ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ – ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΙΔΡΥΜΑ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ & ΕΡΕΥΝΑΣ
ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ ΔΟΜΗΣ & ΛΕΙΖΕΡ

Απεικονιστικές Μέθοδοι στην Χημική Δυναμική

Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών

Εφαρμοσμένη Μοριακή Φασματοσκοπία

Δημήτριος Κ. Ζαούρης

Ηράκλειο

Μάρτιος 2010

UNIVERSITY OF CRETE – DEPARTMRNT OF CHEMISTRY
FOUNDATION FOR RESEARCH AND TECHNOLOGY - HELLAS
INSTITUTE OF ELECTRONIC STRUCTURE & LASER

Imaging techniques in chemical dynamics

Applied Molecular Spectroscopy

Dimitrios K. Zaouris

Heraklion

March 2010

Στους ήρωες της ζωής μου

Τους γονείς μου

Κώστα και Έμη

Εξεταστική Επιτροπή

Θεοφάνης Ν. Κιτσόπουλος

Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

Επιβλέπων Καθηγητής

Απόστολος Κ. Ρίζος

Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

Δημήτριος Άγγλος

Αναπληρωτής Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

Βιογραφικό Σημείωμα

ΠΡΟΣΩΠΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Ονοματεπώνυμο:	**Δημήτριος Κ. Ζαούρης**
Ημερομηνία γέννησης:	20 Ιουνίου 1985
Τόπος γέννησης:	Αμαρούσιο Αττικής
Διεύθυνση εργασίας:	Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής και Λέιζερ Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας Τ.Θ. 1527, 71110 Ηράκλειο, Ελλάδα
Τηλέφωνο εργασίας:	2810-391325
Email:	dzaouris@iesl.forth.gr

ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ

Νοε. 2007:	Πτυχίο Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης
Φεβ. 2010:	Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης. Τίτλος: «Απεικονιστικές Μέθοδοι στην Χημική Δυναμική»
Ξένες Γλώσσες:	Proficiency in English – University of Michigan TOEFL – Φεβρουάριος 2010
Γνώσεις Η/Υ:	Λειτουργικά Συστήματα: Microsoft Windows Άλλο Λογισμικό: Microsoft Office (Word, Excel, Power Point), Microcal Origin, ChemDraw

ΕΡΓΑΣΙΑΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ

9/2008 – Σήμερα	Μεταπτυχιακός βοηθός στα εργαστήρια Φυσικοχημείας
9/2009 – 12/2009	Μεταπτυχιακός βοηθός στο μάθημα Φυσική 1
2/2009 – 6/2009	Μεταπτυχιακός βοηθός στο μάθημα Φυσικοχημεία 2
9/2008 – 12/2008	Μεταπτυχιακός βοηθός στο μάθημα Φυσικοχημεία 1-3
2/2008 – 6/2008	Μεταπτυχιακός βοηθός στα εργαστήρια Οργανικής Χημείας
2006 - 2007	Διπλωματική Εργασία, Εργαστήριο Χημικής Δυναμικής, Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής και Λέιζερ, Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας, Τίτλος: “Photofragment slice

	imaging studies of pyrrole and the Xe-pyrrole cluster", Επιβλέπων: Καθηγητής Θεοφάνης Ν. Κιτσόπουλος
2/2005 – 6/2005	Βοηθός στα εργαστήρια Γενική Χημείας (Έμμισθη εργασία φοιτητών)

ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ

1. Rubio-Lago, L., Zaouris, D., Sakellariou, Y., Sofikitis, D., Kitsopoulos, T. N., Wang, F., Yang, X., Cronin, B., Devine, A. L., King, G. A., Nix, M. G. D., Ashfold, M. N. R., Xantheas, S. S., *J. Chem. Phys.*, **127**, 064306 (2007)
2. Rubio-Lago, L., Amaral, G. A., Arregui, A., Izquierdo, J. G., Wang, F., Zaouris, D., Kitsopoulos, T. N., Banares, L., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **9**, 6123 (2007)

ΣΥΝΕΔΡΙΑ

1. ATLAS Workshop: Chemical Dynamics, Οκτώβριος 2006, ΙΗΔΛ-ΙΤΕ, Ηράκλειο (Poster session)
2. 13° Συνέδριο Μεταπτυχιακών Χημείας, Ιούλιος 2007, Σαντορίνη (Poster session)
3. 1° Συνέδριο Μεταπτυχιακών Χημείας Ελλάδας – Κύπρου, Ιούλιος 2008, Πάφος, Κύπρος (Oral Presentation)
4. 2° Συνέδριο Μεταπτυχιακών Χημείας Ελλάδας – Κύπρου, Σεπτέμβρης 2009, Χανιά Κρήτη (Oral Presentation)

Curriculum Vitae

PERSONAL INFORMATION

Name:	**Dimitrios K. Zaouris**
Date of Birth:	20 June 1985
Place of Birth:	Amarousio Attikis
Work address:	Institute of Electronic Structure and Laser Foundation for Research and Technology - Hellas P.O. Box 1527, 71110 Heraklion, Greece
Work phone:	+302810-391325
Email:	dzaouris@iesl.forth.gr

EDUCATION

Nov. 2007:	BSc. in Chemistry, University of Crete
Feb. 2010:	MSc. in Physical Chemistry, Department of Chemistry, University of Crete. Title: «Imaging Techniques in Chemical Dynamics», Supervisor: Prof. T.N. Kitsopoulos
Languages:	Proficiency in English – University of Michigan TOEFL – February 2010
Software Knowledge:	Operating systems: Microsoft Windows Other software: Microsoft Office (Word, Excel, Power Point), Microcal Origin, ChemDraw

WORK EXPERIENCE

9/2008 – Present	Graduate assistant in Physical Chemistry Labs
9/2009 – 12/2009	Graduate assistant in Physics Course
2/2009 – 6/2009	Graduate assistant in Physical Chemistry Course
9/2008 – 12/2008	Graduate assistant in Physical Chemistry Course
2/2008 – 6/2008	Graduate assistant in Organic Chemistry Labs
2006 - 2007	Undergraduate thesis, Chemical Dynamics Laboratory, Institute of Electronic Structure and Laser, Foundation for Research and Technology–Hellas, Title: "Photofragment slice imaging studies of pyrrole and the Xe-pyrrole

	cluster", Supervisor: Prof. T.N. Kitsopoulos
2/2005 – 6/2005	Assistant in General Chemistry Labs (Employment of undergraduate students

PUBLICATIONS

1. Rubio-Lago, L., Zaouris, D., Sakellariou, Y., Sofikitis, D., Kitsopoulos, T. N., Wang, F., Yang, X., Cronin, B., Devine, A. L., King, G. A., Nix, M. G. D., Ashfold, M. N. R., Xantheas, S. S., *J. Chem. Phys.*, **127**, 064306 (2007)
2. Rubio-Lago, L., Amaral, G. A., Arregui, A., Izquierdo, J. G., Wang, F., Zaouris, D., Kitsopoulos, T. N., Banares, L., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **9**, 6123 (2007)

CONFERENCES

1. ATLAS Workshop: Chemical Dynamics, October 2006, IESL-FORTH, Heraklion(Poster session)
2. 13th Chemistry Graduate Students Conference, July 2007, Santorini (Poster session)
3. 1st Hellas – Cyprus Chemistry Graduate Conference, July 2008, Pafos, Cyprus (Oral Presentation)
4. 2nd Hellas – Cyprus Chemistry Graduate Conference, September 2009, Chania, Crete (Oral Presentation)

Ευχαριστίες

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα μου, καθηγητή Θεοφάνη Κιτσόπουλο, τόσο για το γεγονός ότι μου έδωσε την ευκαιρία να εκπονήσω την μεταπτυχιακή μου εργασία στο εργαστήριο του, όσο και για τις γνώσεις και τις εμπειρίες που αποκόμισα μέσα στα δυο χρόνια του μεταπτυχιακού μου και τα προηγούμενα ως προπτυχιακός φοιτητής.

Ακόμα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα άλλα δυο μέλη της εξεταστικής επιτροπής μου, τον καθηγητή Απόστολο Ρίζο και τον αναπληρωτή καθηγητή Δημήτρη Άγγλο, που δέχτηκαν να αξιολογήσουν και να διορθώσουν την εργασία μου.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ θα ήθελα να πω στο καθηγητή Luis Banares και στην ερευνητική του ομάδα, από το πανεπιστήμιο της Μαδρίτης. Το καλοκαίρι που περάσαμε στο εργαστήριο ήταν από τα πιο εποικοδομητικά της ζωής μου.

Ευχαριστώ τον τεχνικό του εργαστηρίου Χημικής Δυναμικής, Γιάννη Λαμπράκη, για την υποστήριξη, τις γνώσεις και τις μουσικές επιλογές κατά την διάρκεια της ημέρας. Επίσης, ευχαριστώ την συνεργάτιδα μου, Νίκη Διαμαντοπούλου, τόσο για την συνεργασία όσο και τις ευχάριστες στιγμές που είχαμε εντός και εκτός εργαστηρίου.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τα υπόλοιπα μέλη (πρώην και νυν) του Ινστιτούτου Ηλεκτρονικής Δομής και Λέιζερ, τον Γιώργο, τον Άκη, την Άννα, την Δέσποινα, τον Πέτρο, τον Luis, τον Αλέξανδρο και την Αφροδίτη για την συμπαράσταση και τις χρήσιμες συμβουλές τους.

Ευχαριστώ τους φίλους μου εντός και εκτός του Τμήματος Χημείας και γενικότερα του Πανεπιστημίου Κρήτης, τον Μανώλη, την Μάρθα, τον Ηλία, τον Νίκο, τον Κώστα, τον Κωνσταντίνο, την Γιάννα (1), την Γιάννα (2), τον Αλέξανδρο, την Μαριάννα, τον Βασίλη, τον Χρήστο, τον Βαγγέλη, τον Δημήτρη, την Αγγελική (Τζέλα), την Ειρήνη (Hobbit), την Αιμιλία, την Έφη και την Νίκη. Χωρίς αυτούς πιστεύω ότι δεν θα είχα φτάσει στο σημείο που είμαι τώρα.

Επίσης, ευχαριστώ τον Νίκο Στρατηγάκη, υπεύθυνο των εργαστηρίων φυσικοχημείας, για την ευκαιρία που μου έδωσε να δουλέψω ως βοηθός στα

εργαστήρια. Οι εμπειρίες που αποκόμισα κατά την διάρκεια των δυο χρόνων του μεταπτυχιακού μου πιστεύω ότι θα μου φανούν πολύ χρήσιμες στο κοντινό (και όχι μόνο) μέλλον.

Τέλος, το μεγαλύτερο ευχαριστώ θα ήθελα να το πω στους γονείς μου (Κώστα και Μηλιά), όχι μόνο για την οικονομική και ψυχολογική υποστήριξη, που μου προσέφεραν όλα αυτά τα χρόνια, αλλά κυρίως γιατί χωρίς αυτούς και την καθοδήγηση τους δεν θα ήμουν αυτός που είμαι σήμερα. Σ' αυτό το σημείο νομίζω ότι χρωστάω μια απάντηση στον πατέρα μου για μια κουβέντα που είχαμε πριν πολλά χρόνια. Επειδή εκείνη την στιγμή δεν ήμουν σε θέση να απαντήσω, δεν ξέρω αν θα καταφέρω να γίνω αυτό που μου ζήτησες αλλά έχω την υποψία ότι βρίσκομαι σε αρκετά καλό δρόμο.

"To live is to choose. But to choose well, you must know who you are and what you stand for, where you want to go and why you want to get there."

Kofi Annan

General Secretary of the United Nations

2001 Nobel Peace Prize

Δημήτριος Κ. Ζαούρης

Ηράκλειο 2010

Περιεχόμενα

Περίληψη 16
Abstract 18
Κεφάλαιο 1 20
1.1 Δυναμικές Ενεργειακές Επιφάνειες (PES) 20
1.2 Φασματοσκοπία Χρόνου Πτήσης (TOF-MS) 22
1.2.1 Εισαγωγή 22
1.2.2 Κινητική και Διαχωρισμός Μαζών 23
1.2.3 Κατανομές Χρόνου και Ενέργειας 24
1.3 Τα LASER 26
1.3.1 Γενικά Χαρακτηριστικά και Ιδιότητες 26
1.3.2 Τρόποι Αναστροφής Πληθυσμού 28
1.3.3 Excimer Laser 30
1.3.4 Laser Οργανικών Χρωστικών 31
1.3.5 Nd:YAG Laser 32
1.3.6 Οπτικοί Παραμετρικοί Ταλαντωτές (Ο.Ρ.Ο.) 33
1.4 Φασματοσκοπία Ιοντισμού: Βασικές Αρχές 35
Κεφάλαιο 2 38
2.1 Η Δυναμική της Απεικόνισης 38
2.2 Χαρτογράφηση Ταχυτήτων Ιόντων/Ηλεκτρονίων 41
2.2.1 Εισαγωγή 41
2.2.2 Διάταξη Ιοντικών Οπτικών 42
2.2.3 Απόδοση Χαρτογράφησης Ταχυτήτων 45
2.2.4 Άλλες Εφαρμογές και Διευθετήσεις 47
2.3 Απεικόνιση Τομών (Slice Imaging) 48
2.3.1 Εισαγωγή 48
2.3.2 Κινηματική της Χρήσης Ομοιογενούς Πεδίου 49
2.3.3 Απεικόνιση Τομών 51
2.3.4 Προσδιορισμός Γωνιακών Κατανομών 53
2.3.5 Προσδιορισμός Κατανομών Ταχυτήτων 54
2.4 Απεικόνιση Τομών Μονού Πεδίου (Single Field Slice Imaging) 55
2.4.1 Εισαγωγή 55
2.4.2 Σχεδιασμός Ιοντικών Οπτικών 55
Κεφάλαιο 3 58

3.1 Φωτοχημεία της Ακεταλδεΰδης 58
3.2 Μηχανισμός Περιπλάνησης – Πειραματική Απόδειξη 60
3.3 Μηχανισμός Περιπλάνησης – Θεωρητική Απόδειξη 62
3.4 Πειραματική Διάταξη 63
3.4.1 Θάλαμος Εισαγωγής 63
3.4.2 Θάλαμος Ανίχνευσης 65
3.4.3 Ανιχνευτής 67
3.5 Πειραματική Διαδικασία 68
3.6 Αποτελέσματα 70
3.6.1 Ανίχνευση Θραυσμάτων CO 70
3.6.2 Ανίχνευση Θραυσμάτων H 74
3.7 Συμπεράσματα 75
Παράρτημα 1 – Μέθοδοι Ανακατασκευής Εικόνων 78
Π1.1 Εισαγωγή 78
Π1.2 Συμμετρικές Κατανομές 78
Π1.3 Μέθοδοι Αντιστροφής Abel και Hankel 79
Παράρτημα 2 – Θεωρία Μεταβατικής Κατάστασης 84
Βιβλιογραφία 88

Περίληψη

Κύριος σκοπός αυτής της εργασίας είναι η περιγραφή των μεθόδων απεικόνισης και η χρήση τους σε πειράματα χημικής δυναμικής. Επιπλέον περιγράφονται πειράματα διάσπασης της ακεταλδεΰδης με την τεχνική απεικόνισης τομών.

Η εργασία είναι χωρισμένη σε τρία κεφάλαια. Στο πρώτο κεφάλαιο περιγράφονται βασικές αρχές της φυσικοχημείας, της φασματοσκοπίας laser και της χημικής δυναμικής. Το κεφάλαιο ξεκινάει με την περιγραφή των δυναμικών ενεργειακών επιφανειών, οι οποίες αποτελούν τον ακρογωνιαίο λίθο της χημικής δυναμικής. Στην συνέχεια, περιγράφεται η φασματοσκοπία χρόνου πτήσης, που θεωρείται μια από τις καλύτερες τεχνικές καταγραφής φασμάτων μαζών. Αυτή ακολουθείται από μια σύντομη περιγραφή του τρόπου λειτουργίας των laser. Το κεφάλαιο τελειώνει με αναφορά στις βασικές αρχές της φασματοσκοπίας ιονισμού.

Το δεύτερο κεφάλαιο ξεκινάει με την δυναμική της απεικόνισης και των απεικονιστικών τεχνικών. Ακολουθεί η περιγραφή της τεχνικής χαρτογράφησης ταχυτήτων, η οποία ήταν μια από τις πρώτες τεχνικές απεικόνισης ιόντων. Στην συνέχεια παρουσιάζεται η αρχή λειτουργίας της τεχνικής απεικόνισης τομών. Τέλος παρουσιάζεται μια βελτίωση της τεχνικής απεικόνισης τομών. Η νέα αυτή τεχνική είναι γνωστή ως απεικόνιση τομών μονού πεδίου.

Στο τρίτο και τελευταίο κεφάλαιο περιγράφεται η φωτοδιάσπαση της ακεταλδεΰδης στα 248 nm. Το κεφάλαιο ξεκινάει με την περιγραφή της φωτοχημείας της ακεταλδεΰδης και συνεχίζει με την θεωρητική και πειραμική θεμελίωση του μηχανισμού περιπλάνησης. Ακόμα, περιγράφονται η πειραματική διάταξη, στη οποία πραγματοποιήθηκε η πειραματική διαδικασία. Στο τέλος, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από την ανίχνευση των θραυσμάτων CO σε διάφορες περιστροφικές καταστάσεις, ενώ το κεφάλαιο κλείνει με την εξαγωγή κάποιων συμπερασμάτων.

Λέξεις κλειδιά: Τεχνικές απεικόνισης, χαρτογράφηση ταχυτήτων, απεικόνιση τομών, REMPI, ακεταλδεΰδη, μηχανισμός περιπλάνησης, μονοξείδιο του άνθρακα

Abstract

The main goal of this thesis is the description of imaging methods and their use in chemical dynamics experimental procedures. Moreover, the results from the photodissociation of acetaldehyde with the slice imaging technique are presented.

The thesis consists of three chapters. In the first chapter basic principles of physical chemistry, laser spectroscopy and chemical dynamics are presented. The chapter begins with the description of potential energy surfaces, which are the cornerstone of chemical dynamics. The chapter continues with the presentation of time of flight spectroscopy. This technique is considered to be one the best for recording a mass spectrum. Further on, the functionality of lasers is analyzed. The chapter ends with a brief discussion on the basic principles of ionization spectroscopy.

The second chapter is dedicated to imaging techniques. In the first part the dynamics of imaging are presented. This followed by an introduction to velocity map imaging technique, which was one of the first imaging techniques widely used. Moreover, the slice imaging technique is described. Finally, one major advance in the slice imaging technique is discussed. This advance is known as single field slice imaging.

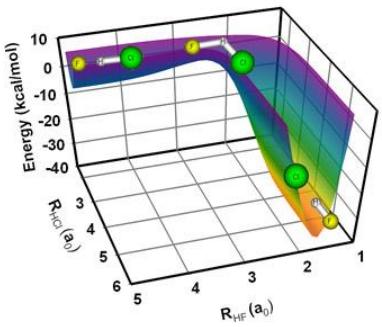
The third and final chapter of this thesis there is the presentation of the photodissociation of acetaldehyde at 248 nm. The chapter begins with the analysis of acetaldehyde photochemistry and continues with the experimental and theoretical justification of the roaming mechanism. At the end of the chapter the results from the detection of CO photofragments, in several different rotational states, are presented. The chapter end with some conclusions concerning the experimental results.

Keywords: Imaging techniques, velocity mapping, slice imaging, REMPI, acetaldehyde, roaming mechanism, carbon monoxide

Κεφάλαιο 1

1.1 Δυναμικές Ενεργειακές Επιφάνειες (PES)

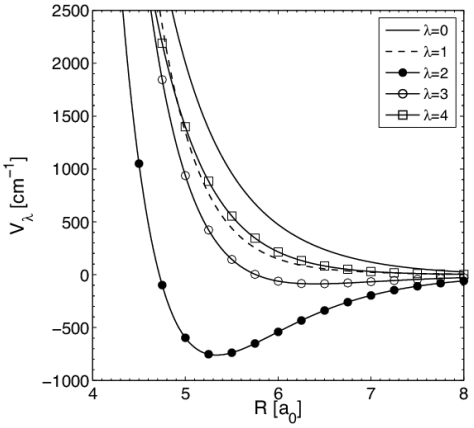
Μια από τις πιο σημαντικές έννοιες, τόσο για την ανάλυση των αποτελεσμάτων όσο και για τον υπολογισμό της ενεργού διατομής των συγκρούσεων μεταξύ των μορίων, είναι οι Δυναμικές Ενεργειακές Επιφάνειες (ΔΕΕ). Οι ΔΕΕ είναι μια γραφική αναπαράσταση της δυναμικής ενέργειας του συστήματος ως προς την σχετική θέση των ατόμων, που λαμβάνουν μέρος σε μια αντίδραση. Οι ΔΕΕ μπορούν να κατασκευαστούν με δυο τρόπους. Αρχικά, μπορούν να προσδιοριστούν μέσω πειραματικών δεδομένων. Ο δεύτερος τρόπος κατασκευής τους είναι μέσω των αποτελεσμάτων, που δίνουν υπολογισμοί κβαντικής χημείας. Αυτή η θεωρητική μέθοδος, απαιτεί τον συστηματικό υπολογισμό των ενεργειών του συστήματος για διάφορες γεωμετρίες. Ειδικές υπολογιστικές τεχνικές χρησιμοποιούνται, ώστε να ληφθεί υπόψη η συσχέτιση των ηλεκτρονίων, η οποία λαμβάνει χώρα από τις στιγμιαίες αλληλεπιδράσεις των ηλεκτρονίων, καθώς αυτά πλησιάζουν ή απομακρύνονται κινούμενα σε ένα μόριο. Τεχνικές που λαμβάνουν υπόψη την συσχέτιση των ηλεκτρονίων είναι πολύ χρονοβόρες και για τον λόγο αυτό μόνο σχετικά μικρά συστήματα μελετώνται με αυτό τον τρόπο. Μια άλλη μέθοδος είναι η χρήση ημι-εμπειρικών μεθόδων, όπου τα θεωρητικοί υπολογισμοί και πειραματικές παράμετροι χρησιμοποιούνται για την κατασκευή των ΔΕΕ.



Εικόνα 1: Σχηματική αναπαράσταση μιας Δυναμικής Ενεργειακής Επιφάνειας.

Οι ΔΕΕ μπορούν να είναι είτε ελκτικές είτε απωστικές. Η διαφορά μεταξύ αυτών των δυο είναι ότι στις ελκτικές ΔΕΕ υπάρχει μια γεωμετρία όπου η δυναμική ενέργεια του συστήματος παίρνει την ελάχιστη τιμή της. Στις απωστικές ΔΕΕ, η δυναμική ενέργεια

του συστήματος ελαχιστοποιείται όταν η απόσταση γίνεται άπειρη, δηλαδή όταν το μόριο σπάει. Αυτά τα δυο είδη ΔΕΕ φαίνονται στην εικόνα [2].



Εικόνα 2: Σχηματική αναπαράσταση ελκτικών και απωστικών Δυναμικών Ενεργειακών Επιφανειών.

Μια αρκετά καθαρή εικόνα για την διεξαγωγή μιας αντίδρασης μπορεί να σχηματιστεί χρησιμοποιώντας μεθόδους κλασικής μηχανικής για τον υπολογισμό των τροχιών των ατόμων που λαμβάνουν μέρος στην αντίδραση. Τα άτομα ξεκινούν από κάποιες αρχικές συνθήκες ταχύτητας, σχετικού προσανατολισμού και εσωτερικής ενέργειας. Η εσωτερική ενέργεια πρέπει να περιλαμβάνει την ηλεκτρονική ενέργεια, την ενέργεια δόνησης και την ενέργεια περιστροφής του συστήματος.

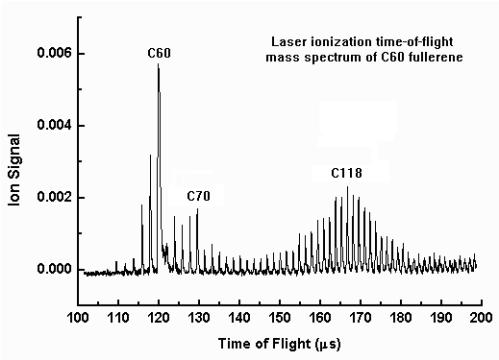
Ο κλασικός υπολογισμός τροχιών δεν αναγνωρίζει την κίνηση των ατόμων, των ηλεκτρονίων και των πυρήνων. Αυτά λαμβάνονται υπόψη από την κβαντική μηχανική. Μετά από αυτό, ο ορισμός της τροχιάς εξασθενεί και αντικαθίσταται από την κυματοσυνάρτηση, η οποία αναπαριστά αρχικά τα αντιδρώντα και τελικά τα προϊόντα της διαδικασίας [(1)].

Ο πλήρης κβαντικός υπολογισμός τροχιών είναι μια πολύ απαιτητική διαδικασία, καθώς πρέπει να ληφθούν υπόψη όλες οι επιτρεπτές ηλεκτρονικές, δονητικές και περιστροφικές καταστάσεις, που καταλαμβάνονται από κάθε άτομο και μόριο του συστήματος σε μια δεδομένη θερμοκρασία.

1.2 Φασματοσκοπία Χρόνου Πτήσης (TOF-MS)

1.2.1 Εισαγωγή

Ένας αναλυτής μαζών χρόνου πτήσης, αποτελείται από μια περιοχή εξαγωγής των ιόντων (με μήκος μερικών εκατοστών), μια περιοχή ελεύθερης κίνησης των ιόντων (με μήκος από 0,5 ως 4,0 μέτρα) και από έναν ανιχνευτή. Στην περιοχή παραγωγής των ιόντων, το ηλεκτρικό πεδίο (E=V/s) καθορίζεται από την τάση (ίδιας πολικότητας με τα σωματίδια που ανιχνεύονται) που εφαρμόζεται σε ένα ηλεκτρόδιο και επιταχύνει τα ιόντα. Η περιοχή κίνησης των ιόντων είναι απαλλαγμένη από πεδία. Η περιοχή αυτή βρίσκεται μεταξύ του ηλεκτροδίου εξαγωγής και ενός πλέγματος λίγο πριν τον ανιχνευτή. Τόσο το ηλεκτρόδιο εξαγωγής όσο και το πλέγμα είναι γειωμένα. Τα ιόντα περνούν αυτή την περιοχή, με ταχύτητες που είναι αντιστρόφως ανάλογες της τετραγωνικής ρίζας των μαζών τους. Επομένως, τα πιο ελαφριά ιόντα φτάνουν πιο σύντομα στον ανιχνευτή από τα βαρύτερα. Συνήθως οι χρόνοι πτήσης των ιόντων βρίσκονται στην περιοχή 10 – 200 μs και μπορούν να καταγραφούν με ένα παλμογράφο, ώστε να παραχθεί ένα φάσμα μαζών, όπως αυτό της εικόνας [3].



