



ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΚΑΙ ΜΟΡΙΑΚΗΣ ΦΥΣΙΚΗΣ

Διασπαστικός πολλαπλός ιονισμός του 3-νιτροτολουολίου από ασύμμετρα fs πεδία laser

Βαμβακίδης Παναγιώτης
Αριθμός μητρώου: 806

Επιβλέπων: Καθ. Κοσμίδης Κωνσταντίνος

Ιωάννινα 2023

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες	iv
Περίληψη	vi
Abstract	vii
Εισαγωγή	1
1 Στοιχεία Θεωρίας	3
1.1 Περιγραφή αλληλεπίδρασης μορίων με πεδία laser	3
1.2 Προσέγγιση ισχυρού πεδίου (Strong Field Approximation)	5
1.2.1 Ιονισμός από ισχυρά πεδία laser	6
1.2.2 Μη συντονιστικός πολυφωτονικός ιονισμός (Non-Resonant MultiPhoton Ionization-MPI)	8
1.2.3 Ιονισμός μέσω φαινομένου σήραγγας (Tunneling Ionization)	8
1.2.4 Εξάρτηση του ρυθμού ιονισμού από τον προσανατολισμό του μορίου ως προς το ηλεκτρικό πεδίο laser.	10
1.3 Διαδικασίες μετά τον πρώτο ιονισμό	11
1.3.1 Αλληλεπίδραση ελεύθερου ηλεκτρονίου με ηλεκτρικό πεδίο laser	11
1.3.2 Επαυξημένος ιονισμός (Enhanced Ionization)	13
1.3.3 Έκρηξη Coulomb (Coulomb Explosion)	14
1.3.4 Διάσπαση υποβοηθούμενη από το πεδίο (Field Assisted Dissociation-FAD)	14
1.4 Ο ρόλος της χρονικής διάρκειας του παλμού στον ιονισμό	15
1.5 Ασύμμετρα πεδία laser	16
1.5.1 Αίτια χρήσης ασύμμετρων πεδίων	16
1.5.2 Ασύμμετροι παλμοί λίγων οπτικών κύκλων	18
1.5.3 Ασύμμετρα πεδία δύο χρωμάτων ($\omega/2\omega$)	19
1.5.4 Κβαντομηχανική περιγραφή της αλληλεπίδρασης μορίων με ασύμμετρα $\omega/2\omega$ πεδία.	21
1.6 Πειραματικά αποτελέσματα για την αλληλεπίδραση μορίων με ασύμμετρα $\omega/2\omega$ πεδία laser	23
1.6.1 Ομοπυρηνικά μόρια	23
1.6.2 Ετεροπυρηνικά μόρια	25
1.7 3-νιτροτολουόλιο	26
2 Πειραματική διάταξη	28
2.1 Διάταξη παλμικού συστήματος laser χρονικής διάρκειας 30 fs	28
2.1.1 Ταλαντωτής	28
2.1.2 Ενισχυτής	30
2.1.3 Οπτικά παραμετρικός ενισχυτής	31
2.2 Πειραματική διάταξη παραγωγής και ελέγχου ασύμμετρων $\omega/2\omega$ fs πεδίων	32

2.3	Σύστημα ανίχνευσης-Φασματοόμετρο μάζας- χρόνου πτήσης (Time-of-Flight Mass Spectrometer, ToF MS)	34
2.4	Γενικά χαρακτηριστικά του πειράματος	38
3	Αποτελέσματα	41
3.1	Ιστορικό μελέτης των νιτροτολουολίων	41
3.2	Αλληλεπίδραση του 3-νιτροτολουολίου με "μονοχρωματικά" πεδία laser .	42
3.2.1	Ανάλυση του φάσματος μάζας: Ταυτοποίηση των κορυφών και των βασικών διασπαστικών οδών.	43
3.2.2	Εξάρτηση από το μήκος κύματος του πεδίου	47
3.2.3	Εξάρτηση από την ένταση του πεδίου	48
3.3	Αλληλεπίδραση του 3-νιτροτολουολίου με ασύμμετρα $\omega/2\omega$ πεδία laser .	51
4	Συμπεράσματα	71
A'	Διαδικασία χρονικής αλληλοεπικάλυψης των δεσμών που δημιουργούν το ασύμμετρο πεδίο	74
B'	Εκτίμηση της πειραματικής παραμέτρου γ	76
	Βιβλιογραφία	77

Ευχαριστίες

Αρχικά, θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στον επιβλέποντα καθηγητή μου, κ. Κωνσταντίνο Κοσμίδη για την επιστημονική καθοδήγηση, τις συμβουλές και την εμπιστοσύνη του καθ' όλη τη διάρκεια της συνεργασίας μας.

Θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στα υπόλοιπα μέλη της τριμελούς επιτροπής, κ. Δημήτριο Σοφικίτη και κ. Σπυρίδων Καζιάννη για τις συμβουλές τους.

Ένα ιδιαίτερο ευχαριστώ θα ήθελα να απευθύνω στον Μάνο Κεχάογλου για την βοήθεια, τη στήριξή του εντός και εκτός εργαστηρίου και την υπομονή του κατά τη διάρκεια της εκπαίδευσης μου στο σύστημα του laser και τις υπόλοιπες πειραματικές διατάξεις.

Οφείλω να ευχαριστήσω τους συναδέλφους και φίλους μου Αλέξανδρο και Ηρακλή για τις στιγμές που περάσαμε στο γραφείο μας και τη παρέα τους. Επίσης, ευχαριστώ και όλους τους φίλους μου που γνωριζόμαστε από παιδιά. Δεν θα μπορούσα να παραλείψω να ευχαριστήσω την κοπέλα μου Γεωργία για την κατανόηση και την υποστήριξη της όλα αυτά τα χρόνια.

Τέλος, το μεγαλύτερο ευχαριστώ οφείλω στους γονείς μου Δημήτρη και Βάσω και την αδερφή μου Εύα διότι χωρίς τη στήριξη, συμπαράσταση και ενθάρρυνσή τους δεν θα μπορούσα να ολοκληρώσω την προσπάθεια αυτή.

Περίληψη

Το αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας σχετίζεται με τη μελέτη της αλληλεπίδρασης του 3-νιτροτολουολίου με fs παλμούς laser και ασύμμετρα fs $\omega/2\omega$ πεδία. Βασικό εργαλείο για την εκτέλεση των πειραμάτων αποτέλεσε ένα παλμικό σύστημα laser Ti:Sapphire χρονικής διάρκειας παλμού περίπου 30 fs. Τα μήκη κύματος που χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη του μορίου (400, 800, 1180-2000 nm) ανήκουν (εκτός των 400 nm) στην περιοχή του κοντινού υπερύθρου και η επιλογή τους (λ :1180-2000 nm) επιτεύχθηκε με τη βοήθεια ενός οπτικά παραμετρικού ενισχυτή. Για τη σύνθεση των ασύμμετρων $\omega/2\omega$ πεδίων αξιοποιήθηκε πειραματική διάταξη με την οποία επιτυγχάνεται η χωρική και χρονική επικάλυψη της βασικής δέσμης με τη δεύτερη αρμονική της καθώς επίσης ο έλεγχος της συνολικής έντασης του πεδίου και της σχετικής έντασης των δύο δεσμών.

Η υψηλή ένταση ($\sim 1 - 5 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2$) των πεδίων laser που χρησιμοποιήθηκαν οδήγησε στον πολλαπλό ιονισμό των μορίων και την επακόλουθη διάσπασή τους. Το σύστημα ανίχνευσης που επέτρεψε την καταγραφή των πειραματικών δεδομένων ήταν ένα φασματομέτρο μάζας-χρόνου πτήσης. Από τα φάσματα μάζας που καταγράφηκαν μέσω της αλληλεπίδρασης του 3-νιτροτολουολίου με fs παλμούς laser, σε συνδυασμό με την υπάρχουσα βιβλιογραφία, ταυτοποιήθηκαν οι δύο βασικότερες διασπαστικές οδοί του γονικού ιόντος ($\text{P}^{\text{m}+}$) οι οποίες μελετήθηκαν συστηματικά. Η πρώτη αποδόθηκε σε απευθείας διάσπαση του δεσμού C-N προς παραγωγή NO_2^+ ενώ η δεύτερη έπεται μίας διαδικασίας ισομερισμού παράγοντας NO^+ . Τα θραύσματα που προέρχονταν από τριπλά φορτισμένο γονικό ιόν εκτοξεύονταν με μεγαλύτερη αρχική κινητική ενέργεια από τα αντίστοιχα του P^{2+} . Συγκρίνοντας τα φάσματα μάζας των δύο ιοντικών θραυσμάτων διαπιστώθηκε ότι η διάσπαση προς NO_2^+ ευνοείται στην περίπτωση πολλαπλά φορτισμένου γονικού ιόντος ενώ το αντίθετο συνέβη για το P^+ . Διατηρώντας την ένταση σταθερή, δεν παρατηρήθηκε κάποια αλλαγή στα κανάλια διάσπασης με την μεταβολή του μήκους κύματος. Ωστόσο, ενισχύθηκε η σχετική παρουσία του γονικού ιόντος στα φάσματα μάζας μετά της αύξησης του λ , γεγονός που αποδόθηκε στην αυξημένη συνεισφορά του φαινομένου σήραγγας στον ιονισμό του μορίου. Με την αύξηση της έντασης υπό σταθερό μήκος κύματος διαπιστώθηκε ενίσχυση της παραγωγής των πολλαπλά φορτισμένων γονικών ιόντων όπως ήταν αναμενόμενο.

Η χρήση ασύμμετρων $\omega/2\omega$ πεδίων laser διευκόλυne τον ασφαλή χαρακτηρισμό των φασματικών κορυφών χάρη στην εξάρτηση από τη φάση του πεδίου. Έτσι, ταυτοποιήθηκαν τα ιοντικά θραύσματα τα οποία προέρχονται από έκρηξη Coulomb. Οι κορυφές οι οποίες ξεχώρισαν και μελετήθηκαν εκτενώς ήταν αυτές με $m/z = 16, 30, 43, 46, 63$ A.U. Η εξάρτησή τους από την φάση σε συνδυασμό με τη βιβλιογραφία, οδήγησαν στην ταυτοποίησή τους ως: $\text{O}^+, \text{NO}^+, \text{C}_7\text{H}_2^{2+}, \text{NO}_2^+$ και C_5H_3^+ αντίστοιχα. Επιπρόσθετα υπολογίστηκαν και οι αρχικές κινητικές τους ενέργειες. Η καταγραφή της εξάρτησης της ανισότροπης εκτόξευσης των ιοντικών θραυσμάτων (παράμετρος ασυμμετρίας) από τη φάση του πεδίου, για διαφορετικά ζεύγη μηκών κύματος, παρείχε επιπλέον πληροφορίες για τα διασπαστικά κανάλια που μελετήθηκαν. Δεν παρατηρήθηκε κάποια αλλαγή στη διαδικασία διάσπασης προς $\text{NO}^+/\text{NO}_2^+$ όμως διαπιστώθηκε ότι όταν το ηλεκτρικό πεδίο λάβει την πιο ασύμμετρη μορφή του τότε η επαγομένη κίνηση του ηλεκτρικού φορτίου επί του μοριακού σκελετού ευνοεί σχετικά τον ισομερισμό και κατ' επέκταση τη διάσπαση προς NO^+ . Τέλος, με βάση την εξάρτηση από τη φάση του $\omega/2\omega$ πεδίου κάποιων ιοντικών θραυσμάτων προτάθηκε μια διαδικασία διάσπασης στην οποία ενέχονται περισσότερα από τρία μοριακά θραύσματα.

Abstract

The subject of this thesis is the study of the interaction between 3-nitrotoluene and femtosecond (fs) laser pulses, as well as asymmetric fs $\omega/2\omega$ fields. The primary experimental tool used for these investigations was a Ti:Sapphire laser system with a pulse duration of approximately 30 fs. The wavelengths employed for studying the molecule (400, 800, and 1180-2000 nm) fall within the near-infrared region (except for 400 nm) and were selected using an optical parametric amplifier. To synthesize the asymmetric $\omega/2\omega$ fields, an experimental setup was utilized to achieve spatial and temporal overlap between the beam and its second harmonic, allowing control over the total field intensity and the relative intensity of the two beams

The high intensity of the laser fields, around $\sim 1 - 5 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2$, led to the multiple ionization of the molecules and subsequent dissociation. Experimental data was recorded using a time-of-flight mass spectrometer. Through the analysis of mass spectra obtained from the interaction of 3-nitrotoluene with fs laser pulses and in conjunction with existing literature, two main dissociation pathways of the parent ion (P^{m+}) were identified and systematically studied. The first pathway involved a direct cleavage of the C-N bond, producing NO_2^+ , while the second pathway occurred after an isomerization process, resulting in NO^+ . Fragments originating from a triply charged parent ion exhibited higher initial kinetic energy compared to their P^{2+} counterparts. A comparison of the mass spectra of these two ionic fragments revealed that fragmentation toward NO_2^+ was favored in the case of multiply charged parent ions, whereas the opposite was observed for P^+ . Keeping the intensity constant, no alteration in the dissociation channels was observed with the variation of the wavelength. However, the relative presence of the parent ion in the mass spectra was amplified after increasing λ , which was attributed to the increased contribution of the tunneling effect to the ionization of the molecule. With increasing intensity at a constant wavelength, there was an enhancement in the production of multiply charged parent ions.

The use of asymmetric $\omega/2\omega$ laser fields facilitated the reliable characterization of spectral peaks due to the phase dependence of the field. This allowed for the identification of ionic fragments originating from a Coulomb explosion. The peaks that stood out and were extensively studied had mass-to-charge ratios (m/z) of 16, 30, 43, 46, and 63 A.U. These were identified as O^+ , NO^+ , $\text{C}_7\text{H}_2^{2+}$, NO_2^+ , and C_5H_3^+ , respectively. In addition, their initial kinetic energies were also calculated. The recording of the dependence of the anisotropic ejection of the ion fragments (asymmetry parameter) on the field phase for different wavelength pairs provided additional information on the dissociation channels studied. Although no change in the fragmentation process toward $\text{NO}^+/\text{NO}_2^+$ was observed, it was found that when the electric field assumed its most asymmetric form, the induced motion of electric charge on the molecular skeleton favored isomerization and, consequently, fragmentation toward NO^+ . Finally, based on the phase dependence of the $\omega/2\omega$ field for some ionic fragments, a dissociation process involving more than three molecular fragments was proposed.

Εισαγωγή

Το θέμα της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη της αλληλεπίδρασης του 3-νιτροτολουολίου (meta-Nitrotoluene, 3-NT) με fs παλμούς laser και ασύμμετρα fs διχρωματικά ($\omega/2\omega$) πεδία laser στη φασματική περιοχή του κοντινού υπερέυθρου. Το 3-νιτροτολουόλιο ανήκει στην κατηγορία των νίτρο-αρωματικών μοριακών ενώσεων και συναντάται σε οργανικά αερολύματα ως πηγή "καφέ άνθρακα" κατέχοντας έτσι σημαντικό ρόλο στη χημεία της ατμόσφαιρας. Η εκρηκτική τους φύση έχει προκαλέσει το ενδιαφέρον πολλών ερευνητών για τη μελέτη διαδικασιών μοριακής διάσπασης. Η εργασία αυτή επικεντρώνεται στη διερεύνηση της δυναμικής του 3-νιτροτολουολίου και των μηχανισμών ιονισμού και της επακόλουθης διάσπασης του. Η προσπάθεια ελέγχου του μοριακού ισομερισμού, δηλαδή της αναδιάταξης (ή μετακίνησης) ατόμων επί του μοριακού σκελετού, αποτελεί αντικείμενο έντονης μελέτης στο πεδίο της μοριακής φυσικής. Έχουν προταθεί διάφορες τεχνικές που αφορούν τη χρήση ειδικά διαμορφωμένων κατόπτρων που σε συνδυασμό με καταλλήλους αλγορίθμους μάθησης διαμορφώνουν τη μορφή των παλμών laser στην προσπάθεια να οδηγηθεί η μοριακή διάσπαση σε επιθυμητή διασπαστική οδό. Επίσης, τεχνικές άντλησης /ανίχνευσης (pump/probe) έχουν αξιοποιηθεί προς την ίδια κατεύθυνση. Αυτές είναι λίγες από τις μεθόδους που έχουν δοκιμασθεί. Αναμφίβολα ένα κρίσιμο σημείο που σχετίζεται με την δυνατότητα ελέγχου του μοριακού ισομερισμού είναι η κατά το δυνατόν βαθύτερη κατανόηση του. Σε αυτήν την κατεύθυνση έχει ήδη αναδειχθεί ως χρήσιμη τεχνική αυτή της χρήσης ασύμμετρων πεδίων laser. Η σύνθεσή τους είναι αποτέλεσμα χωρικής και χρονικής επικάλυψης της βασικής δέσμης laser με τη δεύτερη αρμονική της. Η ύπαρξη ασυμμετρίας στη μορφή του πεδίου δίνει τη δυνατότητα επιλεκτικού ιονισμού προσανατολισμένων μορίων.

Η πειραματική διάταξη η οποία αξιοποιήθηκε στην παρούσα εργασία προσφέρει την ευχέρεια ελέγχου σημαντικών πειραματικών παραμέτρων όπως το μήκος κύματος, η συνολική ένταση του πεδίου καθώς επίσης και της σχετικής έντασης των δύο δεσμών. Έτσι, είναι δυνατή η μελέτη του πολλαπλού ιονισμού και διάσπασης του μορίου, η ταυτοποίηση των κυριότερων διασπαστικών οδών και η εξέταση της προέλευσης των ιοντικών θραυσμάτων.

Στο πρώτο κεφάλαιο της διπλωματικής εργασίας, αναλύεται και επεξηγείται το θεωρητικό υπόβαθρο που απαιτείται για την κατανόηση των πειραματικών αποτελεσμάτων. Ξεκινώντας, περιγράφεται η αλληλεπίδραση ενός ατόμου/μορίου με ισχυρά ηλεκτρομαγνητικά πεδία laser και οι σημαντικότερες διαδικασίες (ιονισμός, διάσπαση) που ενδέχεται να λαμβάνουν δράση κατά τη διάρκειά της. Έπειτα, γίνεται αναφορά στα βασικά χαρακτηριστικά της σύνθεσης ασύμμετρων πεδίων laser. Επιπλέον, περιγράφονται κάποια σημαντικά αποτελέσματα ερευνών σχετικά με την αλληλεπίδραση ομοπυρηνικών και ετεροπυρηνικών μορίων με $\omega/2\omega$ πεδία.

Στο δεύτερο κεφάλαιο, αναλύεται η πειραματική διάταξη που αξιοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής. Αυτή εν συντομία αποτελείται από ένα fs σύστημα παλμικού laser Ti:Sapphire (Ταλαντωτής, Ενισχυτής), έναν οπτικά παραμετρικό ενισχυτή (OPA), τη διάταξη σύνθεσης και ελέγχου ασύμμετρων $\omega/2\omega$ πεδίων και το σύστημα ανίχνευσης (φασματόμετρο μάζας-χρόνου πτήσης).

Στο τρίτο κεφάλαιο παρουσιάζονται και αναλύονται τα πειραματικά δεδομένα που καταγράφηκαν από: α) την αλληλεπίδραση του 3-NT με μία δέσμη laser, διατηρώντας πρώτον την ένταση σταθερή μεταβάλλοντας το μήκος κύματος και δεύτερον ακολουθώντας την αντίθετη διαδικασία. β) την αλληλεπίδραση του μορίου με ασύμμετρα διχρωματικά πεδία laser για 7 διαφορετικά ζεύγη μηκών κύματος στην περιοχή του κοντινού υπερέυθρου. Επιπλέον στο κεφάλαιο αυτό, παρατίθεται μία αναδρομή στο ιστορικό της

μελέτης των νιτροτολουολίων μέχρι σήμερα.

Τέλος, στο τέταρτο κεφάλαιο συγκεντρώνονται τα συμπεράσματα που εξήχθησαν από την ανάλυση των πειραματικών δεδομένων.

Κεφάλαιο 1

Στοιχεία Θεωρίας

1.1 Περιγραφή αλληλεπίδρασης μορίων με πεδία laser

Η περιγραφή της αλληλεπίδρασης ατόμων/μορίων με ηλεκτρομαγνητικά πεδία laser είναι μία σύνθετη διαδικασία. Στην απλή περίπτωση ενός κβαντικού συστήματος ελεύθερου ατόμου/μορίου (δηλαδή σε αέρια φάση χωρίς εξωτερικό πεδίο) η εξαγωγή πληροφορίας προκύπτει επιλύοντας την εξίσωση Schrödinger ($\hbar = m_e = e = 4\pi\epsilon_0 = 1$) [1], [2]:

$$\widehat{H}_0(t) |\psi_0(t)\rangle = i \frac{d}{dt} |\psi_0(t)\rangle \quad (1.1)$$

Στην περίπτωση όπου ο Χαμιλτονιανός τελεστής $\widehat{H}_0(t)$ είναι ανεξάρτητος του χρόνου η εξίσωση (1.1) λαμβάνει τη μορφή:

$$\widehat{H}_0 |\phi\rangle = E |\phi\rangle \quad (1.2)$$

όπου $|\phi\rangle$ τα ιδιοανύσματα της ενέργειας των χρόνο-ανεξάρτητων (στάσιμων) καταστάσεων και E οι αντίστοιχες ενεργειακές ιδιοτιμές. Εάν το σύστημα τη χρονική στιγμή $t_{in} = 0$ βρίσκεται σε μια αρχική στάσιμη κατάσταση $|\phi_{in}\rangle$ τότε η χρονική εξέλιξη του συστήματος γράφεται ως:

$$|\psi_0(t)\rangle = \widehat{U}(t) |\psi_0(t=0)\rangle = e^{-iEt} |\phi_{in}\rangle \quad (1.3)$$

όπου $\widehat{U}(t) = e^{-i\widehat{H}_0 t}$ ο τελεστής χρονικής εξέλιξης του συστήματος. Θεωρώντας ότι η $|\phi_{in}\rangle$ είναι ιδιοκατάσταση της Χαμιλτονιανής $\widehat{H}_0(t)$, ο τελεστής ισούται με e^{-iEt} . Λαμβάνοντας υπόψη την πολυπλοκότητα ενός κβαντικού συστήματος πολυηλεκτρονιακού ατόμου/μορίου η ακριβής επίλυση της εξίσωσης 1.2 είναι αδύνατη. Όσον αφορά τα μόρια, η περιστροφή και η ταλάντωση των πυρήνων αυξάνουν το βαθμό δυσκολίας του προβλήματος.

Ο σημαντικότερος τρόπος μελέτης ατόμων/μορίων είναι μέσω της αλληλεπίδρασης με την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Επομένως, αφού ορίστηκε το πρόβλημα για την περίπτωση του ελεύθερου μορίου θα πρέπει να συμπεριληφθεί και η αλληλεπίδραση του με το εξωτερικό ηλεκτρομαγνητικό πεδίο, η οποία εισάγει έναν διαταρακτικό όρο $\widehat{V}_{int}(t)$ στη Χαμιλτονιανή. Ως εκ τούτου η εξίσωση Schrödinger γράφεται:

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

με τον τελεστή της Χαμιλτονιανής να παίρνει τη μορφή:

$$\widehat{H}(t) = \widehat{H}_0(t) + \widehat{V}_{int}(t) \quad (1.5)$$

Η γενική λύση της εξίσωσης 1.4 γράφεται ως:

$$|\Psi(t)\rangle = e^{-i \int_{t_i}^t \widehat{H}(\tau) d\tau} |\phi_{in}\rangle \quad (1.6)$$

όπου $e^{-i \int_{t_i}^t \widehat{H}(\tau) d\tau}$ ο αντίστοιχος τελεστής χρονικής εξέλιξης. Συνήθως ένα τέτοιο πρόβλημα επιλύεται με την προσεγγιστική μέθοδο της θεωρίας διαταραχών η οποία καλύπτει επιτυχώς και την περίπτωση πολυφωτονικής διέγερσης ατόμων/μορίων από δέσμες

laser. Ωστόσο, όταν το πεδίο laser είναι αρκετά ισχυρό ώστε να λαμβάνει τιμές συγκρίσιμες ή και μεγαλύτερες από αυτές του εσωτερικού πεδίου των ατόμων/μορίων η θεωρία διαταραχών παύει να είναι ικανοποιητική για την επίλυση του προβλήματος. Το ηλεκτρικό πεδίο που προκύπτει από έναν παλμό laser έντασης I δίνεται από τη σχέση:

$$E[V/cm] = \sqrt{\frac{2I}{\epsilon_0 c}} = 27.4 \sqrt{I[W/cm^2]} \quad (1.7)$$

Στην παρούσα εργασία οι εντάσεις των παλμών laser που χρησιμοποιούνται είναι $\sim 3 \cdot 10^{14} W/cm^2$ επομένως το ηλεκτρικό πεδίο που θα παράγει ένας τέτοιος παλμός θα είναι $\sim 0.5 \cdot 10^9 V/cm$. Το εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο των μορίων είναι της τάξης $10^9 V/cm$ [3].

Γενικά ο τελεστής αλληλεπίδρασης μορίου-πεδίου μπορεί να γραφεί ως το άθροισμα [4], [5]:

$$\widehat{V}_{int} = \widehat{H}_{ED} + \widehat{H}_{EQ} + \widehat{H}_{MD} + \widehat{H}_{NL} \quad (1.8)$$

όπου ο όρος \widehat{H}_{ED} αποτελεί τον τελεστή αλληλεπίδρασης του ηλεκτρικού πεδίου με την ηλεκτρική διπολική ροπή του μορίου, ενώ ο \widehat{H}_{MD} αναφέρεται στην αλληλεπίδραση του μαγνητικού πεδίου με τη μαγνητική διπολική ροπή. Η Χαμιλτονιανή \widehat{H}_{EQ} σχετίζεται με την αλληλεπίδραση της ηλεκτρικής τετραπολικής ροπής με την κλίση του πεδίου ενώ η \widehat{H}_{NL} αφορά τις μη-γραμμικές αλληλεπιδράσεις.

Όταν το μόριο αλληλεπιδρά με ένα ηλεκτρομαγνητικό πεδίο laser μπορεί να χρησιμοποιηθεί η ηλεκτρική διπολική προσέγγιση σύμφωνα με την οποία αγνοούνται οι όροι \widehat{H}_{EQ} , \widehat{H}_{MD} , \widehat{H}_{NL} . Συνεπώς, ο τελεστής αλληλεπίδρασης λαμβάνει τη μορφή:

$$\widehat{V}_{int} = \widehat{H}_{ED} = -\widehat{\mu} \cdot \vec{E}(t) \quad (1.9)$$

όπου $\widehat{\mu}$ ο τελεστής της μόνιμης ή επαγόμενης διπολικής ροπής του μορίου και $\vec{E}(t)$ το ηλεκτρικό πεδίο του laser. Από τη σύνδεση της χρονικά εξελιγμένης κυματοσυνάρτησης $\Psi(t)$ με την αντίστοιχη του συστήματος ελεύθερου μορίου ψ_0 προκύπτει η έκφραση [1], [2]:

$$|\Psi(t)\rangle = |\psi_0(t)\rangle - i \int_{t_i}^t dt' e^{-i \int_{t_i}^{t'} \widehat{H}(\tau) d\tau} \widehat{V}_{int} e^{-i \widehat{H}_0(t'-t_i)} |\phi_{in}\rangle \quad (1.10)$$

Η σχέση 1.10 περιγραφεί την χρονική εξέλιξη του κβαντικού συστήματος και δίνει τη φυσική εικόνα της αλληλεπίδρασης. Αρχικά το σύστημα βρίσκεται σε μια κατάσταση $|\phi_{in}\rangle$ και εξελίσσεται χωρίς να αλληλεπιδρά με το πεδίο του laser μέχρι τη χρονική στιγμή t' (σαν να απουσιάζει το πεδίο). Εάν η στάσιμη κατάσταση $|\phi_{in}\rangle$ είναι ιδιοκατάσταση της Χαμιλτονιανής \widehat{H}_0 με ενέργεια E τότε το αποτέλεσμα της χρόνο-εξέλιξης είναι η απόκτηση ενός παράγοντα φάσης $e^{-iE(t'-t_i)}$. Τη χρονική στιγμή $t = t'$ ξεκινά στιγμιαία η αλληλεπίδραση (\widehat{V}_{int}) του πεδίου με το σύστημα και μέχρι τη στιγμή της παρατήρησης t η χρονική εξέλιξη περιγράφεται από τη δράση του γενικού τελεστή της Χαμιλτονιανής $\widehat{H}(\tau)$ (πιο συγκεκριμένα από τον τελεστή διάδοσης $e^{-i \int_{t_i}^{t'} \widehat{H}(\tau) d\tau}$). Μέσω του τελεστή αλληλεπίδρασης $\widehat{V}_{int} = -\widehat{\mu} \cdot \vec{E}(t)$ ορίζονται οι επιτρεπτές μεταβάσεις σε τελικές καταστάσεις $|\Psi_f\rangle$ οι οποίες είναι πιθανόν να ανήκουν στο συνεχές. Για τον υπολογισμό του πλάτους πιθανότητας μίας τέτοιας μετάβασης χρησιμοποιείται η σχέση:

$$\alpha_{f_i}(t) = \langle \Psi_f | \Psi(t) \rangle = -i \int_{t_i}^t dt' e^{-i \int_{t_i}^{t'} \widehat{H}(\tau) d\tau} \widehat{V}_{int} e^{-i \widehat{H}_0(t'-t_i)} |\phi_{in}\rangle \quad (1.11)$$

η οποία συχνά αναφέρεται στη βιβλιογραφία [1] ως μήτρα-σκέδασης για ισχυρά πεδία (strong-field S-matrix). Παρά το γεγονός ότι η εξίσωση 1.11 είναι ακριβής, η αναλυτική

της επίλυση είναι σχεδόν αδύνατη. Για το λόγο αυτόν, έχουν αναπτυχθεί διάφορα προσεγγιστικά μοντέλα τα οποία αναφέρονται κυρίως στον ιονισμό του μορίου. Ένα μοντέλο το οποίο χρησιμοποιείται ευρέως για την περιγραφή του ιονισμού είναι η "Προσέγγιση Ισχυρού Πεδίου" (Strong Field Approximation-SFA) [1], [2], [6] το οποίο θα εξηγηθεί συνοπτικά στην παρακάτω ενότητα.

1.2 Προσέγγιση ισχυρού πεδίου (Strong Field Approximation)

Σύμφωνα με την προσέγγιση αυτή, κατά τον ιονισμό, το ηλεκτρικό πεδίο του laser είναι ισχυρότερο από το εσωτερικό δυναμικό του μορίου και έτσι το δεύτερο μπορεί να αγνοηθεί. Επομένως, ο ιονισμός χαρακτηρίζεται από μια ηλεκτρονιακή μετάβαση από τη βασική αδιατάρακτη κατάσταση σε μια κατάσταση ελεύθερου ηλεκτρονίου υπό την επίδραση πεδίου laser. Ένας από τους βασικούς λόγους να χρησιμοποιήσει κανείς τη συγκεκριμένη προσέγγιση είναι το γεγονός ότι ο τελεστής διάδοσης για το ελεύθερο ηλεκτρόνιο σε ένα πεδίο laser είναι γνωστός επακριβώς:

$$\hat{U}_V(t, t') = e^{-i \int_{t'}^t \hat{H}(\tau) d\tau} \quad (1.12)$$

Ονομάζεται τελεστής διάδοσης Volkon και αντιστοιχεί στην επίλυση της εξίσωσης Schrödinger

$$\hat{H}_V |\Psi(t)\rangle = E |\Psi(t)\rangle \quad (1.13)$$

για τη Χαμιλτονιανή $\hat{H}_V(t)$ η οποία στη βαθμίδα μήκους (length gauge) γράφεται ως:

$$\hat{H}_V(t) = \frac{\hat{p}^2}{2} + \hat{V}_{int}(t) = \frac{\hat{p}^2}{2} + \hat{\mu} \cdot \vec{E}(t) = \frac{\hat{p}^2}{2} - \hat{x} \frac{d\vec{A}(t)}{dt} \quad (1.14)$$

όπου \hat{p} ο τελεστής ορμής του ηλεκτρονίου, \hat{x} η διεύθυνση της διπολικής ροπής του μορίου και \vec{A} το διανυσματικό δυναμικό του ηλεκτρικού πεδίου laser. Οι λύσεις της εξίσωσης 1.13 ονομάζονται καταστάσεις Volkon [7]:

$$|\Psi_V(t)\rangle = e^{i\vec{A}(t) \cdot \vec{r}} |\hat{p}\rangle e^{-iS_{\hat{p}}(t)} = |\hat{p} + \vec{A}(t)\rangle e^{-iS_{\hat{p}}(t)} \quad (1.15)$$

όπου \hat{p} ο τελεστής της ορμής ενός επίπεδου κύματος που ικανοποιεί την ιδιότητα:

$$\langle \vec{r} | \hat{p} \rangle = (2\pi)^{-3/2} e^{i\vec{p} \cdot \vec{r}} \quad (1.16)$$

Η δράση $S_{\hat{p}}(t)$ στον εκθετικό όρο της σχέσης 1.15 ορίζεται ως:

$$\frac{dS_{\hat{p}}(t)}{dt} = \frac{[\hat{p} + \vec{A}(t)]^2}{2} \quad (1.17)$$

Ο όρος $\hat{P} = \hat{p} + \vec{A}(t)$ ονομάζεται κανονική ορμή του συστήματος το οποίο συνίσταται από το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο laser και το ελεύθερο ηλεκτρόνιο και μπορεί να εξισωθεί επίσης με την ορμή του ηλεκτρονίου αφού σταματήσει η επίδραση του πεδίου [1]. Όσον αφορά τις ιδιοτιμές της ενέργειας E , αυτές δίνονται από τον τύπο:

$$E = \frac{[p + A(t)]^2}{2} \quad (1.18)$$

και προσδιορίζουν τη στιγμιαία κινητική ενέργεια του ηλεκτρονίου υπό την επίδραση του πεδίου. Για τον υπολογισμό του πλάτους πιθανότητας μετάβασης γίνεται η αντικατάσταση του τελεστή $\hat{H}(\tau)$ από τον \hat{H}_V στη σχέση 1.11 και με τη θεώρηση ότι η τελική

κατάσταση $|\Psi_f\rangle$ είναι ιδιοκατάσταση με ενέργεια ίση με το πρώτο δυναμικό ιονισμού του μορίου I_p προκύπτει η σχέση:

$$\alpha_{fi}(t) = -i \int_{t_i}^t dt' e^{-iS} \langle p + A(t') | \widehat{V}_{int}(t') | \phi_i \rangle \quad (1.19)$$

όπου

$$S = \frac{1}{2} \left(\int_{t_i}^{t'} (p + A(\tau))^2 d\tau + 2I_p(t - t') \right) \quad (1.20)$$

Από τη σχέση 1.19 που δίνει το πλάτος πιθανότητας, παρατηρείται εξάρτησή από τον εκθετικό όρο e^{-iS} και τον πίνακα μετάβασης $\langle p + A(t') | \widehat{V}_{int}(t') | \phi_i \rangle$, οι οποίοι καθορίζουν την απόδοση του ιονισμού. Στις επόμενες παραγράφους θα αναλυθεί συνοπτικά η συνεισφορά του κάθε όρου ξεχωριστά.

1.2.1 Ιονισμός από ισχυρά πεδία laser

Θεωρώντας σφαιρική συμμετρία του συστήματος, η συνεισφορά του πίνακα μετάβασης μειώνεται και κυριαρχεί ο εκθετικός όρος. Όπως είναι κατανοητό, η προσέγγιση αυτή ικανοποιείται περισσότερο στα άτομα καθώς στην περίπτωση των μορίων το ηλεκτρονικό νέφος συνήθως κατανέμεται ανισότροπα γύρω από το μοριακό σκελετό.

Διατηρώντας μόνο τον εκθετικό όρο, το πλάτος πιθανότητας (1.19) λαμβάνει τη μορφή:

$$\alpha_{fi}(t) \sim \int_{t_i}^t dt' e^{-iS} \quad (1.21)$$

Θεωρώντας γραμμική πόλωση το ηλεκτρικό πεδίο laser γράφεται:

$$\vec{E}(t) = \vec{E}_0(t) \cos(\omega t) \quad (1.22)$$

και το διανυσματικό δυναμικό στη βαθμίδα μήκους (δεν συμπεριλαμβάνεται η μορφή κυματοπακέτου του παλμού χάριν απλούστευσης):

$$\vec{A}(t) = - \int \vec{E}(t) dt = - \frac{E_0}{\omega} \sin(\omega t) \hat{e}_p \quad (1.23)$$

όπου \hat{e}_p το διάνυσμα της πόλωσης του πεδίου. Συνεπώς, από τη σχέση 1.20 προκύπτει:

$$\begin{aligned} S &= (I_p + \frac{1}{2} p_{\perp}^2)(t - t') + \frac{1}{2} \int_{t'}^t d\tau [p_{\parallel} - \frac{E_0}{\omega} \sin(\omega\tau)]^2 = \\ &= I_p(t - t') + \frac{1}{2} \int_{t'}^t d\tau [p_{\parallel} - \frac{E_0}{\omega} \sin(\omega\tau)]^2, \end{aligned} \quad (1.24)$$

Στη σχέση 1.24 έχει αναλυθεί η ορμή του συστήματος σε δύο συνιστώσες (παράλληλη και κάθετη στη διεύθυνση πόλωσης του πεδίου) με την κάθετη να έχει απορροφηθεί στο δυναμικό ιονισμού I_p του μορίου χωρίς βλάβη της γενικότητας. Για να υπολογιστεί το ολοκλήρωμα της 1.24 θα πρέπει να γραφεί σε μια μορφή με αδιάστατες μεταβλητές [1] έτσι ώστε να γίνει κατανοητή η φυσική της σημασία:

$$S = \frac{I_p}{\omega} (\omega t - \omega t') + \frac{E_0^2}{2\omega^3} \int_{\omega t'}^{\omega t} d\tau [u - \sin(\phi)]^2, \quad (1.25)$$

όπου $\phi = \omega\tau$ μία φάση και $u = \frac{p_{\parallel}\omega}{E_0}$ η αδιάστατη ορμή. Δύο είναι οι σημαντικές παράμετροι σε αυτή τη σχέση:

- ο αριθμός $N = \frac{I_p}{\omega}$ ο οποίος περιγράφει πόσα φωτόνια περίπου απαιτούνται για τον ιονισμό
- και η παράμετρος Reiss [8] $Z = \frac{U_p}{\omega}$, όπου $U_p = \frac{E_0^2}{4\omega^2}$ η μέση κινητική ενέργεια που αποκτά ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο κινούμενο σε ταλαντούμενο ηλεκτρικό πεδίο laser (ponderomotive energy).

Σε ένα ισχυρό πεδίο χαμηλής συχνότητας και οι δυο παράμετροι λαμβάνουν μεγάλες τιμές, το οποίο σημαίνει ότι η φάση S αλλάζει γρήγορα συναρτήσει του χρόνου. Για παράδειγμα, για εντάσεις της τάξεως $\sim 10^{14} \text{ W/cm}^2$ για ένα laser με μήκος κύματος 800 nm, η χαρακτηριστική τιμή του δεύτερου όρου στη φάση (1.25) σε έναν οπτικό κύκλο, είναι $\sim 10\pi$ [1]. Εάν η φάση λαμβάνει τόσο υψηλές τιμές μπορεί να γίνει η χρήση της προσέγγισης σαγματικού σημείου (saddle point approximation) για τον υπολογισμό του ολοκληρώματος της σχέσης 1.25.

Σύμφωνα με την προσέγγιση σαγματικού σημείου [9], η οποία θα αναφερθεί πολύ συνοπτικά, γίνεται υπολογισμός των ακροτάτων της φάσης S (σημεία σταθερής φάσης t'_{in}):

$$\frac{\partial S}{\partial t'} = 0 \Rightarrow -I_p - \frac{E_0^2}{2\omega^2} [u - \sin(\omega t')]^2 = 0 \quad (1.26)$$

$$\Leftrightarrow [u - \sin(\omega t')]^2 = -\frac{2I_p\omega^2}{E_0^2} \Rightarrow [u - \sin(\omega t')]^2 = -\gamma^2 \quad (1.27)$$

όπου $\gamma^2 = \frac{2I_p\omega^2}{E_0^2}$ είναι η παράμετρος Keldysh [10]. Έπειτα, αναπτύσσοντας κατά Taylor γύρω από τα σημεία σταθερής φάσης t'_{in} και διατηρώντας συνεχώς ακρίβεια εκθετικού προκύπτει η έκφραση για το ολοκλήρωμα του πλάτους πιθανότητας μετάβασης:

$$\alpha_{fi}(t) \approx e^{-iS(t'_{in})} \int dt' e^{-i\frac{S''(t'_{in})}{2}(t'-t'_{in})^2} \approx e^{-iS(t'_{in})} \sqrt{2\pi/iS''(t'_{in})} \approx e^{-iS(t'_{in})} \quad (1.28)$$

και για περισσότερα του ενός ακρότατα:

$$\alpha_{fi}(t) \sim \sum_{t'_{in}} e^{-iS(t'_{in})} \quad (1.29)$$

Λύνοντας την εξίσωση 1.27 γίνεται αντιληπτό ότι τα σημεία t'_{in} είναι μιγαδικοί αριθμοί της μορφής $t'_{in} = t' + i\tau_T$. Όπως αναφέρθηκε, το αριστερό τμήμα της σχέσης 1.27 χαρακτηρίζει την κινητική ενέργεια του ηλεκτρονίου. Αυτή λαμβάνει αρνητικές τιμές όταν το ηλεκτρόνιο εισέρχεται σε κλασικά απαγορευμένη περιοχή, διερχόμενο μέσω φαινομένου σήραγγας από το φράγμα δυναμικού που σχηματίζεται εξαιτίας του ταλαντούμενου ηλεκτρικού πεδίου του laser. Οι λύσεις που προκύπτουν δίνονται από τον τύπο [1]:

$$\omega\tau_T = \ln \left[\gamma + \sqrt{\gamma^2 + 1} \right], t' = 0 \quad (1.30)$$

όπου $\tau_T = \frac{I_p}{2E_0^2}$ ο χρόνος που το ηλεκτρόνιο περνά το φράγμα δυναμικού. Ο ρυθμός ιονισμού είναι ανάλογος:

$$\Gamma \propto \exp \left[-\frac{E_0^2}{\omega} \left\{ \left(\gamma^2 + \frac{1}{2} \right) \omega\tau_T - \frac{1}{4} \sinh(2\omega\tau_T) \right\} \right] \quad (1.31)$$

Όσον αφορά την παράμετρο Keldysh, στα άτομα, δύο είναι οι οριακές περιπτώσεις άξιες αναφοράς [11], [12]:

1. $\gamma \gg 1$. Κυριαρχεί ο πολυφωτονικός ιονισμός (MultiPhoton Ionization-MPI).
2. $\gamma \ll 1$. Κυριαρχεί ο ιονισμός μέσω φαινομένου σήραγγας (Tunneling Ionization-TI).

Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι στην περίπτωση των μορίων ο διαχωρισμός αυτός δεν ισχύει απαραίτητα καθώς πρόκειται για πολύ πιο σύνθετα συστήματα.

1.2.2 Μη συντονιστικός πολυφωτονικός ιονισμός (Non-Resonant MultiPhoton Ionization-MPI)

Στην περίπτωση αυτή, όταν $\gamma \gg 1$ [3], [6]:

$$\omega\tau_T \gg 1 \Rightarrow \tau_T \gg \frac{1}{\omega} \quad (1.32)$$

Αυτό σημαίνει ότι ο χρόνος που απαιτείται για τη διαφυγή του ηλεκτρονίου στο συνεχές μέσω φαινομένου σήραγγας γίνεται πολύ μεγαλύτερος του οπτικού κύκλου με αποτέλεσμα να μειώνεται και η πιθανότητα ιονισμού. Από τις σχέσεις 1.32, 1.30, 1.31 προκύπτει ότι:

$$\tau_T \approx \frac{1}{\omega} \ln(2\gamma) \quad (1.33)$$

$$\Gamma \propto E_o^{2I_P/\omega} \propto I^N. \quad (1.34)$$

όπου $I \propto E_o^2$ είναι η ένταση του πεδίου laser ενώ όπως αναφέρθηκε, N είναι ο αριθμός των φωτονίων τα οποία απορροφούνται από το σύστημα για να φτάσει την ενέργεια ιονισμού I_P . Η φυσική ερμηνεία του φαινομένου αποτυπώνεται στις εικόνες του σχήματος 1.1. Ο ιονισμός συμβαίνει όταν το άτομο (σχήμα 1.1α')/μόριο (σχήμα 1.1β') απορροφά επαρκή αριθμό φωτονίων έτσι ώστε το ηλεκτρόνιο να διαφύγει στο συνεχές υπερβαίνοντας το αντίστοιχο κατώφλι ιονισμού. Οι ενδιάμεσες καταστάσεις στις οποίες μεταβαίνει προσωρινά το ηλεκτρόνιο με την απορρόφηση κάθε φωτονίου, ονομάζονται "εικονικές" καταστάσεις (virtual states) και δεν αποτελούν ιδιοκαταστάσεις του συστήματος [13], [6]. Έχουν πολύ μικρό χρόνο ζωής της τάξης των 10^{-16} s και για το λόγο αυτό είναι απαραίτητη η μεγάλη ροή φωτονίων την οποία παρέχει ένα ισχυρό πεδίο laser. Συνεπώς, το σύστημα απορροφά φωτόνια πριν προλάβει να αποδιεγερθεί και ιονίζεται μη-συντονιστικά.

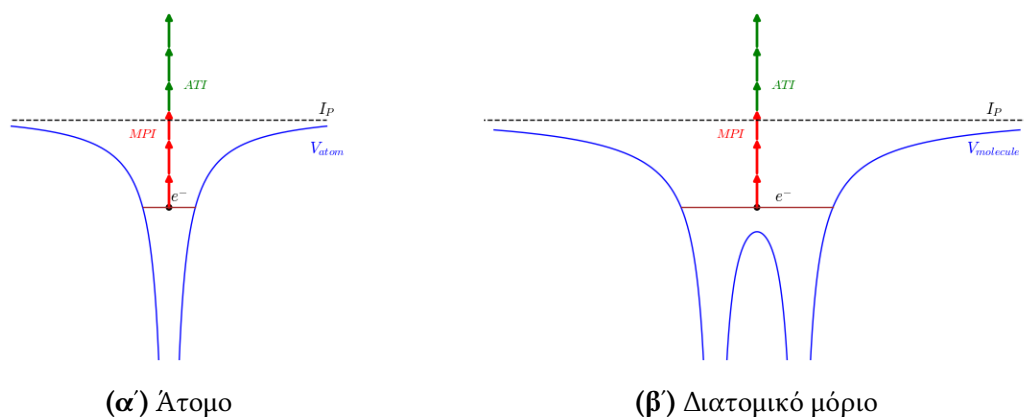
Κατά την αύξηση της έντασης του πεδίου είναι εφικτό για το σύστημα να απορροφήσει περισσότερα φωτόνια από τα ελάχιστα απαιτούμενα για ιονισμό. Η ισχυρή σύζευξη μεταξύ ηλεκτρικού πεδίου laser και των ενεργειακών καταστάσεων του ατόμου/μορίου (AC-Stark shift) έχει ως συνέπεια τη μετατόπιση των δεύτερων με αποτέλεσμα τον "ιονισμό πάνω από το κατώφλι" (Above-Threshold Ionization-ATI) [14], [15].

