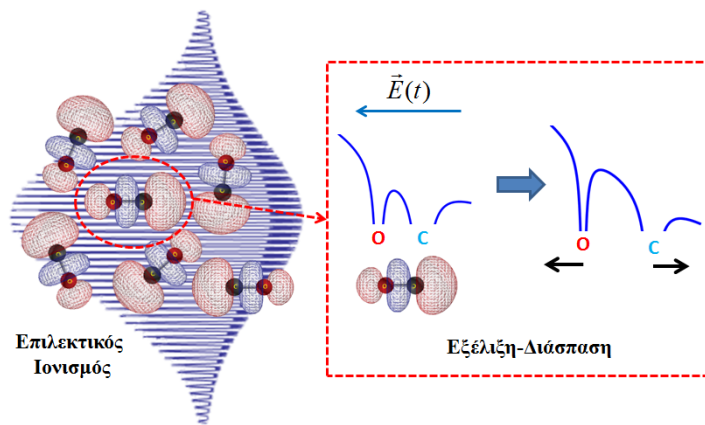


Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων  
Τμήμα Φυσικής  
Εργαστήριο Ατομικής και Μοριακής Φυσικής

Νικολέτα Κωτσίνα  
Φυσικός

Αλληλεπίδραση μορίων με  
ασύμμετρο  $\omega/2\omega$  fs πεδίο laser



Διδακτορική Διατριβή

Ιωάννινα 2015



## Τριμελής Συμβουλευτική Επιτροπή

**Κοσμίδης Κωνσταντίνος** Καθηγητής Τμήματος Φυσικής, Παν/μίου Ιωαννίνων

**Κοέν Σαμουήλ** Αναπλ. Καθηγητής Τμήματος Φυσικής, Παν/μίου Ιωαννίνων

**Μπενής Εμμανουήλ** Επ. Καθηγητής Τμήματος Φυσικής, Παν/μίου Ιωαννίνων

## Επταμελής Εξεταστική Επιτροπή

**Κοσμίδης Κωνσταντίνος** Καθηγητής Τμήματος Φυσικής, Παν/μίου Ιωαννίνων (Επιβλέπων)

**Κουρής Στυλιανός** Καθηγητής Τμήματος Φυσικής, Παν/μίου Πατρών

**Χαραλαμπίδης Δημήτριος** Καθηγητής Τμήματος Φυσικής, Παν/μίου Κρήτης

**Κοέν Σαμουήλ** Αναπλ. Καθηγητής Τμήματος Φυσικής, Παν/μίου Ιωαννίνων (Μέλος Τριμελούς Επιτροπής)

**Τζάλλας Παρασκευάς** Ερευνητής Β' στο ΙΤΕ, Ηράκλειο Κρήτης

**Μπενής Εμμανουήλ** Επ. Καθηγητής Τμήματος Φυσικής, Παν/μίου Ιωαννίνων (Μέλος Τριμελούς Επιτροπής)

**Καζιάννης Σπυρίδων** Λέκτορας Τμήματος Φυσικής, Παν/μίου Ιωαννίνων



**Ευρωπαϊκή Ένωση**  
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ  
**ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ ΚΑΙ ΔΙΑ ΒΙΟΥ ΜΑΘΗΣΗ**  
*επένδυση στην κοινωνία της γνώσης*  
ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ & ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ, ΠΟΛΙΤΙΣΜΟΥ & ΑΘΛΗΤΙΣΜΟΥ  
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



**ΕΣΠΑ**  
**2007-2013**  
πρόγραμμα για την ανάπτυξη  
ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ



# Περιεχόμενα

Ευχαριστίες	v
Περίληψη	vii
Abstract	ix
<b>1 Θεωρητική Περιγραφή</b>	<b>1</b>
1.1 Αλληλεπίδραση Μορίων με πεδία Laser . . . . .	1
1.2 Προσέγγιση Ισχυρού Πεδίου (Strong Field Approximation) . . . . .	3
1.2.1 Ιονισμός με ισχυρά πεδία Laser . . . . .	4
1.2.2 Ιονισμός μέσω φαινομένου Σήραγγας (Tunneling Ionization) . . . . .	6
1.2.3 Μη-Συντονιστικός Πολυφωτονικός Ιονισμός (Non-Resonant Multi-Photon Ionization-MPI) . . . . .	7
1.2.4 Εξάρτηση του ρυθμού ιονισμού από τον προσανατολισμό του μορίου ως προς την πόλωση του laser . . . . .	8
1.3 Μετά τον ιονισμό . . . . .	10
1.3.1 «Ελεύθερο» ηλεκτρόνιο . . . . .	10
1.3.2 Πατρικό ιόν-Περαιτέρω Ιονισμός και Διάσπαση . . . . .	11
1.3.2.1 Ενισχυμένος ιονισμός μέσω συντονισμού φορτίων (Charged Resonance Enhanced Ionization-CREI) . . . . .	11
1.3.2.2 Διάσπαση Υποβοηθούμενη από το Πεδίο (Field Assisted Dissociation,FAD) . . . . .	12
1.4 Ιονισμός και χρονική διάρκεια του παλμού laser . . . . .	13
1.5 Ασύμμετρα Πεδία Laser . . . . .	14
1.5.1 Κίνητρο . . . . .	14
1.5.2 Παλμοί Λίγων Οπτικών Κύκλων (Few Cycles Pulses) . . . . .	16
1.5.3 Ασύμμετρος παλμός δύο χρωμάτων $\omega/2\omega$ . . . . .	18
1.6 Κβαντομηχανική περιγραφή αλληλεπίδρασης μορίων με ασύμμετρα πεδία laser δύο χρωμάτων $\omega/2\omega$ -Χρονική εξέλιξη . . . . .	20

1.6.1	Ασύμμετρο πεδίο laser δύο χρωμάτων $\omega/2\omega$ χαμηλής έντασης και μεγάλης χρονικής διάρκειας: Αδιαβατικός Προσανατολισμός . . . . .	21
1.6.2	Ασύμμετρο πεδίο laser δύο χρωμάτων $\omega/2\omega$ χαμηλής έντασης και μικρής χρονικής διάρκειας: Μη-Αδιαβατικός Προσανατολισμός . . . . .	25
1.6.3	Ασύμμετρο πεδίο laser δύο χρωμάτων $\omega/2\omega$ υψηλής έντασης και μικρής χρονικής διάρκειας . . . . .	28
1.7	Πρόσφατα Πειραματικά Αποτελέσματα-Μοντέλα ερμηνείας . . . . .	29
1.7.1	Ετεροπυρηνικά Μόρια . . . . .	30
1.7.2	Ομοπυρηνικά Μόρια . . . . .	30
<b>2</b>	<b>Πειραματική Διάταξη</b>	<b>33</b>
2.1	Διάταξη παλμικού συστήματος laser χρονικής διάρκειας 30 fs . . . . .	34
2.1.1	Ταλαντωτής Mica . . . . .	34
2.1.2	Ενισχυτής Legend . . . . .	36
2.1.2.1	Χρονική διαπλάτυνση της δέσμης Laser (Stretcher) . . . . .	36
2.1.2.2	Ενίσχυση δέσμης Laser (RGA,SPA) . . . . .	37
2.1.2.3	Χρονική Συμπίεση Παλμού– Συμπιεστής Laser (Compressor) . . . . .	38
2.2	Πειραματική διάταξη παραγωγής ασύμμετρων παλμών δύο χρωμάτων $\omega/2\omega$ . . . . .	39
2.3	Σύστημα ανίχνευσης-Φασματογράφος μάζας χρόνου πτήσης (Time-of-Flight, ToF) . . . . .	43
2.3.0.4	Φάσμα μάζας υπό την επίδραση με ασύμμετρο πεδίο–παράμετρος $\beta$ . . . . .	47
2.3.1	Σύστημα Άντλησης . . . . .	49
2.3.2	Διάταξη εισαγωγής του μοριακού δείγματος . . . . .	49
<b>3</b>	<b>Αλληλεπίδραση ανόργανων μορίων με ισχυρά ασύμμετρα πεδία laser <math>\omega/2\omega</math></b>	<b>53</b>
3.1	Μονοξείδιο του Άνθρακα, CO . . . . .	53
3.2	Μοριακό Άζωτο N <sub>2</sub> . . . . .	59
3.3	Νιτρώδες οξείδιο N <sub>2</sub> O . . . . .	65
<b>4</b>	<b>Αλληλεπίδραση οργανικών μορίων με ισχυρά ασύμμετρα πεδία laser <math>\omega/2\omega</math></b>	<b>83</b>
4.1	Μεθανόλη, CH <sub>3</sub> OH και CH <sub>3</sub> OD . . . . .	83
4.2	Τολουόλιο, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> και C <sub>6</sub> D <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> , C <sub>6</sub> D <sub>5</sub> CD <sub>3</sub> . . . . .	100
	<b>Συμπεράσματα</b>	<b>109</b>
	<b>Α' Ρύθμιση φάσης <math>\varphi</math> του πεδίου <math>\omega/2\omega</math> με τον κρύσταλλο CaCO<sub>3</sub></b>	<b>113</b>

Β' Επίτευξη της χρονικής επικάλυψης των παλμών $\omega$ και $2\omega$ -Αντιστάθμιση της διασποράς της ταχύτητας ομάδος με την χρήση του κρυστάλλου $\text{CaCO}_3$	117
Γ' Πειραματική Εκτίμηση της παραμέτρου $\gamma$	121
Δ' Λογισμικό Αυτοματοποιημένης καταγραφής δεδομένων	123
Βιβλιογραφία	134





# Ευχαριστίες

Η παρούσα διδακτορική διατριβή είναι το αποτέλεσμα επίμονης και επίπονης δουλειάς. Η διεκπεραίωσή της δεν θα ήταν ποτέ δυνατή χωρίς την αμέριστη συμπαράσταση και ανεκτίμητη συνεισφορά κάποιων ανθρώπων.

Πρωτίστως θα ήθελα να εκφράσω την βαθιά μου ευγνωμοσύνη στον επιβλέποντα Καθηγητή κ. Κωνσταντίνο Κοσμίδη για την εμπιστοσύνη με την οποία με περιέβαλε και για την επιστημονική καθοδήγηση που μου παρείχε όλα αυτά τα χρόνια. Κατά την διάρκεια της συνεργασίας μας η ενθάρρυνση και οι συμβουλές του μου έδωσαν κίνητρο και ώθηση να συνεχίσω.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τα άλλα δύο μέλη της τριμελούς μου συμβουλευτικής επιτροπής, τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Σαμουήλ Κοέν και τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Εμμανουήλ Μπενή για τις σημαντικές συμβουλές και παρατηρήσεις τους τόσο σε θέματα θεωρητικά όσο και σε πειραματικά.

Ιδιαίτερο ευχαριστώ οφείλω στον Λέκτορα κ. Σπυρίδων Καζιάννη. Η στενή συνεργασία μας στο εργαστήριο, οι πολύωρες συζητήσεις γύρω από τα θέματα της διατριβής καθώς και τα σχόλια και οι παρατηρήσεις του συνέβαλλαν στον να γίνει αυτή την εργασία καλύτερη.

Τον κ. Σωτήρη Ντανάκα για την αμέριστη βοήθειά του στην βελτιστοποίηση της πειραματικής διάταξης, καθώς και για την ανάπτυξη λογισμικού ανάλυσης δεδομένων. Κυρίως όμως θέλω να τον ευχαριστήσω για την συνεχή ψυχολογική υποστήριξη που μου παρείχε όλα αυτά τα χρόνια.

Τον υποψήφιο διδάκτωρ κ. Δημήτρη-Μάριο Κολοτούρο για την ανάπτυξη λογισμικού αυτοματοποιημένης καταγραφής δεδομένων.

Το κληροδότημα των «Αφών Ζωσιμά» υπότροφος του οποίου υπήρξα τα δύο πρώτα χρόνια της εργασίας μου. Ευχαριστώ επίσης τον κ. Ιωάννη Μελιγκόπουλο για την απλόχερη υποστήριξη που μου παρείχε όλα αυτά τα χρόνια.

Ιδιαίτερα θέλω να ευχαριστήσω τους υποψήφιους διδάκτορες Χριστίνα Παπαδοπούλου και Δημοσθένη Σπασόπουλο καθώς και στον μεταπτυχιακό φοιτητή Λευτέρη Παύλου με τους οποίους η διεκπεραίωση των εργασιών μας συνέπεσε χρονικά. Η αμέριστη βοήθειά τους στην πολύωρη καθημερινή επαφή μας, σε θέματα εντός και εκτός εργαστηρίου υπήρξαν πάντα ουσιαστικές. Μαζί τους μοιράστηκα τις ανησυχίες αλλά και τις χαρές όλο αυτό το διάστημα και τους ευχαριστώ θερμά που ανέχτηκαν τα άγχη και τις ανησυχίες μου.

Τέλος, το μεγαλύτερο ευχαριστώ το οφείλω στους γονείς μου Φώτη και Ανθούλα, στην αδερφή μου Ειρήνη και στους θείους μου Σπύρο και Ευαγγελή Μάργαρη για την ηθική, αλλά και υλική, υποστήριξη όλων αυτών τον καιρό. Χωρίς την ενθάρρυνσή τους αυτή η προσπάθεια δεν θα ολοκληρωνόταν ποτέ. Τους αφιερώνω αυτή την εργασία.



# Περίληψη

Θέμα της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη μορίων της αέριας φάσης υπό την επίδραση πεδίου Laser δύο χρωμάτων με λόγο συχνοτήτων 2 (σχήμα  $\omega/2\omega$ ). Ο συνδυασμός της θεμελιώδους συχνότητας και της δεύτερης αρμονικής, όσον αφορά στις διαδικασίες φωτοϊονισμού, συνεπάγεται σπάσιμο της συμμετρίας κατοπτρισμού. Επιπλέον αυτού, το προφίλ του ηλεκτρικού πεδίου του παλμού είναι πλέον ασύμμετρο. Στις πρώτες εφαρμογές τα πεδία  $\omega/2\omega$  χρησιμοποιήθηκαν για την επίτευξη αέριου δείγματος προσανατολισμένων μορίων και ήρθε ως η συνέχεια των εργασιών γύρω από την επίτευξη μοριακής ευθυγράμμισης. Το σχήμα αυτό αποδείχτηκε αρκετά επιτυχημένο στην κατεύθυνση της επίτευξης προσανατολισμένου δείγματος μορίων και συντέλεσε στο να μελετηθεί πειραματικά ο ιονισμός μικρών μορίων και να ελεγχθεί η ισχύς των θεωρητικών μοντέλων ιονισμού MO-SFA, MO-ADK [1],[2]. Ο έλεγχος της κατευθυντικότητας μοριακών θραυσμάτων [3] και η βελτιστοποίηση της παραγωγής υψηλών αρμονικών [4] είναι μερικά ακόμη παραδείγματα.

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας αναπτύχθηκε διάταξη δημιουργίας ασύμμετρου πεδίου Laser δύο χρωμάτων  $\omega/2\omega$  με χρήση της θεμελιώδους συχνότητας ενός υπερβραχέους (30 fs) Laser κεντρικού μήκους κύματος 800 nm (800/400 nm). Αρχικά μελετήθηκε η φωτοδιάσπαση μικρών ανόργανων μορίων και συγκεκριμένα των  $N_2$ , CO και  $N_2O$ . Η μελέτη των μορίων CO και  $N_2$  μας έδωσε την δυνατότητα να κατανοήσουμε τον μηχανισμό αλληλεπίδρασης του πεδίου  $\omega/2\omega$  με τα μόρια (επιλεκτικός ιονισμός προσανατολισμένων μορίων).

Το τριατομικό γραμμικό και ασύμμετρο μόριο  $N_2O$  υπήρξε ένα εύλογο επόμενο μετά την μελέτη των διατομικών. Διαπιστώθηκε η δυνατότητα επιλεκτικού ιονισμού προσανατολισμένων μορίων. Καταγράφηκε επιπροσθέτως μια ιδιαίτερη εξάρτηση των θραυσμάτων που προκύπτουν μέσω της φωτοδιάσπασης  $N_2O^{2+} \rightarrow NO^+ + N^+$  ως προς την φάση  $\varphi$  του ασύμμετρου πεδίου  $\omega/2\omega$  η οποία αποδίδεται στην ύπαρξη δύο καναλιών διάσπασης του διπλά φορτισμένου πατρικού ιόντος τα οποία αποδίδουν προϊόντα με ίδια χαρακτηριστικά ( $m/z, KER$ ) και συνεπώς μη-διακριτά με τις συμβατικές μεθόδους φωτοδιάσπασης σε ένα φάσμα μάζας ToF. Επιπλέον, η μελέτη του υποκατεστημένου  $N_2O$  μας έδωσε την δυνατότητα να διακρίνουμε κανάλια διάσπασης τριών σωμάτων και να βγάλουμε συμπέρασμα για τον τρόπο που επιμηχύνονται οι δεσμοί του μορίου καθώς αυτό οδηγείται σε διάσπαση.

Στο τελευταίο κομμάτι της εργασίας μελετήθηκαν τα οργανικά μόρια της μεθανόλης και του τολουολίου. Κάτω από ακτινοβολία με ισχυρά πεδία Laser τα μόρια αυτά αλλάζουν γεωμετρία περνώντας σε ένα άλλο στερεοϊσομερές μέσω της μετακίνησης υδρογόνων στο μοριακό σκελετό. Η ανάλυση των δεδομένων μας έδωσε την δυνατότητα να εξάγουμε πληροφορίες για την δομή του στερεοϊσομερούς πριν την διάσπαση. Συγκεκριμένα στο μόριο της μεθανόλης και μέσω της κατευθυντικότητας των θραυσμάτων συμπεράναμε ότι στο κανάλι  $CH_3OD^{2+} \rightarrow COH^+ + H_2D^+$  η μεταφορά υδρογόνου γίνεται από την μεριά του οξυγόνου

προς την μεριά του άνθρακα. Επιπλέον, διακρίνουμε ότι και σε κάποια από τα θραύσματα της μεθανόλης ενέχονται δύο μηχανισμοί—ένας γρήγορος και ένας αργός— που οδηγούν σε ιόντα ίδιων χαρακτηριστικών.

Τέλος, στο μόριο του τολουολίου παρατηρήθηκε για πρώτη φορά κανάλι παραγωγής  $H_2^+$  υψηλής κινητικής ενέργειας. Η συγκριτική αξιολόγηση με τα δευτεριωμένα παράγωγά του καθώς και η εξάρτησή του από την φάση  $\varphi$  του πεδίου  $\omega/2\omega$  μας οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι το θραύσμα αυτό προκύπτει αποκλειστικά στο μεθύλιο του μορίου. Επίσης, διαπιστώθηκε ότι η φάση  $\varphi$  του πεδίου  $\omega/2\omega$  μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μια πειραματική παράμετρος για τον έλεγχο της κατευθυντικότητας της εκπομπής των μοριακών θραυσμάτων  $H_2^+$ ,  $H_3^+$  από το τολουόλιο.

Η παραπάνω μελέτη με ασύμμετρα πεδία laser  $\omega/2\omega$ , πέραν των καινούργιων πληροφοριών που αποκομίστηκαν σε σχέση με τα μόρια που μελετήθηκαν, διευρύνει επιπροσθέτως τα όρια αξιοποίησής της. Στις ήδη γνωστές εφαρμογές του που αναφέρθηκαν παραπάνω, προστέθηκαν η εφαρμογή τους για την διάκριση καναλιών διαφορετικής πρόδρομης κατάστασης που οδηγούν σε θραύσματα ίδιων χαρακτηριστικών, η βαθύτερη κατανόηση των διαδικασιών μεταφοράς υδρογόνου και η δυνατότητα ελέγχου της κατευθυντικότητας εκπομπής μοριακών θραυσμάτων.

# Abstract

The subject of this dissertation is the study of gas phase molecules under the influence of a two-color laser field with a frequency ratio 2 ( $\omega/2\omega$  scheme). As far as the photoionization process is concerned, the combination of the fundamental frequency and its second harmonic, results to the breaking of the parity symmetry. Additionally, the profile of the electric field is no longer symmetric. During the first applications, the  $\omega/2\omega$  fields were used in order to prepare gaseous samples consisting of oriented molecules, making a step forward to the prior molecular alignment studies. This scheme proved quite successful towards achieving oriented molecular samples. Furthermore, it contributed to the experimental study of the ionization of small molecules along with the validity check of the theoretical ionization models MO-SFA and MO-ADK [1],[2]. The control over the directionality of the molecular fragments [3] and the optimization of the high harmonics yield [4] constitute some more examples.

Within the framework of the present work, an asymmetric two-color  $\omega/2\omega$  laser field was developed by utilizing the fundamental frequency of an ultrashort ( $\sim 30$  fs) laser field with an 800 nm (800/400 nm) central wavelength. Initially, we investigated the photodissociation of small inorganic molecules, namely  $N_2$ , CO and  $N_2O$ . The study of CO and  $N_2$  molecules enabled us to understand the interaction mechanism between the  $\omega/2\omega$  field and the target molecules (selective ionization of oriented molecules).

Following the study of diatomic molecules, the triatomic linear and asymmetric molecule of nitrous oxide ( $N_2O$ ) was a reasonable next step. As in the case of the diatomics, the mechanism of selective ionization of oriented molecules was also determined. Additionally, a peculiar dependence over the phase  $\varphi$  in fragments resulting via the photodissociation process  $N_2O^{2+} \rightarrow NO^+ + N^+$  was recorded. It was attributed to the existence of two dissociation channels of the doubly charged parent ion. These lead to fragments with the same characteristics ( $m/z$ , KER) and therefore indistinguishable by a conventional ToF mass spectrometer. Moreover, the study of substituted  $N_2O$  enabled us to discern three-body dissociation channels and draw conclusions on the molecular bond stretching during dissociation.

In the last part of the dissertation, the organic molecules of methanol and toluene were studied. Under irradiation with strong laser fields these molecules change their geometry, i.e. converting to another stereoisomer via hydrogen movement along the molecular skeleton (hydrogen migration). Our data analysis enabled us to extract information on the structure of the stereoisomer before the dissociation. Specifically, in methanol molecule and through the fragments' directionality, we have concluded that in the dissociation channel  $CH_3OD^{2+} \rightarrow COH^+ + H_2D^+$  the hydrogen migration takes place from the oxygen-

site towards the carbon-site of the molecule. Moreover, it has been discerned that some of methanol fragments involve two dissociation mechanisms –a fast and a slow one– leading to ions with the same characteristics.

Finally, the study on the toluene molecule revealed for the first time a dissociation channel leading to high kinetic energy  $\text{H}_2^+$ ,  $\text{H}_3^+$  molecular ions. Comparative assessment of deuterated labelled toluene isotopes enabled us to conclude that these highly energetic fragments derive exclusively in the methyl moiety of the molecule. The dependence on the  $\omega/2\omega$  phase  $\varphi$  can be used as an experimental parameter for controlling the emission direction of the  $\text{H}_2^+$  and  $\text{H}_3^+$  ions.

The above study with asymmetric  $\omega/2\omega$  laser fields has led to new information concerning the molecules under investigation. Additionally, it extends the limits of the two-color  $\omega/2\omega$  technique application. In the aforementioned known applications have also been added, the usage to distinguish dissociation channel starting from different precursor states that lead to fragments with same characteristics, a deeper understanding of hydrogen migration procedures, as well as the ability to control the emission direction of molecular fragments.

# Κεφάλαιο 1

## Θεωρητική Περιγραφή

### 1.1 Αλληλεπίδραση Μορίων με πεδία Laser

Η αλληλεπίδραση πεδίων laser με άτομα ή μόρια είναι μια σύνθετη διαδικασία. Τα άτομα/μόρια είναι κβαντικά συστήματα που βρίσκονται σε κατάσταση δυναμικής ισορροπίας και οι τυχόν διαταραχές οδηγούν συχνά σε πολύπλοκες καταστάσεις. Θεωρητικά, όλη η πληροφορία ενός τέτοιου κβαντικού συστήματος μπορεί να προκύψει επιλύοντας την εξίσωση Schrödinger για το ελεύθερο άτομο/μόριο (σε ατομικές μονάδες  $\hbar = m_e = e = 1$ ):

$$\hat{H}_o|\psi_o\rangle = i\frac{d}{dt}|\psi_o\rangle \quad (1.1)$$

για το οποίο η χαμιλτονιανή  $\hat{H}_o$  είναι ανεξάρτητη του χρόνου. Στην περίπτωση αυτή η εξίσωση 1.1 παίρνει την χρονο-ανεξάρτητη μορφή της:

$$\hat{H}_o|\phi\rangle = E|\phi\rangle, \quad (1.2)$$

όπου  $|\phi\rangle$  τα ιδιοανύσματα της ενέργειας που περιγράφουν στάσιμες καταστάσεις και  $E$  οι ιδιοτιμές της ενέργειας. Υποθέτοντας ότι την χρονική στιγμή  $t = 0$  το σύστημα βρίσκεται στην κατάσταση  $|\phi_i\rangle$ , η χρονική εξέλιξη του συστήματος θα είναι:

$$|\psi_o(t)\rangle = e^{-iEt}|\psi(t=0)\rangle = e^{-iEt}|\phi_i\rangle. \quad (1.3)$$

Επειδή τα άτομα/μόρια είναι συστήματα πολλών βαθμών ελευθερίας, η απευθείας επίλυση της εξίσωσης 1.2 είναι αδύνατη τόσο αναλυτικά όσο και αριθμητικά ήδη για το αδιατάρακτο κβαντικό σύστημα (ελεύθερο άτομο ή μόριο). Στην περίπτωση των μορίων, το πρόβλημα γίνεται ακόμη πιο σύνθετο, καθώς εκτός από την κίνηση των ηλεκτρονίων πρέπει να ληφθεί υπόψη και η δυναμική των πυρήνων (περιστροφή και ταλάντωση) [5].

Στα πλαίσια της πειραματικής ατομικής και μοριακής φυσικής τα άτομα/μόρια δεν είναι απομονωμένα, αλλά βρίσκονται υπό την επίδραση ηλεκτρομαγνητικού πεδίου laser. Σε αυτή την περίπτωση και για την σωστή μαθηματική περιγραφή του προβλήματος στην χαμιλτονιανή πρέπει να συμπεριληφθεί και το δυναμικό της διαταραχής, έστω  $\hat{V}_{int}(t)$ . Έτσι η προς επίλυση

εξίσωση παίρνει την μορφή:

$$\hat{H}(t)|\psi\rangle = i\frac{d}{dt}|\psi\rangle \quad (1.4)$$

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_o + \hat{V}_{int}(t) \quad (1.5)$$

Η γενική λύση της εξίσωσης 1.4 είναι η:

$$|\psi(t)\rangle = e^{-i\int_{t_i}^t \hat{H}(\tau)d\tau} |\phi_i\rangle, \quad (1.6)$$

όπου  $e^{-i\int_{t_i}^t \hat{H}(\tau)d\tau}$  είναι ο τελεστής εξέλιξης. Η εύρεση αναλυτικής έκφρασης του τελεστή εξέλιξης είναι ένα πολύ δύσκολο πρόβλημα και για την προσέγγιση της λύσης εφαρμόζονται προσεγγίσεις.

Η συνήθης πρακτική μαθηματικής αντιμετώπισης αυτού του προβλήματος είναι η θεωρία των διαταραχών, υπό την προϋπόθεση ότι διαταραχή είναι ασθενής. Η μεθοδολογία αυτή είναι όμως μη εφαρμόσιμη στην περίπτωση αλληλεπίδρασης με ισχυρό πεδίο laser, αφού αυτό είναι δυνατό να φτάνει σε τιμές της ίδιας τάξης με το εσωτερικό πεδίο των μορίων.

Το δυναμικό της διαταραχής όταν το μόριο αλληλεπιδρά με ένα ηλεκτρομαγνητικό πεδίο (αγνοώντας τους όρους μαγνητικής διπολικής ροπής και ηλεκτρικής τετραπολικής ροπής) δίνεται από την εξίσωση:

$$\hat{V}_{int}(t) = -\hat{\vec{\mu}} \cdot \vec{E}(t), \quad (1.7)$$

όπου  $\hat{\vec{\mu}}$  ο τελεστής της (μόνιμης ή επαγόμενης) ηλεκτρικής διπολικής ροπής και  $\vec{E}(t)$  το ηλεκτρικό πεδίο. Μάλιστα καθώς τις τελευταίες δεκαετίες είναι δυνατή η επίτευξη πεδίων laser που φτάνουν σε όλο και μεγαλύτερες εντάσεις, στον όρο του δυναμικού αλληλεπίδρασης πρέπει να συμπεριληφθούν και οι όροι των ανώτερης τάξης επαγόμενων διπολικών ροπών:

$$\hat{V}_{int}(t) = -\hat{\vec{\mu}} \cdot \vec{E}(t) - \frac{1}{2} \vec{E}(t) \alpha \vec{E}(t) - \frac{1}{3!} \beta \vec{E}(t) E^2(t) + \dots, \quad (1.8)$$

όπου  $\alpha$  είναι ο δεύτερης τάξης ταυιστής της πολωσιμότητας και  $\beta$  ο τρίτης τάξης ταυιστής της υπερπολωσιμότητας.

Αποδεικνύεται [6, 7] ότι η χρονικά εξελιγμένη κυματοσυνάρτηση  $|\psi(t)\rangle$  συνδέεται με αυτή του αδιατάραχτου συστήματος  $|\psi_o(t)\rangle$  μέσω της εξίσωσης:

$$|\psi(t)\rangle = |\psi_o(t)\rangle - i \int_{t_i}^t dt' e^{-i\int_{t_i}^{t'} \hat{H}(\tau)d\tau} \hat{V}_{int} e^{-i\hat{H}_o(t'-t_i)} |\phi_i\rangle. \quad (1.9)$$

Η εξίσωση 1.9 περιγράφει την χρονική εξέλιξη του χβαντικού συστήματος και μπορεί να μας δώσει την φυσική εικόνα της αλληλεπίδρασης: το σύστημα βρίσκεται αρχικά στην στάσιμη κατάσταση  $|\phi_i\rangle$  και εξελίσσεται στον χρόνο ( $|\psi_o(t)\rangle$ ) αποκτώντας φάση,  $e^{-i\hat{H}_o(t'-t_i)} = e^{-iE(t'-t_i)}$ . Την χρονική στιγμή  $t'$  το σύστημα αρχίζει να αλληλεπιδρά με το πεδίο laser και στην συνέχεια, για  $t > t'$ , η εξέλιξή του θα καθορίζεται από τον τελεστή εξέλιξης  $\int_{t_i}^t dt' e^{-i\int_{t_i}^{t'} \hat{H}(\tau)d\tau}$ . Ο τελεστής αλληλεπίδρασης  $\hat{V}_{int}(t)$  οδηγεί σε μεταβάσεις που είναι δυνατό να μεταφέρουν πληθυσμό και σε καταστάσεις του συνεχούς, και επομένως μπορεί να επέλθει ιονισμός του μορίου.



Το πλάτος πιθανότητας μιας μετάβασης από την αρχική κατάσταση στην τελική  $|\psi(t)\rangle$  είναι:

$$\alpha_{fi}(t) = \langle \psi_f | \psi(t) \rangle = -i \int_{t_i}^t dt' \langle \psi_f | e^{-i \int_{t_i}^{t'} \hat{H}(\tau) d\tau} \hat{V}_{int}(t') e^{-iE(t'-t_i)} | \phi_i \rangle \quad (1.10)$$

και προκειμένου για ιονισμό η τελική κατάσταση είναι κατάσταση του συνεχούς.

Η εξίσωση 1.10 είναι ακριβής, αλλά η αναλυτική επίλυσή της πρακτικά αδύνατη. Για την μελέτη του ιονισμού έχουν αναπτυχθεί θεωρητικά μοντέλα τα οποία βασίζονται σε φυσικές παραδοχές/προσεγγίσεις κατάλληλα επιλεγμένες κάθε φορά, έτσι ώστε να είναι πιο κοντά στην φυσική πραγματικότητα. Η εφαρμογή της κατάλληλης προσέγγισης καθορίζεται από τις ιδιότητες του πεδίου laser (συχνότητα και χρονική διάρκεια του παλμού) καθώς, όντας η κινητήρια δύναμη της διαταραχής, καθορίζουν την εξέλιξη του φαινομένου.

Ένα ευρέως χρησιμοποιούμενο μοντέλο για την περιγραφή του ιονισμού που επάγεται από ισχυρά πεδία laser είναι αυτό που στηρίζεται στην καλούμενη «Προσέγγιση Ισχυρού Πεδίου» (Strong Field Approximation-SFA, [7],[6]).

Στις ενότητες που ακολουθούν θα αναπτυχθεί το μοντέλο SFA. Η ακριβής μαθηματική ανάλυση του μοντέλου είναι πέρα από τους σκοπούς της παρούσας διατριβής. Η ανάλυση θα είναι περιγραφική και θα επικεντρωθεί κυρίως στην φυσική εικόνα που περιγράφει τις διαδικασίες ιονισμού σε ένα μόριο.

## 1.2 Προσέγγιση Ισχυρού Πεδίου (Strong Field Approximation)

Στα πλαίσια της προσέγγισης αυτής, ο ιονισμός αντιμετωπίζεται ως μετάβαση ενός ηλεκτρονίου του μορίου από την βασική αδιατάρακτη κατάσταση σε μια κατάσταση ελεύθερου ηλεκτρονίου παρουσία ηλεκτρομαγνητικού πεδίου, με το δυναμικό του μορίου να αγνοείται τελείως. Το ηλεκτρόνιο που έχει ιονιστεί υπακούει επομένως στην χαμιλτονιανή:

$$\hat{H}_V(t) = \frac{\hat{p}^2}{2} + \hat{V}_{int}(t) = \frac{\hat{p}^2}{2} + \vec{\mu} \vec{E}(t) = \frac{\hat{p}^2}{2} - \widehat{x} \frac{d\vec{A}(t)}{dt}, \quad (1.11)$$

όπου με  $p$  συμβολίζεται η ορμή του ηλεκτρονίου, με  $\vec{A}(t)$  το διανυσματικό δυναμικό που περιγράφει το ηλεκτρικό πεδίο  $\vec{E}(t) = -\frac{d\vec{A}(t)}{dt}$  και με  $\widehat{x}$  η διεύθυνση της διπολικής ροπής.

Οι ιδιοκαταστάσεις του ηλεκτρονίου που προκύπτουν από την επίλυση της εξίσωσης Schrodinger για την παραπάνω χαμιλτονιανή είναι οι καταστάσεις Volkov [8],  $|p + A(t)\rangle$  όπου  $p + A(t)$  είναι η κανονική ορμή του συστήματος ηλεκτρομαγνητικό πεδίο–ηλεκτρόνιο. Επιπλέον, οι ιδιοτιμές της ενέργειας δίνονται από την εξίσωση:  $E(t) = \frac{1}{2}(p + A(t))^2$ , και δεν είναι τίποτα άλλο από την στιγμιαία κινητική ενέργεια ενός ηλεκτρονίου υπό την επίδραση ηλεκτρομαγνητικού πεδίου.

Στα πλαίσια αυτής της προσέγγισης η χαμιλτονιανή  $\hat{H}$  στο πλάτος πιθανότητας της εξίσωσης 1.10 θα αντικατασταθεί από την  $\hat{H}_V$ . Αν η τελική κατάσταση  $|\psi_f\rangle$  είναι ιδιοκατάσταση

---

<sup>1</sup> $\vec{\mu} = e\widehat{x} = \widehat{x}$  σε ατομικές μονάδες

της ενέργειας που αντιστοιχεί στο πρώτο δυναμικό ιονισμού  $I_P$  τότε, το πλάτος πιθανότητας της μετάβασης  $\alpha_{fi}(t)$  θα είναι:

$$\alpha_{fi}(t) = \langle \psi_f | \psi(t) \rangle = -i \int_{t_i}^t dt' \langle \psi_f | e^{-i \int_{t_i}^{t'} \hat{H}_V(\tau) d\tau} \hat{V}_{int}(t') e^{-i \hat{H}_o(t'-t_i)} | \phi_i \rangle \quad (1.12)$$

$$\Rightarrow \alpha_{fi}(t) = -i \frac{1}{2} \int_{t_i}^t dt' e^{-i \int_{t_i}^{t'} (p+A(\tau))^2 d\tau + I_P(t-t')} \langle p + A(t') | \hat{V}_{int}(t') | \phi_i \rangle. \quad (1.13)$$

ή ισοδύναμα:

$$\alpha_{fi}(t) = -i \int_{t_i}^t dt' e^{-iS} \langle p + A(t') | \hat{V}_{int}(t') | \phi_i \rangle. \quad (1.14)$$

όπου:

$$S = \frac{1}{2} \int_{t_i}^{t'} (p + A(\tau))^2 d\tau + I_P(t - t'). \quad (1.15)$$

Προκύπτει επομένως ότι το πλάτος πιθανότητας περιγράφεται από το γινόμενο ενός εκθετικού όρου επί τα στοιχεία του πίνακα μετάβασης. Κάθε ένας από αυτούς τους όρους καθορίζει το πόσο αποδοτικά θα γίνει η μετάβαση στο συνεχές. Από τον εκθετικό όρο είναι δυνατό να βρεθεί ο ρυθμός ιονισμού (βλ. παρακάτω) ενώ από το στοιχείο πίνακα φαίνεται η εξάρτηση του ιονισμού από τον προσανατολισμό του μορίου ως προς την πόλωση του πεδίου  $\vec{E}(t)$ . Θα δούμε αναλυτικά την συνεισφορά στον ιονισμό καθενός από τους δύο αυτούς όρους.

### 1.2.1 Ιονισμός με ισχυρά πεδία Laser

Θα επικεντρωθούμε αρχικά στον εκθετικό όρο, δηλαδή θα κρατήσουμε ακρίβεια εκθετικού στο στοιχείο πίνακα. Η προσέγγιση αυτή είναι περισσότερο ασφαλής στην περίπτωση των ατόμων, καθώς αυτά παρουσιάζουν εν γένει σφαιρική συμμετρία, και έτσι ο όρος των στοιχείων του πίνακα μετάβασης δεν είναι τόσο καθοριστικός. Στην περίπτωση των μορίων, όπως θα δούμε παρακάτω, αυτό δεν ισχύει, καθώς η γεωμετρία του είναι καθοριστική για τον ιονισμό του.

Το πλάτος πιθανότητας, κρατώντας ακρίβεια εκθετικού:

$$\alpha_{fi}(t) \sim \int_{t_i}^t dt' e^{-iS} \quad (1.16)$$

όπου η φάση  $S$  δίνεται από την εξίσωση 1.15.

Για την περίπτωση πεδίου laser γραμμικής πόλωσης:  $\vec{E}(t) = \vec{E}_o(t) \cos(\omega t)$ , το αντίστοιχο διανυσματικό δυναμικό στην βαθμίδα μήκους (length gauge) είναι:  $\vec{A}(t) = -\int \vec{E}(t) dt = -\frac{E_o}{\omega} \sin(\omega t)$  και η φάση  $S$  μπορεί να γραφεί:

$$S = (I_P + \frac{1}{2} p_{\perp}^2)(t - t') + \frac{1}{2} \int_{t'}^t d\tau [p_{\parallel} - \frac{E_o}{\omega} - \sin(\omega t)]^2 \Rightarrow \quad (1.17)$$

$$S = I_P(t - t') + \frac{1}{2} \int_{t'}^t d\tau [p_{\parallel} - \frac{E_o}{\omega} - \sin(\omega t)]^2 \quad (1.18)$$

όπου στην ενέργεια ιονισμού  $I_P$  έχει απορροφηθεί, χωρίς βλάβη της γενικότητας, η συνιστώσα της ορμής  $p_{\perp}$  που είναι κάθετη στην πόλωση του πεδίου.

Το ολοκλήρωμα στο πλάτος πιθανότητας της εξίσωσης 1.16 δύσκολα υπολογίζεται. Για την περίπτωση ισχυρού πεδίου χαμηλής συχνότητας, όπως είναι για παράδειγμα ένας παλμός laser με κεντρική συχνότητα 800 nm, μπορεί να εφαρμοστεί η προσέγγιση του σαγμαδικού σημείου (saddle point approximation [9],[7]).

Η αναλυτική επίλυση του παραπάνω ολοκληρώματος είναι πέρα από τον σκοπό αυτής της διατριβής. Θα γίνει όμως μια ανασκόπηση των βημάτων που ακολουθούνται, γιατί κατά την διαδικασία επίλυσής του εμφανίζονται χαρακτηριστικά μεγέθη του ιονισμού, όπως η παράμετρος Keldysh  $\gamma$  [10] και ο χαρακτηριστικός χρόνος του φαινομένου σήραγγας (tunneling time,  $\tau_T$ ).

Στα πλαίσια της προσέγγισης σαγμαδικού σημείου, αρχικά υπολογίζονται τα ακρότατα της συνάρτησης φάσης  $S$  (σημεία σταθερής φάσης, έστω  $t'_{in}$ ) επιλύοντας την εξίσωση:

$$\frac{\partial S}{\partial t'} = 0 \Rightarrow -I_P - \frac{E_o^2}{2\omega^2} [u - \sin(\omega t')]^2 = 0 \quad (1.19)$$

$$[u - \sin(\omega t')]^2 = -\frac{I_P \omega^2}{E_o^2} \Rightarrow [u - \sin(\omega t')]^2 = -\gamma^2 \quad (1.20)$$

όπου  $u = \frac{p_{\parallel} \omega}{E_o}$  και  $\gamma^2 = \frac{I_P \omega^2}{E_o^2}$  είναι η αδιαβατική παράμετρος Keldysh. Στη συνέχεια, η συνάρτηση φάσης  $S$  αναπτύσσεται σε σειρά με κέντρο τα σημεία  $t'_{in}$ , και το ολοκλήρωμα του στοιχείου μετάβασης μπορεί να βρεθεί από την εξίσωση:

$$\alpha_{fi}(t) \approx e^{-iS(t'_{in})} \int dt' e^{-i \frac{S''(t'_{in})}{2} (t' - t'_{in})^2} \approx e^{-iS(t'_{in})} \sqrt{2\pi/iS''(t'_{in})} \approx e^{-iS(t'_{in})}. \quad (1.21)$$

Δεδομένου ότι μπορεί να υπάρχουν περισσότερα σημεία σταθερής φάσης  $t'_{in}$ , το πλάτος πιθανότητας λαμβάνοντας υπόψιν την συνεισφορά από το καθένα είναι:

$$\alpha_{fi}(t) \sim \sum_{t'_{in}} e^{-iS(t'_{in})} \quad (1.22)$$

Από την εξίσωση 1.20 είναι φανερό ότι τα σημεία  $t'_{in}$  είναι μιγαδικοί αριθμοί και μπορούμε να γράψουμε:  $t'_{in} = t' + i\tau_T$ . Από φυσικής άποψης μιγαδικός χρόνος σημαίνει κίνηση σε κλασικά απαγορευμένη περιοχή. Με άλλα λόγια θα πρέπει το ηλεκτρόνιο να εξέρχεται στο συνεχές μέσω του φαινομένου σήραγγας. Ποιο είναι όμως αυτό το φράγμα δυναμικού από το οποίο το ηλεκτρόνιο θα πρέπει να διέλθει; Το φράγμα δυναμικού δημιουργείται από την υπέρθεση του δυναμικού του μορίου και του γραμμικά πολωμένου πεδίου laser.

Επιπλέον, από την εξίσωση 1.20 συμπεραίνουμε επίσης ότι η φάση  $S$  στο πλάτος πιθανότητας της εξίσωσης 1.16 είναι μιγαδικός αριθμός ( $S \in \mathbb{C}$ ) και επομένως  $S = \text{Re}(S) + i\text{Im}(S) = \text{Re}S - i\sigma$ , οπότε και:

$$\alpha_{fi}(t) \propto e^{-\sigma} \sum_{t'_{in}} e^{-i\text{Re}(S)}, \quad (1.23)$$

---

<sup>2</sup>χρατώντας πάλι ακρίβεια εκθετικού

και συνεπώς ο ρυθμός ιονισμού θα είναι:  $\Gamma \propto e^{-2\sigma}$ .

Τελικά, η επίλυση της εξίσωσης 1.20 [7] δίνει τα σημεία σταθερής φάσης:

$$\omega\tau_T = \ln[\gamma + \sqrt{\gamma^2 + 1}], t' = 0, \quad (1.24)$$

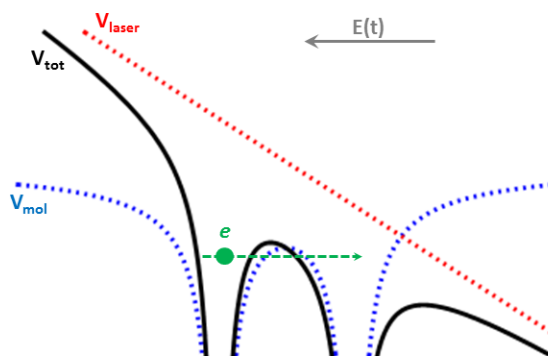
δηλαδή:  $t'_{in} = -i\tau_T$  και ο ρυθμός ιονισμού είναι:

$$\Gamma = \exp\left[-\frac{E_o^2}{\omega^2}\left[(\gamma^2 + \frac{1}{2})\omega\tau_T - \frac{1}{4}\sinh(2\omega\tau_T)\right]\right] \quad (1.25)$$

Στο σημείο αυτό παρουσιάζει ενδιαφέρον να ελέγξει κανείς τις δύο οριακές περιπτώσεις, δηλαδή  $\gamma \ll 1$  και  $\gamma \gg 1$ .

### 1.2.2 Ιονισμός μέσω φαινομένου Σήραγγας (Tunneling Ionization)

Σε αυτή την περίπτωση η εξίσωση 1.24 απλοποιείται σε  $\tau_T = \frac{\gamma}{\omega}$ , και η φυσική σημασία της παραμέτρου  $\gamma$  γίνεται έτσι ξεκάθαρη. Εφόσον  $\gamma \ll 1 \Rightarrow \omega\tau_T \ll 1 \Rightarrow \tau_T \ll \frac{1}{\omega}$ . Οπότε ο χαρακτηριστικός χρόνος  $\tau_T$  για να ολοκληρωθεί το φαινόμενο σήραγγας είναι πολύ μικρότερος της περιόδου  $T$  του πεδίου. Με άλλα λόγια το ηλεκτρόνιο κινείται σε ένα σχεδόν στατικό δυναμικό που προκύπτει από την υπέρθεση του δυναμικού του μορίου και του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου και έχει αρκετό χρόνο ώστε να διαφύγει στο συνεχές μέσω φαινομένου σήραγγας. Στο σχήμα 1.1 παρουσιάζεται το δυναμικό ενός διατομικού μορίου υπό την παρουσία ηλεκτρομαγνητικού πεδίου.



Σχήμα 1.1: Η υπέρθεση,  $V_{tot}$ , του δυναμικού του μορίου  $V_{mol}$  (μπλε διακεκομμένη γραμμή) και του δυναμικού του ηλεκτρικού πεδίου  $V_{laser}$  (κόκκινη διακεκομμένη γραμμή). Λόγω της κάμψης του δυναμικού, το ηλεκτρόνιο μπορεί να εξέλθει στο συνεχές μέσω φαινομένου σήραγγας.

Όπως είναι φανερό στο σχήμα αυτό, το ηλεκτρόνιο μπορεί να διαφύγει στο συνεχές μέσω του φαινομένου σήραγγας, είτε από το εσωτερικό φράγμα δυναμικού, είτε από το εξωτερικό. Για αυτή την περίπτωση ο ρυθμός ιονισμού δίνεται από την εξίσωση:

$$\Gamma \propto \exp\left[-\frac{2}{3}\frac{(2I_P)^{3/2}}{E_o}\right]. \quad (1.26)$$

Η εικόνα του κεκαμμένου δυναμικού του μορίου υπό την παρουσία ισχυρού πεδίου laser (σχήμα 1.1) προκύπτει ως οριακή περίπτωση του μοντέλου MO-SFA. Σε αυτή την ίδια εικόνα όμως βασίζεται και ένα άλλο ευρέως εφαρμοσμένο μοντέλο ιονισμού το μοριακό Amoson-Delone-Krainov (MO-ADK)[11] το οποίο αποτελεί την επέκταση του μοντέλου ιονισμού ADK [12] των ατόμων. Στα πλαίσια του μοντέλου MO-ADK το ηλεκτρικό πεδίο που οδηγεί στην κάμψη του δυναμικού θεωρείται *στατικό*, ο *στατικός* ρυθμός ιονισμού  $\Gamma_{stat}$  μπορεί να υπολογιστεί αν είναι γνωστή η ασυμπτωτική κυματοσυνάρτηση του μορίου απουσία πεδίων. Ο ρυθμός ιονισμού για ένα αργά μεταβαλλόμενο πεδίο laser προκύπτει ως η μέση τιμή του στατικού ρυθμού ιονισμού στις δύο δυνατές κατευθύνσεις του πεδίου (αριστερά-δεξιά), προσομοιάζοντας έτσι τους οπτικούς κύκλους ενός πεδίου laser [13], δηλ.:

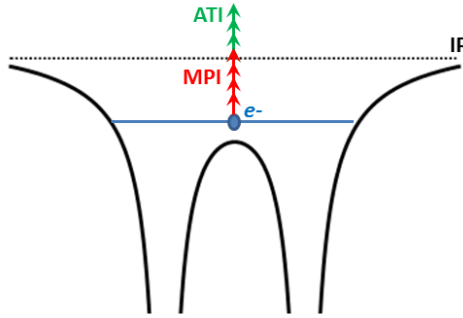
$$\Gamma \propto \frac{\Gamma_{stat}^+ + \Gamma_{stat}^-}{2}$$

και συμπίπτει με την εξίσωση 1.26.

### 1.2.3 Μη-Συντονιστικός Πολυφωτονικός Ιονισμός (Non-Resonant MultiPhoton Ionization-MPI)

Στην οριακή αυτή περίπτωση ισχύει  $\gamma \gg 1 \Rightarrow \omega\tau_T \gg 1 \Rightarrow \tau_T \gg \frac{1}{\omega}$  και άρα ο χρόνος που χρειάζεται το ηλεκτρόνιο για να απελευθερωθεί στο συνεχές είναι πολύ μεγαλύτερος σε σχέση με την περίοδο του ηλεκτρομαγνητικού κύματος. Αυτό σημαίνει ότι το ηλεκτρόνιο δεν μπορεί να απελευθερωθεί στο συνεχές μέσω φαινομένου σήραγγας ακριβώς γιατί η κάμψη του φράγματος δυναμικού δεν υπάρχει για ικανό χρόνο. Στην περίπτωση αυτή  $\tau_T \approx \frac{1}{\omega} \ln(2\gamma)$  και ο ρυθμός ιονισμού:

$$\Gamma \propto E_o^{2I_P/\omega}. \quad (1.27)$$



Σχήμα 1.2: Ο πολυφωτονικός ιονισμός (MPI) του μορίου με απορρόφηση ικανού αριθμού φωτονίων ώστε να φτάσει το κατώφλι ιονισμού (ionization potential, IP). Στο σχήμα επίσης παρουσιάζεται η περίπτωση του ιονισμού πάνω από το κατώφλι (above threshold ionization-ATI [14]) κατά τον οποίο το μόριο απορροφά περισσότερα φωτόνια από αυτά που απαιτούνται για τον ιονισμό του.

Είναι γνωστό ότι η ένταση  $I$  ενός ηλεκτρομαγνητικού κύματος είναι ανάλογη του τετραγώνου του πλάτους του ηλεκτρικού πεδίου, δηλαδή:  $I \propto E_o^2$ . Επιπλέον ο λόγος  $\frac{I_P}{\omega} = N$ ,

όπου  $N$  τα φωτόνια που πρέπει να απορροφηθούν μη-συντονιστικά για να πραγματοποιηθεί η μετάβαση στο συνεχές. Επομένως:  $\Gamma \propto I^N$ . Η φυσική εικόνα εδώ περιγράφεται στο σχήμα 1.2. Το μόριο απορροφά ικανό αριθμό φωτονίων που θα του επιτρέψουν να υπερβεί το κατώφλι ιονισμού και έτσι να απελευθερωθεί στο συνεχές.

Αυτό σαν πρώτη εικόνα δεν είναι τόσο προφανές. Ένα μοριακό σύστημα απορροφά φωτόνια ενέργειας ακριβώς ίσης με την ενεργειακή διαφορά μεταξύ δύο επιπέδων. Υπό αυτή την οπτική γωνία ο πολυφωτονικός ιονισμός δεν μπορεί να περιγραφεί, καθώς για να οδηγηθεί το μόριο στον ιονισμό θα πρέπει να υπάρχουν διαθέσιμα φωτόνια ενέργειας ίση με τις εκάστοτε ενεργειακές διαφορές των ενεργειακών επιπέδων του συστήματος. Παρόλα αυτά ο πολυφωτονικός ιονισμός με ισχυρό πεδίο laser είναι πειραματικό γεγονός και ερμηνεύεται μέσω των «εικονικών» (virtual) ενεργειακών καταστάσεων. Πρόκειται για «εν-δυνάμει» καταστάσεις που δεν είναι ωστόσο ιδιοκαταστάσεις του συστήματος και η ενεργειακή τους διαφορά, σε σχέση με την αρχική του ηλεκτρονίου, είναι ακριβώς ίση με την ενέργεια του απορροφούμενου φωτονίου. Καθώς η κατάσταση αυτή είναι μη-πραγματική έχει πολύ μικρό χρόνο ζωής της (της τάξης των  $10^{-16}$  s) και ο οποίος καθορίζεται σε κάθε περίπτωση μέσω της αρχής απροσδιοριστίας του Heisenberg λαμβάνοντας υπόψη την ενεργειακή διαφορά μεταξύ της virtual και της πιο κοντινής πραγματικής ενεργειακής κατάστασης ( $\tau \sim \Delta E/\hbar$  detuning). Καθώς το σύστημα ακτινοβολείται με φωτόνια το ηλεκτρόνιο είναι δυνατό να απορροφήσει ένα φωτόνιο και να διεγερθεί σε μια virtual κατάσταση. Η διαδικασία αυτή είναι προφανώς υπαρκτή και για τις συμβατικές πηγές φωτός, λόγω όμως του μικρού χρόνου ζωής της virtual κατάστασης, το ηλεκτρόνιο γρήγορα αποδιεγείρεται πίσω στην χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση εκπέμποντας το φωτόνιο. Με την άφιξη των πεδίων laser όμως, για τα οποία και η ροή των φωτονίων είναι αρκετά μεγάλη σε σύγκριση με τις κλασικές πηγές φωτός, το ηλεκτρόνιο ευρισκόμενο στην virtual κατάσταση, έστω και για τον μικρό χρόνο ζωής, παρουσιάζει αυξημένη πιθανότητα να απορροφήσει επιπλέον φωτόνια και να οδηγηθεί έτσι στο συνεχές (μη-συντονιστικός πολυφωτονικός ιονισμός).

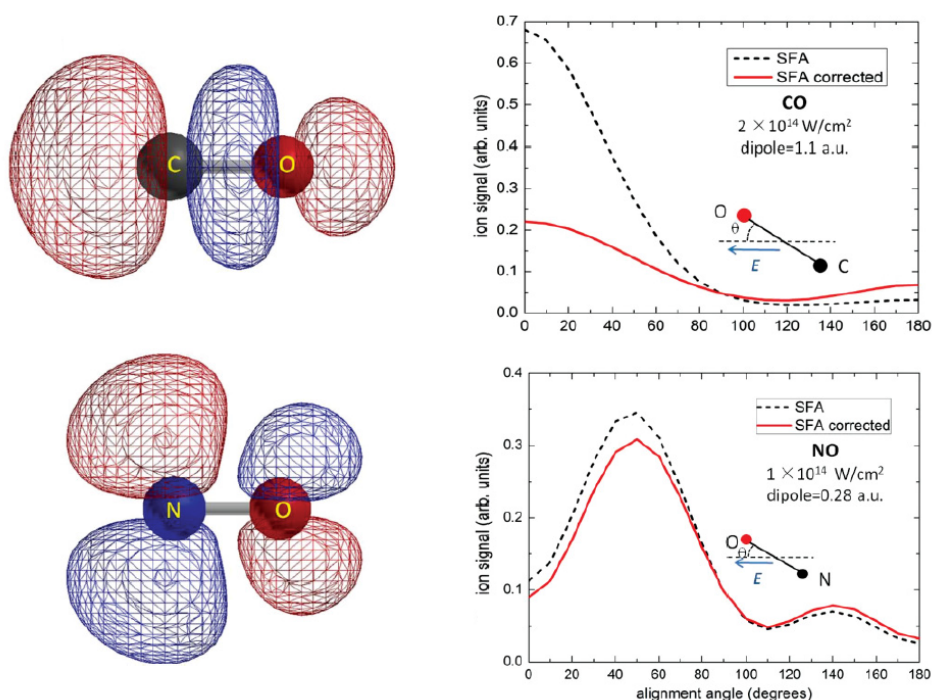
Επιπλέον, πειραματικά έχει καταγραφεί ότι όσο αυξάνει η ένταση του πεδίου laser το άτομο/μόριο είναι δυνατό να απορροφήσει αριθμό φωτονίων  $N$  μεγαλύτερο του ελάχιστου απαιτούμενου για την επίτευξη του ιονισμού. Το φαινόμενο αυτό είναι γνωστό ως «ιονισμός πάνω από το κατώφλι» (above threshold ionization-ATI)[15],[14] και αποδίδεται στην ισχυρή σύζευξη των ενεργειακών καταστάσεων με το ηλεκτρομαγνητικό πεδίο (AC-Stark), η οποία οδηγεί και στην ενεργειακή μετατόπιση αυτών [16].

#### 1.2.4 Εξάρτηση του ρυθμού ιονισμού από τον προσανατολισμό του μορίου ως προς την πόλωση του laser

Στην συνέχεια θα επικεντρωθούμε στα στοιχεία του πίνακα μετάβασης  $\langle p + A(t) | \hat{V}_{int}(t') | \phi_i \rangle$  που εμφανίζονται στο πλάτος πιθανότητας  $\alpha_{fi}(t)$  και θα δούμε πως αυτά επηρεάζουν τον ρυθμό ιονισμού. Όπως αναφέρθηκε ήδη στην ενότητα 1.1 ο τελεστής αλληλεπίδρασης ισούται σε πρώτη προσέγγιση με:  $\hat{V}_{int}(t) = -\hat{\mu} \vec{E}(t) = -\hat{\mu} E \cos\theta$ , όπου  $\theta$  η γωνία που σχηματίζεται μεταξύ του διανύσματος της διπολικής ροπής και της διεύθυνσης πόλωσης του ηλεκτρομαγνητικού κύματος. Επιπλέον η αρχική κατάσταση του συστήματος  $|\phi_i\rangle$  και για την περίπτωση των μορίων καθορίζεται από το υψηλότερα κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (highest occupied molecular orbital-HOMO) με χαρακτηριστική γεωμετρία. Είναι λοιπόν ξεκάθαρο, ότι ο προσανατολισμός του μορίου ως προς την πόλωση του laser όπως

και η γεωμετρία της βασικής του κατάστασης είναι κρίσιμης σημασίας για τον ιονισμό.

Είναι προφανές ότι το δυναμικό αλληλεπίδρασης θα είναι μέγιστο όταν η γωνία  $\theta$  πάρει την ελάχιστη τιμή της, δηλαδή όταν η διπολική ροπή του μορίου είναι συγγραμμική της πόλωσης του πεδίου. Με άλλα λόγια, σε ένα αέριο μοριακό δείγμα όπου όλοι οι πιθανοί προσανατολισμοί είναι δυνατοί, τα μόρια που θα ιονιστούν πιο αποδοτικά θα είναι αυτά για τα οποία  $\vec{\mu} \parallel \vec{E}$ . Μια συνήθης παρερμηνεία είναι ότι ο ρυθμός ιονισμού γίνεται μέγιστος όταν ο μοριακός άξονας είναι ευθυγραμμισμένος με την διεύθυνση του πεδίου, θεωρώντας ως δεδομένο, ότι η διπολική ροπή του μορίου θα είναι συγγραμμική του κύριου μοριακού άξονα. Αυτό στην πραγματικότητα δεν είναι σωστό [11]. Η κατεύθυνση της διπολικής ροπής του μορίου καθορίζεται από την γεωμετρία του HOMO, δηλαδή από την κατάσταση  $|\phi_i\rangle$  και είναι δυνατόν να μην είναι συγγραμμική του μοριακού άξονα.



Σχήμα 1.3: Η κατανομή του ηλεκτρονιακού νέφους του (HOMO) των μορίων CO και NO καθώς και οι ρυθμοί ιονισμού τους όπως προκύπτουν από την προσέγγιση ισχυρού πεδίου (SFA) [1].

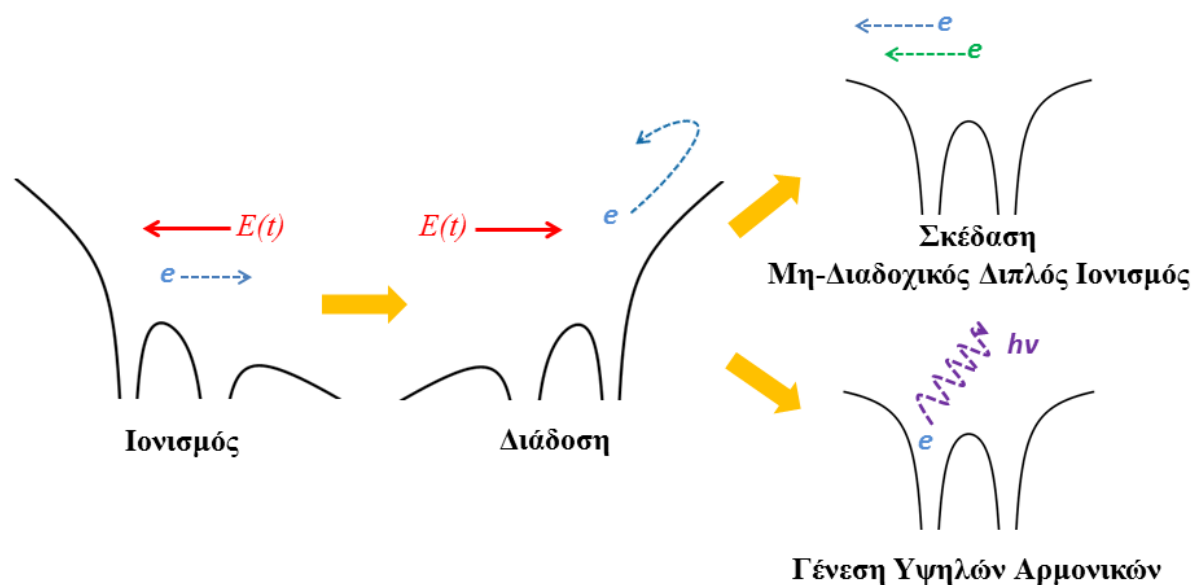
Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω συμπεραίνουμε ότι, ο ρυθμός ιονισμού ενός μορίου είναι μέγιστος όταν το ηλεκτρονιακό νέφος του μορίου είναι προσανατολισμένο στην διεύθυνση πόλωσης του πεδίου. Για παράδειγμα, για το μόριο του CO, και μιας και το ηλεκτρόνιο σθένους του βρίσκεται σε  $\sigma$  τροχιακό, ο ιονισμός αναμένεται να είναι μέγιστος όταν ο μοριακός του άξονας είναι ευθυγραμμισμένος με το πεδίο ( $\theta = 0^\circ$ ). Σε αντίθεση, για το μόριο NO, όπου το ηλεκτρόνιο σθένους του ανήκει σε  $\pi$  τροχιακό, ο ρυθμός ιονισμού θα είναι μέγιστος όταν η γωνία μεταξύ του μοριακού άξονα και του πεδίου είναι  $\theta = 45^\circ$  (στην ιδανική περίπτωση που δεν λαμβάνεται υπόψη η παραμόρφωση της γεωμετρίας του μορίου λόγω του ισχυρού πεδίου laser). Στο σχήμα 1.3 δίνονται τα HOMO των CO και NO μαζί με τους

ρυθμούς ιονισμού όπως αυτοί προκύπτουν από την προσέγγιση ισχυρού πεδίου.

### 1.3 Μετά τον ιονισμό

#### 1.3.1 «Ελεύθερο» ηλεκτρόνιο

Στην ενότητα αυτή θα ασχοληθούμε με τους πιθανούς δρόμους που μπορεί να ακολουθήσει το «απελευθερωμένο» ηλεκτρόνιο. Βασική παράμετρος για την μετέπειτα πορεία το είναι η κινητική ενέργεια την οποία αποκτά κατά την διαδικασία του ιονισμού. Στο σχήμα 1.4 φαίνονται οι πιθανές τροχιές του ηλεκτρονίου.



Σχήμα 1.4: Αρχικά το ηλεκτρόνιο ιονίζεται μέσω φαινομένου σήραγγας. Στην συνέχεια καθώς το πεδίο αλλάζει κατεύθυνση το έλευθερο ηλεκτρόνιο, ακολουθώντας το ηλεκτρικό πεδίο επιστρέφει στην περιοχή του πατρικού ιόντος. Κατά την επιστροφή του είναι δυνατό να συγκρουστεί με το πατρικό ιόν. Η κινητική ενέργεια που έχει αποκτήσει κατά την κίνησή του μέσα στο πεδίο κατά την κρούση μπορεί να απελευθερώσει ένα ακόμη ηλεκτρόνιο (μη-διαδοχικός διπλός ιονισμός) ή μπορεί να δεσμευτεί από το πατρικό μόριο αποδίδοντας φωτόνια (γένεση υψηλών αρμονικών).

Όταν η κινητική του ενέργεια είναι μεγάλη το ηλεκτρόνιο, εγκαταλείπει το πατρικό ιόν, και δεν έχει καμία περεταίρω αλληλεπίδραση με αυτό. Στην περίπτωση όμως που η κινητική του ενέργεια είναι μικρή, το ηλεκτρόνιο παραμένει μετά τον ιονισμό στην περιοχή του πατρικού ιόντος, και κάτω από την αλληλεπίδραση τόσο του δυναμικού του πατρικού ιόντος όσο και του πεδίου laser. Αν αγνοήσουμε, χάριν απλούστευσης το δυναμικό του ιόντος, τελικά το ηλεκτρόνιο θα ακολουθήσει την τροχιά που του επιβάλει το μεταβαλλόμενο με συχνότητα  $\omega$  ταλαντούμενο πεδίο laser [17],[18]. Αρχικά θα απομακρυνθεί από το πατρικό ιόν, αποκτώντας κατά την επιταχυνόμενη κίνησή του κινητική ενέργεια. Όταν το πεδίο αλλάξει κατεύθυνση το ηλεκτρόνιο θα οδηγηθεί πίσω στην περιοχή του πατρικού ιόντος. Η μέση τιμή της κινητικής ενέργειας του ηλεκτρονίου μπορεί να υπολογιστεί εύκολα κάνοντας χρήση των νόμων



της κλασικής μηχανικής. Σε έναν οπτικό κύκλο η μέση τιμή της κινητικής ενέργειας του ηλεκτρονίου είναι γνωστή ως (ponderomotive energy ή και quiver energy) και δίνεται από την εξίσωση:

$$U_p = \frac{e^2 E_{peak}^2}{4m_e \omega^2} [\text{SI}] \Rightarrow U_p [\text{eV}] = 9.34 \cdot 10^{-20} \cdot (\lambda [\text{nm}])^2 \cdot I [\text{W}/\text{cm}^2], \quad (1.28)$$

όπου  $e$  το φορτίο του ηλεκτρονίου,  $E_{peak}$  το πλάτος του ηλεκτρικού πεδίου,  $m_e$  η μάζα του ηλεκτρονίου και  $\omega$  η συχνότητα του πεδίου laser,  $\lambda$  το μήκος κύματος και  $I$  η ένταση του πεδίου.

Το  $U_p$  του ηλεκτρονίου φτάνει σε αρκετά μεγάλες τιμές, σε σύγκριση με το κατώφλι ιονισμού του μορίου/ατόμου. Επί παραδείγματι για ένα πεδίο laser μήκους κύματος  $\lambda = 1024$  nm και έντασης  $I = 1.3 \cdot 10^{14}$  W/cm<sup>2</sup> το  $U_p \simeq 13.6$  eV! Για ένα πεδίο laser με  $\lambda = 800$  nm και  $I = 10^{14}$  W/cm<sup>2</sup>,  $U_p \simeq 6$  eV [19].

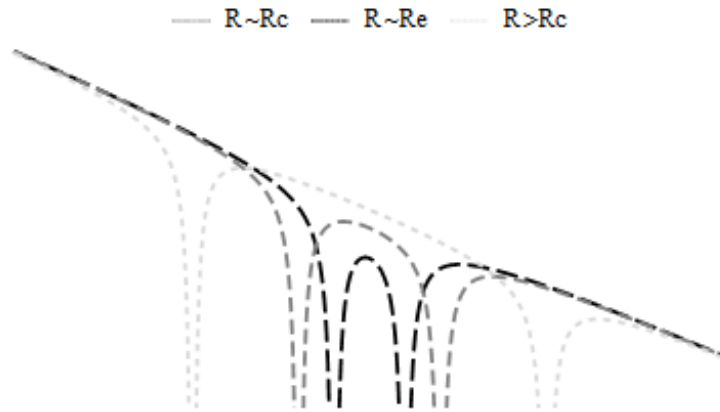
Καθώς το πεδίο laser αλλάζει κατεύθυνση, και το ηλεκτρόνιο επιταχύνεται προς την περιοχή του πατρικού ιόντος η πιθανότητα να σχεδαστεί από αυτό είναι υψηλή, για γραμμικά πολωμένο πεδίο laser (rescattering)[17],[20]. Κατά την σχεδασή, μπορεί να αποδώσει την κινητική ενέργεια που έχει αποκτήσει κινούμενο μέσα στο πεδίο για να ιονίσει ένα δεύτερο ηλεκτρόνιο αφήνοντας ένα διπλά ιονισμένο πατρικό ιόν, διαδικασία που είναι γνωστή ως μη-διαδοχικός διπλός ιονισμός (non-sequential double ionization). Μια άλλη πιθανότητα είναι να δεσμευτεί από το πατρικό ιόν, αποδίδοντας την κινητική ενέργεια υπό μορφή φωτονίων, φαινόμενο γνωστό και ως γένεση υψηλών αρμονικών (high harmonic generation)[19].

### 1.3.2 Πατρικό ιόν-Περαιτέρω Ιονισμός και Διάσπαση

Μετά τον ιονισμό το πατρικό ιόν δεν είναι πλέον σε κατάσταση ισορροπίας. Η διαδικασία του ιονισμού, έχει αφαιρέσει ένα ηλεκτρόνιο και τα φορτία δεν είναι πλέον σε ισορροπία. Οι δεσμοί που συγκροτούν το μόριο αρχίζουν να «αδυνατίζουν», καθώς αναπτύσσονται απωστικές δυνάμεις μεταξύ των πυρήνων. Είναι πιθανόν, το μόριο να ισορροπήσει μετά την λήξη της διαταραχή ως ιόν. Στην αλληλεπίδραση με ισχυρούς παλμούς laser, όμως το σύνηθες είναι τα μόρια να ιονίζονται πολλαπλά (μέσω πεδίου, πολυφωτονικά ή και μέσω της διαδικασίας της επανασκέδασης). Η αφαίρεση πολλών ηλεκτρονίων από το πατρικό μόριο οδηγεί στην δημιουργία ενός κατιόντος στο οποίο οι ισχυρές απωστικές δυνάμεις μεταξύ των θετικά φορτισμένων πυρήνων δεν είναι πλέον δυνατό να ισοσταθμιστούν, και λόγω αυτού το μόριο οδηγείται σε διάσπαση. Διάφορα θεωρητικά μοντέλα έχουν προταθεί για την περιγραφή της διαδικασίας που οδηγεί στην διάσπαση του μορίου.

#### 1.3.2.1 Ενισχυμένος ιονισμός μέσω συντονισμού φορτίων (Charged Resonance Enhanced Ionization-CREI)

Έχει προσδιοριστεί πειραματικά ότι οι κινητικές ενέργειες των θραυσμάτων μετά την διάσπαση του μορίου, δεν είναι αυτές που θα αναμένονταν αν το μόριο διασπόταν από την θέση ισορροπίας του, δηλαδή από ενδοπυρηνική απόσταση  $R_e$ . Προκύπτει ότι η διάσπαση γίνεται από μια κρίσιμη ενδοπυρηνική απόσταση  $R_c > R_e$  και συγκεκριμένα  $R_c \sim 2R_e$ . Καθώς η διαπίστωση της ύπαρξης της κρίσιμης απόστασης  $R_c$  είναι πειραματικό γεγονός για μια μεγάλη κατηγορία μορίων, αναμένεται να ενέχεται ένας κοινός μηχανισμός [21].



Σχήμα 1.5: Το δυναμικό ενός διατομικού μορίου υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου για τρεις τιμές τις ενδοπυρηνικής απόστασης: στην θέση ισορροπίας  $R \sim R_e$ , στην κρίσιμη απόσταση  $R \sim R_c$  και σε ενδοπυρηνική απόσταση μεγαλύτερη της κρίσιμης  $R > R_c$ . Όσο η ενδοπυρηνική απόσταση  $R$  αυξάνει το εσωτερικό φράγμα δυναμικού ανυψώνεται.

Το μοντέλο που προτάθηκε για την ερμηνεία της παραπάνω πειραματικής διαπίστωσης είναι αυτό του Ενισχυμένου Ιονισμού μέσω Συντονισμού Φορτίων (Charged Resonance Enhanced Ionization-CREI)[22],[23],[24]. Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό και θεωρώντας ένα διατομικό μόριο, μετά τον ιονισμό του μορίου, οι πυρήνες αρχίζουν να απομακρύνονται λόγω των απωστικών δυνάμεων Coulomb, αποκτώντας όλο και μεγαλύτερη ενδοπυρηνική απόσταση. Καθώς η ενδοπυρηνική απόσταση αυξάνει το εσωτερικό φράγμα δυναμικού αρχίζει να ανυψώνεται (σχήμα 1.5). Στην περιοχή τιμών  $R < R_c$ , το φράγμα δυναμικού δεν έχει ανυψωθεί αρκετά, οπότε και το ηλεκτρόνιο εξακολουθεί να κινείται ανάμεσα στους δύο πυρήνες. Στην κρίσιμη τιμή της ενδοπυρηνικής απόστασης  $R_c$  όμως, το εσωτερικό φράγμα δυναμικού έχει ανυψωθεί αρκετά έτσι ώστε το ηλεκτρόνιο να εγκλωβιστεί σε έναν από τους δύο πυρήνες, ενώ ταυτόχρονα η ενέργειά του αυξάνει. Ο εγκλωβισμός του ηλεκτρονίου στην περιοχή του ενός εκ των δύο πυρήνων και η ταυτόχρονη αύξηση της ενέργειάς του κάνουν τις συνθήκες κατάλληλες έτσι ώστε να ιονιστούν πολλά ηλεκτρόνια [25]. Για  $R > R_c$  η ενδοπυρηνική απόσταση έχει αυξηθεί τόσο που τα μοριακά τροχιακά αποκτούν ατομικό χαρακτήρα, και η πιθανότητα ιονισμού μειώνεται [26],[27].

Μετά τον πολλαπλό ιονισμό η ισχυρή άπωση Coulomb μεταξύ των πυρήνων οδηγεί στην διάσπαση του μορίου, μια διαδικασία γνωστή στην βιβλιογραφία ως έκρηξη Coulomb (Coulomb explosion)[28].

### 1.3.2.2 Διάσπαση Υποβοηθούμενη από το Πεδίο (Field Assisted Dissociation, FAD)

Το μοντέλο αυτό περιγράφει τον ιονισμό πολυατομικών μορίων. Η φυσική εικόνα πίσω από το μοντέλο FAD είναι ότι το ισχυρό πεδίο laser διαμορφώνει τις δυναμικές επιφάνειες (PES) του μοριακού συστήματος [29, 30]. Οι προκύπτουσες δυναμικές επιφάνειες, που περιγράφουν το σύστημα μόριο-ηλεκτρομαγνητικό πεδίο αναφέρονται συχνά ως «ενδεδυμένες καταστάσεις» (dressed states). Δεδομένου ότι το ηλεκτρικό πεδίο είναι ταλαντωτικής φύσης, οι dressed states είναι επιπλέον χρονοεξαρτούμενες και επομένως, η κίνηση των πυρήνων πάνω σε αυτές καθορίζεται από το πεδίο κάθε χρονική στιγμή.

Στην μαθηματική περιγραφή του μοντέλου η ελεύθερη παράμετρος του προβλήματος είναι η ενδοπυρηνική απόσταση κατά την διεύθυνση του κύριου μοριακού άξονα, ενώ οι υπόλοιποι δεσμοί του μορίου θεωρούνται «παγωμένοι». Με άλλα λόγια το μοντέλο αυτό αντιμετωπίζει το μόριο ως διατομικό. Επιλύοντας την εξίσωση Schoedinger παρουσία του πεδίου, η ενδοπυρηνική απόσταση μπορεί να υπολογιστεί. Η μέση τιμή της, και για όσο ο παλμός αλληλεπιδρά με το σύστημα, σταδιακά αυξάνει και έτσι ο μοριακός δεσμός εξασθενεί. Αν ο παλμός laser είναι αρκετά ισχυρός και με ικανή χρονική διάρκεια, ο δεσμός μπορεί να σπάσει.

