Μελέτη της φωτοδιάσπασης του CH_3NO_2 στο υπεριώδες με την τεχνική απεικόνισης ιόντων

Κουμαριανού Γεωργία

Τμήμα Χημείας,

Πανεπιστήμιο Κρήτης

Επιβλέπων Καθηγητής : Θεοφάνης Κιτσόπουλος

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Εισαγωγή....3

Κεφαλαιο 1 4

Slicing Imaging : μία νέα προσέγγιση στη φασματοσκοπία απεικόνισης ιόντων 4

1.1 Εισαγωγή 4

1.2 Απεικόνιση ιόντων : Σφαίρες ταχύτητας Newton 6

1.3 Πειραματικές πτυχές της μεθόδου....9

1.4 Ανάλυση των απεικονίσεων ιόντων 15

Κεφαλαιο 2 19

2 Μελέτες για τη φωτοδιάσπαση του Νιτρομεθανίου στο υπεριώδες....19

2.1 Φάσμα απορρόφησης στο υπεριώδες 19

2.2 Μελέτη της δυναμικής φωτοδιάσπασης του CH_3NO_2 στο υπεριώδες 20

Κεφαλαιο 3 26

3 Πειραματική μελέτη της φωτοδιάσπασης του Νιτρομεθανίου στο υπεριώδες με την τεχνική Slice Imaging....26

3.1 Εισαγωγή 26

3.2 Πειραματική Διαδικασία 29

3.3 Αποτελέσματα 31

3.4 Ανάλυση Αποτελεσμάτων 50

Βιβλιογραφια 52

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η μελέτη της Δυναμικής των χημικών αντιδράσεων δίνει την ευκαιρία να κατανοηθούν οι μηχανισμοί με τους οποίους δημιουργούνται και καταστρέφονται οι δεσμοί μεταξύ των ατόμων σε ένα μόριο και κατ' επέκταση να φτάσει κανείς στην «καρδιά» της Χημείας απλών αλλά ενδιαφερόντων χημικών συστημάτων.

Το νιτρομεθάνιο (CH_3NO_2) είναι η απλούστερη χημική ένωση από την ομάδα των οργανικών νιτρο-ενώσεων. Η απλή δομή του, ωστόσο, κρύβει αρκετή περιπλοκότητα σε επίπεδο δυναμικής, η οποία εμφανίζεται τόσο στη θεμελιώδη αλλά όσο και στις διεγερμένες του καταστάσεις. Από πρακτικής πλευράς, το νιτρομεθάνιο ερευνήθηκε ως πρότυπο ενεργητικό υλικό που χρησιμοποιείται ως καύσιμο, εκρηκτικό και προωθητικό,[1] ωστόσο τα παράγωγά του έχουν επίδραση σε διαδικασίες που εκτείνονται ως την Ατμοσφαιρική Χημεία και τη Βιοχημεία.[32] Η φωτοχημεία του CH_3NO_2 έχει αποτελέσει πεδίο έρευνας σε ποικίλες πειραματικές και θεωρητικές μελέτες.[12-30] Ωστόσο, η δυναμική της φωτοδιάσπασής του εμπεριέχει ακόμα πολλά ερωτηματικά.

Στα πλαίσια αυτής της Διπλωματικής Εργασίας, πραγματοποιήθηκε μια μελέτη της δυναμικής της φωτοδιάσπασης του νιτρομεθανίου στο υπεριώδες. Συγκεκριμένα, με μεγαλύτερη έμφαση στην περιοχή των 270 nm, ανιχνεύθηκαν με τη χρήση της πειραματικής μεθόδου απεικόνισης ιόντων Slice Imaging προιόντα φωτοδιάσπασης του μορίου, η κινητική τους ενέργεια και οι γωνιακές τους κατανομές. Με βάση τα δεδομένα αυτά, προτείνονται πιθανοί μηχανισμοί για τη διαδικασία φωτοδιάσπασης σε αυτή την ενεργειακή περιοχή.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Slicing Imaging : μία νέα προσέγγιση στη φασματοσκοπία απεικόνισης ιόντων

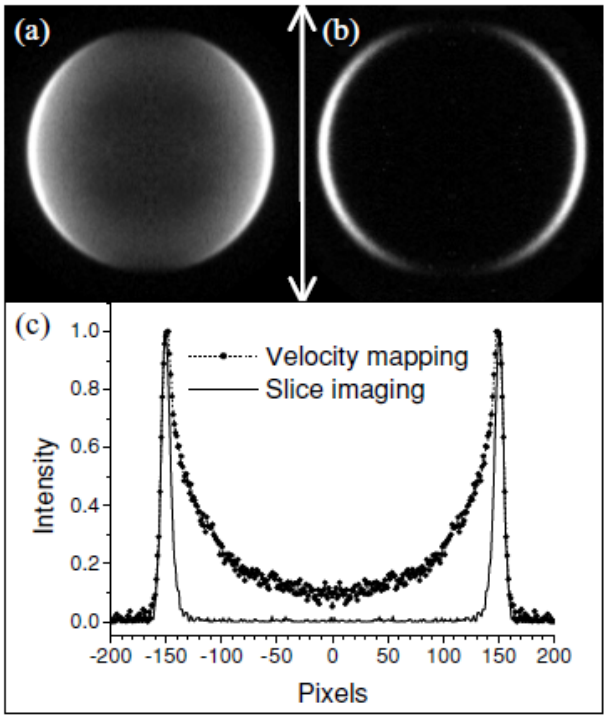
1.1 Εισαγωγή

Στα περισσότερα πειράματα Χημικής Δυναμικής, η ποσότητα που είναι επιθυμητό να προσδιοριστεί είναι η διαφορική διατομή (dσ/dΩ) ανά κβαντική κατάσταση προϊόντος.[2] Η ποσότητα αυτή ορίζεται ως ο αριθμός των προϊόντων μιας χημικής αντίδρασης τα οποία σκεδάζονται σε μια στερεά γωνία ανά μονάδα χρόνου. Οι αρχικές προσπάθειες προσδιορισμού της διαφορικής διατομής, δανείστηκαν μεθόδους από την πυρηνική φυσική, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο φασματομετρίας μάζας χρόνου πτήσης (TOF-MS) συζευγμένη με έναν περιστρεφόμενο ανιχνευτή, ενώ τα προϊόντα ανιχνεύονται με ιοντισμό, συνήθως με βομβαρδισμό από ηλεκτρόνια.[2] Η ευρεία εφαρμογή της μεθόδου την καθιέρωσε ως μία από τις πιο επιτυχημένες τεχνικές για τη μελέτη κρούσεων μεταξύ χημικών οντοτήτων ενώ οι πρωτοπόροι της τιμήθηκαν με το βραβείο Nobel το 1986.

Η παραγωγή ισχυρών, wavelength-tunable, λέιζερ στις δεκαετίες του 1970-80 έδωσε τη δυνατότητα ιοντισμού μέτρησης ενεργών διατομών ανά κβαντική κατάσταση (μερικές ενεργοί διατομές). Η φασματοσκοπία Doppler, η TOF και ο συνδυασμός τους καθιερώθηκαν ως οι πιο δημοφιλείς τεχνικές για τον προσδιορισμό τέτοιων dσ/dΩ. Σε αυτό το περιβάλλον, οι Houston και Chandler εισήγαγαν το 1987 την φασματοσκοπίας απεικόνισης ιόντων με τη δημοσίευσή τους με τίτλο ‘‘Two-dimensional imaging of state-selected photodissociation products detected by multiphoton ionization” που δημοσιεύτηκε στο περιοδικό Journal of Chemical Physics.[3] Με την τεχνική αυτή δόθηκε η δυνατότητα ταυτόχρονης μέτρησης της

ενέργειας και της μερικής ενεργού διατομής (γωνιακής κατανομής) για ένα φωτοπροϊόν σε μια εικόνα.

Δυο σημαντικοί περιορισμοί της τεχνικής ήταν η σχετικά χαμηλή διακριτική της ικανότητα σε ενέργεια (της τάξης του 15-20%) και η αναγκαιότητα χρήσης της αντίστροφης μετατροπής Abel για την ανάλυση των δεδομένων. Η αντίστροφη μετατροπή Abel απαιτεί έναν άξονα κυλινδρικής συμμετρίας παράλληλο στο επίπεδο του ανιχνευτή ο οποίος μπορεί να διατηρηθεί μόνο όταν τα δύο λέιζερ άντλησης και ανίχνευσης έχουν την ίδια πόλωση, περιορίζοντας τη διεξαγωγή πειραμάτων διερεύνησης φαινόμενων όπου τα διανύσματα ταχύτητας, transition dipole moment και στροφορμής των προϊόντων σεν είναι απαραίτητα παράλληλα.



Εικόνα 1.1: Σύγκριση μεταξύ της συμβατικής απεικόνισης ιόντων και της μεθόδου Slice Imaging. (a) Αναπαράσταση μίας τυπικής εικόνας ^{35}Cl η οποία καταγράφηκε με την τεχνική velocity map imaging[5] (β) Η ίδια εικόνα με τη χρήση της μεθόδου slice imaging. Το βέλος δείχνει τον άξονα πόλωσης των λέιζερ φωτοδιάσπασης και ιοντισμού. (c) Προφίλ έντασης κατά μήκος του ισημερινού των παραπάνω εικόνων.

Το πρώτο μειονέκτημα διόρθωσαν σημαντικά το 1998 οι Eppink και Parker[4], οι οποίοι κατάφεραν να βελτιώσουν τη διακριτική ικανότητα σε ενέργεια κατά περίπου μία τάξη μεγέθους (σε 2-5 %). Η ιδέα τους (Velocity map imaging) περιλάβανε τη χρήση ενός ανομοιογενούς ηλεκτρικού πεδίου για να εστιάσουν τις ταχύτητες των ιόντων στον ανιχνευτή. Παρ' όλα αυτά η ανάγκη της αντίστροφης μετατροπής Abel για την ανάλυση των εικόνων παρέμεινε. Το μειονέκτημα αυτό διορθώθηκε από την τεχνική Slice Imaging,[5] (Εικ. 1) στην οποία η τομή στη σφαίρα των προϊόντων γίνεται από τον ανιχνευτή και επιτρέπει τον άμεσο προσδιορισμό της διαφορικής διατομής διατηρώντας τη διακριτική ικανότητα του VMI, αλλά χωρίς την ανάγκη της χρήσης της αντίστροφης μετατροπής Abel για την ανάλυση των δεδομένων.

1.2 Απεικόνιση ιόντων : Σφαίρες ταχύτητας Newton

Οι αντιδράσεις φωτοδιάσπασης ανήκουν στην κατηγορία των μονομοριακών χημικών αντιδράσεων και όπως φαίνεται και από το όνομά τους ,περιλαμβάνουν της αντιδράσεις κατά τις οποίες σπάει ένας χημικός δεσμός ως αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης του μορίου με ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία.

Σχηματικά για την απλούστερη περίπτωση ενός διατομικού μορίου ισχύει:

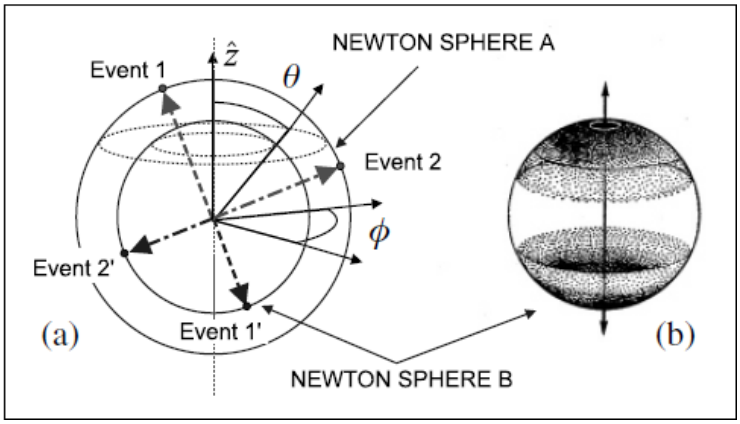
$$AB + n\hbar\omega \rightarrow AB^* \rightarrow A + B$$

Η φασματοσκοπία απεικόνισης ιόντων εκμεταλλεύεται το γεγονός ότι οι αντιδράσεις όπως η παραπάνω μπορούν να αναπαρασταθούν μέσω σφαιρών Newton και να μελετηθούν με βάση τιςαρχές διατήρησης ενέργειας και ορμής.

1.2.1 Ορισμός και δημιουργία

Η κάθε σφαίρα Newton είναι το προϊόν πολλών γεγονότων φωτοδιάσπασης. Έστω ένα μόριο AB το οποίο βρίσκεται στο σημείο (x,y,z=0,0,0) με (Δx,Δy,Δz)=(0,0,0). Η αρχική του ταχύτητα είναι μηδέν με μηδενικό πλάτος κατανομής [(v_x,v_y,v_z)=(0,0,0) και (Δv_x,Δv_y,Δv_z)=(0,0,0)].

Κατά τη φωτοδιάσπαση του μορίου θα σπάσει ο δεσμός A-B και τα φωτοθραύσματα A και B θα ταξιδέψουν προς αντίθετες κατευθύνσεις κατά μήκος της ευθείας στην οποία ήταν προσανατολισμένος ο δεσμός κατά τη φωτοδιάσπαση, σύμφωνα με την αρχή διατήρησης της ορμής. Εξετάζουμε το αποτέλεσμα πολλών τέτοιων γεγονότων φωτοδιάσπασης μορίων AB στο ίδιο σύστημα συντεταγμένων, με το δεσμό του κάθε μορίου A-B τυχαία προσανατολισμένο στο χώρο. Φωτοθραύσματα ίδιας κινητικής ενέργειας θα καταλήξουν πάνω σε μια σφαίρα επειδή θα έχουν την ίδια σπουδή (μέτρο ταχύτητας) αλλά θα έχουν παραχθεί υπό διαφορετική γωνία θ. Αυτή η σφαιρική κατανομή ταχυτήτων ονομάζεται σφαίρα Newton.



Εικόνα 1.2: Δύο σφαίρες Newton σε σφαιρικές συνεταγμένες (r,θ,φ). (a) Απεικόνιση δύο γεγονότων φωτοδιάσπασης με ίση και αντίθετη ορμή. (b) Αθροίζοντας πολλά γεγονότα φωτοδιάσπασης προκύπτει ένα μοτίβο στην επιφάνεια της σφαίρας.

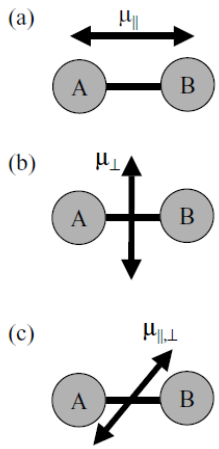
1.2.2 Μοτίβα ανισοτροπίας στην επιφάνεια της σφαίρας Newton

Συγκεκριμένα διανυσματικά μεγέθη παίζουν σημαντικό ρόλο στη μοριακή δυναμική διαδικασιών φωτοδιάσπασης. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν η στροφορμή του αρχικού μορίου J_i, η διπολική ροπή μετάβασης μ, η σχετική ταχύτητα (relative recoil velocity) των φωτοθραυσμάτων *v* και η στροφορμή τους J_f. Αυτές οι διανυσματικές ιδιότητες συνήθως συνδέονται μέσω δύο, τριών ή και υψηλότερης τάξης διανυσματικών συσχετισμών και κατ' επέκταση παρέχουν ευαίσθητα δεδομένα για τη δυναμική ενεργειακή επιφάνεια της φωτοδιάσπασης του κάθε μορίου. Η

μελέτη της γωνιακής κατανομής των θραυσμάτων, επομένως, έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον.

Τυχαίος προσανατολισμός των αρχικών μορίων έχει ως αποτέλεσμα ένα ισότροπο μοτίβο από φωτοθραύσματα στην επιφάνεια της σφαίρας Newton. Ανισότροπα μοτίβα μπορούν να προκύψουν εάν πειραματικά περιοριστεί ένας βαθμός ελευθερίας των αντιδρώντων. Αυτό πραγματοποιείται συνήθως με τη χρήση γραμμικά πολωμένου φωτός , το οποίο διεγείρει επιλεκτικά τα μόρια εκείνα που το διάνυσμα της διπολική τους ροπής θα είναι παράλληλο με το διάνυσμα του ηλεκτρικού πεδίου του φωτός.

Για μικρά μόρια, μπορεί να υπολογιστεί η παράμετρος ανισοτροπίας β η οποία συσχετίζει τη διπολική ροπή μετάβασης μ με την τελική ταχύτητα των φωτοθραυσμάτων *v* και ποσοτικοποιεί το βαθμό ανισοτροπίας στην επιφάνεια της σφαίρας.



Εικόνα 1.3: Απεικόνιση της σχέσης διανύσματος διπολικής ροπής μετάβασης μ ως προς τον άξονα του δεσμού για ένα διατομικό μόριο AB για α) παράλληλη μετάβαση β) κάθετη μετάβαση γ) ενδιάμεση μετάβαση.

