

ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ  
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



026000265343



Τα μέλη της επταμελούς εξεταστικής επιτροπής είναι τα ακόλουθα:

- Κωνσταντίνος Κοσμίδης: Καθηγητής του τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.
- Περικλής Τσέκερης: Αναπληρωτής καθηγητής του τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.
- Ανδρέας Λύρας: Αναπληρωτής καθηγητής του τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.
- Αγησίλαος Μπολοβίνος: Αναπληρωτής καθηγητής του τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.
- Ιωάννης Φίλης: Αναπληρωτής καθηγητής του τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.
- Στυλιανός Κουρής: Καθηγητής του τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Πατρών.
- Σάββας Γεωργίου: Ερευνητής Α΄ Βαθμίδας του Ινστιτούτου Ηλεκτρονικής Δομής και Laser (ΙΗΔΛ) του Ηρακλείου Κρήτης.

28



## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το αντικείμενο της παρούσας εργασίας είναι η πειραματική μελέτη του φαινομένου της μοριακής ευθυγράμμισης μερικών πολυατομικών μορίων σε αέρια φάση κατά την αλληλεπίδρασή τους με ισχυρά παλμικά πεδία laser χρονικής διάρκειας 35 psec και έντασης από  $10^{13}$  ως  $2 \times 10^{15}$  W/cm<sup>2</sup>. Συγκεκριμένα μελετήθηκαν μόρια της σειράς των άλκυλο-αλογονιδίων (CH<sub>3</sub>I, 1-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>I, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>X, 1-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>X, 1-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>X, όπου X=Cl, Br, I). Η επιλογή των συγκεκριμένων μορίων πραγματοποιήθηκε με σκοπό τη μελέτη της αποτελεσματικότητας της μοριακής ευθυγράμμισης συναρτήσει των χαρακτηριστικών των μορίων, δηλαδή του είδους του αλογόνου και του μεγέθους της ανθρακικής αλυσίδας αυτών.

Κάτω από τις συγκεκριμένες συνθήκες έντασης ακτινοβολίας προκαλείται ο πολλαπλός διασπαστικός ιονισμός (MEDI) των μορίων, ενώ τα επαγόμενα ιοντικά θραύσματα καταγράφονται μέσω της τεχνικής της φασματοσκοπίας μάζας χρόνου πτήσης (TOF-MS). Η μελέτη της μοριακής ευθυγράμμισης στηρίχθηκε κυρίως στην καταγραφή των γωνιακών κατανομών των παραγόμενων ιοντικών θραυσμάτων. Προκειμένου να επιτευχθεί η ουσιαστική κατανόηση των αποτελεσμάτων που αφορούν στη μοριακή ευθυγράμμιση κρίθηκε απαραίτητη η μελέτη των διαδικασιών ιονισμού και διάσπασης και ειδικότερα η αναγνώριση των επιμέρους καναλιών που συνεισφέρουν στην παραγωγή των διαφόρων θραυσμάτων, η οποία επιτρέπει το συσχετισμό των γωνιακών κατανομών τους με την ευθυγράμμιση συγκεκριμένων πατρικών ιόντων.

Η μελέτη των διαδικασιών ιονισμού και διάσπασης στηρίζεται στην καταγραφή των κινητικών ενεργειών και των γωνιακών κατανομών των διαφόρων θραυσμάτων. Τα αποτελέσματά της βρίσκονται σε πλήρη συμφωνία με αυτά προηγούμενων μελετών της ερευνητικής μας ομάδας για μόρια της σειράς των άλκυλο-ιωδιδίων. Αναλυτικότερα, διαπιστώθηκε ότι τα ιόντα ιωδίου I<sup>+</sup> και I<sup>2+</sup> προέρχονται εν μέρει από τη διάσπαση πολλαπλά φορτισμένων πατρικών ιόντων, η οποία πραγματοποιείται κατά τα πρώτα χρονικά στάδια του παλμού laser. Αντιθέτως, τα ιόντα μεγαλύτερης πολλαπλότητας I<sup>n+</sup>, με n>3 προέρχονται από τον περαιτέρω ιονισμό των θραυσμάτων I<sup>+</sup> και I<sup>2+</sup>, κατά την αλληλεπίδραση των τελευταίων με το υπόλοιπο του παλμού laser. Η ισχύς του προτεινόμενου μηχανισμού ιονισμού/διάσπασης επιβεβαιώθηκε και στην περίπτωση των υπολοίπων άλκυλο-αλογονιδίων, ενώ αξίζει να σημειωθεί ότι η μελέτη της αλληλεπίδρασής τους με ισχυρά πεδία laser πραγματοποιήθηκε για πρώτη φορά στα πλαίσια της ανά χειράς εργασίας.

Επιπλέον, στην περίπτωση των άλκυλο-χλωριδίων και άλκυλο-βρωμιδίων στάθηκε δυνατή η διάκριση επιμέρους καναλιών διάσπασης, η οποία στηρίχθηκε στη μορφή των φασματικών κορυφών των ιόντων αλογόνου και οδήγησε στην εξαγωγή επιπρόσθετων συμπερασμάτων. Ειδικότερα, σε σχετικά χαμηλές τιμές έντασης (<10<sup>14</sup> W/cm<sup>2</sup>) αναγνωρίστηκαν επιμέρους συνιστώσες στη μορφή των κορυφών απλά και διπλά φορτισμένων αλογόνων, οι οποίες προέρχονται από την απευθείας έκρηξη Coulomb πολλαπλά φορτισμένων πατρικών ιόντων. Μάλιστα, στην περίπτωση των αίθυλο-αλογονιδίων (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>X, X= Br, Cl) αποδεικνύεται ότι οι γεννήτορες των απλά και διπλά φορτισμένων ιόντων αλογόνου είναι τα μετασταθή πατρικά ιόντα [P<sup>2+</sup>] και [P<sup>2+</sup>], η διάσπαση των οποίων πραγματοποιείται από κρίσιμες αποστάσεις του δεσμού C-X, οι οποίες είναι περίπου διπλάσιες του μήκους δεσμού στην κατάσταση ισορροπίας. Τέλος, διαπιστώθηκε ότι οι τιμές του λόγου της ποσότητας ιοντικού σήματος των διπλά ως προς τα απλά φορτισμένα ιόντα αλογόνου (που προέρχονται από την απευθείας έκρηξη Coulomb πολλαπλά



φορτισμένων πατρικών ιόντων) αυξάνεται με το μέγεθος της ανθρακικής αλυσίδας. Το αποτέλεσμα αυτό είναι ιδιαίτερα ενδιαφέρον δεδομένου ότι τα μόρια κάθε σειράς άλκυλο-αλογονιδίων αποτελούνται από το ίδιο είδος ατόμων, ενώ αποτελεί την πρώτη πειραματική απόδειξη της επίδρασης του μεγέθους της ανθρακικής αλυσίδας στη σύζευξη του πεδίου/μορίου υπό την επίδραση παλμών laser χρονικής διάρκειας  $\sim$  psec.

Όσον αφορά στη μελέτη της μοριακής ευθυγράμμισης, το βασικό ερώτημα που τέθηκε αρχικά προς διερεύνηση σχετίζεται με τη φύση του μηχανισμού που είναι υπεύθυνος για την καταγραφή ανισότροπων γωνιακών κατανομών, δηλαδή τη διάκριση μεταξύ της πραγματικής ευθυγράμμισης των μορίων πριν ή και κατά τη διαδικασία διάσπασής τους (δυναμική ευθυγράμμιση) και της εξάρτησης των ρυθμών ιονισμού από το σχετικό προσανατολισμό των μορίων ως προς τη διεύθυνση του άξονα πόλωσης του laser (γεωμετρική ευθυγράμμιση).

Στην περίπτωση των άλκυλο-ιωδιδίων η δυναμική ευθυγράμμιση των μορίων πιστοποιήθηκε βάση των κριτηρίων που έχουν προταθεί στο παρελθόν από διάφορες ερευνητικές ομάδες. Συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκε η μελέτη της εξάρτησης των χαρακτηριστικών των γωνιακών κατανομών από το μήκος κύματος της ακτινοβολίας laser (1064, 532, 355nm), από τη χρονική διάρκεια του παλμού (60 fsec) και από την ένταση της ακτινοβολίας ( $10^{13}$  ως  $2 \times 10^{15}$  W/cm<sup>2</sup>). Επιπλέον, η δυναμική ευθυγράμμιση των συγκεκριμένων μορίων επιβεβαιώθηκε βάση του κριτηρίου σύγκρισης του παραγόμενου ιοντικού σήματος για γραμμική και κυκλική πόλωση laser, σε κατάλληλες συνθήκες έντασης ώστε το πλάτος του ηλεκτρικού πεδίου κατά τον άξονα ανίχνευσης (άξονας TOF) να είναι το ίδιο για τα δύο είδη πόλωσης. Αντίστοιχη μελέτη πραγματοποιήθηκε για μόρια της σειράς των άλκυλο-χλωρίδιων και άλκυλο-βρωμίδιων, ενώ τα πειραματικά αποτελέσματα βρίσκονται σε πλήρη συμφωνία με τα αντίστοιχα μόρια της σειράς των άλκυλο-ιωδιδίων. Από τη συνολική εικόνα των πειραματικών αποτελεσμάτων διαπιστώνεται ότι η διαδικασία της δυναμικής ευθυγράμμισης των μορίων πραγματοποιείται κατά τα πρώτα χρονικά στάδια του παλμού laser, πριν η ένταση του πεδίου φθάσει στην απαιτούμενη τιμή για το διπλό ιονισμό τους ( $< 4 \times 10^{13}$  W/cm<sup>2</sup>).

Έχοντας διαπιστώσει ότι η παρατηρούμενη ανισοτροπία των γωνιακών κατανομών των ιόντων αντικαθεπτρίζει τη δυναμική ευθυγράμμιση των μορίων από το πεδίο του laser, προχωρήσαμε στη συγκριτική αξιολόγηση της ευθυγράμμισης των μορίων. Από τη σύγκριση του γωνιακού εύρους των κατανομών των προϊόντων της έκρηξης Coulomb προκύπτει ότι η αποτελεσματικότητα της ευθυγράμμισης δεν εξαρτάται σημαντικά από το είδος του αλογόνου. Το αποτέλεσμα αυτό είναι εντυπωσιακό δεδομένης της σημαντικής εξάρτησης της μάζας και της ροπής αδρανείας των άλκυλο-αλογονιδίων από το είδος του αλογόνου. Αντιθέτως, ο βαθμός ευθυγράμμισης φαίνεται να μειώνεται σημαντικά καθώς αυξάνεται το μέγεθος της ανθρακικής αλυσίδας για μόρια τα οποία εμπεριέχουν το ίδιο αλογόνο. Το αποτέλεσμα αυτό είναι συμβατό με την αύξηση της ροπής αδρανείας και της πιθανότητα πολλαπλού ιονισμού με το μέγεθος της ανθρακικής αλυσίδας, η οποία συνεπάγεται τη μείωση της μέγιστης έντασης με την οποία τα μόρια μπορούν να αλληλεπιδράσουν μέχρι την τελική διάσπασή τους.





## ABSTRACT

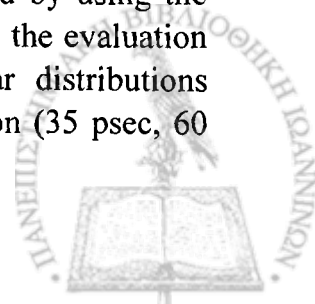
The purpose of the present dissertation was the study of alignment of gas phase poly-atomic molecules induced by strong laser irradiation of 35 psec duration and intensity from  $10^{13}$  to  $2 \times 10^{15}$  W/cm<sup>2</sup>. Specifically, the molecules chosen for the present study are the following alkyl halides (CH<sub>3</sub>I, 1-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>I, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>X, 1-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>X, 1-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>X, where X=Cl, Br, I).

The interaction of strong laser fields with the alkyl halide molecules leads to their multielectron dissociative ionization (MEDI). The ionic fragments produced by the laser-molecule interaction are recorded by means of a time of flight mass spectrometer (TOF-MS). In order to study the alignment mechanism the angular distributions of the atomic and molecular fragments are recorded by varying the direction of laser polarization with respect to the TOF axis, under different conditions of irradiation. However, in order to safely evaluate the experimental results concerning the molecular alignment phenomenon the understanding of the ionization/ dissociation procedure is required.

In order to study the ionization/ dissociation mechanism of the alkyl halides the mass spectra, the kinetic energy of the ionic fragments and their angular distributions are recorded. The experimental results are in perfect accordance with that reported before, by our research group, for the case of some alkyl iodide molecules. In particular, the I<sup>+</sup> and I<sup>2+</sup> fragments are found to be produced by the Coulomb explosion of multiply charged molecular ions, which takes place at the rise time of the laser pulse duration. On the other hand, the I<sup>n+</sup>, with n>3 ions are produced by further ionization of the singly and doubly charged ones, due to the interaction of the atomic fragments with the rest of the laser pulse duration. The validity of the proposed mechanism has also been confirmed for the case of the alkyl chloride and alkyl bromide molecules under study.

Especially in the case of the later, the discrimination of different ionization/ dissociation channels is achieved by observing the complex peak structure of the halogen ions. At relatively low laser intensities ( $< 10^{14}$  W/cm<sup>2</sup>), a pair of components of the singly and doubly charged halogen peaks are identified as products of the direct Coulomb explosion of transient multiply charged parent ions. Moreover, in the case of the ethyl halide molecules (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>X, X= Br, Cl) these fragments are attributed to the dissociation of [P<sup>2+</sup>] and [P<sup>3+</sup>] parent ions taking place at critical elongated C-X bond lengths, which is estimated to be twice that of the equilibrium values. Finally, the ratio of the doubly charged to the singly charged halogen ions is found to increase with the size of the molecular chain for both the alkyl bromide and alkyl chloride molecules, implying in that way that the molecular coupling with the laser field increases with the molecular size, at least for the studied molecules.

As far as the study of the molecular alignment mechanism is concerned one of the main questions investigated in the present work is the nature of the alignment mechanism producing the recorded anisotropic angular distributions. In particular the observed anisotropy can be attributed to the actual reorientation (dynamic alignment) of the molecules before or/ and during their dissociative ionization or to the dependence of the ionization rates on the angle between the laser polarization and the molecular axis (geometric alignment). For the case of the alkyl iodide molecules their dynamic alignment has been verified by using the experimental criteria proposed in the past by various researchers. Particularly, the evaluation of the alignment mechanism is based on the dependence of the angular distributions characteristics on the laser wavelength (1064, 532, 355nm), the pulse duration (35 psec, 60



fsec) and the intensity of the irradiation ( $10^{13}$  to  $2 \times 10^{15}$  W/cm<sup>2</sup>). At the same time, the dynamic alignment of the alkyl iodide molecules under study is confirmed by comparing the ionic signal produced by laser irradiation of linear and circular polarization, at the appropriate conditions of intensity in order to achieve the same laser electric field on the TOF axis for both polarizations. The corresponding experimental results for the alignment of the alkyl bromide and alkyl chloride molecules are in accordance with those of the alkyl iodide ones. Furthermore, the alignment procedure for all cases is found to take place during the rise time of the laser pulse, before the intensity of the laser field is high enough to produce doubly charged molecular ions ( $< 4 \times 10^{13}$  W/cm<sup>2</sup>).

Having clarified that the angular distributions of the fragment ions represent the dynamic alignment of the corresponding molecular precursors, it was reasonable to take a step further and compare the alignment efficiency of the molecules. The degree of alignment of the alkyl halide molecules under study is found to be almost independent on the specific halogen atom. This result is somewhat impressive considering the fact that the masses of the halogen atoms (I/Br/Cl=127/ 81~79/ 37~35) and the moments of inertia of the corresponding molecules are largely different. On the contrary, the alignment efficiency of the studied molecules is strongly decreased as the size of the molecular chain increases. This result is in accordance with the increasing moment of inertia and the multiple ionization rates observed for increasing molecular size, reducing in that way the maximum intensity the molecules can interact with before their multiple dissociative ionization



## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της διδακτορικής μου διατριβής είχα την ευκαιρία να συνεργαστώ με αρκετούς αξιόλογους καθηγητές και μεταπτυχιακούς φοιτητές τους οποίους θα ήθελα να ευχαριστήσω.

Πρώτα από όλους θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κύριο Κωνσταντίνο Κοσμίδη (Καθηγητή του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων), ο οποίος ήταν και ο επιβλέπων καθηγητής της διδακτορικής μου διατριβής, για την πολυετή και αποδοτική μας συνεργασία. Μέσω της καθημερινή μας αλληλεπίδρασης όλα αυτά τα χρόνια μου προσέφερε πολλά όσον αφορά στην επιστημονική μου κατάρτιση, ενώ ο ίδιος αποτέλεσε το παράδειγμα που διαμόρφωσε σε μεγάλο βαθμό την προσωπική μου οπτική για τον ενδεδειγμένο τρόπο λειτουργίας των ατόμων στα πλαίσια μιας ερευνητικής ομάδας.

Ευχαριστώ από καρδιάς όλο το προσωπικό του εργαστηρίου Ατομικής και Μοριακής Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Ιδιαίτερα, ωστόσο, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους κυρίους Ανδρέα Λύρα (Αναπληρωτή καθηγητή του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων) και Σαμουήλ Κοέν (Επίκουρο καθηγητή του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων) για τις μακροσκελείς και ουσιαστικές συζητήσεις μας, καθώς και τη γενικότερη καθοδήγησή τους.

Ευχαριστώ όλους τους μεταπτυχιακούς φοιτητές με τους οποίους είχα την τύχη να συνεργαστώ συχνά σε θέματα πέρα από τα στενά πλαίσια της διδακτορικής μου διατριβής. Οφείλω ξεχωριστή αναφορά στους μεταπτυχιακούς φοιτητές και αδερφικούς μου φίλους Γιάννη Λιόντο (υποψήφιο διδάκτορα Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων) και Κώστα Βόγκλη (υποψήφιο διδάκτορα του Τμήματος Πληροφορικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων) στους οποίους θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου για την αμέριστη συμπαράστασή τους.

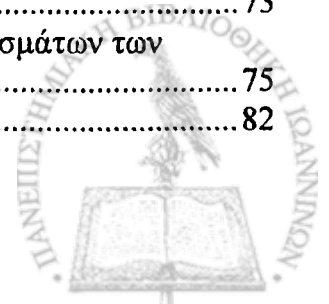
Για τους ίδιους λόγους θα ήθελα να ευχαριστήσω τους φίλους μου πέρα από τον κύκλο των μεταπτυχιακών φοιτητών και επιπλέον για την υπομονή τους να συζητάνε μαζί μου “ανιαρά” θέματα όπως αυτό της διδακτορικής μου διατριβής.

Τέλος ένα ευχαριστώ ή οποιαδήποτε άλλη λέξη δεν θα ήταν αρκετή ή αντάξια των όσων μου έχουν προσφέρει όλα αυτά τα χρόνια η οικογένειά μου: οι γονείς μου Λαμπρινή και Βλαδίμηρος Καζιάννης, ο αδερφός μου Βασίλης Καζιάννης και η Δήμητρα Μυροφορίδου.



# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	4
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 _ ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....	9
1.1 Κβαντική περιγραφή της μοριακής ευθυγράμμισης για εντάσεις ακτινοβολίας κάτω από το όριο του διασπαστικού ιονισμού. ....	9
1.2 Το μέτρο της ευθυγράμμισης των μορίων.....	11
1.3 Χρονική εξέλιξη της αλληλεπίδρασης. ....	12
1.4 Αδιαβατική ευθυγράμμιση. ....	14
1.5 Μη-αδιαβατική ευθυγράμμιση-Περιοδική αναβίωση της ευθυγράμμισης (Rotational revivals). ....	16
1.6 Ευθυγράμμιση με παλμούς laser χρονικής διάρκειας μεταξύ του αδιαβατικού (ns) και μη-αδιαβατικού ορίου (<ps). ....	23
1.7 Περιγραφή της μοριακής ευθυγράμμισης σε εντάσεις ικανές για τον πολυηλεκτρονικό διασπαστικό ιονισμό των μορίων ( $>10^{13}$ W/cm <sup>2</sup> ). ....	25
1.8 Κλασική περιγραφή της ευθυγράμμισης.....	26
1.9 Περιγραφή του μοντέλου FICE (Field Ionization Coulomb Explosion).....	28
1.10 Αριθμητικό μοντέλο για την ευθυγράμμιση διατομικών μορίων υπό την επίδραση ισχυρών ps παλμών laser . ....	31
1.11 Αξιολόγηση του μοντέλου - σύγκριση με πρόσφατες παρεμφερείς μελέτες. ....	35
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 _ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ.....	39
2.1 Διάταξη παλμικού συστήματος laser χρονικής διάρκειας 35ps. ....	40
2.2 Διάταξη του παλμικού συστήματος laser χρονικής διάρκειας 50fs. ....	41
2.3 Χωρική κατανομή της έντασης της εστιασμένης δέσμης. ....	42
2.4 Φασματογράφος μάζας χρόνου πτήσης του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. ....	43
2.4.1 Καταγραφή γωνιακών κατανομών των παραγόμενων ιόντων. ....	47
2.4.2 Σύστημα άντλησης . ....	52
2.4.3 Διάταξη εισαγωγής του μοριακού δείγματος . ....	52
2.5 Φασματογράφος μάζας χρόνου πτήσης του Πανεπ. Strathclyde της Γλασκόβης. ....	53
2.5.1 Σύστημα άντλησης . ....	55
2.5.2 Διάταξη εισαγωγής του μοριακού δείγματος . ....	55
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 _ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ ΙΟΝΙΣΜΟΥ ΚΑΙ ΔΙΑΣΠΑΣΗΣ ΤΩΝ ΑΛΚΥΛΑΛΟΓΟΝΙΔΙΩΝ ΑΠΟ ΙΣΧΥΡΑ ΠΕΔΙΑ LASER ΜΗΚΟΥΣ ΚΥΜΑΤΟΣ $\lambda = 1064$ NM ΚΑΙ ΧΡΟΝΙΚΗΣ ΔΙΑΡΚΕΙΑΣ ΠΑΛΜΟΥ 35 PS.....	56
3.1 Αποτελέσματα σε εντάσεις $\sim 10^{15}$ W/cm <sup>2</sup> με τη χρήση κατόπτρου εστιακής απόστασης $f = 35$ mm . ....	56
Πειραματικά αποτελέσματα για το μόριο του ιώδο-μεθανίου. ....	57
Πειραματικά αποτελέσματα για το μόριο του ιώδο-αιθανίου. ....	58
3.2. Εξάρτηση των πειραματικών αποτελεσμάτων από τις συνθήκες εστίασης της δέσμης laser.....	61
3.3 Διαδικασίες ιονισμού και διάσπασης μερικών αλκυλαλογονιδίων από ισχυρά πεδία laser, χρονικής διάρκειας 35 ps και μήκους κύματος $\lambda = 1064$ nm. Αποτελέσματα με τη χρήση φακού εστιακής απόστασης 250mm. ....	68
- αλκυλο-ιωδίδια.....	72
- αλκυλο-βρωμίδια.....	73
Πίνακας 3.3 Π <sub>3</sub> . Οι κινητικές ενέργειες ατομικών και μοριακών θραυσμάτων των αλκυλο-βρωμιδίων σε ένταση $9 \times 10^{13}$ W/cm <sup>2</sup> . ....	75
- αλκυλο-χλωρίδια. ....	82



Πίνακας 3.3 Π <sub>5</sub> Οι κινητικές ενέργειες ατομικών και μοριακών θραυσμάτων των άλκυλο-χλωριδίων σε ένταση $9 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ .....	82
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4_ ΕΥΘΥΓΡΑΜΜΙΣΗ ΠΟΛΥΑΤΟΜΙΚΩΝ ΜΟΡΙΩΝ ΕΠΑΓΟΜΕΝΗ ΑΠΟ ΙΣΧΥΡΑ ΠΕΔΙΑ LASER</b> .....	89
4.2. Μελέτη των γωνιακών κατανομών των αλκυλο-ιωδιδίων κατά την αλληλεπίδρασή τους με ισχυρά πεδία laser, χρονικής διάρκειας 50fs.....	95
4.3. Αλληλεπίδραση των αλκυλο-ιωδιδίων με ισχυρά πεδία laser χρονικής διάρκειας 35ps, μήκους κύματος 1064 nm. ....	103
4.3.1 Καταγραφή των φασμάτων μάζας των αλκυλο-ιωδιδίων για παράλληλη (Horizontal) και κάθετη (Perpendicular) διεύθυνση πόλωσης του laser ως προς τον άξονα του TOF.....	103
4.3.2 Στα σχήματα 4.3.4 α-ε παρουσιάζονται οι γωνιακές κατανομές των θραυσμάτων των υπό μελέτη αλκυλο-ιωδιδίων που καταγράφηκαν με παλμούς laser μήκους κύματος 1064nm, χρονικής διάρκειας 35ps και έντασης $2 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$ .....	109
4.3.3 Εξάρτηση των γωνιακών κατανομών από την ένταση της ακτινοβολίας laser. ...	114
4.3.4 Σύγκριση του ιοντικού σήματος που παράγεται κατά την αλληλεπίδραση των άλκυλο-ιωδιδίων με παλμούς laser γραμμικής και κυκλικής πόλωσης. ....	123
4.4 Γωνιακές κατανομές των αλκυλαλογονιδίων υπό την επίδραση παλμών εντάσεως ( $1.5 \times 10^{13}$ ως $1.5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ ) καταγεγραμμένων με τη χρήση φακού εστιακής απόστασης $f=250\text{mm}$ . ....	131
4.5. Αλληλεπίδραση των αλκυλο-βρωμιδίων ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ , $1\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$ , $1\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}$ ) με ισχυρά πεδία laser χρονικής διάρκειας 35 ps, μήκους κύματος 1064 nm.....	136
Πίνακας 4.5 Π <sub>1</sub> . Οι τιμές της ελάχιστης απαιτούμενης έντασης laser για την καταγραφή των ιόντων βρωμίου από το μόριο του βρώμο-αιθανίου. ....	141
4.6. Αλληλεπίδραση αλκυλο-χλωριδίων ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ , $1\text{-C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ , $1\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ ) με ισχυρά πεδία laser χρονικής διάρκειας 35 ps, μήκους κύματος 1064 nm. ....	150
4.7. Σύγκριση της δυνατότητας ευθυγράμμισης των υπό μελέτη μορίων .....	157
<b>ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ</b> .....	163
<b>Βιβλιογραφία</b> .....	173

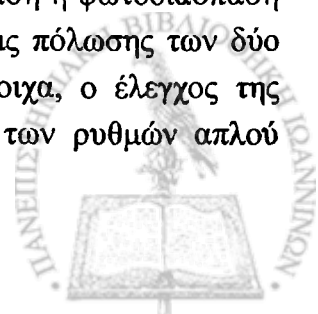


## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο έλεγχος του προσανατολισμού των διευθύνσεων των μοριακών δεσμών ως προς προτιμητέα διεύθυνση στο χώρο αποτελεί έναν από τους βασικούς στόχους της φυσικής και της χημείας των μορίων.

Στη χημεία η σπουδαιότητα της μοριακής ευθυγράμμισης εκπορεύεται από το γεγονός ότι η πλειοψηφία των αντιδρώντων μορίων δεν παρουσιάζουν σφαιρική συμμετρία. Επομένως, η κβαντική απόδοση μιας αντίδρασης, η οποία πραγματοποιείται καθώς πλησιάζουν τα αντιδρώντα μόρια, εύλογα εξαρτάται από τη σχετική γωνία που σχηματίζεται μεταξύ των διευθύνσεων των μοριακών τους δεσμών, καθώς και από την κατεύθυνση των δεσμών (orientation), η οποία διαφοροποιεί το είδος των ατόμων που πλησιάζουν αρχικά μεταξύ τους. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα στη βιβλιογραφία είναι η  $S_N^2$  τύπου αντίδραση:  $Cl^- + CH_3I \rightarrow CH_3Cl + I^-$ , η απόδοση της οποίας μεγιστοποιείται όταν το ιόν  $Cl^-$  πλησιάζει το μόριο  $CH_3Cl$  από τη μεριά του μεθυλίου.

Αντίστοιχα, στον τομέα της φυσικής υπάρχει ενδιαφέρον καθώς η αλληλεπίδραση του φωτός με τα μόρια εξαρτάται από τη σχετική γωνία των μοριακών αξόνων με το διάνυσμα πόλωσης του φωτός. Το γεγονός αυτό ισχύει για όλους τους τύπους των διαδικασιών, όπως απορρόφηση, σκέδαση Raman, πολυφωτονικός ιονισμός κ.τ.λ. Για παράδειγμα η απορρόφηση ενός φωτονίου από ένα μόριο μπορεί να οδηγήσει στη διέγερσή του σε διαφορετικές τελικές καταστάσεις ανάλογα με το αν αυτές είναι πολωμένες παράλληλα (parallel transitions) ή κάθετα στο μοριακό άξονα (perpendicular transitions) [Estler 1978, Weida 1997]. Επομένως, ο έλεγχος της σχετικής γωνίας του διανύσματος πόλωσης και της διεύθυνσης των μοριακών δεσμών μπορεί να οδηγήσει στον έλεγχο της πορείας της διέγερσης, της φωτοδιάσπασης και άρα των παραγόμενων προϊόντων [Poulsen 2002]. Σαν παράδειγμα αναφέρουμε τον έλεγχο της διαδικασίας φωτοδιάσπασης του  $I_2$  κατά την απορρόφηση ενός φωτονίου μήκους κύματος 485nm, γραμμικής πόλωσης:  $I_2 \rightarrow (I_2)^* \rightarrow$  (α)  $I_{3/2} + I_{1/2}$  ή (β)  $I_{3/2} + I_{3/2}$ , ο οποίος επιτεύχθηκε πειραματικά από τους Larsen et al [1999(α)]. Ευθυγραμμίζοντας τα μόρια του  $I_2$  στην αέρια φάση ως προς παλμό υπέρυθρης ακτινοβολίας, οι συγκεκριμένοι ερευνητές έδειξαν ότι όταν το διάνυσμα πόλωσης του laser στα 485nm είναι παράλληλο προς αυτό του παλμού που προκαλεί τη μοριακή ευθυγράμμιση η φωτοδιάσπαση του  $I_2$  ακολουθεί το κανάλι (α) κατά 85%, ενώ για κάθετες διευθύνσεις πόλωσης των δύο laser η φωτοδιάσπαση ακολουθεί το κανάλι (β) κατά 80%. Αντίστοιχα, ο έλεγχος της ευθυγράμμισης διατομικών μορίων ( $N_2$ , CO) επέτρεψε τη σύγκριση των ρυθμών απλού



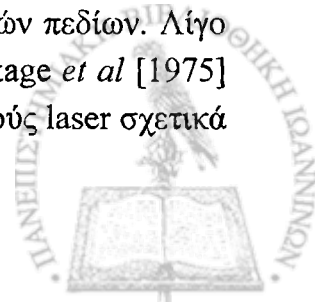
ιονισμού των συγκεκριμένων μορίων κατά την αλληλεπίδρασή τους με ακτινοβολία laser γραμμικής πόλωσης, όταν το διάνυσμα πόλωσης είναι παράλληλο και κάθετο προς τον μοριακό άξονα [Litvinyuk 2003, Pinkham 2005, Pavicic 2007]. Τα αποτελέσματα των εργασιών αυτών είναι ιδιαίτερα σημαντικά για τη βαθύτερη κατανόηση των διαδικασιών του απλού μοριακού ιονισμού και ειδικότερα για την αξιολόγηση και τη βελτίωση των θεωρητικών μοντέλων που τις περιγράφουν. Ομοίως, η δημιουργία ενός “ευθυγραμμισμένου δείγματος” μορίων θα επιτρέψει τον πειραματικό έλεγχο βασικών αρχών της μοριακής φυσικής, όπως για παράδειγμα των κανόνων επιλογής που διέπουν τις επιτρεπτές μεταβάσεις κατά την αλληλεπίδραση των μορίων με την οπτική ακτινοβολία.

Οι βασικές μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν στο παρελθόν για την επίτευξη της μοριακής ευθυγράμμισης είναι, μεταξύ άλλων, η εφαρμογή ισχυρών ηλεκτροστατικών πεδίων, η διαδικασία κρούσεων των μορίων με τα άτομα του φέροντος αερίου κατά την υπερηχητική τους εκτόνωση (collision induced alignment) και η εφαρμογή πεδίων laser.

Η πρώτη μέθοδος, γνωστή και ως “brute force method”, στηρίζεται στην εφαρμογή ισχυρών ηλεκτροστατικών πεδίων σε πολικά μόρια. Όταν, το δυναμικό αλληλεπίδρασης του ηλεκτροστατικού πεδίου ( $\vec{E}$ ) με τη μόνιμη διπολική ροπή ( $\vec{\mu}$ ) του μορίου είναι αρκετά μεγάλο ώστε να υπερκεράσει την περιστροφική του ενέργεια τότε το μόριο προσανατολίζεται ως προς τη διεύθυνση του ηλεκτρικού πεδίου και μάλιστα κατά τέτοιο τρόπο ώστε τα διανύσματα  $\vec{E}$  και  $\vec{\mu}$  να έχουν την ίδια κατεύθυνση (orientation) [Loesch 1996, Friedrich 1991]. Οι πειραματικά εφικτές τιμές έντασης ηλεκτροστατικών πεδίων είναι της τάξης των 10- 20 MV/m. Επομένως, προκειμένου να επιτευχθεί σημαντική ευθυγράμμιση των μορίων απαιτείται η μείωση της περιστροφικής τους ενέργειας, η οποία επιτυγχάνεται με ψύξη του μοριακού δείγματος σε θερμοκρασία μερικών βαθμών Kelvin [Wu 1994]. Ακόμα και σε αυτή την περίπτωση ο βαθμός ευθυγράμμισης που επιτυγχάνεται πειραματικά με βάση τη συγκεκριμένη μέθοδο είναι σχετικά περιορισμένος [Franks 1998, Kong 2001, Bethlem 2003].

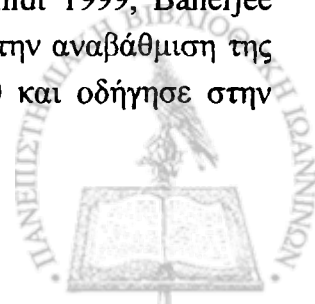
Για την παραγωγή ενός ψυχρού μοριακού δείγματος ακολουθείται συνήθως η τεχνική της υπερηχητικής εκτόνωσης των μορίων αέριας φάσης σε κενό μέσα από σπή μικρών διαστάσεων. Παράλληλα με τη ψύξη του δείγματος, οι κρούσεις μεταξύ των μορίων και των ατόμων του φέροντος αερίου είναι δυνατό να οδηγήσουν στον προσανατολισμό των μορίων κατά τέτοιο τρόπο ώστε η γωνιακή περιστροφική στροφορμή να είναι κάθετη στη διεύθυνση της εκτόνωσης. Το 1974 οι Zare et al [Sinha 1974] έδειξαν πειραματικά ότι κατά την υπερηχητική εκτόνωση του  $\text{Na}_2$  το μόριο ευθυγραμμίζεται κατά τέτοιο τρόπο ώστε ο άξονας περιστροφής του να είναι κάθετος στη διεύθυνση της εκτόνωσης. Αντίστοιχα, αποτελέσματα έχουν αναφερθεί πρόσφατα στη βιβλιογραφία για πολυατομικά μόρια (Pullmann 1990, Pirani 2001, Aquilanti 1999, Ascenzi 2001).

Η χρήση ισχυρών πεδίων laser γραμμικής πόλωσης για την επίτευξη της μοριακής ευθυγράμμισης προτάθηκε στις αρχές της δεκαετίας του 1970 από τους Lin et al [1971], Zou και Katsnelson [1975] σαν εναλλακτική μέθοδος της χρήσης ηλεκτροστατικών πεδίων. Λίγο αργότερα η προτεινόμενη μέθοδος εφαρμόστηκε πειραματικά από τους Heritage et al [1975] για την ευθυγράμμιση του μορίου  $\text{CS}_2$  κατά την αλληλεπίδρασή του με παλμούς laser σχετικά



χαμηλής έντασης και χρονικής διάρκειας μερικών ps. Όπως θα εξηγήσουμε αναλυτικά στο 1<sup>ο</sup> κεφάλαιο τη παρούσας διατριβής, η μοριακή ευθυγράμμιση είναι αποτέλεσμα της ροπής που ασκείται στα μόρια από το πεδίο του laser, η οποία αναπτύσσεται κατά την αλληλεπίδραση του ηλεκτρικού του πεδίου με την επαγόμενη διπολική ροπή. Βασικό πλεονέκτημα της τεχνικής αυτής έναντι της χρήσης στατικών ηλεκτρικών πεδίων είναι η δυνατότητα εφαρμογής της σε όλα τα μόρια που παρουσιάζουν ανισότροπη πολωσιμότητα (εξαιρούνται δηλαδή οι σφαιρικά συμμετρικοί στρόβοι) δεν απαιτείται αυτά να έχουν μόνιμη διπολική ροπή.

Αν και η ιδέα της ευθυγράμμισης των μορίων υπό την επίδραση ακτινοβολίας laser διατυπώθηκε σχετικά νωρίς, το ενδιαφέρον γύρω από το συγκεκριμένο θέμα αναθερμάνθηκε στις αρχές τις δεκαετίας του 1990 με την ανάπτυξη συστημάτων laser μεγάλης ισχύος, η χρήση των οποίων κατέστησε εφικτή την παρατήρηση νέων φαινομένων κατά την αλληλεπίδρασή τους με την ύλη. Την περίοδο αυτή η μελέτη της μοριακής ευθυγράμμισης συνδέθηκε πειραματικά με τον πολύ-ηλεκτρονικό διασπαστικό ιονισμό των μορίων κατά την αλληλεπίδρασή τους με πεδία laser έντασης  $>10^{13}$  W/cm<sup>2</sup> [Strickland 1992, Dietrich 1993, Normand 1992]. Σε αυτή την περιοχή εντάσεων πραγματοποιείται ο πολλαπλός ιονισμός των μορίων με αποτέλεσμα την ανάπτυξη ισχυρών απωστικών δυνάμεων ηλεκτροστατικής φύσης στο εσωτερικό του μοριακού σκελετού, οι οποίες τελικά οδηγούν στον κατακερματισμό του μορίου σε διάφορα ιονικά θραύσματα. Η διασπαστική αυτή διαδικασία, η οποία είναι γνωστή με τον όρο “έκρηξη Coulomb”, οδηγεί στην παραγωγή θραυσμάτων μεγάλης κινητικής ενέργειας, τα οποία εκτινάσσονται σχηματίζοντας συνήθως μικρή γωνία ως προς τον άξονα πόλωσης του laser, παράγοντας κατά αυτό τον τρόπο ανισότροπες γωνιακές κατανομές [Frasinski 1987, Codling 1989,1993, Hatherly 1990, Cornaggia 1990, 1991, 1995, Normand 1992, Schmidt 1994, 1995, Hering 1999]. Η καταγραφή ανισότροπων γωνιακών κατανομών ερμηνεύθηκε μέσω δύο πιθανών μηχανισμών οι οποίοι αναφέρονται στη βιβλιογραφία ως “Γεωμετρική” και “Δυναμική” Ευθυγράμμιση. Ο όρος “Γεωμετρική” Ευθυγράμμιση αντικατοπτρίζει την εξάρτηση του ρυθμού του πολύ-ηλεκτρονικού ιονισμού από τη σχετική γωνία των μοριακών αξόνων με τον άξονα πόλωσης του laser [Posthumus 1998]. Ο όρος “Δυναμική” Ευθυγράμμιση αναφέρεται στην επαγόμενη περιστροφή των μορίων και τον προσανατολισμό τους ως προς τον άξονα πόλωσης του laser πριν ή και κατά την διάρκεια του πολλαπλού ιονισμού. Ο συνδυασμός εκτεταμένης πειραματικής και θεωρητικής μελέτης των μηχανισμών ευθυγράμμισης [Friedrich 1995(α,β),1999, Dion 1999, Zou 2000, Seideman 1995, 1999(α,β), 2001, Banerjee 2001, Stapelfeldt 2003(α,β)], αλλά και του φαινομένου της ενίσχυσης του πολλαπλού ιονισμού [Brewczyk 1991, Posthumus 1995, 1996(α,β), Seideman 1995, Yvanov 1996, Zuo 1995, Chelkowski 1995, Kamta 2007, Constant 1996, Normand 1996, Hering 1998] οδήγησε στη διατύπωση διαφόρων κριτηρίων διάκρισης μεταξύ των δύο μηχανισμών μοριακής ευθυγράμμισης [Normand 1992, Posthumus 1998, Quaglia 2002, Schmidt 1999, Banerjee 1999, Rosca-Pruna 2001, Springate 2001], γεγονός το οποίο συνέβαλε στην αναβάθμιση της ποιότητας της παραγόμενης έρευνας στα τέλη της δεκαετίας του 1990 και οδήγησε στην ουσιαστικότερη κατανόηση των παραπάνω φαινομένων.





Στην παρούσα εργασία παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της πειραματικής μελέτης της ευθυγράμμισης πολυατομικών μορίων υπό την επίδραση ισχυρών παλμών laser, χρονικής διάρκειας 35 ps, σε εντάσεις ικανές ( $10^{13} \sim 2 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$ ) να προκαλέσουν τον πολυηλεκτρονικό διασπαστικό τους ιονισμό. Λιγοστές είναι οι εργασίες [Graham 1998-2001, Haizhen 2002, Castillejo 2002, Comstock 2003, Chen 2004, Xia 2004] που αναφέρονται στη δυνατότητα ευθυγράμμισης πολυατομικών μορίων κατά την αλληλεπίδρασή τους με ισχυρούς παλμούς laser, fs χρονικής διάρκειας, οι οποίες μάλιστα στο σύνολό τους οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι σε αυτές τις συνθήκες ακτινοβολίας υπερισχύει ο μηχανισμός της γεωμετρικής ευθυγράμμισης. Η διάκριση μεταξύ των μηχανισμών της δυναμικής και γεωμετρικής αποτελεί αντικείμενο μελέτης της παρούσας εργασίας, με την εφαρμογή διαφόρων κριτηρίων που αναφέρονται στη βιβλιογραφία.

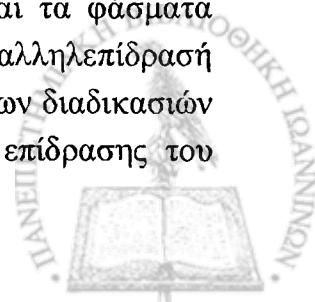
Ειδικότερα, πραγματοποιήθηκε η μελέτη της εξάρτησης της ευθυγράμμισης των υπό μελέτη μορίων από το μήκος κύματος της ακτινοβολίας laser ( $\lambda = 1064, 532, 355 \text{ nm}$ ), διατηρώντας τις υπόλοιπες πειραματικές παραμέτρους σταθερές (υποκεφάλαιο 4.1).

Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε συγκριτική μελέτη των γωνιακών κατανομών των προϊόντων της μοριακής διάσπασης (οι οποίες αποτελούν ένα έμμεσο μέτρο της μοριακής ευθυγράμμισης) για παλμούς laser διαφορετικής χρονικής διάρκειας, εκτιμώντας ότι αυτή είναι χρήσιμη όχι μόνο για λόγους πληρότητας (δηλαδή, μελέτη της εξάρτησης της ευθυγράμμισης από τη χρονική διάρκεια του laser), αλλά επειδή ταυτόχρονα συμβάλει στην αποσαφήνιση των χαρακτηριστικών της γεωμετρικής και δυναμικής ευθυγράμμισης (υποκεφάλαιο 4.2).

Ένας άλλος πειραματικός παράγοντας που μελετήθηκε είναι η επίδραση του τρόπου εστίασης της δέσμης laser. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκε σφαιρικό κάτοπτρο ( $f=35 \text{ mm}$ ) και φακός σχετικά “μεγάλης” εστιακής απόστασης ( $f=250 \text{ mm}$ ). Διαπιστώθηκαν μερικά χρήσιμα στοιχεία τα οποία περιγράφονται αναλυτικά στο υποκεφάλαιο 4.3. Η χρήση οπτικών στοιχείων διαφορετικής εστιακής απόστασης κατέστησε εφικτή την επέκταση της μελέτης της μοριακής ευθυγράμμισης σε μία ευρεία περιοχή τιμών έντασης της ακτινοβολίας.

Τα υπό μελέτη μόρια της ανά χειράς εργασίας, είναι μέλη της σειράς των άλκυλολογονιδίων:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{X}$ ,  $1\text{-C}_3\text{H}_7\text{X}$ ,  $1\text{-C}_4\text{H}_9\text{X}$ ,  $\text{X}=\text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$ , ενώ στην περίπτωση των άλκυλο-ιωδιδίων μελετήθηκαν επιπλέον τα:  $\text{CH}_3\text{I}$  και  $1\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{I}$ . Ειδικά, για τα μόρια της σειράς των άλκυλο-ιωδιδίων οι μηχανισμοί ιονισμού και διάσπασης έχουν μελετηθεί διεξοδικά στο παρελθόν από την ερευνητική μας ομάδα με εξαίρεση το μόριο του ιώδο-αιθανίου. Ωστόσο, η βελτίωση της διακριτικής ικανότητας του TOF ανιχνευτικού συστήματος που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία μας οδήγησε στην επανάληψη της συγκεκριμένης μελέτης η οποία οδήγησε, σε μερικές περιπτώσεις μορίων, στην εξαγωγή επιπρόσθετων πληροφοριών όσον αφορά στους μηχανισμούς ιονισμού/ διάσπασης τους.

Πρέπει να σημειωθεί ότι, όσον αφορά στα υπό μελέτη μόρια της σειράς των άλκυλο-χλωριδίων και άλκυλο-βρωμιδίων, είναι η πρώτη φορά που παρουσιάζονται τα φάσματα μάζας και οι γωνιακές κατανομές των θραυσμάτων, που παράγονται κατά την αλληλεπίδρασή τους με ισχυρά πεδία laser. Για το λόγο αυτό κρίθηκε απαραίτητη η μελέτη των διαδικασιών ιονισμού/ διάσπασης, ενώ δόθηκε ιδιαίτερη έμφαση στη διερεύνηση της επίδρασης του



μεγέθους της ανθρακικής αλυσίδας στη σύζευξη του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου με τα υπό μελέτη μόρια. Η επιλογή των μορίων αυτών, όσον αφορά τη συγκεκριμένη μελέτη, παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, διότι τα υπό μελέτη μόρια της κάθε σειράς αποτελούνται από άτομα του ίδιου είδους, ενώ απαιτούν την απορρόφηση ίδιου αριθμού φωτονίων στα 1064 nm για τον απλό ιονισμό τους. Τα αποτελέσματα της μελέτης αυτής παρουσιάζονται αναλυτικά στο κεφάλαιο 3.

Τέλος, η επιλογή των συγκεκριμένων μορίων επιτρέπει τη διερεύνηση σημαντικών ζητημάτων που σχετίζονται με την επίδραση των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών των μορίων (μήκος ανθρακικής αλυσίδας, το είδος του αλογόνου) στη δυνατότητα δυναμικής τους ευθυγράμμισης από το πεδίο του laser. Για το λόγο αυτό προχωρήσαμε στη σύγκριση του γωνιακού εύρους των κατανομών των θραυσμάτων αλογόνου που επάγονται στις ίδιες συνθήκες ακτινοβολίας, ενώ τα συμπεράσματα που προκύπτουν από τη συγκεκριμένη μελέτη περιγράφονται στο υποκεφάλαιο 4.7.



# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

## ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Με τον όρο “Ευθυγράμμιση” μορίων σε αέρια φάση εννοούμε τον ορισμό μιας ή περισσοτέρων προτιμητέων διευθύνσεων στο χώρο ως προς τις οποίες προσανατολίζονται ένας ή περισσότεροι μοριακοί άξονες, αντίστοιχα. Στην παρούσα εργασία η ευθυγράμμιση των υπό μελέτη μορίων επάγεται από ισχυρά παλμικά πεδία laser, γραμμικής πόλωσης. Στην περίπτωση αυτή η διεύθυνση του άξονα πόλωσης του laser ορίζει και την προτιμητέα διεύθυνση ως προς την οποία ευθυγραμμίζεται ο άξονας μέγιστης πολωσιμότητας των υπό μελέτη μορίων.

### 1.1 Κβαντική περιγραφή της μοριακής ευθυγράμμισης για εντάσεις ακτινοβολίας κάτω από το όριο του διασπαστικού ιονισμού.

Η παρουσία ενός ισχυρού ηλεκτρικού πεδίου διαφοροποιεί τον τελεστή Hamilton του μορίου σε σχέση με την αυτήν ενός ελεύθερου από πεδία μορίου κατά ένα παράγοντα αλληλεπίδρασης:  $V_{int} = -\vec{\mu} \cdot \vec{E}$ , όπου  $\vec{\mu}$  η διπολική ροπή του μορίου. Ο παράγοντας αλληλεπίδρασης είναι δυνατό να αναπτυχθεί σε σειρά η οποία περιλαμβάνει όρους μόνιμης  $\vec{\mu}_o$  και επαγόμενης διπολικής ροπής ( $\vec{\mu}_{int} = \vec{E} a$ ), σύμφωνα με την ακόλουθη μαθηματική έκφραση:  $V_{int} = -\vec{\mu}_o \cdot \vec{E} - \frac{1}{2} \vec{E} a \vec{E} + \dots$ , όπου  $a$  ο τανυστής της πολωσιμότητας του μορίου. Η χρήση των δύο πρώτων όρων του αναπτύγματος αποτελεί ικανοποιητική προσέγγιση όταν η ένταση του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου του laser είναι μικρότερη από  $1 \times 10^{16}$  W/cm<sup>2</sup> [Banerjee 2001, Chen 2006], προϋπόθεση που ισχύει για τις εντάσεις που εξετάζουμε. Σε μεγαλύτερες εντάσεις πεδίου ο ακριβής υπολογισμός του όρου αλληλεπίδρασης απαιτεί τη χρήση όρων επαγόμενης διπολικής ροπής μεγαλύτερης τάξης:  $\frac{1}{3!} \beta E^2$  και  $\frac{1}{4!} \gamma E^3$ , όπου  $\beta$  και  $\gamma$  οι τανυστές πρώτης και δεύτερης τάξης υπερπλωσιμότητας, αντίστοιχα.

Θεωρώντας για ευκολία την περίπτωση ενός διατομικού μορίου, μπορούμε να αναλύσουμε τον τανυστή πολωσιμότητας σε συνιστώσες  $a_{||}$  και  $a_{\perp}$ , οι οποίες είναι παράλληλες και κάθετες προς τη διεύθυνση του μοριακού δεσμού, αντίστοιχα. Για διατομικά αλλά και πολυατομικά γραμμικά μόρια ισχύει  $a_{||} \gg a_{\perp}$ . Αν  $\theta$  είναι η γωνία που σχηματίζει ο μοριακός άξονας ως προς την διεύθυνση του άξονα πόλωσης του laser (άξονας z), τότε ο όρος αλληλεπίδρασης μπορεί να γραφεί ως εξής:

$$V_{int} = -\mu_o E \cos \theta - \frac{1}{2} (a_{||} E^2 \cos^2 \theta + a_{\perp} E^2 \sin^2 \theta) \Rightarrow$$

$$V_{int} = -\mu_o E \cos \theta - \frac{1}{2} a_{\perp} E^2 - \frac{1}{2} \Delta a \cdot E^2 \cos^2 \theta, \text{ όπου } \Delta a = a_{||} - a_{\perp}.$$



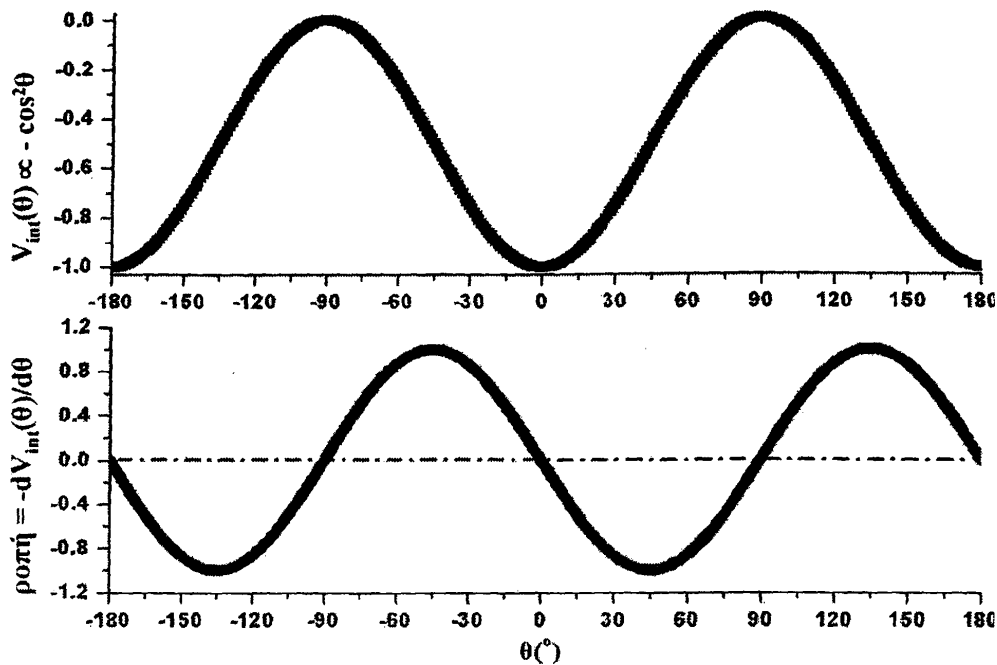
Από την τελευταία εξίσωση διαπιστώνουμε ότι το δυναμικό αλληλεπίδρασης εξαρτάται από την γωνία  $\theta$ , καθώς και από το χρόνο ( $t$ ), δεδομένου ότι το ηλεκτρικό πεδίο του laser είναι επίσης χρόνο-εξαρτώμενο ( $E=E_0 \cos(\omega t)$ , όπου  $\omega$  η κυκλική συχνότητα). Λαμβάνοντας υπόψη ότι η περίοδος 'T' του ηλεκτρικού πεδίου υπέρυθρης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας laser είναι της τάξης των μερικών fs (π.χ  $T = 3,5$  fs για  $\lambda = 1064$  nm) και ότι η περίοδος περιστροφής των μορίων είναι της τάξης των ps εύλογα μπορεί να θεωρήσει κανείς ότι κατά τη διάρκεια μιας περιόδου του ηλεκτρικού πεδίου του laser, η γωνία  $\theta$  είναι περίπου σταθερή. Επομένως, η μέση τιμή του όρου αλληλεπίδρασης του μορίου με το ηλεκτρικό πεδίο του laser, στο χρόνο μιας περιόδου του τελευταίου θα είναι:

$$\bar{V}_{int}(\theta, t) = \frac{1}{T} \int_0^T V_{int}(\theta, t) \cdot dt \quad \text{ή} \quad \bar{V}_{int}(\theta, t) = -\frac{1}{2} a_{\perp} E_0^2 - \frac{1}{4} \Delta a E_0^2 \cos^2 \theta \quad [\text{Friedrich 1995-1996, Kumar 1996}].$$

Η γραφική παράσταση του όρου αλληλεπίδρασης ως προς τη γωνία  $\theta$  παρουσιάζει τη μορφή πηγαδιών δυναμικού με ελάχιστες τιμές στις γωνίες  $\theta=0^\circ$  και  $\pm 180^\circ$  όπως φαίνεται στο σχήμα 1.1. Το βάθος των πηγαδιών εξαρτάται αποκλειστικά από τον δεύτερο όρο της εξίσωσης. Σε ότι αφορά δε τη ροπή που ασκείται στα μόρια από το πεδίο του laser, αυτή είναι  $\propto -\frac{dV_{int}(\theta, t)}{d\theta}$  και κατά συνέπεια είναι, επίσης, ανεξάρτητη του όρου  $-\frac{1}{2} a_{\perp} E_0^2$ . Η γραφική παράσταση της επαγομένης από το πεδίο του laser ροπής σαν συνάρτηση της γωνίας  $\theta$  παρουσιάζεται επίσης στο σχήμα 1.1. Παρατηρώντας τη συγκεκριμένη γραφική παράσταση εύκολα διαπιστώνει κανείς ότι η ροπή που ασκείται από το πεδίο στρέφει πάντα τα μόρια προς την διεύθυνση του άξονα πόλωσης του laser. Για παράδειγμα μόρια, με γωνίες  $0^\circ < \theta < 90^\circ$  δέχονται αρνητική ροπή και αναγκάζονται να στραφούν προς τη γωνία  $\theta=0^\circ$ . Αντίστοιχα, τα μόρια που σχηματίζουν γωνίες  $90^\circ < \theta < 180^\circ$  ως προς τον άξονα πόλωσης laser δέχονται θετική ροπή, η οποία τα στρέφει προς τη γωνία  $\theta=180^\circ$ . Η τάση των μορίων να ευθυγραμμισθούν ως προς τη διεύθυνση του άξονα πόλωσης του laser είναι συμβατή με την ελαχιστοποίησή της συνολικής τους ενέργειας εντός του πεδίου.

Η ευθυγράμμιση των μορίων είναι τελικά εφικτή υπό την προϋπόθεση ότι το βάθος των πηγαδιών του δυναμικού αλληλεπίδρασης, δηλαδή ο όρος  $-\frac{1}{4} \Delta a E_0^2$ , είναι συγκρίσιμος με την περιστροφική τους ενέργεια. Το δυναμικό αλληλεπίδρασης θα είναι διάφορο του μηδενός για όλα τα μόρια τα οποία παρουσιάζουν ανισότροπη πολωσιμότητα, ενώ είναι ανεξάρτητο της μόνιμης διπολικής τους ροπής, όπως εξηγήθηκε νωρίτερα. Συνεπώς, με εξαίρεση τα σφαιρικά συμμετρικά μόρια η ευθυγράμμιση των περισσότερων μορίων σε αέρια φάση είναι δυνατό να επιτευχθεί μέσω της αλληλεπίδρασής τους με ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία laser γραμμικής πόλωσης και κατάλληλης έντασης, σε αντίθεση με παλαιότερες μεθόδους, όπως την εφαρμογή στατικών ηλεκτρικών πεδίων (brute force alignment), η οποία εφαρμόζεται αποκλειστικά σε μόρια τα οποία παρουσιάζουν μόνιμη διπολική ροπή.





**Σχήμα 1.1** Η εξάρτηση του δυναμικού αλληλεπίδρασης ( $V_{int}$ ) και της ροπής που ασκείται στα μόρια σαν συνάρτηση της γωνίας ( $\theta$ ) που σχηματίζει η διεύθυνση του άξονα πόλωσης με αυτή του μοριακού δεσμού.

Τέλος, ο όρος που ευθύνεται για τη μοριακή ευθυγράμμιση είναι ανάλογος του τετραγώνου του πλάτους του ηλεκτρικού πεδίου  $E_o^2$ . Δεδομένου ότι η ένταση του πεδίου του laser είναι επίσης ανάλογη του πλάτους του ηλεκτρικού πεδίου ( $E_o (V/cm) = 27.4 \sqrt{I(W/cm^2)}$ ) ο βαθμός ευθυγράμμισης των μορίων αναμένεται να αυξάνεται με την ένταση της ακτινοβολίας. Προκειμένου να δώσουμε ένα αριθμητικό παράδειγμα των εντάσεων που απαιτούνται για την ευθυγράμμιση των μορίων σε θερμοκρασία περιβάλλοντος μπορούμε να αναφερθούμε στο μόριο του  $N_2$ , οπότε το απαιτούμενο ελάχιστο βάθος του πηγαδιού του δυναμικού αλληλεπίδρασης είναι περίπου 25meV, όση, δηλαδή, η περιστροφική του ενέργεια στη θερμοκρασία αυτή. Δεδομένου ότι η ανισοτροπία πολωσιμότητας του  $N_2$  είναι  $\Delta\alpha = 1.0 \text{ \AA}^3$  [Chen 2005] το απαιτούμενο πλάτος του ηλεκτρικού πεδίου είναι  $E_o \sim 0.8 \text{ V/\AA}$  και η αντίστοιχη ένταση πεδίου είναι  $2.5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ .

Αντίστοιχες εξισώσεις ισχύουν για το δυναμικό αλληλεπίδρασης πολυατομικών μορίων. Συγκεκριμένα, για γραμμικά μόρια το δυναμικό αλληλεπίδρασης έχει ακριβώς την ίδια μορφή με την περίπτωση των διατομικών μορίων. Παρόμοιες εξισώσεις ισχύουν και για μη γραμμικά πολυατομικά μόρια που ανήκουν στην κατηγορία των επίμηκων συμμετρικών στρόβων, όπως για παράδειγμα το μόριο του μέθυλο-ιωδίδιου ( $CH_3I$ ). Τα μόρια αυτά χαρακτηρίζονται επίσης από τις παράλληλες ( $a_{\parallel}$ ) και κάθετες ( $a_{\perp}$ ) συνιστώσες της πολωσιμότητας στον κύριο άξονα του μορίου.

## 1.2 Το μέτρο της ευθυγράμμισης των μορίων.

Πρέπει εκ προοιμίου να αποσαφηνισθεί ότι δεν υπάρχει ένας και μοναδικός τρόπος χαρακτηρισμού της μοριακής ευθυγράμμισης. Ωστόσο, στις περισσότερες δημοσιευμένες

μελέτες που αφορούν στη μοριακή ευθυγράμμιση, ως μέτρο του βαθμού ευθυγράμμισης χρησιμοποιείται ο μέσος όρος του  $\cos^2\theta$ .

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \cos^2 \theta \cdot P(\theta) \sin \theta d\theta d\varphi = 2\pi \int_0^\pi \cos^2 \theta \cdot P(\theta) \sin \theta d\theta$$

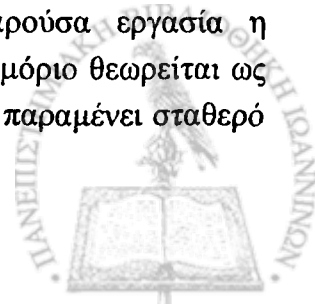
με  $\int_0^{2\pi} \int_0^\pi P(\theta) \sin \theta d\theta d\varphi = 1$ , όπου η συνάρτηση  $P(\theta)$  εκφράζει την κατανομή των

προσανατολισμών των μορίων στις διάφορες διευθύνσεις  $(\theta, \varphi)$  στο χώρο, οι οποίες ορίζονται μέσω της πολικής γωνίας  $\theta$  που σχηματίζουν ως προς τη διεύθυνση του άξονα πόλωσης του laser. Μία ισοτροπική κατανομή χαρακτηρίζεται από  $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1/3$ . Αντίστοιχα, μία πλήρως ευθυγραμμισμένη συλλογή μορίων κατά τον άξονα πόλωσης, δηλαδή για  $\theta=0, \pm\pi$ , χαρακτηρίζεται από  $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1$  [Friedrich 1995]. Για κάθε κατανομή με  $\langle \cos^2 \theta \rangle < 1/3$  η ευθυγράμμιση των μορίων πραγματοποιείται σε επίπεδο κάθετο ως προς τη διεύθυνση του άξονα πόλωσης του laser [Renard 2003, Dooley, 2003].

Στην παρούσα εργασία έχει επιλεγεί σαν μέτρο χαρακτηρισμού του βαθμού της μοριακής ευθυγράμμισης, να χρησιμοποιηθεί το γωνιακό εύρος FWHM (διαφορά γωνιών στις οποίες γωνιακή κατανομή είναι το μισό της μέγιστης τιμής της) της κατανομής των ιοντικών θραυσμάτων των υπό μελέτη μορίων. Συγκεκριμένα κάθε γωνιακή κατανομή προσομοιώνεται από μία συνάρτηση της μορφής:  $A + B \cdot \cos^n \theta$  [Schmidt 1999]. Η παράμετρος  $A$  αντιστοιχεί στην ισοτροπική συνιστώσα της κατανομής, δηλαδή στην ποσότητα ιοντικού σήματος που καταγράφεται σε διεύθυνση κάθετη ( $\theta = 90^\circ$ ) ως προς τον άξονα πόλωσης του laser. Αντίστοιχα, η παράμετρος  $B$  αντιστοιχεί στην ανισοτροπική συνιστώσα της κατανομής ιοντικού σήματος, δηλαδή στη διαφορά των ποσοτήτων ιοντικού σήματος που καταγράφονται σε παράλληλη και κάθετη διεύθυνση προς τον άξονα πόλωσης. Η παράμετρος  $n$  είναι γνωστή στη βιβλιογραφία ως “βαθμός ευθυγράμμισης” (degree of alignment) και αποτελεί ένα έμμεσο μέτρο του FWHM των γωνιακών κατανομών. Συγκεκριμένα ο βαθμός ευθυγράμμισης συνδέεται με το FWHM μέσω της σχέσης:  $\text{FWHM} = \pm \arccos(0.5^{1/n})$ . Η τιμή  $n=0$  αντιστοιχεί σε ισοτροπική κατανομή παραγόμενου ιοντικού σήματος ως προς τις διάφορες διευθύνσεις στο χώρο. Οι μεγαλύτερες τιμές του βαθμού ευθυγράμμισης συνδέονται μονοσήμαντα με γωνιακές κατανομές μικρότερου εύρους.

### 1.3 Χρονική εξέλιξη της αλληλεπίδρασης.

Η χρονική εξέλιξη του φαινομένου της ευθυγράμμισης διατομικών μορίων υπό την επίδραση ακτινοβολίας laser είναι δυνατό να περιγραφεί μέσω της λύσης της ‘χρονικά εξαρτώμενης εξίσωσης Schrodinger. Εύλογα η περιγραφή περιορίζεται σε εκείνους τους όρους της μοριακής κυματοσυνάρτησης που αφορούν στην περιστροφική κίνηση των μορίων υπό την επίδραση του συγκεκριμένου δυναμικού αλληλεπίδρασης. Στην παρούσα εργασία η περιγραφή του φαινομένου περιορίζεται στην ειδική περίπτωση όπου το μόριο θεωρείται ως “σταθερός περιστροφέας”, δηλαδή όταν το μήκος των μοριακών δεσμών παραμένει σταθερό



και ανεξάρτητο της γωνιακής του στροφορμής ( $J$ ), αγνοώντας τη φυγόκεντρη παραμόρφωση, η οποία εν γένει καθίσταται σημαντική όταν το  $J$  παίρνει μεγάλες τιμές ( $J > 10$ ). Υπό τις παραπάνω προϋποθέσεις και λαμβάνοντας υπόψη το δυναμικό αλληλεπίδρασης του μορίου με το ηλεκτρικό πεδίο του laser, η χρονικά εξαρτώμενη συνάρτηση Hamilton του μορίου θα περιγράφεται από τη μαθηματική έκφραση:

$$H(t) = BJ^2 - \frac{1}{4} \Delta a E_o^2(t) \cos^2 \theta - \frac{1}{2} a_{\perp} E_o^2, \text{ όπου το } BJ^2 \text{ εκφράζει σε καλή συνήθως προσέγγιση}$$

την περιστροφική ενέργεια του ελεύθερου από πεδία μορίου, όπου  $B = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 I}$  η περιστροφική

σταθερά και το  $I$  η ροπή αδρανείας του μορίου [Friedrich 1995, Seideman 1995].

Το δυναμικό αλληλεπίδρασης εξαρτάται μόνο από την πολική γωνία  $\theta$  που σχηματίζει ο μοριακός δεσμός με τη διεύθυνση του άξονα πόλωσης του laser (άξονας  $z$ ), έχοντας ως εκ τούτου αζιμουθιακή συμμετρία. Κατά συνέπεια, η προβολή  $M$  της γωνιακής στροφορμής  $J$  του μορίου πάνω στον άξονα πόλωσης του ηλεκτρικού πεδίου του laser διατηρείται και ο αριθμός  $M$  αποτελεί “καλό” κβαντικό αριθμό του προβλήματος.

Η χρονική εξέλιξη του συστήματος κατά την διάρκεια του παλμού του laser προκύπτει από τη λύση της χρόνο-εξαρτώμενης εξίσωσης του Schrödinger.

$$H(t)\psi(t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(t).$$

Η κυματοσυνάρτηση  $\psi(t)$  μπορεί να γραφεί σαν γραμμικό άθροισμα των περιστροφικών ιδιοσυναρτήσεων  $Y_{J,M} \equiv |J, M\rangle$  του ελεύθερου από πεδία μορίου, σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση:

$$\psi(t) = \sum_J C_{J,M}(t) |J, M\rangle \exp\left[-\frac{iE_J t}{\hbar}\right],$$

όπου  $C_{J,M}(t)$  οι συντελεστές οι οποίοι περιγράφουν την χρονική εξέλιξη του συστήματος [Ortigoso 1999, Cai 2001, Seideman 2006].

Θεωρούμε ότι το πλάτος του ηλεκτρικού πεδίου  $E_o(t)$  του laser είναι μία γκαουσιανή συνάρτηση του χρόνου  $E_o(t) = E_o \exp\left[-\frac{t^2}{\sigma^2}\right]$ , όπου το χρονικό εύρος του παλμού “ $\tau$ ”

(FWHM) συνδέεται με τη σταθερά ‘ $\sigma$ ’ μέσω της σχέσης:  $\tau = 2(\ln 2)^{1/2} \sigma$ . Στην περίπτωση αυτή, οι συντελεστές  $C_{J,M}(t)$  προκύπτουν σαν λύση της ακόλουθης διαφορικής εξίσωσης:

$$i\hbar \dot{C}_{J,M}(t) =$$

$$-\sum_{J'} C_{J',M}(t) \left\langle J, M \left| \left( \frac{1}{4} \Delta a E_o^2 \cos^2 \theta + \frac{1}{2} a_{\perp} E_o^2 \right) \right| J', M \right\rangle \exp\left[-\frac{i(E_{J'} - E_J)t}{\hbar}\right] \exp(-t^2/\sigma^2)$$

Τα μη μηδενικά στοιχεία της παραπάνω εξίσωσης καθορίζονται από τον όρο  $\cos^2 \theta$  του δυναμικού αλληλεπίδρασης και είναι τα ακόλουθα:

$$\langle J, M | \cos^2 \theta | J, M \rangle = \frac{1}{3} + \frac{2}{3} \left( \frac{J(J+1) - 3M^2}{(2J+3)(2J-1)} \right),$$



$\Delta J=0,$

$$\langle J, M | \cos^2 \theta | J+2, M \rangle = \frac{\sqrt{(2J+1)(2J+5)(J+1-M)}}{(2J+1)(2J+3)(2J+5)} \times \sqrt{(J+2-M)(J+1+M)(J+2+M)} \quad \Delta J=2,$$

$$\langle J, M | \cos^2 \theta | J-2, M \rangle = \frac{\sqrt{(2J-3)(2J+1)(J-1-M)}}{(2J-3)(2J-1)(2J+1)} \times \sqrt{(J-M)(J-1+M)(J+M)}, \quad \Delta J=-2$$

Επομένως, οι επιτρεπτές μεταβάσεις μεταξύ των περιστροφικών καταστάσεων του μορίου ακολουθούν τους κανόνες επιλογής  $\Delta J=0, \pm 2$ . Επιπλέον, η χρονική εξέλιξη της διαδικασίας της ευθυγράμμισης καθορίζεται σε μεγάλο βαθμό από τη χρονική διάρκεια του παλμού laser και ιδιαίτερα από τη σχετική της τιμή ως προς την περίοδο περιστροφής του υπό μελέτη μοριακού συστήματος. Με βάση το συγκεκριμένο κριτήριο η ευθυγράμμιση των μορίων διακρίνεται σε “αδιαβατική” και “μη-αδιαβατική” ευθυγράμμιση. Στη συνέχεια θα αναφερθούμε αναλυτικά στα δύο είδη ευθυγράμμισης.

#### 1.4 Αδιαβατική ευθυγράμμιση.

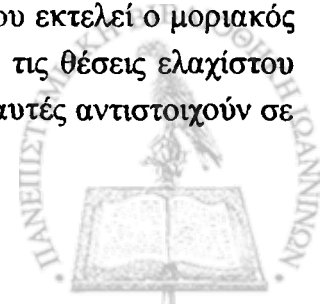
Με τον όρο αδιαβατική εννοούμε την ευθυγράμμιση που επιτυγχάνεται υπό την επίδραση παλμών laser των οποίων η χρονική διάρκεια είναι πολύ μεγαλύτερη της περιόδου περιστροφής των μορίων [Stapelfeldt 2003]. Δεδομένου ότι η περίοδος περιστροφής των περισσοτέρων μορίων κυμαίνεται από μερικά ps (π.χ  $N_2$  [Horn 2006]) ως μερικές εκατοντάδες ps (π.χ  $I_2$  [Ortigosso 1999]) η κατάλληλη χρονική διάρκεια παλμών για την επίτευξη αδιαβατικής ευθυγράμμισης είναι της τάξης των ns. Ιστορικά, τα πρώτα σημαντικά αποτελέσματα όσον αφορά στην ευθυγράμμιση μορίων υπό την επίδραση ισχυρών πεδίων laser εντάσσονται σε αυτό το είδος ευθυγράμμισης [Larsen 1999(β), 2000, Sakai 1999]. Προφανώς, για τα μικρά μόρια όπως π.χ το  $N_2$ , αρκεί η χρονική διάρκεια του παλμού laser να είναι της τάξης των μερικών δεκάδων ps. Υπό αυτές τις συνθήκες τα μόρια μπορούν αδιαβατικά να ακολουθούν τις αλλαγές του πεδίου του laser.

Στη συνέχεια θα αναφερθούμε στη χρονική εξέλιξη της αδιαβατικής ευθυγράμμισης στο όριο ενός παλμού laser μεγάλης χρονικής διάρκειας ( $\sigma \rightarrow \infty$ ), για το οποίο το ηλεκτρικό πεδίο μπορεί να θεωρηθεί ως χρονικά ανεξάρτητο, δηλαδή  $E_o(t) = E_o \exp\left[-t^2/\sigma^2\right] \rightarrow E_o$ .

Στην περίπτωση αυτή προκύπτουν [Friedrich 1995, Ortigosso 1999, Cai 2001, Torres 2005] γωνιακές κυματοσυναρτήσεις, οι οποίες εξαρτώνται από το πλάτος του ηλεκτρικού πεδίου. Οι

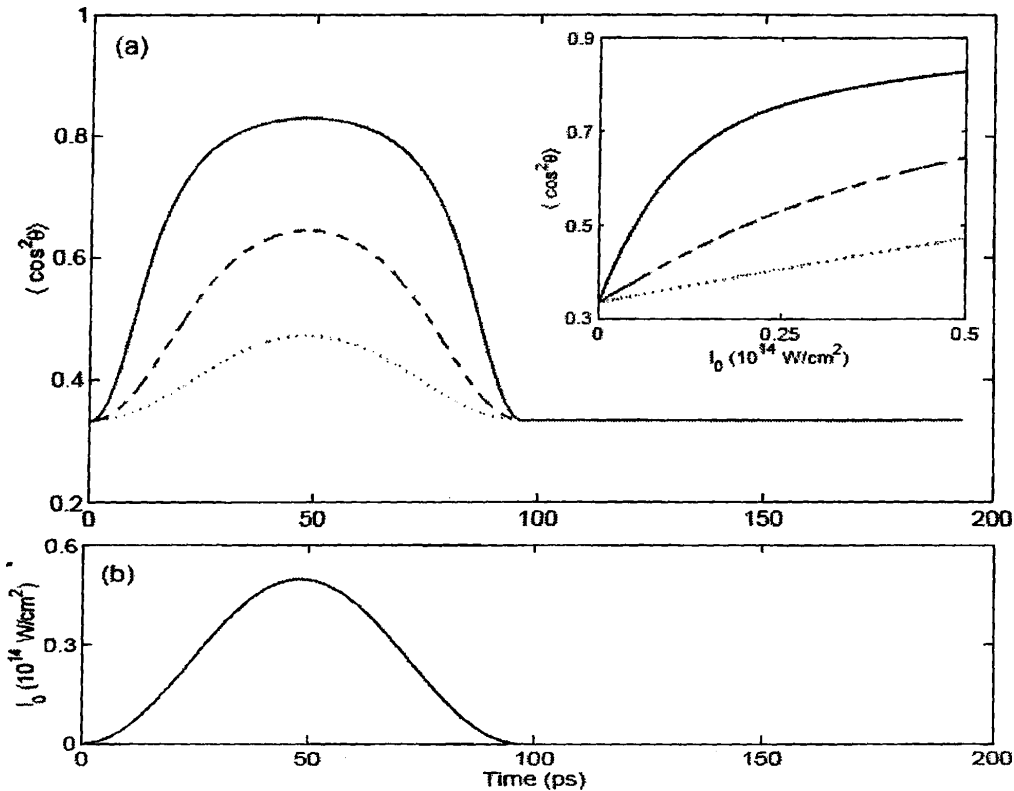
κυματοσυναρτήσεις αυτές έχουν τη μορφή  $\psi = \sum_J C_{J,M}(E_o) |J, M\rangle e^{-iB_J(J+1)t/\hbar}$ , αποτελούν

υπέρθυση σύμφωνων περιστροφικών καταστάσεων του ελεύθερου από πεδία μορίου και είναι γνωστές στη διεθνή βιβλιογραφία με τον όρο «pendular states». Η επιλογή του όρου “pendulum” εκκρεμές γίνεται για να αποδοθεί η ταλαντωτική κίνηση που εκτελεί ο μοριακός άξονας ενός μορίου, που βρίσκεται στις καταστάσεις αυτές, γύρω από τις θέσεις ελαχίστου του δυναμικού αλληλεπίδρασης. Όπως, εξηγήθηκε νωρίτερα, οι θέσεις αυτές αντιστοιχούν σε





γωνίες  $\theta = 0, \pm \pi$ , μεταξύ του άξονα πόλωσης και του μοριακού άξονα σαν αποτέλεσμα της μορφής του όρου αλληλεπίδρασης  $V_{int} \propto \cos^2 \theta$ . Σαν χαρακτηριστικό παράδειγμα της χρονικής εξέλιξης της αδιαβατικής ευθυγράμμισης παρατίθεται το σχήμα 1.2, το οποίο προέκυψε από υπολογισμούς των Spanner *et al* [Spanner Thesis 2005] για το μόριο του  $N_2$  υπό την επίδραση παλμών χρονικής διάρκειας  $\sim 48$ ps και έντασης  $5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ , για την οποία το δυναμικό αλληλεπίδρασης δημιουργεί πηγάδια δυναμικού βάθους  $\sim 54 \text{ meV}$  (η περίοδος περιστροφής του  $N_2$  είναι  $\sim 8.5$ ps).



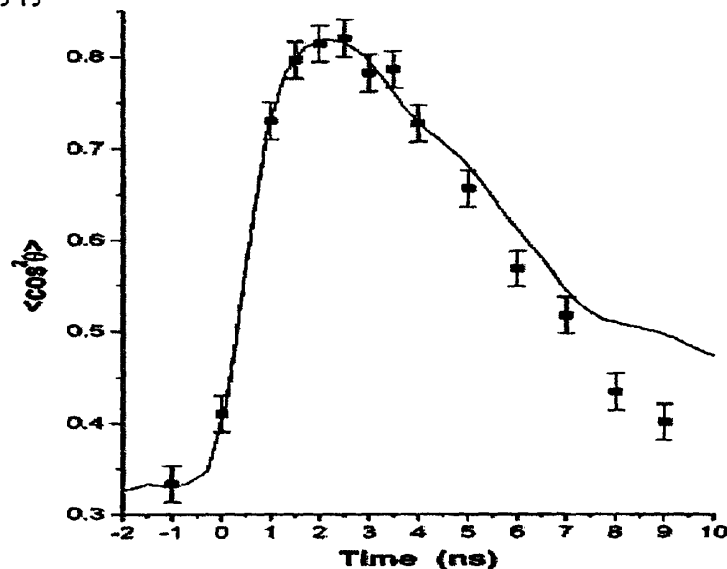
Σχήμα 1.2 (α) ο βαθμός ευθυγράμμισης για διαφορετικές θερμοκρασίες δείγματος 20K (—), 90K (--) και 295K (.....). (β) η χρονική εξάρτηση της έντασης του παλμού που προκαλεί την ευθυγράμμιση.

Από το σχήμα 1.2 παρατηρούμε ότι καθώς αυξάνεται η ένταση του παλμού laser ο παράγοντας ευθυγράμμισης αυξάνεται και αποκτά μέγιστη τιμή ταυτόχρονα με την ένταση του πεδίου, γεγονός το οποίο είναι συμβατό με την αύξηση του βάθους του πηγαιδιού του δυναμικού αλληλεπίδρασης στις γωνίες  $\theta=0, \pm 180^\circ$ , όπως αναφέρθηκε νωρίτερα.. Στη συνέχεια μειώνεται και μετά το τέλος του παλμού laser φθάνει στην τιμή  $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1/3$ , η οποία αντιστοιχεί σε τυχαία κατανομή διευθύνσεων των μοριακών αξόνων στο χώρο. Η ευθυγράμμιση είναι εφικτή κατά τη διάρκεια του παλμού laser ακόμα και όταν ο δείγμα βρίσκεται στη μεγαλύτερη τιμή θερμοκρασίας ( $T= 295\text{K}$ ). Ωστόσο, στην περίπτωση αυτή ο μέγιστος βαθμός ευθυγράμμισης είναι πολύ μικρότερος από την αντίστοιχη τιμή για μοριακό δείγμα χαμηλότερης θερμοκρασίας ( $T= 20\text{K}$ ). Οι τιμές των ενεργειών των περιστροφικών ιδιοκαταστάσεων του αρχικού μοριακού δείγματος σε χαμηλότερες θερμοκρασίες είναι πολύ μικρότερες από την ενέργεια αλληλεπίδρασης με το πεδίο του laser με αποτέλεσμα την αποδοτικότερη ευθυγράμμισή τους ως προς το άξονα πόλωσης του laser. Τέλος, από το

επίθεμα του σχήματος 1.2(α) φαίνεται ότι ο παράγοντας ευθυγράμμισης του  $N_2$  αυξάνεται με την ένταση της ακτινοβολίας, καθώς και ότι σε όλες τις τιμές έντασης το μοριακό δείγμα χαμηλότερης θερμοκρασίας ( $T=20K$ ) ευθυγραμμίζεται αποτελεσματικότερα από το πεδίο.

Οι συγκεκριμένοι θεωρητικοί υπολογισμοί βρίσκονται σε συμφωνία με πειραματικά αποτελέσματα για την αδιαβατική ευθυγράμμιση τόσο διατομικών όσο και πολυατομικών μορίων με τη χρήση παλμών laser χρονικής διάρκειας ns. Ιδιαίτερης αναφοράς χρήζει η μελέτη των Sakai *et al*, που αφορά στην επαγόμενη από υπέρυθρη ακτινοβολία ευθυγράμμιση ουδετέρων μορίων, όπως  $I_2$  και  $CH_3I$ , σε εντάσεις ακτινοβολίας μικρότερες από την απαιτούμενη για τον ιονισμό τους ( $< 10^{12} \text{ W/cm}^2$ ) [Larsen 1999]. Η συγκεκριμένη ερευνητική ομάδα είναι η πρώτη που μέτρησε το βαθμό μοριακής ευθυγράμμισης κατά την διάρκεια του παλμού laser (Σχήμα.1.3), αποδεικνύοντας ότι η χρονική εξέλιξή του είναι η αναμενόμενη από τις προβλέψεις της κβαντικής θεωρίας για την περίπτωση της αδιαβατικής ευθυγράμμισης.

Τέλος, αξίζουν ιδιαίτερης αναφοράς τα πρόσφατα πειραματικά αποτελέσματα των Kumarappan *et al* [Kumarappan 2006] σύμφωνα με τους οποίους η αδιαβατική ευθυγράμμιση πολυατομικών μορίων (π.χ  $C_6H_5I$ ) κατά την αλληλεπίδρασή τους με ns παλμούς είναι εφικτή σε ένταση  $\sim 10^{11} \text{ W/cm}^2$ , όταν το μοριακό δείγμα ψύχεται, μέσω υπερηχητικής εκτόνωσης, σε θερμοκρασία της τάξης του 1K.



Σχήμα 1.3 Ο βαθμός ευθυγράμμισης του  $I_2$  κατά την αλληλεπίδρασή του με παλμούς χρονικής διάρκειας 3.5 ns, μήκους κύματος 1064nm και ένταση  $1.4 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ . Τα σημεία “•” αντιστοιχούν στις πειραματικές τιμές του  $\langle \cos^2 \theta \rangle$  για διάφορες χρονικές στιγμές κατά τη διάρκεια του παλμού laser ([Stapelfeldt 2004]). Η συνεχής γραμμή απεικονίζει τη χρονική εξάρτηση της ενέργειας του παλμού laser.

### 1.5 Μη-αδιαβατική ευθυγράμμιση-Περιοδική αναβίωση της ευθυγράμμισης (Rotational revivals).

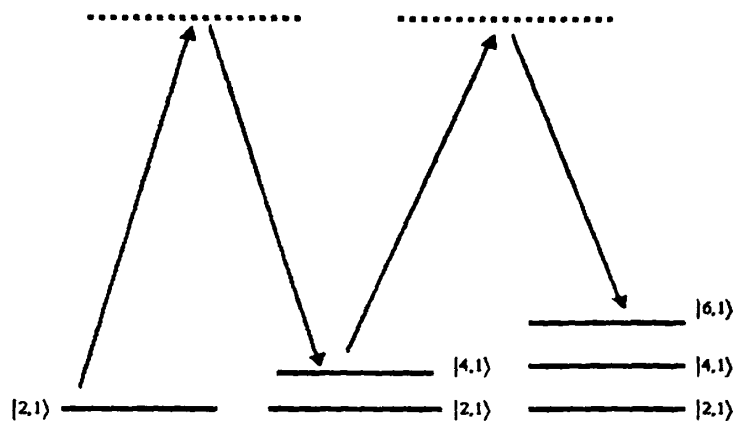
Η μη-αδιαβατική ευθυγράμμιση εμφανίζεται για παλμούς laser χρονικής διάρκειας πολύ μικρότερης της περιόδου περιστροφής των μορίων. Για ακτινοβολία laser της συγκεκριμένης χρονικής διάρκειας τα μόρια δεν μπορούν να ακολουθήσουν αδιαβατικά τη χρονική εξάρτηση του πλάτους του ηλεκτρικού πεδίου του laser και ειδικά στην περίπτωση υπερ-βραχέων

παλμών laser (<40fs) δεν ευθυγραμμίζονται κατά τη διάρκεια του παλμού. Υπό αυτές τις συνθήκες η ευθυγράμμιση των μορίων επιτυγχάνεται μετά το τέλος του παλμού laser και για το λόγο αυτό η μη-αδιαβατική ευθυγράμμιση συνηθίζεται να αναφέρεται στη βιβλιογραφία ως ευθυγράμμιση μορίων ελεύθερων από εφαρμοζόμενα πεδία (“field free alignment”) [Seideman 1995, 2001, Ortigoso 1999, Machholm 2001, Torres 2005]. Όπως θα δούμε στη συνέχεια, η μοριακή ευθυγράμμιση ανάλογα με τις ειδικές πειραματικές συνθήκες (ένταση, χρονική διάρκεια παλμού laser, θερμοκρασία μοριακού δείγματος) έχει διάρκεια ζωής της τάξης των μερικών ps και επαναλαμβάνεται περιοδικά μετά από χρονικά διαστήματα τα οποία συνδέονται με την περίοδο περιστροφής των μορίων. Για παλμούς laser χρονικής διάρκειας της τάξης των ps και ανάλογα με το είδος του μοριακού συστήματος η ευθυγράμμιση είναι δυνατό να πραγματοποιηθεί εν μέρει κατά τη διάρκεια της αλληλεπίδρασης, ενώ, όπως και στην περίπτωση των υπερ-βραχέων παλμών, παρατηρούνται περιοδικές αναβιώσεις της ευθυγράμμισης.

Η ιδέα της περιοδικής αναβίωσης της ευθυγράμμισης κατά την αλληλεπίδραση των μορίων με στενούς χρονικά παλμούς laser είναι γνωστή από τη δεκαετία του 1970. Ειδικότερα, οι Lin *et al* [Lin 1971, Heritage 1975] απέδειξαν τόσο θεωρητικά όσο και πειραματικά ότι η αλληλεπίδρασή του CS<sub>2</sub> με παλμούς laser χαμηλής έντασης και χρονικής διάρκειας μερικών ps οδηγεί στην ευθυγράμμιση του μορίου, η οποία επαναλαμβάνεται περιοδικά ανά χρονικά διαστήματα  $\sim 1/4B$ , όπου B η περιστροφική σταθερά σε MHz. Μάλιστα η καταγραφή των περιοδικών δομών χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των περιστροφικών σταθερών και η τεχνική αυτή είναι γνωστή ως Rotational Revivals Spectroscopy [Felker 1992, Riehn 2002]. Ωστόσο, η συγκεκριμένη μέθοδος περιορίζεται σε χαμηλές εντάσεις πεδίου, στις οποίες η επαγομένη ευθυγράμμιση και η χρονική της εξέλιξη μπορεί να μελετηθεί σύμφωνα με τη θεωρία διαταραχών. Από την άλλη μεριά η καταγραφή περιοδικών αναβιώσεων κατά την αλληλεπίδραση μορίων με ισχυρά πεδία laser αποτελεί αντικείμενο μελέτης μόλις των τελευταίων έξι ετών. Η πρώτη πειραματική παρατήρησή τους πραγματοποιήθηκε το 2001 για το μόριο του I<sub>2</sub> [Rosca-Pruna 2001(α,β), 2002(α,β,γ)] και έκτοτε συγκέντρωσε μεγάλο ενδιαφέρον, όπως αποδεικνύεται από την πληθώρα των δημοσιευμένων εργασιών που αφορούν την μη-αδιαβατική ευθυγράμμιση [Dooley 2003, Renard 2003, Peronne 2003-2004, Bisgaard 2004, 2006, Poulsen 2004, Lee 2003, Weiner 2000, Leibscher 2003,2004, Averbukh 2001, Lepine 2007, Lorigot 2007].

Ξεκινώντας από ένα μόριο που βρίσκεται σε συγκεκριμένη κατάσταση  $|J, M\rangle$  η αλληλεπίδραση του με ισχυρούς παλμούς laser μικρής χρονικής διάρκειας διεγείρει μία σειρά από περιστροφικές καταστάσεις, μέσω μεταβάσεων οι οποίες υπακούουν στους κανόνες επιλογής  $\Delta J=0, \pm 2, \Delta M=0$ , που αναφέρθηκαν σε προηγούμενη παράγραφο. Στο σχήμα 1.4 δίνεται μία σχηματική περιγραφή της συγκεκριμένης διαδικασίας. Η υπέρθεση όλων αυτών των σύμφωνων καταστάσεων έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός κυματοπακέτου η χρονική εξέλιξη του οποίου περιγράφεται στη συνέχεια.



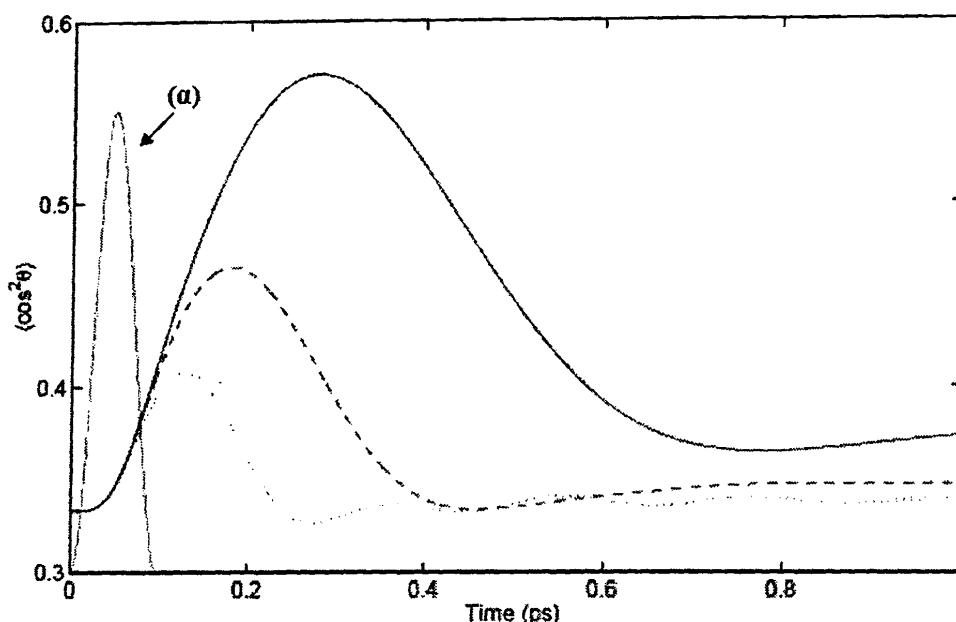


**Σχήμα 1.4** Διέγερση σύμφωνων περιστροφικών καταστάσεων μέσω μεταβάσεων “τύπου Raman” ξεκινώντας από την αρχική κατάσταση  $|2,1\rangle$  του αρχικού μορίου. Η προβολή της στροφορμής πάνω στον άξονα πόλωσης διατηρείται, ενώ ο κβαντικός αριθμός  $J$  των διεγερμένων καταστάσεων αυξάνεται, καταλήγοντας σε μία κατανομή καταστάσεων όπου η μέση τιμή του  $J$  είναι σημαντικά μεγαλύτερη της σταθερής τιμής του  $M=1$ .

Έστω ότι η αρχική ιστροπική κατανομή του μοριακού δείγματος περιλαμβάνει διάφορες περιστροφικές ιδιοκαταστάσεις με στροφορμή  $J_0$  και προβολή στον άξονα πόλωσης του laser  $M$ , η οποία μπορεί να πάρει τιμές:  $0 \leq |M| \leq J_0$ . Η αρχική κατανομή των τιμών  $M$  του μοριακού δείγματος δε διαφοροποιείται κατά την αλληλεπίδραση του με την ακτινοβολία laser, δεδομένου ότι οι κανόνες επιλογής των μεταβάσεων “τύπου Raman” απαιτούν  $\Delta M=0$ . Κατά τη διαδικασία αλληλεπίδρασης τα μόρια είναι δυνατό να βρεθούν τελικά σε ένα πεπερασμένο αριθμό καταστάσεων μικρότερης της αρχικής περιστροφικής ενέργειας (με  $J < J_0$ ), είτε σε ένα αριθμό καταστάσεων μεγαλύτερης ενέργειας ( $J > J_0$ ) για τις οποίες δεν υπάρχει περιορισμός. Επομένως, η αλληλεπίδραση με το πεδίο του laser καταλήγει στην ανακατανομή του πληθυσμού των μορίων σε ένα ευρύτερο φάσμα περιστροφικών καταστάσεων, διαμορφώνοντας μία τελική κατανομή τιμών γωνιακής στροφορμής για την οποία ισχύει:  $\langle J \rangle \gg J_0$  και  $\langle J \rangle \gg M$ . Ως τούτου η μέση τιμή του διανύσματος της στροφορμής των μορίων τείνει να προσανατολισθεί σε επίπεδο κάθετο προς τη διεύθυνση του άξονα πόλωσης του laser προκειμένου η προβολή της στροφορμής πάνω στον άξονα αυτό να παραμείνει σταθερή. Δεδομένου ότι το διάνυσμα της γωνιακής στροφορμής είναι κάθετο στο επίπεδο περιστροφής των μορίων, η παραπάνω διαδικασία συνεπάγεται τη στροφή των μορίων έτσι ώστε το επίπεδο περιστροφής τους να πλησιάζει τον άξονα πόλωσης του laser [Rosca-Pruna 2001, 2002, Poulsen 2004, Schmidt 1999].

Η τυπική χρονική εξέλιξη του επαγόμενου μοριακού κυματοπακέτου μετά το τέλος του παλμού laser, παρουσιάζεται μέσω του παραδείγματος του  $N_2$ . Συγκεκριμένα, στο σχήμα 1.5 παρουσιάζονται τα θεωρητικά αποτελέσματα για τον παράγοντα ευθυγράμμισης  $\langle \cos^2 \theta \rangle$  του  $N_2$  κατά την αλληλεπίδρασή του παλμούς laser χρονικής διάρκειας  $\sim 48\text{fs}$  σαν συνάρτηση του χρόνου, για διάφορες θερμοκρασίες αρχικού μοριακού δείγματος.





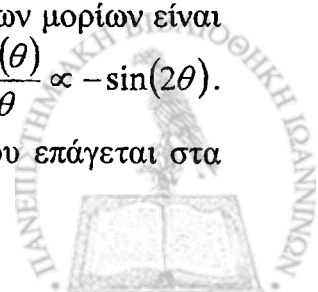
**Σχήμα 1.5.** Η χρονική εξέλιξη του βαθμού ευθυγράμμισης του  $N_2$  κατά την αλληλεπίδρασή του με παλμούς laser χρονικής διάρκειας 48fs και έντασης  $5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ , για διάφορες θερμοκρασίες μοριακού δείγματος: 20 K (-), 90 K (- -), and 295 K (...). (α) η χρονική εξάρτηση του παλμού laser ([Litvinjuk 2003]).

Ο παράγοντας ευθυγράμμισης μεγιστοποιείται μετά το τέλος του παλμού laser, ενώ για δεδομένη ένταση laser η αποτελεσματικότερη ευθυγράμμιση επιτυγχάνεται όταν το μοριακό δείγμα έχει χαμηλότερη θερμοκρασία. Στη συνέχεια, ο βαθμός ευθυγράμμισης μειώνεται και τελικά φθάνει σε μια ελάχιστη τιμή, μετά από χρονικό διάστημα το οποίο εξαρτάται από την αρχική θερμοκρασία του μοριακού δείγματος. Για μεγάλες θερμοκρασίες το μοριακό δείγμα περιλαμβάνει ένα ευρύ φάσμα τιμών γωνιακής στροφορμής με αποτέλεσμα το επαγόμενο από την ακτινοβολία laser κυματοπακέτο να περιλαμβάνει πολλές περιστροφικές καταστάσεις τυχαίας διαφοράς φάσης, γεγονός που τελικά οδηγεί στη μείωση του χρόνου ζωής της μοριακής ευθυγράμμισης.

Σε μεγαλύτερους χρόνους, μετά το τέλος του παλμού laser, ο βαθμός ευθυγράμμισης των μορίων φθίνει και τελικά καταλήγει σε μία ελάχιστη τιμή η οποία είναι μεγαλύτερη της χαρακτηριστικής τιμής ( $\langle \cos^2\theta \rangle > 1/3$ ) μιας ισοτροπικής κατανομής. Όπως έχουμε ήδη σημειώσει, τα μόρια δεν επιστρέφουν στις περιστροφικές ιδιοκαταστάσεις των ελεύθερων από πεδία μορίων (σε αντίθεση με την αδιαβατική περίπτωση) με αποτέλεσμα το μοριακό δείγμα να παρουσιάζει μία παραμένουσα ευθυγράμμιση, που αποδίδεται στην επαγόμενη από το laser ανακατανομή των τιμών γωνιακής στροφορμής ( $J$ ) των περιστροφικών καταστάσεων του μοριακού δείγματος.

Η επίτευξη της μοριακής ευθυγράμμισης μετά το τέλος του παλμού laser μπορεί επίσης να γίνει κατανοητή αντιμετωπίζοντας το πρόβλημα με όρους κλασικής φυσικής. Συγκεκριμένα, λόγω της επίδρασης του στενού χρονικά παλμού laser μεταφέρεται στο μόριο γωνιακή στροφορμή η οποία εξαρτάται από τη γωνία  $\theta$  μεταξύ της διεύθυνσης του άξονα πόλωσης και του μοριακού δεσμού. Η μεταβολή της γωνιακής στροφορμής των μορίων είναι ανάλογη της ροπής που ασκείται σε αυτά από το πεδίο, δηλαδή:  $\Delta J \propto -\frac{\partial V(\theta)}{\partial \theta} \propto -\sin(2\theta)$ .

Για μικρές τιμές της γωνίας  $\theta$  ισχύει ότι  $\sin(\theta) \sim \theta$ , δηλαδή η στροφορμή που επάγεται στα



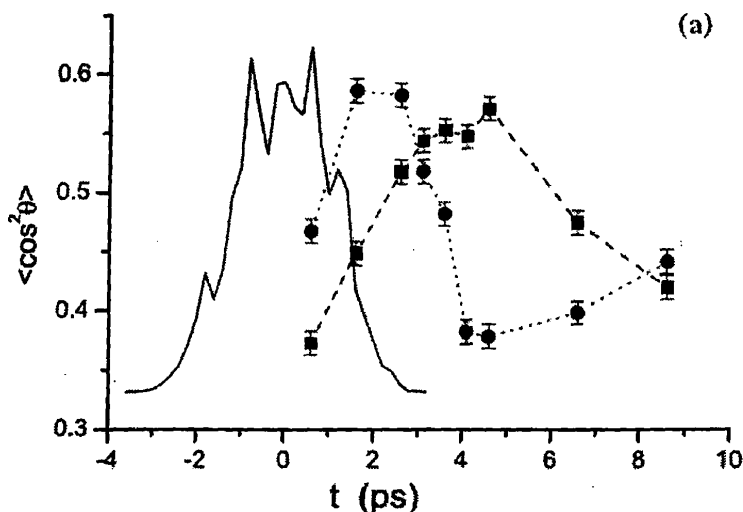
μόρια είναι ανάλογη της γωνίας  $\theta$ . Επομένως, τα μόρια των οποίων οι άξονες σχηματίζουν μεγαλύτερη αρχική γωνία με τον άξονα πόλωσης αποκτούν μεγαλύτερη γωνιακή ταχύτητα από αυτά για τα οποία η αντίστοιχη γωνία  $\theta$  είναι μικρότερη, με αποτέλεσμα να “φθάνουν” όλα στον άξονα πόλωσης περίπου την ίδια χρονική στιγμή. Ειδικότερα, ο ρυθμός μεταβολής  $\frac{dJ}{dt}$  της στροφορμής είναι  $\frac{dJ}{dt} = -\frac{\partial V(\theta)}{\partial \theta} = \frac{1}{4} \Delta \alpha E_o^2(t) \sin 2\theta$ . Συνεπώς, κατά την αλληλεπίδραση των μορίων με στενούς χρονικά παλμούς laser (έτσι ώστε η γωνία  $\theta$  του μοριακού άξονα με τον άξονα πόλωσης να μην προλαβαίνει να διαφοροποιηθεί από την αρχική της τιμή) η μεταβολή της γωνιακής τους ταχύτητας  $\Delta\omega = \omega - \omega_o$  θα είναι [Leibsch 2003, 2004, Averbukh 2001]:

$$\Delta\omega = \int \frac{dJ}{dt} = \frac{1}{4I} \Delta\alpha \int_{-\infty}^{+\infty} E_o^2(t) \sin 2\theta dt \approx \frac{1}{4I} \Delta\alpha \sin 2\theta \int_{-\infty}^{+\infty} E_o^2(t) dt = P \sin 2\theta,$$

όπου ο όρος  $P$  ( $P = \frac{1}{4I} \Delta\alpha \int_{-\infty}^{+\infty} E_o^2(t) dt$ ) είναι ανάλογος της ροής φωτονίων (ενέργεια φωτονίων ανά μονάδα επιφάνειας). Μετά το τέλος του παλμού τα μόρια περιστρέφονται ελεύθερα με γωνιακή ταχύτητα, η οποία θα είναι ίση με την επαγόμενη από το πεδίο του laser, υπό την προϋπόθεση ότι η αρχική γωνιακή τους ταχύτητα είναι αμελητέα (χαμηλή θερμοκρασία μοριακού δείγματος). Στην περίπτωση αυτή, η χρονική εξέλιξη της γωνίας  $\theta$  θα περιγράφεται μαθηματικά από την εξίσωση:  $\theta = \theta_o - Pt \sin(2\theta_o)$ . Όπως αναφέραμε παραπάνω για μικρές αρχικές γωνίες  $\sin(2\theta_o) \approx 2\theta_o$  και κατά συνέπεια τα μόρια θα φθάνουν στη θέση  $\theta=0^\circ$  στην ίδια χρονική στιγμή  $t = \frac{1}{2P}$ . Σύμφωνα με τη συγκεκριμένη προσέγγιση ο απαιτούμενος χρόνος για τη μοριακή ευθυγράμμιση μειώνεται καθώς αυξάνεται η ενέργεια του παλμού, δεδομένου ότι ταυτόχρονα αυξάνεται και η επαγόμενη από το πεδίο του laser γωνιακή στροφορμή.

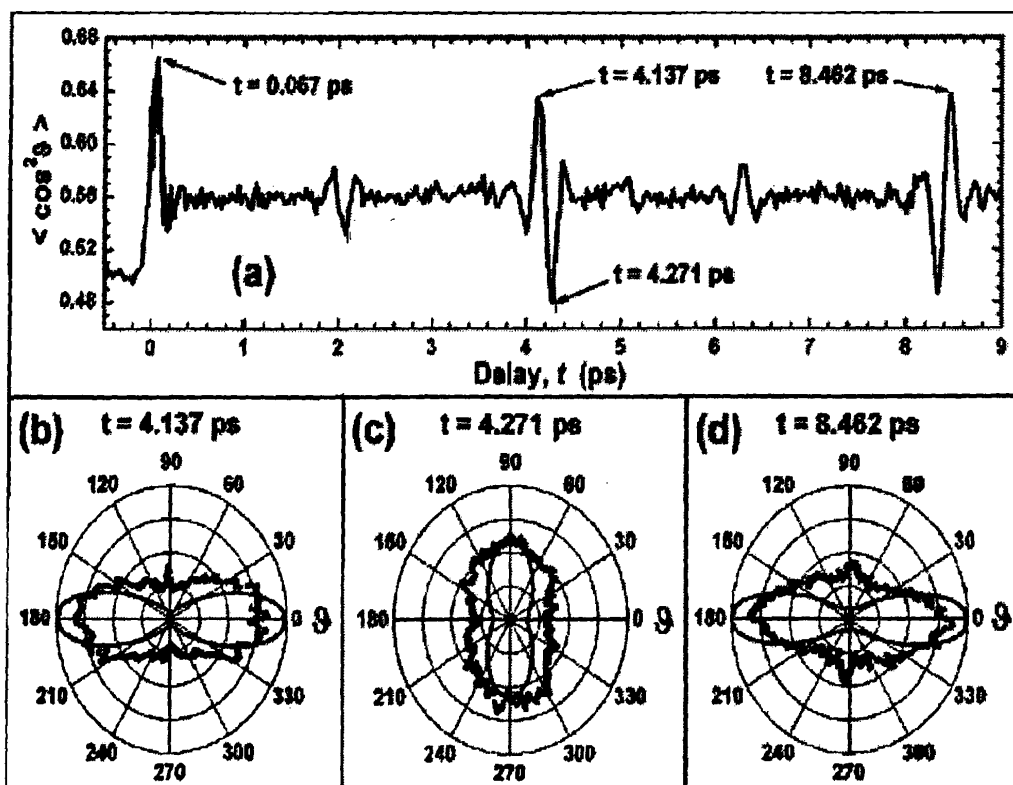
Οι παραπάνω θεωρητικές προβλέψεις είναι συμβατές με τα πειραματικά αποτελέσματα των Peronne *et al* [2004] για τη μη-αδιαβατική ευθυγράμμιση του  $C_6H_5I$  υπό την επίδραση παλμών laser χρονικής διάρκειας  $\sim 2.5$  ps και διαφορετικής έντασης. Η παρατηρούμενη διαφοροποίηση ως προς τους χρόνους επίτευξης της ευθυγράμμισης (Σχήμα 1.6) αποδόθηκε από τους ίδιους ερευνητές (που πραγματοποίησαν θεωρητικούς υπολογισμούς στο κβαντομηχανικό επίπεδο) στη διαφορά της επαγόμενης περιστροφικής διέγερσης για τις διαφορετικές εντάσεις laser ( $\langle J \rangle = 32$  και  $\langle J \rangle = 54$  για  $I = 9.5 \times 10^{11}$  W/cm<sup>2</sup> και  $2.7 \times 10^{12}$  W/cm<sup>2</sup>, αντίστοιχα.)



