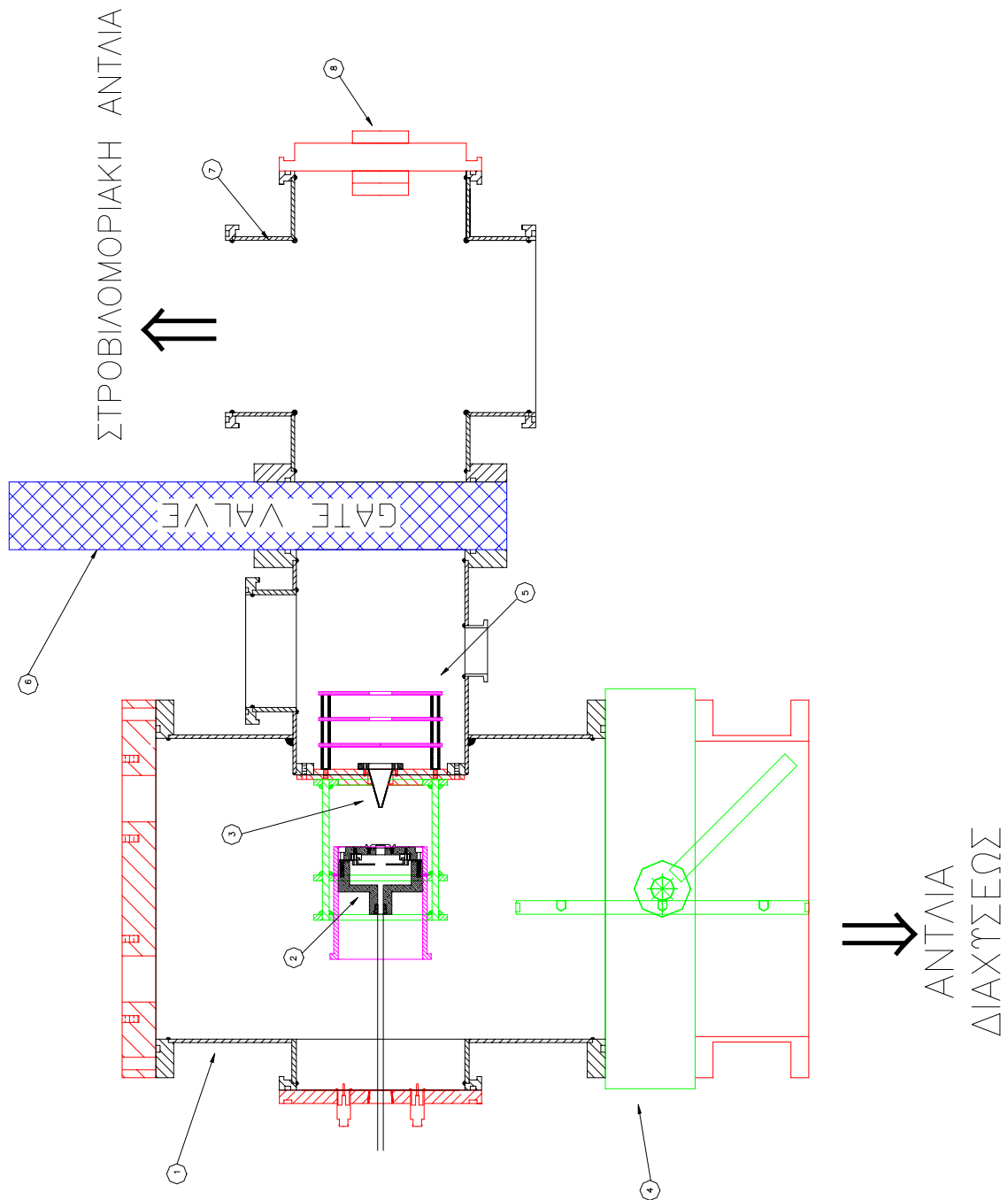
Γνωρίζοντας πως λειτουργεί το πείραμα παρουσιάζουμε στα επόμενα κεφάλαια τα πειράματα ανά μόριο, ξεκινώντας από το Cl_2 .

Αναφορές Κεφαλαίου 2

¹ Proch D., Trickl T., *Rev. Sci. Instrum.*, **60**, 713 (1989)

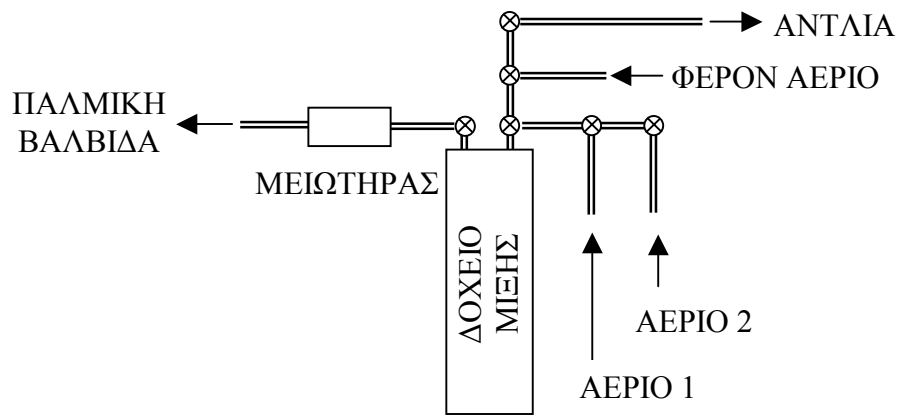
² R.N. Bracewell, *Aust. J. Phys.* **9**, 198 (1956)

³ Ο πηγαίος κώδικας για όλα τα προγράμματα βρίσκεται στη διεύθυνση :
esperia.iesl.forth.gr/~sama/Imaging/

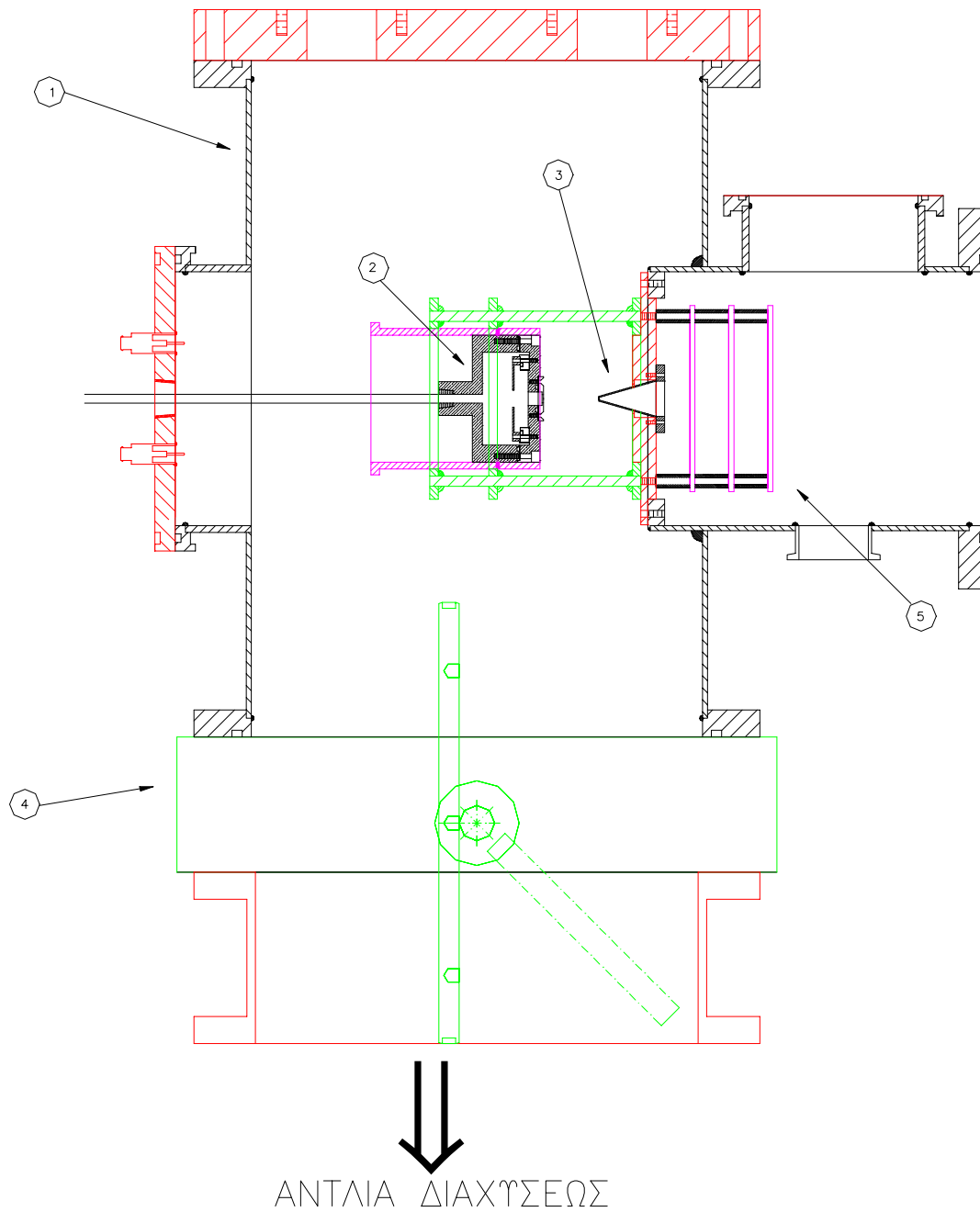


Σχήμα 2.1 : Τομή της πειραματικής συσκευής

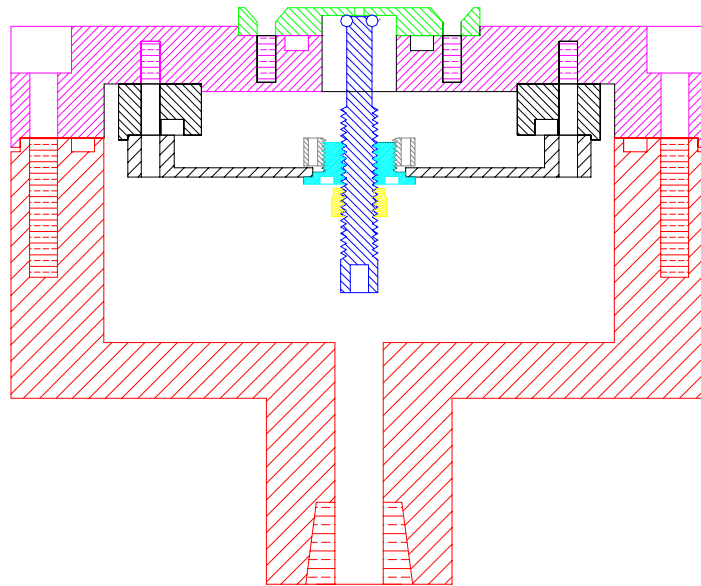
- 1) Θάλαμος Πηγής
- 2) Παλμική Βαλβίδα
- 3) Skimmer
- 4) Χειροκίνητη Gate Valve
- 5) Ηλεκτρόδια
- 6) Ηλεκτροπνευματική Gate Valve
- 7) Θάλαμος Ανίχνευσης
- 8) Ανιχνευτής



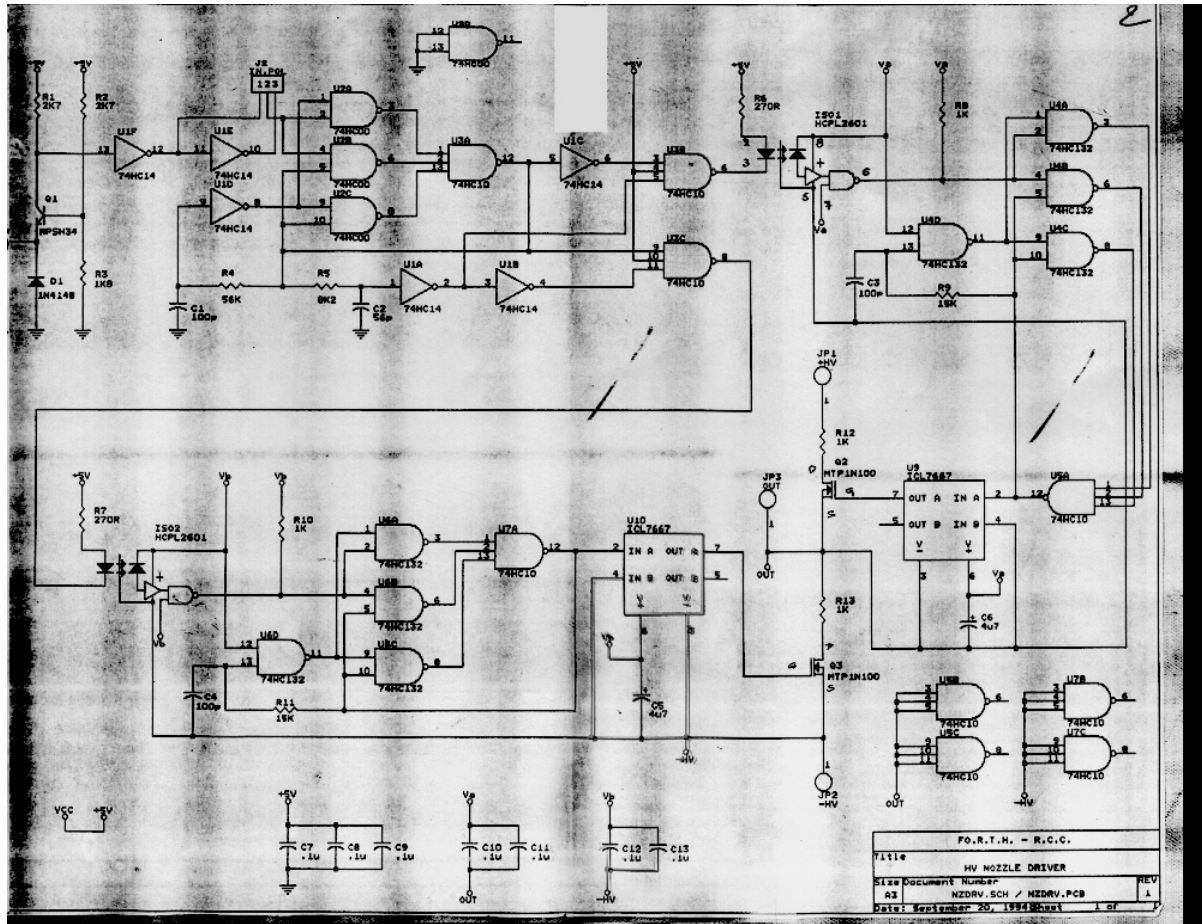
Σχήμα 2.2 : Σύστημα παρασκευής μίγματος



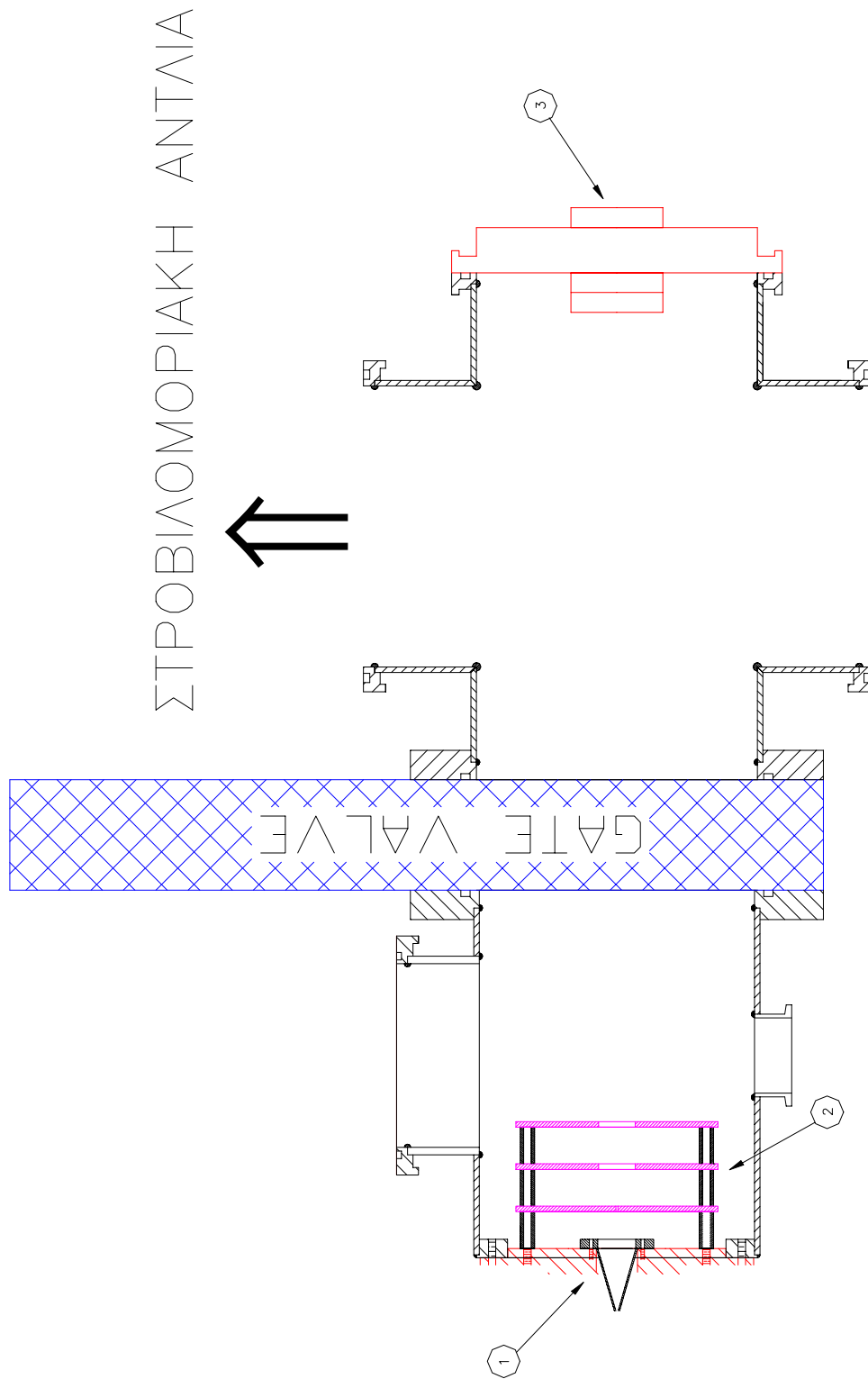
Σχήμα 2.3 : Ο θάλαμος πηγής : (1) Σώμα θαλάμου, (2) Πάλμικη βαλβίδα, (3) Skimmer, (4) Gate valve, (5) Ηλεκτρόδια



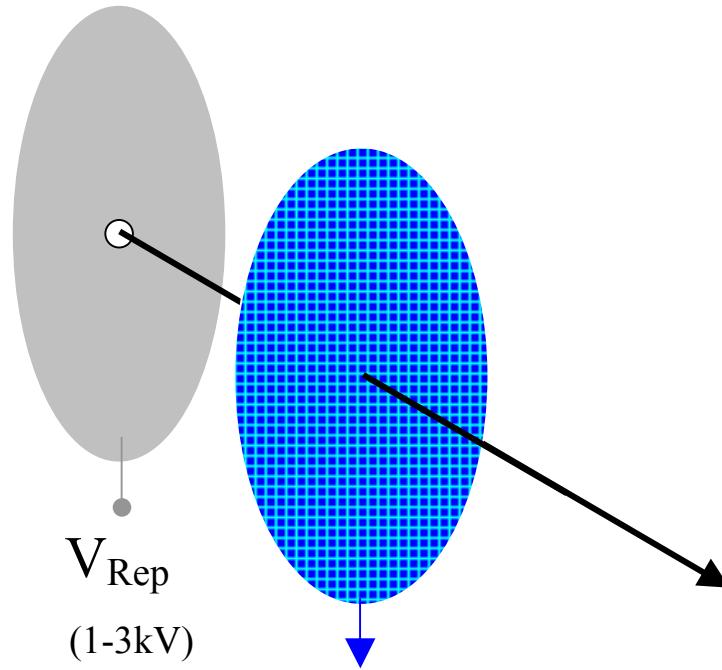
Σχήμα 2.4 : Τομή παλμικής βαλβίδας



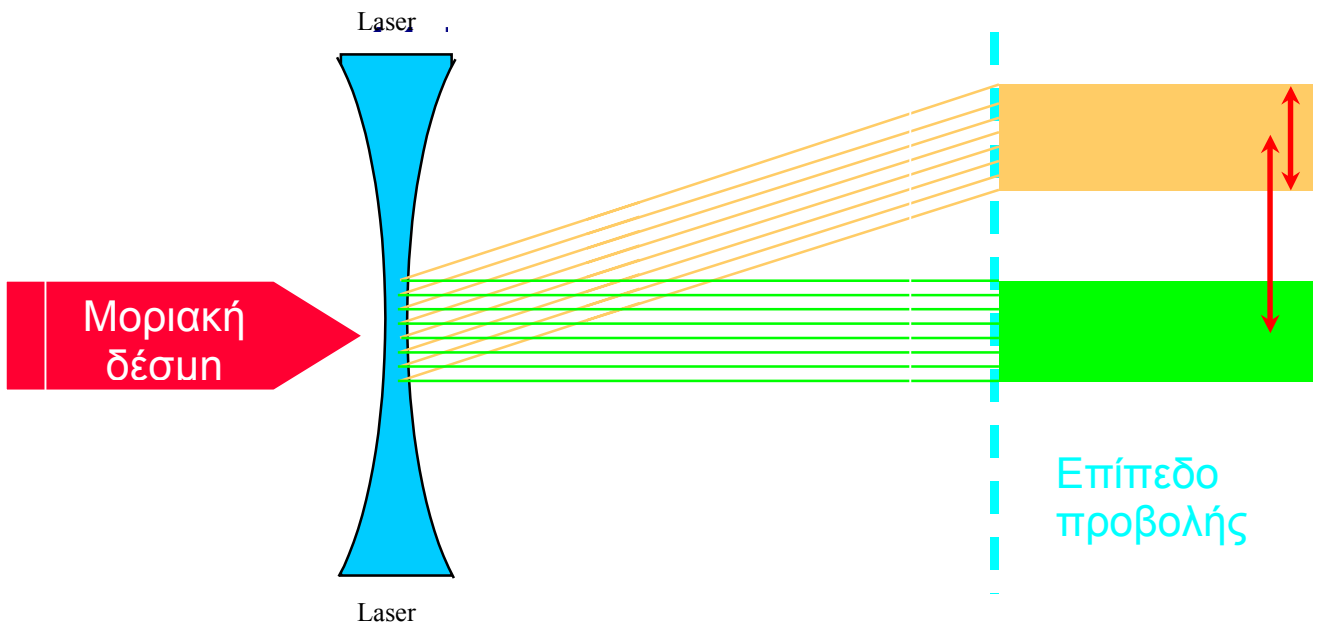
Σχήμα 2.5 : Κύκλωμα διαμόρφωσης τάσης για τη nozzle



Σχήμα 2.6 : Θάλαμος ανίχνευσης : (1) Skimmer, (2) Ηλεκτρόδια, (3) Ανιχνευτής

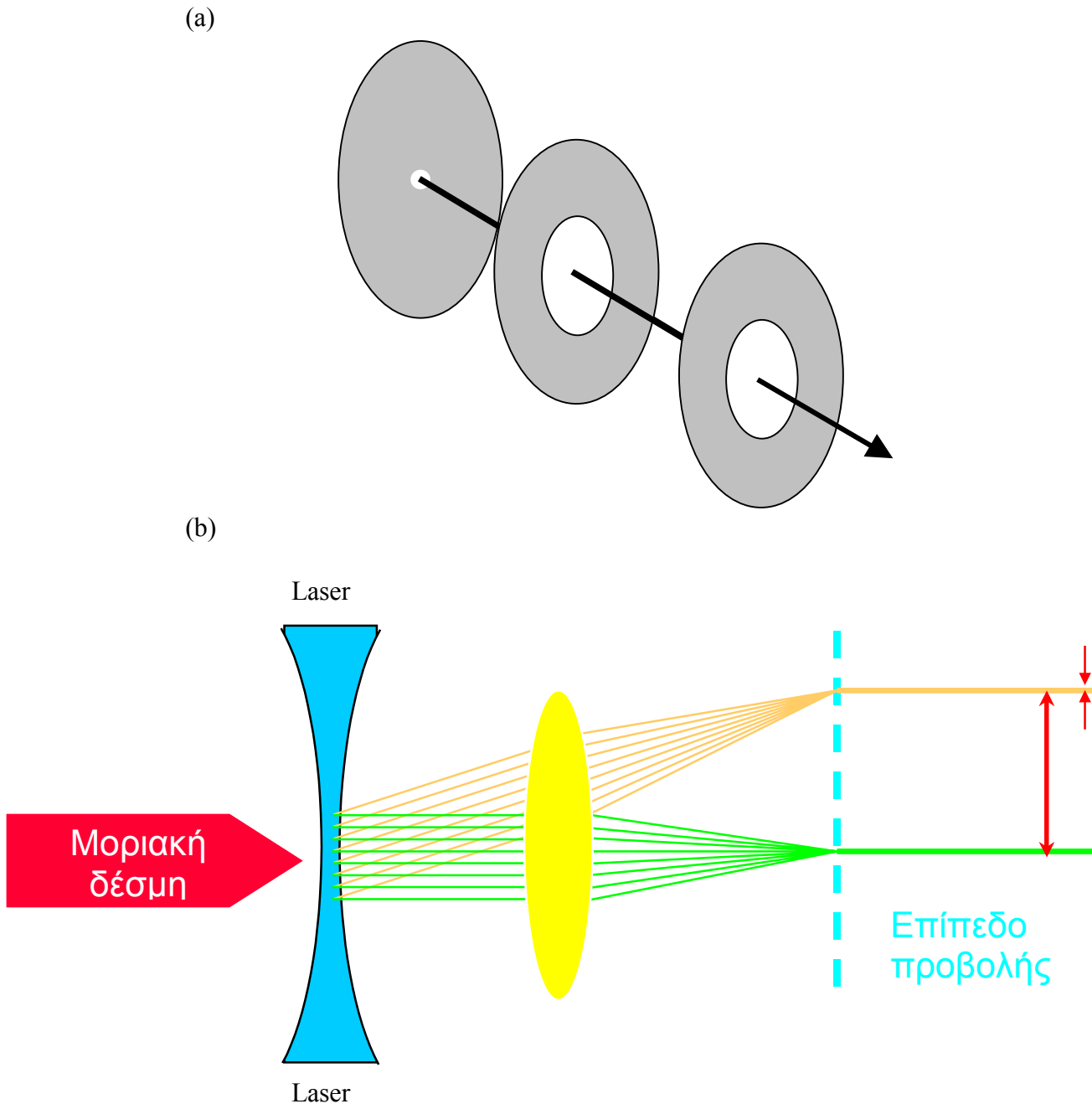


(a)

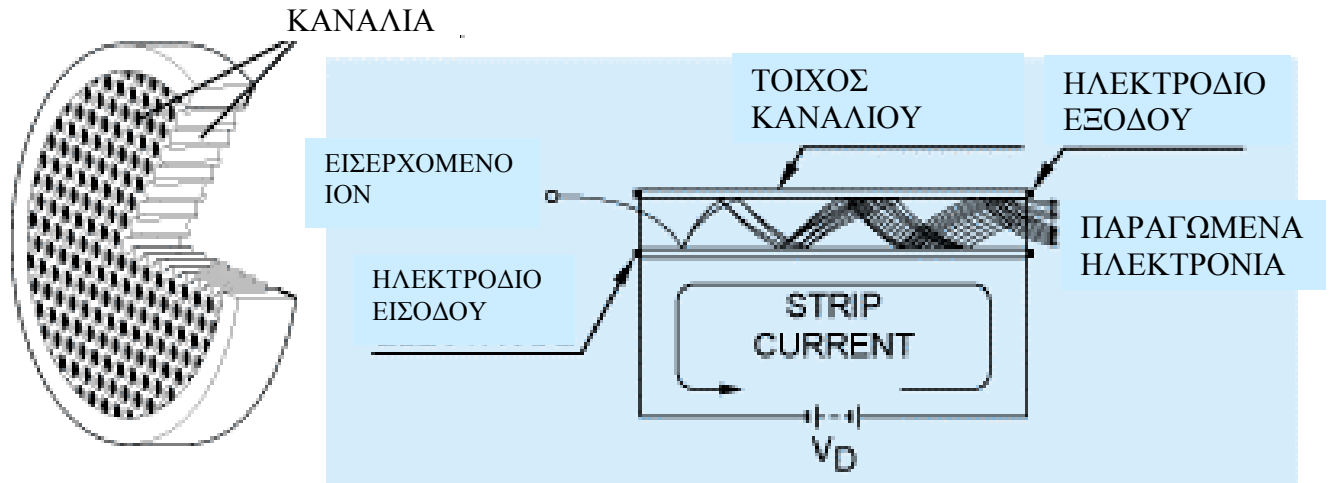


(b)

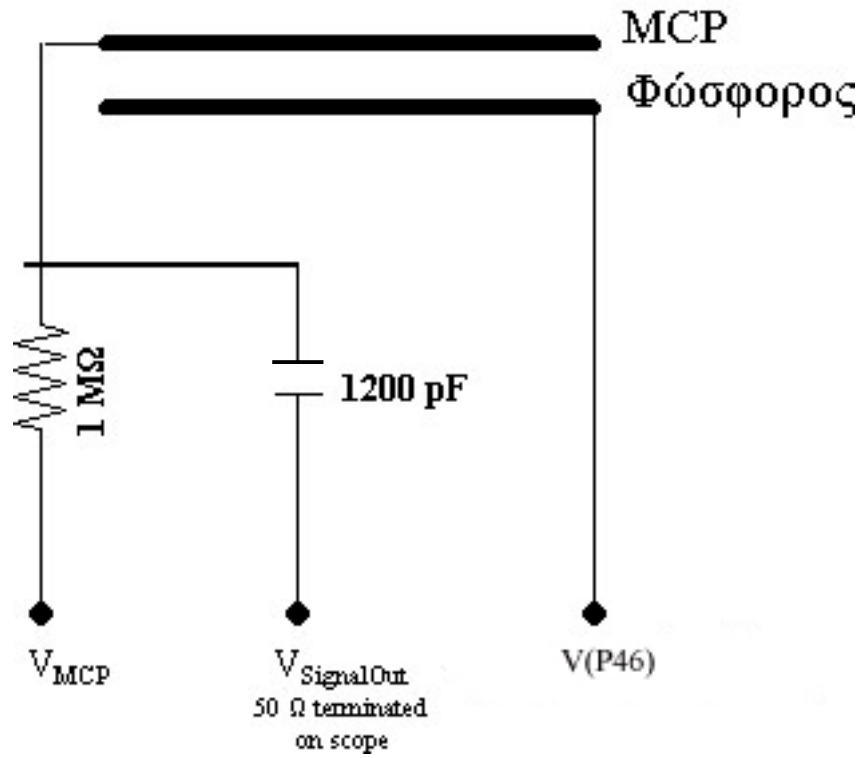
Σχήμα 2.7 : Ομογενής διάταξη ηλεκτροδίων
(a) Σχηματική παράσταση ηλεκτροδίων **(b)** Αρχή λειτουργίας



Σχήμα 2.8 : Διάταξη ηλεκτροστατικού φακού
(a) Σχηματική παράσταση (b) Αρχή λειτουργίας



Σχήμα 2.9 : Μέρη και αρχή λειτουργίας των MCP



Σχήμα 2.10 : Κόκλωμα μέτρησης στον παλμογράφο



Σχήμα 2.11 : Αρχή μετασχηματισμού Abel

3 ΦΩΤΟΔΙΑΣΠΑΣΗ ΤΟΥ Cl₂ ΣΤΟ ΥΠΕΡΙΩΔΕΣ - ΟΡΑΤΟ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σε αυτό το κεφάλαιο συζητείται η φωτοδιάσπαση του χλωρίου μετά την απορρόφηση ενός φωτονίου με μήκος κύματος μεταξύ 310 και 470 nm. Μετρήθηκαν πειραματικά οι γωνιακές και ενεργειακές κατανομές των φωτοθραυσμάτων με χαρτογράφηση ταχύτητας.

Τα αποτελέσματα της ανάλυσης δείχνουν ότι στην περιοχή 310-350 το φάσμα απορρόφησης κυριαρχείται από την $1u$ ($C^1\Pi_u$) διεγερμένη ηλεκτρονική κατάσταση η οποία παράγει δυο άτομα χλωρίου στη βασική κατάσταση $Cl(^2P_{3/2})$. Μετά τα 350 nm αποκτά σημαντική συνεισφορά η 0_u^+ ($B^3\Pi_u$) κατάσταση, η οποία κυριαρχεί πάνω από τα 400 nm και παράγει διεγερμένο $Cl(^2P_{1/2})$ και $Cl(^2P_{3/2})$. Παρατηρείται μη αδιαβατική διασταύρωση ανάμεσα στις καταστάσεις $1u$ ($C^1\Pi_u$) και 0_u^+ ($B^3\Pi_u$) η οποία προσδιορίζεται ποσοτικά κάτω από τα 370 nm. Η μετρούμενη πιθανότητα μη αδιαβατικής μετάβασης προσαρμόζεται στο μοντέλο Landau-Zener και το σημείο της διασταύρωσης υπολογίζεται στα ~ 3 eV πάνω από την ενέργεια μηδενικού σημείου της βασικής ηλεκτρονικής κατάστασης του Cl₂.

Η ανάλυση της γωνιακής κατανομής των φωτοθραυσμάτων δείχνει ότι τα θραύσματα $Cl(^2P_{3/2})$ είναι ευθυγραμμισμένα (aligned).

3.1 Η φασματοσκοπία και η δυναμική του χλωρίου στο υπεριώδες-ορατό

Η φωτόλυση του Cl₂ είναι συνήθης πηγή ριζών χλωρίου. Όπως σε όλα τα αλογόνα η σύζευξη spin-τροχιακής στροφορμής στο ατομικό χλώριο προκαλεί τη σχάση της βασικής ²P₁ κατάστασης σε δυο καταστάσεις με J=3/2 (Cl) και J=1/2 (Cl*). Στην περίπτωση του χλωρίου, οι ²P_{1/2} και ²P_{3/2} καταστάσεις διαφέρουν ενεργειακά κατά 881 cm⁻¹, μια διαφορά που παρότι μικρότερη από το Br (3685 cm⁻¹) και το I (7603 cm⁻¹), ίσως να οδηγεί σε διαφορές στη χημική δραστηριότητα της βασικής και της spin-orbit διαγεγερμένης κατάστασης των ριζών χλωρίου. Είναι ενδιαφέρον λοιπόν να αναλυθεί το φάσμα απορρόφησης του Cl₂ ώστε να προσδιοριστεί η εξάρτηση από το μήκος κύματος των αποδόσεων και των γωνιακών κατανομών για τις δυο καταστάσεις Cl και Cl* των ατόμων χλωρίου για να ερευνηθεί στη συνέχεια τυχόν διαφορά στη χημική δραστηριότητα των δυο καταστάσεων.

Το φάσμα απορρόφησης του μοριακού χλωρίου στο υπεριώδες, μεταξύ των 280 και 450 nm, είναι συνεχές με μέγιστο στα 330 nm περίπου (Σχ. 3.1). Το φάσμα οφείλεται σε μεταβάσεις από τη βασική X¹Σ_g ηλεκτρονική κατάσταση του Cl₂ στις απωστικές ¹Π_u και B³Π_u διεγερμένες καταστάσεις του μορίου.^{1,2,3,4,5} Η ισχυρή αλληλεπίδραση spin-τροχιακής στροφορμής στο ατομικό χλώριο κατατάσει το Cl₂ στην περίπτωση Hund (c)⁶. Κατά συνέπεια οι σωστοί συμβολισμοί των μοριακών ηλεκτρονικών καταστάσεων είναι 0_g⁺(X¹Σ_g) για τη θεμελιώδη, 1_u(¹Π_u), και 0_u⁺(B³Π_u)². Η 1_u(¹Π_u) ηλεκτρονική κατάσταση καταλήγει αδιαβατικά σε Cl(²P_{3/2})+Cl(²P_{3/2}), ενώ η 0_u⁺(B³Π_u) σε Cl(²P_{3/2})+Cl(²P_{1/2}).

Η μετάβαση 0_u⁺ ← 0_g⁺(X¹Σ_g) είναι μια παράλληλη μετάβαση (ΔΩ=0) που σημαίνει ότι η μέγιστη πιθανότητα μετάβασης επιτυγχάνεται όταν ο μοριακός άξονας και η διεύθυνση του ηλεκτρικού πεδίου του απορροφώμενου φωτονίου είναι παράλληλα. Αντιθέτως, η μετάβαση 1_u ← 0_g⁺(X¹Σ_g) είναι κάθετη (ΔΩ=1) μετάβαση και η μέγιστη πιθανότητα μετάβασης επιτυγχάνεται όταν ο μοριακός άξονας και το ηλεκτρικό πεδίο είναι κάθετα μεταξύ τους. Όπως ήδη αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 1, το είδος της μετάβασης, ο χρόνος ζωής και η περίοδος περιστροφής του μορίου στη διεγερμένη κατάσταση έχουν άμεση επίδραση στη γωνιακή κατανομή I(θ) των φωτοθραυσμάτων σύμφωνα με τη σχέση^{7,8}:

$$I(\theta) = \frac{1}{4\pi}(1 + \beta P_2(\cos\theta)) \quad \text{Εξ. 3.1}$$

όπου β η παράμετρος ανισοτροπίας ($-1 \leq \beta \leq 2$). Η β είναι -1 όταν η μετάβαση είναι κάθετη και 2 όταν η μετάβαση είναι παράλληλη.

Οι Busch *et al.*⁹ και οι Diesen *et al.*¹⁰ σχεδόν ταυτόχρονα δημοσίευσαν τα αποτελέσματά τους σχετικά με τη φωτοδιάσπαση του Cl₂ στα 347.1 nm, χρησιμοποιώντας αμφότεροι μεταφορική φασματοσκοπία φωτοδιάσπασης (Photofragmentation Translational Spectroscopy, PTS). Αν και οι Busch *et al.*, δεν έδωσαν κατανομή φωτοθραυσμάτων, αναφέρουν ότι παρατήρησαν μέγιστη ένταση σε γωνίες κάθετες ως προς τη διεύθυνση πόλωσης του laser, γεγονός που τους οδήγησε να αποδώσουν τα αποτελέσματά τους αποκλειστικά στην παραγωγή δυο Cl (²P_{3/2}) ατόμων.

Οι Diesen *et al.* παρουσίασαν τη σχετική ένταση των θραυσμάτων σε 9 γωνίες και σύγκριναν ποιοτικά τα αποτελέσματά τους με κατανομή τύπου $\sin^2(\theta)$. Ούτε αυτοί δίνουν κατανομή κινητικής ενέργειας ωστόσο αποδίδουν τις παρατηρήσεις τους σε σχηματισμό τόσο Cl όσο και Cl*, χωρίς να δίνουν σχετικά ποσοστά για το καθένα.

Οι Colson *et al.*³ μελέτησαν τη φωτοδιάσπαση του Cl₂ στα 323.6 και 331.0 nm χρησιμοποιώντας ένα σχήμα πολυφωτονικού ιονισμού για να αναγνωρίσουν τα φωτοθραύσματα.¹¹ Ένα φωτόνιο επιτυγχάνει τη διάσπαση του μορίου Cl₂ και τα θραύσματα Cl ανιχνεύονται με (3+1) πολυφωτονικό ιονισμό. Καθώς δεν χρησιμοποίησαν μετάβαση που ιονίζει το Cl* το συμπέρασμα τους ήταν ότι μόνο άτομα Cl παράγονται κατά τη διαδικασία φωτοδιάσπασης του Cl₂.

Οι Arikawa *et al.*¹² μελέτησαν τη φωτοδιάσπαση του Cl₂ στα 308 και 351 nm με φασματοσκοπία Doppler. Σε αυτή τη μελέτη χρησιμοποίησαν γραμμές (2+1) MPI¹¹ για την ανίχνευση των Cl και Cl*. Οι συγγραφείς κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι το σχετικό ποσοστό $[Cl^*]/[Cl]$ είναι μικρότερο από 0.01, ενώ αναλύοντας τα φάσματα Doppler προσδιόρισαν το β για την κατάσταση ²P_{3/2} μεταξύ -0.8 και -1 .

Σε παρόμοιο πείραμα οι Kawasaki *et al.*⁴ αναφέρουν παράγοντες ανισοτροπίας για όλη την περιοχή 300 με 485 nm. Κάτω από τα 370 nm παρατηρείται μια ισχυρή τάση για παραγωγή Cl καθώς ο λόγος $[Cl^*]/[Cl]$ είναι περίπου 0.01, αλλά αυξάνει και γίνεται σημαντικός πάνω από τα 400 nm με μέγιστη τιμή 0.47 στα 475 nm περίπου.

Πιο πρόσφατα οι Hess et al.¹³ μελέτησαν επίσης τη λεπτή υφή στις αποδόσεις της φωτοδιάσπασης Cl₂ στα 235 nm, με ένα παρόμοιο σχήμα MPI όπως στα παραπάνω πειράματα Doppler και βρήκαν ότι $[Cl^*]/[Cl] \approx 0.23$.

3.2 Το πείραμα

Ο σκοπός του δικού μας πειράματος στο υπεριώδες-ορατό ήταν να χρησιμοποιήσουμε τη μέθοδο της απεικόνισης ιόντων για να μετρήσουμε ταυτόχρονα την ενεργειακή και τη γωνιακή κατανομή των θραυσμάτων του χλωρίου σε όλο το διάστημα 308-470 και να δώσουμε μια τελική και ξεκάθαρη απάντηση με ακριβή νούμερα τόσο για τις γωνιακές κατανομές όσο και για το λόγο $[Cl^*]/[Cl]$.

Σε δεδομένο μήκος κύματος φωτόλυσης, το Cl από το κανάλι που καταλήγει σε Cl και Cl* θα έχει μικρότερη κινητική ενέργεια από το Cl του καναλιού που παράγει δυο Cl θραύσματα, καθώς το Cl* έχει και εσωτερική ενέργεια λόγω της σύζευξης τροχιακής στροφορμής-σπιν. Επομένως αναμένεται η κατανομή ταχυτήτων των θραυσμάτων Cl να έχει δυο κορυφές, μια για κάθε κανάλι, ενώ η κατανομή των θραυσμάτων Cl* να έχει μια.

Αρχικά¹⁴ φωτόλυσουμε το χλώριο με laser στα 360 nm ανιχνεύοντας το θραύσμα $^{35}Cl^+$ στην βασική spin-orbit κατάσταση με REMPI (μετάβαση $4p(^4P_{3/2}) \leftarrow \leftarrow 3p^5(^2P_{3/2})$ στα 240.53 nm). Ωστόσο η διακριτική ικανότητα της πειραματικής συσκευής σε αυτά τα αρχικά πειράματα ήταν μικρή ($\Delta E/E=20\%$), οπότε οι δυο κορυφές δεν μπορούσαν να ξεχωρίσουν ώστε να εξαχθεί ο λόγος Cl*/Cl από την επιφάνεια κάτω από την καμπύλη στο φάσμα κινητικής ενέργειας του Cl. Επειδή όμως οι γωνιακές κατανομές $I(\theta)$ των θραυσμάτων Cl από τα δυο δυνατά κανάλια αναμένονται ορθογωνικές μεταξύ τους καθώς η $1_u \leftarrow 0_g^+(X^1\Sigma_g)$ μετάβαση είναι κάθετη και η $0_u^+ \leftarrow 0_g^+(X^1\Sigma_g)$ παράλληλη,^{15,16} ο λόγος Cl*/Cl εξάχθηκε προσαρμόζοντας στην πειραματική μερική ενεργό διατομή $I(\theta)$ τη συναρτησιακή σχέση $A \cos^2\theta + \sin^2\theta$. Η τιμή για το λόγο αυτό ήταν στο 8% περίπου, ποσοστό που δεν συμφωνούσε με τη βιβλιογραφία. Σε άλλο πείραμα με μήκος κύματος φωτόλυσης τα 308 nm ο λόγος $[Cl^*]/[Cl]$ έπεσε¹⁷ κάτω από το 0.01%.

Με την εφαρμογή της μεθόδου της χαρτογράφησης ταχυτήτων που αναπτύχθηκε από τους Errink και Parker¹⁸ κατέστη δυνατό να βελτιώσουμε τη διακριτική ικανότητα της συσκευής μας και να ξεχωρίσουμε πλέον τη συνεισφορά κάθε καναλιού στην κατανομή μεταφορικής ενέργειας του Cl. Επιπλέον αυξάνοντας το μήκος της απόστασης χρόνου

πτήσης από τα 45 στα 130 cm και αντικαθιστώντας τα ως τότε χρησιμοποιούμενα Microsphere plates (ElMul MSP-50, διακριτική ικανότητα ~500 μm) με Microchannel plates (Galileo Electrooptics, διακριτική ικανότητα ~40μm) βελτιώσαμε τη διακριτική ικανότητα (ΔΕ/Ε) στο πείραμα από 20% σε περίπου 5%. Επομένως μπορούσαμε πλέον να διακρίνουμε τα διαφορετικά Cl και από τα δυο κανάλια για τα περισσότερα μήκη κύματος και να προσδιορίσουμε έτσι ακριβέστερα το λόγο Cl*/Cl.

Ως πηγή χλωρίου στο πείραμα χρησιμοποιήσαμε μίγμα περιεκτικότητας 5% Cl₂ σε He, παρασκευασμένο στο εργαστήριο από καθαρό Cl₂ (Merck 99%) και He (Messer Griesheim, 4.6) με τη μέθοδο των μερικών πιέσεων.