1.2.3 Ιονισμός μέσω φαινομένου σήραγγας (Tunneling Ionization)

Αντίθετα, όταν $\gamma \ll 1$ [3], [6]:

$$\omega\tau_T \ll 1 \Rightarrow \tau_T \ll \frac{1}{\omega} \quad (1.35)$$

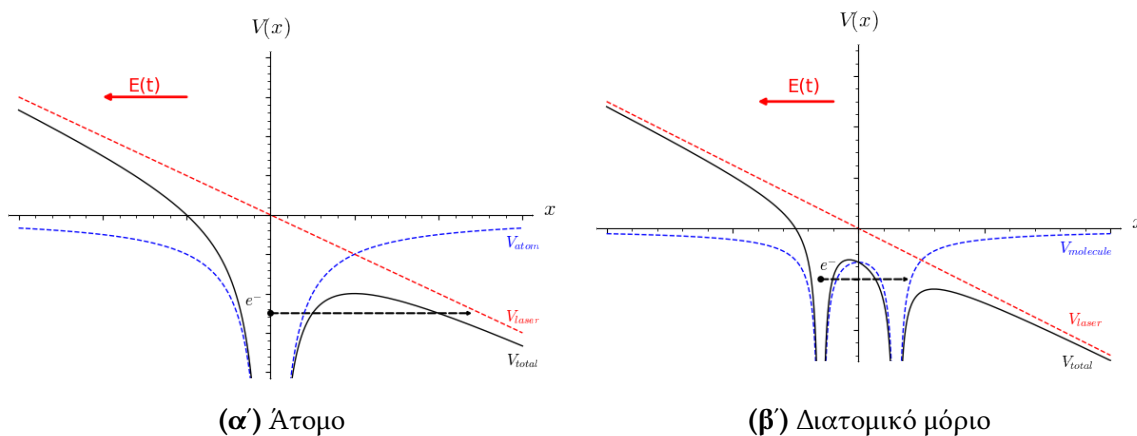
Αυτό σημαίνει ότι ο χρόνος που απαιτείται για να πραγματοποιηθεί το φαινόμενο σήραγγας είναι πολύ μικρός σε σχέση με τον οπτικό κύκλο. Συνεπώς, υπάρχει ο απαιτούμενος χρόνος έτσι ώστε το ηλεκτρόνιο να μπορεί να διαφύγει στο συνεχές μέσω φαινομένου σήραγγας. Κατά την κίνηση του, το ηλεκτρόνιο βρίσκεται υπό την επίδραση ενός σχεδόν



Σχήμα 1.1: Ποιοτική αναπαράσταση πολυφωτονικού ιονισμού (MultiPhoton Ionization-MPI) και ιονισμού πάνω από το κατώφλι (Above-Threshold Ionization-ATI) για τις περιπτώσεις ατόμου και διατομικού μορίου.

στατικού δυναμικού το οποίο είναι αποτέλεσμα της υπέρθεσης του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου laser με το δυναμικό του ατόμου/μορίου. Η φυσική ερμηνεία του φαινομένου αποτυπώνεται στις εικόνες του σχήματος 1.2. Στην περίπτωση των μορίων υπάρχουν και εσωτερικά φράγματα δυναμικού καθώς αυξάνονται τα ατομικά κέντρα (όπως το παράδειγμα του σχήματος 1.2β' για ένα διατομικό μόριο). Στην απλούστερη περίπτωση που το ηλεκτρόνιο διαφεύγει μόνο από το εσωτερικό φράγμα του μορίου ή από το φράγμα δυναμικού του ατόμου ο ρυθμός ιονισμού προσεγγίζεται ως [16]:

$$\Gamma \propto \exp \left[-\frac{2}{3} \frac{(2I_P)^{3/2}}{E_o} \right] \quad (1.36)$$



Σχήμα 1.2: Ποιοτική αναπαράσταση ιονισμού μέσω φαινομένου σήραγγας (Tunneling Ionization) για τις περιπτώσεις ατόμου (α') και διατομικού μορίου (β'). Στο σχήμα (β') το ηλεκτρόνιο διαπερνά το εσωτερικό φράγμα δυναμικού και απελευθερώνεται στο συνεχές.

Όσον αφορά τα μόρια, συχνά εφαρμόζεται το μοντέλο MO-ADK (Molecular-ADK) το οποίο αποτελεί προέκταση της θεωρίας ADK (ADK Theory - Amosov-Delone-Krainov Theory) [17]. Το μοντέλο αυτό βασίζεται στην υπόθεση ότι για κάθε δεδομένη χρονική

στιγμή το σύστημα θα ανταποκρίνεται στο εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο laser σαν να ήταν στατικό. Ο ρυθμός ιονισμού του μορίου μπορεί να υπολογιστεί εάν είναι γνωστή η ασυμπτωτική κυματοσυνάρτηση απουσία πεδίου [18], [19]. Θεωρώντας ένα δυναμικό το οποίο μεταβάλλεται πολύ αργά, ο ρυθμός ιονισμού προκύπτει λαμβάνοντας τη μέση τιμή του στατικού ρυθμού ιονισμού στις δύο κατευθύνσεις του πεδίου (αρνητική και θετική) σε έναν οπτικό κύκλο:

$$\Gamma \propto \frac{\Gamma_{\text{stat}}^+(E_0) + \Gamma_{\text{stat}}^-(E_0)}{2} \quad (1.37)$$

1.2.4 Εξάρτηση του ρυθμού ιονισμού από τον προσανατολισμό του μορίου ως προς το ηλεκτρικό πεδίο laser.

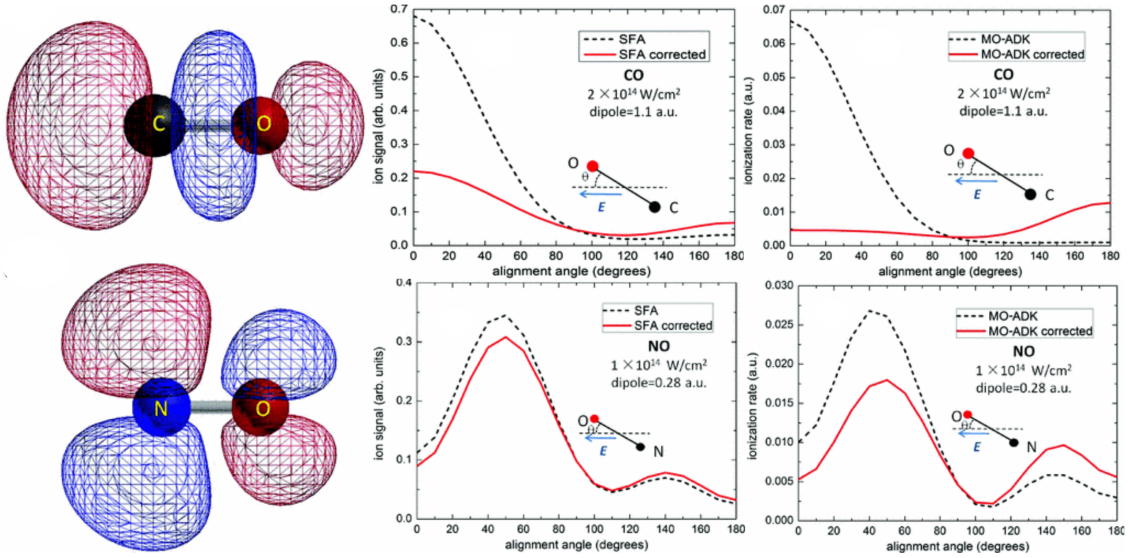
Επιστρέφοντας στο ολοκλήρωμα της σχέσης 1.19, ο εκθετικός όρος που αναλύθηκε προηγουμένως παραλείπεται έτσι ώστε να περιγραφεί ο τρόπος με τον οποίον τα στοιχεία του πίνακα μετάβασης επηρεάζουν το ρυθμό ιονισμού. Η σύνδεση του ρυθμού ιονισμού και του προσανατολισμού του μορίου γίνεται χάρη στον τελεστή αλληλεπίδρασης \hat{V}_{int} που συμπεριλαμβάνεται στον πίνακα και ισούται με:

$$\hat{V}_{int}(t) = -\hat{\mu}\vec{E}(t) = -\hat{\mu}E \cos \theta \quad (1.38)$$

όπου θ η γωνία ανάμεσα στο διάνυσμα της διπολικής ροπής του μορίου και της διεύθυνσης πόλωσης του πεδίου. Ο τρόπος με τον οποίον κατανέμεται το ηλεκτρονιακό νέφος επί το μοριακό σκελετό καθορίζει το διάνυσμα της ηλεκτρικής διπολικής ροπής. Όσον αφορά την κατάσταση $|\phi_{in}\rangle$ στην οποία βρίσκεται αρχικά το μόριο, αυτή χαρακτηρίζεται σε μεγάλο βαθμό από την γεωμετρία του υψηλότερα κατειλημμένου μοριακού τροχιακού (Highest Occupied Molecular Orbital - HOMO). Παρατηρώντας τις σχέσεις 1.19 και 1.38 είναι εύλογο ότι η πιθανότητα ιονισμού γίνεται μέγιστη όταν η γωνία θ ελαχιστοποιείται. Όταν το μοριακό δείγμα βρίσκεται σε αέρια φάση ο προσανατολισμός των μορίων γίνεται τυχαία στο χώρο και είναι ισοπίθανος. Επομένως, ο ιονισμός θα είναι αποδοτικότερος για τα μόρια των οποίων η διπολική ροπή είναι ευθυγραμμισμένη με την πόλωση του ηλεκτρικού πεδίου laser ($\vec{\mu} \parallel \vec{E}$).

Υπάρχουν περιπτώσεις για τις οποίες η διεύθυνση της διπολικής ροπής δεν συμπίπτει με κάποιο διαπυρηνικό άξονα. Συνεπώς, δεν είναι απαραίτητο να επιτυγχάνεται αποδοτικότερος ιονισμός όταν το πεδίο είναι ευθυγραμμισμένο με το μοριακό άξονα [19]. Μια τέτοια διαφοροποίηση παρουσιάζεται στο σχήμα 1.3. Στο μόριο του διοξειδίου του άνθρακα (CO) η κατανομή του HOMO είναι παράλληλη στο διαπυρηνικό άξονα αφού το ηλεκτρόνιο σθένους βρίσκεται σε σ τροχιακό. Αντίθετα, στο μόριο του οξειδίου του αζώτου (NO) είναι κάθετη διότι το ηλεκτρόνιο σθένους συναντάται σε π τροχιακό. Έτσι, στην πρώτη περίπτωση μέγιστη πιθανότητα ιονισμού επιτυγχάνεται για $\theta = 0$ ενώ στη δεύτερη για $\theta \neq 0$ [20]. Εάν αντί για γραμμική η πόλωση του πεδίου είναι ελλειπτική, ο άξονας της αναλύεται σε δύο κάθετες συνιστώσες όπου μία εκ των δύο αρκεί να είναι παράλληλη με το διάνυσμα της μοριακής διπολικής ροπής [3].

Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι για την περιγραφή της εξάρτησης του ρυθμού ιονισμού από τον προσανατολισμό του μορίου ως προς το ηλεκτρικό πεδίο laser έχει χρησιμοποιηθεί η προσέγγιση μοναδικού ενεργού ηλεκτρονίου (Single Active Electron - SAE). Σύμφωνα με αυτό το μοντέλο η αλληλεπίδραση του μορίου με το πεδίο καθορίζεται μόνο από τα ηλεκτρόνια του HOMO. Ο ιονισμός περιγράφεται σαν μία διεργασία η οποία εμπλέκει ένα ηλεκτρόνιο ενώ τα υπόλοιπα (στα βαθύτερα τροχιακά) συμπεριφέρονται ως "στατικοί παρατηρητές" [21].



Σχήμα 1.3: Σχηματική αναπαράσταση της γεωμετρίας του HOMO για το CO (πάνω αριστερά) και το NO (κάτω αριστερά) καθώς επίσης οι αντίστοιχοι ρυθμοί ιονισμού συναρτήσει της γωνίας μεταξύ του ηλεκτρικού πεδίου και του μοριακού άξονα, όπως προκύπτουν από τα θεωρητικά μοντέλα SFA και MO-ADK [20].

1.3 Διαδικασίες μετά τον πρώτο ιονισμό

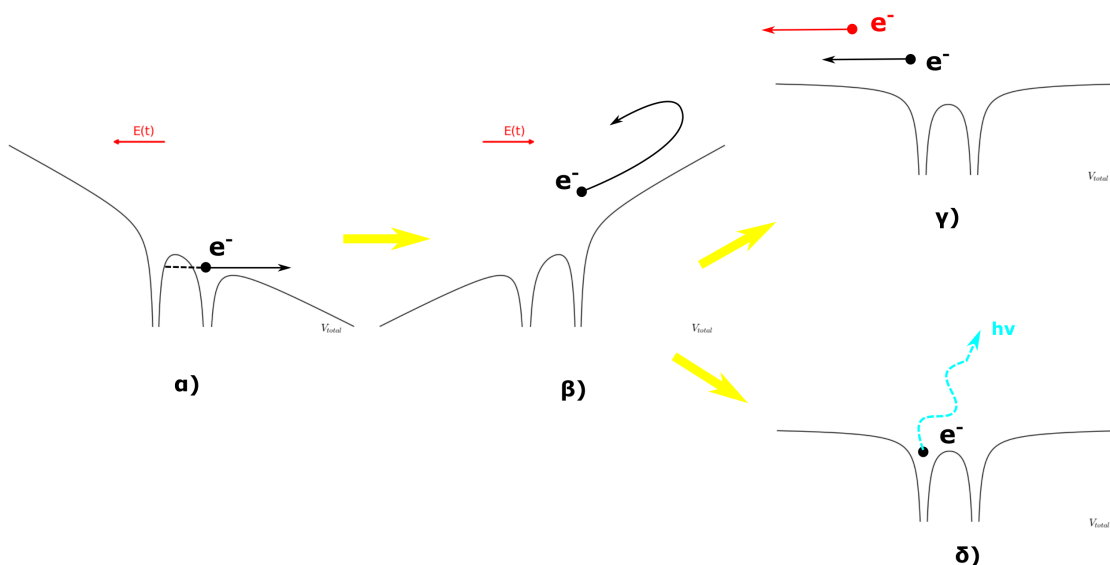
1.3.1 Αλληλεπίδραση ελεύθερου ηλεκτρονίου με ηλεκτρικό πεδίο laser

Στην ενότητα αυτή θα γίνει η ανάλυση της κίνησης του ηλεκτρονίου ως "ελεύθερο" σωματίδιο μετά τον ιονισμό (μέσω φαινομένου σήραγγας). Για τη διευκόλυνση της περιγραφής γίνεται χρήση του ημικλασικού μοντέλου της επανασκέδασης ή μοντέλο τριών βημάτων (rescattering/three-step model). Αρχικά, το ηλεκτρόνιο διαφεύγει στο συνεχές μέσω φαινομένου σήραγγας. Για να παραμείνει στην περιοχή του γονικού ιόντος αμέσως μετά τον ιονισμό, η αρχική κινητική ενέργεια του ηλεκτρονίου πρέπει να είναι σχεδόν μηδενική (το οποίο δικαιολογείται στην περίπτωση ιονισμού μέσω φαινομένου σήραγγας). Έπειτα, για την απλούστευση των υπολογισμών αγνοείται η επιρροή του δυναμικού του γονικού ιόντος έτσι ώστε η τροχιά του ηλεκτρονίου να καθορίζεται μόνο από το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο laser. Η τροχιά που θα ακολουθήσει το ηλεκτρόνιο περιγράφεται από τις κλασικές εξισώσεις κίνησης [22]:

$$\begin{aligned}
 x &= x_0[-\cos(\omega t)] + u_{0x}t + x_{0x}t \\
 y &= ax_0[-\sin(\omega t)] + au_{0y} + y_{0y} \\
 u_x &= u_0 \sin(\omega t) + u_{0x} \\
 u_y &= -au_0 \cos(\omega t) + u_{0y}
 \end{aligned}
 \tag{1.39}$$

όπου $x_0 = \frac{q_e E_0}{m_e \omega^2}$, $u_0 = \frac{q_e E_0}{m_e \omega}$ (SI) και οι u_{0x} , x_{0x} , u_{0y} , x_{0y} καθορίζονται από τις αρχικές συνθήκες (θέση και ταχύτητα $t=0$ αμέσως μετά τον ιονισμό). Για κυκλικά πολωμένο φως (δεξιόστροφα ή αριστερόστροφα) $\alpha = \pm 1$ αντίστοιχα, η πιθανότητα επανασκέδασης μειώνεται, συνεπώς οι αλληλεπιδράσεις ηλεκτρονίου-ιόντος δεν θα είναι σημαντικές.

Αντίθετα, στην περίπτωση γραμμικής πόλωσης ($\alpha = 0$) το ηλεκτρόνιο απομακρύνεται από το ιόν επιταχυνόμενο αποκτώντας μια κινητική ενέργεια. Στη συνέχεια όταν αλλάξει κατεύθυνση το πεδίο, επιστρέφει πίσω στην περιοχή του γονικού ιόντος. Στην ενδιάμεση περίπτωση ελλειπτικά πολωμένου πεδίου, η ανάλυση του σε δύο κάθετες μεταξύ τους συνιστώσες μειώνει την πιθανότητα επιστροφής του ηλεκτρονίου στο σημείο εκκίνησης [23].



Σχήμα 1.4: α) Αρχικά το ηλεκτρόνιο διαφεύγει στο συνεχές μέσω φαινομένου σήραγγας. β) Έπειτα, η τροχιά η οποία ακολουθεί καθορίζεται από το ηλεκτρικό πεδίο του laser. Τέλος, για γραμμική πόλωση του πεδίου το ηλεκτρόνιο επιστρέφει στην περιοχή του γονικού ιόντος για να γ) συγκρουστεί απελευθερώνοντας ένα ακόμα ηλεκτρόνιο (μη-διαδοχικός διπλός ιονισμός) ή ακόμα και να δ) δεσμευτεί από το γονικό ιόν αποδίδοντας την κινητική του ενέργεια σε φωτόνια (γέννηση υψηλών αρμονικών).

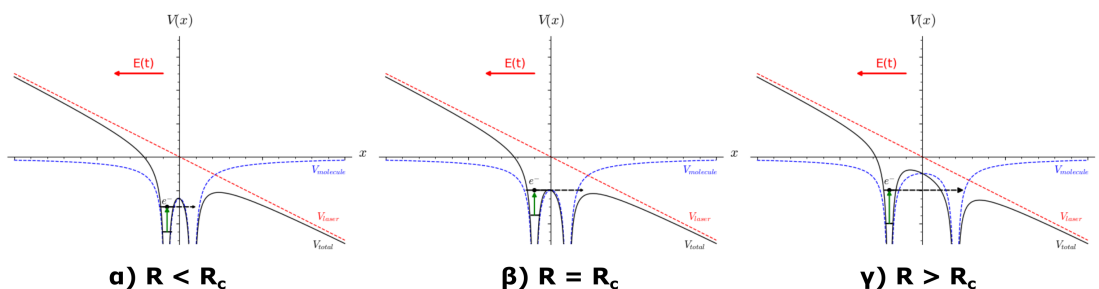
Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, η μέση τιμή της κινητικής ενέργειας του ηλεκτρονίου ονομάζεται Ponderomotive energy και δίνεται από τον τύπο [6], [22]:

$$U_p = \frac{q_e E_0^2}{4m_e \omega^2} [SI] \Rightarrow U_p [eV] = 9.34 \cdot 10^{-20} \cdot (\lambda [nm])^2 \cdot I [W/cm^2] \quad (1.40)$$

όπου q_e , m_e το φορτίο και η μάζα του ηλεκτρονίου, E_0 , I , λ το πλάτος, η ένταση και το μήκος κύματος του ηλεκτρικού πεδίου. Για ένα laser κεντρικού μήκους κύματος $\lambda = 800$ nm, μία ένταση της τάξης $I = 10^{14}$ W/cm² είναι ικανή ώστε να επιταχύνει το ηλεκτρόνιο σε $U_p \sim 60$ eV. Η μέγιστη τιμή που μπορεί να λάβει η κινητική ενέργεια του ηλεκτρονίου είναι $3.17U_p$ [22]. Το ηλεκτρόνιο μόλις επιστρέψει στην περιοχή του ιόντος είναι πιθανόν να επανασκεδαστεί εναποθέτοντας όλη ή μέρος της κινητικής ενέργειας που έχει αποκτήσει στο σύστημα. Ένα πιθανό αποτέλεσμα της σκέδασης είναι η διαφυγή και δεύτερου ηλεκτρονίου μέσω της διαδικασίας μη-διαδοχικού διπλού ιονισμού (non-sequential double ionization). Ένα άλλο πιθανό σενάριο, είναι η δέσμευση του ηλεκτρονίου από το γονικό ιόν αποδίδοντας την κινητική ενέργεια σε φωτονική εκπομπή από το σύστημα, διαδικασία που ονομάζεται γέννηση υψηλών αρμονικών (High Harmonic Generation-HHG) [24], [25]. Οι διαδικασίες που περιγράφηκαν σε αυτήν την υποενότητα απεικονίζονται ποιοτικά στο σχήμα 1.4.

1.3.2 Επαυξημένος ιονισμός (Enhanced Ionization)

Σε μερικές περιπτώσεις, η θέση των πυρήνων του συστήματος καθορίζει την απόδοση του ιονισμού κατά την αλληλεπίδραση με το πεδίο laser. Στο σχήμα 1.5 παρουσιάζεται ένα απλό παράδειγμα διατομικού μορίου το οποίο αλληλεπιδρά με "στατικό" εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο laser. Η πόλωση του πεδίου θεωρείται παράλληλη με έναν δεσμό



Σχήμα 1.5: Ποιοτική αναπαράσταση δυναμικού διατομικού μορίου για τρεις διαφορετικές τιμές της ενδοπυρηνικής απόστασης R . Με πράσινο βέλος αποτυπώνεται η μετατόπιση του ενεργειακού επιπέδου εξαιτίας του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου (φαινόμενο Stark). Όταν η απόσταση R λάβει μια κρίσιμη τιμή R_c τότε είναι δυνατή η διαφυγή του ηλεκτρονίου στο συνεχές πάνω από το εξωτερικό φράγμα δυναμικού (σχήμα β). Για $R < R_c$ (σχήμα α) και $R > R_c$ (σχήμα γ) το εσωτερικό φράγμα δυναμικού έχει μεγαλύτερη τιμή από την ενέργεια του ηλεκτρονίου και η πιθανότητα ιονισμού μειώνεται.

του μορίου ο οποίος επιμηκύνεται. Κατά την αύξηση της απόστασης μεταξύ των πυρήνων εμφανίζεται μεταβολή του εσωτερικού φράγματος δυναμικού του μορίου. Όταν η ενδοπυρηνική απόσταση είναι αρκετά μικρή το ηλεκτρόνιο κινείται ανάμεσα στους δύο πυρήνες. Εάν η ενέργεια του ηλεκτρονίου είναι μικρότερη από το εσωτερικό φράγμα δυναμικού, το ηλεκτρόνιο εντοπίζεται σε ένα από τα δύο πηγάρια δυναμικού και μπορεί να διαφύγει στο συνεχές μέσω φαινομένου σήραγγας. Στην περίπτωση όπου η απόσταση μεταξύ των πυρήνων είναι αρκετά μεγάλη, το ύψος και το πλάτος του εσωτερικού φράγματος αυξάνεται τόσο ώστε η πιθανότητα μετακίνησης του ηλεκτρονίου από το ένα πυρηνικό κέντρο στο άλλο σε ένα εύλογο χρονικό διάστημα μειώνεται δραστικά. Όπως έχει αναφερθεί, η ύπαρξη ισχυρού εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου παραμορφώνει το δυναμικό του μορίου και ταυτόχρονα αυξάνει την ενέργεια που έχει το ηλεκτρόνιο (Stark effect). Υπάρχει μία κρίσιμη ενδοπυρηνική απόσταση R_c στην οποία το ύψος του εσωτερικού φράγματος γίνεται σχεδόν ίσο με το εξωτερικό φράγμα δυναμικού. Παράλληλα, εάν η ενέργεια του ηλεκτρονίου είναι και αυτή ίση με τα δύο φράγματα τότε δύναται να διαφύγει στο συνεχές περνώντας πάνω από το εξωτερικό φράγμα δυναμικού. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται επαυξημένος ιονισμός (Enhanced Ionization) και συμβαίνει για ενδοπυρηνικές αποστάσεις $R \approx R_c$ [26], [27]. Για αυτές τις τιμές της απόστασης R και για γραμμική πόλωση του πεδίου, η πιθανότητα ιονισμού έχει μέγιστο μόνο για μόρια των οποίων τα HOMO είναι τέτοια ώστε το ηλεκτρονιακό νέφος να συγκεντρώνεται κατά μήκος του ενδοπυρηνικού άξονα. Για συστήματα με διαφορετική συμμετρία ο ρυθμός ιονισμού αυξάνεται μονότονα μέχρι τον κορεσμό με την αύξηση της απόστασης R [28]. Για κυκλικά πολωμένο πεδίο μπορεί να επιτευχθεί επίσης επαυξημένος ιονισμός το οποίο

υποδεικνύει ότι η επανασκέδαση δεν παίζει σημαντικό ρόλο σε αυτό το είδος ιονισμού [29].

1.3.3 Έκρηξη Coulomb (Coulomb Explosion)

Όλοι οι μηχανισμοί ιονισμού που αναφέρθηκαν μπορούν να συντελέσουν στον πολλαπλό ιονισμό του μορίου. Στη συνέχεια, εξαιτίας των δυνάμεων Coulomb, τα ιόντα υφίστανται ισχυρή άπωση. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τα ιοντικά θραύσματα να απομακρύνονται μεταξύ τους αποκτώντας υψηλές κινητικές ενέργειες, φαινόμενο το οποίο ονομάζεται έκρηξη Coulomb (Coulomb Explosion - CE). Πρέπει να τονιστεί ότι το φαινόμενο αυτό υφίσταται εάν και εφόσον έχει γίνει τουλάχιστον διπλός ιονισμός. Με βάση την αρχή διατήρησης ενέργειας, η κινητική ενέργεια που απελευθερώνεται κατά την έκρηξη (Kinetic Energy Release - KER) δίνεται από τον τύπο:

$$KER[eV] = 14.4 \frac{q_1 q_2}{R[\text{\AA}]} \quad (1.41)$$

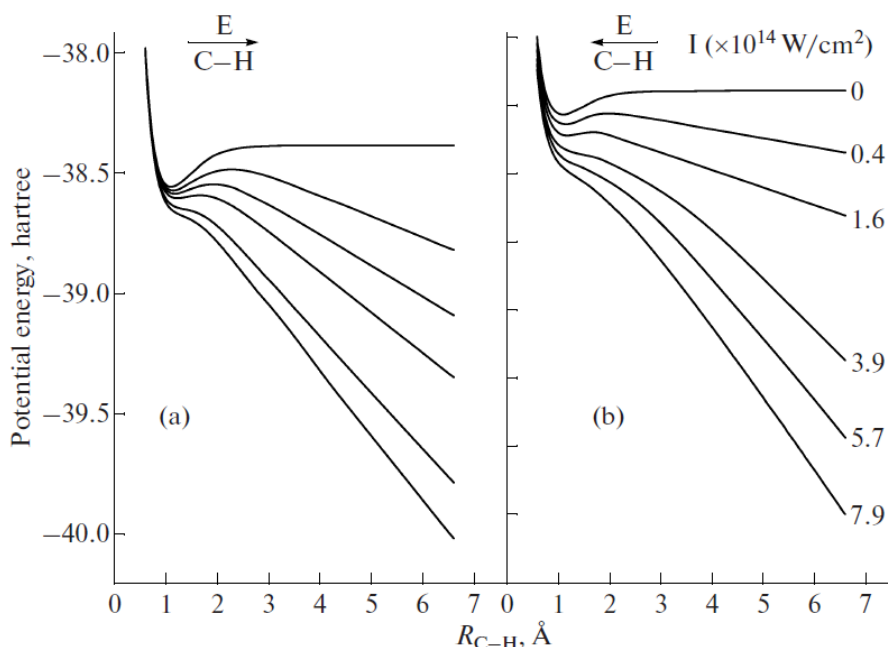
όπου q_i ο βαθμός ιονισμού του εκάστοτε ιοντικού θραύσματος και R η μεταξύ τους απόσταση σε Angstrom [30].

Η κατεύθυνση των ιοντικών θραυσμάτων που θα προκύψουν εξαρτάται άμεσα από τη διεύθυνση του μοριακού δεσμού που "έσπασε". Έχοντας τα αποτελέσματα της γωνιακής κατανομής των θραυσμάτων και γνωρίζοντας τη διεύθυνση πόλωσης του πεδίου laser, μπορούν να εξαχθούν σημαντικές πληροφορίες για τη χωρική κατανομή του τροχιακού των ηλεκτρονίων πριν τον ιονισμό [3], [31]. Το μοντέλο της έκρηξης Coulomb μπορεί να ερμηνεύσει επαρκώς τη διάσπαση μοριακών ιόντων σε πολύ υψηλές εντάσεις laser ($10^{14} - 10^{16} \text{ W/cm}^2$) στις οποίες τα πολλαπλά φορτισμένα ιόντα έχουν ήδη σχηματιστεί. Όσο μεγαλώνει η ένταση I του πεδίου laser τόσο αυξάνεται και η πιθανότητα πολλαπλού ιονισμού (και κατ' επέκταση του φαινομένου της έκρηξης Coulomb)[32], [33].

1.3.4 Διάσπαση υποβοηθούμενη από το πεδίο (Field Assisted Dissociation-FAD)

Η ανάπτυξη του μοντέλου "Διάσπαση υποβοηθούμενη από το πεδίο" βοήθησε στην περιγραφή του ιονισμού πολυατομικών μορίων για εντάσεις πεδίου laser της τάξεως $10^{13} - 10^{14} \text{ W/cm}^2$. Η φυσική ερμηνεία του μοντέλου είναι ότι το ταλαντωτικό ηλεκτρικό πεδίο laser είναι τόσο ισχυρό ώστε να διαταράσσει τις δυναμικές επιφάνειες (potential energy surfaces-PESs, Σχήμα 1.6) του μορίου με αποτέλεσμα ο δεσμός να εξασθενεί και να "σπάει" [33]. Επομένως η διάσπαση συμβαίνει όσο ο παλμός αλληλεπιδρά με το μόριο. Οι δυναμικές επιφάνειες που προκύπτουν από αυτήν την αλληλεπίδραση μορίου-ηλεκτρικού πεδίου ονομάζονται "ενδεδυμένες καταστάσεις" (dressed states) και εξαρτώνται από το χρόνο [34]. Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, το μόριο αντιμετωπίζεται ως οιονεί-διατομικό (quasi-diatomic model). Αυτό προϋποθέτει ότι κατά την εφαρμογή του πεδίου laser σε ένα πολυατομικό μόριο, λαμβάνεται υπόψη μόνο η αλλαγή του μήκους της ενδοπυρηνικής απόστασης κατά τη διεύθυνση του μοριακού άξονα ενώ η υπόλοιπη γεωμετρία (δεσμοί) του μορίου θεωρείται σταθερή. Για να χρησιμοποιηθεί το μοντέλο αυτό για την περιγραφή της διάσπασης ενός μορίου θα πρέπει να γίνουν οι υπολογισμοί: των δυναμικών επιφανειών της βασικής κατάστασης του μοριακού ιόντος, της μεταβολής του μήκους του δεσμού συναρτήσει του χρόνου, της πιθανότητας διάσπασης και των εντάσεων του κατωφλιού της διάσπασης [32]. Κατά την επίλυση της εξίσωσης Schrödinger υπολογίζεται η ενδοπυρηνική απόσταση του "διατομικού" μορίου. Για έναν

παλμό laser χρονικής διάρκειας περίπου 30 fs και σχετικά λίγων οπτικών κύκλων το μοντέλο αυτό αναμένεται να περιγράψει καλύτερα τους μοριακούς δεσμούς στους οποίους συμμετέχουν ελαφρύτερα άτομα. Για παράδειγμα, κατά την αλληλεπίδραση ενός οργανικού μορίου με παλμό $\sim 20 - 30$ fs το μοντέλο FAD θα περιγράψει πιο ικανοποιητικά τη διάσπαση των δεσμών $C - H$ (άνθρακα-υδρογόνου), παρά $C - C$ (άνθρακα-άνθρακα) [6].



Σχήμα 1.6: Δυναμικές επιφάνειες (PESs) του μοριακού ιόντος CH_3^+ για διαφορετικές εντάσεις του ηλεκτρικού πεδίου laser σε δύο αντίθετες διευθύνσεις του ως προς το δεσμό C-H [32].

1.4 Ο ρόλος της χρονικής διάρκειας του παλμού στον ιονισμό

Στις προηγούμενες ενότητες μελετήθηκε η εξάρτηση του ιονισμού από την ένταση και τη συχνότητα του πεδίου laser. Έγινε αναφορά σε ισχυρά πεδία χαμηλής και υψηλής συχνότητας διαχωρίζοντας τις περιπτώσεις πολυφωτονικού ιονισμού και ιονισμού μέσω φαινομένου σήραγγας. Μία τρίτη βασική παράμετρος που επηρεάζει τη διαδικασία ιονισμού του μορίου είναι η χρονική διάρκεια του παλμού laser. Αυτό συμβαίνει διότι γίνεται σύγκριση με τις χρονικές κλίμακες κίνησης των πυρήνων (περιστροφή και δόνηση). Οι παλμοί της τάξης του nanosecond ($1 \text{ ns} = 10^{-9} \text{ s}$) και picosecond ($1 \text{ ps} = 10^{-12} \text{ s}$) έχουν συγκρίσιμη χρονική διάρκεια με αυτή των εσωτερικών βαθμών ελευθερίας του μορίου με αποτέλεσμα να μην μπορεί να παραληφθεί η δυναμική των πυρήνων. Στην περίπτωση αυτή, η ροπή στρέψης του πεδίου δύναται να επηρεάσει την περιστροφή των μορίων κατά την αλληλεπίδραση. Οι χρόνοι στους οποίους διασπώνται τα μόρια μπορούν και αυτοί να συγκριθούν με τους χρόνους κίνησης των πυρήνων. Επομένως, για ικανή χρονική διάρκεια παλμού (ns, ps) το μόριο μπορεί να διασπαστεί και τα θραύσματα που θα προκύψουν να βρίσκονται υπό την επήρεια του ίδιου παλμού. Μια τέτοια διαδικασία ονομάζεται Lader Switching Molecular Ionization (LSMI) με τα παραγόμενα θραύσματα

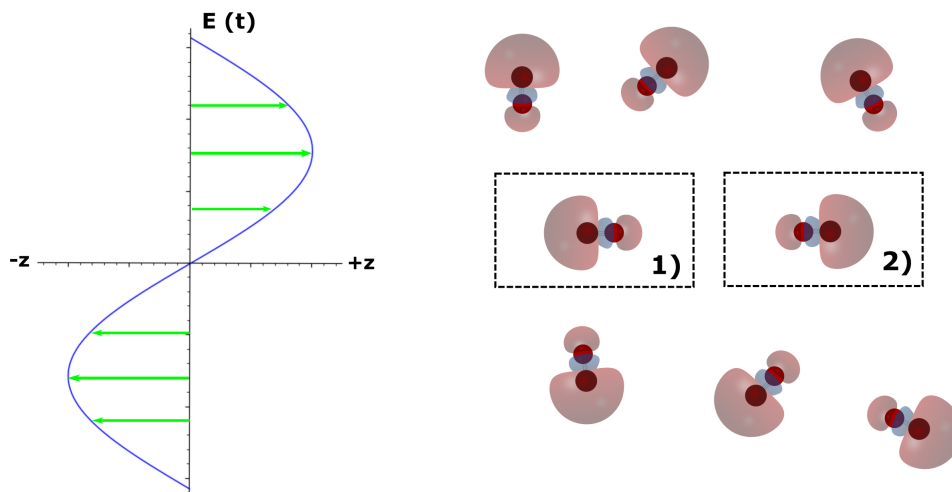
να απορροφούν επιπλέον φωτόνια με αποτέλεσμα να ιονίζονται ή/και να διασπώνται [35], [36].

Στην περίπτωση που η χρονική διάρκεια του παλμού είναι της τάξης του femtosecond ($1\text{fs} = 10^{-15}\text{ s}$) είναι αρκετά μικρότερη από τις χαρακτηριστικές χρονικές κλίμακες κίνησης των πυρήνων. Συνεπώς, για τους παλμούς αυτούς το σύστημα παρουσιάζεται "παγωμένο" με τα μόρια να εμφανίζονται σχεδόν ακίνητα κατά την αλληλεπίδραση. Επιπλέον, η εξάρτηση του ρυθμού ιονισμού από τον προσανατολισμό των μορίων δίνει τη δυνατότητα στους fs παλμούς να αλληλεπιδρούν ισχυρότερα με μόρια των οποίων η διπολική ροπή είναι ευθυγραμμισμένη με την πόλωση του πεδίου laser. Για αλληλεπίδραση με υπερβραχείς (fs) παλμούς laser οι διαδικασίες ιονισμού και διάσπασης μπορεί να κριθούν ανταγωνιστικές. Κυρίαρχο ρόλο έχει το φαινόμενο του ιονισμού έναντι της διάσπασης ενώ αυξάνοντας τη χρονική διάρκεια του παλμού (ns, ps) η επικράτηση ενός εκ των δύο φαινομένων δεν είναι ξεκάθαρη. [35], [36].

1.5 Ασύμμετρα πεδία laser

1.5.1 Αίτια χρήσης ασύμμετρων πεδίων

Για τον προσδιορισμό των φωτοφυσικών ιδιοτήτων των μορίων προκρίνεται η μελέτη αυτών στην αέρια φάση. Με αυτόν τον τρόπο εξαλείφονται σε μεγάλο βαθμό οι διαμοριακές αλληλεπιδράσεις που επικρατούν στην υγρή και στερεή φάση. Επομένως, γίνεται αποκλειστική μελέτη των μοριακών χαρακτηριστικών του συστήματος που προκύπτουν από την αλληλεπίδραση του με την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Ωστόσο, επειδή τα μόρια θα έχουν όλους τους πιθανούς προσανατολισμούς και ταχύτητες γίνεται δύσκολη η μελέτη συγκεκριμένων φωτοφυσικών και φωτοχημικών φαινομένων.

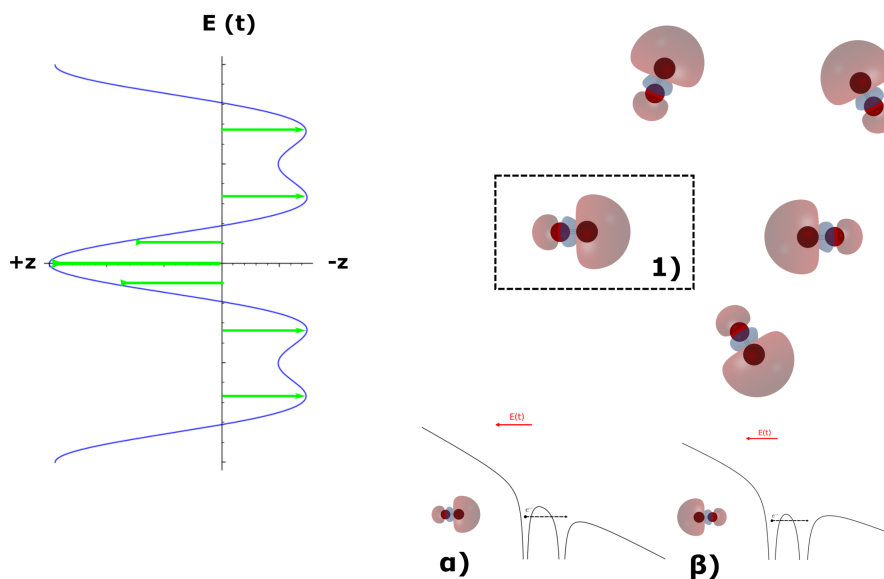


Σχήμα 1.7: Ποιοτική αναπαράσταση επιλεκτικού ιονισμού μορίων δύο διαφορετικών προσανατολισμών (1 και 2). Στα δεξιά του σχήματος αναπαρίστανται οι τυχαίοι προσανατολισμοί του ηλεκτρονιακού νέφους για το HOMO του μορίου CO. Για τον προσανατολισμό 1) τα μόρια ιονίζονται αποδοτικότερα όταν η συγκέντρωση του ηλεκτρονιακού νέφους συμβαίνει προς τη μεριά του αρνητικού άξονα -z. Το αντίθετο ισχύει για την περίπτωση του προσανατολισμού 2).

Έναν τρόπο διάκρισης μεταξύ των τυχαίων προσανατολισμών προσφέρει η χρήση υπερβραχέων παλμών laser. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, για fs παλμούς, τα μόρια τα οποία έχουν το διάνυσμα της διπολικής τους ροπής σε διεύθυνση παράλληλη με την πόλωση του πεδίου αλληλεπιδρούν αποτελεσματικότερα με αυτό. Έτσι παρέχεται από το πεδίο laser ένα είδος επιλογής των μορίων.

Στο σχήμα 1.7 παρουσιάζεται ένα συμμετρικό ηλεκτρικό πεδίο laser γραμμικής πόλωσης για έναν οπτικό κύκλο. Η κατεύθυνση του πεδίου στο πρώτο μισό του οπτικού κύκλου είναι στα θετικά του άξονα z ενώ αντίθετα στα αρνητικά για το δεύτερο μισό. Τα μόρια του προσανατολισμού 1) θα ιονιστούν αποτελεσματικότερα όταν η μέγιστη πυκνότητα του ηλεκτρονιακού τους νέφους είναι συγκεντρωμένη αντίθετα από τη φορά του πεδίου, το οποίο συμβαίνει στο πρώτο μισό του οπτικού κύκλου. Η αντίθετη περίπτωση αντιστοιχεί στα μόρια προσανατολισμού 2) για το δεύτερο μισό του κύκλου. Η απόδοση ιονισμού για τους δύο πιθανούς προσανατολισμούς θα είναι ίση καθώς το ηλεκτρικό πεδίο δεν έχει προτιμητέα κατεύθυνση.

Για την επιλογή ενός εκ των δύο προσανατολισμών απαιτείται η χρήση ενός ασύμμετρου πεδίου laser. Ένα τέτοιο παράδειγμα παρουσιάζεται στο σχήμα 1.8. Είναι φανερό ότι ο παλμός εμφανίζει προτιμητέα κατεύθυνση στο χώρο (προς τα θετικά του άξονα z) με αποτέλεσμα ο προσανατολισμός 1) να συνεισφέρει σε αποδοτικότερο ιονισμό. Αυτό συμβαίνει διότι το εσωτερικό φράγμα δυναμικού (σχήμα 1.8 α) έχει ανυψωθεί περισσότερο και έχει μικρότερο εύρος. Συνεπώς, είναι ευκολότερο για τα μόριο με το συγκεκριμένο προσανατολισμό να ιονιστούν μέσω φαινομένου σήραγγας σε σύγκριση με την αντίθετη περίπτωση (σχήμα 1.8 β) [3], [6], [37].



Σχήμα 1.8: Ποιοτική αναπαράσταση επιλεκτικού ιονισμού μορίων με συγκεκριμένο προσανατολισμό. Στα αριστερά του σχήματος παρουσιάζεται ένα ασύμμετρο ηλεκτρικό πεδίο laser με προτιμητέα κατεύθυνση αυτή του άξονα +z. Επομένως τα μόρια που έχουν τη μέγιστη κατανομή του ηλεκτρονιακού τους νέφους προς τη μεριά του άξονα -z (προσανατολισμός 1), θα ιονιστούν αποδοτικότερα μέσω φαινομένου σήραγγας (σχήμα α). Στην αντίθετη περίπτωση (σχήμα β) η παραμόρφωση του συνολικού πεδίου δεν είναι η επιθυμητή με αποτέλεσμα ο ιονισμός μέσω φαινομένου σήραγγας να είναι λιγότερο πιθανός.

Δύο ευρέως διαδεδομένες τεχνικές κατασκευής ασύμμετρων πεδίων οι οποίες θα πα-

ρουσιαστούν συνοπτικά παρακάτω, είναι:

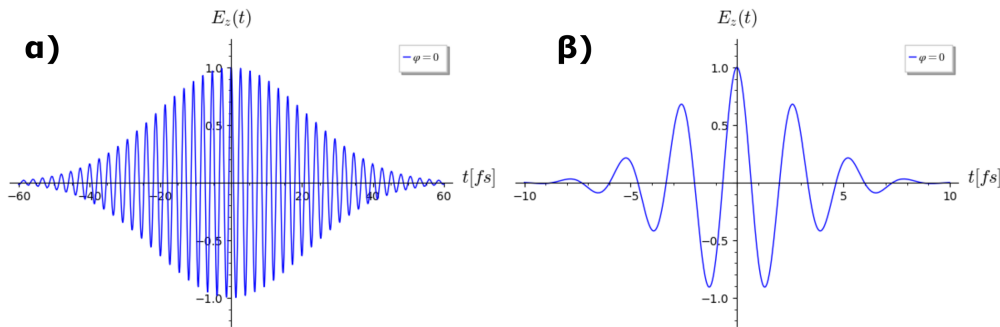
1. Παλμός λίγων οπτικών κύκλων και ελεγχόμενης φάσης κυματοπακέτων (few cycle Carrier Envelope Phase - CEP pulses).
2. Ασύμμετρος παλμός δύο χρωμάτων (Asymmetric $\omega/2\omega$ pulses).

1.5.2 Ασύμμετροι παλμοί λίγων οπτικών κύκλων

Για έναν γκαουσιανό παλμό laser το ηλεκτρικό πεδίο εκφράζεται από τη σχέση:

$$\vec{E}(t) = \vec{E}_0 e^{-2 \ln 2 \frac{t^2}{\tau^2}} \cos(\omega t + \phi) \quad (1.42)$$

όπου τ η χρονική διάρκεια του παλμού στο μέσο του πλάτους του πεδίου (Full Width at Half Maximum-FWHM), ω η κεντρική συχνότητα του παλμού, E_0 το πλάτος του ηλεκτρικού πεδίου και ϕ η φάση του φέροντος κύματος. Στο σχήμα 1.9 α) παρουσιάζεται ένας παλμός laser κεντρικού μήκους κύματος $\lambda = 800 \text{ nm}$ (άρα $\omega \approx 2.36 \text{ rad/fs}$), φάσης $\phi = 0$ και χρονικής διάρκειας $\tau \approx 35 \text{ fs}$ ο οποίος εμπεριέχει 13 οπτικούς κύκλους. Στην περίπτωση β) στο δεξί τμήμα του σχήματος παρουσιάζεται ο αντίστοιχος παλμός ο οποίος όμως έχει χρονική διάρκεια $\tau \approx 5 \text{ fs}$ (παλμός 2 οπτικών κύκλων). Γίνεται αντιληπτό ότι ο παλμός λίγων οπτικών κύκλων εμφανίζει μεγαλύτερη ασυμμετρία στο χώρο καθώς παρουσιάζει πιο ανισότροπη κατανομή εκατέρωθεν του άξονα $E_z(t) = 0$.



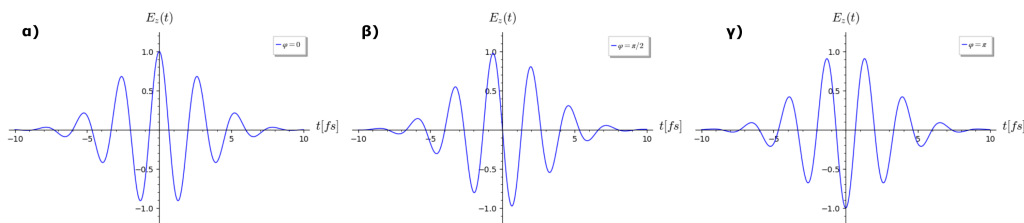
Σχήμα 1.9: Γραφική αναπαράσταση δύο παλμών laser κεντρικού μήκους κύματος $\lambda = 800 \text{ nm}$, φάσης $\phi = 0$, και χρονικής διάρκειας (FWHM) α) $\tau \approx 35 \text{ fs}$, β) $\tau \approx 5 \text{ fs}$.

Έχοντας την ευχέρεια ρύθμισης της φάσης ϕ του πεδίου είναι δυνατόν να επιλεγεί η προτιμητέα κατεύθυνση του ασύμμετρου πεδίου. Η δυνατότητα αυτή παρουσιάζεται στο σχήμα 1.10 στο οποίο αναπαριστάται το ηλεκτρικό πεδίο του παλμού λίγων οπτικών κύκλων για τρεις διαφορετικές τιμές της φάσης: α) $\phi = 0$, β) $\phi = \pi/2$, γ) $\phi = \pi$.