Εικόνα 3: Φάσμα χρόνου πτήσης του φουλερενίου (C60).

Μερικά από τα φασματόμετρα χρόνου πτήσης, χρησιμοποιούν ένα ακόμα γειωμένο ηλεκτρόδιο, ενώ το ηλεκτρόδιο εξαγωγής των ιόντων έχει τάση αντίστροφης πολικότητας με τα ανιχνευόμενα ιόντα. Σε αυτή τη περίπτωση, η ίδια τάση εφαρμόζεται και στο πλέγμα. Αρκετά όργανα χρησιμοποιούν πολλαπλές περιοχές εξαγωγής, όπως και ένα αριθμό στοιχείων εστίασης. Μερικές φορές, ένα ή περισσότερα πλέγματα εξαγωγής (ή φακοί) τίθενται σε παλμική λειτουργία. Αυτό γίνεται κυρίως όταν τα ιόντα παράγονται συνεχόμενα. Επίσης, τα φασματόμετρα χρόνου πτήσης μπορούν να συνδυαστούν με ηλεκτροστατικούς αναλυτές ενεργειών ή

άλλες συσκευές εστίασης ενέργειας, ώστε να βελτιωθεί η διακριτική ικανότητα στον διαχωρισμό μαζών.

1.2.2 Κινητική και Διαχωρισμός Μαζών

Τα ιόντα παράγονται, κατά κύριο λόγο, στην αέρια φάση και συνήθως στο κέντρο της πηγής. Τα ιόντα επιταχύνονται, ώστε να φτάσουν στην ίδια τελική κινητική ενέργεια, η οποία δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$\frac{\mathrm{mu}^2}{2} = eV \tag{1.1}$$

Στην συνέχεια, τα ιόντα διανύουν μια, γνωστή σε μήκος, απόσταση. Οι ταχύτητες που αναπτύσσουν, υπολογίζονται ως εξής:

$$\mathrm{u} = \left(\frac{2\mathrm{eV}}{\mathrm{m}}\right)^{1/2} \tag{1.2}$$

Οι χρόνοι που απαιτούνται για την άφιξη των ιόντων στον ανιχνευτή μπορούν να προσδιοριστούν με την χρήση της παρακάτω εξίσωσης:

$$\mathrm{t} = \left(\frac{\mathrm{m}}{2\mathrm{eV}}\right)^{1/2} \mathrm{D} \tag{1.3}$$

Μια πιο γενική προσέγγιση, θεωρεί ότι τα ιόντα μπορεί να σχηματίζονται σε μια απόσταση s από το πλέγμα εξαγωγής. Με αυτό τον τρόπο θα σπαταλούν παραπάνω χρόνο στο χώρο της πηγής, όπου οι ταχύτητες τους δεν είναι σταθερές. Αυτός ο χρόνος συμβάλλει στον συνολικό χρόνο πτήσης και μπορεί να υπολογιστεί, προσδιορίζοντας τις ταχύτητες των ιόντων σε κάθε απόσταση s μέσα στην πηγή.

$$\mathrm{u} = \left(\frac{2\mathrm{eEs}}{\mathrm{m}}\right)^{1/2} \tag{1.4}$$

Όπου $\mathrm{u} = \frac{\mathrm{ds}}{\mathrm{dt}}$, η οποία αν ολοκληρωθεί παράγει την ακόλουθη σχέση:

$$\int_0^{\mathrm{t_s}} dt = \int_0^{s} \left(\frac{m}{2eE}\right)^{1/2} \frac{ds}{s^{1/2}} \tag{1.5}$$

$$\mathrm{t_s} = \left(\frac{\mathrm{m}}{2\mathrm{eE}}\right)^{1/2} 2\mathrm{s}^{1/2} = \left(\frac{\mathrm{m}}{2\mathrm{eEs}}\right)^{1/2} 2\mathrm{s} \tag{1.6}$$

Επιπροσθέτως, ο χρόνος πτήσης μέσα στην απαλλαγμένη από πεδία περιοχή (t_D), μετασχηματίζεται με τον παρακάτω τρόπο:

$$t_D = \left(\frac{m}{2eEs}\right)^{1/2} D \tag{1.7}$$

Άρα ο συνολικός χρόνος πτήσης των ιόντων είναι:

$$t = t_s + t_D = \left(\frac{m}{2eEs}\right)^{1/2} (s + D) \tag{1.8}$$

Και σε αυτή την σχέση ο χρόνος πτήσης δείχνει την ίδια εξάρτηση στην τετραγωνική ρίζα της μάζας. Αν η περιοχή παραγωγής των ιόντων είναι μικρή σε σχέση με την κύρια περιοχή κίνησης των ιόντων, τότε ισχύει η εξίσωση (1.3).

Σε ένα φασματόμετρο μάζας, η διακριτική ικανότητα στον διαχωρισμό των μαζών, ορίζεται ως $\frac{m}{\Delta m}$. Σε φασματόμετρα μάζας χρόνου πτήσης, όπου τα ιόντα επιταχύνονται σε σταθερή ενέργεια, ισχύει το ακόλουθο:

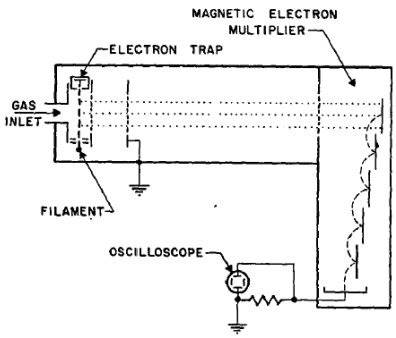
$$\frac{m}{\Delta m} = \frac{t}{2\Delta t} \tag{1.9}$$

Όπου το Δt μετριέται ως το FWHM[1]. Επομένως, η διακριτική ικανότητα στον διαχωρισμό των μαζών εξαρτάται από την διακριτική ικανότητα στον χρόνο, την διάρκεια των παλμών laser, την ανταπόκριση του ανιχνευτή, τον ρυθμό ψηφιοποίησης σήματος και από τις αρχικές κινητικές ενέργειες των ιόντων.

1.2.3 Κατανομές Χρόνου και Ενέργειας

Οι κατανομές χρόνου περιέχουν κατανομές στο χρόνο σχηματισμού των ιόντων καθώς και τα όρια ανίχνευσης των ιόντων και του χρόνου απόκρισης των συσκευών καταγραφής. Ένα παράδειγμα καταγραφής του χρόνου σχηματισμού των ιόντων είναι η διάταξη των Wiley και McLaren [(2)]. Σε αυτή την διάταξη, που φαίνεται στην εικόνα [4], τα ιόντα δημιουργούνταν στην αέρια φάση με την βοήθεια μιας παλμικής δέσμης ηλεκτρονίων.

[1] Full Width Half Maximum



Εικόνα 4: Σχηματική αναπαράσταση φασματόμετρου χρόνου πτήσης Wiley - McLaren

Η χρονική εστίαση επιτυγχανόταν με την δημιουργία των ιόντων σε μια περιοχή απαλλαγμένη από πεδία. Τα ιόντα επιταχύνονταν με την χρήση ενός παλμού εξαγωγής.

Κατανομές στον χρόνο σχηματισμού των ιόντων, έχουν ως αποτέλεσμα την εισαγωγή των ιόντων στην περιοχή κίνησης τους σε διαφορετικούς χρόνους. Παρόλα αυτά, η διαφορά του χρόνου μεταξύ τους παραμένει σταθερή, καθώς πλησιάζουν τον ανιχνευτή. Επειδή η διακριτική ικανότητα στον διαχωρισμό των μαζών δίνεται από την σχέση $\frac{t}{2\Delta t}$, οι επιρροές της αβεβαιότητας στον χρόνο σχηματισμού των ιόντων, μπορούν να ελαχιστοποιηθούν χρησιμοποιώντας μεγαλύτερους σωλήνες πτήσης. Με αυτό τον τρόπο αυξάνεται η ποσότητα t, ενώ η ποσότητα Δt παραμένει σταθερή.

Γενικά τα ιόντα σχηματίζονται έχοντας κάποια αρχική κινητική ενέργεια, οπότε οι ακριβείς χρόνοι πτήσης τους δίνονται από την ακόλουθη σχέση:

$$t = \left(\frac{m}{2KE}\right)^{1/2} D \tag{1.10}$$

Όπου KE είναι η συνολική κινητική ενέργεια των ιόντων, η οποία δίνεται από την εξίσωση:

$$KE = eV + U_0 \tag{1.11}$$

Το U_0 είναι η κινητική ενέργεια που προέρχεται από την συνιστώσα της αρχικής ταχύτητας κατά μήκος του άξονα χρόνου πτήσης. Τα ιόντα με ενέργεια $eV+U_0$ φτάνουν στον ανιχνευτή πιο γρήγορα από τα ιόντα που δεν έχουν αρχική ταχύτητα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία μιας “ουράς” στην πλευρά χαμηλής μάζας της κάθε γραμμής του φάσματος μαζών. Οι επιρροές της αρχικής κινητικής ενέργειας των ιόντων μπορούν να ελαχιστοποιηθούν με την χρήση μεγαλύτερων τάσεων στο

ηλεκτρόδιο επιτάχυνσης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η ποσότητα eV να γίνει πολύ μεγαλύτερη από την ποσότητα U_0.

1.3 Τα LASER

1.3.1 Γενικά Χαρακτηριστικά και Ιδιότητες

Η λέξη laser είναι ακρωνύμιο, που προέρχεται από τις λέξεις Light Amplification by the Stimulated Emission of Radiation. Εάν το φως βρίσκεται στην περιοχή των μικροκυμάτων το ακρωνύμιο μετατρέπεται σε 'maser'. Παρόλο που η πρώτη, τέτοιου είδους, συσκευή που κατασκευάστηκε ήταν ένα maser αμμωνίας, το 1954, τα laser γνώρισαν μεγαλύτερη αναγνώριση, διότι λειτουργούσαν στην υπέρυθρη, την ορατή και την υπεριώδη περιοχή του φάσματος.

Η εκπομπή ακτινοβολίας από ένα διεγερμένο άτομο ή μόριο, M*, μπορεί να είναι είτε αυθόρμητη είτε μέσω μιας επαγόμενης, ή εξαναγκασμένης, διαδικασίας:

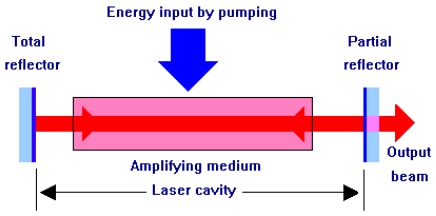
$$M^* + hc\tilde{\nu} \rightarrow M + 2hc\tilde{\nu} \tag{1.12}$$

Η ακτινοβολία laser παράγεται εξ' ολοκλήρου μέσω μιας διαδικασίας εξαναγκασμένης εκπομπής, σε αντίθεση με πιο συνηθισμένες πηγές ακτινοβολίας που παράγουν φως μέσω αυθόρμητης εκπομπής.

Για την εξαναγκασμένη παραγωγή ακτινοβολίας είναι απαραίτητη η ύπαρξη μεγαλύτερου μέρους του πληθυσμού σε κάποια κατάσταση μεγαλύτερης ενέργειας. Αυτή η διαδικασία είναι γνωστή ως αναστροφή πληθυσμού. Για να πραγματοποιηθεί η αναστροφή πληθυσμού είναι αναγκαία η εισαγωγή ενέργειας στο σύστημα. Η εισαγωγή της ενέργειας είναι γνωστή ως άντληση του συστήματος. Το σύστημα που υπόκειται σε αναστροφή πληθυσμού, μπορεί να είναι στην αέρια, την υγρή ή την στερεή φάση και ονομάζεται ενεργό μέσο. Το ενεργό μέσο λειτουργεί ως ενισχυτής της ακτινοβολίας άντλησης. Σύμφωνα με την σχέση (1.12) για κάθε φωτόνιο που αλληλεπιδρά με το ενεργό μέσο, εκπέμπονται δυο.

Το ενεργό μέσο βρίσκεται μεταξύ δυο καθρεπτών μεγάλης ανακλαστική ικανότητας. Ο ένας είναι πλήρως ανακλαστικός ενώ ο άλλος έχει λίγο μικρότερη ανακλαστική ικανότητα, ώστε να επιτρέπει σε ένα ποσοστό από την παραγόμενη ακτινοβολία να

διαφεύγει από την κοιλότητα και να σχηματίζει την δέσμη laser. Υπάρχουν πολλά διαφορετικά συστήματα καθρεπτών, όπως αυτό που φαίνεται στην εικόνα [5]. Οι δυο καθρέπτες βρίσκονται σε απόσταση d. Η απόσταση πρέπει να είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μισού μήκους κύματος, $\frac{n\lambda}{2}$. Για την πραγματοποίηση αυτής της συνθήκης είναι απαραίτητη πολλή καλή ευθυγράμμιση.



Εικόνα 5: Σχηματική αναπαράσταση της κοιλότητας ενός συστήματος laser.

Η συχνότητα συντονισμού, ν, της κοιλότητας δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$v = \frac{nc}{2d} \tag{1.13}$$

Οι επιφάνειες των καθρεπτών είναι ειδικά επικαλυμμένες με υλικά υψηλής και χαμηλής διηλεκτρικής σταθεράς, όπως TiO_2 και SiO, ώστε να ανακλούν σχεδόν πλήρως ακτινοβολία laser συγκεκριμένου μήκους κύματος. Οι συνήθεις επικαλύψεις αλουμινίου, αργύρου ή χρυσού, δεν έχουν αρκετά υψηλή ανακλαστική ικανότητα.

Τα φωτόνια ενέργειας $hc\tilde{v}$, βρίσκονται μέσα στην κοιλότητα ως αποτέλεσμα αυθόρμητης εκπομπής. Όσα από αυτά χτυπούν τους καθρέπτες της κοιλότητας με γωνία 90° παραμένουν σε αυτή και επιτρέπουν στην ροή των φωτονίων να φτάσει σε τέτοιο επίπεδο ώστε να γίνει εφικτή η εξαναγκασμένη εκπομπή.

Τα laser παρουσιάζουν τέσσερεις πολύ ενδιαφέρουσες και σημαντικές ιδιότητες:

1. ***Κατευθυντικότητα***. Η δέσμη laser που βγαίνει από τον καθρέπτη εξόδου είναι σε μεγάλο βαθμό παράλληλη προς τον οπτικό άξονα. Αυτό είναι αποτέλεσμα των πολύ αυστηρών απαιτήσεων για την ευθυγράμμιση των καθρεπτών τηε κοιλότητας.
2. ***Μονοχρωματικότητα***. Εάν η διαφορά ενέργειας μεταξύ των επιπέδων που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή laser, είναι καλά καθορισμένη, όπως συμβαίνει σε ενεργά μέσα στην αέρια φάση, το εύρος του μήκους κύματος της ακτινοβολίας περιορίζεται. Αλλά ανεξάρτητα από την κατάσταση του ενεργού

μέσου, αφού η κοιλότητα βρίσκεται σε συντονισμό το εύρος του μήκους κύματος περιορίζεται.

3. ***Λαμπρότητα***. Ορίζεται ως η εκπεμπόμενη ισχύς ανά μονάδα επιφάνειας του καθρέπτη εξόδου ανά μονάδα στερεάς γωνίας. Στα laser είναι πολύ πιο μεγάλη σε σχέση με της συνήθεις πηγές φωτός. Αυτό συμβαίνει λόγω της μικρής στερεάς γωνίας.
4. ***Συμφωνία***. Στις συνήθεις πηγές η ακτινοβολία είναι ασύμφωνη. Αυτό σημαίνει ότι τα ηλεκτρομαγνητικά κύματα δυο φωτονίων ίδιου μήκους κύματος, είναι εκτός φάσης. Στην περίπτωση των laser τα φωτόνια βρίσκονται σε πλήρη συμφωνία [(3)].

1.3.2 Τρόποι Αναστροφής Πληθυσμού

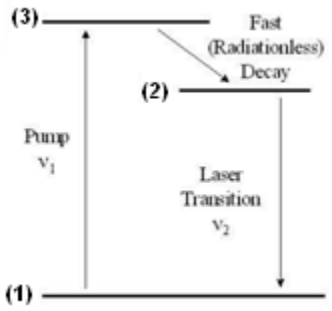
Στην σχέση (1.12) φαίνεται ότι κατά την διαδικασία της εξαναγκασμένης εκπομπής βάζοντας ένα κβάντο ενέργειας στο σύστημα παράγονται δυο. Όντως, η διαδικασία εμπεριέχει την ενίσχυση φωτός, αλλά χρειάζεται επιπλέον ενέργεια, ώστε να διεγερθεί στο M σε M*. Από την διαδικασία της εξαναγκασμένης εκπομπής δεν υπάρχει κανένα κέρδος ενέργειας. Αντιθέτως, η συνολική διαδικασία έχει πολύ μικρή απόδοση.

Η πιο απλή εκπομπή ακτινοβολίας laser είναι αυτή που γίνεται από ένα ενεργό μέσο, το οποίο χρησιμοποιεί δυο ενεργειακά επίπεδα. Αυτού είδους η διαδικασία είναι πολύ σπάνια και χρησιμοποιείται μόνο στα laser τύπου excimer, των οποίων η λειτουργία πρόκειται να αναλυθεί παρακάτω. Η σπανιότητα αυτής της διαδικασίας έγκειται στο γεγονός ότι ενώ είναι εύκολο να αποκτήσει η διεγερμένη κατάσταση το ίδιο πληθυσμό με την βασική, η αναστροφή πληθυσμού είναι μια αρκετά δύσκολη διαδικασία.

Πιο συνήθεις είναι διαδικασίες, στις οποίες εμπλέκονται τρία ή τέσσερα ενεργειακά επίπεδα. Σε αυτές τις περιπτώσεις είναι πιο εύκολη η επίτευξη αναστροφής πληθυσμού μεταξύ των δυο επιπέδων.

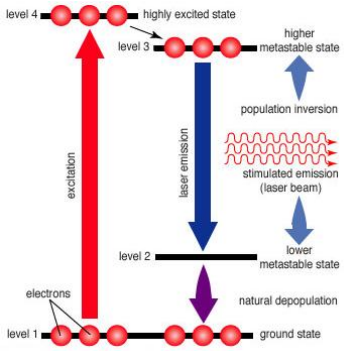
Σε ένα σύστημα τριών επιπέδων, όπως αυτό της εικόνας [6], η αναστροφή πληθυσμού επιτυγχάνεται μεταξύ των επιπέδων 2 και 1, μέσω μιας μετάβασης 3-1. Η διαδικασία

3-2 πρέπει να είναι αποδοτική και γρήγορη, για να αυξηθεί ο πληθυσμός στο επίπεδο 2 καθώς μειώνεται στο επίπεδο 1. Η παραγωγή ακτινοβολίας laser γίνεται κατά την μετάβαση μεταξύ των επιπέδων 2 και 1.



Εικόνα 6: Σχηματική αναπαράσταση συστήματος laser τριών επιπέδων.

Τα συστήματα τεσσάρων επιπέδων, όπως αυτό της εικόνας [7], είναι ακόμα πιο αποδοτικά στην αναστροφή πληθυσμού και στην παραγωγή ακτινοβολίας laser. Σε αυτή την περίπτωση η ακτινοβολία παράγεται με την μετάβαση μεταξύ των επιπέδων 3 και 2. Οι λόγοι που συμβάλλουν στην μεγαλύτερη απόδοση είναι η αύξηση του πληθυσμού του επιπέδου 3 μέσω μιας γρήγορης μετάβασης 4-3 και η μείωση του πληθυσμού του επιπέδου 2 μέσω μιας, επίσης, γρήγορης μετάβασης 2-1. Σε πιο πολύπλοκα συστήματα μπορεί να υπάρχουν και άλλα ενεργειακά επίπεδα μεταξύ των επιπέδων 3-4 και 1-2, τα οποία εμπλέκονται σε πολύ ταχείες μεταβάσεις. Ακόμα και σε αυτές τα συστήματα αναφέρονται ως τεσσάρων επιπέδων.



Εικόνα 7: Σχηματική αναπαράσταση συστήματος laser τεσσάρων επιπέδων.

Η αναστροφή πληθυσμού είναι δύσκολο όχι μόνο να επιτευχθεί αλλά και να διατηρηθεί. Για πολλά συστήματα laser δεν υπάρχει τρόπος άντλησης, ώστε να η αναστροφή πληθυσμού να είναι συνεχής. Για τέτοια συστήματα η αναστροφή μπορεί

να γίνει μόνο με άντληση που παράγει βραχείς παλμού μεγάλης ενέργειας. Το αποτέλεσμα είναι η δημιουργία ενός παλμικού laser.

Οι μέθοδοι άντλησης, ανεξαρτήτως του συστήματος που χρησιμοποιείται και του αν θα είναι παλμικό ή όχι, χωρίζονται σε δυο κατηγορίες, την οπτική και την ηλεκτρική.

Η οπτική άντληση εμπεριέχει την μεταφορά ενέργειας στο σύστημα από υψηλής έντασης πηγή φωτός. Αυτού του είδους άντληση χρησιμοποιείται σε συστήματα με ενεργό μέσος στην στερεή ή την υγρή κατάσταση. Μια έντονη ροή φωτονίων, σε μικρό χρονικό διάστημα, μπορεί να παραχθεί από λυχνίες έκλαμψης. Το αποτέλεσμα είναι ένα παλμικό laser με ρυθμό παλμών ίδιο με αυτόν της πηγής άντλησης.

Η ηλεκτρική άντληση χρησιμοποιείται στα laser αερίων και στα laser ημιαγωγών. Στα laser αερίων η άντληση εμπεριέχει μια ηλεκτρική εκκένωση στο αέριο. Αυτή μπορεί να γίνει είτε με ακτινοβολία μικροκυμάτων έξω από το κελί του αερίου, είτε με εφαρμογή υψηλής τάσης κατά μήκος ηλεκτροδίων μέσα στο κελί του αερίου. Η άντληση επιτυγχάνεται μέσω συγκρούσεων ατόμων ή μορίων του αερίου με ηλεκτρόνια υψηλής κινητικής ενέργειας, που παράγονται από την εκκένωση.

Σε ορισμένα laser αερίων είναι προτιμότερη η χρήση ενός μίγματος αερίων, του αερίου laser M και ενός δεύτερου αερίου N. Το N διεγείρεται μέσω της σύγκρουσης του με ηλεκτρόνια και μεταφέρει την ενέργεια του στο M με επιπλέον συγκρούσεις. Η διαδικασία περιγράφεται από την ακόλουθη σχέση:

$$M + N^* \rightarrow M^* + N \tag{1.14}$$

Ιδανικά, το N* είναι μια μετασταθής κατάσταση, με μεγάλο χρόνο ζωής και ενέργεια παρόμοια με την ενέργεια του επιπέδου του M που αντλείται [3].

1.3.3 Excimer Laser

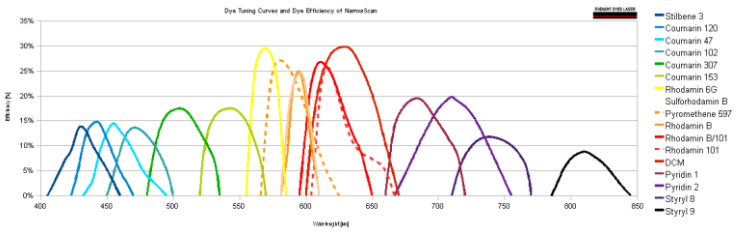
Το excimer είναι ένα διμερές, το οποίο είναι σταθερό μόνο σε ηλεκτρονικά διεγερμένη κατάσταση και διασπάται γρήγορα στην βασική κατάσταση. Ένα παράδειγμα είναι τα διμερή ευγενών αερίων, όπως το ήλιο (He). Αυτό έχει μια απωστική $X^1\Sigma_g^+$ βασική κατάσταση και μια ελκτική $A^1\Sigma_u^+$ διεγερμένη κατάσταση.

Σε μια τέτοια κατάσταση υπάρχει η πιθανότητα δημιουργίας αναστροφής πληθυσμού και δράσης laser, καθώς τα μόρια στην απωστική βασική κατάσταση έχουν πολύ μικρό χρόνο ζωής, της τάξεως των μερικών ps. Ένα laser που λειτουργεί με αυτό τον τρόπο, είναι δυο επιπέδων. Η διαφορά είναι ότι ο πληθυσμός δεν μεταπίπτει στην διεγερμένη κατάσταση αντλώντας την βασική. Τα μόρια στην διεγερμένη κατάσταση δημιουργούνται σε μια εκκένωση μέσω συγκρούσεων μεταξύ δυο ατόμων, από τα οποία το ένα είναι διεγερμένο. Η απόδοση αυτών των laser μπορεί να φτάσει και το 20%.

Μεγάλης σπουδαιότητας όμως είναι τα laser που συνδυάζουν ευγενή αέρια με αλογόνα. Έχουν φτιαχτεί laser που έχουν ως ενεργό μέσο NeF, ArF, KrF, XeF, ArCl, KrCl, XeCl, ArBr, KrBr, XeBr, KrI και XeI. Αρχικά η μέθοδος διέγερσης ήταν με την βοήθεια μιας δέσμης ηλεκτρονίων, η οποία αργότερα αντικαταστάθηκε από ηλεκτρική εκκένωση [(3)].