Η περιοχή 360-470 nm σαρώθηκε ανά 5 nm. Η πηγή laser ήταν laser χρωστικής (Lambda Physik, LPD3000) το οποίο αντλήθηκε από ένα XeCl excimer laser (Lambda Physik LPX 300) στα 308nm. Στον πίνακα 3.1 φαίνονται οι χρωστικές που χρησιμοποιήθηκαν ανά εύρος μήκους κύματος¹⁹ :

Πίνακας 3.1 : ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΜΕΝΕΣ ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ		
ΧΡΩΣΤΙΚΗ	ΕΥΡΟΣ ΜΗΚΩΝ ΚΥΜΑΤΟΣ (nm)	ΜΕΓΙΣΤΟ (nm)
DMQ	346 – 377	360
QUI	368 – 402	390
PBBO	486 - 420	396
POPOP	411 - 446	421
Coumarin 120	423 - 462	441
Coumarin 102	460 - 510	480

Το laser ανίχνευσης παράγεται με υποδιπλασιασμό, από κρύσταλλο BBO, της δέσμης ενός δεύτερου laser χρωστικής (ELTO LT1233) που αντλείται στα 308 nm από ένα XeCl excimer laser (Lumonics HyperX400). Ως χρωστική χρησιμοποιήθηκε η Coumarin 102. Τα θραύσματα του χλωρίου ιονίστηκαν με (2+1) REMPI μέσω της $4p(^4D_{5/2}) \leftarrow \leftarrow 3p^5(^2P_{1/2})$ μετάβασης στα 240.19 nm για το Cl* και της $4p(^4P_{3/2}) \leftarrow \leftarrow 3p^5(^2P_{3/2})$ στα 240.53 nm για το Cl^{20,21,22}. Οι μετρήσεις για τα μήκη κύματος από 310 έως 350 nm έγιναν με την ίδια τεχνική στο Πανεπιστήμιο του Nijmegen της Ολλανδίας από την ομάδα του Dave Parker.

Εικόνες των προβολών των τρισδιάστατων κατανομών των θραυσμάτων για τα ³⁵Cl και ³⁵Cl* φαίνονται στις εικόνες 3.2a και 3.2b αντίστοιχα. Η πόλωση και των δυο laser είναι

παράλληλη στο επίπεδο του ανιχνευτή. Αυτή η γεωμετρία επιτρέπει την εξαγωγή της κυλινδρικά συμμετρικής τρισδιάστατης κατανομής από τη διδιάστατη προβολή της με αντίστροφο μετασχηματισμό Abel^{23,24}. Οι εικόνες που παρουσιάζονται στην εικόνα 3.2 έχουν σταθμιστεί ανά τεταρτημόριο με άξονες τη διεύθυνση πόλωσης των laser και την κάθετο σε αυτή τη διεύθυνση.

Χρησιμοποιήθηκε επίσης προσομοίωση των πειραμάτων με μέθοδο Monte Carlo. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο κάτω μέρος του Σχ. 3.2a. Η εναλλακτική αυτή μέθοδος ανάλυσης είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για την ανάλυση εικόνων όπου ο λόγος Cl*/Cl πέφτει κάτω από 10%. Και οι δυο τρόποι ανάλυσης δίνουν παρόμοια αποτελέσματα.

Μερικές από τις γωνιακές κατανομές και τις κατανομές ταχύτητας των φωτοθραυσμάτων Cl και Cl* που εξάχθηκαν^{25,26,27} από τα δεδομένα για διάφορα μήκη κύματος φαίνονται στα Σχ. 3.3 και 3.4. Η κατανομή ταχυτήτων του Cl* αποτελείται, όπως αναμένεται, από μια κορυφή ενώ η κατανομή ταχυτήτων για το Cl έχει δυο και σε ορισμένα μήκη κύματος (π.χ., 420 nm) περισσότερες κορυφές. Οι σχετικές εντάσεις των κορυφών στην κατανομή ταχυτήτων του Cl μεταβάλλονται με το μήκος κύματος φωτοδιάσπασης.

Επιπλέον οι γωνιακές κατανομές είναι τελείως διαφορετικές για το κάθε θραύσμα γεγονός που αναμένεται καθώς το Cl* προέρχεται από παράλληλη μετάβαση και το Cl και από κάθετη και από παράλληλη μετάβαση. Η γωνιακή κατανομή για το κανάλι που παράγει Cl+Cl μένει σταθερή για όλα τα μήκη κύματος στο -1.0 ± 0.05 (πίνακας 3.2) ενώ για το κανάλι που παράγει Cl* μένει σταθερή για μήκη κύματος πάνω από τα 370 nm και παρουσιάζει εναλλαγές στην περιοχή μηκών κύματος φωτόλυσης κάτω από 370 nm (σχ.3.4).

3.3 Συζήτηση

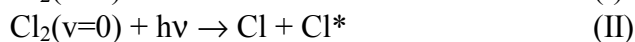
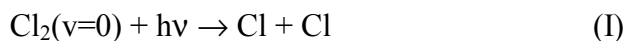
3.3.1 Ο Λόγος [Cl*]/[Cl]

Οι εικόνες των θραυσμάτων του Cl δείχνουν πολλαπλές κορυφές, των οποίων οι σχετικές εντάσεις αλλάζουν με το μήκος κύματος φωτόλυσης. Σύμφωνα με την αρχή διατήρησης της ενέργειας η κινητική ενέργεια του Cl είναι:

$$E_T = \frac{m(Cl)}{m(Cl_2)} \left[E_{ph} - \Delta E_{S.O.} - D_o + E_v(Cl_2) + E_{rot}(Cl_2) \right] \quad \text{Εξ. 3.2}$$

όπου $\Delta E_{S.O.} = 0.109$ eV είναι η ενέργεια σύζευξης spin-τροχιακής στροφορμής, $D_o = 2.474$ eV η ενέργεια διάσπασης του Cl₂(X¹Σ_g), και $E_v(Cl_2)$ και $E_{rot}(Cl_2)$ η δονητική ($\Delta E_{vib} \approx 600$ cm⁻¹) και περιστροφική διέγερση στο αρχικό μόριο Cl₂. Οι δυο κύριοι δακτύλιοι στην εικόνα

του Cl και οι δυο κύριες κορυφές στην κατανομή ταχυτήτων του αντιστοιχούν στα δυο ενεργειακά επιτρεπτά κανάλια:



με τον εσωτερικό δακτύλιο να αντιστοιχεί στο κανάλι II καθώς αυτό παράγει θραύσματα Cl μικρότερης ταχύτητας. Σε μεγάλα μήκη κύματος (π.χ., 395 nm και 450 nm), οι επιπλέον κορυφές στο φάσμα που παρουσιάζονται σε υψηλές κινητικές ενέργειες κοντά στις βασικές κορυφές αντιστοιχούν σε διάσπαση δονητικά διεγερμένου Cl₂(v=1).

Σε ορισμένα μήκη κύματος φωτόλυσης εμφανίζονται επιπλέον κορυφές ‘δορυφόροι’ (π.χ. επιπλέον δακτύλιοι στην εικόνα στα 420 nm) σε μη αναμενόμενες τιμές στην κατανομή ταχύτητας, οι οποίες δεν δικαιολογούνται από διάσπαση δονητικά διεγερμένου Cl₂. Για να διερευνηθεί η φύση αυτών των κορυφών το laser ανίχνευσης τέθηκε εκτός συντονισμού και σαρώθηκε το μήκος κύματος του laser διάσπασης. Με τον τρόπο αυτό προσδιορίστηκε μια σειρά (1+1’) διεγέρσεων των μορίων του Cl₂ στη 0_g⁻(v=25-30) διεγερμένη κατάσταση. Παρόμοιες καταστάσεις έχουν μελετηθεί από τους Al-Kahali *et al.*²⁸ σε χαμηλότερες ενέργειες διέγερσης. Τα ανιχνευόμενα ιόντα Cl⁺ είναι προϊόντα περισσότερων σταδίων φωτοαπορρόφησης από τη διεγερμένη ηλεκτρονική κατάσταση. Λεπτομέρειες για την φύση (φασματοσκοπία και δυναμική) αυτών των διεγέρσεων παρουσιάζονται αλλού.²⁹

Αυτά τα τυχαία φαινόμενα συντονισμού παρουσιάζονται μόνο όταν τα laser φωτόλυσης και ανίχνευσης έχουν καλή χρονική και τοπική επικάλυψη. Η μηδενική καθυστέρηση ανάμεσα στα laser φωτόλυσης και ανίχνευσης είναι σημαντική για το πείραμα καθώς για τον προσδιορισμό του λόγου Cl*/Cl πρέπει να αποφευχθεί η απόδραση οποιουδήποτε φωτοθραύσματος από το χώρο αλληλεπίδρασης. Η συνεισφορά των ‘δορυφορικών’ κορυφών στις εικόνες ξεχωρίζει από αυτές των καναλιών I και II, επομένως η παρουσία τους δεν αποτελεί εμπόδιο στην ανάλυση.

Για μήκη κύματος λ>370 nm, οι κορυφές για τα κανάλια I και II ξεχωρίζουν πολύ καλά στα φάσματα κατανομής ταχύτητας και η σχετική τάση να ακολουθηθεί το κάθε κανάλι προσδιορίζεται από την επιφάνεια κάτω από κάθε κορυφή. Όσο μειώνεται το μήκος κύματος φωτοδιάσπασης ο δακτύλιος που οφείλεται στο κανάλι II παραμένει αναγνωρίσιμος στην εικόνα, όμως λόγω του μικρού λόγου Cl*/Cl η κορυφή του στην κατανομή ταχύτητας συγχωνεύεται με την κορυφή που οφείλεται στο κανάλι I και αυτό εμποδίζει την εξαγωγή του λόγου Cl*/Cl αποκλειστικά και μόνο από την κατανομή ταχυτήτων. Στην περίπτωση

αυτή προσομειώσαμε τα δεδομένα, δηλαδή υποθέσαμε μια γωνιακή και ενεργειακή κατανομή για τα θραύσματα και προσομειώσαμε το πείραμα με μέθοδο Monte Carlo μέχρι τα πειραματικά αποτελέσματα να δίνουν ίδιες κατανομές με τα προσομειωμένα. Για να εξακριβώσουμε την ορθότητα της προσομειώσης συγκρίναμε τις εντάσεις στις εικόνες σε τομείς εύρους 5° για τις γωνίες 0°, 30°, 60° και 90° (Σχ. 3.5). Επιπλέον του λόγου μεταξύ των καναλιών προσδιορίσαμε και τις γωνιακές κατανομές ανά κανάλι (πίνακας 3.2) :

Πίνακας 3.2																		
Μήκος κύματος (nm)	350	355	360	365	370	375	380	385	390	395	400	420	430	440	450	460	465	470
Κανάλι Cl+Cl																		
$\beta_2(Cl) \pm 0.05$	-0.98	-0.98	-0.98	-1.0	-0.98	-1.0	-1.05	-1.0	-1.0	-1.05	-1.0	-1.0		-1.0	-1.0			
$\beta_4(Cl) \pm 0.05$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		0.00	0.00			
Κανάλι Cl*+Cl																		
$\beta_2(Cl) \pm 0.10$			1.60	1.65	1.72	1.82	1.82	1.82	1.82	1.82	1.82	1.82			1.82			
$\beta_4(Cl) \pm 0.05$			-0.21	-0.22	-0.23	-0.24	-0.24	-0.24	-0.24	-0.24	-0.24	-0.24			-0.24			
Cl*/Cl	0.003 ±0.01	0.006 ±0.01	0.01 ±0.01	0.02 ±0.01	0.048 ±0.01	0.056 ±0.01	0.091 ±0.02	0.115 ±0.02	0.213 ±0.02	0.281 ±0.02	0.429 ±0.02	0.684 ±0.03	0.725 ±0.03	0.754 ±0.03	0.706 ±0.03	0.675 ±0.03	0.690 ±0.03	0.685 ±0.03

Πίνακας 3.2: Τιμές των παραμέτρων ανισοτροπίας β_2 και β_4 όπως προσδιορίστηκαν με προσομειώσεις Monte Carlo στις εικόνες του Cl υποθέτοντας γωνιακή κατανομή όπως περιγράφεται στην εξ. 3.9 στο κείμενο.

Υποθέτοντας ότι οι ενεργοί διατομές απορρόφησης $\varepsilon(0_u^+)$ και $\varepsilon(1_u)$ έχουν μορφή γκαουσιανής καμπύλης προσαρμόζεται (σχήμα 3.6a) στα πειραματικά δεδομένα η ακόλουθη σχέση για το λόγο Cl*/Cl:

$$\frac{Cl^*}{Cl} = \frac{\varepsilon(0_u^+)}{2\varepsilon(1_u) + \varepsilon(0_u^+)} \quad \text{Εξ. 3.3}$$

Τα χαρακτηριστικά των καμπυλών Gaussian των προσαρμογών βρίσκονται στον πίνακα 3.3 :

Πίνακας 3.3			
$\frac{A}{w\sqrt{\frac{\pi}{2}}}\exp\left(-2\left(\frac{\tilde{\nu}-\tilde{\nu}_0}{w}\right)^2\right)$	$\tilde{\nu}_0(\text{cm}^{-1})$	$w(\text{cm}^{-1})$	$A(\text{cm}^{-1})$
$\varepsilon(1_u)$	30,200±50	4,115±80	5,072±100
$\varepsilon(0_u^+)$	24,100±150	3,284±270	294±20

Πίνακας 3.3 : Παράμετροι των συνάρτησεων Gaussian που χρησιμοποιήθηκαν για τις μερικές ενεργές διατομές απορρόφησης $\varepsilon(0_u^+)$ and $\varepsilon(1_u)$.

Στο σχήμα 3.6b φαίνονται οι καμπύλες για τα $\varepsilon(0_u^+)$ και $\varepsilon(1_u)$. Καθώς

$$\varepsilon_{\text{tot}} = \varepsilon(0_u^+) + \varepsilon(1_u) \quad \text{Εξ. 3.4}$$

το σχήμα 3.6b δείχνει ότι η διατομή που προσδιορίστηκε στο πείραμα συμφωνεί με την ολική διατομή που προσδιορίζεται με φασματοσκοπία απορρόφησης^{30,31,32}. Αυτή η ανάλυση σε δυο καταστάσεις δεν έχει διορθωθεί για το φαινόμενο της διασταύρωσης και ενισχύει το $\varepsilon(0_u^+)$. Όμως, όπως δείχνουμε στη συνέχεια, η διασταύρωση, ενώ είναι άμεσα παρατηρήσιμη στις γωνιακές κατανομές έχει μικρή επίδραση στη συνολική διαδικασία φωτοαπορρόφησης.

3.3.2 Γωνιακές κατανομές και μη αδιαβατική διασταύρωση

Παρατήρηση του Σχ. 3.2b δείχνει ότι πάνω από τα 350 nm τα περισσότερα θραύσματα Cl* εκπέμπονται κατά τη διεύθυνση πόλωσης του laser που κάνει τη φωτόλυση αλλά όσο χαμηλώνει το μήκος κύματος η κατανομή αλλάζει. Προσαρμόσαμε στις πειραματικές γωνιακές κατανομές του Cl* τη σχέση 3.1 και οι προσαρμογές και οι τιμές που προκύπτουν για το β φαίνονται στο Σχ. 3.4 και στον πίνακα 3.2. Για μήκη κύματος $\lambda > 370$ nm το $\beta(\text{Cl}^*) = 2.00 \pm 0.08$, μειώνεται με το λ , και τελικά φτάνει στην τιμή περίπου -0.9 στα 310 nm (Σχ. 3.7a). Η τιμή $\beta(\text{Cl}^*) = 2$ συμφωνεί με την πρόβλεψη για άμεση διάσπαση ως επακόλουθο παράλληλης μετάβασης όπως η $0_u^+ \leftarrow 0_g^+(X^1\Sigma_g)$. Η απόκλιση από την τιμή $\beta = 2$ μπορεί να αποδοθεί σε μη αδιαβατική διασταύρωση μεταξύ των $1_u(1\Pi_u)$ και $0_u^+(B^3\Pi_u)$ ηλεκτρονικών καταστάσεων. Στην περίπτωση αυτή σημαντικό ποσοστό του Cl που παράγεται με άμεση διέγερση στην κατάσταση 1_u (κάθετη μετάβαση, $\Delta\Omega = +1$) μετατρέπεται σε Cl* με μη

αδιαβατική σύζευξη, και προσθέτει αρκετό κάθετο χαρακτήρα στην 'παράλληλη' γωνιακή κατανομή του Cl*.

Υποθέτοντας ότι $I(\theta) \propto AI_{\perp}(\theta) + I_{\parallel}(\theta)$, όπου $I_{\perp}(\theta) = (4/3\pi)(1 - P_2(\cos\theta)) = 2\sin^2\theta/\pi$, και $I_{\parallel}(\theta) = (2/3\pi)(1 + 2P_2(\cos\theta)) = 2\cos^2\theta/\pi$ είναι οι κανονικοποιημένες γωνιακές κατανομές για $\beta = -1$ και $\beta = 2$ αντίστοιχα και χρησιμοποιώντας την «αποτελεσματική» βήτα παράμετρο β_{eff} που προσδιορίζεται με προσαρμογή της εξ. 3.5 στις κατανομές του Cl*, βρίσκουμε ότι

$$A = \frac{2 - \beta_{eff}}{2(1 + \beta_{eff})} \quad \text{Εξ. 3.5}$$

Η πιθανότητα διασταύρωσης P_{cc} , για τη μετατροπή του Cl σε Cl* δίδεται από τη σχέση

$$P = \frac{A\varepsilon(0_u^+)}{2\varepsilon(1_u) + A\varepsilon(0_u^+)} \quad \text{Εξ. 3.6}$$

και τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχ. 3.7b. Είναι ξεκάθαρο ότι η P_{cc} μειώνεται όσο αυξάνει η ταχύτητα του θραύσματος, δηλ., όσο πιο γρήγορα είναι τα θραύσματα Cl τόσο δυσκολότερο είναι να πραγματοποιηθεί η μη αδιαβατική μετάβαση, οπότε το θραύσμα παραμένει στην ίδια αδιαβατική δυναμική επιφάνεια. Η εικόνα αυτή είναι σύμφωνη με τη θεωρία Landau-Zener^{33,34} σύμφωνα με τη οποία η πιθανότητα μη αδιαβατικής μετάβασης P_{cc} είναι ανάλογη με $1 - \exp\left(-\frac{c}{v}\right)$ όπου c είναι μια σταθερά που σχετίζεται με την ισχύ της σύζευξης μεταξύ των καταστάσεων και την κλίση των δυναμικών επιφανειών και v είναι η ταχύτητα του θραύσματος στο σημείο της διασταύρωσης. Σύμφωνα με την αρχή διατήρησης της ενέργειας η ταχύτητα v σχετίζεται με τη θέση της διασταύρωσης E_{cc} και την ταχύτητα του θραύσματος Cl* v_A (και οι δυο ποσότητες σε σχέση με την ασύμπτωτο Cl*+Cl) ως εξής:

$$\frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}mv_A^2 - E_{cc} \quad \text{Εξ. 3.7}$$

Προσαρμόζοντας τη σχέση του μοντέλου Landau-Zener στα δεδομένα μας

$$P_{cc} = 1 - \exp\left(-\frac{c}{\sqrt{v_A^2 - 2E_{cc}/m}}\right) \quad \text{Εξ. 3.8}$$

βρίσκουμε $E_{cc} \approx 0.50$ eV, η οποία με γνωστά τα $\Delta E_{S.O.} = 0.109$ eV και $D_o = 2.474$ eV προβλέπει ότι η θέση της διασταύρωσης είναι περίπου ~ 3 eV πάνω από την ενέργεια μηδενικού σημείου της βασικής ηλεκτρονικής κατάστασης του Cl₂.

Είναι εμφανές από το Σχ. 3.7b, ότι η πρόβλεψη του μοντέλου Landau-Zener συμφωνεί με το πείραμα στις υψηλές ταχύτητες φωτοθραυσμάτων και αποκλίνει σημαντικά όσο οι ταχύτητες των θραυσμάτων μειώνονται. Αυτή η αποτυχία του μοντέλου αναμένεται και έχει εξεταστεί^{34,35}. Ωστόσο έστω και η μέτρια συμφωνία με τα δεδομένα μας επιτρέπουν αυτή την πρώτη, κατά προσέγγιση, εκτίμηση για το E_{cc} . Εναλλακτικά αν προσαρμόσουμε στα πειραματικά δεδομένα τη σχέση $P_{cc} \sim \exp\left(+\frac{c_2}{v_A}\right)$, προκύπτουν $c_2 = 33070 \pm 825$ m/s και η ποιότητα της προσαρμογής είναι σαφώς καλύτερη από αυτή για το μοντέλο Landau-Zener. Αν και προς το παρόν δεν είναι γνωστή η φυσική σημασία αυτής της εμπειρικής εκθετικής συνάρτησης, η ποιότητα της προσαρμογής το κάνει ενδιαφέρον για περαιτέρω ανάλυση.

Ας σημειωθεί ότι στο Σχ. 3.6a ο λόγος Cl*/Cl αρχίζει να αυξάνει σημαντικά μόνο πάνω από τα ~ 370 nm ενώ στον πίνακα 3.4 φαίνεται ότι πάνω από τα ~ 370 nm το β_{eff} είναι ελάχιστα μικρότερο από 2.0, την τιμή για καθαρή παράλληλη μετάβαση. Αυτό σημαίνει ότι η σχετική συνεισφορά της διασταύρωσης στο $\varepsilon(0_u^+)$ είναι πολύ μικρή. Στα πολύ μεγάλα μήκη κύματος, ο λόγος Cl*/Cl φαίνεται να πέφτει ελαφρά, φαινόμενο το οποίο μπορεί να ερμηνευτεί ως μικρή συνεισφορά από την A(1)³Π₁ κατάσταση^{1,2,3}, που καταλήγει σε Cl+Cl. Η μετάβαση στην κατάσταση αυτή είναι κάθετη, οπότε μειώνεται η παρατηρούμενη τιμή για το β_{eff} .

Πίνακας 3.4												
λ (nm)	310	315	320	325	330	335	340	345	350	355	360	390
$\beta_{eff} (\pm 0.05)$	-0.64	-0.47	-0.33	-0.06	0.24	0.84	1.15	1.54	1.58	1.68	1.73	2.0
$P (x 10^{-4})$	0.01	0.02	0.05	0.11	0.23	0.25	0.38	0.51	1.05	1.73	3.16	-

Πίνακας 3.4: Τιμές της παραμέτρου ανισοτροπίας $\beta_{eff}(Cl^*)$ προσδιορισμένες από τις πειραματικές εικόνες του Cl* μετά τον αντίστροφο μετασχηματισμό Abel.

3.3.3 Προσανατολισμός προϊόντων

Τα άτομα Cl από το κανάλι II αναμένεται να έχουν την ίδια γωνιακή κατανομή με άτομα Cl* που παράγονται από το ίδιο κανάλι. Όμως στην περιοχή μηκών κύματος πάνω από τα 370 nm, οι προσπάθειες προσαρμογής της εξ. 3.4 στην κατανομή του Cl δίνουν τιμές

β γύρω στο 1.60, σε πλήρη αντίθεση με την τιμή $\beta \sim 2.0$ του Cl* στην ίδια περιοχή. Δεδομένου ότι η μόνη διαφορά στην ανίχνευση των δυο είναι το διαφορετικό σχήμα REMPI που χρησιμοποιείται, η απόκλιση αυτή πρέπει να αποδοθεί σε διαφορετική ευαισθησία ανίχνευσης ανά γωνία στην περίπτωση του Cl ($2P_{3/2}$). Το φαινόμενο της ευθυγράμμισης των ατόμων είναι δυνατό μόνο όταν η στροφορμή τους είναι μεγαλύτερη από 1/2. Επομένως τα Cl ($J=3/2$) άτομα μπορούν να επιδείξουν μια ευθυγραμμισμένη κατανομή των καταστάσεων m_J η οποία περιγράφεται από μια τετραπολική ροπή, $A_0^{(2)}$, ενώ τα άτομα Cl* ($J=1/2$) δεν μπορούν. Τέτοια φαινόμενα ευθυγράμμισης για τα άτομα Cl από τη φωτοδιάσπαση του Cl₂ έχουν αναφερθεί.^{36,37} Η ευθυγραμμισμένη κατανομή των m_J καταστάσεων μπορεί να επηρεάσει την απόδοση του ιονισμού σε διαδικασίες REMPI με γραμμικά πολωμένο φως και εφόσον η ευθυγράμμιση μπορεί να συσχετιστεί με την ταχύτητα των θραυσμάτων αυτή η προτίμηση αντανακλάται στην γωνιακή κατανομή των φωτοθραυσμάτων. Απουσία ευθυγράμμισης, στις πειραματικές κατανομές μπορεί να προσαρμοστεί η σχέση 3.1. Είναι γνωστό ότι οι κατανομές που περιλαμβάνουν ευθυγράμμιση των προϊόντων μπορούν να περιγραφούν από ένα μεγαλύτερο ανάπτυγμα της σχέσης 3.1.³⁸ Για $1 \leq J \leq 3/2$, ο επιπλέον όρος είναι το τέταρτης τάξης πολυώνυμο Legendre, οπότε:

$$I(\theta) \sim 1 + \beta_2 P_2(\cos\theta) + \beta_4 P_4(\cos\theta) \quad \text{Εξ. 3.9}$$

και οι σταθερές β_2 and β_4 εκφράζονται ως προς την χωρική παράμετρο ανισοτροπίας, β και την τετραπολική ροπή για το σύστημα αναφοράς του εργαστηρίου, $A_0^{(2)}$:

$$\beta_2 = \frac{\beta + A_0^{(2)} \left(1 + \frac{2}{7}\beta\right)}{1 + \frac{1}{5}\beta A_0^{(2)}}, \quad \beta_4 = \frac{\frac{18}{35}\beta A_0^{(2)}}{1 + \frac{1}{5}\beta A_0^{(2)}}. \quad \text{Εξ. 3.10}$$

Η παράμετρος $A_0^{(2)}$ για το σύστημα εργαστηρίου μπορεί να εκφραστεί ως προς τις παραμέτρους πόλωσης για το μοριακό σύστημα αναφοράς που έχουν μεγαλύτερο φυσικό νόημα :

$$A_0^{(2)} = G_c s_2 a_0^{(2)}(\parallel), \quad \text{για παράλληλη μετάβαση} \quad \text{Εξ. 3.11}$$

$$A_0^{(2)} = \frac{a_0^{(2)}(\perp) - \sqrt{\frac{2}{3}} a_2^{(2)}(\perp)}{\frac{1}{G_c s_2} + \sqrt{\frac{2}{3}} a_2^{(2)}(\perp)}, \quad \text{για κάθετη μετάβαση} \quad \text{Εξ. 3.12}$$

όπου τα $a_q^{(k)}(\parallel)$ και $a_q^{(k)}(\perp)$ είναι παράμετροι πόλωσης για το σύστημα αναφοράς του μορίου^{39,40}. Ο παράγοντας G_c ονομάζεται σταθερά long-time-limit hyperfine-depolarization και σε αυτή την περίπτωση είναι⁴¹ 0.27, ενώ s_2 είναι η σχετική ευαισθησία ανίχνευσης των παραμέτρων με $k=2$ και για τη μετάβαση $4p(4P_{3/2}) \leftarrow 3p5(2P_{3/2})$ έχει προσδιοριστεί εμπειρικά σε 1.1 ± 0.1 .⁴²

Η πειραματική κατανομή για το κανάλι II προσαρμόζεται με την εξ. 3.9 και προκύπτουν $\beta_2=1.82$ and $\beta_4=-0.24$, που συμφωνούν, μέσα στα όρια του πειραματικού λάθους, με τις οριακές τιμές $\beta(0_u^+)=+2$ και $a_0^{(2)}(\parallel)=-0.8$ [βλ. Εξ. 3.10 και 3.11]. Η αρνητική μέγιστη τιμή $a_0^{(2)}(\parallel)=-0.8$ αντιστοιχεί σε πληθυσμό μόνο $m_J=\pm 1/2$ σε σχέση με τη διεύθυνση των ατόμων Cl.⁴⁰ Τα άτομα Cl* ($J=1/2$) που παράγονται μαζί με τα άτομα Cl έχουν $m_J=\pm 1/2$, και η $B(0_u^+)$ κατάσταση δεν έχει καθαρή προβολή στη συνολική στροφορμή πάνω στον άξονα του δεσμού. Εφόσον $m_J(\text{Cl}) + m_J(\text{Cl}^*)=0$, τα άτομα Cl υποχρεώνονται να είναι σε μεγάλο βαθμό προσανατολισμένα για αυτή τη φωτοδιάσπαση.

Στην πειραματική γωνιακή κατανομή για το κανάλι I προσαρμόζεται η εξ. 3.9 και δίνει $\beta_2=-1$ και $\beta_4=0$, δείχνοντας ελάχιστη ευθυγράμμιση στο σύστημα του εργαστηρίου. Όμως εξέταση της εξ. 3.12 δείχνει ότι αν οι παράμετροι του μοριακού συστήματος αναφοράς $a_0^{(2)}(\perp)$ και $a_2^{(2)}(\perp)$ έχουν το ίδιο πρόσημο και παρόμοιο μέγεθος, τότε ένα μεγάλο φαινόμενο ευθυγράμμισης στο μοριακό σύστημα αναφοράς μπορεί να εμφανιστεί σαν ασήμαντο στο σύστημα αναφοράς εργαστηρίου, το $A_0^{(2)}$, για την παράλληλη γεωμετρία. Πράγματι, τέτοια φαινόμενα ευθυγράμμισης στο μοριακό σύστημα αναφοράς έχουν δείχτει από άλλες μετρήσεις.^{37,43} Συνολικά έχουμε δείξει την ικανότητα αποσύζευξης των μετρήσεων του β και φαινομένων ευθυγράμμισης από παράλληλης γεωμετρίας πειράματα απεικόνισης με τις εξισώσεις 3.9 και 3.10.

3.4 Συμπεράσματα

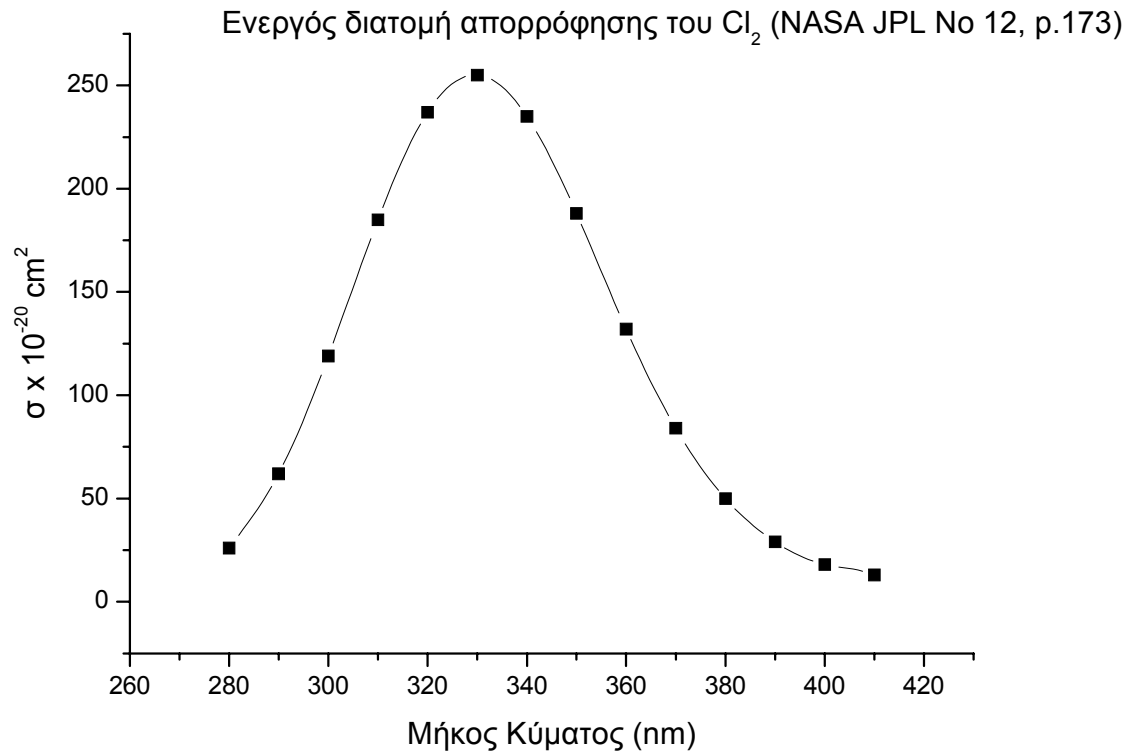
Μελετήθηκε η φωτοδιάσπαση του Cl₂ ανάμεσα στα 310 και τα 470 nm. Από τις κατανομές ταχύτητας για τα θραύσματα Cl προσδιορίστηκε ο λόγος Cl*/Cl, ο οποίος αυξάνει καθώς αυξάνει το μήκος κύματος φωτοδιάσπασης με μέγιστο γύρω στα 430 nm. Από το προσδιορισμένο λόγο Cl*/Cl αναπαραστήσαμε τη διατομή απορρόφησης για τις 0_u^+ και 1_u

διεγερμένες ηλεκτρονικές κατάστασεις του Cl₂ με δυο συναρτήσεις Gauss. Η ανάλυση της γωνιακής κατανομής των φωτοθραυσμάτων δείχνει ότι τα θραύσματα Cl(²P_{3/2}) είναι ευθυγραμμισμένα και το μέγεθος ευθυγράμμισης προσδιορίστηκε ποσοτικά. Η εξάρτηση της γωνιακής κατανομής από την ενέργεια διέγερσης για το θραύσμα του Cl* μας επιτρέπει τον προσδιορισμό της πιθανότητας μη αδιαβατικής μετάβασης ανάμεσα στις 0_u⁺ και 1_u ηλεκτρονικές καταστάσεις. Τα αποτελέσματά μας συμφωνούν αρκετά με μια τύπου Landau-Zener συμπεριφορά, ειδικά σε υψηλές ταχύτητες φωτοθραυσμάτων και από αυτό το μοντέλο προσδιορίστηκε η θέση της διασταύρωσης στα ~3 eV πάνω από το μηδενικό σημείο της βασικής ηλεκτρονικής κατάστασης του Cl₂.

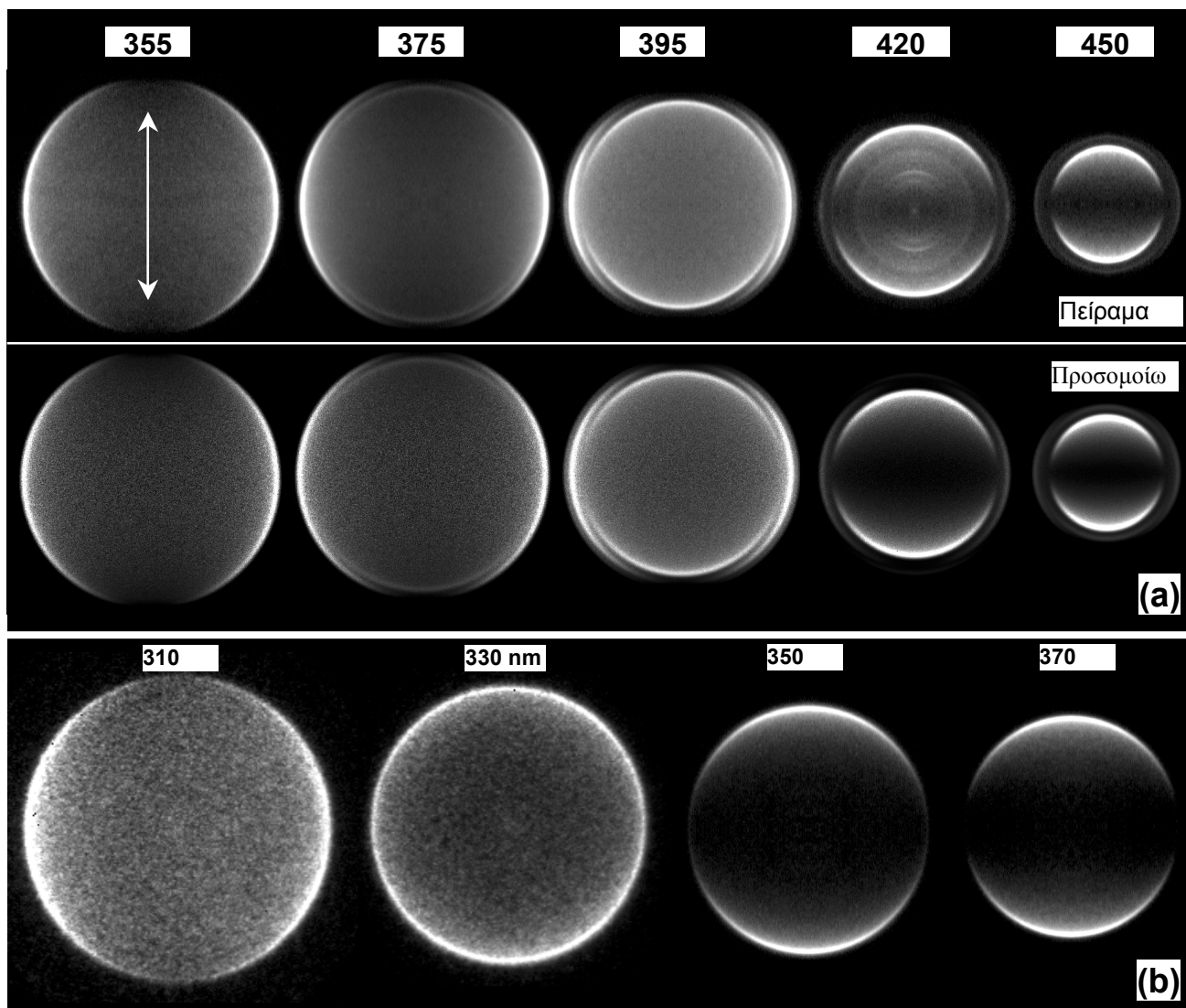
Αναφορές Κεφαλαίου 3

- 1 R.S. Mulliken, *Phys. Rev.* **36**, 1440 (1930).
2 G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure I, Spectra of Diatomic Molecules* (Van
3 Nostrand Reinhold, NY, 1950), p. 319-322.
4 L. Li, R.J. Lipert, J. Lobue, W.A. Chupka, and S.D. Colson, *Chem. Phys. Lett.* **151**, 335 (1988).
5 Y. Matsumi, K. Tonokura, and M. Kawasaki, *J. Chem. Phys.* **97**, 1065 (1992).
6 Y. Matsumi, M. Kawasaki, T. Sato, T. Kinugawa, and T. Arikawa, *Chem. Phys. Lett.* **155**, 486 (1989).
7 Αναφορά 2, p. 224.
8 R.N. Zare, *Mol. Photochem.* **4**, 1 (1972).
9 S. Yang and R. Bersohn, *J. Chem. Phys.* **61**, 4400 (1974).
10 G.E. Busch, R.T. Mahoney, R.I. Morse, and K.R. Wilson, *J. Chem. Phys.* **51**, 449 (1969).
11 R.W. Diesen, J.C. Wahr, and S.E. Adler, *J. Chem. Phys.* **50**, 3635 (1969).
12 S. Arepalli, N. Presser, D. Robie, and R.J. Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **118**, 88 (1985).
13 Y. Matsumi, M. Kawasaki, T. Sato, T. Kinugawa, and T. Arikawa, *Chem. Phys. Lett.* **155**, 486 (1989).
14 S. Deshmukh and W.P. Hess, *J. Photochem. and Photobiol. A* **80**, 17 (1994).
15 P.C. Samartzis, I. Sakellariou, T. Gougousi and T.N. Kitsopoulos, *J. Chem. Phys.* **107**, 43 (1997).
16 R.N. Zare, *Mol. Photochem.* **4**, 1 (1972).
17 S. Yang and R. Bersohn, *J. Chem. Phys.* **61**, 4400 (1974).
18 P.C. Samartzis, T. Gougousi, and T.N. Kitsopoulos, *Laser. Chem.* **17**, 185 (1998).
19 A.T.J.B. Eppink and D. H. Parker, *Rev. Sci. Instrum.* **68**, 3477 (1997).
20 Ulrich Brachman, *LambdaChrome Dyes*, Lambda Physik GmbH, Gottingen Germany, 1997
21 S. Arepalli, N. Presser, D. Robie, and R.J. Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **118**, 88 (1985).
22 C.E. Moore, *Atomic Energy Levels as derived from the analyses of optical spectra* (Washington, U.S.
Dept. of Commerce, National Bureau of 1949)
23 W.R. Simpson, T.P. Rakitzis, A.A. Kandel, J. Orr-Ewing, and R.N. Zare, *J. Chem. Phys.* **103**, 7313
(1995).
24 R.N. Barcewell, *Aust. J. of Phys.* **9**, 198 (1956).
25 D.W. Chandler, T.N. Kitsopoulos, M.A. Buntine, D.P. Baldwin, R.I. McKay, A.J.R. Heck,
and R.N. Zare, *Gas-Phase Chemical Reaction Systems: Experiments and Models 100*
Years after Max Bodenstein, eds. J. Wolfrum, H.-R. Volpp, R. Rannacher, J. Warnatz
(Springer Series in Chem. Phys. (Springer Berlin, Heidelberg 1996).
26 D.W. Chandler and P.L. Houston, *J. Chem. Phys.* **87**, 1445 (1987).
27 A.J.R. Heck and D.W. Chandler, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **46**, 335 (1995).
28 P.L. Houston, *J. Phys. Chem.* **100**, 12757 (1996).
29 M.N. Al-Kahali, R.J. Donovan, K.P. Lawley, Z. Min, and T. Ridley, *Chem. Phys.* **208**, 165 (1996)
30 B. Bakker, P.C. Samartzis, T.N. Kitsopoulos and D.H. Parker (in preparation)
W.B. DeMore, S.P. Sander, D.M. Golden, R.F. Hampson, M.J. Kurylo, C.J. Howard, A.R.
Ravishankara, C.E. Kolb, M.J. Molina, "Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in
Stratospheric Modeling", Evaluation No. 11, JPL Publication 94-26, Jet Propulsion Laboratory,
Pasadena CA, 1994.
31 K.P. Huber and G. Herzberg, *Constants of Diatomic Molecules* (Van Nostrand Reinhold, NY, 1979),
p. 146.
32 G.E. Gibson, O.K. Rice, and N.S. Bayliss, *Phys. Rev.* **44**, 193 (1933).
33 R.D. Levine and R.B. Bernstein, *Molecular Reaction Dynamics and Chemical Reactivity* (Oxford
press, NY 1987), p. 377.
34 E.E. Nikitin, *Theory of Elementary Atomic and Molecular Processes in Gases* (Oxford press, NY
1974), p. 107.
35 M.S. Child, *Molecular Collision Theory* (Academic Press, New York 1974), p.164, and references
therein.
36 Y. Wang, H.P. Looock, J. Cao, C.X.W. Qian, *J. Chem. Phys.* **102**, 808 (1995).
37 A.S. Bracker, E.R. Wouters, A.G. Suits, Y.T. Lee, and O.S. Vasyutinskii, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1626
(1998).
38 R. N. Dixon, *J. Chem. Phys.* **85**, 1866 (1986).
39 L.D.A. Siebbeles, M. Glass-Maujaan, O.S. Gvayutinski, J.A. Beswick and O. Roncero, *J. Chem.*

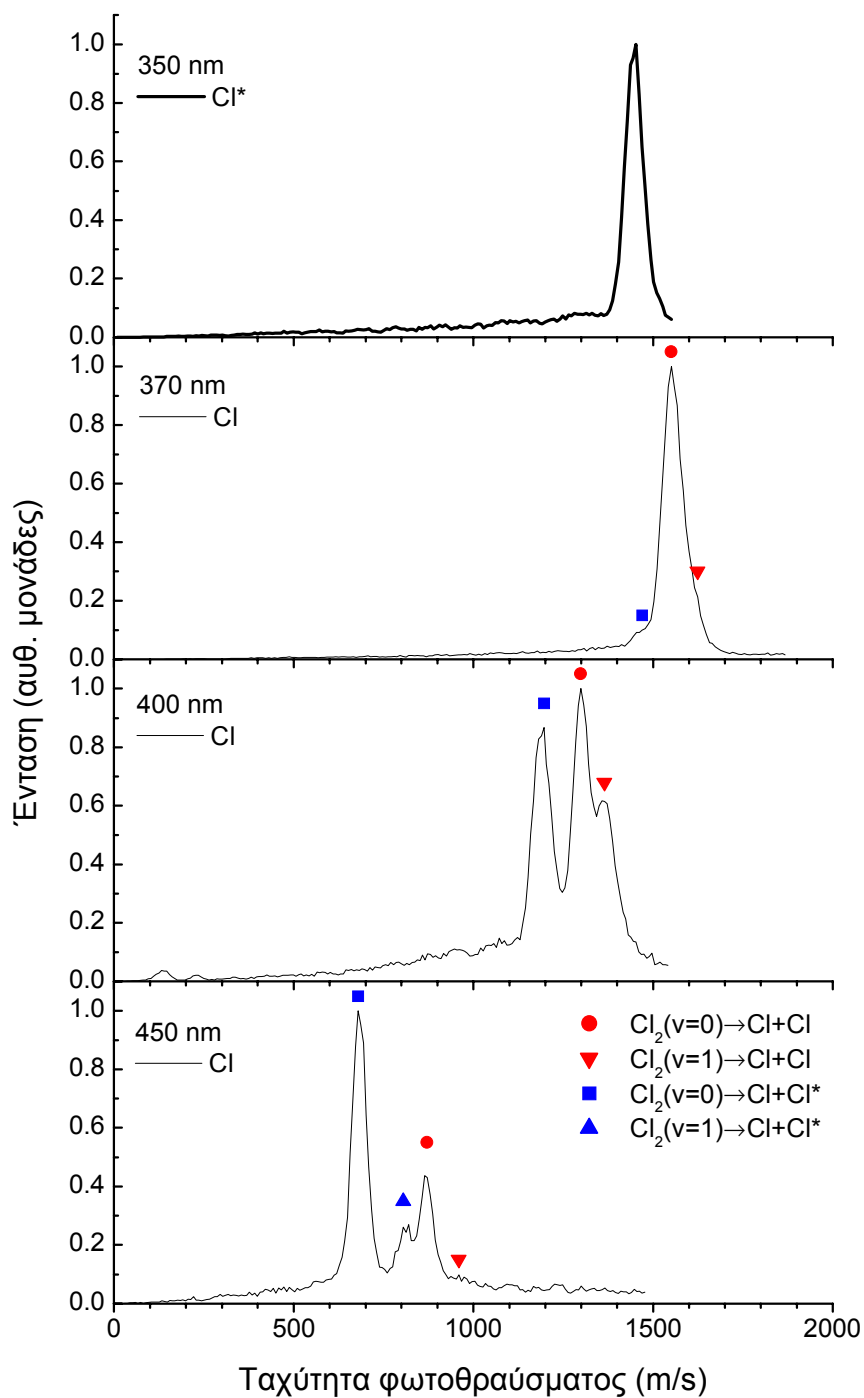
- ⁴⁰ *Phys.* **109**, 3610 (1994).
T.P. Rakitzis and R.N. Zare, *J. Chem. Phys.* **110**, 3341 (1999).
⁴¹ T.P. Rakitzis, S. A. Kandel, and R.N. Zare *J. Chem. Phys.* **108**, 8291 (1998).
⁴² T. P. Rakitzis, S. A. Kandel, and R. N. Zare, (unpublished results).
⁴³ T. P. Rakitzis, S. A. Kandel, A. J. Alexander, Z. H. Kim, and R. N. Zare, *J. Chem. Phys.* **110**, 3351 (1999).