Η βασική υπόθεση του μοντέλου FAD είναι ότι η διάσπαση του μορίου πραγματοποιείται όσο ο παλμός αλληλεπιδρά με το μόριο, γιατί μόνο τότε υφίσταται οι dressed states. Στην περίπτωση παλμού laser χρονικής διάρκειας  $\sim 30$  fs και εφόσον ο παλμός συγκροτείται από λίγους σχετικά οπτικούς κύκλους, το μοντέλο αυτό αναμένεται να περιγράψει πιο ικανοποιητικά εκείνους τους μοριακούς δεσμούς στους οποίους συμμετέχουν ελαφριά άτομα. Επί παραδείγματι, σε ένα οργανικό μόριο υπό την επίδραση παλμού  $\sim 20 - 30$  fs το μοντέλο FAD αναμένεται να περιγράψει καλύτερα το σπάσιμο των δεσμών μεταξύ άνθρακα-υδρογόνου (C-H), παρά άνθρακα-άνθρακα (C-C).

## 1.4 Ιονισμός και χρονική διάρκεια του παλμού laser

Προφανώς τα χαρακτηριστικά του πεδίου laser—συχνότητα και χρονική διάρκεια παλμού—αποτελούν βασικές παραμέτρους που επηρεάζουν τον ιονισμό. Στις προηγούμενες ενότητες περιγράφηκε η εξάρτηση του ιονισμού από την ένταση και την συχνότητα και προέκυψαν δύο οριακές περιπτώσεις (πεδίο χαμηλής συχνότητας και πεδίο υψηλής συχνότητας), με το μέτρο σύγκρισης να είναι ο απαιτούμενος χρόνος διαφυγής του ηλεκτρονίου μέσω φαινομένου σήραγγας ως προς την περίοδο του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου. Μένει επομένως να ελεγχθεί η επίδραση της χρονικής διάρκειας του παλμού laser. Εν προκειμένω η χρονική διάρκεια του παλμού laser συγκρίνεται σε σχέση με τους χρόνους των εσωτερικών βαθμών ελευθερίας των πυρήνων του μορίου (περιστροφική και ταλαντωτική κίνηση)[31].

Τυπικές χρονικές διάρκειες παλμών laser είναι της τάξης των nanosecond (ns), picosecond (ps) και femtosecond (fs).

Για παλμούς της τάξης των ns και ps, συγκρίσιμους με τους χρόνους ταλάντωσης και περιστροφής, δεν μπορεί να αγνοηθεί η δυναμική των πυρήνων. Κατά την διάρκεια της αλληλεπίδρασης τα μόρια περιστρέφονται, στην διεύθυνση που καθορίζεται από την ροπή στρέψης του πεδίου. Επιπλέον, για μεγάλες εντάσεις τα μόρια ιονίζονται και διασπώνται σε θραύσματα. Επειδή, δε η διάσπαση είναι μια σχετικά γρήγορη διαδικασία ως προς την χρονική διάρκεια του παλμού, τα παραγόμενα θραύσματα μπορούν να αλληλεπιδράσουν επίσης με το πεδίο. Είναι επομένως δυνατό να ιονιστούν ή και να διασπαστούν περαιτέρω [26],[32].

Για τους παλμούς της τάξης των fs η φυσική εικόνα είναι διαφορετική. Λόγω της μικρής χρονικής διάρκειάς τους σε σχέση με αυτή της κίνησης των πυρήνων, οι παλμοί αυτοί «βλέπουν» ένα παγωμένο μοριακό δείγμα, δηλαδή κατά την διάρκεια της αλληλεπίδρασης τα μόρια είναι πρακτικά ακίνητα. Λόγω της εξάρτησης του ρυθμού ιονισμού από τον προσανατολισμό των μορίων, οι υπερβραχείς παλμοί αλληλεπιδρούν πιο ισχυρά με μόρια ευθυγραμμισμένα στην διεύθυνση της πόλωσης. Υπάρχει δηλαδή, κάποιο είδος επιλογής των μορίων από το laser. Η μεγάλη ροή των φωτονίων ιονίζει πολλαπλά το μόριο και κάποια από αυτά τα ιόντα θα διασπαστούν. Με άλλα λόγια ο ιονισμός και η διάσπαση κάτω από υπερβραχείς

παλμούς είναι δύο ανταγωνιστικά φαινόμενα [26]. Και παρότι σε χρονικές διάρκειες της τάξης των ps και ps, είναι δυνατό, αυξάνοντας πολύ την ροή των φωτονίων (ένταση του πεδίου) τα μόρια του δείγματος να ιονιστούν όλα παράγοντας θραύσματα (κορεσμός), σε παλμούς χρονικής διάρκειας fs, το κυρίαρχο φαινόμενο είναι ο ιονισμός του μορίου και σε πολύ μικρότερο βαθμό η διάσπαση [33],[34],[35].

Η παραπάνω περιγραφή είναι πιο ρεαλιστική για παλμούς χρονικής διάρκειας  $< 10$  fs. Είναι, παρόλα αυτά, μια καλή πρώτη προσέγγιση στην μελέτη μορίων που συγκροτούνται από βαρύτερα άτομα, όπως για παράδειγμα άτομα C, και για χρονικές διάρκειες παλμού  $\tau < 100$  fs.

## 1.5 Ασύμμετρα Πεδία Laser

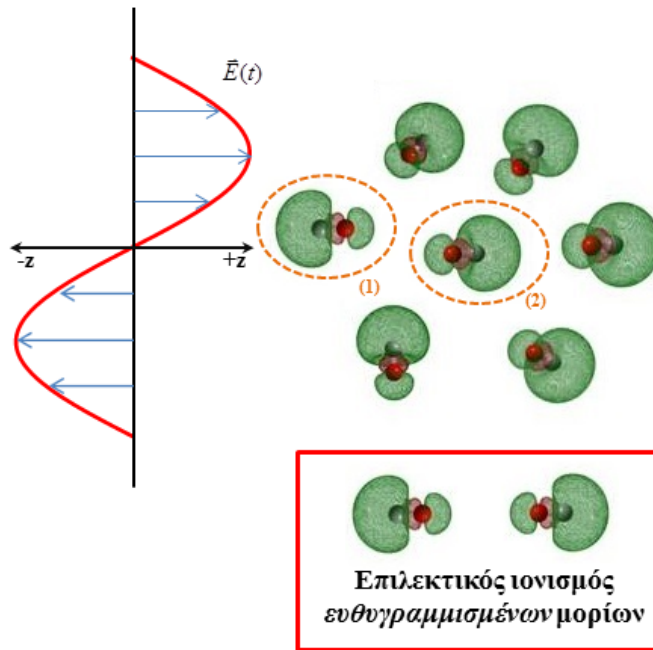
### 1.5.1 Κίνητρο

Ένα αέριο μέσα σε ένα κλειστό χώρο, θα διασταλεί έτσι ώστε να γεμίσει όλο τον διαθέσιμο χώρο. Σε μικροσκοπικό επίπεδο, τα άτομα/μόρια του αερίου, κινούνται τυχαία και συγκρούονται μεταξύ τους. Έχουν επομένως μια ευρεία κατανομή ταχυτήτων και κάθε δυνατό προσανατολισμό στον χώρο. Στα πλαίσια της πειραματικής μοριακής φυσικής, ένα αέριο δείγμα είναι η επιθυμητή κατάσταση της ύλης για την πραγματοποίηση πειραμάτων, διότι δίνει την δυνατότητα της μελέτης αυτών καθ'εαυτών των μοριακών χαρακτηριστικών, χωρίς δηλαδή τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις που ενυπάρχουν στην υγρή και στερεή κατάσταση. Το πρόβλημα εδώ όμως είναι ότι ένα αέριο μοριακό δείγμα έχει μόρια με κάθε δυνατό προσανατολισμό στον χώρο, κάτι που πολλές φορές μπορεί να «θολώσει» την γενική εικόνα του υπό μελέτη φαινομένου.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, ένας παλμός χρονικής διάρκειας λίγων fs έχει την δυνατότητα να διακρίνει μόνο τα μόρια που είναι ευθυγραμμισμένα ως προς την πόλωση του πεδίου, δίνοντας επομένως μια πιο καθαρή εικόνα του υπό μελέτη φαινομένου. Με τον όρο ευθυγραμμισμένα εννοούμε τα μόρια που έχουν το το μέγιστο της κατανομής του ηλεκτρονιακού τους νέφους σε διεύθυνση παράλληλη με αυτή του πεδίου.

Για να γίνει πιο σαφής η επιλογή των μορίων από το laser λίγων fs δίνουμε ένα παράδειγμα στην εικόνα που ακολουθεί (σχήμα 1.6).

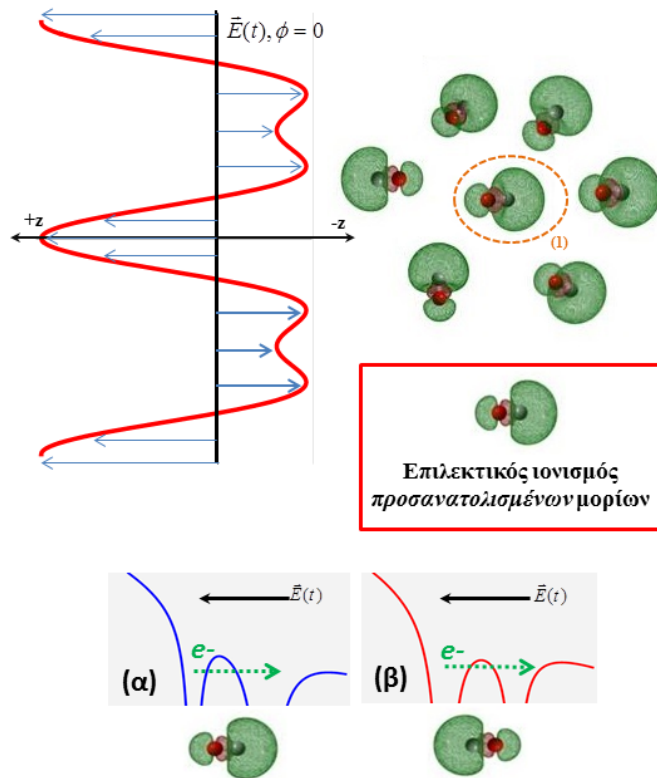
Το ηλεκτρικό πεδίο ενός παλμού laser γραμμικής πόλωσης, λόγω της ταλαντωτικής του φύσης έχει καθορισμένη διεύθυνση αλλά όχι και κατεύθυνση. Στο σχήμα 1.6 φαίνεται ένας οπτικός κύκλος για ένα ημιτονοειδές ηλεκτρομαγνητικό κύμα. Είναι φανερό ότι στο πρώτο μισό του οπτικού κύκλου το ηλεκτρικό πεδίο έχει καθορισμένη κατεύθυνση (στα θετικά του άξονα z) ενώ για το υπόλοιπο μισό του οπτικού κύκλου, η κατεύθυνση του αντιστρέφεται (στα αρνητικά του άξονα z). Έτσι, συνολικά, το ηλεκτρικό πεδίο δεν έχει προτιμητέα κατεύθυνση. Ο ιονισμός των μορίων εξαρτάται από τον προσανατολισμό αυτών ως προς το πεδίο laser, και γίνεται μέγιστος όταν το μέγιστο της κατανομής του ηλεκτρονιακού νέφους είναι προσανατολισμένο στην διεύθυνση του διανύσματος του ηλεκτρικού πεδίου. Έτσι για το πρώτο μισό του οπτικού κύκλου, το πεδίο θα αλληλεπιδράσει πιο ισχυρά με τα μόρια που είναι προσανατολισμένα όπως το μόριο (1) του σχήματος 1.6. Για το υπόλοιπο μισό του οπτικού κύκλου, τα μόρια με τον προσανατολισμό (2) θα ιονιστούν ευκολότερα. Ως αποτέλεσμα, μέσα σε έναν οπτικό κύκλο τα μόρια των προσανατολισμών (1) και (2) να ιονίζονται με την ίδια απόδοση.



Σχήμα 1.6: Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας του επιλεκτικού ιονισμού ευθυγραμμισμένων μορίων από ένα υπερβραχύ παλμό laser.

Το επόμενο βήμα, είναι να μπορεί να αλληλεπιδράσει ένας παλμός laser με μόρια συγκεκριμένου προσανατολισμού δηλαδή να μπορεί επιπλέον να διακρίνει τους πιθανούς προσανατολισμούς (1) και (2). Κάτι τέτοιο είναι εφικτό, αν ο παλμός laser έχει προτιμητέα κατεύθυνση στο χώρο. Για να γίνει αυτό σαφές, στο σχήμα 1.7 που ακολουθεί έχει σχεδιαστεί το δυναμικό ενός ετεροατομικού διατομικού μορίου κάτω από την επίδραση ενός ηλεκτρικού πεδίου συγκεκριμένης κατεύθυνσης για τους δύο πιθανούς προσανατολισμούς (1) και (2). Είναι κατανοητό, ότι πιο αποδοτικά θα ιονιστεί το μόριο που έχει προσανατολιστεί όπως στο σχήμα 1.7(α) καθώς το εσωτερικό πηγάδι δυναμικού έχει σηκωθεί πιο ψηλά σε σχέση με το σχήμα (β) και επιπλέον έχει μικρότερο εύρος. Συμπεραίνουμε λοιπόν, ότι ένας παλμός με ασύμμετρο προφίλ, θα αλληλεπιδράσει πιο ισχυρά με μόρια συγκεκριμένου προσανατολισμού.

Η μελέτη μορίων με ασύμμετρους παλμούς μπορεί να οδηγήσει σε βαθύτερη κατανόηση της διαδικασίας του ιονισμού της και διάσπασης. Παρουσιάζει επίσης και ενδιαφέρουσες εφαρμογές, όπως η επίτευξη αέριου δείγματος προσανατολισμένων σε συγκεκριμένη κατεύθυνση μορίων. Έχουν αναπτυχθεί διάφορες πειραματικές μεθοδολογίες για την επίτευξη παλμών με ασύμμετρο προφίλ ([36],[37],[38],[39],[40],[41],[42],[43],[44]). Μεταξύ αυτών οι δύο πιο γνωστές μέθοδοι είναι: (A) παλμός λίγων οπτικών κύκλων (few cycle pulse) [45],[46],[47] και (B) ασύμμετρος παλμός laser δύο χρωμάτων [48],[49],[50],[51],[47]. Παρακάτω θα αναφερθούμε αναλυτικά στις δύο αυτές μεθόδους.



Σχήμα 1.7: Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας του επιλεκτικού ιονισμού προσανατολισμένων μορίων. Λόγω της κατευθυντικότητάς του, το πεδίο  $\omega/2\omega$  αλληλεπιδρά πιο αποδοτικά με μόρια συγκεκριμένου προσανατολισμού. (α),(β) Το δυναμικό ενός διατομικού μορίου υπό την επίδραση πεδίου καθορισμένης κατεύθυνσης. Είναι φανερό ότι η κάμψη του δυναμικού του μορίου είναι αποδοτικότερη όταν το μόριο έχει το μέγιστο της κατανομής του ηλεκτρονιακού του νέφους σε κατεύθυνση αντίθετη αυτής του πεδίου. Αναμένεται επομένως ο ιονισμός να είναι αποδοτικότερος για αυτόν τον προσανατολισμό, σε συμφωνία με τις προβλέψεις του μοντέλου MO-SFA.

### 1.5.2 Παλμοί Λίγων Οπτικών Κύκλων (Few Cycles Pulses)

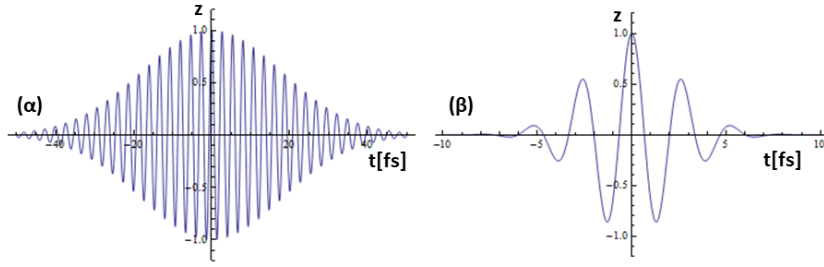
Ένας παλμός laser κεντρικής συχνότητας  $\omega$  περιγράφεται μαθηματικά από την εξίσωση:

$$\vec{E}(t) = \vec{E}_o(t)\cos(\omega t + \varphi), \quad (1.29)$$

όπου η φάση  $\varphi$  του φέροντος κύματος και  $\vec{E}_o$  η περιβάλλουσα για την οποία συνήθως υποθέτουμε γκαουσιανή συνάρτηση :

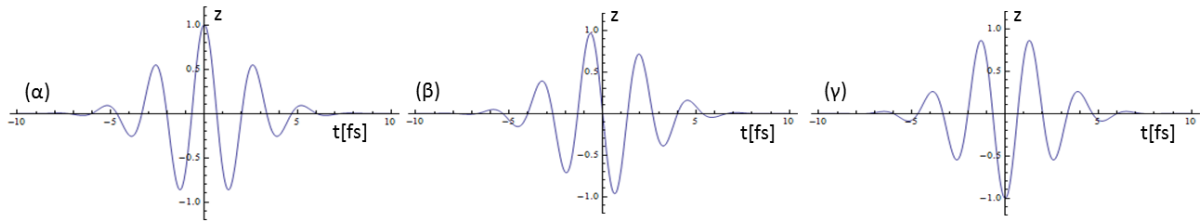
$$\vec{E}_o(t) = \vec{E}_o e^{-2\ln 2 \frac{t^2}{\tau^2}}, \quad (1.30)$$

με  $E_o$  το πλάτος του πεδίου, και  $\tau$  η χρονική διάρκεια του παλμού (FWHM). Ένας παλμός χρονικής διάρκειας  $\tau = 30 \text{ fs}$  και κεντρικού μήκους κύματος  $\lambda = 800 \text{ nm}$  ( $\omega = 2,36 \cdot 10^{15} \text{ rad/s}$ ) όπως φαίνεται στο σχήμα 1.8(α) συνιστά ένα συμμετρικό πεδίο. Όμως, όσο μικραίνει



Σχήμα 1.8: Παλμοί laser κεντρικού μήκους κύματος  $\lambda = 800$  nm και χρονικής διάρκειας (α)  $\tau = 30$  fs και (β)  $\tau = 4$  fs (FWHM).

η χρονική διάρκεια του παλμού, δηλαδή λιγοστεύουν οι οπτικοί κύκλοι που το συγκροτούν, το ηλεκτρικό πεδίο αποκτά προτιμητέα κατεύθυνση στο χώρο, όπως χαρακτηριστικά φαίνεται στο σχήμα 1.8(β) όπου απεικονίζεται ένας παλμός χρονικής διάρκειας 4 fs. Ρυθμίζοντας την φάση  $\varphi$  είναι δυνατόν να επιλεγεί η κατεύθυνση του πεδίου. Στο σχήμα που ακολουθεί συγκρίνονται τρεις παλμοί χρονικής διάρκειας 4 fs για τρεις διαφορετικές τιμές του  $\varphi$ .



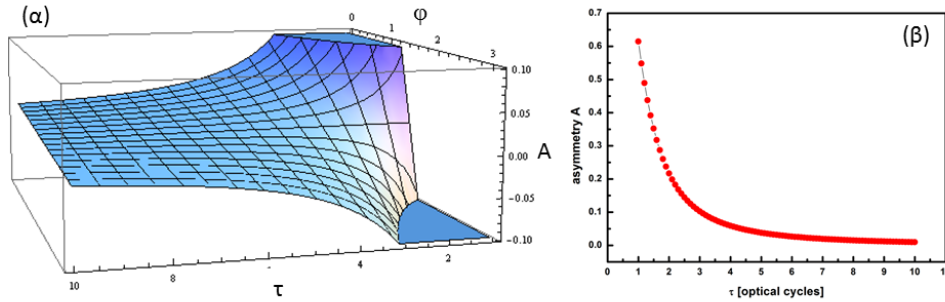
Σχήμα 1.9: Παλμός κεντρικού μήκους κύματος 800 nm και χρονικής διάρκειας  $\tau = 4$  fs (FWHM) για τρεις τιμές της φάσης (α)  $\varphi = 0$ , (β)  $\varphi = \pi/2$  και (γ)  $\varphi = \pi$ .

Η ασυμμετρία ενός τέτοιου παλμού, όπως φαίνεται και στο σχήμα 1.9 είναι μικρή. Μπορούμε να εισάγουμε εδώ ένα λόγο για την ποσοτική περιγραφή της ασυμμετρίας:

$$A = \frac{E_{max} - E_{min}}{E_{max} + E_{min}}, \quad (1.31)$$

όπου με  $E_{max}$ ,  $E_{min}$  συμβολίζεται το μέγιστο πλάτος του ηλεκτρικού πεδίου στην θετική και στην αρνητική διεύθυνση του άξονα  $z^3$ , αντίστοιχα [47]. Η παράμετρος ασυμμετρίας  $A$  είναι συνάρτηση τόσο της χρονικής διάρκειας του παλμού  $\tau$ , όσο και της φάσης  $\varphi$ . Στο σχήμα 1.10 παρουσιάζεται διαγραμματικά η συνάρτηση  $A = A(\tau, \varphi)$ . Για σταθερή φάση, έστω  $\varphi = 0$ , η ασυμμετρία  $A = A(\tau)$  φαίνεται στο ίδιο σχήμα. Είναι φανερό από το σχήμα 1.10(β) ότι η ασυμμετρία παίρνει μεγάλες τιμές για παλμό που συγκροτείται από λίγους οπτικούς κύκλους, όμως γρήγορα χάνεται καθώς αυτοί αυξάνουν.

<sup>3</sup>διεύθυνση κάθετη στην διάδοση του κύματος



Σχήμα 1.10: (α) Δισδιάστατη απεικόνιση της ασυμμετρίας  $A(\tau, \varphi)$ . (β) Η καμπύλη της ασυμμετρίας  $A(\tau, \varphi = 0)$ .

### 1.5.3 Ασύμμετρος παλμός δύο χρωμάτων $\omega/2\omega$

Ένας ασύμμετρος παλμός λίγων οπτικών κύκλων παρουσιάζει μικρές ασυμμετρίες. Επιπλέον η πειραματική υλοποίησή τους και η διατήρηση σταθερής φάσης  $\varphi$  στην διάρκεια των πειραμάτων είναι αρκετά απαιτητική. Σε αντιδιαστολή αυτών, η υλοποίηση ασύμμετρου παλμού με το σχήμα  $\omega/2\omega$  είναι πειραματικά λιγότερο απαιτητική και μπορεί να επιτύχει μεγάλες ασυμμετρίες.

Ένας ασύμμετρος παλμός  $\omega/2\omega$  είναι η υπέρθεση δύο παλμών laser με λόγο συχνοτήτων 2. Ένας τέτοιος παλμός μπορεί να περιγραφεί ως:

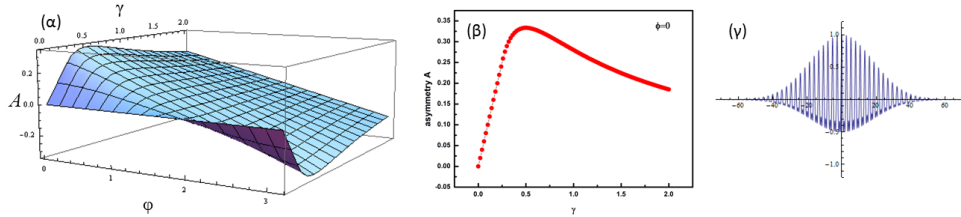
$$\vec{E}(t) = \vec{E}_\omega(t)\cos(\omega t) + \vec{E}_{2\omega}(t)\cos(2\omega t + \varphi) \Rightarrow \vec{E}(t) = \vec{E}_\omega(t)(\cos(\omega t) + \gamma\cos(2\omega t + \varphi)) \quad (1.32)$$

όπου  $E_\omega$  και  $E_{2\omega}$  το πλάτος του πεδίου θεμελιώδους συχνότητας  $\omega$  και της δεύτερης αρμονικής  $2\omega$ <sup>4</sup>, αντίστοιχα, και  $\varphi$  η σχετική διαφορά φάσης τους. Η παράμετρος  $\gamma = \frac{E_{2\omega}}{E_\omega}$  είναι ο λόγος μεταξύ των πλατών των πεδίων συχνοτήτων  $2\omega$  και  $\omega$ . Ένας τέτοιος παλμός, έχει προτιμητέα κατεύθυνση στο χώρο, είναι με άλλα λόγια ασύμμετρος. Μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε και εδώ την παράμετρο  $A$  (εξίσωση 1.31) για να περιγράψουμε ποσοτικά την ασυμμετρία. Σε αυτή την περίπτωση ο λόγος  $A$  είναι συνάρτηση των παραμέτρων  $\gamma$  και  $\varphi$ , δηλαδή  $A = A(\gamma, \varphi)$ . Στο διάγραμμα του σχήματος 1.11 δίνεται η δισδιάστατη καμπύλη  $A = A(\gamma, \varphi)$ , όπου είναι φανερό ότι η μέγιστη ασυμμετρία  $A$  προκύπτει για τις τιμές  $\gamma = 0.5$  και  $\varphi = 0$  ή  $\pi$  [50]. Το ηλεκτρικό πεδίο για αυτή την τιμή των παραμέτρων, υποθέτοντας χρονική διάρκεια παλμού  $\tau = 30fs$  και για δύο μήκη κύματος 800 nm και 400 nm φαίνεται στο σχήμα 1.11(γ).

Η κατεύθυνση του ηλεκτρικού πεδίου μπορεί να ρυθμιστεί από την φάση  $\varphi$  μεταξύ των δύο χρωμάτων. Στο σχήμα που ακολουθεί(1.12), δίνεται ένας ασύμμετρος παλμός για τρεις διαφορετικές τιμές της παραμέτρου  $\varphi$  και σταθερή τιμή της παραμέτρου  $\gamma = 0.5$ . Είναι φανερό ότι στην περίπτωση που  $\varphi = \pi/2$ , ο παλμός είναι συμμετρικός. Στο ίδιο σχήμα παρουσιάζεται και η μέγιστη τιμή του ηλεκτρικού πεδίο  $E_o$  ως συνάρτηση της φάσης  $\varphi$  (σχήμα 1.12(δ)).

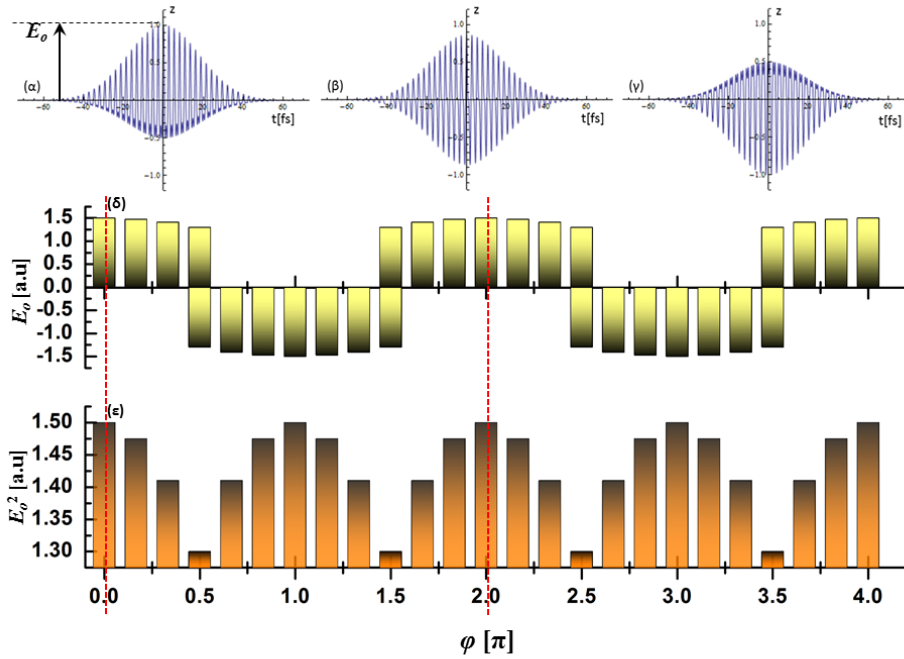
<sup>4</sup>υποθέτοντας χάρη απλούστευσης ίδιες χρονικές διάρκειες  $\tau_\omega \simeq \tau_{2\omega}$





Σχήμα 1.11: (α) Δισδιάστατη απεικόνιση της ασυμετρίας  $A(\gamma, \varphi)$  και (β) η καμπύλη ασυμετρίας  $A(\gamma, \varphi = 0)$ . Είναι φανερό ότι μέγιστη ασυμετρία προκύπτει για τις τιμές των παραμετρών  $\gamma = 0.5$  και  $\varphi = 0$  ή  $\pi$ . (γ) Ο παλμός  $\omega/2\omega$  για  $\gamma = 0.5$  και  $\varphi = 0$  ή  $\pi$ .

Προκύπτει ότι η κατεύθυνση του πεδίου ακολουθεί ημιτονοειδή συνάρτηση με περιοδικότητα  $[0, 2\pi]$ . Μπορεί επομένως να προσαρμοστεί με συνάρτηση της μορφής  $f(\varphi) = E_o \sin(\varphi + \alpha)$ . Στο σχήμα 1.12(ε) παρουσιάζεται επίσης το τετράγωνο της μέγιστης απομάκρυνσης  $E_o^2$ , ποσότητα ανάλογη της έντασης του πεδίου ( $\propto E_o^2$ ). Ομοίως, το  $E_o^2$  μπορεί να προσαρμοστεί σε ημιτονοειδή συνάρτηση η οποία όμως έχει την μισή περιοδικότητα  $[0, \pi]$ .



Σχήμα 1.12: Ο ασύμμετρος παλμός  $\omega/2\omega$  χρονικής διάρκειας  $\tau = 30$  fs για τιμή της παραμέτρου  $\gamma = 0.5$  και (α)  $\varphi = 0$  (β)  $\varphi = \pi/2$  και (γ)  $\varphi = \pi$ . (δ) Η μέγιστη απομάκρυνση του ηλεκτρικού πεδίου  $E_o$  και (ε) το τετράγωνο της μέγιστης απομάκρυνσης αυτού  $E_o^2$  (ένταση) ως συνάρτηση της φάσης  $\varphi$  ακολουθούν αντίστοιχα ημιτονοειδή συνάρτηση με περιοδικότητα  $[0, 2\pi]$  και  $[0, \pi]$ .

Καθώς η παρούσα διατριβή επικεντρώνεται στην αλληλεπίδραση μορίων με ασύμμετρα πεδία δύο χρωμάτων  $\omega/2\omega$ , στη συνέχεια θα γίνει εκτενέστερη παρουσίαση του θέματος ξεκινώντας από την κβαντομηχανική περιγραφή της αλληλεπίδρασης.

## 1.6 Κβαντομηχανική περιγραφή αλληλεπίδρασης μορίων με ασύμμετρα πεδία laser δύο χρωμάτων $\omega/2\omega$ -Χρονική εξέλιξη

Όλη η πληροφορία για το κβαντικό σύστημα (μόρια) κάτω από την επίδραση του ασύμμετρου παλμού  $\omega/2\omega$ , μπορεί να προκύψει επιλύοντας την χρονο-εξαρτώμενη εξίσωση Schroedinger(1.4). Στα πλαίσια της προσέγγισης Born-Oppenheimer η προς αναζήτηση κυματοσυνάρτηση  $|\psi(\vec{r}, t)\rangle$  γράφεται σε διαχωρίσιμη μορφή:

$$|\psi(\vec{r}, t)\rangle = |\psi(r, \theta, \phi, t)\rangle = |R(r, t)\rangle|\Theta(\theta, t)\rangle|\Phi(\phi, t)\rangle. \quad (1.33)$$

Προκειμένου, για ασύμμετρο παλμό  $\omega/2\omega$  υψηλής έντασης και λαμβάνοντας υπόψη τους όρους που αφορούν στην μόνιμη διπολική ροπή, στην πολωσιμότητα και στην υπερπολωσιμότητα, η διαταραχή  $\widehat{V}_{int}(t)$  ισούται με:

$$\widehat{V}_{int}(t) = \widehat{V}_{\mu}(t) + \widehat{V}_{pol}(t) + \widehat{V}_{hyp}(t). \quad (1.34)$$

Αναλυτικά, αυτοί οι επιμέρους όροι δίνονται από τις εξισώσεις:

$$\widehat{V}_{\mu}(\theta, t) = -\mu E(t) \cos\theta \quad (1.35)$$

$$\widehat{V}_{pol}(\theta, t) = -\frac{1}{2} [(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \cos^2\theta + \alpha_{\parallel}] E^2(t) = -\frac{1}{2} [\Delta\alpha \cos^2\theta + \alpha_{\parallel}] E^2 \quad (1.36)$$

$$\widehat{V}_{hyp}(\theta, t) = -\frac{1}{6} [(\beta_{\parallel} - 3\beta_{\perp}) \cos^3\theta + 3\beta_{\parallel} \cos\theta] E^3(t) \quad (1.37)$$

όπου με  $\mu$  συμβολίζεται η μόνιμη διπολική ροπή του μορίου, με  $\alpha_{\parallel}$  και  $\alpha_{\perp}$  τα στοιχεία του πίνακα πολωσιμότητας παράλληλα και κάθετα στον μοριακό άξονα, αντίστοιχα και με  $\beta_{\parallel}$  και  $\beta_{\perp}$  τα στοιχεία του τανυστή της υπερπολωσιμότητας, παράλληλα και κάθετα στο μοριακό άξονα, αντίστοιχα. Επιπλέον  $\Delta\alpha = (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})$ .

Όπως γίνεται φανερό από τις παραπάνω αναλυτικές εκφράσεις, το δυναμικό αλληλεπίδρασης είναι συνάρτηση του χρόνου και της γωνίας  $\theta$  που σχηματίζεται μεταξύ της διεύθυνσης του πεδίου laser και του μοριακού άξονα. Θεωρώντας ότι η διεύθυνση του άξονα πόλωσης συμπίπτει με τον άξονα z, η γωνία  $\theta$  είναι η πολική γωνία των σφαιρικών συντεταγμένων. Απαιτώντας τα μόρια να συμπεριφέρονται ως στερεοί περιστροφείς, δηλαδή η ενδοπυρηνική τους απόσταση να παραμένει σταθερή, και επειδή το δυναμικό της διαταραχής δεν εξαρτάται από την συντεταγμένη  $\phi$  (αξιμουθιακή συμμετρία), η προς επίλυση εξίσωση Schroedinger απλοποιείται στην έκφραση:

$$\left[ \widehat{H}_o + \widehat{V}_{int}(t) \right] |\Theta\rangle = i \frac{\partial |\Theta\rangle}{\partial t}. \quad (1.38)$$

Η αδιατάρακτη χαμιλτονιανή του συστήματος, και εφόσον αυτό περιορίστηκε στην περιστροφική μόνο κίνηση, ισούται με  $\widehat{H}_o = B J^2$  όπου  $B$  είναι η σταθερά περιστροφής και  $J^2$  το τετράγωνο του τελεστή γωνιακής στροφορμής. Το αδιατάρακτο σύστημα περιγράφεται από την χρονοανεξάρτητη εξίσωση Schroedinger:  $\widehat{H}_o |J, M\rangle = E_J |J, M\rangle$ , όπου

$|J, M\rangle$  είναι τα ιδιοανύσματα και  $E_J = BJ(J+1)$  οι ιδιοτιμές της περιστροφικής ενέργειας. Στον χώρο των θέσεων, οι αντίστοιχες ιδιοσυναρτήσεις είναι οι σφαιρικές αρμονικές  $\Upsilon_{J,M}(\theta, \phi) = \langle \theta, \phi | J, M \rangle$ .

Το προς αναζήτηση ιδιοάνυσμα  $|\Theta(t)\rangle$  μπορεί να γραφεί ως γραμμικός συνδυασμός των ιδιοανυσμάτων  $|J, M\rangle$  του αδιατάρακτου συστήματος, καθώς αυτά αποτελούν πλήρη και ορθοκανονική βάση:

$$|\Theta(t)\rangle = \sum_{J,M} A_{J,M}(t) e^{-iE_J t} |J, M\rangle \quad (1.39)$$

Οι συντελεστές βαρύτητας  $A_{J,M}(t)$  περιγράφουν το «ποσοστό» συμμετοχής κάθε περιστροφικής κατάστασης  $J$  ως συνάρτηση του χρόνου. Αντικαθιστώντας στην διαφορική εξίσωση, το προς επίλυση σύστημα παίρνει την μορφή:

$$i \frac{dA_{J,M}(t)}{dt} = - \sum_{J',M'} A_{J',M'}(t) \langle J', M' | \widehat{V}_{int}(t) | J, M \rangle e^{-i(E_{J'} - E_J)t}, \quad (1.40)$$

και είναι ένα σύνολο διαφορικών εξισώσεων για κάθε δυνατή τιμή του  $J$  και  $M$ . Ο πίνακας  $\langle J', M' | \widehat{V}_{int}(t) | J, M \rangle$  καθορίζει ποιες καταστάσεις  $|J', M'\rangle$  είναι δυνατό να συζευκτούν με την αρχική  $|J, M\rangle$ . Με άλλα λόγια θα καθορίσει τους κανόνες επιλογής για την συγκεκριμένη αλληλεπίδραση.

Προκύπτει δε ότι για να μην είναι μηδενικά τα στοιχεία του πίνακα μετάβασης, θα πρέπει να μην μηδενίζονται τα στοιχεία:  $\langle J', M' | \cos\theta | J, M \rangle$ ,  $\langle J', M' | \cos^2\theta | J, M \rangle$  και  $\langle J', M' | \cos^3\theta | J, M \rangle$ . Εφαρμόζοντας το επιχείρημα της συμμετρίας κατοπτρισμού (parity), προκύπτει τελικά ότι οι κανόνες επιλογής για την συγκεκριμένη αλληλεπίδραση είναι:  $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$  και  $\Delta M = 0$ . Συμπεραίνουμε επομένως ότι ένα μόριο που αλληλεπιδρά με ένα πεδίο  $\omega/2\omega$ , είναι δυνατό να διεγερθεί περιστροφικά τόσο σε άρτια όσο και σε περιττά  $J$ , ενώ η προβολή της στροφορμής του παραμένει σταθερή.

Έχοντας δώσει την βασική κβαντομηχανική περιγραφή, στην συνέχεια θα ασχοληθούμε λεπτομερέστερα με τρεις περιπτώσεις που σχετίζονται με την χρονική διάρκεια και την ένταση του πεδίου  $\omega/2\omega$  και συγκεκριμένα: (α) ασύμμετρο πεδίο laser  $\omega/2\omega$  χαμηλής έντασης και μεγάλης χρονικής διάρκειας, (β) ασύμμετρο πεδίο laser  $\omega/2\omega$  χαμηλής έντασης και μικρής χρονικής διάρκειας και (γ) ασύμμετρο πεδίο laser  $\omega/2\omega$  μεγάλης έντασης και μικρής χρονικής διάρκειας.

### 1.6.1 Ασύμμετρο πεδίο laser δύο χρωμάτων $\omega/2\omega$ χαμηλής έντασης και μεγάλης χρονικής διάρκειας: Αδιαβατικός Προσανατολισμός

Θεωρούμε ως χαμηλή ένταση ένα πεδίο της τάξης των  $\sim 10^{12}$  W/cm<sup>2</sup> έτσι ώστε να μην προκαλεί ιονισμό του υπό μελέτη μοριακού δείγματος. Επιπλέον, η χρονική διάρκεια του παλμού θεωρούμε ότι είναι πολύ μεγαλύτερη της περιόδου περιστροφής του μορίου. Δεδομένου ότι για τα περισσότερα μόρια οι χρόνοι περιστροφής είναι της τάξης των ps, ένας τέτοιος παλμός θα πρέπει να έχει χρονική διάρκεια της τάξης των ns. Στην περίπτωση αυτή,

ο τελεστής της αλληλεπίδρασης θα είναι η μέση τιμή του στον χρόνο, δηλαδή:  $\langle \widehat{V}_{int}(t) \rangle_\tau$ .

$$\langle \widehat{V}_{int}(t) \rangle_\tau = -\frac{(1+\gamma)^2}{4} \alpha_{\parallel} E_o^2 - \frac{(1+\gamma)^2}{4} \Delta \alpha E_o^2 \cos^2 \theta - \frac{3\gamma \cos \varphi}{8} \beta_{\parallel} E_o^3 \cos \theta - \frac{\gamma \cos \varphi}{8} (\beta_{\parallel} - 3\beta_{\perp}) E_o^3 \cos^3 \theta. \quad (1.41)$$

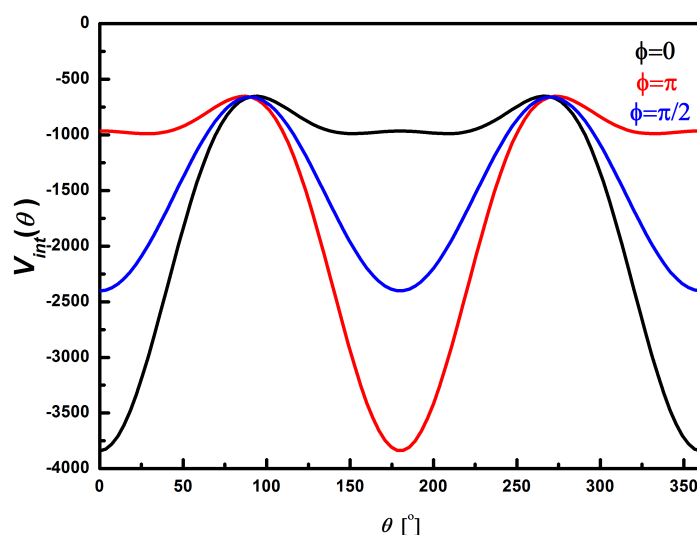
Όπως φαίνεται από την παραπάνω εξίσωση ο όρος αλληλεπίδρασης που σχετίζεται με την μόνιμη διπολική ροπή μηδενίζεται  $\langle V_{\mu} \rangle_t \rightarrow 0$  [36] και οποιαδήποτε αλληλεπίδραση με το πεδίο οφείλεται στις επαγόμενες διπολικές ροπές  $\alpha$  και  $\beta$ .

Το δυναμικό αλληλεπίδρασης, εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά του ασύμμετρου παλμού  $\omega/2\omega$ ,  $\gamma$  και  $\varphi$ , καθώς και από τα χαρακτηριστικά του μορίου (πολωσιμότητα και υπερπολωσιμότητα). Για να πάρουμε μια ιδέα του δυναμικού αλληλεπίδρασης ως συνάρτηση της γωνίας  $\theta$ , θεωρούμε ασύμμετρο παλμό με  $\gamma = 0.5$ . Για την περίπτωση του διατομικού μορίου του μονοξειδίου του άνθρακα CO, οι τιμές των παραμέτρων της πολωσιμότητας και υπερπολωσιμότητας είναι γνωστές και δίνονται στον πίνακα 1.1 [52].

	$\alpha_{\perp}$	$\alpha_{\parallel}$	$\beta_{\perp}$	$\beta_{\parallel}$
CO	11.7	15.7	6.00	26.0

Πίνακας 1.1: Οι παράμετροι της πολωσιμότητας και της υπερπολωσιμότητας του μονοξειδίου του άνθρακα CO [52] σε ατομικές μονάδες.

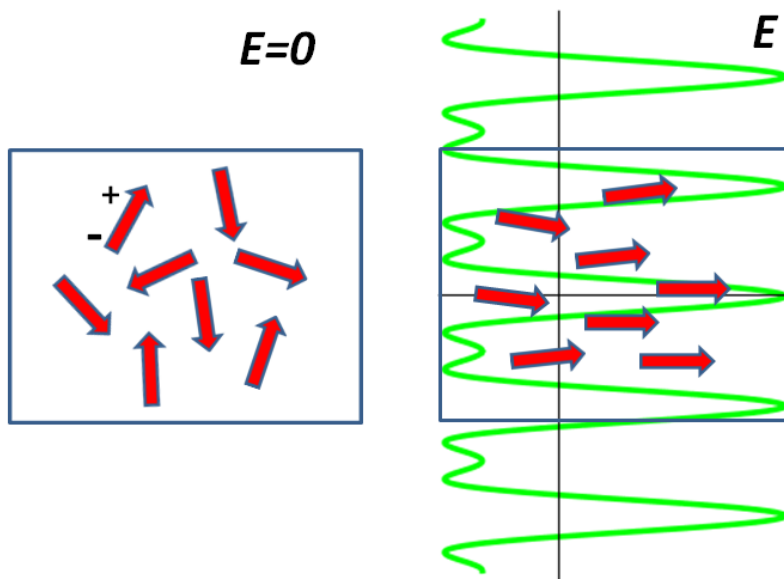
Το δυναμικό ως συνάρτηση της γωνίας  $\theta$  φαίνεται στο σχήμα 1.13 για τρεις τιμές της φάσης  $\varphi$  και σταθερό  $\gamma = 0.5$ . Είναι προφανές ότι το δυναμικό δεν είναι συμμετρικό. Για



Σχήμα 1.13: Το δυναμικό της αλληλεπίδρασης  $V(\theta)$  (εξίσωση 1.41) για το μόριο του μονοξειδίου του άνθρακα CO για τρεις τιμές της φάσης  $\varphi = 0, \pi/2, \pi$  και σταθερό  $\gamma = 0.5$ .

τις ακραίες τιμές  $\varphi = 0$  και  $\varphi = \pi$  υπάρχει ένα μόνο ελάχιστο. Η φυσική εικόνα της αλληλεπίδρασης, και εφόσον θεωρούμε ότι δεν πραγματοποιείται ιονισμός, μπορεί να γίνει

κατανοητή με επιχειρήματα κλασικής ηλεκτροδυναμικής. Τα μόρια μπορούν να θεωρηθούν δίπολα (σχήμα 1.14) διπολικής ροπής  $\hat{\mu}_{ind}$ . Με τον δείκτη 'ind' εννοούνται οι επαγόμενες διπολικές ροπές  $\alpha, \beta$  καθώς όπως σχολιάστηκε η μόνιμη διπολική ροπή δεν συνεισφέρει. Τα επαγόμενα δίπολα υπό την επίδραση του πεδίου συγκεκριμένης κατεύθυνσης, και λόγω της ροπής στρέψης  $\vec{\tau} = \vec{\mu}_{ind} \times \vec{E}$  ισορροπούν στην κατάσταση χαμηλής ενέργειας που εδώ αντιστοιχεί στην τιμή  $\theta = 0$  ( $\theta = 180^\circ$ ). Από φυσικής άποψης αυτό σημαίνει ότι τα μόρια θα προσανατολιστούν στην κατεύθυνση του ασύμμετρου πεδίου, και θα παραμείνουν προσανατολισμένα όσο το ηλεκτρικό πεδίο είναι μη-μηδενικό. Το φαινόμενο αυτό είναι γνωστό στην βιβλιογραφία ως αδιαβατικός προσανατολισμός μορίων [50],[53].

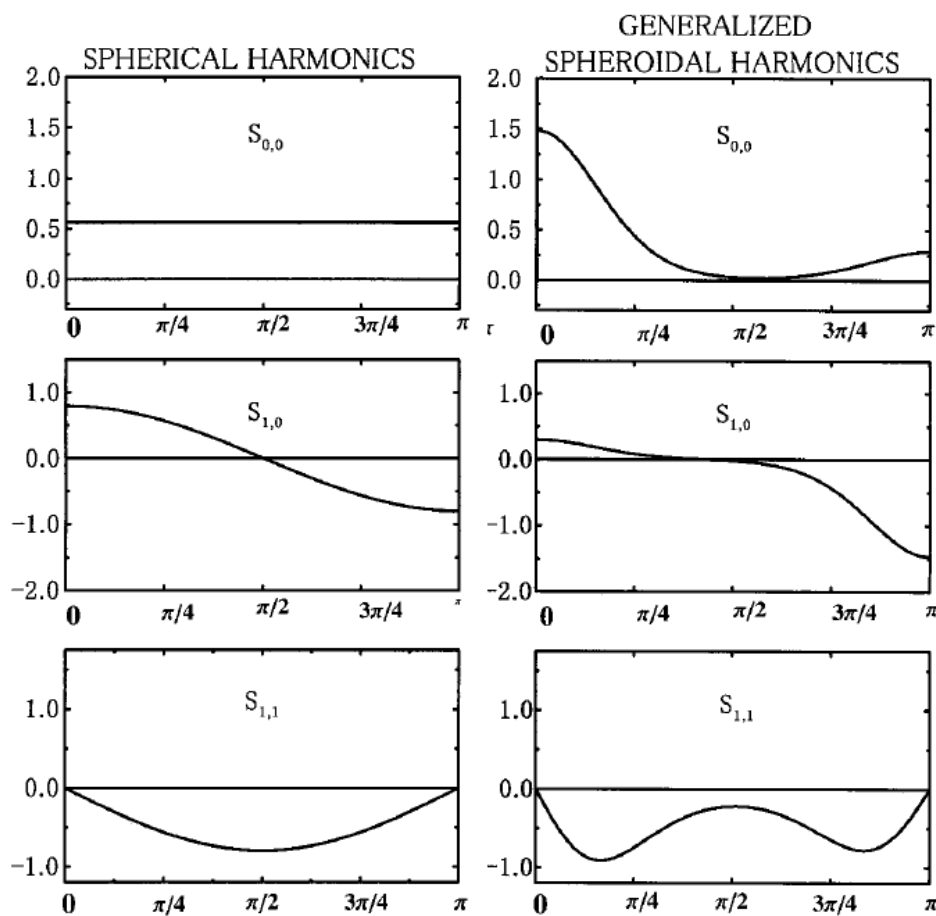


Σχήμα 1.14: Σχηματική απεικόνιση του φαινομένου του αδιαβατικού προσανατολισμού. Με κόκκινο βέλος συμβολίζεται η μόνιμη διπολική ροπή κάθε μορίου. Απουσία εξωτερικού πεδίου τα μόρια έχουν κάθε δυνατό προσανατολισμό στον χώρο. Όταν το ασύμμετρο πεδίο χαμηλής έντασης αλληλεπιδράσει με το μοριακό δείγμα και λόγω της ροπής στρέψης που αυτό επάγει στα μόρια, τα τελευταία τείνουν να προσανατολιστούν στην κατεύθυνση του πεδίου. Προκύπτει έτσι ένα μοριακό δείγμα προσανατολισμένων μορίων το οποίο διατηρείται μόνο όσο υπάρχει και ο παλμός.

Το πόσο βαθύ θα είναι το ελάχιστο του δυναμικού αλληλεπίδρασης (σχήμα 1.13) εξαρτάται από τον όρο της υπερπολωσιμότητας [51]. Μόρια με μεγάλη υπερπολωσιμότητα θα προσανατολίζονται, επομένως πιο εύκολα κάτω από την επίδραση ασύμμετρου παλμού. Στο σχήμα 1.13, δίνεται και το δυναμικό για  $\varphi = \pi/2$ . Για την περίπτωση που  $\varphi = \pi/2$ , οι όροι αλληλεπίδρασης της υπερπολωσιμότητας μηδενίζονται. Παρατηρούμε ότι στην περίπτωση αυτή το δυναμικό παρουσιάζει δύο ελάχιστα ( $\theta = 0$  και  $\theta = 180^\circ$ ). Αυτό σημαίνει ότι τα μόρια θα στραφούν προς αυτές τις δύο κατευθύνσεις, δηλαδή θα ευθυγραμμιστούν, παραπέμποντας έτσι στην εικόνα αλληλεπίδρασης με πεδίο μίας μόνο συχνότητας. Εξάλλου, όπως σχολιάστηκε και στην παραπάνω ενότητα, το πεδίο  $\omega/2\omega$  είναι σε αυτή την περίπτωση συμμετρικό, δηλαδή δεν έχει προτιμητέα κατεύθυνση.

Άμεση συνέπεια των ανωτέρω είναι ότι για δυναμικό αλληλεπίδρασης της μορφής 1.41 είναι δυνατή η αριθμητική επίλυση της εξίσωσης Schroedinger. Οι Kanai *et al.* προσδιόρισαν τις

ιδιοσυναρτήσεις και ιδιοτιμές του μορίου FCN [51]. Οι ιδιοσυναρτήσεις είναι οι γενικευμένες σφαιροειδείς αρμονικές και έχει ενδιαφέρον να τις συγκρίνει κανείς με τις γνωστές σφαιρικές αρμονικές, όπως παρουσιάζονται στο σχήμα 1.16.



Σχήμα 1.15: Σύγκριση των τριών πρώτων σφαιρικών αρμονικών με τις αντίστοιχες τρεις πρώτες γενικευμένες σφαιροειδής αρμονικές [51].

Παρατηρούμε ότι σε σχέση με τις σφαιρικές αρμονικές οι γενικευμένες σφαιροειδείς αρμονικές είναι ασύμμετρες. Συγκεκριμένα, η πρώτη σφαιρική αρμονική είναι πλήρως συμμετρική, σε πλήρη αντίθεση με την αντίστοιχη πρώτη γενικευμένη σφαιροειδή η οποία είναι έντονα ανισότροπη και εντοπισμένη γύρω από τη γωνία  $\theta = 0$ . Η έντονη αυτή ασυμμετρία δείχνει τον εντοπισμό του κυματοπακέτου κάτω από την δράση του ασύμμετρου πεδίου  $\omega/2\omega$  και άρα τον προσανατολισμό του μοριακού δείγματος. Ομοίως, οι δεύτερες και τρίτες γενικευμένες σφαιροειδείς αρμονικές είναι ασύμμετρες παρουσιάζοντας όμως πολύ μικρότερη ασυμμετρία σε σύγκριση με τις σφαιρικές αρμονικές. Αυτό σημαίνει για να επιτευχθεί ο βέλτιστος δυνατός αδιαβατικός προσανατολισμός, το μοριακό δείγμα πρέπει να είναι παγωμένο, οπότε και τα μόρια να βρίσκονται σε χαμηλή περιστροφική κατάσταση.

Συμπερασματικά, η αλληλεπίδραση μορίων στην αέρια φάση με ασύμμετρο πεδίο laser  $\omega/2\omega$ , μεγάλης χρονικής διάρκειας και χαμηλής έντασης οδηγεί σε προσανατολισμό του μοριακού δείγματος, υπό την προϋπόθεση ότι αυτό είναι αρχικά παγωμένο, για όσο χρονικό

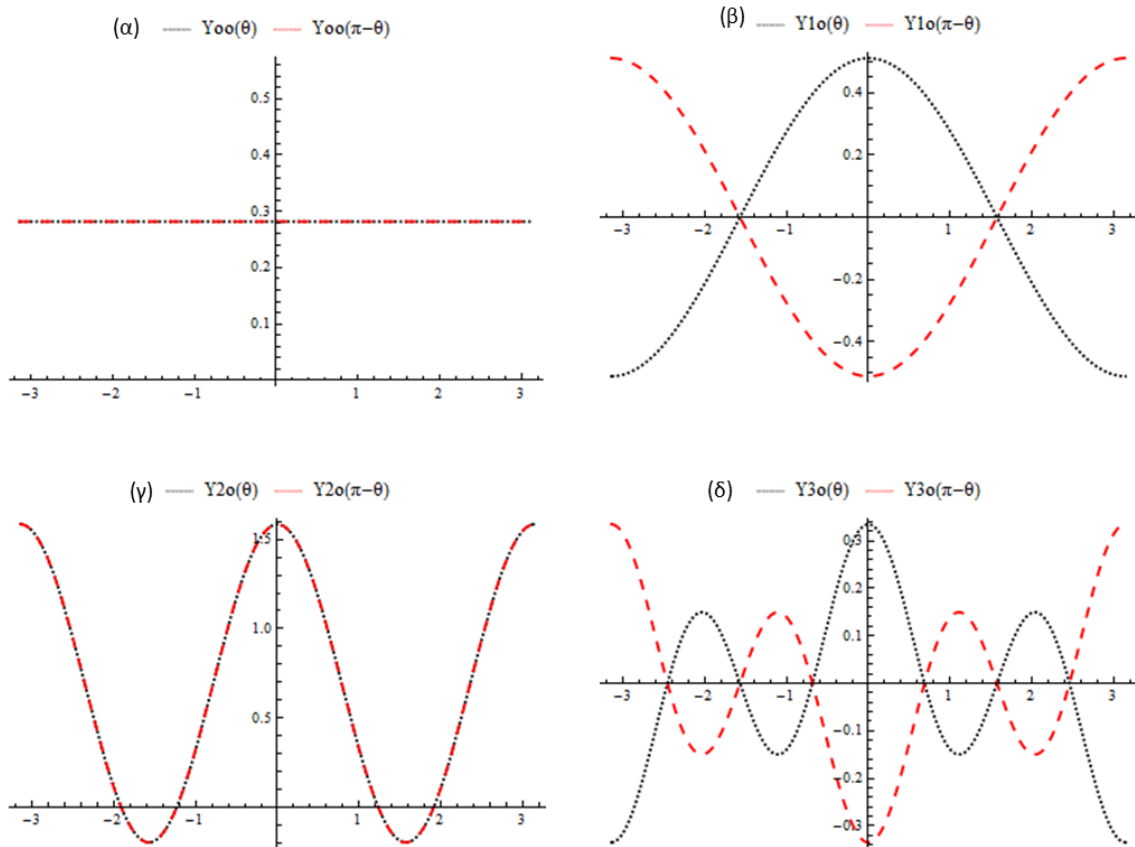
διάστημα διαρκεί ο παλμός. Μετά το πέρας του παλμού, τα μόρια αρχίζουν να περιστρέφονται τυχαία και έτσι επιστρέφουν στην πρότερή τους κατάσταση.

### 1.6.2 Ασύμμετρο πεδίο laser δύο χρωμάτων $\omega/2\omega$ χαμηλής έντασης και μικρής χρονικής διάρκειας: Μη-Αδιαβατικός Προσανατολισμός

Η χαμιλτονιανή που περιγράφει το σύστημα είναι αυτή που δίνεται από την εξίσωση 1.41. Καθώς η χρονική διάρκεια του παλμού είναι πολύ μικρότερη από την περίοδο περιστροφής του μορίου ( $t \ll T_{rot}$ ), το μόριο δεν έχει αρκετό χρόνο για να αλληλεπιδράσει δυναμικά, δηλαδή να στραφεί όπως αναμένεται από την ροπή στρέψης [52],[54]. Επιπλέον, λόγω της χαμηλής έντασης το μόριο δεν ιονίζεται. Η φυσική εικόνα που αποδίδει αυτή την αλληλεπίδραση είναι αυτή της ξαφνικής σύγκρουσης (sudden impact approximation ή και the kicked molecule model) [37].

Στο σημείο αυτό πρέπει να περιγραφεί η φυσική εικόνα ακριβώς μετά το πέρας του παλμού. Αν θεωρήσουμε ότι στο αέριο μοριακό δείγμα όλα τα μόρια βρίσκονται στην θεμελιώδη περιστροφική κατάσταση  $|0,0\rangle$  τότε και λόγω των κανόνων επιλογής  $\Delta J = \pm 1, \pm 2, \pm 3$  το μοριακό δείγμα διεγείρεται περιστροφικά τόσο σε άρτια όσο και σε περιττά  $J$ . Εάν δε θεωρήσουμε το μοριακό δείγμα παγωμένο και λόγω του κανόνα επιλογής  $\Delta M = 0$ , οι διεγερόμενες καταστάσεις θα είναι επιπλέον σύμφωνες. Το κυματοπακέτο δεν θα έχει σαφή parity, δηλαδή έχουμε σπάσιμο της συμμετρίας κατοπτρισμού. Κάτι τέτοιο δεν συμβαίνει στην περίπτωση διέγερσης με μία μόνο συχνότητα, καθώς εκεί οι κανόνες επιλογής είναι  $\Delta J = \pm 0, \pm 2$  και  $\Delta M = 0$ , οπότε και το δημιουργούμενο κυματοπακέτο έχει καθορισμένη parity, άρτια ή περιττή. Για να γίνει κατανοητό το σπάσιμο της συμμετρίας θα θεωρήσουμε το παρακάτω παράδειγμα. Υποθέτουμε ότι η αρχική κατάσταση είναι η  $|0,0\rangle$ , δηλαδή στον χώρο των θέσεων η σφαιρική αρμονική  $Y_{0,0}$ , η οποία δίνεται στο σχήμα 1.16 μαζί με τις  $Y_{1,0}, Y_{2,0}, Y_{3,0}$ .

Η συμμετρία κατοπτρισμού αντιστοιχεί από μαθηματική άποψη στον μετασχηματισμό  $\theta \rightarrow (\pi - \theta)$ . Στο σχήμα 1.16 φαίνεται ακόμη, πώς συμπεριφέρονται οι  $Y_{1,0}, Y_{2,0}$  και  $Y_{3,0}$  κάτω από την δράση αυτού του τελεστή. Είναι φανερό ότι οι άρτιες αρμονικές είναι συμμετρικές ενώ οι περιττές αντισυμμετρικές. Πρέπει τώρα να ελέγξουμε με την ίδια λογική, αν το δημιουργούμενο κυματοπακέτο, το οποίο είναι υπέρθεση σφαιρικών αρμονικών, έχει καθορισμένη parity. Για την περίπτωση διέγερσης με πεδίο laser μίας μόνο συχνότητας  $\omega$  οι κανόνες επιλογής είναι:  $\Delta J = \pm 0, \pm 2$  και άρα ξεκινώντας από την θεμελιώδη περιστροφική κατάσταση μπορούν να προκύψουν μόνο διεγέρσεις σε άρτιες αρμονικές. Στο σχήμα 1.17(α) φαίνεται ένα υποτιθέμενο κυματοπακέτο δύο άρτιων αρμονικών. Είναι φανερό ότι κάτω από την δράση του τελεστή του κατοπτρισμού, το κυματοπακέτο εξακολουθεί να είναι συμμετρικό, και επομένως η συμμετρία parity διατηρείται. Αν η αρχική κατάσταση ήταν μια περιττή αρμονική, όπως π.χ. η  $Y_{1,0}$ , τότε βάσει των κανόνων επιλογής μόνο περιττές αρμονικές μπορούν να διεγερθούν (σχήμα 1.17(β)). Το τελικό κυματοπακέτο θα είναι υπέρθεση των περιττών αρμονικών και θα έχει επίσης καθορισμένη parity, δηλαδή αντισυμμετρική. Στην περίπτωση διέγερσης με παλμό δύο συχνοτήτων  $\omega/2\omega$  και λόγω των κανόνων επιλογής, επιτρέπεται διέγερση τόσο σε άρτιες όσο και σε περιττές σφαιρικές αρμονικές. Το τελικό κυματοπακέτο δεν θα έχει, επομένως καθορισμένη parity. Αυτό είναι φανερό στο παράδειγμα του σχήματος 1.17(γ) όπου το κυματοπακέτο που είναι η υπέρθεση των τεσσάρων πρώτων σφαιρικών αρμονικών δεν είναι ο κατοπτρισμός (άρτιος ή περιττός) αυτού στο οποίο έχει εφαρμοστεί ο τελεστής κατοπτρισμού. Με άλλα λόγια η συμμετρία parity έχει σπάσει. Από

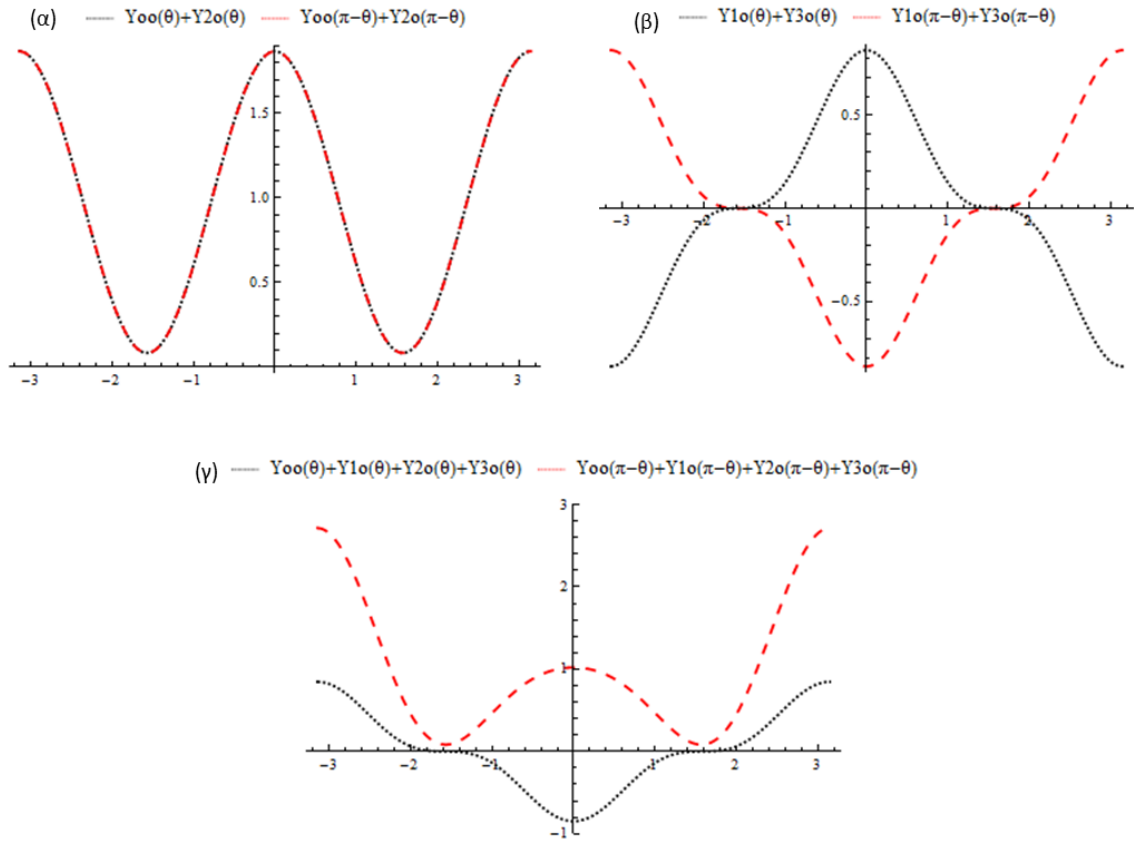


Σχήμα 1.16: Οι συναρτήσεις των σφαιρικών αρμονικών  $Y_{lm}(\theta)$  (μαύρη διακεκομμένη γραμμή) και οι αντίστοιχες που προκύπτουν μετά από την δράση του τελεστή κατοπτρισμού (parity) (κόκκινη διακεκομμένη γραμμή) (α)  $l = 0, m = 0$ , (β)  $l = 1, m = 0$ , (γ)  $l = 2, m = 0$  και (δ)  $l = 3, m = 0$ . Οι άρτιες σφαιρικές αρμονικές παραμένουν αναλόγως κάτω από τον μετασχηματισμό κατοπτρισμού ενώ οι περιττές αποδίδουν την κατοπτρικά συμμετρική τους.

φυσικής άποψης αυτό σημαίνει ότι είναι δυνατό να διακριθούν οι δύο πιθανοί προσανατολισμοί των μορίων ως προς την κατεύθυνση του ηλεκτρικού πεδίου.

Το διεγερμένο κυματοπακέτο  $|\psi(t)\rangle = \sum_{J,M} A_{J,M}(t)e^{-iBJ(J+1)t}|J, M\rangle$  και μετά το πέρας του παλμού, και ανάλογα με την περιστροφική κατάσταση  $J$  στην οποία έχουν διεγερθεί, αρχίζουν να περιστρέφονται ως προς την κατεύθυνση του πεδίου. Αυτά με τις μεγαλύτερες τιμές  $J$  περιστρέφονται πιο γρήγορα σε σχέση με αυτά με τις χαμηλότερες τιμές [55],[56]. Τελικά προσανατολίζονται όλα την ίδια περίπου χρονική στιγμή και δημιουργούν έτσι ένα παροδικά προσανατολισμένο μοριακό δείγμα, το οποίο γρήγορα χάνεται καθώς τα μόρια συνεχίζουν να περιστρέφονται ανάλογα με την στροφορμή τους. Επειδή δε το κυματοπακέτο συγκροτείται από σύμφωνες καταστάσεις, κάποια στιγμή θα συμβάλλουν ενισχυτικά και θα προκύψει πάλι ένα προσανατολισμένο αέριο δείγμα. Οι χρονικές αυτές στιγμές ονομάζονται «χρόνοι αναβίωσης» (time revivals) [56]. Οι χρόνοι αναβίωσης είναι μαθηματικά προβλέψιμοι και προκύπτουν από τον τελεστή εξέλιξης/φάσης του κυματοπακέτου  $e^{-iBJ(J+1)t}$ . Αν θεωρήσουμε για παράδειγμα, μία περιστροφική κατάσταση  $|J + N\rangle$ ,





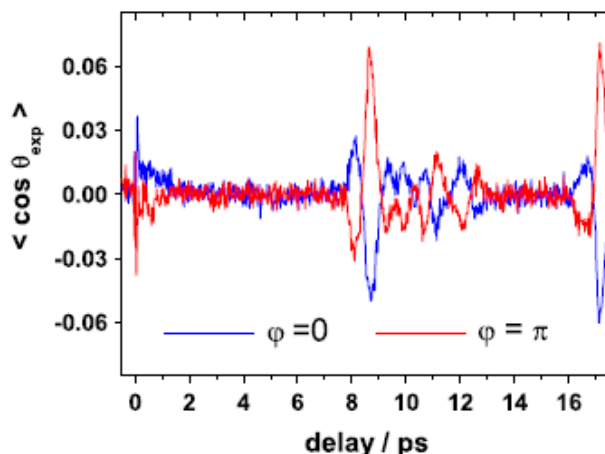
Σχήμα 1.17: Τα κυματοπακέτα που προκύπτουν από την υπέρθεση των (α) δύο πρώτων άρτιων σφαιρικών αρμονικών  $Y_{00} + Y_{20}$  (β) δύο πρώτων περιττών αρμονικών  $Y_{10} + Y_{30}$  και (γ) των τεσσάρων πρώτων σφαιρικών αρμονικών  $Y_{00} + Y_{10} + Y_{20} + Y_{30}$  (μαύρες διακεκομμένες γραμμές). Στα ίδια σχήματα δίνονται και οι αντίστοιχες συναρτήσεις που προκύπτουν από την δράση του τελεστή κατοπτρισμού (κόκκινη διακεκομμένη γραμμή). Η υπέρθεση σφαιρικών αρμονικών καθορισμένης -άρτιας ή περιττής- parity αποδίδει συνάρτηση με καθορισμένη parity επίσης. Αντιθέτως η υπέρθεση κυματοπακέτου σφαιρικών αρμονικών αποδίδει συνάρτηση χωρίς καθορισμένη parity (σπάσιμο της συμμετρίας κατοπτρισμού).

το  $N$  μπορεί να είναι είτε άρτιο είτε περιττό, ανάλογα με το ποιος από τους κανόνες επιλογής τέθηκε σε εφαρμογή για να αποκτήσει πληθυσμό αυτή η κατάσταση ( $\Delta J = 0, \pm 2$  για άρτιο  $N$  και  $\Delta J = \pm 1 \pm 3$  για περιττό  $N$ ). Σε κάθε περίπτωση και για κάθε  $N$  στην φάση της κατάστασης  $e^{-iB(J+N)(J+N+1)t}$  το γινόμενο  $(J+N)(J+N+1)$  είναι πάντα άρτιος αριθμός. Οπότε για να συμβάλουν ενισχυτικά οι καταστάσεις του κυματοπακέτου θα πρέπει:

$$Bt = k\pi \Rightarrow t_{rev} = k\frac{\pi}{B}, k \in Z. \quad (1.42)$$

Ο εντοπισμός αυτός περιγράφεται μαθηματικά από την παράμετρο  $\langle \cos\theta \rangle$  που είναι γνωστή ως παράμετρος προσανατολισμού [51]. Στο σχήμα 1.18 δίνεται η πειραματική επιβεβαίωση της αναβίωσης το φαινομένου, για το μόριο του CO σε ένα πείραμα pump-probe [57]. Η δέσημη διέγερσης (pump) είναι ένας ασύμμετρος παλμός  $\omega/2\omega$  (800/400nm) χρονικής διάρ-

κειας  $45\text{fs}$  και η δέσμη ανίχνευσης (probe) μία γραμμικά πολωμένη δέσμη  $800\text{nm}$ . Μετά την αλληλεπίδραση του ασύμμετρου παλμού με το παγωμένο μοριακό δείγμα, η δέσμη ανίχνευσης παρατηρεί τον βαθμό προσανατολισμού για διάφορες χρονικές καθυστερήσεις. Στο σχήμα 1.18 φαίνεται καθαρά ο εντοπισμός των μορίων αμέσως μετά την λήξη του ασύμμετρου παλμού, καθώς και η πρώτη και δεύτερη αναβίωση του φαινομένου στα  $\sim 8\text{ps}$  και  $\sim 16\text{ps}$  μετά το πέρας του  $\omega/2\omega$  παλμού. Στο σχήμα φαίνεται επιπλέον η δυνατότητα ρύθμισης της κατεύθυνσης του προσανατολισμού με την ρύθμιση της παραμέτρου  $\varphi$  του ασύμμετρου πεδίου.



Σχήμα 1.18: Πειραματική επιβεβαίωση του μη-αδιαβατικού προσανατολισμού. Στο σχήμα παρουσιάζεται η παράμετρος προσανατολισμού  $\langle \cos \theta \rangle$  για διάφορες χρονικές καθυστερήσεις μετά το πέρας του διεγείροντος  $\omega/2\omega$  παλμού και για δύο τιμές της φάσης  $\varphi = 0, \varphi = \pi$ . Είναι εμφανής τόσο ο αρχικός εντοπισμός του μοριακού δείγματος ακριβώς μετά το πέρας του παλμού, όσο και η πρώτη και δεύτερη αναβίωση του φαινομένου [57].

Το φαινόμενο αυτό είναι γνωστό στην βιβλιογραφία ως μη-αδιαβατικός προσανατολισμός. Η μέθοδος αυτή για την επίτευξη προσανατολισμένου μοριακού δείγματος απουσία εξωτερικού πεδίου, παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον. Ένα τέτοιο δείγμα, ελεύθερο από οποιαδήποτε εξωτερικό παράγοντα είναι πολλά υποσχόμενο τόσο από άποψη εφαρμογών, καθώς μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αύξηση της απόδοσης χημικών αντιδράσεων [58], ή για την βελτιστοποίηση της παραγωγής υψηλής τάξης αρμονικών [4],[59], καθώς και από την άποψη της βασικής έρευνας καθώς μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την πειραματική μελέτη του ρυθμού ιονισμού μικρών μορίων [60],[3],[61],[1],[2],[62].

### 1.6.3 Ασύμμετρο πεδίο laser δύο χρωμάτων $\omega/2\omega$ υψηλής έντασης και μικρής χρονικής διάρκειας

Η ανάλυση ολοκληρώνεται αφήνοντας ελεύθερη και την παράμετρο του ιονισμού (καθώς η ένταση αυξάνει), την οποία στις δύο προηγούμενες ενότητες την είχαμε θεωρήσει αμελητέα. Σ'αυτήν την περίπτωση η χαμιλτονιανή του συστήματος, εκτός από το δυναμικό 1.41, πρέπει να συμπεριλάβει και την μεταφορά πληθυσμού στο συνεχές [63] και αυτό γίνεται επιτυγχάνεται προσθέτοντας στην χαμιλτονιανή ένα μιγαδικό δυναμικό της μορφής:

$$\widehat{V}_{ion} = -i/2\sigma(\theta, t) \quad (1.43)$$

όπου  $\sigma(t, \theta)$  είναι η μέση τιμή του ρυθμού ιονισμού σε έναν οπτικό κύκλο ως συνάρτηση του χρόνου και της γωνίας  $\theta$  μεταξύ της διεύθυνσης πόλωσης και του μοριακού άξονα. Η παραμένουσα εξάρτηση από τον χρόνο οφείλεται στην περιβάλλουσα του παλμού [63]<sup>5</sup>.

Το δυναμικό αλληλεπίδρασης  $\hat{V}_{int}$  (1.41) καθώς και το δυναμικό ιονισμού  $\hat{V}_{ion}$  (1.43), παρουσιάζουν εξάρτηση από την γωνία προσανατολισμού. Στην πρώτη περίπτωση υπεύθυνος είναι ο όρος της υπερπολωσιμότητας ενώ στην δεύτερη η εξάρτηση του ρυθμού ιονισμού από την γωνία  $\theta$  που οδηγεί, όπως αναφέρθηκε σε επιλεκτικό ιονισμό προσανατολισμένων μορίων. Εν γένει, ο όρος της υπερπολωσιμότητας είναι μικρός για τα περισσότερα μόρια, και έτσι αυξάνοντας την ένταση του πεδίου, το κυρίαρχο φαινόμενο που είναι υπεύθυνο για τις πειραματικά καταγραφόμενες ασυμμετρίες είναι ο επιλεκτικός ιονισμός προσανατολισμένων μορίων

Όσο όμως αυξάνει η ένταση του πεδίου το μοριακό δείγμα ιονίζεται πολλαπλά. Η εξάρτηση του απλού ιονισμού μπορεί να γίνει μάλλον εύκολα κατανοητή. Όπως είδαμε και στις προηγούμενες ενότητες έχει σημασία η γεωμετρία του HOMO και η φάση  $\varphi$  για την οποία ο ασύμμετρος παλμός έχει την μέγιστη ασυμμετρία.