Η ασυμμετρία ενός τέτοιου παλμού μπορεί εκφραστεί μαθηματικά από την ακόλουθη σχέση:

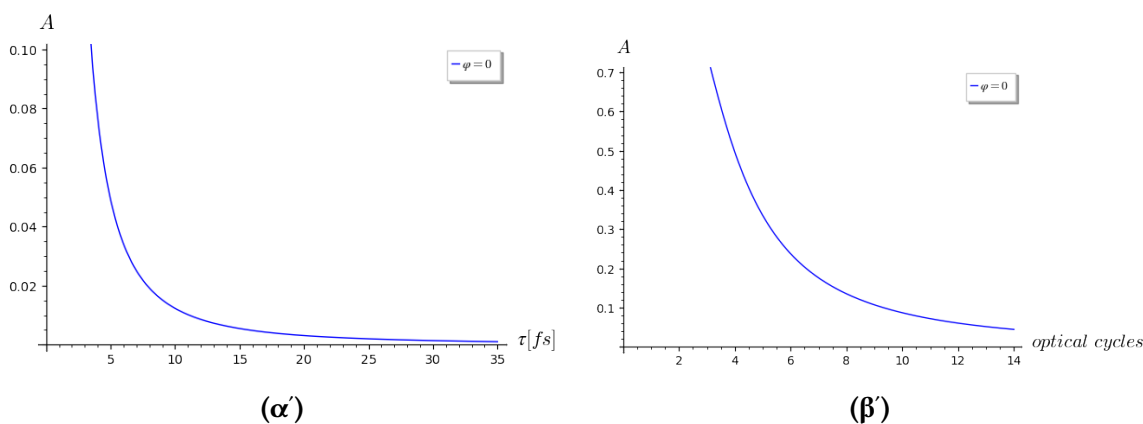
$$A = \frac{E_{max} - E_{min}}{E_{max} + E_{min}} \quad (1.43)$$

όπου E_{max} και E_{min} η απόλυτη τιμή του μέγιστου πλάτους του ηλεκτρικού πεδίου στη θετική και αρνητική διεύθυνση του άξονα της πόλωσης αντίστοιχα. Λαμβάνοντας υπόψη τις εξισώσεις 1.42 και 1.43 είναι κατανοητό ότι η παράμετρος ασυμμετρίας A (ή οποία αναφέρεται και ως ανισοτροπία) εμφανίζει εξάρτηση από τη χρονική διάρκεια του παλμού τ και τη φάση ϕ , $A = A(\tau, \phi)$. Στο σχήμα 1.11 αναπαριστάται γραφικά η εξάρτηση της παραμέτρου ασυμμετρίας A συναρτήσει της χρονικής διάρκειας του παλμού



Σχήμα 1.10: Γραφική αναπαράσταση ενός παλμού Laser 2 οπτικών κύκλων ($\tau \approx 5 \text{ fs}$) και κεντρικού μήκους κύματος $\lambda = 800 \text{ nm}$ για τρεις διαφορετικές τιμές της φάσης: α) $\phi = 0$, β) $\phi = \pi/2$, γ) $\phi = \pi$.

τ (1.11α') και του αριθμού των οπτικών κύκλων (1.11β'). Είναι εμφανές ότι όσο μειώνεται η χρονική διάρκεια του παλμού και κατ' επέκταση ο αριθμός των οπτικών κύκλων που εμπεριέχονται σε αυτόν, τόσο αυξάνεται η ασυμμετρία του παλμού στο χώρο [37]. Η



Σχήμα 1.11: Γραφική αναπαράσταση της ανισοτροπίας ενός παλμού συναρτήσει (α') της χρονικής διάρκειας του παλμού στο FWHM και (β') του αριθμού των οπτικών κύκλων.

παραγωγή και ο χειρισμός παλμών λίγων οπτικών κύκλων (2-4) με ικανοποιητικό βαθμό ασυμμετρίας δεν είναι εύκολη υπόθεση. Για την κατασκευή τόσο στενού χρονικά παλμού απαιτείται μεγάλο φασματικό περιεχόμενο. Κατά συνέπεια, τα οπτικά στοιχεία που συμμετέχουν στην πειραματική διάταξη θα εμφανίζουν διαφορετικό δείκτη διάθλασης για κάθε τμήμα του οπτικού φάσματος. Επιπρόσθετα, για να διατηρηθεί σταθερή η ασυμμετρία από παλμό σε παλμό θα πρέπει η φάση ϕ του φέροντος κύματος να παραμένει η ίδια κατά τη διάρκεια του πειράματος, το οποίο προσθέτει έναν ακόμα βαθμό δυσκολίας [3].

1.5.3 Ασύμμετρα πεδία δύο χρωμάτων ($\omega/2\omega$)

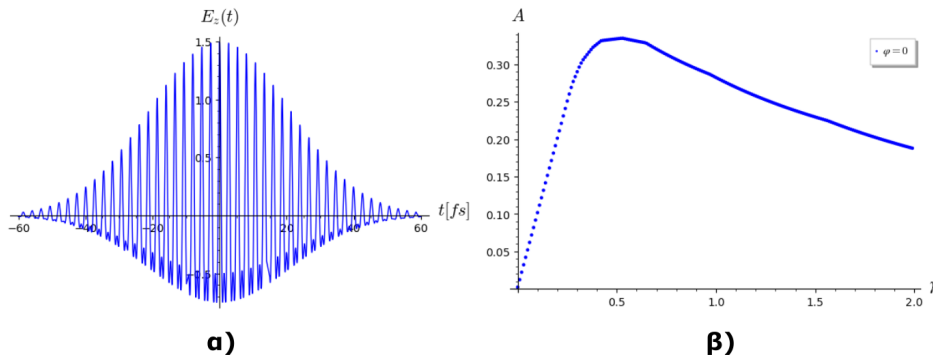
Για την αποφυγή των δυσκολιών που ενέχει η παραγωγή παλμών λίγων οπτικών κύκλων, είναι δυνατή η κατασκευή ασύμμετρων πεδίων Laser με τη χωρική και χρονική ταύτιση ενός παλμού συχνότητας ω με τη δεύτερη αρμονική του 2ω . Οι δύο παλμοί έχουν γραμμικές πολώσεις παράλληλες μεταξύ τους και το σύνθετο ασύμμετρο ηλεκτρικό πεδίο εκφράζεται από τη σχέση:

$$\vec{E}_{\omega/2\omega}(t) = \vec{E}_{\omega} e^{-2 \ln 2 \frac{t^2}{\tau_{\omega}^2}} \cos(\omega t) + \vec{E}_{2\omega} e^{-2 \ln 2 \frac{t^2}{\tau_{2\omega}^2}} \cos(2\omega t + \phi) \quad (1.44)$$

Θεωρώντας ίση χρονική διάρκεια για τους δύο παλμούς $\tau_{2\omega} = \tau_{\omega} = \tau$ και ορίζοντας την παράμετρο $\gamma = \frac{E_{2\omega}}{E_{\omega}}$ για το λόγο των πλατών, η τελική έκφραση γράφεται:

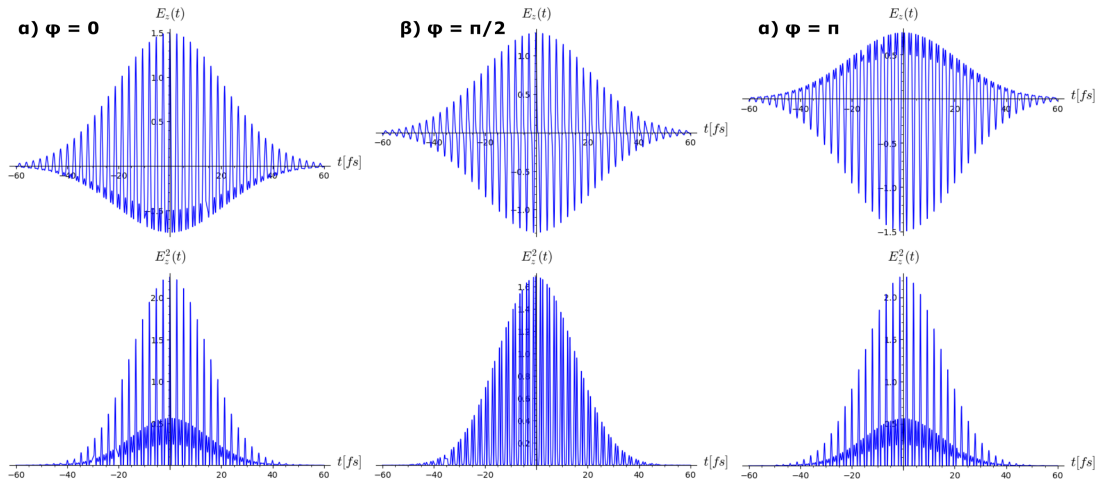
$$\vec{E}_{\omega/2\omega}(t) = \vec{E}_{\omega} e^{-2\ln 2 \frac{t^2}{\tau^2}} [\cos(\omega t) + \gamma \cos(2\omega t + \phi)] \quad (1.45)$$

όπου E_{ω} , $E_{2\omega}$ τα πλάτη των ηλεκτρικών πεδίων, ω η κεντρική συχνότητα της βασικής δέσμης και ϕ η διαφορά φάσης μεταξύ των δύο συνιστωσών (ω και 2ω). Στο σχήμα 1.12 α) παρουσιάζεται γραφικά το ηλεκτρικό πεδίο της εξίσωσης 1.45 συναρτήσει του χρόνου για έναν παλμό laser κεντρικού μήκους κύματος της βασικής δέσμης $\lambda_{\omega} = 800 \text{ nm}$, φάσης $\phi = 0$, παραμέτρου $\gamma = 0.5$ και χρονικής διάρκειας (FWHM) $\tau \approx 35 \text{ fs}$. Είναι φανερό ότι το πεδίο έχει προτιμητέα κατεύθυνση στο χώρο. Για την ποσοτικοποίηση της ασυμμετρίας χρησιμοποιείται και πάλι η σχέση 1.43 ενώ σε συνδυασμό με την 1.45 παρατηρείται εξάρτηση από την παράμετρο γ και τη φάση ϕ . Στο σχήμα 1.12 β) αναπαριστάται γραφικά η σχέση $A = A(\gamma, \phi = 0)$. Παρατηρείται μεγιστοποίηση της ασυμμετρίας όταν ο λόγος των πλατών είναι ίσος με $\gamma = 0.5$.



Σχήμα 1.12: α) Γραφική αναπαράσταση ασύμμετρου $\omega/2\omega$ παλμού κεντρικού μήκους κύματος της βασικής δέσμης $\lambda = 800 \text{ nm}$, φάσης $\phi = 0$, χρονικής διάρκειας (FWHM) $\tau \approx 35 \text{ fs}$ και $\gamma = 0.5$ β) Γραφική αναπαράσταση της ανισοτροπίας του ίδιου παλμού συναρτήσει του λόγου των πλατών του ηλεκτρικού πεδίου της βασικής δέσμης και της δεύτερης αρμονικής της.

Στο πάνω μέρος του σχήματος 1.13 παρουσιάζεται το ασύμμετρο ηλεκτρικό πεδίο που αναφέρθηκε προηγουμένως διατηρώντας σταθερή την παράμετρο $\gamma = 0.5$ για τρεις διαφορετικές τιμές της φάσης: α) $\phi = 0$, β) $\phi = \pi/2$, γ) $\phi = \pi$. Η αλλαγή της κατεύθυνσης του πεδίου γίνεται με τη μεταβολή της φάσης ϕ . Στο κάτω μέρος του σχήματος 1.13 εμφανίζεται το τετράγωνο του ηλεκτρικού πεδίου το οποίο είναι ανάλογο της έντασης ($I \sim E_z^2$) για τις τρεις διαφορετικές τιμές της φάσης. Για φάση $\phi = \pi/2$ ο παλμός είναι πλήρως συμμετρικός. Παρατηρείται ότι η ασυμμετρία και η κατευθυντικότητα του πεδίου εμφανίζουν ημιτονοειδή συμπεριφορά με περίοδο π και 2π αντιστοίχως. Αυτό σημαίνει ότι μέσα σε μία περίοδο 2π η ένταση του πεδίου θα μεγιστοποιηθεί δύο φορές ενώ η κατεύθυνση του θα παρατηρηθεί μία φορά προς τα θετικά του άξονα και μία προς τα αρνητικά. Η παρατήρηση αυτή είναι χρήσιμη για διαδικασίες όπως η ανακατανομή των δεσμών του μορίου πριν τη διάσπαση όπου υπάρχει εξάρτηση από την ένταση και την κατευθυντικότητα του πεδίου. Ωστόσο, υπάρχουν φαινόμενα όπως ο ιονισμός του γονιού μορίου ο οποίος καθορίζεται μόνο από την τιμή της έντασης του πεδίου [3], [37].



Σχήμα 1.13: Σχηματική αναπαράσταση του ηλεκτρικού πεδίου (πάνω) και του τετραγώ-νου του (κάτω) ενός ασύμμετρου $\omega/2\omega$ παλμού με κεντρικό μήκος κύματος της βασικής δέσμης $\lambda = 800 \text{ nm}$, χρονική διάρκεια (FWHM) $\tau \approx 35 \text{ fs}$ και $\gamma = 0.5$ για τρεις διαφορετικές τιμές της φάσης: α) $\phi = 0$, β) $\phi = \pi/2$, γ) $\phi = \pi$.

1.5.4 Κβαντομηχανική περιγραφή της αλληλεπίδρασης μορίων με ασύμμετρα $\omega/2\omega$ πεδία.

Για την περιγραφή της αλληλεπίδρασης μορίων με ασύμμετρα διχρωματικά ($\omega/2\omega$) πεδία laser είναι και πάλι αναγκαία η επίλυση της χρόνο-εξαρτημένης εξίσωσης Schrödinger (1.4). Χρησιμοποιώντας την προσέγγιση Born-Oppenheimer, σύμφωνα με την οποία οι πυρήνες θεωρούνται στατικοί σε σχέση με τα ηλεκτρόνια, η κυματοσυνάρτηση γράφεται σε διαχωρίσιμη μορφή:

$$|\psi(\vec{r}, t)\rangle = |\psi(r, \theta, \phi, t)\rangle = |R(r, t)\rangle |\Theta(\theta, t)\rangle |\Phi(\phi, t)\rangle \quad (1.46)$$

όπου (r, θ, ϕ) οι σφαιρικές συντεταγμένες¹, $|\Theta(\theta, t)\rangle$, $|\Phi(\phi, t)\rangle$ οι κυματοσυναρτήσεις που αποτελούνται από σφαιρικές αρμονικές των πολικών γωνιών. Οι ακτινικές κυματοσυναρτήσεις $|P_i(\rho_i)\rangle$ οι οποίες αφορούν τον πυρήνα θεωρούνται σταθερές.

Ο τελεστής του δυναμικού αλληλεπίδρασης συμπεριλαμβάνει τους όρους που σχετίζονται με τη μόνιμη διπολική ροπή, την πολωσιμότητα και την υπερπολωσιμότητα αντίστοιχα [38]:

$$\hat{V}_{int}(t) = \hat{V}_\mu(t) + \hat{V}_{pol}(t) + \hat{V}_{hyp}(t) \quad (1.47)$$

$$\hat{V}_\mu(\theta, t) = -\mu E(t) \cos(\theta) \quad (1.48)$$

$$\hat{V}_{pol}(\theta, t) = -\frac{1}{2}[(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \cos^2(\theta) + \alpha_{\parallel}] E^2(t) = -\frac{1}{2}[\Delta\alpha \cos^2(\theta) + \alpha_{\parallel}] E^2(t) \quad (1.49)$$

$$\hat{V}_{hyp}(\theta, t) = -\frac{1}{6}[(\beta_{\parallel} - 3\beta_{\perp}) \cos^3(\theta) + 3\beta_{\parallel} \cos(\theta)] E^3(t) \quad (1.50)$$

$$\Delta\alpha = (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \quad (1.51)$$

όπου μ η μόνιμη διπολική ροπή του μορίου, α_{\parallel} , α_{\perp} τα στοιχεία του πίνακα πολωσιμότητας και β_{\parallel} , β_{\perp} τα στοιχεία του ταυστή της υπερπολωσιμότητας παράλληλα και κάθετα στο μοριακό άξονα αντίστοιχα. Από τις εξισώσεις 1.47 - 1.51 προκύπτει ότι το δυναμικό

¹γίνεται η θεώρηση ότι ο άξονας της πόλωσης του πεδίου laser συμπίπτει με τον άξονα z

αλληλεπίδρασης παρουσιάζει εξάρτηση από το χρόνο t και την πολική γωνία θ μεταξύ της πόλωσης του πεδίου και του άξονα του μορίου. Θεωρώντας ότι η ενδοπυρηνική απόσπαση των ατόμων διατηρείται σταθερή (στερεοί περιστροφείς) η εξίσωση Schrödinger λαμβάνει τη μορφή²:

$$[\widehat{H}_0 + \widehat{V}_{int}(t)] |\Theta\rangle = i \frac{\partial |\Theta\rangle}{\partial t} \quad (1.52)$$

Το αδιατάρακτο σύστημα περιλαμβάνει μόνο τις περιστροφικές κινήσεις των μορίων καθώς, όπως αναφέρθηκε, υπάρχει άμεση εξάρτηση από τη γωνία θ . Συνεπώς, θα υπακούει στη χρόνο-ανεξάρτητη εξίσωση Schrödinger:

$$\widehat{H}_0 |J, M\rangle = E_J |J, M\rangle \quad (1.53)$$

Ο αδιατάρακτος χαμιλτονιανός τελεστής εκφράζεται ως:

$$\widehat{H}_0 = B\widehat{J}^2 \quad (1.54)$$

όπου B η περιστροφική σταθερά, \widehat{J} ο τελεστής της γωνιακής στροφορμής, $|J, M\rangle$ τα ιδιοανύσματα και $E_J = BJ(J+1)$ οι ιδιοτιμές της περιστροφικής ενέργειας. Οι ιδιοσυναρτήσεις στο χώρο των θέσεων $Y_{J,M}(\theta, \phi) = \langle \theta, \phi | J, M \rangle$ είναι οι γνωστές σφαιρικές αρμονικές.

Ικανοποιώντας τις συνθήκες πληρότητας και ορθοκανονικότητας οι λύσεις της εξίσωσης 1.52 γράφονται ως γραμμικός συνδυασμός των ιδιοανυσμάτων $|J, M\rangle$:

$$|\Theta(t)\rangle = \sum_{J,M} A_{J,M}(t) e^{-iE_J t} |J, M\rangle \quad (1.55)$$

Οι όροι A_J δηλώνουν το ποσοστό με το οποίο συνεισφέρει κάθε περιστροφική κατάσταση J συναρτήσεως του χρόνου. Για αυτόν το λόγο ονομάζονται συντελεστές βαρύτητας. Αντικαθιστώντας τη σχέση 1.55 στην 1.52 προκύπτει η έκφραση:

$$i \frac{dA_{J,M}(t)}{dt} = - \sum_{J',M'} A_{J',M'}(t) \langle J', M' | \widehat{V}_{int}(t) | J, M \rangle e^{-i(E_{J'} - E_J)t} \quad (1.56)$$

Η παραπάνω έκφραση εισάγει τον πίνακα μετάβασης $\langle J', M' | \widehat{V}_{int}(t) | J, M \rangle$ ο οποίος θα καθορίσει τους κανόνες επιλογής μίας μετάβασης από μία κατάσταση $|J, M\rangle$ σε μία $|J', M'\rangle$. Εισάγοντας την έκφραση του δυναμικού αλληλεπίδρασης (1.47) στον πίνακα μετάβασης προκύπτει ότι για να μην μηδενίζονται τα στοιχεία του πίνακα θα πρέπει να ισχύει:

$$\begin{aligned} \langle J', M' | \cos(\theta) | J, M \rangle &\neq 0 \\ \langle J', M' | \cos^2(\theta) | J, M \rangle &\neq 0 \\ \langle J', M' | \cos^3(\theta) | J, M \rangle &\neq 0 \end{aligned} \quad (1.57)$$

Με κατάλληλη εφαρμογή του επιχειρήματος ομοτιμίας (parity) οι κανόνες επιλογής που προκύπτουν κατά την αλληλεπίδραση ενός μορίου με ασύμμετρο πεδίο laser δύο χρωμάτων ($\omega/2\omega$) είναι:

$$\begin{aligned} \Delta J &= 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \\ \Delta M &= 0 \end{aligned} \quad (1.58)$$

²Το σύστημα παρουσιάζει αξιωματική συμμετρία αφού το δυναμικό αλληλεπίδρασης δεν εξαρτάται από τη γωνία ϕ

Επομένως, εξαιτίας της αλληλεπίδρασης με το ασύμμετρο πεδίο το μόριο μπορεί να διεγερθεί περιστροφικά σε άρτια και περιττά J ενώ η προβολή της στροφορμής πάνω στο μοριακό άξονα διατηρείται σταθερή.

Στην παρούσα εργασία, για το σκοπό των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν ασύμμετρα $\omega/2\omega$ πεδία υψηλής έντασης ($\sim 3 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2$) και μικρής χρονικής διάρκειας. Στην περίπτωση αυτή πρέπει να προστεθεί στην έκφραση του δυναμικού αλληλεπίδρασης (1.47) ένας όρος που θα αντιστοιχεί στον ιονισμό του μορίου [39]:

$$\widehat{V}_{ion}(t) = -\frac{i}{2\sigma(\theta, t)} \quad (1.59)$$

όπου $\sigma(\theta, t)$ η μέση τιμή του ρυθμού ιονισμού συναρτήσει του χρόνου και της γωνίας θ στη διάρκεια ενός οπτικού κύκλου. Για λόγους απλότητας ο όρος $\sigma(\theta, t)$ μπορεί να γραφεί και σε διαχωρίσιμη μορφή με αποτέλεσμα η σχέση 1.59 να μετατρέπεται σε:

$$\widehat{V}_{ion}(t) = -\frac{i}{2}K(t)\Gamma(\theta) \quad (1.60)$$

όπου $\Gamma(\theta)$ ο γωνιακός ρυθμός ιονισμού σε έναν οπτικό κύκλο και $K(t)$ ένας παράγοντας αποδοτικότητας σχετικός με τη μορφή του κυματοπακέτου του παλμού. Για τα περισσότερα μόρια οι όροι της πολωσιμότητας και της υπερπολωσιμότητας είναι αρκετά μικροί σε σχέση με τους όρους του ιονισμού και της διπολικής ροπής (ιδιαίτερα για υψηλές εντάσεις). Επομένως το κυρίαρχο φαινόμενο που επικρατεί είναι ο επιλεκτικός ιονισμός προσανατολισμένων μορίων και καταγράφεται πειραματικά με τις αντίστοιχες ασυμμετρίες.

Ωστόσο αξίζει να αναφερθεί ότι κατά την αύξηση της έντασης του πεδίου όλο και περισσότερα μόρια ιονίζονται πολλαπλά με αποτέλεσμα το φαινόμενο του απλού ιονισμού να γίνεται λιγότερο πιθανό. Όπως έχει εξηγηθεί, ο απλός ιονισμός εξαρτάται από τη γεωμετρία του ανώτερου κατειλημμένου μοριακού τροχιακού (HOMO) και τη φάση ϕ στην οποία εμφανίζεται η μέγιστη ασυμμετρία του παλμού. Η ίδια επιχειρηματολογία δεν μπορεί να ακολουθηθεί στην περίπτωση του πολλαπλού ιονισμού καθώς η μορφή του ηλεκτρονιακού νέφους του HOMO μπορεί να παραμορφωθεί κατά την αλληλεπίδραση δημιουργώντας τις dressed states. Επιπρόσθετα, στον ιονισμό ενδέχεται να συμμετέχουν και ηλεκτρόνια από χαμηλότερα μοριακά τροχιακά. Τέλος, δεν είναι δεδομένο ότι ο πολλαπλός ιονισμός μεγιστοποιείται για φάση $\phi = 0$ ή $\phi = \pi$ [3], [6].

1.6 Πειραματικά αποτελέσματα για την αλληλεπίδραση μορίων με ασύμμετρα $\omega/2\omega$ πεδία laser

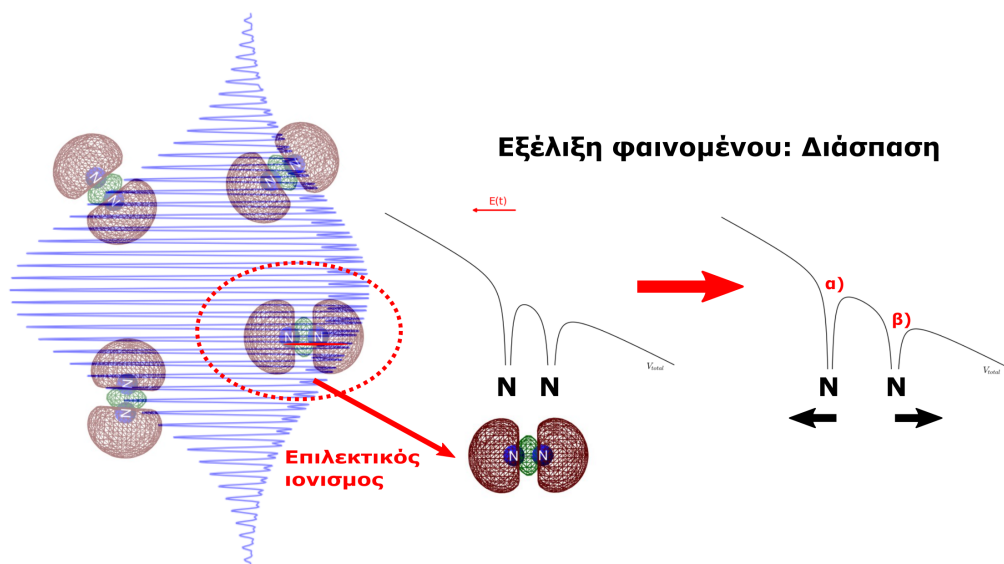
Από τη θεωρητική ανάλυση που έγινε στα παραπάνω κεφάλαια προκύπτει ότι σε σχέση με έναν τυπικό παλμό laser η αλληλεπίδραση με ασύμμετρο $\omega/2\omega$ πεδίο εμφανίζει σημαντικές διαφορές. Αυτές προκύπτουν λόγω της εξάρτησης της πιθανότητας ιονισμού από τον προσανατολισμό του ηλεκτρονιακού νέφους στο HOMO και της υπερπολωσιμότητας. Ανάλογα με τον αριθμό και το είδος των ατόμων που συνιστούν ένα μοριακό σύστημα διαφοροποιείται και η εν λόγω αλληλεπίδραση με το ασύμμετρο πεδίο.

1.6.1 Ομοπυρηνικά μόρια

Στην περίπτωση ομοπυρηνικών μορίων, η κατανομή του ηλεκτρονιακού νέφους του HOMO παρουσιάζεται συμμετρική (διότι οι πυρήνες που συνιστούν τα μόρια αυτά είναι ταυτόσημοι). Επομένως, δεν υφίσταται η έννοια του προσανατολισμένου ως προς

το πεδίο μορίου. Ωστόσο, τα μόρια που αλληλεπιδρούν αποδοτικότερα έχουν το ηλεκτρονικό τους νέφος ευθυγραμμισμένο στη διεύθυνση του πεδίου. Εξαιτίας της μορφής του ασύμμετρου πεδίου είναι δυνατό να δημιουργηθεί ασύμμετρη κατανομή και στο ηλεκτρονικό νέφος του μορίου. Πειραματικά μπορεί να αποτυπωθεί από τα παραγόμενα ιοντικά θραύσματα ως ασυμμετρία στην κατανομή φορτίου πριν τη διάσπαση. Ο μηχανισμός ο οποίος εξηγεί αυτό το φαινόμενο είναι αυτός του "επαυξημένου ιονισμού από εντοπισμένο ηλεκτρόνιο" (electron-localization-assisted enhanced ionization) [40].

Για την ευκολότερη κατανόηση του μηχανισμού παρουσιάζεται ένα πειραματικό παράδειγμα από τον ιονισμό του μορίου N_2 [41]. Στο σχήμα 1.14 αναπαριστάται ποιοτικά ο επιλεκτικός ιονισμός του μορίου N_2 του οποίου το ηλεκτρονικό νέφος έχει ευθυγραμμιστεί με τη διεύθυνση του ασύμμετρου πεδίου. Είναι φανερό ότι το δυναμικό του μορίου παραμορφώνεται λαμβάνοντας μια ασύμμετρη μορφή η οποία εξαρτάται από τη φάση του πεδίου. Αυτό εξηγείται από τη μετατόπιση του ηλεκτρονιακού νέφους καθώς το πεδίο ταλαντώνεται. Στη συνέχεια, αφού ιονιστεί το μόριο, οι δύο πυρήνες απωθούνται μεταξύ τους. Ταυτόχρονα το εσωτερικό φράγμα δυναμικού ανυψώνεται με αποτέλεσμα τα υπόλοιπα ηλεκτρόνια να εντοπίζονται σε ένα από τα δύο πυρηνικά κέντρα (στο σχήμα παρουσιάζονται ως πηγάδια δυναμικού α και β). Επομένως, όταν συμβεί ο διπλός (ή πολλαπλός) ιονισμός τα ηλεκτρόνια θα διαφύγουν κατά προτίμηση από έναν εκ των δύο πυρήνων του ιόντος. Οι Wu et al. παρατήρησαν ότι το θραύσμα N^{2+} το οποίο προκύπτει από το κανάλι του διπλά φορτισμένου γονικού ιόντος $N_2(2,0)$ εκπέμπεται σε διαφορετική κατεύθυνση από το αντίστοιχο θραύσμα που προκύπτει από το κανάλι $N_2(2,1)$ (τριπλά φορτισμένο γονικό ιόν). Επιπρόσθετα, συμπεράναν για το θραύσμα N^{2+} από το κανάλι (2,1), ότι δημιουργήθηκε από το τμήμα του μορίου που σημειώνεται με το γράμμα α στο σχήμα 1.14. Επομένως, το τρίτο ηλεκτρόνιο θα ιονιστεί από το συγκεκριμένο πυρηνικό κέντρο καθώς χρειάζεται να περάσει μόνο από το στενό εσωτερικό φράγμα δυναμικού για να διαφύγει στο συνεχές [41].



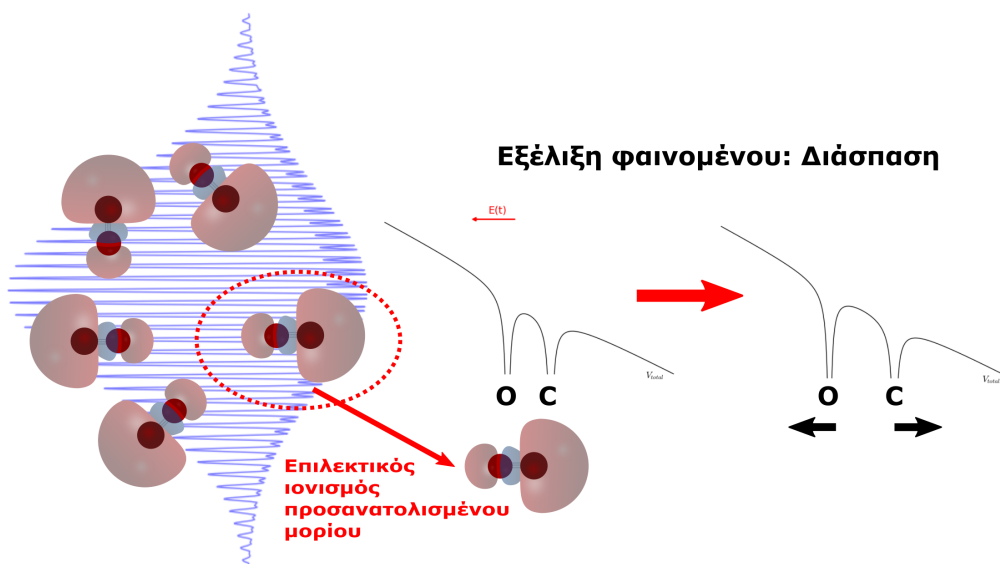
Σχήμα 1.14: Ποιοτική αναπαράσταση του ιονισμού ενός ομοπυρηνικού διατομικού μορίου (N_2) από έναν ασύμμετρο παλμό laser. Στο αριστερό τμήμα του σχήματος παρουσιάζεται ο επιλεκτικός ιονισμός του ευθυγραμμισμένου με το πεδίο μορίου. Στα δεξιά εμφανίζεται η εξέλιξη του φαινομένου προς τη διάσπαση καθώς οι πυρήνες απομακρύνονται μεταξύ τους.

1.6.2 Ετεροπυρηνικά μόρια

Σε αυτή την περίπτωση, εξαιτίας των διαφορετικών πυρήνων που συνιστούν το μόριο, εν γένει αναμένεται ασύμμετρη κατανομή του ηλεκτρονιακού νέφους επί του μοριακού σκελετού. Όπως έχει αναφερθεί, κατά την αλληλεπίδραση με τον ασύμμετρο παλμό ιονίζονται αποδοτικότερα τα μόρια που έχουν τη μέγιστη πυκνότητα του ηλεκτρονιακού τους νέφους συγκεντρωμένη αντίθετα από την κατεύθυνση του πεδίου. Το παράδειγμα που περιγράφει καλύτερα τη διαδικασία είναι αυτό του μορίου CO (σχήμα 1.15). Στο μόριο αυτό η μεγαλύτερη πυκνότητα του ηλεκτρονιακού νέφους είναι προς τη μεριά του άνθρακα. Μετά τον ιονισμό οι πυρήνες απομακρύνονται μεταξύ τους, το μόριο ιονίζεται πολλαπλά και διασπάται με τα παραγόμενα ιοντικά θραύσματα να εκπέμπονται σε συγκεκριμένες κατευθύνσεις. Οι Wu et al. [41] μελέτησαν τη διάσπαση του πολλαπλά φορτισμένου γονικού ιόντος:



και παρατήρησαν ότι τα κανάλια (1,0) και (1,1) αποδίδουν C⁺ το οποίο εκπέμπεται πάντα σε κατεύθυνση αντίθετη του πεδίου ανεξαρτήτως της προέλευσης του. Αυτό επιβεβαιώνει την εξάρτηση του επιλεκτικού ιονισμού από τη γεωμετρία του HOMO.



Σχήμα 1.15: Ποιοτική αναπαράσταση του ιονισμού ενός ετεροπυρηνικού διατομικού μορίου (CO) από έναν ασύμμετρο παλμό laser. Στο αριστερό τμήμα του σχήματος παρουσιάζεται ο επιλεκτικός ιονισμός του προσανατολισμένου με το πεδίο μορίου. Στα δεξιά εμφανίζεται η εξέλιξη του φαινομένου προς τη διάσπαση καθώς οι πυρήνες απομακρύνονται μεταξύ τους.

Στην περίπτωση πολυατομικών ετεροπυρηνικών μορίων η χρήση ασύμμετρων πεδίων μπορεί να βοηθήσει στη μελέτη φαινομένων όπως ο ισομερισμός, η μετανάστευση του υδρογόνου πάνω στο μοριακό σκελετό και η επιλεκτική διάσπαση δεσμών ανάλογα με τη φάση του πεδίου. Επίσης, είναι δυνατή η ταυτοποίηση διασπαστικών οδών/καναλιών τα οποία παράγουν όμοια ιοντικά θραύσματα μέσω της αλληλεπίδρασης του πεδίου με τα γονικά μόρια.

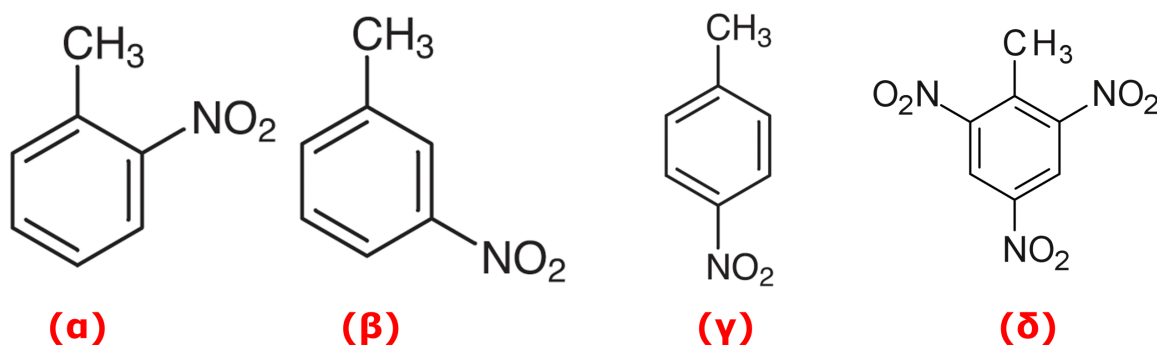
Ένα παράδειγμα επιλεκτικής διάσπασης δεσμών παρατηρήθηκε πειραματικά από τους Endo et al.[42] Για το σκοπό των πειραμάτων τους χρησιμοποίησαν ασύμμετρα

$\omega/2\omega$ πεδία υψηλής έντασης ($1 - 2 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2$) μελετώντας τη διάσπαση του CO_2^{2+} . Παρατήρησαν ότι η εν λόγω διάσπαση συμβαίνει κατά προτίμηση σε έναν από τους δύο ισοδύναμους δεσμούς C – O του ιόντος. Αυτό συνέβη χάρη στην παραμόρφωση των δυναμικών επιφανειών από τη μορφή του πεδίου πριν το δεύτερο ιονισμό, ο οποίος συμβαίνει αφού επανασκεδαστεί το πρώτο ηλεκτρόνιο με το γονικό ιόν. Μειώνοντας την ένταση κάτω από μία κρίσιμη τιμή παρατήρησαν μία μετατόπιση του μέγιστου σήματος για $\phi \neq 0$ ή π . Το αποτέλεσμα αυτό το απέδωσαν στη διέγερση του ιόντος από το επανασκεδαζόμενο ηλεκτρόνιο πριν συμβεί ο δεύτερος ιονισμός.

Η αλληλεπίδραση ασύμμετρων πεδίων με μεγαλύτερα μόρια όπως οι οργανικές ενώσεις μπορεί να βοηθήσει στη μελέτη αλλαγών στη δομή. Μία τέτοια διαδικασία είναι η μετανάστευση του υδρογόνου στο μοριακό σκελετό σύμφωνα με την οποία ένα πρωτόνιο αποκόπτεται από ένα τμήμα του μορίου και επανενώνεται με ένα άλλο. Έτσι αλλάζει η κατανομή των ατόμων και κατ' επέκταση του φορτίου στο χώρο. Οι Kotsina et al. [43] μελέτησαν διαδικασίες μετανάστευσης του υδρογόνου στο μόριο της δευτεριωμένης μεθανόλης (CH_3OD) διακρίνοντας την πιο πιθανή θέση του μοριακού σκελετού από την οποία έγινε η μετανάστευση.

1.7 3-νιτροτολουόλιο

Η μοριακή ένωση η οποία αποτελεί το επίκεντρο της μελέτης στην παρούσα εργασία είναι το 3-νιτροτολουόλιο (3-Nitrotoluene/m-Nitrotoluene/3-NT). Ανήκει στην οικογένεια των νίτρο-αρωματικών ενώσεων και συγκεκριμένα σε αυτήν των νιτροτολουολίων (σχήμα 1.16) δηλαδή ενός μορίου τολουολίου με μία ή και περισσότερες νιτρικές ομάδες ($-\text{NO}_2$) προσκολλημένες πάνω του. Το τολουόλιο (C_7H_8) είναι ένα από τα πιο απλά υποκατεστημένα αρωματικά μόρια στη φύση και συνίσταται από ένα βενζολικό δακτύλιο και μία μέθυλο-ομάδα ($-\text{CH}_3$) η οποία αντικαθιστά ένα άτομο υδρογόνου του δακτυλίου [5]. Στην περίπτωση του 3-νιτροτολουολίου ($\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$) η νιτρική ομάδα βρίσκεται στον τρίτο άνθρακα του βενζολικού δακτυλίου, ξεκινώντας την αρίθμηση από τον άνθρακα που ενώνεται με τη μέθυλο-ομάδα (σχήμα 1.16 (β)). Το δυναμικό ιονισμού (ionization potential) του μορίου είναι 9.45 eV [44].



Σχήμα 1.16: (α) 2-νιτροτολουόλιο (2-Nitrotoluene/o-Nitrotoluene/2NT), (β) 3-νιτροτολουόλιο (3-Nitrotoluene/m-Nitrotoluene/3NT), (γ) 4-νιτροτολουόλιο (4-Nitrotoluene/p-Nitrotoluene/4NT), (δ) 2,4,6-Τρινιτροτολουόλιο (2,4,6-trinitrotoluene/TNT).

Η σημασία και ο αντίκτυπος των νίτρο-αρωματικών μοριακών ενώσεων στη χημεία, στη βιολογία και στις επιστήμες περιβάλλοντος έχει προκαλέσει το ενδιαφέρον

πολλών ερευνητών τις τελευταίες δεκαετίες. Τα νιτροτολουόλια έχουν αρκετά χαρακτηριστικά που τα καθιστούν ιδιαίτερα χρήσιμα σε πολλές εφαρμογές. Αρχικά, είναι αρκετά δραστικά και ενεργειακά μόρια λόγω της παρουσίας της νιτρικής ομάδας. Τα ισομερή 2-NT, 3-NT και 4-NT χρησιμοποιούνται συνήθως ως μοντέλα για το μόριο 2,4,6-τρινιτροτολουόλιο (σχήμα 1.16 (δ)) το οποίο είναι ευρέως γνωστό με το όνομα TNT. Η μελέτη των μοριακών ενώσεων αυτών βοηθά στην κατανόηση των εκρηκτικών ιδιοτήτων του TNT οι οποίες προέρχονται από τη διάσπαση του δεσμού του αζώτου της νιτρικής ομάδας με τον άνθρακα του βενζολίου [45]. Εξαιτίας της σχέσης τους με διαδικασίες καύσης και του πιθανού ρόλου τους στη χημεία της ατμόσφαιρας, τα διασπαστικά κανάλια τους έχουν αποτελέσει αντικείμενο εντατικών ερευνών χρησιμοποιώντας πληθώρα τεχνικών [46]. Επιπλέον, τα μόρια αυτά ενδέχεται να συναντώνται σε οργανικά αερολύματα που προέρχονται από εξατμίσεις οχημάτων και βιομηχανικές εκπομπές στην πόλη και θεωρούνται τροφοδότες του λεγόμενου "καφέ άνθρακα", ριζών OH και NO [47], [48]. Λόγω της δυνατότητάς τους να βιοσυσσωρεύονται, αυτές οι ενώσεις μπορούν να δημιουργήσουν κινδύνους για τα οικοσυστήματα και την ανθρώπινη υγεία.

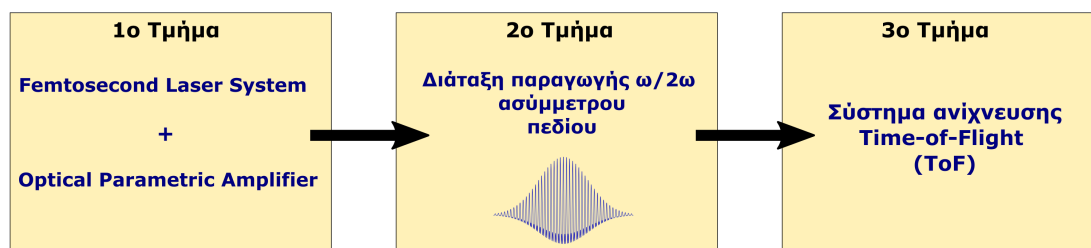
Όσον αφορά τη μοριακή συμμετρία, ξεκινώντας από το μόριο του βενζολίου παρατηρείται υψηλή συμμετρία καθώς ανήκει στην ομάδα D_{6h} ³. Η προσθήκη υποκαταστατών μπορεί να επηρεάσει τη συμμετρία του μορίου. Πράγματι, θεωρώντας τους πολυατομικούς υποκατάστατες (όπως το μεθύλιο) σημειακούς, παρατηρείται υποβάθμιση της συμμετρίας για το μόριο του τολουολίου, το οποίο ανήκει στην ομάδα C_{2v} . Το μόριο αυτό διαθέτει έναν κύριο άξονα δεύτερης τάξης ο οποίος θεωρείται ότι περνάει από το μεθύλιο και τον αντιδιαμετρικά αντίθετό του άνθρακα. Η προσθήκη ενός ακόμα υποκατάστατη και πιο συγκεκριμένα της νιτρικής ομάδας (NO_2) ενδέχεται να υποβαθμίσει περαιτέρω τη συμμετρία του μορίου ανάλογα με τη θέση της στο δακτύλιο. Για παράδειγμα, στο 4-νιτροτολουόλιο (σχήμα 1.16) η ομάδα συμμετρίας είναι ίδια με αυτή του τολουολίου με τον κύριο άξονα να περνάει και από τη νιτρική ομάδα. Αντίθετα, στην περίπτωση του 3-νιτροτολουολίου, το οποίο είναι και το μόριο που μελετάται, εμφανίζεται χαμηλή συμμετρία και ανήκει στη σημειακή ομάδα C_s .

³Τα μόρια που ανήκουν στη σημειακή ομάδα D_{6h} διαθέτουν έναν κύριο άξονα τάξης $n = 6$, 6 άξονες δεύτερης τάξης οι οποίοι είναι κάθετοι στον κύριο και ένα οριζόντιο κατοπτρικό επίπεδο κάθετο στον κύριο μοριακό άξονα [49].

Κεφάλαιο 2

Πειραματική διάταξη

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται αναλυτική περιγραφή της πειραματικής διάταξης που χρησιμοποιείται για τη σύνθεση και τον έλεγχο ασύμμετρων πεδίων δύο χρωμάτων ($\omega/2\omega$). Επιπρόσθετα αναλύεται το σύστημα ανίχνευσης και καταγραφής πειραματικών δεδομένων. Τα τρία κύρια τμήματα της διάταξης απεικονίζονται στο διάγραμμα του σχήματος 2.1.



Σχήμα 2.1: Διαγραμματική αναπαράσταση της πειραματικής διάταξης για την υλοποίηση πειραμάτων αλληλεπίδρασης μορίων με ασύμμετρα $\omega/2\omega$ fs πεδία laser.

Το πρώτο τμήμα της διάταξης αποτελείται από ένα fs σύστημα laser χρονικής διάρκειας ~ 30 fs, κεντρικού μήκους κύματος $\lambda = 800$ nm καθώς επίσης και από έναν οπτικά παραμετρικό ενισχυτή (Optical Parametric Amplifier, OPA) ο οποίος παρέχει δυνατότητα παραγωγής fs παλμών στη φασματική περιοχή 190-2600 nm. Τα συστήματα αυτά είναι εγκατεστημένα στο Κέντρο Εφαρμογών Laser του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Το δεύτερο τμήμα συνίσταται από κατάλληλη διάταξη οπτικών για τη σύνθεση και τον έλεγχο ασύμμετρων $\omega/2\omega$ πεδίων laser. Τέλος, το τρίτο τμήμα αποτελείται από ένα σύστημα ανίχνευσης και ειδικότερα ένα φασματόμετρο μάζας χρόνου πτήσης (Time-of-Flight Mass Spectrometer, ToF MS). Στις παραγράφους που ακολουθούν θα αναλυθούν τα επιμέρους τμήματα της πειραματικής διάταξης.

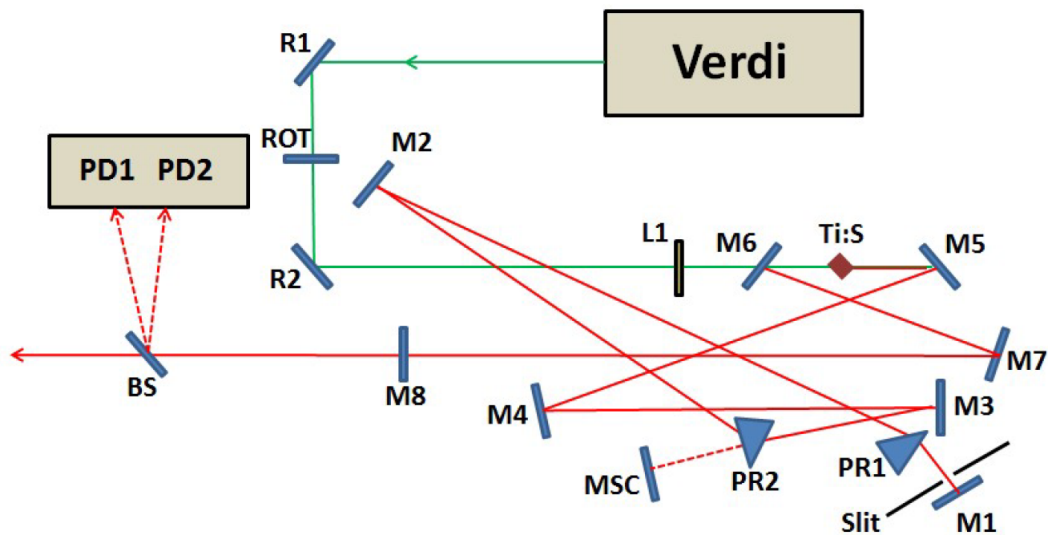
2.1 Διάταξη παλμικού συστήματος laser χρονικής διάρκειας 30 fs

Το σύστημα laser που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία είναι ένα Ti:Sapphire fs laser της εταιρείας Coherent που αποτελείται από δύο τμήματα: τον Ταλαντωτή (Oscillator, Coherent Micra) και τον Ενισχυτή (Amplifier, Coherent Legend Elite Duo USX). Στις παρακάτω παραγράφους παρατίθεται μία σύντομη ανάλυση των χαρακτηριστικών που απαρτίζουν κάθε τμήμα. Μια πιο αναλυτική επεξήγηση παρατίθεται στη διδακτορική διατριβή του Ε. Κεχάογλου [3].

