

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ**

**Μελέτη της αλληλεπίδρασης μοριακών
συσσωματωμάτων αλκυλο-αλογονιδίων με
ισχυρά πεδία laser**

**Καρράς Γαβριήλ
Φυσικός**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Ιωάννινα 2011

Ημερομηνία αίτησης του κ. Καρρά Γαβριήλ: 293/10-10-2005

Ημερομηνία ορισμού Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής: 330/14-04-2008

Μέλη Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής:

Επιβλέπων

Κοσμίδης Κωνσταντίνος Καθηγητής του Τμήματος Φυσικής της Σχολής Θετικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Μέλη

Λύρας Αντρέας Αναπληρωτής Καθηγητής του Τμήματος Φυσικής της Σχολής Θετικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Κοέν Σαμουήλ Επίκουρος Καθηγητής του Τμήματος Φυσικής της Σχολής Θετικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Ημερομηνία ορισμού θέματος: 330/14-04-2008

«Μελέτη της αλληλεπίδρασης μοριακών συσσωματωμάτων αλκυλο-αλογονιδίων με ισχυρά πεδία laser»

ΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΕΠΤΑΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ: 396/07-11-2001

Κοσμίδης Κωνσταντίνος Καθηγητής του Τμήματος Φυσικής της Σχολής Θετικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Κουρής Στυλιανός Καθηγητής του Τμήματος Φυσικής της Σχολής Θετικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Πατρών

Μπάκας Θωμάς Καθηγητής του Τμήματος Φυσικής της Σχολής Θετικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Τσέκερης Περικλής Αναπληρωτής Καθηγητής του Τμήματος Φυσικής της Σχολής Θετικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Λύρας Αντρέας Αναπληρωτής Καθηγητής του Τμήματος Φυσικής της Σχολής Θετικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Κοέν Σαμουήλ Επίκουρος Καθηγητής του Τμήματος Φυσικής της Σχολής Θετικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Μπενής Εμμανουήλ Επίκουρος Καθηγητής του Τμήματος Φυσικής της Σχολής Θετικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Έγκριση Διδακτορικής Διατριβής με βαθμό «ΑΡΙΣΤΑ» 25/11/2011

ΠΡΟΕΔΡΟΣ ΤΜΗΜΑΤΟΣ ΦΥΣΙΚΗΣ

**Μπάκας Θωμάς
Καθηγητής**

Η Γραμματέας του Τμήματος

Χρυσάνθη Νάτση

**ΠΡΑΚΤΙΚΟ
ΔΗΜΟΣΙΑΣ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗΣ ΚΑΙ ΚΡΙΣΗΣ
ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ**

Σήμερα Παρασκευή 25-11-2011, ώρα 13.00 μ.μ., στην αίθουσα Φ2-118 του Τμήματος Φυσικής του Παν/μίου Ιωαννίνων, πραγματοποιήθηκε, η διαδικασία υποστήριξης ενώπιον της 7μελούς Εξεταστικής Επιτροπής της διδακτορικής διατριβής που εκπόνησε ο υποψήφιος κ. **Γαβριήλ Καρράς**. Την 7μελή Εξεταστική Επιτροπή, που όρισε με απόφασή της η Γενική Συνέλευση με την Ειδική Σύμβαση του Τμήματος Φυσικής (συνεδρίαση αρ 36607-11-2011), αποτελούν οι:








1. Κοσμίδης Κων/νος, Καθηγητής, (Επιβλέπων), Πρόεδρος της Επιτροπής
2. Κουρής Στυλιανός, Καθηγητής Τμήματος Φυσικής, Παν/μίου Πατρών
3. Μπάκας Θωμάς, Καθηγητής Τμήματος Φυσικής Παν/μίου Ιωαννίνων
4. Λύρας Ανδρέας Αναπλ. Καθηγητής Τμήματος Φυσικής Παν/μίου Ιωαννίνων
5. Τσέκερης Περικλής, Αναπλ. Καθηγ. Τμήματος Φυσικής Παν/μίου Ιωαννίνων
6. Κοέν Σαμουήλ, Επ. Καθηγητής Τμήματος Φυσικής Παν/μίου Ιωαννίνων
7. Μπενής Εμμανουήλ, Επ. Καθηγητής Τμήματος Φυσικής Παν/μίου Ιωαννίνων

Ο υποψήφιος παρουσίασε και υποστήριξε δημόσια ενώπιον των παρόντων μελών της Εξεταστικής Επιτροπής την εκπονηθείσα διατριβή με τίτλο "Μελέτη της αλληλεπίδρασης μοριακών συσσωματωμάτων αλκυλο- αλογονιδίων με ισχυρά πεδία laser" και απάντησε σε ερωτήσεις του ακροατηρίου και της Επιτροπής.

Η Επιτροπή στη συνέχεια απερίρθη με παρόντα όλα τα μέλη και έφαινε ομόφωνα ότι το περιεχόμενο της διατριβής είναι πρωτότυπο και αποτελεί ουσιαστική συμβολή στην επιστήμη, απένειμε δε ομόφωνα στον υποψήφιο το βαθμό "άριστα".

Με βάση τα ανωτέρω η Επιτροπή κρίνει ομόφωνα τον υποψήφιο ως επιτυχόντα, του απονέμει το βαθμό "άριστα" και προτείνει την ανακήρυξή του σε διδάκτορα του Τμήματος Φυσικής.

Το πρακτικό αυτό συντάχθηκε και υπογράφεται από τα μέλη της Εξεταστικής Επιτροπής:

1. Κοσμίδης Κων/νος, (Επιβλέπων) 
2. Κουρής Στυλιανός 
3. Μπάκας Θωμάς 
4. Λύρας Ανδρέας 
5. Τσέκερης Περικλής 
6. Κοέν Σαμουήλ 
7. Μπενής Εμμανουήλ 

*Αφιερώνεται
στους γονείς μου
και στον αδερφό μου*

Ευχαριστίες

Η ολοκλήρωση της παρούσας διατριβής είναι το αποτέλεσμα μιας συντονισμένης προσπάθειας στην οποία έλαβαν μέρος αρκετοί άνθρωποι πέραν του συγγραφέως. Σε αυτό το σημείο θα ήθελα να τους εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες για τη συμμετοχή και την προσφορά τους.

Αρχικά θα ήθελα ευχαριστήσω τον Καθηγητή κ. Κωνσταντίνο Κοσμίδη για την υπόδειξη του θέματος και για την επιστημονική αλλά και πνευματική καθοδήγηση που μου παρείχε όλα αυτά τα χρόνια. Η αλληλεπίδραση που είχα μαζί του διαμόρφωσε σε μεγάλο βαθμό το τρόπο με τον οποίο αντιμετωπίζω πλέον όχι μόνο τα ζητήματα της φυσικής αλλά και της καθημερινότητας μου.

Επιπλέον ευχαριστώ τα άλλα δύο μέλη της συμβουλευτικής μου επιτροπής τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Σαμουήλ Κοέν και τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Αντρέα Λύρα για την υποστήριξη που μου παρείχαν στα θέματα που αφορούσαν το πειραματικό και το θεωρητικό κομμάτι της διατριβής.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες εκφράζονται στον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Περικλή Τσεκέρη ο οποίος ήταν πάντα εκεί, σαν δάσκαλος, για να εξηγήσει τις απορίες μου και να αμφισβητήσει τα λεγόμενα μου με τελικό στόχο την δική μου κατανόηση.

Ευχαριστώ επίσης τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Μανώλη Μπενή, για την υποστήριξη του και για τις ενδιαφέρουσες συζητήσεις πάνω σε ζητήματα εντός και εκτός θεματικού περιεχομένου της διατριβής.

Ακόμη ευχαριστώ τον κ. Εύθυμη Δημητριάδη για την τεχνική υποστήριξη που μου παρείχε στο πειραματικό μέρος της διατριβής.

Θερμές ευχαριστίες ωστόσο, χρωστώ στο φίλο μου και συνεργάτη Δρ. κ. Σωτήρη Ντάνακα η βοήθεια του οποίου ήταν πολύπλευρη και εξαιρετικά σημαντική σε όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της διατριβής.

Σύμμαχοι και συμπαραστάτες στις καθημερινές δυσκολίες υπήρξαν οι υπ. Δρ. κ. Κώστας Αμοιρόπουλος και υπ. Δρ. κ. Δημοσθένης Σπασόπουλος και φυσικά οι φίλοι μου εκτός του χώρου του εργαστήριου οι οποίοι ανέχονταν τα άγχη και τις αγωνίες μου. Τους ευχαριστώ όλους θερμά.

Παρόλα αυτά όμως, η παρούσα διατριβή δεν θα μπορούσε να είχε ολοκληρωθεί δίχως την, ηθική, πνευματική, και υλική υποστήριξη που μου παρείχε η οικογένεια μου. Η πίστη τους και η αφοσίωση τους σε μένα αποτέλεσε ζωογόνο πηγή και κινητήριο δύναμη για την αντιμετώπιση οποιουδήποτε προβλήματος. Τους είμαι πραγματικά ευγνώμων.

Περίληψη

Το αντικείμενο της παρούσας διατριβής είναι η μελέτη της αλληλεπίδρασης μοριακών συσσωματωμάτων με παλμική ακτινοβολία laser, χρησιμοποιώντας ως τεχνική ανίχνευσης την φασματομετρία μάζας χρόνου πτήσης. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν παλμοί laser χρονικής διάρκειας 35 ps και μήκους κύματος $\lambda=266$, 532 και 1064 nm, καθώς και υπέρ-βραχείς παλμοί laser χρονικής διάρκειας 20 fs και μήκους κύματος $\lambda=400$ και 800 nm. Τα μονομερή μόρια που χρησιμοποιήθηκαν για τον σχηματισμό των συσσωματωμάτων ανήκουν στην κατηγορία των αλκυλο-αλογονιδίων και τα μοριακά συσσωματώματα που μελετήθηκαν ήταν $(\text{CH}_3\text{I})_n$, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{I})_n$, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{Br})_n$ και $(\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl})_n$.

Στην περίπτωση των μετρήσεων με παλμούς laser χρονικής διάρκειας 35 ps διαπιστώθηκε ότι ο ιονισμός και η διάσπαση των συσσωματωμάτων εξαρτώνται σημαντικά από το μήκος κύματος της ακτινοβολίας laser. Εν προκειμένω, για $\lambda=266$ nm βρέθηκε ότι ο ιονισμός προκύπτει από την πολυφωτονική απορρόφηση των ουδετέρων συσσωματωμάτων, ενώ η διάσπαση των τελευταίων έπεται του ιονισμού τους και επιτυγχάνεται κυρίως από την απορρόφηση επιπλέον αριθμού φωτονίων, κατά την διάρκεια του παλμού laser (Above Ionization Dissociation, AID). Για $\lambda=532$ και 1064 nm καταγράφηκε ο πολύ-ηλεκτρονιακός διασπαστικός ιονισμός για όλα τα υπό μελέτη συσσωματώματα. Για να ερμηνεύσουμε τα πειραματικά μας αποτελέσματα προτείναμε έναν μηχανισμό, ο οποίος συμπεριλαμβάνει το πεδίο του laser, καθώς και τη συνεισφορά του ηλεκτρικού πεδίου το οποίο επάγεται στο εσωτερικό του συσσωματώματος ύστερα από τον απλό ιονισμό του. Το επαγόμενο ηλεκτρικό πεδίο «συμπιέζει» τα φράγματα δυναμικού των συστατικών του συσσωματώματος και με αυτό τον τρόπο διευκολύνεται ο ιονισμό τους μέσω του φαινομένου σήραγγας (Tunneling ionization) και του ιονισμού πάνω από το φράγμα δυναμικού (Above Barrier Ionization, ABI). Η καταγραφή διακριτών τιμών εντάσεων laser κατωφλίου για την εμφάνιση των πολλαπλά φορτισμένων ατομικών ιόντων για $\lambda=532$ nm παραπέμπει στο διαδοχικό ιονισμό των συσσωματωμάτων. Για $\lambda=1064$ nm η εμφάνιση των περισσότερων πολλαπλά φορτισμένων ιόντων καταγράφηκε για την ίδια ένταση laser. Η συγκεκριμένη συμπεριφορά προσδιορίστηκε ως το φαινόμενο της «ξαφνικής έκρηξης» και αποδίδεται στη χρονική διάρκεια του οπτικού κύκλου του laser για $\lambda=1064$ nm, στα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των συσσωματωμάτων και στο σχηματισμό ενός πολυκεντρικού δεσμού, ο οποίος είναι γνωστός ως (2c-3e) δεσμός, στο εσωτερικό τους που μειώνει τις διαμοριακές αποστάσεις. Επιπλέον, διαπιστώθηκε ότι η «ξαφνική έκρηξη» λαμβάνει χώρα σε μια κρίσιμη περιοχή διαπυρηνικών αποστάσεων, ανεξαρτήτως της μέγιστης τιμής της έντασης του laser.

Ενώ για τους παλμούς laser χρονικής διάρκειας 35 picoseconds η γεωμετρία των μοριακών συσσωματωμάτων είναι πιθανό να αλλάζει κατά τη διάρκεια της αλληλεπίδρασης laser και συσσωματώματος, κάτι τέτοιο δεν ισχύει στην περίπτωση των υπέρ-βραχέων παλμών laser, χρονικής διάρκειας

20 femtoseconds. Σε αυτή την περίπτωση η γεωμετρία του συσσωματώματος παραμένει «παγωμένη» και, ως εκ τούτου, οι τιμές για το πλάτος του εσωτερικού ηλεκτρικού πεδίου είναι χαμηλότερες. Αυτό επιβεβαιώνεται αρχικά από τις τιμές των πολλαπλά φορτισμένων ατομικών ιόντων που καταγράφηκαν σε κάθε περίπτωση, όπου στην περίπτωση των ps παλμών laser είναι υψηλότερες, και συνάδει επίσης με το γεγονός ότι οι εντάσεις laser κατωφλίου για την εμφάνιση των πολλαπλά φορτισμένων ιόντων προσδιορίστηκαν ότι είναι σχεδόν δύο τάξεις μεγέθους μεγαλύτερες σε σχέση με τις αντίστοιχες για παλμούς laser χρονικής διάρκειας 35 ps. Επιπλέον για πολλά από τα ιοντικά θραύσματα η αντίστοιχη φασματική κορυφή που καταγράφηκε είχε σύνθετη δομή, υποδηλώνοντας ότι διαφορετικά κανάλια διάσπασης συνεισφέρουν στο σχηματισμό τους. Η καταγραφή της γωνιακής κατανομής των καταγραφόμενων καναλιών διάσπασης διαπιστώθηκε ότι δεν είναι ισότροπη, όπως για του παλμούς χρονικής διάρκειας 35 ps, και επίσης δεν είναι η ίδια μεταξύ των. Διαπιστώθηκε ότι τα ιόντα χαμηλής κινητικής ενέργειας εκτοξεύονται παράλληλα με την διεύθυνση πόλωσης του laser και σχηματίζονται μέσω ενός μηχανισμού επανασκέδασης ηλεκτρονίου. Αντιθέτως, τα ιόντα υψηλής κινητικής ενέργειας εκτοξεύονται είτε στην κάθετη διεύθυνση σχετικά μ' αυτή της πόλωσης του laser, ή ισότροπα. Η ισότροπη γωνιακή κατανομή αποδόθηκε στη συνέργεια του επαγόμενου εσωτερικού ηλεκτρικού πεδίου και του πεδίου του laser και στη γεωμετρία των συσσωματωμάτων, ενώ ο μηχανισμός που διέπει την εκτόξευση των ιόντων σε διεύθυνση κάθετη της πόλωσης του laser, αποδίδεται στη θωράκιση του εσωτερικού ηλεκτρικού πεδίου εξαιτίας της κίνησης των «ημί-ελεύθερων ηλεκτρονίων».

Η συγκριτική μελέτη της αλληλεπίδρασης laser και συσσωματωμάτων για παλμούς ps και fs χρονικής διάρκειας έδειξε ότι είναι εφικτός ο σχηματισμός ιόντων μοριακού αλογόνου (I_2^+ , Br_2^+). Η αποδοτικότητα του σχηματισμού έχει ισχυρή εξάρτηση από τα χαρακτηριστικά της δέσμης του laser (πόλωση, ένταση, μήκος κύματος και χρονική διάρκεια). Σύμφωνα με τον προτεινόμενο μηχανισμό, ο αρχικός ιονισμός του συσσωματώματος αποτελεί το πρώτο βήμα (και στις δύο περιπτώσεις, των ps και fs παλμών laser) για το σχηματισμό των ιόντων μοριακού αλογόνου και προκαλείται από την πολυφωτονική απορρόφηση των ουδετέρων συσσωματωμάτων. Στη συνέχεια λόγω της συνέργειας του εσωτερικού ηλεκτρικού πεδίου και του πεδίου του laser επιτυγχάνεται ο διπλός ιονισμός του συσσωματώματος. Στο τελικό στάδιο, για παλμούς laser ps χρονικής διάρκειας συνεισφορά στο σχηματισμό των (I_2^+ , Br_2^+) έχουν οι διαδικασίες διαμοριακής μεταφοράς ενέργειας (ICD Inter atomic/molecular Coulombic Decay) και η μονοφωτονική απορρόφηση, ενώ για παλμούς laser fs χρονικής διάρκειας σημαντικό ρόλο παίζουν οι διαδικασίες της επανασκέδασης του δεύτερου εκπεμπόμενου ηλεκτρονίου ή/και της μονοφωτονικής (400 nm), διφωτονικής απορρόφησης (800 nm).

Abstract

The object of this dissertation was the study of the interaction of molecular clusters with picosecond and femtosecond laser pulses, by means of time of flight mass spectrometry. We used laser pulses with pulse duration of 35 ps at 266, 532 and 1064 nm and of 20 fs at 400 and 800 nm. The molecular clusters were formed from alkyl-halide monomers and specifically we studied the clusters of methyl iodide, $(\text{CH}_3\text{I})_n$, iodoethane $(\text{C}_2\text{H}_5\text{I})_n$, bromoethane $(\text{C}_2\text{H}_5\text{Br})_n$ and chloroethane $(\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl})_n$.

In the case of ps experiments it was deduced that the ionization and dissociation processes are strongly dependent on the wavelength of the laser pulses. For UV (266 nm) laser irradiation especially, it was found that ionization is induced through the multi-photon absorption of the neutral clusters, while their dissociation is mediated, mainly, by the AID (above ionization dissociation) mechanism. On the contrary at 532 and 1064 nm we observed the multi-electron dissociative ionization (MEDI) for all molecular clusters studied. The interpretation of our experimental results is based on a proposed mechanism that takes into account both the laser field and the internal field created within the cluster environment after its single ionization. In both cases the internal field distorts the potential barriers of the cluster constituents and facilitates the multiple ionization of the system through field induced processes, in this case tunneling and ABI (above barrier ionization). While at 532 nm the ionization found to be mainly stepwise, i.e. different laser intensity thresholds for each multiply charged ion, and the higher charge multiplicity recorded was X^{5+} (though this wasn't the case for $(\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl})_n$), this wasn't the case for 1064 nm. It turned out that the formation of multiply charged ions with multiplicities higher than X^{5+} was feasible and that the appearance laser intensity for the majority of these multiple charged ions was the same. This behavior, in which we refer to as abrupt explosion, was attributed to the optical cycle of the laser field, the geometry of the molecular clusters and the formation of a (2c-3e) bond after cluster single ionization. Moreover, it was found that abrupt explosion takes place in a critical range of intermolecular distances, independent of the peak intensity of the laser pulse.

While in the case of ps laser irradiation the geometry of the cluster changes during its interaction with the laser field, this is not the case for the fs laser pulses, because of their ultra-short duration. Due to this, the intermolecular distances within the cluster were higher than in the ps experiments, which resulted to lower values of the induced internal field. The later was formed also in this case after the MPI of the neutral clusters. Even though, multi-electron dissociative ionization was also verified for fs laser pulses (for both wavelengths used), the intensity thresholds for the appearance of the multiply charged atomic ions were increased by two orders of magnitude. Furthermore the experimental results revealed that for some of the recorded ions different fragmentation channels are engaged in their formation. In addition, the angular distribution of these fragmentation

channels was found to vary according to the dominant physical mechanism involved. Particularly the ions with low kinetic energy, formed by an electron impact ionization process, are ejected parallel to the polarization vector of the laser, while the ions with higher kinetic energies, created from the combined action of the laser and the internal electric field, present isotropic angular distribution. Still, ionic species with angular distribution perpendicular to the polarization vector of the laser were also recorded. The latter anisotropy involves the screening of the internal electric field due to collective electron motion driven by the laser.

Finally, the comparative study of the laser-cluster interaction for both ps and fs laser pulses, revealed the formation of molecular halogen ions (I_2^+ and Br_2^+). The efficiency of the formation was found to depend strongly on the laser beam characteristics (i.e. polarization, intensity, wavelength and pulse duration). The ionization/excitation schemes involved in both cases the multiphoton absorption by the clusters and the combined action of the laser and the intracluster electric field. Intermolecular energy transfer processes seem to have a significant contribution to the molecular halogen ion formation in the ps domain, while in the fs region this is probably facilitated by a rescattering process and/or by photon absorption.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ	12
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	14
1.1 ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗ ΙΣΧΥΡΩΝ ΠΑΛΜΩΝ LASER ΜΕ ΑΤΟΜΑ ΚΑΙ ΜΟΡΙΑ.....	14
1.1.1 Πολυφωτονικός Ιονισμός, <i>Multiphoton Ionization</i>	15
1.1.2 Ιονισμός μέσω φαινομένου σήραγγας, (<i>Tunneling Ionization</i>).....	18
1.1.3 Ιονισμός πάνω από το φράγμα δυναμικού, <i>Barrier Suppression Ionization model, (BSI)</i> .	20
1.1.4 Επανασκέδαση ηλεκτρονίων (<i>Rescattering</i>)	22
1.1.5 Μοριακή διάσπαση	25
2.1 ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΜΑΤΑ	29
2.2.1 Υπερηχητικές Μοριακές Δέσμες	29
2.2.2 Αλληλεπίδραση συσσωματωμάτων με ισχυρούς παλμούς <i>Laser</i>	39
Γενική περιγραφή.....	39
2.2.3 Μηχανισμοί απορρόφησης.....	43
2.2.3 ^α Απορρόφηση ενέργειας μέσω κρούσεων.....	44
2.2.3 ^β Μη γραμμικός τρόπος απορρόφησης ενέργειας	47
Ολοκληρωμένα μοντέλα αλληλεπίδρασης <i>Laser</i> συσσωματωμάτων	50
Δια-ατομική/μοριακή αποδιέγερση <i>Coulomb (ICD)</i>	57
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	59
3.1 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΜΕ ΠΑΛΜΟΥΣ PS ΧΡΟΝΙΚΗΣ ΔΙΑΡΚΕΙΑΣ	59
Πειραματική Διάταξη	59
<i>Laser</i>	61
3.2 ΦΑΣΜΑΤΟΓΡΑΦΟΣ ΜΑΖΑΣ ΧΡΟΝΟΥ ΠΤΗΣΗΣ ΤΟΥ ΚΕΝΤΡΟΥ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ LASER.	63
3.4 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΜΕ ΠΑΛΜΟΥΣ FS ΧΡΟΝΙΚΗΣ ΔΙΑΡΚΕΙΑΣ	70
<i>Femtosecond laser</i>	71
3.5 ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΜΟΡΙΑΚΩΝ ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΜΑΤΩΝ	75
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΑΝΑΛΥΣΗ	77
4 ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗ ΜΟΡΙΑΚΩΝ ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΜΑΤΩΝ ΜΕ ΠΑΛΜΟΥΣ LASER 35 PS.....	77
4.1 ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗ ΜΟΡΙΑΚΩΝ ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΜΑΤΩΝ ΜΕ ΠΑΛΜΟΥΣ LASER 35 PS ΣΤΑ 266 NM ...	77
4.1.1 Μεθυλοϊώδιο	77
4.1.2 Ιωδοαιθάνιο.....	83
4.1.3 Βρωμοαιθάνιο	88
4.1.4 Χλωροαιθάνιο.....	92
4.2 ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗ ΜΟΡΙΑΚΩΝ ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΜΑΤΩΝ ΜΕ ΠΑΛΜΟΥΣ LASER 35 PS ΣΤΑ 532 NM ...	96
4.2.1 Μεθυλοϊώδιο	96
4.2.2 Ιωδοαιθάνιο και Βρωμοαιθάνιο	102
4.2.3 Χλωροαιθάνιο.....	107
4.3 ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗ ΜΟΡΙΑΚΩΝ ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΜΑΤΩΝ ΜΕ ΠΑΛΜΟΥΣ LASER 35 PS ΣΤΑ 1064 NM	110
5 ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗ ΜΟΡΙΑΚΩΝ ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΜΑΤΩΝ ΜΕ ΠΑΛΜΟΥΣ LASER ΧΡΟΝΙΚΗΣ ΔΙΑΡΚΕΙΑΣ 20 FS.....	123
5.1 Αλληλεπίδραση μοριακών συσσωματωμάτων με παλμούς <i>laser</i> χρονικής διάρκειας 20 fs στα 800 nm.....	123
5.2 Αλληλεπίδραση μοριακών συσσωματωμάτων με παλμούς <i>laser</i> 20 fs στα 400 nm.....	141
Αρνητικά φορτισμένα ιόντα παραγόμενα από την αλληλεπίδραση fs παλμών <i>laser</i> με συσσωματώματα (<i>CH₃I</i>).	148

6 ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΙΟΝΤΩΝ ΜΟΡΙΑΚΟΥ ΑΛΟΓΟΝΟΥ, ΑΠΟ ΤΗΝ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΜΑΤΩΝ ΑΙΚΥΛΑΛΟΓΟΝΙΔΙΩΝ ΜΕ ΠΑΛΜΟΥΣ LASER FS ΚΑΙ PS ΧΡΟΝΙΚΗΣ ΔΙΑΡΚΕΙΑΣ.....	155
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	165
ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΠΑΡΑΠΕΡΑ ΜΕΛΕΤΗ.....	172
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	174

Εισαγωγή

Τα συσσωματώματα έχουν χαρακτηριστεί από πολλούς ως η «πέμπτη κατάσταση» της ύλης, ενώ η πρόταση «*Τα συσσωματώματα γεφυρώνουν το χάσμα μεταξύ της αέριας και της στερεής κατάστασης*» βρίσκεται στις πρώτες γραμμές των περισσότερων δημοσιευμένων επιστημονικών εργασιών πάνω στο συγκεκριμένο θέμα. Το διεπιστημονικό ενδιαφέρον για τα συσσωματώματα έγκειται στη σύνδεση τους τόσο με τη βασική όσο και την εφαρμοσμένη έρευνα. Η μελέτη τους θεωρείται πως μπορεί να δώσει απαντήσεις σε αρκετά ανοικτά θέματα της φυσικής, όπως π.χ. η συμπύκνωση (nucleation) και το πρόβλημα πολλών σωμάτων (many body problem). Μερικά από τα πιο ενδιαφέροντα χαρακτηριστικά τους, στο τομέα των τεχνολογικών εφαρμογών, προκύπτουν από τη γεωμετρική τους δομή (λόγος επιφάνειας/όγκου, απόκλιση από τη σφαιρικότητα, γυροσκοπική ακτίνα κ.α.) και το διακριτό φάσμα των ηλεκτρονιακών τους καταστάσεων. Οι ιδιότητες τους είναι άμεση συνάρτηση του μεγέθους τους και μπορούν να μεταβάλλονται ακόμη και στο επίπεδο αλλαγής ενός μονομερούς. Χαρακτηριστικές είναι οι περιπτώσεις των σταθερών δομών που σχηματίζουν τα συσσωματώματα για κάποιους πολύ καλά καθορισμένους αριθμούς μονομερών (magic numbers), και η περίπτωση του $(\text{He})_n$, η υπέρ-ρευστότητα του οποίου παρατηρείται για $n \geq 60-100$. Επιπλέον, αρκετά φαινόμενα της αστροφυσικής βασίζονται στη φυσική που διέπει τα συσσωματώματα, όπως π.χ. ο μηχανισμός σχηματισμού της κοσμικής σκόνης και οι ιδιότητές της. Η σημαντικότερη ώθηση όμως στο πεδίο της φυσικής των συσσωματωμάτων (καθώς και η ανακήρυξή του ως αυτόνομο κλάδο της φυσικής με τον όρο «φυσική των συσσωματωμάτων», Cluster Physics) θεωρείται από πολλούς επιστήμονες ότι προήλθε από την ανακάλυψη των συσσωματωμάτων του άνθρακα, τα φουλερένια (C_{60}), το 1985. Τα φουλερένια έχοντας ιδιότητες υπεραγωγών και ημιαγωγών είναι δομικά στοιχεία μικροηλεκτρονικών κυκλωμάτων και ταυτόχρονα έχουν πλήθος εφαρμογών στην επιστήμη της βιολογίας και στην ιατρική, π.χ. μεταφορά φαρμάκων, αντι-οξειδωτική και αντιική δράση κ.α.

Η χρήση των laser παλμικής ακτινοβολίας για τη μελέτη και τον καθορισμό των ιδιοτήτων και της φύσης των συσσωματωμάτων αποτελεί σύγχρονο και ραγδαία εξελισσόμενο πεδίο έρευνας. Το γεγονός ότι αναπτύσσεται συστηματικά τη τελευταία δεκαετία, οφείλεται αφενός στην καθιέρωση(?) των μηχανισμών που διέπουν τη διέγερση των ατόμων και των μορίων από τα laser, αφετέρου στην επίτευξη υπέρ-βραχέων παλμών laser και ειδικότερα στον πλήρη έλεγχο των χαρακτηριστικών αυτών των παλμών. Εν τούτοις, η πληθώρα των δημοσιευμένων εργασιών αναφέρεται στην αλληλεπίδραση των συσσωματωμάτων ευγενών αερίων με παλμούς laser χρονικής διάρκειας < 1 ps, ενώ λίγες είναι οι εργασίες που αναφέρονται στην αλληλεπίδραση laser με μοριακά συσσωματώματα. Μερικά από τα πιο σημαντικά πειραματικά ευρήματα που προέκυψαν από την αλληλεπίδραση πολύ ισχυρών παλμών laser ($I \geq 10^{15}$ W/cm²) με συσσωματώματα ευγενών αερίων αφορούν την εκπομπή νετρονίων και ακτινοβολίας-X, το σχηματισμό ιόντων πολύ υψηλής κινητικής ενέργειας (MeV) και τη γένεση αρμονικών, με τα θεωρητικά μοντέλα που επιστρατεύτηκαν για την ερμηνεία τους να προέρχονται από την ατομική και την μοριακή φυσική και τη φυσική πλάσματος.

Η παρούσα εργασία παρουσιάζει τα πειραματικά αποτελέσματα από την μελέτη της αλληλεπίδρασης μοριακών συσσωματωμάτων με παλμούς laser χρονικής διάρκειας 35 picosecond και 20 femtosecond.

Τα δύο πρώτα κεφάλαια αναφέρονται στο αναγκαίο θεωρητικό υπόβαθρο της αλληλεπίδρασης laser-ατόμου/μορίου και laser-συσσωματώματος. Στο πρώτο κεφάλαιο περιγράφονται οι βασικές διαδικασίες που διέπουν τον ιονισμό των ατόμων και τη διάσπαση των μορίων. Οι διαδικασίες ιονισμού πεδίου (Field Ionization) και η διαδικασία της πολυφωτονικής απορρόφησης περιγράφονται στις τέσσερις πρώτες ενότητες του πρώτου κεφαλαίου, ενώ οι μηχανισμοί που ενέχονται στη μοριακή διάσπαση στην τελευταία. Στην πρώτη ενότητα του δεύτερου κεφαλαίου περιγράφεται ο σχηματισμός των μοριακών συσσωματωμάτων χρησιμοποιώντας υπερηχητικές μοριακές δέσμες, ενώ στις υπόλοιπες ενότητες παρουσιάζονται αναλυτικά τα καθιερωμένα μοντέλα που διέπουν την αλληλεπίδραση των συσσωματωμάτων ευγενών αερίων με παλμούς laser στενής χρονικής διάρκειας στην περιοχή εντάσεων $I > 10^{14}$ W/cm². Η χρήση των συγκεκριμένων μηχανισμών, ως έχουν, στην περίπτωση των μοριακών συσσωματωμάτων και για χαμηλότερες εντάσεις laser επιβεβαιώνεται και από την παρούσα εργασία ότι δεν είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική.

Στο τρίτο κεφάλαιο περιγράφονται οι πειραματικές διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν. Στην πρώτη ενότητα περιγράφεται η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για την καταγραφή των μετρήσεων και τα βασικά χαρακτηριστικά του συστήματος παραγωγής picosecond παλμών laser. Η επόμενη ενότητα αναφέρεται στη φασματοσκοπία μάζας χρόνου πτήσης και περιέχει συνοπτικά στοιχεία για το φασματογράφο μάζας που χρησιμοποιήθηκε. Στη τέταρτη ενότητα παρουσιάζεται το σύστημα παραγωγής παλμών laser χρονικής διάρκειας femtosecond. Τα βασικά στοιχεία για το χρονισμό του πειράματος στην περίπτωση ps και fs μετρήσεων παραθέτονται στην τελευταία ενότητα.

Η παρουσίαση και η ανάλυση των πειραματικών αποτελεσμάτων γίνεται στα κεφάλαια 4-6. Το τέταρτο κεφάλαιο διακρίνεται σε τρεις ενότητες και αναφέρεται στα αποτελέσματα με παλμούς laser ps χρονικής διάρκειας για μήκη κύματος ακτινοβολίας 266, 532 και 1064 nm. Στο πέμπτο κεφάλαιο περιγράφονται τα αποτελέσματα με παλμούς laser fs χρονικής διάρκειας για μήκη κύματος ακτινοβολίας 800 και 400 nm. Από την ανάλυση των αποτελεσμάτων αναδεικνύονται οι διαδικασίες ιονισμού και διάσπασης που λαμβάνουν χώρα σε κάθε περίπτωση. Στο έκτο κεφάλαιο παρουσιάζεται ο σχηματισμός ιόντων μοριακού αλογόνου και προτείνεται ένας μηχανισμός που διέπει τη «δημιουργία» τους.

Στο τελευταίο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα συμπεράσματα που προέκυψαν από την ανάλυση των πειραματικών αποτελεσμάτων και γίνονται προτάσεις για τη διερεύνηση ζητημάτων τα οποία δεν ήταν δυνατό να απαντηθούν στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής.

Θεωρητικό Μέρος

1.1 Αλληλεπίδραση ισχυρών παλμών laser με άτομα και μόρια

Με τον όρο ισχυροί παλμοί laser αναφερόμαστε συνήθως σε παλμούς φωτός των οποίων το ηλεκτρικό πεδίο είναι παραπλήσιο ή μεγαλύτερο με αυτό που επικρατεί στο εσωτερικό ενός ατόμου, $E_a \sim 6 \times 10^{11}$ V/m. Η αλληλεπίδραση ενός ατόμου ή ενός μορίου με ένα χρονικά μεταβαλλόμενο ηλεκτρομαγνητικό πεδίο, όπως αυτό του laser, εντοπίζεται στην παρούσα ενότητα κυρίως στο φαινόμενο του ιονισμού. Οι πιθανότεροι τρόποι ιονισμού που επάγονται από την παρουσία του ισχυρού πεδίου laser είναι οι εξής:

- α) Ιονισμός μέσω πολυφωτονικής απορρόφησης, Multi-Photon Ionization (MPI)
- β) Ιονισμός μέσω φαινομένου σήραγγας, Tunneling Ionization (TI)
- γ) Ιονισμός πάνω από το φράγμα δυναμικού, Barrier Suppression Ionization (BSI)

Σε πρώτη ανάγνωση γίνεται σαφές ότι ο πρώτος τρόπος ιονισμού σχετίζεται με την σωματιδιακή φύση του φωτός ενώ οι άλλοι δύο με την κυματική. Ο διαχωρισμός ανάμεσα στις περιοχές που υπερισχύει η πολυφωτονική απορρόφηση σε σχέση με τις άλλες δύο διαδικασίες επιτυγχάνεται χρησιμοποιώντας την παράμετρο του Keldysh, γ . Το γ ονομάζεται και αδιαβατική παράμετρος και είναι ίση με

$$\gamma^2 = \frac{2\omega^2 I_P}{E_0}$$

όπου I_P , το δυναμικό ιονισμού του ατόμου και E_0 το πλάτος του ηλεκτρικού πεδίου του laser. Η φυσική της σημασία είναι ότι αποτελεί ένα μέτρο σύγκρισης του χρόνου που χρειάζεται ένα ηλεκτρόνιο για να διαφύγει μέσω φαινομένου σήραγγας σε σχέση με την χρονική διάρκεια ενός οπτικού κύκλου. Όταν το γ είναι μικρότερο της μονάδας ο ιονισμός επιτυγχάνεται μέσω φαινομένου σήραγγας ενώ όταν το γ είναι μεγαλύτερο της μονάδας υπερισχύει η πολυφωτονική απορρόφηση.

Ο ρυθμός ιονισμού όταν $\gamma^2 \gg 1$ και απουσία ενδιάμεσων καταστάσεων δίνεται γενικά από τον παρακάτω τύπο

$$\Gamma_n = \sigma_n I^n$$

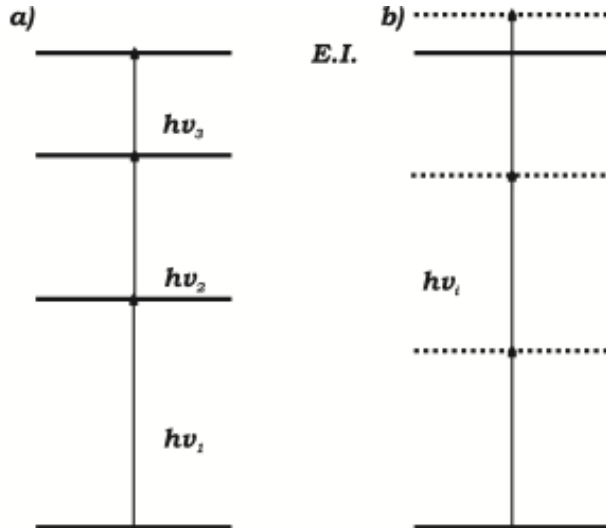
όπου σ_n είναι η γενικευμένη ενεργός διατομή για την απορρόφηση n φωτονίων, ώστε να επιτευχθεί ο ιονισμός. Επειδή το n είναι ο ελάχιστος αριθμός φωτονίων για τη διέγερση πάνω από το δυναμικό ιονισμού η διαδικασία της πολυφωτονικής απορρόφησης είναι μια διαδικασία κατωφλίου. Οι Lompre et al έδειξαν ότι η παραπάνω σχέση ισχύει μέχρι και $n=22$ [Lompre 1977], παρόλα αυτά όμως η συγκεκριμένη εξάρτηση παύει να ισχύει από μια τιμή έντασης και μετά, λόγω φαινομένων κορεσμού. Η συγκεκριμένη ένταση ονομάζεται ένταση κορεσμού I_s . Αντίθετα όταν το $\gamma^2 \ll 1$ ο ρυθμός ιονισμού είναι [Delone 1998]

$$\Gamma \propto e^{(-2(2I_P)^{1.5} / 3E_0)}$$

Στην συνέχεια εξετάζουμε περιληπτικά τις τρεις κυριότερες διαδικασίες που προκαλούν τον ιονισμό των ατόμων και των μορίων.

1.1.1 Πολυφωτονικός Ιονισμός, Multiphoton Ionization

Για την απορρόφηση ενός φωτονίου από ένα άτομο, η βασική συνθήκη είναι η ενέργεια του φωτονίου να είναι ίση με την ενεργειακή διαφορά της τελικής από την αρχική κατάσταση, διαφορετικά η μετάβαση δεν επιτρέπεται. Δεδομένου όμως ότι οι διάφορες ενεργειακές καταστάσεις ενός ατόμου δεν ισαπέχουν, ο ιονισμός του επιτυγχάνεται συντονιστικά μέσω της απορρόφησης φωτονίων διαφορετικής ενέργειας. Η ενέργεια του κάθε φωτονίου αντιστοιχεί τότε στην ενεργειακή διαφορά δύο ατομικών καταστάσεων (σχήμα 2.1a).



Σχήμα 1. 1 Πολυφωτονική a) συντονιστική και b) μη-συντονιστική απορρόφηση, $E.I.$ η ενέργεια ιονισμού.

Εν τούτοις το σύστημα μπορεί να απορροφήσει την ενέργεια ενός φωτονίου και να διεγερθεί σε μια εν δυνάμει (virtual) κατάσταση, σχήμα 1.1b), για χρονικό διάστημα που προκύπτει από τη αρχή της αβεβαιότητας. Σε αυτή την περίπτωση και μόνο για το συγκεκριμένο χρονικό διάστημα η μετάβαση είναι επιτρεπτή. Ο χρόνος ζωής αυτής της εν δυνάμει κατάστασης καθορίζεται από την ενεργειακή διαφορά ΔE μεταξύ αυτής και της πλησιέστερης πραγματικής κατάστασης (detuning) σύμφωνα με τη σχέση $\Delta t \approx \hbar / \Delta E$. Αν αυτή η διαφορά είναι ~ 1 eV, τότε ο χρόνος ζωής της εν δυνάμει κατάστασης είναι της τάξης των 10^{-16} sec. Προφανώς ο χρόνος ζωής μιας εν δυνάμει κατάστασης αυξάνεται όσο πλησιέστερα βρίσκεται σε μια πραγματική. Αντίθετα ο χρόνος ζωής μιας πραγματικής κατάστασης του συστήματος είναι ίσος με $\sim 10^{-8}$ sec. Όταν η ροή φωτονίων της δέσμης του laser είναι μεγάλη, τότε υπάρχει μη αμελητέα πιθανότητα για τον χρόνο που το σύστημα βρίσκεται διεγερμένο στην εν δυνάμει κατάσταση να απορροφήσει επιπλέον φωτόνια και να διεγερθεί ακόμη περισσότερο φτάνοντας κάποια στιγμή στον ιονισμό, (σχήμα 1.1b). Η κινητική ενέργεια του ηλεκτρονίου τότε είναι ίση με $K.E. = n \times \hbar\omega - I_p$.

Η κβαντική περιγραφή της αλληλεπίδρασης laser και ατόμου σε αυτή την περίπτωση γίνεται με βάση την θεωρία διαταραχών. Η χαμιλτονιανή του συστήματος «άτομο+laser» γράφεται ως $\hat{H} = \hat{H}_a + \hat{H}_l + \hat{H}_{INT}$, όπου $\hat{H}_a = \sum_{i,f} \hbar\omega_{if} \delta_{i,f} |i\rangle\langle f|$ είναι η χαμιλτονιανή του απομονωμένου ατόμου, $\hat{H}_l = \sum_{m,k} \hbar\omega_k (\hat{a}_{km}^+ \hat{a}_{km} + \frac{1}{2})$ είναι η

χαμιλτονιανή του κβαντισμένου ηλεκτρομαγνητικού πεδίου του laser και

$$\hat{H}_{INT} = ie \sum_{m,\bar{k}} \sum_{i,f} \sqrt{\frac{\hbar\omega_k}{2\varepsilon_0 V}} \hat{e}_{m,\bar{k}} \langle i | \vec{D} | f \rangle [\hat{a}_{\bar{k}m} e^{i\bar{k}\vec{R}} - \hat{a}_{\bar{k}m}^+ e^{-i\bar{k}\vec{R}}] | i \rangle \langle f | \quad \text{η χαμιλτονιανή}$$

που αντιστοιχεί στην αλληλεπίδραση laser και ατόμου. Η τελευταία μπορεί να περιέχει επίσης όρους που αντιστοιχούν στη μαγνητική διπολική ροπή, στην τετραπολική ροπή καθώς και σε άλλους μη γραμμικούς όρους. Όμως, για τα χαρακτηριστικά του φωτός που χρησιμοποιούμε αποδεικνύεται ότι την σημαντικότερη συνεισφορά στα φαινόμενα που μελετήθηκαν έχει ο όρος της ηλεκτρικής διπολικής ροπής και για αυτό θα περιοριστούμε μόνο σε αυτόν. Ο υπολογισμός της πιθανότητας της μετάβασης από μια αρχική κατάσταση $|i\rangle$ σε μια τελική κατάσταση $|f\rangle$ εξαιτίας της δράσης ενός τελεστή \hat{T} γίνεται χρησιμοποιώντας τον κανόνα του Fermi (Fermi's Golden Rule) ο οποίος γράφεται

$$\Gamma = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | \hat{T} | i \rangle|^2 \cdot \rho(E) \quad [1]$$

όπου $\rho(E)$ είναι η ενεργειακή πυκνότητα των τελικών καταστάσεων που αντιστοιχεί στην $|f\rangle$. Επειδή στην προκειμένη περίπτωση ο τελεστής $T = -\vec{E}_{laser} \cdot \vec{D}$, είναι αυτός που αντιστοιχεί στην αλληλεπίδραση της ηλεκτρικής διπολικής ροπής, \vec{D} , του ατόμου με το ηλεκτρικό πεδίο του laser, προκύπτει ότι ο ρυθμός της μετάβασης είναι ανάλογος της έντασης του laser. Όταν δε, η μετάβαση προϋποθέτει την απορρόφηση n αριθμού φωτονίων τότε ο ρυθμός είναι Γ είναι ανάλογος του I^n και γράφεται

$$\Gamma_n = I^n \frac{2\pi}{\hbar} \left| \sum_{l_1, l_2, \dots, l_{n-1}} \frac{\langle f | \vec{\kappa} \vec{D} | l_{n-1} \rangle \dots \langle l_1 | \vec{\kappa} \vec{D} | i \rangle}{[E_{l_{n-1}f} - (n-1)\hbar\omega - \frac{i\hbar\gamma_{l_{n-1}f}}{2}] \dots [E_{l_1 i} - \hbar\omega - \frac{i\hbar\gamma_{l_1 i}}{2}]} \right|^2 \cdot \rho(E) \quad [2]$$

όπου $\hbar\gamma_{ji} = \Delta E_j - \Delta E_i$ εκφράζουν την αβεβαιότητα των $E_j - E_i$.