Στην περίπτωση του πολλαπλού ιονισμού δεν μπορεί κανείς να προβλέψει με την ίδια επιχειρηματολογία την εξέλιξη του φαινομένου. Καθώς η ένταση του πεδίου είναι ισχυρή, πρέπει κανείς να λάβει υπόψη και την παραμόρφωση του HOMO λόγω του δυναμικού φαινομένου Stark [1],[64]. Είναι δε αναμενόμενο (για πολλαπλό ιονισμό) ότι θα συμμετέχουν στον ιονισμό και ηλεκτρονιακά μοριακά τροχιακά χαμηλότερης ενέργειας. Επίσης δεν πρέπει να θεωρείται ως δεδομένο ότι ο πολλαπλός ιονισμός θα είναι μέγιστος για την τιμή  $\varphi = 0$  ή  $\varphi = \pi$ . Για παράδειγμα, εάν ο διπλός ιονισμός οφείλεται στην διαδικασία της επανασκέδασης (non-sequential double ionization), και ακόμη και εάν ο πρώτος ιονισμός γίνεται πιο αποδοτικά για  $\varphi = 0$ , δεν σημαίνει απαραίτητα ότι και ο διπλός ιονισμός θα έχει μέγιστη απόδοση για  $\varphi = 0$  [65].

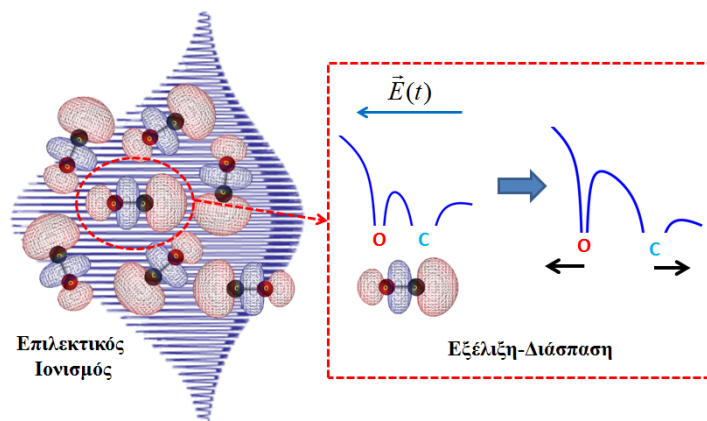
## 1.7 Πρόσφατα Πειραματικά Αποτελέσματα-Μοντέλα ερμηνείας

Στην παραπάνω ανάλυση είδαμε ότι η ασυμμετρία στο δυναμικό αλληλεπίδρασης οφείλεται στον όρο της υπερπολωσιμότητας. Στην περίπτωση υψηλής έντασης, εκτός από τον όρο αυτό, πρέπει να συμπεριληφθεί και η ασυμμετρία που οφείλεται στην εξάρτηση του ρυθμού ιονισμού από τον προσανατολισμό του μορίου, δηλαδή στο ασύμμετρο HOMO. Τα δύο παραπάνω προϋποθέτουν ετεροπυρηνικά μόρια, οπότε κάποιος θα μπορούσε να υποθέσει ότι ασυμμετρίες είναι δυνατόν να προκύψουν μόνο σε ετεροπυρηνικά μόρια. Αυτό στην πραγματικότητα δεν ισχύει. Ασυμμετρίες έχουν καταγραφεί τόσο στην περίπτωση ετεροπυρηνικών μορίων, όπως π.χ. τα CO, OSC, DCI [3],[46] [66],[67] ή και μεγάλα οργανικά μόρια όπως CH<sub>3</sub>I, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>I [68], [69], καθώς και στην περίπτωση ομοπυρηνικών μορίων όπως, π.χ. τα H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> [3], [70], [71]. Πρέπει επομένως να μελετήσουμε ξεχωριστά αυτές τις δύο περιπτώσεις, εφόσον ο μηχανισμός δεν είναι ο ίδιος.

<sup>5</sup>ισοδύναμα μπορεί να γραφεί σε διαχωρίσιμη μορφή  $\hat{V}_{ion} = -i/2K(t)\Gamma(\theta)$

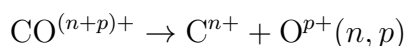
### 1.7.1 Ετεροπυρηνικά Μόρια

Οι καταγραφόμενες ασυμμετρίες σε αυτή την περίπτωση οφείλονται στο ασύμμετρο HOMO. Ο ασύμμετρος παλμός αλληλεπιδρά και ιονίζει πιο αποδοτικά τα μόρια που έχουν το ηλεκτρονιακό τους νέφος στην αντίθετη κατεύθυνση από αυτή του πεδίου (επιλεκτικός ιονισμός προσανατολισμένων μορίων) [60],[1]. Στην συνέχεια, και καθώς η ενδοπυρηνική απόσταση αρχίζει να αυξάνει, τα μόρια αυτά ιονίζονται πολλαπλά μέσω του μηχανισμού CREI και οδηγούνται στην διάσπαση. Τα παραγόμενα θραύσματα επομένως εκπέμπονται κατευθυντικά. Σαν παράδειγμα στο σχήμα 1.19, φαίνεται διαγραμματικά ο μηχανισμός αυτός για το μόριο CO.



Σχήμα 1.19: Σχηματική απεικόνιση του επιλεκτικού ιονισμού προσανατολισμένων μορίων βάσει του HOMO.

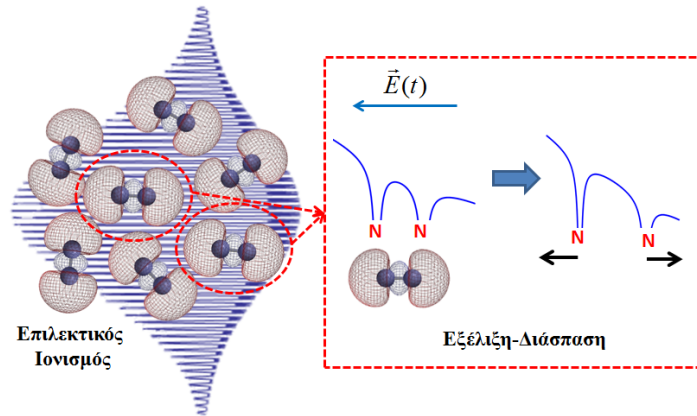
Μετά την αλληλεπίδραση το πολλαπλά φορτισμένο πατρικό ιόν  $\text{CO}^{(n+p)+}$  οδηγείται σε διάσπαση:



και τα παραγόμενα θραύσματα  $\text{O}^{p+}$  ( $\text{C}^{n+}$ ) απελευθερώνονται σε κατεύθυνση ίδια (αντίθετη) με αυτή του πεδίου. Τα κανάλια (1, 0) και (1, 1) αποδίδουν και τα δύο  $\text{C}^+$ , και πειραματικά προκύπτει ότι ανεξαρτήτως αν προέρχεται από το απλά ή διπλά φορτισμένο ιόν, πάντα απελευθερώνεται σε κατεύθυνση αντίθετη από αυτή του πεδίου. Αυτό αποτελεί μια πειραματική επιβεβαίωση του επιλεκτικού ιονισμού βάσει της γεωμετρίας του HOMO [71].

### 1.7.2 Ομοπυρηνικά Μόρια

Στην περίπτωση αυτή, τα μόρια δεν παρουσιάζουν ασύμμετρο HOMO, οπότε και κατά την αλληλεπίδραση με ασύμμετρο παλμού ιονίζονται αποδοτικά μόρια με το ηλεκτρονιακό τους νέφος στην διεύθυνση του πεδίου. Εντούτοις, και σε αυτή την περίπτωση έχουν καταγραφεί ασυμμετρίες στην απελευθέρωση των θραυσμάτων που έρχονται από ασύμμετρα κανάλια (δηλαδή της μορφής (n,m)) [3],[72],[73],[71]. Ο μηχανισμός που εξηγεί τις ασυμμετρίες είναι αυτός του «κεντοπισμένου ηλεκτρονίου» (electron-localization-assisted enhanced ionization) [73]. Για να γίνει πιο εύκολα κατανοητός ο μηχανισμός αυτός θα θεωρήσουμε ως παράδειγμα το μόριο  $\text{N}_2$  το οποίο έχει μελετηθεί με ασύμμετρα πεδία από διάφορες ερευνητικές ομάδες.



Σχήμα 1.20: Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού «εντοπισμένου ηλεκτρονίου».

Στο σχήμα 1.20 φαίνεται η επιλογή των μορίων από το πεδίο. Στο μοριακό ιόν τα εναπομείναντα ηλεκτρόνια στο HOMO, ακολουθώντας το ταλαντωτικής φύσης ηλεκτρικό πεδίο, ταλαντώνονται ανάμεσα στους δύο πυρήνες. Ταυτόχρονα, η ενδοπυρηνική απόσταση αυξάνει καθώς το μόριο οδηγείται σε διάσπαση, κάτι που έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του φράγματος δυναμικού μεταξύ των δύο πυρήνων. Κάποια στιγμή το εσωτερικό φράγμα έχει υψωθεί τόσο ώστε το ηλεκτρόνιο να μην μπορεί πλέον να μεταπηδήσει από τον ένα πυρήνα στον άλλο. Με άλλα λόγια εγκλωβίζεται στον ένα εκ των δύο πυρήνων, οπότε κατά την διάσπαση έχει προτιμητέα διεύθυνση εκπομπής.

Πειραματικά έχει βρεθεί ότι το θραύσμα  $N^{2+}$  του  $N_2$  μπορεί να προκύψει από τα κανάλια (2,0) και (2,1), δηλαδή από διπλά ή τριπλά φορτισμένο πατρικό ιόν. Έχει πειραματικά αποδειχτεί ότι η κατεύθυνση εκπομπής του  $N^{2+}$  είναι διαφορετική για τα δύο αυτά κανάλια [71].

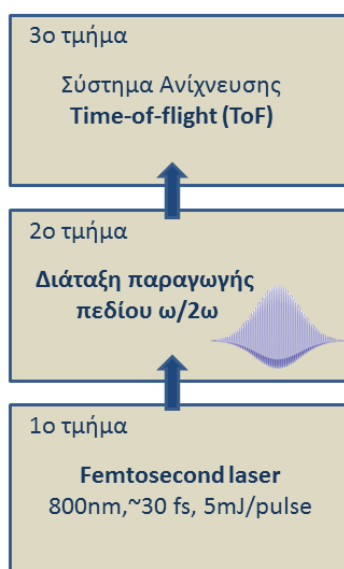


## Κεφάλαιο 2

# Πειραματική Διάταξη

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφεται αναλυτικά η πειραματική διάταξη για την υλοποίηση ασύμμετρων παλμών δύο χρωμάτων ( $\omega/2\omega$ ), καθώς και το σύστημα ανίχνευσης και παρατήρησης των πειραματικών δεδομένων.

Στο σχήμα 2.1 φαίνονται διαγραμματικά τα τρία βασικά τμήματα της διάταξης.



Σχήμα 2.1: Η πειραματική διάταξη για την υλοποίηση πειραμάτων αλληλεπίδρασης μορίων στην αέρια φάση με ασύμμετρους παλμούς δύο χρωμάτων  $\omega/2\omega$ .

Το πρώτο τμήμα της διάταξης είναι ένα laser χρονικής διάρκειας  $\sim 30$  fs, κεντρικής συχνότητας 800 nm του Κέντρου Εφαρμογών Laser του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Το δεύτερο τμήμα είναι η πειραματική διάταξη παραγωγής ασύμμετρων παλμών  $\omega/2\omega$  ενώ το τρίτο τμήμα το σύστημα ανίχνευσης. Πρόκειται για ένα φασματογράφο μάζας χρόνου πτήσης (time-of-flight mass spectrometer).

Στις ενότητες που ακολουθούν θα δούμε αναλυτικά καθένα από τα επιμέρους τμήματα της διάταξης.

## 2.1 Διάταξη παλμικού συστήματος laser χρονικής διάρκειας 30 fs

Για την πειραματική υλοποίηση του ασύμμετρου παλμού δύο χρωμάτων  $\omega/2\omega$  χρησιμοποιήθηκε η βασική συχνότητα  $\omega$ , (800 nm) του femtosecond laser του Κέντρου Εφαρμογών Laser του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Πρόκειται για ένα Ti:Sapphire fs laser της εταιρείας Coherent, με δύο βασικά μέρη. Το πρώτο μέρος είναι ο ταλαντωτής (oscillator) Mira(Coherent) στο οποίο γίνεται η γέννηση των υπερβραχέων παλμών laser. Το δεύτερο μέρος αποτελεί τον ενισχυτή (amplifier) μοντέλο Legend Elite DUO USX, pump Evolution.

Στην συνέχεια θα αναλύσουμε ξεχωριστά τα δύο αυτά μέρη.

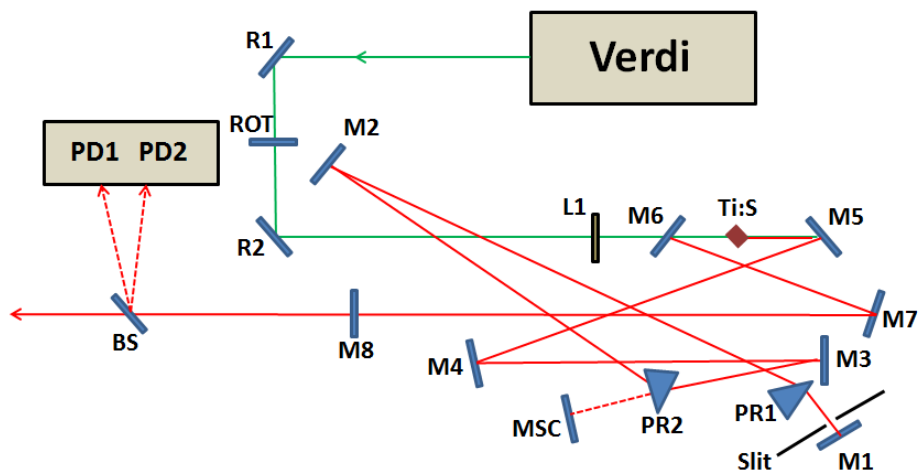
### 2.1.1 Ταλαντωτής Mira

Στο σχήμα 2.2 φαίνεται η διάταξη του ταλαντωτή mira [74]. Για την επίτευξη παλμών laser χρονικής διάρκειας λίγων fs απαραίτητη προϋπόθεση είναι η διαθεσιμότητα μεγάλου εύρους συχνοτήτων (εφόσον για παλμούς περιορισμένους κατά Fourier ισχύει  $\Delta\omega\Delta\tau \sim 1$ ). Το ενεργό υλικό για την παραγωγή υπερβραχέων παλμών είναι ένας κρύσταλλος ζαφειριού εμπλουτισμένος με προσμίξεις τιτανίνου (κρύσταλλος Ti:Sapphire). Η αντιστροφή πληθυσμού στον κρύσταλλο Ti:Sapphire επιτυγχάνεται όταν η δέσμη του laser άντλησης εστιαστεί πάνω στον κρύσταλλο. Το laser άντλησης είναι ένα laser στερεάς κατάστασης με ενεργό υλικό ένα κρύσταλλο  $YVO_4$  εμπλουτισμένο με ιόντα νεοδυμίου ( $Nd:YVO_4$ , Verdi, Coherent)[74],[27]. Ο κρύσταλλος  $Nd:YVO_4$  αντλείται από ένα διοδικό laser υψηλής ισχύος στα 808 nm. Μέσω της εξαναγκασμένης εκπομπής στον κρύσταλλο  $Nd:YVO_4$  προκύπτει ακτινοβολία laser μήκους κύματος 1064 nm. Πριν την έξοδό της από την οπτική κοιλοότητα του Verdi η δέσμη των 1064 nm διέρχεται από έναν κρύσταλλο διπλασιασμού συχνότητας τύπου LBO ( $LiB_3O_5$ ), όπου και μέρος της μετατρέπεται σε ακτινοβολία 532 nm με ισχύ που μπορεί να φτάσει μέχρι και 5 W.

Τα 532 nm είναι ιδανικό μήκος κύματος για την επίτευξη αντιστροφής πληθυσμού στον κρύσταλλο Ti:Sapphire η οποία πραγματοποιείται μεταξύ δύο μπαντών των ενεργειακών του επιπέδων. Όταν η εξαναγκασμένη εκπομπή λαμβάνει χώρα, παράγονται φωτόνια με συχνότητες που καλύπτουν ένα μεγάλο εύρος γύρω από τα 800 nm. Στο οπτικό αντηχείο του ταλαντωτή δεν ενισχύονται όλες οι παραγόμενες συχνότητες, αλλά μόνο εκείνες των οποίων το μήκος κύματος είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους του οπτικού αντηχείου το οποίο οριοθετείται από τα κάτοπτρα M1 και M8 (ending mirrors). Τα φωτόνια των οποίων η συχνότητα ικανοποιεί το κριτήριο της ενισχυτικής συμβολής στην ορολογία της φυσικής των laser λέγονται αλλιώς και διαμήκης ρυθμοί (longitudinal modes). Οι ρυθμοί διαδίδονται και ενισχύονται στο οπτικό αντηχείο σχήματος «δακτυλιδιού» του ταλαντωτή έχοντας όμως τυχαίες διαφορές φάσης μεταξύ τους (λειτουργία continuum wave, CW).

Η επίτευξη υπερβραχέων παλμών laser στο σύστημα αυτό επιτυγχάνεται μέσω της διαδικασίας εγκλειδωσης ρυθμών (mode locking) [75]. Το κάτοπτρο M4 είναι τοποθετημένο πάνω σε κατάλληλο μηχανισμό και μπορεί να ταλαντώνεται δημιουργώντας έτσι μια εναρκτήρια διαταραχή. Κάποια στιγμή, κάποιοι από τους ρυθμούς αποκτούν κατάλληλη διαφορά φάσης, συγκροτώντας έτσι έναν πρώτο παλμό. Τότε η ένταση στον κρύσταλλο αυξάνει κατά πολύ, και λόγω του οπτικού φαινομένου Kerr, ο κρύσταλλος συμπεριφέρεται πλέον





Σχήμα 2.2: Σχηματική αναπαράσταση του ταλαντωτή Micra. Οπτικά εξαρτήματα στα 532 nm: R1, R2 επίπεδα κάτοπτρα υψηλής ανακλαστικότητας, ROT γραμμικός πολωτής δέσμης, L1 συγκεντρωτικός φακός. Οπτικά εξαρτήματα στα 800 nm: M1-M4 και M7, M8 επίπεδα κάτοπτρα υψηλής ανακλαστικότητας, M5, M6 σφαιρικά κάτοπτρα υψηλής ανακλαστικότητας, PR1, PR2 ζεύγος πρισμάτων, MSC βοηθητικός καθρέπτης, BS διαχωριστής δέσμης, Ti:S κρύσταλλος ζαφειριού εμπλουτισμένος με ιόντα τιτανίου, PD1, PD2, γρήγορη και αργή φωτοδίοδος αντίστοιχα, σχισμή Slit.

ως φακός. Υπό αυτές τις συνθήκες επομένως, μπορούμε να πούμε ότι το οπτικό αντιηχείο αποκτά ένα ακόμη φακό κάνοντάς το έτσι ιδανικό για την ενίσχυση του παλμού (παθητικό modelocking). Προκύπτει έτσι ένας παλμός χρονικής διάρκειας λίγων fs.

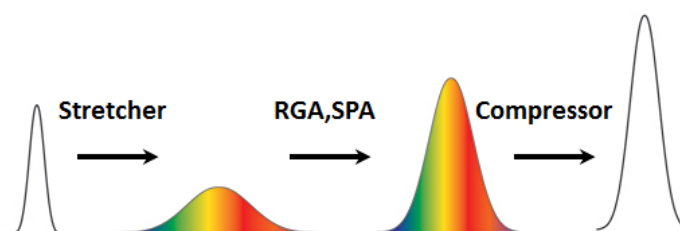
Καθώς ο υπερβραχής παλμός διαδίδεται στα διάφορα οπτικά της κοιλότητας, και λόγω της διασποράς της ομαδικής ταχύτητας (group velocity dispersion) όπως και του φαινομένου της αυτο-διαμόρφωσης φάσης (self-phase modulation) οι μεγάλες συχνότητες που το συγκροτούν καθυστερούν λιγότερο σε σχέση με τις μικρότερες (positive chirp) και αυτό οδηγεί σε χρονική διαπλάτυνση του παλμού. Για να αποφευχθεί το φαινόμενο αυτό, στην οπτική κοιλότητα του ταλαντωτή Micra έχουν συμπεριληφθεί δύο πρίσματα (PR1, PR2) ώστε να καθυστερούν περισσότερο τους ρυθμούς με μεγάλη συχνότητα (negative chirp)[74].

Βάσει των προδιαγραφών του, οι παλμοί που εξέρχονται από το οπτικό αντιηχείο του Micra έχουν χρονική διάρκεια 15 fs, πόλωση τύπου  $s^1$ , φασματικό περιεχόμενο (bandwidth)  $> 100$  nm κεντρικής συχνότητας 780 nm, συχνότητα μεταξύ διαδοχικών παλμών (repetition rate) 80 MHz και ισχύ  $\sim 350$  mW. Κατά την έξοδό της, η δέσμη διέρχεται από διαχωριστή δέσμης (BS) και μικρό ποσοστό της ανακλάται προς δύο φωτοδίοδους, μία φωτοδίοδος αργής απόκρισης (PD2) για τον έλεγχο της παραγόμενης ισχύος, και μίας γρήγορης απόκρισης (PD1), η έξοδος της οποίας χρησιμοποιείται για τον συγχρονισμό με τα επιμέρους τμήματα του ενισχυτή.

<sup>1</sup>δηλ. κάθετη ως προς το επίπεδο πρόσπτωσης

## 2.1.2 Ενισχυτής Legend

Οι παραγόμενοι παλμοί από τον ταλαντωτή *micra* έχουν την επιθυμητή χρονική διάρκεια, όχι όμως και την ενέργεια. Μετά τον ταλαντωτή η δέσμη εισέρχεται στον ενισχυτή ώστε να αποκτήσει την επιθυμητή ενέργεια. Λόγω της μικρής χρονικής διάρκειας του, ένα τέτοιος παλμός δεν μπορεί να ενισχυθεί χωρίς να καταστρέψει τα διάφορα οπτικά εξαρτήματα. Για να αποφευχθεί το πρόβλημα αυτό χρησιμοποιείται η τεχνική Chirped Pulse Amplification, CPA [76],[75],[27]. Επιγραμματικά, κατά την διαδικασία CPA, ο αρχικός υπερβαχής παλμός διευρύνεται χρονικά, έτσι ώστε να μειωθεί η έντασή του (peak intensity) και στην συνέχεια ενισχύεται. Τέλος ο ενισχυμένος πλέον παλμός συμπιέζεται στον χρόνο.



Σχήμα 2.3: Η τεχνική Chirped Pulse Amplification, CPA.

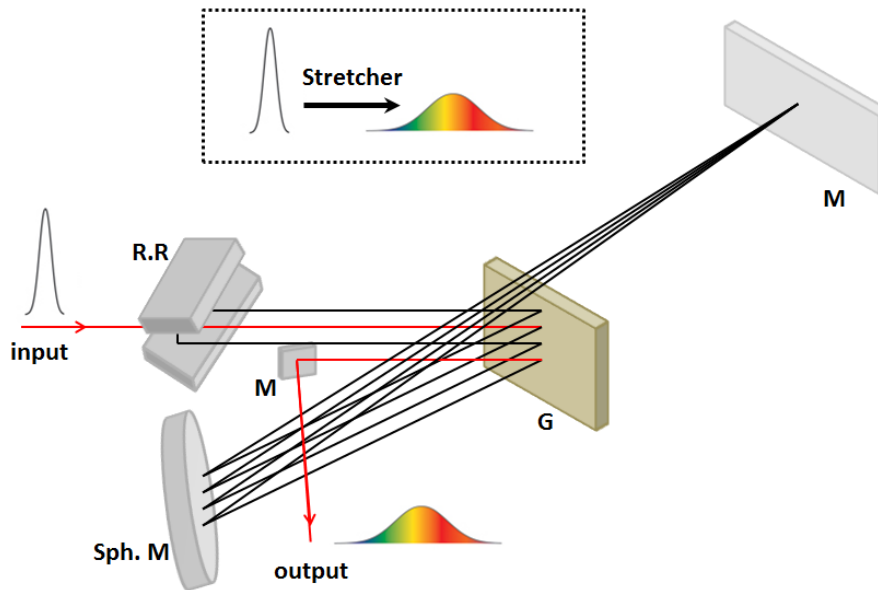
Για αυτό και ο ενισχυτής Legend χωρίζεται σε τρία επιμέρους τμήματα. Το πρώτο τμήμα (Stretcher) διαπλάτνει χρονικά τον παλμό. Στο δεύτερο τμήμα (RGA, SPA) ο παλμός ενισχύεται και στο τρίτο τμήμα (Compressor) ο ενισχυμένος πλέον παλμός συμπιέζεται πάλι στον χρόνο. Στην συνέχεια θα περιγράψουμε την αρχή λειτουργίας των τριών αυτών τμημάτων.

### 2.1.2.1 Χρονική διαπλάτνωση της δέσμης Laser (Stretcher)

Η αρχή λειτουργίας του βασίζεται στην καθυστέρηση των μικρών συχνοτήτων σε σχέση με τις μεγάλες που συγκροτούν τον παλμό. Με άλλα λόγια, στο τμήμα αυτό, εισάγεται θετικό chirp και έτσι ο παλμός διαπλάτνεται χρονικά.

Η δέσμη από τον ταλαντωτή προσπίπτει πάνω σε φράγμα περίθλασης, με αποτέλεσμα οι διάφορες συχνότητες που συγκροτούν τον παλμό να διαχωριστούν χωρικά. Μάλιστα, η γεωμετρία της διάταξης είναι τέτοια ώστε η αρχική δέσμη να προσπίπτει στο φράγμα περίθλασης στην χαρακτηριστική γωνία Littrow, διασφαλίζοντας έτσι ότι η γωνία ανάκλασης των εξερχόμενων δεσμών είναι ίδια με την γωνία πρόσπτωσης. Κάθε μία από τις συχνότητες διανύει διαφορετικό οπτικό δρόμο, τέτοιον ώστε όταν η δέσμη ανασυγκροτηθεί, οι διάφορες συχνότητες να έχουν διανύσει διαφορετικές αποστάσεις, εισάγοντας έτσι το επιθυμητό θετικό chirp [76].

Ο αρχικός παλμός διάρκειας  $\sim 15$  fs μπορεί να διευρυνθεί χρονικά μέχρι και 10000 φορές.

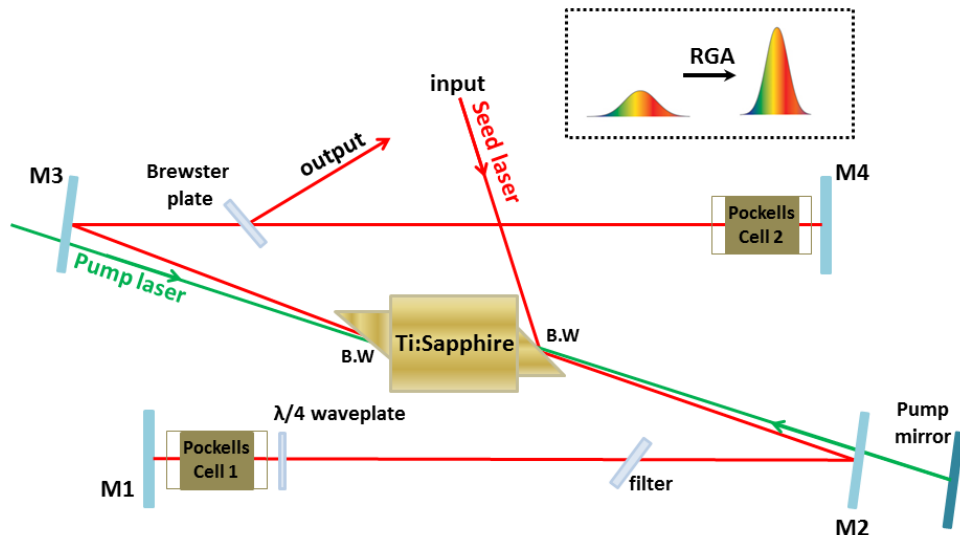


Σχήμα 2.4: Σχηματική αναπαράσταση του Stretcher. Όπου R.R. περισκόπιο για κατακόρυφο ανέβασμα της δέσμης, G φράγμα περίθλασης, Sph.M. σφαιρικό κάτοπτρο μεγάλης διαμέτρου, M επίπεδα κάτοπτρα υψηλής ανακλαστικότητας στα 800 nm.

### 2.1.2.2 Ενίσχυση δέσμης Laser (RGA,SPA)

Το βασικό τμήμα του ενισχυτή στο οποίο πραγματοποιείται η ενίσχυση είναι η διάταξη RGA (ReGen Amplifier). Στην ουσία είναι μία οπτική κοιλότητα με ενεργό μέσο ένα κρύσταλλο Ti:Sapphire ο οποίος αντλείται από ένα παλμικό laser χρονικής διάρκειας  $\sim 150$  ns, κεντρικού μήκους κύματος 527 nm και υψηλής ισχύος (60 W) (μοντέλο Evolution, Coherent). Ο αρχικός παλμός (seed pulse) κατά την διέλευσή του από το κρύσταλλο θα ενισχυθεί μέσω της εξαναγκασμένης εκπομπής που θα προκαλέσει. Η σχηματική αναπαράσταση της κοιλότητας RGA δίνεται στο σχήμα 2.5.

Η δέσμη seed εισέρχεται και παγιδεύεται μέσα στην κοιλότητα της RGA και εκτελεί διαδρομές ανάμεσα στα κάτοπτρα M1 και M4 (ending mirrors). Ανάμεσα στους καθρέπτες M1 και M4 παρεμβάλλεται ο κρύσταλλος Ti:Sapphire, ένα πλακίδιο καθυστέρησης φάσης  $\lambda/4$ , ένα πλακίδιο σε γωνία Brewster, ένα ειδικό φίλτρο για τον έλεγχο του φασματικού εύρους και δύο κελιά Pockells (Pockells cells) τα οποία όταν τους ασκηθεί ηλεκτρική τάση συμπεριφέρονται σαν πλακίδια  $\lambda/4$ . Η προσπίπτουσα δέσμη έχει πόλωση τύπου s οπότε ανακλάται από το παράθυρο σε γωνία Brewster μπροστά από τον κρύσταλλο. Ο καθρέπτης M2 οδηγεί την δέσμη προς τον καθρέπτη M1. Στην πορεία παρεμβάλλεται το πλακίδιο  $\lambda/4$  και το Pockells cell 1 στο οποίο, στο στάδιο αυτό, δεν ασκείται τάση. Καθώς η δέσμη πόλωσης s περνά δύο φορές από το πλακίδιο  $\lambda/4$  η πόλωση του αλλάζει σε p. Μετά από αυτό το πρώτο πέρασμα που εξασφαλίζει την επιθυμητή πόλωση p, εφαρμόζεται τάση και στο Pockells cell 1 που όμως δεν θα αλλάζει την πόλωση της δέσμης στα επόμενα περάσματα, εφόσον αυτή περνά δύο φορές από αυτό. Η πόλωση p εξασφαλίζει ότι η δέσμη παγιδεύεται μέσα στην κοιλότητα και σε κάθε διαδρομή (round trip) ενισχύεται περαιτέρω. Όταν φτάσει στην επιθυμητή ενίσχυση, δηλαδή μετά από περίπου 15 διαδρομές, εφαρμόζεται τάση στο



Σχήμα 2.5: Σχηματική αναπαράσταση της κοιλότητας RGA. Όπου M1-M4 κάτοπτρα υψηλής ανακλαστικότητας στα 800 nm, filter φίλτρο για την ρύθμιση του φασματικού εύρους bandwidth, B.W παράθυρο εισόδου στον κρύσταλλο τοποθετημένο σε γωνία Brewster για τα 800 nm.

Pockells cell 2 και η πόλωση από p γίνεται s. Ανακλάται έτσι από το πλακίδιο σε γωνία Brewster και οδηγείται έξω από την RGA προς τον ενισχυτή SPA[76].

Είναι φανερό από την παραπάνω περιγραφή της κοιλότητας RGA, ότι απαιτείται εξωτερικός συγχρονισμός των seed και pump παλμών καθώς και των δύο Pockells cells. Ο συγχρονισμός αυτών καθώς και του συστήματος άντλησης (Evolution) επιτυγχάνεται με την χρήση εξωτερικής γεννήτριας (SDG) της οποίας το σήμα σκανδαλισμού προέρχεται από την γρήγορη φωτοδίοδο (PD1) του ταλαντωτή micra. Η SDG καθορίζει επιπλέον την συχνότητα επανάληψης (repetition rate του εξερχόμενου παλμού. Επιπλέον, δίνει την δυνατότητα εξωτερικής ρύθμισης της εφαρμογής τάσεων στα δύο Pockells Cells.

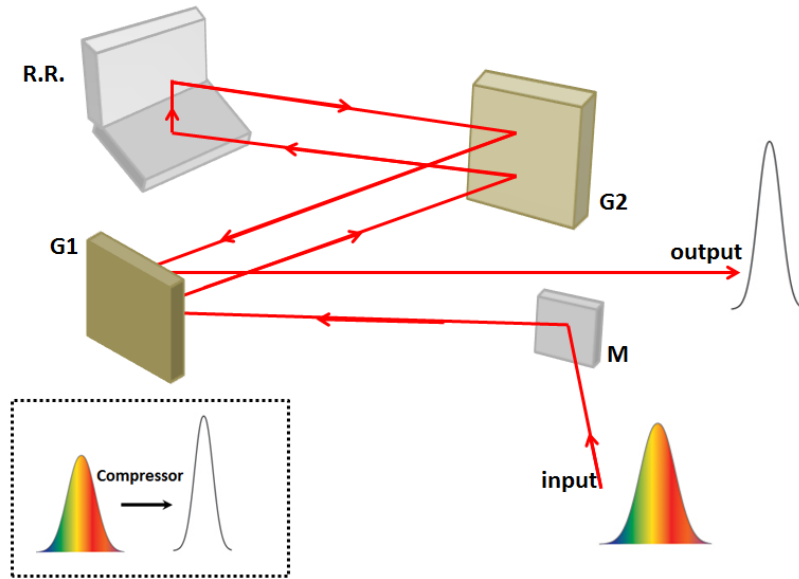
Η εξερχόμενη και πλέον ενισχυμένη από την RGA δέσμη, οδηγείται τώρα σε μία δεύτερη γραμμή ενίσχυσης, η οποία σκοπό έχει να ενισχύσει περαιτέρω την εξερχόμενη από την RGA δέσμη. Η γραμμή αυτή περιλαμβάνει έναν ακόμη κρύσταλλο Ti: Sapphire, ο οποίος αντλείται από ένα μικρό ποσοστό της αρχικής δέσμης του pump laser, (Evolution). Επειδή η δέσμη περνά από την γραμμή μόλις μία φορά, η γραμμή αυτή είναι γνωστή ως «ενισχυτής μονής διαδρομής» (Single Pass Amplifier, SPA). Στην γραμμή αυτή επιπλέον εμπλέκονται και ένα ζεύγος σφαιρικών κατόπτρων που συγκροτούν τηλεσκόπιο και σκοπό έχει να διευρύνει την διάμετρο της δέσμης.

Μετά τον ενισχυτή SPA, η δέσμη έχει ενισχυθεί  $\sim 10^6$  φορές σε σχέση με την αρχική. Εισέρχεται στο τρίτο τμήμα, στο οποίο γίνεται η χρονική συμπίεση του.

### 2.1.2.3 Χρονική Συμπίεση Παλμού– Συμπιεστής Laser (Compressor)

Στο τελευταίο τμήμα, για την χρονική συμπίεση του παλμού ακολουθείται μια διαδικασία αντίστροφη αυτής του Stretcher (σχήμα 2.6).

Η γεωμετρία του Συμπιεστή (Compressor) εμπλέκει φράγματα περίθλασης κατάλληλα



Σχήμα 2.6: Σχηματική αναπαράσταση του Compressor. Όπου M κάτοπτρο υψηλής ανακλαστικότητας στα 800nm, G1,G2 φράγματα περίθλασης, R.R. περισκόπιο για την κατακόρυφη ανύψωση της δέσμης.

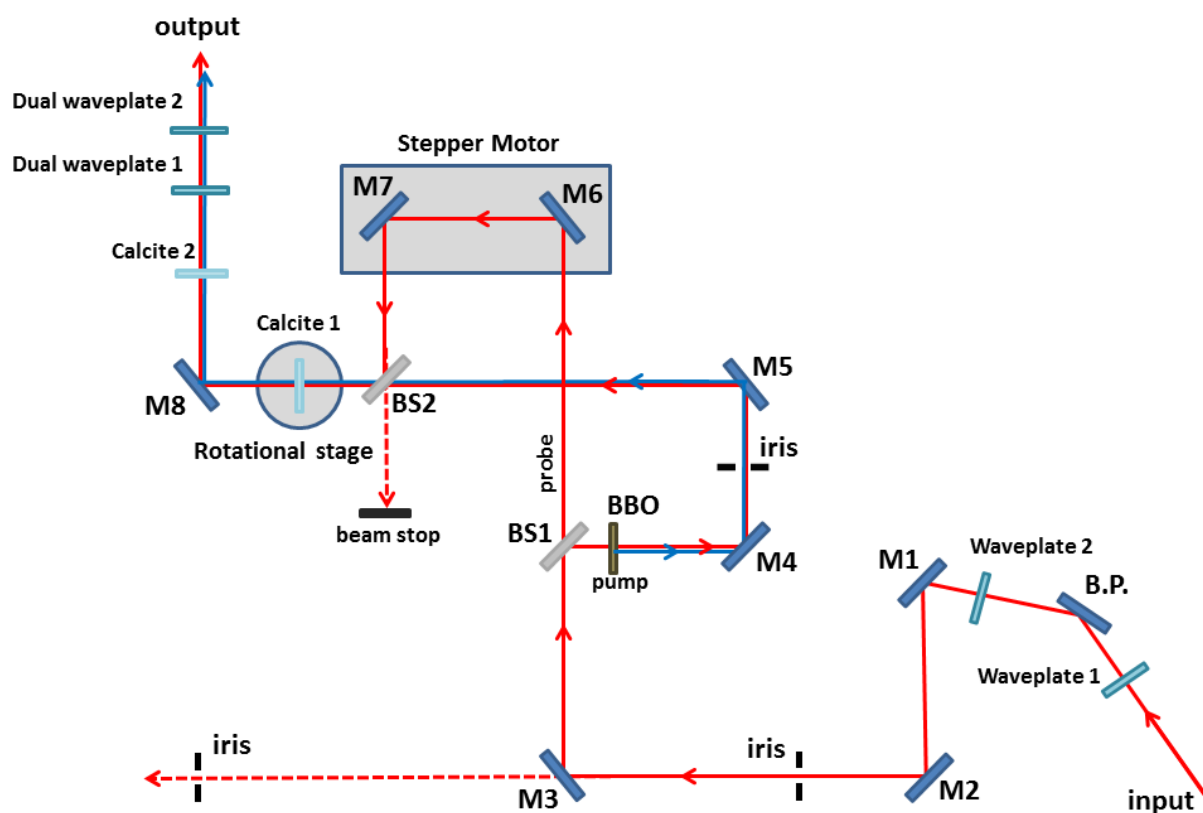
τοποθετημένα έτσι ώστε να εισάγουν στον παλμό αρνητικό chirp [76],[27],[75]. Αυτό σημαίνει ότι, από τις συχνότητες που συγκροτούν τον παλμό, οι μεγαλύτερες καθυστερούνται περισσότερο σε σχέση με τις μικρότερες, κάτι που οδηγεί σε χρονική συμπίεση του παλμού.

Κατά την έξοδο της από τον Compressor και συνεπώς τον ενισχυτή Legend, η δέσμη έχει, βάσει των προδιαγραφών, χρονική διάρκεια  $\sim 20$  fs, ενέργεια ανά παλμό  $\sim 5.5\mu\text{J}/\text{pulse}$ , bandwidth  $\sim 60$  nm, κεντρικό μήκος κύματος  $\lambda = 800$  nm και συχνότητας επανάληψης (Repetition Rate) 1 kHz.

## 2.2 Πειραματική διάταξη παραγωγής ασύμμετρων παλμών δύο χρωμάτων $\omega/2\omega$

Η πειραματική διάταξη για την πειραματική υλοποίηση ασύμμετρων παλμών δύο χρωμάτων φαίνεται στο σχήμα 2.7. Η θεμελιώδης συχνότητα  $\omega$  (800 nm) του femtosecond laser προσπίπτει αρχικά σε ένα σύνολο οπτικών για την ρύθμιση της έντασης. Πρόκειται για ένα πολωτή τύπου Brewster και δύο πλακίδια καθυστέρησης φάσης  $\lambda/2$ . Όπως είναι γνωστό, σε ένα πολωτή στραμμένο στην χαρακτηριστική γωνία Brewster ανακλάται μόνο η s συνιστώσα πόλωσης (δηλ. ηλεκτρικό πεδίο κάθετο στο επίπεδο πρόσπτωσης) της αρχικής δέσμης. Επειδή δε η δέσμη του laser έχει καθορισμένη πόλωση τύπου p, μπροστά από τον πολωτή τοποθετείται ένα πλακίδιο καθυστέρησης φάσης  $\lambda/2$ , το οποίο στρέφει το επίπεδο πόλωσης κατά βούληση, και επομένως ρυθμίζει το ανακλώμενο ποσοστό. Στην βασική διάταξη παραγωγής του ασύμμετρου παλμού η επιθυμητή πόλωση για την θεμελιώδη συχνότητα  $\omega$  είναι η p (έτσι ώστε η πόλωση να είναι παράλληλη με τον άξονα του συστήματος αντίχτυσης ToF)

, γι'αυτό και αμέσως μετά τον πολωτή, τοποθετείται ένα ακόμη πλακίδιο  $\lambda/2$  κατάλληλα προσανατολισμένο ώστε να στρέψει το επίπεδο πόλωσης από τύπου s σε p.



Σχήμα 2.7: Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διάταξης για την υλοποίηση ασύμμετρου παλμού δύο χρωμάτων  $\omega/2\omega$ . Όπου M1-M3 κάτοπτρα υψηλής ανακλαστικότητας στα 800 nm, M4-M8 κάτοπτρα υψηλής ανακλαστικότητας στα 800 και 400 nm. Waveplate 1,2 πλακίδιο καθυστέρησης φάσης  $\lambda/2$  στα 800 nm. BS1 διαχωριστής δέσμης στα 800 nm με αναλογία ανακλώμενης προς διαθλώμενη 70/30. BBO μη γραμμικός κρύσταλλος παραγωγής της δεύτερης αρμονικής  $2\omega$  πάχους 250 $\mu$ m. BS2 διαχωριστής δέσμης στα 800 nm με αναλογία ανακλώμενης προς διαθλώμενη 50/50 που επιτρέπει την διέλευση της δεύτερης αρμονικής. Calcite 1,2 διπλοθλαστικοί κρύσταλλοι ασβεστίτη ( $CaCO_3$ ) ασύμμετρης κοπής, πάχους και γωνίας κοπής 1.6 mm,  $Q = 35^\circ$  και 2.4 mm,  $Q = 55^\circ$  αντίστοιχα. Dual waveplate 1 πλακίδιο καθυστέρησης φάσης  $\lambda/2$  στα 400 nm και  $\lambda$  στα 800 nm. Dual waveplate 2 πλακίδιο καθυστέρησης φάσης  $\lambda/2$  στα 800 και 400 nm. B.P πολωτής τύπου Brewster στα 800 nm. iris ίριδες για τον έλεγχο της ευθυγράμμισης.

Η πειραματική διάταξη για την παραγωγή ασύμμετρου παλμού είναι ένα συμβολόμετρο τύπου Mach-Zender. Ο διαχωριστής δέσμης BS1 χωρίζει την προσπίπτουσα δέσμη σε δύο μέρη την δέσμη άντλησης-pump και την δέσμη ανίχνευσης-probe. Οι δύο δέσμες επανασυντίθενται στον δεύτερο διαχωριστή δέσμης BS2 ολοκληρώνοντας έτσι την διάταξη συμβολομέτρου.

Η ανακλώμενη δέσμη pump από τον BS1 χρησιμοποιείται για την παραγωγή του  $\alpha$ -

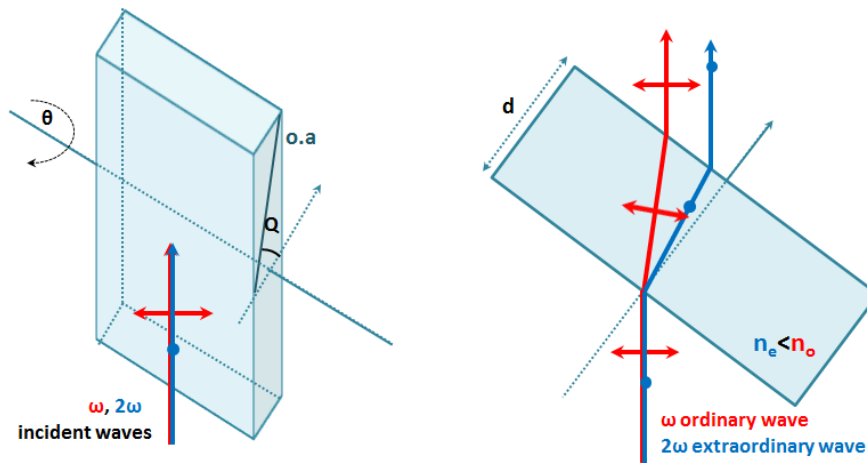
σύμμετρου παλμού. Στην πορεία της δέσμης παρεμβάλλεται ένας μη-γραμμικός κρύσταλλος ( $\beta\text{Ba}(\text{BO}_2)_2$ , BBO) γένεσης της δεύτερης αρμονικής  $2\omega$  (400 nm). Η απόδοση του κρυστάλλου είναι περίπου 20% και από τον κρύσταλλο εξέρχεται τόσο η παραγόμενη συχνότητα  $2\omega$  όσο και η θεμελιώδης  $\omega$ . Οι δύο συχνότητες είναι χωρικά επικαλυπτόμενες και έχουν κάθετες μεταξύ τους πολώσεις όπως φαίνεται στο σχήμα 2.9 ( $\omega$  p πόλωση,  $2\omega$  s πόλωση). Για να είναι εφικτή η παραγωγή του ασύμμετρου παλμού οι δύο συχνότητες θα πρέπει να έχουν πόλωση ίδιου τύπου. Για το λόγο αυτό, στην πορεία της δέσμης έχει τοποθετηθεί ένα πλακίδιο καθυστέρησης (dual waveplate 1 το οποίο λειτουργεί ως πλακίδιο  $\lambda$  για την θεμελιώδη συχνότητα και ως πλακίδιο  $\lambda/2$  για την δεύτερη αρμονική. Έτσι στρέφει το επίπεδο πόλωσης της  $\omega$  κατά  $180^\circ$  και επομένως η πόλωση του παραμένει τύπου p, ενώ το επίπεδο πόλωσης της  $2\omega$  στέφεται κατά  $90^\circ$  και συνεπώς αλλάζει από τύπου s σε p. Τέλος, το πλακίδιο καθυστέρησης φάσης dual waveplate 2 λειτουργεί ως  $\lambda/2$  και για τις δύο συχνότητες και χρησιμοποιείται για την καταγραφή γωνιακών κατανομών.

Η παραγωγή ενός ασύμμετρου παλμού προϋποθέτει επιπλέον ότι οι παλμοί  $\omega$  και  $2\omega$  συμπίπτουν όχι μόνο χωρικά αλλά και χρονικά. Κατά την διάδοσή τους μέσα από τα διάφορα οπτικά, όπως τα δύο dual waveplates, το διαχωριστή δέσμης BS2 και το παράθυρο εισόδου στο σύστημα ανίχνευσης Time-Of-Flight, η θεμελιώδης συχνότητας  $\omega$  προηγείται χρονικά της  $2\omega$ . Αυτό είναι αποτέλεσμα του μικρότερου δείκτη διάθλασης της θεμελιώδους συχνότητας  $\omega$  σε σχέση με αυτόν της δεύτερης αρμονικής  $2\omega$ , κάτι που ισχύει για τα περισσότερα οπτικώς διαφανή υλικά με θετική (ή αλλιώς «κανονική») διασπορά. Για την αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος στην πορεία της δέσμης rump τοποθετούνται δύο διπλοθλαστικοί κρύσταλλοι ασβεστίτη ( $\text{CaCO}_3$ ) ασύμμετρης κοπής.

Όπως είναι γνωστό, σε έναν διπλοθλαστικό κρύσταλλο ο οπτικός δρόμος που ακολουθεί η δέσμη εξαρτάται από την πόλωσή της [77],[78],[79]. Η διάκριση γίνεται εδώ ως προς τον οπτικό άξονα του διπλοθλαστικού κρυστάλλου. Η συνιστώσα της πόλωσης που είναι κάθετη στον οπτικό άξονα διαθλάται σύμφωνα με τον νόμο του Snell και γι' αυτό ονομάζεται τακτική ακτίνα (ordinary wave). Αντίθετα, η πόλωση που είναι παράλληλη στον οπτικό άξονα υπακούει σε μια γενικευμένη μορφή του νόμου του Snell με δείκτη διάθλασης ο οποίος εξαρτάται κάθε φορά από τον προσανατολισμό του κρυστάλλου, και γι' αυτό χαρακτηρίζεται ως έκτακτη (extraordinary wave).

Ο διπλοθλαστικός κρύσταλλος ( $\text{CaCO}_3$ ) είναι η ιδανική επιλογή για την επίτευξη της χρονικής επικάλυψης, διότι παρουσιάζει αρνητική διπλοθλαστικότητα, δηλαδή σε αντίθεση με τους περισσότερους διπλοθλαστικούς κρυστάλλους, ο δείκτης διάθλασης της έκτακτης ακτίνας είναι μικρότερος από αυτόν της τακτικής ( $n_e < n_o$ ). Οι δύο κρύσταλλοι της πειραματικής διάταξης έχουν προσανατολιστεί όπως στο σχήμα 2.8. Αυτός ο τρόπος προσανατολισμού εξασφαλίζει ότι η θεμελιώδης συχνότητα είναι η τακτική ακτίνα και η δεύτερη αρμονική η έκτακτη. Μέσα στον κρύσταλλο και λόγω της αρνητικής διπλοθλαστικότητας, η θεμελιώδης συχνότητα καθυστερεί περισσότερο σε σχέση με την δεύτερη αρμονική. Στρέφοντας κατάλληλα τον κρύσταλλο επιτυγχάνεται έτσι η χρονική επικάλυψη.

Στη πειραματική διάταξη του σχήματος 2.7, υπάρχουν δύο κρύσταλλοι ασβεστίτη καθέναν από τους οποίους επιτελεί άλλο σκοπό. Ο κρύσταλλος calcite 2, πάχους  $d=2.4$  mm και γωνίας κοπής  $Q = 55^\circ$  στρεφόμενος σε κατάλληλη γωνία εξασφαλίζει την χρονική επικάλυψη των δύο δεσμών (παράρτημα Β') [78],[79]. Ο κρύσταλλος calcite 1, αποσκοπεί στην εισαγωγή διαφοράς φάσης  $\varphi$  μεταξύ των δύο συχνοτήτων ρυθμίζοντας έτσι την κατεύθυνση του ασύμμετρου πεδίου (παράρτημα Α'), [78],[79]. Αυτό επιτυγχάνεται λόγω των χαρακτηρι-



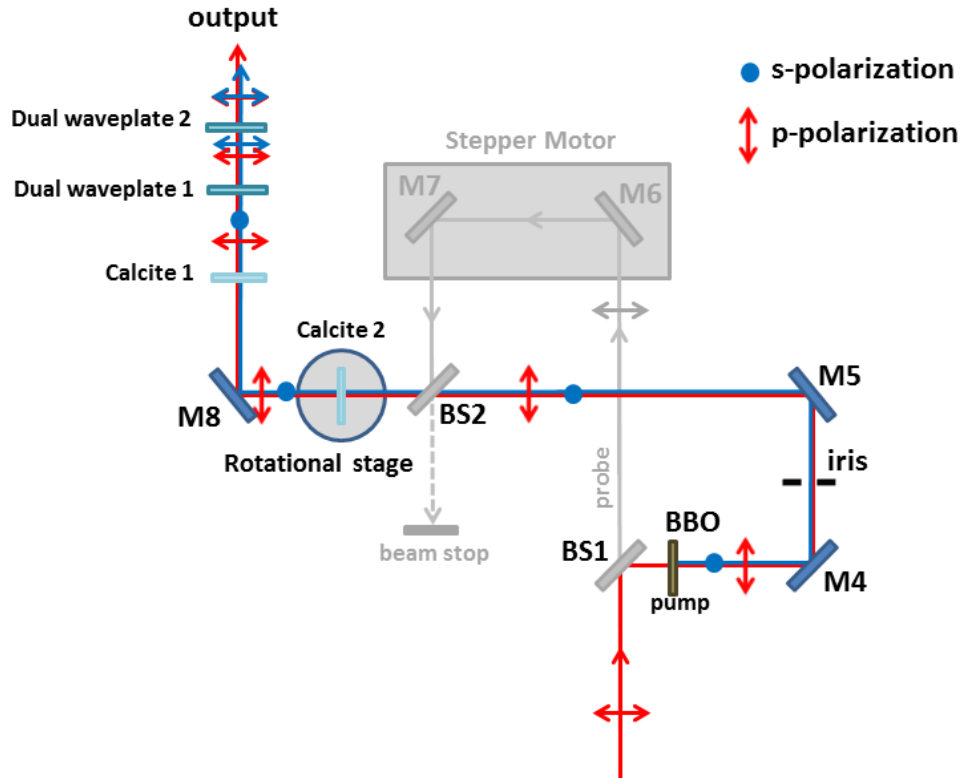
Σχήμα 2.8: Ο προσανατολισμός των κρυστάλλων ασβεσίτη. Όπως είναι φανερό ότι η ταχτική ακτίνα είναι η θεμελιώδης συχνότητα  $\omega$  και η έκτακτη η δεύτερη αρμονική  $2\omega$ . Όπου o.a. ο οπτικός άξονας του κρυστάλλου,  $Q$  η γωνία κοπής και  $d$  το πάχος του κρυστάλλου. Με  $\theta$  συμβολίζεται η γωνία στροφής του κρυστάλλου για να εισαχθεί έτσι η επιθυμητή καθυστέρηση στην θεμελιώδη συχνότητα. Οι οπτικοί δρόμοι των δύο συχνοτήτων μέσα στον κρύσταλλο.

στικών του (πάχος  $d = 1.6 \text{ mm}$ , γωνίας κοπής  $Q = 35^\circ$ ) καθώς και από το γεγονός ότι είναι τοποθετημένος πάνω σε μηχανική περιστροφική βάση ακρίβειας  $\sim 0.00033^\circ$  που ελέγχεται μέσω ηλεκτρονικού υπολογιστή (PRM1-Z7, software: T-Cube PC Servo Motor Driver, Thor Labs)[80] (παράρτημα Δ'). Στο σχήμα 2.9 δίνεται μια σχηματική αναπαράσταση των πολώσεων και των χρονικών διαφορών μεταξύ των δύο συχνοτήτων.

Όπως αναφέρθηκε και στην ενότητα 1.5.3, η μέγιστη ασυμμετρία επιτυγχάνεται για την τιμή της παραμέτρου  $\gamma = 0.5$ . Λόγω της σχετικά χαμηλής απόδοσης του κρυστάλλου BBO, η θεμελιώδης συχνότητα  $\omega$  είναι πολύ πιο ισχυρή σε σχέση με την δεύτερη αρμονική  $2\omega$ . Προκειμένου να επιτευχθεί η τιμή  $\gamma \sim 0.5$  ο δεύτερος διαχωριστής δέσμης BS2 διαθέτει ειδική επίστρωση ώστε να λειτουργεί ως διαχωριστής δέσμης αναλογίας ανακλώμενης προς διαδιδόμενης 50/50 για την θεμελιώδη συχνότητα, ενώ ταυτόχρονα να επιτρέπει την διέλευση της δεύτερης αρμονικής σε ποσοστό  $> 98\%$ . Το εύρος τιμών της παραμέτρου  $\gamma$  για την ανωτέρω διάταξη εκτιμάται να είναι  $\gamma \simeq (0.4 - 0.6)$ , και καθορίζεται κάθε φορά από την αναλογία των εντάσεων των δύο συχνοτήτων  $\omega, 2\omega$  (παράρτημα Γ').

Η probe δέσμη χρησιμοποιείται σε αυτή την διάταξη κυρίως για διαγνωστικούς λόγους ταυτοποίησης των δύο κρυστάλλων ασβεσίτη (παράρτηματα Α', Β') και παραμένει κλειστή, κατά την πραγματοποίηση πειραμάτων με ασύμμετρα πεδία laser που περιγράφονται στο επόμενο κεφάλαιο.



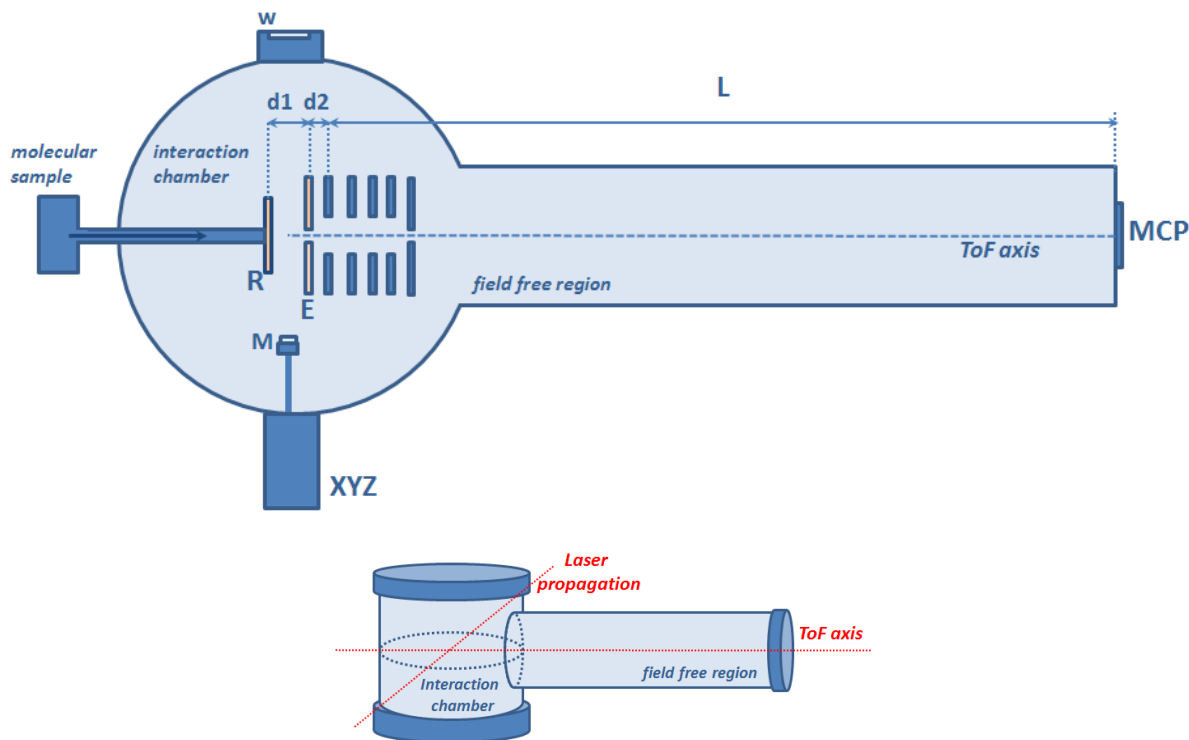


Σχήμα 2.9: Σχηματική αναπαράσταση των πολώσεων της θεμελιώδους συχνότητας  $\omega$  και της δεύτερης αρμονικής  $2\omega$  για την δέσμη pump. Στο ίδιο σχήμα δίνεται και η χρονική καθυστέρηση μεταξύ των δύο συχνοτήτων και ο τρόπος που αυτή διορθώνεται από τους δύο κρυστάλλους ασβεστίτη.

### 2.3 Σύστημα ανίχνευσης-Φασματογράφος μάζας χρόνου πτήσης (Time-of-Flight, ToF)

Στο σχήμα 2.10 φαίνεται κάτοψη της διάταξης με την οποία μελετάται η αλληλεπίδραση του υπό μελέτη μοριακού δείγματος με το ασύμμετρο πεδίο δύο χρωμάτων  $\omega/2\omega$ .

Πρόκειται για ένα φασματογράφο μάζας χρόνου πτήσης και έχει περιγραφεί αναλυτικά στο παρελθόν [32],[55],[27]. Σε συντομία αναφέρουμε ότι αποτελείται από δύο θαλάμους κενού. Το πρώτο τμήμα είναι ο θάλαμος αλληλεπίδρασης (interaction chamber), στο οποίο πραγματοποιείται η αλληλεπίδραση του μοριακού δείγματος με το laser. Πρόκειται για ένα θάλαμο κυλινδρικού σχήματος, διαμέτρου 25 cm και ύψους 40 cm. Το δεύτερο τμήμα του φασματογράφου είναι η «ελεύθερη από πεδία» περιοχή (field free region). Είναι ένας κυλινδρικός θάλαμος διαμέτρου 15 cm και μήκους  $L \approx 150$  cm. Οι δύο θάλαμοι είναι τοποθετημένοι κατά τέτοιο τρόπο ώστε να έχουν τους κυλινδρικούς τους άξονες κάθετα ο έναν ως προς τον άλλο, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.10, και έχουν κοινό σύστημα άντλησης (βλ. παρακάτω). Ο άξονας του κυλίνδρου της «ελεύθερης από πεδία» περιοχής, συμπίπτει επιπλέον με τον άξονα του φασματογράφου μάζας (ToF axis), ο οποίος θεωρούμε ότι συμπίπτει με τον άξονα z. Τέλος, στην διεύθυνση του άξονα ToF υπάρχει το σύστημα εισαγωγής του μοριακού δείγματος.



Σχήμα 2.10: Σχηματική αναπαράσταση του φασματογράφου μάζας χρόνου πτήσης του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Όπου  $w$  το παράθυρο εισόδου στο σύστημα ανίχνευσης, R, Repeller, E, Extractor, M σφαιρικό κάτοπτρο εστιακής απόστασης 20 cm με υψηλή ανακλαστικότητα στα 800 και 400 nm, XYZ βάση με δυνατότητα κίνησης στους άξονες x,y,z με ακρίβεια mm κατάλληλη για κενό. MCP πολυκαναλικός ανιχνευτής (Multichannel Plates).  $d1 \approx 2.7$  cm απόσταση Repeller-Extractor,  $d2 = 1.5$  cm απόσταση Extractor-1ου οπτικού,  $L \approx 1.5$  m, μήκος της «ελεύθερης από πεδία» περιοχής (field-free-region)

Το laser εισέρχεται στον θάλαμο αλληλεπίδρασης από ένα παράθυρο και η διεύθυνση διάδοσής του είναι κάθετη στον άξονα του ToF. Αντιδιαμετρικά ως προς το παράθυρο υπάρχει σφαιρικό κάτοπτρο εστιακής απόστασης 20 cm υψηλής ανακλαστικότητας στα 800, 400 nm το οποίο εστιάζει τη δέσμη στο κέντρο του θαλάμου αλληλεπίδρασης.

Κάθετα στον άξονα του ToF και παράλληλα ως προς την διεύθυνση διάδοσης του laser υπάρχει σειρά οπτικών για φορτισμένα σωματίδια και συγκεκριμένα για ιόντα. Το πρώτο οπτικό στοιχείο, το οποίο στην συνέχεια θα αναφέρεται ως απωθητής (repeller), έχει σχήμα δίσκου διαμέτρου  $\sim 6$  cm στο κέντρο του οποίου υπάρχει μικρή οπή, από όπου το μοριακό δείγμα εισέρχεται μέσω διάχυσης στον χώρο αλληλεπίδρασης. Το δεύτερο οπτικό, ο εξαγωγέας (extractor), σχήματος δίσκου διαμέτρου 10 cm, απέχει από τον repeller απόσταση περίπου  $d1 \sim 2.7$  cm και στο κέντρο του υπάρχει επίσης οπή διαμέτρου  $\sim 1$  mm. Ανάμεσα στον repeller και extractor εστιάζεται η δέσμη laser η οποία αλληλεπιδρώντας με το μοριακό δείγμα παράγει θετικά φορτισμένα μοριακά ιόντα και ηλεκτρόνια. Εφαρμόζοντας κατάλληλες τάσεις  $V_R > V_E$  στον repeller και τον extractor, τα φορτισμένα μοριακά θραύσματα επι-

ταχύνονται λόγω της ύπαρξης του σχεδόν ομογενούς πεδίου  $\vec{E}_1 \simeq \frac{V_R - V_E}{d_1} \hat{z}$  κινούμενα προς τον εξαγωγέα. Τα υπόλοιπα οπτικά ιόντων, μετά τον εξαγωγέα, είναι γειωμένα. Λόγω αυτού, μεταξύ του εξαγωγέα και του 1ου γειωμένου οπτικού, αναπτύσσεται επίσης ένα πεδίο  $\vec{E}_2 \simeq \frac{V}{d_2} \hat{z}$ . Λόγω των πεδίων  $\vec{E}_1$  και  $\vec{E}_2$ , τα θετικά φορτισμένα ιόντα εισέρχονται στην «απουσία πεδίων» περιοχή και επιταχύνονται προς τον διπλό πολυκαναλικό ανιχνευτή (El-Mul Multichannel Plates, MCP). Από τον ανιχνευτή ιόντων το σήμα οδηγείται σε κάρτα παλμογράφου (μοντέλο P7888, quad 0.5/1 GHz Time-of-Flight/Multiscaler), εγκατεστημένη σε ηλεκτρονικό υπολογιστή, όπου και αποθηκεύεται.

Εφαρμόζοντας τους νόμους της κλασικής μηχανικής για την κίνηση σημειακού φορτίου μέσα σε ομογενές ηλεκτρικό πεδίο, εύκολα καταλήγει κανείς ότι ο χρόνος πτήσης  $t$  των διαφόρων ιόντων δίνεται από την εξίσωση:

$$t = \alpha(m/z)^{1/2} \quad (2.1)$$

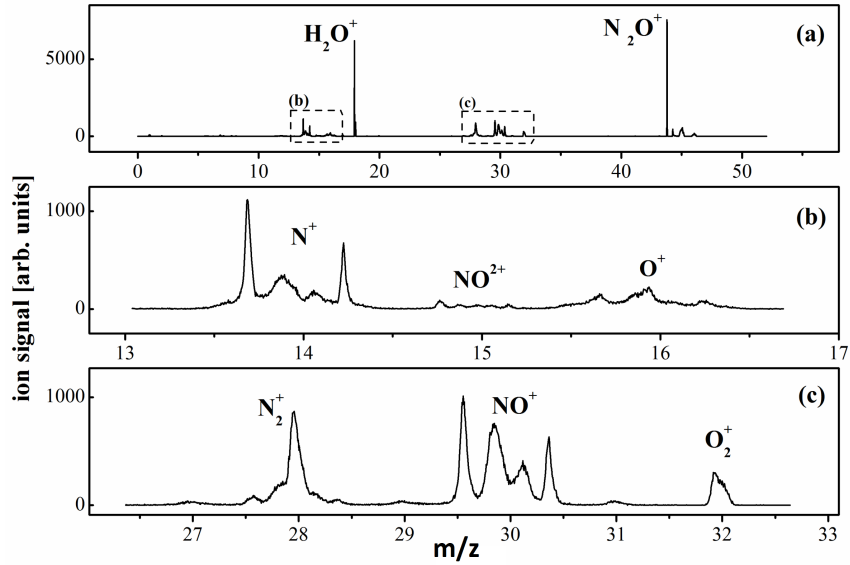
όπου  $m$  η μάζα των ιόντων,  $z$  η πολλαπλότητα του φορτίου και  $\alpha$  μία σταθερά αναλογίας η οποία εξαρτάται από την γεωμετρία του φασματογράφου, τις εφαρμοζόμενες τάσεις  $V_R$ ,  $V_E$  καθώς και την θέση της εστίας. Από την εξίσωση 2.1 είναι φανερό ότι ο χρόνος πτήσης των διαφόρων ιόντων εξαρτάται από την αναλογία της μάζας ως προς το φορτίο ( $m/z$ ). Η διαφορά της εξίσωσης 2.1 δίνει την διακριτική ικανότητα του φασματογράφου  $\frac{m}{\Delta m} = \frac{t}{2\Delta t}$ , όπου  $\Delta t$  το εύρος της φασματικής κορυφής στο μισό του ύψους της (FWHM). Τυπικές τιμές της διακριτικής ικανότητας για  $m/z = 32$  και για  $m/z = 17$  είναι 250 και 200, αντίστοιχα.

Στο σχήμα 2.11 δίνεται ένα τυπικό φάσμα μάζας του μορίου του  $N_2O$  κάτω από αλληλεπίδραση με ασύμμετρους παλμούς  $\omega/2\omega$  έντασης  $I \sim 2 \cdot 10^{15} \text{ W/cm}^2$ .

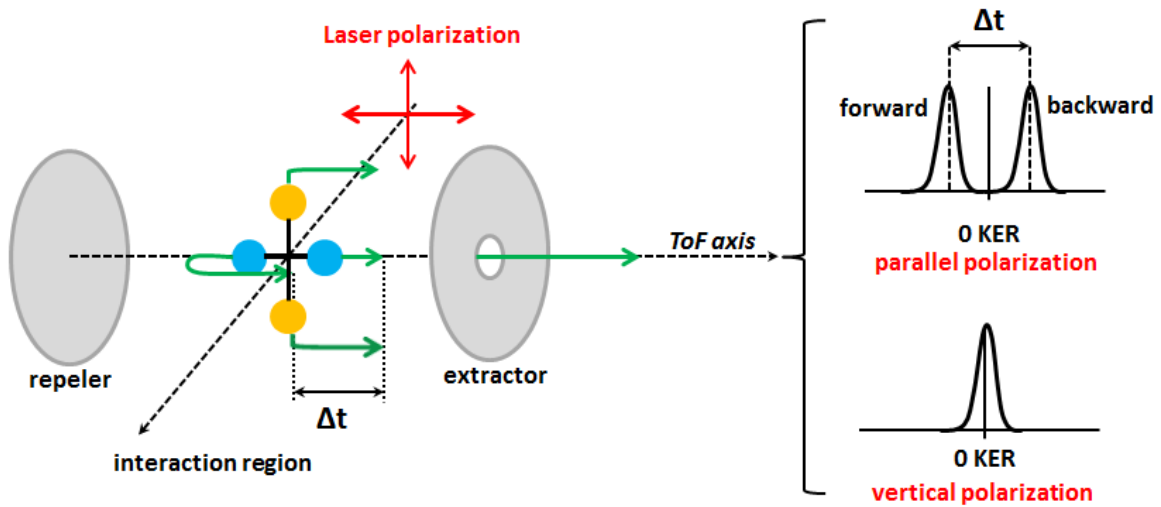
Στο σχήμα 2.11 παρατηρούμε ότι τα μοριακά θραύσματα έχουν τουλάχιστον δύο κορυφές/συνιστώσες γύρω από την τιμή  $m/z$  που τους αντιστοιχεί. Για παράδειγμα το θραύσμα  $NO^+$  το οποίο αναμένεται στην τιμή  $m/z = 30$  έχει τέσσερις συνολικά κορυφές, γύρω από την τιμή 30, δύο σε μικρότερους χρόνους πτήσης και δύο σε μεγαλύτερους. Κάτι τέτοιο είναι τυπικό σε ένα φάσμα μάζας όταν η πόλωση του laser είναι παράλληλη στον άξονα του ToF. Στο εξής, η κορυφή που αντιστοιχεί σε μικρότερους χρόνους πτήσης θα αναφέρεται forward συνιστώσα, ενώ αυτή για μεγαλύτερους χρόνους πτήσης backward συνιστώσα.

Για να γίνει κατανοητή η ύπαρξη διπλών κορυφών forward/backward, στο σχήμα 2.12 αναπαριστάται σχηματικά η διάσπαση ενός διατομικού μορίου μέσα στον θάλαμο αλληλεπίδρασης [81]. Για την περίπτωση που η πόλωση του laser είναι παράλληλη στον άξονα του ToF, τα μόρια που θα αλληλεπιδράσουν πιο ισχυρά με το πεδίο είναι αυτά με τον μοριακό τους άξονα επίσης παράλληλο ως προς τον άξονα του φασματογράφου. Υπό την προϋπόθεση ότι κατά την διάσπαση, τα θραύσματα έχουν μη-μηδενική κινητική ενέργεια, είναι αναμενόμενο από την αρχή διατήρησης της ορμής, τα παραγόμενα θραύσματα να εκτοξευτούν κατά την διεύθυνση του άξονα του ToF έχοντας αντίθετες κατευθύνσεις. Τα θραύσματα που εκτοξεύονται κατά την κατεύθυνση του extractor θα διαμορφώσουν την forward συνιστώσα. Τα θραύσματα που εκτοξεύονται στην αντίθετη κατεύθυνση (repeller), θα επιβραδυνθούν από το ομογενές ηλεκτρικό πεδίο μέχρις ότου η ταχύτητά τους να μηδενίσει και στην συνέχεια θα επιταχυνθούν εκ νέου, από το ηλεκτρικό πεδίο κατά την κατεύθυνση του extractor και

<sup>2</sup>δηλ. στην διεύθυνση του άξονα του ToF



Σχήμα 2.11: (α) Το φάσμα μάζας για το μόριο  $N_2O$  κάτω από την αλληλεπίδραση με ασύμμετρους παλμούς  $\omega/2\omega$  έντασης  $I \sim 1.4 \cdot 10^{15} \text{ W/cm}^2$ . Οι τάσεις του repeller και extractor είναι  $V_R = 3400 \text{ V}$ ,  $V_E = 3000 \text{ V}$  αντίστοιχα. (β) και (γ) Μεγεθυμένα τμήματα του φάσματος μάζας.



Σχήμα 2.12: Σχηματική αναπαράσταση της αλληλεπίδρασης μορίων με το laser.

συνεπώς προς τον ανιχνευτή ιόντων. Αυτό εισάγει μία επιπλέον χρονική καθυστέρηση και τα θραύσματα αυτά θα συγκροτήσουν την backward συνιστώσα. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, απαραίτητη προϋπόθεση για τον σχηματισμό forward/backward συνιστωσών, είναι η μη-μηδενική αρχική κινητική ενέργεια των θραυσμάτων, δηλαδή η ύπαρξη μη-μηδενικής κινητικής ενέργειας. Η χρονική διαφορά  $\Delta t$ , η οποία μπορεί να μετρηθεί στο φάσμα μάζας, μπορεί

επομένως να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό της κινητικής ενέργειας με την οποία τα θραύσματα απελευθερώνονται. Αποδεικνύεται ότι αυτή η κινητική ενέργεια (kinetic energy,  $K$ ) δίνεται από την εξίσωση:

$$K[\text{eV}] = 9.65 \cdot 10^{-7} \cdot \frac{(\Delta t)^2[\text{ns}]z^2(\Delta V)^2[\text{V}/\text{cm}^2]}{8d[\text{cm}]m[\text{amu}]} \quad (2.2)$$

όπου  $\Delta t$  η χρονική διαφορά μεταξύ των forward/backward συνιστώσων,  $z$  η πολλαπλότητα του φορτίου του θραύσματος,  $\Delta V$  η διαφορά δυναμικού μεταξύ repeller/extractor,  $d$  η απόσταση μεταξύ repeller/extractor και  $m$  η μάζα του θραύσματος.

Στην περίπτωση που το υψηλά διεγερμένο πατρικό ιόν σπάει σε δύο μόνο θραύσματα, δηλ.  $[P]^{(n+p)+} \rightarrow A^{n+} + B^{p+}$ , είναι δυνατό να υπολογιστεί και η ολική απελευθερωμένη ενέργεια (Kinetic Energy Release, KER) κάνοντας χρήση της αρχής διατήρησης της ενέργειας. Τελικά προκύπτει:

$$KER_{A^{n+}} = \frac{K_{A^{n+}}[\text{eV}] \cdot m_{B^{p+}}[\text{amu}]}{(m_{A^{n+}} + m_{B^{p+}})[\text{amu}]}, \quad KER_{B^{p+}} = \frac{K_{B^{p+}}[\text{eV}] \cdot m_{A^{n+}}[\text{amu}]}{(m_{A^{n+}} + m_{B^{p+}})[\text{amu}]} \quad (2.3)$$

και προφανώς θα πρέπει να ισχύει  $KER_{A^{n+}} = KER_{B^{p+}}$ . Βάσει της τελευταίας εξίσωσης είναι, επομένως δυνατό να ταυτοποιηθούν θραύσματα που προέρχονται από το ίδιο κανάλι διάσπασης.

Στην περίπτωση που τα ιόντα προκύπτουν με μικρή ή μηδενική κινητική ενέργεια, τότε φτάνουν όλα τα θραύσματα την ίδια χρονική στιγμή, και συγκροτούν έτσι μία μόνο κορυφή ακριβώς στην τιμή  $m/z$  που αντιστοιχεί στο θραύσμα. Για παράδειγμα στο σχήμα 2.11(c) το διπλά φορτισμένο πατρικό ιόν του μοριακού οξυγόνου  $O_2$  που δεν έχει αρχική κινητική ενέργεια, συγκροτεί μόνο μία κορυφή στην τιμή  $m/z = 16$ .