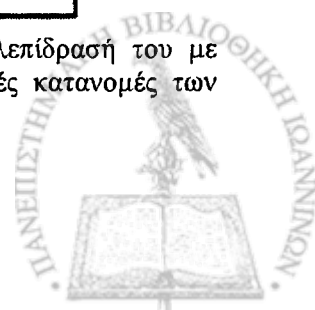


Σχήμα 1.6 Ο βαθμός ευθυγράμμισης του  $C_6H_5I$  συναρτήσει του χρόνου. Τα πειραματικά σημεία “●” και “■” καταγράφηκαν για ένταση  $2.7 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$  και  $9.5 \times 10^{11} \text{ W/cm}^2$ , αντίστοιχα. Η συνεχής καμπύλη αναπαριστά γραφικά τη χρονική εξάρτηση της ενέργειας του παλμού laser [Peronne *et al* 2004].

Όπως αναφέρθηκε νωρίτερα, η αλληλεπίδραση των μορίων με παλμούς laser μικρής χρονικής διάρκειας σε σχέση με την περιστροφική τους περίοδο συνοδεύεται από την αναβίωση της ευθυγράμμισης ανά περιοδικά χρονικά διαστήματα μετά το τέλος του παλμού laser. Σαν αντιπροσωπευτικό παράδειγμα μη-αδιαβατικής ευθυγράμμισης, παρουσιάζονται στο σχήμα 1.7 τα αποτελέσματα της θεωρητικής και πειραματικής μελέτης των Dooley *et al.* [2003] όσον αφορά την ευθυγράμμιση του  $N_2$  υπό την επίδραση παλμών χρονικής διάρκειας 45 fs.



Σχήμα 1.7 (α) Η χρονική εξέλιξη του βαθμού ευθυγράμμισης του  $N_2$  κατά την αλληλεπίδρασή του με ακτινοβολία laser έντασης  $2 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$  και χρονικής διάρκειας 45 fs. (b)-(d) Γωνιακές κατανομές των θραυσμάτων  $N^+$  για διάφορες χρονικές στιγμές [Dooley 2003].



Στο σχήμα 1.7 (α) παρατηρούνται οι δομές “περιοδικής αναβίωσης” που αντιστοιχούν σε χρόνους  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{3}{4}$  και  $1/1$  της περιόδου περιστροφής του  $N_2$  ( $\sim 8.5$  ps). Αντίστοιχες περιοδικές δομές έχουν καταγραφεί σε πολύ μεγαλύτερους χρόνους ( $\sim 40$  ps). Στα σχήματα 1.7 (b-d) παρατίθενται οι γωνιακές κατανομές των μοριακών θραυσμάτων  $N^+$  για τρεις διαφορετικές χρονικές στιγμές, όπου διαπιστώνεται εντυπωσιακή αλλαγή της μορφής της γωνιακής κατανομής. Παρατηρείται ευθυγράμμιση του μακροσκοπικού μοριακού δείγματος σε παράλληλη και κάθετη διεύθυνση προς τον άξονα πόλωσης για χρονικές στιγμές οι οποίες διαφέρουν κατά  $0.134$  ps. Το φαινόμενο αυτό έχει παρατηρηθεί σε πληθώρα μοριακών συστημάτων και εν γένει εμφανίζεται καθώς αυξάνεται η ένταση της ακτινοβολίας laser και η μέση τιμή  $\langle J \rangle$  του επαγόμενου κυματοπακέτου περιστροφικών καταστάσεων. Κβαντομηχανικά, η χρονική εξέλιξη της μοριακής ευθυγράμμισης καθορίζεται από τη διαφορά φάσης μεταξύ των επιμέρους περιστροφικών καταστάσεων, η υπέρθεση των οποίων διαμορφώνει το τελικό κυματοπακέτο. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, για κάθε αρχική κατάσταση  $|J_0, M\rangle$  το εύρος των τιμών  $J$  των τελικών περιστροφικών καταστάσεων είναι αποτέλεσμα των μεταβάσεων με  $\Delta J=0, \pm 2, \Delta M=0$ . Μετά το τέλος του παλμού η χρονική εξέλιξη του κυματοπακέτου θα ακολουθεί την εξίσωση:  $\psi(t) = \sum_J C_{J,M} |J, M\rangle \exp\left[-\frac{iB_0 J(J+1)t}{\hbar}\right]$ , ενώ η τιμή του  $J$  διαφέρει ως προς την αρχική τιμή  $J_0$  κατά άρτιο αριθμό  $N$ , λόγω του ότι  $\Delta J=0, \pm 2$ . Έστω, μία τέτοια τυχαία περιστροφική κατάσταση του κυματοπακέτου  $|J+N, M\rangle$  της οποίας η φάση είναι:  $\exp\left[-\frac{iB_0 (J+N)(J+N+1)}{\hbar} t\right]$ . Δεδομένου ότι οι όροι  $(J+N)$  και  $(J+N+1)$  είναι πάντα άρτιοι αριθμοί, οι καταστάσεις  $J$  και  $J+N$  θα βρίσκονται σε φάση, όταν:  $\frac{B_0 t}{\hbar} = k\pi \Rightarrow t = k \frac{\pi \hbar}{B_0}$  (ή  $t = k \frac{1}{2B_0 c}$  με  $B_0$  σε  $\text{cm}^{-1}$ ), όπου  $k$  είναι ακέραιος αριθμός. Επομένως, οι ιδιοκαταστάσεις που συνθέτουν το κυματοπακέτο εξελίσσονται ελεύθερα με βάση την περιστροφική τους ενέργεια και τελικά βρίσκονται σε φάση μετά από χρόνους  $k T_{rot}$ , στους οποίους πραγματοποιείται και η αναβίωση της ευθυγράμμισης τους ως προς τον άξονα πόλωσης, η οποία είχε επιτευχθεί μετά το τέλος του παλμού του laser. Στους ενδιάμεσους χρόνους  $(k + \frac{1}{2}) \frac{\pi \hbar}{B_0}$  μεταξύ δύο περιοδικών αναβιώσεων η διαφορά φάσης είναι:  $[(J+N)(J+N+1) - J(J+1)] \frac{B_0}{\hbar} (k + \frac{1}{2}) \frac{\pi \hbar}{B_0} = (2NJ + N^2 + N) (k + \frac{1}{2}) \pi$ . Για  $N=2, 6, 10$  η διαφορά φάσης είναι περιττό πολλαπλάσιο του  $\pi$ , ενώ το αντίθετο συμβαίνει για  $N=4, 8, 12, \dots$  Η εμφάνιση αυτών των περιοδικών δομών αναφέρεται ως ημι-αναβιώσεις “half revivals” και η διαφορά φάσης σε σχέση με τις πλήρεις αναβιώσεις εξαρτάται από τις τιμές του  $N$  και κατά συνέπεια από τη διαδικασία διέγερσης.





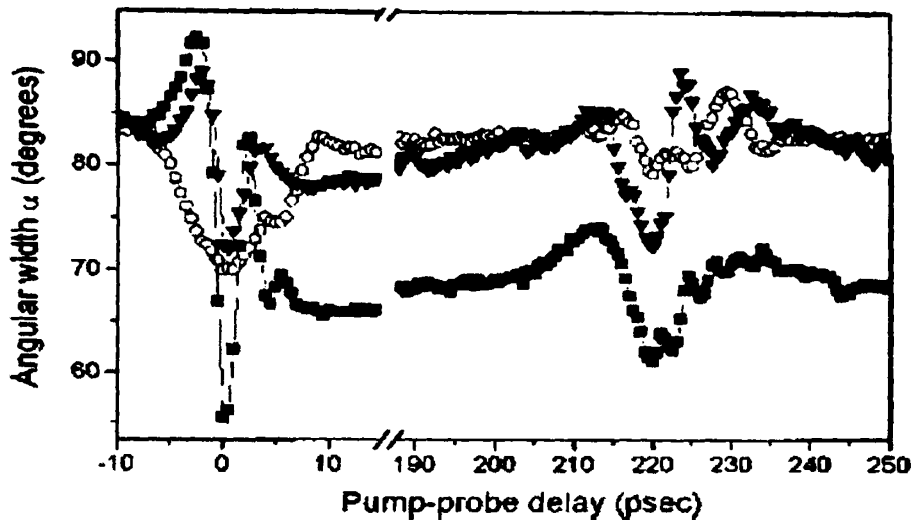
### 1.6 Ευθυγράμμιση με παλμούς laser χρονικής διάρκειας μεταξύ του αδιαβατικού (ns) και μη-αδιαβατικού ορίου (<ps).

Μέχρι στιγμής αναφερθήκαμε στην ευθυγράμμιση των μορίων υπό την επίδραση ισχυρών παλμικών πεδίων laser χωρίζοντας την σε “αδιαβατική” και “μη-αδιαβατική” ανάλογα με τη χρονική διάρκεια των παλμών ( $\tau$ ) σε σχέση με τη περίοδο περιστροφής ( $T_{rot}$ ) των μορίων. Δεδομένου ότι η περίοδος περιστροφής των μορίων είναι της τάξης των ps η “αδιαβατική” τους ευθυγράμμιση είναι εφικτή με παλμούς laser χρονικής διάρκειας της τάξης των μερικών ns και έντασης  $\sim 10^{11} - 10^{12} \text{ W/cm}^2$ , ενώ η “μη-αδιαβατική” ευθυγράμμιση και η εμφάνιση των περιοδικών αναβιώσεων αυτής είναι εφικτή με παλμούς χρονικής διάρκειας της τάξης των fs και αντίστοιχης έντασης. Μεταξύ των δύο παραπάνω περιοχών χρονικής διάρκειας ( $\sim ns$  και  $\sim fs$ ) υπάρχουν οι παλμοί laser ps χρονικής διάρκειας, δηλαδή παρόμοιας χρονικής διάρκειας με την περίοδο περιστροφής των μορίων, οι οποίοι, επίσης, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την επίτευξη της μοριακής ευθυγράμμισης. Στην περίπτωση αυτή η χρονική εξέλιξη της μοριακής ευθυγράμμισης αποτελεί συνδυασμό της αδιαβατικής (παρουσία ευθυγράμμισης μόνο κατά τη διάρκεια του παλμού laser) και μη-αδιαβατικής (εμφάνιση ευθυγράμμισης μετά το τέλος του παλμού και περιοδική αναβίωσή της) συμπεριφοράς, ανάλογα με τη περίοδο περιστροφής του εκάστοτε μοριακού δείγματος.

Η μετάβαση από την καθαρά μη-αδιαβατική συμπεριφορά στην ενδιάμεση περιοχή έχει διερευνηθεί πειραματικά από τους Perone [2003, 2004] και Poulsen [2006] για την ευθυγράμμιση πολυατομικών μορίων. Ειδικότερα, η ευθυγράμμιση του  $\text{CH}_3\text{I}$  ( $B = 0.25 \text{ cm}^{-1}$ ,  $T_{rot} = 66.2 \text{ ps}$ ) χαρακτηρίζεται από τους συγκεκριμένους ερευνητές ως καθαρά μη-αδιαβατική για παλμούς laser διάρκειας  $0.5 \text{ ps}$  ( $\sim 0.0075 T_{rot}$ ) ενώ τείνει στην ενδιάμεση περιοχή για παλμούς διάρκειας  $\geq 1.1 \text{ ps}$  ( $\sim 0.016 T_{rot}$ ). Αντίστοιχα, αποτελέσματα για τη μετάβαση από την ενδιάμεση στην καθαρά αδιαβατική περιοχή έχουν καταγραφεί μόνον από τους Rosca-Pruna *et al* [2001(α,β), 2002(α,β)] για την περίπτωση του μοριακού ιωδίου  $\text{I}_2$  ( $B = 0.037 \text{ cm}^{-1}$ ,  $T_{rot} = 446 \text{ ps}$ ) κατά την αλληλεπίδρασή του με παλμούς χρονικής διάρκειας 1 ως 10 ps. Στο σχήμα 1.8 παρουσιάζεται η εξάρτηση των γωνιακών κατανομών θραυσμάτων  $\text{I}_2$  σαν συνάρτηση του χρόνου για διαφορετική χρονική διάρκεια του παλμού laser.

Για παλμούς laser χρονικής διάρκειας 1.4 και 2.8 ps ( $\sim 0.006 T_{rot}$ ) η ευθυγράμμιση του  $\text{I}_2$  παρουσιάζει χαρακτηριστικά της ενδιάμεσης περιοχής ευθυγράμμισης, αφού πραγματοποιείται κατά η διάρκεια του παλμού του laser και επαναλαμβάνεται περιοδικά μετά το τέλος του παλμού. Για χρονική διάρκεια παλμών 9.1 ps ( $\sim 0.02 T_{rot}$ ) η ευθυγράμμιση τείνει στο αδιαβατικό όριο, αφού η περιοδική της αναβίωση σε χρόνο  $\sim T_{rot}/2$  παρατηρείται οριακά. Σύμφωνα με υπολογισμούς της ίδιας ερευνητικής ομάδας η ευθυγράμμιση θα παρουσιάζει καθαρά αδιαβατικό χαρακτήρα σε χρονική διάρκεια  $\sim 20 \text{ ps}$  ( $\sim 0.044 T_{rot}$ ).



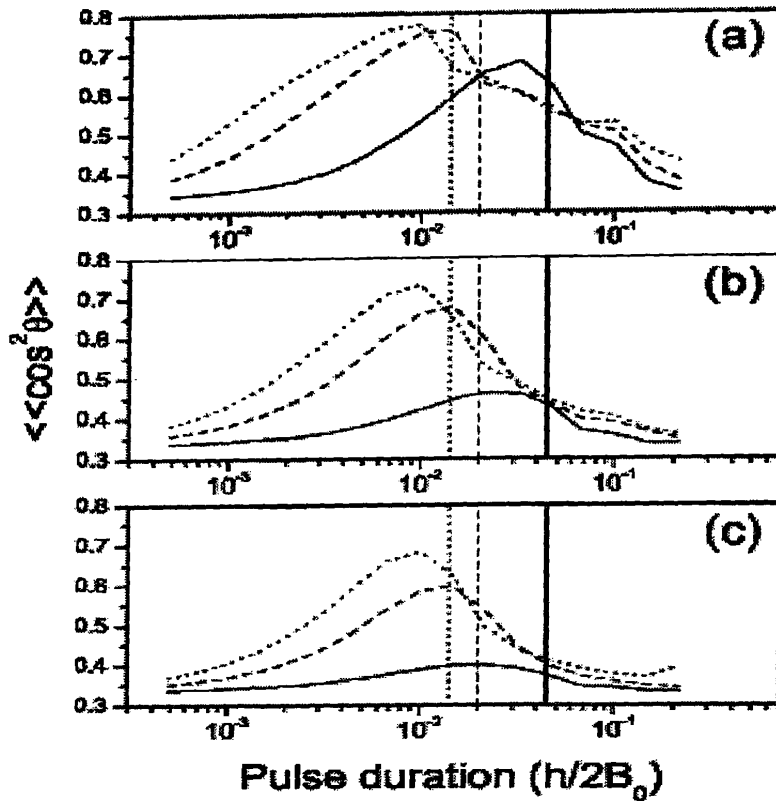


Σχήμα 1.8 Η χρονική εξέλιξη του γωνιακού εύρους του θραύσματος  $I_2^+$  (κανάλι  $I_2^+ - I_1^+$ ) για διάφορες χρονικές διάρκειες παλμών laser. Τα σημεία “▼”, “■” και “○” καταγράφηκαν με παλμούς διάρκειας 1.4, 2.8 και 9,1 ps, αντίστοιχα [Rosca-Pruna *et al* 2002].

Η μελέτη της ευθυγράμμισης ουδετέρων μορίων υπό την επίδραση ps παλμών laser αποτελεί ένα μικρό μόλις τμήμα της υπάρχουσας βιβλιογραφίας που αναφέρεται στη μοριακή ευθυγράμμιση. Τα όρια μεταξύ της ενδιάμεσης και της αδιαβατικής ή μη-αδιαβατικής περιοχής δεν έχουν προσδιορισθεί πειραματικά παρά μόνο στις περιπτώσεις που αναφέρθηκαν. Κατά συνέπεια, η χρονική εξέλιξη ενός μοριακού συστήματος υπό την επίδραση παλμού laser παρόμοιας χρονικής διάρκειας με την περίοδο περιστροφής του, δεν μπορεί να προβλεφθεί με βεβαιότητα με βάση τη μέχρι σήμερα πειραματική εμπειρία.

Το ίδιο ερώτημα έχει αποτελέσει αντικείμενο θεωρητικής μελέτης [Ortigoso 1999, Cai 2001]. Η πρόσφατη θεωρητική μελέτη των Torres *et al* [2005] αναφέρεται ειδικά στη μετάβαση μεταξύ των τριών περιοχών ευθυγράμμισης ανάλογα με τις συνθήκες ακτινοβολίας και τα χαρακτηριστικά του μοριακού συστήματος. Στο σχήμα 1.9 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα τους όσον αφορά το μέγεθος του βαθμού ευθυγράμμισης ενός μοριακού συστήματος στη χρονική στιγμή  $T_{rot} \approx \frac{h}{2B}$ , όπου αναμένεται η εμφάνιση της “αναβίωσης”.

Για παλμούς χρονικής διάρκειας  $\tau > \tau_B$ , όπου  $\tau_B$  η βέλτιστη χρονική διάρκεια για την οποία έχουμε μεγιστοποίηση της ευθυγράμμισης κατά την αναβίωση, παρατηρείται μείωση του  $\langle \cos^2 \theta \rangle$ , η οποία ισοδυναμεί με τη μετάβαση από την καθαρά μη-αδιαβατική στην ενδιάμεση περιοχή. Η περαιτέρω μείωση του  $\langle \cos^2 \theta \rangle$  καθώς αυξάνεται η χρονική διάρκεια του παλμού laser  $\tau \sim 0.1h/2B$  ισοδυναμεί με τη μετάβαση στην περιοχή της αδιαβατικής ευθυγράμμισης. Συγκρίνοντας τις θεωρητικές προβλέψεις με τα πειραματικά αποτελέσματα που αναφέρθηκαν παραπάνω διαπιστώνεται λογική συμφωνία.



Σχήμα 1.9. Οι τιμές του βαθμού ευθυγράμμισης σε χρόνο  $T_{rot} \approx h/2B$  (full revival) συναρτήσει της χρονικής διάρκειας του παλμού laser, για διάφορες θερμοκρασίες μοριακού δείγματος ( $\gamma = KT/B$ ): (α)  $\gamma = 0$ , (β) 10, (c)  $\gamma = 100$  και τιμές του παράγοντα αλληλεπίδρασης ( $\Delta W = \frac{\Delta\alpha}{4B} E_0^2$ ):  $\Delta W = 100$  (συνεχείς γραμμές),  $\Delta W = 500$  (---),  $\Delta W = 1000$  (.....) [Torres *et al* 2005].

Συγκεκριμένα, λαμβάνοντας υπόψη ότι η θερμοκρασία του μοριακού ιωδίου  $I_2$  στην πειραματική μελέτη των Rosca-Pruna *et al* [2002] είναι  $\gamma = 187$  ( $T = 10K$ ) και ότι  $\Delta\omega \sim 5000$ , η είσοδος στην αδιαβατική περιοχή διαπιστώνεται πειραματικά για παλμούς laser διάρκειας  $> 9.1$  ps, ενώ σύμφωνα με το διάγραμμα (c) του σχήματος 1.9 η είσοδος στην αδιαβατική περιοχή προβλέπεται για παλμούς χρονικής διάρκειας  $> 0.1(h/2B) \sim 22$  ps, όπου φθίνει σημαντικά ο βαθμός ευθυγράμμισης της περιοδικής αναβίωσης.

### 1.7 Περιγραφή της μοριακής ευθυγράμμισης σε εντάσεις ικανές για τον πολυηλεκτρονικό διασπαστικό ιονισμό των μορίων ( $>10^{13} \text{ W/cm}^2$ ).

Τα όσα ήδη αναφέρθηκαν αφορούν την αλληλεπίδραση των μορίων με σχετικά χαμηλές εντάσεις πεδίου laser, οι οποίες δεν προκαλούν τον ιονισμό ή τη διάσπαση τους (συνήθως  $\sim 10^{12} \text{ W/cm}^2$ ). Υπό αυτές τις συνθήκες ακτινοβολίας, τα μόρια παραμένουν σε σταθερή μορφή μετά το τέλος του παλμού laser επιτρέποντας την καταγραφή της χρονικής εξέλιξης της μοριακής ευθυγράμμισης τόσο κατά τη διάρκεια της αλληλεπίδρασής τους με την ακτινοβολία laser όσο και σε μεταγενέστερους χρόνους.

Ωστόσο, η ευθυγράμμιση των μορίων είναι δυνατό να επιτευχθεί και κατά την αλληλεπίδρασή τους με πολύ ισχυρότερα πεδία laser τα οποία μπορούν να οδηγήσουν σε

διαδικασίες απλής διάσπασης των μοριακών δεσμών ή ακόμα και σε έκρηξη Coulomb πολλαπλά φορτισμένων πατρικών ιόντων. Μάλιστα, η ανισοτροπία των γωνιακών κατανομών των προϊόντων του πολύ-ηλεκτρονιακού διασπαστικού ιονισμού (MEDI) αποτέλεσε και το έναυσμα για τη μελέτη της μοριακής ευθυγράμμισης στις αρχές της δεκαετίας 1990 [Strickland 1992, Dietrich 1993, Normand 1992]. Το ερώτημα που τέθηκε ήδη από τις πρώτες εργασίες είναι το κατά πόσο οι παρατηρούμενες γωνιακές κατανομές των θραυσμάτων των πολλαπλά φορτισμένων πατρικών μορίων είναι αποτέλεσμα πραγματικής ευθυγράμμισης πριν ή και κατά τη διάρκεια του διασπαστικού ιονισμού (δυναμική ευθυγράμμιση) ή είναι αποτέλεσμα της εξάρτησης των ρυθμών ιονισμού από την αρχική γωνία του άξονα πόλωσης και του μοριακού άξονα (γεωμετρική ευθυγράμμιση).

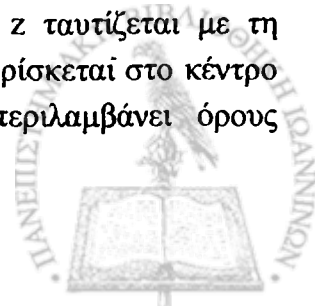
Η διαδικασία του πολυ-ηλεκτρονιακού διασπαστικού ιονισμού έχει περιγραφεί με αρκετή επιτυχία, τουλάχιστον για διατομικά μόρια, από το μοντέλο FICE (Field Ionization Coulomb explosion) των Posthumus *et al* [2004]. Συγκεκριμένα, το FICE είναι ένα ημικλασικό μοντέλο το οποίο προβλέπει τις τιμές της απαιτούμενης έντασης laser για τον πολλαπλό ιονισμό των μορίων, την εξάρτηση των εντάσεων αυτών από τη σχετική γωνία της διεύθυνσης πόλωσης του laser και του μοριακού άξονα, καθώς και την κατανομή των κινητικών ενεργειών των παραγόμενων θραυσμάτων [Posthumus 1995,1996(β),1998(β)]. Ο συνδυασμός του συγκεκριμένου μοντέλου με την κλασική περιγραφή της ευθυγράμμισης έχει χρησιμοποιηθεί από δύο διαφορετικές ομάδες [Springate 2001, Chen 2005] για τον προσδιορισμό των χαρακτηριστικών των γωνιακών κατανομών των θραυσμάτων της έκρηξης Coulomb και την εξάρτησή τους από τις συνθήκες ακτινοβολίας. Δεδομένου ότι οι εντάσεις ακτινοβολίας στις οποίες αναφέρεται η παρούσα εργασία ( $2 \times 10^{13}$  ως  $2 \times 10^{15}$  W/cm<sup>2</sup>) είναι ικανές να προκαλέσουν τον πολύ-ηλεκτρονιακό διασπαστικό ιονισμό των υπό μελέτη μορίων η παρουσίαση του προαναφερθέντος μοντέλου είναι απαραίτητη και προκρίνεται η βελτιωμένη εκδοχή της όπως παρουσιάστηκε από την ερευνητική ομάδα των Vrakking *et al* [Rosca-Pruna "Thesis" 2002] για την περιγραφή της μοριακής ευθυγράμμισης διατομικών μορίων. Στα πλαίσια της περιγραφής του συγκεκριμένου μοντέλου θα πραγματοποιηθεί η αναλυτική περιγραφή του φαινομένου της μοριακής ευθυγράμμισης με βάση τους νόμους της κλασικής φυσικής, καθώς και η παρουσίαση του FICE μοντέλου του πολύ-ηλεκτρονιακού διασπαστικού ιονισμού των μορίων.

### 1.8 Κλασική περιγραφή της ευθυγράμμισης

Για λόγους ευκολίας η περιγραφή που ακολουθεί αφορά στην ειδική περίπτωση ενός διατομικού μορίου υπό την επίδραση ακτινοβολίας laser γραμμικής πόλωσης. Η συνάρτησης Lagrange για το μοριακό σύστημα είναι:

$$L = \frac{I}{2} \left[ \dot{\theta}^2 + (\sin^2 \theta) \dot{\varphi}^2 \right] + \mu_o E(t) \cos \theta + \frac{1}{2} E^2(t) [a_{||} \cos^2 \theta + a_{\perp} \sin^2 \theta], \text{ όπου } \theta, \varphi \text{ η πολική και}$$

αζιμουθιακή γωνία σε ένα σύστημα συντεταγμένων, όπου ο άξονας z ταυτίζεται με τη διεύθυνση του άξονα πόλωσης του laser, ενώ η αρχή των αξόνων του βρίσκεται στο κέντρο μάζας του μορίου. Ο πρώτος όρος της συνάρτησης Lagrange περιλαμβάνει όρους



περιστροφικής κινητικής ενέργειας, ενώ οι υπόλοιποι δύο όροι αφορούν στο δυναμικό αλληλεπίδρασης των μορίων με το ηλεκτρικό πεδίο του laser.

Χρησιμοποιώντας τις σχέσεις:  $\frac{\partial L}{\partial \varphi} = \frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \dot{\varphi}} \right)$  και  $\frac{\partial L}{\partial \theta} = \frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \dot{\theta}} \right)$  και λαμβάνοντας υπόψη

ότι  $\frac{dI}{dt} = \frac{d(\mu r^2)}{dt} = 2\mu r \dot{r} = 2I \frac{\dot{r}}{r}$ , όπου  $r$  το μήκος του δεσμού, προκύπτει:

(i) ότι η ποσότητα  $M = I(\sin^2 \theta) \dot{\varphi}$  είναι σταθερή.

(ii)  $\ddot{\theta} = -\frac{\mu_0 E_0(t)}{I} \sin \theta \cos(\omega t) - \frac{E_0^2(t)}{2I} (a_{\parallel} - a_{\perp}) \sin(2\theta) \cos^2(\omega t) - 2 \frac{\dot{r}}{r} \dot{\theta}$ , όπου  $r$  το μήκος

του δεσμού. Στη συνέχεια υπολογίζουμε το μέσο όρο των επιμέρους όρων της παραπάνω εξίσωσης κατά τη διάρκεια ενός οπτικού κύκλου του laser, θεωρώντας ότι στο χρονικό αυτό διάστημα η γωνία  $\theta$  είναι σταθερή. Κατά αυτό τον τρόπο προκύπτει η εξίσωση κίνησης της περιστροφής των μορίων [Banerjee 2001(β), Ellert 1999]:

$$\Rightarrow \frac{d^2 \theta}{dt^2} = -\frac{(a_{\parallel} - a_{\perp})}{4I} E_0^2(t) \sin(2\theta) - \frac{2}{r} \frac{dr}{dt} \frac{d\theta}{dt} \quad [1]$$

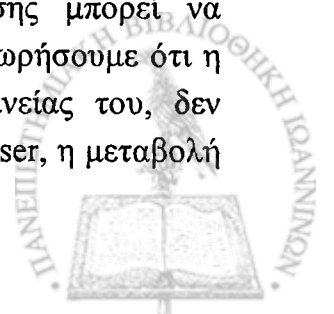
Ο τελευταίος όρος της εξίσωσης έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση της γωνιακής επιτάχυνσης (damping term) καθώς μεγαλώνει η απόσταση μεταξύ των ατόμων του μορίου ( $\frac{dr}{dt} > 0$ ) κατά

τη διαδικασία διάσπασής του. Υπό την προϋπόθεση ότι τα μόρια δεν ιονίζονται ή διασπώνται κατά την αλληλεπίδρασή τους με το πεδίο του laser, ο συγκεκριμένος όρος είναι μηδενικός και τα μόρια θα συνεχίσουν να περιστρέφονται ακόμα και μετά το τέλος του παλμού. Σε εντάσεις πεδίου laser χαμηλότερες από την απαιτούμενη τιμή για τον ιονισμό και τη φωτοδιάσπαση των μορίων η δυνατότητα ευθυγράμμισής θα καθορίζεται από τον πρώτο όρο του δεξιού μέλους της εξίσωσης [1]. Επομένως, η δυνατότητα ευθυγράμμισης για συγκεκριμένη χρονική διάρκεια παλμού laser θα είναι μεγαλύτερη για εκείνα τα μόρια για τα οποία ο λόγος  $\frac{(a_{\parallel} - a_{\perp})}{I}$  είναι μεγαλύτερος, καθώς και για μόρια μεγαλύτερης ενέργειας ιονισμού, αφού αυτά μπορούν να αλληλεπιδρούν με μεγαλύτερες εντάσεις ακτινοβολίας πριν τον ιονισμό και την εν συνεχεία διάσπασή τους.

Ειδικά για μόρια τα οποία σχηματίζουν μικρή γωνία ως προς τον άξονα πόλωσης ( $\sin(2\theta) \approx 2\theta$ ) και υπό την προϋπόθεση ότι η ένταση ακτινοβολίας είναι αρκετά χαμηλή ώστε να μην προκαλεί ιονισμό που συνοδεύεται από φωτοδιάσπαση των μορίων, η εξίσωση [1]

παίρνει τη μορφή:  $\frac{d^2 \theta}{dt^2} + \frac{(a_{\parallel} - a_{\perp})}{2I} E_0^2(t) \theta = 0$ . Στην ειδική περίπτωση που το πλάτος του

ηλεκτρικού πεδίου του laser ( $E_0(t)$ ) μεταβάλλεται αργά σε σχέση με την περίοδο περιστροφής των μορίων (αδιαβατική προσέγγιση), η λύση της παραπάνω εξίσωσης μπορεί να πραγματοποιηθεί θεωρώντας το  $E_0$  ως χρονικά ανεξάρτητο. Επιπλέον, αν θεωρήσουμε ότι η γεωμετρία του μοριακού συστήματος, και κατά συνέπεια η ροπή αδρανείας του, δεν διαφοροποιείται κατά τη διάρκεια της αλληλεπίδρασής του με το πεδίο του laser, η μεταβολή



της γωνίας  $\theta$  παίρνει τη μορφή της χαρακτηριστικής εξίσωσης κίνησης του αρμονικού ταλαντωτή με κυκλική συχνότητα περιστροφής  $\omega = \sqrt{\frac{(a_{\parallel} - a_{\perp})E_0^2(t)}{2I}}$ . Επομένως τα μόρια, που αρχικά σχηματίζουν μικρή γωνία με τον άξονα πόλωσης του laser, κατά την αλληλεπίδρασή τους με την ακτινοβολία εκτελούν ταλαντώσεις ως προς τον άξονα αυτό με κυκλική συχνότητα  $\omega$ , η οποία είναι ανάλογη προς το πλάτος του ηλεκτρικού πεδίου της ακτινοβολίας laser, με συντελεστή αναλογίας  $(\sqrt{\frac{(a_{\parallel} - a_{\perp})}{2I}})$  που καθορίζεται από τις ιδιότητες των μορίων. Η ταλαντωτική κίνηση του μοριακού άξονα γύρω από τον άξονα πόλωσης του laser αντιστοιχεί στις καταστάσεις που σε προηγούμενες παραγράφους είχαν χαρακτηριστεί ως “pendular states” [Friedrich 1995,1996].

### 1.9 Περιγραφή του μοντέλου FICE (Field Ionization Coulomb Explosion)

Το συγκεκριμένο μοντέλο προβλέπει ότι η απαιτούμενη ένταση laser για τον πολλαπλό ιονισμό των μορίων σαν συνάρτηση της σχετικής γωνίας του άξονα πόλωσης και του μοριακού άξονα είναι μικρότερη για εκείνα τα μόρια των οποίων ο μοριακός άξονας είναι παράλληλος προς τη διεύθυνση του άξονα πόλωσης του laser. Έτσι, το συγκεκριμένο μοντέλο παρέχει το θεωρητικό υπόβαθρο για τη διάκριση και την ανάδειξη του ρόλου της Γεωμετρικής Ευθυγράμμισης στην ερμηνεία των γωνιακών κατανομών των ιοντικών θραυσμάτων, που παράγονται κατά την έκρηξη Coulomb.

Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, το εναρκτήριο βήμα για τον πολυηλεκτρονικό διασπαστικό ιονισμό του μορίου είναι ο απλός ιονισμός του. Μετά την αφαίρεση ενός ηλεκτρονίου από το μοριακό δεσμό ξεκινάει η διαδικασία διάσπασης του μορίου. Η ταχύτητα με την οποία διασπάται ο δεσμός εξαρτάται από την μάζα των ατόμων του, δεδομένου ότι αυτά θεωρούνται ως ιόντα φορτίου  $e/2$  ( $e$  το φορτίο του ηλεκτρονίου), τα οποία απομακρύνονται λόγω της αμοιβαίας ηλεκτροστατικής άπωσης τους. Τα επόμενο στάδιο ιονισμού αφορά το λιγότερο ισχυρά δεσμευμένο ηλεκτρόνιο του μοριακού ιόντος. Το ηλεκτρόνιο θεωρείται ότι βρίσκεται σε ένα πηγάδι δυναμικού που καθορίζεται από την απόσταση μεταξύ των ατομικών ιόντων φορτίου. Έστω ότι τα ατομικά ιόντα βρίσκονται σε θέσεις  $x = \pm R/2$ , όπου  $R$  η μεταξύ τους απόσταση. Σε αυτή την περίπτωση το συνολικό δυναμικό που “αισθάνεται” το ηλεκτρόνιο είναι:

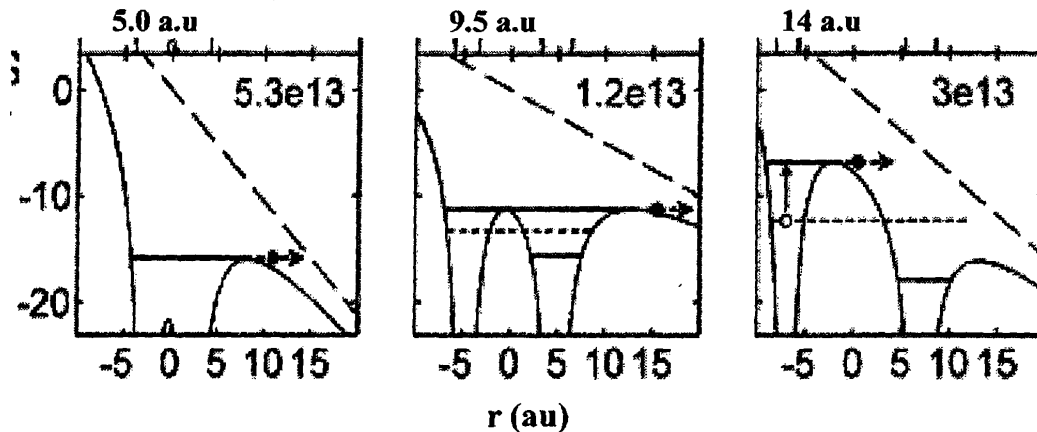
$$V(x, y) = -\frac{e/2}{\sqrt{(x + R/2)^2 + y^2}} - \frac{e/2}{\sqrt{(x - R/2)^2 + y^2}} - E_0 x \cos \theta - E_0 y \sin \theta.$$

Οι τελευταίοι δύο όροι εκφράζουν την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου του laser στο συνολικό δυναμικό που συγκρατεί το ηλεκτρόνιο στο εσωτερικό του μορίου. Εν γένει στην επιφάνεια δυναμικού που “αισθάνεται” το ηλεκτρόνιο υπάρχουν δύο τοπικά ελάχιστα, η θέση των οποίων καθορίζεται από τις σχέσεις:



$$\frac{\partial V(x, y)}{\partial x} = \frac{\partial V(x, y)}{\partial y} = 0.$$

Η μορφή ενός τέτοιου δυναμικού κατά τον άξονα  $x$  ( $y=0$ ) παρουσιάζεται στο ακόλουθο σχήμα για την ειδική περίπτωση του  $I_2$ , για διάφορες τιμές ενδοατομικής απόστασης και υπό την επίδραση ακτινοβολίας laser διαφόρων τιμών έντασης. Η ενέργεια του ηλεκτρονίου στο εσωτερικό του δυναμικού ορίζεται ως ο μέσος όρος των δυναμικών ιονισμού  $E_1$  και  $E_2$  των απλά φορτισμένων ατομικών ιόντων του μορίου και του ελκτικού δυναμικού Coulomb που ασκούν αυτά στο ηλεκτρόνιο [Posthumus 1995].

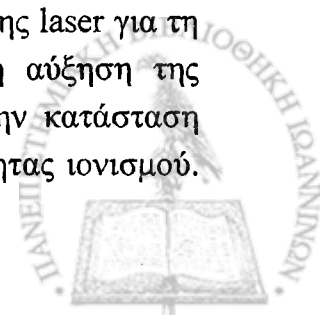


**Σχήμα 1.10** Η μορφή του δυναμικού κατά τον άξονα  $x$  για το  $I_2^+$  για τρεις διαφορετικές ενδοατομικές αποστάσεις υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου παράλληλου προς τον άξονα αυτόν. Οι αναγραφόμενοι αριθμοί δηλώνουν την ένταση του πεδίου laser, π.χ ο αριθμός  $5.3e12$  αντιστοιχεί σε ένταση  $5.3 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ . [Posthumus 1995].

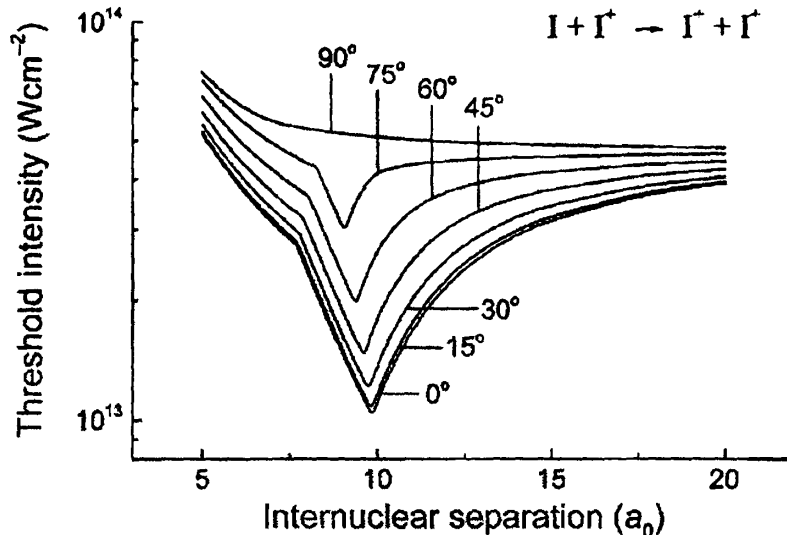
Η ενέργεια του ηλεκτρονίου εκφράζεται μαθηματικά από την ακόλουθη εξίσωση:

$$E = \frac{(-E_1 - e/2R) + (-E_2 - e/2R)}{2}$$

Καθώς τα ατομικά ιόντα απομακρύνονται, μεταξύ τους υψώνεται το εσωτερικό φράγμα δυναμικού. Όταν το μήκος του δεσμού φθάσει σε τιμή ( $r \sim 9.5 \text{ a.u}$ ) περίπου διπλάσια της αντίστοιχης τιμής στην κατάσταση ισορροπίας, το εσωτερικό φράγμα δυναμικού υψώνεται σε τιμές ενέργειας μεγαλύτερες από την ενέργεια του ηλεκτρονίου, με αποτέλεσμα τον εγκλωβισμό του σε ένα εκ των δύο πηγαδιών δυναμικού. Η αλληλεπίδραση της ηλεκτρικής διπολικής ροπής με το ηλεκτρικό πεδίο του laser έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της ενέργειας του ηλεκτρονίου κατά  $\Delta E = \frac{1}{2} E_o r \cos \theta$ . Η συνέπεια της ανύψωσης της ενέργειας του ηλεκτρονίου είναι ότι, υπό κατάλληλες συνθήκες έντασης ακτινοβολίας ( $1.2 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ ), το ηλεκτρόνιο μπορεί να διαφύγει πάνω από το κεντρικό φράγμα δυναμικού και στη συνέχεια ελεύθερα από το μόριο προκαλώντας τον περαιτέρω ιονισμό του. Σε μεγαλύτερες τιμές της ενδοατομικής απόστασης η περαιτέρω ανύψωση του εσωτερικού φράγματος δυναμικού έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της τιμής της απαιτούμενης έντασης laser για τη διαφυγή του ηλεκτρονίου πάνω από το φράγμα δυναμικού. Επομένως, η αύξηση της ενδοατομικής απόστασης σε τιμή περίπου διπλάσια του μήκους δεσμού στην κατάσταση ισορροπίας ( $R_{cr} = 9.5 \text{ a.u}$ ) έχει σαν αποτέλεσμα τη μεγιστοποίηση της πιθανότητας ιονισμού.



Δεδομένου ότι η ενέργεια ανύψωσης λόγω του φαινομένου Stark είναι ανάλογη του  $\cos\theta$  είναι προφανές ότι η απαιτούμενη ένταση πεδίου laser για τη διαφυγή του ηλεκτρονίου αυξάνεται με τη γωνία ανάμεσα στον άξονα πόλωσης και το μοριακό άξονα. Στην περίπτωση που το ηλεκτρικό πεδίο είναι κάθετο στο μοριακό άξονα η ενέργεια του ηλεκτρονίου δε διαφοροποιείται παρά το γεγονός ότι το ηλεκτρόνιο είναι εγκλωβισμένο σε ένα εκ των δύο πηγαδιών δυναμικού. Τα όσα περιγράφηκαν πιο πάνω παρουσιάζονται στο σχήμα 1.11, όπου απεικονίζονται οι τιμές των απαιτούμενων εντάσεων laser για τη πραγματοποίηση της διαδικασίας  $(I + I^+) \rightarrow (I^+ + I^+)$  σαν συνάρτηση του μήκους του μοριακού δεσμού και για διάφορες τιμές της γωνίας  $\theta$ .



Σχήμα 1.11 Η απαιτούμενη ένταση για τη πραγματοποίηση της διαδικασίας  $(I + I^+) \rightarrow (I^+ + I^+)$  σαν συνάρτηση της απόστασης των ατόμων  $I$  για διάφορες τιμές ( $0 \rightarrow 90^\circ$ ) της γωνίας μεταξύ του μοριακού δεσμού και της διεύθυνσης του άξονα πόλωσης του laser [Posthumus 1998].

Από το παραπάνω διάγραμμα προκύπτει ότι η ελάχιστη απαιτούμενη ένταση για το διαδοχικό διπλό ιονισμό του  $I_2$  εξαρτάται από τη γωνία  $\theta$ . Μάλιστα, για όλες τις τιμές της ενδοατομικής απόστασης η απαιτούμενη ένταση παίρνει ελάχιστη τιμή όταν το ηλεκτρικό πεδίο του laser είναι παράλληλο προς το μοριακό άξονα ( $\theta=0^\circ$ ), ενώ η μέγιστη τιμή έντασης απαιτείται όταν το ηλεκτρικό πεδίο είναι κάθετο στο μοριακό άξονα. Αυτή ακριβώς η εξάρτηση έχει σαν αποτέλεσμα και τη καταγραφή ανισότροπων γωνιακών κατανομών που οφείλονται στη "Γεωμετρική ευθυγράμμιση" των ιοντικών θραυσμάτων που παράγονται από τον πολυηλεκτρονιακό διασπαστικό ιονισμό των μορίων. Ωστόσο, σε μικρές σχετικά αποστάσεις μεταξύ των ατόμων ( $R \approx R_e$ ) η διαφοροποίηση των απαιτούμενων εντάσεων για γωνία  $\theta=0^\circ$  και  $\theta=90^\circ$  είναι πολύ μικρότερη από την αντίστοιχη κοντά στη κρίσιμη απόσταση  $R_{cr}$  για την οποία ευνοούνται οι διαδικασίες ιονισμού. Μετά τον διπλό ιονισμό τους τα παραγόμενα ιόντα απομακρύνονται λόγω της ηλεκτροστατικής άπωσης Coulomb. Τα όσα περιγράφηκαν για το διαδοχικό διπλό ιονισμό ισχύουν και για διαδικασίες ιονισμού σε μεγαλύτερες πολλαπλότητες τελικού φορτίου. Η μόνη τροποποίηση που απαιτείται στις παραπάνω εξισώσεις είναι η αντικατάσταση του φορτίου  $e/2$  με  $Q/2$ , όπου  $Q$  το άθροισμα των φορτίων των ατομικών ιόντων.



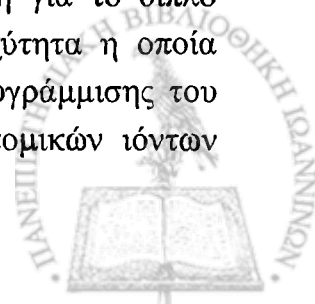


Η πειραματική επιβεβαίωση του συγκεκριμένου μοντέλου πραγματοποιήθηκε, λίγο αργότερα από τη διατύπωσή του, σε πειράματα με δύο δέσμες laser [Constant 1996], ενώ συνδέεται με το πειραματικό γεγονός ότι οι κινητικές ενέργειες λόγω έκρηξης Coulomb είναι μικρότερες των αναμενόμενων τιμών από τη διάσπαση των μοριακών ιόντων στη θέση ισορροπίας τους. Συγκεκριμένα, έχει βρεθεί ότι για διατομικά μόρια ο λόγος των πειραματικών τιμών των κινητικών ενεργειών προς την αντίστοιχη θεωρητική τιμή είναι ανεξάρτητος της χρονικής διάρκειας παλμού laser ( $>50\text{fs}$ ) και της πολλαπλότητας φορτίου του μοριακού ιόντος [Cornaggia 1991]. Τα παραπάνω πειραματικά αποτελέσματα είναι συμβατά με την πρόβλεψη του FICE για την ύπαρξη μιας κρίσιμης τιμής μήκους του μοριακού δεσμού στην οποία ο ρυθμός ιονισμού αυξάνεται δραστικά. Επιπρόσθετα, ο ρυθμός ιονισμού διατομικών μορίων σε διάφορες τελικές πολλαπλότητες φορτίου έχει υπολογισθεί από διάφορες ερευνητικές ομάδες [Frasinski 1987, Seideman 1995, Zuo and Bandrauk 1995, Chelkowski 1995] σαν συνάρτηση της απόστασης των ατόμων του και έχει διαπιστωθεί ότι αυξάνεται κατά αρκετές τάξεις μεγέθους στην θέση κρίσιμης απόστασης.

#### 1.10 Αριθμητικό μοντέλο για την ευθυγράμμιση διατομικών μορίων υπό την επίδραση ισχυρών ps παλμών laser .

Οι Springate *et al* [2001] πρότειναν ένα αριθμητικό μοντέλο για την περιγραφή της διαδικασίας της ευθυγράμμισης διατομικών μορίων κατά την αλληλεπίδρασή τους με παλμούς laser χρονικής διάρκειας της τάξης των ps. Το μοντέλο αυτό περιγράφεται συνοπτικά στη συνέχεια, ενώ πιο αναλυτικά θα σταθούμε στις προβλέψεις του, οι οποίες συνδέονται με τα πειραματικά αποτελέσματα της παρούσας εργασίας.

Αρχικά θεωρείται ένα μόριο του οποίου ο μοριακός άξονας σχηματίζει γωνία  $\theta$  με την πόλωση του laser. Με την έναρξη του παλμού laser το μόριο αλληλεπιδρά με το ηλεκτρικό πεδίο και τείνει να περιστραφεί προς τον άξονα πόλωσης του laser σύμφωνα με την κλασική εξίσωση κίνησης για τη γωνία  $\theta$  [1]. Όταν η ένταση του παλμού laser φθάσει στην απαιτούμενη τιμή για την επίτευξη του απλού ιονισμού, ξεκινά η διαδικασία διάσπασής του, σύμφωνα με τα όσα προβλέπονται από το μοντέλο FICE. Από το σημείο αυτό και μετά η περιστροφή του μορίου συνδέεται με το μήκος του μορίου, όπως προβλέπεται από την εξίσωση [1] και την επίδραση του “damping term”. Μετά από μικρό χρονικό διάστημα υπολογίζεται η στιγμιαία τιμή της γωνίας που σχηματίζει ο μοριακός άξονας με τον άξονα πόλωσης του laser, ενώ ελέγχεται το ενδεχόμενο του διπλού ιονισμού του μορίου υπό τη επίδραση της αντίστοιχης στιγμιαίας τιμής του ηλεκτρικού πεδίου. Αυτή η αριθμητική διαδικασία επαναλαμβάνεται για διαδοχικά μικρά χρονικά διαστήματα, μέχρι τη στιγμή εμφάνισης του διπλού ιονισμού, και σε κάθε χρονική στιγμή υπολογίζεται η στιγμιαία τιμή της γωνίας  $\theta$  υπό την επίδραση της αντίστοιχης τιμής του πλάτους του ηλεκτρικού πεδίου του laser. Όταν η ένταση του πεδίου φθάσει στην ελάχιστη απαιτούμενη τιμή για το διπλό ιονισμό του μορίου ακολουθεί η διάσπαση του μοριακού δεσμού με ταχύτητα η οποία καθορίζεται από την άπωση Coulomb, ενώ σταματά και η διαδικασία ευθυγράμμισης του μορίου. Στο τέλος του παλμού laser οι υπολογισμοί της τροχιάς των ατομικών ιόντων



παρέχουν το διάνυσμα της ταχύτητάς που αποκτούν κατά τη διαδικασία μοριακής διάσπασης, και κατά συνέπεια τη διεύθυνση του μοριακού άξονα κατά τη στιγμή της διάσπασης, καθώς και την τελική πολλαπλότητα φορτίου στην οποία θα φθάσει το συγκεκριμένο μόριο.

Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται για ένα σύνολο μορίων με συγκεκριμένη στατιστική κατανομή της αρχικής γωνίας που σχηματίζουν που σχηματίζουν με τον άξονα πόλωσης του laser. Επιπλέον, λαμβάνεται υπόψη, για δεδομένη ενέργεια παλμού laser, η χωρική κατανομή εντάσεων στο χώρο της εστιασμένης δέσμης.

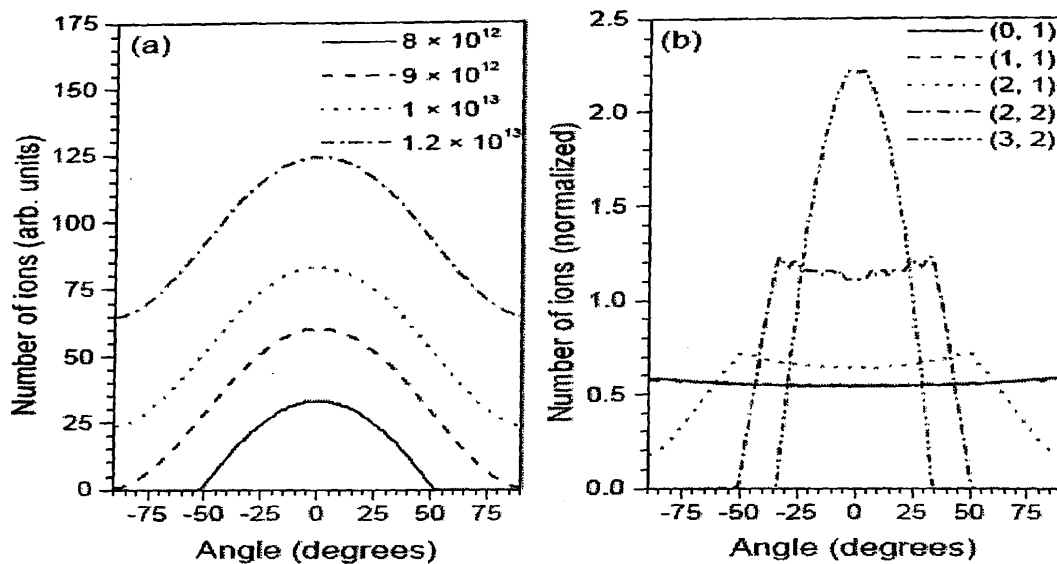
### *Προβλέψεις του αριθμητικού μοντέλου:*

#### **(α) Εξάρτηση του εύρους των γωνιακών κατανομών από την ένταση της ακτινοβολίας.**

Η εξάρτηση των γωνιακών κατανομών από την ένταση της ακτινοβολίας είναι αποτέλεσμα διαφόρων ανταγωνιστικών φαινομένων. Τα μόρια που βρίσκονται στην περιοχή της εστίας, όπου είναι πιο έντονα εστιασμένη η δέσμη laser, δέχονται τη μεγαλύτερη ένταση πεδίου και κατά συνέπεια διασπώνται πιο γρήγορα κατά τη διάρκεια του παλμού laser. Ανάλογα με τη χρονική διάρκεια του παλμού laser, την αρχική γωνία και την απαιτούμενη ένταση για τη φωτοδιάσπαση των μορίων, είναι δυνατό τα θραύσματα των μορίων που αλληλεπιδρούν με μεγαλύτερη ένταση πεδίου να είναι τελικά λιγότερο ευθυγραμμισμένα ως προς το άξονα πόλωσης του laser. Προκειμένου να γίνει κατανοητή η επίδραση της δυναμικής ευθυγράμμισης στην εξάρτηση των γωνιακών κατανομών των μοριακών θραυσμάτων από την ένταση του πεδίου laser θα αναφερθούμε πρώτα στην αναμενόμενη εξάρτηση υπό την αμιγή επίδραση της Γεωμετρικής ευθυγράμμισης, σύμφωνα με το FICE μοντέλο.

Όταν οι γωνιακές κατανομές που καταγράφονται πειραματικά είναι αποτέλεσμα της γεωμετρικής ευθυγράμμισης, τότε το γωνιακό εύρος των κατανομών των θραυσμάτων που προέρχονται από τα επιμέρους κανάλια διάσπασης καθορίζονται από την ένταση της ακτινοβολίας. Ο λόγος είναι ότι ο καθοριστικός παράγοντας για το αν ένα μόριο φθάσει σε μία τελική πολλαπλότητα φορτίου είναι η προβολή του ηλεκτρικού πεδίου του laser κατά τη διεύθυνση του μοριακού άξονα. Επομένως, η αύξηση της έντασης ακτινοβολίας καθιστά εφικτό τον πολλαπλό ιονισμό μορίων που σχηματίζουν όλο και μεγαλύτερη γωνία ως προς τη διεύθυνση του ηλεκτρικού πεδίου του laser με αποτέλεσμα την αύξηση του εύρους των γωνιακών κατανομών των επιμέρους καναλιών και της αντίστοιχης του συνολικού ιοντικού σήματος (σχήμα 1.12 α). Ομοίως, για δοσμένη ένταση ακτινοβολίας το γωνιακό εύρος των μοριακών θραυσμάτων μειώνεται με την αύξηση της πολλαπλότητας φορτίου των πατρικών ιόντων από τα οποία προέρχονται (σχήμα 1.12 β). Το αποτέλεσμα αυτό βρίσκεται σε πλήρη συμφωνία με τη θεωρητική και πειραματική μελέτη των Posthumus et al [1998] για τη Γεωμετρική ευθυγράμμιση του  $I_2$ . Επιπλέον, οι τελευταίοι αναφέρθηκαν και στην ισοτροπική συνιστώσα των κατανομών, η οποία αναμένεται να αυξάνεται με την ένταση της ακτινοβολίας του laser στην περίπτωση της Γεωμετρικής ευθυγράμμισης, σε συμφωνία με τα αποτελέσματα του σχήματος 1.12α.



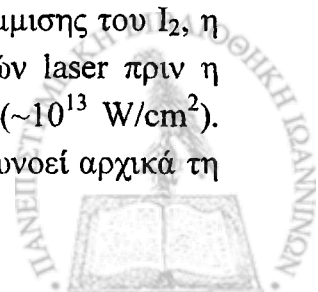


Σχήμα 1.12 (a) Το εύρος των κατανομών του συνολικού ιοντικού σήματος για διάφορες εντάσεις laser χρονικής διάρκειας 100fs. Τα αποτελέσματα είναι ενδεικτικά της Γεωμετρικής ευθυγράμμισης. (b) Γωνιακές κατανομές των ιόντων που προέρχονται από διαφορετικά κανάλια διάσπασης, π.χ  $I_2^{4+} \rightarrow I^{2+} + I^{2+} \leftrightarrow (2,2)$ , σε ένταση  $1.25 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ .

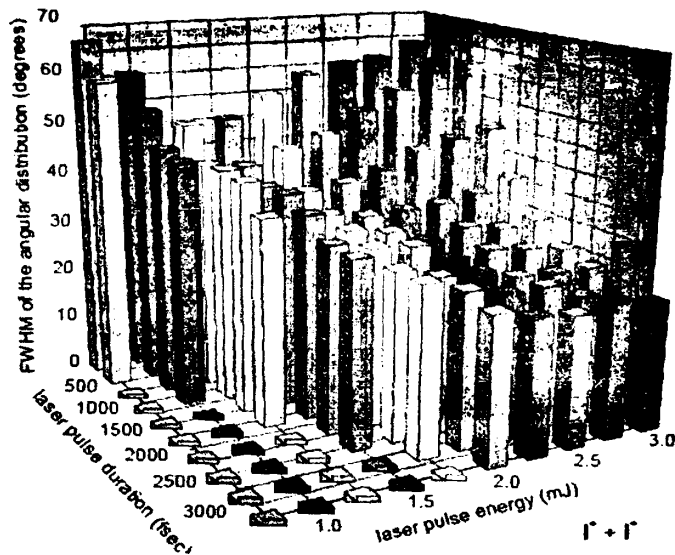
Αντίθετα, στη περίπτωση της Δυναμικής ευθυγράμμισης αναμένεται η καταγραφή πλήρως ανισότροπων κατανομών ακόμα και σε εντάσεις πολύ μεγαλύτερες της απαιτούμενης για τον κορεσμό των διαδικασιών ιονισμού. Η συγκεκριμένη δημοσίευση άσκησε σημαντική επίδραση στη μετέπειτα μελέτη της ευθυγράμμισης των θραυσμάτων του πολυηλεκτρονιακού διασπαστικού ιονισμού και καθιέρωσε σαν απόδειξη της Γεωμετρικής ή Δυναμικής ευθυγράμμισης την αύξουσα ή φθίνουσα εξάρτηση των χαρακτηριστικών των κατανομών (εύρος, ισοτροπική συνιστώσα) από την ένταση της ακτινοβολίας, αντίστοιχα [Banerjee 1999, Rajgara 2007].

Ωστόσο, οι Springate *et al* [2001] έδειξαν ότι η συνεισφορά της Δυναμικής ευθυγράμμισης δεν μπορεί να αποκλεισθεί ακόμα και στις περιπτώσεις εκείνες που το εύρος των γωνιακών κατανομών αυξάνεται με την ένταση της ακτινοβολίας laser. Όπως φαίνεται στο σχήμα 1.13 η εξάρτηση του γωνιακού εύρους από την ένταση της ακτινοβολίας καθορίζεται και από τη χρονική διάρκεια του παλμού laser. Συγκεκριμένα, για χρονική διάρκεια παλμών laser της τάξης των 500fs το εύρος των κατανομών αρχικά μειώνεται δραστικά (κατά 30%) με την αύξηση της έντασης σαν αποτέλεσμα της αυξανόμενης συνεισφοράς της δυναμικής ευθυγράμμισης. Η περαιτέρω αύξηση της έντασης (>1.5mJ) οδηγεί στο αντίθετο αποτέλεσμα, δηλαδή στη δραματική αύξηση του εύρους των κατανομών. Σε μεγαλύτερες χρονικές διάρκειες παλμού laser η εξάρτηση του γωνιακού εύρους από την ένταση είναι ποσοτικά μικρότερη (<13% για ~ 2.5ps), ενώ η ίδια τάση ακολουθείται στη μέγιστη χρονική διάρκεια παλμού laser (~3.5ps) για την οποία το εύρος δεν παρουσιάζει σαφή εξάρτηση από την ένταση ακτινοβολίας.

Τα παραπάνω αποτελέσματα είναι ενδεικτικά της δυναμικής ευθυγράμμισης του  $I_2$ , η οποία πραγματοποιείται κυρίως κατά τα πρώτα χρονικά στάδια των παλμών laser πριν η ένταση του πεδίου φθάσει την απαιτούμενη τιμή για τη φωτοδιάσπαση του ( $\sim 10^{13} \text{ W/cm}^2$ ). Για μικρές σχετικά χρονικές διάρκειες παλμών laser η αύξηση της έντασης ευνοεί αρχικά τη



δυναμική ευθυγράμμιση του  $I_2$ . Στη συνέχεια η περαιτέρω αύξηση της έντασης οδηγεί στη φωτοδιάσπαση του  $I_2$  σε όλο και μικρότερους χρόνους κατά τη διάρκεια του παλμού laser μειώνοντας έτσι το διαθέσιμο χρόνο για την ευθυγράμμιση του.

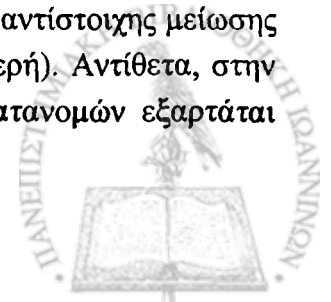


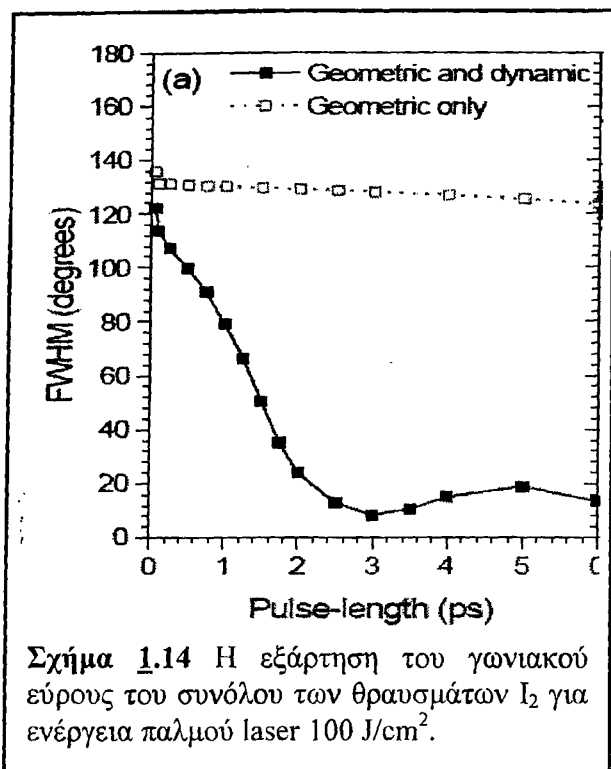
**Σχήμα 1.13** Το εύρος των κατανομών του  $I_2$  που προέρχονται από τη διάσπαση διπλά φορτισμένου πατρικού ιόντος σαν συνάρτηση της έντασης ακτινοβολίας για διάφορες χρονικές διάρκειες παλμού laser [Rosca- Pruna *et al* 2001].

Σε μεγαλύτερες χρονικές διάρκειες παλμού laser ( $\sim 3.5$ ps) τα μόρια έχουν τον απαιτούμενο χρόνο για αποτελεσματική ευθυγράμμιση πριν ο παλμός φθάσει στη μέγιστη τιμή του, με αποτέλεσμα το γωνιακό εύρος των θραυσμάτων τους να μη καθορίζεται από τη μέγιστη τιμή της έντασης της ακτινοβολίας, αλλά από την μέγιστη τιμή έντασης με την οποία μπορεί το μόριο να αλληλεπιδράσει χωρίς να διασπασθεί.

**(β) Εξάρτηση του εύρους των γωνιακών κατανομών από την χρονική διάρκεια του παλμού laser.**

Σύμφωνα με τα όσα περιγράφηκαν παραπάνω η εξάρτηση του εύρους των κατανομών από την ένταση της ακτινοβολίας εξαρτάται από διάφορους ανταγωνιστικούς παράγοντες, οι οποίοι μπορούν να οδηγήσουν σε διαφορετικά αποτελέσματα όσον αφορά την ευθυγράμμιση των μορίων. Αντιθέτως, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.13, η χρονική διάρκεια του παλμού laser είναι καθοριστική για το γωνιακό εύρος υπό την προϋπόθεση ότι οι γωνιακές κατανομές είναι αποτέλεσμα δυναμικής ευθυγράμμισης. Ο λόγος είναι ότι η αύξηση της χρονικής διάρκειας του παλμού του laser αυξάνει το διαθέσιμο χρόνο για ευθυγράμμιση πριν η ένταση του πεδίου φθάσει την απαιτούμενη τιμή για τη φωτοδιάσπαση των μορίων. Από την άλλη μεριά, αν οι γωνιακές κατανομές είναι αποτέλεσμα γεωμετρικής ευθυγράμμισης, τότε το γωνιακό εύρος θα καθορίζεται από την ένταση του πεδίου laser και θα είναι ανεξάρτητο της χρονικής του διάρκειας. Συνοπτικά τα όσα αναφέρθηκαν παρουσιάζονται στο σχήμα 1.14. Στην περίπτωση της γεωμετρικής ευθυγράμμισης το γωνιακό εύρος μειώνεται κατά  $5^\circ$  ( $135 \rightarrow 130^\circ$ ) καθώς η χρονική διάρκεια αυξάνεται από 50fs σε 6ps, λόγω της αντίστοιχης μείωσης της έντασης της ακτινοβολίας (η ενέργεια του παλμού παραμένει σταθερή). Αντίθετα, στην περίπτωση της δυναμικής ευθυγράμμισης το εύρος των γωνιακών κατανομών εξαρτάται



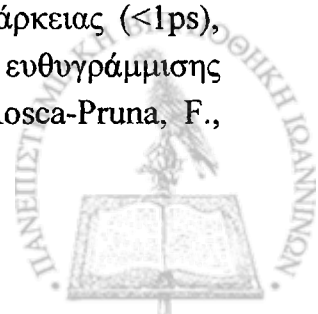


ακολουθώντας την ταλαντωτική κίνηση των μορίων γύρω από τον άξονα πόλωσης (pendular motion), με συχνότητα η οποία εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά τους και την ένταση του πεδίου του laser.

### 1.11 Αξιολόγηση του μοντέλου - σύγκριση με πρόσφατες παρεμφερείς μελέτες.

Οι προβλέψεις του μοντέλου, παρά τις προσεγγίσεις που αυτό περιέχει, βρίσκονται σε συμφωνία με τα πειραματικά αποτελέσματα της ίδιας ερευνητικής ομάδας [Rosca-Pruna 2001(α,β)].

Μία σημαντική προσέγγιση είναι η παραδοχή ότι η ανισοτροπία της πολωσιμότητας είναι σταθερή καθόλη τη χρονική διάρκεια της αλληλεπίδρασης μέχρι την τελική διάσπαση των μορίων. Στην πραγματικότητα, για ένα γραμμικό μόριο μικρή αύξηση του μήκους του δεσμού οδηγεί στην αύξηση της πολωσιμότητας του κατά τη διεύθυνση του δεσμού ( $\alpha_{||}$ ) ενώ δεν επηρεάζει την αντίστοιχη τιμή σε κάθετη διεύθυνση ( $\alpha_{\perp}$ ). Επομένως, κατά τη διαδικασία της διάσπασης μοριακού δεσμού η ανισοτροπία της πολωσιμότητας αυξάνεται και κατά συνέπεια το ίδιο θα ισχύει για τη ροπή που ασκείται στο μόριο από το πεδίο του laser [Maroulis 1997, 2003]. Η καλή συμφωνία μεταξύ των πειραματικών και θεωρητικών αποτελεσμάτων, τουλάχιστον για παλμούς laser μεγάλης χρονικής διάρκειας (~3.5 ps) αποδίδεται στο γεγονός ότι η ευθυγράμμιση των μορίων πραγματοποιείται, κυρίως, πριν τον απλό ιονισμό τους και την έναρξη της διαδικασίας διάσπασης. Ωστόσο, η συγκεκριμένη προσέγγιση δεν είναι ικανοποιητική για παλμούς laser μικρής χρονικής διάρκειας (<1ps), αφού στη συγκεκριμένη περίπτωση ένα σημαντικό ποσοστό της ευθυγράμμισης πραγματοποιείται κατά τη διαδικασία διάσπασης του μοριακού δεσμού [Rosca-Pruna, F., Thesis, 2002].



Επιπλέον, το μοντέλο των Vrakking *et al* εμπεριέχει την παραδοχή ότι η ευθυγράμμιση των μορίων παύει κατά τον πολλαπλό ιονισμό τους, λόγω της μεγάλης ταχύτητας με την οποία διασπάται ο μοριακός δεσμός, σαν αποτέλεσμα της ηλεκτροστατικής άπωσης των παραγόμενων κατιόντων. Η διερεύνηση της δυνατότητας περαιτέρω ευθυγράμμισης των μορίων κατά τη διάσπαση των πολλαπλά φορτισμένων πατρικών ιόντων αποτέλεσε αντικείμενο πρόσφατης πειραματικής και θεωρητικής μελέτης [Tong 2005, Lin 2006]. Οι συγκεκριμένοι ερευνητές χρησιμοποίησαν τον όρο “ευθυγράμμιση μετά τον ιονισμό” (“Post ionization alignment”) για τη συγκεκριμένη φυσική διαδικασία, ενώ θα πρέπει να σημειωθεί ότι η ίδια διαδικασία είχε αρχικά προταθεί από τους Dietrich *et al* το 1993. Η ευθυγράμμιση κατά τη διάσπαση των πατρικών ιόντων είναι αποτέλεσμα της γωνιακής στροφορμής που επάγεται σε αυτά από το πεδίο laser. Αν  $\theta_0$  η αρχική γωνία που σχηματίζει η διεύθυνση του μοριακού δεσμού με τον άξονα πόλωσης του laser, τότε η γωνιακή στροφορμή που επάγεται στα μόρια από Gaussian παλμό χρονικής διάρκειας “ $\tau$ ” (FWHM) θα δίνεται από τη σχέση:

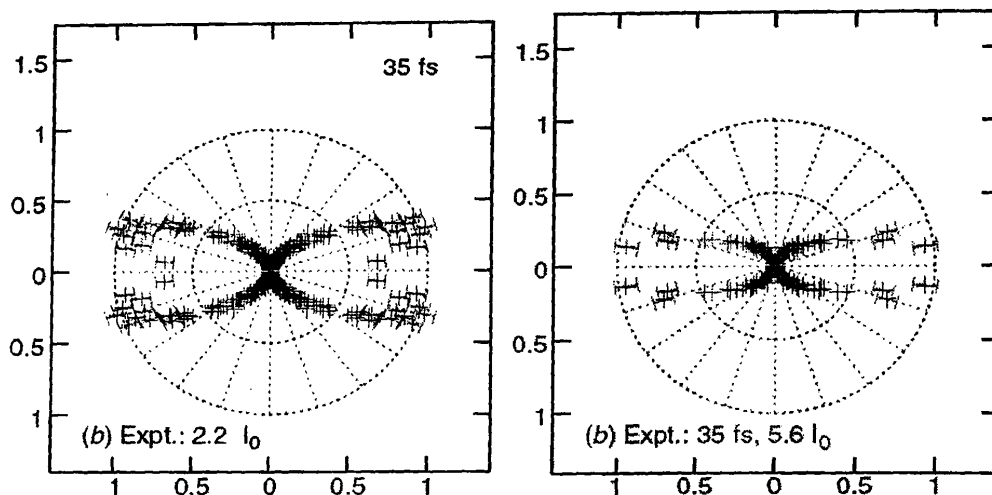
$$L = \frac{1}{4}(a_{\parallel} - a_{\perp}) \sin(2\theta_0) \int_{-\infty}^{+\infty} E_0^2(t) dt = \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}} \frac{I\tau}{8} (a_{\parallel} - a_{\perp}) \sin(2\theta_0)$$

Κατά την αλληλεπίδραση ενός πολύ στενού χρονικά παλμού laser ( $\sim 10$ fs) η ευθυγράμμιση των μορίων δεν είναι εφικτή κατά τη χρονική διάρκειά του. Αν θεωρήσουμε ότι ο διπλός ιονισμός των μορίων λαμβάνει χώρα στο μέγιστο της έντασης του παλμού laser, τότε η γωνία που θα διαγράψουν μέχρι την τελική διάσπασή τους είναι:  $\delta\theta = \int_0^{\infty} \omega dt = \int_{R_0}^{\infty} \omega \frac{dR}{u(R)} = L \sqrt{\frac{2}{\mu R_0}}$ ,

όπου  $L = \mu R^2 \omega$  και  $u(R) = \frac{dR}{dt} = \sqrt{\frac{2}{\mu}(V(R) - V(R_0))}$ , με  $V(R) \approx \frac{1}{R}$ .

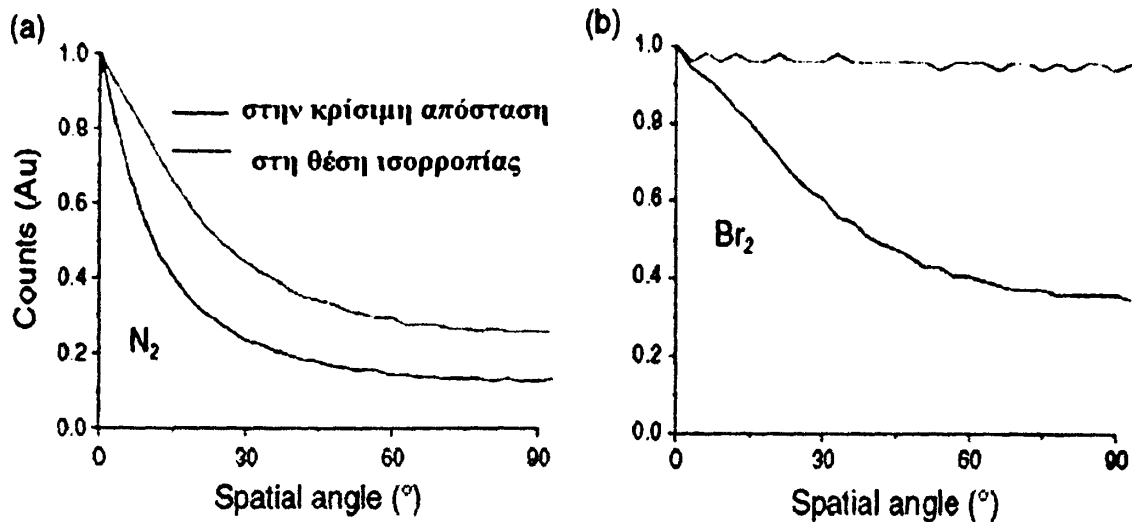
Η γωνία περιστροφής  $\delta\theta$  θα είναι ανάλογη της επαγόμενης στροφορμής και συνεπώς και της ροής ενέργειας του παλμού laser. Επομένως, αν η συνεισφορά του φαινομένου της “ευθυγράμμισης μετά τον ιονισμό” είναι σημαντική, τότε η επαγόμενη στροφορμή στα υπό διάσπαση μόρια θα αυξάνεται με την ενέργεια του παλμού laser, με αποτέλεσμα τη μείωση του εύρους των γωνιακών κατανομών των παραγόμενων θραυσμάτων. Βάση του παραπάνω απλού μοντέλου οι Tong *et al* [2005] έδωσαν μία θεωρητική ερμηνεία για την παρατηρούμενη μείωση του εύρους των γωνιακών κατανομών των θραυσμάτων  $O^+$  που προέρχονται από τη διάσπαση διπλά φορτισμένων μετασταθών πατρικών ιόντων [ $O_2^{2+}$ ] καθώς αυξάνεται η ένταση της ακτινοβολίας laser, χρονικής διάρκειας 35fs (σχήμα 1.15). Δεδομένου ότι η περίοδος περιστροφής του  $O_2$  είναι της τάξης των μερικών ps δεν αναμένεται η ευθυγράμμιση του μορίου να είναι εφικτή κατά την αλληλεπίδρασή του με laser αυτής της χρονικής διάρκειας και μάλιστα σε χαμηλές εντάσεις (πριν τον απλό ιονισμό του). Σημειώνουμε ότι στη συγκεκριμένη μελέτη λαμβάνεται υπόψη η αύξηση της ανισοτροπίας της πολωσιμότητας κατά τη διαδικασία διάσπασης, θεωρώντας ότι η σχετική αύξηση της πολωσιμότητας του μορίου κατά τη διεύθυνση του δεσμού ( $a_{\parallel}$ ) είναι ανάλογη της επιμήκυνσής του.





**Σχήμα 1.15** Οι γωνιακές κατανομές των θραυσμάτων των διπλά φορτισμένων πατρικών ιόντων  $[O_2^{2+}]$  επαγόμενες από ακτινοβολία χρονικής διάρκειας 35fs για διαφορετικές τιμές έντασης ( $I_0 = 10^{14} \text{ W/cm}^2$ ) [Tong 2005].

Δεδομένου ότι ο χρόνος που απαιτείται για τη διάσπαση των πολλαπλά φορτισμένων μορίων είναι μεγαλύτερος για μόρια που αποτελούνται από άτομα μεγάλης μάζας, εύλογα η επίδραση του φαινομένου αναμένεται να είναι πιο σημαντική για αυτά έναντι των μορίων που αποτελούνται από άτομα μικρής μάζας. Το συγκεκριμένο ερώτημα αποτέλεσε αντικείμενο πρόσφατης θεωρητικής μελέτης των Chen *et al* [2006]. Επιπλέον, στη συγκεκριμένη μελέτη δόθηκε ιδιαίτερη έμφαση στην επίδραση της αυξανόμενης ανισοτροπίας της πολωσιμότητας, που εμφανίζεται κατά την επιμήκυνση του υπό διάσπαση δεσμού, στη τελική ευθυγράμμιση των μοριακών θραυσμάτων. Ο υπολογισμός του εύρους των γωνιακών κατανομών προκύπτει μέσω της κλασικής περιγραφής της μοριακής ευθυγράμμισης σε συνδυασμό με το μοντέλο “δύο βημάτων έκρηξης Coulomb” (“two step Coulomb explosion model”), το οποίο περιγράφει τη διαδικασία ιονισμού και διάσπασης των μορίων [Chelkowski 1995]. Η εξάρτηση της ανισοτροπίας της πολωσιμότητας από το μήκος του μοριακού δεσμού θεωρείται ότι είναι η προβλεπόμενη από τους θεωρητικούς υπολογισμούς των Maroulis *et al* [1997, 2003]. Στη μελέτη αυτή το εναρκτήριο βήμα για τη διάσπαση των μορίων είναι ο διπλός ιονισμός τους, ενώ ο διαθέσιμος χρόνος για ευθυγράμμιση μετά τον ιονισμό είναι ο απαιτούμενος για την επιμήκυνση του μοριακού δεσμού στην τιμή της κρίσιμης απόστασης. Στη θέση αυτή θεωρείται ότι πραγματοποιείται ο περαιτέρω ιονισμός του υπό διάσπαση μοριακού ιόντος, γεγονός που οδηγεί στην επιτάχυνση της διαδικασίας διάσπασης και στον τερματισμό της μοριακής ευθυγράμμισης. Στο σχήμα 1.16 παρουσιάζονται οι γωνιακές κατανομές των θραυσμάτων των μορίων  $N_2$  και  $Br_2$  υπό την επίδραση παλμών laser χρονικής διάρκειας 100fs στη θέση ισορροπίας του μοριακού δεσμού και στη θέση της κρίσιμης απόστασης του πολλαπλού ιονισμού.



Σχήμα 1.16 (a) και (b) οι γωνιακές κατανομές των μορίων  $N_2$  και  $Br_2$ , αντίστοιχα, οι οποίες υπολογίζονται για παλμούς laser χρονικής διάρκειας 100 fs και έντασης  $5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ .

Όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα, η ευθυγράμμιση των μορίων κατά τη διαδικασία διάσπασης είναι πιο σημαντική για το  $Br_2$  σε σύγκριση με το  $N_2$ . Το αποτέλεσμα αυτό οφείλεται εν μέρει στο γεγονός ότι η ευθυγράμμιση του μορίου του  $N_2$  είναι εφικτή πριν τον ιονισμό του, κατά τα πρώτα χρονικά στάδια του παλμού laser, σε αντίθεση με το μόριο του  $Br_2$ . Επιπλέον, ο χρόνος που απαιτείται για τη τελική διάσπαση του  $[N_2^{2+}]$  είναι περίπου 20fs ενώ ο αντίστοιχος για το  $[Br_2^{2+}]$  είναι 120fs, δηλαδή είναι μεγαλύτερος από τη χρονική διάρκεια του παλμού laser. Επομένως, ο διαθέσιμος χρόνος για περαιτέρω ευθυγράμμιση κατά τη διαδικασία διάσπασης είναι πολύ μεγαλύτερος σε μόρια που αποτελούνται από άτομα μεγαλύτερης μάζας. Συνολικά, για τους δύο λόγους που μόλις αναφέρθηκαν η σχετική συνεισφορά της ευθυγράμμισης των θραυσμάτων των πολλαπλά φορτισμένων πατρικών ιόντων κατά τη διαδικασία διάσπασής τους είναι σημαντικότερη για μόρια που αποτελούνται από άτομα μεγαλύτερης μάζας. Τέλος, σύμφωνα με τα αποτελέσματα της ίδιας μελέτης, η επίδραση του φαινομένου της μοριακής ευθυγράμμισης κατά τη διαδικασία διάσπασης ενοείται με παλμούς laser μικρής χρονικής διάρκειας, καθώς και σε μεγάλες εντάσεις πεδίου, αφού κατά αυτό τον τρόπο μειώνεται ο διαθέσιμος χρόνος για την αποτελεσματική ευθυγράμμιση του μορίου πριν τον ιονισμό του (π.χ. 20fs για το  $N_2$ ).

Οι διαδικασίες που περιγράφηκαν στην παράγραφο αυτή αφορούν όπως είδαμε αποκλειστικά διατομικά μόρια, ενώ η πειραματική μελέτη υπό το φως των τελευταίων θεωρητικών προβλέψεων περιλαμβάνει μόλις ένα μικρό αριθμό εργασιών. Η βιβλιογραφία με θέμα την ευθυγράμμιση πολυατομικών μορίων περιλαμβάνει κυρίως μελέτες σε σχετικά χαμηλές εντάσεις ( $< 10^{12} \text{ W/cm}^2$ ) laser, στις οποίες δεν προκαλείται η φωτοδιάσπαση των μορίων. Η αντίστοιχη βιβλιογραφία όσον αφορά πολυατομικά μόρια και την αλληλεπίδρασή τους με εντάσεις ακτινοβολίας ικανές να προκαλέσουν τον πολλαπλό ιονισμό και την διάσπασή τους, περιορίζεται αποκλειστικά σε πειραματικές μελέτες.

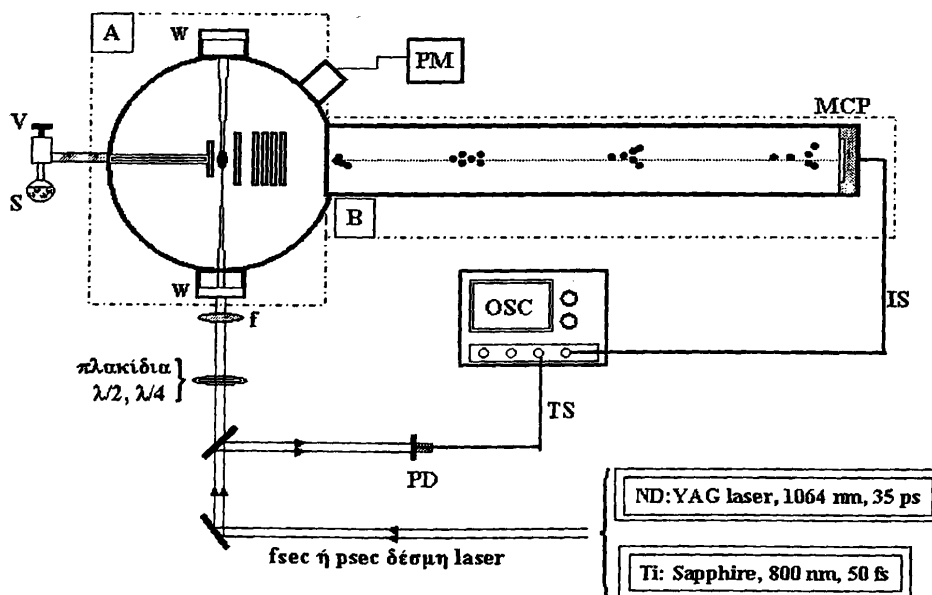


ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Η μελέτη της ευθυγράμμισης των μορίων πραγματοποιείται μέσω της καταγραφής των ιοντικών θραυσμάτων των απλά και πολλαπλά φορτισμένων πατρικών ιόντων και ειδικότερα της γωνιακής κατανομής των παραγόμενων θραυσμάτων ως προς τον άξονα πόλωσης του laser. Στα πειράματα αυτά τόσο η ευθυγράμμιση των υπό μελέτη μορίων όσο και η παραγωγή των ιοντικών τους θραυσμάτων οφείλεται στην αλληλεπίδρασή τους με μία δέσμη laser. Με τον όρο ισχυρά πεδία laser αναφερόμαστε σε εντάσεις πεδίου ( $>10^{13} \text{W/cm}^2$ ) για τις οποίες το πλάτος του ηλεκτρικού πεδίου είναι συγκρίσιμο με το εσωτερικό πεδίο που συγκρατεί τα ηλεκτρόνια στα άτομα / μόρια. Για την επίτευξη των εντάσεων αυτών απαιτείται η εστίαση της δέσμης laser με τη χρήση σφαιρικών κατόπτρων ή φακών κατάλληλης εστιακής απόστασης.

Τμήμα της πειραματικής διαδικασίας που αφορά στην αλληλεπίδραση των μορίων με παλμούς fs χρονικής διάρκειας πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο TOPS (Terahertz to optical pulse source), στο Πανεπιστήμιο Strathclyde της Γλασκόβης. Ωστόσο, το μεγαλύτερο τμήμα της εργασίας πραγματοποιήθηκε στο Κέντρο Εφαρμογών laser του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων με τη χρήση ps παλμών laser και τη χρήση γραμμικού φασματογράφου μάζας (linear TOF).

Οι πειραματικές διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν για τα πειράματα με ps και fs παλμούς Laser έχουν παρόμοια βασικά χαρακτηριστικά, τα οποία παρουσιάζονται χωρίς ιδιαίτερη λεπτομέρεια στο σχήμα 2.1 Τα επιμέρους τμήματα των πειραματικών διατάξεων που χρησιμοποιήθηκαν περιγράφονται αναλυτικά στη συνέχεια:



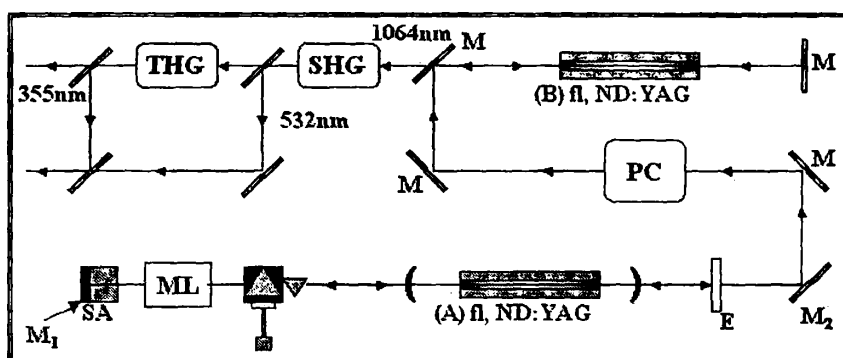
**Σχήμα 2.1** Σχηματική αναπαράσταση των πειραματικών διατάξεων. Διάταξη φασματογράφου μάζας χρόνου πτήσης (TOF-MS). W: παράθυρο, f: φακός, λ/2 – λ/4: πλακίδια ελέγχου της διεύθυνσης και της ελλειπτικότητας του laser, PD: φωτοδίοδος (photodiode), TS: σήμα σκανδαλισμού (trigger signal), MCP: πολυκαναλικός

ανιχνευτής ιόντων (multichannel plate), IS: ιοντικό σήμα (ionization signal), OSC: παλμογράφος (oscilloscope), V: βαλβίδα, S μοριακό δείγμα, PM: μετρητής πίεσης, συστήματα laser : ND: YAG (διάταξη KEL Πανεπιστημίου Ιωαννίνων) και Ti:Sapphire (διάταξη TOPS laboratory of Strathclyde University).

## 2.1 Διάταξη παλμικού συστήματος laser χρονικής διάρκειας 35ps.

Τα πειράματα με ps παλμούς laser πραγματοποιήθηκαν στο Κέντρο Εφαρμογών laser του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Το Laser που χρησιμοποιήθηκε είναι ένα ND:YAG ps laser σύστημα της εταιρείας Quantel (Μοντέλο YG 9001C), τα κυριότερα μέρη του οποίου παρουσιάζονται στο σχήμα 2.2.

Το ενεργό υλικό του συγκεκριμένου συστήματος είναι ένας κρύσταλλος Nd:YAG (Neodimium: Yttrium Aluminium Garnet), ο οποίος ενεργοποιείται από δύο λυχνίες έκλαμψης (flashlamps) σε συχνότητα λειτουργίας 10Hz. Τόσο το ενεργό υλικό όσο και οι λυχνίες έκλαμψης ψύχονται μέσω ενός κλειστού κυκλώματος αποιονισμένου νερού σταθερής θερμοκρασίας (~18°). Το σύνολο των παραπάνω στοιχείων απαρτίζουν τις δύο κεφαλές laser, οι οποίες επισημαίνονται στο σχήμα με τα γράμματα A και B.



Σχήμα 2.2 Συσκευή παραγωγής ps παλμών στο Κέντρο Εφαρμογών laser του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Η κεφαλή A είναι τοποθετημένη στο εσωτερικό της οπτική κοιλότητας και αποτελεί τον ταλαντωτή του laser (oscillator), ο οποίος περιλαμβάνει μία σειρά οπτικών στοιχείων που περιγράφονται στη συνέχεια: τα κάτοπτρα  $M_1$  και  $M_2$  ανακλαστικότητας 100% και 17%, αντίστοιχα, στα 1064nm. Το συμβολομετρικό πλακίδιο E (etalon), τα χαρακτηριστικά του οποίου καθορίζουν σε συνδυασμό με το μήκος της κοιλότητας την τελική χρονική διάρκεια του παλμού laser. Επιπλέον, η χρήση ενός συστήματος αντιπαράλληλων πρισμάτων (ΑΠ) συντελεί στην ακριβή ρύθμιση του οπτικού δρόμου στο εσωτερικό της κοιλότητας. Η διάδοση της ακτινοβολίας φθορισμού του ενεργού υλικού στο εσωτερικό του ταλαντωτή σε συνδυασμό με τη διάταξη εγκλειδωσης ρυθμών ML (Mode-locking) δημιουργεί ένα συρμό παλμών laser (αριθμός παλμών 10-15) καθένας εκ των οποίων έχει χρονική διάρκεια ps. Η εγκλειδωση των ρυθμών του ταλαντωτή πραγματοποιείται ενεργητικά με την εφαρμογή κατάλληλης τάσης στο ηλεκτροπτικό στοιχείο ML (modulator), αλλά και παθητικά με τη παρουσία του κορέσιμου απορροφητή SA (saturable absorber) στο εσωτερικό της κοιλότητας του laser. Χρησιμοποιώντας etalon διαφορετικού πάχους και ρυθμίζοντας κατάλληλα τη θέση των πρισμάτων μπορούμε να επιλέξουμε τη χρονική διάρκεια των παλμών laser μεταξύ των τιμών 35, 50, 150 και 200ps.



Στη συνέχεια πραγματοποιείται η επιλογή ενός εκ των ps παλμών του συρμού με την εφαρμογή παλμού υψηλής τάσης στον ηλεκτροπτικό κρυστάλλο PS (rockels-cell). Ο συγχρονισμός του παλμού υψηλής τάσης με το συρμό των παλμών laser ελέγχεται εξωτερικά με τη βοήθεια ενός γρήγορου παλμογράφου και ρυθμίζεται κατά τέτοιο τρόπο ώστε η ενέργεια του επιλεγμένου παλμού να είναι  $\sim 0.4\text{mJ}$ . Ο επιλεγμένος παλμός οδηγείται με τη χρήση κατόπτρων στο εσωτερικό της κεφαλής B, ενώ οι λυχνίες έκλαμψης συγχρονίζονται έτσι ώστε να αντλούν το ενεργό της υλικό κατά το πέρασμα του επιλεγμένου παλμού από το εσωτερικό του. Περνώντας δύο φορές από την κεφαλή B ο παλμός laser ενισχύεται και φθάνει σε τελική ενέργεια  $100\text{mJ}$ .

Τέλος, με τη χρήση κρυστάλλων παραγωγής αρμονικών καθίσταται δυνατή η παραγωγή ps παλμών στα  $532\text{nm}$  και  $355\text{nm}$  με μέγιστη ενέργεια ανά παλμό  $60\text{mJ}$  και  $18\text{mJ}$ , αντίστοιχα. Η παραγόμενη δέσμη laser σε όλα τα μήκη κύματος είναι κυκλική με διάμετρο  $8\text{mm}$ , ενώ το χωρικό και χρονικό της προφίλ είναι Γκαουσιανής μορφής.

## 2.2 Διάταξη του παλμικού συστήματος laser χρονικής διάρκειας 50fs.

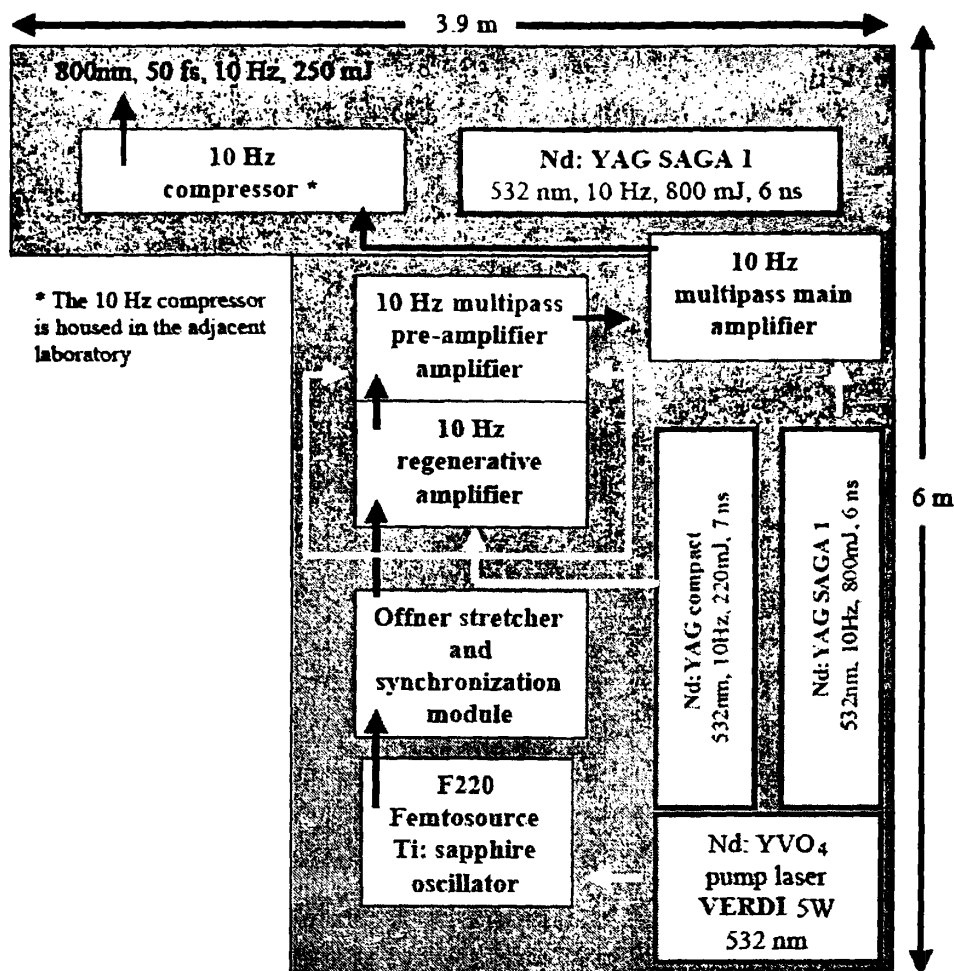
Τα πειράματα με fs παλμούς laser πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο TOPS του Πανεπιστημίου Strathclyde (Γλασκόβη, Σκωτία). Ο ταλαντωτής του συστήματος αποτελείται από ένα Ti: Sapphire (Femtosource F220) σύστημα, το οποίο αντλείται από ένα Nd:WO<sub>4</sub> laser συνεχούς λειτουργίας, μήκους κύματος  $532\text{nm}$  και ισχύος  $5\text{W}$ .

Το σύστημα αυτό παράγει παλμούς με συχνότητα λειτουργίας  $82\text{MHz}$ , χρονικής διάρκειας  $20\text{fs}$  και ενέργειας  $7\text{η}$  ανά παλμό. Η ενίσχυση των παλμών πραγματοποιείται μέσω της τεχνικής "Chirped Pulse Amplification". Αρχικά ο παλμός χρονικής διάρκειας  $20\text{fs}$  διευρύνεται στο χρόνο (Chirped) με τη χρήση διάταξης αντιπαράλληλων φραγμάτων περίθλασης, τα οποία διαφοροποιούν τον οπτικό δρόμο των επιμέρους μηκών κύματος του φασματικού εύρους του αρχικού παλμού. Η δέσμη των διευρυμένων παλμών αποκτά χρονική διάρκεια  $\sim 200\text{ps}$  και στη συνέχεια ενισχύεται κατά το πολλαπλό πέρασμά της από ένα Ti: Sapphire ενισχυτή, ο οποίος αντλείται από τη δεύτερη αρμονική ενός Nd:YAG (Compact) συστήματος laser, συχνότητας λειτουργίας  $10\text{Hz}$ , χρονικής διάρκειας  $7\text{ns}$  και ενέργειας  $220\text{mJ}$  ανά παλμό. Προκειμένου η δέσμη να αποκτήσει τα τελικά της χαρακτηριστικά χρησιμοποιούνται δύο επιπλέον Ti: Sapphire ενισχυτές. Ο πρώτος (pre-amplifier) χρησιμοποιείται σαν προενισχυτής, ο οποίος αντλείται από το ίδιο Nd:YAG (Compact) laser σύστημα. Ο δεύτερος αποτελεί το βασικό ενισχυτή και αντλείται από τη δεύτερη αρμονική ενός Nd:YAG (SAGA) συστήματος laser, συχνότητας  $10\text{Hz}$ , χρονικής διάρκειας  $6\text{ns}$  και ενέργειας  $800\text{mJ}$  ανά παλμό. Μετά την ενίσχυσή τους οι

παραγόμενοι παλμοί laser συμπιέζονται χρονικά με τη χρήση ενός ανάλογου συστήματος φραγμάτων περίθλασης (Compressor). Η τελική παραγόμενη δέσμη laser έχει συχνότητα λειτουργίας  $10\text{Hz}$ , ενώ αποτελείται από παλμούς χρονικής διάρκειας  $60\text{fs}$  και μήκους κύματος  $800\pm 10\text{nm}$ . Η ενέργεια ανά παλμό laser είναι  $250\text{mJ}$ , ενώ η διάμετρος της δέσμης



είναι 45mm. Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο TOPS χρησιμοποιήθηκε τμήμα της δέσμης laser, διαμέτρου 12mm και μέγιστης ενέργειας 9mJ.



Σχήμα 2.3 Σχηματική αναπαράσταση του συστήματος παραγωγής femtosecond παλμών

### 2.3 Χωρική κατανομή της έντασης της εστιασμένης δέσμης.

Θεωρώντας ότι η δέσμη laser έχει Γκαουσιανή μορφή και ότι διαδίδεται κατά τον άξονα 'z', η ένταση του παλμού σε επίπεδο κάθετο στην διεύθυνση διάδοσης θα περιγράφεται μαθηματικά από την ακόλουθη εξίσωση:

$$I(r, z) = I_0 \cdot e^{-\frac{2r^2}{d^2}},$$

όπου  $d$  η διάμετρος της δέσμης και  $r$  η απόσταση ως προς τον άξονα  $z$ .

Αντίστοιχα, η κατανομή της έντασης στο χώρο της εστιασμένης δέσμης περιγράφεται από τη σχέση [Posthumus 1998]:

$$I(r, z) = I_{focus} \cdot \frac{\omega_0^2}{\omega(z)^2} \cdot e^{-\frac{2r^2}{\omega(z)^2}},$$

όπου:  $\omega_o$ : η διάμετρος της δέσμης στη θέση εστίασης ( $z = 0$ ), (η οποία συνδέεται με την εστιακή απόσταση ( $f$ ) του φακού ή κατόπτρου και το μήκος κύματος ( $\lambda$ ) του laser, μέσω της σχέσης:  $\omega_o = 1.22 \frac{\lambda \cdot f}{d}$ ).

$I_{focus}$ : η ένταση της δέσμης στην περιοχή της ελάχιστης διαμέτρου  $\omega_o$  (η τιμή της εξαρτάται από την ισχύ του παλμού σύμφωνα με την ακόλουθη σχέση:  $I_{focus} = \frac{E}{\Delta t \cdot \pi(\omega_o/2)^2}$ , όπου  $E$

και  $\Delta t$  η ενέργεια και η χρονική διάρκεια του παλμού laser).

$\omega_z$ : η διάμετρος της δέσμης στη θέση  $z$  (η οποία εξαρτάται από τα παραπάνω χαρακτηριστικά σύμφωνα με τη σχέση:  $\omega_z = \omega_o \cdot \sqrt{1 + \left(\frac{\lambda \cdot z}{\pi \omega_o^2}\right)^2}$ ).

Εφαρμόζοντας τις παραπάνω σχέσεις μπορούμε να υπολογίσουμε τον όγκο της εστίας μέσα στον οποίο η ένταση του laser παίρνει τιμές μεγαλύτερες μιας ελάχιστης τιμής  $I_{min}$ , σύμφωνα με την τελική σχέση:

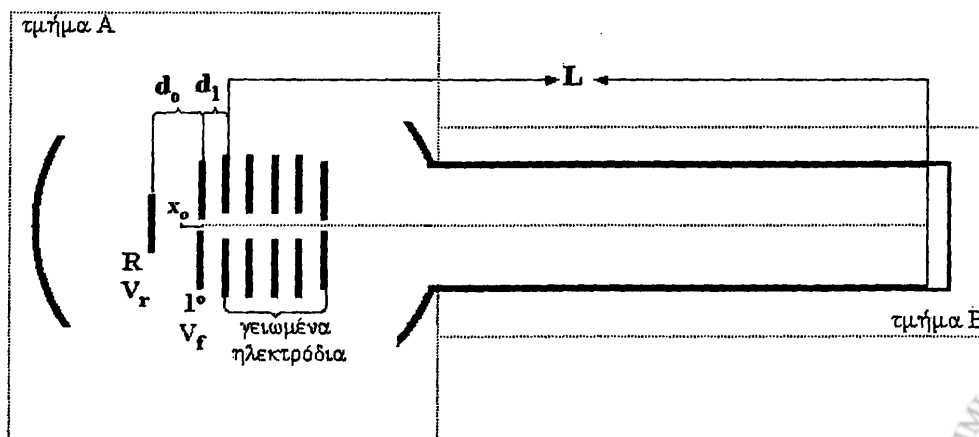
$$V(I) = \pi \omega_o^2 Z_R \left( \frac{4}{3} i^{0.5} + \frac{2}{9} i^{1.5} - \frac{4}{3} \arctan(i^{0.5}) \right),$$

όπου  $i = \frac{I_{focus} - I_{min}}{I_{min}}$  και  $Z_R = \pi \cdot \omega_o^2 / \lambda$  (μήκος Rayleigh) η απόσταση  $z$  για την οποία η

ένταση της ακτινοβολίας πάνω στη διεύθυνση διάδοσης είναι η μισή της μέγιστης τιμής  $I_{focus}$  [Posthumus 1998].

#### 2.4 Φασματογράφος μάζας χρόνου πτήσης του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Η διάταξη του φασματογράφου μάζας χρόνου πτήσης που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα με παλμούς laser ps χρονικής διάρκειας παρουσιάζεται αναλυτικότερα στο ακόλουθο σχήμα. Το τμήμα A του φασματογράφου μάζας αποτελείται από θάλαμο κενού κυλινδρικού σχήματος, διαμέτρου 25cm, το ύψος του οποίου σε κατακόρυφη διεύθυνση είναι περίπου 40cm. Μέσα στο χώρο αυτό υπάρχει μία σειρά από οπτικά ιόντων, που αποσκοπούν στη συλλογή και εστίαση αυτών στη θέση όπου βρίσκεται ο ανιχνευτής ιόντων.



Σχήμα 2.4 Βασικές περιοχές του φασματογράφου μάζας χρόνου πτήσης.



Η απόσταση μεταξύ του πρώτου και δεύτερου ηλεκτροδίου, τα οποία στη συνέχεια θα αναφέρονται ως απωθητής (repeler) και 1<sup>ο</sup> οπτικό, είναι 1.81cm. Με την εφαρμογή κατάλληλων τάσεων στον απωθητή ( $V_r$ ) και στο 1<sup>ο</sup> οπτικό ( $V_f$ ) δημιουργείται μεταξύ τους ηλεκτρικό πεδίο  $E_o = \frac{V_r - V_f}{d_o}$ , το οποίο επιταχύνει τα θετικά φορτισμένα ιόντα στην

κατεύθυνση του ανιχνευτή ( $V_r > V_f$ ). Τα υπόλοιπα ηλεκτρόδια είναι γειωμένα. Κατά αυτό τον τρόπο δημιουργείται ένα δεύτερο ηλεκτρικό πεδίο μεταξύ πρώτου και δεύτερου οπτικού:  

$$E_i = \frac{V_f}{d_i}.$$

Η δέσμη laser εστιάζεται μεταξύ του απωθητή και πρώτου οπτικού, ενώ τα παραγόμενα ιόντα επιταχύνονται από το σύνολο των πεδίων  $E_o$  και  $E_i$  και εισέρχονται στο τμήμα Β του φασματογράφου, όπου ταξιδεύουν ελεύθερα από πεδία laser. Το τμήμα Β αποτελείται από θάλαμο κυλινδρικού σχήματος διαμέτρου 15cm και μήκους κατά την οριζόντια διάσταση  $L \sim 150$ cm.