Σε σχέση με την [2] η γενικευμένη ενεργός διατομή σ_n είναι ίση με

$$\sigma_n = \frac{\Gamma_n}{I^n} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \frac{\langle f | \vec{\kappa} \vec{D} | l_{n-1} \rangle \dots \langle l_1 | \vec{\kappa} \vec{D} | i \rangle}{[E_{l_{n-1}f} - (n-1)\hbar\omega - \frac{i\hbar\gamma_{l_{n-1}f}}{2}] \dots [E_{l_1 i} - \hbar\omega - \frac{i\hbar\gamma_{l_1 i}}{2}]} \right|^2 \cdot \rho(E) \quad [3]$$

Το μέγεθος Y_n του ανιχνευόμενου σήματος σχετίζεται άμεσα (απουσία κορεσμού) με το ρυθμό ιονισμού Γ_n μέσω της σχέσης $Y_n = \Gamma_n \cdot \tau_L \cdot N$, όπου τ_L η χρονική διάρκεια του παλμού του laser και N ο αριθμός των ατόμων με τα οποία αλληλεπιδρά ο παλμός.

Η αύξηση της έντασης του laser έχει ως αποτέλεσμα την ενεργειακή μετατόπιση των καταστάσεων του ατόμου λόγω της ισχυρής σύζευξης τους με το ηλεκτρομαγνητικό πεδίο. Αυτή η συμπεριφορά απαντάται στην βιβλιογραφία ως φαινόμενο AC-Stark. Οι μετατοπίσεις των ενεργειακών καταστάσεων είναι δυνατό να υπολογιστούν από τη θεωρία διαταραχών τάξης ≥ 2 , όμως σύμφωνα με τους Protopapas et al [Protopapas 1996] θεωρούνται ως μη διαταρακτικές μιας και στη συγκεκριμένη περιοχή εντάσεων laser οι διαταρακτικές μέθοδοι δεν ενδείκνυνται και το σύστημα «πεδίο + άτομο» αντιμετωπίζεται ως όλο. Το κύριο φαινόμενο αυτής της αλληλεπίδρασης είναι ο ιονισμός πάνω από το κατώφλι του πρώτου δυναμικού ιονισμού, Above Threshold Ionization (ATI). Η ATI είναι μια διαδικασία πολυφωτονικής απορρόφησης κατά την οποία το άτομο απορροφά περισσότερα φωτόνια από τον ελάχιστο αριθμό που απαιτείται για να ιονιστεί. Σε αυτή την περίπτωση η αλληλεπίδραση του ηλεκτρονίου με το δυναμικό του ατόμου είναι πολύ ασθενέστερη από αυτή με το ηλεκτρομαγνητικό πεδίο του laser. Η εξέλιξη του

συστήματος αντιμετωπίζεται χρησιμοποιώντας τις καταστάσεις Volkon [Volkon 1935] (καταστάσεις που περιγράφουν την κίνηση ενός ελεύθερου ηλεκτρονίου παρουσία ενός ηλεκτρομαγνητικού πεδίου). Όπως προτάθηκε από τον Reiss [Reiss 1992] χρησιμοποιώντας τις καταστάσεις Volkon σαν αρχικές καταστάσεις του συστήματος «άτομο+laser» μπορεί να κατασκευαστεί μια αντίστροφη θεωρία διαταραχών στην οποία το ρόλο της διαταραχής έχει το ατομικό δυναμικό.

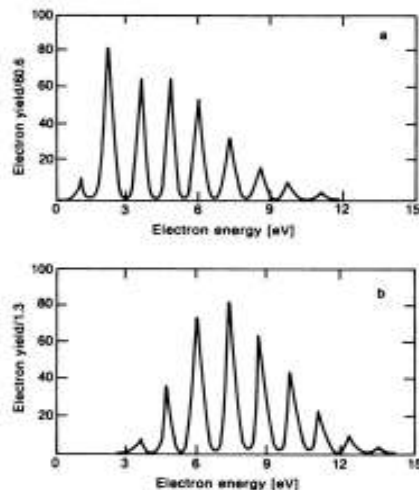
Ο ρυθμός ιονισμού σε αυτή την περίπτωση γράφεται $\Gamma_{n+k} = \sigma_{n,k} I^{n+k}$ όπου $\sigma_{n,k}$ είναι η ενεργός διατομή για την απορρόφηση k αριθμού φωτονίων περισσότερων από τα n που απαιτούνται για να ιονίσουν το σύστημα. Η κινητική ενέργεια των φωτοηλεκτρονίων σε αυτή την περίπτωση είναι ίση με

$$K.E. = (n+k)\hbar\omega - I_p \quad [4]$$

Στην πιο ακριβή της μορφή η [4] γράφεται ως

$$K.E. = (n+k)\hbar\omega - (I_p + U_p) \quad [5]$$

μιας και η μετατόπιση της ενέργειας των καταστάσεων Rydberg του ατόμου λόγω φαινομένου AC-Stark είναι περίπου ίση με τη μέση ταλαντωτική ενέργεια του ηλεκτρονίου λόγω της επίδρασης του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου (ponderomotive ενέργεια, U_p) αναλυτική περιγραφή της οποίας δίνεται σε παράγραφο που ακολουθεί. Όταν το ηλεκτρόνιο διαφεύγει στον ευρύτερο χώρο της εστιασμένης φωτεινής δέσμης ασκείται πάνω του μια δύναμη ίση με $-\nabla U_p$. Όταν η χρονική διάρκεια του παλμού του laser είναι $\sim ns$ η ενέργεια που κερδίζει το ηλεκτρόνιο είναι ίση με U_p αντισταθμίζοντας έτσι την αρχική μείωση λόγω της μετατόπισης Stark και ισχύει η σχέση [4]. Για παλμούς laser τάξης $\leq ps$ όμως η ενέργεια που κερδίζει το ηλεκτρόνιο από τη δράση της δύναμης $-\nabla U_p$ είναι μικρότερη και ισχύει η σχέση [5]. Σημαντικό ρόλο στην διαδικασία ιονισμού MPI έχει η πόλωση του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου, σχήμα 1.2. Συγκεκριμένα έχει παρατηρηθεί αφενός ότι ο ρυθμός ιονισμού για κυκλικά πολωμένο φως είναι μικρότερος από τον αντίστοιχο για γραμμική πόλωση και αφετέρου ότι η κινητική ενέργεια των φωτοηλεκτρονίων είναι μεγαλύτερη στην κυκλική πόλωση για την ίδια τιμή έντασης του πεδίου.



Σχήμα 1. 2 ATI φάσμα φωτοηλεκτρονίων του ατόμου του Xe για ένταση laser $5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ a) για γραμμική πόλωση και b) για κυκλική πόλωση [Bashkansky 1987].

Η συγκεκριμένη συμπεριφορά οφείλεται στην γωνιακή στροφορμή l και στους κανόνες επιλογής που προκύπτουν από τα διάφορα στοιχεία πίνακα της [2]. Κατά την απορρόφηση ενός φωτονίου κυκλικής πόλωσης η μετάβαση από μια κατάσταση $|i\rangle$ στην $|f\rangle$ είναι επιτρεπτή μόνο για $\Delta l = 1$. Αυτό σημαίνει ότι κατά την απορρόφηση K

αριθμού φωτονίων η γωνιακή στροφορμή της τελικής κατάστασης θα είναι πολύ υψηλή και η αλληλοεπικάλυψη των κυματοσυναρτήσεων τελικής και αρχικής κατάστασης θα είναι μικρή. Ως εκ τούτου η πιθανότητα ιονισμού είναι μικρότερη στην κυκλική πόλωση σε σχέση με την γραμμική. Εν τούτοις, η υψηλή τιμή της τελικής στροφορμής συνεπάγεται αυξημένη κινητική ενέργεια των εκπεμπόμενων φωτοηλεκτρονίων.

Ως τώρα εξετάσαμε τον απλό ιονισμό του ατόμου. Η αλληλεπίδραση όμως με το φως laser μπορεί να οδηγήσει και σε πολυηλεκτρονιακό ιονισμό, οποίος έχει εν γένει παρατηρηθεί για ένα μεγάλο εύρος πειραματικών συνθηκών. Ο πολλαπλός ιονισμός ενός ατόμου επιτυγχάνεται με διάφορους τρόπους. Ο πρώτος σχετίζεται με τη διαδοχική διαφυγή των ηλεκτρονίων από το περιβάλλον του ατόμου. Σε αυτή την περίπτωση έχουμε πρώτα σχηματισμό απλού ιόντος· κατά τη διάρκεια του ίδιου παλμού η περαιτέρω απορρόφηση φωτονίων οδηγεί το ιόν στον ιονισμό του (διπλά ιονισμένο άτομο) κ.ο.κ. Για την περίπτωση του διπλού ιόντος η συνολική πιθανότητα ιονισμού είναι ίση με το γινόμενο των δύο μεταβάσεων, δηλ. $W_{Tot} = W_{0 \rightarrow 1} \cdot W_{1 \rightarrow 2}$. Ένας άλλος τρόπος πολλαπλού ιονισμού των ατόμων, ο οποίος έχει και αυτός διαδοχικό χαρακτήρα, είναι αυτός που στο πρώτο στάδιο το σύστημα δεν ιονίζεται μόνο αλλά ταυτόχρονα και διεγείρεται. Στην περίπτωση που ο αριθμός των απορροφούμενων φωτονίων είναι αρκετά μεγάλος τότε πέραν της διαφυγής ενός ηλεκτρονίου από το άτομο είναι πιθανό η περίσσεια ενέργειας να οδηγήσει το ιόν σε μια διεγερμένη κατάσταση. Αυτό το πρώτο βήμα δεν εμπεριέχει καμία διαδοχική διαδικασία ωστόσο. Η διέγερση των δύο ηλεκτρονίων λαμβάνει χώρα σε ένα βήμα. Στη συνέχεια του παλμού το σύστημα είναι πιθανό να ιονιστεί περαιτέρω από τη διεγερμένη κατάσταση με επιπλέον απορρόφηση φωτονίων. Μια άλλη διαδικασία η οποία μπορεί προκαλέσει τον πολυηλεκτρονιακό ιονισμό ενός ατόμου, είναι αυτή της ταυτόχρονης διαφυγής ενός αριθμού ηλεκτρονίων. Σε αυτή την περίπτωση η απορρόφηση ενός συγκεκριμένου αριθμού φωτονίων μπορεί να ιονίσει το άτομο είτε απευθείας, είτε συντονιστικά, μέσω της μετάβασης του σε αυτό-ιονιζόμενες καταστάσεις.

1.1.2 Ιονισμός μέσω φαινομένου σήραγγας, (Tunneling Ionization)

Ο ιονισμός μέσω φαινομένου σήραγγας μελετήθηκε εκτεταμένα για πρώτη φορά από τον Keldysh το 1965 [Keldysh 1965]. Σύμφωνα με τη διαδικασία αυτή εάν ένα ηλεκτρικό πεδίο, είναι αρκετά ισχυρό τότε το ύψος και το εύρος του φράγματος δυναμικού του ατόμου μπορεί να συμπεσθεί αρκετά και το ηλεκτρόνιο να καταφέρει να διαφύγει (σχήμα 1.3). Το κάτω όριο της έντασης για την οποία ο ιονισμός περιγράφεται από το φαινόμενο σήραγγας καθορίζεται όπως είπαμε και στην αρχή της ενότητας από την αδιαβατική παράμετρο του Keldysh, γ , και συγκεκριμένα όταν ισχύει ότι $\gamma^2 \ll 1$.

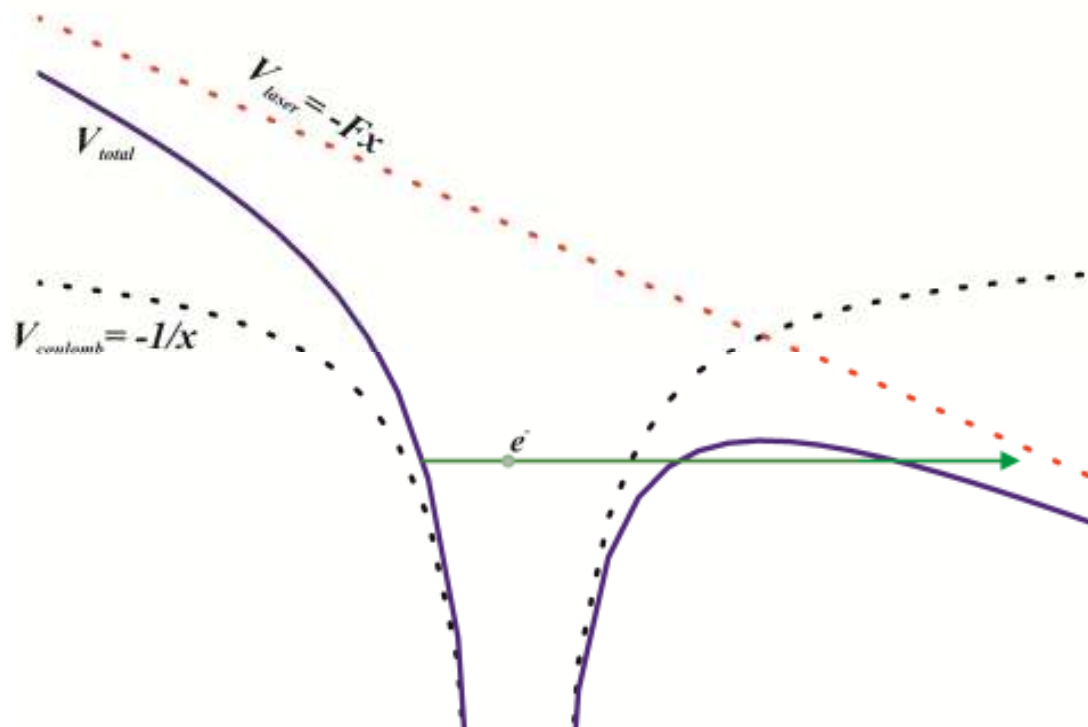
Η μαθηματική περιγραφή του φαινομένου και ο υπολογισμός των διάφορων ρυθμών ιονισμού σε κάθε περίπτωση βασίζεται στην μέθοδο των Wentzel–Kramers–Brillouin, (WKB). Ο ρυθμός ιονισμού του ατόμου του υδρογόνου, από μια οποιαδήποτε κατάσταση, παρουσία ενός γραμμικά πολωμένου ηλεκτρομαγνητικού πεδίου σύμφωνα με τους [Peremolov et al 1966] είναι ίσος με

$$\Gamma = \frac{\left(\frac{3}{2}\right)^{0.5} 2^{4n-2|m|-2} (2l+1)(l+|m|)! n^{-6n+3|m|+1.5} E^{-2n+|m|+1.5} e^{(-\frac{2}{3n^3}E)}}{\pi (n+l)!(n-l-1)! (|m|)! (l-|m|)!} \quad [6]$$

Η [6] είναι εφαρμόσιμη μόνο όταν το πλάτος του ηλεκτρικού πεδίου του laser είναι μικρότερο από το αντίστοιχο ενδοατομικό για την αντίστοιχη κατάσταση n . Οι Ammoson et al [Ammoson 1986] αντικαθιστώντας τον κύριο κβαντικό αριθμό n με τον αντίστοιχο ενεργό n^* έδειξαν πως για ένα οποιοδήποτε άτομο και εφόσον $1 \ll n^*$ ο ρυθμός ιονισμού γράφεται

$$\Gamma = \frac{(2l+1) \left(\frac{3En^*}{\pi Z^3}\right)^{0.5} \left(\frac{Z^2}{4\pi n^*}\right) (2e/n^*)^{2n^*} (l+|m|)! \left(\frac{2Z^3}{E3n^*}\right)^{2n^*-|m|-1} 2^{-|m|} e^{(-2Z^3/3n^*E)}}{(l+|m|)!(l-|m|)!} \quad [7]$$

όπου $n^* = \frac{Z}{\sqrt{2I_p}}$.



Σχήμα 1.3 Σχηματική αναπαράσταση του ιονισμού μέσω φαινομένου σήραγγας. (—) Δυναμικό του ατόμου παρουσία ισχυρού πεδίου laser, (- - -) αδιατάρακτο δυναμικό, (- · - ·) πεδίο του laser.

Ωστόσο σύμφωνα με τον Reiss [Reiss 1992] η ανωτέρω περιγραφή του φαινομένου δεν είναι αυτοσυνεπής. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το φαινόμενο σήραγγας προβλέπεται σε αυτή την ημικλασική προσέγγιση μόνο στην περίπτωση της βαθμίδας μήκους όπου ο τελεστής αλληλεπίδρασης είναι ο $\hat{F} = \vec{r} \cdot \vec{E}$. Εάν αντιθέτως χρησιμοποιηθεί η βαθμίδα της ταχύτητας όπου ο τελεστής αλληλεπίδρασης είναι $\hat{F} = \vec{A}(t) \cdot \vec{p} + \frac{\vec{A}(t)^2}{2}$, η αναπαράσταση του σχήματος 1.3 παύει να ισχύει. Ένας

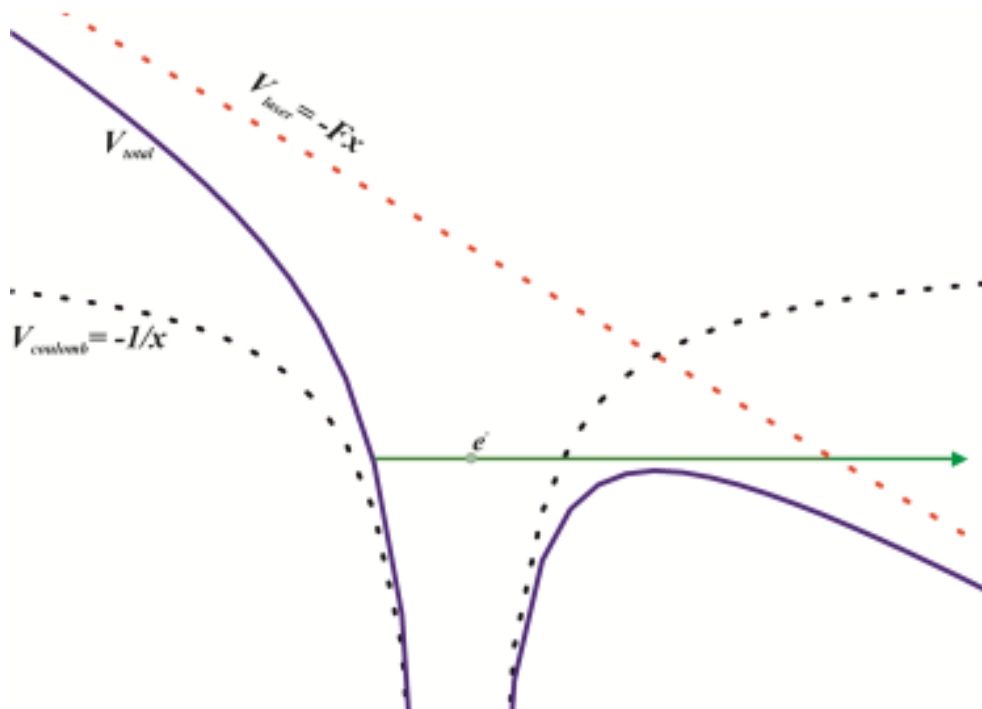
ακόμη λόγος είναι ότι η περιγραφή του φαινομένου σήραγγας περιορίζεται στην διπολική προσέγγιση.¹ Εν τούτοις η αύξηση της έντασης του laser αναμένεται να αυξήσει τη συνεισφορά των όρων υψηλότερης τάξης οπότε η διπολική προσέγγιση παύει να είναι εφαρμόσιμη. Επιπλέον η επίδραση της μαγνητικής συνιστώσας του πεδίου του laser καθίσταται σημαντική, καθώς η δύναμη που ασκεί, παράλληλα προς την διεύθυνση διάδοσης του φωτός, μετατοπίζει το ηλεκτρόνιο σε περιοχή που το

¹Στην οποία το μέγεθος του ατόμου είναι πολύ μικρότερο από το μήκος κύματος του laser

φράγμα δυναμικού δεν έχει συμπιεστεί από την ηλεκτρική συνιστώσα. Μια ακόμη παράμετρος στην οποία αποτυγχάνει η ανωτέρω περιγραφή βασίζεται στο γεγονός της εξάρτησης για μεγάλες του ρυθμού ιονισμού από την ποσότητα $e^{(-C/E)}$ η οποία εντάσεις έχει ασυμπτωτική συμπεριφορά. Παρόλα αυτά, αυτό που έχει δειχθεί πειραματικά είναι ότι η αύξηση της έντασης οδηγεί αρχικά στη σταθεροποίηση του σήματος ιονισμού και στη συνέχεια στη μείωση του. Αξίζει να σημειωθεί ότι ο διαχωρισμός των περιοχών στις οποίες υπερισχύει είτε η πολυφωτονική απορρόφηση είτε ο ιονισμός μέσω ιονισμού πεδίου, την τελευταία δεκαετία αμφισβητείται από όλο και περισσότερες ερευνητικές μελέτες. Για παράδειγμα έχουν παρατηρηθεί διαδικασίες ιονισμού πεδίου για $\gamma > 1$ και διαδικασίες πολυφωτονικής απορρόφησης για $\gamma < 1$ [Dewitt 1998a, DeWitt 1998b, Mishima 2005].

1.1.3 Ιονισμός πάνω από το φράγμα δυναμικού, *Barrier Suppression Ionization model, (BSI)*.

Ο ιονισμός πάνω από το φράγμα δυναμικού έχει νόημα μόνο σε περιοχές έντασης του laser όπου το ηλεκτρικό πεδίο του, είναι μεγαλύτερο από το ενδοατομικό πεδίο. Σχηματικά το φαινόμενο παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα 1.4.



Σχήμα 1. 4 Σχηματική αναπαράσταση του ιονισμού πάνω από το φράγμα δυναμικού (BSI). (—) Δυναμικό του ατόμου παρουσία ισχυρού πεδίου laser, (- - -) αδιατάρακτο δυναμικό, (- - -) πεδίο του laser.

Όσον αφορά την αδιαβατική παράμετρο του Keldysh προφανώς θα πρέπει να έχει τιμή μικρότερη της μονάδας. Το κάτω όριο της έντασης ορίστηκε από τους Bethe και Salpeter [Bethe 1957] και σε αυτή την περίπτωση το ηλεκτρικό πεδίο είναι ίσο με

$E = \frac{I_p^2}{4Z}$, όπου I_p είναι το δυναμικό ιονισμού του ατόμου ή του ιόντος και Z η πολλαπλότητα φορτίου. Άρα η απαιτούμενη ένταση laser είναι [Delone 1993]

$$I_{th} (W / cm^2) = 4 \cdot 10^9 \frac{I_p^4 (eV)}{Z^2} \quad [9]$$

Η ανωτέρω προσέγγιση έχει μερικά εγγενή μειονεκτήματα. Το πρώτο αφορά στην αδυναμία της να συμπεριλάβει τη μετατόπιση των ατομικών καταστάσεων λόγω φαινομένου Stark, η οποία οδηγεί προφανώς σε ασυμφωνία πειραματικών και θεωρητικών αποτελεσμάτων. Η δεύτερη αφορά στο φαινόμενο της επανασκέδασης το οποίο δεν έχει συμπεριληφθεί στο μοντέλο ως εδώ από τους Bethe και Salpeter [Bethe 1957] και μπορεί να μην έχει νόημα σε σταθερά πεδία, ωστόσο για χρονικά μεταβαλλόμενα ηλεκτρομαγνητικά πεδία (laser) έχει παρατηρηθεί και μάλιστα οδηγεί σε εντυπωσιακά αποτελέσματα. Επιπλέον είναι αντιληπτό ότι ο ιονισμός μέσω σήραγγας και μέσω BSI είναι δυο ανταγωνιστικές διαδικασίες ιονισμού και δεδομένης της χωρο-χρονικής κατανομής της έντασης του laser ο πειραματικός διαχωρισμός των δύο θεωρείται ιδιαίτερα δύσκολος.

Η περιγραφή του ιονισμού πάνω από το φράγμα δυναμικού δεν μπορεί να γίνει μέσω διαταρακτικών τεχνικών ή μέσω της μεθόδου WKB. Για αυτό ο Krainov [Krainov 1997] χρησιμοποίησε την προσέγγιση ισχυρού πεδίου, (Strong Field Approximation, SFA) για να υπολογίσει τους ρυθμούς ιονισμού σε διάφορες περιπτώσεις.

Η συγκεκριμένη προσέγγιση είναι μη-διαταρακτική και τα αποτελέσματα της βασίζονται στο πλάτος μετάβασης M_{fi} στο οποίο η κατάσταση του ατόμου που αλληλεπιδρά με το laser είναι η τελική και όχι η αρχική. Η περιγραφή της βασίζεται στην θεωρία των πινάκων-S, S-matrix, η οποία χρησιμοποιείται κυρίως στην περιγραφή προβλημάτων σκέδασης. Το M_{fi} γράφεται ως

$$M_{fi} = -i \int_{-\infty}^{+\infty} dt \langle \Psi_f^V | H_I | \Phi_i \rangle \quad [10]$$

όπου Φ_i είναι η αρχική κατάσταση του ηλεκτρονίου, Ψ_f^V η τελική κατάσταση Volkov, (dressed states), και H_I είναι η χαμιλτονιανή της αλληλεπίδρασης. Στην βαθμίδα ταχύτητας οι δύο τελευταίες ποσότητες γράφονται ως

$$\Psi^{Volkov} = \frac{1}{V^{0.5}} e^{[i\vec{p}\vec{r} - \frac{ip^2t}{2} - \int_{-\infty}^t d\tau H_I(\vec{p}, \tau)]} \quad [11]$$

και

$$H_I = \frac{\vec{A}}{c} \cdot (-i\vec{\nabla}) + \frac{\vec{A}^2}{c^2} \quad [12]$$

Ο Krainov εισάγοντας μια διόρθωση στην τελική κατάσταση η οποία εμπεριέχει την συνεισφορά του πεδίου του laser στο δυναμικό του ηλεκτρονίου υπολόγισε τους ρυθμούς ιονισμού για ένα άτομο υπό την επίδραση γραμμικά και κυκλικά πολωμένου πεδίου. Σε αυτή την περίπτωση το πλάτος μετάβασης γράφεται ως

$$M_{fi} = -i \int_{-\infty}^{+\infty} dt \langle \Psi_f^V I | H_I | \Phi_i \rangle \quad [13]$$

όπου η χαμιλτονιανή και η κατάσταση Volkov περιγράφεται από τις [11] και [12], I είναι η διόρθωση Coulomb

$$I = e^{-i \int U dt}$$

και Φ_i είναι η αδιατάρακτη αρχική κατάσταση του ηλεκτρονίου η οποία να είναι μια κατάσταση με $l=0$

$$\Phi_i = \sqrt{\frac{Z^3}{8\pi^2}} \left(\frac{2e^2}{\pi}\right)^2 (Zr)^{n^*-1} e^{\left(\frac{Zr}{n^*} + iE_i t\right)} \quad [14]$$

Ο ρυθμός ιονισμού ενός ατόμου υπό την επίδραση ενός κυκλικά και ενός γραμμικά πολωμένου ηλεκτρομαγνητικού πεδίου είναι ίσος με

$$\Gamma_{BSI}^{Circ} = \frac{ZD^2 \sqrt[3]{2E}}{2n^{*2}} \left[\left(\frac{dAik}{dk}\right)^2 - kAi^2(k) \right] \quad [15]$$

$$\Gamma_{BSI}^{Lin} = \frac{4\sqrt{3}ED^2}{\pi n^* \sqrt[3]{2E}} \int_0^\infty Ai^2 \left[x^2 + \frac{2I_P}{(2E)^{2/3}} \right] x^2 dx \quad \text{και} \quad [16]$$

όπου Ai είναι η συνάρτηση Airy, $D = \left(\frac{4eZ^3}{En^*} \right)^{n^*}$ και $k = \frac{2I_P}{2E^{2/3}}$.

1.1.4 Επανασκέδαση ηλεκτρονίων (Rescattering)

Στην έως τώρα ανάλυση έχουμε κάνει δύο βασικές παραδοχές. Η πρώτη αφορά στο είδος των ατομικών καταστάσεων που προκύπτουν από την αλληλεπίδραση laser και ατόμου, δηλαδή καταστάσεις ενός ή δύο ηλεκτρονίων και η δεύτερη στην κίνηση του ηλεκτρονίου μετά την διαφυγή του από το άτομο, όπου θεωρήσαμε ότι το ηλεκτρομαγνητικό πεδίο δεν το επηρεάζει. Οι ατομικές καταστάσεις που προκύπτουν συνήθως από την αλληλεπίδραση laser και ατόμου είναι αυτές που αντιστοιχούν στη διέγερση ενός ηλεκτρονίου. Στη συνέχεια θα εξετάσουμε την κίνηση του ηλεκτρονίου μετά τον ιονισμό.

Το ηλεκτρόνιο που διαφεύγει από το περιβάλλον του ατόμου κατά τον ιονισμό, μπορεί υπό την επίδραση του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου του laser και ακολουθώντας την φορά της πόλωσης του, να επανασκεδαστεί από το άτομο. Η χρονική διάρκεια της σκέδασης στις περισσότερες των περιπτώσεων είναι λίγο μεγαλύτερη από την ημιπερίοδο ενός οπτικού κύκλου.

Το μοντέλο της επανασκέδασης προτάθηκε αρχικά για να ερμηνεύσει τον πολλαπλό ιονισμό των ατόμων και στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκε στην ερμηνεία της παραγωγής των υψηλής τάξης αρμονικών συνιστωσών (high order harmonic generation, HOGH) [Li 1989] σχήμα 1.5.

Ο μηχανισμός της επανασκέδασης εδράζεται στην κλασική περιγραφή της κίνησης του ηλεκτρονίου υπό την επίδραση ενός ηλεκτρομαγνητικού πεδίου laser. Σύμφωνα με τον Delone [Delone 1998] η κίνηση του ηλεκτρονίου λόγω του πεδίου μπορεί να περιγραφεί ως υπέρθεση γρήγορων ταλαντώσεων μικρού πλάτους και αργής μετατόπισης. Η αιτία της κίνησης είναι η ανισοκατανομή της έντασης του laser στο επίπεδο της εστίας (κάθετο στη διεύθυνση διάδοσης του laser). Είναι ουσιαστικά αυτή η ανισοκατανομή της έντασης η οποία για γραμμικά πολωμένο φως επάγει μια δύναμη της μορφής

$$F = -\nabla \left[\frac{E_0^2(r,t)}{4\omega^2} \right] \quad [17]$$

όπου r , η ακτίνα της δέσμης και t , ο χρόνος ιονισμού. Η ponderomotive ενέργεια του ηλεκτρονίου σε αυτή την περίπτωση είναι ίση με

$$U_p(r,t) = \frac{E_0^2(r,t)}{4\omega^2} \quad [18]$$

Η F και η U_p καλούνται ponderomotive δύναμη και ενέργεια αντίστοιχα. Είναι προφανές ότι η κινητική ενέργεια του ηλεκτρονίου μπορεί να πάρει τιμές ίσες ή και μεγαλύτερες από την ενέργεια δέσμησης από το άτομο για επαρκώς υψηλές εντάσεις laser, γεγονός που εξηγεί σε κάποιες περιπτώσεις τον πολλαπλό ιονισμό των ατόμων. Η επιτάχυνση ενός ηλεκτρονίου υπό την επίδραση ενός ηλεκτρομαγνητικού πεδίου γραμμικής πόλωσης δίνεται από την σχέση

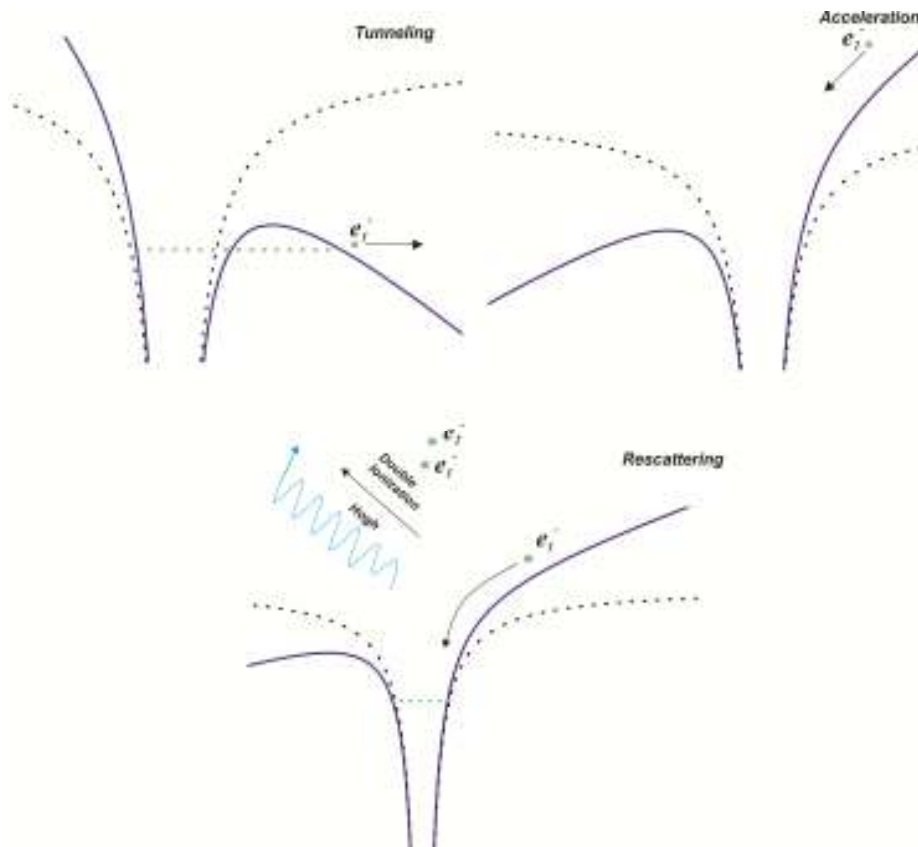
$$\frac{d^2x}{dt^2} = -\frac{eE_0}{m} \cos(\omega t + \varphi) \quad [20]$$

και ολοκληρώνοντας ως προς το χρόνο προκύπτει η χρονική εξάρτηση της ταχύτητας και της θέσης του ηλεκτρονίου

$$u(t) = -\frac{eE_0}{\omega m} [\sin(\omega t + \varphi) - \sin \varphi] + u_0 \quad [21]$$

$$x(t) = x_0 - \frac{eE_0}{\omega^2 m} [\cos(\omega t + \varphi) - \cos \varphi] + \frac{eE_0}{\omega m} t \sin(\varphi) + u_0 t \quad [22]$$

όπου φ είναι ένας παράγοντας φάσης που σχετίζεται με τον χρόνο στον οποίο γίνεται ο ιονισμός σε σχέση με τον οπτικό κύκλο του πεδίου του laser και η επίδραση του στην κινητική ενέργεια του ηλεκτρονίου είναι ίση με $\varepsilon = 2U_p \sin^2 \varphi$ [Burnett 1989].



Σχήμα 1.5 Σχηματική αναπαράσταση του μοντέλου της επανασκέδασης.. (—) Δυναμικό του ατόμου παρουσία ισχυρού πεδίου laser, (- - -) αδιατάρακτο δυναμικό.

Στην περιοχή εντάσεων που κυριαρχεί το φαινόμενο σήραγγας μπορούμε να υποθέσουμε ότι η τροχιά που κάνει το ηλεκτρόνιο είναι πολύ μεγαλύτερη από το μέγεθος του ατόμου, άρα το $x_0 \sim 0$ ενώ η αρχική ταχύτητα θεωρείται και αυτή ~ 0 . Για τον χρόνο τ που το ηλεκτρόνιο γυρίζει στην αρχική του θέση ισχύει $x(\tau) = 0$, οπότε είναι

$$\cos(\omega \tau + \varphi) - \cos(\varphi) = \omega \tau \sin \varphi \quad [23]$$

Θεωρώντας ότι στο χρόνο τ , το ηλεκτρόνιο έχει την μέγιστη κινητική ενέργεια που μπορεί να πάρει ως συνάρτηση της αρχικής φάσης φ , τότε προκύπτει

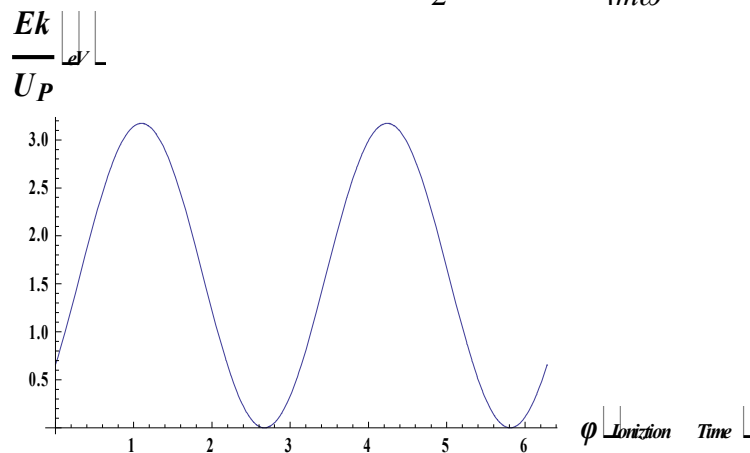
$$\sin(\omega \tau + \varphi) - \sin \varphi = -\omega \tau \sin(\omega \tau + \varphi) \quad [24]$$

Λύνοντας το σύστημα των εξισώσεων προκύπτει ότι $\omega \tau \sim 4.085$ και φ (rad) ~ 1.25 .

Στο γράφημα 1.1 παρουσιάζεται η εξάρτηση της κινητικής ενέργειας του σκεδαζόμενου επί της ιοντικής καρδιάς ηλεκτρονίου σαν συνάρτηση της αρχικής φάσης φ . Όπως φαίνεται η μέγιστη τιμή της κινητικής ενέργειας του ηλεκτρονίου

είναι $E_k^{\max} = 3.17U_p$ όπου U_p η μέση κινητική ενέργεια που παίρνει το ηλεκτρόνιο ως προς την περίοδο ενός οπτικού κύκλου και είναι ίση με

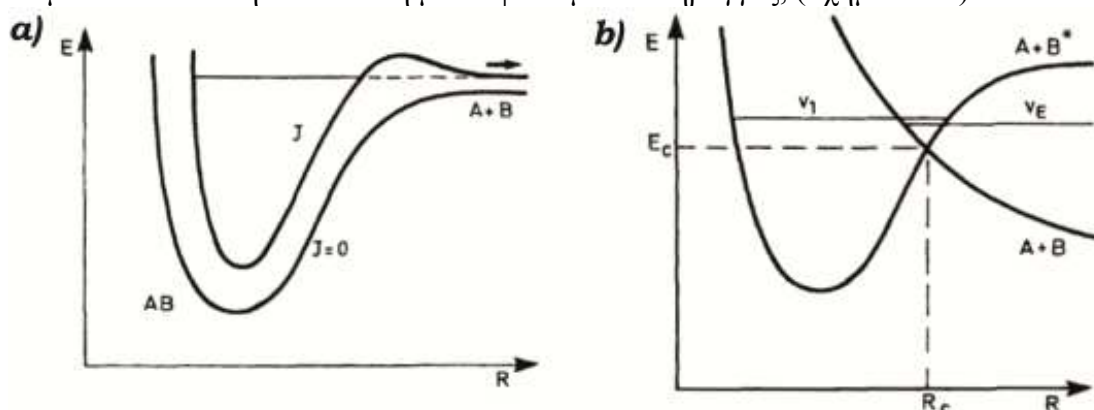
$$\langle E_k \rangle = \frac{m}{2} \langle u(t)^2 \rangle = \frac{q^2 E_0^2}{4m\omega^2} = U_p \quad [25]$$



Γράφημα 1.1 Εξάρτηση της κινητικής ενέργειας του σκεδαζόμενου επί της ιοντικής καρδιάς ηλεκτρονίου σαν συνάρτηση της αρχικής φάσης φ

1.1.5 Μοριακή διάσπαση

Η διάσπαση ενός μορίου έπεται της διέγερσης ή του ιονισμού του. Η μετάβαση του μορίου σε μια διεγερμένη κατάσταση είναι πιθανό να οδηγήσει το σύστημα στη διάσπασή του σε ατομικά και μοριακά θραύσματα. Γενικά μπορούμε να διακρίνουμε δύο περιπτώσεις. Η πρώτη είναι η άμεση διάσπαση του μορίου (direct dissociation) εφόσον η ενέργεια της τελικής κατάστασης είναι φθίνουσα συνάρτηση της διαπυρηνικής απόστασης. Στη δεύτερη περίπτωση το μόριο διεγείρεται σε μια δέσμια κατάσταση η οποία όμως αλληλεπιδρά με το ενεργειακό συνεχές μιας άλλης ηλεκτρονικά διεγερμένης κατάστασης, με αποτέλεσμα το σύστημα να μεταπίπτει στην τελευταία και τελικά να διασπάται. Αυτή η διαδικασία καλείται προ-διάσπαση (predissociation). Η προ-διάσπαση διακρίνεται και αυτή με την σειρά της σε δύο περιπτώσεις. Η πρώτη, προ-διάσπαση μέσω φαινομένου σήραγγας (tunneling predissociation), οφείλεται στην ενέργεια περιστροφής του μορίου και λαμβάνει χώρα σε υψηλά διεγερμένες περιστροφικές καταστάσεις από τις οποίες το σύστημα περνά σε μια διασπαστική κατάσταση μέσω φαινομένου σήραγγας, (σχήμα 1.6 a).



Σχήμα 1. 6 Προ-διάσπαση (predissociation) a) μέσω φαινομένου σήραγγας, J η στροφορμή περιστροφής του μορίου και b) από την αλληλεπίδραση μιας δέσμιας και μιας διασπαστικής κατάστασης με ταλαντωτικά επίπεδα v_1 και v_E αντίστοιχα.

Η δεύτερη περίπτωση, ηλεκτρονική προ-διάσπαση (electronic predissociation), επιτυγχάνεται από την μετάβαση του μορίου από ένα ταλαντωτικό επίπεδο μιας δέσμιας κατάστασης σε ένα άλλο v_f παραπλήσιας ενέργειας το οποίο όμως ανήκει σε μια διασπαστική κατάσταση (σχήμα 1.6 b).

Παρόλα αυτά από την αλληλεπίδραση των διεγερμένων καταστάσεων μεταξύ τους το μόριο μπορεί να προ-διασπαστεί εξαιτίας και εξωτερικών παραγόντων όπως είναι η παρουσία ενός πεδίου ή λόγω μιας κρούσης. Τέλος τα θραύσματα μπορούν να είναι είτε ουδέτερα, ή φορτισμένα, εφόσον το σύστημα έχει μεταβεί σε μια κατάσταση πάνω από το πρώτο δυναμικό ιονισμού.

Ωστόσο, για βραχύβιους παλμούς laser χρονικής διάρκειας ps και fs ο ρυθμός ιονισμού κυριαρχεί των αντίστοιχων ρυθμών διάσπασης μέσω των καταστάσεων που βρίσκονται κάτω από το πρώτο δυναμικό ιονισμού. Οπότε η διάσπαση συνήθως λαμβάνει χώρα στην ιοντική πολλαπλότητα. Όταν δε, η ιοντική πολλαπλότητα είναι ≥ 2 , τότε ο κυριότερος τρόπος διάσπασης των μορίων, όπως και των συσσωματωμάτων που μελετήθηκαν στην παρούσα διατριβή, είναι η διαδικασία της έκρηξης Coulomb. Η έκρηξη Coulomb λαμβάνει χώρα ύστερα από τον πολυηλεκτρονικό ιονισμό ενός συστήματος. Η αρχική περιγραφή έγινε για πολλαπλότητες φορτίου ≥ 2 και επιστρατεύτηκε για να ερμηνεύσει τις υψηλές κινητικές ενέργειες των πολλαπλά φορτισμένων ατομικών ιόντων που προέκυψαν από την αλληλεπίδραση ισχυρών

παλμών laser χρονικής διάρκειας picosecond με μόρια αζώτου². Ουσιαστικά στην έκρηξη Coulomb θεωρούμε πως η ολική δυναμική ενέργεια των n φορτισμένων σωμάτων (ιόντα) στο εσωτερικό του μορίου $U = \sum_{b>a}^n \frac{Z_a Z_b}{|\bar{R}_a - \bar{R}_b|}$ είναι ίση με την

κινητική τους ενέργεια αν σπάσουν από την θέση $\bar{R}_b - \bar{R}_a$. Επειδή όμως η κίνηση που κάνουν οι πυρήνες είναι πολύ πιο αργή από τον ιονισμό τους μπορούμε, σε πρώτη προσέγγιση, να θεωρήσουμε ότι το σύστημα διασπάται από την αρχική θέση ισορροπίας R_{eq} . Έτσι, καταγράφοντας τις κινητικές ενέργειες των θραυσμάτων μπορούν να υπολογιστούν οι διαπυρηνικές αποστάσεις από τις οποίες διασπάστηκε το σύστημα. Παρόλα αυτά, τα πειραματικά αποτελέσματα δεν έδειξαν πλήρη συμφωνία με τις θεωρητικές εκτιμήσεις. Συγκεκριμένα παρατηρήθηκε ότι οι μετρούμενες κινητικές ενέργειες είναι μικρότερες από τις αναμενόμενες. Αυτό ερμηνεύεται, θεωρώντας ότι το μόριο δεν σπάει από την R_{eq} , αλλά από μια μεγαλύτερη διαπυρηνική απόσταση, έστω R_{cr} . Σε αυτή την περίπτωση βέβαια θα περίμενε κανείς πως η χρονική διάρκεια του παλμού θα επηρέαζε σημαντικά τις μετρούμενες τιμές των κινητικών ενεργειών. Κάτι τέτοιο όμως δεν παρατηρήθηκε. Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι υπάρχει μια προτιμητέα διαπυρηνική απόσταση από όπου το σύστημα διασπάται και η οποία είναι μεγαλύτερη από την αρχική θέση ισορροπίας. Οι Zuo et al [Zuo 1995], Seideman et al [Seideman 1995] και Posthumus et al [Posthumus 2004] ερμήνευσαν αυτή την συμπεριφορά στη βάση του αυξανόμενου ρυθμού του ιονισμού σε συγκεκριμένες διαπυρηνικές αποστάσεις, οι οποίες όπως έχει παρατηρηθεί δεν εξαρτώνται από την πολλαπλότητα του ιόντος. Το μονοδιάστατο ημικλαστικό μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε από τις δύο τελευταίες ερευνητικές ομάδες περιγράφεται στην συνέχεια.