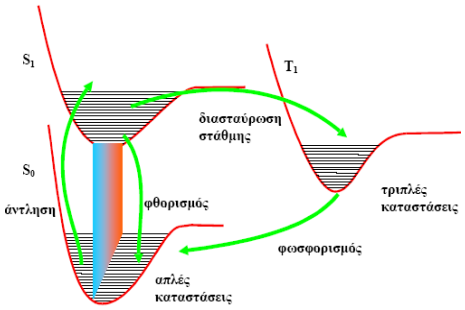
1.3.4 Laser Οργανικών Χρωστικών

Παρόλο που τα laser στερεάς κατάστασης και οι οπτικοί παραμετρικοί ταλαντωτές γίνονται περισσότερο ανταγωνιστικοί, τα laser οργανικών χρωστικών (dye laser) παραμένουν τα πιο ευρέως διαδεδομένα ρυθμιζόμενα laser. Τα πρώτα laser οργανικών χρωστικών ανακαλύφθηκαν ξεχωριστά από τους Sorokin και Schafer το 1966. Το ενεργό τους μέσο είναι κάποια οργανική χρωστική διαλυμένη σε κάποιο διαλύτη. Παράγουν ισχυρή ταινία φθορισμού μετά από διέγερση από ορατό ή υπεριώδες φως. Με την χρήση διαφορετικών χρωστικών είναι δυνατή η σάρωση ενός μεγάλου μέρους του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος, ξεκινώντας από τα 300 nm και φτάνοντας μέχρι τα 1.2 μm (εικόνα [9]) . Χρησιμοποιώντας τεχνικές μίξης ή διπλασιασμού συχνότητας το εύρος εκτείνεται από τα 100 nm (VUV) μέχρι τα 4 μm.



Εικόνα 8: Σχηματική αναπαράσταση εύρους μηκών κύματος των laser οργανικών χρωστικών.

Όταν μόρια οργανικής χρωστικής, διαλυμένα σε οργανικό διαλύτη, ακτινοβοληθούν με ορατό ή υπεριώδες φως, υψηλά δονητικά επίπεδα της πρώτης απλής διεγερμένης κατάστασης S_1, καταλαμβάνονται μέσω οπτικής άντλησης από πληθυσμό δονητικών/ περιστροφικών επιπέδων της βασικής ηλεκτρονικής κατάστασης S_0. Μέσω συγκρούσεων με τα μόρια του διαλύτη, τα μόρια της χρωστικής μεταπίπτουν στην βασική δονητική κατάσταση της S_1, χωρίς την εκπομπή ακτινοβολίας. Ο χρόνος χαλάρωσης με αυτή την διαδικασία κυμαίνεται στα 10^{-11} – 10^{-12} δευτερόλεπτα. Ο πληθυσμός αυτής της κατάστασης μειώνεται είτε με αυθόρμητη εκπομπή λόγω μετάβασης σε διαφορετικά δονητικά/ περιστροφικά επίπεδα της βασικής κατάστασης S0, είτε με μετάβαση, χωρίς εκπομπή ακτινοβολίας, σε χαμηλότερης ενέργειας τριπλή κατάσταση T_1 (διασυστηματική διασταύρωση). Από την κατάσταση T_1 ο πληθυσμός επιστρέφει στην βασική ηλεκτρονική κατάσταση μέσω του φαινομένου του φωσφορισμού. Η γενική διαδικασία διέγερσης της χρωστικής και της παραγωγής δέσμης laser φαίνεται στην εικόνα [10] [(4)].



Εικόνα 9: Σχηματική αναπαράσταση αρχής λειτουργίας laser οργανικών χρωστικών.

1.3.5 Nd:YAG Laser

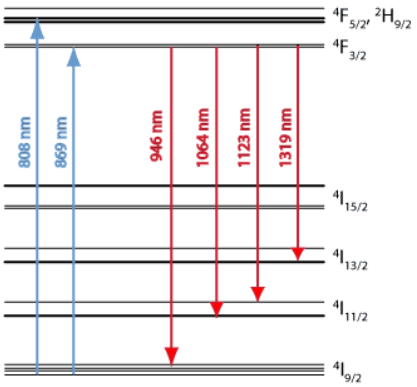
Σε αυτό το είδος laser η παραγωγή ακτινοβολίας οφείλεται σε ιόντα Nd^{3+}, τα οποία βρίσκονται σε κατάλληλη μήτρα. Αρκετές μήτρες, ακόμα και μερικά ειδικά γυαλιά, μπορούν να χρησιμοποιηθούν. Η πιο ευρέως είναι η μήτρα γρανίτη ύτριου και αλουμινίου ($Y_3Al_5O_{12}$), η οποία είναι γνωστή ως YAG.

Το άτομο του νεοδυμίου (Nd), στην βασική του κατάσταση έχει ηλεκτρονική διάταξη $\ldots 4d^{10}4f^4 5s^2 5p^6 6s^2$ και φασματοσκοπικό όρο $^5I_4$. Η βασική κατάσταση του ιόντος Nd^{3+} έχει ηλεκτρονική διάταξη $\ldots 4d^{10}4f^3 5s^2 5p^6$ και φασματοσκοπικούς όρους ^4I και ^4F, οι οποίοι είναι πολύ σημαντικοί στην δράση laser. Για τον όρο ^4I, ισχύει L=6 και

$S = {}^{3}/_{2}$, οπότε $J = {}^{15}/_{2}, {}^{13}/_{2}, {}^{11}/_{2}, {}^{9}/_{2}$, σύμφωνα με τον κανόνα Russell – Saunders. Αντίστοιχη διευθέτηση έχει και φασματοσκοπικός όρος ^4F.

Η δράση laser περιλαμβάνει κυρίως την μετάβαση $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, η οποία παράγει ακτινοβολία με μήκος κύματος περίπου 1.06 μm. Επειδή η κατάσταση $^4I_{11/2}$ δεν είναι η βασική, το laser λειτουργεί με ένα σύστημα τεσσάρων επιπέδων.

Στο ιόν Nd^{3+} η μετάβαση $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ είναι διπλά απαγορευμένη. Παραβιάζει τον κανόνα επιλογής ΔL=0, ±1 και τον κανόνα επιλογής ΔJ=0, ±1. Μέσα στον κρύσταλλο YAG η κατάσταση $^4I_{11/2}$ διαχωρίζεται σε έξι άλλες καταστάσεις, ενώ η κατάσταση $^4F_{3/2}$ σπάει σε δυο άλλες καταστάσεις. Αυτό συμβαίνει λόγω αλληλεπιδράσεων κρυσταλλικού πεδίου. Από αυτή την σχάση υπάρχουν οχτώ μεταβάσεις, κοντά στα 1.06 μm, από τις οποίες μόνο δυο είναι σημαντικές. Όλες οι πιθανές μεταβάσεις φαίνονται στην εικόνα [8] (3).



Εικόνα 10: Οι πιθανές μεταβάσεις του ιόντος Nd^{3+} μέσα σε κρύσταλλο YAG.

1.3.6 Οπτικοί Παραμετρικοί Ταλαντωτές (O.P.O.)

Ένας οπτικός παραμετρικός ταλαντωτής (optical parametric oscillator – O.P.O.), όπως αυτός της εικόνας [11], είναι μια πηγή φωτός παρόμοια με τα laser. Η διαφορά τους είναι ότι η παραγωγή φωτός στο OPO γίνεται με παραμετρική ενίσχυση σε ένα μη γραμμικό κρύσταλλο, αντί για εξαναγκασμένη ταλάντωση. Όπως και στα laser υπάρχει ένα κατώφλι στην ισχύ της άντλησης. Κάτω από αυτό ισχύ της παραγόμενης ακτινοβολίας είναι αμελητέα (μόνο λίγος παραμετρικός φθορισμός).

Εικόνα 11: Σχηματική αναπαράσταση ενός οπτικού παραμετρικού ταλαντωτή (OPO).

Το κύριο χαρακτηριστικό των OPO είναι κύριων και δευτερευόντων (signal και idler) συχνοτήτων, τα οποία καθορίζονται από τις συνθήκες του κρυστάλλου και παίρνουν τιμές από ένα ευρύ φάσμα. Επομένως, είναι δυνατή η παραγωγή ακτινοβολίας με μήκος κύματος, που είναι δύσκολο ή αδύνατο να παραχθεί με χρήση laser. Οι απαιτήσεις των OPO είναι μια πηγή άντλησης με υψηλή οπτική ένταση και σχετικά υψηλή χωρική συμφωνία. Άρα, η χρήση laser είναι σχεδόν πάντα απαραίτητη για την άντληση ενός OPO, το οποίο κάνει το σύστημα σχετικά πολύπλοκο.

Παρόλο που οι παραμετρικοί ταλαντωτές είναι παρόμοιοι με τα laser, υπάρχουν αρκετές σημαντικές διαφορές μεταξύ τους:

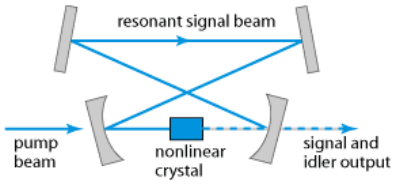
- Ενώ τα laser μπορούν να λειτουργήσουν με χωρικά μη σύμφωνες πηγές άντλησης, οι παραμετρικοί ταλαντωτές απαιτούν υψηλή χωρική συμφωνία στην πηγή άντλησης. Στις περισσότερες περιπτώσεις χρησιμοποιούνται laser στερεάς κατάστασης.
- Ενώ το μήκος κύματος εκπομπής των περισσότερων laser μπορεί να ρυθμιστεί σε μια στενή περιοχή, πολλοί παραμετρικοί ταλαντωτές δίνουν την δυνατότητα ρύθμισης σε μια ευρεία περιοχή. Αυτή μπορεί να εκτείνεται στο ορατό, στο υπεριώδες και στο υπέρυθρο τμήμα του φάσματος.
- Η διαδικασία της παραμετρικής ενίσχυσης απαιτεί πολύ συγκεκριμένες συνθήκες. Η ρύθμιση του παραγόμενου μήκους κύματος μπορεί να γίνει μέσω της αλλαγής των συνθηκών του κρυστάλλου.
- Η παραμετρική ενίσχυση συμβαίνει μόνο στη κατεύθυνση της δέσμης άντλησης. Αυτό φαίνεται στην εικόνα [12].
- Στους μη γραμμικούς κρυστάλλους δεν υπάρχει εναπόθεση θερμότητας. Οι συνθήκες του κρυστάλλου μπορεί να διαταραχτούν μόνο όταν βρίσκεται σε υψηλά ενεργειακά επίπεδα.
- Η δευτερεύουσα δέσμη “κουβαλάει” την διαφορά ενέργειας μεταξύ της πρωτεύουσας δέσμης και της δέσμης άντλησης. Ακριβέστερα, η ενέργεια του

φωτονίου του δευτερεύοντος κύματος είναι ίση με την ενεργειακή διαφορά των ενεργειών των φωτονίων άντλησης και κύριας δέσμης.

- Δεν υπάρχει αποθήκευση ενέργειας στον μη γραμμικό κρύσταλλο. Ο κρύσταλλος λειτουργεί μόνο όσο αντλείται, ενώ διακυμάνσεις στην ισχύ της άντλησης επηρεάζουν απευθείας την απόδοση του κρυστάλλου.
- Ακόμα και ο παραμετρικός φθορισμός συμβαίνει στην διεύθυνση της δέσμης άντλησης του κρυστάλλου.

Υπάρχουν δυο διαφορετικοί τρόποι για την άντληση ενός οπτικού παραμετρικού ταλαντωτή:

1. Για συνεχή λειτουργία ένας OPO πρέπει να αντληθεί από ένα laser συνεχούς λειτουργίας. Ανάλογα με τον OPO που χρησιμοποιείται, το κατώφλι ισχύος μπορεί να κυμαίνεται από μερικά watt έως δέκατα ενός milliwatt.
2. Οι περισσότεροι OPO αντλούνται από ns παλμούς, που προέρχονται από laser με λειτουργία Q-switch. Οι παραγόμενοι παλμοί είναι λίγο βραχύτεροι καθώς η παραμετρική ταλάντωση εισάγει κάποια χρονική καθυστέρηση [5].



Εικόνα 12: Σχηματική αναπαράσταση διάταξης ενός OPO.

1.4 Φασματοσκοπία Ιοντισμού: Βασικές Αρχές

Όταν ένα άτομο ή ένα μόριο αλληλεπιδρά με ένα φωτόνιο επαρκούς ενέργειας, παρατηρείται η διαδικασία του ιονισμού μέσω της απομάκρυνσης ενός ηλεκτρονίου. Επειδή, στις περισσότερες περιπτώσεις το δυναμικό ιονισμού ενός μικρού μορίου είναι μεγαλύτερο από ~8 eV, είναι απαραίτητη η χρήση ενός φωτονίου υψηλής ενέργειας, προερχόμενο από την περιοχή VUV του φάσματος, ώστε να προκαλέσει την μονοφωτονική απορρόφηση. Παρόλα αυτά, ο μονοφωτονικός ιοντισμός παρέχει πολύ μικρή επιλεκτικότητα ως προς την κβαντική κατάσταση. Αυτό σημαίνει ότι ιονίζονται πολλές δονητικές και περιστροφικές καταστάσεις, οι οποίες είναι τμήμα

της βασικής ηλεκτρονικής κατάστασης. Επομένως, κατά τον μονοφωτονικό ιονισμό τα προϊόντα βρίσκονται σε διαφορετικές δονητικές και περιστροφικές καταστάσεις, οι οποίες προβλέπονται, κατά κύριο λόγο από τους παράγοντες Franck – Condon, μεταξύ της αρχικής και της τελικής κατάστασης.

Προκειμένου να εξαλείφει το πρόβλημα της μη-επιλεκτικότητας, χρησιμοποιείται ο ιονισμός μέσω μιας ενδιάμεσης κατάστασης συντονισμού. Η τεχνική αυτή είναι γνωστή ως Πολυφωτονικός Ιονισμός σε Συντονισμό (REMPI). Αυτή η τεχνική μπορεί να θεωρηθεί ως μια διαδικασία πολλών βημάτων. Στο πρώτο βήμα, φωτόνια με ενέργεια hv_1, προκαλούν μια μετακίνηση πληθυσμού σε ένα ενδιάμεσο μοριακό επίπεδο.

$$AB(v'',J'') \xrightarrow{hv_1} AB^*(v',J')$$

Στην συνέχεια, ένα δεύτερο φωτόνιο, ενέργειας hv_2, ξεκινάει την διαδικασία του ιονισμού του μορίου. Οι κύριες διαδικασίες ιονισμού της ενδιάμεσης κατάστασης AB*, είναι οι ακόλουθες:

- Φωτοϊονισμός]

$$AB^* \xrightarrow{hv_2} AB^+ + e^-$$

- Διασπαστικός φωτοϊονισμός

$$AB^* \xrightarrow{hv_2} A + B^+ + e^-$$

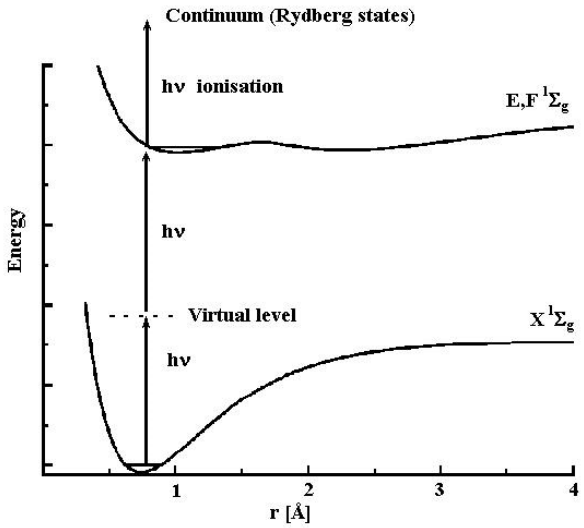
- Αυτοϊονισμός

$$AB^* \xrightarrow{hv_2} AB^{**}(E_{int} > IP) \rightarrow AB^+ + e^-$$

Στην τελευταία κατηγορία, ο διπλός αστερίσκος υποδηλώνει μια υψηλά διεγερμένη ηλεκτρονική κατάσταση, το E_{int} είναι η συνολική εσωτερική ενέργεια του μορίου (ηλεκτρονική, δονητική και περιστροφική) και τι IP είναι το αδιαβατικό δυναμικό ιονισμού.

Ίσως το πιο σημαντικό γεγονός σχετικά με την τεχνική REMPI είναι ότι το μήκος κύματος συντονισμού σε μια ενδιάμεση κατάσταση είναι διαφορετικό για τις ποικίλες καταστάσεις. Επομένως, χρησιμοποιώντας την τεχνική REMPI, κάθε δονητικό/

περιστροφικό επίπεδο του μορίου μπορεί να διεγερθεί ανεξάρτητα, μεταβάλλοντας τον μήκος κύματος του laser [6].



Εικόνα 13: Σχηματική αναπαράσταση (2+1) πολυφωτονικού ιονισμού σε συντονισμό.

Κεφάλαιο 2

2.1 Η Δυναμική της Απεικόνισης

Η μελέτη της δυναμικής ατόμων και μορίων έχει αναπτυχθεί ιδιαίτερα την τελευταία δεκαετία κυρίως για δυο λόγους. Αρχικά, λόγω της βελτίωσης της τεχνολογίας laser, ενώ πολύ σημαντικό ρόλο έπαιξε και βελτίωση των πολυδιάστατων ανιχνευτών. Αυτά τα δυο οδήγησαν στην ανάπτυξη των ανιχνευτών απεικόνισης.

Κατά τον σχεδιασμό μιας πειραματικής διαδικασίας, η πρόκληση είναι η αποκόμιση όσο το δυνατόν περισσότερης γνώσης για μια φυσική διαδικασία ή σύστημα, με την καταβολή όσο το δυνατόν λιγότερης προσπάθειας. Χρησιμοποιώντας πιο επιστημονικούς όρους, ο εκάστοτε ερευνητής πρέπει να μειώσει τους βαθμούς ελευθερίας όσο γίνεται περισσότερο, ώστε η μέτρηση να όσο το δυνατόν πιο ακριβής και ολοκληρωμένη.

Η διάσπαση μορίων αποτελεί ένα παράδειγμα, όπου ο ερευνητής ενισχύεται από τις αρχές διατήρησης της ενέργειας και της ορμής, ώστε να μειώσει την πολυπλοκότητα ενός συστήματος. Στην ακόλουθη σχέση αναπαριστάται μια διαδικασία διάσπασης.

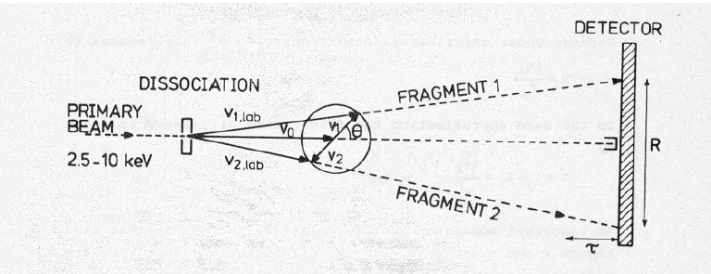
$$AB^{**} \rightarrow A(E_{\text{int}}, u_A) + B(E_{\text{int}}, u_B) \qquad (2.1)$$

Σε αυτή την σχέση το AB** είναι ένα διεγερμένο σύστημα, το οποίο έχει αρκετή ενέργεια για να διασπαστεί. Η διαδικασία διάσπασης παράγει θραύσματα (ατομικά ή μοριακά), που έχουν συγκεκριμένη εσωτερική ενέργεια, E_{int}, και συγκεκριμένη ταχύτητα, u_i. Η ενέργεια του AB** μπορεί να προέλθει από την απορρόφηση ενός ή παραπάνω φωτονίων, από την σύγκρουση με κάποιο άτομο ή από την διαδικασία επανασύνδεσης ενός μητρικού ιόντος AB^+ και ενός ηλεκτρονίου. Η εσωτερική κατάσταση (και η ταχύτητα) των θραυσμάτων αποτελούν ισχυρούς δείκτες του μοριακού καναλιού και του χρόνου ζωής των διατελούμενων ενδομοριακών διαδικασιών.

Η μέτρηση του ενός από τα δυο θραύσματα μπορεί να παρέχει πληροφορίες και για το άλλο θραύσμα. Για παράδειγμα, μετά τον προσδιορισμό των ποσοτήτων E_{int} και u_B, η ταχύτητα u_A είναι επίσης γνωστή μέσω εφαρμογής της αρχής διατήρησης της ορμής. Εάν η ολική ενέργεια του AB** είναι γνωστή, στις περισσότερες περιπτώσεις η εσωτερική ενέργεια του θραύσματος B προσδιορίζεται άμεσα. Το επόμενο πρόβλημα είναι ο ακριβής προσδιορισμός της ταχύτητας u_A. Στο παρελθόν, τα υπό μελέτη συστήματα, συχνά, ήταν φορτισμένα (AB^{**+}). Επομένως, η ταχύτητα του

φορτισμένου θραύσματος, A^{*+}, μπορούσε να προσδιοριστεί μετρώντας την κινητική ενέργεια του θραύσματος ($E = \frac{1}{2}mu_A^2$), με την χρήση ηλεκτροστατικής ενεργειακής ανάλυσης. Αυτός ο τρόπος ήταν, για αρκετούς λόγους, μη αποδοτικός. Αρχικά, η γεωμετρία ενός ηλεκτροστατικού αναλυτή περιορίζει την ανίχνευση, μόνο στα γεγονότα των οποίων το διάνυσμα της ταχύτητας δείχνει προς την είσοδο του ανιχνευτή (περιορισμός στερεάς γωνίας). Δεύτερον, αυτό το είδος αναλυτή έχει μικρή ταχύτητα σαρώματος, επιτρέποντας την ανίχνευση μιας μόνο ενέργειας κάθε φορά. Παρόλα αυτά εντυπωσιακά αποτελέσματα έχουν βγει και συνεχίζουν να βγαίνουν με την χρήση ηλεκτροστατικής ανάλυσης.

Το 1982 ο Dick de Bruijn, συνειδητοποίησε ότι ήταν δυνατόν να προσδιοριστεί η κινητική ενέργεια και των δυο σωματιδίων. Αυτό μπορούσε να επιτευχθεί διαλέγοντας ένα συγκεκριμένο σημείο διάσπασης και μετρώντας την θέση πρόσκρουσης του καθενός και την διαφορά στον χρόνο άφιξης, αφού έχουν διανύσει γνωστή απόσταση μετά τον σημείο διάσπασης. Στην εικόνα [14] φαίνεται η αρχή λειτουργίας αυτής της μεθόδου.



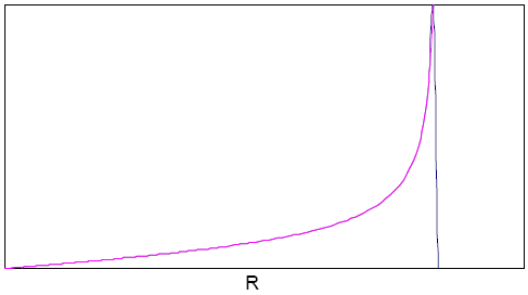
Εικόνα 14: Σχηματική αναπαράσταση της αρχής λειτουργίας της μεθόδου ανίχνευσης δυο σωματιδίων.

Λόγω της ύπαρξης κυλινδρικής συμμετρίας και των αρχών διατήρησης της ενέργειας και της ορμής, η γνώση τριών μεταβλητών (R_A, R_B, t) είναι αρκετή για τον προσδιορισμό της ποσότητας $E_{kin,A}+E_{kin,B}$, όπως φαίνεται στην ακόλουθη σχέση.

$$E_{kin,A} + E_{kin,B} = \frac{E_0}{L^2}\frac{m_A m_B}{(m_A + m_B)}[(R_A + R_B)^2 + u_0^2 t^2] \qquad (2.2)$$

Η χρήση γρήγορων μοριακών δεσμών (το E_0 να έχει τιμή της τάξεως 2-10 keV) είναι απαραίτητη, ώστε να ενισχυθεί η απόδοση της ανίχνευσης και να γίνει δυνατή η ταυτόχρονη ανίχνευση. Με αυτή την τεχνική, ένα γεγονός διάσπασης σε οποιαδήποτε κατεύθυνση, μεταφέρεται στον ανιχνευτή, όπου και ανιχνεύεται (δεν υπάρχει περιορισμός λόγω στερεάς γωνίας). Βασιζόμενες σε αυτή την τεχνική, υπάρχουν διατάξεις ταυτόχρονης ανίχνευσης δυο και τριών σωματιδίων σε αρκετά εργαστήρια σε όλο τον κόσμο.

Εάν τα μόρια διασπόνται σε τυχαίες κατευθύνσεις, τότε χάρη στις ιδιότητες του στοιχείου του όγκου, $r^2 \sin\theta \, d\theta \, d\varphi$, τα περισσότερα γεγονότα καταγράφονται στον ανιχνευτή, όταν η μεταξύ τους απόσταση είναι μέγιστη (και επομένως η διαφορά του χρόνου άφιξης ελάχιστη). Για μια δεδομένη ολική κινητική ενέργεια, $E_{kin,A}+E_{kin,B}$, η κατανομή, $f(R_A)$, των αποστάσεων R_A, φαίνεται στην εικόνα [15], κάνοντας την υπόθεση ότι οι διασπάσεις γίνονται σε μια σημειακή πηγή.



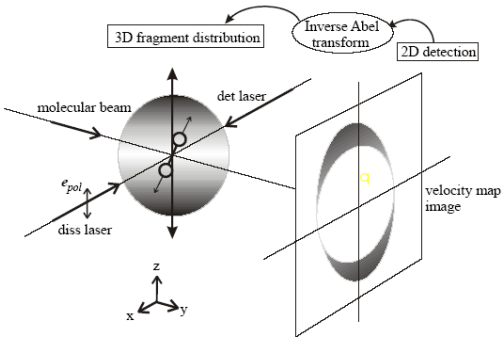
Εικόνα 15: Σχηματική αναπαράσταση της κατανομής $f(R_A)$ μετά την προβολή μιας διαστελλόμενης σφαίρας σε επίπεδο (2D) ανιχνευτή.