Υποθέτοντας, ότι η εστιασμένη δέσμη laser απέχει απόσταση  $x_o$  από το πρώτο οπτικό, τότε το συνολικό πεδίο που επιταχύνει ιόντα φορτίου  $q$  θα δίνεται από τη σχέση:

$$V_c = V_f + \frac{V_r - V_f}{d_o} \cdot x_o.$$
 Επομένως, η κινητική ενέργεια που αποκτούν μέχρι την έξοδό τους

στον ελεύθερο χώρο είναι:  $T_E = q \cdot V_c$ , ενώ η αντίστοιχη ταχύτητα είναι:  $U_E = \left(\frac{2q}{m}\right)^{1/2} V_c^{1/2}$ ,

όπου  $m$  η μάζα των ιόντων. Ο χρόνος πτήσης στον ελεύθερο χώρο είναι:

$$t_E = \frac{L}{U_E} = \left(\frac{m}{2q}\right)^{1/2} \cdot \frac{L}{V_c^{1/2}}. \quad \underline{2.4.1}$$

Αντίστοιχα, ο χρόνος πτήσης μεταξύ πρώτου και δεύτερου οπτικού είναι:

$$t_o = \left(\frac{m}{2q}\right)^{1/2} \left\{ \left( \frac{2x_o}{(E_o x_o)^{1/2}} \right) + \left( \frac{2d_i}{(E_o x_o + E_i d_i)^{1/2} + (E_o x_o)^{1/2}} \right) \right\}. \quad \underline{2.4.2}$$

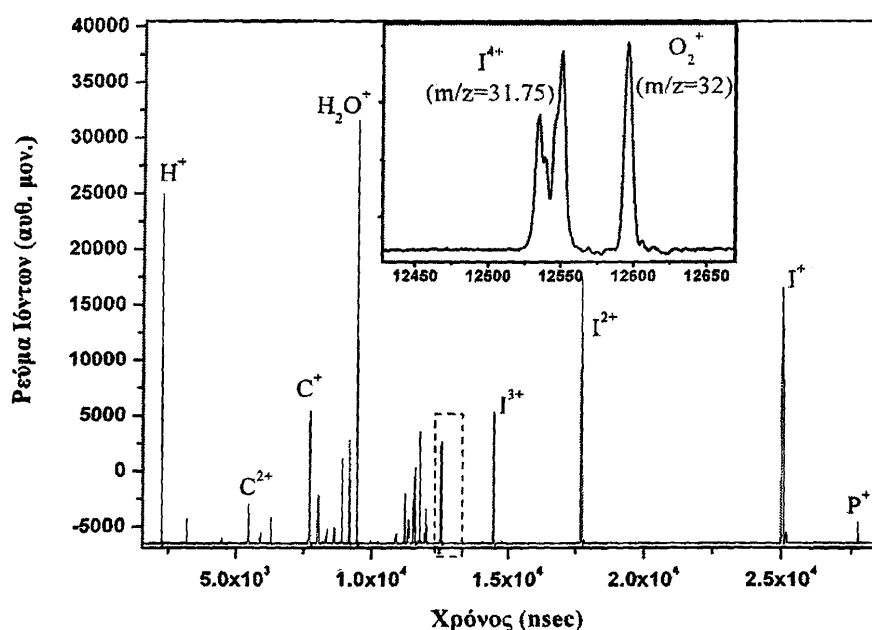
Ο συνολικός χρόνος πτήσης των ιόντων ( $t_{fl}$ ) μέχρι την τελική ανίχνευσή τους αποτελεί το άθροισμα των  $t_E$  και  $t_o$  και είναι εύκολο να διαπιστώσει κανείς ότι είναι ανάλογος της τετραγωνικής ρίζας της μάζας τους και αντιστρόφως ανάλογος της τετραγωνικής ρίζας του φορτίου τους. Δηλαδή:  $t_{fl} = a(m/z)^{1/2}$ , όπου  $m$  η μάζα των ιόντων,  $z$  η πολλαπλότητα του φορτίου και  $a$  η σταθερά χρόνου, η οποία καθορίζεται από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του φασματογράφου, τις τάσεις λειτουργίας των οπτικών ιόντων και από τη θέση της εστίας της δέσμης laser.

Κατά αυτό τον τρόπο τα ιόντα που δημιουργούνται στο χώρο εστίας επιταχύνονται από το πεδίο των οπτικών ιόντων και αφού διανύσουν τον ελεύθερο χώρο καταλήγουν στο ανιχνευτικό σύστημα του φασματογράφου, το οποίο στη συγκεκριμένη περίπτωση είναι ένας διπλός πολυκαναλικός ανιχνευτής (El-Mul Multichannel plates (MCP) με τυπικές τιμές



απολαβής  $10^6$ ). Το παραγόμενο ηλεκτρικό σήμα καταγράφεται από ένα ψηφιακό παλμογράφο (LeCroy 9310C, 400MHz, 100Ms/s ή Agilent 85630B, 600MHz, 4Gs/s) και αποθηκεύεται τελικά σε υπολογιστή. Ενδεικτικά, παραθέτουμε στο σχήμα 2.5 το φάσμα μάζας του ιωδο-αιθανίου όπως έχει καταγραφεί με την πειραματική διάταξη των Ιωαννίνων. Η αντιστοίχιση των επιμέρους κορυφών σε συγκεκριμένα ατομικά και μοριακά θραύσματα πραγματοποιείται μέσω του υπολογισμού της σταθεράς χρόνου  $a$ , λαμβάνοντας υπόψη το χρόνο πτήσης μιας γνωστής μάζας (π.χ. του πατρικού ιόντος  $m/z=156$ , ή και του  $H_2O^+$   $m/z=18$ ).

Η διακριτική ικανότητα του φασματογράφου μάζας, δηλαδή η δυνατότητά του να διαχωρίζει ιόντα διαφορετικού λόγου  $m/z$  εκφράζεται από το λόγο  $m/\Delta m$ , όπου  $\Delta m$  το εύρος τιμών της μάζας  $m$ . Διαφορίζοντας τη σχέση  $t_f = a(m/z)^{1/2}$  προκύπτει:  $\frac{m}{\Delta m} = \frac{t}{\Delta t}$ , όπου  $\Delta t$  είναι το εύρος της αντίστοιχης κορυφής στο μισό του μέγιστου ύψους της (FWHM). Ενδεικτικά, αναφέρουμε τιμές της διακριτικής ικανότητας του



Σχήμα 2.5 Φάσμα μάζας του μορίου του ιωδο-αιθανίου επαγόμενο κατά την αλληλεπίδρασή του με 35ps παλμούς laser, μήκους κύματος 1064nm και έντασης  $\sim 2 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$ . Με  $P^+$  συμβολίζεται το μητρικό ιόν του μορίου.

φασματογράφου για το φάσμα του σχήματος. Για το πατρικό ιόν ( $m/z=156$ ) η διακριτική ικανότητα του φασματογράφου είναι 1300, ενώ για τις κορυφές  $O_2^+$  ( $m/z=32$ ) και  $H_2O^+$  οι αντίστοιχες τιμές είναι 900 και 590. Η υψηλή διακριτική ικανότητα του φασματογράφου μάζας είναι αποτέλεσμα του μεγάλου μήκους του ελεύθερου χώρου καθώς και της τοποθέτησης δύο οπών διαμέτρου 1mm στο πρώτο και στο τελευταίο οπτικό ιόντων, τα οποία απέχουν απόσταση  $\sim 10\text{cm}$ . Κατά αυτό τον τρόπο περιορίστηκε η περιοχή της εστίας από την οποία είναι δυνατή η καταγραφή παραγόμενων ιόντων. Όπως είδαμε νωρίτερα, στην παράγραφο 2.3, κατά την εστίαση δέσμης μήκους κύματος 1064nm, με την χρήση κατόπτρου εστιακής απόστασης 35mm και κατάλληλης ενέργειας ανά παλμό είναι δυνατή η επίτευξη μέγιστης τιμής έντασης  $I_{focus}=2 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$ . Στην περίπτωση αυτή η παραγωγή ιόντων είναι δυνατή σε απόσταση  $Z=\pm 0.8\text{cm}$  ως προς το σημείο μέγιστης εστίασης ( $Z=0\text{cm}$ ), όπου η

ένταση της ακτινοβολίας είναι περίπου  $10^{13} \text{ W/cm}^2$ . Τα ιοντικά θραύσματα που παράγονται σε αυτές τις περιοχές της εστίας χρειάζονται περισσότερο χρόνο προκειμένου να φθάσουν στον ανιχνευτή σε σχέση με αυτά που παράγονται στη θέση  $Z=0\text{cm}$ , με αποτέλεσμα τη διαπλάτυνση των καταγραφόμενων κορυφών στους μεγαλύτερους χρόνους και τη μείωση της διακριτικής ικανότητας του φασματογράφου μάζας. Επομένως, η χρήση των οπτικών ιόντων διαμέτρου  $1\text{mm}$  περιορίζει την απόσταση κατά τον άξονα διάδοσης της δέσμης (άξονας  $Z$ ) από την οποία είναι δυνατή η καταγραφή ιοντικού σήματος βελτιώνοντας κατά αυτό τον τρόπο τη διακριτική ικανότητα του φασματογράφου μάζας.

Επιπλέον, η δυνατότητα διάκρισης μεταξύ ιοντικών θραυσμάτων με παραπλήσιες τιμές λόγου  $m/z$  εξαρτάται από την κινητική ενέργεια που αποκτούν αυτά κατά την διαδικασία διάσπασής των αντίστοιχων πατρικών ιόντων. Στο ένθετο σχήμα του φάσματος μάζας παρουσιάζονται οι κορυφές  $I^{4+}$  θραύσματος του ιώδο-αιθανίου και του απλά φορτισμένου μοριακού οξυγόνου  $O_2^+$  το οποίο παρουσιάζεται λόγω της παρουσίας ατμοσφαιρικού αέρα στο χώρο αλληλεπίδρασης. Κατά την διαδικασία απλού ιονισμού του ουδέτερου  $O_2$  η περίσσεια ενέργειας που προσφέρεται από το πεδίο του laser μετατρέπεται σχεδόν εξολοκλήρου σε κινητική ενέργεια του εκπεμπόμενου ηλεκτρονίου. Επομένως, κατά την διαδικασία παραγωγής του το κατιόν οξυγόνου έχει σχεδόν μηδενική ενέργεια με αποτέλεσμα το χρονικό εύρος της αντίστοιχης καταγραφόμενης κορυφής να είναι της τάξης των  $8\text{ns}$ . Το ίδιο ισχύει και για το πατρικό ιόν του ιώδο-αιθανίου (εύρος  $9\text{ns}$ ). Αντιθέτως, τα πολλαπλά φορτισμένα ατομικά και μοριακά θραύσματα προέρχονται συνήθως από τη διάσπαση πολλαπλά φορτισμένων πατρικών μοριακών ιόντων, με αποτέλεσμα αυτά να παράγονται με μεγάλες κινητικές ενέργειες σαν αποτέλεσμα της ηλεκτροστατικής δυναμικής ενέργειας Coulomb των γεννητόρων τους. Η παραγωγή θραυσμάτων μεγάλης κινητικής ενέργειας είναι συνυφασμένη με την εμφάνιση κορυφών σύνθετης μορφής όπως αυτής του  $I^{4+}$  στο παραπάνω φάσμα. Συγκεκριμένα, η κορυφή του  $I^{4+}$  αποτελείται κυρίως από δύο συνιστώσες οι οποίες φθάνουν στον ανιχνευτή με μια χρονική διαφορά  $\Delta t$  μεταξύ τους. Τα ιόντα που φθάνουν γρηγορότερα στο ανιχνευτικό σύστημα αντιστοιχούν στα ατομικά θραύσματα που παράγονται με τη διεύθυνση της ταχύτητάς τους παράλληλη προς τον άξονα ανίχνευσης και κατεύθυνση προς τον ανιχνευτή. Η συνιστώσα αυτή θα αναφέρεται στη συνέχεια ως “forward” σύμφωνα με τη διεθνή βιβλιογραφία. Τα ιόντα που φθάνουν καθυστερημένα στον ανιχνευτή αντιστοιχούν σε ιόντα που αρχικά παράγονται με αντίθετη κατεύθυνση ταχύτητας ως προς αυτόν, ενώ η χρονική καθυστέρησή τους  $\Delta t$  ως προς τη “forward” συνιστώσα είναι ο χρόνος που απαιτείται προκειμένου το πεδίο επιτάχυνσης  $E_0$  μεταξύ απωθητή και πρώτου οπτικού να αναστρέψει τη φορά κίνησης τους. Αντίστοιχα, η συνιστώσα αυτή θα αναφέρεται στη συνέχεια ως “backward”. Με βάση τους νόμους κλασικής φυσικής εύκολα μπορεί να δείξει κανείς ότι η χρονική καθυστέρηση  $\Delta t$  στο χρόνο πτήσης μεταξύ των “backward” και “forward” συνιστωσών δίνεται από τη σχέση:

$$\Delta t = \frac{\sqrt{8E_{kin}m}}{qE_0}, \text{ όπου } q, m \text{ και } E_{kin} \text{ το φορτίο, η μάζα και η κινητική ενέργεια των}$$

θραυσμάτων. Λύνοντας την παραπάνω σχέση ως προς την ενέργεια καταλήγουμε στη σχέση





βάση της οποίας υπολογίζονται οι κινητικές ενέργειες των ιοντικών θραυσμάτων σε πληθώρα εργασιών στην βιβλιογραφία, καθώς και στην παρούσα εργασία:

$$E_{kin} (eV) = 9.65 \times 10^{-7} \cdot \frac{\Delta t^2 (ns) \cdot z^2 \cdot E_o^2 \left( \frac{V}{cm^2} \right)}{8 \cdot m(au)}, \quad 2.4.3$$

όπου  $z$  η πολλαπλότητα του φορτίου του ιόντος. Δεδομένης της διακριτικής ικανότητας του παλμογράφου (1ns) η διαφορά δυναμικού μεταξύ του απωθητή και του πρώτου οπτικού και κατά συνέπεια η τιμή του  $E_o$  επιλέχθηκε κατά τέτοιο τρόπο, ώστε να εξασφαλίζεται ικανοποιητική ακρίβεια στην έμμεση μέτρηση των κινητικών ενεργειών και ταυτόχρονα η δυνατότητα διάκρισης μεταξύ κορυφών παραπλήσιου λόγου ( $m/z$ ), όπως φαίνεται στο σχήμα 2.5 για τα ιόντα  $I^{4+}$  ( $m/z=31.75$ ) και  $O_2^+$  ( $m/z=32$ ).

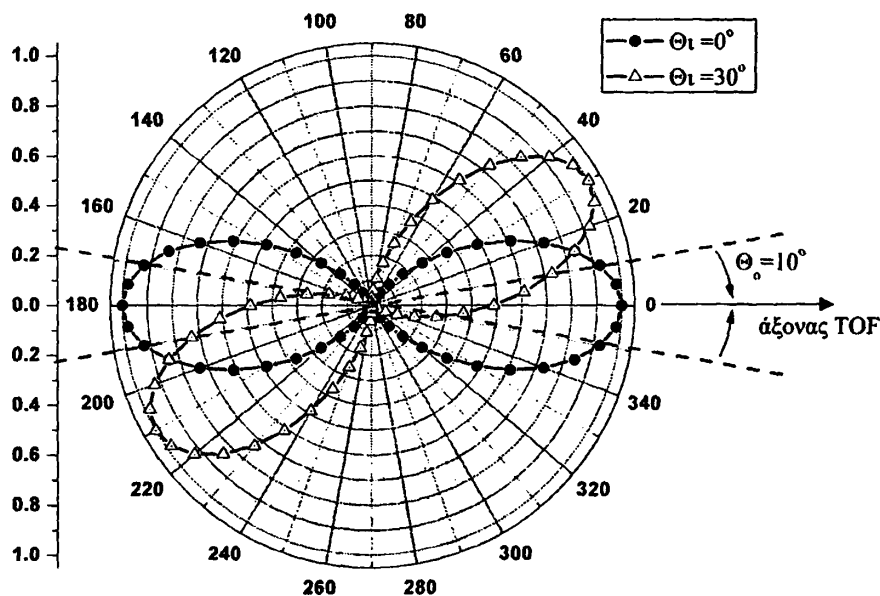
#### 2.4.1 Καταγραφή γωνιακών κατανομών των παραγόμενων ιόντων.

Πέραν της διακριτικής ικανότητας του φασματογράφου μάζας, εξίσου σημαντική για την παρούσα εργασία είναι η γωνιακή διακριτική ικανότητά του. Η γωνιακή διακριτική ικανότητα του φασματογράφου μάζας για συγκεκριμένο ιόν ορίζεται μέσω της γωνίας αποδοχής, δηλαδή της μέγιστης γωνίας ( $\theta_o$ ) που μπορεί να σχηματίζει η διεύθυνση ταχύτητας του με τον άξονα του φασματογράφου προκειμένου να φθάσει αυτό τελικά στον ανιχνευτή. Η σημασία του συγκεκριμένου χαρακτηριστικού του φασματογράφου μάζας για την πραγματοποίηση της μελέτης της μοριακής ευθυγράμμισης θα εξηγηθεί στη συνέχεια χρησιμοποιώντας για ευκολία το παράδειγμα ενός διατομικού μορίου (AB). Η αλληλεπίδραση των μορίων με την ακτινοβολία laser οδηγεί στην παραγωγή απλά ή και πολλαπλά φορτισμένων μοριακών ιόντων, η διάσπαση των οποίων έχει σαν αποτέλεσμα την παραγωγή μίας κατανομής ιοντικών θραυσμάτων ( $A^{k+}$ ,  $B^{l+}$  από τη διάσπαση του  $[AB]^{(k+l)+}$ ) ως προς τον άξονα πόλωσης του laser. Η παραγόμενη κατανομή των θραυσμάτων είναι χαρακτηριστική της ευθυγράμμισης των αντίστοιχων πατρικών μοριακών ιόντων πριν ή και κατά τη διαδικασία διάσπασής τους. Η εξάρτηση από τις συνθήκες ακτινοβολίας των χαρακτηριστικών της κατανομής, δηλαδή του εύρους και του λόγου της μέγιστης ως προς την ελάχιστη τιμή της, αποτελεί το κριτήριο διάκρισης μεταξύ των μηχανισμών της Γεωμετρικής ή και Δυναμικής ευθυγράμμισης. Προκειμένου να προσδιορισθούν τα χαρακτηριστικά της κατανομής στέφουμε κατά βήματα το διάνυσμα πόλωσης του laser ως προς τη σταθερή διεύθυνση ανίχνευσης και καταγράφουμε τα αντίστοιχα φάσματα μάζας. Η στροφή της διεύθυνσης πόλωσης του laser σε κάθε μήκος κύματος πραγματοποιείται με τη χρήση πλακιδίων  $\lambda/2$ . Στη συνέχεια πραγματοποιείται η επεξεργασία των φασμάτων μάζας με το λογισμικό πακέτο Origin 6.0 και ειδικότερα ο υπολογισμός του σήματος των ιοντικών θραυσμάτων για τις διάφορες τιμές της γωνίας μεταξύ του άξονα πόλωσης και του άξονα ανίχνευσης (γωνία  $\theta$ ). Η γραφική παράσταση της ποσότητας του ιοντικού σήματος για συγκεκριμένο θραύσμα ως προς τη γωνία  $\theta$  αποτελεί τη γωνιακή κατανομή του θραύσματος και προσεγγίζει την κατανομή με την οποία παράγεται κατά την αλληλεπίδραση του μορίου με το πεδίο, με ακρίβεια η οποία εξαρτάται από την τιμή της αντίστοιχης γωνία αποδοχής.



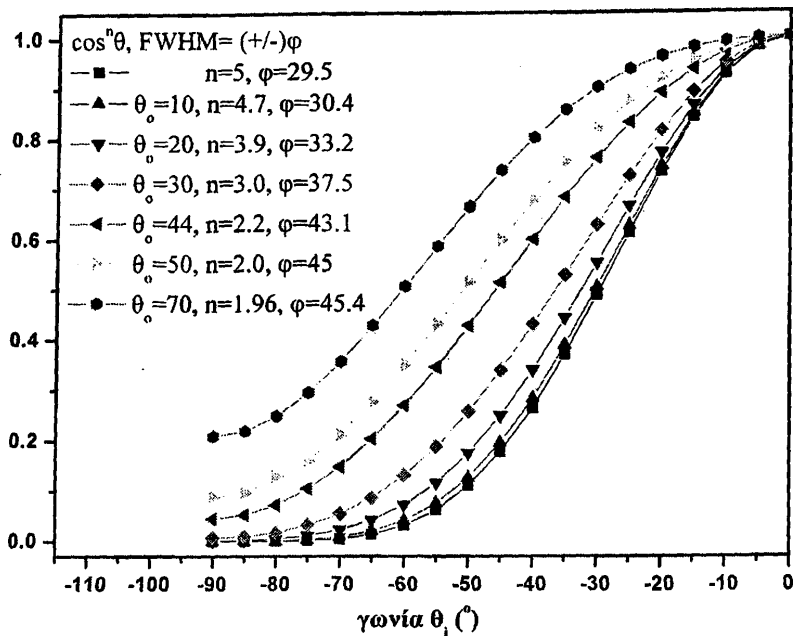
Προκειμένου να γίνει κατανοητή η επίδραση της γωνίας αποδοχής στην ακρίβεια με την οποία καταγράφονται οι γωνιακές κατανομές παραθέτουμε στη συνέχεια το ακόλουθο παράδειγμα. Έστω ότι η κατανομή των παραγόμενων θραυσμάτων ως προς τη διεύθυνση του άξονα πόλωσης laser εκφράζεται από τη σχέση  $\cos^5\theta$  (το FWHM της κατανομής είναι  $\pm 29.4^\circ$ ), όπου  $\theta$  η γωνία που σχηματίζει το διάνυσμα της ταχύτητας των θραυσμάτων ως προς τον άξονα πόλωσης. Η προβολή της γωνιακής κατανομής στο επίπεδο παριστάνεται γραφικά στο πολικό διάγραμμα του σχήματος 2.6 για δύο διαφορετικές τιμές της γωνίας μεταξύ της διεύθυνσης του άξονα πόλωσης του laser και του άξονα του TOF. Οι γραμμές κόκκινου χρώματος ορίζουν τη γωνία αποδοχής  $\theta_0$  του ανιχνευτικού συστήματος (στο σχήμα  $\theta_0=10^\circ$ ). Προκειμένου να μετρήσουμε πειραματικά τη γωνιακή κατανομή στρέφουμε τον άξονα πόλωσης του laser κατά βήματα, και καταγράφουμε το ιοντικό σήμα για κάθε γωνία  $\theta$ . Αντίστοιχα, στο εικονικό πείραμα που περιγράφουμε, σε κάθε γωνία του άξονα πόλωσης του laser αντιστοιχεί μία τιμή ιοντικού σήματος, η οποία προσδιορίζεται από το κοινό εμβαδόν της γωνιακής κατανομής  $\cos^5\theta$  με την περιοχή που ορίζεται μεταξύ των διευθύνσεων  $\theta = \theta_0$  ( $= \pm 10^\circ$ ). Κατά αυτό τον τρόπο για κάθε τιμή της γωνίας αποδοχής προκύπτει μία κατανομή  $\cos^n\theta$ . Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται συνολικά στο σχήμα 2.7.

Παρατηρούμε ότι καθώς αυξάνεται η γωνία αποδοχής η τελική κατανομή αποκλίνει σημαντικά από την πραγματική και παρουσιάζει αυξανόμενες τιμές γωνιακού εύρους και μειούμενη ανισοτροπία (λόγος μέγιστης ( $\theta=0^\circ$ ) προς ελάχιστης τιμής ( $\theta=90^\circ$ )). Προφανώς, για ιόντα σχεδόν μηδενικής κινητικής ενέργειας, όπως τα πατρικά μοριακά ιόντα, η γωνία αποδοχής είναι  $\theta_0=90^\circ$  και κατά συνέπεια η γωνιακή τους κατανομή ως προς τον άξονα ανίχνευσής αναμένεται να είναι ισοτροπική.



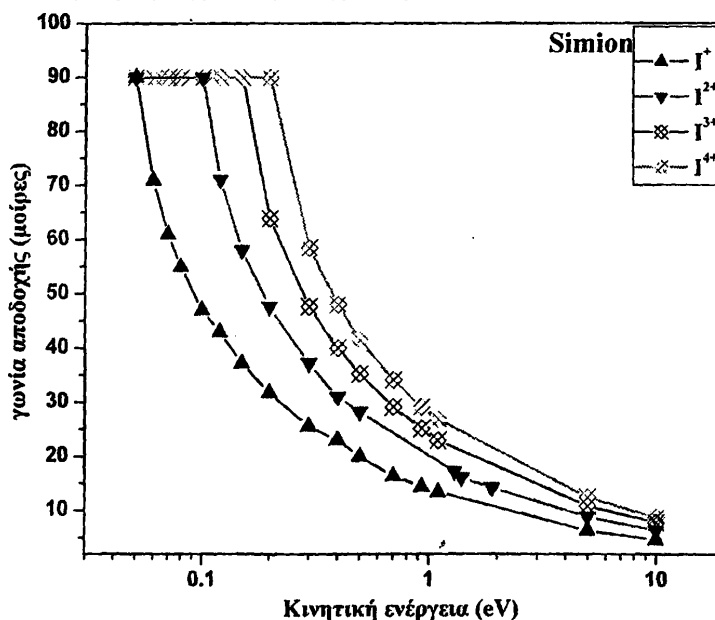
Σχήμα 2.6. Η γραφική παράσταση της κατανομής  $\cos^5(\theta-\theta_0)$ , όπου  $\theta$  η γωνία ως προς τον άξονα ανίχνευσης και  $\theta_0$  η γωνία που σχηματίζει το διάνυσμα της πόλωσης του laser με τον άξονα ανίχνευσης. Με κόκκινη διακεκομμένη γραμμή επισημαίνεται η γωνία αποδοχής, για την ειδική περίπτωση  $\theta_0 = 10^\circ$ .





Σχήμα 2.7 Επίδραση της γωνίας αποδοχής  $\theta_0$  στην αποτύπωση των χαρακτηριστικών της γωνιακής κατανομής ( $\cos^3 \theta$ ).

Στη συνέχεια θα ασχοληθούμε με τον προσδιορισμό των γωνιών αποδοχής για τα διάφορα ιοντικά θραύσματα καθώς και στους παράγοντες οι οποίοι καθορίζουν τις τιμές αυτές. Για το λόγο αυτό πραγματοποιήσαμε προσομοίωση της πορείας των παραγόμενων ιόντων στο εσωτερικό του φασματογράφου μάζας, με τη χρήση του προγράμματος Simion 6.0, λαμβάνοντας υπόψη τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του, τις τάσεις λειτουργίας που εφαρμόζονται στα οπτικά ιόντων, καθώς και την κινητική ενέργεια, τη μάζα και το φορτίο των ιόντων. Θεωρώντας ότι η θέση της εστίας βρίσκεται πάνω στον άξονα του TOF και σε απόσταση  $x_0 \approx d_0/2$  ως προς το πρώτο οπτικό προσδιορίσαμε τις γωνίες για τις οποίες η πορεία των ιόντων δεν τερματίζεται στο τελευταίο οπτικό ιόντων (το οποίο φέρει οπή διαμέτρου 1mm) σε συνάρτηση της κινητικής ενέργειας για τα κατιόντα ιωδίου (σχήμα 2.8).



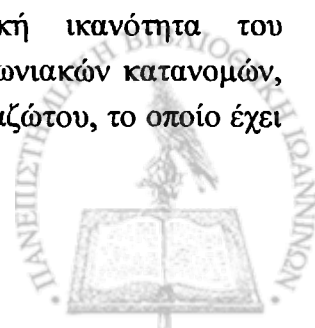
Σχήμα 2.8 Οι τιμές των γωνιών αποδοχής του φασματογράφου μάζας για ιοντικά θραύσματα ιωδίου σαν συνάρτηση της κινητικής τους ενέργειας.



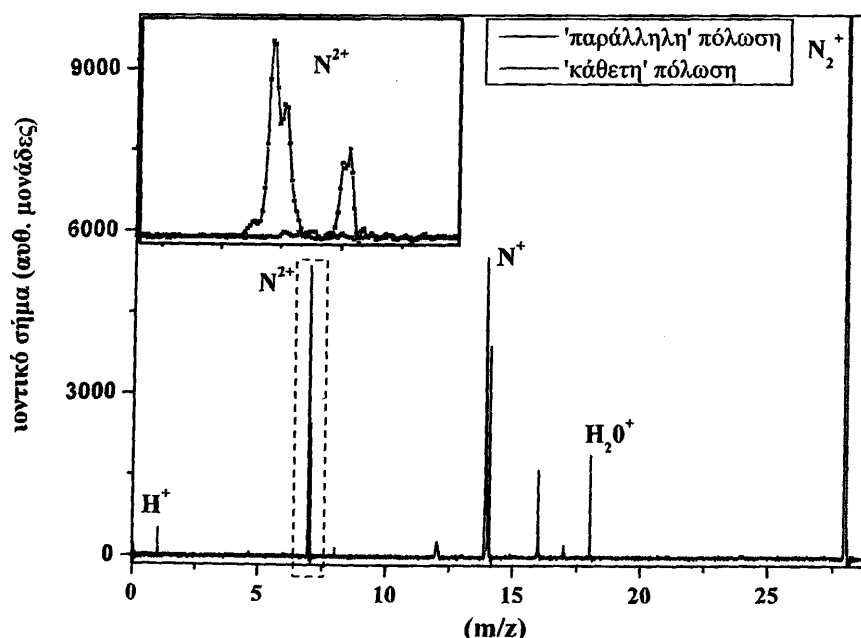
Παρατηρείται αύξηση των τιμών της γωνίας αποδοχής καθώς μειώνεται η κινητική ενέργεια των ιόντων. Επιπλέον, για ιόντα της αυτής κινητικής ενέργειας και μάζας η γωνία αποδοχής αυξάνει μετά του φορτίου ιόντος. Για κινητικές ενέργειες μεγαλύτερες από 1eV, οι οποίες είναι χαρακτηριστικές διαδικασιών έκρηξης Coulomb, οι αντίστοιχες τιμές των γωνιών αποδοχής τουλάχιστον για τα ιόντα  $I^+$  και  $I^{2+}$  είναι μικρότερες από  $20^\circ$  και κατά συνέπεια για τα ιόντα αυτά είναι δυνατή η καταγραφή, με ικανοποιητική ακρίβεια, κατανομών εύρους  $\sim 30^\circ$  ( $\cos^4 \theta$ ). Αντιθέτως, για τα θραύσματα ιωδίου κινητικής ενέργειας  $\sim 0.2\text{eV}$  οι τιμές των γωνιών αποδοχής κυμαίνονται από  $30^\circ$  ως  $90^\circ$  ανάλογα με την πολλαπλότητα του φορτίου τους. Οι τυπικές τιμές για τις κινητικές ενέργειες των θραυσμάτων ιωδίου που παράγονται κατά την απλή διάσπαση μοριακών δεσμών είναι της τάξης των 0.1eV. Οι αντίστοιχες τιμές των γωνιών αποδοχής για τα ιόντα  $I^+$  είναι περίπου  $45^\circ$  ενώ για μεγαλύτερες πολλαπλότητες φορτίου η γωνία αποδοχής είναι  $90^\circ$ . Επομένως, με την παρούσα διάταξη δεν είναι δυνατή η ακριβής καταγραφή των γωνιακών κατανομών των θραυσμάτων ιωδίου χαμηλής κινητικής ενέργειας. Η μείωση της γωνιακής διακριτικής ικανότητας του φασματογράφου μάζας για τα ιόντα ιωδίου  $I^{2+}$  καθώς αυξάνεται η πολλαπλότητα του φορτίου τους είναι αποτέλεσμα της μείωσης του χρόνου πτήσης και κατά συνέπεια του διαθέσιμου χρόνου για την απομάκρυνση των ιόντων από τη διεύθυνση του άξονα ανίχνευσης. Η βελτίωση της γωνιακής διακριτικής είναι δυνατή διαμορφώνοντας κατάλληλα τις τιμές των τάσεων που εφαρμόζονται στα οπτικά ιόντων έτσι ώστε να αυξηθεί ο χρόνος πτήσης των ιόντων. Ωστόσο, η συγκεκριμένη τροποποίηση συνεπάγεται μείωση της ευαισθησίας του φασματογράφου μάζας και την απώλεια ιοντικού σήματος, ειδικά για τα θραύσματα “μεγάλης” κινητικής ενέργειας που προέρχονται από διαδικασίες έκρηξης Coulomb. Πρακτικά, η ρύθμιση των τάσεων λειτουργίας του φασματογράφου γίνεται έτσι ώστε να εξασφαλίζεται η ακριβής καταγραφή των μεγεθών, που είναι χρήσιμα για την κατανόηση των φυσικών διεργασιών.

Οι γωνίες αποδοχής που παρουσιάζονται στο παραπάνω σχήμα αφορούν τα ιόντα των οποίων το διάνυσμα ταχύτητας έχει κατεύθυνση προς τον ανιχνευτή, δηλαδή της “forward” συνιστώσας. Οι αντίστοιχες γωνίες για τα ιόντα με αντίθετη αρχική κατεύθυνση ταχύτητας (“backward” συνιστώσα) αναμένεται να είναι μικρότερες λόγω του επιπλέον χρόνου πτήσης ( $\Delta t$ ) ο οποίος τους δίνει τη δυνατότητα να απομακρυνθούν κατά επιπλέον διάστημα σε κάθετη διεύθυνση ως προς τον άξονα του TOF. Ωστόσο, οι αντίστοιχες τιμές για τις γωνίες αποδοχής δε διαφοροποιούνται περισσότερο από 1% σε σύγκριση με αυτές των ιόντων με αρχική κατεύθυνση προς τον ανιχνευτή για κινητικές ενέργειες  $< 5\text{eV}$ . Για μεγαλύτερες κινητικές ενέργειες π.χ. 10eV η γωνία αποδοχής διαφοροποιείται κατά 10, 9, 6 και 5% για τα ιόντα  $I^+$  ως  $I^{4+}$ , αντίστοιχα. Η μικρή διαφοροποίηση των γωνιών αποδοχής αντικατοπτρίζει και την αντίστοιχη σχετική διαφοροποίηση στο χρόνο πτήσης των ιόντων κινητικής ενέργειας  $\leq 5\text{eV}$  από τη θέση εστίασης μέχρι το τελευταίο οπτικών ιόντων, όπου διακόπτεται η πορεία τους προς τον ανιχνευτή.

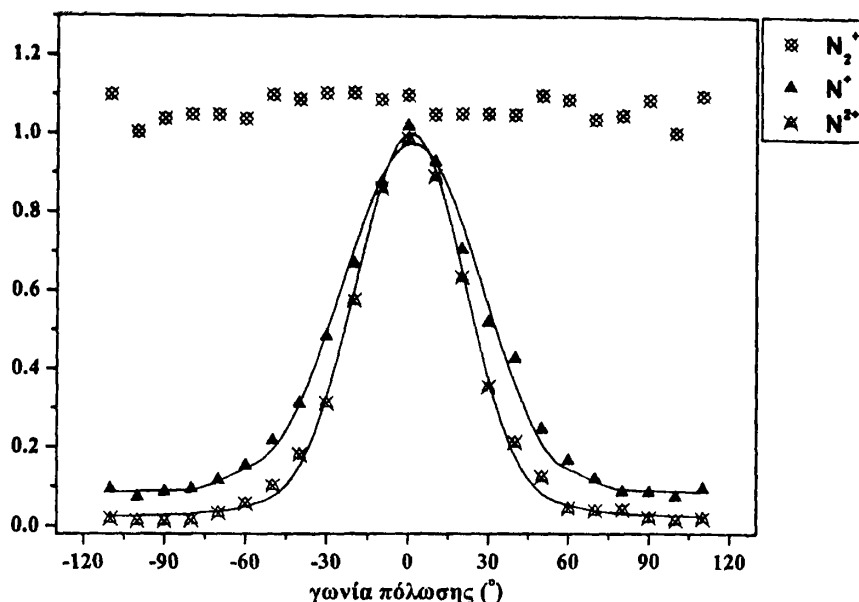
Προκειμένου να πιστοποιηθεί ότι η γωνιακή διακριτική ικανότητα του φασματογράφου μάζας είναι ικανοποιητική για την ακριβή μέτρηση γωνιακών κατανομών, αρχικά πραγματοποιήθηκε η καταγραφή των κατανομών του μοριακού αζώτου, το οποίο έχει



μελετηθεί στο παρελθόν από διάφορες ερευνητικές ομάδες και σε διαφορετικές συνθήκες ακτινοβολίας [Cornaggia 1991, Lavancier 1991]. Στο σχήμα 2.9 παρουσιάζονται τα φάσματα μάζας του  $N_2$  σε ένταση  $2.5 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$ , μήκος κύματος 1064 nm και χρονική διάρκεια 35 ps, για 'παράλληλη' και 'κάθετη' πόλωση ως προς τη διεύθυνση ανίχνευσης. Από τη σύγκριση των φασμάτων για τις δύο διευθύνσεις πόλωσης διαπιστώνεται ότι τα ατομικά θραύσματα  $N^+$  και  $N^{2+}$  εκτοξεύονται σχηματίζοντας 'μικρές' γωνίες ως προς τον άξονα πόλωσης. Οι τιμές των γωνιών προσδιορίζονται από τις αντίστοιχες γωνιακές κατανομές στις ίδιες συνθήκες ακτινοβολίας, οι οποίες φαίνονται στο σχήμα 2.10. Η γωνιακή κατανομή που αντιστοιχεί στο πατρικό ιόν είναι πλήρως ισοτροπική γεγονός το οποίο αφενός μεν αναμένεται από τη σχεδόν μηδενική κινητική ενέργεια του συγκεκριμένου ιόντος, αφετέρου ενισχύει την αξιοπιστία των παρατηρούμενων κατανομών των υπολοίπων ιοντικών θραυσμάτων. Οι συνεχείς γραμμές που φαίνονται στο σχήμα 2.10 προκύπτουν από την εφαρμογή της συνάρτησης προσαρμογής  $A+B \cdot \cos^n \theta$  στα πειραματικά σημεία των κατανομών. Η παράμετρος "n" αναφέρεται στη βιβλιογραφία ως βαθμός ευθυγράμμισης [Schmidt 1999] και συνδέεται με το γωνιακό εύρος (FWHM) των κατανομών μέσω της σχέσης  $FWHM=2 \cdot \cos^{-1} [(0.5)^{1/n}]$



Σχήμα 2.9. Φάσμα μάζας του  $N_2$  σε ένταση  $2.5 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$ , μήκος κύματος 1064 nm και χρονική διάρκεια 35 ps.



**Σχήμα 2.10.** Γωνιακές κατανομές του  $N_2$  σε ένταση  $2.5 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$ , μήκος κύματος 1064 nm και χρονική διάρκεια 35 ps.

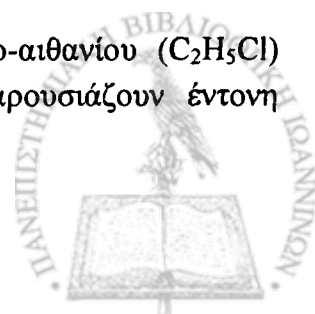
Οι τιμές της παραμέτρου 'n' για τα θραύσματα  $N^+$  και  $N^{2+}$  είναι  $5.3 \pm 0.2$  και  $8.7 \pm 0.5$ , αντίστοιχα, ενώ οι τιμές του γωνιακού εύρους είναι  $(57 \pm 2)^\circ$  και  $(45 \pm 2)^\circ$ . Σημειώνουμε ότι οι συγκεκριμένες τιμές αναφέρονται στο σύνολο των κορυφών και όχι σε επιμέρους κανάλια διάσπασης. Οι τιμές είναι συγκρίσιμες με αυτές που δίδονται στη βιβλιογραφία για επιμέρους κανάλια διάσπασης π.χ οι τιμές του n που αναφέρονται από τους Schmidt *et al* είναι 5.1 ( $58.4^\circ$ ) και 9.4 ( $43.5^\circ$ ) για τα κανάλια διάσπασης  $N^{3+} \rightarrow N^{2+} + N^+$  και  $N^{4+} \rightarrow N^{2+} + N^{2+}$ , αντίστοιχα, για παλμούς διάρκειας 130 fs και έντασης  $10^{16} \text{ W/cm}^2$  [Schmidt *et al*]. Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώνουν ότι η γωνιακή διακριτική ικανότητα του ανιχνευτικού συστήματος που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία επιτρέπει την καταγραφή γωνιακών κατανομών με ικανοποιητική ακρίβεια.

#### 2.4.2 Σύστημα άντλησης

Ο εσωτερικός χώρος του φασματογράφου μάζας αντλείται σε πίεση  $\sim 6 \times 10^{-8} \text{ Torr}$ . Για την επίτευξη κενού αυτής της τάξης μεγέθους χρησιμοποιήθηκε ένα σύστημα τεσσάρων αντλιών. Ο χώρος A αντλείται από μία αντλία διαχύσεως λαδιού (diffusion pump, Varian 0184), με ικανότητα άντλησης 2400 lit/sec, η οποία υποστηρίζεται από μία περιστροφική αντλία (Alcatel 2033), η οποία δημιουργεί ένα προκενό της τάξης του  $10^{-3} \text{ Torr}$ . Μεταξύ του χώρου A και της αντλίας διαχύσεως παρεμβάλλεται μία παγίδα υγρού αζώτου για την ελαχιστοποίηση των ατμών λαδιού στο χώρο αλληλεπίδρασης του laser με το δείγμα των υπό μελέτη μορίων. Ο χώρος B του φασματογράφου (ελεύθερος χώρος από ηλεκτροστατικά πεδία) αντλείται από μία μοριακή αντλία (Varian V70), αντλητικής ικανότητας 70 lit/sec, η οποία υποστηρίζεται από μία περιστροφική αντλία (Edwards Speedvac 235).

#### 2.4.3 Διάταξη εισαγωγής του μοριακού δείγματος

Όλα τα μόρια που μελετήθηκαν με εξαίρεση το μόριο του χλώρο-αιθανίου ( $C_2H_5Cl$ ) βρίσκονται σε υγρή μορφή σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και παρουσιάζουν έντονη

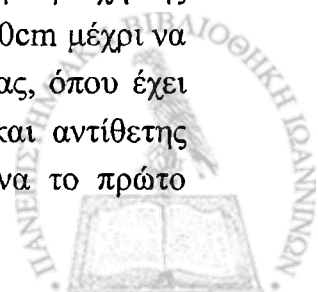


πητικότητα. Μικρή ποσότητα υγρού μοριακού δείγματος εισάγεται σε καθαρό γυάλινο δοχείο το οποίο συνδέεται με το τμήμα Α του φασματογράφου μάζας, ενώ μεταξύ τους παρεμβάλεται μία βαλβίδα (V) με ακίδα. Μετά τη σύνδεση του με τον φασματογράφο μάζας το δοχείο που εμπεριέχει το υγρό μοριακό δείγμα ψύχεται σε περιβάλλον υγρού αζώτου σε θερμοκρασία χαμηλότερη του σημείου πήξεως της υπό μελέτης ουσίας. Στη συνέχεια ανοίγουμε την βαλβίδα (V) και αντλούμε τον χώρο του δοχείου με σκοπό να αφαιρέσουμε τον ατμοσφαιρικό αέρα. Έπειτα επαναφέρουμε το δείγμα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και επαναλαμβάνουμε την παραπάνω διαδικασία μερικές φορές ώστε να εξασφαλίζουμε ότι στο χώρο αλληλεπίδρασης εισάγονται ατμοί μορίων μόνο της υπό μελέτης ουσίας. Τέλος, κατά την πραγματοποίηση των μετρήσεων η βαλβίδα ανοίγεται και ρυθμίζεται κατάλληλα ώστε τμήμα του αερίου δείγματος να εισέρχεται ελεύθερα στο χώρο αλληλεπίδρασης έτσι ώστε η πίεση στο εσωτερικό του φασματογράφου μάζας να είναι σταθερή και μικρότερη από  $\sim 3 \times 10^{-7}$  Torr. Η εισαγωγή του δείγματος στο χώρο αλληλεπίδρασης γίνεται μέσω μιας οπής διαμέτρου 1mm, η οποία βρίσκεται στο κέντρο του απωθητή. Στην περίπτωση του χλώρο-αιθανίου το αέριο δείγμα βρίσκεται στο εσωτερικό φιάλης υπό πίεση 50 atm, η οποία είναι εφοδιασμένη με βαλβίδα ρύθμισης της ροής του αερίου. Ο συνδυασμός της βαλβίδας αυτής με τη χρήση της βαλβίδας (V) επιτρέπει τη ρύθμιση της τελικής πίεσης που εισάγεται στο χώρο του φασματογράφου μάζας.

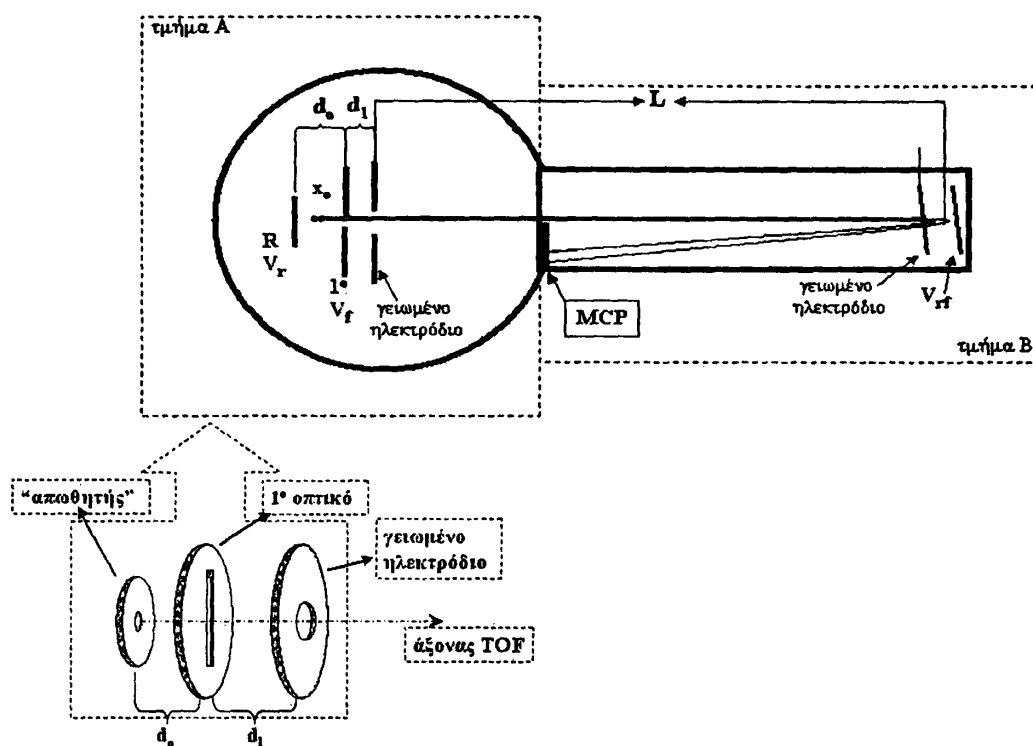
## 2.5 Φασματογράφος μάζας χρόνου πτήσης του Πανεπιστημίου Strathclyde της Γλασκώβης.

Η συγκεκριμένη διάταξη φασματογράφου μάζας χρόνου πτήσης χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα με παλμούς laser fs χρονικής διάρκειας. Τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του θαλάμου είναι παρόμοια με αυτά του φασματογράφου μάζας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Συγκεκριμένα το μήκος του ελεύθερου από ηλεκτροστατικά πεδία χώρου είναι περίπου 150 cm. Η βασικότερη διαφοροποίηση έγκειται στο γεγονός ότι η συγκεκριμένη διάταξη είναι εφοδιασμένη με ανακλαστήρα ιόντων, με αποτέλεσμα την υψηλή διακριτική ικανότητά της (τυπικές τιμές τα 1500 DA στη μάζα 100 DA). Οι βασικές αρχές λειτουργίας του ανακλαστήρα ιόντων περιγράφονται συνοπτικά στη συνέχεια, ενώ παρουσιάζονται στο σχήμα 2.11 μαζί με τα χαρακτηριστικά των οπτικών ιόντων του φασματογράφου.

Ξεκινώντας από τα οπτικά ιόντων του συγκεκριμένου φασματογράφου μάζας αναφέρουμε ότι οι τάσεις λειτουργίας του απωθητή και του 1<sup>ου</sup> οπτικού είναι:  $V_r=3000V$  (repeler) και  $V_f=2500V$ , αντίστοιχα, ενώ το 2<sup>ο</sup> οπτικό είναι γειωμένο. Τα παραγόμενα ιόντα καθοδηγούνται από τα εφαρμοζόμενα ηλεκτρικά πεδία και διέρχονται από μία σχισμή, η οποία βρίσκεται στο 1<sup>ο</sup> οπτικό, τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της οποίας φαίνονται στο σχήμα 2.11. Το πάχος της σχισμής είναι αρκετά μικρό ( $\sim 500\mu\text{m}$ ) ώστε να επιτρέπει τη διέλευση μόνο εκείνων των ιόντων που παράγονται στην πιο έντονα εστιασμένη περιοχή της εστιασμένης δέσμης. Στη συνέχεια τα ιόντα διανύουν μία απόσταση περίπου 150cm μέχρι να φθάσουν στο άκρο του ελεύθερου από πεδία χώρου του φασματογράφου μάζας, όπου έχει τοποθετηθεί ένα επιπλέον ηλεκτροστατικό πεδίο περίπου ίδιας διεύθυνσης και αντίθετης φοράς ( $E_r$ ) με τα πεδία που εφαρμόζονται στα οπτικά ιόντων. Συγκεκριμένα το πρώτο



ηλεκτρόδιο του ανακλαστήρα είναι γειωμένο, ενώ στο δεύτερο εφαρμόζεται τάση  $V_f = 3000V$ . Κατά αυτό τον τρόπο η φορά κίνησης των ιόντων αναστρέφεται στο εσωτερικό του ανακλαστήρα ιόντων τα οποία τελικά οδηγούνται στη θέση του ανιχνευτικού συστήματος (MCP). Η υψηλή διακριτική ικανότητα του φασματογράφου οφείλεται εν μέρει στην αύξηση του μήκους του ελεύθερου χώρου στον οποίο ταξιδεύουν τα ιόντα, κυρίως όμως από τον χρόνο πτήσης των ιόντων στο εσωτερικό του ανακλαστήρα.



Σχήμα 2.11 Βασικές περιοχές του φασματογράφου μάζας χρόνου πτήσης.

Η πτήση των ιόντων στο εσωτερικό του ανακλαστήρα “διορθώνει” τη διαφορά στο χρόνο πτήσης ιόντων ίδιας κινητικής ενέργειας τα οποία παράγονται σε διαφορετικές περιοχές της εστίας. Τα ιόντα αυτά “βλέπουν” διαφορετικό δυναμικό επιτάχυνσης με αποτέλεσμα να φθάνουν σε λίγο διαφορετικό χρόνο στον ανιχνευτή, γεγονός που οδηγεί στη διεύρυνση των αντίστοιχων κορυφών και τη μείωση της διακριτικής ικανότητας του φασματογράφου. Τα ιόντα που “βλέπουν” μεγαλύτερο δυναμικό επιτάχυνσης έχουν μικρότερο χρόνο πτήσης μέχρι τον ανακλαστήρα ιόντων και μεγαλύτερο χρόνο πτήσης στο εσωτερικό του ανακλαστήρα, ο οποίος αντιστοιχεί στο χρόνο που απαιτείται για την αναστροφή της φοράς κίνησής τους ( $t = \frac{\sqrt{8E_{kin}m}}{qE_f}$ ). Επομένως, η καθυστέρηση στο εσωτερικό του ανακλαστήρα η οποία

εξαρτάται από το ηλεκτρικό πεδίο που εφαρμόζουμε σε αυτόν, είναι δυνατό να ρυθμιστεί ώστε να μειωθεί η διαφορά στο συνολικό χρόνο πτήσης ιόντων που παράγονται σε διαφορετικές θέσεις στο χώρο αλληλεπίδρασης, αυξάνοντας τη διακριτική ικανότητα του φασματογράφου μάζας.

Τέλος, πρέπει να σημειωθεί ότι η χρήση του ανακλαστήρα δε διαφοροποιεί τη διαφορά στο χρόνο πτήσης μεταξύ των backward και forward κορυφών που προέρχονται από το ίδιο





κανάλι διάσπασης. Συνεπώς, η κινητική ενέργεια των ιόντων υπολογίζεται βάση της εξίσωσης [2.4.3] όπως και στην περίπτωση του γραμμικού φασματογράφου μάζας.

### 2.5.1 Σύστημα άντλησης

Ο εσωτερικός χώρος του φασματογράφου μάζας αντλείται σε πίεση  $\sim 1 \times 10^{-8}$  Torr. Για την επίτευξη κενού χρησιμοποιήθηκε ένα σύστημα τεσσάρων αντλιών, το οποίο περιλαμβάνει δύο μοριακές αντλίες, οι οποίες υποστηρίζονται από δύο περιστροφικές αντλίες.

### 2.5.2 Διάταξη εισαγωγής του μοριακού δείγματος

Η διαδικασία εισαγωγής του αέριου μοριακού δείγματος στο χώρο αλληλεπίδρασης είναι ίδια με αυτή που ακολουθείται στο φασματογράφο μάζας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Για το λόγο αυτό δεν απαιτείται η ιδιαίτερη περιγραφή του.



## ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ ΙΟΝΙΣΜΟΥ ΚΑΙ ΔΙΑΣΠΑΣΗΣ ΤΩΝ ΑΛΚΥΛΑΛΟΓΟΝΙΔΙΩΝ ΑΠΟ ΙΣΧΥΡΑ ΠΕΔΙΑ LASER ΜΗΚΟΥΣ ΚΥΜΑΤΟΣ $\lambda = 1064$ NM ΚΑΙ ΧΡΟΝΙΚΗΣ ΔΙΑΡΚΕΙΑΣ ΠΑΛΜΟΥ 35 PS

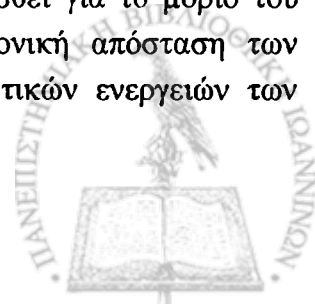
Η ανάλυση των πειραματικών αποτελεσμάτων παρουσιάζονται σε δύο ξεχωριστά κεφάλαια. Το πρώτο (3) αναφέρεται αποκλειστικά στις διαδικασίες ιονισμού και διάσπασης ορισμένων εκ των μορίων των οποίων η ευθυγράμμιση από το πεδίο του laser είναι το ζητούμενο της παρούσας εργασίας.

Για να γίνει κατανοητός ο μηχανισμός της μοριακής ευθυγράμμισης προαπαιτείται η γνώση των διαδικασιών μοριακού ιονισμού, καθώς και η διάκριση των επιμέρους καναλιών διάσπασης, σε όσες περιπτώσεις μορίων είναι αυτό εφικτό. Για το λόγο αυτό η περιγραφή των μηχανισμών ιονισμού και διάσπασης προηγείται της συζήτησης περί μοριακής ευθυγράμμισης. Σημειώνεται ότι τα αποτελέσματα που θα παρουσιαστούν στο κεφάλαιο 3 έχουν πραγματοποιηθεί για υπέρυθη ακτινοβολία laser ( $\lambda = 1064$  nm), αφού, όπως θα φανεί στο κεφάλαιο 4 η ευθυγράμμιση των μορίων είναι πιο αποτελεσματική καθώς αυξάνεται το μήκος κύματος laser.

Στο κεφάλαιο 4 παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα της μελέτης της μοριακής ευθυγράμμισης και ειδικότερα η εξάρτησή της από τα χαρακτηριστικά της παλμικής ακτινοβολίας laser (μήκος κύματος, χρονική διάρκεια παλμού, ένταση), καθώς και από τα δομικά χαρακτηριστικά των μορίων (μέγεθος ανθρακικής αλυσίδας, είδος του αλογόνου).

### 3.1 Αποτελέσματα σε εντάσεις $\sim 10^{15}$ W/cm<sup>2</sup> με τη χρήση κατόπτρου εστιακής απόστασης $f = 35$ mm

Οι διαδικασίες ιονισμού και διάσπασης των υπό μελέτη άλκυλο-ιωδιδίων κατά την αλληλεπίδρασή τους με ισχυρά πεδία laser χρονικής διάρκειας 35 ps έχουν αποτελέσει αντικείμενο εκτεταμένης πειραματικής μελέτης της ερευνητικής μας ομάδας [Siozos 2003-2005, Kosmidis 2006]. Ειδικότερα, πραγματοποιήθηκε η καταγραφή των φασμάτων μάζας των υπό μελέτη μορίων, πλην του ίωδο-αιθανίου, σε μία ευρεία περιοχή εντάσεων ( $2 \times 10^{13}$  ως  $2 \times 10^{15}$  W/cm<sup>2</sup>). Διαπιστώθηκε ότι η μορφή των κορυφών των ιοντικών θραυσμάτων ιωδίου αποτελείται από επιμέρους συνιστώσες, γεγονός που φανερώνει τη συμμετοχή διαφόρων καναλιών διάσπασης στην παραγωγή τους, όπως ήδη έχει παρουσιασθεί για το μόριο του ίωδο-αιθανίου στο κεφάλαιο 2 (πειραματικό μέρος). Από τη χρονική απόσταση των διαφόρων συνιστωσών πραγματοποιήθηκε ο υπολογισμός των κινητικών ενεργειών των



κατιόντων ιωδίου  $I^{n+}$ , με  $n=1$  ως 6. Από τη σύγκριση των τιμών κινητικής ενέργειας διαπιστώθηκε ότι η παραγωγή των θραυσμάτων  $I^+$  και  $I^{2+}$  οφείλεται εν μέρει στην Έκρηξη Coulomb διπλά και τριπλά φορτισμένων, ασταθών πατρικών ιόντων, αντίστοιχα. Από την άλλη μεριά, τα ιόντα ιωδίου μεγαλύτερης πολλαπλότητας ( $I^{n+}$ ,  $n \geq 3$ ) προέρχονται, κυρίως, από τον περαιτέρω ιονισμό των προϊόντων της Έκρηξης Coulomb ( $I^+$ ,  $I^{2+}$ ), η οποία λαμβάνει χώρα κατά τη διάρκεια του ps παλμού laser. Η διαδικασία αυτή είναι γνωστή στη διεθνή βιβλιογραφία ως “ladder switching” [Antonov 1981, Gedanken 1982, Yang 1983]. Η προέλευση των ιοντικών θραυσμάτων αποτελεί σημαντική πληροφορία για την παρούσα μελέτη, διότι κατά αυτό τον τρόπο οι γωνιακές τους κατανομές μπορούν να συσχετιστούν με την ευθυγράμμιση συγκεκριμένων πατρικών ιόντων από το πεδίο του laser πριν τη διάσπαση τους.

Για το λόγο αυτό στη συνέχεια θα αναφερθούμε αναλυτικά στις διαδικασίες ιονισμού και διάσπασης του ιώδο-αιθανίου, δεδομένου ότι το συγκεκριμένο μόριο δε συμπεριλήφθηκε στις προηγούμενες μελέτες της ερευνητικής μας ομάδας. Επιπλέον, ειδική αναφορά θα πραγματοποιηθεί για το μόριο του ιώδο-μεθανίου, αφού στην προκειμένη περίπτωση η χρήση οπής ενός χιλιοστού, στο τελευταίο οπτικό ιόντων, οδήγησε στη βελτίωση της διακριτικής ικανότητας του φασματογράφου μάζας εν συγκρίσει με αυτόν των προαναφερθέντων μελετών και επέτρεψε την εξαγωγή επιπρόσθετων συμπερασμάτων.

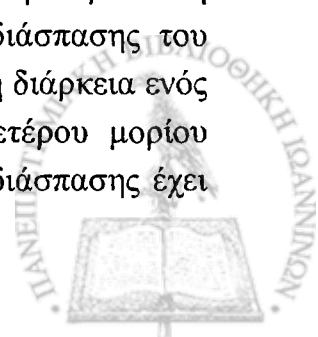
### Πειραματικά αποτελέσματα για το μόριο του ιώδο-μεθανίου.

Στο σχήμα 3.1.1 παρουσιάζεται το φάσμα μάζας του ιώδο-μεθανίου που επάγεται από ένταση ακτινοβολίας  $\sim 2 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$ . Στα ένθετα σχήματα του φάσματος μάζας, που καταγράφεται με τον άξονα πόλωσης παράλληλο προς τον άξονα του TOF, παρουσιάζονται οι σύνθετες μορφές των κορυφών των θραυσμάτων  $I^{2+}$  και  $\text{CH}_3^+$ . Ειδικότερα, η κορυφή του  $\text{CH}_3^+$  έχει χωρισθεί σε ζευγάρια συνιστωσών τα οποία αντιστοιχούν σε διαφορετικά κανάλια διάσπασης και επισημαίνονται στο σχήμα με διαφορετικά χρώματα. Η κοινή προέλευση των επιμέρους συνιστωσών έχει επιβεβαιωθεί με βάση την κοινή τους εξάρτηση από την ένταση και την πόλωση του laser, ενώ η κινητική τους ενέργεια προσδιορίζεται με βάση τη μεταξύ τους διαφορά στο χρόνο πτήσης [Kaziannis 2005].

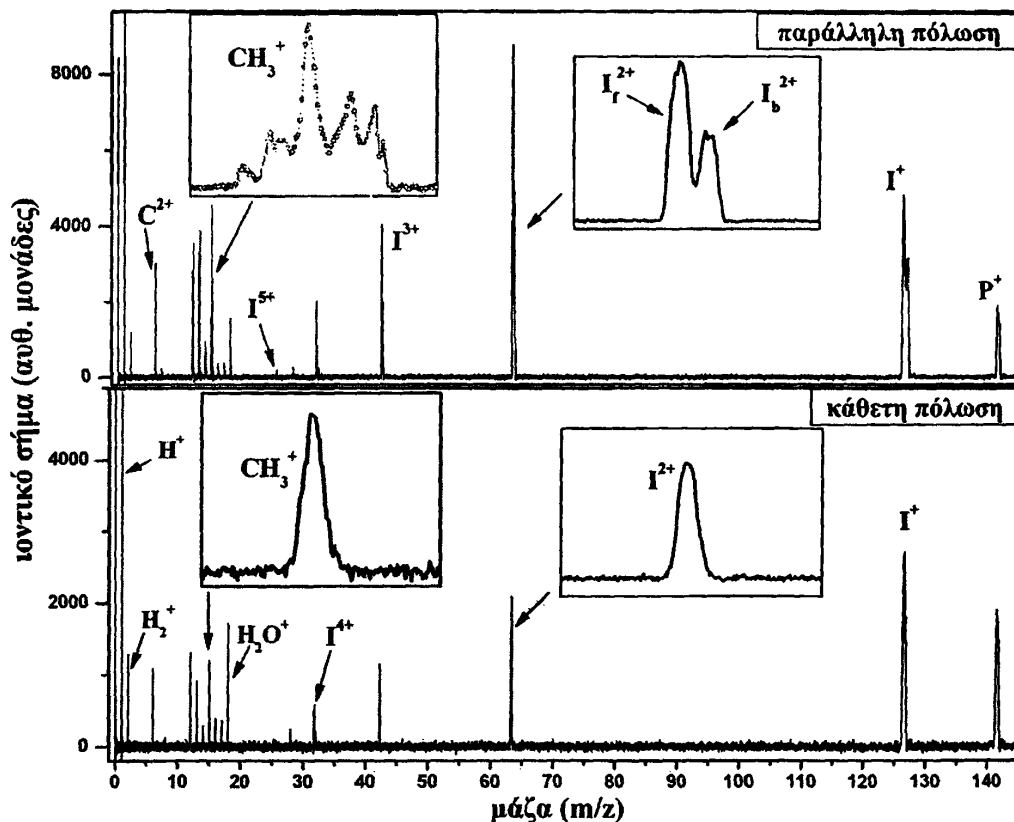
Κατά αυτό τον τρόπο αναγνωρίστηκαν τα ακόλουθα κανάλια διάσπασης:

1.  $(P^+)^* \rightarrow \text{CH}_3^+ + I$ , με  $E_{\text{kin}} \text{CH}_3^+ = (0.35 \pm 0.5) \text{ eV}$ , συνιστώσες μπλε χρώματος.
2.  $[P^{2+}] \rightarrow \text{CH}_3^+ + I^+$ , με  $E_{\text{kin}} \text{CH}_3^+ = (2.3 \pm 0.2) \text{ eV}$ , συνιστώσες πράσινου χρώματος.
3.  $[P^{3+}] \rightarrow \text{CH}_3^+ + I^{2+}$ , με  $E_{\text{kin}} \text{CH}_3^+ = (4.7 \pm 0.2) \text{ eV}$ , συνιστώσες κόκκινου χρώματος.

Ωστόσο, στη συνιστώσα χαμηλής κινητικής ενέργειας ενδέχεται να συνεισφέρει η διάσπαση υψηλότερα διεγερμένων καταστάσεων του πατρικού ιόντος, η οποία οδηγεί στην παραγωγή ουδετέρου  $\text{CH}_3$  ( $(P^+)^* \rightarrow \text{CH}_3 + I^+$ ), καθώς και από διασπαστικές καταστάσεις του ουδετέρου μέθυλο-ιωδίδιου, οι οποίες, επίσης, οδηγούν στην παραγωγή ουδετέρου  $\text{CH}_3$ . Στην περίπτωση αυτή ο ιονισμός των ουδετέρων μοριακών θραυσμάτων  $\text{CH}_3$  έπεται της διάσπασης του μορίου/ ιόντος  $\text{CH}_3\text{I}$ , ενώ οι δύο αυτές διαδικασίες πραγματοποιούνται κατά τη διάρκεια ενός ps παλμού laser. Ειδικότερα, στην περίπτωση που η διάσπαση του ουδετέρου μορίου πραγματοποιείται μέσω της A ζώνης διασπαστικών καταστάσεων, ο χρόνος διάσπασης έχει



μετρηθεί από τους Zhong [1998], Dantus [1993] και είναι  $\sim 170$ fs. Παρότι ο απαιτούμενος χρόνος είναι πολύ μικρότερος της διάρκειας του 35 ps παλμού laser, η μελέτη των διαδικασιών ιονισμού/ διάσπασης των άλκυλο-ιωδιδίων από την ερευνητική μας ομάδα, καθώς και από τους Szaflarski [1988] για την περίπτωση του  $\text{CH}_3\text{I}$ , έδειξαν ότι για laser αυτής της χρονικής διάρκειας και σχετικά χαμηλής έντασης ( $\sim 1 \times 10^{13} \text{W/cm}^2$ ) ο ιονισμός αποτελεί το πρώτο βήμα το οποίο ακολουθείται από την μοριακή διάσπαση, σύμφωνα με τις διαδικασίες 1.,2.,3 (μηχανισμός “ladder climbing” [Antonov 1981, Gedanken 1982, Yang 1983, Ledingham 1995, Singhal 1996]). Ωστόσο, ο μηχανισμός “ladder switching” (ιονισμός μετά τη μοριακή διάσπαση) είναι πιθανό να συνεισφέρει στην παραγωγή θραυσμάτων χαμηλής κινητικής ενέργειας, κυρίως στα πρώτα χρονικά στάδια του παλμού laser, καθώς και από τις περιοχές της εστίας, όπου η ένταση της ακτινοβολίας είναι σχετικά χαμηλή. Τα ίδια συμπεράσματα ισχύουν και για την παραγωγή θραυσμάτων χαμηλής κινητικής ενέργειας για τα υπόλοιπα μόρια της σειράς των άλκυλο-ιωδιδίων.

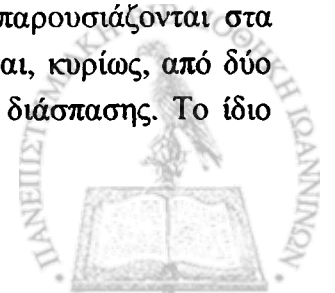


Σχήμα 3.1.1. Τα φάσμα μάζας του μέθυλο-ιωδιδίου ( $\text{CH}_3\text{I}$ ) σε ένταση ακτινοβολίας  $2 \times 10^{15} \text{W/cm}^2$ , μήκος κύματος  $\lambda = 1064 \text{nm}$ , και χρονική διάρκεια 35 ps, για παράλληλη και κάθετη διεύθυνση του άξονα πολωσης ως προς τον άξονα του TOF.

Όσον αφορά τα ιοντικά θραύσματα ιωδίου μεγαλύτερης πολλαπλότητας ( $\text{I}^{n+}$ , με  $n \geq 3$ ) η παραγωγή τους αποδίδεται στον περαιτέρω ιονισμό των προϊόντων των καναλιών διάσπασης 1 ως 3, σε συμφωνία με τα συμπεράσματα των προηγούμενων μελετών.

#### Πειραματικά αποτελέσματα για το μόριο του ιώδο-αιθανίου.

Από τη μορφή των κορυφών των κατιόντων ιωδίου  $\text{I}^+$ ,  $\text{I}^2$  οι οποίες παρουσιάζονται στα ένθετα του σχήματος 2.3.2 προκύπτει ότι οι κορυφές αυτές αποτελούνται, κυρίως, από δύο ζευγάρια συνιστωσών, τα οποία αντιστοιχούν σε διαφορετικά κανάλια διάσπασης. Το ίδιο



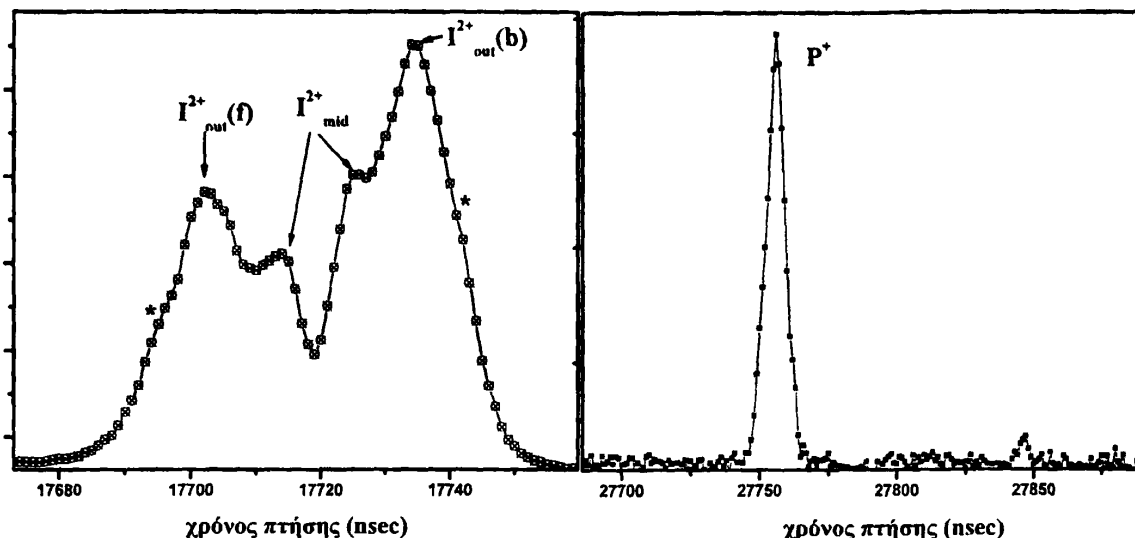
ισχύει για τα ιόντα μεγαλύτερης πολλαπλότητας  $I^{n+}$ , με  $n \geq 3$ . Οι κινητικές ενέργειες των ιόντων ιωδίου παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα (3.1.Π.1). Ομοίως, στην κορυφή  $C_2H_5^+$  ( $[P-I]^+$ ) παρατηρούμε ένα ζεύγος κορυφών, η χρονική διαφορά των οποίων αντιστοιχεί σε κινητική ενέργεια  $E_{κιν} C_2H_5^+ = (2.3 \pm 0.1) eV$ . Η τιμή αυτή είναι μεγαλύτερη από τις τυπικές τιμές που αναμένονται για απλή διάσπαση μοριακού δεσμού ( $\leq 1 eV$ ). Παράλληλα οι τιμές των κινητικών ενεργειών των  $I^+$  και  $C_2H_5^+$  βρίσκονται σε συμφωνία με την αρχή διατήρησης της ορμής υπό την προϋπόθεση ότι τα θραύσματα αυτά προέρχονται από κοινό κανάλι διάσπασης, το οποίο στη συγκεκριμένη περίπτωση είναι η έκρηξη Coulomb ενός διπλά φορτισμένου πατρικού μορίου ( $[P^{2+}] \rightarrow C_2H_5^+ + I_{out}^+$ ).

**Πίνακας 3.1.Π.1:** Οι τιμές “out” και “mid” αντιστοιχούν σε ιόντα που συγκροτούν τα εξωτερικά και ενδιάμεσα ζεύγη συνιστωσών των φασματικών κορυφών.

		$I^+$	$I^{2+}$	$I^{3+}$	$I^{4+}$	$I^{5+}$
$E_{κιν}(eV)$	out	$0.49 \pm 0.05$	$0.50 \pm 0.05$	$0.48 \pm 0.05$	$0.50 \pm 0.05$	$0.50 \pm 0.05$
	mid	$0.060 \pm 0.005$	$0.060 \pm 0.006$	$0.055 \pm 0.010$	$0.058 \pm 0.010$	$0.060 \pm 0.010$

Όσον αφορά τις συνιστώσες  $I_{mid}^{n+}$  παρατηρούμε ότι οι τιμές των κινητικών τους ενεργειών είναι ίδιες στα όρια του πειραματικού σφάλματος, γεγονός που μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι προέρχονται από κοινό γεννήτορα. Επομένως, τα θραύσματα  $I_{mid}^{n+}$ , με  $n \geq 2$  παράγονται μέσω της διαδικασίας “ladder switching” με κοινό γεννήτορα το ιόν  $I_{mid}^+$  ή και το ουδέτερο θράυσμα  $I$ , τα οποία με την σειρά τους παράγονται μέσω της διάσπασης ουδέτερου ή απλά φορτισμένου πατρικού ιόντος, σε αναλογία με τα όσα περιγράφηκαν αναλυτικά στην περίπτωση του ιώδο-μεθανίου. Ομοίως, το γεγονός ότι οι συνιστώσες  $I_{out}^{n+}$  έχουν την ίδια μέση κινητική ενέργεια οδηγεί εύλογα στο συμπέρασμα ότι τα θραύσματα  $I_{out}^{n+}$ , με  $n \geq 2$  παράγονται μέσω μίας διαδικασίας περαιτέρω ιονισμού των προϊόντων  $I_{out}^+$  της έκρηξης Coulomb των  $[P^{2+}]$ , η οποία λαμβάνει χώρα κατά τη χρονική διάρκεια του παλμού laser. Εκ πρώτης όψεως, το συμπέρασμα αυτό έρχεται σε αντίθεση με τα αποτελέσματα στα υπόλοιπα αλκυλο-ιωδίδια, για τα οποία έχει αποδειχθεί η παραγωγή τριπλά φορτισμένου πατρικού μορίου  $[P^{3+}]$ , το οποίο διασπάται κατά τη διάρκεια του παλμού παράγοντας θραύσματα  $I^{2+}$  μεγαλύτερης κινητικής ενέργειας από αυτή του ιόντος  $I^+$ . Για το λόγο αυτό στο ακόλουθο σχήμα παρουσιάζεται σε μεγέθυνση η μορφή της κορυφής του  $I^{2+}$ , όπου επισημαίνονται με αστερίσκο \* θραύσματα μεγαλύτερης κινητικής ενέργειας από την μέση τιμή που αναγράφεται στον πίνακα 3.1.Π.1. Σημειώνουμε ότι τα σημεία αυτά ισαπέχουν χρονικά από τον χρόνο πτήσης ( $\sim 17719$  nsec) των ιόντων  $I^{2+}$  που έχουν σχεδόν μηδενική κινητική ενέργεια, ενώ το ίδιο ισχύει και για τα υπόλοιπα κανάλια διάσπασης τα οποία σημειώνονται με βέλη στο παραπάνω σχήμα. Η χρονική απόσταση των ιόντων αυτών αντιστοιχεί σε ενέργεια  $\sim 0.90 eV$ , αποδεικνύοντας τη συνεισφορά διαδικασιών διάσπασης από μεγαλύτερες πολλαπλότητες πατρικών ιόντων ( $[P^{3+}]$ ) σε συμφωνία με τα όσα έχουν διαπιστωθεί για τα υπόλοιπα μόρια της σειράς των αλκυλο-ιωδιδίων. Σημειώνουμε ότι το παραπάνω σχήμα αντιστοιχεί σε χαμηλή πίεση  $\sim 1.0 \times 10^{-7}$  Torr προκειμένου να περιορίσουμε την πιθανότητα διεύρυνσης των καταγραφόμενων κορυφών, λόγω του φαινομένου φορτίου χώρου, το οποίο

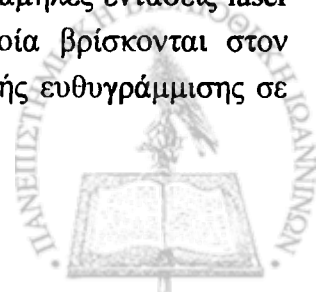
καθιστά αδύνατη τη διάκριση των παραπάνω διαδικασιών διάσπασης. Η συμμετρική μορφή της κορυφής του  $P^+$  αποδεικνύει τον περιορισμένο αριθμό χωρικών φορτίων. Η διακριτική ικανότητα του TOF είναι  $m/(\delta m) \sim 1730$ , σε μάζα 156 Da.



Σχήμα 3.1.2.: Λεπτομέρεια από το φάσμα μάζας του ιώδο-αιθανίου, που καταγράφεται για συνθήκες ακτινοβολίας:  $I = 2 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$ ,  $\lambda = 1064 \text{ nm}$  και χρονική διάρκεια 35 ps, όπου φαίνεται σε μεγέθυνση το πατρικό ιόν ( $P^+$ ) και το θραύσμα  $I_2^+$ .

Εν κατακλείδι, τα όσα ελέχθησαν ειδικά για την περίπτωση των μορίων  $\text{CH}_3\text{I}$  και  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$  όσον αφορά τις διαδικασίες ιονισμού και διάσπασης τους κατά την αλληλεπίδραση αυτών με ισχυρά πεδία laser, χρονικής διάρκειας 35ps, είναι σε πλήρη συμφωνία με τις αντίστοιχες διαδικασίες για τα βαρύτερα μόρια της σειράς των άλκυλο-ιωδιδίων, όπως έχουν περιγραφεί αναλυτικά στο παρελθόν. Ωστόσο, η βελτιωμένη διακριτική ικανότητα του φασματογράφου μάζας της παρούσας εργασίας κατέστησε δυνατή την αναγνώριση επιπλέον καναλιών διάσπασης, τα οποία στην συνέχεια θα επιβεβαιωθούν μέσω της σύγκρισης των γωνιακών κατανομών τους.

Το γεγονός ότι ο πολλαπλός ιονισμός των άλκυλο-ιωδιδίων και η έκρηξη Coulomb των παραγόμενων πατρικών ιόντων ( $[P^{n+}]$ , με  $n \leq 3$ ) πραγματοποιείται κατά τα πρώτα χρονικά στάδια του παλμού laser εύλογα οδηγεί στο συμπέρασμα ότι και η διαδικασία της μοριακής ευθυγράμμισης ολοκληρώνεται σε σχετικά χαμηλές εντάσεις πεδίου, πριν η ένταση του παλμού laser φθάσει στη μέγιστη τιμή της. Για το λόγο αυτό η καταγραφή των γωνιακών κατανομών σε χαμηλές εντάσεις κρίθηκε απαραίτητη για την κατανόηση της διαδικασίας της μοριακής ευθυγράμμισης. Δυστυχώς, η καταγραφή των κατανομών σε εντάσεις laser  $< 7 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$  δε στάθηκε δυνατή με την παρούσα πειραματική διάταξη, λόγω της δραματικής μείωσης του ανιχνεύσιμου ιοντικού σήματος στη συγκεκριμένη περιοχή εντάσεων. Εν μέρει η μείωση του ιοντικού σήματος είναι αναμενόμενη από τη μη γραμμική εξάρτησή του από την ένταση του laser (Πολυφωτονικός ιονισμός). Η επιπλέον πειραματική δυσκολία έγκειται στη μικρή εστιακή απόσταση του κατόπτρου ( $f = 3.5 \text{ cm}$ ), η οποία δημιουργεί εστία χωρικών διαστάσεων της τάξης των 6  $\mu\text{m}$ . Έτσι, σε χαμηλές εντάσεις laser το ιοντικό σήμα προέρχεται από ένα μικρό αριθμό μορίων τα οποία βρίσκονται στον αντίστοιχο χώρο αλληλεπίδρασης. Η επέκταση της μελέτη της μοριακής ευθυγράμμισης σε



χαμηλές εντάσεις laser πραγματοποιήθηκε με τη χρήση φακού “μεγάλης” εστιακής απόστασης  $f = 25\text{cm}$ . Η διαφοροποίηση της εστιακής απόστασης αφενός κατάστησε δυνατή την καταγραφή γωνιακών κατανομών σε ένταση  $\sim 2 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ , αφετέρου τροποποίησε την πειραματική διάταξη κατά τέτοιο τρόπο ώστε το ιοντικό σήμα που ανιχνεύεται να προέρχεται κυρίως από την περιοχή της έντονα εστιασμένης δέσμης. Προκειμένου να αναδειχθούν οι διαφορές ανάμεσα στις δύο τεχνικές ανίχνευσης θα πραγματοποιηθεί συγκριτική παρουσίαση πειραματικών αποτελεσμάτων με τη χρήση φακού εστιακής απόστασης 25 cm και σφαιρικού κατόπτρου εστιακής απόστασης 3.5 cm στις ίδιες συνθήκες ακτινοβολίας.

### 3.2. Εξάρτηση των πειραματικών αποτελεσμάτων από τις συνθήκες εστίασης της δέσμης laser.

Η σχετικά “μεγάλη” εστιακή απόσταση του φακού σε συνδυασμό με την οπή διαμέτρου 1mm που χρησιμοποιείται στα οπτικά ιόντων του TOF, εξασφαλίζει ότι το ιοντικό σήμα που τελικά καταγράφεται προέρχεται κυρίως από την περιοχή της εστίας που αντιστοιχεί στη μεγαλύτερη ένταση laser. Η επιλογή κατάλληλης εστιακής απόστασης σε συνδυασμό με τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του TOF [Robson 2005, Banerjee 1999] είναι η γνωστή τεχνική “Intensity selective mode of TOF”, η οποία έχει χρησιμοποιηθεί εκτεταμένα για τη συγκριτική μελέτη του ρυθμού ιονισμού διαφόρων μορίων [DeWitt 1998(α,β), 1999, Hankin 2001, Markevits 2001-2004, Lezius 2002, Levis 2003].

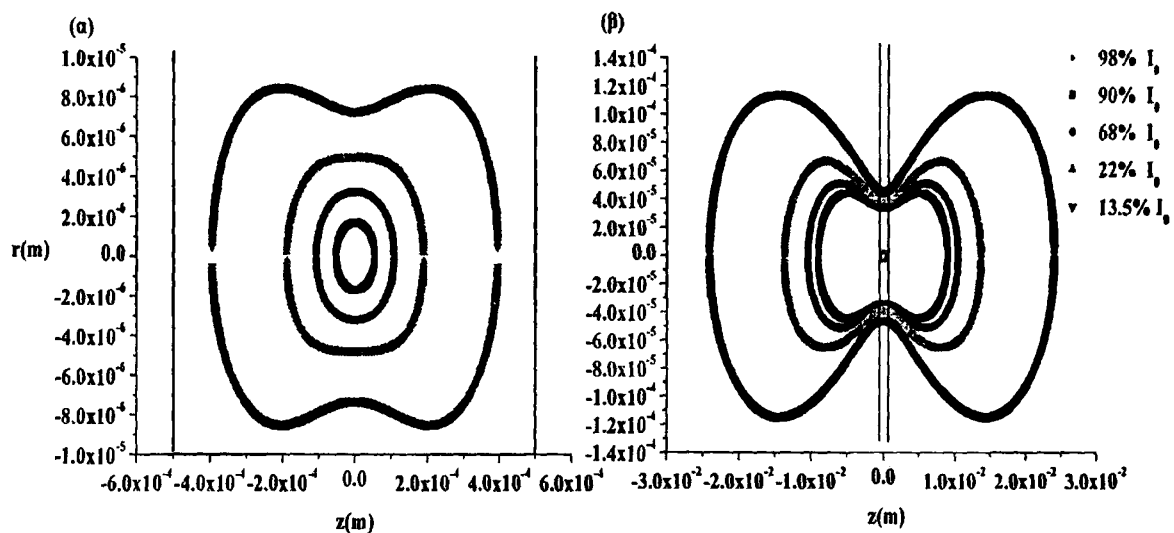
Θεωρώντας ότι ο παλμός του laser έχει τα χαρακτηριστικά ενός παλμού Gaussian μορφής μπορούμε να υπολογίσουμε τη χωρική κατανομή της έντασής του στην περιοχή της εστίας για φακό γνωστής εστιακής απόστασης. Συγκεκριμένα η ελάχιστη διάμετρος της εστιασμένης δέσμης (“waist”) μπορεί να υπολογισθεί βάση

της σχέσης:  $\omega_0 = 1.22 \frac{f \cdot \lambda}{D}$ , όπου:  $f$  η εστιακή απόσταση του φακού,  $\lambda$  το μήκος κύματος

της ακτινοβολίας και  $D$  η διάμετρος της δέσμης του laser [Posthumus 1998]. Επομένως, για τις εστιακές αποστάσεις που χρησιμοποιήθηκαν: 35mm και 250mm οι αντίστοιχες τιμές της ελαχίστου διαμέτρου της δέσμης στην εστία θα είναι  $\sim 5.7 \mu\text{m}$  και  $\sim 40.6 \mu\text{m}$ , όταν το μήκος κύματος είναι  $\lambda=1064\text{nm}$ . Οπότε, όταν η μέγιστη ενέργεια του παλμού laser είναι  $\sim 45 \text{ mJ}$  οι τιμές της μέγιστης έντασης για  $f=25 \text{ cm}$  και  $f=3.5 \text{ cm}$  θα είναι  $5.0 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$  και  $1.0 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ , αντίστοιχα. Οι τιμές αυτές επιβεβαιώνονται πειραματικά μέσω της καταγραφής των διαφόρων πολλαπλοτήτων ιόντων  $\text{Ar}^{n+}$ . Αντίστροφα, ο υπολογισμός της ελάχιστης διαμέτρου της εστιασμένης δέσμης για τις δύο εστιακές αποστάσεις μπορεί να πραγματοποιηθεί συνδέοντας την ενέργεια ακτινοβολίας που απαιτείται πειραματικά για την καταγραφή των ιόντων  $\text{Ar}^{n+}$  με την, γνωστή από την βιβλιογραφία [August 1991], ελάχιστη ένταση για την παραγωγή τους. Κατά αυτό τον τρόπο προκύπτει ότι  $\omega_0 \approx 7.3 \mu\text{m}$  και  $36.9 \mu\text{m}$  για εστιακές αποστάσεις 35mm και 250mm, αντίστοιχα. Δεδομένου ότι ο δεύτερος τρόπος προσδιορισμού των τιμών του  $\omega_0$  εξαρτάται από την ευαισθησία του ανιχνευτικού συστήματος η συμφωνία μεταξύ των τιμών αυτών και των αναμενόμενων από τη θεωρία κρίνεται ικανοποιητική.



Για τις τιμές αυτές του  $\omega_0$  υπολογίσαμε την χωρική κατανομή της έντασης στην περιοχή της εστίας βάσει των τύπων:  $I(r, z) = I_{\max} \times \frac{\omega_0^2}{\omega^2} \times e^{-2r^2/\omega^2}$   $\omega = \omega_0 \times \sqrt{1 + (\lambda \cdot z / \pi \omega_0^2)^2}$ , ενώ τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα σχήματα 3.2.1(α, β). Σκοπός των σχημάτων αυτών δεν είναι η ακριβής απεικόνιση της χωρικής κατανομής της έντασης της εστίας, αλλά η προσεγγιστική οπτική αναπαράστασή της, σε σχέση με την οπή του πρώτου οπτικού ιόντων του TOF. Και στις δύο περιπτώσεις η μέγιστη ένταση  $I_{\max} = 7.4 \times 10^{13}$  W/cm<sup>2</sup> επιλέχθηκε να είναι ίση με την ελάχιστη απαιτούμενη για την παραγωγή Ar<sup>2+</sup>. Οι καμπύλες των διαφόρων χρωμάτων επισημαίνουν τον γεωμετρικό τόπο των σημείων της εστίας που αντιστοιχούν σε συγκεκριμένες τιμές έντασης. Οι κάθετες γραμμές μαύρου χρώματος δείχνουν το σχετικό μέγεθος της οπής (1mm) του πρώτου οπτικού ιόντων του φασματογράφου μάζας.



Σχήμα 3.2.1 Η χωρική κατανομή των εντάσεων στην περιοχή της εστίας για μέγιστη τιμή έντασης  $I_0 \approx 7.4 \times 10^{13}$  W/cm<sup>2</sup>. Τα σχήματα (α) και (β) προκύπτουν για εστιακές αποστάσεις 3.5 mm και 250 mm, αντίστοιχα. Οι κάθετες γραμμές μαύρου χρώματος δείχνουν το σχετικό μέγεθος της οπής (1mm) του πρώτου οπτικού ιόντων του TOF.

Παρατηρούμε ότι στην περίπτωση του κατόπτρου ( $f=35$ mm) ανιχνεύονται όλα τα ιόντα που δημιουργούνται στην περιοχή της εστίας με ένταση  $\geq 1 \times 10^{13}$  W/cm<sup>2</sup>. Επίσης, ο όγκος της εστίας στον οποίο η ένταση είναι μεγαλύτερη από το 90% της μέγιστης τιμής είναι πολύ μικρότερος του όγκου που αντιστοιχεί σε χαμηλότερες εντάσεις. Για το φακό εστιακής απόστασης  $f=250$ mm παρατηρούμε ότι κατά τον άξονα 'z' η ένταση στον χώρο ανίχνευσης είναι μεγαλύτερη του ~98% της μέγιστης τιμής, ενώ κατά τον άξονα 'r' μπορεί να πάρει οποιαδήποτε τιμή. Ωστόσο, ο όγκος της εστίας στην περιοχή ανίχνευσης αντιστοιχεί κατά το μεγαλύτερο μέρος του σε ένταση μεγαλύτερη από το 90% της μέγιστης τιμής. Η σχετική κατανομή των όγκων διαφορετικών εντάσεων στην περιοχή ανίχνευσης αποτελεί και την ουσιαστική διαφοροποίηση των δύο τρόπων εστίασης, η οποία αναμένεται να αποτυπώνεται στα πειραματικά αποτελέσματα για την ίδια μέγιστη τιμή έντασης.

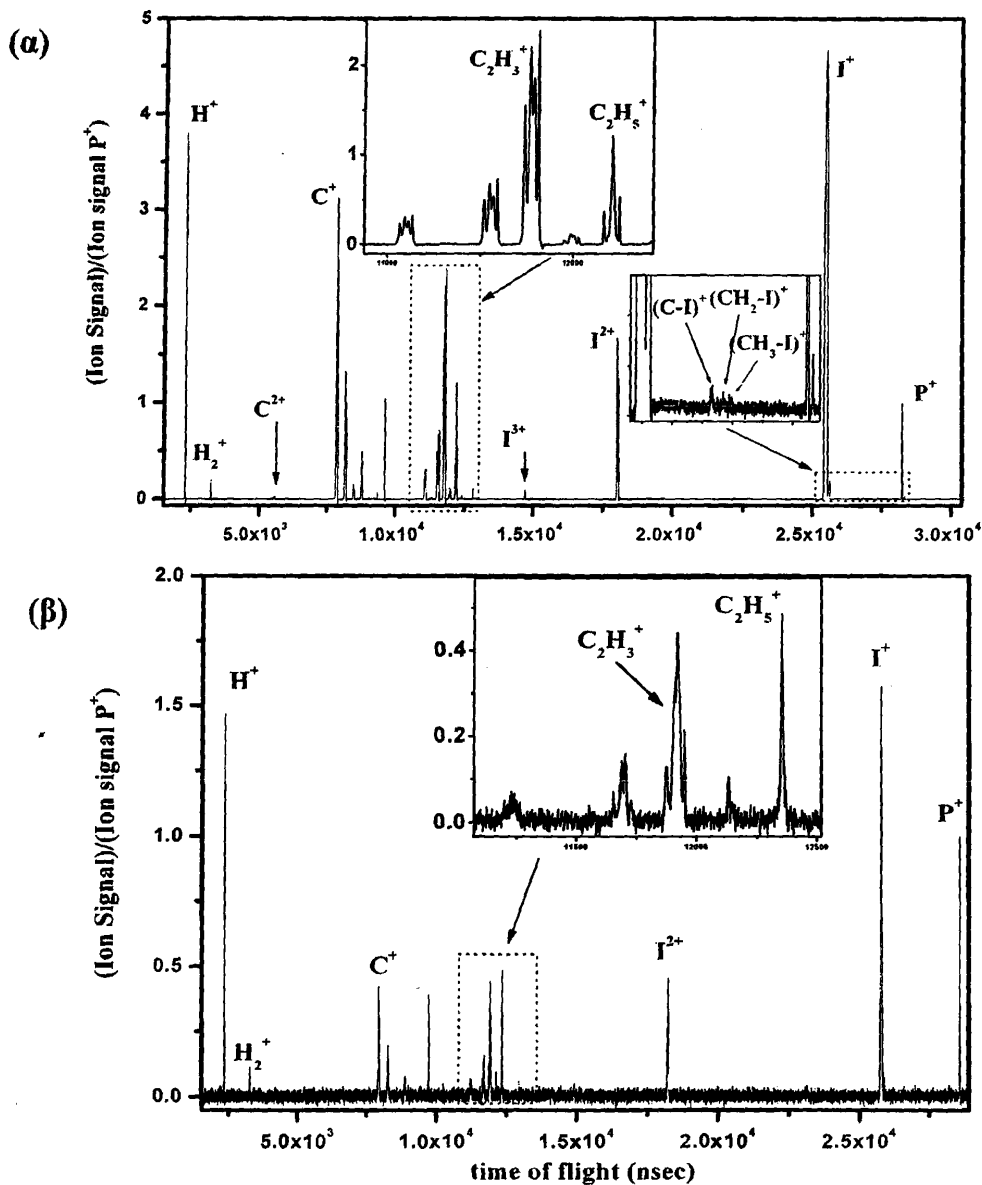
Στη συνέχεια θα αναφερθούμε στις διαφοροποιήσεις που παρουσιάζονται στα πειραματικά αποτελέσματα με τους δύο τρόπους εστίασης, χρησιμοποιώντας την ειδική





περίπτωση του μορίου του ιωδο-αιθανίου. Αντίστοιχα συμπεράσματα ισχύουν και τα υπόλοιπα αλκυλαλογονίδια.

•**Φάσματα μάζας.** Στα σχήματα (α) και (β) φαίνονται τα φάσματα μάζας του ιωδο-αιθανίου σε ένταση  $\sim 1.5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ , για εστιακές αποστάσεις 3.5 mm και 250 mm, αντίστοιχα



Σχήμα 3.2.2 Φάσματα μάζας του ιωδο-αιθανίου επαγόμενα από ακτινοβολία laser έντασης  $1.5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ , μήκους κύματος 1064 nm και χρονικής διάρκειας 35 ps, εστιασμένης με φακό εστιακής απόστασης 250 mm (α) και κάτωτρο εστιακής απόστασης 35 mm (β).

Τα δύο φάσματα έχουν καταγραφεί στην ίδια πίεση  $2.1 \times 10^{-7}$  Torr ατμών ιωδο-αιθανίου. Το ιοντικό σήμα έχει διαιρεθεί και στις δύο περιπτώσεις με αυτό που αντιστοιχεί στο απλά φορτισμένο πατρικό ιόν. Παρατηρούμε τις ίδιες κορυφές για όλα τα ατομικά και μοριακά φράγματα, εκτός των κορυφών  $(\text{CI})^+$ ,  $(\text{CH}_2\text{I})^+$  και  $(\text{CH}_3\text{I})^+$ , οι οποίες έχουν καταγραφεί μόνο στα φάσματα με φακό μεγάλης εστιακής απόστασης. Οι κορυφές αυτές είναι γνωστές από τα φάσματα μάζας που έχουν καταγραφεί με βομβαρδισμό ηλεκτρονίων κινητικής ενέργειας  $\sim 80 \text{ eV}$  [NIST]. Επιπλέον, οι κορυφές  $\text{I}^{3+}$  και  $\text{C}^{2+}$  φαίνονται καθαρά στο φάσμα (α), ενώ στο (β) μόλις διακρίνονται από το θόρυβο του σήματος. Όπως, έχουμε ήδη

αναφέρει η ελάχιστη διάμετρος της εστιασμένης δέσμης είναι αντιστρόφως ανάλογη της εστιακής απόστασης του οπτικού στοιχείου (φακός/ κάτοπτρο) που χρησιμοποιείται. Επομένως, ο όγκος που αντιστοιχεί στη μέγιστη ένταση ακτινοβολίας για εστιακή απόσταση 250mm θα είναι περίπου 360 φορές μεγαλύτερος  $\{(250/35)^3\}$  του αντίστοιχου για εστιακής 35 mm. Αντίστοιχα αυξάνεται και ο αριθμός των μορίων που αλληλεπιδρούν με τη μέγιστη ένταση ακτινοβολίας με αποτέλεσμα την αύξηση του παραγόμενου ιοντικού σήματος. Κατά αυτό τον τρόπο η χρήση φακού εστιακής απόστασης 250mm καθιστά δυνατή την καταγραφή κορυφών, οι οποίες μόλις διακρίνονται στα φάσματα μάζας που επάγονται από την ίδια ένταση ακτινοβολίας για μικρή σχετικά εστιακή απόσταση 35mm.

Το σχετικό ιοντικό σήμα των  $I^{n+}$ , με  $n=1-3$  είναι πολύ μεγαλύτερο στην εστίαση με φακό ( $f=250$  mm). Ομοίως, στο φάσμα ( $\alpha$ ) παρατηρούμε πολύ μεγαλύτερο ιοντικό σήμα για θραύσματα, όπως  $C^+$ ,  $C_2H_y^+$  ( $y=1$  ως  $5$ ) που προέρχονται από την διάσπαση απλά και πολλαπλά φορτισμένων πατρικών μορίων, η οποία λαμβάνει χώρα σε περιοχές μεγαλύτερης έντασης από την απαιτούμενη για τον απλό ιονισμό του μορίου. Αντιθέτως, η σχετική ένταση της κορυφής του απλά φορτισμένου πατρικού ιόντος  $P^+$  είναι πολύ μεγαλύτερη στο φάσμα μάζας που αντιστοιχεί σε  $f=35$ mm. Στη συγκεκριμένη ένταση ακτινοβολίας  $1.5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ , η οποία είναι μεγαλύτερη από την απαιτούμενη για τον κορεσμό του απλού ιονισμού, η παραγωγή των πατρικών ιόντων γίνεται σε περιοχές της εστίας με χαμηλότερη ένταση πεδίου. Οι περιοχές αυτές αντιστοιχούν σε μεγαλύτερο όγκο στο χώρο της εστίας σε σύγκριση με τις περιοχές μεγάλης έντασης και κατά συνέπεια αφορούν μεγαλύτερο αριθμό μορίων. Έτσι, όταν ανιχνεύεται το σύνολο του παραγόμενου ιοντικού σήματος (μικρή εστιακή απόσταση) στα αντίστοιχα φάσματα μάζας παρατηρείται μεγάλη σχετική ποσότητα των κορυφών που απαιτούν χαμηλή ένταση laser για την παραγωγή τους (όπως  $P^+$ ), ενώ το αντίθετο συμβαίνει στα φάσματα μάζας που καταγράφονται εφαρμόζοντας την τεχνική του "Intensive selective mode of TOF".

• Σύγκριση της ελάχιστης έντασης για την παραγωγή των πολλαπλά φορτισμένων ατομικών θραυσμάτων  $I^{n+}$ .

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, η αύξηση της εστιακής απόστασης του οπτικού στοιχείου οδηγεί στην ταυτόχρονη αύξηση του αριθμού των μορίων που αλληλεπιδρούν με τη μέγιστη ένταση ακτινοβολίας. Επιπλέον, για δεδομένη μέγιστη ένταση ακτινοβολίας ο αριθμός των φωτονίων που απαιτούνται για την επίτευξη της αυξάνεται με την εστιακή απόσταση. Κατά συνέπεια όταν η ένταση του laser παίρνει τιμή κοντά στην ελάχιστη απαιτούμενη για την παραγωγή ενός συγκεκριμένου ιοντικού θραύσματος, η πιθανότητα αυτό να ανιχνευθεί είναι μεγαλύτερη με τη χρήση οπτικού στοιχείου μεγαλύτερης εστιακής απόστασης. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται πειραματικά από τη χαμηλότερη τιμή έντασης που απαιτείται για την παραγωγή  $I^{3+}$  με τη χρήση φακού εστιακής απόστασης  $250\text{mm}$   $(3.3 \pm 0.1) \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ , σε σύγκριση με την αντίστοιχη  $(11.6 \pm 0.5) \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$  για κάτοπτρο εστιακής απόστασης 35mm. Σημειώνεται ότι οι συγκεκριμένες τιμές αντιστοιχούν στην ίδια περίπου πίεση μοριακού δείγματος στο χώρο αλληλεπίδρασης. Η ίδια παρατήρηση ισχύει και για τα υπόλοιπα άλκυλο-ιωδίδια, αφού οι απαιτούμενες τιμές έντασης για την παραγωγή  $I^{3+}$  με φακό



μεγάλης εστιακής απόστασης είναι ~2.2 φορές μικρότερες των αντίστοιχων πειραματικών τιμών που μετρήθηκαν από την ερευνητική μας ομάδα με τη χρήση κάτοπτρου μικρής εστιακής απόστασης [Siozos 2005].

•**Κινητικές ενέργειες:** Στον παρακάτω πίνακα αναγράφονται οι τιμές των κινητικών ενεργειών μερικών θραυσμάτων του ιωδο-αιθανίου σε ένταση  $\sim 2 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$  και πίεση  $2.2 \times 10^{-7} \text{ Torr}$ . Σημειώνουμε ότι οι ενέργειες που καταγράφονται για εστιακή απόσταση 35mm είναι μεγαλύτερες από αυτές που έχουν δοθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο για ένταση  $\sim 2 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$  και πίεση  $\sim 9 \times 10^{-8} \text{ Torr}$ , γεγονός που επιβεβαιώνει την επίδραση του φορτίου χώρου σε πίεση  $2.2 \times 10^{-7} \text{ Torr}$ . Ωστόσο, δίνονται στις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες ώστε να υπάρχει αρκετό ιοντικό σήμα στα φάσματα που καταγράφηκαν με κάτοπτρο ( $f=35\text{mm}$ ).

<i>Kinetic Energy (eV)</i>	$I(\text{W/cm}^2)$	$I^+_{out}$	$I^{2+}_{out}$	$I^{3+}_{out}$	$(P-I)^+_{out}$	$C_2H_3^+_{out}$	$C_2H_3^+_{mid}$
$f=35\text{mm}$	$2 \times 10^{14}$	$0.58 \pm 0.05$	$0.73 \pm 0.05$	$0.68 \pm 0.05$	$3.0 \pm 0.1$	$2.7 \pm 0.1$	$0.18 \pm 0.03$
$f=250\text{mm}$	$2 \times 10^{14}$	$0.80 \pm 0.07$	$1.1 \pm 0.1$	$1.3 \pm 0.1$	$3.1 \pm 0.1$	$2.7 \pm 0.1$	$0.18 \pm 0.03$
$f=250\text{mm}$	$3.5 \times 10^{13}$	$0.51 \pm 0.05$	$0.80 \pm 0.07$	$0.9 \pm 0.1$	$2.3 \pm 0.1$	$1.9 \pm 0.1$	$0.08 \pm 0.01$

Παρατηρούμε ότι δεν υπάρχει διαφοροποίηση στις μέσες τιμές των κινητικών ενεργειών που αντιστοιχούν στα μοριακά θραύσματα, παρόλο που θα περίμενε κανείς πιο έντονη επίδραση του χωρικού φορτίου για μεγάλη εστιακή απόσταση. Παράλληλα αποδεικνύεται ότι για θραύσματα που προέρχονται από συγκεκριμένο κανάλι διάσπασης η μέση κινητική τους ενέργεια είναι ανεξάρτητη των χωρικών διαστάσεων της εστιασμένης δέσμης. Αντίθετα, για τις κορυφές  $I^{n+}_{out}$ , με  $n=1$  ως 3 παρατηρούμε σημαντική διαφοροποίηση (37 ~ 60 %). Οι κινητικές ενέργειες των κορυφών αυτών είναι οι πιο πιθανές σε μια κατανομή τιμών, η οποία δημιουργείται από τη συνεισφορά διαφορετικών διαδικασιών ιονισμού και διάσπασης. Δεδομένου ότι οι διαδικασίες αυτές ευνοούνται σε διαφορετικές εντάσεις ακτινοβολίας είναι εύλογο η διαφοροποίηση που παρατηρείται να προέρχεται από την διαφορετική κατανομή της έντασης στον χώρο της εστίας [Banerjee 1999]. Ωστόσο, η επίδραση του φορτίου χώρου δεν μπορεί να αποκλεισθεί σαν πιθανή αιτία για την διαφοροποίηση αυτή.

Μειώνοντας την ένταση στην τιμή  $3.5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$  μπορούμε να περιορίσουμε το φορτίο χώρου, όπως φαίνεται από τις τιμές των κινητικών ενεργειών του πίνακα, που αφορούν στην περίπτωση του φακού εστιακής απόστασης 250mm. Ο περιορισμός του φορτίου χώρου επιβεβαιώνεται από το γεγονός ότι οι τιμές αυτές για τις κορυφές  $I^+$  και  $(P-I)^+_{out}$  ικανοποιούν την αρχή διατήρησης της ορμής και ταυτίζονται με αυτές που έχουν καταγραφεί σε ένταση  $\sim 2 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$  και πίεση  $\sim 9 \times 10^{-8} \text{ Torr}$ . Επομένως, επιβεβαιώνεται ακόμα μία φορά ότι ακόμα και σε πειραματικές συνθήκες στις οποίες περιορίζεται το φορτίο χώρου, οι κινητικές ενέργειες των  $I^{2+}_{out}$  και  $I^{3+}_{out}$  προκύπτουν μεγαλύτερες από τις τιμές που

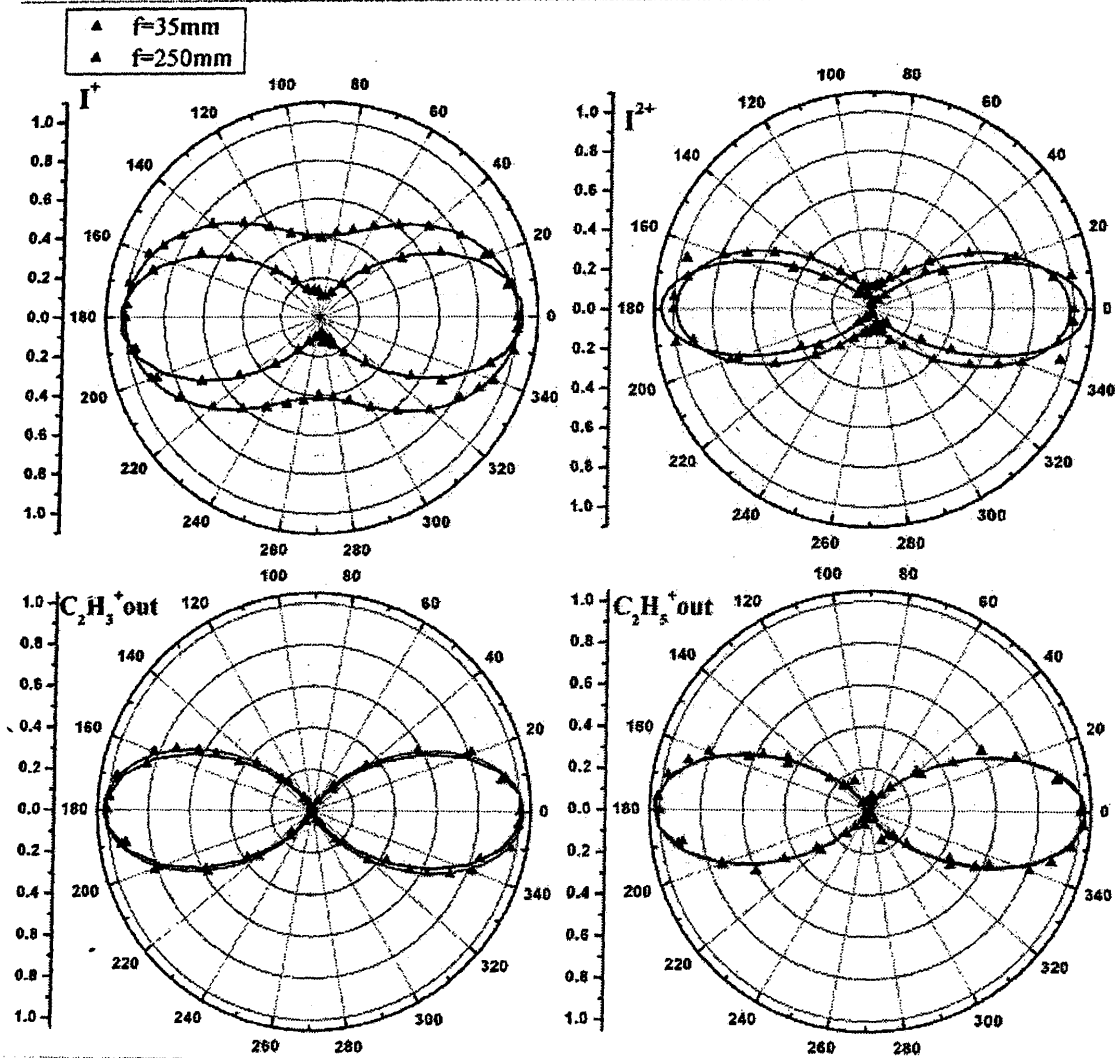
καταγράφονται με κάτοπτρο μικρής εστιακής απόστασης. Το γεγονός αυτό αποδεικνύει οι μέσες τιμές των κινητικών ενεργειών των διαφόρων ατομικών και μοριακών θραυσμάτων εξαρτώνται από την τεχνική ανίχνευσης σαν αποτέλεσμα της διαφορετικής κατανομής της έντασης ακτινοβολίας στο χώρο από τον οποίο προέρχεται το ανιχνεύσιμο ιοντικό σήμα.