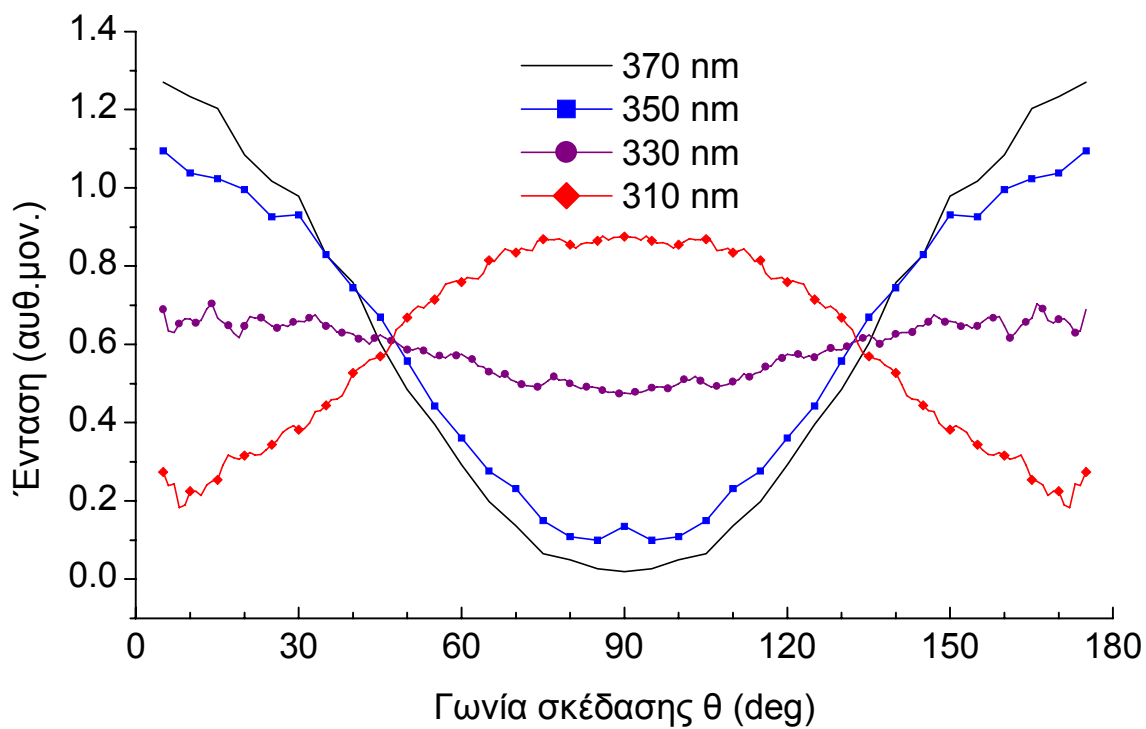
Σχήμα 3.1 : Το φάσμα απορρόφησης του Cl₂ στο υπεριώδες ορατό.



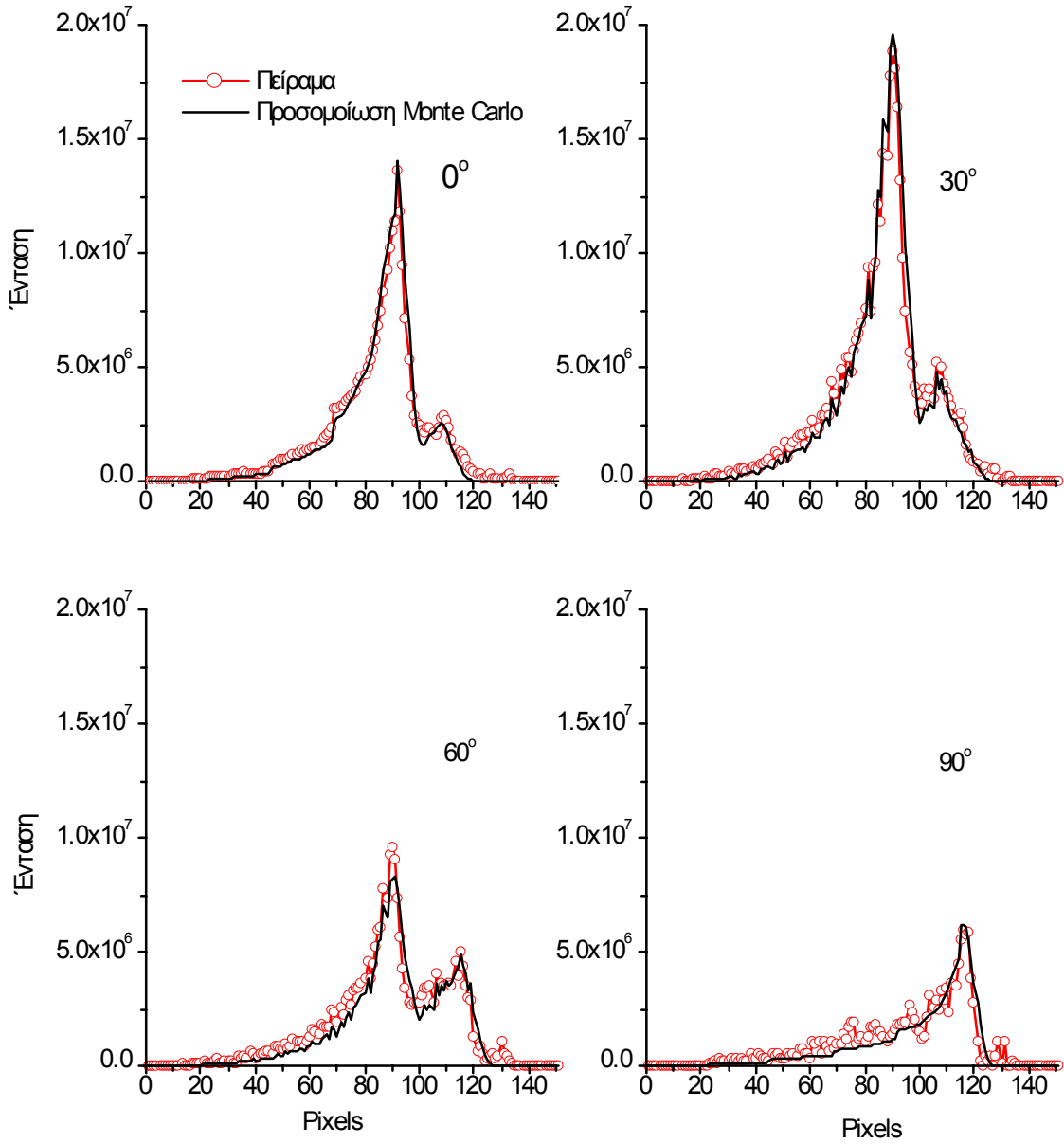
Σχήμα 3.2: (a) Εικόνες φωτοθραυσμάτων και προσομοιώσεις Monte Carlo των θραυσμάτων Cl όπως παράγονται από τη φωτόλυση του Cl_2 σε διάφορα μήκη κύματος
 (b) Εικόνες φωτοθραυσμάτων Cl^* όπως παράγονται από τη φωτόλυση του Cl_2 σε διάφορα μήκη κύματος. Το κάθετο βέλος (\uparrow) δείχνει την κατεύθυνση πόλωσης του laser που προκαλεί τη φωτόλυση.



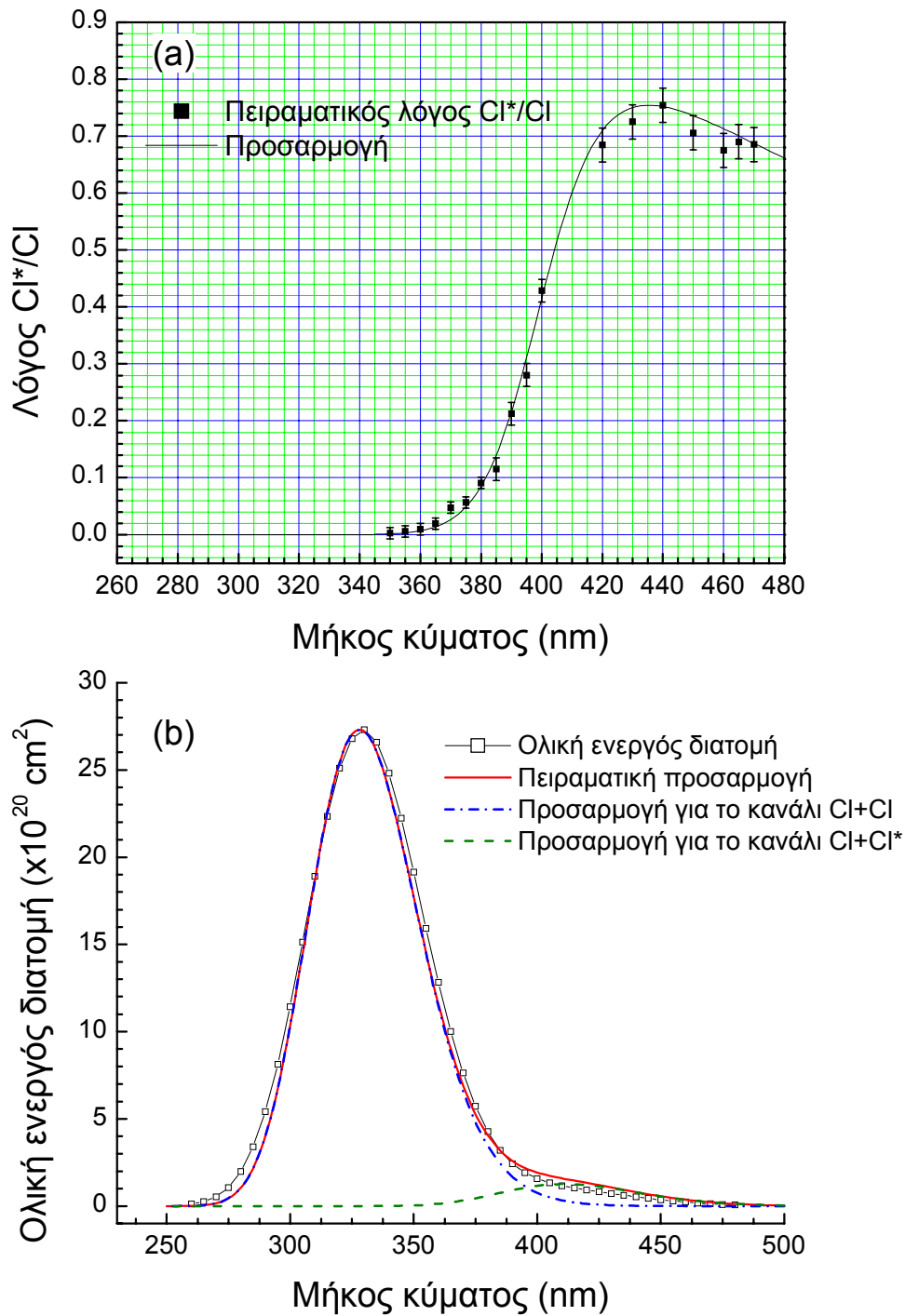
Σχήμα 3.3: Κατανομές ταχύτητας των φωτοθραυσμάτων χλωρίου σε διάφορα μήκη κύματος όπως προκύπτουν από τις πειραματικές εικόνες μετά από αντίστροφο μετασχηματισμό Abel.



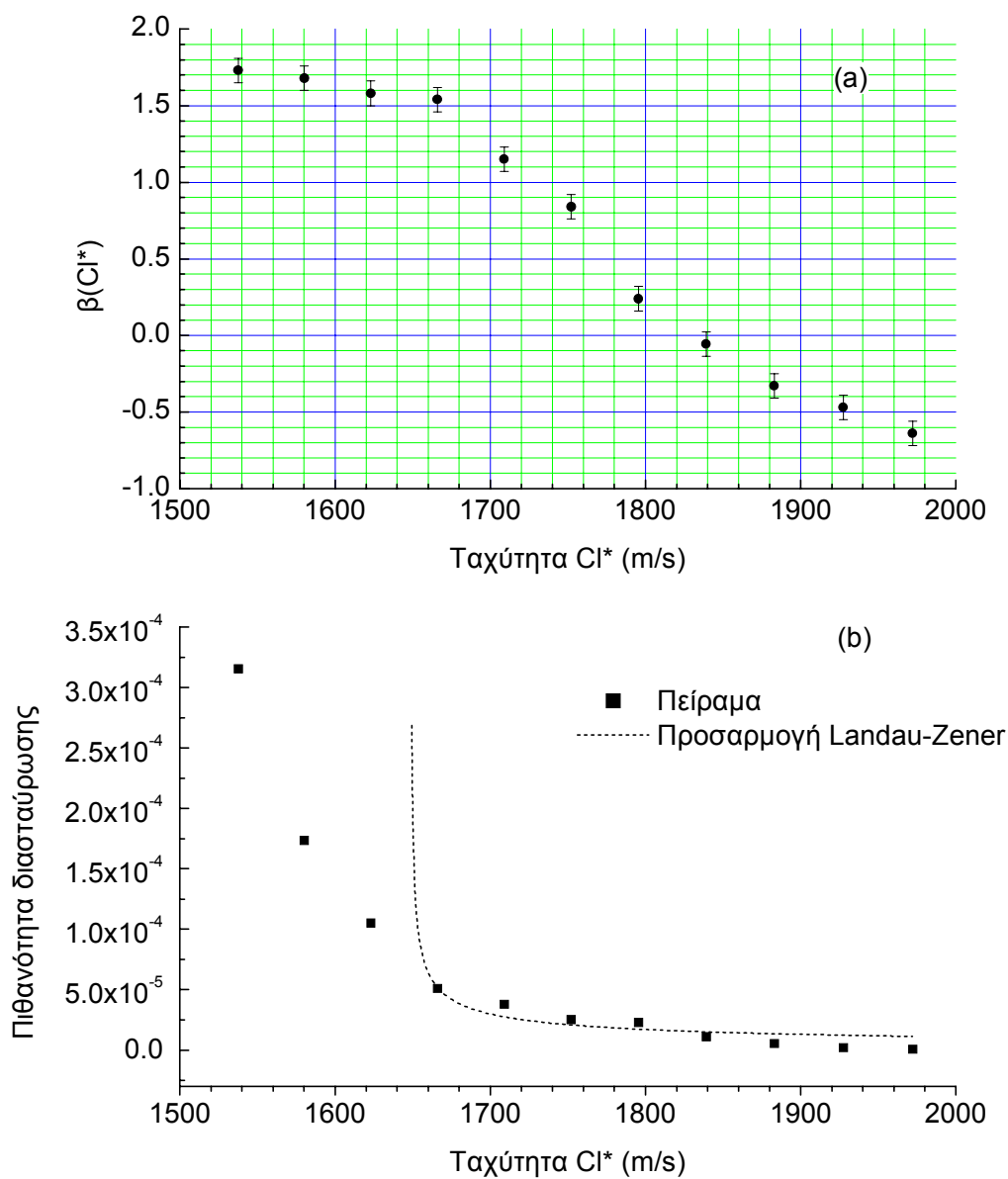
Σχήμα 3.4 : Γωνιακές κατανομές του θραύσματος Cl* μετά τη φωτόλυση του Cl₂ σε διάφορα μήκη κύματος.



Σχήμα 3.5: Κατανομές έντασης ανά γωνιακούς τομείς εύρους 5° των εικόνων χλωρίου για γωνίες 0° , 30° , 60° και 90° , στο μήκος κύματος φωτόλυσης 450 nm .



Σχήμα 3.6 : (a) Πειραματικοί λόγοι Cl^*/Cl και προσαρμογή σε μοντέλο.
 (b) Μερική και ολική ενεργός διατομή απορρόφησης για το Cl_2 . Η ολική απορρόφηση ελήφθη από την αναφ. 30



Σχήμα 3.7: (a) Γράφημα του $\beta(Cl^*)$ ως συνάρτηση της ταχύτητας του Cl*.

(b) Πιθανότητα διασυστηματικής διασταύρωσης ως συνάρτηση της ταχύτητας του Cl*.

**4 ΔΙΑΣΠΑΣΗ ΚΑΙ ΙΟΝΙΣΜΟΣ ΜΟΡΙΑΚΟΥ ΒΡΩΜΙΟΥ ΜΕ
ΠΟΛΥΦΩΤΟΝΙΚΗ ΔΙΕΓΕΡΣΗ**

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η μελέτη αυτή είναι μια μικρή ματιά στην πλούσια δυναμική του βρωμίου στην περιοχή 430–475 nm. Χρησιμοποιώντας ιοντική απεικόνιση μελετήσαμε τόσο τα ιόντα όσο και τα φωτοηλεκτρόνια που παράγονται μετά από πολυφωτονικό ιονισμό του Br₂ σε αυτό το εύρος μηκών κύματος. Υπό τις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες το φάσμα μάζας δείχνει μόνο ιόντα Br⁺ και όχι μητρικά ιόντα (Br₂⁺). Ωστόσο η ανάλυση των εικόνων των φωτοηλεκτρονίων δείχνει καθαρά ότι έχουμε δημιουργία μητρικού ιόντος και προδιάσπαση (predissociation) στην ενέργεια απορρόφησης τεσσάρων φωτονίων. Ανάμεσα στα προϊόντα της προδιάσπασης είναι και υψηλά διεγερμένα άτομα Br με όρους ⁴P_{1/2} και/ή ²P_{3/2} που προκύπτουν από την ηλεκτρονική διαμόρφωση ...4s²4p⁴[³P₁]5s με ενέργειες 66883.9 και 67183.6 cm⁻¹ αντίστοιχα. Η ανάλυση των εικόνων από τα ιόντα αποκαλύπτει αποτελεσματική μονο- και δι- φωτονική διέγερση και ακολούθως διάσπαση του μητρικού ιόντος Br₂⁺ (ανάλογα με το μήκος κύματος διέγερσης και την διέγερση σε εσωτερικούς βαθμούς ελευθερίας στο μητρικό ιόν) δικαιολογώντας έτσι την παρατηρούμενη απουσία μητρικών ιόντων στο φάσμα μάζας. Επίσης επιβεβαιώνουμε παλιότερα συμπεράσματα σχετικά με το σχετικό ποσοστό των spin-orbit καταστάσεων του Br μετά από μονοφωτονική διάσπαση του μοριακού βρωμίου σε αυτή την φασματική περιοχή.

4.1 Εισαγωγή

Το ορατό φάσμα του μοριακού βρωμίου παρουσιάζει ανάγλυφη δονητικοπεριστροφική δομή σε μήκη κύματος $\lambda > 520$ nm, και μια πλατιά συνεχή περιοχή απορρόφησης σε μικρότερα μήκη κύματος η οποία έχει μέγιστο σε $\lambda \sim 410$ nm.^{1,2} Διέγερση του Br₂ σε αυτή την περιοχή ακολουθείται από φωτοδιάσπαση που προχωρεί μέσω δυο δρόμων :



όπου Br and Br* συμβολίζουν αντίστοιχα τα άτομα βρωμίου στη βασική (²P_{3/2}) και στη spin-orbit διεγερμένη (²P_{1/2}) κατάσταση με ηλεκτρονική διαμόρφωση για τη βασική κατάσταση ...4p⁵. Τα ατομικά προϊόντα έχουν μελετηθεί με μεταφορική φασματοσκοπία φωτοθραυσμάτων (photofragment translational spectroscopy, PTS),⁴⁻⁶ με transient absorption στην περιοχή υπεριώδους-υπό-κενό (vacuum ultraviolet ,VUV) του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος,⁷ με μετρήσεις⁸ απορρόφησης και/ή απόδοσης (gain) της μετάβασης ²P_{1/2} – ²P_{3/2} στα ~3685 cm⁻¹, με καταγραφή υπέρυθρου φθορισμού⁹ στην ίδια μετάβαση και πολύ πρόσφατα με ιοντική απεικόνιση.¹⁰ Ενεργειακά, μόνο θραύσματα στη βασική κατάσταση (κανάλι 1) μπορούν να προκύψουν από τη διέγερση με μήκη κύματος $\lambda \geq 520$ nm. Τα παραγόμενα άτομα Br δείχνουν μια κάθετη κατανομή ταχυτήτων (ως προς την πόλωση του διεγείροντος φωτονίου) η οποία δίνει την χαρακτηριστική τιμή $\beta = -1$ στον παράγοντα ανισοτροπίας όπως αναμένεται για τη φωτοδιάσπαση που ακολουθεί τη διέγερση στην κατάσταση A³Π_u(1_u). Η κατάσταση B³Π_u(0_u⁺) καταλήγει ασυμπτωτικά σε προϊόντα Br + Br*. Αυτά κυριαρχούν σε ενέργειες διέγερσης πάνω από το κατώφλι του καναλιού (2) όπου η κβαντική απόδοση είναι $\Phi_{(2)} \sim 0.79$, αλλά γίνονται όλο και λιγότερο σημαντικά όσο μικραίνει το μήκος κύματος και η συνεισφορά τους πέφτει στο μηδέν σε $\lambda < 430$ nm.^{8,10} Η γωνιακή κατανομή των θραυσμάτων Br + Br* γίνεται ολοένα πιο «παράλληλη» (δηλ. η ταχύτητα v ευθυγραμμίζεται όλο περισσότερο με τη διπολική ροπή μ του μορίου) όσο μειώνεται το μήκος κύματος διέγερσης, με την παράμετρο ανισοτροπίας να κυμαίνεται από ~0.6 στο κατώφλι από τη μεριά των μεγάλων μηκών κύματος σε >1.5 σε $\lambda \sim 460$ nm.¹⁰ Η εξάρτηση του β από το μήκος κύματος και η παρατήρηση ότι η τιμή του β είναι μακριά από την οριακή τιμή του +2 που δίνει η καθαρά παράλληλη ($\Delta\Omega = 0$) μετάβαση μας οδηγούν στο συμπέρασμα ότι υπάρχει και «κάθετη» συνεισφορά στο προϊόν, πιθανότατα λόγω αρχικής

διέγερσης στην $A^3\Pi_u(1_u)$ και διασταύρωσης με την απωστική 1_u που καταλήγει στο $Br + Br^*$.¹⁰ Διέγερση σε ακόμα μικρότερα μήκη κύματος $360 < \lambda < 430$ nm οδηγεί σε αποκλειστική παραγωγή ατόμων Br στη βασική κατάσταση με γωνιακή κατανομή που έχει $\beta = -1$. Σε αυτή την περίπτωση έχουμε διέγερση και στη συνέχεια διάσπαση στην κατάσταση $^1\Pi_u(1_u)$.

Οι γνώσεις μας για τη φασματοσκοπία και τη δυναμική του Br₂ σε ακόμα μεγαλύτερες ενέργειες διέγερσης είναι ελλειπείς. Η βασική κατάσταση του Br₂ έχει *gerade* (g) συμμετρία. Επομένως σε φάσμα μονοφωτονικής απορρόφησης θα συνεισφέρουν μόνο οι καταστάσεις με συμμετρία *ungerade* (u) και παραδοσιακές μελέτες με απορρόφηση (VUV) έχουν αποκαλύψει πολλές καταστάσεις Rydberg με u συμμετρία. Αυτές οι καταστάσεις κατατάσσονται σε σειρές, από τις οποίες καθεμιά καταλήγει σε μια από τις δυο καταστάσεις spin-orbit της βασικής κατάστασης του ιόντος,^{11,12} με ενέργειες ιονισμού, E_i , 84825 cm^{-1} ($^2\Pi_{g,3/2}$) και 87645 cm^{-1} ($^2\Pi_{g,1/2}$). Στις περισσότερες από τις πρόσφατες φασματοσκοπικές μελέτες του Br₂ έχουν χρησιμοποιηθεί μέθοδοι πολυφωτονικού ιονισμού, ιδιαίτερα συντονισμένος πολυφωτονικός ιονισμός (REMPI). Καταστάσεις Rydberg με συμμετρία g έχουν ταυτοποιηθεί με φασματοσκοπία 2+1 REMPI.¹³⁻¹⁷ Όλες οι κορυφές συντονισμού σε αυτά τα φάσματα εκτός από αυτές της μικρότερης ενέργειας αποδίδονται σε μεταβάσεις $nd\lambda_g \leftarrow \pi_g^*$ ηλεκτρονίων.¹⁷ Η παλαιότερη μελέτη REMPI του Br₂,¹³ που χρησιμοποιούσε αέριο χαμηλής πίεσης και ανίχνευση ιόντων χωρίς επιλογή κατά μάζα, δείχνει ηλεκτροδονητικές προόδους σύμφωνες με τριφωτονικές διεγέρσεις σε δυο καταστάσεις Rydberg συμμετρίας u με αρχή στα $\sim 68610\text{ cm}^{-1}$ και $\sim 70400\text{ cm}^{-1}$ αντίστοιχα. Μετρήσεις των κινητικών ενεργειών των φωτοηλεκτρονίων που προέρχονται από 3+1 REMPI μέσω της αρχής στα 68610 cm^{-1} δείχνουν ότι τα αντίστοιχα ιόντα σχηματίζονται στην υψηλότερη spin-orbit κατάσταση, με μικρό εύρος δονητικών καταστάσεων οι οποίες έχουν μέγιστο σε $v^+ = 0$.¹⁸ Αυτά τα ευρήματα, τα οποία έδειξαν την ομοιότητα στις γεωμετρίες της ενδιάμεσης κατάστασης για το ουδέτερο και το ιόν, ενίσχυσαν την προτεινόμενη Rydberg φύση της ενδιάμεσης κατάστασης και υποδεικνύουν ότι αυτή βασίζεται στον $^2\Pi_{g,1/2}$ πυρήνα του ιόντος, ωστόσο η λεπτομερής ταυτοποίηση καταστάσεων παραμένει ασαφής. Έχουν δημοσιευτεί πολλές πολυφωτονικές μελέτες του Br₂ με δυο χρώματα. Σε αυτές γίνεται πρώτα διέγερση σε ένα γνωστό δέσμιο επίπεδο στην διεγερμένη κατάσταση $A^3\Pi_u(1_u)$ και ακολούθως μονο- ή διφωτονική διέγερση στα υπό μελέτη διεγερμένα επίπεδα – συνήθως καταστάσεις ιοντικών ζευγών (ion pair states) συμμετρίας g ή u.^{19,20}

Αυτές οι αρχικές μελέτες REMPI και φωτοηλεκτρονίων (PES) του Br₂ αλλά και άλλων αλογόνων²¹ επέδειξαν τη γκάμα των φαινομένων που συνεισφέρουν σε μια μέτρηση ιόντων ή φωτοηλεκτρονίων στη φασματοσκοπία REMPI. Η γκάμα περιλαμβάνει άμεσο ιονισμό, αυτοιονισμό, ή διασπαστικό ιονισμό (dissociative ionization) του μητρικού μορίου, άμεση διάσπαση ή προδιάσπαση του μητρικού μορίου και ακολούθως ιονισμός των θραυσμάτων, και/ή φωτοδιάσπαση του μητρικού ιόντος. Μελέτες της εξάρτησης της δημιουργίας ιόντων συγκεκριμένης μάζας ή φωτοηλεκτρονίων ορισμένης κινητικής ενέργειας από το μήκος κύματος βοηθούν στην επίλυση ασαφειών στην ανάλυση φασμάτων REMPI. Το ίδιο μπορεί να γίνει και από μετρήσεις ολόκληρου του φωτοηλεκτρονικού φάσματος για κάποιο πολυφωτονικό συντονισμό. Η τεχνική της ιοντικής απεικόνισης²² χρησιμοποιείται ευρέως σαν μέσο για τη μέτρηση της κατανομής ταχυτήτων και της γωνιακής κατανομής επιλεγμένων (με REMPI) ανά κβαντική κατάσταση σε προϊόντα μοριακών φωτοδιασπάσεων και διμοριακών αντιδράσεων.²³ Η βελτίωση της χαρτογράφησης ταχύτητας που εισάχθηκε πρόσφατα²⁴ οδήγησε σε επιπλέον βελτιώσεις στη διακριτική ικανότητα των εικόνων. Συμπληρωματικές μετρήσεις φωτοηλεκτρονίων μόλις εμφανίστηκαν πρόσφατα,²⁴⁻²⁷ αλλά αναμένεται να αποτελέσουν καθημερινή πρακτική στο μέλλον. Εδώ παρουσιάζουμε εικόνες των ιόντων Br⁺ και φωτοηλεκτρονίων που παράγονται από πολυφωτονική διέγερση του Br₂ σε εννιά διαφορετικά μήκη κύματος στην περιοχή 430-475 nm. Η ανάλυση αυτών :

- (i) Δείχνει τον ανταγωνισμό μεταξύ άμεσου ιονισμού, αυτοιονισμού και προδιάσπασης του Br₂ στην ενέργεια τεσσάρων απορροφώμενων φωτονίων και ανάμεσα σε διαδοχικό μονο- και δι- φωτονικό ιονισμό των ιόντων Br₂⁺ και πως αλλάζουν αυτά με το μήκος κύματος.
- (ii) Ενισχύει τα ευρήματα πρόσφατων μελετών για το σχετικό ποσοστό των spin-orbit καταστάσεων ατομικού βρωμίου που παράγεται από μονοφωτονική διάσπαση του Br₂ στο εύρος μηκών κύματος των πειραμάτων μας¹⁰ και
- (iii) Δείχνει τη μεγάλη ποικιλία της δυναμικής πολυφωτονικού ιονισμού όπως φαίνεται στην ποικιλία των παραγόμενων θραυσμάτων ατομικού βρωμίου.

4.2 Πειραματικά

Η πειραματική συσκευή^{28,29} αναλύθηκε στο κεφάλαιο 2. Μίγμα σε He περιεκτικότητας 5-20% σε Br₂ ανάλογα με την περίπτωση εκτονώνεται από την παλμική βαλβίδα η οποία λειτουργεί σε επαναληπτικό ρυθμό 10 Hz, στο θάλαμο πηγής. Μετά από το skimmer ο

παλμός του αερίου, που κινείται κατά τον άξονα του φασματογράφου χρόνου πτήσης τέμνεται κάθετα από εστιασμένη ($f = 20 \text{ cm}$) δέσμη μήκους κύματος στην περιοχή 430-475 nm ενός optical parametric oscillator (Spectra-Physics GCR190 και MOPO) ο οποίος με τη σειρά του αντλείται από ένα laser Nd-YAG. Η δέσμη προκαλεί μια σειρά μονο- και πολυ-φωτονικών διαδικασιών τόσο στα μόρια Br₂ όσο και στα ατομικά φωτοπροϊόντα Br. Τα ιόντα που παράγονται στο θάλαμο πηγής, υφίστανται δυο στάδια επιτάχυνσης με πεδία κατάλληλα για χαρτογράφηση ιόντων,²⁴ πριν να μπουν σε ένα χώρο ελεύθερης πτήσης μήκους 45 cm όπου διαχωρίζονται κατά μάζα και χτυπάνε στο διδιάστατο ανιχνευτή. Ο ανιχνευτής και σε αυτό το πείραμα αποτελείται από δυο παράλληλα μικροκαναλικά πλακίδια (MCPs, Hamamatsu), και ένα πλακίδιο φώσφορου (τύπου P20-phosphor-coated anode, Proxitronic). Οι εικόνες του ανιχνευτή καταγράφονται με μια CCD κάμερα (Spectra Source). Η επιλογή κατά μάζα γίνεται ενεργοποιώντας τον ανιχνευτή για ένα μικρό χρονικό παράθυρο (100 ns) γύρω στο χρόνο πτήσης που μας ενδιαφέρει. Στα πειράματά μας ξεχωρίζαμε πλήρως τις κορυφές ⁷⁹Br και ⁸¹Br επομένως αυτός ο φασματογράφος έχει διακριτική ικανότητα μάζας σε $m/z > 150$. Τα φωτοηλεκτρόνια ανιχνεύονται με πεδία και MCP αντίθετης πολικότητας. Η μετρούμενη τυπική διακριτική ικανότητα του φασματογράφου για φωτοηλεκτρόνια είναι ~ 6%, δηλ. $\delta E \sim 0.1 \text{ eV}$ για φωτοηλεκτρόνια με $E = 1.75 \text{ eV}$ (το οποίο αντιστοιχεί σε εικόνα με διάμετρο 35 mm, ή ισοδύναμα ~440 pixels). Οι κλίμακες ταχύτητας τόσο των ιόντων όσο και των φωτοηλεκτρονίων βαθμονομήθηκαν καταγράφοντας εικόνες από διέγερση ενεργειακά γνωστών διεγέρσεων REMPI για τα άτομα Br.

4.3 Αποτελέσματα – Συζήτηση

4.3.1 Συντονισμένη πολυφωτονική διέγερση του Br₂ : ανταγωνιστικές διαδικασίες στο επίπεδο των τεσσάρων φωτονίων

Τα ιόντα και τα φωτοηλεκτρόνια που παράγονται από την πολυφωτονική διέγερση στο Br₂ ανιχνεύονται και καταγράφονται σε εννιά διαφορετικά μήκη κύματος στην περιοχή 430-475 nm. Το φάσμα μάζας χρόνου πτήσης (TOF) έδειξε μια διπλή κορυφή που αποδίδουμε στα ιόντα ⁷⁹Br⁺ και ⁸¹Br⁺ αλλά όχι Br₂⁺ ιόντα υπό τις παρούσες πειραματικές συνθήκες σε όλα τα μήκη κύματος που χρησιμοποιήσαμε. Σε όλες τις εικόνες ιόντων βρωμίου που καταγράψαμε ανιχνεύαμε επιλεκτικά το ιόν με m/z 79 (εκτός αν κάπου αναφέρουμε διαφορετικά). Δεδομένης της φυσικής αφθονίας των ισοτόπων, το άλλο άτομο μπορεί να έχει m/z 79 ή 81, αλλά η διεύρυνση στην κινητική ενέργεια που προκαλεί αυτό είναι μικρή σε σχέση με την πειραματική διακριτική ικανότητα.

Στο σχήμα 4.1 φαίνονται πειραματικά μετρημένες διδιάστατες προβολές της τριδιάστατης κατανομής ταχυτήτων των ιόντων ⁷⁹Br⁺ όπως λαμβάνονται σε τρία διαφορετικά μήκη κύματος στην περιοχή 432-438 nm, με το διάνυσμα **ε** κάθετο στο σύστημα εργαστηρίου και παράλληλο στην επιφάνεια του ανιχνευτή. Τα δυο μεγαλύτερα μήκη κύματος (437.17 nm και 435.04 nm) επιλέχθηκαν έτσι ώστε να διεγείρονται τριφωτονικοί συντονισμοί με τα $v' = 0$ και 1 επίπεδα μιας κατάστασης Rydberg του Br₂ (στο εξής θα την ονομάσουμε R) η οποία ταυτοποιήθηκε σε προηγούμενη μελέτη 3+1 REMPI-PES,¹⁴ ενώ το τρίτο μήκος κύματος (433.53 nm) επιλέχθηκε από μια σειρά 13 μηκών κύματος στη περιοχή 432-435 nm στα οποία είχαμε εικόνες ιόντων με δομή (δακτυλίους). Δεδομένης της κυλινδρικής συμμετρίας στη διαδικασία, η τριδιάστατη κατανομή μπορεί να αναπαραχθεί από την διδιάστατη προβολή με αντίστροφο μετασχηματισμό Abel.²³ Κάθε μια από τις εικόνες του σχήματος 4.1 είναι σταθμισμένη ως προς το κέντρο ανά τεταρτημόρια, τα οποία ορίζουν δυο άξονες, ένας παράλληλος και ένας κάθετος στη διεύθυνση πόλωσης του laser, πριν να επεξεργαστούν με το αντίστροφο μετασχηματισμό Abel. Το σχ. 4.2 δείχνει τις τομές σε καθεμιά από τις 3D κατανομές που προκύπτουν μαζί με τις κατανομές κινητικής ενέργειας που υπολογίζονται από αυτές τις τομές. Στους υπολογισμούς υποθέσαμε ότι όλα τα θραύσματα έχουν m/z 79. Ανάλογες τομές αλλά για τα φωτοηλεκτρόνια για τα ίδια μήκη κύματος φαίνονται στο σχ. 4.3 πάλι μαζί με τις κατανομές κινητικής ενέργειας. Οι προηγούμενες μελέτες REMPI-PES στα 437.17 και 435.04 nm¹⁴ έδειξαν ότι ιονισμός ενός φωτονίου από την κατάσταση R καταλήγει σε ιόν Br₂⁺ στη διεγερμένη spin-orbit κατάσταση (²Π_{g,1/2}) και σε στενό εύρος v^+ δονητικών επιπέδων με $v^+ \sim v'$. Όπως φαίνεται στο σχ. 4.3 οι εικόνες φωτοηλεκτρονίων που καταγράφηκαν στα ίδια μήκη κύματος και στα 433.53 nm, δείχνουν η καθεμιά μια κορυφή στα ~ 0.5 eV συνεπή με τέτοιο spin-orbit-ευαίσθητο ιονισμό ενισχύοντας την άποψη ότι η ηλεκτρονική διαμόρφωση της ενδιάμεσης κατάστασης Rydberg R περιλαμβάνει τον spin-orbit διεγερμένο ιοντικό πυρήνα. Η διακριτική ικανότητα στην κινητική ενέργεια των φωτοηλεκτρονίων εμποδίζει την παρατήρηση δονητικής λεπτής υφής στο μητρικό ιόν (για το οποίο η αρμονική συχνότητα είναι $\omega_e \sim 376 \text{ cm}^{-1}$ ³). Ωστόσο όπως δείχνει το σχ. 4.3 η μέση ενέργεια της σχετικής κορυφής στην κινητική ενέργεια των φωτοηλεκτρονίων μετρούμενη σε δυο μεγαλύτερα μήκη κύματος (δηλ. μετά τον ιονισμό του Br₂(R) με ένα φωτόνιο με δονητικούς αριθμούς $v' = 0$ και 1) συμφωνεί με αλλαγή $\Delta v = v^+ - v' \sim 0$ στο δονητικό κβαντικό αριθμό κατά τον ιονισμό και άρα με τις προβλέψεις Franck-

Condon για ιονισμό με διατήρηση της θέσης των πυρήνων. Χρησιμοποιώντας την quantum defect formula

$$\tilde{\nu} = E_i - \frac{R}{(n-\delta)^2}, \quad (3)$$

με $\tilde{\nu} = 68610 \text{ cm}^{-1}$, δυναμικό ιονισμού, $E_i = 87645 \text{ cm}^{-1}$ κατάλληλο για την ${}^2\Pi_{g,1/2}$ διεγερμένη spin-orbit κατάσταση του ιόντος, και τη σταθερά Rydberg, $R = 109737 \text{ cm}^{-1}$, προκύπτει μια τιμή για το $n^* \equiv (n-\delta) = 2.40$ και quantum defect, $\delta = 2.60$ (αν $n = 5$), οπότε η αρχική Rydberg στον τριφωτονικό συντονισμό έχει ηλεκτρονική διαμόρφωση $[{}^2\Pi_{g,1/2}]5p_u$. Το αντίστοιχο στοιχείο στην εικόνα στα 433.53 nm έχει κορυφή σε Κ.Ε. κατάλληλη για σχηματισμό μητρικού ιόντος στην ${}^2\Pi_{g,1/2}$ κατάσταση, με $v^+ = 2$ ή 3, πιθανότατα με ένα δεύτερο μέγιστο σε $v^+ \sim 5$. Δεδομένης της δονητικής αδιαβατικότητας που παρατηρείται για το τελευταίο στάδιο ιονισμού σε μεγαλύτερα μήκη κύματος, η φαινομενική πολυπλοκότητα της συγκεκριμένης φωτοηλεκτρονικής κορυφής μπορεί να δείχνει ότι περισσότερα από ένα ηλεκτροδονητικά επίπεδα συνεισφέρουν στο συντονισμό στα 433.53 nm. Μια τέτοια πρόταση ενισχύεται από την πυκνότητα των καταστάσεων συντονισμού που βρήκαμε στην περιοχή 432–435 nm που υπερβαίνει κατά πολύ αυτή που αναμένεται από τη δονητική δομή που σχετίζεται με οποιαδήποτε Rydberg κατάσταση.

Κάθε εικόνα φωτοηλεκτρονίων παρουσιάζει μια σειρά άλλων κορυφών. Η ασθενής και μάλλον πλατιά κορυφή στα $\sim 0.75 \text{ eV}$, είναι ιδιαίτερα εμφανής στην εικόνα στα 437.17 nm, και αποδίδεται σε αυτοιονισμό σε επίπεδα στην ${}^2\Pi_{g,3/2}$ βασική κατάσταση του ιόντος με παρόμοιο v^+ δονητικό κβαντικό αριθμό. Κάθε εικόνα φωτοηλεκτρονίων επίσης παρουσιάζει δυο ή περισσότερες κορυφές σε υψηλότερες κινητικές ενέργειες. Οι ενεργειακές αποστάσεις αυτών των κορυφών συμφωνούν με τις αποστάσεις των επιπέδων που προέρχονται από την $\dots 4s^2 4p^4$ ηλεκτρονική διαμόρφωση της βασικής κατάστασης του Br⁺: 3P_2 ($E = 0 \text{ cm}^{-1}$), 3P_1 (3136.4 cm^{-1}), 3P_0 (3837.5 cm^{-1}), 1D_2 (12089.1 cm^{-1})³⁰ ενώ οι απόλυτες τιμές Κ.Ε. μπορούν να βρεθούν με διφωτονικό ιονισμό ατόμων Br σε μια, στην άλλη ή και στις δυο ${}^4P_{1/2}$ και ${}^2P_{3/2}$ καταστάσεις που σχετίζονται με τη διαμόρφωση $\dots 4s^2 4p^4 [{}^3P_1] 5s$, με αντίστοιχες ενέργειες 66883.9 και 67183.6 cm^{-1} .³⁰ Συμβολίζουμε στο εξής αυτά τα υψηλά διεγερμένα προϊόντα ατομικού βρωμίου ως Br^{**}. Η κυρίαρχη κορυφή στην κάθε περίπτωση συμφωνεί με ιονισμό δυο φωτονίων διατηρώντας τον πυρήνα αλλά η παρουσία επιπλέον δακτυλίων που δείχνουν σχηματισμό ιόντων στις 3P_2 και 1D_2 καταστάσεις υποδεικνύει τάση για επανασύζευξη των

στροφορμών του πυρήνα στον ιονισμό με δυο φωτόνια. (Ας σημειωθεί ότι η διαθέσιμη διακριτική ικανότητα στην κινητική ενέργεια φωτοηλεκτρονίων δεν επιτρέπει τη διάκριση και ανάλυση χωριστών δαχτυλιδιών για το σχηματισμό ιόντος Br⁺ στις ³P₁ και ³P₀ καταστάσεις). Παρατήρηση των εικόνων του σχ. 4.3 δείχνει επίσης μεγαλύτερη γωνιακή ανισοτροπία για τα φωτοηλεκτρόνια που παράγονται από το βήμα του ιονισμού στο οποίο διατηρείται ο πυρήνας παρά για αυτά από ιονισμό όπου ο πυρήνας αλλάζει. Θα επιστρέψουμε σε αυτό το σημείο μετά, όταν θα ασχοληθούμε με τις γωνιακές κατανομές των φωτοηλεκτρονίων (PADs) μετά από REMPI στα Br και Br* φωτοπροϊόντα. Η εικόνα στα 433.53 nm παρουσιάζει ένα επιπλέον δακτύλιο σε χαμηλές κινητικές ενέργειες (0.066 eV, αν υποθέσουμε ότι ο φορέας του σήματος είναι ηλεκτρόνια) – για την οποία δεν είμαστε σε θέση να προσφέρουμε μια ικανοποιητική και αδιαμφισβήτητη εξήγηση- ενώ και οι τρεις εικόνες παρουσιάζουν ένα κεντρικό σημείο ενδεικτικό πολύ αργών αρνητικά φορτισμένων σωματιδίων. Αυτό το σημείο σχεδόν μπορεί να εξηγηθεί από το σχηματισμό ηλεκτρονίων μηδενικής κινητικής ενέργειας (ZEKE) από ιονισμό πεδίου (field ionization) υψηλών καταστάσεων Rydberg στο θάλαμο της πηγής του φασματογράφου.