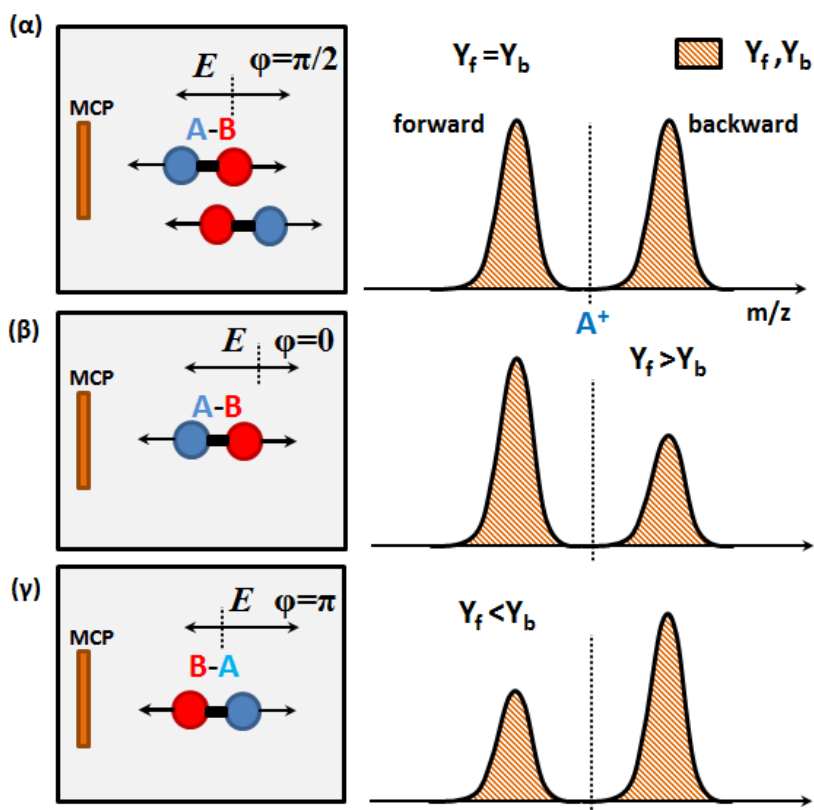
Στην περίπτωση της κάθετης πόλωσης της δέσμης laser ως προς τον άξονα του ToF τα ιόντα με μηδενική κινητική ενέργεια, θα συγκροτήσουν μία κορυφή. Ακόμη όμως και όταν τα θραύσματα παράγονται με μη-μηδενική κινητική ενέργεια θα φτάνουν ταυτόχρονα στον ανιχνευτή, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.12.

Στην ιδανική περίπτωση όταν παρατηρείται διάκριση σε συνιστώσες forward/backward αναμένεται αυτές να είναι ισούψης (σχήμα 2.12). Στην πραγματικότητα όμως, ανάλογα με την διαφορά δυναμικού  $\Delta V$  μεταξύ repeller/extractor και άρα τον τρόπο εστίασης των ιόντων, οι δύο κορυφές δεν προκύπτουν ίσες. Στο σχήμα 2.11 για παράδειγμα, είναι φανερό ότι οι forward συνιστώσες είναι ισχυρότερες σε σχέση με τις backward. Αυτό σημαίνει ότι τα θραύσματα που συγκροτούν τις backward συνιστώσες δεν φτάνουν όλα στον ανιχνευτή ιόντων. Επιλέγοντας μεγαλύτερη διαφορά δυναμικού  $\Delta V$  είναι πιθανό να προκύψουν ισχυρότερες οι συνιστώσες backward.

#### 2.3.0.4 Φάσμα μάζας υπό την επίδραση με ασύμμετρο πεδίο—παράμετρος $\beta$

Στην παράγραφο αυτή περιγράφονται οι πειραματικές παράμετροι που ενέχονται στην καταγραφή του TOF φάσματος μάζας ενός μορίου που αλληλεπιδρά με ασύμμετρο πεδίο laser.

Στο σχήμα 2.13(α) παρουσιάζεται ένα υποθετικό φάσμα μάζας θραύσματος  $A^+$  που παράγεται από την διάσπαση ενός μορίου  $AB$  το οποίο ακτινοβολείται με laser συμμετρικού προφίλ, όπως για παράδειγμα ένα πεδίο laser μίας μόνο συχνότητας  $\omega$  ή και ενός πεδίου laser δύο χρωμάτων  $\omega/2\omega$  για  $\varphi = \pi/2$ . Επιπλέον υποθέτουμε ότι οι συνθήκες εστίασης είναι τέτοιες έτσι ώστε οι δύο κορυφές forward/backward να είναι ίσες. Ποσοτικά αυτό περιγράφεται από το εμβαδόν της επιφάνειας κάτω από την καμπύλη κάθε κορυφής, δηλαδή το ολοκλήρωμα του σήματος, έστω  $Y_f, Y_b$  (γραμμοσκιασμένη περιοχή). Αυτό είναι αποτέλεσμα του ιονισμού με ίση απόδοση των προσανατολισμών  $AB$  και  $BA$ .



Σχήμα 2.13: Σχηματική αναπαράσταση του φάσματος μάζας ενός θραύσματος όπως προκύπτει με (α) ακτινοβολήση με συμμετρικό laser και (β) με ασύμμετρο πεδίο laser.

Στην περίπτωση ακτινοβολήσης με πεδίο  $\omega/2\omega$  και για  $\varphi \neq \pi/2$ , λόγω του φαινομένου του επιλεκτικού ιονισμού που αναπτύχθηκε στην ενότητα 1.7.1, οι κορυφές forward/backward δεν θα είναι πλέον ίσες, καθώς το πεδίο θα ιονίζει αποδοτικότερα μόρια συγκεκριμένου προσανατολισμού (σχήμα 2.13(β),(γ)). Έτσι στην περίπτωση που το πεδίο  $\omega/2\omega$  έχει  $\varphi = 0$  ( $\varphi = \pi$ ), δηλαδή κατεύθυνση ως προς τον (αντίθετη του) ανιχνευτή ιόντων, ιονίζονται αποδοτικότερα τα μόρια προσανατολισμού  $AB$  ( $BA$ ). Το φαινόμενο αυτό εύκολα παρατηρείται στο φάσμα μάζας καθώς  $Y_f > Y_b$  ( $Y_f < Y_b$ ).

Ο επιλεκτικός ιονισμός περιγράφεται ποσοτικά από μία παράμετρο ασυμμετρίας, που στο εξής θα αναφέρεται παράμετρος  $\beta$ . Η παράμετρος  $\beta$  ορίζεται από την εξίσωση [47]:

$$\beta = \frac{Y_f - Y_b}{Y_f + Y_b} \quad (2.4)$$

και πρακτικά απεικονίζει την αντίθεση (contrast) μεταξύ των κορυφών forward/backward για κάθε θραύσμα.

Είναι φανερό ότι η παράμετρος  $\beta$  είναι συνάρτηση της φάσης  $\varphi$  του πεδίου  $\omega/2\omega$ . Επειδή δε, η κατεύθυνση του πεδίου  $\omega/2\omega$  ακολουθεί ημιτονοειδή συνάρτηση με περίοδο  $2\pi$ , η καμπύλη  $\beta(\varphi)$  θα είναι επίσης μία ημιτονοειδής συνάρτηση.

### 2.3.1 Σύστημα Άντλησης

Ο φασματογράφος μάζας λειτουργεί σε συνθήκες υψηλού κενού. Τυπικές τιμές πίεσης υποβάθρου στο εσωτερικό του φασματογράφου είναι  $\sim 2 \cdot 10^{-7}$  mbar. Για την επίτευξη αυτής της τιμής πίεσης, το σύστημα αντλείται συνεχώς από δύο αντλητικά συστήματα. Ο χώρος αλληλεπίδρασης αντλείται από μία αντλία διαχύσεως λαδιού (diffusion pump, Varian 0184) με ικανότητα άντλησης 2400 l/s, η οποία υποστηρίζεται από μία περιστροφική αντλία (Adixen, Pascal 2021 SD) που έχει προετοιμάσει τον χώρο σε πίεση της τάξης των  $10^{-3}$  mbar. Μεταξύ των δύο αυτών αντλιών, υπάρχει παγίδα υγρού αζώτου για να αποτρέπει την εισροή ατμών λαδιών από την αντλία διάχυσης στον χώρο αλληλεπίδρασης. Ο χώρος της «ελεύθερης από πεδία» περιοχής αντλείται από μία μοριακή αντλία (turbo, Varian model 9698919) με αντλητική ικανότητα 270 l/s, η οποία υποστηρίζεται από μία περιστροφική επίσης αντλία (Speedvac, Edwards) .

### 2.3.2 Διάταξη εισαγωγής του μοριακού δείγματος

Στον φασματογράφο μάζας υπάρχει κατάλληλη διάταξη όπου συνδέεται η φιάλη/γυάλινο φιαλίδιο που περιέχει το μοριακό δείγμα και η οποία καταλήγει στην οπή του οπτικού repeller (σχήμα 2.10). Ο χώρος όπου τοποθετείται η φιάλη/το γυάλινο φιαλίδιο, χωρίζεται από τον χώρο αλληλεπίδρασης με βαλβίδα κενού με ακίδα, οπότε είναι δυνατό να απομονωθούν οι δύο περιοχές κατά την αλλαγή του δείγματος χωρίς να επηρεαστεί η χαμηλή πίεση (κενό) στον φασματογράφο. Η εισαγωγή των μορίων στον χώρο αλληλεπίδρασης γίνεται μέσω διάχυσης και η ρύθμιση της επιθυμητής πίεσης κατά την διάρκεια του πειράματος γίνεται μέσω της βαλβίδας κενού.

Κάποια από τα μοριακά δείγματα που μελετήθηκαν βρίσκονται, σε θερμοκρασία δωματίου, στην αέρια φάση ενώ κάποια άλλα στην υγρή και παρουσιάζουν υψηλή πτητικότητα. Τα μοριακά δείγματα σε αέρια φάση είναι το μονοξείδιο του άνθρακα CO (Sigma-Aldrich, 99%), το μοριακό άζωτο N<sub>2</sub> (Linde, 95%) και το νιτρώδες οξείδιο N<sub>2</sub>O (Fluka, 99.998%) και <sup>15</sup>N<sup>14</sup>NO (Cambridge Isotope Laboratories Inc., 98%) και περιέχονται σε φιάλη η οποία και συνδέεται απευθείας στην κατάλληλη θέση στον φασματογράφο μάζας.

Τα μοριακά δείγματα σε υγρή φάση είναι η μεθανόλη CH<sub>3</sub>OH (Fischer Scientific, 99.99%), CH<sub>3</sub>OD (Sigma-Aldrich, 99.998%) και το τολουόλιο C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub> (Sigma-Aldrich, 99.998%), C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>CH<sub>3</sub> (Sigma-Aldrich, 99.998%), C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>CD<sub>3</sub> (Sigma-Aldrich, 99.998%). Τοποθετούνται σε γυάλινο καθαρό φιαλίδιο, το οποίο έπειτα συνδέεται στον φασματογράφο μάζας. Προκειμένου να απομακρυνθεί ο ατμοσφαιρικός αέρας που παγιδεύεται σε αυτά ακολουθείται η εξής διαδικασία. Αρχικά το φιαλίδιο ψύχεται εξωτερικά με υγρό άζωτο, οπότε και το μοριακό

δείγμα παγώνει. Ανοίγοντας την βαλβίδα που χωρίζει τις δύο περιοχές είναι δυνατό να αντληθεί ο ατμοσφαιρικός μόνο αέρας. Στην συνέχεια, και με κλειστή πλέον την βαλβίδα, η ουσία αφήνεται να επανέλθει σε θερμοκρασία δωματίου και άρα στην υγρή φάση, ώστε να απεγλωβιστεί τυχόν ατμοσφαιρικός αέρας. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται αρκετές φορές, μέχρις ότου να απομακρυνθεί πλήρως ο ατμοσφαιρικός αέρας από το μοριακό δείγμα.



## Αποτελέσματα-Συζήτηση

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας μελετήθηκαν με την τεχνική του ασύμμετρου πεδίου  $\omega/2\omega$  δύο ομάδες μορίων. Η πρώτη ομάδα περιλαμβάνει ανόργανα διατομικά και τριατομικά μόρια. Λόγω της απλούστερης δομής τους ο μηχανισμός αλληλεπίδρασης γίνεται πιο εύκολα κατανοητός. Τα μοριακά δείγματα που μελετήθηκαν είναι το μονοξείδιο του άνθρακα CO, το μοριακό άζωτο  $N_2$ , και το νιτρώδες οξείδιο  $N_2O$ . Επιλέχθηκαν κατάρχας διατομικά μόρια, ένα ετεροπυρηνικό (CO) και ένα ομοπυρηνικό ( $N_2$ ) τα οποία μας έδωσαν την δυνατότητα να ελέγξουμε τυχών διαφορές στον μηχανισμό αλληλεπίδρασης με το πεδίο  $\omega/2\omega$  βάσει του HOMO κάθε μορίου. Επιπλέον επειδή τα μοριακά αυτά συστήματα έχουν μελετηθεί με ασύμμετρα πεδία από διάφορες ερευνητικές ομάδες, ήταν δυνατό να συγκριθούν τα πειραματικά αποτελέσματά μας με τα ήδη δημοσιευμένα στην διεθνή βιβλιογραφία. Στην συνέχεια η μελέτη επεκτάθηκε σε ένα γραμμικό τριατομικό μόριο ( $N_2O$ ). Έχοντας κατανοήσει τους βασικούς μηχανισμούς αλληλεπίδρασης μετά από την μελέτη των απλούστερων αυτών μοριακών συστημάτων, εύλογα, η μελέτη επεκτάθηκε σε πολυατομικά μόρια. Η δεύτερη κατηγορία επομένως, περιλαμβάνει πολυατομικά οργανικά μόρια. Η μελέτη επικεντρώθηκε στο μόριο της μεθανόλης  $CH_3OH$  και του τολουολίου  $C_6H_5CH_3$ .

Οι δύο ομάδες μορίων, ανόργανων και οργανικών, θα αναπτυχθούν στα επόμενα δύο κεφάλαια ξεχωριστά. Συγκεκριμένα, το κεφάλαιο 3 είναι αφιερωμένα στα ανόργανα μόρια, ενώ το κεφάλαιο 4 στα οργανικά.



## Κεφάλαιο 3

# Αλληλεπίδραση ανόργανων μορίων με ισχυρά ασύμμετρα πεδία laser $\omega/2\omega$

### 3.1 Μονοξείδιο του Άνθρακα, CO

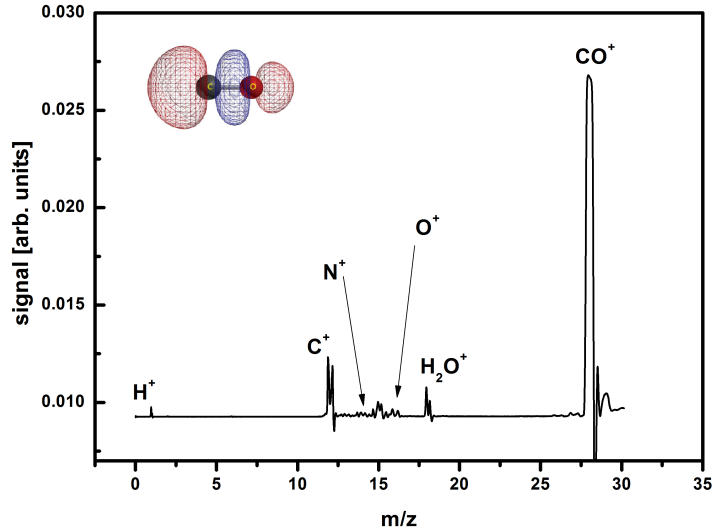
Το μονοξείδιου του άνθρακα είναι ένα πολυμελετημένο μόριο τόσο θεωρητικά, όσο και πειραματικά καθώς είναι ένα από τα απλούστερα μόρια. Πρόκειται για ένα διατομικό ετεροπυρηνικό μόριο με γεωμετρία του μοριακού τροχιακού HOMO τύπου  $\sigma$  [1]. Το γεγονός ότι είναι διατομικό κάνει την μελέτη του ιονισμού του αρκετά ευκολότερη καθώς αυτός μπορεί να περιγραφεί από τα διάφορα μοντέλα ιονισμού μικρών μορίων. Ως αποτέλεσμα οι διάφορες σταθερές, όπως π.χ. η διπολική ροπή του, η πολωσιμότητα και υπερπλωσιμότητα, έχουν υπολογιστεί θεωρητικά και μετρηθεί πειραματικά.

Στην περίπτωση αλληλεπίδρασης με ασύμμετρα πεδία, το μονοξείδιο του άνθρακα αποτελεί την αφετηρία για όλους τους παραπάνω λόγους. Το γεγονός δε ότι είναι ετεροπυρηνικό, κάνει πολύ εύκολη την πειραματική διάκριση της εξάρτησης των διαφόρων θραυσμάτων από την φάση  $\varphi$  του πεδίου  $\omega/2\omega$ , σε ένα φάσμα μάζας (βλ. ενότητα 2.3.0.4). Μέχρι σήμερα, έχει μελετηθεί από διάφορες ερευνητικές ομάδες που ασχολούνται με ασύμμετρα πεδία laser, με αποτέλεσμα να αποτελεί ένα πρότυπο βαθμονόμησης της φάσης  $\varphi$  του πεδίου  $\omega/2\omega$  και για το λόγο αυτό μελετήθηκε πρώτο.

#### Φάσμα μάζας CO μετά από ακτινοβολήση με πεδίο $\omega/2\omega$ έντασης $I \sim 1.5 \cdot 10^{15}$ W/cm<sup>2</sup>-Βαθμονόμηση φάσης $\varphi$

Στο σχήμα 3.1 φαίνεται το φάσμα μάζας χρόνου πτήσης όπως καταγράφηκε με τον φασματογράφο μάζας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Το ηλεκτρικό πεδίο στο ToF ρυθμίστηκε σε χαμηλή τιμή ( $V_{rep} = 3600$  V,  $V_{ex} = 3400$  V,  $\Delta V = 200$  V,  $E \sim 72.2$  V/cm) έτσι ώστε να αυξηθεί η διακριτική ικανότητα μεταξύ των κορυφών forward/backward. Παρόλα αυτά, λόγω του χαμηλού ομογενούς πεδίου στον θάλαμο αλληλεπίδρασης, είναι δυνατόν μοριακά θραύσματα να μην φτάνουν στον ανιχνευτή και να χάνονται. Επιπλέον, η ένταση του πεδίου  $\omega/2\omega$  ρυθμίστηκε  $\sim 1.5 \cdot 10^{15}$  W/cm<sup>2</sup>.



Σχήμα 3.1: Το φάσμα μάζας χρόνου πτήσης του μονοξειδίου του άνθρακα CO καταγεγραμμένο για ένταση  $I \sim 1.5 \cdot 10^{15} \text{ W/cm}^2$ .

Κάτω από την επίδραση ισχυρού πεδίου έντασης τα μόρια του μονοξειδίου ιονίζονται και οδηγούνται σε διάσπαση:



Είναι σύνηθες στην βιβλιογραφία κανάλια τέτοιου τύπου να περιγράφονται από την συντομογραφία  $(n, p)$ . Επί παραδείγματι στο κανάλι διάσπασης  $\text{CO}(1, 0)$  προκύπτει το απλό ιόν του άνθρακα  $\text{C}^+$  και αφόρτιστο ατομικό οξυγόνο  $\text{O}$ .

Στο καταγεγραμμένο φάσμα μάζας του CO το πατρικό ιόν  $\text{CO}^+$  ( $m/z = 28$ ) είναι το επικρατέστερο σήμα, ενώ τα μοριακά θραύσματα  $\text{C}^+$  ( $m/z = 12$ ),  $\text{O}^+$  ( $m/z = 16$ ) είναι πολύ μικρότερα. Αυτό είναι αναμενόμενο για την αλληλεπίδραση με υπερβραχείς παλμούς laser, καθώς όπως σχολιάστηκε στο κεφάλαιο της θεωρίας, ο ιονισμός του μορίου είναι η κυρίαρχη διαδικασία και σε πολύ μικρότερο βαθμό η διάσπαση. Στο φάσμα μάζας εμφανίζονται παρασιτικά σήματα νερού  $\text{H}_2\text{O}$  ( $m/z = 18$ ) και μοριακού αζώτου  $\text{N}_2$  ( $m/z = 28$ ) λόγω της πίεσης υποβάθρου στο θάλαμο, καθώς και τα θραύσματα αυτών  $\text{N}^+$  ( $m/z = 14$ ),  $\text{H}^+$  ( $m/z = 1$ ).

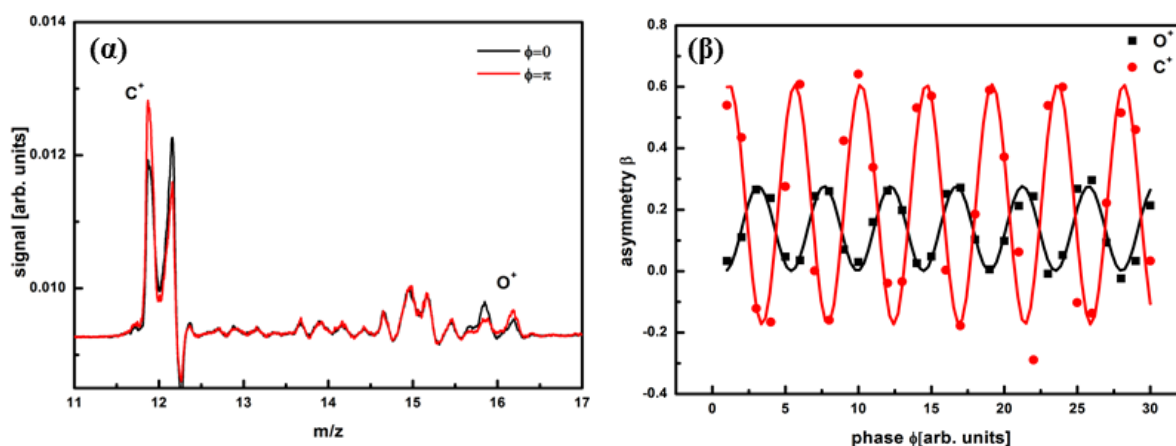
Πριν προχωρήσουμε στο φαινόμενο του επιλεκτικού ιονισμού για το μόριο αυτό, θα πρέπει πρώτα να βαθμονομήσουμε την φάση  $\varphi$  του πεδίου  $\omega/2\omega$ . Η διαδικασία της βαθμονόμησης δεν είναι απλή και στην ιδανική περίπτωση θα έπρεπε να πραγματοποιηθεί τελείως ανεξάρτητα από τα πειράματα ιονισμού των υπό μελέτη μορίων. Ο λόγος είναι ότι τα διάφορα μοριακά θραύσματα παρουσιάζουν εξάρτηση από την φάση  $\varphi$  η οποία δεν είναι μονοσήμαντη, αλλά μπορεί να τροποποιηθεί ανάλογα με την ένταση στην οποία πραγματοποιείται το πείραμα [65]. Με άλλα λόγια έχει σημασία ο μηχανισμός που οδηγεί στην διάσπαση του μοριακού πατρικού ιόντος. Χαρακτηριστικό είναι το παράδειγμα του μοριακού δευτερίου  $\text{D}_2$ . Οι Ray *et al.* μελέτησαν το συγκεκριμένο μόριο με ασύμμετρα πεδία laser  $\omega/2\omega$  παρόμοιας έντασης και χρονικής διάρκειας με αυτά που χρησιμοποιούνται στην παρούσα εργασία [72]. Στην εξάρτηση των παραγόμενων θραυσμάτων από την φάση  $\varphi$  φαίνεται ότι αυτά δεν ακολουθούν πάντα το μέγιστο της ασυμμετρίας του πεδίου  $\omega/2\omega$ , δηλ. δεν είναι μέγιστα για τις ακραίες τιμές  $\varphi = 0, \varphi = \pi$ , αλλά επηρεάζονται από τον μηχανισμό διάσπασης (bond softening, above

threshold ionization, rescattering). Κρίνεται λοιπόν απαραίτητο να βρεθεί ένας ανεξάρτητος τρόπος βαθμονόμησης έτσι ώστε η φάση  $\varphi$  να είναι μία σταθερά και όχι μία παράμετρος του προβλήματος.

Για την αντιμετώπιση του προβλήματος αυτού οι Li *et al.* κατέγραψαν την εξάρτηση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων από το ευγενές αέριο του Ξένου (Xe) όταν αυτό ακτινοβολείται από πεδίο  $\omega/2\omega$  χρονικής διάρκειας 45 fs [1]. Κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι τα ηλεκτρόνια παρουσιάζουν διαφορετική εξάρτηση από την φάση ανάλογα με την κινητική ενέργεια τους. Με άλλα λόγια, ο μηχανισμός παραγωγής κάθε φορά εξαρτάται διαφορετικά από την φάση  $\varphi$ . Τελικά, συγκρίνοντας πειραματικά αποτελέσματα με τα θεωρητικώς αναμενόμενα κατέληξαν στην βαθμονόμηση. Στην συνέχεια προχώρησαν στην μελέτη του ιονισμού του μορίου του μονοξειδίου του άνθρακα και κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι τα παραγόμενα μέσω της φωτοδιάσπασης  $\text{CO}(n+p)$  ιοντικά θραύσματα  $\text{C}^{n+}$  ( $\text{O}^{p+}$ ) παίρνουν την μέγιστη τιμή τους για  $\varphi = \pi$  ( $\varphi = 0$ ). Το συμπέρασμα αυτό είναι σε συμφωνία με τα αναμενόμενα από το μοντέλο της προσέγγισης ισχυρού πεδίου πεδίου για τα μόρια (MO-SFA) καθώς και το μοριακό μοντέλο ADK (MO-ADK).

Βασιζόμενοι σε αυτή την μελέτη, στο υπόλοιπο αυτής της διδακτορικής διατριβής, η βαθμονόμηση της φάσης γίνεται με βάση το μόριο του μονοξειδίου του άνθρακα. Η φάση  $\varphi = 0$  ορίζεται να αντιστοιχεί στην περίπτωση που το ασύμμετρο πεδίο παρουσιάζει μέγιστο και έχει κατεύθυνση ως προς τον ανιχνευτή ιόντων, ενώ η φάση  $\varphi = \pi$  στην περίπτωση που το πεδίο  $\omega/2\omega$  παρουσιάζει μέγιστη ασυμμετρία σε κατεύθυνση αντίθετη αυτής του ανιχνευτή.

Το φαινόμενο του επιλεκτικού ιονισμού προσανατολισμένων μορίων φαίνεται καθαρά σε δύο φάσματα μάζας που κατεγράφησαν για τις ακραίες τιμές  $\varphi = 0, \varphi = \pi$  του ασύμμετρου πεδίου  $\omega/2\omega$  και παρουσιάζεται στο σχήμα 3.2(α).



Σχήμα 3.2: (α) Το φάσμα μάζας χρόνου πτήσης του μονοξειδίου του άνθρακα CO για τις ακραίες τιμές  $\varphi = 0, \varphi = \pi$  του πεδίου  $\omega/2\omega$  ( $I \sim 1.5 \cdot 10^{15} \text{ W/cm}^2$ ). (β) Η παράμετρος  $\beta$  των θραυσμάτων  $\text{C}^+, \text{O}^+$ . Τα πειραματικά δεδομένα αναπαριστώνται με σημεία, ενώ οι συμπαγείς γραμμές είναι fitting ημιτονοειδούς συνάρτησης.

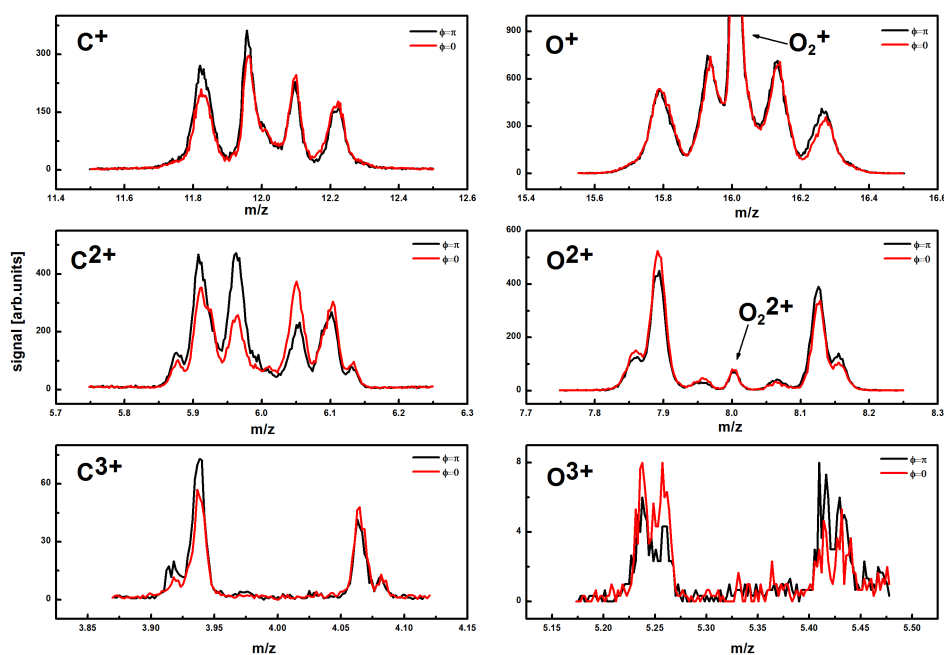
Προκύπτει λοιπόν (σχήμα 3.2) ότι για την περίπτωση  $\varphi = 0$  ιονίζονται αποδοτικότερα τα μόρια που είναι προσανατολισμένα με το οξυγόνο προς την μεριά του ανιχνευτή ιόντων.

Οπότε και η forward συνιστώσα του θραύσματος  $O^+$  έχει την μέγιστη τιμή. Ταυτόχρονα η backward συνιστώσα του θραύσματος  $C^+$  παρουσιάζει μέγιστο, όπως αναμένεται για προσανατολισμένα μόρια. Η κατάσταση αντιστρέφεται για την περίπτωση  $\varphi = \pi$  καθώς τώρα, και αφού το πεδίο έχει κατεύθυνση αντίθετη ως προς την θέση του ανιχνευτή, ιονίζονται αποδοτικότερα τα μόρια που είναι προσανατολισμένα με τον άνθρακα στην κατεύθυνση προς τον ανιχνευτή.

Η παράμετρος  $\beta$  περιγράφει ποσοτικά την εξάρτηση από το την φάση  $\varphi$ . Διαπιστώνεται ότι οι παράμετροι  $\beta$  των θραυσμάτων  $C^+$ ,  $O^+$  είναι εκτός φάσης κατά  $\pi$  μεταξύ τους, γεγονός που περιγράφει το φαινόμενο του επιλεκτικού ιονισμού προσανατολισμένων μορίων.

### Φάσμα μάζας CO μετά από ακτινοβόληση με πεδίο $\omega/2\omega$ έντασης $I \sim 5 \cdot 10^{15} \text{ W/cm}^2$

Αυξάνοντας την ένταση του ασύμμετρου πεδίου  $\omega/2\omega$  εκτός από τον διασπαστικό απλό ιονισμό του πατρικού ιόντος, αρχίζουν να εμφανίζονται κανάλια διάσπασης που προέρχονται από πατρικά ιόντα μεγαλύτερης πολλαπλότητας φορτίου. Έτσι στο φάσμα μάζας εμφανίζονται κορυφές που αντιστοιχούν στα  $C^{2+}, O^{2+}, C^{3+}, O^{3+}$ . Στο σχήμα δίνεται το φάσμα μάζας για κάθε θραύσμα για δύο τιμές της φάσης  $\varphi = 0, \pi$ .



Σχήμα 3.3: Το φάσμα μάζας χρόνου πτήσης των θραυσμάτων  $C^{2+}, O^{2+}, C^{3+}, O^{3+}$  του μονοξειδίου του άνθρακα CO για ένταση  $I \sim 5 \cdot 10^{15} \text{ W/cm}^2$  και για δύο φάσεις  $\varphi = 0, \pi$ .

Διαπιστώνεται (σχήμα 3.3) ότι τα διάφορα θραύσματα  $C^{n+}, O^{p+}$  με  $n, p = (1 - 3)$  προκύπτουν από διάφορα κανάλια διάσπασης, εφόσον παρουσιάζουν διαφορετικές κινητικές ενέργειες. Οι ολικά απελευθερούμενες κινητικές ενέργειες (KER) για κάθε θραύσμα όπως προκύπτουν μέσω της εξίσωσης 2.3 δίνονται στον πίνακα 3.1 από τα δεδομένα του οποίου διαπιστώνεται ότι η ταυτοποίηση των καναλιών διάσπασης για το μόριο του CO

ιοντικό θραύσμα	K[eV]	KER[eV]	ιοντικό θραύσμα	K[eV]	KER[eV]
C <sup>+</sup>	0.41	0.72	O <sup>+</sup>	0.47	1.10
	3.22	5.3		2.66	6.20
	6.07	10.6		4.19	9.77
C <sup>2+</sup>	0.04	0.07	O <sup>2+</sup>	0.97	2.26
	1.23	2.20		4.94	11.5
	6.15	10.7		7.86	18.3
	10.7	18.7			
C <sup>3+</sup>	2.00	3.43	O <sup>3+</sup>	7.03	16.4
	8.60	15.0		11.1	25.9
	14.5	25.4			

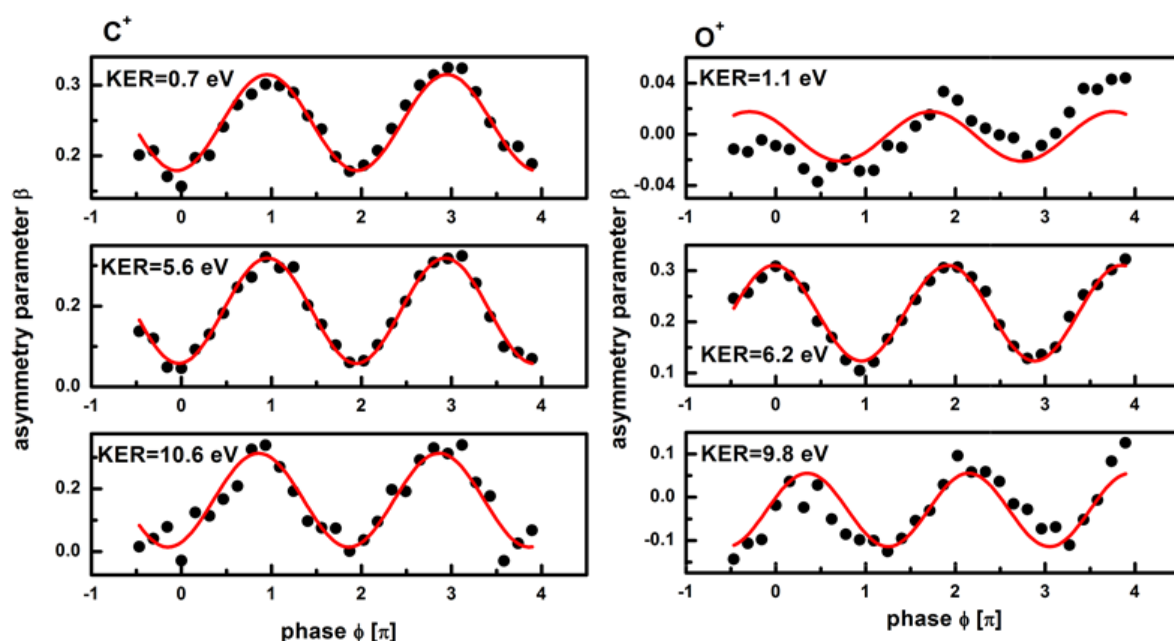
Πίνακας 3.1: Οι κινητικές ενέργειες των θραυσμάτων  $C^{n+}, O^{p+}(n, p) = (1, 3)$  του μοριακού αζώτου μετά από ακτινοβόληση με ασύμμετρο πεδίο  $\omega/2\omega$  έντασης  $I_{tot} \approx 5 \cdot 10^{15} \text{ W/cm}^2$ .

δεν είναι εύκολη, καθώς οι κινητικές ενέργειες KER των θραυσμάτων  $C^{n+}, O^{p+}(n, p) = (1, 3)$  δεν φαίνεται να ικανοποιούν μονοσήμαντα το κριτήριο  $KER_{C^{n+}} = KER_{O^{p+}}$ . Επί παραδείγματι, το ιόν O<sup>+</sup> με  $KER \sim 9.77 \text{ eV}$  θα μπορούσε να αντιστοιχιστεί με το ιόν C<sup>+</sup> με  $KER \sim 10.6 \text{ eV}$ , οδηγώντας μας στο συμπέρασμα ότι πρόκειται για το κανάλι CO(1, 1). Με την ίδια επιχειρηματολογία όμως, θα μπορούσε να αντιστοιχηθεί με το ιόν C<sup>2+</sup> με  $KER \sim 10.7 \text{ eV}$  (κανάλι διάσπασης CO(2, 1)). Κανένα από τα δύο κανάλια δεν μπορεί να αποκλειστεί με τις πληροφορίες που δίνει το φάσμα μάζας και απαιτούνται εδώ τεχνικές σύμπτωσης (coincidence) [65],[61]. Για το λόγο αυτό δεν θα προχωρήσουμε στην αντιστοίχιση των ιοντικών θραυσμάτων και συνακόλουθα στην ταυτοποίηση των καναλιών διάσπασης.

Οι καμπύλες ασυμμετρίας  $\beta$  για τα διάφορα κανάλια των θραυσμάτων  $C^{n+}, O^{p+}(n, p) = (1, 3)$  παρουσιάζονται στα σχήματα 3.4, 3.5 και 3.6.

Διαπιστώνεται ότι παρουσιάζουν έντονη εξάρτηση από την φάση  $\varphi$  του πεδίου  $\omega/2\omega$ . Μια πρώτη παρατήρηση είναι ότι καθώς η πολλαπλότητα των θραυσμάτων αυξάνει, καταγράφονται μέγιστα σήματα όχι για τις ακραίες τιμές  $\varphi = 0, \varphi = \pi$  για τις οποίες το πεδίο παίρνει την μέγιστη ασυμμετρία του. Στον πίνακα 3.2 δίνονται οι καταγραφόμενες τιμές διαφοράς φάσης  $\Delta\varphi$  υπολογισμένες ως προς το κανάλι κινητικής ενέργειας  $KER=5.6 \text{ eV}$  ( $KER=6.2 \text{ eV}$ ) του C<sup>+</sup> (O<sup>+</sup>).

Οι καταγραφόμενες διαφορές φάσεις σχετίζονται με τον μηχανισμό πολλαπλού ιονισμού του πατρικού ιόντος. Όσο μεγαλώνει η πολλαπλότητα φορτίου του πατρικού ιόντος από το οποίο προέρχεται κάθε θραύσμα μεγαλώνει και η διαφορά φάσης  $\Delta\varphi$ . Αυτό αποδίδεται σε διαδικασίες που σχετίζονται με τον ιονισμό του πατρικού μορίου. Όπως αναπτύχθηκε και στην ενότητα της θεωρίας, ένας ασύμμετρος παλμός ιονίζει επιλεκτικά τα μόρια με το ηλεκτρονικό τους νέφος κατά την διεύθυνση του πεδίου, και υπό την υπόθεση ότι το HOMO δεν διαταράσσεται σημαντικά. Υπό την επίδραση ισχυρών πεδίων laser όμως, ο απλός ιονισμός για τον οποίο η υπόθεση του αδιατάραχτου HOMO είναι ρεαλιστική, λαμβάνει χώρα συμβαίνει στους πρώτους οπτικούς κύκλους (rise-up του παλμού). Για τις διαδικασίες που οδηγούν σε πατρικά ιόντα μεγαλύτερης πολλαπλότητας, δεν είναι εύκολο να προβλεφθεί ποια θα είναι η εξάρτηση από την φάση  $\varphi$ . Για παράδειγμα αν κάποιο πατρικό ιόν προκύπτει μέσω της διαδικασίας εναπασκέδασης δεν είναι a priori δεδομένο ότι η διαδικασία θα έχει μέγιστη απόδοση για  $\varphi = 0$  ή  $\varphi = \pi$ . Επιπλέον, η εμπλοκή ηλεκτρονίων από χαμηλότερα μοριακά



Σχήμα 3.4: Οι καμπύλες ασυμμετρίας  $\beta$  των διαφόρων καναλιών των θραυσμάτων (α)  $C^+$ , (β)  $O^+$ . Τα πειραματικά δεδομένα αναπαριστώνται με σημεία, ενώ οι συμπαγείς γραμμές είναι προσαρμογή με ημιτονοειδή συνάρτηση ( $f(x) = A\sin(x - x_c) + bg$ ).

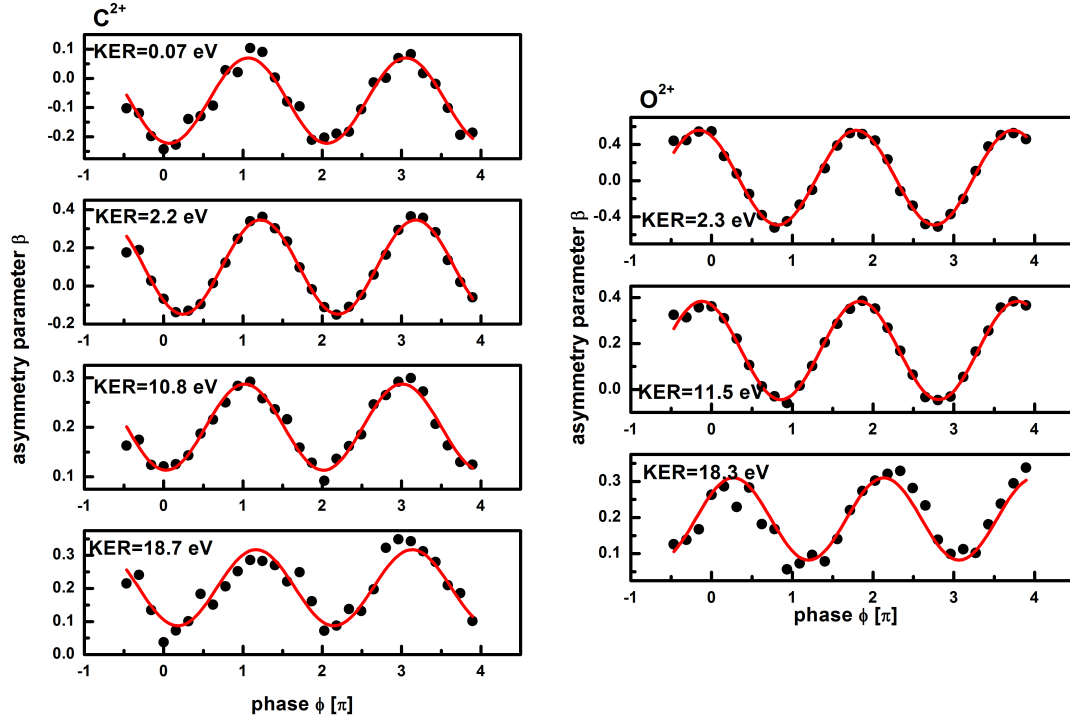
ιοντικό θραύσμα	KER[eV]	$\Delta\varphi$ [°]	ιοντικό θραύσμα	KER[eV]	$\Delta\varphi$ [°]
$C^+$	0.7	0	$O^+$	1.1	-29.5
	5.6	0		6.2	0
	10.6	-14.5		9.8	54.7
$C^{2+}$	0.07	25.2	$O^{2+}$	2.3	0
	2.2	56.1		11.5	13.6
	10.8	17.3		18.3	84.1
	18.7	41.1			
$C^{3+}$	3.4	112.5	$O^{3+}$	16.4	29.5
	15.0	64.9		25.9	61.1
	25.4	1.4			

Πίνακας 3.2: Οι διαφορές φάσης  $\Delta\varphi$  των θραυσμάτων  $C^{n+}, O^{p+}$  του μορίου CO. Οι διαφορές φάσεις μετρήθηκαν ως προς το κανάλι με KER=5.6 eV για τα θραύσματα του C και ως προς το κανάλι με KER=6.2 eV για τα θραύσματα του O.

τροχιακά (π.χ. από το HOMO-1) είναι πιθανό να συνεπάγεται ότι το μέγιστο σήμα θα παρατηρηθεί σε διαφορετικές τιμές τις φάσης  $\varphi$  [1],[64], [82].

Από τις τιμές του πίνακα 3.2 είναι φανερό ότι δεν υπάρχει κάποια απλή συσχέτιση της κινητικής ενέργειας με τις διαφορές φάσης. Το θραύσμα  $C^{3+}$  χαμηλής κινητικής ενέργειας παρουσιάζει μεγάλη διαφορά φάσης, ενώ για το ίδιο θραύσμα το κανάλι υψηλής κινητικής ενέργειας έχει αμελητέα διαφορά φάσης. Το γεγονός αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι οι καταστάσεις του πατρικού ιόντος από τις ποίες προήλθαν είναι διαφορετικές.





Σχήμα 3.5: Οι καμπύλες ασυμετρίας  $\beta$  των διαφόρων καναλιών των θραυσμάτων (α)  $C^{2+}$ , (β)  $O^{2+}$ . Τα πειραματικά δεδομένα αναπαριστώνται με σημεία, ενώ οι συμπαγείς γραμμές είναι fitting ημιτονοειδούς συνάρτησης.

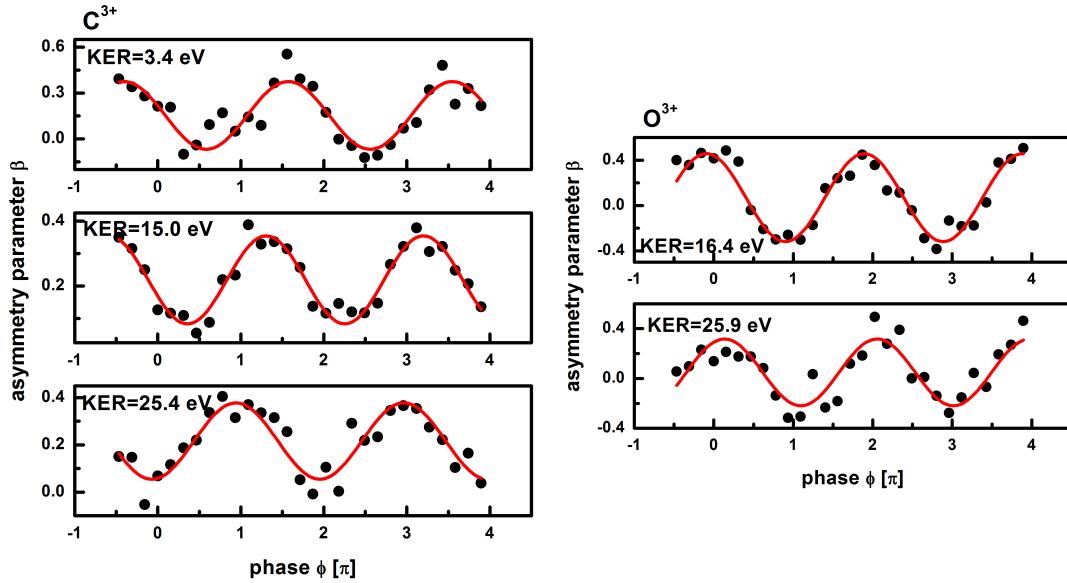
Παρά την ύπαρξη των διαφορών φάσης  $\Delta\varphi$  όλα τα θραύσματα  $C^{n+}$  παίρνουν την μέγιστη τιμή τους για  $\varphi \simeq \pi$ , ενώ όλα τα θραύσματα  $O^{p+}$  για  $\varphi \simeq 0$  γεγονός που είναι συμβατό με τις προβλέψεις του μοντέλου MO-ADK και MO-SFA [11], σύμφωνα με τα οποία τα μόρια που ιονίζονται αποδοτικότερα είναι αυτά με το ηλεκτρονιακό τους νέφος προσανατολισμένο αντίθετα της κατεύθυνσης του ηλεκτρικού πεδίου. Πρόκειται επομένως για την πειραματική απόδειξη του επιλεκτικού ιονισμού προσανατολισμένων μορίων βάσει του HOMO.

Σε κάθε περίπτωση όμως, το βασικό συμπέρασμα από τις τιμές του πίνακα 3.2 είναι ότι τα κανάλια κινητικών ενεργειών  $KER=0.7$  eV και  $KER=5.6$  eV του απλά φορτισμένου θραύσματος  $C^+$  δεν παρουσιάζουν διαφορά φάσης  $\Delta\varphi$ . Μπορούν επομένως να χρησιμοποιηθούν για την βαθμονόμηση της φάσης  $\varphi$  του ασύμμετρου πεδίου  $\omega/2\omega$ .

### 3.2 Μοριακό Άζωτο $N_2$

Το μοριακό άζωτο είναι ένα διατομικό ομοπυρηνικό μόριο. Αυτό σημαίνει ότι παρουσιάζει συμμετρική γεωμετρία HOMO (βλ. ένθετο στο σχήμα 3.7) και συνεπώς δεν έχει δύο διακριτούς πιθανούς προσανατολισμούς στο χώρο. Παρόλα αυτά, υπό την ακτινοβόλησή του με ασύμμετρο παλμό  $\omega/2\omega$  τα παραγόμενα θραύσματα παρουσιάζουν ασυμετρίες στα κανάλια στα οποία ενέχεται ασύμμετρη κατανομή φορτίου (charge asymmetric channels), δηλαδή κανάλια του τύπου:

$$N_2^{(n+p)+} \rightarrow N^{n+} + N^{p+}, n \neq p. \quad (3.2)$$



Σχήμα 3.6: Οι καμπύλες ασυμετρίας  $\beta$  των διαφόρων καναλιών των θραυσμάτων (α)  $C^{3+}$ , (β)  $O^{3+}$ . Τα πειραματικά δεδομένα αναπαριστώνται με σημεία, ενώ οι κόκκινες συμπαγείς γραμμές είναι προσρμογή με ημιτονοειδή συνάρτηση ( $f(x) = A\sin(x - x_c) + bg$ ).

Ακολουθώντας τον συμβολισμό που εισήχθη στην ενότητα 3.1 τα κανάλια αυτά θα συμβολίζονται ως  $(n, p)$ .

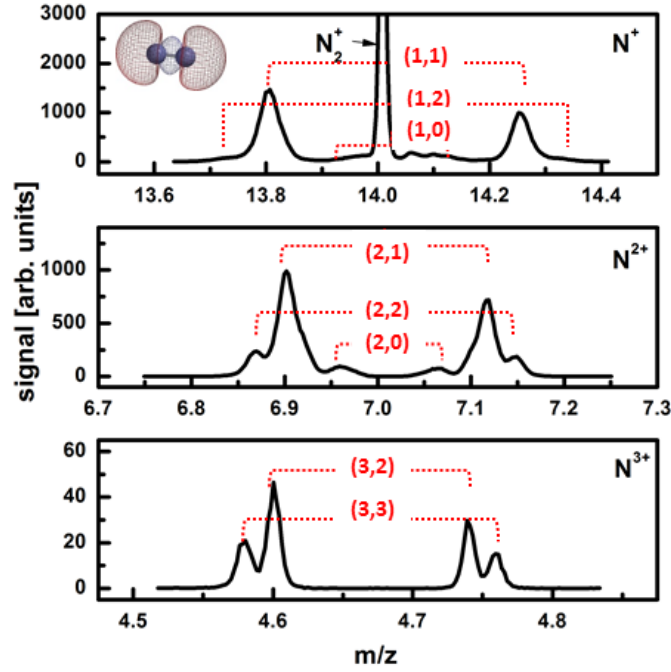
Στο σχήμα 3.7 δίνεται το φάσμα μάζας χρόνου πτήσης για τα θραύσματα  $N^+$ ,  $N^{2+}$ ,  $N^{3+}$  του μοριακού αζώτου που προκύπτουν μετά από ακτινοβόληση με το πεδίο  $\omega/2\omega$ . Ταυτόχρονα με το μοριακό δείγμα  $N_2$  στο σύστημα εισάγεται και μονοξειδίο του άνθρακα για την βαθμονόμηση της φάσης  $\varphi$ .

Οι τάσεις των repeller/extractor στο ToF ρυθμίστηκαν στις τιμές:  $V_r = 3400$  V,  $V_e = 3000$  V ενώ η ένταση του πεδίου  $\omega/2\omega$  ρυθμίστηκε με ίριδα στην τιμή  $I_\omega \approx 4 \cdot 10^{14}$  W/cm<sup>2</sup> και  $I_{2\omega} \approx 2 \cdot 10^{14}$  W/cm<sup>2</sup> ( $I_{tot} \approx 6 \cdot 10^{14}$  W/cm<sup>2</sup>). Η παράμετρος  $\gamma$  που αντιστοιχεί σε αυτή την αναλογία πεδίων είναι  $\gamma \approx 0.67$  (παράρτημα Γ').

Το κατώφλι ιονισμού για το μοριακό άζωτο είναι  $IP = 15.58$  eV. Όπως είναι φανερό στο σχήμα 3.7 η ένταση του πεδίου  $\omega/2\omega$  αρκεί για τον ιονισμό του πατρικού ιόντος μέχρι και  $N_2^{6+}$ .

### Ταυτοποίηση των καναλιών διάσπασης του $N_2^{q+}$

Η ταυτοποίηση των καναλιών που εμφανίζονται για κάθε μοριακό θραύσμα έγινε χρησιμοποιώντας την αρχή διατήρησης ορμής και ενέργειας, υπολογίζοντας την ολικά απελευθερούμενη κινητική ενέργεια KER (εξίσωση 2.3). Στον πίνακα 3.3 δίνονται οι κινητικές ενέργειες για τα θραύσματα αυτά. Τα κανάλια  $N^+(1, 0)$ ,  $N^{2+}(2, 0)$  παρουσιάζουν μικρή κινητική ενέργεια καθώς το ένα εκ των δύο θραυσμάτων δεν φέρει φορτίο, οπότε και δεν υπάρχει ηλεκτρική άπωση μεταξύ των δύο ατόμων N που συγκροτούν το μόριο. Τα κανάλια  $N^+(1, 1)$  και  $N^{2+}(2, 2)$  είναι συμμετρικά. Αυτό σημαίνει ότι τα αντίστοιχα παραγόμενα θραύσματα  $N^+$  και  $N^{2+}$  θα καταγραφούν στην ίδια θέση στο φάσμα μάζας συγκροτώντας τις

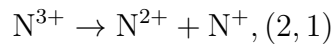
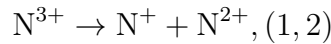


Σχήμα 3.7: Το φάσμα μάζας χρόνου πτήσης των θραυσμάτων  $N^+$ ,  $N^{2+}$ ,  $N^{3+}$  του μοριακού αζώτου όπως προκύπτουν μετά από ακτινοβόληση με το πεδίο  $\omega/2\omega$ . Στο σχήμα δίνονται επίσης και τα κανάλια διάσπασης.

κανάλι ( $n, p$ )	K[eV]	KER[eV]
$N^+(1,0)$	0.3	0.6
$N^+(1,1)$	3.1	6.1
$N^+(1,2)$	5.8	11.6
$N^{2+}(2,0)$	1.4	2.8
$N^{2+}(2,1)$	5.7	11.5
$N^{2+}(2,2)$	9.5	19.0
$N^{3+}(3,2)$	7.9	15.7
$N^{3+}(3,3)$	9.2	18.3

Πίνακας 3.3: Οι κινητικές ενέργειες των θραυσμάτων  $N^+$ ,  $N^{2+}$ ,  $N^{3+}$  του μοριακού αζώτου μετά από ακτινοβόληση με ασύμμετρο πεδίο  $\omega/2\omega$  έντασης  $I_{tot} \approx 6 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2$ .

κορυφές forward/backward ( $m/z = 14$ ),  $m/z = 7$  αντίστοιχα). Τα κανάλια  $N^+(1,2)$  και  $N^{2+}(2,1)$  προέρχονται από κοινή κατάσταση πατρικού ιόντος (precursor state) και συγχεκριμένα του τριπλά φορτισμένου πατρικού ιόντος  $P^{3+}$  και προκύπτουν μέσω των διαδικασιών φωτοδιάσπασης:



Πρόκειται ουσιαστικά για τους δύο πιθανούς προσανατολισμούς του ίδιου καναλιού και για τον λόγο αυτό τα προκύπτοντα θραύσματα έχουν ίδια KER. Τέλος το  $N^{3+}$  παρουσιάζει δύο

κανάλια, τα οποία έχουν ταυτοποιηθεί στα  $N^{3+}(3, 2)$  και  $N^{3+}(3, 3)$ . Το κανάλι  $N^{3+}(3, 3)$  ταυτοποιήθηκε κάνοντας χρήση επιχειρημάτων της καταγραφόμενης ασυμμετρίας  $\beta$  (βλ. παρακάτω). Εύλογα επομένως το δεύτερο κανάλι του  $N^{3+}$  χαρακτηρίζεται ως το  $N^{3+}(3, 2)$ . Να σημειωθεί εδώ ότι στο φάσμα μάζας δεν εμφανίζεται το αντίστοιχο κανάλι  $N^{3+}(2, 3)$  που να δικαιολογεί αυτή την ταυτοποίηση. Συνακόλουθα θα μπορούσε να υποτεθεί ότι πρόκειται για το κανάλι  $N^{3+}(3, 0)$  ή το  $N^{3+}(3, 1)$ . Η περίπτωση  $N^{3+}(3, 0)$  εύκολα απορρίπτεται καθώς ασύμμετρα κανάλια φορτιού με τόσο μεγάλη διαφορά φορτίου μεταξύ των παραγόμενων θραυσμάτων δεν παρατηρούνται εν γένει. Επιπλέον η κινητική ενέργεια είναι αρκετά μεγάλη ( $\sim 8$  eV) για να προέρχεται από κανάλι που οδηγεί σε φορτισμένο-αφόρτιστο ζεύγος. Με την ίδια επιχειρηματολογία, η περίπτωση  $N^{3+}(3, 1)$  απορρίπτεται επίσης.

Στο σχήμα 3.7 σημειώνονται τα κανάλια διάσπασης όπως προέκυψαν με την παραπάνω ανάλυση.

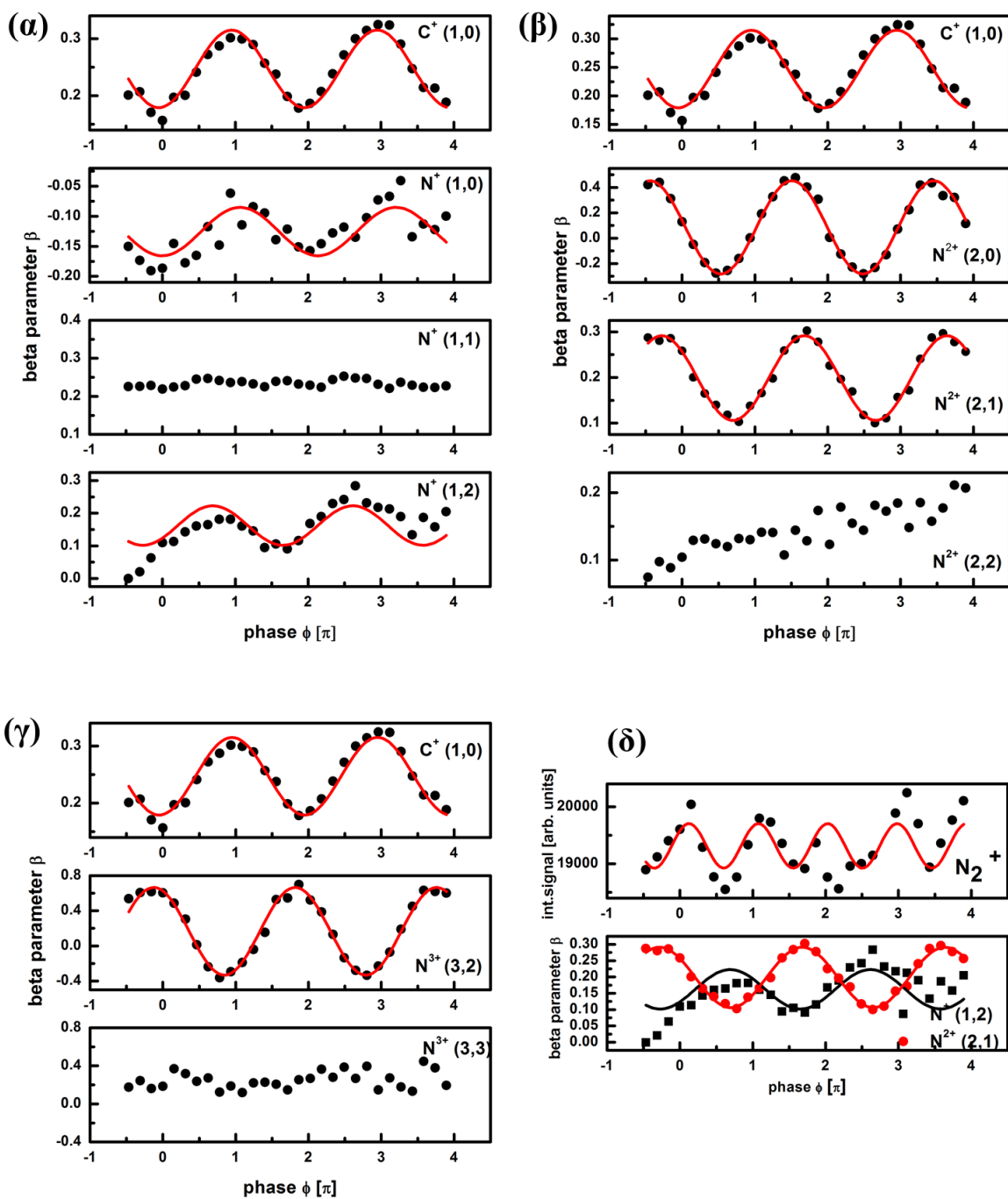
### Καμπύλες ασυμμετρίας $\beta$

Τα φάσματα μάζας για τα ιοντικά θραύσματα του μοριακού αζώτου παρουσιάζουν ισχυρές ασυμμετρίες για τις διάφορες τιμές φάσης  $\varphi$  του πεδίου  $\omega/2\omega$ . Στο σχήμα 3.8 δίνονται οι παράμετροι ασυμμετρίας  $\beta$  για τα κανάλια των θραυσμάτων  $N^+$ ,  $N^{2+}$ ,  $N^{3+}$ . Σε κάθε γράφημα έχει συμπεριληφθεί και η καμπύλη ασυμμετρίας  $\beta$  του  $C^+$  που προκύπτει από την διάσπαση του CO το οποίο ενυπάρχει στο χώρο αλληλεπίδρασης και χρησιμοποιήθηκε για την βαθμονόμηση της φάσης  $\varphi$ . Δίνεται επίσης το ολοκλήρωμα της κορυφής του πατρικού ιόντος  $N_2^+$  σαν συνάρτηση της φάσης  $\varphi$ . Σημειώνεται ότι για την καταγραφή του σήματος του πατρικού ιόντος η ένταση του πεδίου  $\omega/2\omega$  παρέμεινε η ίδια, η πίεση όμως στον θάλαμο αλληλεπίδρασης του ToF μειώθηκε σημαντικά, έτσι ώστε να μην υπάρχει κορεσμός του σήματος.

Μία πρώτη παρατήρηση κοιτώντας τα γραφήματα του σχήματος 3.8 είναι ότι τα συμμετρικά κανάλια  $N^+(1, 1)$ ,  $N^{2+}(2, 2)$  και  $N^{3+}(3, 3)$  δεν παρουσιάζουν ασυμμετρίες ως προς την φάση  $\varphi$ . Το γεγονός αυτό δικαιολογεί και την ταυτοποίηση του καναλιού  $N^{3+}(3, 3)$  ως συμμετρικό κανάλι.

Επιπλέον, είναι φανερό ότι το πατρικό ιόν  $N_2^+$  παρουσιάζει ταλαντωτική συμπεριφορά με συχνότητα διπλάσια (έστω  $2\omega$ ) αυτής των θραυσμάτων (έστω  $\omega$ ). Στο κεφάλαιο της θεωρίας έγινε κατανοητό ότι τα διάφορα μοριακά θραύσματα ακολουθούν την κατεύθυνση του πεδίου  $\omega/2\omega$ . Εύλογα λοιπόν μπορούμε να αντιστοιχίσουμε την συχνότητα  $\omega$  με την συχνότητα αλλαγής της κατεύθυνσης του πεδίου  $\omega/2\omega$ . Συνεπάγεται επομένως, ότι η συχνότητα  $2\omega$  σχετίζεται με την συχνότητα εμφάνισης μέγιστου πλάτους του ηλεκτρικού πεδίου. Έχοντας αυτό υπόψιν μπορούμε να κατανοήσουμε την εμφάνιση συχνότητας  $2\omega$  στο ολοκληρωμένο σήμα του  $N_2^+$ . Το πατρικό ιόν σύμφωνα με τα μοντέλα ιονισμού MO-SFA και MO-ADK παρουσιάζει ρυθμό ιονισμού ανάλογο του εκθετικού της τετραγωνικής ρίζας της τρίτης δύναμης της έντασης ( $\sim e^{I^{3/2}}$ , εξίσωση 1.26). Δεδομένου ότι η ένταση  $I$  είναι ανάλογη του τετραγώνου του πεδίου  $E$  ( $I \propto E^2$ ), συμπεραίνουμε ότι ο ιονισμός θα είναι αποδοτικότερος όταν το πεδίο  $\omega/2\omega$  έχει μέγιστο πλάτος, επομένως για τις ακραίες τιμές  $\varphi = 0, \varphi = \pi$ . Αυτό αποτυπώνεται στα πειραματικά δεδομένα ως ταλάντωση με συχνότητα  $2\omega$  [3].

Από τις καμπύλες ασυμμετρίας  $\beta$  των ιοντικών θραυσμάτων, διαπιστώνεται ότι τα διάφορα κανάλια παρουσιάζουν διαφορές φάσης  $\Delta\varphi$  ως προς τον  $C^+$  βάσει του οποίου έχει γίνει η βαθμονόμηση φάσης. Οι διαφορές φάσης  $\Delta\varphi$  των διαφόρων καναλιών συνοφίζονται στον



Σχήμα 3.8: Οι καμπύλες ασυμετρίας  $\beta$  των διαφόρων καναλιών των θραυσμάτων (α)  $N^+$ , (β)  $N^{2+}$  και (γ)  $N^{3+}$ . (δ) Οι καμπύλες ασυμετρίας  $\beta$  των καναλιών  $N^+(1, 2)$ ,  $N^{2+}(2, 1)$  είναι εκτός φάσης κατά  $\pi$ . Τα πειραματικά δεδομένα αναπαριστώνται με σημεία, ενώ οι κόκκινες συμπαγείς γραμμές είναι προσαρμογή με ημιτονοειδή συνάρτηση ( $f(x) = A\sin(x - x_c) + bg$ ).

πίνακα 3.4.

Στον πίνακα 3.4 είναι φανερό ότι τη μικρότερη διαφορά φάσης την έχει το κανάλι  $N^+(1, 0)$

κανάλι ( $n, p$ )	$\Delta\varphi[^\circ]$	$[P^{n+}]$
$C^+(1,0)$	0	1+
$N^+(1,0)$	13.5	1+
$N^+(1,2)$	-58	3+
$N^+(2,0)$	100	2+
$N^{2+}(2,1)$	125	3+
$N^{3+}(3,2)$	156	5+

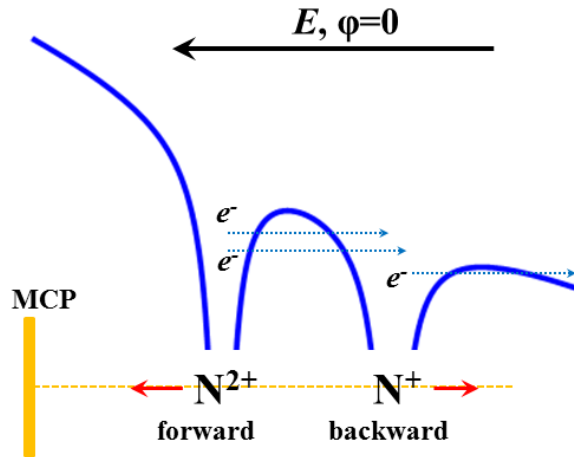
Πίνακας 3.4: Οι διαφορές φάσης  $\Delta\varphi$  των ασύμμετρων καναλιών των θραυσμάτων  $N^+, N^{2+}, N^{3+}$  του μοριακού αζώτου ως προς τον  $C^+$ , μετά από ακτινοβόληση με ασύμμετρο πεδίο  $\omega/2\omega$  έντασης  $I_{tot} \approx 6 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2$ .

το οποίο προέρχεται από το απλά φορτισμένο πατρικό ιόν. Οι καταγραφόμενες διαφορές φάσεων, όπως σχολιάστηκε και στην ενότητα 3.1 πιθανότατα σχετίζονται με τον μηχανισμό ιονισμού του πατρικού ιόντος. Καθώς οι διαδικασίες πολλαπλού ιονισμού δεν είναι απολύτως σαφείς, το μόνο συμπέρασμα το οποίο μπορεί να υποστηριχτεί από την πειραματική παρατήρησή των  $\Delta\varphi$ , είναι ότι ενέχονται μηχανισμοί οι οποίοι έχουν βέλτιστη απόδοση για διαφορετική τιμή της φάσης  $\varphi$ .

Αξίζει εδώ να σχολιαστεί ότι τα κανάλια  $N^+(1, 2)$ ,  $N^{2+}(2, 1)$  που όπως αναφέρθηκε στην ενότητα της ταυτοποίησης αναφέρονται στους δύο πιθανούς προσανατολισμούς του ίδιου καναλιού διάσπασης, και έχουν καμπύλες ασυμμετρίας  $\beta$  που είναι εκτός φάσης κατά  $\pi$  μεταξύ τους <sup>1</sup>.

Τέλος, διαπιστώνεται ότι όταν  $\varphi = 0$ , ανάμεσα στα δύο κανάλια  $N^+(1, 2)$ ,  $N^{2+}(2, 1)$ , πιο αποδοτικό είναι το κανάλι  $N^{2+}(2, 1)$ , εφόσον αυτό λαμβάνει την μέγιστη τιμή στην καμπύλη  $\beta$ . Αυτό σημαίνει ότι κατά τον ιονισμό μέσω του φαινομένου σήραγγας, τα ηλεκτρόνια εξέρχονται στο συνεχές κυρίως μέσω του εσωτερικού φράγματος δυναμικού του διατομικού μορίου (σχήμα 3.9) αφήνοντας το άτομο που βρίσκεται στην κατεύθυνση του πεδίου με μεγαλύτερο θετικό φορτίο. Μετά την διάσπαση του πατρικού μορίου, τα θραύσματα μεγαλύτερης πολλαπλότητας θα πάρουν την μέγιστη τιμή τους στην καμπύλη  $\beta$  όταν το  $\varphi = 0$  (και αντίστροφα για το  $\varphi = \pi$ ). Η ίδια συμπεριφορά παρατηρείται και σε όλα τα ασύμμετρα κανάλια των θραυσμάτων  $N^{2+}$  και  $N^{3+}$  στα οποία το ατομικό άζωτο μεγαλύτερης πολλαπλότητας κάθε καναλιού λαμβάνει την μέγιστη τιμή του για  $\varphi \simeq 0$ . Αυτή η πειραματική παρατήρηση είναι σε συμφωνία με τις προβλέψεις του μοντέλου MO-ADK και MO-SFA [11],[13]. Να σημειωθεί εδώ ότι οι Betsch *et al.* [3] σε μελέτη του  $N_2$  με ασύμμετρο πεδίο  $\omega/2\omega$  χρονικής διάρκειας 45 fs και ολικών εντάσεων που κυμαίνονταν στο εύρος  $10^{14} - 10^{15} \text{ W/cm}^2$  κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι ανάμεσα στα κανάλια  $N^{2+}(2, 1)$  και  $N^{2+}(1, 2)$  πιο αποδοτικό είναι στο δεύτερο. Αυτή η ασυμφωνία οφείλεται πιθανώς στην εσφαλμένη, από μεριά τους, βαθμονόμηση της φάσης  $\varphi$  του πεδίου  $\omega/2\omega$  [47].

<sup>1</sup> Στο ίδιο συμπέρασμα καταλήγουμε και από τις τιμές του πίνακα 3.4, καθώς η μεταξύ τους διαφορά φάσης, έστω  $\Delta\theta$ , κατά απόλυτη τιμή είναι  $|\Delta\theta| \sim 180^\circ$



Σχήμα 3.9: Γραφική αναπαράσταση του ιονισμού μέσω φαινομένου σήραγγας για το μοριακό άζωτο για την περίπτωση  $\varphi = 0$ . Τα ηλεκτρόνια εξέρχονται στο συνεχές κυρίως μέσω του εσωτερικού φράγματος δυναμικού αφήνοντας έτσι το άζωτο που βρίσκεται στην κατεύθυνση του πεδίου με μεγαλύτερο θετικό φορτίο. Μετά την διάσπαση αναμένεται επομένως, το θραύσμα με την μεγαλύτερη πολλαπλότητα φορτίου να έχει μέγιστη τιμή στην καμπύλη ασυμμετρίας  $\beta$ .

### 3.3 Νιτρώδες οξείδιο $N_2O$

Το νιτρώδες οξείδιο (ή αλλιώς υποοξείδιο του αζώτου) είναι ένα τριατομικό, γραμμικό και ασύμμετρο μόριο [83],[84] που κατά τον συμβολισμό Lewis περιγράφεται ως:  $N \equiv N - O$ . Δεδομένου ότι είναι ένα ετεροπυρηνικό μόριο με μη-συμμετρικό HOMO, ο μηχανισμός αλληλεπίδρασης με πεδίο  $\omega/2\omega$  αναμένεται να είναι αντίστοιχος με αυτό του μονοξειδίου του άνθρακα.

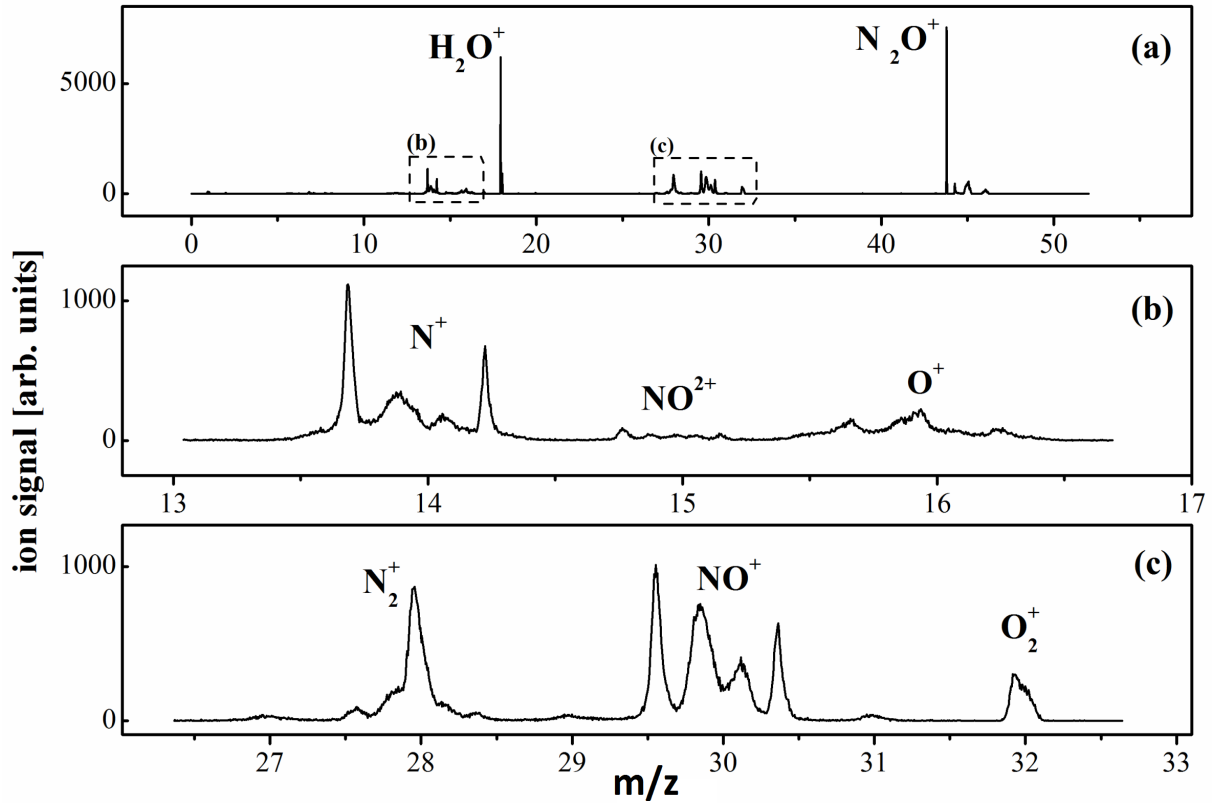
Στο σχήμα 3.10 δίνεται το φάσμα μάζας του  $N_2O$ , όπως καταγράφεται υπό ακτινοβόληση με πεδίο  $\omega/2\omega$  έντασης  $I \sim 1.4 \cdot 10^{15} \text{ W/cm}^2$ ,  $\gamma \sim 0.65$  καθώς και μεγεθυμένα τμήματά του, όπου φαίνονται αναλυτικότερα οι κορυφές των θραυσμάτων.