Επιπλέον, η ταύτιση των κινητικών ενεργειών των θραυσμάτων που προέρχονται από συγκεκριμένα κανάλια Έκρηξης Coulomb (π.χ  $(P-I)^+_{out}$ ), για πολύ διαφορετικές εντάσεις πεδίου ( $3.5 \times 10^{13} - 2 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$ ) είναι σύμφωνη με την εκτεταμένη βιβλιογραφία που αναφέρεται στη διαδικασία Έκρηξης Coulomb διατομικών μορίων για παλμούς laser χρονικής διάρκειας της τάξης των ps. Σύμφωνα με αυτή, η αύξηση της έντασης του πεδίου laser οδηγεί στον ιονισμό των μορίων σε όλο και μεγαλύτερες πολλαπλότητες φορτίου, τα οποία στη συνέχεια διασπώνται παράγοντας θραύσματα των οποίων η μέση κινητική ενέργεια αυξάνεται με την ένταση της ακτινοβολίας. Ωστόσο, η κινητική ενέργεια των θραυσμάτων που προέρχονται από συγκεκριμένα κανάλια διάσπασης δεν εξαρτάται από την ένταση της ακτινοβολίας και αντιστοιχεί στη διάσπασή τους από συγκεκριμένες κρίσιμες τιμές ενδοατομικών αποστάσεων, στις οποίες μεγιστοποιείται και η πιθανότητα παραγωγής τους (πιθανότητα πολλαπλού ιονισμού [Frasinski 1987, Cornaggia 1990-1991, Schmidt 1994-1995]). Αντιθέτως, σε παλμούς laser χρονικής διάρκειας fs οι κινητικές ενέργειες των θραυσμάτων που προέρχονται από συγκεκριμένο κανάλι διάσπασης, καθώς και η τιμή της ενδοατομικής απόστασης στην οποία πραγματοποιείται η διάσπασή των μοριακών δεσμών εξαρτώνται σημαντικά από την ένταση της ακτινοβολίας. [Graham 2000, Tzallas 2000, Simizhu 2000, Baldit 2005, Wu 2006]. Ειδικότερα, καθώς αυξάνεται η ένταση της ακτινοβολίας ο πολλαπλός ιονισμός των μορίων είναι εφικτός από όλο και μικρότερες ενδοατομικές αποστάσεις, ενώ σε μερικές περιπτώσεις αποδεικνύεται ότι πραγματοποιείται από τη θέση του φυσικού μήκους δεσμού των μορίων

**Γωνιακές κατανομές:** Οι γωνιακές κατανομές των διαφόρων θραυσμάτων του ίωδο-αιθανίου επαγόμενες από υπέρυθη ακτινοβολία σε ένταση  $\sim 1.5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$  παρουσιάζονται συγκριτικά για τους δύο τρόπους εστίασης στο σχήμα 3.2.3

Τα σημεία κόκκινου και μαύρου χρώματος αντιστοιχούν στις γωνιακές κατανομές που καταγράφηκαν για εστιακή απόσταση 250mm και 35mm, αντίστοιχα. Παρατηρούμε ότι οι γωνιακές κατανομές των θραυσμάτων  $\text{C}_2\text{H}_5^+$  και  $\text{C}_2\text{H}_3^+$  που προέρχονται από συγκεκριμένα κανάλια διάσπασης είναι ίδιες στα όρια του πειραματικού σφάλματος για τους δύο τρόπους εστίασης. Αντιθέτως, διαπιστώνουμε ότι τα χαρακτηριστικά των γωνιακών κατανομών των θραυσμάτων  $\text{I}^+$ ,  $\text{I}^{2+}$  τα οποία προέρχονται από τη συνεισφορά διαφορετικών καναλιών διάσπασης εξαρτώνται από τον τρόπο εστίασης.





Σχήμα 3.2.3 Γωνιακές κατανομές των θραυσμάτων του ίωδο-αιθανίου σε ένταση ακτινοβολίας  $1.5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ . Οι κόκκινες και μαύρες γραμμές αντιστοιχούν σε εστιακές αποστάσεις 250mm και 35mm.

### 3.3 Διαδικασίες ιονισμού και διάσπασης μερικών αλκυλαλογονιδίων από ισχυρά πεδία laser, χρονικής διάρκειας 35 ps και μήκους κύματος $\lambda = 1064$ nm. Αποτελέσματα με τη χρήση φακού εστιακής απόστασης 250mm.

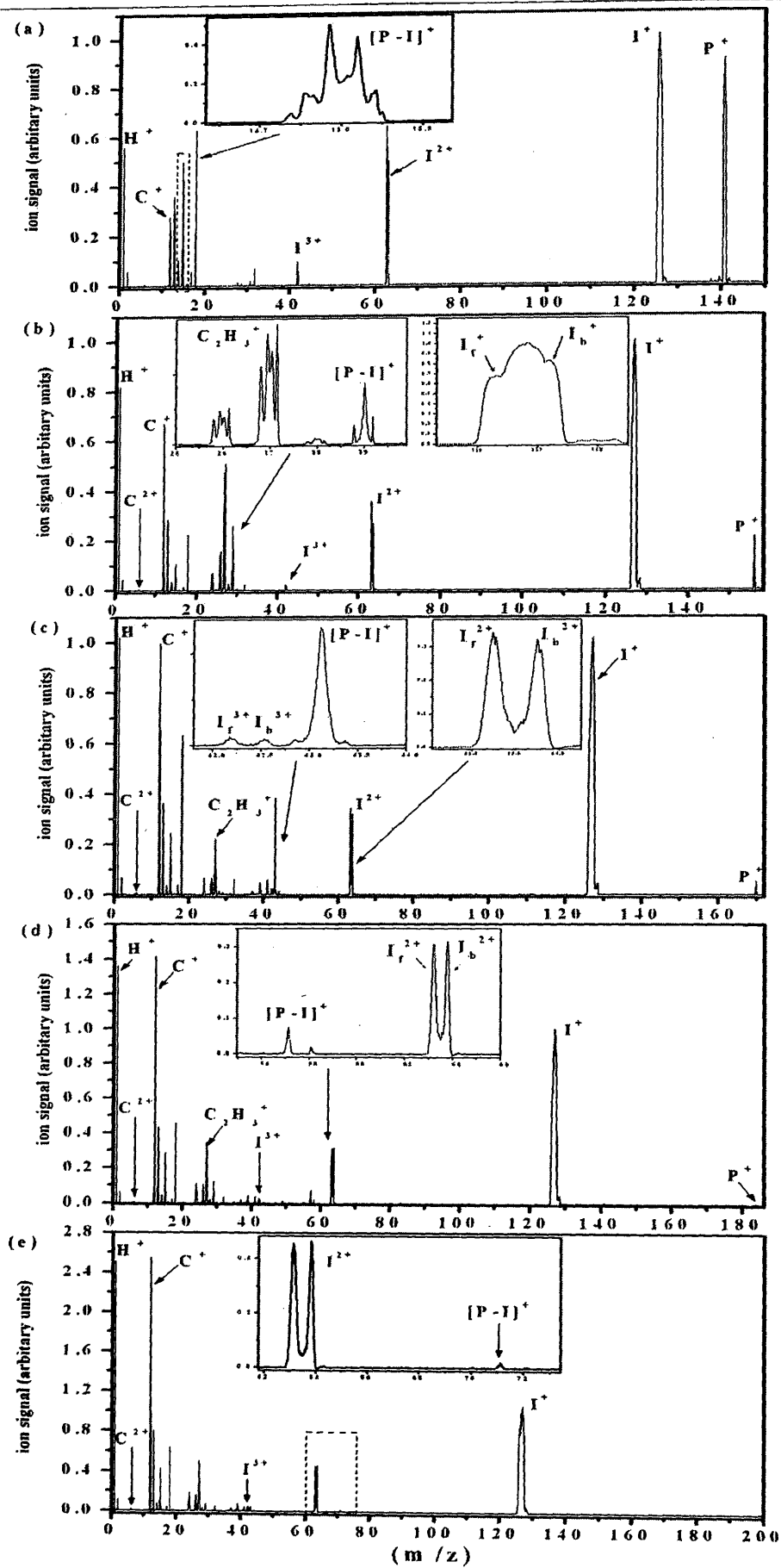
Τα μόρια που μελετήθηκαν ανήκουν στη σειρά των αλκυλο-ιωδιδίων:  $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ ,  $1-\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$ ,  $1-\text{C}_4\text{H}_9\text{I}$  και  $1-\text{C}_5\text{H}_{11}\text{I}$ , καθώς και των αντίστοιχων αλκυλαλογονιδίων:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{X}$ ,  $1-\text{C}_3\text{H}_7\text{X}$  και  $1-\text{C}_4\text{H}_9\text{X}$ , όπου  $\text{X}=\text{Br}, \text{Cl}$ .

Στα σχήματα 3.3.1-3 παρουσιάζονται τα φάσματα μάζας των μορίων που καταγράφονται με τον άξονα πόλωσης του laser παράλληλο προς τον άξονα του φασματογράφου μάζας (οριζόντια πόλωση). Σε όλες τις περιπτώσεις, ο κατακόρυφος άξονας των φασμάτων μάζας έχει διαιρεθεί με το ύψος της κορυφής του απλά φορτισμένου αλογόνου  $\text{X}^+$ , έτσι ώστε να διευκολύνεται η σύγκριση της σχετικής ποσότητας των ατομικών και μοριακών θραυσμάτων, καθώς αυξάνεται το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας.

Ένα κοινό χαρακτηριστικό στα φάσματα μάζας των αλκυλαλογονιδίων που μελετήθηκαν είναι η μέγιστη πολλαπλότητα ιόντων άνθρακα που παρατηρήθηκε ( $\text{C}^{2+}$ ). Επιπλέον, η μέγιστη πολλαπλότητα ιόντων αλογόνου που παρατηρήθηκαν είναι ανεξάρτητη του μεγέθους της ανθρακικής αλυσίδας. Για τα αλκυλο-βρωμίδια και αλκυλο-χλωρίδια έχουν καταγραφεί απλά και διπλά φορτισμένα ιόντα αντίστοιχων αλογόνων, ενώ στην περίπτωση των αλκυλο-ιωδιδίων καταγράφηκαν μέχρι και τριπλά φορτισμένα ιόντα ιωδίου ( $\text{I}^{3+}$ ). Επομένως, σε πρώτη προσέγγιση οι ρυθμοί πολλαπλού ιονισμού δεν φαίνεται να εξαρτώνται δραματικά από το μέγεθος του μορίου σε συμφωνία με τα συμπεράσματα των Hering *et al* [1998].

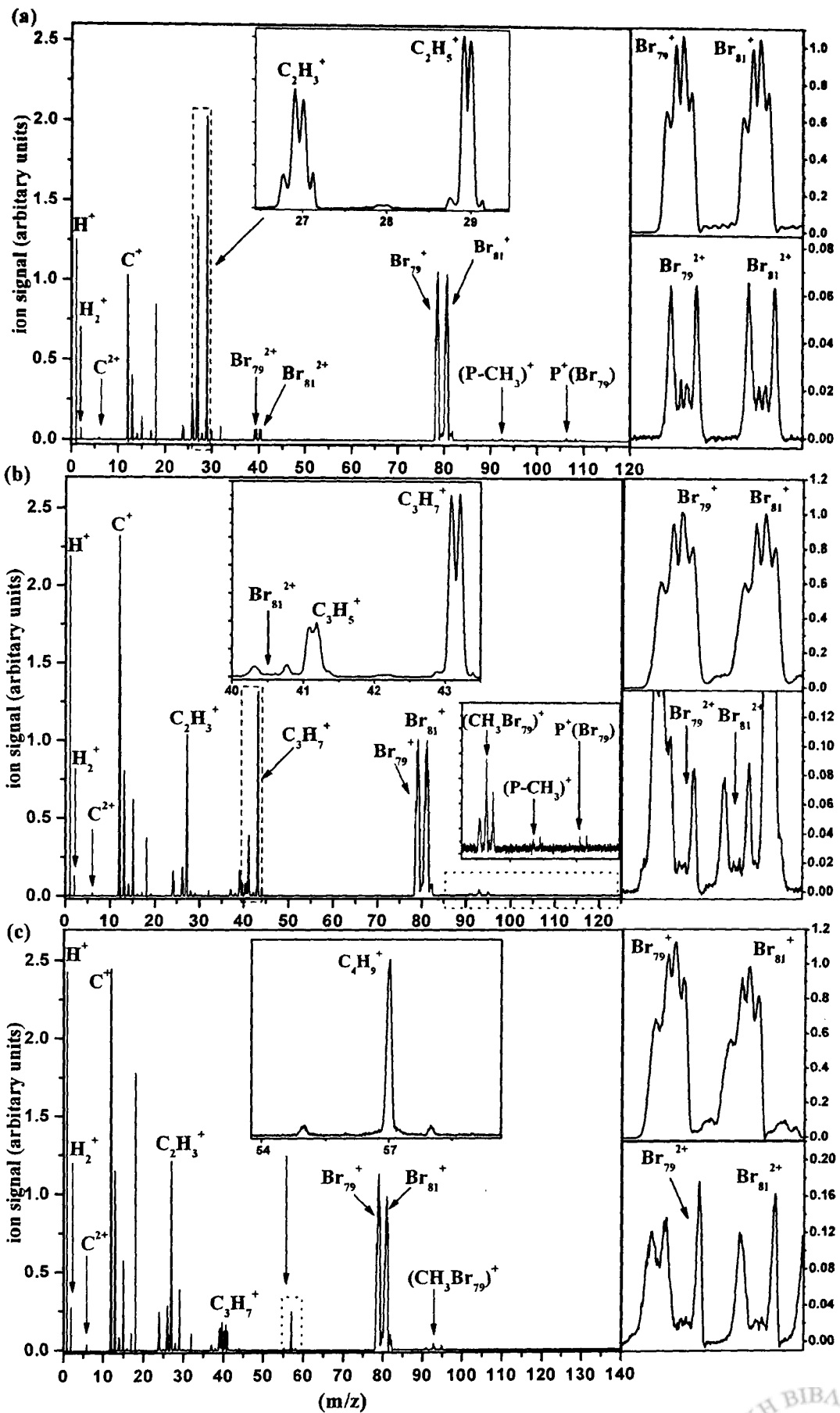
Από την άλλη μεριά, από τη σύγκριση των φασμάτων μάζας για μόρια διαφορετικού μεγέθους προκύπτει ότι η διάσπαση των πατρικών μορίων ευνοείται καθώς αυξάνεται το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας. Χαρακτηριστική είναι η αύξηση της σχετικής αφθονίας θραυσμάτων μικρής μάζας, π.χ  $\text{C}^+$ ,  $\text{H}^+$ , τα οποία αποτελούν τις ισχυρότερες κορυφές στα φάσματα μάζας των μορίων με περισσότερους από 4 άνθρακες στην οργανική τους αλυσίδα. Ταυτόχρονα, η ένταση των κορυφών των πατρικών ιόντων και των μεγαλύτερων θραυσμάτων ( $[\text{P-X}]^+$ ) μειώνονται. Ωστόσο, οι παραπάνω παρατηρήσεις δεν μπορούν να συσχετιστούν αποκλειστικά με τη διαφοροποίηση των διαδικασιών ιονισμού/ διάσπασης για τα αλκυλαλογονίδια διαφορετικού μεγέθους, δεδομένου ότι τουλάχιστον στην περίπτωση των αλκυλο-ιωδιδίων το τελικό ιοντικό σήμα, εν μέρει, προέρχεται μέσω του ladder switching μηχανισμού (ιονισμός μετά τη μοριακή διάσπαση). Επομένως, τόσο η σχετική αφθονία των διαφόρων θραυσμάτων στα φάσματα μάζας, καθώς και το συνολικό ιοντικό σήμα δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ασφαλές κριτήριο σύγκρισης των ρυθμών ιονισμού των υπό μελέτη μορίων. Για το λόγο αυτό επιλέξαμε να στρέψουμε την προσοχή μας στη σχετική αφθονία ιόντων αλογόνου και στις ελάχιστες τιμές έντασης για την παραγωγή αυτών, δεδομένου ότι τα θραύσματα αυτά προέρχονται άμεσα από πατρικά μοριακά ιόντα, μέσω της διάσπασης του δεσμού C-X. Στην περίπτωση των ιόντων αλογόνου η μόνη επιπλέον διαδικασία που ενδεχομένως ενέχεται στην παραγωγή τους είναι η πιθανότητα περαιτέρω ιονισμού τους μετά την απελευθέρωσή τους από το μόριο κατά τη χρονική διάρκεια του ίδιου παλμού laser.





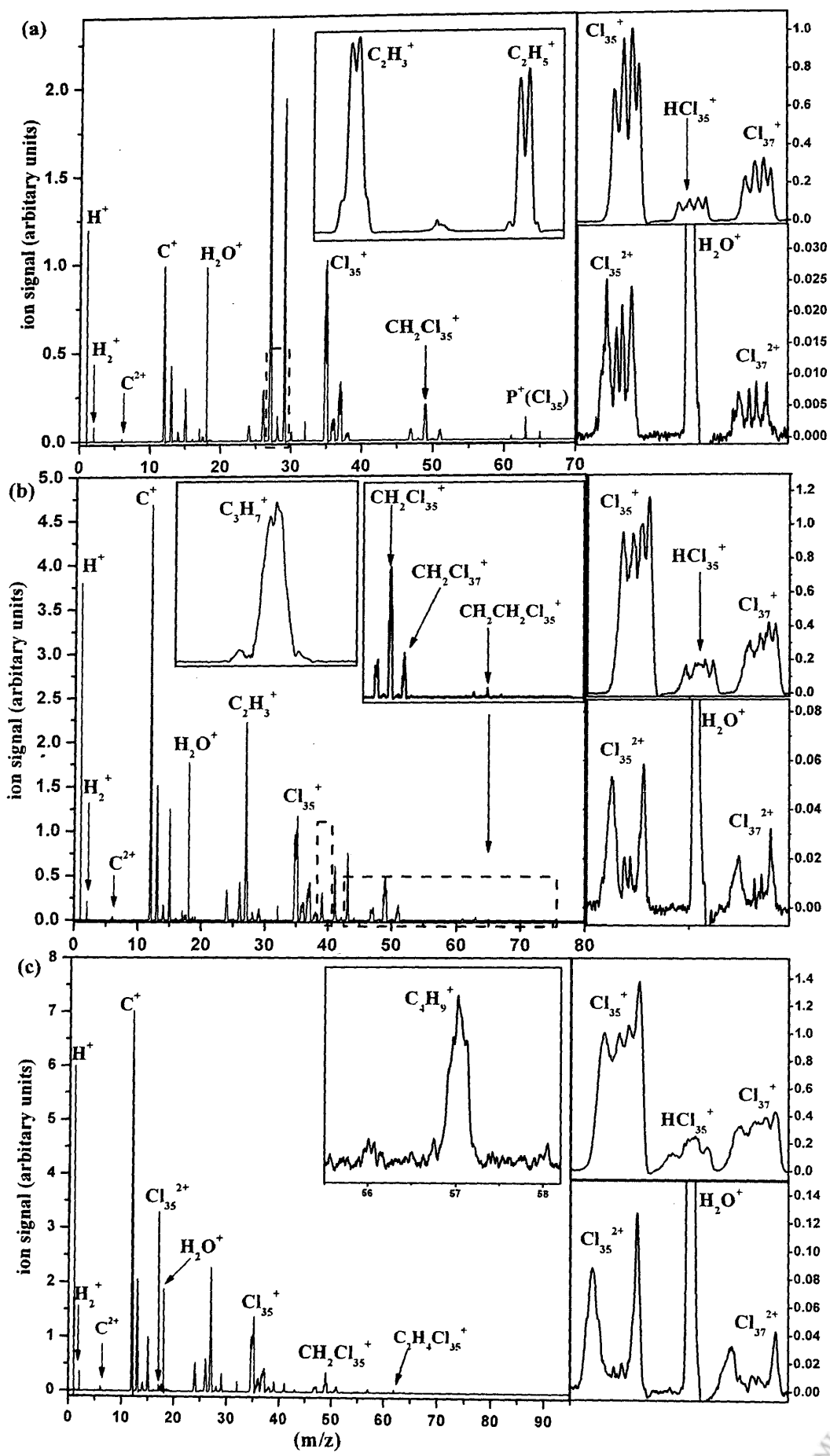
Σχήμα 3.3.1.: Φάσματα μάζας άλκυλο-ιωδιδίων σε ένταση ακτινοβολίας  $\sim 1.2 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ . Τα σχήματα (α) ως (β) αντιστοιχούν στα μόρια  $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ ,  $1\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ ,  $1\text{-C}_4\text{H}_9\text{I}$  και  $1\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{I}$ .





Σχήμα 3.3.2.: Φάσματα μάζας άλκυλο-βρωμίδων σε ένταση ακτινοβολίας  $\sim 1.2 \times 10^{14} W/cm^2$ . Τα σχήματα (α) ως (β) αντιστοιχούν στα μόρια  $C_2H_5Br$ ,  $1-C_3H_7Br$  και  $1-C_4H_9Br$ .





Σχήμα 3.3.3.: Φάσματα μάζας αλκυλο-χλωριδίων σε ένταση ακτινοβολίας  $\sim 1.2 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ . Τα σχήματα (α) ως (β) αντιστοιχούν στα μόρια  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ,  $1\text{-C}_3\text{H}_7\text{Cl}$  και  $1\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ .



**- άλκυλο-ιωδίδια.**

Στην περίπτωση των συγκεκριμένων μορίων οι διαδικασίες ιονισμού και διάσπασης έχουν μελετηθεί διεξοδικά στο παρελθόν. Για το λόγο αυτό, στην παρούσα εργασία, θα αναφερθούμε συνοπτικά σε ότι αφορά στη διαφοροποίηση των πειραματικών αποτελεσμάτων που προκύπτει από τη διαφοροποίηση του οπτικού στοιχείου εστίασης της δέσμης laser, καθώς και στη διερεύνηση της επίδρασης του μεγέθους των άλκυλο-ιωδιδίων στην πιθανότητα πολλαπλού ιονισμού.

Στον πίνακα 3.3 Π<sub>1</sub> παρουσιάζονται οι τιμές των κινητικών ενεργειών των θραυσμάτων των υπό μελέτη άλκυλο-ιωδιδίων, που μετρήθηκαν σε ένταση  $\sim 4 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ . Η σχετικά χαμηλή ένταση laser επιλέχθηκε έτσι ώστε να περιορισθεί

**Πίνακας 3.3** Π<sub>1</sub> Κινητικές ενέργειες ατομικών και μοριακών θραυσμάτων των άλκυλο-ιωδιδίων σε ένταση ακτινοβολίας laser  $4 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$

<i>Kin Energy (eV)</i>	$I^+$	$I^+_{mes}$	$I^{2+}_{max}$	$(P-I)^+_{max}$	$(P-I)^+_{mes}$
<i>CH<sub>3</sub>I</i>	0.32±0.03	0.05±0.005	0.58±0.06	2.3±0.1	0.32±0.05
<i>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I</i>	0.51±0.05	0.08±0.01	1.0±0.1	2.3±0.1	-
<i>1-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>I</i>	0.77±0.07	0.08±0.01	1.7±0.1	2.2±0.1	-
<i>1-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>I</i>	0.90±0.08	0.12±0.02	2.1±0.1	-	-
<i>1-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>I</i>	1.3±0.1	0.16±0.02	3.1±0.2	-	-

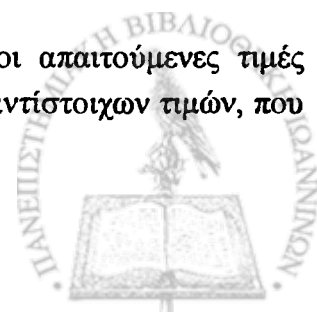
η πιθανή επίδραση του χωρικού φορτίου. Η πίεση στο εσωτερικό του φασματογράφου είναι  $\sim 2.2 \times 10^{-7}$  Torr για όλες τις αναγραφόμενες τιμές. Οι κινητικές ενέργειες των κορυφών  $I^+$  και  $(P-I)^+$  για όλα τα υπό μελέτη μόρια είναι ίδιες στα όρια του πειραματικού σφάλματος με αυτές που καταγράφονται με κάτοπτρο εστιακής απόστασης  $f=35\text{mm}$  [Siozos 2005]. Οι κινητικές ενέργειες των θραυσμάτων  $I^{2+}$  είναι μεγαλύτερες από αυτές που καταγράφονται με τη χρήση κατόπτρου, όπως προαναφέρθηκε για την περίπτωση του ιώδο-αιθανίου, σαν αποτέλεσμα της ουσιαστικής διαφοροποίησης της τεχνικής ανίχνευσης με τη χρήση οπτικών στοιχείων διαφορετικής εστιακής απόστασης.

Στον πίνακα 3.3 Π<sub>2</sub> παρουσιάζονται οι τιμές της ελάχιστης απαιτούμενης έντασης για την παραγωγή των ατομικών ιόντων  $I^{n+}$  παρουσιάζονται στον πίνακα 3.3 Π<sub>2</sub>.

**Πίνακας 3.3** Π<sub>2</sub>. Οι τιμές της ελάχιστης απαιτούμενης έντασης laser για την καταγραφή των ιόντων ιωδίου για όλα τα υπό μελέτη άλκυλο-ιωδίδια.

<b>Intensity thresholds (<math>\times 10^{13} \text{ Wcm}^2</math>)</b>	$I^{3+}$	$I^{2+}$	$I^+$
<b>CH<sub>3</sub>I</b>	4.5±0.3	3.2±0.2	≤1.6
<b>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I</b>	3.3±0.2	2.7±0.2	
<b>1-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>I</b>	3.1±0.2	2.3±0.2	
<b>1-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>I</b>	3.1±0.2	2.3±0.2	
<b>1-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>I</b>	2.7±0.2	2.3±0.2	

Σε συμφωνία με τα αποτελέσματα στο μόριο του ιώδο-αιθανίου οι απαιτούμενες τιμές έντασης για την καταγραφή των ιόντων ιωδίου είναι μικρότερες των αντίστοιχων τιμών, που



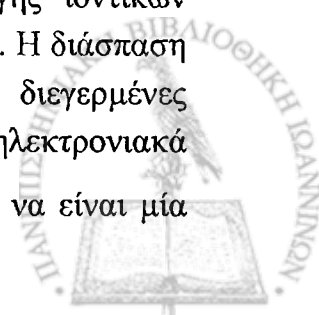
προκύπτουν με τη χρήση κατόπτρου μικρής εστιακής απόστασης [Siozos et al]. Επιπλέον, παρατηρούμε ότι οι τιμές των ελαχίστων απαιτούμενων εντάσεων για την παραγωγή των  $I^{2+}$  και  $I^{3+}$  παρουσιάζουν φθίνουσα τάση καθώς αυξάνεται το μέγεθος της ανθρακικής αλυσίδας, η οποία όμως είναι στα όρια του πειραματικού σφάλματος ειδικά για τα μόρια που περιέχουν περισσότερους από 2 άνθρακες. Διαφοροποίηση παρατηρείται μόνο στην περίπτωση του  $CH_3I$ , για τον απλό ιονισμό του οποίου απαιτείται η απορρόφηση ενός επιπλέον φωτονίου, μήκους κύματος 1064 nm, σε σύγκριση με τα υπόλοιπα υπό μελέτη άλκυλο-ιωδίδια. Συνεπώς, τα πειραματικά δεδομένα υποδεικνύουν ότι η αύξηση του μεγέθους της ανθρακικής αλυσίδας δεν επιδρά σημαντικά στην αποτελεσματικότητα του πολλαπλού μοριακού ιονισμού των άλκυλο-ιωδιδίων, κατά την αλληλεπίδρασή τους με ps παλμούς laser, σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της μελέτης που πραγματοποιήθηκε στο παρελθόν με τη χρήση κατόπτρου μικρής εστιακής απόστασης

#### - άλκυλο-βρωμίδια.

Όπως και στην περίπτωση των άλκυλο-ιωδιδίων, τα ατομικά και μοριακά θραύσματα που καταγράφηκαν στα φάσματα μάζας των άλκυλο-βρωμιδίων είναι δυνατό να προέρχονται μέσω του "ladder switching" ή "ladder climbing" μηχανισμού. Ο πρώτος μηχανισμός μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω της διέγερσης των υπό μελέτη μορίων στην A ζώνη διασπαστικών καταστάσεων των ουδετέρων μορίων. Η απορρόφηση 4 φωτονίων στα 1064nm οδηγεί τα μόρια σε κάποια από τις τρεις γνωστές διεγερμένες καταστάσεις  $^3Q_0$ ,  $^3Q_1$  και  $^1Q_1$  [σύμφωνα με το συμβολισμό του Mulliken [1940]] και τελικά στην διάσπαση του δεσμού C-Br. Οι διαδικασίες φωτοδιάσπασης των μορίων μέσω της A ζώνης διασπαστικών καταστάσεων αποτέλεσε αντικείμενο πρόσφατης εκτεταμένης πειραματικής μελέτης για διάφορα μήκη κύματος ακτινοβολίας στην υπεριώδη περιοχή, μέσω της τεχνικής REMPI [Tang 2004(α,β)-2005(α,β), Zhang 2005]. Σύμφωνα με αυτές η διάσπαση του δεσμού C-Br είναι μία γρήγορη διαδικασία, η οποία είναι δυνατό να ολοκληρωθεί σε μερικές εκατοντάδες fs, ενώ ειδικά στην περίπτωση του  $CH_3Br$  ο χρόνος διάσπασης έχει εκτιμηθεί ότι είναι 120fs [Gougousi 1998].

Το γεγονός ότι παρατηρείται μικρή ποσότητα σήματος για τις κορυφές των πατρικών ιόντων στα φάσματα μάζας των μορίων  $C_2H_5Br$  και  $1-C_3H_7Br$ , καθώς και η απουσία της αντίστοιχης κορυφής από το φάσμα μάζα του  $1-C_4H_9Br$  υποδεικνύουν σαν πιθανό μηχανισμό ιονισμού και διάσπασης τους τη διάσπαση των ουδετέρων μορίων, η οποία ακολουθείται από τον ιονισμό των θραυσμάτων τους. Σύμφωνα με την προτεινόμενη διαδικασία τόσο η μοριακή διάσπαση όσο και ο ιονισμός των θραυσμάτων πραγματοποιούνται κατά τη διάρκεια ενός παλμού laser (35ps). Στην περίπτωση αυτή οι κινητικές ενέργειες των ιόντων  $Br^+$ ,  $Br^{2+}$  θα ταυτίζονται με αυτές των ουδετέρων γεννητόρων τους.

Ωστόσο, οι παραπάνω παρατηρήσεις, όσον αφορά την αφθονία σήματος των πατρικών ιόντων, είναι ταυτόχρονα συμβατές με μία διαδικασία παραγωγής ιοντικών θραυσμάτων, στην οποία ο ιονισμός των μορίων προηγείται της διάσπασης τους. Η διάσπαση των μοριακών ιόντων είναι δυνατό να πραγματοποιηθεί από τις δονητικά διεγερμένες καταστάσεις της βασικής ηλεκτρονιακής κατάστασης τους (X), από ηλεκτρονιακά διεγερμένες καταστάσεις αυτών ( $\bar{A}$  (~12 eV) and  $\bar{B}$  (~13 eV) ), ενώ μπορεί να είναι μία



διαδικασία έκρηξης Coulomb πολλαπλά φορτισμένων ασταθών πατρικών ιόντων [Oliveira 1988, Miller 1984, Xu 2001].

Το μικρό ιοντικό σήμα των πατρικών ιόντων στα φάσματα μάζας των άλκυλοβρωμιδίων, καθώς και η απουσία του  $P^+$  από το φάσμα του  $1-C_4H_9Br$  ακόμα και στις χαμηλότερες εντάσεις ακτινοβολίας που χρησιμοποιήθηκαν, είναι δυνατό να ερμηνευθούν υπό το πρίσμα μιας διαδικασίας φωτοδιάσπασης που έπεται του μοριακού ιονισμού. Λαμβάνοντας, υπόψη ότι το δυναμικό ιονισμού των συγκεκριμένων μορίων κυμαίνεται από 10.11 ως 10.29 eV και την ενέργεια (1.16 eV) ενός φωτονίου μήκους κύματος 1064nm καταλήγουμε ότι απαιτείται η απορρόφηση 9 φωτονίων για τον ιονισμό τους, ενώ η συνολική ενέργεια που απορροφάται από το πεδίο είναι 10.48eV. Στην περίπτωση του  $1-C_4H_9Br$  η ενέργεια διέγερσης είναι μεγαλύτερη από το χαμηλότερο ενεργειακά κανάλι διάσπασης του μοριακού ιόντος του (~10.20eV), το οποίο οδηγεί στην παραγωγή  $C_2H_5^+$  και Br. Αντίστοιχα, τα χαμηλότερα ενεργειακά κανάλια διάσπασης για τα μόρια  $C_2H_5Br$  και  $1-C_3H_7Br$ , απαιτούν ενέργεια διέγερσης 11.21eV και 10.55 eV, αντίστοιχα [NIST]. Επομένως, η διάσπαση του πατρικού ιόντος για τα μόρια αυτά απαιτεί την απορρόφηση επιπλέον φωτονίων και κατά συνέπεια μεγαλύτερη ένταση πεδίου.

Εκτός της καταγραφής των πατρικών ιόντων στα φάσματα μάζας των μορίων, η διαδικασία ιονισμού/ διάσπασης είναι δυνατό να αποσαφηνισθεί συγκρίνοντας τις πειραματικές τιμές των κινητικών ενεργειών των θραυσμάτων με τις διαθέσιμες από την πρόσφατη βιβλιογραφία. Είναι γνωστό ότι η διάσπαση των υπό μελέτη μορίων από την A διασπαστική κατάσταση μετά την απορρόφηση ενός φωτονίου μήκους κύματος 266nm (4.6eV) οδηγεί στην παραγωγή θραυσμάτων Br κινητικής ενέργειας ~0.8eV. Δεδομένου ότι η απορρόφηση 4 φωτονίων στα 1064nm προσφέρει την ίδια ενέργεια διέγερσης, αν η διάσπαση πραγματοποιείται στην A ζώνη διασπαστικών καταστάσεων, θα περιμέναμε αντίστοιχες πειραματικές τιμές κινητικών ενεργειών. Από την άλλη μεριά η διάσπαση των μορίων μετά τον ιονισμό παράγει θραύσματα Br, των οποίων η κινητική ενέργεια εξαρτάται από την διεγερμένη κατάσταση που προέρχονται και γνωρίζουμε ότι κυμαίνονται σε τιμές (0.1~0.3)eV [Xu 2001].

Οι τιμές των κινητικών ενεργειών που υπολογίσθηκαν στην παρούσα εργασία για τα θραύσματα  $[P-Br]^+$ ,  $Br^+$  και  $Br^{2+}$  παρουσιάζονται στον πίνακα 3.3 Π3. Οι αντίστοιχες κορυφές αποτελούνται από δύο ζεύγη συνιστωσών, οι οποίες αποδίδονται σε ξεχωριστά κανάλια διάσπασης με βάση την εξάρτησή τους από την ένταση και την πόλωση του laser. Εξαιρέση αποτελεί η κορυφή  $[P-Br]^+$  του  $1-C_4H_9Br$ , η οποία αποτελείται από μία συνιστώσα, σε συμφωνία με την ερμηνεία της απουσίας του  $P^+$ , δεδομένου ότι η διάσπαση του έσω του συγκεκριμένου καναλιού συνοδεύεται από περίσσεια ενέργειας ~0.28eV, την οποία στην συνέχεια μοιράζονται τα θραύσματα  $C_4H_9^+$  και Br. Επιπλέον, η αύξηση των βαθμών ελευθερίας των μορίων καθώς αυξάνεται το μέγεθος αυτών, ευνοεί την μεταφορά μέρους της ενέργειας που απορροφήθηκε από το πεδίο σε δονητικούς και περιστροφικούς βαθμούς ελευθερίας, μειώνοντας κατά αυτό τον τρόπο την κινητική ενέργεια των θραυσμάτων. Παράλληλα, η παραγωγή δονητικά διεγερμένων μοριακών θραυσμάτων  $[P-Br]^+$  είναι

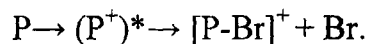


συμβατή με την παρατηρούμενη τάση να μειώνεται η αφθονία των ιόντων αυτών στα φάσματα μάζας των μορίων καθώς αυξάνεται το μέγεθος της ανθρακικής αλυσίδας.

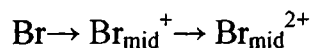
Πίνακας 3.3 Π<sub>3</sub>. Οι κινητικές ενέργειες ατομικών και μοριακών θραυσμάτων των άλκυλο-βρωμιδίων σε ένταση  $9 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ .

<i>Kin Energy</i> (eV)	<i>Br<sup>+</sup>out</i>	<i>Br<sup>+</sup>mid</i>	<i>Br<sup>2+</sup>out</i>	<i>Br<sup>2+</sup>mid</i>	<i>[P-Br]<sup>+</sup>out</i>	<i>[P-Br]<sup>+</sup>mid</i>
<i>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br</i>	1.0±0.1	0.11±0.02	2.0±0.2	0.13±0.02	2.9±0.1	0.13±0.02
<i>1-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Br</i>	1.2±0.2	0.12±0.02	3.6±0.3	0.12±0.02	2.2±0.2	0.11±0.02
<i>1-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Br</i>	1.4±0.2	0.11±0.02	3.9±0.3	0.12±0.02	-	-

Σε ότι αφορά τα ατομικά ιοντικά θραύσματα το μεσαίο ζεύγος κορυφών ( $\text{Br}_{\text{mid}}^+$ ) αντιστοιχεί σε ιόντα μικρής κινητικής ενέργειας  $\sim 0.1 \text{ eV}$ . Μάλιστα, οι τιμές αυτές είναι κοντά στις αναμενόμενες από τη διάσπαση των μορίων από τις διάφορες ιοντικές καταστάσεις, ενώ είναι σαφώς μικρότερες από τις αναμενόμενες, μέσω της Α ζώνης διασπαστικών καταστάσεων. Επομένως, οι κινητικές ενέργειες των θραυσμάτων  $\text{Br}_{\text{mid}}^+$  υποδεικνύουν ότι ο μοριακός ιονισμός προηγείται της διάσπασης, δηλαδή:



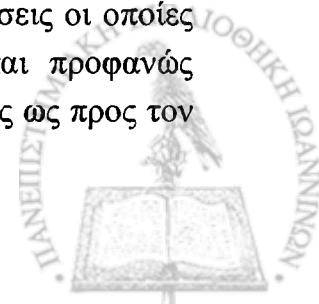
Στη συνέχεια τα ουδέτερα θραύσματα Br ιονίζονται από τον ίδιο παλμό laser, με αποτέλεσμα την παραγωγή ιόντων  $\text{Br}_{\text{mid}}^+$ , ενώ τα αντίστοιχα διπλά φορτισμένα ιόντα  $\text{Br}_{\text{mid}}^{2+}$  παράγονται από τον περαιτέρω ιονισμό των  $\text{Br}_{\text{mid}}^+$  (sequential ionization) σύμφωνα με τον ακόλουθο μηχανισμό:



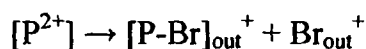
Η ερμηνεία αυτή βασίζεται στα ακόλουθα επιχειρήματα:

- Οι τιμές των κινητικών ενεργειών των θραυσμάτων  $\text{Br}_{\text{mid}}^+$  και  $\text{Br}_{\text{mid}}^{2+}$  είναι ίδιες στα όρια του πειραματικού σφάλματος. Η ελάχιστη απαιτούμενη ένταση laser για την παραγωγή  $\text{Br}_{\text{mid}}^{2+}$  είναι μεγαλύτερη από αυτή στην οποία παρατηρείται κορεσμός του ιοντικού σήματος του  $\text{Br}_{\text{mid}}^+$ .
- Οι γωνιακές κατανομές των θραυσμάτων  $\text{Br}_{\text{mid}}^+$  και  $\text{Br}_{\text{mid}}^{2+}$  είναι ίδιες στα όρια του πειραματικού σφάλματος.

Οι γωνιακές κατανομές των υπό μελέτη μορίων παρουσιάζονται στα σχήματα 3.3. 6-8. Η ομοιότητα των γωνιακών κατανομών των  $\text{Br}_{\text{mid}}^+$  και  $[\text{P-Br}]_{\text{mid}}^+$  όπως παρατηρείται για τα μόρια  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  και  $1-\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$  επιβεβαιώνει ότι τα θραύσματα αυτά προέρχονται κυρίως από κοινό κανάλι διάσπασης. Αντιθέτως, στην περίπτωση του  $1-\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$  διαπιστώνουμε ότι η γωνιακή κατανομή του  $\text{Br}_{\text{mid}}^+$  είναι σχεδόν ισοτροπική, ενώ αυτή του  $[\text{P-Br}]_{\text{mid}}^+$  παρουσιάζει μέγιστη τιμή σε κάθετη πόλωση ως προς τον άξονα του TOF. Συνεπώς, στην παραγωγή των θραυσμάτων  $\text{Br}_{\text{mid}}^+$  συμμετέχουν επιπλέον κανάλια διάσπασης πέραν της διάσπασης του δεσμού C-Br. Η κατανομή του  $[\text{P-Br}]_{\text{mid}}^+$  είναι δυνατό να αποδοθεί σε μεταβάσεις οι οποίες είναι πολωμένες κάθετα (perpendicular transition) προς το δεσμό C-Br και προφανώς προέρχονται από μόρια των οποίων ο δεσμός αυτός δεν είναι ευθυγραμμισμένος ως προς τον άξονα πόλωσης.



Όσον αφορά τα θραύσματα  $\text{Br}_{\text{out}}^+$ ,  $\text{Br}_{\text{out}}^{2+}$  και  $[\text{P-Br}]_{\text{out}}^+$ , δηλαδή τα εξωτερικά ζεύγη συνιστωσών των αντίστοιχων κορυφών, οι τιμές των κινητικών ενεργειών υποδεικνύουν ότι αυτά προέρχονται από διαδικασίες Έκρηξης Coulomb, αφού είναι σαφώς μεγαλύτερες από τις αναμενόμενες από τη διάσπαση μοριακών δεσμών, ακόμα και στην περίπτωση μη-στατιστικής διάσπασης. Η ομοιότητα των γωνιακών κατανομών των ιόντων  $\text{Br}_{\text{out}}^+$  και  $[\text{P-Br}]_{\text{out}}^+$  για τα μόρια  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  και  $1-\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$  αποδεικνύει την κοινή τους προέλευση. Στην περίπτωση του  $1-\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$  δεν καταγράφηκαν θραύσματα  $\text{C}_4\text{H}_9^+$  μεγάλης κινητικής ενέργειας σε συμφωνία με τα όσα είχαμε παρατηρήσει για τα άλκυλο-ιωδίδια και τη σχετική ποσότητα ιόντων  $[\text{P-Br}]_{\text{out}}^+$  καθώς αυξάνεται το μέγεθος της ανθρακικής τους αλυσίδας. Επιπρόσθετα, οι μέσες τιμές των κινητικών ενεργειών των κορυφών  $\text{Br}_{\text{out}}^+$  και  $[\text{P-Br}]_{\text{out}}^+$ , ικανοποιούν την αρχή διατήρησης της ορμής υπό την προϋπόθεση ότι προέρχονται από κοινό κανάλι διάσπασης:

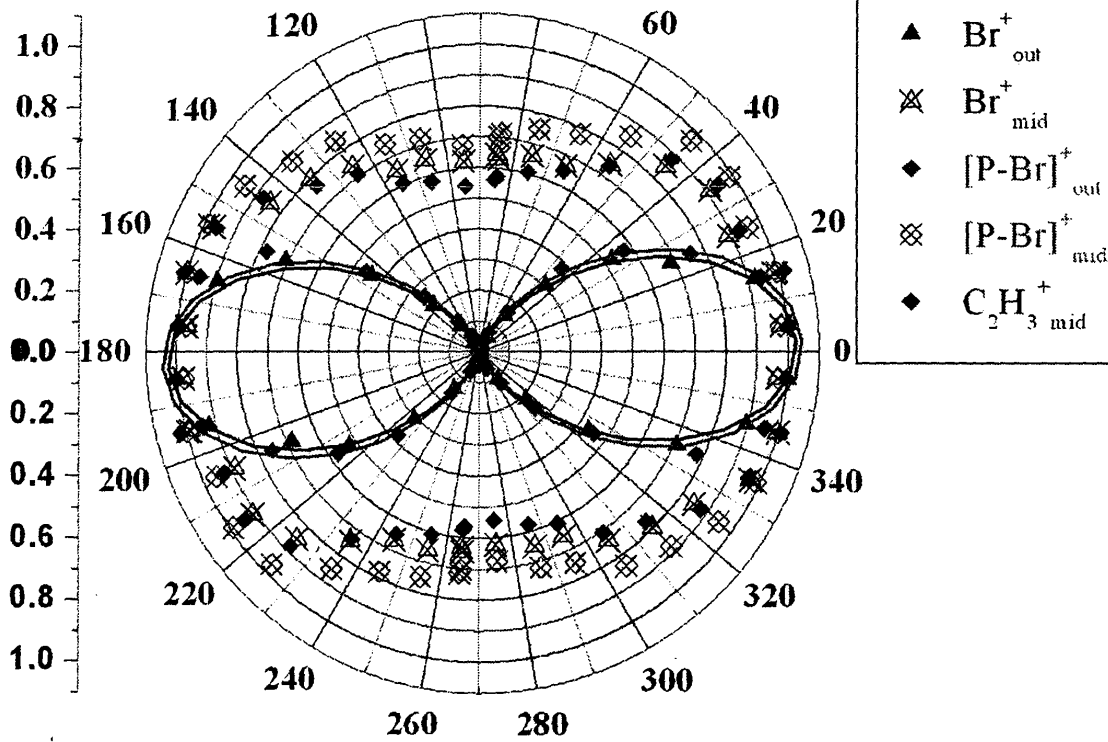
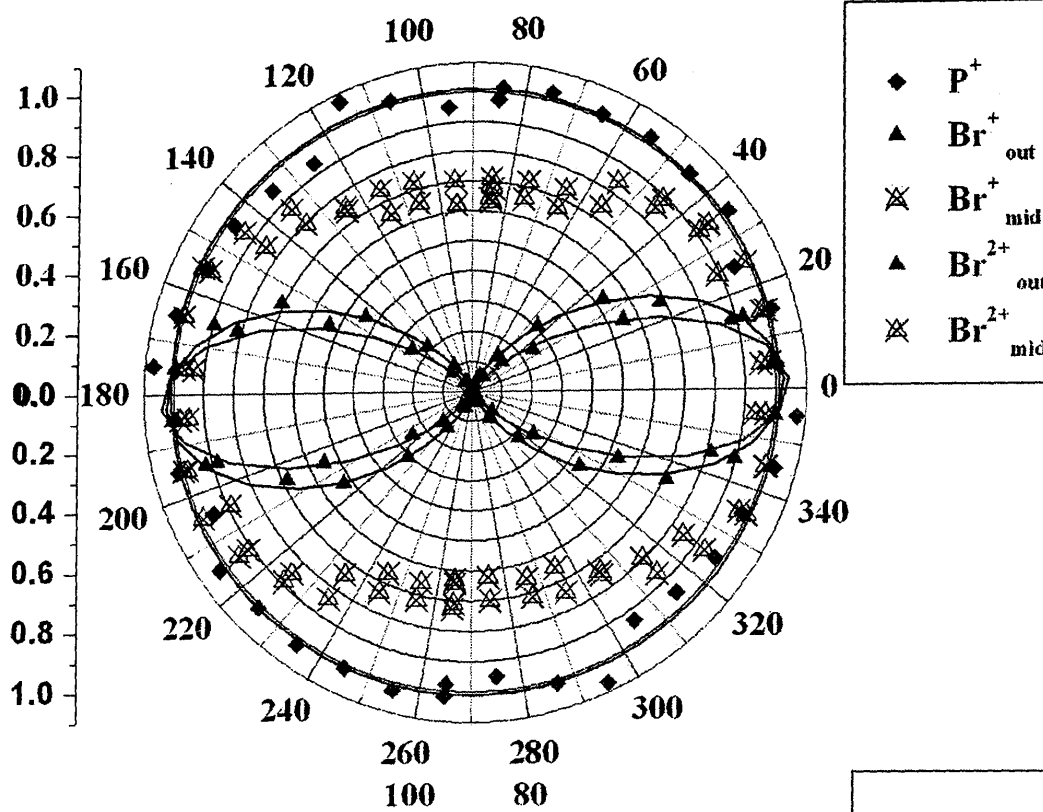


Η κρίσιμη τιμή μήκους του μοριακού δεσμού C-Br στην οποία πραγματοποιείται η έκρηξη Coulomb του διπλά φορτισμένου πατρικού ιόντος μπορεί να υπολογισθεί με βάση την σχέση  $E_{\text{kin}}(\text{eV}) = 14.4 \frac{Q_1 Q_2}{R_{\text{cr}}(\text{Å})}$  [Snyder 1996], όπου  $E_{\text{kin}}$  το άθροισμα των ενεργειών των  $\text{Br}_{\text{out}}^+$ ,  $[\text{P-Br}]_{\text{out}}^+$ ,  $Q_1$  και  $Q_2$  η πολλαπλότητα του φορτίου των θραυσμάτων, και  $R_{\text{cr}}(\text{Å})$  η κρίσιμη τιμή της απόστασης των δύο φορτίων. Εφαρμόζοντας την παραπάνω εξίσωση για τα μόρια  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  και  $1-\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$  βρίσκουμε ότι οι τιμές των  $R_{\text{cr}}$  είναι  $(3.8 \pm 0.2)\text{Å}$  και  $(4.2 \pm 0.3)\text{Å}$ , αντίστοιχα. Η καταγραφή παρόμοιων τιμών κρίσιμης απόστασης των συγκεκριμένων μορίων είναι αναμενόμενη λόγω των παρόμοιων χαρακτηριστικών τους (Ενέργεια ιονισμού, είδος ατόμων, μήκος δεσμού ισορροπίας C-Br  $\sim 1.94\text{Å}$ ). Αντίστοιχα, για το  $1-\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$  μπορούμε να υπολογίσουμε την τιμή της κρίσιμης απόστασης χρησιμοποιώντας την ίδια εξίσωση και εκτιμώντας την συνολική ενέργεια της έκρηξης Coulomb με βάση την πειραματική τιμή της κινητικής ενέργειας του  $\text{Br}_{\text{out}}^+$ . Στην περίπτωση αυτή η συνολική ενέργεια θα είναι:

$$E_{\text{kin}}[\text{P}^{(n+m)+}](\text{eV}) = \left(1 + \frac{m(\text{Br})}{m(\text{P} - \text{Br})}\right) E_{\text{kin}}(\text{Br}_{\text{out}}^+).$$

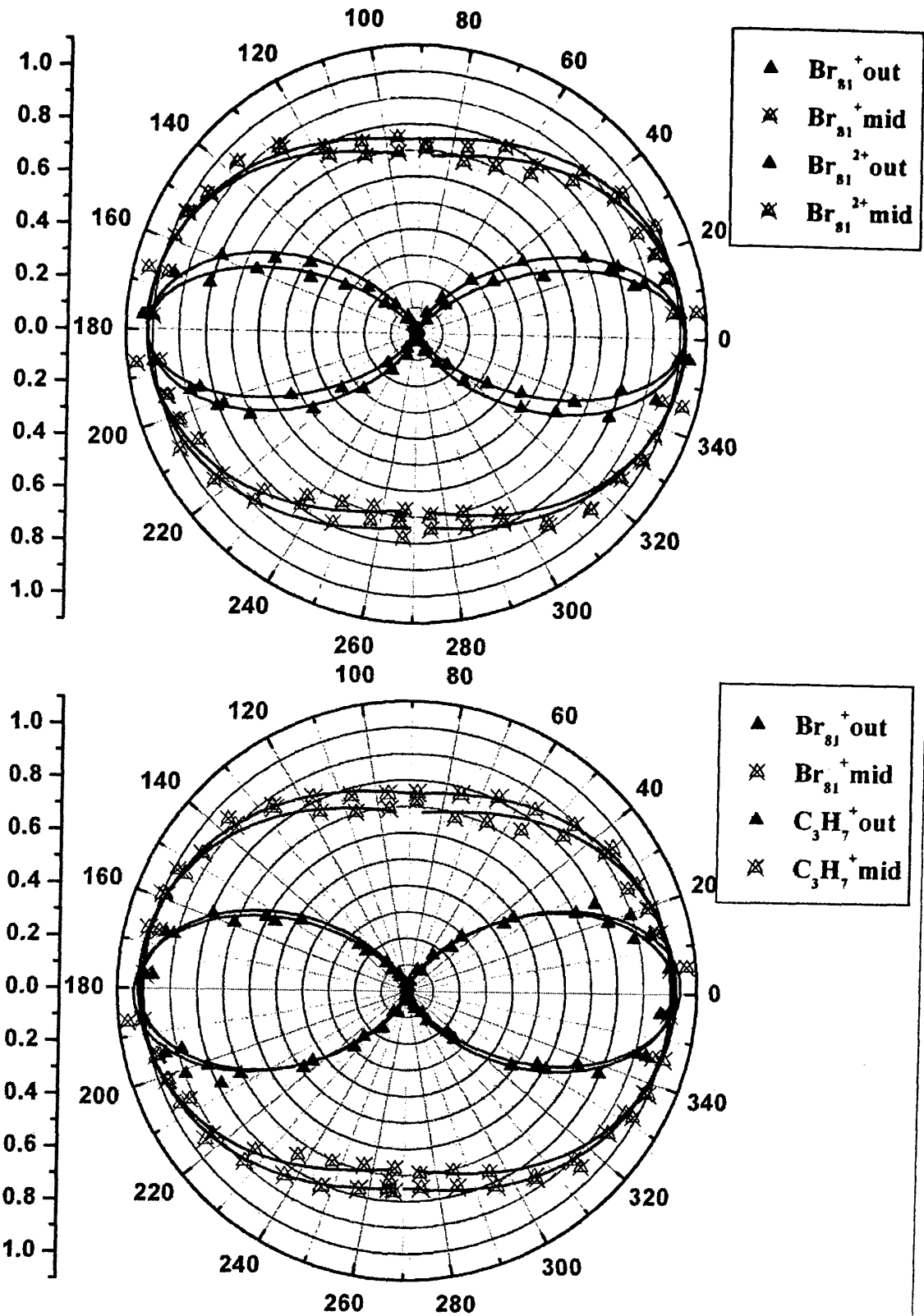
Η τιμή που προκύπτει για το  $1-\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$  είναι  $(4.2 \pm 0.3)\text{Å}$ . Συνεπώς, για όλα τα υπό μελέτη άλκυλο-βρωμίδια η κρίσιμη απόσταση στην οποία πραγματοποιείται ο πολλαπλός ιονισμός και η Έκρηξη Coulomb των παραγόμενων διπλά φορτισμένων πατρικών ιόντων είναι 2.0 ~ 2.3 φορές μεγαλύτερη του "φυσικού" μήκους του δεσμού C-Br.





Σχήμα 3.3.6 Οι γωνιακές κατανομές ατομικών και μοριακών θραυσμάτων του  $C_2H_5Br$  επαγόμενες σε ένταση  $1.5 \times 10^{14} W/cm^2$ .

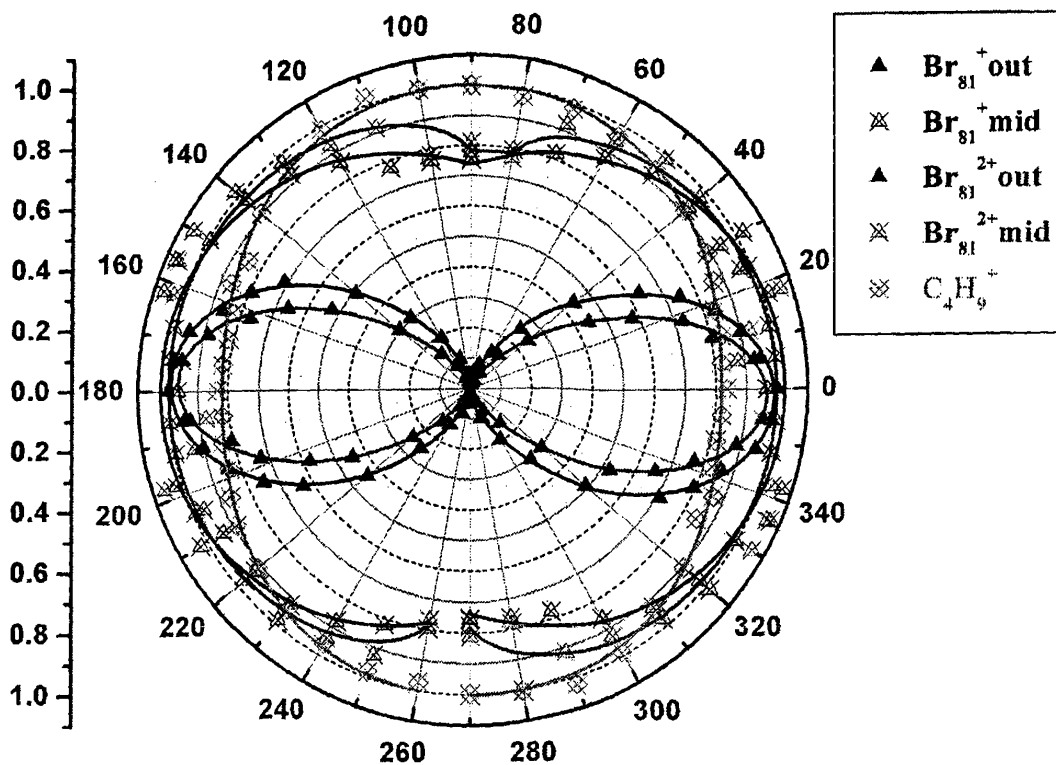




Σχήμα 3.3.7 Οι γωνιακές κατανομές ατομικών και μοριακών θραυσμάτων του 1- $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$  επαγόμενες σε ένταση  $1.5 \times 10^{14} \text{W/cm}^2$ .







Σχήμα 3.3.8 Οι γωνιακές κατανομές ατομικών και μοριακών θραυσμάτων του 1-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Br επαγόμενες σε ένταση  $1.5 \times 10^{14} \text{W/cm}^2$ .

Όσον αφορά τα θραύσματα  $\text{Br}_{\text{out}}^{2+}$ , οι τιμές των κινητικών ενεργειών τους είναι μεγαλύτερες των αντίστοιχων τιμών των  $\text{Br}_{\text{out}}^{+}$  και κατά συνέπεια πρέπει να προέρχονται από τη διάσπαση πατρικών ιόντων μεγαλύτερης πολλαπλότητας φορτίου [ $\text{P}^{n+}$ ], με  $n \geq 3$ . Μάλιστα, αυτό αποδεικνύεται από το γεγονός ότι οι γωνιακές κατανομές των θραυσμάτων  $\text{Br}_{\text{out}}^{2+}$  έχουν σε όλες τις περιπτώσεις μικρότερο εύρος από αυτές των  $\text{Br}_{\text{out}}^{+}$ .

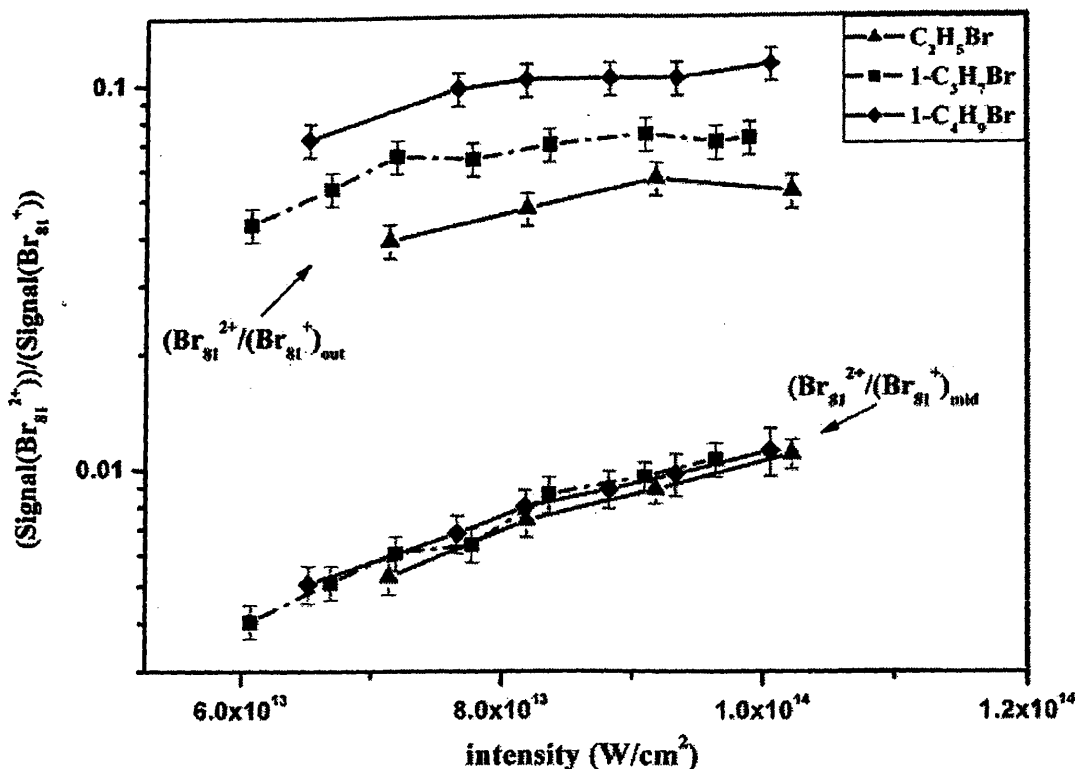
Παρατηρώντας, τις τιμές του πίνακα 3.3 Π<sub>3</sub> διαπιστώνουμε ότι πράγματι η κινητική ενέργεια του  $\text{Br}_{\text{out}}^{2+}$  είναι διπλάσια αυτής του  $\text{Br}_{\text{out}}^{+}$ . Θεωρώντας, ότι ο γεννήτορας του  $\text{Br}_{\text{out}}^{2+}$  είναι ένα ασταθές πατρικό ιόν [ $\text{P}^{3+}$ ] και ότι το αντίστοιχο κανάλι έκρηξης Coulomb είναι:  $[\text{P}^{3+}] \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{out}^{+} + \text{Br}_{\text{out}}^{2+}$  μπορούμε να υπολογίσουμε την κρίσιμη τιμή στην οποία πραγματοποιείται η διαδικασία αυτή. Η τιμή που υπολογίζουμε είναι  $R_{\text{cr}} = (3.8 \pm 0.3) \text{\AA}$  και κατά συνέπεια ταυτίζεται με την αντίστοιχη για την διάσπαση του [ $\text{P}^{2+}$ ]. Επομένως, η παραδοχή που κάναμε όσον αφορά τον γεννήτορα του  $\text{Br}_{\text{out}}^{2+}$  μας οδήγησε στο συμπέρασμα ότι η κρίσιμη τιμή στην οποία πραγματοποιείται ο πολλαπλός ιονισμός και η έκρηξη Coulomb είναι κοινή για όλα κανάλια έκρηξης Coulomb, σε συμφωνία με πληθώρα πειραματικών αποτελεσμάτων για τον πολλαπλό ιονισμό διατομικών μορίων [Frasinski 1987, Cornaggia 1990-1991, Schmidt 1994-1995, Posthumus 2004] καθώς και με τα θεωρητικά μοντέλα που τον περιγράφουν [Posthumus 1995, Seideman 1995, Zuo 1995, Schroder 2000]. Από την άλλη μεριά, αξίζει να μνημονεύσουμε μερικές πρόσφατες εργασίες οι οποίες έρχονται σε αντίθεση με τα όσα αναφέρθηκαν. Συγκεκριμένα ο πολλαπλός ιονισμός των N<sub>2</sub>O [Graham 2000] και C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> [Shimizu 2000] κατά την αλληλεπίδραση αυτών με ισχυρά πεδία laser, χρονικής διάρκειας ~150fs, αποδείχθηκε ότι δε συνοδεύεται από επιμήκυνση των μοριακών δεσμών τους. Στο ίδιο συμπέρασμα κατέληξαν και οι Tzallas *et al* για τον πολλαπλό ιονισμό

μερικών αρωματικών μορίων, υπό την επίδραση παρόμοιων συνθηκών ακτινοβολίας [Tzallas 2000]. Τέλος, σύγχρονες με την παρούσα εργασία μελέτες των διατομικών μορίων  $N_2$  [Baldit 2005] και  $NO$  [Wu 2006] με υπερ-βραχείς (10 με 40fs) παλμούς laser έδειξαν ότι τα διπλά φορτισμένα πατρικά ιόντα σχηματίζονται στη θέση “φυσικού” μήκους του δεσμού, ενώ τα ιόντα μεγαλύτερης πολλαπλότητας σε μεγαλύτερες αποστάσεις, οι οποίες εξαρτώνται δραματικά από την ένταση της ακτινοβολίας και την χρονική διάρκεια του παλμού laser.

Από τη μέχρι τώρα ανάλυση με βάση τα χαρακτηριστικά των ιόντων  $Br_{out}^+$ , δε διακρίνεται κάποια διαφοροποίηση στις διαδικασίες ιονισμού και διάσπασης των υπό μελέτη άλκυλο-βρωμιδίων. Ωστόσο, οι διαδικασίες αυτές φαίνονται να διαφοροποιούνται αν συγκρίνουμε τις τιμές των κινητικών ενεργειών των θραυσμάτων  $Br_{out}^{2+}$ . Ειδικότερα, διαπιστώνουμε τη δραματική αύξηση των κινητικών ενεργειών των  $Br_{out}^{2+}$  καθώς αυξάνεται το μέγεθος της ανθρακικής αλυσίδας. Για τα μόρια  $1-C_3H_7Br$  και  $1-C_4H_9Br$  οι κινητικές ενέργειες των  $Br_{out}^{2+}$  είναι σχεδόν τριπλάσιες των  $Br_{out}^+$ , γεγονός που υποδεικνύει ότι στην περίπτωση των μορίων αυτών τα  $Br_{out}^{2+}$  είναι πιθανό να προέρχονται από πατρικά ιόντα μεγαλύτερης πολλαπλότητας φορτίου ( $[P^{n+}]$ ,  $n>3$ ) σε σύγκριση με το  $C_2H_5Br$ . Ωστόσο, ο ακριβής προσδιορισμός της πολλαπλότητας φορτίου του πατρικού ιόντος είναι μία δύσκολη διαδικασία για πολυατομικά μόρια, ενώ ελλοχεύει ο κίνδυνος τα αποτελέσματα να επηρεάζονται από το φορτίο χώρου, όπως είδαμε στην περίπτωση των άλκυλο-ιωδιδίων.

Για το λόγο αυτό η σύγκριση των διαδικασιών ιονισμού για τα συγκεκριμένα μόρια θα πραγματοποιηθεί μέσω του λόγου ( $Br^{2+}/Br^+$ ). Έχοντας αποδείξει ότι τα ιόντα  $Br_{out}^+$  και  $Br_{out}^{2+}$  προέρχονται από γεννήτορες διαφορετικής πολλαπλότητας φορτίου, ο λόγος ( $Br^{2+}/Br^+$ ) είναι ένας έμμεσος τρόπος προσδιορισμού της σχετικής πιθανότητας ιονισμού σε μεγαλύτερες τελικές πολλαπλότητες φορτίου έναντι των χαμηλότερων πολλαπλοτήτων. Ο υπό συζήτηση λόγος για τα θραύσματα της έκρηξης coulomb, καθώς και για αυτά που προέρχονται από απλή διάσπαση παρουσιάζονται στο σχήμα 3.3.9. Η σύγκριση των λόγων ( $Br^{2+}/Br^+$ )<sub>out</sub> για τα συγκεκριμένα μόρια αποδεικνύει ότι στις ίδιες εντάσεις ακτινοβολίας ο πολλαπλός ιονισμός είναι πιο αποτελεσματικός καθώς αυξάνεται το μέγεθος της ανθρακικής αλυσίδας, παρά το γεγονός ότι αποτελούνται από το ίδιο είδος ατόμων και έχουν παρόμοιο δυναμικό ιονισμού. Στην ίδια ένταση laser ο λόγος ( $Br^{2+}/Br^+$ )<sub>out</sub> για το μόριο  $1-C_4H_9Br$  είναι διπλάσιος του αντίστοιχου για το  $C_2H_5Br$  και 1.4 φορές μεγαλύτερος του  $1-C_3H_7Br$ . Αντιθέτως, ο λόγος ( $Br^{2+}/Br^+$ )<sub>mid</sub> είναι ανεξάρτητος του μεγέθους των υπό μελέτη μορίων. Όπως, είδαμε νωρίτερα το  $Br_{mid}^{2+}$  δεν προέρχεται απευθείας από την διάσπαση κάποιου μοριακού ιόντος, αλλά από τον περαιτέρω ιονισμό των ιόντων  $Br_{mid}^+$  ή και ουδετέρων  $Br$ , μετά την διάσπαση των μορίων. Δεδομένου ότι ο λόγος ( $Br^{2+}/Br^+$ )<sub>mid</sub> παρουσιάζεται σε εντάσεις μεγαλύτερες από την τιμή κορεσμού του απλού μοριακού ιονισμού δεν περιμένουμε σημαντική εξάρτηση των τιμών του από το μέγεθος της ανθρακικής αλυσίδας.





Σχήμα 3.3.9 Η εξάρτηση του λόγου  $(Br^{2+}/Br^+)$  σαν συνάρτηση της έντασης ακτινοβολίας για τα υπό μελέτη άλκυλο-βρωμίδια.

Στη συνέχεια στον πίνακα 3.3 Π4 παρουσιάζουμε τις τιμές των απαιτούμενων εντάσεων για την παραγωγή των διαφόρων θραυσμάτων. Παρατηρούμε ότι οι τιμές αυτές δεν παρουσιάζουν σαφή εξάρτηση από την ανθρακική αλυσίδα, αφού, όπως και

Πίνακας 3.3 Π4 Οι τιμές της ελάχιστης απαιτούμενης έντασης laser για την καταγραφή των απλά και διπλά φορτισμένων ιόντων βρωμίου για τα υπό μελέτη άλκυλο-βρωμίδια

Intensity thresholds ( $\times 10^{13} \text{W/cm}^2$ )	$Br^{2+}_{out}$	$Br^{2+}_{mid}$	$Br^+$
$C_2H_5 Br$	$4.6 \pm 0.2$	$5.0 \pm 0.2$	$\leq 2.3 \pm 0.2$
$1-C_3H_7 Br$	$4.6 \pm 0.2$	$5.0 \pm 0.2$	
$1-C_4H_9 Br$	$4.3 \pm 0.2$	$5.0 \pm 0.3$	

στην περίπτωση των αντίστοιχων άλκυλο-ιωιδίων, οι τιμές που αντιστοιχούν στα θραύσματα  $Br_{out}^{2+}$  είναι ίδιες στα όρια του πειραματικού σφάλματος. Ωστόσο, η σύγκριση των τιμών των απαιτούμενων εντάσεων για την παραγωγή των  $Br_{out}^{2+}$  και  $Br_{mid}^{2+}$  δείχνει ότι η παραγωγή διπλά φορτισμένου Br είναι πιο αποτελεσματική όταν αυτό προέρχεται απευθείας από την φωτοδιάσπαση των άλκυλο-βρωμιδίων σε σύγκριση με διαδικασίες στις οποίες μεσολαβούν βήματα ατομικού ιονισμού. Στο ίδιο συμπέρασμα οδηγεί η σχετική ποσότητα σήματος των ιόντων  $Br_{out}^{2+}$  και  $Br_{mid}^{2+}$  στα φάσματα μάζας των μορίων (σχήμα 3.3.2). Ενδεικτικά αναφέρουμε ότι στο μόριο του  $1-C_4H_9Br$ , η ποσότητα των  $Br_{out}^{2+}$  είναι 7 φορές μεγαλύτερη της ποσότητας των  $Br_{mid}^{2+}$ . Τα συγκεκριμένα αποτελέσματα είναι ανάλογα αυτών που δημοσιεύθηκαν από τους Normand [1996] και Constant [1996] για τον πολλαπλό ιονισμό του  $I_2$ , καθώς και με τις προβλέψεις των θεωρητικών μοντέλων που περιγράφουν το φαινόμενο της σημαντικής αύξησης της πιθανότητας ιονισμού σε κρίσιμες ενδοατομικές αποστάσεις.

**- άλκυλο-χλωρίδια.**

Όπως και στα υπόλοιπα αλκυλαλογονίδια έτσι και στα συγκεκριμένα μόρια παρατηρείται η μείωση της αφθονίας των πατρικών ιόντων στα φάσματα μάζας των μορίων τους, καθώς αυξάνεται το μέγεθος της ανθρακικής τους αλυσίδας. Στην παραγωγή των διαφόρων ατομικών και μοριακών θραυσμάτων είναι δυνατό να συνεισφέρουν διαδικασίες ιονισμού/ διάσπασης στις οποίες προηγείται ο ιονισμός (ladder climbing) ή η διάσπαση των μορίων (ladder switching). Θεωρώντας ότι ο απλός ιονισμός των μορίων είναι αποτέλεσμα πολυφωτονικής απορρόφησης και λαμβάνοντας υπόψη την ενέργεια ιονισμού τους (10.49 ως 10.98eV) διαπιστώνουμε ότι απαιτείται απορρόφηση 10 φωτονίων για την επίτευξη του απλού ιονισμού [NIST]. Η συνολική ενέργεια που απορροφάται οδηγεί σε διεγερμένες ιοντικές καταστάσεις του μορίου από τις οποίες πραγματοποιείται η διάσπασή τους. Ειδικά για την περίπτωση του χλώρο-αιθανίου ο μηχανισμός ladder climbing διαπιστώνεται από την παρουσία του πατρικού ιόντος, καθώς και του ιοντικού θραύσματος του  $\text{CH}_2\text{Cl}^+$ , η οποία σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [NIST] παράγεται μετά τον ιονισμό του μορίου. Από την άλλη μεριά το παρατηρούμενο ιοντικό σήμα είναι δυνατό να αποδοθεί στο μηχανισμό ladder switching κατά τη διάρκεια του παλμού χρονικής διάρκειας 35ps. Η διάσπαση του ουδετέρου μορίου μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω της Α ζώνης διασπαστικών καταστάσεων ή και μέσω υψηλότερα διεγερμένων διασπαστικών καταστάσεων. Ωστόσο, η διαθέσιμη βιβλιογραφία για τις διαδικασίες φωτοδιάσπασης των άλκυλο-χλωρίδιων είναι μάλλον περιορισμένη σε σχέση με την αντίστοιχη στα άλκυλο-βρωμίδια, με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατή η χρήση των κινητικών ενεργειών των θραυσμάτων τους για την διάκριση μεταξύ των δύο μηχανισμών.

Έτσι, η αναγνώριση των διαφορετικών καναλιών διάσπασης πραγματοποιήθηκε διαχωρίζοντας τις κορυφές  $\text{Cl}^+$ ,  $\text{Cl}^{2+}$  και  $[\text{P-Cl}]^+$  σε επιμέρους συνιστώσες ανάλογα με την εξάρτησή τους από την ένταση και την πόλωση του laser. Οι κινητικές ενέργειες των θραυσμάτων αυτών παρουσιάζονται στον πίνακα 3.3 Π5.

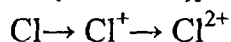
**Πίνακας 3.3 Π5** Οι κινητικές ενέργειες ατομικών και μοριακών θραυσμάτων των άλκυλο-χλωρίδιων σε ένταση  $9 \times 10^{13} \text{W/cm}^2$ .

<i>Kin Energy (eV)</i>	<i>Cl<sup>+</sup>out</i>	<i>Cl<sup>+</sup>mid</i>	<i>Cl<sup>2+</sup>out</i>	<i>Cl<sup>2+</sup>mid</i>	<i>[P-Cl]<sup>+</sup>out</i>	<i>[P-Cl]<sup>+</sup>mid</i>
<i>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> Cl</i>	1.9±0.2	0.23±0.03	3.9±0.2	0.19±0.03	2.2±0.1	0.24±0.03
<i>1-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> Cl</i>	2.3±0.2	0.24±0.03	6.8±0.3	0.22±0.03	-	-
<i>1-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> Cl</i>	2.7±0.3	0.38±0.04	8.1±0.7	0.34±0.04	-	-

Οι τιμές των κινητικών ενεργειών των θραυσμάτων  $\text{Cl}_{\text{mid}}^+$ ,  $\text{Cl}_{\text{mid}}^{2+}$  υποδεικνύουν ότι αυτές δεν προέρχονται από διαδικασίες έκρηξης Coulomb. Επιπλέον, το γεγονός ότι οι κινητικές ενέργειες και οι γωνιακές κατανομές των ιόντων αυτών είναι ίδιες, στα όρια των πειραματικών σφαλμάτων, υποδεικνύει ότι αυτά προέρχονται από κοινό κανάλι διάσπασης, αυτό ενός απλά φορτισμένου ή και ουδετέρου πατρικού μορίου. Και στις δύο περιπτώσεις η διάσπαση αναμένεται να παράγει ουδέτερα ατομικά θραύσματα, τα οποία στη συνέχεια ιονίζονται και φθάνουν στην πολλαπλότητα φορτίου με την οποία ανιχνεύονται.



Μάλιστα, ο ιονισμός είναι μάλλον μία διαδοχική διαδικασία:



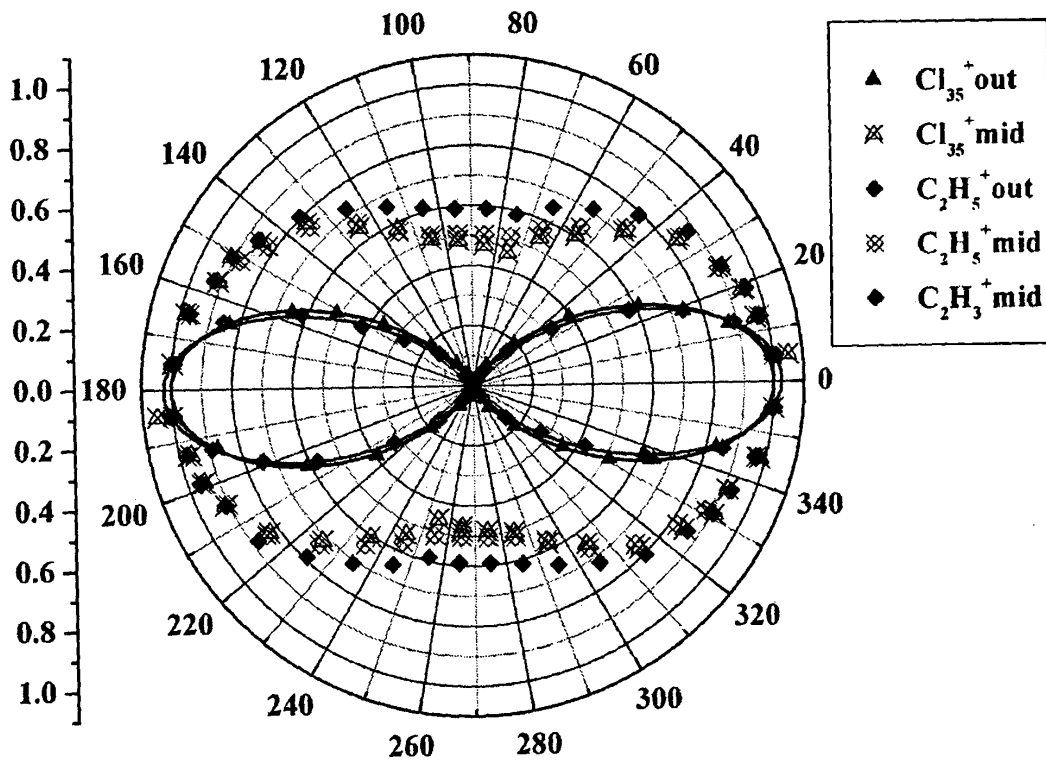
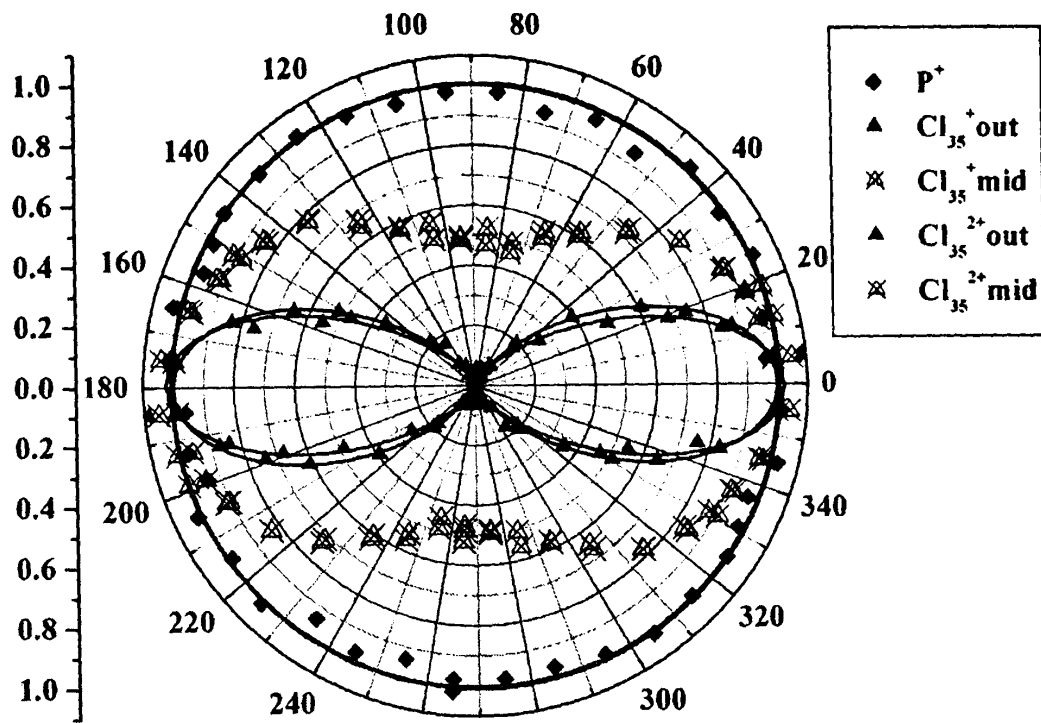
δεδομένου ότι η ελάχιστη απαιτούμενη ένταση για την παραγωγή  $\text{Cl}^{2+}_{\text{mid}}$  ( $8.3 \times 10^{13} \text{W/cm}^2$ ) είναι μεγαλύτερη από την ένταση στην οποία εμφανίζεται ο κορεσμός του απλού ιόντος  $\text{Cl}^+_{\text{mid}}$ .

Από την άλλη μεριά οι κινητικές ενέργειες των θραυσμάτων  $\text{Cl}^+_{\text{out}}$  και  $\text{Cl}^{2+}_{\text{out}}$  είναι ενδεικτικές διαδικασιών έκρηξης Coulomb. Στην περίπτωση του αίθυλο-χλωρίδιου η παραγωγή των  $\text{Cl}^+_{\text{out}}$  και  $[\text{P-Cl}]^+_{\text{out}}$  αποδίδεται στην έκρηξη Coulomb ενός ασταθούς διπλά φορτισμένου πατρικού ιόντος  $[\text{P}^{2+}]$ . Το συμπέρασμα αυτό στηρίζεται στην ομοιότητα των γωνιακών κατανομών τους (Σχήμα 3.3.3) και στο γεγονός ότι ο λόγος των κινητικών ενεργειών τους είναι αντιστρόφως ανάλογος του λόγου των μαζών τους. Η κρίσιμη τιμή του μήκους δεσμού C-Cl βρέθηκε  $R_{\text{cr}}(\text{\AA}) = 3.5 \pm 0.2$  διπλάσια του “φυσικού” μήκους του δεσμού (1.74 \text{\AA}). Η κινητική ενέργεια του  $\text{Cl}^{2+}_{\text{out}}$  είναι διπλάσια αυτής του  $\text{Cl}^+_{\text{out}}$  σε πλήρη αναλογία με τα αποτελέσματα στο αίθυλο-βρωμίδιο. Θεωρώντας ότι το  $\text{Cl}^{2+}_{\text{out}}$  προέρχεται από την διάσπαση ενός τριπλά φορτισμένου ασταθούς πατρικού ιόντος ( $[\text{P}^{3+}] \rightarrow \text{Cl}^{2+}_{\text{out}} + [\text{P-Cl}]^+$ ) βρίσκουμε περίπου την ίδια τιμή για την κρίσιμη απόσταση  $R_{\text{cr}}(\text{\AA}) = 3.4 \pm 0.2$ . Σημειώνουμε ότι στο φάσμα μάζας του αίθυλο-χλωρίδιου δεν καταγράφηκε συνιστώσα  $[\text{P-Cl}]^+$  κατάλληλης ενέργειας, η οποία να συνδέεται μέσω της αρχής διατήρησης της ορμής με το ιόν  $\text{Cl}^{2+}_{\text{out}}$ . Συνεπώς, δεν υπάρχει πειραματική απόδειξη για το συγκεκριμένο κανάλι διάσπασης. Η συνολική εικόνα του πολλαπλού ιονισμού του  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  βρίσκεται σε πλήρη αναλογία με τα αποτελέσματά στο αντίστοιχο άλκυλο-βρωμίδιο ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ ).

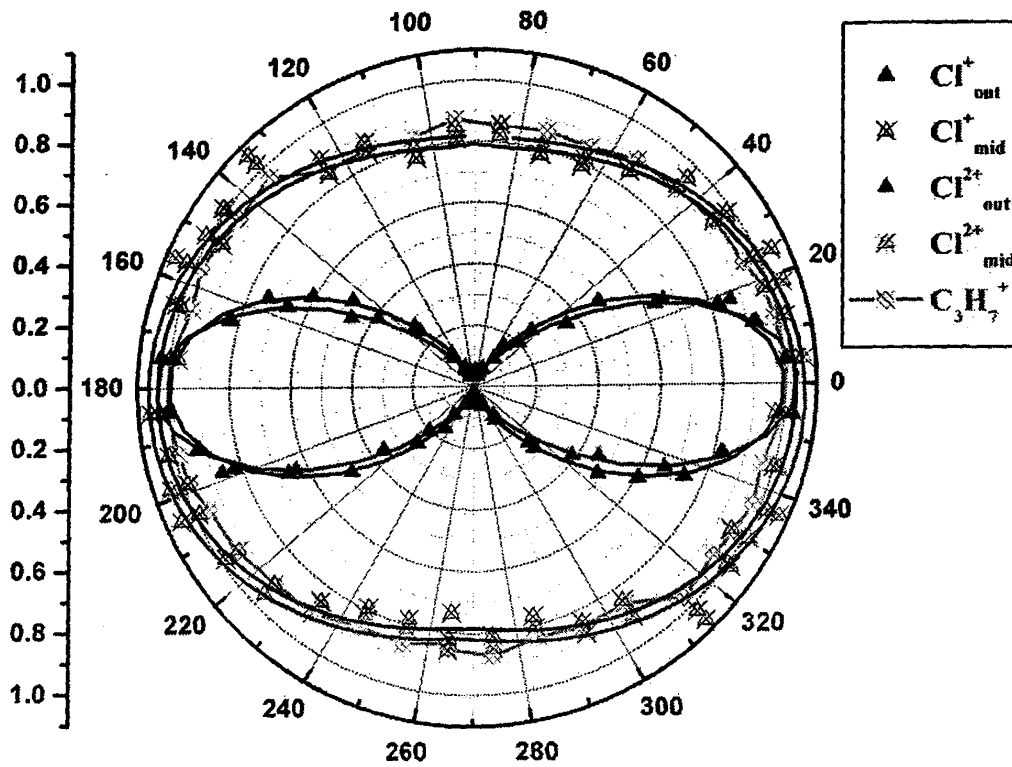
Όσον αφορά τα υπόλοιπα άλκυλο-χλωρίδια η ποσότητα σήματος των κορυφών που αντιστοιχούν στις συνιστώσες  $[\text{P-Cl}]^+_{\text{out}}$  είναι αρκετά μικρή ώστε να μην επιτρέπει τον ακριβή υπολογισμό των κινητικών ενεργειών και την καταγραφή των γωνιακών κατανομών. Συνεπώς, για τα μόρια αυτά δεν υπάρχει πειραματική απόδειξη για το κανάλι διάσπασης από το οποίο παράγονται τα ιόντα  $\text{Cl}^+_{\text{out}}$ . Κάνοντας την λογική παραδοχή ότι τα ιόντα αυτά προέρχονται από τη διάσπαση διπλά φορτισμένων ασταθών πατρικών ιόντων  $[\text{P}^{2+}]$  υπολογίζουμε τις τιμές των κρίσιμων μηκών του δεσμού C-Cl, και διαπιστώνουμε ότι είναι ίδιες με την αντίστοιχη τιμή για το μόριο του χλώρο-αιθανίου. Σε πλήρη συμφωνία με τα άλκυλο-βρωμίδια οι κινητικές ενέργειες των  $\text{Cl}^{2+}_{\text{out}}$  των υπολοίπων άλκυλο-χλωριδίων βρέθηκαν μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες των  $\text{Cl}^+_{\text{out}}$ , ενώ οι γωνιακές κατανομές τους παρουσιάζουν μικρότερο εύρος από αυτό των  $\text{Cl}^+_{\text{out}}$  (Σχήματα 3.3.11-12) Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώνουν ότι τα  $\text{Cl}^{2+}_{\text{out}}$  προέρχονται από την έκρηξη coulomb ασταθών πατρικών ιόντων μεγαλύτερης πολλαπλότητας από αυτήν των γεννητόρων των  $\text{Cl}^+_{\text{out}}$ .

Έχοντας, αποδείξει ότι τα ιόντα  $\text{Cl}^+_{\text{out}}$  και  $\text{Cl}^{2+}_{\text{out}}$  προέρχονται κυρίως απευθείας από τον πολυηλεκτρονιακό διασπαστικό ιονισμό των υπό μελέτη μορίων χρησιμοποιούμε το λόγο ( $\text{Cl}^{2+}/\text{Cl}^+$ ) σαν κριτήριο σύγκρισης της πιθανότητας του πολλαπλού ιονισμού τους (Σχήμα 3.3.13)

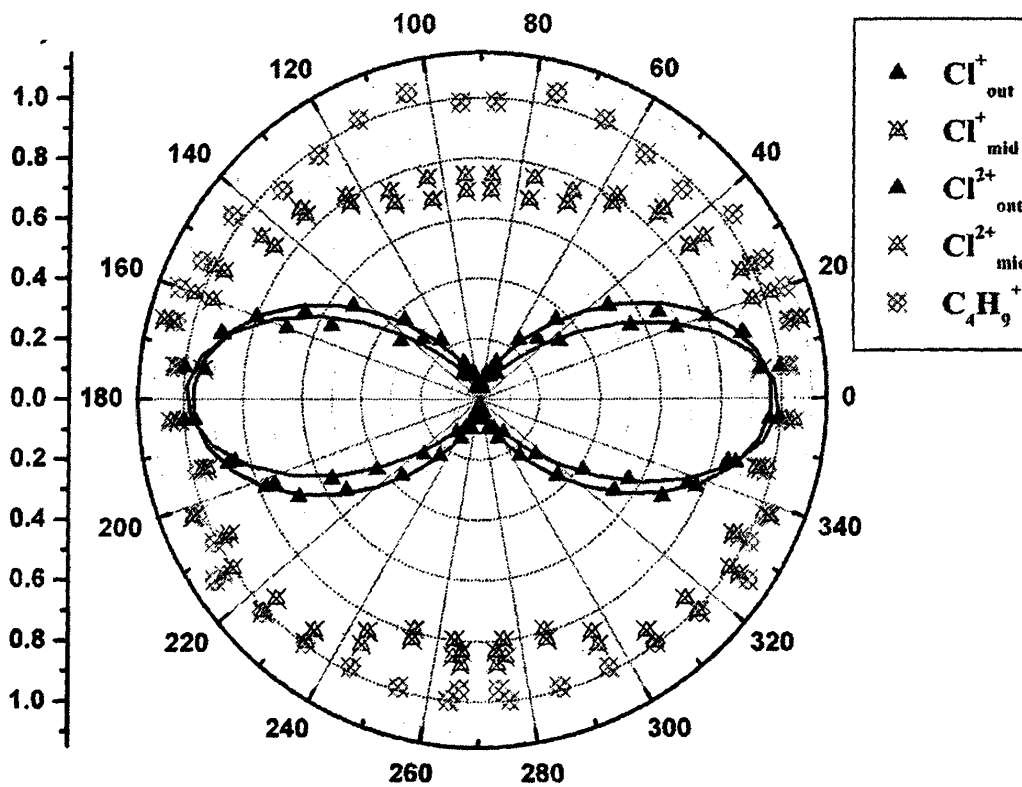




Σχήμα 3.3.10 Οι γωνιακές κατανομές ατομικών και μοριακών θραυσμάτων του  $C_2H_3Cl$  επαγόμενες σε ένταση  $1.5 \times 10^{14} W/cm^2$ .

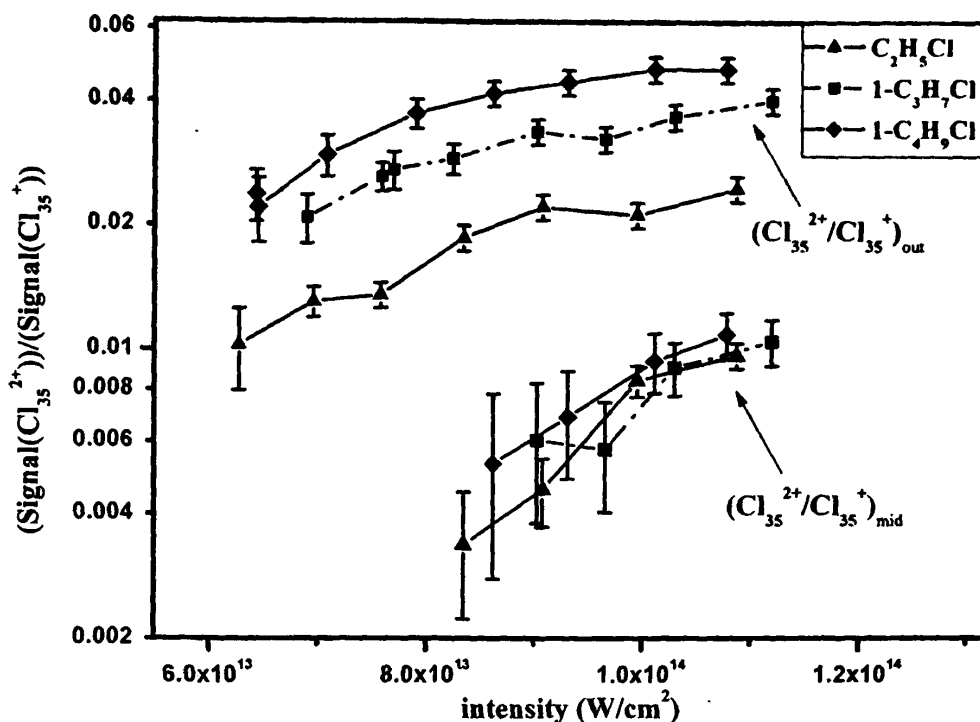


Σχήμα 3.3.11 Οι γωνιακές κατανομές ατομικών και μοριακών θραυσμάτων του 1-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Cl επαγόμενες σε ένταση  $1.5 \times 10^{14} \text{W/cm}^2$ .



Σχήμα 3.3.12 Οι γωνιακές κατανομές ατομικών και μοριακών θραυσμάτων του 1-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Cl επαγόμενες σε ένταση  $1.5 \times 10^{14} \text{W/cm}^2$ .





Σχήμα 3.3 13 Η εξάρτηση του λόγου  $(Cl^{2+}/Cl^+)$  σαν συνάρτηση της έντασης ακτινοβολίας για τα υπό μελέτη άλκυλο-βρωμίδια.

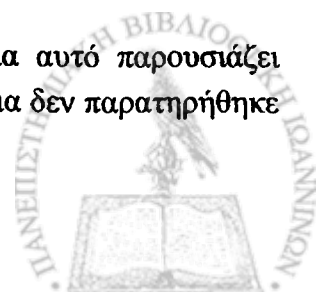
Από τη σύγκριση των υπό συζήτηση λόγων διαπιστώνουμε την αύξηση της αποτελεσματικότητας του πολλαπλού μοριακού ιονισμού καθώς αυξάνεται το μέγεθος της ανθρακικής αλυσίδας. Συγκεκριμένα, σε ένταση  $1.0 \times 10^{14} W/cm^2$  ο λόγος  $(Cl^{2+}/Cl^+)_{out}$  για το μόριο  $1-C_4H_9Cl$  είναι 2.3 φορές μεγαλύτερος του λόγου για το  $C_2H_5Cl$  και 1.4 φορές μεγαλύτερος του  $1-C_3H_7Cl$ . Από την άλλη μεριά σε συμφωνία με όσα είχαμε παρατηρήσει στα άλκυλο-βρωμίδια ο λόγος  $(Cl^{2+}/Cl^+)_{mid}$  είναι ανεξάρτητος της ανθρακικής αλυσίδας.

Επιπλέον, στο ίδιο αποτέλεσμα μας οδηγεί και η σύγκριση των τιμών των ελάχιστων απαιτούμενων εντάσεων για την παραγωγή των θραυσμάτων  $Cl^{2+}_{out}$ , οι οποίες παρουσιάζονται στον πίνακα 3.3 Π6 για όλα τα υπό μελέτη άλκυλο-χλωρίδια. Παρατηρώντας τον πίνακα διαπιστώνουμε τη σαφή μείωση των τιμών που αντιστοιχούν στα ιόντα  $Cl^{2+}_{out}$ , καθώς αυξάνεται το μέγεθος της ανθρακικής των μορίων από τα οποία προέρχονται. Το αποτέλεσμα αυτό αποτελεί μία άμεση απόδειξη της ενίσχυσης του πολλαπλού ιονισμού των άλκυλο-χλωριδίων, καθώς

Πίνακας 3.3 Π6 Οι τιμές της ελάχιστης απαιτούμενης έντασης laser για την καταγραφή των απλά και διπλά φορτισμένων ιόντων χλωρίου για τα υπό μελέτη άλκυλο-χλωρίδια

Intensity thresholds ( $\times 10^{13} W/cm^2$ )	$Cl^{2+}_{out}$	$Cl^{2+}_{mid}$	$Cl^+$
$C_2H_5Cl$	$5.9 \pm 0.2$	$8.3 \pm 0.2$	$2.8 \pm 0.2$
$1-C_3H_7Cl$	$5.5 \pm 0.2$	$8.4 \pm 0.2$	$2.8 \pm 0.2$
$1-C_4H_9Cl$	$4.7 \pm 0.2$	$8.3 \pm 0.2$	$2.6 \pm 0.2$

αυξάνεται το μέγεθος της ανθρακικής τους αλυσίδας. Το αποτέλεσμα αυτό παρουσιάζει ενδιαφέρον δεδομένου ότι για τα αντίστοιχα άλκυλο-ιωδίδια και βρωμίδια δεν παρατηρήθηκε





κάποια σαφής τάση για τις τιμές των απαιτούμενων εντάσεων laser για την παραγωγή διπλά ή και τριπλά ιονισμένων ατόμων αλογόνου. Η παρατήρηση αυτή υποδεικνύει ότι η διαφοροποίηση των ρυθμών ιονισμού για την ίδια σχετική αύξηση της ανθρακικής αλυσίδας είναι πιο αποτελεσματική για τα άλκυλο-χλωρίδια, έναντι των αντιστοίχων άλκυλαλογονιδίων.

Τέλος, η σύγκριση των απαιτούμενων εντάσεων για την παραγωγή των ιόντων  $Cl^{2+}_{out}$  και  $Cl^{2+}_{mid}$ , καθώς και της αφθονίας σήματος αυτών στα φάσματα μάζας των μορίων (Σχήμα 3.3.3) αποδεικνύουν ότι η παραγωγή διπλά φορτισμένων ατόμων αλογόνου είναι πιο αποτελεσματική και απαιτεί μικρότερες εντάσεις laser μέσω του πολυηλεκτρονιακού ιονισμού των άλκυλο-χλωριδίων σε σύγκριση με μία διαδικασία στην οποία μεσολαβούν βήματα ατομικού ιονισμού. Ενδεικτικά, αναφέρουμε ότι σε ένταση  $\sim 1.0 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$  η ποσότητα του  $Cl^{2+}_{out}$  είναι διπλάσια του  $Cl^{2+}_{mid}$  για το μόριο του χλώρο-αιθανίου και 8.6 μεγαλύτερη στο μόριο του χλώρο-βουτανίου.

Συνοπτικά τα βασικά συμπεράσματα του συγκεκριμένου κεφαλαίου είναι τα εξής:

(α) Τα θραύσματα χαμηλής κινητικής ενέργειας των ιόντων αλογόνου ( $X^{n+}_{mid}$ ) προέρχονται κυρίως από τη διάσπαση απλά φορτισμένων πατρικών ιόντων  $P^+$ , η οποία λαμβάνει χώρα κατά τη διάρκεια του παλμού laser. Τα παραγόμενα ουδέτερα ή ενδεχομένως απλά φορτισμένα άτομα αλογόνου αλληλεπιδρούν με το υπόλοιπο του παλμού laser και ιονίζονται περαιτέρω φθάνοντας στην τελική πολλαπλότητα με την οποία καταγράφονται (απλός μοριακός ιονισμός  $\rightarrow$  διάσπαση  $\rightarrow$  ιονισμός ατομικών θραυσμάτων). Στην περίπτωση των άλκυλο-χλωριδίων και άλκυλο-βρωμιδίων, για τα οποία είναι δυνατή η διάκριση των επιμέρους καναλιών, ο προτεινόμενος μηχανισμός ιονισμού/ διάσπασης φαίνεται να επιβεβαιώνεται από το γεγονός ότι τα θραύσματα  $X^+_{mid}$  και  $X^{2+}_{mid}$  παρουσιάζουν τις ίδιες τιμές κινητικής ενέργειας και τις ίδιες γωνιακές κατανομές στα όρια του πειραματικού σφάλματος.

(β) Τα θραύσματα αλογόνου μεγάλης κινητικής ενέργειας ( $X^{n+}_{out}$ ) προέρχονται από την έκρηξη coulomb πολλαπλά φορτισμένων ασταθών πατρικών ιόντων, η οποία πραγματοποιείται κατά τη διάρκεια του παλμού laser. Το συμπέρασμα αυτό επιβεβαιώνεται με ασφάλεια στην περίπτωση των άλκυλο-χλωριδίων και άλκυλο-βρωμιδίων από το γεγονός ότι τα θραύσματα  $X^+_{out}$  και  $X^{2+}_{out}$  παρουσιάζουν διαφορετικές τιμές κινητικών ενεργειών και διαφορετικές γωνιακές κατανομές.

(γ) Παρατηρήθηκε σαφής αύξηση της πιθανότητας πολλαπλού ιονισμού για τα υπό μελέτη μόρια καθώς αυξάνεται το μέγεθος της ανθρακικής τους αλυσίδας. Το αποτέλεσμα αυτό στηρίζεται στην αύξουσα εξάρτηση των λόγων  $X^{2+}/X^+$  από το μέγεθος των μορίων, καθώς και από τη σύγκριση των ελάχιστων απαιτούμενων τιμών έντασης laser για την παραγωγή των προαναφερθέντων ιόντων. Ειδικότερα, στην περίπτωση των άλκυλο-χλωριδίων και άλκυλο-βρωμιδίων τα παραπάνω κριτήρια εφαρμόζονται στα θραύσματα που προέρχονται από επιμέρους κανάλια διάσπασης. Το παραπάνω αποτέλεσμα είναι ιδιαίτερα σημαντικό για τη δυνατότητα ευθυγράμμισης των υπό μελέτη μορίων δεδομένου ότι ο βαθμός ευθυγράμμισης αναμένεται να εξαρτάται από τη μέγιστη ένταση που μπορούν τα

μόρια να “αντέξουν” πριν την τελική τους διάσπαση. Επομένως, η αύξηση της πιθανότητας του πολλαπλού ιονισμού των μορίων καθώς αυξάνεται η ανθρακική τους αλυσίδα, περιορίζει τη μέγιστη τιμή έντασης με την οποία αυτά μπορούν να αλληλεπιδράσουν μέχρι την απότομη διάσπασή τους (έκρηξη coulomb) και κατά συνέπεια τη δυνατότητα ευθυγράμμισής τους.