Είναι προφανές ότι, σε ορισμένες περιπτώσεις, η ανίχνευση μιας μεταβλητής, R_A, είναι αρκετή για τον πλήρη προσδιορισμό της δυναμικής διάσπασης. Αυτό είναι αποτέλεσμα της προβολής μιας διαστελλόμενης σφαίρας διασπώμενων σωματιδίων σε ένα 2D ανιχνευτή.

Παρόλο που η εικόνα [15] δεν είναι ο λόγος που οδήγησε στην ανάπτυξη της τεχνικής της απεικόνισης ιόντων, σίγουρα αποτελεί την βάση της επιτυχίας της. Στην απεικόνιση ιόντων τα μόρια διασπώνται ξεκινώντας από ουδέτερη κατάσταση στην μοριακή δέσμη. Μετά την διάσπαση, παράγονται φορτισμένα σωματίδια με πολυφωτονικές διαδικασίες, με την χρήση παλμικών laser. Αυτά τα σωματίδια επιταχύνονται πάνω σε ένα ανιχνευτή. Σε αυτή την περίπτωση, μόνο ένα θραύσμα μπορεί να ιονιστεί σε συγκεκριμένη κβαντική κατάσταση, επομένως η ταυτόχρονη ανίχνευση είναι αδύνατη. Παρόλα αυτά, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η καταγραφή της κατανομής απόστασης του ενός θραύσματος, είναι ορισμένες φορές ικανοποιητική. Αυτή η τεχνική αναπτύχθηκε από τους Chandler και Houston [(7)], προκειμένου να διερευνηθούν διαδικασίες μοριακής φωτοδιάσπασης. Οι πρώτες εικόνες ηλεκτρονίων καταγράφηκαν από την ερευνητική ομάδα του Helm.

Η μέτρηση ενός μόνο σωματιδίου είχε μια δυσμενή συνέπεια. Η διακριτική ικανότητα της απεικόνισης ιόντων εξαρτάται από το μέγεθος του όγκου διάσπασης. Σαν αποτέλεσμα, για περισσότερο από μια δεκαετία, οι τεχνικές ταυτόχρονης ανίχνευσης ξεπερνούσαν την απεικόνιση ιόντων σε διακριτική ικανότητα στον διαχωρισμό

κινητικών ενεργειών. Η αλλαγή ήρθε όταν οι Eppink και Parker [8], ανακάλυψαν ότι τα φορτισμένα σωματίδια μπορούν να απεικονιστούν σε μια ακτίνα πολύ μικρότερη από τον όγκο αλληλεπίδρασης. Συνειδητοποίησαν ότι τα ιονισμένα σωματίδια χρειάζονται ιοντικά οπτικά ως μέσα μεταφοράς και επιτάχυνσης. Τα ιοντικά οπτικά επιτρέπουν και την περαιτέρω χειραγώγηση των θραυσμάτων. Αυτή η τεχνική ονομάστηκε απεικονιστική χαρτογράφηση ταχυτήτων. Η βασική αρχή της τεχνικής φαίνεται στην εικόνα [16] [9].



Εικόνα 16: Σχηματική αναπαράσταση της αρχής λειτουργίας της τεχνικής χαρτογράφησης ταχυτήτων.

2.2 Χαρτογράφηση Ταχυτήτων Ιόντων/Ηλεκτρονίων

2.2.1 Εισαγωγή

Οι τεχνικές απεικόνισης ιόντων, έχουν αποδειχθεί πολύ σημαντικές στο πεδίο της μοριακής δυναμικής αντιδράσεων (απεικόνιση φωτοθραυσμάτων, απεικόνιση φωτοηλεκτρονίων, απεικόνιση προϊόντων αντιδράσεων). Ίσως το πιο δυνατό τους σημείο, είναι η δυνατότητα απεικόνισης της τρισδιάστατης κατανομής ταχυτήτων των σκεδαζόμενων θραυσμάτων, σε μια μόνο εικόνα. Αυτή η δυνατότητα δίνει το πλεονέκτημα της ταυτόχρονης ανίχνευσης όλων των θραυσμάτων (ιόντων και ηλεκτρονίων) και όλων των ταχυτήτων. Λόγω του γεγονότος ότι στην ανίχνευση θραυσμάτων, είναι συχνά απαραίτητη η χρήση τεχνικών πολυφωτονικού ιοντισμού (MPI), η τεχνική απεικόνισης ιόντων είναι ευρέως εφαρμόσιμη και μπορεί να συγκριθεί με μονοδιάστατες τεχνικές όπως, οι φασματοσκοπίες Doppler και χρόνου πτήσης (TOF). Όπως και στις τυπικές τεχνικές TOF/MPI, έτσι και στην απεικόνιση ιόντων, η εικόνα μπορεί να αφορά θραύσματα συγκεκριμένης μάζας, τα οποία βρίσκονται σε συγκεκριμένη κβαντική κατάσταση. Ακόμα, μέσω της εικόνας

μπορούν να εξαχθούν πληροφορίες για φαινόμενα προσανατολισμού και ευθυγράμμισης.

Στην τυπική μέθοδο χρόνου πτήσης, οι πληροφορίες για την κινητική ενέργεια, περιέχονται στην στιγμιαία δομή του φάσματος για κάθε περίοδο άφιξης των ηλεκτρονίων ή των ιόντων συγκεκριμένης μάζας. Αντίθετα, στην τεχνική απεικόνισης ιόντων, όλες οι πληροφορίες (κινητική ενέργεια και γωνιακές κατανομές) εξάγονται από την χωρική διαμόρφωση της δισδιάστατης (2D) εικόνας. Από μια δισδιάστατη εικόνα υπάρχει η δυνατότητα να εξαχθεί η πλήρης τρισδιάστατη κατανομή. Αυτό μπορεί να γίνει με την χρήση του αντίστροφου μετασχηματισμού Abel. Αυτό σημαίνει ότι η διακριτική ικανότητα στην καταγραφή των κινητικών ενεργειών, περιορίζεται μόνο από την δυνατότητα της χωρικής χαρτογράφησης του συστήματος ανίχνευσης. Για αυτό τον λόγο σε πολλές περιπτώσεις η τεχνική απεικόνισης ιόντων προτιμάται λιγότερο, σε σχέση με την φασματοσκοπία χρόνου πτήσης.

Προκειμένου να διερευνηθούν όλες οι δυνατότητες της τεχνικής απεικόνισης ιόντων, είναι απαραίτητη η βελτίωση της ποιότητας της δισδιάστατης εικόνας. Η χαρτογράφηση τρισδιάστατων κατανομών φορτισμένων σωματιδίων πάνω σε δισδιάστατους ανιχνευτές εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την διευθέτηση των ηλεκτροδίων. Αυτά τα ηλεκτρόδια χρησιμοποιούνται για την δημιουργία του πεδίου εξαγωγής. Μια δυνατή διευθέτηση είναι η δημιουργία ενός ηλεκτροστατικού φακού, ο οποίος αποτελείται από τρία ηλεκτρόδια. Χρησιμοποιώντας αυτού του είδους ηλεκτροστατικό φακό αποφεύγονται οι παραμορφώσεις, που είναι ορατές στην τυπική απεικόνιση ιόντων. Ακόμα, με αυτή την διευθέτηση είναι δυνατή η προβολή όλων των θραυσμάτων με την ίδια ταχύτητα στο ίδιο σημείο του ανιχνευτή. Μια πιο ακριβής ονομασία για την απεικονιστική τεχνική που χρησιμοποιεί ηλεκτροστατικούς φακού είναι απεικονιστική χαρτογράφηση ταχυτήτων.

2.2.2 Διάταξη Ιοντικών Οπτικών

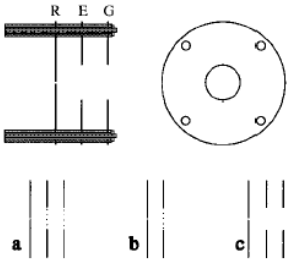
Η απόδοση της μεθόδου χαρτογράφησης ταχυτήτων εξαρτάται από την λειτουργία των ιοντικών οπτικών. Κάτω από ιδανικές συνθήκες τα ιοντικά οπτικά πρέπει να πληρούν τις ακόλουθες προϋποθέσεις.

1. Το νέφος των φορτισμένων σωματιδίων (ένα σύνολο διαστελλόμενων ομόκεντρων σφαιρών) πρέπει να καταρρέει κατά μια διάσταση, πάνω στον άξονα του χρόνου πτήσης, για κάθε θραύσμα διαφορετικής μάζας που δημιουργείται. Αυτό σημαίνει ότι για να είναι δυνατή η επιλογή μάζας και για να υπάρχει ομογενής ευαισθησία ανίχνευσης όλων των σωματιδίων, η έκταση του νέφους κατά μήκος του άξονα χρόνου πτήσης πρέπει να είναι όσο το δυνατόν μικρότερη.
2. Το μέγεθος της εικόνας πρέπει να είναι γραμμικά ανάλογο προς την ταχύτητα διαστολής του νέφους, για κάθε κινητική ενέργεια.
3. Εξάρτηση από σχήμα και την διεύθυνση της μοριακής δέσμης και των δεσμών laser πρέπει να ελαχιστοποιηθούν. Αυτό σημαίνει ότι κάθε "θόλωμα" της εικόνας, που οφείλεται στο μέγεθος του όγκου που ιονίζεται, πρέπει να διατηρείται όσο το δυνατόν μικρότερο.

Σε αυτό το σημείο πρέπει να τονισθεί ότι οι επιθυμητές συνθήκες, για την πραγματοποίηση πειραμάτων χαρτογράφησης, που αναφέρονται παραπάνω διαφέρουν σημαντικά από τις γενικές περιγραφές ιοντικών οπτικών της βιβλιογραφίας, όπου οι σφαιρικές (γεωμετρικές) και χρωματικές παρεκκλίσεις είναι όροι που περιγράφουν την ποιότητα των ιοντικών οπτικών. Συνοπτικά, για τα τυπικά ιοντικά οπτικά, οι σφαιρικές και χρωματικές παρεκκλίσεις αναφέρονται υπό την έννοια ότι τα σωματίδια με διαφορετική αρχική ταχύτητα και γωνίες ως προς το οπτικό άξονα δεν χαρτογραφούνται σε ένα σημείο, αλλά σε ένα δίσκο πάνω στο επίπεδο απεικόνισης. Στην απεικονιστική χαρτογράφηση ταχυτήτων, η χαρτογράφηση πρέπει να γίνεται με τρόπο, ώστε οι διαφορετικές γωνίες και να ταχύτητες να εμφανίζονται σε διαφορετικά σημεία της εικόνας. Η διαφορά έγκειται στην πιο γενική χρήση των ιοντικών οπτικών για την εστίαση μιας παραξονικής δέσμης (δηλαδή σωματιδίων που κινούνται κοντά και κατά μήκος του οπτικού άξονα), πάνω στο στόχο.

Όπως φαίνεται στην εικόνα [17], υπάρχουν αρκετές διαφορετικές διευθετήσεις των ιοντικών οπτικών. Στην διάταξη Wiley – McLaren (εικόνα [17a]), υπάρχει το ηλεκτρόδιο επιτάχυνσης και ακόμα δυο ηλεκτρόδια με πλέγμα (το ηλεκτρόδιο εξαγωγής και η γείωση). Στην διάταξη της τυπικής απεικόνισης (εικόνα [17b]), υπάρχει το ηλεκτρόδιο επιτάχυνσης και το ηλεκτρόδιο με πλέγμα της γείωσης. Στην διάταξη απεικονιστικής χαρτογράφησης ταχυτήτων (εικόνα [17c]), υπάρχει το

ηλεκτρόδιο επιτάχυνσης, συνοδευόμενο από τα ηλεκτρόδια εξαγωγής και γείωσης, τα οποία δεν έχουν πλέγμα.



Εικόνα 17: Σχηματική αναπαράσταση διαφόρων διευθετήσεων ηλεκτροστατικών φακών.

Η διάταξη Wiley – McLaren είναι πολύ χρήσιμη σε συνδυασμό με ανίχνευση χρόνου πτήσης. Με μια γρήγορη άνοδο, τοποθετημένη πίσω από το σύστημα MCP, επιτρέπει μεγάλη διακριτική ικανότητα στον διαχωρισμό μαζών μέσω χωρικής εστίασης. Αυτή η διευθέτηση έχει χρησιμοποιηθεί αρκετές φορές σε πειράματα απεικόνισης. Παρόλα αυτά, τα δυο πλέγματα διαταράσσουν τις τροχιές των ιόντων σε μεγάλο βαθμό και μειώνουν την εκπομπή. Η χωρική εστίαση είναι ένα χαρακτηριστικό ιδιαίτερα χρήσιμο, όταν χρησιμοποιείται μη εστιασμένη δέσμη laser. Αν η δέσμη laser είναι εστιασμένη κάθετα στον άξονα ανίχνευσης, η χωρική εστίαση είναι περιττή.

Πιο συχνά, σε πειράματα απεικόνισης χρησιμοποιείται η διάταξη μονού πλέγματος. Μειώνοντας τον αριθμό των πλεγμάτων, ελαττώνεται η διαταραχή στις τροχιές των ιόντων και των ηλεκτρονίων και επιτυγχάνεται μεγαλύτερη εκπομπή. Η περιοχή επιτάχυνσης, μεταξύ του ηλεκτροδίου επιτάχυνσης και του πλέγματος γείωσης έχει επίπεδες ισοδυναμικές επιφάνειες και είναι καλά απομονωμένη από την περιοχή "ελεύθερης[2]" πτήσης των σωματιδίων. Με την χρήση επίπεδου πεδίου επιτυγχάνεται, η δύναμη που δέχονται τα σωματίδια, τα οποία εκτοξεύονται από διαφορετικά σημεία του όγκου ιονισμού, να είναι σταθερή σε μέγεθος και κατεύθυνση. Με αυτό τον τρόπο η διαδικασία της χαρτογράφησης είναι άμεση.

Παρόλα αυτά, η χρήση πλέγματος έχει δυο μειονεκτήματα. Αρχικά, υπάρχουν αποκλίσεις στις τροχιές, καθώς τα σωματίδια περνούν τα σύρματα του πλέγματος. Για να μειωθεί η καμπυλότητα μεταξύ των γραμμών του πεδίου και των συρμάτων του πλέγματος, η απόσταση μεταξύ των συρμάτων πρέπει να είναι όσο το δυνατόν

[2] Περιοχή, της οποίας η θωράκιση εμποδίζει την ύπαρξη οποιουδήποτε πεδίου, ακόμα και του μαγνητικού πεδίου της Γης.

μικρότερη, ή τουλάχιστον μικρότερη από το μέγεθος του ιοντικού νέφους. Όμως ένα πολύ καλό και συμπαγές πλέγμα μειώνει την εκπομπή. Επιπροσθέτως, η εικόνα που συλλέγεται θα περιέχει θαμπάδες. Αυτό συμβαίνει γιατί κάθε σημείο του όγκου ιονισμού μπορεί να θεωρηθεί ως σημειακή πηγή. Επομένως, η εικόνα θα παρουσιάζει θολώματα κατά μια έκταση που αντιστοιχεί σε αυτό τον όγκο. Αυτό το φαινόμενο μπορεί να ελαχιστοποιηθεί με την χρήση μοριακής δέσμης μικρής διατομής, έτσι ώστε να επιτευχθεί η ιδανική σημειακή πηγή.

Στην διάταξη απεικονιστικής χαρτογράφησης ταχυτήτων, τα προβλήματα που αναφέρονται παραπάνω επιλύονται σε μεγάλο βαθμό. Χρησιμοποιώντας ανοιχτά ηλεκτρόδια (χωρίς πλέγματα), επιτυγχάνεται εκπομπή 100% και δεν υπάρχουν αποκλίσεις στις τροχιές των σωματιδίων. Αφήνοντας τα ηλεκτρόδια χωρίς πλέγματα, οδηγεί στην κάμψη των ισοδυναμικών επιφανειών. Αυτή η κάμψη μπορεί να ρυθμιστεί αλλάζοντας την τάση στο ηλεκτρόδιο εξαγωγής. Με αυτό τον τρόπο τα ηλεκτρόδια μπορούν να δράσουν ως ηλεκτροστατικός φακός, με δυνατότητα εστίασης της εικόνας πάνω στο επίπεδο απεικόνισης του ανιχνευτή, ανεξάρτητα με το μήκος της περιοχής χρόνου πτήσης. Ο όρος εστίαση χρησιμοποιείται για να περιγράψει την χαρτογράφηση όλως των φορτισμένων σωματιδίων με την ίδια αρχική ταχύτητα στο ίδιο σημείο του επιπέδου απεικόνισης. Αυτή η δυνατότητα υπέρθεσης εικόνων με διαφορετική θέση προέλευσης μπορεί να οριστεί ως "ξεθάμπωμα" της εικόνας και αποτελεί ιδιότητα του ηλεκτροστατικού φακού. Ως αποτέλεσμα, η διακριτική ικανότητα της εικόνας αυξάνεται δραστικά.

2.2.3 Απόδοση Χαρτογράφησης Ταχυτήτων

Παραπάνω έχουν περιγραφεί τα χαρακτηριστικά που πρέπει να έχει μια διάταξη ηλεκτροστατικού φακού. Σε ορισμένες πειραματικές διαδικασίες χαρτογράφησης ταχυτήτων, η σχετική απόσταση μεταξύ των δακτυλιδιών, που απαρτίζουν την εικόνα, είναι παρόμοια με αυτή των εικόνων που συλλέγονται με την χρήση πλεγμάτων. Οι εξαγόμενες από τις εικόνες κατανομές κινητικών ενεργειών είναι καλά προσδιορισμένες. Από αυτό βγαίνει το συμπέρασμα ότι το ιοντικό νέφος δεν υπόκειται σε περαιτέρω παραμόρφωση. Παρόλα αυτά, το συνολικό μέγεθος της εικόνας που παράγεται με την χρήση πλεγμάτων είναι αρκετά μικρότερο.

Η εμπειρική σχέση που συνδέει την ταχύτητα διαστολής του νέφους u, του χρόνου πτήσης t και της ακτίνας του δακτυλιδιού, που φαίνεται στην εικόνα R, είναι η ακόλουθη:

$$R = Nut \tag{2.3}$$

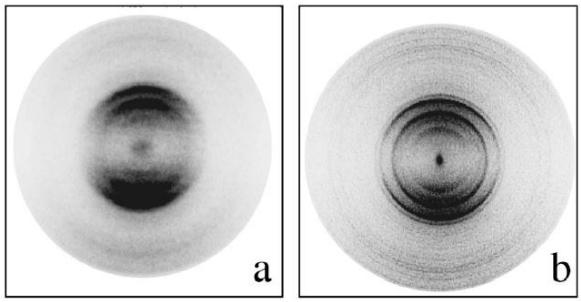
Σε αυτή τη σχέση το N ορίζεται ως παράγοντας μεγέθυνσης. Αυτή η μεγέθυνση, επομένως, είναι ο παράγοντας με τον οποίο το μέγεθος της εικόνας είναι μεγαλύτερο από το αναμενόμενο, σύμφωνα με την ταχύτητα διαστολή και τον χρόνο πτήσης. Η κινητική ενέργεια, που δίνεται από την παρακάτω σχέση, είναι ανάλογη του R2.

$$K = \frac{1}{2}mu^2 = \frac{1}{2}m\left[\frac{R}{(Nt)}\right]^2 \tag{2.4}$$

Η χρήση επίπεδου πεδίου εξαγωγής (N=1), η ταχύτητα προσδιορίζεται από το μέγεθος της εικόνας και τον χρόνο πτήσης, ενώ χρησιμοποιώντας ηλεκτροστατικό φακό απεικόνισης, ο παράγοντας μεγέθυνσης, N, χρειάζεται περισσότερη ρύθμιση. Αυτή η διαδικασία μπορεί να γίνει μέσω της διάσπασης ενός διατομικού μορίου, αφού τα ατομικά θραύσματα έχουν πολύ καλά καθορισμένες κινητικές ενέργειες. Με αυτό τον τρόπο παρατηρείται ότι το N εξαρτάται σε μικρό βαθμό από την εστίαση του laser μεταξύ του ηλεκτροδίου εξαγωγής και του ηλεκτροδίου επιτάχυνσης. Πιο συγκεκριμένα, φαίνεται ότι αυξάνει καθώς το σημείο εστίασης μετακινείται προς το ηλεκτρόδιο εξαγωγής. Από αυτό προκύπτει ότι η τιμή του N μπορεί εύκολα να ρυθμιστεί αν το σημείο εστίασης μείνει σταθερό στην μέση της απόστασης μεταξύ των ηλεκτροδίων εξαγωγής και επιτάχυνσης. Η μεγέθυνση της εικόνας δίνει το πλεονέκτημα, ότι αυξάνει η διακριτική ικανότητα στην καταγραφή κινητικών ενεργειών. Αυτό είναι αποτέλεσμα της περαιτέρω αύξησης της απόστασης των δακτυλιδιών που φαίνονται πάνω στον ανιχνευτή.

Τέλος, με την τεχνική χαρτογράφησης ταχυτήτων η απουσία θολώματος στις εικόνες γίνεται εμφανής, σε σχέση με τις εικόνες στις οποίες γίνεται η χρήση πλεγμάτων, όπως φαίνεται στην εικόνα [18]. Αυτό το χαρακτηριστικό παραμένει τόσο για διαφορετικές γεωμετρίες της μοριακής δέσμης (πάνω στον άξονα χρόνου πτήσης και κάθετα σε αυτόν), όσο και για διαφορετικά μεγέθη αυτής. Όταν σε αντίστοιχη περίπτωση χρησιμοποιούνται πλέγματα, υπάρχει εμφανές θόλωμα στις εικόνες και τα χαρακτηριστικά τους δεν είναι πλέον εμφανή. Από αυτή την σύγκριση βγαίνει το συμπέρασμα ότι ο ηλεκτροστατικός φακός χαρτογραφεί σωματίδια με την ίδια αρχική

ταχύτητα, από διαφορετικά σημεία της πηγής, το ένα πάνω στο άλλο. Αυτό επιτρέπει την χρήση μεγαλύτερων μοριακών δεσμών. Η χρήση πλεγμάτων πρέπει να συνοδεύεται μικρής διαμέτρου μοριακές δέσμες, ώστε να μειωθούν τα φαινόμενα θόλωσης των εικόνων.



Εικόνα 18: Εικόνες από την διάσπαση του μορίου O_2 (a) με την χρήση πλεγμάτων και (b) με την χρήση ηλεκτροστατικού φακού.

2.2.4 Άλλες Εφαρμογές και Διευθετήσεις

Έχουν γίνει αρκετές προσομοιώσεις, για διαφορετικές γεωμετρίες του ηλεκτροστατικού φακού. Ένα παράδειγμα είναι η χρήση ηλεκτροδίων με μεγαλύτερες οπές. Αυτό θα είχε ως αποτέλεσμα την μικρή αύξηση του παράγοντα μεγέθυνσης N. Μια ακόμα πιθανότητα είναι η χρήση ηλεκτροδίων, τα οποία να έχουν σχήμα κυλίνδρου. Σε αυτή την περίπτωση, τα laser και η εκτός άξονα μοριακή δέσμη, θα εντοπίζονταν στο κενό μεταξύ των κυλίνδρων. Η κατανομή των ισοδυναμικών επιφανειών μεταξύ των δυο γεωμετριών είναι παρόμοια και κανείς θα περίμενε ότι θα παρουσιάζουν και παρόμοια απόδοση στην χαρτογράφηση ταχυτήτων. Παρόλα αυτά, στην απεικόνιση ιόντων η μείωση του φαινομένου θολώματος, αποτελεί καλύτερο τρόπο μέτρησης της ποιότητας της χαρτογράφησης ταχυτήτων. Υπό αυτή την έννοια δεν έχει βρεθεί ακόμα διευθέτηση της γεωμετρίας κυλίνδρων, που να δίνει παρόμοια αποτελέσματα.

Μια ακόμα δοκιμή αφορά την χρήση του ηλεκτροστατικού φακού για την πραγματοποίηση πειραμάτων διασταυρωμένων δεσμών. Σε αντίθεση με την τυπική φασματοσκοπία χρόνου πτήσης, η μέθοδος απεικόνισης απαιτεί το σχετικό διάνυσμα της ταχύτητας των δυο συγκρουόμενων δεσμών να είναι παράλληλο στο επίπεδο του ανιχνευτή. Σε αυτή την περίπτωση η χρήση του μετασχηματισμού Abel είναι δυνατή,

έχοντας ως άξονα συμμετρίας το διάνυσμα της σχετικής ταχύτητας. Μετά από αυτό ο προσδιορισμός της τρισδιάστατης μερικής ενεργού διατομής είναι δυνατός. Για την πραγματοποίηση τέτοιου είδους πειραμάτων, η καλύτερη γεωμετρία είναι οι δυο μοριακές δέσμες να βρίσκονται κάθετα στον άξονα χρόνου πτήσης. Με αυτό τον τρόπο το επίπεδο, στο οποίο πραγματοποιούνται οι συγκρούσεις, είναι παράλληλο στο επίπεδο ανίχνευσης. Το αναμενόμενο αποτέλεσμα από αυτές τις πειραματικές διαδικασίες είναι η μεγαλύτερη απομάκρυνση των σκεδαζόμενων προϊόντων, από τον άξονα των ιοντικών οπτικών. Αυτό γίνεται λόγω της μεγαλύτερης ταχύτητας του κέντρου μάζας των προϊόντων.

Για να ελεγχθεί αν το παραπάνω αποτέλεσμα, θα εισήγαγε παραμορφώσεις στην χαρτογράφηση ταχυτήτων, έχουν γίνει προσομοιώσεις, όπου τα σκεδαζόμενα σωματίδια έχουν πολύ μεγάλη ταχύτητα, με κατεύθυνση εκτός του άξονα. Ακόμα και κάτω από αυτές τις συνθήκες το μέγεθος του νέφους σωματιδίων μένει μέσα στα όρια του ηλεκτροστατικού φακού. Η χαρτογράφηση έδειξε ότι δεν υπάρχει καμία σηντική διαφορά στο σχήμα της εικόνας, παρά μόνο μια μικρή μετατόπιση προς την κατεύθυνση της ταχύτητας του κέντρου μάζας. Επομένως, για την ελαχιστοποίηση της τιμής του λόγου Δu/u, η γενική απαίτηση για τις μοριακές δέσμες αποκτά μεγάλη σημασία [8].