Το δυναμικό στο οποίο βρίσκεται το ηλεκτρόνιο στο εσωτερικό ενός διατομικού μορίου παρουσιάζει ενός ηλεκτρικού πεδίου πλάτους E είναι ίσο με

$$V(x) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{eZ_1}{\sqrt{(x+R/2)^2}} + \frac{eZ_2}{\sqrt{(x-R/2)^2}} \right) - eE \cdot x \quad [26]$$

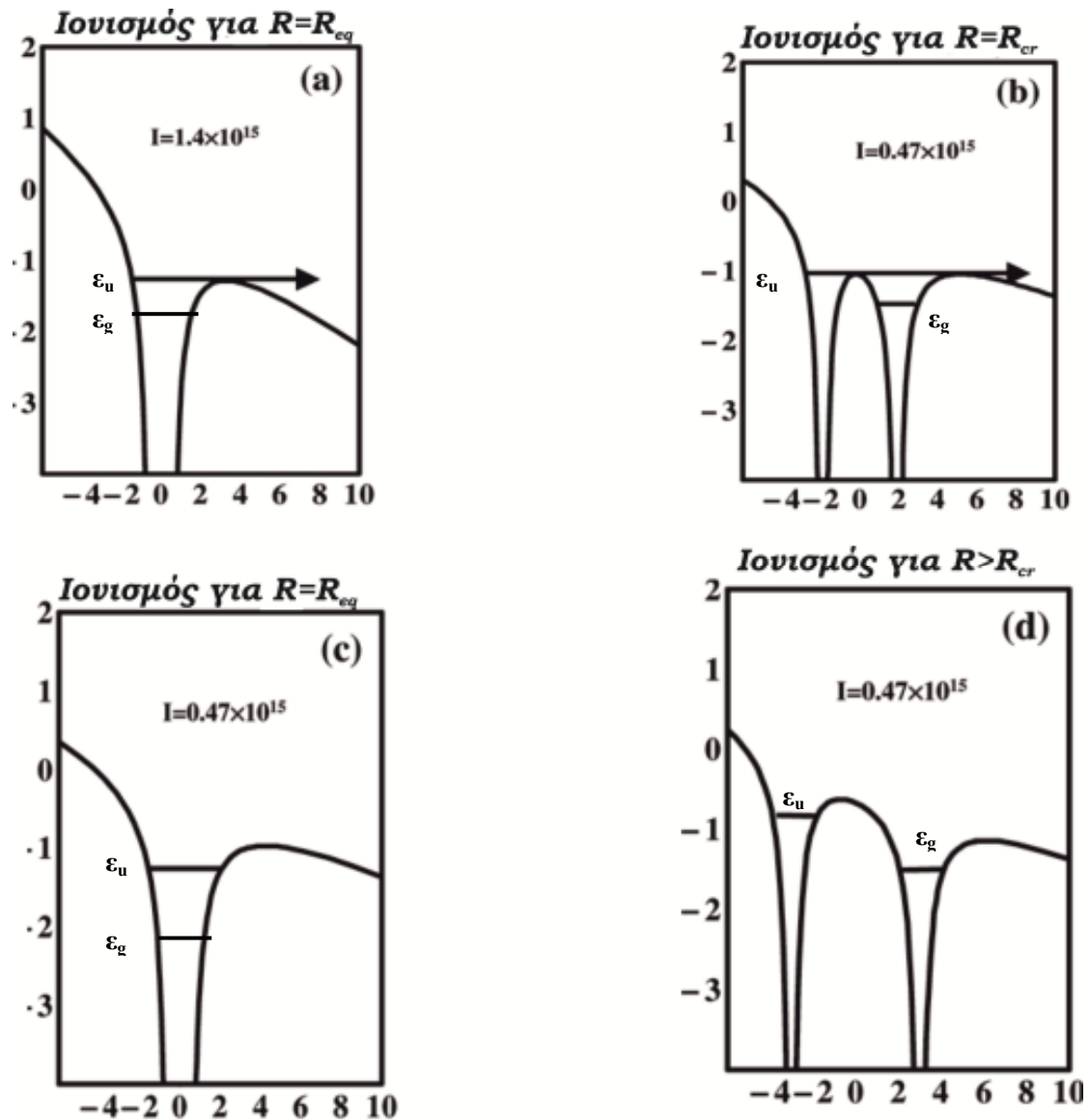
όπου $Z_{1,2}$ το ενεργό φορτίο κάθε ατόμου και R η διαπυρηνική απόσταση. Απουσία εξωτερικού πεδίου η δυναμική ενέργεια ενός εξωτερικού ηλεκτρονίου σε ένα διπλό πηγάδι δυναμικού μπορεί να προσεγγιστεί [Posthumus 1995, Yu 1998, Zuo 1993] με

$$U = -\frac{1}{2} [I_{p,1} + I_{p,2} + \frac{e^2(Z_1 + Z_2)}{4\pi\epsilon_0 R}] \quad [27]$$

όπου $I_{p,1,2}$ το δυναμικό ιονισμού του κάθε ατόμου.

Η παρουσία του πεδίου του laser πέρα από την κάμψη που προκαλεί στο μοριακό δυναμικό επάγει μετατόπιση Stark των ενεργειακών επιπέδων κατά $\Delta\epsilon \sim E \cdot R$ όπως φαίνεται στο σχήμα 1.7 (στο σχήμα 1.7 παρουσιάζονται τα δύο χαμηλότερα ενεργειακά επίπεδα).

² Οι Posthumus et al [Posthumus 1998] χρησιμοποίησαν το μοντέλο της έκρηξης Coulomb και στην περίπτωση απλού ιονισμού μορίου H_2 που επάγεται από femtosecond παλμούς laser.

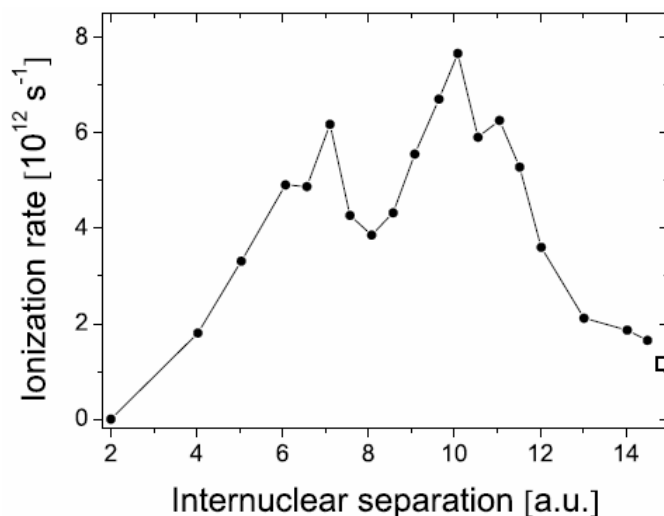


Σχήμα 1. 7 Σχηματική αναπαράσταση του δυναμικού ενός ομοπυρηνικού διατομικού μορίου υπό την επίδραση ηλεκτρομαγνητικού πεδίου laser για διαπυρηνική απόσταση $R=R_{eq}$ a) και c) για εντάσεις 1.4 και 0.47×10^{15} W/cm², για διαπυρηνική απόσταση $R=R_{cr}$ b) για ένταση laser 0.47×10^{15} W/cm² και d) για διαπυρηνική απόσταση $R>R_{cr}$ και ένταση laser 0.47×10^{15} W/cm².

Η αύξηση της διαπυρηνικής απόστασης του μορίου οδηγεί στην αύξηση της ενέργειας του ηλεκτρονίου και στην αποδοτικότερη κάμψη του μοριακού δυναμικού. Ωστόσο η αύξηση της ενέργειας του εξωτερικού ηλεκτρονίου ($U+\Delta\epsilon$) περιορίζεται από την ταυτόχρονη αύξηση του κεντρικού φράγματος δυναμικού ανάμεσα στα δύο άτομα όσο αυξάνεται η διαπυρηνική απόσταση. Το αποτέλεσμα είναι ο πολλαπλός ιονισμός του ατόμου να επιτυγχάνεται αφενός σε ένα κρίσιμο εύρος διαπυρηνικών αποστάσεων και αφετέρου σε εντάσεις χαμηλότερες από αυτές που προβλέπονται από τη θεωρία. Για διαπυρηνικές αποστάσεις μεγαλύτερες από την κρίσιμη απόσταση τα μοριακά τροχιακά αποκτούν ατομικό χαρακτήρα και επομένως οι εντάσεις που απαιτούνται για την ενεργειακή μετατόπιση των ηλεκτρονιακών καταστάσεων είναι πολύ μεγαλύτερες σε αυτή την περίπτωση και ως εκ τούτου η πιθανότητα ιονισμού μειώνεται.

Οι Zuο και Bandrauk [Zuο 1995] λύνοντας αριθμητικά την 3D χρονοεξαρτώμενη εξίσωση του Schrödinger για το H_2^+ για διαφορετικές διαπυρηνικές

αποστάσεις και υπολογίζοντας τις ηλεκτρονιακές καταστάσεις σε κάθε περίπτωση έδειξαν ότι υπάρχει ένα εύρος διαπυρηνικών αποστάσεων στο οποίο η πιθανότητα ιονισμού αυξάνεται σημαντικά. Ο ρυθμός ιονισμού του H_2^+ για γραμμικά πολωμένο φως μήκους κύματος 1064 nm και έντασης $1 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 1.8 Ρυθμός ιονισμού για το H_2^+ για γραμμικά πολωμένο φως μήκους κύματος 1064 nm και έντασης $1 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ [Zuo 1995].

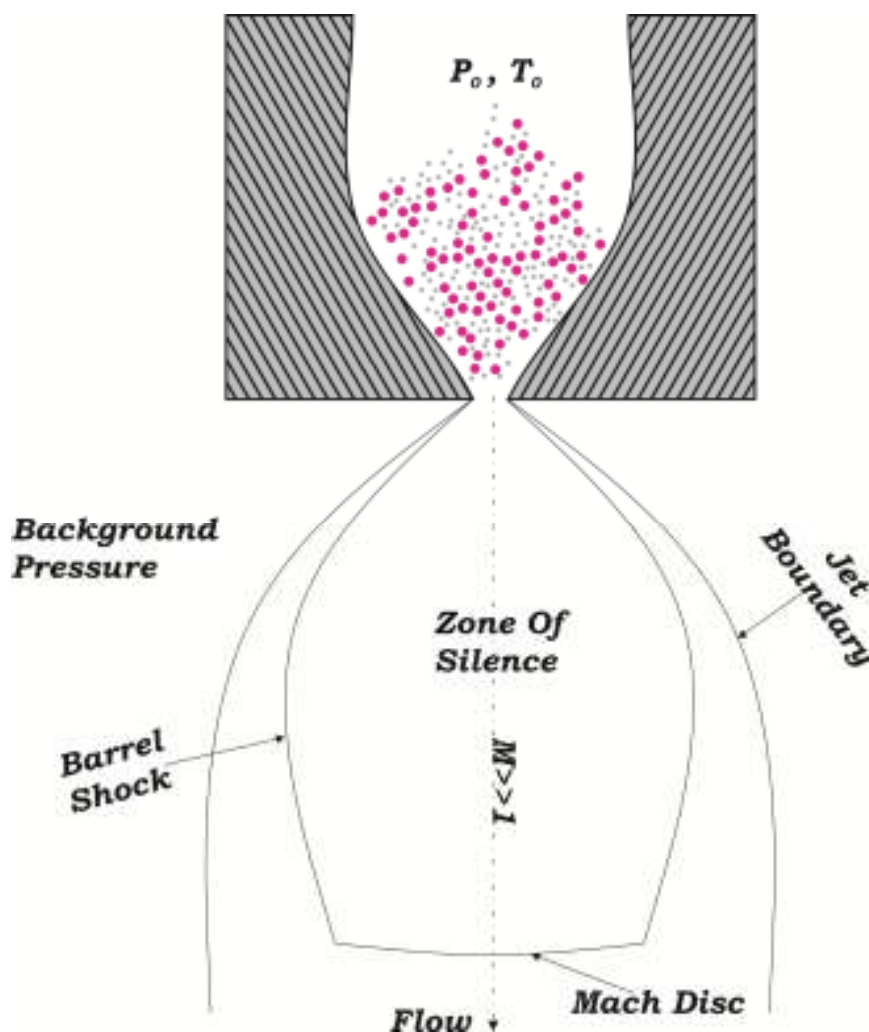
Το μέγιστο που παρατηρείται για $R=10$ a.u. ερμηνεύεται χρησιμοποιώντας τον ιονισμό από ένα στατικό ηλεκτρικό πεδίο. Σε αυτή την περίπτωση ο ιονισμός επιτυγχάνεται από τη μετάβαση του ηλεκτρονίου στη κατάσταση ϵ_u (σχήμα 1.7) η οποία μαζί με την ϵ_g συνθέτουν ένα ζεύγος καταστάσεων οι οποίες είναι γνωστές ως καταστάσεις συντονισμού φορτίου (charge resonance states [Muliken 1939]). Στις συγκεκριμένες καταστάσεις και για $R=10$ a.u. αποδύκνεται ότι ο πληθυσμός ισοκατανέμεται και έτσι ο ιονισμός ενισχύεται αφού το ηλεκτρόνιο διαφεύγει από την ϵ_u . Για μικρότερες διαπυρηνικές αποστάσεις η μετάβαση στην ϵ_u έχει μικρότερη πιθανότητα, ενώ για μεγαλύτερες από $R=10$ a.u. τα μοριακά τροχιακά αποκτούν ατομικό χαρακτήρα και ο ρυθμός ιονισμού προσεγγίζει αυτόν για το άτομο του υδρογόνου.

2.1 Συσσωματώματα

Η παρούσα διατριβή αναφέρεται στην αλληλεπίδραση ισχυρών και βραχύβιων παλμών laser με μοριακά συσσωματώματα. Η κατάσταση αυτή της ύλης παρουσιάζει εξαιρετικό ενδιαφέρον καθώς αποτελεί τον ενδιάμεσο κρίκο μεταξύ αέριας φάσης και στερεής κατάστασης. Ο σχηματισμός των μοριακών συσσωματωμάτων είναι εφικτός με διάφορες τεχνικές. Στην εργασία αυτή ο σχηματισμός επιτεύχθηκε με τη χρήση υπερηχητικής μοριακής δέσμης, τα χαρακτηριστικά της οποίας περιγράφονται στην παράγραφο που ακολουθεί.

2.2.1 Υπερηχητικές Μοριακές Δέσμες

Όταν ένα αέριο εκτονώνεται, αδιαβατικά και ισηντροπικά μέσω μιας κυκλικής οπής, διαμέτρου D , από ένα χώρο όπου η πίεση είναι ίση με P_0 και η θερμοκρασία με T_0 , σε έναν άλλο χώρο όπου επικρατούν συνθήκες κενού, όπου $P_1 \ll P_0$ τότε συνηθίζεται να λέμε ότι το αέριο εκτονώνεται ελεύθερα. Στο παρακάτω σχήμα 2.8 φαίνονται οι διάφορες περιοχές αυτής της εκτόνωσης, οι οποίες καθορίζονται σε μεγάλο βαθμό από τις τιμές της πίεσης και της πυκνότητας σε κάθε σημείο αλλά και από τις αρχικές τιμές των P_1 και P_0 .



Σχήμα 2. 8 Οι περιοχές που διαμορφώνονται κατά την εκτόνωση ενός αερίου από μια στάσιμη κατάσταση σε συνθήκες κενού.

Η εξίσωση Bernoulli κατά την αδιαβατική και ισεντροπική ροή ενός αερίου γράφεται

$$\frac{u^2}{2} + h + gz = ct \quad [1]$$

όπου u η ταχύτητα του αερίου, h η γραμμομοριακή ενθαλπία, g η βαρυτική σταθερά και z η μετατόπιση από το έδαφος. Θεωρώντας επιπλέον πως η επίδραση του βαρυτικού πεδίου είναι αμελητέα λόγω της χαμηλής πυκνότητας (αέρια φάση) το αριστερό μέρος της [1] γράφεται

$$\frac{u^2}{2} + h = ct \quad [2]$$

Η [2] για απειροστές μεταβολές δίνει

$$u du + \frac{dp}{\rho} = 0 \quad [3]$$

μέσω της $dh = \frac{dp}{\rho}$, όπου p , ρ η γραμμομοριακή πίεση και η πυκνότητα αντίστοιχα.

Επιπλέον για απειροστές μεταβολές της ενθαλπίας, ενός ιδανικού αερίου, ισχύει

$dh = c_p dT$ και επειδή $c_p = \frac{R\gamma}{m(\gamma-1)}$ η [3] γράφεται

$$d\left(\frac{u^2}{2}\right) + \frac{R\gamma}{m(\gamma-1)} dT = 0 \quad [4]$$

όπου c_p η γραμμομοριακή ειδική θερμότητα σε σταθερή πίεση, R η παγκόσμια σταθερά των αερίων, $\gamma = c_p/c_v$ και m η γραμμομοριακή μάζα.

Ολοκληρώνοντας την [4] και μέσω των σχέσεων $M = \frac{u}{a}$ και $a = \sqrt{\frac{\gamma RT}{m}}$ [4^α] όπου a

η ταχύτητα του ήχου προκύπτει ότι

$$a = a_0 \frac{\sqrt{\left(1 + \frac{\gamma-1}{2} M_0^2\right)}}{\sqrt{\left(1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2\right)}} \quad [5]$$

Χρησιμοποιώντας την [4^α] η θερμοκρασία είναι ίση με

$$T = T_0 \frac{\left(1 + \frac{\gamma-1}{2} M_0^2\right)}{\left(1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2\right)} \quad [6]$$

Εφόσον η μεταβολή είναι αδιαβατική ($p = p_0 \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}$ και $\rho = \rho_0 \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}}$), τότε η πίεση p και η πυκνότητα ρ σε κάθε σημείο της εκτόνωσης είναι ίσες με

$$p = p_0 \frac{\left(1 + \frac{\gamma-1}{2} M_0^2\right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}}{\left(1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2\right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}} \quad [7]$$

$$\rho = \rho_0 \frac{\left(1 + \frac{\gamma-1}{2} M_0^2\right)^{\frac{1}{\gamma-1}}}{\left(1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2\right)^{\frac{1}{\gamma-1}}} \quad [8]$$

Θεωρώντας τώρα πως το αρχικό σημείο είναι ένα «παραμένον σημείο» όπου η αρχική ταχύτητα του αερίου είναι μηδενική, η μεταβολή των παραπάνω βασικών μεγεθών (P, T, a, ρ) απλουστεύεται στις

$$a = \frac{a_0}{\sqrt{1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2}}, \quad T = \frac{T_0}{1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2}, \quad p = \frac{p_0}{\left(1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2\right)^{\frac{1}{\gamma}}}, \quad \text{και}$$

$$\rho = \frac{\rho_0}{\left(1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2\right)^{\frac{1}{\gamma-1}}} \quad [5a, 6a, 7a, 8a]$$

Σημειώνεται ότι οι [5a, 6a, 7a, 8a] εκφράζουν τη μεταβολή του εκάστοτε φυσικού μεγέθους συναρτήσει της τιμής του αριθμού Mach $M = \frac{u}{a}$. Η ταχύτητα της δέσμης

του αερίου προκύπτει από αυτόν και είναι ίση με $u = \frac{Ma_0}{\sqrt{1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2}}$ και η μέγιστη

τιμή που μπορεί να πάρει είναι $\lim_{M \rightarrow \infty} u = u_{\max} = a_0 \sqrt{\frac{2}{\gamma-1}}$. Για να υπολογίσουμε την

τιμή των παραπάνω μεγεθών από τις [5a, 6a, 7a, 8a] σε κάθε σημείο x, r της εκτόνωσης είναι προφανές πως θα πρέπει να είναι γνωστή η τιμή του αριθμού Mach, $M(x, r)$. Μια ικανοποιητική προσέγγιση της εξάρτησης του αριθμού Mach από την απόσταση x κατά μήκος της εκτόνωσης δίνεται από την σχέση [9] [Miller 1988]

$$M = A \left(\frac{x-x_0}{D}\right)^{\gamma-1} - \frac{1}{2} \frac{\left(\frac{\gamma+1}{\gamma-1}\right)}{A \left(\frac{x-x_0}{D}\right)^{\gamma-1}} \quad [9]$$

Η [9] ισχύει για $M > 5.5$ και όπως είναι εμφανές δεν έχει καμία εξάρτηση από τις αρχικές συνθήκες. Η τιμή x_0 είναι ένα σημείο στο εσωτερικό της “σιωπηλής περιοχής” (Silence Zone) κατά μήκος του άξονα της ροής. Η πυκνότητα της μοριακής δέσμης σε κάθε σημείο εντός της “σιωπηλής περιοχής” δίνεται από τη σχέση

$$\rho(R, \theta) = \rho(R, 0) \cos^2\left(\frac{\pi\theta}{2\varphi}\right) \quad [10]$$

όπου $R = \sqrt{(x-x_0)^2 + r^2}$, $\theta = \tan^{-1} \frac{r}{(x-x_0)}$, $x-x_0 = R \cos \theta$ και $r = R \sin \theta$. Η

σταθερά φ εξαρτάται από το είδος του αερίου και παίρνει τιμές 1.4, 1.6 και 1.9 για μονοατομικά, διατομικά και πολυατομικά αέρια αντίστοιχα. Ύστερα από λίγες πράξεις καταλήγουμε ότι η [10] γράφεται [Sanna et al 2005]

$$\rho(x, r) = \rho(x, 0) \cos^2 \theta \cos^2\left(\frac{\pi\theta}{2\varphi}\right) \quad [11]$$

Η τιμή του αριθμού Mach για κάθε (x, r) προκύπτει ως εξής: Αρχικά μέσω της [9] υπολογίζουμε την τιμή $M(x, 0)$ και από εκεί μέσω της [8a] την τιμή $\rho(x, 0)$. Στην συνέχεια η πυκνότητα $\rho(x, r)$ υπολογίζεται από την [11] και ενώ ο λόγος $\frac{\rho(x, r)}{\rho_0}$ μας δίνει την $1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2$. Έχοντας υπολογίσει το $M(x, r)$ μπορούμε πλέον μέσω των 6a και 7a να βρούμε την τιμές της πίεσης και της θερμοκρασίας σε οποιοδήποτε σημείο κατά μήκος της εκτόνωσης.

Εάν το γ είναι γνωστό τότε, τόσο το σχήμα όσο και το μέγεθος του δίσκου Mach και της κρουστικής περιοχής καθορίζονται από τον λόγο της αρχικής πίεσης p_0 προς την πίεση που γίνεται αρχικά η εκτόνωση p_1 . Σύμφωνα με τους Ashkenas και Sherman [Ashkenas 1966] η σχέση που ισχύει για θέση του δίσκου Mach είναι η

$$\frac{x_M}{D} = 0.67 \times \sqrt{\frac{p_0}{p_1}}$$
 ενώ η διάμετρός του, σύμφωνα με τους Bier και Schmidt [Bier 1961] κυμαίνεται από $0.4x_M$ έως $0.5x_M$. Οι ίδιοι συγγραφείς για την διάμετρο και τη θέση του τη θέση της κρουστικής περιοχής δίνουν τις σχέσεις $x_B=0.63x_M$ και $D_B=0.94D_M$. Ωστόσο σημειώνεται ότι οι σχέσεις για τις διαμέτρους D_B και D_M αφορούν το αργό και το διοξείδιο του άνθρακα και οι ακριβείς τιμές εξαρτώνται σε κάθε περίπτωση από το είδος του αερίου και τον λόγο $\frac{p_0}{p_1}$.

Ανάλογα με τη διάμετρο D της οπής που χρησιμοποιείται και την μέση ελεύθερη διαδρομή, ℓ , των σωματιδίων η ροή του αερίου χαρακτηρίζεται είτε μοριακή είτε υδροδυναμική. Όταν ισχύει ότι $D \ll \ell$, η ροή θεωρείται μοριακή, δηλαδή οι συγκρούσεις μεταξύ των σωματιδίων είναι ελάχιστες και η κατανομή των ταχυτήτων περιγράφεται από την κατανομή Maxwell-Boltzmann. (Επιπλέον τα σωματίδια βρίσκονται εν γένει σε διεγερμένες καταστάσεις λόγω της αρχικής θερμοκρασίας T_0 , συνήθως θερμοκρασία δωματίου). Στην περίπτωση που η μέση ελεύθερη διαδρομή του σωματιδίου είναι πολύ μικρότερη από την διάμετρο της οπής τότε ο αριθμός των συγκρούσεων στην περιοχή της οπής μεταξύ των σωματιδίων είναι αρκετά μεγαλύτερος και η ροή γίνεται υδροδυναμική. Η μείωση που προκαλείται στην ενθαλπία του συστήματος αντισταθμίζεται από την αύξηση της μέσης ταχύτητας η οποία με την σειρά της προκαλεί μείωση στη διασπορά της κατανομής των ταχυτήτων. Η συγκεκριμένη μείωση συνεπάγεται τη μείωση της θερμοκρασίας του αερίου. Όπως είδαμε και παραπάνω η μείωση της θερμοκρασίας προκαλεί επίσης την μείωση της ταχύτητας του ήχου [4^α] στην περιοχή της εκτόνωσης και επειδή ο αριθμός Mach ξεπερνά την τιμή της μονάδας η εκτόνωση καλείται υπερηχητική. Το βασικό πλεονέκτημα των υπερηχητικών δεσμών είναι το πάγωμα των μεταφορικών, περιστροφικών και δονητικών βαθμών ελευθερίας του εκτονούμενου αερίου. Αυτό αρχικά αποδεικνύεται υπολογίζοντας και μελετώντας την κατανομή των ταχυτήτων των σωματιδίων στο εσωτερικό της μοριακής δέσμης. Η τελευταία δίνεται στη “σιωπηλή περιοχή” από την

$$f(v) = n \left(\frac{m}{2\pi K_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2K_B T} (v-u)^2} \quad [12]$$

η οποία είναι μια κατανομή Maxwell Boltzmann με κέντρο βάρους την ταχύτητα της μοριακής δέσμης. Η [12] είναι προφανές ότι μεταβάλλεται με την απόσταση από την οπή, δεδομένης της εξάρτησης της θερμοκρασίας από το ίδιο μέγεθος. Συγκεκριμένα, η θερμοκρασία μειώνεται, όσο αυξάνει η απόσταση από την οπή. Αναλύοντας την v σε κάθετη και παράλληλη συνιστώσα στην διεύθυνση της μοριακής ροής έχουμε

$$\vec{v} - \vec{u} = \vec{v}_{//} - \vec{u} + \vec{v}_{\perp}$$

και

$$(\vec{v} - \vec{u})^2 = u^2 \left[\left(\frac{v_{//}}{u} - 1 \right) + \left(\frac{v_{\perp}}{u} \right)^2 \right]$$

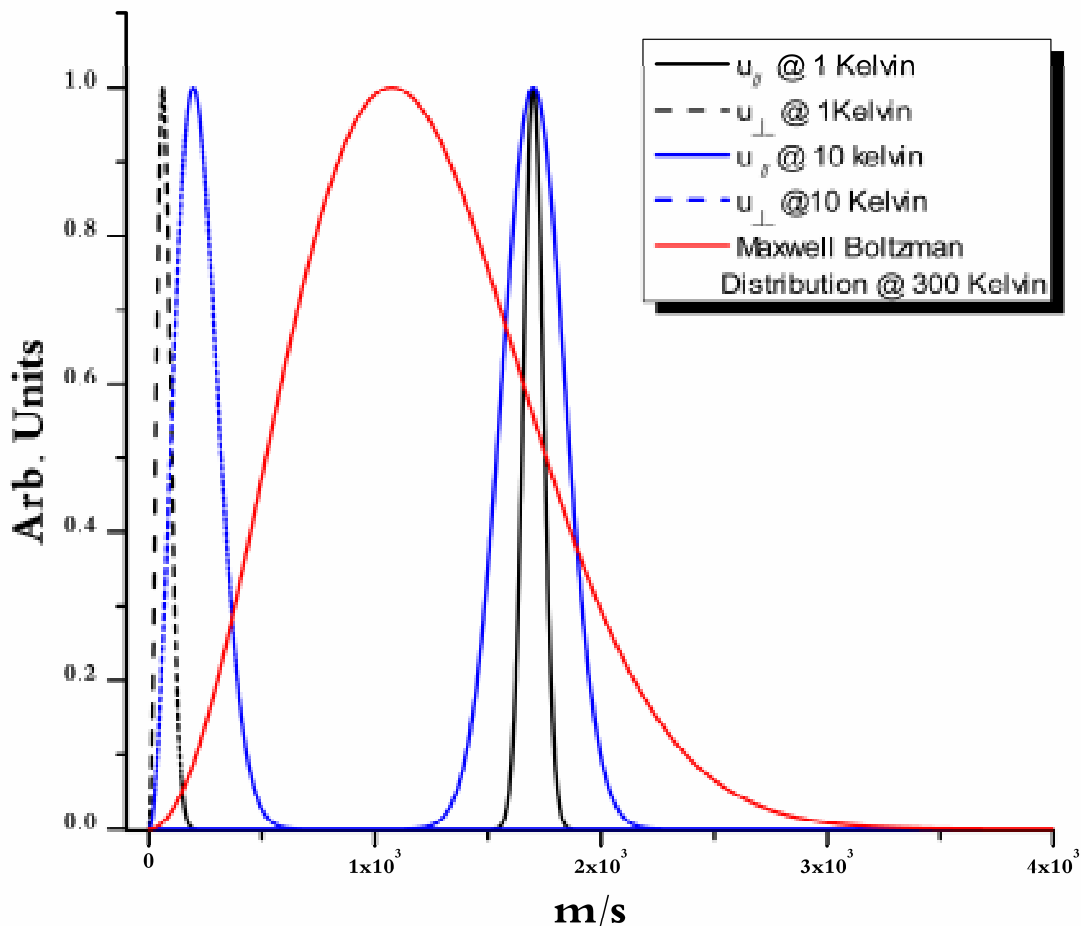
Έτσι η [12] γράφεται

$$f_{//}(v) = n \left(\frac{m}{2\pi K_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2K_B T} (v_{//}-u)^2}$$

$$f_{\perp}(v) = n \left(\frac{m}{2\pi K_B T} \right) e^{-\frac{m}{2K_B T} (v_{\perp})^2} \quad [13]^3$$

Στο παρακάτω γράφημα 2.2 παρουσιάζονται οι κατανομές σε κάθετη και παράλληλη διεύθυνση προς μέση την ταχύτητα \vec{u} της μοριακής δέσμης για θερμοκρασίες 1 και 10 Kelvin και η κατανομή Maxwell Boltzmann για 300 Kelvin για την περίπτωση του He.

Από το γράφημα προκύπτει ότι η μέση τιμή της ταχύτητας σε διεύθυνση παράλληλη προς αυτή της ροής είναι μεγαλύτερη, ενώ με την αύξηση της θερμοκρασίας το εύρος της εκάστοτε κατανομής επίσης αυξάνεται. Το γράφημα 2.2 παρουσιάζει το πάγωμα των μεταφορικών βαθμών ελευθερίας των σωματιών (μείωση του εύρους της κατανομής) και εκτός αυτών κατά τη διεύθυνση ροής. Οι κρούσεις μεταξύ των σωματιδίων μειώνουν τις διαφορές στις ταχύτητες μεταξύ τους και η δέσμη τείνει να γίνει μονό-ενεργητική. Παρόλα αυτά η συχνότητα αυτών των κρούσεων δεν είναι ίδια σε όλο το μήκος της υπερηχητικής εκτόνωσης. Μειώνεται όσο απομακρυνόμαστε από την οπή και είναι ανάλογη του $Z_c \propto (x/D)^{1-\gamma}$.



Γράφημα 2.2 Κατανομή μοριακών ταχυτήτων κατά την εκτόνωση μονοατομικού αερίου σε παράλληλη και κάθετη διεύθυνση προς τη ροή για θερμοκρασίες 1 και 10K σε συνθήκες υδροδυναμικής και μοριακής ($T=300K$) ροής.

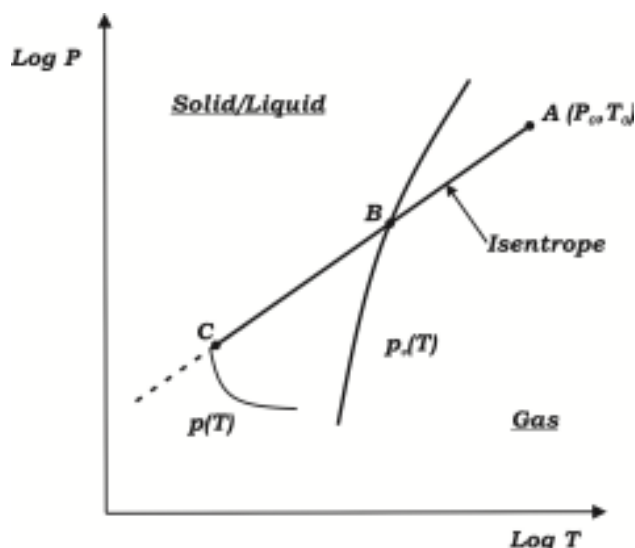
³ Σημειώνεται ότι οι [13] αναφέρονται στην ίδια θερμοκρασία T. Αυτή η παραδοχή ωστόσο δεν ισχύει για όλο το μήκος της ροής [Beijerinck 1981].

Ως εκ τούτου η θερμοκρασία της μοριακής δέσμης δε μειώνεται συνεχώς, αλλά λαμβάνει μια ελάχιστη τιμή.

Στην περίπτωση που το αέριο που χρησιμοποιείται είναι πολύ-ατομικό πέραν των μεταφορικών βαθμών ελευθερίας έχει επιπλέον περιστροφικούς και δονητικούς. Λόγω των δυαδικών κρούσεων το αποτελεσματικό πάγωμα των μεταφορικών βαθμών ελευθερίας οδηγεί στην μείωση της περιστροφικής και δονητικής θερμοκρασίας των σωμάτων. Εν τούτοις η μείωση της δονητικής θερμοκρασίας των μορίων δεν είναι τόσο αποτελεσματική όσο η περιστροφική γιατί οι κατειλημμένες δονητικές καταστάσεις έχουν εν γένει αρκετά υψηλότερες ενέργειες από τις αντίστοιχες περιστροφικές. Έτσι λοιπόν η μεταφορά ενέργειας που γίνεται από τις κρούσεις μεταξύ των σωμάτων (ανάλογη του $K_B T$) είναι πιθανότερο να αποδιειγεί τις περιστροφικές καταστάσεις παρά τις δονητικές. Τελικά οι βαθμοί ελευθερίας των σωμάτων παγώνουν με διαφορετικούς ρυθμούς και οι αντίστοιχες θερμοκρασίες έχουν μεγάλη διαφορά μεταξύ τους.

Η ψύξη των βαθμών ελευθερίας των πολύ-ατομικών μορίων μπορεί να είναι αποτελεσματικότερη όταν μαζί με αυτά εκτονώνονται μονοατομικά ευγενή αέρια. Τα μονοατομικά αέρια έχουν μόνο μεταφορικούς βαθμούς ελευθερίας. Οι κρούσεις ενός πολύ-ατομικού μορίου με τα μονοατομικά αέρια καταστύουν αποδοτικότερη την ψύξη των δονητικών και περιστροφικών βαθμών ελευθερίας, πέραν των μεταφορικών, μιας και ο διαμοιρασμός της ενέργειας σε αυτή την περίπτωση γίνεται σε μικρότερο αριθμό βαθμών ελευθερίας. Η χρήση He ως φέροντος αερίου έχει αποδειχθεί αποτελεσματικότερη. Παρόλα αυτά έχει παρατηρηθεί ότι αν οι μάζες του φέροντος αερίου και του πολύ-ατομικού μορίου έχουν μεγάλη διαφορά μεταξύ τους η τελική ψύξη απέχει αρκετά από τις θεωρητικά υπολογιζόμενες τιμές λόγω του φαινομένου ολίσθησης των ταχυτήτων. Σύμφωνα με τους Amirav [Amirav 1988] η ψύξη στους βαθμούς ελευθερίας μεγάλων μορίων όπως το ανθρακένιο και το μοριακό ιώδιο επιτυγχάνεται σε χαμηλότερες πιέσεις φέροντος αερίου όταν αντί για ήλιο χρησιμοποιείται αργό. Η αναλογία των πολύ-ατομικών είναι μικρή (συνήθως <10%). Έτσι, έχουμε ένα λουτρό χαμηλής θερμοκρασίας που σχηματίζει το φέρον αέριο και τελικά μέσω κρούσεων επιτυγχάνεται η ψύξη. Οι θερμοκρασίες που επιτυγχάνονται είναι εξαιρετικά χαμηλές. Θεωρητικά θα περίμενε κανείς τα άτομα και τα πολύ-ατομικά να συμπυκνωθούν σε αυτές τις θερμοκρασίες, όμως επειδή η διαδικασία λαμβάνει χώρα εξαιρετικά γρήγορα και η πίεση είναι μικρή, δεν επέρχεται θερμοδυναμική ισορροπία.

Ανασταλτικό ρόλο στην διαδικασία της ψύξης των διάφορων βαθμών ελευθερίας έχουν τα συσσωματώματα που σχηματίζονται κατά την εκτόνωση του αερίου (είτε αυτό είναι μίγμα αποτελούμενο από ένα φέρον και ένα άλλο βαρύτερο μόριο είτε όχι). Ο σχηματισμός τους έχει ως αποτέλεσμα την έκλυση ενέργειας και για αυτό περιορίζει το ρυθμό μείωσης της θερμοκρασίας των διάφορων βαθμών ελευθερίας. Ο μηχανισμός σχηματισμού των μοριακών συσσωματωμάτων κατά την διάρκεια της εκτόνωσης επιτυγχάνεται μέσω της διαδικασίας της συμπύκνωσης. Στο παρακάτω σχήμα 2.2 παρουσιάζεται μέρος του διαγράμματος φάσης $\ln p - \ln T$ ενός εκτονούμενου αερίου. Συγκεκριμένα φαίνεται η περιοχή μεταξύ του κρίσιμου και του τριπλού σημείου.



Σχήμα 2. 9 Μέρος του διαγράμματος φάσης ενός εκτονούμενου αερίου. Η γραμμή $p(T)$ αντιστοιχεί στην γραμμή εκτόνωσης από την αρχική κατάσταση A , ενώ η $p_v(T)$ αντιστοιχεί στην στη τάση ατμών του αερίου.

Η ισηντροπική μεταβολή του αερίου παρουσιάζεται με ευθεία γραμμή από το αρχικό σημείο $A(p_0, T_0)$ έως το σημείο B . Όσο η θερμοκρασία μειώνεται η εκτόνωση ακολουθεί το τμήμα AB . Στο σημείο B το αέριο είναι υπέρ-κορεσμένο, ωστόσο επειδή η μεταβολή είναι αρκετά γρήγορη, η εκτόνωση συνεχίζεται πάνω στο τμήμα BC . Το σημείο συμπίκνωσης C , είναι το σημείο στο οποίο ξεκινά ο σχηματισμός των συσσωματωμάτων και λόγω αυτού η πυκνότητα του αερίου μειώνεται και η εκτόνωση συνεχίζεται πάνω στην $p_v(T)$.

Ο σχηματισμός των μοριακών συσσωματωμάτων οφείλεται στις δυαδικές και τριαδικές κρούσεις που υφίστανται κατά την εκτόνωση του αερίου κοντά στην οπή. Το ενεργό διαμοριακό δυναμικό στο οποίο λαμβάνει χώρα η σύγκρουση δύο σωματιδίων είναι της μορφής

$$U(r, L) = U(r) + U_c(r, L) \quad [14]$$

όπου $U(r)$ είναι το δυναμικό Lenard-Jones

$$U(r) = 4\varepsilon \left(\frac{r_0}{r^{12}} - \frac{r_0}{r^6} \right) \quad [15]$$

με ε συμβολίζουμε την ενέργεια διάσπασης, και r_0 την απόσταση όπου $U=0$ και

$$U_c(r, L) = \frac{\mu r^2}{2} \frac{\partial^2 \theta}{\partial t^2} \quad [16]$$

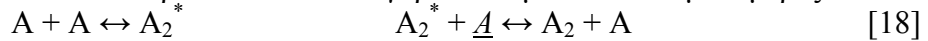
είναι το φυγόκεντρο δυναμικό. Ο απωστικός όρος $\propto r^{-6}$ στην [15] εκφράζει τη συνεισφορά των ελκτικών δυνάμεων van der Waals, η ενέργεια των οποίων είναι συνήθως χαμηλότερη από ~ 100 meV [Demtroder, page 346]. Εν τούτοις, οι χαμηλές θερμοκρασίες που επιτυγχάνονται κατά την αδιαβατική εκτόνωση κάνουν εφικτό το σχηματισμό των συσσωματωμάτων. Η τελική ενέργεια του συστήματος που ευνοεί τον σχηματισμό ενός διμερούς είναι $-\varepsilon < E < 0$.⁴ Για να φτάσει το σύστημα σε αυτή την κατάσταση έχουν προταθεί δύο μηχανισμοί. Ο ένας αναφέρεται στον απευθείας σχηματισμό διμερούς μέσω τριαδικής κρούσης· προτάθηκε από τον Golomb [Golomb 1970] και περιγράφεται από την [17]

⁴ Η τελική ενέργεια, E , του συστήματος μπορεί να πάρει όλες τις τιμές και το τελικό αποτέλεσμα της σύγκρουσης να είναι είτε δύο ξεχωριστά μονομερή, είτε ο σχηματισμός μιας μετασταθούς κατάστασης, είτε ο σχηματισμός του συσσωματώματος.



Ο ρόλος του τρίτου μονομερούς στη [17] είναι για να απορροφήσει την περίσσεια ενέργεια ώστε να σταθεροποιηθεί το συσσωμάτωμα A_2 . Καθώς ο αριθμός τριαδικών κρούσεων είναι σχετικά μικρός ακόμη και αν η αποδοτικότητα της [17] ήταν 100%, η συγκέντρωση των διμερών εντός της μοριακής δέσμης βρίσκεται να είναι πολύ μεγαλύτερη από τον μέγιστο αριθμό τριαδικών κρούσεων στις συγκεκριμένες συνθήκες.

Ο δεύτερος μηχανισμός περιγράφεται από τη [18] και διατυπώθηκε από τον Bunker [Bunker 1960]. Σύμφωνα με τον Bunker ο σχηματισμός ευσταθών διμερών λαμβάνει χώρα σε δύο στάδια. Στο πρώτο σχηματίζεται ένα μετασταθές διμερές το οποίο σταθεροποιείται στο δεύτερο στάδιο που συγκρούεται με ένα άλλο μονομερές.



Το ρόλο \underline{A} μπορεί να έχει ένα μονομερές, μόριο ή άτομο ίδιο με το A ή ένα διαφορετικό σωματίδιο. Στη δεύτερη περίπτωση και ειδικά όταν αυτό είναι άτομο ευγενούς αερίου τα συσσωματώματα που προκύπτουν είναι συνήθως πιο ευσταθή. Η προσέγγιση αυτή εξηγεί και το πλήθος των σχηματιζόμενων διμερών.

Ωστόσο σε μια υπερηχητική δέσμη δεν σχηματίζονται μόνο διμερή αλλά και μεγαλύτερα συσσωματώματα. Οι Hagena και Obert [Hagena 1972] πρότειναν μια ημι-εμπειρική παράμετρο για τον υπολογισμό του μεγέθους των μοριακών συσσωματωμάτων εντός της μοριακής δέσμης η οποία συμπεριλαμβάνει την αρχική θερμοκρασία και πίεση που βρίσκεται το υπό εκτόνωση αέριο, το είδος του, καθώς και τα χαρακτηριστικά της οπής από την οποία γίνεται η εκτόνωση. Η συγκεκριμένη παράμετρος είναι ίση με

$$\Gamma^* = k \frac{(d/\tan a)^{0.85} P_0}{T_0^{2.29}} \quad [19]$$

όπου k είναι μια σταθερά που εξαρτάται από το είδος του αερίου, (για το ήλιο, He, το αργό, Ar, και το ξένο, Xe, είναι ίση με 3.85, 1650 και 5500 αντίστοιχα), d είναι η διάμετρος της οπής σε μm , a είναι η ημίσεια γωνία της εκτόνωσης, (για υπερηχητική εκτόνωση είναι $<45^\circ$) και P_0 , T_0 είναι οι αρχικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Οι περισσότερες μελέτες έχουν δείξει ότι ο σχηματισμός των συσσωματωμάτων ξεκινά όταν το Γ^* είναι ≥ 300 . Ο μέσος αριθμός ατόμων εντός του συσσωματώματος είναι

$$n = 33 \left(\frac{\Gamma^*}{1000} \right)^q \quad [20]$$

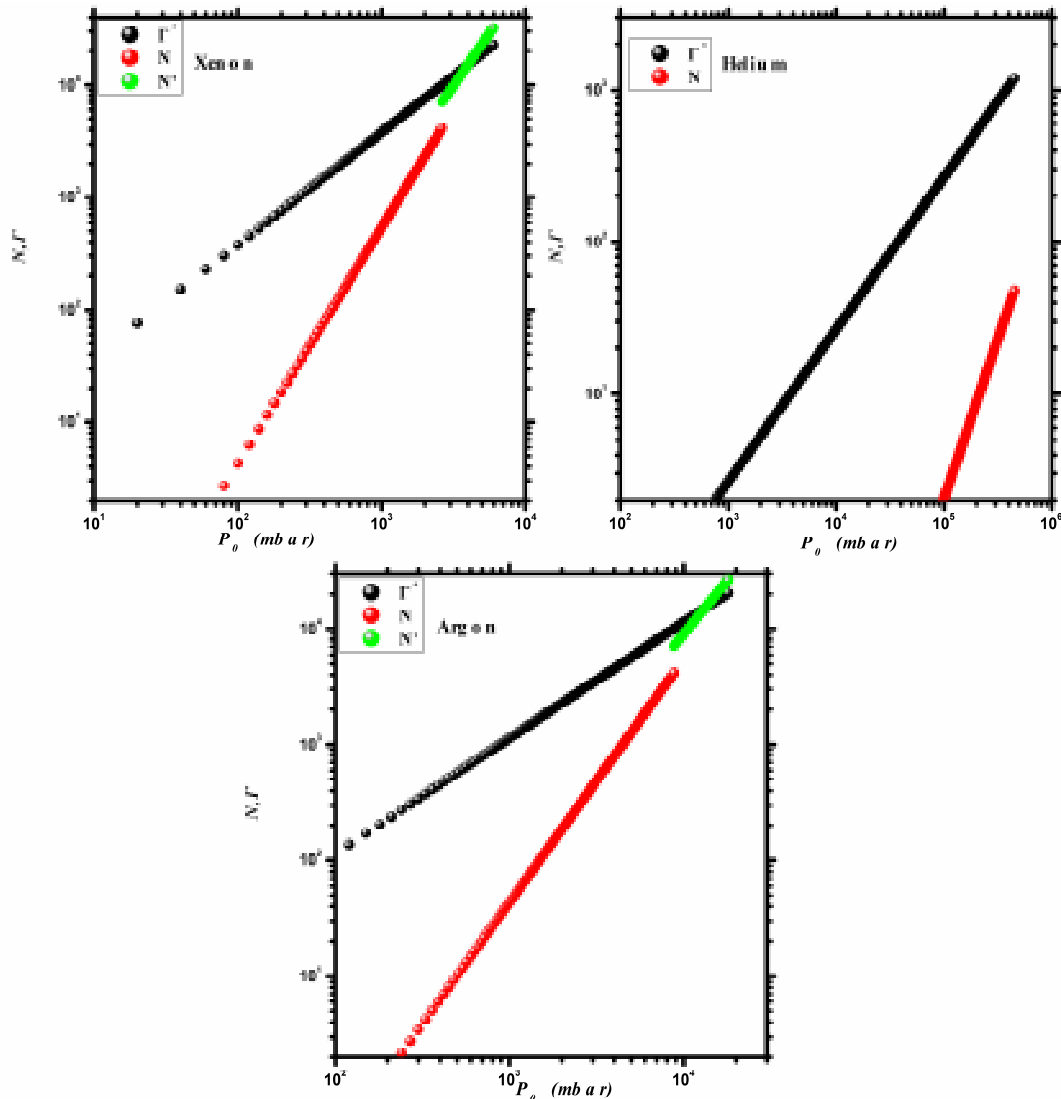
όπου $q \approx 2-2.5$. Στην περίπτωση που το Γ^* πάρει τιμές μεγαλύτερες από 10^4 η [20] γράφεται

$$n = 100 \left(\frac{\Gamma^*}{1000} \right)^{1.8} \quad [21]$$

Στο παρακάτω γράφημα 2.3 παρουσιάζεται η εξάρτηση του n και της παραμέτρου Γ^* από την αρχική πίεση P_0 για τις δύο περιοχές για τα άτομα He, Ar, και Xe.