2.1.1 Ταλαντωτής

Βασική προϋπόθεση για τη δημιουργία παλμών μικρής χρονικής διάρκειας είναι η ύπαρξη μίας μπάντας συχνοτήτων με μεγάλο εύρος, ενώ απαραίτητη είναι και η εγκλεί-

δωση της φάσης των επιμέρους συχνοτήτων [50]. Ο ταλαντωτής διαθέτει ως ενεργό μέσο έναν κρύσταλλο ζαφειριού με προσμίξεις τιτανίου (Ti:Sapphire crystal). Η διάταξη του ταλαντωτή (σχήμα 2.2) αποτελείται επίσης από ένα laser στερεάς κατάστασης με ενεργό υλικό έναν κρύσταλλο YVO_4 με προσμίξεις Νεοδυμίου (ND : YVO_4 , Coherent Verdi). Ο κρύσταλλος YVO_4 παράγει ακτινοβολία στα 1064 nm της οποίας ένα μέρος μετατρέπεται σε ακτινοβολία 532 nm με τη βοήθεια ενός κρυστάλλου διπλασιασμού συχνότητας LBO (Lithium Borate, LiB_3O_5). Έπειτα, η δέσμη των 532 nm επιτυγχάνει αντιστροφή πληθυσμού στον κρύσταλλο Ti:Sapphire (απορροφά έντονα σε αυτό το μήκος κύματος) ο οποίος αντλείται και παράγει μέσω εξαναγκασμένης εκπομπής δέσμη στα 800 nm. Στο οπτικό αντηχείο του ταλαντωτή επιτυγχάνεται η ενίσχυση των συχνοτήτων με μήκος κύματος ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους της κοιλότητας (το οποίο ορίζεται από τα τελικά κάτοπτρα M1-M8). Τα φωτόνια των οποίων οι συχνότητες ικανοποιούν αυτό το κριτήριο ονομάζονται διαμήκεις ρυθμοί (longitudinal modes) και έχουν τυχαίες φάσεις μεταξύ τους (Continuous Wave-CW). Με τη διαδικασία παθητικής εγκλείδωσης ρυθμών (passive mode-locking) αποκτούν κοινή φάση και δημιουργούνται οι υπερβραχείς παλμοί laser. Τα οπτικά στοιχεία που συνιστούν την κοιλότητα εισάγουν διασπορά ομαδικής τα-



Σχήμα 2.2: Σχηματική αναπαράσταση του ταλαντωτή. R1-2 επίπεδα κάτοπτρα υψηλής ανακλαστικότητας στα 532 nm, ROT γραμμικός πολωτής δέσμης, L1 συγκεντρωτικός φακός. M1-4, M7 και M8 επίπεδα κάτοπτρα υψηλής ανακλαστικότητας στα 800 nm, M5-6 σφαιρικά κάτοπτρα υψηλής ανακλαστικότητας στα 800 nm, PR1-2 πρίσματα (σε συνδυασμό με το slit επιλέγουν το φάσμα του παλμού), BS διαχωριστής δέσμης. PD1-2 φωτοδίοδοι [6].

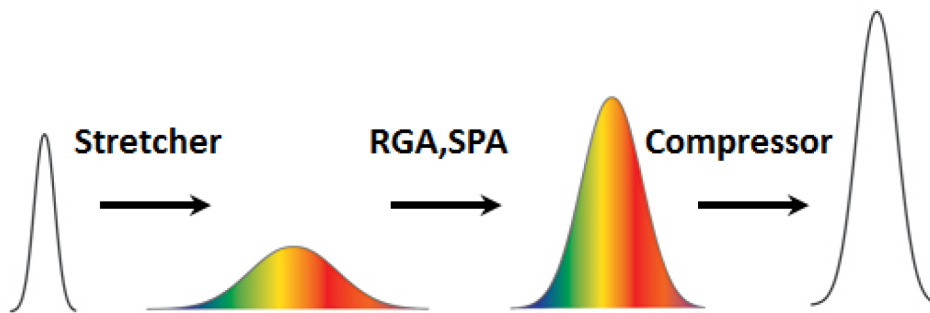
χύτητας (Group Velocity Dispersion, GVD) εξαιτίας του φαινομένου του διασκεδασμού. Επιπρόσθετα, η αυτοεστίαση της δέσμης λόγω οπτικού φαινομένου Kerr συμβάλλει στην αυτοδιαμόρφωση φάσης (Self-phase modulation, SPM). Συνέπεια των ανωτέρω είναι η διαπλάτυνση του παλμού καθώς οι χαμηλότερες συχνότητες ταξιδεύουν με μεγαλύτερη ταχύτητα από τις υψηλότερες (positive chirp). Για την εξάλειψη αυτού του φαινομένου χρησιμοποιείται μία διάταξη δύο πρισμάτων (PR1, PR2) η οποία εισάγει αρνητικό chirp επιλέγοντας κατάλληλα το ενεργό πάχος των πρισμάτων από το οποίο θα διέρχεται η δέσμη.

Το φασματικό εύρος του παλμού (FWHM) που παράγεται είναι μεγαλύτερο των 100 nm με κεντρικό μήκος κύματος τα 780 nm και χρονική διάρκεια μικρότερη των 15 fs. Η

ισχύς του εξερχόμενου παλμού είναι περίπου 400-450 mW με συχνότητα επανάληψης (repetition rate) 80 MHz. Η ενέργεια ανά παλμό είναι της τάξης των μερικών nJ και η πόλωση της δέσμης είναι κάθετη στο επίπεδο πρόσπτωσης (τύπου S). Τέλος μετά την έξοδο η δέσμη διευρύνεται σε διάμετρο και οδηγείται στον ενισχυτή.

2.1.2 Ενισχυτής

Ο ενισχυτής αποτελείται από τρεις επιμέρους οπτικές διατάξεις: το διαπλατυντή (Stretcher), τον ενισχυτή δύο σταδίων (Amplifier) και το συμπιεστή (Compressor). Παρά το γεγονός ότι οι παλμοί που εξέρχονται από τον ταλαντωτή έχουν μικρή χρονική διάρκεια, η ενέργεια τους δεν είναι η επιθυμητή. Για αυτόν το λόγο μέσω του ενισχυτή γίνεται χρήση της τεχνικής "Chirped pulse amplification" (σχήμα 2.3) την οποία εισήγαγαν οι Donna Strickland και Gerard Mourou το 1985 [51]. Σύμφωνα με αυτή τη διαδικασία ο αρχικός παλμός διευρύνεται χρονικά στο διαπλατυντή αποφεύγοντας έτσι την καταστροφή των οπτικών εξαρτημάτων, ενισχύεται και τελικά συμπιέζεται χρονικά.



Σχήμα 2.3: Ποιοτική αναπαράσταση της τεχνικής Chirped Pulse Amplification [6].

Ο διαπλατυντής (Stretcher) εισάγει, με τη βοήθεια φράγματος περίθλασης και κατάλληλης διάταξης οπτικών στοιχείων, χρονική καθυστέρηση εξαρτώμενη από το μήκος κύματος. Επομένως τα μικρότερα μήκη κύματος που συγκροτούν τον παλμό καθυστερούν σε σχέση με τα μεγαλύτερα (positive chirp) με αποτέλεσμα τη χρονική διαπλάτυνση έως και 10^4 φορές.

Στη συνέχεια η δέσμη θα περάσει από δύο στάδια ενίσχυσης. Στο πρώτο στάδιο (Regenerative Amplifier, RGA) ενισχύεται μετά από αλληπάλληλα περάσματα (έως και 15) από έναν κρύσταλλο Ti: Sapphire ο οποίος αντλείται από ένα laser στερεάς κατάστασης (Coherent Evolution HE) με κεντρικό μήκος κύματος τα 527 nm, χρονική διάρκεια παλμού περίπου 150 ns και ισχύ άνω των 45 W. Για την αποτελεσματική ενίσχυση στο στάδιο αυτό απαιτείται κατάλληλος συγχρονισμός των παλμών του laser άντλησης και της δέσμης του ταλαντωτή ο οποίος επιτυγχάνεται με τη βοήθεια μονάδας συγχρονισμού υψηλής ακρίβειας (Synchronization and Delay Generator, SDG). Στη συνέχεια, η δέσμη θα διέλθει από το δεύτερο στάδιο ενίσχυσης όπου θα περάσει μόνο μία φορά από ένα δεύτερο κρύσταλλο Ti: Sapphire (Single Pass Amplifier, SPA). Τέλος, η ενέργεια του ενισχυμένου παλμού θα φτάνει περίπου τα 7 mJ πριν περάσει στο συμπιεστή.

Φτάνοντας στο συμπιεστή (Compressor) ο παλμός συμπιέζεται χρονικά με τη βοήθεια κατάλληλης διάταξης δύο φραγμάτων περίθλασης (εισάγεται αρνητικό chirp). Ως αποτέλεσμα, σύμφωνα με τις προδιαγραφές του κατασκευαστή, ο παλμός έχει χρονική διάρκεια περίπου 20 fs, bandwidth 60 nm, κεντρικό μήκος κύματος 800 nm και ενέργεια περίπου 5 mJ/παλμό.

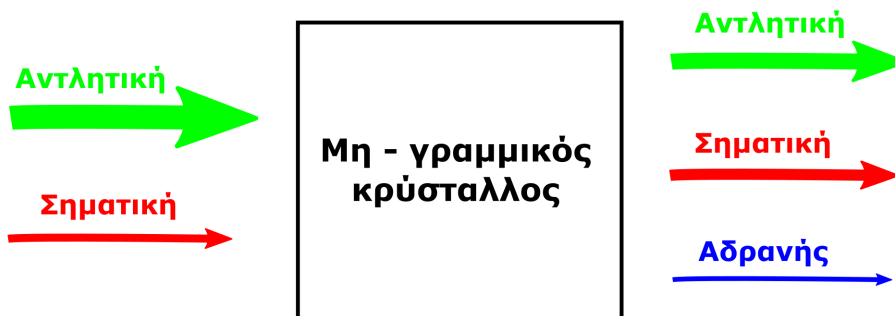
Αμέσως μετά την έξοδο της από το συμπιεστή, η δέσμη περνάει από ένα σύστημα χωρικής σταθεροποίησης (Beam-point Stabilizer). Αυτό αποτελείται από δύο κάμερες CCD και δύο ηλεκτρονικά ελεγχόμενες βάσεις οπτικών με σκοπό τη χωρική σταθεροποίηση της δέσμης από τις διαταράξεις εξαιτίας των θερμικών μεταβολών που συμβαίνουν κατά τη διάρκεια της ημέρας.

2.1.3 Οπτικά παραμετρικός ενισχυτής

Έχοντας τα απαραίτητα γεωμετρικά χαρακτηριστικά και ενέργεια περίπου 3 mJ/παλμό, ένα μέρος της δέσμης που παράχθηκε από το παλμικό σύστημα laser εισέρχεται στον οπτικά παραμετρικό ενισχυτή (Optical Parametric Amplifier, OPA). Η διάταξη του OPA αξιοποιεί το φαινόμενο της παραμετρικής ενίσχυσης (parametric amplification) για τη διαδικασία της υπό-μετατροπής (down-conversion) με σκοπό την παραγωγή δέσμης laser στο κοντινό υπέρυθρο. Η διαδικασία αυτή είναι μη-γραμμική, δεύτερης τάξης και προϋποθέτει την παρουσία μίας ισχυρής αντλητικής (pump) δέσμης συχνότητας ω_p για την ενίσχυση μίας πιο ασθενής σηματικής (signal) δέσμης με συχνότητα ω_s . Η εν λόγω ενίσχυση συμβαίνει σε έναν μη-γραμμικό κρύσταλλο ο οποίος είναι υπεύθυνος για την παραγωγή μίας επιπλέον δέσμης η οποία ονομάζεται αδρανής (idler, ω_i). Η εξίσωση η οποία αντιστοιχεί στη διαδικασία αυτή είναι:

$$\omega_p = \omega_s + \omega_i \quad (2.1)$$

Η σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας παρουσιάζεται στο σχήμα 2.4.



Σχήμα 2.4: Ποιοτική αναπαράσταση του φαινομένου της παραμετρικής ενίσχυσης (Parametric Amplification). Η αντλητική δέσμη (pump) ενισχύει τη σηματική (signal) παρουσία μη-γραμμικού κρυστάλλου. Ταυτόχρονα παράγεται και η αδρανής (idler) δέσμη.

Πιο αναλυτικά, η παραμετρική ενίσχυση στον OPA συμβαίνει σε δύο στάδια, την προενίσχυση και την τελική ενίσχυση. Στο στάδιο της προενίσχυσης, ένα τμήμα της δέσμης των 800 nm (αντλητική) προσπίπτει σε έναν κρύσταλλο Ti:Sapphire (White Light Continuum generation crystal) παράγοντας ακτινοβολία μεγάλου φασματικού εύρους (ορατό έως κοντινό υπέρυθρο) η οποία αξιοποιείται ως σηματική. Στη συνέχεια, το συνεχές περνάει από έναν κρύσταλλο διασποράς ο οποίος διαχωρίζει χρονικά τη δέσμη ανάλογα με το μήκος κύματος. Επιλέγοντας κατάλληλα το κομμάτι της σηματικής δέσμης (συνεχές) με το οποίο θα επικαλύπτεται χρονικά η αντλητική (800 nm) επιτυγχάνεται η ενίσχυση του αντίστοιχου μήκους κύματος της σηματικής. Αυτό συμβαίνει σε έναν μη-γραμμικό κρύσταλλο με κατάλληλη διάταξη ώστε να ικανοποιούνται οι συνθήκες phase-matching για το συγκεκριμένο μήκος κύματος που ενισχύεται. Οι δέσμες

έχουν κατάλληλη γωνία πρόσπτωσης στον κρύσταλλο έτσι ώστε μετά την παραμετρική ενίσχυση να αποκόπτεται η αδρανής και η αντλητική. Η ενέργεια ανά παλμό στο τέλος αυτού του σταδίου είναι περίπου 1-3 μJ .

Στο στάδιο της τελικής ενίσχυσης, η σηματική δέσμη επικαλύπτεται χωρικά και χρονικά με το δεύτερο τμήμα της αντλητικής (800 nm). Οι δύο δέσμες προσπίπτουν κατάλληλα σε έναν δεύτερο μη-γραμμικό κρύσταλλο όπου ενισχύεται το επιλεγμένο μήκος κύματος. Οι απαραίτητες παράμετροι για την επιλογή του μήκους κύματος καθώς επίσης και τη χρονική επικάλυψη των δεσμών ρυθμίζονται ηλεκτρονικά.

Τελικά, οι δέσμες που προκύπτουν από την τελική ενίσχυση και αξιοποιούνται για τα πειράματα είναι:

- **Η σηματική (signal):** Καλύπτει τη φασματική περιοχή 1150-1570 nm, έχει ενέργεια ανά παλμό $\sim 170 - 350 \mu\text{J}$ (εξαρτάται από το μήκος κύματος, εμφανίζει μέγιστο περίπου στα 1300 nm) και χρονική διάρκεια παλμού 30-60 fs (ελάχιστο στα 1150 nm). Η διεύθυνση της πόλωσης της δέσμης είναι κάθετη στην οπτική τράπεζα.
- **Η αδρανής (idler):** Καλύπτει τη φασματική περιοχή 1700-2600 nm, έχει ενέργεια ανά παλμό $\sim 120 - 210 \mu\text{J}$ (εμφανίζει μέγιστο περίπου στα 2080 nm) και χρονική διάρκεια παλμού 70-100 fs (ελάχιστο στα 1700 nm). Η διεύθυνση της πόλωσης της δέσμης είναι παράλληλη στην οπτική τράπεζα.

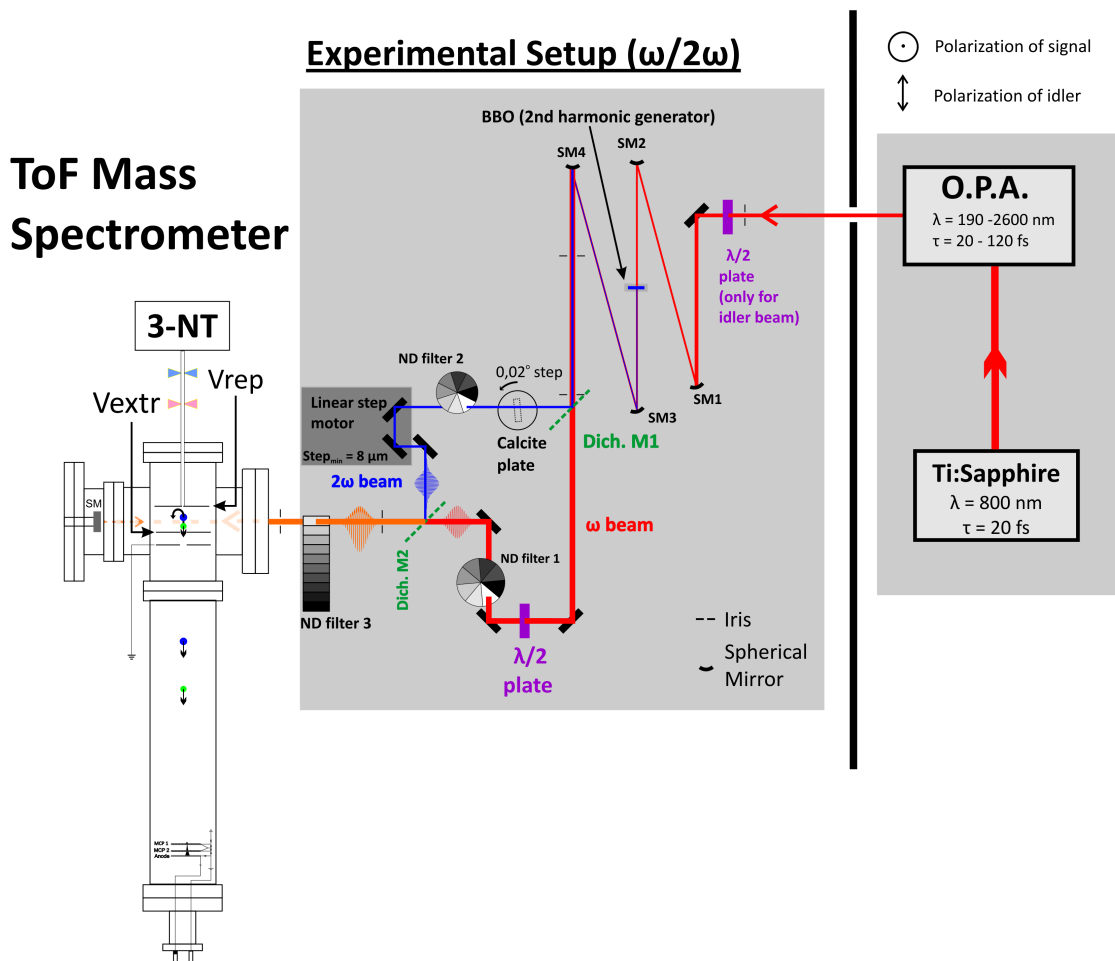
2.2 Πειραματική διάταξη παραγωγής και ελέγχου ασύμμετρων $\omega/2\omega$ fs πεδίων

Η πειραματική διάταξη για την παραγωγή και τον έλεγχο ασύμμετρων $\omega/2\omega$ πεδίων παρουσιάζεται στο σχήμα 2.5 [3].

Με τη χρήση των απαραίτητων οπτικών στοιχείων η δέσμη οδηγείται από το χώρο του OPA και του παλμικού συστήματος laser¹ στο χώρο της εν λόγω διάταξης. Στην περίπτωση που αξιοποιείται η αδρανής δέσμη τοποθετείται στην αρχή της διάταξης ένα πλακίδιο καθυστέρησης φάσης $\lambda/2$. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα στροφή 90 μοιρών στην πόλωση της δέσμης laser. Στη συνέχεια γίνεται χρήση δύο τηλεσκοπίων το καθένα από τα οποία αποτελείται από δύο σφαιρικά κάτοπτρα. Το πρώτο τηλεσκόπιο (SM1 και SM2) είναι υπεύθυνο για την παραλληλοποίηση της δέσμης εξαλείφοντας τη διασπορά (divergence) στη διάμετρο που απέκτησε στον OPA. Ωστόσο η ενεργή διάμετρος της δέσμης είναι αρκετά μικρή με αποτέλεσμα να συγκεντρώνεται υψηλή ένταση η οποία ενδέχεται να καταστρέψει τα οπτικά στοιχεία που διαπερνά. Το δεύτερο τηλεσκόπιο (SM3 και SM4) αυξάνει τη διάμετρο της δέσμης έτσι ώστε να περιοριστεί σημαντικά ο κίνδυνος φθοράς. Επιπλέον, είναι δυνατή η εστίαση σε μικρότερη διάμετρο μέσα στο φασματόμετρο μάζας με αποτέλεσμα την αύξηση της μέγιστης έντασης πεδίου. Ένα ερώτημα που γεννάται είναι: γιατί γίνεται χρήση σφαιρικών κατόπτρων έναντι φακών. Ένας λόγος είναι ότι τα σφαιρικά κάτοπτρα εστιάζουν τη δέσμη στο ίδιο σημείο ανεξάρτητα από το μήκος κύματος. Επιπλέον, η δέσμη δεν διαπερνά κάποιο υλικό (φακοί) αλλά ανακλάται εξαλείφοντας έτσι τη διασπορά ομαδικής ταχύτητας.

Μεταξύ των δύο τηλεσκοπίων (SM2 και SM3) παρεμβάλλεται ένας μη-γραμμικός κρύσταλλος γένεσης δεύτερης αρμονικής συχνότητας 2ω , BBO ($\beta(\text{Ba}(\text{BO}_2)_2)$). Ο λόγος τοποθέτησης του στη συγκεκριμένη θέση είναι η μικρή διάμετρος και κατά συνέπεια η

¹Ο χώρος αυτός είναι κατάλληλα διαμορφωμένος ώστε να υπάρχουν συνθήκες ελεγχόμενης θερμοκρασίας και υγρασίας.



Σχήμα 2.5: Πειραματική διάταξη για τη σύνθεση και τον έλεγχο ασύμμετρων $\omega/2\omega$ πεδίων. Το πρώτο τηλεσκόπιο (SM1 & SM2) παραλληλοποιεί και το δεύτερο (SM3 & SM4) μεγεθύνει τη δέσμη. Ενδιάμεσα τοποθετημένος βρίσκεται ο κρύσταλλος BBO ο οποίος παράγει τη δεύτερη αρμονική της δέσμης. Η ω και η 2ω διαχωρίζονται στον Dich. M1 και επανασυνδέονται στον Dich. M2. Το $\lambda/2$ πλακίδιο που παρεμβάλλεται στην πορεία της βασικής δέσμης είναι υπεύθυνο για τη στροφή της πόλωσης της ώστε να είναι ίδια με τη 2ω . Τα ND filter 1 & 2 ρυθμίζουν ξεχωριστά την ένταση της κάθε συνιστώσας ενώ το ND filter 3 και των δύο ταυτοχρόνως. Ο γραμμικός μεταφορέας είναι υπεύθυνος για τη χρονική αλληλεπικάλυψη των δεσμών ενώ το πλακίδιο calcite εισάγει μια μικρή διαφορά φάσης. Το ασύμμετρο πεδίο εισέρχεται στο σύστημα του φασματομέτρου μάζας-χρόνου πτήσης μέσω ενός παραθύρου χαλαζία και εστιάζεται μεταξύ των οπτικών ιόντων. Έπειτα, ιονίζει το υπό μελέτη δείγμα με τα ιοντικά θραύσματα να επιταχύνονται προς τον ανιχνευτή. [3]

μεγαλύτερη ένταση της δέσμης η οποία επάγει αποδοτικότερα μη γραμμικά φαινόμενα όπως η παραγωγή της δεύτερης αρμονικής. Για τη σηματική δέσμη αξιοποιείται ένας κρύσταλλος πάχους $300 \mu\text{m}$ (αποδοτικότητα $\sim 30\%$ στα 1300 nm) ενώ για την αδρανή $600 \mu\text{m}^2$ (αποδοτικότητα $\sim 25\%$ στα 1800 nm).

²Χρησιμοποιείται παχύτερος κρύσταλλος για καλύτερη αποδοτικότητα διότι η αδρανής δέσμη έχει μικρότερη ισχύ από τη σηματική.

Μετά τον BBO οι δύο δέσμες διαδίδονται συγγραμμικά περνώντας από το δεύτερο τηλεσκόπιο και φτάνοντας στο διχρωμικό διαχωριστή δέσμης (Dich. M1). Η βασική δέσμη διαπερνά το οπτικό ενώ η δεύτερη αρμονική ανακλάται. Έτσι είναι δυνατός ο έλεγχος της πόλωσης και της έντασης της εκάστοτε δέσμης ξεχωριστά. Για τη σηματική δέσμη (και τη δεύτερη αρμονική της) χρησιμοποιούνται διαχωριστές οι οποίοι ανακλούν τη φασματική περιοχή με μήκη κύματος $\lambda < 950$ nm ενώ είναι διάφανοι σε μεγαλύτερα λ . Αντίστοιχα, το μήκος κύματος ίσης ανάκλασης/διάθλασης των διαχωριστών της αδρανούς δέσμης (και της 2ω) είναι στα 1180 nm. Οι δύο δέσμες επανενώνονται από έναν δεύτερο διχρωμικό διαχωριστή (Dich. M2) αφού διανύσει διαφορετική πορεία η κάθε μία.

Όσον αφορά τη πορεία της 2ω , αρχικά διέρχεται από ένα πλακίδιο ασβεστίτη (Calcite, CaCO_3) τοποθετημένο πάνω σε περιστροφική βάση (με ακρίβεια ανάγνωσης: 0.00001°) η οποία ελέγχεται ηλεκτρονικά μέσω ενός λογισμικού LabVIEW. Ο σκοπός του Calcite είναι να εισάγει μία διαφορά φάσης μεταξύ της ω και της 2ω δέσμης. Για παράδειγμα, μία μικρή γωνία περιστροφής λιγότερο από 1° (με βήμα μεγαλύτερο από 0.01°) αντιστοιχεί σε χρονική καθυστέρηση περίπου $2 \cdot 10^{-16}$ s η οποία αντικατοπτρίζεται ως αλλαγή της φάσης 20° με 30° (για παλμούς στη φασματική περιοχή του OPA). Αφού διαπεράσει τον κρύσταλλο ασβεστίτη η δέσμη διέρχεται από ένα φίλτρο ουδέτερης πυκνότητας (ND filter 2) το οποίο δίνει τη δυνατότητα ελέγχου της έντασης της δεύτερης αρμονικής ξεχωριστά από τη βασική δέσμη. Κατά συνέπεια, ρυθμίζεται η πειραματική παράμετρος γ δηλαδή η σχετική ένταση των δύο δεσμών. Πριν επανενωθεί με τη βασική, η δεύτερη αρμονική ανακλάται από ένα σύστημα κατόπτρων τα οποία βρίσκονται πάνω σε γραμμικό μεταφορέα. Η διάταξη αυτή αντιστοιχεί στον κινούμενο βραχίονα ενός συμβολομέτρου τύπου Mach-Zehnder και αποσκοπεί στη χρονική αλληλεπικάλυψη των δύο παλμών ω και 2ω (βλ. Παράρτημα A'). Τέλος, ανακλάται από το δεύτερο διχρωμικό διαχωριστή (Dich. M2) και κατευθύνεται μαζί με τη βασική προς το φασματόμετρο μάζας-χρόνου πτήσης.

Παράλληλα, η βασική δέσμη διέρχεται από τον Dich. M1 ανακλάται από ένα σύστημα κατόπτρων και επανενώνεται με τη δεύτερη αρμονική της διερχόμενη από τον Dich. M2. Πριν τον δεύτερο διαχωριστή είναι τοποθετημένο στην πορεία της ω ένα πλακίδιο καθυστέρησης φάσης $\lambda/2$ το οποίο περιστρέφει την πόλωση της έτσι ώστε να ταυτίζεται με αυτήν της 2ω . Επιπρόσθετα, υπάρχει και ένα φίλτρο ουδέτερης πυκνότητας (ND filter 1) με το οποίο ρυθμίζεται κατάλληλα η ένταση της. Με τη βοήθεια δύο κατόπτρων από το βραχίονα της βασικής δέσμης επιτυγχάνεται ο έλεγχος της πορείας της προς το φασματόμετρο.

Η σύνθεση του ασύμμετρου $\omega/2\omega$ πεδίου επιτυγχάνεται αμέσως μετά το δεύτερο διαχωριστή. Στη συνέχεια διαπερνά ένα ακόμα φίλτρο ουδέτερης πυκνότητας (ND filter 3) το οποίο ρυθμίζει την ένταση της δέσμης αφήνοντας αναλλοίωτη την παράμετρο γ . Τέλος, ο ασύμμετρος παλμός εισέρχεται στο φασματόμετρο μάζας μέσω ενός παραθύρου χαλαζία (Quartz) και στη συνέχεια εστιάζεται στο χώρο αλληλεπίδρασης με το υπό μελέτη δείγμα με τη βοήθεια σφαιρικού κατόπτρου εστιακής απόστασης 5 cm.

2.3 Σύστημα ανίχνευσης-Φασματόμετρο μάζας- χρόνου πτήσης (Time-of-Flight Mass Spectrometer, ToF MS)

Το σύστημα ανίχνευσης που χρησιμοποιείται στη συγκεκριμένη πειραματική διάταξη είναι ένα φασματόμετρο μάζας-χρόνου πτήσης (Time-of-Flight Mass Spectrometer). Η κατασκευή αποτελείται από δύο κυλινδρικούς θαλάμους κενού κάθετους μεταξύ τους οι οποίοι επικοινωνούν: ο χώρος αλληλεπίδρασης (interaction region) και η "ελεύθερη από πεδία" περιοχή (Field-free region). Ο κάθε θάλαμος αντλείται από ένα σύστημα κε-

νού το οποίο συνίσταται από μία μηχανική (rotary) και μία μοριακή (turbomolecular) αντλία. Το ToF MS λειτουργεί σε συνθήκες υψηλού κενού με πίεση υποβάθρου στους δύο θαλάμους $1.1 - 1.5 \cdot 10^{-7}$ mbar. Ως άξονας του φασματομέτρου θεωρείται αυτός του δεύτερου θαλάμου (έστω άξονας z). Στο σχήμα 2.5 παρουσιάζεται η διάταξη του φασματομέτρου.

Αφού διέλθει από το παράθυρο χαλαζία, η δέσμη εστιάζεται στην περιοχή αλληλεπίδρασης ανάμεσα από δύο κυκλικά ηλεκτρόδια τα οποία λειτουργούν ως οπτικά ιόντων και είναι τοποθετημένα κάθετα στον άξονα του ToF. Το πρώτο ηλεκτρόδιο ονομάζεται απωθητής (repeller), έχει διάμετρο 6 cm και μία οπή (~ 0.5 mm) στο κέντρο του από την οποία εισάγεται το υπό μελέτη δείγμα (μόριο). Το δεύτερο ηλεκτρόδιο διαμέτρου 10 cm ονομάζεται εξαγωγέας (extractor), έχει και αυτό στο κέντρο του μία οπή ~ 1 mm και απέχει από τον απωθητή απόσταση $d_1 = 2.6$ cm. Η δέσμη εστιάζεται περίπου στο μέσο των ηλεκτροδίων όπου ιονίζονται τα μόρια. Στα δύο ηλεκτρόδια εφαρμόζεται τάση με αποτέλεσμα την παραγωγή ομογενούς ηλεκτρικού πεδίου:

$$E_1 = \frac{V_{Rep} - V_{Ext}}{d_1}, V_{Rep} > V_{Ext} \quad (2.2)$$

Αμέσως μετά τον εξαγωγέα υπάρχει και ένα τρίτο κατά σειρά ηλεκτρόδιο (σε απόσταση $d_2 = 1.5$ cm) το οποίο είναι γειωμένο και δημιουργεί ένα δεύτερο ομογενές πεδίο:

$$E_2 = \frac{V_{Ext}}{d_2} \quad (2.3)$$

Τα παραγόμενα ιόντα επιταχύνονται από τα δύο ηλεκτρικά πεδία μεταβαίνοντας στην "ελεύθερη από πεδία" περιοχή. Στη συνέχεια, ταξιδεύουν μέχρι να προσπέσουν στο σύστημα ανίχνευσης το οποίο αποτελείται από δύο μικροκαναλικά πλακίδια (El-Mul Multichannel Plates, MCPs). Το σήμα προενισχύεται, ψηφιοποιείται με τη χρήση κάρτας (Fast-ComTech, P7888, quad 1 GHz Time-of-Flight/Multiscaler) με χρονική διακριτική ικανότητα αποθήκευσης 1 ns και τελικά αποθηκεύεται σε ηλεκτρονικό υπολογιστή.

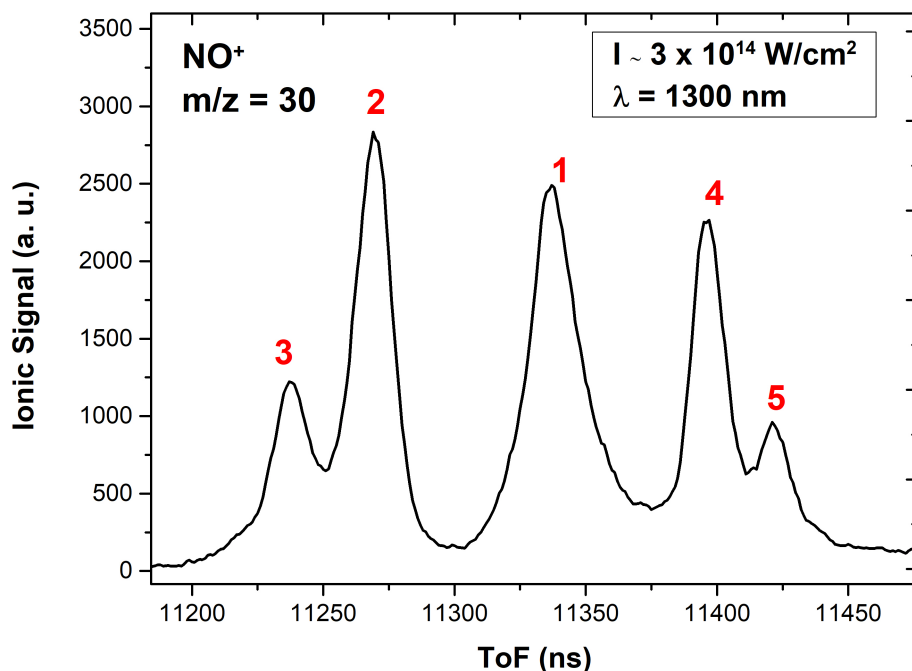
Ο χρόνος πτήσης, δηλαδή ο χρόνος που απαιτείται για τα ιόντα να φτάσουν στον ανιχνευτή δίνεται από τον τύπο:

$$t_{ToF} = \alpha \sqrt{\frac{m}{z}} \quad (2.4)$$

όπου m η μάζα του ιόντος, z η πολλαπλότητα του φορτίου του και α μία σταθερά που εξαρτάται από τη θέση εστίασης της δέσμης, τις εφαρμοζόμενες τάσεις V_{Rep} & V_{Ext} και το μήκος, της "ελεύθερης από πεδία", διαδρομής. Διαφορίζοντας την εξίσωση 2.4 προκύπτει η διακριτική ικανότητα του οργάνου: $\frac{m}{\Delta m} = \frac{t}{2\Delta t_{FWHM}}$. Εάν το σήμα που ανιχνεύεται προέρχεται από ιόν το οποίο δεν είναι θραύσμα από κάποια διάσπαση (για παράδειγμα: τα γονικά ιόντα) τότε αποτυπώνεται στο φάσμα μάζας ως μία μονή κορυφή. Το εύρος της κορυφής εξαρτάται από τη γεωμετρία της διάταξης, τη θερμική κατανομή του δείγματος και τη διάμετρο της εστιασμένης δέσμης.

Όταν τα ανιχνευόμενα ιόντα αποτελούν προϊόντα διάσπασης το φάσμα μάζας ενδέχεται να είναι πιο σύνθετο. Στο σχήμα 2.6 παρουσιάζεται ένα τυπικό φάσμα μάζας του ιοντικού θραύσματος NO^+ ($m/z=30$ A.U.) το οποίο προκύπτει από τον ιονισμό και τη διάσπαση του 3-νιτροτολουολίου κάτω από αλληλεπίδραση με πεδίο έντασης $I \sim 3 \cdot 10^{14}$ W/cm² και κεντρικού μήκους κύματος $\lambda = 1300$ nm. Εκατέρωθεν της κεντρικής κορυφής (κορυφή 1) εμφανίζονται τέσσερις επιπλέον κορυφές (κορυφές 2 έως 5), δύο σε μεγαλύτερους(4,5) και δύο σε μικρότερους χρόνους(2,3). Η κεντρική κορυφή αντιστοιχεί σε ιοντικά θραύσματα με μηδενική αρχική κινητική ενέργεια. Οι κορυφές δεξιά και αριστερά

της κεντρικής αντιστοιχούν σε θραύσματα τα οποία κατά τη διάσπαση του ιονισμένου μορίου αποκτούν μία αρχική κινητική ενέργεια λόγω της ισχυρής άπωσης Coulomb. Παρουσιάζονται πάντα σε ζευγάρια ενώ κάθε ζευγάρι αντιστοιχεί σε συγκεκριμένη αρχική κινητική ενέργεια (πρώτο ζεύγος κορυφών 2 & 4, δεύτερο ζεύγος κορυφών 3 & 5). Με τη βοήθεια της οπής του εξαγωγέα εξασφαλίζεται κυρίως η ανίχνευση ιόντων που εκτοξεύονται παράλληλα στον άξονα z κατά τη διάσπαση. Για να γίνει κατανοητός ο



Σχήμα 2.6: Τυπικό φάσμα μάζας του NO⁺ από τη διάσπαση του ιονισμένου 3-νιτροτολουολίου. Η κεντρική κορυφή (1) αντιστοιχεί σε θραύσματα μηδενικής αρχικής κινητικής ενέργειας. Οι κορυφές 2 και 4 προέρχονται από κοινή διασπαστική οδό και αντίστοιχα η 3 με την 5. Τα θραύσματα που φτάνουν στον ανιχνευτή σε μεγαλύτερους χρόνους αποτελούν την backward συνιστώσα ενώ αυτά σε μικρότερους τη forward.

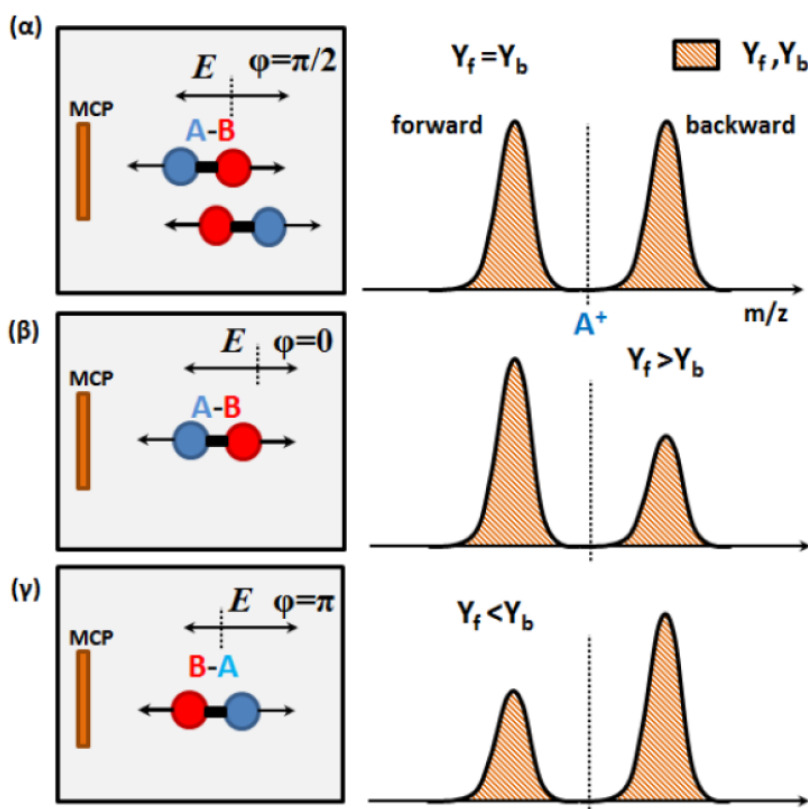
λόγος που υπάρχουν παραπάνω από μία κορυφές στο φάσμα μάζας, θα αναλυθεί η απλή περίπτωση διάσπασης ενός διατομικού μορίου AB (σχήμα 2.7). Έστω ότι το γονικό ιόν AB^{(Q+K)+} είναι ευθυγραμμισμένο με τον άξονα του φασματομέτρου. Κατά τη διάσπαση θα υπάρξουν θραύσματα A^{Q+} τα οποία θα εκτοξευτούν προς τη μεριά του ανιχνευτή ενώ τα B^{K+} προς τη μεριά του απωθητή. Ωστόσο, επειδή το δείγμα βρίσκεται στην αέρια φάση, θα υπάρχει ίσος αριθμός γονικών ιόντων προσανατολισμένα με το άτομο A στη μεριά του απωθητή. Αυτό αποτυπώνεται στο φάσμα μάζας του εκάστοτε θραύσματος (A^{Q+}, B^{K+}) ως δύο κορυφές που αντιστοιχούν σε δύο διαφορετικούς χρόνους πτήσης. Η κορυφή η οποία αντιστοιχεί σε ιόντα που ανιχνεύονται σε μικρότερους χρόνους ονομάζεται forward συνιστώσα ενώ αντίστοιχα σε μεγαλύτερους χρόνους, backward. Στην πρώτη περίπτωση το θραύσμα εκτοξεύεται απευθείας προς τον ανιχνευτή ενώ στη δεύτερη προς τον απωθητή όπου επιβραδύνεται από το ηλεκτρικό πεδίο, σταματάει και αλλάζει κατεύθυνση επιταχυνόμενο πίσω προς τον ανιχνευτή. Τα θραύσματα που αντιστοιχούν στην backward συνιστώσα δεν διέρχονται όλα από την οπή του εξαγωγέα κατά τη διάρκεια της πορείας τους προς τον ανιχνευτή με αποτέλεσμα οι δύο κορυφές να μην

είναι ακριβώς ισούψείς και η backward να υπολείπεται λίγο της forward.

Για τον υπολογισμό της αρχικής κινητικής ενέργειας του θραύσματος αρκεί να εξαχθεί από το φάσμα μάζας η χρονική διαφορά Δt μεταξύ των κορυφών backward και forward που ανήκουν στο ίδιο διασπαστικό κανάλι. Η σχέση για την κινητική ενέργεια με την οποία απελευθερώνεται το εκάστοτε ιοντικό θραύσμα δίνεται από τον τύπο [3]:

$$K[\text{eV}] = 9.65 \cdot 10^{-7} \frac{(\Delta t)^2 [\text{ns}] z^2 (\Delta V)^2 [\text{V}]}{8 (d [\text{cm}])^2 m [\text{amu}]} \quad (2.5)$$

όπου Δt η χρονική διαφορά μεταξύ backward και forward, m η μάζα και z η πολλαπλότητα του φορτίου του θραύσματος, ΔV η διαφορά τάσης απωθητή-εξαγωγέα και d η απόστασή τους.



Σχήμα 2.7: Σχηματική αναπαράσταση αλληλεπίδρασης ενός διατομικού μορίου AB με (α) συμμετρικό και (β,γ) ασύμμετρο πεδίο laser. Στο αριστερό τμήμα του σχήματος παρουσιάζεται ο προσανατολισμός του μορίου πριν τη διάσπαση σε σχέση με τον ανιχνευτή, ενώ στο δεξί μέρος το φάσμα μάζας του θραύσματος A^+ . [6]

Στην περίπτωση που η διάσπαση οδηγεί στην παραγωγή δύο ιοντικών θραυσμάτων, όπως για παράδειγμα στο διασπαστικό κανάλι:



μπορεί να υπολογιστεί η συνολική κινητική ενέργεια που απελευθερώνεται κατά τη διάσπαση (Kinetic Energy Release, KER). Κάνοντας χρήση της αρχής διατήρησης ενέργειας προκύπτει:

$$KER = \frac{K_{A^{n+}}[\text{eV}] \cdot (m_{A^{n+}} + m_{B^{p+}})[\text{amu}]}{m_{B^{p+}}[\text{amu}]} = \frac{K_{B^{p+}}[\text{eV}] \cdot (m_{A^{n+}} + m_{B^{p+}})[\text{amu}]}{m_{A^{n+}}[\text{amu}]} \quad (2.7)$$

Η KER υπολογίζεται η ίδια ανεξάρτητα από το ιοντικό θραύσμα που θα επιλεγθεί ενώ γνωρίζοντας τις αρχικές κινητικές ενέργειες των δύο θραυσμάτων μπορεί να ταυτοποιηθεί το διασπαστικό κανάλι στο οποίο ανήκουν (δηλαδή ότι προέρχονται από το γονικό μόριο $[AB]^{(n+p)+}$).

Στο σχήμα 2.7 (α) παρουσιάζεται το υποτιθέμενο φάσμα μάζας του θραύσματος A^+ που προκύπτει από τη διάσπαση ενός γονικού μορίου AB ύστερα από αλληλεπίδραση με πεδίο laser μίας συχνότητας ω ή ασύμμετρο $\omega/2\omega$ πεδίο με φάση $\phi=\pi/2$. Εξαιτίας του ισοπίθανου προσανατολισμού των μορίων στο χώρο αλληλεπίδρασης οι συνιστώσες backward και forward είναι σχεδόν ισοϋψής (όπως αναφέρθηκε προηγουμένως). Ωστόσο, κάτι τέτοιο δεν ισχύει κατά την αλληλεπίδραση του μορίου με ασύμμετρα $\omega/2\omega$ πεδία με $\phi \neq 0$. Στην περίπτωση αυτή, εξαιτίας του επιλεκτικού ιονισμού των μορίων, ευνοείται ένας συγκεκριμένος προσανατολισμός ανάλογα με τη φάση του πεδίου. Διατηρώντας τη πόλωση παράλληλη στον άξονα του φασματομέτρου, το ασύμμετρο πεδίο αλληλεπίδρα αποτελεσματικότερα με προσανατολισμένα μόρια. Στο παράδειγμα του σχήματος 2.7 (β), για $\phi = 0$ το ασύμμετρο πεδίο έχει κατεύθυνση τέτοια ώστε να ευνοείται ο ιονισμός των μορίων με το άτομο A προς τη μεριά του ανιχνευτή. Συνεπώς, στο φάσμα μάζας του θραύσματος A^+ εμφανίζεται μεγαλύτερη η forward συνιστώσα. Η ακριβώς αντίθετη περίπτωση συμβαίνει στο σχήμα 2.7 (γ) όπου η φάση του πεδίου έχει αλλάξει κατά π . Συνεπώς, οι κορυφές backward και forward εξαρτώνται άμεσα από τη φάση του ασύμμετρου πεδίου.

Η ποσοτικοποίηση του επιλεκτικού ιονισμού αποτυπώνεται στην παράμετρο β η οποία ορίζεται ως:

$$\beta = \frac{Y_{\text{For}} - Y_{\text{Back}}}{Y_{\text{For}} + Y_{\text{Back}}} \quad (2.8)$$

όπου Y_{For} και Y_{Back} το εμβαδόν κάτω από τη καμπύλη της κορυφής forward και backward αντίστοιχα για το κάθε ιοντικό θραύσμα που μελετάται. Πρακτικά απεικονίζει την αντίθεση μεταξύ των δύο κορυφών και αποτελεί συνάρτηση της φάσης ϕ με ημιτονοειδή μορφή όπως και η κατεύθυνση του πεδίου. Επειδή πάντα η κορυφή forward είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη backward αναμένεται μια μικρή μετατόπιση προς τις θετικές τιμές για την παράμετρο β .

