

**Πανεπιστήμιο Κρήτης – Τμήμα Χημείας
Εργαστήριο Χημικής Δυναμικής**

Ε.Π.Ε.Α.Ε.Κ. Εφαρμοσμένη Μοριακή Φασματοσκοπία

Ι.Τ.Ε.-Ινστιτούτο ηλεκτρονικής Δομής & Laser

***“ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΥΨΗΛΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΜΕ ΤΗΝ
ΜΕΘΟΔΟ SLICE IMAGING, ΑΤΟΜΩΝ Η⁺ ΠΟΥ
ΠΡΟΚΥΠΤΟΥΝ ΑΠΟ ΤΗΝ ΦΩΤΟΛΥΣΗ ΤΟΥ
ΠΥΡΡΟΛΙΟΥ ΣΤΑ 193.3nm, 240nm και 250nm”***

Ιωάννης Α. Σακελλαρίου

**Επιβλέπων Καθηγητής: Θ.Ν. Κιτσόπουλος
Συνεργάτης: Δ. Ζαούρης**

Σεπτέμβριος 2006

University of Crete – Department of Chemistry
Chemical Dynamic Lab
Institute of Electronic Structure and Laser, Foundation of Research
and Technology (I.E.S.L.-F.O.R.T.H.)

**“HIGH RESOLUTION H-ATOM PHOTOFRAGMENT
SLICE IMAGING FOLLOWING THE PHOTOLYSIS
OF PYRROLE AT 240nm, 250nm and 193.3nm”**

YANNIS A. SAKELLARIOU

SUPERVISOR: T.N.KITSOPOULOS

September 2006

Αφιερωμένο στη νεογέννητη κόρη μου

**« Όσο μεγαλώνει το νησί της γνώσης, τόσο διευρύνεται η ακτή που
αντικρίζει τον ωκεανό της άγνοιας »**

ΕΙΣΑΓΩΓΗ-ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην εργασία αυτή μελετήσαμε τη φωτόλυση του μορίου του πυρρολίου με την δημιουργία μοριακής δέσμης στα ακόλουθα μήκη κύματος: 250nm, 240nm, και 193,3nm, χρησιμοποιώντας ως φέρον αέριο αρχικά He και στη συνέχεια Xe. Αυτό που παρατηρήσαμε ήταν μια ευρεία κατανομή με δύο κορυφές και στα τρία μήκη κύματος. Κοντά στην περιοχή του κατωφλίου τόσο στα 240nm όσο και στα 250nm, παρατηρήσαμε ευδιάκριτα χαρακτηριστικά της κατανομής των γρήγορων ατόμων H. Αυτά τα ευδιάκριτα χαρακτηριστικά καθώς και η φωτόλυση του μορίου του πυρρολίου, εξαφανίστηκαν όταν χρησιμοποιήσαμε ως φέρον αέριο Xe αντί για He και στα 250nm και στα 240nm. Η ερμηνεία που δώσαμε στο φαινόμενο αυτό είναι ο σχηματισμός cluster μεταξύ του Xe και του πυρρολίου το οποίο περιορίζει συγκεκριμένους τρόπους διέγερσης για δονήσεις εκτός του επιπέδου του μορίου οι οποίες σχετίζονται με την παραγωγή ατόμων H στην περιοχή του κατωφλίου.

ABSTRACT

The photolysis of pyrrole has been studied in a molecular beam at 250 nm, 240 nm and 193.3 nm, using 2 different carrier gases He and Xe. A broad bimodal distribution has been observed in the fast part of H – atom distribution. These sharp features and the photolysis of pyrrole at both 240 and 250 nm disappears when using Xe as opposed to He as the carrier gas. We attribute this phenomenon to cluster formation between Xe and pyrrole that hinders mode specific excitation of out - of - plane bending that is responsible for H – atom production in the threshold region.

ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΜΟΡΙΑΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ

Πριν να εστιάσουμε την προσοχή μας σε πειραματικές λεπτομέρειες ας κάνουμε μία μικρή αναφορά και ανάλυση της μεθοδολογίας που κρύβεται πίσω απ' όλα σχεδόν τα πειράματα δυναμικής των μοριακών αντιδράσεων.

Η βασική ιδέα συνίσταται στο ότι η δυναμική των μοριακών συγκρούσεων (ελαστικές, ανελαστικές, ενεργές) μπορεί να διερευνηθεί υποθέτοντας ότι το σύστημα κινείται κάτω από την δυναμική ενεργειακή επιφάνεια (P.E.S.). Χαρακτηρίζοντας λοιπόν κάποιος τις δυναμικές αυτές μπορεί να χαρακτηρίσει την επιφάνεια και αντίστροφα.

Το θέμα επομένως αποτελούσε πάντα ένα πεδίο συνάντησης θεωρητικών και πειραματικών επιστημών.

Με βάση την προσέγγιση Born-Oppenheimer η κίνηση των ηλεκτρονίων θεωρείται ότι είναι πολύ πιο γρήγορη συγκρινόμενη με αυτή των πυρήνων (ουσιαστικά οι πυρήνες θεωρούνται ακίνητοι), έτσι η καμπύλη που περιγράψαμε αντιπροσωπεύει στην ουσία την δυναμική ενέργεια της αλληλεπίδρασης των ατόμων καθώς αυτά συγκρούονται μεταξύ τους σπάζοντας τους υπάρχοντες χημικούς δεσμούς. Λόγω του γεγονότος ότι η ηλεκτρονική αλληλεπίδραση επηρεάζεται άμεσα από την κίνηση των πυρήνων, η καμπύλη αυτή ονομάζεται αδιαβατική. Παρά το ότι υπάρχουν σημαντικές μη αδιαβατικές μεταβάσεις μεταξύ

διαφορετικών επιφανειών σαν αποτέλεσμα ότι αγνοούνται κάποιοι όροι στην προσέγγιση Born-Oppenheimer, η γνώση της χημικής δυναμικής που έχει να κάνει με μια απλή αδιαβατική καμπύλη είναι εκείνη που αποτελεί τη βάση για την φυσική ερμηνεία των πειραμάτων σκέδασης της μοριακής δέσμης.

Από παλιά ήταν γνωστό ότι μπορεί να εξαχθεί σημαντική πληροφορία από την μορφή της δυναμικής ενεργειακής επιφάνειας όπως για παράδειγμα η κατανομή της εσωτερικής ενέργειας (περιστροφική, δονητική, ηλεκτρονική), των προϊόντων.

Για να είναι αξιόπιστα τα αποτελέσματα σε πειράματα σκέδασης θα πρέπει οι πειραματικές συνθήκες να είναι ορισμένες με μεγάλη ακρίβεια.

Πρώτα απ' όλα θα πρέπει να υπάρχει μία μέθοδος ώστε να γίνεται η επιλογή των ηλεκτρονικών, δονητικών και περιστροφικών κβαντικών αριθμών των αντιδρώντων. Το ιδανικό θα ήταν να υπάρχει η δυνατότητα ελέγχου του σχετικού προσανατολισμού των αντιδρώντων. Στη συνέχεια θα πρέπει να ορισθεί η ενέργεια κρούσεως, κάτι που απαιτεί τεχνικές ελέγχου των σχετικών ταχυτήτων των αντιδρώντων.

Τέλος χρειαζόμαστε μεθόδους ώστε να προσδιορίζονται τα αντίστοιχα για τα προϊόντα κάτι που δεν είναι και τόσο εύκολο !!! Προκειμένου να πετύχουμε το σκοπό μας χρειάζεται να συνδυάσουμε στη μελέτη μας : Μοριακές δέσμες, ηλεκτροστατική εστίαση, διεγέρσεις με laser και τέλος μεθόδους ανίχνευσης.

R.E.M.P.I.

(Resonance Enhanced Multiphoton Ionization)

Στη πιο γενική μορφή του R.E.M.P.I. ένα μόριο απορροφά ένα ή περισσότερα φωτόνια από μία δέσμη laser και διεγείρεται σε μία ενδιάμεση ηλεκτρονική στάθμη . Αν η ροή των φωτονίων είναι υψηλή, το ηλεκτρονικά διεγερμένο μόριο μπορεί να απορροφήσει επιπρόσθετα και άλλα φωτόνια ικανά να το διεγείρουν πάνω από το δυναμικό ιονισμού (I.P.). Η διαδικασία ιονισμού είναι συνήθως πολύ γρήγορη και φυσιολογικά συμβαίνει όσο συντομότερα η ενέργεια των απορροφούμενων φωτονίων υπερβεί το δυναμικό ιονισμού.

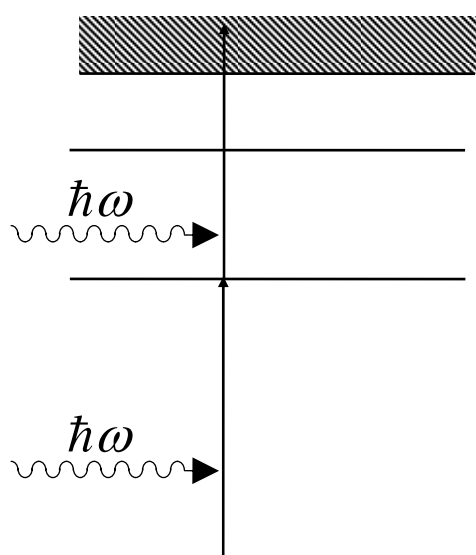
Η ισχύς της μεθόδου βασίζεται στο γεγονός ότι το πρώτο στάδιο διέγερσης γίνεται σε συντονισμό. Αυτό σημαίνει ότι μόνο τα άτομα ή μόρια για τα οποία η ενέργεια του laser ταιριάζει με την ενεργειακή διαφορά μεταξύ των δύο ηλεκτρονικών επιπέδων όπου γίνεται η μετάβαση θα ιονίζονται περιστασιακά. Με άλλα λόγια μεταβάλλοντας την ενέργεια του laser μπορεί κάποιος να ιονίσει επιλεκτικά άτομα. Αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί για παράδειγμα στη μέτρηση της κατανομής των πληθυσμών στα κατώτερα δονητικά και περιστροφικά επίπεδα ενός ατόμου ή ενός μορίου.

Σε αντίθεση με τον ιονισμό μέσω κρούσεων, όπως συμβαίνει σε συμβατικούς φασματογράφους μάζας (π.χ. τετραπολικός αναλυτής μάζας), ουσιαστικά δεν υπάρχει ευαισθησία όσον αφορά τις εσωτερικές στάθμες του μορίου. Επιπλέον ο ιονισμός μέσω κρούσεων οδηγεί στον επιπρόσθετο θρυμματισμό των ιόντων τα οποία μπορεί να περιπλέξουν την ανάλυση της μοριακής δέσμης σε πειράματα σκέδασης.

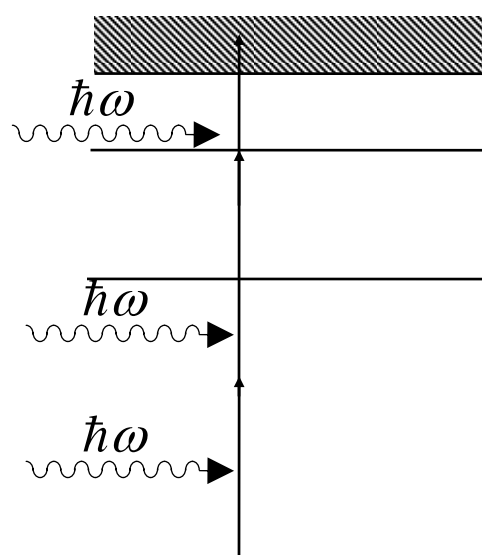
Ωστόσο και η R.E.M.P.I. δεν είναι μια διαδικασία απρόσβλητη αφού και εδώ υπάρχει η πιθανότητα να ολοκληρωθούν ταυτόχρονα και

άλλες διαδικασίες, μερικές από τις οποίες οδηγούν στον περαιτέρω θρυμματισμό και παραγωγή απρόσμενων ιόντων.

Συνήθως χαρακτηρίζουμε τις διάφορες διαδικασίες ιονισμού με βάση τον αριθμό που προκύπτει από το άθροισμα των φωτονίων που απαιτούνται για να διεγερθεί το άτομο στην ενδιάμεση στάθμη συν τον αριθμό των φωτονίων που απαιτούνται για τον ιονισμό. Για παράδειγμα : (2+1) ιονισμός σημαίνει ότι χρειάζονται δύο φωτόνια για τη διέγερση του ατόμου και ένα φωτόνιο για τον ιονισμό. Ομοίως για τον (3+1) ιονισμό κ.ο.κ. Στις περισσότερες των περιπτώσεων το στάδιο του ιονισμού πραγματοποιείται μέσω ενός φωτονίου.



(A) Διφωτονικός ιονισμός
(1+1 REMPI)



(B) Τριφωτονικός ιονισμός
(2+1 REMPI)

ΕΙΚΟΝΑ 1: Απεικόνιση με χρήση ενεργειακών διαγραμμάτων **A)** Διφωτονικού ιονισμού, **B)** Τριφωτονικού ιονισμού.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. Y. Okumura, Y. Ssugiyama and K. Okazaki, *Fuel*, 2002, **81**, 2317, and references therein.
2. M. H. Palmer, I. C. Walker and M.F. Guest, *Chem. Phys.* , 1998, **238** , 179.
3. P. J. Derrick, L. Asbrick, O. Edqvist, B. O. Jonsson and E. Lindholm, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* , 1971, **6** , 191.
4. L.Asprink, C. Fridh and E. Lindholm, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* ,1979, **16**, 65.
5. M.Bavia, F. Bertinelli, C. Taliani and C. Zauli, *Mol. Phys.* , 1976, **31**, 479.
6. M. B. Robin, *Higher Excited States in Polyatomic Molecules*, Academic, New York, 1975, **vol 2**.
7. P.A. Mullen and M. K. Orloff, *J. Chem. Phys.* , 1969, **51**, 2276.
8. W. M. Flicker, O. A. Mosher and A. Kuppermann, *J. Chem. Phys.* , 1976, **64**, 1315.
9. O. Christiansen, J. Gauss, J. F. Stanton and P. J. Orgensen, *J. Chem. Phys.*, 1999, **111**, 525.
10. B. O. Roos, P-A. Malmqvist, *V. Mol. Phys.*, 2002, **116**, 7526 and references therein.
11. M. H. Palmer and P. J. Wilson, *Mol. Phys.*, 2003, **101**, 2391, and references therein.
12. A. L. Sobolewski, and W. Domcke, *Chem. Phys.*, 2000, **259**, 181.
13. A. L. Sobolewski, W. Domcke, C. Dedonder-Lardeux and C. Jouvet, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, **4**, 1093.
14. R.Runau, S. D. Peyerimhoff and R. J.Buenker, *J. Mol . Spectrosc.*, 1977, **68**, 253.
15. P. Rosmus, P. Botschwina, H-J. Werner, V. Vaida, P. C. Engelking and M. I. McCarthy, *J. Chem. Phys.*, 1987, **86**, 6677.
16. M. N. R. Ashfold, D. H. Mordaunt and S .H. S, Wilson, in *Advances in Photochemistry*, ed. D. C. Neckers, D.H. Volman and G. von Bunau, Wiley, New York, 1996, **vol. 21**, p.217, and references therein.
17. V. Vallet, Z. Lan, S. Mahapatra, A. Sobolewski and W. Domcke, *Faraday Discuss.*, 2004, **127**, 283.
18. D.W.Scott, *J Mol. Spectrosc.*, 1971, **37**, 77, and references therein.
19. K. R. F. Somers, E. S. Kryachko and H.F. and A. Ceulemans, *J. Phys. Chem. A*, 2003, **107**, 5427.
20. J. C. Rienstra-Kiracofe, D. E. Graham and H.F. Schaefer III, *Mol. Phys.*, 1998, **94**, 767.

21. D.A. Blank, S. W. North and Y. T. Lee, *Chem. Phys.*, 1994, **187**, 35.
22. A. Lifschitz, C. Tampuru and A. Suslensky, *J. Phys. Chem.*, 1989, **93**, 5802.
23. J. C. Mackie, M. B. Colket and P. F. Nelson, *J. Phys. Chem.*, 1990, **94**, 4099.
24. L. Zhai, X. Zhou and R. Liu, *J. Phys. Chem. A*, 1999, **103**, 3917.
25. M. Matroprawiro, G. B. Bacskay and J. C. Mackie, *J. Phys. Chem. A.*, 1999, **103**, 3923, and references therein.
26. J. Wei, A. Kuczmann, J.Riedel, F. Renth and F. Temps, *Phys., Chem. Chem. Phys.*, 2003, **5**, 315.
27. J. Wei, A. Kuczmann, J.Riedel, F. Renth and F. Temps, *Faraday Discuss.*, 2004, **127**, 267.
28. L. Schnieder, W. Meier, K.H. Welge, M. N. R. Ashfold and C. M. Western, *J. Chem. Phys.*, 1990, **92**, 7027.
29. P. A. Cook, S. R. Langford, M. N. R. Ashfold and R. N. Dixon, *J. Chem. Phys.*, 2000, **113**, 994.
30. R. H. Qadiri, E. J. Felthan, N. H. Nahler, R. Perez Garcia and M. N. R. Ashfold, *J. Chem. Phys.*, 2003, **119**, 12842, and references threïn.
31. S. H. S. Wilson, J. D. Howe and M. N. R. Ashfold, *Mol. Phys.*, 1996, **88**, 841.
32. K. P. Huber and G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure IV. Constants of Diatomic Molecules*, van Nostrand, New York, 1979.
33. A.D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 5648.
34. C. Lee, W. Yang, and R. G.Parr, *Phys., Phys. Rev. B*, 1988, **37**, 785.
35. M. J. Frisch, G.W. Trucks, H. B. Schlegel, G.E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery Jr., T Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millian, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R., Fukuda, J. Hasegawa, M Ishida, T, Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H Nakai, M. Klene, X. Li. J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Gammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C . Strain., O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chem, M. W. Wong, C. Gonzalez and J. A. Pople, *Gaussian 03 (Revisin B.04)*, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 2003.
36. G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure III Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules*, van Nostrand, New York, 1996.

37. G .B. Bacskay, M. Martoprawiro and J. C. Mackie, Chem. Phys. Lett., 1998, **290**, 391.
38. D. W. Scott, W. T. Berg, I. A. Hossenlopp, W. N. Hubbard, J. F. Messergy, S. S. Todd, D. R. Douslin, J. P. McCullough and G. Waddington, J. Phys. Chem. 1967, **71**, 2263.
39. E. J. Feltham, R. H. Qadiri, E. E. H. Cottril, P. A. Cook, J. P. Cole, G. G. Balint-Kurti and M. N. R. Ashfold, J. Chem. Phys., 2003, **119**, 6017.
40. M. N. R. Ashfold, R. N. Dixon, M. Kono, D. H. Mordaunt and C. L. Reed, Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A, 1997, **355**, 1659.
41. R. H. Qadiri, E. J. Feltham, E. E. H. Cottrill, N. Taniguchi and M. N. R. Ashfold, J. Chem. Phys., 2002, **116**, 906.

ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΤΗΣ ΚΑΙΝΟΥΡΓΙΑΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗΣ SLICE IMAGING

A. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ‘SLICE IMAGING’ ΚΑΙ ‘VELOCITY MAPPING’ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΜΟΝΟΥ ΠΕΔΙΟΥ (SINGLE FIELD)

Στην παρούσα εργασία παρουσιάζουμε τη δυνατότητα για χαρτογράφηση ταχυτήτων (velocity mapping) και απεικόνιση κόβοντας σε ‘φέτες’ τη σφαίρα κατανομής (μέθοδος slice imaging) των φορτισμένων σωματιδίων - προϊόντων, χρησιμοποιώντας ένα μόνο πεδίο (δύο ηλεκτρόδια), βελτιώνοντας έτσι τις γεωμετρίες του παρελθόντος με χρήση πολλών ηλεκτροδίων. Η παρουσία αυτής της καινούργιας γεωμετρίας είναι κατά κάποιο τρόπο ανταγωνιστική, σε σχέση με αντίστοιχες παλαιότερων ετών, οι οποίες περιορίζονταν στην ανάλυση του spot που εμφανίζονταν στον ανιχνευτή. Για απεικόνιση (imaging) τόσο των φωτοηλεκτρονίων όσο και των φωτοθραυσμάτων επιτυγχάνεται διακριτική ικανότητα στην ταχύτητα της τάξεως $\sim 1\%$

χωρίς περαιτέρω υπολογισμούς. Μερικά από τα πλεονεκτήματα αυτής της καινούργιας τεχνικής είναι :

η ικανότητά της να εστιάζει μεγάλους όγκους , η πολύ μικρή ευαισθησία της στις αρχικές ταχύτητες (achromaticity), η ανεξαρτησία της θέσης της δέσμης του laser σε κάθετο προσανατολισμό σε σχέση με το πεδίο επιτάχυνσης (extraction field) και τέλος το γεγονός ότι σαν γεωμετρία είναι πολύ συμπαγής. Χρησιμοποιώντας αυτή τη καινούργια τεχνική μελετήσαμε τη δυναμική της φωτοδιάσπασης του πυρρολίου στα 193nm, στα 240nm και στα 250nm και παρατηρήσαμε ότι οι εσωτερικοί μετασχηματισμοί ενέργειας των μορίων από ηλεκτρονικά διεγερμένες καταστάσεις προς τη θεμελιώδη στάθμη είναι σημαντικοί ακόμα και σε τόσο χαμηλές ενέργειες διέγερσης.

Τα τελευταία χρόνια¹ έχει αποκτήσει μεγάλη δημοτικότητα η ανίχνευση της θέσης σωματιδίων με μεγάλη ευαισθησία στην διακριτική ικανότητα. Ιδιαίτερα οι τεχνικές απεικόνισης που χρησιμοποιούν οπτική μετάδοση των σημάτων που προέρχονται από τα ιόντα με τέτοιο τρόπο ώστε η χωρική κατανομή των σωματιδίων μπορεί να καλυφθεί με χρήση ψηφιακής κάμερας, έχει αρχίσει να λειτουργεί ανταγωνιστικά ως προς τεχνικές χρόνου πτήσης (T.O.F.). Η αρχική διάταξη των Chandler και Houston² έχει υποστεί αρκετές μετατροπές μέχρι να οδηγηθεί σε τόσο αυξημένη δημοτικότητα. Στη πρωταρχική τους εργασία χρησιμοποίησαν μια πολωμένη δέσμη laser για τη φωτοδιάσπαση μιας μοριακής δέσμης. Τα προϊόντα παρέμεναν επιλεκτικά ιονισμένα μέσω της μεθόδου του πολυφωτονικού ιονισμού σε συντονισμό (REMPI) και τα παραγόμενα ιόντα επιταχύνονταν μεταξύ ενός επίπεδου πλακιδίου (repeller) και ενός επίπεδου πλέγματος (extractor). Η βασική αρχή λειτουργίας της μεθόδου ήταν πολύ “ελκυστική” αλλά η περιορισμένη της ανάλυση (διακριτική ικανότητα) σε σχέση με εκείνη διατάξεων χρόνου πτήσης (T.O.F.) περιόριζε τη δημοτικότητά της. Το κυριότερο πρόβλημα όσον

αφορά την ανάλυση ήταν οι φυσικές διαστάσεις της μοριακής δέσμης (~ 1 ή 2 mm) η οποία θα έπρεπε να μεταφερθεί πάνω στον ανιχνευτή (τυπική ακτίνα ~ 20 mm), έτσι το μέγιστο στην ανάλυση της ταχύτητας που θα μπορούσε να επιτευχθεί ήταν $\sim 10\%$.

Ο περιορισμός αυτός ξεπεράστηκε με την ανάπτυξη της τεχνικής καταγραφής ταχυτήτων (velocity mapping) από τους Errpink και Parker το 1997³. Σ' αυτήν την εφευρετική διάταξη αντικαταστάθηκε το ομογενές πεδίο από ένα ανομοιογενές το οποίο παράγονταν από τρία ανεξάρτητα πλακίδια : τον repeller τον extractor και ένα πλακίδιο το οποίο ήταν γειωμένο. Ρυθμίζοντας κατάλληλα το σχετικό δυναμικό μεταξύ repeller και extractor η καμπύλη του πεδίου έπαιρνε ένα τέτοιο σχήμα που ενίσχυε την εστίαση των ταχυτήτων των ιόντων σ' ένα επίπεδο κάθετο στο άξονα της διάταξης χρόνου πτήσης T.O.F.(πεδίο επιτάχυνσης) , ανεξάρτητα από τη θέση που αυτά δημιουργούνταν. Η εξέλιξη αυτή ανύψωσε την τεχνική απεικόνισης (imaging) σε μια περιβόητη τεχνική, η οποία αντικαθιστούσε αργά αλλά σταθερά τις περισσότερες διατάξεις T.O.F. ή διατάξεις που βασίζονταν σε μαγνητικό πεδίο για τη μελέτη της δυναμικής της φωτοδιάσπασης στην αέρια φάση. Σήμερα η διακριτική ικανότητα στη ταχύτητα έχει βελτιωθεί κατά μία τάξη μεγέθους στο $\sim 1-2\%$, κάνοντάς την ανταγωνιστική έναντι των τεχνικών T.O.F. , ενώ επιπλέον επιτρέπουν αυξανόμενες μετρήσεις της γωνιακής κατανομής. Ο μόνος περιορισμός που παρέμενε είναι το γεγονός ότι τέτοιου είδους πειράματα απεικόνισης οπτικής σύζευξης βασίζονταν στην κυλινδρική συμμετρία της μετρούμενης κατανομής καθώς και σε ένα πολύπλοκο μαθηματικό μετασχηματισμό (μετασχηματισμός Abel) για να μπορέσουμε να προβάσουμε μία επίπεδη (slice) κατανομή σε τρισδιάστατη (3-D).

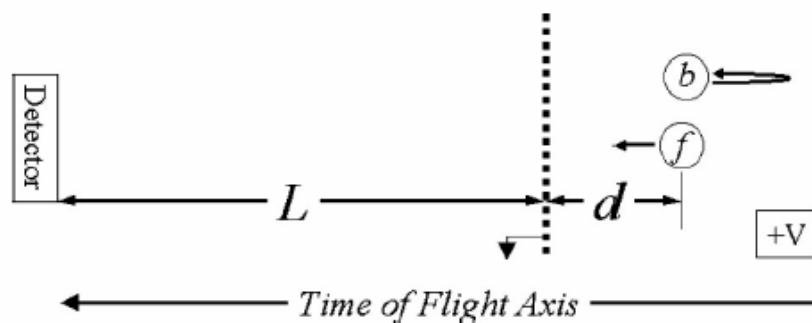
Η επανόρθωση αυτής της κυλινδρικής συμμετρίας έγινε από τον Δρ. Κιτσόπουλο και τους συνεργάτες του ⁴ με την ανάπτυξη της τεχνικής

του ‘slice imaging’ το 2001. Η βασική αρχή ήταν να εισάγουν το νέφος των ιόντων με ένα προσωρινό άπλωμα κατά μήκος του άξονα του T.O.F. έτσι ώστε να επιτρέψει σ’ ένα στενό ανιχνευτή να ‘κόψει’ σε φέτες το κεντρικό του μέρος. Προς το παρόν υπάρχουν δύο τρόποι για να γίνει αυτό. Στην πρωταρχική διάταξη που σχεδιάστηκε από το Δρ. Κιτσόπουλο και τους συνεργάτες του το πεδίο επιτάχυνσης ενεργοποιούνταν μετά από μια μικρή καθυστέρηση ακολουθώντας τον ιονισμό των φωτοθραυσμάτων. Η εναλλακτική μέθοδος αναπτύχθηκε το 2003 ταυτόχρονα από τον Suits και τους συνεργάτες του⁵ και ανεξάρτητα επίσης από τον Liu και τους συνεργάτες του⁶ και βασίζεται στη χρήση ενός πολύ ασθενούς πεδίου επιτάχυνσης στη περιοχή αλληλεπίδρασης ακολουθούμενο από μεγάλη επιτάχυνση. Και στις δύο τεχνικές τεμαχισμού (slicing) το προσωρινό ‘άπλωμα’ επιτυγχάνεται μέσω ενός μόνο πεδίου ενώ ένα δεύτερο πεδίο χρησιμοποιείται για να επιτύχουμε καταγραφή ταχυτήτων (velocity mapping). Στην εργασία αυτή εισάγουμε ένα νέο ηλεκτρόδιο το οποίο είναι κατασκευασμένο με τέτοιο τρόπο ώστε να απαλείψουμε την ανάγκη του δεύτερου πεδίου. Σ’ αυτή την καινούργια κατασκευή ένας repeller και ένας γειωμένος extractor είναι αρκετοί για να επιτύχουμε ‘velocity mapping’ καθώς και ‘slicing’.

B. ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ

I. ΚΙΝΗΜΑΤΙΚΗ ΤΟΥ ΟΜΟΓΕΝΟΥΣ ΜΟΝΟΥ ΠΕΔΙΟΥ ΕΠΙΤΑΧΥΝΣΗΣ

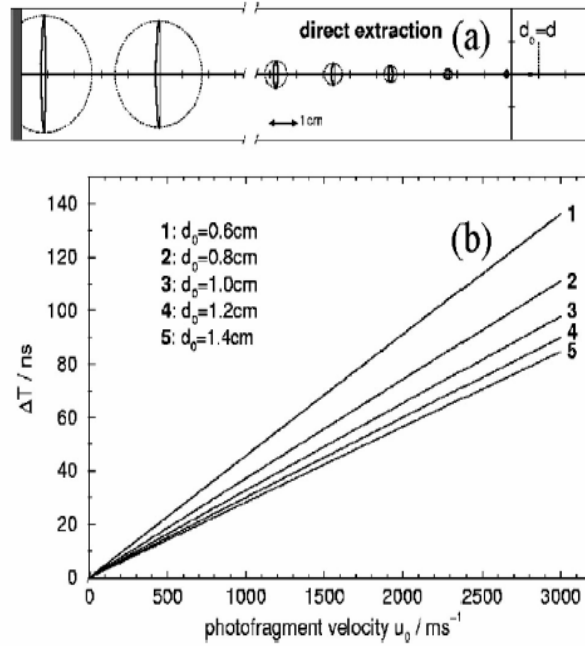
Για να κατανοήσουμε καλύτερα την καινούργια μέθοδο θα εστιάσουμε περισσότερο στην κινηματική των ιόντων κατά μήκος του άξονα του φασματογράφου χρόνου πτήσης (TOF) μιας και αποτελεί ιδιαίτερο σημείο της καινούργιας αυτής προσέγγισης. Στην Εικ. 1 βλέπουμε τη σχηματική αναπαράσταση μιας παραδοσιακής πειραματικής διάταξης απεικόνισης ιόντων, τα ιόντα παράγονται σ' ένα ομογενές πεδίο E το οποίο στη συνέχεια τα επιταχύνει προς ένα ευαίσθητο ανιχνευτή ιόντων. Για να πετύχουμε μεγάλη διακριτική ικανότητα στη μάζα, η περιοχή του πεδίου επιτάχυνσης ακολουθείται από μια περιοχή χωρίς πεδίο, για να ακολουθήσει η 'πτήση' των ιόντων προς τον ανιχνευτή. Αυτή η ενδιάμεση χωρίς πεδίο περιοχή επιτρέπει την ικανοποιητική εξάπλωση του νέφους των ιόντων σε μεγάλη σχετικά ακτίνα ώστε να επιτύχουμε την καλύτερη δυνατή ανάλυση ταχυτήτων.



ΕΙΚΟΝΑ 1: Τυπική διάταξη T.O.F. αποτελούμενη από ένα ομογενές πεδίο επιτάχυνσης E , μια περιοχή χωρίς πεδίο μήκους L και ένα ευαίσθητο ανιχνευτή θέσης που συνδυάζει ένα πλακίδιο φωσφόρου και μία κάμερα CCD.

Στην Εικ. 2α παρουσιάζουμε την προσομοίωση ενός πειράματος απεικόνισης ιόντων που προκύπτουν από τη φωτοδιάσπαση ενός διατομικού μορίου ($A_2 \leftarrow 2A$). Οι παράμετροι του πειράματος έχουν επιλεγεί ώστε να ταιριάζουν στις συνθήκες του πειράματος: $L = 45\text{cm}$, $d = 1\text{cm}$, πεδίο επιτάχυνσης $E = 333\text{V/cm}$, ταχύτητα μοριακής δέσμης $c = 1240\text{m/s}$, και ταχύτητα φωτοθραυσμάτων $u_0 = 1688\text{ m/s}$. Ενώ βλέπουμε και το χώρο που αναπτύσσεται το νέφος των ιόντων. Είναι φανερό ότι ενώ η κάθετη διάσταση Δy του νέφους των ιόντων αυξάνεται σημαντικά με τη πάροδο του χρόνου κατά την πορεία του, στην περιοχή χωρίς την ύπαρξη πεδίου, προς τον ανιχνευτή, στην οριζόντια διάσταση Δx το 'άνοιγμα' του νέφους είναι αμελητέο.

Στην Εικ 2β σχεδιάζουμε το άνοιγμα των ιόντων κατά μήκος του άξονα του TOF σαν συνάρτηση του u_0 για τις συγκεκριμένες συνθήκες της προσομοίωσης. Αυτό που παρατηρούμε από το διάγραμμα είναι ότι το ΔT είναι πολύ μικρό και εξαρτάται σχεδόν γραμμικά από το u_0 .



ΕΙΚΟΝΑ 2: **a)** Στην πάνω εικόνα φαίνεται η εξάπλωση στο χώρο του νέφους των ιόντων, του πειράματος προσομοίωσης, κατά την πορεία τους προς τον ανιχνευτή για τη περίπτωση ενός συνεχούς πεδίου επιτάχυνσης. Η παχιά γραμμή αριστερά αντιπροσωπεύει τη θέση των ιόντων στα: 0, 0.25, 1, 1.5, 2.5, 9.75 και 10.75 μs , υποθέτοντας για απλότητα μία ισοτροπική κατανομή φωτοθραυσμάτων. Ο κύκλος με τη διακεκομμένη γραμμή υπάρχει για να τονίσει την παραμόρφωση του νέφους των ιόντων λόγω της επιτάχυνσης. **b)** Στο κάτω μέρος φαίνεται το χρονικό εύρος ΔT του νέφους των ιόντων σαν συνάρτηση της ταχύτητας των φωτοθραυσμάτων. Οι διαφορετικές γραμμές αντιπροσωπεύουν διαφορετικές φωτοδιασπάσεις και θέσεις d_0 στην περιοχή αλληλεπίδρασης. Όμοιες καμπύλες μπορούμε να πάρουμε μεταβάλλοντας το πεδίο επιτάχυνσης E αντί να μεταβάλλουμε το d_0 .

II. Η ΠΑΡΑΔΟΣΙΑΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ ΣΕ ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕ ΤΗΝ ΝΕΑ (SLICE IMAGING).

Με βάση αυτά που αναφέραμε προηγούμενα είναι φανερό ότι η χρήση συνεχούς πεδίου ως πεδίο επιτάχυνσης προκαλεί πάντα μια παραμόρφωση της σφαίρας των ιόντων (σφαίρα του Newton) κατά μήκος του άξονα του T.O.F. Εισάγοντας μια χρονική καθυστέρηση τ η οποία

ακολουθεί τις διαδικασίες φωτοδιάσπασης και δημιουργίας ιόντων σε συγκεκριμένες θέσεις μπορούμε να εκφράσουμε τη θέση των ιόντων συναρτήσει της απόστασης τους από το πλέγμα ως εξής:

$$d = d_0 - c \tau, \quad (1a)$$

$$d_f = d_0 - (c + u_0) \tau = d - u_0 \tau, \quad (1b)$$

$$d_b = d_0 - (c - u_0) \tau = d + u_0 \tau \quad (1c)$$

όπου:

d_0 η αρχική θέση δημιουργίας των ιόντων ($\tau = 0$),

d_f είναι η θέση των πρώτων σκεδαζόμενων ιόντων

d_b είναι η θέση των τελευταίων σκεδαζόμενων ιόντων μετά από χρόνο τ όταν ενεργοποιείται το πεδίο επιτάχυνσης.