Πέραν όμως από την χρήση της ημι-εμπειρικής παραμέτρου των Hagena και Obert υπάρχει και ένας πειραματικός τρόπος με τον οποίο θα μπορούσε κανείς να επιβεβαιώσει την παρουσία συσσωματωμάτων στην υπερηχητική δέσμη. Εστιάζοντας φως χαμηλής έντασης στην έξοδο της οπής τα σχηματιζόμενα συσσωματώματα προκαλούν σκέδαση Rayleigh. Η καταγραφή του σκεδαζόμενου φωτός μπορεί να δώσει στοιχεία για το μέγεθος των σκεδαστών αφού η έντασή του είναι ανάλογη της ακτίνας τους. Συγκεκριμένα η ένταση του σκεδαζόμενου σήματος για ένα

συγκεκριμένο μήκος κύματος είναι⁵ $S \propto n_c R^6$, όπου n_c η πυκνότητα των σκεδαστών στο σημείο εστίασης και R η ακτίνα του σκεδαστή (συσσωμάτωμα). Θεωρώντας πως όλα τα σωματίδια του εκτονούμενου αερίου έχουν συμπυκνωθεί τότε η n_c είναι ίση με το λόγο της αρχικής πυκνότητας n_0 προς τον αριθμό των σωματιδίων N που σχηματίζουν το συσσωμάτωμα, δηλαδή $n_c \propto n_0/N$.



Γράφημα 2. 3 Εξάρτηση του μεγέθους των σχηματιζόμενων συσσωματωμάτων και της παραμέτρου Γ^{-1} από την αρχική πίεση κατά την ελεύθερη εκτόνωση τριών διαφορετικών μονατομικών αερίων He, Ar και Xe από σπή διαμέτρου 750 μm , με αρχική θερμοκρασία 300 K.

Επιπλέον επειδή ο αριθμός των σωματιδίων που σχηματίζουν το συσσωμάτωμα είναι ίσος με $N = \left(\frac{4\pi R^3}{3}\right)n_i$, όπου n_i είναι η πυκνότητα του συσσωματώματος τότε

⁵ Η ένταση του σκεδαζόμενου φωτός από έναν σκεδαστή ακτίνας R είναι ίση με $I = I_0 \frac{1 + \cos^2 \theta}{2R^2} \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^4 \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\right) R^6$ όπου I_0 η αρχική ένταση, θ η γωνία σκέδασης, λ το μήκος κύματος και n ο δείκτης διάθλασης του αντικειμένου.

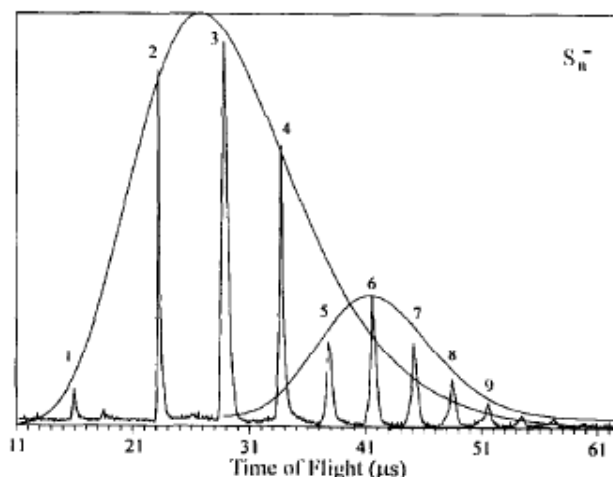
προκύπτει ότι $S \propto n_0 N$. Σύμφωνα τότε με τον νόμο των ιδανικών αερίων $S \propto P_0 N$. Καταγράφοντας την εξάρτηση του S από την πίεση P_0 μπορούμε να βρούμε την σχέση του N από το P_0 . Οι Ditmire et al [Ditmire 1998] βρήκαν ότι το S ήταν ανάλογο του P_0^3 και ως εκ τούτου η εξάρτηση του N από την αρχική πίεση είναι τετραγωνική. Θεωρώντας πως το κατώφλι της συμύκνωσης είναι τα 100 μονομερή άτομα οι συγγραφείς υπολόγισαν την σταθερά αναλογίας και έδειξαν ότι για πίεση 4000 mbar και $n_i = 1600$ η ακτίνα του συσσωματώματος είναι ίση με $29 \pm 7 \text{ \AA}$. Η τεχνική της σκέδασης δίνει πληροφορίες για το μέσο μέγεθος των συσσωματωμάτων και όχι για την κατανομή του μεγέθους τους εντός της υπερηχητικής δέσμης.

Το μέγεθος των μοριακών συσσωματωμάτων στο εσωτερικό της μοριακής δέσμης δεν είναι προφανώς μονοσήμαντα ορισμένο. Αντί αυτού η ελεύθερη εκτόνωση ενός αερίου μέσα από μια οπή διαμέτρου D προκαλεί τον σχηματισμό ενός εύρους μοριακών συσσωματωμάτων. Σε αυτό το συμπέρασμα έχουν καταλήξει κατά καιρούς αρκετοί συγγραφείς ([Mendham 2001], [Lewerenz 1993], [Wang 1994]). Η υπολογιστική προσομοίωση του προβλήματος βρίσκεται σε σχετική συμφωνία με τα πειραματικά αποτελέσματα. Το μέγεθος των συσσωματωμάτων εντός της μοριακής δέσμης προσεγγίζεται ικανοποιητικά από την κατανομή Log-Normal. Η ακριβής

μορφή της τελευταίας είναι
$$F(x) = \frac{1}{x} \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{(\ln x - \mu)^2}{2\sigma^2}\right)$$

Όπου $\mu = \frac{\sum n_i x_i}{\sum n_i}$, $\sigma^2 = \frac{\sum n_i (\ln x - \mu)^2}{\sum n_i}$ και n_i η πιθανότητα της κατανομής $F(x)$ στο x_i .

Στο σχήμα 2.11 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από την προσαρμογή της ανωτέρω κατανομής στα πειραματικά αποτελέσματα των Wang et al [Wang 1994] για τα ιοντικά συσσωματώματα του θείου S_n .



Σχήμα 2. 10 Φάσμα μάζας ανιοντικών συσσωματωμάτων θείου. Η καμπύλη προσαρμογής στην κατανομή των μεγεθών που δίνει τα καλύτερα αποτελέσματα είναι η Log Normal [Wang 1994].

2.2.2 Αλληλεπίδραση συσσωματωμάτων με ισχυρούς παλμούς Laser

Γενική περιγραφή

Η περιγραφή της αλληλεπίδραση των συσσωματωμάτων με ισχυρά ηλεκτρομαγνητικά πεδία έχει περιοριστεί, μέχρι στιγμής, κατά κύριο λόγο (πειραματικά και θεωρητικά) στα συσσωματώματα που σχηματίζουν τα ευγενή αέρια. Η ερμηνεία των φυσικών μηχανισμών που διέπουν την αλληλεπίδραση είναι αντικείμενο μιας πληθώρας εργασιών από τα μέσα της προηγούμενης δεκαετίας μέχρι και σήμερα [Last 2000, Milchberg 2001, Rose-Petruck 1997, Krainov 2001, Smirnov 2003-2004, Bornath 2007, Gets 2006, Siedschlag 2002-2004, Saalman 2003, Santra 2003, Jungreuthmayer 2004-2005, Krishanmurthy 2006, Deiss 2006, Korneev 2005].

Η κεντρική ιδέα της όλης περιγραφής εντοπίζεται σε τρία σημεία [Ramunno 2008]. Τα δύο πρώτα αφορούν τον ιονισμό του συσσωματώματος και το τρίτο τη διάσπασή του. Ο ιονισμός είναι διττός και διαχωρίζεται στον εσωτερικό (inner) και στον εξωτερικό (outer) ιονισμό. Όσον αφορά τον πρώτο, ορίζεται από την παρουσία “ημί-ελευθέρων” ηλεκτρονίων στο εσωτερικό του συσσωματώματος, το οποίο παραμένει στην ουδέτερη κατάσταση. Ο εξωτερικός ιονισμός αναφέρεται στη διαφυγή του ηλεκτρονίου και το σχηματισμό κατιόντων. Η προσέγγιση αυτή είχε αρχικά προταθεί για την κοντινή υπέρυθη και ορατή περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος ωστόσο κατά τον Krainov [Krainov (2007)] υπάρχει η δυνατότητα εφαρμογής της και στην υπεριώδη περιοχή. Ο αρχικός ιονισμός του συσσωματώματος θεωρείται παρόμοιος με τον ιονισμό των μορίων και των ατόμων και στη συγκεκριμένη φασματική περιοχή (UV) κατά κύριο λόγο πραγματοποιείται μέσω της πολυφωτονικής απορρόφησης (MPI).

Ο εσωτερικός ιονισμός του συσσωματώματος λαμβάνει χώρα όταν η ένταση του laser είναι της τάξης του 10^{14} W/cm². Σε αυτή την περίπτωση το λιγότερο δέσμιο ηλεκτρόνιο ενός ατόμου στο εσωτερικό του συσσωματώματος διαφεύγει στο περιβάλλον του συσσωματώματος όπου παραμένει “ημί-ελεύθερο”. Για υψηλότερες εντάσεις laser η διαφυγή του επιτυγχάνεται λόγω της κάμψης του ατομικού δυναμικού (Barrier Suppress Ionization) και ακολουθεί τον κανόνα του Bethe [Bethe 1957] (σε ατομικές μονάδες) $E \geq \frac{E_{IP}^2}{4(q+1)}$, όπου E_{IP} η ενέργεια ιονισμού του ατόμου

με πολλαπλότητα q και E το ηλεκτρικό πεδίο του laser. Σε χαμηλότερες εντάσεις ο ιονισμός είναι εφικτός μέσω του φαινομένου σήραγγας και ακολουθεί το μοντέλο ADK [Ammosov 1986] και η πιθανότητα ιονισμού όπως υπολογίστηκε από τους Ishikawa και Blenski δίνεται από τη σχέση [Ishikawa 2000]

$$W_{tun} = \sum_{m=-l}^l \frac{(l+|m|)!}{2^{|m|} |m|!(l-|m|)!} \left(\frac{2e}{n^*}\right)^{2n^*} \frac{I_p}{2\pi n^*} \left(\frac{2(2I_p)^{1.5}}{E}\right)^{2n^*-|m|-2} \exp\left(\frac{2(2I_p)^{1.5}}{3E}\right) \quad [1]$$

όπου I_p είναι το δυναμικό ιονισμού, E το ολικό ηλεκτρικό πεδίο που βλέπει ένα ιόν και n^* ο ενεργός κύριος κβαντικός αριθμός ίσος με $n^* = (Q+1)[2I_p]^{-0.5}$. Στην [1] θεωρείται ότι το ηλεκτρικό πεδίο στο εσωτερικό του συσσωματώματος είναι ομογενές το οποίο δεν είναι απαραίτητα ορθό σε όλες τις περιπτώσεις [Saalman 2006]. Έτσι οι Siedschlag et al [Siedschlag 2002] πρότειναν ένα δυναμικό το οποίο συμπεριλαμβάνει και τη συνεισφορά όλων των υπόλοιπων φορτιών στο εσωτερικό του συσσωματώματος.

Η διαφυγή του ηλεκτρονίου σθένους (εσωτερικός ιονισμός) και η ταυτόχρονη παρουσία του laser μπορούν να συντελέσουν στον περαιτέρω ιονισμό του

συσσωματώματος. Μια τέτοια διαδικασία αφορά τον ιονισμό που επάγεται από “ημι-ελεύθερα” ηλεκτρόνια τα οποία αποκτούν υψηλή κινητική ενέργεια από το πεδίο που αναπτύσσεται στο εσωτερικό του συσσωματώματος. Πρόκειται για μια διαδικασία ιονισμού μέσω πρόσκρουσης (Electron Impact Ionization). Η σπουδαιότητα ωστόσο της συγκεκριμένης διαδικασίας αποτελεί ακόμη αντικείμενο συζήτησης. Πειράματα προσομοίωσης σε συσσωματώματα Ar και Xe από τους Ishikawa και Blenski [Ishikawa 2000] έδειξαν ότι η συνεισφορά του ιονισμού μέσω πρόσκρουσης είναι ελάχιστη. Οι συγγραφείς αιτιολόγησαν αυτή την συμπεριφορά χρησιμοποιώντας τα πειραματικά αποτελέσματα των Lennon et al [Lennon 1988] για τις ενεργές διατομές σκέδασης των υπό μελέτη ατόμων και δείχνοντας πως η μέση ελεύθερη διαδρομή του ηλεκτρονίου είναι μεγαλύτερη από τη διάμετρο όλου του συσσωματώματος. Αντιθέτως οι Ditmire et al [Ditmire 1996] χρησιμοποιώντας την εμπειρική σχέση του Lotz [Lotz 1968]

$$\sigma_i = \sum_{i=1}^N a_i q_i \frac{\ln(E/P_i)}{EP_i} \{1 - b_i e^{-c_i (E/P_i)^{-1}}\} \quad [1]^6$$

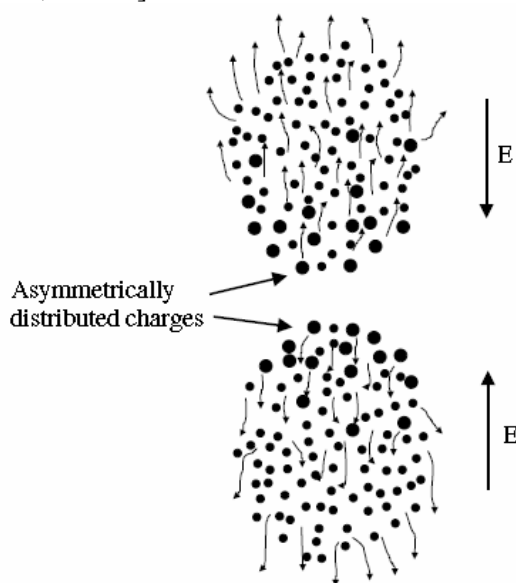
για τον ιονισμό μέσω πρόσκρουσης έδειξαν ότι ο συγκεκριμένος μηχανισμός έχει σημαντικότερη συνεισφορά στον εσωτερικό ιονισμό του συσσωματώματος από τις διαδικασίες που βασίζονται στην δράση του πεδίου του laser. Τα συσσωματώματα ωστόσο στα οποία αναφέρεται η τελευταία ερευνητική ομάδα έχουν μέγεθος $>100 \text{ \AA}$ ($N > 10^4$) και οι εντάσεις laser που χρησιμοποιούνται είναι μεγαλύτερες από 10^{16} W/cm^2 . Αναλυτικότερα σε αυτή προσέγγιση θα αναφερθούμε στην συνέχεια αυτού του κεφαλαίου όπου θα παρουσιάσουμε το μοντέλο ναοπλάσματος (Μοντέλο υδροδυναμικής εκτόνωσης). Την ίδια άποψη έχουν και οι Hutchinson et al [Hutchinson 1998] οι οποίοι αναφέρουν πως λόγω της υψηλής πυκνότητας ηλεκτρονίων και ιόντων στο εσωτερικό του συσσωματώματος ο ιονισμός μέσω πρόσκρουσης των ηλεκτρονίων με τα ιόντα έχει κυρίαρχη συνεισφορά. Επιπλέον οι πειραματικές συνθήκες στις οποίες εργάζονται δεν απέχουν πολύ από αυτές στις οποίες οι Ishikawa και Blenski έκαναν τις προσομοιώσεις τους (εντάσεις στην περιοχή των $1 \times 10^{16} \text{ W/cm}^2$ και μέγεθος συσσωματώματος $\sim 5 \text{ \AA}$). Παρόλα αυτά, ο Bauer [Bauer 2004] χρησιμοποίησε ένα ημι-κλασικό μοντέλο για να προσομοιώσει την αλληλεπίδραση laser και συσσωματωμάτων ξένου, Xe_{54} , για μήκη κύματος 800 και 100 nm και εντάσεις laser $< 3 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$. Τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων έδειξαν ότι για την συγκεκριμένη κατηγορία συσσωματωμάτων ο ιονισμός μέσω πρόσκρουσης έχει ελάχιστη συμμετοχή. Επιπλέον στις υπό μελέτη συνθήκες η μη ελαστική σκέδαση των ηλεκτρονίων έχει υψηλή πιθανότητα με αποτέλεσμα να παρατηρούνται φαινόμενα επανασύνδεσης και η μέση πυκνότητα φορτίου στο εσωτερικό του συσσωματώματος να μειώνεται. Την ίδια άποψη διατύπωσαν και οι Last και Jortner [Last 1998-2000], οι οποίοι χρησιμοποιώντας την εμπειρική σχέση του Lotz έδειξαν ότι κατά την αλληλεπίδραση συσσωματωμάτων Xe_{1000} με fs παλμούς laser έντασης 10^{16} W/cm^2 η συγκεκριμένη διαδικασία δεν μπορεί να παράγει πολλαπλότητες φορτίου μεγαλύτερες του $Q = 6$.

Προκειμένου να ερμηνευθεί η παρατήρηση ιόντων με πολύ υψηλή πολλαπλότητα φορτίου έχει προταθεί μια διαδικασία (Charged-Enhanced Ionization), η οποία λαμβάνει χώρα μετά τον αρχικό ιονισμό του συσσωματώματος και σχετίζεται με την δημιουργία εσωτερικού ηλεκτρικού πεδίου. Πρόκειται για την πρόταση των

⁶ Όπου E είναι η ενέργεια του προσκρούοντος ηλεκτρονίου, P_i η ενέργεια δέσμευσης των ηλεκτρονίων του υπό-φλοιού i, q_i είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων στον υπό-φλοιό i και a, b, c είναι σταθερές που υπολογίζονται πειραματικά.

Zuo et al [Zuo 1995] για τα διατομικά μόρια. Παρόλα αυτά, σύμφωνα με τους Saalman et al [Saalman 2003] και Rose-Petruck et al [Rose-Petruck 1997] μπορεί να εφαρμοστεί και στα συσσωματώματα. Η κύρια παραδοχή εδώ είναι ότι ύστερα από τη διαφυγή του πρώτου ηλεκτρονίου το ηλεκτρικό πεδίο που προκύπτει από το κατιόν (άτομο ή μόριο) κάμπτεται το δυναμικό Coulomb των γειτονικών ουδετέρων συστατικών του συσσωματώματος και ένεκα τούτου ο ιονισμός τους από το πεδίο του laser ευνοείται. Όπως επισημαίνουν όμως οι Jungreuthmayer et al [Jungreuthmayer 2004], η κατανομή του ολικού ηλεκτρικού πεδίου στο εσωτερικό του συσσωματώματος είναι αρκετά σύνθετη λόγω της παρουσίας μεγάλου αριθμού ηλεκτρονίων και προχώρησαν σε προσομοιώσεις για συσσωματώματα αποτελούμενα από 10000 και 25000 άτομα Ag και Xe αντίστοιχα. Τα αποτελέσματά τους επιβεβαιώνουν τα πρότερα πειραματικά ευρήματα των Kumarappan et al [Kumarappan 2001a, 2001b]. Συγκεκριμένα, αναφέρουν ότι η διάσπαση του συσσωματώματος οφείλεται σε ένα συνδυασμό ηλεκτροστατικών δυνάμεων και υδροδυναμικών διαδικασιών και ότι, πέρα από τον αυξημένο ιονισμό λόγω της παρουσίας φορτίων, ενισχύεται και ένας μηχανισμός ο οποίος αφορά την πόλωση του laser και του συσσωματώματος, (Polarization Enhanced Ionization, PEI).

Σε μια πρώτη προσέγγιση η διαδικασία PEI έχει ως εξής: Η συμπεριφορά του συσσωματώματος στο εσωτερικό του μοιάζει με δύο αντίθετα κινούμενες φορτισμένες σφαίρες, μια των ηλεκτρονίων και μια των κατιόντων. Η πρώτη είναι πολύ πιο ελαφριά από την δεύτερη, η οποία πρακτικά θεωρείται ακίνητη. Η σφαίρα που αντιστοιχεί στα ηλεκτρόνια ακολουθεί την περίοδο του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου του laser κατά την διεύθυνση πόλωσής του (σχήμα 2.12) και εν γένει θωρακίζει την σφαίρα των κατιόντων. Κατά τη διάρκεια της επαγόμενης από το laser ταλάντωσης της σφαίρας των ηλεκτρονίων και για κάθε μισό οπτικό κύκλο δύο ακρότατες περιοχές του συσσωματώματος μένουν αθωράκιστες και το ηλεκτρικό πεδίο που υφίστανται τα άτομα σε αυτές τις περιοχές είναι αρκετά ισχυρό. Έτσι, η πιθανότητα πολλαπλού ιονισμού αυξάνεται και ως εκ τούτου η κατανομή του φορτίου στο εσωτερικό του συσσωματώματος γίνεται ασύμμετρη, με τις υψηλότερες πολλαπλότητες να βρίσκονται στους «πόλους». Αυτή η ασύμμετρη κατανομή φορτίου έχει αρχικά παρατηρηθεί πειραματικά από τους Kumarappan et al [Kumarappan 2001a, 2001b]



Σχήμα 2. 11 Σχηματική αναπαράσταση της κατανομής του φορτίου των ιόντων στο εσωτερικό ενός συσσωματώματος. Οι μεγάλοι κύκλοι αντιστοιχούν σε ιόντα υψηλής πολλαπλότητας ενώ οι μικροί σε

ηλεκτρόνια. Η κίνηση των ηλεκτρονίων, μικρά βέλη, ακολουθεί την διεύθυνση της πόλωσης του πεδίου του laser.

Για μεγάλα συσσωματώματα με $N \sim 10^5$ άτομα, οι Jungreuthmayer et al [Jungreuthmayer 2004] έδειξαν ότι η θωράκιση την οποία προκαλεί το ηλεκτρονιακό νέφος μειώνεται σταδιακά με την αύξηση του μεγέθους του συσσωματώματος. Αυτό οφείλεται στον τελικό εξωτερικό ιονισμό που υφίσταται το συσσωματώμα. Η μείωση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας στο εσωτερικό του συσσωματώματος προκαλεί την μείωση της περιοχής που θωρακίζει η ηλεκτρονιακή σφαίρα με αποτέλεσμα η διάμετρος της τελευταίας να είναι πολύ μικρότερη από αυτή του συσσωματώματος, σχήμα 2.13. Το ηλεκτρικό πεδίο που δημιουργείται σε αυτή την περίπτωση ενισχύει την δράση του laser και επιτυγχάνονται υψηλές πολλαπλότητες φορτίου στην περιφέρεια του συσσωματώματος. Ωστόσο, η τελική διάσπασή του σε αυτή την περίπτωση οδηγεί στην ισότροπη κατανομή των θραυσμάτων. Η συγκεκριμένη διαδικασία αναφέρεται και ως Cluster charge-enhanced ionization.



Σχήμα 2.12 Γραφική αναπαράσταση του μηχανισμού Cluster-Charged Enhanced Ionization ύστερα από τη διαφυγή αρκετών ηλεκτρονίων (εξωτερικός ιονισμός) από το συσσωματώμα. Η θωράκιση των ηλεκτρονίων περιορίζεται σε περιοχή μικρότερης ακτίνας (γκρι περιοχή) από αυτή ολόκληρου του συσσωματώματος.

Το βασικό μειονέκτημα των δύο τελευταίων διαδικασιών έγκειται στο γεγονός ότι δε λαμβάνουν υπόψη την παρουσία ανιόντων στο εσωτερικό του συσσωματώματος, τα οποία όπως θα δείξουμε στην συνέχεια της παρούσας διατριβής έχουν σημαντικό ρόλο στην δυναμική εξέλιξη της αλληλεπίδρασης.

Ο εξωτερικός ιονισμός (outer ionization) συσσωματωμάτων ευγενών αερίων (μ.ο. περισσότερα από 10000 άτομα) και για παλμούς laser στα 800 nm επιτυγχάνεται κυρίως στα αρχικά στάδια του παλμού είτε αποκλειστικά λόγω ιονισμού πεδίου (field ionization), είτε εξαιτίας της συνδυασμένης του δράσης του laser με το εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο⁷. Αυτό όμως έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του δυναμικού Coulomb στο εσωτερικό του συσσωματώματος με συνέπεια η πιθανότητα της περαιτέρω διαφυγής να μειώνεται και ο εξωτερικός ιονισμός να ανακόπτεται. Όπως θα δούμε όμως στην συνέχεια αυτής της ενότητας, η απορρόφηση ενέργειας από τα εσωτερικά ημί-ελεύθερα ηλεκτρόνια μέσα από διάφορους μηχανισμούς θα τους επιτρέψει να υπερκεράσουν το ανωτέρω φράγμα δυναμικού. Ουσιαστικά, λόγω αυτής της κατάστασης, στο εσωτερικό του συσσωματώματος καθίσταται δυνατή η απορρόφηση της ενέργειας του πεδίου του laser από τα ηλεκτρόνια μιας και αυτά δεν

⁷ Όπως θα δούμε στα επόμενα κεφάλαια, αυτό δεν είναι απολύτως ορθό ούτε μπορεί να γενικευθεί για όλα τα μήκη κύματος. Μάλιστα η συμμετοχή της διαδικασίας της πολυφωτονικής απορρόφησης έχει αποδειχθεί ότι υπερισχύει σε αρκετές περιπτώσεις, μικρότερων ωστόσο συσσωματωμάτων αλλά και μηκών κύματος.

είναι τελείως ελεύθερα αλλά υπόκεινται στο συνδυασμένο δυναμικό, του ηλεκτρομαγνητικού και του εσωτερικού πεδίου.

Στο τελευταίο στάδιο της αλληλεπίδρασης το συσσωμάτωμα διαστέλλεται και τελικά διασπάται. Η διάσπαση οφείλεται σε δύο είδη δυνάμεων· τις ηλεκτροστατικές και τις υδροδυναμικές. Οι τελευταίες οφείλονται στην πίεση του αερίου των ελεύθερων ηλεκτρονίων τα οποία έχουν απορροφήσει υψηλά ποσά ενέργειας και κυριαρχούν στα μεγάλα συσσωματώματα, ενώ οι ηλεκτροστατικές οφείλονται στην αμοιβαία άπωση των κατιόντων στο εσωτερικό του συσσωματώματος και για συσσωματώματα χαμηλού μεγέθους, <1500 άτομα, έχουν πρωταγωνιστικό ρόλο. Κατά τους Jungreuthmayer et al [Jungreuthmayer 2004] τα δύο είδη δυνάμεων, για συσσωματώματα τα οποία αποτελούνται από ≥ 10000 άτομα, δρουν μαζί αλλά σε διαφορετικά χρονικά διαστήματα, με τις ηλεκτροστατικές δυνάμεις να αναπτύσσονται στο εσωτερικό του συσσωματώματος όταν η θωράκιση δεν είναι ικανοποιητική.

2.2.3 Μηχανισμοί απορρόφησης

Το βασικό χαρακτηριστικό στην αλληλεπίδραση του laser με τα συσσωματώματα είναι η ικανότητα των τελευταίων να απορροφούν την ενέργεια του πρώτου, πολύ πιο αποδοτικά από ότι τα μονομερή συστατικά τους. Αυτοί οι μηχανισμοί απορρόφησης εξετάζονται στη συνέχεια και όπως θα δούμε η βασική τους διαφοροποίηση έγκειται στην πυκνότητα των ημί-ελευθέρων ηλεκτρονίων. Η εξίσωση κίνησης του κέντρου μάζας του ηλεκτρονιακού νέφους έχει τη μορφή της εξαναγκασμένης ταλάντωσης και θα πρέπει να περιέχει και όρους απόσβεσης [Saalman 2006]. Έτσι γράφουμε,

$$\frac{\partial^2 x}{\partial t^2} + 2\nu \frac{\partial x}{\partial t} + \omega_m^2 x + F_{NL}(x) = -|Q_e| E_L(t) / M_e \quad [2]$$

όπου ν είναι ο όρος απόσβεσης που εκφράζει τη μείωση του πλάτους της ταλάντωσης λόγω κρούσεων, Q_e και M_e είναι το φορτίο και η μάζα του ηλεκτρονίου, E_L είναι το ηλεκτρικό πεδίο του laser, ο όρος F_{NL} περιέχει τη συνεισφορά μη γραμμικών διαδικασιών και ω_m είναι η συχνότητα Mie, (η οποία αντιστοιχεί στην συχνότητα πλασμονίου λόγω της σφαιρικής γεωμετρίας του συσσωματώματος). Η βασική παραδοχή που έγινε στην [2] είναι ότι τόσο η συνολική μάζα όσο και η πυκνότητα των ηλεκτρονίων μένει σταθερή κατά την διάρκεια της αλληλεπίδρασης. Παρόλο που αυτό δεν είναι απόλυτα ορθό, υποθέτουμε ότι η μεταβολή των μεγεθών είναι μικρή κατά διάρκεια του οπτικού κύκλου. Μια έκφραση για την F_{NL} όταν το μήκος της κίνησης του ηλεκτρονιακού νέφους είναι μικρότερο από την συνολική διάμετρο του συσσωματώματος δίνεται από την [3] [Mulser 2005]

$$F_{NL}(x) = -e_r \frac{q_i q_e f(r, \rho)}{4\pi\epsilon_0 R_i^2} \quad [3]$$

όπου $q_{i,e}$ το ολικό φορτίο ιόντων και ηλεκτρονίων $R_{i,e}$ η ακτίνα της σφαίρας των ηλεκτρονίων και των ιόντων, $e_r = x/|x|$, $\rho = R_i/R_e$, $x = x_e - x_i$, x_e και x_i τα κέντρα των σφαιρών και $f(r, \rho)$ μια αδιάστατη συνάρτηση.

Το γεγονός ότι το συσσωμάτωμα δεν είναι ηλεκτρικά ουδέτερο προκαλεί ένα ηλεκτρικό πεδίο το οποίο επηρεάζει την κίνηση του ηλεκτρονιακού νέφους. Εφόσον οι κατανομές των ηλεκτρονίων και των κατιόντων είναι ομοιόμορφες αυτό το πεδίο είναι αρμονικό εντός του συσσωματώματος και φθίνει μετά της απόστασης ως $1/r^2$ στο εξωτερικό του. Όταν λοιπόν η ηλεκτρονιακή σφαίρα πλησιάζει την επιφάνεια του

συσσωματώματος και φτάνει στα όρια της περιοχής $1/r^2$ η κίνηση παρουσιάζει μη-αρμονική συμπεριφορά.

Ωστόσο μη-γραμμική κίνηση μπορεί να προκληθεί ακόμη και αν η κατανομή του συνολικού φορτίου είναι ανισότροπη στο εσωτερικό του συσσωματώματος προκαλούμενη από την σταδιακή αύξηση του εξωτερικού ιονισμού. Σε αυτή την περίπτωση η χρονική εξέλιξη της ολικής ενέργειας του ηλεκτρονιακού νέφους υπολογίζεται από την [2] και είναι ίση με

$$E(t) \equiv \frac{M_e}{2} \left(\frac{\partial x}{\partial t} \right)^2 + \frac{M_e \omega_m^2}{2} x^2 + V_{NL}(x) = -2M_e \nu \int_{-\infty}^t (\partial x / \partial t')^2 dt' - |Q_e| \int_{-\infty}^t (\partial x / \partial t') E_L(t') dt' \quad [4]$$

Ο πρώτος όρος του δεξιού μέρους της [4] εκφράζει το ποσό της ενέργειας που χάνεται λόγω των συγκρούσεων των ηλεκτρονίων και ο δεύτερος το συνολικό ποσό ενέργειας που απορροφάται από το laser.

Χρησιμοποιώντας την [4] μπορούμε να αναλύσουμε τους μηχανισμούς που προκαλούν την απορρόφηση της ενέργειας στο εσωτερικό του συσσωματώματος και οι οποίοι γενικεύονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες, αυτούς που σχετίζονται με την απορρόφηση ενέργειας μέσω των κρούσεων (Collisional Heating) και αυτούς που σχετίζονται με μη γραμμικές διαδικασίες (Non-Linear Heating).

2.2.3^a Απορρόφηση ενέργειας μέσω κρούσεων

Η διέγερση μέσω κρούσεων (Collisional Heating, C.H.) προκύπτει από τις διαδικασίες που συνεισφέρουν στον όρο απόσβεσης της [2]. Οι δύο κυριότερες διαδικασίες είναι η σκέδαση των ηλεκτρονίων από την επιφάνεια του συσσωματώματος [Bauer 2004] και οι κρούσεις μεταξύ τους αλλά και με τα ιόντα. Οι Ramunno et al [Ramunno 2007] υπολόγισαν ότι για παλμούς χρονικής διάρκειας ≤ 20 fs και για εντάσεις στην περιοχή (10^{14} - 10^{15} W/cm²) κυριαρχεί η σκέδαση e^-e^- και e^- -ιόντων. Σε αυτή την περίπτωση η απορρόφηση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας από τα ηλεκτρόνια επιτυγχάνεται εξαιτίας της σκέδασης τους από τα φορτισμένα ιόντα (Inverse Bremsstrahlung Heating, IBH).⁸

Κατά την απουσία όρου απόσβεσης, $\nu=0$, η ενέργεια που απορροφάται από το συσσωμάτωμα είναι ανάλογη του φασματικού εύρους του laser στην συχνότητα Mie, $|\bar{E}_L(\omega_m)|^2$ (Landau et al [Landau 1960]). Η παρουσία του όρου απόσβεσης αυξάνει το φασματικό εύρος των συχνοτήτων που συνεισφέρουν στην απορρόφηση της ενέργειας. Αυτό επιβεβαιώνεται από την κατά Fourier λύση της [2] η οποία γράφεται για $u = \partial x / \partial t$

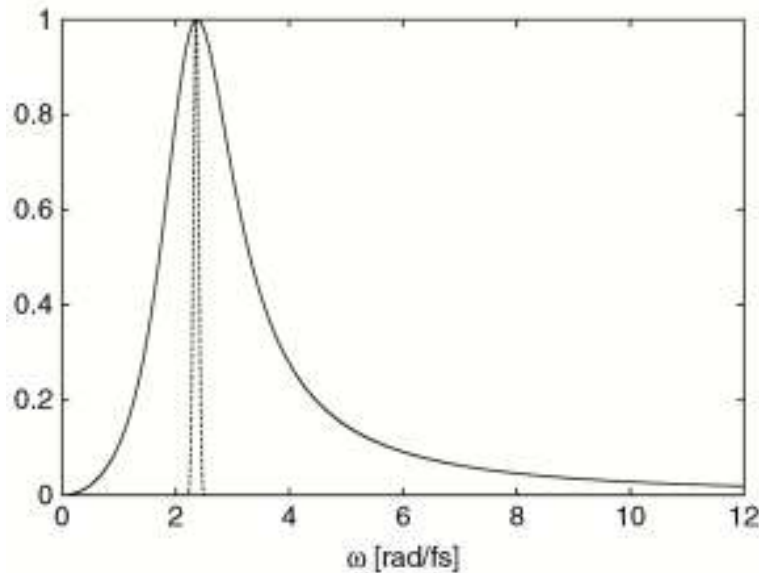
⁸ Κλασικά, ένα ηλεκτρόνιο το οποίο ταλαντώνεται υπό την επίδραση ενός ηλεκτρικού πεδίου συχνότητας ω και πλάτους E_0 έχει μέση τιμή κινητικής ενέργειας $\frac{e^2 E_0^2}{2m\omega^2}$ κατά την διάρκεια, τ , του οπτικού κύκλου (για απορρόφηση ενός φωτονίου). Αν το ηλεκτρόνιο μέσα στον χρόνο τ αλληλεπιδράσει με το δυναμικό ενός φορτισμένου ιόντος, τότε η κινητική του ενέργεια μετά την κρούση είναι της ίδιας τάξης μεγέθους. Σε αντίθετη περίπτωση η ενέργεια επιστρέφεται στο πεδίο. Οι Seely και Harris [Seely 1973] έδειξαν, ημι-κλασικά, ότι η απορρόφηση περισσότερο των ενός φωτονίων από τα ηλεκτρόνια μπορεί να είναι ιδιαίτερα υψηλή αν $\frac{e^2 E_0^2}{m\omega^2} \square \frac{\hbar\omega}{2}$ και για $\lambda=800$
 $\Rightarrow I \square 10^{13} \text{ W/cm}^2$.

$$\tilde{u}[\omega] = \frac{-|Q_e|}{M_e} \bar{E}_L(\omega) \bar{S}_m(\omega) \quad [5]$$

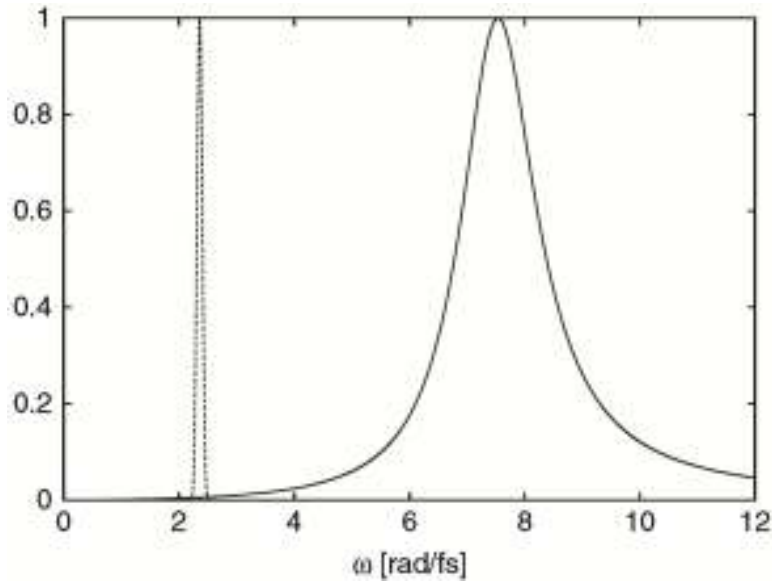
όπου $\bar{S}_m(\omega)$ είναι το φάσμα Mie, $\bar{S}_m(\omega) \equiv i\omega / (\omega_m^2 - \omega^2 + 2i\nu\omega)$. Είναι προφανές λοιπόν ότι η απορρόφηση της ενέργειας υφίσταται στις περιοχές που υπάρχει επικάλυψη του $\bar{S}_m(\omega)$ με την φασματική περιοχή του laser. Στην περίπτωση αυτή λαμβάνει χώρα συντονισμένη διέγερση (resonance heating). Η ολική ενέργεια απορρόφησης από το laser στον χώρο των συχνοτήτων γράφεται

$$\frac{Q_e^2}{2\pi M_e} \int_{-\infty}^{\infty} \text{R}[\bar{S}_m(\omega)] |\bar{E}_L(\omega)|^2 d\omega \quad [6]$$

όπου R αναφέρεται στο πραγματικό μέρος της $\bar{S}_m(\omega)$ ⁹. Στο γράφημα 2.4 παρουσιάζεται η φασματική κατανομή του laser και το φάσμα Mie για τις δύο ακρότατες περιπτώσεις. Όταν οι δύο κατανομές συμπίπτουν και όταν δεν συμπίπτουν. Η συνεισφορά της διέγερσης μέσω κρούσεων γίνεται σημαντική μόνο στην πρώτη περίπτωση ενώ στην δεύτερη είναι αμελητέα. Ωστόσο η εξέλιξη της αλληλεπίδρασης μεταξύ του laser και του συσσωματώματος είναι πλήρως δυναμική και ως εκ τούτου το φάσμα Mie αναμένεται να έχει ισχυρή χρονική εξάρτηση. Στην ορατή και στην υπέρυθρη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος αποδεικνύεται πως στα αρχικά στάδια του παλμού η διέγερση μέσω κρούσεων δεν έχει μεγάλη συνεισφορά επειδή η πυκνότητα του συσσωματώματος είναι μεγάλη και η συχνότητα του πλάσματος απέχει σημαντικά από αυτή του laser. Εν τούτοις ο εξωτερικός ιονισμός και η διάσπαση του συσσωματώματος προκαλούν την μείωση αυτής της πυκνότητας και το φαινόμενο ενισχύεται στα επόμενα στάδια του παλμού.



⁹ Σε αυτή την προσέγγιση θεωρούμε πως ω_m και ν δεν έχουν χρονική εξάρτηση.



Γράφημα 2. 4 Φασματική κατανομή του πραγματικού μέρους της συχνότητας Mie και του laser σαν συνάρτηση της κυκλικής συχνότητας ω . Το φασματικό εύρος του laser αντιστοιχεί σε χρονική διάρκεια παλμού 30 fs με κέντρο τα 800 nm. Η φασματική κατανομή των συχνοτήτων Mie προέκυψε για παραμέτρους $Zn_1=5.4 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ για την εκτός συντονισμού περιοχή (επάνω διάγραμμα) και για $5.4 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ και για $\nu=0.8 \text{ fs}^{-1}$.

Σύμφωνα με τον Bauer [Bauer 2004] η συνεισφορά της αντίστροφης ακτινοβολίας πέδησης (IBH) αυξάνεται σημαντικά όταν η ακτινοβολία των συσσωματωμάτων γίνεται με μήκη κύματος στην υπεριώδη περιοχή (100 nm), όπου η δυναμική των ηλεκτρονίων εξαρτάται βασικά από την θερμική τους ταχύτητα. Αυτό εν γένει οφείλεται στον αριθμό των κρούσεων που υφίστανται σε αυτή την περίπτωση, εξαιτίας του μήκους της τροχιάς που διαγράφουν τα ηλεκτρόνια κάτω από την επίδραση του πεδίου. Συγκεκριμένα, αποδεικνύεται ότι στην περίπτωση της ορατής περιοχής αυτό το μήκος είναι αρκετά μεγάλο ώστε οι κρούσεις του ηλεκτρονίου να πραγματοποιούνται με το συσσωμάτωμα ως όλον, ενώ στη περίπτωση της υπεριώδους περιοχής οι κρούσεις του ηλεκτρονίου με τα συστατικά του συσσωματώματος έχουν πολύ μεγαλύτερη πιθανότητα. Στην τελευταία περίπτωση η ενέργεια του ηλεκτρονίου από την ταλάντωσή του στο πεδίο του laser είναι μερικές τάξεις μεγέθους χαμηλότερη. Επιπλέον είναι χαρακτηριστικό ότι σύμφωνα με τον συγγραφέα στο εσωτερικό του συσσωματώματος παρατηρούνται φαινόμενα επανασύνδεσης με αποτέλεσμα η μέση πυκνότητα φορτίου στο εσωτερικό του, στα τελικά στάδια της διαδικασίας, να είναι μικρότερη από την αντίστοιχη στα 800 nm.