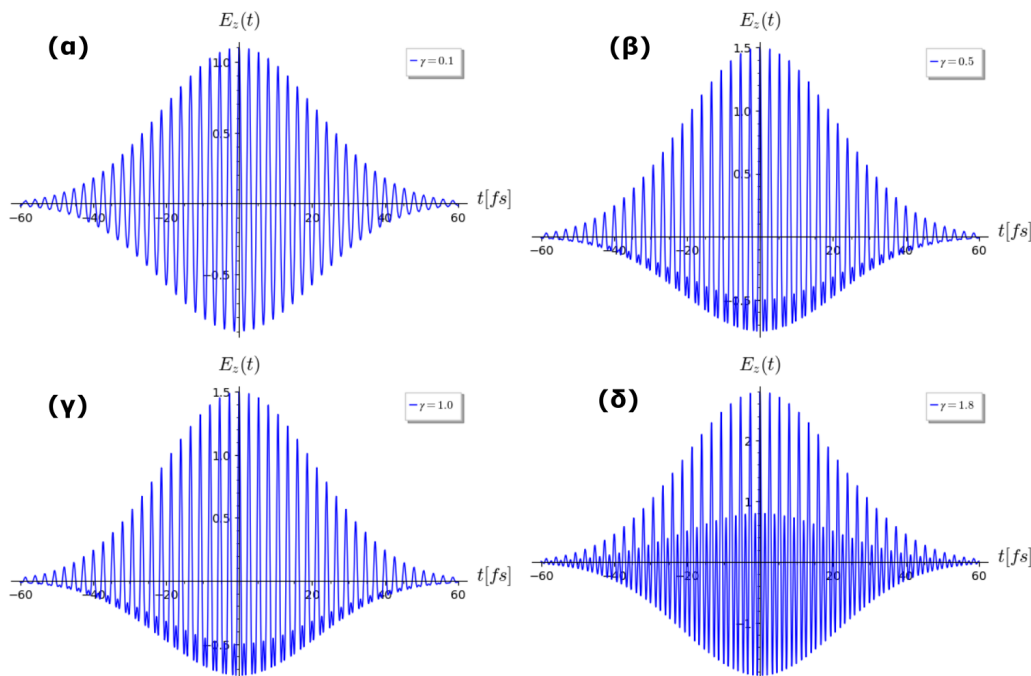
Τα πειράματα στη παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκαν ιονίζοντας το μόριο 3-νιτροτολουόλιο (Sigma Aldrich, 99 %) το οποίο δεν έχει υποστεί επιπλέον προσμίξεις. Η εισαγωγή του μοριακού δείγματος στο θάλαμο του ToF έγινε με τη βοήθεια κατάλληλης διάταξης που συνδέει ένα γυάλινο φιαλίδιο στο οποίο τοποθετείται το δείγμα και καταλήγει στην οπή του απωθητή. Το φιαλίδιο είναι συνδεδεμένο με την απόληξη βαλβίδας ελεγχόμενης ροής (τύπου ακίδας) με την οποία ρυθμίζεται η εισαγωγή των μορίων καθορίζοντας έτσι την πίεση στην οποία πραγματοποιούνται τα πειράματα η οποία κυμαίνεται περίπου $P \sim 3 - 4 \cdot 10^{-7}$ mbar.

2.4 Γενικά χαρακτηριστικά του πειράματος

Όπως αναφέρθηκε και στην υποενότητα 1.5.3 η μεταβολή της σχετικής φάσης ϕ μεταξύ των δύο συνιστωσών ω και 2ω επηρεάζει τη μορφή και τη κατευθυντικότητα του ασύμμετρου πεδίου. Για $\phi = (2\kappa + 1)\pi/2$, $\kappa = 0, 1, 2, 3, \dots$, το πεδίο αποκτά συμμετρική μορφή ενώ για $\phi = \kappa\pi$, $\kappa = 0, 1, 2, 3, \dots$, εμφανίζει τη μέγιστη ασυμμετρία. Όπως παρατηρήθηκε και στο σχήμα 1.13 το ασύμμετρο πεδίο αλλάζει κατεύθυνση για μεταβολή της φάσης κατά π . Η εξάρτηση της παραμέτρου ασυμμετρίας (β) από τη φάση ϕ θα εξεταστεί σε βάθος στα πειράματα της παρούσας εργασίας.

Μια εξίσου σημαντική παράμετρος είναι το σχετικό πλάτος των δύο παλμών που συνθέτουν το πεδίο ή αλλιώς παράμετρος γ η οποία εκφράζει την ανισοτροπία του ασύμ-

μετρου πεδίου. Όπως φάνηκε στο γράφημα του σχήματος 1.12 η μέγιστη ασυμμετρία του $\omega/2\omega$ πεδίου εμφανίζεται όταν η παράμετρος γ παίρνει την τιμή $\gamma=0.5$. Στο σχήμα 2.8 παρουσιάζεται μια προσομοίωση του ηλεκτρικού πεδίου ενός ασύμμετρου $\omega/2\omega$ παλμού ($\lambda_\omega = 800$ nm, $\Delta\tau=35$ fs) για διαφορετικές τιμές της παραμέτρου γ . Γίνεται αντιληπτή η αλλαγή της μορφής του πεδίου καθώς μεταβάλλεται η παράμετρος γ ενώ για τιμές $\gamma < 0.5$ και $\gamma > 0.5$ το πεδίο γίνεται περισσότερο συμμετρικό.



Σχήμα 2.8: Γραφική αναπαράσταση του ηλεκτρικού πεδίου ενός ασύμμετρου $\omega/2\omega$ παλμού μήκους κύματος της βασικής δέσμης $\lambda_\omega = 800$ nm, χρονικής διάρκειας $\Delta\tau=35$ fs και φάσης $\varphi=0$ για τέσσερις διαφορετικές τιμές της παραμέτρου γ : (α) $\gamma=0.1$, (β) $\gamma=0.5$, (γ) $\gamma=1.0$, (δ) $\gamma=1.8$.

Στο πλαίσιο των πειραμάτων της παρούσας εργασίας η συγκεκριμένη διάταξη που χρησιμοποιήθηκε παρέχει την ευχέρεια ελέγχου ορισμένων πειραματικών παραμέτρων του ασύμμετρου $\omega/2\omega$ πεδίου. Χρησιμοποιώντας την ίδια πειραματική διάταξη οι Kechaglou et al. [52] εξέτασαν την επιρροή μερικών εκ των πειραματικών παραμέτρων στον ιονισμό και τη διάσπαση του μορίου του νερού (και ισοτοπόλογών του). Πιο συγκεκριμένα μελετήθηκε η εξάρτηση της κατευθυντικότητας του ασύμμετρου $\omega/2\omega$ πεδίου (παράμετρος ασυμμετρίας β) από το μήκος κύματος, την παράμετρο γ και τη συνολική ένταση του ασύμμετρου πεδίου. Τα διασπαστικά κανάλια που εξετάστηκαν δεν επηρεάζονταν το ίδιο από τις παραμέτρους αυτές. Η τιμή της παραμέτρου γ που επέλεξαν ήταν $\gamma=0.62$ πολύ κοντά στην τιμή $\gamma=0.5$ όπου παρουσιάζεται η μέγιστη ασυμμετρία του πεδίου. Για το σκοπό των πειραμάτων της παρούσας εργασίας, επιλέχθηκε η παράμετρος γ όσο το δυνατόν πιο κοντά στην προαναφερθείσα τιμή ρυθμίζοντας κατάλληλα τις ενέργειες των παλμών της βασικής δέσμης και της δεύτερης αρμονικής. Εξαιτίας των περιορισμών που ενδέχεται να πρόσθεταν τα φίλτρα ουδέτερης πυκνότητας και ο εκάστοτε κρύσταλλος BBO η πειραματική τιμή που επιτεύχθηκε για την παράμετρο γ ήταν $\gamma \sim 0.63$ (προσεγγίζοντας την τιμή της μέγιστης ανισοτροπίας του πεδίου). Ο υπολογισμός και η πειραματική εκτίμηση της παραμέτρου γ με βάση την ενέργεια παλμού της ω και 2ω δέσμης παρουσιάζονται στο Παράρτημα Β'. Επιπρόσθετα, ρυθμίζοντας κατάλληλα (για κάθε μήκος κύματος που επιλέγεται) τα βήματα περιστροφής του πλακιδίου

ασβεστίτη (Calcite) καταγράφηκαν περίπου 11 πειραματικά σημεία για κάθε περίοδο (2π) της παραμέτρου ασυμμετρίας β συναρτήσει της φάσης φ . Τα μήκη κύματος της βασικής δέσμης που επιλέχθηκαν μέσω του οπτικά παραμετρικού ενισχυτή για τις μετρήσεις ήταν: $\lambda_{\omega} = 1180, 1300, 1360, 1420$ nm από τη δέσμη signal και $\lambda_{\omega} = 1720, 1850, 2000$ nm από την idler.

Επιπρόσθετα, έγιναν μετρήσεις με μία μόνο δέσμη εξετάζοντας την εξάρτηση του σήματος ιονισμού συγκεκριμένων ιοντικών θραυσμάτων συναρτήσει της έντασης του πεδίου (ή ενέργειας παλμού). Τα μήκη κύματος που επιλέχθηκαν για τις συγκεκριμένες μετρήσεις ήταν: $\lambda = 400, 800, 1180, 1220, 1300, 1360, 1420$ nm.

Κεφάλαιο 3

Αποτελέσματα

3.1 Ιστορικό μελέτης των νιτροτολουολίων

Τα νιτροτολουόλια και γενικότερα τα νίτρο-αρωματικά μόρια αποτελούν πηγή ερευνητικού ενδιαφέροντος εδώ και πολλές δεκαετίες. Εκτός από τη συστηματική μελέτη τους με χρήση laser, αξιοποιήθηκαν παλαιότερα διάφορες τεχνικές όπως η σκέδαση ηλεκτρονίων (electron impact) [53], [54] και η σύμπτωση φωτοηλεκτρονίων-ιόντων (photoelectron-photoion coincidence) [55], [44] εξετάζοντας κυρίως τους μηχανισμούς διάσπασης οι οποίοι οδηγούν στην παραγωγή συγκεκριμένων ιοντικών θραυσμάτων. Για παράδειγμα, οι J. D. Shao και T. Baer [55] μελέτησαν έναν μηχανισμό διάσπασης για το 2-νιτροτολουόλιο (ortho-Nitrotoluene/o-Nitrotoluene) ο οποίος διαφέρει σημαντικά στα υπόλοιπα ισομερή. Κατά τη διαδικασία αυτή, το γονικό ιόν μπορεί να αναδιατάσσεται σε μία πιο σταθερή δομή, από την οποία διασπάται με αποτέλεσμα την απώλεια OH ($C_7H_7NO_2^+ \rightarrow C_7H_6NO^+ + OH$). Παρατηρήθηκε επίσης ότι το ιοντικό θραύσμα με λόγο $m/z = 120$ A.U. διασπάται περαιτέρω με αποτέλεσμα την παραγωγή ουδέτερου CO (όπου ο άνθρακας του CO, όπως και το H του OH, προέρχεται από τη μεθυλική ομάδα του ιόντος).

Καθώς η τεχνολογία laser σημείωνε σημαντική πρόοδο, αναπτύχθηκε η μελέτη των νιτροτολουολίων με τεχνικές οι οποίες συνδυάζαν την φασματοσκοπία μάζας με τη χρήση laser. Οι C. Kosmidis et al. [56] αξιοποίησαν παλμούς laser χρονικής διάρκειας 6 ns για ένα εύρος μηκών κύματος στην περιοχή του υπεριώδους (210-270 nm) με σκοπό την μελέτη του πολυφωτονικού ιονισμού και της διάσπασης των τριών ισομερών: όρθο-, μέτα- και πάρα-νιτροτολουόλιο. Η ανάλυση των φασμάτων μάζας για την ταυτοποίηση των διασπαστικών καναλιών που προκύπτουν, σε συνδυασμό με την παραμετρική μελέτη συγκεκριμένων θραυσμάτων ως προς την εξάρτηση τους από το μήκος κύματος, βοήθησαν στην κατανόηση της διαφοροποίησης και στην ανίχνευση των τριών ισομερών. Η διασπαστική οδός που καταλήγει σε απώλεια του OH (-OH loss dissociation channel) εμφανιζόταν πολύ έντονα στο φάσμα μάζας του 2-NT ενώ αντίθετα απουσίαζε (ή εμφανιζόταν ελάχιστα) στα 3 και 4-NT. Επιπρόσθετα, η εξάρτηση του σήματος του απελευθερωμένου θραύσματος NO από το μήκος κύματος διαφοροποιούνταν στα τρία ισομερή. [56]

Ωστόσο η φασματοσκοπία μάζας με χρήση ns παλμών παρουσιάζει κάποιες αδυναμίες. Σύμφωνα με τους K. W. D. Ledingham et al. [36] στην περίπτωση θερμικά ασταθών μορίων όπως τα νιτροτολουόλια η χρήση ns παλμών laser έχει ως αποτέλεσμα την διάσπαση των μορίων (καθώς διεγείρονται σε ταχέως διασπαστικές καταστάσεις) πριν προλάβουν να ιονιστούν (Dissociation Ionization mechanism/DI mechanism). Κατά συνέπεια, απουσιάζουν από τα αντίστοιχα φάσματα μάζας οι κορυφές των γονικών ιόντων (parent ions) καθώς και κορυφές που αντιστοιχούν σε θραύσματα μεγαλύτερης μάζας. Το πρόβλημα αυτό επιλύεται με την χρήση fs παλμών καθώς συχνά υπερνικούν αυτές τις διασπαστικές καταστάσεις ιονίζοντας πρώτα τα μόρια, τα οποία διασπώνται στην συνέχεια (Ionization Dissociation mechanism, ID mechanism). Επομένως οι fs παλμοί είναι πολύ πιο αποτελεσματικοί στην ανίχνευση ιόντων έναντι των ns παλμών, ιδιαίτερα για μεγαλύτερα μόρια [36]. Σε μία συγκριτική μελέτη του ιονισμού και διάσπασης των τριών ισομερών νιτροτολουολίων με fs και ns παλμούς στο ίδιο μήκος κύματος ($\lambda = 375$ nm), οι C. Kosmidis et al. [57] επιβεβαίωσαν την αφθονία του σήματος των γονικών ιόντων (και γενικά μεγαλύτερων μαζών) για την περίπτωση της αλληλεπίδρασης με fs παλμούς σε

αντίθεση με την απουσία του για ns παλμούς.

Για λόγους πληρότητας, είναι χρήσιμο να αναφερθούν οι δύο κυρίαρχοι μηχανισμοί οι οποίοι εξηγούν το φαινόμενο του πολυφωτονικού ιονισμού/διάσπασης με χρήση laser. Σύμφωνα με τους J. J. Yang et al. [58] οι μηχανισμοί αυτοί είναι: το μοντέλο ladder ή ladder climbing (LC model) και το μοντέλο ladder-switching (LS model). Στο μηχανισμό ladder climbing η απορρόφηση των φωτονίων συμβαίνει στο γονικό μόριο/μοριακή ένωση από το οποίο προέρχονται είτε έμμεσα, είτε άμεσα όλα τα υπόλοιπα μικρότερα θραύσματα. Αντίθετα, στο μηχανισμό ladder-switching μαζί με τα γονικά ιόντα η απορρόφηση φωτονίων μπορεί να συμβεί και από τα ιοντικά θραύσματα. Για την επίτευξη ladder-switching η διάσπαση του γονικού ιόντος πρέπει να συμβεί κατά την χρονική διάρκεια του παλμού. Επομένως σε υπερβραχείς παλμούς κυριαρχεί η διαδικασία LC. Το μοριακό ιόν μπορεί να επιτευχθεί με μεγάλη αποδοτικότητα χάρη σε fs παλμούς, ξεπερνώντας τις διασπαστικές μοριακές διεγερμένες καταστάσεις (που οδηγούν σε DI) και καταστέλλοντας ladder-switching διαδικασίες από ουδέτερες και ιοντικές καταστάσεις [57].

Κάποιες επιπλέον τεχνικές που εφαρμόστηκαν αργότερα όπως η multimass ion imaging [59] έδωσαν περισσότερες πληροφορίες για τις διασπαστικές οδούς των ισομερών. Επιπρόσθετα, οι V. V. Lozonoy et al. [60] εξέτασαν τον έλεγχο διαδικασιών διάσπασης με χρήση διαμορφωμένων πεδίων (shaped fs pulses) σε μία πληθώρα μοριακών ενώσεων (συμπεριλαμβανομένων και των τριών ισομερών νιτροτολουολίων). Τέλος, σημαντικό ρόλο στην έρευνα πάνω στη δυναμική των νιτροτολουολίων κατέχει η τεχνική pump-probe. Οι B. C. Pein et al. [61] αξιοποιώντας μια pump-probe τεχνική (Infrared-Raman Spectroscopy) μελέτησαν την ροή (δονητικής) ενέργειας από την νιτρική ομάδα του 2-νιτροτολουολίου προς την φαινυλομάδα και αντίστροφα. Παρατήρησαν ότι διεγείροντας συγκεκριμένους δονητικούς τρόπους της νιτρικής ομάδας του μορίου συμβαίνει μεταφορά ενέργειας μόνο προς την κατεύθυνση της φαινυλομάδας (η αντίστροφη διαδικασία δεν υφίσταται) προσομοιάζοντας έτσι ένα είδος μοριακής διόδου. Επιπλέον, μέσω pump-probe πειραμάτων εξετάστηκαν από τους J. M. Shusterman et al. [62] τα διασπαστικά κανάλια των πολλαπλά φορτισμένων κατιόντων του 4-Νιτροτολουολίου που σχηματίστηκαν λόγω έκρηξης Coulomb.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η μοριακή ένωση 3-νιτροτολουόλιο (meta-Nitrotoluene/m-Nitrotoluene/3-NT) με δύο τρόπους: α) αξιοποιώντας μία δέσμη laser με διαφορετικά μήκη κύματος και ενέργειες παλμού και β) χρησιμοποιώντας ασύμμετρα $\omega/2\omega$ πεδία laser σε διάφορες τιμές των μηκών κύματος του πεδίου.

3.2 Αλληλεπίδραση του 3-νιτροτολουολίου με "μονοχρωματικά" πεδία laser

Αρχικά, για τις μετρήσεις που έγιναν με χρήση μίας μόνο δέσμης laser εφαρμόστηκε μια παραμετρική μελέτη του 3-νιτροτολουολίου ως προς την ενέργεια παλμού (και κατ' επέκταση την ένταση του πεδίου) και το μήκος κύματος της ακτινοβολίας. Στην πρώτη περίπτωση διατηρείται η ένταση I σταθερή για διαφορετικές τιμές του μήκους κύματος λ και στη δεύτερη το αντίστροφο. Αξιοποιώντας τον οπτικά παραμετρικό ενισχυτή (OPA) εκτελέστηκαν πειράματα χρησιμοποιώντας μία δέσμη laser για τα μήκη κύματος στην περιοχή του υπεριώθρου: $\lambda = 1180, 1220, 1300, 1360, 1420$ nm. Επιπλέον, χρησιμοποιώντας τη βασική δέσμη laser του συστήματος Ti:Sapphire και έναν κρύσταλλο BBO καταγράφηκαν δεδομένα και για τα μήκη κύματος: $\lambda = 400$ και 800 nm.

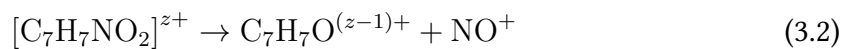
Για την μελέτη του συγκεκριμένου μορίου τα μήκη κύματος laser με τα οποία έχουν πραγματοποιηθεί πειράματα στη βιβλιογραφία και έχουν καταγραφεί φάσματα μάζας είναι αρκετά περιορισμένα και είναι κυρίως τα εξής: $\lambda = 210-270$ nm [56], 332 nm [63],

375 nm [36] [57], 495 nm [63], 750 nm [57], 800 nm [64]. Τα δύο ισομερή του έχουν και αυτά μελετηθεί στα παραπάνω μήκη κύματος καθώς επίσης και στα 1300 nm [62]. Συνεπώς, στην παρούσα εργασία μελετάται για πρώτη φορά ο διασπαστικός ιονισμός του 3-νιτροτολουολίου στη περιοχή του υπερύθρου ($\lambda > 800$ nm).

3.2.1 Ανάλυση του φάσματος μάζας: Ταυτοποίηση των κορυφών και των βασικών διασπαστικών οδών.

Στο σχήμα 3.2 παρουσιάζεται ένα τυπικό φάσμα μάζας του 3-NT, το οποίο επάγεται από πεδίο laser έντασης $I \sim 3 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2$ με κεντρικό μήκος κύματος $\lambda = 1300$ nm, και το δiάνυσμα της πόλωσης να είναι παράλληλο με τον άξονα του φασματομέτρου ToF. Οι τάσεις στα οπτικά iόντων ήταν $V_{rep} = 3500 \text{ V}$ και $V_{ext} = 3000 \text{ V}$ ενώ η πίεση στο θάλαμο του φασματομέτρου ήταν $P \sim 4 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$. Στο τμήμα (α') του σχήματος 3.2 εμφανίζεται ολόκληρο το φάσμα μάζας όπου κυριαρχούν η κορυφή του γονικού iόντος με λόγο $m/z = 137 \text{ A.U.}$ (P^+) και το ιοντικό θραύσμα $m/z = 91 \text{ A.U.}$ ($C_7H_7^+$), του οποίου η προέλευση (διασπαστική οδός) θα συζητηθεί παρακάτω. Επιπλέον, διακρίνεται μία πολύ έντονη στενή κορυφή η οποία αποδίδεται στο H_2O^+ λόγω της παρουσίας στο υπόβαθρο του θαλάμου. Τα τμήματα (β') έως (ζ') του σχήματος αποτελούν μεγεθυμένες περιοχές του φάσματος για την καλύτερη αποτύπωση των κορυφών συγκεκριμένων ιοντικών θραυσμάτων.

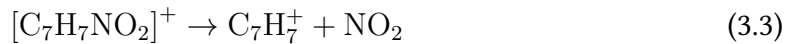
Σύμφωνα με την βιβλιογραφία [56], [62], [63], [64] και με βάση το φάσμα του σχήματος 3.2 οι βασικές διασπαστικές οδοί για το απλά, διπλά και τριπλά φορτισμένο γονικό iόν του 3-NT είναι οι εξής:



όπου $z=1,2,3$.

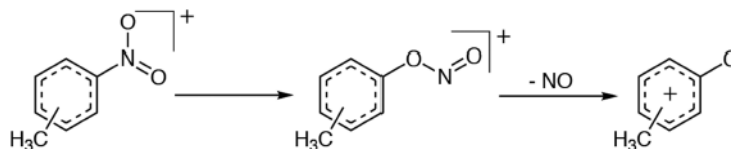
Όσον αφορά τη διασπαστική οδό η οποία οδηγεί σε απώλεια NO_2 ($-NO_2$ loss, εξ. (3.1)), προέρχεται από απευθείας διάσπαση του δεσμού C-N μεταξύ του αζώτου της νιτρικής ομάδας και του άνθρακα του δακτυλίου με τον οποίο είναι συνδεδεμένη. Στην περίπτωση όπου $z=2$ οι A. D. Tasker et al. [64] αναφέρουν ότι είναι πιθανό τα δύο ηλεκτρόνια που απελευθερώνονται κατά τον ιονισμό να είναι εντοπισμένα σε έναν από τους δεσμούς μεταξύ ανθράκων (C-C) με αποτέλεσμα το άνοιγμα του δακτυλίου. Επομένως η γραμμική δομή των θραυσμάτων που προκύπτουν από την διάσπαση του P^{2+} πρέπει και αυτή να λαμβάνεται υπόψη. Στο μεγεθυμένο φάσμα μάζας του σχήματος 3.2 (δ') παρουσιάζεται ένα σύνολο κορυφών που αντιστοιχούν στο ιοντικό θραύσμα (και προϊόν της διασπαστικής οδού (3.1)) NO_2^+ . Παρατηρείται μία δομή που απαρτίζεται από μία κεντρική κορυφή ασθενούς σήματος και δύο επιμέρους ζεύγη κορυφών backward και forward που επισημαίνονται με τα χρωματιστά βέλη. Το ζεύγος κορυφών με πράσινα βέλη αντιστοιχεί στο κανάλι διάσπασης από τριπλά φορτισμένο γονικό iόν ($C_7H_7NO_2^{3+}$). Όπως έχει ήδη αναφερθεί, λόγω μεγάλης άπωσης Coulomb (CE) το θραύσμα θα αποκτήσει υψηλή αρχική κινητική ενέργεια. Το ζεύγος κορυφών που ορίζεται με κόκκινα βέλη αντιστοιχεί σε διάσπαση του διπλά φορτισμένου γονικού iόντος (P^{2+}) και κατ' επέκταση σε θραύσματα που αποκτούν χαμηλότερη (από το δεύτερο ζεύγος) αρχική κινητική ενέργεια λόγω CE [62]. Στην περίπτωση του NO_2^+ , το σήμα της κεντρικής κορυφής συγκριτικά με τις backward και forward, οι οποίες προέρχονται από θραύσματα που έχουν σχηματιστεί από διάσπαση πολλαπλά φορτισμένων γονικών iόντων, είναι αρκετά ασθενέστερο. Αυτό σημαίνει ότι τα θραύσματα που αντιστοιχούν στην κεντρική κορυφή προέρχονται από διάσπαση του P^+ καθώς διαθέτουν ελάχιστη αρχική κινητική ενέργεια αφού δεν

συμβαίνει C.E. Ωστόσο, επειδή το δυναμικό ιονισμού του NO₂ (~ 9.6eV [65]) είναι μεγαλύτερο από αυτό του C₇H₇ (~ 7.2eV [66]), κατά τον ιονισμό του μορίου, το ηλεκτρόνιο ενδέχεται να φύγει από την μεριά του C₇H₇ με αποτέλεσμα το NO₂ να παραχθεί ως ουδέτερο θραύσμα και να μην ανιχνευτεί [56]:



Ο συνδυασμός αυτών των δύο περιπτώσεων οδηγεί στο ασθενές σήμα της κεντρικής κορυφής συγκριτικά με τις υπόλοιπες. Στο τμήμα (γ') του σχήματος 3.2 εμφανίζεται σχετικά διευρυμένη και με ισχυρό σήμα, η κορυφή που αντιστοιχεί στο θραύσμα C₇H₇⁺ το οποίο έχει ενέργεια εμφάνισης ~ 11 eV [67].

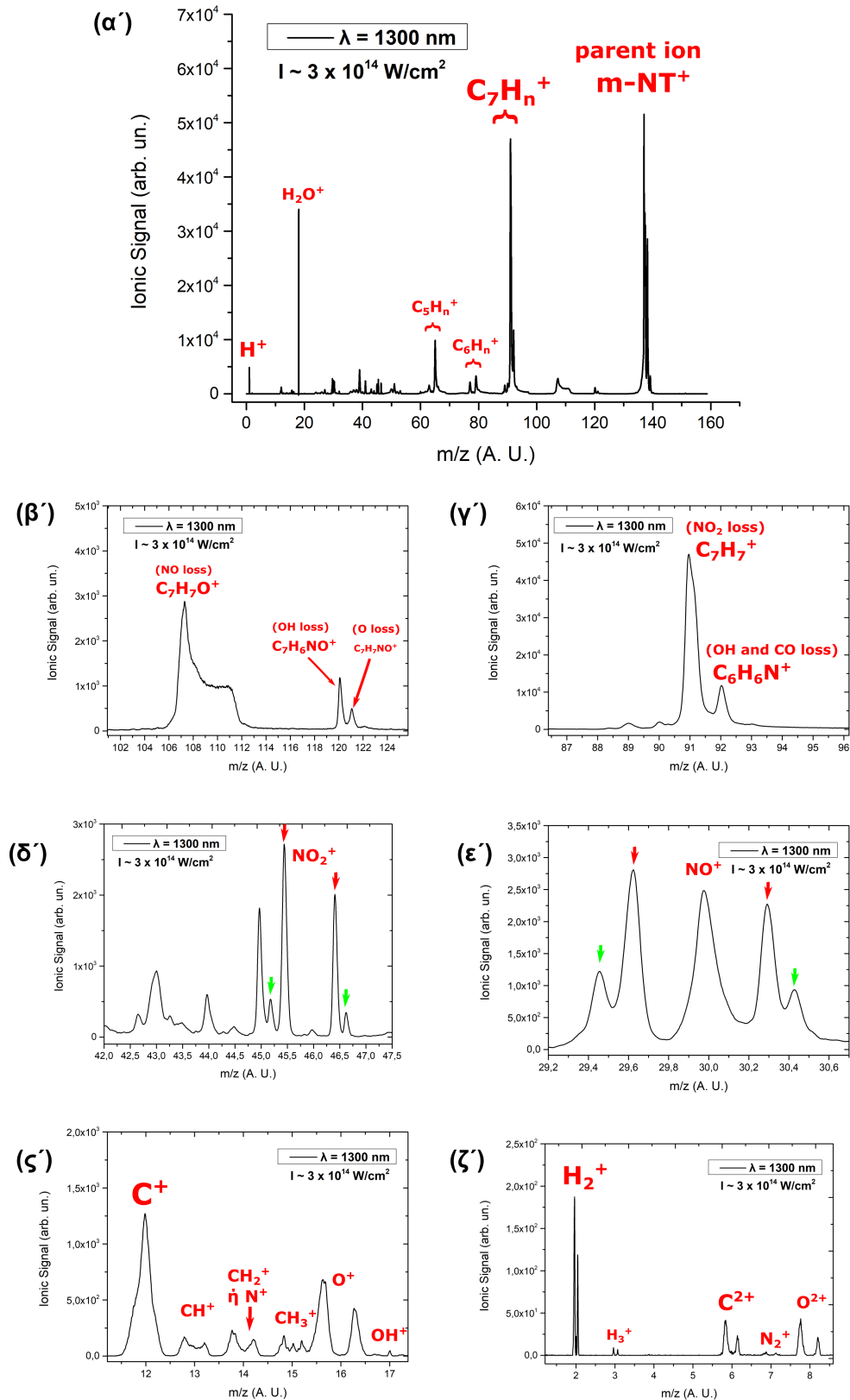
Παρόμοια δομή με το NO₂⁺ έχει και το ιοντικό θραύσμα NO⁺, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.2 (ε'), το οποίο συζητήθηκε και στο κεφάλαιο 2.3. Το συγκεκριμένο θραύσμα προέρχεται από την διασπαστική οδό που αναγράφεται στην εξίσωση (3.2). Σύμφωνα με αυτήν, πριν την διάσπαση του γονικού ιόντος υφίσταται μία διαδικασία ισομερισμού η οποία ονομάζεται "αναδιάταξη από nitro σε nitrite δομή" (Nitro-Nitrite Rearrangement - NNR). Κατά τη διαδικασία αυτή, στο γονικό ιόν αλλάζει η διάταξη του δεσμού C – NO₂ (nitro structure) σε C – ONO (nitrite structure) όπως φαίνεται στο σχήμα 3.1 [45], [57].



Σχήμα 3.1: Nitro-nitrite αναδιάταξη και διάσπαση του δεσμού O-N στο ιόν του 3 ή του 4 νιτροτολουολίου. [45]

Τα κόκκινα βέλη στις κορυφές backward και forward του σχήματος 3.2 (ε') αντιστοιχούν σε θραύσματα που εκτοξεύονται σε κατεύθυνση προς και αντίθετα από τον ανιχνευτή με χαμηλότερη αρχική κινητική ενέργεια (προέρχονται από διάσπαση του P²⁺) σε σχέση με τα θραύσματα των κορυφών που επισημαίνονται με πράσινα βέλη (από διάσπαση του P³⁺) [62]. Σε αντίθεση με το ιοντικό θραύσμα NO₂⁺, το NO⁺ εμφανίζει μία αρκετά ισχυρή κεντρική κορυφή συγκριτικά με τις backward και forward. Ανατρέχοντας στις ενέργειες εμφάνισης των καναλιών που οδηγούν σε NO₂⁺ και NO⁺ υπολογίζονται περίπου [67]: 11-12 και 10 eV αντίστοιχα. Επομένως, η διάσπαση του γονικού ιόντος P⁺ προς NO⁺ ενδέχεται να ευνοείται και για αυτόν το λόγο εμφανίζεται ενισχυμένη η κεντρική κορυφή στο αντίστοιχο φάσμα. Συγκρίνοντας τις κορυφές μηδενικής αρχικής κινητικής ενέργειας των δύο θραυσμάτων (NO₂⁺ και NO⁺), μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι στο απλά φορτισμένο γονικό ιόν (P⁺) ο ισομερισμός και κατ' επέκταση η διάσπαση προς NO⁺ είναι πιθανότερη από την απευθείας διάσπαση σε NO₂⁺.

Στο τμήμα του φάσματος μάζας περί του NO₂⁺ (σχήμα 3.2 (δ')) παρατηρείται, για τη δεδομένη ένταση του πεδίου laser, αρκετά ενισχυμένο το σήμα των κορυφών που αντιστοιχούν στο κανάλι χαμηλής κινητικής ενέργειας (διάσπαση από το γονικό ιόν P²⁺) σε σχέση με το δεύτερο διασπαστικό κανάλι (διάσπαση από P³⁺). Συνεπώς, ευνοείται η παραγωγή του ιοντικού θραύσματος NO₂⁺ από την διάσπαση του P²⁺ σε σύγκριση με αυτήν από P³⁺. Ο λόγος είναι ότι η ένταση του πεδίου είναι αρκετά ισχυρή για να ιονίσει διπλά το γονικό μόριο σε μεγαλύτερη περιοχή της εστιασμένης δέσμης σε σχέση με τα τριπλά φορτισμένα γονικά ιόντα τα οποία παράγονται σε μικρότερη περιοχή. Το ίδιο ισχύει και στην περίπτωση του NO⁺. Ωστόσο η διαφορά στην ένταση του σήματος των κορυφών των δύο καναλιών είναι μικρότερη.

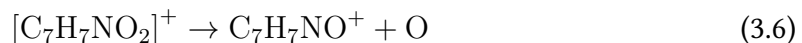
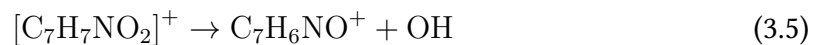


Σχήμα 3.2: Τυπικό φάσμα μάζας του 3-NT από πεδίο laser έντασης $I = 3 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2$ με κεντρικό μήκος κύματος $\lambda = 1300 \text{ nm}$, τάσεις στα οπτικά ιόντων $V_{rep} = 3500 \text{ V}$ και $V_{ext} = 3000 \text{ V}$ και πίεση στο θάλαμο του ToF $P \sim 4 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$. Τα τμήματα του σχήματος (β')-(ζ') αποτελούν μεγεθυμένες περιοχές του φάσματος για αποτελεσματικότερη διάκριση και ταυτοποίηση των κορυφών.

Ένα στοιχείο που επιβεβαιώνει ενδεχομένως την ύπαρξη του μηχανισμού NNR είναι η χαρακτηριστική κορυφή στο φάσμα μάζας του σχήματος 3.2 (β') η οποία αντιστοιχεί στο θραύσμα $C_7H_7O^+$ ($m/z = 107$ A.U.). Η ιδιαίτερη μορφή της κορυφής αυτής πιθανόν εξηγείται αν αναλογιστεί κανείς ότι ο μηχανισμός ισομερισμού έχει συγκεκριμένη χρονική διάρκεια και δεν γίνεται "ακαριαία". Συνεπώς, προκαλείται μία καθυστερημένη διάσπαση του ιόντος (delayed fragmentation) καθώς κατά την διάρκεια της αναδιάταξης του δεσμού το μόριο ταξιδεύει σαν γονικό ιόν $m/z = 137$ A.U. και διασπάται καθώς διανύει το χώρο επιτάχυνσης του φασματομέτρου μάζας. Επομένως, είναι λογικό καθώς ταξιδεύει σαν μεγαλύτερη μάζα για ένα μικρό χρονικό διάστημα, να ανιχνεύεται και σε λίγο μεγαλύτερους χρόνους πτήσης, ανάλογα με το σημείο που σταμάτησε η αναδιάταξη και διασπάστηκε. Ένα ερώτημα που μπορεί να δημιουργηθεί παρατηρώντας τα φάσματα μάζας για τα θραύσματα $C_7H_7O^+$ και $C_7H_7^+$ είναι: γιατί δεν έχουν παρόμοια δομή backward και forward με τα αντίστοιχα θραύσματα που προέρχονται από την ίδια διασπαστική οδό (NO^+ και NO_2^+); Όπως το κανάλι (3.3) έτσι και στην περίπτωση του NO μπορεί να ισχύει η ακόλουθη διάσπαση [56]:



Επομένως οι κορυφές με $m/z = 91$ και 107 A.U. δεν εμφανίζουν σύνθετη δομή γιατί προέρχονται από τη διάσπαση του απλά ιονισμένου γονικού ιόντος (P^+). Σε ότι αφορά τα κανάλια (3.2) και (3.1) σημειώνεται ότι τα πολλαπλά φορτισμένα θραύσματα $m/z = 107$ και 91 A.U. ενδέχεται να υπόκεινται σε περαιτέρω διάσπαση λόγω των απωστικών δυνάμεων Coulomb. Στο σχήμα 3.2 (β') εντοπίζονται δύο κορυφές με λόγο $m/z = 120$ και 121 A.U. που αντιστοιχούν στα θραύσματα $C_7H_6NO^+$ και $C_7H_7NO^+$. Αυτά προέρχονται από τις διασπαστικές οδούς:



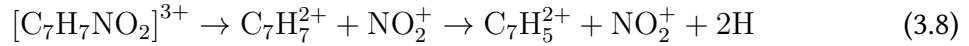
Το κανάλι διάσπασης σε OH (-OH loss) έχει μελετηθεί εκτεταμένα στην περίπτωση του 2-νιτροτολουολίου ενώ στο παρόν φάσμα έχει αρκετά ασθενές σήμα, όπως και το κανάλι απώλειας O (-O loss). Οι C. Kosmidis et al. [57] αναφέρουν για το 2-NT ότι ο σχηματισμός της ομάδας -OH δημιουργείται από την μεταφορά ενός H από την ομάδα $-CH_3$ στην $-NO_2$ (ortho effect). Μία αντίστοιχη διαδικασία είναι πιθανό να συμβαίνει και στην περίπτωση του 3-NT σε πολύ μικρότερο ποσοστό λόγω της θέσης της νιτρικής ομάδας στο δακτύλιο (όπως επιβεβαιώνεται και από τους C. Mullen et al. [63]). Το θραύσμα $m/z = 92$ A.U. ενδέχεται να προέρχεται από την διάσπαση του ιοντικού θραύσματος $C_7H_6NO^+$ το οποίο παράγεται από το κανάλι (3.5):



Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, η συγκεκριμένη διασπαστική οδός έχει παρατηρηθεί έντονα στην περίπτωση του 2-NT όπου ο άνθρακας του θραύσματος CO έχει προέλευση από την μεθυλομάδα [55],[56]. Ωστόσο, όπως και για το κανάλι απώλειας OH, στο 3-NT εμφανίζεται με ασθενέστερο σήμα. Επιπλέον, η πιθανότητα έστω και ελάχιστης παρουσίας 2-NT στο δείγμα έχει αποκλειστεί με τη βοήθεια μετρήσεων NMR (Nuclear Magnetic Resonance) για την επιβεβαίωση της καθαρότητας των δειγμάτων.

Στο φάσμα μάζας του σχήματος 3.2 (δ') παρατηρούνται κάποιες κορυφές σε λόγους $m/z = 43.5$ και 44.5 A.U. Αυτές αποδίδονται σε διάσπαση διπλά φορτισμένων θραυσμάτων με μάζα $m=87$ και 89 A.U. αντίστοιχα. Συνεπώς, η πολλαπλότητα του φορτίου για το

γονικό ιόν του οποίου η διάσπαση είχε ως αποτέλεσμα την παραγωγή αυτών των θραυσμάτων, θα πρέπει να ήταν $z \geq 3$. Ένα τέτοιο παράδειγμα είναι η διασπαστική οδός [64]:



Μία ακόμα παρατήρηση που μπορεί να εξαχθεί από το φάσμα μάζας είναι η απουσία της κορυφών των διπλά και τριπλά φορτισμένων γονικών ιόντων P^{2+} και P^{3+} ($m/z = 68.5$ και 45.7 A.U.). Η απουσία αυτή αποδίδεται στην ταχεία διάσπαση του διπλά και τριπλά φορτισμένου γονικού ιόντος [64]. Οι J. M. Shusterman et al. [62] υπολόγισαν τις δυναμικές χρονικές κλίμακες για την παραγωγή NO_2^+ μέσω έκρηξης Coulomb από P^{2+} και P^{3+} (διασπαστικές οδοί της εξίσωσης (3.1) για $z=2$ και 3) εκτιμώντας τες ως 200 και 90 fs αντίστοιχα. Στα σχήματα 3.2 (ς') και (ζ') παρουσιάζονται κάποια θραύσματα μικρής μάζας (CH_n^+ με $n=1-3$, N^+ , N^{2+} , O^+ , O^{2+} , OH^+ , C^+ , C^{2+} , H^+ , H_2^+ , H_3^+) τα οποία εμφανίζουν ξεκάθαρη δομή διαχωρισμένων και διευρυμένων κορυφών backward και forward, η οποία οφείλεται σε διάσπαση λόγω έκρηξης Coulomb [62]. Σε φάσματα μάζας παλαιότερων ερευνών [56], [68] έχουν παρατηρηθεί, και για τα τρία ισομερή, θραύσματα σε λόγους $m/z > 137$ A.U. το οποίο οφείλεται ενδεχομένως σε δημιουργία συσσωματωμάτων λόγω συγκρούσεων του γονικού ιόντος με μικρά θραύσματα. Ωστόσο, κάτι τέτοιο δεν παρατηρείται στα φάσματα μάζας του σχήματος 3.3.

3.2.2 Εξάρτηση από το μήκος κύματος του πεδίου

Στο σχήμα 3.3 παρουσιάζονται τα φάσματα μάζας για σταθερή ένταση πεδίου περίπου $I \sim 3 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2$ σε 7 διαφορετικά κεντρικά μήκη κύματος παλμού $\lambda = 400, 800, 1180, 1220, 1300, 1360, 1420 \text{ nm}$. Μία γενική παρατήρηση είναι ότι οι διασπαστικές οδοί που ταυτοποιήθηκαν στο φάσμα μάζας του σχήματος 3.2 είναι παρούσες σε όλα τα μήκη κύματος που χρησιμοποιήθηκαν. Αυτό σημαίνει ότι τα διασπαστικά κανάλια δεν αλλάζουν καθώς μεταβάλλεται το μήκος κύματος στο συγκεκριμένο εύρος. Ωστόσο, οι κορυφές που ανήκουν σε ιοντικά θραύσματα με μικρότερες μάζες εμφανίζονται ισχυρότερες στα 400 nm σε σχέση με τα μήκη κύματος του υπερύθρου. Για παράδειγμα, συγκρίνοντάς τες με την κορυφή του γονικού ιόντος, κορυφές που αντιστοιχούν σε λόγους $m/z = 36-41$ A.U. εμφανίζονται ιδιαίτερα ενισχυμένες στα 400 nm έναντι τα 1420 nm. Επιπλέον στα 800 nm παρουσιάζεται μικρότερο ποσοστό P^+ σε σχέση με τα μήκη κύματος $\lambda=1180-1420 \text{ nm}$. Σύμφωνα με τους J. M. Shusterman et al. [62] για τα μήκη κύματος μεταξύ 1200-1600 nm εμφανίζεται μειωμένη πιθανότητα διάσπασης πριν τον ιονισμό σε σχέση με τα 800 nm. Έτσι, υπάρχει μεγαλύτερο ποσοστό αδιάσπαστου γονικού ιόντος. Αυτό συμβαίνει διότι σε αυτά τα μήκη κύματος η συνεισφορά του ιονισμού μέσω φαινομένου σήραγγας είναι μεγαλύτερη από αυτή του πολυφωτονικού ιονισμού (απ' ότι στα 800 nm). Το συμπέρασμα αυτό μπορεί να γίνει κατανοητό αν αναλογιστεί κανείς τη χαρακτηριστική σχέση που εκφράζει την παράμετρο Keldysh:

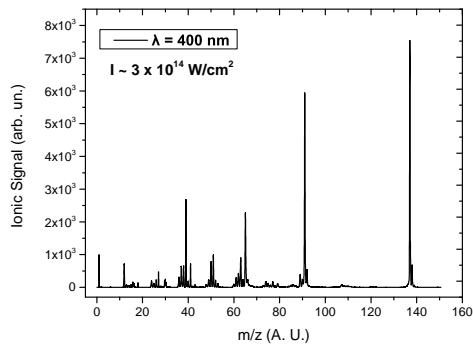
$$\gamma_{Keldysh} = \sqrt{\frac{I_P}{2U_p}} \quad (3.9)$$

όπου I_P το δυναμικό ιονισμού του μορίου και U_p η ponderomotive energy. Από τη σχέση 1.40 προκύπτει η άμεση εξάρτηση της ενέργειας αυτής από το μήκος κύματος του laser $U_p \propto \lambda^2 \cdot I$. Παρότι η παράμετρος Keldysh δεν πρέπει να θεωρείται ως ένα αυστηρό κριτήριο, είναι ωστόσο αντιληπτό ότι με την αύξηση του μήκους κύματος, η τιμή της γίνεται αρκετά μικρή με αποτέλεσμα να ευνοείται ο ιονισμός μέσω φαινομένου σήραγγας (tunneling ionization) έναντι του πολυφωτονικού ιονισμού (multiphoton ionization). Στη περίπτωση του 3-NT ($I_P = 9.45 \text{ eV}$) η παράμετρος $\gamma_{Keldysh}$ για μήκος κύματος $\lambda = 1420$

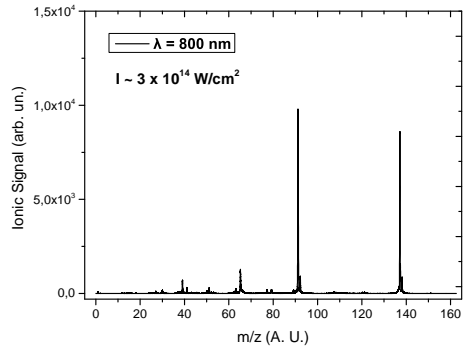
nm, ένταση $I \sim 3 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2$ λαμβάνει τη τιμή $\gamma_{Keldysh} \sim 0.3$ ενώ για τα 400 nm είναι περίπου 3.5 φορές μεγαλύτερη. Άρα το φαινόμενο σήραγγας είναι πιθανότερο στα μήκη κύματος του υπερύθρου από ότι στα 400 nm. Στην περίπτωση που το αντικείμενο ενδιαφέροντος αυτής της εργασίας δεν ήταν η μελέτη των ιοντικών θραυσμάτων (για παράδειγμα NO^+ , NO_2^+) θα μπορούσαν να γίνουν μετρήσεις σε κατάλληλες εντάσεις, στις οποίες το γονικό ιόν P^+ δεν θα παρουσιαζόταν κορεσμένο έτσι ώστε να γίνει ποσοτική αξιολόγηση της παραγωγής του. Αυτό ενδείκνυται για τα μήκη κύματος της περιοχής του υπερύθρου καθώς η ανίχνευση του απλά φορτισμένου γονικού ιόντος ενισχύεται καθώς αυξάνεται το λ . Επιπλέον, συγκριτικά με τα 800 nm, η χρονική διάρκεια του παλμού στα μήκη κύματος του εύρους 1180-1420 nm είναι μεγαλύτερη (βλ. παράγραφο 2.1.3). Συνεπώς, για αυξημένη διάρκεια του οπτικού κύκλου ο χρόνος για να διαφύγει το ηλεκτρόνιο μέσω φαινομένου σήραγγας είναι μεγαλύτερος με αποτέλεσμα να ευνοείται ο συγκεκριμένος μηχανισμός ιονισμού.

3.2.3 Εξάρτηση από την ένταση του πεδίου

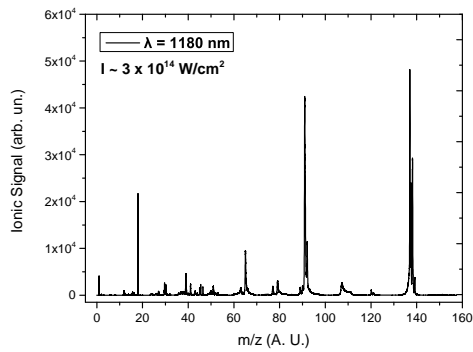
Στο σχήμα 3.4 παρουσιάζονται τα φάσματα μάζας για τα ιοντικά θραύσματα NO^+ (αριστερά) και NO_2^+ (δεξιά) για 7 διαφορετικές τιμές της έντασης του πεδίου laser στη περιοχή $1 - 5 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2$ σε 5 διαφορετικά μήκη κύματος λ : (α') 1180 nm, (β') 1220 nm, (γ') 1300 nm, (δ') 1360 nm, (ε') 1420 nm. Παρατηρείται ότι (κυρίως στο NO^+) η κεντρική κορυφή γίνεται συγκρίσιμη και στην συνέχεια μεγαλύτερη από τις αντίστοιχες backward και forward όσο μειώνεται η ένταση του πεδίου. Αυτό είναι λογικό καθώς τα θραύσματα που αποτυπώνονται από την κεντρική κορυφή αντιστοιχούν σε διάσπαση από το απλά φορτισμένο γονικό ιόν ενώ αυτά που αντιστοιχούν στις επιμέρους συνιστώσες, από πολλαπλά φορτισμένα γονικά ιόντα. Όσο πέφτει η ένταση του πεδίου, μειώνεται και η παραγωγή των P^{2+} και P^{3+} . Επιπρόσθετα, παρουσιάζεται αύξηση της κεντρικής κορυφής καθώς αυξάνεται η ένταση (πιο ευδιάκριτο στην περίπτωση του NO^+). Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι με την αύξηση της έντασης του πεδίου η παραγωγή των απλά φορτισμένων γονικών ιόντων συμβαίνει σε όλο και μεγαλύτερη περιοχή εστίασης της δέσμης.