Στην περίπτωση αυτή το χρονικό ‘άπλωμα’ του νέφους των ιόντων γίνεται:

$$\Delta T = | T_f(d_f, v_f) - T_b(d_b, v_b) |. \quad (2)$$

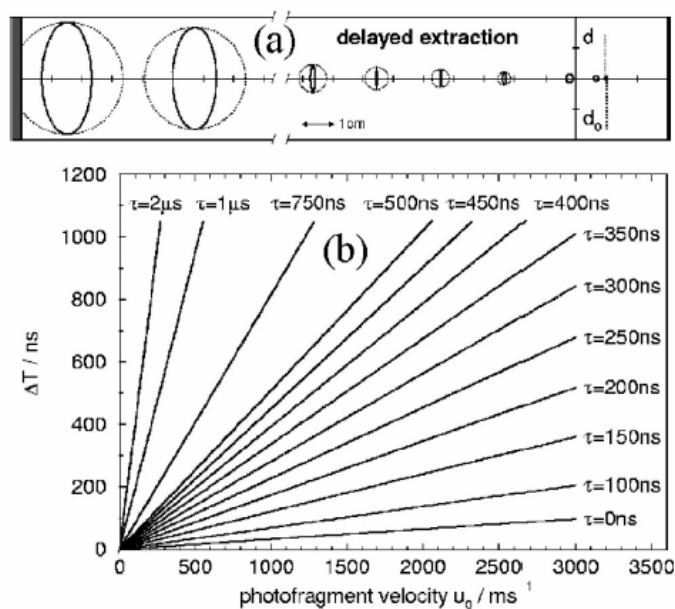
Η επίδραση του πεδίου με καθυστέρηση τ όσον αφορά τη χωρική εξάπλωση του νέφους των ιόντων παρουσιάζεται στην προσομοίωση μας στην Εικ. 3(a). Οι παράμετροι αυτής της προσομοίωσης είναι όμοιοι με’ κείνες που χρησιμοποιήσαμε στην Εικ. 2(a) εκτός από το γεγονός ότι τόσο η φωτοδιάσπαση όσο και η θέση δημιουργίας των φωτοθραυσμάτων λαμβάνουν χώρα σε συνθήκες έλλειψης πεδίου (ο repeller και ο extractor βρίσκονται στο ίδιο δυναμικό (συνήθως γειωμένα)). Μετά από καθυστέρηση 250ns τίθεται ο repeller σε δυναμικό 1KV και έτσι τα ιόντα βρίσκονται σε πεδίο επιτάχυνσης 333 V/cm. Αν παρατηρήσουμε την εξάπλωση του νέφους των ιόντων κατά πλάτος Δx βλέπουμε τα εξής: Κατά τη διάρκεια της χρονικής καθυστέρησης τ , το νέφος των ιόντων διαστέλλεται κατά ένα συγκεκριμένο πλάτος

(~ 0.8 mm), στη συνέχεια με την εφαρμογή του πεδίου επιτάχυνσης το Δx μειώνεται (για να μηδενιστεί καθώς εστιάζεται γεωμετρικά⁸ λίγα εκατοστά πίσω από το πλέγμα του extractor) και στη συνέχεια μεγαλώνει πολύ γρήγορα. Αυτή η χωρική αύξηση στο πλάτος οδηγεί φυσικά σε μεγαλύτερους χρόνους πτήσης των ιόντων μέχρι να φτάσουν στον ανιχνευτή. Το χρονικό αυτό πλάτος ΔT απεικονίζεται στην Εικ. 3(b) σαν συνάρτηση της ταχύτητας u_0 για διάφορους χρόνους καθυστέρησης στην εφαρμογή του πεδίου επιτάχυνσης. Η χρονική αυτή καθυστέρηση αποτελεί ένα εργαλείο για τον έλεγχο του μεγέθους του νέφους των ιόντων κατά μήκος του άξονα του T.O.F. ενώ την ίδια στιγμή επιβεβαιώνει ότι η κάθετη διάσταση του νέφους των ιόντων ταιριάζει ακριβώς στο μέγεθος του ανιχνευτή.

Η τεχνική αυτή είναι ανάλογη με την τεχνική εστίασης με χρονική καθυστέρηση που είχε εισαχθεί από τους Wiley και McLaren στο πρωταρχικό τους άρθρο για φασματοσκοπία μάζας με T.O.F.⁸. Σ' εκείνη όμως την περίπτωση χρησιμοποιούσαν χρονική καθυστέρηση προκειμένου να βελτιώσουν την ανάλυση στη μάζα, έτσι υπήρχε η πρόθεση στο να μειώσουν το χρονικό άπλωμα του νέφους των ιόντων το οποίο προκαλούσε το αρχικό 'άπλωμα' της ταχύτητας. Αυτό επιτυγχάνονταν επιλέγοντας κατάλληλες συνθήκες πειράματος τέτοιες ώστε η χωρική εστίαση του νέφους των ιόντων να γίνεται πάνω στον ανιχνευτή. Στη περίπτωσή μας το μέγιστο 'άπλωμα' επιτυγχάνεται μακριά από συνθήκες εστίασης.

Στην Εικ 3(b) βλέπουμε ότι το χρονικό 'άπλωμα' της τάξεως των 400ns μπορεί να επιτευχθεί ακόμα και με πολύ μικρές ταχύτητες ($u_0 \sim 100$ m/s). Χρησιμοποιώντας μια βαλβίδα πύλης (gate valve) μέτριας ταχύτητας (< 40 ns) στον ανιχνευτή μας είμαστε σε θέση να απεικονίσουμε μόνο την κεντρική 'φέτα' του νέφους των ιόντων που ισοδυναμεί με μία 'φέτα' έντασης που παίρνουμε μέσα από μια

τριδιάστατη κατανομή φωθοθραυσμάτων. Η τελική εικόνα που παίρνουμε με άλλα λόγια είναι ισοδύναμη με εκείνη που προκύπτει μέσω του αντίστροφου μετασχηματισμού Abel με την παραδοσιακή μέθοδο απεικόνισης.



ΕΙΚΟΝΑ 3: (a) Στο πάνω μέρος επαναλαμβάνεται η προσομοίωση της Εικ. 2(a), σ' αυτή την περίπτωση όμως ο χρόνος καθυστέρησης για την εφαρμογή του πεδίου επιτάχυνσης είναι $\tau = 250\text{ns}$. Αρχικά βλέπουμε μία εστίαση του νέφους και στη συνέχεια μια γρήγορη εξάπλωσή του (b) Στο κάτω μέρος βλέπουμε το χρονικό πλάτος του νέφους των ιόντων στον ανιχνευτή ως συνάρτηση της ταχύτητας των φωθοθραυσμάτων u_0 ($c=1000\text{ m/s}$). Οι διαφορετικές καμπύλες αντιπροσωπεύουν τους διαφορετικούς χρόνους καθυστέρησης τ . Παρατηρούμε ότι ο ΔT αυξάνεται σχεδόν γραμμικά για ένα μεγάλο εύρος ταχυτήτων φωθοθραυσμάτων και χρόνων καθυστέρησης. Το ΔT παρουσιάζει ελάχιστο για χρόνο καθυστέρησης μηδέν (συνεχές πεδίο).

III. ΕΞΑΓΩΝΤΑΣ ΓΩΝΙΑΚΕΣ ΚΑΤΑΝΟΜΕΣ ΑΠΟ ΕΙΚΟΝΕΣ ΠΟΥ ΠΡΟΕΡΧΟΝΤΑΙ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ SLICE IMAGING.

Η γωνιακή κατανομή $I(\theta)$ όλων των ταχυτήτων που παρουσιάζονται στην εικόνα, προκύπτει με ολοκλήρωση της εικόνας με

τον ίδιο ακριβώς τρόπο όπως συνέβαινε και με την περίπτωση της χρήσης του αντίστροφου μετασχηματισμού Abel:

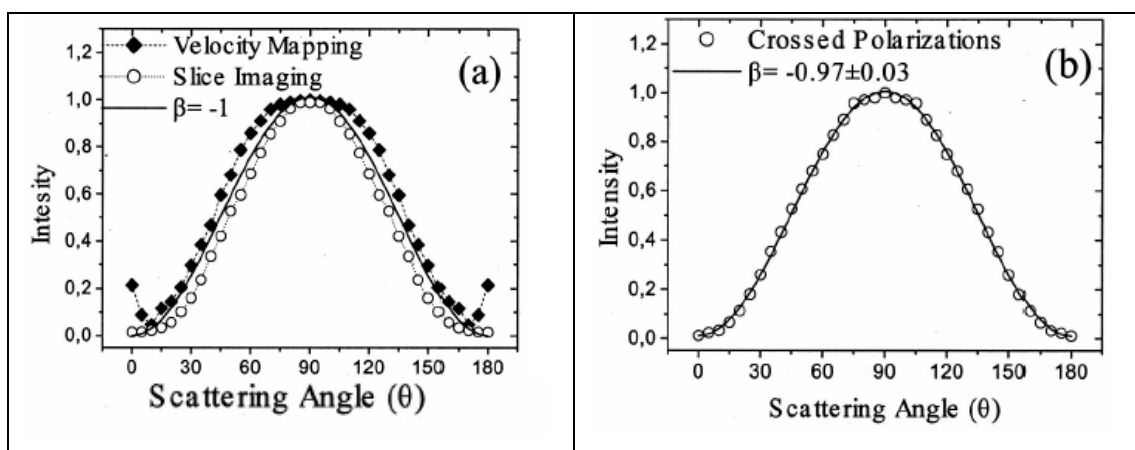
$$I(\theta) = \frac{N(\theta)}{\Delta(\theta)} \quad (3)$$

όπου:

$N(\theta)$ είναι η ολική ένταση των pixel της εικόνας σε μια ακτινική περιοχή γωνίας $\Delta\theta$ με κέντρο το κέντρο μάζας της εικόνας

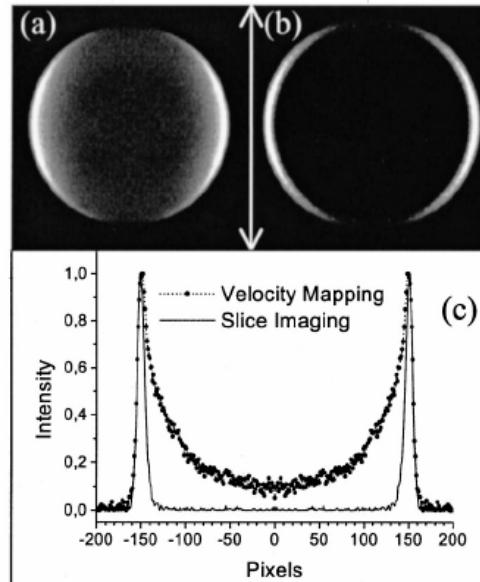
Τρία βασικά πλεονεκτήματα της μεθόδου slice imaging είναι τα ακόλουθα:

- 1) Εξαφανίζεται ο θόρυβος που εισάγεται μέσω του αντίστροφου μετασχηματισμού Abel, ιδιαίτερα εκείνος κατά μήκος του άξονα συμμετρίας. Το χαρακτηριστικό αυτό παρουσιάζεται στην εικόνα 4(a) όπου παίρνουμε τη γωνιακή κατανομή μέσω του αντίστροφου μετασχηματισμού Abel και στην οποία φαίνεται ένας τεχνητός θόρυβος κοντά στον άξονα συμμετρίας ενώ στην αντίστοιχη γωνιακή κατανομή με χρήση της τεχνικής slice imaging ο αντίστοιχος θόρυβος εξαφανίζεται.



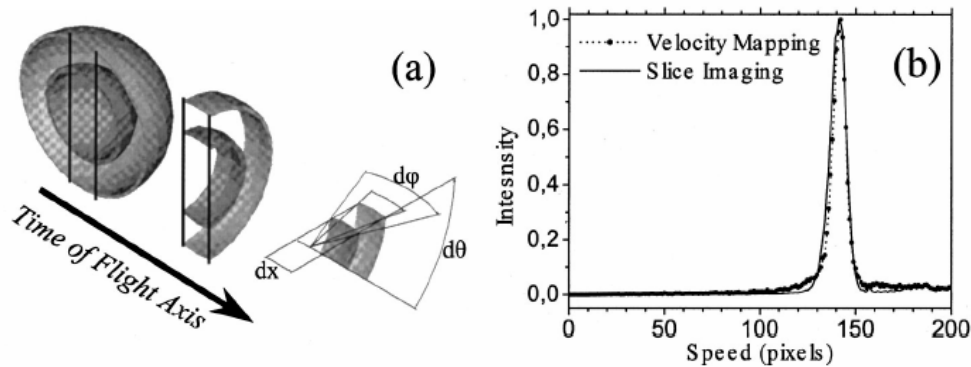
ΕΙΚΟΝΑ 4. (a) Γωνιακές κατανομές που προκύπτουν με χρήση της παραδοσιακής μεθόδου και με χρήση slice imaging. Οι πολώσεις τόσο του laser φωτόλυσης όσο και του probe laser είναι παράλληλες. Επίσης θεωρούμε και για τις δύο $\beta = -1$. (b) Γωνιακές κατανομές που προκύπτουν με χρήση slice imaging έχοντας κάθετες τις πολώσεις των δύο laser.

- 2) Το γεγονός ότι οι αντίστροφες γεωμετρίες Abel δεν είναι πλέον απαραίτητες αποτελεί μία από τις σημαντικότερες κατακτήσεις, ιδιαίτερα όταν μιλάμε για ευθυγράμμιση και προσανατολισμό φωθοθραυσμάτων.^{19,21}



ΕΙΚΟΝΑ 5: Σύγκριση μεταξύ (a) της παραδοσιακής μεθόδου απεικόνισης ιόντων και (b) της μεθόδου slice imaging. Το βέλος αντιπροσωπεύει τον άξονα πόλωσης των laser φωτόλυσης και ιονισμού. Στο κάτω μέρος βλέπουμε συγκριτικές καμπύλες έντασης που προήλθαν από τομές κατά μήκος του ισήμερινού των πάνω εικόνων.

- 3) Τέλος δεν είναι απαραίτητο να έχουμε όλες τις ταχύτητες της διαδικασίας της φωτοδιάσπασης πάνω στην ίδια εικόνα μιας και δεν είναι απαραίτητος πλέον ο αντίστροφος μετασχηματισμός Abel. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μπορούμε να επεκτείνουμε όσο θέλουμε (χάνοντας έτσι πληροφορία για τα γρήγορα στοιχεία) χωρίς να χάνουμε καθόλου πληροφορία για τα αργά στοιχεία. Επιπλέον η χρήση ομογενούς ηλεκτρικού πεδίου επιτρέπει στο να λειτουργούμε ακόμα και σε χαμηλές τιμές στο δυναμικό του repeller ($< 100\text{V}$) κάτι το οποίο είναι αδύνατο με την παραδοσιακή μέθοδο velocity mapping λόγω των ανωμαλιών του φακού.



ΕΙΚΟΝΑ 6: (a) Σχηματική αναπαράσταση της μεθόδου slice imaging. Παίρνουμε το κεντρικό μέρος των δύο ομόκεντρων σφαιρών του Νεύτωνα με την χρήση ενός κατάλληλου ανιχνευτή. Με τον τρόπο αυτό παίρνουμε εικόνες οι οποίες είναι προβολές μίας ‘απογυμνομένης’ με συγκεκριμένο τρόπο σφαίρας του Νεύτωνα. (b) Στο αριστερό μέρος συγκρίνουμε τις κατανομές ταχυτήτων που παίρνουμε με χρήση της μεθόδου velocity mapping και slice imaging. Στο δεξί μέρος οι καμπύλες αντιπροσωπεύουν τις εικόνες που απεικονίζονται στην Εικ. 5.

IV. ΕΞΑΓΟΝΤΑΣ ΚΑΤΑΝΟΜΕΣ ΤΑΧΥΤΗΤΩΝ ΑΠΟ ΕΙΚΟΝΕΣ ΠΟΥ ΠΑΡΩΗΚΑΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ SLICE IMAGING.

Στον αντίστροφο μετασχηματισμό Abel παίρναμε μια εικόνα που αντιπροσώπευε μια ‘φέτα’ έντασης s' ένα επίπεδο που περιείχε τον άξονα συμμετρίας, οι εικόνες που παίρνουμε με slice imaging είναι στη πραγματικότητα μια προβολή μια καθορισμένης λωρίδας της σφαίρας του Newton. Για να πάρουμε την κατανομή ταχυτήτων με τη συνηθισμένη σχέση $\rho \sin\theta$ για κάθε pixel³⁸, πρέπει πρώτα να διαχωρίσουμε τη γωνιακή συνεισφορά στη στερεά γωνία που υπόκειται σε κάθε ακτίνα. Όπως φαίνεται και στην εικόνα 6(a) πρόκειται για τον τεμαχισμό σε φέτες (slicing) δύο ομόκεντρων σφαιρών Νεύτωνα. Λαμβάνοντας τώρα υπ' όψη ότι η κάθετη ταχύτητα για καθένα από τα ομόκεντρα νέφη ιόντων είναι περίπου η ίδια μπορούμε να υποθέσουμε ότι η χωρική εξάπλωση (dx) της ‘φέτας’ κατά μήκος του άξονα του T.O.F. για κάθε σφαίρα του Νεύτωνα θα είναι σχεδόν σταθερή για όλες

τις ακτίνες. Αν η πόλωση του laser φωτόλυσης είναι παράλληλη στον άξονα συμμετρίας της εικόνας, τότε για μια γραμμή δεδομένων, η ένταση $I_R^A(\theta)$ μέσω slice imaging συνδέεται με την αντίστοιχη ένταση μέσω του παραδοσιακού μετασχηματισμού Abel $I_R^A(\theta)$ ως εξής:

$$I_R(\rho) \approx I_R^A(\rho)dx \Rightarrow I_R^A(\rho) \propto I_R(\rho) \quad (4)$$

Έτσι παρατηρούμε ότι η διαδικασία εξαγωγής κατανομής ταχυτήτων μέσω εικόνων που πάρθηκαν με slice imaging είναι ακριβώς ίδια με αυτή που χρησιμοποιούμε με την παραδοσιακή μέθοδο απεικόνισης ιόντων ή κατανομής ταχυτήτων δηλ εκφράζουμε κάθε pixel ως $\rho \sin \theta$.