Στην ίδια περιοχή μηκών κύματος (Vacuum Ultra Violet) οι Siedschlag και Rost [Siedschlag 2004], με αφορμή τα πειραματικά ευρήματα των Wabnitz et al [Wabnitz 2002], αντιμετώπισαν την αλληλεπίδραση διαφορετικά από ότι ο Bauer [Bauer 2004]. Οι βασικές διαφορές είναι δύο και αφορούν τον αριθμό των ηλεκτρονίων που θεωρούνται ενεργά (δεν υφίσταται κάποιος περιορισμός, ενώ ο Bauer θεωρεί πως ο αριθμός τους είναι ίσος με 6) και στον τρόπο με τον οποίο περιγράφεται ο εσωτερικός ιονισμός του συσσωματώματος. Οι προσομοιώσεις των Siedschlag και Rost όπως και του Bauer έδειξαν ότι ο εσωτερικός ιονισμός του συσσωματώματος λαμβάνει χώρα πολύ γρήγορα, κατά την χρονική διάρκεια του παλμού, με αποτέλεσμα το συσσωμάτωμα να περνά στην κατάσταση του πλάσματος και να αλληλεπιδρά σαν τέτοιο με τον υπόλοιπο παλμό του laser. Σημειώνεται ότι ως

βασική διαδικασία απορρόφησης της ενέργειας θεωρήθηκε και στις δύο περιπτώσεις η IBH. Τα αποτελέσματα των Siedschlag και Rost είχαν πολύ καλύτερη συμφωνία με τα πειραματικά αποτελέσματα. Οι Siedschlag και Rost αλλά και ο Bauer μελέτησαν συσσωματώματα χαμηλού σχετικά μεγέθους, Xe₈₀ και Xe₅₄ αντίστοιχα, λόγω των υπολογιστικών απαιτήσεων των προσομοιώσεων τους. Αντιθέτως οι Jungreuthmayer et al [Jungreuthmayer 2005] χρησιμοποιώντας έναν tree code κατάφεραν να μελετήσουν μεγαλύτερα συσσωματώματα, Xe₁₀₀₀. Τα αποτελέσματά τους έδειξαν ότι ο εσωτερικός ιονισμός επιτυγχάνεται μέσω της μονοφωτονικής απορρόφησης αλλά και μέσω των κρούσεων (collisional ionization) των ηλεκτρονίων. Ωστόσο, πρότειναν έναν άλλο μηχανισμό απορρόφησης ενέργειας ο οποίος οφείλεται στην επανασύνδεση των ηλεκτρονίων, (Many body Recombination Heating). Συγκεκριμένα επειδή η πυκνότητα του συσσωματώματος στο εσωτερικό του είναι αρκετά μεγάλη, η πιθανότητα να βρεθούν 2 ηλεκτρόνια κοντά σε ένα ιόν είναι σημαντική. Σε αυτή την περίπτωση όμως το ένα από τα δύο μπορεί εύκολα να συλληφθεί από το ιόν και η εκλυόμενη ενέργεια να αποδοθεί στο άλλο ηλεκτρόνιο. Στην συνέχεια το δεσμευμένο ηλεκτρόνιο μπορεί να ιονισθεί ξανά από την απορρόφηση ενός φωτονίου με την διαδικασία να επαναλαμβάνεται σε όλη την χρονική διάρκεια του παλμού.

2.2.3^b Μη γραμμικός τρόπος απορρόφησης ενέργειας

Ο δεύτερος τρόπος απορρόφησης ενέργειας από τα “ημι-ελεύθερα” ηλεκτρόνια του συσσωματώματος είναι μέσω του μη-γραμμικού δυναμικού V_{NL} που παρουσιάζεται στην [4]. Η μη-γραμμικότητα είναι αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης του ηλεκτρονιακού νέφους με την κατανομή των ιόντων στο εσωτερικό του συσσωματώματος και μπορεί να οδηγήσει σε μη γραμμική κίνηση του ηλεκτρονιακού νέφους ή/και να προσδώσει μια διαφορά φάσης μεταξύ του laser και του ηλεκτρονιακού νέφους (dephasing). Όπως δείξαμε και παραπάνω η απόκτηση αυτής της διαφοράς φάσης είναι ο λόγος που παρατηρείται η απορρόφηση ενέργειας. Οι Kundu και Bauer [Kundu 2006a, 2006b] ερμήνευσαν και ήταν οι πρώτοι που περιέγραψαν ολοκληρωμένα το φαινόμενο της μη-γραμμικής απορρόφησης (collisionless energy absorption).

Η περιγραφή του φαινομένου στηρίχτηκε στην θεώρηση ότι τα ιόντα και τα ηλεκτρόνια αποτελούν δύο συμπαγείς σφαίρες οι οποίες κινούνται στο εσωτερικό του συσσωματώματος (Rigid Sphere Model, RSM), καθώς και στο γεγονός ότι η απορρόφηση της ενέργειας του laser από τα συσσωματώματα στο RSM παρουσιάζει ένα κατώφλι έντασης· κάτω από αυτό δεν υφίσταται απορρόφηση ενώ πάνω από αυτό η απορρόφηση έχει ελάχιστη μεταβολή. Όπως αποδεικνύεται η ένταση κατωφλίου εξαρτάται από την πυκνότητα φορτίου του συσσωματώματος και αυξάνεται ανάλογα με αυτήν. Θεωρώντας την κίνηση ενός σωματιδίου υπό την επίδραση ενός ηλεκτρομαγνητικού πεδίου και μιας συνολικής δύναμης επαναφοράς, προερχόμενης από τα υπόλοιπα ιόντα, οι Kundu και Bauer προσδιόρισαν μια σχέση για τη δύναμη επαναφοράς της μορφής

$$g(r) = \begin{cases} r - \frac{9r^2}{16} + \frac{r^4}{32}, & 0 < r < 2 \\ r^{-2} & r > 2 \end{cases} \quad [7]$$

όπου $r=x/R$ είναι η σχετική απόσταση που διανύει από το κέντρο του συσσωματώματος ως προς την ακτίνα R. Η εξίσωση κίνησης σε αυτή την περίπτωση γράφεται

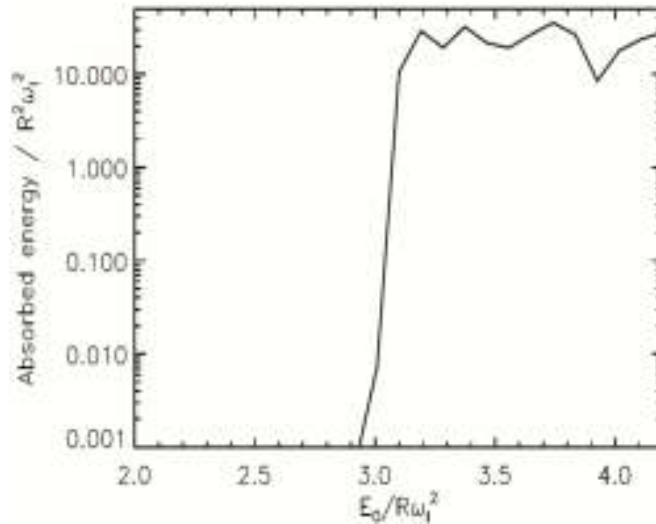
$$\frac{\partial^2 \vec{r}}{\partial \tau^2} + \frac{\omega_m^2}{\omega_L^2} \vec{g}(\vec{r}) = E_L(\tau) / R\omega_L^2 \quad [8]$$

όπου τ είναι ο κανονικοποιημένος χρόνος ως προς την περίοδο. Η ενέργεια που απορροφά το κάθε ηλεκτρόνιο σε αυτή την περίπτωση είναι ίση με

$$\frac{E_{Tot}}{N} = -\int_0^{nT} u(t) E_L(t) dt \quad [9]^{10}$$

Η αναλυτική έκφραση της [9] παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα 2.14 όπου είναι εμφανές το κατώφλι της έντασης στο οποίο παρουσιάζεται η μη-γραμμική απόκριση. Στην συνέχεια η προσομοίωση της αλληλεπίδρασης πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας και την μέθοδο σωματιδίου σε κελί, (Particle In a Cell), ώστε να υπάρχει σύγκριση των αποτελεσμάτων. Σε αυτή την περίπτωση η [8] γράφεται

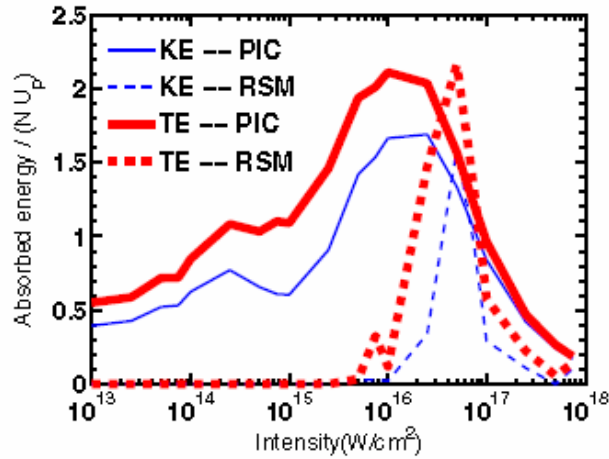
$$\frac{\partial^2 \vec{r}}{\partial t^2} + \vec{E}_{Tot}(\vec{r}, t) = -\vec{E}_L(t) \quad [10]$$



Σχήμα 2. 13 Απορρόφηση της ενέργειας του laser σύμφωνα με το μοντέλο RSM σαν συνάρτηση της έντασης [Kundu 2006a].

όπου το $\vec{E}_{Tot}(\vec{r}, t)$ περιέχει την συνεισφορά του συνολικού πεδίου στο κάθε ηλεκτρόνιο. Στο παρακάτω σχήμα 2.15 παρουσιάζεται η εξάρτηση της ενέργειας που απορροφάται από το ηλεκτρόνιο, σε μονάδες της ponderomotive ενέργειας, χρησιμοποιώντας την μέθοδο σωματίου σε κελί, (Particle in a Cell, PIC) συναρτήσει της έντασης του laser. Όπως βλέπουμε τα αποτελέσματα των δύο τεχνικών δεν έχουν μεγάλη απόκλιση όσον αφορά τη μη γραμμική εξάρτηση της ενέργειας αλλά και την ένταση κατωφλίου που εμφανίζεται το φαινόμενο. Η απότομη μείωση που παρατηρείται για εντάσεις $> 10^{17}$ W/cm² οφείλεται στον κορεσμό του εξωτερικού ιονισμού. Σημειώνεται ότι και στις δύο περιπτώσεις η ανωτέρω ανάλυση ισχύει για παλμούς μικρής χρονικής διάρκειας (<30 fs).

¹⁰ Η [9] εκφράζει ουσιαστικά το έργο που παράγει η δύναμη Lorentz στη σφαίρα των ηλεκτρονίων.



Σχήμα 2.14 Κινητική (KE) και δυναμική ενέργεια (TE) των ηλεκτρονίων σαν συνάρτηση της έντασης του laser έτσι όπως προέκυψαν χρησιμοποιώντας τις τεχνικές προσομοίωσης PIC και RSM. Το μήκος κύματος του laser είναι 1056 nm και η χρονική διάρκεια του παλμού είναι 28 fs [Kundu 2006a].

Όπως έχει γίνει εμφανές από την έως τώρα περιγραφή των δύο κατηγοριών (γραμμικής και μη γραμμικής) απορρόφησης της ενέργειας του laser παρατηρείται ένας ανταγωνισμός μεταξύ συλλογικών και μονομερών διαδικασιών. Στις δεύτερες κυρίαρχο ρόλο έχει η διέγερση μέσω κρούσεων, ενώ χαρακτηριστικός εκπρόσωπος των πρώτων είναι ο μηχανισμός που ενισχύει τον ιονισμό μέσω της πόλωσης του συσσωματώματος και του laser, (PEI). Οι Saalman et al [Saalman 2006] προσπάθησαν να κατηγοριοποιήσουν την συμμετοχή των παραπάνω διαδικασιών ανάλογα με το μέγεθος του συσσωματώματος. Παρόλα αυτά η συγκεκριμένη κατηγοριοποίηση δεν κατέστη δυνατή μιας και αυτό που παίζει τον σημαντικότερο ρόλο για το ποια από τις δύο θα επικρατήσει τελικά είναι η πυκνότητα των “ημι-ελεύθερων” ηλεκτρονίων στο εσωτερικό του συσσωματώματος.

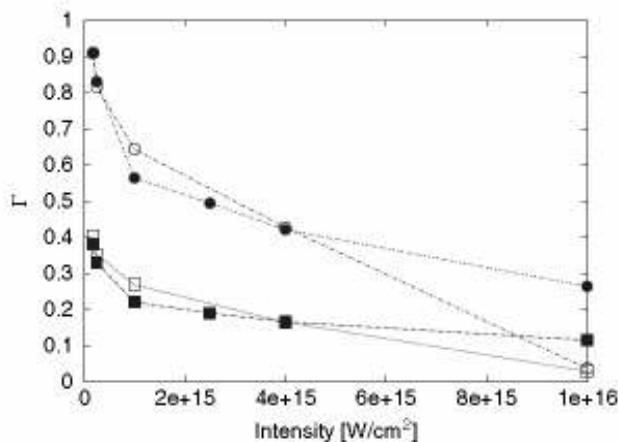
Εν γένει οι κρούσεις στο εσωτερικό του συσσωματώματος έχουν ανασταλτικό ρόλο για οποιαδήποτε συλλογική κίνηση και ειδικά αν ο χρόνος μεταξύ των κρούσεων είναι μικρός αυτές θα είναι τελικά που θα διαδραματίσουν κυρίαρχο ρόλο. Σύμφωνα με τους Ramunno et al [Ramunno 2006] ένας τρόπος ποσοτικοποίησης της συμμετοχής των κρούσεων μεταξύ των ηλεκτρονίων και μεταξύ των ηλεκτρονίων και των ιόντων είναι δυνατός μέσω των παρακάτω παραμέτρων

$$\Gamma_{ee} = \frac{\sqrt[3]{4\pi n_e}}{1.4k_B T_e} \quad [11]$$

$$\Gamma_{ei} = Z\Gamma_{ee}^{1.5} \quad [12]$$

όπου $1.5k_B T_e$ είναι η μέση θερμική ενέργεια των ηλεκτρονίων και n_e είναι η πυκνότητα των ηλεκτρονίων και Z το μέσο ιοντικό φορτίο. Η ίδια ερευνητική ομάδα χρησιμοποιώντας τα αποτελέσματα προηγούμενων εργασιών για τον υπολογισμό των Z , T_e και n_e εξέτασε την συμπεριφορά των δύο παραμέτρων σε συσσωματώματα Xe₅₀₀ και Xe₅₀₀₀ τα οποία αλληλεπιδρούν με παλμούς laser χρονικής διάρκειας 20 fs στα 800 nm και στην περιοχή εντάσεων 10^{14} - 10^{16} W/cm². Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι και οι δύο παράμετροι μειώνονται με την αύξηση της έντασης του laser, κάτι το οποίο είναι αναμενόμενο μιας και η αύξηση της έντασης αυξάνει την μέση θερμική ενέργεια των ηλεκτρονίων. Ένα ιδιαίτερο όμως χαρακτηριστικό της συγκεκριμένης μελέτης το οποίο παραθέεται στο σχήμα 2.16 είναι ότι για το μεγαλύτερο εύρος των

εντάσεων 10^{14} - 5×10^{15} W/cm², το μέγεθος των συσσωματωμάτων φαίνεται ότι δεν επηρεάζει τη συμπεριφορά των παραμέτρων $\Gamma_{ee,ei}$.

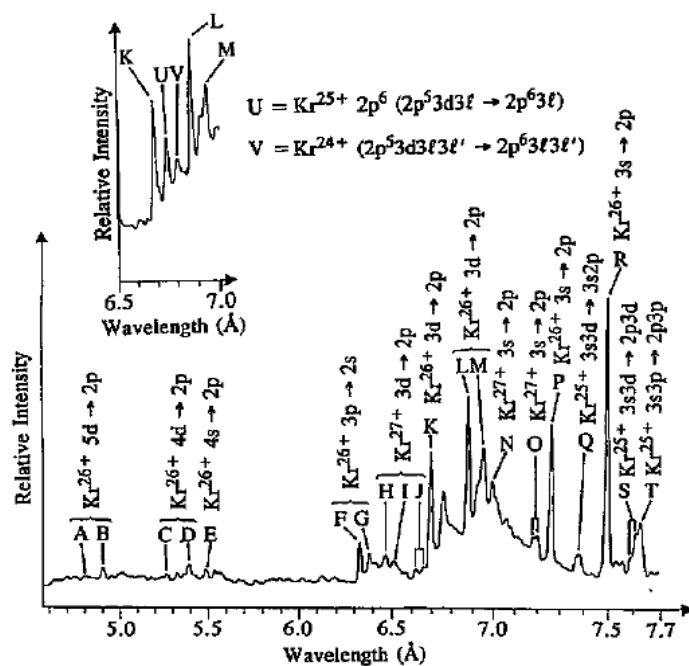


Σχήμα 2. 15 Εξάρτηση των παραμέτρων Γ_{ee} (τετράγωνα) και Γ_{ei} (κύκλοι) από την ένταση παλμών laser στα 800 nm, διάρκειας 20fs, για συσσωματώματα Xe₅₀₀₀ (κλειστά σύμβολα) και Xe₅₀₀ (ανοιχτά σύμβολα.). [Ramunno 2006]

Ολοκληρωμένα μοντέλα αλληλεπίδρασης Laser συσσωματωμάτων

Το μοντέλο της σύμφωνης κίνησης των ηλεκτρονίων (**Coherent Electron Motion Model, CEM**) προτάθηκε από την ερευνητική ομάδα του Rhodes [McPherson 1994a, Boyer 1994] για την ερμηνεία της αλληλεπίδρασης παλμών laser με συσσωματώματα ευγενών αερίων ξένου, Xe και κρυπτού, Kr. Τα αποτελέσματα αφορούσαν την παραγωγή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας στην περιοχή των ακτίνων-X. Η εκπομπή ακτίνων-X προέκυψε από την αλληλεπίδραση παλμών laser χρονικής διάρκειας ~300 fs στα 248 nm με τα ανωτέρω συσσωματώματα, το μέγεθος των οποίων κυμαινόταν στην περιοχή $1 < N < 1000$ και ο αρχικός ιονισμός τους επαγόταν μέσω πολυφωτονικής απορρόφησης. Στο παρακάτω σχήμα 2.6 παρουσιάζεται ένα τυπικό φάσμα των αποτελεσμάτων των Rhodes et al [Borisov 1996] στο οποίο αποτυπώνεται η καταγραφή των ακτίνων-X.

Το συγκεκριμένο μοντέλο αποτελεί ουσιαστικά επέκταση μιας απλουστευμένης ανάλυσης [McPherson 1994b] η οποία αφορούσε σε παρόμοια αποτελέσματα αλλά δεν ερμήνευε σε ικανοποιητικό βαθμό το ποσό της απορροφούμενης ενέργειας από τα συσσωματώματα, το χρονικό διάστημα στο οποίο πραγματοποιούνταν η απορρόφηση της ενέργειας καθώς και τον αριθμό των ηλεκτρονίων που θα μπορούσαν να ιονιστούν από το κάθε συστατικό του συσσωματώματος. Σύμφωνα λοιπόν με το μοντέλο CEM η πρώτη από τις παραπάνω ασυμφωνίες αίρεται αν θεωρήσουμε τη συλλογική αντί της ατομικής κίνησης των ηλεκτρονίων.



Σχήμα 2. 16 Φάσμα εκπομπής ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας στην περιοχή των ακτίνων X επαγόμενο από την αλληλεπίδραση συσσωματωμάτων Kr με παλμούς laser στα 248 nm και σε ένταση $8 \times 10^{18} \text{ W/cm}^2$. Η αρχική πίεση του αερίου του Kr ήταν 8.63 bar [Boyer 1994].

Σε αυτή την περίπτωση τα ηλεκτρόνια στο εσωτερικό του συσσωματώματος διαμορφώνουν μια σφαίρα συνολικού φορτίου Z_e και μάζας Zm_e . Η εσωτερική διέγερση των ατόμων προκαλείται από την κίνηση της σφαίρας των ηλεκτρονίων και την ενισχυτική συμβολή μεταξύ των αλληλεπιδράσεων των ηλεκτρονίων. Η συλλογιστική που ακολουθήθηκε στηρίχτηκε σε ένα μοντέλο που αφορά τις ατομικές διεγέρσεις, όπου η εξαναγκασμένη σύμφωνη κίνηση των ηλεκτρονίων των εξωτερικών στοιβάδων ενός ατόμου μπορεί να οδηγήσει στη διέγερση των εσωτερικών του στοιβάδων [Boyer 1985]. Η δεύτερη διόρθωση που επιβλήθηκε στο αρχικό μοντέλο αφορά την διαφυγή περισσοτέρων του ενός ηλεκτρονίων από τις εσωτερικές στοιβάδες των ατόμων και βασίζεται στην θεώρηση ότι η πολυφωτονική απορρόφηση, κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες, μπορεί να οδηγήσει σε πολυηλεκτρονιακό ιονισμό ενός ατόμου με ρυθμό συγκρίσιμο με αυτόν του απλού ιονισμού. Η τελευταία διόρθωση αφορά το χρονικό διάστημα στο οποίο το ηλεκτρονιακό νέφος απορροφά ενέργεια από το laser. Αρχικά θεωρήθηκε ότι αυτή πραγματοποιείται κατά την διάρκεια μιας ημίσειας περιόδου του οπτικού κύκλου, τελικά επεκτάθηκε σε έναν πεπερασμένο αριθμό ημιπεριόδων αυξάνοντας με αυτό τον τρόπο το ποσό της ενέργειας που μπορεί να απορροφηθεί.

Τα αποτελέσματα της ερευνητικής ομάδας του Rhodes [Mcpherson 1994] αποτέλεσαν σημείο αναφοράς και αντικείμενο μελέτης για αρκετές ερευνητικές ομάδες στα επόμενα χρόνια. Μια από τις πρώτες προσπάθειες ερμηνείας των αποτελεσμάτων πραγματοποιήθηκε από τους Rose-Petruck et al [Rose-Petruck 1997] οι οποίοι πρότειναν ένα διαφορετικό μοντέλο από το CEM για να ερμηνεύσουν την παραγωγή ακτινοβολίας ακτίνων-X από συσσωματώματα. Το μοντέλο της ανάφλεξης του ιονισμού (**Ionization Ignition Model**, IIM) το οποίο πρότειναν οφείλεται στην συνδυαστική δράση του πεδίου του laser και του πεδίου που διαμορφώνεται στο εσωτερικό του συσσωματώματος ύστερα από τον απλό ιονισμό του τελευταίου. Οι συγγραφείς προσομοίωσαν την αλληλεπίδραση παλμών laser στα 800 nm, χρονικής

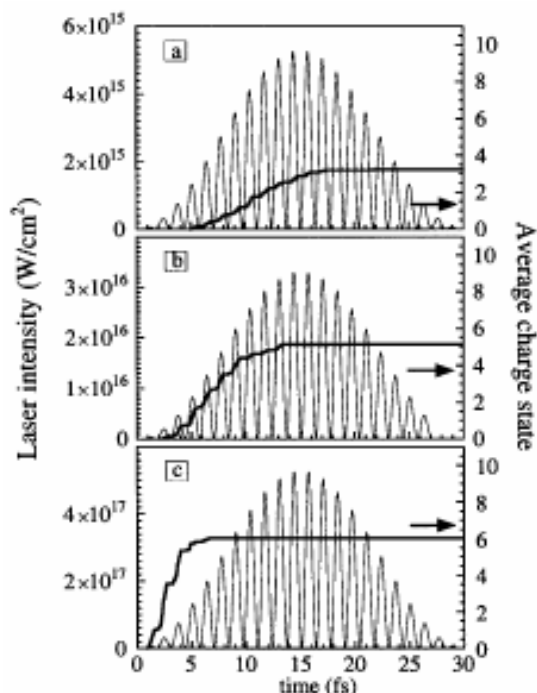
διάρκειας 15 fs με συσσωματώματα νέου, Ne_{25,55} και αργού, Ar₂₅, στην περιοχή εντάσεων από 5×10^{15} - 5×10^{17} W/cm². Η προσέγγισή τους ήταν πλήρως κλασική, βασισμένη στην μέθοδο Monte Carlo, και ως εκ τούτου φαινόμενα όπως ο ιονισμός μέσω φαινομένου σήραγγας ή ο πολυφωτονικός ιονισμός δεν συμπεριλαμβάνονται σε αυτή. Ο ιονισμός του κάθε ατόμου εντός του συσσωματώματος επιτυγχάνεται εφόσον το ηλεκτρόνιο διαφύγει πάνω το φράγμα δυναμικού, (BSI). Στα αρχικά στάδια του παλμού οι πυρήνες είναι ακίνητοι ενώ η ενέργεια των ηλεκτρονίων αυξάνεται μέσω του μηχανισμού IBS. Το μοντέλο που περιγράφει αποτελεσματικότερα την διαδικασία ιονισμού ABI είναι αυτό της συμπίεσης δυναμικού (Barrier Suppression Model) [Augst 1991]. Σύμφωνα με αυτό η ένταση κατωφλίου για τον σχηματισμό ενός ιόντος πολλαπλότητας Z δίνεται από την σχέση

$$I_{TH} (W / cm^2) = 4 \times 10^9 \frac{(E_z)^4 (eV)}{Z^2} \quad [13]$$

όπου E_z είναι η ενέργεια ιονισμού σε eV.

Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης φαίνονται στο παρακάτω σχήμα 2.7 όπου παρουσιάζεται η χρονική εξέλιξη πέραν της μέσης πολλαπλότητας φορτίου που καταγράφεται και η χρονική εξέλιξη της έντασης του πεδίου του laser για τρεις διαφορετικές τιμές μέγιστης έντασης. Για μέγιστη ένταση 5×10^{15} W/cm² τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ενώ η πολλαπλότητα φορτίου για το ατομικό Ne στην αέρια φάση είναι 1.4, όταν στην ίδια ένταση ακτινοβολείται ένα συσσωμάτωμα Ne₂₅, αυτή φτάνει στο 3.2. Παρόμοια, αλλά μικρότερη, αύξηση παρατηρείται για μέγιστη ένταση 3.3×10^{16} W/cm². Χαρακτηριστικό είναι επίσης ότι ειδικά στις δύο τελευταίες περιπτώσεις του γραφήματος (3.3×10^{16} και 50×10^{16} W/cm²) η ανώτατη τιμή της μέσης πολλαπλότητας φορτίου επιτυγχάνεται νωρίτερα από το χρονικό διάστημα που επιτυγχάνεται η μέγιστη τιμή της έντασης του laser. Όπως φαίνεται λοιπόν η όλη δυναμική εξέλιξη του φαινομένου εξαρτάται από την ένταση του laser στην οποία επιτυγχάνεται ο αρχικός ιονισμός ενός από τα συστατικά του συσσωματώματος. Στην συνέχεια το ηλεκτρικό πεδίο που σχηματίζεται στο εσωτερικό του συσσωματώματος είναι αρκετό για να ιονίσει το γειτονικό άτομο πάνω από τέσσερις φορές.¹¹ Το ηλεκτρομαγνητικό πεδίο του laser δεν συμμετέχει άμεσα στον ιονισμό, όπως διευκρινίζεται από τους συγγραφείς, συνεπικουρώντας με κάποιο άμεσο τρόπο το εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο, αλλά περιορίζεται στο να αυξάνει την ενέργεια των ηλεκτρονίων μέσω του IBS. Η εκπομπή της ακτίνων-X οφείλεται στην κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων τα οποία μέσω κρούσης ιονίζουν (Impact Ionization) τα άτομα από τις εσωτερικές τους στοιβάδες. Η απόδοση του φαινομένου εξαρτάται, εκτός από την κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων και από την πυκνότητα του συσσωματώματος. Η πυκνότητά του καθορίζει τον αριθμό των κρούσεων επομένως το πόσο της απορροφούμενης ενέργειας και κατ' επέκταση, καθορίζει και την ανώτατη τιμή της μέσης πολλαπλότητας φορτίου. Στο συγκεκριμένο μοντέλο η ερμηνεία της εκπομπής των ακτίνων-X είναι καθαρά ποιοτική μιας και ο ιονισμός των εσωτερικών στοιβάδων δεν προκύπτει άμεσα από το BSI το οποίο έχει "διαδοχικό" χαρακτήρα. Παρόλα αυτά η ταύτιση των πειραματικών και θεωρητικών αποτελεσμάτων θεωρήθηκε ικανοποιητική και αποτέλεσε βάση για τις επόμενες πιο ολοκληρωμένες μελέτες.

¹¹ Οι συγγραφείς θεωρούν ότι η απόσταση μεταξύ των ατόμων είναι περίπου 300 pm. Έτσι το ηλεκτροστατικό πεδίο που δημιουργείται σε αυτή την απόσταση είναι $\sim 1.6 \times 10^8$ V/cm. Η ισοδύναμη ένταση laser δίνεται από την σχέση $I (W / cm^2) = (E (V / cm) / 27.4)^2$. Αντικαθιστώντας την τιμή αυτή στην [13] προκύπτει ότι $Z \sim 5$



Σχήμα 2. 17 Χρονική εξέλιξη της έντασης ενός παλμού laser τα 800 nm χρονικής διάρκειας (FWHM) 15 fs και της μέσης πολλαπλότητας φορτίου επαγόμενης από την αλληλεπίδραση του συγκεκριμένου παλμού με συσσωματώματα Ne₂₅ για τιμές μέγιστης έντασης του laser a) 5×10^{15} W/cm², b) 3.3×10^{16} W/cm² και c) 5×10^{17} W/cm². Το βέλος δείχνει την μέγιστη πολλαπλότητα φορτίου σε κάθε περίπτωση [Rose-Petruck 1997].

Το πρώτο φαινομενολογικό μοντέλο που προτάθηκε για την κατανόηση της αλληλεπίδρασης παλμών laser με συσσωματώματα είναι αυτό του νανοπλάσματος (**Nano-plasma Model**) και διατυπώθηκε το 1996 από τους Ditmire et al [Ditmire 1996]. Αν και η συγκεκριμένη θεώρηση είχε και αυτή σκοπό να ερμηνεύσει τα αποτελέσματα της ομάδας του Rhodes [McPherson 1994], τα συμπεράσματα στα οποία κατέληξαν οι συγγραφείς ήταν ουσιαστικά εφαρμόσιμα για συσσωματώματα πολύ μεγαλύτερης διαμέτρου των 10 nm, ενώ αυτά τα οποία μελέτησαν οι Rhodes et al [McPherson 1997] είχαν διάμετρο μόλις 1.4 nm.

Στο συγκεκριμένο μοντέλο το συσσωμάτωμα προσεγγίζεται σαν μια μικρή μπάλα πλάσματος υψηλής πυκνότητας. Η κατανομή της θερμοκρασίας στο εσωτερικό του είναι ισότροπη ενώ αυτή των ταχυτήτων των ηλεκτρονίων έχει την μορφή μιας κατανομής Maxwell-Boltzmann. Η εφαρμογή αυτών των οριακών συνθηκών απαιτεί το μήκος Debye¹² να είναι πολύ μικρότερο από το μέγεθος του συσσωματώματος οπότε τα συσσωματώματα που μπορεί να τύχουν περιγραφής έχουν αναγκαστικά μέγεθος ~10 nm. Ο ιονισμός των συστατικών του συσσωματώματος επάγεται από τρεις διαδικασίες και η απορρόφηση της ενέργειας γίνεται μέσω του μηχανισμού IBS.

¹² Το μήκος Debye λ_D ορίζεται σαν το μήκος που διανύει ένα σωματίο στο εσωτερικό του πλάσματος

$$\text{σε χρόνο ίσο με την περίοδο του πλάσματος } \omega_p, \lambda_D = \sqrt{\frac{T_e}{m_e}} \times \omega_p$$

όπου ω_p είναι ίση με $\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{\epsilon_0 m_e}}$. Στις συνθήκες που μας ενδιαφέρουν, πυκνότητα στερεού 10^{29} p/m³ και $T_e \sim 1000$ eV το μήκος Debye είναι περίπου ίσο με 5 Å.

Τέλος, το συσσωμάτωμα διασπάται λόγω της διαστολής του μέσω ηλεκτροστατικών και υδροδυναμικών δυνάμεων. Η ακριβής γνώση των πρώτων επαφίεται στην γνώση της πυκνότητας των ηλεκτρονίων στο εσωτερικό του συσσωματώματος, η οποία είναι χρόνο-εξαρτώμενη και εν τέλει μειώνεται λόγω του εξωτερικού ιονισμού του συσσωματώματος¹³.

Η πρώτη από τις διαδικασίες που προκαλούν τον ιονισμό του συσσωματώματος είναι το φαινόμενο σήραγγας, του οποίου η συνεισφορά είναι σημαντική στα αρχικά στάδια του παλμού. Ο ρυθμός ιονισμού έχει υπολογιστεί από τους Ammoson, Delone και Krainov [Ammoson 1986] (μοντέλο ADK) και παρουσιάζει έντονη μη-γραμμικότητα με το πεδίο του laser. Η δεύτερη διαδικασία είναι αυτή του ιονισμού μέσω κρούσεων και ουσιαστικά έπεται της πρώτης. Σε αυτή την περίπτωση, όπως έχει αναφερθεί και προηγουμένως, τα “εσωτερικά” ιονισμένα ηλεκτρόνια κερδίζουν ενέργεια από τις συγκρούσεις μεταξύ τους αλλά και με τα ιόντα στο εσωτερικό του συσσωματώματος και μέσω ανελαστικής κρούσης ιονίζουν τα συστατικά του. Ο ρυθμός ιονισμού υπολογίζεται από την εμπειρική σχέση του Lotz [Lotz 1968] και όπως προκύπτει για άτομα Ar^{9+} είναι $\sim 0.3 \text{ fs}^{-1}$. Για να επιτευχθεί αυτός ο ρυθμός ιονισμού μέσω φαινομένου σήραγγας Το πλάτος του ηλεκτρικού θα πρέπει να είναι $\sim 2.7 \times 10^{10} \text{ V/cm}$. Είναι λοιπόν εμφανές ότι η διαδικασία του ιονισμού μέσω κρούσεων μπορεί να προκαλέσει τον σχηματισμό ιόντων πολύ υψηλής πολλαπλότητας από πολύ χαμηλότερες εντάσεις από αυτές που απαιτούνται από ένα ηλεκτρομαγνητικό πεδίο από το μοντέλο ADK. Ωστόσο επισημαίνεται ότι η διαδικασία ιονισμού μέσω κρούσεων προϋποθέτει ήδη τον ιονισμό του συσσωματώματος από το πεδίο του laser μιας και οι “γεννήτορες” των υψηλά φορτισμένων ιόντων σε αυτή την περίπτωση είναι τα “ημί-ελεύθερα” ηλεκτρόνια. Η τρίτη διαδικασία ιονισμού των συστατικών του συσσωματώματος είναι μια υποπερίπτωση της δεύτερης κατά την οποία τα ηλεκτρόνια έχουν κινητική ενέργεια από την ταλάντωσή τους στο πεδίο του laser. Η κατανομή της ταχύτητας των ηλεκτρονίων στην προκειμένη περίπτωση θεωρείται ημιτονοειδής. Για τον υπολογισμό του ρυθμού ιονισμού επιστρατεύεται πάλι η σχέση του Lotz η οποία σε αυτή την περίπτωση γράφεται

$$W_{las}(t) = n_e \sigma_i \frac{eE}{m_e \omega} \sin(\omega t) \quad [14]$$

όπου $\frac{eE}{m_e \omega} \sin(\omega t)$ είναι η ταχύτητα του ηλεκτρονίου στο ηλεκτρικό πεδίο του laser συχνότητας ω και σ_i η ενεργός διατομή σκέδασης [Lotz 1968b]. Ολοκληρώνοντας την [14] σε έναν οπτικό κύκλο έχουμε

$$\langle W_{las}(t) \rangle = \frac{n_e}{\pi} \int_{\varphi_{\min}}^{\pi} \frac{\sigma_i eE}{m_e \omega} \sin \varphi d\varphi \quad [15]$$

όπου φ_{\min} η ελάχιστη διαφορά φάσης μεταξύ της ταλάντωσης του ηλεκτρονίου και της μέγιστης τιμής του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου, για την οποία η κινητική ενέργεια του ηλεκτρονίου είναι ίση με την ενέργεια ιονισμού. Η συγκεκριμένη διαφορά φάσης υπολογίζεται σύμφωνα με την σχέση $E_K = 2U_p \sin \varphi$ την οποία πρότειναν οι Burnett και Corkum [Burnett 1989]. Έτσι η [15] αντικαθιστώντας και την ενεργό διατομή σκέδασης σ_i [Ditmire 1996] γράφεται

¹³ Σημειώνεται ότι στη συγκεκριμένη εργασία δε διαχωρίζεται ξεκάθαρα η διαφορά εσωτερικού και εξωτερικού ιονισμού η οποία εισήχθη από τους Last και Jortner [Last 1999]. Εν τούτοις είναι η πρώτη φορά που υponοείται η διαφοροποίηση των δύο περιπτώσεων.

$$W_{las} = \frac{n_e a_i q_i}{\pi I_p} \sqrt{\frac{1}{m_e U_p}} \int_{I_p}^{2I_p} \frac{\ln(E_K / I_p)}{\sqrt{1 - E_K / 2U_p}} dE_K$$

Στην συνέχεια αναπτύσσοντας κατά Taylor το $\ln(E_K / I_p)$ γύρω από το $1 - I_p / E_K$ και ύστερα από μερικές πράξεις ο ρυθμός ιονισμού γράφεται

$$W_{las} = \frac{n_e a_i q_i}{2\pi I_p} \sqrt{\frac{1}{m_e U_p}} \times \left\{ \left[3 + \frac{I_p}{U_p} + \frac{3}{32} \left(\frac{I_p}{U_p} \right)^2 \right] \times \right. \\ \left. \times \ln \left[\frac{1 + \sqrt{1 - I_p / 2U_p}}{1 - \sqrt{1 - I_p / 2U_p}} \right] - \left(\frac{7}{2} + \frac{3I_p}{8U_p} \right) \times \sqrt{1 - I_p / 2U_p} \right\} \quad [16]$$

Η απορρόφηση της ενέργειας των ηλεκτρονίων στο μοντέλο νανοπλάσματος θεωρείται ότι επιτυγχάνεται αποκλειστικά μέσω των κρούσεων των ηλεκτρονίων με τα ιόντα στο εσωτερικό του συσσωματώματος καθώς αυτά οδηγούνται από το πεδίο του laser (IBH). Θεωρώντας το συσσωμάτωμα σαν ένα διηλεκτρικό μπορούμε ύστερα από μερικές πράξεις να δείξουμε ότι ο ρυθμός απορρόφησης της ενέργειας είναι ίσος με

$$\frac{\partial U}{\partial t} = \frac{9\omega^2 \omega_p^2 v |E_0|^2}{9\omega^2(\omega^2 + v^2) + \omega_p^2(\omega_p^2 - 6\omega^2)} \quad [17]$$

Στην [17] το v είναι η συχνότητα με την οποία λαμβάνουν χώρα οι κρούσεις και η τιμή της δίνεται από τις σχέσεις του Sillin [Sillin 1965].

Η διαστολή και η τελική διάσπαση του συσσωματώματος προκύπτει από τη κίνηση των ηλεκτρονίων στο εσωτερικό του, τα οποία καθώς ταλαντώνονται από την μια άκρη στην άλλη έλκουν μαζί τους και τα ιόντα. Η πίεση που ασκεί η κίνηση των ηλεκτρονίων σε αυτή την περίπτωση είναι ίση με την πυκνότητά τους επί την θερμική τους ενέργεια $P_e = n_e k T_e$ και έτσι προκύπτει ότι η εξάρτησή της από το μέγεθος του συσσωματώματος είναι ανάλογη του r^{-3} .

Όστούσο καθώς τα ηλεκτρόνια αποκτούν υψηλές τιμές κινητικής ενέργειας υπάρχει η πιθανότητα να διαφύγουν από το συσσωμάτωμα μειώνοντας έτσι την πυκνότητα τους εκεί άρα και την πίεση που ασκούν. Η μείωση των ηλεκτρονίων στο εσωτερικό του συσσωματώματος οδηγεί στην ανάπτυξη ισχυρών απωστικών δυνάμεων μεταξύ των κατιόντων οι οποίες αποτελούν τον δεύτερο τρόπο διαστολής και διάσπασης. Για να υπολογίσουμε την αντίστοιχη πίεση που ασκείται σε αυτή την περίπτωση θεωρούμε το συσσωμάτωμα σαν έναν σφαιρικό πυκνωτή το ολικό φορτίου του οποίου, Q_e ,

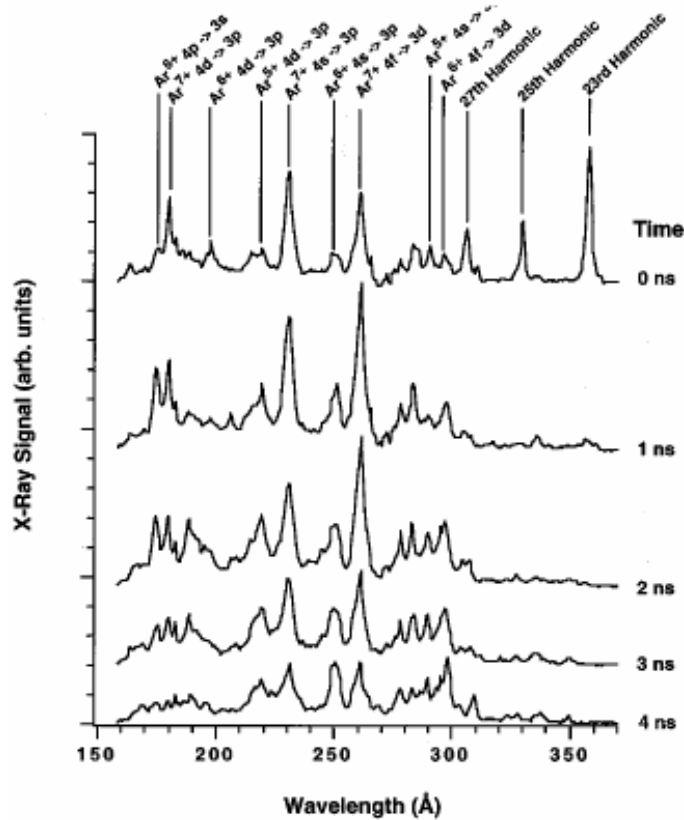
βρίσκεται στην επιφάνειά του. Η απωστική δύναμη $F = \frac{(Q_e)^2}{2r^2}$ ανά μονάδα

επιφανείας δίνει σε αυτή την περίπτωση την πίεση που ασκεί το συνολικό φορτίο, η οποία τελικά είναι ανάλογη του r^{-4} , $P_{Coul} = \frac{(Q_e)^2}{4\pi r^4}$. Διαπιστώνουμε λοιπόν ότι η

επίδραση των απωστικών ηλεκτροστατικών δυνάμεων φθίνει γρηγορότερα με την απόσταση από ότι αυτή των υδροδυναμικών. Ως εκ τούτου οι τελευταίες αναμένεται να έχουν σημαντική συνεισφορά στα μεγάλα συσσωματώματα $N > 10^4$ και για παλμούς laser μεγάλης χρονικής διάρκειας. Αντιθέτως η άπωση λόγω ηλεκτροστατικών είναι σημαντική στα μικρότερα συσσωματώματα ή/και σε μεγάλα συσσωματώματα αλλά μόνο στα αρχικά στάδια του παλμού.

Η παραγωγή των ακτίνων-X προκύπτει από την αποδιέγερση των υψηλά διεγερμένων ιόντων του συσσωματώματος σε όλη την διάρκεια της αλληλεπίδρασης. Στα αρχικά στάδια προκύπτει από την αποδιέγερση των ιόντων που έχουν διεγερθεί από τις κρούσεις με τα ηλεκτρόνια υψηλής ενέργειας, ενώ στα τελικά στάδια προκύπτει από

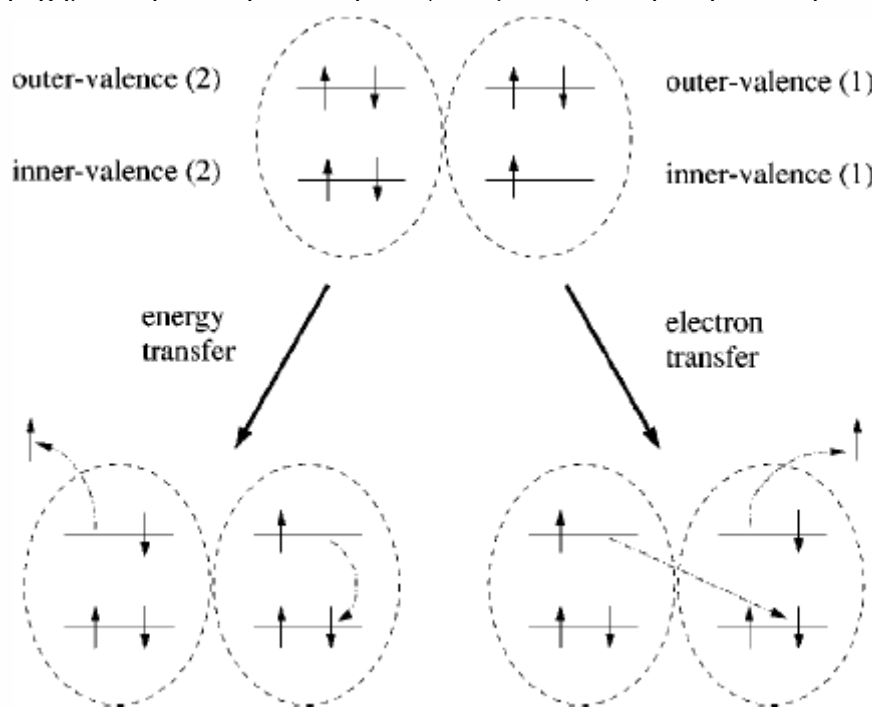
την τριαδική επανασύλληψη των ελεύθερων ηλεκτρονίων (τα ελεύθερα ηλεκτρόνια του πλάσματος συλλαμβάνονται εκ νέου από τα υψηλά φορτισμένα ιόντα τα οποία με την σειρά τους αποδιεγείρονται, μέσω των κρούσεων τους με άλλα ιόντα εκπέμποντας χαρακτηριστική ακτινοβολία-X [Zel'dovich 1966]). Στο παρακάτω σχήμα 2.19 παρουσιάζεται ένα τυπικό φάσμα ακτινοβολίας X για τα συσσωματώματα του Ar, καθώς επίσης και η χρονική του εξέλιξη. Η συνολική διάρκεια του φαινομένου είναι περίπου 6-8 ns.



Σχήμα 2. 18 Φάσματα εκπομπής συσσωματωμάτων Ar ανά χρονικά διαστήματα 1 ns επαγόμενα από την αλληλεπίδραση τους με παλμούς laser στα 825 nm, χρονικής διάρκειας 130 fs και έντασης 1×10^{16} W/cm² [Ditmire 1996].

Δια-ατομική/μοριακή αποδιέγερση Coulomb (ICD)

Το 1997 οι Cedrebaum et al [Cedrebaum 1997] πρότειναν έναν μηχανισμό αποδιέγερσης των ατόμων και των μορίων τα οποία βρίσκονται στο περιβάλλον ενός συσσωματώματος, ο οποίος μπορεί να οδηγήσει στον ιονισμό των υπόλοιπων ουδετέρων συστατικών του και τελικά στην διάσπασή του. Ο μηχανισμός απαντάται στη βιβλιογραφία ως δια-ατομική/μοριακή αποδιέγερση Coulomb (Interatomic/molecular Coulombic Decay). Στο παρακάτω σχήμα 2.5 παρουσιάζεται η σχηματική αναπαράσταση του φαινομένου για την περίπτωση του διμερούς του Ne.