Οι κατανομές κινητικής ενέργειας του ιόντος Br⁺ (σχ. 3.2) δείχνουν σημαντικές μεταβολές σε αυτό το στενό εύρος μηκών κύματος και παρέχουν συμπληρωματική πληροφορία σε αυτή που πήραμε από τα φωτοηλεκτρόνια. Οι εικόνες ιόντων στα δυο μεγαλύτερα μήκη κύματος κυριαρχούνται από δυο κορυφές στα ~0.40 και ~0.63 eV. Αυτές οφείλονται σε διφωτονική διάσπαση των spin-orbit διεγερμένων ιόντων Br₂⁺ που σχηματίζονται από την αρχική 3+1 REMPI διαδικασία, καταλήγοντας έτσι στο σχηματισμό ιόντων Br⁺ στην διεγερμένη ...4s²4p⁴;¹D₂ ηλεκτρονική ,δηλ.



Η οριακή ενέργεια για να σχηματιστούν προϊόντα Br και Br⁺ από τη βασική κατάσταση του ιόντος Br₂⁺ είναι D₀(Br-Br⁺) = 26350 cm⁻¹.³¹ Το αντίστοιχο όριο για το Br₂⁺ ιόν στη διεγερμένη του ²Π_{g,1/2} spin-orbit κατάσταση είναι 23530 cm⁻¹, και εκφρασμένο σε μήκος κύματος, λ ≤ 425 nm. Επομένως, απλά με ενεργειακούς συλλογισμούς, διέγερση ενός φωτονίου σε μήκη κύματος μεγαλύτερα από 425 nm όπως αυτά που χρησιμοποιήσαμε εμείς μπορεί να οδηγήσει σε διάσπαση μόνο τα Br₂⁺(²Π_{g,1/2}) ιόντα τα οποία έχουν αρκετή δονητική διέγερση ώστε να κάνουν την μονοφωτονική διάσπαση εξωεργιακή διαδικασία. Αυτό εξηγεί την εξαρτώμενη από το μήκος κύματος τάση στις εικόνες των ιόντων που φαίνονται στο σχ. 4.1. Η 3+1 REMPI στα 437.17 nm οδηγεί στο σχηματισμό ιόντων Br₂⁺(²Π_{g,1/2}) κυρίως στο

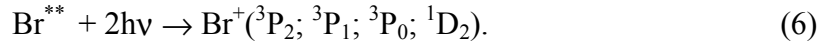
$v^+ = 0$ επίπεδο. Μονοφωτονική διέγερση αυτών των ιόντων δεν αρκεί για να σπάσει ο δεσμός Br–Br⁺. Ωστόσο είναι πιθανές και διφωτονικές διαδικασίες αν υπάρχουν δέσμια επίπεδα της A²Π_u κατάστασης του Br₂⁺ κατά την απορρόφηση ενός φωτονίου ώστε να λειτουργήσουν ως ενδιάμεσα επίπεδα για την απορρόφηση δυο φωτονίων. Οι κορυφές σε μεγάλες κινητικές ενέργειες των Br⁺ οφείλονται σε διάσπαση από την ενέργεια των δυο φωτονίων μέσω του καναλιού (4). Μείωση στο μήκος κύματος διέγερσης οδηγεί σε μια προοδευτική αύξηση τόσο στο ποσοστό των ιόντων Br₂⁺ που σχηματίζονται σε δονητικά διεγερμένα επίπεδα όσο και στο ποσοστό του συνολικού δονητικού πληθυσμού που βρίσκεται σε απόσταση ενός φωτονίου από το όριο διάσπασης της βασικής κατάστασης. Κατά συνέπεια, όπως δείχνει το σχ. 4.2 η σημασία της «αργής» κορυφής στην κατανομή κινητικής ενέργειας των ιόντων (που αποδόσαμε σε μονοφωτονική διάσπαση σε Br⁺ + Br) αυξάνει. Μέχρι τα 433.53 nm, όπου η κατανομή KE των φωτοηλεκτρονίων μας λέει ότι σχεδόν όλα τα ιόντα Br₂⁺ σχηματίζονται δονητικά διεγερμένα, η αργή κορυφή που σχετίζεται με τη μονοφωτονική διάσπαση του Br₂⁺ για να σχηματιστεί Br⁺ στη βασική κατάσταση κυριαρχεί στη εικόνα των ιόντων. Οι γωνιακές κατανομές των ιόντων Br⁺ τα οποία παράγονται από μονο- και διφωτονική διάσπαση του Br₂⁺ δείχνουν θετικούς παράγοντες ανισοτροπίας άρα και οι δυο διαδικασίες περιλαμβάνουν παράλληλες ($\Delta\Omega = 0$) διαδικασίες διέγερσης. Αυτές οι παρατηρήσεις συμφωνούν την πρόταση ότι η μονοφωτονική διάσπαση του Br₂⁺ περιλαμβάνει διέγερση του A²Π_u – X²Π_g συστήματος η οποία δεδομένου του μεγάλου spin-orbit splitting και στις δυο καταστάσεις (κανόνας Hund's (a)), θα κυριαρχείται από μεταβάσεις με $\Delta\Omega = 0$. Επίσης η κατάσταση που διασπάται με δυο φωτόνια πρέπει να είναι μια ²Π_{g,1/2} κατάσταση – που είναι η μόνη g κατάσταση με $\Omega = 1/2$ που καταλήγει στα προϊόντα του καναλιού (4).

Η ανάλυση των εικόνων φωτοηλεκτρονίων που παρουσιάζεται εδώ ενισχύει και τα ευρήματα προηγούμενης REMPI-PES μελέτης 3+1 REMPI του Br₂ σε $\lambda \sim 435$ nm¹⁴ – δηλαδή ότι υπάρχει ισχυρή τάση για διατήρηση τόσο του spin-orbit πυρήνα και του δονητικού κβαντικού αριθμού στον τελικό μονοφωτονικό ιονισμό της ενισχυόμενης μέσω συντονισμού κατάστασης Rydberg. Η ανάλυση στις εικόνες των ιόντων δείχνει ότι υπάρχει μεγάλη πιθανότητα αυτά τα ιόντα Br₂⁺ να υποστούν διέγερση με ένα ή δυο επιπλέον φωτόνια υπό τις υπάρχουσες εντάσεις laser και να διασπαστούν προς θραύσμα Br⁺. Εξ ου και η κυριαρχία της κορυφής του συγκεκριμένου ιόντος στο φάσμα μάζας. Αυτές οι διαδικασίες συνοψίζονται στο σχ. 4.4. Οι εικόνες φωτοηλεκτρονίων (σχ. 4.3) επίσης αποκαλύπτουν

σηματισμό ηλεκτρονικά διεγερμένων Br^{**} θραυσμάτων. Όπως φαίνεται στο σχ. 4.4 ακόμα και η ελάχιστη ενεργειακή πορεία σε τέτοια διεγερμένα θραύσματα δηλ. η διαδικασία (5):



απαιτεί $n \geq 4$. Η ένταση των κορυφών που οφείλονται σε Br^{**} προϊόντα στις εικόνες φωτοηλεκτρονίων αντανακλά το γεγονός ότι προκύπτουν από διφωτονική διαδικασία:



Αντίθετα τα Br και Br^{*} άτομα που προέρχονται από τη μονοφωτονική διάσπαση του μητρικού ιόντος σε αυτά τα μήκη κύματος (διαδικασίες (1) και (2)) απαιτούν απορρόφηση πέντε φωτονίων για να ιονιστούν. Τόσο μεγάλης τάξης πολυφωτονικές διαδικασίες είναι εξαιρετικά απίθανες ακόμα και σε άτομο εκτός αν υπάρχει συντονισμός όπως θα δούμε στη συνέχεια. Δεν ήταν δυνατό να αναγνωρίσουμε κάποιο χαρακτηριστικό στην εικόνα των Br⁺ ιόντων το οποίο να μπορούμε να αποδώσουμε στον ιονισμό των προϊόντων Br^{**} τα οποία αν σχηματίζονται σύμφωνα με τη διαδικασία (5) με $n=4$ και συνοδεύονται από ένα άτομο Br βασικής κατάστασης, θα έπρεπε να εμφανιστούν σε KE ~ 0.5 eV. Αυτό σημαίνει ότι η διαδικασία (5) είναι σχετικά ασήμαντη σε σχέση με τον ιονισμό του μητρικού μορίου. Είναι σχεδόν αναπόφευκτο ότι η διαδικασία (5) πρέπει να περιλαμβάνει μια ανταγωνιστική μονοφωτονική απορρόφηση από την ενισχυόμενη μέσω συντονισμού κατάσταση Rydberg σε υψηλά διεγερμένες καταστάσεις του ουδέτερου μητρικού μορίου – πιθανότατα επίπεδα Rydberg με διεγερμένο ιοντικό πυρήνα ή καταστάσεις ιοντικού ζεύγους που προδιασπώνται στα προϊόντα της (5). Αυτά θα συμφωνούσαν με την φαινομενική μη εξάρτηση των σχετικών αποδόσεων φωτοηλεκτρονίων από τη διαδικασία (6) και από τον τετραφωτονικό ιονισμό του μητρικού στο μήκος κύματος διέγερσης. Ωστόσο χωρίς δεδομένα από την κινητική ενέργεια των ιόντων δεν μπορούμε να αποκλείσουμε τελείως την πιθανότητα να συμβαίνει διάσπαση του μητρικού, ας πούμε, σε ενέργεια 5 φωτονίων.

4.3.2 Συντονισμένη πολυφωτονική διέγερση ατόμων Br : δυναμική φωτοιονισμού.

Καταγράψαμε εικόνες ιόντων και φωτοηλεκτρονίων σε πέντε μήκη κύματος επιλεγμένα ώστε να είναι πολυφωτονικά συντονισμένα με διάφορες διεγερμένες καταστάσεις του ατόμου Br.

Πίνακας 4.1

λ διέγερσης / nm	Κυματαριθμοί διέγερσης / cm ⁻¹	Τάξη διαδικασίας REMPI	Χαμηλότερη κατάσταση	Ενδιάμεση κατάσταση
472.32	21166.2	3+2	Br*	...4s ² 4p ⁴ (³ P ₁) 5s ^{1,2} ;P _{3/2}
462.07	21635.7	3+2	Br	...4s ² 4p ⁴ (³ P ₂) 5s ^{1,4} ;P _{3/2}
446.41	22394.5	3+2	Br	...4s ² 4p ⁴ (³ P ₁) 5s ^{1,2} ;P _{3/2}
434.85	22990.1	3+2	Br	...4s ² 4p ⁴ (³ P ₀) 5s ^{1,2} ;P _{1/2}
446.56	22387.2	4+1	Br	...4s ² 4p ⁴ (³ P ₂) 7p ^{1,4} ;P ^o _{5/2}

Πίνακας 4.1 : Συντονισμοί ατόμων Br και Br* με τρία και τέσσερα φωτόνια για τους οποίους έχουν καταγραφεί εικόνες ιόντων και φωτοηλεκτρονίων.

Στον πίνακα 4.1 παρουσιάζουμε τις λεπτομέρειες αυτών των συντονισμών ενώ στο σχ. 4.5 φαίνονται τομές των επεξεργασμένων εικόνων ιόντων στα (a) 472.32, (b) 462.07, (c) 446.41 και (d) 434.85 nm, δηλ. για τους τέσσερις 3+2 REMPI συντονισμούς. Καθεμιά από τις εικόνες των ιόντων Br δείχνει δυο υπο-ομάδες ταχυτήτων. Το γρηγορότερο δαχτυλίδι, που οφείλεται σε μονοφωτονική διάσπαση σε δυο βασικής κατάστασης άτομα Br (διαδικασία (1)), έχει μέγιστο στις 90° ενώ το εσωτερικό δαχτυλίδι που αντιστοιχεί στο κανάλι (2) δείχνει μέγιστη ένταση κατά τον άξονα πόλωσης του laser. Όπως είναι αναμενόμενο η μοναδική εικόνα Br* ιόντων (σχ. 4.5(a)) δείχνει μόνο ένα δαχτυλίδι με παράλληλη ανισοτροπία. Τέτοια ευρήματα και τα εξαγόμενα σχετικά ποσοστά των καναλιών (1) και (2), συμφωνούν με προηγούμενες μελέτες της φωτόλυσης του Br₂ με δυο χρώματα και ιοντική απεικόνιση, στις οποίες τα θραύσματα Br και Br* ανιχνεύονταν με 2+1 REMPI (σε πολύ μικρότερες εντάσεις laser) σε μήκη κύματος ~262 nm.¹⁰ Με γνωστά τα D₀(Br-Br) και του spin-orbit splitting του δεσμού Br – Br*, αυτές οι εικόνες επιτρέπουν τη βαθμονόμηση της ταχύτητας για τις εικόνες των ιόντων που συζητήθηκαν προηγουμένως.

Το σχ. 4.5 δείχνει επίσης τις επεξεργασμένες εικόνες φωτοηλεκτρονίων για τις ίδιες τέσσερις διαδικασίες 3+2 REMPI (καθεμιά από τις οποίες έδωσε πολύ ισχυρό σήμα), και τις αντίστοιχες κατανομές ταχυτήτων. Όπως αναφέρθηκε κάθε εικόνα δείχνει δαχτυλίδια που οφείλονται στη δημιουργία ιόντων Br⁺ σε κάποιες ή σε όλες τις ενεργειακά δυνατές καταστάσεις (³P₂, ³P₁, ³P₀ και ¹D₂ καταστάσεις που προκύπτουν από τη διαμόρφωση ...4s²4p⁴). Αυτές οι εικόνες είναι χαρακτηριστικές για την ποικιλία τους τόσο όσον αφορά τα ποσοστά φωτοιονισμού όσο και για τις γωνιακές κατανομές φωτοηλεκτρονίων ανά κανάλι.

Οι εικόνες (a) και (c) ελήφθησαν διεγείροντας αντίστοιχα, τα άτομα Br* και Br μέσω της ίδιας τριφωτονικά συντονισμένης ενδιάμεσης κατάστασης. Το τελευταίο δείχνει μια τάση για διατήρηση της σύζευξης της στροφορμής του ιοντικού πυρήνα κατά τον ιονισμό, αλλά το πρώτο αποκαλύπτει δραματική αλλαγή στον ιοντικό πυρήνα, με σχηματισμό ιόντος κυρίως στη βασική (³P₂) και στη διεγερμένη ¹D₂ κατάσταση. Αυτή η τριφωτονικά συντονισμένη ενδιάμεση κατάσταση είναι μια από τις δυο δυνατές υποψηφίους για την ταυτότητα του Br** η εικόνα 4.5(c) δείχνει πράγματι αρκετές ομοιότητες με την κατανομή κινητικής ενέργειας φωτοηλεκτρονίων που πήραμε με διφωτονικό ιονισμό των ατόμων Br** στα 437.17, 435.04 και 433.53 nm (σχ. 4.3). Οι εικόνες (b) και (d) ελήφθησαν με 3+2 REMPI μέσω ενδιάμεσων καταστάσεων στις οποίες έχουν αποδοθεί αντίστοιχα, ³P₂ και ³P₀ πυρήνες.³⁰ Και οι δυο δείχνουν τάση για διατήρηση του πυρήνα στον ιονισμό αν και οι δυο επίσης δίνουν κάποιο φωτοιονισμό στη διεγερμένη κατάσταση ¹D₂ του Br⁺. Επιπλέον και στις δυο, τυχαίοι συντονισμοί σε ενέργειες τεσσάρων φωτονίων και αυτοιονισμός στα πέντε φωτόνια μπορεί να βοηθούν στην χαλάρωση της τάσης για διατήρηση του πυρήνα,¹⁴ οπότε απαιτείται μια περισσότερο εκτεταμένη σειρά πειραμάτων με δυο ή και περισσότερα χρώματα πριν να επιχειρηθεί αντικειμενική εξήγηση της συμπεριφοράς στο φωτοιονισμό. Ωστόσο μια παρατήρηση κοινή σε όλες τις εικόνες είναι ότι οι γωνιακές κατανομές φωτοηλεκτρονίων που σχετίζονται με ιονισμούς όπου διατηρείται ένας βασικός πυρήνας παρουσιάζουν μεγαλύτερη ανισοτροπία. Αυτό φαίνεται τελείως ποιοτικά με παρατήρηση των εικόνων φωτοηλεκτρονίων στο σχ. 4.5, αλλά απεικονίζεται ακόμα καλύτερα στις γωνιακές κατανομές ηλεκτρονίων που ελήφθησαν από την 3+2 REMPI στα άτομα του βρωμίου μετά τη φωτόλυση του Br₂ στα 462.07 nm που φαίνεται στο σχ. 4.6. Και οι δυο ομάδες δεδομένων προσαρμόστηκαν βάσει της συνηθισμένης έκφρασης :

$$I(\theta) = \sum_{k=0}^N A_{2k} P_{2k}(\cos \theta), \quad (7)$$

Όπου $P_{2k}(\cos \theta)$ είναι πολυώνυμα Legendre τάξης $2k$. Καθαρότατα οι γωνιακές κατανομές φωτοηλεκτρονίων για το κανάλι που διατηρεί τον πυρήνα οδηγώντας σε παραγωγή ιόντος ³P₂ παρουσιάζει περισσότερη ανισοτροπία από τον ιονισμό στο Br⁺(¹D₂) στο οποίο ο πυρήνας αλλάζει αλλά όπως σχολιάστηκε παραπάνω περισσότερο λεπτομερής ανάλυση των τιμών της προσαρμογής στις δυναμικές παραμέτρους A_{2k} θα απαιτούσε θεώρηση φαινομένων ευθυγράμμισης του αρχικά παρασκευασμένου φωτοθραύσματος και της φωτονικά προετοιμασμένης συντονισμένης ενδιάμεσης κατάστασης καθώς και της

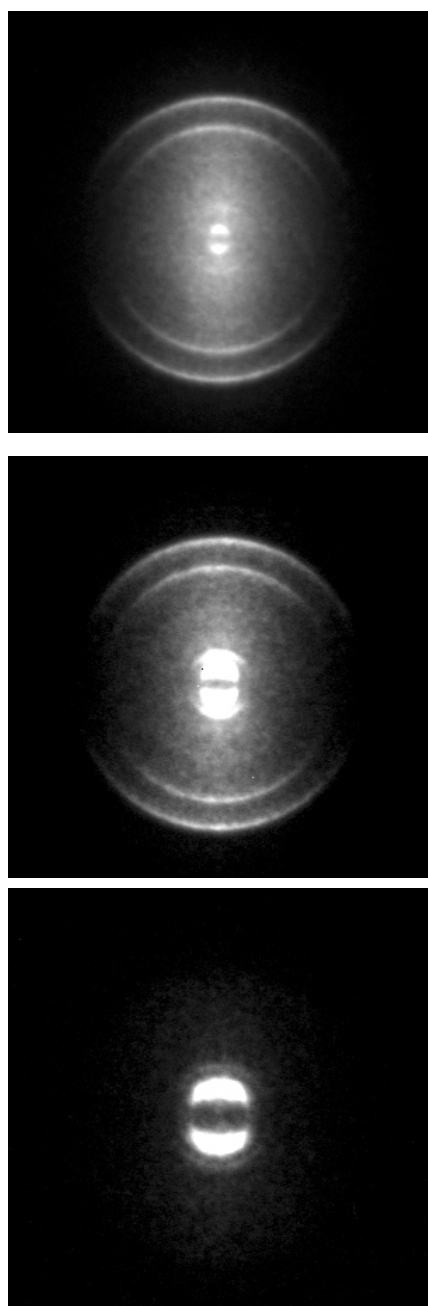
επίδρασης πιθανων τυχαίων συντονισμών και αυτοιονισμών που σχετίζονται με το τελευταίο +2 βήμα του ιονισμού.

4.4 Συμπεράσματα

Αυτή η μελέτη πολυφωτονικής διέγερσης μοριακού βρωμίου σε εννιά διαφορετικά μήκη κύματος στη περιοχή 430–475 nm, δείχνει τα οφέλη της απεικόνισης ιόντων και ηλεκτρονίων. Το φάσμα χρόνου πτήσης των ιόντων δείχνει παραγωγή του ιόντος Br⁺ αλλά όχι και ιόντων Br₂⁺ υπό τις συγκεκριμένες εντάσεις laser και τις λοιπές πειραματικές συνθήκες αλλά ανάλυση των εικόνων φωτοηλεκτρονίων αποκαλύπτει ότι δημιουργούνται μητρικά ιόντα και υπάρχει προδιάσπαση σε ενέργεια τεσσάρων φωτονίων. Οι εικόνες φωτοηλεκτρονίων επίσης αποκαλύπτουν υψηλά διεγερμένα άτομα Br (στις καταστάσεις ⁴P_{1/2} και/ή ²P_{3/2} που δίνει η ηλεκτρονική διαμόρφωση...4s²4p⁴[³P₁]5s, με ενέργειες 66883.9 και 67183.6 cm⁻¹, αντίστοιχα) ανάμεσα στα προϊόντα της προδιάσπασης. Η ανάλυση των εικόνων ιόντων δίνει την εξήγηση γιατί δεν υπάρχουν μητρικά ιόντα στο φάσμα μάζας. Τα ιόντα Br₂⁺ που παράγονται με REMPI στο Br₂ υφίστανται επιπλέον μονο- ή δι- φωτονική διέγερση (ανάλογα με τη διαθέσιμη ενέργεια) και σπάνε. Ένα φωτόνιο 430 nm έχει ανεπαρκή ενέργεια για να σπάσει το δεσμό Br–Br⁺ εκτός αν το Br₂⁺(X) ιόν έχει αρκετή εσωτερική (spin-orbit συν δονητική) ενέργεια. Τέτοια εσωτερικά διεγερμένα ιόντα Br₂⁺ παρατηρήθηκαν να σπάνε σε βασικής κατάστασης Br⁺ ιόντα και σε άτομα Br, αλλά αυτή η διαδικασία γίνεται ολοένα ασήμαντη όσο αυξάνει το μήκος κύματος διέγερσης ή/και μειώνεται η εσωτερική ενέργεια στο μητρικό Br₂⁺ ιόν. Διάσπαση του ιόντος συμβαίνει ωστόσο ακόμα ως αποτέλεσμα δι-φωτονικής διέγερσης (πιθανότατα ενισχυμένης με συντονισμό στο πρώτο φωτόνιο από υψηλά δέσμια επίπεδα της διεγερμένης A²Π_u κατάστασης του Br₂⁺). Ως τελικά προϊόντα εμφανίζονται ηλεκτρονικά διεγερμένα Br⁺(¹D) ιόντα μαζί με άτομα Br στη βασική ή στη spin-orbit διεγερμένη κατάσταση. Αυτή η μελέτη δείχνει το δρόμο σε περισσότερες δι-φωτονικές μελέτες της φωτοχημείας δονητικά επιλεκτικών μοριακών ιόντων και προσφέρει δελεαστικές και ενδιαφέρουσες ματιές στην πλούσια ποικιλία δυναμικής για τον πολυφωτονικό ιονισμό ατομικών θραυσμάτων βρωμίου.

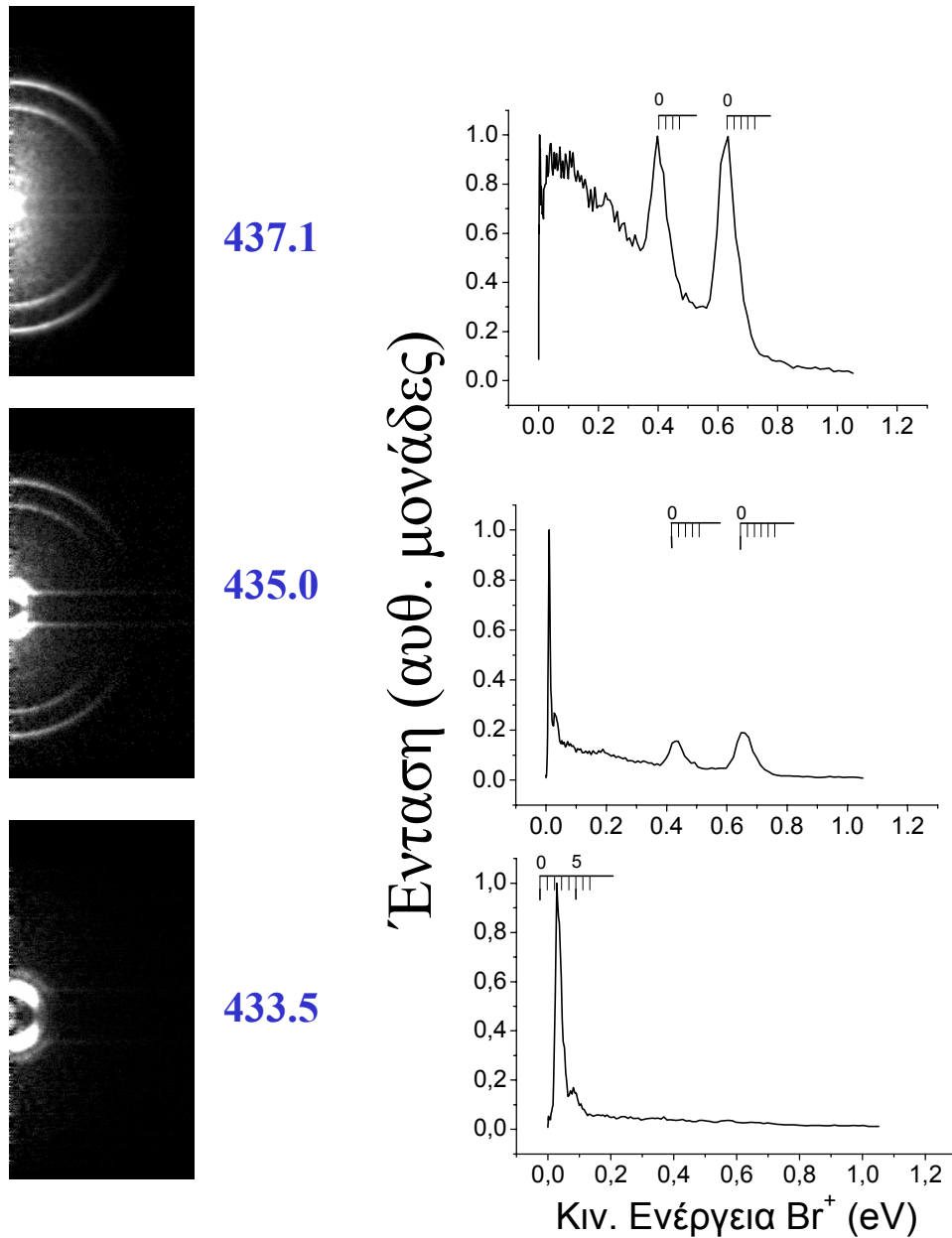
Αναφορές Κεφαλαίου 4

- ¹ R.F. Barrow, T.C. Clark, J.A. Coxon and K.K. Yee, *J. Mol. Spectrosc.* 1974, **51**, 428 and references therein.
- ² M.C. Heaven, *Chem. Soc. Rev.* 1986, **15**, 405 and references therein.
- ³ K.P. Huber and G. Herzberg, *Constants of Diatomic Molecules*, van Nostrand Reinhold, New York, 1979.
- ⁴ R.J. Oldman, R.K. Sander and K.R. Wilson, *J. Chem. Phys.* 1975, **63** 4252.
- ⁵ J.H. Ling and K.R. Wilson, *J. Chem. Phys.* 1976, **65** 881.
- ⁶ M.S. De Vries, N.J.A. van Veen, M. Hutchinson and A.E. De Vries, *Chem. Phys.* 1980, **51** 159.
- ⁷ T.G. Lindemann and R.J. Wiesenfeld, *J. Chem. Phys.* 1979, **70** 2882.
- ⁸ H.K. Haugen, E. Weitz and S.R. Leone, *J. Chem. Phys.* 1985, **83** 3402.
- ⁹ A.B. Petersen and I.W.M. Smith, *Chem. Phys.* 1978, **30** 407.
- ¹⁰ M.J. Cooper, E. Wrede, A.J. Orr-Ewing and M.N.R. Ashfold, *J. Chem. Soc. Farad. Trans.* 1998, **94** 2901 and references therein.
- ¹¹ P. Venkateswarlu, *Can. J. Phys.* 1969, **47** 2525.
- ¹² D.J. Austin, R.J. Donovan, A. Hopkirk, K.P. Lawley, D. Shaw and A.J. Yencha, *Chem. Phys.* 1987, **118** 91.
- ¹³ R.J.S. Morrison and E.R. Grant, *J. Chem. Phys.* 1981, **75** 49.
- ¹⁴ B.G. Koenders, G.J. Kuik, K.E. Drabe and C.A. de Lange, *Chem. Phys. Lett.* 1988, **147** 310.
- ¹⁵ T. Ridley, K.P. Lawley, R.J. Donovan and A.J. Yencha, *Chem. Phys.* 1990, **148** 315.
- ¹⁶ L. Xu, Y. Wang, P. Wang and F. Li, *Chem. Phys. Lett.* 1993, **212** 265.
- ¹⁷ R.J. Donovan, A.C. Flexen, K.P. Lawley and T. Ridley, *Chem. Phys.* 1998, **226** 217.
- ¹⁸ B.G. Koenders, K.E. Drabe and C.A. de Lange, *Chem. Phys. Lett.* 1987, **138** 1.
- ¹⁹ T. Ishiwata, O. Nakamura and K. Obi, *J. Mol. Spectrosc.* 1992, **151** 513 and references therein.
- ²⁰ T. Ishiwata, T. Hara, K. Obi and I. Tanaka, *J. Phys. Chem.* 1991, **95** 2763.
- ²¹ C.A. de Lange, B.G. Koenders and S.M. Koeckhoven, *J. Electron. Spectrosc. Rel. Phenom.* 1990, **51** 363.
- ²² D.W. Chandler and P.L. Houston, *J. Chem. Phys.* 1987, **87** 1445.
- ²³ A.J.R. Heck and D.W. Chandler, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 1995, **46** 335 and references therein.
- ²⁴ A.T.J.B. Eppink and D.H. Parker, *Rev. Sci. Instrum.* 1997, **68** 3477.
- ²⁵ D.H. Parker and A.T.J.B. Eppink, *J. Chem. Phys.* 1997, **107** 2357.
- ²⁶ Y.J. Jung, Y.S. Kim, W.K. Kang and K.H. Jung, *J. Chem. Phys.* 1997, **107** 7187.
- ²⁷ P.C. Samartzis, B.L.G. Bakker, D.H. Parker and T.N. Kitsopoulos, *J. Phys. Chem. A* 1999, **103** 6106.
- ²⁸ P.C. Samartzis, I. Sakellariou, T. Gougousi and T.N. Kitsopoulos, *J. Chem. Phys.* 1997, **107** 43.
- ²⁹ P.C. Samartzis, B.L.G. Bakker, T.P. Rakitzis, D.H. Parker and T.N. Kitsopoulos, *J. Chem. Phys.* 1999, **110** 5201.
- ³⁰ NIST Atomic Spectra Database, <http://physics.nist.gov/cgi-bin/AtData>
- ³¹ Από $D_0^0(\text{Br}-\text{Br}) + I.P.(\text{Br}) - I.P.(\text{Br}_2)$, με τις τιμές των αναφορών 3 και 30.



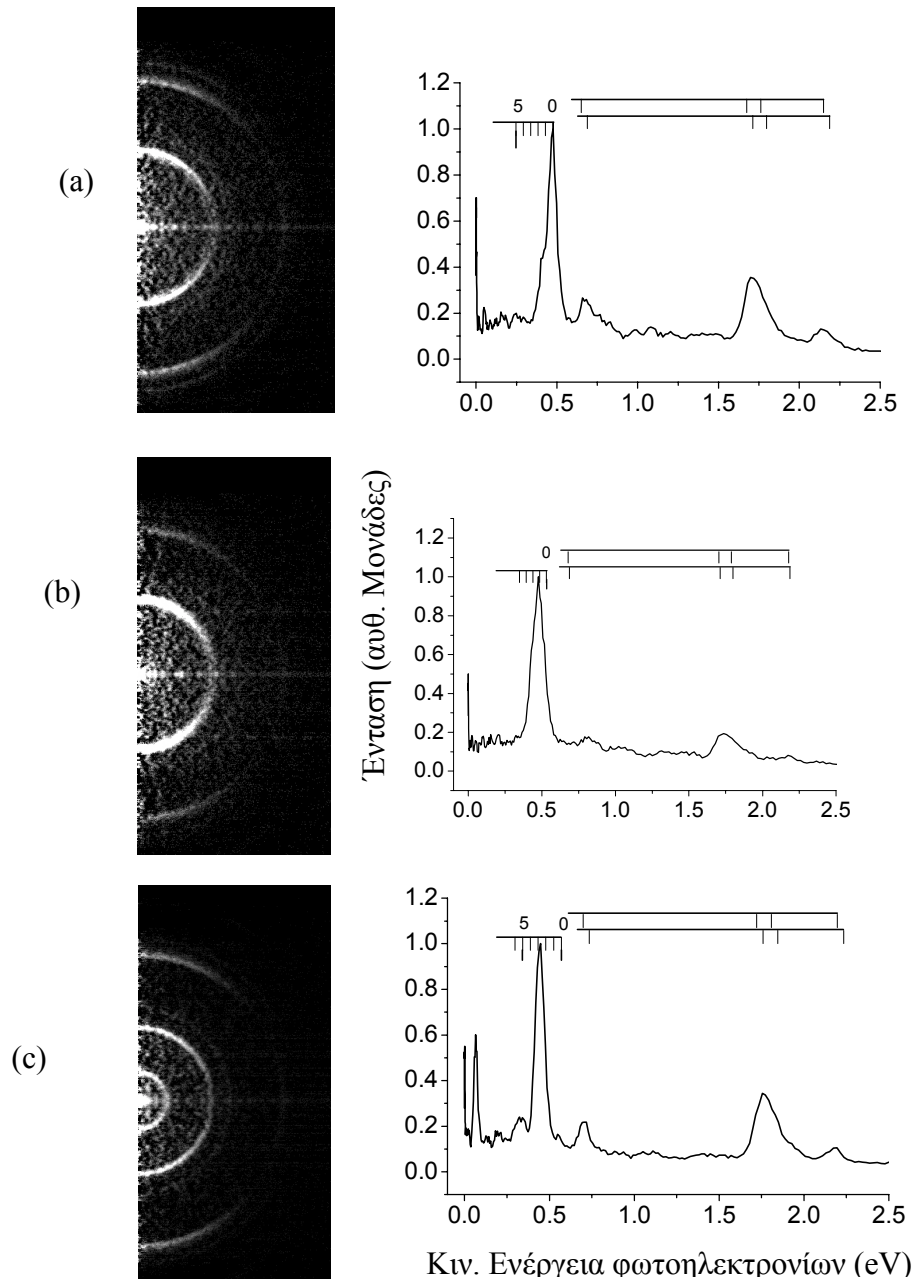
Σχήμα 4.1

Εικόνες (2-D προβολές) των τριδιάστατων κατανομών ταχυτήτων των ιόντων ⁷⁹Br⁺ καταγραμμένες στα :
(a) 437.17, (b) 435.04 και (c) 433.53 nm με την πόλωση του laser όπως δείχνει το βέλος.



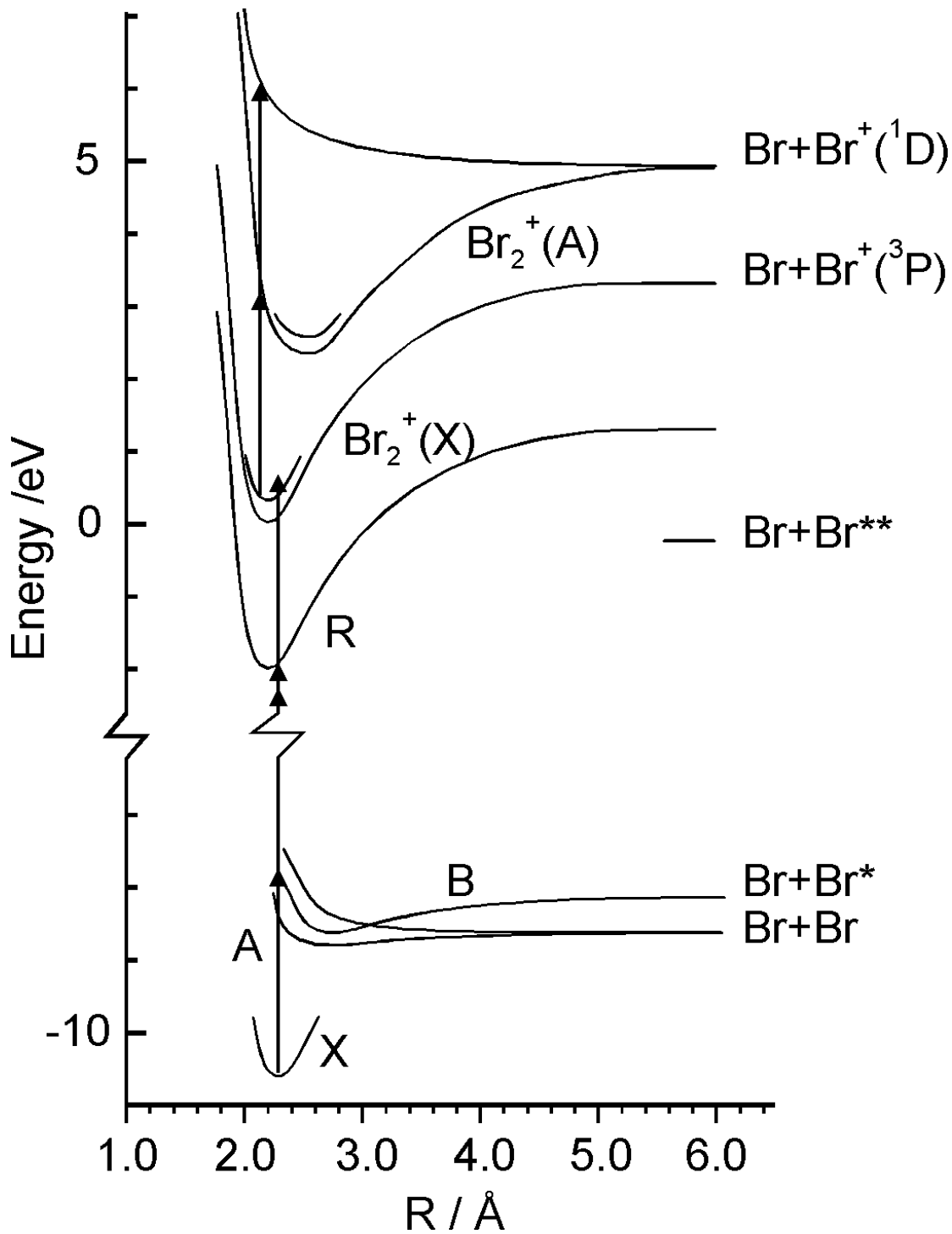
Σχήμα 4. 2

2-D τομές (παραλείπεται το αριστερό μέρος) στις 3-D κατανομές για τα ιόντα ⁷⁹Br⁺ στα (a) 437.17, (b) 435.04 και (c) 433.53 nm, όπως προήλθαν μετά από αντίστροφο μετασχηματισμό Abel από τις εικόνες του σχ. 4.1. Δίπλα φαίνονται οι αντίστοιχες κατανομές ταχυτήτων. Οι κορυφές στα ~0.63 και ~0.40 eV στα (a) και (b) οφείλονται σε ιόντα Br⁺(¹D) που σχηματίζονται μαζί με Br και Br* θραύσματα αντίστοιχα κατά τη διφωτονική διάσπαση spin-orbit διεγερμένων Br₂⁺(²Π_{g,1/2}) μητρικών ιόντων (διαδικασία (4)), ενώ η αργή κορυφή στα (b) και (c) οφείλεται σε μονοφωτονική διάσπαση τέτοιων μητρικών ιόντων σε βασικής κατάστασης Br⁺+Br προϊόντα. Οι γραμμές πάνω από κάθε κορυφή δείχνουν πως διαφέρουν οι κινητικές ενέργειες των θραυσμάτων με το ν⁺, το δονητικό κβαντικό αριθμό του Br₂⁺(²Π_{g,1/2}) μητρικού ιόντος.



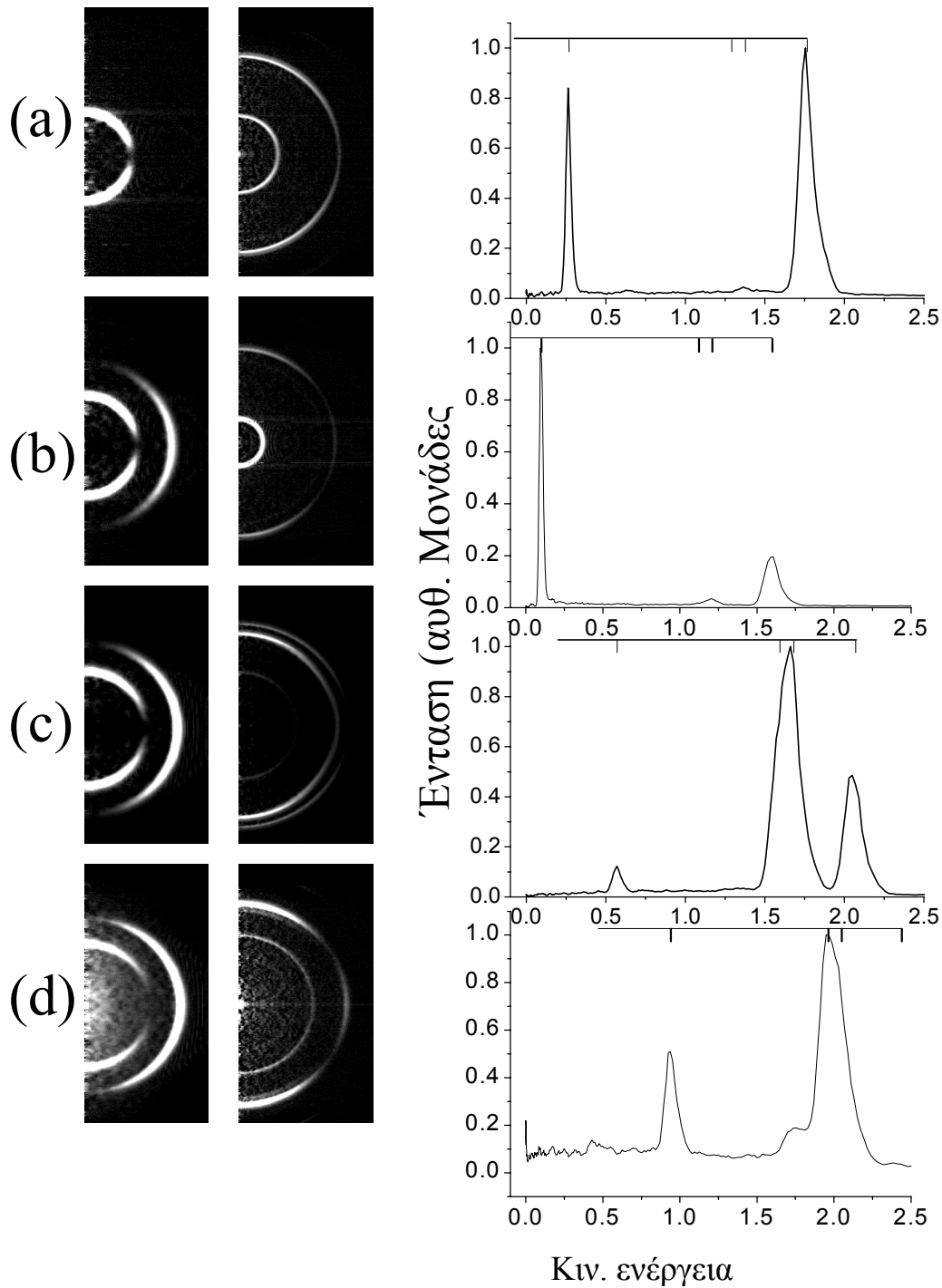
Σχήμα 4.3

2-D τομές (παραλείπεται το αριστερό μέρος) στις 3-D κατανομές φωτοηλεκτρονίων στα **(a)** 437.17, **(b)** 435.04 και **(c)** 433.53 nm, μαζί με τις αντίστοιχες κατανομές κινητικής ενέργειας. Οι δυο σειρές γραμμών πάνω από το **(a)** δείχνουν τις κινητικές ενέργειες φωτοηλεκτρονίων που αναμένονται για το σχηματισμό ιόντων Br⁺ στις καταστάσεις ³P₂ (γρηγορότερη), ³P₁, ³P₀ και ¹D₂ (αργότερη) μετά από διφωτονική διέγερση των Br^{**} θραυσμάτων στην ⁴P_{1/2} (E = 66883.9 cm⁻¹, πάνω σειρά) και ²P_{3/2} (E = 67183.6 cm⁻¹, κάτω σειρά) καταστάσεις του ιόντος. Η τρίτη κοντύτερη σειρά που είναι κεντραρισμένη στα ~0.5 eV δείχνει τα φωτοηλεκτρόνια που παράγονται από τετραφωτονικό ιονισμό του Br₂, με σχηματισμό spin-orbit διεγερμένων Br₂⁺ (²Π_{g,1/2}) μητρικών ιόντων σε διάφορες δονητικές καταστάσεις, ν⁺.