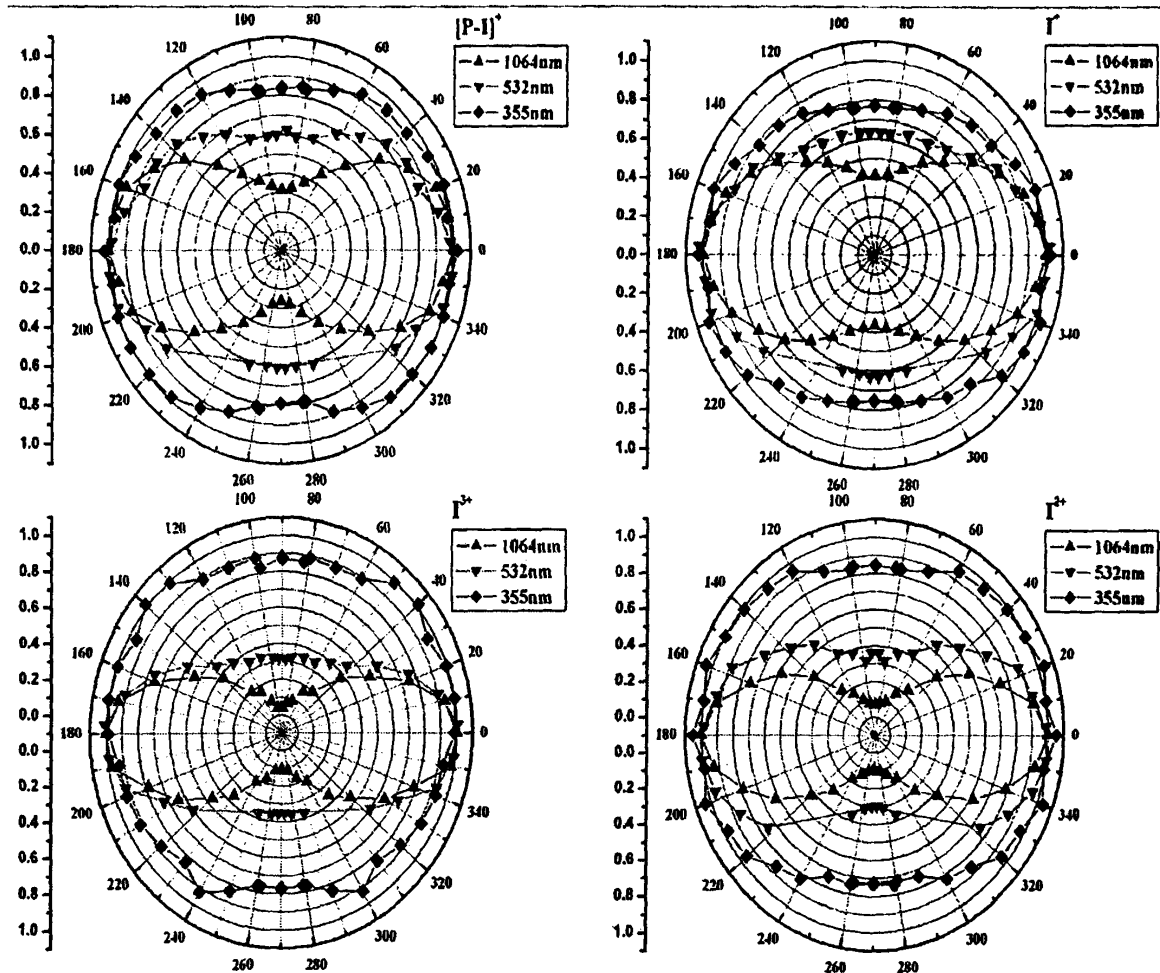
ΕΥΘΥΓΡΑΜΜΙΣΗ ΠΟΛΥΑΤΟΜΙΚΩΝ  
ΜΟΡΙΩΝ ΕΠΑΓΟΜΕΝΗ ΑΠΟ ΙΣΧΥΡΑ ΠΕΔΙΑ LASER

Η παρουσίαση της ανάλυσης των πειραματικών δεδομένων γίνεται σε τέσσερα επιμέρους υποκεφάλαια. Ειδικότερα, στο υποκεφάλαιο (4.1) παρουσιάζονται συγκριτικά οι γωνιακές κατανομές των θραυσμάτων των υπό μελέτη άλκυλο-ιωδιδίων για διαφορετικά μήκη κύματος (1064, 532, 355nm) ακτινοβολίας laser. Από τη συγκεκριμένη μελέτη προέκυψε ότι η ευθυγράμμιση των μορίων είναι πιο αποτελεσματική στο υπέρυθρο 1064nm έναντι των άλλων μηκών κύματος. Στο υποκεφάλαιο (4.2) μελετήθηκαν οι γωνιακές κατανομές των άλκυλο-ιωδιδίων υπό την επίδραση ισχυρών παλμών laser χρονικής διάρκειας 50fs και ειδικότερα η εξάρτηση των χαρακτηριστικών τους (γωνιακό εύρος, ισοτροπική συνιστώσα) από την ένταση της ακτινοβολίας. Όπως, θα αποδειχθεί για την περίπτωση αυτή ο υπεύθυνος μηχανισμός για τις καταγραφόμενες ανισότροπες γωνιακές κατανομές είναι η Γεωμετρική Ευθυγράμμιση. Συνεπώς, η σύγκριση των αποτελεσμάτων για παλμούς laser χρονικής διάρκειας 35ps και 50fs σε παρόμοιες εντάσεις αναμένεται να αναδείξει την πιθανή συνεισφορά της Δυναμικής Ευθυγράμμισης των μορίων κατά την αλληλεπίδρασή τους με παλμούς χρονικής διάρκειας 35ps. Η σύγκριση αυτή περιγράφεται στο υποκεφάλαιο (4.3), κάνοντας χρήση των πειραματικών δεδομένων που καταγράφηκαν με παλμούς διάρκεια 35ps και στα 1064nm σε συγκρίσιμες εντάσεις ακτινοβολίας με την περίπτωση των fs παλμών. Επίσης η σύγκριση επεκτείνεται και στις γωνιακές κατανομές των θραυσμάτων τους και την εξάρτησή τους από την ένταση ακτινοβολίας. Τέλος, προκειμένου να αποδειχθεί η συνεισφορά της Δυναμικής ευθυγράμμισης στην περίπτωση των άλκυλο-ιωδιδίων πραγματοποιήθηκαν πειράματα στα οποία συγκρίνεται το ιοντικό σήμα που καταγράφεται με laser γραμμικής και κυκλικής πόλωσης και τα αντίστοιχα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο υποκεφάλαιο (4.4).



#### 4.1 Μελέτη της εξάρτησης της μοριακής ευθυγράμμισης από το μήκος κύματος της ακτινοβολίας laser για τα άλκυλο-ιωδίδια.

Στο σχήμα 4.1.1 παρουσιάζονται οι γωνιακές κατανομές των θραυσμάτων του μέθυλο-ιωδίδιου που καταγράφηκαν κατά την αλληλεπίδρασή του με ακτινοβολία laser στα: 1064, 532 και 355nm. Η ένταση του laser για όλες τις κατανομές είναι  $\sim 2 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$  και η χρονική του διάρκεια παλμού είναι 35ps.



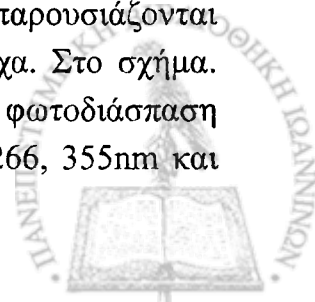
**Σχήμα 4.1.1** Γωνιακές κατανομές των ατομικών και μοριακών θραυσμάτων του CH<sub>3</sub>I που καταγράφονται σε ένταση laser  $2 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$ .

Παρατηρώντας το σχήμα 4.1.1 διαπιστώνουμε ότι τα χαρακτηριστικά των γωνιακών κατανομών των θραυσμάτων I<sup>+</sup>, I<sup>2+</sup>, I<sup>3+</sup> και [P-I]<sup>+</sup> εξαρτώνται από το μήκος κύματος του laser. Συγκεκριμένα τόσο το εύρος όσο και η ισοτροπική συνιστώσα των κατανομών μειώνονται καθώς αυξάνεται το μήκος κύματος της ακτινοβολίας για την ίδια ένταση  $2.0 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$ . Ενδεικτικά για το μόριο CH<sub>3</sub>I προκύπτει ότι το FWHM της κατανομής του I<sup>+</sup> είναι  $(74 \pm 5)^\circ$ ,  $(94 \pm 6)^\circ$  και  $(120 \pm 8)^\circ$ , για 1064, 532 και 355nm, αντίστοιχα. Ομοίως, η ισοτροπική συνιστώσα της κατανομής του I<sup>+</sup> μειώνεται από 80% στα 355nm, σε 60% για 532nm και 40% για 1064nm. Αντίστοιχη, συμπεριφορά παρουσιάζουν και οι γωνιακές κατανομές των υπόλοιπων μοριακών και ατομικών ιοντικών θραυσμάτων με την αλλαγή του μήκους κύματος laser. Τα αποτελέσματα αυτά είναι ενδεικτικά της Δυναμικής

Ευθυγράμμιση των μορίων σύμφωνα με τους Schmidt *et al* [1999]. Επιπλέον, σύμφωνα με την ίδια μελέτη η παρατηρούμενη αποτελεσματικότερη ευθυγράμμιση των μορίων για μεγάλα μήκη κύματος ακτινοβολίας είναι ενδεικτική του ότι η ευθυγράμμιση πραγματοποιείται κατά τα πρώτα χρονικά στάδια των παλμών laser όπου οι εντάσεις ακτινοβολίας είναι σχετικά χαμηλές ( $<10^{14} \text{W/cm}^2$ ). Σε αυτή την περιοχή εντάσεων η αλληλεπίδραση των μορίων, που μελετήθηκαν από τη συγκεκριμένη ερευνητική ομάδα ( $\text{I}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{N}_2$ ), με την ακτινοβολία πραγματοποιείται, κυρίως, μέσω πολυφωτονικής απορρόφησης, όπου ο ρόλος του μήκους κύματος για τον ιονισμό των μορίων είναι καθοριστικός.

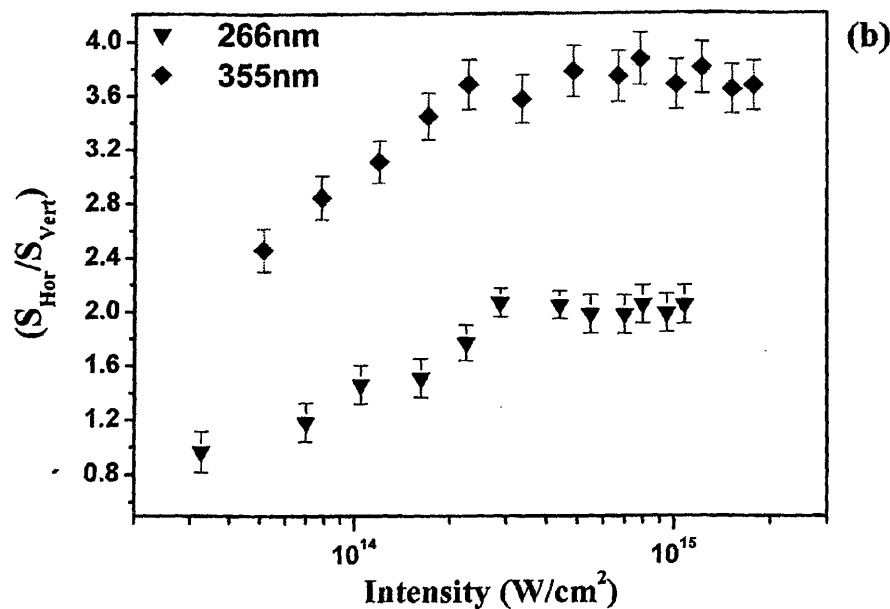
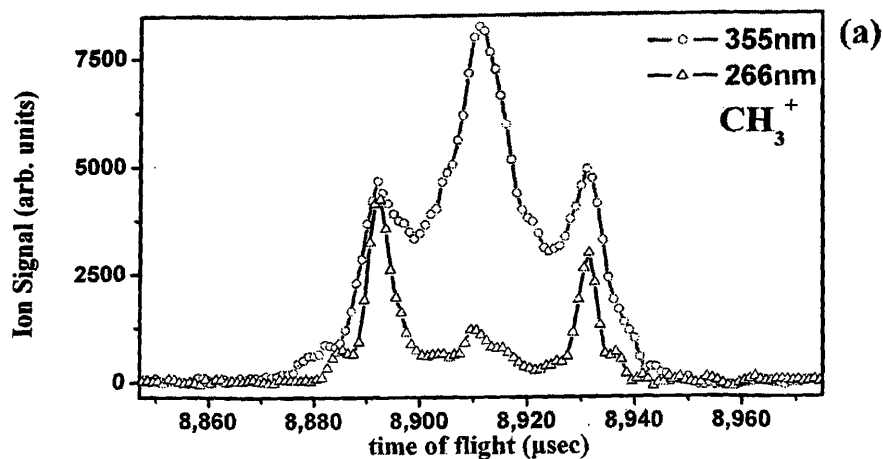
Οι διαδικασίες ιονισμού και διάσπασης των υπό μελέτη αλκυλο-ιωδιδίων για τις συνθήκες ακτινοβολίας όπου κατεγράφησαν οι υπό συζήτηση γωνιακές κατανομές έχουν μελετηθεί διεξοδικά από τους Siozos *et al* [2003, 2005]. Στην περίπτωση της υπέρυθρης ακτινοβολίας (1064nm) ο ιονισμός πραγματοποιείται κυρίως μέσω διαδικασιών πεδίου (Tunneling, Barrier Suppression) ιδιαίτερα για τα πολλαπλά φορτισμένα ατομικά ιόντα  $\text{I}^{n+}$ , με  $n \geq 3$ . Ωστόσο, η συνεισφορά του πολυφωτονικού ιονισμού αναγνωρίστηκε στην παραγωγή των θραυσμάτων χαμηλής πολλαπλότητας ( $\text{I}^+$ ,  $\text{I}^{2+}$ ) και αποδόθηκε σε διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα κατά κύριο λόγο στις περιοχές χαμηλής έντασης της γεωμετρικής και χρονικής κατανομής της εστιασμένης ακτινοβολίας. Αντίστοιχα, όσον αφορά τα πολλαπλά φορτισμένα κατιόντα ιωδίου, ο ιονισμός τους πραγματοποιείται κυρίως μέσω διαδικασιών πεδίου ακόμα και για τα μικρότερα μήκη κύματος που χρησιμοποιήθηκαν (266nm). Ωστόσο, καθώς κατευθυνόμαστε στην περιοχή του υπεριώδους φάσματος η συνεισφορά των διαδικασιών πολυφωτονικής απορρόφησης αυξάνεται σημαντικά και γίνεται κυρίαρχη για την παραγωγή των  $\text{I}^+$ ,  $\text{I}^{2+}$  και  $[\text{P-I}]^+$ . Η εξάρτηση των διαδικασιών ιονισμού από το μήκος κύματος του laser αντικατοπτρίζεται στη διαφοροποίηση των κινητικών ενεργειών των παραγόμενων θραυσμάτων για διαφορετικά μήκη κύματος laser. Συγκεκριμένα, οι τιμές της μέσης κινητικής ενέργειας των θραυσμάτων ιωδίου που μετρήθηκαν για υπέρυθρο μήκος κύματος laser είναι ενδεικτικές διαδικασιών διάσπασης μέσω έκρηξης Coulomb πολλαπλά φορτισμένων πατρικών ιόντων (1~2eV), ενώ είναι σαφώς μεγαλύτερες από αυτές που μετρήθηκαν στα 532 και 355nm (~0.5eV). Το γεγονός αυτό διαφοροποιεί σημαντικά και τις αντίστοιχες γωνίες αποδοχής του ανιχνευτικού συστήματος για τα συγκεκριμένα ιόντα και κατά συνέπεια την ακρίβεια με την οποία καταγράφονται οι γωνιακές κατανομές τους όπως έχουμε εξηγήσει στο κεφάλαιο 2. Συνεπώς, η εξάρτηση της γωνίας αποδοχής των παραγόμενων θραυσμάτων από την κινητική τους ενέργεια και κατά συνέπεια από το μήκος κύματος της ακτινοβολίας καθιστά επισφαλή την εξαγωγή συμπερασμάτων όσον αφορά την ευθυγράμμιση των μορίων με βάση την σύγκριση των γωνιακών κατανομών για διάφορα μήκη κύματος ακτινοβολίας.

Από την άλλη μεριά, πιο αξιόπιστα συμπεράσματα μπορούν να εξαχθούν σε ειδικές περιπτώσεις όπου είναι δυνατή η διάκριση επιμέρους καναλιών διάσπασης, τα οποία είναι κοινά για τα διαφορετικά μήκη κύματος laser. Δύο τέτοια παραδείγματα παρουσιάζονται ειδικά για τα μόρια  $\text{CH}_3\text{I}$  και  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$  στα σχήματα 4.1.2 και 4.1.3, αντίστοιχα. Στο σχήμα 4.1.2 παρουσιάζεται η μορφή της κορυφής του  $\text{CH}_3^+$ , που προέρχεται από την φωτοδιάσπαση του  $\text{CH}_3\text{I}$  κατά την αλληλεπίδρασή του με παλμούς laser μήκους κύματος 266, 355nm και



χρονικής διάρκειας 35ps. Στη μορφή του  $\text{CH}_3^+$  μπορούμε να διακρίνουμε κοινά κανάλια διάσπασης για τα δύο μήκη κύματος laser, τα οποία συμμετέχουν με διαφορετική σχετική αναλογία στην κορυφή του  $\text{CH}_3^+$ . Ειδικά για το ζευγάρι κορυφών που εμφανίζεται πιο έντονο στα 266nm, ο υπολογισμός της κινητικής του ενέργειας μπορεί να πραγματοποιηθεί από τη διαφορά στο χρόνο πτήσης μεταξύ των δύο συνιστωσών του. Με βάση την κινητική του ενέργεια  $1.35 \pm 0.05 \text{ eV}$  το συγκεκριμένο ζεύγος κορυφών αποδίδεται στη διάσπαση του απλά φορτισμένου μοριακού ιόντος από διεγερμένη κατάσταση στην οποία το μόριο καταλήγει με απορρόφηση 4 φωτονίων στα 266nm και 6 φωτονίων στα 355nm [Szaflarski 1998]. Στο ίδιο σχήμα (4.1.2) παρουσιάζεται και ο λόγος του ιοντικού σήματος, που αντιστοιχεί στο συγκεκριμένο κανάλι διάσπασης, που ανιχνεύεται με τον άξονα πόλωσης παράλληλο στη διεύθυνση ανίχνευσης ως προς το αντίστοιχο με τον άξονα πόλωσης κάθετο στη διεύθυνση αυτή ( $S_{\text{Hor}}/S_{\text{Vert}}$ ). Η εξάρτηση του λόγου από την ένταση της ακτινοβολίας χρησιμοποιήθηκε από διάφορες ερευνητικές ομάδες [Banerjee 2001, 1999, Posthumus 1998] σαν κριτήριο διάκρισης μεταξύ των φαινομένων της Δυναμικής και Γεωμετρικής Ευθυγράμμισης. Παρατηρούμε και για τα δύο μήκη κύματος laser ότι ο λόγος αυξάνεται σαν συνάρτηση της έντασης ακτινοβολίας. Το αποτέλεσμα αυτό αποτελεί ένδειξη της δυναμικής ευθυγράμμισης του ιόντος του μέθυλο-ιωδίδιου κατά την αλληλεπίδραση του με ακτινοβολία UV. Επιπλέον, παρατηρούμε ότι η τιμή του φθάνει σε κορεσμό και για τα δύο μήκη κύματος σε σχετικά χαμηλές εντάσεις laser ( $\sim 2 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ ), οι οποίες είναι μεγαλύτερες από την απαιτούμενη ένταση για τον κορεσμό της διαδικασίας του απλού ιονισμού. Επομένως, η ευθυγράμμιση του ιόντος του  $\text{CH}_3\text{I}$  φαίνεται να πραγματοποιείται κυρίως σε χαμηλότερες τιμές εντάσεων από την απαιτούμενη για τον κορεσμό της διαδικασίας του απλού μοριακού ιονισμού. Ταυτόχρονα, ο λόγος ( $S_{\text{Hor}}/S_{\text{Vert}}$ ) για τα θραύσματα της συγκεκριμένης διαδικασίας είναι μεγαλύτερος στα 355nm από αυτόν στα 266nm, για όλες τις τιμές εντάσεως όπου έχουν καταγραφεί. Σύμφωνα με τους Schmidt *et al* [1999] το αποτέλεσμα αυτό αποτελεί μία ακόμα απόδειξη της δυναμικής ευθυγράμμισης των ιόντων του μέθυλο-ιωδίου, η οποία φαίνεται να είναι πιο αποτελεσματική στο μεγαλύτερο εκ των δύο μηκών κύματος ακτινοβολίας.



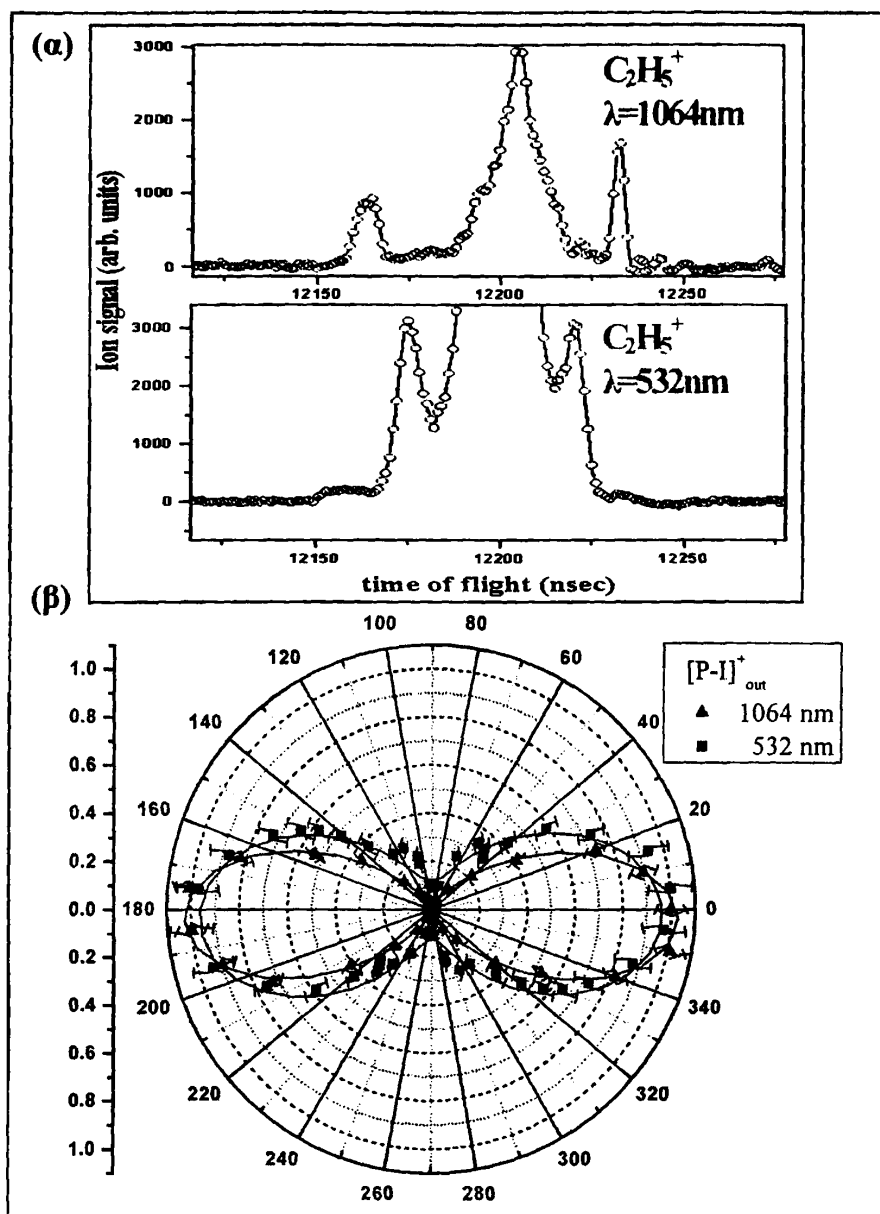


Σχήμα 4.1.2: (a) Η μορφή της κορυφής που αντιστοιχεί στο ιοντικό θραύσμα  $[P-I]^+$  του μέθυλο-ιωδίδιου για ένταση ακτινοβολίας laser  $1.0 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$ .

(b) Ο λόγος του σήματος που καταγράφεται για οριζόντια πόλωση του laser προς το αντίστοιχο για κατακόρυφη πόλωση σαν συνάρτηση της έντασης ακτινοβολίας.

Αντίστοιχα αποτελέσματα καταγράφηκαν στην περίπτωση του ιωδο-αιθανίου. Συγκεκριμένα, στο σχήμα: 4.1.3 παρουσιάζεται η μορφή της κορυφής του  $[P-I]^+$  για δύο διαφορετικά μήκη κύματος laser. Η διαφοροποίηση της μορφής του  $[P-I]^+$  για τα δύο μήκη κύματος laser επιβεβαιώνει την εξάρτηση των διαδικασιών ιονισμού και διάσπασης από το μήκος κύματος ακτινοβολίας. Ωστόσο, και για τα δύο μήκη κύματος καταγράφεται ένα κοινό κανάλι διάσπασης του ιωδο-αιθανίου, από το οποίο προκύπτουν θραύσματα  $[P-I]^+$  κινητικής ενέργειας  $(2.3 \pm 0.2) \text{ eV}$ . Τα συγκεκριμένα θραύσματα αποδίδονται στη διάσπαση ενός διπλά φορτισμένου μετασταθούς πατρικού ιόντος ( $[P^{2+}]$ ), όπως έχει αναφερθεί στο κεφάλαιο 3 κατά την περιγραφή των διαδικασιών ιονισμού και διάσπασης του  $C_2H_5I$  υπό την επίδραση υπέρυθρης ακτινοβολίας. Στην περίπτωση του συγκεκριμένου μοριακού θραύσματος η εφαρμογή του κριτηρίου της σύγκρισης του σήματος για οριζόντια και κατακόρυφη πόλωση δεν μπορεί να εφαρμοσθεί δεδομένου ότι στην κατακόρυφη πόλωση δεν καταγράφεται καθόλου ιοντικό σήμα. Για το λόγο αυτό στο ίδιο σχήμα παρουσιάζεται η σύγκριση των γωνιακών κατανομών για τα δύο μήκη κύματος ακτινοβολίας, όπου παρατηρείται ότι ο

βαθμός ευθυγράμμισης αυξάνεται για το μεγαλύτερο μήκος κύματος ακτινοβολίας. Συγκεκριμένα, το εύρος της γωνιακής κατανομής του  $[P-I]^+$  στα 1064nm μετρήθηκε  $58\pm 3^\circ$ , ενώ το αντίστοιχο για μήκος κύματος 532nm μετρήθηκε  $75\pm 6^\circ$ .



Σχήμα 4.1.3. (a) Η μορφή της κορυφής που αντιστοιχεί στο ιοντικό θραύσμα  $[P-I]^+$  του αίθυλο-ιωδίδιου για ένταση ακτινοβολίας laser  $1.0 \times 10^{15} \text{W/cm}^2$ .

(b) Οι γωνιακές κατανομές των θραυσμάτων  $C_2H_5^+$  που προέρχονται από τη διάσπαση διπλά φορισμένου πατρικού ιόντος σε ένταση  $1.5 \times 10^{15} \text{W/cm}^2$ .

Καταλήγουμε λοιπόν στο συμπέρασμα ότι οι γωνιακές κατανομές των θραυσμάτων των υπό μελέτη μορίων παρουσιάζουν μικρότερο εύρος και ισοτροπική συνιστώσα, καθώς αυξάνεται το μήκος κύματος της ακτινοβολίας από το υπεριώδες (266nm) προς το υπέρυθρο (1064nm). Λόγω της διαφοροποίησης των κινητικών ενεργειών των θραυσμάτων για τα διάφορα μήκη κύματος ακτινοβολίας η ακρίβεια με την οποία καταγράφονται οι γωνιακές τους κατανομές διαφοροποιείται σημαντικά για τα διάφορα μήκη κύματος. Επομένως, η αύξηση του εύρους των κατανομών που παρατηρείται στα μικρότερα μήκη κύματος

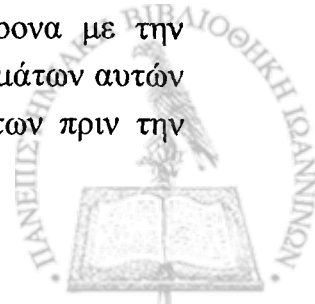


ακτινοβολίας δεν μπορεί να συνδεθεί αποκλειστικά με την εξάρτηση της μοριακής ευθυγράμμισης από το μήκος κύματος, παρά μόνο σε συγκεκριμένες περιπτώσεις ( $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ ). Συγκεκριμένα, για το μόριο του  $\text{CH}_3\text{I}$  αποδείχτηκε ότι το απλά φορτισμένο πατρικό ιόν ευθυγραμμίζεται δυναμικά από το πεδίο του laser σε ένταση μικρότερη από  $2 \times 10^{14} \text{W/cm}^2$ . Ομοίως, στην περίπτωση του  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$  διαπιστώθηκε ότι το εύρος της γωνιακής κατανομής των θραυσμάτων  $[\text{P-I}]^+$ , που προέρχονται από την έκρηξη Coulomb του  $[\text{P}^{2+}]$ , μειώνεται καθώς αυξάνεται το μήκος κύματος laser από 532 σε 1064nm. Τέλος, τα παραπάνω αποτελέσματα είναι ενδεικτικά του ότι η ευθυγράμμιση πραγματοποιείται κατά τα πρώτα χρονικά στάδια του παλμού laser, σε σχετικά χαμηλές εντάσεις ακτινοβολίας ( $< 10^{14} \text{W/cm}^2$ ), όπου η συνεισφορά του μηχανισμού της πολυφωτονικής απορρόφησης στον ιονισμό των μορίων αναμένεται να είναι σημαντική, όπως και ο ρόλος του μήκους κύματος ακτινοβολίας στη διαδικασία ευθυγράμμισής τους.

#### **4.2. Μελέτη των γωνιακών κατανομών των αλκυλο-ιωδιδίων κατά την αλληλεπίδρασή τους με ισχυρά πεδία laser, χρονικής διάρκειας 50fs.**

Στο υποκεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται οι γωνιακές κατανομές των θραυσμάτων των υπό μελέτη μορίων τα οποία παράγονται κατά την αλληλεπίδρασή τους με παλμούς laser μήκους κύματος 800nm και χρονικής διάρκειας 50fs. Στα μόρια που παρουσιάζονται δεν περιλαμβάνεται αυτό του  $\text{CH}_3\text{I}$ , οι γωνιακές κατανομές του οποίου είχαν ήδη καταγραφεί από τους Graham *et al* [2001] για παρόμοιες συνθήκες ακτινοβολίας και η ανισοτροπία τους αποδόθηκε στο μηχανισμό της Γεωμετρικής Ευθυγράμμισης. Το παραπάνω συμπέρασμα είναι εν μέρει αναμενόμενο αν λάβουμε υπόψη ότι η χρονική διάρκεια του παλμού laser είναι πολύ μικρή σε σχέση με την περίοδο περιστροφής του  $\text{CH}_3\text{I}$  ( $\tau \sim 1 \times 10^{-3} \times (\frac{1}{2B})$ ), όπου  $B=7501,30\text{MHz}$  η περιστροφική σταθερά του  $\text{CH}_3\text{I}$ ) και κατά συνέπεια δεν είναι δυνατή η ευθυγράμμισή τους κατά τη διάρκεια του παλμού. Η παρατήρηση αυτή ισχύει και για τα υπό μελέτη αλκυλο-ιωδίδια της παρούσας εργασίας, δεδομένου της μεγαλύτερης μάζας τους και της ροπής αδρανείας σε σχέση με τα αντίστοιχα χαρακτηριστικά μεγέθη του  $\text{CH}_3\text{I}$ . Συνεπώς, η καταγραφή των γωνιακών κατανομών πραγματοποιήθηκε κάτω από συνθήκες ακτινοβολίας laser οι οποίες ευνοούν τη Γεωμετρική Ευθυγράμμιση των μορίων και αποσκοπεί στην έμμεση ανάδειξη των χαρακτηριστικών των κατανομών που πρέπει να συνδέονται με τη Δυναμική Ευθυγράμμιση τους.

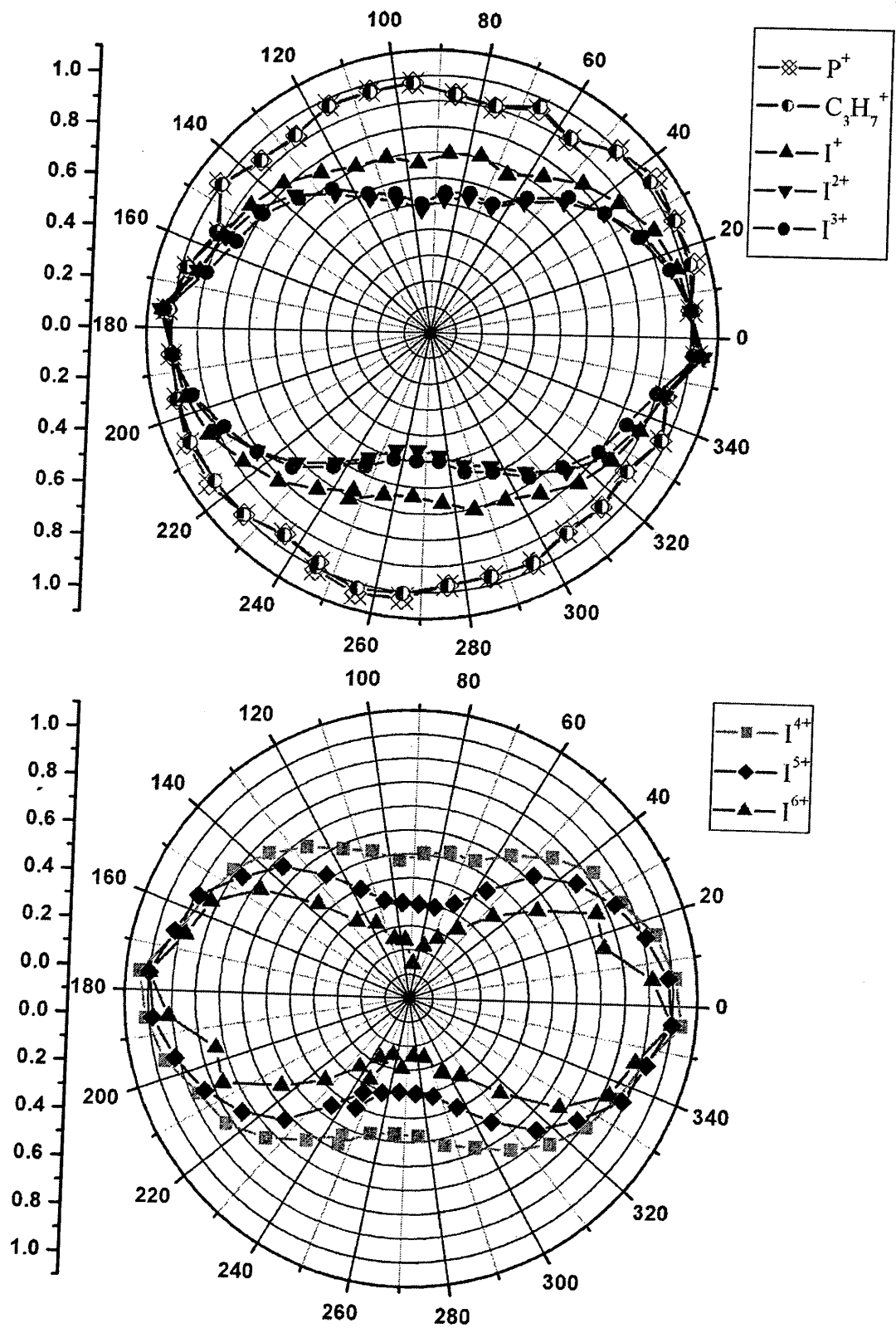
Οι διαδικασίες ιονισμού και διάσπασης των αλκυλο-ιωδιδίων υπό την επίδραση ισχυρών πεδίων laser, fs χρονικής διάρκειας, έχουν αποτελέσει αντικείμενο διεξοδικής μελέτης στο παρελθόν [Graham 2001, kosmidis 2006]. Βασικό συμπέρασμα των εργασιών αυτών είναι ότι τα θραύσματα  $\text{I}^{n+}$ , με  $n=1-7$  προέρχονται από την έκρηξη Coulomb πολλαπλά φορτισμένων ασταθών πατρικών ιόντων. Το συμπέρασμα αυτό στηρίχθηκε στο γεγονός ότι η παρατηρούμενη κινητική ενέργεια των κατιόντων ιωδίου αυξάνεται ταυτόχρονα με την πολλαπλότητα του φορτίου τους. Επομένως, οι γωνιακές κατανομές των θραυσμάτων αυτών αποτελούν ένα έμμεσο μέτρο της κατανομής των αντίστοιχων πατρικών ιόντων πριν την διάσπασή τους.



Στα σχήματα 4.2.1 ως 4.2.3. παρουσιάζονται οι γωνιακές κατανομές των θραυσμάτων μερικών αλκυλο-ιωδιδίων σε ένταση ακτινοβολίας laser  $\sim 2.0 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$ , χρονικής διάρκειας 50fs και μήκους κύματος 800nm. Παρατηρούμε ότι οι γωνιακές κατανομές των θραυσμάτων των ιόντων  $\text{I}^{n+}$  παρουσιάζουν μέγιστη τιμή όταν ο άξονας πόλωσης του laser είναι παράλληλος προς τον άξονα ανίχνευσης. Εξαιρέση στην παρατήρηση αυτή αποτελεί το ιόν του  $\text{I}^+$  στην περίπτωση του ίωδο-πεντανίου, το οποίο παρουσιάζει ισοτροπική κατανομή. Η ισοτροπική συνιστώσα των κατανομών αντιστοιχεί στο ιοντικό σήμα που καταγράφεται με τον άξονα πόλωσης του laser κάθετο προς τον άξονα του TOF.

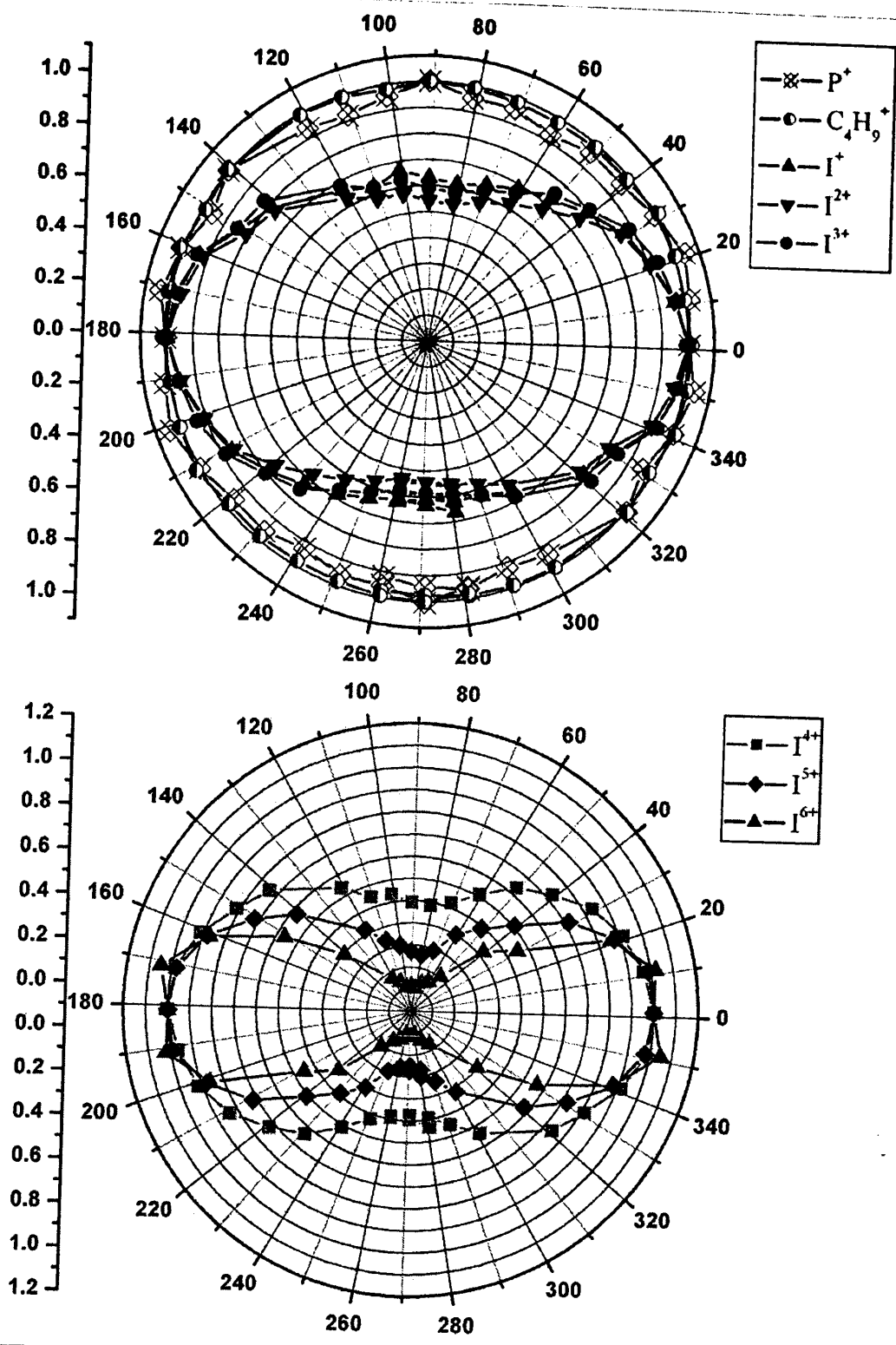
Προκειμένου να αποσαφηνισθεί η προέλευση του συγκεκριμένου σήματος στο σχήμα 4.2.4 παραθέτουμε τα φάσματα μάζας των υπό μελέτη άλκυλο-ιωδιδίων για παράλληλη και κάθετη διεύθυνση του άξονα πόλωσης προς τον άξονα του TOF. Στα ένθετα σχήματα παρουσιάζεται η μορφή των κορυφών που αντιστοιχούν σε συγκεκριμένα θραύσματα  $\text{I}^{n+}$ , όπου διαπιστώνεται ότι ακόμα και για τις μεγαλύτερες πολλαπλότητες ιόντων ιωδίου  $\text{I}^{5+}$ ,  $\text{I}^{6+}$  οι κορυφές τους παρουσιάζουν σύνθετη μορφή και για τις δύο διευθύνσεις πόλωσης laser. Ανεξαρτήτως της διεύθυνσης του άξονα πόλωσης του laser τα καταγραφόμενα θραύσματα ιωδίου προέρχονται από τη διάσπαση πολλαπλά φορτισμένων πατρικών ιόντων των οποίων ο δεσμός C-I σχηματίζει μικρή γωνία ως προς τον άξονα ανίχνευσης (μικρότερη της τιμής τη γωνίας αποδοχής του TOF). Τα μόρια των οποίων ο δεσμός C-I σχηματίζει μεγαλύτερες γωνίες ως προς τον άξονα του TOF δεν αναμένεται να συνεισφέρουν στο καταγραφόμενο ιοντικό σήμα, δεδομένης της μεγάλης κινητικής ενέργειας τους και της αντίστοιχης μικρής γωνίας αποδοχής του ανιχνευτικού συστήματος. Επομένως, από τη μορφή των κορυφών προκύπτει ότι ένα σημαντικό ποσοστό των μορίων δεν ευθυγραμμίζονται από το πεδίο του laser, υπό τις συγκεκριμένες συνθήκες ακτινοβολίας. Διαφορετικά αν η Δυναμική Ευθυγράμμιση ήταν εφικτή στις παρούσες συνθήκες ακτινοβολίας ο αριθμός των μορίων με τον άξονα C-I κάθετο στον άξονα πόλωσης του laser θα μειωνόταν σημαντικά, και κατά συνέπεια το ιοντικό σήμα για κάθετη πόλωση ως προς τον άξονα του TOF θα ήταν σχεδόν μηδενικό [Posthumus 1998]. Επομένως, η μορφή των κορυφών στα φάσματα μάζας που καταγράφονται με κάθετη διεύθυνση του άξονα πόλωσης ως προς τη διεύθυνση ανίχνευσης είναι ενδεικτική της Γεωμετρικής ευθυγράμμισης των μορίων. Στο ίδιο συμπέρασμα καταλήγουμε εφαρμόζοντας το κριτήριο του λόγου του ιοντικού σήματος που καταγράφεται με παράλληλη πόλωση ως προς τον άξονα του TOF προς το αντίστοιχο για κάθετη πόλωση σαν συνάρτηση της έντασης του laser (Σχήμα 4.2.5). Σε όλες τις περιπτώσεις διαπιστώνεται ότι ο υπό συζήτηση λόγος μειώνεται καθώς αυξάνεται η ένταση της ακτινοβολίας γεγονός που επιβεβαιώνει τη Γεωμετρική ευθυγράμμιση των άλκυλο-ιωδιδίων κατά την αλληλεπίδρασή τους με παλμούς laser χρονικής διάρκειας 50 fs, οι οποίοι όπως αναφέρθηκε νωρίτερα είναι πολύ μικρότεροι από τον απαιτούμενο χρόνο για την περιστροφή τους.





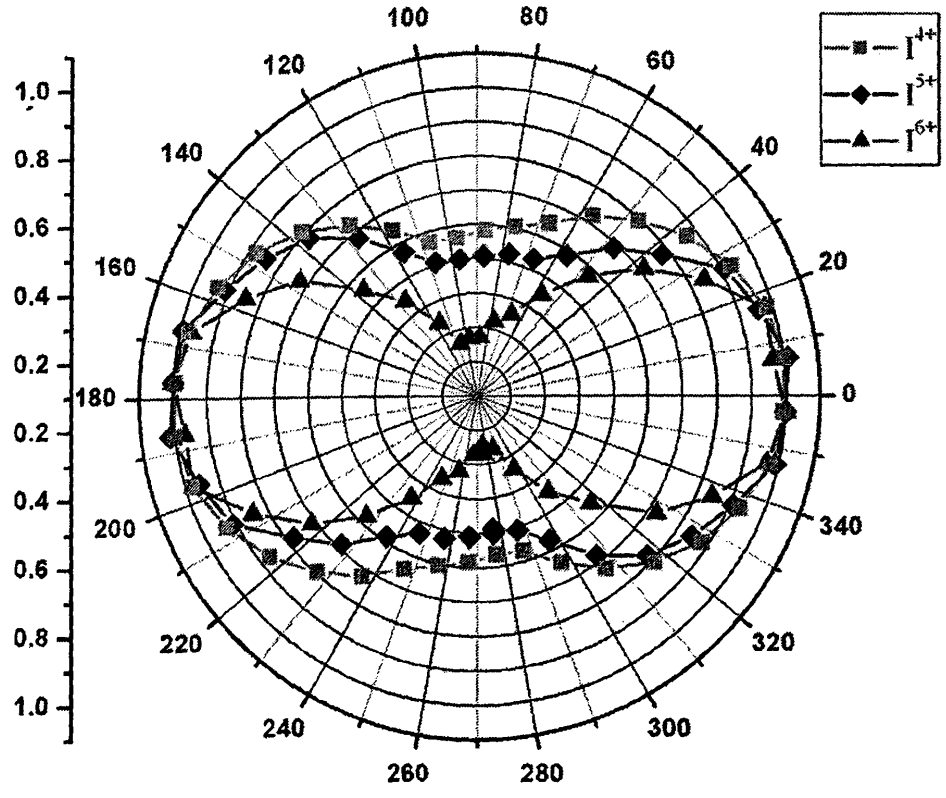
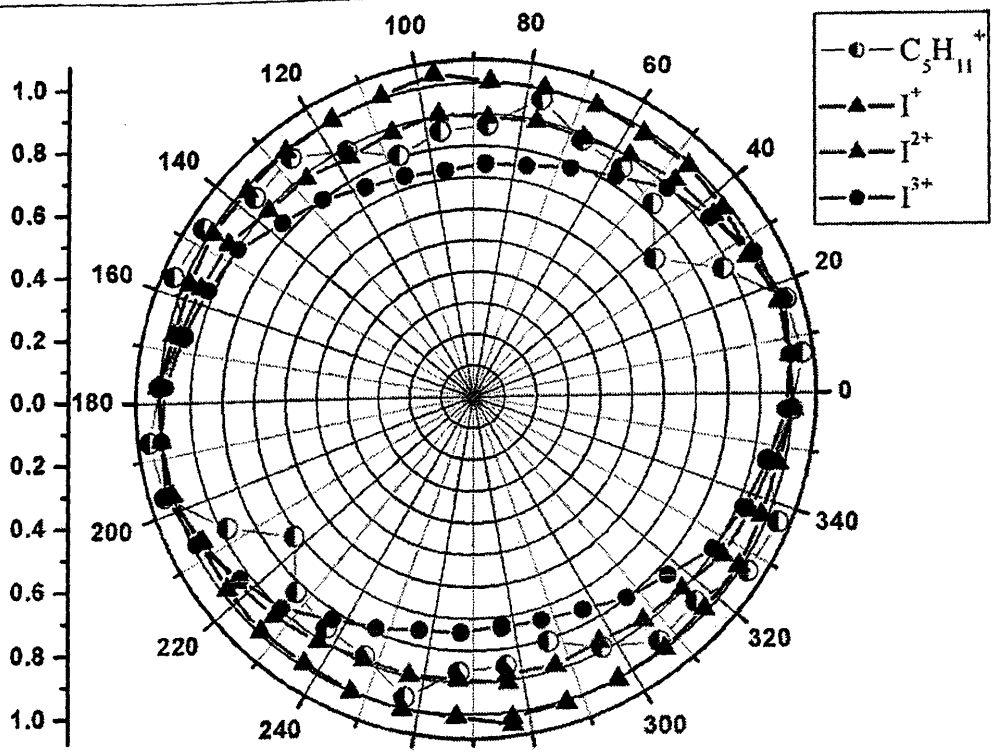
Σχήμα: 4.2.1. Οι γωνιακές κατανομές διαφόρων θραυσμάτων του 1-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>I για ένταση ακτινοβολίας laser  $2.4 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$ .





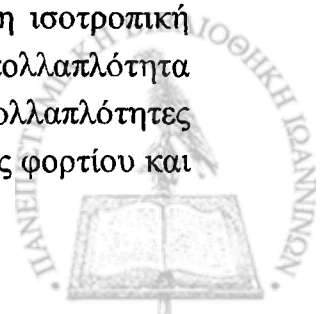
Σχήμα: 4.2.2. Οι γωνιακές κατανομές διαφόρων θραυσμάτων του  $I-C_4H_9I$  για ένταση ακτινοβολίας laser  $2.0 \times 10^{15} W/cm^2$ .





Σχήμα: 4.2.3. Οι γωνιακές κατανομές διαφόρων θραυσμάτων του  $1-C_5H_{11}I$  για ένταση ακτινοβολίας laser  $2.5 \times 10^{15} W/cm^2$ .

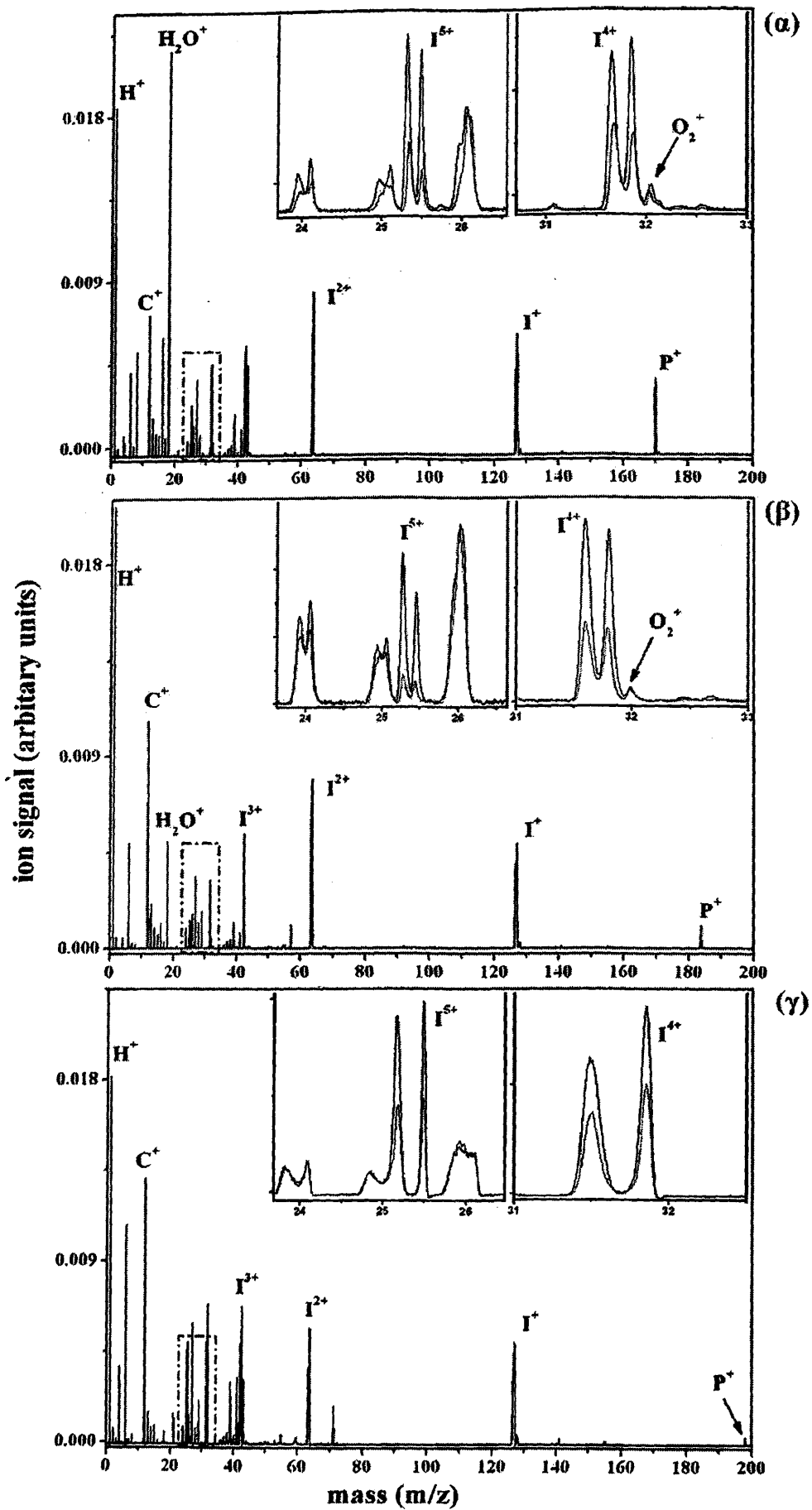
Από τις γωνιακές κατανομές των σχημάτων 4.2. (1-3) προκύπτει ότι η ισοτροπική συνιστώσα των κατανομών των θραυσμάτων  $I^{n+}$  μειώνεται καθώς αυξάνεται η πολλαπλότητα του φορτίου τους, γεγονός που είναι ιδιαίτερα εμφανές για τις μεγαλύτερες πολλαπλότητες  $n \geq 4$ . Ομοίως το εύρος των κατανομών φθίνει για τις μεγαλύτερες πολλαπλότητες φορτίου και



ιδιαίτερα για το  $I^{6+}$ . Τα αποτελέσματα αυτά έχουν χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν σαν ενδείξεις της Δυναμικής Ευθυγράμμισης από διάφορες ερευνητικές ομάδες [Bhardwaj 1999, Graham 2000, Hishikawa (α, β)]. Σύμφωνα με αυτές, η αύξηση της ανισοτροπίας των κατανομών και η ταυτόχρονη μείωση του γωνιακού εύρους που παρατηρείται στις γωνιακές κατανομές των θραύσματος, καθώς αυξάνεται η πολλαπλότητα του φορτίου τους, είναι αποτέλεσμα της αυξημένης ροπής που δέχονται τα αντίστοιχα πατρικά ιόντα από τα οποία προέρχονται. Ειδικότερα, η αποτελεσματικότερη ευθυγράμμιση των πολλαπλά φορτισμένων πατρικών μορίων, έναντι των χαμηλότερα φορτισμένων, οφείλεται στην αυξημένη ανισοτροπία πολωσιμότητας αυτών, καθώς και στο γεγονός ότι παράγονται σε περιοχές της εστίας όπου επικρατούν συνθήκες μεγαλύτερης έντασης. Ωστόσο, όπως αποδεικνύεται στην παρούσα εργασία οι συγκεκριμένες πειραματικές παρατηρήσεις δεν αρκούν για την απόδειξη της μοριακής Δυναμικής ευθυγράμμισης. Άλλωστε, οι ίδιες πειραματικές παρατηρήσεις ερμηνεύονται στη βάση του μοντέλου της Γεωμετρικής Ευθυγράμμισης ως εξής: η μείωση του εύρους και της ισοτροπικής συνιστώσας των κατανομών των  $I^{n+}$  για τις μεγαλύτερες πολλαπλότητες φορτίου εκφράζει το γεγονός ότι αυτά προέρχονται από πατρικά ιόντα υψηλότερης πολλαπλότητας φορτίου των οποίων η παραγωγή είναι εφικτή από μόρια που σχηματίζουν όλο και μικρότερες γωνίες ως προς τον άξονα πόλωσης του laser.

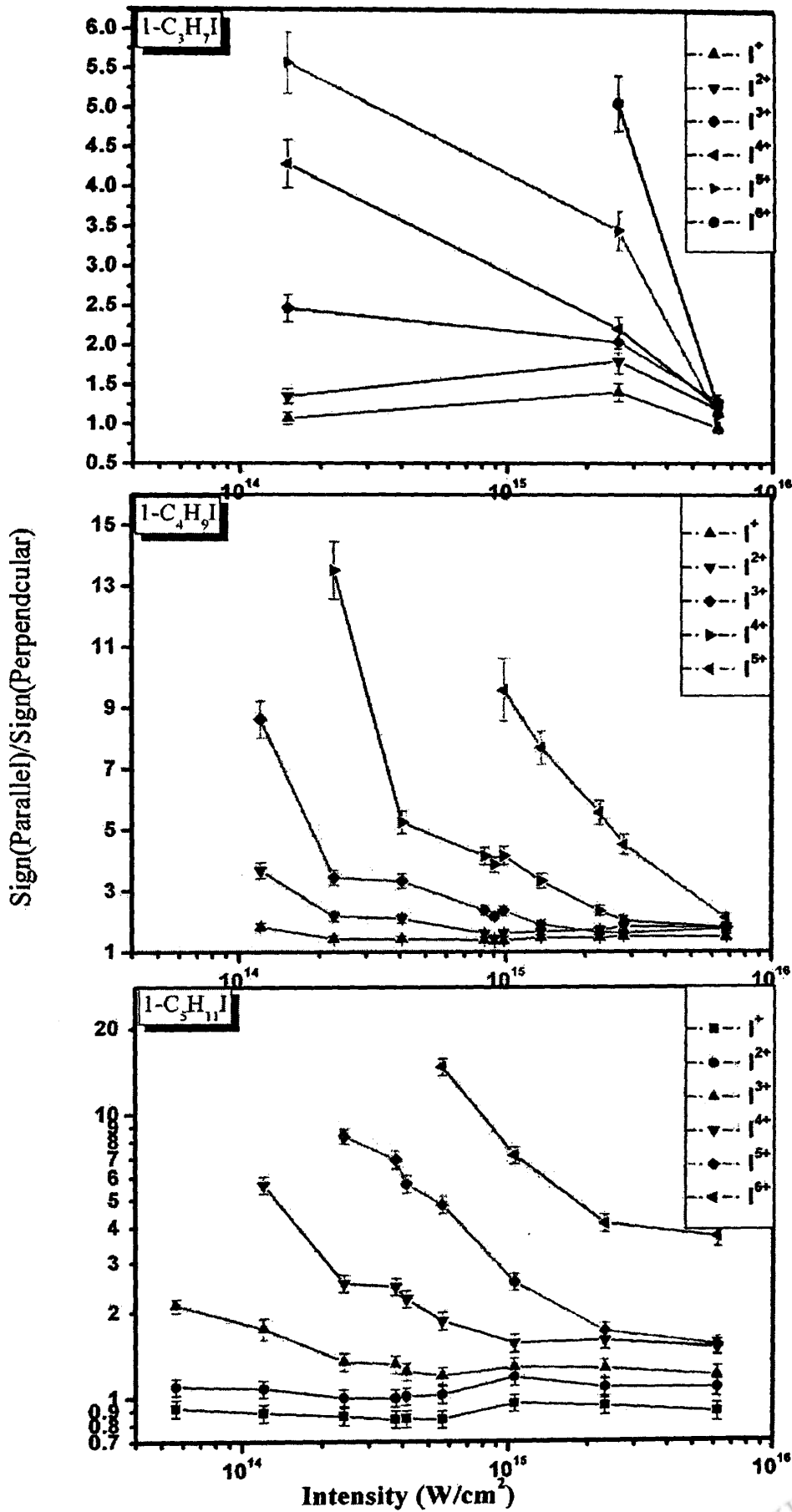
Τέλος, είναι σημαντικό να αναφερθεί το γεγονός ότι η μορφή των κορυφών των ιόντων  $I^{n+}$ , με  $n \leq 4$  που καταγράφονται με τον άξονα πόλωσης κάθετο στον άξονα του TOF παρουσιάζουν επίσης σύνθετη μορφή σε εντάσεις laser  $\sim 2 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ . Επομένως, η συγκεκριμένη τιμή έντασης του πεδίου του laser είναι αρκετή ώστε να προκαλέσει τον πολλαπλό ιονισμό των υπό μελέτη μορίων και ειδικότερα την αφαίρεση περισσοτέρων των 5 ηλεκτρονίων από αυτά ακόμα κι όταν ο άξονας πόλωσης του laser είναι περίπου κάθετος στον δεσμό C-I. Όπως, αναφέρθηκε στο Θεωρητικό τμήμα της εργασίας (FICE model) για την περίπτωση των διατομικών μορίων η απαιτούμενη ένταση laser για την επίτευξη του πολλαπλού μοριακού ιονισμού παίρνει μέγιστη τιμή όταν η διεύθυνση του ηλεκτρικού πεδίου του laser είναι κάθετη στη διεύθυνση του μοριακού δεσμού. Αντίστοιχα, στην περίπτωση των πολυατομικών μορίων η επίτευξη του επαγόμενου από το πεδίο laser πολλαπλού ιονισμού αναμένεται να ευνοείται όταν ο άξονας πόλωσης είναι παράλληλος στη διεύθυνση της μέγιστης πολωσιμότητας των μορίων. Η διεύθυνση αυτή αναμένεται να σχηματίζει μικρή γωνία ως προς το δεσμό C-I, ο οποίος παρουσιάζει μεγαλύτερη πολωσιμότητα σε σχέση με τους δεσμούς C-C και C-H. Το επιχείρημα φαίνεται να επιβεβαιώνεται από τις γωνιακές κατανομές των ατομικών θραυσμάτων ιωδίου οι οποίες παρουσιάζουν συνήθως μέγιστη τιμή όταν το διάνυσμα πόλωσης του laser είναι παράλληλο προς τον άξονα ανίχνευσης.





Σχήμα 4.2.4. Φάσματα μάζας των υπό μελέτη άλκυλο-ιωδιδίων για ένταση ακτινοβολίας  $6 \times 10^{15} \text{W/cm}^2$ . Τα φάσματα (α), (β) και (γ) αντιστοιχούν στα  $1-C_3H_7I$ ,  $1-C_4H_9I$  και  $1-C_5H_{11}I$ . Η μαύρη και κόκκινη γραμμή αντιστοιχεί σε παράλληλη και κάθετη διεύθυνση πόλωσης laser ως προς τον άξονα του TOF.





Σχήμα 4.2.5 Η εξάρτηση του λόγου  $S_{\text{ign}}(\text{parallel})/S_{\text{ign}}(\text{perpendicular})$  συναρτήσει της έντασης ακτινοβολίας laser για τα υπό μελέτη άλκυλο-ιωδία



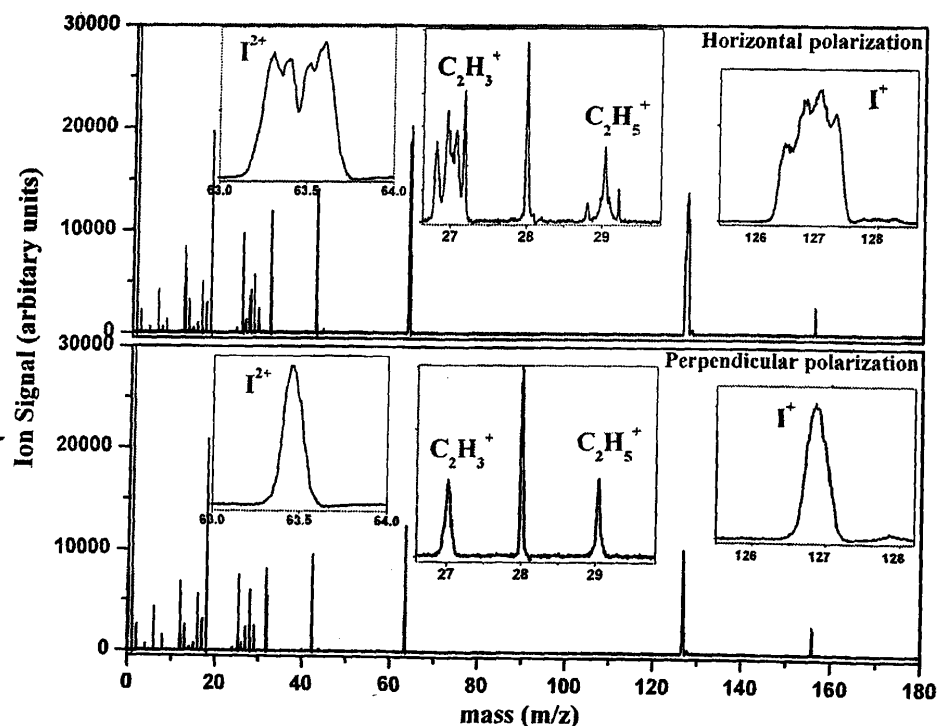


### 4.3. Αλληλεπίδραση των αλκυλο-ιωδιδίων με ισχυρά πεδία laser χρονικής διάρκειας 35ps, μήκους κύματος 1064 nm.

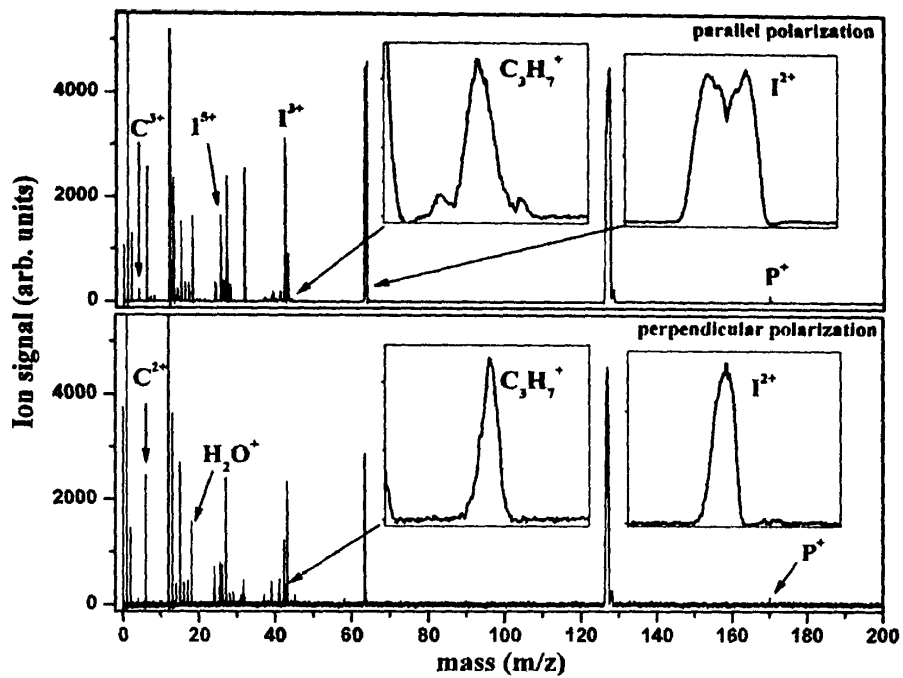
#### 4.3.1 Καταγραφή των φασμάτων μάζας των αλκυλο-ιωδιδίων για παράλληλη (Horizontal) και κάθετη (Perpendicular) διεύθυνση πόλωσης του laser ως προς τον άξονα του TOF.

Στα ακόλουθα σχήματα παρουσιάζονται τα φάσματα μάζας των μορίων:  $C_2H_5I$ ,  $1-C_3H_7I$ ,  $1-C_4H_9I$ ,  $1-C_5H_{11}I$  που καταγράφηκαν με τη χρήση δέσμης laser μήκους κύματος 1064 nm, χρονικής διάρκειας 35 ps και έντασης  $1.5 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$  για τις δύο διευθύνσεις πόλωσης του laser.

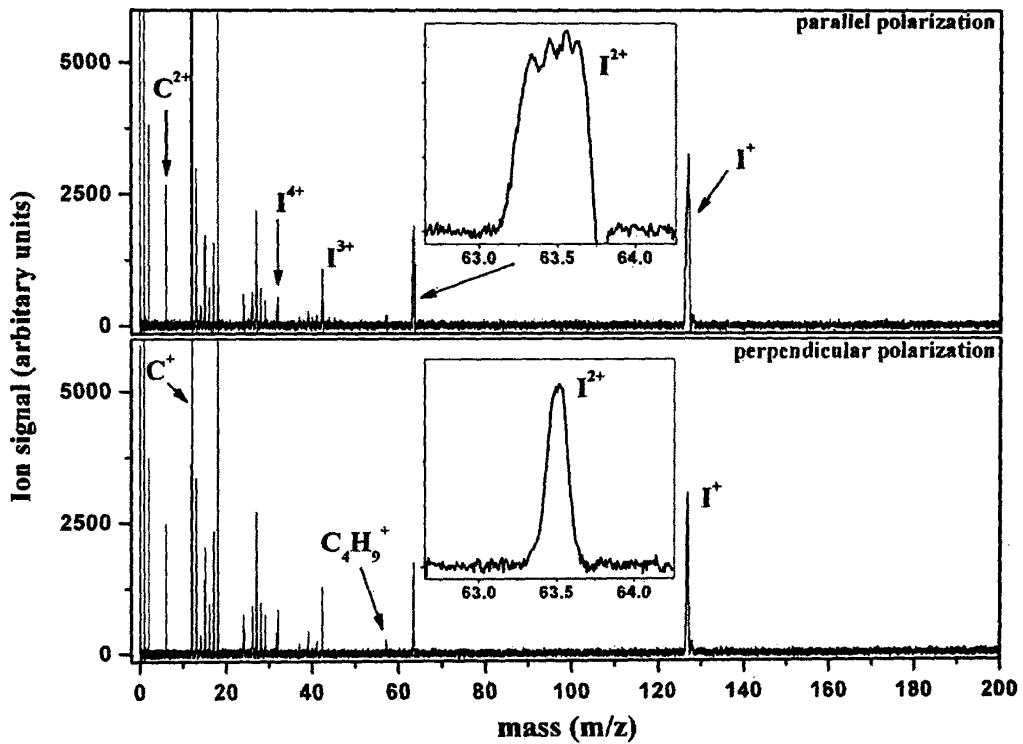
-  $C_2H_5I$



-  $1-C_3H_7I$

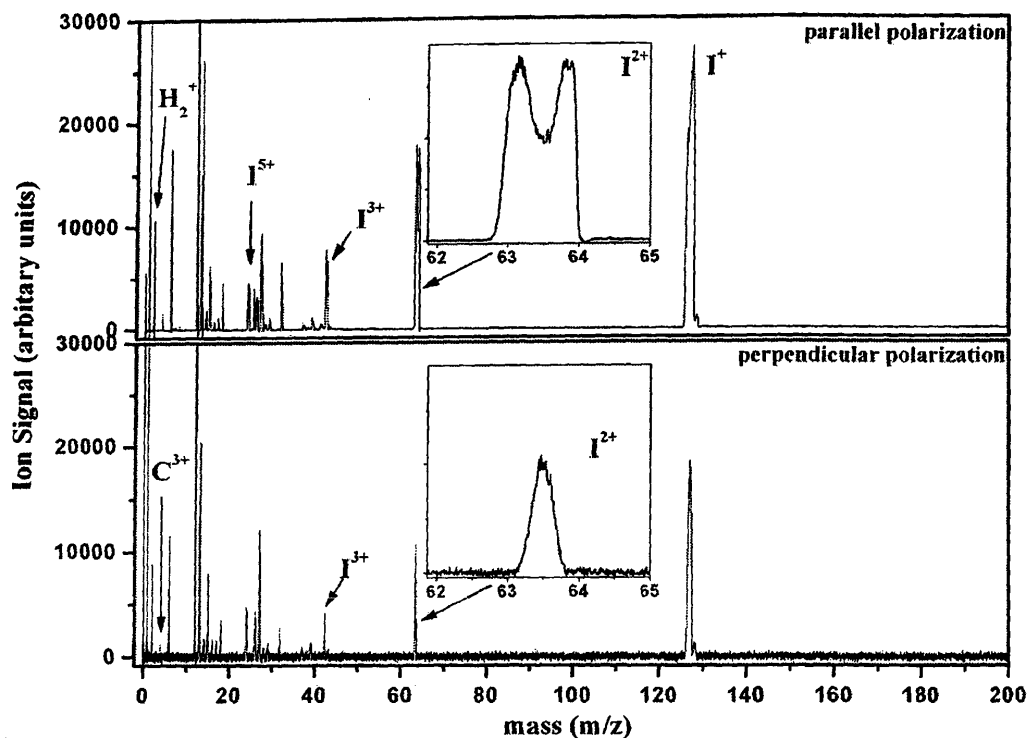


- 1-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>I



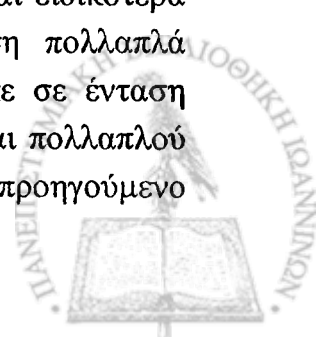
- 1-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>I





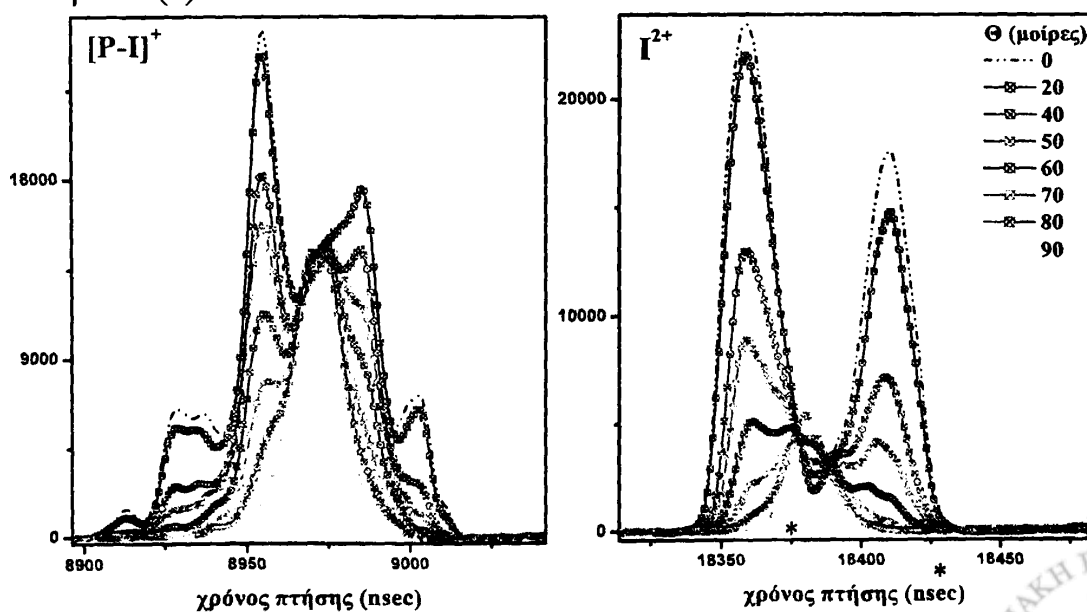
Σε όλες τις περιπτώσεις το ιοντικό σήμα που καταγράφεται με το διάνυσμα πόλωσης του laser παράλληλο προς τη διεύθυνση ανίχνευσης (“παράλληλη πόλωση”) είναι μεγαλύτερο από το αντίστοιχο που καταγράφεται όταν τα διάνυσμα είναι κάθετο (“κάθετη πόλωση”) στη διεύθυνση αυτή. Εκτός της παρατηρούμενης διαφοροποίησης στην αφθονία του ιοντικού σήματος ταυτόχρονα διαπιστώνεται και η διαφοροποίηση της μορφής των κορυφών για τις δύο διευθύνσεις του άξονα πόλωσης του laser. Όπως φαίνεται στα ένθετα σχήματα των φασμάτων μάζας, η μορφή των κορυφών ιωδίου για “παράλληλη πόλωση” του laser παρουσιάζει σύνθετη μορφή, η οποία είναι χαρακτηριστική της συνεισφοράς των προαναφερθέντων μηχανισμών ιονισμού και διάσπασης. Αντίθετα, για “κάθετη πόλωση” laser οι φασματικές κορυφές των όντων ιωδίου δεν παρουσιάζουν σύνθετη αλλά απλή μορφή (single peak).

Συνολικά η ποσοτική και ποιοτική διαφοροποίηση του καταγραφόμενου ιοντικού σήματος αποδεικνύει ότι το μεγαλύτερο μέρος των παραγόμενων θραυσμάτων εκτινάσσονται σχηματίζοντας μικρή γωνία ως προς τον άξονα πόλωσης του laser γεγονός που υποδεικνύει την παρουσία της Δυναμικής ευθυγράμμισης των μορίων κατά τη διαδικασία του πολύ-ηλεκτρονιακού διασπαστικού ιονισμού. Η έλλειψη ιοντικού σήματος για κάθετη πόλωση laser ως προς τον άξονα ανίχνευσης, για εντάσεις συγκρίσιμες με την απαιτούμενη για τον κορεσμό του ιονισμού προτάθηκε από τον Posthumus ([1998]) σαν απόδειξη της Δυναμικής Ευθυγράμμισης των μορίων. Το χαρακτηριστικό αυτό είναι εμφανές στα φάσματα μάζας των μικρότερων μελών της σειράς των άλκυλο-ιωδιδίων (CH<sub>3</sub>I, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I, 1-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>I) και ειδικότερα στις συνιστώσες των κορυφών [P-I]<sup>+</sup> που προέρχονται από τη διάσπαση πολλαπλά φορτισμένων πατρικών ιόντων, παρότι η καταγραφή τους πραγματοποιήθηκε σε ένταση  $\sim 2.0 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$ , η οποία είναι αρκετά μεγάλη για τον κορεσμό του απλού και πολλαπλού ιονισμού των υπό μελέτη μορίων. Επιπλέον, όπως αναφέρθηκε στο προηγούμενο



υποκεφάλαιο για πειράματα με laser χρονικής διάρκειας 50fs ο πολλαπλός ιονισμός των μορίων είναι εφικτός σε σχετικά χαμηλές τιμές έντασης ανεξαρτήτως της σχετικής γωνίας του άξονα πόλωσης με το δεσμό C-I. Επομένως, η απουσία θραυσμάτων  $[P-I]^+$  των διπλά φορτισμένων πατρικών ιόντων, για “κάθετη” πόλωση laser υποδηλώνει ότι η Δυναμική ευθυγράμμιση των μορίων είναι εφικτή κατά τη διάρκεια του παλμού laser. Η ροπή που ασκείται από το πεδίο του laser διαφοροποιεί την αρχικά ισοτροπική κατανομή των μορίων στο χώρο με αποτέλεσμα τη δραματική μείωση του αριθμού εκείνων των μορίων των οποίων ο δεσμός C-I είναι κάθετος στον άξονα πόλωσης του laser. Επιπλέον, η διαδικασία αυτή πρέπει να πραγματοποιείται κατά τα πρώτα χρονικά στάδια του παλμού laser πριν η έντασή του φθάσει στην ελάχιστη απαιτούμενη για τον πολλαπλό μοριακό ιονισμό, αφού στην περίπτωση αυτή οι φασματικές κορυφές των θραυσμάτων, που προέρχονται από την έκρηξη Coulomb (π.χ  $[P-I]^+$ ), θα παρουσίαζαν διπλή μορφή ακόμα και κάθετη διεύθυνση του διανύσματος πόλωσης του laser ως προς τον άξονα του TOF.

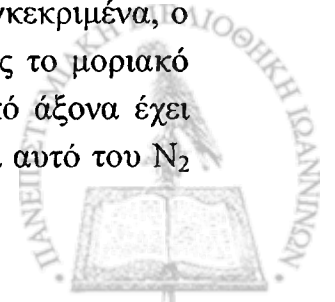
Ενδεικτικά, παρουσιάζεται στο σχήμα 4.3.2 η μορφή των κορυφών των θραυσμάτων  $CH_3^+$  και  $I^{2+}$  του μέθυλο-ιωδίου για διάφορες διευθύνσεις του άξονα πόλωσης σε σχέση με τον άξονα του TOF. Παρατηρώντας την κορυφή του  $I^{2+}$  διαπιστώνει κανείς ότι καθώς αυξάνεται η γωνία  $\Theta$  (μεταξύ του άξονα του TOF και της διεύθυνσης πόλωσης του laser), η μορφή της διαφοροποιείται και εξελίσσεται από τη συνήθη μορφή των δύο συνιστωσών σε μία πιο πολύπλοκη δομή ( π.χ  $\Theta = 70^\circ$ ), με επιπλέον συνιστώσες γύρω από το χρόνο πτήσης στον οποίο φθάνουν θραύσματα  $I^{2+}$  μηδενικής κινητικής ενέργειας. Σε κάθετη πόλωση laser η κορυφή του  $I^{2+}$  αποκτά απλή μορφή και αποτελείται από θραύσματα, τα οποία δεν εκτινάσσονται σε παράλληλη διεύθυνση ως προς τον άξονα του TOF, αλλά φθάνουν τελικά στον ανιχνευτή λόγω της χαμηλής κινητικής τους ενέργειας. Ειδικότερα, παρατηρώντας τη μορφή της κορυφής του  $I^{2+}$  για  $\Theta = 70^\circ$  διαπιστώνει κανείς ότι υπό τις συγκεκριμένες συνθήκες ακτινοβολίας είναι δυνατή η καταγραφή συνιστωσών που αντιστοιχούν σε θραύσματα “μεγάλης” κινητικής ενέργειας ( $[P^{3+}]$ ), οι οποίες επισημαίνονται στο σχήμα με αστερίσκο (\*).



**Σχήμα 4.3.2** Τα θραύσματα  $\text{CH}_3^+$  και  $\text{I}^{2+}$  του μέθυλο-ιωδίου για διάφορες τιμές της σχετικής γωνίας ( $\Theta$ ) μεταξύ του άξονα πόλωσης του laser και του άξονα του TOF. Η ένταση της ακτινοβολίας είναι  $1.5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ .

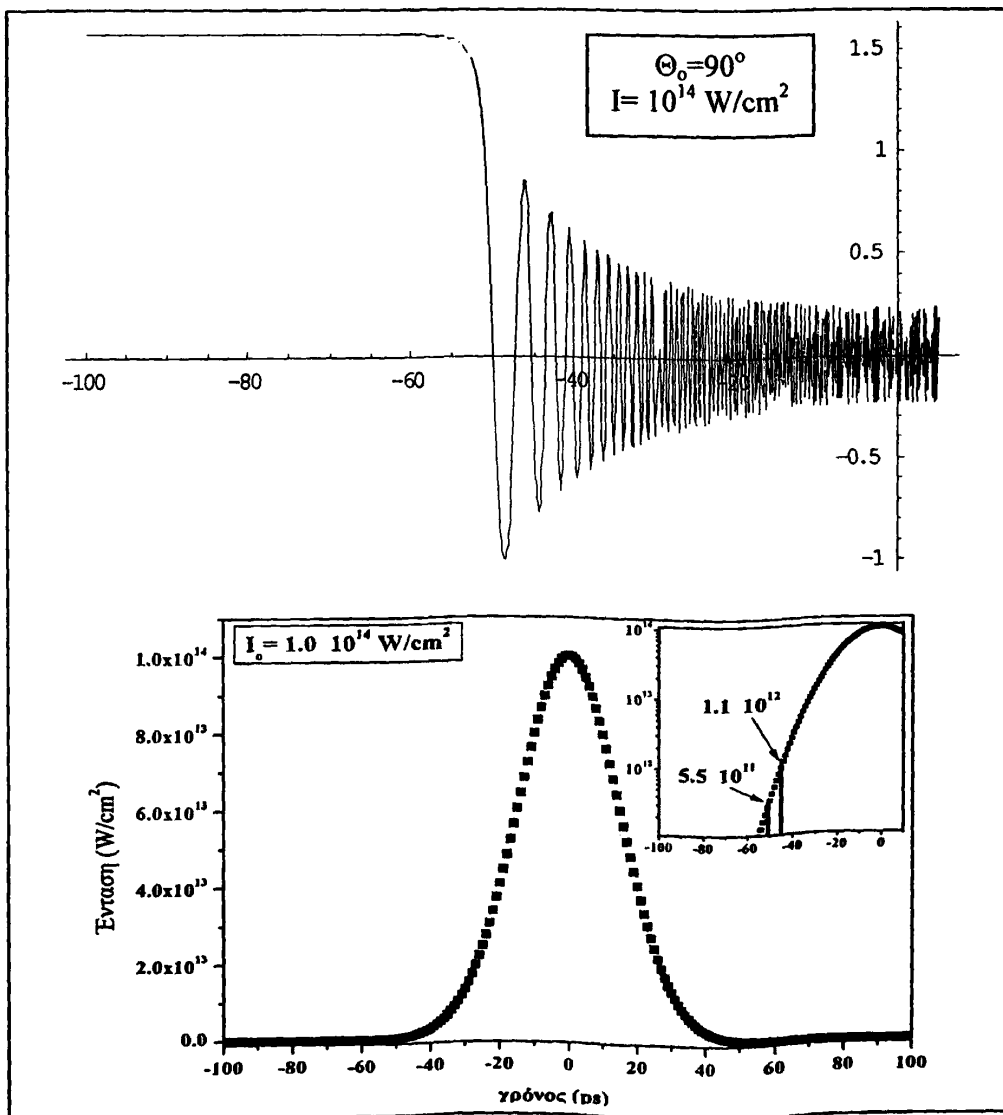
Το αποτέλεσμα αυτό αποδεικνύει ότι υπάρχουν μόρια  $\text{CH}_3\text{I}$  των οποίων ο δεσμός C-I σχηματίζει γωνία  $70^\circ$  ως προς τον άξονα πόλωσης καθώς και ότι η ένταση του πεδίου laser  $\sim 2 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ , είναι αρκετή ώστε να τα ionίσει τριπλά [ $\text{P}^{3+}$ ]. Επομένως, η μοριακή ευθυγράμμιση στην οποία αναφερόμαστε δεν είναι πλήρης ως προς τον άξονα πόλωσης, αλλά ουσιαστικά είναι η ανακατανομή των διευθύνσεων των μοριακών δεσμών, έτσι ώστε η πιο πιθανή διεύθυνση να είναι η παράλληλη ως προς τον άξονα πόλωσης ( $\Theta = 0^\circ$ ). Αντίστοιχη διαφοροποίηση παρατηρείται και για την εξάρτηση της κορφής [ $\text{P-I}$ ] $^+$  από τη σχετική γωνία που σχηματίζει ο άξονας πόλωσης ως προς τον άξονα ανίχνευσης.

Προφανώς, τα αποτελέσματα αυτά για τους παλμούς χρονικής διάρκειας 35 ps διαφοροποιούνται σημαντικά από αυτά που καταγράφονται σε παλμούς διάρκειας fs (Γεωμετρική ευθυγράμμιση). Η υπό συζήτηση διαφοροποίηση, όσον αφορά τα προϊόντα θραύσματα της έκρηξης Coulomb, είναι δυνατό να αποδοθεί στη δραστική διαφοροποίηση των διαδικασιών ionισμού και διάσπασης των μορίων για τις δύο χρονικές διάρκειες παλμού. Για μέγιστη τιμή έντασης laser ( $2.0 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$ ) ο πολύ-ηλεκτρονιακός μοριακός ionισμός είναι πιο αποτελεσματικός στην περίπτωση των fs παλμών δεδομένου ότι παράγονται πατρικά ιόντα [ $\text{P}^{n+}$ ] με  $n > 7$  πολύ μεγαλύτερης πολλαπλότητας σε σύγκριση με την περίπτωση των ps παλμών [ $\text{P}^{n+}$ ] με  $n \leq 3$ , όπου ο πολλαπλός μοριακός ionισμός πραγματοποιείται κατά τα πρώτα χρονικά στάδια του παλμού, σε χαμηλότερες εντάσεις πεδίου. Επομένως, η παρατηρούμενη διαφοροποίηση μεταξύ των αποτελεσμάτων με παλμούς fs και ps διάρκειας μπορεί να γίνει κατανοητή για τα προϊόντα της έκρηξης Coulomb χωρίς να προαπαιτείται η ευθυγράμμιση των μορίων, υπό τη προϋπόθεση ότι ο ionισμός και η διάσπαση των μορίων κατά την αλληλεπίδρασή τους με ps παλμούς πραγματοποιείται πριν η ένταση του πεδίου φθάσει στην τιμή  $2.0 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ , σύμφωνα με τη λογική του FICE μοντέλου. Ωστόσο, η ίδια ερμηνεία δεν είναι δυνατό να εφαρμοσθεί για την παρατηρούμενη διαφοροποίηση των μορφών των θραυσμάτων χαμηλής κινητικής ενέργειας για laser παράλληλης και κάθετης πόλωσης, τα οποία προέρχονται από τη διάσπαση απλά φορτισμένων πατρικών μορίων. Η διαφοροποίηση αυτή είναι εμφανής στις μορφές κορυφών μερικών μοριακών θραυσμάτων των μικρότερων μορίων (π.χ  $\text{CH}_3^+$  του  $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3^+$  του  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ ). Δεδομένου ότι οι εντάσεις στις οποίες πραγματοποιούνται οι μετρήσεις φθάνουν σε πολύ μεγαλύτερες τιμές από την απαιτούμενη για τον ionισμό των μορίων ( $\text{CH}_3\text{I}$  και  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ ), η απουσία θραυσμάτων σε κάθετη διεύθυνση ως προς τον άξονα πόλωσης laser αποτελεί ισχυρή ένδειξη της Δυναμικής ευθυγράμμισής τους πριν τον απλό ionισμό τους ή κατά τη διάρκεια της διάσπασης των απλά φορτισμένων πατρικών ιόντων. Το συμπέρασμα αυτό ενισχύεται από τα αποτελέσματα της πρόσφατης βιβλιογραφίας όσον αφορά τη διαφοροποίηση των ρυθμών απλού ionισμού διατομικών μορίων υπό την επίδραση υπέρυθρης ακτινοβολίας για κάθετη και παράλληλη διεύθυνση του άξονα πόλωσης ως προς τη διεύθυνση του μοριακού άξονα. Συγκεκριμένα, ο λόγος των ρυθμών ionισμού με τον άξονα πόλωσης του laser παράλληλο προς το μοριακό άξονα προς τον αντίστοιχο ρυθμό με τον άξονα πόλωσης κάθετο στο μοριακό άξονα έχει μετρηθεί διπλάσιος για το μόριο του CO [Pinkham 2005] και τετραπλάσιος για αυτό του  $\text{N}_2$



[Litvinyuk 2003, Ravicic 2007]. Επομένως, η διαφοροποίηση των ρυθμών ιονισμού για τις δύο διευθύνσεις πόλωσης δεν μπορεί να ερμηνεύσει την απουσία των θραυσμάτων απλά φορτισμένων πατρικών ιόντων σε κάθετη διεύθυνση ως προς τον άξονα πόλωσης του laser και υποδεικνύει ότι η ευθυγράμμιση των μορίων ενδεχομένως πραγματοποιείται πριν τον ιονισμό τους ή και μετά τον απλό ιονισμό τους μέχρι την τελική τους διάσπαση.

Προκειμένου να διερευνηθεί εάν η δυναμική ευθυγράμμιση των μορίων ως προς τον άξονα πόλωσης του laser είναι εφικτή κατά τα πρώτα χρονικά στάδια του παλμού προχωρούμε στην επίλυση της εξίσωσης [1] (κεφάλαιο 1), που περιγράφει την ευθυγράμμιση των μορίων σύμφωνα με τους νόμους της κλασικής φυσικής, για την ειδική περίπτωση του μέθυλο-ιωδίδιου ( $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $B = 7501.30 \text{ MHz}$ ,  $\Delta a = 2.6 \text{ \AA}^3$  [Poulsen 2005]). Στο σχήμα 4.3.3 αναπαριστάται γραφικά η χρονική εξέλιξη της γωνίας  $\theta$  μεταξύ του δεσμού C-I και του άξονα πόλωσης του laser, για αρχικές τιμές της γωνίας  $\Theta = 90^\circ$ , κατά τη διάρκεια ενός παλμού laser, του οποίου η ενέργεια είναι μια Gaussian συνάρτηση ως προς το χρόνο, με χρονικό εύρος 35 ps (FWHM). Η μέγιστη τιμή έντασης είναι  $10^{14} \text{ W/cm}^2$ .



**Σχήμα 4.3.3** Η χρονική εξέλιξη της γωνίας ( $\theta$ ), που σχηματίζει ο δεσμός C-I με τον άξονα πόλωσης laser. Ο παλμός θεωρείται ότι είναι Gaussian μορφής, με FWHM= 35ps και μέγιστη ένταση  $1.0 \times 10^{14} \text{W/cm}^2$ , ενώ η τιμή της γωνίας  $\theta$  σε χρόνο  $-100\text{ps}$  είναι  $90^\circ$ .

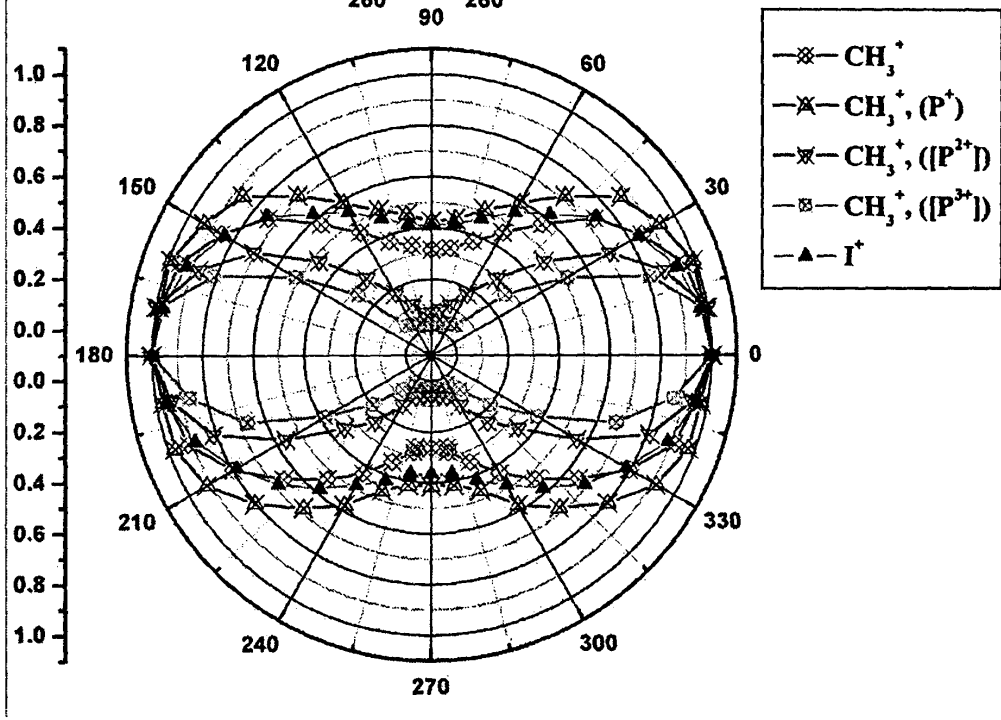
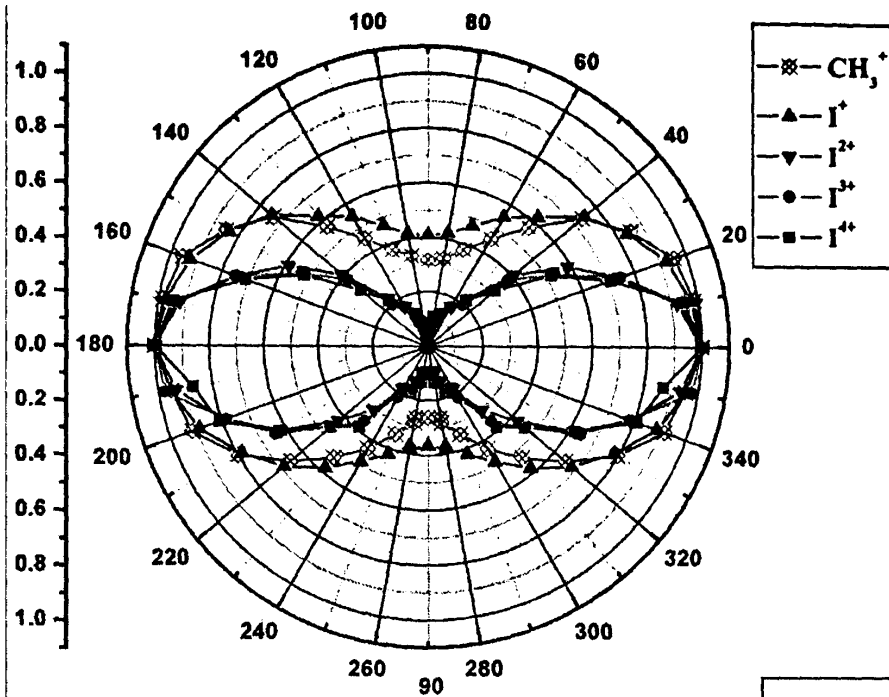
Στο σχήμα 4.3.3 παρατηρούμε ότι όταν η αρχική γωνία που σχηματίζει ο δεσμός C-I με το δάνυσμα πόλωσης laser είναι  $\Theta_0 = 90^\circ$ , η ροπή που δέχεται το μόριο είναι ικανή να το περιστρέψει κατά τη χρονική στιγμή  $-50\text{ps}$  σε σχέση με τη μέγιστη τιμή έντασης του παλμού laser. Η ένταση του παλμού σε αυτή τη χρονική στιγμή είναι  $5 \times 10^{11} \text{W/cm}^2$ . Επιπλέον, όταν η ένταση του πεδίου φθάσει την τιμή  $1.1 \times 10^{12} \text{W/cm}^2$  το μόριο ακολουθεί εξαναγκασμένη ταλαντωτική κίνηση γύρω από τον άξονα πόλωσης του laser (pendular motion). Επομένως, όταν η ένταση του πεδίου φθάσει την απαιτούμενη τιμή για τον πολλαπλό ιονισμό του μορίου δεν θα υπάρχουν μόρια προσανατολισμένα κατά τέτοιο τρόπο ώστε ο δεσμός C-I να είναι κάθετος στο πεδίο του laser. Επιπλέον, διαπιστώνεται ότι η ευθυγράμμιση του  $\text{CH}_3\text{I}$  είναι εφικτή σε πολύ χαμηλές εντάσεις πεδίου, στις οποίες είναι πιθανό το μόριο να μην ιονίζεται για τα δεδομένο μήκος κύματος ακτινοβολίας (1064nm). Το αποτέλεσμα αυτό βρίσκεται σε συμφωνία με την ερμηνεία που δόθηκε για την απλή μορφή των κορυφών του  $\text{CH}_3\text{I}$ , η οποία παρατηρείται στα φάσματα μάζας κάθετης πόλωσης.

#### 4.3.2 Στα σχήματα 4.3.4 α-ε παρουσιάζονται οι γωνιακές κατανομές των θραυσμάτων των υπό μελέτη άλκυλο-ιωδιδίων που καταγράφηκαν με παλμούς laser μήκους κύματος 1064nm, χρονικής διάρκειας 35ps και έντασης $2 \times 10^{15} \text{W/cm}^2$

Επιπλέον για τα μόρια  $\text{CH}_3\text{I}$  και  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$  παρουσιάζονται οι κατανομές των επιμέρους συνιστωσών που προέρχονται από διαφορετικά κανάλια διάσπασης. Η διαφοροποίηση αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι για τα συγκεκριμένα μόρια, η διάκριση των επιμέρους καναλιών διάσπασης μπορεί να πραγματοποιηθεί με ασφάλεια μέσω της μορφής των φασματικών κορυφών των θραυσμάτων  $[\text{P-I}]^+$ . Αντίθετα, στα μόρια μεγαλύτερης ανθρακικής αλυσίδας η διάκριση αυτή δεν στηρίζεται από τα πειραματικά δεδομένα.

- (α)  $\text{CH}_3\text{I}$  ( ιώδο-μεθάνιο )

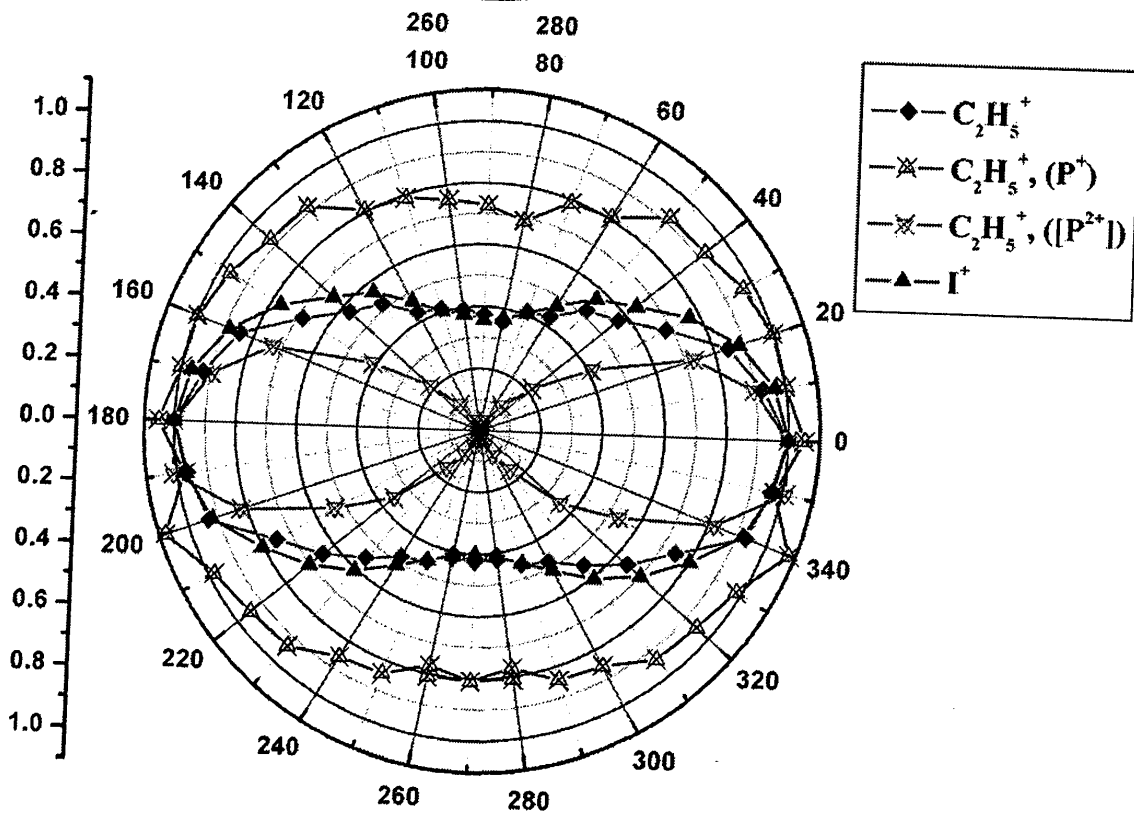
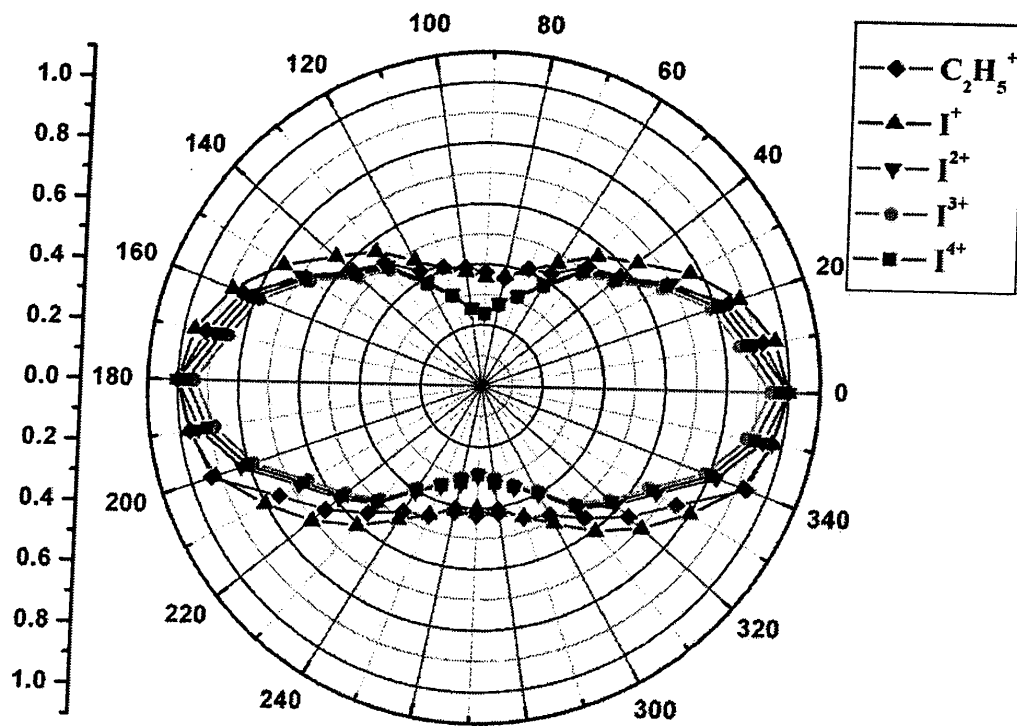




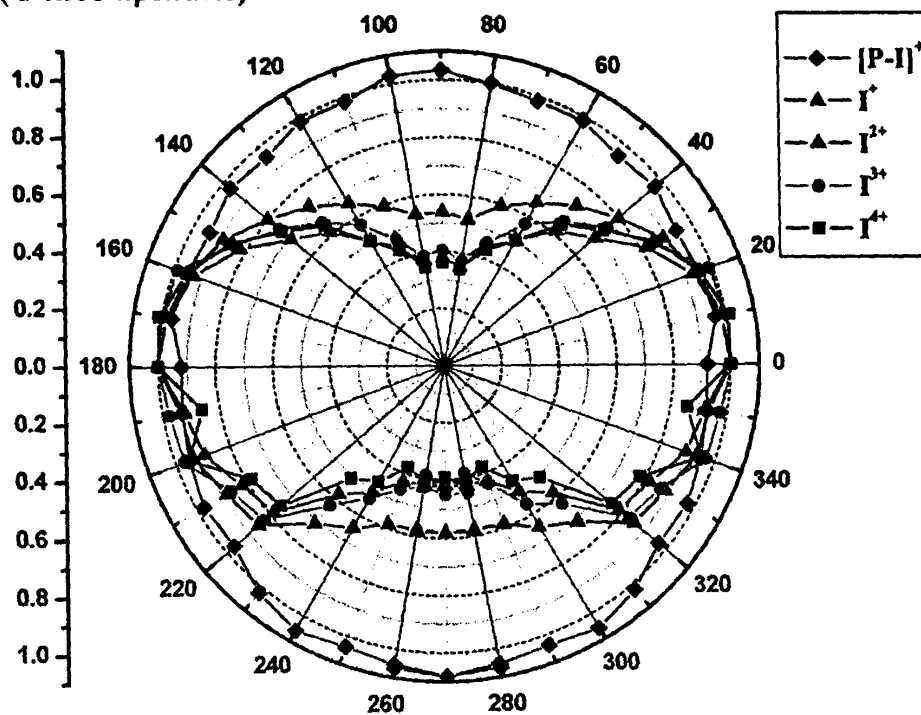
- (β) C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I (ιωδο-αιθάνιο)



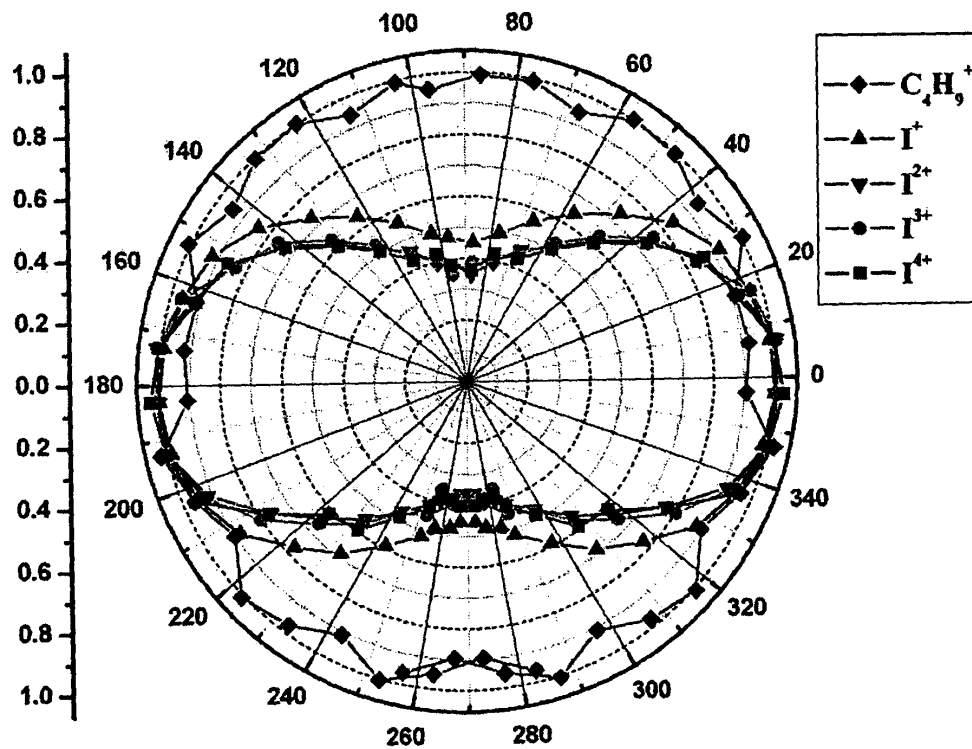




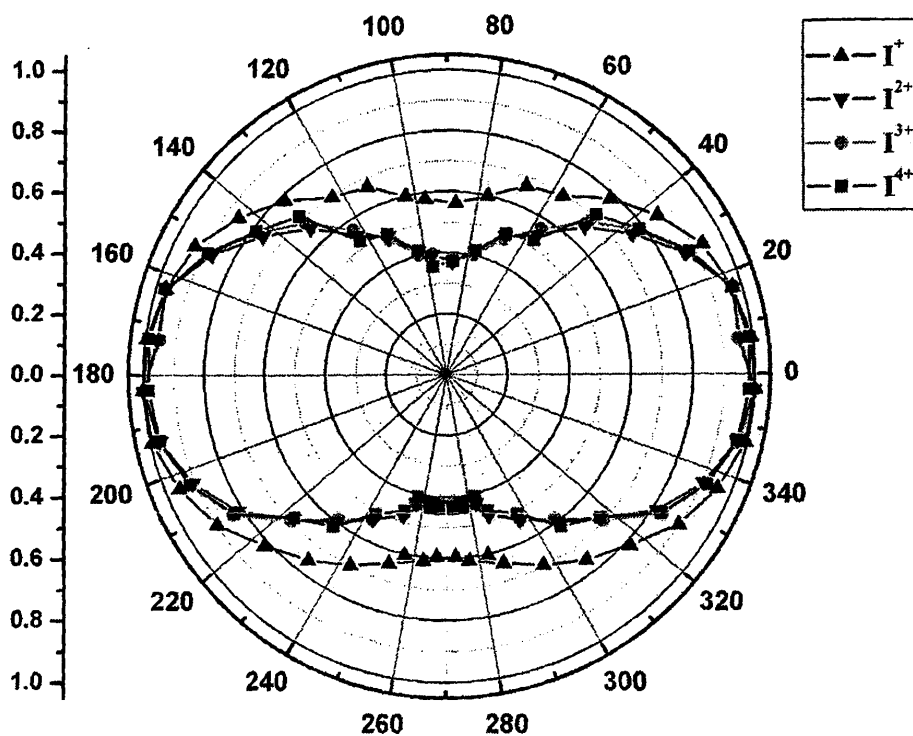
-(γ) 1-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>I ( 1-ιωδο-προπάνιο )



-(δ) 1-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>I ( 1-ιωδο-βουτάνιο )



-(ε) 1-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>I ( 1-ιώδο-πεντάνιο )



Διαπιστώνουμε ότι οι γωνιακές κατανομές των θραυσμάτων  $I^{n+}$ , με  $n=1$  ως 4, όπως φαίνονται στα παραπάνω σχήματα, παρουσιάζουν μέγιστη τιμή όταν ο άξονας πόλωσης του laser είναι παράλληλος με τον άξονα ανίχνευσης (TOF). Παράλληλα, παρουσιάζουν μία ισοτροπική συνιστώσα η οποία αντιστοιχεί στη σχετική ποσότητα ιοντικού σήματος που καταγράφεται όταν ο άξονας πόλωσης είναι κάθετος στον άξονα ανίχνευσης.