Στο φάσμα μάζας ανιχνεύονται επίσης κορυφές που αντιστοιχούν σε ιόντα προερχόμενα από  $N_2, O_2$  και  $H_2O$  και οφείλονται στην πίεση υποβάθρου στον θάλαμο κενού του ToF. Στην μελέτη του μορίου  $N_2O$  οι κορυφές αυτές και ιδίως οι  $N_2, O_2$ , αποτελούν ένα σημαντικό πρόβλημα. Τα θραύσματα του υπό μελέτη δείγματος δύναται να είναι  $N_2^+, O_2^+, N^+$  και επομένως η ύπαρξη ατμοσφαιρικού αέρα που οδηγεί σε ίδια ιόντα μπορεί να δυσκολέψει την παρατήρησή των θραυσμάτων που προέρχονται καθαρά από το  $N_2O$ .

Παρόλα αυτά, όπως φαίνεται και στο σχήμα 3.10 οι κορυφές  $N_2^+, O_2^+$  σε σχέση με το πατρικό ιόν  $N_2O^+$  είναι πολύ μικρότερες, οπότε κατ'αντιστοιχία τα ιόντα που οφείλονται στην πίεση υποβάθρου αναμένεται να είναι σχεδόν αμελητέα. Ένας άλλος τρόπος ταυτοποίησης των θραυσμάτων του πατρικού ιόντος είναι η αρχή διατήρησης της ενέργειας. Υπολογίζοντας την KER είναι δυνατόν να διακριθούν οι κορυφές που προέρχονται από το  $N_2O$ .

Μια πρώτη παρατήρηση είναι ότι στο διπλά φορτισμένο πατρικό ιόν που διασπάται σε:





Σχήμα 3.10: Το φάσμα μάζας του  $N_2O$  μετά από ακτινοβόληση με πεδίο  $\omega/2\omega$  έντασης  $I \sim 1.4 \cdot 10^{15} \text{ W/cm}^2$ .

και



διαπιστώνεται ότι κυριαρχεί το πρώτο κανάλι (εξίσωση 3.3). Αυτό είναι εκ πρώτης όψεως παράδοξο, δεδομένου ότι σύμφωνα με τον κατά Lewis τύπο του μορίου θα ήταν αναμενόμενο να σπάει πιο αποδοτικά ο δεσμός μεταξύ του κεντρικού αζώτου και του οξυγόνου. Παρόλα αυτά το μόριο  $N_2O$  παρουσιάζει την ιδιότητα του μεσομερισμού, δηλαδή στην θεμελιώδη κατάστασή του ένα ηλεκτρόνιο κινείται ανάμεσα στα τρία άτομα του μορίου και γι'αυτό η σωστότερη κατά Lewis γραφή του είναι:  $N \equiv N^+ - O^- \rightarrow ^-N = ^+N - O$ , γεγονός που διαφοροποιεί την τάξη των δεσμών [85],[86]. Επιπλέον, θεωρητικοί υπολογισμοί δείχνουν ότι, το κανάλι διάσπασης της εξίσωσης 3.4 παρουσιάζει στη δυναμική επιφάνεια σαγμαδικό σημείο, το οποίο συνεπάγεται μειούμενη πιθανότητα πραγματοποίησής του [84],[87], [88].

### Ταυτοποίηση καναλιών διάσπασης

Στον πίνακα 3.5 δίνονται οι κινητικές ενέργειες των θραυσμάτων καθώς και οι αντίστοιχες KER για τα κανάλια διάσπασης που εμπλέκουν θραύση του δεσμού ακριανού αζώτου-κεντρικού αζώτου, δηλ.  $N_2O^{(n+p)+} \rightarrow NO^{n+} + N^{p+}$  ( $n, p$ ). Η αντίστοιχη ταυτοποίηση για τα κανάλια που εμπλέκουν την θραύση δεσμού κεντρικού αζώτου-οξυγόνου ( $N_2O^{(n+p)+} \rightarrow N_2^{n+} +$



$O^{p+}$ ) δεν μπορεί να γίνει εύκολα. Ο λόγος είναι ότι, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, τα θραύσματα  $N_2^{n+}$  δεν διακρίνονται εύκολα λόγω της παρουσίας ατμοσφαιρικού μοριακού αζώτου. Αντίστοιχα, τα θραύσματα  $O^{p+}$  έχουν συνεισφορές τόσο από την διάσπαση του ατμοσφαιρικού οξυγόνου και πιθανώς και από αυτή του νερού. Επομένως, η περαιτέρω ανάλυση των κορυφών στο φάσμα μάζας περισσότερο θα μπερδέψει παρά θα ξεδιαλύνει την κατάσταση.

Βάσει των τιμών της ολικά απελευθερούμενης κινητικής ενέργειας (KER, εξίσωση 2.3) έχει γίνει η ταυτοποίηση των καναλιών διάσπασης «δύο σωμάτων» (two body fragmentation) (σχήμα 3.11).

ιοντικό θραύσμα	κανάλι (n, p)	K[eV]	KER[eV]	[P] <sup>(n+p)+</sup>
NO <sup>+</sup>	(1,0)	0.22	0.69	1+
NO <sup>+</sup>	(1,1)	2.10	6.50	2+
NO <sup>+</sup>	(1,2)	3.66	11.5	3+
N <sup>+</sup>	(0,1)	0.50	0.74	1+
N <sup>+</sup>	(1,1)	4.26	6.25	2+
N <sup>+</sup>	(2,1)	7.62	11.8	3+
NO <sup>2+</sup>	(2,0)	0.77	2.43	2+
NO <sup>2+</sup>	(2,1)	3.91	12.3	3+
NO <sup>2+</sup>	(2,2)	7.25	22.8	4+
N <sup>2+</sup>	(0,2)	1.73	2.53	2+
N <sup>2+</sup>	(1,2)	7.48	11.0	3+
N <sup>2+</sup>	(2,2)	12.7	18.6	4+

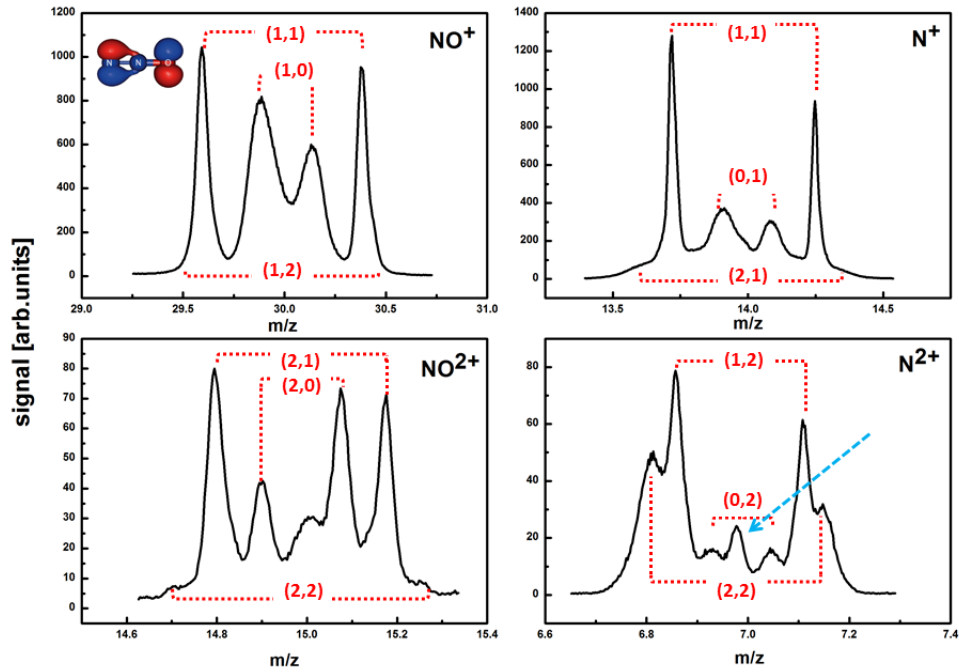
Πίνακας 3.5: Οι κινητικές ενέργειες των θραυσμάτων  $NO^{n+}, N^{p+}$  του μορίου  $N_2O$  μετά από ακτινοβόληση με ασύμμετρο πεδίο  $\omega/2\omega$  έντασης  $I_{tot} \approx 6 \cdot 10^{14}$  W/cm<sup>2</sup>. Οι προκύπτουσες κινητικές ενέργειες είναι σε συμφωνία με αντίστοιχες τις βιβλιογραφίας [89],[90].

Στον πίνακα 3.5 δίνονται και οι πολλαπλότητες φορτίου του πατρικού ιόντος για τα κανάλια (n,p). Διαπιστώνουμε ότι τα κανάλια αυτά (two-body fragmentation), αντιστοιχούν σε πολλαπλότητα φορτίου για το πατρικό ιόν μέχρι και  $[P]^{4+}$ . Υπάρχουν, εντούτοις, ενδείξεις στο φάσμα μάζας που αποδεικνύουν ότι δημιουργούνται και μεγαλύτερες πολλαπλότητες όπως π.χ.  $[P]^{5+}$  και  $[P]^{6+}$ . Αυτό αποδεικνύεται από τα χαρακτηριστικά των φασματικών κορυφών που αντιστοιχούν στο ιόν  $N^{2+}$  (σχήμα 3.11)<sup>2</sup>. Η κεντρική συνιστώσα προδήλως αντιστοιχεί σε KER=0 (σημειώνεται με μπλε βέλος). Η μελέτη του υποκατεστημένου νιτρώδους οξειδίου ( $^{15}N^{14}NO$ ) που παρουσιάζεται σε επόμενη ενότητα, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι τα ιόντα που συγκροτούν αυτή την κορυφή προέρχονται από το κεντρικό άζωτο του μορίου. Μάλιστα είναι προϊόντα καναλιού διάσπασης τριών σωμάτων (three body dissociation channel) εφόσον για την δημιουργία τους απαιτείται θραύση και των δύο δεσμών του μορίου. Η πολλαπλότητα του φορτίου του πατρικού ιόντος που σπάει σε τρία θραύσματα θα πρέπει να είναι  $(n + p) \geq 4+$ .

### Καμπύλες ασυμμετρίας $\beta$

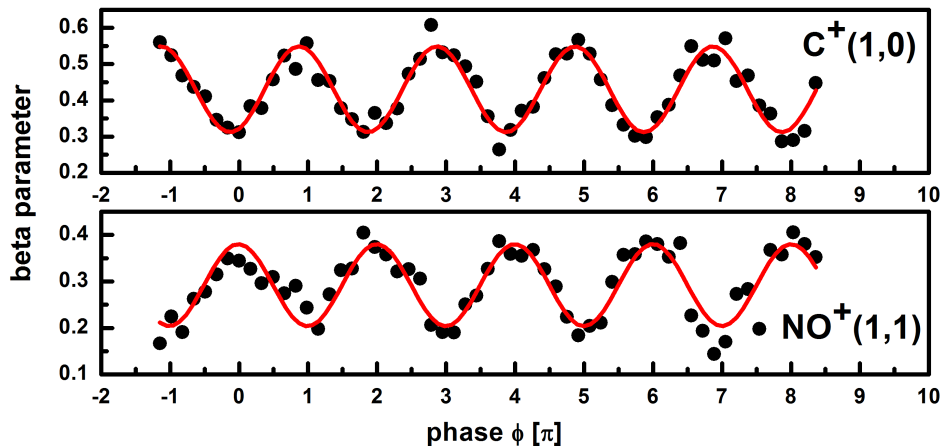
Κατά την αλληλεπίδραση του  $N_2O$  με το ασύμμετρο πεδίο  $\omega/2\omega$  καταγράφηκαν ασυμμετρικές σε όλα τα κανάλια διάσπασης. Για την βαθμονόμηση της φάσης πραγματοποιήθηκε

<sup>2</sup>η περίπτωση να προέρχεται το ιόν αυτό από το μοριακό άζωτο της πίεσης υποβάθρου απορρίπτεται, διότι στο καταγεγραμμένο φάσμα μάζας της πίεσης υποβάθρου δεν παρουσιάζεται



Σχήμα 3.11: Τα κανάλια διάσπασης  $(n,p)$  ( $N_2O^{(n+p)+} \rightarrow NO^{n+} + N^{p+}$ ) του  $N_2O$  όπως προκύπτουν μέσω της αρχής διατήρησης της ενέργειας (KER). Στο φάσμα μάζας του ιόντος  $N^{2+}$  σημειώνεται με μπλε διακεκομμένο βέλος η φασματική κορυφή που αντιστοιχεί σε ιόν  $N^{2+}$  προερχόμενο από κανάλι διάσπασης τριών σωμάτων.

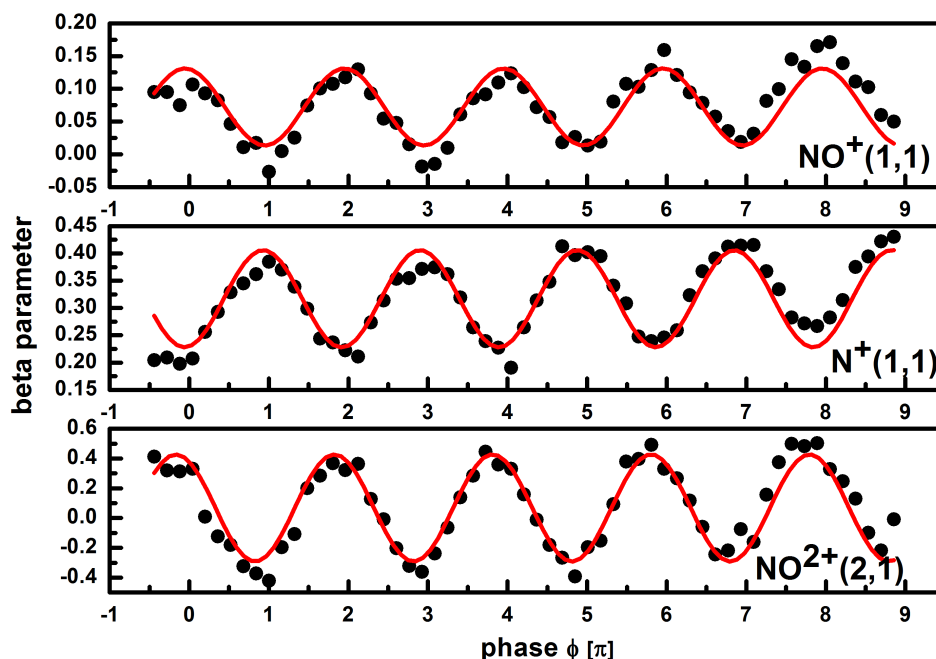
ταυτόχρονη μέτρηση με το μονοξείδιο του άνθρακα. Συγκρίνοντας τις καμπύλες  $\beta$  των θραυσμάτων  $C^+$  και  $NO^+$  (σχήμα 3.12) που προέρχονται από τα απλά φορτισμένα πατρικά ιόντα  $CO^+$  και  $N_2O^+$  αντίστοιχα, είναι φανερό ότι το  $NO^+$  παίρνει την μέγιστη τιμή του για  $\varphi = 0$ .



Σχήμα 3.12: Οι καμπύλες ασυμετρίας των θραυσμάτων  $C^+$  και  $NO^+$  που χρησιμοποιήθηκαν για την βαθμονόμηση της φάσης  $\varphi$ . Τα πειραματικά δεδομένα αναπαριστώνται με σημεία, ενώ οι κόκκινες συμπαγείς γραμμές είναι προσαρμογή με ημιτονοειδή συνάρτηση ( $f(x) = A\sin(x - x_c) + bg$ ).

Το αποτέλεσμα αυτό είναι συμβατό με το μοντέλο ιονισμού MO-ADK και MO-SFA, εφόσον ο ιονισμός του μορίου είναι μέγιστος όταν το μέγιστο της κατανομής του ηλεκτρονικού νέφους είναι στην αντίθετη κατεύθυνση αυτής του πεδίου [91].

Κάποιες ενδεικτικές καμπύλες ασυμμετρίας  $\beta$  για τα θραύσματα  $\text{NO}^+(1,1)$ ,  $\text{N}^+(1,1)$  και  $\text{NO}^{2+}(2,1)$  φαίνονται στο σχήμα 3.13. Είναι προφανές ότι τα θραύσματα  $\text{NO}^+(1,1)$ ,  $\text{N}^+(1,1)$

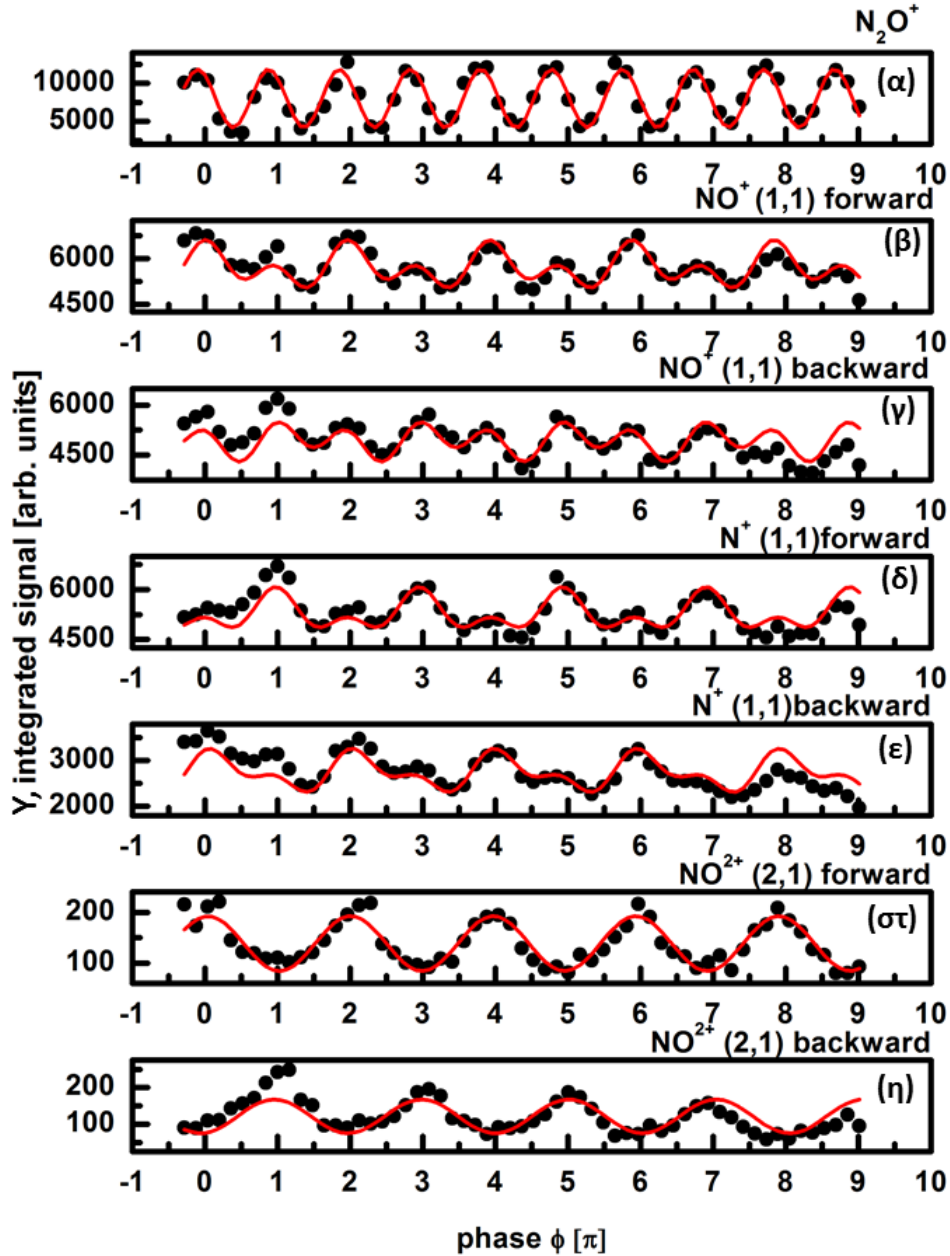


Σχήμα 3.13: Οι καμπύλες ασυμμετρίας των θραυσμάτων  $\text{NO}^+(1,1)$ ,  $\text{N}^+(1,1)$  και  $\text{NO}^{2+}(2,1)$ . Τα πειραματικά δεδομένα αναπαριστώνται με σημεία, ενώ οι κόκκινες συμπαγείς γραμμές είναι προσαρμογή με ημιτονοειδή συνάρτηση ( $f(x) = A\sin(x - x_c) + bg$ ).

είναι εκτός φάσης μεταξύ τους, όπως ήταν αναμενόμενο, δεδομένου ότι είναι προϊόντα του ίδιου καναλιού διάσπασης (εξίσωση 3.3). Επιπλέον το θραύσμα  $\text{NO}^{2+}(2,1)$  είναι σε φάση με το  $\text{NO}^+(1,1)$ . Παρότι επομένως, έχουν διαφορετική πρόδρομη κατάσταση (precursor state), τα  $[\text{P}]^{2+}$  και  $[\text{P}]^{3+}$  αντίστοιχα, παρουσιάζουν την ίδια συμπεριφορά ως προς την φάση  $\varphi$ , γεγονός που αποδεικνύει ότι το φαινόμενο του επιλεκτικού ιονισμού προσανατολισμένων μορίων είναι το κυρίαρχο φαινόμενο στα πρώτα στάδια του ιονισμού.

Με τον τρόπο αυτό, οι καμπύλες ασυμμετρίας  $\beta$  αναδεικνύονται ως ένα πολύ χρήσιμο πειραματικό εργαλείο που μπορεί να δώσει πολλές πληροφορίες για την διαδικασία ιονισμού και τον τρόπο επιλογής των μορίων στα πρώτα στάδια του ιονισμού. Επειδή όμως προκύπτει ως διαίρεση μεταξύ δύο σημάτων (εξίσωση 2.4) είναι επίσης πιθανόν να αποκρύψει πληροφορία. Για τον λόγο αυτό αποφασίσαμε να μελετήσουμε επίσης την εξάρτηση από την φάση  $\varphi$  και του ολοκληρώματος του σήματος των φασματικών κορυφών  $Y_{f,b}$ . Πράγματι η επιλογή αυτή φαίνεται να δικαιώνεται στην περίπτωση του μορίου  $\text{N}_2\text{O}$ .

Στο σχήμα 3.14 φαίνεται το ολοκληρωμένο σήμα για τις κορυφές forward/backward των θραυσμάτων  $\text{NO}^+(1,1)$ ,  $\text{N}^+(1,1)$  και  $\text{NO}^{2+}(2,1)$ . Τα θραύσματα  $\text{NO}^+(1,1)$ ,  $\text{N}^+(1,1)$ , προϊόντα του ίδιου καναλιού, παρουσιάζουν ιδιαίτερη εξάρτηση από την φάση  $\varphi$ . Συγκεκριμένα παρατηρούνται δύο συνεισφορές, μία ισχυρή με συχνότητα  $\omega$  και μία ασθενέστερη με συ-



Σχήμα 3.14: Το ολοκλήρωμα του σήματος (α) του απλά φορτισμένου πατρικού μορίου στην ένταση  $I \simeq 2 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2$ , έτσι ώστε το σήμα ιονισμού του να μην είναι κορεσμένο, και (β)-(η) των θραυσμάτων  $\text{NO}^+(1,1)$ ,  $\text{N}^+(1,1)$  και  $\text{NO}^{2+}(2,1)$  στην ένταση  $I \simeq 1.4 \cdot 10^{15} \text{ W/cm}^2$ . Με μαύρους κύκλους σημειώνονται τα πειραματικά σημεία ενώ με κόκκινες γραμμές οι προσαρμογές (fitting) με ημιτονοειδή συνάρτηση ( $f(x) = A\sin(x + x_c) + bg$ ) στα γραφήματα (α), (στ) και (η). Στα γραφήματα (β)-(ε) η προσαρμογή έγινε κάνοντας χρήση συνάρτησης που είναι το άθροισμα ημιτόνων με λόγω συχνότητας 2 ( $f(x) = A\sin(x + x_{c1}) + B\sin(2x + x_{c2}) + bg$ ).

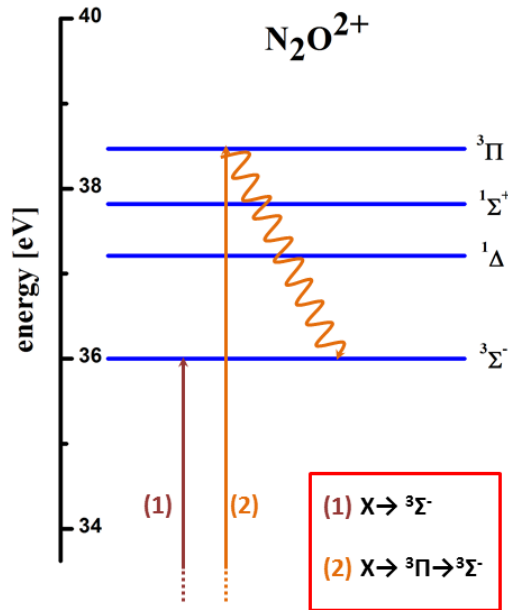
χνότητα  $2\omega$ . Αυτή η ιδιαίτερη εξάρτηση δεν παρατηρείται για κανένα άλλο θραύσμα, οπότε μπορούμε με ευκολία να απορρίψουμε το ενδεχόμενο να είναι πειραματικό σφάλμα. Η εν λόγω

εξάρτηση  $2\omega$  δεν παρατηρείται («αποκρύπτεται») στην καμπύλη ασυμμετρίας  $\beta$ . Η κυρίαρχη συνεισφορά με συχνότητα  $\omega$  είναι αυτή που καταγράφεται για όλα τα μοριακά θραύσματα και ακολουθεί την κατεύθυνση του πεδίου  $\omega/2\omega$ . Η διπλάσια συχνότητα  $2\omega$  που εμφανίζεται στα σήματα αυτά δεν είναι τόσο απλή στην κατανόησή της. Όπως σχολιάστηκε στην ενότητα 3.2 για το μοριακό άζωτο, η εμφάνιση διπλάσιας συχνότητας αποδίδεται σε μηχανισμό που εξαρτάται από την εμφάνιση μέγιστου πλάτους στο πεδίο  $\omega/2\omega$  (ενότητα 1.5.3). Όπως και στην περίπτωση του πατρικού ιόντος του μοριακού αζώτου  $N_2^+$ , έτσι για το πατρικό ιόν του νιτρώδους οξειδίου  $N_2O^+$  το ολοκληρωμένο σήμα παρουσιάζει εξάρτηση  $2\omega$  ως προς την φάση  $\varphi$ . Η ερμηνεία αποδίδεται και σε αυτή την περίπτωση στην εξάρτηση του ρυθμού ιονισμού από την ένταση. Η ίδια ερμηνεία δεν μπορεί να δοθεί και για την εμφάνιση συχνότητας  $2\omega$  στο σήμα των  $NO^+(1,1)$ ,  $N^+(1,1)$ , εφόσον αυτά είναι μοριακά θραύσματα με μη-μηδενική KER.

Το μόνο συμπέρασμα στο οποίο μπορούμε να καταλήξουμε προκειμένου να ερμηνεύσουμε την ταυτόχρονη εξάρτηση  $\omega$  και  $2\omega$  του σήματος των  $NO^+(1,1)$ ,  $N^+(1,1)$  είναι ότι υπάρχουν δύο διαφορετικοί μηχανισμοί που οδηγούν σε θραύσματα ίδιας κινητικής ενέργειας και λόγου  $m/z$ . Πράγματι, σε αυτό το συμπέρασμα κατέληξαν και οι Alagia *et. al* [92] μελετώντας τον διπλό ιονισμό και την διάσπαση του  $N_2O$  με ακτινοβολία συχρότρου στην ενεργειακή περιοχή 28 – 40 eV. Συγκεκριμένα συμπεράναν ότι υπάρχουν δύο μηχανισμοί για την δημιουργία  $NO^+$ ,  $N^+$  από το διπλά φορτισμένο πατρικό ιόν. Σχηματικά οι δύο αυτοί μηχανισμοί αποδίδονται στο σχήμα 3.15 όπου απεικονίζεται το ενεργειακό διάγραμμα για το διπλά φορτισμένο πατρικό ιόν με τις αντίστοιχες διασπαστικές καταστάσεις. Ο πρώτος μηχανισμός (1) είναι η απευθείας διέγερση από την θεμελιώδη κατάσταση (X) του ουδετέρου μορίου στην διασπαστική θεμελιώδη κατάσταση του διπλά φορτισμένου πατρικού ιόντος ( $^3\Sigma^-$ ). Ο δεύτερος μηχανισμός (2) εμπλέκει την μεταστατή κατάσταση του διπλά φορτισμένου πατρικού ιόντος ( $^3\Pi$ ) με χρόνο ζωής  $\sim 400$  ps [93],[94],[95],[96],[97]. Το μόριο από την κατάσταση αυτή αποδιεγείρεται μη-ακτινοβολιακά προς την θεμελιώδη κατάσταση του διπλά φορτισμένου πατρικού ιόντος ( $^3\Sigma^-$ ) όπου και τελικά διασπάται. Οι δύο μηχανισμοί επομένως οδηγούν σε ίδια θραύσματα και μάλιστα με ίδια KER. Παρόλα αυτά, ο μηχανισμός (2) είναι πολύ πιο αργός σε σχέση με τον (1).

Τα θραύσματα  $NO^+$  και  $N^+$  που προκύπτουν μέσω του μηχανισμού (1) εύλογα μπορούμε να συμπεράνουμε ότι θα παρουσιάζουν εξάρτηση από την φάση  $\varphi$  συχνότητας  $\omega$ . Εφόσον πρόκειται για ένα γρήγορο κανάλι διάσπασης, το πατρικό ιόν από το οποίο προέρχονται, δεν έχει προλάβει να περιστραφεί (η περίοδος περιστροφής του  $N_2O$  είναι περίπου  $\sim 40$  ps [; ]) πριν το μόριο διασπαστεί. Οπότε τα ιοντικά θραύσματα θα προκύψουν με κατευθυντικότητα η οποία οφείλεται στον επιλεκτικό αρχικό ιονισμό προσανατολισμένων μορίων.

Ο μηχανισμός (2) είναι πολύ πιο αργός. Όσα μόρια διεγερθούν στην κατάσταση  $^3\Pi$ , παρότι έχουν, αμέσως μετά την διέγερσή τους, συγκεκριμένη κατεύθυνση ως απόρροια του επιλεκτικού ιονισμού, λόγω του μεγάλου χρόνου ζωής τους, περιστρέφονται ελεύθερα στο χώρο πριν οδηγηθούν σε διάσπαση. Συνεπάγεται επομένως, ότι τα προϊόντα αυτού του καναλιού δεν θα έχουν καμιά κατευθυντικότητα. Παρόλα αυτά, αναμένεται τα μοριακά θραύσματα να παρουσιάζουν εξάρτηση από την φάση  $\varphi$  με συχνότητα  $2\omega$ . Η συχνότητα αυτή δεν έχει σχέση με την κατευθυντικότητα των θραυσμάτων, αλλά με την εξάρτηση του διπλά φορτισμένου πατρικού ιόντος από την ένταση του πεδίου. Με άλλα λόγια, επειδή το μετασταθές  $N_2O^{2+}$  παράγεται αποδοτικότερα για  $\varphi = 0, \varphi = \pi$ , τα μοριακά θραύσματα  $NO^+$  και  $N^+$  αυτού του καναλιού παράγονται επίσης σε αφθονία για τις ακραίες αυτές τιμές φάσης.

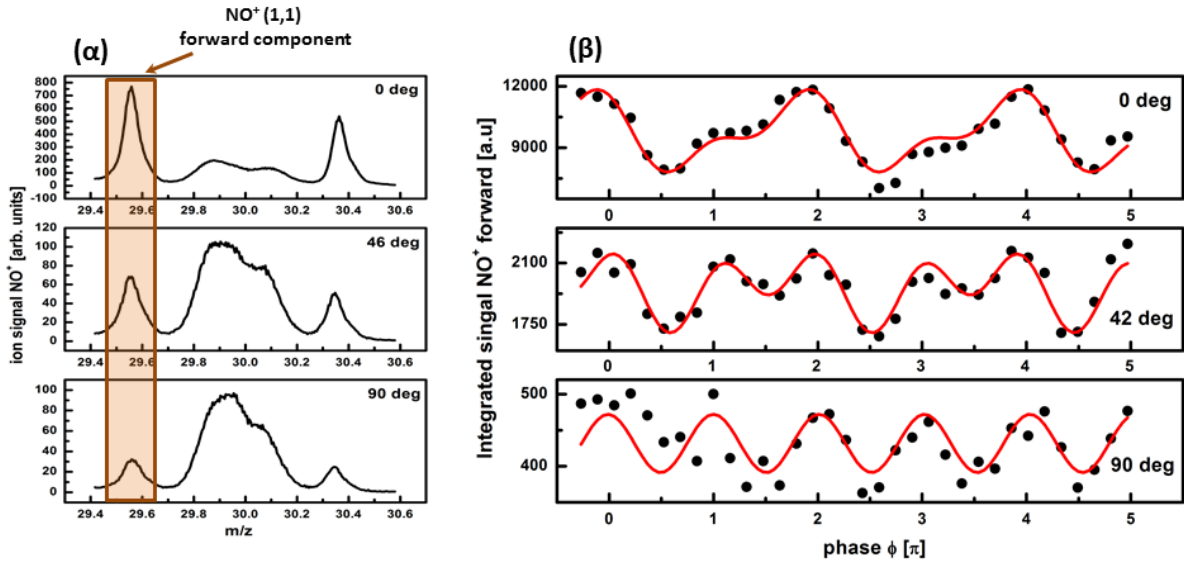


Σχήμα 3.15: Οι ενεργειακές στάθμες για το διπλά φορτισμένο πατρικό ιόν. Οι μηχανισμοί (1) και (2) οδηγούν σε θραύσματα  $NO^+$  και  $N^+$  με ίδια KER.

Εάν η ανωτέρω προσέγγιση είναι σωστή, οι γωνιακές κατανομές των θραυσμάτων  $NO^+$  και  $N^+$  θα παρουσιάζουν ομοίως συνεισφορές τόσο από το γρήγορο όσο και από το αργό κανάλι. Ο μηχανισμός (1), εφόσον είναι γρήγορος, αναμένεται να παρουσιάζει ανισότροπη κατανομή, ενώ ο μηχανισμός (2) ιστροπική. Η γεωμετρία του συστήματος ανίχνευσης ToF δίνει την δυνατότητα διάκρισης των δύο μηχανισμών. Στην περίπτωση που η πόλωση του πεδίου  $\omega/2\omega$  είναι παράλληλη στον άξονα του ToF, τα θραύσματα του μηχανισμού (1) και μέρος αυτών μέσω του μηχανισμού (2) θα φτάνουν στον ανιχνευτή. Όταν όμως η πόλωση του πεδίου είναι κάθετη στον άξονα του ToF, τα θραύσματα του μηχανισμού (1) εκπέμπονται σε διεύθυνση κάθετη στον άξονα του ToF και δεν ανιχνεύονται. Αντίθετα μέρος των θραυσμάτων που προκύπτουν μέσω του μηχανισμού (2), ακριβώς γιατί παρουσιάζουν ιστροπική κατανομή, θα φτάσουν στον ανιχνευτή.

Στο σχήμα 3.16(α) παρουσιάζεται το φάσμα μάζας του  $NO^+$  για τρεις γωνίες στροφής του επιπέδου πόλωσης του πεδίου  $\omega/2\omega$  ως προς τον άξονα του ToF. Καθώς η πόλωση του πεδίου  $\omega/2\omega$  στρέφεται από  $0^\circ$  σε  $46^\circ$  είναι φανερό ότι το καταγραφόμενο σήμα του καναλιού  $NO^+(1,1)$  μειώνεται σημαντικά [89],[98]. Όπως φαίνεται και από την κλίμακα ήδη στις  $46^\circ$  το σήμα του καναλιού είναι το  $\sim 0.05$  του αρχικού. Αυτό είναι ενδεικτικό της κατευθυντικότητας του μηχανισμού (1) και επιβεβαιώνει ότι πρόκειται για ένα γρήγορο κανάλι διάσπασης. Στην περίπτωση κάθετης πόλωσης ( $90^\circ$ ) το σήμα είναι μη-μηδενικό. Το καταγραφόμενο αυτό σήμα είναι ένα μέρος της ιστροπικής συνιστώσας του καναλιού διάσπασης  $NO^+(1,1)$ , που έρχεται από το μετασταθές (μηχανισμός (2)).

Κρατώντας σταθερό το επίπεδο πόλωσης του πεδίου  $\omega/2\omega$  σε γωνίες  $0^\circ, 42^\circ, 90^\circ$  κατεγράφησαν τα φάσματα μάζας για διάφορες τιμές τις γωνίας  $\varphi$ . Στο σχήμα 3.16(β) φαίνεται το ολοκλήρωμα της κορυφής της forward συνιστώσας του  $NO^+(1,1)$ . Το διάγραμμα αυτό,



Σχήμα 3.16: (α) Το φάσμα μάζας του μοριακού θραύσματος  $\text{NO}^+$  για τρεις γωνίες στροφής του επιπέδου πόλωσης ως προς τον άξονα του ToF. (β) Το ολοκλήρωμα του σήματος της forward συνιστώσας του  $\text{NO}^+$ , το οποίο σημειώνεται και στο φάσμα μάζα με το ορθογώνιο παραλληλόγραμμο, ως συνάρτηση της γωνίας  $\varphi$  του πεδίου  $\omega/2\omega$ , για τρεις σταθερές γωνίες στροφής  $0^\circ$ ,  $42^\circ$ ,  $90^\circ$  του επιπέδου πόλωσης ως προς τον άξονα του ToF. Τα πειραματικά δεδομένα αναπαριστώνται με σημεία ενώ οι κόκκινες συμπαγείς γραμμές είναι προσαρμογή συνάρτησης που είναι το άθροισμα ημιτόνων με λόγω συχνοτήτων 2 ( $f(x) = A\sin(x + x_{c1}) + B\sin(2x + x_{c2}) + bg$ ).

έρχεται ως επιβεβαίωση του σεναρίου των μηχανισμών (1) και (2) στην παραγωγή των θραυσμάτων  $\text{NO}^+(1,1)$  και  $\text{N}^+(1,1)$ . Στην περίπτωση παράλληλης πόλωσης ως προς τον άξονα του ToF ( $0^\circ$ ) προκύπτει το χαρακτηριστικό σήμα που παρουσιάζει δύο συχνότητες  $\omega$  και  $2\omega$ . Για την περίπτωση που το επίπεδο πόλωσης είναι στραμμένο κατά  $42^\circ$ , είναι φανερό ότι η συνεισφορά με συχνότητα  $\omega$  έχει μειωθεί. Σε συνδυασμό με το σχήμα 3.16(α) αυτό είναι λογικό, εφόσον σε αυτή την γωνία πόλωσης τα θραύσματα  $\text{NO}^+$  που παράγονται μέσω του μηχανισμού (1) δεν συναντούν τον ανιχνευτή και τελικά δεν καταγράφονται. Στην περίπτωση κάθετης πόλωσης ( $90^\circ$ ) στην οποία πρακτικά μόνο θραύσματα  $\text{NO}^+$  μέσω του μηχανισμού (2) φθάνουν στον ανιχνευτή, είναι φανερό ότι το ιοντικό σήμα με εξάρτηση  $\omega$  είναι μηδενικό και αυτό που καταγράφεται είναι η εξάρτηση  $2\omega$ .

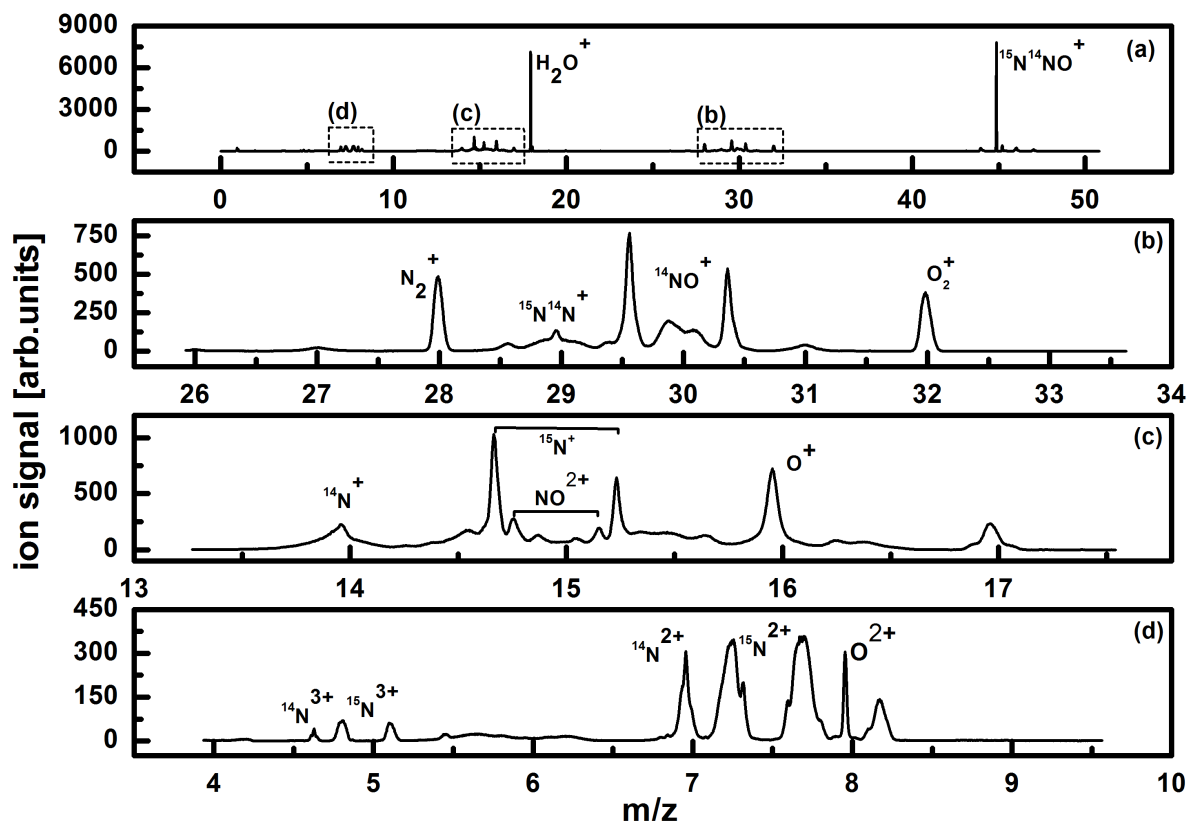
Συμπερασματικά διαπιστώνεται ότι με χρήση ασύμμετρου πεδίου  $\omega/2\omega$  είναι δυνατή η διάκριση δύο καναλιών διάσπασης του  $\text{N}_2\text{O}$  παρότι αυτά οδηγούν σε θραύσματα του ίδιου λόγου  $m/z$  και KER [99]. Κάτι τέτοιο δεν ήταν δυνατό σε τυπικά πειράματα με χρήση ενός συμμετρικού πεδίου laser. Η κατευθυντικότητα-ασυμμετρία του πεδίου  $\omega/2\omega$  δηλ. η επιπλέον πειραματική παράμετρος  $\varphi$  το κάνει δυνατό. Αποδεικνύεται λοιπόν, ότι τα μη-συμμετρικά πεδία laser είναι ένα ισχυρό πειραματικό εργαλείο, ικανό να αναδείξει φαινόμενα μη διακριτά με τις συμβατικές μεθόδους φωτοϊονισμού.

## Υποκατεστημένο Νιτρώδες οξείδιο, $^{15}\text{N}^{14}\text{NO}$

Στην ενότητα 3.3 παρέμειναν αναπάντητα κάποια ερωτήματα σε σχέση με κάποια κανάλια διάσπασης του μορίου  $\text{N}_2\text{O}$ , λόγω της παραμένουσας πίεσης του ατμοσφαιρικού αέρα στο χώρο αλληλεπίδρασης του φασματογράφου μάζας. Ακόμη όμως και αν το εμπόδιο αυτό μπορούσε να παρακαμφθεί, το γεγονός ότι δύο από τα τρία άτομα που συγκροτούν το μόριο  $\text{N}_2\text{O}$  είναι ίδια, κάνει δύσκολη την διάκρισή τους. Υπό αυτές τις συνθήκες είναι δύσκολο να αντληθεί η μέγιστη δυνατή πληροφορία για το υπό μελέτη σύστημα.

Για τους παραπάνω λόγους επιλέχθηκε να μελετηθεί και μια υποκατεστημένη μορφή του  $\text{N}_2\text{O}$  και συγκεκριμένα το  $^{15}\text{N}^{14}\text{NO}$ , στο οποίο το ακριανό άτομο του αζώτου έχει αντικατασταθεί με το ισότοπό του  $^{15}\text{N}$ . Η αντικατάσταση αυτή δίνει την δυνατότητα να διακριθούν θραύσματα προερχόμενα από το υπό μελέτη μόριο από αυτά που προέρχονται από μοριακό άζωτο του υποβάθρου. Επιπλέον είναι σε αυτή την περίπτωση δυνατό να διακριθούν ιόντα αζώτου που προέρχονται από το ακριανό άζωτο σε σχέση με αυτά που έρχονται από το κεντρικό άζωτο του μορίου.

Στο σχήμα 3.17 δίνεται το φάσμα μάζας του  $^{15}\text{N}^{14}\text{NO}$  όπως προκύπτει μετά από ακτινοβόλησή του με πεδίο  $\omega/2\omega$  έντασης  $I \sim 4 \cdot 10^{15} \text{ W/cm}^2$ . Στην τιμή  $m/z = 29$  εμφανίζεται



Σχήμα 3.17: (α) Το φάσμα μάζας του μορίου  $^{15}\text{N}^{14}\text{NO}$  μετά από ακτινοβόληση με πεδίο  $\omega/2\omega$  έντασης  $I \sim 4 \cdot 10^{15} \text{ W/cm}^2$ . (β)-(δ) Μεγεθυμένα τμήματα του φάσματος μάζας.

το θραύσμα  $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^+$  προϊόν του καναλιού διάσπασης:  $^{15}\text{N}^{14}\text{NO}^{2+} \rightarrow ^{15}\text{N}^{14}\text{N}^+ + \text{O}^+$ , που



στην συνήθη μορφή του μορίου δεν μπορούσε να διακριθεί λόγω της ύπαρξης ατμοσφαιρικού μοριακού αζώτου. Στην θέση  $m/z = 15$  εμφανίζονται τα αλληλοεπικαλυπτόμενα σήματα του αχριανού αζώτου  $^{15}\text{N}^+$  και του  $\text{NO}^{2+}$ . Επιπλέον στις θέσεις  $m/z = 14, 7, 4.67$  συγχροτούνται οι κορυφές των ιόντων  $^{14}\text{N}^+, ^{14}\text{N}^{2+}$  και  $^{14}\text{N}^{3+}$  αντίστοιχα. Και τα τρία αυτά ιόντα είναι προϊόντα καναλιών διάσπασης τριών σωμάτων ((three body channels), εφόσον για την δημιουργία τους απαιτείται θραύση και των δύο δεσμών του μορίου. Για την παρατήρηση αυτών των καναλιών διάσπασης απαιτείται μεγαλύτερη ένταση του πεδίου  $\omega/2\omega$  έτσι ώστε το πατρικό μόριο να ιονίζεται σε υψηλές πολλαπλότητες. Για το λόγο αυτό στην μελέτη του υποκατεστημένου νιτρώδους οξειδίου, η ένταση του πεδίου ρυθμίστηκε σε αρκετά μεγαλύτερη τιμή ( $I \sim 4 \cdot 10^{15} \text{ W/cm}^2$ ) σε σχέση με αυτή που χρησιμοποιήθηκε στην περίπτωση του απλού μορίου ( $I \sim 1.4 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2$ ).

### Κανάλια Διάσπασης Δύο Σωμάτων

Εφαρμόζοντας την εξίσωση 2.3, ταυτοποιήθηκαν τα κανάλια διάσπασης δύο σωμάτων (two body channels). Οι αντίστοιχες KER συγκεντρώνονται στον πίνακα 3.6. Ακολουθώντας τον συμβολισμό που εισήχθη στην ενότητα 3.3, τα κανάλια στα οποία ενέχεται η θραύση του δεσμού κεντρικού-αχριανού αζώτου ( $^{15}\text{N}^{14}\text{NO}^{(n+p)+} \rightarrow \text{NO}^{n+} + ^{15}\text{N}^{p+}$ ) συμβολίζονται ως (n,p). Τα κανάλια που εμπλέκουν θραύση του δεσμού κεντρικού αζώτου-οξυγόνου ( $^{15}\text{N}^{14}\text{NO}^{(n+p)+} \rightarrow ^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{n+} + \text{O}^{p+}$ ) ισοδύναμα θα συμβολίζονται ως [n,p].

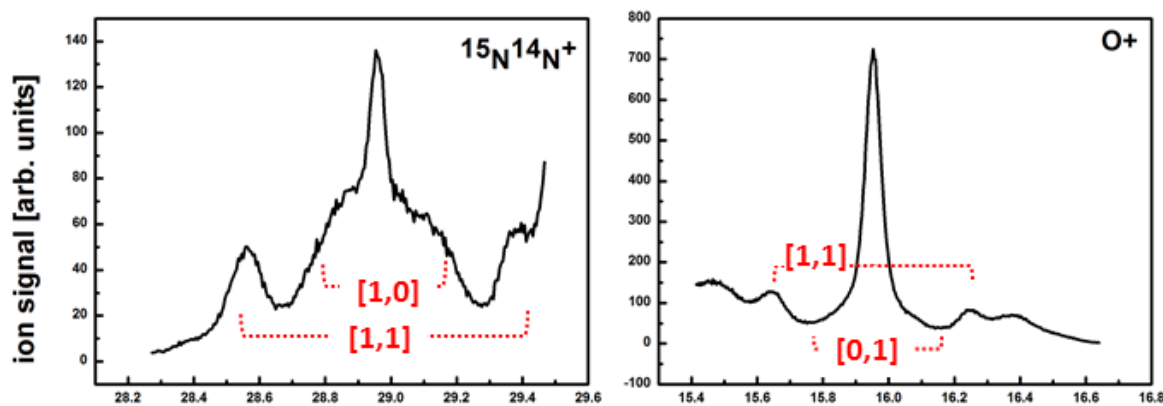
fragment	channel(n,p)	K[eV]	KER[eV]	parent <sup>(n+p)+</sup>
$\text{NO}^+$	(1,0)	0.3	1.0	1+
$\text{NO}^+$	(1,1)	2.3	6.8	2+
$\text{NO}^+$	(1,2)	2.9	8.7	3+
$^{15}\text{N}^+$	(0,1)	0.6	0.9	1+
$^{15}\text{N}^+$	(1,1)	4.4	6.6	2+
$^{15}\text{N}^+$	(2,1)	7.5	11.3	3+
$\text{NO}^{2+}$	(2,0)	-	-	2+
$\text{NO}^{2+}$	(2,1)	4.2	12.6	3+
$\text{NO}^{2+}$	(2,2)	-	-	4+
$^{15}\text{N}^{2+}$	(0,2)	2.1	3.2	2+
$^{15}\text{N}^{2+}$	(1,2)	8.6	12.8	3+
$^{15}\text{N}^{2+}$	(2,2)	13.0	19.4	4+
$^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{2+}$	[1,0]	0.4	1.0	1+
$^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{2+}$	[1,1]	2.2	6.1	2+
$\text{O}^+$	[0,1]	0.4	0.5	1+
$\text{O}^+$	[1,1]	4.1	6.4	2+

Πίνακας 3.6: Οι κινητικές ενέργειες και οι υπολογιζόμενες μέσω αυτών KER των θραυσμάτων  $\text{NO}^{n+}, ^{15}\text{N}^{p+}$  και  $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{n+}, \text{O}^{p+}$  που προκύπτουν μέσω φωτοδιασπάσεων δύο σωμάτων ( $^{15}\text{N}^{14}\text{NO}^{(n+p)+} \rightarrow \text{NO}^{n+} + ^{15}\text{N}^{p+}$  (κανάλι (n,p)) και  $^{15}\text{N}^{14}\text{NO}^{(n+p)+} \rightarrow ^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{n+} + \text{O}^{p+}$  (κανάλι [n,p]) ) αντίστοιχα. Στον πίνακα δίδεται και η πολλαπλότητα φορτίου του πατρικού μορίου για κάθε κανάλι.

Τα κανάλια τύπου (n,p) παρουσιάζουν ελαφρώς μεγαλύτερες KER σε σχέση με αυτές

που καταγράφηκαν στην περίπτωση του απλού μορίου. Η παρατήρηση αυτή δεν έχει να κάνει με την αντικατάσταση του ακριανού αζώτου, αλλά είναι αποτέλεσμα του φαινομένου του «φορτίου χώρου» (space charge), λόγω της μεγαλύτερης έντασης που χρησιμοποιήθηκε στην περίπτωση της μελέτης του υποκατεστημένου μορίου. Αναμένεται επομένως, οι κινητικές ενέργειες που είναι πιο κοντά στην πραγματικότητα να είναι αυτές που υπολογίστηκαν στην περίπτωση του απλού μορίου, για το οποίο το φαινόμενο του «φορτίου χώρου» δεν μετατοπίζει σημαντικά (ή τουλάχιστον το ίδιο σημαντικά) τις κορυφές των θραυσμάτων στο φάσμα μάζας. Παρόλα αυτά, ακόμη και για τις υπερεκτιμημένες KER για το υποκατεστημένο νιτρώδες οξείδιο, προκύπτει η ίδια ταυτοποίηση καναλιών. Από τον πίνακα απουσιάζουν οι τιμές κινητικής ενέργειας για τα κανάλια  $\text{NO}^{2+}(2,0)$  και  $\text{NO}^{2+}(2,2)$ , επειδή οι αντίστοιχες κορυφές δεν διακρίνονται στο φάσμα μάζας λόγω αλληλεπικάλυψης των σημάτων του  $\text{NO}^{2+}$  με το  $^{15}\text{N}^+$  ( $m/z = 15$ ).

Στον πίνακα επίσης δίνονται οι τιμές KER των καναλιών τύπου  $[n,p]$  που δεν διακρίνονταν στην περίπτωση του απλού νιτρώδους οξειδίου. Οι υπολογισμένες KER μας επιτρέπουν να ταυτοποιήσουμε τα κανάλια όπως φαίνεται στο σχήμα 3.18[90].



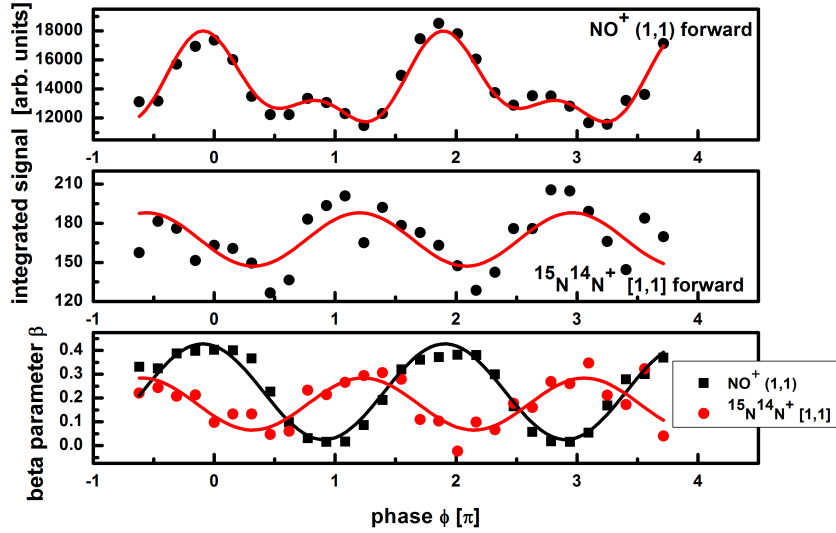
Σχήμα 3.18: Τα κανάλια διάσπασης  $[n,p]$  ( $^{15}\text{N}^{14}\text{NO}^{(n+p)+} \rightarrow ^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{n+} + \text{O}^{p+}$ ) του  $^{15}\text{N}^{14}\text{NO}$  όπως προκύπτουν μέσω της αρχής διατήρησης της ενέργειας (KER).

### Καμπύλες ασυμμετρίας

Η αλληλεπίδραση του υποκατεστημένου νιτρώδους οξειδίου, δεν παρουσιάζει διαφορές σε σχέση με το απλό μόριο, γι'αυτό και δεν θα παρουσιαστούν αναλυτικά εδώ όλα τα κανάλια διάσπασης. Θα επικεντρωθούμε στα κανάλια τα οποία δεν παρατηρούνται εύκολα στην περίπτωση του απλού μορίου, δηλαδή το κανάλι διάσπασης δύο σωμάτων:  $^{15}\text{N}^{14}\text{NO}^{2+} \rightarrow ^{15}\text{N}^{14}\text{N}^+ + \text{O}^+[1,1]$  και τα κανάλια διάσπασης τριών σωμάτων με προϊόντα  $^{14}\text{N}^{n+}$ .

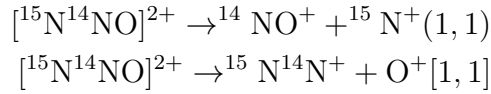
Στο σχήμα 3.19 φαίνεται το ολοκλήρωμα του σήματος των forward συνιστωσών των καναλιών διάσπασης  $\text{NO}^+(1,1)$  και  $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^+[1,1]$ . Στο ίδιο σχήμα δίνονται και οι καμπύλες ασυμμετρίας  $\beta$  για τα κανάλια αυτά.

Το χαρακτηριστικό σήμα δύο συχνοτήτων  $\omega$  και  $2\omega$  για το κανάλι  $\text{NO}^+(1,1)$  παρατηρείται και στο υποκατεστημένο νιτρώδες οξείδιο. Το κανάλι  $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^+[1,1]$  είναι φανερό ότι δεν παρουσιάζει κάτι αντίστοιχο, καθώς αποτυπώνεται μόνο η κυρίαρχη συχνότητα  $\omega$  που



Σχήμα 3.19: Η εξάρτηση του ολοκληρώματος της forward συνιστώσας των σημάτων  $\text{NO}^+(1,1)$  και  $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^+[1,1]$  και οι αντίστοιχες καμπύλες ασυμμετρίας  $\beta$ .

καταγράφεται στις καμπύλες ασυμμετρίας  $\beta$  όλων των θραυσμάτων. Αυτό σημαίνει ότι το κανάλι διάσπασης  $^{15}\text{N}^{14}\text{NO}^{2+} \rightarrow ^{15}\text{N}^{14}\text{N}^+ + \text{O}^+[1,1]$  υπάρχει μόνο ένας γρήγορος μηχανισμός. Παρότι, επομένως τα δύο κανάλια



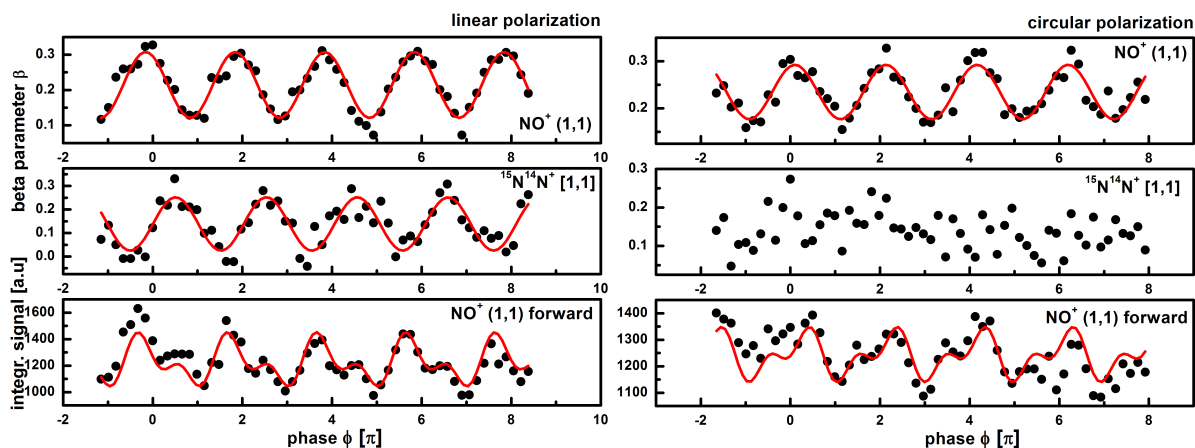
προέρχονται από το διπλά φορτισμένο πατρικό ιόν ο μηχανισμός που εμπλέκει την μετασταθή κατάσταση εμφανίζεται μόνο στο ένα κανάλι. Στο ίδιο συμπέρασμα καταλήγουν και οι Alagia *et. al*[92].

Από τις καμπύλες ασυμμετρίας  $\beta$  έχουμε και άλλη μια ένδειξη ότι οι μηχανισμοί διάσπασης δεν είναι οι ίδιοι. Είναι φανερό ότι οι δύο καμπύλες παρουσιάζουν διαφορά φάσης μεταξύ τους. Θεωρητικά αναμένονταν να έχουν διαφορά φάσης  $180^\circ$  εφόσον τα μόρια που ιονίζονται πιο αποδοτικά, όταν το πεδίο  $\omega/2\omega$  έχει κατεύθυνση προς τον ανιχνευτή ( $\varphi = 0$ ), είναι αυτά που έχουν το άτομο του οξυγόνου προς την μεριά του ανιχνευτή. Αυτό σημαίνει ότι όταν σπάσει ο δεσμός μεταξύ των ατομικών αζώτων, δηλαδή τα προϊόντα είναι  $\text{NO}^+$  και  $^{15}\text{N}^+$ , το θραύσμα  $\text{NO}^+$  έχει μέγιστο στην καμπύλη  $\beta$  (για  $\varphi = 0$ ). Αντίθετα, όταν σπάσει ο δεσμός αζώτου-οξυγόνου, αποδίδοντας έτσι προϊόντα  $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^+$  και  $\text{O}^+$ , το θραύσμα  $\text{O}^+$  θα πάρει μέγιστη τιμή και αντίστοιχα το  $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^+$  ελάχιστη. Η πειραματικά καταγραφόμενη διαφορά φάσης όμως είναι  $\sim 236^\circ$ , δηλαδή αυξημένη κατά περίπου  $56^\circ$  [95]. Αυτό, όπως σχολιάστηκε και στις ενότητες των μορίων  $\text{N}_2$  και  $\text{CO}$ , είναι ένδειξη συνύπαρξης διαφορετικών μηχανισμών ιονισμού.

Ένας πιθανός μηχανισμός ιονισμού που μπορεί να εξηγήσει τέτοιες διαφορές φάσεις είναι ο ιονισμός μέσω της διαδικασίας της επανασκέδασης. Είναι γνωστό, ότι αυτός ο μηχανισμός καταστέλλεται σημαντικά στην περίπτωση αλληλεπίδρασης με πεδίο laser κυκλικής πόλωσης. Παρουσιάζει ενδιαφέρον να ελέγξει κανείς, εάν και πώς, τροποποιούνται οι καμπύλες ασυμμετρίας  $\beta$  σε περίπτωση διέγερσης με πεδίο  $\omega/2\omega$  κυκλικής πόλωσης (ένα πεδίο  $\omega/2\omega$

κυκλικής πόλωσης εξακολουθεί να είναι ασύμμετρο [47]).

Στο σχήμα 3.20 δίνονται οι καμπύλες ασυμμετρίας  $\beta$  των καναλιών  $\text{NO}^+(1,1)$  και  $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^+[1,1]$  για κυκλική και γραμμική πόλωση. Στην περίπτωση της γραμμικής πόλωσης η συνολική ενέργεια του πεδίου  $\omega/2\omega$  ρυθμίστηκε περίπου στο μισό αυτής της κυκλικής, έτσι ώστε οι εντάσεις των πεδίων laser στον χώρο αλληλεπίδρασης να είναι περίπου ίσες.



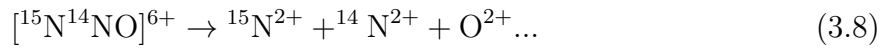
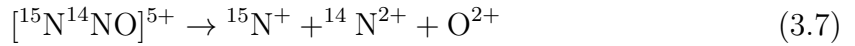
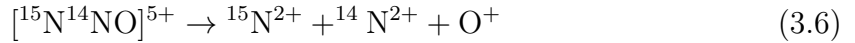
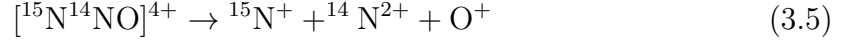
Σχήμα 3.20: Οι καμπύλες ασυμμετρίας των καναλιών διάσπασης  $\text{NO}^+(1,1)$  και  $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^+[1,1]$  για γραμμική και κυκλική πόλωση. Στην περίπτωση της γραμμικής πόλωσης η ενέργεια του πεδίου  $\omega/2\omega$  ρυθμίστηκε περίπου στο μισό αυτής της κυκλικής, έτσι ώστε οι εντάσεις laser στον χώρο αλληλεπίδρασης να είναι περίπου ίσες ( $I=8 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2$ ).

Είναι φανερό, ότι στην περίπτωση γραμμικής πόλωσης, οι καμπύλες  $\beta$  είναι παρόμοιες με αυτές του σχήματος 3.19, παρά το γεγονός ότι η ένταση σε αυτή την περίπτωση είναι μικρότερη σε σχέση με αυτή που εφαρμόστηκε για την καταγραφή των καμπυλών του σχήματος 3.19. Η περίπτωση της κυκλικής πόλωσης παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Το κανάλι  $\text{NO}^+(1,1)$  παρουσιάζει ασυμμετρία συγκρίσιμη με την περίπτωση της γραμμικής πόλωσης, γεγονός που αποδεικνύει ότι ο μηχανισμός της επανασκέδασης δεν είναι -τουλάχιστον- ο κυρίαρχος με αυτό το κανάλι. Αντίθετα, το κανάλι  $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^+[1,1]$  δεν παρουσιάζει καμιά εξάρτηση από την φάση  $\phi$ . Συμπεραίνουμε επομένως ότι ο κυρίαρχος μηχανισμός για το κανάλι  $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^+[1,1]$  είναι αυτός της επανασκέδασης αν και προφανώς, εφόσον το σήμα του θραύσματος  $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^+$  δεν είναι μηδενικό, δεν είναι και ο μοναδικός. Το γεγονός δε, ότι στην περίπτωση της γραμμικής πόλωσης, όπου και ο μηχανισμός της επανασκέδασης είναι ενεργός, η καμπύλη ασυμμετρίας του  $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^+[1,1]$  δεν παρουσιάζει την αναμενόμενη διαφορά φάσης  $180^\circ$  ως προς το κανάλι  $\text{NO}^+(1,1)$ , μας οδηγεί στο γενικότερο συμπέρασμα ότι ο μηχανισμός της επανασκέδασης δεν έχει βέλτιστη απόδοση για τις ακραίες τιμές ασυμμετρίας  $\varphi = 0, \varphi = \pi$  του πεδίου  $\omega/2\omega$ .

Τέλος, στο ίδιο σχήμα δίνεται και το ολοκλήρωμα του σήματος των forward συνιστωσών του καναλιού  $\text{NO}^+(1,1)$ . Η χαρακτηριστική εξάρτηση  $\pi$  και  $2\pi$  καταγράφεται ξεκάθαρα και για την περίπτωση της κυκλικής πόλωσης. Συνεπώς η απόδοση της εμφάνισης εξάρτησης  $2\pi$  στη διαδικασία ιονισμού στο φαινόμενο της επανασκέδασης δεν θεωρείται βάσιμη.

## Κανάλια Διάσπασης Τριών Σωματίων

Ένα τυπικό φάσμα μάζας δεν μπορεί να δώσει πολλές πληροφορίες για τα κανάλια διάσπασης τριών σωματίων. Ο λόγος είναι ότι δεν είναι εύκολο να προβλεφθεί το ποσοστό κινητικής ενέργειας που θα πάρει καθένα από τα τρία θραύσματα μετά την διάσπαση, και επομένως δεν μπορεί να γίνει αντιστοίχιση των κορυφών του φάσματος μάζας μέσω της KER. Συνεπώς, δεν είναι γνωστή η πολλαπλότητα του πατρικού ιόντος το οποίο διασπάται σε τρία θραύσματα. Έτσι, για τα ιόντα  $^{14}\text{N}^{2+}$  και  $^{14}\text{N}^{3+}$  υπάρχουν αρκετοί μηχανισμοί μέσω των οποίων μπορούν να προκύψουν, για παράδειγμα το ιόν  $^{14}\text{N}^{2+}$  μπορεί να προκύψει μέσω των φωτοδιάσπασεων:

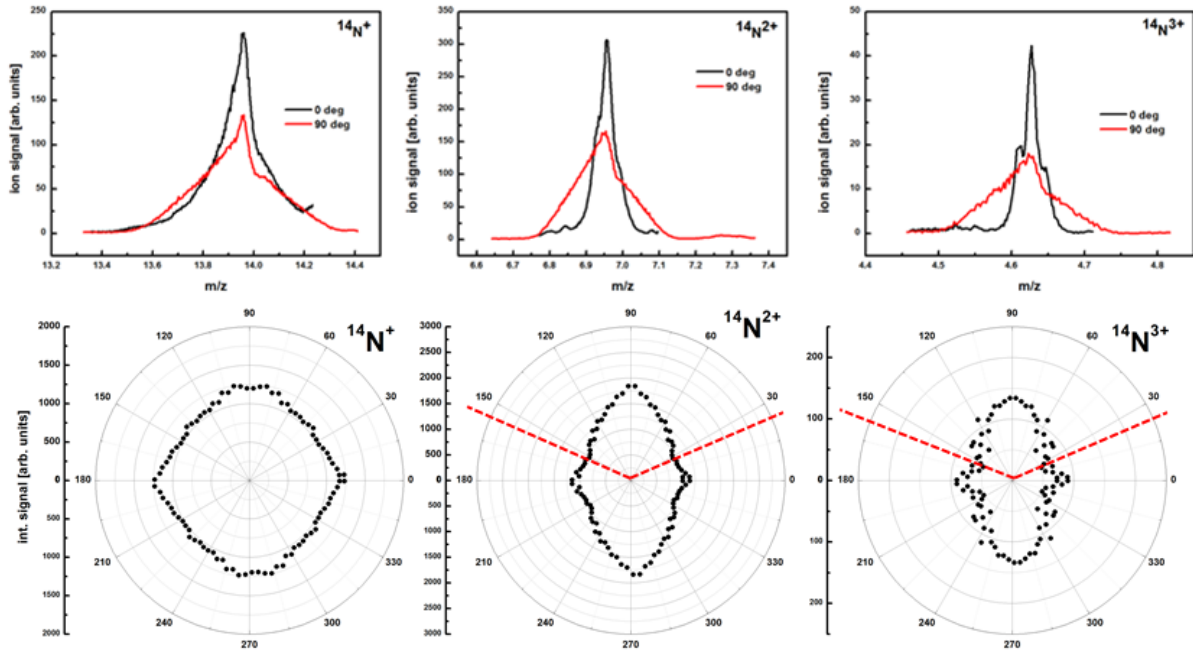


καθώς και από μεγαλύτερες πολλαπλότητες του πατρικού ιόντος. Κανένα από αυτά τα κανάλια δεν μπορεί να απορριφθεί εκ προοιμίου. (Πειραματικά το πρόβλημα μπορεί να αντιμετωπιστεί μέσω της τεχνικής της συμπτωτικής απεικόνισης ορμών (coincidence momentum imaging, CMI)[100]).

Στο σχήμα 3.21 δίνονται μεγεθυμένες εικόνες των κορυφών των θραυσμάτων  $^{14}\text{N}^+$ ,  $^{14}\text{N}^{2+}$  και  $^{14}\text{N}^{3+}$  για παράλληλη και κάθετη πόλωση, όπως επίσης και οι αντίστοιχες γωνιακές τους κατανομές [98]. Στην περίπτωση παράλληλης πόλωσης ως προς τον άξονα του ToF, είναι φανερό ότι και τα τρία ιόντα συγκροτούν μία κυρίαρχη κορυφή στην τιμή  $m/z$  που αντιστοιχεί σε  $\text{KER}=0$ . Το τριπλά φορτισμένο ιόν  $^{14}\text{N}^{3+}$  παρουσιάζει και ένα επιπλέον κανάλι με την μορφολογία forward/backward, το οποίο θα σχολιαστεί παρακάτω. Ενδείξεις αντίστοιχου καναλιού υπάρχουν και στο φάσμα μάζας του διπλά φορτισμένου ιόντος  $^{14}\text{N}^{2+}$ , το οποίο όμως δεν διακρίνεται τόσο καθαρά.

Αρχικά η ανάλυση θα επικεντρωθεί στην κατανόηση των κεντρικών κορυφών. Όπως σχολιάστηκε στην ενότητα 2.3, η συγκρότηση μίας απλής κορυφής στο φάσμα μάζας μπορεί να ερμηνευτεί με δύο τρόπους. Ένα ενδεχόμενο είναι τα ιόντα να παράγονται πράγματι με μηδενική κινητική ενέργεια. Το άλλο ενδεχόμενο είναι να εκπέμπονται κατά την διάσπαση με σημαντική κινητική ενέργεια σε διεύθυνση κάθετη στον άξονα του ToF. Αν πράγματι τα ιόντα παράγονται με μηδενική κινητική ενέργεια οι απλές αυτές κορυφές δεν θα τροποποιούνται με την στροφή του επιπέδου πόλωσης του πεδίου laser ως προς τον άξονα του ToF. Όμως παρατηρούμε ότι τα φάσματα μάζας των τριών αυτών ιόντων για πόλωση κάθετη στον άξονα του ToF (σχήμα 3.21) τροποποιούνται σημαντικά. Και τα τρία ιόντα παρουσιάζουν, στην περίπτωση κάθετης πόλωσης, μια πιο διευρυμένη κατανομή και η απλή κορυφή τείνει να σπάσει σε δύο παραπέμποντας έτσι την γνωστή forward/backward μορφολογία. Αυτό είναι ένδειξη ότι τα ιόντα δεν δημιουργούνται με  $\text{KER}=0$ , και επομένως κατά την διάσπαση εκπέμπονται κάθετα στο μοριακό σκελετό. Οι γωνιακές κατανομές των θραυσμάτων επιβεβαιώνουν αυτή την ερμηνεία, καθώς παρουσιάζουν μέγιστο στις  $90^\circ$ .

Από τα φάσματα μάζας στην περίπτωση της κάθετης πόλωσης, για την οποία οι κορυφές παραπέμπουν στην μορφολογία forward/backward μπορεί να γίνει μια εκτίμηση για την κινητική ενέργεια των ιόντων με την βοήθεια της εξίσωσης 2.2. Εξ'αυτών προκύπτουν εύρη τιμών κινητικής ενέργειας:  $K_{^{14}\text{N}^+} = 0.2 \text{ eV}$ ,  $K_{^{14}\text{N}^{2+}} = 0.7 \text{ eV}$  και  $K_{^{14}\text{N}^{3+}} = 2.1 \text{ eV}$ . Για το



Σχήμα 3.21: Τα φάσματα μάζας των ιόντων  $^{14}\text{N}^+$ ,  $^{14}\text{N}^{2+}$  και  $^{14}\text{N}^{3+}$  προϊόντων καναλιών διάσπασης τριών σωμάτων για παράλληλη (μαύρη συμπαγής γραμμή) και κάθετη (κόκκινη συμπαγής γραμμή) πόλωση του πεδίου  $\omega/2\omega$  ως προς τον άξονα του ToF. Στο ίδιο σχήμα δίνονται και γωνιακές κατανομές των ίδιων θραυσμάτων.

απλό ιόν, το εύρος κινητικής ενέργειας είναι μικρό, οπότε πράγματι το θραύσμα αυτό να μην εκπέμπεται κάθετα στο μοριακό σκελετό, αλλά με σχεδόν μηδενική κινητική ενέργεια. Αυτό επιβεβαιώνεται και από την γωνιακή του κατανομή, η οποία είναι σχεδόν ισοτροπική.

Το μεγαλύτερο εύρος κινητικών ενεργειών για τα ιόντα  $^{14}\text{N}^{2+}$  και  $^{14}\text{N}^{3+}$  συνεπάγεται ότι ο μοριακός σκελετός λίγο πριν την διάσπαση έχει καμφθεί, (δηλαδή το μόριο παύει να είναι γραμμικό) και συνεπώς αυτά εκτινάσσονται προς κάθετη κατεύθυνση ως προς τον άξονα του ToF. Το εύρος κινητικών ενεργειών για το απλό ιόν  $^{14}\text{N}^+$  είναι μικρότερο σε σχέση με αυτό του διπλά και τριπλά φορτισμένων ιόντων  $^{14}\text{N}^{2+}$ ,  $^{14}\text{N}^{3+}$ . Μια πιθανή ερμηνεία αυτού του αποτελέσματος είναι ότι το ιονισμένο πατρικό μόριο κάμπτεται πιο ισχυρά όσο αυξάνει η πολλαπλότητά του [98].

Τέλος, το γεγονός ότι σε πόλωση κάθετη στον άξονα του ToF οι φασματικές κορυφές αποκτούν μεγάλο εύρος χωρίς να διακρίνονται ξεκάθαρες κορυφές forward/backward, μπορεί να αποδοθεί στην πιθανότητα να λαμβάνουν χώρα όλοι οι δυνατοί μηχανισμοί (εξισώσεις 3.5-4) των οποίων τα πατρικά ιόντα θα διαθέτουν πιθανόν και διαφορετικές γεωμετρίες. Αντίστοιχα, το ίδιο ισχύει και για το ιόν  $^{14}\text{N}^{3+}$ .