Η γωνιακή κατανομή I(θ) της ταχύτητας *v* των φωτοθραυσμάτων ως προς την κατεύθυνση πόλωσης της φωτοδιάσπασης δίνεται από την εξίσωση :

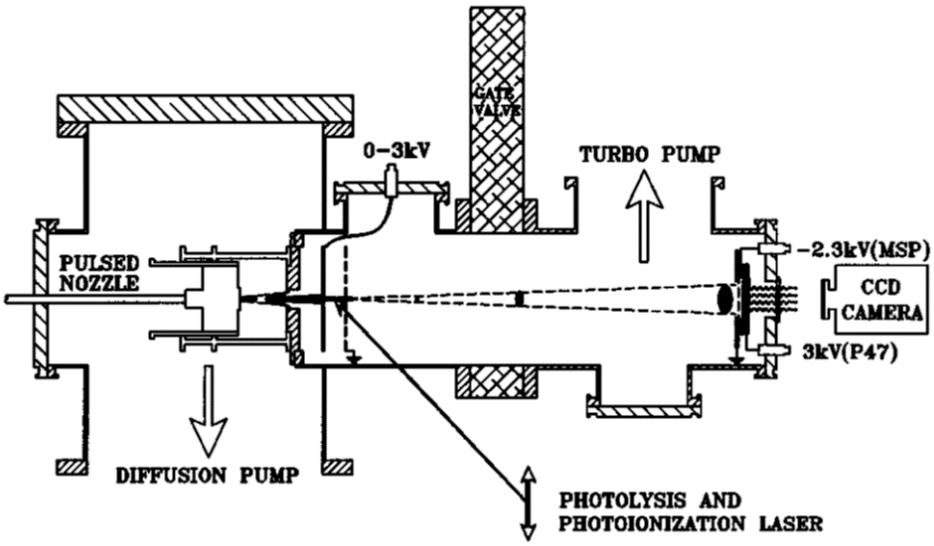
$$I(\vartheta) \propto 1 + \beta\, P_2(\cos\vartheta)$$

Όπου θ είναι η γωνία μεταξύ του διανύσματος πόλωσης μ του λέιζερ φωτόλυσης και της ταχύτητας v .

Η τιμή της παραμέτρου β κυμαίνεται ανάμεσα στις οριακές τιμές +2 και -1.[6] Η τιμή +2 εκφράζει μια παράλληλη μετάβαση κατά την οποία τα διανύσματα *μ* (διπολική ροπή μετάβασης) , *v* (ταχύτητα ανάκρουσης) και ο δεσμικός άξονας είναι παράλληλα μεταξύ τους, με αποτέλεσμα τα φωτοθραύσματα να έχουν έναν άξονα κυλινδρικής συμμετρίας ως προς αυτά. Η τιμή -1 περιγράφει μία κάθετη μετάβαση κατά την οποία το διάνυσμα *μ* είναι κάθετο στο διάνυσμα *v* και το δεσμικό άξονα. Ενδιάμεσες τιμές προκύπτουν για περιπτώσεις: α) πολυατομικών μορίων με δυνατότητα κάμψης των δεσμών (π.χ NO_2) όπου το μ δεν είναι ούτε κάθετο ούτε παράλληλο στο δεσμό που σπάει και β) για μόρια με χρόνους ζωής φωτοδιάσπασης συγκρίσιμες με το χρόνο ζωής μίας περιστροφής, όπου το μόριο προλαβαίνει να περιστραφεί πριν να σπάσει αλλοιώνοντας την τιμή του β. Βάσει των παραπάνω, η τιμή της παραμέτρου β κατά τεκμήριο καθορίζεται από τη σχετική συμμετρία της θεμελιώδης κατάστασης και των διεγερμένων καταστάσεων, επομένως είναι αναγκαία η διαθεσιμότητα κάποιων στοιχείων για τη διεγερμένη κατάσταση εκ των προτέρων για τη σωστή ερμηνεία της.[7]

1.3 Πειραματικές πτυχές της μεθόδου

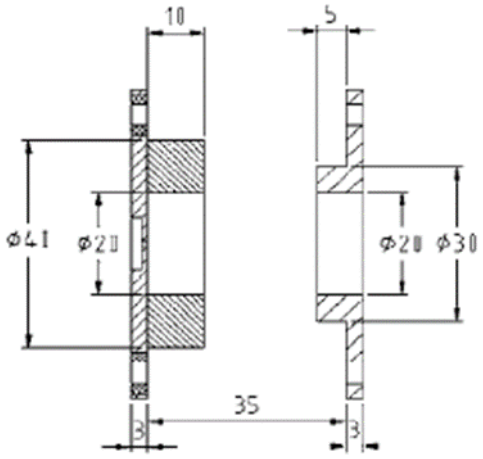
Η σχηματική απεικόνιση του φασματογράφου απεικόνισης ιόντων παρουσιάζεται στην Εικόνα 1.4 . Η πειραματική διάταξη αποτελείται από δύο περιοχές. Η πρώτη περιοχή στην οποία δημιουργούνται τα ιόντα (θάλαμος πηγής, source region) αντλείται από μία αντλία διαχύσεως λαδιού με ταχύτητα άντλησης 3000 *l* /s (Leybold, DI 3000) ώστε να διατηρείται σε όρια πίεσης 10^{-3} –10^{-8} Torr. Η δεύτερη περιοχή, στην οποία πραγματοποιείται η ανίχνευση των ιόντων (θάλαμος ανίχνευσης), αντλείται από μία στροβιλομοριακή αντλία των 600 *l* /s (Leybold, Turbovac 600) ώστε να διατηρείται σε όρια πίεσης 10^{-3} –10^{-10} Torr μέσω διαφορικής άντλησης.



Εικόνα 1.4: Σχηματική απεικόνιση του φασματογράφου απεικόνισης ιόντων

Μέσα στο θάλαμο πηγής είναι τοποθετημένη μία αυτοσχέδια πιεζοηλεκτρική βαλβίδα nozzle (με διάμετρο 0.8 mm), η οποία λειτουργεί στα 10 Hz, μέσω της οποίας το αέριο εκτονώνεται δημιουργώντας μια μοριακή δέσμη. Το σχέδιο της βαλβίδας στηρίζεται στην πρωτότυπη εργασία των Trickl-Proch[8] με κάποιες παραλλαγές παρόμοιες με εκείνες των Liu and co-workers[9] και Wodtke and co-workers[10]. Σε απόσταση μερικών εκατοστών από την οπή της nozzle , η διάμετρος της μοριακής δέσμης περιορίζεται από έναν αποφλοιωτή δέσμης (Skimmer, Beam Dynamics) με οπή διαμέτρου 1.5 mm.

Στη συνέχεια, τα ουδέτερα μόρια περνούν μέσα από μία διάταξη με ιοντικά οπτικά, τοποθετημένα περίπου 8 cm από τη βαλβίδα nozzle, η οποία φαίνεται σχηματικά στην Εικόνα 1.5.[11] Η μοριακή δέσμη περνά πρώτα το ηλεκτρόδιο απώθησης (repeller) μέσα από οπή διαμέτρου 0.08 cm. Αμέσως μετά το ηλεκτρόδιο απώθησης βρίσκεται το ηλεκτρόδιο εξαγωγής (extractor), σε απόσταση 35 mm από το ηλεκτρόδιο απώθησης. Μεταξύ των ηλεκτροδίων απώθησης και εξαγωγής η μοριακή δέσμη διασταυρώνεται κάθετα με το λέιζερ φωτοδιάσπασης (που λειτουργεί και ως λέιζερ ιοντισμού των θραυσμάτων) ή τα λέιζερ φωτοδιάσπασης και ιοντισμού των φωτοθραυσμάτων.



Εικόνα 1.5: Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης ιοντικών οπτικών.

Τα ιόντα που παράγονται επιταχύνονται και αφού διασχίσουν μία περιοχή με μηδενικό ηλεκτρικό πεδίο απόστασης 45 cm (φασματογράφο μάζας χρόνου πτήσης) , καταλήγουν στον ανιχνευτή. Ιόντα με διαφορετικό λόγο m/z διαχωρίζονται με βάση το χρόνο πτήσης τους και εστιάζονται στο επίπεδο απεικόνισης του ανιχνευτή από το ανομοιογενές ηλεκτρικό πεδίο που δημιουργεί ο συνδυασμός ηλεκτροδίων απώθησης-εξαγωγής ο οποίος λειτουργεί ανάλογα με έναν επιπεδοκυρτό οπτικό φακό.

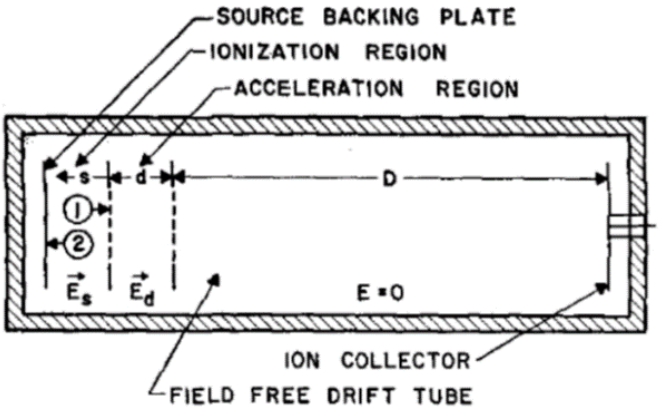
Ο αυτοσχέδιος ανιχνευτής απεικόνισης αποτελείται από δυο μικροκαναλικά πλακίδια (BASPIK) συζευγμένα με μία άνοδο με επικάλυψη φωσφόρου (P47, Proxitronix) με λειτουργική διάμετρο 40 mm. Η ανίχνευση μιας λεπτής «φέτας» από το κέντρο της σφαίρας Newton επιτυγχάνεται ‘ανοίγοντας’ τον ανιχνευτή με την εφαρμογή παλμών υψηλού δυναμικού στα MCP για χρονικά διαστήματα της τάξης των 10-20 ns. Ο χρονικός έλεγχος των πειραμάτων ελέγχεται μέσω μιας παλμογεννήτριας (Berkeley Nucleonics BCN 565) και οι πειραματικές παράμετροι βελτιστοποιούνται μέσω της παρακολούθησης του σήματος των ιόντων σε ένα 100 MHz παλμογράφο (Hameg HM1007).

Οι απεικονίσεις των ιόντων εμφανίζονται στη φωσφορική άνοδο, καταγράφονται μέσω μίας κάμερας (Unibrain i702b) εφοδιασμένης με φακό zoom 50 mm fl.4 και αποθηκεύονται σε ηλεκτρονικό υπολογιστή.

1.3.1 Φασματογραφία Μάζας Χρόνου Πτήσης (TOF)

Η TOF-MS στηρίζεται στη βασική αρχή ότι ένας πληθυσμός ιόντων ο οποίος κινείται προς την ίδια κατεύθυνση και έχει μία κατανομή από μάζες με σταθερή κινητική ενέργεια θα έχει αντίστοιχα μία κατανομή από ταχύτητες όπου η κάθε ταχύτητα θα είναι αντιστρόφως ανάλογη με την τετραγωνική ρίζα του λόγου μάζας προς φορτίο (m/z).

Ο φασματογράφος Wiley-McLaren[12] αποτελείται από τρεις διακριτές περιοχές, τις οποίες χωρίζουν μεταξύ τους δύο ηλεκτρόδια επίπεδων δακτυλίων καλυμμένα με ένα πολύ λεπτό πλέγμα, ώστε να δημιουργείται ομοιογενές ηλεκτρικό πεδίο.



Εικόνα 1.6: Σχηματική απεικόνιση του φασματογράφου χρόνου πτήσης των Wiley-McLaren.

Κάθε ιόν με μάζα *m* και συνολικό φορτίο *q=ze* που εισέρχεται μέσα στο θάλαμο πτήσης ,επιταχύνεται από το δυναμικό *U* και καταλήγει σε μια περιοχή με μηδενικό ηλεκτρικό πεδίο. Ως αποτέλεσμα, η συνολική ηλεκτρική δυναμική ενέργεια E_{el}, μετατρέπεται σε κινητική ενέργεια E_k όπως φαίνεται παρακάτω,

$$E_k = E_{el} = \frac{mv^2}{2} = qU = zeU \qquad (1.1)$$

Επομένως, όλα τα ιόντα με το ίδιο φορτίο αποκτούν την ίδια κινητική ενέργεια στο στάδιο επιτάχυνσης ,ενώ η ταχύτητά τους παραμένει σταθερή καθώς διασχίζουν την

περιοχή με μηδενικό ηλεκτρικό πεδίο και καταλήγουν στον ανιχνευτή. Με βάση την εξίσωση (1.1) η ταχύτητα *v* των ιόντων εκφράζεται ως:

$$v = \left(\frac{2zeU}{m} \right)^{1/2} \tag{1.2}$$

Ο χρόνος που χρειάζεται ένα ιόν για να διασχίσει το θάλαμο πτήσης μήκους *L* είναι:

$$t = \frac{L}{v} \tag{1.3}$$

Συνδυάζοντας τις παραπάνω εξισώσεις (1.2) και (1.3) προκύπτει η σχέση του λόγου μάζας –φορτίου συναρτήσει του χρόνου πτήσης *t* :

$$\left(\frac{m}{z} \right)^{1/2} = \left(\frac{\sqrt{2eU}}{L} \right) t \tag{1.4}$$

Από τη εξίσωση (4) , είναι εμφανές ότι ιόντα με διαφορετικό λόγο *m*/*z* θα φτάσουν σε διαφορετικό χρόνο στον ανιχνευτή. Μάλιστα, δεδομένου ότι το μήκος L του θαλάμου και το εφαρμοσμένο δυναμικό είναι σταθερά για κάθε φασματογράφο(επομένως μπορούμε να τα ενσωματώσουμε σε μια σταθερά Α) , παρατηρείται ότι η σχέση μεταξύ της $\sqrt{m}$ και του χρόνου είναι γραμμική.

$$\left(\frac{m}{z} \right)^{1/2} = At + B \tag{1.5}$$

Η σταθερά Β προστίθεται ως διόρθωση από τον πειραματικό προσδιορισμό της τιμής *t*=0.

1.3.2 Μέθοδοι ανίχνευσης ιόντων: Πολυφωτονικός Συντονιστικός Ιοντισμός (REMPI)

Στην φασματοσκοπία απεικόνισης ιόντων , θα εξυπηρετούσε μία τεχνική ιοντισμού η οποία θα οδηγούσε στον ιοντισμό επιλεγμένων ανά κβαντική κατάσταση προιόντων φωτοδιάσπασης παρέχοντας τη δυνατότητα ανίχνευσης συγκεκριμένων δονητικών και περιστροφικών ενεργειακών καταστάσεων των θραυσμάτων.

Το δυναμικό ιοντισμού μικρών μορίων και ατόμων συνήθως υπερβαίνει τα 8 eV. Επομένως, ο ιοντισμός μέσω της απορρόφησης ενός φωτονίου απαιτεί φωτόνια υψηλής ενέργειας, τα οποία είναι (α) δεν είναι εύκολο να δημιουργηθούν στο εργαστήριο και (β) όταν δημιουργούνται (π.χ. φως VUV από εστίαση λέιζερ σε ευγενή αέρια) δεν προσφέρουν την δυνατότητα επιλογής των ενεργειακών καταστάσεων των θραυσμάτων προς ανίχνευση.

Η χρήση πολυφωτονικού ιονισμού επιτρέπει τη χρήση διαθέσιμων πηγών φωτός στο εργαστήριο (λέιζερ), ενώ ειδικά η τεχνική REMPI (Resonance-enhanced multiphoton ionization) εκμεταλλεύεται πολυφωτονικές μεταβάσεις σε διεγερμένες καταστάσεις του προς ανίχνευση θραύσματος και επιτρέπει την ανίχνευση με φωτόνια από την υπεριώδη ή/και την ορατή περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος.

Συγκεκριμένα στη REMPI, με τη χρήση ενός λέιζερ υψηλής έντασης, τα ουδέτερα μόρια διεγείρονται, μέσω συντονισμού, σε μια υψηλότερη ενεργειακή κατάσταση με την απορρόφηση m αριθμού φωτονίων. Από αυτή την κατάσταση, απορροφώντας επιπλέον n φωτόνια, ίδιας ή διαφορετικής συχνότητας, ξεπερνούν την ενέργεια ιοντισμού και σχηματίζουν ιόντα. Η συνολική διαδικασία περιγράφεται με τον όρο (m+n’) REMPI όπου m είναι ο αριθμός φωτονίων που χρειάζονται για τη διέγερση σε ένα επίπεδο συντονισμού (διεγερμένη κατάσταση του ουδέτερου θραύσματος) και n ο αριθμός φωτονίων που χρειάζονται για να υπερβούμε το δυναμικό ιοντισμού. Συνήθεις διαδικασίες REMPI που χρησιμοποιούνται είναι η (1+1) και η (2+1) REMPI.

1.4 Ανάλυση των απεικονίσεων ιόντων

1.4.1 Βασική θεωρία

Η εξαγωγή πληροφορίας από τις απεικονίσεις ιόντων βασίζεται σε δύο βασικές αρχές της Φυσικής, την αρχή διατήρησης της ενέργειας και την αρχή διατήρησης της ορμής.

Εφαρμόζοντας την αρχή διατήρησης της ενέργειας για την απλή περίπτωση αντίδρασης φωτοδιάσπασης ενός διατομικού μορίου A-B προκύπτει ότι η συνολική κινητική ενέργεια TKER των θραυσμάτων A και B ισούται με :

$$TKER = T_A + T_B = n\hbar\omega - D_o(AB) - E_{int}(A) - E_{int}(B) \quad (1.7)$$

Όπου nhω η ενέργεια του φωτονίου φωτοδιάσπασης, D_o η ενέργεια διάσπασης του δεσμού A-B και E_{int} η εσωτερική ενέργεια των θραυσμάτων A και B αντίστοιχα.