2.3 Απεικόνιση Τομών (Slice Imaging)

2.3.1 Εισαγωγή

Στα περισσότερα πειράματα χημικής δυναμικής η επιθυμητή ποσότητα προς μέτρηση είναι η μερική ενεργός διατομή ανάλογα με την κβαντική κατάσταση. Οι Chandler και Houston [7], το 1987, παρουσίασαν την τεχνική απεικόνισης ιόντων. Ήταν η πρώτη τεχνική με την οποία μπορούσαν να απεικονιστούν διαδικασίες σκέδασης. Το μεγαλύτερο μειονέκτημα αυτής της τεχνικής ήταν η μικρή διακριτική ικανότητα στις κατανομές ενέργειας, η οποία ήταν περίπου 15 – 20 %. Αυτό το μειονέκτημα γινόταν ακόμα μεγαλύτερο σε συνδυασμό με τον “μαγικό και μυστηριώδη” αντίστροφο μετασχηματισμό Abel, που χρησιμοποιούταν για την ανακατασκευή των τρισδιάστατων κατανομών ταχυτήτων από τις δισδιάστατες εικόνες. Οι Eppink και Parker [8], το 1997, κατάφεραν να βελτιώσουν την μικρή διακριτική ικανότητα της

τεχνικής. Χρησιμοποίησαν ένα ανομοιογενές πεδίο για την εξαγωγή των ιόντων, το οποίο εστίαζε ιόντα με ίδιες ταχύτητες στο επίπεδο απεικόνισης. Με αυτή την αλλαγή, η διακριτική ικανότητα βελτιώθηκε περίπου κατά μια τάξη μεγέθους και έφτασε το 2 – 5 %. Παρά την βελτίωση στην διακριτική ικανότητα, η χρήση του αντίστροφου μετασχηματισμού Abel ήταν ακόμα απαραίτητη.

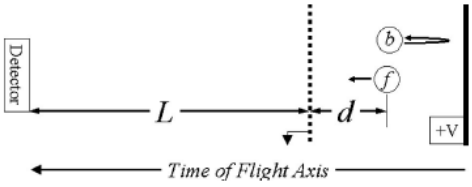
Η χρήση του μετασχηματισμού Abel απαιτεί την ύπαρξη ενός άξονα κυλινδρικής συμμετρίας, παράλληλο προς το επίπεδο απεικόνισης. Για την χρήση του μετασχηματισμού σε πειράματα διπλού συντονισμού, οι πολώσεις του laser διάσπασης και του laser ανίχνευσης πρέπει να είναι παράλληλες. Ενώ είναι δυνατός ο προσδιορισμός της ευθυγράμμισης των φωτοθραυσμάτων από εικόνες, που έχουν υποστεί μετασχηματισμό Abel, είναι πιο βολικό να γίνει από μη κυλινδρικά συμμετρικές απεικονίσεις τομών. Πιο σημαντικό είναι ότι συγκεκριμένες παράμετροι πόλωσης, όπως η $Im\left[a_k^{(1)}(\parallel,\perp)\right]$, μπορούν να προσδιοριστούν μόνο από μη αναστρέψιμες γεωμετρίες (όταν οι πολώσεις των laser δεν είναι παράλληλες).

Η τεχνική της απεικόνισης τομών, είναι μια εναλλακτική μέθοδος απεικόνισης ιόντων, που περιέχει στοιχεία χαρτογράφησης ταχυτήτων και επιτρέπει την απευθείας μέτρηση της μερικής ενεργού διατομή, χωρίς την ύπαρξη κυλινδρικής συμμετρίας. Με αυτό τον τρόπο εξαλείφεται η ανάγκη χρήσης του αντίστροφου μετασχηματισμού Abel. Επίσης, η διακριτική ικανότητα στην μέτρηση των ενεργειών παραμένει στα ίδια επίπεδα με την τυπική χαρτογράφηση ταχυτήτων. Η πρωτή φορά που χρησιμοποιήθηκε αυτή η μέθοδος ήταν στην διάσπαση του Cl_2 στα 355 nm και στην ανίχνευση της βασική κατάστασης spin – τροχιακής στροφορμής του θραύσματος Cl.

2.3.2 Κινηματική της Χρήσης Ομοιογενούς Πεδίου

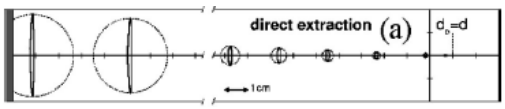
Στην εικόνα [19] φαίνεται μια τυπική διάταξη απεικόνισης ιόντων, όπου τα ιόντα εξάγονται από ένα ομογενές πεδίο, το οποίο τα επιταχύνει προς τον ανιχνευτή. Για την επίτευξη μεγαλύτερης διακριτικής ικανότητας στο φάσμα μαζών, το πεδίο εξαγωγής είναι συνδυασμένο με μια περιοχή κίνησης των ιόντων, όπου δεν υπάρχει κανένα πεδίο. Με αυτό τον τρόπο μεγαλώνει ο χρόνος πτήσης των ιόντων προς τον ανιχνευτή. Επιπροσθέτως, η κίνηση των ιόντων σε αυτή την περιοχή παρέχει αρκετό

χρόνο, ώστε το νέφος των ιόντων να διασταλεί. Έτσι επιτυγχάνεται καλύτερη διακριτική ικανότητα στην καταγραφή των ταχυτήτων.



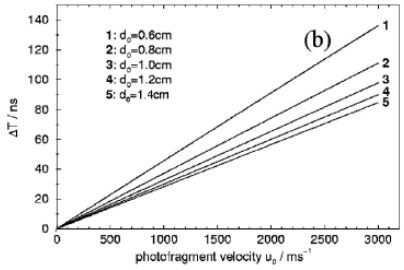
Εικόνα 19: Σχηματική αναπαράσταση τυπικής διάταξης απεικόνισης ιόντων.

Στην εικόνα [20] φαίνεται μια προσομοίωση ενός πειράματος απεικόνισης φωτοθραυσμάτων, τα οποία προέρχονται από την διάσπαση ενός διατομικού μορίου ($A_2 \rightarrow 2A$). Η χωρική επέκταση του ιοντικού νέφους δείχνεται για πολλές διαφορετικές χρονικές στιγμές. Είναι άμεσα ορατό ότι παρόλο που το ιοντικό νέφος αυξάνει σημαντικά την κάθετη διάστασή του (Dy) καθώς κινείται προς τον ανιχνευτή, η αύξηση της οριζόντιας διάστασης (Dx) είναι σχεδόν αμελητέα.



Εικόνα 20: Σχηματική αναπαράσταση της χωρικής ανάπτυξης ενός ιοντικού νέφους, καθώς κινείται προς τον ανιχνευτή, υπό την επίδραση ενός dc πεδίου εξαγωγής.

Στην εικόνα [21] φαίνεται η χρονική έκταση του ιοντικού νέφους ως συνάρτηση της ταχύτητας των ιόντων. Εύκολα παρατηρείται ότι η χρονική έκταση του ιοντικού νέφους είναι πολύ μικρή και μεταβάλλεται σχεδόν γραμμικά με την ταχύτητα των θραυσμάτων.



Εικόνα 21: Γραφική αναπαράσταση της χρονικής έκτασης του ιοντικού νέφους.

2.3.3 Απεικόνιση Τομών

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, όταν γίνεται χρήση συνεχούς (dc) πεδίου εξαγωγής, η Νευτώνεια σφαίρα ιόντων συνθλίβεται, ακολουθώντας τον άξονα του χρόνου πτήσης, πάνω στον ανιχνευτή. Αν μεταξύ των διαδικασιών της φωτοδιάσπαση και του προσδιορισμού της θέσης των ιόντων εισαχθεί μια χρονική καθυστέρηση, t, τότε η θέση των ιόντων ως προς το πλακίδιο εξαγωγής δίνεται από τις παρακάτω σχέσεις:

$$d = d_0 - ct \tag{2.5}$$

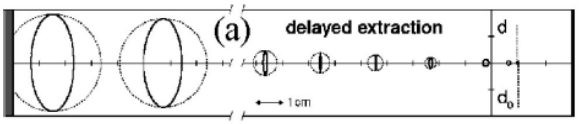
$$d_f = d_0 - (c + u_0) = d - u_0 t \tag{2.6}$$

$$d_b = d_0 - (c - u_0) = d + u_0 t \tag{2.7}$$

Στις παραπάνω σχέσεις, όπου d_0 είναι η αρχική θέση δημιουργίας των ιόντων, d_f είναι η θέση των ιόντων που σκεδάστηκαν προς τα εμπρός και d_b είναι η θέση των ιόντων που σκεδάστηκαν προς τα πίσω, μετά από χρόνο t, όταν το πεδίο εξαγωγής ήταν σε λειτουργία. Σε αυτή την περίπτωση η έκταση του ιοντικού νέφους δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$\Delta T = \left| T_f(d_f, u_f) - T_b(d_b, u_b) \right| \tag{2.8}$$

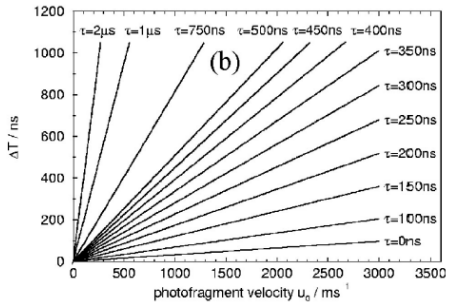
Η επιρροή της χρονικής καθυστέρησης, t, στην χωρική ανάπτυξη του ιοντικού νέφους φαίνεται στην προσομοίωση της εικόνας [22]. Όλες οι παράμετροι της προσομοίωσης είναι ίδιες με αυτές της εικόνας [20]. Η μονή διαφορά είναι πως η φωτοδιάσπαση και ο προσδιορισμός της θέσης των ιόντων γίνονται χωρίς την παρουσία κάποιου πεδίου. Αυτό σημαίνει ότι το πλακίδιο επιτάχυνσης και το πλακίδιο εξαγωγής των ιόντων έχουν ίδιο δυναμικό (τυπικά είναι γειωμένα). Σε αυτή την προσομοίωση, μετά από χρόνο 250 ns, το πλακίδιο επιτάχυνσης ρυθμίζεται γρήγορα σε τάση 1 kV, οπότε τα ιόντα αισθάνονται ένα πεδίο εξαγωγής 333 V/cm. Στην εικόνα [22] φαίνεται η χωρική ανάπτυξη Dx του ιοντικού νέφους.



Εικόνα 22: Σχηματική αναπαράσταση της χωρικής ανάπτυξης του ιοντικού νέφους μετά της εισαγωγή χρονικής καθυστέρησης στην εξαγωγή των ιόντων.

Κατά την χρονική καθυστέρηση t, το νέφος ιόντων διαστέλλεται μέχρι ένα ορισμένο πλάτος (0.8 mm). Μετά την εφαρμογή του πεδίου εξαγωγής, το πλάτος Dx μικραίνει

μέχρι να εξαφανιστεί στο σημείο "γεωμετρικής εστίασης", το οποίο βρίσκεται μερικά εκατοστά πίσω από το πλακίδιο εξαγωγής, ενώ στην συνέχεια αυξάνεται τάχιστα. Το αυξημένο χωρικό πλάτος αντιστοιχεί σε ένα μεγαλύτερο εύρος του χρόνου άφιξης των ιόντων στον ανιχνευτή. Το χρονικό εύρος DT φαίνεται στην εικόνα [23] ως συνάρτηση της ταχύτητας u_0 για διαφορετικές χρονικές καθυστερήσεις στην εξαγωγή των ιόντων.



Εικόνα 23: Σχηματική αναπαράσταση της έκτασης του ιοντικού νέφους, ως συνάρτηση της ταχύτητας των θραυσμάτων.

Επομένως, αυτή η χρονική καθυστέρηση δίνει απόλυτο έλεγχο του μεγέθους του ιοντικού νέφους, κατά μήκος του άξονα χρόνου πτήσης, ενώ ταυτόχρονα διασφαλίζει ότι το κάθετο μέγεθος του νέφους ταιριάζει στο μέγεθος του ανιχνευτή.

Αυτή η τεχνική είναι ανάλογη με εστίαση χρονικής καθυστέρησης, που χρησιμοποίησαν οι πρωτοπόροι της φασματομετρίας χρόνου πτήσης, Wiley και McLaren. Σε αυτή την περίπτωση όμως, η χρονική καθυστέρηση χρησιμοποιήθηκε για βελτίωσης της διακριτικής ικανότητας στο διαχωρισμό μαζών, και επομένως για μείωση της έκτασης του ιοντικού νέφους. Αυτή η βελτίωση επιτεύχθηκε επιλέγοντας με τέτοιο τρόπο τις πειραματικές συνθήκες, ώστε το ιοντικό νέφος να εστιάζεται πάνω στον ανιχνευτή. Στην τεχνική της απεικόνισης τομών, είναι επιθυμητή η λειτουργία μακριά από το σημείο χωρικής εστίασης των ιόντων, έτσι ώστε να επιτυγχάνεται η μέγιστη εξάπλωση του ιοντικού νέφους. Χρησιμοποιώντας ένα παλμικό ανιχνευτή με εύρος περίπου 40 ns, είναι δυνατή η απομόνωση μιας κεντρικής φέτας από το νέφος ιόντων. Αυτή η φέτα δίνει τα ίδια αποτελέσματα με τις εικόνες, που έχουν καταγραφεί με την τυπική τεχνική απεικόνισης ιόντων και έχουν υποστεί αντίστροφο μετασχηματισμό Abel.

2.3.4 Προσδιορισμός Γωνιακών Κατανομών

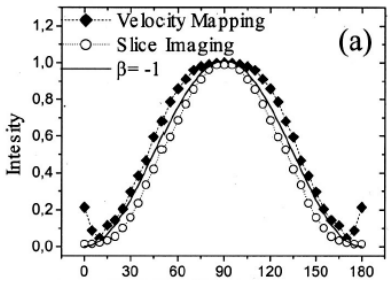
Η γωνιακή κατανομή I(u) για κάθε ταχύτητα, που εμφανίζεται σε μια εικόνα, μπορεί να προσδιοριστεί ολοκληρώνοντας την εικόνα με τον ίδιο τρόπο, όπως στις περιπτώσεις που χρησιμοποιείται ο αντίστροφος μετασχηματισμός Abel, και περιγράφεται από την ακόλουθη σχέση:

$$I(\theta) = \frac{N(\theta)}{\Delta\theta} \tag{2.9}$$

Σε αυτή την σχέση N(u) είναι η ολική ένταση των pixel σε ένα γωνιακό τομέα, του οποίου το κέντρο βρίσκεται στο κέντρο μάζας της εικόνας και σχηματίζει γωνία Δθ.

Τα τρία βασικότερα πλεονεκτήματα της τεχνικής απεικόνισης τομών, αναφέρονται παρακάτω:

1. Εξαφανίζεται ο θόρυβος που δημιουργείται, ειδικά κατά μήκος του άξονα συμμετρίας, από την χρήση του αντίστροφου μετασχηματισμού Abel. Αυτό το πλεονέκτημα γίνεται εμφανές στις γωνιακές κατανομές τις εικόνας [24].



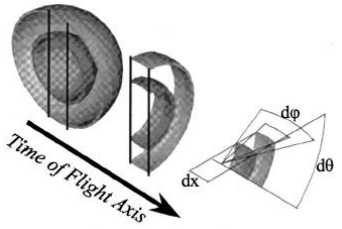
Εικόνα 24: Σχηματική αναπαράσταση γωνιακών κατανομών με τυπική χαρτογράφηση ταχυτήτων και με την τεχνική απεικόνισης τομών.

2. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, για να χρησιμοποιηθεί ο αντίστροφος μετασχηματισμός Abel, ήταν απαραίτητη η χρήση συγκεκριμένων γεωμετριών για τις πολώσεις των laser. Αυτή η απαίτηση δεν είναι αναγκαία με την τεχνική της απεικόνισης τομών. Αυτός είναι πολύ σημαντικός παράγοντας, ειδικά όταν τα θραύσματα παρουσιάζουν ευθυγράμμιση και προσανατολισμό.
3. Δεν είναι πλέον απαραίτητη η ύπαρξη όλων των ταχυτήτων στην ίδια εικόνα, καθώς δεν χρησιμοποιείται ο αντίστροφος μετασχηματισμός Abel. Αυτό σημαίνει ότι είναι δυνατή η κατά βούληση διαστολή της εικόνα, η οποία

οδηγεί στην απώλεια των μεγάλων ταχυτήτων, χωρίς αυτό να επηρεάζει την ποιότητα των πληροφοριών που περιέχονται στις μικρές ταχύτητες.

2.3.5 Προσδιορισμός Κατανομών Ταχυτήτων

Ο αντίστροφος μετασχηματισμός Abel, παράγει μια εικόνα, που αναπαριστά την ένταση της αρχικής εικόνας κατά μήκος ενός επιπέδου, το οποίο περιέχει τον άξονα συμμετρίας. Αντίθετα, με την τεχνική απεικόνισης τομών, οι εικόνες αποτελούν μια προβολή ενός πολύ μικρού τμήματος της Νευτώνειας σφαίρας. Προκειμένου να προσδιοριστεί η κατανομή ταχυτήτων, η οποία βασίζεται στο ρsinθ, πρέπει να προηγηθεί μια διαίρεση με την αζιμουθιακή συνεισφορά στη στερεά γωνία σε κάθε ακτίνα. Στην εικόνα [25] φαίνεται η τομή δυο ομόκεντρων Νευτώνειων σφαιρών.



Εικόνα 25: Σχηματική απεικόνιση της τεχνικής απεικόνισης τομών.

Η χωρική έκταση των δυο σφαιρών (Dx), κατά μήκος του άξονα χρόνου πτήσης, είναι σχεδόν η ίδια για όλες τις ακτίνες. Εάν η πόλωση του laser διάσπασης είναι παράλληλη με την διεύθυνση της στήλης της εικόνας, τότε για μια σειρά δεδομένων, η ένταση της φέτας $I_R(\rho)$, μπορεί να συσχετιστεί με την αντίστοιχη ένταση από τον αντίστροφο μετασχηματισμό Abel, , σύμφωνα με την σχέση:

$$I_R(\rho) \approx I_R^A(\rho)dx \Rightarrow I_R^A(\rho) \propto I_R(\rho) \qquad (2.10)$$

Όπως φαίνεται από την παραπάνω σχέση, ο προσδιορισμός της κατανομής ταχυτήτων από την απεικόνιση τομών είναι ανάλογος με τον προσδιορισμό ταχυτήτων από την τυπική απεικόνιση ιόντων ή/και την χαρτογράφηση ταχυτήτων [10].

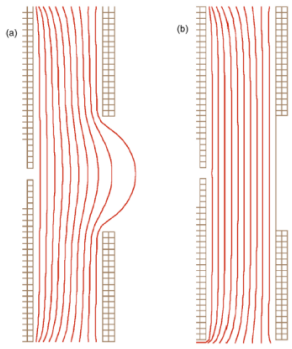
2.4 Απεικόνιση Τομών Μονού Πεδίου (Single Field Slice Imaging)

2.4.1 Εισαγωγή

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, με την ανάπτυξη της τεχνικής απεικόνισης τομών, δεν ήταν απαραίτητη η κυλινδρικής συμμετρίας και συνεπώς η χρήση του αντίστροφου μετασχηματισμού Abel. Η βασική ιδέα αυτής τεχνικής είναι η μεγαλύτερη έκταση του νέφους ιόντων κατά μήκος του άξονα χρόνου πτήσης, έτσι ώστε να είναι δυνατή η απομόνωση του κεντρικού τμήματος της σφαίρας. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με δυο τρόπους. Ο πρώτος τρόπος, ο οποίος αναλύθηκε εκτενώς στην προηγούμενη ενότητα, είναι η χρήση παλμικού πεδίου εξαγωγής, που ενεργοποιείται λίγο μετά τον ιονισμό των φωτοθραυσμάτων. Ο δεύτερος τρόπος αναπτύχθηκε ξεχωριστά από τις ερευνητικές ομάδες των Townsend και Lin το 2003. Σε αυτή την μέθοδο χρησιμοποιείται ένα ασθενές πεδίο επιτάχυνσης στην περιοχή αλληλεπίδρασης, το οποίο ακολουθείται από ένα ισχυρό πεδίο επιτάχυνσης. Και στις δυο μεθόδους, η έκταση του νέφους ιόντων επιτυγχάνεται με την εφαρμογή ενός ηλεκτρικού πεδίου, ενώ ένα δεύτερο ηλεκτρικό πεδίο χρησιμοποιείται για την πραγματοποίηση χαρτογράφησης ταχυτήτων. Εξέλιξη αυτή της γεωμετρίας αποτελεί η κατασκευή ενός νέου ηλεκτροδίου, με το οποίο εξαλείφεται η ανάγκη χρήσης του δεύτερου ηλεκτρικού πεδίου. Με αυτό το ανανεωμένο σχέδιο ένα ηλεκτρόδιο επιτάχυνσης και ένα γειωμένο ηλεκτρόδιο εξαγωγής είναι ικανοποιητικά, ώστε να επιτευχθεί τόσο χαρτογράφηση ταχυτήτων, όσο και “τεμαχισμός”.

2.4.2 Σχεδιασμός Ιοντικών Οπτικών

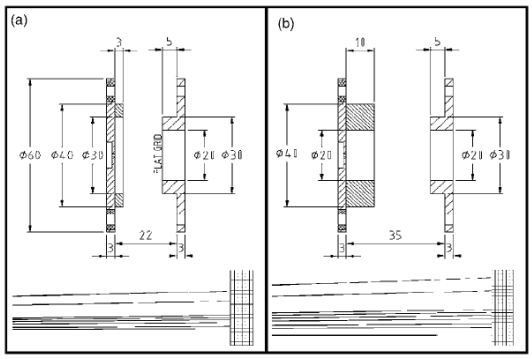
Η βασική τεχνική πίσω από την τεχνική χαρτογράφησης ταχυτήτων, είναι ότι μέσω της ρύθμισης των τάσεων μεταξύ των ηλεκτροδίων, μπορούν να δημιουργηθούν ισοδυναμικές επιφάνειες, που θα είναι το οπτικό ανάλογο ενός φακού και θα εστιάζουν ιοντικές ταχύτητες πάνω στο επίπεδο απεικόνισης του ανιχνευτή. Στην εικόνα [26] φαίνεται δυο ηλεκτρόδια, με διαφορετικές γεωμετρίες.



Εικόνα 26: Προσομοίωση ισοδυναμικών επιφανειών (α) χωρίς την χρήση και (b) με την χρήση πλέγματος.

Το πρώτο ηλεκτρόδιο (ηλεκτρόδιο επιτάχυνσης) έχει ένα κεντρικό άνοιγμα με διάμετρο 2 mm και το δεύτερο (γειωμένο ηλεκτρόδιο εξαγωγής) έχει ένα κεντρικό άνοιγμα με διάμετρο 20 mm. Στην πρώτη περίπτωση, εφαρμογή τάσης στο ηλεκτρόδιο εξαγωγής θα σχηματίσει ανομοιογενείς ισοδυναμικές επιφάνειες. Το οπτικό ανάλογο αυτής της διάταξης είναι ένας κοίλος φακός. Επομένως, η ακτίνα (δέσμη ιόντων) θα αποκλίνει. Η εισαγωγή ενός επίπεδου πλέγματος πάνω στο ηλεκτρόδιο επιτάχυνσης, θα παράγει ομογενές πεδίο, όπως στο αρχικό σχέδιο των Chandler και Houston [(7)]. Με την εισαγωγή του πλέγματος δεν γίνεται εστίαση και πραγματοποιείται χωρική απεικόνιση παρά χαρτογράφηση ταχυτήτων.

Είναι ξεκάθαρο ότι για να επιτευχθεί εστίαση πρέπει οι ισοδυναμικές επιφάνειες να λειτουργούν ως κυρτός φακός. Για την πραγματοποίηση αυτού του στόχου γίνεται η εισαγωγή νέων ιοντικών οπτικών, τα οποία φαίνονται στην εικόνα [27]. Η διαφορά με τα προηγούμενα σχέδια είναι η εισαγωγή ενός μικρού "σκαλοπατιού" σε κάθε ηλεκτρόδιο. Από τις προσομοιώσεις γίνεται εμφανές ότι η χαρτογράφηση ταχυτήτων πραγματοποιείται, όπως φαίνεται στην εικόνα [27].



Εικόνα 27: Σχηματική αναπαράσταση των ηλεκτροδίων που χρησιμοποιούνται για την απεικόνιση τομών μονού πεδίου.

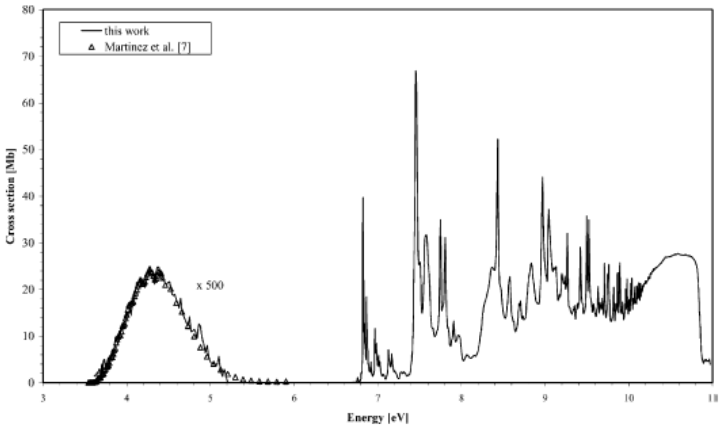
Οι προσομοιώσεις των τροχιών που φαίνονται στην εικόνα [27], αφορούν ιόντα μάζας 20 amu, και κινητική ενέργεια 5 eV. Με αυτή την γεωμετρία, η εστίαση επιτυγχάνεται όταν η αρχική θέση είναι ένα συγκεκριμένο σημείο μεταξύ του ηλεκτροδίου επιτάχυνσης και του ηλεκτροδίου εξαγωγής. Σε αντίθεση με τις ήδη υπάρχουσες μεθόδους, όπου η εστίαση επιτυγχάνεται με την μεταβολή της τάσης στο δεύτερο πεδίο (ιοντικό φακό), σε αυτή την μέθοδο η εστίαση επιτυγχάνεται με την μετακίνηση της δέσμης laser κατά μήκος του άξονα χρόνου πτήσης.