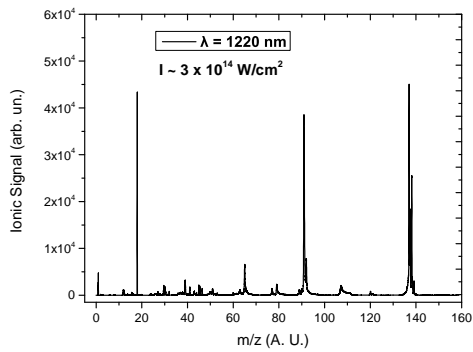
(α')



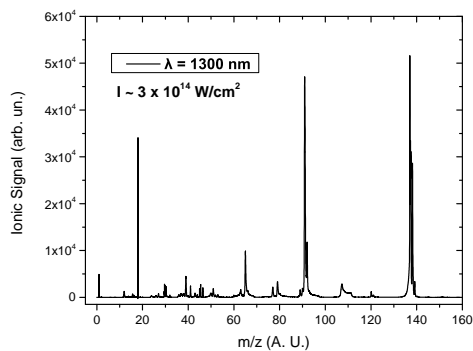
(β')



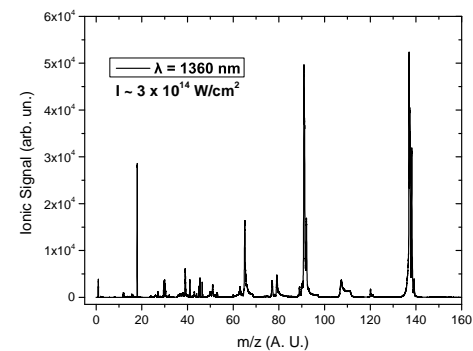
(γ')



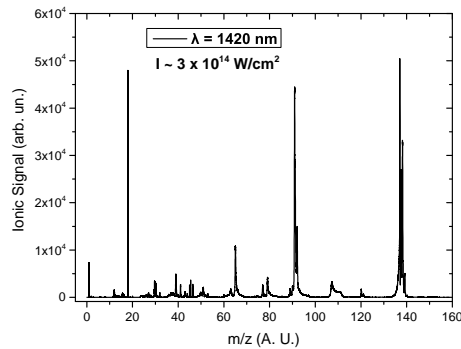
(δ')



(ε')



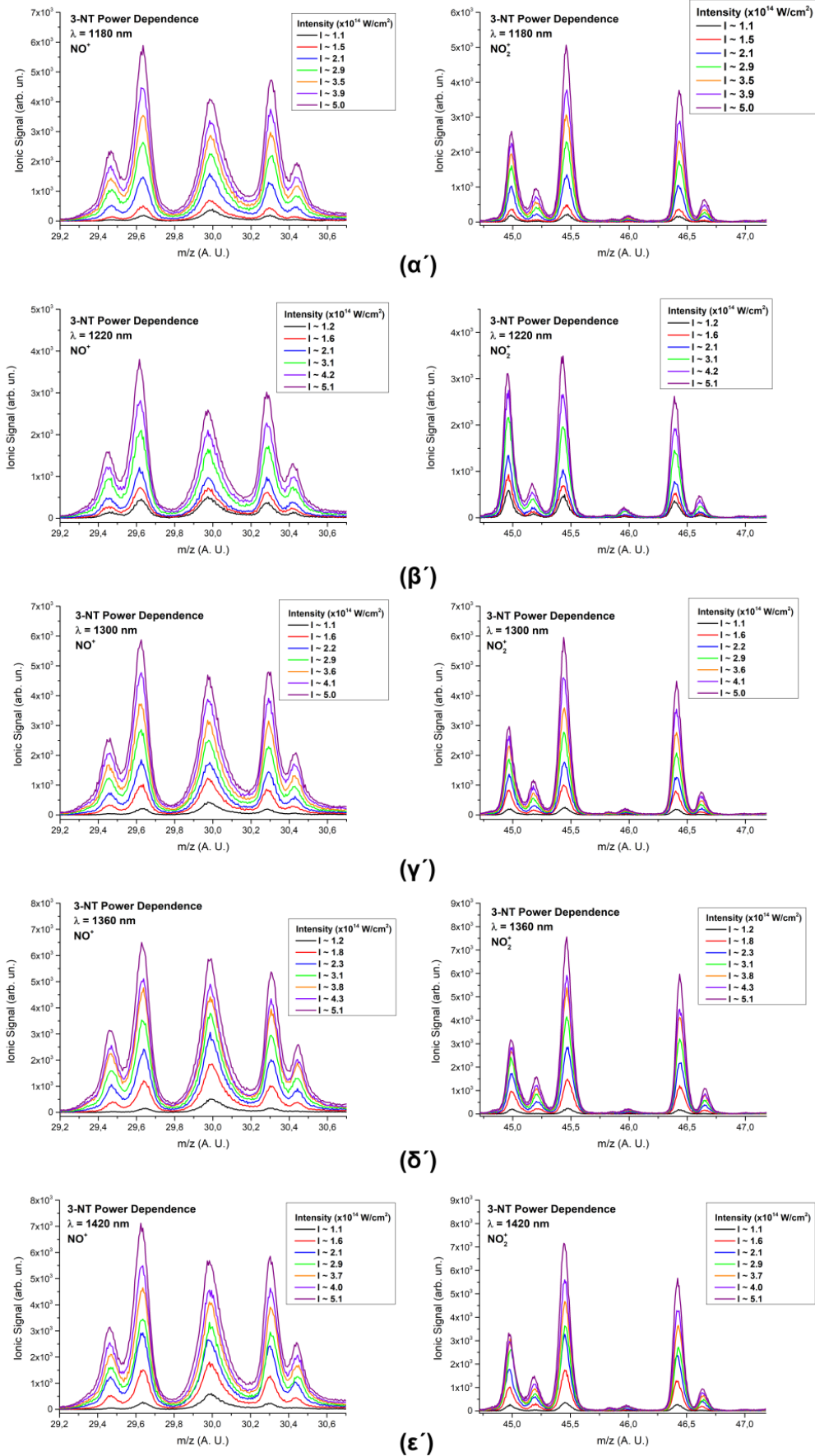
(ζ')



(η')

Σχήμα 3.3: Φάσματα μάζας του 3-NT σε διαφορετικά μήκη κύματος ($\lambda = 400, 800, 1180, 1220, 1300, 1360, 1420$ nm) για σταθερή ένταση $I \sim 3 \cdot 10^{14}$ W/cm².

Κεφάλαιο 3 – Αποτελέσματα



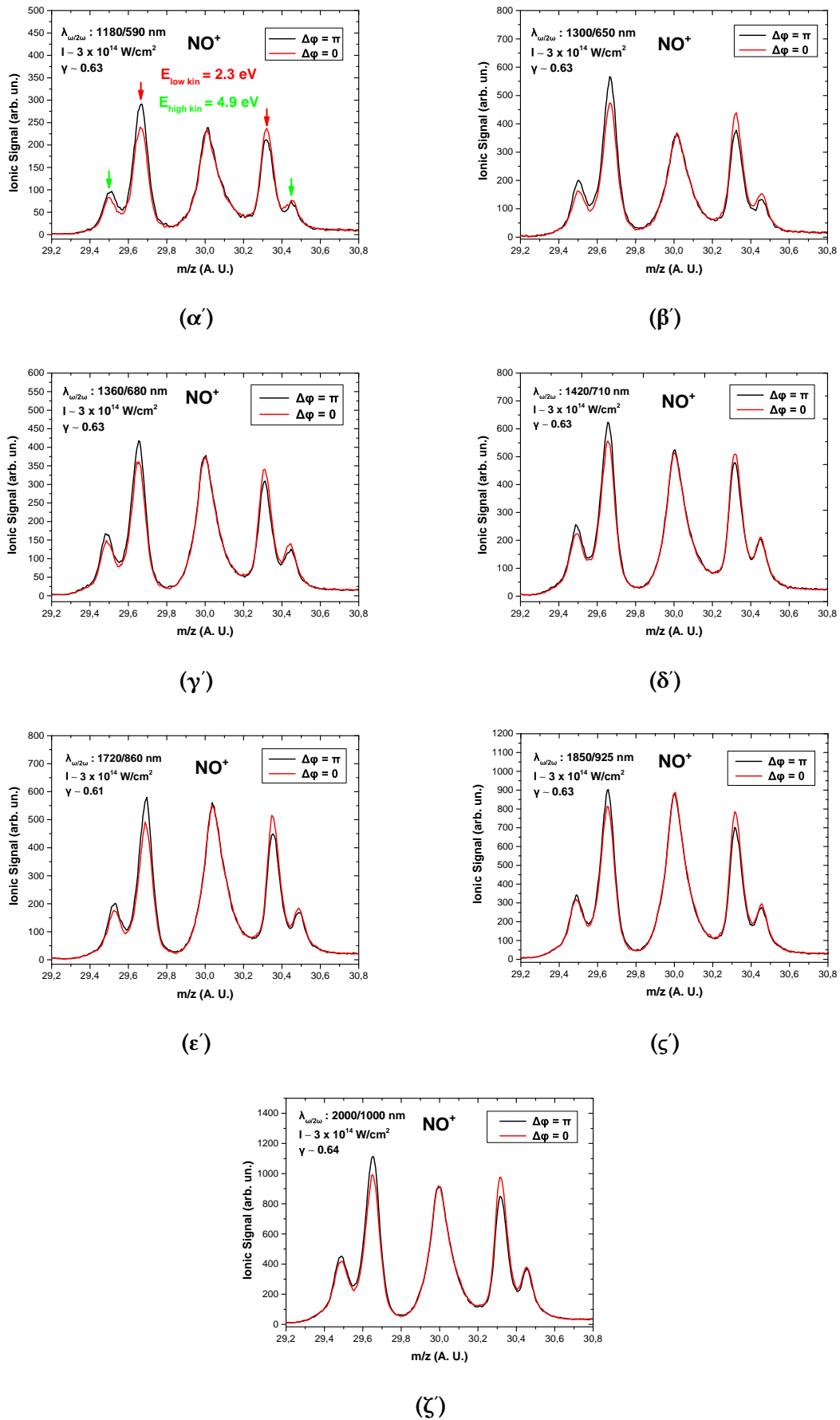
Σχήμα 3.4: Φάσματα μάζας του 3-NT σε διαφορετικά μήκη κύματος ($\lambda = 1180, 1220, 1300, 1360, 1420 \text{ nm}$) για διαφορετικές τιμές της εντάσεως. Στα αριστερά τμήματα παρουσιάζονται τα φάσματα για το ιοντικό θραύσμα NO^+ ενώ δεξιά για το NO_2^+ .

3.3 Αλληλεπίδραση του 3-νιτροτολουολίου με ασύμμετρα $\omega/2\omega$ πεδία laser

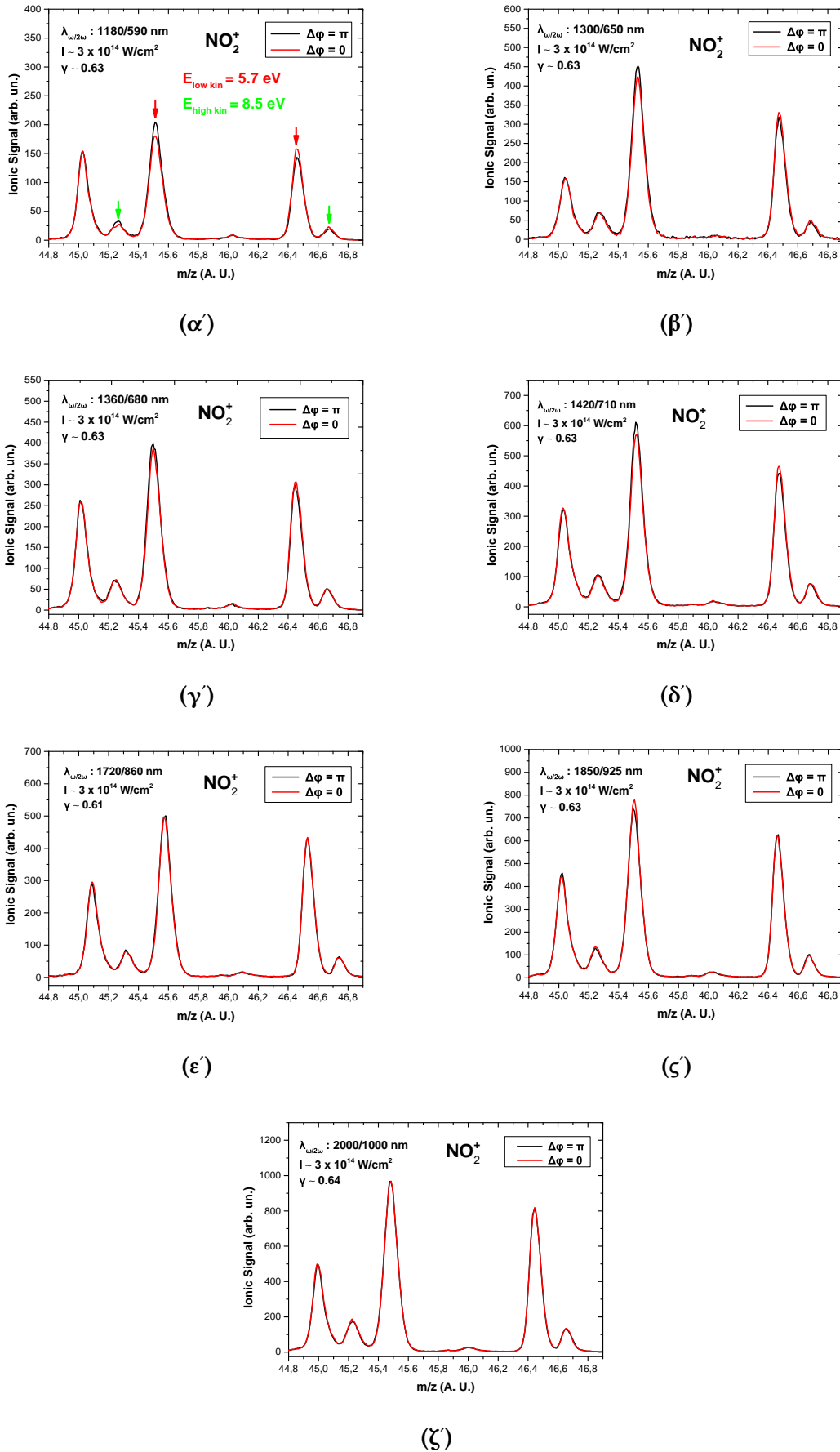
Στην ενότητα αυτή, θα παρουσιαστούν και θα συζητηθούν τα αποτελέσματα από τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν με χρήση ασύμμετρων $\omega/2\omega$ πεδίων laser. Η συγκεκριμένη τεχνική συμβάλει σημαντικά στην μελέτη των διαδικασιών ιονισμού, διάσπασης και γενικότερα της μοριακής δυναμικής. Γνωρίζοντας τη φορά του ασύμμετρου πεδίου, παρέχονται επιπλέον πληροφορίες για τον τρόπο με τον οποίο διασπάστηκε το μόριο και την κατεύθυνση του εκάστοτε θραύσματος. Ένα σημαντικό πλεονέκτημα της τεχνικής, το οποίο αξιοποιείται στην παρούσα εργασία, είναι η ταυτοποίηση των διασπαστικών οδών του μορίου αφού είναι εφικτός ο προσδιορισμός των θραυσμάτων που προέρχονται από το ίδιο γονικό ιόν. Ειδικότερα, τα φάσματα μάζας του κάθε ιοντικού θραύσματος (για σταθερή τιμή της φάσης του πεδίου), εμφανίζουν ανεστραμμένη μορφή όταν προέρχονται από κοινό γονικό ιόν. Επιπλέον, με την βοήθεια της αρχής διατήρησης ορμής, υπολογίζεται η αρχική κινητική ενέργεια του εκάστοτε θραύσματος ταυτοποιώντας την κοινή τους διασπαστική οδό (βλ. ενότητα 2.3).

Τα μήκη κύματος της βασικής δέσμης τα οποία επιλέχθηκαν για τις συγκεκριμένες μετρήσεις ανήκουν στην περιοχή του υπεριώθρου και είναι τα εξής: $\lambda_\omega = 1180, 1300, 1360, 1420$ nm (με την δέσμη signal του OPA) και $\lambda_\omega = 1720, 1850, 2000$ nm (με την δέσμη idler του OPA). Η μελέτη του 3-νιτροτολουολίου με ασύμμετρα $\omega/2\omega$ πεδία παρουσιάζεται για πρώτη φορά. Η προσοχή συγκεντρώνεται σε πέντε ιοντικά θραύσματα τα οποία αντιστοιχούν σε λόγους μάζας προς πολλαπλότητα φορτίου: $m/z = 46$ (NO_2^+), $m/z = 30$ (NO^+), $m/z=16$ (O^+), $m/z = 43$ ($\text{C}_7\text{H}_2^{2+}$ [62],[69]) και $m/z = 63$ A.U. (πιθανόν C_5H_3^+).

Αρχικά, θα παρουσιαστούν τα φάσματα μάζας που επάγονται από την αλληλεπίδραση του 3-NT με το ασύμμετρο $\omega/2\omega$ πεδίο laser, για τα 5 ιοντικά θραύσματα στα 7 διαφορετικά ζεύγη μηκών κύματος. Κάθε φάσμα μάζας αποτυπώνεται σε δύο φάσεις του ασύμμετρου πεδίου: $\Delta\varphi=0$ και π . Όπως αναφέρθηκε, σημαντικό πλεονέκτημα αποτελεί η γνώση της κατεύθυνσης του $\omega/2\omega$ πεδίου. Για το λόγο αυτό, σε προηγούμενα πειράματα, είχε γίνει βαθμονόμηση της φάσης του πεδίου για τα μόρια 2-NT και 4-NT. Το μόριο που επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί για την εύρεση ενός δείκτη της φοράς του πεδίου ήταν το CO καθώς αποτελεί ένα από τα πιο μελετημένα μόρια με ασύμμετρα πεδία laser [42]. Συνεπώς, έχει βαθμονομηθεί παρουσία CO, η φάση του ιοντικού θραύσματος NO^+ η οποία θα αποτελεί στην εργασία έναν "εσωτερικό δείκτη αναφοράς". Παρατηρήθηκε ότι οι ασυμμετρίες (εξίσωση 2.8) των θραυσμάτων NO^+ από το 2-NT (αντίστοιχα και για το 4-NT) και του C^+ από το CO, μεγιστοποιούνται για την ίδια φάση του πεδίου. Γνωρίζοντας την συμπεριφορά του CO υπό την αλληλεπίδραση με ασύμμετρα πεδία (βλ. ενότητα 1.6.2), ορίστηκε ότι: **σε απόλυτη φάση $\Delta\varphi=0$ το ασύμμετρο πεδίο έχει φορά προς τον ανιχνευτή του φασματομέτρου ToF** (αντίθετα για $\Delta\varphi=\pi$, προς τον απωθητή). Επιπλέον, για κάθε φάσμα μάζας θα παρουσιαστούν τα γραφήματα της παραμέτρου ασυμμετρίας β (εξ. 2.8) συναρτήσεως της φάσης $\Delta\varphi$ του πεδίου σε όλα τα μήκη κύματος που χρησιμοποιήθηκαν.



Σχήμα 3.5: Φάσματα μάζας του ιοντικού θραύσματος NO^+ για 7 διαφορετικά ζεύγη μηκών κύματος (α'-ζ') από την αλληλεπίδραση του 3-NT με ασύμμετρα $\omega/2\omega$ πεδία Laser.



Σχήμα 3.6: Φάσματα μάζας του ιοντικού θραύσματος NO_2^+ για 7 διαφορετικά ζεύγη μηκών κύματος (α'-ζ') από την αλληλεπίδραση του 3-NT με ασύμμετρα $\omega/2\omega$ πεδία Laser.

Στα σχήματα 3.5 και 3.6 παρουσιάζονται τα φάσματα μάζας, σε 7 ζεύγη μηκών κύματος (α'-ζ'), για τα ιοντικά θραύσματα NO^+ και NO_2^+ αντίστοιχα. Με την βοήθεια των φίλτρων ουδέτερης πυκνότητας έγινε κατάλληλη ρύθμιση της ενέργειας του παλμού της βασικής δέσμης και της δεύτερης αρμονικής έτσι ώστε η παράμετρος γ (δηλαδή η σχετική ένταση των δύο δεσμών) να διατηρούνταν σταθερή $\gamma \sim 0.63$ (με εξαίρεση τα 1720 nm που ισούταν περίπου με 0.61 και τα 2000 nm που ισούταν περίπου με 0.64). Επιπλέον, η συνολική ένταση του ασύμμετρου πεδίου διατηρούνταν και αυτή σταθερή $I \sim 3 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2$ κάθε φορά που επιλέγονταν διαφορετικό μήκος κύματος της βασικής δέσμης. Οι τιμές για τις τάσεις στα οπτικά ιόντων ρυθμίστηκαν στα $V_{rep} = 3500 \text{ V}$ και $V_{ext} = 3000 \text{ V}$ ενώ η πίεση στο θάλαμο του ToF ήταν περίπου $P \sim 4 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$.

Ένα ερώτημα που μπορεί να δημιουργηθεί παρατηρώντας φάσματα μάζας που έχουν ληφθεί με μία δέσμη laser είναι το εξής: Πως ταυτοποιείται μία κορυφή ως backward ή forward ενός συγκεκριμένου ιοντικού θραύσματος αποκλείοντας την περίπτωση να ανήκει σε διαφορετικό ιόν; Την λύση στο πρόβλημα δίνουν τα ασύμμετρα $\omega/2\omega$ πεδία laser. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα φαίνεται στο σχήμα 3.6α'. Παρατηρείται ότι οι backward και forward συνιστώσες των δύο διασπαστικών καναλιών του θραύσματος NO_2^+ εμφανίζουν διαφορές στην ένταση του σήματος τους για τις δύο τιμές των φάσεων του πεδίου. Η forward συνιστώσα είναι πιο ισχυρή όταν η φάση του πεδίου ισούται με $\Delta\phi = \pi$ συγκριτικά με $\Delta\phi = 0$. Όπως είναι λογικό, η αντίστροφη διαδικασία ισχύει για τη backward συνιστώσα. Όπως έχει αναφερθεί και προηγουμένως, αυτό συμβαίνει διότι όταν το πεδίο έχει μια συγκεκριμένη κατεύθυνση (για παράδειγμα για φάση $\Delta\phi = 0$, προς τον ανιχνευτή) ευνοείται η αλληλεπίδραση με μόρια συγκεκριμένου προσανατολισμού για αυτό και παρουσιάζεται ασυμμετρία. Ωστόσο κάτι τέτοιο δεν συμβαίνει με την κορυφή $m/z = 45 \text{ A.U.}$. Συνεπώς, με την εμφάνιση της ασυμμετρίας αυτής μπορεί να γίνει ο διαχωρισμός σε κορυφές οι οποίες αντιστοιχούν σε ιοντικά θραύσματα που προέρχονται από έκρηξη Coulomb και έχουν αποκτήσει μία αρχική κινητική ενέργεια ή όχι.

Από τα φάσματα μάζας των σχημάτων 3.5 και 3.6 προκύπτει μία σημαντική αύξηση του συνολικού ιοντικού σήματος των θραυσμάτων NO^+ και NO_2^+ αντίστοιχα, στα μεγαλύτερα μήκη κύματος (κυρίως για $\lambda_\omega = 1850, 2000 \text{ nm}$). Το γεγονός αυτό ενδέχεται να οφείλεται σε αύξηση του όγκου εστίασης της δέσμης καθώς αυξάνεται το μήκος κύματος.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί στην προηγούμενη ενότητα (3.2.1), το φάσμα μάζας του ιοντικού θραύσματος NO^+ (και αντίστοιχα του NO_2^+) εμφανίζει δύο ζεύγη κορυφών backward και forward, τα οποία ανήκουν σε δύο διαφορετικές διασπαστικές οδούς. Το ζεύγος κορυφών που βρίσκονται πιο κοντά στην κεντρική αντιστοιχεί σε θραύσματα που εκτοξεύονται προς και μακριά από τον ανιχνευτή με μικρότερη αρχική κινητική ενέργεια συγκριτικά με τα θραύσματα που ανήκουν στο δεύτερο ζεύγος. Το συμπέρασμα αυτό γίνεται κατανοητό λαμβάνοντας υπόψη την εξίσωση 2.5. Η μικρότερη διαφορά στο χρόνο πτήσης ($\Delta t = t_{\text{ToF backward}} - t_{\text{ToF forward}}$) μεταξύ των κορυφών backward και forward, η οποία αποτυπώνεται για το ζεύγος κοντά στην κεντρική κορυφή, αντιστοιχεί σε μικρότερη αρχική κινητική ενέργεια του θραύσματος. Με την βοήθεια της εξίσωσης αυτής, υπολογίστηκε πειραματικά η αρχική κινητική ενέργεια των NO^+ και NO_2^+ για κάθε διασπαστική οδό. Η διαφορά τάσης απωθητή και εξαγωγέα ήταν $\Delta V = 500 \text{ V}$ και η μεταξύ τους απόστασή $d_1 = 2.6 \text{ cm}$. Επομένως, οι τιμές για τις αρχικές κινητικές ενέργειες του θραύσματος NO^+ είναι:

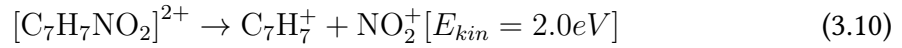
- $E_{\text{NO}^+, \text{low}} = 2.3 \text{ eV}$, για το κανάλι χαμηλής κινητικής ενέργειας που αντιστοιχεί στις κορυφές backward και forward οι οποίες επισημαίνονται με κόκκινα βέλη στο σχήμα 3.5α'.
- $E_{\text{NO}^+, \text{high}} = 4.9 \text{ eV}$, για το κανάλι υψηλής κινητικής ενέργειας που αντιστοιχεί στις κορυφές backward και forward οι οποίες επισημαίνονται με πράσινα βέλη στο

σχήμα 3.5α'.

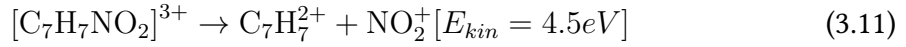
Αντίστοιχα για τις κινητικές ενέργειες του ιοντικού θραύσματος NO_2^+ ισχύει:

- $E_{\text{NO}_2^+, \text{low}} = 2.0 \text{ eV}$, για το κανάλι χαμηλής κινητικής ενέργειας που αντιστοιχεί στις κορυφές backward και forward οι οποίες επισημαίνονται με κόκκινα βέλη στο σχήμα 3.6α'.
- $E_{\text{NO}_2^+, \text{high}} = 4.5 \text{ eV}$, για το κανάλι υψηλής κινητικής ενέργειας που αντιστοιχεί στις κορυφές backward και forward οι οποίες επισημαίνονται με πράσινα βέλη στο σχήμα 3.6α'.

Οι τιμές των κινητικών ενεργειών $E_{\text{NO}_2^+, \text{low}} = 2.0 \text{ eV}$ και $E_{\text{NO}^+, \text{low}} = 2.3 \text{ eV}$ συμφωνούν και με αυτές που μετρήθηκαν από τους C. Mullen et al. [63] για το 3-NT στα μήκη κύματος $\lambda = 330, 500, 795 \text{ nm}$. Επιπρόσθετα, με τη βοήθεια της εξίσωσης 2.7 υπολογίστηκαν οι κινητικές ενέργειες που απελευθερώνονταν (KER) κατά τη διάσπαση καθώς επίσης και οι αρχικές κινητικές ενέργειες των συνοδών θραυσμάτων του NO_2^+ και NO^+ αντίστοιχα. Είναι σημαντικό να τονιστεί ότι οι κινητικές ενέργειες των θραυσμάτων $\text{C}_7\text{H}_7^{z+}$ και $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}^{z+}$ ($z = 1$ ή 2) είναι εκτιμώμενες, δηλαδή δεν έχουν υπολογιστεί άμεσα από τα φάσματα μάζας, αλλά έμμεσα κάνοντας χρήση της εξίσωσης 2.7. Πιο συγκεκριμένα, για το κανάλι χαμηλής κινητικής ενέργειας:

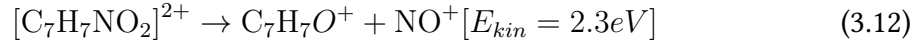


η KER και η αρχική κινητική ενέργεια του θραύσματος C_7H_7^+ υπολογίστηκαν: **KER = 3.0 eV** και $E_{\text{C}_7\text{H}_7^+, \text{low}} = 1.0 \text{ eV}$. Για το κανάλι υψηλής κινητικής ενέργειας:

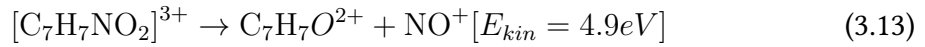


η KER και η αρχική κινητική ενέργεια του θραύσματος $\text{C}_7\text{H}_7^{2+}$ λαμβάνουν τις τιμές: **KER = 6.8 eV** και $E_{\text{C}_7\text{H}_7^{2+}, \text{high}} = 2.3 \text{ eV}$.

Αντίστοιχα στην περίπτωση του NO^+ , για το κανάλι χαμηλής κινητικής ενέργειας:



η KER και η αρχική κινητική ενέργεια του θραύσματος $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}^+$ υπολογίστηκαν: **KER = 2.9 eV** και $E_{\text{C}_7\text{H}_7\text{O}^+, \text{low}} = 0.6 \text{ eV}$. Για το κανάλι υψηλής κινητικής ενέργειας:



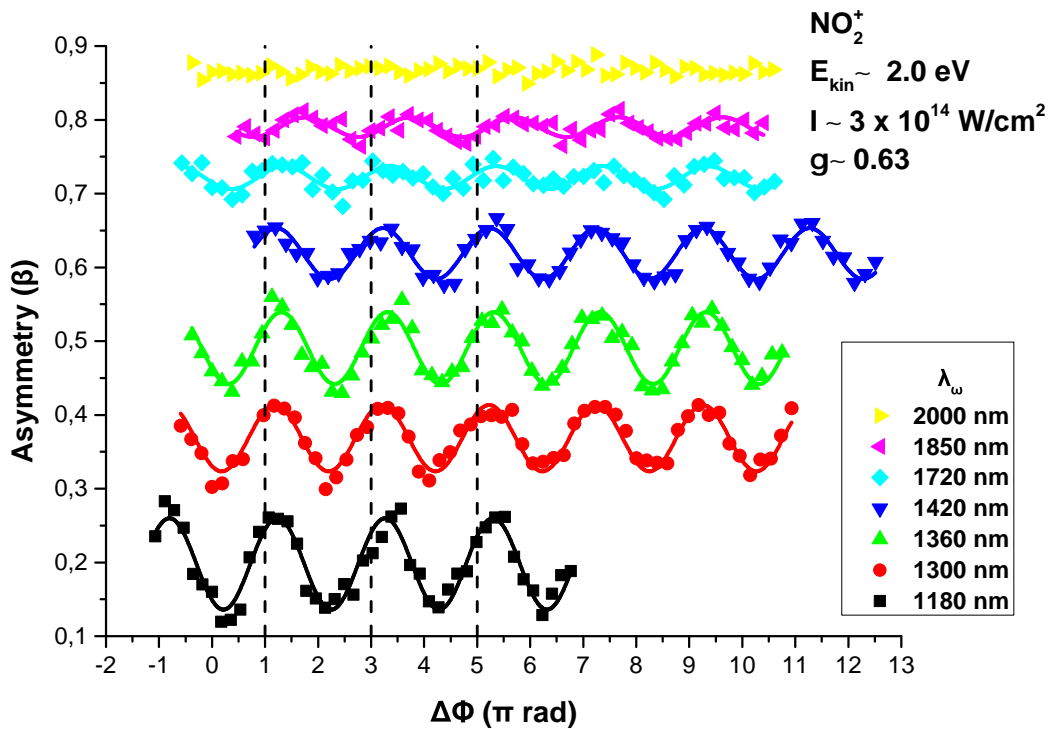
η KER και η αρχική κινητική ενέργεια του θραύσματος $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}^{2+}$ λαμβάνουν τις τιμές: **KER = 6.3 eV** και $E_{\text{C}_7\text{H}_7\text{O}^{2+}, \text{high}} = 1.4 \text{ eV}$. Είναι λογικό τα θραύσματα που προέρχονται από τη διάσπαση του P^{3+} να αποκτούν μεγαλύτερες κινητικές ενέργειες από τα αντίστοιχα θραύσματα που προέρχονται από το P^{2+} διότι υφίστανται μεγαλύτερη απώση Coulomb. Επιπρόσθετα, έχουν γίνει έρευνες για το 2-νιτροτολουόλιο [48] [59] οι οποίες αποδίδουν το διασπαστικό κανάλι χαμηλής κινητικής ενέργειας προς NO^+ σε διάσπαση από τη βασική κατάσταση (S_0) του μορίου, ενώ τα θραύσματα υψηλής κινητικής ενέργειας σε διάσπαση από την διεγερμένη τριπλή T_1 .

Το γεγονός ότι τα ιοντικά θραύσματα C_7H_7^+ , $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}^+$ δεν εμφανίζουν backward και forward δομή στα φάσματα μάζας τους, δεν επιτρέπει τον άμεσο πειραματικό προσδιορισμό των κινητικών ενεργειών τους. Τα διπλά φορτισμένα ιόντα $\text{C}_7\text{H}_7^{2+}$ και $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}^{2+}$ έχουν ισχυρές απωστικές δυνάμεις και μπορούν να οδηγούνται σε διάσπαση (διαφορετικά θα έπρεπε να παρατηρούνται κορυφές με σύνθετη δομή backward/forward στους

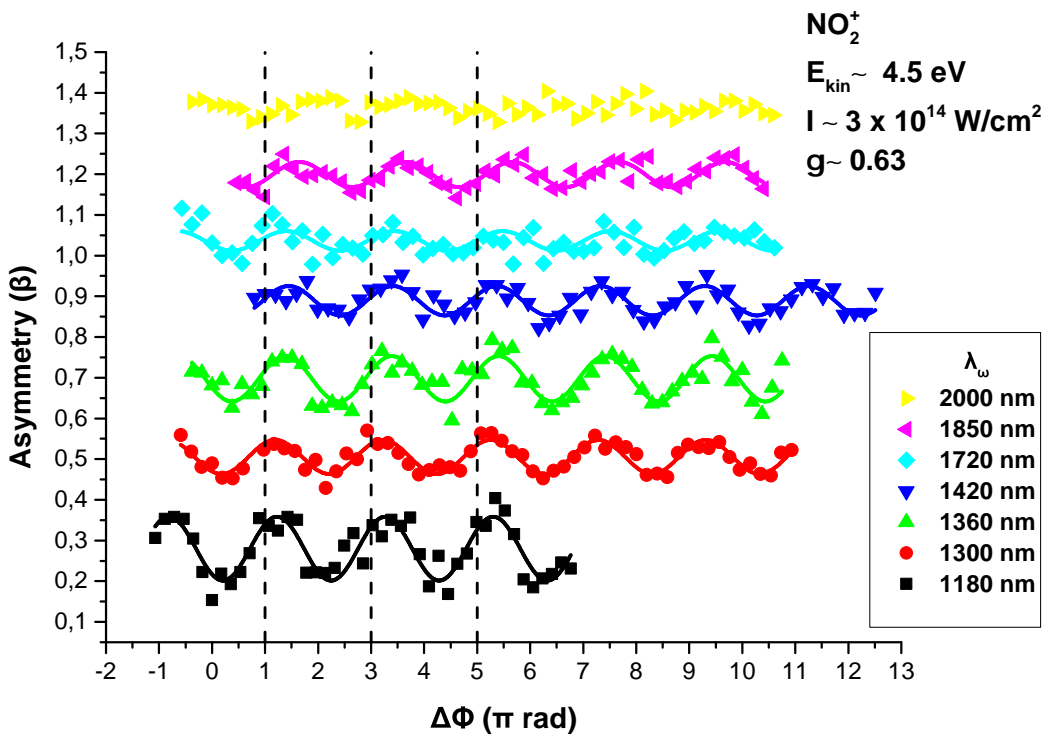
λόγους $m/z = 45.5$ και 53.5 A.U.). Ωστόσο, οι κορυφές με λόγο $m/z = 45.5$ ($C_7H_7^+$) και 53.5 A.U. ($C_7H_7O^{2+}$) είτε δεν εμφανίζονται, είτε πιθανόν υπερκαλύπτονται από ισχυρότερες κορυφές στα φάσματα μάζας. Επιπρόσθετα, τα θραύσματα $C_7H_7^+$, $C_7H_7O^+$ που προέρχονται από τα κανάλια (3.10) και (3.12) μπορεί να διασπώνται περαιτέρω λόγω ηλεκτρονιακής διέγερσης την οποία αποκτούν κατά τη διάσπαση. Συνεπώς η παρουσία των κορυφών $m/z = 107$ και 91 A.U. ενδέχεται να αποδίδεται στα ιοντικά θραύσματα των διασπαστικών καναλιών (3.3) και (3.4).

Στη συνέχεια, σε κοινούς άξονες συγκεντρώνονται οι ασυμμετρίες (β parameter) των ιοντικών θραυσμάτων NO_2^+ και NO^+ για τα 7 διαφορετικά ζεύγη μηκών κύματος του ασύμμετρου πεδίου (σχήματα 3.8 και 3.7). Στο άνω μέρος (α') κάθε σχήματος παρουσιάζονται τα ιοντικά θραύσματα που προέρχονται από το διασπαστικό κανάλι χαμηλής αρχικής κινητικής ενέργειας (εξισώσεις (3.10) και (3.12)) ενώ τα κάτω τμήματα (β') αντιστοιχούν στα θραύσματα από τα κανάλια υψηλής κινητικής ενέργειας (εξισώσεις (3.11) και (3.13)). Στις περιπτώσεις που ήταν εφικτό, εφαρμόστηκε fitting με κατάλληλη ημιτονοειδή συνάρτηση μέσω του προγράμματος OriginPro 9 η οποία αποτυπώνεται με συμπαγή γραμμή στα αντίστοιχα γραφήματα. Οι γραφικές έχουν τοποθετηθεί στα σχήματα με μία κατακόρυφη μετατόπιση (offset) έτσι ώστε να είναι πιο εύκολα διαχωρίσιμες. Οι κάθετες διακεκομμένες γραμμές των σχημάτων αντιστοιχούν στις φάσεις $\Delta\phi = \kappa\pi$ ($\kappa = 1, 2, 3$) στις οποίες μεγιστοποιείται η ασυμμετρία του NO^+ χαμηλής κινητικής ενέργειας (και κατ'επέκταση του C^+ από το CO) και χαράσσονται για βοηθήσουν στην άμεση οπτική σύγκριση των γραφημάτων. Για τα θραύσματα NO^+ και των δύο διασπαστικών καναλιών, παρατηρείται ευδιάκριτη αποτύπωση της ασυμμετρίας για όλα τα μήκη κύματος. Όσον αφορά το NO_2^+ , οι ασυμμετρίες αποτυπώνονται ικανοποιητικά σε όλα τα μήκη κύματος εκτός από τα 2000 nm. Όπως προκύπτει και από το αντίστοιχο φάσμα μάζας του σχήματος 3.6ζ' η ασυμμετρία φαίνεται να χάνεται. Επιπλέον, και για τα δύο διασπαστικά κανάλια του ίδιου θραύσματος, για $\lambda_\omega = 1850$ nm, παρατηρείται μία μετατόπιση στη φάση σε σχέση με τα υπόλοιπα μήκη κύματος. Ωστόσο, λόγω του μικρού πλάτους ασυμμετρίας στην περίπτωση αυτή το fitting που εφαρμόστηκε δεν ήταν το καλύτερο δυνατό και για το λόγο αυτόν η μετατόπιση δεν λαμβάνεται σοβαρά υπόψη. Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι η σύγκριση αφορά τα θραύσματα τα οποία προέρχονται από διάσπαση του γονικού ιόντος P^{m+} με $m \geq 2$.

Συνεχίζοντας, παρουσιάζονται τα φάσματα μάζας για τα υπόλοιπα 3 ιοντικά θραύσματα: $m/z = 16$ A.U. (σχήμα 3.9), 43 A.U. (σχήμα 3.10) και 63 A.U. (σχήμα 3.11). Όπως στις περιπτώσεις των NO_2^+ και NO^+ έτσι και το O^+ ($m/z = 16$ A.U.) εμφανίζει δύο διασπαστικά κανάλια χαμηλής και υψηλής αρχικής κινητικής ενέργειας, τα οποία αποτυπώνονται πιο καθαρά στα μεγαλύτερα μήκη κύματος και κυρίως στα $\lambda_\omega = 2000$ nm (σχήμα 3.9ζ' όπου έχουν επισημανθεί με κόκκινα και πράσινα βέλη). Ομοίως και το ιοντικό θραύσμα με $m/z = 43$ A.U. το οποίο και αυτό παρουσιάζει δύο ζεύγη συνιστωσών backward και forward. Το ζεύγος που αντιστοιχεί σε θραύσματα χαμηλής κινητικής ενέργειας διακρίνεται καλύτερα στο φάσμα μάζας του σχήματος 3.10β' ($\lambda_\omega = 1300$) όπου και έχει επισημανθεί. Σε πρωτόλεια φάσματα του 4-NT παρατηρείται καλύτερος διαχωρισμός των backward και forward του καναλιού χαμηλής κινητικής ενέργειας. Τέλος, το ιοντικό θραύσμα με $m/z = 63$ A.U. παρουσιάζει ένα διασπαστικό κανάλι με τις κορυφές backward και forward να μην είναι ιδιαίτερα ευδιάκριτες (σχήμα 3.11).

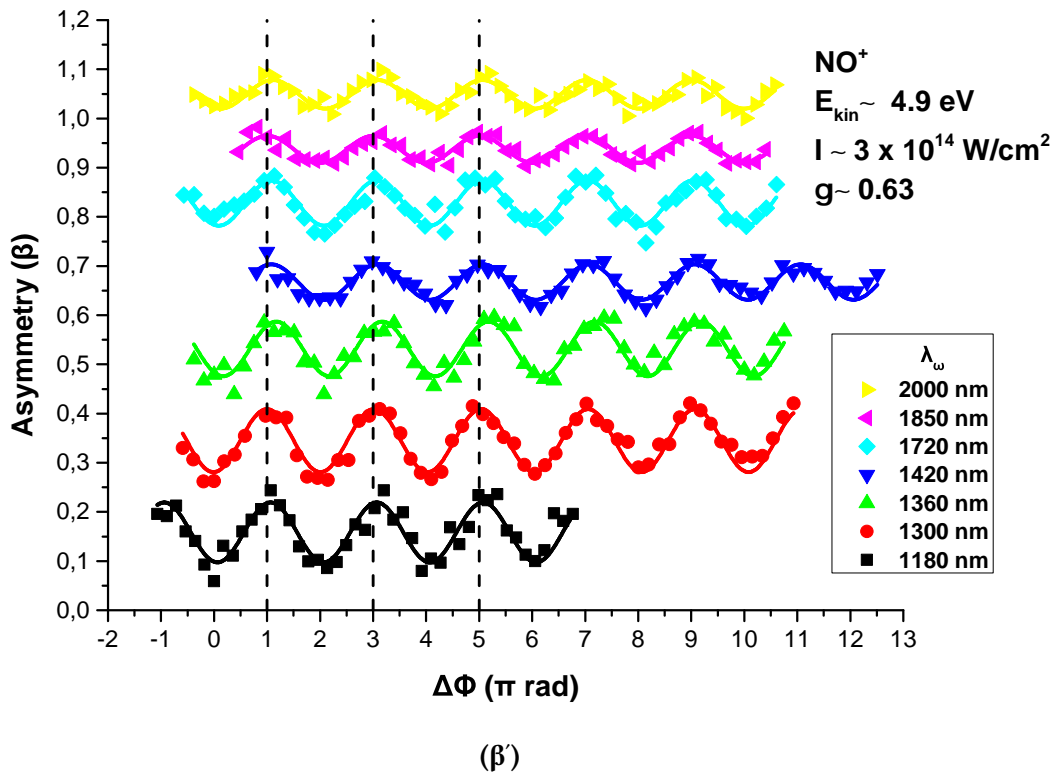
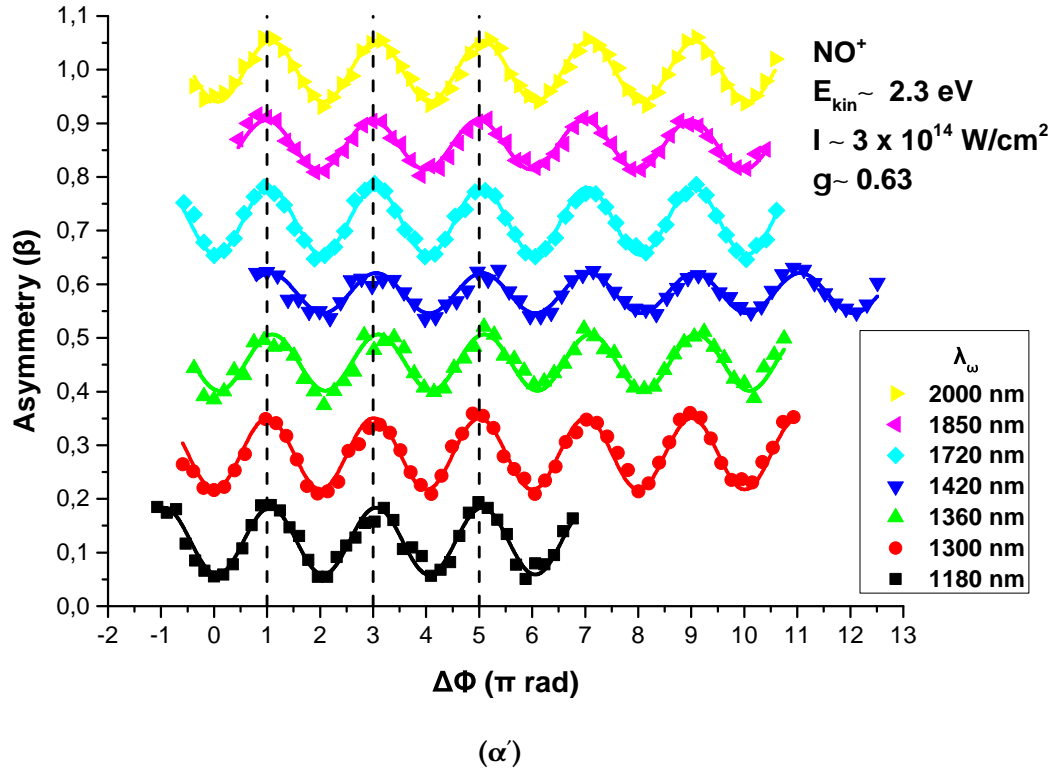


(α')

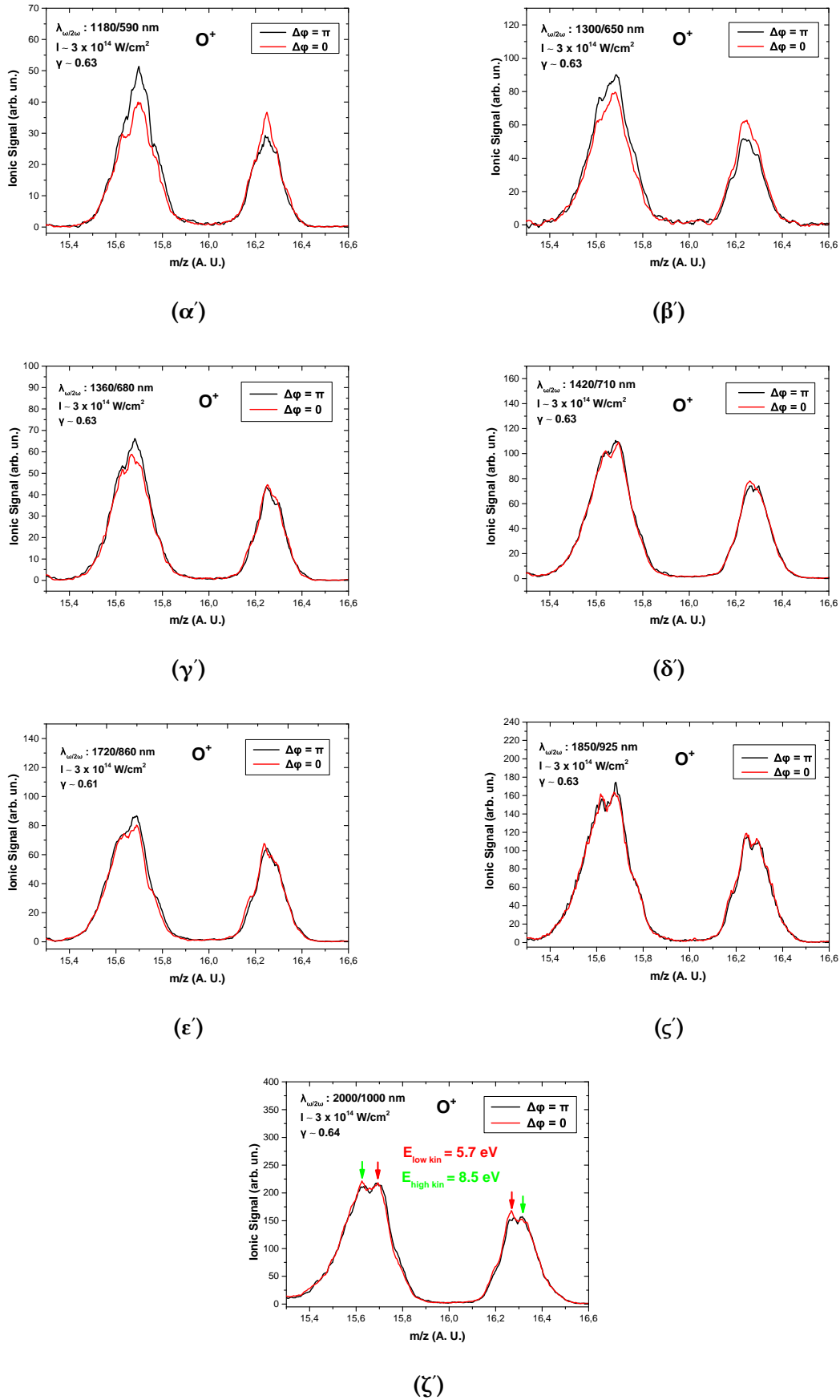


(β')

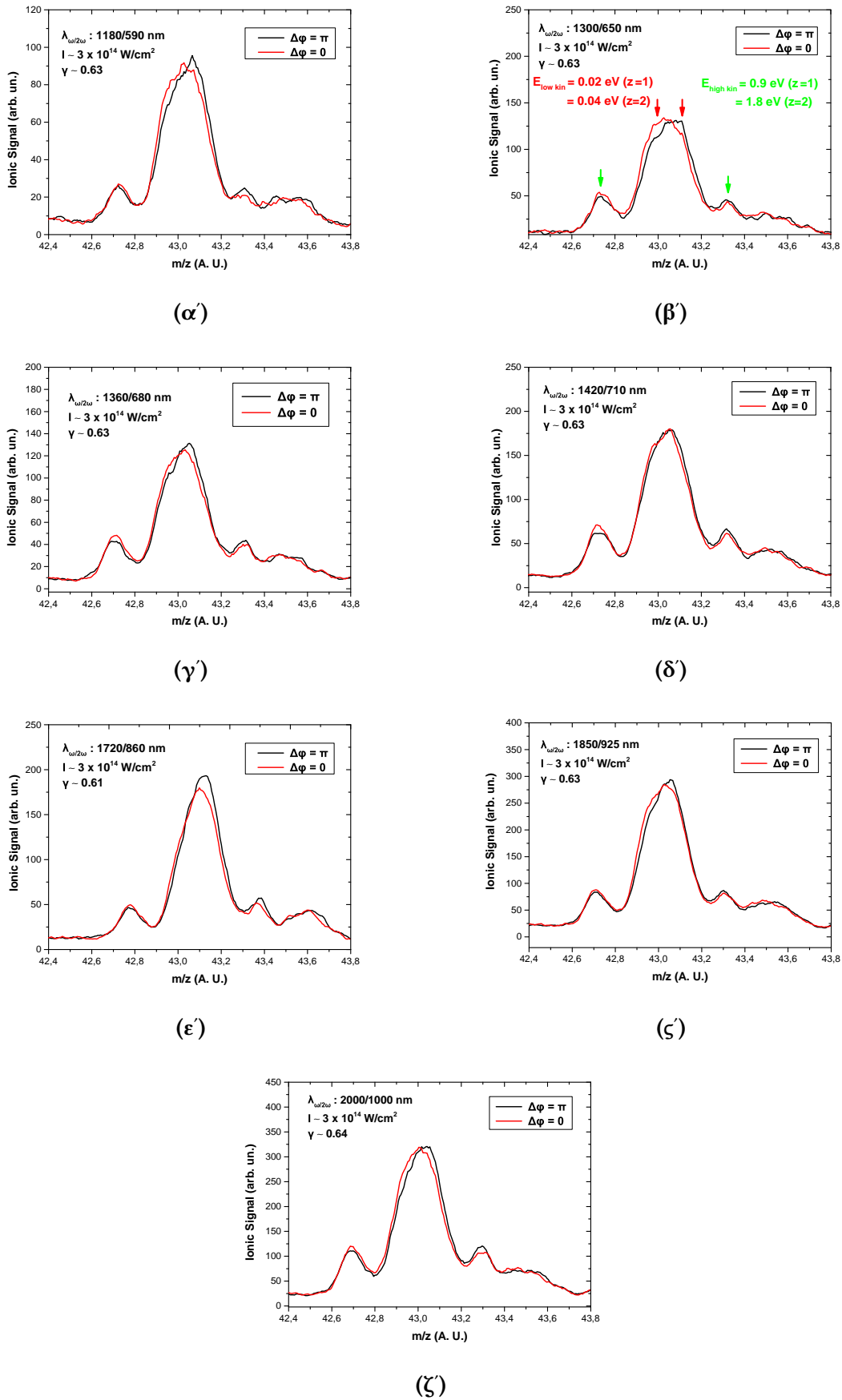
Σχήμα 3.7: Οι ασυμετρίες του ιοντικού θραύσματος NO_2^+ συναρτήσει της φάσης του πεδίου για 7 διαφορετικά ζεύγη μηκών κύματος του ασύμμετρου $\omega/2\omega$ πεδίου. Το τμήμα (α') αντιστοιχεί στο διασπαστικό κανάλι χαμηλής κινητικής ενέργειας (εξ. (3.10)) ενώ το τμήμα (β') στις υψηλής (εξ. (3.11)). Οι κάθετες διακεκομμένες γραμμές ταυτίζονται με τη μεγιστοποίηση της ασυμετρίας του NO^+ (και αντίστοιχα του C^+ από το CO).