Η αρχή διατήρησης της ορμής συσχετίζει την ορμή και κατ' επέκταση την ταχύτητα των θραυσμάτων που προκύπτουν :

$$m_A v_A + m_B v_B = 0 \quad (1.8)$$

Δεδομένου ότι ύστερα από τη διαδικασία φωτοδιάσπασης τα δύο θραύσματα κινούνται με ίδια ορμή προς αντίθετες κατευθύνσεις ως προς το κέντρο μάζας, προκύπτουν οι παρακάτω λόγοι ταχύτητας και κινητικής ενέργειας:

$$\frac{v_A}{v_B} = \frac{m_B}{m_A} = \frac{T_A}{T_B} \quad (1.9)$$

Επομένως, η TKER συσχετίζεται με την κινητική ενέργεια κάθε φράγματος από τις σχέσεις:

$$T_A = \frac{m_B}{m_{AB}} \times TKER \quad (1.10)$$

$$T_B = \frac{m_A}{m_{AB}} \times TKER \quad (1.11)$$

Οι λόγοι $\frac{m_B}{m_{AB}}$ και $\frac{m_A}{m_{AB}}$ δείχνουν πως το ελαφρύτερο θραύσμα παίρνει το μεγαλύτερο μέρος της κινητικής ενέργειας και το βαρύτερο το μικρότερο.

1.4.2 Υπολογισμοί

Εικόνες φωτοθραυσμάτων με τη μέθοδο Slice Imaging αποτελούν το κεντρικό τμήμα (u_z=0) της κυλινδρικά συμμετρικής σφαίρας ταχύτητας Newton. Το τμήμα αυτό τμήμα θα παρέχει όλη την απαραίτητη πληροφορία για την κατανομή των ιόντων *I*:

$$P(x,y) = \int_{-\infty}^{\infty} I(u_x, u_y, u_z) S(u_z) du_z \approx I(u_x, u_y, 0) \Delta u_z = I(u_x, u_y, 0) \qquad (1.12)$$

Όπου Δu_z : το πάχος της 'φέτας' και επομένως ισχύει ότι εάν το Δu_z=0 τότε η αρχική κατανομή προσδιορίζεται απευθείας.

Από την εικόνα των φωτοθραυσμάτων είναι δυνατός ο προσδιορισμός της κινητικής ενέργειας των ιόντων μέσω της ακτινικής τους κατανομής και παράλληλα ο υπολογισμός του βαθμού ανισοτροπίας από την ανάλυση της γωνιακής κατανομής.

1.4.2.1 Κατανομή Κινητικής Ενέργειας [7]

Η κατανομή της ταχύτητας $P(u)$ των φωτοθραυσμάτων ορίζεται ως ο συνολικός αριθμός των φωτοθραυσμάτων με ταχύτητα u και προσδιορίζεται από το ολοκλήρωμα της εικόνας $S(r,\theta)$ ως προς όλες τις γωνίες:

$$P(u)dr = \int_0^{2\pi} \int_o^{\pi} S(r,\theta) r^2 \sin\theta \, d\varphi d\theta dr \qquad (1.13)$$

Η εικόνα είναι δυσδιάστατη οπότε είναι ανεξάρτητη της αζιμουθιακής γωνίας φ:

$$P(u)dr = 2\pi \int_0^{\pi} S(r,\theta) r^2 \sin\theta \, d\theta dr \qquad (1.14)$$

Για τον υπολογισμό της κατανομής ταχυτήτων χρειάζεται να εισαχθεί μία σχέση η οποία να συσχετίζει την απόσταση r από τον άξονα συμμετρίας με την ακτίνα ρ της εικόνας η οποία εκφράζει την απόσταση από το κέντρο της εικόνας (κέντρο συμμετρίας της αντίδρασης) που είναι άμεσα ανάλογη με την ταχύτητα των φωτοθραυσμάτων:

$$r = \rho \sin \theta \tag{1.15}$$

Το τελικό ολοκλήρωμα που προκύπτει ,συνδυάζοντας τις παραπάνω εξισώσεις είναι:

$$P(u) = 2\pi\rho \int_0^{\pi} S(\rho,\theta)\rho \, sin\, \theta \, d\theta \tag{1.16}$$

Η εικόνα αποτελείται από δακτυλίους με επιφάνεια ίση με *2πρdρ*, επομένως η κατανομή ταχυτήτων είναι ανάλογη με:

$$P(u) \propto \int_0^{\pi} \rho sin\theta \, S(\rho,\theta) d\theta \tag{1.17}$$

Από την κατανομή ταχυτήτων, γνωρίζοντας ότι η θέση κάθε pixel είναι ανάλογη με τη ρίζα της κινητικής ενέργειας $\sqrt{E_{kin}}$, τα pixel μπορούν να συσχετιστούν με την κινητική ενέργεια μέσω της σχέσης :

$$E_{kin} = \frac{1}{2} m u^2 = k_{cal} pix^2 \tag{1.18}$$

Όπου k_{cal} είναι ένας παράγοντας βαθμονόμησης που σχετίζεται με πειραματικές παραμέτρους όπως το δυναμικό του ηλεκτροδίου απώθησης.

1.4.2.2 Γωνιακή κατανομή[7]

Η γωνιακή κατανομή (ή αλλιώς η διαφορική ενεργός διατομή) ορίζεται ως :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\text{αριθμός φραγμάτων που σκεδάζονται σε γωνία } d\Omega \text{ ανά μονάδα χρόνου}}{\text{Ένταση της προσπίπτουσας δέσμης}}$$

όπου η στερεά γωνία ορίζεται ως

$$d\Omega = \frac{dA}{\rho^2} = sin\theta d\theta d\varphi \tag{1.19}$$

Και η επιφάνεια $dA = \rho^2 sin\theta d\theta d\varphi$ για σφαιρικές συντεταγμένες.

Επομένως, αν υποθέσουμε ότι ο αριθμός των θραυσμάτων που σκεδάζονται σε γωνία $d\theta$ είναι $N(\theta)$. Τότε ο αριθμός των θραυσμάτων $N(\Omega)$ που σκεδάζονται κατά τη στερεά γωνία $d\Omega$ δίνεται από τη σχέση:

$$N(\Omega) = N(\theta) \sin\theta \, d\theta \tag{1.20}$$

Χρησιμοποιώντας τις παραπάνω σχέσεις και υποθέτοντας ότι η δέσμη έχει κανονικοποιημένη ένταση ίση με μονάδα, τότε η γωνιακή κατανομή μπορεί να γραφεί ως:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{N(\Omega)}{d\Omega} = \frac{N(\theta)}{d\theta} \tag{1.21}$$

Δηλαδή, η γωνιακή κατανομή μπορεί να υπολογιστεί ,ολοκληρώνοντας σε ένα συγκεκριμένο εύρος από ταχύτητες (ή pixels) οι οποίες έχουν ως κέντρο το κέντρο μάζας της αντίδρασης . Συνήθως, ως όρια ολοκλήρωσης χρησιμοποιείται το FWHM κάθε καναλιού αντίδρασης στις κατανομές κινητικής ενέργειας.

Τέλος, εάν η προσδιοριζόμενη κατανομή είναι προϊόν φωτοδιάσπασης από πολωμένο φως λέιζερ παράλληλο στο επίπεδο απεικόνισης (xx) , κανονικοποιείται με τη γωνιακή κατανομή από πολωμένο φως λέιζερ κάθετο στο επίπεδο απεικόνισης (zz).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

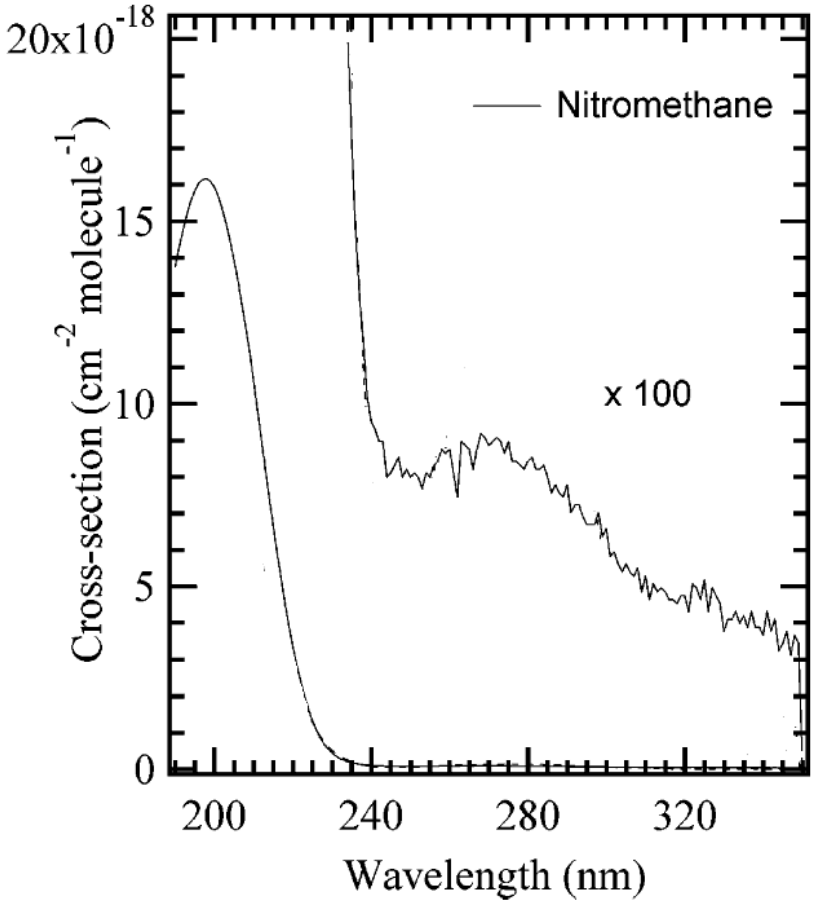
Μελέτες για τη φωτοδιάσπαση του Νιτρομεθανίου στο υπεριώδες

2.1 Φάσμα απορρόφησης στο υπεριώδες

Το φάσμα απορρόφησης του νιτρομεθανίου στην υγρή φάση μελετήθηκε στις αρχές του 20ου αιώνα[13,14,15,16] και αποτελείται από δύο περιοχές συνεχούς απορρόφησης: μία ασθενή περιοχή απορρόφησης με μέγιστο περίπου στα 300 nm και μία ισχυρή η οποία ξεκινάει στα 250 nm και εκτείνεται σε μικρότερα μήκη κύματος.

Η απορρόφησή του στην αέρια φάση μελετήθηκε πρώτη φορά ,δύο δεκαετίες αργότερα, από τους Thompson and Purkis [17]και εκτείνεται από τα 304 nm μέχρι τα 180 nm με ένα ελάχιστο στα 245 nm, κάτι που επιβεβαιώνεται και από τις παρατηρήσεις των Hirschlaff and Norrish.[18] Τα επόμενα χρόνια , η ασθενέστερη μπάντα απορρόφησης μελετήθηκε εκτεταμένα και βρέθηκε ότι παρουσιάζει μέγιστο κοντά στα 276 nm[19,20,21].

Τελικά, ο Loos και οι συνεργάτες του προσδιόρισαν ότι το φάσμα απορρόφησης του νιτρομεθανίου στην αέρια φάση στο υπεριώδες αποτελείται από δύο ηλεκτρονιακές μπάντες : η ισχυρότερη σε ένταση μπάντα παρουσιάζει μέγιστο στα 198 nm , όπως είχε παρατηρηθεί από τον Nagakura,[22] και περιγράφει τη μετάβαση π*←π η οποία περιορίζεται στα μοριακά τροχιακά του NO_2 και η ασθενέστερη μπάντα παρουσιάζει μέγιστο στα 270 nm και συσχετίζεται με τη μετάβαση π*← n ενός μη δεσμικού ηλεκτρονίου από το άτομο του O με βάση τους Bayliss and McRae.[23]



Εικόνα 2.2 Φάσμα απορρόφησης του CH_3NO_2 στο υπεριώδες . Η ενεργός διατομή απορρόφησης εκφράζεται με βάση το e. Η ασθενής μετάβαση στα 270 nm είναι μεγεθυμένη κατά 100.[24]

2.2 Μελέτη της δυναμικής φωτοδιάσπασης του CH_3NO_2 στο υπεριώδες

Η φωτοδιάσπαση του νιτρομεθανίου ερευνάται περισσότερο από δύο δεκαετίες σε θεωρητικό και πειραματικό επίπεδο. Ωστόσο, η πλήρης εικόνα της δυναμικής της φωτοδιάσπασης είναι ακόμα ασαφής. Αν και έχουν προταθεί διάφοροι μηχανισμοί, είναι αναγκαία η διεξαγωγή επιπλέον πειραμάτων ώστε να παραχθούν συνεπή και καθολικά αποτελέσματα.

2.2.1 Φωτοδιάσπαση έπειτα από διέγερση της μετάβασης π← π*

Η μελέτη της φωτοδιάσπασης του CH_3NO_2 έπειτα από διέγερση στην ισχυρή μπάντα απορρόφησης έγινε δυνατή από τη στιγμή που ανακαλύφθηκαν τα λέιζερ διεγερμένων διμερών (excimer lasers).

Έχει επιβεβαιωθεί από πολλές ερευνητικές ομάδες ότι η πρωταρχική αντίδραση που πραγματοποιείται είναι το σπάσιμο του C-N δεσμού:[25,26,27]

$CH_3NO_2 + hv \rightarrow CH_3 + NO_2$

Ο Blais μέτρησε την ενεργό διατομή φωτοδιάσπασης του δεσμού C-N στα 193 nm ίση με 1.4×10^{-17} cm^2 και προσδιόρισε ότι η κβαντική απόδοση ισούται με μονάδα.[28] Το 1983, οι Butler *et al.*[25] με βάση τις κατανομές της κινητικής ενέργειας των ιόντων CH_3 πρότειναν επιπλέον ότι η διαδικασία αυτή περιλαμβάνει δύο ανταγωνιστικά μονοπάτια φωτοδιάσπασης. Η υπόθεση αυτή επιβεβαιώθηκε και αργότερα από τους Houston *et al.*[26]. Προτάθηκαν τα παρακάτω κανάλια:

Κυρίαρχο κανάλι : $CH_3NO_2 + hv \rightarrow CH_3 + NO_2\ (1\,^2B_2) \rightarrow CH_3 + NO(X^2\Pi) + O(^3P)$

Δευτερεύον κανάλι: $CH_3NO_2 + hv \rightarrow CH_3 + NO_2{**}(2\,^2B_2) + hv \rightarrow CH_3 + NO(A^2\Sigma^+)$

$+O(^3P)$

Σε μια περισσότερο πρόσφατη πειραματική μελέτη , ο Guo και οι συνεργάτες του[29] μελέτησαν λεπτομερώς τα προιόντα φωτοδιάσπασης στα 193 και 226 nm και τα πιθανά κανάλια φωτοδιάσπασης. Χρησιμοποίησαν φασματοσκοπία μάζας χρόνου πτήσης (TOF-MS) και τη μέθοδο ανίχνευσης πολυφωτονικού ιοντισμού ενισχυόμενο από συντονισμό (REMPI) και ανίχνευσαν ρίζες CH_3, CH_3NO και NO με σχετική ένταση $I(CH_3) >> I(NO) > I(CH_3NO)$. Επιπλέον, με τη χρήση της φασματοσκοπίας φθορισμού επαγόμενου από λέιζερ (LIF), ανίχνευσαν μικρά ποσοστά από ρίζες CH_3O και OH ως προιόντα φωτοδιάσπασης έπειτα από διέγερση στα 226 nm. Οι ρίζες OH δεν ανιχνεύθηκαν κάτω από συνθήκες απουσίας κρούσεων. Σε femtosecond πειράματα, στην ίδια εργασία, παρατηρήθηκαν ιόντα CH_3, NO_2 και NO.

Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα, επιβεβαίωσαν, πρώτον ότι το σπάσιμο του C-N είναι το πρωταρχικό κανάλι φωτοδιάσπασης στα 226 nm και δεύτερον ότι το παρατηρούμενο NO είναι δευτερεύον προιόν το οποίο προέρχεται από το NO_2, έπειτα από την απορρόφηση ενός δεύτερου φωτονίου.

Επιπλέον, έδειξαν ότι ο σχηματισμός της ρίζας CH_3O έπειτα από την επανένωση των CH_3 και NO_2 καταδεικνύει ότι δεν λαμβάνει χώρα ο μηχανισμός ισομερισμού προς σχηματισμό NO και CH_3O κατά τη φωτοδιάσπαση όπως προτάθηκε από τους Brown and Pimentel: [30]

$CH_3NO_2 \rightarrow CH_3ONO \rightarrow CH_3O + NO$

Τέλος, συμπέραναν ότι ο σχηματισμός ρίζας OH και η απόσπαση O από ππ* CH_3NO_2 είναι δευτερεύοντα κανάλια φωτοδιάσπασης αφού τα προσδιοριζόμενα σήματα ήταν αρκετά χαμηλά.

Η τελευταία μελέτη φωτοδιάσπασης ππ* CH_3NO_2 ,πραγματοποιήθηκε το 2013 όπου οι Rodriguez *et al.*[31] μελέτησαν τη στερεοδυναμική της φωτοδιάσπασης του νιτρομεθανίου στα 193 nm με τον συνδυασμό της τεχνικής slice imaging και της μεθόδου ανίχνευσης REMPI. Οι κατανομές κινητικής ενέργειας για τη ρίζα CH_3 έδειξαν δύο κανάλια φωτοδιάσπασης,όπως και στις προηγούμενες πειραματικές μελέτες. Ωστόσο, ο χαρακτηρισμός τους με βάση τις γωνιακές κατανομές ήταν σε ασυμφωνία με την μέχρι τότε βιβλιογραφία. Συγκεκριμένα, έπειτα από την απορρόφηση ενός φωτονίου, δύο πιθανά κανάλια φωτοδιάσπασης ανταγωνίζονται με παρόμοια πιθανότητα για την παραγωγή CH_3 στη θεμελιώδη κατάσταση και NO_2 σε διάφορες ηλεκτρονιακές καταστάσεις. Το πρώτο περιλαμβάνει άμεση διαδικασία φωτοδιάσπασης, ενώ στο δεύτερο η φωτοδιάσπαση πραγματοποιείται έμμεσα μέσω κωνικών τομών διαμέσου των οποίων παράγονται ρίζες NO_2 σε χαμηλότερες ηλεκτρονιακές καταστάσεις.