Σχήμα 2. 19

Η διαδικασία έχει ως εξής: Αρχικά προκαλείται η διαφυγή ενός ηλεκτρονίου από μια εσωτερική στοιβάδα του ενός εκ των δύο ατόμων του διμερούς. Στη συνέχεια διακρίνονται δύο περιπτώσεις: ένα από τα ηλεκτρόνια σθένους του ήδη ιονισμένου ατόμου αποδιεγείρεται και καλύπτει το κενό του αρχικού ιονισμού ενώ ταυτόχρονα μέσω ενός μη πραγματικού (virtual) φωτονίου πραγματοποιείται η μεταφορά ενέργειας στο γειτονικό ουδέτερο άτομο το οποίο και αυτό ιονίζεται. Εναλλακτικά είναι πιθανό το ηλεκτρόνιο του ουδέτερου ατόμου να μεταφέρεται και να καλύπτει το κενό στην εσωτερική στοιβάδα του αρχικά ιονισμένου ατόμου ενώ ένα από τα ηλεκτρόνια σθένους, μετά την μεταφορά, του ίδιου ατόμου διαφεύγει στο συνεχές. Η συγκεκριμένη ωστόσο περίπτωση έχει παρατηρηθεί μόνο για το Ne₂ και πραγματοποιείται σε κοντινές δια-ατομικές/μοριακές αποστάσεις. Τελικά το σύστημα και στις δύο περιπτώσεις διασπάται λόγω της παρουσίας δυο απλά φορτισμένων ατόμων στο εσωτερικό του συσσωματώματος τα οποία απωθούνται λόγω της δύναμης Coulomb. Ένα τυπικό χρονικό διάστημα στο οποίο λαμβάνει χώρα η διαδικασία είναι της τάξης των 85 ns [Demekhin 2008, Öhrwall 2004], για τα διμερή ευγενών αερίων, ενώ βασική προϋπόθεση για την παρατήρησή της είναι ότι η ενέργεια δέσμωσης της αρχικά διεγερμένης κατάστασης πρέπει να είναι μεγαλύτερη από το δεύτερο δυναμικό ιονισμού του συσσωματώματος (κάτι το οποίο γενικά ισχύει μιας και το τελευταίο είναι συνήθως σχεδόν διπλάσιο του πρώτο δυναμικού

ιονισμού). Πρόσφατα [Kuleff 2010] η ερευνητική ομάδα του Cederbaum παρουσίασε σε θεωρητικό επίπεδο μια παρόμοια διαδικασία η οποία εμπεριέχεται στη γενική περιγραφή του ICD. Στην συγκεκριμένη προσέγγιση η ηλεκτρονιακή διέγερση δύο γειτονικών ατόμων στο εσωτερικό του συσσωματώματος, τα οποία παραμένουν στην ουδέτερη κατάσταση, μπορεί να οδηγήσει ένα εκ των δύο στον ιονισμό. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω της ICD διαδικασίας όπου το ένα άτομο αποδιεγείρεται στην βασική κατάσταση εκπέμποντας ένα φωτόνιο το οποίο απορροφάται από το γειτονικό. Το τελικό αποτέλεσμα είναι ένα ουδέτερο άτομο και το δεύτερο στην ιοντική κατάσταση.

Πειραματικό Μέρος

Το πειραματικό μέρος της παρούσας διδακτορικής διατριβής πραγματοποιήθηκε εξ ολοκλήρου στο Κέντρο Εφαρμογών Laser (KEL) του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Οι πειραματικές διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν για την μελέτη της αλληλεπίδρασης των μοριακών συσσωματωμάτων με παλμούς laser ps και fs χρονικής διάρκειας είναι ουσιαστικά ίδιες και στις δύο περιπτώσεις¹⁴. Σε γενικές γραμμές κάθε πειραματική διάταξη αποτελείται από το θάλαμο αλληλεπίδρασης- ο οποίος είναι μέρος ενός φασματογράφου μάζας-, την εκάστοτε πηγή laser, την οπτική διάταξη που μεταφέρει την δέσμη laser στον χώρο αλληλεπίδρασης, την ηλεκτρονική διάταξη που συγχρονίζει τον παλμό laser και αυτόν της υπερηχητικής δέσμης και το σύστημα ανίχνευσης και καταγραφής του ιοντικού σήματος. Η τεχνική ανίχνευσης που εφαρμόστηκε είναι η φασματομετρία μάζας χρόνου πτήσης (Time of Flight Mass Spectrometry) ενώ τα μοριακά συσσωματώματα δημιουργούνται από την αδιαβατική εκτόνωση της μοριακής δέσμης στον χώρο αλληλεπίδρασης. Από τα χαρακτηριστικά του καταγραφόμενου ιοντικού σήματος (χρόνος πτήσης και ένταση κ.α.) σε διαφορετικές συνθήκες ακτινοβολήσης, ήταν εφικτή η εξαγωγή συμπερασμάτων για τον μηχανισμό που διέπει την αλληλεπίδραση του laser με τα μοριακά συσσωματώματα.

3.1 Μετρήσεις με παλμούς ps χρονικής διάρκειας

Πειραματική Διάταξη

Το σχεδιάγραμμα της πειραματικής διάταξης που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις με παλμούς laser picosecond χρονικής διάρκειας φαίνεται στο σχήμα 3.1. Ο σχηματισμός των μοριακών συσσωματωμάτων επιτυγχάνεται μέσω της αδιαβατικής εκτόνωσης, της τάσης ατμών του μοριακού δείγματος μαζί με το φέρον αέριο, εντός του φασματογράφου μάζας. Τα μοριακά δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν το μεθυλοϊώδιο, CH₃I, το ιωδοαιθάνιο, C₂H₅I, το βρωμοαιθάνιο, C₂H₅Br και το χλωροαιθάνιο, C₂H₅Cl. Όλα τα δείγματα ήταν στην υγρή φάση εκτός του δείγματος του χλωροαιθανίου το οποίο ήταν στην αέρια φάση. Χρησιμοποιήθηκε η τάση ατμών των μορίων σε θερμοκρασία δωματίου, η οποία δίνεται στο πίνακα 3.1 και υπολογίστηκε από την εξίσωση Antoine

$$\log_{10} = A - \left(\frac{B}{T + C} \right) \quad (0.1)$$

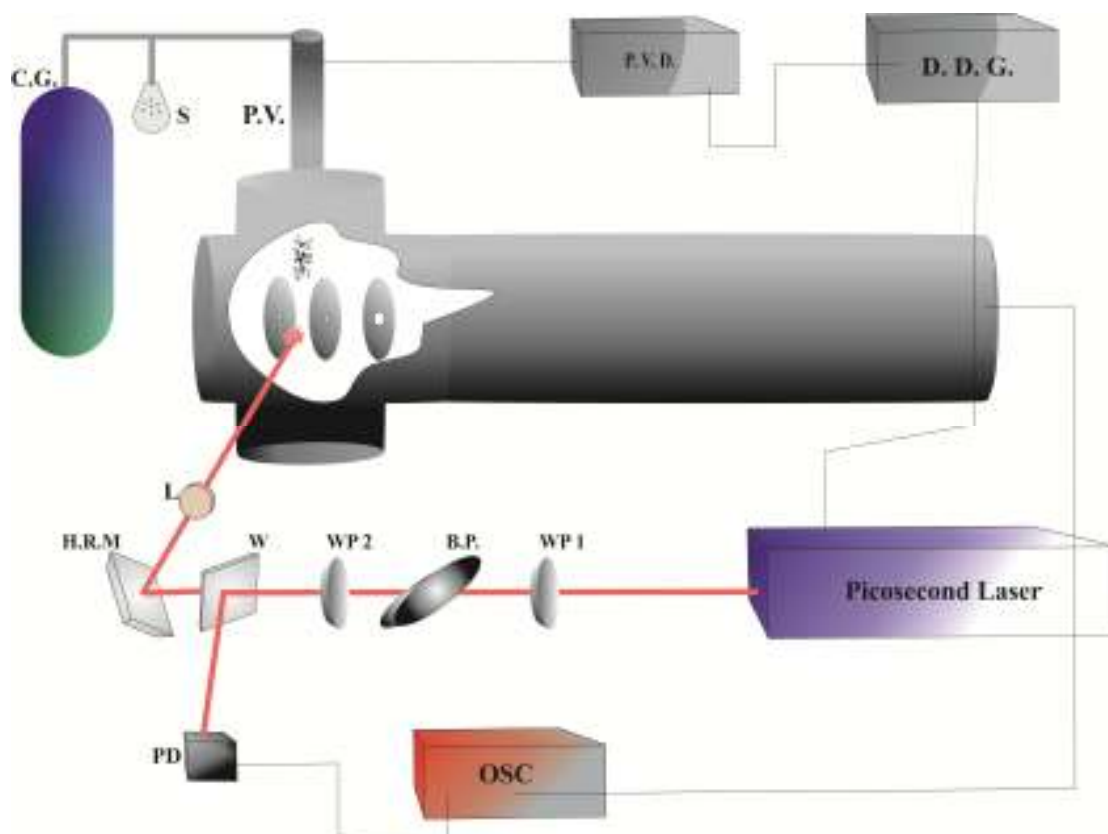
όπου A , B , C διαφορετικές παράμετροι για κάθε μόριο, T η θερμοκρασία σε Kelvin και P η τάση ατμών σε bar [O'Connell J. P. σελ 333]. Ως φέρον αέριο χρησιμοποιήθηκε το ήλιο, He, σε πίεση 1500-2000 torr. Η είσοδος των μοριακών συσσωματωμάτων στο φασματογράφο μάζας επιτυγχάνεται μέσω μιας παλμικής βαλβίδας. Η συχνότητα λειτουργίας της βαλβίδας ήταν 10 Hz και η διάμετρος του ακροφυσίου της ήταν ~750 μm και κάθε παλμός είχε, συνήθως, χρονική διάρκεια 185 μs. Προκειμένου να εξασφαλισθεί ο πλήρης συγχρονισμός του πειράματος με την χρήση μιας παλμογεννήτριας σκανδαλίσαμε εξωτερικά την μονάδα ελέγχου της παλμικής βαλβίδας σε συνδυασμό με την λειτουργία του laser.

¹⁴ Η μόνη διαφορά, η οποία θα συζητηθεί σε επομένη ενότητα αυτού του κεφαλαίου, αφορά στο συγχρονισμό του χρόνου άφιξης στον χώρο αλληλεπίδρασης της υπερηχητικής μοριακής δέσμης και του παλμού του laser

Πίνακας 3.1

Μόριο	Τάση ατμών σε θερμοκρασία δωματίου (torr)
CH ₃ I	350
C ₂ H ₅ I	100
C ₂ H ₅ Br	375
C ₂ H ₅ Cl	990

Η δέσμη του laser κατευθύνεται στο φασματογράφο μάζας με τη χρήση μιας σειράς οπτικών στοιχείων τα οποία διασφαλίζουν τον έλεγχο των χαρακτηριστικών της. Για τα πειράματα με ps παλμούς χρησιμοποιήθηκε ένα κάτοπτρο υψηλής ανακλαστικότητας για το εκάστοτε μήκος κύματος laser, ένα διπλοθλαστικό πλακίδιο $\lambda/2$ και ένας πολωτής Brewster, για να μεταβάλλεται ελεγχόμενα η ενέργεια του φωτός, ένα διπλοθλαστικό πλακίδιο $\lambda/2$ ή $\lambda/4$ για να στρέφεται το επίπεδο της γραμμικά πολωμένης δέσμης ή να μεταβάλλεται η πόλωση του laser από γραμμική σε κυκλική, και τέλος ένας φακός με $f=50\text{ cm}$ για την εστίαση της δέσμης στο θάλαμο αλληλεπίδρασης.



Σχήμα 3. 1 Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διάταξης των μετρήσεων με ps παλμούς laser: C.G.: φέρον αέριο, S: δείγμα του υπό μελέτη μορίου, P.V.: παλμική βαλβίδα, L: συγκεντρωτικός φακός $F=50\text{cm}$, H.R.M.: κάτοπτρο υψηλής ανακλαστικότητας, W: διαφανές παράθυρο, P.D. : φωτοδίοδος, W.P. 1,2: διπλοθλαστικά πλακίδια $\lambda/2$ και $\lambda/4$, B.P.: πολωτής σε γωνία Brewster, D.D.G.: ψηφιακή παλμογεννήτρια, P.V.D.: μονάδα ελέγχου παλμικής βαλβίδας, OSC: ψηφιακός παλμογράφος.

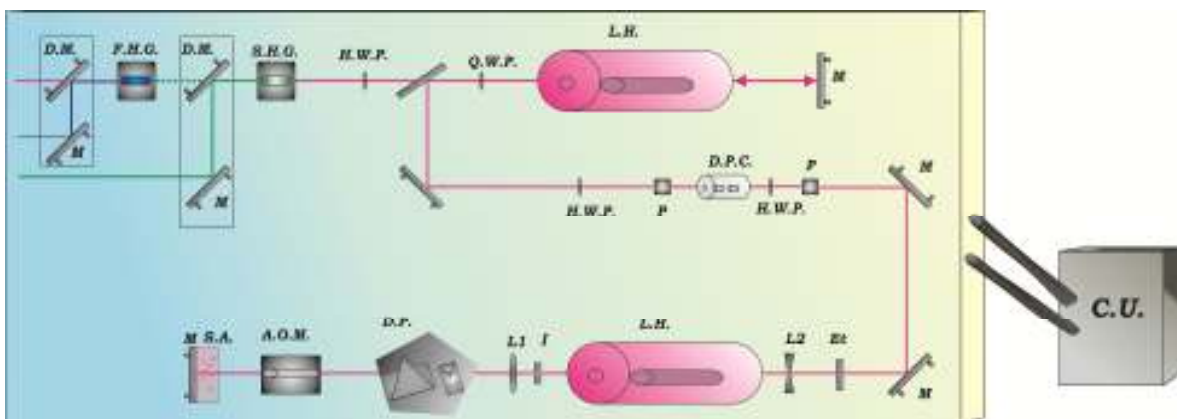
Το laser και η παλμική βαλβίδα λειτουργούν σε συχνότητα 10 Hz. Ο μεταξύ τους συγχρονισμός επιτυγχάνεται μέσω της παλμογεννήτριας η οποία σκανδαλίζει σε πλήρως καθορισμένα και ελεγχόμενης χρονικής διάρκειας διαστήματα τις δύο συσκευές. Η αλληλεπίδραση του laser με τα μοριακά συσσωματώματα έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ιοντικών παλμών οι οποίοι ανιχνεύεται από ένα διπλό πολύ-καναλικό ανιχνευτή (MCP) και καταγράφεται σε έναν ψηφιακό παλμογράφο. Ο σκανδαλισμός του τελευταίου επιτυγχάνεται από το ηλεκτρικό σήμα μιας γρήγορης φωτοδιόδου.

Laser

Το σύστημα παραγωγής ps παλμών laser του KEL φαίνεται στο σχήμα 3.2. Αποτελείται από δύο κύρια μέρη:

- την κεντρική μονάδα τροφοδοσίας και ελέγχου
- την οπτική κεφαλή.

Η πρώτη, περιέχει το μεγαλύτερο μέρος των ηλεκτρονικών στοιχείων και κυκλωμάτων που ελέγχουν και τροφοδοτούν με τάση τα στοιχεία που βρίσκονται στην οπτική κεφαλή. Η οπτική κεφαλή με την σειρά της χωρίζεται σε τέσσερις περιοχές.



Σχήμα 3. 2 *S.A.*: κορέσιμος απορροφητής, *A.O.M.* Ακουστό-οπτικός κρύσταλλος, *D.P.* ζεύγος πρισμάτων, *L1,2* : συγκεντρωτικός και αποκεντρωτικός φακός αντίστοιχα, *I*: ίριδα, *L.H.*: υδρόψυκτη στην οποία στεγάζονται ο κρύσταλλος Nd:YAG και οι λυχνίες έκλαμψης, *Et*: συμβολομετρικό πλακίδιο, *M*: κάτοπτρο υψηλής ανακλαστικότητας στα 1064 nm, *P*: πολωτής, *H.W.P.*:πλακίδιο $\lambda/2$, *Q.W.P.* πλακίδιο $\lambda/4$, *B.P.* : πολωτής σε γωνία Brewster, *S.H.G.* κρύσταλλος δεύτερης αρμονικής, *D.M.* διχρωϊκό κάτοπτρο, *M1*: κάτοπτρο υψηλής ανακλαστικότητας στα 532, *F.H.G.* : κρύσταλλος τέταρτης αρμονικής, *M2*: κάτοπτρο υψηλής ανακλαστικότητας στα 266 nm
C.U.: κεντρική μονάδα ελέγχου και τροφοδοσίας, *D.P.C.* : διπλό κελί Pockells.

Η πρώτη περιοχή είναι η οπτική κοιλότητα (ή αλλιώς, οπτικό αντηχείο ή ταλαντωτής) και ορίζεται από το κάτοπτρο υψηλής ανακλαστικότητας M1 και το συμβολομετρικό πλακίδιο Et ανακλαστικότητας ~17%. Περιέχει μια σειρά οπτικών και ηλεκτρικών στοιχείων τα οποία δίνουν στην έξοδο μια σειρά παλμών (10-15) διαφορετικής έντασης αλλά ίδιας χρονικής διάρκειας, 35ps. Το ενεργό μέσο της οπτικής κοιλότητας είναι ένας κρύσταλλος YAG (Yttrium, Aluminum, Garnet) στον οποίον έχουν προστεθεί τρισθενή άτομα νεοδυμίου (Nd), και για αυτό περιγράφεται ως κρύσταλλος Nd:YAG. Ο κρύσταλλος αντλείται οπτικά από μια λυχνία έκλαμψης

με συχνότητα 10 Hz. Άλλα στοιχεία της κοιλότητας είναι, ένα ζεύγος πρισμάτων ώστε να επιτυγχάνεται η αλλαγή του οπτικού δρόμου δίχως να μεταβάλλεται το μήκος της κοιλότητας η απόσταση μεταξύ των δύο προηγούμενων οπτικών στοιχείων και ένα ζεύγος φακών (αρνητικής και θετικής εστιακής απόστασης) το οποίο δημιουργεί ένα τηλεσκόπιο για τον έλεγχο της διαμέτρου της δέσμης. Ο εγκάρσιος τρόπος ταλάντωσης του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου εντός της κοιλότητας επιλέγεται από μια ίριδα και είναι TEM₀₀. Η εγκλείδωση των τρόπων ταλάντωσης γίνεται με δύο τρόπους. Ο πρώτος (παθητικός) επιτυγχάνεται μέσω του κορέσιμου απορροφητή (ένα διάλυμα οργανικής χρωστικής ουσίας) που κυκλοφορεί εντός ενός λεπτού δοχείου. Το δοχείο βρίσκεται στην άκρη της κοιλότητας και η μία του πλευρά είναι το κάτοπτρο υψηλής ανακλαστικότητας M1. Ο δεύτερος τρόπος (ενεργητικός) πραγματοποιείται μέσω του ακουστο-οπτικού φαινομένου στο εσωτερικό ενός κρυστάλλου από χαλαζία (quartz) μέσα από τον οποίο διέρχεται η δέσμη. Η διεύθυνση των ακουστικών κυμάτων που παράγονται από το χαλαζία είναι κάθετη στη διεύθυνση διάδοσης της δέσμης και η περιοδική αλλαγή που προκαλούν στην πυκνότητα του χαλαζία έχει ως αποτέλεσμα α) την εισαγωγή απωλειών στην κοιλότητα, λόγω σκέδασης μέρους του φωτός της δέσμης, και β) την επίτευξη σταθερής διαφοράς φάσης (εγκλείδωση φάσης) μεταξύ των ιδιοκυμάτων της κοιλότητας που απαρτίζουν την οπτική δέσμη. Η χρονική διάρκεια του κάθε παλμού καθορίζεται από την εγκλείδωση της φάσης μεταξύ των ιδιοκυμάτων και από το συμβολομετρικό πλακίδιο (Et etalon), ενώ η χρονική απόσταση μεταξύ διαδοχικών παλμών εξαρτιέται ευθέως από το συνολικό οπτικό μήκος της οπτικής κοιλότητας. Η συχνότητα λειτουργίας του laser είναι ίδια με τη συχνότητα λειτουργίας των λυχνιών εκκένωσης. Η ολική ενέργεια της παλμοσειράς στην έξοδο της κοιλότητας του ταλαντωτή είναι ~3.5-4 mJ.

Στη δεύτερη περιοχή της οπτικής κεφαλής γίνεται η επιλογή ενός από τους παλμούς της παλμοσειράς που εξέρχονται από την οπτική κοιλότητα, και αυτός να είναι ο μόνος που τελικά θα ενισχυθεί. Για την επιλογή του παλμού χρησιμοποιούνται δύο πολωτές, ένα διπλοθλαστικό πλακίδιο $\lambda/2$ και ένα διπλό κελί Pockells. Ο ένας πολωτής μαζί με το πλακίδιο $\lambda/2$ χρησιμοποιούνται για να καθορίσουν το επίπεδο πόλωσης της δέσμης πριν το διπλό κελί Pockells. Στη συνέχεια η παλμοσειρά περνά μέσα από το διπλό κελί το οποίο είναι ακόμη ανενεργό. Ο τελευταίος πολωτής ο οποίος βρίσκεται μετά το διπλό κελί εκτρέπει τους παλμούς που έχουν περάσει στέλνοντάς τους σε μια γρήγορη φωτοδίοδο. Η τελευταία σκανδαλίζει το ηλεκτρικό κύκλωμα που βρίσκεται πάνω από το διπλό κελί το οποίο τροφοδοτείται με πολύ υψηλή τάση ώστε να επιτευχθεί το φαινόμενο Pockells στους δύο κρυστάλλους. Η διπλοθλαστικότητα που επάγεται στους κρυστάλλους τους κάνει να λειτουργούν ως πλακίδιο $\lambda/2$ για πολύ μικρή χρονική διάρκεια. Το αποτέλεσμα είναι ο παλμός ο οποίος περνά από το διπλό κελί, στο ίδιο χρονικό διάστημα, να έχει στραμμένο το επίπεδο πόλωσής του κατά 90 μοίρες και τελικά να περνά από το δεύτερο πολωτή.

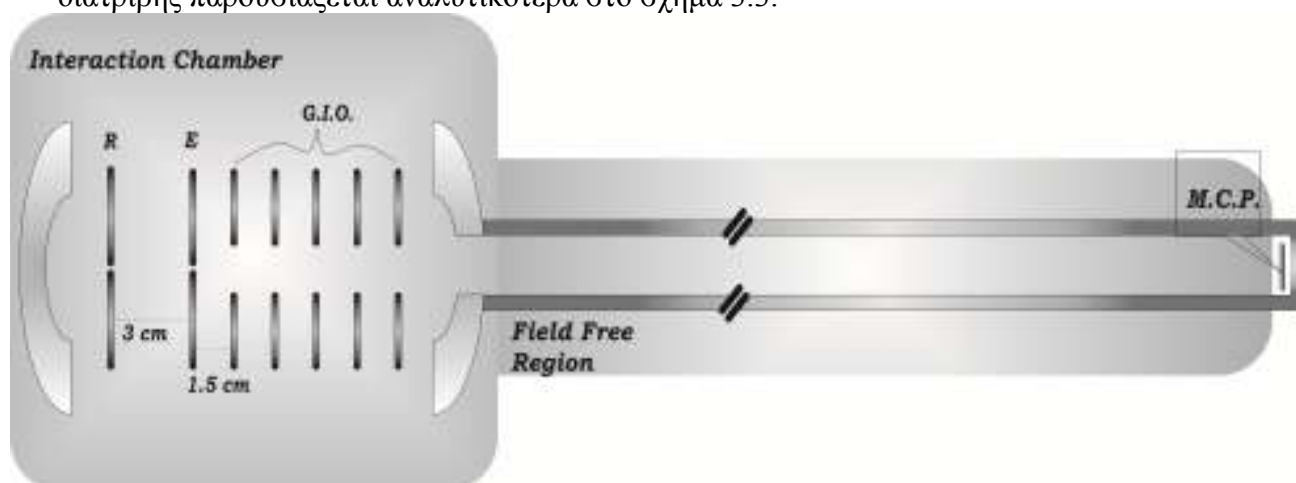
Η τρίτη περιοχή είναι η περιοχή ενίσχυσης του παλμού που έχει επιλεγεί. Αποτελείται από ένα τηλεσκόπιο, ώστε να αυξηθεί η διάμετρος της δέσμης, δύο διπλοθλαστικά πλακίδια ($\lambda/4$ και $\lambda/2$), δύο κάτοπτρα υψηλής ανακλαστικότητας (ένα για γωνία πρόσπτωσης στις 45 μοίρες και ένα για κάθετη πρόσπτωση), έναν πολωτή και ένα κρύσταλλο Nd:YAG. Ο κρύσταλλος είναι ίδιος με αυτόν της οπτικής κοιλότητας του ταλαντωτή, όμως αντλείται οπτικά από δύο λυχνίες εκκένωσης, η λειτουργία των οποίων είναι σχεδόν συγχρονισμένη με την λυχνία εκκένωσης της κοιλότητας του ταλαντωτή (με μια ελεγχόμενη καθυστέρηση) μέσω της κεντρικής μονάδας τροφοδοσίας και ελέγχου. Ο παλμός που έχει επιλεγεί στην δεύτερη περιοχή έχει ενέργεια ~0.4 mJ και περνά από τον κρύσταλλο δύο φορές για

υψηλότερη απόδοση σε ενέργεια. Η πόλωση του παλμού στην έξοδο του ενισχυτή είναι γραμμική και η ενέργειά του τελικά φθάνει να είναι ίση με 100 mJ στα 1064 nm.

Στην τελευταία περιοχή της οπτικής κεφαλής του ps laser ο χρήστης έχει την δυνατότητα της επιλογής διαφορετικών μηκών κύματος από αυτό που προκύπτει από τους κρυστάλλους Nd:YAG (1064 nm) που χρησιμοποιούνται στον ενισχυτή και στην οπτική κοιλότητα. Η επιλογή μήκους κύματος καθορίζεται από τέσσερις διαθέσιμους κρυστάλλους γένεσης αρμονικών. Έτσι, τα διαθέσιμα μήκη κύματος πέραν του βασικού, 1064 nm, είναι 532 nm, 355 nm, 266 nm και 213 nm και αντιστοιχούν σε αρμονικές συχνότητες της βασικής συχνότητας. Η μέγιστη ενέργεια είναι αντίστοιχα ~60 mJ, ~18mJ, ~17mJ και ~1 mJ. Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκαν πειράματα για $\lambda=1064$ nm, 532 nm και 266 nm. Τα οπτικά στοιχεία που χρησιμοποιούνται για τα όλα τα ανωτέρω μήκη κύματος περιλαμβάνουν κρυστάλλους με μη-γραμμική απόκριση στο ηλεκτρικό πεδίο του laser, διπλοθλαστικά πλακίδια $\lambda/2$ και διχρωϊκά κάτοπτρα για τον διαχωρισμό των παραγόμενων δεσμών.

3.2 Φασματογράφος μάζας χρόνου πτήσης του Κέντρου Εφαρμογών Laser.

Ο φασματογράφος μάζας που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις της παρούσας διατριβής παρουσιάζεται αναλυτικότερα στο σχήμα 3.3.



Σχήμα 3. 3 Σχηματική αναπαράσταση του φασματογράφου μάζας του KEL. *R:* αποθητής, *E:* 1^ο οπτικό ιόντων, *G.I.O.:* γειωμένα οπτικά ιόντων, *M.C.P.:* πολύ-καναλικός ανιχνευτής, *Field Free Region :* χώρος με μηδενικό ηλεκτρικό πεδίο.

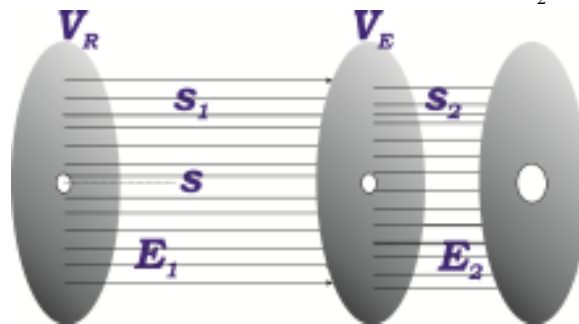
Όπως είναι εμφανές από το σχήμα ο φασματογράφος χωρίζεται σε δύο περιοχές. Η πρώτη είναι η περιοχή του θαλάμου αλληλεπίδρασης (Interaction Chamber) και η δεύτερη είναι η περιοχή όπου τα παραγόμενα από το laser ιόντα ταξιδεύουν δίχως την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου (Field Free Region). Ο θάλαμος αλληλεπίδρασης είναι ένας μεταλλικός κυλινδρικός σωλήνας διαμέτρου 25 cm και μήκους 40 cm και ο άξονάς του είναι κάθετος στη δέσμη του laser. Στο εσωτερικό έχουν τοποθετηθεί μεταλλικά κυλινδρικά πλακίδια διαμέτρου 11 cm και πάχους ~2.5 mm τα οποία με την εφαρμογή διαφοράς δυναμικού χρησιμοποιούνται ως ηλεκτρόδια (οπτικά ιόντων). Ο άξονας των πλακιδίων βρίσκεται στο ύψος που διαδίδεται η δέσμη του

laser και είναι κάθετος στην διεύθυνση της. Στο κέντρο τους τα δύο πρώτα ηλεκτρόδια R, E έχουν κυκλικές οπές διαμέτρου ενός χιλιοστού και μόνο σε αυτά εφαρμόζεται η διαφορά δυναμικού. Όλα τα υπόλοιπα ηλεκτρόδια έχουν κυκλικές οπές στο κέντρο τους, διαμέτρου 1 cm και είναι γειωμένα (G.I.O.). Στη παρούσα διατριβή οι αποστάσεις μεταξύ του πρώτου και του δεύτερου ηλεκτροδίου (εφεξής, απωθητής και 1^ο οπτικό αντίστοιχα) και του δεύτερου με το τρίτο είναι 3 cm και 1.5 cm αντίστοιχα, ενώ οι αποστάσεις μεταξύ των υπολοίπων ηλεκτροδίων είναι ίσες με 1.5 cm.

Η πειραματική διάταξη προσομοιάστηκε με το πρόγραμμα Simion7.0 και βάσει αυτού προέκυψε ότι η ελεύθερη από πεδία περιοχή ξεκινά ουσιαστικά από το 5^ο ηλεκτρόδιο εντός του θαλάμου αλληλεπίδρασης και το μήκος της είναι ~1.55 m. Στο τέλος της υπάρχει ένας διπλός πολύ-καναλικός ανιχνευτής (Photonics, G10-10SE) διαμέτρου 4 cm ο οποίος πολλαπλασιάζει το επαγόμενο από το laser ρεύμα ιόντων περίπου 1×10^7 φορές. Το ηλεκτρικό σήμα αποθηκεύεται προσωρινά σε έναν ψηφιακό παλμογράφο (Agilent 85630B) μέγιστου ρυθμού δειγματοληψίας 4Gs/s και μέγιστης συχνότητας καταγραφής 600MHz και στη συνέχεια γίνεται επεξεργασία του σε έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή. Ο χώρος του θαλάμου αλληλεπίδρασης αντλείται από μια αντλία διαχύσεως με αντλητική ικανότητα 2400L/s η οποία υποστηρίζεται από μια περιστροφική αντλία και μια παγίδα υγρού αζώτου. Τον υπόλοιπο χώρο αντλεί μια μοριακή αντλία, αντλητικής ικανότητας 100L/s υποστηριζόμενη και αυτή από μια περιστροφική αντλία. Η παραμένουσα πίεση εντός του φασματογράφου, όταν η παλμική βαλβίδα είναι κλειστή, είναι 1×10^{-7} mbar και 2×10^{-6} mbar όταν είναι σε λειτουργία. Στη συνέχεια θα αναφερθούμε περιληπτικά στην κίνηση των ιόντων στο εσωτερικό του φασματογράφου και στις εξισώσεις κίνησης που τη διέπουν.

Η εφαρμογή μιας διαφοράς δυναμικού στα δύο πρώτα ηλεκτρόδια έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός ηλεκτροστατικού πεδίου, στην περιοχή ανάμεσά τους, με τιμή $E_1 = \left(\frac{V_R - V_E}{S_1}\right)$ και ενός, σχεδόν ομογενούς ηλεκτροστατικού πεδίου

στην περιοχή μεταξύ 2^{ου} και 3^{ου} ηλεκτροδίου με τιμή $E_2 = \left(\frac{V_E}{S_2}\right)$, (σχήμα 3.4).



Σχήμα 3. 4

Όταν η τάση στον απωθητή είναι μεγαλύτερη από αυτή στο 1^ο οπτικό ιόντων τότε τα θετικά φορτισμένα ιόντα που συνήθως παράγονται από το laser κατευθύνονται προς τον ανιχνευτή. Στην πλειοψηφία των μετρήσεων οι τιμές των τάσεων στα δύο πρώτα ηλεκτρόδια ήταν σταθερές και ίσες με 3.6 kV και 1.6 kV αντίστοιχα. Θεωρώντας πως ένα ιόν σχηματίζεται σε μια τυχαία θέση S στην περιοχή του πεδίου E_1 , έχει μεταβολή στη δυναμική του ενέργεια ίση με $\Delta U_1 = q(V_S - V_E)$,

όπου $V_S = \left(\frac{(V_R - V_E)(S_1 - S)}{S_1} + V_E\right)$, η οποία μετατρέπεται σε κινητική ενέργεια του

ίοντος ίση με $K_1 = \frac{mu_1^2}{2}$ στη θέση του E. Η κίνηση του ίοντος είναι επιταχυνόμενη και χρόνος που χρειάζεται για να περάσει στην δεύτερη ζώνη επιτάχυνσης είναι ίσος με $t_1 = \frac{u_{f,1} - u_{i,1}}{a_1}$, όπου $u_{i,1}$ η αρχική και η τελική ταχύτητα του ίοντος και a η

επιτάχυνση που δέχεται από το πεδίο, ίση με $a = \frac{Eq}{m}$. Θεωρώντας ότι το ιόν έχει μηδενική αρχική ταχύτητα με αντικατάσταση στις παραπάνω σχέσεις προκύπτει πως ο χρόνος πτήσης στην πρώτη ζώνη επιτάχυνσης είναι ίσος με

$$t_1 = \sqrt{\frac{2m(S_1 - S)}{qE_1}} \quad [1]$$

Στη δεύτερη ζώνη επιτάχυνσης το ιόν εισέρχεται με αρχική ταχύτητα

$u_{i,2} = \sqrt{\frac{2qE_1(S_1 - S)}{m}}$ ενώ η τελική του ταχύτητα είναι ίση με $u_{f,2} = \sqrt{\frac{2q(E_1(S_1 - S) + E_2S_2)}{m}}$. Ο χρόνος που χρειάζεται για να διανύσει το ιόν την

δεύτερη ζώνη είναι ίσος με $t_2 = \frac{u_{f,2} - u_{i,2}}{a_2}$ και ύστερα από μερικές πράξεις προκύπτει

$$t_2 = \sqrt{\frac{2 \times m}{q}} \frac{1}{E_2} (\sqrt{(E_1(S_1 - S) + E_2S_2)} - \sqrt{E_1(S_1 - S)}) \quad [2]$$

Με την αρχική ταχύτητα την $u_{f,2}$ το ιόν εισέρχεται στην ελεύθερη από πεδία περιοχή μήκους d , την οποία διανύει σε χρόνο

$$t_d = d \sqrt{\frac{m}{2q(E_1(S_1 - S) + E_2S_2)}} \quad [3]$$

Τελικά ο συνολικός χρόνος πτήσης ενός φορτισμένου σωματίου, από το σημείο σχηματισμού του ως τον ανιχνευτή, είναι το άθροισμα των επιμέρους χρόνων που δίνονται από τις [1]-[3]

$$t_{Total} = \sqrt{\frac{m}{2q}} \left(\sqrt{\frac{4S}{E_1}} + \frac{4(\sqrt{E_1(S_1 - S) + E_2S_2} - \sqrt{E_1(S_1 - S)})}{E_2} + \frac{d}{\sqrt{E_1(S_1 - S) + E_2S_2}} \right) \quad [4]$$

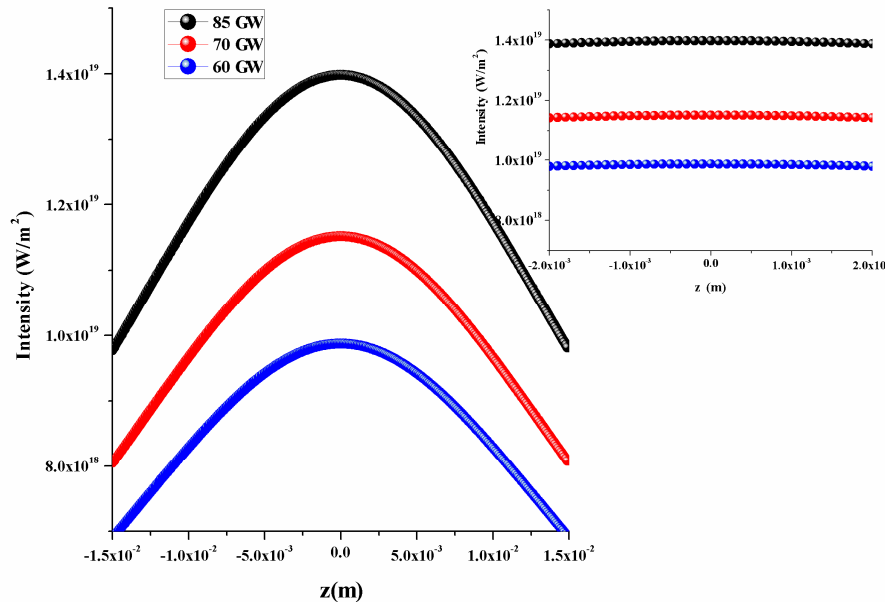
Όπως είναι εμφανές η εξάρτηση του συνολικού χρόνου πτήσης από τον λόγο της μάζας προς το φορτίο του ίοντος είναι τετραγωνική της μορφής

$$t_{Total} \propto \gamma \sqrt{\frac{m}{q}} \quad [5]$$

όπου γ μία σταθερά που καθορίζεται από τα χαρακτηριστικά του φασματογράφου. Σημειώνεται ότι οι παραπάνω σχέσεις δεν είναι απολύτως ορθές, καθώς δεν έχει συμπεριληφθεί ο χρόνος επεξεργασίας και απεικόνισης του σήματος από τις ηλεκτρονικές συσκευές που εμπλέκονται στο πείραμα. Ωστόσο χρησιμοποιώντας την [5] μπορούμε να βαθμονομήσουμε το φάσμα μάζας ξεκινώντας από κάποιες εκ των προτέρων γνωστές φασματικές κορυφές, όπως αυτές ατομικών ιόντων ή του πατρικού ίοντος.

Όσον αφορά στη διακριτική ικανότητα του φασματογράφου αυτή εξαρτάται από την περιοχή του φάσματος που εξετάζεται, ορίζεται από τη σχέση $m/\Delta m$ και

είναι ίση με $\frac{m}{\Delta m} = \frac{t}{2\Delta t}$, όπως προκύπτει από την διαφορίση της σχέσης [5]. Τυπικές τιμές της διακριτικής ικανότητας για $m/z=127$ και για $m/z=16$ είναι 380 και 390 αντίστοιχα. Η μείωση της διακριτικής ικανότητας σε ένα φασματογράφο μάζας οφείλεται κυρίως στην υψηλή πυκνότητα ιόντων που ενδεχομένως υπάρχει στον χώρο της αλληλεπίδρασης (space charge). Η παρουσία των τελευταίων συνεπάγεται την ανάπτυξη επιπλέον ηλεκτρικών πεδίων τα οποία επηρεάζουν σημαντικά τον χρόνο πτήσης των ιόντων αλλά και την μορφή των φασματικών κορυφών τους. Η διακριτική ικανότητα μπορεί επίσης να μειωθεί εξαιτίας της αβεβαιότητας στη θέση σχηματισμού των παραγόμενων ιόντων. Στην παρούσα εργασία η αβεβαιότητα οφείλεται κατά κύριο λόγο στην κατανομή των παραγόμενων ιόντων κατά τον άξονα του φασματογράφου μιας και η χωρική κατανομή της έντασης στην διεύθυνση διάδοσής της είναι σχεδόν ισότροπη, για μήκος ίσο με τη διάμετρο της οπής του ενός χιλιοστού που χρησιμοποιείται στο πρώτο οπτικό ιόντων. Αυτό είναι εμφανές και από το ένθετο του γραφήματος 3.1 όπου παραθέτεται η χωρική κατανομή της έντασης του laser κατά την διεύθυνση διάδοσής του για παλμούς laser 20 fs στα 800nm και για τρεις διαφορετικές περιπτώσεις ισχύος, 60,70 και 85 GW



Γράφημα 3. 1 Χωρική κατανομή της έντασης του laser για παλμούς 20 fs στα 800 nm κατά την διεύθυνση διάδοσης του φωτός για τρεις διαφορετικές τιμές ισχύος.¹⁵

¹⁵ Για τον υπολογισμό της έντασης χρησιμοποιήθηκε η σχέση
$$I = \frac{4 \cdot E}{\tau \cdot \pi \cdot [\omega_0 (\sqrt{1 + \frac{z}{z_R}})]^2}$$
, όπου E η

ενέργεια της δέσμης, τ η χρονική διάρκεια του παλμού, ω_0 η ακτίνα της δέσμης για την οποία η ένταση

είναι ίση με $0.135 \cdot I_0$ (όπου I_0 η μέγιστη τιμή) και ισούται με $\omega_0 = \frac{2 \cdot \lambda \cdot f}{\pi \cdot D}$ (όπου, λ το μήκος

κύματος, f η εστιακή απόσταση του φακού και D η αρχική διάμετρος της δέσμης), z είναι απόσταση

από το σημείο όπου $\omega = \omega_0$, z_R η απόσταση Rayleigh ίση με $z_R = \frac{\pi \cdot \omega_0^2}{\lambda \cdot M^2}$ και M ο παράγοντας

ποιότητας της δέσμης.

Συγκεκριμένα βλέπουμε ότι η μεταβολή κατά μήκος της διαμέτρου του ενός χιλιοστού είναι σε όλες τις περιπτώσεις πολύ μικρή οπότε η χωρική κατανομή της έντασης, υπό τις παρούσες συνθήκες εστίασης, λίγο επηρεάζει την διακριτική ικανότητα.

Μείωση στη διακριτική ικανότητα του φασματογράφου μπορεί επίσης να επιφέρει και η αρχική κινητική ενέργεια που μπορεί να έχει ένα ιόν όταν έχει προκύψει ως θραύσμα από τη διάσπαση ή τον ιονισμό ενός πρόδρομου ιόντος.

Στην περίπτωση που το παραγόμενο ιόν έχει αρχική κινητική ενέργεια T_0 , με κατεύθυνση κίνησης προς ή από τον απωθητή, οι προηγούμενες εξισώσεις κίνησης [1-3] αλλάζουν και ο χρόνος πτήσης ενός ιόντος μπορεί να επηρεάζεται αρκετά αν η αρχική ενέργεια είναι υψηλή. Ωστόσο, τέτοια ιόντα έχουν φασματικές κορυφές χαρακτηριστικής μορφής και μπορούν σχετικά εύκολα να διαχωριστούν από αυτά που έχουν μηδενική ή πολύ μικρή αρχική κινητική ενέργεια. Πέραν τούτου, αποδεικνύεται ότι η μη μηδενική αρχική ταχύτητα του ιόντος δεν επηρεάζει παρά μόνο την κίνηση του στην πρώτη ζώνη επιτάχυνσης. Συγκεκριμένα μετά από λίγες πράξεις προκύπτει ότι η αρχική κινητική ενέργεια του ιόντος συνδέεται με τον χρόνο πτήσης του στην εν λόγω περιοχή μέσω της σχέσης

$$t_1 = \frac{\sqrt{2m}}{qE_1} (\sqrt{T_0 + qE(S_1 - S)} \mp \sqrt{T_0}) \quad [6]$$

Η μορφή των φασματικών κορυφών των ιόντων που έχουν αρχική κινητική ενέργεια είναι συνήθως¹⁶ σύνθετη, όπως αυτή του γραφήματος 3.2. Σε αυτή την περίπτωση τα ιόντα που αρχικά κινούνται προς τον ανιχνευτή (forward συνιστώσα) έχουν μικρότερο χρόνο πτήσης από αυτά που αρχικά κινούνται προς τον απωθητή (backward συνιστώσα). Χρησιμοποιώντας τη διαφορά χρόνου μεταξύ της forward και της backward συνιστώσας εύκολα μπορεί κανείς να υπολογίσει την αρχική κινητική ενέργεια T_0

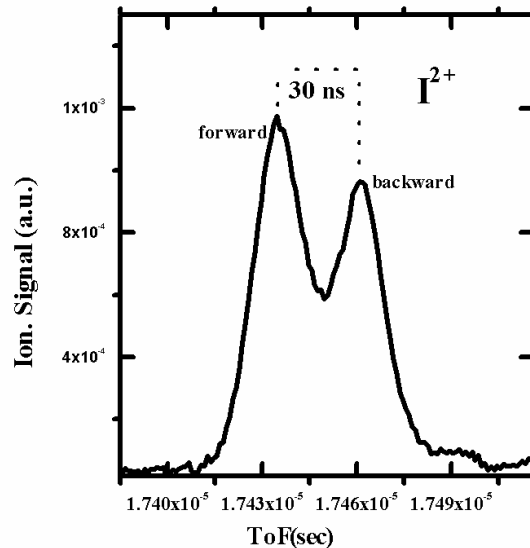
$$T_0 = \frac{\Delta t^2 E_1^2 q^2}{8m} \quad [7]$$

η οποία δίνεται σε μονάδες eV από την

$$T_0 = \frac{9.6510^{-7} \Delta t^2 (ns) E_1^2 (\frac{V}{cm}) q^2}{8m(a.u.)} \quad [7^a]$$

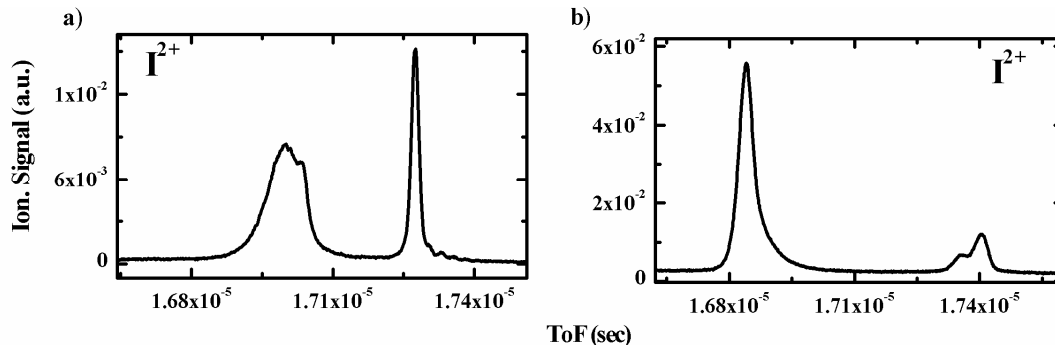
Στο γράφημα 3.2 παρουσιάζεται η φασματική κορυφή του I^{2+} όπως προέκυψε από την αλληλεπίδραση μορίων ιωδοαιθανίου με παλμούς laser 35 ps, στα 532 nm εντάσεως $6.8 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ και γραμμικής πόλωσης, παράλληλη στον άξονα του φασματογράφου. Σύμφωνα με την [7^a] η κινητική ενέργεια με την οποία εκτοξεύονται τα θραύσματα είναι ίση με $T_0=1.7 \text{ eV}$.