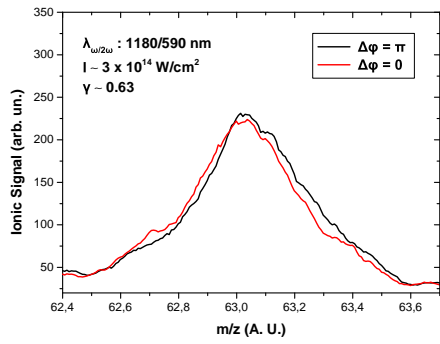
Σχήμα 3.8: Οι ασυμμετρίες του ιοντικού θραύσματος NO^+ συναρτήσει της φάσης του πεδίου για 7 διαφορετικά ζεύγη μηκών κύματος του ασύμμετρου $\omega/2\omega$ πεδίου. Το τμήμα (α') αντιστοιχεί στο διασπαστικό κανάλι χαμηλής κινητικής ενέργειας (εξ. (3.12)) ενώ το τμήμα (β') στις υψηλής (εξ. (3.13)). Οι κάθετες διακεκομμένες γραμμές ταυτίζονται με τη μεγιστοποίηση της ασυμμετρίας του NO^+ (και αντίστοιχα του C^+ από το CO).



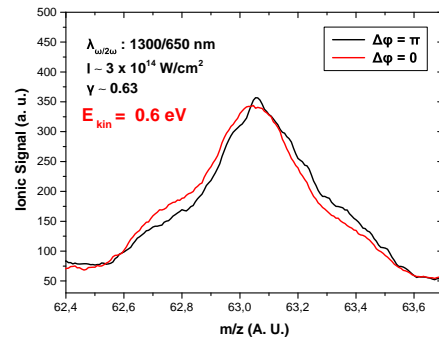
Σχήμα 3.9: Φάσματα μάζας του ιοντικού θραύσματος με $m/z = 16 \text{ A.U.}$ (O^+) για 7 διαφορετικά ζεύγη μηκών κύματος (α'–ζ') από την αλληλεπίδραση του 3-NT με ασύμμετρα $\omega/2\omega$ πεδία.



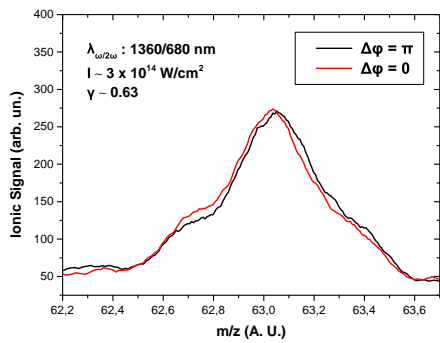
Σχήμα 3.10: Φάσματα μάζας του ιοντικού θραύσματος με $m/z = 43$ A.U. ($C_7H_2^{2+}$, σχολιάζεται παρακάτω) για 7 διαφορετικά ζεύγη μηκών κύματος (α'–ζ') από την αλληλεπίδραση του 3-NT με ασύμμετρα $\omega/2\omega$ πεδία.



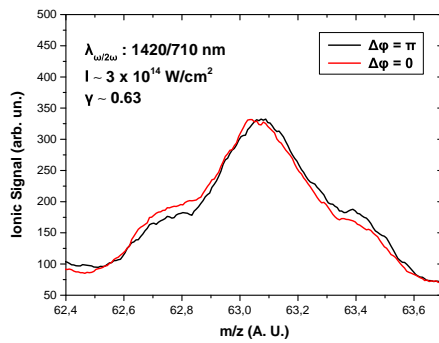
(α')



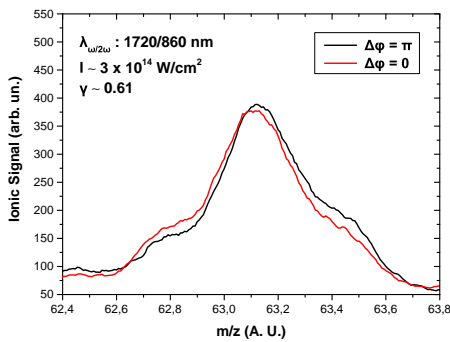
(β')



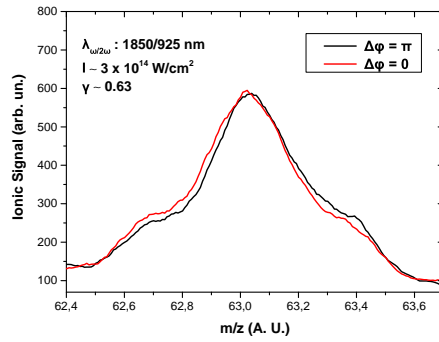
(γ')



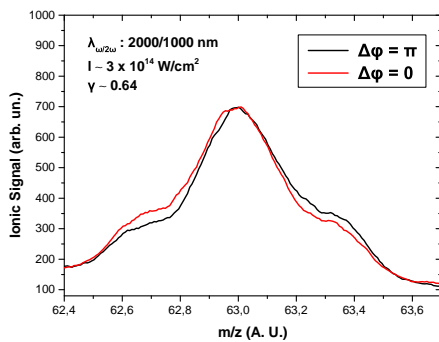
(δ')



(ε')



(ζ')



(ζ)

Σχήμα 3.11: Φάσματα μάζας του ιοντικού θραύσματος $m/z = 63$ A.U. ($C_5H_3^+$, σχολιάζεται παρακάτω) για 7 διαφορετικά ζεύγη μηκών κύματος (α'-ζ') από την αλληλεπίδραση του 3-NT με ασύμμετρα $\omega/2\omega$ πεδία.

Οι αρχικές κινητικές ενέργειες για τα διασπαστικά κανάλια του O^+ υπολογίστηκαν και είναι:

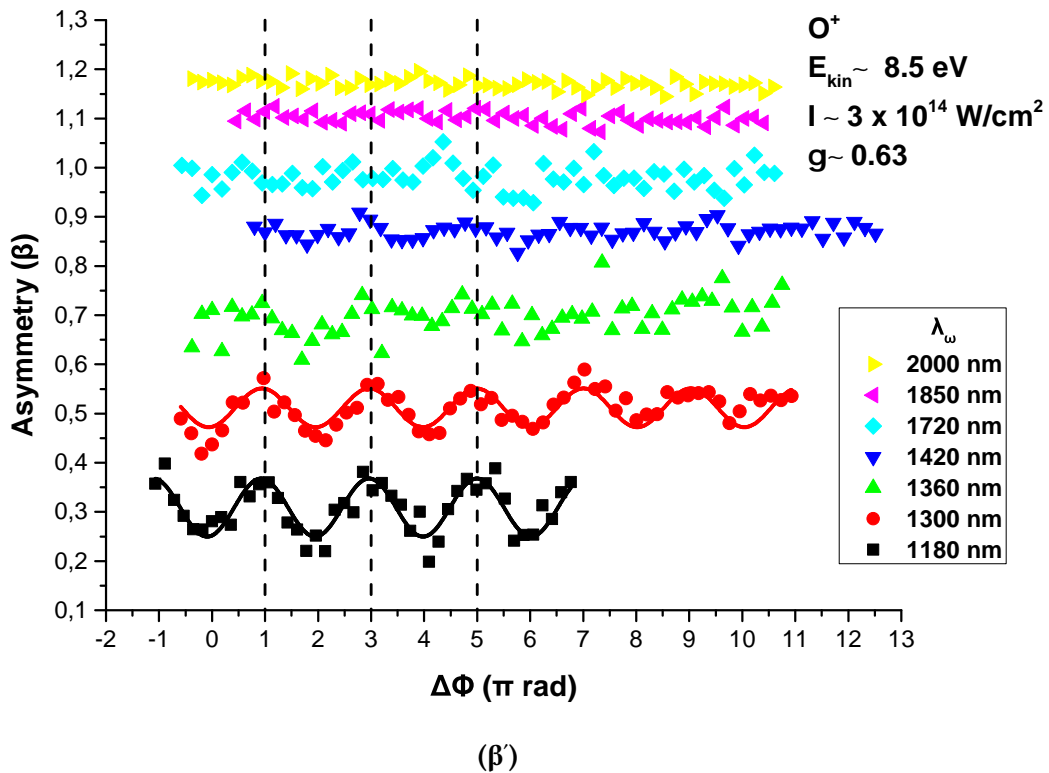
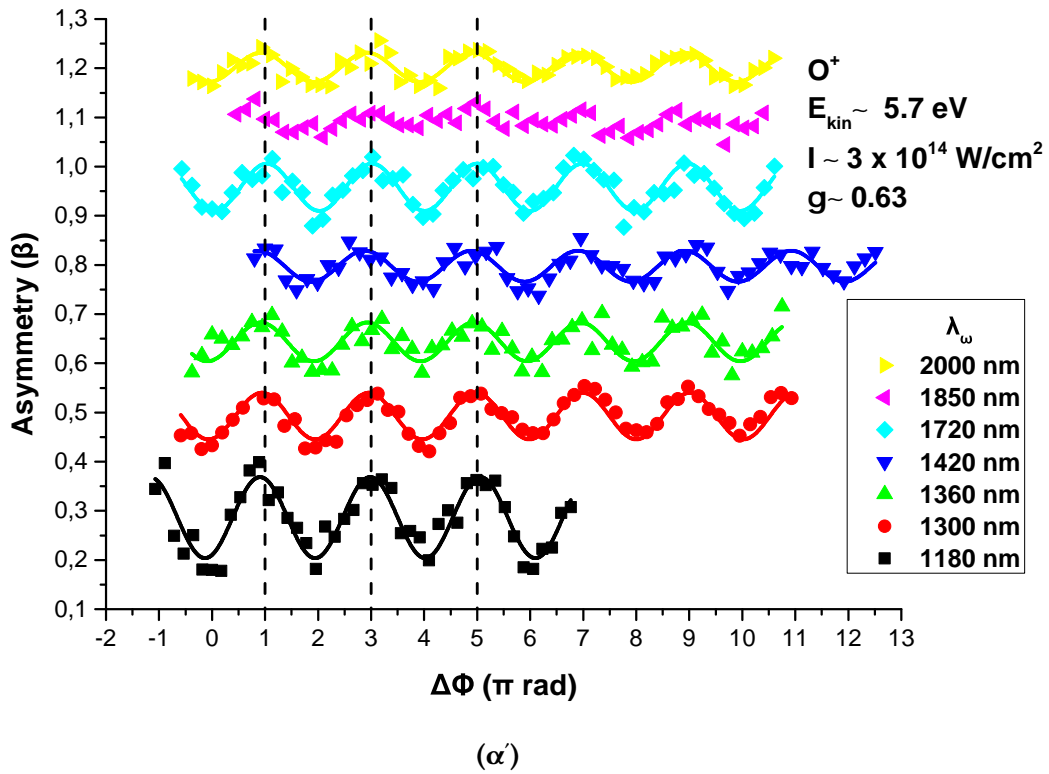
- $E_{O^+,low} = 5.7 \text{ eV}$, για το κανάλι χαμηλής κινητικής ενέργειας που αντιστοιχεί στις κορυφές backward και forward οι οποίες επισημαίνονται με κόκκινα βέλη στο σχήμα 3.5ζ'.
- $E_{O^+,high} = 8.5 \text{ eV}$, για το κανάλι υψηλής κινητικής ενέργειας που αντιστοιχεί στις κορυφές backward και forward οι οποίες επισημαίνονται με πράσινα βέλη στο σχήμα 3.9ζ'.

ομοίως για το ιοντικό θραύσμα $m/z = 43 \text{ A.U.}$:

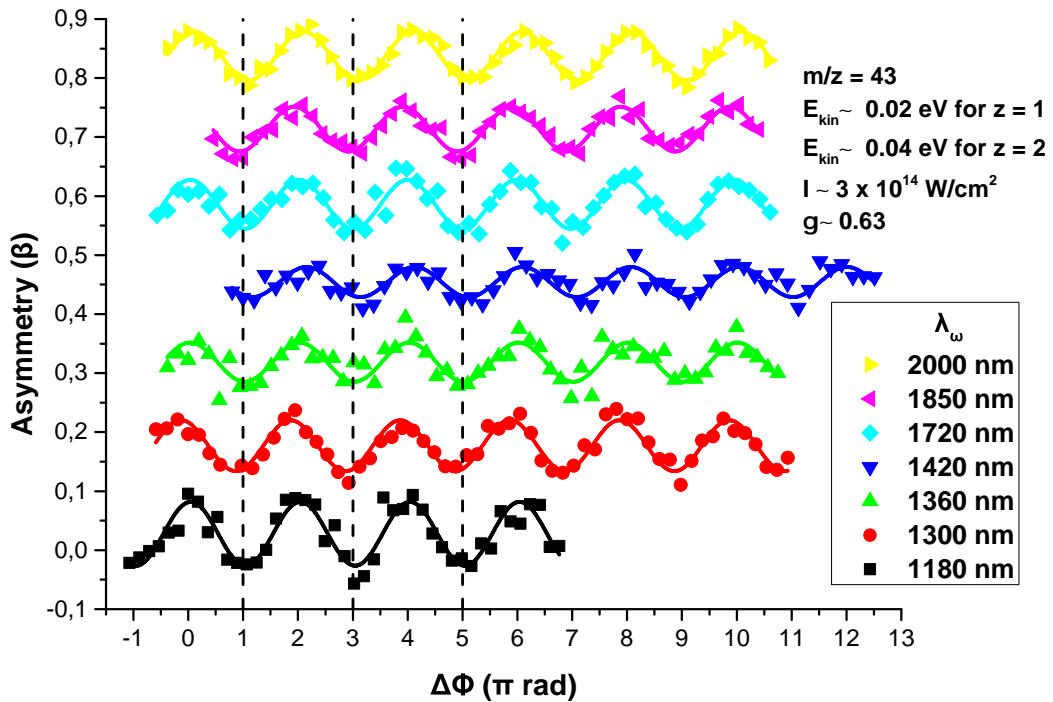
- $E_{43,low} = 0.02 \text{ eV}$ (αντιστοιχεί σε πολλαπλότητα φορτίου $z=1$) και $E_{43,low} = 0.04 \text{ eV}$ (αντιστοιχεί σε πολλαπλότητα φορτίου $z=2$). Αφορά το κανάλι χαμηλής κινητικής ενέργειας που αντιστοιχεί στις κορυφές backward και forward οι οποίες επισημαίνονται με κόκκινα βέλη στο σχήμα 3.10β'.
- $E_{43,high} = 0.9 \text{ eV}$ (αντιστοιχεί σε πολλαπλότητα φορτίου $z=1$) και $E_{43,high} = 1.9 \text{ eV}$ (αντιστοιχεί σε πολλαπλότητα φορτίου $z=2$). Αφορά το κανάλι υψηλής κινητικής ενέργειας που αντιστοιχεί στις κορυφές backward και forward οι οποίες επισημαίνονται με πράσινα βέλη στο σχήμα 3.10β'.

Παρόλο που οι κινητικές ενέργειες του θραύσματος $m/z = 43 \text{ A.U.}$ υπολογίστηκαν και για τις δύο περιπτώσεις πολλαπλότητας φορτίου ($z=1, z=2$), οι κορυφές αυτές αποδίδονται πιθανότερα στο ιοντικό θραύσμα $C_7H_2^{2+}$ και όχι σε κάποιο άλλο όπως για παράδειγμα το $HCNO^+$. Οι T. Monfredini et al. [69] μελετώντας το μόριο του τολουολίου αντιστοιχίζουν την κορυφή $m/z = 43 \text{ A.U.}$ στο $C_7H_2^{2+}$ ενώ οι J. M. Shusterman et al. [62] ταυτοποιούν με τον ίδιο τρόπο την κορυφή, μελετώντας το 4-νιτροτολουόλιο. Αυτό είναι εφικτό μόνο ως προϊόν διάσπασης σε περισσότερα από τρία θραύσματα και σε κάθε περίπτωση από τουλάχιστον τετραπλά φορτισμένο γονικό ιόν (P^{4+}). Η διαδικασία αιτιολόγησης της συγκεκριμένης προσέγγισης θα εξηγηθεί παρακάτω. Τέλος, η κινητική ενέργεια η οποία υπολογίστηκε για το θραύσμα $m/z = 63 \text{ A.U.}$ είναι: $E_{C_5H_3^+} = 0.6 \text{ eV}$. Η περίπτωση η κορυφή αυτή να αντιστοιχεί σε διπλά φορτισμένο ιόν αποκλείεται διότι αυτό θα προϋπέθετε την ύπαρξη θραύσματος με μάζα $m = 126 \text{ A.U.}$ Κατ' επέκταση θα έπρεπε να είναι προϊόν διάσπασης από την οποία προκύπτει και ένα ή περισσότερα θραύσματα με συνολική μάζα $m = 11 \text{ A.U.}$ ($137^{(n+2)+} \rightarrow 126^{2+} + 11^{n+}$) το οποίο είναι αδύνατο. Η κορυφή αυτή έχει ταυτοποιηθεί σε παλαιότερες έρευνες ως $C_5H_3^+$ [57]. Ο λόγος που επιλέγεται η συγκεκριμένη ταυτοποίηση των κορυφών, πέρα από βιβλιογραφικός, εξαρτάται από τη μετατόπιση στη φάση που εμφανίζουν τα θραύσματα και συζητείται παρακάτω.

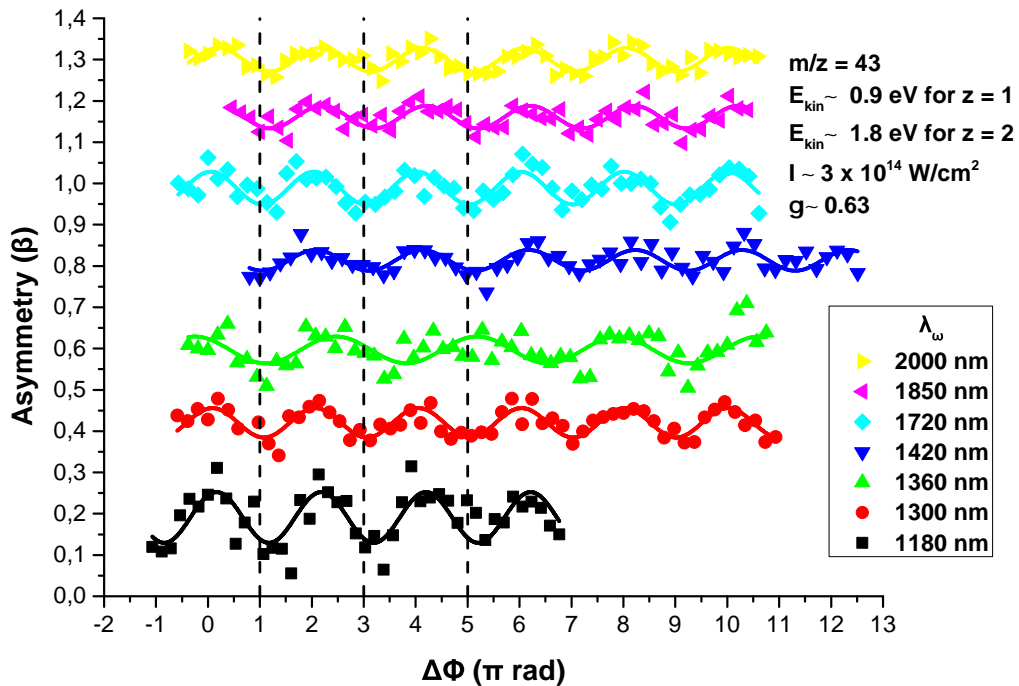
Στα σχήματα 3.12, 3.13, 3.14 συγκεντρώνονται τα γραφήματα της ασυμμετρίας των θραυσμάτων $m/z = 16, 43, 63 \text{ A.U.}$ συναρτήσει της φάσης του πεδίου για διαφορετικά μήκη κύματος. Αρχικά, για το ιοντικό θραύσμα O^+ χαμηλής κινητικής ενέργειας (σχήμα 3.12α') εμφανίζεται καθαρά η ασυμμετρία σε όλα τα μήκη κύματος εκτός των 1850 nm. Αντίθετα, στο θραύσμα υψηλής κινητικής ενέργειας (σχήμα 3.12β'), μόνο στα μήκη κύματος $\lambda_w = 1180, 1300 \text{ nm}$ διακρίνεται ύπαρξη ασυμμετρίας. Για τα ιοντικά θραύσματα $m/z = 43$ και 63 A.U. (σχήματα 3.13 - 3.14) η ασυμμετρία αποτυπώνεται ευδιάκριτα σε όλα τα γραφήματα. Δεν παρουσιάζεται κάποια μετατόπιση στη φάση συναρτήσει του μήκους κύματος σε κανένα από τα παραπάνω θραύσματα.



Σχήμα 3.12: Οι ασυμμετρίες του ιοντικού θραύσματος O^+ συναρτήσει της φάσης του πεδίου για 7 διαφορετικά ζεύγη μηκών κύματος του ασύμμετρου $\omega/2\omega$ πεδίου. Το τμήμα (α') αντιστοιχεί στο διασπαστικό κανάλι χαμηλής κινητικής ενέργειας ενώ το τμήμα (β') στις υψηλής. Οι κάθετες διακεκομμένες γραμμές ταυτίζονται με τη μεγιστοποίηση της ασυμμετρίας του NO^+ (και αντίστοιχα του C^+ από το CO).

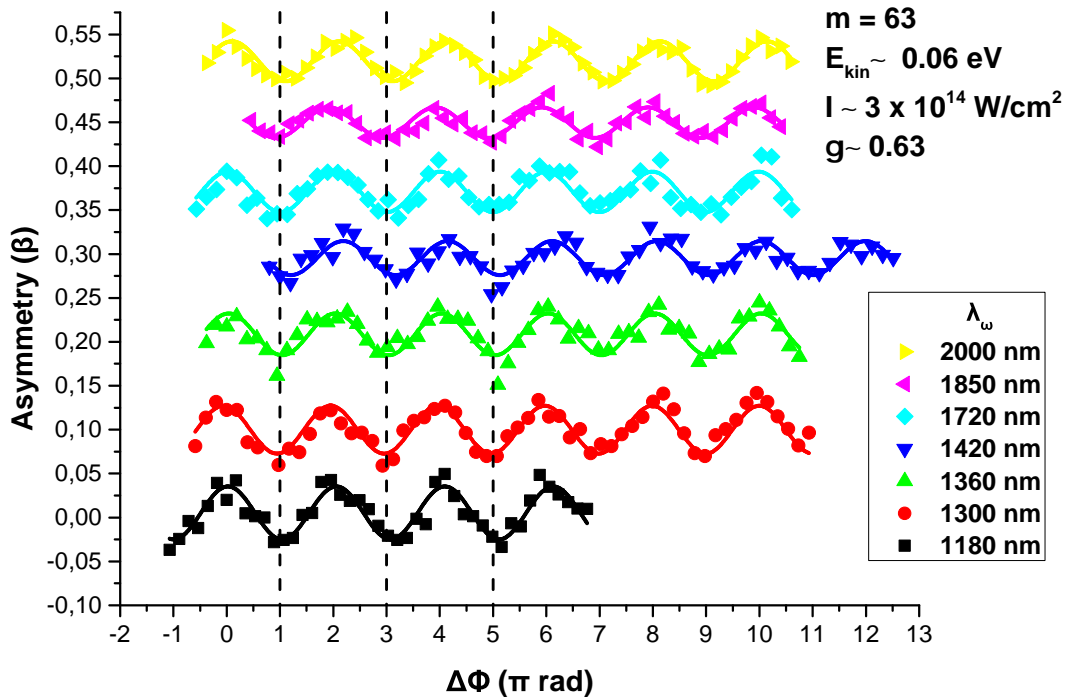


(α')



(β')

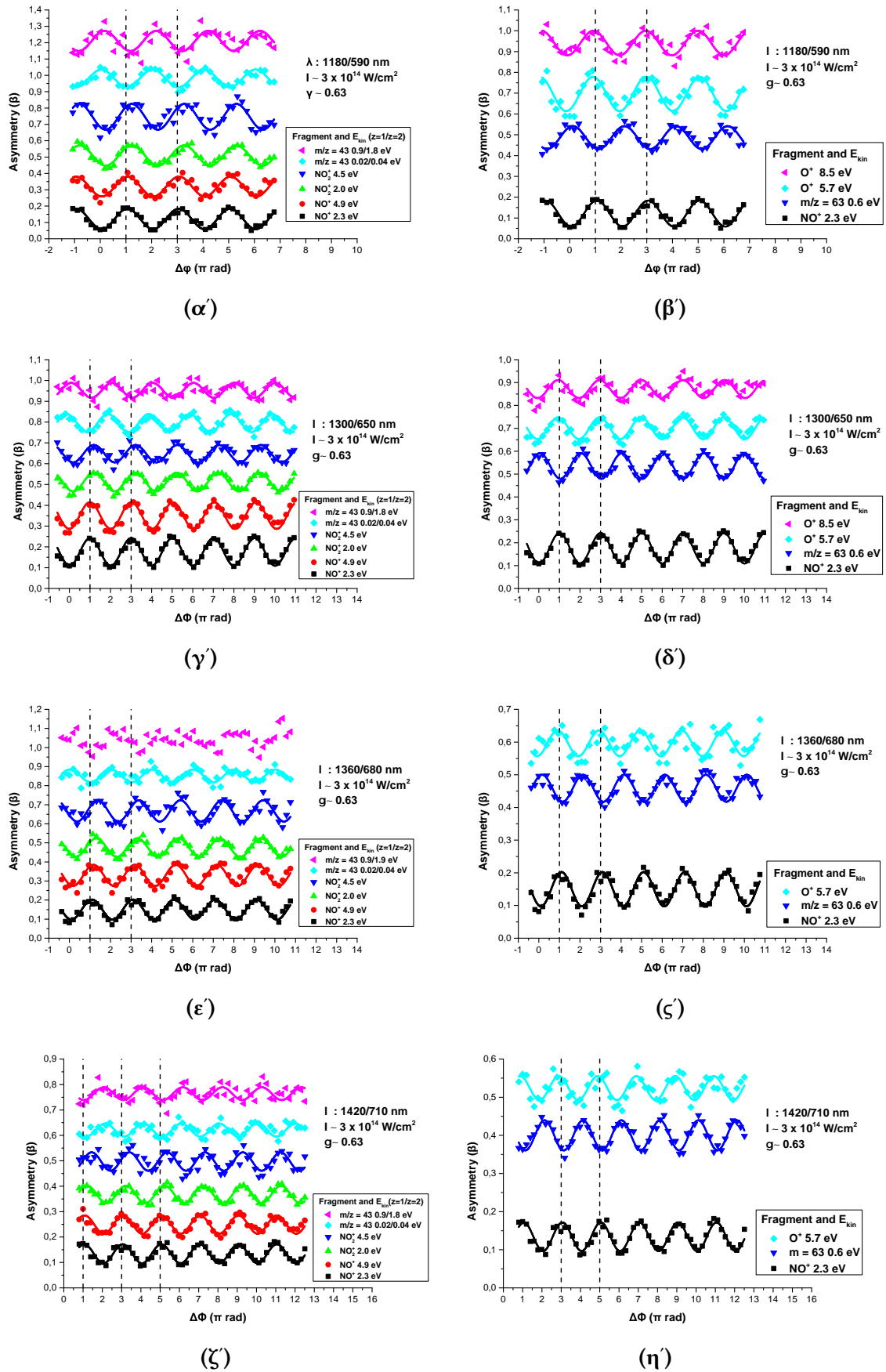
Σχήμα 3.13: Οι ασυμετρίες του ιοντικού θραύσματος $C_7H_2^{2+}$ συναρτήσει της φάσης του πεδίου για 7 διαφορετικά ζεύγη μηκών κύματος του ασύμμετρου $\omega/2\omega$ πεδίου. Το τμήμα (α') αντιστοιχεί στο διασπαστικό κανάλι χαμηλής κινητικής ενέργειας ενώ το τμήμα (β') στις υψηλής. Οι κάθετες διακεκομμένες γραμμές ταυτίζονται με τη μεγιστοποίηση της ασυμμετρίας του NO^+ (και αντίστοιχα του C^+ από το CO).



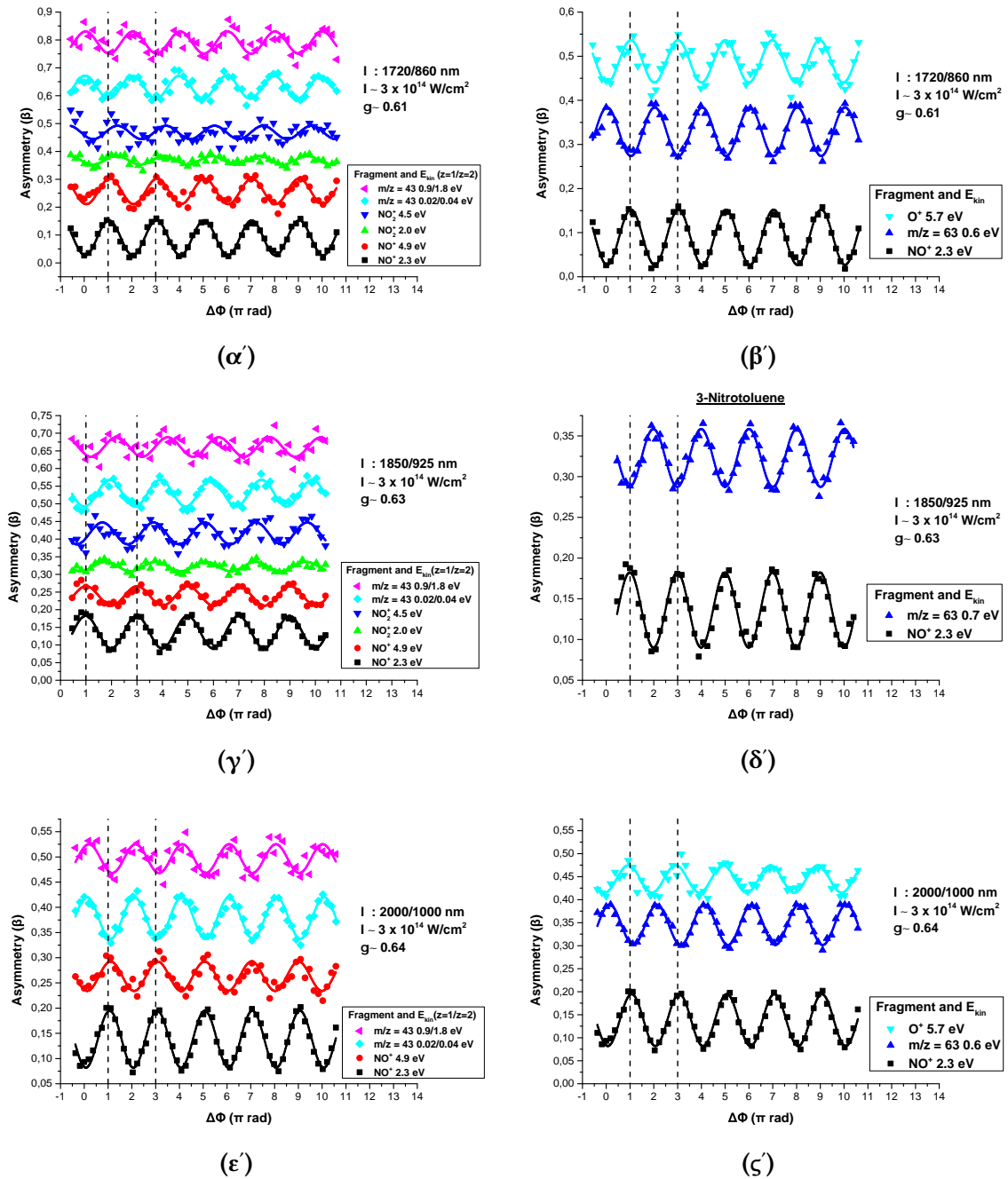
Σχήμα 3.14: Οι ασυμμετρίες του ιοντικού θραύσματος $m/z = 63$ A.U. συναρτήσει της φάσης του πεδίου για 7 διαφορετικά ζεύγη μηκών κύματος του ασύμμετρου $\omega/2\omega$ πεδίου. Το τμήμα (α') αντιστοιχεί στο διασπαστικό κανάλι χαμηλής κινητικής ενέργειας ενώ το τμήμα (β') στης υψηλής.

Τα σχήματα 3.15 & 3.16 δημιουργήθηκαν συγκεντρώνοντας (ανά μήκος κύματος) σε κοινούς άξονες τα γραφήματα των ασυμμετριών (β) συναρτήσει της φάσης του πεδίου ($\Delta\phi$), όλων των ιοντικών θραυσμάτων που μελετήθηκαν. Ως δείκτης της κατεύθυνσης του πεδίου ορίζεται η φάση του θραύσματος NO^+ που ανήκει στο κανάλι χαμηλής κινητικής ενέργειας. Το θραύσμα αυτό παρουσιάζει τη μέγιστη τιμή ασυμμετρίας για φάση $\Delta\phi = \pi$, όταν το πεδίο έχει φορά προς τον απωθητή. Το σχήμα 3.15 αντιστοιχεί στα μήκη κύματος που προέρχονται από τη σημαντική δέσμη του OPA ενώ το σχήμα 3.16 σε αυτά από την αδρανή.

Τα γραφήματα που βρίσκονται στα αριστερά τμήματα των σχημάτων συμπεριλαμβάνουν τα ιοντικά θραύσματα NO^+ , NO_2^+ και $\text{C}_7\text{H}_2^{2+}$ ενώ στα δεξιά τμήματα εμφανίζονται οι ασυμμετρίες από τα θραύσματα NO^+ (το θραύσμα χαμηλής κινητικής ενέργειας ως δείκτης αναφοράς), O^+ και $m/z = 63$ A.U. Στο ένθετο κάθε σχήματος αναγράφονται τα ιοντικά θραύσματα και οι κινητικές τους ενέργειες. Επιπλέον, στους πίνακες 3.1 και 3.2 συγκεντρώνονται οι μετατοπίσεις φάσης των ιοντικών θραυσμάτων (για κάθε μήκος κύματος) σε σύγκριση με το θραύσμα NO^+ χαμηλής κινητικής ενέργειας.



Σχήμα 3.15: Οι γραφικές ασυμετριών των ιοντικών θραυσμάτων με $m/z = 16, 30, 43, 46, 63$ A.U. συγκεντρωμένες σε κοινούς άξονες για τα διαφορετικά μήκη κύματος της δέσμης signal ($\lambda_\omega = 1180, 1300, 1360, 1420$ nm).



Σχήμα 3.16: Οι γραφικές ασυμετριών των ιοντικών θραυσμάτων με $m/z = 16, 30, 43, 46, 63$ A.U. συγκεντρωμένες σε κοινούς άξονες για τα διαφορετικά μήκη κύματος της δέσμης idler ($\lambda_\omega = 1720, 1850, 2000$ nm).

Η πρώτη παρατήρηση που προκύπτει μελετώντας τα γραφήματα των ασυμετριών είναι η εμφάνιση μίας μετατόπισης στη φάση του ασύμμετρου πεδίου μεταξύ των θραυσμάτων NO^+ και NO_2^+ ($\sim 0.2\pi$ για τα περισσότερα μήκη κύματος). Η διαφορά αυτή παρουσιάζεται και για τα δύο κανάλια του NO_2^+ . Επομένως, είναι πιθανόν η διαδικασία της αναδιάταξης από nitro σε nitrite δομή να εξαρτάται από τη μορφή του πεδίου. Η μεγιστοποίηση της ασυμετρίας του NO^+ συμβαίνει για $\Delta\phi = \pi$, κάτι που δεν ισχύει στην περίπτωση του NO_2^+ . Αυτό σημαίνει ότι για να ευνοηθεί ο ισομερισμός, το πεδίο πρέπει να βρίσκεται στην πιο ακραία του (πιο ισχυρή) μορφή, όπου επιδρά ισχυρά στη γεωμετρία του μορίου. Το ηλεκτρονικό νέφος προσαρμόζεται σχεδόν ακαριαία (σε χρόνους

της τάξης των attosecond) στην αλλαγή της μορφή του πεδίου. Συνεπώς όταν λάβει την ακραία του μορφή, το ηλεκτρονιακό νέφος θα μετατοπιστεί "ακαριαία" στη μία μεριά του μοριακού σκελετού. Έτσι, η απόθεση του ηλεκτρονιακού φορτίου σε μία άκρη του σκελετού του μορίου ενδέχεται να προκαλέσει την εκκίνηση της αναδιάταξης nitro-nitrite και κατ'επέκταση την ενίσχυση της παραγωγής NO^+ .

$\lambda_\omega/\lambda_{2\omega}$ (nm)	NO^+ [4.9 eV]	NO_2^+ [2.0 eV]	NO_2^+ [4.5 eV]	$\text{C}_7\text{H}_2^{2+}$ [0.04 eV]	$\text{C}_7\text{H}_2^{2+}$ [1.8 eV]
1180/590	0	0.2 π	0.1 π	1.0 π	1.1 π
1300/650	0	0.2 π	0.2 π	0.9 π	1.1 π
1360/680	0.1 π	0.2 π	0.3 π	1.1 π	-
1420/710	0	0.1 π	0.4 π	0.9 π	1.0 π
1720/860	0	0.3 π	0.3 π	1.0 π	1.0 π
1850/925	0	0.8 π	0.6 π	1.0 π	0.8 π
2000/1000	0.1 π	-	-	1.0 π	0.9 π

Πίνακας 3.1: Διαφορές φάσης των ιοντικών θραυσμάτων NO_2^+ και $\text{C}_7\text{H}_2^{2+}$ σε σχέση με το NO^+ χαμηλής κινητικής ενέργειας (2.3 eV) για διαφορετικά μήκη κύματος του ασύμμετρου $\omega/2\omega$ πεδίου.

$\lambda_\omega/\lambda_{2\omega}$ nm	C_5H_3^+ [0.6 eV]	O^+ [5.7 eV]	O^+ [8.5 eV]
1180/590	1.0 π	0.2 π	0.1 π
1300/650	1.1 π	0.1 π	0.1 π
1360/680	1.1 π	0.2 π	-
1420/710	0.8 π	0.2 π	-
1720/860	1.0 π	0	-
1850/925	0.9 π	-	-
2000/1000	1.0 π	0.1 π	-

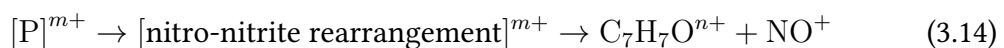
Πίνακας 3.2: Διαφορές φάσης των ιοντικών θραυσμάτων O^+ και C_5H_3^+ σε σχέση με το NO^+ χαμηλής κινητικής ενέργειας (2.3 eV) για διαφορετικά μήκη κύματος του ασύμμετρου $\omega/2\omega$ πεδίου.

Το συμπέρασμα αυτό προκύπτει για τα ιοντικά θραύσματα που προέρχονται από διάσπαση του P^{m+} με $m \geq 2$. Όπως έχει αναφερθεί στην περίπτωση του P^+ το NO^+ εμφανίζεται άμεσα και σε μεγαλύτερο ποσοστό από το NO_2^+ . Ο πολλαπλός ιονισμός εμποδίζει τη διαδικασία ισομερισμού διότι αναπτύσσονται ισχυρές απωστικές δυνάμεις Coulomb. Για αυτό το λόγο εμφανίζεται αυξημένη η συνεισφορά των backward και forward κορυφών του NO_2^+ σε σχέση με το πολύ ασθενές σήμα της κεντρικής κορυφής συγκρίνοντας τα με τις αντίστοιχες του NO^+ . Ωστόσο, στην ακραία περίπτωση διαμοιρασμού του φορτίου, φαίνεται ότι η πιθανότητα ισομερισμού στο P^{2+} ευνοείται (περισσότερο από ότι σε άλλες φάσεις του πεδίου).

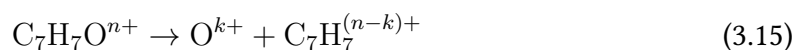
Η διάσπαση του δεσμού C-N για την παραγωγή NO_2^+ αποτελεί μία γρήγορη διαδικασία ενώ ο σχηματισμός του NO^+ από την αναδιάταξη nitro-nitrite συμβαίνει μετά το πέρας του παλμού. Οι M. D. Word et al. [70] υπολόγισαν τη χρονική διάρκεια που απαιτείται για να συμβεί η αναδιάταξη nitro-nitrite και η επερχόμενη διάσπαση στο νιτρομεθάνιο (Nitromethane) και κατέληξαν ότι είναι περίπου 440 fs.

Όσον αφορά το O^+ είναι εύλογο να αναρωτηθεί κανείς αν προέρχεται από διάσπαση του θραύσματος NO_2^+ η οποία έχει μελετηθεί στη βιβλιογραφία [71], [72]. Παρατηρώντας και συγκρίνοντας τις ασυμμετρίες των NO^+ και O^+ προκύπτει ότι έχουν σχεδόν σύμφωνη φάση. Επομένως, αποκλείεται η περίπτωση να προέρχονται από την ίδια διασπαστική οδό καθώς θα αναμένονταν να έρχονται σε αντίθετες φάσεις. Αναφορικά με τις ασυμμετρίες των θραυσμάτων $m/z = 43$ και 63 A.U. γίνεται αντιληπτό ότι εμφανίζουν αντίθετη φάση σε σχέση με το NO^+ . Συνεπώς, φαίνεται να αποτελούν συνοδά θραύσματα μιας διαδικασίας που ενέχει την αναδιάταξη του μοριακού σκελετού. Τα θραύσματα αυτά δεν συμμετέχουν απαραίτητα σε διάσπαση από την οποία προκύπτουν δύο προϊόντα. Ωστόσο, στην περίπτωση που υπόκεινται σε μία τέτοια διαδικασία (2-body dissociation), η κινητική ενέργεια του θραύσματος με $m/z = 43$ A.U. για $z=1$ είναι πολύ μικρή. Επομένως ένας ακόμα λόγος που υποστηρίζεται η περίπτωση της πολλαπλότητας φορτίου $z=2$ είναι η εμφάνιση μιας περισσότερο υπολογίσιμης τιμής της κινητικής ενέργειας του θραύσματος $m/z = 43$ A.U.