Η ομορφιά τέλος της καινούργιας αυτής μεθόδου στηρίζεται στο γεγονός του άμεσου υπολογισμού τόσο της γωνιακής κατανομής όσο και της κατανομής ταχυτήτων χωρίς τη χρήση μαθηματικών μετασχηματισμών.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. Imaging in Molecular Dynamics, Ed. B.D. Whitaker, (Cambridge University Press, Cambridge 2003).
2. D.W. Chandler and P.L. Houston, J. Chem. Phys. **87**, 1445 (1987).
3. A.T.J.B. Eppink and D.H. Parker, Rev. Sci. Instrum. **68**, 3477 (1997).
4. C.R. Gebhardt, T.P. Ralitzis, V. Ladopoulos, T.N. Kitsopoulos, Rev. Sci. Instrum. **72**, 3848 (2001).
5. D. Townsend, M.P. Minitti, and A. G. Suits, Rev. Sci. Instrum. **74**, 2530 (2003).
6. J.J. Lin., J. Zhou, W. Shiou, and K. Liu, Rev. Sci. Instrum. **74**, 2495 (2003).
7. www.simion.com
8. R.L. Toomes, P.C. Samartzis, T. P. Rakitzis, and T.N. Kitsopoulos, Chem. Phys. **301** 209 (2004).
9. B.Y. Chang, R.C. Hoetzlein, J.A. Mueller, J.D. Geiser, and P.L. Houston, Rev. Sci. Instrum. **69**, 1665 (1988).
10. W. Li, S.D. Chambreau, S.A. Lahankar, and Arthur G. Suit, Rev. Sci. Instrum. **76**, 063106 (2005).
11. M. Laura Lipciuc, Joost B. Buijs and Maurice H. M. Janssen. Phys. Chem. Phys. **8**, 216 (2006).
12. F. Renth, J. Riedel, and F. Temps Rev. Sci. Instrum. **77**, 033103 (2006).
13. D.A. Blank, S.W. North and Y. T. Lee, Chem. Phys. **35**, 187 (1994).
14. J. Wei, A. Kuezmman, J. Riedel, F. Renth and F. Temps, Phys. Chem. Chem Phys. **5**, 315 (2003).
15. B. Cronin, M.G.D. Nix, R.H. Qadiri. and M.N.R. Ashfold, Phys. Chem. Chem. Phys. **6**, 5031 (2004).
16. A.L. Sobolewski and W. Domeke, Chem. Phys., **259**, 281 (2000).
17. M.H. Palmer, I.C. Walker and M.F. Guest, Chem. Phys., **238**, 179 (1998).
18. L. Serrano-Andres, M. Merchán, I. Nebot-Gil, B.O. Roos and M. Fulscher, J. Am. Chem. Soc., **115**, 6184 (1993).
19. B.O. Roos, P.A. Malmqvist, V. Molina, L. Serrano-Andres and C. Jouber Phys. Chem. Chem. Phys., **116**, 7526, (2002).
20. A.L. Sobolewski, W. Domcke, C. Dedonder-Lardeux and C. Jouber Phys. Chem. Chem. Phys., **4**, 1093, (2002).

21. J. Wan, J Meller, M. Hada, M. Ehara and H. Nakatsujia. *J. Chem. Phys.* **113**, 7853 ((2002).
22. L.Schnieder, W. Meier, K>h> Welge, M. N. R. Ashfold, and C. M. Western, *I.J. Chem. Phys.* **92** , 7027 (1990).
23. R. D. Levine and R.B. Bernstein, *Molecular Reaction Dynamics and Chemical Reactivity* (Oxford University Press, Oxford, 1987).
24. D. W. Chandler and P. L. Houston, *J. Chem. Phys.* **87**, 1445 (1987).
25. R. N. Bracewell, *The Fourier Transform and Its Applications* (McGraw –Hill, New York, 1986).
26. A. T. J. B. Eppink and D. H. Parker, *Rev. Sci. Instrum.* **68**, 3477 (1997).
27. T. P. Rakitzis, P. C. Samartzis, and T. N. Kitsopoulos *Phys. Rev. Lett.* (submitted).
28. A. J. R. Heck and D. W. Chandler, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **46**, 335 (1995).
29. A. G. Suits and R. E. Continetti *Imaging in Chemical Dynamics Symposium Series No. 770* (American Chemical Society, Washington, DC, 2001).
30. W. C. Wiley and I. H. McLaren, *Rev. Sci. Instrum.* **26**, 1150 (1955).
31. P. C. Samartzis, I. Sakellariou, T. Gougousi, and T. N. Kitsopoulos, *J. Chem. Phys.* **107**, 43 (1997).
32. S. Arepalli, N. Presser, D. Robie, and R. J. Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **118**, 88 (1995).
33. C. E. Moore, *Atomic Energy Levels as Derived from the Analyses of Optical Spectra* (Washington, DC, U.S. Dept.of Commerce, 1949).
34. W. R. Simpson, T. P. Rakitzis, S.A. Kandel, J. Orr –Ewing , and R.N. Zare, *J. Chem. Phys.* **103**, 7313 (1995).
35. Y. Matsumi, K. Tonokura, and M. Kawasaki, *J. Chem. Phys.* **97**, 1065 (1992).
36. P. C. Samartzis, B. L. G. Bakker, T. P. Rakitzis, D. H. Parker, and T. N. Kitsopoulos, *J. Chem. Phys.* **110**, 5201 (1999).
37. R. N. Zare, *Mol. Photochem.* **4**, 1 (1972).
38. D. W. Chandler, T. N. Kitsopoulos, M. A. Buntine, D. P. Baldwin, R. I. McKay, A. J. R. Heck, and R. N. Zare in *Gas –Phase Chemical Reaction Systems: Experiments and Models 100 Years After Max Bodenstein*, edited by J. Wolfrum, H-R. Volpp, R. Rannacher, and J. Warnatz, Springer Series in Chem. Phys. (Springer, Berlin, 1996).

39. L. J. Rojers, M. N. R. Ashfold, Y. Matsumi, M. Kawasaki, and B. J. Whitaker, *Chem Phys. Lett.* **258**, 159 (1996).
40. B. Y. Chang, R. C. Hoetzlein, J. A. Mueller, J. D. Geiser, and P. L. Houston, *Rev. Sci. Instrum.* **69**, 1665(1998).
41. Y. Wang, H. P. Loock, J. Cao, and C. X. W. Qiant, *J. Chem. Phys.* **102**, 808 (1995).
42. A. S. Bracker, E. R. Wouters, A. G. Suits, Y. T. Lee, and O. S. Vasyutinskii, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1626 (1998).
43. T. P. Rakitzis, S. A. Kandel, A. J. Alexander, Z. H. Kim, and R. N. Zare, *J. Chem. Phys.* **110**, 3151 (1999).

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Α. ΓΙΑΤΙ ΜΕΛΕΤΟΥΜΕ ΤΟ ΠΥΡΡΟΛΙΟ - ΣΚΟΠΟΣ ΤΟΥ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ

Το πυρρόλιο αποτελεί το πρότυπο των ετεροκυκλικών πενταμελών αρωματικών ενώσεων του αζώτου. Εμφανίζεται ως η θεμελιώδης μονάδα σε πολλά βιολογικά μόρια και αποτελεί συχνά αντικείμενο πειραματικής και θεωρητικής μελέτης. Χρησιμοποιείται ως πρότυπο σύστημα προκειμένου να κατανοήσουμε καλύτερα τη φωτοχημική συμπεριφορά μικρών βάσεων του DNA. Το πυρρόλιο επίσης αποτελεί σημαντικό μέρος της δομής των ενώσεων του άνθρακα όσο και της παραγόμενης πίσσας. Η θερμική διάσπαση τόσο του πυρρολίου όσο και άλλων αζωτούχων πυρρολικών μονάδων κατά τη διάρκεια της καύσης ενώσεων του άνθρακα, αποτελεί σημαντική πηγή ενώσεων οξειδίων του αζώτου (NO_x) στην ατμόσφαιρα.

Ο δακτύλιος του πυρρολίου είναι επίπεδος με συμμετρία C_{2v} . Το άτομο του N προσφέρει δύο ηλεκτρόνια στο δακτύλιο και έτσι δημιουργεί ένα σύστημα ηλεκτρονίων 6π.

Μέχρι σήμερα έχουν δει το φως της δημοσιότητας πολλές μελέτες βασιζόμενες σε υπολογισμούς κβαντικούς – χημικούς από πρώτες αρχές (ab initio) του φάσματος της κάθετης ηλεκτρονικής μετάβασης του πυρρολίου και από τις οποίες έχει προκύψει μία σαφή εικόνα τόσο του αριθμού όσο και της φύσεως των διεγερμένων σταθμών του μορίου για απορροφήσεις στα μεγαλύτερα μήκη κύματος του υπεριώδους φάσματος.

Οι Palmer, Walker και Guest¹ έχουν προσφέρει ηλεκτρονικής φασματοσκοπίας He και I, αλλά και ab initio υπολογισμούς της ηλεκτρονικής δομής που σχετίζεται με το μόριο του πυρρολίου. Μέσω της καμπύλης δυναμικής ενέργειας (PES) έχει καθοριστεί η ακριβής τιμή για την πρώτη ενέργεια αδιαβατικού ιονισμού (8.209 eV^{3,4}) όπως και το γεγονός ότι τα δύο πρώτα όρια ιονισμού σχετίζονται με την απώλεια ενός ηλεκτρονίου από τα δύο υψηλότερα ‘κατοικημένα’ π-τροχιακά: $1a_2^{-1}$ και $2b_1^{-1}$. Όσον αφορά τον συμβολισμό ακολουθούμε εκείνον των Palmer κ.α.² θεωρώντας ότι το μόριο βρίσκεται στο επίπεδο yz με τον άξονα C_2 να είναι ο z. Κάποιες άλλες μελέτες που έγιναν από τον Derrick³ και από τον Bavia⁵ υιοθέτησαν έναν εναλλακτικό συμβολισμό ο οποίος κατ’ ανάγκη μεταφέρθηκε και στις δικές μας επακόλουθες αναλύσεις.

Ο Roots κ.α.¹⁰ χρησιμοποιώντας πολύ-μορφική θεωρία διαταραχών δεύτερης τάξης (CASPT2) εξήγαγαν τις ενεργειακά εξαρτώμενες ενεργές διατομές απορρόφησης για τις ποικίλες ηλεκτρονικές μεταβάσεις που συμβαίνουν. Αυτό ενισχύει τον ισχυρισμό ότι η μετάβαση $^1A_2 \leftarrow X ^1A_1$ αντιστοιχεί σε μια αδύναμη κορυφή που παρουσιάζεται στο φάσμα απορρόφησης (δονητικά παρακινούμενη) για τα μεγαλύτερα μήκη κύματος διέγερσης. Μεταγενέστεροι υπολογισμοί έδειξαν ότι η πιο κατάλληλη περιγραφή των διεγερμένων σταθμών προκύπτουν μέσω διεγέρσεων από καταστάσεις Rydberg $3sa_1$ σε

αντιδεσμικά τροχιακά σθένους σ_{N-H}^* με αύξηση του μήκους του δεσμού N – H με παρόμοιο τρόπο με αυτόν που συμβαίνει για παράδειγμα στη πρώτη διεγερμένη στάθμη της αμμωνίας.

Στην εργασία αυτή παρουσιάζουμε το φάσμα T.O.F. των ατόμων H που προκύπτουν από τη φωτόλυση του πυρολίου σε διάφορα μήκη κύματος διέγερσης στο φάσμα μεταξύ $193\text{nm} < \lambda < 250\text{nm}$ χρησιμοποιώντας τεχνική slice imaging . Οι μορφές των παραγόμενων κατανομών ενέργειας συμφωνούν σε μεγάλο βαθμό με εκείνες που είχαν προκύψει σε παλαιότερες μελέτες, όμως η ανάλυση του φάσματος που καταγράφηκε σε μεγάλα μήκη κύματος διέγερσης είναι αρκετή ώστε να αποκαλύψει επιλεκτική διέγερση σε συγκεκριμένα δονητικά επίπεδα των θραυσμάτων πυρολίου, τα οποία υπάρχει δυνατότητα να καθοριστούν συγκρινόμενα με δονητικά επίπεδα σε κανονικούς τρόπους δόνησης (normal mode).

B. ΣΧΕΛΙΑΣΜΟΣ ΟΠΤΙΚΩΝ ΓΙΑ ΙΟΝΤΑ

Η βασική ιδέα πίσω από το ‘velocity mapping’ είναι ότι ρυθμίζοντας κάποιος το δυναμικό μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων επιτυγχάνει καμπύλες δυναμικού οι οποίες είναι το οπτικό ανάλογο ενός φακού που θα εστιάζει τις ταχύτητες των ιόντων σε μία επίπεδη απεικόνιση στον ανιχνευτή. Για να κάνουμε συγκρίσεις, στην Εικ 7 θεωρούμε δύο ηλεκτρόδια με εξωτερική διάμετρο 60mm, το ένα από αυτά με μία κεντρική οπή 2mm (repeller) και το δεύτερο με μία κεντρική οπή 20mm (extractor). Εφαρμόζοντας ένα δυναμικό στον extractor θα σχηματιστεί μία καμπύλη που έχει τη μορφή εκείνης στην Εικ. 9A . Στο οπτικό ανάλογο οι καμπύλες μοιάζουν με ένα επίπεδο κοίλο φακό έτσι ώστε μία ακτίνα (δέσμη ιόντων) που τον διαπερνά να αποκλίνει. Αν τοποθετηθεί όμως ένα επίπεδο πλέγμα στον extractor τότε η καμπύλη

γίνεται ομαλή (ίση) και ανυψώνεται σ' ένα ομογενές πεδίο όπως και στην πρώτη κατασκευή των Chandler και Houston. Στην περίπτωση αυτή δεν επιτυγχάνεται εστίαση και αντί για απεικόνιση ταχυτήτων (velocity mapping) έχουμε μια γεωμετρική χωρική απεικόνιση.

Προκειμένου να επιτύχουμε εστίαση είναι προφανές ότι πρέπει να σχηματίσουμε τις καμπύλες σε συνάρτηση όπως ακριβώς και σ' ένα κυρτό επίπεδο φακό. Για να το καταφέρουμε αυτό σχηματίσαμε ένα μικρό σκαλοπάτι (εξοχή) και στα δύο ηλεκτρόδια τόσο στον repeller όσο και στον extractor. Οι ακριβείς διαστάσεις της κατασκευής φαίνονται στην Εικ. 9 και το σύστημα λειτουργεί βέλτιστα για μήκος συσκευής T.O.F. περίπου 45cm. 'Τρέχοντας' τις προσομοιώσεις για τις τροχιές των ιόντων μέσω SIMION 7.0⁷ βλέπουμε ότι επιτυγχάνεται η απεικόνιση ταχυτήτων (velocity mapping) όπως φάνηκε από τις παρεμβάσεις της Εικ. 8. Οι τροχιές υπολογίστηκαν για ιόντα μάζας 20 a.m.u. κινητικής ενέργειας 5 eV και μία έκταση χωρική 4mm κάθετα στη μοριακή δέσμη. Οι συνθήκες εστίασης αρχίζουν να γίνονται αντιληπτές όταν η αφετηρία κατά μήκος του άξονα του T.O.F. βρίσκεται σε συγκεκριμένη θέση τόσο από τον repeller όσο και από τον extractor. Έτσι ενώ όταν μιλάγαμε για μεθόδους 'velocity mapping' και 'ion imaging' οι συνθήκες εστίασης επιτυγχάνονταν ρυθμίζοντας κατάλληλα το δυναμικό στο δεύτερο πεδίο (ion lens), σ' αυτή τη καινούργια γεωμετρία η εστίαση επιτυγχάνεται μεταφέροντας τη θέση του λέιζερ κατά μήκος του άξονα του T.O.F.

Οι τροχιές δείχνουν ότι η εστίαση παραμένει ανεξάρτητη από το δυναμικό του repeller και επίσης όπως συμβαίνει και στην περίπτωση της εστίασης μέσω ενός δεύτερου πεδίου -φακού, παρατηρείται πολύ μικρή ή καθόλου 'χρωματική' (chromatic) παρέκκλιση, πιο συγκεκριμένα η εστίαση είναι ανεξάρτητη από την αρχική ταχύτητα του κέντρου μάζας των αποσπόμενων σωματιδίων. Οι προσομοιώσεις δείχνουν ότι η εστίαση μοριακών δεσμών έως και 10mm είναι κάτω από 100μm ενώ για

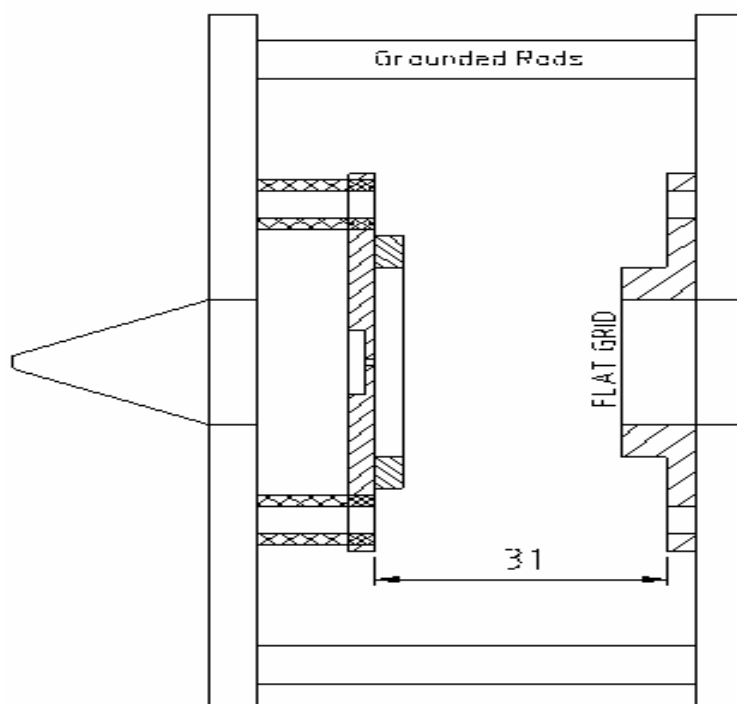
μικρότερες δέσμες $\sim 2\text{mm}$ έχει προβλεφθεί ότι η ανάλυση είναι πιθανό να είναι υψηλότερη και από $5\mu\text{m}$.

Αν απομακρύνουμε το πλέγμα από τον extractor η καμπυλότητα των γραμμών από τη μεριά του extractor διατηρεί την εστίαση από την κοίλη πλευρά του repeller και έτσι η εστίαση δεν απελευθερώνεται. Παρ' όλα αυτά αν αν το μέγεθος του δακτυλίου του repeller αυξηθεί από 3mm στα 10mm και η απόσταση μεταξύ repeller και extractor αυξηθεί από 22mm στα 35mm και πάλι είναι εφικτή η απεικόνιση ταχυτήτων (velocity mapping), όπως φαίνεται στην Εικ.9B.

Το 'slice imaging' επιτυγχάνεται καθυστερώντας το πεδίο επιτάχυνσης σε σχέση με τον ιονισμό του λείζερ. Η προσομοίωση της τροχιάς μέσω SIMION και για τις δύο διατάξεις φακών φαίνονται στην Εικ. 8. Παρατηρούμε ότι και οι δύο διατάξεις παρέχουν ικανοποιητικό χρονικό 'άπλωμα' κατά μήκος του άξονα του T.O.F. ώστε να επιτρέπουν τον τεμαχισμό σε φέτες (slicing). Παρατηρούμε επίσης ότι όταν χρησιμοποιούμε το επίπεδο πλέγμα το χρονικό 'άνοιγμα' αυξάνεται σημαντικά. Οι ακριβείς πειραματικές διατάξεις και για τις δύο συμμετρίες αναλύονται παρακάτω.