Για όλα τα υπό μελέτη άλκυλο-ιωδίδια διαπιστώνουμε ότι, στα όρια του πειραματικού σφάλματος, οι γωνιακές κατανομές των θραυσμάτων  $I^{n+}$ , με  $n \geq 2$  παρουσιάζουν τα ίδια χαρακτηριστικά (εύρος, ισοτοπική συνιστώσα). Το αποτέλεσμα αυτό αποτελεί μία ακόμα επιβεβαίωση του μηχανισμού ιονισμού και διάσπασης που προτάθηκε στο παρελθόν από την ερευνητική μας ομάδα [Siozos 2003, 2005, kazianis 2005], δηλαδή του γεγονότος ότι τα ατομικά θραύσματα (ουδέτερα ή χαμηλής πολλαπλότητας ιόντα) αποτελούν τους γεννήτορες των ατομικών ιόντων μεγαλύτερης πολλαπλότητας. Για το λόγο αυτό τα ιόντα μεγαλύτερης πολλαπλότητας παρουσιάζουν την ίδια κινητική ενέργεια και την ίδια γωνιακή κατανομή με τους γεννήτορές τους, δεδομένου ότι τα εκπεμπόμενα ηλεκτρόνια παίρνουν σχεδόν ολόκληρη την περίσσεια ενέργειας που προσφέρεται από το πεδίο του laser, σύμφωνα με την αρχή διατήρησης της ορμής. Από την άλλη μεριά η διαφοροποίηση των χαρακτηριστικών των κατανομών των ιόντων  $I^{n+}$ , με  $n \geq 2$  έναντι αυτών του  $I^+$  αποδεικνύει τη συμμετοχή διαφορετικών καναλιών φωτο-διάσπασης στην παραγωγή τους. Συγκεκριμένα, οι τιμές του εύρους και της ισοτροπικής συνιστώσας των θραυσμάτων  $I^+$  είναι μεγαλύτερες των αντιστοίχων τιμών για τα κατιόντα ιωδίου μεγαλύτερης πολλαπλότητας.



Εκτός των γωνιακών κατανομών των κατιόντων ιωδίου στα παραπάνω σχήματα παρουσιάζονται και οι γωνιακές κατανομές των μοριακών θραυσμάτων  $[P-I]^+$ , με εξαίρεση το μόριο του ιώδο-πεντανίου, για το οποίο η αντίστοιχη κορυφή ( $C_5H_{11}^+$ ) μόλις διακρίνεται πάνω από το επίπεδο του θορύβου στα φάσματα μάζας του, όπως ελέχθη προηγουμένως.

Συγκεκριμένα, για την περίπτωση του  $CH_3I$  έχουν καταγραφεί οι γωνιακές κατανομές των θραυσμάτων της διάσπασης απλά φορτισμένων ή και ουδετέρων πατρικών μορίων (διαδικασία 1), καθώς και αυτών της έκρηξης Coulomb διπλά ( $[P^{2+}]$  διαδικασία 2) και τριπλά φορτισμένων πατρικών μορίων ( $[P^{3+}]$  διαδικασία 3). Διαπιστώνουμε ότι το εύρος των κατανομών των θραυσμάτων  $[P-I]^+$  μειώνεται καθώς αυξάνεται η πολλαπλότητα των πατρικών ιόντων από τα οποία προέρχονται. Επιπλέον, οι κατανομές των προϊόντων της έκρηξης Coulomb δεν παρουσιάζουν ιστροπική συνιστώσα. Οι ίδιες παρατηρήσεις ισχύουν και για το μόριο του  $C_2H_5I$  με την διαφορά ότι στην περίπτωσή του δεν ανιχνεύθηκαν μοριακά θραύσματα  $[P-I]^+$  τριπλά φορτισμένου πατρικού ιόντος.

Η παρατηρούμενη μείωση του εύρους των γωνιακών κατανομών των προϊόντων της έκρηξης Coulomb καθώς αυξάνεται η πολλαπλότητα του φορτίου τους δεν μπορεί, αργiori, να αποδοθεί αποκλειστικά στη Δυναμική ή είτε στη Γεωμετρική ευθυγράμμιση των αντίστοιχων γεννητόρων από το πεδίο του laser. Αν αποδεχθούμε ότι ο διαφορετικός βαθμός ευθυγράμμισης των θραυσμάτων είναι αποτέλεσμα της Δυναμικής ευθυγράμμισης από το πεδίο laser, η οποία πραγματοποιείται μετά το σχηματισμό των αντίστοιχων πατρικών ιόντων και μέχρι την τελική τους διάσπαση, τότε προφανώς ο τελικός βαθμός ευθυγράμμισης θα εξαρτάται από το χρόνο ζωής των τελευταίων. Έτσι, αν ο χρόνος ζωής των πατρικών ιόντων είναι συγκρίσιμος με τη διάρκεια του παλμού του laser, τότε η επιπλέον ευθυγράμμιση τους μετά το σχηματισμό τους και μέχρι την τελική τους διάσπαση θα επηρεάζει το συνολικό βαθμό ευθυγράμμισης των αντίστοιχων θραυσμάτων. Στην περίπτωση αυτή, ο βαθμός ευθυγράμμισης των θραυσμάτων αναμένεται να αυξάνεται με την ένταση του πεδίου laser. Από την άλλη μεριά, στην περίπτωση της Γεωμετρικής ευθυγράμμισης η αύξηση της έντασης της ακτινοβολίας αναμένεται να οδηγήσει στην αύξηση του γωνιακού εύρους και της ιστροπικής συνιστώσας των κατανομών.

Με βάση τα όσα αναφέρθηκαν στην προηγούμενη παράγραφο κρίθηκε απαραίτητη η καταγραφή των γωνιακών κατανομών σε διαφορετικές εντάσεις ακτινοβολίας με στόχο τη διερεύνηση των ερωτημάτων που διατυπώθηκαν όσον αφορά τη διαδικασία ευθυγράμμισης των μορίων πριν ή και κατά τη διάρκεια του πολλαπλού διασπαστικού ιονισμού τους.

#### 4.3.3 Εξάρτηση των γωνιακών κατανομών από την ένταση της ακτινοβολίας laser.

Η μελέτη αυτή πραγματοποιήθηκε αποκλειστικά για laser στο υπέρυθρο μήκος κύματος (1064nm) για το οποίο διαπιστώθηκε η αποτελεσματικότερη ευθυγράμμιση των θραυσμάτων των μορίων ως προς τον άξονα πόλωσης.

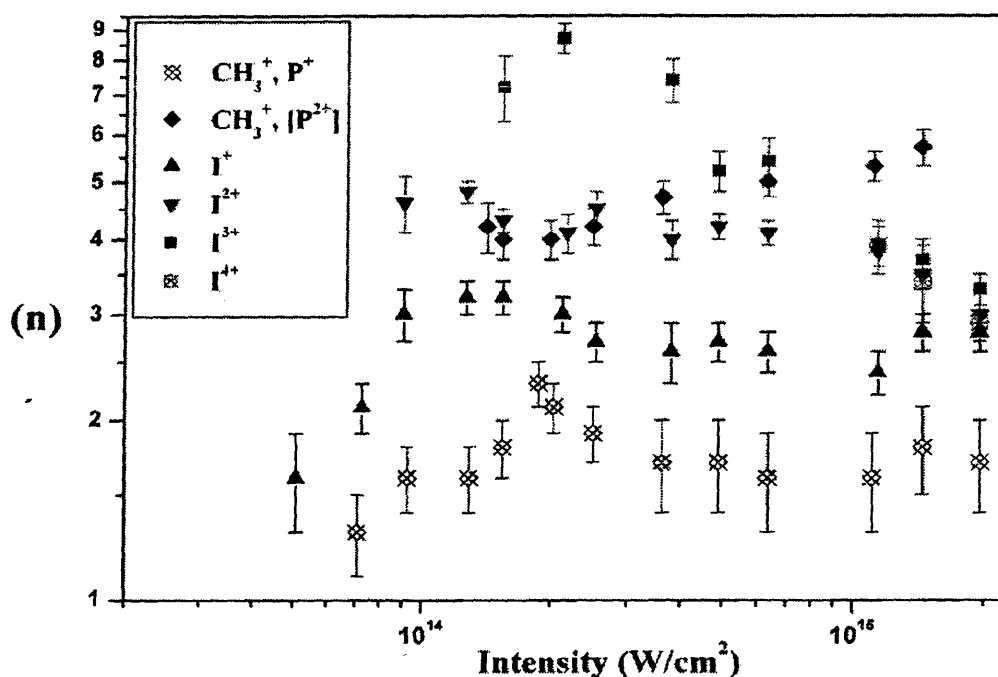
Για τα μόρια  $CH_3I$  και  $C_2H_5I$  πραγματοποιήθηκε διεξοδική καταγραφή των κατανομών τους σε ευρεία περιοχή τιμών ( $8 \times 10^{13}$  ως  $2 \times 10^{15} W/cm^2$ ), αφού στην περίπτωσή τους είναι δυνατή η μελέτη της ευθυγράμμισης των επιμέρους καναλιών διάσπασης, τα οποία διακρίνονται στη μορφή της κορυφής  $[P-I]^+$ . Όσον αφορά στα υπόλοιπα άλκυλο-ιωδίδια οι



γωνιακές κατανομές των θραυσμάτων τους παρουσιάζονται για δύο διαφορετικές τιμές έντασης laser. Η εξάρτηση του εύρους των κατανομών από την ένταση ακτινοβολίας παρουσιάζεται μέσω της αντίστοιχης εξάρτησης του βαθμού ευθυγράμμισης “n”. Επιπλέον, παρουσιάζεται η εξάρτηση ως προς την ένταση laser της ανισοτροπίας των κατανομών, δηλαδή του λόγου του ιοντικού σήματος που καταγράφεται με το διάνυσμα πόλωσης παράλληλο προς τον άξονα του TOF προς το αντίστοιχο με το διάνυσμα πόλωσης κάθετο στον άξονα αυτό.

Στα σχήματα 4.3.5 και 4.3.6 παρουσιάζεται η εξάρτηση του βαθμού ευθυγράμμισης και της ανισοτροπίας των γωνιακών κατανομών των θραυσμάτων του CH<sub>3</sub>I από την ένταση της ακτινοβολίας laser.

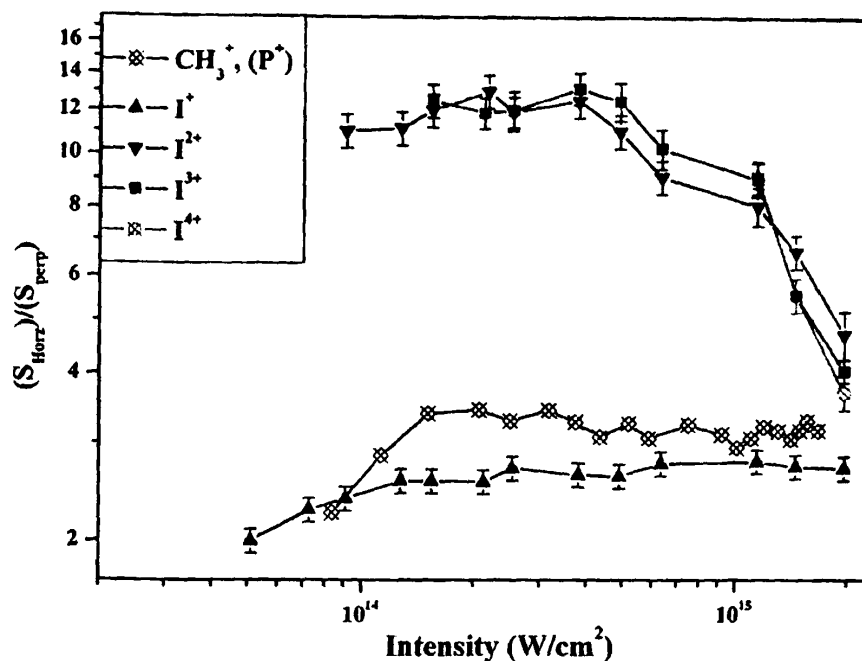
#### - μέθυλο-ιωδίδιο (CH<sub>3</sub>I).



Σχήμα 4.3.5. Ο βαθμός ευθυγράμμισης των κατανομών των διαφόρων θραυσμάτων του CH<sub>3</sub>I σαν συνάρτηση της έντασης του laser.

Παρατηρούμε ότι ο βαθμός ευθυγράμμισης και η ανισοτροπία των κατανομών του CH<sub>3</sub><sup>+</sup>, που παράγονται από τη διάσπαση απλά φορτισμένων πατρικών μορίων (P<sup>+</sup>), παρουσιάζουν αύξουσα εξάρτηση από την ένταση του laser σε εντάσεις, μικρότερες από 2 × 10<sup>14</sup> W/cm<sup>2</sup>. Τα αποτελέσματα αυτά υποδεικνύουν ότι το μόριο του μέθυλο-ιωδίδιου ευθυγραμμίζεται “Δυναμικά” από το πεδίο του laser πριν τον πολλαπλό ιονισμό του και ενδεχομένως πριν ακόμη και τον απλό ιονισμό του, όπως προέκυψε και από την επίλυση της εξίσωσης που περιγράφει τη μοριακή ευθυγράμμιση υπό όρους κλασσικής φυσικής, η οποία παρουσιάστηκε σε προηγούμενη παράγραφο. Ο κορεσμός της μοριακής ευθυγράμμισης παρατηρείται σε ένταση 2 × 10<sup>14</sup> W/cm<sup>2</sup>, η οποία είναι μεγαλύτερη από την απαιτούμενη για τον κορεσμό της διαδικασίας του απλού ιονισμού. Υπενθυμίζουμε ότι στο ίδιο συμπέρασμα καταλήξαμε με βάση τη μελέτη της ανισοτροπίας [(S<sub>horz</sub>)/(S<sub>perp</sub>)] του ιοντικού σήματος του θραύσματος CH<sub>3</sub><sup>+</sup> για μικρότερα μήκη κύματος ακτινοβολίας (266, 355nm).

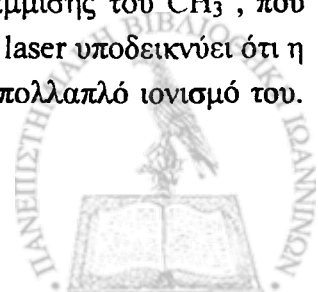




Σχήμα 4.3.6. Ο λόγος  $(S_{\text{Horz}})/(S_{\text{Perp}})$  για το μόριο του  $\text{CH}_3\text{I}$  σαν συνάρτηση της έντασης του laser: όπου  $S_{\text{Horz}}$  και  $S_{\text{Perp}}$  το ιοντικό σήμα που καταγράφεται με τον άξονα πόλωσης παράλληλο και κάθετο προς τον άξονα του TOF, αντίστοιχα.

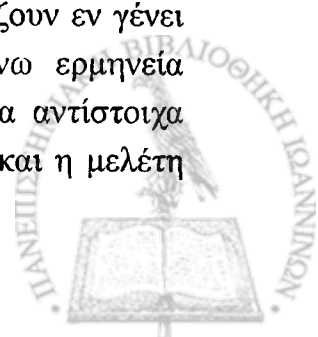
Αντίστοιχες παρατηρήσεις έχουν αναφερθεί σε διάφορες μελέτες που αφορούν στην ευθυγράμμιση διατομικών μορίων ( $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$  [Posthumus 1998],  $\text{I}_2$ ,  $\text{Br}_2$  [Springate 2001]), ενώ η ερμηνεία που έχει δοθεί βασίζεται στο γεγονός ότι η ευθυγράμμιση των μορίων πραγματοποιείται κατά τα πρώτα χρονικά στάδια του παλμού laser, πριν η ένταση του πεδίου καταστεί ικανή για τον απλό ιονισμό, ο οποίος αποτελεί το εναρκτήριο βήμα για τη φωτοδιάσπαση τους. Καθώς αυξάνεται η ενέργεια του παλμού του laser το κατώφλι έντασης για τη φωτοδιάσπαση των μορίων προσεγγίζεται νωρίτερα χρονικά, δηλαδή σε όλο και μικρότερα χρονικά στάδια του παλμού, μειώνοντας κατά αυτό τον τρόπο το διαθέσιμο χρόνο για αλληλεπίδραση του πεδίου με το μόριο πριν τη διάσπασή του. Μάλιστα σύμφωνα με το αριθμητικό μοντέλο περιγραφής της ευθυγράμμισης υπό όρους κλασικής φυσικής [Springate 2001] η αύξηση της έντασης πάνω από την τιμή κορεσμού του ιονισμού είναι δυνατό να οδηγήσει στην αύξηση του εύρους των κατανομών ακόμα και σε συνθήκες ακτινοβολίας laser οι οποίες ευνοούν την Δυναμική Ευθυγράμμιση των μορίων.

Στρέφοντας την προσοχή μας στα θραύσματα  $\text{CH}_3^+$  της έκρηξης Coulomb των πατρικών ιόντων μεγαλύτερης πολλαπλότητας ( $[\text{P}^{2+}]$ ,  $[\text{P}^{3+}]$ ) διαπιστώνουμε ότι οι γωνιακές τους κατανομές δεν παρουσιάζουν ισοτροπική συνιστώσα, ενώ ο βαθμός ευθυγράμμισής τους παίρνει μεγαλύτερες τιμές από τις αντίστοιχες των θραυσμάτων του  $\text{P}^+$ . Ειδικότερα, για την περίπτωση των θραυσμάτων του  $[\text{P}^{2+}]$  παρατηρούμε ότι ο βαθμός ευθυγράμμισής του αυξάνεται με την ένταση ακτινοβολίας ( $4.0 \pm 0.3$  σε  $5.5 \pm 0.2$ ), χωρίς να φθάνει σε κάποια τιμή κορεσμού. Για τα θραύσματα του  $[\text{P}^{3+}]$  ο βαθμός ευθυγράμμισης μετρήθηκε  $n=8.6 \pm 0.8$  σε ένταση  $2 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$ , ενώ η εξάρτησή του από την ένταση δεν ήταν δυνατό να καταγραφεί λόγω του μικρού σήματος ιονισμού. Η αύξηση του βαθμού ευθυγράμμισης του  $\text{CH}_3^+$ , που προέρχεται από τη διάσπαση του  $[\text{P}^{2+}]$ , καθώς αυξάνεται η ένταση του laser υποδεικνύει ότι η Δυναμική Ευθυγράμμισή του μέθυλο-ιωδιδίου είναι πιθανή κατά τον πολλαπλό ιονισμό του.



Η προσέγγιση αυτή ενισχύεται από το γεγονός ότι για το διπλά φορτισμένο πατρικό ιόν έχει αναφερθεί σταθερή δομή στην πρόσφατη βιβλιογραφία [Liu 2007, Ma 2005]. Συνεπώς, υπάρχει ο απαιτούμενος χρόνος ώστε το  $[P^{2+}]$  να αλληλεπιδράσει με το πεδίο του laser και να ευθυγραμμισθεί περαιτέρω ως προς αυτό, πριν την τελική του διάσπαση. Σημειώνεται ότι η παρατηρούμενη επιπλέον ευθυγράμμιση του  $[P^{2+}]$  αντιστοιχεί σε μείωση του γωνιακού εύρους κατά 13% σε σχέση με την αντίστοιχη τιμή του σε ένταση  $\sim 2 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$  (από  $65 \pm 3^\circ$  σε  $56 \pm 2^\circ$ ).

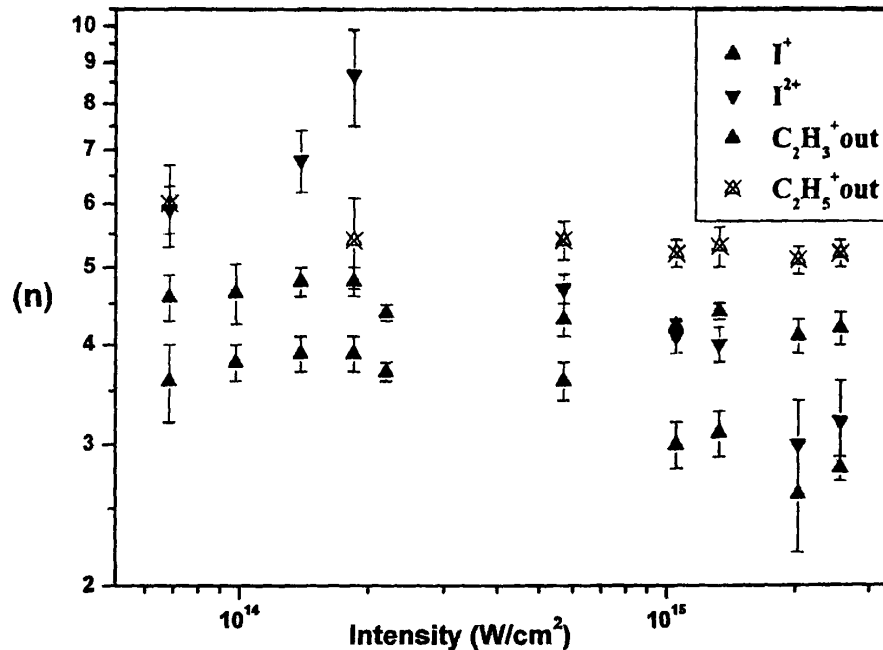
Όσον αφορά την εξάρτηση των χαρακτηριστικών των γωνιακών κατανομών των θραυσμάτων  $I^{n+}$ , με  $n=1-4$ , ως προς την ένταση της ακτινοβολίας του laser αυτές καθορίζονται από την ευθυγράμμιση των επιμέρους πατρικών ιόντων από τα οποία προέρχονται, καθώς και από τη σχετική συνεισφορά αυτών στο τελικό ιοντικό σήμα. Όπως διαπιστώνουμε από το σχήμα 4.3.12 ο βαθμός ευθυγράμμισης των ιόντων  $I^+$  παίρνει ενδιάμεσες τιμές των αντιστοίχων των μοριακών θραυσμάτων  $P^+$  και  $[P^{2+}]$ , γεγονός που επιβεβαιώνει τον παραπάνω ισχυρισμό. Ομοίως, σε όλη την περιοχή εντάσεων που μελετήθηκε ο βαθμός ευθυγράμμισης του  $I^{2+}$  μετρήθηκε μεγαλύτερος από αυτόν του  $I^+$  υποδεικνύοντας τη συνεισφορά επιπλέον καναλιών διάσπασης στον σχηματισμό του  $I^{2+}$  ( $[P^{3+}] \rightarrow I^{2+} + CH_3^+$ ). Η διάκριση των επιμέρους καναλιών διάσπασης δεν είναι εφικτή μέσω των φασματικών κορυφών των θραυσμάτων ιωδίου, λόγω των σχετικά μικρών κινητικών ενεργειών τους, οι οποίες επηρεάζουν αρνητικά τη γωνιακή διακριτική ικανότητα του φασματογράφου μάζας. Οι ίδιοι παράγοντες καθορίζουν τις τιμές του λόγου του ιοντικού σήματος ( $S_{\text{horz}}/S_{\text{perp}}$ ), δεδομένου ότι στο σήμα  $S_{\text{horz}}$  περιλαμβάνονται όλα τα κανάλια διάσπασης, ενώ στο  $S_{\text{perp}}$  μόνο αυτά που παράγουν ιόντα χαμηλής κινητικής ενέργειας. Συνεπώς, η μείωση του λόγου ( $S_{\text{horz}}/S_{\text{perp}}$ ) για τα ιόντα ιωδίου  $I^{n+}$ , με  $n \geq 2$  σε μεγαλύτερες εντάσεις ακτινοβολίας δεν είναι αποδεικτική της συνεισφοράς της Γεωμετρικής Ευθυγράμμισης. Η αύξηση της ιστροπικής συνιστώσας σε μεγάλες εντάσεις ακτινοβολίας και η μείωση του λόγου ( $S_{\text{horz}}/S_{\text{perp}}$ ) μπορεί επίσης να αποδοθεί στην αύξηση της σχετικής συνεισφοράς των καναλιών διάσπασης που παράγουν θραύσματα χαμηλής κινητικής ενέργειας έναντι αυτών της έκρηξης Coulomb. Σύμφωνα, με τα αποτελέσματα του κεφαλαίου 3 της παρούσας εργασίας η παραγωγή πολλαπλά φορτισμένων ατομικών θραυσμάτων είναι πιο αποτελεσματική μέσω διαδικασιών που περιλαμβάνουν τον πολλαπλό μοριακό ιονισμό έναντι αυτών που περιλαμβάνουν βήματα ατομικού ιονισμού. Συνεπώς, τα κατιόντα  $I^{2+}$  σε χαμηλές εντάσεις laser παράγονται κυρίως μέσω της έκρηξης Coulomb και χαρακτηρίζονται από γωνιακές κατανομές μικρού εύρους και σχεδόν μηδενικής ιστροπικής συνιστώσας. Σε μεγαλύτερες εντάσεις καθίσταται δυνατή η παραγωγή ιόντων  $I^{2+}$  χαμηλής κινητικής ενέργειας, μέσω διαδικασιών ιονισμού των ουδετέρων και απλά φορτισμένων ατόμων ιωδίου, για τα οποία η γωνιακή διακριτική ικανότητα του ανιχνευτικού συστήματος είναι περιορισμένη, με αποτέλεσμα οι αντίστοιχες γωνιακές κατανομές να παρουσιάζουν εν γένει μεγάλο γωνιακό εύρος και σημαντική ιστροπική συνιστώσα. Η παραπάνω ερμηνεία επιβεβαιώνεται στη συνέχεια, μέσω των πειραματικών αποτελεσμάτων για τα αντίστοιχα άλκυλο-βρωμίδια και άλκυλο-χλωρίδια, για τα οποία είναι εφικτή η διάκριση και η μελέτη των επιμέρους καναλιών διάσπασης.



- αίθυλο-ιωδίδιο ( $C_2H_5I$ ).

Για λόγους οικονομίας, η ανάλυση των αποτελεσμάτων για το αίθυλο-ιώδιο θα πραγματοποιηθεί κυρίως υπό το πρίσμα της σύγκρισης με τα αντίστοιχα που καταγράφηκαν για το μόριο του μέθυλο-ιωδιδίου.

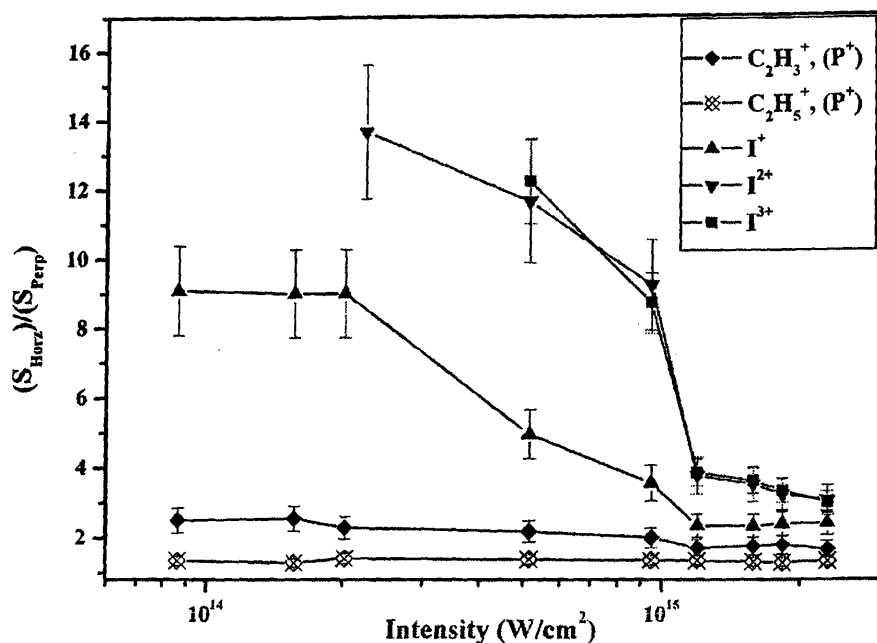
Στα σχήματα 4.3.7 και 4.3.8 παρουσιάζεται η εξάρτηση του βαθμού ευθυγράμμισης και της ανισοτροπίας των γωνιακών κατανομών των θραυσμάτων του  $CH_3I$  από την ένταση της ακτινοβολίας laser.



Σχήμα. 4.3.7. Ο βαθμός ευθυγράμμισης των κατανομών των διαφόρων θραυσμάτων του μορίου  $C_2H_5I$  σαν συνάρτηση της έντασης του laser.

Παρατηρώντας το σχήμα 4.3.6 διαπιστώνουμε ότι οι τιμές του βαθμού ευθυγράμμισης των μοριακών θραυσμάτων  $C_2H_3^+$  και  $C_2H_5^+$ , τα οποία προέρχονται από την έκρηξη Coulomb διπλά φορτισμένων πατρικών ιόντων, είναι σταθερές στα όρια του πειραματικού σφάλματος για ευρεία περιοχή εντάσεων ( $7 \times 10^{13}$  ως  $2.5 \times 10^{15} W/cm^2$ ). Συγκεκριμένα, το γωνιακό εύρος (FWHM) των κορυφών  $C_2H_5^+$  και  $C_2H_3^+$  σε ένταση  $2.5 \times 10^{15} W/cm^2$  είναι  $56 \pm 3^\circ$  και  $62 \pm 3^\circ$ , αντίστοιχα. Για ένταση laser  $7 \times 10^{13} W/cm^2$  οι αντίστοιχες τιμές είναι  $54 \pm 3^\circ$  για το  $C_2H_5^+$  και  $60 \pm 4^\circ$  για το  $C_2H_3^+$ . Διαπιστώνεται λοιπόν ότι, ενώ η ένταση της ακτινοβολίας αυξάνεται κατά περίπου 35 φορές το εύρος των γωνιακών κατανομών παραμένει σταθερό, στα όρια του πειραματικού σφάλματος, γεγονός το οποίο δεν είναι συμβατό με τα αναμενόμενα από το μοντέλο της γεωμετρικής ευθυγράμμισης.





**Σχήμα 4.3.8.** Ο λόγος  $(S_{\text{Horiz}})/(S_{\text{Perp}})$  για το μόριο του  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$  σαν συνάρτηση της έντασης του laser. Όπου  $S_{\text{Horiz}}$  και  $S_{\text{Perp}}$  το ιοντικό σήμα που καταγράφεται με τον άξονα πόλωσης παράλληλο και κάθετο προς τον άξονα του TOF, αντίστοιχα. Οι γραμμές χρησιμοποιούνται για την καθοδήγηση του ματιού.

Ως αντίλογος θα μπορούσε να παρατεθεί το επιχείρημα ότι το παρατηρούμενο σταθερό γωνιακό εύρος θα μπορούσε να προκύψει σαν αποτέλεσμα περιορισμένης γωνιακής διακριτικής ικανότητας του φασματογράφου μάζας. Ωστόσο, το ενδεχόμενο αυτό έχει αποκλεισθεί με βάση την καταγραφή των γωνιακών κατανομών για την περίπτωση του  $\text{N}_2$  (πειραματικό, κεφάλαιο 1), όπου μετρήθηκε παρόμοιος βαθμός ευθυγράμμισης με τις τιμές που δίδονται στη βιβλιογραφία, αποδεικνύοντας ταυτόχρονα την ικανότητα της πειραματικής διάταξης για ακριβείς μετρήσεις κατανομών μικρότερου γωνιακού εύρους. Επομένως, η εξάρτηση των κατανομών από την ένταση του πεδίου laser υποδεικνύει τη Δυναμική Ευθυγράμμιση του ιωδο-αιθανίου, η οποία πραγματοποιείται κατά τα πρώτα χρονικά στάδια του παλμού laser, πριν η ένταση του φτάσει στην απαιτούμενη τιμή για την επίτευξη του πολλαπλού διασπαστικού ιονισμού των μορίων. Το συγκεκριμένο αποτέλεσμα είναι ανάλογο με αυτά που έχουν καταγραφεί από την ερευνητική ομάδα των Vrakking et al για την ευθυγράμμιση διατομικών μορίων κατά την αλληλεπίδρασή τους με ps παλμούς laser, καθώς και με αυτά των Schmidt [1999] με παλμούς χρονικής διάρκειας fs όπου διαπιστώθηκε ότι η ευθυγράμμιση πραγματοποιείται και φθάνει σε κορεσμό κατά τα πρώτα χρονικά στάδια του παλμού laser, σε εντάσεις  $\sim 10^{14} \text{W/cm}^2$ .

Τα παραπάνω αποτελέσματα διαφοροποιούνται από την περίπτωση του  $\text{CH}_3\text{I}$ , για το οποίο διαπιστώθηκε μικρή αύξηση του βαθμού ευθυγράμμισης των θραυσμάτων του διπλά φορτισμένου πατρικού ιόντος καθώς αυξάνεται η ένταση της ακτινοβολίας. Στην περίπτωση του ιωδο-αιθανίου έχουμε καταγράψει τα φάσματα μάζας κατά την αλληλεπίδρασή του με παλμούς διαφορετικής χρονικής διάρκειας (40fs, 35ps), ενώ έχουμε καλύψει μία ευρεία περιοχή εντάσεων ( $2 \times 10^{13} \sim 10^{16} \text{W/cm}^2$ ). Τόσο στα φάσματα αυτά όσο και στα αντίστοιχα που αναφέρονται στη βιβλιογραφία για το  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$  μέσω βομβαρδισμού με ηλεκτρόνια ενέργειας 80eV [NIST], δεν παρατηρήθηκε κάποια κορυφή η οποία να αντιστοιχεί σε

σταθερή δομή διπλά φορτισμένου πατρικού ιόντος  $P^{2+}$ . Επομένως, μία πιθανή ερμηνεία είναι ότι ο χρόνος ζωής του  $[P^{2+}]$  για το μόριο του  $C_2H_5I$  είναι μικρότερος σε σχέση με τον απαιτούμενο για την αποτελεσματική ευθυγράμμιση του από το πεδίο του laser, σε αντίθεση με την περίπτωση του  $CH_3I$ .

Σε ότι αφορά στις γωνιακές κατανομές των θραυσμάτων ιωδίου διαπιστώνουμε ότι το γωνιακό τους εύρος αυξάνεται με την ένταση της ακτινοβολίας laser. Ειδικότερα, το FWHM του  $I^+$  αυξάνεται από  $(66\pm 3)^\circ$  σε  $(77\pm 4)^\circ$ , ενώ για το  $I^{2+}$  το FWHM αυξάνεται από  $(45\pm 3)^\circ$  σε  $(73\pm 4)^\circ$ . Παρατηρώντας το σχήμα 4.3.7 διαπιστώνουμε ότι η αύξηση του εύρους των κατανομών των ιόντων ιωδίου συνοδεύεται από την ταυτόχρονη αύξηση και της ιστροπικής συνιστώσας, κάτι το οποίο δεν ισχύει για τα θραύσματα των πολλαπλά φορτισμένων πατρικών μορίων, τα οποία παρουσιάζουν μηδενική ιστροπική συνιστώσα σε όλες τις τιμές έντασης laser. Αν και τα αποτελέσματα αυτά δεν μπορούν να συνδεθούν αποκλειστικά με τη Γεωμετρική Ευθυγράμμιση του μορίου, είναι ενδιαφέρον στο σημείο αυτό να προταθεί μία ερμηνεία για το γεγονός ότι στην περίπτωση του  $CH_3I$  παρατηρήθηκε αύξηση του βαθμού ευθυγράμμισης των θραυσμάτων  $I^+$  με την ένταση ακτινοβολίας.

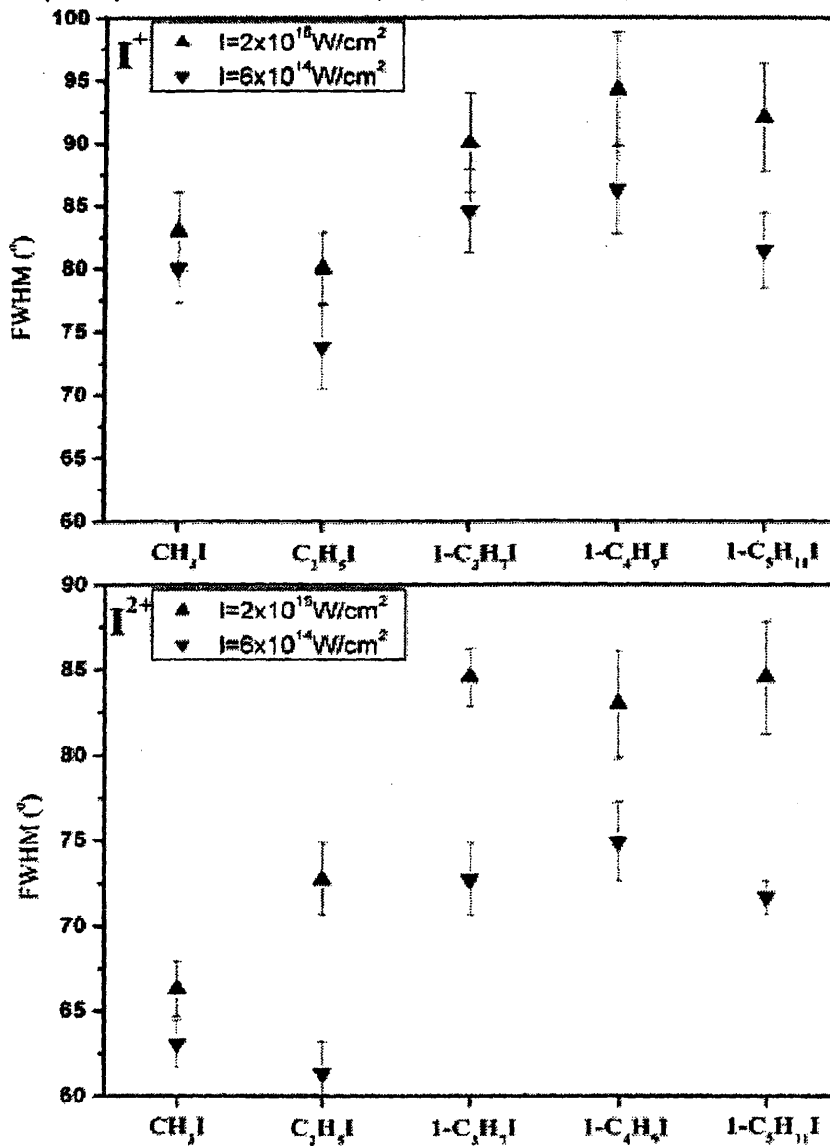
Στην περίπτωση του ιώδο-αιθανίου διαπιστώθηκε ότι ακόμα και σε ένταση laser  $\sim 7 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$  καταγράφονται θραύσματα πολλαπλά φορτισμένων πατρικών ιόντων, ενώ η διαδικασία του απλού ιονισμού έχει ήδη φθάσει σε κορεσμό. Εν γένει έχει διαπιστωθεί ότι η δυνατότητα ευθυγράμμισης των μορίων φαίνεται να περιορίζεται μετά τον απλό ιονισμό τους και την εκκίνηση της διαδικασίας της φωτοδιάσπασής τους. Επομένως, στην περίπτωση του ιώδο-αιθανίου η καταγραφή των γωνιακών κατανομών πραγματοποιήθηκε σε περιοχή εντάσεων όπου η διαδικασία του απλού ιονισμού και της μοριακής ευθυγράμμισης έχει φθάσει σε κορεσμό. Αντιθέτως, στην περίπτωση του  $CH_3I$  ο κορεσμός των παραπάνω διαδικασιών πραγματοποιείται σε μεγαλύτερη ένταση, γεγονός εύλογο αν λάβουμε υπόψη ότι ο απλός ιονισμός των μορίων είναι μία διαδικασία πολυφωτονικής απορρόφησης 9 φωτονίων στα 1064nm για το  $CH_3I$ , ενώ στην περίπτωση του  $C_2H_5I$  απαιτούνται 8 φωτόνια. Τέλος, η διαφοροποίηση των ρυθμών ιονισμού αντικατοπτρίζεται και στις τιμές των ελάχιστων απαιτούμενων εντάσεων για την καταγραφή ιόντων  $I^{2+}$  και  $I^{3+}$ , οι οποίες βρέθηκαν μεγαλύτερες στην περίπτωση του μέθυλο-ιωδιδίου σε σύγκριση με τις τιμές των υπολοίπων μορίων.

#### **-1-ιώδο-προπάνιο ( $1-C_3H_7I$ ), 1-ιώδο-βουτάνιο ( $1-C_4H_9I$ ), 1-ιώδο-πεντάνιο ( $1-C_5H_{11}I$ ).**

Η κοινή αντιμετώπιση των συγκεκριμένων μορίων έγκειται στο γεγονός ότι η μορφή των φασματικών κορυφών τους, δεν επιτρέπει τη διάκριση των επιμέρους καναλιών διάσπασης, όπως έγινε στην περίπτωση των μορίων με μικρότερο μέγεθος ανθρακικής αλυσίδας. Για το λόγο αυτό, παρουσιάζονται οι γωνιακές κατανομές των θραυσμάτων τους ενδεικτικά σε δύο τιμές εντάσεων laser ( $2 \times 10^{15}$  και  $6 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ ). Έχοντας ήδη παρουσιάσει τις γωνιακές κατανομές των μορίων για τη μεγαλύτερη ένταση στα σχήματα 4.3.3 γ ως ε, θα περιορισθούμε στη συνέχεια στη σύγκριση του βαθμού ευθυγράμμισης "n" των θραυσμάτων ιωδίου για τις δύο τιμές έντασης, τις οποίες παραθέτουμε στα σχήματα 4.3.9 (α,β). Επιπλέον,

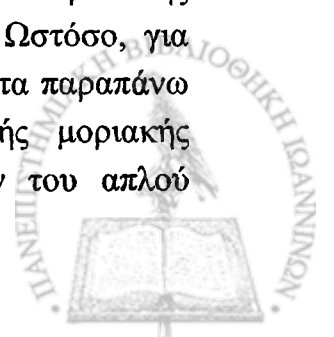


για λόγος πληρότητας παρουσιάζουμε στο σχήματα 4.3.10 την εξάρτηση του λόγου  $(S_{\text{para}})/(S_{\text{perp}})$  των θραυσμάτων ιωδίου συναρτήσει της έντασης laser

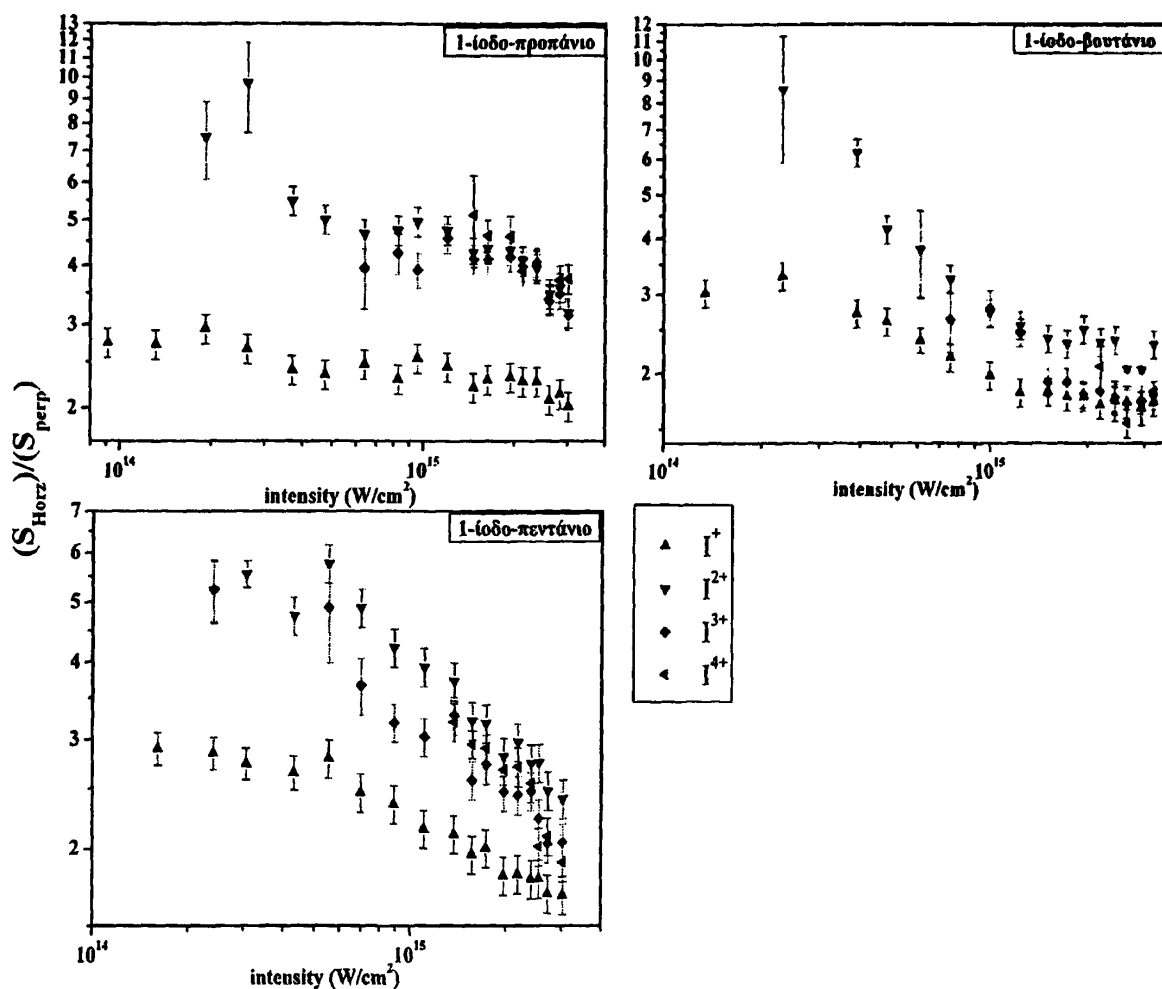


Σχήμα. 4.3.9. Το FWHM των γωνιακών κατανομών των θραυσμάτων  $I^+$  και  $I^{2+}$  των υπό μελέτη μορίων για δύο τιμές έντασης του laser.

Από την παρατήρηση των τιμών του FWHM των κατανομών του  $I^+$  διαπιστώνουμε μικρή εξάρτηση του εύρους από την ένταση της ακτινοβολίας για όλα τα άλκυλο-ιωδιδια που μελετήθηκαν. Αντιθέτως, το εύρος των κατανομών του  $I^{2+}$  διαπιστώνουμε ότι αυξάνεται σημαντικά με την ένταση της ακτινοβολίας laser. Επιπλέον, παρατηρώντας το σχήμα 4.3.10 διαπιστώνουμε ότι ο λόγος  $(S_{\text{para}})/(S_{\text{perp}})$  των θραυσμάτων ιωδίου παρουσιάζει φθίνουσα εξάρτηση από την ένταση της ακτινοβολίας laser. Συνεπώς, η εξάρτηση του εύρους των γωνιακών κατανομών των  $I^+$  και  $I^{2+}$  από την ένταση του laser καθώς και αντίστοιχη η εξάρτηση του λόγου  $(S_{\text{para}})/(S_{\text{perp}})$  των θραυσμάτων ιωδίου είναι ενδεικτικά της καθοριστικής συνεισφοράς της Γεωμετρικής Ευθυγράμμισης των συγκεκριμένων μορίων. Ωστόσο, για λόγους οι οποίοι αναφέρθηκαν αναλυτικά στην περίπτωση του ιώδο-αιθανίου, τα παραπάνω αποτελέσματα δεν πρέπει να προσεγγίζονται ως απουσία της Δυναμικής μοριακής ευθυγράμμισης, αλλά είναι ενδεικτικά της ολοκλήρωσης των διαδικασιών του απλού



ιονισμού και της μοριακής ευθυγράμμισης σε χαμηλότερες εντάσεις πεδίου laser. Τονίζεται ότι όπως στην περίπτωση του ιωδο-αιθανίου, ο απλός ιονισμός των άλκυλο-ιωδιδίων με περισσότερους από 3 άνθρακες στην ανθρακική τους αλυσίδα απαιτεί την απορρόφηση μικρότερου αριθμού φωτονίων (8) από ότι στην περίπτωση του CH<sub>3</sub>I.



Σχήμα 4.3.10. Ο λόγος  $(S_{\text{Horiz}})/(S_{\text{vert}})$  για τα μόρια: 1-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>I, 1-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>I και 1-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>I σαν συναρτήσει της έντασης του laser. Όπου  $S_{\text{Horiz}}$  και  $S_{\text{vert}}$  το ιοντικό σήμα που καταγράφεται με τον άξονα πόλωσης παράλληλο και κάθετο προς τον άξονα του TOF, αντίστοιχα.

Έτσι συμπεραίνεται ότι στην περίπτωση των μικρότερων υπό μελέτη άλκυλο-ιωδιδίων (CH<sub>3</sub>I, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I) η απόδειξη της Δυναμικής τους Ευθυγράμμισης προήλθε, κυρίως, από τη δυνατότητα διάκρισης των επιμέρους καναλιών διάσπασης στα θραύσματα  $[P-I]^+$ . Η δυνατότητα αυτή είναι αποτέλεσμα της μικρής μάζας των θραυσμάτων σε σχέση με αυτήν του ιωδίου, η οποία τους αποδίδει σχετικά μεγάλη κινητική ενέργεια, αυξάνοντας έτσι τη γωνιακή διακριτική ικανότητα του TOF για τις κορυφές αυτές. Η ανάλυση αυτή δεν ήταν εφικτή για τα υπόλοιπα υπό μελέτη άλκυλο-ιωδίδια.

Στην περίπτωση του CH<sub>3</sub>I παρατηρήθηκε η αύξηση του βαθμού ευθυγράμμισης και η μείωση της ισοτροπικής συνιστώσας των κατανομών καθώς αυξάνεται η ένταση της ακτινοβολίας. Το αντίθετο παρατηρήθηκε στα υπόλοιπα άλκυλο-ιωδίδια για την εξάρτηση των κατανομών των θραυσμάτων ιωδίου I<sup>n+</sup> από την ένταση του laser. Η διαφοροποίηση

αυτή ενδέχεται να σχετίζεται με το γεγονός ότι για τον απλό ιονισμό των όλων πλην του  $\text{CH}_3\text{I}$  μορίων απαιτείται η απορρόφηση ενός λιγότερου φωτονίου στα 1064nm, με αποτέλεσμα ο απλός ιονισμός τους και η διαδικασία μοριακής ευθυγράμμισης να φθάνει σε κορεσμό σε χαμηλότερες εντάσεις laser. Επομένως, η πιθανή συνεισφορά των μηχανισμών της Γεωμετρικής και Δυναμικής ευθυγράμμισης δεν έχει αποσαφηνισθεί μέχρι τώρα για τα μόρια:  $1-\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$ ,  $1-\text{C}_4\text{H}_9\text{I}$  και  $1-\text{C}_5\text{H}_{11}\text{I}$ . Προκειμένου να διερευνηθεί το σημείο αυτό κρίθηκε αναγκαίο να καταγραφούν και να συγκριθούν τα φάσματα μάζας που επάγονται κατά την αλληλεπίδραση των μορίων με laser γραμμικής και κυκλικής πόλωσης. Τα αποτελέσματα της συγκεκριμένης μελέτης παρουσιάζονται στο υποκεφάλαιο 4.3.4.

#### 4.3.4 Σύγκριση του ιοντικού σήματος που παράγεται κατά την αλληλεπίδραση των άλκυλο-ιωδιδίων με παλμούς laser γραμμικής και κυκλικής πόλωσης.

Οι Ellert και Corkum [1999] πρότειναν ως κριτήριο διάκρισης μεταξύ των μηχανισμών της Γεωμετρικής και Δυναμικής ευθυγράμμισης τη σύγκριση της αφθονίας σήματος των ιοντικών θραυσμάτων που παράγονται υπό την επίδραση laser γραμμικής και κυκλικής πόλωσης. Οι προϋποθέσεις για την ασφαλή εφαρμογή του κριτηρίου είναι οι ακόλουθες:

(α) Ο ιονισμός των μορίων πρέπει να πραγματοποιείται μέσω διαδικασιών πεδίου (Tunnelling Ionization, Barrier Suppression [Delone-Krainov 1985,1993, Landau 1977, Perelomov 1966, Amosov 1986, Keldysh 1965, Augst 1991]), έτσι ώστε ο ρυθμός ιονισμού να εξαρτάται από το πλάτος του ηλεκτρικού πεδίου του laser και τη σχετική του γωνία με τους μοριακούς άξονες

(β) Μικρή κατά το δυνατό γωνία αποδοχής του ανιχνευτικού συστήματος για τα υπό μελέτη θραύσματα. Έστω, ότι το διάνυσμα πόλωσης του laser είναι παράλληλο στον άξονα του TOF, ενώ το πλάτος του ηλεκτρικού του πεδίου είναι  $E_0$ . Αν  $\Theta$  είναι η μέγιστη γωνία ως προς τον άξονα του TOF που μπορεί να σχηματίζει ο δεσμός C-I των μορίων που βρίσκονται στον κώνο ανίχνευσης τότε το πλάτος του ηλεκτρικού πεδίου του laser κατά τον άξονα του δεσμού θα παίρνει τιμές από  $E_0$  ως  $E_0 \times \cos(\Theta)$  για όλα τα θραύσματα που τελικά ανιχνεύονται. Επομένως, αν η γωνία ανίχνευσης είναι  $\Theta=15^\circ$  τα ιοντικά θραύσματα που ανιχνεύονται προέρχονται από μόρια που αλληλεπιδρούν με το ίδιο περίπου πλάτος ηλεκτρικό πεδίου ( $E_0$  ως  $0,97 E_0$ ).

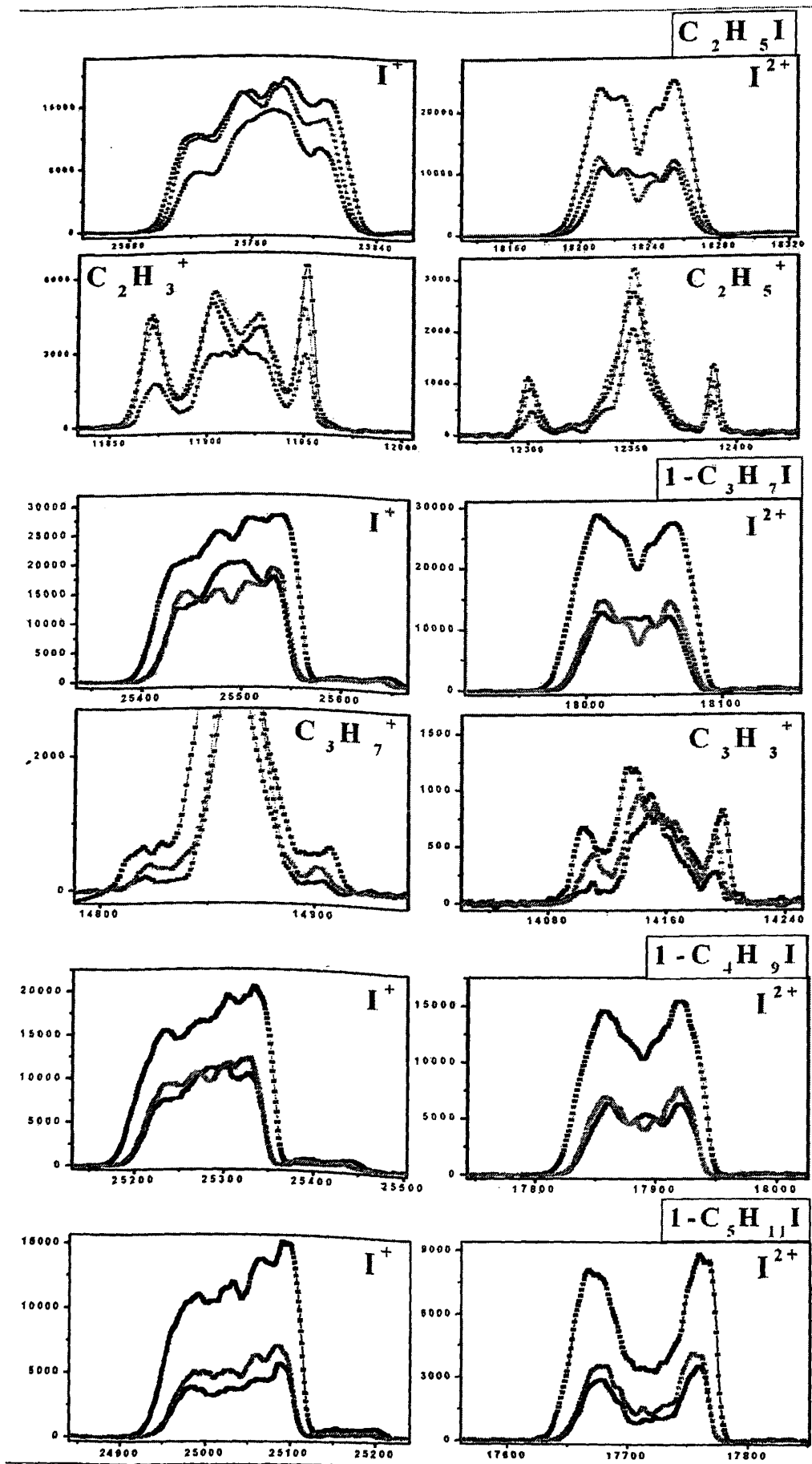
Υπό τις προϋποθέσεις (α), (β) το ιοντικό σήμα που καταγράφεται για laser κυκλικής πόλωσης και διπλάσιας έντασης σε σχέση με τη γραμμική αποτελεί μία έμμεση ένδειξη του αριθμού των μορίων, των οποίων ο προσανατολισμός είναι κατάλληλος ώστε να παράγουν ανιχνεύσιμα ιοντικά θραύσματα. Δεδομένου ότι η ακτινοβολία κυκλικής πόλωσης δεν προκαλεί ευθυγράμμιση ως προς κάποια προτιμητέα διεύθυνση, ο αριθμός των μορίων που βρίσκονται στον κώνο ανίχνευσης είναι ο γεωμετρικά αναμενόμενος από ένα δείγμα μορίων με σφαιρική κατανομή διευθύνσεων των μοριακών τους αξόνων στο επίπεδο περιστροφής του ηλεκτρικού πεδίου του laser. Η διπλάσια ένταση για laser κυκλικής πόλωσης απαιτείται



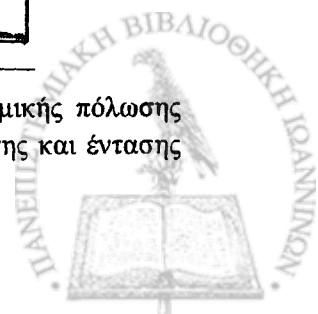
έτσι ώστε το πλάτος του ηλεκτρικού πεδίου κατά τον άξονα του TOF να είναι το ίδιο με αυτό στην γραμμική πόλωση ( $E_0$ ).

Στην περίπτωση της Γεωμετρικής ευθυγράμμισης το ιοντικό σήμα που καταγράφεται υπό την επίδραση laser γραμμικής πόλωσης (παράλληλης διεύθυνσης με τον άξονα του TOF) αναμένεται να είναι το ίδιο με το αντίστοιχο για laser κυκλικής πόλωσης και διπλάσιας έντασης. Αντίθετα, στην περίπτωση της Δυναμικής Ευθυγράμμισης τα μόρια προσανατολίζονται ως προς τον άξονα πόλωσης με αποτέλεσμα την αύξηση του αριθμού των μορίων που βρίσκονται στον κώνο ανίχνευσης. Επομένως, στην περίπτωση αυτή το ιοντικό σήμα που παράγεται με ακτινοβολία γραμμικής πόλωσης θα είναι μεγαλύτερο από το αντίστοιχο με ακτινοβολία κυκλικής πόλωσης. Στο σχήμα 4.3.11 παρουσιάζονται κορυφές των ιοντικών θραυσμάτων των άλκυλο-ιωδίων για laser: γραμμικής πόλωσης σε ένταση  $1.5 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$  (μαύρη γραμμή),  $7.5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$  (πράσινη γραμμή) και κυκλικής πόλωσης σε ένταση  $1.5 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$  (κόκκινη γραμμή). Ειδικότερα, οι κορυφές που παρουσιάζονται αντιστοιχούν στα ατομικά ιόντα  $I^{n+}$ , με  $n \leq 2$  και στα μοριακά θραύσματα  $[P-I]^+$ , για όλα τα μόρια, εκτός των μορίων 1-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>I και 1-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>I στα οποία η κορυφή  $[P-I]^+$  διακρίνεται οριακά από το θόρυβο. Τα ιόντα μεγαλύτερης πολλαπλότητας  $I^{n+}$ , με  $n > 3$  δεν παρουσιάζονται αφού δεν προέρχονται άμεσα από την διάσπαση απλά ή πολλαπλά φορτισμένων πατρικών μορίων.





Σχήμα 4.3.11 Η μορφή των κορυφών  $I^+$ ,  $I^{2+}$  και  $[P-I]^+$  των άλκυλο-ιωδίων για laser: γραμμικής πόλωσης εντάσεως  $1.5 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$  (μαύρη γραμμή),  $7.5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$  (πράσινη γραμμή), κυκλικής πόλωσης και έντασης  $1.5 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$  (κόκκινη γραμμή)



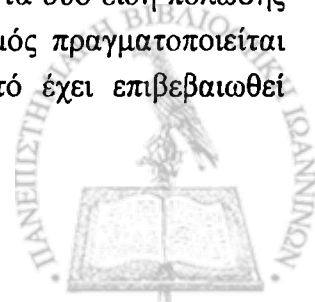
Στη συνέχεια θα εξετασθεί η εγκυρότητα της εφαρμογής του κριτηρίου της κυκλικής πόλωσης για τις επιμέρους συνιστώσες των κορυφών  $I^+$  και  $I^{2+}$  στη βάση των προϋποθέσεων που προαναφέρθηκαν. Όσον αφορά στη γωνιακή διακριτική ικανότητα του φασματογράφου μάζας αυτή εξαρτάται σημαντικά από την κινητική ενέργεια των θραυσμάτων και, όπως εξηγήθηκε στο κεφάλαιο 1, είναι ικανοποιητική για τα θραύσματα που παράγονται από διαδικασίες έκρηξης Coulomb. Οι κινητικές τους ενέργειες καθώς και οι αντίστοιχες τιμές της γωνίας ανίχνευσης φαίνονται στον πίνακα 4.3 .Π<sub>1</sub>.

**Πίνακας 4.3. Π<sub>1</sub>.** Οι τιμές των κινητικών ενεργειών των θραυσμάτων  $I^+$  και  $I^{2+}$  και οι αντίστοιχες τιμές των γωνιών αποδοχής.

	$I^+_{out}$			$I^{2+}_{out}$		
	Κινητική Ενέργεια (eV)	$\Theta$	$\cos(\Theta)$	Κινητική Ενέργεια (eV)	$\Theta$	$\cos(\Theta)$
$C_2H_5I$	0.50	20	0.94	0.50	28	0.88
$1-C_3H_7I$	0.70	16	0.96	1.3	17	0.96
$1-C_4H_9I$	0.93	14	0.97	1.4	16	0.96
$1-C_5H_{11}I$	1.10	14	0.97	1.9	14	0.97

Χρησιμοποιώντας τις τιμές των γωνιών προσδιορίζουμε την τιμή της προβολής του ηλεκτρικού πεδίου κατά τον άξονα C-I των μορίων, τα οποία βρίσκονται στα όρια του κώνου ανίχνευσης. Από τις τιμές του πίνακα διαπιστώνουμε ότι τα θραύσματα  $I^+_{out}$ , προέρχονται από μόρια που αλληλεπιδρούν με ηλεκτρικό πεδίο πλάτους, το οποίο κυμαίνεται από  $E_0$  ως  $0,94 E_0$ , και κατά συνέπεια δε διαφέρουν κατά πολύ από το αντίστοιχο πλάτος πεδίου  $E_0$  που δέχονται τα μόρια για laser κυκλικής πόλωσης. Το ίδιο συμπέρασμα προκύπτει για τα μόρια που παράγουν ανιχνεύσιμο  $I^{2+}_{out}$ , εκτός του ιωδοαιθανίου, για το οποίο η προβολή του ηλεκτρικού πεδίου στο δεσμό C-I διαφέρει μέχρι και 12% της τιμής  $E_0$ . Η συνιστώσα του ηλεκτρικού πεδίου κατά τον άξονα C-I πρέπει να μη διαφέρει σημαντικά για τα μόρια που βρίσκονται στον κώνο ανίχνευσης, διότι ο ρυθμός ιονισμού μέσω φαινομένου σήραγγας εξαρτάται εκθετικά από το ηλεκτρικό πεδίο του laser (Amosov 1986, SBM (structure based model Levis) [DeWitt 1998(α,β), Levis 1999]). Η διαφοροποίηση του ηλεκτρικού πεδίου παύει να είναι σημαντική για μεγάλες εντάσεις ακτινοβολίας στις οποίες το ηλεκτρόνιο μπορεί να διαφύγει πάνω από το φράγμα δυναμικού που το συγκρατεί στο μόριο (ABI [Augst 1991]).

Η προϋπόθεση που αφορά στο μηχανισμό ιονισμού των υπό εξέταση θραυσμάτων φαίνεται να πληρείται για τα συγκεκριμένα μόρια κατά την αλληλεπίδραση τους με ακτινοβολία 1064nm. Το συμπέρασμα αυτό προκύπτει από το γεγονός ότι το ιοντικό σήμα για laser γραμμικής πόλωσης είναι σημαντικά μεγαλύτερο από αυτό που καταγράφεται για κυκλική πόλωση σε ένταση  $\sim 10^{15} W/cm^2$ . Λόγω της χαμηλής συμμετρίας των υπό μελέτη μορίων, το παραγόμενο σήμα ιονισμού αναμένεται να είναι το ίδιο για τα δύο είδη πόλωσης σε δεδομένη ένταση ακτινοβολίας, υπό την προϋπόθεση ότι ο ιονισμός πραγματοποιείται μέσω πολυφωτονικής απορρόφησης [Siozos 2005]. Το γεγονός αυτό έχει επιβεβαιωθεί





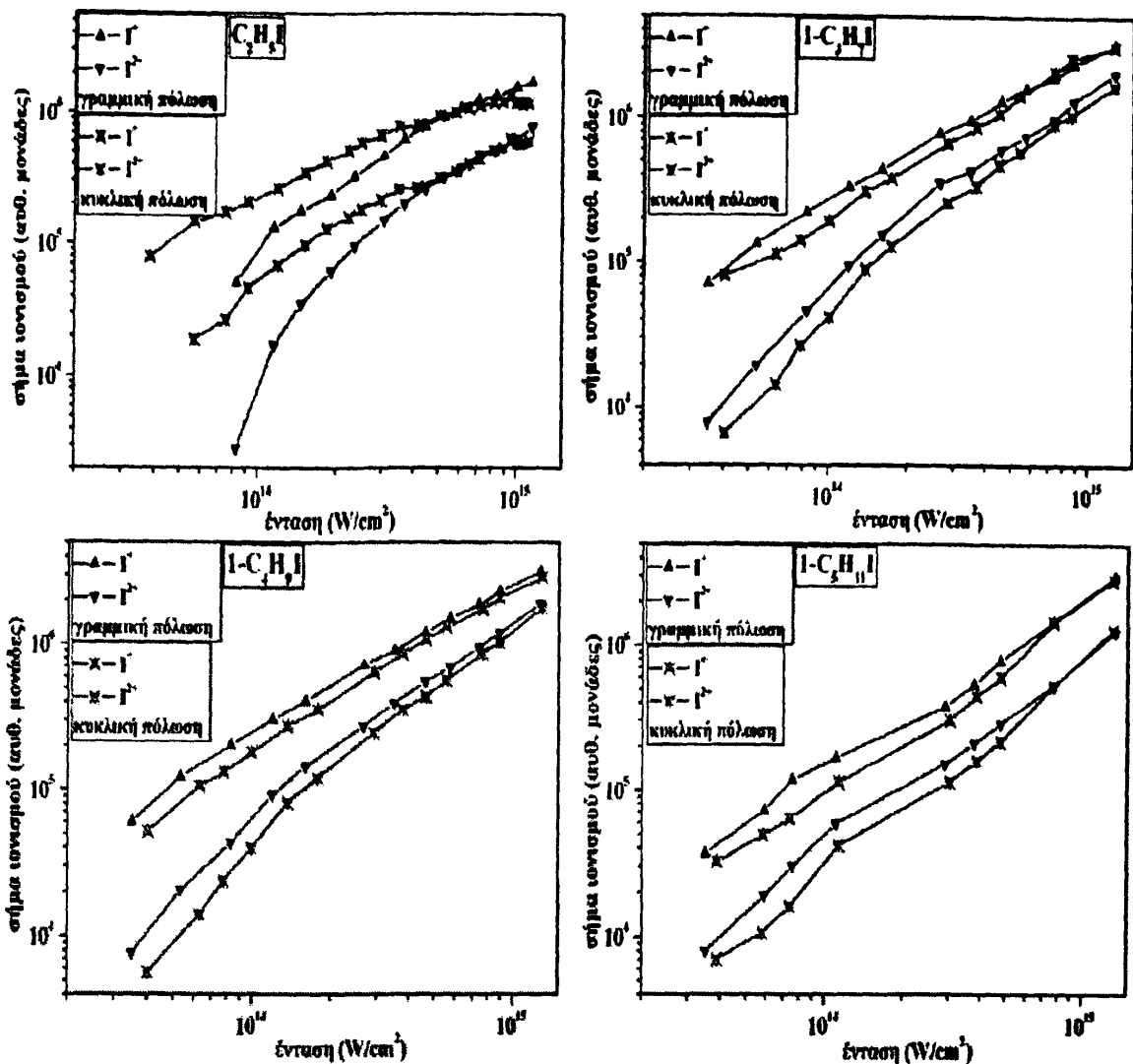
πειραματικά κατά τη μελέτη των άλκυλο-ιωδιδίων σε μικρότερα μήκη κύματος (266, 355nm) για τα οποία διαπιστώθηκε η ταύτιση του ιοντικού σήματος των θραυσμάτων  $I^+$  και  $I^{2+}$  σε φάσματα μάζας που καταγράφονται για laser γραμμικής και κυκλικής πόλωσης στην ίδια ένταση ακτινοβολίας. Επομένως, σε ένταση ακτινοβολίας  $10^{15} \text{W/cm}^2$  ο πολλαπλός ιονισμός των μορίων πραγματοποιείται μέσω διαδικασιών ιονισμού πεδίου, χωρίς, ωστόσο, να αποκλείεται η συνεισφορά των διαδικασιών πολυφωτονικής απορρόφησης στην παραγωγή των  $I^+$  και  $I^{2+}$ , ειδικά από τις περιοχές της εστίας όπου επικρατούν χαμηλές εντάσεις πεδίου laser, καθώς και κατά τα πρώτα χρονικά στάδια του παλμού laser.

Από το σχήμα 4.3.11 παρατηρούμε ότι το ιοντικό σήμα που αντιστοιχεί στα θραύσματα πολλαπλά φορτισμένων πατρικών ιόντων είναι μεγαλύτερο για γραμμική πόλωση laser έντασης  $\sim 7.5 \times 10^{14} \text{W/cm}^2$  σε σύγκριση με αυτό που καταγράφεται για laser κυκλικής πόλωσης και διπλάσιας έντασης ( $1.5 \times 10^{15} \text{W/cm}^2$ ). Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι επιτυγχάνεται η Δυναμική Ευθυγράμμιση των υπό μελέτη μορίων. Η μεγαλύτερη διαφοροποίηση του ιοντικού σήματος για τα δύο είδη πόλωσης στη συγκεκριμένη ένταση ακτινοβολίας παρατηρείται στα ατομικά και μοριακά θραύσματα του ιώδο-αιθανίου.

Προκειμένου να προσδιορισθεί η ελάχιστη απαιτούμενη ένταση ακτινοβολίας για την ευθυγράμμιση των μορίων [Miyazaki 2004, Zhao 2006] μελετήσαμε την εξάρτηση του ιοντικού σήματος με γραμμική και κυκλική πόλωση συναρτήσει της έντασης laser (σχήμα 4.3.12). Παρατηρούμε ότι, με εξαίρεση το μόριο του ιωδοαιθανίου, το ιοντικό σήμα των  $I^+$  και  $I^{2+}$  που καταγράφεται με laser γραμμικής πόλωσης υπερσχύει έναντι του αντίστοιχου για κυκλική πόλωση σε ένταση  $\sim 1 \times 10^{14} \text{W/cm}^2$ . Η ποσοτική διαφοροποίηση του σήματος επιβεβαιώνει τη Δυναμική Ευθυγράμμιση των μορίων από το πεδίο του laser σε αυτές τις εντάσεις. Για παράδειγμα στην περίπτωση του ιώδο-πεντανίου το  $I^+$  που καταγράφεται με γραμμική πόλωση έντασης είναι κατά  $\sim 1.7$  μεγαλύτερο από το επαγόμενο σε κυκλική πόλωση και διπλάσια ένταση. Αντίστοιχες είναι οι ποσοτικές διαφοροποιήσεις του σήματος για τα δύο είδη πόλωσης που αναφέρονται στη βιβλιογραφία ως αποδεικτικές της Δυναμικής ευθυγράμμισης [Miyazaki 2004].

Λόγω, της διαφοροποίησης του ιώδο-αιθανίου από τα υπόλοιπα μόρια παραθέτουμε στο σχήμα 4.3.13 το λόγο του ιοντικού σήματος για γραμμική πόλωση προς αυτό στην κυκλική σαν συνάρτηση της έντασης laser. Παρατηρούμε ότι σε ένταση μικρότερη από  $\sim 4.5 \times 10^{14} \text{W/cm}^2$  το ιοντικό σήμα που παράγεται σε κυκλική πόλωση είναι μεγαλύτερο του αντίστοιχου σε γραμμική. Το αντίθετο ισχύει εμφανώς για εντάσεις laser μεγαλύτερες από  $\sim 7.0 \times 10^{14} \text{W/cm}^2$ , ενώ η μεγαλύτερη διαφοροποίηση παρουσιάζεται στις κορυφές  $\text{C}_2\text{H}_5^+$  και  $\text{C}_2\text{H}_3^+$ , οι οποίες προέρχονται από τη διάσπαση διπλά φορτισμένων πατρικών μορίων. Η ένταση στην οποία παρατηρούνται τιμές του λόγου  $S_{\text{lin}}/S_{\text{circ}}$  μεγαλύτερες της μονάδος δεν μπορεί να συνδεθεί άμεσα με την απαιτούμενη ένταση για την επίτευξη της Δυναμικής ευθυγράμμισης του ιώδο-αιθανίου. Πραγματοποιώντας απλούς υπολογισμούς για την





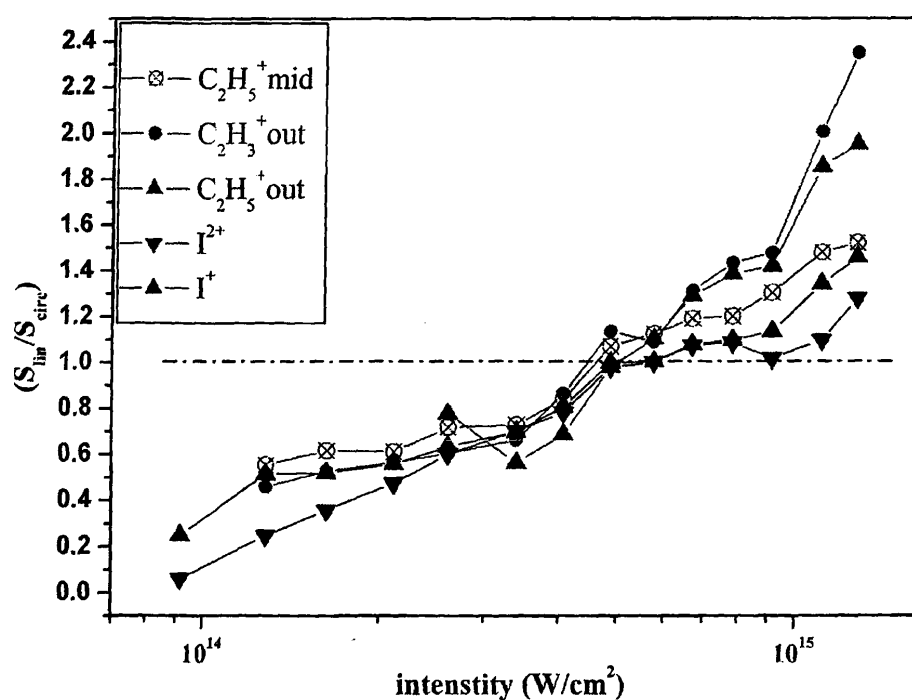
Σχήμα 4.3.12 Το ιοντικό σήμα των θραυσμάτων  $I^+$ ,  $I^{2+}$  συναρτήσει της έντασης laser, για ακτινοβολία γραμμικής και κυκλικής πόλωσης. Το πλάτος του ηλεκτρικού πεδίου είναι το ίδιο κατά τον άξονα του TOF για τα δύο είδη πόλωσης.

περιστροφική κίνηση του μορίου υπό την επίδραση παλμών laser χρονικής διάρκειας 35ps, σύμφωνα με την εξίσωση [1] (Κεφάλαιο 1), διαπιστώνουμε ότι απαιτείται μικρότερη ένταση πεδίου ( $< 7.0 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ ) προκειμένου να τεθεί το μόριο σε ταλαντωτική κίνηση (pendular) ως προς τον άξονα πόλωσης [Kaziannis 2007(β)]. Άλλωστε, το σταθερό γωνιακό εύρος των θραυσμάτων της έκρηξης Coulomb που παρατηρήθηκε σε περιοχή εντάσεων  $7.0 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$  ως  $2 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$  υποδεικνύει ότι η ευθυγράμμιση πραγματοποιείται κατά τα πρώτα χρονικά στάδια του παλμού σε χαμηλότερες εντάσεις laser γεγονός που βρίσκεται σε συμφωνία με τους παραπάνω υπολογισμούς. Επιπλέον, η σχετικά μεγάλη τιμή έντασης στην οποία παρατηρείται η αντιστροφή στις τιμές του υπό συζήτηση λόγου δε μπορεί να αποδοθεί στον τρόπο ανίχνευσης δεδομένου ότι η γωνία αποδοχής τουλάχιστον για τα θραύσματα  $C_2H_5^+$  και  $C_2H_3^+$  είναι περίπου  $9.0^\circ$ , γεγονός που εξασφαλίζει ότι το ηλεκτρικό πεδίο στις διάφορες διευθύνσεις του κώνου ανίχνευσης διαφοροποιείται λιγότερο από 2%.

Καταλήγουμε λοιπόν στο συμπέρασμα ότι σε τιμές έντασης  $> 4.5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$  η Δυναμική ευθυγράμμιση του ιώδο-αιθανίου επιτυγχάνεται πέραν κάθε αμφιβολίας. Ωστόσο, η Δυναμική ευθυγράμμιση είναι εφικτή σε ακόμα μικρές εντάσεις, όπως προκύπτει από την



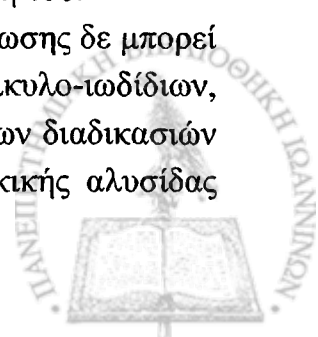
εφαρμογή του υπολοίπων κριτηρίων αξιολόγησης του μηχανισμού ευθυγράμμισης, ενώ η σχετικά μεγάλη τιμή έντασης στην οποία παρατηρείται η αναστροφή του λόγου  $S_{lin}/S_{circ}$  είναι αποτέλεσμα της ταυτόχρονης συνεισφοράς διαδικασιών ιονισμού μέσω πολυφωτονικής απορρόφησης στο χώρο αλληλεπίδρασης του μορίου με το πεδίο του laser. Η ερμηνεία αυτή είναι συμβατή και με την υπερίσχυση του σήματος στην κυκλική πόλωση που παρατηρείται για χαμηλές εντάσεις laser, αφού όπως έχουμε προαναφέρει η χαμηλή συμμετρία των υπό μελέτη μορίων έχει σαν αποτέλεσμα ο πολυφωτονικός ιονισμός των μορίων να εξαρτάται κυρίως από την ένταση της ακτινοβολίας και όχι από το είδος της πόλωσής. Συνεπώς, το σημείο αναστροφής σχετίζεται με την ένταση στην οποία ο ιονισμός μέσω πεδίου υπερισχύει στον χώρο της εστίας έναντι των πολυφωτονικών διαδικασιών και πραγματοποιείται υπό την προϋπόθεση ότι τα μόρια ευθυγραμμίζονται από το πεδίο.



Σχήμα 4.3.13. Ο λόγος του ιοντικού σήματος των θραυσμάτων του μορίου  $C_2H_5I$  που καταγράφονται για γραμμική πόλωση του laser προς το αντίστοιχο που καταγράφεται σε κυκλική διπλάσιας έντασης.

Οπότε συμπερασματικά διαπιστώνεται ότι η επίτευξη της Δυναμικής Ευθυγράμμισης των υπό μελέτη μορίων είναι εφικτή κατά την αλληλεπίδραση τους με ακτινοβολία laser χρονικής διάρκειας 35 ps, σύμφωνα με το κριτήριο σύγκρισης της ποσότητας του ιοντικού σήματος για laser γραμμικής και κυκλικής πόλωσης. Στην περίπτωση των μορίων  $1-C_3H_7I$ ,  $1-C_4H_9I$  και  $1-C_5H_{11}I$  η Δυναμική ευθυγράμμιση τους επιτυγχάνεται σε χαμηλές εντάσεις laser  $\sim 1 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ . Για το μόριο του ιώδο-αιθανίου διαπιστώθηκε ότι το υπό συζήτηση κριτήριο υπερεκτιμά την ένταση laser που απαιτείται για την αποτελεσματική ευθυγράμμιση του, λόγω της συνεισφοράς των διαδικασιών πολυφωτονικού ιονισμού στη φωτοδιάσπαση του.

Η ποσοτική διαφοροποίηση του ιοντικού σήματος για τα δύο είδη πόλωσης δε μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ασφαλές μέτρο σύγκρισης της ευθυγράμμισης των άλκυλο-ιωδιδίων, δεδομένου ότι η σχετική συνεισφορά των πολυφωτονικών διαδικασιών και των διαδικασιών ιονισμού μέσω πεδίου ενδεχομένως εξαρτάται από το μέγεθος της ανθρακικής αλυσίδας



σύμφωνα με τα αποτελέσματα των DeWitt [1998] και Levis [1999, 2004]. Η εξάρτηση των διαδικασιών του πολύ-ηλεκτρονικού διασπαστικού ιονισμού από το μέγεθος της ανθρακικής αλυσίδας έχει αποδειχθεί για την περίπτωση των άκυλο-ιωδιδίων και την αλληλεπίδρασή τους με παλμούς laser χρονικής διάρκειας 50fs [Kosmidis 2005].



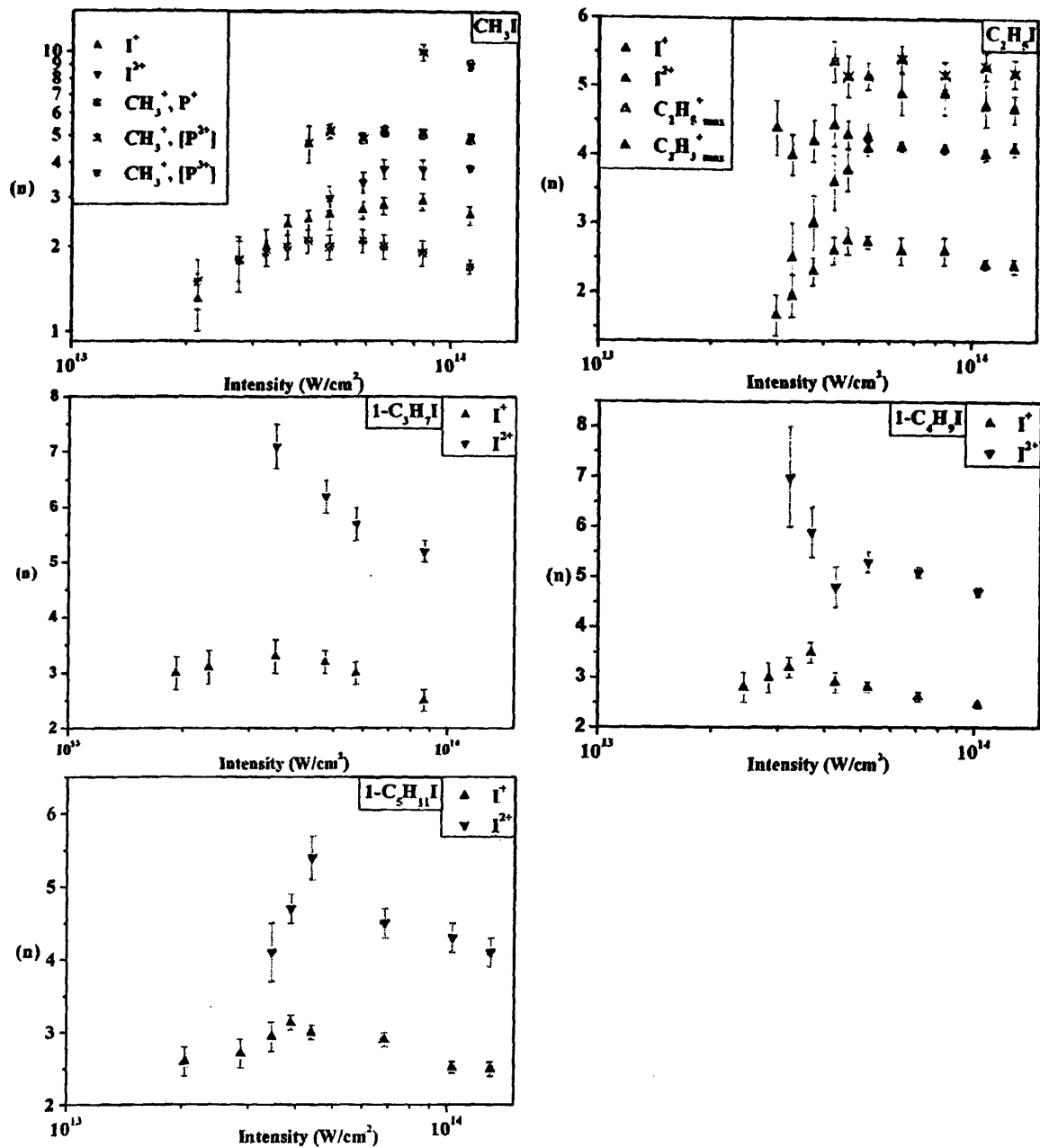
#### 4.4 Γωνιακές κατανομές των άλκυλαλογονιδίων υπό την επίδραση παλμών εντάσεως ( $1.5 \times 10^{13}$ ως $1.5 \times 10^{14} \text{W/cm}^2$ ) καταγεγραμμένων με τη χρήση φακού εστιακής απόστασης $f=250\text{mm}$ .

Από την καταγραφή των γωνιακών κατανομών των άλκυλο-ιωδιδίων στην περιοχή εντάσεων  $7.0 \times 10^{13}$  ως  $1.5 \times 10^{14} \text{W/cm}^2$  διαπιστώθηκε ότι, με εξαίρεση το μόριο του  $\text{CH}_3\text{I}$ , η Δυναμική Ευθυγράμμιση των μορίων έχει ολοκληρωθεί σε χαμηλότερες εντάσεις πεδίου και μάλιστα πριν τον πολλαπλό ιονισμό αυτών. Η διαπίστωση αυτή μας οδήγησε για ευνόητους λόγους στην επέκταση της μελέτης της μοριακής ευθυγράμμισης σε χαμηλότερες εντάσεις ακτινοβολίας laser. Για την πραγματοποίηση της μελέτης της επιλέχθηκε η εστίαση της ακτινοβολίας με φακό εστιακής απόστασης 250mm. Επιπλέον, η μελέτη επεκτάθηκε σε μόρια της σειράς των άλκυλο-βρωμιδίων και άλκυλο-χλωριδίων.

##### - άλκυλο-ιωδίδια:.

Στο σχήμα 4.4.1 παρουσιάζεται η εξάρτηση του βαθμού ευθυγράμμισης “n” των άλκυλο-ιωδιδίων συναρτήσει της έντασης ακτινοβολίας σε περιοχή εντάσεων  $2 \times 10^{13}$  ως  $1.3 \times 10^{14} \text{W/cm}^2$ . Αρχικά, αναφέρουμε ότι η καταγραφή των γωνιακών κατανομών των θραυσμάτων  $[\text{P-I}]^+$ , που προέρχονται από την έκρηξη Coulomb διπλά φορτισμένων πατρικών ιόντων  $[\text{P}^{2+}]$ , είναι εφικτή μόνο στην περίπτωση των μορίων  $\text{CH}_3\text{I}$  και  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ . Παρατηρούμε ότι στην περιοχή εντάσεων που πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις, οι γωνιακές κατανομές των συγκεκριμένων θραυσμάτων  $[\text{P-I}]^+$  παρουσιάζουν σταθερό εύρος για τα μόρια  $\text{CH}_3\text{I}$  και  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ . Ειδικά για την περίπτωση του  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$  ο βαθμός ευθυγράμμισης μετρήθηκε  $n=5.2 \pm 0.2$  και κατά συνέπεια ταυτίζεται με την τιμή που προσδιορίστηκε σε πολύ μεγαλύτερες τιμές έντασης laser, με τη χρήση κατόπτρου. Η διαπίστωση σταθερής τιμής του γωνιακού εύρους της κατανομής ενώ η ένταση της ακτινοβολίας αυξάνεται κατά 40 δεν είναι κατανοητή στα πλαίσια της Γεωμετρικής ευθυγράμμισης και κατά συνέπεια θα πρέπει να ερμηνευθεί μέσω της Δυναμικής ευθυγράμμισης του ιώδο-αιθανίου που επιβάλλεται από το πεδίο του laser. Επιπλέον, το ίδιο αποτέλεσμα υποδεικνύει ότι η μοριακή ευθυγράμμιση ολοκληρώνεται πριν το διπλό ιονισμό του μορίου  $[\text{P}^{2+}]$  και δεν συνεχίζεται κατά τη διάσπασή του. Στην περίπτωση του  $\text{CH}_3\text{I}$  η τιμή του βαθμού ευθυγράμμισης για το αντίστοιχο μοριακό θραύσμα (δηλαδή το  $\text{CH}_3^+$  με γεννήτορα το  $[\text{P}^{2+}]$ ) βρέθηκε  $n=4.9 \pm 0.2$  (FWHM= $59 \pm 2^\circ$ ) ενώ για αυτό που προέρχεται από  $[\text{P}^{3+}]$  η αντίστοιχη τιμή είναι  $n=9.6 \pm 1.0$  (FWHM= $43 \pm 3^\circ$ ). Οι τιμές που προσδιορίστηκαν με κάτοπτρο σε ένταση  $2.0 \times 10^{15} \text{W/cm}^2$  είναι  $5.7 \pm 0.3$  (FWHM= $55 \pm 2^\circ$ ) και  $8.6 \pm 0.6$  (FWHM= $45 \pm 2^\circ$ ) για τα θραύσματα  $\text{CH}_3^+$  των  $[\text{P}^{2+}]$  και  $[\text{P}^{3+}]$ , αντίστοιχα. Επομένως, και στην περίπτωση του  $\text{CH}_3\text{I}$  το εύρος των γωνιακών κατανομών των θραυσμάτων  $\text{CH}_3^+$  των πολλαπλά φορτισμένων πατρικών μορίων δεν παρουσιάζουν σημαντική εξάρτηση από την ένταση του laser, σε αντίθεση με τα αναμενόμενα από το μοντέλο της Γεωμετρικής ευθυγράμμισης.

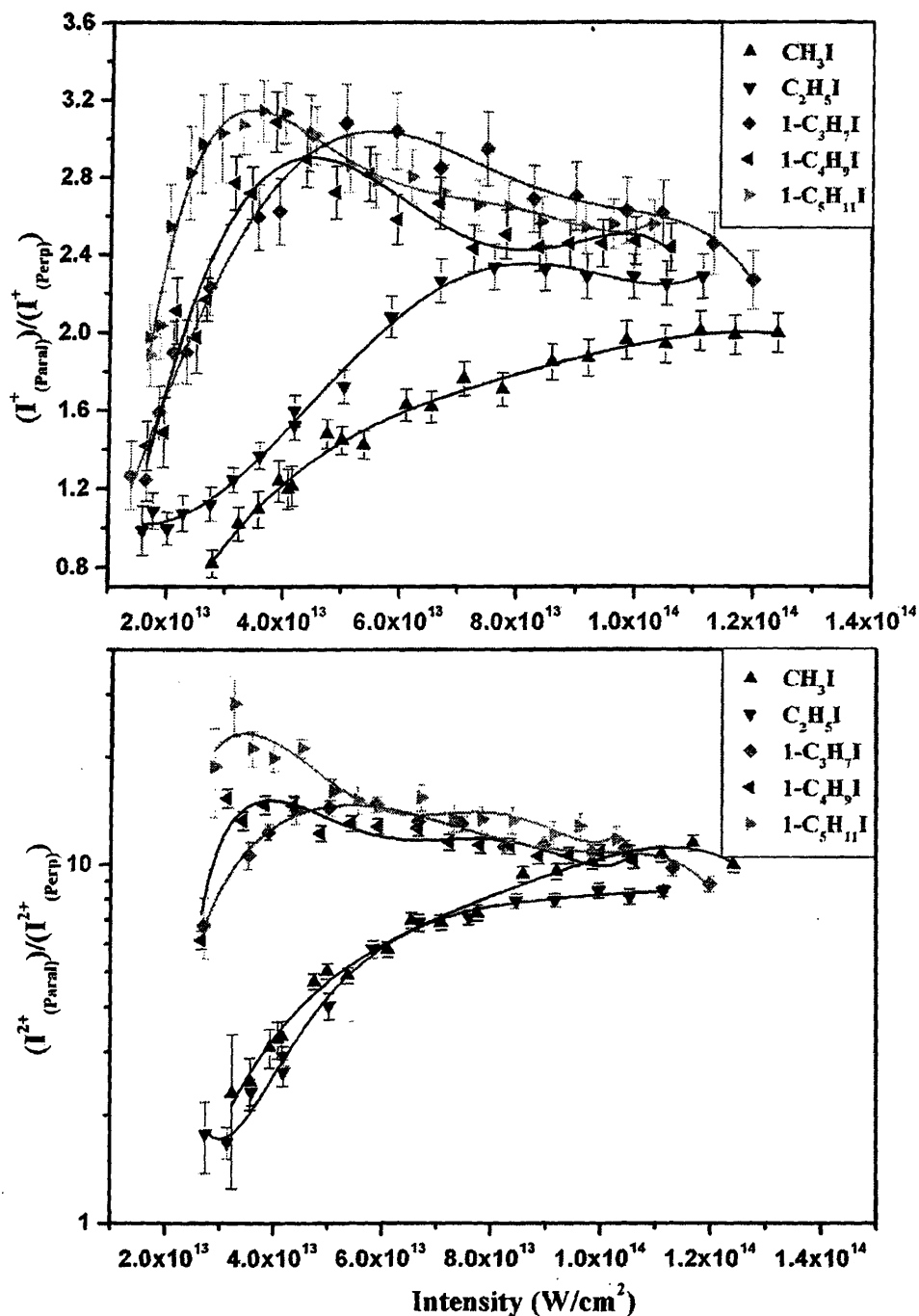




Σχήμα 4.4.1 Η εξάρτηση από την ένταση του laser του βαθμού ευθυγράμμισης “n” των ατομικών και μοριακών θραυσμάτων των άλκυλο-ιωδίων.

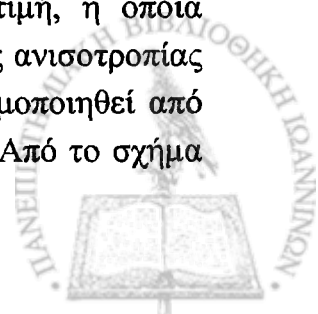
Στρέφοντας την προσοχή μας στις γωνιακές κατανομές των θραυσμάτων  $I^+$  και  $I^{2+}$  παρατηρούμε ότι στην περίπτωση των δύο μικρότερων μορίων  $CH_3I$  και  $C_2H_5I$  ο βαθμός ευθυγράμμισής τους αυξάνεται ταυτόχρονα με την ένταση του πεδίου laser, ενώ φθάνει σε κορεσμό σε ένταση  $\sim 6 \times 10^{13} W/cm^2$ . Στα μεγαλύτερα μόρια δεν ήταν εφικτή η σαφής καταγραφή μιας αντίστοιχης εξάρτησης του βαθμού ευθυγράμμισης. Ωστόσο, καθώς μειώνεται η ένταση του laser οι κατανομές του  $I^+$  χαρακτηρίζονται από όλο και μεγαλύτερη ισοτροπική συνιστώσα, όπως φαίνεται στο σχήμα 4.6.2, όπου παρουσιάζεται ο λόγος του ιοντικού σήματος που καταγράφεται με τον άξονα πόλωσης παράλληλο προς τον άξονα του TOF ως προς το αντίστοιχο σήμα με τον άξονα πόλωσης κάθετο στη διεύθυνση αυτή. Η τάση αυτή δεν αντικατοπτρίζεται στις τιμές του (n), αφού ο υπολογισμός τους αφορά αποκλειστικά στην ανισότροπη συνιστώσα της κατανομής. Οι γραμμές διαφορετικού χρώματος που

φαίνονται στο σχήμα 4.4.2 έχουν αποκλειστικά βοηθητικό ρόλο στην οπτική απεικόνιση και δεν αντιστοιχούν σε κάποια συνάρτηση προσομοίωσης με ειδικό φυσικό νόημα.



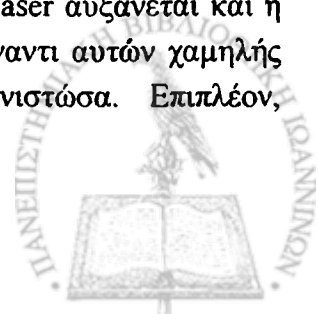
Σχήμα 4.4.2 Η εξάρτηση του λόγου του ιοντικού σήματος που καταγράφεται για παράλληλη πόλωση laser ως προς τον άξονα του TOF προς το αντίστοιχο που καταγράφεται σε κάθετη πόλωση laser συναρτήσει της έντασης ακτινοβολίας.

Παρατηρούμε ότι ο λόγος  $(I_{\text{Par}}^+ / I_{\text{Perp}}^+)$  για όλα τα άλκυλο-ιωδίδια καθώς και ο λόγος  $(I_{\text{Par}}^{2+} / I_{\text{Perp}}^{2+})$ , τουλάχιστον για τα μικρότερα μέλη της σειράς, παρουσιάζουν αύξουσα εξάρτηση ως προς την ένταση της ακτινοβολίας μέχρι κάποια μέγιστη τιμή, η οποία παρατηρείται για συγκεκριμένες τιμές έντασης laser. Η αύξουσα εξάρτηση της ανισοτροπίας του ιοντικού σήματος για τις δύο διευθύνσεις πόλωσης του laser έχει χρησιμοποιηθεί από διάφορες ερευνητικές ομάδες ως αποδεικτική της Δυναμικής ευθυγράμμισης. Από το σχήμα



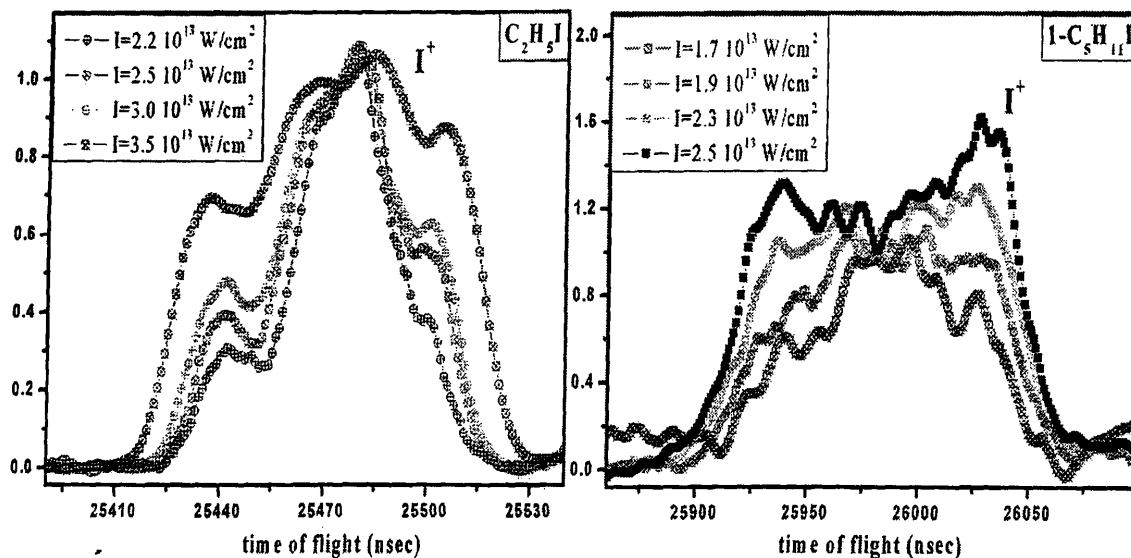
4.4.2 διαπιστώνεται ότι η κρίσιμη περιοχή εντάσεων όπου καταγράφεται η αύξηση της ανισοτροπίας του ιοντικού σήματος μετακινείται σε όλο και χαμηλότερες εντάσεις laser καθώς αυξάνεται το μέγεθος της ανθρακικής αλυσίδας. Το αποτέλεσμα αυτό υποδηλώνει, σύμφωνα με το παραπάνω κριτήριο, ότι η ευθυγράμμιση των άλκυλο-ιωδίων είναι εφικτή σε χαμηλότερες εντάσεις laser καθώς αυξάνεται το μέγεθος τους. Ωστόσο, το συμπέρασμα αυτό έρχεται σε αντίθεση με τις προβλέψεις της κλασικής περιγραφής της Δυναμικής Ευθυγράμμισης, σύμφωνα με την οποία η απαιτούμενη ένταση laser για την αποτελεσματική ευθυγράμμιση των μορίων είναι μικρότερη για εκείνα τα μόρια που χαρακτηρίζονται από μεγάλες τιμές του λόγου  $\frac{a_{eff}}{I}$ , όπου  $a_{eff}$  η ανισοτροπία πολωσιμότητας και  $I$  η ροπή αδρανείας. Οι υπολογισμοί των συνιστωσών της πολωσιμότητας έχουν πραγματοποιηθεί πρόσφατα από τους Pulsen *et al* (Thesis σελ. 150-152) για μερικά μόρια της σειράς των άλκυλο-ιωδιδίων στη βασική ηλεκτρονιακή τους κατάσταση. Τα αποτελέσματά τους έδειξαν ότι κατά τον άξονα μέγιστης πολωσιμότητας η τιμή της αυξάνεται κατά 22% για το  $C_2H_5I$  και 55% για το  $1-C_3H_7I$  σε σχέση με το μόριο του  $CH_3I$ , ενώ η ανισοτροπία ης πολωσιμότητας παραμένει σχεδόν σταθερή. Δεδομένου ότι η ροπή αδρανείας αυξάνεται με το μέγεθος της ανθρακικής αλυσίδας των μορίων, οι τιμές των λόγων  $\frac{a_{eff}}{I}$  αναμένεται να μειώνονται για τα μόρια αυτά. Κατά συνέπεια η ερμηνεία των πειραματικών αποτελεσμάτων του σχήματος 4.4.2 ως αποτελεσματικότερη ευθυγράμμιση των μορίων μεγάλου μεγέθους σε χαμηλές εντάσεις laser έρχεται σε αντίθεση με την αναμενόμενη μείωση του λόγου  $\frac{a_{eff}}{I}$ .