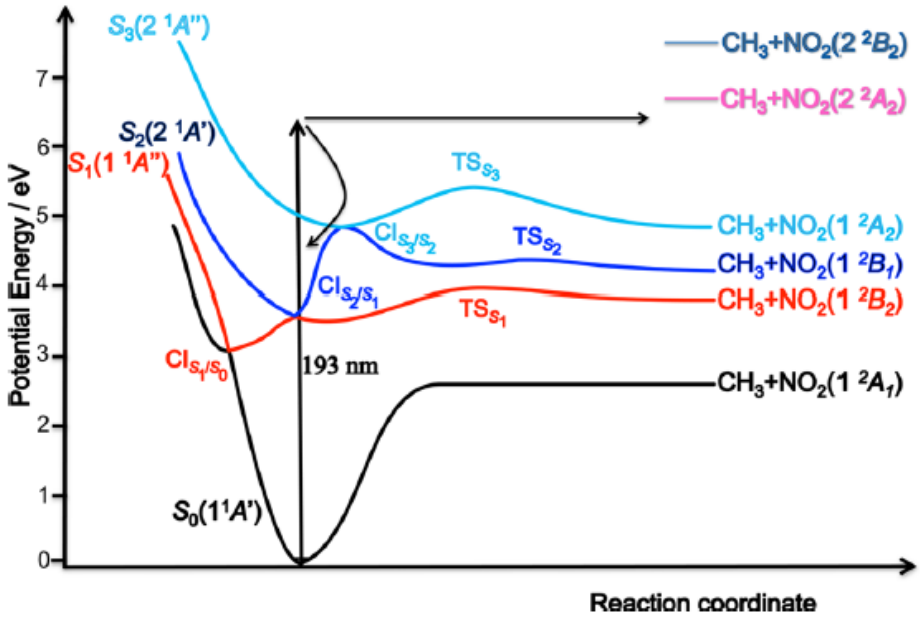
Στα 193 nm τέσσερις ηλεκτρονιακές καταστάσεις συμμετέχουν στη φωτοδιάσπαση του CH_3NO_2: η θεμελιώδης και τρεις διεγερμένες. Ο άμεσος μηχανισμός φωτοδιάσπασης στην S_3 ($2^1A''$) ανταγωνίζεται με άλλους μηχανισμούς αποδιέγερσης οι οποίοι οδηγούν έμμεσα στη φωτοδιάσπαση στις καταστάσεις S_2 ($2^1A'$) και S_1 ($1^1A''$):

CH_3NO_2 + hv (193 nm) → CH_3 + NO_2 (1 $^2A_2$)

CH_3NO_2 + hv (193 nm) → CI (S_3/ S_2) → CH_3 + NO_2 (1 $^2B_1$)

CH_3NO_2 + hv (193 nm) → CI (S_3/ S_2) → CI (S_2/ S_1) → CH_3 + NO_2 (1 $^2B_2$)

Σε συνδυασμό με τα πειραματικά δεδομένα παράλληλα οι Arenas *et al.*[32,33,34] πραγματοποίησαν θεωρητικές μελέτες πάνω στη φωτοδιάσπαση του νιτρομεθανίου στα 193 nm. Χρησιμοποιώντας υψηλού επιπέδου ab initio μεθόδους (MS-CASPT2) , και με έμφαση στις κωνικές τομές, πρότειναν τα παρακάτω πιθανά μονοπάτια φωτοδιάσπασης:



Εικόνα 2.2:Δυναμικές ενεργειακές επιφάνειες για τη φωτοδιάσπαση του CH_3NO_2 στα 193 nm με βάση τα αποτελέσματα των Arenas et al. . Οι κύριες πορείες απεικονίζονται με μαύρα βέλη. Τα κανάλια που παράγουν CH_3 + NO_2 (2 $^2A_2$) και CH_3 + NO_2 (2 $^2B_2$) είναι ενεργειακά κλειστά σε αυτό το μήκος κύματος διέγερσης.[31]

Αναλυτικότερα, έπειτα από την απορρόφηση ενός φωτονίου 193 nm το μόριο του CH_3NO_2 διεγείρεται στην 2 ^{1}A'' κατάσταση (S_3) μέσω μιας επιτρεπτής <u>κάθετης μετάβασης</u> με αρκετή εναπομείνουσα ενέργεια ώστε να ξεπεράσει το ενεργειακό φράγμα της μεταβατικής κατάστασης (TS_{s3}). Με αυτό τον τρόπο συνδέεται αδιαβατικά με CH_3 στη θεμελιώδη κατάσταση και NO_2 (1 $^2A_2$). Ωστόσο, λαμβάνοντας υπόψη τις ιδιότητες της επιφάνειας S_3 , η ομάδα του Arenas προτείνει

ότι το πιο πιθανό μονοπάτι είναι εκείνο της αποδιέγερσης μέσω της κωνικής τομής (CI) S_3/S_2 όπου περισσότερες δυνατότητες είναι επιτρεπτές : η άμεση φωτοδιάσπαση στην S_2 που οδηγεί σε CH_3NO (1 $^1A''$) και O (^1D) και στη συνέχεια περαιτέρω απενεργοποίηση μέσω της κωνικής τομής S_2/S_1 και διάσπαση στην S_1 με προϊόντα CH_3 και NO_2 (1 $^2B_2$), και διάσπαση στη θεμελιώδη κατάσταση S_o έπειτα από απενεργοποίηση μέσω της κωνικής τομής (CI) S_2/S_1 όπου παράγονται τα τελικά προϊόντα CH_3 και υψηλά διεγερμένο NO_2 (1 $^2A_1$).

Χρειάζεται να σημειωθεί ότι η παραγωγή υψηλά διεγερμένου NO_2 κατά την κύρια διαδικασία φωτοδιάσπασης ,έπειτα από την απορρόφηση ενός φωτονίου ,συνάδει με τη δημιουργία ρίζας NO ως το δευτερεύον προϊόν της φωτοδιάσπασης , ένα δεδομένο στο οποίο συμφωνούν όλες οι πειραματικές μελέτες μέχρι τώρα.

2.2.2 Φωτοδιάσπαση έπειτα από διέγερση της μετάβασης π← n*

Τα αποτελέσματα από τη μελέτη της φωτοδιάσπασης του CH_3NO_2 , έπειτα από διέγερση στην ασθενή μετάβαση π*← n κοντά στα 270 nm είναι λιγότερο συνεπή μεταξύ τους.

Ο Spears and Brugge[35] το 1976 μελέτησαν τη φωτοδιάσπαση στα 252.6 nm και ανίχνευσαν δονητικά διεγερμένο NO_2 ενώ ο Schoen και οι συνεργάτες του[36] το 1982 παράλληλα με τους Mialocq et al.[37]παρατήρησαν το σχηματισμό θραυσμάτων NO_2 στη θεμελιώδη κατάσταση σε υψηλή κβαντική απόδοση έπειτα από 5-6 ps από τη μονοφωτονική διέγερση του CH_3NO_2 στα 264 nm. Ωστόσο, η ομάδα του Kwok [38] δεν παρατήρησε φωτοδιάσπαση του μορίου στα 266 nm κάτω από συνθήκες απαλλαγμένες από κρούσεις σε ένα πείραμα διασταύρωσης λέιζερ-μοριακής δέσμης ενώ ο Zabarnick et al.[39] παρατήρησε χαμηλό ποσοστό ριζών OH στα 266 nm.

Ο Greenblatt[40]και οι συνεργάτες του μελέτησαν τη φωτοδιάσπαση στα 282 nm επισημαίνοντας την απουσία ριζών OH . Η ομάδα του Park[41] μελέτησε τη δυναμική σχηματισμού οξυγόνου έπειτα από διέγερση στα 248 και 266 nm και προσδιόρισε ότι τα άτομα οξυγόνου παράγονται μέσω ενός έμμεσου μηχανισμού και στα δύο μήκη

κύματος αν και στα 248 nm υπάρχει ένας επιπρόσθετος μηχανισμός που συμβάλλει πριν τη διάσπαση.

Οι Wade et al.[24] το 2006 μελέτησαν τη φωτοδιάσπαση στα 248 nm και επιβεβαίωσαν το πόρισμα των Spears and Brugge ως προς το σχηματισμό διεγερμένου NO_2 και τα αποτελέσματα των Greenblatt et al. ως προς την απουσία ριζών OH.Όμως, την ίδια περίοδο, ο Yue και οι συνεργάτες του επιβεβαίωσαν την ύπαρξη OH στη θεμελιώδη κατάσταση έπειτα από φωτοδιάσπαση στα 266 nm.[42]

Η τελευταία αναφορά στη βιβλιογραφία για τη μελέτη της φωτοδιάσπασης του CH_3NO_2, έπειτα από διέγερση στην ασθενή μετάβαση π*← n κοντά στα 270 nm στην κλίμακα των nanosecond προέρχεται από τους Guo et al.[29], οι οποίοι επανέλαβαν και επιβεβαίωσαν τα αποτελέσματα του Kwok ως προς την απουσία NO_2 ως προϊόν φωτοδιάσπασης σε πειράματα που χρησιμοποιούν μοριακή δέσμη καταλήγοντας ότι οι πειραματικές συνθήκες των Shoen και Mialocq και συγκεκριμένα η υψηλή πίεση και θερμοκρασία οδήγησαν στην παρατήρηση του NO_2. Επιπροσθέτως, έψαξαν για την ύπαρξη ριζών OH αλλά δεν παρατήρησαν κάτι μέσα στα όρια ανίχνευσης του φασματογράφου LIF, συμφωνώντας με τα αποτελέσματα των Greenblatt et al.. Τέλος, στις ίδιες πειραματικές συνθήκες, δεν μπόρεσαν να ανιχνεύσουν CH_3 και CH_3O ρίζες. Σε συνδυασμό με μετρήσεις στην κλίμακα των femtosecond, τελικά, κατέληξαν στο συμπέρασμα πως δεν πραγματοποιείται φωτοδιάσπαση έπειτα από διέγερση στην ασθενή μετάβαση π*← n κοντά στα 270 nm σε συνθήκες απουσίας κρούσεων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Πειραματική μελέτη της φωτοδιάσπασης του Νιτρομεθανίου στο υπεριώδες με την τεχνική Slice Imaging

3.1 Εισαγωγή

Πραγματοποιήθηκε μελέτη της φωτοδιάσπασης αέριου νιτρομεθανίου με μεγαλύτερη έμφαση στη δεύτερη περιοχή απορρόφησης του μορίου κατά τη μετάβαση n→π* με μέγιστο στα 270 nm. Επιπροσθέτως, καταγράφτηκαν εικόνες φωτοθραυσμάτων και στα 193 nm. Προσδιορίστηκαν, με τον τρόπο που αναφέρεται στο υποκεφάλαιο 1.4.2, η κατανομή κινητικής ενέργειας και η γωνιακή κατανομή (σε επιλεγμένες κινητικές ενέργειες) κάθε φωτοθραύσματος και υπολογίστηκε με βάση την εξίσωση 1.7 η μέγιστη κινητική ενέργεια του κάθε ιόντος.

Εξετάστηκε η συνεισφορά των ακόλουθων πιθανών καναλιών φωτοδιάσπασης συναρτήσει του μήκους κύματος.

A) $CH_3NO_2 + hv \rightarrow CH_3\,(X^2A'') + NO_2\,(1^2B_{2,1})$ και
$NO_2 + hv \rightarrow NO(1)^2\Pi_\Omega + O(^3P_j)$

B) $CH_3NO_2 + \mathbf{2hv} \rightarrow CH_3(X) + NO_2(1^2B_{2,1}\,;\, v=0\text{-}3)$ και
$NO_2 + hv \rightarrow NO(1)^2\Pi_\Omega + O(^3P_j)$

C) $CH_3NO_2 + \mathbf{2hv} \rightarrow CH_3NO(1^1A') + O(^1D/^1S)$ και
$CH3NO + hv \rightarrow CH_3\,(X) + NO(1)^2\Pi_\Omega$

D1) CH_3NO_2+193 nm → $CH_3O(X^2E)$ + $NO(X^2\Pi)$ και
$CH_3O(X^2E)$ + 193 nm → CH_3 $\hat{X}$ $(^2A_2)$ +O (^1D)

D2) CH_3NO_2+270 nm → $CH_3O(X^2E)$ + $NO(X^2\Pi)$ και
$CH_3O(X^2E)$ +270 nm → CH_3 $\hat{X}$ $(^2A_2)$ + O (^3P)

E) CH_3NO_2 + hv → $CH_3NO(1^1A')$ + $O(^1D/^1S)$ και
$CH_3NO(1^1A')$ + 2hv → $NO(X^2\Pi)$ + $O(^3P_j)$

F) CH_3NO_2 +**2hv** → $CH_3(X)$ + $NO_2(1^2B_1$; v=0-3) και
NO_2+ hv → $NO(1)^2\Pi_\Omega$ + $O(^3P_j)$

G) CH_3NO_2+hv → $CH_3NO(1^1A')$ + $O(^1D/^1S)$ και
$CH_3NO(1^1A')$+ hv → CH_3 + $NO(X^2\Pi)$

H) CH_3NO_2 +**2hv** → $CH_3(X)$ + $NO_2(1^2B_1$; v=0-3) και
NO_2+ hv→ $NO^+(1)^1\Sigma^+$ + $O(^3P_j)$

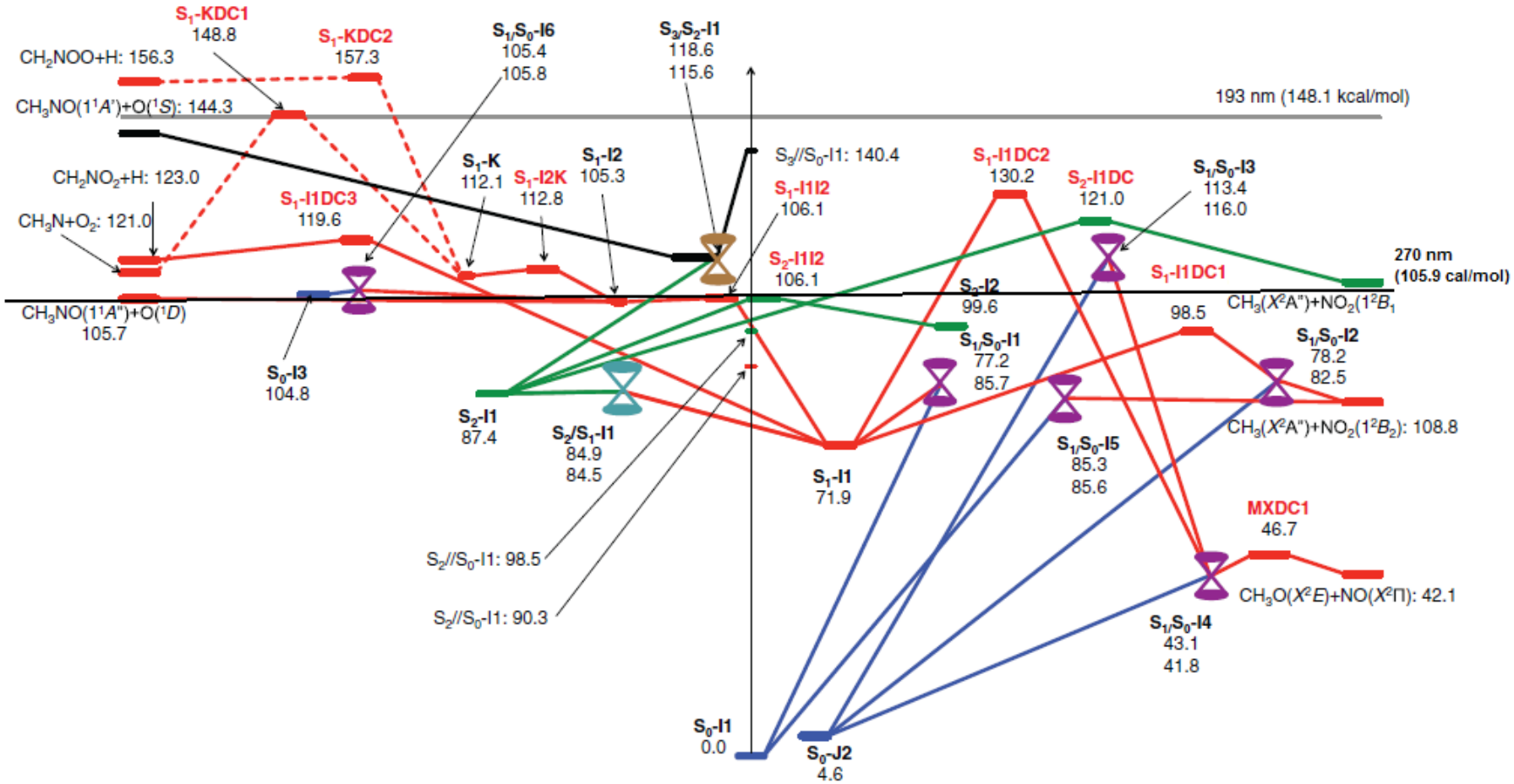
I) CH_3NO_2 + hv → $CH_3NO(1^1A')$ + $O(^1D)$ και
$CH_3NO(1^1A')$ + hv → $CH_3(X)$ + $NO(A^2\Sigma^+)$

J) CH_3NO_2+hv → $CH_3NO(1^1A')$ + $O(^1D/^1S)$ και
$CH_3NO(1^1A')$ + hv → $CH_3(^2A_1')$ + $NO(X^2\Pi)$

K) CH_3NO_2 +**2hv** → CH_3^+ (X) +$NO_2(1^2B_{2,1}$;v=0-3) και
NO_2+ hv → $NO(1)^2\Pi_\Omega$ +$O(^3P_j)$

L) CH_3NO_2 + hv → $CH_3NO(1^1A')$ + $O(^1D/^1S)$ και
$CH_3NO(1^1A')$ + hv → $CH_3^+(X)$ + $NO(X^2\Pi)$

Τα παραπάνω πιθανά κανάλια φωτοδιάσπασης, επιλέχθηκαν με βάση τους υπολογισμούς των Isegawa el al.[43] ώστε να πληρούν τα ενεργειακά κριτήρια είτε μέσω μονοφωτονικών είτε μέσω πολυφωτονικών αντιδράσεων.