Από την προσομοίωση των τροχιών φαίνεται ότι η εστίαση διατηρείται ανεξάρτητα με την τάση στο ηλεκτρόδιο επιτάχυνσης. Πιο σημαντικό είναι το γεγονός ότι η εστίαση είναι ανεξάρτητη της αρχικής ταχύτητας του κέντρου μάζας των παραγόμενων σωματιδίων [(11)].

Κεφάλαιο 3

3.1 Φωτοχημεία της Ακεταλδεΰδης

Η φωτοδιάσπαση της ακεταλδεΰδης παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον για δυο κυρίως λόγους. Αρχικά, αποτελεί ένα πρότυπο μόριο για μελέτη της φωτοχημείας της καρβονυλικής ομάδας. Ακόμα, είναι ένα πιθανό σύστημα, στο οποίο μπορεί να ανιχνευτεί ένα νέο είδος μηχανισμού διάσπασης, που είναι γνωστό ως μηχανισμός περιπλάνησης. Η ακεταλδεΰδη παρουσιάζει την πρώτη ταινία απορρόφησης, η οποία εκτείνεται από τα 3.65 έως τα 5.39 eV [12], όπως φαίνεται στην εικόνα [28].



Εικόνα 28: Φάσμα απορρόφησης VUV της ακεταλδεΰδης.

Αυτή η μπάντα απορρόφησης αντιστοιχεί στην μετάβαση από την βασική κατάσταση S_0 είτε στην πρώτη απλή διεγερμένη κατάσταση S_1, είτε στην πρώτη τριπλή διεγερμένη κατάσταση T_1. Σε αυτή την περιοχή υπάρχουν διαθέσιμα αρκετά κανάλια φωτοδιάσπασης, που φαίνονται στον πίνακα [1].

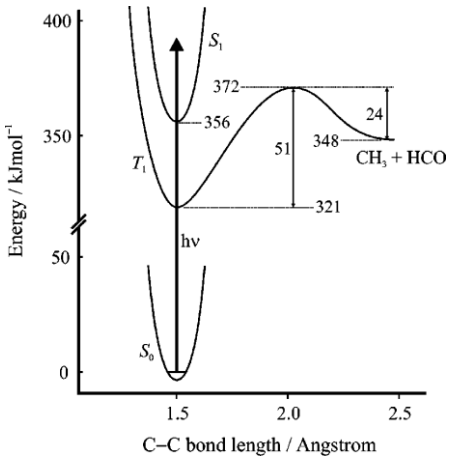
Κανάλι	Ενέργεια Διάσπασης (D_0)	
$CH_3CO + H$	3.90 eV	(1)
$CH_2CHO + H$	4.14 eV	(2)
$CH_2CO + H_2$	1.27 eV	(3)
$CH_3 + HCO$	3.63 eV	(4)
$CH_4 + CO$	-0.21 eV	(5)

Πίνακας 1: Πιθανά κανάλια διάσπασης της ακεταλδεΰδης στα 248 nm.

Τα κανάλια (4) και (5) αντιπροσωπεύουν περισσότερο από το 70% της συνολικής κβαντικής απόδοσης. Από αυτό το κανάλι (5) είναι το κυρίαρχο με κβαντική απόδοση περίπου 0.7. Το κανάλι (3) δεν έχει ανιχνευτεί πειραματικά ακόμα, ενώ τα κανάλια (1) και (2) ανιχνεύτηκα πρόσφατα.

Πιο συγκεκριμένα, η ερευνητική ομάδα του Kim [13], μελέτησε την φωτοδιάσπαση της ακεταλδεΰδης στα 205 nm, μετρώντας τα φάσματα LIF του H (^{2}S). Ακόμα, μέσω των φασμάων Doppler προσδιόρισε την κινητική ενέργεια των θραυσμάτων H από κάθε κανάλι. Το συμπέρασμα από αυτή την πειραματική διαδικασία ήταν ότι η διάσπαση γίνεται μέσω της πρώτης τριπλής κατάστασης της ακεταλδεΰδης, η οποία παρουσιάζει ένα αρκετά υψηλό φράγμα δυναμικού.

Το κανάλι (4) μελετήθηκε από τους Cruse και Softley [14], στην περιοχή 317.5 – 282.5 nm, με την χρήση της τεχνικής χαρτογράφησης ταχυτήτων. Το αποτέλεσμα αυτής της έρευνας ήταν ότι η μέση ενέργεια περιστροφής και των δυο φωτοθραυσμάτων αυξάνεται με την αύξηση της ενέργειας φωτοδιάσπασης. Η εικόνα [29] δείχνει τις δυναμικές ενεργειακές επιφάνειες της ακεταλδεΰδης και τη πορεία της μονομοριακής διάσπασης σε αυτό εύρος μηκών κύματος.

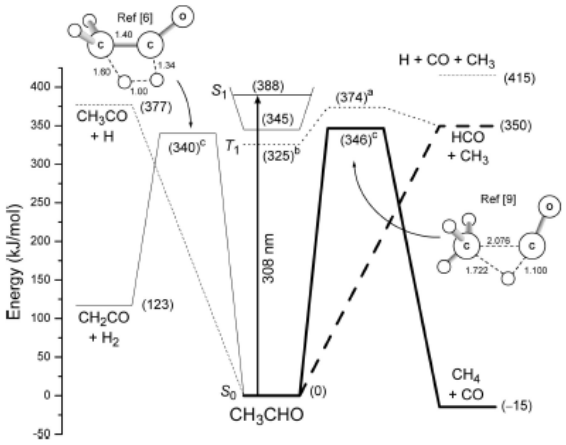


Εικόνα 29: Δυναμικές ενεργειακές επιφάνειες της διάσπασης της ακεταλδεΰδης προς την παραγωγή ριζών.

Το κανάλι διάσπασης (5) μελετήθηκε και χαρακτηρίστηκε από την ομάδα του Bersohn [15], τόσο θεωρητικά όσο και πειραματικά. Από την θεωρητική μελέτη υπολογίστηκε η ενθαλπία διάσπασης και η ενέργεια ενεργοποίησης, οι οποίες βρέθηκαν να είναι 1.7 kcal/mol και 85.3 kcal/mol, αντίστοιχα. Η πειραματική μελέτη έδειξε ότι τα παραγόμενα θραύσματα CO βρίσκονται στην βασική δονητική τους

κατάσταση (v=0), επομένως είναι δονητικά ψυχρά, ενώ είναι σε περιστροφικά διεγερμένη κατάσταση, με θερμοκρασία περιστροφής 1300 ± 90 K.

Το κανάλι (5) μελετήθηκε και από τους Houston και Kable [16], χρησιμοποιώντας δέσμη 308 nm. Σε αυτή την εργασία φάνηκε ξεκάθαρα η ύπαρξη δυο μηχανισμών διάσπασης. Ο ένας αντιστοιχεί στην διάσπαση μέσω μιας μεταβατικής κατάστασης και μπορεί να περιγραφεί μέσω της θεωρίας μεταβατικής κατάστασης. Με αυτό τον μηχανισμό παράγονται θραύσματα CO με υψηλή περιστροφική και κινητική ενέργεια. Ο δεύτερος μηχανισμός είναι υπεύθυνος για το 15% της συνολικής απόδοσης της αντίδρασης. Με αυτό τον μηχανισμό παράγονται θραύσματα CO με χαμηλή περιστροφική και κινητική ενέργεια, ενώ τα θραύσματα CH_4 φαίνεται να έχουν πολύ υψηλή εσωτερική ενέργεια. Αυτή η συμπεριφορά αποδίδεται στον μηχανισμό περιπλάνησης, ο οποίος παρατηρήθηκε πρώτα στο μόριο της φορμαλδεΰδης. Η εικόνα [30] δείχνει μια ολοκληρωμένη αναπαράσταση των δυναμικών ενεργειακών επιφανειών της ακεταλδεΰδης και των πιθανών τρόπων διάσπασης της.



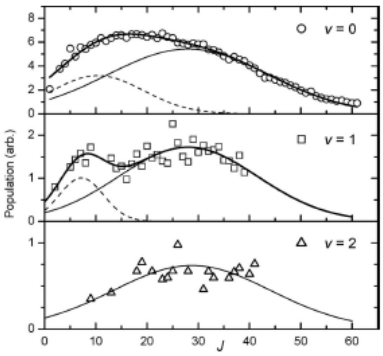
Εικόνα 30: Δυναμικές ενεργειακές επιφάνειες της διάσπασης της ακεταλδεΰδης.

3.2 Μηχανισμός Περιπλάνησης – Πειραματική Απόδειξη

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω οι Houston και Kable [16] αποκάλυψαν την ύπαρξη του μηχανισμού περιπλάνησης στην φωτοδιάσπαση της ακεταλδεΰδης. Αυτό πραγματοποιήθηκε κατά την προσπάθεια τους να δουν αν η φορμαλδεΰδη είναι το μοναδικό μόριο που παρουσιάζει αυτό τον μηχανισμό διάσπασης, ή είναι γενικότερο

το φαινόμενο. Η πειραματική τους διαδικασία περιείχε την καταγραφή των καταστάσεων των παραγόμενων θραυσμάτων CO, από την διάσπαση της ακεταλδεΰδης.

Η κατανομές των καταστάσεων των θραυσμάτων CO, που εξήχθησαν από την πειραματική διαδικασία φαίνονται στην εικόνα [31]. Από αυτές τις κατανομές γίνεται εμφανές ότι το δονητικό επίπεδο v=0 έχει το μεγαλύτερο πληθυσμό. Στην κατάσταση v=1, ο πληθυσμός μειώνεται σημαντικά, ενώ ακόμα πιο σημαντική είναι η μείωση για το δονητικό επίπεδο v=2.



Εικόνα 31: Κατανομές καταστάσεων για τα θραύσματα CO, που παράγονται κατά την διάσπαση της ακεταλδεΰδης, στα 308 nm.

Για τα επίπεδα v=0 και v=1, οι κατανομές μπορούν να αναλυθούν με αρκετά μεγάλη ακρίβεια σε δυο καμπύλες τύπου Gauss. Αυτή η διμορφία αποτελεί ένα σημαντικό στοιχείο, ότι κατά την διάσπαση της ακεταλδεΰδης στα 308 nm υπάρχουν δυο πιθανοί μηχανισμοί.

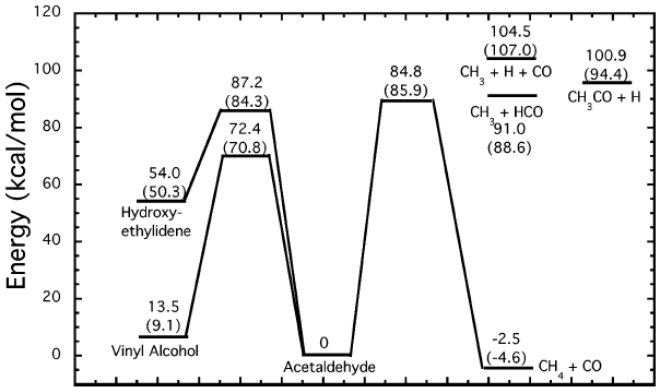
Στον πίνακα [2] φαίνεται η μέση ενέργεια του κάθε βαθμού ελευθερίας των παραγόμενων θραυσμάτων CO, καθένα από τους δυο μηχανισμούς. Ο πρώτος μηχανισμός περιγράφεται από υψηλή περιστροφική ενέργεια, χαμηλή δονητική ενέργεια και αρκετά σημαντική κινητική ενέργεια. Ο δεύτερος μηχανισμός χαρακτηρίζεται από χαμηλή περιστροφική και κινητική ενέργεια των θραυσμάτων CO και υψηλή εσωτερική ενέργεια των θραυσμάτων CH_4. Ολοκληρώνοντας τις κατανομές τύπου Gauss, προκύπτει η κβαντική απόδοση του κάθε μηχανισμού. Πιο συγκεκριμένα, ο μηχανισμός μέσω της μεταβατικής κατάστασης είναι υπεύθυνος για το 85% των παραγόμενων θραυσμάτων CO, ενώ ο μηχανισμός περιπλάνησης για το 15% των θραυσμάτων.

Μηχανισμός	Κινητική	CO(rot)	CO(vib)	CH_4	Ratio
A	Υψηλή (101)	Υψηλή (39)	Χαμηλή (10)	Υψηλή (253)	85%
	25%	10%	3%	63%	
B	Χαμηλή (43)	Χαμηλή (3)	Χαμηλή (5)	Υψηλή (352)	15%
	11%	0.5%	1.5%	87%	

Πίνακας 2: Η μέση ενέργεια του κάθε βαθμού ελευθερίας των παραγόμενων θραυσμάτων CO, καθένα από τους δυο μηχανισμούς.

3.3 Μηχανισμός Περιπλάνησης – Θεωρητική Απόδειξη

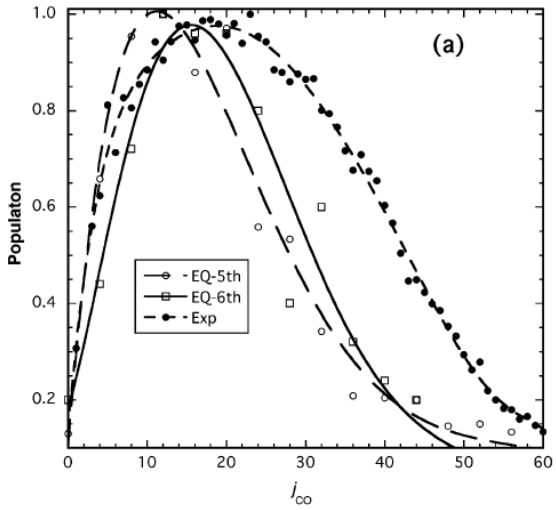
Για την επιβεβαίωση των πειραματικών αποτελεσμάτων των Houston και Kable, η ερευνητική ομάδα του Bowman, πραγματοποίησε υπολογισμούς τροχιών για την μοριακή φωτοδιάσπαση της ακεταλδεΰδης. Στο πρώτο στάδιο της εργασίας τους κατασκεύασαν μια ολική δυναμική ενεργειακή επιφάνεια, η οποία φαίνεται στην εικόνα [32].



Εικόνα 32: Σχηματική αναπαράσταση της δυναμικής ενεργειακής επιφάνειας της διάσπασης της ακεταλδεΰδης.

Για αυτή την δυναμική ενεργειακή επιφάνεια χρησιμοποίησαν την θεωρία coupled cluster [CCSD(T)] και σετ βάσεων διπλού και τριπλού ζ. Οι υπολογισμοί τροχιάς πραγματοποιήθηκαν ξεκινώντας τόσο από την κατάσταση ισορροπίας της ακεταλδεΰδης, όσο και από την μεταβατική κατάσταση του μοριακού καναλιού. Τα αποτελέσματα των υπολογισμών από την κατάσταση ισορροπίας βρίσκονται σε αρκετά καλή συμφωνία με τα πειραματικά αποτελέσματα των Houston και Kable.

Στην εικόνα [33] φαίνεται η σύγκριση των θεωρητικών και πειραματικών κατανομών περιστροφικών καταστάσεων των θραυσμάτων CO.



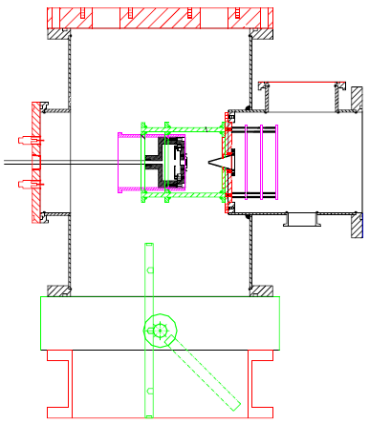
Εικόνα 33: Σύγκριση πειραματικών και θεωρητικών περιστροφικών κατανομών των θραυσμάτων CO.

Όπως φαίνεται τα πειραματικά και τα θεωρητικά δεδομένα βρίσκονται σε αρκετά καλή συμφωνία. Με αυτό τον τρόπο θεμελιώνεται η ύπαρξη ενός δεύτερου μηχανισμού στην φωτοδιάσπαση της ακεταλδεΰδης.

3.4 Πειραματική Διάταξη

3.4.1 Θάλαμος Εισαγωγής

Ο θάλαμος εισαγωγής, που φαίνεται στην εικόνα [34], είναι το τμήμα της διάταξης, στο οποίο εισάγεται το προς μελέτη αέριο και δημιουργείται η μοριακή δέσμη. Έχει διάμετρο 267 mm και ύψος 400 mm. Στο ένα άκρο του θαλάμου υπάρχει φλάντζα, που φέρει μια είσοδο 6 mm για την είσοδο του αερίου, και τέσσερα βύσματα για ομοαξονικά καλώδια MHV.

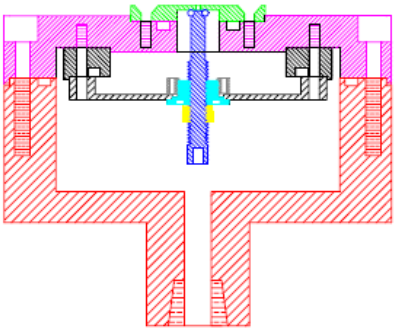


Εικόνα 34: Σχηματική αναπαράσταση του θαλάμου εισαγωγής.

Αυτό το τμήμα της διάταξης αντλείται από μία αντλία διαχύσεως λαδιού (Leybold DI3000), μέχρι τελική πίεση της τάξεως των 10^{-6} torr. Η αντλία απομονώνεται από τον υπόλοιπο θάλαμο με την βοήθεια μια χειροκίνητης βαλβίδας. Η αντλία διαχύσεως υποστηρίζεται από μια περιστροφική μηχανική αντλία λαδιού (Leybold Trivac D40B). Η μηχανική αντλία δημιουργεί προκαταρκτικό κενό της τάξεως των 10^{-3} torr. Η μεγάλη ικανότητα άντλησης είναι απαραίτητη σε αυτό το τμήμα της διάταξης, λόγω της μεγάλης ποσότητας αερίου που εισάγεται σε αυτή.

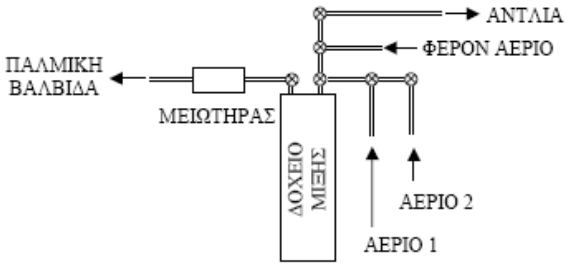
Όταν δεν εκτελείται πείραμα ο θάλαμος εισαγωγής διαχωρίζεται από τον θάλαμο ανίχνευσης, μέσω ενός skimmer. Κατά την διεξαγωγή πειράματος, ο θάλαμος ανίχνευσης αντλείται διαφορικά μέσω αυτού του skimmer.

Η εισαγωγή του δείγματος στον θάλαμο γίνεται με μια πιεζοηλεκτρική παλμική βαλβίδα. Κατά την εισαγωγή του μίγματος στον θάλαμο, το αέριο εκτονώνεται από υψηλή πίεση (~1 atm) σε χαμηλή πίεση (~10^{-6} torr). Η βαλβίδα που φαίνεται στην εικόνα [35] αποτελείται από ένα πιεζοηλεκτρικό κρύσταλλο (Physik Instrumental), ο οποίος συγκρατεί ένα έμβολο που στεγανοποιεί μια οπή στο άκρο της βαλβίδας και δεν επιτρέπει την εισαγωγή του αερίου στον θάλαμο. Με την εφαρμογή δυναμικού ο κρύσταλλος παραμορφώνεται και τραβάει το έμβολο προς τα πίσω.



Εικόνα 35: Σχηματική αναπαράσταση της πιεζοηλεκτρικής βαλβίδας.

Μια τυπική τάση που εφαρμόζεται στον κρύσταλλο είναι -650 V. Το δυναμικό εφαρμόζεται παλμικά, με παλμούς διάρκειας 200 μs. Η συχνότητα των παλμών είναι της τάξεως των 10 Hz και ρυθμίζεται από μια παλμογεννήτρια. Η παρασκευή του μίγματος γίνεται σε ένα γυάλινο κυλινδρικό δοχείο, χωρητικότητας ~1 λίτρου, σχέδιο του οποίου φαίνεται στην εικόνα [36]. Σε αυτό το δοχείο είναι προσαρτημένα ένα μανόμετρο (0-4 bar, WIKA) και ένα σύνολο σωληνώσεων και βαλβίδων. Αυτό το σύστημα αντλείται από μια μηχανική αντλία μέχρι την επίτευξη κενού της τάξεως των 10^{-3} torr.



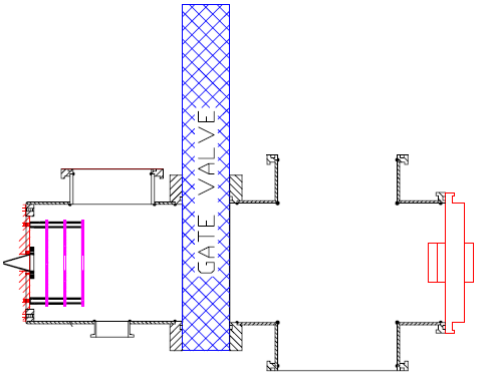
Εικόνα 36: Σχηματική αναπαράσταση του δοχείου προετοιμασίας του μίγματος.

Η μοριακή δέσμη που παράγεται από την εκτόνωση του αερίου, περνάει μέσα από τον skimmer και αποκτάει τελική διατομή της τάξεως των 800 μm - 1mm. Η άλλη άκρη του skimmer βρίσκεται κοντά στο ηλεκτρόδιο απώθησης, το οποίο βρίσκεται στον θάλαμο ανίχνευσης.

3.4.2 Θάλαμος Ανίχνευσης

Ο θάλαμος ανίχνευσης είναι κατασκευασμένος, που φαίνεται στην εικόνα [37], από ατσάλι και έχει διατομή 150 mm. Είναι χωρισμένος σε δυο μέρη μέσω μιας

ηλεκτροπνευματικής βαλβίδας πύλης (Gate Valve, VAT Z95 Leybold). Το πρώτο μέρος αυτού του θαλάμου, ονομάζεται περιοχή αλληλεπίδρασης και είναι το σημείο όπου η μοριακή δέσμη αλληλεπιδρά με τις δέσμες laser. Αυτή η περιοχή συνδέεται με τον θάλαμο εισαγωγής μέσω ενός skimmer



Εικόνα 37: Σχηματική αναπαράσταση του θαλάμου ανίχνευσης.

Ο θάλαμος ανίχνευσης αντλείται από μια στροβιλομοριακή αντλία (Leybold Turbovac 600). Το τελικό δημιουργούμενο κενό είναι της τάξεως των 10^{-7} torr. Η στροβιλομοριακή αντλία υποστηρίζεται από μια μηχανική αντλία λαδιού (Leybold D25B), η οποία δημιουργεί προκαταρκτικό κενό της τάξεως των 10^{-4} torr.

Στην περιοχή αλληλεπίδρασης υπάρχουν δυο, παράλληλα μεταξύ του και κάθετα στον άξονα της μοριακής δέσμης, παράθυρα χαλαζία (quartz), διατομής 40 mm. Από αυτά τα παράθυρα εισέρχονται οι δέσμες laser στον θάλαμο, ώστε να αλληλεπιδράσουν με την μοριακή δέσμη. Στο ένα από τα δυο παράθυρα υπάρχει προσαρτημένο ένα ακόμα κελί, το οποίο χρησιμοποιείται για την παραγωγή ακτινοβολίας VUV για την ανίχνευση ατόμων H. Στην μια άκρη αυτού του κελιού υπάρχει ένας φακός κατασκευασμένος από MgF_2 (Crystan), που εστιάζει την δέσμη VUV πάνω στην μοριακή δέσμη.

Στο εσωτερικό του θαλάμου ανίχνευσης υπάρχει μαγνητική θωράκιση, αποτελούμενη από δυο ομόκεντρους κυλίνδρους μ-metal.

Ακόμα, μέσα στον θάλαμο ανίχνευσης υπάρχουν και τα προωθητικά ηλεκτρόδια. Το πρώτο ηλεκτρόδιο ονομάζεται απωθητής (repeller) και είναι φτιαγμένο από ατσάλι. Η δουλειά αυτού του ηλεκτροδίου είναι η επιτάχυνση των ιόντων. Το δεύτερο

ηλεκτρόδιο φέρει πλέγμα (grid) Ni και είναι πάντα γειωμένο. Τα δυο ηλεκτρόδιο βρίσκονται σε απόσταση 35 mm.

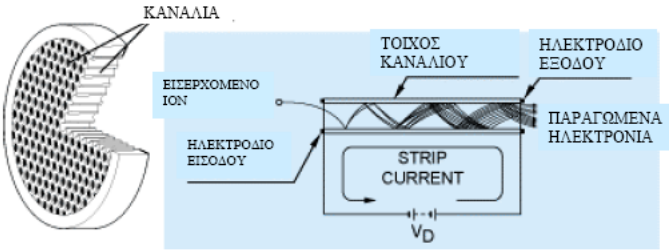
Μετά το πλέγμα, τα ιόντα κινούνται ελεύθερα μέχρι να φτάσουν στον ανιχνευτή. Σε αυτή την περιοχή τα ιόντα εκτελούν ευθύγραμμη ομαλή κίνηση, δεδομένου ότι όλα ξεκινούν με την ίδια κινητική ενέργεια. Στην συνέχεια, διαχωρίζονται ανάλογα με την μάζα τους, τα πιο ελαφριά φτάνουν στον ανιχνευτή σε μικρότερους χρόνους. Η σχέση που συνδέει την ενέργεια E, λόγω του εφαρμοζόμενου πεδίου, την απόσταση S που διανύουν τα ιόντα και τον χρόνο t, μπορεί να εξαχθεί εύκολα συνδυάζοντας την σχέση της κινητικής ενέργειας και της ταχύτητας στην ευθύγραμμη ομαλή κίνηση. Αυτή η σχέση είναι η ακόλουθη:

$$T = 1.02S\sqrt{\frac{m}{2E}} \tag{3.1}$$

Η παραπάνω σχέση ισχύει όταν οι μονάδες μέτρησης της μάζας είναι σε amu, της ενέργειας σε eV και της απόστασης σε cm.