Από την άλλη μεριά, η εξάρτηση των υπό συζήτηση λόγων είναι δυνατό να ερμηνευθεί με βάση το γεγονός ότι ο πολλαπλός μοριακός ιονισμός είναι εφικτός σε όλο και χαμηλότερες εντάσεις laser καθώς αυξάνεται το μέγεθος της ανθρακικής αλυσίδας. Το ιοντικό σήμα των  $I^+$  και  $I^{2+}$  που καταγράφεται με τον άξονα πόλωσης παράλληλο προς τον άξονα ανίχνευσης αποτελείται από θραύσματα ‘χαμηλής’ (~0.1eV) κινητικής ενέργειας παραγόμενα από διαδικασίες απλής μοριακής διάσπασης, καθώς και από θραύσματα ‘μεγάλης’ (>0.5eV) κινητικής ενέργειας, παραγόμενα από την έκρηξη Coulomb πολλαπλά φορτισμένων πατρικών ιόντων. Αντιθέτως, το αντίστοιχο ιοντικό σήμα με τον άξονα πόλωσης κάθετο προς τη διεύθυνση ανίχνευσης αποτελείται σχεδόν αποκλειστικά από θραύσματα μικρής κινητικής ενέργειας. Κατά συνέπεια ο λόγος των ιοντικών σημάτων για τα δύο είδη πόλωσης είναι δυνατό να αποδοθεί στην μεγαλύτερη σχετική συνεισφορά παραγόμενων θραυσμάτων μέσω πολλαπλού μοριακού ιονισμού, καθώς αυξάνεται το μέγεθος των μορίων. Προκειμένου να εξετάσουμε την εγκυρότητα του συγκεκριμένου επιχειρήματος παρουσιάζουμε στο σχήμα 4.4.3 την κορυφή του  $I^+$  για διάφορες τιμές εντάσεως laser στην περιοχή όπου καταγράφηκε η αύξουσα εξάρτηση του λόγου ( $I^+_{Par}/I^+_{Perp}$ ) από την ένταση. Και στις δύο περιπτώσεις το σήμα έχει κανονικοποιηθεί με βάση το ύψος της κεντρικής συνιστώσας. Παρατηρούμε ότι αυξάνοντας την ένταση του laser αυξάνεται και η σχετική συνεισφορά των θραυσμάτων μεγάλης κινητικής ενέργειας, έναντι αυτών χαμηλής κινητικής ενέργειας, τα οποία αντιστοιχούν στην κεντρική συνιστώσα. Επιπλέον,





συγκρίνοντας, τη μορφή των κορυφών σε ένταση  $\sim 2.5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$  διαπιστώνουμε ότι στην περίπτωση του  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$  οι συνιστώσες μεγάλης κινητικής ενέργειας έχουν μικρότερο ύψος από την κεντρική συνιστώσα, σε αντίθεση με την περίπτωση του  $1\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{I}$ . Επομένως, στην περιοχή εντάσεων  $\sim 2.5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$  η ανισοτροπία του ιοντικού σήματος θα είναι μεγαλύτερη στην περίπτωση του  $1\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{I}$  σε σύγκριση με το  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ , αλλά και με τα υπόλοιπα μέλη της σειράς των άλκυλο-ιωδιδίων, αφού, όπως έχουμε δείξει σε προηγούμενο κεφάλαιο, ο πολλαπλός ιοντισμός των άλκυλο-ιωδιδίων στην συγκεκριμένη περιοχή εντάσεων αυξάνεται με το μέγεθος της ανθρακικής αλυσίδας.

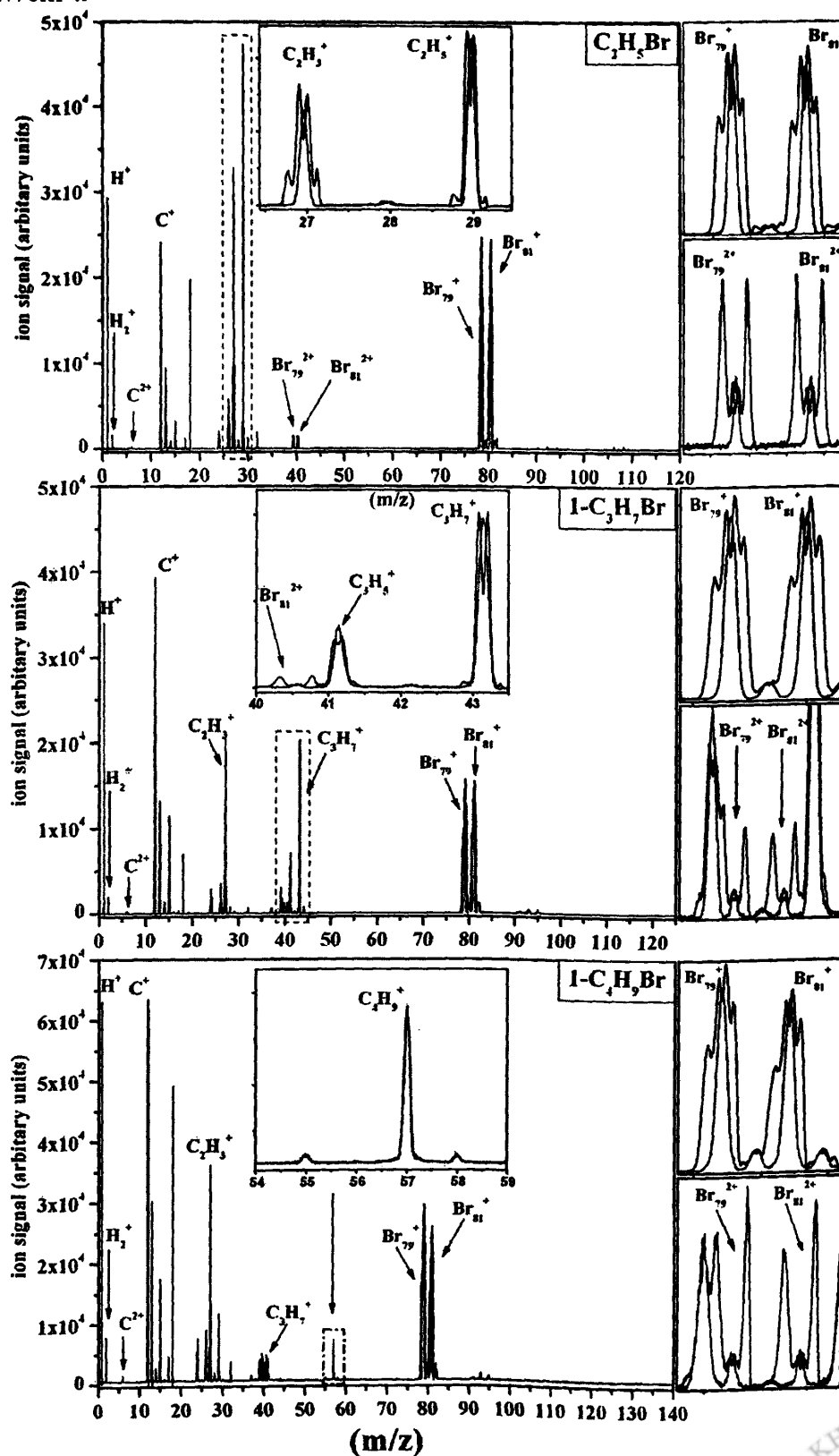


Σχήμα 4.4.3. Η μορφή των κορυφών των ιόντων  $\text{I}^+$  και  $\text{I}^{2+}$  που παράγονται από τη φωτοδιάσπαση των μορίων  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$  και  $1\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{I}$  σε διάφορες τιμές έντασης laser.

Η εγκυρότητα του συγκεκριμένου συλλογισμού θα αποδειχθεί στη συνέχεια μέσω των πειραματικών αποτελεσμάτων στα άλκυλο-βρωμίδια και άλκυλο-χλωρίδια, για τα οποία ο σαφής διαχωρισμός μεταξύ των θραυσμάτων έκρηξης Coulomb και απλής διάσπασης είναι εφικτός.

4.5. Αλληλεπίδραση των άλκυλο-βρωμιδίων ( $C_2H_5Br$ ,  $1-C_3H_7Br$ ,  $1-C_4H_9Br$ ) με ισχυρά πεδία laser χρονικής διάρκειας 35 ps, μήκους κύματος 1064 nm.

Στο σχήμα 4.5.1 παρουσιάζονται τα φάσματα μάζας των άλκυλο-βρωμιδίων σε ένταση laser  $\sim 1.5 \times 10^{14} W/cm^2$ .



**Σχήμα 4.5.1** Φάσματα μάζας του  $C_2H_5Br$  σε ένταση  $1.5 \times 10^{14} W/cm^2$  για παράλληλη (μαύρο χρώμα) και κάθετη (κόκκινο χρώμα) διεύθυνση πόλωσης laser ως προς τον άξονα του TOF.

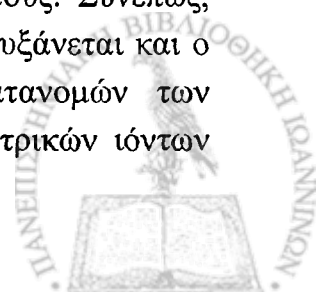
Η μελέτη της ευθυγράμμισης των μορίων βασίζεται κυρίως στη μελέτη των κορυφών  $Br^+$ ,  $Br^{2+}$  και  $[P-Br]^+$ , οι οποίες προέρχονται από τη διάσπαση και την έκρηξη Coulomb απλά και πολλαπλά φορτισμένων πατρικών ιόντων, αντίστοιχα. Με εξαίρεση το θραύσμα  $[P-Br]^+$  του 1-βρώμο-βουτανίου, οι κορυφές που προκύπτουν από τη διάσπαση του δεσμού C-Br παρουσιάζουν τη χαρακτηριστική σύνθετη μορφή στα φάσματα μάζας που καταγράφηκαν με τον άξονα πόλωσης παράλληλο στον άξονα ανίχνευσης. Για κάθετη πόλωση laser ως προς τον άξονα ανίχνευσης η μορφή των κορυφών αποτελείται από μία συνιστώσα, στην οποία συνεισφέρουν θραύσματα χαμηλής κινητικής ενέργειας, τα οποία φθάνουν τελικά στον ανιχνευτή ανεξαρτήτως της κατανομής των ταχυτήτων τους στο χώρο. Επομένως, σε συμφωνία με τα αποτελέσματα στα άλκυλο-ιωδίδια δεν παράγονται θραύσματα απλά ή πολλαπλά φορτισμένων πατρικών ιόντων όταν ο άξονας πόλωσης laser είναι κάθετος στο μοριακό άξονα C-Br των άλκυλο-βρωμιδίων. Το γεγονός αυτό είναι δυνατό να ερμηνευθεί σύμφωνα με το μοντέλο της Δυναμικής ή Γεωμετρικής ευθυγράμμισης:

*Γεωμετρική ευθυγράμμιση* – η ένταση του πεδίου laser δεν επαρκεί για τον ιονισμό των μορίων όταν ο άξονας πόλωσης laser είναι κάθετος στο μοριακό άξονα C-Br.

*Δυναμική ευθυγράμμιση* – τα μόρια ευθυγραμμίζονται έτσι ώστε ο δεσμός C-Br, ο οποίος παρουσιάζει μεγαλύτερη πολωσιμότητα από το δεσμό C-C, να σχηματίζει μικρή γωνία ως προς τη διεύθυνση του ηλεκτρικού πεδίου. Η διαδικασία αυτή πραγματοποιείται κατά τη διάρκεια του παλμού laser και έχει σαν αποτέλεσμα να διαφοροποιείται η αρχικά σφαιρική κατανομή των μοριακών αξόνων στο χώρο κατά τέτοιο τρόπο ώστε να μην υπάρχουν μόρια με διεύθυνση δεσμού C-Br κάθετη στη διεύθυνση του πεδίου laser. Συνολικά, η διαδικασία αυτή πραγματοποιείται προτού ο παλμός του laser φθάσει στην απαιτούμενη τιμή έντασης για τον πολλαπλό ιονισμό των μορίων και έτσι ερμηνεύεται η απουσία των θραυσμάτων των διπλά φορτισμένων πατρικών ιόντων από τα φάσματα μάζας σε κάθετη διεύθυνση πόλωσης laser. Αντίστοιχα, η απλή μορφή των κορυφών για τα θραύσματα των απλά φορτισμένων πατρικών ιόντων υποδεικνύουν ότι η ευθυγράμμιση των μορίων είναι εφικτή πριν τον απλό ιονισμό τους ή και κατά τη διάσπαση του απλού μοριακού ιόντος. Για τη διάκριση μεταξύ των δύο μηχανισμών ευθυγράμμισης πραγματοποιήθηκε συστηματική πειραματική μελέτη ανάλογη με αυτή που παρουσιάστηκε για τα άλκυλο-ιωδίδια, τα αποτελέσματα της οποίας παρουσιάζονται στη συνέχεια.

#### - αίθυλο-βρωμίδιο ( $C_2H_5Br$ ).

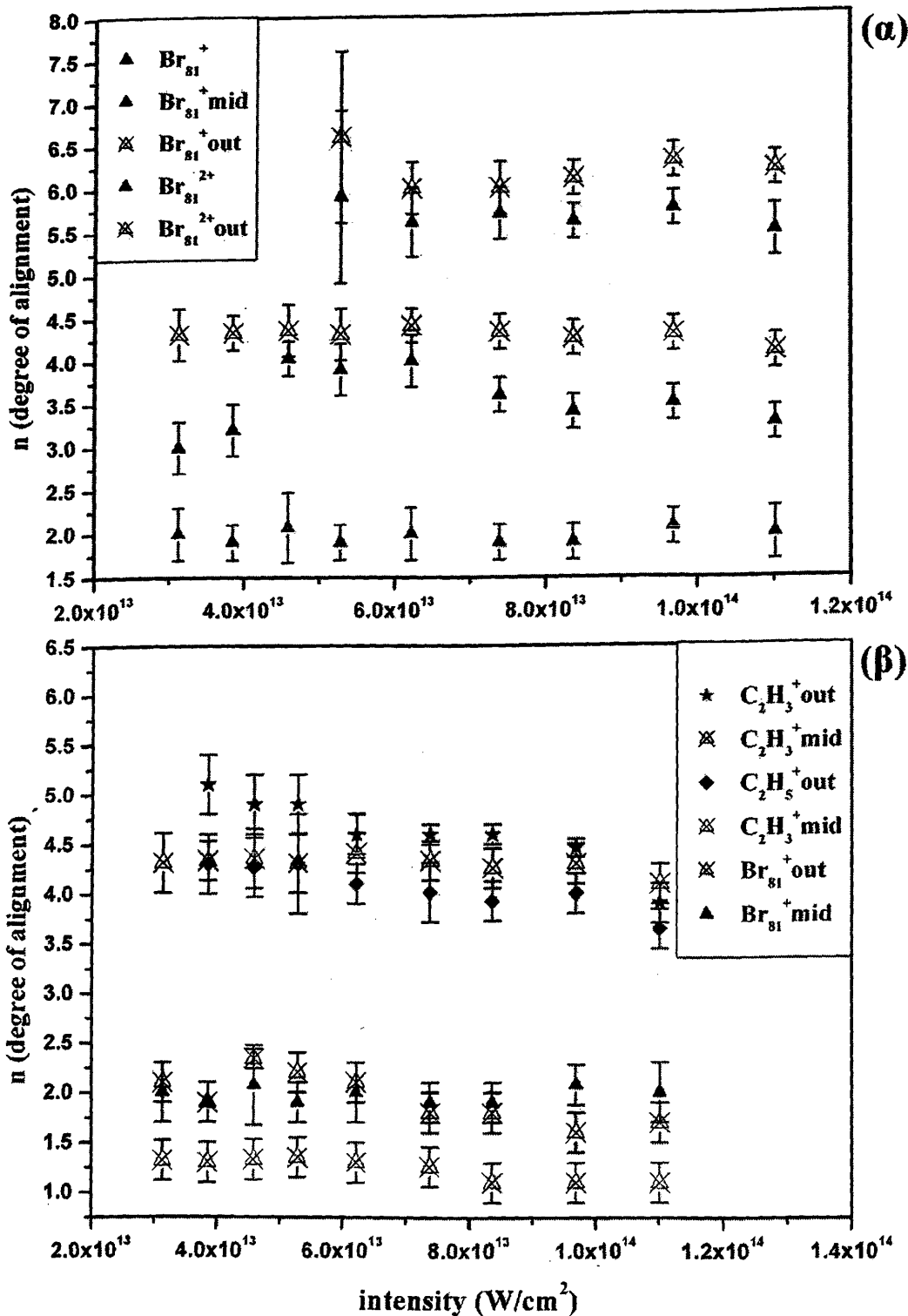
Το εύρος των γωνιακών κατανομών των θραυσμάτων  $Br_{mid}^+$ ,  $Br_{out}^+$  και  $Br_{out}^{2+}$  σε ένταση  $\sim 1.1 \times 10^{14} W/cm^2$  μετρήθηκε  $(102 \pm 5)^\circ$ ,  $(66 \pm 3)^\circ$  και  $(51 \pm 2)^\circ$ , αντίστοιχα (σχήμα 3.3.6). Οι τιμές του γωνιακού εύρους αντικατοπτρίζουν την ευθυγράμμιση των αντίστοιχων πατρικών ιόντων  $P^+$ ,  $[P^{2+}]$  και  $[P^{3+}]$  ως προς το πεδίο του laser πριν τη διάσπασή τους. Συνεπώς, διαπιστώνουμε ότι καθώς αυξάνεται η πολλαπλότητα των πατρικών ιόντων αυξάνεται και ο βαθμός ευθυγράμμισής τους. Ωστόσο, η σύγκριση των γωνιακών κατανομών των θραυσμάτων του  $P^+$  με αυτές των θραυσμάτων πολλαπλά φορτισμένων πατρικών ιόντων



κρίνεται επισφαλής, λόγω της μεγάλης διαφοράς στις κινητικές τους ενέργειες, η οποία συνεπάγεται μία αντίστοιχα μεγάλη διαφοροποίηση στις γωνίες αποδοχής του TOF για τα θραύσματα αυτά, όπως εξηγήσαμε αναλυτικά στο κεφάλαιο 1. Από την άλλη μεριά, η άμεση σύγκριση των κατανομών των  $\text{Br}_{\text{out}}^+$  και  $\text{Br}_{\text{out}}^{2+}$  οδηγεί με βεβαιότητα στο συμπέρασμα ότι ο βαθμός ευθυγράμμισης των πατρικών ιόντων αυξάνεται με την πολλαπλότητα του φορτίου τους. Ωστόσο, η παρατήρηση αυτή είναι δυνατό να ερμηνευθεί υπό όρους δυναμικής, αλλά, και γεωμετρικής ευθυγράμμισης και κατά συνέπεια δεν αποτελεί κριτήριο διάκρισης μεταξύ των δύο μηχανισμών.

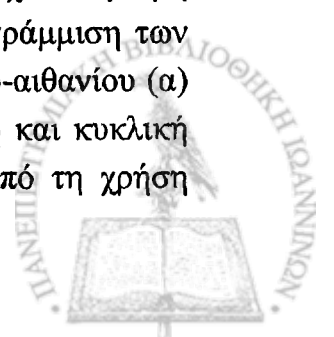
Προκειμένου να πιστοποιήσουμε το μηχανισμό ευθυγράμμισης μελετούμε την εξάρτηση του βαθμού ευθυγράμμισης “n” από την ένταση της ακτινοβολίας. Το σχετικό διάγραμμα παρουσιάζεται στο σχήμα 4.5.2. Διαπιστώνουμε ότι στην περιοχή εντάσεων όπου πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις ο βαθμός ευθυγράμμισης “n” και το γωνιακό εύρος των θραυσμάτων  $\text{Br}_{\text{out}}^+$  και  $\text{Br}_{\text{out}}^{2+}$  δεν εξαρτάται από την ένταση του laser, ενώ το ίδιο φαίνεται να ισχύει για τα αντίστοιχα μοριακά θραύσματα  $\text{C}_2\text{H}_5^+_{\text{out}}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3^+_{\text{out}}$ . Για παράδειγμα η τιμή του “n” του θραύσματος  $\text{C}_2\text{H}_5^+_{\text{out}}$  μειώνεται από  $4.3 \pm 0.3$  σε  $3.8 \pm 0.2$  για ένταση πεδίου laser  $3.8 \times 10^{13}$  σε  $1.1 \times 10^{14}$  W/cm<sup>2</sup>, ενώ οι αντίστοιχες τιμές του γωνιακού εύρους είναι  $63 \pm 3^\circ$  και  $67 \pm 2^\circ$ . Τα αποτελέσματα αυτά έρχονται σε αντίθεση με τις προβλέψεις του μοντέλου της Γεωμετρικής Ευθυγράμμισης, σύμφωνα με το οποίο η αύξηση της έντασης συνοδεύεται από την αύξηση του γωνιακού εύρους των κατανομών, καθώς και με την εμφάνιση ιοντικού σήματος σε κατακόρυφη διεύθυνση ως προς τον άξονα πόλωσης του laser. Αντιθέτως, τα παραπάνω πειραματικά αποτελέσματα βρίσκονται σε πλήρη συμφωνία με αυτά της μελέτης των Springate [2001] και Rosca-Pruna [2002 (α,β)] που αφορούν στη δυναμική ευθυγράμμιση διατομικών μορίων με παλμούς laser χρονικής διάρκειας ~ 3.5ps, όπου επίσης διαπιστώθηκε η ανεξαρτησία του γωνιακού εύρους των προϊόντων της έκρηξης Coulomb από την ένταση του πεδίου. Η ερμηνεία που εύλογα δόθηκε από τη συγκεκριμένη ερευνητική ομάδα στα συγκεκριμένα πειραματικά αποτελέσματα είναι η πραγματοποίηση της διαδικασίας της δυναμικής ευθυγράμμισης σε πολύ χαμηλότερες εντάσεις πεδίου πριν τον πολλαπλό ιονισμό των μορίων. Τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας είναι σε πλήρη συμφωνία με την προσέγγιση αυτή, η οποία φαίνεται να είναι συμβατή και με τα συμπεράσματα που διατυπώθηκαν με βάση τη μορφή των κορυφών  $\text{Br}_{\text{mid}}^+$  και  $\text{Br}_{\text{mid}}^{2+}$  για κάθετη πόλωση laser, οι οποίες προέρχονται από τη διάσπαση απλά φορτισμένων πατρικών ιόντων. Τέλος, όπως και στην περίπτωση του ιώδο-αιθανίου, το σταθερό γωνιακό εύρος των προϊόντων της έκρηξης Coulomb αποδεικνύει ότι η δυνατότητα ευθυγράμμισης των μορίων παύει κατά τον πολλαπλό ιονισμό τους, ο οποίος ακολουθείται από την ταχύτατη διασπαστική διαδικασία της έκρηξης Coulomb. Επομένως, κάτω από τις παρούσες συνθήκες ακτινοβολίας διαπιστώνεται η μηδενική συνεισφορά του μηχανισμού ευθυγράμμισης κατά τον πολλαπλό διασπαστικό ιονισμό (Post ionization alignment) των μορίων στη διαμόρφωση των χαρακτηριστικών των γωνιακών κατανομών των θραυσμάτων τους [Tong 2005, Huang 2006].





Σχήμα 4.5.2 Η εξάρτηση του βαθμού ευθυγράμμισης των θραυσμάτων του βρώμο-αιθανίου συναρτήσει της έντασης της ακτινοβολίας laser.

Πρέπει ωστόσο να σημειωθεί ότι η σταθερότητα του γωνιακού εύρους των κατανομών των ατομικών και μοριακών θραυσμάτων έχει διαπιστωθεί σε μία σχετικά μικρή περιοχή εντάσεων laser. Προκειμένου να επιβεβαιώσουμε τη Δυναμική ευθυγράμμιση των υπό μελέτη μορίων θα χρησιμοποιήσουμε ειδικά για την περίπτωση του βρώμο-αιθανίου (α) το κριτήριο σύγκρισης του ιοντικού σήματος που καταγράφεται για γραμμική και κυκλική πόλωση laser και (β) θα αξιοποιήσουμε τις δυνατότητες που προέρχονται από τη χρήση



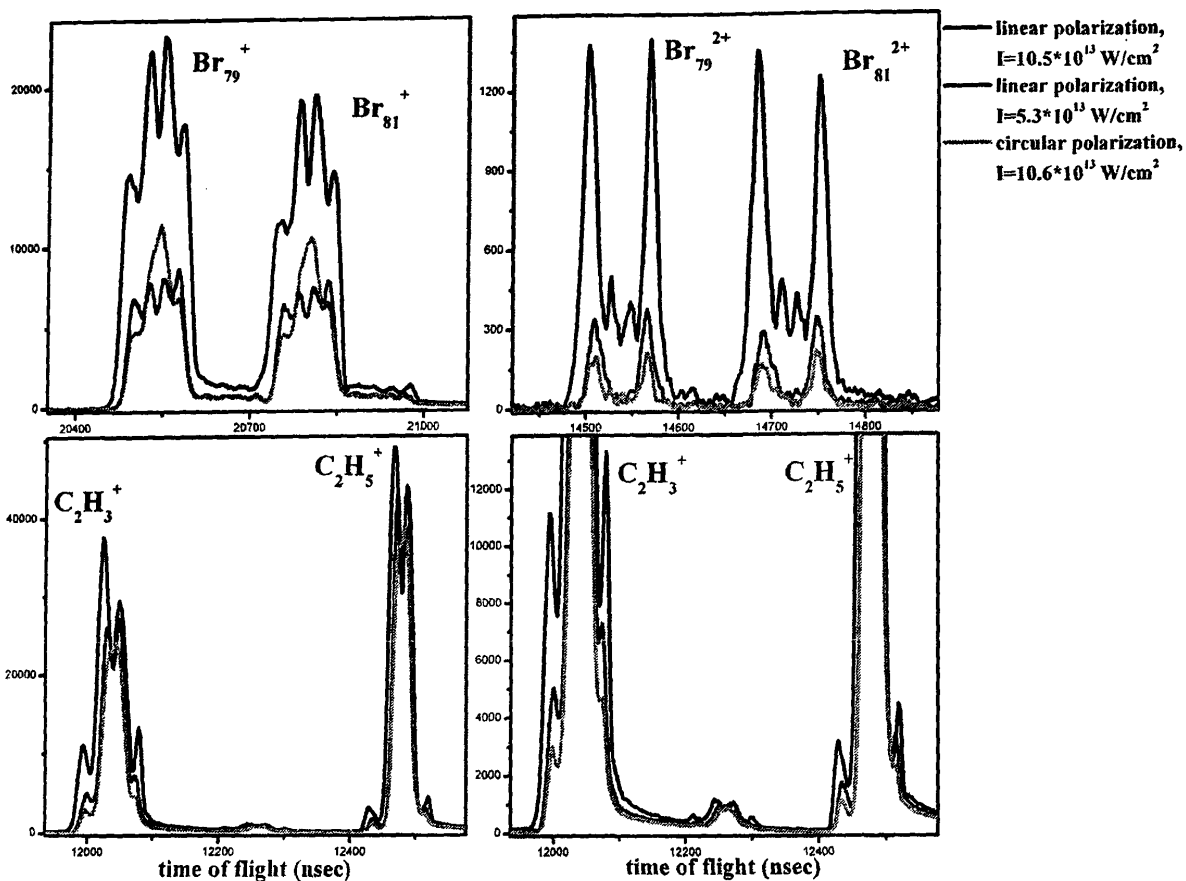
σφαιρικού κατόπτρου μικρής εστιακής απόστασης ( $f = 35\text{mm}$ ) προκειμένου να επεκτείνουμε τη μελέτη σε τιμές έντασης  $\sim 2.0 \times 10^{15} \text{W/cm}^2$ .

(α) Σύγκριση του ιοντικού σήματος που επάγεται για γραμμική και κυκλική πόλωση laser. Έχοντας προσεκτικά ρυθμίσει τη διεύθυνση της γραμμικής πόλωσης του laser έτσι ώστε να είναι παράλληλη προς τον άξονα ανίχνευσης και την ένταση του laser κυκλικής πόλωσης έτσι ώστε να είναι διπλάσια σε σχέση με αυτή της γραμμικής, καταγράφουμε τα φάσματα μάζας του βρώμο-αιθανίου, τα οποία παρουσιάζονται στο σχήμα 4.5.3.

Όπως έχει προαναφερθεί, για να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα από την εφαρμογή του συγκεκριμένου κριτηρίου απαιτείται η γωνία ανίχνευσης του TOF για τα υπό μελέτη θραύσματα να είναι μικρή, ενώ κατά την διαδικασία παραγωγής τους ο ιονισμός των αντίστοιχων πατρικών μορίων πρέπει να πραγματοποιείται μέσω διαδικασιών πεδίου (tunneling ionization, barrier suppression). Επειδή, η γωνία αποδοχής του φασματογράφου μάζας παίρνει μεγάλες τιμές για ιόντα μικρής κινητικής ενέργειας έπεται ότι τα θραύσματα μικρής κινητικής ενέργειας ( $\text{Br}^+_{\text{mid}}$  και  $\text{C}_2\text{H}_5^+_{\text{mid}}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3^+_{\text{mid}}$ ), τα οποία παράγονται από τη διάσπαση απλά φορτισμένων ή και ουδετέρων πατρικών μορίων δεν προσφέρονται για την εξαγωγή συμπερασμάτων στη βάση του συγκεκριμένου κριτηρίου. Οπότε, την απαίτηση για μικρή γωνία ανίχνευσης την ικανοποιούν μόνο τα θραύσματα της έκρηξης Coulomb ( $\text{Br}^+_{\text{out}}$ ,  $\text{Br}^{2+}_{\text{out}}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5^+_{\text{out}}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3^+_{\text{out}}$ ).

Από τη σύγκριση των κορυφών αυτών στα φάσματα γραμμικής (μαύρο χρώμα) και κυκλικής πόλωσης (πράσινο χρώμα) σε ένταση  $1.06 \times 10^{14} \text{W/cm}^2$  παρατηρούμε τη σημαντική μείωση του ιοντικού σήματος στη δεύτερη περίπτωση. Η παρατήρηση αυτή είναι ενδεικτική της συνεισφοράς διαδικασιών ιονισμού μέσω πεδίου. Διαφορετικά, αν ο ιονισμός ήταν μία διαδικασία πολυφωτονικής απορρόφησης θα περιμέναμε μικρή διαφοροποίηση του σήματος για τα δύο είδη πόλωσης, δεδομένης της χαμηλής συμμετρίας του βρωμο-αιθανίου. Επιπλέον, η συνεισφορά των διαδικασιών ιονισμού μέσω πεδίου μπορεί να ελεγχθεί από την σύγκριση των ελαχίστων εντάσεων που απαιτούνται για την παραγωγή του  $\text{Br}^{2+}$  για τα δύο είδη πόλωσης. Οι τιμές αυτές αναγράφονται στον πίνακα 4.5 Π1. Οι τιμές της απαιτούμενης έντασης για την παραγωγή των θραυσμάτων  $\text{Br}^{2+}_{\text{out}}$  και  $\text{Br}^{2+}_{\text{mid}}$  με laser κυκλικής πόλωσης είναι περίπου διπλάσιες (1.84~1.96) των αντίστοιχων τιμών για γραμμική πόλωση laser. Επομένως, απαιτείται το ίδιο ελάχιστο πλάτος ηλεκτρικού πεδίου για την παραγωγή των ιόντων αυτών, γεγονός που επιβεβαιώνει ότι ο ιονισμός πραγματοποιείται κυρίως μέσω διαδικασιών πεδίου.





Σχήμα 4.5.3 Η μορφή των κορυφών των ατομικών και μοριακών θραυσμάτων του βρώμο-αιθανίου για laser γραμμικής και κυκλικής πόλωσης.

Πίνακας 4.5 Π<sub>1</sub>. Οι τιμές της ελάχιστης απαιτούμενης έντασης laser για την καταγραφή των ιόντων βρωμίου από το μόριο του βρώμο-αιθανίου.

Ελάχιστη απαιτούμενη ένταση (W/cm <sup>2</sup> )	Br <sup>2+</sup> out	Br <sup>2+</sup> mid	Br <sup>+</sup>
Γραμμική πόλωση	$4.6 \times 10^{13}$	$5.0 \times 10^{13}$	$2.4 \times 10^{13}$
Κυκλική πόλωση	$8.5 \times 10^{13}$	$9.8 \times 10^{13}$	$< 4.8 \times 10^{13}$

Συνεπώς, η χρήση του κριτηρίου σύγκρισης του ιοντικού σήματος για τα δύο είδη πόλωσης κρίνεται ασφαλής τουλάχιστον για τα θραύσματα Br<sup>2+</sup><sub>out</sub>. Έτσι, μέσω της σύγκρισης της αφθονίας του ιοντικού σήματος διαπιστώνουμε ότι το σήμα του Br<sup>+</sup><sub>out</sub> που αντιστοιχεί σε γραμμική πόλωση laser (έντασης  $5.3 \times 10^{13}$  W/cm<sup>2</sup>) είναι κατά 1.5 φορές μεγαλύτερο από εκείνο για κυκλική πόλωση διπλάσιας έντασης ( $10.6 \times 10^{13}$  W/cm<sup>2</sup>). Ομοίως, για τις υπόλοιπες κορυφές (Br<sup>2+</sup><sub>out</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup><sub>out</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup><sub>out</sub>) το σήμα στη γραμμική πόλωση είναι περίπου 1.8 φορές μεγαλύτερο από αυτό στην κυκλική πόλωση. Οπότε, προκύπτει το αβίαστο συμπέρασμα ότι η μοριακή ευθυγράμμιση που διαπιστώνεται πειραματικά δια των γωνιακών κατανομών θα πρέπει να αποδοθεί σε δυναμική ευθυγράμμιση που επάγεται από το πεδίο του laser.



(β) Διεύθυνση της περιοχής εντάσεων laser: Τα φάσματα μάζας του βρώμο-αιθανίου που επάγονται από laser έντασης  $2.0 \times 10^{15} \text{W/cm}^2$ , για παράλληλη και κάθετη διεύθυνση πόλωσης ως προς τον άξονα ανίχνευσης, παρουσιάζονται στο σχήμα 4.5.4(a). Εκτός των κορυφών που παρατηρήθηκαν σε χαμηλότερες εντάσεις laser, στα φάσματα μάζας του σχήματος καταγράφηκαν ατομικά θραύσματα  $\text{Br}^{k+}$ , με  $k=1$  ως 5 και  $\text{C}^{m+}$ , με  $m=1$  ως 3. Για λόγους ευκρίνειας στο σχήμα 4.5.4(b) παρουσιάζονται σε μεγέθυνση οι μορφές των κορυφών μερικών θραυσμάτων  $\text{Br}^{k+}$ . Οι μέσες τιμές των κινητικών ενεργειών των κορυφών:  $\text{Br}_{79}^{+ \text{mid}}$ ,  $\text{Br}_{79}^{+ \text{out}}$  είναι  $(0.10 \pm 0.01) \text{eV}$  και  $(0.95 \pm 0.05) \text{eV}$ , αντίστοιχα. Επομένως, είναι ίδιες στα όρια του πειραματικού σφάλματος με αυτές που παρατηρήθηκαν σε ένταση  $\sim 1.1 \times 10^{14} \text{W/cm}^2$  με τη χρήση φακού και κατά συνέπεια ισχύουν τα όσα αναφέραμε για τους μηχανισμούς ιονισμού και διάσπασης στην αντίστοιχη ενότητα. Η μορφή των κορυφών για laser κάθετης πόλωσης ως προς τον άξονα του TOF αποδεικνύει ότι δεν παράγονται θραύσματα σε διεύθυνση κάθετη προς το πεδίο του laser, ακόμα και όταν η ένταση ακτινοβολίας αυξηθεί κατά δύο τάξεις μεγέθους σε σχέση με την απαιτούμενη για την καταγραφή τους. Το αποτέλεσμα αυτό ενισχύει το επιχείρημα ότι τα μόρια του βρωμο-αιθανίου έχουν ευθυγραμμισθεί κατά τα πρώτα χρονικά στάδια του παλμού του laser, και ενδεχομένως πριν τον απλό ιονισμό τους.

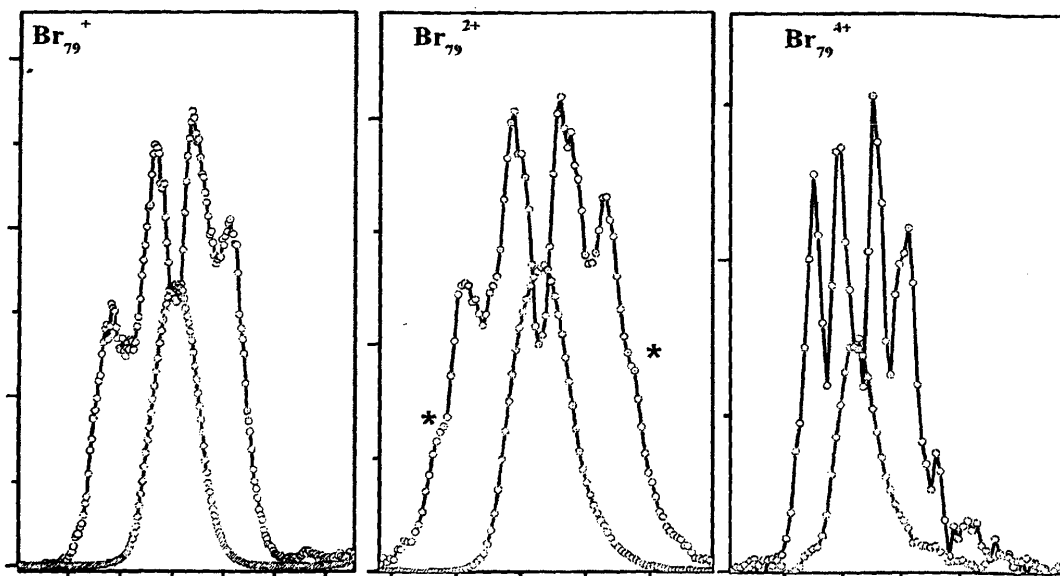
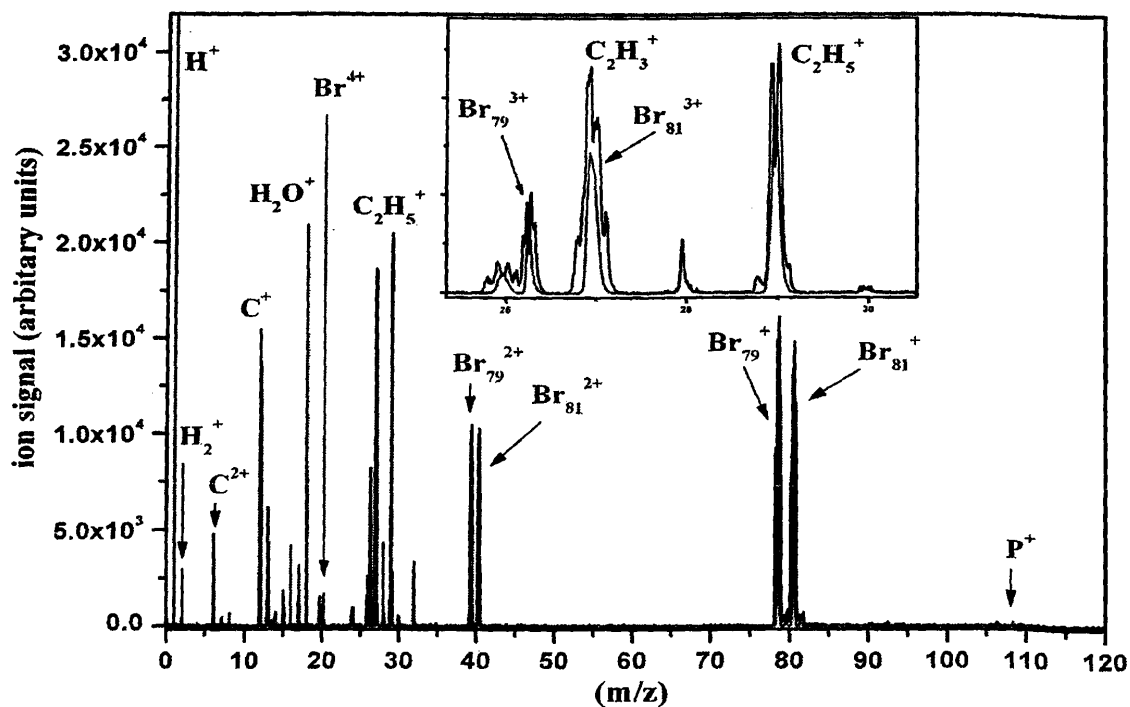
Διαφοροποίηση σε σχέση με τα αποτελέσματα με φακό μεγάλης εστιακής απόστασης παρουσιάζεται στην κορυφή του  $\text{Br}_{79}^{2+}$ , η οποία αποτελείται, κυρίως, από δύο ζεύγη  $\text{Br}_{79}^{2+ \text{mid}}$ ,  $\text{Br}_{79}^{2+ \text{out}}$  με κινητικές ενέργειες:  $(0.12 \pm 0.02) \text{eV}$  και  $(1.05 \pm 0.07) \text{eV}$ , οι οποίες είναι ίδιες με αυτές των αντίστοιχων απλά φορτισμένων ιόντων βρωμίου. Η ίδια παρατήρηση ισχύει για όλες τις πολλαπλότητες  $\text{Br}^{n+}$ , με  $n \geq 2$ , γεγονός που υποδεικνύει ότι οι κορυφές αυτές προέρχονται κυρίως από τον περαιτέρω ιονισμό των διαφόρων θραυσμάτων  $\text{Br}_{79}^{+}$  τα οποία παράγονται κατά την διάρκεια του παλμού laser (ladder switching). Ωστόσο, στη μορφή της κορυφής του  $\text{Br}_{79}^{2+}$  μπορούμε να διακρίνουμε θραύσματα τα οποία επισημαίνονται στο σχήμα με το σύμβολο “\*”, των οποίων η κινητική ενέργεια είναι ( $\sim 1.9 \text{eV}$ ) μεγαλύτερη της μέσης τιμής των θραυσμάτων  $\text{Br}_{79}^{+ \text{out}}$ . Επομένως, τα θραύσματα αυτά προέρχονται από την έκρηξη Coulomb πατρικών ιόντων υψηλότερης πολλαπλότητας, τα οποία στη συγκεκριμένη περίπτωση είναι τριπλά φορτισμένα μετασταθή πατρικά ιόντα ( $[\text{P}^{3+}]$ ). Σημειώνουμε ότι η συγκεκριμένη τιμή της κινητικής ενέργειας ταυτίζεται με αυτή που προσδιορίστηκε με τη χρήση φακού σε χαμηλότερες εντάσεις ακτινοβολίας.

Βέβαια, ο κύριος μηχανισμός παραγωγής πολλαπλά φορτισμένων  $\text{Br}^{n+}$  είναι ο περαιτέρω ιονισμός ατομικών θραυσμάτων βρωμίου. Για το λόγο αυτό οι γωνιακές κατανομές που καταγράφηκαν για τα πολλαπλά φορτισμένα θραυσμάτα  $\text{Br}^{n+ \text{mid}}$  και  $\text{Br}^{n+ \text{out}}$ , παρουσιάζονται όμοιες στα όρια του πειραματικού σφάλματος με αυτές των  $\text{Br}^{+ \text{mid}}$  και  $\text{Br}^{+ \text{out}}$ , αντίστοιχα (σχήμα 4.5.5). Ο βαθμός ευθυγράμμισης και το αντίστοιχο εύρος της κατανομής των θραυσμάτων  $\text{Br}^{n+ \text{out}}$  βρέθηκαν:  $n=4.0 \pm 0.2$  και  $\text{FWHM} = 66 \pm 3^\circ$ . Οι αντίστοιχες τιμές των ιόντων  $\text{Br}_{\text{out}}^{+}$  και  $\text{Br}_{\text{out}}^{2+}$  που προσδιορίστηκαν σε πολύ μικρότερες εντάσεις πεδίου  $\sim 6 \times 10^{13} \text{W/cm}^2$  με τη χρήση φακού είναι  $n=4.4 \pm 0.2$  ( $63 \pm 3^\circ$ ) και  $n=6.0 \pm 0.2$  ( $54 \pm 2^\circ$ ). Επομένως, η γωνιακή κατανομή του  $\text{Br}_{\text{out}}^{+}$  που προέρχεται από τη διάσπαση του διπλά φορτισμένου πατρικού ιόντος  $[\text{P}^{2+}]$  παρουσιάζει σταθερό γωνιακό εύρος, στα όρια του πειραματικού σφάλματος, για αύξηση της έντασης ακτινοβολίας κατά δύο σχεδόν τάξεις μεγέθους, γεγονός





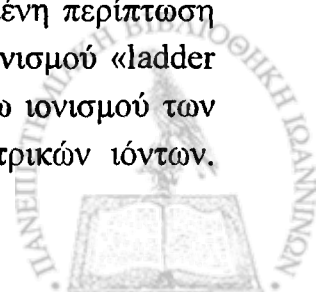
το οποίο επιβεβαιώνει τη δυναμική ευθυγράμμιση του βρώμο-αιθανίου από το πεδίο του laser.



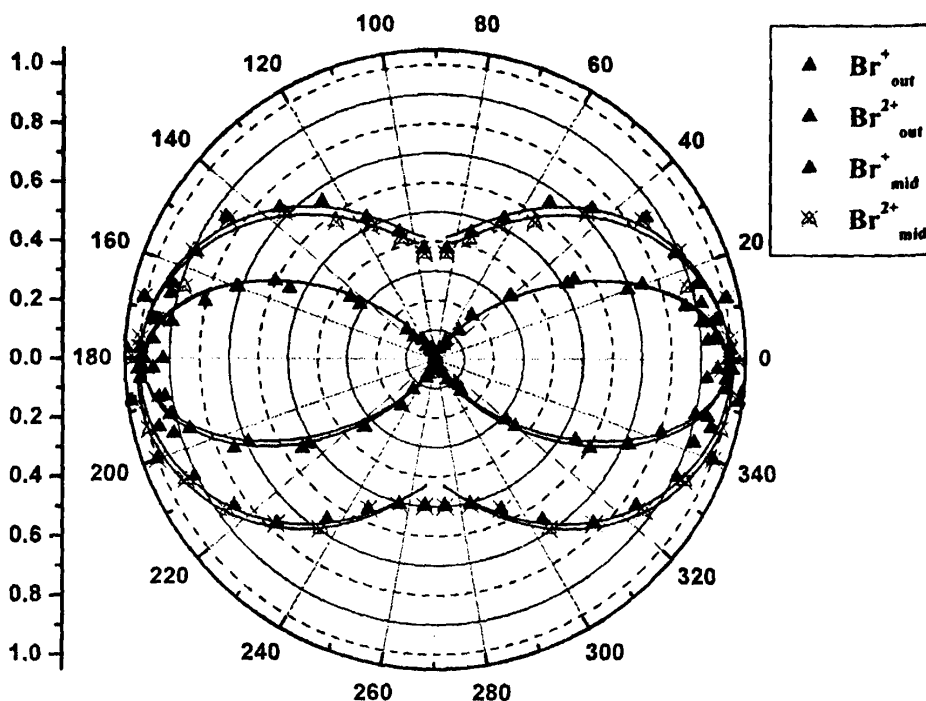
Σχήμα 4.5.4 (α) Τα φάσματα μάζας του βρώμο-αιθανίου επαγόμενα σε ένταση laser  $\sim 2 \times 10^{15} \text{W/cm}^2$  για παράλληλη (μαύρη γραμμή) και κάθετη (κόκκινη γραμμή) διεύθυνση του διανύσματος πόλωσης ως προς τον άξονα του TOF.

(β) Λεπτομέρεια των φασμάτων όπου φαίνεται η μορφή των κορυφών των ιόντων βρωμίου ( $\text{Br}^{+}$ ,  $\text{Br}^{2+}$ ,  $\text{Br}^{4+}$ ).

Από την άλλη μεριά, το γωνιακό εύρος της κορυφής  $\text{Br}_{\text{out}}^{2+}$  αυξάνεται κατά  $\sim 9^\circ$  για αντίστοιχη αύξηση της έντασης ακτινοβολίας. Το αποτέλεσμα αυτό εν γένει είναι ενδεικτικό της συνεισφοράς της γεωμετρικής ευθυγράμμισης. Ωστόσο, στην συγκεκριμένη περίπτωση εκτιμούμε ότι το αποτέλεσμα αυτό προέρχεται από τη συνεισφορά του μηχανισμού «ladder switching» στην παραγωγή θραυσμάτων  $\text{Br}_{\text{out}}^{2+}$ , δηλαδή μέσω του περαιτέρω ιονισμού των ιόντων  $\text{Br}_{\text{out}}^{+}$  που παράγονται κατά τη διάσπαση διπλά φορτισμένων πατρικών ιόντων.



Συνεπώς, η εφαρμογή των κριτηρίων ευθυγράμμισης προϋποθέτει την αναγνώριση των διαφόρων μηχανισμών ιονισμού και διάσπασης που συνεισφέρουν στην παραγωγή των υπό μελέτη θραυσμάτων προκειμένου να οδηγήσει σε ασφαλή συμπεράσματα.

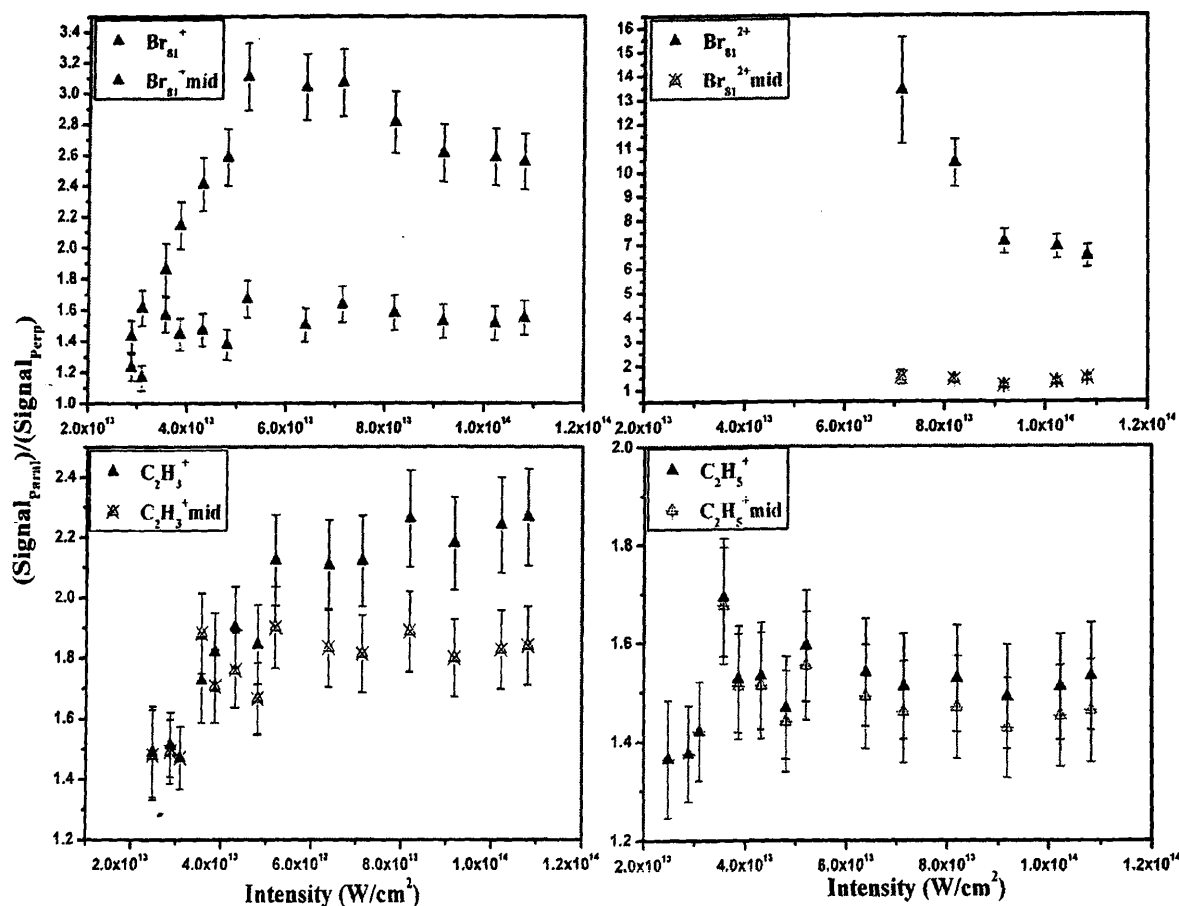


Σχήμα 4.5.5 Οι γωνιακές κατανομές των ιόντων βρωμίου που καταγράφονται κατά την αλληλεπίδραση του βρωμο-αιθανίου σε ένταση  $\sim 2.0 \times 10^{15} \text{W/cm}^2$ .

Το συμπέρασμα αυτό φαίνεται να υποστηρίζεται και από την παρατήρηση ότι η μοναδική κορυφή για την οποία παρατηρείται εξάρτηση του βαθμού ευθυγράμμισης από την ένταση του laser (σχήμα 4.5.2), είναι η κορυφή του  $\text{Br}^+$  η οποία περιέχει την συνεισφορά των διαφορετικών μηχανισμών ( $\text{Br}_{\text{mid}}^+$ ,  $\text{Br}_{\text{out}}^+$ ). Συγκεκριμένα, παρατηρούμε αύξηση του βαθμού ευθυγράμμισης, καθώς η ένταση του laser αυξάνεται από  $3 \times 10^{13}$  σε  $\sim 4.7 \times 10^{13} \text{W/cm}^2$ . Αντίστοιχη, συμπεριφορά παρουσιάζει ο λόγος του ιοντικού σήματος που καταγράφεται με το διάνυσμα πόλωσης παράλληλο ( $\text{Sign}_{\text{Paral}}$ ) προς το αντίστοιχο με το διάνυσμα πόλωσης κάθετο ( $\text{Sign}_{\text{Perp}}$ ) στον άξονα ανίχνευσης (άξονας TOF) συναρτήσεως της έντασης laser. Ο υπό συζήτηση λόγος ( $\text{Sign}_{\text{Paral}} / \text{Sign}_{\text{Perp}}$ ) παρουσιάζεται στο σχήμα 4.5.6 για διάφορα ατομικά και μοριακά θραύσματα. Παρατηρούμε ότι ο υπό εξέταση λόγος είναι σχεδόν ανεξάρτητος της έντασης για τα θραύσματα τα θραύσματα χαμηλής κινητικής ενέργειας ( $\text{C}_2\text{H}_5^+_{\text{mid}}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3^+_{\text{mid}}$ ,  $\text{Br}_{81}^{2+}_{\text{mid}}$ ,  $\text{Br}_{81}^+_{\text{mid}}$ ), γεγονός το οποίο ενδέχεται να οφείλεται στην περιορισμένη γωνιακή διακριτική ικανότητα του TOF για τα ιόντα αυτά. Σημαντική διαφοροποίηση παρατηρείται για τις κορυφές των ιόντων βρωμίου  $\text{Br}^+$ ,  $\text{Br}^{2+}$ . Ο υπό συζήτηση λόγος για το  $\text{Br}^{2+}$  καταγράφεται σε ένταση laser  $> 5.0 \times 10^{13} \text{W/cm}^2$ , η οποία είναι η ελάχιστη απαιτούμενη για την παραγωγή  $\text{Br}^{2+}_{\text{mid}}$  (πίνακας 3.3 Π3), και παρουσιάζει φθίνουσα εξάρτησή από την ένταση. Συνολικά, η εξάρτηση του λόγου των ιοντικών σημάτων ( $\text{Br}^+$ ,  $\text{Br}^{2+}$ ) για τις δύο διευθύνσεις πόλωσης (παράλληλη, κάθετη προς τον άξονα του TOF) υποδεικνύουν ότι η Δυναμική ευθυγράμμιση του βρώμο-αιθανίου είναι εφικτή σε εντάσεις πεδίου μικρότερες από



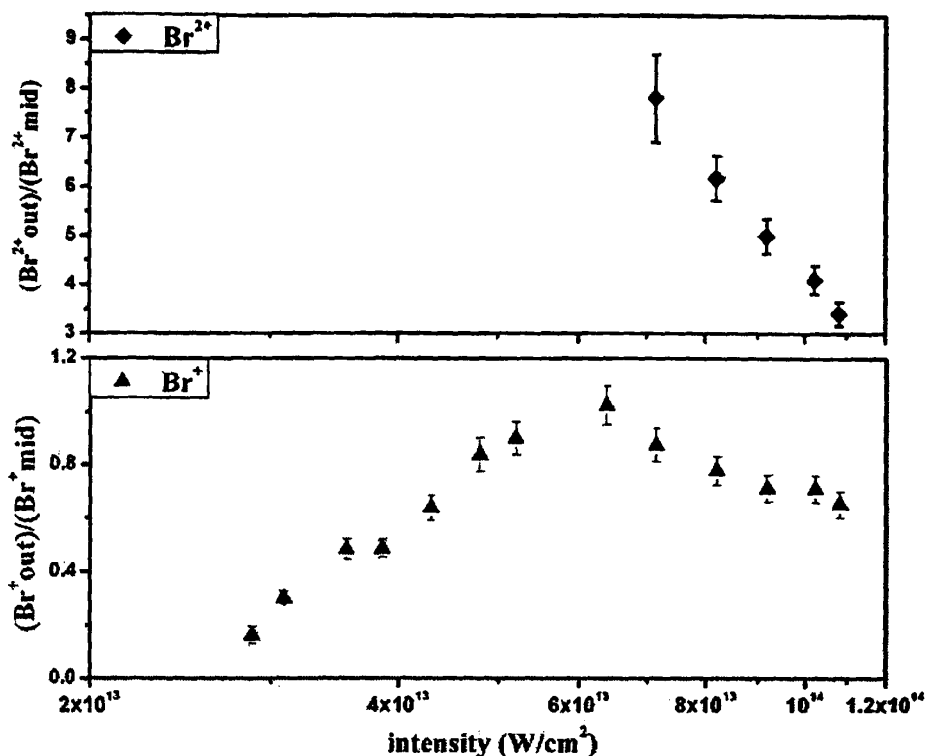
$5.0 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ , ενώ σε μεγαλύτερες εντάσεις καθίσταται κυρίαρχη η συνεισφορά του μηχανισμού της Γεωμετρικής ευθυγράμμισης.



Σχήμα 4.5.6 Ο λόγος  $S_{\text{ign}}(\text{parallel})/S_{\text{ign}}(\text{perpendicular})$  των ατομικών και μοριακών θραυσμάτων του βρώμο-αιθανίου συναρτήσει της έντασης ακτινοβολίας, όπου  $S_{\text{ign}}(\text{parallel})$  και  $S_{\text{ign}}(\text{perpendicular})$  το ιοντικό σήμα σε παράλληλη και κάθετη διεύθυνση του άξονα πόλωσης ως προς τον άξονα του TOF.

Ωστόσο, οι παραπάνω πειραματικές παρατηρήσεις για τα θραύσματα  $\text{Br}^+$  και  $\text{Br}^{2+}$  είναι δυνατό να ερμηνευθούν βάση της σχετικής συνεισφοράς των μηχανισμών απλής διάσπασης και έκρηξης Coulomb, που συνεισφέρουν στην παρατηρούμενη αφθονία των συγκεκριμένων ιόντων. Προκειμένου να αποδείξουμε τον παραπάνω ισχυρισμό, στο σχήμα 4.5.7 παρουσιάζουμε τη σχετική συνεισφορά των καναλιών διάσπασης για διάφορες εντάσεις της ακτινοβολίας laser γραμμικής πόλωσης, μέσω των λόγων  $(\text{Br}_{81}^+_{\text{out}}/\text{Br}_{81}^+_{\text{mid}})$  και  $(\text{Br}_{81}^{2+}_{\text{out}}/\text{Br}_{81}^{2+}_{\text{mid}})$ . Παρατηρούμε ότι ο λόγος  $(\text{Br}_{81}^+_{\text{out}})/(\text{Br}_{81}^+_{\text{mid}})$  παρουσιάζει παρόμοια συμπεριφορά με το λόγο  $(\text{Signal}_{\text{Paral}})/(\text{Signal}_{\text{Perp}})$  του  $\text{Br}_{81}^+$ . Συγκεκριμένα αυξάνεται μέχρι την τιμή έντασης  $\sim 5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$  και μειώνεται σε μεγαλύτερες εντάσεις πεδίου. Η αύξηση της σχετικής ποσότητας των θραυσμάτων των πολλαπλά φορτισμένων μορίων έναντι των απλά φορτισμένων με την αύξηση της έντασης είναι αναμενόμενη, αφού απαιτείται μεγαλύτερη ένταση για τον διπλό ιονισμό των μορίων έναντι του απλού ιονισμού αυτών. Το γεγονός ότι μέγεθος των κορυφών  $\text{Br}_{81}^+_{\text{out}}$  και  $\text{Br}_{81}^+_{\text{mid}}$  γίνεται περίπου ίδιο σε ένταση  $6 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$  οφείλεται στο ότι η συγκεκριμένη τιμή έντασης είναι μεγαλύτερη από την ένταση κορεσμού του απλού ιονισμού, καθώς και στο γεγονός ότι ανιχνεύεται κυρίως το ιοντικό σήμα που παράγεται στην πλέον εστιασμένη περιοχή της εστίας. Σε μεγαλύτερη ένταση laser ένα μέρος

των μορίων που αρχικά ιονίζονται διπλά [ $P^{2+}$ ], τροφοδοτώντας την κορυφή του  $Br_{81}^{+out}$ , ιονίζονται περαιτέρω (τριπλά) και στην συνέχεια διασπώνται παράγοντας  $Br_{81}^{2+out}$ . Σε αυτές τις συνθήκες έντασης το ιοντικό σήμα του  $Br_{81}^{2+}$  είναι μηδενικό για κάθετη πόλωση laser, αφού αποτελείται αποκλειστικά από θραύσματα  $Br_{81}^{2+out}$  τα οποία δεν καταγράφονται σε κάθετη διεύθυνση πόλωσης laser.



Σχήμα 4.5.7. Ο λόγος των θραυσμάτων  $Br^{+}$  και  $Br^{2+}$  του βρώμο-αιθανίου που προέρχονται από την έκρηξη coulomb προς τα αντίστοιχα που προέρχονται από τη διάσπαση απλά φορτισμένων πατρικών ιόντων σαν συνάρτηση της έντασης του laser.

Σε ακόμα μεγαλύτερη ένταση ακτινοβολίας ( $>5.0 \times 10^{13} W/cm^2$ ) το πεδίο γίνεται αρκετά ισχυρό ώστε να παράγει ιόντα  $Br_{81}^{2+mid}$ , αλληλεπιδρώντας με τα ατομικά ιόντα  $Br_{81}^{+mid}$  που ελευθερώνονται κατά τη διάρκεια του παλμού του laser. Η παραγωγή των συγκεκριμένων θραυσμάτων  $Br_{81}^{2+mid}$  τροφοδοτεί το σήμα που καταγράφεται στην κατακόρυφη πόλωση και κατά αυτό τον τρόπο ερμηνεύεται η μείωση του λόγου  $(Signal_{Paral}) / (Signal_{Perp})$  για τα διπλά φορτισμένα ιόντα Br.

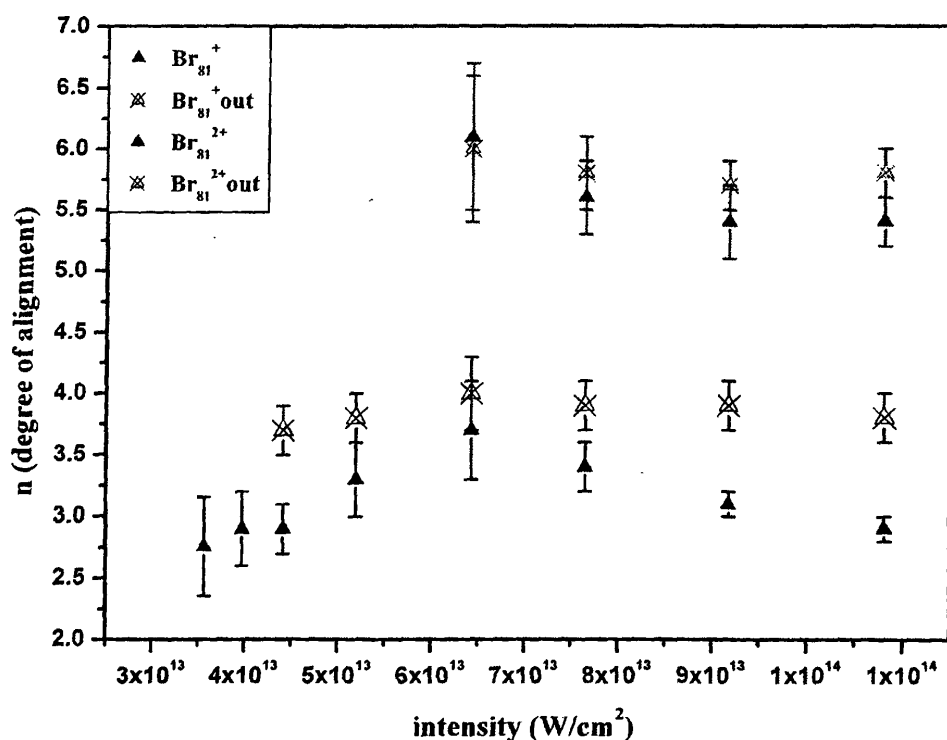
Επομένως, η εξάρτηση του λόγου  $(Signal_{Paral}) / (Signal_{Perp})$  των διαφόρων θραυσμάτων από την ένταση ακτινοβολίας δεν αντικατοπτρίζει απόλυτα την δυναμική ή γεωμετρική ευθυγράμμιση των μορίων, όπως είχε προταθεί από τους Banerjee *et al* [2001] και Rajgara [2007], όταν το συγκεκριμένο κριτήριο εφαρμόζεται στο σύνολο των ιοντικού σήματος και όχι στα επιμέρους κανάλια διάσπασης που συνεισφέρουν στην παραγωγή του. Εναλλακτικά, στην παρούσα εργασία η εξάρτηση από την ένταση ακτινοβολίας του υπό συζήτηση λόγου για τα ιόντα αλογόνου ερμηνεύεται σαν αποτέλεσμα της σχετικής συνεισφοράς των μηχανισμών που συμμετέχουν στην παραγωγή τους.



- **1-βρώμο-προπάνιο (1-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Br) και 1-βρώμο-βουτάνιο (1-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Br):** Αντίστοιχες μετρήσεις με την περίπτωση του βρώμο-αιθανίου πραγματοποιήθηκαν σε μεγαλύτερα μόρια τη σειράς των άλκυλο-βρωμιδίων. Ωστόσο, στη συγκεκριμένη περίπτωση η πειραματική μελέτη περιορίστηκε σε χαμηλές εντάσεις laser (χρήση φακού f= 250mm), στις οποίες πραγματοποιούνται οι διαδικασίες του πολύ-ηλεκτρονιακού διασπαστικού ιονισμού και της μοριακής ευθυγράμμισης, όπως αποδείχθηκε στην περίπτωση του βρώμο-αιθανίου. Σε συμφωνία με την περίπτωση του τελευταίου ο βαθμός ευθυγράμμισης των θραυσμάτων Br<sup>+</sup>, Br<sup>2+</sup> που παράγονται από τη διάσπαση των μορίων 1-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Br και 1-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Br αυξάνεται με την πολλαπλότητα του φορτίου των πατρικών μορίων από τα οποία προέρχονται.

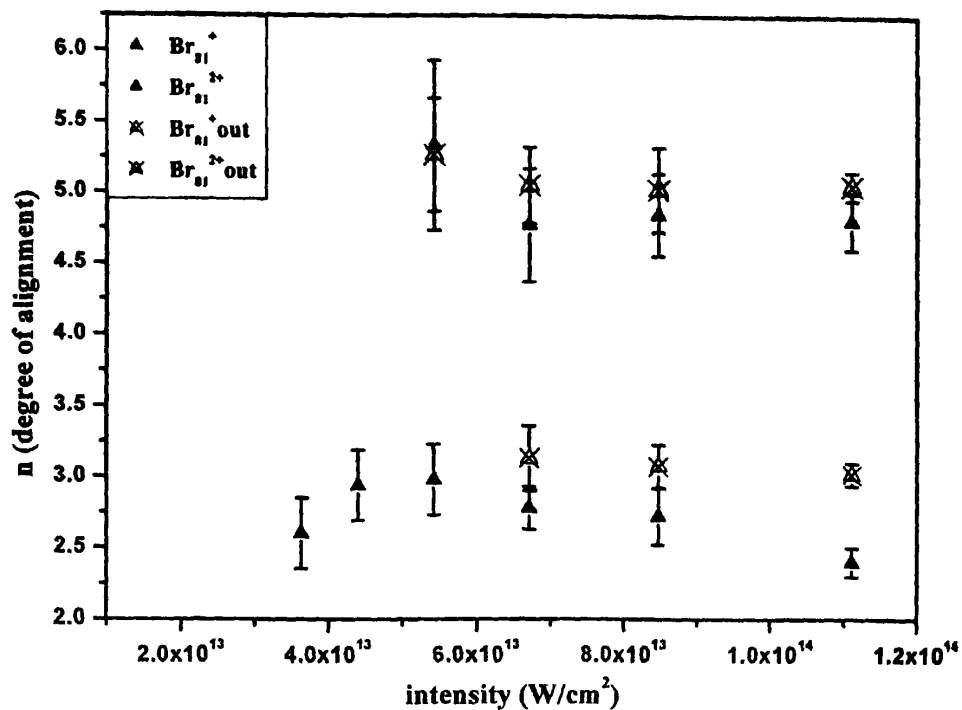
Ειδικότερα, σε ένταση  $1.1 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$  για το 1-βρώμο-προπάνιο το εύρος της κατανομής του Br<sub>mid</sub><sup>+</sup>, η οποία αντικατοπτρίζει την ευθυγράμμιση των απλά φορισμένων πατρικών μορίων P<sup>+</sup> μετρήθηκε  $(102 \pm 8)^\circ$ . Οι γωνιακές κατανομές των Br<sub>out</sub><sup>+</sup> και Br<sub>out</sub><sup>2+</sup> αντικατοπτρίζουν την ευθυγράμμιση των αντίστοιχων διπλά ([P<sup>2+</sup>]) και πολλαπλά φορισμένων ([P<sup>n+</sup>], με n≥3) πατρικών ιόντων. Το εύρος της κατανομής του Br<sub>out</sub><sup>+</sup> μετρήθηκε  $(67 \pm 2)^\circ$ , ενώ η αντίστοιχη τιμή για το Br<sub>out</sub><sup>2+</sup> μετρήθηκε  $(55 \pm 2)^\circ$ . Οι αντίστοιχες τιμές του εύρους των κατανομών του 1-βρώμο-βουτανίου σε ένταση  $1.1 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$  είναι:  $(130 \pm 10)^\circ$  για το Br<sub>mid</sub><sup>+</sup>,  $(75 \pm 2)^\circ$  για το Br<sub>out</sub><sup>+</sup> και  $(59 \pm 2)^\circ$  για το Br<sub>out</sub><sup>2+</sup>.

Η εξάρτηση του βαθμού ευθυγράμμισης των θραυσμάτων των μορίων παρουσιάζεται στα σχήματα 4.5.8-9, ενώ στα σχήματα 4.5.10-11, παρουσιάζεται ο λόγος του ιοντικού σήματος για παράλληλη πόλωση του laser ως προς το αντίστοιχο για κάθετη πόλωση ως προς τον άξονα ανίχνευσης.

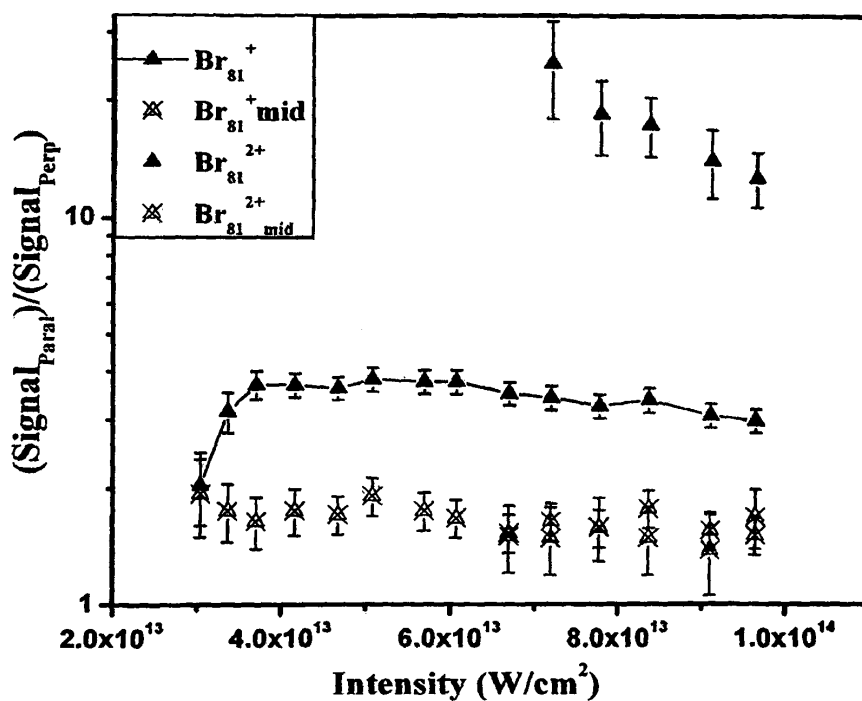


Σχήμα 4.5.8: Η εξάρτηση του βαθμού ευθυγράμμισης των θραυσμάτων του 1-βρώμο-προπανίου συναρτήσει της έντασης της ακτινοβολίας laser.

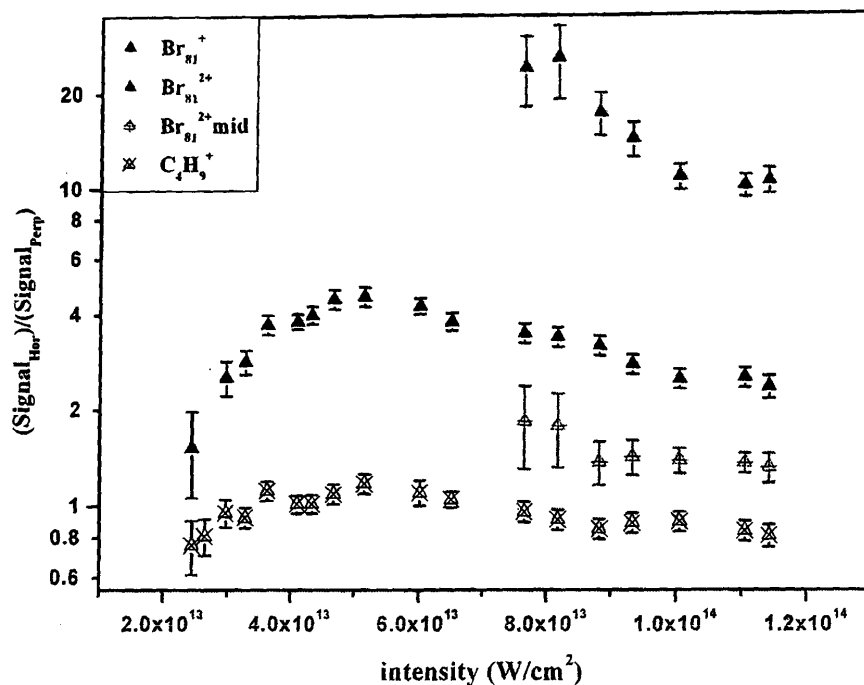




Σχήμα 4.5.9: Η εξάρτηση του βαθμού ευθυγράμμισης των θραυσμάτων του 1-βρώμο-βοτανίου συναρτήσει της έντασης της ακτινοβολίας laser.



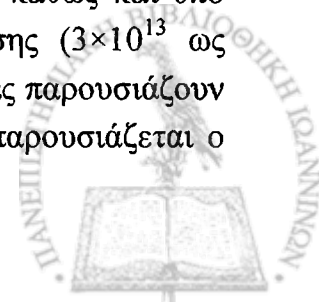
Σχήμα 4.5.10: Ο λόγος  $S_{\text{ign}}(\text{parallel})/S_{\text{ign}}(\text{perpendicular})$  των ατομικών και μοριακών θραυσμάτων του 1-βρώμο-προπανίου συναρτήσει της έντασης ακτινοβολίας, όπου  $S_{\text{ign}}(\text{parallel})$  και  $S_{\text{ign}}(\text{perpendicular})$  το ιοντικό σήμα σε παράλληλη και κάθετη διεύθυνση του άξονα πόλωσης ως προς τον άξονα του TOF.



Σχήμα 4.5.11: Ο λόγος  $S_{\text{ign}}(\text{parallel})/S_{\text{ign}}(\text{perpendicular})$  των ατομικών και μοριακών θραυσμάτων του 1-βρώμο-βουτανίου συναρτήσει της έντασης ακτινοβολίας, όπου  $S_{\text{ign}}(\text{parallel})$  και  $S_{\text{ign}}(\text{perpendicular})$  το ιοντικό σήμα σε παράλληλη και κάθετη διεύθυνση του άξονα πόλωσης ως προς τον άξονα του TOF.

Ο βαθμός ευθυγράμμισης των θραυσμάτων χαμηλής κινητικής ενέργειας δεν περιλαμβάνεται στα σχήματα, διότι η συνάρτηση προσαρμογής που χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό του γωνιακού εύρους δεν περιγράφει ικανοποιητικά τα πειραματικά σημεία των κατανομών αυτών, λόγω του μεγάλου γωνιακού εύρους αυτών. Ωστόσο, μία εκτίμηση του γωνιακού τους εύρους δόθηκε όπως είδαμε νωρίτερα. Μάλιστα, αναφέρουμε ότι η τιμή του εύρους δεν παρουσιάζει σαφή εξάρτηση ως προς την ένταση της ακτινοβολίας, χωρίς ωστόσο να εξάγουμε κάποιο συμπέρασμα από αυτό το αποτέλεσμα, λόγω της κακής γωνιακής διακριτικής ικανότητας του φασματογράφου μάζας για τα ιόντα χαμηλής κινητικής ενέργειας. Από την παρατήρηση των σχημάτων 4.5.8 και 9 διαπιστώνουμε ότι ο βαθμός ευθυγράμμισης των θραυσμάτων  $\text{Br}_{\text{out}}^+$  και  $\text{Br}_{\text{out}}^{2+}$ , που προέρχονται από την έκρηξη Coulomb πολλαπλά φορτισμένων πατρικών ιόντων δεν εξαρτάται από την ένταση του laser, σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της διεξοδικής μελέτης του βρωμο-αιθανίου. Τα αποτελέσματα αυτά είναι ενδεικτικά της δυναμικής ευθυγράμμισης των άλκυο-βρωμιδίων, η οποία πραγματοποιείται κατά τα πρώτα χρονικά στάδια του παλμού laser και ολοκληρώνεται με τη διάσπαση των διπλά φορτισμένων πατρικών ιόντων.

Σημαντική εξάρτηση του εύρους από την ένταση της ακτινοβολίας διαπιστώνουμε για τα θραύσματα  $\text{Br}^+$  στην περίπτωση του 1- $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$ . Παρόμοια, συμπεριφορά ως προς την ένταση παρουσιάζει και ο λόγος του ιοντικού σήματος του  $\text{Br}^+$  που καταγράφεται για παράλληλη και κάθετη πόλωση του laser ως προς τον άξονα ανίχνευσης. Επιγραμματικά αναφέρουμε ότι ο βαθμός ευθυγράμμισης του  $\text{Br}^+$  ειδικά για το 1- $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$ , καθώς και υπό συζήτηση λόγος για το  $\text{Br}^+$  αυξάνονται σημαντικά στην περιοχή έντασης ( $3 \times 10^{13}$  ως  $4.5 \times 10^{13} \text{W/cm}^2$ ). Για μεγαλύτερες τιμές εντάσεων οι υπό συζήτηση ποσότητες παρουσιάζουν φθίνουσα εξάρτηση ως προς την ένταση. Η τιμή της έντασης στην οποία παρουσιάζεται ο



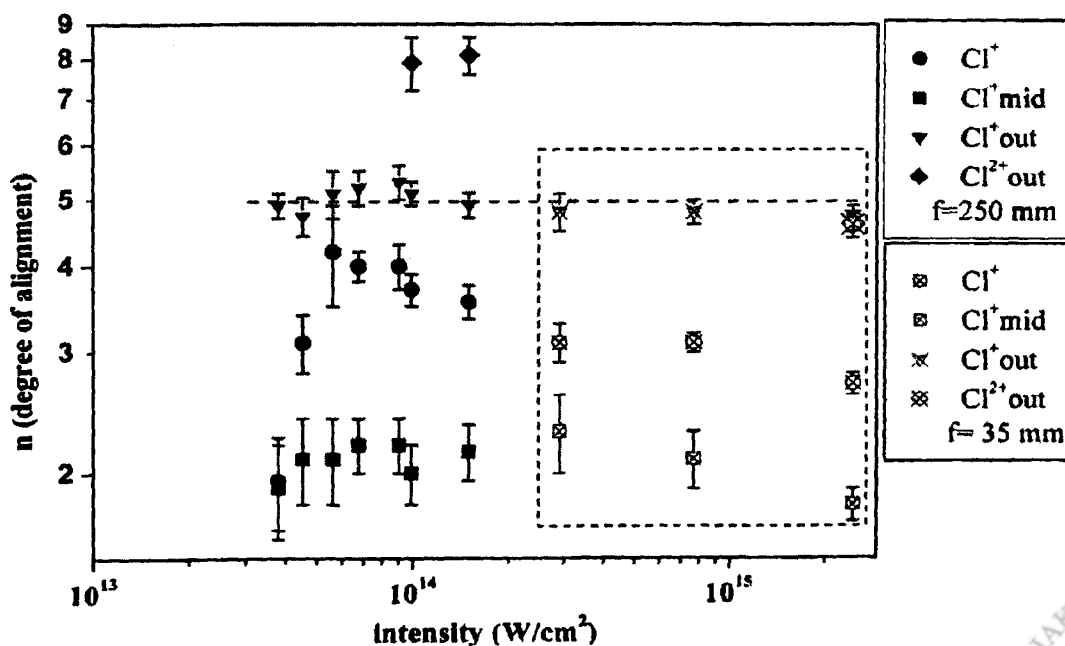
κορεσμός και στη συνέχεια η φθίνουσα εξάρτηση του λόγου ( $\text{Sign}_{\text{Para}}/\text{Sign}_{\text{Perp}}$ ) ως προς αυτή καθορίζεται από την απαιτούμενη ένταση για την παραγωγή  $\text{Br}^{2+}_{\text{out}}$  σε συμφωνία με τα αντίστοιχα αποτελέσματα για το μόριο του βρώμο-αιθανίου.

#### 4.6. Αλληλεπίδραση άλκυλο-χλωριδίων ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ , $1\text{-C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ , $1\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ ) με ισχυρά πεδία laser χρονικής διάρκειας 35 ps, μήκους κύματος 1064 nm.

Τα πειραματικά αποτελέσματα για τα μόρια της σειράς των άλκυλο-χλωριδίων βρίσκονται σε πλήρη συμφωνία με αυτά για τα αντίστοιχα άλκυλο-βρωμίδια. Για το λόγο αυτό τα αποτελέσματα περιγράφονται συνοπτικά και ακολουθώντας παρόμοια δομή με αυτή του προηγούμενου υποκεφαλαίου. Αρχικά θα αναφερθούμε στα αποτελέσματα της διεξοδικής μελέτης της ευθυγράμμισης του χλώρο-αιθανίου, η οποία περιλαμβάνει την καταγραφή των γωνιακών κατανομών των θραυσμάτων  $\text{Cl}^+$ ,  $\text{Cl}^{2+}$  και  $[\text{P-Cl}]^+$  σε ευρεία περιοχή έντασης ακτινοβολίας, καθώς και τη σύγκριση του παραγόμενου ιοντικού σήματος για διαφορετικά είδη πόλωσης (γραμμική-κυκλική).

Σε συμφωνία με τα μέχρι τώρα αποτελέσματα το εύρος των γωνιακών κατανομών των διαφόρων θραυσμάτων Cl του χλώρο-αιθανίου μειώνεται καθώς αυξάνεται η πολλαπλότητα του φορτίου των πατρικών ιόντων από τα οποία προέρχονται. Συγκεκριμένα, το εύρος των γωνιακών κατανομών των  $\text{Cl}_{\text{mid}}^+$ ,  $\text{Cl}_{\text{out}}^+$  και  $\text{Cl}_{\text{out}}^{2+}$  σε ένταση  $1.1 \times 10^{14} \text{W/cm}^2$  μετρήθηκε  $(90 \pm 3)^\circ$ ,  $(58.4 \pm 2)^\circ$  και  $(47 \pm 2)^\circ$ , αντίστοιχα.

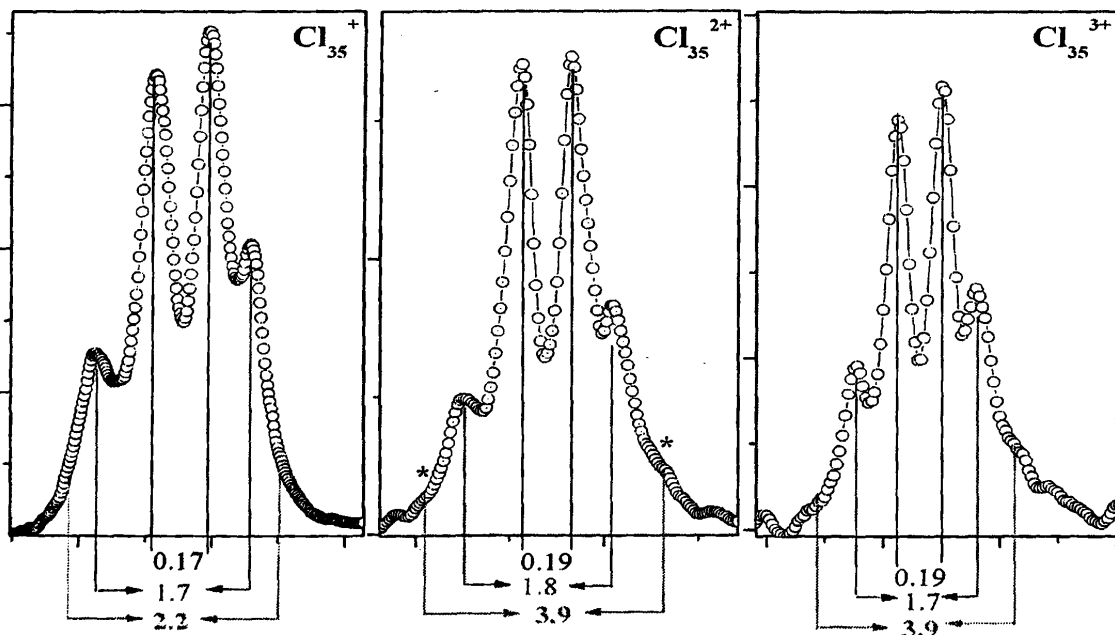
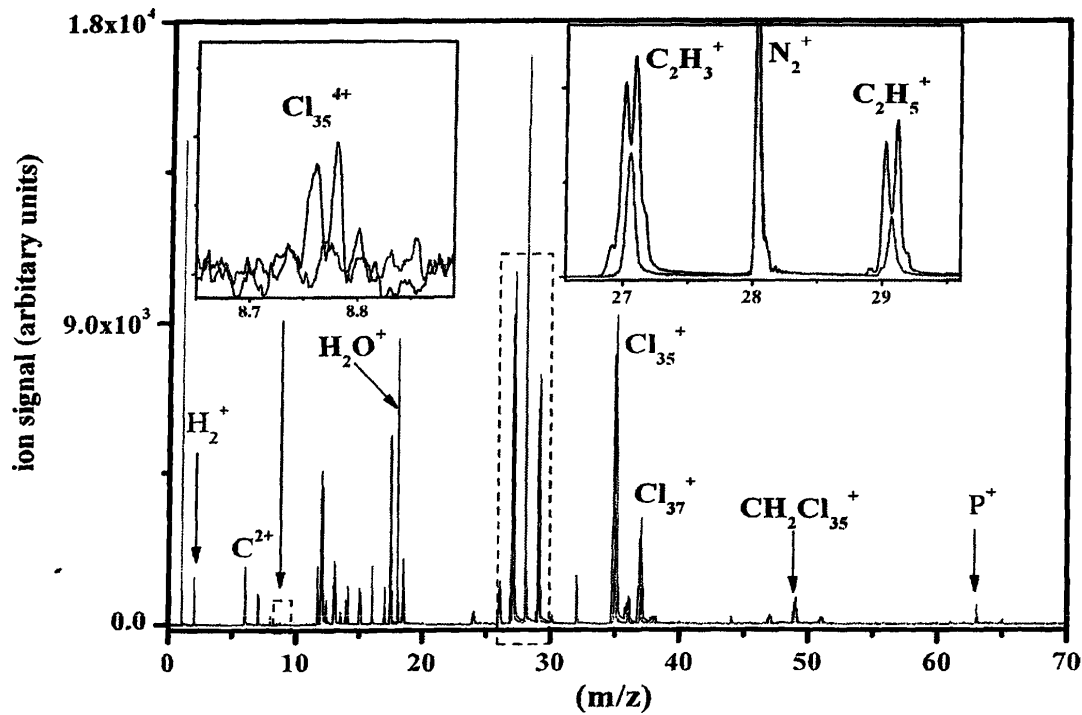
Στο σχήμα 4.6.1 παρουσιάζεται ο βαθμός ευθυγράμμισης “n” των γωνιακών κατανομών συναρτήσει της έντασης της ακτινοβολίας. Το συγκεκριμένο γράφημα περιλαμβάνει μετρήσεις που έχουν πραγματοποιηθεί με φακό ( $< 2 \times 10^{14} \text{W/cm}^2$ ) και κάτοπτρο ( $> 3 \times 10^{14} \text{W/cm}^2$ ). Διαπιστώνουμε ότι το εύρος των κατανομών του  $\text{Cl}_{\text{out}}^+$  που προέρχεται από την έκρηξη Coulomb του  $[\text{P}^{2+}]$  είναι ανεξάρτητο της έντασης ακτινοβολίας στην περιοχή τιμών που πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις.





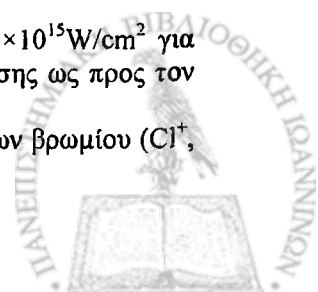
Σχήμα 4.6.1. Η εξάρτηση του βαθμού ευθυγράμμισης των θραυσμάτων του χλώρο-αιθανίου συναρτήσει της έντασης της ακτινοβολίας laser.

Η πειραματική αυτή διαπίστωση αποτελεί απόδειξη της δυναμικής ευθυγράμμισης του χλώρο-αιθανίου, η οποία πραγματοποιείται κατά τη διάρκεια του παλμού laser, σε σχετικά χαμηλές εντάσεις σε συμφωνία με τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν για τα άλκυλοβρωμίδια. Στο ίδιο συμπέρασμα συνηγορεί και η απλή μορφή των κορυφών  $Cl^{k+}$ , με  $k=1$  ως 4 που παρατηρούνται στα φάσματα μάζας του  $C_2H_5Cl$  που επάγονται από ένταση ακτινοβολίας  $\sim 2 \times 10^{15} W/cm^2$  (σχήμα 4.6.2). Στο ίδιο σχήμα

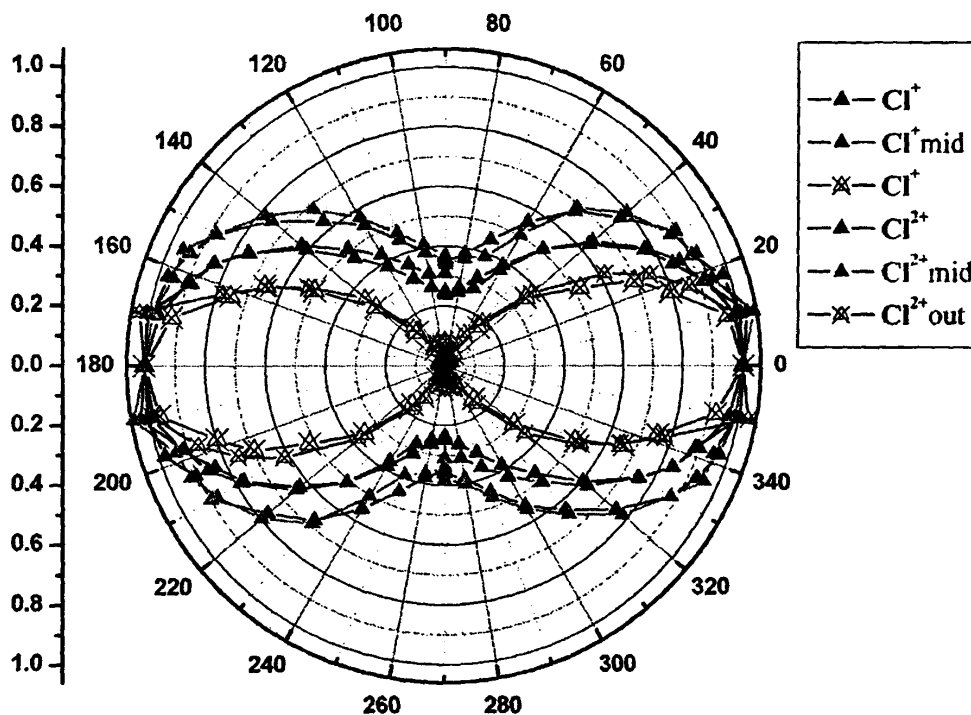


Σχήμα 4.6.2. (α) Τα φάσματα μάζας του χλώρο-αιθανίου επαγόμενα σε ένταση laser  $\sim 1.5 \times 10^{15} W/cm^2$  για παράλληλη (μαύρη γραμμή) και κάθετη (κόκκινη γραμμή) διεύθυνση του διανύσματος πόλωσης ως προς τον άξονα του TOF.

(β) Λεπτομέρεια των φασμάτων όπου φαίνεται η μορφή των κορυφών των ιόντων βρωμίου ( $Cl^+$ ,  $Cl^{2+}$ ,  $Cl^{4+}$ ).



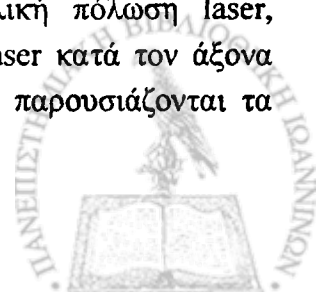
παρουσιάζεται σε μεγέθυνση η μορφή των κορυφών των ιόντων χλωρίου καθώς και οι τιμές των κινητικών ενεργειών τους. Οι κινητικές ενέργειες των θραυσμάτων  $Cl^+$  που προέρχονται από τη διάσπαση απλά ( $Cl^+_{mid}$ ) και διπλά ( $Cl^+_{out}$ ) φορτισμένων πατρικών ιόντων βρίσκονται σε λογική συμφωνία με αυτές που καταγράφηκαν με φακό σε χαμηλότερες εντάσεις laser. Όσον αφορά τα ιόντα  $Cl^{2+}$  και  $Cl^{3+}$  οι μέσες τιμές των κινητικών ενεργειών των δύο κυρίαρχων συνιστωσών ταυτίζονται με αυτές των αντίστοιχων συνιστωσών του  $Cl^+$ . Επομένως, τα θραύσματα  $Cl^{k+}$ , με  $k \geq 2$  προέρχονται κυρίως από τον περαιτέρω ιονισμό των θραυσμάτων  $Cl^+$ , τα οποία παράγονται από την άμεση διάσπαση απλά και διπλά φορτισμένων πατρικών ιόντων. Ωστόσο, από τις τιμές των κινητικών ενεργειών των ιόντων  $Cl^{k+}$ , με  $k \geq 2$  διαπιστώνεται η συνεισφορά ενός επιπλέον καναλιού διάσπασης, αυτού της έκρηξης Coulomb ενός τριπλά φορτισμένου πατρικού ιόντος. Τα όσα περιγράφηκαν την τελευταία παράγραφο επιβεβαιώνονται από την ταύτιση των γωνιακών κατανομών των ιόντων  $Cl^{k+}_{mid}$  και  $Cl^{k+}_{out}$  με  $k=1$  ως 2 (σχήμα 4.6.3).



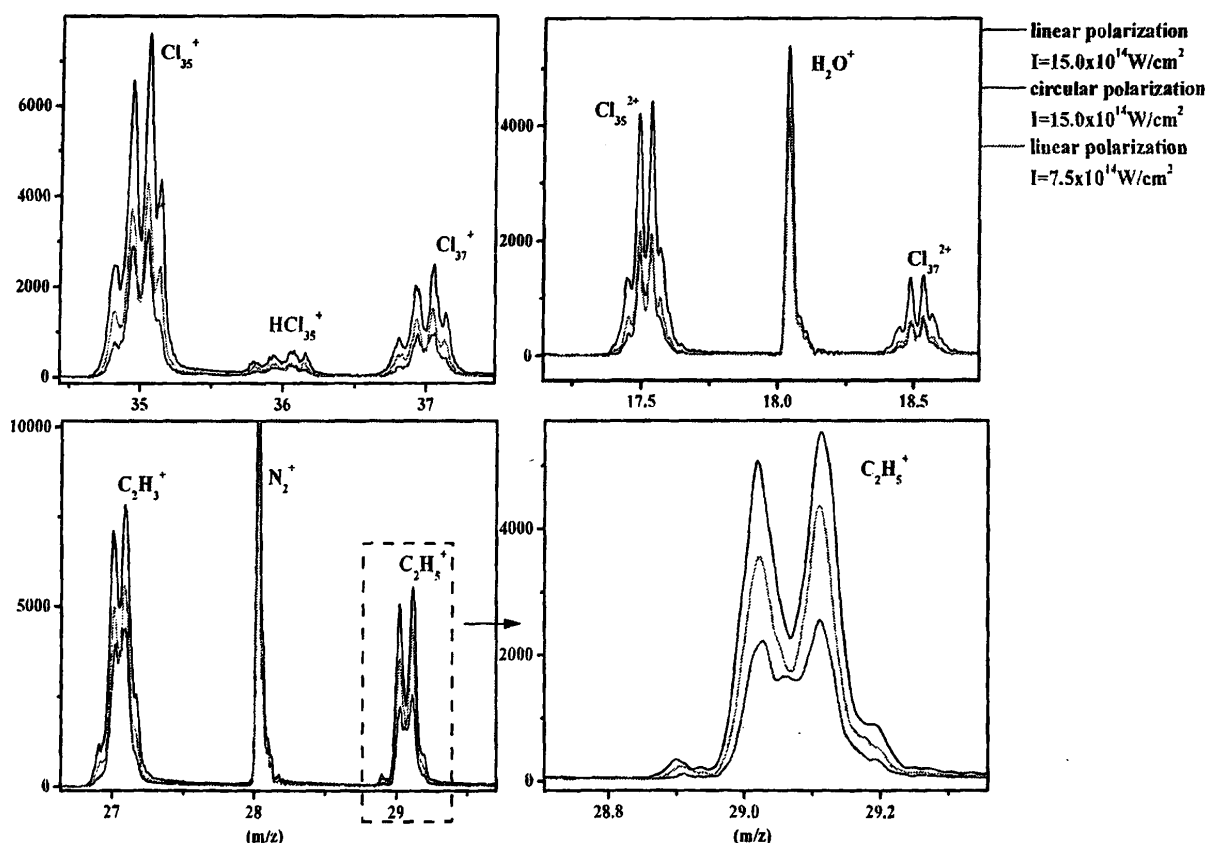
Σχήμα 4.6.3. Οι γωνιακές κατανομές των ιόντων χλωρίου που καταγράφονται κατά την αλληλεπίδραση του χλώρο-αιθανίου σε ένταση  $\sim 2.0 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$ .

Η εξάρτηση του εύρους των κατανομών των ιόντων  $Cl^+$  και  $Cl^{2+}$  από την ένταση της ακτινοβολίας είναι παρόμοια με αυτή που καταγράφηκε για τα αντίστοιχα ιόντα του βρώμο-αιθανίου. Όπως, εξηγήσαμε νωρίτερα η μορφή των γραφημάτων δεν αντικατοπτρίζει απόλυτα τη δυναμική ή γεωμετρική ευθυγράμμιση των μορίων, αλλά εξαρτάται από τη σχετική συνεισφορά των διαφόρων μηχανισμών ιονισμού και διάσπασης.

Τέλος, η ευθυγράμμιση του χλώρο-αιθανίου ελέγχθηκε πειραματικά με βάση το κριτήριο σύγκρισης του ιονικού σήματος για γραμμική και κυκλική πόλωση laser, κατάλληλης έντασης ώστε η συνιστώσα του ηλεκτρικού πεδίου του laser κατά τον άξονα ανίχνευσης να είναι ίδια για τα δύο είδη πόλωσης. Στο σχήμα 4.5.4 παρουσιάζονται τα



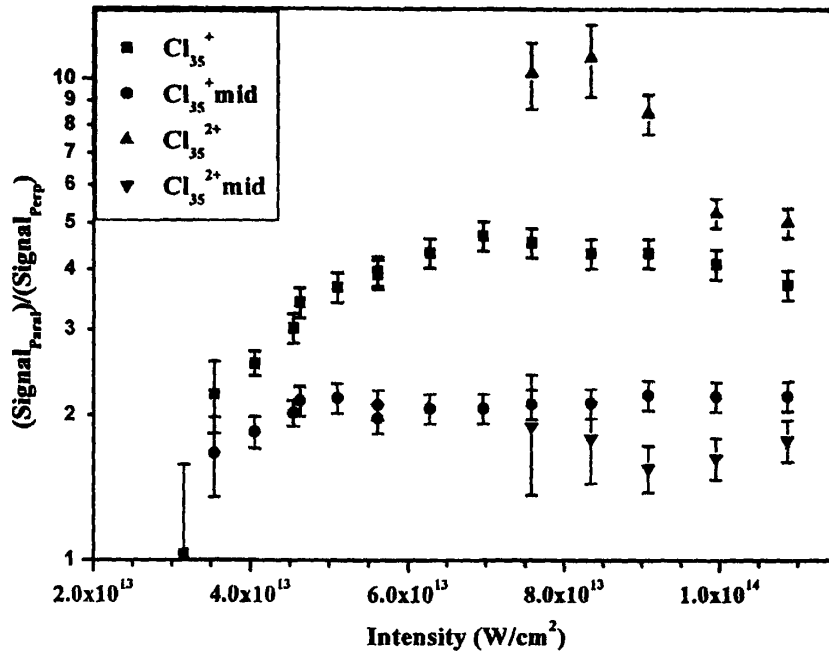
θραύσματα του χλώρο-αιθανίου για διαφορετικές εντάσεις laser. Όπως έχει αναφερθεί ήδη, η εφαρμογή του συγκεκριμένου κριτηρίου οδηγεί σε ασφαλή συμπεράσματα υπό την προϋπόθεση ότι ο ιονισμός πραγματοποιείται μέσω διαδικασιών πεδίου. Η προϋπόθεση αυτή φαίνεται να πληρείται για τα θραύσματα  $\text{Cl}^{2+}$  και  $\text{Cl}^{3+}$ , δεδομένου ότι οι τιμές των ελαχίστων απαιτούμενων εντάσεων για κυκλική πόλωση laser ( $(5.3 \pm 0.6) \times 10^{14}$  και  $(22.8 \pm 0.6) \times 10^{14} \text{W/cm}^2$ , αντίστοιχα) είναι περίπου διπλάσιες των τιμών για γραμμική πόλωση laser ( $(2.5 \pm 0.2) \times 10^{14}$  και  $(12.3 \pm 0.4) \times 10^{14} \text{W/cm}^2$ , αντίστοιχα). Ωστόσο, η σύγκριση του ιοντικού σήματος περιορίζεται στα ιόντα  $\text{Cl}^+$  και  $\text{Cl}^{2+}$ , τα οποία παράγονται εν μέρει από την άμεση διάσπαση των πατρικών ιόντων  $[\text{P}^{2+}]$  και  $[\text{P}^{3+}]$ , αντίστοιχα. Το ιοντικό σήμα για γραμμική πόλωση laser, παράλληλης διεύθυνσης ως προς τον άξονα ανίχνευσης είναι εμφανώς μεγαλύτερο από το σήμα που καταγράφεται για κυκλική πόλωση laser διπλάσιας έντασης. Συγκεκριμένα, το ιοντικό σήμα των θραυσμάτων  $\text{Cl}^+_{\text{out}}$  και  $\text{Cl}^{2+}_{\text{out}}$  είναι περίπου 1.9 και 1.7 φορές μεγαλύτερο από το αντίστοιχο σήμα για laser κυκλικής πόλωσης. Τα αποτελέσματα αυτά αποτελούν μία ακόμα απόδειξη τα Δυναμικής Ευθυγράμμισης του χλώρο-αιθανίου, ενώ βρίσκονται σε πλήρη συμφωνία με τα αντίστοιχα στο αίθυλο-βρωμίδιο.



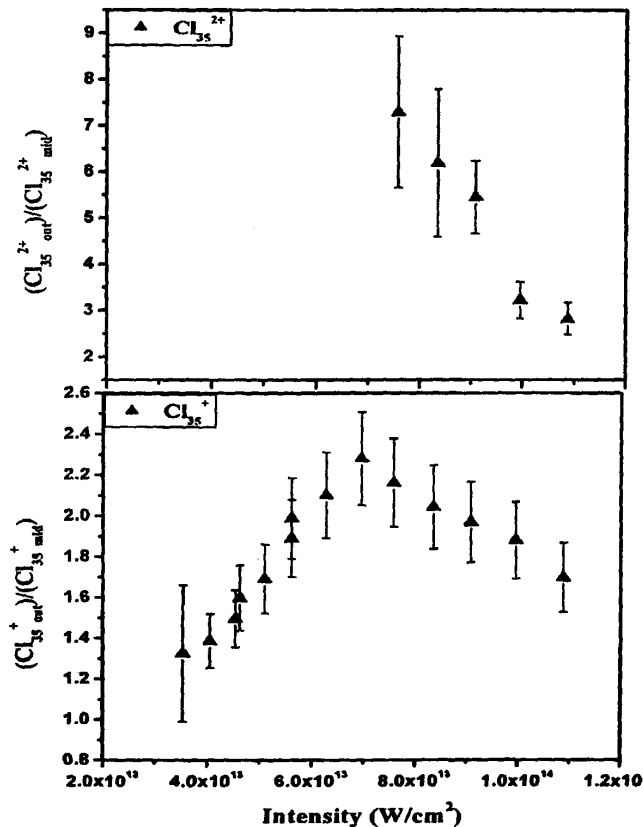
Σχήμα 4.6.4 Η μορφή των κορυφών των ατομικών και μοριακών θραυσμάτων του χλώρο-αιθανίου για laser γραμμικής και κυκλικής πόλωσης.

Για λόγους πληρότητας παρουσιάζουμε στο σχήμα 4.5.5 την εξάρτηση του λόγου (Signal<sub>Paral</sub>)/ (Signal<sub>Perp</sub>) για τα ιόντα αλογόνου από την ένταση της ακτινοβολίας. Ωστόσο, δεν προχωρούμε στη διατύπωση συμπερασμάτων όσον αφορά το μηχανισμό ευθυγράμμισης με βάση τα συγκεκριμένα πειραματικά αποτελέσματα, διότι αυτά επηρεάζονται από τη σχετική συνεισφορά των μηχανισμών που παράγουν θραύσματα  $\text{X}^+_{\text{mid}}$  και  $\text{X}^+_{\text{out}}$  καθώς αυξάνεται η

ένταση ακτινοβολίας laser, όπως έχει προταθεί για τα αντίστοιχα αποτελέσματα στα άλκυλοβρωμίδια. Η εγκυρότητα του παραπάνω συλλογισμού αποδεικνύεται από την παρόμοια εξάρτηση των λόγων  $(Cl_{out}^+ / Cl_{mid}^+)$  και  $(Cl_{out}^{2+} / Cl_{mid}^{2+})$  από την ένταση της ακτινοβολίας, όπως παρουσιάζεται στο σχήμα 4.5.6.



Σχήμα 4.6.5 Ο λόγος  $S_{ign}(\text{parallel})/S_{ign}(\text{perpendicular})$  των ατομικών και μοριακών θραυσμάτων του χλώρο-αιθανίου συναρτήσει της έντασης ακτινοβολίας, όπου  $S_{ign}(\text{parallel})$  και  $S_{ign}(\text{perpendicular})$  το ιοντικό σήμα σε παράλληλη και κάθετη διεύθυνση του άξονα πόλωσης ως προς τον άξονα του TOF.