Εικόνα 3.1 Προφίλ Δυναμικής Ενέργειας για τη θεμελιώδη (So) και τις πρώτες διεγερμένες καταστάσεις (S_1,S_2,S_3) όπως υπολογίστηκε από τους Isegawa el al.[43]

3.2 Πειραματική Διαδικασία

Για την ανάλυση του CH_3NO_2 χρησιμοποιήθηκαν μερικά ml CH_3NO_2 μέσα σε ένα γυάλινο σωλήνα τύπου U. Χρησιμοποιώντας He ως φέρον αέριο σε πίεση 1 atm , το δείγμα εισάχθηκε στο θάλαμο της πηγής (10^{-4}–10^{-5} mbar) με τη μορφή υπερηχητικής μοριακής δέσμης μέσω της εκτόνωσης από τη βαλβίδα nozzle όπως περιγράφεται στο τμήμα 1.3. Στη συνέχεια, η δέσμη αφού πέρασε τον αποφλοιωτή δέσμης διασταυρώθηκε κάθετα με τα λέιζερ φωτόλυσης και ιοντισμού. Συνήθως, εισάγεται μία καθυστέρηση της τάξης των 10 ns μεταξύ του λέιζερ φωτοδιάσπασης και του λέιζερ ιοντισμού ώστε να παραχθούν αρκετά φωτοθραύσματα. Το φως και από τα δύο λέιζερ είναι γραμμικά πολωμένο. Τα φωτοθραύσματα ιοντίζονται είτε επιλεκτικά σε καθορισμένες ενεργειακές καταστάσεις μέσω πολυφωτονικού ιοντισμού σε συντονισμό (REMPI) είτε μέσω με χρήση φωτονίων VUV (Vacuum Ultraviolet) στα 118 nm.

Για τη φωτόλυση χρησιμοποιήθηκαν φωτόνια:

- 270 nm, που παράγονται από ένα παλμικό λέιζερ χρωστικών (LPD3000) με τη χρήση της κατάλληλης χρωστικής (Coumarin 153 from Radiant Dyes) και κρυστάλλου διπλασιασμού του μήκους κύματος. Το λέιζερ χρωστικής με τη σειρά του αντλείται από ένα λέιζερ διμερών (Lambda Physik LPX, XeCl).
- 193 nm που παράγονται από ένα λέιζερ διμερών (Lambda Physik COMPEX, με ενεργά διμερή ArF).

Για τον ιοντισμό χρησιμοποιήθηκαν φωτόνια:

- 226 nm για την ανίχνευση NO (X), 225.7 nm για την ανίχνευση $O(^3P)$, 333.5 για την ανίχνευση CH_3 (v=0) και 329.56 nm για την ανίχνευση CH_3 (v=0 και v_2=2 αντίστοιχα) που παράγονται από μια διάταξη master oscillator - power oscillator (Spectra Physics 730DT10) η οποία αντλείται από την $3^η$ αρμονική (355 nm) ενός Nd:YAG λέιζερ (Spectra Physics Quanta Ray Pro-250)
- 118 nm (VUV) για την ανίχνευση NO και CH_3 (το VUV παράγεται από εστίαση φωτός 355 nm (παραγόμενο από ένα Nd:YAG (BMI series 5000)) σε

θάλαμο Xe πίεσης 5-10 mtorr και εστιάζεται με φακό 5 cm εντός του θαλάμου κενού πάνω στη μοριακή δέσμη).

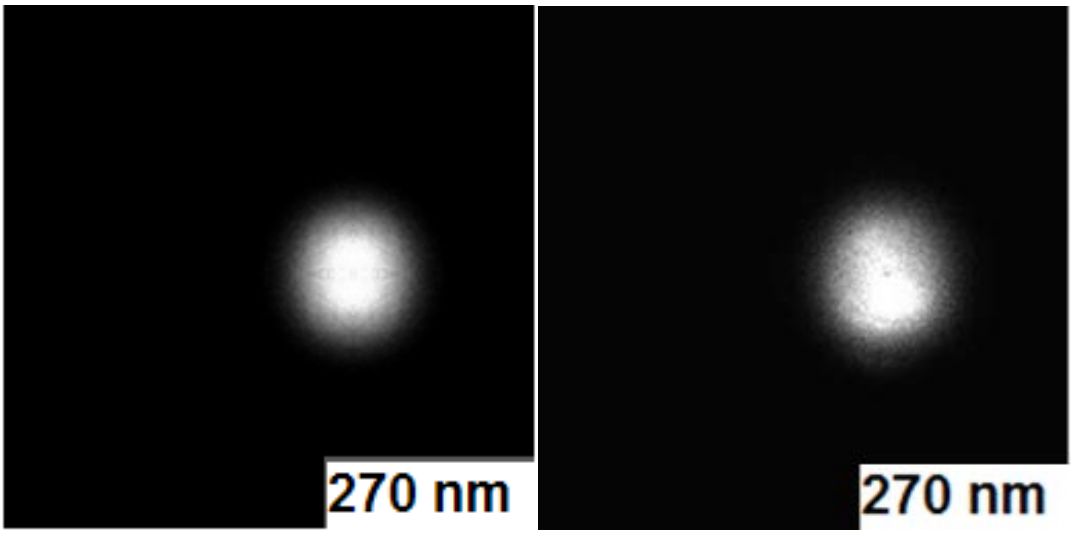
Η κεντρική τομή στη σφαίρα Newton που παράγεται κάθε φορά, ανιχνεύτηκε όπως περιγράφεται στο τμήμα 1.3. Η εικόνα καταγράφεται ασύγχρονα κάθε δευτερόλεπτο (που αντιστοιχεί σε10 παλμούς λέιζερ) από την κάμερα και το άθροισμα από 2500 τέτοιες καταγραφές αποτελούν την εικόνα-σήμα. Εικόνες υποβάθρου (μόνο με το λέιζερ διέγερσης, μόνο με το λέιζερ ιονισμού ή απουσία μοριακής δέσμης) επίσης καταγράφονται, και αφαιρούνται από την τελική εικόνα.

3.3 Αποτελέσματα

I. Μελέτη της φωτοδιάσπασης σε μήκος κύματος λ=270 nm

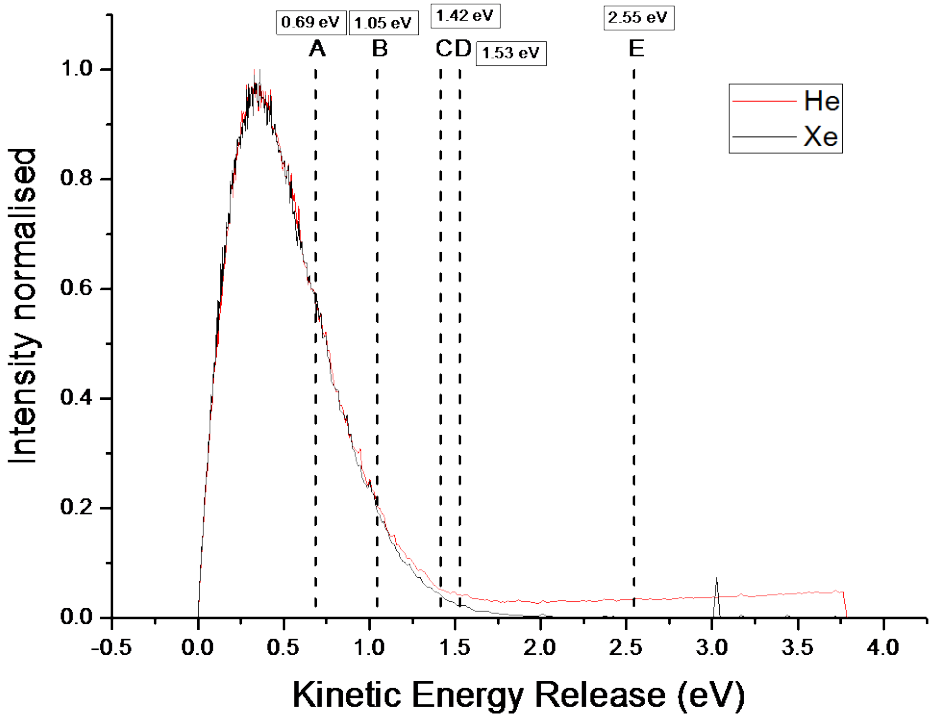
Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις της απεικόνισης των ιόντων NO με την τεχνική slice imaging έπειτα από τη φωτόλυση του CH_3NO_2 στα 270 nm με τη χρήση ενός λέιζερ χρωστικών. Διερευνήθηκαν δύο περιπτώσεις, η χρήση He ως φέροντος αερίου και η αντικατάσταση του με αέριο Xe.

Παρακάτω παρουσιάζονται οι απεικονίσεις των ιόντων NO (εικ. 3.2) και η προσδιοριζόμενη κατανομή της Κινητικής Ενέργειας (KER, διαγρ. 3.1) και Γωνιακής Κατανομής (διαγρ. 3.2). Η μέγιστη κινητική ενέργεια των ιόντων, όπως υπολογίστηκε για πιθανά κανάλια φωτοδιάσπασης φαίνεται στο διάγραμμα με επισήμανση για το κάθε κανάλι.



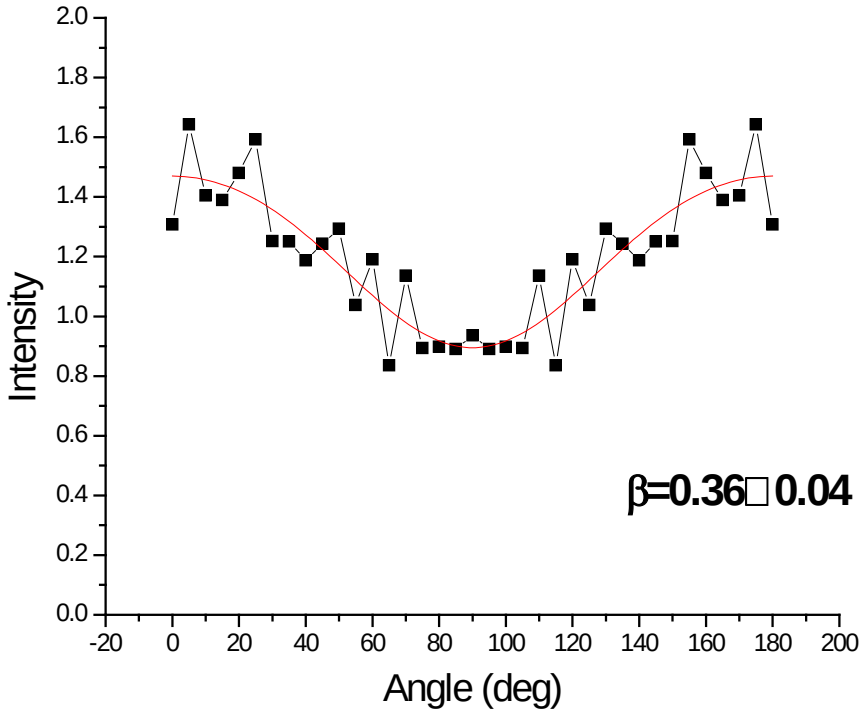
Εικόνα 3.2: Slice image των φωτοθραυσμάτων NO έπειτα από φωτόλυση του CH_3NO_2 στα 270 nm με τη χρήση ως φέροντος αερίου He (αριστερά) και Xe (δεξιά).

Από τις εικόνες των ιόντων και το διάγραμμα κατανομής της Κινητικής Ενέργειας δεν παρατηρείται κάποια σημαντική διαφορά με τη χρήση Xe αντί για He ως φέροντος αέριου.



Διάγραμμα 3.1: KER των φωτοθραυσμάτων NO στα 270 nm.

Από την κατανομή κινητικής ενέργειας του NO στα 270 nm, παρατηρούμε ότι πέντε κανάλια (A,B,C,D,E) εξηγούν μέρος ή το σύνολο της κατανομής των ιόντων NO. Τα κανάλια A και B δεν εξηγούν το σύνολο της κατανομής, επομένως τα θεωρούμε λιγότερο πιθανά. Περισσότερο πιθανά κανάλια είναι τα C και D εφόσον η υπολογιζόμενη KER_{max} σχεδόν ταυτίζεται με την προσδιοριζόμενη ,και το κανάλι E το οποίο αν και υπερβαίνει την προσδιοριζόμενη KER κατά 1 eV βρίσκεται εντός ορίων μέγιστης κινητικής ενέργειας. Από το παραπάνω φάσμα, δεν αποκλείεται και η φωτοδιάσπαση μέσω των A,B διότι η κατανομή μπορεί να κρύβει στενότερες κατανομές οι οποίες φθίνουν κοντά στα 0,7-1 eV.

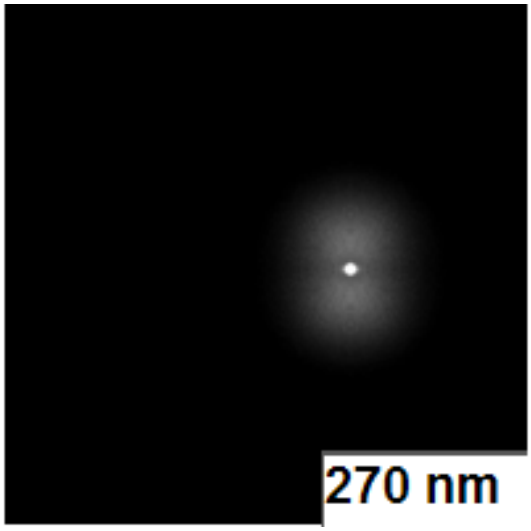


Διάγραμμα 3.2: Γωνιακή Κατανομή των φωτοθραυσμάτων NO στα 270 nm.

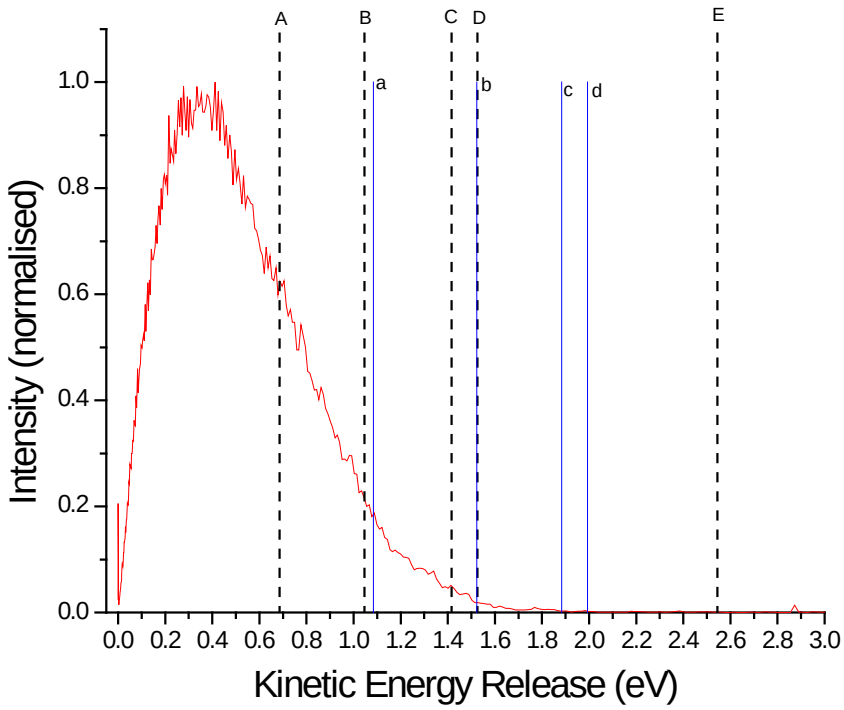
Η τιμή της παραμέτρου ανισοτροπίας β , παρουσιάζοντας μία τιμή ,ενδιάμεση από τις δύο οριακές 2 και -1 για παράλληλη και κάθετη μετάβαση, ίση με 0.36 αποτελεί μία ακόμα ένδειξη ότι ο μηχανισμός φωτοδιάσπασης προς παραγωγή NO αποτελείται από τουλάχιστον δύο στάδια.

Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις απεικόνισης των ιόντων NO και O με την τεχνική slice imaging έπειτα από τη φωτόλυση του CH_3NO_2 χρησιμοποιώντας λέιζερ χρωστικών στα 270 nm για τη φωτόλυση και μια διάταξη MOPO (Master Oscillator Power Oscillator) στα 225.730 nm για τον ιοντισμό των φωτοθραυσμάτων.

Παρακάτω παρουσιάζονται οι απεικονίσεις των ιόντων NO (εικ.3.3) και η προσδιοριζόμενη κατανομή της Κινητικής Ενέργειας (KER,διαγρ. 3.3) και η Γωνιακή Κατανομή (διαγρ. 3.4). Η μέγιστη κινητική ενέργεια των ιόντων, όπως υπολογίστηκε για πιθανά κανάλια φωτοδιάσπασης φαίνεται στο διάγραμμα με επισήμανση για το κάθε κανάλι.