Στο πείραμα αυτό εισάγαμε μια μικρή τροποποίηση. Στην αρχική διάταξη προκειμένου να κρατήσουμε τον repeller και τον extractor σε κατάλληλη απόσταση μεταξύ τους, χρησιμοποιήσαμε τέσσερις γειωμένες ράβδους ως στηρίγματα. Αυτοί οι ράβδοι τοποθετήθηκαν σε διάμετρο 50mm και παράλληλα σε σχέση με τον άξονα του TOF. Αυτό όμως που παρατηρήσαμε ήταν ότι για χρόνους καθυστέρησης πάνω από 300ns οι ράβδοι αυτοί άρχιζαν να επηρεάζουν την καμπυλότητα των εικόνων. Έτσι ήταν απαραίτητο να μετακινήσουμε τις ράβδους αυτές σε μεγαλύτερη ακτίνα (96mm). Ο repeller τώρα συγκρατείται χρησιμοποιώντας κατάλληλες βίδες, ενώ ο extractor τοποθετήθηκε σε ένα μεγαλύτερο γειωμένο έλασμα όπως φαίνεται στην

εικόνα 7. Για να διατηρήσουμε τώρα την εστίαση αυξήσαμε λίγο την μεταξύ τους απόσταση από 22.5mm σε 31.5mm.

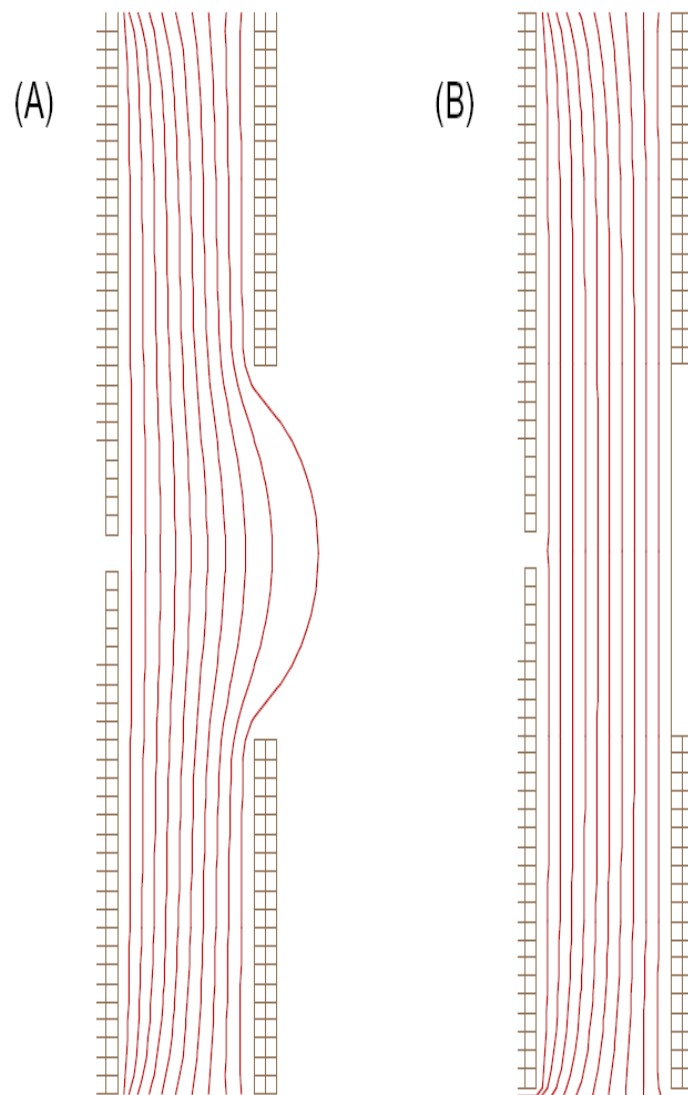


ΕΙΚΟΝΑ 7:Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης repeller και extractor

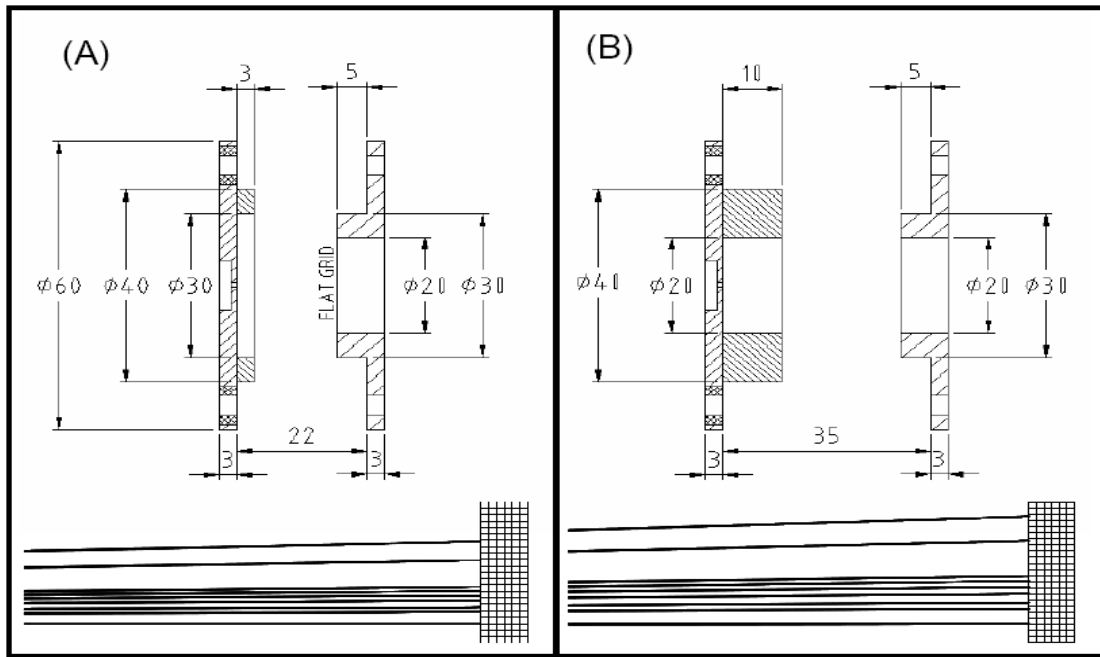
Γ. ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΛΛΑΓΕΣ ΣΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ (IMAGING)

Δύο βασικές αλλαγές έχουν πραγματοποιηθεί όσον αφορά τη μέθοδο απεικόνισης, την πρώτη που έχει να κάνει με τα οπτικά για τα ιόντα την περιγράψαμε προηγουμένως, η δεύτερη έχει να κάνει με το σύστημα κάμερας που χρησιμοποιούμε για την απεικόνιση. Η καινούργια κάμερα είναι μία IEEE 1394 (Firewire) ψηφιακή 12 bit SONY XCD-710, 1/3 CCD ανάλυσης 1024 x 768 η οποία ελέγχεται μέσω λογισμικού N.I. Labview 7.1 IMAC Vision. Στο παρόν λογισμικό μπορεί να χρησιμοποιηθεί οποιαδήποτε κάμερα με drivers NI IMAQ. Μερικά από τα τις δυνατότητες του καινούργιου συστήματος απεικόνισης είναι : δυνατότητα βελτιστοποίησης στο σήμα που παίρνει η κάμερα ,στο χρόνο

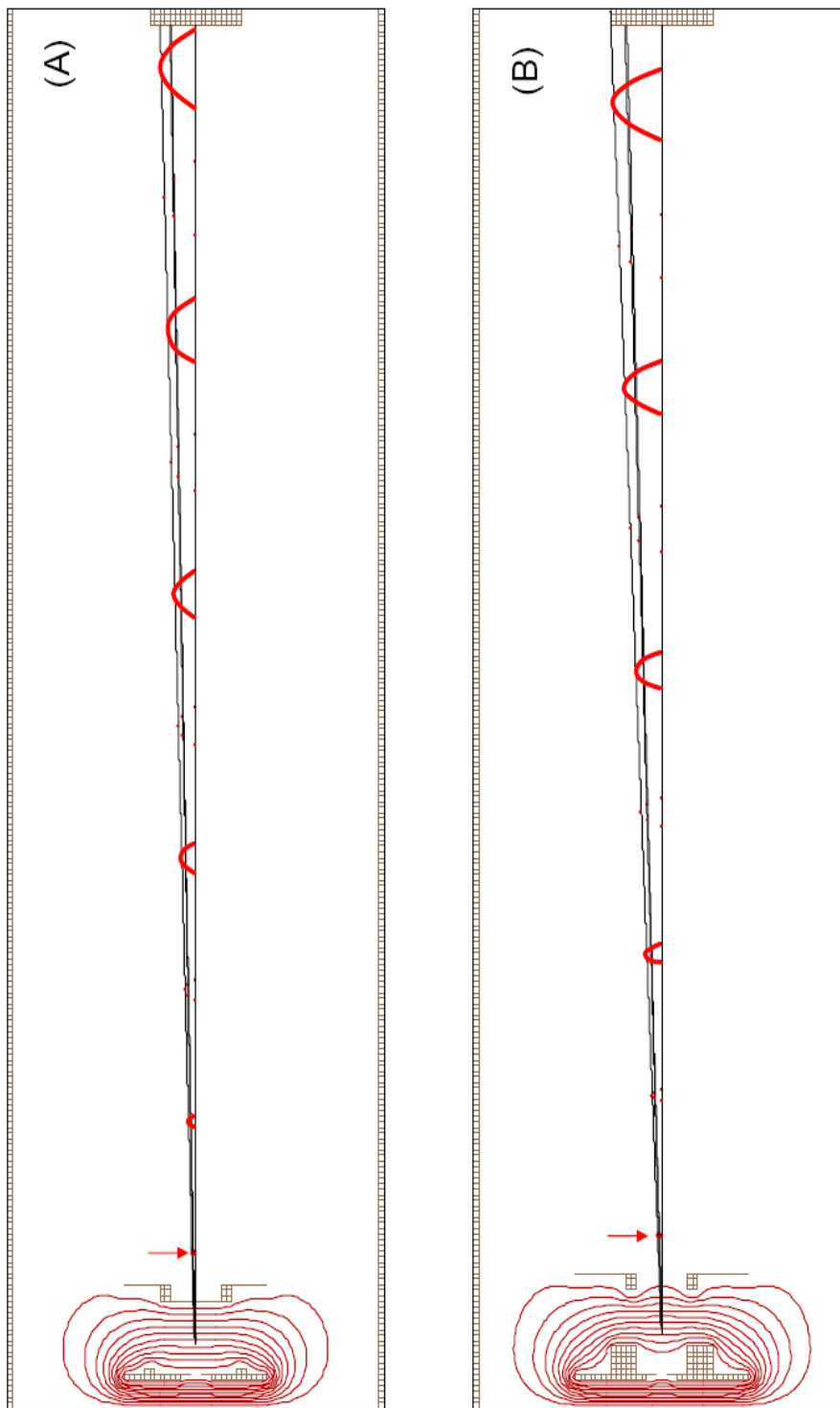
ολοκλήρωσης του chip, δυνατότητα για trigger η για τυχαίο τρόπο (όχι συγχρονισμένο), ολοκλήρωση εικόνων, αφαίρεση υπόβαθρου (background), απεικόνιση σε πραγματικό χρόνο, απεικόνιση του σήματος τόσο σε πραγματικό χρόνο όσο και μετά από ολοκλήρωση, έλεγχος των συσκευών καθυστέρησης, και τέλος δυνατότητα αναβάθμισης και επέκτασης του συστήματος .



ΕΙΚΟΝΑ 8. Προσομοιώσεις των καμπύλων των δυναμικών με χρήση του προγράμματος SIMION για δύο παράλληλες σχισμές με χρήση πλέγματος (A) και χωρίς (B).



ΕΙΚΟΝΑ 9. ΠΑΝΩ: Λεπτομερές σχέδιο των καινούργιων οπτικών ιόντων που χρησιμοποιήθηκαν στο παρόν πείραμα. **ΚΑΤΩ:** Οι τροχιές των ιόντων που φανερώνουν την ικανότητα των νέων οπτικών για καταγραφή ταχυτήτων (velocity mapping). Η περιοχή αλληλεπίδρασης αποτελείται από τη μοριακή δέσμη (~4mm) και θραύσματα (20amu). Που δημιουργούνται σε γωνία 90° ως προς τον άξονα του T.O.F. έχοντας ενέργεια 5eV.



ΕΙΚΟΝΑ 10 Απεικόνιση της τροχιάς των ιόντων όπου είναι φανερή η χρονική εξέλιξη για το σύννεφο των ιόντων με καθυστέρηση στην εφαρμογή του πεδίου επιτάχυνσης (A) με χρήση πλέγματος και (B) χωρίς τη χρήση πλέγματος. Το χρονικό βήμα είναι 500ns για κάθε απεικόνιση.

Δ. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Μία σχηματική αναπαράσταση της συσκευής που χρησιμοποιήσαμε σ' αυτήν τη μελέτη παρουσιάζεται στην ΕΙΚ.11.

Η συσκευή αποτελείται από δύο βασικά μέρη:

Ο πρώτος θάλαμος η πηγή, όπου παράγεται η μοριακή δέσμη από την παλμική βαλβίδα, είναι ένα κυλινδρικό κελί που αντλείται στα 1×10^{-6} Torr από μια αντλία διαχύσεως (ταχύτητα άντλησης 3000lt/sec) Leybold, DI 3000, ενώ παρεμβάλεται παγίδα (baffle) για την προστασία του θαλάμου. Η αντλία διαχύσεως απομονώνεται από τον θάλαμο μέσω μιας βαλβίδας πύλης. Η αντλία διαχύσεως αντλείται από μία περιστροφική αντλία λαδιού Leybold Trivac D40B (ταχύτητα άντλησης ~ 11 lt/s) με την οποία φθάνουμε στο προκαταρκτικό κενό 1×10^{-3} Torr, ενώ ανάμεσά τους παρεμβάλεται παγίδα υγρού αζώτου ώστε να εξασφαλίσουμε την ικανότητα άντλησης.

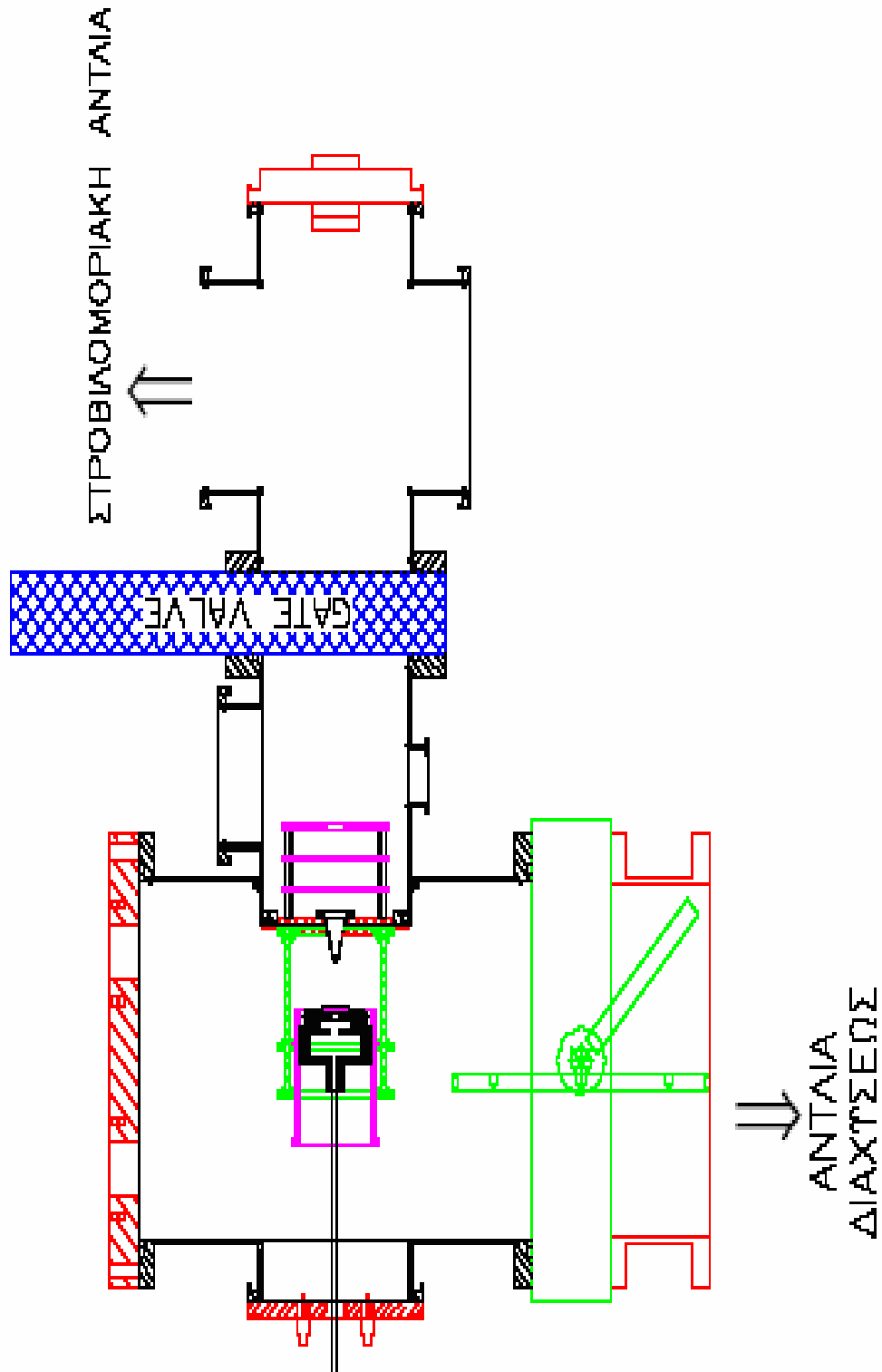
Ο δεύτερος θάλαμος που είναι η περιοχή ανίχνευσης, είναι το κυλινδρικό κελί που υπάρχει ο ανιχνευτής, αντλείται στα 1×10^{-7} Torr από μία αντλία turbo Leybold, Turbonac 600 (ταχύτητα άντλησης 600lt/sec) η οποία αντλείται από μία μηχανική περιστροφική αντλία λαδιού Leybold D25B (ταχύτητα άντλησης 6.9 lt/s) που φθάνει σε προκαταρκτικό κενό 4×10^{-3} Torr. Ο θάλαμος ανίχνευσης χωρίζεται σε δύο μέρη από μια ηλεκτροπνευματική βαλβίδα πύλης (VAT Z95 Laybold). Το κοντύτερο από αυτά είναι η περιοχή αλληλεπίδρασης όπου γίνεται η αλληλεπίδραση μοριακής δέσμης και laser. Στο άκρο του μέρους αυτού στηρίζεται ο skimmer με τη βοήθεια του οποίου «ξεφλουδίζουμε» και παίρνουμε το κεντρικό μέρος της μοριακής δέσμης που απελευθερώνεται από μια παλμική πιεζοηλεκτρική βαλβίδα με την εφαρμογή κατάλληλου δυναμικού (-650V). Το δυναμικό αυτό εφαρμόζεται σε χρονικούς παλμούς διάρκειας 200μs ενώ η συχνότητα των παλμών αυτών

καθορίζεται από μια παλμογεννήτρια που καθορίζει και το χρονοισμό του πειράματος και είναι περίπου 10Hz ή 20Hz.