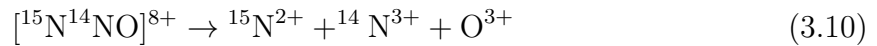
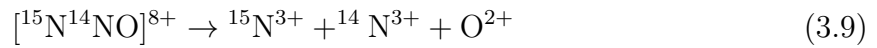
Στο ίδιο συμπέρασμα καταλήγουν και οι Graham *et. al* σε μελέτη του νιτρώδους οξειδίου με παλμικό laser χρονικής διάρκειας 50 fs και κεντρικού μήκους κύματος  $\lambda = 790$  nm. Χρησιμοποιώντας επιχειρήματα αρχής διατήρησης ορμής και ενέργειας για το κανάλι διάσπασης τριών σωμάτων του εξαπλά φορτισμένου πατρικού ιόντος  $[^{15}\text{N}^{14}\text{NO}]^{6+} \rightarrow ^{15}\text{N}^{2+} + ^{14}\text{N}^{2+} + \text{O}^{2+}$  υπολόγισαν ότι η γωνία μεταξύ των δύο δεσμών του μορίου πριν την διάσπαση είναι  $\sim 140^\circ$  [98]. Επιπλέον, από την ανάλυσή τους προκύπτει ότι για το κανάλι αυτό οι δύο δεσμοί

επιμηχύνονται κατά την διάσπαση ταυτόχρονα.

Για το ιόν  $^{14}\text{N}^{3+}$  σε πόλωση παράλληλη στον άξονα του ToF, όπως σχολιάστηκε και παραπάνω, εμφανίζεται και ένα κανάλι με σαφή διαμόρφωση forward/backward κινητικής ενέργειας  $K_{^{14}\text{N}^{3+}} = 0.52 \text{ eV}$ . Υπάρχουν ενδείξεις της ύπαρξης του καναλιού αυτού και στην γωνιακή κατανομή του θραύσματος (σχήμα 3.21). Είναι φανερό, ότι η γωνιακή κατανομή συγκροτείται από δύο ανισότροπες συνιστώσες. Η πιο ισχυρή παρουσιάζει μέγιστα κάθετα στον άξονα του ToF και εύλογα αντιστοιχίζεται με τα θραύσματα που συγκροτούν την ισχυρή απλή κορυφή στο φάσμα μάζας. Αντιθέτως η δεύτερη ανισότροπη συνιστώσα παρουσιάζει μέγιστα στις  $0^\circ$  και εκτείνεται στο εύρος γωνιών  $0 - 25^\circ$  και είναι το κανάλι με διαμόρφωση forward/backward.

Βάσει αυτών των δύο παρατηρήσεων είναι δυνατό να εξαχθούν κάποια συμπεράσματα για την πολλαπλότητα του πατρικού ιόντος που οδηγεί σε κάθε κανάλι. Η ισχυρή απλή κορυφή οφείλεται πιθανότατα σε διάσπαση σε τρία ίσα φορτία δηλαδή την:  $[^{15}\text{N}^{14}\text{NO}]^{9+} \rightarrow ^{15}\text{N}^{3+} + ^{14}\text{N}^{3+} + \text{O}^{3+}$ . Μόνο τότε μπορεί να δικαιολογηθεί η κατευθυντικότητα του θραύσματος αυτού κάθετα στον μοριακό σκελετό, υπό την προϋπόθεση ότι τα μήκη των δεσμών είναι ίσα.

Αντιθέτως το κανάλι του  $^{14}\text{N}^{3+}$  που εκπέμπεται κατά την διάσπαση παράλληλα στον άξονα του ToF είναι πιθανότατα θραύσμα μη συμμετρικού ως προς τα φορτία καναλιού, όπως το:

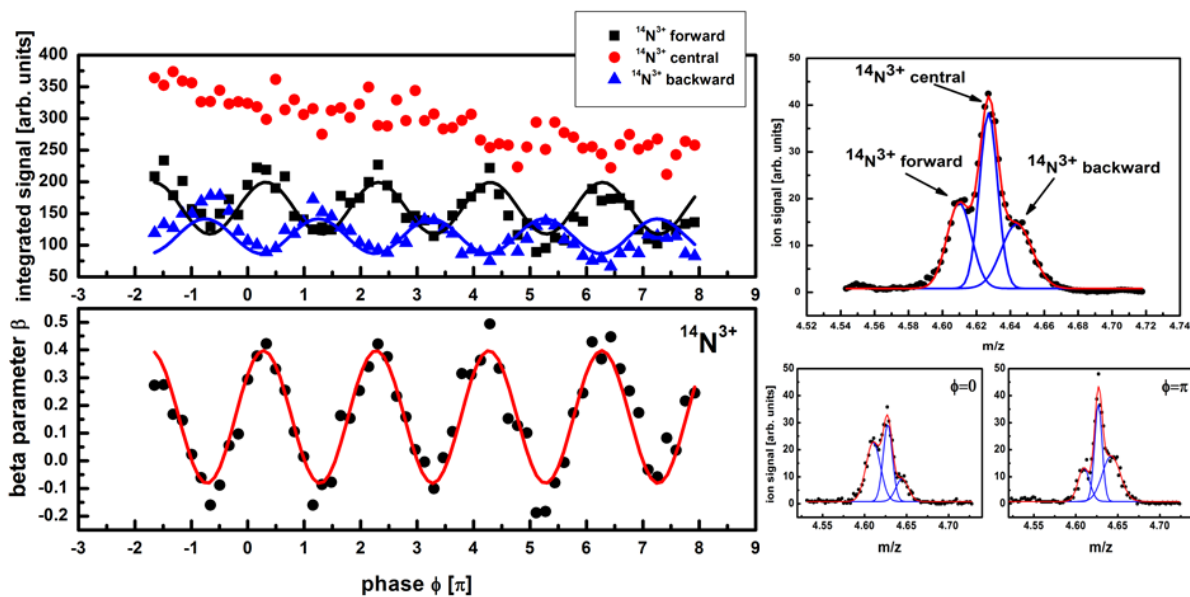


Παρότι δεν μπορεί να απορριφθεί το ενδεχόμενο να προέρχεται από πατρικό ιόν χαμηλότερης πολλαπλότητας, όπως π.χ. το  $[^{15}\text{N}^{14}\text{NO}]^{6+} \rightarrow ^{15}\text{N}^{1+} + ^{14}\text{N}^{3+} + \text{O}^{2+}$ , μπορεί με σχετική ασφάλεια να αποκλειστεί το ενδεχόμενο αυτό, καθώς κανάλια διάσπασης με μεγάλη διαφορά φορτίων δεν παρατηρούνται εν γένει. Μόνο ένα μη συμμετρικό κανάλι μπορεί να δικαιολογήσει την κατευθυντικότητα των θραυσμάτων  $^{14}\text{N}^{3+}$  που συγκροτούν τις κορυφές forward/backward. Ακριβώς επειδή τα φορτία δεν είναι ίσα, οι απωστικές δυνάμεις Coulomb μεταξύ των τριών κέντρων δεν είναι συμμετρικές. Αυτό σημαίνει ότι μετά την διάσπαση τα ιόντα  $^{14}\text{N}^{3+}$  δεν θα κατευθύνονται κάθετα στον μοριακό σκελετό. Ένας άλλος λόγος που μπορεί να ενισχύσει την κατευθυντικότητα των θραυσμάτων αυτών, πλην της ανισοκατανομής των φορτίων, είναι η μεταξύ τους απόσταση. Οι δύο δεσμοί του μορίου δεν «ανοίγουν» ταυτόχρονα, αλλά ένας από τους δύο επιμηχύνεται πιο γρήγορα προσδίδοντας έτσι στα ιόντα  $^{14}\text{N}^{3+}$  κατευθυντικότητα [101].

### Καμπύλες ασυμμετρίας

Στο σχήμα 3.22 δίνεται το φάσμα μάζας του ιόντος  $^{14}\text{N}^{n+}$  για μία τυχαία τιμή φάσης  $\varphi$  όπως και για τις τιμές  $\varphi = 0, \pi$ . Στο ίδιο σχήμα παρουσιάζονται και τα ολοκλήρωμα του σήματος κάθε κορυφής forward, central, backward ως συνάρτηση της γωνίας  $\varphi$  καθώς και η καμπύλη ασυμμετρίας  $\beta$  που υπολογίζεται για τις κορυφές forward/backward.

Οι κορυφές forward/backward παρουσιάζουν ισχυρή εξάρτηση από την φάση  $\varphi$ , όπως φαίνεται τόσο στο ολοκλήρωμα του σήματος τους (και άρα και στην καμπύλη ασυμμετρίας  $\beta$ ) όσο στο ίδιο το φάσμα μάζας. Η κεντρική κορυφή, αντιθέτως, δεν παρουσιάζει σαφή εξάρτηση. Αυτό μπορεί να οφείλεται στην πειραματική δυσκολία να διακριθεί από τις κορυφές forward/backward. Στο φάσμα μάζας είναι φανερό ότι έχει συνεισφορές τόσο από την



Σχήμα 3.22: Τα ολοκληρώματα του σήματος των τριών κορυφών forward, central, backward του φάσματος μάζας του  $N^{3+}$  και η καμπύλη ασυμμετρίας  $\beta$ . Τα πειραματικά δεδομένα αναπαριστώνται με σημεία, ενώ οι συμπαγείς γραμμές είναι προσαρμογή με ημιτονοειδή συνάρτηση ( $f(x) = A\sin(x - x_c) + bg$ ). Δίνεται επίσης το φάσμα μάζας και το πως αυτό τροποποιείται για τις τιμές  $\varphi = 0$  και  $\varphi = \pi$ . Οι κορυφές του φάσματος μάζας έχουν προσαρμοστεί με τρεις γκαουσιανές συναρτήσεις.

forward όσο και από την backward συνιστώσα, γεγονός που μπορεί να καλύψει την εξάρτησή της από την φάση  $\varphi$ .

Από την καμπύλη ασυμμετρίας  $\beta$  του καναλιού μη-μηδενικής κινητικής ενέργειας του  $^{14}N^{3+}$ , είναι φανερό ότι αυτό παίρνει μέγιστη τιμή για  $\varphi \simeq 0$ . Αυτό συνεπάγεται ότι τα θραύσματα  $^{14}N^{3+}$  έχουν κατευθυντικότητα παρόμοια με αυτή του  $NO^+$ , δηλαδή κατά την διάσπαση εκπέμπονται προτιμητέα από την μεριά του οξυγόνου. Στην προηγούμενη ενότητα σχολιάστηκε ότι η ύπαρξη αυτού του καναλιού σημαίνει ότι οι δυο δεσμοί του μορίου δεν «ανοίγουν» κατά την διάσπαση ταυτόχρονα, αλλά δεν ήταν δυνατό να απαντηθεί ποιος από τους δύο δεσμούς οδηγείται πιο γρήγορα σε διάσπαση. Από την παραπάνω καμπύλη ασυμμετρίας όμως, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι ο δεσμός που επιμηκύνεται πιο γρήγορα είναι αυτός μεταξύ του  $^{14}N-O$ . Μόνο σε αυτήν την περίπτωση τα ιόντα  $^{14}N^{3+}$  θα έχουν κατευθυντικότητα αντίστοιχη αυτής του  $NO^+$ . Το αποτέλεσμα αυτό έρχεται σε αντίθεση με τα όσα έχουν βρεθεί τόσο πειραματικά όσο και θεωρητικά για την περίπτωση διάσπασης δύο σωμάτων  $N_2O^{2+}(1,1)$  και  $N_2O^{2+}[1,1]$  ανάμεσα στα οποία αποδοτικότερο προκύπτει να είναι το πρώτο.

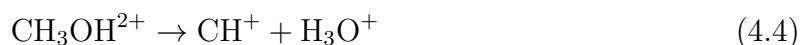
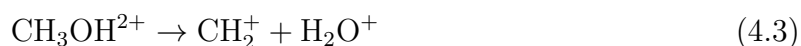
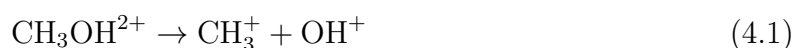


## Κεφάλαιο 4

# Αλληλεπίδραση οργανικών μορίων με ισχυρά ασύμμετρα πεδία laser $\omega/2\omega$

### 4.1 Μεθανόλη, $\text{CH}_3\text{OH}$ και $\text{CH}_3\text{OD}$

Το μόριο της μεθανόλης αποτελείται από έξι άτομα (ένθετο στο σχήμα 4.1). Κατά την αλληλεπίδραση του μορίου αυτού με ένα πεδίο laser υψηλής έντασης υπάρχουν ποικίλοι μηχανισμοί διάσπασης. Μπορεί για παράδειγμα να διασπαστεί ο δεσμός μεταξύ άνθρακα και οξυγόνου ή οι διάφοροι δεσμοί που συγκροτούν τα υδρογόνα με το μοριακό σκελετό. Κατά την διάσπαση είναι δυνατό να προκύψουν δύο μόνο θραύσματα (two body fragmentation channels), τρία (three body fragmentation channels) ή και περισσότερα. Στην μελέτη του τριατομικού νιτρώδους οξειδίου διαπιστώθηκε ότι η διάκριση των καναλιών τα οποία οδηγούν σε τρία θραύσματα (ή και περισσότερα για την περίπτωση της μεθανόλης), δεν είναι εύκολη σε ένα φάσμα μάζας ToF. Για τον λόγο αυτό, στην μελέτη του μορίου της μεθανόλης, επικεντρωθήκαμε σε κανάλια που καταλήγουν σε δύο ιοντικά θραύσματα τα οποία επιπλέον έχουν κοινή πρόδρομη κατάσταση το διπλά φορτισμένο πατρικό ιόν,  $\text{CH}_3\text{OH}^{2+}$ . Συγκεκριμένα τα κανάλια αυτά:

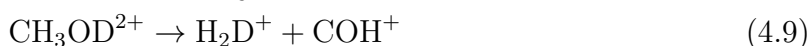
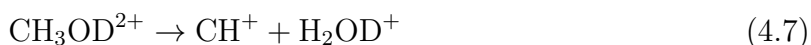


Ο μηχανισμός φωτοδιάσπασης 4.1 είναι ο απλούστερος δυνατός και απαιτεί την θραύση του δεσμού οξυγόνου άνθρακα. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι μηχανισμοί 4.3 και 4.4. Και σε αυτή την περίπτωση απαιτείται η θραύση του δεσμού οξυγόνου-άνθρακα, στα προϊόντα όμως εμφανίζονται ιόντα τα οποία δεν αναμένονταν από την γεωμετρία του πατρικού μορίου. Το ιόν  $\text{H}_2\text{O}^+$  μπορεί να προκύψει μόνο αν ένα υδρογόνο από την μεριά του άνθρακα μεταφερθεί στην πλευρά του οξυγόνου και αντίστοιχα το ιόν  $\text{H}_3\text{O}^+$  απαιτεί την μεταφορά δύο υδρογόνων στην μεριά του οξυγόνου. Τα κανάλια αυτά, που εμπλέκουν την «μεταφορά υδρογόνων» παρατηρούνται σε μεγάλο εύρος οργανικών μορίων όταν αυτά ακτινοβολούνται

με πεδία laser [102],[103], [104], [105], [106],[107], [108], [109],[110], [111],[112],[113],[114]. Ο μηχανισμός 4.2 διαφέρει από τους υπόλοιπους διότι απαιτεί την θραύση τριών δεσμών υδρογόνου από τον μοριακό σκελετό. Στην συνέχεια τα ιόντα (ή άτομα) υδρογόνου δημιουργούν το ιόν  $H_3^+$ . Τα τρία άτομα υδρογόνου μπορεί να προέρχονται από την μεριά του άνθρακα ή να είναι συνδυασμός δύο υδρογόνων του άνθρακα και του υδρογόνου του οξυγόνου. Συνεπώς στο κανάλι αυτό μπορεί να ενέχεται ή όχι μεταφορά υδρογόνου [115],[116].

Δεδομένου ότι τα τέσσερα υδρογόνα που εμφανίζονται στο μόριο της μεθανόλης δεν είναι δυνατό να διακριθούν, επιλέχθηκε να μελετηθεί και μια δευτεριωμένη μορφή της μεθανόλης στην οποία το υδρογόνο του υδροξυλίου έχει αντικατασταθεί από ένα δευτέριο ( $CH_3OD$ ). Είναι έτσι δυνατό να διακριθεί κάθε φορά αν τα υδρογόνα που μεταφέρονται είναι αυτά από την μεριά του άνθρακα ή αυτό από την πλευρά του οξυγόνου.

Στην περίπτωση της δευτεριωμένης μεθανόλης τα αντίστοιχα με τα κανάλια φωτοδιάσπασης 4.1-4.4 είναι:



οπότε στην περίπτωση της υποκατεστημένης μεθανόλης μπορεί να διακριθεί αν το κανάλι που αποδίδει το ιόν τριών υδρογόνων έρχεται από μεταφορά υδρογόνου ( $H_2D^+$ ) ή συγκροτείται μόνο από τα υδρογόνα του άνθρακα ( $H_3^+$ ).

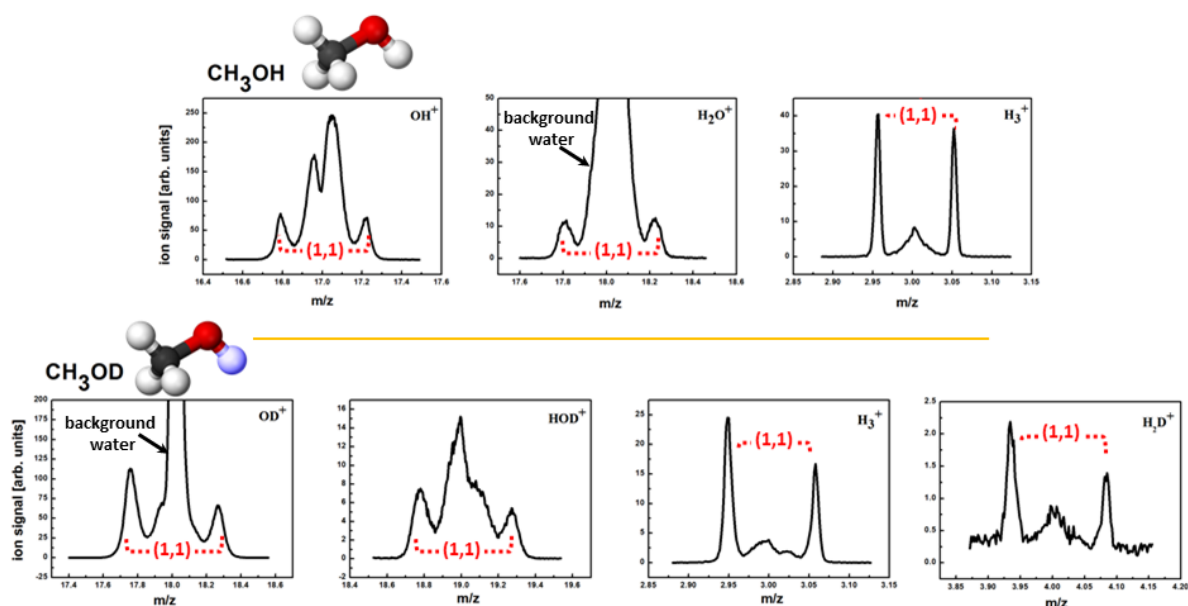
Τα αντίστοιχα φάσματα μάζας που επιβεβαιώνουν ότι αυτοί οι μηχανισμοί είναι ενεργοί, δίνονται στο σχήμα 4.1.

Η ταυτοποίηση των καναλιών διάσπασης έγινε κάνοντας χρήση της αρχής διατήρησης ορμής και ενέργειας, δηλαδή υπολογίζοντας την ολικά απελευθερούμενη κινητική ενέργεια (εξίσωση 2.3). Το γεγονός ότι το μόριο είναι πολυατομικό κάνει την αντιστοίχιση/ταυτοποίηση των καναλιών δύσκολη, καθώς το φάσμα μάζας αποτελείται από πολλές κορυφές που μπορεί επιπλέον να επικαλύπτονται. Για την επιβεβαίωση της σωστής ταυτοποίησης των καναλιών, οι υπολογιζόμενες KER συγκρίθηκαν με ήδη δημοσιευμένες από άλλες ερευνητικές ομάδες [115],[116],[102]. Στον πίνακα 4.1 δίνονται οι τιμές KER για τα θραύσματα στα οποία επικεντρώθηκε η μελέτη.

Η ύπαρξη καναλιών διάσπασης που εμπλέκουν την μεταφορά υδρογόνου σημαίνει ότι το μόριο κατά ή μετά την αλληλεπίδρασή του με το πεδίο laser αλλάζει γεωμετρία, περνώντας σε ένα άλλο στερεοϊσομερές. Και παρότι η ύπαρξή του είναι αδιαμφισβήτητη, εφόσον παρουσιάζονται οι αντίστοιχες κορυφές στο φάσμα μάζας, η γεωμετρία του παραμένει άγνωστη. Ο λόγος είναι ότι έχει πολύ μικρό χρόνο ζωής (της τάξης των λίγων δεκάδων fs) [117], δηλαδή συγκρίσιμο με την χρονική διάρκεια του διεγείροντος παλμού.

Όλα τα παραπάνω συμπεράσματα, προκύπτουν από το ίδιο το φάσμα μάζας και έχουν σχολιαστεί πολλάκις από διάφορες ερευνητικές ομάδες που μελέτησαν οργανικά μόρια με παλμούς laser μίας μόνο συχνότητας.

Το φαινόμενο της μεταφοράς υδρογόνου στο μόριο της μεθανόλης μπορεί να κατανοηθεί σε μεγαλύτερο βαθμό όταν η μελέτη γίνει με ασύμμετρα πεδία laser.



Σχήμα 4.1: Τα φάσματα μάζας των ιόντων  $\text{OH}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  και  $\text{H}_3^+$  του πατρικού μορίου  $\text{CH}_3\text{OH}$ , και τα αντίστοιχα ιόντα  $\text{OD}^+$ ,  $\text{HOD}^+$ ,  $\text{H}_3^+$ ,  $\text{H}_2\text{D}^+$  της δευτεριωμένης μεθανόλης  $\text{CH}_3\text{OD}$ . Η ένταση του πεδίου  $\omega/2\omega$  και στις δύο περιπτώσεις ρυθμίστηκε στην τιμή  $I \approx 6 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2$ . Σε κάθε φάσμα μάζας σημειώνονται με κόκκινη διακεκομμένη γραμμή τα κανάλια που προέρχονται από το διπλά φορτισμένο πατρικό ιόν.

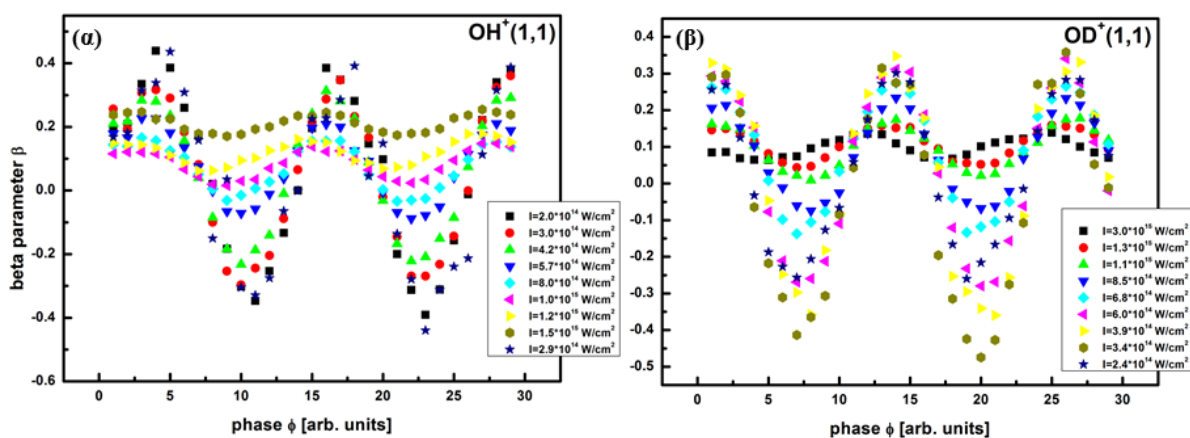
$\text{CH}_3\text{OH}$			$\text{CH}_3\text{OD}$		
fragment(1,1)	K[eV]	KER[eV]	fragment(1,1)	K[eV]	KER[eV]
$\text{H}_3^+$	2.97	3.27	$\text{H}_3^+$	3.07	3.38
$\text{OH}^+$	1.95	4.10	$\text{H}_2\text{D}^+$	3.06	3.48
$\text{H}_2\text{O}^+$	1.59	3.50	$\text{OH}^+$	1.75	3.61
$\text{H}_3\text{O}^+$	-	-	$\text{OD}^+$	1.78	3.92
			$\text{HOD}^+$	1.54	3.62
			$\text{H}_2\text{OD}^+$	1.32	3.36

Πίνακας 4.1: Οι κινητικές ενέργειες των θραυσμάτων που προκύπτουν μέσω καναλιών διάσπασης δύο σωμάτων, με πρόδρομη κατάσταση το διπλά φορτισμένο πατρικό ιόν της απλής ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) και δευτεριωμένης ( $\text{CH}_3\text{OD}$ ) μεθανόλης, μετά από ακτινοβόληση με ασύμμετρο πεδίο  $\omega/2\omega$  έντασης  $I_{tot} \approx 6.5 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2$ .

## Καμπύλες ασυμμετρίας σαν συνάρτηση της έντασης του πεδίου $\omega/2\omega$

Όλα τα θραύσματα της μεθανόλης μετά από ακτινοβόληση της με ασύμμετρο πεδίο  $\omega/2\omega$  παρουσιάζουν εξάρτηση από την φάση  $\varphi$ . Η εξάρτηση κάθε θραύσματος δεν είναι το ίδιο ισχυρή ως συνάρτηση της έντασης. Εν γένει έχει παρατηρηθεί ότι, οι μεγαλύτερες ασυμμετρίες  $\beta$ , καταγράφονται για ένα θραύσμα όταν η ενέργεια του διεγείροντος παλμού είναι κοντά στο κατώφλι εμφάνισης του (appearance energy) [65], δηλ. μακριά από τον κορεσμό.

Στο σχήμα 4.2 δίνονται οι καμπύλες ασυμμετρίας  $\beta$  για τα θραύσματα  $\text{OH}^+(1,1), \text{OD}^+(1,1)$  της απλής και δευτεριωμένης μεθανόλης αντίστοιχα, για διάφορες τιμές έντασης του πεδίου  $\omega/2\omega$ .

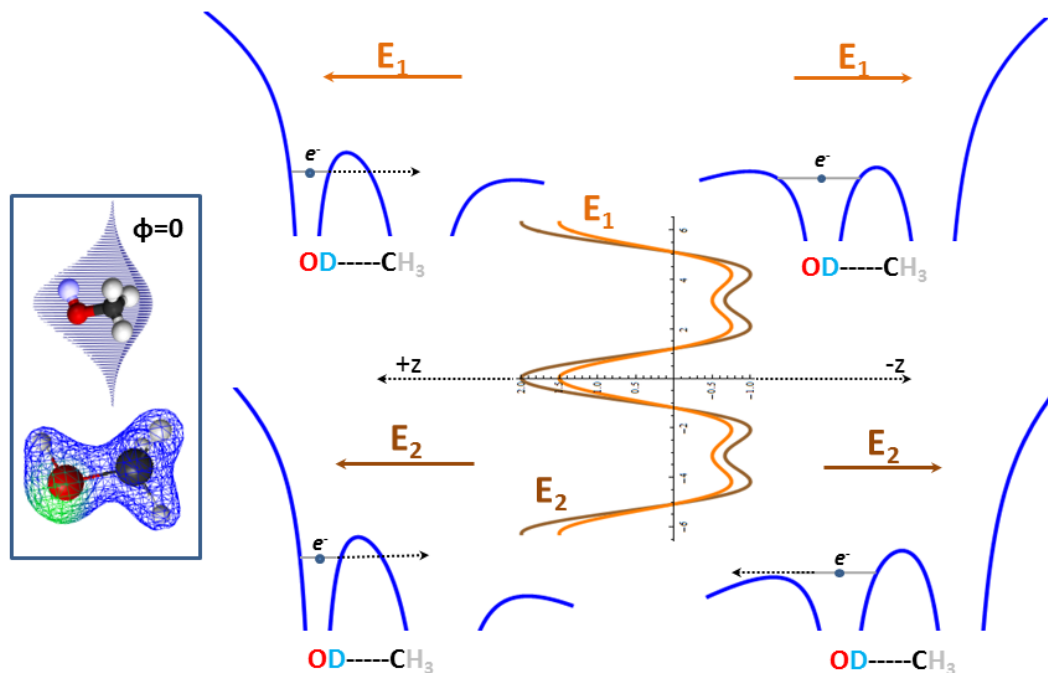


Σχήμα 4.2: Οι καμπύλες ασυμμετρίας  $\beta$  του θραύσματος  $\text{OH}^+, \text{OD}^+$  της (α) απλής και (β) δευτεριωμένης μεθανόλης για διάφορες τιμές έντασης του πεδίου  $\omega/2\omega$ .

Είναι φανερό ότι όσο αυξάνει η ένταση του πεδίου η εξάρτηση από την φάση μειώνεται και οδηγείται σε κορεσμό. Για να γίνει κατανοητός ο μηχανισμός που οδηγεί σε κορεσμό, στο σχήμα 4.3 δίνεται μια απλοποιημένη εικόνα της διαδικασίας ιονισμού με ασύμμετρο πεδίο για δύο διαφορετικές εντάσεις. Έστω ότι το πεδίο  $E_1$  αντιστοιχεί σε τιμή έντασης για την οποία καταγράφεται η μέγιστη ασυμμετρία στην καμπύλη  $\beta$ , ενώ το πεδίο  $E_2$  σε τιμή έντασης για την οποία το κανάλι έχει κορεστεί.

Από το αρχικό αέριο δείγμα μορίων της μεθανόλης το ασύμμετρο πεδίο  $\omega/2\omega$  για φάση έστω  $\varphi = 0$ , ιονίζει αποδοτικότερα αυτά που είναι προσανατολισμένα με τέτοιο τρόπο ώστε το οξυγόνο να είναι στην κατεύθυνση του πεδίου, εφόσον το μέγιστο της κατανομής του ηλεκτρονιακού νέφους εντοπίζεται γύρω από τον άνθρακα. Ο ισχυρισμός αυτός επιβεβαιώνεται και με την ταυτόχρονη μέτρηση μεθανόλης και μονοξειδίου του άνθρακα, που πραγματοποιήθηκε για την βαθμονόμηση της φάσης  $\varphi$ . Εφόσον η ενέργεια του πεδίου  $E_1$  είναι συγκρίσιμη με την ενέργεια εμφάνισης του θραύσματος  $\text{OD}^+$ , συνεπάγεται ότι για εκείνο το μισό του οπτικού κύκλου που το πεδίο έχει το μέγιστό πλάτος (κατεύθυνση στα θετικά του άξονα  $z$ ), το δυναμικό του μορίου κάμπτεται ισχυρά, έτσι ώστε το μόριο να οδηγείται σε ιονισμό και συνακόλουθα σε διάσπαση. Αντιθέτως, για το δεύτερο μισό του οπτικού κύκλου για τον οποίο το πεδίο έχει κατεύθυνση στα αρνητικά του άξονα  $z$ , το δυναμικό του μορίου δεν κάμπτεται σημαντικά. Αυτό σημαίνει ότι η πιθανότητα ιονισμού γίνεται πολύ μικρότερη. Σε αυτή την τιμή έντασης επομένως, εφόσον ο ιονισμός εξαρτάται σημαντικά από το πλάτος του πεδίου (και άρα από την φάση  $\varphi$ ), τα θραύσματα που θα προκύψουν θα παρουσιάζουν ισχυρή εξάρτηση από την φάση  $\varphi$ .

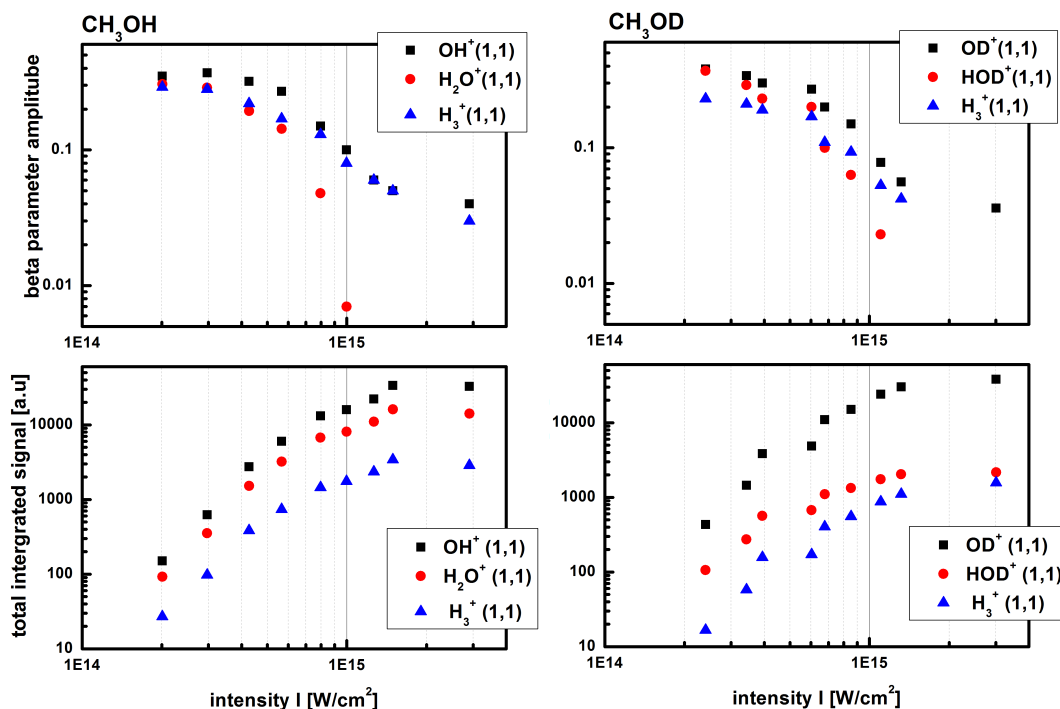
Στο ίδιο σχήμα, παρουσιάζεται και η περίπτωση πεδίου υψηλότερης έντασης. Αύξηση της έντασης σημαίνει ότι το ηλεκτρικό πεδίο του πεδίου  $\omega/2\omega$  αποκτά μεγαλύτερο πλάτος. Η διαδικασία επιλογής των μορίων βάσει του HOMO εξακολουθεί να είναι η ίδια όπως και στην περίπτωση του πεδίου χαμηλότερης έντασης. Για το πρώτο μισό του οπτικού κύκλου που το πεδίο έχει το μέγιστο δυνατό πλάτος (κατεύθυνση στα θετικά του άξονα  $z$ ) η φυσική εικόνα



Σχήμα 4.3: Σχηματική αναπαράσταση της αλληλεπίδρασης της μεθανόλης  $\text{CH}_3\text{OD}$  με πεδίο  $\omega/2\omega$  δύο διαφορετικών εντάσεων για  $\varphi = 0$ . Στο ένθετο δίνεται ο μηχανισμός επιλογής των μορίων βάσει του HOMO. Το ασύμμετρο πεδίο  $E_1$  φέρει ενέργεια συγκρίσιμη με την ενέργεια εμφάνισης του θραύσματος  $\text{OD}^+$ , ενώ το πεδίο  $E_2$  φέρει αρκετή ενέργεια ώστε το κανάλι να κορεστεί. Στο σχήμα δίνεται και το κεκαμμένο δυναμικό του μορίου, κάτω από την αλληλεπίδραση με το πεδίο. Χάρην απλούστευσης το δυναμικό του μόριου αντιμετωπίζεται σαν διατομικό.

δεν διαφέρει σημαντικά με την περίπτωση χαμηλότερης έντασης. Η μόνη διαφορά είναι ότι μιας και το δυναμικό κάμπτεται πιο ισχυρά, είναι επιπλέον δυνατό να υπάρχει ιονισμός και από χαμηλότερα τροχιακά. Ενδιαφέρον παρουσιάζει το δεύτερο μισό του οπτικού κύκλου για το οποίο το πεδίο έχει κατεύθυνση στα αρνητικά του άξονα  $z$ : εν προκειμένω παρότι το πλάτος του πεδίου είναι μικρότερο σε σχέση με το αντίστοιχο στα θετικά του άξονα  $z$ , είναι πλέον αρκετά ισχυρό ώστε να κάμψει επαρκώς το δυναμικό οδηγώντας σε ιονισμό. Με άλλα λόγια, η μορφή του πεδίου δεν έχει πλέον σημασία για την πραγματοποίηση ή όχι του ιονισμού. Το κανάλι έχει οδηγηθεί σε κορεσμό και δεν παρουσιάζει πλέον εξάρτηση από την φάση  $\varphi$ .

Αντίστοιχη συμπεριφορά παρουσιάζουν όλα τα θραύσματα της μεθανόλης. Στο σχήμα 4.4 παρουσιάζεται το πλάτος της παραμέτρου ασυμμετρίας  $\beta$  ως συνάρτηση της έντασης για τα θραύσματα  $\text{H}_3^+(1,1)$ ,  $\text{H}_2\text{O}^+(1,1)$ ,  $\text{OH}^+(1,1)$  και  $\text{H}_3^+(1,1)$ ,  $\text{HOD}^+(1,1)$ ,  $\text{OD}^+(1,1)$  της απλής και δευτεριωμένης μεθανόλης αντίστοιχα. Στο ίδιο σχήμα φαίνεται και η εξάρτηση του ολικού σήματος κάθε θραύσματος συναρτήσει της έντασης. Συγκρίνοντας τις καμπύλες του σχήματος 4.4 προκύπτει ότι δεν υπάρχει διαφορά ανάμεσα στην απλή και δευτεριωμένη μεθανόλη, σε ότι σχετίζεται με την εξάρτηση από την ένταση. Το γενικό συμπέρασμα είναι ότι η ασυμμετρία κάθε καναλιού μειώνεται όσο αυξάνει η ένταση και τα κανάλια οδηγούνται σε κορεσμό. Το πειραματικό αυτό αποτέλεσμα επιβεβαιώνει την φυσική εικόνα που παρουσιάστηκε στο σχήμα 4.3.



Σχήμα 4.4: Η εξάρτηση του πλάτους της καμπύλης ασυμμετρίας  $\beta$  σαν συνάρτηση της έντασης για τα μοριακά θραύσματα  $H_3^+(1,1)$ ,  $H_2O^+(1,1)$ ,  $OH^+(1,1)$  και  $H_3^+(1,1)$ ,  $HOD^+(1,1)$ ,  $OD^+(1,1)$  της απλής και δευτεριωμένης μεθανόλης αντίστοιχα. Στο ίδιο σχήμα φαίνεται και η εξάρτηση του ολικού σήματος κάθε θραύσματος συναρτήσει της έντασης.

Η μελέτη της μεθανόλης με ασύμμετρα πεδία laser  $\omega/2\omega$  περιορίστηκε στο εύρος εντάσεων  $I = (4 - 7) \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2$ , έτσι ώστε η ένταση να είναι αρκετή για την παρατήρηση αρκετών καναλιών διάσπασης, αλλά επιπλέον τα κανάλια αυτά να μην είναι κορεσμένα.

Τα δύο ισομερή δεν παρουσιάζουν διαφορές ως προς τον μηχανισμό αλληλεπίδρασης, καθώς το HOMO των δύο μορίων δεν τροποποιείται λόγω της δευτερίωσης [115]. Στην επόμενη ενότητα θα περιοριστούμε στην παρουσίαση των πειραματικών αποτελεσμάτων της δευτεριωμένης μεθανόλης  $CH_3OD$ , καθώς, όπως σχολιάστηκε και παραπάνω, τα κανάλια που εμπλέκουν την μεταφορά υδρογόνου γίνονται πιο εύκολα διακριτά.

## Μελέτη της Μεταφοράς Υδρογόνου με ασύμμετρα πεδία laser

Από την βιβλιογραφία συμπεραίνουμε ότι η γνώση μας για το στερεοϊσομερές που προκύπτει μετά από ακτινοβολία της μεθανόλης με ένα ισχυρό πεδίο laser είναι περιορισμένη. Επομένως είναι άγνωστο ποια από τα 4 άτομα υδρογόνου του μορίου της μεθανόλης μεταφέρονται, και πιο συγκεκριμένα εάν το/τα υδρογόνα που μεταφέρονται είναι αυτό/αυτά από την μεριά του άνθρακα ή αυτό από την μεριά του οξυγόνου.

Τα κανάλια διάσπασης που μελετήθηκαν δίνονται από τις εξισώσεις διάσπασης 4.5-4.9. Τα κανάλια διάσπασης 4.5 και 4.8 δεν απαιτούν την μεταφορά υδρογόνου, παρά μόνο την θραύση του δεσμού άνθρακα-οξυγόνου και άνθρακα-υδρογόνων αντίστοιχα. Τα κανάλια διάσπασης

4.6 και 4.7 απαιτούν την θραύση του δεσμού άνθρακα-υδρογόνου, εμπλέκουν όμως μηχανισμό μεταφοράς ενός και δύο υδρογόνων αντίστοιχα. Για τους δύο αυτούς μηχανισμούς είναι ξεκάθαρο ότι τα υδρογόνα που μεταφέρονται είναι αυτά από την πλευρά του άνθρακα, καθώς το αντίθετο θα απαιτούσε την μεταφορά και του ατόμου του οξυγόνου κάτι που είναι απίθανο. Στην μία περίπτωση 4.6 ένα από τα τρία υδρογόνα του μεθυλίου μεταφέρεται στην πλευρά του οξυγόνου, ενώ στην περίπτωση 4.7 δύο υδρογόνα μεταφέρονται στην πλευρά του οξυγόνου. Ενδιαφέρουσα είναι η περίπτωση φωτοδιάσπασης 4.9. Για να προκύψει το θραύσμα  $H_2D^+$  είναι εξίσου πιθανά δύο σενάρια μεταφοράς υδρογόνου: είτε δύο υδρογόνα από την πλευρά του άνθρακα θα μεταφερθούν στο οξυγόνο, είτε το δευτέριο του οξυγόνου θα μεταφερθεί στην πλευρά του άνθρακα.

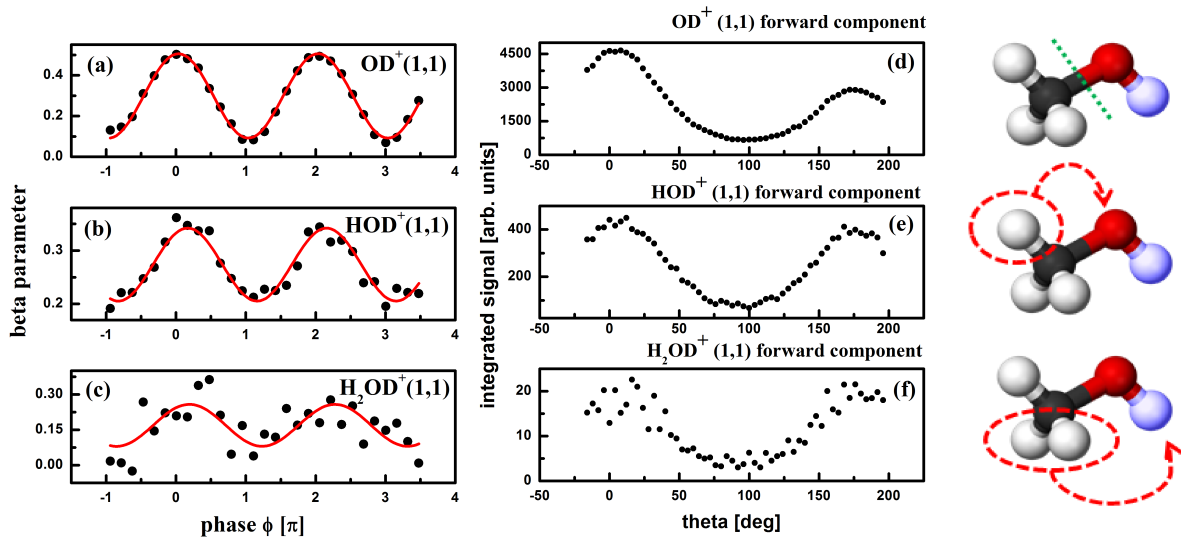
Ένα ασύμμετρο πεδίο laser έχει την δυνατότητα να επιλέξει μόρια συγκεκριμένου προσανατολισμού. Ως αποτέλεσμα, τα θραύσματα που προκύπτουν έχουν κατά την διάσπαση κατευθυντικότητα, υπό την προϋπόθεση ότι ο μηχανισμός διάσπασης είναι γρηγορότερος της περιόδου περιστροφής του μορίου. Σε αυτή την περίπτωση, τα μόρια που αλληλεπιδρούν με το ασύμμετρο πεδίο δεν προλαβαίνουν να χάσουν την κατευθυντικότητα που φέρουν από την διαδικασία επιλογής κατά τον ιονισμό. Είναι επομένως δυνατό να καταγραφεί πειραματικά η προτιμητέα κατεύθυνση εκπομπής κάθε θραύσματος και άρα να εξαχθούν συμπεράσματα για το ποιο/ποια υδρογόνα είναι αυτά που μεταφέρονται. Για το μόριο της μεθανόλης η περίοδος περιστροφής στην βασική κατάσταση είναι 1.4 ps [116]. Ένα πειραματικό κριτήριο για να αποφανθεί κανείς αν η διαδικασία διάσπασης διαρκεί λιγότερο από την περίοδο περιστροφής του μορίου είναι η καταγραφόμενες γωνιακές κατανομές. Μια ανισότροπη γωνιακά κατανομή είναι ένδειξη διάσπασης γρηγορότερης από την περιστροφή του μορίου. Αντίθετα, μια ιστροπική κατανομή μπορεί να ερμηνευτεί με δύο τρόπους: (i) η διαδικασία διάσπασης είναι αργή και (ii) τα θραύσματα κατά την διάσπαση δεν εκπέμπονται κατά μήκος του μοριακού σκελετού. Η περίπτωση (ii) είναι πιο πιθανή για συμμετρικά μόρια, όπως για παράδειγμα το μόριο του βενζολίου. Το μόριο της μεθανόλης μπορεί να αντιμετωπιστεί, χωρίς βλάβη της γενικότητας, σαν διατομικό [103], με τα δύο κέντρα του να είναι το οξυγόνο και ο άνθρακας, επομένως μια ιστροπική γωνιακή κατανομή ερμηνεύεται ως αργή διαδικασία διάσπασης.

### Θραύσματα που προκύπτουν μετά από διάσπαση του δεσμού άνθρακα-οξυγόνου

Οι καμπύλες ασυμμετρίας  $\beta$  για τα κανάλια διάσπασης που εμπλέκουν την θραύση του δεσμού οξυγόνου-άνθρακα (εξισώσεις 4.5-4.7) δίνονται στο σχήμα 4.5.

Διαπιστώνεται ότι το θραύσμα  $OD^+(1,1)$  έχει ισχυρή εξάρτηση από την φάση  $\varphi$  και παίρνει μέγιστη τιμή για  $\varphi = 0$ . Η αντίστοιχη γωνιακή κατανομή είναι ανισότροπη αποδεικνύοντας ότι η διαδικασία φωτοδιάσπασης είναι πιο γρήγορη από την περίοδο περιστροφής του μορίου. Η γωνιακή κατανομή σε συνδυασμό με την ισχυρή εξάρτηση από την φάση είναι συμβατή με το μοντέλο επιλεκτικού ιονισμού προσανατολισμένων μορίων. Τα μόρια επιλέγονται από το ασύμμετρο πεδίο βάσει του HOMO τους, ιονίζονται και στην συνέχεια οδηγούνται σε διάσπαση αρκετά γρήγορα, ώστε να μην προλαβαίνουν να περιστραφούν ελεύθερα. Συνεπώς διατηρούν τον προσανατολισμό με βάση τον οποίο επιλέχθηκαν στα πρώτα βήματα ιονισμού και συνακόλουθα τα προκύπτοντα θραύσματα έχουν κατευθυντικότητα.

Ανισότροπες γωνιακές κατανομές παρουσιάζουν και τα θραύσματα  $HOD^+(1,1)$ ,  $H_2OD^+(1,1)$  που εμπλέκουν την μεταφορά υδρογόνου. Συνεπάγεται επομένως ότι και αυτές οι διαδικασίες διάσπασης είναι αρκετά γρήγορες [117], οπότε το πατρικό μόριο εξακολουθεί να έχει



Σχήμα 4.5: (a)-(c) Οι καμπύλες ασυμμετρίας  $\beta$  των θραυσμάτων  $\text{OD}^+(1,1)$ ,  $\text{HOD}^+(1,1)$ ,  $\text{H}_2\text{OD}^+(1,1)$  μετά από ακτινοβολήση της μεθανόλης  $\text{CH}_3\text{OD}$  με ασύμμετρο πεδίο laser  $\omega/2\omega$  έντασης  $I \simeq 6.6 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2$  και (d)-(f) οι αντίστοιχες γωνιακές κατανομές τους για σταθερή φάση  $\varphi = 0$ . Τα πειραματικά δεδομένα αναπαριστώνται με σημεία, ενώ οι κόκκινες συμπαγείς γραμμές στα (a)-(c) είναι προσαρμογή με ημιτονοειδή συνάρτηση ( $f(x) = A \sin(x - x_c) + bg$ ). Στο ίδιο σχήμα δίνονται και σχηματικές αναπαραστάσεις της μεταφοράς υδρογόνου.

τον καθορισμένο, βάσει του ασύμμετρου πεδίου, προσανατολισμό. Οι καμπύλες ασυμμετρίας  $\beta$  παρουσιάζουν μέγιστο για  $\varphi \sim 0$ , σχεδόν δηλ. σε φάση με το θραύσμα  $\text{OD}^+(1,1)$ . Αυτό σημαίνει ότι τα θραύσματα  $\text{HOD}^+(1,1)$ ,  $\text{H}_2\text{OD}^+(1,1)$  εκπέμπονται κατά την διάσπαση προτιμητέα από την πλευρά του οξυγόνου. Συμπεραίνουμε επομένως ότι για να προκύψει το θραύσμα  $\text{HOD}^+(1,1)$  ένα υδρογόνο από την πλευρά του άνθρακα μεταφέρεται στην πλευρά του οξυγόνου. Αντίστοιχα για το θραύσμα  $\text{H}_2\text{OD}^+(1,1)$  απαιτείται η μεταφορά δύο υδρογόνων στην πλευρά του οξυγόνου. Κατά την αλληλεπίδραση της μεθανόλης με ισχυρό πεδίο laser επομένως, υπάρχουν δύο στερεοϊσομερή που μπορεί να προκύψουν.

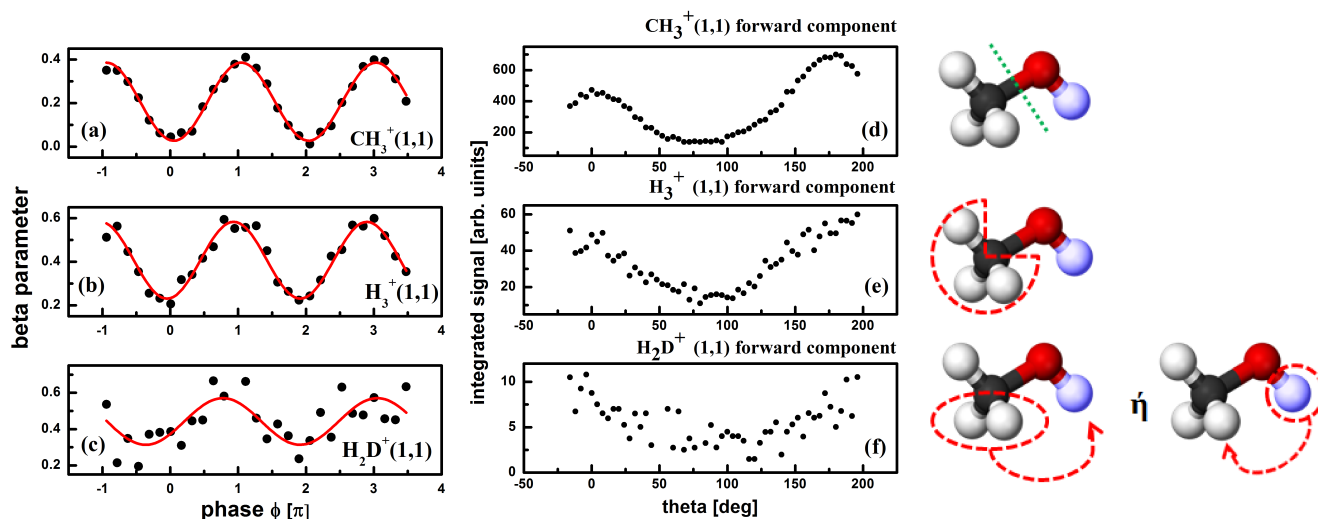
Είναι επίσης φανερό ότι οι καμπύλες ασυμμετρίας  $\beta$  των τριών θραυσμάτων  $\text{OD}^+(1,1)$ ,  $\text{HOD}^+(1,1)$ ,  $\text{H}_2\text{OD}^+(1,1)$ , δεν είναι σε φάση μεταξύ τους, αλλά παρουσιάζουν διαφορά φάσης  $\sim 40^\circ$ . Αυτές οι διαφορές φάσης, όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενες ενότητες, δεν είναι εύκολο να ερμηνευτούν και οφείλονται στην εξάρτηση του ίδιου του ρυθμού ιονισμού από την φάση  $\varphi$ . Παρόλα αυτά, εφόσον η διάσπαση λαμβάνει χώρα για μόρια συγκεκριμένου προσανατολισμού και είναι αρκετά γρήγορη, οι διαφορές φάσης δεν επηρεάζουν στην ερμηνεία της προτιμητέας διεύθυνσης εκπομπής των θραυσμάτων.

Οι καμπύλες ασυμμετρίας  $\beta$  για τα θραύσματα  $\text{HOD}^+(1,1)$ ,  $\text{H}_2\text{OD}^+(1,1)$ , έρχονται ως επιβεβαίωση της αναμενόμενης διαδικασίας μεταφοράς υδρογόνου (υδρογόνων), καθώς η μόνη πιθανή κατεύθυνση μεταφοράς για να προκύψουν αυτά τα θραύσματα είναι από τον άνθρακα στο οξυγόνο. Το αντίθετο θα απαιτούσε μεταφορά του ατόμου του οξυγόνου, κάτι που είναι απίθανο.



## Θραύσματα που προκύπτουν χωρίς την διάσπαση του δεσμού άνθρακα-οξυγόνου

Οι καμπύλες ασυμμετρίας  $\beta$  για τα κανάλια διάσπασης που εμπλέκουν την θραύση του δεσμού οξυγόνου-υδρογόνων (εξισώσεις 4.8 και 4.9) δίνονται στο σχήμα 4.6. Στο ίδιο σχήμα δίνεται και η καμπύλη ασυμμετρίας του θραύσματος  $\text{CH}_3^+(1,1)$  το οποίο προκύπτει από τη θραύση του δεσμού οξυγόνου-άνθρακα και παρουσιάζεται για λόγους σύγκρισης. Οι γωνια-



Σχήμα 4.6: (a)-(c) Οι καμπύλες ασυμμετρίας  $\beta$  των θραυσμάτων  $\text{CH}_3^+(1,1)$ ,  $\text{H}_3^+(1,1)$ ,  $\text{H}_2\text{D}^+(1,1)$  μετά από ακτινοβόληση της μεθανόλης  $\text{CH}_3\text{OD}$  με ασύμμετρο πεδίο laser  $\omega/2\omega$  έντασης  $I \simeq 6.6 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2$ , όπου τα πειραματικά δεδομένα αναπαριστώνται με σημεία, ενώ οι κόκκινες συμπαγείς γραμμές είναι προσρμογή με ημιτονοειδή συνάρτηση ( $f(x) = A \sin(x - x_c) + bg$ ). (d)-(f) Οι γωνιακές κατανομές των θραυσμάτων  $\text{CH}_3^+(1,1)$ ,  $\text{H}_3^+(1,1)$ ,  $\text{H}_2\text{D}^+(1,1)$  για σταθερή φάση  $\varphi = 0$ . Στο ίδιο σχήμα δίνονται και σχηματικές αναπαραστάσεις της μεταφοράς υδρογόνου.

κές κατανομές των ιόντων  $\text{H}_3^+(1,1)$ ,  $\text{H}_2\text{D}^+(1,1)$  παρουσιάζουν ανισοτροπική συνιστώσα με το μέγιστό της στην διεύθυνση του πεδίου laser. Παρά το γεγονός ότι γωνιακές τους κατανομές δεν παρουσιάζουν το ίδιο ισχυρή ανισοτροπία με τα θραύσματα  $\text{OD}^+(1,1)$ ,  $\text{CH}_3^+(1,1)$ ,  $\text{HOD}^+(1,1)$ ,  $\text{H}_2\text{OD}^+(1,1)$ , είναι υπαρκτές, και μπορούν να ερμηνευτούν ομοίως ως διαδικασίες διάσπασης γρηγορότερες σε σχέση με την περιστροφή του μορίου.

Και τα δύο ιόντα παρουσιάζουν εξάρτηση από την φάση  $\varphi$ . Οι αντίστοιχες καμπύλες ασυμμετρίας  $\beta$  έχουν επίσης μικρή διαφορά φάσης με το ιόν  $\text{CH}_3^+(1,1)$ . Εύλογα μπορεί να υποθέσει κανείς ότι η ερμηνεία που παρουσιάστηκε στην περίπτωση των ιόντων  $\text{HOD}^+(1,1)$ ,  $\text{H}_2\text{OD}^+(1,1)$  ευσταθεί και σε αυτή την περίπτωση.

Σε ότι αφορά στη δημιουργία του ιόντος  $\text{H}_3^+(1,1)$  αυτή δεν είναι άμεσα προφανής. Για την δημιουργία του στο μόριο της μεθανόλης απαιτείται η θραύση των τριών ισοδύναμων δεσμών άνθρακα-υδρογόνων και στην συνέχεια η δημιουργία τριών νέων μεταξύ των απελευθερούμενων υδρογόνων (κανάλι που δεν εμπλέκει μεταφορά υδρογόνου). Αντίστοιχα η δημιουργία του ιόντος  $\text{H}_2\text{D}^+(1,1)$  απαιτεί την θραύση τουλάχιστον δύο δεσμών υδρογόνου-άνθρακα και του δεσμού οξυγόνου-δευτερίου και το σχηματισμό τριών νέων μεταξύ των θραυσμάτων (κανάλι μεταφοράς υδρογόνου).

Για την κατανόηση του μηχανισμού οι Nakai *et al.* προσομοίωσαν, βασιζόμενοι σε πρώτες

αρχές, την μοριακή δυναμική που οδηγεί την δημιουργία των ιόντων τριών υδρογόνων από την δευτεριωμένη μεθανόλη  $\text{CD}_3\text{OH}$  [118]. Συγκεκριμένα θεώρησαν ένα αέριο μοριακό δείγμα σε θερμοκρασία δωματίου, το οποίο ιονίζεται απευθείας στην θεμελιώδη κατάσταση του διπλά φορτισμένου πατρικού ιόντος  $\text{CD}_3\text{OH}^{2+}$ . Ξεκινώντας από αυτές τις αρχικές συνθήκες, μελέτησαν την μοριακή δυναμική που οδηγεί στον σχηματισμό  $\text{D}_3^+(1,1)$  (χωρίς μεταφορά υδρογόνου),  $\text{D}_2\text{H}^+(1,1)$  (μεταφορά υδρογόνου). Κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι για την δημιουργία του ιόντος τριών υδρογόνων, με ή χωρίς μεταφορά υδρογόνου, απαιτείται ως ενδιάμεσο βήμα η δημιουργία ενός ουδέτερου μοριακού υδρογόνου ( $\text{D}_2$ ). Το μοριακό υδρογόνο παραμένει κοντά στο πατρικό μόριο λόγω δυνάμεων Wan der Waals και στην συνέχεια αποσπά ένα πρωτόνιο από την πλευρά του άνθρακα (κανάλι χωρίς την μεταφορά υδρογόνου) ή από την πλευρά του οξυγόνου (κανάλι μεταφοράς υδρογόνου) δημιουργώντας το ιόν τριών υδρογόνων [119].

Η παρούσα πειραματική μελέτη έγινε πάνω σε μια άλλη μορφή της δευτεριωμένης της μεθανόλης ( $\text{CH}_3\text{OD}$ ). Παρόλα αυτά, επειδή η κατανομή του ηλεκτρονιακού νέφους, μεταξύ των δύο δευτεριωμένων μορφών της μεθανόλης, είναι πανομοιότυπη δεν αναμένονται σημαντικές διαφορές στην διαδικασία ιονισμού. Ισοδύναμα επομένως για την δημιουργία του ιόντος τριών υδρογόνων στο μόριο της  $\text{CH}_3\text{OD}$ , αναμένεται η δημιουργία ενός ουδέτερου μοριακού υδρογόνου ( $\text{H}_2$ ).

Η καμπύλη ασυμμετρίας  $\beta$  (σχήμα 4.6) του ιόντος  $\text{H}_3^+(1,1)$  γίνεται εύκολα κατανοητή. Όπως είναι φανερό παίρνει μέγιστη τιμή για  $\varphi \sim \pi$ . Αυτό σημαίνει ότι η δημιουργία του ουδέτερου μοριακού υδρογόνου  $\text{H}_2$  ακολουθείται από την απόσπαση ενός πρωτονίου από την πλευρά του άνθρακα, αποδίδοντας έτσι το ιόν  $\text{H}_3^+(1,1)$ . Δεδομένου ότι το πατρικό μόριο διατηρεί τον προσανατολισμό του, το ιόν θα εκπέμπεται κατά την διάσπαση από την πλευρά του άνθρακα. Επομένως αναμένεται οι καμπύλες ασυμμετρίας των  $\text{CH}_3^+(1,1)$  και  $\text{H}_3^+(1,1)$  να είναι σε φάση κάτι που είναι σε συμφωνία με τα πειραματικά αποτελέσματα.

Το ιόν  $\text{H}_2\text{D}^+(1,1)$ , σύμφωνα με την παραπάνω θεωρητική εργασία μπορεί να δημιουργηθεί όταν το ουδέτερο μοριακό υδρογόνο μεταφερθεί στην πλευρά του οξυγόνου και αποσπάσει το ιόν δευτερίου. Ένας εναλλακτικός μηχανισμός είναι να μεταφερθεί το δευτέριο από την πλευρά του οξυγόνου στην πλευρά του άνθρακα και σε συνδυασμό με το ουδέτερο μοριακό υδρογόνο να δημιουργηθεί το ιόν  $\text{H}_2\text{D}^+(1,1)$ .

Στο σχήμα 4.9 είναι φανερό ότι η καμπύλη ασυμμετρίας  $\beta$  του ιόντος  $\text{H}_2\text{D}^+(1,1)$  είναι σε φάση με το  $\text{H}_3^+(1,1)$ . Επομένως τα πειραματικά δεδομένα υποδεικνύουν ότι το ιόν  $\text{H}_2\text{D}^+(1,1)$  εκπέμπεται κατά την διάσπαση του μορίου από την πλευρά του άνθρακα, υποδεικνύοντας ότι ο πιο πιθανός μηχανισμός για την δημιουργία του είναι η μεταφορά του δευτερίου και όχι η μεταφορά του ουδέτερου μοριακού οξυγόνου.

Ωστόσο, τα πειραματικά δεδομένα δεν μπορούν να απορρίψουν το σενάριο μεταφοράς του ουδέτερου μοριακού υδρογόνου από τον άνθρακα στο οξυγόνο. Το πιο πιθανό είναι ότι και οι δύο μηχανισμοί πραγματοποιούνται, όχι όμως με την ίδια πιθανότητα, διαφορετικά δεν θα καταγράφονταν εξάρτηση από την φάση στο σήμα του  $\text{H}_2\text{D}^+(1,1)$ . Ανάμεσα στους δύο μηχανισμούς κρίνεται ως πιο πιθανός για την δημιουργία του  $\text{H}_2\text{D}^+(1,1)$  αυτός που εμπλέκει την μεταφορά δευτερίου [120].

## Εξάρτηση από την φάση $\varphi$ των θραυσμάτων $\text{OD}^+$ , $\text{HOD}^+$ και $\text{H}_3^+$

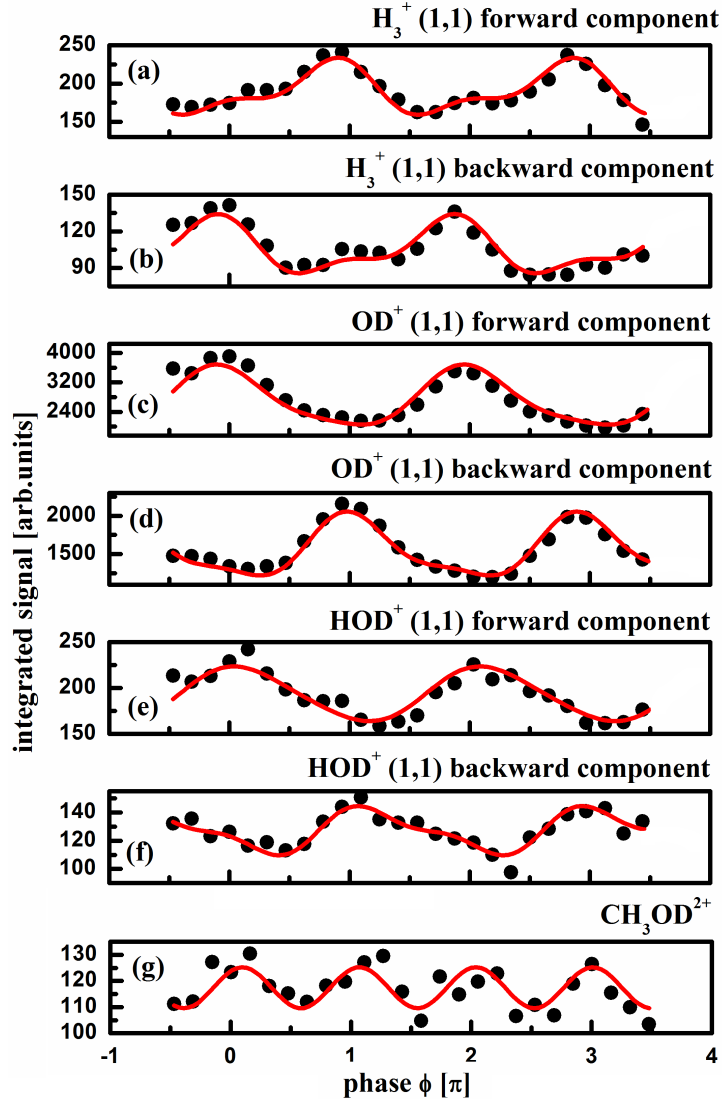
Στις προηγούμενες ενότητες, μεταξύ άλλων, παρουσιάστηκαν οι καμπύλες ασυμμετρίας των θραυσμάτων  $\text{OD}^+(1,1)$ ,  $\text{HOD}^+(1,1)$  και  $\text{H}_3^+(1,1)$  που προέρχονται από το διπλά φορτισμένο πατρικό ιόν της μεθανόλης. Βάσει αυτών των καμπυλών έγινε δυνατό να εξαχθούν συμπεράσματα για την διαδικασία της επιλογής των μορίων όπως επίσης και την προτιμητέα διεύθυνση εκπομπής των θραυσμάτων.

Στο σχήμα 4.7 παρουσιάζεται το ολοκλήρωμα του σήματος των θραυσμάτων  $\text{OD}^+(1,1)$ ,  $\text{HOD}^+(1,1)$  και  $\text{H}_3^+(1,1)$ . Είναι φανερό ότι, όπως και στην περίπτωση του νιτρώδους οξειδίου, η εξάρτηση από την φάση  $\varphi$  κάθε θραύσματος παρουσιάζει δύο συνεισφορές, την κυρίαρχη ( $\omega$ ) η οποία καταγράφεται και στις καμπύλες ασυμμετρίας  $\beta$  και την διπλάσια αυτής ( $2\omega$ ). Η ύπαρξη των δύο αυτών συχνοτήτων επιβεβαιώθηκε αναλύοντας κατά Fourier το ολοκλήρωμα σήματος κάθε θραύσματος. Προέκυψε ότι η συμβολή στο σήμα της συνιστώσας συχνότητας  $2\omega$  είναι μεγαλύτερη στο θράυσμα  $\text{H}_3^+(1,1)$  και ακολουθούν τα  $\text{HOD}^+(1,1)$ ,  $\text{OD}^+(1,1)$ . Στο ίδιο σχήμα δίνεται και το ολοκλήρωμα του σήματος του διπλά φορτισμένου πατρικού ιόντος  $\text{CH}_3\text{OD}^{2+}$  του οποίου η εξάρτηση από την φάση περιγράφεται από την συχνότητα  $2\omega$ , ακολουθώντας τα μέγιστα της έντασης μέσα σε έναν οπτικό κύκλο.

Στην περίπτωση του νιτρώδους οξειδίου  $\text{N}_2\text{O}$  η ύπαρξη των δύο συχνοτήτων στο κανάλι διάσπασης  $\text{N}_2\text{O}^{2+} \rightarrow \text{NO}^+ + \text{O}^+$  (1,1) αποδόθηκε σε δύο πιθανούς μηχανισμούς διάσπασης, έναν γρήγορο και έναν αργό, οι οποίοι καταλήγουν σε θράυσματα με ίδια κινητική ενέργεια και ίδιο αριθμό  $m/z$  στο φάσμα μάζας. Ο γρήγορος μηχανισμός ταυτίστηκε με την συχνότητα  $\omega$  ενώ ο αργός με την  $2\omega$  (ενότητα 3.3). Ακολουθώντας, επομένως την ερμηνεία που δόθηκε στο νιτρώδες οξείδιο, οι δύο συχνότητες  $\omega$  και  $2\omega$  στο ολοκλήρωμα σήματος των θραυσμάτων της μεθανόλης πιθανόν να οφείλονται και εδώ σε δύο μηχανισμούς διάσπασης.

Κατά την αλληλεπίδραση ενός μοριακού συστήματος με ένα ισχυρό πεδίο laser πραγματοποιούνται ποικίλες διαδικασίες ιονισμού και διάσπασης που είναι εξίσου δύσκολο να περιγραφούν θεωρητικά, όπως επίσης και να διακριθούν πειραματικά. Κάποιες από αυτές τις διαδικασίες αναμένονται να είναι αρκετά γρήγορες και κάποιες μπορεί να απαιτούν περισσότερο χρόνο για την πραγματοποίησή τους.

Υπό την επίδραση του ισχυρού πεδίου laser οι δυναμικές ενεργειακές επιφάνειες (Potential Energy Surfaces, PES) του μοριακού συστήματος παραμορφώνονται ισχυρά και κατά συνέπεια αποκτούν μορφολογία τελείως διαφορετική από την αντίστοιχη του αδιατάρακτου συστήματος. Είναι μάλιστα δυνατόν στα σημεία όπου στο αδιατάρακτο σύστημα παρουσιάζόταν τοπικό ελάχιστο, και άρα κατάσταση ισορροπίας, υπό την επίδραση του ισχυρού ηλεκτρικού πεδίου αυτά να χάνονται. Στην «ενδεδυμένη», όπως είναι ευρύτερα γνωστή, ενεργειακή κατάσταση (dressed state) το μοριακό σύστημα ακολουθεί την νέα δυναμική, η οποία το οδηγεί προς το νέο τοπικό ελάχιστο ή αν αυτό δεν υπάρχει προς την διάσπαση. Ένα μοντέλο που περιγράφει την δυναμική εξέλιξη-διάσπαση του μοριακού συστήματος σε «ενδεδυμένες» καταστάσεις είναι το επονομαζόμενο «διάσπαση υποβοηθούμενη από το πεδίο» (Field Assisted Dissociation, FAD, ενότητα 1.3.2.2). Η βασική υπόθεση αυτού του μοντέλου είναι η θεώρηση του μορίου ως διατομικό, δηλαδή λαμβάνεται υπόψιν η επιμήκυνση ενός μόνο δεσμού του μορίου θεωρώντας τους υπόλοιπους «παγωμένους». Βάσει του μοντέλου FAD περιγράφονται γρήγορες διαδικασίες διάσπασης, ως προς την περίοδο περιστροφής του μορίου, εφόσον οι παραμορφωμένες δυναμικές επιφάνειες υφίστανται μόνο όσο ο υπερβραχής παλμός αλληλεπιδρά με το μοριακό σύστημα [30]. Για το μόριο της μεθανόλης το μοντέλο FAD περιγράφει



Σχήμα 4.7: (a)-(f) Το ολοκλήρωμα σήματος των συνιστωσών forward/backward των θραυσμάτων  $OD^+(1,1)$ ,  $HOD^+(1,1)$  και  $H_3^+(1,1)$  και (g) του διπλά φορτισμένου πατρικού ιόντος μετά από ακτινοβόληση της μεθανόλης  $CH_3OD$  με ασύμμετρο πεδίο laser  $\omega/2\omega$  έντασης  $I \simeq 6.6 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2$ . Τα πειραματικά σημεία σημειώνονται με μαύρους κύκλους, ενώ οι κόκκινες συμπαγείς γραμμές είναι προσαρμογή συνάρτησης που είναι το άθροισμα ημιτόνων με λόγω συχνοτήτων 2 ( $f(x) = A\sin(x + x_{c1}) + B\sin(2x + x_{c2}) + bg$ ).

πιο ρεαλιστικά το άνοιγμα των δεσμών C-H,C-D. Παρόλα αυτά, όλοι οι δεσμοί του μορίου αναμένεται να επιμηκύνονται υπό την παρουσία του ισχυρού πεδίου, κάτι που έχει ως αποτέλεσμα την ευκολότερη απορρόφηση πολλών φωτονίων (μοντέλο CREI, ενότητα 1.3.2.1) και κατά συνέπεια την γρήγορη διάσπαση.

Προφανώς, οι dressed states υφίστανται μόνο όσο ο παλμός αλληλεπιδρά με το μοριακό σύστημα (δηλ. για χρονικό διάστημα λίγων δεκάδων fs). Μέτα το πέρας του παλμού, το μοριακό σύστημα τείνει να επανέλθει στην πρότερη κατάσταση, και η δυναμική εξέλιξή

του πραγματοποιείται (τουλάχιστον σε πρώτη προσέγγιση αν το σύστημα δεν έχει διαταραχτεί σημαντικά) στις αδιατάραχτες δυναμικές επιφάνειες. Η επιπλέον ενέργεια που έχει απορροφηθεί από τα ηλεκτρόνια μετατρέπεται σε ταλαντωτική και περιστροφική ενέργεια των πυρήνων του μορίου σε χρονικό διάστημα λίγων fs μέσω της μη-ακτινοβολητικής διαδικασίας της εσωτερικής μετατροπής (internal conversion) (π.χ. ταλαντωτικός εφησυχασμός, vibronic relaxation). Τα πολλαπλά φορτισμένα ιόντα που προκύπτουν μέσω αυτής της διαδικασίας είναι γνωστό ότι καταλήγουν σε απλές καταστάσεις (singlet states) από όπου και οδηγούνται σε γρήγορη διάσπαση.

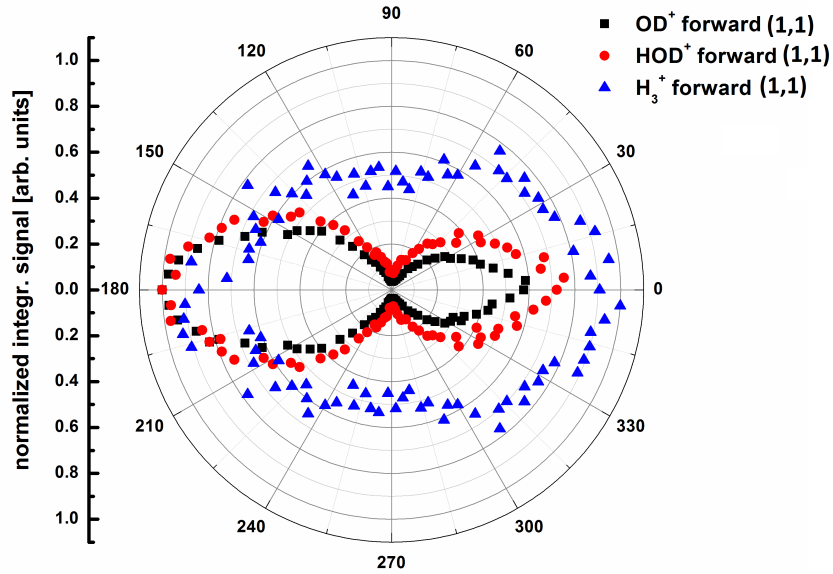
Τόσο η διάσπαση μέσω FAD όσο και η διάσπαση μέσω internal conversion/singlet states είναι διαδικασίες που πραγματοποιούνται σε χρονική κλίμακα λίγων δεκάδων fs και επομένως δεν μπορούν να διακριθούν πειραματικά, για παράδειγμα μέσω των καταγραφόμενων γωνιακών κατανομών των παραγόμενων θραυσμάτων. Και οι δύο μηχανισμοί αναμένονται να αποδώσουν θραύσματα με ισχυρή κατευθυντικότητα (ή ισοδύναμα ανισότροπες γωνιακές κατανομές) καθώς οι διαδικασίες είναι πολύ πιο γρήγορες σε σχέση με την περίοδο περιστροφής του μορίου.