3.4.3 Ανιχνευτής

Το σύστημα ανίχνευσης είναι ένας ανιχνευτής θέσης, ο οποίος έχει την δυνατότητα να μετράει τόσο τον αριθμό αλλά και την θέση των σωματιδίων που προσπίπτουν πάνω του. Πιο αναλυτικά, αποτελείται από ένα ζευγάρι MCP (MultiChannel Plates, Galileo Electro-optics), τα οποία έχουν διάμετρο 40 mm, σε συνδυασμό με ένα δίσκο φωσφόρου διαμέτρου 40 mm. Τα MCP αποτελούνται από σωληνίσκους, όπως φαίνονται στην εικόνα [38]. Για την καταγραφή των δεδομένων χρησιμοποιείται μια κάμερα CCD και ένα παλμογράφος (HAMEG HM1007).



Εικόνα 38: Σχηματική αναπαράσταση των MCP.

Οι σωληνίσκοι των MCP δρουν ως ενισχυτές, όταν στα άκρα τους εφαρμοστεί διαφορά δυναμικού. Με την πρόσκρουση ενός ιόντος στην μια άκρη των σωληνίσκων παράγονται περίπου 10^6 ηλεκτρόνια στην άλλη άκρη. Αυτά τα ηλεκτρόνια προσκρούουν στην οθόνη φωσφόρου, η οποία διεγείρεται και κατά την αποδιέγερση της παράγει φωτόνια, τα οποία καταγράφονται από την CCD κάμερα. Λόγω του γεγονότος ότι η οθόνη φωσφόρου και τα MCP είναι παράλληλα τοποθετημένα, η θέση στην οποία παράγονται τα φωτόνια αντιστοιχεί στην θέση πρόσκρουσης του ιόντος.

Οι τρόποι λειτουργίας του ανιχνευτή είναι δυο. Αρχικά, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την καταγραφή ενός φάσματος μάζας. Αυτό επιτυγχάνεται με την εφαρμογή αρνητικού δυναμικού στο πρώτο MCP είτε με την εφαρμογή θετικού δυναμικού στο δεύτερο MCP. Και στις δυο περιπτώσεις το έτερο MCP έχει μηδενικό δυναμικό. Εκτός από την καταγραφή του φάσματος μάζας, αυτή η λειτουργία του ανιχνευτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εστίαση του ηλεκτροστατικού φακού.

Ο δεύτερος τρόπος λειτουργίας του ανιχνευτή προϋποθέτει την παλμική λειτουργία είτε των MCP είτε της οθόνης φωσφόρου. Η παλμική λειτουργία επιτυγχάνεται με την χρήση μιας παλμογεννήτριας. Το εύρος των παλμών κυμαίνεται μεταξύ δεκάδων και εκατοντάδων ns. Όταν αντί για ιόντα ανιχνεύονται ηλεκτρόνια η τάση της οθόνης φωσφόρου και του πίσω MCP παραμένει σταθερή, ενώ το μπροστά MCP είναι γειωμένο.

3.5 Πειραματική Διαδικασία

Η φωτοδιάσπαση της ακεταλδεΰδης πραγματοποιήθηκε με την χρήση δέσμης στα 248 nm, η οποία παραγόταν από ένα excimer laser (Neweks PSX-501). Αυτή η δέσμη πολώθηκε με ανάκλαση Brewster.

Τα παραγόμενα θραύσματα CO(v=0) ανιχνεύτηκαν με την χρήση της τεχνικής 2+1 REMPI, μέσω της κατάστασης B στα ~230 nm. Η ακτινοβολία της ανίχνευσης παραγόταν από ένα σύστημα MOPO (Spectra Physics 730D10), το οποίο αντλούνταν από ένα Nd:YAG (Spectra Physics Pro Series 450).

Για την ανίχνευση των ατόμων H χρησιμοποιήθηκε η τεχνική VUV-UV 1+1 REMPI. Η ακτινοβολία VUV, στα 121.6 nm, διεγείρει τα άτομα H στην κατάσταση 2p, από την οποία ιονίζονται από την ακτινοβολία UV, στα 364.7 nm. Η ακτινοβολία UV παράγεται από ένα laser οργανικών χρωστικών (FL3002), το οποίο αντλείται από ένα excimer laser (LPX 400). Η VUV ακτινοβολία παράγεται ως η τρίτη αρμονική της ακτινοβολίας UV. Αυτό επιτυγχάνεται εστιάζοντας την UV δέσμη, με φακό με εστιακό βάθος 150 mm, σε ένα κελί που περιέχει 170 mbar Kr και 370 mbar Ar. Η δέσμη VUV εστιάζεται πάνω στην μοριακή δέσμη ενώ η εναπομένουσα δέσμη UV εστιάζεται 1.5 cm πίσω από την μοριακή δέσμη.

Η βελτιστοποίηση τόσο της VUV δέσμης όσο και της αναλογίας του μίγματος Kr/Ar γίνεται μέσω της ανίχνευσης ατόμων H, τα οποία παράγονται από ένα σύρμα βολφραμίου (W). Το σύρμα διαρρέεται από ρεύμα 3 A και πυρολύει τα λάδια που προέρχονται από την αντλία διαχύσεως, οπότε παράγονται άτομα H. Επειδή το εύρος της δέσμης laser είναι πιο στενό από το προφίλ Doppler της μετάβασης 2p←1s, η δέσμη VUV σαρώνεται πάνω από προφίλ Doppler. Αυτό γίνεται ώστε να καταγραφούν όλες οι ταχύτητες με παρόμοιες πιθανότητες.

Οι εικόνες των θραυσμάτων CO καταγράφηκαν εισάγοντας χρονική καθυστέρηση 500 ns μεταξύ της διάσπασης και της επιτάχυνσης των ιόντων. Ακόμα ο ανιχνευτής παρέμενε ανοιχτός για χρονικό διάστημα 10 ns. Η τάση στο ηλεκτρόδιο απώθησης είχε ρυθμιστεί στα 3000 V ενώ οι τάσεις στον ανιχνευτή ήταν 4.8 kV μεταξύ της οθόνης φωσφόρου και του πίσω MCP, 1200 V στο πίσω MCP και παλμικά -700 V στο μπροστινό MCP. Οι πολώσεις των laser ήταν X για το laser της διάσπασης και Z για το laser της ανίχνευσης. Ακόμα καταγράφηκαν εικόνες με γεωμετρία ZZ για λόγους ομογενοποίησης. Στις παραπάνω γεωμετρίες Z είναι άξονας παράλληλος στην μοριακή δέσμη.

Η ακεταλδεΰδη εισάγεται στο σύστημα ως μίγμα με He σε περιεκτικότητα 10% και τελική πίεση 2 atm. Η παλμική βαλβίδα παραμένει ανοιχτή για 300 μs, ώστε να αποφευχθεί η δημιουργία συσσωματωμάτων (clusters).

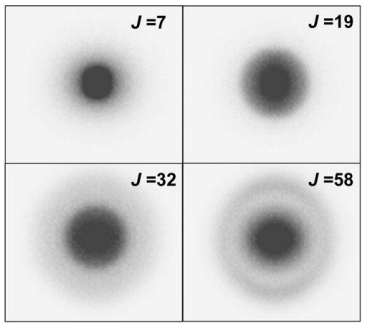
Η βελτιστοποίηση των ταχυτήτων γίνεται μέσω της μονοχρωματικής διάσπασης του OCS και τον ιοντισμό των θραυσμάτων CO στα ~230 nm. Οι περιστροφικές καταστάσεις των θραυσμάτων CO(v=0), επιλέχθηκαν με τέτοιο τρόπο ώστε οι ταχύτητές τους να είναι συγκρίσιμες με τα θραύσματα της ακεταλδεΰδης. Η

βελτιστοποίηση του laser γίνεται μέσω ανίχνευσης καθαρού CO με την τεχνική REMPI.

3.6 Αποτελέσματα

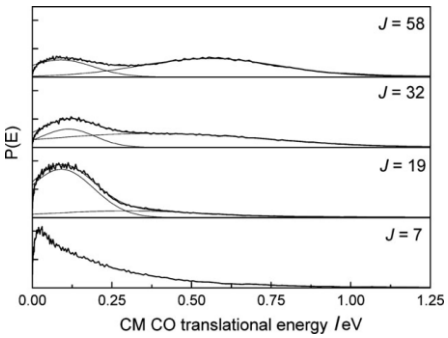
3.6.1 Ανίχνευση Θραυσμάτων CO

Στην εικόνα [39] φαίνονται τέσσερεις αντιπροσωπευτικές εικόνες, γεωμετρίας XZ, για διαφορετικά περιστροφικά επίπεδα του CO, όταν αυτό βρίσκεται στην θεμελιώδη δονητική του κατάσταση.



Εικόνα 39: Εικόνες διαφορετικών περιστροφικών επιπέδων του CO (v=0), το οποίο παράγεται μετά την διάσπαση της CH_3CHO στα 248 nm.

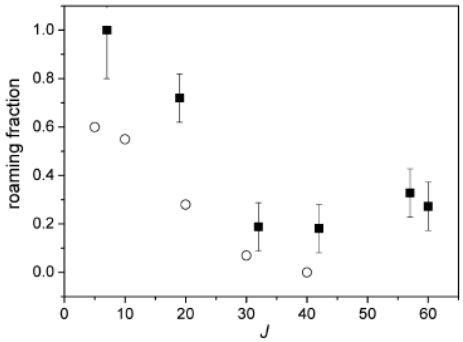
Οι κατανομές κινητικής ενέργειας, που προκύπτουν από αυτές τις εικόνες, φαίνονται στην εικόνα [40].



Εικόνα 40: Κατανομές ταχυτήτων για τις διάφορες περιστροφικές καταστάσεις των θραυσμάτων CO.

Όταν διεξάγεται η πειραματική διαδικασία χωρίς το laser της φωτόλυσης, παρατηρείται η παρουσία ενός μικρού στρογγυλού σήματος στο κέντρο της εικόνας. Αυτό το σήμα παράγεται από το laser της ανίχνευσης και πιθανότατα οφείλεται σε περιστροφικά κρύα θραύσματα CO, τα οποία είναι παρόντα στην μοριακή δέσμη. Για να ληφθεί υπόψη η παρουσία αυτών των θραυσμάτων, συλλέχθηκαν εικόνες

χωρίς την χρήση του laser φωτοδιάσπασης, οι οποίες αφαιρέθηκαν στην συνέχεια από τις εικόνες δεδομένων. Όπως φαίνεται, από τις δυο παραπάνω εικόνες, οι κατανομές κινητικών ενεργειών μεταβάλλονται δραματικά ανάλογα με το ποιο περιστροφικό επίπεδο ανιχνεύεται. Για χαμηλά περιστροφικά επίπεδα (J=7), η κινητική ενέργεια των θραυσμάτων είναι πολύ μικρή, εμφανίζοντας μια κορυφή στα 0.02 eV. Η καμπύλη εκτείνεται μέχρι τα 1.25 eV. Για J=32, οι κατανομές τις κινητικής ενέργειας των θραυσμάτων, εμφανίζουν μια καθαρή διμορφία. Για υψηλές περιστροφικές καταστάσεις, η γρήγορη συνιστώσα, που έχει κορυφή στα 0.5 eV, είναι κυρίαρχη στην κατανομή κινητικών ενεργειών. Στην εικόνα [41] φαίνεται η σχετική αναλογία των δυο μηχανισμών ως συνάρτηση του περιστροφικού επιπέδου των θραυσμάτων CO.



Εικόνα 41: Γραφική αναπαράσταση της αναλογίας του μηχανισμού περιπλάνησης σε μήκη κύματος 248 nm και 308 nm.

Ο προσδιορισμός της αναλογίας των δυο μηχανισμών έγινε με την προσομοίωση των κατανομών κινητικών ενεργειών με καμπύλες Gauss. Η συμβολή του κάθε μηχανισμού φαίνεται ότι μεταβάλλεται ομαλά σε σχέση με το περιστροφικό επίπεδο των θραυσμάτων CO, χωρίς να παρουσιάζει ξαφνικές ανωμαλίες μεταξύ της αργής και της γρήγορης συνιστώσας. Στην περίπτωση, όπου J=32, ο λόγος της γρήγορης προς την αργή συνιστώσα φτάνει το 7:3.

Οι εικόνες της φωτοδιάσπασης είναι ισοτροπικές και συνεπείς με την διάσπαση στην θεμελιώδη ηλεκτρονική κατάσταση. Η εικόνα που αφορά την περίπτωση, όπου J=58, έχει λίγο μεγαλύτερη ένταση στο κεντρικό κομμάτι. Αυτή η αυξημένη ένταση οφείλεται στο φαινόμενο Doppler.

Οι δυο συνιστώσες που φαίνονται στις εικόνες [39] και [40], αποτελούν ενδείξεις ότι υπάρχουν τουλάχιστον δυο πορείες στην φωτοδιάσπαση της ακεταλδεΰδης. Οι πιθανές πορείες της μονοφωτονικής διάσπασης της ακεταλδεΰδης στα 248 nm, είναι τα κανάλια (1) ως (5) και το κανάλι (6), CH_3 + CO + H. Το πιο πιθανό από αυτά είναι

το μοριακό κανάλι (5). Απορρόφηση ενός δεύτερου φωτονίου, από το laser της φωτοδιάσπασης, θα μπορούσε να οδηγήσει στην παραγωγή θραυσμάτων CO από την δευτερογενή διάσπαση των θραυσμάτων HCO, CH_3CO και CH_2CHO. Από αυτά τα δευτερογενή κανάλια διάσπασης τα δυο παράγουν και θραύσματα CH_3. Στα πλαίσια αυτής της εργασίας έγινε μια απόπειρα ανίχνευσης των θραυσμάτων CH_3 στην βασική δονητική τους κατάσταση, στα 333 nm. Αυτή η απόπειρα ήταν αποτυχημένη καθώς δεν βρέθηκε σήμα. Επομένως, το κανάλι (6), όπως και καμία άλλη δευτερογενής πολυφωτονική διαδικασία δεν λαμβάνει μέρος στην φωτοδιάσπαση της ακεταλδεΰδης και στην παραγωγή θραυσμάτων CO.

Η έλλειψη θραυσμάτων CH_3 στην βασική δονητική κατάσταση από το κανάλι (4) μπορεί να εξηγηθεί από ένα συνδυασμό παραγόντων. Αρχικά, όλα τα πειράματα διεξήχθησαν στο μπλε άκρο του φάσματος απορρόφησης, όπου ο συντελεστής απορρόφησης είναι πολύ μικρός και μόνο προϊόντα με υψηλή κβαντική απόδοση μπορούν να ανιχνευτούν. Επίσης, η κβαντική απόδοση του καναλιού παραγωγής ριζών μειώνεται ραγδαία με την μείωση του μήκους κύματος. Πιο συγκεκριμένα, μεταβάλλεται από 100% στα 313 nm σε λιγότερο από 25% στα 253 nm, ενώ γίνεται ακόμα μικρότερο στα 248 nm, όπου κυρίαρχο είναι το μοριακό κανάλι. Παρόλα αυτά, θα μπορούσε να γίνει ο ισχυρισμός ότι το κανάλι (4) ακολουθείται και παράγει δονητικά διεγερμένα θραύσματα CH_3, με απόλυτη αναστροφή πληθυσμού, χωρίς να αφήνει CH_3 στην θεμελιώδη δονητική κατάσταση για να ανιχνευτεί. Ακόμα, το «αντισταθμιστικό» θραύσμα HCO, με περαιτέρω διάσπαση θα μπορούσε να παράγει θραύσματα CO, τα οποία θα επηρέαζαν τα αποτελέσματα αυτή της μελέτης. Αυτό το σενάριο θεωρείται απίθανο. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία [17], η παραγωγή δονητικά διεγερμένου CH_3 αυξάνεται με την αύξηση της ενέργειας. Παρόλα αυτά, ο πληθυσμός παραμένει σε πολύ χαμηλότερα δονητικά επίπεδα, σε σχέση με την αντίστοιχη διάσπαση πάνω από ένα φράγμα. Αυτό συμβαίνει λόγω της καθυστερημένης εξόδου από μια τριπλή ΔΕΕ, η οποία οδηγεί στην παραγωγή CH_3 και HCO. Ακόμα και στην περίπτωση, που χρησιμοποιείται laser 282 nm, το CH_3 στην θεμελιώδη δονητική κατάσταση αποτελεί το κυρίαρχο κομμάτι της δονητικής κατανομής.

Αφού σε αυτή την εργασία, τα θραύσματα CO ανιχνεύονται στην θεμελιώδη δονητική κατάσταση, η διαθέσιμη ενέργεια για κάθε περιστροφική κατάσταση θα είναι:

$$E^{av} = h\nu - D_0 - E_{rot}(CO) = E_k + E_{int}(CH_4) \quad (3.2)$$

Στην παραπάνω σχέση, όπου hν είναι η ενέργεια των φωτονίων (4.99 eV για τα 248.4 nm), $D_0 = -0.152$ eV είναι η πειραματική ενέργεια διάσπασης της ακεταλδεΰδης σε CH_4 και CO, η οποία περιλαμβάνει και την ενέργεια μηδενικού τόσο για τα αντιδρώντα όσο και για τα προϊόντα [18], $E_{rot}(CO)$ είναι η περιστροφική ενέργεια για τα θραύσματα του CO και E_k και $E_{int}(CH_4)$ είναι αντίστοιχα η κινητική ενέργεια και η εσωτερική ενέργεια των θραυσμάτων CH_4.

Από τις καμπύλες της εικόνας [33], μπορεί να προσδιοριστεί ότι η μέση κινητική ενέργεια των θραυσμάτων CO (J=32) είναι 0.12eV για τον αργό μηχανισμό και 0.46 eV για τον γρήγορο μηχανισμό. Για αυτό το περιστροφικό επίπεδο, το E^{av} παίρνει την τιμή 4.9 eV. Από την αρχή διατήρησης της ενέργειας προκύπτει ότι, η εσωτερική ενέργεια των θραυσμάτων CH_4 είναι 4.6 eV για τον αργό μηχανισμό και 3.6 eV για τον γρήγορο. Αυτές οι τιμές, που συνοψίζονται στον πίνακα [3], μειώνονται και για τα δυο κανάλια, όταν αυξάνεται ο κβαντικός περιστροφικός αριθμός των θραυσμάτων CO, ενώ οι τιμές της μέσης κινητικής ενέργειας παραμένουν σχετικά σταθερές.

		Αργό Κανάλι		**Γρήγορο Κανάλι**	
J	$E_r(CO)$	$\langle E_k \rangle$	$\langle E_i(CH_4) \rangle$	$\langle E_k \rangle$	$\langle E_i(CH_4) \rangle$
7	-	11%	87%		
19	0.091	0.33 (6.4%)	4.73 (91.8%)	1.27 (23.1%)	4.12 (75.2%)
32	0.25	0.33 (6.4%)	4.56 (88.7%)	1.38 (26.2%)	3.63 (69.1%)
42	0.43	0.28 (5.3%)	4.44 (86.3%)	1.51 (29.3%)	3.22 (62.4%)
58	0.81	0.30 (5.9%)	4.02 (78.3%)	1.51 (28.7%)	2.95 (56.0%)

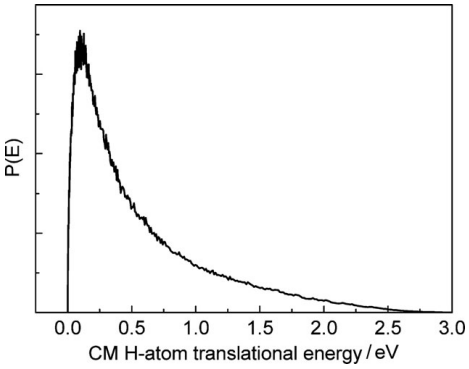
Πίνακας 3: Κινητική ενέργεια για διάφορες περιστροφικές καταστάσεις του CO και η αντίστοιχη εσωτερική ενέργεια του CH_4.

Αυτές οι τιμές βρίσκονται σε αρκετά καλή συμφωνία με προηγούμενες μελέτες στα 308 nm [16]. Τα αργά θραύσματα CO που παρατηρούνται οφείλονται στον μηχανισμό περιπλάνησης, ενώ η παραγωγή των γρήγορων θραυσμάτων CO μπορεί να εξηγηθεί με την θεωρία μεταβατικής κατάστασης. Ένα από τα ερωτήματα που δημιουργούνται είναι πως επηρεάζεται η διαδικασία από την περίσσεια ενέργεια. Στην απάντηση αυτού του ερωτήματος μπορεί να βοηθήσει η εικόνα [40]. Στα 248 nm ο πληθυσμός για J~22 παράγεται σχεδόν σε ίδιο ποσοστό και από τους δυο μηχανισμούς. Στα 308 nm αυτή η ισότητα επιτυγχάνεται για J~12. Αυτή η τάση του λόγου των δυο

μηχανισμών με την ενέργεια της φωτοδιάσπασης, είχε προβλεφθεί από την ομάδα του Bowman [19] για την φορμαλδεΰδη, αλλά μέχρι τώρα δεν είχε πειραματική επιβεβαίωση για της ακεταλδεΰδη. Η απάντηση βρίσκεται στην δυναμική της διαδικασίας. Σε υψηλές ενέργειες, το μοριακό κανάλι γίνεται κυρίαρχο, και η εσωτερική μετατροπή ανταγωνίζεται την διασυστηματική διασταύρωση. Ακόμα, ο μηχανισμός περιπλάνησης μπορεί να θεωρηθεί ως μια αποτυχημένη διάσπαση μέσω του μηχανισμού ριζών. Σε αυτή την περίπτωση το περιπλανώμενο σωματίδιο περνάει αρκετή ώρα κοντά στο θραύσμα CHO. Αφού το κανάλι των ριζών προέρχεται είτε από την θεμελιώδη κατάσταση S_0, είτε από την τριπλή κατάσταση T_1, μπορεί να βγει το συμπέρασμα ότι το κανάλι περιπλάνησης προέρχεται από εσωτερική μετατροπή στην θεμελιώδη κατάσταση, όπου ανταγωνίζεται το κανάλι των ριζών. Αυτή η θεωρία υποστηρίζεται από το γεγονός ότι δεν ήταν δυνατή η ανίχνευση θραυσμάτων CH_3. Οι κατανομές κινητικών ενεργειών, που έχουν αναφερθεί για την περίπτωση της φορμαλδεΰδης, αποτελούνται από οξείες κορυφές και επιτρέπουν την αντιστοιχία σε δονητικοπεριστροφικά επίπεδα του H_2. Στην περίπτωση της ακεταλδεΰδης, οι κατανομές είναι πολύ ευρείες και χωρίς συγκεκριμένη δομή. Αυτό συμβαίνει λόγω της συμφόρησης των δονητικοπεριστροφικών επιπέδων των “θερμών” πολυατομικών θραυσμάτων CH_4.

3.6.2 Ανίχνευση Θραυσμάτων H

Η ανίχνευση θραυσμάτων H πραγματοποιήθηκε, ώστε να αποδειχθεί ότι τα θραύσματα CO που ανιχνεύτηκαν, δεν προέρχονται από δευτερογενή διάσπαση του HCO. Σε προηγούμενες μελέτες [20] βρέθηκε ότι τα άτομα H που προέρχονται από την διάσπαση του HCO, εξέρχονται με αρκετά μεγάλη κινητική ενέργεια (1.2 eV). Η κατανομή κινητικής ενέργειας των ατόμων H, μετά από διάσπαση στα 248 nm, φαίνεται στην εικόνα [42]. Η κατανομή έχει μια κορυφή σε πολύ χαμηλές κινητικές ενέργειες (0.1 eV), αλλά σχηματίζει μια ουρά μέχρι τα 2.5 eV. Αυτό το αποτέλεσμα υποστηρίζει τις προηγούμενες μελέτες ότι η διάσπαση του HCO δεν συμβάλλει στην παραγωγή των θραυσμάτων CO, που ανιχνεύονται.



Εικόνα 42: Κατανομή κινητικών ενεργειών θραυσμάτων H, μετά από διάσπαση CH_3CHO στα 248 nm.

Η απευθείας παραγωγή θραυσμάτων H, μετά την φωτοδιάσπαση της ακεταλδεΰδης αναφέρθηκε πρόσφατα [21]. Κάνοντας πειράματα ενός χρώματος, στα 205 nm, και ανιχνεύοντας τα θραύσματα H με την τεχνική LIF, η ομάδα του Kim ανέφερε ότι το 56% της διαθέσιμης ενέργειας απελευθερώνεται ως κινητική ενέργεια. Κάνοντας την υπόθεση ότι το ποσοστό δεν εξαρτάται σημαντικά από το ποσό της διαθέσιμης ενέργειας, προβλέπεται ότι η κινητική ενέργεια των θραυσμάτων H, μετά την διάσπαση στα 248 nm, θα είναι 0.61 eV. Από την κατανομή κινητικών ενεργειών της εικόνας [42] φαίνεται ότι $\langle E_T \rangle \approx 0.6$ eV. Αυτή η τιμή είναι σε πολύ καλή συμφωνία με την προβλεπόμενη.