Η υπεριώδης ακτινοβολία (UV) η οποία χρησιμοποιήθηκε για τη φωτόλυση προέρχεται από ένα laser Nd:YAG (Spectra Physics Pro Series 450) το οποίο αντλεί ένα σύστημα MOPO (Spectra Physics 730D10). Το υπεριώδες στο κενό (VUV) που χρησιμοποιείται στο laser ιονισμού δημιουργείται εφαρμόζοντας τριπλασιασμό, όχι σε συντονισμό του φωτονίου (364.7nm) που παράγεται από ένα Dye laser (LPX 400, FL3002) που αντλείται από ένα Excimer, και εστίαση του με χρήση φακού εστιακής απόστασης 150mm, σ' ένα κελί το οποίο περιέχει αέριο μίγμα με αναλογία 170 mbar Kr και 370 mbar Ar. Η υπεριώδης αυτή ακτινοβολία κενού (VUV) εστιάζεται πάνω σε μία μοριακή δέσμη διαμέτρου 2mm χρησιμοποιώντας κρυσταλλικό φακό MgF_2 ενώ το εναπομένον φωτόνιο 364.7 nm εστιάζεται περίπου 1.5cm πέρα από τη μοριακή δέσμη. Και οι δύο δέσμες laser (UV και VUV) παραμένουν πολύ καλά ευθυγραμμισμένες. Η βελτιστοποίηση τόσο της ευθυγράμμισης των δύο δεσμών laser (UV, VUV) όσο και της αναλογίας Kr/Ar του μίγματος στο κελί τριπλασιασμού, απεικονίζεται καταγράφοντας τα άτομα H που παράγονται μέσω ενός ρεύματος 3A σ' ένα νήμα βολφραμίου. Η ερυθροπύρωση του νήματος παράγει άτομα H από φωτόλυση των ατμών λαδιού (πίεση στην περιοχή του ανιχνευτή 1×10^{-7} mbar). Τα άτομα H ιονίζονται χρησιμοποιώντας (1+1) πολυφωτονικό ιονισμό σε συντονισμό (REMPI) μέσω της στάθμης 2p. Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων φωτοδιάσπασης το VUV laser κάνει σάρωση πάνω από το Doppler προφίλ της μετάβασης $1s \rightarrow 2p$ λόγω της ταχύτητας των ατόμων H των φωτοθραυσμάτων. Οι συνθήκες συμφωνίας φάσεων στο κελί τριπλασιασμού είναι ικανοποιητικές ώστε να καλύπτουν την περιοχή όπου έγινε η σάρωση. Όταν διακόψουμε το

ρεύμα που διαρρέει το νήμα βολφραμίου παρατηρείται ελάχιστη ποσότητα παραγόμενων ατόμων H.

Οι εικόνες που παίρνουμε με τη μέθοδο slice imaging προκύπτουν μετά από μια καθυστέρηση 300ns στην εφαρμογή του πεδίου επιτάχυνσης και μία ενεργή βαλβίδα 10 ns που απομονώνει τον ανιχνευτή. Το δυναμικό στον repeller είναι στα 1500V, και τα δυναμικά στον ανιχνευτή είναι στα 6KV μεταξύ της πίσω εξόδου των MCP και της επιφάνειας του φωσφόρου, και 1200 V στην πίσω έξοδο των MCP και παλμικό -700 V στην μπροστινή είσοδο των MCP. Οι εικόνες που παίρνουμε προέρχονται από δύο διαφορετικές γεωμετρίες πόλωσης των laser : X (pump) Z(probe) και ZZ. Οι γωνιακές κατανομές υπολογίστηκαν για εικόνες με γεωμετρίες XZ και η κανονικοποίηση έγινε με γωνιακές κατανομές που προήλθαν από εικόνες με γεωμετρίες ZZ. Με τον τρόπο αυτό εξαλήφθησαν όλα τα συστηματικά σφάλματα όπως για παράδειγμα ανομοιογένειες του ανιχνευτή.



Εικόνα 11: Μία σχηματική αναπαράσταση της συσκευής που χρησιμοποιήσαμε σ' αυτήν τη μελέτη. Διακρίνουμε τα δύο βασικά μέρη της συσκευής: Τον πρώτο θάλαμο, την πηγή που αντλείται από μια αντλία διαχύσεως (ταχύτητα άντλησης 3000lt/sec) Leybold, DI 3000. Και τον δεύτερο θάλαμο, που αποτελεί και την περιοχή ανίχνευσης, και αντλείται από μία αντλία turbo (ταχύτητα άντλησης 600lt/sec) Leybold, Turbovac 600.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. Y. Okumura, Y. Ssugiyama and K. Okazaki, *Fuel*, 2002, **81**, 2317, and references therein.
2. M. H. Palmer, I. C. Walker and M.F. Guest, *Chem. Phys.* , 1998, **238** , 179.
3. P. J. Derrick, L. Asbrick, O. Edqvist, B. O. Jonsson and E. Lindholm, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* , 1971, **6** , 191.
4. L.Asprink, C. Fridh and E. Lindholm, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* ,1979, **16**, 65.
5. M.Bavia, F. Bertinelli, C. Taliani and C. Zauli, *Mol. Phys.* , 1976, **31**, 479.
6. M. B. Robin, *Higher Excited States in Polyatomic Molecules*, Academic, New York, 1975, **vol 2**.
7. P.A. Mullen and M. K. Orloff, *J. Chem. Phys.* , 1969, **51**, 2276.
8. W. M. Flicker, O. A. Mosher and A. Kuppermann, *J. Chem. Phys.* , 1976, **64**, 1315.
9. O. Christiansen, J. Gauss, J. F. Stanton and P. J. Orgensen, *J. Chem. Phys.*, 1999, **111**, 525.
10. B. O. Roos, P-A. Malmqvist, *V. Mol. Phys.*, 2002, **116**, 7526 and references therein.
11. M. H. Palmer and P. J. Wilson, *Mol. Phys.*, 2003, **101**, 2391, and references therein.
12. A. L. Sobolewski, and W. Domcke, *Chem. Phys.*, 2000, **259**, 181.
13. A. L. Sobolewski, W. Domcke, C. Dedonder-Lardeux and C. Jouvet, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, **4**, 1093.
14. R.Runau, S. D. Peyerimhoff and R. J.Buenker, *J. Mol . Spectrosc.*, 1977, **68**, 253.
15. P. Rosmus, P. Botschwina, H-J. Werner, V. Vaida, P. C. Engelking and M. I. McCarthy, *J. Chem. Phys.*, 1987, **86**, 6677.
16. M. N. R. Ashfold, D. H. Mordaunt and S .H. S, Wilson, in *Advances in Photochemistry*, ed. D. C. Neckers, D.H. Volman and G. von Bunau, Wiley, New York, 1996, **vol. 21**, p.217, and references therein.
17. V. Vallet, Z. Lan, S. Mahapatra, A. Sobolewski and W. Domcke, *Faraday Discuss.*, 2004, **127**, 283.
18. D.W.Scott, *J Mol. Spectrosc.*, 1971, **37**, 77, and references therein.
19. K. R. F. Somers, E. S. Kryachko and H.F. and A. Ceulemans,*J. Phys. Chem. A*, 2003,**107**,5427.
20. J. C. Rienstra-Kiracofe, D. E. Graham and H.F. Schaefer III, *Mol. Phys.*, 1998,**94**, 767.
21. D.A. Blank, S. W. North and Y. T. Lee, *Chem. Phys.*, 1994, **187**, 35.

22. A. Lifschitz, C. Tampuru and A. Suslensky, *J. Phys. Chem.*, 1989, **93**, 5802.
23. J. C. Mackie, M. B. Colket and P. F. Nelson, *J. Phys. Chem.*, 1990, **94**, 4099.
24. L. Zhai, X. Zhou and R. Liu, *J. Phys. Chem. A*, 1999, **103**, 3917.
25. M. Matroprawiro, G. B. Bacskay and J. C. Mackie, *J. Phys. Chem. A.*, 1999, **103**, 3923, and references therein.
26. J. Wei, A. Kuczmann, J. Riedel, F. Renth and F. Temps, *Phys., Chem. Chem. Phys.*, 2003, **5**, 315.
27. J. Wei, A. Kuczmann, J. Riedel, F. Renth and F. Temps, *Faraday Discuss.*, 2004, **127**, 267.
28. L. Schnieder, W. Meier, K.H. Welge, M. N. R. Ashfold and C. M. Western, *J. Chem. Phys.*, 1990, **92**, 7027.
29. P. A. Cook, S. R. Langford, M. N. R. Ashfold and R. N. Dixon, *J. Chem. Phys.*, 2000, **113**, 994.
30. R. H. Qadiri, E. J. Felthan, N. H. Nahler, R. Perez Garcia and M. N. R. Ashfold, *J. Chem. Phys.*, 2003, **119**, 12842, and references therein.
31. S. H. S. Wilson, J. D. Howe and M. N. R. Ashfold, *Mol. Phys.*, 1996, **88**, 841.
32. K. P. Huber and G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure IV. Constants of Diatomic Molecules*, van Nostrand, New York, 1979.
33. A.D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 5648.
34. C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, *Phys., Phys. Rev. B*, 1988, **37**, 785.
35. M. J. Frisch, G.W. Trucks, H. B. Schlegel, G.E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millian, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Gammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez and J. A. Pople, *Gaussian 03 (Revision B.04)*, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 2003.
36. G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure III Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules*, van Nostrand, New York, 1996.
37. G. B. Bacskay, M. Matroprawiro and J. C. Mackie, *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **290**, 391.

38. D. W. Scott, W. T. Berg, I. A. Hossenlopp, W. N. Hubbard, J. F. Messergy, S. S. Todd, D. R. Douslin, J. P. McCullough and G. Waddington, *J. Phys. Chem.* 1967, **71**, 2263.
39. E. J. Feltham, R. H. Qadiri, E. E. H. Cottril, P. A. Cook, J. P. Cole, G. G. Balint-Kurti and M. N. R. Ashfold, *J. Chem. Phys.*, 2003, **119**, 6017.
40. M. N. R. Ashfold, R. N. Dixon, M. Kono, D. H. Mordaunt and C. L. Reed, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A*, 1997, **355**, 1659.
41. R. H. Qadiri, E. J. Feltham, E. E. H. Cottrill, N. Taniguchi and M. N. R. Ashfold, *J. Chem. Phys.*, 2002, **116**, 906.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Η μελέτη της φωτόλυσης του πυρολίου έγινε σε τρία διαφορετικά μήκη κύματος και χρησιμοποιώντας ως φέρον αέριο αρχικά He και στη συνέχεια Xe.

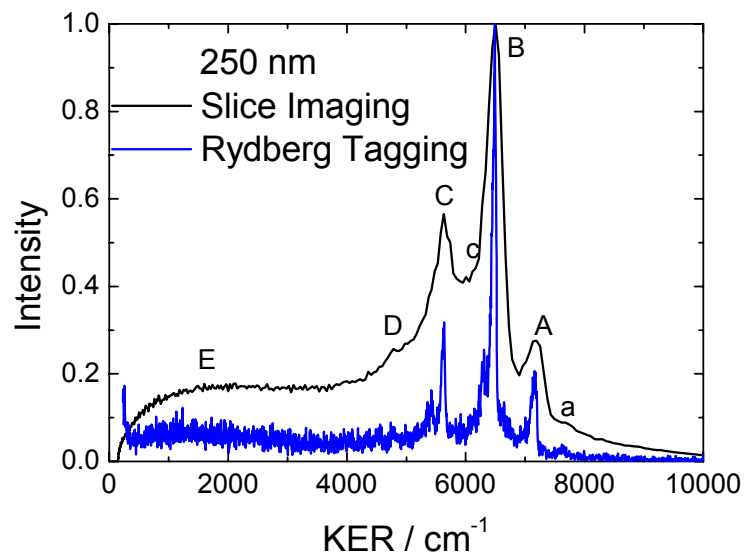
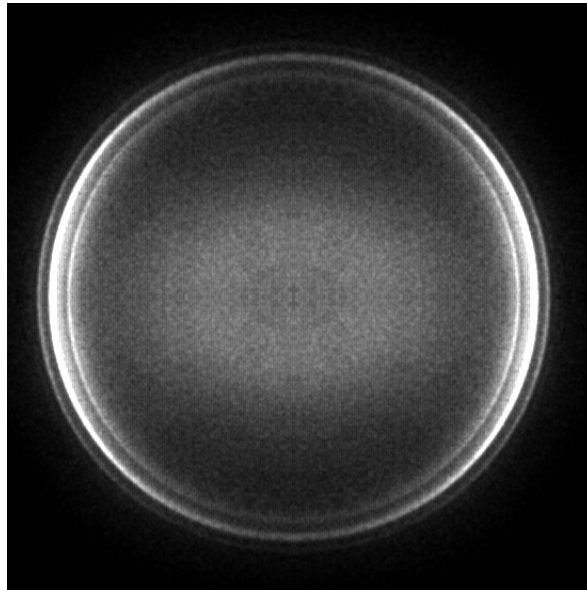
Φωτόλυση στα 250 nm

Η Εικόνα 12a που παρουσιάζουμε προέρχεται από τη φωτόλυση του πυρολίου στα 250 nm χρησιμοποιώντας ως φέρον αέριο He και με τις πολώσεις να είναι XZ. Στην Εικόνα 12b παρουσιάζουμε την κατανομή της κινητικής ενέργειας (KER) των ατόμων H που προήλθαν από την εικόνα 12a, ενώ χρησιμοποιήσαμε για κανονικοποίηση την τιμή $D_0(\text{N-H}) = 32850 \text{ cm}^{-1}$ η οποία υπολογίστηκε από τον Cronin και τους συνεργάτες του. Από την κατανομή της κινητικής ενέργειας (KER) παρατηρούμε ότι παρουσιάζονται 7 κορυφές. Για να κάνουμε και συγκρίσεις έχουμε τοποθετήσει πάνω στο δικό μας διάγραμμα KER εκείνο του Cronin και των συνεργατών του, που αναφέρεται στο ίδιο μήκος κύματος. Όπως βλέπουμε η συμφωνία μεταξύ των δύο πειραμάτων

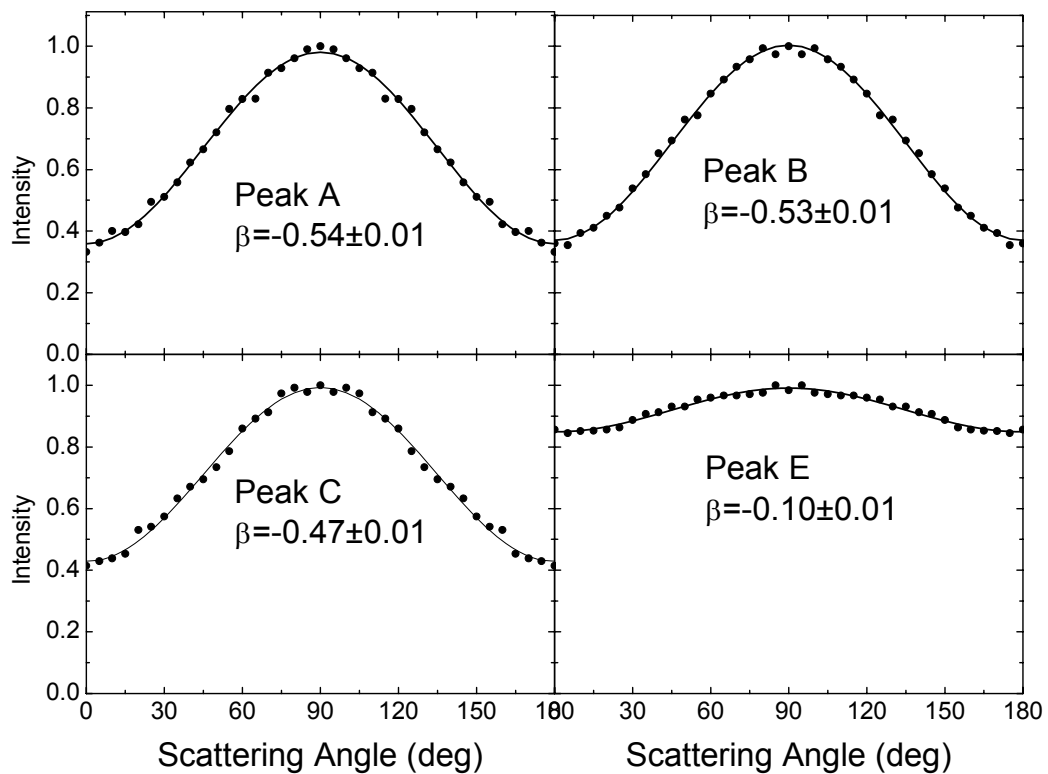
είναι εξαιρετική. Αν εξαιρέσουμε την μεγαλύτερη διακριτική ικανότητα του πειράματος με χρήση της μεθόδου Rydberg tagging παρατηρούμε τα ίδια ευδιάκριτα χαρακτηριστικά στις κορυφές που παρατηρούνται και με τη μέθοδο του slice imaging. Η κύρια διαφορά έγκειται στο ότι η αυξημένη ευαισθησία της μεθόδου slice imaging στις χαμηλές ταχύτητες φανερώνει ξεκάθαρα ότι δεν δημιουργείται καμιά αξιοσημείωτη ποσότητα ατόμων H με χαμηλές ταχύτητες ως μέρος μίας εμπλεκόμενης κατανομής που παρουσιάζει μέγιστο σε χαμηλές ταχύτητες ($\sim 1,000 \text{ cm}^{-1}$) και 'σβήνει' σε ταχύτητες περίπου $10,000 \text{ cm}^{-1}$. Η γωνιακή κατανομή για αρκετές από τις ευδιάκριτες κορυφές παρουσιάζεται στην Εικόνα 13. Οι γωνιακές κατανομές προκύπτουν αφού γίνει κανονικοποίηση μέσω της συνάρτησης $1 + \beta P_2 \cos(\theta)$, όπου θ είναι η γωνία μεταξύ του άξονα του TOF και του laser φωτόλυσης (στη συγκεκριμένη περίπτωση η πόλωση είναι κάθετη), και β η παράμετρος ανισοτροπίας. Παρατηρούμε αρνητική τιμή στην παράμετρο β η οποία πλησιάζει προς το μηδέν (ισοτροπική κατανομή) καθώς η ταχύτητα του ατόμου του H γίνεται μικρή.