Εκτός από αυτές τις γρήγορες διαδικασίες διάσπασης δεν μπορεί κανείς να αποκλείσει και διαδικασίες που πραγματοποιούνται σε χρονική κλίμακα μεγαλύτερη αυτής της περιόδου περιστροφής του μορίου. Μια από αυτές είναι ο εφησυχασμός μέσω διασυστηματικής διασταύρωσης (intersystem crossing) που οδηγεί το μοριακό σύστημα σε τριπλές καταστάσεις (triplet states). Μια τέτοια μη-ακτινοβολητική διαδικασία πραγματοποιείται συνήθως σε χρονική κλίμακα μεγαλύτερη της περιόδου περιστροφής των μορίων. Η ύπαρξη μεταστατών καταστάσεων, είναι επίσης μια πιθανότητα, και στην περίπτωση της μεθανόλης δεν μπορεί να αποκλειστεί εφόσον το διπλά φορτισμένο πατρικό ιόν καταγράφεται στο φάσμα μάζας. Οι δύο αυτοί αργοί μηχανισμοί αναμένεται να αποδώσουν θραύσματα χωρίς προτιμητέα κατευθυντικότητα και άρα θα παρουσιάζουν ισοτροπικές γωνιακές κατανομές.

Στο σχήμα 4.8 δίνονται οι κανονικοποιημένες, ως προς την μέγιστη τιμή τους, γωνιακές κατανομές των θραυσμάτων  $OD^+(1,1)$ ,  $HOD^+(1,1)$  και  $H_3^+(1,1)$  για σταθερή φάση  $\varphi = \pi$ . Διαπιστώνεται ότι και τα τρία θραύσματα  $OD^+(1,1)$ ,  $HOD^+(1,1)$  και  $H_3^+(1,1)$  παρουσιάζουν ανισότροπες γωνιακές κατανομές με το μέγιστό τους κατά μήκος του άξονα του ToF. Παρόλα αυτά το σήμα και των τριών ιόντων σε πόλωση κάθετη στην άξονα του ToF ( $90^\circ$ ) δεν μηδενίζεται, κάτι που υποδεικνύει την ύπαρξη μιας μικρότερης ισοτροπικής συνιστώσας. Το θραύσμα  $H_3^+(1,1)$  παρουσιάζει την μεγαλύτερη ισοτροπική συνιστώσα και ακολουθείται από τα  $HOD^+(1,1)$ ,  $OD^+(1,1)$ .

Βάσει της μορφολογίας των γωνιακών κατανομών μπορούμε επομένως να συμπεράνουμε ότι πραγματοποιούνται τόσο οι γρήγοροι μηχανισμοί διάσπασης μέσω FAD, CREI ή μέσω απλών καταστάσεων όσο και οι πιο αργοί μέσω τριπλών καταστάσεων. Το πειραματικό αυτό αποτέλεσμα είναι σε συμφωνία με τις καμπύλες του σχήματος 4.7 στις οποίες οι συχνότητες  $\omega$  και  $2\omega$  κάνουν την εμφάνισή τους.

Τα θραύσματα  $OD^+(1,1)$ ,  $HOD^+(1,1)$  παρουσιάζουν μορφολογία παρόμοια σε κατευθυντικότητα όπως αυτή καταγράφεται τόσο στις καμπύλες του σχήματος 4.7 όσο και στις γωνιακές κατανομές. Οι Thapa *et al.* μελέτησαν θεωρητικά την δυναμική του φωτο-ιονισμού και της διάσπασης του μορίου της μεθανόλης ( $CH_3OH$ ) υπό την παρουσία ισχυρού πεδίου laser [121]. Παρότι οι υπολογισμοί τους επικεντρώθηκαν κυρίως στο απλό ιόν της μεθανόλης, στην ίδια εργασία παρουσιάστηκαν αποτελέσματα για το ουδέτερο και διπλά φορτισμένο μόριο. Οι υπολογισμοί τους για το διπλά φορτισμένο πατρικό ιόν προβλέπουν διάσπαση



Σχήμα 4.8: Οι κανονικοποιημένες γωνιακές κατανομές των forward συνιστωσών των θραυσμάτων  $\text{OD}^+(1,1)$ ,  $\text{HOD}^+(1,1)$  και  $\text{H}_3^+(1,1)$  μετά από ακτινοβολή της μεθανόλης  $\text{CH}_3\text{OD}$  με ασύμμετρο πεδίο laser  $\omega/2\omega$  για σταθερή φάση  $\varphi = \pi$  έντασης  $I \simeq 6.6 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2$ .

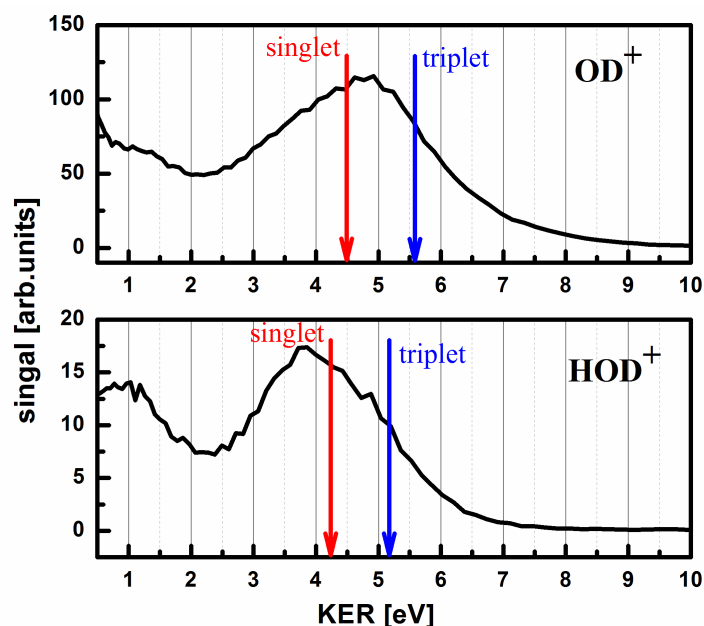
του μορίου η οποία μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε στην απλή είτε στην τριπλή κατάσταση του διπλά φορτισμένου πατρικού ιόντος, αποδίδοντας ως προϊόντα  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_2^+$ ,  $\text{OH}^+$ ,  $\text{HOH}^+$ . Στην ίδια εργασία παρουσιάζονται επίσης οι αντίστοιχες ενθαλπίες για διάφορα διασπαστικά κανάλια είτε αυτά ξεκινούν από την απλή είτε από την τριπλή κατάσταση.

Παρότι στην θεωρητική αυτή εργασία μελετήθηκε η συνήθης μορφή της μεθανόλης ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), ενώ στην παρούσα πειραματική μελέτη μια δευτεριωμένη μορφή της ( $\text{CH}_3\text{OD}$ ), έχει νόημα να γίνει σύγκριση των αποτελεσμάτων, καθώς η δευτεριωμένη μεθανόλη παρουσιάζει παρόμοια κατανομή ηλεκτρονιακού νέφους και επομένως η διαδικασία ιονισμού δεν αναμένεται να διαφέρει σημαντικά.

Σύμφωνα με την μελέτη των Thapa *et al.*, τόσο τα ιόντα  $\text{OH}^+$  όσο και τα  $\text{HOH}^+$ , είναι δυνατόν να προέρχονται από απλή ή τριπλή κατάσταση, με την κινητική τους ενέργεια να διαφοροποιείται ελαφρώς ( $\Delta K \sim 1 \text{ eV}$ ). Συγκεκριμένα, τα ιόντα  $\text{OH}^+$  ( $\text{HOH}^+$ ) από την απλή κατάσταση προβλέπεται ότι παράγονται με κινητική ενέργεια 4.5 eV (4.2 eV) ενώ η αντίστοιχη τιμή ενέργειας όταν τα ιόντα προέρχονται από την τριπλή κατάσταση είναι 5.6 eV (5.2eV).

Στο σχήμα 4.9 δίνεται το φάσμα μάζας των ιόντων  $\text{OD}^+(1,1)$ ,  $\text{HOD}^+(1,1)$  στο οποίο ο οριζόντιος άξονας έχει μετατραπεί σε κινητική ενέργεια. Είναι φανερό ότι η διακριτική ικανότητα του φασματογράφου μάζας δεν επαρκεί για να ξεχωρίσουν ιόντα από την απλή ή την τριπλή κατάσταση σαν διακριτές κορυφές. Ως αποτέλεσμα η προκύπτουσα κορυφή στο φάσμα μάζας έχει συνεισφορές τόσο από ιόντα της τριπλής όσο και της απλής κατάστασης, που ακριβώς λόγω της αλληλοεπικάλυψης των σημάτων δεν είναι δυνατόν να μελετηθούν ξεχωριστά, π.χ. ως προς την κατευθυντικότητά τους (γωνιακές κατανομές) και την εξάρτηση από την φάση  $\varphi$  (καμπύλες ασυμμετρίας  $\beta$ ). Τόσο στις γωνιακές κατανομές όσο και στην εξάρτηση από την φάση  $\varphi$  επιβεβαιώνεται η ύπαρξη του γρήγορου και αργού μηχανισμού

διάσπασης.



Σχήμα 4.9: Το φάσμα μάζας κινητικής ενέργειας των ιόντων  $OD^+(1,1), HOD^+(1,1)$ . Τα κόκκινα/μπλε βέλη σημειώνουν τις υπολογιζόμενες από τους Thapa *et al.* κινητικές ενέργειες από την απλή και τριπλή κατάσταση αντίστοιχα.

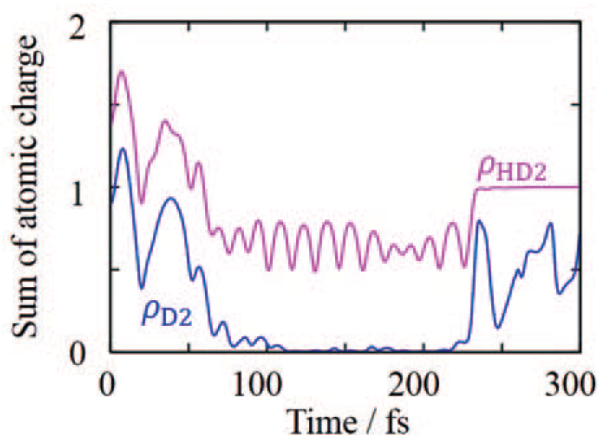
Εφόσον η διάσπαση από dressed states ή από απλές καταστάσεις είναι αρκετά γρήγορη σε σύγκριση με την περίοδο περιστροφή του μορίου, τα ιόντα που προκύπτουν από αυτές τις διαδικασίες θα διατηρούν τον προσανατολισμό του πρώτου βήματος ιονισμού. Κατά την διάσπαση θα παρουσιάζουν κατευθυντικότητα και επομένως ανισότροπη γωνιακή κατανομή. Αντίστοιχα, η εξάρτησή τους από την φάση  $\varphi$  θα έχει περιοδικότητα αντίστοιχη αυτής της αλλαγής κατεύθυνσης του πεδίου, και επομένως θα περιγράφεται από την συχνότητα  $\omega$ . Αντίθετα, η διάσπαση από τριπλές καταστάσεις, εφόσον απαιτεί για την πραγματοποίηση της χρονικό διάστημα μεγαλύτερο της περιστροφής του μορίου, θα αποδώσει θραύσματα χωρίς κατευθυντικότητα με ισοτροπική γωνιακή κατανομή. Επιπλέον ως συνάρτηση της φάσης  $\varphi$  του πεδίου  $\omega/2\omega$  τα ιόντα αυτά θα παρουσιάζουν εξάρτηση που θα ακολουθεί τα μέγιστα έντασης και επομένως θα περιγράφονται από συχνότητα  $2\omega$ .

Το ιόν  $H_3^+(1,1)$  παρουσιάζει επίσης γωνιακή κατανομή με ισοτροπική συνιστώσα, όπως επίσης και την χαρακτηριστική συχνότητα  $2\omega$  στο ολοκλήρωμα του σήματός του. Αναμένεται επομένως να υπάρχει και στην περίπτωση αυτού του ιόντος ένας γρήγορος και ένας αργός μηχανισμός.

Στην θεωρητική μελέτη των Thapa *et al.* δεν προβλέπεται ο σχηματισμός του ιόντος  $H_3^+(1,1)$  από απλή και τριπλή κατάσταση και επομένως δεν μπορεί να αποδοθεί ο γρήγορος και αργός μηχανισμός διάσπασης σε διάσπαση μέσω απλών και τριπλών καταστάσεις.

Οι Nakai *et al.* στην θεωρητική μελέτη τους για την δημιουργία του ιόντος  $D_3^+$  από την δευτεριωμένη μεθανόλη  $CD_3OH$  κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι κατά την διαδικασία δημιουργίας του ιόντος αυτού, ως ενδιάμεσο βήμα απαιτείται η δημιουργία ουδέτερου μοριακού

δευτερίου ( $D_2$ ) [118]. Το συμπέρασμα αυτό προκύπτει από την εξάρτηση του ολικού φορτίου του μοριακού δευτερίου ως συνάρτηση του χρόνου (σχήμα 4.10). Από το σχήμα αυτό προκύπτει ότι για ένα χρονικό διάστημα περίπου 150 fs το μοριακό δευτέριο είναι ουδέτερα φορτισμένο. Στην συνέχεια το ιόν  $D_3^+$  σχηματίζεται αποσπώντας ένα ακόμη δευτέριο από την πλευρά του άνθρακα (ή και του οξυγόνου). Είναι φανερό ότι το μοριακό δευτέριο μπορεί να αποκτήσει μη-μηδενικό φορτίο μέσω μιας αρκετά γρήγορης διαδικασίας στα πρώτα  $\sim 75$  fs ή και μιας πιο αργής σε χρόνο  $t > 225$  fs.



Σχήμα 4.10: Το ολικό φορτίο του δευτερίου  $D_2$  ( $\rho_{D_2}$ ) σαν συνάρτηση του χρόνου όπως παρουσιάστηκε στην [118].

Αντίστοιχος μηχανισμός αναμένεται να πραγματοποιείται και στην περίπτωση της δευτεριωμένης μεθανόλη  $CH_3OD$ . Ως ενδιαμέσο βήμα όμως θα σχηματίζεται το ιόν  $H_2$  αντί του  $D_2$ , έτσι ώστε στην συνέχεια να δημιουργηθεί το ιόν  $H_3^+$ .

Βάσει αυτής της περιγραφής το γρήγορο κανάλι σχηματισμού του  $H_3^+(1,1)$  είναι πιθανόν να πραγματοποιείται στα πρώτα 75 fs όταν το  $H_2^+$  κάνει την εμφάνισή του. Το φορτισμένο μοριακό υδρογόνο αποσπά ένα ουδέτερο ατομικό υδρογόνο και σχηματίζεται το ιόν  $H_3^+$ . Αντίστοιχα ο αργός μηχανισμός διάσπασης πιθανόν πραγματοποιείται για  $t > 225$  fs όταν το ουδέτερο υδρογόνο αποχτά και πάλι μη μηδενικό φορτίο και αποσπά το ουδέτερο υδρογόνο. Και τα δύο κανάλια αποδίδουν θραύσματα  $H_3^+(1,1)$  ίδιων χαρακτηριστικών που δεν μπορούν να διακριθούν στο φάσμα μάζας.

Η γωνιακή κατανομή του ιόντος  $H_3^+(1,1)$  παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Οι περισσότερες ομάδες που μελέτησαν την παραγωγή του ιόντος από διάφορα οργανικά μόρια κατέληξαν στο ότι η γωνιακή κατανομή είναι σχεδόν ιστροπική [116]. Επιπλέον για το μόριο της μεθανόλης επιβεβαιώθηκε η ύπαρξη φράγματος δυναμικού (και άρα σαγμαδικού σημείου) κατά μήκος της δυναμικής επιφάνειας σε εκείνη την διεύθυνση που οδηγεί στην παραγωγή του ιόντος. Τα δύο αυτά δεδομένα ενισχύουν το επιχείρημα ότι το κανάλι παραγωγής του ιόντος είναι αργό σε σύγκριση με την περίοδο περιστροφής του μορίου.

Σε αντίθεση με την πλειοψηφία των δημοσιευμένων στην βιβλιογραφία εργασιών, στην παρούσα πειραματική μελέτη, η γωνιακή κατανομή του  $H_3^+(1,1)$  είναι σαφέστατα ανισότροπη με ισχυρή ιστροπική συνιστώσα [102]. Αυτή η ασυμφωνία μεταξύ των πειραματικών αποτελεσμάτων των διαφόρων ομάδων θα πρέπει να κατανοηθεί. Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να



τονιστεί ότι ένα φάσμα μάζας αποτελεί μόνο μια μονοδιάστατη καμπύλη που προκύπτει από την προβολή του σήματος κάθε ιόντος, όπως αυτό προκύπτει μετά από την έκρηξη Coulomb η οποία προφανώς λαμβάνει χώρα στις τρεις διαστάσεις, σε ένα γραμμικό ToF φασματογράφο. Επομένως, δεν είναι δυνατό να καταγραφεί η διαδικασία διάσπασης και στις τρεις διαστάσεις. Μια επιπλέον παράμετρος που επηρεάζει σημαντικά την καταγραφόμενη γωνιακή κατανομή είναι αυτή της αποδοτικότητας ανίχνευσης (detection efficiency) του φασματογράφου μάζας. Η διακριτική ικανότητα του φασματογράφου μάζας είναι συνάρτηση της πολικής γωνίας  $\theta$  μεταξύ του άξονα του ToF και της διεύθυνσης εκπομπής των θραυσμάτων. Κάθε ιόν ανάλογα με την κινητική του ενέργεια και τον λόγο  $m/z$  ανιχνεύεται περισσότερο ή λιγότερο αποδοτικά, ορίζοντας έτσι ένα κώνο ανίχνευσης (detection cone) του οποίου η γωνία είναι γνωστή ως «γωνία αποδοχής» (acceptance angle). Για να γίνει μια ποιοτική σύγκριση με τα ήδη δημοσιευμένα αποτελέσματα, το acceptance angle για το ιόν  $H_3^+(1,1)$  εκτιμήθηκε μέσω του προγράμματος προσομοίωσης Simion 8.0. Για την πειραματικά υπολογιζόμενη κινητική ενέργεια του ιόντος  $H_3^+(1,1)$  ( $3.5 \pm 0.4$  eV) το acceptance angle εκτιμήθηκε να είναι  $\sim 5^\circ$ .

Βάσει αυτού του αποτελέσματος είναι δυνατό να προκύψει μια προσεγγιστική τιμή για το λόγο της ανισότροπης προς την ισοτροπική συνιστώσα, και συνακόλουθα του λόγου του γρήγορου προς το αργό κανάλι διάσπασης. Οι γωνιακές κατανομές του σχήματος 4.8 μπορούν να προσομοιαστούν από την εξίσωση  $Y_{ang} = d + a(\cos\theta)^n$ , όπου η παράμετρος  $d$  περιγράφει την ισοτροπική συνιστώσα, η παράμετρος  $a$  την μέγιστη τιμή κατά μήκος του άξονα του ToF και η γωνία  $\theta$  είναι η πολική γωνία. Και για τις τρεις γωνιακές κατανομές, το αποτέλεσμα της προσομοίωσης συγκλίνει στην τιμή  $n = 2$  [116]. Ακολουθώντας απλές μαθηματικές πράξεις, προκύπτει ότι ο ολικός όγκος της ανισότροπης και ισοτροπικής συνιστώσας είναι δυνατό να υπολογιστεί μέσω των εξισώσεων:

$$V_{anis} = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\theta'} \sin\theta' d\theta' \int_0^{a\cos^n\theta'} r^2 dr,$$

$$V_{isot} = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\theta'} \sin\theta' d\theta' \int_0^{a-d} r^2 dr$$

και επομένως ο μεταξύ τους λόγος θα είναι:

$$\frac{V_{anis}}{V_{isot}} = \frac{(a-d)^3}{7d^3} \cdot \frac{(1 - \cos^7\theta)}{(1 - \cos\theta)}.$$

Θέτοντας  $\theta = 90^\circ$  στην παραπάνω εξίσωση, έτσι ώστε να ληφθεί υπόψη μόνο η forward συνιστώσα του ιόντος  $H_3^+(1,1)$ , προκύπτει ο λόγος  $\frac{V_{anis}}{V_{isot}} = 0.04$ . Επομένως στην πραγματικότητα η ισοτροπική συνιστώσα του ιόντος  $H_3^+(1,1)$  είναι μεγαλύτερη από την ανισότροπη, σε συμφωνία με τα ήδη δημοσιευμένα δεδομένα άλλων ομάδων.

Προφανώς η παραπάνω εξίσωση του λόγου  $\frac{V_{anis}}{V_{isot}}$  μπορεί εν γένει να χρησιμοποιηθεί και για τα ιόντα  $OD^+(1,1)$ ,  $HOD^+(1,1)$ . Λόγω όμως της μικρής ισοτροπικής τους συνιστώσας, η οποία είναι συγκρίσιμη με το πειραματικό σφάλμα, η εκτίμηση του λόγου θα ήταν επισφαλής, παρόλο που είναι εμφανές ότι τα περισσότερα ιόντα  $OD^+(1,1)$ ,  $HOD^+(1,1)$  συγκροτούν την ανισότροπη συνιστώσα, και επομένως βάσει της ερμηνείας που δόθηκε παραπάνω, αναμένεται να προέρχονται από απλές καταστάσεις.

## 4.2 Τολουόλιο, $C_6H_5CH_3$ και $C_6D_5CH_3, C_6D_5CD_3$

Το τολουόλιο είναι ένα από τα πρότυπα μόρια της ομάδας των ασύμμετρων αρωματικών υδρογονανθράκων. Πρόκειται για ένα πολυατομικό μόριο, με μοριακό άξονα που μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι αυτός που περνάει από το μεθύλιο και το αντιδιαμετρικά αντίθετό του άνθρακα (βλ. ένθετο στο σχήμα 4.11). Κατά την αλληλεπίδραση με υπερβραχεία πεδία laser το μόριο του τολουολίου ιονίζεται πολλαπλά, και ο μοριακός του σκελετός παραμορφώνεται. Είναι δυνατό, όπως και στην περίπτωση της μεθανόλης τα παροδικά πολλαπλά φορτισμένα πατρικά ιόντα να αποκτήσουν άλλη δομή, (στεροϊσομερισμός), μέσω της διαδικασίας μεταφοράς υδρογόνων.

Ελάχιστα πολυατομικά μόρια εκτεταμένης δομής έχουν μελετηθεί με ασύμμετρα πεδία laser [122], [60]. Έχοντας μελετήσει το τριατομικό μόριο του νιτρώδους οξειδίου, και το πολυατομικό μόριο της μεθανόλης, η μετάβαση σε ένα μόριο εκτεταμένης δομής όπως αυτό του τολουολίου αποτελεί μια πρόκληση. Δεδομένου ότι ελάχιστη, μέχρι στιγμής, δραστηριότητα έχει γίνει στο πεδίο της αλληλεπίδρασης των πολυατομικών μορίων με πεδία ασύμμετρου προφίλ, αυτή καθαυτή η μελέτη παρουσιάζει ενδιαφέρον, καθώς μπορεί να ελέγξει τα όρια εφαρμογής της τεχνικής των ασύμμετρων πεδίων σε πολυπλοκότερα συστήματα. Επιπλέον, οι διάφορες διαδικασίες ιονισμού και διάσπασης μπορούν να γίνουν καλύτερα κατανοητές καθώς κατά την αλληλεπίδραση με υπερβραχείς παλμούς laser προσφέρεται μια επιπλέον πειραματική παράμετρος αυτής της κατευθυντικότητας του πεδίου (ή αλλιώς της φάσης  $\varphi$ ).

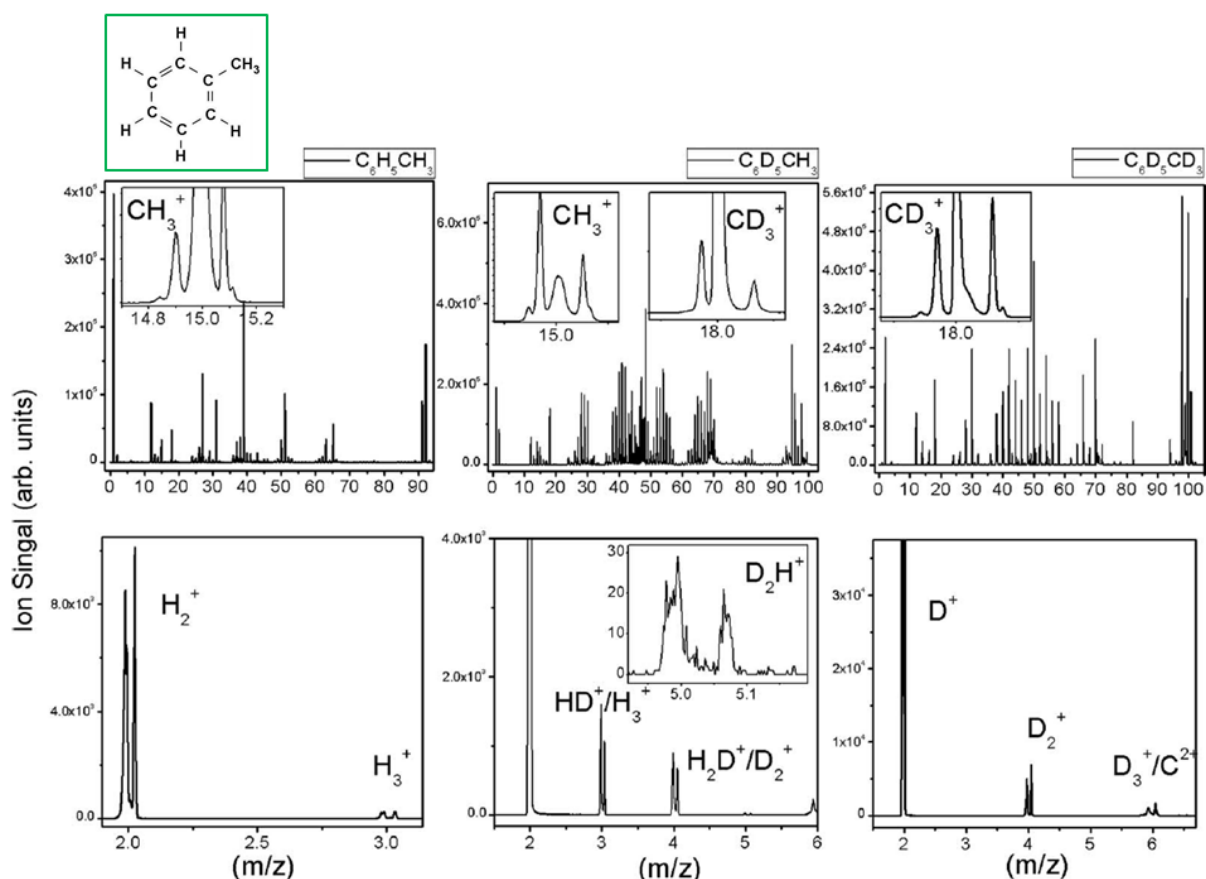
Μια εύλογη απορία εδώ θα ήταν γιατί να μην επιλέξει κανείς να ξεκινήσει την μελέτη στο απλούστερο, σε σχέση με το τολουόλιο, μόριο του βενζολίου. Η ύπαρξη του μεθυλίου  $CH_3$ — στο μόριο του τολουολίου «μεταφράζεται» σε ασύμμετρη κατανομή του ηλεκτρονιακού νέφους κατά μήκος του μοριακού άξονα, σε αντίθεση με το πλήρως συμμετρικό μόριο του βενζολίου. Αυτό κάνει την επιλογή του τολουολίου προτιμητέα σε μια πρώτη προσπάθεια μελέτης εκτεταμένων μοριακών συστημάτων με πεδίο  $\omega/2\omega$ .

Τέλος, όπως έγινε φανερό τόσο στην ενότητα του νιτρώδους οξειδίου όσο και σε αυτή της μεθανόλης, στα πολυατομικά μόρια όπου είναι δυνατόν να σπάσουν περισσότεροι από ένας μοριακοί δεσμοί, η χρήση φασματογράφου ToF συχνά δεν μπορεί αποδώσει όλη την πληροφορία. Το πρόβλημα μπορεί να αντιμετωπιστεί, σε κάποιο βαθμό, με την μελέτη προσεκτικά επιλεγμένων ισοτοπικά υποκατεστημένων μορφών των μορίων. Γι'αυτό και στην περίπτωση του τολουολίου θα παρουσιαστεί η συγκριτική μελέτη της απλής μορφής του  $C_6H_5CH_3$  και δύο δευτεριωμένων μορφών αυτού  $C_6D_5CH_3$  (δευτεριωμένο μόνο στον βενζολικό δακτυλίο) και  $C_6D_5CD_3$  (πλήρως δευτεριωμένο τολουόλιο).

### Φάσμα μάζας των $C_6H_5CH_3, C_6D_5CH_3$ και $C_6D_5CD_3$

Στο σχήμα 4.11 δίνονται τα φάσματα μάζας των  $C_6H_5CH_3, C_6D_5CH_3$  και  $C_6D_5CD_3$  κάτω από ακτινοβολία με πεδίο  $\omega/2\omega$  έντασης  $I = 2 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2$ . Ακριβώς λόγω των πολλών πιθανών τρόπων διάσπασης του πατρικού μορίου, στα φάσματα μάζας παρουσιάζονται πληθώρα κορυφών ιόντων. Το φάσμα του  $C_6D_5CH_3$  με μια πρώτη γρήγορη ματιά παρουσιάζει πολυπλοκότερη δομή ακριβώς γιατί στην δευτεριωμένη αυτή μορφή είναι δυνατή η διάκριση των δευτερίων του βενζολικού δακτυλίου από τα υδρογόνα το μεθυλίου. Στο ίδιο σχήμα παρουσιάζεται σε ένθετο το μεγεθυμένο φάσμα μάζας για το εύρος  $m/z : 15 - 18$  όπου και συγκροτείται η κορυφή του μεθυλίου  $CH_3 - (m/z = 15), CD_3 - (m.z = 18)$ . Η ταυ-

τόχρονη ύπαρξη των κορυφών του μεθυλίου  $\text{CH}_3 - (m/z = 15)$ ,  $\text{CD}_3 - (m/z = 18)$  στο φάσμα μάζας του μερικώς δευτεριωμένου τολουολίου είναι από μόνη της απόδειξη ότι στο ο μηχανισμός μεταφοράς υδρογόνων είναι ενεργός και στο μόριο του τολουολίου. Στο κάτω μέρος της εικόνας παρουσιάζονται και μεγεθυμένες εικόνες του φάσματος μάζας για το εύρος  $m/z : 2 - 6$ , όπου εμφανίζονται οι κορυφές των μοριακών ιόντων υδρογόνου/δευτερίου. Τα ιόντα  $\text{HD}^+$ ,  $\text{D}_2\text{H}^+$  που καταγράφονται στο φάσμα του μερικώς δευτεριωμένου τολουολίου είναι μια αδιαμφισβήτητη επιβεβαίωση ότι ο μηχανισμός ενδομοριακής μεταφοράς υδρογόνου έχει ευρύτερη εφαρμογή και δεν περιορίζεται στα όσα ελέγχθησαν στην περίπτωση της μεθανόλης. Προφανώς στην περίπτωση του πολυατομικού αυτού μορίου η ταυτοποίηση των

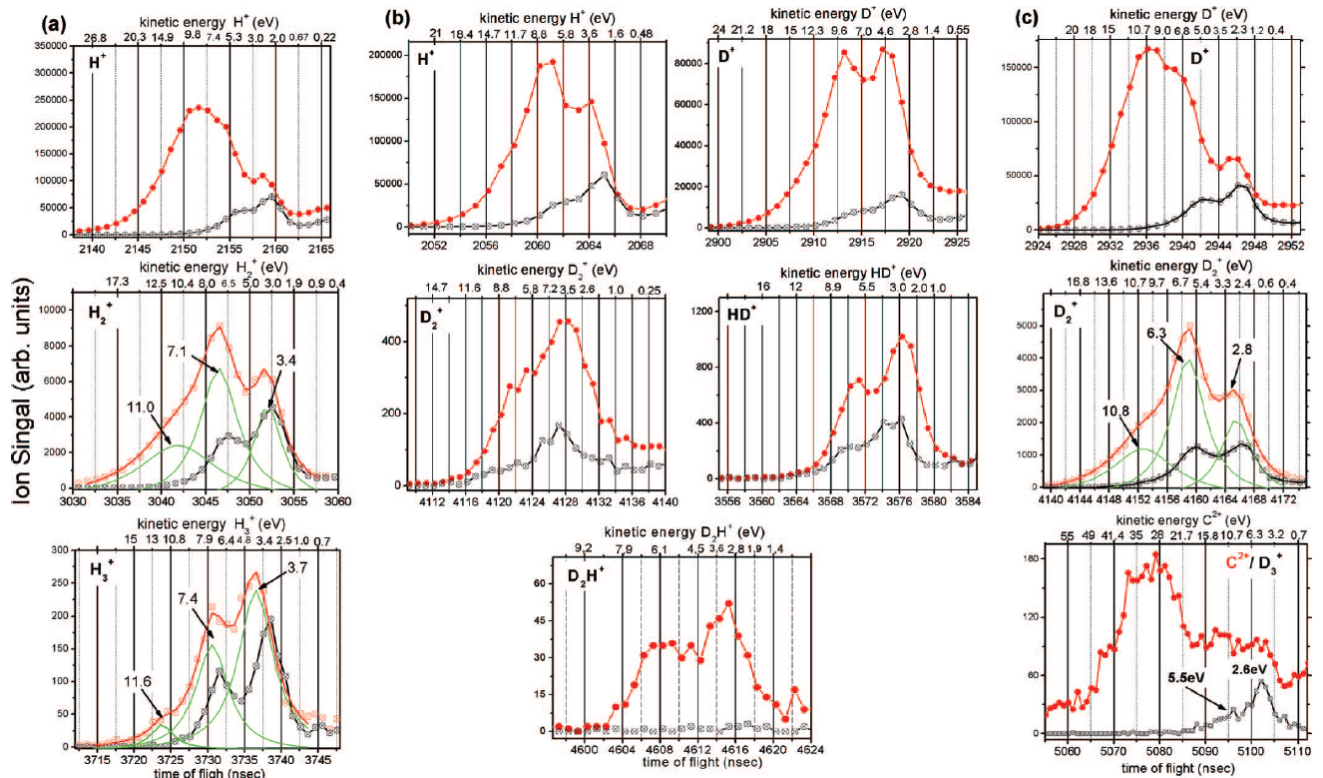


Σχήμα 4.11: Το φάσμα μάζας χρόνου πτήσης των  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{D}_5\text{CH}_3$  και  $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$  για ένταση  $I = 2 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2$ .

καναλιών διάσπασης, μέσω της KER είναι αδύνατη. Για αυτό και δεν θα παρουσιαστεί εδώ πίνακας κινητικών ενεργειών όπως έγινε για τα μόρια των προηγούμενων ενοτήτων. Τα περισσότερα θραύσματα παρουσιάζουν την χαρακτηριστική μορφολογία forward/backward που υποδηλώνει ότι τα ιόντα απελευθερώνονται με μη-μηδενική κινητική ενέργεια, η οποία μπορεί να υπολογιστεί μέσω της εξίσωσης 2.2.

Τα θραύσματα στα οποία επικεντρώθηκε η μελέτη είναι τα ιόντα ατομικού και μοριακού υδρογόνου/δευτερίου. Στο σχήμα 4.12 παρουσιάζονται μεγεθυμένες εικόνες του φάσματος μάζας των forward συνιστωσών των ιόντων  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_2^+$ ,  $\text{H}_3^+$  του απλού ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ) τολουο-

λίου καθώς και τα αντίστοιχα ιόντα  $H^+$ ,  $D^+$ ,  $D_2^+$ ,  $HD^+$ ,  $D_3^+$  και  $D^+$ ,  $D_2^+$ ,  $D_3^+$  του μερικώς ( $C_6D_5CH_3$ ) και πλήρως ( $C_6D_5CD_3$ ) δευτεριωμένου τολουολίου αντίστοιχα.



Σχήμα 4.12: Οι forward συνιστώσες του φάσματος μάζας των ατομικών και μοριακών ιόντων υδρογόνου για δύο διαφορετικές εντάσεις  $I = 1.5 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2$  (κόκκινη συμπαγής γραμμή) και  $I = 8 \cdot 10^{13} \text{ W/cm}^2$  (μαύρη συμπαγής γραμμή). Οι στήλες (a)-(c) αναφέρονται στα  $C_6H_5CH_3$ ,  $C_6D_5CH_3$  και  $C_6D_5CD_3$  αντίστοιχα. Τα πειραματικά σημεία των  $H_2^+$ ,  $H_3^+$  στο σχήμα (a) και του  $D_2^+$  στο σχήμα (b) (μη-συμπαγής κύκλοι) των  $C_6H_5CH_3$  και  $C_6D_5CD_3$  αντίστοιχα είναι προσαρμογή (κόκκινη συμπαγής γραμμή) με την χρήση τριών λορεντζιανών συνιστωσών (πράσινες συμπαγείς γραμμές).

Οι κορυφές στο φάσμα μάζας παρουσιάζουν σύνθετο προφίλ με αλληλοεπικαλυπτόμενες κορυφές. Κάθε κορυφή συγκροτείται από ιοντικά θραύσματα που προέρχονται από διαφορετική πρόδρομη κατάσταση ή/και πολλαπλότητα το πατρικού ιόντος.

Για το απλό τολουόλιο ( $C_6H_5CH_3$ , σχήμα 4.12(a)) τα ιόντα  $H^+$ ,  $H_2^+$ ,  $H_3^+$  παρουσιάζουν μια ευρεία κατανομή κινητικών ενεργειών ( $\sim 1 - 20 \text{ eV}$  για το  $H^+$  και  $\sim 15 \text{ eV}$  για τα ιόντα  $H_2^+$ ,  $H_3^+$ ). Τέτοιου είδους ευρείες κατανομές κινητικών ενεργειών υποδηλώνουν ότι τα θραύσματα προκύπτουν μέσω έκρηξης Coulomb του πολλαπλά φορτισμένου πατρικού ιόντος, του οποίου η πολλαπλότητα του πατρικού ιόντος δεν μπορεί να βρεθεί εύκολα.

Οι Bubin *et al.* [123] στην μελέτη της αλληλεπίδρασης των πολυατομικών υδρογονανθράκων με ισχυρά πεδία laser με την τεχνική της συμπτωτικής απεικόνισης ορμών (coincidence momentum imaging, CMI) κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι ιοντικά θραύσματα  $H^+$  κινητικής ενέργειας  $\gtrsim 20 \text{ eV}$  προκύπτουν μέσω μιας ξαφνικής μοριακής διάσπασης με ταυτόχρονη εκπομπή όλων των υδρογόνων.

Για τα ιόντα  $H_2^+$ ,  $H_3^+$  μπορούν να διακριθούν στο φάσμα μάζας τρεις τουλάχιστον συνεισφορές που αντιστοιχούν σε τιμές κινητικών ενεργειών:  $3.3 \pm 0.3$  eV,  $6.8 \pm 0.3$  eV και  $\sim 11$  eV. Οι κορυφές χαμηλότερης κινητικής ενέργειας που καταγράφονται και για χαμηλότερη ένταση πεδίου, έχουν παρατηρηθεί για μια σειρά υδρογονανθράκων που μελετήθηκαν κάτω από ακτινοβολήση με υπερβραχείς παλμούς Laser 800 nm με παρόμοια ένταση και χρονική διάρκεια όπως αυτή στην παρούσα εργασία, και αποδόθηκαν σε ιόντα που προκύπτουν από το διπλά φορτισμένο πατρικό ιόν [106],[119],[102]. Η κορυφή που αντιστοιχεί σε ιόν κινητικής ενέργειας  $\sim 11$  eV παρατηρείται για πρώτη φορά και αναμένεται να συγκροτείται από ιόντα που προέρχονται από διάσπαση πατρικών ιόντων υψηλότερης πολλαπλότητας. Το πειραματικό αυτό δεδομένο είναι μη-αναμενόμενο καθώς η δημιουργία ιόντων μοριακού υδρογόνου περιγράφεται συνήθως στην βιβλιογραφία ως διαδικασία που ανταγωνίζεται τον πολλαπλό ιονισμό [110],[124],[106],[107]. Οι δύο υποκατεστημένες μορφές τολουολίου μπορούν να δώσουν μια πιο σαφή εικόνα των σχετικών αναλογιών υδρογόνων που προέρχονται από το βενζολικό δακτύλιο ή το μεθύλιο.

Η μερικώς δευτεριωμένη μορφή του τολουολίου ( $C_6D_5CH_3$ ) αποδίδει ιόντα υδρογόνου/δευτερίου στις τιμές  $m/z$  : 1, 2, 3, 4, 5, 6 (σχήματα 4.11, 4.12(β)) τα οποία μπορούν να αντιστοιχιστούν στα ιόντα  $H^+$ ,  $H_2^+/D^+$ ,  $H_3^+/HD^+$ ,  $H_2D^+/D_2^+$ ,  $D_2H^+$ ,  $D_3^+/C^{2+}$ . Είναι προφανές ότι μόνο οι μάζες  $m/z$  : 1 και 5 μπορούν αδιαμφισβήτητα να ταυτιστούν με συγκεκριμένα ιόντα. Θα πρέπει επομένως, εάν είναι εφικτό, να καταλήξει κανείς σε μια εκτίμηση του ποσοστού συνεισφοράς κάθε είδους ιόντος στις υπόλοιπες κορυφές. Ένας τρόπος να γίνει αυτό είναι να υπολογισθεί ο λόγος των σημάτων που εμφανίζονται στις θέσεις  $m/z$  : 2, 3, 4, 5 ως προς το άθροισμα των σημάτων  $H^+$  συν  $D^+$ . Για κάθε μια από τις κορυφές στις θέσεις  $m/z$  : 2, 3, 4, 5 προκύπτουν οι λόγοι 64%, 0.66%, 0.43% και 0.01% αντίστοιχα. Λαμβάνοντας υπόψη τους λόγους  $H_2^+/H^+$  και  $H_3^+/H^+$  (3.5%, 0.11%) όπως κατεγράφησαν για το τολουόλιο ( $C_6H_5CH_3$ ), μπορεί κανείς να καταλήξει στο συμπέρασμα ότι η κορυφή για  $m/z = 2$  αποτελείται κυρίως από  $D^+$  σε ποσοστό  $> 94\%$ . Η κορυφή  $m/z = 3$  αποτελείται κυρίως από  $HD^+$  σε ποσοστό  $> 80\%$  του ολικού σήματος παρά από  $H_2^+$ ,  $H_3^+$ . Η μάζα  $m/z = 4$  μπορεί να αποδοθεί με σχετική ασφάλεια σε  $D_2^+$ . Σαφέστατα η κορυφή θα έχει και συνεισφορά από το σήμα του  $H_2D^+$ , καθώς και το ιόν  $D_2H^+$  παρουσιάζεται για  $m/z = 5$ . Υποθέτοντας όμως ότι η πιθανότητα δημιουργίας των  $H_2D^+$  και  $D_2H^+$  είναι η ίδια, και λαμβάνοντας υπόψη την στοιχειομετρία των H/D στο μόριο του τολουολίου, είναι ασφαλές να συμπεράνει κανείς ότι το τελευταίο θα δημιουργείται με μεγαλύτερη πιθανότητα. Το σήμα του  $D_2H^+$  είναι περίπου 30 counts και επομένως το αντίστοιχο σήμα του  $H_2D^+$  θα είναι αρκετά μικρότερο. Στην μάζα  $m/z = 4$  το ολικό σήμα είναι αρκετά μεγαλύτερο ( $\sim 100$  counts) και συνεπώς συγκροτείται κυρίως από  $D_2^+$ . Τέλος το ιόν  $D_3^+$  δεν μπορεί να διακριθεί από το  $C^{2+}$  καθώς τα δύο είδη παρουσιάζουν παρόμοια κατώφλια εμφάνισης ( $I \sim 8 \cdot 10^{13}$  W/cm<sup>2</sup>).

Τα ιόντα  $HD^+$  και  $D_2H^+$  προέρχονται από διαδικασία ιονισμού/διάσπασης που εμπλέκει την μεταφορά υδρογόνων και παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον να συγκριθεί η κινητική ενέργειά τους με την αντίστοιχη των ιόντων  $H_2^+$ ,  $H_3^+$  του απλού τολουολίου, για τα οποία καταγράφηκε και η κορυφή στα  $\sim 11$  eV. Από το σχήμα 4.12(b) διαπιστώνεται ότι τα ιόντα αυτά παρουσιάζουν κορυφές που αποτελούνται από δύο μόνο συνεισφορές σε τιμές κινητικών ενεργειών αντίστοιχες με αυτές του απλού τολουολίου. Αντίθετα η κορυφή στα  $\sim 11$  eV δεν υπάρχει. Η παρατήρηση αυτή σε συνδυασμό με το γεγονός ότι η κορυφή των  $\sim 11$  eV δεν παρουσιάζεται ούτε στα ιόντα  $D_2^+/H_2D^+$  μας επιτρέπει να συμπεράνουμε ότι η διαδικασία μεταφοράς υδρογόνου μεταξύ του μεθυλίου  $CH_3^-$  και του βενζολικού δακτυλίου  $C_6D_5^-$ , καθώς και η μεταφορά δευτερίων στον ίδιο το βενζολικό δακτύλιο καταστέλλεται από τον

ρυθμό ιονισμού τον πολλαπλά φορτισμένων πατρικών ιόντων. Επιπλέον τα αποτελέσματα υποδεικνύουν την ύπαρξη ενός μηχανισμού ιονισμού/διάσπασης που παράγει ιόντα  $H_2^+$ ,  $H_3^+$  υψηλής κινητικής ενέργειας αποκλειστικά από το μεθύλιο.

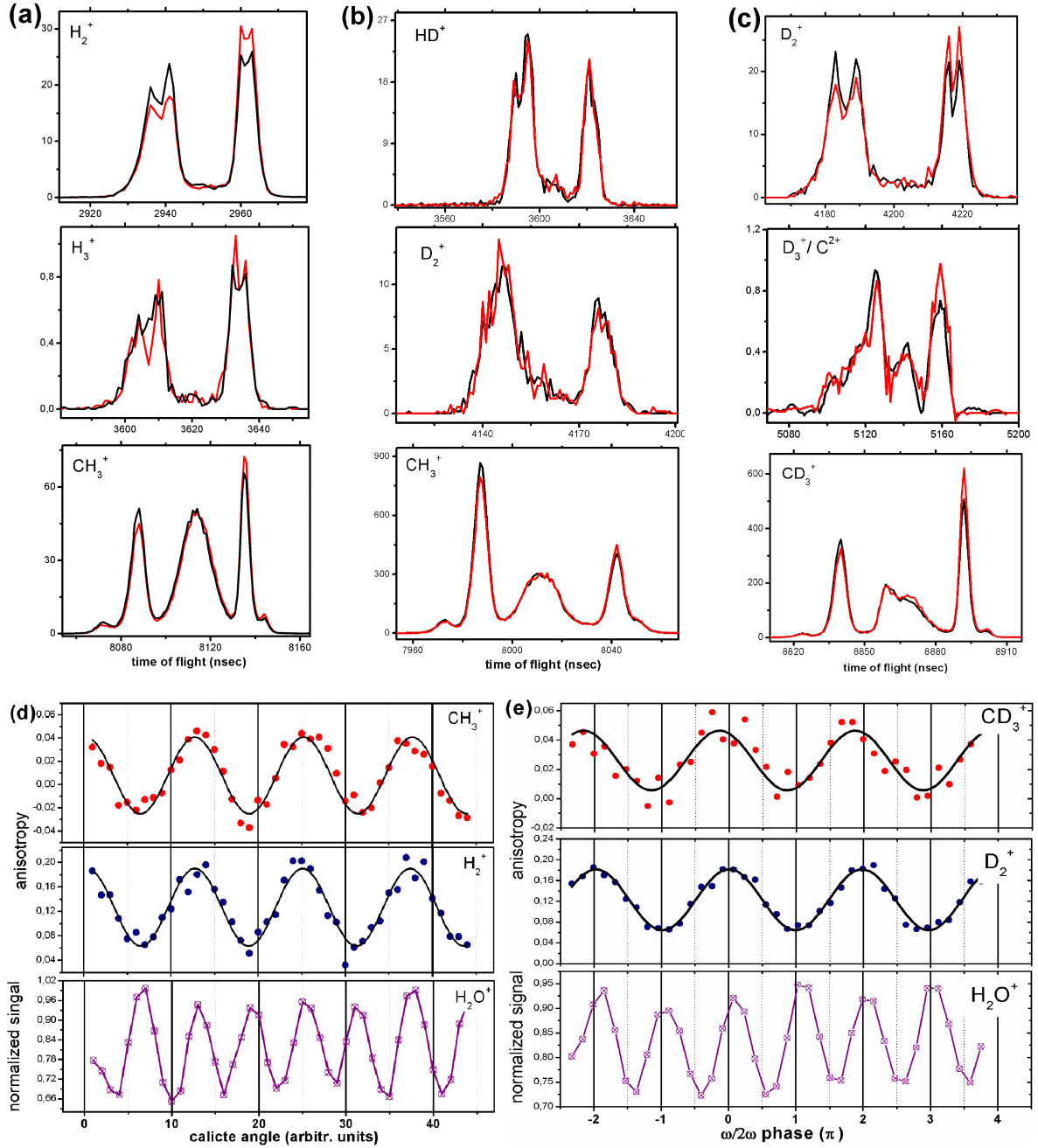
Τα παραπάνω αποτελέσματα προκύπτουν υποθέτοντας ότι το μερικώς δευτεριωμένο τολουόλιο αλληλεπιδρά με το πεδίο με παρόμοιο τρόπο όπως το απλό τολουόλιο, ότι δηλαδή δεν ενέχεται ισοτοπικό φαινόμενο. Το αν αυτή η υπόθεση είναι έγκυρη εύκολα μπορεί να ελεγχθεί μελετώντας τα αντίστοιχα θραύσματα που προκύπτουν από το πλήρως δευτεριωμένο τολουόλιο.

Κατά την μελέτη του πλήρως δευτεριωμένου τολουολίου ( $C_6D_5CD_3$ ) με το πεδίο  $\omega/2\omega$  παρουσιάζονται στο φάσμα μάζας κορυφές στις θέσεις:  $m/z$  : 2, 4, 6 οι οποίες ταυτίζονται με τα ιοντικά θραύσματα:  $D^+$ ,  $D_2^+$  και  $D_3^+/C^{3+}$  αντίστοιχα. Οι κινητικές ενέργειες των ιόντων  $D^+$ ,  $D_2^+$  ( $3.0 \pm 0.3$  eV,  $6.5 \pm 0.3$  eV,  $\sim 11$  eV) είναι παρόμοιες με τις αντίστοιχες των ιόντων  $H^+$ ,  $H_2^+$  του απλού τολουολίου. Το αποτέλεσμα αυτό είναι απόδειξη ότι η δευτερίωση δεν επηρεάζει τον ρυθμό ιονισμού (απουσία ισοτοπικού φαινομένου)[123],[125]. Το συμπέρασμα αυτό ήταν μάλλον αναμενόμενο καθώς ο παλμός laser χρονικής διάρκειας 40 fs είναι αρκετά μεγάλος για να μπορεί να διακρίνει διαφορές στην πυρηνική δυναμική των δεσμών C-H και C-D. Εξάλλου οι Roither *et al.* [126] στα πλαίσια της μελέτης της διαδικασίας ιονισμού διαφόρων υδρογονοθράκων ως συνάρτηση της χρονικής διάρκειας του παλμού, κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η απόδοση του ιονισμού επηρεάζεται σημαντικά από το άνοιγμα των δεσμών C-H κατά μήκος της διεύθυνσης του πεδίου laser. Όμως διαπίστωσαν ότι η μέγιστη χρονική διάρκεια παλμού για να αναδειχθεί διαφοροποίηση στον ιονισμό των υδρογονανθράκων είναι  $\sim 17$  fs προκειμένου για εντάσεις συγκρίσιμες με αυτές που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη.

Επιπλέον, η ύπαρξη της κορυφής που αντιστοιχεί ιόντα κινητικής ενέργειας  $\sim 11$  eV στο φάσμα μάζας του  $D_2^+$  είναι μια ισχυρή ένδειξη ότι η απουσία της αντίστοιχης κορυφής στα φάσματα μάζας των  $HD^+$ ,  $D_2^+$  του μερικώς δευτεριωμένου τολουολίου δεν οφείλεται σε ισοτοπικό φαινόμενο, και επομένως αυτά τα υψηλής κινητικής ενέργειας μοριακά ιόντα υδρογόνου δημιουργούνται αποκλειστικά στο μεθύλιο. Ο σχηματισμός του ιόντος αυτού στο μεθύλιο πραγματοποιείται σε χρονική κλίμακα μικρότερη από αυτή που απαιτείται για την πραγματοποίηση της μεταφοράς υδρογόνων. Δυστυχώς η ύπαρξη ή όχι ιόντων  $D_3^+$  κινητικής ενέργειας  $\sim 11$  eV δεν μπορεί να διαπιστωθεί με ασφάλεια λόγω της παρουσίας ιόντων  $C^{2+}$ . Σε χαμηλότερη όμως ένταση laser, οπότε και η παραγωγή των ιόντων  $C^{2+}$  έχει μειωθεί σημαντικά, η κινητική ενέργεια του  $D_3^+$  είναι αντίστοιχη με αυτή του  $H_3^+$  του απλού τολουολίου.

### **Εξάρτηση των ιοντικών θραυσμάτων του τολουολίου από την φάση $\varphi$ του ασύμμετρου πεδίου $\omega/2\omega$**

Αρκετά από τα θραύσματα του τολουολίου παρουσιάζουν εξάρτηση από την φάση  $\varphi$  του ασύμμετρου πεδίου  $\omega/2\omega$ . Στο σχήμα 4.13 παρουσιάζονται μεγεθυσμένες εικόνες του φάσματος μάζας των τριών μορφών του τολουολίου για δύο τιμές της φάσης  $\varphi = 0$  και  $\pi$ . Παρατηρούμε ότι και στην περίπτωση του τολουολίου είναι δυνατός ο έλεγχος, μέσω της φάσης  $\varphi$ , της διεύθυνσης εκπομπής των διαφόρων θραυσμάτων. Ο μηχανισμός που ερμηνεύει την δυνατότητα ελέγχου/ρύθμισης της κατεύθυνσης αυτής είναι ο επιλεκτικός ιονισμός προσανατολισμένων μορίων βάσει της γεωμετρίας του HOMO (γεωμετρικός προσανατολι-



Σχήμα 4.13: (a)-(c) Μεγεθυμένες εικόνες διαφόρων ιοντικών θραυσμάτων του φάσματος μάζας των  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{D}_5\text{CH}_3$  και  $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$  αντίστοιχα, για ένταση  $I = 8 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2$ , όπου οι κορυφές μαύρης και κόκκινης γραμμή καταγράφηκαν σε σταθερή φάση  $\varphi = 0, \pi$  αντίστοιχα. (d), (e) Οι παράμετροι ασυμμετρίας  $\beta$  διαφόρων ιόντων των  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$  και  $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$  αντίστοιχα, και το κανονικοποιημένο στην μονάδα ολοκλήρωμα του σήματος του νερού  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}^+$  σαν συνάρτηση της φάσης  $\varphi$  του πεδίου  $\omega/2\omega$ . Τα πειραματικά δεδομένα αναπαριστώνται με σημεία, ενώ οι συμπαγείς γραμμές είναι προσαρμογή με ημιτονοειδή συνάρτηση ( $f(x) = A \sin(x - x_c) + bg$ ).

σμός). Τα μόρια που θα αλληλεπιδράσουν πιο αποδοτικά με το πεδίο είναι αυτά που έχουν το ηλεκτρονικό τους νέφος κατά την διεύθυνση του πεδίου laser, που στην περίπτωση των φασμάτων μάζας του σχήματος 4.13 συμπίπτει με τον άξονα του ToF. Στην περίπτωση που η διαδικασία διάσπασης είναι αρκετά πιο γρήγορη από την περίοδο περιστροφής του μορίου, τα παραγόμενα θραύσματα προκύπτουν με κατευθυντικότητα που καθορίζεται από την φάση  $\varphi$  του πεδίου  $\omega/2\omega$ .

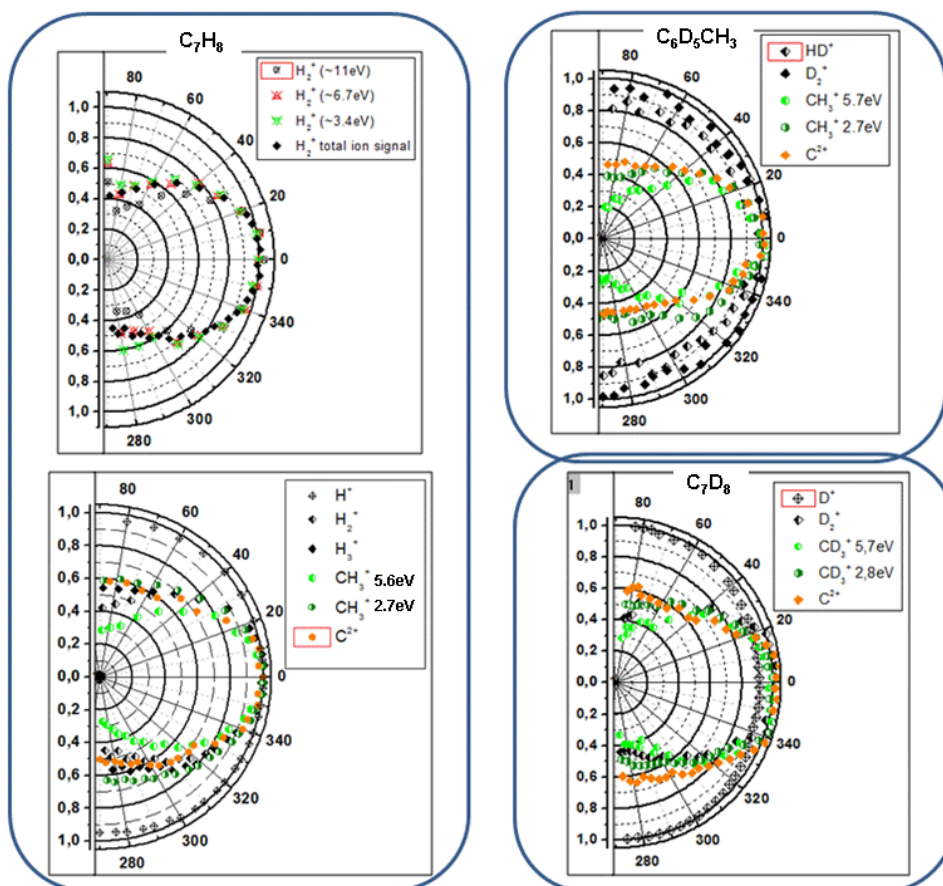
Οι καταγραφόμενες γωνιακές κατανομές (σχήμα 4.14) είναι μια επιπλέον επιβεβαίωση ότι ο μηχανισμός του επιλεκτικού ιονισμού είναι ενεργός. Όπως φαίνεται στο σχήμα 4.14 είναι ανισότροπες γεγονός που αποδεικνύει ότι η διαδικασία διάσπασης είναι γρηγορότερη της περιόδου περιστροφής του πατρικού μορίου. Πρέπει να σημειωθεί εδώ ότι η περίπτωση δυναμικού προσανατολισμού μπορεί με σχετική ασφάλεια να αποκλειστεί δεδομένου ότι η χρονική διάρκεια του διεγείροντας παλμού laser ( $\sim 40$  fs) είναι πολύ μικρότερη σε σύγκριση με την περίοδο περιστροφής του μορίου που είναι, τουλάχιστον για την βασική κατάσταση, της τάξης των δεκάδων ps [127]. Το μέγιστο των γωνιακών κατανομών είναι στην διεύθυνση του άξονα του ToF κάτι που αποδεικνύει ότι η κυρίαρχη συνεισφορά στον ιονισμό είναι από μοριακά τροχιακά με ηλεκτρονικό νέφος κατά μήκος του μεθυλίου [128].

Το γεγονός ότι ο μηχανισμός του επιλεκτικού ιονισμού πραγματοποιείται και στην περίπτωση του τολουολίου αποδεικνύει ότι τα μοντέλα ιονισμού MO-SFA και MO-ADK [129], [130], [131] ισχύουν και σε πολυατομικά μόρια, παρά το γεγονός ότι τα μοντέλα αυτά αναφέρονται κυρίως στον ιονισμό μικρών μορίων [1],[60],[11]. Στο σχήμα 4.13 παρουσιάζονται και οι παράμετροι ασυμμετρίας  $\beta$  για τα θραύσματα  $\text{CH}_3^+$ ,  $\text{H}_2^+$  και  $\text{CD}_3^+$ ,  $\text{D}_2^+$  του απλού και πλήρως δευτεριωμένου τολουολίου. Δίνεται επίσης και το κανονικοποιημένο στην μονάδα σήμα του νερού  $\text{H}_2\text{O}^+$ . Είναι φανερό ότι τα ιοντικά θραύσματα παρουσιάζουν εξάρτηση από την φάση  $\varphi$  που ακολουθεί την κατεύθυνση του πεδίου (συχνότητα  $\omega$ ) όπως άλλωστε είναι αναμενόμενο στα πλαίσια του επιλεκτικού ιονισμού προσανατολισμένων μορίων. Η εξάρτηση από την φάση του σήματος του νερού ακολουθεί τα μέγιστα της έντασης παίρνοντας μέγιστες τιμές για τις τιμές μέγιστης ασυμμετρίας  $\varphi = 0, \pi$  (συχνότητα  $2\omega$ ). Χρησιμοποιήθηκε εδώ ως ένας ευαίσθητος τρόπος ανίχνευσης της ύπαρξης τυχών διαφορών φάσης των ιοντικών θραυσμάτων ως προς την μέγιστη ασυμμετρία του πεδίου. Διαπιστώνεται ότι για τις εντάσεις laser που χρησιμοποιήθηκαν δεν παρατηρείται διαφορά φάσης και τα θραύσματα παίρνουν την μέγιστη τιμή της ασυμμετρίας τους για τις τιμές  $\varphi = 0$  ή  $\varphi = \pi$ .

Το γεγονός δε ότι τα ιοντικά θραύσματα  $\text{H}_2^+$  και  $\text{D}_2^+$  του απλού και πλήρως δευτεριωμένου τολουολίου παρουσιάζουν ίδιο πλάτος διακύμανσης στις καμπύλες ασυμμετρίας  $\beta$  είναι μια ακόμη απόδειξη ότι δεν υπάρχει ισοτοπικό φαινόμενο. Όπως σχολιάστηκε και παραπάνω αυτό αποδίδεται στην χρονική διάρκεια των 40 fs του παλμού που είναι αρκετά μεγάλη ώστε να μπορεί να παρακολουθήσει την δυναμική των πυρήνων. Το αποτέλεσμα αυτό είναι συμβατό με πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στα μόρια  $\text{H}_2$  και  $\text{D}_2$  πεδίο  $\omega/2\omega$  χρονικής διάρκειας 45 fs [72]. Και στην περίπτωση αυτή καταγράφηκε κατευθυντική εκπομπή  $\text{H}^+$  και  $\text{D}^+$  και με συγκρίσιμες διαμορφώσεις που ερμηνεύτηκαν ως απουσία ισοτοπικού φαινομένου. Αντίθετα, ισχυρό ισοτοπικό φαινόμενο έχει καταγραφεί για ασύμμετρους παλμούς CEP χρονικής διάρκειας 5 fs [73].

Τέλος πρέπει να σημειωθεί ότι τα θραύσματα που εμπλέκουν την μεταφορά υδρογόνου  $\text{HD}^+$ ,  $\text{D}_2^+$  από το μερικώς δευτεριωμένο τολουόλιο δεν παρουσιάζουν εξάρτηση από την φάση γι'αυτό και δεν παρουσιάζονται στο σχήμα 4.13. Επιπλέον, οι γωνιακές τους κατανομές είναι σχεδόν ισοτροπικές. Ο συνδυασμός των δύο αυτών παρατηρήσεων θα μπορούσε να ερμη-





Σχήμα 4.14: Οι γωνιακές κατανομές διαφόρων θραυσμάτων του τολουολίου ( $C_6H_5CH_3$ ,  $C_6D_5CH_3$  και  $C_6D_5CD_3$ ) μετά από ακτινοβόληση με ασύμμετρο πεδίο  $\omega/2\omega$  τυχαίας φάσης  $\varphi$  έντασης της τάξης  $10^{14}$  W/cm<sup>2</sup>.

νευτεί ως ένα κανάλι διάσπασης που πραγματοποιείται σε χρονική κλίμακα μεγαλύτερη αυτής της περιστροφής του μορίου. Αυτή η ερμηνεία όπως δεν μπορεί να εξηγήσει τις παρόμοιες κινητικές ενέργειες ( $\sim 3.3$  eV και  $\sim 6.8$  eV, βλ. σχήμα 4.11) των ιόντων αυτών με τα αντίστοιχα  $H_2^+$ ,  $D_2^+$  που κατεγράφησαν στο απλό και πλήρως δευτεριωμένο τολουόλιο, εξαιρώντας φυσικά την κορυφή των 11 eV που δεν καταγράφηκε στο μερικώς δευτεριωμένο τολουόλιο. Η μεγαλύτερη κλίμακα χρόνου κατά την διαδικασία διάσπασης σημαίνει ότι θα παρέχονταν στο μοριακό σύστημα αρκετός χρόνος ώστε να λάβει χώρα εσωτερικός εφρησυχασμός μέσω δονήσεων [132], και επομένως η αποδιδόμενη κινητική ενέργεια στα θραύσματα θα έπρεπε να είναι μικρότερη. Πιθανότατα η απουσία εξάρτησης των ιόντων  $HD^+$ ,  $D_2^+$  από την φάση  $\varphi$  σε συνδυασμό με την σχεδόν ισοτροπική γωνιακή κατανομή, οφείλεται στην σχεδόν συμμετρική κατανομή των ατόμων δευτερίου στο μοριακό σκελετό του τολουολίου, τουλάχιστον στην βασική κατάσταση. Και παρότι η μεταφορά υδρογόνου είναι ένα φαινόμενο που δεν πραγματοποιείται στην βασική κατάσταση, τα πειραματικά αποτελέσματα υπονοούν ότι το στερεοϊσομερές που προκύπτει μετά την ακτινοβόληση παρουσιάζει γεωμετρία που δεν διαφοροποιείται σημαντικά από την βασική [106].



## Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η αλληλεπίδραση μορίων της αέριας φάσης υπό την επίδραση υπερβραχέως ασύμμετρου πεδίου laser δύο χρωμάτων  $\omega/2\omega$  μεγάλης έντασης. Αρχικά αναπτύχθηκε διάταξη παραγωγής του ασύμμετρου πεδίου  $\omega/2\omega$ . Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε η θεμελιώδης συχνότητα  $\omega$  από ένα σύστημα Ti:Sapphire χρονικής διάρκειας  $\tau \simeq 30$  fs και κεντρικού μήκους κύματος  $\lambda_\omega = 800$  nm. Μέρος της θεμελιώδους δέσμης μετατρέπεται σε δεύτερη αρμονική  $2\omega$  (400 nm) καθώς διέρχεται από κρύσταλλο γένεσης της δεύτερης αρμονικής BBO. Επειδή οι δύο παλμοί έχουν κάθετες μεταξύ τους πολώσεις, στην πορεία διάδοσής τους παρεμβάλλεται ειδικό πλακίδιο καθυστέρησης φάσης ( $\lambda$  στα 800 nm,  $\lambda/2$  στα 400nm). Για την διόρθωση της χρονικής καθυστέρησης μεταξύ των δύο παλμών, αμέσως μετά των κρύσταλλο BBO, τοποθετήθηκε ένας κρύσταλλος ασβεστίτη  $\text{CaCO}_3$  ασύμμετρης κοπής. Λόγω της αρνητικής διπλοθλαστικότητάς του ο κρύσταλλος αυτός στραμμένος σε κατάλληλη γωνία, και υπό την προϋπόθεση ότι έχει προσανατολιστεί κατάλληλα, ισοσταθμίζει την χρονική διαφορά μεταξύ των δύο χρωμάτων. Η ρύθμιση της φάσης  $\varphi$  του πεδίου  $\omega/2\omega$  επιτυγχάνεται με έναν δεύτερο κρύσταλλο ασβεστίτη ο οποίος είναι τοποθετημένος πάνω σε μηχανοκίνητη περιστροφική βάση. Το ασύμμετρο πεδίο  $\omega/2\omega$  οδηγείται σε ένα φασματογράφο μάζας χρόνου πτήσης όπου και αλληλεπιδρά με μοριακά δείγματα. Τα μόρια τα οποία μελετήθηκαν με την παραπάνω τεχνική είναι το μονοξειδίο του άνθρακα CO, το μοριακό άζωτο  $\text{N}_2$ , το νιτρώδες οξείδιο  $\text{N}_2\text{O}$  (και η υποκατεστημένη μορφή του  $^{15}\text{N}^{14}\text{NO}$ ), η μεθανόλη  $\text{CH}_3\text{OH}$  (και η μερικώς δευτεριωμένη μορφή της  $\text{CH}_3\text{OD}$ ) και το μόριο του τολουολίου  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$  (και δύο δευτεριωμένες μορφές αυτού  $\text{C}_6\text{D}_5\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ ).

Ένας ασύμμετρος και υπερβραχής παλμός laser αλληλεπιδρά πιο ισχυρά με εκείνα τα μόρια του αέριου δείγματος τα οποία εμφανίζουν το μέγιστο της κατανομή του ηλεκτρονιακού τους νέφους σε κατεύθυνση αντίθετη αυτής του ηλεκτρικού πεδίου. Με άλλα λόγια, από το αρχικό αέριο δείγμα όπου μόρια κάθε δυνατού προσανατολισμού είναι διαθέσιμα, το ασύμμετρο πεδίο έχει την ιδιότητα να αλληλεπιδρά πιο ισχυρά με μόρια συγκεκριμένου προσανατολισμού. Επιπλέον, εφόσον είναι δυνατή η ρύθμιση της ασυμμετρίας του μέσω της φάσης  $\varphi$ , είναι δυνατό να επιλεγεί κατά βούληση ο προσανατολισμός των μορίων. Αυτή η διαδικασία επιλογής είναι γνωστή ως «Επιλεκτικός ιονισμός προσανατολισμένων μορίων» (ή και γεωμετρικός προσανατολισμός) και είναι η βάση κάθε συμπεράσματος που προέκυψε για τα μόρια που μελετήθηκαν. Ακριβώς επειδή ο προσανατολισμός του πατρικού μορίου είναι καθορισμένος, και υπό την προϋπόθεση ότι τα μόρια που αλληλεπιδρούν με το πεδίο  $\omega/2\omega$  οδηγούνται γρήγορα σε διάσπαση, δηλ. σε χρόνους πολύ μικρότερους από τους χρόνους περιστροφής του μορίου, τα προκύπτοντα θραύσματα εκπέμπονται σε προτιμητέες κατευθύνσεις.

Τα μόρια του μονοξειδίου του άνθρακα CO και του μοριακού αζώτου  $\text{N}_2$  μελετήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας με σκοπό την κατανόηση του μηχανισμού αλληλεπίδρασης. Επιπλέον, τα αποτελέσματα στο μονοξειδίο του άνθρακα χρησιμοποιήθηκαν για την

βαθμονόμηση της φάσης  $\varphi$ . Από την μελέτη του CO προκύπτει ότι ο ιονισμός των μορίων γίνεται πιο αποδοτικά όταν το μόριο είναι προσανατολισμένο με το οξυγόνο στην κατεύθυνση του πεδίου. Δεδομένου ότι το μέγιστο της κατανομής του ηλεκτρονιακού νέφους του μονοξειδίου του άνθρακα είναι γύρω από τον άνθρακα, το παραπάνω αποτέλεσμα είναι συμβατό με τις προβλέψεις της θεωρίας για τον ιονισμό μικρών μορίων. Το μόριο του αζώτου παρότι συμμετρικό παρουσιάζει επίσης θραύσματα που εκπέμπονται με προτιμητέα κατεύθυνση στα κανάλια ασύμμετρου φορτίου ( $N_2^{(n+p)+} \rightarrow N^{n+} + N^{p+}$ ,  $(n, p)$  όπου  $n \neq p$ ). Η σύγκριση του καναλιού  $N^+(2, 1)$  με το  $N^+(1, 2)$ , δηλ. των δύο πιθανών προσανατολισμών του ίδιου καναλιού διάσπασης, οδήγησε στο συμπέρασμα ότι μεταξύ των δύο πιο αποδοτικό είναι το κανάλι  $N^+(2, 1)$ . Με άλλα λόγια, κατά την διάσπαση το κατιόν μεγαλύτερου φορτίου εκπέμπεται προτιμητέα κατά την κατεύθυνση του πεδίου. Συνολικά, ο ιονισμός του μονοξειδίου του άνθρακα και του μοριακού αζώτου είναι σε συμφωνία με τις προβλέψεις των μοντέλων ιονισμού MO-SFA και MO-ADK.

Το τριατομικό μόριο του νιτρώδους οξειδίου υπό την επίδραση του ασύμμετρου πεδίου  $\omega/2\omega$  αποδίδει θραύσματα με προτιμητέα κατευθυντικότητα η οποία μπορεί να τροποποιηθεί ρυθμίζοντας την φάση  $\varphi$ . Ενδιαφέρον παρουσιάζει το κανάλι διάσπασης δύο σωμάτων  $N_2O^{2+} \rightarrow NO^+ + N^+$  το οποίο παρουσιάζει ιδιαίτερη εξάρτηση από την φάση  $\varphi$ . Συγκεκριμένα, εκτός από την τυπική εξάρτηση που ακολουθεί την κατεύθυνση του πεδίου και παρατηρείται σε όλα τα θραύσματα, υπάρχει και μια δεύτερη συνεισφορά διπλάσιας συχνότητας. Η διπλάσια αυτή συχνότητα ακολουθεί το μέγιστο του πλάτους του ασύμμετρου πεδίου, ή ισοδύναμα την ένταση αυτού. Διαπιστώνεται επομένως ότι το υπό συζήτηση κανάλι έχει συνεισφορά από δύο μηχανισμούς διάσπασης –έναν γρήγορο και έναν αργό– που οδηγούν σε θραύσματα ίδιων χαρακτηριστικών (μάζα ως προς την πολλαπλότητα  $m/z$ , ολικά απελευθερούμενης κινητικής ενέργειας KER) και συνεπώς μη-διακριτών σε ένα φάσμα TOF. Το γρήγορο κανάλι τακτοποιήθηκε, βάσει διαθέσιμης βιβλιογραφίας, ότι προέρχεται από την βασική κατάσταση του διπλά φορτισμένου πατρικού ιόντος. Το αργό κανάλι διάσπασης εμπλέκει μια μετασταθή κατάσταση του διπλά φορτισμένου πατρικού ιόντος με χρόνο ζωής  $\sim 400$ ps. Από αυτήν την μετασταθή κατάσταση το μόριο αποδιεγείρεται στην βασική κατάσταση του διπλά φορτισμένου πατρικού ιόντος και στη συνέχεια διασπάται. Ακριβώς λόγω του μεγάλου χρόνου ζωής της μετασταθούς κατάστασης το πατρικό μόριο περιστρέφεται ελεύθερα και συνεπώς δεν έχει πλέον τον αρχικό προσανατολισμό. Η ερμηνεία αυτή υποστηρίζεται επιπλέον από την καταγραφόμενη γωνιακή κατανομή του υπό συζήτηση καναλιού, η οποία, αν και ανισότροπη, παρουσιάζει και μικρή ισοτροπική συνιστώσα.

Η υποκατεστημένη μορφή του νιτρώδους οξειδίου μας έδωσε την δυνατότητα να μελετήσουμε κανάλια διάσπασης τριών σωμάτων ( $^{15}N^{14}O^{(n+p+q)+} \rightarrow ^{15}N^{n+} + ^{14}N^{p+} + O^{q+}$  ( $n, p, q$ )). Από τις γωνιακές κατανομές που κατεγράφησαν προκύπτει ότι το κεντρικό άζωτο του μορίου εκπέμπεται κατά την διάσπαση κάθετα στον μοριακό σκελετό. Συμπεραίνουμε επομένως ότι τα πατρικά ιόντα υψηλής πολλαπλότητας κάμπτονται ισχυρά πριν την διάσπαση. Επιπλέον, μελετήθηκε το κανάλι διάσπασης τριών σωμάτων (3, 3, 2) ή (2, 3, 2) (η διάκριση μεταξύ των δύο αυτών καναλιών δεν είναι δυνατή σε ένα φάσμα μάζας TOF) για το οποίο το κεντρικό άζωτο βάσει της κατευθυντικότητάς του προκύπτει ότι εκπέμπεται από την μεριά του οξυγόνου. Αυτό μας έδωσε την δυνατότητα να συμπεράνουμε ότι οι δεσμοί του μορίου, για το ασύμμετρο αυτό κανάλι, δεν επιμηκύνονται ταυτόχρονα, αλλά ο δεσμός μεταξύ  $^{14}N$ -O επιμηκύνεται γρηγορότερα σε αντίθεση με ότι έχει βρεθεί τόσο πειραματικά όσο και θεωρητικά για την περίπτωση του καναλιού διάσπασης  $N_2O^{2+} \rightarrow NO^+ + N^+$ .