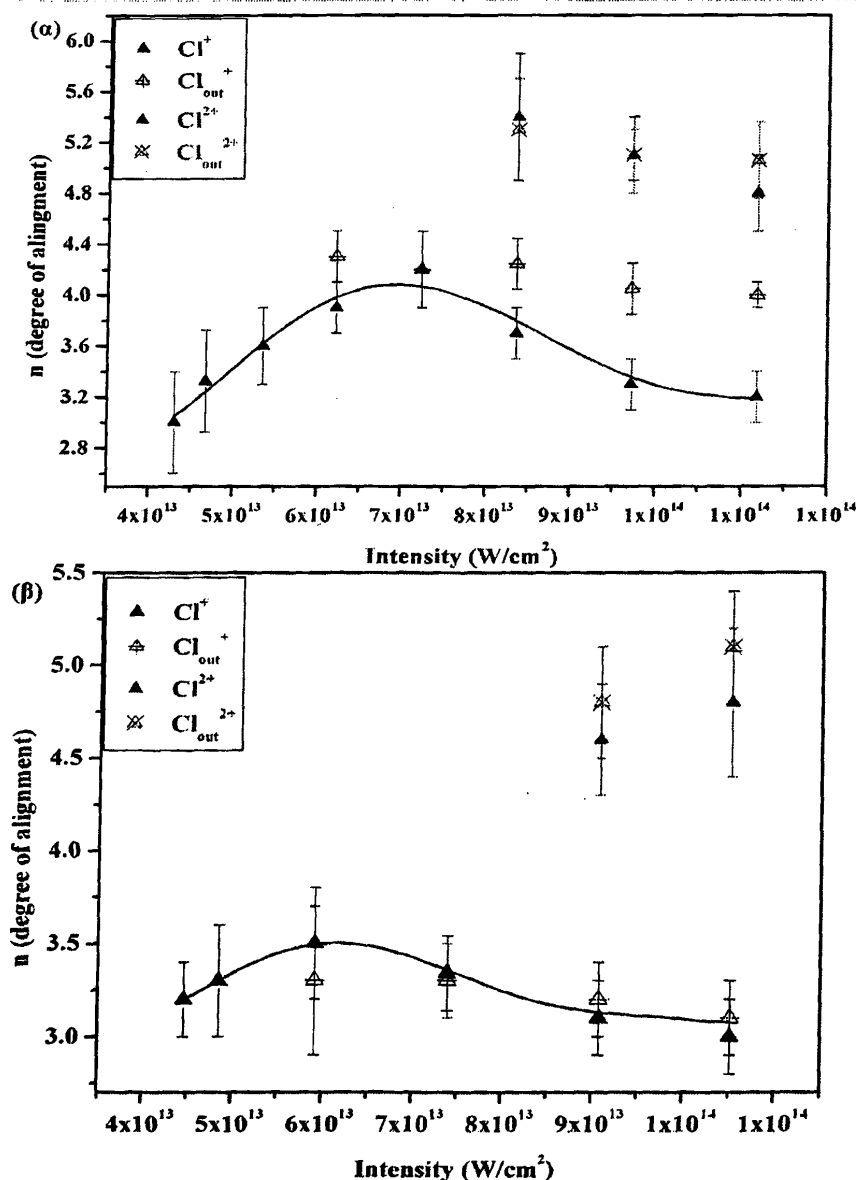


Σχήμα 4.6.6 Ο λόγος των θραυσμάτων  $Cl^+$  και  $Cl^{2+}$  του χλώρο-αιθανίου που προέρχονται από την έκρηξη coulomb προς τα αντίστοιχα που προέρχονται από τη διάσπαση απλά φορτισμένων πατρικών ιόντων σαν συνάρτηση της έντασης του laser.



- 1-χλώρο-προπάνιο ( $1-C_3H_7Cl$ ) και 1-χλώρο-βουτάνιο ( $1-C_4H_9Cl$ ): Όπως και στην περίπτωση του χλώρο-αιθανίου ο βαθμός ευθυγράμμισης των θραυσμάτων  $Cl^+$ ,  $Cl^{2+}$  αυξάνεται με την πολλαπλότητα του φορτίου των πατρικών μορίων από τα οποία προέρχονται. Συγκεκριμένα σε ένταση  $1.1 \times 10^{14} W/cm^2$  για το 1-χλώρο-προπάνιο το εύρος της κατανομής του  $Cl_{mid}^+$ , η οποία αντικατοπτρίζει την ευθυγράμμιση των απλά φορτισμένων πατρικών μορίων  $P^+$  μετρήθηκε  $(97 \pm 12)^\circ$ . Ομοίως, οι γωνιακές κατανομές των  $Cl_{out}^+$  και  $Cl_{out}^{2+}$  αντικατοπτρίζουν την ευθυγράμμιση των αντίστοιχων διπλά ( $[P^{2+}]$ ) και πολλαπλά φορτισμένων ( $[P^{n+}]$ , με  $n \geq 3$ ) πατρικών ιόντων. Το εύρος της κατανομής του  $Cl_{out}^+$  μετρήθηκε  $(65.5 \pm 2.0)^\circ$ , ενώ η αντίστοιχη τιμή για το  $Cl_{out}^{2+}$  μετρήθηκε  $(56.3 \pm 2.0)^\circ$ . Οι αντίστοιχες τιμές του εύρους των κατανομών του 1-χλώρο-βουτανίου σε ένταση  $1.1 \times 10^{14} W/cm^2$  είναι:  $(71.7 \pm 2.0)^\circ$  για το  $Cl_{out}^+$  και  $(60 \pm 2)^\circ$  για το  $Cl_{out}^{2+}$ .

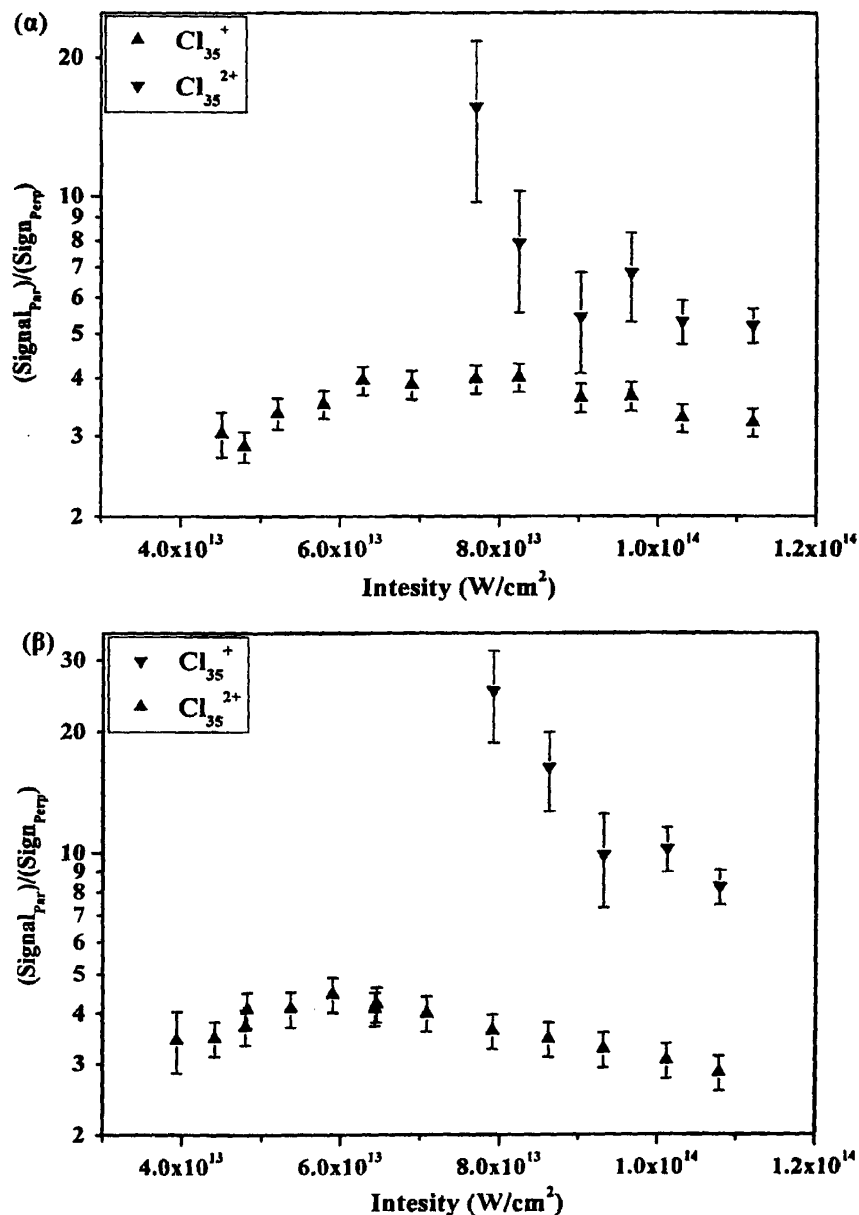
Η εξάρτηση του εύρους των κατανομών από την ένταση της ακτινοβολίας παρουσιάζεται στο σχήμα 4.6.7 (α),(β). Το σχήμα (α) αντιστοιχεί στο μόριο του 1-χλώρο-προπάνιου, ενώ το (β) στο μόριο του 1-χλώρο-βουτανίου.



Σχήμα 4.6.7 (α), (β) Η εξάρτηση του βαθμού ευθυγράμμισης των ιοντικών θραυσμάτων  $Cl^+$ ,  $Cl^{2+}$  των μορίων  $1-C_3H_7Cl$  και  $1-C_4H_9Cl$  συναρτήσει της έντασης της ακτινοβολίας laser.



Παρατηρούμε ότι ο βαθμός ευθυγράμμισης των θραυσμάτων  $Cl^{+}_{out}$  δεν εξαρτάται από την ένταση της ακτινοβολίας στην περιοχή τιμών ( $6 \times 10^{13}$  ως  $1.1 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ ), σε συμφωνία με τα αποτελέσματα στα υπόλοιπα αλκυλαλογονίδια. Η καταγραφή του βαθμού ευθυγράμμισης του  $Cl^{2+}_{out}$  ήταν εφικτή μόνο σε μεγάλες εντάσεις ακτινοβολίας ( $> 8.5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ ), λόγω της μικρής ποσότητας ιοντικού σήματος των αντίστοιχων κορυφών. Έντονη, εξάρτηση από την ένταση της ακτινοβολίας παρουσιάζουν οι γωνιακές κατανομές των θραυσμάτων  $Cl^{+}$ , κυρίως για το μόριο του 1-χλώρο-προπανίου. Αντίστοιχη, εξάρτηση παρουσιάζουν και οι τιμές του λόγου του ιοντικού σήματος των θραυσμάτων  $Cl^{+}$  και  $Cl^{2+}$  που καταγράφεται με τον άξονα πόλωσης laser παράλληλο με τον άξονα ανίχνευσης ως προς το αντίστοιχο με τον άξονα πόλωσης κάθετο στη διεύθυνση αυτή. Η εξάρτηση του λόγου για τα θραύσματα χλωρίου παρουσιάζονται στο σχήμα 4.6.8.



Σχήμα 4.6.8 (α), (β) Ο λόγος  $S_{ign}(\text{parallel})/S_{ign}(\text{perpendicular})$  των ιόντων  $Cl^{+}$  και  $Cl^{2+}$  συναρτήσει της έντασης ακτινοβολίας, όπου  $S_{ign}(\text{parallel})$  και  $S_{ign}(\text{perpendicular})$  το ιοντικό σήμα σε παράλληλη και κάθετη διεύθυνση του άξονα πόλωσης ως προς τον άξονα του TOF. Τα σχήματα (α) και (β) αντιστοιχούν στα μόρια  $1-C_3H_7Cl$  και  $1-C_4H_9Cl$ .



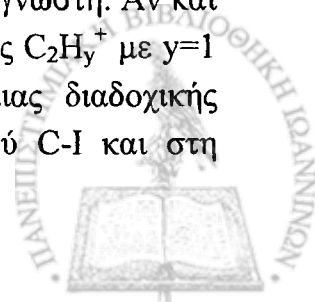
#### 4.7. Σύγκριση της δυνατότητας ευθυγράμμισης των υπό μελέτη μορίων

Έχοντας αναλύσει τα φάσματα μάζας και τις γωνιακές κατανομές των θραυσμάτων των υπό μελέτη άλκυλαλογονιδίων είμαστε πλέον σε θέση να προχωρήσουμε στη συγκριτική μελέτη της ευθυγράμμισης των άλκυλαλογονιδίων:  $C_2H_5X$ ,  $1-C_3H_7X$  και  $1-C_4H_9X$ , όπου  $X=Cl, Br, I$ , με απώτερο σκοπό την εξαγωγή συμπερασμάτων, σε ότι αφορά στην επίδραση της ανθρακικής αλυσίδας και του είδους του αλογόνου στη δυνατότητα ευθυγράμμισης τους.

Μεθοδολογικά η διερεύνηση της δυνατότητας ευθυγράμμισης θα γίνει στη βάση της σύγκρισης των γωνιακών κατανομών των θραυσμάτων που προέρχονται από διαδικασίες έκρηξης Coulomb. Οι λόγοι που οδήγησαν στη συγκεκριμένη επιλογή είναι οι εξής:

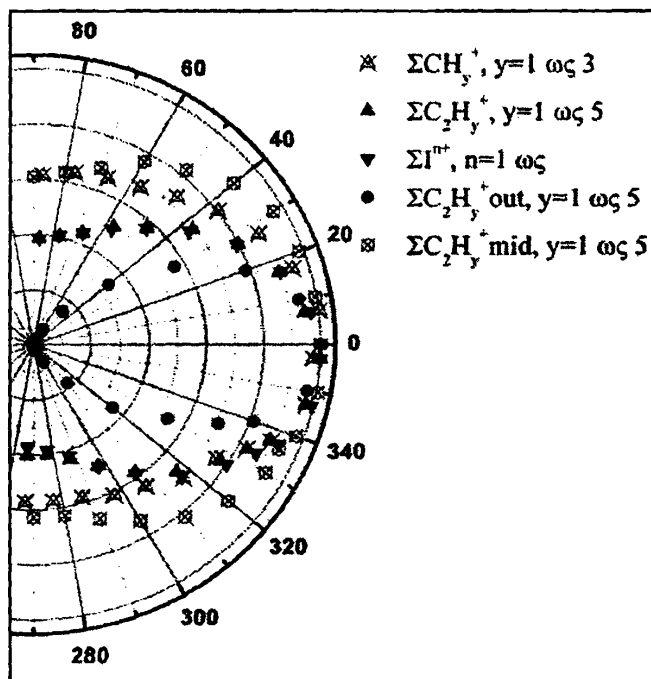
- Η γωνιακή διακριτική ικανότητα του TOF εξαρτάται σημαντικά από την κινητική ενέργεια των υπό μελέτη ιόντων. Καθώς λοιπόν τα θραύσματα που προέρχονται από έκρηξη Coulomb παράγονται με υψηλές σχετικά κινητικές ενέργειες, η μελέτη των γωνιακών κατανομών τους εξασφαλίζει την καλύτερη δυνατή ακρίβεια στην εξαγωγή συμπερασμάτων.
- Σε σχετικά χαμηλές εντάσεις laser ( $<2 \times 10^{14} W/cm^2$ ) τα θραύσματα αυτά προέρχονται κυρίως από την απευθείας διάσπαση πολλαπλά φορτισμένων πατρικών ιόντων. Έτσι, η σύγκριση της δυνατότητας μοριακής ευθυγράμμισης πραγματοποιείται μέσω της σύγκρισης του γωνιακού εύρους των κατανομών των απλά και διπλά φορτισμένων ιόντων αλογόνου. Η τιμή της έντασης laser στην οποία πραγματοποιείται η σύγκριση ( $\sim 1 \times 10^{14} W/cm^2$ ) ανήκει στην περιοχή εντάσεων όπου διαπιστώθηκε το σταθερό γωνιακό εύρος των συγκεκριμένων θραυσμάτων, ενώ είναι αρκετά μικρότερη από τις εντάσεις στις οποίες διαπιστώθηκε η σημαντική και καθοριστική συνεισφορά του μηχανισμού "ladder switching" στην παραγωγή των διπλά φορτισμένων ιόντων αλογόνου.

Δυστυχώς, όπως έχει αναφερθεί νωρίτερα, η διάκριση των επιμέρους καναλιών διάσπασης δεν είναι εφικτή στην περίπτωση των άλκυλο-ιωδίων μέσω των κορυφών  $I^+$  και  $I^{2+}$ . Η διάκριση αυτή είναι εφικτή μόνο στην περίπτωση των μικρότερων μελών της σειράς ( $CH_3I$ ,  $C_2H_5I$ ), μέσω της μορφής των κορυφών των μοριακών ιοντικών τους θραυσμάτων. Στην περίπτωση των μορίων  $C_2H_5X$ , όπου  $X=Cl, Br, I$  η συγκριτική μελέτη της δυνατότητας ευθυγράμμισής τους είναι δυνατό να πραγματοποιηθεί μέσω των μοριακών τους θραυσμάτων  $C_2H_y^+$ , όπου  $y=1$  ως 5. Όπως διαπιστώθηκε από τα φάσματα μάζας των μορίων, οι φασματικές κορυφές των ιόντων  $C_2H_5^+$  αποτελούνται από δύο κυρίαρχες συνιστώσες οι οποίες ανάλογα με τις κινητικές τους ενέργειες σχετίζονται με τη διάσπαση απλά και διπλά φορτισμένων πατρικών ιόντων και την εκπομπή ενός ή περισσοτέρων ατόμων υδρογόνου ή ακόμα και μοριακού υδρογόνου. Η χρονική σειρά με την οποία πραγματοποιούνται οι διαδικασίες διάσπασης του δεσμού C-I και της εκπομπής υδρογόνου δεν είναι γνωστή. Αν και το συγκεκριμένο ζήτημα χρήζει περαιτέρω μελέτης πιστεύουμε ότι οι κορυφές  $C_2H_y^+$  με  $y=1$  ως 4 προέρχονται από ξεχωριστά κανάλια διάσπασης και όχι μέσω μιας διαδοχικής διαδικασίας, στην οποία πρώτα πραγματοποιείται η διάσπαση του δεσμού C-I και στη



συνέχεια το παραγόμενο θραύσμα  $C_2H_5^+$  αλληλεπιδρά με τον παλμό του laser και διασπάται περαιτέρω απελευθερώνοντας άτομα ή και μόρια υδρογόνου. Στην περίπτωση αυτή θα περιμέναμε οι γωνιακές κατανομές των θραυσμάτων  $C_2H_5^+$  και  $C_2H_3^+$  να παρουσιάζουν ίδια χαρακτηριστικά, αφού η εκπομπή ενός μορίου ή δύο ατόμων υδρογόνου δεν αναμένεται να διαφοροποιεί σημαντικά την κατανομή των γεννητόρων  $C_2H_5^+$  από τα παραγόμενα θραύσματα  $C_2H_3^+$ . Τα πειραματικά αποτελέσματα έρχονται σε αντίθεση με τις παραπάνω προβλέψεις υποδεικνύοντας τη συνεισφορά επιπλέον καναλιών στην παραγωγή των θραυσμάτων  $C_2H_y^+$  με  $y=1$  ως 4 πέραν της διάσπασης του δεσμού C-X. Η επιλογή του συνόλου των συγκεκριμένων θραυσμάτων έναντι του  $C_2H_5^+$  γίνεται έτσι ώστε να περιλαμβάνονται όλα τα πιθανά κανάλια διάσπασης που ενέχουν τη διάσπαση του δεσμού C-I, καθώς και την εκπομπή υδρογόνου. Η ορθότητα της επιλογής του συνόλου των κορυφών  $C_2H_y^+$  με  $y=1$  ως 5, δηλαδή των μοριακών θραυσμάτων που περιέχουν δύο άτομα C, επιβεβαιώνεται από την ταύτιση της γωνιακής τους κατανομής με αυτή του συνόλου των κορυφών ιωδίου ( $\sum_{n=1-3} I^{n+}$ ) (Σχήμα 4.7.1). Το πειραματικό αυτό δεδομένο αποδεικνύει ότι τα

θραύσματα ιωδίου παράγονται μέσω καναλιών που ενέχουν τη διάσπαση των δεσμών C-I και



Σχήμα 4.7.1 Γωνιακές κατανομές του μορίου  $C_2H_5I$  σε ένταση  $1.1 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ .

όχι την ταυτόχρονη διάσπαση του δεσμού C-C. Στο ίδιο συμπέρασμα οδηγεί και η διαφοροποίηση της κατανομής των θραυσμάτων  $CH_y^+$  με  $y=0$  ως 3, από τις προηγούμενες κατανομές. Επομένως, η παραγωγή των ιοντικών θραυσμάτων  $CH_y^+$  με  $y=1$  ως 3 προέρχεται κυρίως μέσω της περαιτέρω αλληλεπίδρασης των θραυσμάτων  $C_2H_y^+$  με  $y=1$  ως 5 με το πεδίο του laser. Τα ίδια συμπεράσματα ισχύουν και στην περίπτωση των μορίων  $C_2H_5Br$  και  $C_2H_5Cl$  όπως φαίνεται από τα πειραματικά αποτελέσματα για τα μόρια αυτά και συγκεκριμένα από την ταύτιση των γωνιακών κατανομών των θραυσμάτων  $\sum_{y=1-5} C_2H_y^+ \text{ mid}$  και

$\sum_{y=1-5} C_2H_y^+ \text{ out}$  με τις αντίστοιχες

κατανομές των ιόντων  $X_{\text{mid}}^+$  και  $X_{\text{out}}^+$ , όπως φαίνεται από τις τιμές του γωνιακού εύρους τους (πίνακας 4.7 Π1.). Κατά αυτό τον τρόπο είναι δυνατό να συγκρίνουμε τη δυνατότητα ευθυγράμμισης των αίθυλο-αλογονιδίων μέσω των κατανομών θραυσμάτων των απλά και διπλά φορτισμένων πατρικών ιόντων.





**Πίνακας 4.7. Π<sub>1</sub>.** Το εύρος των γωνιακών κατανομών των **αίθυλο-αλογονιδίων** για συνθήκες ακτινοβολίας laser:  $I \sim 1 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ ,  $\lambda = 1064 \text{ nm}$  και  $\tau = 35 \text{ psec}$ . Τα θραύσματα "mid" και "out" αντιστοιχούν σε απλά και πολλαπλά φορτισμένα πατρικά ιόντα.

		$\sum_{y=1-5} \text{C}_2\text{H}_y^+ \text{ mid}$	$\sum_{y=1-5} \text{C}_2\text{H}_y^+ \text{ out}$	$\text{X}^+_{\text{out}}$	$\text{X}^+_{\text{mid}}$	$\text{X}^{2+}_{\text{out}}$
FWHM	I	105±4	65±3	-	-	-
	Br	105±4	66±3	66±3	102±5	51±2
	Cl	92±4	58.5±2	58.5±2	90±3	47.3±2

Από τη σύγκριση του εύρους των κατανομών των θραυσμάτων  $\sum_{y=1-5} \text{C}_2\text{H}_y^+ \text{ out}$  και

$\sum_{y=1-5} \text{C}_2\text{H}_y^+ \text{ mid}$  διαπιστώνουμε ότι η ευθυγράμμιση των αντίστοιχων πατρικών ιόντων είναι

πιο αποτελεσματική για το μόριο του χλώρο-αιθανίου, ενώ δεν παρουσιάζεται διαφοροποίηση στο βαθμό ευθυγράμμισης μεταξύ των μορίων του βρωμο-αιθανίου και ιωδο-αιθανίου. Ειδικότερα η σχετική μείωση του εύρους των κατανομών  $\sum_{y=1-5} \text{C}_2\text{H}_y^+ \text{ mid}$  και

$\sum_{y=1-5} \text{C}_2\text{H}_y^+ \text{ out}$  του χλώρο-αιθανίου έναντι των κατανομών των υπολοίπων μορίων είναι 12%

και 11%, αντίστοιχα. Ομοίως, η σχετική μείωση του εύρους των κατανομών των διπλά φορτισμένων αλογόνων των μορίων  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  και  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  είναι 11%. Η μικρή διαφοροποίηση του εύρους των γωνιακών κατανομών των διαφόρων αίθυλο-αλογονιδίων είναι σε πρώτη προσέγγιση εντυπωσιακή δεδομένης της μεγάλης διαφοράς μάζας των ατόμων αλογόνου: (I/Br/Cl=127/ 81~79/ 37~35) και της αντίστοιχα μεγάλης διαφοροποίησης των τιμών της ροπής αδρανείας τους (πίνακας 4.7. Π<sub>2</sub>).

**Πίνακας 4.7. Π<sub>2</sub>.** Οι τιμές της ροπής αδρανείας των αίθυλο-αλογονιδίων [NIST]

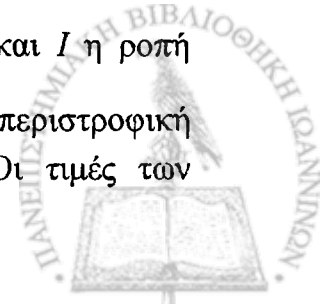
	$I_i \text{ (amu \AA}^2\text{)}$		
	$I_C$	$I_B$	$I_A$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$	180.72	169.61	17.35
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	133.338	142.98	16.281
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	99.468	90.244	15.886

Από την άλλη μεριά, με βάση την κλασική περιγραφή της μοριακής ευθυγράμμισης γνωρίζουμε ότι η ευθυγράμμιση δεν εξαρτάται αποκλειστικά από τη μάζα των μορίων,

δεδομένου ότι η γωνιακή επιτάχυνση ( $\ddot{\theta}$ ) που επάγεται από το πεδίο του laser, είναι ίση με:

$$\frac{1}{4} \frac{(a_{\parallel} - a_{\perp})}{I} E_o^2(t) \sin(2\theta), \text{ όπου } a_{\parallel} - a_{\perp} \text{ η ανισοτροπία της πολωσιμότητας και } I \text{ η ροπή}$$

αδρανείας των μορίων. Σημειώνουμε ότι η παραπάνω εξίσωση περιγράφει την περιστροφική κίνηση των μορίων πριν την έναρξη της διαδικασίας διάσπασής τους. Οι τιμές των



συνιστωσών πολωσιμότητας των μορίων  $C_2H_5Cl$  και  $C_2H_5Br$  δεν είναι γνωστές και κατά συνέπεια δεν μπορούν να πραγματοποιηθούν υπολογισμοί για τη χρονική εξέλιξη της σχετικής γωνίας που ορίζουν οι διευθύνσεις του μοριακού άξονα C-X και του άξονα πόλωσης του laser. Ωστόσο, σαν αριθμητικό παράδειγμα μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε την περίπτωση των μορίων  $CH_3X$ , με  $X= Cl, Br$  και  $I$ , για τα οποία οι τιμές των αντίστοιχων μεγεθών είναι γνωστές και παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα.

**Πίνακας 4.7 Π<sub>3</sub>.** Οι τιμές της ροπής αδρανείας των μέθυλο-αλογονιδίων [NIST] και της ανισοτροπίας της πολωσιμότητάς τους  $\Delta\alpha$ .

	$I_A$ (amu Å <sup>2</sup> )	$I_B=I_C$ (amu Å <sup>2</sup> )	$\Delta\alpha$ (Å <sup>3</sup> )	$\frac{\Delta\alpha}{I_B}$
CH <sub>3</sub> I	3.363	67.372	2.97	$4.408 \times 10^{-2}$
CH <sub>3</sub> Br	3.180	53.027	2.33	$4.393 \times 10^{-2}$
CH <sub>3</sub> Cl	3.368	36.458	1.73	$4.745 \times 10^{-2}$

Από τις τιμές του παραπάνω πίνακα φαίνεται ότι μόρια των οποίων η ροπή αδρανείας είναι δραματικά διαφορετική (π.χ  $I_B(I)/I_B(Cl)=1.85$ ,) αποκτούν την ίδια περίπου γωνιακή επιτάχυνση ( $\ddot{\theta}(I)/\ddot{\theta}(Cl)=0,93$ ) υπό την επίδραση του ίδιου ηλεκτρικού πεδίου laser. Ο λόγος είναι ότι η ροπή που ασκείται σε αυτά από το πεδίο του laser ( $\Delta\alpha E_0^2 \sin(2\theta_0)$ ) είναι ανάλογη της ανισοτροπίας της πολωσιμότητάς τους, η οποία εξαρτάται από το είδος του αλογόνου και συγκεκριμένα μεγιστοποιείται για μόρια που περιέχουν ιώδιο αντισταθμίζοντας κατά αυτό τον τρόπο την αυξημένη ροπή αδρανείας τους. Επομένως, στα μόρια αυτά επάγεται η ίδια περίπου περιστροφική κίνηση, υπό την επίδραση συγκεκριμένου παλμού laser, παρά το γεγονός ότι η μάζα και η ροπή αδρανείας τους διαφέρουν δραματικά. Κατά συνέπεια αν και δεν γνωρίζουμε τις τιμές των ταυστών πολωσιμότητας των αίθυλο-αλογονιδίων μπορούμε να επικαλεστούμε την ίδια ποιοτική ερμηνεία για τη μικρή διαφοροποίηση των γωνιακών κατανομών τους την οποία διαπιστώσαμε νωρίτερα. Ο λόγος της ανισοτροπίας πολωσιμότητας προς τη ροπή αδρανείας στον οποίον κυρίως έχουμε αναφερθεί μέχρι τώρα καθορίζει την περιστροφική κίνηση των μορίων μέχρι τον απλό ιονισμό τους, ο οποίος αποτελεί και το εναρκτήριο βήμα για τη διαδικασία διάσπασής τους ( βλ. 1<sup>ο</sup> κεφάλαιο). Όπως είδαμε σε προηγούμενο κεφάλαιο, τα πειραματικά αποτελέσματα για τα αίθυλο-αλογονίδια δείχνουν ότι η ευθυγράμμιση τους είναι εφικτή κατά τα πρώτα χρονικά στάδια του παλμού του laser και εν μέρει πριν τον απλό ιονισμό τους. Το ίδιο επιβεβαιώνεται μέσω υπολογισμών, υπό όρους κλασσικής φυσικής, για την περιστροφική κίνηση του ιώδο-αιθανίου υπό την επίδραση ακτινοβολίας laser σχετικά χαμηλής έντασης ( $\sim 7 \times 10^{12}$  W/cm<sup>2</sup>). Επομένως, ο υπό συζήτηση λόγος αναμένεται να αποτελεί καθοριστικό παράγοντα στην τελική ευθυγράμμιση των θραυσμάτων των υπό μελέτη μορίων. Ωστόσο, η διαδικασία της μοριακής ευθυγράμμισης συνεχίζεται και μετά τον απλό ιονισμό των μορίων, αφού τα παραγόμενα ασταθή μοριακά ιόντα συνεχίζουν να αλληλεπιδρούν με το πεδίο του laser μέχρι τον πολλαπλό ιονισμό τους (όταν το μήκος δεσμού C-X γίνει περίπου διπλάσιο της τιμής του



σε κατάσταση ισορροπίας). Μετά το σχηματισμό τους τα παραγόμενα πολλαπλά φορτισμένα πατρικά ιόντα διασπώνται ταχύτατα, λόγω των απωστικών δυνάμεων Coulomb, οπότε παύει η διαδικασία της μοριακής ευθυγράμμισης.

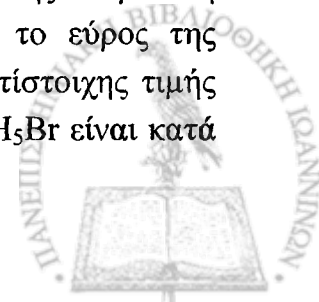
Στα υπόλοιπα άλκυλο-ιωδίδια δεν είναι δυνατό να πραγματοποιηθεί αντίστοιχη ανάλυση λόγω της μείωσης της σχετικής ποσότητας σήματος που αντιστοιχεί στα θραύσματα  $[P-I]_{out}^+$ , η οποία παρατηρήθηκε στα φάσματα μάζας των συγκεκριμένων μορίων. Για το λόγο αυτό θα περιορισθούμε στη σύγκριση της ευθυγράμμισης των πολλαπλά φορτισμένων πατρικών ιόντων με βάση τις γωνιακές κατανομές των  $X_{out}^+$  και  $X_{out}^{2+}$ , η καταγραφή των οποίων είναι εφικτή στα άλκυλο-βρωμίδια και άλκυλο-χλωρίδια. Οι τιμές του εύρους για τα συγκεκριμένα θραύσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 4.7 Π4. Συγκρίνοντας τις τιμές του πίνακα κατά στήλες προκύπτει ότι για δεδομένο μήκος ανθρακικής αλυσίδας η ευθυγράμμιση των πολλαπλά φορτισμένων πατρικών ιόντων δεν εξαρτάται από το είδος του αλογόνου, με εξαίρεση τα αίθυλο-αλογονίδια για τα οποία διαπιστώθηκε ότι το εύρος του  $Cl_{out}^+$  είναι μικρότερο κατά 11% των αντίστοιχων θραυσμάτων. Επομένως, συνολικά διαπιστώνουμε ότι η δυνατότητα ευθυγράμμισης των άλκυλο-χλωριδίων παρόμοιας ανθρακικής αλυσίδας δεν εξαρτάται σημαντικά από το είδος του αλογόνου (Cl, Br, I).

Το αποτέλεσμα αυτό έρχεται σε αντίθεση με τα συμπεράσματα προηγούμενων μελετών κατά την αλληλεπίδραση διατομικών και τριατομικών μορίων με παλμούς laser χρονικής διάρκειας της τάξης των fs [Schmidt 1999, Ellert 1999, Pothumus 1998, Zhao 2006], σύμφωνα με τις οποίες η δυνατότητα ευθυγράμμισης των μορίων μειώνεται καθώς αυξάνεται η ροπή αδρανείας τους. Ωστόσο, σε ειδικές περιπτώσεις μορίων όπως αυτή του  $Cl_2$  διαπιστώθηκε απροσδόκητα η αποτελεσματικότερη ευθυγράμμιση του έναντι ελαφρύτερων μορίων, όπως  $N_2$ , γεγονός το οποίο συνδέεται με την αντοχή του συγκεκριμένου μορίου στην επίδραση ακτινοβολίας μεγάλης έντασης [Schmidt 1999, Dobosz 1997]. Συνεπώς, η ροπή αδρανείας δεν αποτελεί το μοναδικό παράγοντα καθορισμού της δυνατότητας της μοριακής ευθυγράμμισης, γεγονός που επιβεβαιώνεται από τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης.

**Πίνακας 4.7 Π4.** Το εύρος των γωνιακών κατανομών των άλκυλο-χλωριδίων και άλκυλο-βρωμιδίων για συνθήκες ακτινοβολίας laser:  $I \sim 1 \times 10^{14} W/cm^2$ ,  $\lambda = 1064 nm$  και  $\tau = 35 psec$ .

		$C_2H_5-$		$1-C_3H_7-$		$1-C_4H_9-$	
		$X_{out}^+$	$X_{out}^{2+}$	$X_{out}^+$	$X_{out}^{2+}$	$X_{out}^+$	$X_{out}^{2+}$
FWHM °	Br	66±3	51±2	67±2	55.3±2	75±3	59±2
	Cl	58±2	47±2	65±2	56±2	72±3	58±2

Από τη σύγκριση των τιμών του πίνακα σε οριζόντια ανάγνωση διαπιστώνουμε σαφή εξάρτηση του βαθμού ευθυγράμμισης των άλκυλαλογονιδίων από το μέγεθος της ανθρακικής τους αλυσίδας. Συγκεκριμένα για τα άλκυλο-βρωμίδια παρατηρούμε ότι το εύρος της κατανομής του  $Br_{out}^+$  του μορίου  $C_2H_5Br$  είναι μικρότερο κατά 12% της αντίστοιχης τιμής του  $1-C_4H_9Br$ . Ομοίως, το εύρος της γωνιακής κατανομής του  $Br_{out}^{2+}$  του  $C_2H_5Br$  είναι κατά



13% μικρότερο της αντίστοιχης τιμής για το 1-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Br. Αντίστοιχα, η ίδια τάση παρατηρείται για το εύρος των κατανομών των άλκυλο-χλωριδίων, καθώς αυξάνεται το μέγεθος της ανθρακικής τους αλυσίδας, η οποία μάλιστα είναι ποσοτικά σημαντικότερη από αυτήν που παρατηρήθηκε στα μόρια των άλκυλο-βρωμιδίων. Συγκεκριμένα, το εύρος της κατανομής του Cl<sup>+</sup><sub>οπι</sub> του χλώρο-αιθανίου είναι κατά 19% μικρότερο από το αντίστοιχο για το 1-χλώρο-βουτάνιο, ενώ η ίδια διαφοροποίηση παρατηρείται και για την σύγκριση των κατανομών των θραυσμάτων Cl<sup>2+</sup><sub>οπι</sub>. Επομένως, για μόρια που εμπεριέχουν το ίδιο αλογόνο η δυνατότητα ευθυγράμμισης φαίνεται να εξαρτάται σημαντικά από τη ροπή αδρανείας τους, η οποία καθορίζεται από το μέγεθος της ανθρακικής αλυσίδας. Επιπλέον, εύλογα η παρατηρούμενη διαφοροποίηση είναι ποσοτικά μεγαλύτερη στην περίπτωση των άλκυλο-χλωριδίων, δεδομένου ότι η ροπή αδρανείας τους θα αυξάνεται δραστηκότερα με την προσθήκη ενός -CH<sub>2</sub>- στην ανθρακική τους αλυσίδα σε σύγκριση με τα υπολοίπα αλκυλαλογονίδια, λόγω της μικρότερης μάζας του χλωρίου έναντι των αντίστοιχων ατόμων αλογονου.

Βεβαίως, τα παραπάνω αποτελέσματα θα μπορούσαν να αποδοθούν στο διαπιστωμένο γεγονός ότι η αύξηση της ανθρακικής αλυσίδας συνοδεύεται από την αύξηση της πιθανότητας πολλαπλού ιονισμού και επομένως συνεπάγεται τη μείωση της μέγιστης έντασης με την οποία τα μόρια μπορούν να αλληλεπιδράσουν μέχρι την τελική τους διάσπαση. Ωστόσο, ο συγκεκριμένος παράγοντας δεν εκτιμάται ότι είναι καθοριστικός για τη διαμόρφωση του τελικού βαθμού ευθυγράμμισης δεδομένου ότι η διαδικασία της μοριακής ευθυγράμμισης διαπιστώθηκε ότι φθάνει σε κορεσμό σε χαμηλότερες εντάσεις laser από τις απαιτούμενες για τον πολλαπλό ιονισμό των μορίων. Άλλωστε, ο καθορισμός του εύρους των γωνιακών κατανομών από την πιθανότητα ιονισμού (γεωμετρική ευθυγράμμιση) αντιτίθεται στα πειραματικά αποτελέσματα και συγκεκριμένα στην παρατηρούμενη σταθερή τιμή του γωνιακού εύρους για πολύ μεγάλο εύρος τιμών έντασης ακτινοβολίας, για τις οποίες αναμένεται να διαφοροποιείται σημαντικά η πιθανότητα πολλαπλού ιονισμού. Επιπλέον, με βάση την ίδια λογική οι γωνιακές κατανομές των αλκυλαλογονιδίων παρόμοιας ανθρακικής αλυσίδας θα έπρεπε να παρουσιάζουν μεγαλύτερο εύρος για τα άλκυλο-ιωδίδια έναντι των αντίστοιχων μορίων, λόγω της σημαντικά μικρότερης έντασης που απαιτείται για τον απλό και πολλαπλό ιονισμό τους, γεγονός που αντιτίθεται με τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο παρόν κεφάλαιο (επιβεβαιώνοντας έμμεσα για μία ακόμη φορά τη Δυναμική ευθυγράμμιση των υπό μελέτη μορίων). Συνεπώς, η διαφοροποίηση του εύρους των γωνιακών κατανομών μετά του μήκους της ανθρακικής αλυσίδας θα πρέπει να αποδοθεί με ασφάλεια στην επίδραση της ροπής αδρανείας.



## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε η πειραματική μελέτη του φαινομένου της μοριακής ευθυγράμμισης μερικών άλκυλο-αλογονιδίων υπό την επίδραση ισχυρών παλμικών πεδίων laser ( $10^{13} - 10^{15} \text{ W/cm}^2$ ), χρονικής διάρκειας 35 ps. Επίσης, μελετήθηκε ο πολύ-ηλεκτρονικός διασπαστικός ιονισμός των συγκεκριμένων μορίων με σκοπό την αναγνώριση των επιμέρους καναλιών διάσπασης, η οποία μας επιτρέπει το συσχετισμό των καταγραφόμενων γωνιακών κατανομών με την ευθυγράμμιση των μορίων διευκολύνοντας έτσι τη βαθύτερη κατανόηση της ευθυγράμμισης τους από το πεδίο του laser.

- Διαδικασίες ιονισμού/ διάσπασης των μοριακών συστημάτων υπό την επίδραση ακτινοβολίας μήκους κύματος 1064 nm, χρονικής διάρκειας 35 ps και έντασης ( $10^{13} - 2 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$ ).

Από την ανάλυση των TOF φασμάτων μάζας των μορίων διαπιστώθηκε ότι για εντάσεις ακτινοβολίας laser  $\geq 3 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$  είναι εφικτός ο πολλαπλός ιονισμός των υπό μελέτη μορίων, ο οποίος οδηγεί στην παραγωγή μετασταθών πατρικών ιόντων, τα οποία, λόγω των απωστικών δυνάμεων Coulomb, διασπώνται σε ατομικά και μοριακά ιοντικά θραύσματα. Το αποτύπωμα των διαδικασιών αυτών είναι η καταγραφή φασματικών κορυφών ιοντικών θραυσμάτων πολύπλοκης μορφής, αποτελούμενων από ένα ή περισσότερα ζευγάρια συνιστωσών. Σε μία φασματική κορυφή τα θραύσματα που προέρχονται από κοινό κανάλι ιονισμού/ διάσπασης και αποτελούν ένα ζεύγος συνιστωσών αναγνωρίζονται με βάση την κοινή τους εξάρτηση από την ένταση της ακτινοβολίας laser, καθώς και από τη γωνιακή τους εξάρτηση ως προς τη διεύθυνση του διανύσματος πόλωσης του laser. Η δημιουργία ζεύγους συνιστωσών οφείλεται στο ότι τα θραύσματα, που παράγονται κατά τη μοριακή διάσπαση, εκτινάσσονται με φορά κίνησης προς την κατεύθυνση του ανιχνευτικού συστήματος του TOF ή αντίθετα προς αυτή, και από τη διαφορά στο χρόνο πτήσης τους υπολογίζονται έμμεσα οι τιμές των κινητικών τους ενεργειών, τις οποίες αποκτούν κατά τη διαδικασία διάσπασης των αντίστοιχων πατρικών ιόντων.

Οι τιμές των κινητικών ενεργειών των θραυσμάτων των άλκυλο-ιωδιδίων που προσδιορίστηκαν σε εντάσεις laser  $\sim 10^{15} \text{ W/cm}^2$  βρίσκονται σε πλήρη συμφωνία με τις αντίστοιχες των προηγούμενων μελετών της ερευνητικής ομάδας μας. Επιπλέον, από την ανάλυση των γωνιακών κατανομών που καταγράφηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας επιβεβαιώθηκε μία ακόμα φορά ο μηχανισμός ιονισμού/ διάσπασης που προτάθηκε από την ερευνητική μας ομάδα σύμφωνα με τον οποίο:



- τα ιόντα ιωδίου  $I^+$  και  $I^{2+}$  προέρχονται εν μέρει από τη διάσπαση πολλαπλά φορτισμένων πατρικών ιόντων, η οποία πραγματοποιείται κατά τα πρώτα χρονικά στάδια του παλμού του laser. Στην περίπτωση αυτή ο πολλαπλός ιονισμός των μορίων αποτελεί το πρώτο βήμα, το οποίο ακολουθείται από τη διάσπασης αυτών.

- τα ιόντα ιωδίου  $I^{n+}$ , με  $n= 3-5$  προέρχονται από τον περαιτέρω ιονισμό των ατομικών θραυσμάτων χαμηλότερης πολλαπλότητας, κατά την αλληλεπίδρασή τους με το υπόλοιπο του παλμού laser. Ειδικότερα, το γεγονός ότι οι κινητικές ενέργειες των ιόντων  $I^{n+}$ , με  $n= 3- 5$ , είναι ίδιες με αυτές του  $I^{2+}$ , στα όρια του πειραματικού σφάλματος υποδεικνύει ότι τα ιόντα μεγαλύτερης πολλαπλότητας προέρχονται κυρίως από τον περαιτέρω ιονισμό του  $I^{2+}$ .

Σημειώνουμε ότι στην παρούσα εργασία παρουσιάζεται για πρώτη φορά η αλληλεπίδραση του μορίου του ίωδο-αιθανίου με ισχυρά πεδία laser. Η συνολική εικόνα των πειραματικών αποτελεσμάτων για το συγκεκριμένο μόριο βρίσκεται σε συμφωνία με αυτά που αναφέρθηκαν για τα υπόλοιπα άλκυλο-ιωδία, καθώς και με τον προτεινόμενο μηχανισμό ιονισμού/ διάσπασης.

Ομοίως, τα μόρια: αίθυλο-βρωμίδιο ( $C_2H_5Br$ ) και αίθυλο-χλωρίδιο ( $C_2H_5Cl$ ) μελετήθηκαν για πρώτη φορά και η μόνη διαφοροποίηση που παρατηρείται έναντι του  $C_2H_5I$  αφορά στη μέγιστη πολλαπλότητα παραγόμενου ιόντος αλογόνου που παρατηρείται σε ένταση  $\sim 10^{15} \text{ W/cm}^2$ . Στην περίπτωση του  $C_2H_5Cl$  η μέγιστη πολλαπλότητα ιόντος αλογόνου είναι το  $Cl^{4+}$ , ενώ στην περίπτωση των  $C_2H_5Br$  και  $C_2H_5I$  είναι τα  $Br^{5+}$  και  $I^{5+}$ , αντίστοιχα. Η διαφοροποίηση αυτή βρίσκεται σε συμφωνία με τις παρόμοιες τιμές των ενεργειών εμφάνισης (AP) τους:  $AP(I^{5+})=55.32 \text{ eV}$ ,  $AP(Br^{5+})= 59.68 \text{ eV}$  και  $AP(Cl^{4+}) = 53.46 \text{ eV}$  [NIST]. Δεδομένου ότι η παραγωγή των συγκεκριμένων ιόντων είναι μία διαδικασία ατομικού ιονισμού των ιόντων αλογόνου χαμηλότερης πολλαπλότητας, εύλογα η απόδοσή της δεν εξαρτάται από τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά των υπό μελέτη άλκυλαλογονιδίων.

Επιπλέον, στην ανά χείρας εργασία πραγματοποιήθηκε η επέκταση της μελέτης των μηχανισμών ιονισμού και διάσπασης σε χαμηλότερες εντάσεις πεδίου ( $10^{13} - 1.5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ ), η οποία κρίθηκε απαραίτητη για την κατανόηση του μηχανισμού της μοριακής ευθυγράμμισης, δεδομένου ότι, για εντάσεις πεδίου  $\sim 10^{15} \text{ W/cm}^2$ , ο πολλαπλός ιονισμός των υπό μελέτη μορίων και η διαδικασία διάσπασής τους πραγματοποιείται κατά τα πρώτα χρονικά στάδια του παλμού, πριν το πεδίο του laser φθάσει στη μέγιστη τιμή του. Για την πραγματοποίηση των συγκεκριμένων μετρήσεων η δέσμη laser εστιάστηκε με φακό σχετικά "μεγάλης" εστιακής απόστασης ( $f= 250\text{mm}$ ), αυξάνοντας κατά αυτό τον τρόπο τις διαστάσεις της εστιασμένης δέσμης καθώς και τον αριθμό των μορίων που βρίσκονται στο χώρο αλληλεπίδρασης. Επιπλέον, η επιλογή οπτικού στοιχείου μεγάλης εστιακής απόστασης σε συνδυασμό με τις οπές των οπτικών ιόντων του TOF, διαμέτρου 1mm, τροποποίησε την πειραματική διάταξη κατά τέτοιο τρόπο ώστε να ανιχνεύεται τμήμα του ολικού παραγόμενου ιοντικού σήματος, προερχόμενο από τις περιοχές της εστιασμένης δέσμης όπου επικρατούν συνθήκες μεγαλύτερης έντασης. Η τροποποίηση του ανιχνευτικού συστήματος έδωσε τη δυνατότητα μιας ακριβέστερης συγκριτικής μελέτης των μηχανισμών ιονισμού και διάσπασης των μορίων.



Η συγκεκριμένη μελέτη επικεντρώθηκε στα μόρια  $C_2H_5X$ ,  $1-C_3H_7X$  και  $1-C_4H_9X$ , με  $X=I, Br, Cl$ , για τα οποία κατέστη εφικτή η διάκριση των επιμέρους καναλιών διάσπασης. Ειδικότερα, για τα μόρια της σειράς των άλκυλο-βρωμιδίων και άλκυλο-χλωριδίων, η διάκριση των καναλιών στηρίχθηκε στη μορφή των φασματικών κορυφών των ιόντων αλογόνου, οι οποίες διαχωρίζονται σε δύο κύρια ζεύγη συνιστωσών: τα θραύσματα χαμηλής κινητικής ενέργειας ( $<0.2 \text{ eV}$ ), για τα οποία υιοθετήθηκε το σύμβολο  $X_{mid}$  και τα θραύσματα μεγάλης κινητικής ενέργειας ( $>1 \text{ eV}$ ), για τα οποία επιλέχθηκε το σύμβολο  $X_{out}$ .

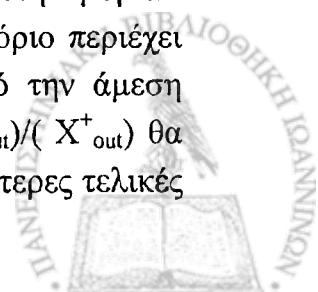
Τα βασικά συμπεράσματα της μελέτης, τα οποία συνδέονται με τα αποτελέσματα που αφορούν στη μοριακή ευθυγράμμιση, συνίστανται στα όσα ακολουθούν:

- Τα θραύσματα μεγάλης κινητικής ενέργειας ( $X_{out}^+$  και  $X_{out}^{2+}$ ) προέρχονται από την έκρηξη Coulomb πολλαπλά φορτισμένων πατρικών ιόντων. Μάλιστα αυτά αποδίδονται σε γεννήτορες διαφορετικής πολλαπλότητας, λόγω των διαφορετικών τιμών των κινητικών ενεργειών τους ( $E_{κιν}X_{out}^{2+} > E_{κιν}X_{out}^+$ ) και των διαφοροποιημένων χαρακτηριστικών των γωνιακών κατανομών τους.

Ειδικά στην περίπτωση των αίθυλο-αλογονιδίων ( $C_2H_5X$ ), όπου παρατηρούνται οι αντίστοιχες κορυφές  $[P-X]_{out}^+$ , αποδεικνύεται ότι οι γεννήτορες των  $X_{out}^+$  και  $X_{out}^{2+}$  είναι τα μετασταθή πατρικά ιόντα  $[P^{2+}]$  και  $[P^{3+}]$ , η διάσπαση των οποίων πραγματοποιείται από κρίσιμες αποστάσεις του δεσμού C-X, οι οποίες προσδιοίστηκε ότι είναι περίπου διπλάσιες του μήκους δεσμού στη κατάσταση ισορροπίας. Τα αποτελέσματα αυτά βρίσκονται σε συμφωνία με τα θεωρητικά μοντέλα που περιγράφουν το φαινόμενο του πολύ-ηλεκτρονιακού διασπαστικού ιονισμού (διαδικασία MEDI), καθώς και με πληθώρα πειραματικών αποτελεσμάτων που αναφέρονται στην αλληλεπίδραση διατομικών μορίων με ισχυρά πεδία laser.

- Τα θραύσματα μικρής κινητικής ενέργειας  $X_{mid}^+$  και  $X_{mid}^{2+}$  παρουσιάζουν κοινή γωνιακή εξάρτηση ως προς τη γωνία του διανύσματος πόλωσης του laser, καθώς και τις ίδιες κινητικές ενέργειες στα όρια του πειραματικού σφάλματος. Τα αποτελέσματα αυτά καθώς και το γεγονός ότι τα ιόντα  $X_{mid}^{2+}$  καταγράφονται σε εντάσεις ακτινοβολίας στις οποίες παρατηρείται κορεσμός του ιοντικού σήματος των ιόντων  $X_{mid}^+$ , μας οδηγούν στο συμπέρασμα ότι τα διπλά φορτισμένα ιόντα αλογόνου προέρχονται από τον περαιτέρω ιονισμό των απλά φορτισμένων ιόντων (διαδοχικός ιονισμός). Ως πιθανότερος μηχανισμός παραγωγής των ιόντων  $X_{mid}^+$  προτείνεται ο απλός μοριακός ιονισμός των άλκυλαλογονιδίων, ο οποίος ακολουθείται από τη διάσπαση του δεσμού C-X και την απελευθέρωση ουδετέρων ατόμων X, που στη συνέχεια ιονίζονται από την ίδιο παλμό laser ή και απλά φορτισμένων ιόντων  $X^+$ , χαμηλής κινητικής ενέργειας.

- Ενδιαφερθήκαμε ιδιαίτερα για τη διερεύνηση της εξάρτησης των ρυθμών πολλαπλού ιονισμού και της σύζευξης μορίου/ πεδίου από το μέγεθος της ανθρακικής αλυσίδας. Ως κριτήριο σύγκρισης των ρυθμών πολλαπλού ιονισμού των υπό μελέτη μορίων χρησιμοποιήσαμε τις τιμές του λόγου:  $(X_{out}^{2+})/(X_{out}^+)$ . Δεδομένου ότι κάθε μόριο περιέχει ένα άτομο αλογόνου και ότι τα υπό συζήτηση θραύσματα προέρχονται από την άμεση διάσπαση πολλαπλά φορτισμένων πατρικών μορίων, οι τιμές του λόγου  $(X_{out}^{2+})/(X_{out}^+)$  θα εκφράζουν το σχετικό αριθμό των υπό μελέτη μορίων που φθάνουν στις μεγαλύτερες τελικές



πολλαπλότητες φορτίου (πιθανότατα  $[P^{3+}]$ ) έναντι αυτών των χαμηλότερων πολλαπλοτήτων ( $[P^{2+}]$ ), για τις συγκεκριμένες συνθήκες ακτινοβολίας. Η διαίρεση με τα απλά φορτισμένα αλογόνα προτιμήθηκε της απευθείας σύγκρισης του παραγόμενου ιοντικού σήματος, διότι κατά αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται έμμεσα η κανονικοποίηση των μετρήσεων ως προς τον αριθμό των μορίων στο χώρο αλληλεπίδρασης.

Διαπιστώθηκε ότι ο υπό συζήτηση λόγος αυξάνεται σημαντικά με το μέγεθος της ανθρακικής αλυσίδας για τα άλκυλο-βρωμίδια και άλκυλο-χλωρίδια, για τις ίδιες πειραματικές συνθήκες. Το αποτέλεσμα αυτό είναι ιδιαίτερα ενδιαφέρον δεδομένου ότι τα υπό μελέτη μόρια αποτελούνται από το ίδιο είδος ατόμων, καθώς και ότι απαιτείται η απορρόφηση του ίδιου αριθμού φωτονίων στα 1064 nm για τον απλό ιονισμό τους, ενώ αποτελεί την πρώτη πειραματική απόδειξη της επίδρασης του μεγέθους του μορίου στη σύζευξη του πεδίου/ μορίου κατά την αλληλεπίδρασή τους με παλμικά πεδία laser χρονικής διάρκειας ~ ps. Αντίστοιχα συμπεράσματα όσον αφορά στην εξάρτηση των ρυθμών ιονισμού από το μέγεθος των μορίων έχουν δημοσιευθεί στο παρελθόν από την ερευνητική μας ομάδα για την αλληλεπίδραση μερικών άλκυλο-ιωδιδίων με ισχυρά πεδία laser διάρκειας 50 fs, καθώς και από άλλους ερευνητές για διαφορετικά μοριακά συστήματα υπό την επίδραση ακτινοβολίας fs χρονικής διάρκειας.

Η εγκυρότητα του κριτηρίου που χρησιμοποιήθηκε ενισχύεται από το γεγονός ότι οι τιμές του λόγου:  $(X^{2+}_{mid})/(X^{+}_{mid})$  είναι ανεξάρτητες του μεγέθους των άλκυλαλογονιδίων. Δεδομένου ότι η παραγωγή των ιόντων  $X^{2+}_{mid}$  οφείλεται στον περαιτέρω ιονισμό των θραυσμάτων  $X^{+}_{mid}$ , εύλογα ο λόγος  $(X^{2+}_{mid})/(X^{+}_{mid})$  δεν εξαρτάται από το μέγεθος της ανθρακικής αλυσίδας, αλλά αντικατοπτρίζει την πιθανότητα μιας διαδικασίας ατομικού ιονισμού υπό τις συγκεκριμένες συνθήκες έντασης laser.

#### - Διαδικασίες μοριακής ευθυγράμμισης.

Η μελέτη της ευθυγράμμισης των άλκυλαλογονιδίων υπό την επίδραση ισχυρών παλμικών πεδίων laser στηρίζεται στην καταγραφή των γωνιακών κατανομών των παραγόμενων μοριακών ιοντικών θραυσμάτων. Προκειμένου να διαπιστωθεί η φύση του μηχανισμού της παρατηρούμενης ανισοτροπίας, πραγματοποιήθηκε η καταγραφή των γωνιακών κατανομών για διαφορετικές συνθήκες ακτινοβολίας ώστε να καταστεί δυνατή η διάκριση μεταξύ των μηχανισμών της “γεωμετρικής” και “δυναμικής” ευθυγράμμισης, σύμφωνα με τα κριτήρια που έχουν προταθεί στο παρελθόν από διάφορες ερευνητικές ομάδες.

Η αρχική διερεύνηση της εξάρτησης της μοριακής ευθυγράμμισης από τις παραμέτρους του laser όπως το μήκος κύματος και η χρονική διάρκεια του παλμού πραγματοποιήθηκε στα άλκυλο-ιωδίδια. Τα βασικά συμπεράσματα της συγκεκριμένης μελέτης περιγράφονται αναλυτικά ακολούθως:

- Προκειμένου να μελετηθεί η εξάρτηση των χαρακτηριστικών των γωνιακών κατανομών των παραγόμενων θραυσμάτων από το μήκος κύματος της ακτινοβολίας laser καταγράφηκαν οι γωνιακές κατανομές που επάγονται σε laser έντασης  $\sim 10^{15}$  W/cm<sup>2</sup> και χρονικής διάρκειας





35 ps, για μήκη κύματος: 1064, 532, 355 nm. Έτσι καλύφθηκε η φασματική περιοχή από το υπέρυθρο ως το υπεριώδες. Διαπιστώθηκε ότι καθώς αυξάνεται το μήκος κύματος του laser το γωνιακό εύρος και η ιστροπική συνιστώσα των γωνιακών κατανομών μειώνονται σημαντικά, υποδεικνύοντας ότι η μοριακή ευθυγράμμιση είναι πιο αποτελεσματική για μήκη κύματος στο υπέρυθρο. Το αποτέλεσμα αυτό είναι ενδεικτικό της δυναμικής ευθυγράμμισης των μορίων, η οποία μάλιστα πραγματοποιείται σε σχετικά χαμηλές εντάσεις ακτινοβολίας laser ( $\sim 10^{14}$  W/cm<sup>2</sup>), για τις οποίες ο ρόλος του μήκους κύματος ακτινοβολίας στον ιονισμό και τη διάσπαση των μορίων είναι καθοριστικός.

Ωστόσο, το πειραματικό αυτό αποτέλεσμα δεν μπορεί να συνδεθεί αποκλειστικά με τη μοριακή ευθυγράμμιση, διότι οι διαδικασίες ιονισμού/ διάσπασης, καθώς και οι κινητικές ενέργειες των παραγόμενων θραυσμάτων εξαρτώνται από το μήκος κύματος της ακτινοβολίας laser, διαφοροποιώντας έτσι σημαντικά τη γωνιακή διακριτική ικανότητα του TOF και κατά συνέπεια την ακρίβεια με την οποία καταγράφονται οι γωνιακές τους κατανομές. Αναμφίβολα συμπεράσματα εξάγονται στις ειδικές περιπτώσεις των μορίων (CH<sub>3</sub>I, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I) μελετώντας τμήματα των φασματικών κορυφών των θραυσμάτων [P-I]<sup>+</sup>, τα οποία προέρχονται από συγκεκριμένα κανάλια διάσπασης για τα μήκη κύματος ακτινοβολίας που χρησιμοποιήθηκαν. Μάλιστα, στην περίπτωση του μέθυλο-ιωδίου τα πειραματικά αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι η δυναμική ευθυγράμμιση του μορίου είναι εφικτή ακόμα και για τα υπεριώδη μήκη κύματος ακτινοβολίας (266, 355 nm), χρονικής διάρκειας 35 ps και έντασης  $\sim 10^{14}$  W/cm<sup>2</sup>.

Έχοντας διαπιστώσει την αποτελεσματικότερη ευθυγράμμιση των άλκυλο-ιωδιδίων για υπέρυθρη ακτινοβολία laser (1064 nm), προχωρήσαμε στη μελέτη των υπολοίπων μορίων και στη διερεύνηση της διάκρισης μεταξύ δυναμικής και γεωμετρικής ευθυγράμμισης αποκλειστικά για το συγκεκριμένο μήκος κύματος.

- Σε ότι αφορά στη μελέτη της επίδρασης του χρονικού εύρους του παλμού laser καταγράψαμε τις γωνιακές κατανομές των άλκυλο-ιωδιδίων υπό την επίδραση παλμών laser έντασης  $\sim 10^{15}$  W/cm<sup>2</sup>, μήκους κύματος 800 nm και χρονικής διάρκειας 50 fs. Δεδομένου ότι η χρονική διάρκεια των παλμών laser είναι πολύ μικρότερη από την απαιτούμενη για την επίτευξη της δυναμικής ευθυγράμμισης των μορίων, τα χαρακτηριστικά των καταγραφόμενων κατανομών αντικατοπτρίζουν την εξάρτηση των ρυθμών ιονισμού από τη γωνία που σχηματίζει το διάνυσμα πόλωσης του laser με τους μοριακούς άξονες. Η πραγματοποίηση των συγκεκριμένων μετρήσεων είχε σαν απώτερο στόχο την άντληση πληροφοριών, οι οποίες στη συνέχεια θα διευκόλυναν τον προσδιορισμό των χαρακτηριστικών των γωνιακών κατανομών που σχετίζονται με τη γεωμετρική ευθυγράμμιση των μορίων, καθώς και στην έμμεση ανάδειξη της συνεισφοράς της δυναμικής ευθυγράμμισης στα αποτελέσματα που καταγράφονται με παλμούς laser χρονικής διάρκειας 35ps.

Σε όλες τις περιπτώσεις των υπό μελέτη άλκυλο-ιωδίων οι κατανομές των θραυσμάτων ιωδίου (I<sup>n+</sup>, με n=1-6) παρουσιάζουν τα ακόλουθα χαρακτηριστικά:



(α) η μέγιστη τιμή των κατανομών παρατηρείται όταν το δiάνυσμα πόλωσης του laser είναι παράλληλο προς τον άξονα του TOF, ενώ η ελάχιστη τιμή τους αντιστοιχεί σε κάθετη διεύθυνση πόλωσης laser.

(β) το γωνιακό εύρος των κατανομών των ιόντων  $I^{n+}$ , με  $n=1-6$  μειώνεται καθώς αυξάνεται η πολλαπλότητα του φορτίου τους.

Τα αποτελέσματα αυτά είναι πλήρως κατανοητά στα πλαίσια του μοντέλου της γεωμετρικής ευθυγράμμισης, σύμφωνα με το οποίο ο ρυθμός πολλαπλού ιονισμού αναμένεται να μεγιστοποιείται για μικρές γωνίες ανάμεσα στο ηλεκτρικό πεδίο του laser και τον άξονα του μοριακού δεσμού C-I. Η μείωση του γωνιακού εύρους καθώς αυξάνεται η πολλαπλότητα του φορτίου των θραυσμάτων ιωδίου, εκφράζει το γεγονός ότι αυτά προέρχονται από πατρικά ιόντα όλο και μεγαλύτερης πολλαπλότητας, για την παραγωγή των οποίων απαιτείται όλο και μεγαλύτερη σύζευξη των μορίων με το πεδίο του laser.

Η απευθείας σύγκριση των γωνιακών κατανομών των θραυσμάτων ιωδίου για παλμούς laser χρονικής διάρκειας 35 ps και 50 fs δεν προσφέρεται για την εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων όσον αφορά στον ενεχόμενο μηχανισμό ευθυγράμμισης, δεδομένου ότι οι διαδικασίες ιονισμού και διάσπασης διαφοροποιούνται δραματικά για τις δύο περιπτώσεις ακόμα και για τις ίδιες συνθήκες έντασης laser (π.χ η γωνιακή κατανομή του  $I^{4+}$  αντικατοπτρίζει την ευθυγράμμιση ενός πατρικού ιόντος [ $P^{n+}$ ], με  $n>4$  και  $n=3$  για παλμούς laser διάρκειας fs και ps, αντίστοιχα).

Η βασική διαφοροποίηση των αποτελεσμάτων για τις δύο χρονικές διάρκειες ακτινοβολίας laser παρατηρείται στη μορφή των φασματικών κορυφών των ιόντων ιωδίου που καταγράφονται με το δiάνυσμα πόλωσης του laser κάθετο στον άξονα ανίχνευσης σε παρόμοιες εντάσεις ακτινοβολίας. Στην περίπτωση των fs παλμών laser έντασης  $\sim 10^{15}$  W/cm<sup>2</sup> η μορφή των φασματικών κορυφών των ιόντων ιωδίου  $I^{n+}$ ,  $n= 1-6$  παρουσιάζει διπλή μορφή ακόμα κι όταν το δiάνυσμα πόλωσης του laser είναι κάθετο στον άξονα του TOF, αποδεικνύοντας ότι ο πολλαπλός ιονισμός των μορίων είναι εφικτός ακόμα και για κάθετη περίπου διεύθυνση του ηλεκτρικού πεδίου του laser με το δεσμό C-I, δηλαδή για συνθήκες ελάχιστης σύζευξης του πεδίου με τον άξονα C-I. Ομοίως, αποδεικνύεται ότι είναι εφικτή η “αφαίρεση” τουλάχιστον πέντε ηλεκτρονίων από τα υπό μελέτη άλκυλο-ιωδιδια σε εντάσεις  $2 \times 10^{14}$  W/cm<sup>2</sup>. Αντίθετα, στην περίπτωση των ps παλμών οι φασματικές κορυφές των αντίστοιχων ιόντων για “κάθετη” διεύθυνση πόλωσης laser παρουσιάζουν απλή μορφή ακόμα και στη μέγιστη εφικτή τιμή έντασης ( $2 \times 10^{15}$  W/cm<sup>2</sup>). Η διαφοροποίηση αυτή υποδεικνύει ότι για παλμούς laser διάρκειας 35 ps τα μόρια ευθυγραμμίζονται από το πεδίο του laser, έτσι ώστε ο άξονας C-I να σχηματίζει “μικρές” γωνίες ως προς το ηλεκτρικό του πεδίο, ενώ οι κορυφές που καταγράφονται για κάθετη διεύθυνση πόλωσης ως προς τον άξονα του TOF αποτελούνται από θραύσματα “μικρής” κινητικής ενέργειας, τα οποία φθάνουν τελικά στον ανιχνευτή. Μάλιστα, η δυναμική ευθυγράμμιση των μορίων λαμβάνει χώρα κατά τα πρώτα χρονικά στάδια του παλμού laser, πριν η έντασή του φθάσει σε τιμή  $2 \times 10^{14}$  W/cm<sup>2</sup> για την οποία διαπιστώθηκε ότι είναι εφικτός ο πολλαπλός ιονισμός των μορίων ανεξαρτήτως της σχετικής γωνίας του ηλεκτρικού πεδίου του laser με τον άξονα C-I.



- Στη συνέχεια μελετήθηκε η εξάρτηση των χαρακτηριστικών των γωνιακών κατανομών (εύρος, ανισοτροπία) των θραυσμάτων των άλκυλο-ιωδιδίων από την ένταση του laser, σε μία ευρεία περιοχή τιμών ( $2 \times 10^{13} - 2 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$ ), για ακτινοβολία χρονικής διάρκειας 35ps και μήκους κύματος 1064nm.

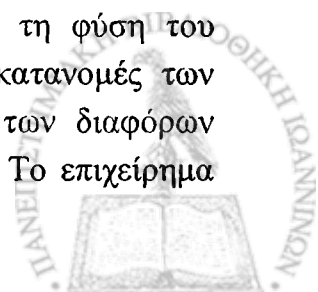
Στην περίπτωση των μικρότερων μελών της σειράς των άλκυλο-ιωδιδίων ( $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ ) η μελέτη της μοριακής ευθυγράμμισης στηρίχθηκε κατά κύριο λόγο στη δυνατότητα διάκρισης των διαφορετικών καναλιών διάσπασης στη μορφή των κορυφών των μοριακών θραυσμάτων  $[\text{P-I}]^+$ . Τα θραύσματα αυτά προκύπτουν από τη διάσπαση του δεσμού C-I και, λόγω της μικρότερης μάζας τους σε σχέση με τα θραύσματα ιωδίου, παίρνουν το μεγαλύτερο μέρος της ενέργειας που αποδίδεται κατά τη διαδικασία διάσπασης, εκτινάσσονται με “μεγάλες” σχετικά κινητικές ενέργειες και κατά συνέπεια ευνοούν την καταγραφή των γωνιακών κατανομών από το TOF με ικανοποιητική γωνιακή διακριτική ικανότητα.

Στην περίπτωση του μέθυλο-ιωδίου ( $\text{CH}_3\text{I}$ ) διαπιστώθηκε ότι το γωνιακό εύρος των θραυσμάτων  $[\text{P-I}]^+$ , που προέρχονται από τη διάσπαση του  $\text{P}^+$ , μειώνεται καθώς αυξάνεται η ένταση του laser και φθάνει σε μία ελάχιστη τιμή σε ένταση  $\sim 1.5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ . Το αποτέλεσμα αυτό αποδεικνύει ότι το μόριο του μέθυλο-ιωδίου ευθυγραμμίζεται δυναμικά από το πεδίο του laser, ενώ η διαδικασία της ευθυγράμμισης φθάνει σε κορεσμό σε σχετικά χαμηλές εντάσεις πεδίου.

Ομοίως, παρατηρείται ότι ο βαθμός ευθυγράμμισης του  $[\text{P}^{2+}]$  αυξάνεται με την ένταση του πεδίου laser, γεγονός που αποδεικνύει ότι το συγκεκριμένο ιόν ευθυγραμμίζεται περαιτέρω από το πεδίο του laser μέχρι την τελική του διάσπαση. Ενδεχομένως, το αποτέλεσμα αυτό σχετίζεται με το γεγονός ότι υπάρχει σταθερή δομή για το διπλά φορτισμένο ιόν μέθυλο-ιωδίου (η οποία έχει καταγραφεί σε φάσματα μάζας με παλμούς laser fs διάρκειας από δύο ανεξάρτητες ερευνητικές ομάδες) και κατά συνέπεια υπάρχει ο απαιτούμενος χρόνος για να αλληλεπιδράσει το συγκεκριμένο ιόν με το πεδίο του laser και να ευθυγραμμισθεί περαιτέρω από αυτό μέχρι την τελική του διάσπαση.

Στην περίπτωση του αιθυλο-ιωδίου ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ ) διαπιστώθηκε ότι η γωνιακή κατανομή των θραυσμάτων  $[\text{P-I}]^+$ , που προέρχονται από τη διάσπαση διπλά φορτισμένων πατρικών ιόντων, παρουσιάζει σταθερό γωνιακό εύρος και μηδενική ισοτροπική συνιστώσα για όλες τις τιμές έντασης laser. Το αποτέλεσμα αυτό αποδεικνύει ότι η ευθυγράμμιση του αιθυλο-ιωδίου πραγματοποιείται κατά τα πρώτα χρονικά στάδια του παλμού laser, σε σχετικά χαμηλές εντάσεις, πριν η έντασή του πεδίου φθάσει στην απαιτούμενη τιμή για το διπλό ιονισμό του ( $4 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ ). Επιπλέον, αποδεικνύεται ότι η διαδικασία ευθυγράμμισης του συγκεκριμένου μορίου δεν είναι εφικτή κατά τη διάρκεια της διάσπασης των διπλά φορτισμένων πατρικών ιόντων (μηδενική συνεισφορά του φαινομένου post ionization alignment [Tong 2005]), σε αντίθεση με τα αποτελέσματα για το μόριο του μέθυλο-ιωδίου.

Η εξάρτηση των χαρακτηριστικών των γωνιακών κατανομών των θραυσμάτων ιωδίου δεν προσφέρεται για την εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων σχετικά με τη φύση του ενεχόμενου μηχανισμού ευθυγράμμισης. Ο λόγος είναι ότι οι γωνιακές κατανομές των θραυσμάτων ιωδίου καθορίζονται εν μέρει από τη σχετική συνεισφορά των διαφόρων καναλιών ιονισμού και διάσπασης που συνεισφέρουν στην παραγωγή τους. Το επιχείρημα



αυτό αφορά ιδιαίτερα την ανισοτροπία των γωνιακών κατανομών δεδομένου ότι το ιοντικό σήμα που καταγράφεται για παράλληλη πόλωση laser, εμπεριέχει τη συνεισφορά όλων των πιθανών μηχανισμών ιονισμού και διάσπασης, ενώ αυτό που αντιστοιχεί σε κάθετη διεύθυνση πόλωσης αποτελείται αποκλειστικά από θραύσματα χαμηλής κινητικής ενέργειας, τα οποία παράγονται από τη διάσπαση απλά φορτισμένων ή και ουδετέρων μορίων.

- Πραγματοποιήθηκε η σύγκριση του ιοντικού σήματος των θραυσμάτων ιωδίου, που προέρχονται από τα διάσπαση πολλαπλά φορτισμένων πατρικών ιόντων, για γραμμική και κυκλική πόλωση laser, χρονικής διάρκειας 35 ps και μήκους κύματος 1064 nm. Στην περίπτωση της κυκλικής πόλωσης η ένταση του laser είναι διπλάσια της γραμμικής έτσι ώστε το πλάτος του ηλεκτρικού πεδίου της ακτινοβολίας να είναι το ίδιο κατά τη διεύθυνση του άξονα ανίχνευσης και στις δύο περιπτώσεις.

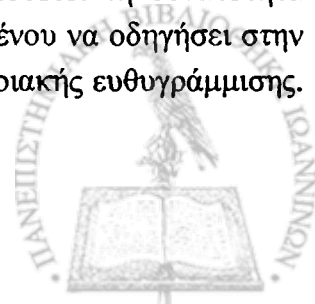
Στην περίπτωση των μορίων  $1-C_3H_7I$ ,  $1-C_4H_9I$  και  $1-C_5H_{11}I$  διαπιστώθηκε ότι το ιοντικό σήμα των θραυσμάτων ιωδίου που καταγράφεται για laser γραμμικής πόλωσης είναι σημαντικά μεγαλύτερο από το αντίστοιχο σε κυκλική, αποδεικνύοντας ότι η δυναμική ευθυγράμμιση τους είναι εφικτή σε χαμηλές εντάσεις laser  $\sim 1 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ . Ωστόσο, στην περίπτωση του μορίου του ίωδο-αιθανίου διαπιστώθηκε ότι το υπό συζήτηση κριτήριο υπερεκτιμά την ένταση laser που απαιτείται για την αποτελεσματική ευθυγράμμιση του ( $\sim 7.5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ ), γεγονός που αποδίδεται στη συνεισφορά των διαδικασιών πολυφωτονικού ιονισμού στη φωτοδιάσπαση του.

- Αντίστοιχη πειραματική μελέτη πραγματοποιήθηκε για μόρια της σειράς των άλκυλο-χλωριδίων και άλκυλο-βρωμιδίων ( $C_2H_5X$ ,  $1-C_3H_7X$  και  $1-C_4H_9X$ , με  $X = \text{Br, Cl}$ ). Για λόγους πληρότητας, αρχικά, διερευνήσαμε τη φύση του μηχανισμού ευθυγράμμισης που είναι υπεύθυνος για την παραγωγή των καταγραφόμενων ανισότροπων γωνιακών κατανομών, εφαρμόζοντας τα διάφορα κριτήρια διάκρισης μεταξύ δυναμικής και γεωμετρικής ευθυγράμμισης:

Στην περίπτωση του αίθυλο-βρωμιδίου ( $C_2H_5\text{Br}$ ) και αίθυλο-χλωριδίου ( $C_2H_5\text{Cl}$ ) τα πειραματικά αποτελέσματα βρίσκονται σε πλήρη συμφωνία με αυτά που καταγράφηκαν για το αντίστοιχο άλκυλο-ιωδίδιο ( $C_2H_5I$ ). Συγκεκριμένα, διαπιστώθηκε ότι η διαδικασία της δυναμικής ευθυγράμμισης πραγματοποιείται κατά τα πρώτα χρονικά στάδια του παλμού laser, πριν η ένταση του πεδίου φθάσει στην απαιτούμενη τιμή για το διπλό ιονισμό των μορίων, γεγονός που εκφράζεται πειραματικά από το σταθερό γωνιακό εύρος των κατανομών των θραυσμάτων τους ( $X_{\text{out}}^{2+}$ ) σε διαφορετικές τιμές έντασης laser ( $4 \times 10^{13} - 1.5 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$ ).

Επιπρόσθετα, η δυναμική ευθυγράμμιση των συγκεκριμένων μορίων έχει επιβεβαιωθεί με βάση το κριτήριο της σύγκρισης του παραγόμενου ιοντικού σήματος των θραυσμάτων  $X_{\text{out}}^+$  και  $X_{\text{out}}^{2+}$  για laser γραμμικής και κυκλικής πόλωσης.

Επιπλέον, από την αξιολόγηση των πειραματικών αποτελεσμάτων καταλήξαμε στο συμπέρασμα ότι η εφαρμογή των κριτηρίων ευθυγράμμισης, προϋποθέτει τη δυνατότητα διάκρισης των επί μέρους καναλιών ιονισμού και διάσπασης, προκειμένου να οδηγήσει στην εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων όσον αφορά τη διαδικασία της μοριακής ευθυγράμμισης.



Συγκεκριμένα, αποδείξαμε ότι η εξάρτηση των χαρακτηριστικών των κατανομών των ιόντων αλογόνου  $X^+$  και  $X^{2+}$  από την ένταση της ακτινοβολίας καθορίζεται από τη σχετική συνεισφορά των μηχανισμών ιονισμού και διάσπασης, η οποία αντικατοπτρίζεται στην σχετική ποσότητα ιοντικού σήματος των συνιστωσών "mid" και "out".

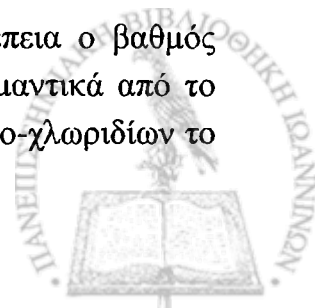
Αντίστοιχα αποτελέσματα προέκυψαν από τη μελέτη των υπολοίπων άλκυλαλογονιδίων ( $1-C_3H_7X$  και  $1-C_4H_9X$ , με  $X=Br, Cl$ ), η οποία περιορίστηκε σε σχετικά χαμηλές εντάσεις laser ( $<2 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ ) και πραγματοποιήθηκε με τη χρήση φακού εστιακής απόστασης 250mm.

Έχοντας διαπιστώσει ότι η παρατηρούμενη ανισοτροπία των γωνιακών κατανομών των ιόντων αντικαθεπτρίζει τη δυναμική ευθυγράμμιση των μορίων από τη δέσμη laser, προχωρήσαμε στη συγκριτική αξιολόγηση της ευθυγράμμισης των υπό μελέτη μορίων. Επιδιώξαμε να διερευνήσουμε την επίδραση των ιδιαίτερων χαρακτηριστικά των υπό μελέτη μορίων (μάζα, ροπή αδρανείας, το είδος του αλογόνου) στη δυνατότητα ευθυγράμμισης τους κατά την αλληλεπίδρασή τους με ακτινοβολία laser της αυτής έντασης. Η μελέτη αυτή πραγματοποιήθηκε μέσω της σύγκρισης του γωνιακού εύρους των θραυσμάτων  $X^+_{out}$  και  $X^{2+}_{out}$  των υπό μελέτη άλκυλο-χλωριδίων και άλκυλο-βρωμιδίων σε ένταση  $1.5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ , και οδήγησε στα ακόλουθα συμπεράσματα:

- το γωνιακό εύρος των θραυσμάτων  $X^+_{out}$  και  $X^{2+}_{out}$  δεν εξαρτάται σημαντικά από το είδος του αλογόνου, για μόρια με την ίδια ανθρακική αλυσίδα. Το αποτέλεσμα αυτό είναι εντυπωσιακό δεδομένης της σημαντικής εξάρτησης της μάζας και της ροπής αδρανείας των υπό μελέτη άλκυλαλογονιδίων από το είδος του αλογόνου (π.χ οι τιμές της ροπής αδρανείας ( $I_c, I_b$ ) των αϊθυλο-αλογονιδίων κατά την περιστροφή τους ως προς κάθετους άξονες στο δεσμό C-X ακολουθούν τη σχέση:  $(I_{C_2H_5I})/(I_{C_2H_5Br})/(I_{C_2H_5Cl}) \sim 1.8 / 1.33 / 1$ ). Επομένως, αποδεικνύεται πειραματικά ότι η δυνατότητα ευθυγράμμισης των υπό μελέτη μορίων δεν εξαρτάται αποκλειστικά από τη ροπή αδρανείας ή τη μάζα τους.

Το αποτέλεσμα αυτό είναι σύμφωνο με το κλασσικό μοντέλο περιγραφή της μοριακής ευθυγράμμισης, σύμφωνα με το οποίο η επαγόμενη περιστροφή των μορίων και ειδικότερα η γωνιακή τους επιτάχυνση, υπό την επίδραση laser συγκεκριμένης έντασης, καθορίζεται από το λόγο της ανισοτροπίας της πολωσιμότητας ως προς τη ροπή αδρανείας τους. Συνεπώς, ο παρόμοιος βαθμός ευθυγράμμισης που διαπιστώθηκε για μόρια της ίδιας ανθρακικής αλυσίδας και διαφορετικού αλογόνου, ενδεχομένως είναι αποτέλεσμα της μεγαλύτερης ανισοτροπίας πολωσιμότητας των άλκυλο-ιωδιδίων έναντι των υπολοίπων άλκυλαλογονιδίων ( $\Delta\alpha C_xH_yI > \Delta\alpha C_xH_yBr > \Delta\alpha C_xH_yCl$ ), η οποία έχει σαν αποτέλεσμα τα βαρύτερα μόρια να δέχονται μεγαλύτερη ροπή από το πεδίο laser σε σχέση με τα ελαφρύτερα μόρια, υπό τις ίδιες συνθήκες έντασης ακτινοβολίας, αντισταθμίζοντας έτσι τη διαφορά στη ροπή αδρανείας τους.

- το γωνιακό εύρος των καταγραφόμενων κατανομών και κατά συνέπεια ο βαθμός ευθυγράμμισης των μορίων που εμπεριέχουν το ίδιο αλογόνο εξαρτάται σημαντικά από το μέγεθος της ανθρακικής αλυσίδας. Συγκεκριμένα, στην περίπτωση των άλκυλο-χλωριδίων το



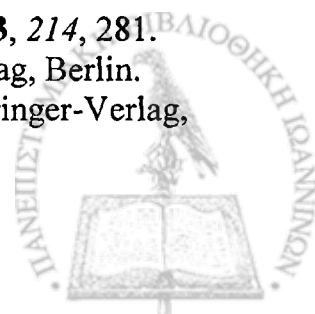
γωνιακό εύρος των κατανομών των  $Cl^{+}_{out}$  και  $Cl^{2+}_{out}$  του  $1-C_4H_9Cl$  είναι μεγαλύτερο κατά 20% των αντίστοιχων τιμών του  $C_2H_5Cl$ .

Το αποτέλεσμα αυτό καθίσταται κατανοητό αν λάβουμε υπόψη μας την αυξανόμενη ροπή αδρανείας τους, καθώς και την αύξηση της πιθανότητας πολλαπλού ιονισμού, που χαρακτηρίζει τα μόρια μεγαλύτερης ανθρακικής αλυσίδας, σύμφωνα με τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας που αφορούν στις διαδικασίες ιονισμού και διάσπασης. Η αύξηση της πιθανότητας πολλαπλού ιονισμού με το μέγεθος της ανθρακικής αλυσίδας συνεπάγεται τη μείωση της μέγιστης έντασης με την οποία τα μόρια μπορούν να αλληλεπιδράσουν μέχρι την τελική τους διάσπαση. Ωστόσο, ο συγκεκριμένος παράγοντας δεν εκτιμάται ότι είναι καθοριστικός για τη διαμόρφωση του τελικού βαθμού ευθυγράμμισης δεδομένου ότι η διαδικασία της μοριακής ευθυγράμμισης διαπιστώθηκε ότι φθάνει σε κορεσμό σε χαμηλότερες εντάσεις laser από τις απαιτούμενες για τον πολλαπλό ιονισμό των μορίων. Έτσι, η διαφοροποίηση του εύρους των γωνιακών κατανομών μετά του μήκους της ανθρακικής αλυσίδας για μόρια που περιέχουν το ίδιο αλογόνο θα πρέπει να αποδοθεί με ασφάλεια στην επίδραση της ροπής αδρανείας.



## Βιβλιογραφία

- Amosov, M.V., Delone, N.B., Krainov, V.P. *Sov. Phys. JEPT*. **1986**, 64, 1191.
- Antonov, V. S., Letokov, V.S. *Appl. Phys.* **1981**, 24, 89.
- Aquilanti, V., Ascenzi, D., de Castro Vitores, M., Pirani, F., Cappelletti, D. *J. Chem. Phys.* **1999**, 111, 2620.
- Ascenzi, D., Bassi, D. *Phys. Rev.Lett.* **2001**, 86, 5035.
- August, S., Meyerhofer,, D.; Strickland,, D. Chin, S. L. *J. Opt. Soc. Am. B*. **1991**, 8, 858.
- Baldit, E., Saugout, S., Cornaggia, C. *Phys. Rev. A*. **2005**, 71, 21403.
- Banerjee, S., Mathur, D., Kumar, G. R. *Phys. Rev. A*. **2001**, 63, 45401(α).
- Banerjee, S., Kumar, G. R., Mathur, D. *Phys. Rev. A*. **1999**, 60, R3369(β).
- Banerjee, S., Mathur, D., Kumar, G.R., *J. Phys. B: Atom. Mol. Opt. Phys.* **1999**, 32, 4277.
- Bethlem, H. L., Meijer, G., *Int. Rev. Phys. Chem.* **2003**, 22, 73.
- Bhardwaj, V. R., Vijayalakshmi, K., Mathur, Δ. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **1999**, 32, 1087.
- Bisgaard, C. Z., Viftrup, S.S., Stapelfeldt, H. *Phys. Rev. A*. **2006**, 72, 53410.
- Bisgaard, C. Z., Poulsen, M. D., Peronne, E., Viftrup, S.S., Stapelfeldt, H. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, 921, 173004.
- Brewczyk, M., Frasiniski, L. J. *J. Phys. B: Atom. Mol. Opt. Phys.* **1991**, 24, L307.
- Cai, L., Friedrich, B. *Coll. Of Czech. Chem. Com.* **2001**, 66, 991.
- Castillejo, M., Martin, M., Nalda, R., Couris, S., Koudoumas, E. *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 2838.
- Chelkowski, S., Bandrauk, A. D. *J. Phys. B: Atom. Mol. Opt. Phys.* **1995**, 28, L723.
- Chen, J., Jiang, X., Wu, H., Zhuo, H. *Int. J. of Mass Spectr.* **2006**, 254, 37.
- Chen, J., Li, X., *Int. J. of Mass Spectr.* **2005**, 243, 155.
- Chen, J., Ma, R., Li, X., Ren, H., Yang, H., Gong, Q. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **2004**, 37, 2501.
- Chen, J., Huang, B., Wu, H., Zhuo, S. *Phys. Scr.* **2006**, 74, 653.
- Codling, K., Frasiniski, L. J., Hatherly, P. A., *J. Phys. B: Atom. Mol. Opt. Phys.* **1989**, 22, L321.
- Codling, K., Frasiniski, L. J., *J. Phys. B: Atom. Mol. Opt. Phys.* **1993**, 26, 783.
- Comstock, M., Senekerimyan, V., Dantus, M. *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 8271.
- Constant, E., Stapelfeldt, H., Corkum, P. B. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 76, 4140.
- Cornaggia, C., Lavancier, J., Normand, D., Morellec, J., Agostini, P., Chambaret, J, P., Antonetti, A. *Phys. Rev. A* **1991**, 44, 4499.
- Cornaggia, C., Lavancier, J., Normand, D., Morellec, Liu, H. X. *Phys. Rev. A*. **1990**, 42, 5464.
- Cornaggia, C., *Phys. Rev. A*. **1995**, 52, R4328.
- Corkum, P. B. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, 90, 233003.
- Dantus, M., Bowman, R. M., Baskin, J. S., Zewail, A. H., *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 214, 281.
- Delone, N.B., Krainov, V.P. **1985**, "Atoms in strong laser fields", Springer-Verlag, Berlin.
- Delone, N.B., Krainov, V.P. **1993**, "Multiphoton processes in atoms", Springer-Verlag, Berlin.

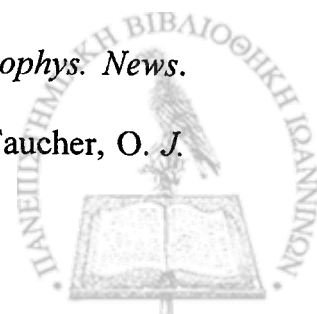


- Dietrich, P., Strickland, D. T., Laberge, M., Corkum, P. B. *Phys. Rev. A* **1993**, *47*, 2305.
- Dion, M., D., Keller, A., Atabek, O., Bandrauk, A. D. *Phys. Rev. A* **1999**, *59*, 1382.
- Dobosz, S., Lewenstein, M., Lezius, M., Normand, D., Schmidt, M. *J. Phys. B* **1997**, *30*, L757.
- Dooley, P. W., Litvinyuk, I. V., Lee, K. F., Rayner, D. M., Spanner, M., Villeneuve, D. M., Corkum, P. B. *Phys. Rev. A* **2003**, *68*, 23406.
- DeWitt, M. J., Levis, R. J. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81*, 5101 ( $\alpha$ ).
- DeWitt, M. J., Levis, R. J. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 7739 ( $\beta$ ).
- DeWitt, M. J., Levis, R. J. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 7045 ( $\gamma$ ).
- DeWitt, M. J., Levis, R. J. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 11368.
- Estler, R. C., Zare, R. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 1323.
- Ellert, C., Corkum, P. B. *Phys. Rev. A* **1999**, *59*, R3170.
- Felker, P. M. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 7844.
- Franks, K. J., Li, H., Hanson, R. J., Kong, W. J. *Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 7881.
- Frasinski, L. J., Codling, K., Hatherly, P. A., Barr, J. R., Ross, R. N., Toner, W. T. *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *58*, 2424.
- Friedrich, B., Herschbach, D. R. *Z. Phys. D: At. Mol. Clusters.* **1991**, *18*, 153.
- Friedrich, B., Herschbach, D. R. *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *74*, 4623 ( $\alpha$ ).
- Friedrich, B., Herschbach, D. R. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 15686 ( $\beta$ ).
- Friedrich, B., Herschbach, D. R. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 10280.
- Friedrich, B., Herschbach, D. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *262*, 41.
- Gougousi, T., Samartzis, P.C., Kitsopoulos, T.N., *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 5742.
- Gendanken, A., Robin, M. B., Kuebler, N. A. *J. Phys. Chem. A* **1982**, *86*, 4096.
- Graham, P., Ledingham, K.W.D., Singhai, R.P., Hankin, S.M., McCanny, T., Fang, X., Kosmidis, C., Tzallas, P., Taday, P.F., Langley, A.J. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **2001**, *34*, 4015.
- Graham, P., Ledingham, K.W.D., Singhal, R.P., McCanny, T., Hankin, S.M., Fang, X., Tzallas, P., Kosmidis, C., Taday, P.F., Langley, A.J. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **2000**, *33*, 3779.
- Graham, P., Fang, X., Ledingham, K.W.D., Singhal, R.P., McCanny, T., Smith, D. J., Kosmidis, C., Tzallas, Langley, A.J., Taday, P.F. *Las. Part. Beams.* **2000**, *18*, 417.
- Graham, P., Ledingham, K.W.D., Singhal, R.P., McCanny, T., Hankin, S.M., Fang, X., Smith, D.J., Kosmidis, C., Tzallas, P., Langley, A.J., Taday, P.F. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **1999**, *32*, 5557.
- Hankin, S. M., Villeneuve, D. M., Corkum, P. B., Rayner, M. D. *Phys. Rev. A* **2001**, *64*, 013405.
- Hatherly, P. A., Frasinski, L. J., Codling, K., Langley, A. J., Shaikh, W. *J. Phys. B: Atom. Mol. Opt. Phys.* **1990**, *23*, L291.
- Hatherly, P.A., Frasinski, L.J., Codling, K., Barr, J. R. M. *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *149*, 477.
- Haizhen, R., Chengyin, W., Ri, M., Hong, Y., Hongbing, J., Qiuong, G. *Int. J. Mass Spectrom.* **2002**, *219*, 305.
- Hering, Ph., Cornaggia, C., *Phys. Rev. A* **1999**, *59*, 2836.
- Heritage, J. P., Gustafson, T. K., Lin, C. H. *Phys. Rev. Lett.* **1975**, *34*, 1299.
- Hering, Ph., Cornaggia, C. *Phys. Rev. A* **1998**, *57*, 4572.
- Hishikawa, A., Iwamae, A., Hoshina, K., Kono, M. & Yamanouchi, K. *Chem. Phys.* **1998**, *231*, 315 ( $\alpha$ ).
- Hishikawa, A., Iwamae, A., Hoshina, K., Kono, M. & Yamanouchi, K. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *282*, 283 ( $\beta$ ).





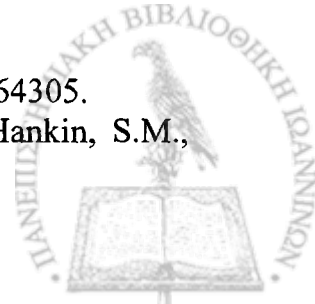
- Horn, C., Wollenhaupt, M., Krug, M., Baumert, T., de Nalda, R., Bañares, L. *Phys. Rev. A* **2006**, *73*, 031401.
- Huang, J., Wu, Ch., Xu, N., Liang, Q., Wu, Z., Yang, H., Gong, Q. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 10179.
- Kaziannis, S., Siozos, P., Kosmidis, C. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *401*, 115
- Kaziannis, S., Kosmidis, C. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 2839.
- Kamta G. L., Bandrauk, A. D. *Phys. Rev. A* **2007**, *72*, 41401.
- Keldysh, I. V. *Sov. Phys. JEPT*. **1965**, *20*, 1307.
- Kosmidis, C., Kaziannis, S., Siozos, P., Lyras, A., Robson, L., Ledingham, K. W. D., McKeena, P., Jaroszyski, D. A., *Int. J. Mass. Spectr.* **2006**, *248*, 1.
- Kong, W. *Int. J. Mod. Phys. B*. **2001**, *15*, 3471.
- Kumar, G. R., Gross, P., Safvan, C. P., Rajgara, F. A., Mathur, D. *Phys. Rev. A*. **1996**, *53*, 3098.
- Kumarappan, V., Bisgaard, C. Z., Viftrup, S. S., Holmegaard, L., Stapelfeldt, H. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 194309.
- Landau, L.D., Lifshitz, E. M. **1977**, "*Quantum Mechanics: Non-Relativistic Theory*", Pergamon, Oxford.
- Larsen, J. J., Wendt-Larsen, I., Stapelfeldt, H. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *83*, 1123(α).
- Larsen, J. J., Sakai, H., Safvan, C. P., Wendt-Larsen, I., Stapelfeldt, H. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 7774(β).
- Larsen, J. J., Kasper, H., Bjerre, N., Stapelfeldt, H., Seideman, T. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, 2470.
- Lavancier, J.; Normand, D.; Cornaggia, C.; Morellec, J.; Liu, H.X. *Phys. Rev. A*. **1991**, *43*, 1461.
- Lee, K. F., Litvinyuk, I. V., Dooley, P. W., Spanner, M., Villeneuve, D. M., Corkum, P. B. *J. Phys. B*. **2004**, *37*, L43.
- Leibsch, M., Averbukh, I. S., Rabitz, H. *Phys. Rev. A*. **2004**, *69*, 013402.
- Leibsch, M., Averbukh, I. S., Rabitz, H. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 213001.
- Ledingham, K.W.D., Kosmidis, C., Georgiou, S., Couris, S., Singhal, R.P. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *247*, 555.
- Lepine, F., Kling, M.F., Ni, Y.F., Khan, J., Ghafur, O., Martchenko, T., Gustafsson, E., Johnsson, P., Varju, K., Remetter, T., L'Huillier, A., Vrakking, M.J.J. *J. Mod. Phys.* **2007**, *54*, 953.
- Levis, R.J. *J. Phys. Chem.* **1999**, *103*, 6493.
- Levis, R.J. *Phys. Rev. A*. **2004**, *69*, 013401.
- Lezius, M., Blanchet, V., Ivanov, M. Y.; Stolow, A. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 1575.
- Lin, C.H., Heriage, J.P., Gustafson, T.K. *Appl. Phys. Lett.* **1971**, *19*, 397.
- Litvinyuk, I. V., Lee, K. F., Dooley, P.W., Rayner, D.M., Villeneuve, D.M., Corkum, P. B. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 233003.
- Litvinyuk, I. V., Lee, K. F., Dooley, P. W., Rayner, D. M., Villeneuve, D. M., Renard, V., Renard, M., Guerin, S., Pashayan, Y. T., Lavorel, B., Faucher, O., Jauslin, H. R. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 153601.
- Lin, C. D., Tong, X. M., Zhao, Z. X. *J. Mod. Opt.* **2006**, *53*, 21.
- Lin, C. H., Heritage, J. P., Gustafson, T. K. *Appl. Phys. Lett.* **1971**, *19*, 397.
- Liu, H., Yang, Z., Gao, Z., Tang, Z. *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 044316.
- Loesch, H. J., Bulthuis, J., Stolte, S., Durand, A., Loison, J.C., Vigue, J. *Europhys. News*. **1996**, *27*, 12.
- Loriot, V., Tzallas, P., Benis, E.P., Hertz, E., Lavorel, B., Charalambidis, D., Faucher, O. J. *Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **2007**, *40*, 2503.



- Ma, R., Wu, C. Y., Xu, N., Huang, J., Yang, H., Gong, Q. H. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *415*, 58.
- Machholm, M. J. *Chem. Phys.* **2001**, *115*, 10724.
- Markevitch, A. N., Moore, N.P., Levis, R. J. *Chem. Phys.* **2001**, *267*, 131.
- Markevitch, A. N., Smith, S. M., Romanov, D. A., Schlegel, B. H., Ivanov, M.Y., Levis, R. J. *Phys. Rev. A.* **2003**, *68*, 011402.
- Markevitch, A. N., Romanov, D. A., Smith, S. M., Schlegel, B. H., Ivanov, M.Y., Miller, B. E., Baer, T. *Chem. Phys.* **1984**, *85*, 39.
- Maroulis, G. J. *Chem. Phys.* **2003**, *118*, 2673.
- Maroulis, G., Makris, C. *Mol. Phys.* **1997**, *91*, 333.
- Miyazaki, M., Shimizu, T., Normand, D. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **2004**, *37*, 753.
- Mulliken, R.S. *J. Chem. Phys.* **1940**, *8*, 382.
- Normand, D., Lompre, L. A., Cornaggia, C. *J. Phys. B* **1992**, *25*, L497.
- Normand, D., Schmidt, M. *Phys. Rev. A.* **1996**, *53*, R1958.
- Ortigosó, J., Rodríguez, M., Gupta, M., Friedrich, B. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 3870.
- Oliveira, M. C., Baer, T., Olesik, S., Ferreira, M. A. A. *Int. J. Mass. Spectr. and Ion Proc.* **1988**, *82*, 299.
- Pavicic, D., Lee, K. F., Rayner, D.M., Corkum, P. B., Villeneuve, D.M. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 243001.
- Peronne, E., Poulsen, M. D., Bisgaard, C. Z., Stapelfeldt, H., Seideman, T. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 043003.
- Peronne, E., Poulsen, M. D., Stapelfeldt, H., Bisgaard, C. Z., Hamilton, E., Seideman, T. *Phys. Rev. A.* **2004**, *70*, 63410.
- Pirani, F., Cappelletti, D., Bartolomei, M., Aquilanti, V., Scotoni, M., Vescovi, Ascenzi, D., Bassi, D. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *86*, 5035.
- Zon, B., Katsnelson, B. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **1975**, *69*, 1166.
- Pinkham, D., Jones, R. R., *Phys. Rev. A.* **2005**, *72*, 023418.
- Poulsen, M. D., Poulsen, E., Stapelfeldt, H., *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 2097.
- Poulsen, M. D., Peronne, E., Stapelfeldt, H., Bisgaard, C. Z., Viftrup, S.S., Hamilton, E., Seideman, T. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 783.
- Poulsen, M. D., Ejdrup, T., Stapelfeldt, H. *Phys. Rev. A.* **2006**, *73*, 33405.
- Posthumus, J. H., Plumridge, J., Thomas, M. K., Codling, K., Frasinski, L. J., Langley, A. J., Taday, P. F. *J. Phys. B: Atom. Mol. Opt. Phys.* **1998**, *31*, L533( $\alpha$ ).
- Posthumus, J. H., Plumridge, J., Frasinski, L. J., Codling, K., Langley, A. J., Taday, P. F., *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **1998**, *31*, L985( $\beta$ ).
- Posthumus, J. H., Giles, A. J., Thompson, M. R., Shaikh, W., Langley, A. J., Frasinski, L. J., Codling, K. *J. Phys. B.* **1996**, *29*, L525 ( $\alpha$ ).
- Posthumus, J. H., Giles, A. J., Codling, K. *J. Phys. B: Atom. Mol. Opt. Phys.* **1996**, *29*, 5811 ( $\beta$ ).
- Posthumus, J. H., Frasinski, L. J., Giles, A. J., Codling, K. *J. Phys. B: Atom. Mol. Opt. Phys.* **1995**, *28*, L349.
- Posthumus, J. H. *Rep. Prog. Phys.* **2004**, *67*, 623.
- Pullmann, D. P., Friedrich, B., Herschbach, D. R. *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 3224.
- Quaglia, L., Brewczyk, M., Cornaggia, C. *Phys. Rev. A.* **2002**, *65*, 31404.
- Rajgara, F.A., Mathur, D., Ramachandran, H. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *438*, 31.
- Renard, V., Renard, M., Guerin, S., Pashayan, Y. T., Lavorel, B., Faucher, O., Jauslin, H. R. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 153601.
- Riehn, C. *Chem. Phys.* **2002**, *283*, 297.



- Robson, L., Ledingham, K. W. D., McKenna, P., McCanny, T., Shimizu, S., Yang, J. M. *J. Am. Soc. Mass. Spectr.* **2005**, *16*, 82.
- Rosca-Pruna, F., Springate, E., Offerhaus, H. L., Krishnamurthy, M., Farid, N., Nicole, C., Vrakking, M. J. J. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **2001**, *34*, 4919(α).
- Rosca-Pruna, F., Vrakking, M. J. J. *J. Phys. Rev. Lett.* **2001**, *87*, 153902(β).
- Rosca-Pruna, F., Vrakking, M. J. J. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 6567(α).
- Rosca-Pruna, F., Vrakking, M. J. J. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 6579(β).
- Rosca-Pruna, F., Thesis: "Alignment of diatomic molecules induced by intense laser fields" **2002**(γ).
- Sakai, H., Safvan, C. P., Larsen, J. J., Hilligsoe, K. M., Hald, K., Stapelfeldt, H. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 10235.
- Schmidt, M., Dobosz, S., Meynadier, P., Oliveira, D., Normand, D. *Phys. Rev. A.* **1999**, *60*, 4706.
- Schmidt, M., Normand, D., Cornaggia, C. *Phys. Rev. A.* **1994**, *50*, 5037.
- Schmidt, M., D'Oliveira, P., Meynadier, P., Normand, D., Cornaggia, C., *J. Nonl. Opt. Phys. Mat.* **1995**, *4*, 817.
- Schmidt, M., Dobosz, S., Meynadier, P., D'Oliveira, P., Normand, D., Charron, E., Suzor-Weiner, A. *Phys. Rev. A.* **1999**, *60*, 4706.
- Schroder, H., Uiterwaal, C. J. G. J., Kompa, K. L., *Laser Phys.* **2000**, *7*, 749.
- Seideman, T. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 7887(α).
- Seideman, T., Yvanov, M. Yu., Corkum, P. B. *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *75*, 2819(β).
- Seideman, T. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *83*, 4971 (α).
- Seideman, T. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 4397 (β).
- Seideman, T. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 5965.
- Seideman, T., Hamilton, E. *Adv. in Atom. Mol. And Opt. Phys.* **2006**, *52*, 289.
- Shimizu, S., Kou, J., Kawato, S., Shimizu, K., Sakabe, K., Nakashima, N.; *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *317*, 609.
- Singhal, R.P., Kilic, H.C., Ledingham, K.W.D., Kosmidis, C., McCanny, T., Langley, A.J., Shaikh, W. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *253*, 81.
- Sinha, M. P., Caldwell, C. D., Zare, R. N. *J. Chem. Phys.* **1974**, *61*, 491.
- Siozos, P., Kaziannis, S., Kosmidis, C., *Int. J. Mass. Spectr.* **2003**, *225*, 249.
- Siozos, P., Kaziannis, S., Kosmidis, C., Lyras, A. *Int. J. Mass. Spectr.* **2005**, *243*, 189.
- Snyder, E. M., Wei, S., Purnell, J., Buzza, S. A., Castleman, A. W. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *248*, 1.
- Strickland, D. T., Beaudoin, Y., Dietrich, P., Corkum, P. B. *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *68*, 2755.
- Stapelfeldt, H., Seideman, T. *Rev. of Mod. Phys.* **2003**, *75*, 543(α).
- Stapelfeldt, H. *Eur. Phys. J. D.* **2003**, *26*, 15(β).
- Stapelfeldt, H. *Physica Scripta.* **2004**, *110*, 132.
- Spanner, M. Thesis: "Field-Free Alignment and Strong Field Control of Molecular Rotors" **2005**.
- Springate, E., Rosca-Pruna, F., Offerhaus, H. L., Krishnamurthy, M., Vrakking, M. J. J. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **2001**, *34*, 4939.
- Szaflarski, D.M., El-Sayed, M. A. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 2235.
- Tang, Y., Lei, J., Rongshu, Z., Zhengrong, W., Bing, Z. *Chem. Phys. Chem.* **2005**, *6*, 2137.
- Tang, B., Zhu, R., Tang, Y., Lei, J., Bing, Z. *Chem. Phys.* **2004**, *303*, 37.
- Tang, B., Zhang, B. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *412*, 145.
- Tang, B., Zhang, S., Wang, Y., Tang, Y., Zhang, B. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 164305.
- Tzallas, P., Kosmidis, C., Graham, P., Ledingham, K.W.D., McCanny, T., Hankin, S.M., Singhal, R.P., Taday, P.F., Langley, A.J. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *332*, 236.



- Tong, X. M., Zhao, Z. X., Alnaser, A. S., Voss, S., Cocke, C. L., Lin, C. D. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **2005**, *38*, 333.
- Torres, R., de Nalda, R., Marangos, J. P. *Phys. Rev. A* **2005**, *72*, 023420.
- Weida, M. J., Parmenter, C. S. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 7138.
- Weiner, A. M. *Rev. Sci. Instrum.* **2000**, *71*, 1929.
- Wu, J., Zeng, H., Guo, C. *Phys. Rev. A* **2006**, *74*, 31404.
- Wu, M., Bemish, R. J., Miller, R. E. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 9447.
- Xia, L., Hai-Zhen, R., Ri, M., Jian-Xin, C., Hong, Y., Qi-Huang, G. *Chin. Phys.* **2004**, *13*, 1564.
- Xu, D., Price, R. J., Huang, J., Jackson, W. M. *Zeitschrift fur Physikaische Chemie.* **2001**, *215*, 253.
- Yang, J.J., Gobeli, D.A., Pandolfi, R.S., El-Sayed, M.A. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 2255.
- Yvanov, M. Yu., Seideman, T., Corkum, P. B., Ilkov, F., Dietrich, P. *Phys. Rev. A* **1996**, *54*, 1541.
- Zhang, S., Wang, Y., Tang, B., Zheng, Q., Zhang, B. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *413*, 129.
- Zhao, K., Elberson, L.N., Menkir, G.M., Hill, W.T. *Phys. Rev. A* **2006**, *74*, 033408.
- Zhong, D. P., Zewail, A. H., *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 6493.
- Zon, B. A., *Eur. Phys. J. D* **2000**, *8*, 377
- Zuo, T., Bandrauk, A. D. *Phys. Rev. A* **1995**, *52*, R2511.