3.7 Συμπεράσματα

Σε αυτό το τμήμα της εργασίας μελετήθηκε το μοριακό κανάλι της φωτοδιάσπασης της ακεταλδεΰδης στα 248 nm, χρησιμοποιώντας την τεχνική απεικόνισης τομών (slice imaging). Πιο συγκεκριμένα, ανιχνεύτηκαν τα θραύσματα του CO, που παράγονται κατά την διαδικασία. Από τα αποτελέσματα φαίνεται ότι υπάρχουν δυο μηχανισμοί, για την φωτοδιάσπαση, ο αργός και ο γρήγορος, όπως υποστηρίζεται και από προηγούμενες εργασίες [16]. Ο γρήγορος μηχανισμός φαίνεται ότι κυριαρχεί για υψηλά διεγερμένες περιστροφικές καταστάσεις των θραυσμάτων CO ($J \geq 22$) και περιγράφεται πολύ καλά από την θεωρία μεταβατικής κατάστασης. Ο αργός μηχανισμός ή μηχανισμός περιπλάνησης, κυριαρχεί για χαμηλές περιστροφικές καταστάσεις του CO, ενώ παράγει υψηλά διεγερμένα θραύσματα CH_4. Το μοίρασμα της διαθέσιμης ενέργειας, στους διάφορους βαθμούς ελευθερίας, συμφωνεί με τα αποτελέσματα, στα οποία ως μήκος κύματος για την φωτοδιάσπαση χρησιμοποιήθηκαν τα 308 nm. Ακόμα, προσδιορίστηκε η αναλογία των δυο

μηχανισμών για διαφορετικές περιστροφικές καταστάσεις του CO. Όπως φαίνεται, η παρουσία του μηχανισμού περιπλάνησης γίνεται πιο έντονη, όσο αυξάνει η ενέργεια της φωτοδιάσπασης. Ο μηχανισμός περιπλάνησης λειτουργεί μέσω του σχηματισμού ριζών, πιθανότατα με μια εσωτερική μετάβαση από την διεγερμένη κατάσταση S_1 στην θεμελιώδη κατάσταση S_0. Στο παρόν πείραμα, ο μηχανισμός περιπλάνησης συναγωνίζεται το κανάλι παραγωγής ριζών. Αυτό αποδεικνύεται από την έλλειψη σήματος κατά την ανίχνευση της ρίζας CH_3.

Παράρτημα 1 – Μέθοδοι Ανακατασκευής Εικόνων

Π1.1 Εισαγωγή

Η απεικόνιση φορτισμένων σωματιδίων παρέχει όμορφες εικόνες, οι οποίες προσφέρουν μια γραφική αναπαράσταση της χημικής δυναμικής. Παρόλο που οι δυναμικές πληροφορίες του συστήματος, μπορούν να εξαχθούν από την απλή παρατήρηση μιας εικόνας, οι εικόνες που συλλέγονται σε ένα πείραμα απεικόνισης είναι προβολές τρισδιάστατων κατανομών σε δισδιάστατη οθόνη. Για να εξαχθούν όσο το δυνατόν περισσότερες πληροφορίες, πρέπει να εφαρμοστούν τεχνικές για την ανακατασκευή των τρισδιάστατων κατανομών ταχυτήτων.

Για την ανακατασκευή των εικόνων υπάρχουν δυο προσεγγίσεις, οι μέθοδοι αντιστροφής και οι μέθοδοι συνέλιξης. Οι μέθοδοι αντιστροφής βασίζονται στο γεγονός ότι αν μια τρισδιάστατη κατανομή έχει έναν άξονα κυλινδρικής συμμετρίας, τότε η δισδιάστατη προβολή της περιέχει αρκετές πληροφορίες ώστε να αναδομηθεί η πλήρης κατανομή. Αυτός ο άξονας συμμετρίας μπορεί να βρεθεί σε αρκετά πειράματα φωτοδιάσπασης ή διμοριακής σκέδασης. Παρόλα αυτά, αν δεν υπάρχει τέτοιος άξονας, η χρήση μεθόδων συνέλιξης είναι απαραίτητη. Σε αυτή την περίπτωση η πειραματική διαδικασία προσομοιώνεται με υπολογιστικό μοντέλο, το οποίο παράγει δισδιάστατα δεδομένα, που στην συνέχεια συγκρίνονται με τα πειραματικά δεδομένα. Μεταβάλλοντας τις παραμέτρους του μοντέλου, επιτυγχάνεται η καλύτερη ανακατασκευή των πειραματικών δεδομένων.

Π1.2 Συμμετρικές Κατανομές

Στις περισσότερες περιπτώσεις, η κατανομή ταχυτήτων φορτισμένων σωματιδίων έχει έναν πολύ καλά καθορισμένο άξονα συμμετρίας. Για παράδειγμα, σε ένα πείραμα φωτοδιάσπασης, αν η πόλωση του laser φωτόλυσης είναι παράλληλη στο επίπεδο απεικόνισης, τότε τα θραύσματα εξάγονται έχοντας κυλινδρική συμμετρία γύρω από ένα άξονα παράλληλο στο επίπεδο του ανιχνευτή. Κάτω από αυτές τις συνθήκες, μια μαθηματική διαδικασία, όπως είναι ο αντίστροφος μετασχηματισμός

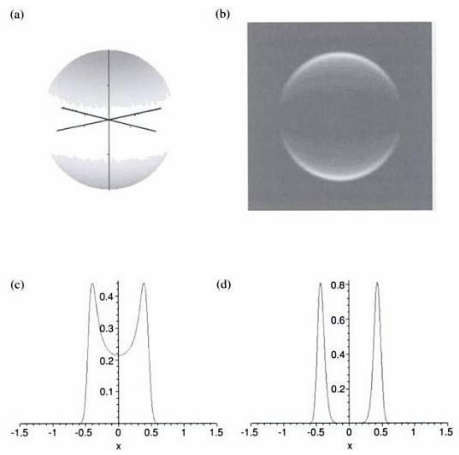
Abel, είναι ικανή να ανασυνθέσει την τρισδιάστατη κατανομή από την δισδιάστατη προβολή της.

Σε ένα τυπικό πείραμα φωτοδιάσπασης, το laser ανίχνευσης χρησιμοποιείται για ιονίσει επιλεκτικά ένα υποσύνολο των θραυσμάτων, σε κάποια χρονική στιγμή μετά το αρχικό γεγονός της φωτόλυσης. Μετά από αυτή την διαδικασία, τα ιόντα βρίσκονται σε συγκεκριμένη κβαντική κατάσταση και εξέρχονται υπό μορφή ομόκεντρων σφαιρών. Η διάμετρος της κάθε σφαίρας σε δεδομένη χρονική στιγμή μετά τον παλμό του laser φωτόλυσης, είναι ανάλογη του τετραγώνου της κινητικής ενέργειας που είναι διαθέσιμη σε αυτό το κανάλι. Σε ένα πείραμα μπορεί να υπάρχουν πολλές διαφορετικές ενέργειες, παρόλο που η κβαντική κατάσταση του θραύσματος που ανιχνεύεται είναι πλήρως καθορισμένη, η κατάσταση των "αόρατων" θραυσμάτων δεν είναι. Αν και συμβαίνει αυτό, η εσωτερική ενέργεια του θραύσματος που δεν απεικονίζεται είναι κβαντισμένη και, λόγω της αρχής διατήρησης της ενέργειας, η κατανομή ταχυτήτων του ανιχνευόμενου θραύσματος είναι κβαντισμένη. Στην συνέχεια, οι ομόκεντρες σφαίρες προβάλλονται, με την βοήθεια ενός ηλεκτρικού πεδίου, πάνω στον ανιχνευτή και καταγράφονται. Αγνοώντας τις επιπλοκές που εμφανίζονται αν τα ιόντα είναι ευθυγραμμισμένα, η προβαλλόμενη εικόνα περιέχει αρκετές πληροφορίες για την ανακατασκευή της τρισδιάστατης γωνιακή κατανομής, για κάθε μια από τις σφαίρες ιόντων που βρίσκονται μέσα στην εικόνα.

Π1.3 Μέθοδοι Αντιστροφής Abel και Hankel

Παρόλο που μπορούν να εξαχθούν αποτελέσματα για την δυναμική ενός συστήματος από τις αρχικές εικόνες, θα ήταν πολύ πιο ακριβή με την εξαγωγή της πραγματικής κατανομής ταχυτήτων των φωτοθραυσμάτων από τις προβολές τους. Επειδή μπορεί να γίνει η υπόθεση ότι η κατανομή ταχυτήτων του ιοντικού νέφους πριν την προβολή ήταν κυλινδρικά συμμετρική, μπορεί η εικόνα να υποστεί αντίστροφο μετασχηματισμό, ώστε να παραχθεί η ακριβής αρχική κατανομή. Η εικόνα [43] δείχνει την μορφή του νέφους ιόντων για μια νευτώνεια σφαίρα, που παράγεται μετά από διάσπαση μέσω παράλληλης μετάβασης. Σε αυτή την περίπτωση, τα περισσότερα θραύσματα εξάγονται κατά μήκος της γραμμής, που ορίζεται από την πόλωση της

φωτόλυσης σύμφωνα με μια κατανομή $cos^2\theta$. Σε αυτή την σχέση θ είναι η γωνία μεταξύ του διανύσματος πόλωσης, $\boldsymbol{E}$, και του διανύσματος της ταχύτητας των θραυσμάτων, u. Η κατανομή ταχυτήτων μπορεί να γραφεί σε Καρτεσιανές συντεταγμένες ως $\mathrm{i}(\mathrm{x},\mathrm{y},\mathrm{z})$. Αυτή η κατανομή θα έχει ως κέντρο το σημείο φωτόλυσης.



Εικόνα 43: Σχηματική αναπαράσταση εικόνας με κυλινδρική συμμετρία, της προβολής της και των αντίστοιχων κατανομών κινητικής ενέργειας.

Το z είναι ο άξονας συμμετρίας (δηλαδή το διάνυσμα πόλωσης του laser) και το πεδίο εξαγωγής, που επιταχύνει τα ιόντα εφαρμόζεται προς την κατεύθυνση y. Έχοντας ως δεδομένο ότι τα ιοντικά οπτικά έχουν ρυθμιστεί με τέτοιο τρόπο, ώστε στον ανιχνευτή να φτάνει ολόκληρο το νέφος, τότε η μετρήσιμη κατανομή θα έχει την μορφή:

$$p(x,z) = \int_{-\infty}^{+\infty} i(x,y,z)dy \qquad (\Pi 1.1)$$

Έστω μια γραμμή της εικόνας, $\mathrm{f}(\mathrm{x};\mathrm{z}_0)$, κατά μήκος του άξονα x σε κάποια τιμή z=z0, τότε θα ισχύει ότι:

$$f(x) = p(x,z_0) = \int_{-\infty}^{+\infty} s(x,y)dy = 2\int_{0}^{+\infty} s(x,y)dy \qquad (\Pi 1.2)$$

Στην παραπάνω σχέση, όπου $s(x,y) = i(x,y;z_0)$ είναι μια φέτα από την τρισδιάστατη κατανομή, κάθετη στον άξονα συμμετρίας στο z_0. Η γραφική παράσταση της f(x) φαίνεται στην εικόνα [36]. Η γραφική παράσταση έχει αυτή την μορφή, διότι γίνεται η υπόθεση ότι η κατανομή ταχυτήτων περιγράφεται από μια συνάρτηση τύπου Gauss και όχι από μια συνάρτηση τύπου δ. αυτό δείχνει ότι η

διακριτική ικανότητα της τεχνικής απεικόνισης ιόντων ποτέ δεν μπορεί να γίνει τέλεια. Για την ανακατασκευή της αρχικής κατανομής ταχυτήτων είναι απαραίτητος ο προσδιορισμός της συνάρτησης s(x,y) από την μετρήσιμη συνάρτηση f(x).

Η κύρια υπόθεση είναι ότι η συνάρτηση s(x,y) είναι κυλινδρικά συμμετρική και επομένως μπορεί να εκφραστεί με πολικές συντεταγμένες, με τον ακόλουθο τρόπο:

$$f(x) = 2\int_{x}^{\infty} \frac{s(r)r}{\sqrt{r^2 - x^2}} dr \qquad (\Pi 1.3)$$

Αυτός ο μετασχηματισμός γίνεται με μια αλλαγή μεταβλητών, όπου $r^2=x^2+y^2$. Αυτός είναι ο μετασχηματισμός Abel και χρησιμοποιείται συχνά στην επεξεργασία εικόνων με κυκλική συμμετρία [22]. Ο αντίστροφος μετασχηματισμός αναπαράγει την s(r) από την μετρούμενη συνάρτηση f(x). Η σχέση του αντίστροφου μετασχηματισμού μπορεί να βρεθεί εφαρμόζοντας ένα μετασχηματισμό Fourier.

$$s(r) = \frac{1}{\pi}\int_{r}^{\infty} \frac{df/dx}{\sqrt{x^2 - r^2}} dx \qquad (\Pi 1.4)$$

Η λύση της παραπάνω εξίσωσης, στην πραγματικότητα, είναι αρκετά δύσκολη λόγω της ιδιομορφίας στο σημείο $r^2=x^2$. Επίσης, η παράγωγος μέσα στο ολοκλήρωμα τείνει να αυξάνει το θόρυβο. Η χρήση του μετασχηματισμού Abel προϋποθέτει ότι τα αρχικά δεδομένα έχουν συμμετρία. Λόγω του θορύβου και της διαφοράς του εύρους του laser ιονισμού και του προφίλ Doppler των θραυσμάτων, οι εικόνες παρουσιάζουν ένα βαθμό ασυμμετρίας. Μια μέθοδος, που προτάθηκε από τους Smith και Keefer (23), αφαιρεί μερικές από αυτές τις δυσκολίες. Στο πρώτο βήμα χρησιμοποιείται η εξίσωση του μετασχηματισμού Fourier:

$$F\{f(x)\} = \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} s\left(\sqrt{x^2 + y^2}\right) exp(-2\pi ixq) dxdy \qquad (\Pi 1.5)$$

Στο δεύτερο στάδιο, χρησιμοποιείται η μηδενικής τάξης συνάρτηση Bessel, J_0, η οποία δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$J_0(z) = \frac{1}{2\pi}\int_{0}^{2\pi} exp(-izcos\theta) d\theta \qquad (\Pi 1.6)$$

Μετασχηματίζοντας την παραπάνω σχέση σε πολικές συντεταγμένες και εισάγοντας την στην εξίσωση (Π1.5), παράγεται η εξής σχέση:

$$F\{f(x)\} = 2\pi \int_0^\infty rs(r)J_0(2\pi rq)dr \qquad (\Pi 1.7)$$

Όπως αναφέρεται από τους Smith, Keefer και Castleman, το δεξιό μέρος της εξίσωσης είναι ο μηδενικής τάξης μετασχηματισμός Hankel του s(r). Αφού ο μετασχηματισμός Hankel παραμένει ο ίδιος κατά την αντιστροφή του, η αρχική κατανομή s(r), μπορεί να καταγραφεί χρησιμοποιώντας τον μετασχηματισμό Hankel του μετασχηματισμού Fourier της προβαλλόμενης έντασης:

$$s(r) = H[F\{f(x)\}] = 2\pi \int_0^\infty qJ_0(2\pi rq)\left[\int_{-\infty}^{\infty} f(x)exp(-2\pi xq)dx\right]dq \qquad (\Pi 1.8)$$

Η παραπάνω εξίσωση έχει αρκετά πλεονεκτήματα σε σχέση με τον μετασχηματισμό Abel, καθώς αποφεύγει τις δυσκολίες που σχετίζονται με ελάχιστο όριο ολοκλήρωσης και επιτρέπει το φιλτράρισμα και εξομάλυνση των δεδομένων κατά τον μετασχηματισμό Fourier.

Παράρτημα 2 – Θεωρία Μεταβατικής Κατάστασης

Η βασική ιδέα της θεωρίας μεταβατικής κατάστασης (γνωστή και ως θεωρία ενεργοποιημένου συμπλόκου) είναι ότι για οποιαδήποτε χημική αντίδραση, η μετάβαση από την αρχική διευθέτηση των ατόμων στην τελική γίνεται μέσω μιας συνεχούς αλλαγής των διαπυρηνικών αποστάσεων. Αν γίνει η υπόθεση ότι πραγματοποιείται μια αντίδραση μεταξύ ενός ατόμου X και ενός διατομικού μορίου YZ, τότε η εξίσωση της αντίδρασης πρέπει να έχει την ακόλουθη μορφή.

$$X + YZ \rightarrow XY + Z \qquad (\Pi 2.1)$$

Μπορεί πολύ εύκολα να αποδειχθεί ότι, αυτή η αντίδραση πραγματοποιείται με την ελάχιστη κατανάλωση ενέργειας όταν τα αντιδρώντα βρίσκονται σε γραμμική διευθέτηση. Η εξέλιξη της αντίδρασης μπορεί να περιγραφεί με την χρήση μόνο δυο αποστάσεων r_1 (απόσταση μεταξύ X και Y) και r_2 (απόσταση μεταξύ Y και Z). Όσο μειώνεται η r_1, τόσο αυξάνεται η r_2. Μέσα σε αυτή την συνεχή μεταβολή των διαπυρηνικών αποστάσεων (μήκη δεσμών) δημιουργείται μια διευθέτηση X···Y···Z, όπου ο δεσμός Y-Z έχει εξασθενίσει αλλά δεν έχει σπάσει, ενώ έχει δημιουργηθεί ο δεσμός X-Y. Σε αυτή την διαμόρφωση το άτομο Y ανήκει τόσο στο X όσο και στο Z. Αυτή η γεωμετρία είναι πολύ κρίσιμη για την δεδομένη αντίδραση, καθώς αν δεν υπάρξει δεν μπορούν να παραχθούν τα προϊόντα της αντίδρασης. Η κατάσταση όπου το σύστημα έχει μια τέτοιου είδους γεωμετρία ονομάζεται μεταβατική κατάσταση ή ενεργοποιημένο σύμπλοκο.

Όπως αποδεικνύεται τόσο πειραματικά όσο και με θεωρητικούς υπολογισμούς, η μεταβολή των διαπυρηνικών αποστάσεων προκαλεί την μεταβολή της δυναμικής ενέργειας του συστήματος. Ο προσδιορισμός της συνάρτησης δυναμικής ενέργειας $U = f(r_1, r_2)$ είναι στην ουσία ο προσδιορισμός της ενέργειας ενεργοποίησης της αντίδρασης. Για ένα τριατομικό σύστημα, η δυναμική ενέργεια αποτελεί συνάρτηση των αποστάσεων r_1 και r_2 και μπορεί να υπολογιστεί με την χρήση της εξίσωσης London.

$$U_{r_1 r_2} = A + B + C - \left\{\frac{1}{2}[(\alpha-\beta)^2 + (\beta-\gamma)^2 + (\gamma-\alpha)^2]\right\}^{1/2} \qquad (\Pi 2.2)$$

Αυτή η εξίσωση επιτρέπει την αντικατάσταση των αλληλεπιδράσεων ενός τριατομικού συστήματος με τις αλληλεπιδράσεις τριών διατομικών μορίων. Επομένως, το A αναπαριστά την αλληλεπίδραση Coulomb στο μόριο XY και το α την αλληλεπίδραση ανταλλαγής στο ίδιο μόριο. Άρα, η ποσότητα A+α εκφράζει την ολική ενέργεια δεσμού του μορίου XY. Τα σύμβολα B, C, β και γ εκφράζουν τις αντίστοιχες ποσότητες για τα μόρια YZ και XZ.

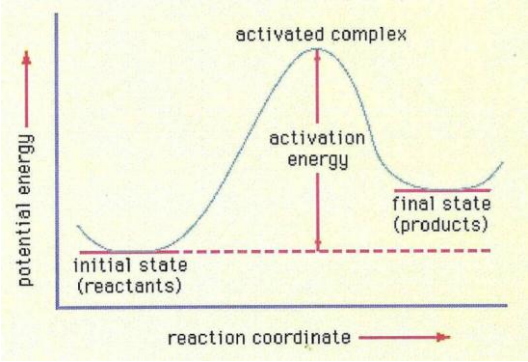
Ο θεωρητικός υπολογισμός της συνάρτησης $U = f(r_1, r_2)$ δεν μπορεί να γίνει επακριβώς. Αυτό συμβαίνει λόγω φορμαλιστικών μαθηματικών δυσκολιών. Ο πραγματικός υπολογισμός γίνεται με την χρήση των ημι-εμπειρικών μεθόδων, που πρώτος πρότεινε ο Eyring. Η ολική ενέργεια δεσμού, A+α, προσδιορίζεται μέσω πειραματικών δεδομένων. Στην συγκεκριμένη περίπτωση γίνεται η χρήση της εμπειρικής συνάρτηση Morse, η οποία είναι γνωστό ότι συνδέει την ενέργεια δεσμού ενός διατομικού μορίου με την διαπυρηνική απόσταση. Για ένα διατομικό μόριο της μορφής XY, η συνάρτηση Morse έχει την ακόλουθη μορφή.

$$U_{(r)} = A + a = D_e\left[1 - e^{-a(r-r_e)}\right]^2 \qquad (\Pi 2.3)$$

Στην παραπάνω σχέση, $D_e = D + {}^{1}/_{2}\, hv$, είναι η ενέργεια της διάσπαση μαζί με την δονητική ενέργεια μηδενικού σημείου του μορίου, r_e είναι η διατομική απόσταση ισορροπίας και α είναι μια σταθερά που χαρακτηρίζει το εκάστοτε μόριο. Αυτές οι ποσότητες προσδιορίζονται από φασματοσκοπικά δεδομένα. Αν είναι γνωστά για όλους τους διατομικούς συνδυασμούς ενός τριατομικού μορίου, χρησιμοποιώντας την συνάρτηση Morse είναι εύκολο να προσδιοριστεί η ολική ενέργεια του συστήματος για οποιαδήποτε διαπυρηνική απόσταση. Για να χρησιμοποιηθεί η συνάρτηση London είναι απαραίτητη η γνώση των τιμών των αλληλεπιδράσεων Coulomb και συνιστωσών ανταλλαγής ξεχωριστά. Για τον προσδιορισμό αυτών των τιμών, γίνεται η υπόθεση ότι η αλληλεπίδραση Coulomb για όλες τις αποστάσεις, αποτελεί ένα συγκεκριμένο σταθερό ποσοστό της ολικής ενέργειας του δεσμού. Με αυτό τον τρόπο μπορεί να υπολογιστεί το $U = f(r_1, r_2)$ για ένα τριατομικό μόριο και να παρουσιαστούν τα αποτελέσματα με την μορφή μιας δυναμικής ενεργειακής επιφάνειας [24].

Η αντίδραση ισοδυναμεί με την κίνηση του συστήματος πάνω στην δυναμική ενεργειακή επιφάνεια. Το σύστημα ξεκινάει από μια αρχική κατάσταση συγκεκριμένης ενέργειας. Στην συνέχεια, η αντίδραση εξελίσσεται και η ενέργεια του

συστήματος αυξάνεται. Όταν η ενέργεια φτάσει σε ένα μέγιστο, το σύστημα έχει λάβει την γεωμετρία του ενεργοποιημένου συμπλόκου και βρίσκεται στην μεταβατική κατάσταση. Τέλος, το σύστημα συνεχίζει να κινείται πάνω στην ΔΕΕ και καταλήγει στα προϊόντα. Η εξέλιξη μια αντίδρασης μέσω της μεταβατικής κατάστασης φαίνεται στην εικόνα [44].



Εικόνα 44: Σχηματική αναπαράσταση της εξέλιξης μιας αντίδρασης μέσω μεταβατικής κατάστασης.

Βιβλιογραφία

1. **Atkins, P and de Paula, J.** *Physical Chemistry.* New York : Oxford University Press, 2006.

2. **Wiley, W.C. and McLaren, I.H.** s.l. : Rev. Sci. Instrum., 1955, Vol. 26.

3. **Hollas, M.J.** *Modern Spectroscopy.* England : Wiley & Sons Ltd, 2004.

4. **Demtroder, W.** *Laser Spectroscopy: Basic concepts and applications.* New York : Springer, 2003.

5. [Online] http://www.rp-photonics.com/optical_parametric_oscillators.html.

6. **Telle, H.H., Urena, A.G. and Donovan, R.J.** *LASER CHEMISTRY: Spectroscopy, Dynamics and Applications.* England : John Wiley & Sons Ltd, 2007.

7. **Chandler, D.W. and Houston, P.L.** s.l. : J. Chem. Phys., 1987, Vol. 87.

8. **Eppink, A.T.J.B. and Parker, D.H.** 9, s.l. : Rev. Sci. Instrum., 1997, Vol. 68.

9. **van der Zande, W.** *The Dynamics of Imaging.* Amsterdam : s.n.

10. **Gebhardt, C.R., et al.** s.l. : Rev. Sci. Instrum., 2001, Vol. 72.

11. **Kitsopoulos, T.N. and Papadakis, V.** s.l. : Rev. Sci. Instrum., 2006, Vol. 77.

12. *Electronic state spectroscopy of acetaldehyde, CH3CHO, by high-resolution VUV photo-absorption.* **Limao-Vieira, P, et al.** c.

13. **Kang, T.Y., Kang, S.W. and Kim, H.L.** s.l. : Chem. Phys. Lett., 2007, Vol. 434.

14. **Cruse, H.A. and Softley, T.P.** s.l. : J. Chem. Phys., 2005, Vol. 122.

15. **Gherman, B.F., et al.** s.l. : J. Chem. Phys., 2001, Vol. 114.

16. **Houston, P.L. and Kable, S.H.** s.l. : Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., 2006, Vol. 103.

17. **Cruse, H. and Softley, T.P.** s.l. : J. Chem. Phys., 2005, Vol. 122.

18. **Kurosaki, Y.** s.l. : Chem. Phys. Lett., 2006, Vol. 421.

19. **Zhang, X., Rheinecker, J.L. and Bowman, J.M.** s.l. : J. Chem. Phys., 2005, Vol. 122.

20. **Riedel, J., et al.** s.l. : Chem. Phys. Lett., 2005, Vol. 414.

21. **Kang, T.Y., Kang, S.W. and Kim, H.L.** s.l. : Chem. Phys. Lett., 2006, Vol. 434.

22. **Dasch, C.J.** s.l. : Appl. Opt., 1992, Vol. 31.

23. **Smith, L.M. and Keefer, D.R.** s.l. : J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 1988, Vol. 39.

24. **Yeremin, E.N.** *The foundations of chemical kinetics.* Moscow : MIR Publishers, 1979.