¹⁶ Υπό κατάλληλες προϋποθέσεις που αφορούν την ένταση και την πόλωση του laser, την ένταση του E_1 , την πυκνότητα στον χώρο αλληλεπίδρασης, την τιμή της T_0 , κ.α..



Γράφημα 3. 2 Φασματική κορυφή του I^{2+} παραγόμενη από την αλληλεπίδραση μορίων ιωδοαιθανίου 35 ps laser, στα 532 nm και ένταση $6.8 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$

Στο γράφημα 3.3 παραθέτονται οι φασματικές κορυφές του ίδιου θραύσματος το οποίο προέκυψε από την αλληλεπίδραση fs παλμών laser στα 800 nm, γραμμικής πόλωσης παράλληλης στον άξονα του φασματογράφου, εντάσεως $3 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ (γράφημα 3.3^a) και $5 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ (γράφημα 3.3^b) με συσσωματώματα μεθυλοϊωδίου.

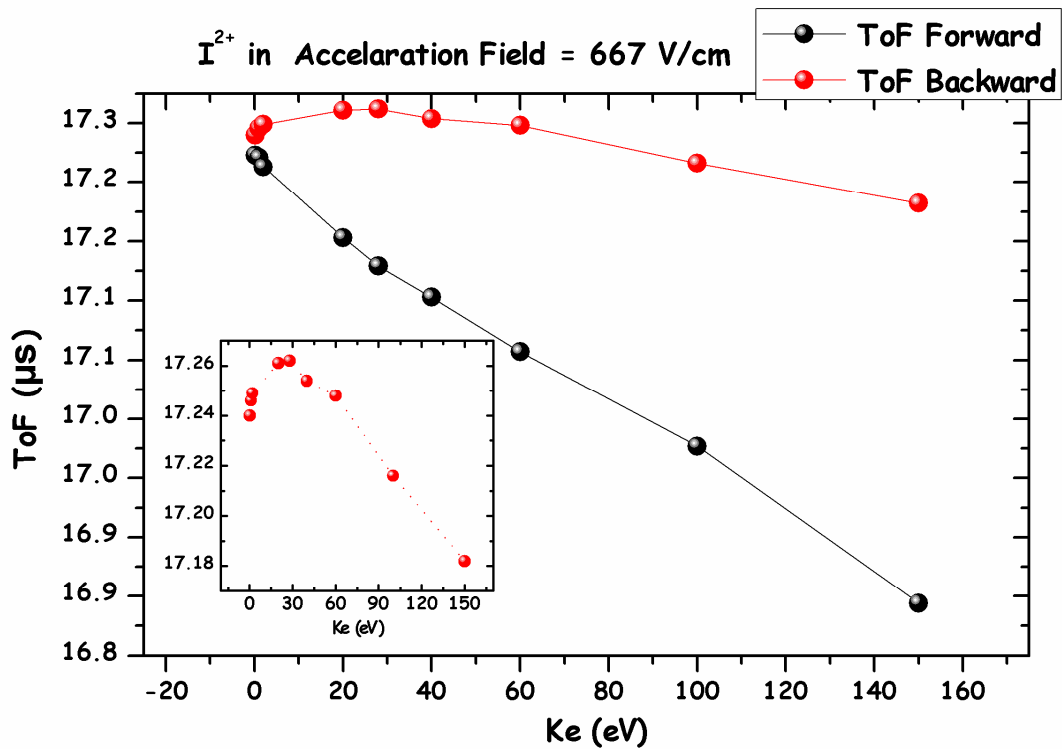


Γράφημα 3. 3 Φασματικές κορυφές του I^{2+} παραγόμενες από την αλληλεπίδραση συσσωματωμάτων μεθυλοϊωδίου με παλμούς laser 20 fs, στα 800 nm και σε ένταση a) $3 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ και b) $5 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$, η πόλωση και στις δύο περιπτώσεις είναι γραμμική και παράλληλη στον άξονα του TOF.

Στα δύο γραφήματα υπάρχουν μερικές διαφοροποιήσεις. Η πρώτη αφορά την χρονική διαφορά ανάμεσα στη “forward” και στη “backward” συνιστώσα και η οποία αυξάνει με την αύξηση της έντασης του laser. Αυτό αρχικά μπορεί να αποδοθεί σε δύο λόγους. Ο πρώτος αφορά την μικρότερη διαπυρηνική απόσταση και την υψηλότερη κατάσταση πολλαπλότητας φορτίου στην οποία διασπάται το πρόδρομο ιόν του I^{2+} σε υψηλότερες εντάσεις laser. Ο δεύτερος αφορά την πυκνότητα των φορτισμένων σωμάτων που παράγονται στο χώρο της αλληλεπίδρασης και επηρεάζουν την κίνηση (και κατ’ επέκταση και τη μορφή των φασματικών κορυφών) των ανιχνευόμενων ιόντων (επίδραση του φορτίου χώρου). Μια άλλη διαφοροποίηση αφορά στην απώλεια της δομής της forward συνιστώσας στο γράφημα 3.3^b. Στο γράφημα 3.3^a η αντίστοιχη συνιστώσα έχει σύνθετη μορφή, κάτι που υποδηλώνει την ύπαρξη δύο

διαφορετικών διαδικασιών (καναλιών διάσπασης) οι οποίες συνεισφέρουν στον σχηματισμό του I^{2+} . Η καταγραφή διαφορετικών καναλιών διάσπασης σε μια συνιστώσα (σύνθετη μορφή) εξαρτάται δραστικά από τη διακριτική ικανότητα του φασματογράφου και από την ένταση του laser. Στην προκειμένη περίπτωση το εύρος των κορυφών δεν εξαρτιέται από την ένταση του laser και ως εκ τούτου η επίδραση του φορτίου χώρου δεν θεωρείται η μοναδική αιτία για την αδυναμία διάκρισης των διαφορετικών καναλιών διάσπασης. Επιπλέον η αύξηση της έντασης του laser ευνοεί το κανάλι διάσπασης που αντιστοιχεί στην υψηλότερη κινητική ενέργεια και όπως φαίνεται η ποσότητα του σήματος ιονισμού αυξάνεται σχεδόν κατά μια τάξη μεγέθους για τα συγκεκριμένα ιοντικά θραύσματα. Η τρίτη διαφοροποίηση αφορά την backward συνιστώσα στα δύο γραφήματα. Καταρχήν η συγκεκριμένη συνιστώσα στο γράφημα 3.3^a έχει πολύ μικρότερο εύρος από την αντίστοιχη στο γράφημα 3.3^b αλλά και από την forward συνιστώσα. Επιπλέον θα περίμενε κανείς να έχει και αυτή σύνθετη μορφή όπως και η forward μιας και η πιθανότητά της διάσπασης, στην παρούσα εργασία, είναι η ίδια για οποιαδήποτε διεύθυνση του άξονα πόλωσης του φωτός. Η μείωση του εύρους της backward συνιστώσας λοιπόν δε μπορεί να είναι αποτέλεσμα κάποιας ασυμμετρίας στην διαδικασία του ιονισμού ή της διάσπασης του γεννήτορα του I^{2+} . Αντιθέτως οφείλεται στην διάταξη του φασματογράφου και στην υψηλή τιμή του E_1 . Για ένα παράθυρο τιμών στις κινητικές ενέργειες των ιόντων που κινούνται αρχικά προς τον απωθητή, ο συνολικός χρόνος πτήσης τους είναι παρόμοιος και δεν διαχωρίζεται από τον φασματογράφο.

Από την έως τώρα ανάλυση θα περίμενε κανείς ότι με την αύξηση της έντασης του laser να αυξάνεται η μείωση του εύρους της backward συνιστώσας στο γράφημα 3.3^b. Ωστόσο αυτό που παρατηρείται είναι το αντίθετο. Η backward συνιστώσα στο γράφημα 3.3^b έχει σύνθετη μορφή (όπως θα δούμε σε επόμενη ενότητα η μια από τις δύο συνιστώσες, παρουσιάζει έντονη ανισοτροπία με την αλλαγή της πόλωσης του laser). Στο γράφημα 3.3^b βλέπουμε την απεικόνιση δύο διαφορετικών καναλιών διάσπασης εκ των οποίων την υψηλότερη κινητική ενέργεια έχει αυτό με τον μικρότερο χρόνο πτήσης. Αυτό οφείλεται στη δυναμική ενέργεια του ιόντος στο σημείο αναστροφής η οποία έχει τιμή για την οποία ο συνολικός χρόνος πτήσης του ιόντος είναι μικρότερος από τον αντίστοιχο των ιόντων χαμηλότερης κινητικής ενέργειας, όπως προκύπτει από το γράφημα 3.4 όπου παρουσιάζεται η εξάρτηση του χρόνου πτήσης των ιόντων I^{2+} που εκτοξεύονται σε forward και backward διευθύνσεις. Η προσομοίωση έγινε με το πρόγραμμα Simion 7.0 για τις τιμές των πεδίων και τα χαρακτηριστικά του φασματογράφου που χρησιμοποιήσαμε. Από το γράφημα αυτό είναι εμφανές ότι η αύξηση της κινητικής ενέργειας, των ιόντων που διαδίδονται αρχικά προς τον ανιχνευτή οδηγεί στη μείωση του χρόνου πτήσης τους.



Γράφημα 3. 4 Εξάρτηση του χρόνου πτήσης των ιόντων I^{2+} που εκτοξεύονται σε *forward* και *backward* διευθύνσεις από την κινητική τους ενέργεια Ke (T_0) σύμφωνα με το πρόγραμμα προσομοίωσης *Simion 7*.

Επιπλέον από το ένθετο του γραφήματος 3.4 είναι σαφές ότι στην περιοχή κινητικών ενεργειών 0-30 eV η αύξηση της αρχικής κινητικής ενέργειας των ιόντων που διαδίδονται αρχικά προς τον απωθητή οδηγεί σε αύξηση του χρόνου πτήσης τους, ενώ αντιθέτως για ιόντα με αρχική κινητική ενέργεια > 30 eV έχουμε μείωση του χρόνου πτήσης με αύξηση της αρχικής κινητικής ενέργειας.

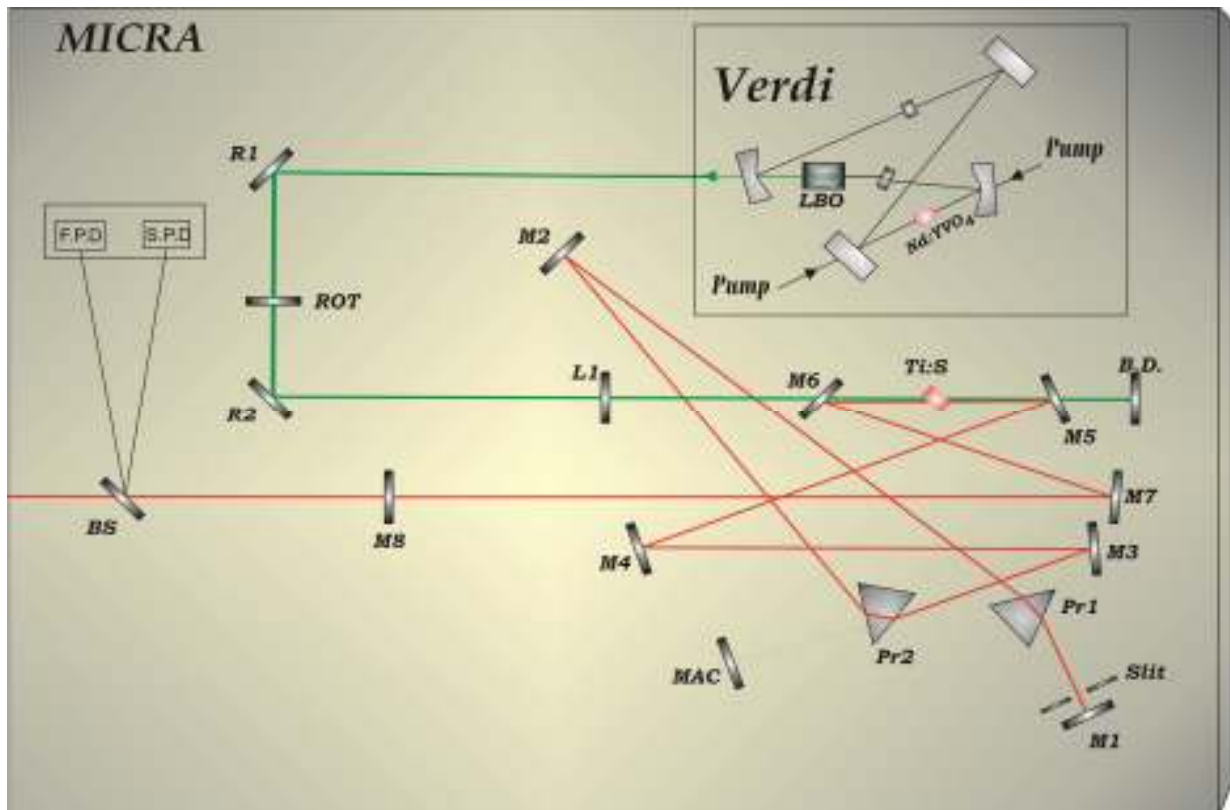
3.4 Μετρήσεις με παλμούς fs χρονικής διάρκειας

Οι μετρήσεις με παλμούς laser χρονικής διάρκειας 20 fs έγιναν με παρόμοια πειραματική διάταξη με αυτή που παρουσιάζεται στο σχήμα 3.1. Οι διαφορές από τις μετρήσεις με παλμούς laser χρονικής διάρκειας 35 ps αφορούν στο συγχρονισμό της δέσμης του laser και της υπερηχητικής μοριακής δέσμης, ώστε να φτάνουν ταυτόχρονα στο χώρο αλληλεπίδρασης και στα οπτικά στοιχεία που χρησιμοποιήθηκαν για να μεταφέρουν τη δέσμη laser στο θάλαμο αλληλεπίδρασης. Επίσης με την παρεμβολή ενός μη γραμμικού κρυστάλλου BBO (β -Barium Borate, ή β -BaB₂O₄) πάχους 150 μ m επιτεύχθηκε η παραγωγή δέσμης laser στα 400 nm.

Femtosecond laser

Το σύστημα fs laser που χρησιμοποιήθηκε παρουσιάζεται στα σχήματα 3.5-8 και αποτελείται από δύο βασικά μέρη. Το πρώτο παίζει το ρόλο το οπτικού αντηχείου (ταλαντωτής) και το δεύτερο του ενισχυτή. Οι παλμοί laser στην έξοδο του συστήματος του έχουν χρονική διάρκεια 20 fs και ενέργεια ~6 mJ ανά παλμό. Στη συνέχεια παρουσιάζεται η βασική διαδικασία που ακολουθείται για την παραγωγή των fs παλμών.

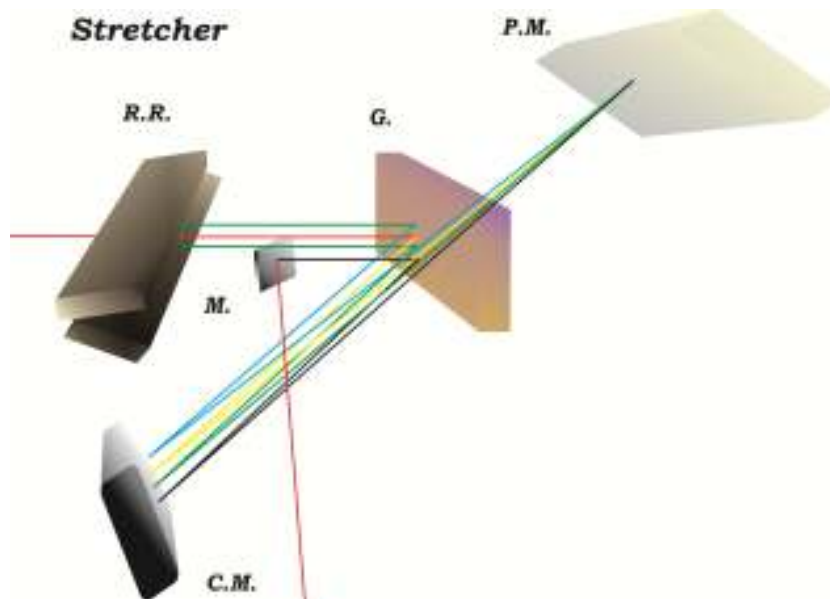
Το οπτικό αντηχείο αποτελείται από τρία ξεχωριστά συστήματα laser. Το πρώτο (τμήμα Verdi) είναι ένα laser στερεάς κατάστασης με ενεργό υλικό ένα κρύσταλλο YVO_4 εμπλουτισμένο με ιόντα νεοδυμίου, ($Nd:YVO_4$) του οποίου η άντληση γίνεται από ένα διοδικό laser υψηλής ισχύος στα 808 nm. Ο φθορισμός του κρυστάλλου $Nd:YVO_4$, έχει υψηλή απόδοση εκπομπής στα 1064 nm, σχεδόν τέσσερις φορές υψηλότερη από αυτή του $Nd:YAG$, και όπως φαίνεται στο σχήμα χρησιμοποιείται για να αντλήσει έναν μη γραμμικό κρύσταλλο LBO (LiB_3O_5) ο οποίος βρίσκεται εντός της κοιλότητας και παράγει πράσινο φως laser στα 532 nm. Αυτό το φως laser χρησιμοποιείται για να αντληθεί ένας κρύσταλλος ζαφειριού (Al_2O_3 , Sapphire) ο οποίος είναι εμπλουτισμένος με ιόντα τιτανίου (κρύσταλλος $Ti:sapphire$). Ο κρύσταλλος $Ti:sapphire$ είναι μέρος μιας αυτόνομης διάταξης (τμήμα MICRA) στην οποία σχηματίζεται ο παλμός που θα περάσει στη συνέχεια στο στάδιο της ενίσχυσης. Η διάταξη παρουσιάζεται στο σχήμα 3.5, είναι παρόμοια με αυτή του Verdi και έχει γεωμετρία δαχτυλιδιού, (ring resonator). Η πράσινη δέσμη εστιάζεται στον κρύσταλλο με το φακό L1 και η διαδρομή της σταματά στον απορροφητή δέσμης, B.D. (beam diffuser). Σε πρώτη φάση ο φθορισμός του κρυστάλλου διαδίδεται στην κοιλότητα μέσω των κατόπτρων M5, M4 και M3. Η εγκλείδωση των τρόπων ταλάντωσης που αναπτύσσονται στην κοιλότητα αρχικά γίνεται με ενεργητικό τρόπο μέσω της ταλάντωσης του M4 αφού σχηματισθεί ο πρώτος παλμός και στη συνέχεια με παθητικό τρόπο μέσω του οπτικού φαινομένου Kerr στον κρύσταλλο $Ti:sapphire$. Ακολουθώντας περνώντας η δέσμη από το ζεύγος των πρισμάτων PR2 και PR1 και από τους M2 και M1 και αφού ανακλαστεί προς τα πίσω, τα διάφορα μήκη κύματος από τα οποία αποτελείται αποκτούν εκ νέου την ίδια χρονική κατανομή στο εσωτερικό του παλμού καθώς αυτή είχε μεταβληθεί εξαιτίας της διασποράς στην ταχύτητα ομάδας του παλμού. Η διασπορά στις ταχύτητες των μηκών κύματος που εμπεριέχονται στον παλμό προκαλείται από τα οπτικά στοιχεία της κοιλότητας αλλά και από το μη γραμμικό φαινόμενο της αυτοδιαμόρφωσης φάσης που λαμβάνει χώρα στο εσωτερικό του κρυστάλλου. Έτσι, καθίσταται εφικτή η δημιουργία παλμών πολύ μικρού χρονικού εύρους. Αφού ο παλμός οπισθοανακλαστεί στο κάτοπτρο M1 ακολουθεί την ίδια ακριβώς διαδρομή και μετά τον M5 περνά ξανά από τον κρύσταλλο όπου και ενισχύεται. Στην συνέχεια μέσω του M7 φτάνει στο τελευταίο κάτοπτρο της κοιλότητας M8 όπου ένα ποσοστό του ανακλάται ξανά προς την κοιλότητα ενώ το υπόλοιπο συνεχίζει προς τον ενισχυτή. Σύμφωνα με τις προδιαγραφές του συστήματος τα χαρακτηριστικά του εξερχόμενου παλμού είναι: χρονική διάρκεια ~15 fs, φασματικό εύρος >100 nm, συχνότητα λειτουργίας 80MHz και ισχύς > 350 mW.



Σχήμα 3. 5 Σχηματική αναπαράσταση του Micra και του Verdi. **M1, M8:** κάτοπτρα υψηλής ανακλαστικότητας στα 800 nm, τα **M1** και **M8** είναι τα κάτοπτρα στα οποία αρχίζει και κλείνει η κοιλότητα, **M2, M3, M4, M7:** κάτοπτρα υψηλής ανακλαστικότητας στα 800 nm, το δε κάτοπτρο **M4** έχει τη δυνατότητα να ταλαντώνεται για να ξεκινά η διαδικασία της εγκλείδωσης των τρόπων ταλάντωσης, **M5, M6:** καμπύλα κάτοπτρα υψηλής ανακλαστικότητας στα 800 nm, **slit:** σχισμή, **MAC:** βοηθητικό κάτοπτρο, **BS** διαχωριστής δέσμης, **B.D.:** συσκευή απορρόφησης της δέσμης άντλησης, **L1:** συγκεντρωτικός φακός, **PR1,PR2:** ζεύγος πρισμάτων, **Ti:S:** κρύσταλλος ζαφειριού εμπλουτισμένος με ιόντα τιτανίου, **R1,R2:** κάτοπτρα υψηλής ανακλαστικότητας στα 532 nm, **ROT:** πολωτής, **F.PD, S.PD:** γρήγορη και αργή φωτοδίοδος.

Η ενίσχυση του παλμού γίνεται με την τεχνική CPA (Chirped Pulse Amplification). Αρχικά επάγεται διαπλάτυνση του χρονικού εύρους του παλμού (Pulse Stretching) οπότε μειώνεται η ισχύς του και είναι δυνατή πλέον η ενίσχυσή του χωρίς να κινδυνεύει να καταστραφεί ο ενισχυτής από τη μεγάλη ισχύ. Ο παλμός ενισχύεται αφού διέλθει από δύο ενισχυτές, έναν ενισχυτή πολλαπλών Regenerative Amplifier (RGA) και έναν ενισχυτή μιας διέλευσης Single Pass Amplifier (SPA). Στο τελικό στάδιο επάγεται η συμπίεση της χρονικής διάρκειας του παλμού (Pulse Compression).

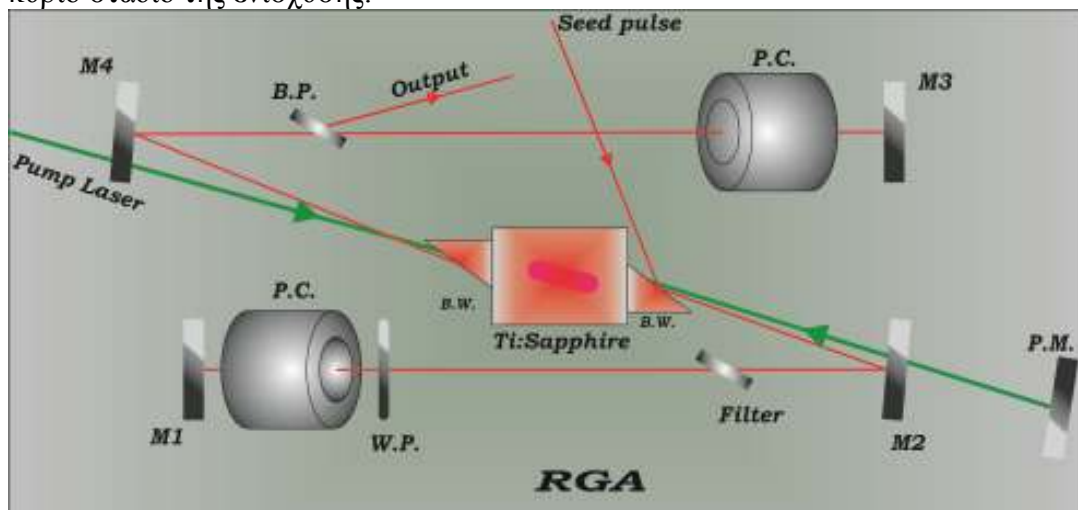
Η οπτική διάταξη στην οποία λαμβάνει χώρα η χρονική διεύρυνση του παλμού φαίνεται στο σχήμα 3.6 (Stretcher).



Σχήμα 3. 6 Σχηματική αναπαράσταση του Stretcher. *G.:* φράγμα περίθλασης, *R.R.:* ζεύγος κατόπτρων υψηλής ανακλαστικότητας στα 800 nm το οποίο χρησιμοποιείται για την μείωση του ύψους της δέσμης, *C.M.:* κυρτό κάτοπτρο, *P.M.:* επίπεδο κάτοπτρο, *M:* επίπεδο κάτοπτρο εξόδου της δέσμης από τον Stretcher.

Το φως αρχικά προσπίπτει σε φράγμα περίθλασης στο κέντρο της διάταξης, το οποίο προκαλεί διαφορά στον οπτικό δρόμο των συχνοτήτων που συγκροτούν τον παλμό. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται και στην συνέχεια προσπίπτει τρεις φορές με τη χρήση των κατόπτρων C.M. P.M. και R.R., μέχρις ότου εξέλθει από τον χώρο μέσω του M. και συνεχίσει προς τον πρώτο ενισχυτή.

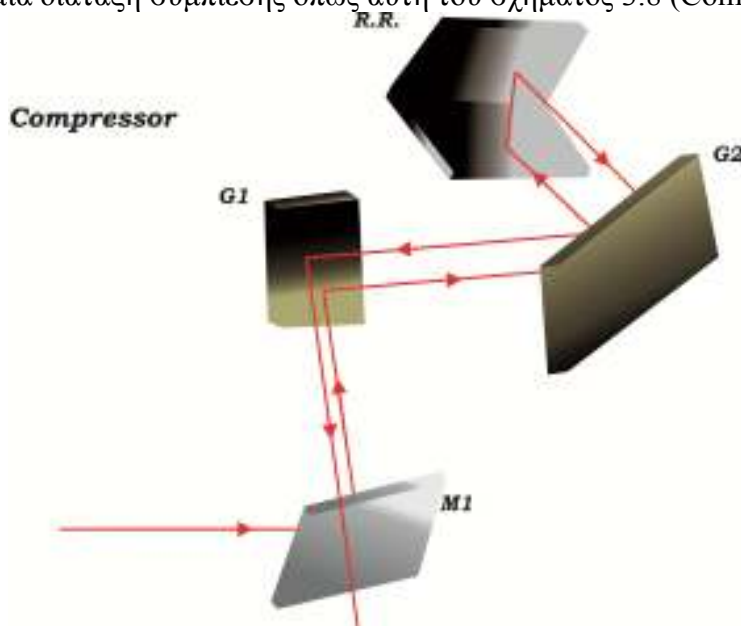
Η διάταξη του πρώτου ενισχυτή παρουσιάζεται στο σχήμα 3.7 και αποτελεί το κύριο στάδιο της ενίσχυσης.



Σχήμα 3. 7 Σχηματική αναπαράσταση της κοιλότητας του RGA. *M1, M3:* κάτοπτρα υψηλής ανακλαστικότητας στα 800 nm, τα *M1* και *M3* είναι τα κάτοπτρα στα οποία αρχίζει και κλείνει η κοιλότητα, *M4, M2:* κάτοπτρα υψηλής ανακλαστικότητας στα 800 nm και διαπερατά στα 527 nm, *B.P.:* πολωτής Brewster, *B.W.:* παράθυρα σε γωνία Brewster, *Filter:* φίλτρο, *Ti:S:* κρύσταλλος ζαφειριού εμπλουτισμένος με ιόντα τιτανίου, *P.C.:* κελιά Rockells, *P.M.:* κάτοπτρο υψηλής ανακλαστικότητας στα 527 nm.

Η γεωμετρία της διάταξης είναι αρκετά παρόμοια με αυτή του Verdi (ένθετο του σχήματος 3.5) και ουσιαστικά πρόκειται για μια ξεχωριστή οπτική κοιλότητα. Αποτελείται από τέσσερα κάτοπτρα, ένα διπλοθλαστικό πλακίδιο $\lambda/4$, δύο κελιά Rockells, ένα πολωτή σε γωνία Brewster και ένα κρύσταλλο Ti:Sapphire. Ο κρύσταλλος αντλείται οπτικά από ένα άλλο laser (Evolution), παρόμοιο με το Verdi αλλά κατά πολύ ισχυρότερό του. Οι παλμοί laser του Evolution έχουν χρονική διάρκεια $\sim 150\text{ns}$, ισχύ $\sim 60\text{ W}$ μήκος κύματος 527 nm και αντλούν τον κρύσταλλο Ti:sapphire με συχνότητα 1kHz χρησιμοποιώντας ένα ποσοστό ($\sim 40\%$) της ενέργειας τους. Η δέσμη laser που έρχεται από το Micra (seed beam) έχει εν τω μεταξύ διευρυνθεί χρονικά και κυκλοφορεί στο εσωτερικό της κοιλότητας για χρονικό διάστημα που καθορίζεται από μια παλμογεννήτρια (S.D.G.). Η παλμογεννήτρια οδηγεί το κύκλωμα υψηλής τάσης των δυο κελιών Rockells και σκανδαλίζεται από ένα σήμα που λαμβάνει από το Evolution. Ουσιαστικά καθορίζει τον χρόνο παραμονής του “seed παλμού” στην κοιλότητα του ενισχυτή. Ο “seed παλμός” ενισχύεται αφού διέλθει περίπου 7-10 φορές από το κρύσταλλο και εξέρχεται από την κοιλότητα όταν το δεύτερο κελί Rockells ενεργοποιηθεί και στρέψει το επίπεδο πόλωσής του ώστε να είναι παράλληλο στο επίπεδο πρόσπτωσης του πολωτή. Στη συνέχεια ο παλμός διέρχεται μία φορά από τον δεύτερο ενισχυτή (S.P.A.) ο οποίος αποτελείται από έναν κρύσταλλο Ti:sapphire και οχτώ κάτοπτρα εκ των οποίων τα έξι είναι επίπεδα και τα δύο σχηματίζουν ένα τηλεσκόπιο ώστε να αυξηθεί η διάμετρος της δέσμης και να είναι σταθερή. Από τον ενισχυτή SPA η δέσμη διέρχεται μία φορά αποκτώντας την επιθυμητή τελική ενίσχυση.

Προκειμένου ο ενισχυόμενος παλμός να αποκτήσει μικρότερο χρονικό εύρος οδηγείται σε μια διάταξη συμπίεσης όπως αυτή του σχήματος 3.8 (Compressor).



Σχήμα 3. 8 Σχηματική αναπαράσταση του Compressor. M1: κάτοπτρο υψηλής ανακλαστικότητας στα 800 nm , **G1,G2:** φράγματα περίθλασης, **R.R.:** ζεύγος κατόπτρων υψηλής ανακλαστικότητας στα 800 nm το οποίο χρησιμοποιείται για την ανύψωση της δέσμης.

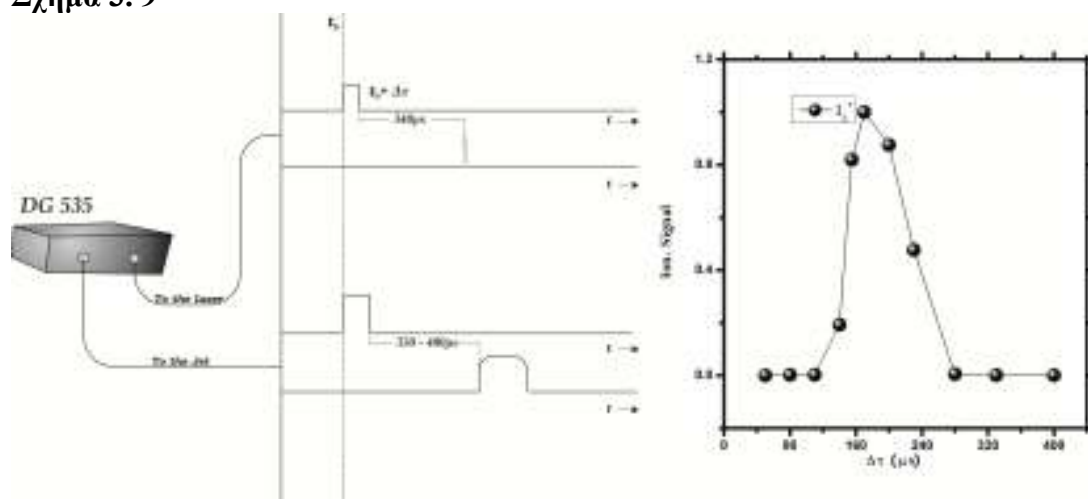
Η διάταξη αποτελείται από δύο φράγματα περίθλασης και τρία κάτοπτρα. Αρχικά ο παλμός προσπίπτει στο πρώτο φράγμα και αναλύεται. Στη συνέχεια προσπίπτει σε

ένα δεύτερο φράγμα και ύστερα σε ένα ζεύγος κάτοπτρων τα οποία είναι έτσι τοποθετημένα ώστε τα μικρότερα μήκη κύματος του παλμού να διανύουν μικρότερο οπτικό δρόμο. Μετά το ζεύγος κατόπτρων η δέσμη του laser ακολουθεί πάλι την ίδια διαδρομή και τελικά εξέρχεται από το σύστημα. Το φασματικό εύρος των παλμών στην έξοδο είναι ≥ 55 nm.

3.5 Σχηματισμός μοριακών συσσωματωμάτων

Ο σχηματισμός των μοριακών συσσωματωμάτων στην παρούσα διατριβή επιτεύχθηκε μέσω της αδιαβατικής εκτόνωσης αερίου μίγματος στο εσωτερικό του θαλάμου αλληλεπίδρασης με τη χρήση παλμικής βαλβίδας με μικρό άνοιγμα. Το αέριο μίγμα αποτελείται από το εκάστοτε υπό μελέτη μόριο και ευγενές αέριο, στις περισσότερες των περιπτώσεων ήλιο (He), ως φέρον αέριο. Χρησιμοποιήθηκε η τάση ατμών των μορίων σε θερμοκρασία δωματίου, ενώ η πίεση του φέροντος αερίου ήταν 1500-2000 torr. Η παλμική βαλβίδα που χρησιμοποιήθηκε είναι της σειράς 9 από την General Valve και το ακροφύσιο της έχει διάμετρο ~ 750 μm . Ο χρόνος στον οποίο ανοίγει η βαλβίδα και το χρονικό διάστημα για το οποίο μένει ανοιχτή, ελέγχεται από μια κεντρική μονάδα ελέγχου, IOTA ONE. Η κεντρική μονάδα ελέγχου έχει την δυνατότητα να σκανδαλίζεται εξωτερικά με την χρήση κατάλληλου ηλεκτρονικού κυκλώματος ώστε να υπάρχει επικάλυψη με την δέσμη του laser. Ο συγχρονισμός της υπερηχητικής μοριακής δέσμης και του παλμού laser επιτυγχάνεται χρησιμοποιώντας μια παλμογεννήτρια η οποία παράγει ηλεκτρικούς παλμούς καθορισμένου πλάτους και χρονικού εύρους (DDG 535 Stanford Research). Στο σχήμα 3.8 παρουσιάζεται γραφικά η διάταξη συγχρονισμού για την περίπτωση των μετρήσεων με παλμούς laser χρονικής διάρκειας 35 ps. Σε συγκεκριμένο T_0 η παλμογεννήτρια σκανδαλίζει την μονάδα ελέγχου της βαλβίδας με έναν παλμό TTL καθορισμένου χρονικού εύρους (συνήθως $180 < \Delta t < 200$ μs). Ο χρόνος που απαιτείται από την μονάδα ελέγχου για να ανοίξει τη βαλβίδα και ο χρόνος που χρειάζονται τα συσσωματώματα για να διανύσουν την απόσταση των ~ 7 cm (σημείο αλληλεπίδρασης laser με μοριακή δέσμη) είναι περίπου 350-400 μs .

Σχήμα 3. 9

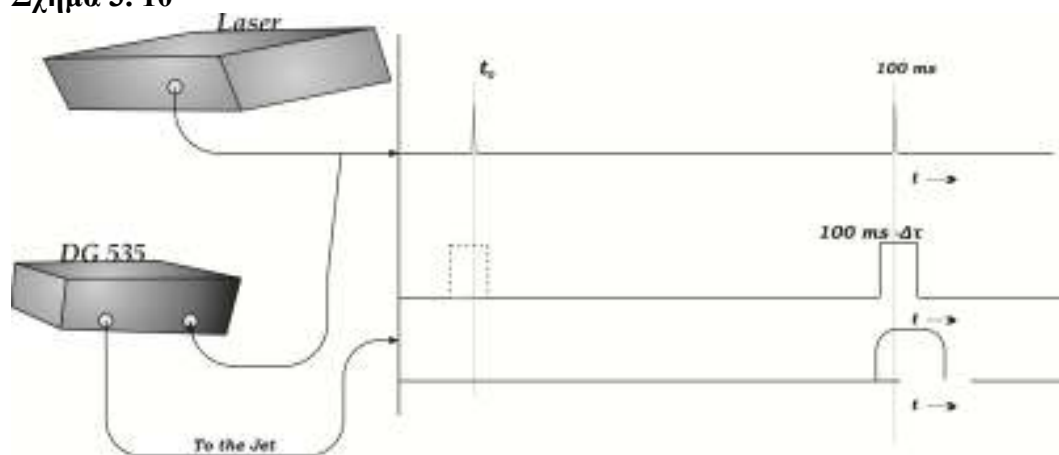


Την ίδια χρονική στιγμή, T_0 , η παλμογεννήτρια στέλνει ένα δεύτερο παλμό στην μονάδα ελέγχου του laser και ο χρόνος που απαιτείται για να φτάσει η παραγόμενη δέσμη laser στην έξοδο του συστήματος είναι ~ 340 μs . Μεταβάλλοντας κατά Δt το

χρόνο ανοίγματος του laser επιτυγχάνεται η χρονική επικάλυψη των δύο παλμών (laser και υπερηχητικής δέσμης). Στο ένθετο του σχήματος 3.9 παρουσιάζεται η κατανομή του ιοντικού σήματος του μοριακού ιωδίου I_2^+ (που όπως θα εξηγηθεί είναι προϊόν διάσπασης συσσωματωμάτων) έτσι όπως προέκυψε από την σάρωση του χρονικού διαστήματος Δt για 0-400 μs . Όπως φαίνεται από το γράφημα το υψηλότερο ιοντικό σήμα των μοριακών συσσωματωμάτων εντοπίζεται στη χρονική περιοχή μεταξύ 165-195 μs .

Στην περίπτωση των μετρήσεων με fs παλμούς η διάταξη του χρονισμού του πειράματος τροποποιήθηκε μερικώς. Αυτό έγινε αφενός επειδή το χρονικό διάστημα το οποίο απαιτείται για να εμφανιστεί ο παλμός στην έξοδο του συστήματος είναι μόλις $\sim \mu s$ από την στιγμή του εξωτερικού σκανδαλισμού και αφετέρου επειδή ο εξωτερικός σκανδαλισμός του συστήματος θα επηρέαζε την σταθερότητα του. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε παρουσιάζεται στο σχήμα 3.10. Αρχικά η παλμογεννήτρια (S.D.G.) που χρησιμοποιεί το laser για να ρυθμίσει το άνοιγμα των κελιών Rockells σκανδαλίζει την προηγούμενη παλμογεννήτρια, D.G. 535, του σχήματος 3.8 και η τελευταία σκανδαλίζει με την σειρά της κεντρική μονάδα ελέγχου της παλμικής βαλβίδας. Για να υπάρχει χρονική επικάλυψη όμως των δύο δεσμών, η D.G. 535 στέλνει τον ηλεκτρικό παλμό στην βαλβίδα σε χρόνο που αντιστοιχεί στον επόμενο παλμό του laser. Δηλαδή αν ο σκανδαλισμός της βαλβίδας γίνεται με τον παλμό $n+1$, ο σκανδαλισμός της D.G. 535 γίνεται με τον n .

Σχήμα 3. 10



Αποτελέσματα-Ανάλυση

Παρόλο που η αλληλεπίδραση των μοριακών συσσωματωμάτων με παλμική ακτινοβολία laser μελετάται περισσότερο από μια εικοσαετία, οι περισσότερες δημοσιευμένες μελέτες αφορούν στην αλληλεπίδραση μοριακών συσσωματωμάτων με παλμούς laser χρονικής διάρκειας ~ns [Sharma 2007, 2008, 2006, 2009, Tanaka 1998, Wang 2008, Nagai 2004, Niu 2005, Luo 2005, Kong 2004, Donaldson 1988, 1987, Hertel 2006, Fennel 2010, Dermota 2004].

Στα κεφάλαια 4-6 παρουσιάζεται η ανάλυση και η συζήτηση των πειραματικών μας δεδομένων. Πιο συγκεκριμένα στο κεφάλαιο 4 παρουσιάζεται η αλληλεπίδραση μοριακών συσσωματωμάτων αλκυλαλογονιδίων με ps παλμούς laser. Μελετήθηκαν τα συσσωματώματα των μορίων CH_3I , $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ στα 266, 532 και 1064 nm. Στο κεφάλαιο 5 τα ίδια συσσωματώματα μελετήθηκαν χρησιμοποιώντας fs παλμούς laser στα 400 και 800 nm. Στο κεφάλαιο 6 παρουσιάζεται ο σχηματισμός μοριακών ιόντων I_2^+ και Br_2^+ ο οποίος είναι κοινό χαρακτηριστικό της αλληλεπίδρασης των συσσωματωμάτων με ps και fs παλμούς laser.