Όταν χρησιμοποιούμε ως φέρον αέριο, για το πυρρόλιο, Xe ή Kr ουσιαστικά δεν παρατηρούμε άτομα H να απελευθερώνονται για τη διέγερση στα 250 nm και έτσι δεν μπορούμε να πάρουμε καν εικόνα

Στη συνέχεια παρουσιάζουμε τις εικόνες ατόμων H που πήραμε από τη φωτόλυση του πυρρολίου στα 250nm καθώς και την αντίστοιχη γωνιακή κατανομή.



Εικόνα 12: (a) Εικόνα που πήραμε από τη φωτόλυση του πυρολίου στα 250 nm με τη μέθοδο slice imaging. (b) Διαγράμματα κατανομών κινητικής ενέργειας και για τις δύο μεθόδους απεικόνισης Slice Imaging και Rydberg Tagging



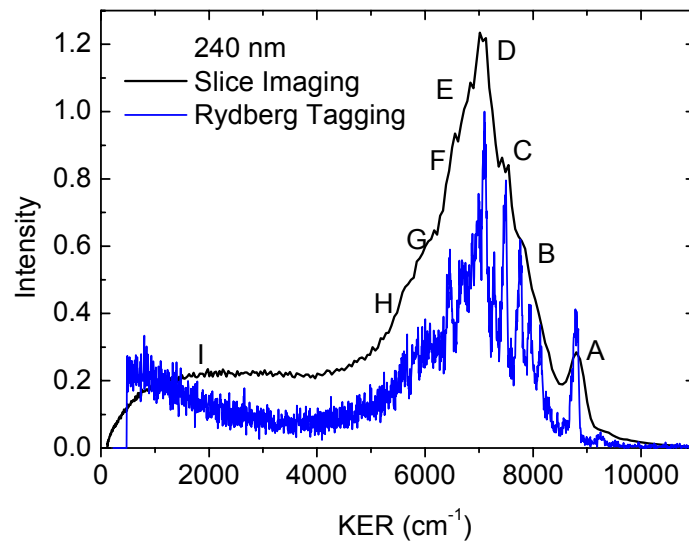
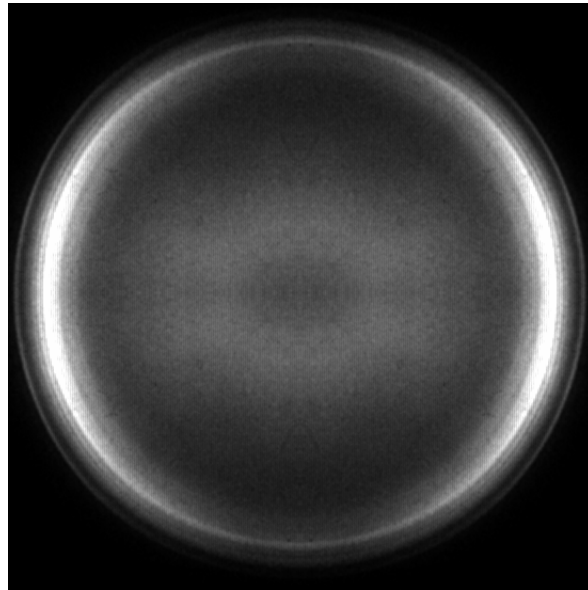
Εικόνα 13: Διαγράμματα γωνιακών κατανομών για κάποιες από τις κορυφές που προκύπτουν από το διάγραμμα κατανομής της κινητικής ενέργειας.

Φωτόλυση στα 240 nm

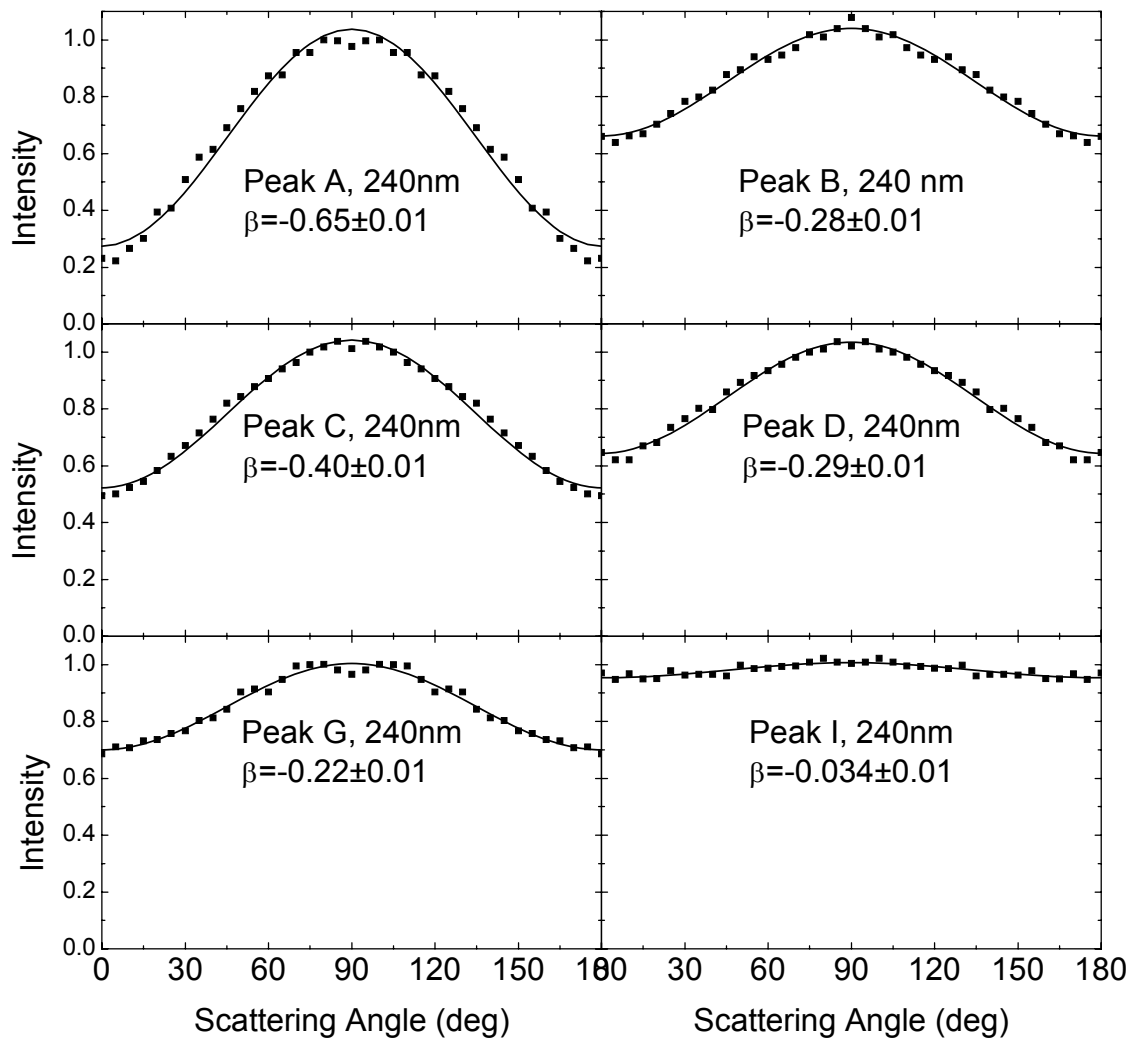
Στην Εικόνα 14(a) παρουσιάζουμε την εικόνα που πήραμε από τη φωτόλυση του πυρρολίου στα 240 nm χρησιμοποιώντας ως φέρον αέριο He. Στην Εικόνα 14(b) έχουμε το διάγραμμα κατανομής της κινητικής ενέργειας (KER) των ατόμων H που προκύπτει από την εικόνα 14(a) και χρησιμοποιούμε την ίδια κανονικοποίηση όπως και στην προηγούμενη περίπτωση Εικόνα 12(b). Όπως και προηγούμενα για λόγους σύγκρισης έχουμε τοποθετήσει το δικό μας διάγραμμα KER πάνω στο διάγραμμα KER του Cronin και των συνεργατών του που αναφέρεται στο ίδιο μήκος κύματος. Αυτό που βλέπουμε είναι ότι η συμφωνία μεταξύ των δύο διαγραμμάτων είναι για άλλη μια φορά εξαιρετική. Οι περισσότερες από

τις χαρακτηριστικές κορυφές του διαγράμματος που προκύπτει με τη μέθοδο Rydberg tagging ανάγονται πλήρως ή μερικώς στις αντίστοιχες κορυφές που παίρνουμε με τη μέθοδο slice imaging. Για μια ακόμη φορά παρατηρούμε ότι το φάσμα που παίρνουμε με τη μέθοδο slice imaging παρουσιάζει μια ευρεία κατανομή που παρουσιάζει μέγιστο περίπου στα $1,000 \text{ cm}^{-1}$ και η καμπύλη ‘σβήνει’ περίπου στα $11,000 \text{ cm}^{-1}$ ενώ παρατηρούμε τα ευδιάκριτα χαρακτηριστικά για τα μεγάλα άτομα H στο φάσμα της KER. Η γωνιακή κατανομή για αρκετές από τις ευδιάκριτες κορυφές παρουσιάζεται στην Εικόνα 15.

Όπως και προηγούμενα όταν χρησιμοποιήσαμε ως φέρον αέριο Xe ή Kr αντί για He δεν παρατηρήσαμε καθόλου άτομα H να παράγονται κατά τη διέγερση στα 240nm και κατά συνέπια δεν ήταν δυνατό να πάρουμε κάποια εικόνα.



Εικόνα 14: (a) Εικόνα που πήραμε από τη φωτόλυση του πυρολίου στα 240 nm με τη μέθοδο slice imaging. (b) Διαγράμματα κατανομών κινητικής ενέργειας και για τις δύο μεθόδους απεικόνισης Slice Imaging και Rydberg Tagging

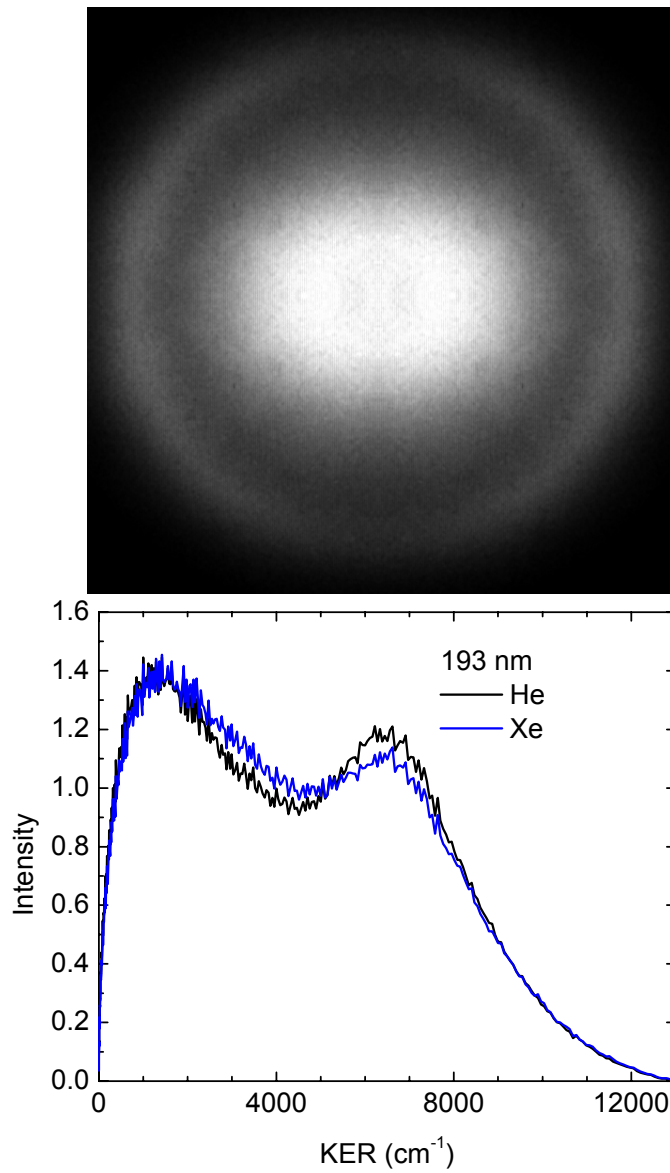


Εικόνα 15: Διαγράμματα γωνιακών κατανομών για κάποιες από τις κορυφές που προκύπτουν από το διάγραμμα κατανομής της κινητικής ενέργειας.

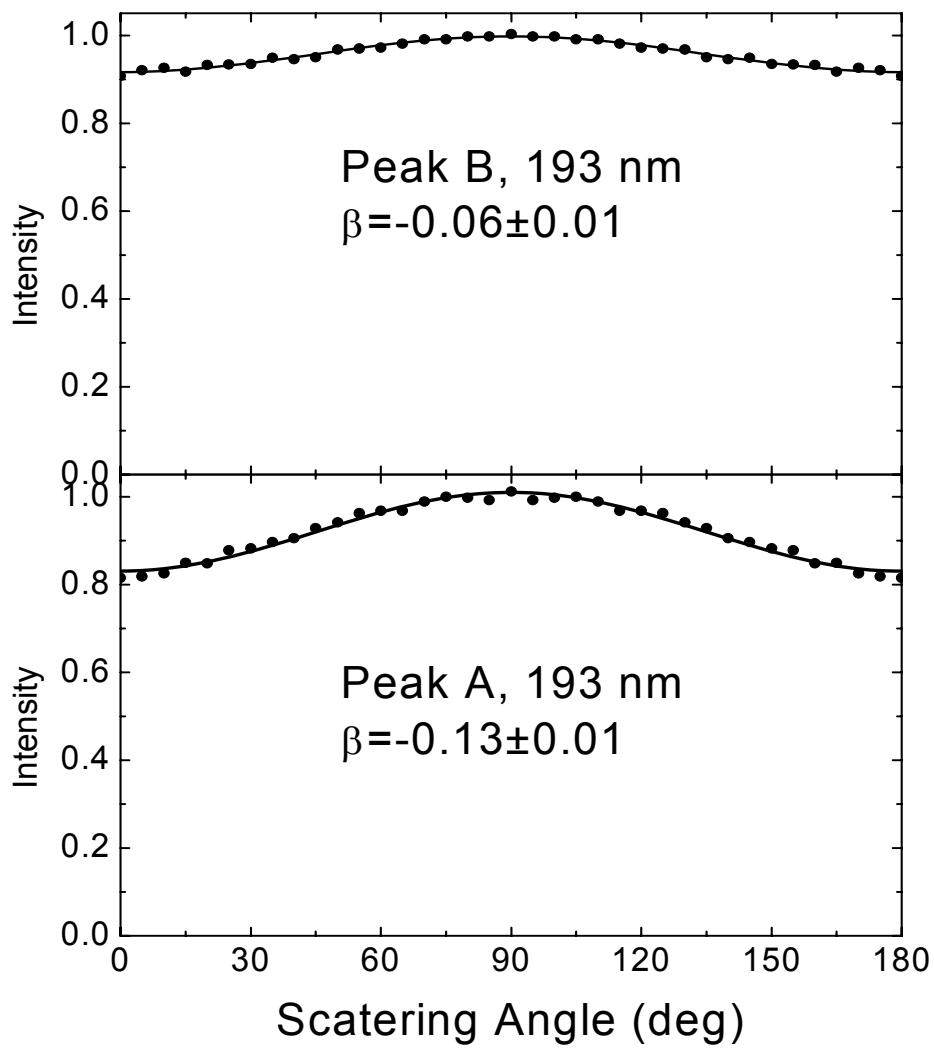
Φωτόλυση στα 193 nm

Η δέσμη 193nm που χρησιμοποιήσαμε για τη φωτόλυση του πυρρολίου προέρχονταν από ένα compact Excimer laser (Neweks PSX - 501) του οποίου η πόλωση καθορίζεται με χρήση ενός ανακλαστήρα σε γωνία Brewster. Η Εικόνα 16α που παρουσιάζουμε προέρχεται από τη φωτόλυση του πυρρολίου στα 193 nm χρησιμοποιώντας ως φέρον αέριο He και με τις πολώσεις να είναι XZ. Σε αντίθεση με τα δύο προηγούμενα μήκη κύματος ,η φωτόλυση του πυρρολίου στα 193nm, παρουσιάζει σχεδόν τα ίδια αποτελέσματα και στην περίπτωση που χρησιμοποιήσαμε

ως φέρον αέριο He αλλά και στην περίπτωση που χρησιμοποιήσαμε ως φέρον αέριο Xe. Η κύρια διαφορά σε σχέση με τα δύο προηγούμενα, μεγαλύτερα, μήκη κύματος ήταν ότι στα 193nm δεν είχαμε καθόλου ευδιάκριτα χαρακτηριστικά στο φάσμα. Αυτό που παίρνουμε είναι ένα φάσμα με δύο κορυφές και τα άτομα του H παρουσιάζονται να έχουν μια ισοτροπική κατανομή. Συγκρίνοντας για άλλη μία φορά με τα αποτελέσματα που προκύπτουν από προηγούμενες μελέτες χρησιμοποιώντας τη μέθοδο Rydberg tagging βλέπουμε ότι η ουσιαστική διαφορά είναι στη σχετική ένταση των αργών και γρήγορων ‘χαρακτηριστικών’ στις κατανομές της κινητικής ενέργειας (KER). Αυτό που παρατηρούμε όταν χρησιμοποιούμε ως φέρον αέριο He και Xe είναι μια πολύ μικρή διαφορά στην ένταση μεταξύ των γρήγορων και των αργών κορυφών. Για μια ακόμη φορά βλέπουμε ότι η τιμή της παραμέτρου ανισοτροπίας πλησιάζει το μηδέν καθώς μειώνεται η ταχύτητα των ατόμων H. Η γωνιακή κατανομή για τις δύο κορυφές που προκύπτουν από το διάγραμμα των KER παρουσιάζεται στην Εικόνα 17.