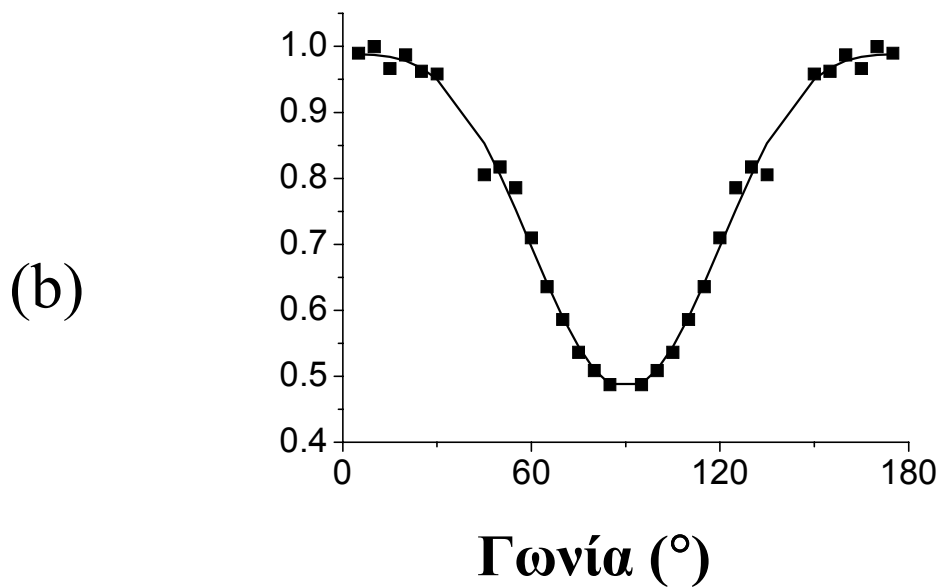
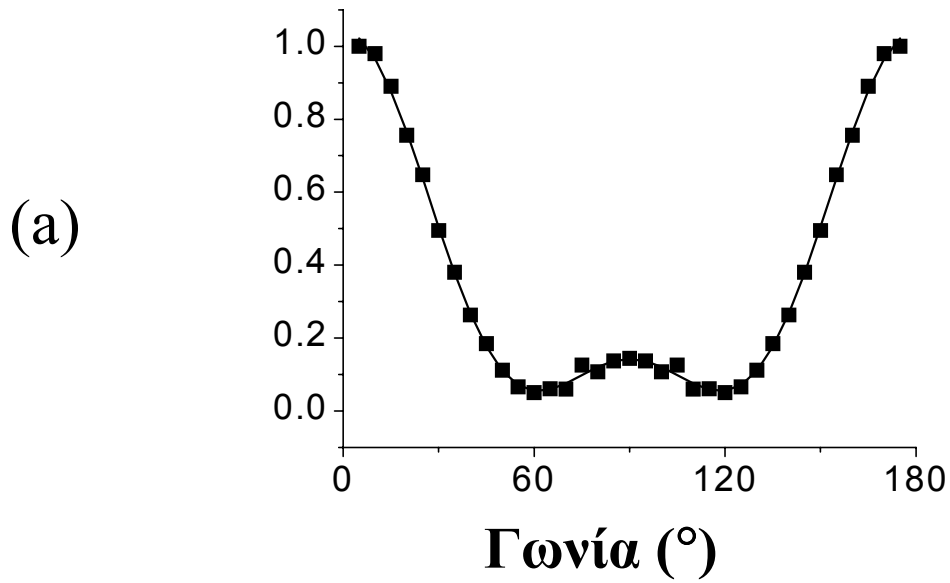
Σχήμα 4.4

Σχηματικές δυναμικές ενεργειακές επιφάνειες για το Br₂ και το Br₂⁺ και διάφορες από τις καταστάσεις που αναφέρονται στο κείμενο. Δείχνεται η 3+1 REMPI μέσω της R κατάστασης Rydberg που οδηγεί σε σχηματισμό Br₂⁺ μητρικού ιόντος στη spin-orbit διεγερμένη ²Π_{g,1/2} κατάσταση και η συνακόλουθη μονο- και δι- φωτονική διέγερση αυτών των ιόντων. Η ενέργεια μηδέν στο γράφημα επιλέχτηκε να είναι αυτή της βασικής κατάστασης του ιόντος.



Σχήμα 4.5

Τομές σε επεξεργασμένες εικόνες ιόντων (αριστερά) και φωτοηλεκτρονίων (δεξιά) στα (a) 472.32, (b) 462.07, (c) 446.41 και (d) 434.85 nm, μαζί με γραφήματα της αντίστοιχης κινητικής ενέργειας. Οι ηλεκτρονικές καταστάσεις του ιόντος Br⁺ που αντιστοιχούν στα φωτοηλεκτρόνια φαίνονται στις γραμμές πάνω από κάθε φάσμα.



Σχήμα 4.6

Γωνιακές κατανομές φωτοηλεκτρονίων που σχετίζονται με ιόντα Br⁺ σε (a) ³P₂ και (b) ¹D₂ καταστάσεις μετά από 3+2 REMPI σε Br(²P_{3/2}) άτομα στα 462.07 nm. Οι καμπύλες καλύτερης προσαρμογής σύμφωνα με την εξίσωση (7) με $k \leq 2$, δίνονται από : (a) $A_0 = 1$, $A_2 = 9.08(0.15)$, $A_4 = 7.82(0.14)$; (b) $A_0 = 1$, $A_2 = 0.75(0.02)$, $A_4 = -0.21(0.02)$, με το σφάλμα κάθε αριθμού μέσα στην παρένθεση.

5 ΦΩΤΟΛΥΣΗ CH₃BR ΜΕΤΑΞΥ 215 ΚΑΙ 250 NM

5.1 Εισαγωγή

Το μεθυλοβρωμίδιο έχει γίνει αντικείμενο ενδιαφέροντος λόγω του ρόλου του στη καταστροφή του ατμοσφαιρικού όζοντος.¹ Μελέτες έδειξαν ότι το μεθυλοβρωμίδιο, που παράγεται από φυσικές και ανθρωπογενείς πηγές είναι η μεγαλύτερη δεξαμενή βρωμίου στην ατμόσφαιρα και είναι υπεύθυνο για την απώλεια του 10% του στρατοσφαιρικού όζοντος.² Τα άτομα του βρωμίου είναι σαράντα φορές πιο δραστικά από αυτά του χλωρίου στη διάσπαση του ατμοσφαιρικού όζοντος.³

Η φωτόλυση του δεσμού C-Br μετά από διέγερση του CH₃Br στην A ταινία (πρώτο συνεχές) παράγει ατομικό βρώμιο τόσο στη βασική κατάσταση ²P_{3/2} όσο και στην διεγερμένη μέσω σύζευξης τροχιακής στροφορμής-spin (στο εξής spin-orbit διεγερμένη) κατάσταση ²P_{1/2}, τα οποία συμβολίζουμε με Br και Br* αντίστοιχα.

Αντίθετα με το μεθυλοϊωδίδιο που έχει μελετηθεί αρκετά⁴ πολύ λίγη δουλειά έχει γίνει για το μεθυλοβρωμίδιο. Όπως τονίζεται σε προηγούμενες μελέτες,^{5,6} ο δεσμός C-Br (1.939 Å) στο μεθυλοβρωμίδιο είναι αρκετά κοντύτερος από το δεσμό C-I (2.132 Å) στο μεθυλοϊωδίδιο και αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μετατόπιση του μέγιστου της A ταινίας απορρόφησης για το CH₃Br σε υψηλότερες ενέργειες (~200 nm)⁷. Η διέγερση από την βασική κατάσταση καταλήγει σε τρεις απωστικές καταστάσεις που συμβολίζονται με ³Q₀, ³Q₁, και ¹Q₁ κατά Mulliken^{8,9,10}. Η κατάσταση ³Q₀ καταλήγει ασυμπτωτικά σε CH₃+Br*, ενώ διέγερση στις ³Q₁, ¹Q₁ οδηγεί σε παραγωγή CH₃+Br.

Πειράματα στο μεθυλοϊωδίδιο δείχνουν ότι το I* είναι το κύριο προϊόν,¹¹ και η παραγωγή ατόμων I εξαρτάται από το εύρος της μη αδιαβατικής διασταύρωσης της ³Q₀ με την ¹Q₁ κατάσταση. Στην περίπτωση του μεθυλοβρωμιδίου όμως, μελέτες φωτοδιάσπασης στα 193, 222⁵ και 205⁶ nm, έδειξαν ότι η κατανομή στην εσωτερική ενέργεια του CH₃ είναι θερμότερη για τα κανάλια που παράγουν Br παρά για αυτά που παράγουν Br*, και η περισσότερη από τη εσωτερική διέγερση του CH₃ πηγαίνει στη δόνηση ομπρέλας (ν₂).

5.2 Πειραματικά

Το ενδιαφέρον μας εστιάζεται στη δυναμική της φωτοδιάσπασης του μεθυλοβρωμιδίου στην περιοχή 215 με 251 nm. Αυτή η περιοχή είναι η περιοχή χαμηλής ενέργειας στο φάσμα απορρόφησης του CH₃Br. Με τη χρήση της ιοντικής απεικόνισης λαμβάνονται εικόνες για τα θραύσματα Br, Br* και CH₃ και εξάγονται αναλυτικές πληροφορίες σχετικά με την φύση των

καταστάσεων που συμμετέχουν στη διαδικασία, τις ενεργούς διατομές απορρόφησης και το σχετικό ποσοστό $[Br^*]/[Br]$.

Το χρησιμοποιούμενο μίγμα ήταν 10% CH₃Br σε He. Η πίεση ηρεμίας σε όλα τα πειράματα κρατήθηκε κάτω από τη 1 atm. Δυο laser χρωστικής χρησιμοποιήθηκαν, το ένα για τη φωτόλυση του CH₃Br (Lambda Physik FL2002 αντλούμενο από το XeCl excimer Lambda Physik EMG 202 με BBO κρύσταλλο υποδιπλασιασμού του μήκους κύματος) και το άλλο (Elto LT 1233 αντλούμενο από το Lumonics Hyper-EX 400 Xe-Cl excimer laser επίσης με BBO κρύσταλλο υποδιπλασιασμού του μήκους κύματος) για τον επιλεκτικό ιονισμό του επιθυμητού θραύσματος. Όταν ανιχνεύσαμε μεθύλιο χρησιμοποιήσαμε μη συντονισμένο (*non-resonant*) πολυφωτονικό ιονισμό (MPI) ώστε να ανιχνεύσουμε όλες τις παραγόμενες κβαντικές καταστάσεις ταυτόχρονα. Για να εξασφαλίσουμε ότι ιονίζονται όλα τα θραύσματα μετά την διάσπαση του CH₃Br τα δυο laser είχαν μηδέν χρονική καθυστέρηση, δηλ. έφταναν ταυτόχρονα στην περιοχή αλληλεπίδρασης. Ελέγξαμε την ακρίβεια του μήκους κύματος του διασπώντος laser με REMPI σε μετάβαση γνωστού μήκους κύματος του Br ή του Xe. Ο άξονας πόλωσης του laser διάσπασης διατηρήθηκε παράλληλος με το επίπεδο του ανιχνευτή ώστε να είναι δυνατή η επεξεργασία με αντίστροφο μετασχηματισμό Abel. Για τον REMPI των ατόμων του Br το εύρος του laser είναι μικρότερο από το προφίλ Doppler της ταχύτητας των θραυσμάτων, επομένως σαρώθηκε το μήκος κύματος ώστε ιόντα με διαφορετικές ταχύτητες να ιονίζονται με ίδια πιθανότητα. Οι ενέργειες διάσπασης και οι ενδιάμεσες καταστάσεις που χρησιμοποιήσαμε στον REMPI φαίνονται στον πίνακα 5.1:

Πίνακας 5.1				
Μήκος κύματος διέγερσης (nm)	Ενδιάμεση κατάσταση για τον ιονισμό του Br	Ενδιάμεση κατάσταση για τον ιονισμό του Br*	$\beta(Br)$	$\beta(Br^*)$
250.98	$^2D^0_{3/2}$	—	0.19 ± 0.02	—
229.22	$^2P^0_{3/2}$	$^2P^0_{1/2}$	0.39 ± 0.02	1.94 ± 0.05
220.14	$^4P^0_{3/2}$	$^2P^0_{1/2}$	-0.49 ± 0.04	1.91 ± 0.05
215.00	$^4P^0_{3/2}$	$^2P^0_{1/2}$	-0.11 ± 0.02	1.86 ± 0.15

Το ισότοπο το οποίο ανιχνεύσαμε από το φάσμα μάζας είναι το $^{81}Br^+$. Οι εικόνες υποβάθρου (θόρυβος) ελήφθησαν με ρύθμιση του μήκους κύματος του laser ιονισμού εκτός συντονισμού.

Στο πείραμα αυτό χρησιμοποιήσαμε το σύστημα τριών ηλεκτροδίων της χαρτογράφησης ταχύτητας με τον ηλεκτροστατικό φακό που πρώτοι παρουσίασαν οι Errpink και Parker¹². Όπως αναλύσαμε και στα προηγούμενα κεφάλαια, με αυτή τη διάταξη ιόντα με ίδιες ταχύτητες προβάλλονται στο ίδιο σημείο του ανιχνευτή ανεξάρτητα από το σημείο του χώρου αλληλεπίδρασης που έχουν δημιουργηθεί. Το σημείο αυτό έχει μέγεθος περίπου ~150 μm και εξαρτάται από το φαινόμενο space charge και την ευκρίνεια του MCP. Με τα MSP (EI-Mul) που χρησιμοποιήσαμε, το δικό μας σημείο είχε μέγεθος ~800μm. Ακόμα και με τα 800μm η διακριτική ικανότητα του πειράματος μας βελτιώθηκε στο 10%, από 20% που ήταν με τη διάταξη των δυο ηλεκτροδίων (απωθητή – γείωσης).

5.3 Αποτελέσματα

Στην εικόνα 5.1(a,b,c) παρουσιάζουμε τυπικές προβολές από τα Br, Br* και CH₃ από τη φωτοδιάσπαση του μεθυλοβρωμιδίου. Μια πρώτη ματιά αποκαλύπτει διαφορές στις γωνιακές κατανομές του Br και του Br*. Η εικόνα του Br* έχει μέγιστη ένταση στους πόλους και μικρή στον ισημερινό ενώ η εικόνα για το Br είναι γενικά ισοτροπική. Στην εικόνα του CH₃ φαίνονται δυο δαχτυλίδια που αντιστοιχούν στην παραγωγή Br και Br*.

Οι γωνιακές κατανομές για τα Br και Br* του σχ. 5.2 λαμβάνονται με κατάλληλη επεξεργασία από τα δεδομένα. Οι παράμετροι ανισotropίας β του πίνακα 5.1 προσδιορίζονται με προσαρμογή του γνωστού τύπου $I(\theta) \propto 1 + 0.5\beta(3\cos^2\theta - 1)$ στις πειραματικές γωνιακές κατανομές.^{13,14} Το $\beta(\text{Br}^*)$ φαίνεται ανεξάρτητο από το μήκος κύματος στο οποίο γίνεται η φωτόλυση και επομένως η πειραματική μέτρηση της γωνιακής κατανομής του Br* και στα 251 nm θεωρήθηκε περιττή. Αντίθετα το $\beta(\text{Br})$ παρουσιάζει μια μη μονότονη εξάρτηση από θετικές σε αρνητικές τιμές καθώς πηγαίνουμε από τη χαμηλής ενέργειας ουρά στην κορυφή του φάσματος απορρόφησης.

Η κατανομή της κινητικής ενέργειας του CH₃ που πήραμε μετά από κατάλληλη επεξεργασία των δεδομένων, παρουσιάζεται στην εικόνα 5.3. Τα φάσματα γραμμής των εικόνων αντιστοιχούν στις υπολογισμένες θέσεις του CH₃(v₂,J=0) και αποκαλύπτουν ενδιαφέρουσες τάσεις :

- Η σχετική ένταση των δυο κορυφών στην κινητική ενέργεια του CH₃ αλλάζει με το μήκος κύματος
- Και οι δυο κατανομές κινητικής ενέργειας που αντιστοιχούν στο σχηματισμό Br και Br* έχουν μέγιστο σε $v_2^{\max} > 0$, και
- Το v_2^{\max} για το Br είναι μεγαλύτερο από το v_2^{\max} για το Br*.

5.3.1 Γωνιακές κατανομές φωτοθραυσμάτων και χρόνος ζωής της ταινίας A

Η συμμετρία της βασικής κατάστασης του CH₃Br είναι A₁ ενώ η συμμετρία των διεγερμένων καταστάσεων είναι E για τις ³Q₁, ¹Q₁ και A₁ για την ³Q₀. Υποθέτοντας ότι η φωτοδιάσπαση γίνεται γρήγορα επομένως τα θραύσματα φεύγουν με ταχύτητες παράλληλες στο άξονα του δεσμού, τότε οι μεταβάσεις στις ³Q₁ and ¹Q₁ είναι κάθετες δηλ. η γωνιακή κατανομή $I(\theta)$ των θραυσμάτων θα ακολουθεί μια συνάρτηση $\sin^2\theta$.^{13,14} Ανάλογα, η μετάβαση στην ³Q₀ θα είναι παράλληλη, δηλ. $I(\theta) \propto \cos^2\theta$. Επομένως περιμένουμε $\beta(\text{Br}^*)=2.0$, αφού το Br* προκύπτει από την ³Q₀ κατάσταση και $\beta(\text{Br})=-1$, καθώς οι ¹Q₁ και ³Q₁ δίνουν Br. Αν και το πειραματικό $\beta(\text{Br}^*) \approx 1.9$, δηλαδή πολύ κοντά στην ιδανική τιμή του 2.0 που προβλέπεται από τη συμμετρία των καταστάσεων, οι γωνιακές κατανομές για το Br διαφέρουν σημαντικά από την αναμενόμενη $\sin^2\theta$ συμπεριφορά. Μπορούμε να αποδώσουμε τις αποκλίσεις σε δυο πιθανά φαινόμενα :

- Οι χρόνοι ζωής των απωστικών καταστάσεων είναι αρκετά μεγάλοι ώστε να αλλοιώνεται η κατανομή $\sin^2\theta$ ^{13,14} ή
- Σημαντικό ποσοστό του Br* που παράγεται από την άμεση διάσπαση στην ³Q₀ κατάσταση μετατρέπεται σε Br λόγω της μη αδιαβατικής διασταύρωσης μεταξύ των ³Q₀ και ¹Q₁ καταστάσεων και επομένως προσθέτει ‘παράλληλο χαρακτήρα’ στην κανονική ‘κάθετη’ γωνιακή κατανομή.

Το πρώτο σενάριο υποθέτει ότι η περίοδος περιστροφής του ηλεκτρονικά διεγερμένου CH₃Br είναι συγκρίσιμη με το χρόνο που απαιτείται για τη φωτοδιάσπαση και επομένως ο προσανατολισμός του άξονα της φωτοδιάσπασης (του άξονα του δεσμού ο οποίος περιστρέφεται) αλλάζει σε σχέση με τον προσανατολισμό του άξονα της πόλωσης του laser. Η παράμετρος β μπορεί να συχετιστεί με το χρόνο ζωής της κατάστασης με τη σχέση¹⁵

$$\beta \approx 2P_2(\cos \chi_f) \frac{1 + \omega^2 \tau^2}{1 + 4\omega^2 \tau^2} \quad \text{Εξ. 5.1}$$

όπου $\omega = (\pi kT/2I)^{1/2}$ είναι η γωνιακή ταχύτητα του αρχικού μορίου, I η ροπή αδράνειας και χ_f η γωνία μεταξύ του ενδοατομικού άξονα και της διεύθυνσης της διπολικής ροπής μετάβασης για την τελική κατάσταση. Για το κανάλι που παράγει Br στο οποίο η μετάβαση είναι κάθετη, μεγάλος χρόνος ζωής τ δίνει τιμή για το $\beta = -0.25$, επομένως μόνο το πειραματικό $\beta(\text{Br})$ στα 220 nm μπορεί να εξηγηθεί με αυτό τον τρόπο. Επομένως συμπεραίνουμε ότι η ημι-ισοτροπική γωνιακή κατανομή για το θραύσμα του Br προκαλείται από μη αδιαβατική διασταύρωση. Σε αυτή την περίπτωση, στο κανάλι του Br*, αν υποθέσουμε περιστροφική θερμοκρασία $T \approx 50$ K παίρνουμε $\omega \approx 1.1 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$, και για $\chi_f = 0^\circ$ στη

σχέση 5.1, βρίσκουμε $\tau=120\pm 40$ fs όταν $\beta(\text{Br}^*)=1.9\pm 0.5$. Η τιμή αυτή αποτελεί ένα άνω όριο για το χρόνο ζωής της ταινίας A του CH₃Br και είναι συγκρίσιμη με τα αποτελέσματα των Dzvonik et al.¹⁶ που βρίσκουν 70 fs άνω όριο για το χρόνο ζωής της A ταινίας στο CH₃I. Θέτοντας το χρόνο ζωής που προσδιορίσαμε στην εξίσωση 1 για $\chi_f=90^\circ$ (δηλ. για τα κανάλια που παράγουν Br) βρίσκουμε το αναμενόμενο $\beta(\text{Br})=-0.95\pm 0.5$.

5.3.2 Κατανομή των προϊόντων ανά κατάσταση

Η κατανομή κινητικής ενέργειας για το μεθύλιο έχει δυο κορυφές, που αντιστοιχούν στο σχηματισμό του Br και του Br*. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, η κατανομή στην εσωτερική ενέργεια του CH₃ δείχνει ότι το μεθύλιο διεγερμένο (ζεστό) και για τα κανάλια που δίνουν Br και για αυτά που δίνουν Br*. Δεν παρατηρούμε περιστροφική υφή στα δεδομένα μας, αλλά θέλουμε να προσδιορίσουμε την κατανομή της εσωτερικής ενέργειας σε δονητικούς και περιστροφικούς βαθμούς ελευθερίας μέσα στη ρίζα του μεθυλίου. Και οι Hess et al.⁶ και οι van Veen et al.⁵ έδειξαν ότι για να έχει το CH₃ ισχυρή περιστροφική διέγερση πρέπει να βρίσκεται σε κεκαμμένη διεγερμένη κατάσταση. Ωστόσο η γωνιακή μας κατανομή δείχνει ότι η διπολική ροπή μετάβασης είναι είτε παράλληλη ($\chi_f=0^\circ$) είτε κάθετη ($\chi_f=90^\circ$) στο δεσμό C-Br που σημαίνει ότι η C_{3v} γεωμετρία της βασικής κατάστασης διατηρείται και στις διεγερμένες. Έχοντας αυτό υπόψη καταλήγουμε στο ότι η περισσότερη διέγερση του CH₃ πηγαίνει σε δονητικές στάθμες. Επιπλέον, καθώς ο άξονας διάσπασης είναι (περίπου) κάθετος στο επίπεδο των ατόμων υδρογόνου του CH₃, είναι λογικό να υποθέσουμε ότι η δόνηση ομπρέλας (ν_2 mode) θα έχει την μεγαλύτερη πιθανότητα διέγερσης κατά τη φωτοδιάσπαση.

Όπως και προηγούμενες μελέτες,¹⁷ η εικ. 5.3 δείχνει ότι η διέγερση της ν_2 δόνησης είναι μεγαλύτερη για το κανάλι που παράγει Br παρά γι' αυτό που παράγει Br*. Ειδικότερα, από τις κατανομές κινητικής ενέργειας φαίνεται ότι το Br έχει μέγιστο κατά 1-2 quanta ψηλότερα από το Br*. Οι Hess et al.⁶ αποδίδουν το φαινόμενο στη διαφορά της κλίσης των δυναμικών ενεργειακών επιφανειών, και εξηγούν ότι η περισσότερο απότομη ¹Q₁ κατάσταση δίνει λιγότερο χρόνο για την αποδιέγερση του CH₃. Στη θεωρητική προσέγγιση των Morokuma et al.^{4, 18} για το CH₃I, οι δεσμοί C-H βρίσκονται σε γωνία 90° σε σχέση με το δεσμό C-I στην ¹Q₁ κατάσταση (δηλ. το CH₃ έχει επίπεδη γεωμετρία), ενώ στη ³Q₀ κατάσταση η γωνία αυτή αυξάνει στις 104° περίπου (δηλ. πυραμιδική γεωμετρία για το CH₃). Οι υπολογισμοί τροχιάς που έκαναν δείχνουν ότι είναι ευκολότερο να διεγερθεί η δόνηση ν_2 όταν το CH₃ είναι επίπεδο παρά όταν έχει σχήμα πυραμίδας, επομένως η διάσπαση στην κατάσταση ³Q₀ δίνει γενικά 'κρύο' CH₃, που συμφωνεί με τα ευρήματά μας για το Br*. Επιπλέον οι Morokuma et

α). επισημαίνουν ότι στην περίπτωση της διασταύρωσης η αλλαγή στη γεωμετρία του μεθυλίου από πυραμιδικό σε επίπεδο, προκαλεί σημαντικό βαθμό διέγερσης της δόνησης ομπρέλας του CH₃. Η συμπεριφορά αυτή επιβεβαιώνεται από τις εικόνες του Br όπου η κατανομή θραυσμάτων στους πόλους (τα οποία προέρχονται κυρίως από διασταύρωση) είναι αρκετά πλατύτερη από την κατανομή στο ισημερινό όπου τα θραύσματα προέρχονται από απευθείας διάσπαση.

5.3.3 Ποσοστό Br*/Br

Το ποσοστό της διασταύρωσης προσδιορίζεται από την κατανομή κινητικής ενέργειας του μεθυλίου αθροίζοντας μόνο τα θραύσματα με γωνία απόκλισης $20^\circ \geq \theta \geq -20^\circ$, δηλ. μόνο τους πόλους της εικόνας. Τα αποτελέσματα φαίνονται στην εικόνα 5.4. Η επιλογή αυτή δικαιολογείται από τα επιχειρήματα που αναπτύσσουμε παραπάνω και κυρίως από το γεγονός ότι η διέγερση για το Br είναι κάθετη ($\beta = -0.95$), επομένως οποιαδήποτε συνεισφορά στους πόλους προέρχεται από τη διασταύρωση. Στο μοντέλο Landau-Zener η πιθανότητα διασταύρωσης είναι ανάλογη με το $\exp\left(-\frac{c}{v}\right)$ όπου c είναι μια σταθερά που σχετίζεται με τη ισχύ σύζευξης (coupling strength) μεταξύ των καταστάσεων και τις κλίσεις των δυο ενεργειακών επιφανειών και v είναι η ταχύτητα του φωθοθραύματος στο σημείο της διασταύρωσης.¹⁹ Σημειώνουμε ότι για την C_{3v} γεωμετρία, η συμμετρία των καταστάσεων ³Q₀ (A₁) και ¹Q₁ (E) προβλέπει μηδέν σύζευξη (A₁ ⊗ E = E). Η μη μηδενική σύζευξη πιθανότατα προκαλείται από φαινόμενο Jahn-Teller (e ⊗ E) στη C_{3v} συμμετρία της ¹Q₁ κατάστασης μέσω της ν₆ (e συμμετρία) δόνησης rocking.⁴ Η εικόνα 5.4 έρχεται καθαρά σε αντίθεση με το μοντέλο Landau-Zener καθώς η τάση για διασταύρωση μειώνεται όσο αυξάνει η κινητική ενέργεια του Br και επομένως το v . Πράγματι αγνοώντας τα σημεία μεταξύ των 3350 (~220 nm) και 3500 cm⁻¹ (~224 nm), τα υπόλοιπα σημεία ταιριάζουν σε μια ευθεία γραμμή.

5.3.4 Μερικές ενεργοί διατομές απορρόφησης

Η συνολική διατομή απορρόφησης του CH₃Br⁷ φαίνεται στο σχήμα 5.5. Για να εξάγουμε τις μερικές ενεργούς διατομές των επιμέρους καταστάσεων ε(³Q₀), ε(³Q₁) και ε(¹Q₁) οι οποίες αποτελούν την ταινία A, είναι απαραίτητο να γνωρίζουμε τα σχετικά ποσοστά του Br ως προς το Br* που παράγεται από κάθε κατάσταση. Από την κατανομή κινητικής ενέργειας

του CH₃ στην εικόνα 5.3 προσδιορίζουμε το λόγο
$$\frac{[Br]_{\text{direct}} + [Br]_{\text{indirect}}}{[Br^*]} \equiv A$$

προσαρμόζοντας στην πειραματική κατανομή δυο συναρτήσεις Gaussian όπου, [Br]_{indirect} και [Br]_{direct} αντιπροσωπεύουν την ποσότητα του Br που παράγεται από διασταύρωση και

απευθείας αντίστοιχα. Επομένως το σχετικό ποσοστό του Br* που παράγεται δίδεται από τη σχέση :

$$\frac{[\text{Br}^*]}{[\text{Br}^*] + [\text{Br}]_{\text{indirect}} + [\text{Br}]_{\text{direct}}} = \frac{1}{1 + A} \quad \text{Εξ. 5.2}$$

και τα αποτελέσματα βρίσκονται στον πίνακα 5.2 :

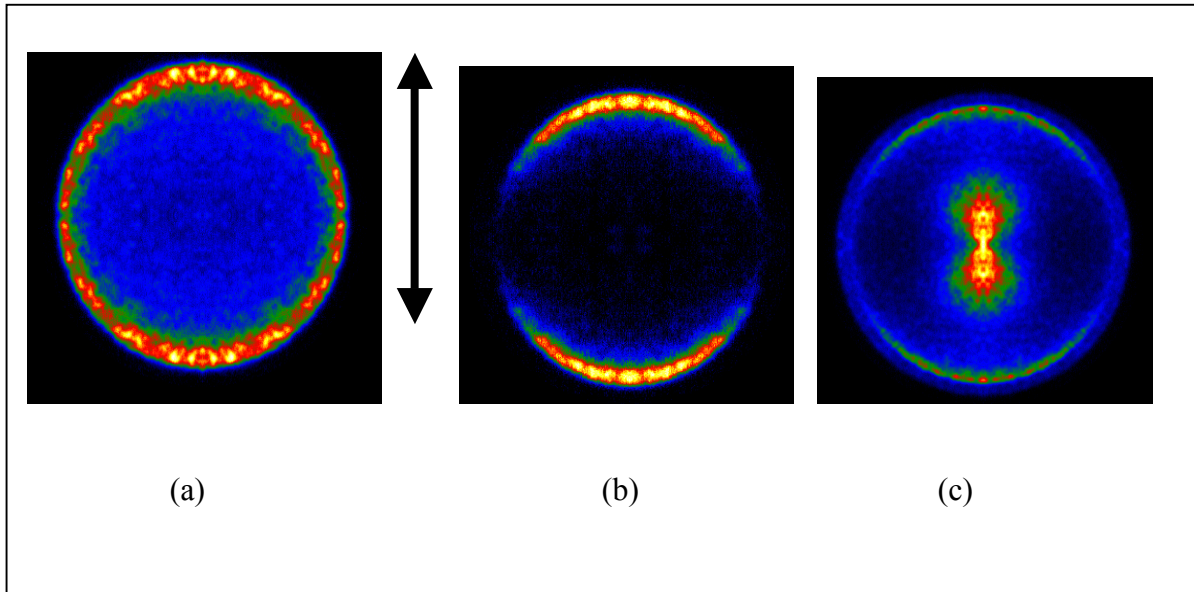
Πίνακας 5.2		
Μήκος κύματος (nm)	$\frac{[\text{Br}]_{\text{indirect}}}{[\text{Br}^*] + [\text{Br}]_{\text{indirect}}}$	$\frac{[\text{Br}^*]}{[\text{Br}^*] + [\text{Br}]_{\text{indirect}} + [\text{Br}]_{\text{direct}}}$
	(±0.02)	(±0.05)
218	0.15	0.61
220	0.14	0.54
220.25	0.22	0.46
220.50	0.23	0.50
220.75	0.32	0.48
221	0.31	0.47
222	0.30	0.40
223	0.30	0.41
224	0.23	0.48
225	0.20	0.54
226	0.19	0.50
230	0.25	0.54
235	0.27	0.50
240	0.31	0.46
245	0.38	0.46

Χρησιμοποιώντας την εξίσωση 5.2 και την ολική ενεργό διατομή της εικόνας 5.5 εξάγουμε την συνεισφορά της κατάστασης ³Q₀ στα μήκη κύματος που μελετήσαμε. Τα αποτελέσματα βρίσκονται επίσης στην εικόνα 5.5. Αγνοώντας για μια ακόμα φορά τα σημεία μεταξύ 220 και 224 nm, παρατηρούμε ότι μια συνάρτηση Gaussian ταιριάζει πολύ καλά στα πειραματικά σημεία καθώς και στα δυο σημεία των van Veen *et al.*⁵ Αυτή η Gaussian αντιπροσωπεύει την διατομή απορρόφησης ($\epsilon(^3Q_0)$) της ³Q₀ κατάστασης. Αφαιρώντας αυτή τη συνεισφορά από την ολική διατομή παίρνουμε μια κατανομή στην οποία μπορούμε να προσαρμόσουμε 2 Gaussian κατανομές που αντιστοιχούν πλέον στις διατομές $\epsilon(^3Q_1)$ και $\epsilon(^1Q_1)$. Παρόμοια ανάλυση έκαναν και οι van Veen *et al.*⁵ βασισμένοι σε δυο σημεία που είχαν τότε στη διάθεσή τους (193 και 222 nm). Ο μεγαλύτερος αριθμός μηκών κύματος που παρουσιάζουμε εδώ επιτρέπει περισσότερο ακριβή προσδιορισμό των μερικών ενεργών διατομών. Η υπόθεση του σχήματος Gaussian για τις μερικές ενεργές διατομές εξασθενεί κάπως από το γεγονός ότι παρατηρούμε μια ανωμαλία μεταξύ 221 και 224 nm, την οποία φυσικά μια Gaussian αδυνατεί να προβλέψει, επομένως η δυναμική του συστήματος στο

σημείο αυτό είναι διαφορετική. Αν υπάρχουν περισσότερες τέτοιες περιοχές δεν μπορεί να εξαχθεί από τα διαθέσιμα δεδομένα, αλλά χρειάζεται περισσότερη μελέτη σε στενότερες περιοχές μήκους κύματος ώστε να ξεκαθαρίσει τελείως η ακριβής μορφή της διατομής απορρόφησης της Α ταινίας.

Αναφορές Κεφαλαίου 5

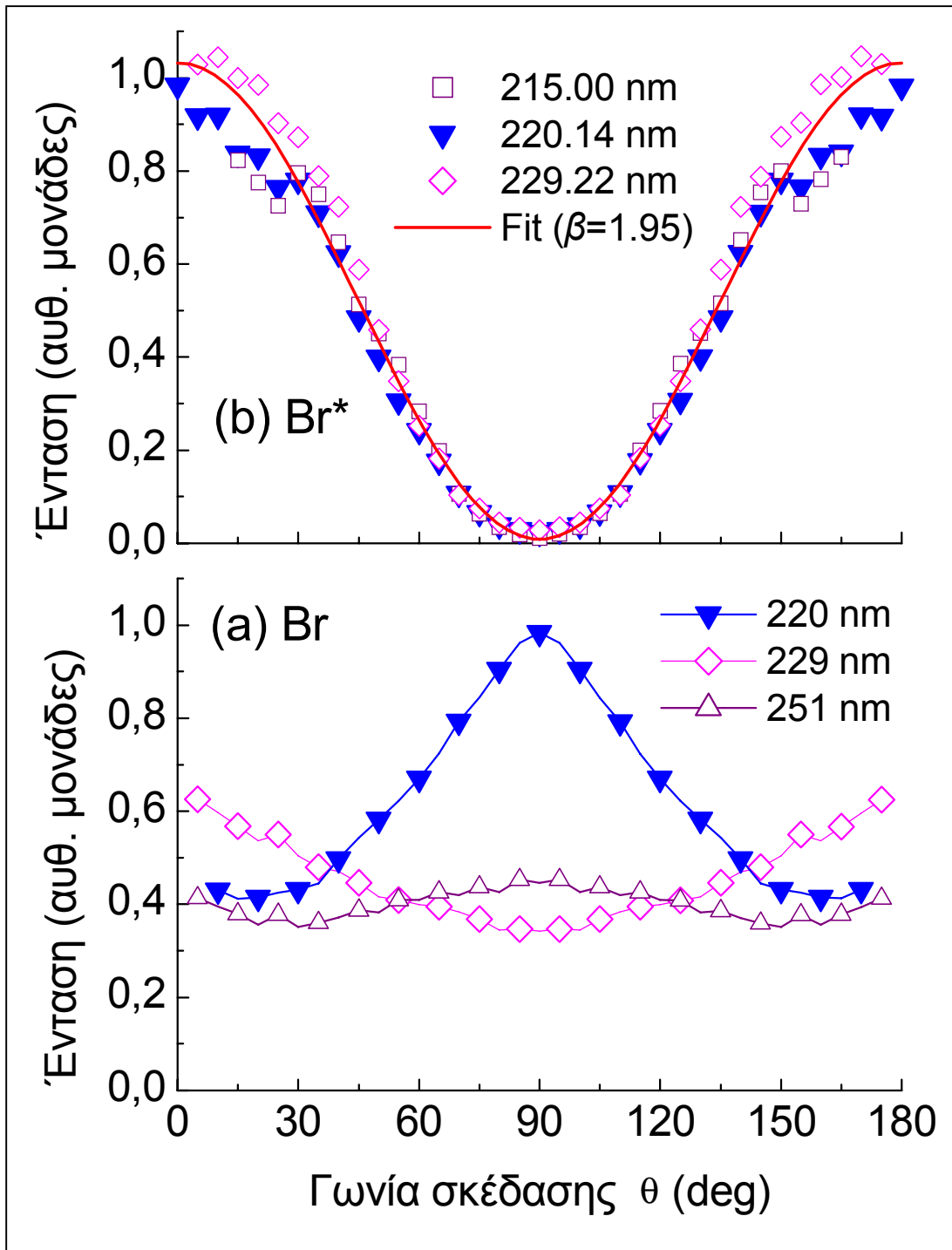
- 1 “Scientific Assessment of Ozone Depletion: 1991” (World Meteorological Organization, Geneva, 1992) p. 4.15.
- 2 “Methyl Bromide: Its atmospheric science, technology, and economics” (United Nations Environment Program, Nairobi, Kenya, 1992).
- 3 S. C. Wofsy, M. B. McElroy, and Y. L. Yung, *Geophys. Res. Lett.* **2**, 215 (1975).
- 4 Y. Amamatsu, S. Yabushita, and K. Morokuma, *J. Chem. Phys.* **104**, 9784 (1996) and references therein.
- 5 G. N. A. van Veen, T. Baller, and A. E. de Vries, *Chem. Phys.* **92**, 59 (1985).
- 6 W. P. Hess, D. W. Chandler, and J. W. Thoman Jr., *Chem. Phys.* **163**, 277 (1992).
- 7 W.B. DeMore, S.P. Sander, D.M. Golden, R.F. Hampson, M.J. Kurylo, C.J. Howard, A.R. Ravishankara, C.E. Kolb, M.J. Molina, "Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling", Evaluation No. 11, JPL Publication 94-26, Jet Propulsion Laboratory, Pasadena CA, 1994.
- 8 R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **8**, 382 (1940).
- 9 R. S. Mulliken, *Phys. Rev.* **61**, 277 (1942).
- 10 R. S. Mulliken and E. Teller, *Phys. Rev.* **61**, 283 (1942).
- 11 G. N. A. van Veen, T. Baller, A. E. de Vries, and N. J. A. van Veen, *Chem. Phys.* **87**, 405 (1984).
- 12 A.T.J.B. Eppink and D. H. Parker, *Rev. Sci. Instrum.* **68**, 3477 (1997).
- 13 R.N. Zare, *Mol. Photochem.* **4**, 1 (1972).
- 14 S. Yang and R. Bersohn, *J. Chem. Phys.* **61**, 4400 (1974).
- 15 R.K. Sander and K.R. Wilson, *J. Chem. Phys.* **63**, 4242 (1975).
- 16 M. Dzvoniik, S. Yang, and R. Bersohn, *J. Chem. Phys.* **61**, 4408 (1974).
- 17 D. W. Chandler, M. H. M. Janssen, S. Stolte, R. N. Strickland, J. W. Thoman, Jr., and D. H. Parker, *J. Phys. Chem.* **94**, 4839 (1990).
- 18 Y. Amamatsu, K. Morokuma, and S. Yabushita, *J. Chem. Phys.* **94**, 4894 (1991).
- 19 R.D. Levine and R.B. Bernstein, *Molecular Reaction Dynamics and Chemical Reactivity* (Oxford press, NY 1987), p. 377.



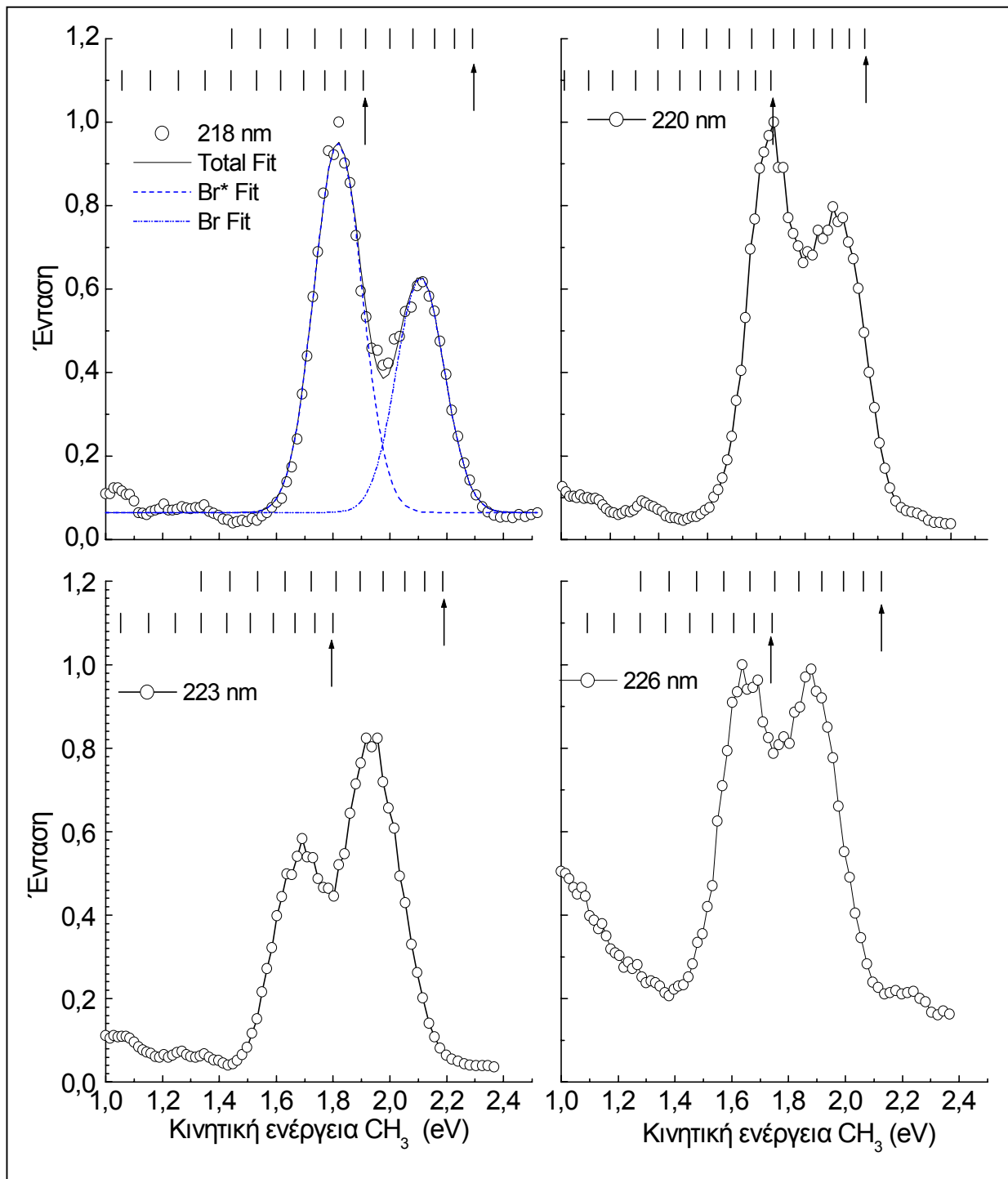
Σχήμα 5.1: (a) Προβολή του Br(²P_{3/2}) μετά τη φωτοδιάσπαση του CH₃Br στα 229.22 nm.

(b) Προβολή του Br(²P_{1/2}) μετά τη φωτοδιάσπαση του CH₃Br στα 229.22 nm.