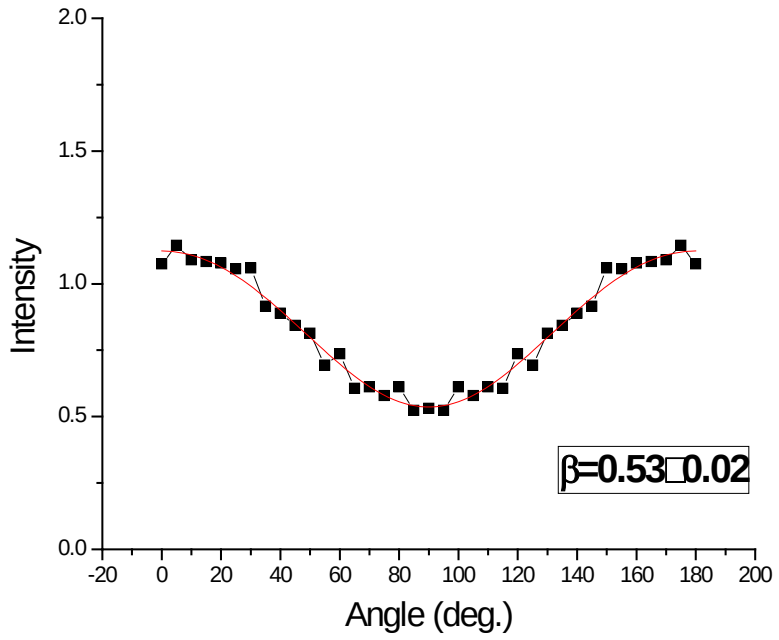


Εικόνα 3.3: Slice image των θραυσμάτων NO έπειτα από τη φωτόλυση του CH_3NO_2 στα 270 nm και ιοντισμό στα 225.730 nm.



Διάγραμμα 3.3: KER των φωτοθραυσμάτων NO στα 270 και 225.730 nm.

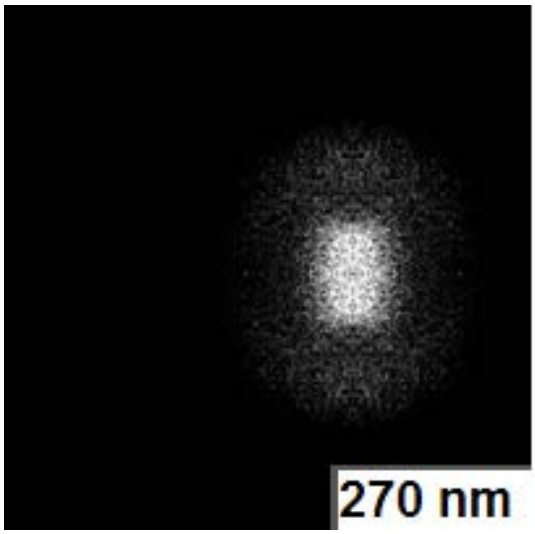
Η κατανομή KER του NO στα 270 nm με ιοντισμό στα 225.730 nm εξηγείται ικανοποιητικά από τη συνεισφορά των καναλιών **C και D**. Επιπλέον, παρατηρείται φωτοδιάσπαση μέσω του D και σε μήκος κύματος λ=225.730. Τα λιγότερα πιθανά κανάλια A ,F εξηγούν κάποιο μέρος της κατανομής όπως και το κανάλι E το οποίο βρίσκεται εντός ορίων.



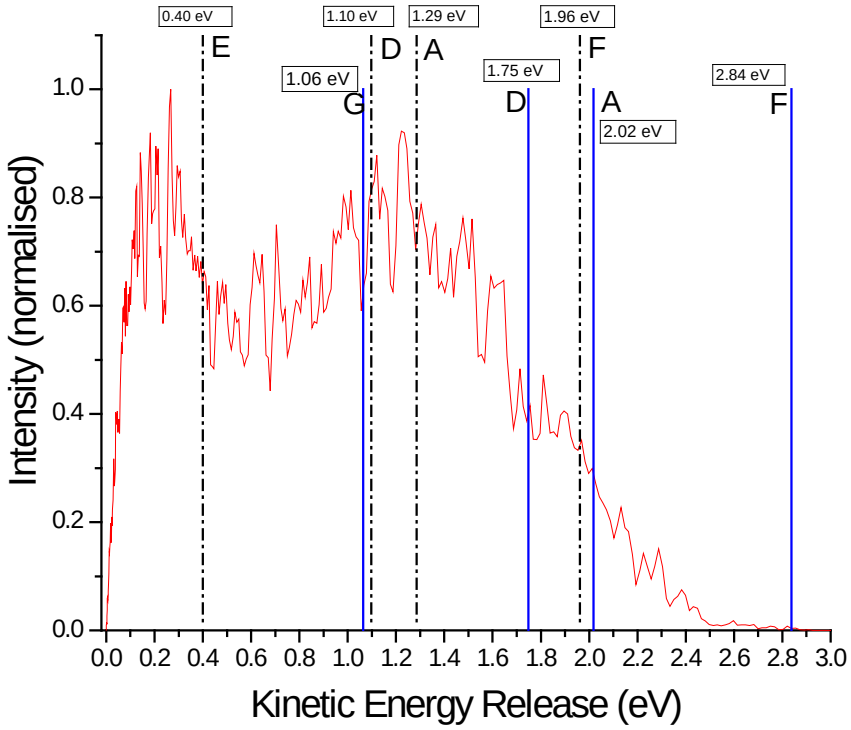
Διάγραμμα 3.4: Γωνιακή Κατανομή των φωτοθραυσμάτων NO στα 270 και 225.730 nm.

Η τιμή της παραμέτρου ανισοτροπίας β , παρουσιάζοντας μία τιμή ,ενδιάμεση από τις δύο οριακές 2 και -1 για παράλληλη και κάθετη μετάβαση, ίση με 0.53 αποτελεί μία ακόμα ένδειξη ότι ο μηχανισμός φωτοδιάσπασης προς παραγωγή NO αποτελείται από τουλάχιστον δύο στάδια.

Παρακάτω παρουσιάζονται οι απεικονίσεις των ιόντων O (εικ. 3.4) και η προσδιοριζόμενη κατανομή της Κινητικής Ενέργειας (KER,διαγρ 3.5) και η Γωνιακή Κατανομή (διαγρ. 3.6). Η μέγιστη κινητική ενέργεια των ιόντων, οπως υπολογίστηκε για πιθανά κανάλια φωτοδιάσπασης φαίνεται στο διάγραμμα με επισήμανση για το κάθε κανάλι.

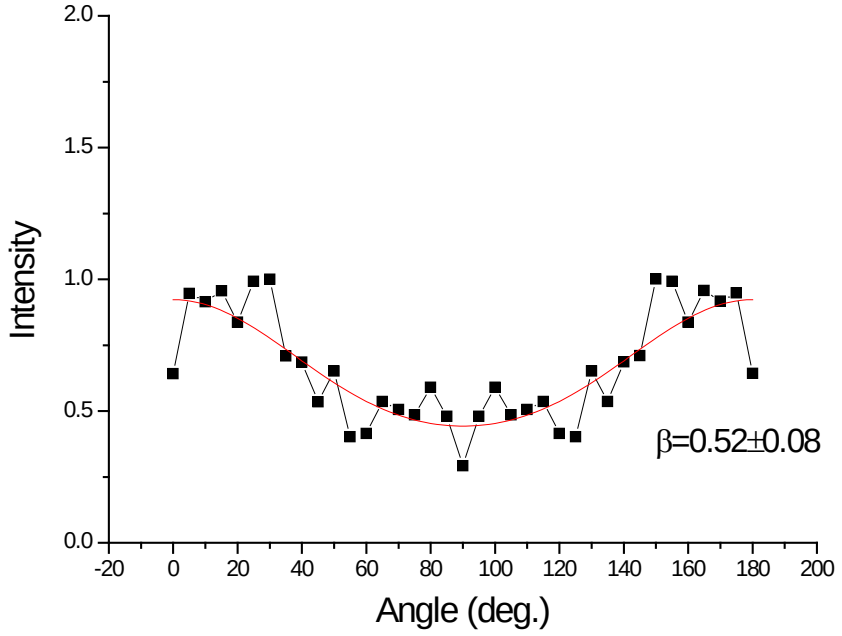


Εικόνα 3.4: Slice image των θραυσμάτων O έπειτα από τη φωτόλυση του CH_3NO_2 στα 270 nm και ιοντισμό στα 225.730 nm.



Διάγραμμα 3.5: KERτων φωτοθραυσμάτων O στα 270 και 225.730 nm.

Η KER του O στα 270 και 225 nm , διαθέτει περισσότερες από μία κορυφές γεγονός που προϊδεάζει για τη πιθανή ύπαρξη πολλαπλών πιθανών καναλιών φωτοδιάσπασης σε αυτή την περιοχή. Στο φάσμα ξεχωρίζουν δύο κορυφές στην περιοχή των 0.5 eV και 1.2 eV αντίστοιχα, οποίες μπορούν να εξηγηθούν πλήρως από τα κανάλια E και F. Η συνεισφορά από τα κανάλια D,A θα μπορούσε να εξηγεί επίσης την πρώτη κορυφή , της οποίας η κατανομή θα μπορούσε να φθίνει πιο αργά απ ότι στην περίπτωση του E. Το κανάλι C είναι εκτός της περιοχή του φάσματος .



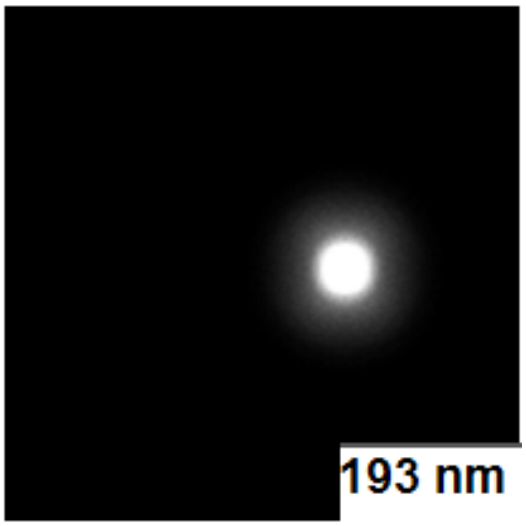
Διάγραμμα 3.6: Γωνιακή Κατανομή των φωτοθραυσμάτων O στα 270 και 225.730 nm.

Η τιμή της παραμέτρου ανισοτροπίας β , παρουσιάζοντας μία τιμή ,ενδιάμεση από τις δύο οριακές 2 και -1 για παράλληλη και κάθετη μετάβαση, ίση με 0.52 αποτελεί μία ακόμα ένδειξη ότι ο μηχανισμός φωτοδιάσπασης προς παραγωγή O αποτελείται από τουλάχιστον δύο στάδια.

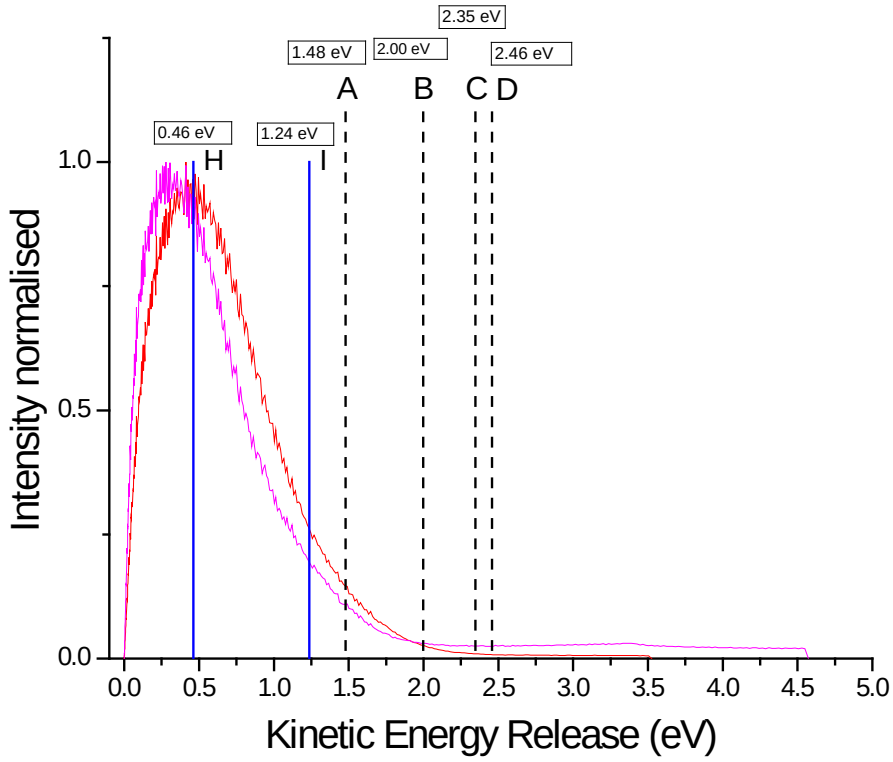
Μελέτη της φωτοδιάσπασης σε μήκος κύματος λ=193 nm

Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις της απεικόνισης των ιόντων NO ,CH_3 με την τεχνική slice imaging έπειτα από τη φωτόλυση του CH_3NO_2 στα 193 nm με τη χρήση ενός λέιζερ διμερών ArF και ιοντισμό των θραυσμάτων στα 118 nm από τον τριπλασιασμό της συχνότητας της δεύτερης αρμονικής λ=355 nm ενός λέιζερ Nd:YAG.

Παρακάτω παρουσιάζονται οι απεικονίσεις των ιόντων NO (εικ.3.5) και η προσδιοριζόμενη κατανομή της Κινητικής Ενέργειας (KER, διαγρ.3.7) και η Γωνιακή Κατανομή (διαγρ.3.8). Η μέγιστη κινητική ενέργεια των ιόντων, όπως υπολογίστηκε για πιθανά κανάλια φωτοδιάσπασης φαίνεται στο διάγραμμα με επισήμανση για το κάθε κανάλι.

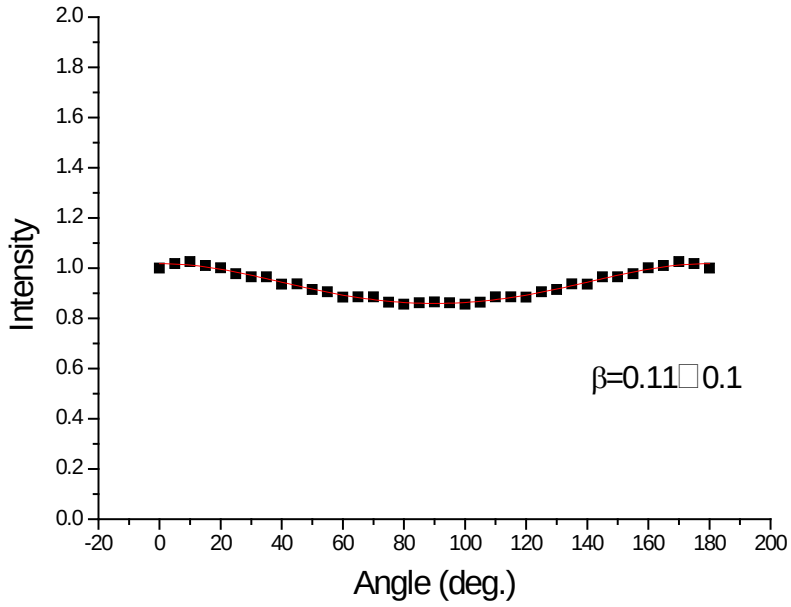


Εικόνα 3.5: Slice image των θραυσμάτων NO έπειτα από τη φωτόλυση του CH_3NO_2 στα 193και 118 nm.



Διάγραμμα 3.7: KER των φωτοθραυσμάτων NO στα 193 και 118 nm.

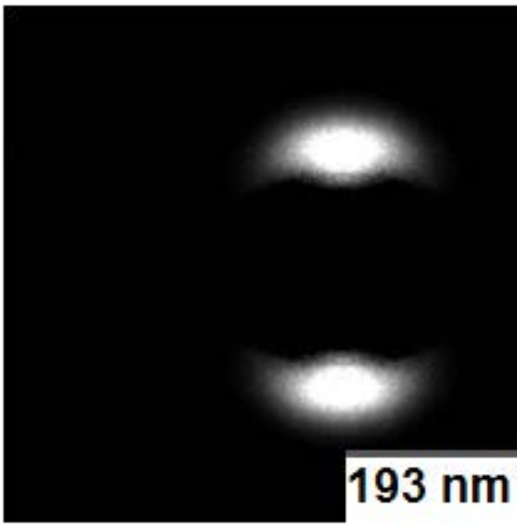
Από την παραπάνω κατανομή κινητικής ενέργειας των ιόντων NO, τα τέσσερα κανάλια φωτοδιάσπασης στα 193 nm (A,B,C,D) εξηγούν ικανοποιητικά την προσδιοριζόμενη κινητική ενέργεια των ιόντων, σε αντίθεση με τα κανάλια H,I από φωτοδιάσπαση στα 118 nm, τα οποία θα παρήγαγαν πιο γρήγορα ιόντα και τα οποία ίσως συνεισφέρουν αλλά όχι σε κυρίαρχο βαθμό. Πιο πιθανά κανάλια φαίνεται ότι είναι τα C,D εφόσον η προσδιοριζόμενη KER_{max} σχεδόν ταυτίζεται με την υπολογιζόμενη για τα δύο αυτά κανάλια.