Η μελέτη οργανικών μορίων υπό την επίδραση παλμών laser απέδειξε ότι αυτά είναι δυνατόν να αλλάξουν γεωμετρία περνώντας σε μια άλλη στερεοϊσομερή μορφή και στην συνέχεια να διασπαστούν. Επειδή λοιπόν η γεωμετρία του στερεοϊσομερούς διαφέρει από αυτήν της βασικής του μορίου (ως προς την θέση των υδρογόνων) η διαδικασία αυτή αναφέρεται ως «μεταφορά υδρογόνων». Επιπλέον η ακτινοβόληση με υπερβραχείς παλμούς απέδειξε ότι το στερεοϊσομερές που προκύπτει έχει μικρό χρόνο ζωής, και λόγω αυτού η δομή του είναι άγνωστη. Τα μόρια της μεθανόλης  $\text{CH}_3\text{OH}$  και του τολουολίου  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$  παρουσιάζουν ποικίλα κανάλια διάσπασης κάποια από τα οποία εμπλέκουν και τη διαδικασία αυτή.

Στην περίπτωση της μεθανόλης πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις στην συνήθη μορφή της  $\text{CH}_3\text{OH}$  όπως και σε μια δευτεριωμένη μορφή της ( $\text{CH}_3\text{OD}$ ). Προκύπτει ότι οι δύο μορφές της αλληλεπιδρούν με το ασύμμετρο πεδίο με τον ίδιο τρόπο. Η μελέτη επικεντρώθηκε στην δευτεριωμένη μορφή διότι παρέχει επιπλέον την δυνατότητα να διακριθούν τα υδρογόνα από την πλευρά του άνθρακα σε σχέση με αυτό του οξυγόνου. Από τα κανάλια που εμπλέκουν μεταφορά υδρογόνου μελετήθηκε εκτενώς το  $\text{CH}_3\text{OD}^{2+} \rightarrow \text{COH}^+ + \text{H}_2\text{D}^+$ . Για να προκύψει το θραύσμα  $\text{H}_2\text{D}^+$  δύο μηχανισμοί μεταφοράς υδρογόνου είναι εξίσου πιθανοί: πρώτον, το δευτέριο από την μεριά του οξυγόνου μπορεί να μεταφερθεί στην μεριά του άνθρακα, και δεύτερον δύο υδρογόνα του μεθυλίου να μεταφερθούν στην πλευρά του οξυγόνου. Η μελέτη του καναλιού αυτού με ασύμμετρα πεδία laser έδειξε ότι η προτιμητέα κατεύθυνση εκπομπής του θραύσματος  $\text{H}_2\text{D}^+$  είναι αντίστοιχη με αυτή του μεθυλίου. Συμπεραίνουμε επομένως ότι ανάμεσα στους δύο μηχανισμούς ο πιο πιθανός είναι αυτός που εμπλέκει την μεταφορά του δευτερίου του οξυγόνου προς το μεθύλιο.

Επιπλέον τρία θραύσματα της μεθανόλης που προέρχονται από το διπλά φορτισμένο πατρικό ιόν ( $\text{H}_3^+$ ,  $\text{OD}^+$  και  $\text{HOD}^+$ ) παρουσιάζουν εξάρτηση από την φάση αντίστοιχη με αυτή που παρατηρήθηκε στο κανάλι  $\text{N}_2\text{O}^{2+} \rightarrow \text{NO}^+ + \text{N}^+$  του νιτρώδους οξειδίου. Ακολουθώντας την ερμηνεία που δόθηκε σε εκείνη την περίπτωση, για τα τρία αυτά θραύσματα συμπεραίνουμε ότι υπάρχουν διαφορετικοί μηχανισμοί –ένας γρήγορος και ένας αργός– που αποδίδουν θραύσματα ίδιων χαρακτηριστικών. Στην περίπτωση των ιόντων  $\text{OD}^+$ ,  $\text{HOD}^+$  οι γρήγοροι μηχανισμοί οφείλονται πιθανώς στη διάσπαση από την απλή κατάσταση του διπλά φορτισμένου πατρικού ιόντος, ενώ οι αργοί στη διάσπαση που εμπλέκει την τριπλή κατάσταση του διπλά φορτισμένου πατρικού ιόντος. Για το ιόν  $\text{H}_3^+$  ο γρήγορος και ο αργός μηχανισμός αποδίδονται σε δύο πιθανούς τρόπους της μεταφοράς του υδρογόνου. Οι γωνιακές κατανομές επιβεβαιώνουν την παραπάνω ερμηνεία αφού παρότι ανισότροπες εμφανίζουν επίσης και ιστροπική συνιστώσα.

Τέλος για το μόριο του τολουολίου ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ) η μελέτη επικεντρώθηκε στα ιόντα  $\text{H}_2^+$ ,  $\text{H}_3^+$ . Διαπιστώθηκε ότι τα ιόντα αυτά μπορούν να προκύψουν από διάφορες πολλαπλότητες φορτίου του πατρικού μορίου, ενώ για πρώτη φορά κατεγράφησαν και ιόντα  $\text{H}_2^+$ ,  $\text{H}_3^+$  υψηλής κινητικής ενέργειας ( $\sim 11\text{eV}$ ). Η συγκριτική μελέτη μεταξύ του απλού τολουολίου και των δύο δευτεριωμένων μορφών αυτού ( $\text{C}_6\text{D}_5\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ ) αποσαφήνισε ότι τα ιόντα  $\text{H}_2^+$ ,  $\text{H}_3^+$  υψηλής κινητικής ενέργειας δημιουργούνται αποκλειστικά στο μεθύλιο του μορίου. Επιπλέον αποδείχτηκε ότι η χρονική διάρκεια του πεδίου  $\omega/2\omega$  ( $\sim 40\text{fs}$ ) δεν αρκεί για την παρατήρηση της επίδρασης της δευτερίωσης στην ισχύ του δεσμού C-H.

Έχοντας παρουσιάσει τα συμπεράσματα που προέκυψαν για καθένα από τα μόρια, μπορούμε τώρα να αναφέρουμε τα γενικά συμπεράσματα της παρούσας μελέτης.

Ένα βασικό συμπέρασμα είναι ότι ο ιονισμός τους είναι συμβατός με τις προβλέψεις των μοντέλων ιονισμού μικρών μορίων MO-SFA και MO-ADK. Το αποτέλεσμα αυτό είναι μάλλον

αναμενόμενο στην περίπτωση των διατομικών CO και N<sub>2</sub>. Στην περίπτωση των εκτεταμένων πολυατομικών μορίων όμως δεν θεωρείται a priori δεδομένο.

Παρατηρήθηκε επίσης ότι η προτιμητέα κατεύθυνση εκπομπής των διαφόρων θραυσμάτων εξαρτάται από την ένταση του ασύμμετρου πεδίου. Ο βέλτιστος έλεγχος της προτιμητέας κατεύθυνσης εκπομπής των διαφόρων θραυσμάτων μέσω της φάσης  $\varphi$  επιτυγχάνεται όταν η ένταση του πεδίου είναι κοντά στο κατώφλι εμφάνισης κάθε καναλιού.

Επιπροσθέτως μια γενική παρατήρηση είναι ότι όσο αυξάνει η ένταση του πεδίου τα διάφορα κανάλια δεν έχουν μέγιστη απόδοση στις τιμές της φάσης για τις οποίες το πεδίο παίρνει την μέγιστη ασυμμετρία του ( $\varphi = 0, \pi$ ). Αυτή η συμπεριφορά δεν έχει αποσαφηνιστεί πλήρως, αλλά πιθανότατα οφείλεται στην διαφορετική εξάρτηση του πολλαπλού ιονισμού του πατρικού μορίου από την φάση  $\varphi$ .

Η παρούσα εργασία ανέδειξε ότι η τεχνική ασύμμετρων πεδίων  $\omega/2\omega$ , πέραν της δυνατότητας επιλεκτικού ιονισμού προσανατολισμένων μορίων, παρέχει (α) τη δυνατότητα διάκρισης διαδικασιών διάσπασης που οδηγούν σε θραύσματα ίδιων χαρακτηριστικών ( $m/z$ , KER), (β) τον έλεγχο της κατευθυντικότητας εκπομπής μοριακών θραυσμάτων, και (γ) τη δυνατότητα κατανόησης της ενδομοριακής κίνησης υδρογόνων σε οργανικά μόρια η οποία συνεπάγεται τη δημιουργία στερεοϊσομερούς χρονικής κλίμακας της τάξης των μερικών δεκάδων fs.

Το εύλογο επόμενο βήμα είναι η επίτευξη ασύμμετρου πεδίου  $\omega/2\omega$  στο οποίο η θεμελιώδης συχνότητα  $\omega$  να μπορεί επιλεγεί κατά βούληση. Στην παρούσα εργασία η θεμελιώδης συχνότητα  $\omega$  αντιστοιχεί σε μήκος κύματος  $\lambda_\omega = 800$  nm και συνακόλουθα η δεύτερη αρμονική  $2\omega$  σε  $\lambda_{2\omega} = 400$  nm. Για τη θεμελιώδη συχνότητα  $\omega$  η προσέγγιση του αργά μεταβαλλόμενου πεδίου, στην οποία στηρίζονται τα μοντέλα ιονισμού MO-SFA, MO-ADK, ισχύει. Δεν ισχύει όμως για την δεύτερη αρμονική  $2\omega$ . Αυτό προκαλεί συχνά σύγχυση στην ερμηνεία του ιονισμού σχετικά με το εάν αυτός πρέπει να ερμηνευτεί ως ιονισμός μέσω πεδίου (tunneling) ή ως πολυφωτονικός ιονισμός (MPI). Και παρότι τα πειραματικά αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι ο ιονισμός μπορεί να ερμηνευτεί μέσω των μοντέλων MO-SFA, MO-ADK ακόμη και για τα πολυατομικά μόρια, δεν μπορεί να απορριφθεί το ενδεχόμενο να είναι ενεργός και ο πολυφωτονικός ιονισμός. Έτσι η επίτευξη ασύμμετρου πεδίου  $\omega/2\omega$  με υπέρθεση μεγάλων κύματος στο μακρινό υπέρυθρο (far IR) είναι πολλά υποσχόμενη και μπορεί να συμπληρώσει τα μέχρι πρότινος συμπεράσματα καθώς και να αποσαφηνίσει τυχών σκοτεινά σημεία.

## Παράρτημα Α΄

# Ρύθμιση φάσης $\varphi$ του πεδίου $\omega/2\omega$ με τον κρύσταλλο $\text{CaCO}_3$

Η ρύθμιση της φάσης  $\varphi$  του ασύμμετρου πεδίου  $\omega/2\omega$  επιτυγχάνεται με τον κρύσταλλο calcite 1. Η φάση  $\varphi$  είναι στην πραγματικότητα η διαφορά φάσης μεταξύ της θεμελιώδους συχνότητας  $\omega$ , έστω  $\varphi_\omega$  μείον την αντίστοιχη της δεύτερης αρμονικής, έστω  $\varphi_{2\omega}$ , δηλ.  $\varphi = \varphi_\omega - \varphi_{2\omega}$ .

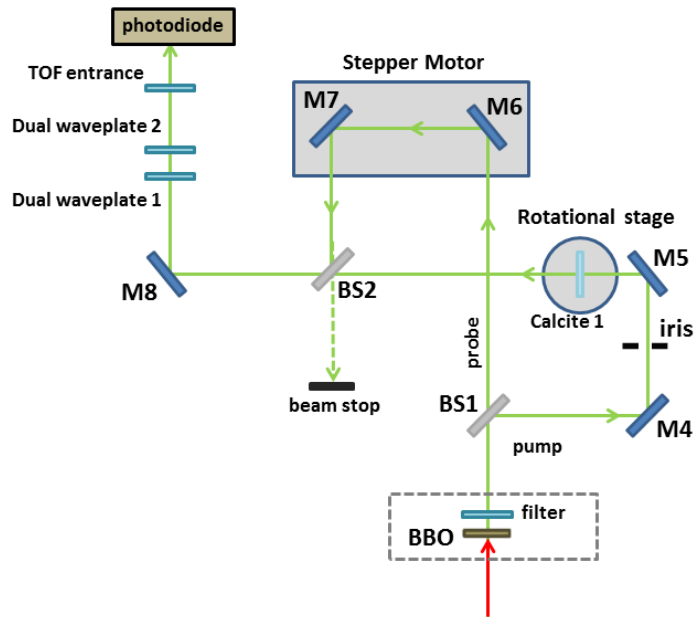
Για τον λόγο αυτό χρίζει ιδιαίτερης σημασίας να προσδιοριστούν πειραματικά οι φάσεις  $\varphi_\omega, \varphi_{2\omega}$  που εισάγονται στα εμπλεκόμενα πεδία  $\omega, 2\omega$  καθώς ο κρύσταλλος calcite 1 περιστρέφεται.

Για να προσδιοριστούν οι φάσεις  $\varphi_\omega, \varphi_{2\omega}$  χρησιμοποιήθηκε μια τροποποιημένη διάταξη της βασικής για την παραγωγή του ασύμμετρου πεδίου  $\omega/2\omega$  η οποία παρουσιάζεται στο σχήμα Α΄.1.

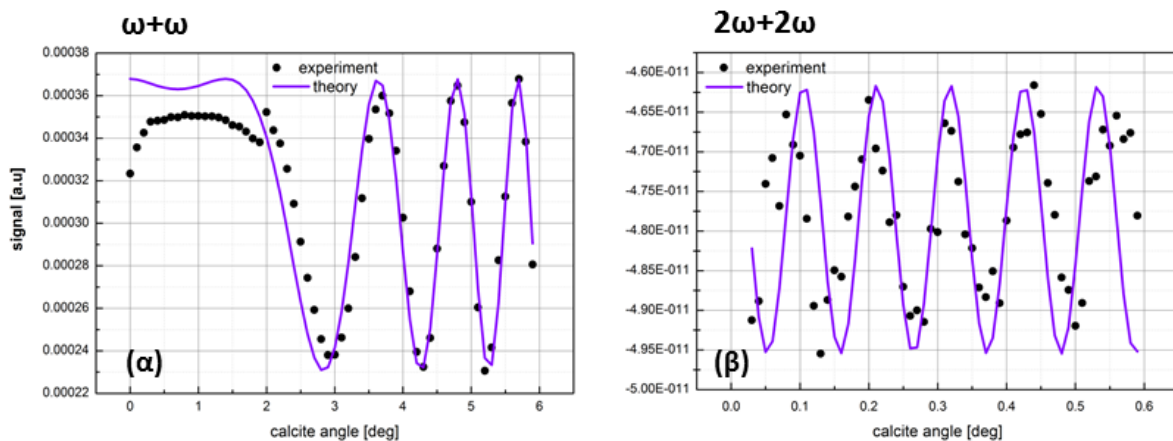
Ο κρύσταλλος γένεσης της δεύτερης αρμονικής BBO αφαιρείται από την δέσμη pump. Με αυτό τον τρόπο, η διάταξη μετατρέπεται σε συμβολόμετρο της θεμελιώδους συχνότητας  $\omega$ . Αν επιπλέον ακριβώς μπροστά από τον πρώτο BS1 τοποθετηθεί ο κρύσταλλος γένεσης της δεύτερης αρμονικής BBO σε συνδυασμό με κατάλληλο φίλτρο το οποίο ανακλά την θεμελιώδη συχνότητα και επιτρέπει την διέλευση της δεύτερης αρμονικής (HR 800 nm, HT 400 nm), προκύπτει συμβολόμετρο της δεύτερης αρμονικής  $2\omega$ . Ο κρύσταλλος calcite 1 τοποθετείται στην πορεία της δέσμης pump και κάθετα στην πορεία της.

Ρυθμίζοντας τον οπτικό δρόμο της δέσμης probe μέσω του βηματικού κινητήρα (stepper motor) και όταν η δύο δέσμες pump/probe συμπέσουν χρονικά θα συμβάλλουν δημιουργώντας χροσσούς συμβολής. Για μικρές στροφές του κρυστάλλου calcite 1, ο οπτικός δρόμος της δέσμης pump τροποποιείται. Ισοδύναμα αυτό σημαίνει ότι στην δέσμη pump εισάγεται φάση  $\varphi_\omega$  (ή  $\varphi_{2\omega}$ ). Ως αποτέλεσμα οι χροσσοί συμβολής περνούν από μέγιστο σε ελάχιστο (ενισχυτική-καταστρεπτική συμβολή αντίστοιχα). Η αυξομείωση του σήματος, δηλ. η εναλλαγή των χροσσών, λόγω της στροφής του calcite 1 καταγράφεται με μια φωτοδίοδο το σήμα της οποίας οδηγείται σε παλμογράφο.

Το σήμα της φωτοδίοδου ως συνάρτηση της γωνίας στροφής του calcite 1 παρουσιάζεται στο σχήμα Α΄.2. Προκύπτει ότι η στροφή του κρυστάλλου calcite 1 δεν επηρεάζει με τον ίδιο τρόπο της φάση των πεδίων  $\omega$  και  $2\omega$ . Το πεδίο  $\omega$  παρουσιάζει κοντά στην κάθετη πρόσπτωση ένα πλατώ το οποίο διατηρείται για περίπου  $\sim 1.5^\circ$  και στην συνέχεια το σήμα



Σχήμα Α'.1: Συμβολόμετρο τύπου Mach-Zehnder (στα  $800\text{nm}$  ή στα  $400\text{nm}$ ) για την μέτρηση της εισαγόμενης φάσης  $\varphi$  λόγω της στροφής του κρύσταλλο calcite 1.



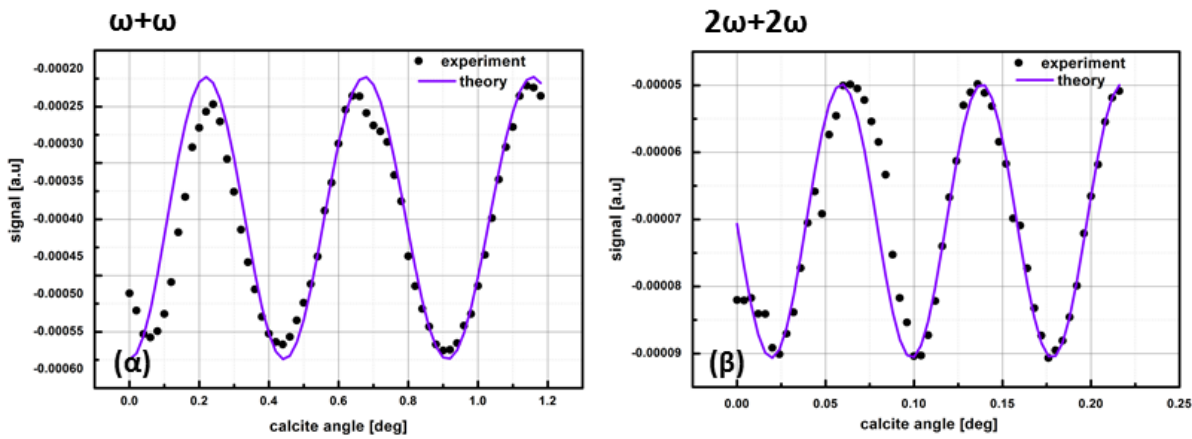
Σχήμα Α'.2: Οι κροσσοί συμβολής για (α) την θεμελιώδη συχνότητα  $\omega$  ( $800\text{ nm}$ ) και (β) την δεύτερη αρμονική  $2\omega$  ( $400\text{ nm}$ ) ως συνάρτηση της γωνίας στροφής  $\theta$  του κρυστάλλου calcite 1 και για αρχική γωνία  $\theta = 0^\circ$  (κάθετη πρόσπτωση). Οι μαύροι κύκλοι συμβολίζουν πειραματικά σημεία ενώ η κόκκινη γραμμή είναι η θεωρητικά προβλεπόμενη καμπύλη.

αυξομειώνεται με περίοδο  $\sim 1.5^\circ$ . Αντίθετα το πεδίο  $2\omega$  αυξομειώνεται με πολύ μικρότερη περίοδο  $\sim 0.06^\circ$  και δεν παρουσιάζει πλατώ.

Το πειραματικό αυτό αποτέλεσμα επιβεβαιώνει ότι ο κρύσταλλος calcite 1 μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ρύθμιση της φάσης  $\varphi$  του πεδίου  $\omega/2\omega$  για στροφές του κρυστάλλου κοντά στην κάθετη πρόσπτωση. Ακριβώς επειδή  $\varphi = \varphi_\omega - \varphi_{2\omega}$  και το  $\varphi_\omega \sim \text{σταθ.}$  συνεπάγεται ότι η μεταβολή της φάσης  $\varphi$  οφείλεται σχεδόν αποκλειστικά στο  $2\omega$  πεδίο.



Εάν η αρχική γωνία πρόσπτωσης  $\theta$  στον κρύσταλλο calcite 1 δεν ήταν μηδενική τότε οι φάσεις  $\varphi_\omega, \varphi_{2\omega}$  θα είχαν συγκρίσιμη περίοδο. Σαν παράδειγμα παρατίθενται οι καταγεγραμμένοι χροσσοί συμβολής για αρχική γωνία  $\theta = -10^\circ$  (σχήμα Α'.3). Σε αυτή την περίπτωση η περίοδος των χροσσών του πεδίου  $\omega$  είναι περίπου  $\sim 0.11^\circ$  ενώ του πεδίου  $2\omega \sim 0.04^\circ$ . Συνεπώς η υπέρθεση των δύο πεδίων θα απέδιδε διακρότημα η περιβάλλουσα του οποίου θα είχε μικρή περίοδο. Συνεπώς η φάση  $\varphi = \varphi_\omega - \varphi_{2\omega}$  του πεδίου  $\omega/2\omega$  η οποία περιγράφεται από τους οπτικούς κύκλους του διακροτήματος θα μεταβάλλονταν με ιδιαίτερο τρόπο.



Σχήμα Α'.3: Οι χροσσοί συμβολής για (α) την θεμελιώδη συχνότητα  $\omega$  (800 nm) και (β) την δεύτερη αρμονική  $2\omega$  (400 nm) σαν συνάρτηση της γωνίας στροφής  $\theta$  του κρυστάλλου calcite 1 και για αρχική γωνία  $\theta = -10^\circ$ . Οι μαύροι κύκλοι συμβολίζουν πειραματικά σημεία ενώ η κόκκινη γραμμή είναι η θεωρητικά προβλεπόμενη καμπύλη.



## Παράρτημα Β΄

# Επίτευξη της χρονικής επικάλυψης των παλμών $\omega$ και $2\omega$ -Αντιστάθμιση της διασποράς της ταχύτητας ομάδος με την χρήση του κρυστάλλου $\text{CaCO}_3$

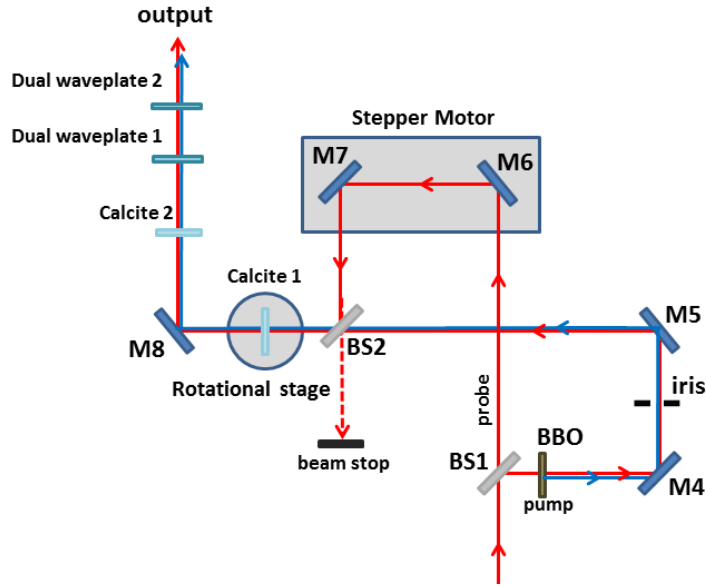
Ένας κρύσταλλος ασβεστίτη calcite,  $\text{CaCO}_3$  λόγω της αρνητικής του διπλοθλαστικότητας ( $n_e < n_o$ ) είναι ιδανικός για την επίτευξη της χρονικής επικάλυψης των δύο παλμών  $\omega$ ,  $2\omega$ , υπό την προϋπόθεση ότι έχει προσανατολιστεί με τέτοιο τρόπο ώστε η θεμελιώδης συχνότητα  $\omega$  να είναι η τακτική ακτίνα και η δεύτερη αρμονική  $2\omega$  η έκτακτη. Ο κρύσταλλος πρέπει να στραφεί σε κατάλληλη γωνία  $\theta$  έτσι ώστε να συμπέσουν χρονικά οι δύο παλμοί.

Στην πειραματική διάταξη υλοποίησης του ασύμμετρου παλμού  $\omega/2\omega$  τον σκοπό αυτό επιτελεί ο κρύσταλλος calcite 2.

Λόγω της διαφορετικής ταχύτητας ομάδας των παλμών  $\omega$  και  $2\omega$  στα διάφορα οπτικά στοιχεία της διάταξης, ο παλμός της θεμελιώδους συχνότητας προηγείται αυτού της δεύτερης αρμονικής. Αρχικά, επομένως, πρέπει να μετρηθεί η χρονική διαφορά  $t_{in} = t_\omega - t_{2\omega}$  μεταξύ των πεδίων  $\omega$  και  $2\omega$ . Στην συνέχεια πρέπει να βαθμονομηθεί η αντιστάθμιση χρόνου  $\Delta t$  (time compensation) μεταξύ των δύο παλμών  $\omega$ ,  $2\omega$  ως συνάρτηση της γωνίας στροφής του κρυστάλλου calcite 2.

Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιείται η δέσμη probe (800 nm, πόλωση τύπου p), ο οπτικός δρόμος της οποίας είναι δυνατό να ρυθμιστεί με ακρίβεια  $\sim 33$  nm μέσω της μηχανοκίνητης βάσης γραμμικής μεταφοράς (stepping motor)(σχήμα Β΄.1). Μετά τον διαχωριστή δέσμης BS2 οι δέσμες pump( $\omega$ ,  $2\omega$ )-probe ( $\omega$ ) είναι χωρικά επικαλυμμένες και κατευθύνονται στο σύστημα ανίχνευσης TOF όπου και αλληλεπιδρούν με μόρια νερού  $\text{H}_2\text{O}$  επάγοντας την διάσπασή τους.

Οι τρεις παλμοί φτάνουν στον θάλαμο ανίχνευσης σε διαφορετικούς χρόνους ο ένας ως προς τον άλλο, και επομένως ο καθένας αλληλεπιδρά με το μοριακό δείγμα ανεξάρτητα. Το σήμα του ιόντος  $\text{H}^+$  μετά την φωτοδιάσπαση του νερού, θα είναι το άθροισμα των σημάτων που προκύπτουν μετά την αλληλεπίδραση των τριών παλμών (σήμα υποβάθρου). Καθώς ο

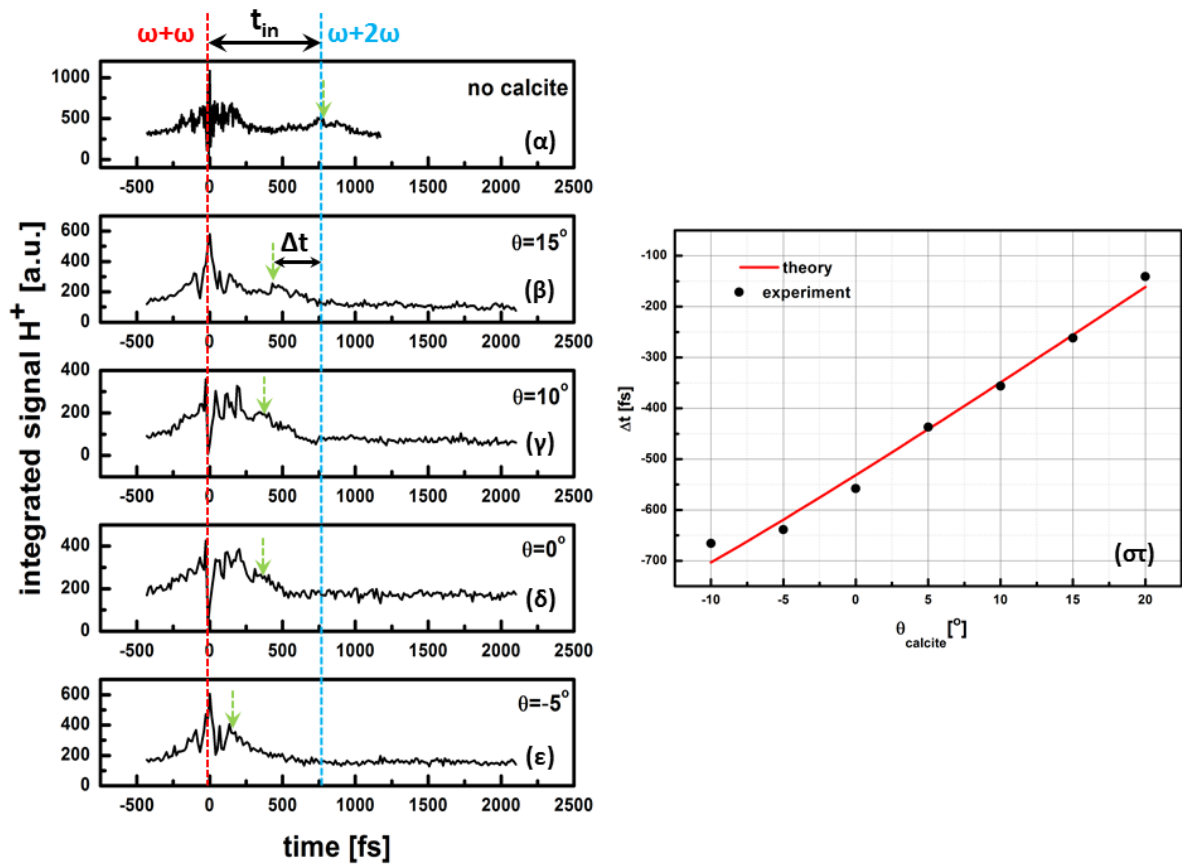


Σχήμα Β'.1: Η διάταξη παραγωγής του ασύμμετρου πεδίου  $\omega/2\omega$ .

οπτικός δρόμος που διανύει η δέση probe αλλάζει, για κάποια θέση θα γίνει ακριβώς ίσος με τον οπτικό δρόμο της δέσης  $\omega$ -pump. Ως αποτέλεσμα οι δύο δέσμες θα συμβάλλουν δημιουργώντας κροσσούς συμβολής. Οι κροσσοί συμβολής αποτυπώνονται στο σήμα του  $H^+$  ως αυξομειώσεις. Συγκεκριμένα στην περίπτωση ενισχυτικής (καταστρεπτικής) συμβολής το σήμα  $H^+$  θα αυξηθεί (μειωθεί) πάνω (κάτω) από το σήμα υποβάθρου. Στην περίπτωση που ο οπτικός δρόμος είναι ίσος με τον οπτικό δρόμο της δέσης  $2\omega$ -pump το σήμα ιονισμού του  $H^+$  θα αυξηθεί πάνω από το σήμα υποβάθρου. Στο σχήμα Β'.2(α) παρουσιάζεται η πειραματική αποτύπωση αυτού του φαινομένου. Προκύπτει ότι τα διάφορα οπτικά στοιχεία εισάγουν μια διαφορά χρόνου μεταξύ των δύο παλμών  $t_{in} \sim 760$  fs.

Στην συνέχεια οι κρύσταλλοι calcite 1,2 εισάγονται στην κοινή πορεία των δεσμών pump-probe, με τον κρύσταλλο calcite 1 να τοποθετείται κάθετα στις προσπίπτουσες δέσμες. Έπειτα, για επιλεγμένες γωνίες στροφής του κρυστάλλου calcite 2 καταγράφεται το σήμα του ιόντος  $H^+$  όσο ο οπτικός δρόμος της probe δέσης αλλάζει (σχήμα Β'.2)(β)-(ε).

Είναι φανερό ότι όσο η γωνία του κρυστάλλου calcite 2 αυξάνει οι δύο παλμοί  $\omega$  και  $2\omega$  της δέσης pump τείνουν να συμπέσουν χρονικά. Από τα διαγράμματα Β'.2(β)-(ε) μπορεί επιπλέον να υπολογιστεί η χρονική μετατόπιση  $\Delta t$  ως προς την αρχική θέση του  $2\omega$  ως συνάρτηση της γωνίας στροφής  $\theta$  του κρυστάλλου calcite 2 (σχήμα Β'.2(στ) ).



Σχήμα Β'.2: Το ολοκλήρωμα του σήματος του  $H^+$  ως συνάρτηση του χρόνου καθυστέρησης της δέσμης probe για (α) απουσία των κρυστάλλων calcite 1,2 και (β)-(ε) επιλεγμένες γωνίες στροφής του κρυστάλλου calcite 2. Η χρονική επικάλυψη της δέσμης  $\omega$ -probe και  $2\omega$ -rump σημειώνεται με πράσινο βέλος. Όσο αυξάνει η γωνία στροφής του κρυστάλλου calcite 2 η δύο επικαλύψεις  $\omega + \omega$  και  $\omega + 2\omega$  τείνουν να συμπέσουν στον χρόνο. (στ) Το διάγραμμα της διαφοράς χρόνου  $\Delta t$  ως συνάρτηση της γωνίας  $\theta$  του calcite 2. Με μαύρους κύκλους συμβολίζονται τα πειραματικά σημεία ενώ η κόκκινη συμπαγής γραμμή είναι η αντίστοιχη θεωρητική καμπύλη.



## Παράρτημα Γ'

# Πειραματική Εκτίμηση της παραμέτρου $\gamma$

Για μία δέσμη laser είναι δυνατόν να μετρηθούν πειραματικά η ενέργεια ανά παλμό  $\varepsilon$  και η διάμετρος της δέσμης  $D$ . Για μία γκαουσιανή δέσμη μήκους κύματος  $\lambda$  που εστιάζεται από φακό/σφαιρικό κάτοπτρο εστιακής απόστασης  $f$ , η διάμετρος της δέσμης στην εστία είναι [77]:

$$D_f[\mu\text{m}] = 1.273 \cdot 10^{-2} \frac{\lambda[\text{nm}]f[\text{cm}]}{D[\text{mm}]} \quad (\Gamma'.1)$$

όπου  $\lambda$  το μήκος κύματος,  $f$  η εστιακή απόσταση του φακού/σφαιρικού κατόπτρου. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιείται σφαιρικό κάτοπτρο αντί για φακό εστίασης για να αποφευχθεί πιθανή χρονική διεύρυνση των παλμών.

Η ένταση  $I$  στην εστία μπορεί να υπολογιστεί μέσω της εξίσωσης:

$$I[\text{W}/\text{cm}^2] = 1.273 \cdot 10^{17} \frac{\varepsilon[\mu\text{J}]}{\tau[\text{fs}]D_f^2[\mu\text{m}]} \quad (\Gamma'.2)$$

όπου  $\tau$  η χρονική διάρκεια του παλμού.

Η παράμετρος  $\gamma$  για ένα ασύμμετρο πεδίο δύο χρωμάτων  $\omega/2\omega$  ορίζεται ως ο λόγος των πλατών των ηλεκτρικών πεδίων  $E_{2\omega}$  και  $E_\omega$ :

$$\gamma = \frac{E_{2\omega}}{E_\omega}. \quad (\Gamma'.3)$$

Για ένα ηλεκτρομαγνητικό πεδίο όμως, το πλάτος  $E$  του ηλεκτρικού πεδίου συνδέεται με την ένταση  $I$  μέσω της εξίσωσης:

$$E[\text{V}/\text{cm}] = 27.47 \sqrt{I[\text{W}/\text{cm}^2]} \quad (\Gamma'.4)$$

και επομένως:

$$\gamma = \frac{E_{2\omega}}{E_\omega} = \sqrt{\frac{I_{2\omega}}{I_\omega}} \quad (\Gamma'.5)$$

Κάνοντας χρήση της εξίσωσης Γ'.2 ο λόγος των εντάσεων  $I_{2\omega}/I_\omega$  γράφεται ισοδύναμα:

$$\frac{I_{2\omega}}{I_\omega} = \frac{\tau_\omega}{\tau_{2\omega}} \cdot \left( \frac{D_{f,2\omega}}{D_{f,\omega}} \right)^2 \cdot \frac{\varepsilon_\omega}{\varepsilon_{2\omega}} \quad (\Gamma'.6)$$

Επιπλέον, μέσω της εξίσωσης Γ'.1 προκύπτει ότι:

$$\frac{D_{f,2\omega}}{D_{f,\omega}} = \frac{D_{2\omega}}{D_\omega} \cdot \frac{\lambda_\omega}{\lambda_{2\omega}} \Rightarrow \frac{D_{f,2\omega}}{D_{f,\omega}} = \frac{D_{2\omega}}{D_\omega} \cdot 2 \quad (\Gamma'.7)$$

αφού  $\lambda_\omega = 2\lambda_{2\omega}$ .

Αντικαθιστώντας τις εξισώσεις Γ'.6 και Γ'.7 στην εξίσωση Γ'.5 προκύπτει ότι η παράμετρος  $\gamma$  μπορεί να υπολογιστεί πειραματικά μέσω της εξίσωσης:

$$\gamma = 2 \frac{D_{2\omega}}{D_\omega} \cdot \sqrt{\frac{\tau_\omega}{\tau_{2\omega}} \cdot \frac{\varepsilon_\omega}{\varepsilon_{2\omega}}}. \quad (\Gamma'.8)$$

Στην παρούσα εργασία, τα πεδία  $E_\omega$  και  $E_{2\omega}$  έχουν την ίδια διάμετρο η οποία καθορίζεται από την διάμετρο του κρυστάλλου γένεσης της δεύτερης αρμονικής BBO ( $D_\omega = D_{2\omega} = D_{BBO}$ ). Επιπλέον η χρονική διάρκεια του παλμού  $\omega$  έχει μετρηθεί με την τεχνική της αυτοσυσχέτισης (autocorrelation) και βρέθηκε ίση με  $\tau_\omega \simeq 30$  fs. Δεν υπάρχει δυνατότητα να μετρηθεί η χρονική διάρκεια  $\tau_{2\omega}$  της δεύτερης αρμονικής, όμως λαμβάνοντας υπόψιν ότι αυτή παρουσιάζει μεγαλύτερο GVD σε σχέση με την θεμελιώδη συχνότητα, αναμένεται να έχει χρονική διάρκεια  $\tau_{2\omega} \simeq 35$  fs.

Λαμβάνοντας υπόψιν τις παραπάνω χρονικές διάρκειες παλμών  $\tau_\omega, \tau_{2\omega}$  και το γεγονός ότι οι διαμέτροι των δεσμών είναι ίσες, η εξίσωση Γ'.8 μπορεί να απλοποιηθεί στην μορφή:

$$\gamma \sim 1.85 \cdot \sqrt{\frac{\varepsilon_{2\omega}}{\varepsilon_\omega}}. \quad (\Gamma'.9)$$



## Παράρτημα Δ΄

# Λογισμικό Αυτοματοποιημένης καταγραφής δεδομένων

Για την αυτοματοποιημένη καταγραφή των φασμάτων μάζας σαν συνάρτηση της γωνίας στροφής του κρυστάλλου calcite 1 σχεδιάστηκε κατάλληλο λογισμικό σε περιβάλλον LabView το οποίο κατευθύνει-συντονίζει το πρόγραμμα οδήγησής της κάρτας παλμογράφου P788 με την μηχανοκίνητη περιστροφική βάση T-Cube PC Servo Motor Driver, Thor Labs [80]. Το λογισμικό επιτελεί συνοπτικά την εξής διαδικασία: Αρχικά δίνει εντολή στο πρόγραμμα οδήγησης της κάρτας παλμογράφου ώστε να αρχίσει η καταγραφή του εκάστοτε φάσματος μάζας. Μόλις αυτή η διαδικασία ολοκληρωθεί και το αρχείο έχει αποθηκευτεί, το λογισμικό δίνει εκ νέου εντολή στην μηχανοκίνητη περιστροφική βάση να στραφεί με προεπιλεγμένο βήμα. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται μέχρις ότου να συμπληρωθεί ο προεπιλεγμένος αριθμός αρχείων φάσματος μάζας.

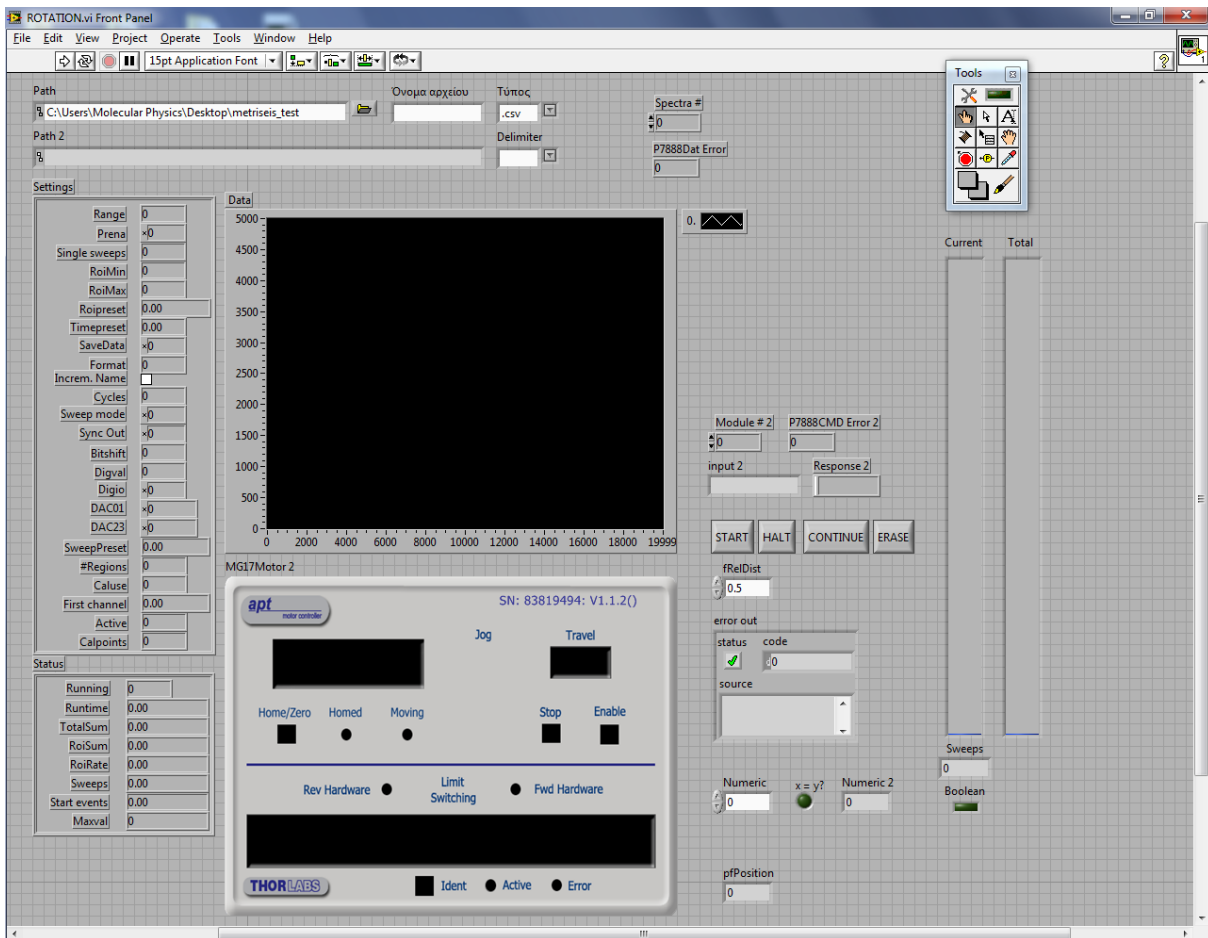
Το κεντρικό παράθυρο του προγράμματος παρουσιάζεται στο σχήμα Δ΄.1. Στην θέση Setting αναγράφονται οι τιμές που επιλέχθηκαν στο πρόγραμμα οδήγησης της κάρτας, όπως π.χ. ο αριθμός των προστιθέμενων αρχείων (Sweeps) και το εύρος του οριζόντιου άξονα του χρόνου (Range). Αντίστοιχα, στην θέση MG17Motor 2 παρουσιάζεται το κεντρικό παράθυρο του προγράμματος οδήγησης της περιστροφικής βάσης.

Οι βασικές ρυθμίσεις του λογισμικού είναι η θέση (φάκελος) αποθήκευσης των αρχείων, το βήμα στροφής της περιστροφικής βάσης και ο αριθμός των προς καταγραφή αρχείων (φάσματα μάζας). Ο φάκελος αποθήκευσης των αρχείων ορίζεται στην θέση Path. Το όνομα και ο τύπος (π.χ. .csv, .dat... ) των αρχείων ορίζονται στις ομώνυμες θέσεις. Επιπλέον, από τις διαθέσιμες επιλογές στο μενού του Delimiter είναι δυνατό να επιλεγεί ο χαρακτήρας που καθορίζει τον διαχωρισμό των στηλών στο κάθε αρχείο (π.χ. «,», «tab»...).

Το βήμα στροφής (σε μοίρες) της περιστροφικής βάσης και ο αριθμός των προς καταγραφή αρχείων ορίζονται στις θέσεις fRelDist και Numeric αντίστοιχα.

Για να ξεκινήσει η λειτουργία του λογισμικού απαραίτητη προϋπόθεση είναι να είναι ανοιχτό το πρόγραμμα οδήγησης της κάρτας παλμογράφου. Η εντολή εκκίνησης δίνεται πατώντας το κουμπί Start.

Όταν το λογισμικό λειτουργεί στην θέση Data παρουσιάζεται το στιγμιαία καταγραφόμενο φάσμα μάζας. Επιπλέον, η στήλη Current παρουσιάζει τον στιγμιαίο αριθμό των προστιθέμενων φασμάτων (Sweeps), ενώ η στήλη Total τον αριθμό των αρχείων που έχουν



Σχήμα Δ'.1: Το κεντρικό παράθυρο του λογισμικού αυτοματοποιημένης καταγραφής δεδομένων.

καταγραφεί.

# Βιβλιογραφία

- [1] H. Li, D. Ray, S. De, I. Znakovskaya, W. Cao, G. Laurent, Z. Wang, M. F. Kling, A.T. Le, and C.L. Cocke. Orientation dependence of the ionization of CO and NO in an intense femtosecond two-color laser field. *Physical Review A*, 84(4):043429, 2011.
- [2] V. Tagliamonti, H. Chen, and G.N. Gibson. Multielectron effects in charge asymmetric molecules induced by asymmetric laser fields. *Physical review letters*, 110(7):073002, 2013.
- [3] K.J. Betsch, D.W. Pinkham, and R.R. Jones. Directional emission of multiply charged ions during dissociative ionization in asymmetric two-color laser fields. *Physical review letters*, 105(22):223002, 2010.
- [4] P.M. Kraus, D. Baykusheva, and H.J. Wörner. Two-pulse orientation dynamics and high-harmonic spectroscopy of strongly-oriented molecules. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 47(12):124030, 2014.
- [5] W. Demtroeder. *Molecular physics: theoretical principles and experimental methods*. Wiley VCH, 2005.
- [6] M. Ivanov. Theory of intense laser matter interaction: Lectures III-IV. Imperial College, London.
- [7] M. Ivanov and O. Smirnova. Ionization in strong low-frequency fields: from s-matrix to classical pictures. Imperial College, London.
- [8] D.M. Wolkow. Über eine klasse von lösungen der diracschen gleichung. *Zeitschrift für Physik*, 94(3):250, 1935.
- [9] C. Goutis and G. Casella. Explaining the saddlepoint approximation. *The American Statistician*, 53(3):216, 1999.
- [10] L.V. Keldysh. Diagram technique for nonequilibrium processes. *Sov. Phys. JETP*, 20(4):1018, 1965.
- [11] X.-M. Tong, Z.X. Zhao, and C.-D. Lin. Theory of molecular tunneling ionization. *Physical Review A*, 66(3):033402, 2002.
- [12] M.V. Ammosov, N.B. Delone, V.P. Krainov, A.M. Perelomov, V.S. Popov, M.V. Terent'ev, G. L. Yudin, and M. Y. Ivanov. Tunnel ionization of complex atoms and of atomic ions in an alternating. *Soviet physics JETP*, 64(6):1191, 1986.

- [13] Th. K. Kjeldsen and L. B. Madsen. Strong-field ionization of diatomic molecules and companion atoms: Strong-field approximation and tunneling theory including nuclear motion. *Physical Review A*, 71(2):023411, 2005.
- [14] H. R. Reiss. Theoretical methods in quantum optics: S-matrix and keldysh techniques for strong-field processes. *Progress in Quantum electronics*, 16(1):1, 1992.
- [15] W. Becker, F. Grasbon, R. Kopold, D.B. Milošević, G.G. Paulus, and H. Walther. Above-threshold ionization: from classical features to quantum effects. *Advances in Atomic, molecular, and optical physics*, 48:35, 2002.
- [16] M. Protopapas, Ch. H. Keitel, and P. L. Knight. Atomic physics with super-high intensity lasers. *Reports on Progress in Physics*, 60(4):389, 1997.
- [17] P. B. Corkum. Plasma perspective on strong field multiphoton ionization. *Phys. Rev. Lett.*, 71:1994, 1993.
- [18] N. B. Delone and V. P. Krainov. Tunneling and barrier-suppression ionization of atoms and ions in a laser radiation field. *Physics-Uspekhi*, 41(5):469, 1998.
- [19] R.W. Boyd. *Nonlinear optics*. Academic press, 2003.
- [20] K. C. Kulander, J. Cooper, and K. J. Schafer. Laser-assisted inelastic rescattering during above-threshold ionization. *Physical Review A*, 51(1):561, 1995.
- [21] E. Constant, H. Stapelfeldt, and P.B. Corkum. Observation of enhanced ionization of molecular ions in intense laser fields. *Physical review letters*, 76(22):4140, 1996.
- [22] T. Zuo and A. D. Bandrauk. Charge-resonance-enhanced ionization of diatomic molecular ions by intense lasers. *Phys. Rev. A*, 52:2511, 1995.
- [23] T. Seideman, M. Yu. Ivanov, and P. B. Corkum. Role of electron localization in intense-field molecular ionization. *Phys. Rev. Lett.*, 75:2819, 1995.
- [24] J.H. Posthumus. The dynamics of small molecules in intense laser fields. *Reports on Progress in Physics*, 67(5):623, 2004.
- [25] S. Chelkowski and A.D. Bandrauk. Two-step coulomb explosions of diatoms in intense laser fields. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 28(23):L723, 1995.
- [26] Τζάλλας, Π. *Φωτοδιάσπαση και ιονισμός κυκλικών μορίων με παλμούς laser διαφορετικής χρονικής διάρκειας*. PhD thesis, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Τμήμα Φυσικής, Εργαστήριο Ατομικής και Μοριακής Φυσικής, Ιωάννινα, 2002.
- [27] Καρράς, Γ. *Μελέτη της αλληλεπίδρασης μοριακών συσσωματωμάτων ακυλοαλογονιδίων με ισχυρά πεδία laser*. PhD thesis, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Τμήμα Φυσικής, Εργαστήριο Ατομικής και Μοριακής Φυσικής, Ιωάννινα, 2011.
- [28] L.J. Frasinski, K. Codling, P. Hatherly, J. Barr, I.N. Ross, and W.T. Toner. Femtosecond dynamics of multielectron dissociative ionization by use of a picosecond laser. *Physical review letters*, 58(23):2424, 1987.

- [29] P. Dietrich and P. B. Corkum. Ionization and dissociation of diatomic molecules in intense infrared laser fields. *The Journal of chemical physics*, 97(5):3187, 1992.
- [30] M.E. Elshakre, L. Gao, X. Tang, S. Wang, Y. Shu, and F. Kong. Dissociation of acetaldehyde in intense laser field: Coulomb explosion or field-assisted dissociation? *The Journal of chemical physics*, 119(11):5397, 2003.
- [31] R. Weinkauff, P. Aicher, G. Wesley, J. Grotemeyer, and E.W. Schlag. Femtosecond versus nanosecond multiphoton ionization and dissociation of large molecules. *The Journal of Physical Chemistry*, 98(34):8381, 1994.
- [32] Σιώζος, Κ. Π. Πολυηλεκτρονικός ιονισμός και διάσπαση αλκυλοϊωδίων επαγόμενος από ισχυρά πεδία laser. PhD thesis, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Τμήμα Φυσικής, Εργαστήριο Ατομικής και Μοριακής Φυσικής, Ιωάννινα, 2007.
- [33] M.J. DeWitt and R. J. Levis. Near-infrared femtosecond photoionization/dissociation of cyclic aromatic hydrocarbons. *The Journal of chemical physics*, 102(21):8670–8673, 1995.
- [34] K.W.D. Ledingham and R.P. Singhal. High intensity laser mass spectrometry—A review. *International journal of mass spectrometry and ion processes*, 163(3):149, 1997.
- [35] W. Fuß, W.E. Schmid, and S.A. Trushin. Time-resolved dissociative intense-laser field ionization for probing dynamics: Femtosecond photochemical ring opening of 1, 3-cyclohexadiene. *The Journal of Chemical Physics*, 112(19):8347, 2000.
- [36] C.M. Dion, A. Keller, and O. Atabek. Orienting molecules using half-cycle pulses. *The European Physical Journal D-Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics*, 14(2):249, 2001.
- [37] C.M. Dion, A. Ben Haj-Yedder, E. Cances, C. Le Bris, A. Keller, and O. Atabek. Optimal laser control of orientation: The kicked molecule. *Physical Review A*, 65(6):063408, 2002.
- [38] D. Sugny, A. Keller, O. Atabek, D. Daems, C.M. Dion, S. Guérin, and H. R. Jauslin. Reaching optimally oriented molecular states by laser kicks. *Physical Review A*, 69(3):033402, 2004.
- [39] Y. Sugawara, A. Goban, S. Minemoto, and H. Sakai. Laser-field-free molecular orientation with combined electrostatic and rapidly-turned-off laser fields. *Physical Review A*, 77(3):031403, 2008.
- [40] M. Muramatsu, M. Hita, S. Minemoto, and H. Sakai. Field-free molecular orientation by an intense nonresonant two-color laser field with a slow turn on and rapid turn off. *Physical Review A*, 79(1):011403, 2009.
- [41] L. Holmegaard, J. H. Nielsen, I. Nevo, H. Stapelfeldt, F. Filsinger, J. Küpper, and G. Meijer. Laser-induced alignment and orientation of quantum-state-selected large molecules. *Physical review letters*, 102(2):023001, 2009.

- [42] A. V. Sokolov, K. K. Lehmann, M. O. Scully, and D. Herschbach. Orienting molecules via an ir and uv pulse pair: Implications for coherent raman spectroscopy. *Physical Review A*, 79(5):053805, 2009.
- [43] A. Rouzée, A. Gijsbertsen, O. Ghafur, O. M. Shir, T. Bäck, S. Stolte, and M.J.J. Vrakking. Optimization of laser field-free orientation of a state-selected NO molecular sample. *New Journal of Physics*, 11(10):105040, 2009.
- [44] J. Yang, M. Chen, J. Yu, and S.L. Cong. Field-free molecular orientation with chirped laser pulse. *The European Physical Journal D-Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics*, 66(4):1, 2012.
- [45] X.M. Tong and C.D. Lin. Dynamics of light-field control of molecular dissociation at the few-cycle limit. *Physical review letters*, 98(12):123002, 2007.
- [46] I. Znakovskaya, P. von Den Hoff, S. Zherebtsov, A. Wirth, O. Herrwerth, M. J.J. Vrakking, R. de Vivie-Riedle, and M. F. Kling. Attosecond control of electron dynamics in carbon monoxide. *Physical review letters*, 103(10):103002, 2009.
- [47] J. K. Betsch. *Exploring ultrafast molecular dynamics in asymmetric laser fields*. PhD thesis, University of Virginia, Department of Physics, Virginia, 2010.
- [48] E. Charron, A. Giusti-Suzor, and F.H. Mies. Fragment angular distribution in one- and two-color photodissociation by strong laser fields. *Physical Review A*, 49(2):641, 1994.
- [49] B. Sheehy, B. Walker, and L.F. DiMauro. Phase control in the two-color photodissociation of HD<sup>+</sup>. *Physical review letters*, 74(24):4799, 1995.
- [50] C.M. Dion, A.D. Bandrauk, O. Atabek, A. Keller, H. Umeda, and Y. Fujimura. Two-frequency IR laser orientation of polar molecules. numerical simulations for HCN. *Chemical physics letters*, 302(3):215, 1999.
- [51] T. Kanai and H. Sakai. Numerical simulations of molecular orientation using strong, nonresonant, two-color laser fields. *Journal of Chemical Physics*, 115:5492, 2001.
- [52] H. Yun, H. T. Kim, C. M. Kim, C. H. Nam, and J. Lee. Parity-selective enhancement of field-free molecular orientation in an intense two-color laser field. *Physical Review A*, 84(6):065401, 2011.
- [53] K. Oda, M. Hita, S. Minemoto, and H. Sakai. All-optical molecular orientation. *Physical review letters*, 104(21):213901, 2010.
- [54] R. Tehini, M. Z. Hoque, O. Faucher, and D. Sugny. Field-free molecular orientation of 1  $\sigma$  and 2  $\pi$  molecules at high temperature. *Physical Review A*, 85(4):043423, 2012.
- [55] Καζιάννης, Σ. *Ευθυγράμμιση-ιονισμός και διάσπαση αλκυλο-αλογονιδίων από ισχυρά παλμικά πεδία laser*. PhD thesis, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Τμήμα Φυσικής, Εργαστήριο Ατομικής και Μοριακής Φυσικής, Ιωάννινα, 2007.

- [56] D.W. Pinkham. *Ultrafast control of the dynamics of diatomic molecules*. PhD thesis, University of Virginia, Department of Physics, Virginia, 2008.
- [57] S. De, I. Znakovskaya, D. Ray, F. Anis, N. G. Johnson, I.A. Bocharova, M. Magrakvelidze, B.D. Esry, C.L. Cocke, I.V. Litvinyuk, and M.F. Kling. Field-free orientation of CO molecules by femtosecond two-color laser fields. *Physical review letters*, 103(15):153002, 2009.
- [58] C. Vallance. Generation, characterisation, and applications of atomic and molecular alignment and orientation. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13(32):14427, 2011.
- [59] X. Bian and A. D. Bandrauk. Phase control of multichannel molecular high-order harmonic generation by the asymmetric diatomic molecule  $\text{HeH}^{2+}$  in two-color laser fields. *Physical Review A*, 83(2):023414, 2011.
- [60] H. Ohmura, N. Saito, and M. Tachiya. Selective ionization of oriented nonpolar molecules with asymmetric structure by phase-controlled two-color laser fields. *Physical review letters*, 96(17):173001, 2006.
- [61] H. Ohmura, N. Saito, and T. Morishita. Quantum control of molecular tunneling ionization in the spatiotemporal domain. *Physical Review A*, 83(6):063407, 2011.
- [62] V. Tagliamonti, H. Chen, and G.N. Gibson. Internuclear-separation-resolved asymmetric dissociation of  $\text{I}_2$  in a two-color laser field. *Physical Review A*, 84(4):043424, 2011.
- [63] M. Spanner, S. Patchkovskii, E. Frumker, and P.I. Corkum. Mechanisms of two-color laser-induced field-free molecular orientation. *Physical review letters*, 109(11):113001, 2012.
- [64] D. Dimitrovski, Ch. PJ Martiny, and L. B. Madsen. Strong-field ionization of polar molecules: Stark-shift-corrected strong-field approximation. *Physical Review A*, 82(5):053404, 2010.
- [65] K.J. Betsch, N.G. Johnson, B. Bergues, M. Kübel, O. Herrwerth, A. Senftleben, I. Ben-Itzhak, G.G. Paulus, R. Moshhammer, J. Ullrich, M.F. Kling, and R.R. Jones. Controlled directional ion emission from several fragmentation channels of CO driven by a few-cycle laser field. *Physical Review A*, 86(6):063403, 2012.
- [66] A. Goban, S. Minemoto, and H. Sakai. Laser-field-free molecular orientation. *Physical review letters*, 101(1):013001, 2008.
- [67] I. Znakovskaya, P. von den Hoff, N. Schirmel, G. Urbasch, S. Zherebtsov, B. Bergues, R. de Vivie-Riedle, K.-M. Weitzel, and M. F. Kling. Waveform control of orientation-dependent ionization of DCl in few-cycle laser fields. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(19):8653, 2011.
- [68] H. Ohmura and T. Nakanaga. Quantum control of molecular orientation by two-color laser fields. *The Journal of chemical physics*, 120(11):5176, 2004.

- [69] X. Xie, K. Doblhoff-Dier, S. Roither, M. S. Schöffler, D. Kartashov, H. Xu, T. Rathje, G.G. Paulus, A. Baltuška, S. Gräfe, and M. Kitzler. Attosecond-recollision-controlled selective fragmentation of polyatomic molecules. *Physical review letters*, 109(24):243001, 2012.
- [70] M. Kübel, N. G. Kling, K. J. Betsch, N. Camus, A. Kaldun, U. Kleineberg, I. Ben-Itzhak, R. R. Jones, G. G. Paulus, T. Pfeifer, J. Ullrich, R. Moshhammer, M. F. Kling, and B. Bergues. Nonsequential double ionization of  $N_2$  in a near-single-cycle laser pulse. *Phys. Rev. A*, 88(2):023418, 2013.
- [71] J. Wu, A. Vredenburg, L. Ph. H. Schmidt, T. Jahnke, A. Czasch, and R. Dörner. Comparison of dissociative ionization of  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $Ar_2$ , and  $CO$  by elliptically polarized two-color pulses. *Physical Review A*, 87(2):023406, 2013.
- [72] D. Ray, F. He, S. De, W. Cao, H. Mashiko, P. Ranitovic, K.P. Singh, I. Znakovskaya, U. Thumm, G.G. Paulus, M.F. Kling, I.V. Litvinyuk, and C.I. Cocke. Ion-energy dependence of asymmetric dissociation of  $D_2$  by a two-color laser field. *Physical review letters*, 103(22):223201, 2009.
- [73] M. Kremer, B. Fischer, B. Feuerstein, V. L.B. de Jesus, V. Sharma, C. Hofrichter, A. Rudenko, U. Thumm, C. D.r Schröter, R. Moshhammer, and J. Ullrich. Electron localization in molecular fragmentation of  $H_2$  by carrier-envelope phase stabilized laser pulses. *Physical review letters*, 103(21):213003, 2009.
- [74] Inc. Coherent. Operator’s manual, micra-5 modolocked Titanium:Sapphire laser system, 2009.
- [75] C. Antoncini. Ultrashort laser pulses. University of Reading, Reading.
- [76] Inc. Coherent. Oerator’s manual, coherent legend elite ultrafast amplifier laser systems, 2009.
- [77] B. Saleh, M. Teich, and R. E. Slusher. Fundamentals of photonics. *Physics Today*, 45(11), 2008.
- [78] S. Danakas. Birefringence at an isotropic-uniaxial interface: Waves, rays, and fresnel coefficients. <http://demonstrations.wolfram.com/BirefringenceAtAnIsotropicUniaxialInterfaceWavesRaysAndFresn/>, 2012.
- [79] S. Danakas. Uniaxial-biaxial birefringence: Geometrical constructions for optical EM waves. <http://demonstrations.wolfram.com/UniaxialBiaxialBirefringenceGeometricalConstructionsForOptic/>, 2014.
- [80] Κολοτούρος, Δ. Μ. Ανάπτυξη λογισμικού σε περιβάλλον Labview για την ρύθμιση της διαφοράς φάσης ασύμμετρου πεδίου  $\omega/2\omega$ . Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Τμήμα Φυσικής, Τομέας Υψηλών Ενέργειών, 2012.
- [81] V. Tagliamonti. *Molecular dynamics in diatomic molecules with one-and two-color ultrafast laser pulses*. PhD thesis, University of Connecticut, Storrs, 2014.



- [82] H. Akagi, T. Otobe, A. Staudte, A. Shiner, F. Turner, R. Dörner, D.M. Villeneuve, and P.B. Corkum. Laser tunnel ionization from multiple orbitals in HCl. *Science*, 325(5946):1364, 2009.
- [83] A. Stirling, I. Pápai, J. Mink, and D.R. Salahub. Density functional study of nitrogen oxides. *The Journal of chemical physics*, 100(4):2910, 1994.
- [84] F. Wang and R.D. Harcourt. Electronic structure study of the N<sub>2</sub>O isomers using post-hartree-fock and density functional theory calculations. *The Journal of Physical Chemistry A*, 104(6):1304, 2000.
- [85] M. J. Frisch and J. E. Del Bene. The electronic structure and electrostatics of nitrous oxide. *International Journal of Quantum Chemistry*, 36(S23):363, 1989.
- [86] H. Jalink, D.H. Parker, and S. Stolte. Experimental verification of the sign of the electric dipole moment of N<sub>2</sub>O. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 121(1):236, 1987.
- [87] N. Levasseur and Ph. Millié. Potential energy surfaces of the low-lying states of N<sub>2</sub>O<sup>++</sup> and photodissociation mechanisms. *The Journal of chemical physics*, 92(5):2974, 1990.
- [88] R. Schinke. Photodissociation of N<sub>2</sub>O: Potential energy surfaces and absorption spectrum. *The Journal of chemical physics*, 134(6):064313, 2011.
- [89] M. Alagia, P. Candori, S. Falcinelli, M. Lavollée, F. Pirani, R. Richter, S. Stranges, and F. Vecchiocattivi. Anisotropy of the angular distribution of fragment ions in dissociative double photoionization of N<sub>2</sub>O molecules in the 30-50 eV energy range. *Journal of Chemical Physics*, 126(20):201101, 2007.
- [90] A. Hishikawa, A. Iwamae, K. Hoshina, M. Kono, and K. Yamanouchi. Coulomb explosion dynamics of N<sub>2</sub>O in intense laser-field: Identification of new two-body and three-body fragmentation pathways. *Research on chemical intermediates*, 24(7):765, 1998.
- [91] A. Rupenyan, P.M. Kraus, J. Schneider, and H.J Wörner. Quantum interference and multielectron effects in high-harmonic spectra of polar molecules. *Physical Review A*, 87(3):031401, 2013.
- [92] M. Alagia, P. Candori, S. Falcinelli, M. Lavollée, F. Pirani, R. Richter, S. Stranges, and F. Vecchiocattivi. Double photoionization of N<sub>2</sub>O molecules in the 28–40eV energy range. *Chemical physics letters*, 432(4):398, 2006.
- [93] S. Taylor, J.H. Eland, and M. Hochlaf. Fluorescence and metastability of N<sub>2</sub>O<sup>2+</sup>: theory and experiment. *The Journal of chemical physics*, 124(20):204319, 2006.
- [94] M. Alagia, P. Candori, S. Falcinelli, K. C. Mundim, M. S.P. Mundim, F. Pirani, R. Richter, S. Stranges, and F. Vecchiocattivi. Lifetime and kinetic energy release of metastable dications dissociation. *Chemical Physics*, 398:134, 2012.
- [95] M. Kübel, A.S. Alnaser, B. Bergues, T. Pischke, J. Schmidt, Y. Deng, C. Jendrzejewski, J. Ullrich, G.G. Paulus, A.M. Azzeer, U. Kleineberd, R. Moshhammer, and M.F. Kling. Strong-field control of the dissociative ionization of N<sub>2</sub>O with near-single-cycle pulses. *New Journal of Physics*, 16(6):065017, 2014.

- [96] A. S. Newton and A.F. Sciamanna. Metastable peaks in the mass spectra of N<sub>2</sub>O and NO<sub>2</sub>. II. *The Journal of Chemical Physics*, 52(1):327, 1970.
- [97] T. A. Field and J.H.D. Eland. Lifetimes of metastable molecular doubly charged ions. *Chemical physics letters*, 211(4):436, 1993.
- [98] P. Graham, K.W.D. Ledingham, R.P. Singhal, T. McCanny, S.M. Hankin, X. Fang, P. Tzallas, C. Kosmidis, P.F. Taday, and A.J. Langley. The angular distributions of fragment ions from labelled and unlabelled N<sub>2</sub>O in intense laser fields. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 33(18):3779, 2000.
- [99] N. Kotsina, S. Kaziannis, S. Danakas, and C. Kosmidis. Selective ionization/dissociation of oriented N<sub>2</sub>O molecules by asymmetric fs laser field. *The Journal of chemical physics*, 139(10):104313, 2013.
- [100] L.J. Frasinski, P.A. Hatherly, and K. Codling. Multiphoton multiple ionisation of N<sub>2</sub>O probed by three-dimensional covariance mapping. *Physics Letters A*, 156(5):227, 1991.
- [101] R. Karimi, É. Bisson, B. Wales, S. Beaulieu, M. Giguère, Z. Long, W.-K. Liu, J.-C. Kieffer, F. Légaré, and J. Sanderson. N<sub>2</sub>O ionization and dissociation dynamics in intense femtosecond laser radiation, probed by systematic pulse length variation from 7 to 500 fs. *The Journal of chemical physics*, 138(20):204311, 2013.
- [102] K. Hoshina, Y. Furukawa, T. Okino, and K. Yamanouchi. Efficient ejection of H<sub>3</sub><sup>+</sup> from hydrocarbon molecules induced by ultrashort intense laser fields. *The Journal of chemical physics*, 129(10):104302, 2008.
- [103] D. Mathur, T. Hatamoto, M. Okunishi, G. Prümper, T. Lischke, K. Shimada, and K. Ueda. Ionization of linear alcohols by strong optical fields. *The Journal of Physical Chemistry A*, 111(38):9299, 2007.
- [104] M. Krishnamurthy, F.A. Rajgara, and D. Mathur. Strong light fields coax intramolecular reactions on femtosecond time scales. *arXiv preprint physics/0408007*, 121(20):9765, 2004.
- [105] T. Shirota, N. Mano, M. Tsuge, and K. Hoshina. Formation of H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> from alcohols and ethers induced by intense laser fields. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 24(5):679, 2010.
- [106] S. Kaziannis, I. Lontos, G. Karras, C. Corsi, M. Bellini, and C. Kosmidis. The ejection of triatomic molecular hydrogen ions H. *The Journal of chemical physics*, 131:144308, 2009.
- [107] C. Kosmidis, S. Kaziannis, P. Siozos, A. Lyras, L. Robson, K.W.D. Ledingham, P. McKenna, and D.A. Jaroszynski. Molecular hydrogen ion elimination from alkyl iodides under strong laser beam irradiation. *International Journal of Mass Spectrometry*, 248(1):1, 2006.
- [108] H. Yazawa, T. Shioyama, Y. Suda, M. Yamanaka, F. Kannari, R. Itakura, and K. Yamanouchi. Controlling the dissociative ionization of ethanol with 800 and 400 nm

- two-color femtosecond laser pulses. *The Journal of chemical physics*, 127(12):124312, 2007.
- [109] A.M. Mebel and A.D. Bandrauk. Theoretical study of unimolecular decomposition of allene cations. *The Journal of chemical physics*, 129(22):224311, 2008.
- [110] A. Hishikawa, A. Matsuda, M. Fushitani, and E. J. Takahashi. Visualizing recurrently migrating hydrogen in acetylene dication by intense ultrashort laser pulses. *Physical review letters*, 99(25):258302, 2007.
- [111] S. Miura, T. Ando, K. Ootaka, A. Iwasaki, H. Xu, T. Okino, K. Yamanouchi, D. Hoff, T. Rathje, G. G. Paulus, M. Kitzler, A. Baltuška, G. Sansone, and M. Nisoli. Carrier-envelope-phase dependence of asymmetric C–D bond breaking in  $C_2 D_2$  in an intense few-cycle laser field. *Chemical Physics Letters*, 595:61, 2014.
- [112] S. Sun, Y. Yang, J. Zhang, H. Wu, Y. Chen, S. Zhang, T. Jia, Z. Wang, and Z. Sun. Ejection of triatomic molecular ion from methyl chloride in an intense femtosecond laser field. *Chemical Physics Letters*, 581:16, 2013.
- [113] E. Lötstedt, T. Kato, and K. Yamanouchi.  $D_3^+$  and  $H_3^+$  in intense laser fields studied with a quasiclassical model. *Physical Review A*, 85(5):053410, 2012.
- [114] Q. Song, X. Gong, Q. Ji, K. Lin, H. Pan, J. Ding, H. Zeng, and J. Wu. Directional deprotonation ionization of acetylene in asymmetric two-color laser. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys*, 48(094007):094007, 2015.
- [115] T. Okino, Y. Furukawa, P. Liu, T. Ichikawa, R. Itakura, K. Hoshina, K. Yamanouchi, and H. Nakano. Coincidence momentum imaging of ultrafast hydrogen migration in methanol and its isotopomers in intense laser fields. *Chemical physics letters*, 423(1):220, 2006.
- [116] T. Okino, Y. Furukawa, P. Liu, T. Ichikawa, R. Itakura, K. Hoshina, K. Yamanouchi, and H. Nakano. Coincidence momentum imaging of ejection of hydrogen molecular ions from methanol in intense laser fields. *Chemical physics letters*, 419(1):223, 2006.
- [117] H. Xu, C. Marceau, K. Nakai, T. Okino, S.-L. Chin, and K. Yamanouchi. Communication: Two stages of ultrafast hydrogen migration in methanol driven by intense laser fields. *The Journal of chemical physics*, 133(7):071103, 2010.
- [118] K. Nakai, T. Kato, H. Kono, and K. Yamanouchi. Communication: Long-lived neutral  $H_2$  in hydrogen migration within methanol dication. *The Journal of chemical physics*, 139(18):181103, 2013.
- [119] P. M. Kraus, M. C. Schwarzer, N. Schirmel, G. Urbasch, G. Frenking, and K.-M. Weitzel. Unusual mechanism for  $H_3^+$  formation from ethane as obtained by femtosecond laser pulse ionization and quantum chemical calculations. *The Journal of chemical physics*, 134(11):114302, 2011.
- [120] N. Kotsina, S. Kaziannis, and C. Kosmidis. Hydrogen migration in methanol studied under asymmetric fs laser irradiation. *Chemical Physics Letters*, 604:27, 2014.

- [121] B. Thapa and H.B. Schlegel. Molecular dynamics of methanol monocation ( $\text{CH}_3\text{OH}^+$ ) in strong laser fields. *The Journal of Physical Chemistry A*, 118(10):1769, 2014.
- [122] H. Ohmura, N. Saito, and T. Morishita. Molecular tunneling ionization of the carbonyl sulfide molecule by double-frequency phase-controlled laser fields. *Physical Review A*, 89(1):013405, 2014.
- [123] S. Bubin, M. Atkinson, K. Varga, X. Xie, S. Roither, D. Kartashov, A. Baltuška, and M. Kitzler. Strong laser-pulse-driven ionization and coulomb explosion of hydrocarbon molecules. *Physical Review A*, 86(4):043407, 2012.
- [124] H. Xu, T. Okino, T. Kudou, K. Yamanouchi, S. Roither, M. Kitzler, A. Baltuska, and S.-L. Chin. Effect of laser parameters on ultrafast hydrogen migration in methanol studied by coincidence momentum imaging. *The Journal of Physical Chemistry A*, 116(11):2686, 2011.
- [125] A. N. Markevitch, D. A. Romanov, St. M. Smith, and R.J. Levis. Rapid proton transfer mediated by a strong laser field. *Physical review letters*, 96(16):163002, 2006.
- [126] St. Roither, X. Xie, D. Kartashov, L. Zhang, M. Schöffler, H. Xu, A. Iwasaki, T. Okino, K. Yamanouchi, A. Baltuska, and M. Kitzler. High energy proton ejection from hydrocarbon molecules driven by highly efficient field ionization. *Physical review letters*, 106(16):163001, 2011.
- [127] X. Ren. *Laser-driven rotational dynamics of gas-phase molecules: control and applications*. PhD thesis, Kansas state University, Manhattan, 2013.
- [128] J.W. Rabalais. *Principles of Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*. Wiley-Interscience monographs in chemical physics, 1977.
- [129] M.J. DeWitt and R.J. Levis. Observing the transition from a multiphoton-dominated to a field-mediated ionization process for polyatomic molecules in intense laser fields. *Physical review letters*, 81(23):5101, 1998.
- [130] M. J. DeWitt and R. J. Levis. Concerning the ionization of large polyatomic molecules with intense ultrafast lasers. *The Journal of chemical physics*, 110(23):11368, 1999.
- [131] B.S. Prall, M. J. DeWitt, and R. J. Levis. Predicting intense field laser ionization probabilities: The application to  $\text{C}_2\text{H}_n$  species. *Journal of Chemical Physics*, 111(7), 1999.
- [132] J. A. Davies, A. M. Green, A. M. Gardner, C. D. Withers, T. G. Wright, and K.L. Reid. Critical influences on the rate of intramolecular vibrational redistribution: a comparative study of toluene, toluene-d 3 and p-fluorotoluene. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(2):430, 2014.