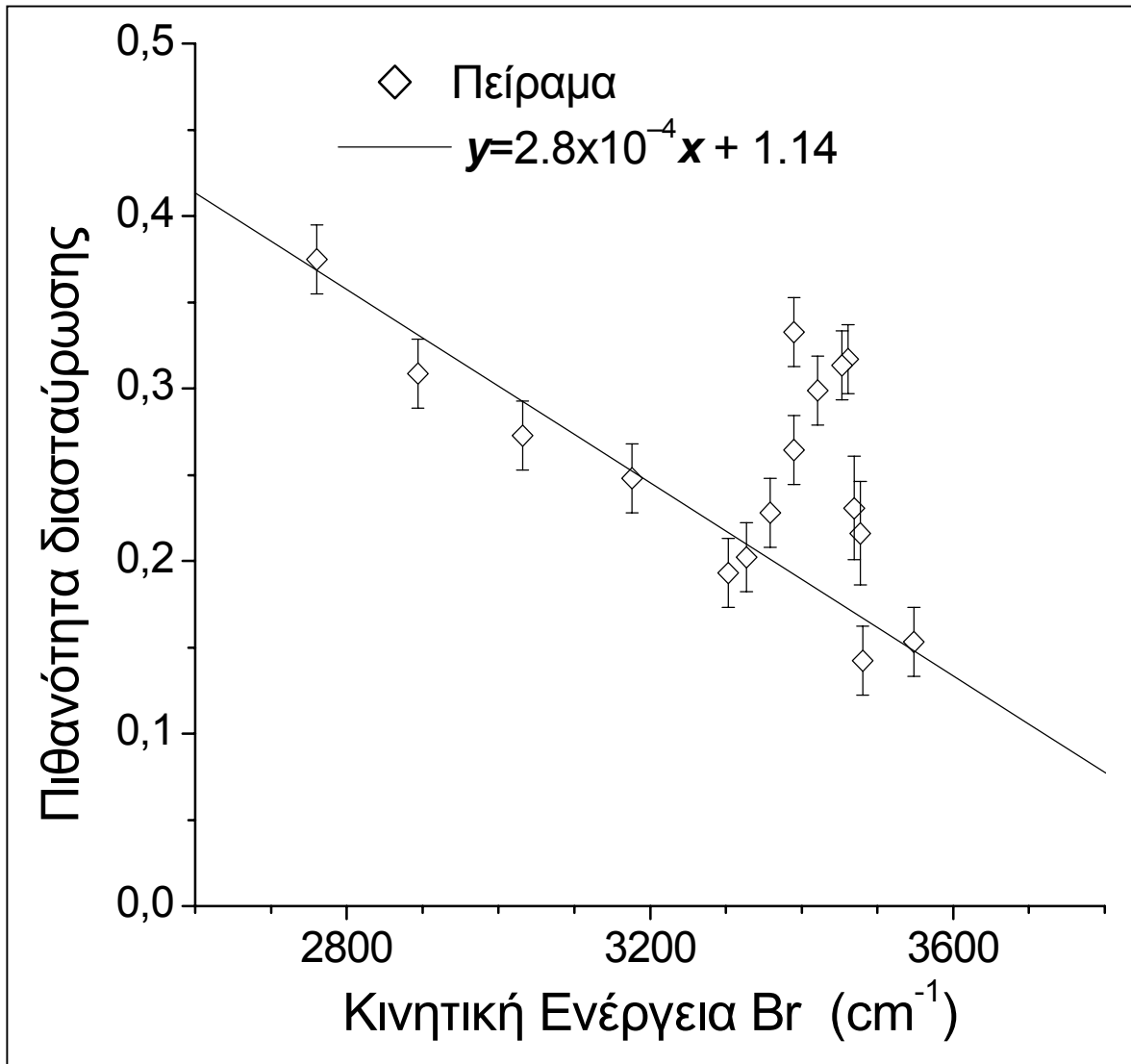
(c) Προβολή του θραύσματος CH₃ μετά τη φωτοδιάσπαση του CH₃Br στα 218 nm. Το βέλος είναι η διεύθυνση πόλωσης του laser. Η ένταση στο κέντρο της εικόνας του CH₃ οφείλεται σε φωτοδιάσπαση clusters (CH₃I)_{N=2,3,4...}



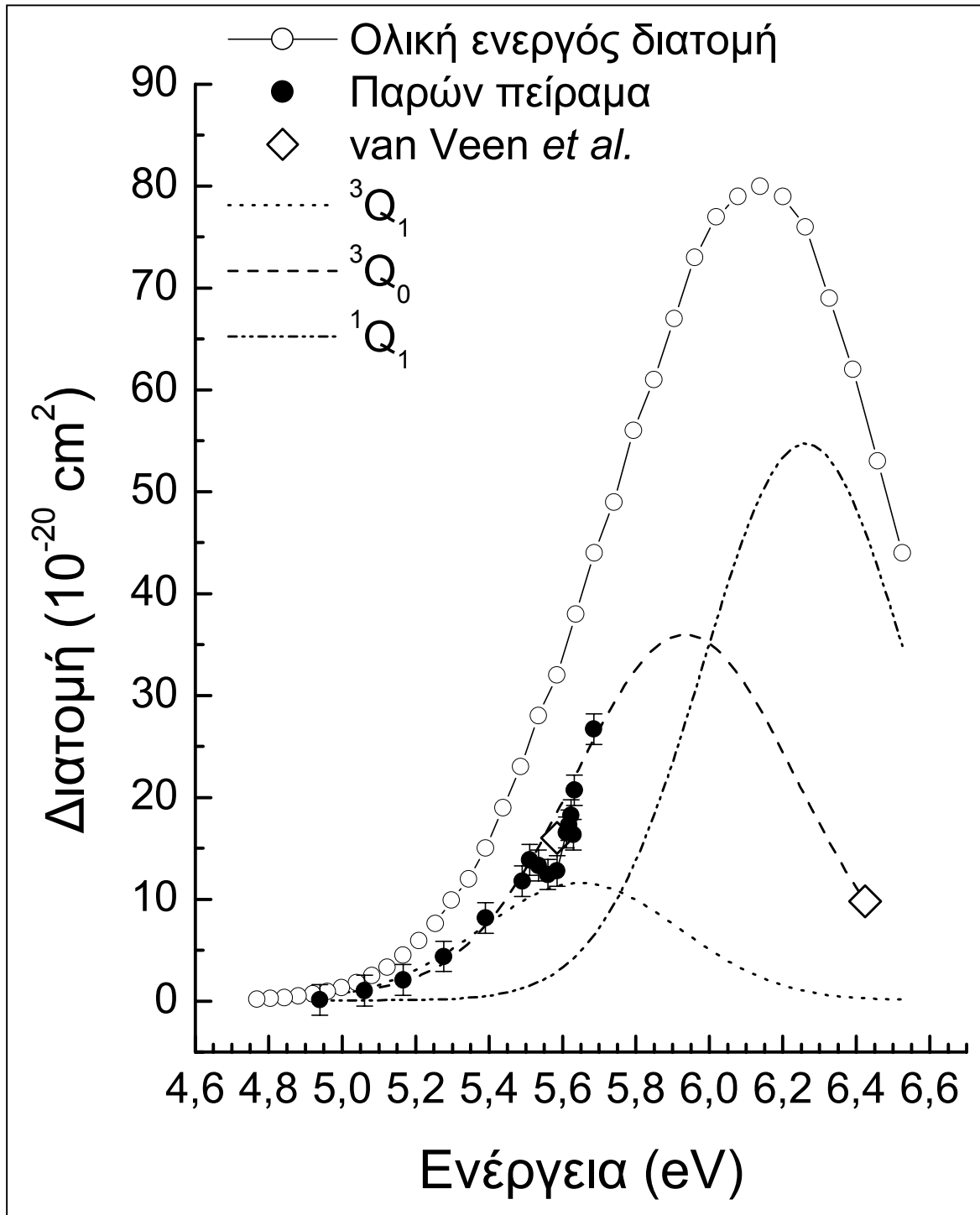
Σχήμα 5.2 : (α) Γωνιακή κατανομή του θραύσματος $Br(^2P_{3/2})$ σε διάφορα μήκη κύματος. (β) Γωνιακή κατανομή του θραύσματος $Br(^2P_{1/2})$ σε διάφορα μήκη κύματος



Σχήμα 5.3 : Κατανομές κινητικής ενέργειας για το μεθύλιο. Οι γραμμές είναι υπολογισμένες ενέργειες που αντιστοιχούν στη παραγωγή CH₃(ν₂, J=0), και το βέλος δείχνει την υπολογισμένη θέση του CH₃(ν₂, J=0) για τα Br και Br* αντίστοιχα. Η κορυφή στο ~1 eV στα 226 nm, οφείλεται σε φωτοδιάσπαση cluster (CH₃Br)_{N=2,3,4...}



Σχήμα 5.4 : Πιθανότητα διασταύρωσης $\left(\frac{[Br]_{indirect}}{[Br^*] + [Br]_{indirect}} \right)$ ως συνάρτηση της κινητικής ενέργειας του Br



Σχήμα 5.5 : Ολική και μερικές ενεργές διατομές απορρόφησης για την A ταινία του CH₃Br

**6 ΔΙΕΓΕΡΣΗ CH₃I ΜΕ ΧΡΗΣΗ NS, PS, ΚΑΙ FS ΠΑΛΜΩΝ
LASER**

Περίληψη

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μελέτης της διέγερσης του μεθυλοιωδίδιου (CH₃I) στο συνεχές της Α ταινίας απορρόφησης. Στη μελέτη χρησιμοποιήσαμε παλμική δέσμη laser με φωτόνια ενέργειας 5 eV και διάρκειας παλμών 15 ns, 5 ps και 500fs. Χρησιμοποιώντας την τεχνική της χαρτογράφησης ταχύτητας καταγράψαμε εικόνες των ιόντων I⁺ και CH₃⁺ και των παραγόμενων φωτοηλεκτρονίων. Οι παρατηρούμενες διαδικασίες είναι η μονοφωτονική φωτόλυση και ο ιονισμός πολλαπλών σταδίων του CH₃I με τη δεύτερη να κυριαρχεί σε στενούς παλμούς laser. Τα φάσματα φωτοηλεκτρονίων (φάσματα PES) που λάβαμε από τη χαρτογράφηση ταχύτητας δείχνουν ότι η διφωτονική διέγερση του CH₃I μέσω της απωστικής Α ταινίας οδηγεί στην παραγωγή διεγερμένων ιόντων CH₃I⁺ με κατανομές έντασης που δεν ακολουθούν την αρχή Franck-Condon. Οι κατανομές δονητικής ενέργειας που λαμβάνονται συγκρίνονται με πειράματα Φωτοηλεκτρονικής Φασματοσκοπίας Μηδενικής Ενέργειας (Zero Electron Kinetic Energy - ZEKE) και μετρήσεις φωτοηλεκτρονίων σε μαγνητικό σωλήνα (magnetic bottle PES) που έγιναν υπό παρόμοιες συνθήκες. Οι εικόνες για τα I⁺ και CH₃⁺ εμφανίζουν σημαντική ανισοτροπία και η γωνιακή τους κατανομή διαφέρει σημαντικά για διαφορετικού χρονικού μήκους παλμούς. Όσο προχωράμε σε στενότερους παλμούς laser ο πολυφωτονικός ιονισμός του CH₃I ακολουθούμενος από τη διάσπαση του ιόντος CH₃I⁺ κυριαρχούν στο παρατηρούμενο σήμα.

6.1 Εισαγωγή

Η φωτοδιέγερση του μεθυλοιωδίδιου στην A ταινία απορρόφησης παράγει ρίζες μεθυλίου και ιωδίου, οι τελευταίες τόσο στη βασική ($^2P_{3/2}$) όσο και στη spin-orbit διεγερμένη κατάσταση ($^2P_{1/2}$) τις οποίες στο εξής θα συμβολίζουμε I και I* αντίστοιχα. Από τη βασική κατάσταση είναι ενεργειακά δυνατή η διέγερση σε τρεις απωστικές ηλεκτρονικές καταστάσεις που ο Mulliken^{1,2,3} συμβολίζει 3Q_0 , 3Q_1 , and 1Q_1 . Η κατάσταση 3Q_0 καταλήγει ασυμπτωτικά σε παραγωγή CH₃+I*, ενώ διέγερση στις καταστάσεις 3Q_1 και 1Q_1 καταλήγει στην δημιουργία CH₃+I. Παρά το μεγάλο αριθμό πειραμάτων για τη συγκεκριμένη διαδικασία φωτοδιάσπασης που συνοψίζονται σε διάφορα άρθρα,^{4,5,6} δεν είναι γνωστή με βεβαιότητα η συνεισφορά της κάθε κατάστασης στη συνολική απορρόφηση της A ταινίας. Πρόσφατα προσδιορίστηκε⁷ η μερική διατομή απορρόφησης για κάθε μια κατάσταση με χρήση πάλι της τεχνικής της χαρτογράφησης ταχύτητας⁸, δείχνοντας τη δυνατότητα της να λύνει περίπλοκα προβλήματα στη χημική δυναμική. Σε αντίθεση με προηγούμενες μελέτες⁹, βρέθηκε ότι η κατάσταση 1Q_1 συνεισφέρει λιγότερο από 1% στο συνολικό φάσμα απορρόφησης της A ταινίας.

Επειδή έχει μεγάλη ενεργό διατομή απορρόφησης, η περιοχή της A ταινίας προσφέρει τρόπο για να διεγερθούν μόρια CH₃I σε υψηλότερες διεγερμένες καταστάσεις ή για να μελετηθεί η δομή του CH₃I⁺ με φωτοϊονισμό, μια προσέγγιση που εισάχθηκε από τον Colson.¹⁰ Για το μεθυλοιωδίδιο, τέτοιου είδους φωτοϊονισμός δυο σταδίων μέσω ενδιάμεσης κατάστασης μελετάται στη βιβλιογραφία τόσο με ZEKE^{11,12,13} όσο και με συνηθισμένη Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων (PES).¹⁴ Έχουν γίνει δυο ανεξάρτητα πειράματα ZEKE στα οποία χρησιμοποιήθηκαν παλμοί ns laser, ενώ στο πείραμα με συνήθη φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία χρησιμοποιήθηκαν παλμοί laser διάρκειας 2.5 ps και μήκους κύματος 252.5 ή 251 nm. Κάθε μια από τις παραπάνω μελέτες αναφέρει ότι κατά τον φωτοϊονισμό διεγείρονται και οι έξι κανονικοί τρόποι δόνησης του CH₃I. Τα ευρήματα αυτά βασίζονται σε υπολογισμούς των παραμέτρων Franck-Condon (FCF) για τη διέγερση από τη βασική κατάσταση του ουδετέρου στη βασική κατάσταση του ιόντος, οι οποίοι δείχνουν ότι μόνο μεταβάσεις με $\Delta v=0$ πρέπει να έχουν σημαντική ένταση. Η συμπεριφορά αυτή αποδόθηκε στην ενδιάμεση A ταινία όπου το CH₃I αρχίζει να τεντώνει το δεσμό C-I κατά την φωτοδιάσπαση λίγο πριν να απορροφήσει ένα δεύτερο φωτόνιο και ιονιστεί. Η μεταβολή στο μήκος του δεσμού C-I τροποποιεί αρκετά τους παράγοντες Franck-Condon ώστε και οι υπέρτονες μεταβάσεις να αποκτούν σημαντική ένταση.

Θεωρητική μελέτη του διφωτονικού ιονισμού του CH₃I στην A ταινία έχει γίνει από τους Abrashkevich and Shapiro,¹⁵ στους οποίους θα αναφερόμαστε στο εξής συντομογραφικά ως AS. Η ανάλυσή τους έρχεται σε ευθεία αντίθεση με τα πειραματικά δεδομένα και προβλέπει κυρίως διέγερση των δονήσεων συνδυασμού ν₃ και ν₂ (δόνηση ομπρέλας στο CH₃). Αρχικά αυτή η ασυμφωνία αποδόθηκε σε artifacts στις εντάσεις των κορυφών στα φάσματα ZEKE. Ωστόσο επειδή και οι εντάσεις στα φάσματα των Schultz and Fischer,¹⁴ (στο εξής τους αναφέρουμε συντομογραφικά SF) από την συνήθη PES, συμφωνούν με τις εντάσεις των φασμάτων ZEKE, η πιθανότητα να συμβαίνει κάτι τέτοιο είναι μικρή. Οι SF πρότειναν σαν εξήγηση ανακρίβειες στις δυναμικές επιφάνειες των ενδιάμεσων απωστικών καταστάσεων της A ταινίας. Επιπλέον ενδείξεις για αυτή την εξήγηση βρέθηκαν με μελέτη της κατανομής εσωτερικής ενέργειας του μεθυλίου με χαρτογράφηση ταχύτητας¹⁶. Οι SF επίσης τονίζουν τη δραματική αλλαγή στο σχήμα της δυναμικής επιφάνειας όταν γίνονται μικρές αλλαγές στο μήκος κύματος του laser φωτόλυσης, πράγμα που σημαίνει ότι μικρές μόνο αλλαγές στη γεωμετρία της ενδιάμεσης κατάστασης προκαλούν τεράστιες αλλαγές στο PES φάσμα. Για να επιβεβαιώσουμε την πρόταση αυτή των SF παρουσιάζουμε το φωτοηλεκτρονικό φάσμα της διέγερσης του CH₃I με δυο φωτόνια μήκους κύματος 248 nm όπως μετρήθηκε με χαρτογράφηση ταχύτητας φωτοηλεκτρονίων. Επιπλέον καταγράφουμε την κατανομή ταχυτήτων των ιόντων I⁺ και CH₃⁺, από την οποία εξάγεται επιπλέον πληροφορία σχετικά με τον ανταγωνισμό του ιονισμού με τη φωτόλυση του CH₃I στην A ταινία απορρόφησης.

6.2 Πειραματικά

Η πειραματική συσκευή που χρησιμοποιήθηκε σε αυτή τη μελέτη είναι η κλασσική μας διάταξη για χαρτογράφηση ταχύτητας.^{17,18} Εν συντομία εκτονώνοντας μίγμα 5% CH₃I σε He μέσω μιας ιδιοκατασκευασμένης παλμικής βαλβίδας από πίεση P₀=1 atm στο θάλαμο της πηγής (P~1x10⁻⁶ T) παράγουμε ψυχρή μοριακή δέσμη και απομονώνουμε το κεντρικό της κομμάτι διαμέτρου ~0.8 mm με τη βοήθεια του skimmer και της τρύπας του απωθητή. Τη μοριακή δέσμη τέμνει κάθετα μια δέσμη laser η οποία παράγεται από laser χρωστικών το οποίο με τη σειρά του αντλείται από ένα KrF excimer laser. Το σύστημα αυτό έχει τη δυνατότητα να παράγει παλμούς διάρκειας 15ns , 5 ps και 500 fs.¹⁹ Η ίδια δέσμη laser χρησιμοποιείται τόσο για τη διέγερση του CH₃I στην A ταινία και για τον μη συντονισμένο ιονισμό είτε του μητρικού μορίου είτε των θραυσμάτων που προκύπτουν από τη φωτοδιάσπαση (I, I* ή CH₃). Το laser είναι κάθετα πολωμένο (παράλληλα στο επίπεδο του ανιχνευτή) και για την εστίασή του χρησιμοποιήθηκε φακός εστιακής απόστασης 20cm. Χρειάστηκε να μειώσουμε την ένταση της δέσμης laser ώστε να μην παράγουμε παραπάνω

από ~ 100 ιόντα ανά παλμό laser ώστε να αποφύγουμε φαινόμενα space charge. Η τυπική ένταση που χρησιμοποιήσαμε ήταν 500 μJ ανά παλμό. Τα παραγόμενα ιόντα ή ηλεκτρόνια επιταχύνονται με κατάλληλα ηλεκτρικά πεδία,¹⁸ κατά τον άξονα του φασματογράφου χρόνου πτήσης και ανιχνεύονται με ιδιοκατασκευασμένο ανιχνευτή θέσης.¹⁷ Η διάκριση των ιόντων που μας ενδιαφέρουν από τα υπόλοιπα που ιονίζονται από το laser γίνεται με παλμική λειτουργία του ανιχνευτή. Τα ιόντα που ανιχνεύουμε είναι τα ¹²C¹H₃⁺ και ¹²⁷I⁺. Οι λεπτομέρειες σχετικά με την επεξεργασία υπάρχουν στο κεφ. 2. Στην περίπτωση της καταγραφής φωτοηλεκτρονίων δεν χρειάζεται παλμική ενεργοποίηση του ανιχνευτή. Για την προστασία των φωτοηλεκτρονίων από το μαγνητικό πεδίο της γης χρησιμοποιούμε μαγνητική θωράκιση η οποία αποτελείται από δυο κομμάτια ομοκεντρικών κυλίνδρων (Ø140-Ø150 mm και Ø70-Ø80 mm) κατασκευασμένων από μ-metal.

6.3 Αποτελέσματα

Τυπικές πειραματικές εικόνες των φωτοηλεκτρονίων που παράγει ο διφωτονικός ιονισμός του μεθυλοιωδίδιου με παλμό laser 5 ps φαίνεται στο σχ. 6.1(a). Οι εικόνες στα 500 fs είναι παρόμοιες με αυτές των 5ps, ενώ αυτές των ns παλμών ήταν πολύ ασθενείς για να γίνει ανάλυση. Στις εικόνες φωτοηλεκτρονίων για τους 5 ps και 500 fs παλμούς υπάρχει μια πολύ έντονη κεντρική κηλίδα και μια σειρά ομόκεντρων δακτυλίων, με τον πιο έντονο να βρίσκεται στο εξωτερικό μέρος. Για τη βαθμονόμηση των εικόνων φωτοηλεκτρονίων χρησιμοποιούμε φωτοηλεκτρόνια NO η εικόνα των οποίων φαίνεται στο σχ. 6.1(b). Τα φωτοηλεκτρόνια αυτά παράγονται με διφωτονικό ιονισμό του NO (ενέργεια ιονισμού 9.26 eV) υπό ακριβώς τις ίδιες συνθήκες με τις οποίες λαμβάνεται και η εικόνα 6.1(a). Το φάσμα δείχνει μια σειρά τριών ανισότροπων δακτυλίων με το μέγιστο της έντασης τους να βρίσκεται κατά τη διεύθυνση του άξονα πόλωσης του laser.

Στα σχ. 6.2 και 6.3 φαίνονται χαρακτηριστικές εικόνες για τα ιόντα I⁺ και CH₃⁺ αντίστοιχα, οι οποίες παράγονται από την ακτινοβόληση του μεθυλοιωδίδιου στα 248 nm. Η κατανομή ταχύτητας του I⁺ προϊόντος (και του CH₃) φαίνεται ότι εξαρτάται ισχυρά από τη διάρκεια του παλμού laser. Ειδικά σημειώνουμε ότι καθώς μειώνεται η διάρκεια παλμού οι εικόνες τείνουν να γίνουν περισσότερο ανισοτροπικές με όλο και μεγαλύτερη ένταση κατά μήκος της πόλωσης του laser και μείωση της «μέσης» της εικόνας κοντά στον ισημερινό. Επιπρόσθετα, τα διακρινόμενα δακτυλίδια της εικόνας 6.2(a), (ns παλμοί) δεν διακρίνονται σε ps όσο και σε fs παλμούς (εικόνες 6.2(b) και 6.2(c) αντίστοιχα). Στην εικόνα του CH₃⁺ του σχ. 6.3, δυο ασθενείς δίσκοι φαίνονται καθαρά σε υψηλές ταχύτητες πάνω στους οποίους

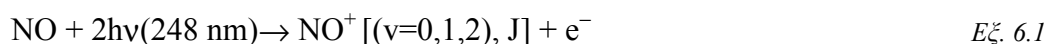
έχουμε μια πολύ ισχυρότερη ανισοτροπική αλλά συνεχή κατανομή κινητικής ενέργειας. Οι δυο ασθενείς δίσκοι προέρχονται από το μη συντονισμένο ιονισμό¹⁷ των θραυσμάτων μεθυλίου που σχηματίζονται από τα κανάλια που παράγουν και I ή I* μετά από απορρόφηση ενός φωτονίου.

Οι κατανομές κινητικής ενέργειας των φωτοηλεκτρονίων και των I⁺ που λαμβάνονται μετά από κατάλληλη επεξεργασία^{17,20} των εικόνων των φωτοηλεκτρονίων και του I⁺ φαίνονται στα Σχ. 6.4, 6.5 (φωτοηλεκτρόνια) και 6.6 (I⁺) αντίστοιχα. Χωρίσαμε την κινητική ενέργεια των ιόντων I⁺ σε τρία μέρη που τα ονομάζουμε εσωτερικό, μεσαίο και εξωτερικό. Η σχετική ένταση αυτών των μερών αλλάζει με τη διάρκεια των παλμών laser: το εσωτερικό μέρος παραμένει σχεδόν το ίδιο, ενώ τα άλλα δύο είναι τα ίδια για ps και fs παλμούς αλλά αλλάζουν δραστικά για ns παλμούς.

6.4 Συζήτηση

6.4.1 Φωτοηλεκτρονικό Φάσμα

Στην περίπτωση του διφωτονικού ιονισμού του NO, η κατανομή ταχυτήτων αποτελείται από τρεις κορυφές που αντιστοιχούν στο σχηματισμό NO⁺(v=0,1,2) μέσω της διαδικασίας:



Η πειραματική διακριτική μας ικανότητα περιορίζεται από το μέγεθος ενός ιόντος στον ανιχνευτή, το οποίο τυπικά έχει 2-3 pixel πλάτους (~200 μm). Αυτό το μέγεθος σημείου είναι το ίδιο σε όλα τα σημεία του ανιχνευτή όπως επιβεβαιώνεται από την ικανότητά μας να μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε 3 Gaussian συναρτήσεις ίδιου πλάτους για να προσομοιώσουμε ικανοποιητικά στα δεδομένα μας (εικ. 6.4(a)). Η επιφάνεια κάτω από κάθε κορυφή αντιστοιχεί στον παράγοντα Franck-Condon για τη συγκεκριμένη μετάβαση και εφόσον και τα τρία πλάτη είναι τα ίδια η επιφάνεια της κάθε κορυφής θα είναι ανάλογη με το ύψος της. Οι θέσεις και οι παράγοντες Franck-Condon²¹ που υπολογίστηκαν με τη χρήση δυναμικών Morse για τα δυναμικά των NO και NO⁺ και θερμοκρασία 50 K φαίνονται στο ίδιο διάγραμμα και η συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα είναι άριστη. Αυτό δικαιολογεί τη χρήση της χαρτογράφησης ταχύτητας φωτοηλεκτρονίων ως κατάλληλης τεχνικής για ποσοτικές μετρήσεις φωτοηλεκτρονικών φασμάτων. Πρέπει να αναφερθεί ότι η κινητική ενέργεια που αντιστοιχεί στην πιο αργή κορυφή του φάσματος είναι μόλις 135 meV και ωστόσο μετριέται με την ίδια αποτελεσματικότητα και λόγο S/N όσο και οι υψηλότερες ενεργειακά κορυφές. Αυτή η αποτελεσματικότητα προέρχεται από τη επιτάχυνση των φωτοηλεκτρονίων σε ενέργειες of ≥ 750 eV, η οποία περιορίζει επιδράσεις από stray fields. Η

διακριτική ικανότητα ($\Delta E/E$) στο πιο εξωτερικό δαχτυλίδι του NO⁺($v=0$), είναι ~6%. Θεωρητικά κάποιος θα μπορούσε να μετρήσει φωτοηλεκτρόνια με κινητική ενέργεια 1 meV (πραγματικά ZEKE) οπότε η διακριτική ικανότητα της χαρτογράφησης ταχύτητας θα ήταν ~0.06 meV (0.5 cm⁻¹), μια διακριτική ικανότητα συγκρίσιμη με το εύρος μήκους κύματος συνηθισμένων ns συστημάτων laser!!

Η κατανομή κινητικής ενέργειας των φωτοηλεκτρονίων που φαίνεται στην εικόνα 4(β) αποτελείται από μια κυρίαρχη κορυφή που αποδίδουμε στην θεμελιώδη, και από μια σειρά σχετικά ισαπεχόντων κορυφών. Όπως έκαναν και στα πειράματα ZEKE^{12,13} και PES¹⁴, αρχικά αποδόσαμε τη δομή του φάσματος σε πρόοδο μόνο της v_3 υπέρτονης και προσομοιώσαμε το φάσμα μας με μια σειρά συναρτήσεων Gaussian ίδιου πλάτους όπως είχαμε κάνει και στην περίπτωση του NO. Αυτή η προσαρμογή «ενός τρόπου δόνησης» παρουσιάζεται μαζί με τις αναμενόμενες θέσεις της τάσης C-I στην εικ. 6.4(b). Η προσαρμογή δεν είναι καθόλου καλή σε σύγκριση με αυτή του φάσματος του NO (Σχ. 6.3a). Εφόσον και το φάσμα για τα φωτοηλεκτρόνια του NO και αυτό των φωτοηλεκτρονίων του CH₃I ελήφθησαν υπό τις ίδιες πειραματικές συνθήκες, δεν περιμένει κανείς κάποια μείωση στην πειραματική διακριτική ικανότητα ανάμεσα στα δυο. Βεβαίως υποθέτουμε ότι όλα τα φωτοηλεκτρόνια προέρχονται από τον ιονισμό του CH₃I. Επιπλέον υποθέτουμε (όπως και για το NO) ότι το εγγενές (intrinsic) πλάτος των κορυφών του φάσματος φωτοηλεκτρονίων του είναι μικρότερο από το τυπικό πειραματικό πλάτος. Το τυπικό πειραματικό πλάτος προσδιορίζεται από το μέγεθος ενός ιόντος στον ανιχνευτή (single ion event). Κατά συνέπεια οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι η υπόθεση πως μόνος ο τρόπος δόνησης v_3 μπορεί να εξηγήσει το φάσμα είναι λανθασμένη.

Φυσικά, η προσθήκη επιπλέον συναρτήσεων Gaussian θα βελτιώσει την ποιότητα προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων (εικ. 6.4c). Στην εικόνα αυτή φαίνεται η καλύτερη προσαρμογή του φάσματος χρησιμοποιώντας όλες τις πιθανές δονήσεις του CH₃I⁺ και τους συνδυασμούς τους όπως και οι SF. Η υπολογιζόμενη αβεβαιότητα είναι τουλάχιστον 2% του συνολικού πληθυσμού για τις ισχυρότερες κορυφές ($\geq 10\%$ του συνολικού $v > 0$ πληθυσμού) και ακόμα μεγαλύτερη για ασθενέστερες. Οι θέσεις και τα ύψη των γραμμικών φασμάτων (stick spectra) αντιστοιχούν στη θέση και την ένταση κάθε συνάρτησης Gaussian που χρησιμοποιήθηκε στην προσαρμογή. Επίσης φαίνονται οι θέσεις των δονήσεων που αντιστοιχούν στους 6 κανονικούς τρόπους δόνησης του CH₃I⁺ και στη $v_2(v=1), v_3$ σύνθετη δόνηση (combination band). Η συμφωνία μεταξύ των θέσεων της πρόβλεψης και των πειραματικών θέσεων είναι πολύ ικανοποιητική και τα φασματικά χαρακτηριστικά δίνονται

στον πίνακα 6.1. Δεν ήμασταν σε θέση να διακρίνουμε την υπέρτονης 3_0^3 από την 5_0^1 και την 6_0^2 από την $2_0^1 3_0^1$, καθώς βρίσκονται πολύ κοντά στο φάσμα, επομένως αναφέρουμε την συνολική τους συνεισφορά στην συνολική ένταση στο φάσμα.

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.1			
ΘΕΣΗ (pixels)	ΘΕΣΗ (eV)	ΕΝΤΑΣΗ ($\pm 10\%$)	ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ
192.7	0.466	1.40	$I^* \rightarrow I^+ + e^-$
186.5	0.437	7.14	0_0^0
173.5	0.378	1.42	3_0^1
163.0	0.333	0.84	6_0^1
159.4	0.319	0.73	3_0^2 και 5_0^1
150.5	0.284	1.31	2_0^1
143.8	0.259	0.99	3_0^3
133.5	0.224	1.09	$2_0^1 3_0^1$ and 6_0^2
127.0	0.202	1.01	3_0^4
115.0	0.166	0.85	$2_0^1 3_0^2$
110.0	0.152	0.73	3_0^5
101.0	0.128	0.55	2_0^2
95.7	0.115	0.28	6_0^3
92.8	0.108	0.38	$2_0^1 3_0^3$
88.5	0.098	0.66	3_0^6
83.0	0.086	0.37	5_0^2
76.0	0.072	0.6	1_0^1
68.8	0.059	0.85	4_0^1
65.0	0.053	0.15	$2_0^1 3_0^3$
59.6	0.045	0.84	3_0^7

Πίνακας 6.1: Εντάσεις, θέσεις και αποδόσεις φασμάτων (*spectra assignments*) των Gaussian συναρτήσεων που χρησιμοποιήσαμε στην αναπαράσταση του φάσματος της εικόνας 6.4c.

Στην εικόνα 6.5 καταγράφουμε τους πληθυσμούς κάθε δονητικής προόδου χωριστά και συγκρίνουμε τα αποτελέσματά μας με τα πειράματα ZEKE και τις θεωρητικές προβλέψεις. Παρατηρούμε ότι μόνο οι ν_2 , ν_3 και η σύνθετη δόνηση $\nu_2\nu_3$ λήφθηκαν υπόψη στους υπολογισμούς των AS. Χρησιμοποιήσαμε μια κλίμακα εντάσεων ώστε η ένταση της ν_3 ($\Delta\nu=4$) στο ZEKE φάσμα των SF να είναι ίδια με τη δική μας. Αν και ποσοτικά υπάρχει διαφορά ανάμεσα στα δικά μας δεδομένα και στις θεωρητικές προβλέψεις, υπάρχουν και

ενδιαφέρουσες ομοιότητες. Ειδικότερα παρατηρούμε ότι και στις δυο περιπτώσεις η v_3 δονητική ακολουθία παρουσιάζει πολλά τοπικά ακρότατα τα οποία στα δικά μας δεδομένα παρατηρούνται σε $\Delta v=1$ (ολικό μέγιστο), 4 και 7, ενώ στη θεωρία σε $\Delta v=1$, 5 και 9 (δεν φαίνεται). Αυτή η τάση δεν παρατηρήθηκε στα φάσματα ZEKE όπου η δόνηση v_3 δίνει μια μόνο κορυφή σε $\Delta v=4$. Επίσης οι εντάσεις των σύνθετων δονήσεων v_2v_3 μειώνονται περίπου γραμμικά μετά από την $2_0^13_0^2$ μετάβαση τόσο στους υπολογισμούς των AS όσο και στο δικό μας πείραμα, ενώ η τάση αυτή εμφανίζεται αντεστραμμένη στα πειράματα ZEKE. Στα ZEKE το κυρίαρχο χαρακτηριστικό του φάσματος είναι η $\Delta v=4$ μετάβαση ενώ στα φάσματα των SF (Εικ. 6.6(a)), στα δικά μας πειράματα και στους θεωρητικούς υπολογισμούς η θεμελιώδης ζώνη (origin band) είναι το κυρίαρχο χαρακτηριστικό. Οι SF απέδωσαν τη διαφορά στις σχετικές εντάσεις των υπέρτονων και της θεμελιώδους ανάμεσα στα ZEKE (ns παλμοί) και στα PES (ps παλμοί) πειράματα σε αυτό που ονομάζουν ταυτόχρονη (simultaneous) αντί για διαδοχική (sequential) απορρόφηση δυο φωτονίων. Με άλλα λόγια, λόγω του άμεσου ιονισμού που γίνεται με το laser στενού παλμού η άμεση ταυτόχρονη διαδικασία συνεισφέρει ένταση μόνο στην θεμελιώδη επειδή αυτή είναι η μετάβαση που κυριαρχεί στους παράγοντες FCF μεταξύ των βασικών καταστάσεων του ιόντος και του ουδέτερου. Αυτό το φαινόμενο ωστόσο δεν πρέπει να αλλάξει τις σχετικές εντάσεις των φασματικών χαρακτηριστικών σε μια υπέρτονη πρόοδο. Αν γινόταν αυτό τότε χρησιμοποιώντας ακόμα πιο ισχυρό πεδίο laser (δηλαδή πιο στενό παλμό) η σχετική ένταση της θεμελιώδους θα έπρεπε να είναι ακόμα μεγαλύτερη στα ps φάσματα. Παρατηρώντας την εικόνα 6.6(a) όπου φαίνονται οι κατανομές κινητικής ενέργειας φωτοηλεκτρονίων τόσο των ps όσο και των fs πειραμάτων, δεν φαίνεται κάτι τέτοιο και τα φάσματα PES για τα 500 fs και τα 5 ps είναι σχεδόν ταυτόσημα. Η ελαφρά διεύρυνση των κορυφών στο φάσμα των 500 fs προκαλείται από το μεγαλύτερο εύρος μήκους κύματος που έχει αυτός ο στενότερος παλμός. Κατά συνέπεια πιστεύουμε ότι η εξήγηση που προτείνουν οι SF είναι ανεπαρκής και δεν εξηγεί τις διαφορές ανάμεσα στα ZEKE και τα PES πειράματα.

Αθροίζοντας τη συνολική ένταση για κάθε δόνηση ($v>0$) καταλήγουμε στο ότι τη μεγαλύτερη τάση έχει η v_3 δόνηση(47%) ακολουθούμενη από τις v_6 (16%), v_2 (14%), v_2v_3 (10%), v_4 (6%), v_1 (4%) και v_5 (3%). Αυτά τα σχετικά ποσοστά των κορυφών με $v > 0$ που είναι το ~66% του συνολικού φωτοηλεκτρονικού φάσματος. Όχι μόνο υπάρχουν πλατιές πρόοδοι στη v_3 , αλλά επίσης κάθε δυνατός τρόπος δόνησης στο CH₃I⁺ έχει κάποιο πληθυσμό. Καθώς αυτή η μη-Franck-Condon συμπεριφορά είναι επίδραση της ενδιάμεσης Α-ταινίας η παρατηρούμενη δονητική κατανομή του CH₃I⁺ μπορεί να συγκριθεί με την

κατανομή στην εσωτερική ενέργεια κατά την διάσπαση του μεθυλοιωδίδιου στην A ταινία. Η αφαίρεση ενός ατόμου ιωδίου από το CH₃I οδηγεί στην ακύρωση (cancellation) δυο τρόπων δόνησης, του ν3(a) και του διπλά εκφυλισμένου ν6(e), που αντιστοιχούν στην εκτός άξονα κίνηση rocking του μεθυλίου. Οι άλλοι τέσσερις κανονικοί τρόποι δόνησης του CH₃I, ν1(a), που είναι η συμμετρική τάση του δεσμού C-H, ν2(a) που είναι η κίνηση ομπρέλλας, ν4(e) που είναι η ασύμμετρη τάση C-H και ν5(e) που είναι η rocking deformation του μεθυλίου, αντιστοιχούν στις ν1(a), ν2(a), ν3(e) και ν4(e) τρόπους δόνησης του CH₃, με περίπου τις ίδιες εσωτερικές συντεταγμένες.

Η κυριαρχία του ν3 τρόπου δόνησης στο CH₃I⁺ αναμένεται καθώς αντιστοιχεί στη διεύθυνση διάσπασης στο CH₃I κατά τη διέγερση στη A ταινία. Μελέτες της κατανομής πληθυσμού του CH₃ δείχνουν ότι η μεθυλική ρίζα που παράγεται μαζί με βασικής κατάστασης άτομα ιωδίου έχει ιδιαίτερα σημαντικά ποσοστά διέγερσης στην ν2 κίνηση (ομπρέλλας). Αντίθετα το μεθύλιο που παράγεται μαζί με το I* είναι σχετικά κρύο (μη διεγερμένο). Το ποσοστό των I ατόμων στα 248 nm είναι ~20%, με το ~30% των θραυσμάτων μεθυλίου αυτού του καναλιού να βρίσκεται σε ν=0. Επομένως ο εναπομείνας ν2 πληθυσμός σε ν>0 είναι 14% που συμφωνεί με την τάση 14% που βρίσκουμε για τη διέγερση στο ν2 του CH₃I⁺.

Η άλλη συντεταγμένη διάσπασης, ν6, επίσης έχει πληθυσμό CH₃I⁺. Όταν το ουδέτερο μόριο γεμίζει θερμικά αυτό τον τρόπο δόνησης, η επιπλέον ενέργεια μετατρέπεται σχεδόν αποκλειστικά σε μεταφορική ενέργεια στα θραύσματά του¹⁶. Πιστεύουμε ότι η σύζευξη μεταξύ της κυρίαρχης και οπτικά ενεργής κατάστασης ³Q₀ (με συμμετρία A₁, η οποία καταλήγει σε I*) και της υψηλότερης ενεργειακά ¹Q₁ κατάστασης (με συμμετρία E, η οποία καταλήγει σε I) προκαλείται από φαινόμενο Jahn-Teller (e⊗E) της C_{3v} συμμετρίας της ¹Q₁ κατάστασης μέσω της ν6 (συμμετρία e) δόνησης rocking. Αυτή η διαδικασία διασταύρωσης καταλήγει στην παραγωγή ατόμων I με ποσοστό 20% όπως αναφέρθηκε παραπάνω. Για μια ακόμα φορά αυτό το ποσοστό I/I* είναι συγκρίσιμο με την κατά 16% τάση για την ν6 κίνηση στο CH₃I⁺ που είδαμε πιο πάνω. Σχετικά με τη συνδυασμένη δόνηση ν2ν3 μπορούμε σε πρώτη προσέγγιση να υποθέσουμε ότι η τάση της θα πρέπει να ισούται με το γινόμενο των τάσεων των επιμέρους δονήσεων δηλαδή 47%*14%=7%, το οποίο είναι κοντά στην τιμή του 10% που προσδιορίστηκε από τις προσομοιώσεις των φασμάτων μας.

Η συνολική δράση για τη ν1 τάση (τάση C-H) στο CH₃ που προέρχεται από τη φωτόλυση του CH₃I στα 248 nm αναφέρθηκε στη βιβλιογραφία¹⁶ να είναι ~8%, με μέγιστο

της «δραστηριότητας» στο κανάλι που παράγει I. Στην αναφορά 16 και σε προηγούμενες μετρήσεις TOF, είναι δύσκολο να διαχωριστούν ποσοτικά οι κινήσεις τάσης του δεσμού C-H ν1 και ν3, ενώ η δράση της ν3 δεν είναι ορατή στην εκπομπή IR του και σε μετρήσεις REMPI που έχουν αναφερθεί. Οι μετρήσεις μας δείχνουν ότι η ν3 στο CH₃ (που αντιστοιχεί στη ν4 στο CH₃I⁺) είναι ενεργή αλλά σε λιγότερο βαθμό από τη ν1. Τέλος ένα μικρό ποσοστό (3%) της ν5 φαίνεται στο CH₃I⁺. Αυτή η κίνηση αντιστοιχεί στη ν4 στο CH₃, και πράγματι, ενδείξεις για ένα μικρό ποσοστό της κίνησης ν4 στο CH₃ έχει επίσης αναφερθεί στη βιβλιογραφία¹⁶.

Γενικότερα παρατηρούμε ότι τα σχήματα δονητικής διέγερσης που παρατηρούνται εδώ στο CH₃I⁺ είναι πολύ όμοιες με τις παρατηρούμενες για ρίζες CH₃ που παράγονται στο ίδιο μήκος κύματος διάσπασης. Αν και οι παρούσες παρατηρήσεις δεν είναι ποσοτικές υποδεικνύουν όμως ότι δύο πολύ διαφορετικές μετρήσεις –φασματοσκοπία ηλεκτρονίων η οποία επηρεάζεται από ενδιάμεσες καταστάσεις και φασματοσκοπία φωτοθραυσμάτων που κοιτά μόνο τελικά προϊόντα- δίνουν τελικά τα ίδια αποτελέσματα. Είναι αναμενόμενο ότι οι μετρήσεις PES μετράνε την ενεργειακή επιφάνεια σε πολύ νωρίτερα στάδια της διαδικασίας της φωτόλυσης από τις μετρήσεις των τελικών θραυσμάτων που ουσιαστικά γίνονται όταν η διαδικασία έχει φτάσει την ασύμπτωτο. Το ότι και οι δυο δίνουν ίδια αποτελέσματα, σημαίνει ότι οι τάσεις για δόνηση καθορίζονται στο στάδιο της απορρόφησης παρά από τις τοπολογικές λεπτομέρειες της δυναμικής επιφάνειας οι οποίες επηρεάζουν αργότερα το φαινόμενο της φωτοδιάσπασης. Αυτό επίσης εξηγεί το φαινόμενο που παρατήρησαν οι SF μεταβάλλοντας το μήκος κύματος μεταξύ των 252.5 και 251 nm : το PES φάσμα του CH₃I⁺ εξαρτάται δραστικά από το μήκος κύματος και η κύρια διαφορά είναι η σχετική συνεισφορά της 3₀¹ υπέρτονης στο φάσμα. Ωστόσο στο φάσμα PES όπου είναι παρούσα και μια δεύτερη ενδιάμεση κατάσταση, μπορεί να εμφανιστεί μια επιπλέον εξάρτηση από το μήκος κύματος για το δεύτερο βήμα της απορρόφησης (A→X(²Π_{3/2}) του CH₃I⁺) λόγω αυτοϊονισμού καταστάσεων Rydberg που καταλήγουν στην υψηλότερη ²Π_{1/2} spin-orbit κατάσταση. Πρέπει να σημειωθεί ότι οι αποδόσεις των δονήσεων του CH₃ της αναφοράς 16 είναι σχετικά αμετάβλητες με το μήκος κύματος. Σε κάθε περίπτωση η συμφωνία των τάσεων των υπέρτονων οι οποίες προσδιορίστηκαν με χαρτογράφηση ταχύτητας με αυτές που προκύπτουν από μελέτες φωτοδιάσπασης είναι πολύ ενθαρρυντική για την ορθότητα των φασματικών αποδόσεων του Σχ. 6.4.

Στο Σχ. 6.6(α) παρουσιάζονται οι κατανομές ενέργειας των φωτοηλεκτρονίων όπως προκύπτουν από τις κατανομές ταχύτητας. Από τις αποδόσεις του πίνακα 6.1 και χρησιμοποιώντας τη σχέση :

$$G(v) - G(v=0) = (\omega_e - \omega_e x_e)v - \omega_e x_e v^2 \quad \text{Εξ. 6.2}$$

λαμβάνονται τα ω_e και $\omega_e x_e$ από το διάγραμμα του $G(v)-G(v=0)$ ως προς v , το οποίο φαίνεται στο Σχ. 6.6(b). Τα αποτελέσματα που είναι τόσο στο σχήμα 6.5b όσο και στον Πίνακα 6.2, έχουν πολύ καλή συμφωνία με προηγούμενες φασματοσκοπικές μετρήσεις¹³.