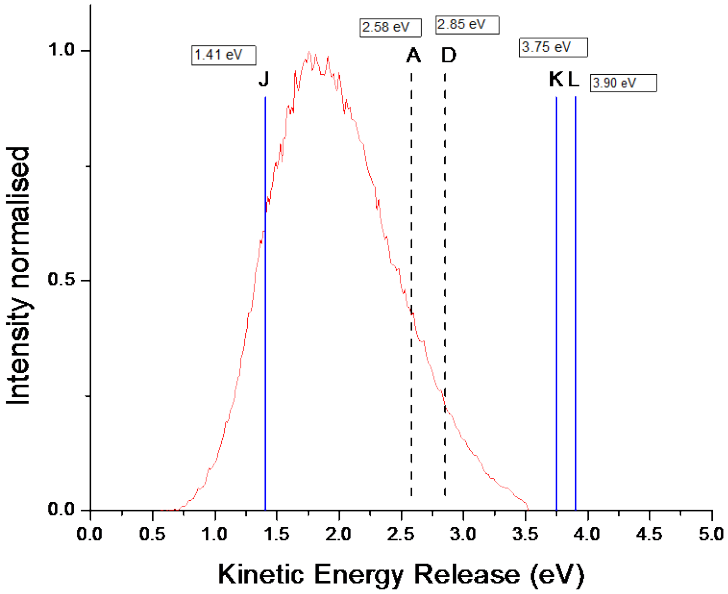
Διάγραμμα 3.8: Γωνιακή Κατανομή των φωτοθραυσμάτων NO στα 193 και 118 nm.

Η τιμή της παραμέτρου ανισοτροπίας β , παρουσιάζοντας μία τιμή ,ενδιάμεση από τις δύο οριακές 2 και -1 για παράλληλη και κάθετη μετάβαση, ίση με 0.11 αποτελεί μία ακόμα ένδειξη ότι ο μηχανισμός φωτοδιάσπασης προς παραγωγή O αποτελείται από τουλάχιστον δύο στάδια.

Παρακάτω παρουσιάζονται οι απεικονίσεις των ιόντων CH_3 (εικ.3.6) έπειτα από φωτοδιάσπαση του CH_3NO_2 στα 193 nm και ιοντισμό στα 118 nm και η προσδιοριζόμενη κατανομή της Κινητικής Ενέργειας (KER, διαγρ. 3.9). Η μέγιστη κινητική ενέργεια των ιόντων, όπως υπολογίστηκε για πιθανά κανάλια φωτοδιάσπασης φαίνεται στο διάγραμμα με επισήμανση για το κάθε κανάλι.



Εικόνα 3.6: Slice image των θραυσμάτων CH_3 έπειτα από τη φωτόλυση του CH_3NO_2 στα 193 nm.



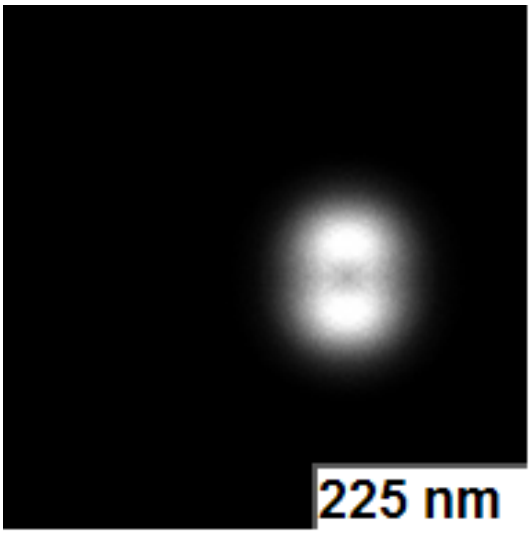
Διάγραμμα 3.9: KER των φωτοθραυσμάτων CH_3 στα 193 και 118 nm.

Η κατανομή της Κινητικής Ενέργειας του CH_3 εξηγείται από τη φωτοδιάσπαση στα 193 nm μέσω των καναλιών A,D παράλληλα με τη φωτοδιάσπαση στα 118 nm με τα κανάλια K ή L. Περισσότερο πιθανός συνδυασμός με βάση τις τιμές των KER_{max} το κανάλι D μέσω διέγερσης στα 193 nm και το κανάλι K μέσω διέγερσης στα 118 nm.

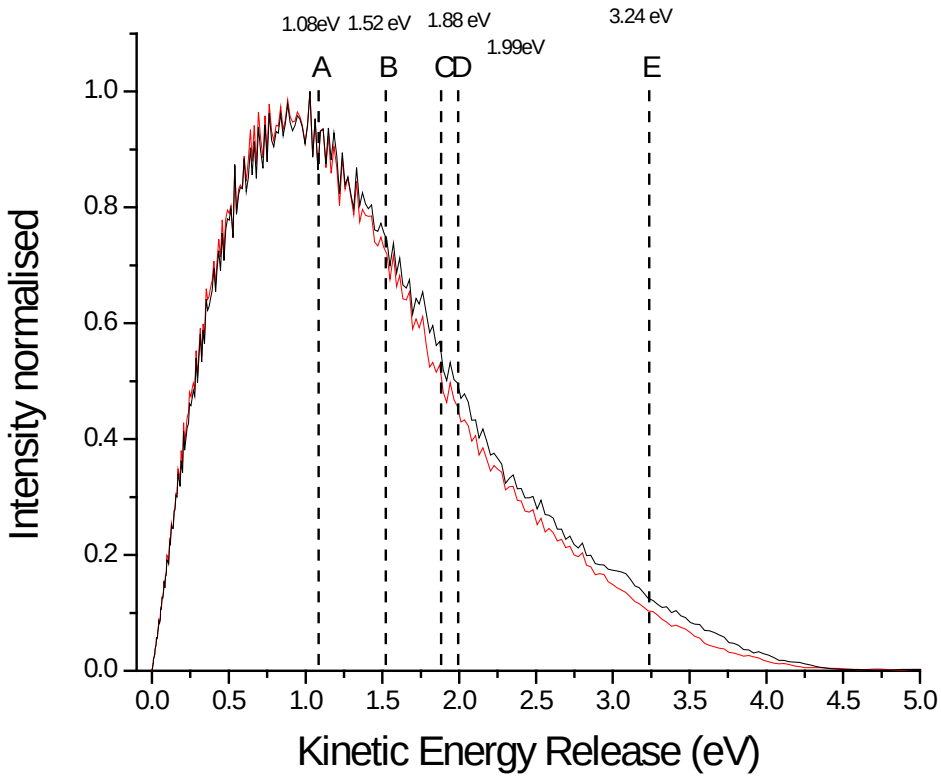
Μελέτη της φωτοδιάσπασης σε μήκος κύματος λ= 225 nm

Πραγματοποιήθηκε μελέτη της φωτόλυσης του CH_3NO_2 στα 225 nm με τη χρήση μιας διάταξης MOPO (Master Oscillator Power Oscillator).

Παρακάτω παρουσιάζονται οι απεικονίσεις των ιόντων NO (εικ.3.7)και η προσδιοριζόμενη κατανομή της Κινητικής Ενέργειας (KER,διαγρ. 3.10) και η Γωνιακή Κατανομή (διαγρ. 3.11). Η μέγιστη κινητική ενέργεια των ιόντων, όπως υπολογίστηκε για πιθανά κανάλια φωτοδιάσπασης φαίνεται στο διάγραμμα με επισήμανση για το κάθε κανάλι.

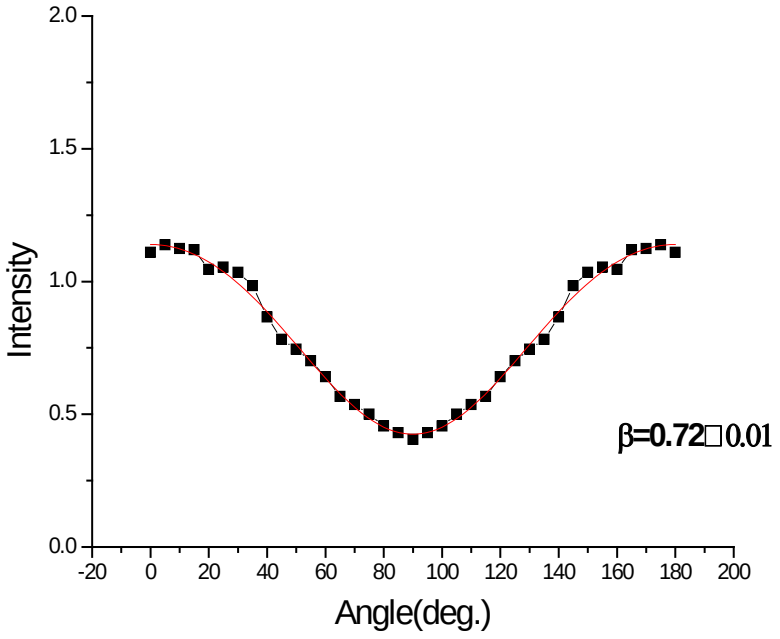


Εικόνα 3.7: Slice image των θραυσμάτων NO έπειτα από τη φωτόλυση του CH_3NO_2 στα 225 nm.



Διάγραμμα 3.10: KER των φωτοθραυσμάτων NO στα 225 nm.

Από την KER του NO στα 225 nm, φαίνεται ότι και τα πέντε κανάλια A,B,C,D,E εξηγούν κάποιο μέρος της κινητικής κατανομής των ιόντων NO. Περισσότερο πιθανό κανάλι είναι το E , διότι εξηγεί το μεγαλύτερο μέρος της κινητικής ενέργειας, αν και δεν εξηγεί το μικρό ποσοστό των ιόντων με KER μεταξύ 3,25-4,25 eV. Λιγότερα πιθανά τα κανάλια A, B διότι θα παρήγαγαν ιόντα με KER_{max} πολύ μικρότερη από την προσδιοριζόμενη.



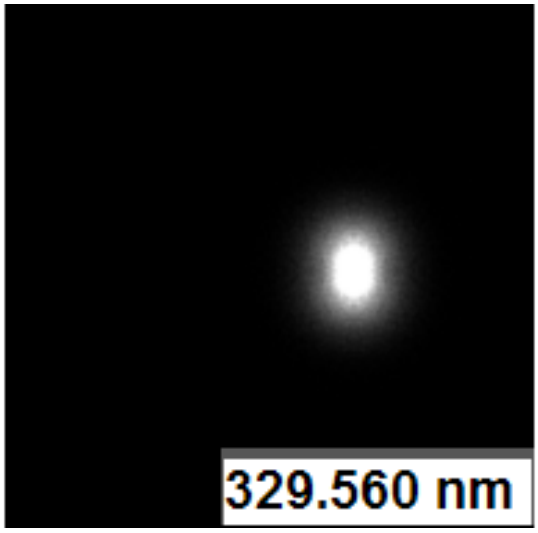
Διάγραμμα 3.11: Γωνιακή Κατανομή των φωτοθραυσμάτων NO στα 225 nm.

Η τιμή της παραμέτρου ανισοτροπίας β, παρουσιάζοντας μία τιμή ,ενδιάμεση από τις δύο οριακές 2 και -1 για παράλληλη και κάθετη μετάβαση, ίση με 0.72 αποτελεί μία ακόμα ένδειξη ότι ο μηχανισμός φωτοδιάσπασης προς παραγωγή NO αποτελείται από τουλάχιστον δύο στάδια.

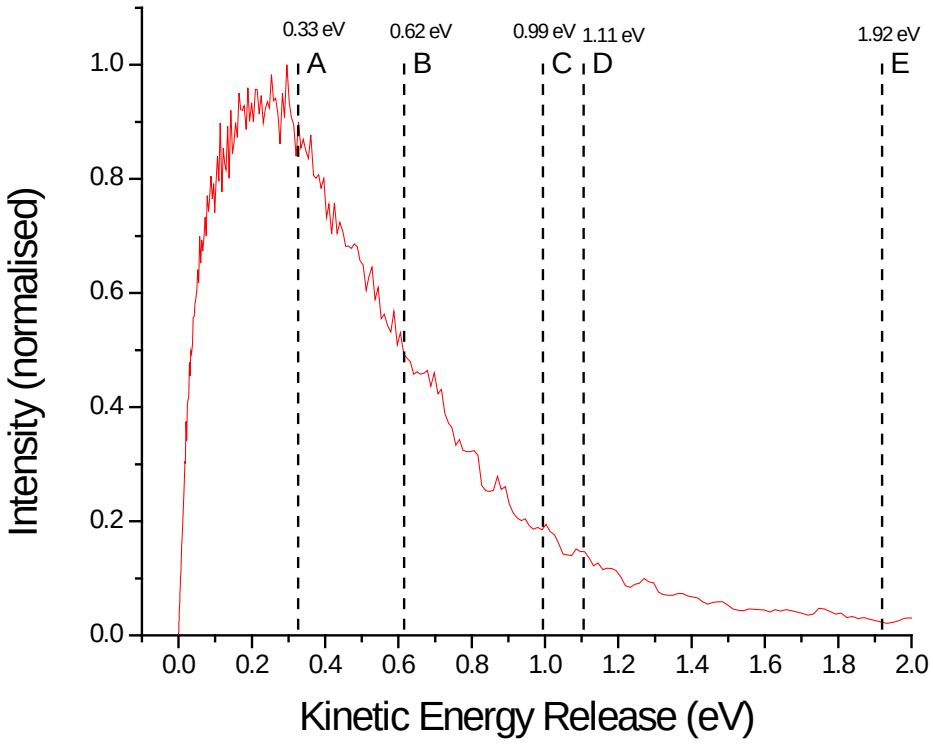
Μελέτη της φωτοδιάσπασης σε μήκος κύματος λ=329.560 nm

Πραγματοποιήθηκε μελέτη της φωτόλυσης του CH_3NO_2 στα 329.560 nm με τη χρήση μιας διάταξης MOPO (Master Oscillator Power Oscillator).

Παρακάτω παρουσιάζονται οι απεικονίσεις των ιόντων NO (εικ. 3.8) και η προσδιοριζόμενη κατανομή της Κινητικής Ενέργειας (KER, διαγρ. 3.12). Η μέγιστη κινητική ενέργεια των ιόντων, όπως υπολογίστηκε για πιθανά κανάλια φωτοδιάσπασης φαίνεται στο διάγραμμα με επισήμανση για το κάθε κανάλι.



Εικόνα 3.8: Slice image των θραυσμάτων NO έπειτα από τη φωτόλυση του CH_3NO_2 στα 329.560 nm.

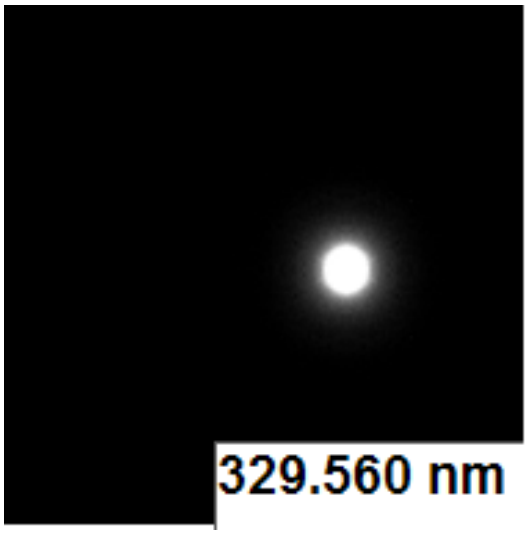


Διάγραμμα 3.12:KER των φωτοθραυσμάτων NO στα 329.560 nm.

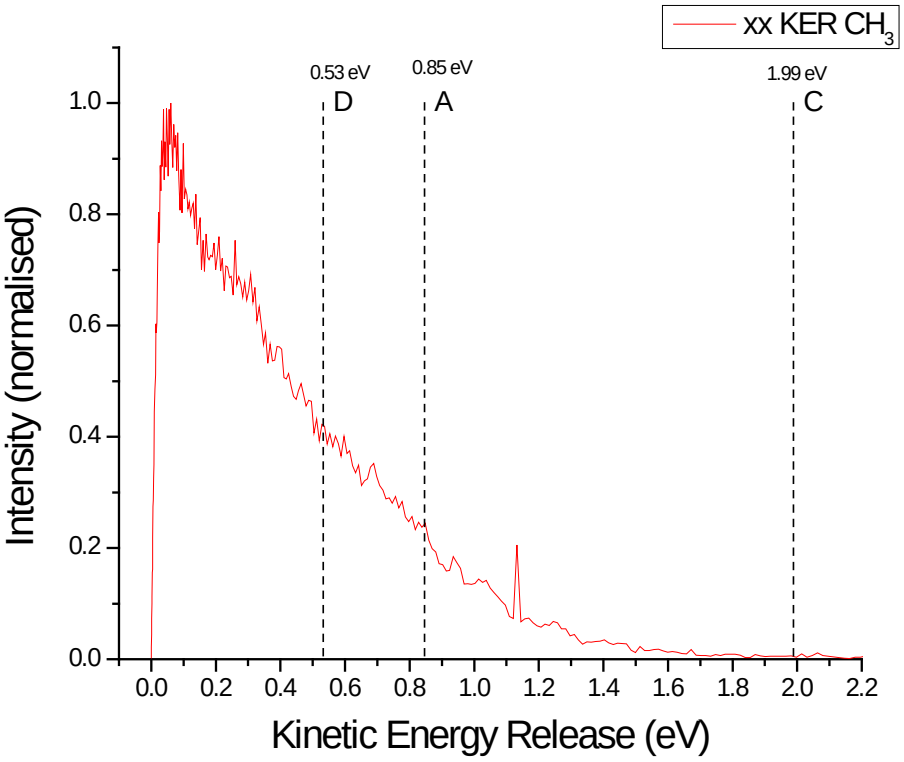
Από την KER του NO στα 329.560 nm, φαίνεται ότι και τα πέντε κανάλια A, B, C, D, E εξηγούν κάποιο μέρος ή το σύνολο της κινητικής κατανομής των ιόντων NO με το λιγότερο πιθανό από αυτά το κανάλι A. Περισσότερο πιθανά κανάλια είναι τα C και D εφόσον η υπολογιζόμενη KER_{max} είναι πολύ κοντά με την προσδιοριζόμενη, και το κανάλι E το οποίο αν και υπερβαίνει την προσδιοριζόμενη KER_{max} κατά 0.5 eV βρίσκεται εντός ορίων μέγιστης κινητικής ενέργειας. Από το παραπάνω φάσμα, δεν αποκλείεται και η φωτοδιάσπαση μέσω των A,B διότι η κατανομή μπορεί να κρύβει στενότερες κατανομές οι οποίες φθίνουν κοντά στα 0,3-0,6 eV.