Εικόνα 16: (a) Εικόνα που πήραμε από τη φωτόλυση του πυρολίου στα 193 nm με τη μέθοδο slice imaging. (b) Διαγράμματα κατανομών κινητικής ενέργειας χρησιμοποιώντας ως φέρον αέριο He αρχικά και στη συνέχεια Xe.



Εικόνα 17: Διαγράμματα γωνιακών κατανομών για κάποιες από τις δύο κορυφές που προκύπτουν από το διάγραμμα κατανομής της κινητικής ενέργειας.

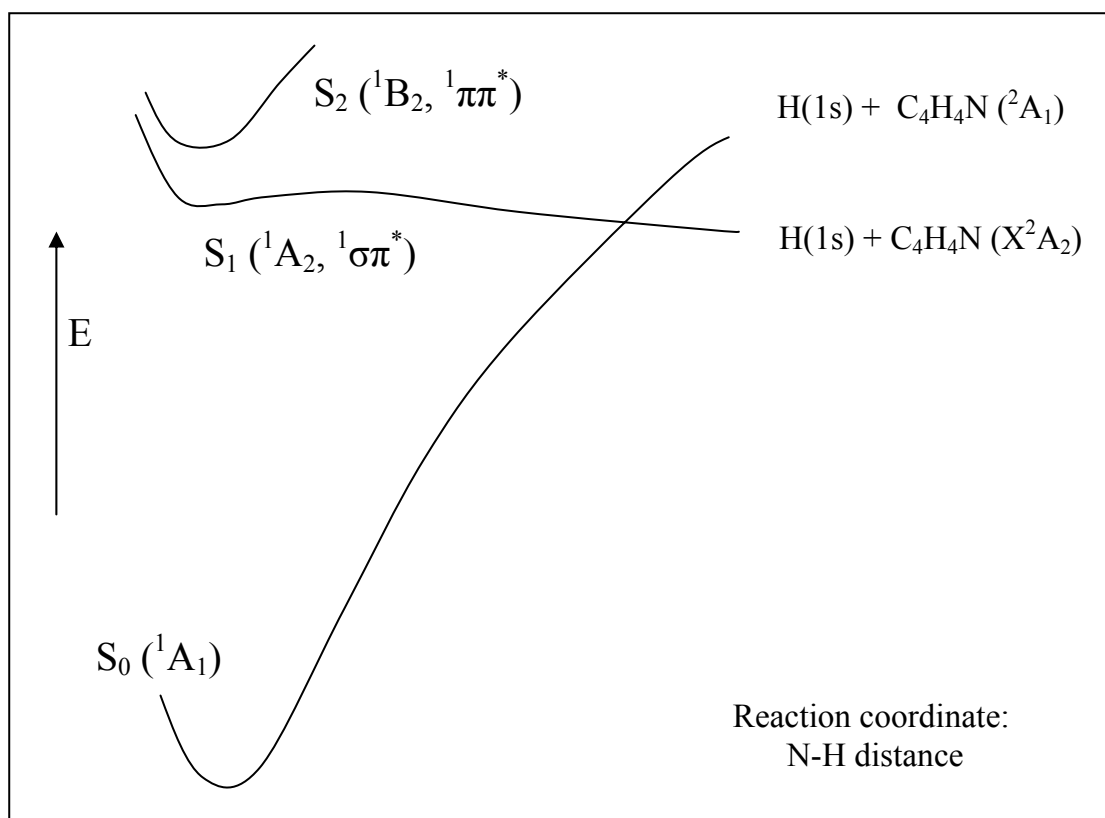
ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Το μόριο του πυρρολίου γενικά έχει μελετηθεί από πολλές ερευνητικές ομάδες στο παρελθόν^{1,2,3,4,5,6,7,8,9}. Η δυναμική φωτοδιάσπασης του πυρρολίου στα 243nm έχει μελετηθεί τόσο από τον Temps² και τους συνεργάτες του³ όσο και από τον Ashfold και τους συνεργάτες του. Και οι δύο μελέτες παρατήρησαν απώλεια του ατόμου του H το οποίο συνδέεται με το άτομο του αζώτου (N). Η κατανομή ταχυτήτων που παρατηρήθηκε αποτελούνταν από δύο κορυφές, ένα έντονο γρήγορο κανάλι και ένα ασθενέστερο αργό. Στο πείραμα του Ashfold και των συνεργατών του η υψηλή ανάλυση στη κατανομή ταχυτήτων της μεθόδου Rydberg tagging¹⁰ που χρησιμοποιήθηκε επέτρεψε να μελετηθεί η δονητική δομή μόνο για το γρήγορο κανάλι. Όμως ο λόγος σήμα προς θόρυβο για τις χαμηλές ταχύτητες δεν τους επέτρεψε να ορίσουν την κατανομή για το αργό αυτό κανάλι. Από την άλλη μεριά η ικανότητα ανίχνευσης σε στερεά γωνία 4π στη μέθοδο απεικόνισης που χρησιμοποίησε ο Temps και οι συνεργάτες του, έδωσε τη δυνατότητα για να μετρηθούν και τα δύο κανάλια με ικανοποιητική αναλογία σήματος προς θόρυβο. Όμως λόγω του υπάρχοντος περιορισμού στη διακριτική ικανότητα ανίχνευσης ατόμων H χρησιμοποιώντας (2 +1) REMPI στα 243 nm δεν υπήρχε δυνατότητα για μελέτη της δονητικής δομής.

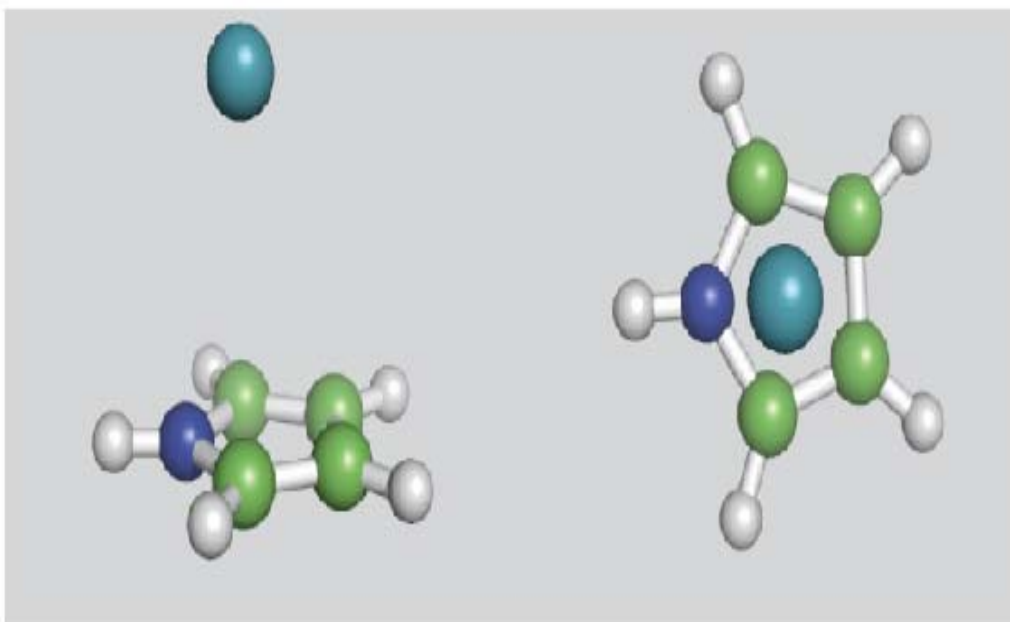
Τα δικά μας αποτελέσματα και στα τρία μήκη κύματος δείχνουν μια χαρακτηριστική κατανομή με δύο κορυφές κάτι που έρχεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα του Temps και των συνεργατών του. Επιπρόσθετα η προσαρμογή μας σε 1+1 REMPI σε αντίθεση με το 2+1 για τα άτομα του Η ελαχιστοποιεί το πρόβλημα της αναπήδησης των φωτοηλεκτρονίων με αποτέλεσμα εικόνες υψηλής ανάλυσης. Αυτό επιτρέπει στο να αναλύσουμε τη δομή που παρατήρησε ο Ashfold και οι συνεργάτες του¹¹. Και στις δύο μελέτες που προαναφέραμε το αργό κανάλι στην παρατηρούμενη κατανομή είναι χαρακτηριστικό του μηχανισμού που έχει να κάνει με την αρχική διέγερση από την $S_0(^1A_1)$ στην $S_2(^1B_2, \pi^*)$ που ακολουθείται από εσωτερική μετατροπή στην θεμελιώδη στάθμη S_0 και ταυτόχρονη μονομοριακή (στατιστική) διάσπαση του δεσμού N – H . Το γρήγορο κανάλι προέρχεται από την απ' ευθείας διάσπαση που έχει να κάνει με δονητικά παρακινούμενη διέγερση από την S_0 στην $S_1(^1B_2, \pi^*)$. Ο Ashfold¹¹ και οι συνεργάτες του σε μια σειρά από πειράματα τόσο σε πυρρόλιο όσο και σε παρόμοια μόρια κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η διάσπαση του δεσμού N – H είναι απ' ευθείας συνδεδεμένη με την ταυτόχρονη διέγερση ,εκτός επιπέδου δόνησης του πυρρολικού δακτυλίου. Τα δικά μας αποτελέσματα συμφωνούν σε μεγάλο βαθμό με τα προηγούμενα αποτελέσματα του Ashfold και των συνεργατών του και υποστηρίζουν την δική τους υπόθεση-συμπέρασμα. Επιπρόσθετη επιβεβαίωση του πόσο επηρεάζει η δόνηση εκτός του επιπέδου του μορίου του πυρολίου το σπάσιμο του δεσμού N – H , αποτελούν οι δικές μας παρατηρήσεις ότι όταν χρησιμοποιούμε ως φέρον αέριο Xe η Kr δεν παρατηρούμε καθόλου φωτοθραύσματα ατόμων H.

Το μπλοκάρισμα αυτό της διάσπασης του δεσμού N – H όταν χρησιμοποιούμε ως φέρον αέριο Xe το αποδίδουμε στον σχηματισμό

πυρολικών clusters. Με χρήση ab initio υπολογισμών προκύπτει η δομή του cluster που φαίνεται στην Εικόνα 19



Εικόνα 18: Διαγράμματα δυναμικών ενεργειών



Εικόνα 19: Αναπαράσταση του cluster πυρολίου

Τα άτομα του Xe εγκαθίσταται ακριβώς πάνω στο δακτύλιο του μορίου του πυρολίου και η ενέργεια διάσπασης του cluster D_e , υπολογίζεται περίπου ~ 0.20 eV.

Το ερώτημα βέβαια που τίθεται είναι γιατί ο σχηματισμός αυτού του cluster μπλοκάρει τη φωτόλυση του δεσμού N – H. Ο σχηματισμός cluster οδηγεί στο να έχουμε μετατόπιση της ηλεκτρονικής ενεργού διατομής απορρόφησης σε μήκη κύματος κοντά στο κόκκινο, ως εκ τούτου δεν περιμένουμε το κλείσιμο του καναλιού των θραυσμάτων ατόμων H , από ενεργειακής άποψης, Δηλ έχουμε την μετατόπιση του ενεργειακού κατωφλίου. Λαμβάνοντας όμως υπόψη τα αποτελέσματα του ASHfold και των συνεργατών του ότι είναι απαραίτητη η ταλάντωση εκτός του επιπέδου του μορίου για να απελευθερωθεί το γρήγορο κανάλι ατόμων θραυσμάτων ατόμων H, συμπεραίνουμε ότι τα βαριά άτομα Xe

και Kr, παρεμποδίζουν τους τρόπους δόνησης που κλείνουν το κανάλι διάσπασης του δεσμού N – H. Μια εναλλακτική εξήγηση είναι ότι καθώς η ενέργεια κατανέμεται στο μοριακό cluster, ο ασθενέστερος δεσμός Xe...πυρρολίου σπάει καθώς αντιστέκεται στο δεσμό N – H. Και στις δύο περιπτώσεις όμως επιβεβαιώνεται η ισχυρή σύνδεση μεταξύ δόνησης εκτός του επιπέδου του μορίου και απελευθέρωσης των γρήγορων ατόμων H.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Ευχαριστώ τον καθηγητή κ. Κώστα Φωτάκη για την σημαντική ευκαιρία που μου έδωσε να εργασθώ στο Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής και Λείζερ του Ιδρύματος Τεχνολογίας και έρευνας καθώς και την συμπαράσταση που μου έδειξε κατά το διάστημα εκπόνησης αυτής της μεταπτυχιακής εργασίας.

Ιδιαίτερα ευχαριστώ τον Δρ. Θεοφάνη Κιτσόπουλο, όχι μόνο για την εργαστηριακή πείρα που απέκτησα δουλεύοντας δίπλα του, αλλά και για την πολύτιμη βοήθεια και τις συμβουλές που μου προσέφερε. Χάρη στην υπομονή την επιμονή και τους ρυθμούς εργασίας του, απέκτησα γνώσεις που θα αποτελέσουν τα θεμέλια στα επόμενα βήματά μου.

Ευχαριστώ επίσης τον καθηγητή κ. Σ. Φαράντο υπεύθυνο του μεταπτυχιακού προγράμματος Εφαρμοσμένη Μοριακή Φασματοσκοπία (ΕΠΕΑΕΚ) του Τμήματος Χημείας, για την συμπαράσταση και κατανόηση που μου έδειξε .

Φυσικά ένα μεγάλο ευχαριστώ στον Δημήτρη Ζαούρη για την γενικότερη υποστήριξη και την άψογη συνεργασία μας.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα μέλη της ερευνητικής ομάδας laser για την συμπαράσταση τους κατά την διάρκεια της μελέτης μου.

Τέλος οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ στους γονείς μου για την πολύπλευρη συμπαράσταση τους, καθώς και στην σύζυγό μου για δύο λόγους, πρώτον για την ηθική συμπαράσταση και υπομονή που έδειξε και δεύτερο δεύτερον και σημαντικότερο για την κόρη μας, που έφερε στον κόσμο.

Η εργασία αυτή έγινε στα πλαίσια του προγράμματος μεταφοράς της γνώσης SOUTHERN DYNAMICS MTKD-CT-2004-014306. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής και Laser του Ιδρύματος Τεχνολογίας και Έρευνας (IESL-FORTH) και χρηματοδοτείται μερικώς από την Ευρωπαϊκή Κοινότητα μέσω ερευνητικών προγραμμάτων FP6 ('Laserlab-Europe' RII3-CT-2003-506350).

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- ¹ D.A. Blank, S.W. North and Y.T. Lee, *Chem. Phys.* **35**, 187 (1994).
- ² J. Wei, A. Kuezmman, J. Riedel, F. Renth and F. Temps, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 315 (2003).
- ³ B. Cronin, M.G.D. Nix, R.H. Qadiri and M.N.R. Ashfold, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6**, 5031 (2004).
- ⁴ A.L. Sobolewski and W. Domcke, *Chem. Phys.* , **259**, 181 (2000).
- ⁵ M.H. Palmer, I.C. Walker and M.F. Guest, *Chem. Phys.* , **238**, 179 (1998).
- ⁶ L. Serrano-Andres, M. Merchán, I. Nebot-Gil, B.O. Roos and M. Fulscher, *J. Am. Chem. Soc.* , **115**, 6184 (1993).
- ⁷ B.O. Roos, P.A. Malmqvist, V. Molina, L. Serrano-Andres and M. Merchán., *J. Chem. Phys.* , **116**, 7526, (2002).
- ⁸ A.L. Sobolewski, W. Domcke, C. Dedonder-Lardeux and C. Jouver *Phys. Chem. Chem. Phys.* , **4**, 1093, (2002).
- ⁹ J. Wan, J. Meller, M. Hada, M. Ehara, and H. Nakatsujia. *J. Chem. Phys.* **113**, 7853, (2002).
- ¹⁰ L. Schnieder, W. Meier, K.H. Welge, M.N.R. Ashfold, and C.M. Western, *J. Chem. Phys.* **92**, 7027 (1990).
- ¹¹ M.N.R. Ashfold, B. Cronin, A.L. Levine, R.N. Dixon and M.G.D. Nix *Science* **312**, 1637 (2006)

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ – ΠΕΡΙΛΗΨΗ	3
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο	
Δυναμική Μοριακών Αντιδράσεων.....	4
R.E.M.P.I.....	6
Αναφορές.....	8
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο	
Βασικές Αρχές της Καινούργιας Μεθόδου Απεικόνισης “Slice Imaging”.....	11
Α. Περιγραφή των Μεθόδων “Slice Imaging” και “Velocity Mapping” με χρήση μονού πεδίου.....	11
Β. Βασικές Αρχές.....	15
I. Κινηματική του Ομογενούς Μονού Πεδίου Επιτάχυνσης.....	15
II. Η Παραδοσιακή Μέθοδος σε Σύγκριση με την Νέα (Slice Imaging).....	17
III. Εξάγοντας Γωνιακές Κατανομές από Εικόνες που Προέρχονται με Χρήση της Μεθόδου Slice Imaging.....	20
IV. Εξάγοντας Κατανομές Ταχυτήτων από Εικόνες που Προέρχονται με Χρήση της Μεθόδου Slice Imaging.....	23
Αναφορές.....	25

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

Πειραματική Διαδικασία.....	28
Α. Γιατί Μελετούμε το Πυρρόλιο.....	28
Β. Σχεδιασμός Οπτικώνγια Ιόντα.....	30
C. Βασικές Αλλαγές στη Μέθοδο Απεικόνισης.....	33
D. Πειραματική Διαδικασία.....	37
Αναφορές.....	40

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο

Αποτελέσματα.....	44
Φωτόλυση στα 250nm.....	44
Φωτόλυση στα 240nm.....	47
Φωτόλυση στα 193nm.....	50
ΣΥΖΗΤΗΣΗ	54
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	59
Αναφορές.....	61

Απεικόνιση	Μετασχηματισμός Abel
Αδιαβατική μετάβαση	Θόρυβος
Προσέγγιση Born Oppenheimer	Παράμετρος ανισοτροπίας
Δυναμική μοριακών αντιδράσεων	Normal mode
Μοριακή δέσμη	Δέσμη ιόντων
Πολιφωτονικός ιονισμός	ion lens
Slice Imaging	extractor
Velocity mapping	repeller
Μονό πεδίο	baffle
Διακριτική ικανότητα	Θάλαμος πηγής
Achromaticity	θάλαμος ανίχνευσης
Κινηματική	Πόλωση
Χρονική καθυστέρηση	R.E.M.P.I.
Γωνιακή κατανομή	Φέρον αέριο
Κατανομή ταχυτήτων	Φωτόλυση

Φωτοϊονισμός

Δυναμική ενεργειακή καμπύλη

Rydberg tagging

Cluster

Ενεργός διατομή απορρόφησης