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.2						
Τρόπος δόνησης	v_1	v_2	v_3	v_4	v_5	v_6
ω_e (cm ⁻¹)	2937±20	1241±15	496±10	3042±20	1415±10	861±10
$\omega_e x_e$ (cm ⁻¹)	—	—	6±2	—	—	—

Πίνακας 6.2 : Χρησιμοποιούμενες (estimation) συχνότητες για τους 6 κανονικούς τρόπους δόνησης του CH₃I⁺ που φαίνονται στο φωτοηλεκτρονικό φάσμα

Η σύγκριση των δικών μας αποτελεσμάτων και αυτών των SF για τα φωτοηλεκτρονικά φάσματα στα 252.5 nm (Σχ. 6.6α) είναι καλή σε εύρος μέχρι 0.2 eV. Αν και η συνολική ενέργεια για τα δυο φωτόνια στη δική μας περίπτωση είναι μόνο 99 meV (802 cm⁻¹) μεγαλύτερη από την ενέργεια διέγερσης των SF, παρατηρούμε ένα κατα πολύ μεγαλύτερο αριθμό υπέρτονων v_3 . Ειδικότερα, ενώ οι SF αδυνατούσαν να μετρήσουν με ακρίβεια φωτοηλεκτρόνια πέρα της $v=4$ υπέρτονης, εμείς παρατηρούμε 7 κβάντα διέγερσης στην τάση C-I και φτάνουμε έτσι στο ενεργειακό όριο που προβλέπεται για την ενέργεια των φωτονίων μας. Αυτή η ασυμφωνία μπορεί να αποδοθεί είτε σε πειραματικό περιορισμό των SF είτε σε εξαιρετικά ευαίσθητη δυναμική της A ταινίας. Ο πειραματικός περιορισμός των SF μπορεί να προέρχεται από τους εγγενείς περιορισμούς στη διαπερατότητα του αναλυτή μαγνητικού σωλήνα που χρησιμοποιήσαν το οποίο μπορεί να περιορίσει την παρατήρηση υπέρτονων μέχρι το ενεργειακό επίπεδο του $v=6$. Το μεγάλο πλεονέκτημα της μεθόδου απεικόνισης είναι ότι όχι μόνο προσφέρει συλλεκτική αποτελεσματικότητα γωνίας 4π , αλλά επιπλέον έχει ομοιόμορφη διαπερατότητα για όλες τις ταχύτητες των σωματιδίων. Επιπλέον επειδή η

χαρτογράφηση ταχύτητας είναι μέθοδος απόστασης πτήσης δεν χρειάζονται διορθώσεις Jacobian όπως στα περισσότερα TOF πειράματα.

6.4.2 Κατανομές κινητικής ενέργειας φωτοθραυσμάτων

6.4.2.1 Εικόνες ατόμων Ιωδίου

Στην εικ. 6.7 φαίνεται η κατανομή κινητικής ενέργειας για το θραύσμα I^+ . Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως μετά τη διέγερση στην Α ταινία το μόριο του μεθυλοιωδίδιου φωτοδιασπάται σε I και I^* με σχετικό ποσοστό $I/(I+I^*) \approx 20\%$. Επομένως ένας πιθανός μηχανισμός για το σχηματισμό του I^+ είναι μη συντονισμένος ιονισμός αυτών των ουδέτερων θραυσμάτων. Η ενέργεια των φωτονίων στο πείραμά μας είναι 4.987 eV, επομένως χρειαζόμαστε τουλάχιστον 3 φωτόνια για να ιονίσουμε το ιώδιο στη βασική κατάσταση (I.P. 10.454 eV) και δυο φωτόνια για να (αυτο)ιονίσουμε το I^* (I.P.=9.511 eV).

Ο ιονισμός του ατόμου του I επιβεβαιώνεται από την παρουσία αντίστοιχης κορυφής στην κινητική ενέργεια των φωτοηλεκτρονίων. Η κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων που παράγονται από το τριφωτονικό ιονισμό των ατόμων I είναι 4.5 eV, ενέργεια πολύ υψηλή για να παρατηρήσουμε τα ηλεκτρόνια αυτά υπό τις παρούσες πειραματικές συνθήκες καθώς με τη μέγιστη δυνατή τάση επιτάχυνσης 5 kV, και λόγω του μήκους του φασματογράφου TOF (45 cm), φωτοηλεκτρόνια με ενέργειες μεγαλύτερες από ~3 eV (όπως αυτά του τριφωτονικού ιονισμού του I) στο σύστημα κέντρου μάζας φεύγουν εκτός του ανιχνευτή μας. Ωστόσο υπάρχουν φωτοηλεκτρόνια προερχόμενα από το φωτοϊονισμό του I^* όπως δείχνει ο ώμος που διακρίνεται στις υψηλότερες κινητικές ενέργειες στο φάσμα της εικ. 6.4(b) τον οποίο αποδίδουμε σε αυτή τη διαδικασία. Αυτή η κορυφή μπορεί επίσης να αποδοθεί σε hot bands ($\Delta v = -1$) του CH₃I, όπως έχουν δείξει και άλλα πειράματα¹⁶. Σε κάθε περίπτωση η ένταση της κορυφής του ιονισμού του I^* είναι μικρή συγκρινόμενη με τις υπόλοιπες κορυφές στα φωτοηλεκτρονικό φάσμα για τους παλμούς 5 ps. Ο ιονισμός του ατόμου I (βασική κατάσταση) με τρία φωτόνια, ένα για τη διέγερση στην Α ταινία και άλλα δύο για τον ιονισμό, έχει ακόμα μικρότερη πιθανότητα καθώς τόσο ο ιονισμός του I^* όσο και ο φωτοϊονισμός του CH₃I είναι διφωτονικές διαδικασίες.

Αναμένουμε μικρό εύρος στην κατανομή κινητικής ενέργειας των I^* καθώς τα θραύσματα μεθυλίου που παράγονται μαζί με το I^* , έχουν βρεθεί να έχουν μικρή εσωτερική ενέργεια.²² Στην εικόνα 6.7 βλέπουμε ότι η κατανομή κινητικής ενέργειας του I^+ έχει δυο κορυφές και η θέση της κορυφής με τη μεγαλύτερη κινητική ενέργεια συμφωνεί με το σχηματισμό και τον ιονισμό ατόμων I^* . Για περαιτέρω επιβεβαίωση χρησιμοποιήσαμε ένα

laser χρωστικής και όμοιες πειραματικές συνθήκες για να φωτοδιασπάσουμε το μεθυλοιωδίδιο στα 248 nm και να ανιχνεύσουμε επιλεκτικά με συντονισμένο ιονισμό τα άτομα I στα 247.9 nm. Σε αυτή την περίπτωση η κύρια κορυφή εμφανίζεται στην κινητική ενέργεια που αναμένεται για μονοφωτονική διάσπαση του CH₃I σε CH₃ και I*. Επομένως ο μη συντονισμένος ιονισμός με το KrF laser στα 248 nm παράγει I⁺ μέσω δυο μηχανισμών, και η κορυφή υψηλότερης ενέργειας οφείλεται στον ιονισμό ατόμων I* που παράγονται με μονοφωτονική φωτοδιάσπαση του CH₃I.

Μια διαφορετική μέθοδος παραγωγής I⁺ είναι η φωτοδιάσπαση του CH₃I⁺, το οποίο παράγεται από τον φωτοιονισμό του CH₃I. Αυτό σημαίνει ότι τα ιόντα CH₃I⁺ απορροφούν ένα επιπλέον φωτόνιο, διεγείρονται στο συνεχές διάσπασης και διασπώνται σε I⁺ και CH₃ (ή I + CH₃⁺). Υπολογίσαμε την ενέργεια που απαιτείται για να διασπαστεί το CH₃I⁺ σε I⁺(³P₂) και CH₃ στα ~3.33 eV από τις ενέργειες ιονισμού των I (10.454 eV) και CH₃I (9.54 eV), και την ενέργεια διάσπασης του CH₃I (2.42 eV). Αν όλη η διαθέσιμη ενέργεια γίνει κινητική η κινητική ενέργεια του I⁺ θα είναι στην ίδια σχεδόν θέση με την κινητική ενέργεια του I* που προέρχεται από τη μονοφωτονική φωτοδιάσπαση του ουδέτερου CH₃I. Αν και οι περισσότερες από τις προηγούμενες μελέτες φωτοδιάσπασης του CH₃I⁺ έχουν γίνει σε χαμηλές ενέργειες διέγερσης^{23,24}, οι Szaflarski και El-Sayed²⁵ αναφέρουν κινητικές ενέργειες για τα θραύσματα I⁺ και CH₃⁺ μετά τον ιονισμό του CH₃I με laser 30 ps στα 266 nm. Αυτοί βρίσκουν μέση κινητική ενέργεια για το I⁺ στα 0.05±0.03 eV, που πλησιάζει αρκετά με την ενέργεια του αργού μέρους της εικ. 6.7a. Οι υπολογισμοί τους που έγιναν με στατιστικό μοντέλο βασισμένο στην προσεγγιστική φόρμουλα Franklin²⁵ συμφωνούν με τις πειραματικές μετρήσεις στα 266 nm. Ωστόσο στα 266 nm δεν είναι δυνατός ο άμεσος διφωτονικός ιονισμός του CH₃I όπως είναι στα 248 nm όπου γίνεται το πείραμά μας. Το φωτοηλεκτρονικό μας φάσμα δείχνει ότι το κυρίαρχο κανάλι στα 248 nm είναι ο (διφωτονικός) σχηματισμός CH₃I⁺, το οποίο στη συνέχεια διασπάται με ένα τρίτο φωτόνιο ενέργειας 5.0 eV. Επειδή το CH₃I⁺ σχηματίζεται με μεγάλο εύρος δονήσεων μπορούμε να αναμένουμε επίσης πλατιά κατανομή στις κινητικές ενέργειες του I⁺. Όταν αυξάνουμε την ένταση του laser μειώνοντας τη διάρκεια των παλμών, παρατηρούμε ότι το σχετικό ποσοστό της γρήγορης προς την αργή κορυφή στην κατανομή κινητικής ενέργειας του I⁺ μειώνεται. Αυτό σημαίνει ότι υπό αυτές τις συνθήκες, δηλαδή ισχυρά πεδία η τάση για ιονισμό του CH₃I από την A ταινία είναι μεγαλύτερη από την τάση για διάσπαση.

6.4.2.2 Εικόνες μεθυλικής ρίζας

Στην εικόνα 6.3 φαίνεται το CH₃⁺ όπως παράγεται στα 248 nm με 5 ps laser. Παρότι η ρίζα μεθυλίου δεν απορροφά στην near-UV περιοχή του φάσματος, μπορεί κανείς με αρκετή ένταση laser να την ιονίσει με διφωτονικά μη συντονισμένο, τριφωτονικό ιονισμό όπως έχει παρατηρηθεί και προηγούμενα στο CH₃Br¹⁷ και στο CH₃I¹⁶. Οι δυο ασθενείς δίσκοι που φαίνονται σε υψηλές κινητικές ενέργειες στην εικ. 6.3 προέρχονται από αυτό τον μη συντονισμένο ιονισμό των θραυσμάτων του μεθυλίου που παράγονται μέσω των καναλιών που παράγουν επίσης I και I* μετά από μονοφωτονικό ιονισμό του CH₃I. Η κορυφή που αντιστοιχεί σε αυτή τη διαδικασία αναμένεται να παρουσιαστεί στα 0.14 eV στο φωτοηλεκτρονικό φάσμα. Δεν υπάρχει σημαντική κορυφή σε αυτή την ενέργεια, επομένως ο μη συντονισμένος ιονισμός των ριζών CH₃ είναι μικρός συγκρινόμενος με την παραγωγή CH₃⁺ από το CH₃I⁺. Στις εικόνες του CH₃⁺ από 500 fs παλμούς το ανισοτροπικό κεντρικό κομμάτι της εικόνας που προέρχεται από φωτοδιάσπαση του CH₃I⁺ κυριαρχεί τελείως σε σχέση με το σήμα από το διφωτονικό ιονισμό του CH₃ που βρίσκεται σε υψηλότερες ταχύτητες.

6.4.3 Γωνιακές κατανομές φωτοθραυσμάτων

Η συμμετρία της βασικής κατάστασης του CH₃I είναι A₁ και από τις τρεις καταστάσεις που παράγουν την A ταινία οι ³Q₁, ¹Q₁ έχουν συμμετρία E και η ³Q₀ έχει συμμετρία A₁. Θεωρώντας γρήγορη φωτοδιάσπαση και κατεύθυνση θραυσμάτων παράλληλα στον άξονα του δεσμού, η διέγερση στην ³Q₀ αποτελεί παράλληλη μετάβαση άρα θα παράγει γωνιακές κατανομές του τύπου $I(\theta) \propto \cos^2\theta$ ^{26,27} και αφού η ³Q₀ κατάσταση παράγει I* αναμένουμε για τον παράγοντα ανισοτροπίας β(I*)=2.0. Έχουν καταγραφεί ποιοτικά και ποσοτικά αποκλίσεις από αυτή την ιδανική τιμή⁷ λόγω μη αδιαβατικής διασταύρωσης μεταξύ των καταστάσεων ³Q₀ και ¹Q₁. Για το μήκος κύματος διέγερσης στα 248 nm η πειραματική παράμετρος ανισοτροπίας είναι β(I*) ≈ 1.8. Όπως έχουμε αποδόσει τις κορυφές κινητικής ενέργειας στο I⁺, ολοκληρώνοντας ανά γωνία μόνο τον εξωτερικό δακτύλιο της εικόνας θα πάρουμε τη γωνιακή κατανομή για το I*. Για τα πειράματα με ns παλμούς τα πειραματικά μας αποτελέσματα που φαίνονται στην εικ. 6.8a συμφωνούν με την τιμή β(I*)=1.8. Ωστόσο για τα πειράματα με ps και fs παλμούς οι γωνιακές κατανομές του I⁺ ακολουθούν μια cos⁴(θ) συναρτησιακή μορφή. Αυτό το αποτέλεσμα δεν διαφωνεί με την ανάλυσή μας καθώς όπως αναφέραμε και πιο πάνω, σε στενότερους παλμούς κυριαρχεί η διάσπαση του ιόντος CH₃I⁺ και όχι ο ιονισμός του I* που παράγεται από τη διάσπαση του ουδέτερου μορίου στην A ταινία.

Παραμένει το ερώτημα του γιατί έχουμε $\cos^4(\theta)$ γωνιακή κατανομή για τη φωτοδιάσπαση του CH₃I⁺. Όπως έχουμε αναφέρει, για διάσπαση ενός φωτονίου οι συναρτησιακές σχέσεις των γωνιακών κατανομών για τις δυο ακραίες περιπτώσεις είναι τύπου $\cos^2(\theta)$ and $\sin^2(\theta)$. Όταν παρατηρούνται και μεγαλύτερης τάσης όροι ‘ $\cos(\theta)$ ’, σημαίνει συνήθως είτε πολυφωτονική διαδικασία ή φαινόμενο ευθυγράμμισης.^{26,28,29,30} Η εξάρτηση από το $\cos^4(\theta)$ αναμένεται σε διφωτονική διέγερση και με τις δυο μεταβάσεις να είναι παράλληλες. Στο πείραμά μας το βήμα του φωτοιονισμού γίνεται με δυο φωτόνια και επομένως μια τέτοια διαδικασία μπορεί να παράγει ευθυγραμμισμένα παράγωγα ιόντα με $\cos^4(\theta)$ γωνιακή κατανομή.

Ωστόσο τα αποτελέσματα της ευθυγράμμισης αυτής μπορεί να εξαφανίζονται σε χρόνο όσο η περίοδος μιας περιστροφής που για το CH₃I⁺ είναι ~1 ps. Μια εναλλακτική εξήγηση, πάλι βασισμένη σε ευθυγράμμιση, αλλά πλέον λόγω επίδρασης των ισχυρών ηλεκτρικών πεδίων που προκαλούν οι στενοί παλμοί στα άτομα και στα μόρια. Μια εκτίμηση για τις εντάσεις των πεδίων του laser στο χώρο αλληλεπίδρασης laser-μοριακής δέσμης είναι 106-107 W/cm² για ns παλμούς, 1011-1012 W/cm² για ps παλμούς και 1012-1013 W/cm² για fs παλμούς. Οι εντάσεις laser για ps και fs παλμούς είναι αρκετά μεγάλες ώστε να προκαλέσουν ευθυγράμμιση στα μητρικά μόρια CH₃I πριν το διασπαστικό ιονισμό τους.^{31,32,33} Το ισχυρό πεδίο του laser δημιουργεί μια διπολική ροπή η οποία τείνει να παγιδεύσει τα μόρια σε καταστάσεις εκκρεμούς, αναγκάζοντάς τα να κινούνται γύρω από την διεύθυνση του ηλεκτρικού πεδίου (την διεύθυνση πόλωσης του laser). Το μέγεθος αυτού του φαινομένου αυξάνει όσο αυξάνει η ένταση του πεδίου και η πολωσιμότητα του μορίου.³¹ Αυτή η συμπεριφορά συμφωνεί απόλυτα με τις πειραματικές μας μετρήσεις και πιστεύουμε ότι αυτό είναι και ο μηχανισμός που εξηγεί την $\cos^4(\theta)$ γωνιακή κατανομή.

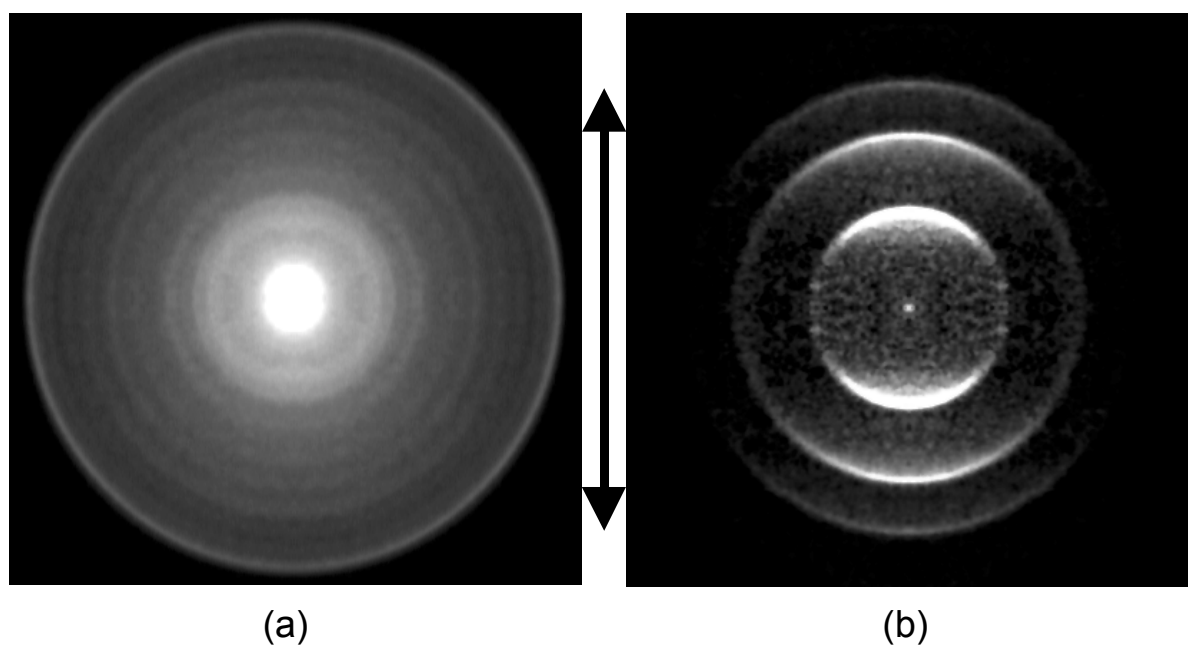
6.5 Συμπεράσματα

Στο πείραμα αυτό διεγείραμε το μεθυλοιωδίδιο στο συνεχές της A ταινίας με φωτόνια παλμικού laser ενέργειας 5 eV και διάρκειας παλμού 15 ns, 5 ps και 500 fs. Παρατηρήσαμε τόσο ιονισμό όσο και διάσπαση από τις καταστάσεις της A ταινίας με τον ιονισμό να κυριαρχεί στους στενούς παλμούς. Το φάσμα φωτοηλεκτρονίων κυριαρχείται από τον διφωτονικό μη συντονισμένο ιονισμό του CH₃I, και αποτελείται από μη-Franck-Condon υπέρτονες προόδους σε εκπληκτικά μεγάλο αριθμό τρόπων δόνησης. Οι εικόνες των θραυσμάτων I⁺ και CH₃⁺ δείχνουν δυο κανάλια. Το κυρίαρχο έχει μια πλατιά ενεργειακή κατανομή η οποία γίνεται περισσότερο ανισοτροπική όσο μειώνεται η διάρκεια παλμού και

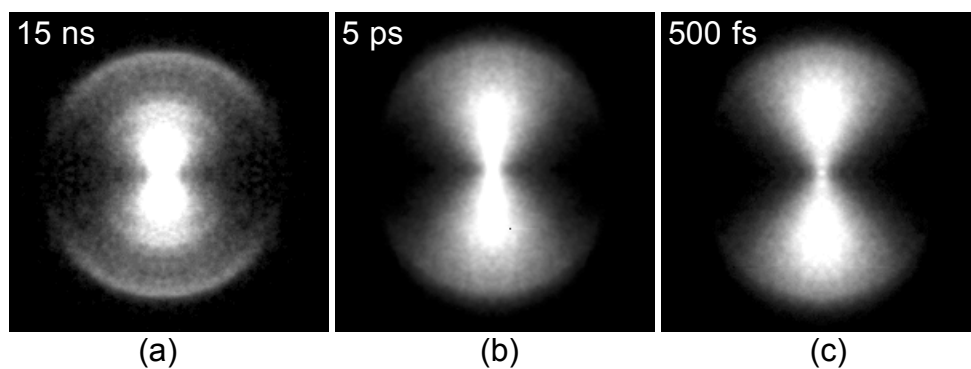
οφείλεται στη διάσπαση του CH₃I⁺. Το ασθενέστερο αποδόθηκε σε μη συντονισμένο διφωτονικό ιονισμό των θραυσμάτων μετά τη διάσπαση του μητρικού μορίου με ένα φωτόνιο. Σε στενότερους παλμούς ο ιονισμός ανταγωνίζεται τη μονοφωτονική διάσπαση.

Αναφορές κεφαλαίου 6

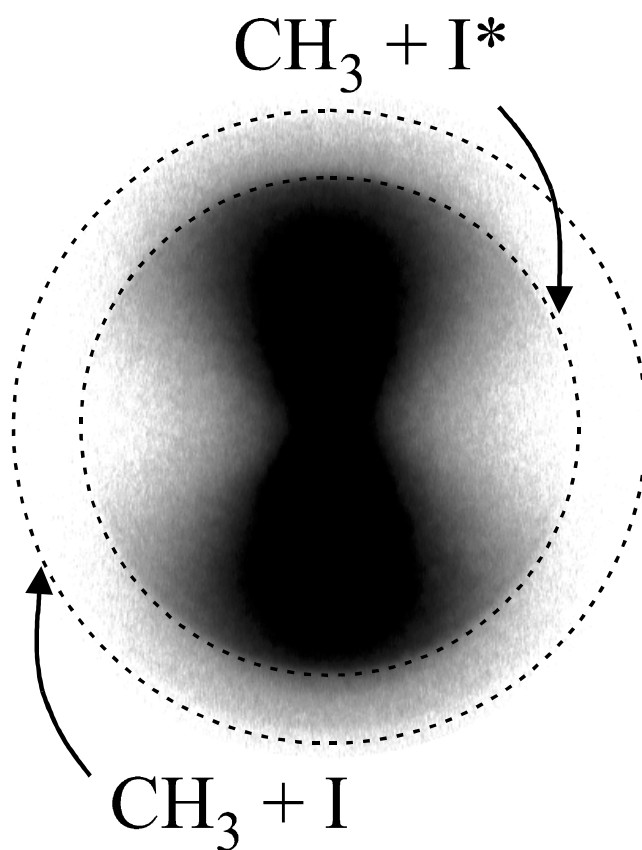
- ¹ R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **1940**, *8*, 382.
- ² R. S. Mulliken, *Phys. Rev.* **1942**, *61*, 277.
- ³ R. S. Mulliken and E. Teller, *Phys. Rev.* **1942**, *61*, 283.
- ⁴ B.R. Johnson, C. Kittrell, P.B. Kelly, and J.L. Kinsey, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 7743.
- ⁵ Y. Amamatsu, S. Yabushita, and K. Morokuma, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 9784 and references therein.
- ⁶ Y. Amamatsu, K. Morokuma, and S. Yabushita, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 4894, and references therein..
- ⁷ A.T.J.B. Eppink and D. H. Parker, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 4758.
- ⁸ A.T.J.B. Eppink and D. H. Parker, *Rev. Sci. Instrum.* **1997**, *68*, 3477.
- ⁹ A. Gedanken and M. D. Rowe, *Chem. Phys. Lett.* **1975**, *34*, 39.
- ¹⁰ L. Li, R.J. Lipert, H. Park, W.A. Chupka, and S.D. Colson, *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 6767.
- ¹¹ Y.F. Zhu and E.R. Grant, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 9582.
- ¹² A. Strobel, A. Lochschmidt, I. Fischer, G. Niedner-Schatteburg, and V.E. Bondybey, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 733.
- ¹³ A. Strobel, I. Fischer, A. Lochschmidt, K. Müller-Dethlefs, and V.E. Bondybey, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 2024.
- ¹⁴ T. Schultz and I. Fischer, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 5031.
- ¹⁵ D.G. Abrashkevich and M. Shapiro, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 9493.
- ¹⁶ A. T. J. B. Eppink and D. H. Parker, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 4758; *ibid* **1999**, *110*, 832 .
- ¹⁷ P. C. Samartzis, I. Sakellariou, T. Gougousi, and T. N. Kitsopoulos, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 43.
- ¹⁸ T. Gougousi, P. C. Samartzis, and T. N. Kitsopoulos, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 5742.
- ¹⁹ F.P. Schäfer and S. Szatmári, *Optics Comm.* **1988**, *68*, 196.
- ²⁰ D.W. Chandler, T.N. Kitsopoulos, M.A. Buntine, D.P. Baldwin, R.I. McKay, A.J.R. Heck, and R.N. Zare, *Gas-Phase Chemical Reaction Systems: Experiments and Models 100 Years after Max Bodenstein*, eds. J. Wolfrum, H.-R. Volpp, R. Rannacher, J. Warnatz (Springer Series in Chem. Phys. (Springer Berlin, Heidelberg 1996).
- ²¹ D.W. Arnold, Ph.D. Thesis "University of California at Berkeley" (1994), and references therein.
- ²² D. W. Chandler, M. H. M. Janssen, S. Stolte, R. N. Strickland, J. W. Thoman, Jr., and D. H. Parker, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 4839.
- ²³ K. Walter, R. Weinkauff, U. Boesl, and E.W. Schlag, *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 1914.
- ²⁴ J.A. Syage and J. Steadman, *Int. J. Mas Spectrom. Ion Proc.* **1996**, *159*, 125.
- ²⁵ D. M. Szaflarski and M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 2234.
- ²⁶ R.N. Zare, *Mol. Photochem.* **1972**, *4*, 1.
- ²⁷ S. Yang and R. Bersohn, *J. Chem. Phys.* **1974**, *61*, 4400.
- ²⁸ Sander, R.K.; Wilson, K.R. *J. Chem. Phys.* **1975**, *63*, 4242.
- ²⁹ Kawasaki, M.; Sato, H.; Kobayashi, A.; Arikawa, T. *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *146*, 101.
- ³⁰ R.K. Sander and K.R. Wilson, *J. Chem. Phys.* **1975**, *63*, 4242.
- ³¹ B. Friedrich and D. Herschbach, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *74*, 4623.
- ³² D. Normand, L.A. Lompre, and C. Cornaggia, *J. Phys. B.* **1992**, *25*, L497.
- ³³ G. Ravindra Kumar, P. Cross, C.P. Stefvan, F.A. Rajgara, and D. Mathur, *Phys. Rev. A* **1996**, *53*, 3098.



Σχήμα 6.1: (a) Φωτοηλεκτρόνια από τη διφωτονική διέγερση του CH₃I στα 248.6 nm με 5 ps παλμό. (b) Φωτοηλεκτρόνια από τη διφωτονική διέγερση του NO στα 248.6 nm με 5 ps παλμό. Το βέλος δείχνει την διεύθυνση πόλωσης του laser. Η ένταση σήματος ανεβαίνει από το μαύρο στο λευκό.

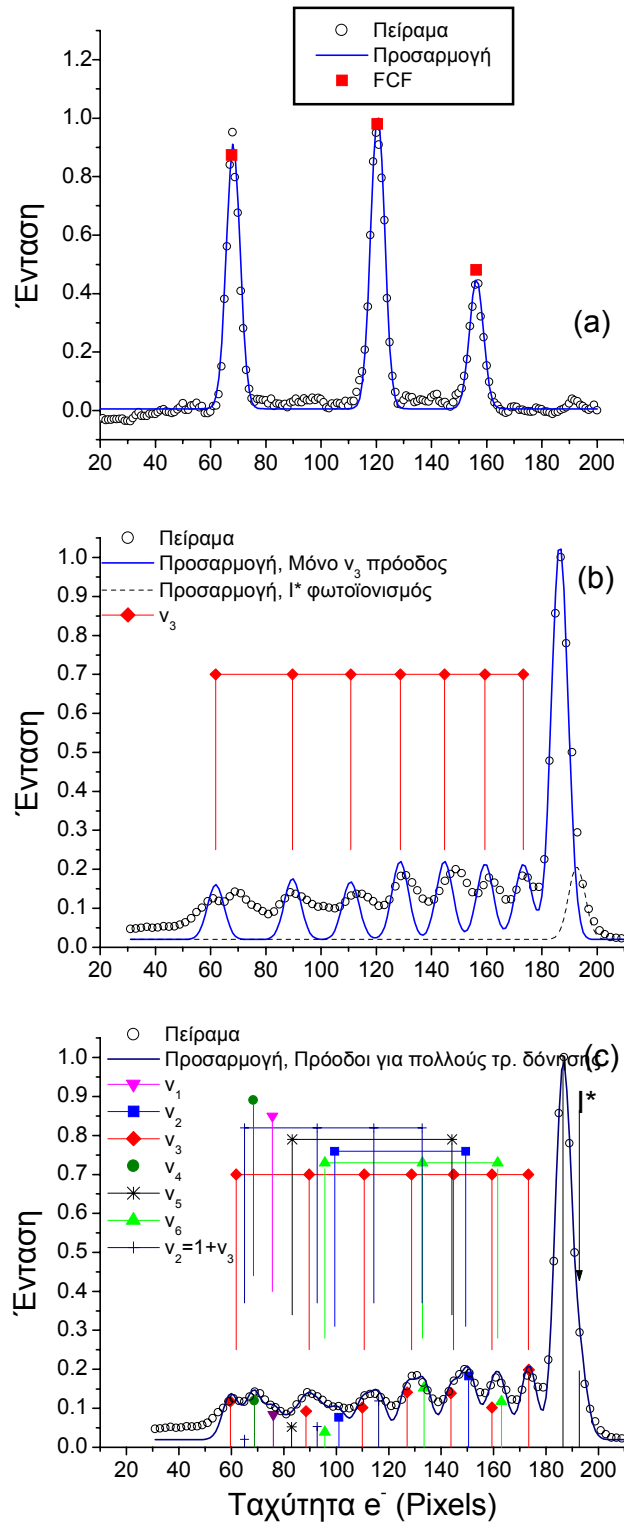


Σχήμα 6. 2 :Ιόντα I^+ μετά τη φωτόλυση του CH_3I στα 248.6 nm με παλμούς: (a) 15 ns (b) 5 ps (c) 500 fs



Σχήμα 6. 3 :

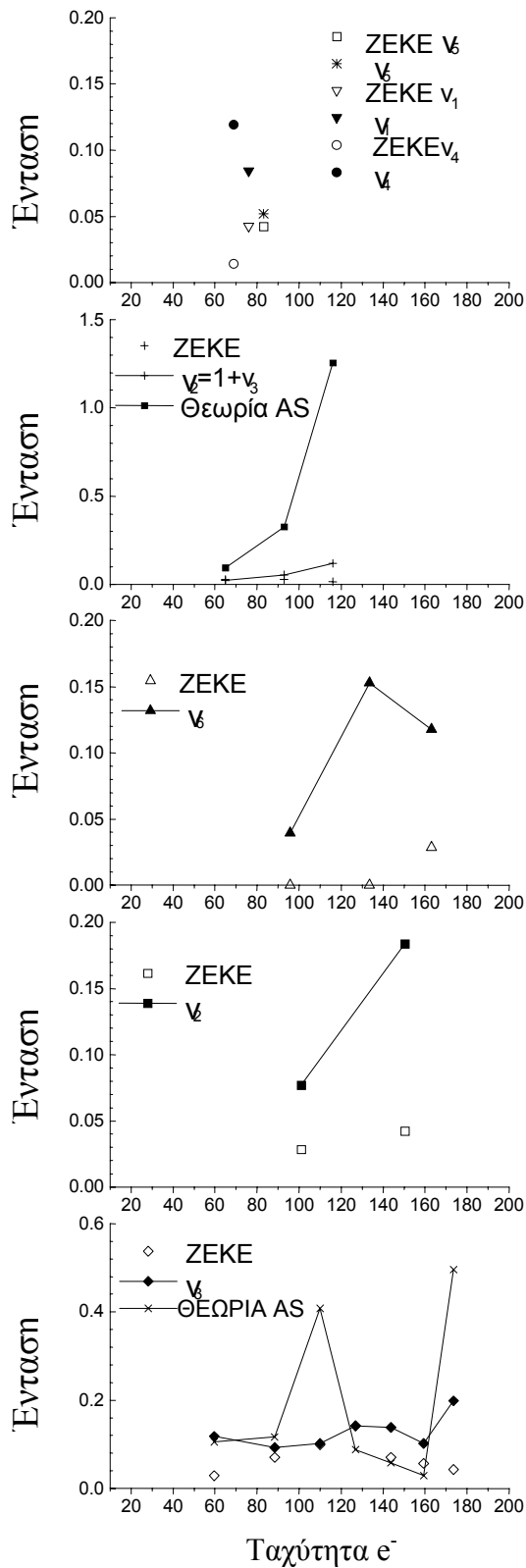
Ιόντα CH₃⁺ μετά τη φωτόλυση του CH₃I στα 248.6 nm με 5 ps παλμό. Για να φαίνονται καλύτερα οι ασθενείς κύκλοι, παρουσιάζουμε την εικόνα ως *inverted grayscale* όπου οι σκοτεινές περιοχές έχουν μεγαλύτερο σήμα. Οι μέγιστες δυνατές κινητικές ενέργειες του CH₃⁺ (μικρότερη εσωτερική ενέργεια) παριστάνονται με διακεκομένους κύκλους στην εικόνα για τα κανάλια του I και του I*



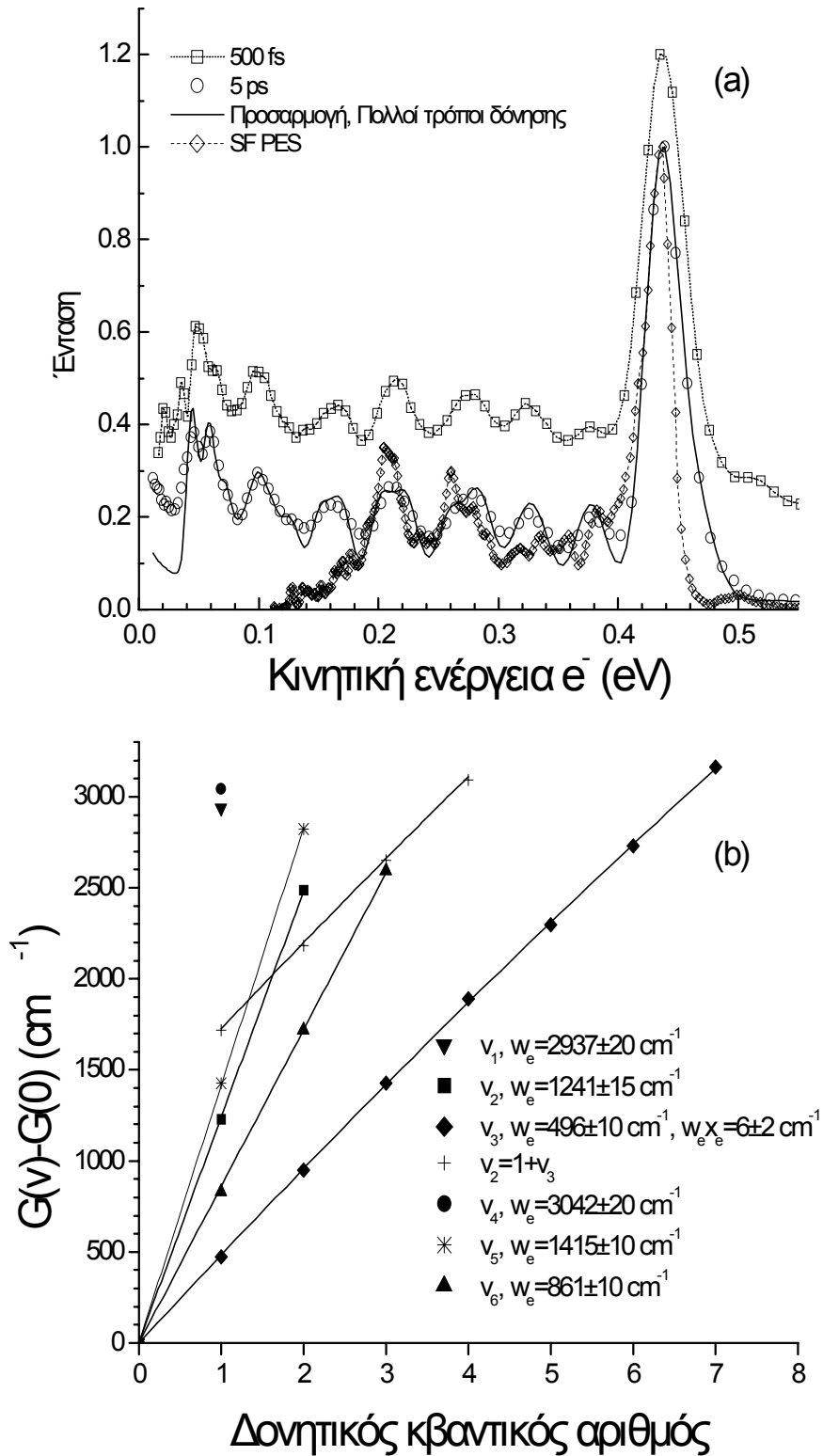
Σχήμα 6.4 : (a) Κινητική κατανομή φωτοηλεκτρονίων που παράγονται από το φωτοϊονισμό του NO στα 248.6 nm (5 ps).

(b) Πειραματικά σημεία και προσομοίωση με ένα τρόπο δόνησης της κατανομής ταχύτητας των φωτοηλεκτρονίων που παράγονται από τον φωτοϊονισμό του CH₃I στα 248.6 nm (5 ps).

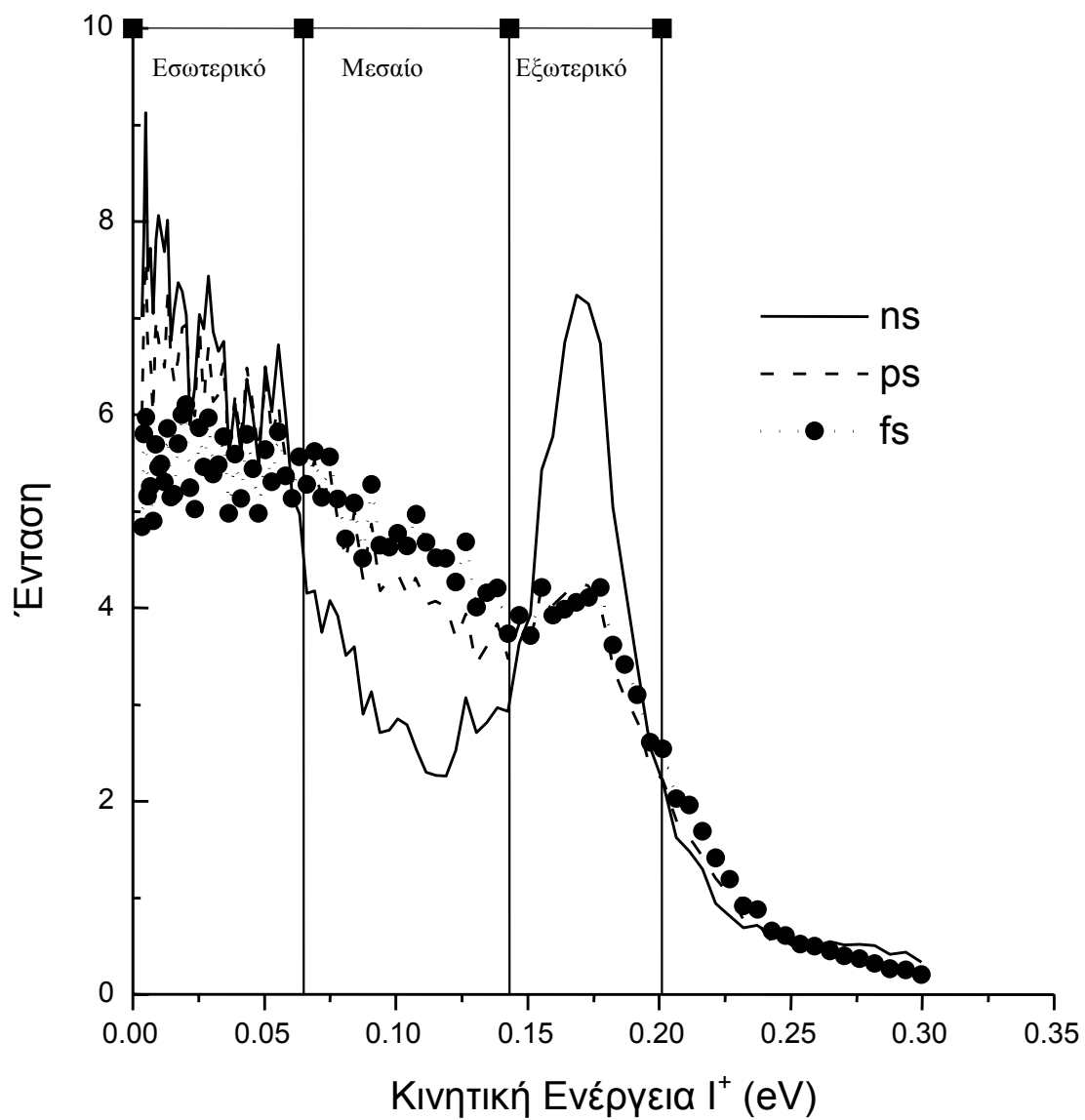
(c) Πειραματικά σημεία και προσομοίωση με πολλούς τρόπους της κατανομής ταχύτητας των φωτοηλεκτρονίων που παράγονται από τον φωτοϊονισμό του CH₃I στα 248.6 nm (5 ps). Μια σειρά 20 συναρτήσεων Gaussian (πίνακας 6.1) χρησιμοποιήθηκαν για να προσαρμοστεί το φάσμα.



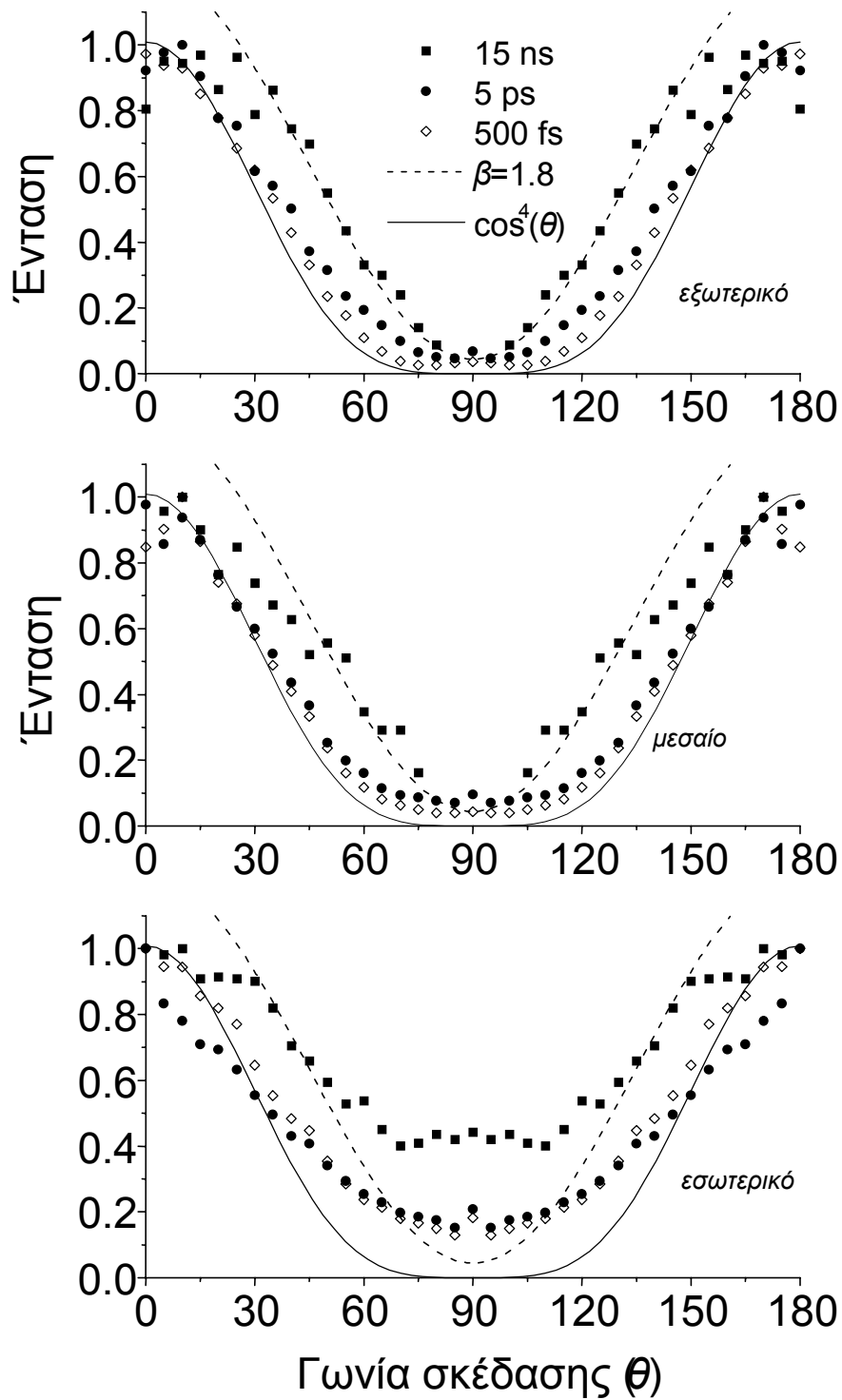
Σχήμα 6.5 : Σύγκριση των δικών μας εντάσεων για τις υπέρτονες με τα ZEKE πειράματα (αναφορά 13) και θεωρητικούς υπολογισμούς (αναφορά 15).