Στη συνέχεια, θα περιγραφεί ένας γενικός συλλογισμός ο οποίος πιθανόν συνδυάζει όλα όσα αναφέρθηκαν μέχρι αυτό το σημείο. Ξεκινώντας από το διασπαστικό κανάλι απώλειας NO^+ , το γονικό μόριο ιονίζεται πολλαπλά και οδηγείται στη διαδικασία nitro-nitrite ισομερισμού. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα μία καθυστερημένη διάσπαση (delayed fragmentation) και την παραγωγή NO^+ και $C_7H_7O^{n+}$:



όπου $m = n+1$ και $n = 1, 2, 3, \dots$. Θεωρώντας ότι η φάση του ασύμμετρου $\omega/2\omega$ πεδίου ισούται με $\Delta\phi = \pi$ (συνεπώς έχει κατεύθυνση προς τον απωθητή), υφίσταται επιλεκτικός ιονισμός των μορίων που έχουν προσανατολισμό ο οποίος οδηγεί στην εκτόξευση των θραυσμάτων NO^+ προς τον ανιχνευτή. Άρα, τα ιοντικά θραύσματα $C_7H_7O^{n+}$ εκτοξεύονται αντίθετα, προς τη μεριά του απωθητή. Το πόσο γρήγορα θα διασπαστεί περαιτέρω το $C_7H_7O^{n+}$ εξαρτάται από την πολλαπλότητα (n) του φορτίου του. Είναι πιθανή μία διασπαστική οδός η οποία θα οδηγήσει σε παραγωγή O^{k+} ($k = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$) και περιγράφεται από την ακόλουθη εξίσωση:



Λόγω αρχής διατήρησης ορμής τα θραύσματα O^{k+} εκτοξεύονται προς τον ανιχνευτή και η ασυμμετρία τους αποτυπώνεται σε φάση με το NO^+ . Αντίθετα, τα θραύσματα $C_7H_7^{(n-k)+}$ εκτοξεύονται προς τον απωθητή. Ωστόσο, υπάρχει και το ενδεχόμενο επιπλέον διάσπασης του $C_7H_7^{(n-k)+}$. Στην περίπτωση όπου $(n-k) = 3$, μπορεί να υφίσταται η ακόλουθη διασπαστική οδός:



Έπειτα από διαδοχικές απώλειες H, μπορούν να παραχθούν τα ιοντικά θραύσματα: $C_7H_5^{2+}$, $C_7H_4^{2+}$, $C_7H_3^{2+}$, $C_7H_2^{2+}$ που αντιστοιχούν στις κορυφές με λόγους: $m/z = 44.5, 44, 43.5, 43$ A.U. οι οποίες εμφανίζονται σε όλα τα φάσματα μάζας. Ένα πιθανό διασπαστικό κανάλι του θραύσματος $C_7H_3^{2+}$ είναι:



Το θραύσμα $C_7H_2^{2+}$ λόγω αρχής διατήρησης ορμής θα εμφανίζεται σε αντίθετη φάση με το NO^+ . Επιπλέον, είναι πιθανή και η παραγωγή του θραύσματος με λόγο $m/z = 63$ A.U. ακολουθώντας την οδό:



ή



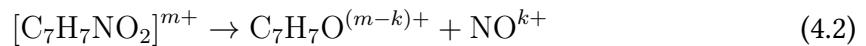
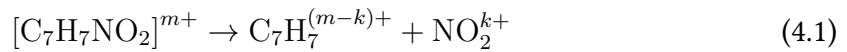
το οποίο θα εμφανίζεται και αυτό με αντίθετη φάση σε σχέση με το NO^+ . Όσον αφορά τη διασπαστική οδό (3.16), εφόσον το H^+ αποκτήσει το μεγαλύτερο μέρος της διαθέσιμης κινητικής ενέργειας που απελευθερώνεται κατά τη διάσπαση, θα δικαιολογείται μία αρκετά χαμηλή κινητική ενέργεια για τα επερχόμενα θραύσματα C_7H_2^+ και C_5H_2^3+ .

Κεφάλαιο 4

Συμπεράσματα

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας, έγινε μελέτη της αλληλεπίδρασης της μοριακής ένωσης 3-νιτροτολουόλιο (m-nitrotoluene/3-NT) με ισχυρά πεδία laser, κυρίως στη φασματική περιοχή του κοντινού υπερύθρου. Για το σκοπό της εργασίας εκτελέστηκαν πειράματα με χρήση μίας δέσμης laser καθώς επίσης αξιοποιήθηκαν ασύμμετρα διχρωματικά $\omega/2\omega$ πεδία τα οποία συντίθενται από τη χρονική και χωρική επικάλυψη μίας δέσμης (ω) laser με τη δεύτερη αρμονική της (2ω). Η πειραματική διάταξη που αξιοποιήθηκε αποτελείται από ένα fs σύστημα laser Ti:Sapphire και έναν οπτικά παραμετρικό ενισχυτή (OPA) ο οποίος έδωσε τη δυνατότητα ρύθμισης του μήκους κύματος της δέσμης σε διαφορετικές τιμές της περιοχής λ : 1180 - 2000 nm. Επίσης, χρησιμοποιήθηκε κατάλληλη οπτική διάταξη σύνθεσης των ασύμμετρων $\omega/2\omega$ πεδίων ελέγχοντας συγκεκριμένες παραμέτρους όπως η σχετική ένταση των δύο δεσμών (παραμέτρος γ) καθώς και η συνολική ένταση του πεδίου. Η μελέτη του 3-NT χωρίστηκε σε δύο τμήματα: στη παραμετρική μελέτη ως προς το μήκος κύματος (400, 800, 1180, 1220, 1300, 1360, 1420 nm) και τη συνολική ένταση του πεδίου (7 διαφορετικές τιμές: $1 - 5 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2$) για μία δέσμη laser και τη αλληλεπίδραση με ασύμμετρα $\omega/2\omega$ πεδία για διαφορετικά ζεύγη μηκών κύματος ($\lambda_\omega = 1180 - 2000 \text{ nm}$).

Αρχικά, από τα φάσματα μάζας τα οποία καταγράφηκαν χρησιμοποιώντας fs παλμούς laser σε διάφορα μήκη κύματος και εντάσεις, σε συνδυασμό με την υπάρχουσα βιβλιογραφία [56], [36], [57], [64], [62], ταυτοποιήθηκαν οι βασικές κορυφές και οι κύριες διασπαστικές οδοί του γονικού ιόντος. Τα κανάλια που εξετάστηκαν εκτεταμένα στην παρούσα εργασία ήταν:



όπου $k = 0, 1$ και $m = 1, 2, 3, \dots$. Το κανάλι (4.1) οφείλεται σε απευθείας διάσπαση του δεσμού C-N ενώ το κανάλι (4.2) προκύπτει ύστερα από μία διαδικασία αναδιάταξης του μορίου από nitro σε nitrite δομή. Κάποια επιπλέον θραύσματα στα οποία επικεντρώθηκε η μελέτη ήταν αυτά με $m/z = 16, 43, 63 \text{ A.U.}$

Όσον αφορά τα ιοντικά θραύσματα NO_2^+ και NO^+ , παρατηρήθηκαν κορυφές με σύνθετη μορφή backward/forward η οποία αποδίδεται σε διάσπαση από πολλαπλά φορτισμένο γονικό ιόν. Έτσι, ταυτοποιήθηκαν δύο κανάλια χαμηλής και υψηλής αρχικής κινητικής ενέργειας που προκύπτουν από διάσπαση του P^{2+} και P^{3+} αντίστοιχα. Οι κορυφές των P^{2+} και P^{3+} απουσίαζαν από τα φάσματα μάζας καθώς τα πολλαπλά φορτισμένα γονικά ιόντα είναι ιδιαίτερα ασταθή [62]. Επιπρόσθετα, η παρουσία κορυφών σε ημιακέραιους λόγους m/z (για παράδειγμα 43.5, 44.5 A.U.) ενίσχυσε το επιχείρημα ύπαρξης πολλαπλά φορτισμένων ιόντων. Η εμφάνιση χαρακτηριστικής πεπλατυσμένης δομής της κορυφής που αποδίδεται στο $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}^+$ οδήγησε στο συμπέρασμα μίας καθυστερημένης διάσπασης του γονικού ιόντος η οποία οφείλεται στη διαδικασία ισομερισμού nitro-nitrite. Συγκρίνοντας τα ιοντικά σήματα των κορυφών των NO_2^+ και NO^+ στα αντίστοιχα φάσματα μάζας, διαπιστώθηκε άμεσα ότι το κανάλι διάσπασης προς NO_2^+ ευνοείται για πολλαπλά φορτισμένα γονικά ιόντα ενώ η διαδικασία ισομερισμού είναι πιθανότερη για το P^+ . Επιπλέον, υπάρχει ενισχυμένη παραγωγή των θραυσμάτων NO_2^+ και NO^+ από τα αντίστοιχα κανάλια χαμηλής κινητικής ενέργειας σε σύγκριση με αυτά

της υψηλής, το οποίο είναι λογικό καθώς η παραγωγή τριπλά φορτισμένων γονικών ιόντων για τις συγκεκριμένες εντάσεις συμβαίνει σε μικρότερη περιοχή της εστιασμένης δέσμης από ότι ο σχηματισμός P^{2+} .

Από τη μελέτη της εξάρτησης από το μήκος κύματος, παρότι δεν διαπιστώνεται αλλαγή στα κανάλια διάσπασης παρατηρείται ότι η συμμετοχή του P^+ στα φάσματα μάζας ενισχύεται με την αύξηση του λ . Παλαιότερα έχει διαπιστωθεί ότι οι fs παλμοί συντελούν στην παραγωγή περισσότερου P^+ το οποίο αποδίδεται στο γεγονός ότι αυξάνεται ο ρυθμός ιονισμού σε σχέση με αυτόν της διάσπασης από ενυπάρχουσες διασπαστικές καταστάσεις του ουδέτερου μορίου [36]. Εν προκειμένω, διαπιστώνεται με συστηματικό τρόπο, διατηρώντας την ένταση του πεδίου σταθερή και μεταβάλλοντας το μήκος κύματος, ότι η παραγωγή του απλού γονικού ιόντος αυξάνεται. Αυτό μνημονεύεται στη βιβλιογραφία [62] και αποδίδεται στην αυξημένη συμμετοχή του φαινομένου σήραγγας στον ιονισμό του μορίου. Η ποσοτική μελέτη της αύξησης αυτής δεν αποτελεί στόχο της παρούσας εργασίας, θα μπορούσε ωστόσο να μελετηθεί μελλοντικά. Με την αύξηση της έντασης διατηρώντας το μήκος κύματος σταθερό, παρατηρείται έμμεσα η ενίσχυση της παραγωγής P^{2+} και P^{3+} τα οποία παρότι δεν εμφανίζονται σταθερά, διαμορφώνονται και διασπώνται.

Το σημαντικό όφελος της χρήσης ασύμμετρων $\omega/2\omega$ πεδίων είναι η ασφαλής διαπίστωση του χαρακτήρα των φασματικών κορυφών μέσω της εξάρτησης από τη φάση του πεδίου. Έτσι για παράδειγμα, κορυφές με ημιακεραίο λόγο m/z , οι οποίες δεν παρουσιάζουν εξάρτηση από τη φάση, δεν αποτελούν backward και forward συνιστώσες αλλά ενδέχεται να αντιστοιχούν σε κάποια πολλαπλά φορτισμένα ιόντα. Για το λόγο αυτόν έγινε συστηματική μελέτη για διαφορετικά ζεύγη μηκών κύματος $\lambda_\omega/\lambda_{2\omega}$ (υπό σταθερή I και γ). Η μελέτη επικεντρώθηκε στην παρατήρηση της εξάρτησης της παραμέτρου ασυμμετρίας β (ενός δείκτη της ανισότροπης εκτόξευσης των ιοντικών θραυσμάτων) από τη φάση $\Delta\varphi$ του ασύμμετρου πεδίου για τα ιοντικά θραύσματα με $m/z = 16, 30, 43, 46, 63$ A.U.

Η πρώτη διαπίστωση είναι η ύπαρξη σχετικά σταθερής διαφοράς φάσης (μια μετατόπιση περίπου κατά 0.2π) μεταξύ των θραυσμάτων NO^+ και NO_2^+ για τα διάφορα ζεύγη $\lambda_\omega/\lambda_{2\omega}$. Σημειώνεται ότι στα 1850/925 nm το πλάτος ασυμμετρίας μειώνεται εμφανώς ενώ διαπιστώνεται ότι η σχετική φάση είναι μεγαλύτερη των 0.2π . Σαν συνέχεια αυτού, παρατηρείται πλήρης απουσία διαμόρφωσης στα φάσματα που καταγράφηκαν στα 2000/1000 nm. Το τελευταίο υποδηλώνει έλλειψη κατευθυντικότητας στα ιοντικά θραύσματα που απελευθερώνονται στα πειράματα αυτά. Η πιθανότητα δονητικής διέγερσης που συνεπάγει σύζευξη της ηλεκτρονιακής και πυρηνικής κίνησης δεν μπορεί να αποκλεισθεί. Ασφαλώς, για την ερμηνεία των παρατηρήσεων αυτών απαιτούνται θεωρητικοί υπολογισμοί (οι οποίοι δεν είναι διαθέσιμοι) ενώ θα μπορούσε να συνδράμει η συγκριτική μελέτη των υπόλοιπων δύο ισομερών (2-NT και 4-NT). Διαφοροποίηση στη φάση σαν συνάρτηση της έντασης έχει καταγραφεί από τους Endo et al. [73] και έχει αποδοθεί σε αλλαγή του μηχανισμού ιονισμού (sequential vs "direct" ionization). Ωστόσο, στην παρούσα εργασία η ένταση διατηρήθηκε σταθερή μεταβάλλοντας το μήκος κύματος και παρατηρήθηκε ότι δεν υπάρχει αλλαγή στις διαδικασίες διάσπασης προς NO^+/NO_2^+ το οποίο αποδίδεται στην κατανομή του ηλεκτρονιακού νέφους επί του μοριακού σκελετού. Εκτιμάται ότι ο πολλαπλός ιονισμός, λόγω ισχυρών απωστικών δυνάμεων Coulomb, ευνοεί την απευθείας διάσπαση προς NO_2^+ σε σχέση με τον ισομερισμό. Όμως, η κίνηση του ηλεκτρονιακού νέφους στην ακραία δυνατή μορφή του πεδίου φαίνεται να ευνοεί σχετικά τη διαδικασία της αναδιάταξης και κατ' επέκταση τη διάσπαση προς NO^+ .

Εντυπωσιακή είναι η διαφοροποίηση της φάσης των θραυσμάτων $m/z = 43$ και 63 A.U. τα οποία εμφανίζουν μία μετατόπιση κατά π ως προς τη φάση του NO^+ . Ο χαρακτη-

ρισμός και η ταυτοποίηση των ιοντικών θραυσμάτων αυτών δεν είναι προφανής. Λαμβάνοντας υπόψη τη βιβλιογραφία [57], [62], [69], τη καταγραφή ημιακέραιων m/z και την εξάρτηση από τη φάση του πεδίου έγινε η ταυτοποίηση των θραυσμάτων με $m/z = 43$ και 63 A.U. ως $C_7H_2^{2+}$ και $C_5H_3^+$ αντίστοιχα. Παρατηρώντας την εξάρτηση της παραμέτρου ασυμμετρίας από τη φάση του $\omega/2\omega$ πεδίου προτάθηκε μία διαδικασία διάσπασης σε περισσότερο από τρία θραύσματα η οποία προέρχεται από τουλάχιστον τετραπλά φορτισμένο γονικό ιόν (P^{m+} με $m \geq 4$) και περιγράφεται από τις σχέσεις 3.14 - 3.19. Η προσέγγιση αυτή είναι συμβατή επίσης με το γεγονός ότι το ιοντικό θραύσμα O^+ ($m/z = 16$ A.U.) εμφανίζεται σε φάση με το NO^+ αποκλείοντας τη περίπτωση $NO_2^+ \rightarrow NO^+ + O^+$ η οποία έχει μελετηθεί στη βιβλιογραφία [71], [72]. Τέλος, από τα φάσματα μάζας και με τη βοήθεια της εξίσωσης 2.5 έγινε υπολογισμός της αρχικής κινητικής ενέργειας των θραυσμάτων που συζητήθηκαν: $E_{NO^+,low} = 2.3$ eV, $E_{NO^+,high} = 4.9$ eV, $E_{NO_2^+,low} = 2.0$ eV, $E_{NO_2^+,high} = 4.5$ eV, $E_{O^+,low} = 5.7$ eV, $E_{O^+,high} = 8.5$ eV, $E_{C_7H_2^+,low} = 0.04$ eV, $E_{C_7H_2^+,high} = 1.8$ eV και $E_{C_5H_3^+} = 0.6$ eV. Λαμβάνοντας υπόψη τα αποτελέσματα και τα συμπεράσματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας, κρίνεται χρήσιμη η συστηματική μελέτη των υπολοίπων ισομερών καθώς και άλλων νίτρο-αρωματικών ενώσεων. Αξιοποιώντας τα οφέλη που παρέχει η χρήση ασύμμετρων $\omega/2\omega$ πεδίων laser είναι δυνατή η κατανόηση και εξαγωγή επιπλέον πληροφοριών για τη δυναμική και τις διαδικασίες που οδηγούν στην διάσπαση των εν λόγω μορίων.

Παράρτημα Α΄

Διαδικασία χρονικής αλληλεπικάλυψης των δεσμών που δημιουργούν το ασύμμετρο πεδίο

Για την επιτυχημένη παραγωγή ασύμμετρων $\omega/2\omega$ πεδίων είναι απαραίτητη η χωρική και χρονική αλληλεπικάλυψη της βασικής δέσμης με τη δεύτερη αρμονική της. Η πρώτη συνθήκη επιτυγχάνεται μέσω κατάλληλης ευθυγράμμισης της πορείας των δεσμών με τη βοήθεια ιρίδων. Για τη χρονική αλληλεπικάλυψη χρησιμοποιείται η τεχνική της φασματικής συμβολομετρίας φάσης (Spectral Phase Interferometry) καθώς οι παλμοί που αξιοποιούνται στην παρούσα πειραματική διάταξη έχουν πολύ μικρή χρονική διάρκεια ($\Delta\tau \approx 30 - 100 \text{ fs}$) για να χρησιμοποιηθούν φωτοδιόδοι.

Η σχέση του ηλεκτρικού πεδίου του κυματοπακέτου ως προς το μήκος κύματος για έναν Γκαουσιανό παλμό δίνεται από τον τύπο:

$$E(\lambda) = \frac{1}{2\tau\sqrt{\ln(2)}} e^{-\frac{1}{2\ln(2)} \left(\frac{\pi c \tau (\lambda - \lambda_p)}{\lambda \lambda_p} \right)^2} \quad (\text{A'.1})$$

όπου τ η χρονική διάρκεια του παλμού και λ_p το κεντρικό μήκος κύματος. Εάν σε ένα φασματόμετρο καταγράφονται δύο παλμοί οι οποίοι έχουν ίδια πόλωση, ίδιο μήκος κύματος, ίση χρονική διάρκεια και απέχουν χρονικά μεταξύ τους κατά Δt τότε εισάγεται ένας παράγοντας φάσης $e^{-\frac{2i\pi c \Delta t}{\lambda}}$. Επομένως, το αποτέλεσμα της συμβολής τους δίνεται από την έκφραση:

$$E_{tot}(\lambda, t) = E_1(\lambda) + E_2(\lambda) e^{-\frac{2i\pi c}{\lambda} \Delta t} \quad (\text{A'.2})$$

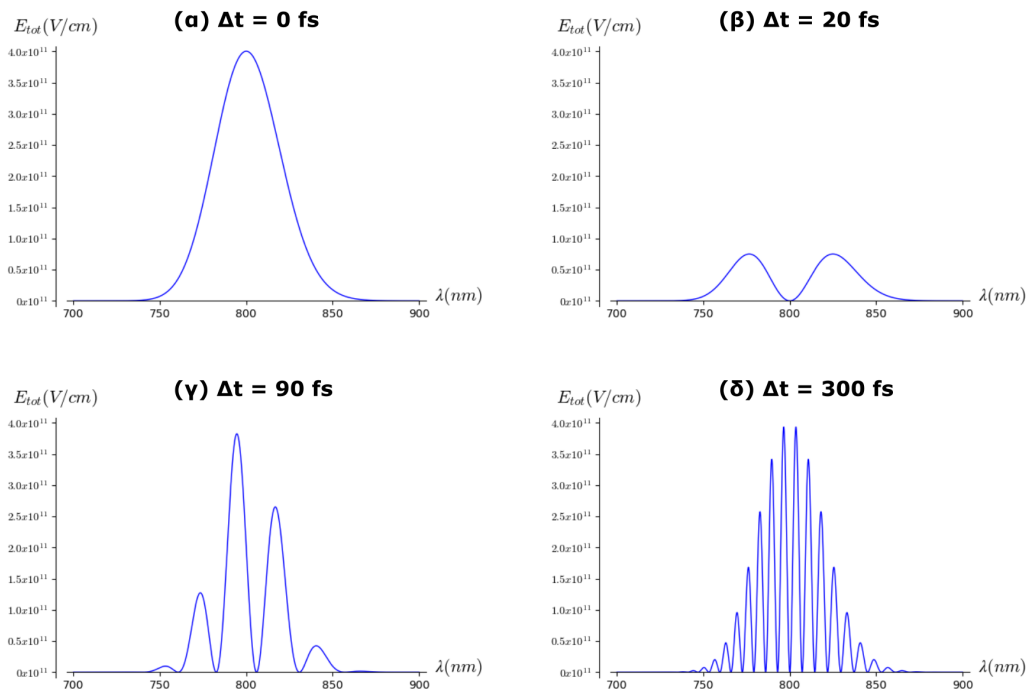
ενώ διατηρώντας μόνο το πραγματικό μέρος της σχέσης A'.2:

$$E_{tot}(\lambda, t) = \frac{1}{\tau\sqrt{\ln(2)}} e^{-\frac{1}{2\ln(2)} \left(\frac{\pi c (\lambda - \lambda_p) \tau}{\lambda \lambda_p} \right)^2} \cos^2 \left(\frac{c\pi}{\lambda} \Delta t \right) \quad (\text{A'.3})$$

Από τη σχέση αυτή προκύπτει ότι το παραγόμενο κυματοπακέτο έχει πλάτος ανάλογο της ταλάντωσης της φάσης ($\propto \cos^2 \left(\frac{c\pi}{\lambda} \Delta t \right)$) μεταξύ των δύο παλμών (ω και 2ω). Συνεπώς, ο υπολογισμός της χρονικής διαφοράς των δύο παλμών γίνεται με μέτρηση της συχνότητας διακύμανσης των ελαχίστων και μεγίστων στο φάσμα συμβολής τους σε ένα φασματόμετρο. Μια προσομοίωση του ηλεκτρικού πεδίου E_{tot} συναρτήσε του μήκους κύματος από τη συμβολή δύο παλμών χρονικής διάρκειας $\tau = 30 \text{ fs}$, κεντρικού μήκους κύματος $\lambda_p = 800 \text{ nm}$ για διαφορετικές τιμές χρονικής καθυστέρησης Δt παρουσιάζεται στο σχήμα A'.1. Εμφανίζεται διαφορά στη συχνότητα διακύμανσης των μεγίστων και ελαχίστων όσο μεταβάλλεται η χρονική καθυστέρηση μεταξύ των παλμών ενώ για $\Delta t=0$ η διακύμανση εξαφανίζεται.

Όσον αφορά την πειραματική διαδικασία, οι παλμοί θα πρέπει να έχουν περίπου το ίδιο κεντρικό μήκος κύματος, παράλληλες πολώσεις και (ιδανικά) ίδια ένταση. Ο στόχος είναι η χρονική αλληλεπικάλυψη του παλμού της βασικής συχνότητας με αυτόν της δεύτερης αρμονικής της. Ωστόσο, επειδή απαιτείται ίδιο μήκος κύματος για τους δύο παλμούς, τοποθετείται ένας δεύτερος κρύσταλλος διπλασιασμού (BBO) στην πορεία της βασικής δέσμης (μεταξύ του πλακιδίου $\lambda/2$ και του ND filter 1) με σκοπό την

Κεφάλαιο Α' – Διαδικασία χρονικής αλληλοεπικάλυψης των δεσμών που δημιουργούν το ασύμμετρο πεδίο



Σχήμα Α'.1: Προσομοίωση του σύνθετου ηλεκτρικού πεδίου συναρτήσει του μήκους κύματος από τη συμβολή δύο παλμών οι οποίοι απέχουν χρονικά κατά (α) $\Delta t = 0$ fs, (β) $\Delta t = 20$ fs, (γ) $\Delta t = 90$ fs, (δ) $\Delta t = 300$ fs.

παραγωγή της δεύτερης αρμονικής. Επιπλέον, περιστρέφεται η γωνία του πλακιδίου $\lambda/2$ στην πορεία της βασικής δέσμης έτσι ώστε να μην στρέφεται η πόλωση της και οι δύο παλμοί 2ω να έχουν παράλληλες πολώσεις κατά τη συμβολή τους. Η συμβολομετρία των δύο αρμονικών γίνεται μετά τον δεύτερο διαχωριστή δέσμης (Dich. M2) σε ένα φασματόμετρο. Για να προσομοιωθεί η διαφορά οπτικού δρόμου που εισάγει το παράθυρο χαλαζία του ToF-MS, παρεμβάλλεται ένα ίδιο οπτικό παράθυρο αμέσως μετά το Dich. M2. Οι δέσμες θα πρέπει να ακολουθούν όσο το δυνατόν ίσους οπτικούς δρόμους στα στοιχεία της πειραματικής διάταξης. Στην συνέχεια, αξιολοιώντας το γραμμικό μεταφορέα επιτυγχάνεται η χρονική αλληλοεπικάλυψη των παλμών αποσκοπώντας παράλληλα στην ελαχιστοποίηση της συχνότητας διαμόρφωσης του φάσματος. Ωστόσο, ο δεύτερος BBO εισάγει και αυτός μία μικρή (καθώς είναι αρκετά λεπτός) αλλά μη αμελητέα διαφορά οπτικού δρόμου μεταξύ των δύο συνιστωσών. Αφαιρώντας τον BBO η τελική ρύθμιση της αλληλοεπικάλυψης επιτυγχάνεται παρατηρώντας σε πραγματικό χρόνο την μεγιστοποίηση του σήματος ιονισμού σε έναν παλμογράφο. Το ιοντικό σήμα αυξάνεται σημαντικά καθώς η ένταση του ασύμμετρου πεδίου είναι αρκετά μεγαλύτερη από τις επιμέρους συνιστώσες.

Παράρτημα Β΄

Εκτίμηση της πειραματικής παραμέτρου γ

Θεωρώντας Γκαουσιανή δέσμη η οποία εστιάζεται από σφαιρικό κάτοπτρο/φακό, η έκφραση της διαμέτρου της στην εστία δίνεται από τον τύπο[6]:

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

όπου λ το μήκος κύματος της δέσμης, f η εστιακή απόσταση του φακού/κατόπτρου, D η αρχική διάμετρος της δέσμης. Στη πειραματική διάταξη της παρούσας εργασίας γίνεται χρήση σφαιρικού κατόπτρου έναντι φακού εξαλείφοντας τη διασπορά ομαδικής ταχύτητας που θα εισήγαγε ο φακός. Η ένταση στην εστία της δέσμης δίνεται από τη σχέση[6]:

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

όπου τ η χρονική διάρκεια και E_p η ενέργεια του παλμού.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί η παράμετρος γ για ένα ασύμμετρο $\omega/2\omega$ πεδίο ορίζεται ως ο λόγος των πλατών των ηλεκτρικών πεδίων E_ω και $E_{2\omega}$:

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

Ωστόσο συνδυάζοντας τη σχέση B'.3 με την 1.7 προκύπτει:

$$\gamma = \frac{E_{2\omega}}{E_\omega} = \sqrt{\frac{I_{2\omega}}{I_\omega}} \quad (\text{B'.4})$$

Όσον αφορά το λόγο των εντάσεων και λαμβάνοντας υπόψη την B'.2 προκύπτει:

$$\frac{I_{2\omega}}{I_\omega} = \frac{\tau_\omega}{\tau_{2\omega}} \cdot \left(\frac{D_{f,2\omega}}{D_{f,\omega}} \right)^2 \cdot \frac{\varepsilon_{p,\omega}}{\varepsilon_{p,2\omega}} \quad (\text{B'.5})$$

ενώ χρησιμοποιώντας την B'.1 και γνωρίζοντας ότι $\lambda_\omega = 2\lambda_{2\omega}$:

$$\frac{D_{f,2\omega}}{D_{f,\omega}} = \frac{D_{2\omega}}{D_\omega} \cdot \frac{\lambda_\omega}{\lambda_{2\omega}} \Rightarrow \frac{D_{f,2\omega}}{D_{f,\omega}} = 2 \cdot \frac{D_{2\omega}}{D_\omega} \quad (\text{B'.6})$$

Έτσι, με αντικατάσταση των B'.5, B'.6 στην B'.4 προκύπτει η σχέση:

$$\gamma = 2 \frac{D_{2\omega}}{D_\omega} \cdot \sqrt{\frac{\tau_\omega}{\tau_{2\omega}} \cdot \frac{\varepsilon_{p,2\omega}}{\varepsilon_{p,\omega}}} \quad (\text{B'.7})$$

Η διάμετρος των δεσμών ω και 2ω θεωρείται ίση και καθορίζεται από τον εκάστοτε κρύσταλλο BBO που χρησιμοποιείται ενώ οι αντίστοιχες χρονικές διάρκειες των παλμών θεωρούνται περίπου ίσες $\tau_{2\omega} \simeq \tau_\omega$. Έτσι η τελική μορφή της σχέσης για την παράμετρο γ είναι:

$$\gamma \sim 2 \cdot \sqrt{\frac{\varepsilon_{p,2\omega}}{\varepsilon_{p,\omega}}} \quad (\text{B'.8})$$

Επομένως για να λάβει η παράμετρος γ περίπου τιμή ίση με $\gamma \sim 0.63$ θα πρέπει να επιτευχθεί πειραματικά λόγο ενεργειών των παλμών της βασικής και της δεύτερης αρμονικής περίπου ίσος με $\frac{\varepsilon_{p,2\omega}}{\varepsilon_{p,\omega}} \sim 0.1$.

Βιβλιογραφία

- [1] M. Ivanov and O. Smirnova. *Ionization in strong low-frequency fields: from quantum S-matrix to classical pictures*. Imperial College, London. URL <https://www.pks.mpg.de/~corinf12/lectures/>.
- [2] M. Ivanov. *Theory of Intense Laser Matter Interaction. Lectures III-IV*. Imperial College, London, . URL <https://www.pks.mpg.de/~corinf12/lectures/>.
- [3] E. Κεχάογλου. *Αλληλεπίδραση ισοτοπολόγων του νερού με fs ασύμμετρα $\omega/2\omega$ πεδία laser*. PhD thesis, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα, 2021.
- [4] W. Demtroeder.
- [5] X. Παπαδοπούλου. *Υπερταχεία (fs) μοριακή δυναμική του Τολουολίου και παράγωγων αυτού στην περιοχή του υπεριώδους κενού*. PhD thesis, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα, 2017.
- [6] N. Κωτσίνα. *Αλληλεπίδραση μορίων με ασύμμετρο $\omega/2\omega$ fs πεδίο laser*. PhD thesis, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα, 2015.
- [7] D. B. Milošević and W. Becker. Atom-volkov strong-field approximation for above-threshold ionization. *Physical Review A*, 99(4):043411, 2019. doi:[10.1103/PhysRevA.99.043411](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.99.043411).
- [8] H. R. Reiss. Theoretical methods in quantum optics: S-matrix and keldysh techniques for strong-field processes. *Progress in Quantum Electronics*, 16(1):1–71, 1992. doi:[10.1016/0079-6727\(92\)90008-J](https://doi.org/10.1016/0079-6727(92)90008-J).
- [9] C. Goutis and G. Casella. Explaining the saddlepoint approximation. *The American Statistician*, 53(3):216–224, 1999. doi:[10.2307/2686100](https://doi.org/10.2307/2686100).
- [10] L. V. Keldysh. Ionization in the field of a strong electromagnetic wave. *J. Exp. Theor. Phys.*, 20(5):1307–1314, 1965.
- [11] S. V. Popruzhenko. Keldysh theory of strong field ionization: history, applications, difficulties and perspectives. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 47(20):204001, 2014. doi:[10.1088/0953-4075/47/20/204001](https://doi.org/10.1088/0953-4075/47/20/204001).
- [12] F. Grossman. *Theoretical Femtosecond Physics: Atoms and Molecules in Strong Laser Fields*. Springer, 2018.
- [13] M. Ivanov. *Theory of Intense Laser Matter Interaction. Lectures I*. Imperial College, .
- [14] W. Becker, F. Grasbon, R. Kopold, D.B. Milošević, G.G. Paulus, H. Walther. Above-threshold ionization: From classical features to quantum effects. *Advances In Atomic, Molecular, and Optical Physics*, 48(4):35–98, 2002.
- [15] P. L. Knight M. Protopapas, C. H. Keitel. Atomic physics with super-high intensity lasers. *Reports on Progress in Physics*, 60(4):389, 1997.
- [16] 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.

- [17] M. V. Ammosov, N. B. Delone, V. P. Krainov. Tunnel ionization of complex atoms and of atomic ions in an alternating electromagnetic field. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 64(6):1191, 1986.
- [18] T. 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*, 71:023411, 2005. doi:[10.1103/PhysRevA.71.023411](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.71.023411).
- [19] X. M. Tong, Z. X. Zhao, C. D. Lin. Theory of molecular tunneling ionization. *Physical Review A*, 66:033402, 2002. doi:[10.1103/PhysRevA.66.033402](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.66.033402).
- [20] H. Li, D. Ray, S. De, I. Znakovskaya, W. Cao, G. Laurent, Z. Wang, M. F. Kling, A. T. Le, C. L. Cocke. Orientation dependence of the ionization of co and no in an intense femtosecond two-color laser field. *Physical Review A*, 84:043429, 2011. doi:[10.1103/PhysRevA.84.043429](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.84.043429).
- [21] M. Awasthi, Y. V. Vanne, A. Saenz, A. Castro, P. Decleva. Single-active-electron approximation for describing molecules in ultrashort laser pulses and its application to molecular hydrogen. *Physical Review A*, 77:063403, 2008. doi:[10.1103/PhysRevA.77.063403](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.77.063403).
- [22] P. B. Corkum. Plasma perspective on strong field multiphoton ionization. *Physical Review Letters*, 71:1994–1997, 1993. doi:[10.1103/PhysRevLett.71.1994](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.71.1994).
- [23] R. Kopold, D. B. Milošević, W. Becker. Rescattering processes for elliptical polarization: A quantum trajectory analysis. *Physical Review Letters*, 84:3831–3834, 2000. doi:[10.1103/PhysRevLett.84.3831](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.84.3831).
- [24] R. W. Boyd. *Nonlinear Optics (Third Edition)*. Academic Press, 2008.
- [25] M. Y. Ivanov, A. L’Huillier, P. B. Corkum, M. Lewenstein, Ph. Balcou. Theory of high-harmonic generation by low-frequency laser fields. *Physical Review A*, 49, 1994. doi:[10.1103/PhysRevA.49.2117](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.49.2117).
- [26] E. Constant, H. Stapelfeldt, P. B. Corkum. Observation of enhanced ionization of molecular ions in intense laser fields. *Physical Review Letters*, 76:4140–4143, 1996. doi:[10.1103/PhysRevLett.76.4140](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.76.4140).
- [27] J. H. Posthumus. The dynamics of small molecules in intense laser fields. *Reports on Progress in Physics*, 67(5):623, 2004. doi:[10.1088/0034-4885/67/5/R01](https://doi.org/10.1088/0034-4885/67/5/R01).
- [28] G. Lagmago Kamta and A. D. Bandrauk. Effects of molecular symmetry on enhanced ionization by intense laser pulses. *Physical Review A*, 75:041401, 2007. doi:[10.1103/PhysRevA.75.041401](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.75.041401).
- [29] W. Lai and C. Guo. Polarization and molecular-orbital dependence of strong-field enhanced ionization. *Physical Review A*, 93:043401, 2016. doi:[10.1103/PhysRevA.93.043401](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.93.043401).
- [30] J. H. Posthumus, A. J. Giles, M. R. Thompson, K. Codling. Field-ionization, coulomb explosion of diatomic molecules in intense laser fields. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 29(23):5811, 1996. doi:[10.1088/0953-4075/29/23/022](https://doi.org/10.1088/0953-4075/29/23/022).

- [31] L. J. Frasinski, K. Codling, P. Hatherly, J. Barr, I. N. Ross, W. T. Toner. Femtosecond dynamics of multielectron dissociative ionization by use of a picosecond laser. *Physical Review Letters*, 58:2424–2427, 1987. doi:[10.1103/PhysRevLett.58.2424](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.58.2424).
- [32] X. Tang, S. Wang, M. E. Elshakre, L. Gao, Y. Wang, H. Wang, F. Kong. The field-assisted stepwise dissociation of acetone in an intense femtosecond laser field. *The Journal of Physical Chemistry A*, 107(1):13–18, 2003. doi:[10.1021/jp026331a](https://doi.org/10.1021/jp026331a).
- [33] M. E. Elshakre, L. Gao, X. Tang, S. Wang, Y. Shu, F. Kong. Dissociation of acetaldehyde in intense laser field: Coulomb explosion or field-assisted dissociation? *The Journal of Chemical Physics*, 119(11):5397–5405, 2003. doi:[10.1063/1.1598955](https://doi.org/10.1063/1.1598955).
- [34] K. Liu, D. Song, F. Kong. Dissociation of molecules in intense laser beam. *Laser Physics*, 19(8):1640–1650, 2009. doi:[10.1134/S1054660X09150225](https://doi.org/10.1134/S1054660X09150225).
- [35] 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):149–168, 1997. doi:[https://doi.org/10.1016/S0168-1176\(97\)00015-3](https://doi.org/10.1016/S0168-1176(97)00015-3).
- [36] K. W. D. Ledingham, R. M. Deas, A. Marshall, T. McCanny, R. P. Singhal, H. S. Kilic, C. Kosmidis, A. J. Langley, W. Shaikh. A comparison of femtosecond and nanosecond multiphoton ionization and dissociation for some nitro-molecules. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 9(15):1522–1527, 1995. doi:<https://doi.org/10.1002/rcm.1290091512>.
- [37] K. J. Betsch. *Exploring Ultrafast Molecular Dynamics in Asymmetric Laser Fields*. PhD thesis, University of Virginia, 2005.
- [38] T. Kanai and H. Sakai. Numerical simulations of molecular orientation using strong, nonresonant, two-color laser fields. *The Journal of Chemical Physics*, 115(12):5492–5497, 2001. doi:[10.1063/1.1398311](https://doi.org/10.1063/1.1398311).
- [39] M. Spanner, S. Patchkovskii, E. Frumker, P. Corkum. Mechanisms of two-color laser-induced field-free molecular orientation. *Physical Review Letters*, 109:113001, 2012. doi:[10.1103/PhysRevLett.109.113001](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.109.113001).
- [40] J. Wu, M. Meckel, L. Ph. H. Schmidt, M. Kunitski, S. Voss, H. Sann, H. Kim, T. Jahnke, A. Czasch, R. Dörner. Probing the tunnelling site of electrons in strong field enhanced ionization of molecules. *Nature Communications*, 3:2041–1723.
- [41] J. Wu, A. Vredenburg, L. Ph. H. Schmidt, T. Jahnke, A. Czasch, R. Dörner. Comparison of dissociative ionization of H_2 , N_2 , Ar_2 , and CO by elliptically polarized two-color pulses. *Physical Review A*, 87:023406, 2013. doi:[10.1103/PhysRevA.87.023406](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.87.023406).
- [42] T. Endo, H. Fujise, Y. Kawachi, A. Ishihara, A. Matsuda, M. Fushitani, H. Kono, A. Hishikawa. Selective bond breaking of CO_2 in phase-locked two-color intense laser fields: laser field intensity dependence. *Physical Chemistry Chemical Physics*.
- [43] N. Kotsina, S. Kaziannis, C. Kosmidis. Hydrogen migration in methanol studied under asymmetric fs laser irradiation. *Chemical Physics Letters*, 604:27–32, 2014. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2014.04.040>.
- [44] T. Baer, J. C. Morrow, J. D. Shao, S. Olesik. Gas-phase heats of formation of C_7H_7^+ isomers: m-tolyl, p-tolyl, and benzyl ions. *Journal of the American Chemical Society*, 110(17):5633–5638, 1988. doi:[10.1021/ja00225a008](https://doi.org/10.1021/ja00225a008).

- [45] A. D. Boateng, M. D. Word, G. L. Gutsev, P. Jena, K. M. Tibbetts. Conserved vibrational coherence in the ultrafast rearrangement of 2-nitrotoluene radical cation. *The Journal of Physical Chemistry A*, 123(6):1140–1152, 2019. doi:[10.1021/acs.jpca.8b11723](https://doi.org/10.1021/acs.jpca.8b11723).
- [46] C. Weickhardt and K. Tönnies. Short pulse laser mass spectrometry of nitrotoluenes: ionization and fragmentation behavior. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 16(5):442–446, 2002. doi:<https://doi.org/10.1002/rcm.567>.
- [47] M. Cao, Y. Li, G. Chu, J. Che, X. Shan, F. Liu, Z. Wang, L. Sheng. Vuv photoionization and dissociation of o-nitrotoluene: Experimental and theoretical insights. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 191:41–47, 2013. ISSN 0368-2048. doi:<https://doi.org/10.1016/j.elspec.2013.09.006>.
- [48] N. B. Bejoy, R. P. Chowdhury, G. N. Patwari. Modulating the roaming dynamics for the no release in ortho-nitrobenzenes. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 14(11):2816–2822, 2023. doi:[10.1021/acs.jpcllett.3c00134](https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.3c00134).
- [49] P. W. Atkins, J. D. Paula, J. Keeler. *Atkins' Physical Chemistry*. Oxford University Press, 2018.
- [50] C. Antoncini. *Ultrashort laser pulses*. University of Reading, Reading.
- [51] D. Strickland and G. Mourou. Compression of amplified chirped optical pulses. *Optics Communications*, 55(6):447–449, 1985. doi:[https://doi.org/10.1016/0030-4018\(85\)90151-8](https://doi.org/10.1016/0030-4018(85)90151-8).
- [52] E. Kechaoglou, K. Ferentinou, S. Kaziannis, C. Kosmidis. Exploring the influence of experimental parameters on the interaction of asymmetric $\omega/2\omega$ fields with water isotopologues. *The Journal of Chemical Physics*, 154(24):244306, 2021. doi:[10.1063/5.0053496](https://doi.org/10.1063/5.0053496).
- [53] J. H. Beynon, R. A. Saunders, A. Topham, A. E. Williams. 1187. The dissociation of o-nitrotoluene under electron impact. *Journal of the Chemical Society*, pages 6403–6405, 1965. doi:[10.1039/JR9650006403](https://doi.org/10.1039/JR9650006403).
- [54] C. G. Herbert, E. A. Larka, J. H. Beynon. The elimination of masses 27 and 28 from the [m-oh]⁺ ion of 2-nitrotoluene. *Organic Mass Spectrometry*, 19(7):306–310, 1984. doi:<https://doi.org/10.1002/oms.1210190703>.
- [55] J. D. Shao and T. Baer. The dissociation dynamics of energy selected o-nitrotoluene ions. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 86:357–367, 1988. doi:[https://doi.org/10.1016/0168-1176\(88\)80078-8](https://doi.org/10.1016/0168-1176(88)80078-8).
- [56] C. Kosmidis, A. Marshall, A. Clark, R. M. Deas, K. W. D. Ledingham, R. P. Singhal, F. M. Harris. Multiphoton ionization and dissociation of nitrotoluene isomers by uv laser light. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 8(8):607–614, 1994. doi:<https://doi.org/10.1002/rcm.1290080808>.
- [57] C. Kosmidis, K. W. D. Ledingham, H. S. Kilic, T. McCanny, R. P. Singhal, A. J. Langley and, W. Shaikh. On the fragmentation of nitrobenzene and nitrotoluenes induced by a femtosecond laser at 375 nm. *The Journal of Physical Chemistry A*, 101(12):2264–2270, 1997. doi:[10.1021/jp963187i](https://doi.org/10.1021/jp963187i).

- [58] J. J. Yang, D. A. Gobeli, M. A. El-Sayed. Change in the mechanism of laser multiphoton ionization-dissociation in benzaldehyde by changing the laser pulse width. *The Journal of Physical Chemistry*, 89(15):3426–3429, 1985. doi:10.1021/j100261a053.
- [59] M. F. Lin, Y. T. Lee, C. K. Ni, S. Xu, M. C. Lin. Photodissociation dynamics of nitrobenzene and o-nitrotoluene. *The Journal of Chemical Physics*, 126(6):064310, 2007. ISSN 0021-9606. doi:10.1063/1.2435351.
- [60] V. V. Lozovoy, X. Zhu, T. C. Gunaratne, D. A. Harris, J. C. Shane, M. Dantus. Control of molecular fragmentation using shaped femtosecond pulses. *The Journal of Physical Chemistry A*, 112(17):3789–3812, 2008. doi:10.1021/jp071691p.
- [61] B. C. Pein and D. D. Dlott. Modifying vibrational energy flow in aromatic molecules: Effects of ortho substitution. *The Journal of Physical Chemistry A*, 118(6):965–973, 2014. doi:10.1021/jp4120546.
- [62] J. M. Shusterman, G. L. Gutsev, H. A. López Peña, B. R. Ramachandran, K. M. Tibbetts. Coulomb explosion dynamics of multiply charged para-nitrotoluene cations. *The Journal of Physical Chemistry A*, 126(38):6617–6627, 2022. doi:10.1021/acs.jpca.2c04395.
- [63] C. Mullen, M. J. Coggiola, H. Oser. Femtosecond laser photoionization time-of-flight mass spectrometry of nitro-aromatic explosives and explosives related compounds. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 20(3):419–429, 2009. doi:10.1016/j.jasms.2008.10.022.
- [64] A. D. Tasker, L. Robson, K. W. D. Ledingham, T. McCanny, S. M. Hankin, P. McKenna, C. Kosmidis, D. A. Jaroszynski, D. R. Jones. A high mass resolution study of the interaction of aromatic and nitro-aromatic molecules with intense laser fields. *The Journal of Physical Chemistry A*, 106(16):4005–4013, 2002. doi:10.1021/jp013830n.
- [65] S. G. Lias and J. F. Liebman. *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*. . URL <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C10102440&Mask=20>.
- [66] S. G. Lias and J. F. Liebman. *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*. . URL <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C2154565&Units=SI&Mask=6C>.
- [67] S. G. Lias and J. F. Liebman. *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*. . URL <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C99081&Mask=20#ref-7>.
- [68] J. B. Simeonsson, G. W. Lemire, R. C. Sausa. Trace detection of nitrocompounds by arf laser photofragmentation/ionization spectrometry. *Applied Spectroscopy*, 47(11):1907–1912, 1993. doi:10.1366/0003702934066190.
- [69] T. Monfredini, F. Fantuzzi, M. A. C. Nascimento, W. Wolff, H. M. Boechat-Roberty. Single and double photoionization and photodissociation of toluene by soft x-rays in a circumstellar environment. *The Astrophysical Journal*, 821(1):4, apr 2016. doi:10.3847/0004-637X/821/1/4.

- [70] M. D. Word, H. A. López Peña, D. A. Boateng, S. L. McPherson, G. L. Gutsev, L. G. Gutsev, K. U. Lao, K. M. Tibbetts. Ultrafast dynamics of nitro–nitrite rearrangement and dissociation in nitromethane cation. *The Journal of Physical Chemistry A*, 126(6): 879–888, 2022. doi:[10.1021/acs.jpca.1c10288](https://doi.org/10.1021/acs.jpca.1c10288).
- [71] K.W.D. Ledingham, C. Kosmidis, S. Georgiou, S. Couris, R.P. Singhal. A comparison of the femto-, pico- and nano-second multiphoton ionization and dissociation processes of no₂ at 248 and 496 nm. *Chemical Physics Letters*, 247(4):555–563, 1995. doi:[https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(95\)01239-7](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(95)01239-7).
- [72] R.P. Singhal, H.S. Kilic, K.W.D. Ledingham, C. Kosmidis, T. McCanny, A.J. Langley, W. Shaikh. Multiphoton ionisation and dissociation of no₂ by 50 fs laser pulses. *Chemical Physics Letters*, 253(1):81–86, 1996. doi:[https://doi.org/10.1016/0009-2614\(96\)00226-6](https://doi.org/10.1016/0009-2614(96)00226-6).
- [73] T. Endo, H. Fujise, Y. Kawachi, A. Ishihara, A. Matsuda, M. Fushitani, H. Kono, A. Hishikawa. Selective bond breaking of co₂ in phase-locked two-color intense laser fields: laser field intensity dependence. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19: 3550–3556, 2017. doi:[10.1039/C6CP07471E](https://doi.org/10.1039/C6CP07471E).