Επιπλέον, στο ίδιο μήκος κύματος (329.560 nm) ανιχνεύθηκαν ιόντα CH_3 στη δονητική κατάσταση ν_2 μέσω της μετάβασης 2_1^1 .

Απεικονίσεις των ιόντων CH_3 και η προσδιοριζόμενη κατανομή της Κινητικής Ενέργειας (KER) φαίνονται στις εικ. 3.9 και διαγρ. 3.13. Η μέγιστη κινητική ενέργεια των ιόντων, όπως υπολογίστηκε για πιθανά κανάλια φωτοδιάσπασης φαίνεται στο διάγραμμα με επισήμανση για το κάθε κανάλι.



Εικόνα 3.9: Slice image των φωτοθραυσμάτων CH_3 (v=2) έπειτα από φωτόλυση του CH_3NO_2 στα 329.560 nm.



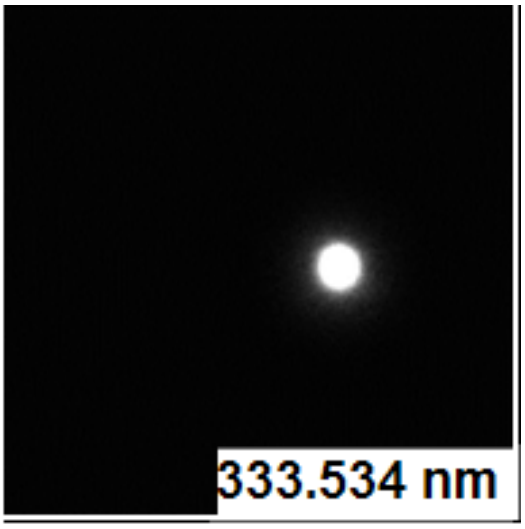
Διάγραμμα 3.13: KER των φωτοθραυσμάτων CH_3 (v=2) στα 329.560 nm.

Η κατανομή της Κινητικής Ενέργειας του CH_3 στα 329.560 nm , μπορεί να εξηγηθεί από τα κανάλια D,A,C. Το καμπύλη της κατανομής προϊδεάζει την ύπαρξη τουλάχιστον δύο διαφορετικών κατανομών οι οποίες είναι πολύ κοντά ενεργειακά με μέγιστα στις χαμηλές σχετικά ενεργειακά περιοχές μεταξύ 0,1 και 0,5 eV. Γι αυτό το λόγο τα κανάλια D,A αν και δεν εξηγούν το σύνολο της κατανομής πιθανότατα συνεισφέρουν σε κάποιο μέρος της.

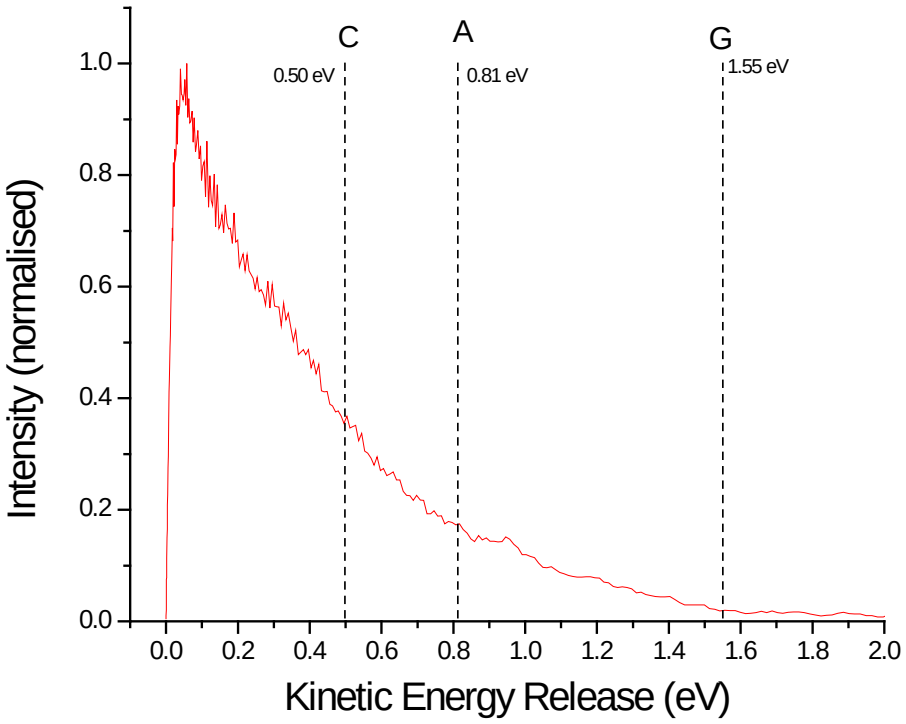
Μελέτη της φωτοδιάσπασης σε μήκος κύματος λ= 333.534 nm

Πραγματοποιήθηκε μελέτη της φωτόλυσης του CH_3NO_2 στα 333.534 nm με τη χρήση μιας διάταξης MOPO (Master Oscillator Power Oscillator). Ανιχνεύθηκαν ιόντα CH_3 στη θεμελιώδη δονητική κατάσταση και συγκεκριμένα ο ισχυρός σε ένταση κλάδος Q για τη μετάβαση 0_0^0. Ο ιοντισμός πραγματοποίηθηκε μέσω μιας μετάβασης (2+1) REMPI μέσω μίας ενδιάμεσης κατάστασης 3pz.

Παρακάτω παρουσιάζονται οι απεικονίσεις των ιόντων CH_3 (εικ. 3.10)έπειτα από και η προσδιοριζόμενη κατανομή της Κινητικής Ενέργειας (KER διαγρ. 3.14). Η μέγιστη κινητική ενέργεια των ιόντων, όπως υπολογίστηκε για πιθανά κανάλια φωτοδιάσπασης φαίνεται στο διάγραμμα με επισήμανση για το κάθε κανάλι.



Εικόνα 3.10: Slice image των θραυσμάτων CH_3 έπειτα από τη φωτόλυση του CH_3NO_2 στα 333.534 nm.



Διάγραμμα 3.14: KER των φωτοθραυσμάτων CH_3 στα 333.534 nm.

Όσον αφορά τη φωτοδιάσπαση του CH_3 στα 333.534 nm, η μέγιστη κινητική ενέργεια των φωτοθραυσμάτων εντοπίζεται στην ενεργειακή περιοχή που προβλέπουν τα κανάλια C, A, G. Πιθανότερο κανάλι είναι το κανάλι G, εφόσον η υπολογιζόμενη για αυτό KER_{max} είναι πολύ κοντά με την προσδιοριζόμενη.

3.4 Ανάλυση Αποτελεσμάτων

Από το συνδυασμό των προσδιοριζόμενων κατανομών Κινητικής Ενέργειας για τα ιόντα NO και CH3 στα 193 και 118 nm , φαίνεται ότι το κανάλι φωτοδιάσπασης που περιγράφει ικανοποιητικότερα τη διαδικασία φωτοδιάσπασης ,είναι το D.

D: CH_3NO_2 + 193 nm → $CH_3O(X^2E)$ + $NO(X^2\Pi)$ + 193 nm → $CH_3\,\hat{X}(^2A_2)$ + O (^1D)

Από την KER του NO στα 270 nm με ιοντισμό στα 225.730 nm, σε συμφωνία με τα αποτελέσματα του NO στα 270, επιβεβαιώνεται η συνεισφορά των καναλιών C και D ως τα κανάλια φωτοδιάσπασης με τη μεγαλύτερη πιθανότητα. Το κανάλι C δεν εξηγεί ενεργειακά την KER των ιόντων O , επομένως το κανάλι D φαίνεται να είναι το κοινό κανάλι φωτοδιάσπασης που εξηγεί την πλήρη εικόνα. Σε όλες τις περιπτώσεις το κανάλι A εξηγεί ένα κοινό μέρος της κατανομής κάθε φωτοφράγματος σε χαμηλότερες ενέργειες, οπότε θα μπορούσε να συμπεριληφθεί ως ένα δεύτερο παράλληλο κανάλι φωτοδιάσπασης.

D: CH_3NO_2 + 270 nm → $CH_3O(X^2E)$ + $NO(X^2\Pi)$ + 270 nm → $CH_3\,\hat{X}\,(^2A_2)$ + O (^3P)

A: CH_3NO_2 + 270 nm → $CH_3\,(X^2A'')$ + $NO_2(1^2B_2)$

then NO_2 + 270 nm → $NO(1)^2\Pi_\Omega$ + $O(^3P_j)$

Το κανάλι A εξηγεί μέρος των κατανομών και σε χαμηλότερες ενέργειες από τα 270 nm, στα 225 nm ενώ το κανάλι E , το οποίο δεν ήταν από τα περισσότερο κυρίαρχα κανάλια φωτοδιάσπασης στα 270 nm, εξηγεί το μεγαλύτερο μέρος της κινητικής ενέργειας του NO στα 225 nm αλλά και ένα μέρος της κατανομής του O στα πειράματα φωτοδιάσπασης που χρησιμοποιήθηκε ως λέιζερ ιοντισμού. Παρατηρούμε, λοιπόν, πως σε χαμηλότερες ενέργειες , μειώνεται η συνεισφορά από το κανάλι D και αναδύεται το E ως πιθανότερα κυρίαρχο κανάλι.

E: CH_3NO_2 +225 nm → $CH_3NO(1^1A')$+$O(^1D)$ +225/2 nm → CH_3+ $NO(X^2\Pi)$ +$O(^3P_j)$

A: CH_3NO_2 + 225 nm → $CH_3\,(X^2A'')$ + $NO_2(1^2B_2)$

then NO_2 + 225 nm →$NO(1)^2\Pi_\Omega$ +$O(^3P_j)$

Μελετώντας ακόμα χαμηλότερες ενεργειακά περιοχές στην μπάντα απορρόφησης κοντά στα 270 nm , οι διαδικασίες φωτοδιάσπασης ενώ παρουσιάζουν κάποια κοινά αποκαλύπτουν κάποιες νέες συνεισφορές. Στην περιοχή των 329.560 nm, οι κατανομές κινητικής ενέργειας των φωτοθραυσμάτων NO και CH_3 εξηγούνται κατά μεγάλο βαθμό από τα κανάλια A,D , τα οποία ήδη θεωρούνται ως πιθανά κανάλια της φωτοδιάσπασης στα 270 nm. Ωστόσο, αυτή τη φορά παρατηρείται κοινή πιθανότητα συνεισφοράς και από το κανάλι C, ενώ στα 333.534 nm κατανομές από ιόντα CH_3 ερμηνεύονται από τη πιθανή συνεισφορά ενός νέου καναλιού, του G .

D: $CH_3NO_2 + 330\ nm \rightarrow CH_3O(X^2E) + NO(X^2\Pi) + 270\ nm \rightarrow CH_3\ \hat{X}\ (^2A_2) + O\ (^3P)$

A: $CH_3NO_2 + 330\ nm \rightarrow CH_3\ (X^2A'') + NO_2(1^2B_2)$

then $NO_2 + 330\ nm \rightarrow NO(1)^2\Pi_\Omega + O(^3P_j)$

C: $CH_3NO_2 + 330/2\ nm \rightarrow CH_3NO(1^1A') + O(^1D/^1S) + hv \rightarrow CH_3\ (X) + NO(1)^2\Pi_\Omega$

E: $CH_3NO_2 + 330 \rightarrow CH_3NO(1^1A') + O(^1D/^1S) + 330/2 \rightarrow CH_3 + NO(X^2\Pi) + O(^3P_j)$

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1 T.B. Brill, T.P. Russell, W.C. Tao, R.B. Wardle, *Decomposition combustion and detonation chemistry of energetic materials*, in: Symposium Proceedings, vol. **418**, Materials Research Society, Pittsburgh, PA, 1996.

2 R. D. Levine, R. B. Bernstein, *Molecular Reaction Dynamics and Chemical Atomic and Molecular Beam Methods Vols I and II*, ed. G. Scoles, (New York, Oxford, Oxford University Press, 1992).

3 D. W. Chandler, P. L. Houston, *J. Chem. Phys.* **87**, 1445 (1987).

4 A. T. J. B. Eppink, D. H. Parker, *Rev. Sci. Instrum.* **68**, 3477 (1997).

5 P. C. Samartzis, B. L. G. Bakker, T. P. Rakitzis, D. H. Parker, T. N. Kitsopoulos,J. *Chem. Phys.* **110**, 5201 (1999).

6 R.N. Zare, *Mol.Photochem.* **4**, **1** (1972).

7 B. Whitaker, *Imaging in Molecular Dynamics: Technology and Applications* (Cambridge University Press, Cambridge, 2003).

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

9 F. Dong, S.-H. Lee, and K. Liu, *J. Chem. Phys.* **113**, 3633 (2000).

10 Q. Ran, D. Matsiev, D. J. Auerbach, and A. M. Wodtke, *Rev. Sci. Instrum.* **78**, 104 (2007).

11 V. Papadakis and T. N. Kitsopoulos, *Rev. Sci. Instrum.* **77**, 083101 (2006).

12 W. C. Wiley and I. H. McLaren, *Rev. Sci. Instrum.* **26**(12), 1150 (1955).

13 E. C. C. Baly and C. H. Desch, *J. Chem. Soc. London Trans.***93**, 1747 (1908).

14 J. E. Purvis and N. P. Mccleland, *J. Chem. Soc. Trans.* **103**,1088 (1913).

15 A. Hantzsch and K. Voigt, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* **45**, 85 (1912).

16 N. Zelinsky and M. A. Rosanoff, *Z. Physik. Chem.* **78**, 629 (1912).

17 H. W. Thompson and C. H. Purkis, *Trans. Faraday Soc.* **32**,674 (1936).

18 E. Hirschlaff and R. G. W. Norrish, *J. Chem. Soc.* **1936**, 1580 (1936).

19 G. Kortum, *Z. Physik. Chem.* **B43**, 271 (1939).

20 R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2525 (1953).

21 P. A. D. De Maine, M. M. De Maine, and A. G. Goble, *Trans. Faraday Soc.* **53**, 427 (1957).

22 Nagakura, S. Mol. Phys. **3**, 152 (1960).

23 N. S. Bayliss and E. G. McRae, *J. Phys. Chem.* **58**, 1006 (1954).

24 E.A. Wade, K.E. Li S.L. Reak, S.M. Clegg, P. Zou, and D.L. Osborn, *J. Phys. Chem. A* **110**, 4405 (2006).

25 L. J. Butler, D. Krajnovich, and Y. T. J. Lee, *Chem. Phys.* **79**, 1708 (1983).

26 D. B. Moss, K. A. Trentelman, and P. L. J. Houston, *Chem. Phys.* **96**, 237 (1992).

27 K. Q. Lao, E. Jensen, P. W. Kash, and L. J. J. Butler, *Chem. Phys.* **93**, 3958 (1990).

28 N. C. J. Blais, *Chem. Phys.* **79**, 1723 (1983).

29 Y.Q. Guo, A. Bhattacharya, and E. R. Bernstein, *J. Phys. Chem. A* **113**, 85 (2009).

30 H. W. Brown and G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* **29**, 883 (1958).

31 J. D. Rodríguez, M. G. González, L. Rubio-Lago, L. Bañares, P.C. Samartzis and T.N. Kitsopoulos. *J. Phys. Chem. A* **117**, 8175 (2013).

32 J. F. Arenas, J. C. Otero, D. Peláez, J. Soto, *J. Chem. Phys.* **119**, 7814 (2003).

33 J. F. Arenas, J. C. Otero, D. Peláez, and J. Soto, *J. Chem. Phys.* **122**, 084324 (2005).

34 J. Soto, J. F. Arenas, J. C. Otero, D. Peláez, *J. Phys. Chem. A* **110**, 8221 (2006).

35 K. G. Spears and S. P. Brugge, *Chem. Phys. Lett.* **54**, 373 (1978).

36 P. E. Schoen, M. J. Marrone, J. M. Schnur and L. S. Goldberg, *Chem. Phys. Lett.* **90**, 272 (1982).

37 J. C. Mialocq and J. C. Stephenson, *Chem. Phys.* **106**, 281 (1986).

38 H. S. Kwok, G. Z. He, R. K. Sparks, and Y. T. Lee, *Int. J. Chem.Kinet.* **13,** 1125 (1981).

39 S. Zabarnick, J. W. Fleming, and A. P. Baronavski, *J. Chem. Phys.* **85**, 3395 (1986).

40 G. D. Greenblatt, H. Zuckerman, and Y. Haas, *Chem. Phys. Lett.* **134**, 593 (1986).

41 M. S. Park, K.-H. Jung, H. P. Upadhyaya, and H.-R. Volpp, *Chem.Phys.* **270**, 133 (2001).

42 X. Yue, J. Sun, Q.Wei, H. Yin and K.Han, *Chin. J. Chem. Phys.* **20**, 401 (2007).

43 M. Isegawa, F. Liu, S. Maeda, and K. Morokuma, *The Journal of Chemical Physics* **140**, 244310 (2014).