Σχήμα 6.6 : (a) Πειραματική και προσομοιωμένη κατανομή κινητικής ενέργειας φωτοηλεκτρονίων από το φωτοϊονισμό του CH₃I στα 248.6 nm. Φαίνονται και τα αποτελέσματα των SF.
 (b) Αποστάσεις δονητικών επιπέδων για τις προόδους που παρατηρήσαμε στα φωτοηλεκτρονικά φάσματα



Σχήμα 6.7 : Κινητική ενέργεια για το φωτοθράσμα I⁺



Σχήμα 6.8: Γωνιακή κατανομή του Γ^+ για τις περιοχές κινητικής ενέργειας του σχ. 6.7

7 ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΧΛΩΡΙΟΥ ΜΕ ΤΟ ΑΙΘΑΝΙΟ ΣΕ ΜΙΑ ΜΟΡΙΑΚΗ ΔΕΣΜΗ

7.1 Εισαγωγή

Η δυναμική των χημικών αντιδράσεων μπορεί να διερευνηθεί σε λεπτομέρεια χρησιμοποιώντας μια πειραματική μέθοδο ευαίσθητη τόσο στις εσωτερικές ενέργειες αντιδρώντων και προϊόντων, όσο και στις ταχύτητές τους αλλά και στις μεταξύ τους συσχετίσεις. Τεχνικές ιοντικής απεικόνισης έχουν χρησιμοποιηθεί για τα προϊόντα σε αντιδράσεις όπως $A + BC \rightarrow AB + C^1$ τόσο σε μια όσο και σε χιαστές μοριακές δέσμες. Για μια μοριακή δέσμη, τα αντιδρώντα ή πρόδρομες ενώσεις αναμιγνύονται και εκτονώνονται αδιαβατικά από παλμική βαλβίδα δημιουργώντας μοριακή δέσμη. Η πρόδρομη ένωση φωτολύεται από laser και οι ρίζες που παράγονται αντιδρούν στη συνέχεια με το δεύτερο αντιδρών μέσα στη μοριακή δέσμη. Μετά από ένα εύλογο χρονικό διάστημα (συνήθως 50 έως 500ns) ώστε να λάβει χώρα η αντίδραση και να υπάρχει ικανός αριθμός προϊόντων προς ανίχνευση, ένα δεύτερο laser ionίζει επιλεκτικά εκείνα μόνο τα προϊόντα που βρίσκονται σε συγκεκριμένες επιθυμητές κβαντικές καταστάσεις. Τέτοιου είδους πειράματα έχουν γίνει για την αντίδραση $H + HI \rightarrow H_2 + I^{2,3}$. Ωστόσο λόγω του κινητικά ασύμφορου συνδυασμού μαζών των αντιδρώντων και των προϊόντων δεν μπορούσαν να εξαχθούν πληροφορίες για τη γωνιακή κατανομή των προϊόντων. Πληροφορίες για τη γωνιακή κατανομή εξάχθηκαν από μελέτη αντιδράσεων του τύπου $A + B_2 \rightarrow AB + B$ σε χιαστές μοριακές δέσμες^{4,5} με μη επιλεκτική ανίχνευση του ατομικού προϊόντος. Όταν σε χιαστές μοριακές δέσμες χρησιμοποιείται η REMPI για τον επιλεκτικό ιονισμό κβαντικών καταστάσεων των προϊόντων, η ευαισθησία στην ανίχνευση γίνεται σημαντική. Η αριθμητική πυκνότητα των προϊόντων σε τέτοιες περιπτώσεις είναι της τάξης των 10^5 cm^{-3} και πλησιάζει το όριο ανίχνευσης της REMPI. Επιπλέον, με εξαίρεση την (1+1), στις υπόλοιπες διαδικασίες συντονισμένου πολυφωτονικού ιονισμού το laser πρέπει να είναι εστιασμένο, άρα ο όγκος αλληλεπίδρασης μικραίνει με αποτέλεσμα πολύ μικρούς ρυθμούς μέτρησης.

Για την πρώτη εφαρμογή από το εργαστήριο μας της Απεικόνισης Ιόντων σε αντιδράσεις, επιλέξαμε την αντίδραση $Cl + C_2H_6 \rightarrow HCl + C_2H_5$ γιατί έχει μεγάλη ενεργό διατομή. Ωστόσο το πειραματικό γεγονός ότι το σήμα του παραγόμενου HCl ήταν αρκετά μεγάλο, υποδεικνύει ότι μπορούν να μετρηθούν με την ίδια τεχνική και αντιδράσεις με μια ή δύο τάξεις μεγέθους μικρότερη ενεργό διατομή. Η συγκεκριμένη αντίδραση έχει μελετηθεί από τους Kandel et al.^{6,7,8} στην ενέργεια κρούσης των $0.24 \pm 0.03 \text{ eV}$ με φασματοσκοπία Doppler χρόνου πτήσης επίσης σε μια μοριακή δέσμη και εξετάζοντας τόσο το HCl όσο και το C₂H₅. Το συμπέρασμά αυτής της μελέτης ήταν ότι το C₂H₅ έχει σχεδόν μηδενική

εσωτερική ενέργεια και μικρή επίδραση στη δυναμική της αντίδρασης. Το HCl παράγεται κυρίως σε J=0 και 1 με τον πληθυσμό του να μειώνεται όσο αυξάνει η τιμή του J. Η σκέδαση των προϊόντων HCl γίνεται κυρίως προς τα μπρος αλλά ταυτόχρονα η γωνιακή κατανομή τους είναι αρκετά πλατιά. Αυτά τα δεδομένα συνηγορούν σε ένα μηχανισμό απόσπασης H από το C₂H₆.

Τέτοια photoloc πειράματα προσφέρουν το πλεονέκτημα της μεγάλης αριθμητικής πυκνότητας των προϊόντων καθώς η αντίδραση συμβαίνει σε απόσταση λίγων χιλιοστών από την οπή της παλμικής βαλβίδας. Στο δικό μας πείραμα χρησιμοποιήσαμε παρόμοια μέθοδο για να επιδείξουμε τη δυνατότητα εφαρμογής της ιοντικής απεικόνισης στη μελέτη διαδικασιών σκέδασης και αντιδράσεων σε μια μοριακή δέσμη. Εργαστήκαμε σε ενέργεια κρούσης 0.36 eV για την αντίδραση του Cl με C₂H₆ και καταγράψαμε εικόνες από το παραγόμενο HCl (v=0, J=1) από τις οποίες εξάγουμε ενεργειακή και γωνιακή κατανομή.

7.2 Πειραματικά

Στο σχήμα 7.1 φαίνεται η πειραματική διάταξη μετά τις αναγκαίες αλλαγές. Η κύρια αλλαγή στη διάταξη με το skimmer και τον ηλεκτροστατικό φακό⁹ ήταν η αφαίρεση του skimmer και τοποθέτηση των ιοντικών οπτικών^{10,11} ακριβώς πάνω στη nozzle ώστε η ίδια η nozzle να αποτελεί και το ηλεκτρόδιο απόθησης. Έτσι θυσιάσαμε τη διαφορική άντληση στο βωμό της αύξησης της αριθμητικής πυκνότητας αντιδρώντων και των προϊόντων. Η διαφορική άντληση δεν καταργείται τελείως καθώς υπάρχει μια οπή 15 mm ανάμεσα στο θάλαμο πηγής και στο θάλαμο ανίχνευσης. Για το πείραμα χρησιμοποιήσαμε πλούσιο μίγμα αιθάνιου (Aldrich, 99%), και μοριακού χλωρίου (Merck, 99.8%) σε ήλιο (20% χλώριο – 30% αιθάνιο). Το μίγμα εκτονώνεται από πίεση ηρεμίας ~1000 Torr μέσω οπής 2mm. Σε ρυθμό επανάληψης 10 Hz λόγω των χρησιμοποιούμενων laser, χρησιμοποιείται τόσο πολύ αέριο ώστε οι πιέσεις στο θάλαμο πηγής και ανίχνευσης είναι 10⁻⁵ T και 10⁻⁶ T αντίστοιχα, δηλ. μια τάξη μεγέθους παραπάνω από το συνηθισμένο στα πειράματα φωτόλυσης. Όπως αναφέραμε και παραπάνω, ο απωθητής (repeller) είναι πάνω στην παλμική βαλβίδα η οποία είναι φορτισμένη στο ίδιο δυναμικό ώστε να αποφεύγονται ηλεκτρικές εκκενώσεις κατά την εκτόνωση του μίγματος.

Δυο δέσμες laser εστιάζονται κάθετα στη μοριακή δέσμη και σε απόσταση 5mm από την οπή της παλμικής βαλβίδας. Η μια είναι η μη πολωμένη δέσμη (~50mJ/παλμό) ενός excimer στα 308 nm (Lumonics HyperEX 400) και χρησιμοποιείται για τη φωτόλυση του Cl₂. Η άλλη είναι η υποδιπλασιασμένου μήκους κύματος δέσμη ενός optical parametric oscillator

(Spectra-Physics MOPO 730D10) ο οποίος αντλείται από laser Nd:YAG (Spectra Physics Pro190) και χρησιμοποιείται για τον ιονισμό με (2+1) REMPI του προϊόντος HCl(v=0,J=1) μέσω της F¹Δ₂ ενδιάμεσης κατάστασης^{12,13,14}. Για την εστίαση των δεσμών χρησιμοποιείται ο ίδιος φακός, εστιακής απόστασης 300 mm. Λόγω της μεγάλης διατομής της δέσμης του excimer, οι διαστάσεις της στο σημείο εστίασης είναι περίπου 1 x 3 mm. Ο χρονισμός μεταξύ παλμικής βαλβίδας, laser και ανιχνευτή επιτυγχάνεται από την παλμογεννήτρια (SRS, DG535). Καθυστερούμε το laser ιονισμού κατά 200 ns σε σχέση με το laser φωτόλυσης ώστε να παραχθούν αρκετά προϊόντα HCl για να μπορεί να γίνει η ανίχνευσή τους με REMPI. Για να αφαιρεθεί τυχόν θόρυβος λαμβάνονται εικόνες υποβάθρου μειώνοντας αυτή τη χρονική διαφορά των laser στα 30 ns και αυτές οι εικόνες αφαιρούνται στη συνέχεια από τις εικόνες της αντίδρασης.

Τα παραγόμενα ιόντα επιταχύνονται από τα πεδία που κάνουν την χαρτογράφηση ταχύτητας και διέρχονται από το χώρο ελεύθερης πτήσης πριν καταλήξουν πάνω σε ανιχνευτή θέσης που αποτελείται από δυο πλακίδια MCP (Hamamatsu) και ένα πλακίδιο φωσφόρου (P20, Proxitronic). Η τάση εφαρμόζεται στο φώσφορο ανά παλμούς (μεταξύ 0 και 3000 V) επιτρέποντας την επιλεκτική ανίχνευση των ιόντων ¹H³⁵Cl⁺. Οι εικόνες καταγράφονται από μια CCD κάμερα (MCD1000S, Spectra Source). Στο πείραμα προσπαθήσαμε να αποφύγουμε φαινόμενα space charge.

7.3 Ανάλυση-συζήτηση

Η εξαγωγή πληροφορίας από τις 2-D προβολές απαιτεί την ανακατασκευή της αρχικής 3-D κατανομής. Στα πειράματα φωτοδιάσπασης, στα οποία χρησιμοποιούνται γραμμικά πολωμένα laser η γεωμετρία είναι τέτοια ώστε τα διανύσματα πόλωσης για τα laser που κάνουν τη φωτόλυση και τον ιονισμό να είναι παράλληλα μεταξύ τους και με το επίπεδο προβολής. Τότε η γωνιακή κατανομή είναι κυλινδρικά συμμετρική, οπότε ο αντίστροφος μετασχηματισμός Abel εφαρμόζεται¹ για την ανάκτηση της αρχικής 3D σφαίρας των θραυσμάτων. Σε αυτό το πείραμα όμως, το laser που προκαλεί τη φωτόλυση είναι μη πολωμένο, δηλ. το ηλεκτρικό του πεδίο είναι κυλινδρικά συμμετρικό ως προς τη διεύθυνση διάδοσης. Επομένως οι γωνιακές κατανομές των ατόμων Cl από τη φωτόλυση και των προϊόντων HCl της αντίδρασης θα είναι επίσης κυλινδρικά συμμετρικές ως προς αυτόν τον άξονα και επομένως μπορούμε να εφαρμόσουμε και πάλι τον αντίστροφο μετασχηματισμό Abel για να εξάγουμε πληροφορία για τη σκέδαση των προϊόντων της αντίδρασης (προς το παρόν αγνοούμε φαινόμενα ευθυγράμμισης).

Στην εικόνα 7.2a παρουσιάζεται η προβολή των αντιδρώντων Cl μετά τη φωτοδιάσπαση. Μετά από κατάλληλη επεξεργασία^{1,3,9} προκύπτουν οι κατανομές ανά ταχύτητα και γωνία (εικ. 7.2b,c). Από την κατανομή στην ταχύτητα υπολογίζουμε τη διακριτική ικανότητα της συσκευής μας για αυτή τη διάταξη «υψηλής αριθμητικής πυκνότητας» σε $\Delta v/v \approx 7\%$ δηλ. περίπου 2.5 φορές χειρότερα από το 2-3% που είχαμε με τη συνηθισμένη «χαμηλής αριθμητικής πυκνότητας» διάταξη. Ο λόγος είναι η μεγάλη περιοχή αλληλεπίδρασης που είναι απαραίτητη για να παρατηρήσουμε εύκολα προϊόντα αντίδρασης. Η διακριτική ικανότητα σε γωνία είναι τουλάχιστον τόσο καλή όσο αυτή των Kandel et al. Η αντίδραση Cl + C₂H₆ έχει αρκετά μεγάλη ενεργό διατομή ώστε να μπορεί να παρατηρηθεί και με τη συνήθη («χαμηλής πυκνότητας») διάταξη με τη βελτιωμένη διακριτική ικανότητα που αναφέραμε πριν. Στο παρόν πείραμα δείχνεται ότι αρκετά καλή διακριτική ικανότητα μπορεί να επιτευχθεί και με τη διάταξη «υψηλής πυκνότητας» η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε αντιδράσεις με μικρή ενεργό διατομή.

Το μήκος κύματος 308 nm που χρησιμοποιείται για τη φωτόλυση του Cl₂ καθορίζει την ενέργεια των θραυσμάτων Cl και επομένως την ενέργεια κρούσης στην οποία γίνεται η αντίδραση. Στο συγκεκριμένο μήκος κύματος ουσιαστικά παράγονται άτομα χλωρίου μόνο στη βασική spin orbit κατάσταση και η ταχύτητά τους μετά τη φωτόλυση είναι 2070 m/s. Αυτή η ταχύτητα ορίζει την ενέργεια κρούσης στα 0.36 eV και τη μέγιστη επιτρεπόμενη ταχύτητα για τα προϊόντα HCl(v=0, J=1) στα 2300 m/s υποθέτοντας ότι η αιθυλική ρίζα δεν έχει εσωτερική ενέργεια. Για αυτούς τους υπολογισμούς χρησιμοποιήσαμε την τιμή 4.43 eV για την ενέργεια δεσμού του HCl¹⁵ και 4.31 eV για την ενέργεια διάσπασης του δεσμού C-H στο αιθάνιο¹⁶.

Η αβεβαιότητα στην ενέργεια κρούσης στην αντίδραση αυτού του πειράματος μπορεί να προέλθει από διάφορους παράγοντες. Ένας είναι το εύρος του laser φωτόλυσης που είναι ~0.013 eV (XeCl excimer). Αυτό σημαίνει ότι το λάθος στην κινητική ενέργεια του χλωρίου είναι ± 0.0065 eV. Αν χρησιμοποιηθεί για φωτόλυση laser με μικρό εύρος (0.2 cm⁻¹) τότε το λάθος αυτό γίνεται αμελητέο. Άλλοι παράγοντες είναι η διαφορά ταχύτητας μορίων χλωρίου και αιθανίου στη μοριακή δέσμη που υπολογίζεται στο 5% περίπου¹⁷.

Η γωνιακή κατανομή για το Cl φαίνεται στο σχήμα 7.2c. Παρατηρούμε μικρή ασυμφωνία με την $1 + \beta P_2(\cos\theta)$ συμπεριφορά κοντά στον άξονα συμμετρίας. Αυτό οφείλεται κυρίως σε ένα “τυφλό” σημείο στον ανιχνευτή μας και εν μέρει στον αντίστροφο μετασχηματισμό Abel. Η κατανομή είναι ανισοτροπική με προτιμώμενη την κατανομή κατά μήκος της διεύθυνσης διάδοσης του laser (κάθετος άξονας). Η τιμή του παράγοντα

ανισοτροπίας β που προσαρμόζει καλύτερα στα πειραματικά σημεία είναι η $\beta=0.50 \pm 0.05$. Για γραμμικά πολωμένο φως, η φωτόλυση του Cl₂ περιγράφεται από $\beta=-1$.¹¹ Όταν χρησιμοποιείται μη πολωμένο φως, αναμένουμε αλλαγή στην παράμετρο ανισοτροπίας κατά -0.5 ,¹⁸ επομένως περιμένουμε $\beta=0.5$, τιμή που συμφωνεί με τα πειραματικά μας αποτελέσματα.

Στην εικόνα για το HCl($v=0, J=1$) που φαίνεται στο σχήμα 7.3a παρατηρούμε δυο περιοχές : ένα έντονο κεντρικό σημείο και μια πλατιά ανισοτροπική κατανομή. Στην εικόνα έχει ληφθεί ο μέσος όρος ανά τεταρτημόριο με άξονες αυτόν της φωτόλυσης και τον άξονα τον κάθετο σε αυτό. Εκτελώντας το πείραμα υπό τις ίδιες πειραματικές συνθήκες αλλά χωρίς το laser φωτόλυσης, και ανιχνεύοντας πάλι τα μόρια HCl($v=0, J=1$), παρατηρούμε και πάλι το έντονο σημείο στο κέντρο αλλά η εξωτερική ανισότροπη κατανομή εξαφανίζεται. Αυτό υποδεικνύει ότι το laser φωτόλυσης συμμετέχει στην παραγωγή των κινητικά ενεργών μορίων HCl τα οποία αποτελούν την ανισότροπη κατανομή στο εξωτερικό της εικόνας. Συμπεραίνουμε ότι το κεντρικό έντονο σημείο στην εικόνα οφείλεται σε HCl ήδη παρόν στη δέσμη πριν από την αντίδραση, το οποίο πιθανότατα παράγεται από αντιδράσεις μέσα στο δοχείο ανάμιξης και στις σωληνώσεις που οδηγούν στην παλμική βαλβίδα.

Περίπου 10 βήματα στη συχνότητα του laser ιονισμού είναι απαραίτητα προκειμένου να σαρωθεί το Doppler προφίλ του HCl($v=0, J=1$). Ο λόγος S/N (σήμα/θόρυβο) στο πείραμα είναι αρκετά μεγάλος ώστε με μόλις 30 s ολοκλήρωση στο σήμα (που αντιστοιχεί σε 300 laser shots) ανά βήμα συχνότητας να παίρνουμε μια επεξεργάσιμη εικόνα. Ανάμεσα στα βήματα αντλούμε το σύστημα μίξης αερίου και διοχετεύουμε για περίπου 10 s μίγμα 5% NO σε He. Αυτή η διαδικασία μειώνει την ένταση στο σημάδι του κέντρου χωρίς να εμποδίζει την ανάλυση των δεδομένων μας. Ο ακριβής μηχανισμός της παραγωγής του HCl-θορύβου και το γιατί η εμπειρική μας «τιτλοδότηση» με NO διορθώνει κάπως, παραμένουν αδιευκρίνιστα.

Η λήψη εικόνων με όλα τα βήματα ολοκληρωμένα διαρκεί περίπου 10 λεπτά. Οι εικόνες από κάθε βήμα προστίθενται χωρίς διόρθωση για την ενέργεια του laser. Ανάλυση διαφορετικών εικόνων που πήραμε με αυτό τον τρόπο δίνει παρόμοια αποτελέσματα.

Αν και κατά την εκτόνωση των αερίων κανείς περιμένει τις ταχύτητές τους να είναι ίδιες, διαφορές (ένα «γλίστρημα») στην ταχύτητα δεν είναι ασυνήθεις.¹⁹ Επειδή αυτό είναι ένα μικρό ποσοστό (~1%) της μέσης ταχύτητας στη δέσμη, για το δικό μας πείραμα μπορούμε ασφαλέστατα να γράψουμε $v_{C_2H_6} \approx v_{Cl_2}$ όπου v η ταχύτητα στο σύστημα αναφοράς

εργαστηρίου. Η σχετική ταχύτητα των αντιδρώντων τότε γίνεται $g = v_{Cl} + v_{Cl_2} - v_{C_2H_6} \approx v_{Cl}$, δηλ. ανεξάρτητη από την ταχύτητα των μορίων στη δέσμη (v_{Cl} είναι η ταχύτητα που αποκτούν τα άτομα Cl από τη φωτόλυση). Για λόγους απλότητας, θέτουμε $v_{C_2H_6} \approx v_{Cl_2} = 0$ οπότε το κατανομή της ταχύτητας στο κέντρο μάζας v_{CM} προσδιορίζεται άμεσα από την κατανομή ταχυτήτων του ατομικού χλωρίου (εικ.) χρησιμοποιώντας τη σχέση²⁰ :

$$v_{CM} = \frac{m_{Cl}}{m_{C_2H_6} + m_{Cl}} v_{Cl} \quad \text{Εξ. 7.1}$$

Σε πειράματα μιας μοριακής δέσμης, υπάρχει μια κατανομή ταχυτήτων στα φωτοθραύσματα και κάθε ταχύτητα ορίζει μια κατεύθυνση σχετικής ταχύτητας \mathbf{g} . Για κάθε μια από αυτές τις σχετικές ταχύτητες υπάρχει μια σφαίρα Newton με κέντρο της το κέντρο μάζας. Εφόσον οι Abel-επεξεργασμένες εικόνες είναι τομές της 3D σφαίρας, οι σφαίρες Newton ανάγονται σε κύκλους Newton (εικ.7.3b). Τα HCl προϊόντα αντίδρασης που έχουν το ίδιο διάνυσμα ταχύτητας \mathbf{u}_{HCl} στο σύστημα κέντρου μάζας (που είναι η ακτίνα στον κύκλο Newton), αλλά παράγονται από διαφορετικές σχετικές ταχύτητες \mathbf{g} θα βρίσκονται πάνω σε κύκλο με ακτίνα $\mathbf{u}_{HCl} = \mathbf{u}_{HCl} + \mathbf{v}_{CM}$. Αφού το \mathbf{v}_{CM} είναι παράλληλο με τη σχετική ταχύτητα \mathbf{g} , η γωνία σκέδασης θ μπορεί να οριστεί ως η γωνία που σχηματίζουν τα \mathbf{v}_{CM} και \mathbf{u}_{HCl} και δίδεται από τη σχέση²⁰ :

$$\cos\theta = \frac{v_{HCl}^2 - u_{HCl}^2 - v_{CM}^2}{2 |u_{HCl}| |v_{CM}|} \quad \text{Εξ. 7.2}$$

Όπως εξηγείται αλλού³, η κατανομή ταχύτητας προκύπτει από την ολοκλήρωση της Abel-επεξεργασμένης εικόνας ως συνάρτηση της ταχύτητας (δηλ. της ακτίνας r), πάνω από όλες τις γωνίες και ζύγιση της έντασης κάθε εικονοστοιχείου (pixel) με $r \sin\theta$ (στοιχείο επιφάνειας). Όταν η κατανομή ταχυτήτων ως προς το κέντρο της φωτόλυσης έχει προσδιοριστεί η μερική ενεργός διατομή μπορεί να υπολογιστεί από μια μέθοδο παρόμοια με αυτή που χρησιμοποιείται σε photoloc TOF πειράματα²⁰. Αντί για αυτό αναλύσαμε τις εικόνες μας ως εξής: ολοκληρώσαμε την Abel-επεξεργασμένη εικόνα ως προς ακτίνα χωρίς ζύγιση με το στοιχείο επιφάνειας. Αυτή η ολοκλήρωση δίνει απευθείας την μερική ενεργό διατομή αλλά ο άξονας x είναι η ταχύτητα στο σύστημα εργαστηρίου v_{HCl} αντί για τη γωνία σκέδασης. Ο μετασχηματισμός της v_{HCl} στη γωνία σκέδασης επιτυγχάνεται με τη σχέση 7.2. Η παραγόμενη κατανομή γωνιών σκέδασης των προϊόντων HCl ($v=0$, $J=1$) φαίνεται στην (εικ. 7.3d). Είναι ενδιαφέρον ότι αυτός ο τρόπος ανάλυσης δεν απαιτεί γνώση της γωνιακής

κατανομής (στην οποία υποθέτουμε ότι η παραγόμενη αιθυλική ρίζα δεν έχει εσωτερική ενέργεια) του φωτοθραύσματος του Cl (εικ.). Συγκρίνοντας τα αποτελέσματά μας με αυτά των Kandel et al. Που επίσης δείχνουμε στην εικ. 7.3d η δική μας κατανομή HCl δείχνει περισσότερο εμπροσθοσκεδάζουσα. Η κύρια διαφορά ανάμεσα στα δυο πειράματα είναι στην ενέργεια κρούσης η οποία στη δική μας περίπτωση είναι περίπου 1.5 φορά μεγαλύτερη. Η αυξημένη ενέργεια κρούσης σε συνδυασμό με την υπόθεση ότι ο μηχανισμός είναι μηχανισμός απόσπασης του υδρογόνου⁶, εξηγούν τη διαφορά στη κατανομή γωνιών σκέδασης καθώς ένα άτομο χλωρίου που πλησιάζει γρηγορότερα (με μεγαλύτερη ταχύτητα) θα αποσπάσει το άτομο υδρογόνου με μεγαλύτερη ευκολία και με μεγαλύτερες παραμέτρους κρούσης.

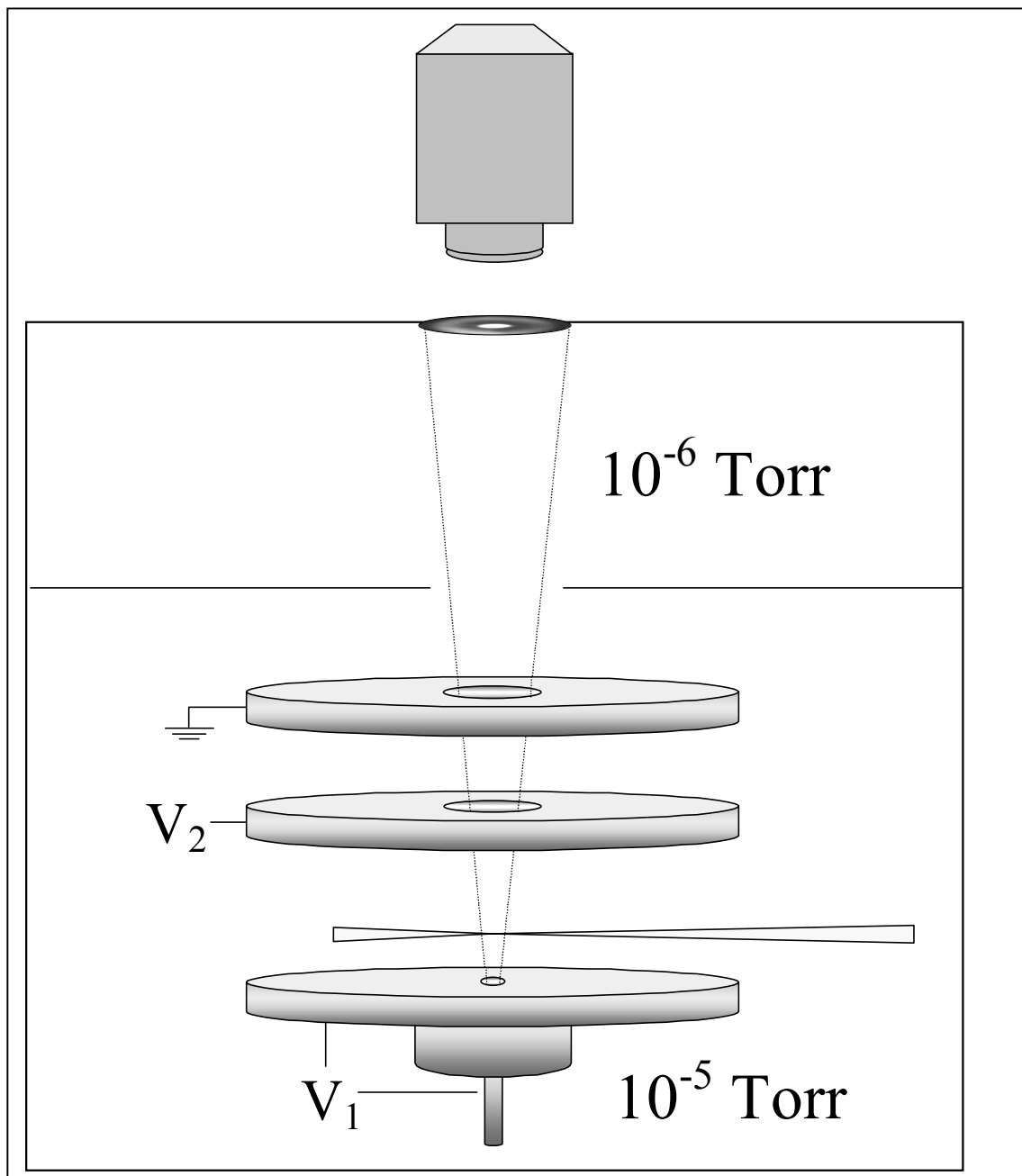
Είναι σημαντικό να τονιστεί ότι η ανάλυση που περιγράφηκε παραπάνω για να εξαχθεί η μερική ενεργός διατομή λαμβάνει ως δεδομένο ότι δεν αποθηκεύεται ενέργεια σε εσωτερικούς βαθμούς ελευθερίας στην αιθυλική ρίζα. Όπως έχουν αναλυτικά εξηγήσει οι Kandel et al.^{7,8}, η υπόθεση αυτή μπορεί να ελεγχθεί μετρώντας την παράμετρο ανισοτροπίας β για το προϊόν HCl ως συνάρτηση της ταχύτητας του στο εργαστήριο (εικ.7.3c). Σε αυτή την περίπτωση είναι απαραίτητη η γνώση της ανισοκατανομής στο χώρο των ριζών που προκύπτουν από τη φωτόλυση. Στην εικόνα φαίνονται δυο θεωρητικά υπολογισμένες καμπύλες, που δείχνουν τις δυο ακραίες συμπεριφορές του β. Στην A δείχνεται το β όταν όλη η διαθέσιμη ενέργεια στη ρίζα του αιθυλίου μετατρέπεται σε κινητική. Στο B είναι το β όταν όλη η διαθέσιμη στο αιθύλιο ενέργεια αποθηκεύεται σε εσωτερική ενέργεια. Όπως παρατηρήθηκε και από τους Kandel et al. οι πειραματικές μετρήσεις είναι περισσότερο κοντά στην A παρά στη B, επομένως ελάχιστη από τη διαθέσιμη ενέργεια πηγαίνει σε εσωτερικούς βαθμούς ελευθερίας στο αιθύλιο.

7.4 Συμπεράσματα

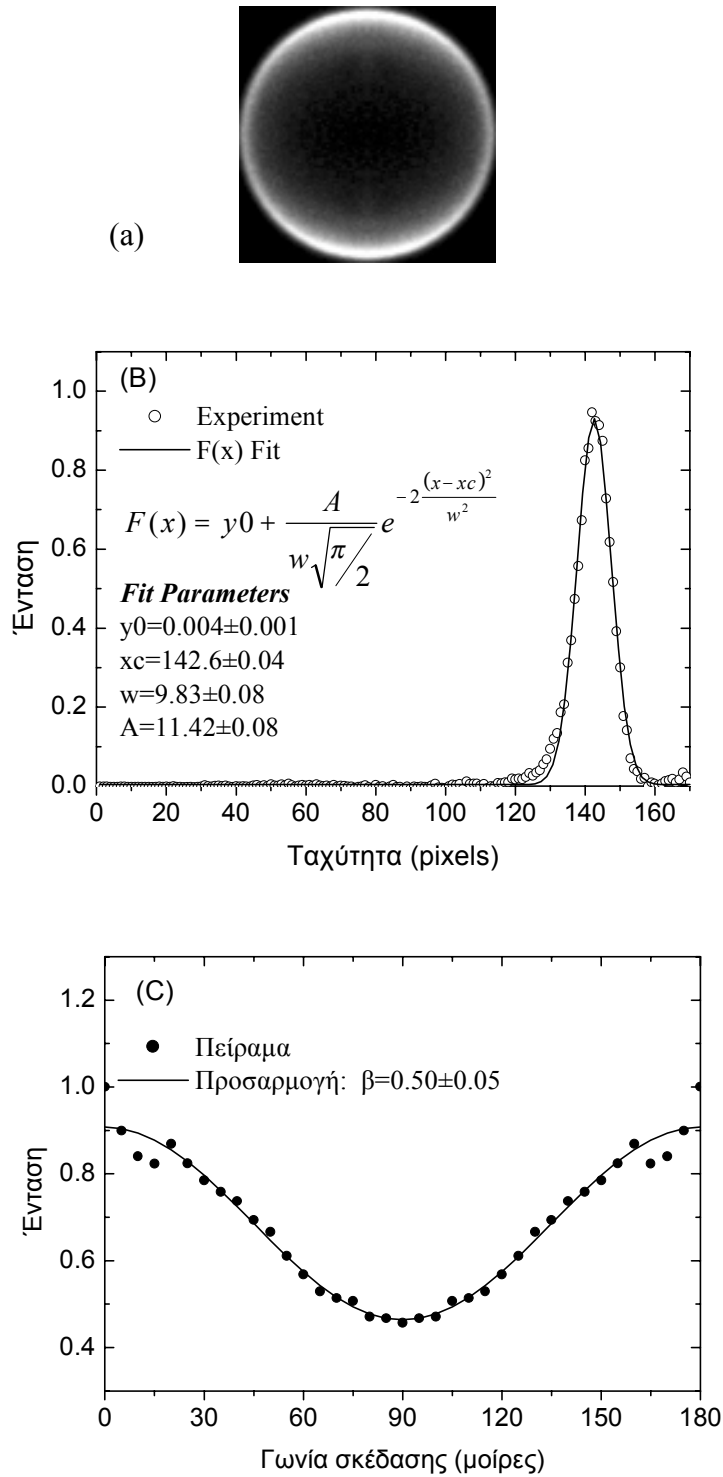
Επιδείξαμε τις δυνατότητες της εφαρμογή²¹ς της χαρτογράφησης ταχύτητας στη μέτρηση μερικής ενεργού διατομής ανά κβαντική κατάσταση για διμοριακές αντιδράσεις σε photoloc τύπου πειράματα. Για την αντίδραση του Cl με το C₂H₆ στην ενέργεια κρούσης των 0.36 eV τα αποτελέσματά μας δείχνουν το προϊόν HCl(v=0, J=1) να σκεδάζεται κυρίως μπροστά. Αυτά τα αποτελέσματα συγκλίνουν με προηγούμενα αποτελέσματα στην ίδια περιοχή ενεργειών κρούσης.

Αναφορές Κεφαλαίου 7

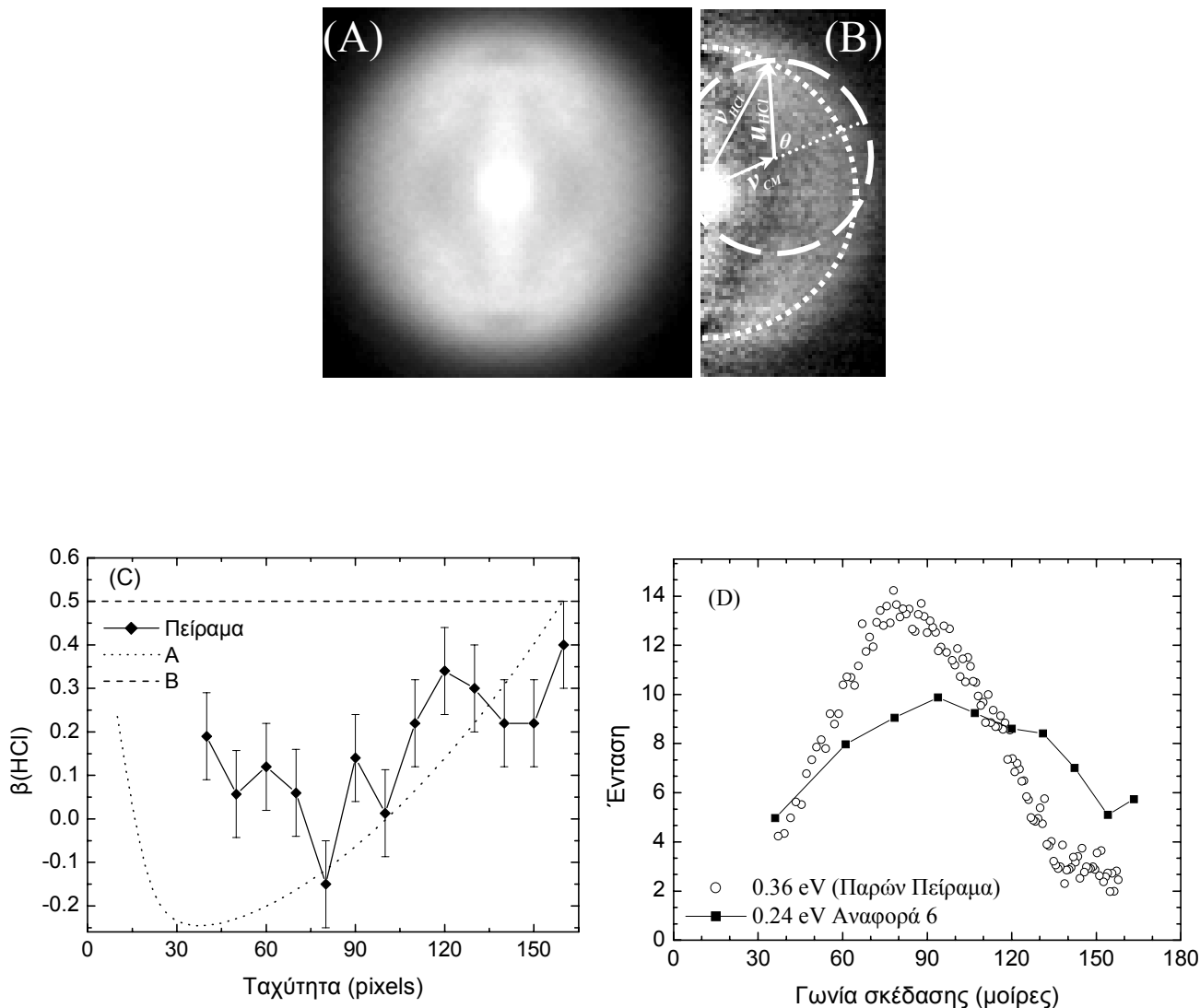
- 1 Heck, A.J.R. and Chandler, D.W. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1995**, *46*, 335.
- 2 Buntine, M.A.; Baldwin, D.P.; Zare, R.N.; Chander, D.W. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 4672.
- 3 Chandler, D.W.; Kitsopoulos, T.N.; Buntine, M.A.; Baldwin, D.P.; McKay, R.I.; Heck, A.J.R. and Zare, R.N. In *Gas-Phase Chemical Reaction Systems: Experiments and Models 100 Years after Max Bodenstein*; Wolfrum, J.; Volpp, H.-R.; Rannacher, R.; Warnatz, J., Ed.; Springer Series in Chem. Phys.; Springer Berlin: Heidelberg 1996.
- 4 Kitsopoulos, T.N.; Buntine, M.A.; Baldwin, D.P.; Zare, R.N.; Chander, D.W. *Science* **1993**, *260*, 1605-1610.
- 5 Ahmed, M.; Peterka, D.S.; Suits, A.G.; *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *301*, 372.
- 6 Kandel, A.S.; Rakitzis, P.T.; Lev-On, T.; Zare, R.N. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 7550.
- 7 Kandel, A.S.; Rakitzis, P.T.; Lev-On, T.; Zare, R.N. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *265*, 121.
- 8 Kandel, A.S.; Rakitzis, P.T.; Lev-On, T.; Zare, R.N. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 2270.
- 9 P.C. Samartzis, I. Sakellariou, T. Gougousi, T.N. Kitsopoulos, *J. Chem. Phys.* 107(1997) 43
- 10 A.T.J.B. Eppink, D.H. Parker, *Rev. Sci. Instrum.* *68* (1997) 3477
- 11 P.C. Samartzis, T. Gougousi, T.N. Kitsopoulos, *Laser Chem.* *17* (1998) 185
- 12 Green, D.S.; Bickel, G.A.; Wallace, S.C. *J. Mol. Spectros.* **1991**, *150*, 388.
- 13 Green, D.S.; Bickel, G.A.; Wallace, S.C. *J. Mol. Spectros.* **1991**, *150*, 354.
- 14 Green, D.S.; Bickel, G.A.; Wallace, S.C. *J. Mol. Spectros.* **1991**, *150*, 303.
- 15 K.P. Huber, G Herzberg, *Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1979, p. 285
- 16 P.J. Marshall, *Phys. Chem.* *103* (1999) 4560 and references therein
- 17 W.J. van der Zande, R. Zhang, R.N. Zare, K.G. McKendrick, J.J. Valentini, *J. Phys. Chem.* *95* (1991) 8205
- 18 R. N. Zare, *Mol. Photochem.* *4* (1972) 1
- 19 D.R. Miller, in: G. Scoles (Ed.), *Atomic and Molecular Beam Methods*, vol. 1, Oxford University Press, Oxford, 1988
- 20 N.E. Shafer, A.J. Orr-Ewing, W.R. Simpson, H. Xu, R.N. Zare, *Chem. Phys. Lett.* *212* (1993) 155
- 21



Σχήμα 7.1 : Σχηματική παράσταση της πειραματικής συσκευής. Ο αποθητής είναι βιδωμένος πάνω στην παλμική βαλβίδα και στο ίδιο δυναμικό V_1 .



Σχήμα 7.2 : (a) Εικόνα των αντιδρώντων ριζών Cl
 (b) Κατανομή ταχυτήτων για το Cl του σχ. 7.2(a) . Στην κατανομή προσαρμόστηκε Gaussian με τα χαρακτηριστικά που αναφέρονται στο σχήμα. Από το λόγο w/x_c η διακριτική ικανότητα προκύπτει ~7%
 (c) Γωνιακή κατανομή για τις ρίζες Cl του σχ. 7.2(a). Από τα πειραματικά σημεία προκύπτει $\beta=0.5\pm 0.05$ όπως αναμένεται.



Σχήμα 7.3 : (A) Εικόνα για το προϊόν HCl ($v=0, J=1$). Το πλατύ εξωτερικό δαχτυλίδι είναι το προϊόν της αντίδρασης και το κεντρικό έντονο σήμα προέρχεται από HCl ήδη παρόν στη μοριακή δέσμη (B) Τομή του HCl ($v=0, J=1$) μετά από αντίστροφο μετασχηματισμό Abel. Φαίνεται πάνω στην εικόνα ένας κύκλος Newton (C) Παράμετροι ανισοτροπίας για διάφορες ταχύτητες του HCl (v_{HCl}). Η καμπύλη A περιγράφει το β όταν όλη η διαθέσιμη ενέργεια στο αιθύλιο έχει γίνει κινητική και η καμπύλη B περιγράφει το β όταν η διαθέσιμη ενέργεια κατανέμεται σε εσωτερικούς βαθμούς του αιθυλίου. Παρατηρούμε ότι για μεγάλες ταχύτητες HCl το β πλησιάζει την τιμή του Cl (0.5) ενώ για ενδιάμεσες ταχύτητες αλλάζει πρόσημο (πχ. όταν $v_{HCl}=v_{cm}$) (D) Μερική ενεργός διατομή για το HCl ($v=0, J=1$) όπως προσδιορίστηκε από την εξ. 7.2 και την επεξεργασμένη με Abel εικ. 7.2B. Για σύγκριση φαίνεται και η αντίστοιχη καμπύλη από την αναφορά 6 στην ενέργεια κρούσης των 0.24 eV