4 Αλληλεπίδραση μοριακών συσσωματωμάτων με παλμούς laser 35 ps

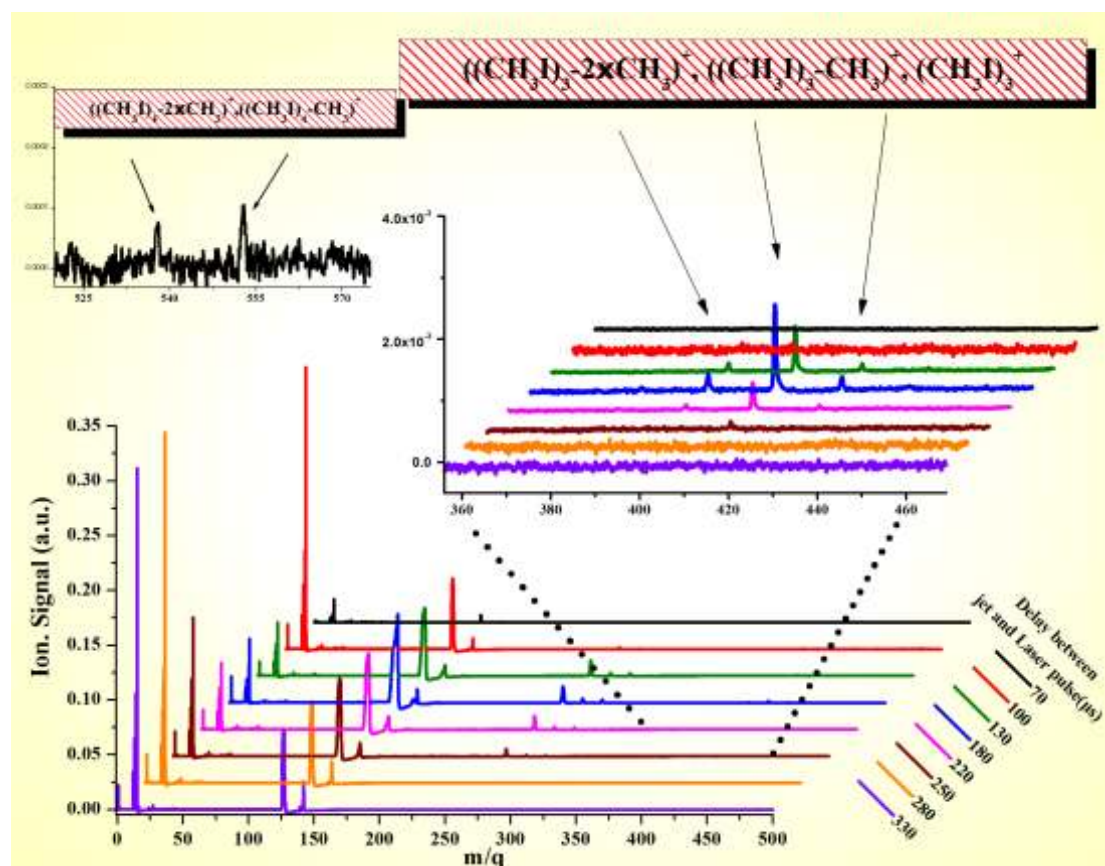
4.1 Αλληλεπίδραση μοριακών συσσωματωμάτων με παλμούς laser 35 ps στα 266 nm

4.1.1 Μεθυλοϊώδιο

Όπως αναφέρθηκε και στην προηγούμενη ενότητα αρχικά πρέπει να προσδιορισθεί η χρονική καθυστέρηση μεταξύ του παλμού του laser και του παλμού της μοριακής δέσμης όπου θα πραγματοποιούνται οι μετρήσεις. Επιλέγεται εκείνη η χρονική καθυστέρηση για την οποία καταγράφεται φάσμα μάζας με τις μεγαλύτερες μάζες ιόντων οι οποίες παραπέμπουν άμεσα μοριακά συσσωματώματα. Το μέγεθος και το πλήθος των ιοντικών συσσωματωμάτων που καταγράφονται στον συγκεκριμένο χρόνο πρέπει να είναι και στις δύο περιπτώσεις το μεγαλύτερο δυνατό. Στο γράφημα 4.1.1 παρουσιάζεται η εξάρτηση του συνολικού ιοντικού σήματος από την διαφορά στο χρόνο άφιξης στην περιοχή αλληλεπίδρασης μεταξύ του laser και της υπερηχητικής δέσμης. Είναι εμφανές η χρονική καθυστέρηση που ικανοποιεί το παραπάνω κριτήριο είναι τα 180μs. Στο ίδιο γράφημα φαίνεται και η μέγιστη τιμή για το μέγεθος ιοντικού συσσωματώματος που καταγράφηκε. Αυτή πιθανότατα δεν αντιστοιχεί στην μέγιστη τιμή ουδετέρου συσσωματώματος που υπάρχει στην μοριακή δέσμη μιας και σε αντίστοιχες συνθήκες εκτόνωσης οι Steadman et al κατέγραψαν μέχρι και $(\text{CH}_3\text{I})_5^+$. Η απουσία ιοντικών συσσωματωμάτων $(\text{CH}_3\text{I})_n^+$ μεγαλύτερων του τετραμερούς πιθανότατα είναι αποτέλεσμα της έντασης του laser

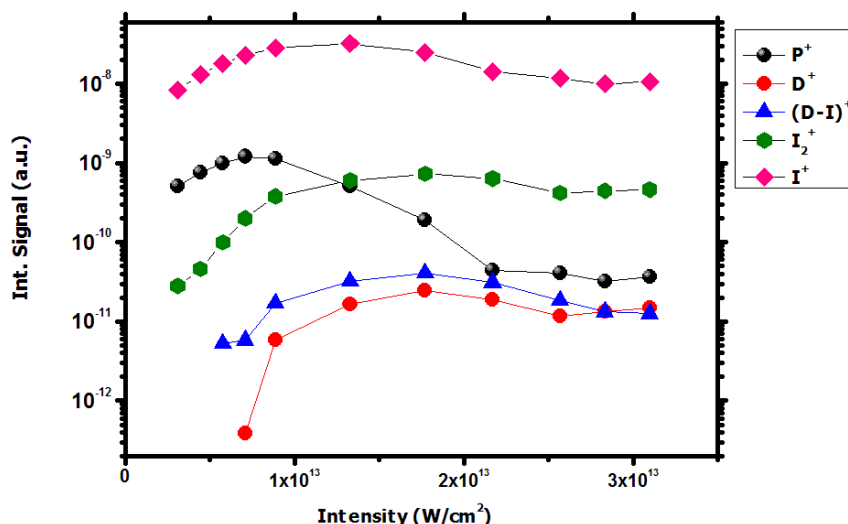
όπου στις παρούσες μετρήσεις είναι στην περιοχή 10^{12} - 3×10^{13} W/cm² (35 ps) ενώ για τους Steadman et al [Steadman 1990] είναι τουλάχιστον μια τάξη μεγέθους χαμηλότερη.

Όπως παρατηρείται στο γράφημα 4.1.1, στο φάσμα μάζας των (CH₃I)_n στα 266 nm καταγράφονται ιόντα τα οποία αντιστοιχούν σε μάζες όπως m/q = 254 μοριακό ιόν του ιωδίου, I₂⁺, m/q = 426 και 568 τριμερές ((CH₃I)₃)⁺ και τετραμερές ιόν ((CH₃I)₄)⁺ αντίστοιχα, καθώς και άλλα ιοντικά θραύσματα με m/z μεγαλύτερη του μονομερούς που προφανώς αντιστοιχούν σε συσσωματώματα. Στο γράφημα 4.1.2 παρουσιάζεται η εξάρτηση του ιοντικού σήματος μερικών ατομικών και μοριακών θραυσμάτων από την ένταση του laser που προέκυψαν από την ακτινοβολία των συσσωματωμάτων μεθυλοϊωδίου με 35 ps παλμούς laser στα 266 nm. Αρχικά φαίνεται ότι όσο αυξάνεται η ένταση του laser το ιοντικό σήμα αυξάνει και πέραν μιας έντασης, η οποία είναι διαφορετική για κάθε ιόν, φτάνει σε κορεσμό.



Γράφημα 4.1. 1 Φάσματα μάζας συσσωματωμάτων μεθυλοϊωδίου παραγόμενα από παλμούς laser 35 ps στα 266 nm έντασης 3.3×10^{12} W/cm² για διάφορα χρονικά διαστήματα άφιξης στον χώρο αλληλεπίδρασης μεταξύ του laser και του παλμού της μοριακής δέσμης.

Πιο συγκεκριμένα από το γράφημα 4.1.2 προκύπτει ότι το σήμα του I₂⁺ αρχίζει να μειώνεται σε μεγαλύτερη ένταση από αυτή του I⁺, ενώ D⁺ (όπου D⁺ το διμερές ιόν ((CH₃I)₂)⁺) και I₂⁺ έχουν σχεδόν ταυτόσημη εξάρτηση από την ένταση του laser για εντάσεις μεγαλύτερες από 6.2×10^{12} W/cm². Επιπλέον, η μείωση στο σήμα του μονομερούς ιόντος, (πατρικό ιόν, P⁺), αρχίζει από χαμηλότερη ένταση συγκριτικά με αυτές όλων των άλλων ιόντων, άρα ο σχηματισμός του από τον διασπαστικό ιονισμό του D⁺ δεν φαίνεται πιθανός.



Γράφημα 4.1. 2 Εξάρτηση του ιοντικού σήματος των θραυσμάτων P^+ , I^+ , I_2^+ , $(D-I)^+$ και D^+ ($D^+ = (CH_3I)_2^+$) από την ένταση του laser.

Η κλίση του σήματος του P^+ για εντάσεις ως και $7 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ είναι ≈ 1 , υποδηλώνοντας πως σχηματίζεται από διαδικασία μονοφωτονικής απορρόφησης. Ένας πιθανός τρόπος σχηματισμού του P^+ παρουσιάζεται στην [1]

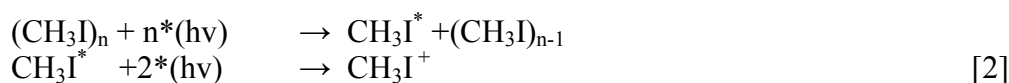


όπου το ουδέτερο συσσωμάτωμα αρχικά ιονίζεται απορροφώντας n αριθμό φωτονίων και στην συνέχεια διασπάται απορροφώντας ένα ακόμη φωτόνιο. Στα 266 nm (η ενέργεια του κάθε φωτονίου είναι ίση με 4.66 eV) ο ιονισμός των μοριακών συσσωματωμάτων είναι δυνατό να επιτευχθεί με την απορρόφηση δύο φωτονίων όπως προκύπτει από τον πίνακα 4.1 όπου παραθέτονται οι αντίστοιχες ενέργειες ιονισμού. Περαιτέρω απορρόφηση ενός φωτονίου μπορεί να οδηγήσει στη διάσπαση του συσσωματώματος με την απελευθέρωση ενός πατρικού ιόντος. Ωστόσο στο δεύτερο βήμα της [1] η επιπλέον απορρόφηση φωτονίου μπορεί να αποφευχθεί στην περίπτωση που η περίσσεια ενέργεια από την απορρόφηση των n φωτονίων είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια συνοχής του συσσωματώματος.

Πίνακας 4.2 Δυναμικά ιονισμού των τεσσάρων πρώτων συσσωματωμάτων του μεθλοϊωδίου [Chen 2001].

Σύστημα	Δυναμικό Ιονισμού (eV)
CH_3I	9.53
$(CH_3I)_2$	9.19
$(CH_3I)_3$	9.07
$(CH_3I)_4$	9.38

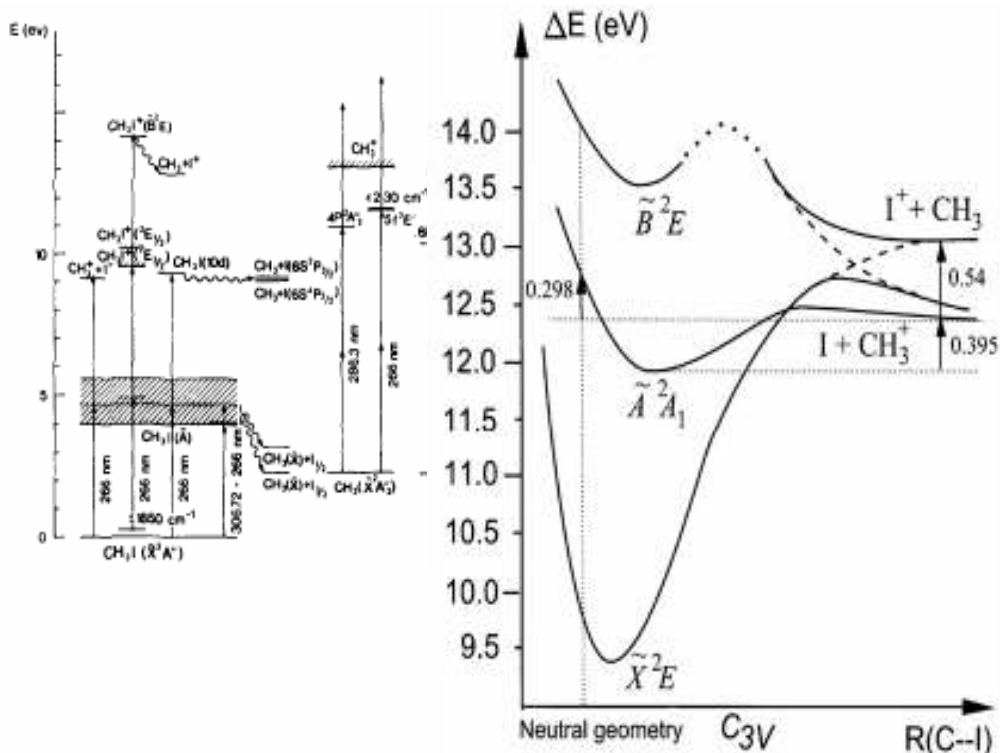
Μια άλλη πιθανή διαδικασία σχηματισμού του P^+ , στην ίδια περιοχή εντάσεων, δίνεται παρακάτω



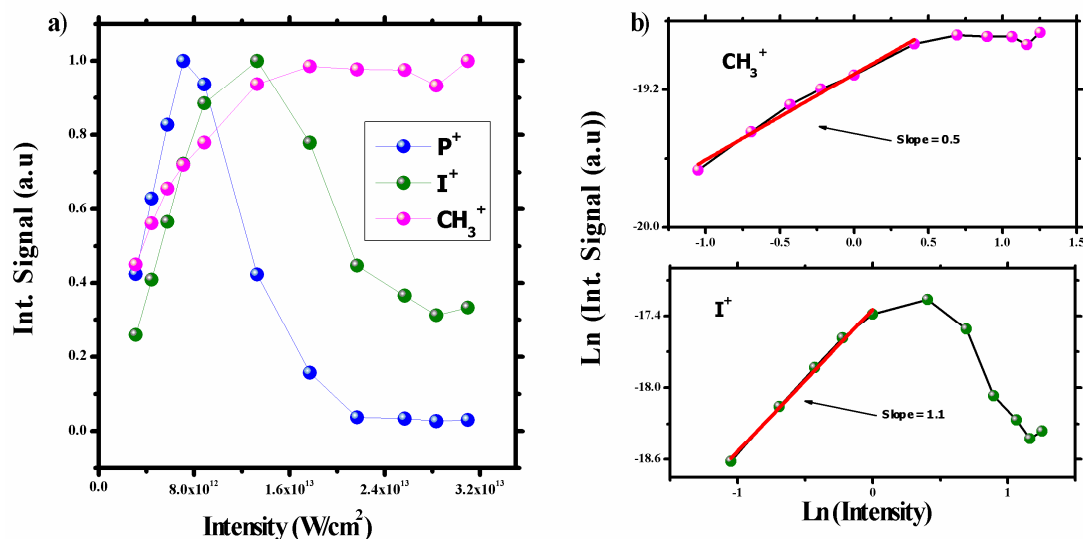
Η [2] περιγράφει πολυφωτονική διέγερση του συσσωματώματος η οποία οδηγεί σε διάσπαση με το μονομερές “ελαφρά” διεγερμένο (1850 cm^{-1} σύμφωνα με το σχήμα

4.1) στη βασική ηλεκτρονιακή κατάσταση. Στην συνέχεια μέσα στον ίδιο παλμό laser το σύστημα, απορροφά συντονιστικά, μέσω της *A*-ζώνης του ουδέτερου μονομερούς, ένα συν ένα φωτόνια και μεταβαίνει σε μια δέσμια ιοντική κατάσταση [Jiang 1986]. Οι καταστάσεις για τις οποίες γίνεται λόγος φαίνονται στο σχήμα 4.1. Παρόλα αυτά η συγκεκριμένη διαδικασία δε θεωρείται ιδιαίτερα πιθανή καθώς η *A*-ζώνη καταστάσεων είναι διασπαστική κάτω από το πρώτο δυναμικό ιονισμού και επιπλέον έχει παρατηρηθεί ότι στην περίπτωση των ps παλμών και ειδικά στα 266 nm έχει μικρή συμμετοχή στις διαδικασίες ιονισμού [Szaflarski 1988].

Στο γράφημα 4.1.3^{a)} απεικονίζεται αναλυτικότερα η εξάρτηση του P^+ , του I^+ και του CH_3^+ από την ένταση του laser. Η κλίση του ιοντικού σήματος των δύο τελευταίων ιόντων φαίνεται στο ίδιο γράφημα 4.1.3^{b)} και είναι ίση με 0.5 και 1.1 αντίστοιχα. Τα δυναμικά ιονισμού των I^+ και CH_3^+ είναι 10.45 και 9.8 eV αντίστοιχα οπότε θεωρείται ότι προέκυψαν την διάσπαση ενός ήδη ιονισμένου γεννήτορα. Οι τιμές της κλίσης σε συνδυασμό με τις ενεργειακές καταστάσεις του σχήματος 4.1 δείχνουν ότι στην περιοχή εντάσεων $< 1.8 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ ο σχηματισμός των I^+ και CH_3^+ επιτυγχάνεται από την μετάβαση του πατρικού ιόντος στη \tilde{B} -ζώνη διεγερμένων καταστάσεων πάνω από το πρώτο δυναμικό ιονισμού και από κει μέσω γρήγορης εσωτερικής αποδιέγερσης αυτό καταλήγει στην \tilde{A} -ζώνη. Η \tilde{A} -ζώνη είναι διασπαστική, πάνω από την E.I., και τα προϊόντα της διάσπασης είναι I^+ και CH_3^+ . Επιπλέον, από το ίδιο γράφημα για εντάσεις μεγαλύτερες από $1.8 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ φαίνεται ότι η μείωση του σήματος του P^+ δεν οφείλεται αποκλειστικά στην διάσπασή του, αλλά πιθανώς και σε μια διαδικασία κατά την οποία αποτρέπεται ο σχηματισμός του ιόντος του πατρικού μορίου.

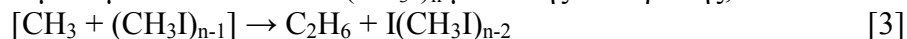


Σχήμα 4.1 Ενεργειακό διάγραμμα μερικών καταστάσεων του μεθυλοϊωδίου και των δύο κυριότερων θραυσμάτων του, της ρίζα του μεθυλίου και του ατομικού ιωδίου. [Jiang 1986, Loch 2010].



Γράφημα 4.1. 3 α) Εξάρτηση του κανονικοποιημένου ιοντικού σήματος των θραυσμάτων P^+ , I^+ και του CH_3^+ από την ένταση του laser. β) Εξάρτηση του ιοντικού σήματος των θραυσμάτων I^+ και CH_3^+ από την ένταση του laser. Οι άξονες είναι σε λογαριθμική κλίμακα.

Αυτό προκύπτει από το γεγονός ότι στην ίδια περιοχή εντάσεων το ιοντικό σήμα του μεθυλίου διατηρείται σταθερό ενώ το σήμα του πατρικού μορίου μειώνεται μία τάξη μεγέθους.¹⁷ Σύμφωνα με τους Syage και Steadman [Syage 1990] ο μη σχηματισμός του πατρικού ιόντος είναι πιθανό να σχετίζεται με κάποια κανάλια δημιουργίας ουδετέρων συσσωματωμάτων μέσω χημικών διαδικασιών εντός του συσσωματώματος. Οι συγγραφείς ισχυρίζονται πως είναι πιθανή η δημιουργία ουδετέρων συσσωματωμάτων του τύπου $I(CH_3I)_n$ μέσω της αντίδρασης,



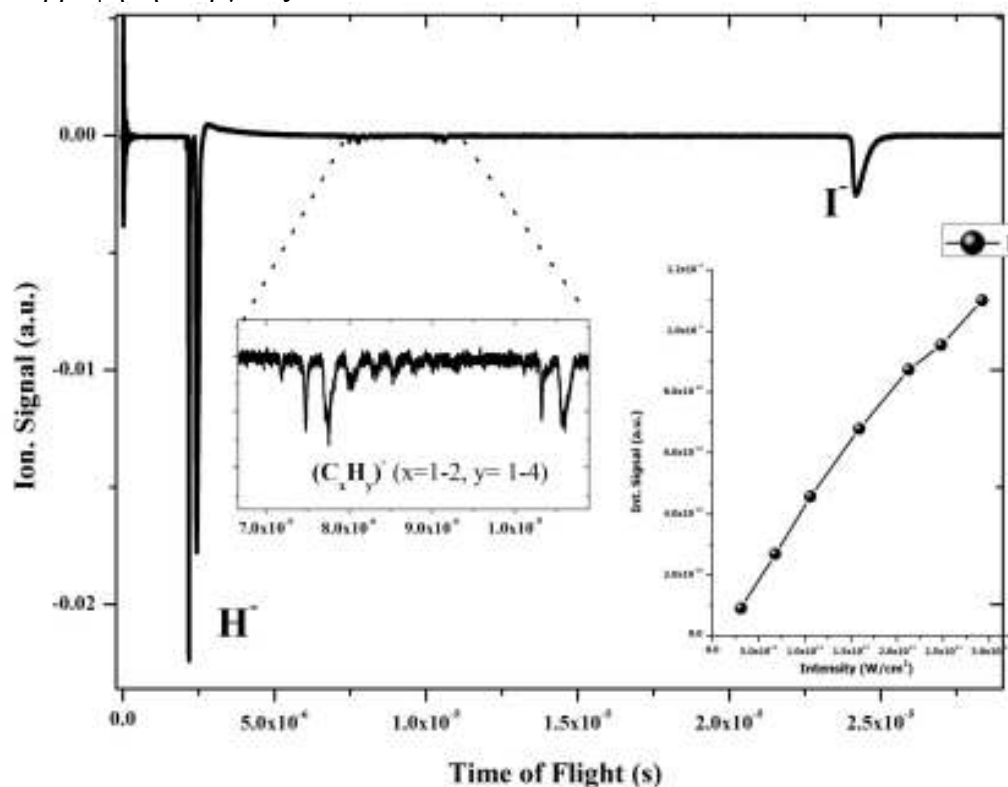
η οποία πραγματοποιείται στο περιβάλλον του συσσωματώματος και το μεθύλιο παίρνει την κινητική του ενέργεια από την διάσπαση το δεσμού C-I στην \tilde{A} -ζώνη του ουδετέρου. Στην προκειμένη περίπτωση η ακτινοβολία με φωτόνια ενέργειας 4.66 eV έχει σαν αποτέλεσμα η κινητική ενέργεια του μεθυλίου να είναι είτε 1.91 eV είτε 1.14 eV [Syage 1990] ανάλογα με την κατάσταση στην οποία βρίσκεται το άτομο του ιωδίου ($I(^2P_{3/2})$ ή $I(^2P_{1/2})$) μετά τη διάσπαση. Στις παρούσες συνθήκες η συμμετοχή της ανωτέρω διαδικασίας δεν θεωρείται πιθανή, αφενός επειδή ο σχηματισμός του $I(CH_3I)_{n-2}$ πιθανότατα θα πραγματοποιηθεί κατά τη διάρκεια του παλμού και αφετέρου επειδή όπως αναφέραμε και προηγουμένως η συμμετοχή της A -ζώνης είναι μικρή στους ps παλμούς. Εάν ο σχηματισμός του $I(CH_3I)_{n-2}$ λαμβάνει χώρα παρουσία του laser συνεπάγεται ότι η απορρόφηση ενέργειας από αυτό είναι ιδιαίτερα πιθανή και ως εκ τούτου η διάσπαση του σε P^+ ή/και I^+ δε μπορεί να αποκλειστεί.

Μια άλλη διαδικασία στην οποία μπορεί να οφείλεται η μείωση του σήματος του πατρικού ιόντος είναι ο σχηματισμός αρνητικά φορτισμένων ιόντων. Η δημιουργία των τελευταίων από την αλληλεπίδραση του laser με τα συσσωματώματα διαπιστώθηκε καταγράφοντας το φάσμα μάζας υπό τις ίδιες πειραματικές συνθήκες που έχουμε περιγράψει ως τώρα, αλλάζοντας μόνο την πολικότητα στα οπτικά ιόντων του φασματογράφου. Ένα τυπικό φάσμα μάζας δίνεται στο γράφημα 4.1.4. Το φάσμα

¹⁷ Όπως φαίνεται στο σχήμα 4.1 η ενεργειακή κατάσταση που αντιστοιχεί στον σχηματισμό του CH_3^+ είναι χαμηλότερη από αυτή του I^+ . Έτσι, αναμένεται ο ρυθμός διάσπασης του CH_3I^+ σε I^+ να αυξάνεται με την αύξηση της έντασης του laser κάτι το οποίο όμως δεν παρατηρείται.

αποτελείται από ιόντα τα οποία αντιστοιχούν σε ανιόντα H^- , $(C_xH_y)^-$ ($x = 1-2$, $y = 1-3$) και I^- . Η παρουσία τους μπορεί να δικαιολογήσει την πτώση του σήματος των κατιόντων μιας και η εξάρτησή τους από την ένταση του laser είναι τελείως διαφορετική. Από το ένθετο του γραφήματος 4.1.4 διαπιστώνεται πως η αύξηση της έντασης ευνοεί τον σχηματισμό τους σε όλο το εύρος των εντάσεων που έγιναν οι μετρήσεις.

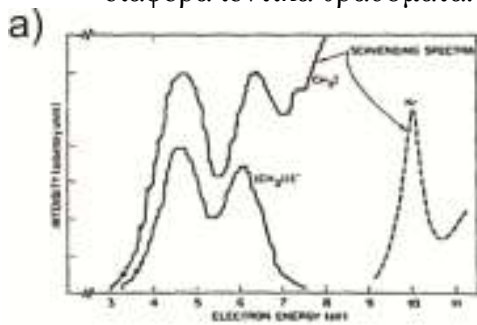
Η καταγραφή των αρνητικών ιόντων περιγράφεται και από τις μετρήσεις που έχουν πραγματοποιηθεί από άλλες ερευνητικές ομάδες. Συγκεκριμένα οι Klots et al [Klots 1980] έκαναν μετρήσεις σε $(CH_3I)_n$ με χρήση δέσμης ηλεκτρονίων ενέργειας 0-11 eV και παρατήρησαν το σχηματισμό αρνητικά φορτισμένων συσσωματωμάτων. Όπως φαίνεται στο σχήμα 4.2^{a)} η κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων για την οποία μεγιστοποιείται η απόδοση για τον σχηματισμό του $I(CH_3I)^-$ είναι ~ 4.5 και ~ 6 eV. Στην προκείμενη περίπτωση οι συγγραφείς ερμηνεύουν τα αποτελέσματα τους μέσω ενός μηχανισμού (self-scavenging) όπου τα δευτερογενή ηλεκτρόνια e σκεδάζονται από το $(CH_3I)_{n-1}$ με αποτέλεσμα τη δημιουργία του $I(CH_3I)_{n-2}^-$. Η σταθερότητα βεβαία των συγκεκριμένων συσσωματωμάτων δεν έχει εξακριβωθεί. Παρόλο που στην παρούσα εργασία τέτοια συσσωματώματα δεν παρατηρούνται δεν μπορεί να αποκλειστεί το ενδεχόμενο να σχηματίζονται και εν συνεχεία να διασπώνται από τη απορρόφηση ενέργειας από το laser.



Γράφημα 4.1. 4 Φάσμα μάζας αρνητικά φορτισμένων ιόντων $(CH_3)_n$ παραγόμενο από παλμούς laser 35 ps και έντασης $1.6 \times 10^{13} W/cm^2$. Στο ένθετο παρουσιάζεται η εξάρτηση του ιοντικού σήματος του I^- από την ένταση του laser.

Επίσης οι Nagesha και Krishnakumar [Krishnakumar 1995] σε πείραμα αλληλεπίδρασης ηλεκτρονίων, με μεγαλύτερο εύρος κινητικών ενεργειών, με μονομερή μεθυλοϊωδίου, κατέγραψαν το φάσμα μάζας όπου επιβεβαιώθηκε η παρουσία αρνητικών ιόντων I^- , CH^- και H^- . Η απουσία του πατρικού μορίου από το καταγραφόμενο φάσμα μάζας αποδόθηκε στο γεγονός πως αυτό δεν είναι ευσταθές ως ανιόν και σπάει στο δεσμό C-I δίνοντας I^- και CH_3 . Στο παρακάτω σχήμα 4.2^{b)}

φαίνεται η κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων για την οποία εμφανίζονται τα διάφορα ιοντικά θραύσματα.



b)

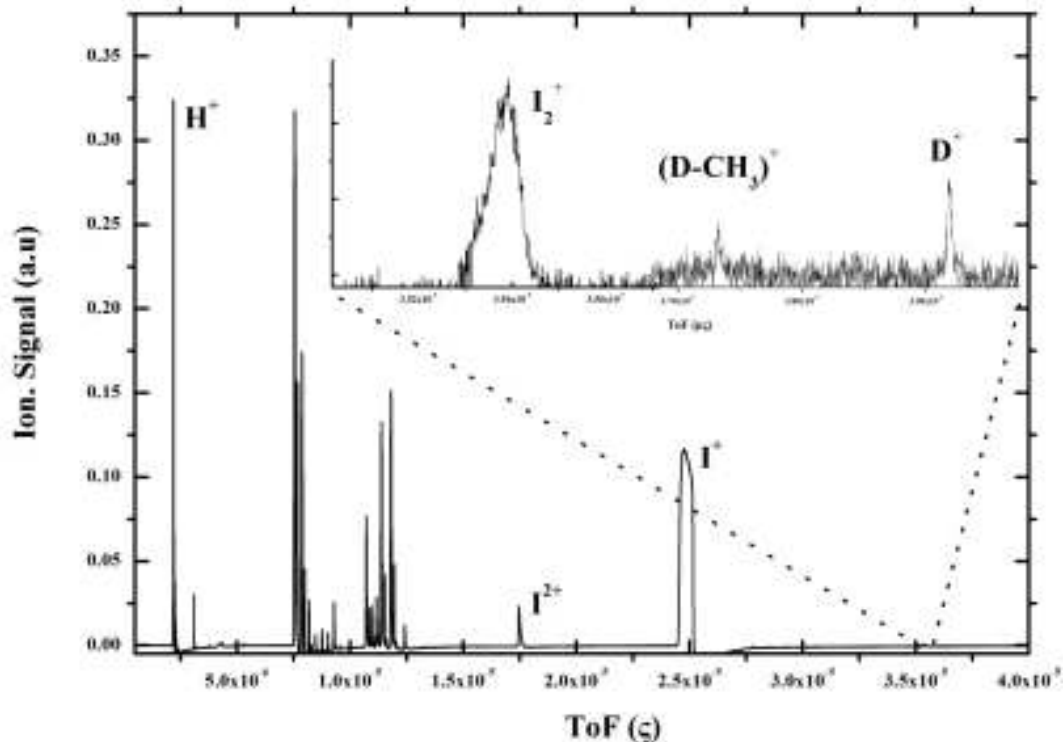
Ion	Electron energy (eV)	Cross-section (10^{-20} cm^2)
I^+	0.17	58000
	8.8	0.93
	35.0	32.0
CH^+	3.6	1.1
	8.4	2.6
	35.0	31.0
H^+	3.5	7.8
	5.8	5.0
	8.3	7.0
	8.3	16.0
	35.0	16.0

Σχήμα 4.2 Ενεργές διατομές της ηλεκτρονιακής διασπαστικής σύλληψης των μονομερών μορίων του μεθυλοϊωδίου για τα διάφορα κανάλια διάσπασης [Nagesha 1995].

Από τα παραπάνω γίνεται κατανοητό ότι παρόλο που είναι η πρώτη φορά που καταγράφεται φάσμα ανιόντων με τον παρόντα τρόπο, ωστόσο θα πρέπει να θεωρηθεί ως κάτι αναμενόμενο μιας και η κινητική ενέργεια που μπορούν να έχουν τα εκπεμπόμενα ηλεκτρόνια, ώστε να είναι πιθανή η ηλεκτρονιακή σύλληψη, βρίσκεται κοντά στην περιοχή που εμφανίζονται τα διάφορα ιοντικά θραύσματα.

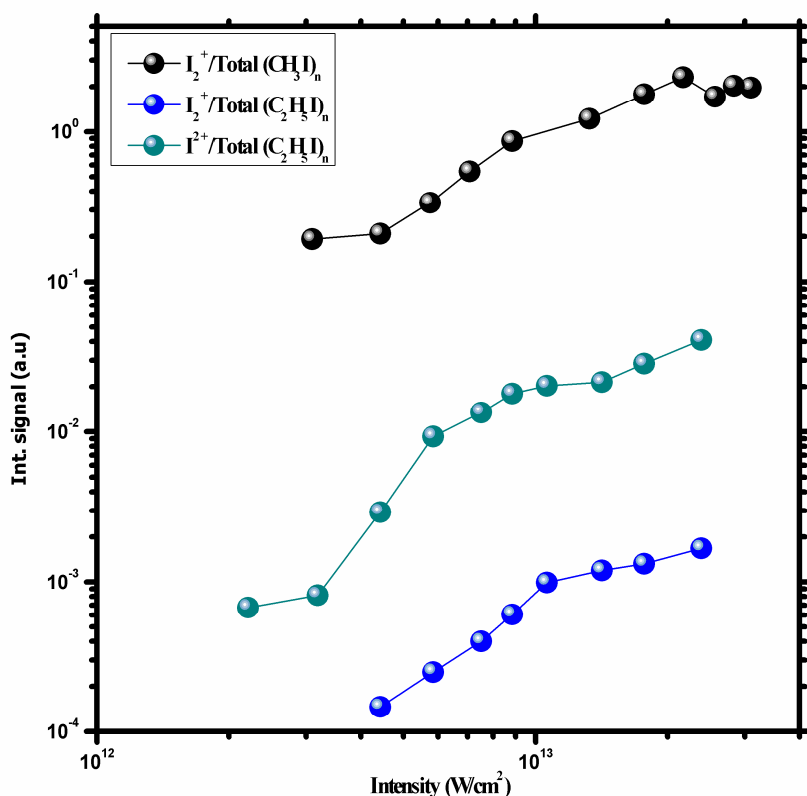
4.1.2 Ιωδοαιθάνιο

Στο γράφημα 4.1.5 παρουσιάζεται ένα τυπικό φάσμα μάζας χρόνου πτήσης ($\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$)_n επαγόμενο από παλμούς laser γραμμικής πόλωσης, χρονικής διάρκειας 35 ps στα 266 nm και έντασης $1.2 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$.



Γράφημα 4.1.5 Φάσμα μάζας χρόνου πτήσης των συσσωματωμάτων του ιωδοαιθανίου επαγόμενο από παλμούς laser 35ps στα 266 nm έντασης $1.2 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$.

Όπως φαίνεται από το γράφημα αυτό ιόντα που σχετίζονται άμεσα με μοριακά συσσωματώματα πέραν του μοριακού ιωδίου είναι το διμερές ιόν, D^+ και το από-μεθυλιωμένο διμερές ιόν, $(D-CH_3)^+$. Το ιοντικό σήμα των ιόντων αυτών είναι ποσοτικά πολύ χαμηλότερο σε σχέση με αυτό που καταγράφηκε στην περίπτωση των $(CH_3I)_n$. Ένα ακόμη χαρακτηριστικό που διαφοροποιεί την αλληλεπίδραση των συσσωματωμάτων μεθυλοϊωδίου και ιωδοαιθανίου στα 266 nm είναι η καταγραφή των διπλά φορτισμένων ατομικών ιόντων ιωδίου και άνθρακα για τα $(C_2H_5I)_n$. Στην περίπτωση του μεθυλοϊωδίου η καταγραφή τους δεν κατέστη δυνατή. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στην ενέργεια εμφάνισης (A.E.) του I^+ κατά την πολυφωτονική διέγερση των συσσωματωμάτων. Η A.E. του I^+ για το μόριο του ιωδοαιθανίου είναι 14.8 eV, ενώ για το μεθυλοϊώδιο είναι 12.9 eV. Επομένως η πολλαπλότητα των ιοντικών καταστάσεων στις οποίες μεταβαίνει το συσσωμάτωμα κατά την αλληλεπίδρασή του με το laser είναι πιθανό να έχει τιμή υψηλότερη της μονάδας και έτσι ευνοείται ο σχηματισμός του I^{2+} . Για τον ίδιο λόγο θεωρείται αναμενόμενη και η χαμηλότερη απόδοση ιόντων που σχετίζονται άμεσα με μοριακά συσσωματώματα μιας και για υψηλές πολλαπλότητες φορτίου οι ισχυρές απωστικές δυνάμεις που αναπτύσσονται στο εσωτερικό του συσσωματώματος προκαλούν τη διάσπασή του σε μικρότερα θραύσματα. Αυτό επιβεβαιώνεται και από το γράφημα 4.1.6 όπου παραθέτεται ο λόγος του σήματος του I_2^+ που προκύπτει από $(CH_3I)_n$ και $(C_2H_5I)_n$, και του I^{2+} από $(C_2H_5I)_n$ προς το συνολικό καταγραφόμενο σήμα σαν συνάρτηση της έντασης του laser.

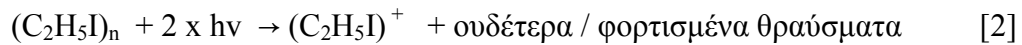
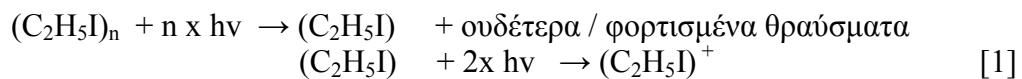


Γράφημα 4.1. 6 Εξάρτηση από την ένταση του laser του λόγου (I_2^+ / Total) από $(CH_3I)_n$ και $(C_2H_5I)_n$ και του (I^{2+} / Total) από $(C_2H_5I)_n$.

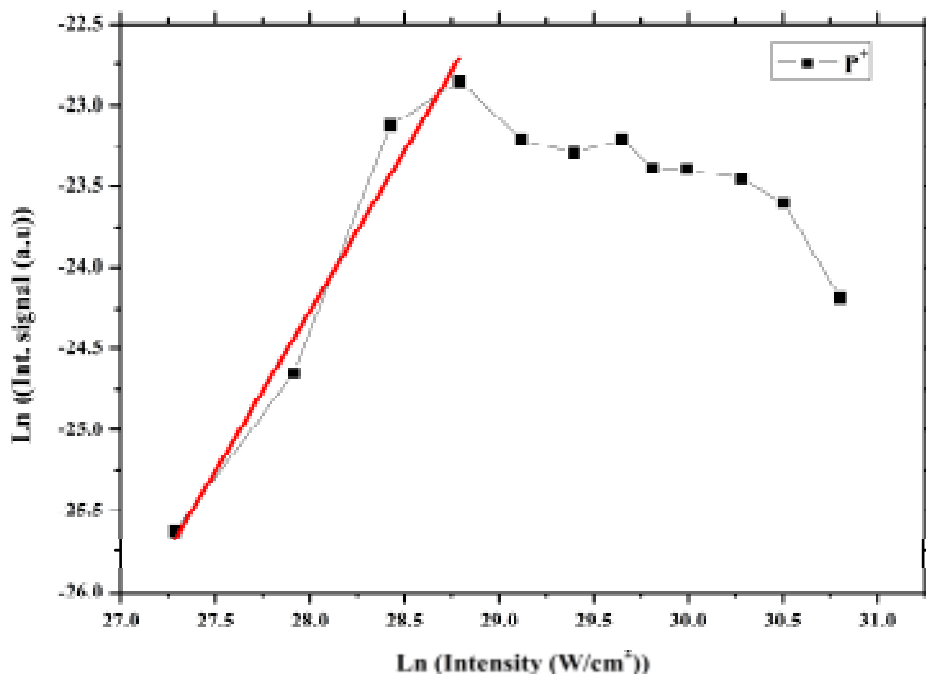
Από το γράφημα 4.1.6 είναι εμφανές ότι ο σχηματισμός του μοριακού αλογόνου από τα $(C_2H_5I)_n$ έχει μικρότερη απόδοση σε σχέση με τα διπλά φορτισμένα ιόντα ιωδίου. Επιπλέον μια ακόμη αιτία για τη χαμηλότερη απόδοση ιόντων που παραπέμπουν

άμεσα σε μοριακά συσσωματώματα μπορεί να είναι και η σταθερότητα των παραγόμενων ουδέτερων συσσωματωμάτων τα οποία αναμένεται να είναι ασταθέστερα για το μονομερές του ιωδοαιθανίου σε σχέση με αυτό του μεθυλοιωδίου.

Η εξάρτηση του ιοντικού σήματος του μονομερούς μορίου, P^+ , από την ένταση του laser παρουσιάζεται στο Log-Log γράφημα 4.1.7 και διαπιστώνεται ότι για εντάσεις χαμηλότερες από $3.5 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ η εξάρτηση είναι τετραγωνική, υποδηλώνοντας πως ο σχηματισμός του P^+ προκύπτει από διαδικασία απορρόφησης δύο φωτονίων, (συνολική ενέργεια στα 266 nm, 9.33 eV). Αυτή η εξάρτηση συνάδει με τη χαμηλή ενέργεια ιονισμού του ουδέτερου μορίου το οποίο είναι ίσο με 9.3 eV (είναι η χαμηλότερη Ε.Ι. από όλα τα μόρια που μελετήθηκαν), ή/και στον σχηματισμό του P^+ από ήδη ιονισμένα συσσωματώματα όπως περιγράφεται παρακάτω:



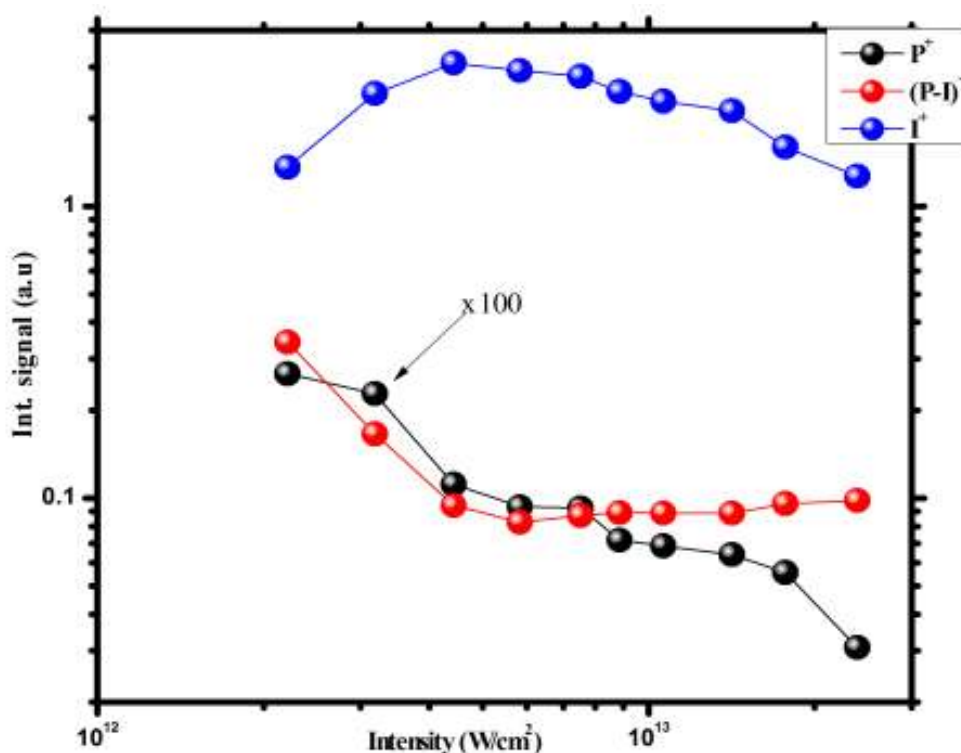
Το ιοντικό σήμα που αντιστοιχεί άμεσα σε μοριακά συσσωματώματα είναι πολύ χαμηλό και περιορίζεται, όπως αναφέρθηκε, κυρίως στο μοριακό αλογόνο. Σε αναλογία με την περίπτωση του μεθυλοϊωδίου όπου υπάρχουν συσσωματώματα με ενέργεια ιονισμού χαμηλότερη από αυτή του μονομερούς αναμένεται ότι το ίδιο θα ισχύει και για στο ιωδοαιθάνιο. Οπότε θεωρείται ότι η απορρόφηση δύο φωτονίων θα οδηγήσει τα $(C_2H_5I)_n$ στην ιοντική κατάσταση με περίσσεια ενέργειας προκαλώντας την διάσπασή τους πιθανόν και προς P^+ . Βέβαια αυτό δεν υποδεικνύει την [2] ως αριστοί μηχανισμό παραγωγής του P^+ αφού ως προϊόν της διάσπασης του $(C_2H_5I)_n^+$ θα μπορούσε να είναι και το ουδέτερο μονομερές. Ως εκ τούτου καμία εκ των διαδικασιών [1] και [2] δεν μπορεί να αποκλειστεί.



Γράφημα 4.1. 7 Εξάρτηση του σήματος του P^+ από την ένταση του laser.

Για εντάσεις μεγαλύτερες από $4 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ το ιοντικό σήμα του P^+ μειώνεται υποδηλώνοντας είτε την διάσπασή του, είτε την απευθείας διάσπαση του συσσωματώματος προς άλλα θραύσματα. Αυτό φαίνεται και στο γράφημα 4.1.8 όπου παρουσιάζεται η εξάρτηση από την ένταση του laser του λόγου του σήματος του P^+ , του I^+ , και του $C_2H_5^+$ ως προς το συνολικό ιοντικό σήμα.

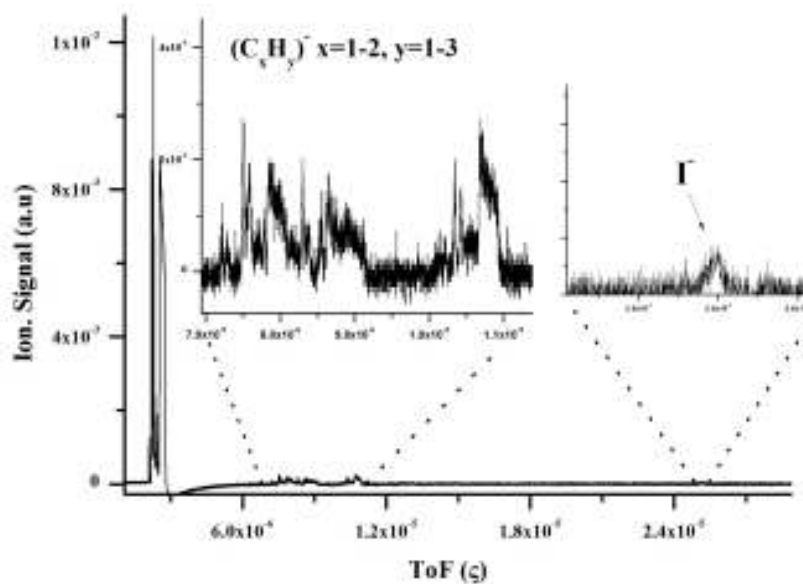
Από τα δεδομένα του γραφήματος προκύπτει πως η διάσπαση του πατρικού ιόντος σε I^+ ή/και $C_2H_5^+$ λαμβάνει χώρα για εντάσεις έως και $4 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$.



Γράφημα 4.1. 8 Εξάρτηση από την ένταση του laser του λόγου $(P^+)/Total$, $(I^+)/Total$ και $(C_2H_5^+)/Total$.

Η περαιτέρω αύξηση της έντασης οδηγεί στη μείωση του σήματος του απλά φορτισμένου ιωδίου και στη σταθεροποίηση του σήματος της ρίζας του αιθυλίου. Αρχικά θα μπορούσε να θεωρηθεί ότι το I^+ μειώνεται επειδή συμμετέχει στο σχηματισμό του διπλά φορτισμένου ατομικού ιωδίου, I^{2+} , για εντάσεις laser μεγαλύτερες από $4 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$. Όμως σε αυτή την περίπτωση, θα περίμενε κανείς πως αντίστοιχη μείωση θα είχε και το σήμα του $C_2H_5^+$, το οποίο όπως βλέπουμε σταθεροποιείται. Επίσης η συνολική μείωση του σήματος του πατρικού μορίου είναι σχεδόν μια τάξη μεγέθους ενώ για τα άλλα δύο ιόντα η μεταβολή είναι περίπου τρεις φορές μικρότερη. Ως εκ τούτου συμπεραίνουμε πως στη μείωση του ιοντικού σήματος, του P^+ , εμπλέκεται και ένας επιπλέον μηχανισμός. Αυτός πιθανότατα σχετίζεται και εδώ με την καταγραφή αρνητικά φορτισμένων ιόντων η οποία διαπιστώθηκε με τον ίδιο τρόπο όπως και στην περίπτωση των $(CH_3I)_n$.

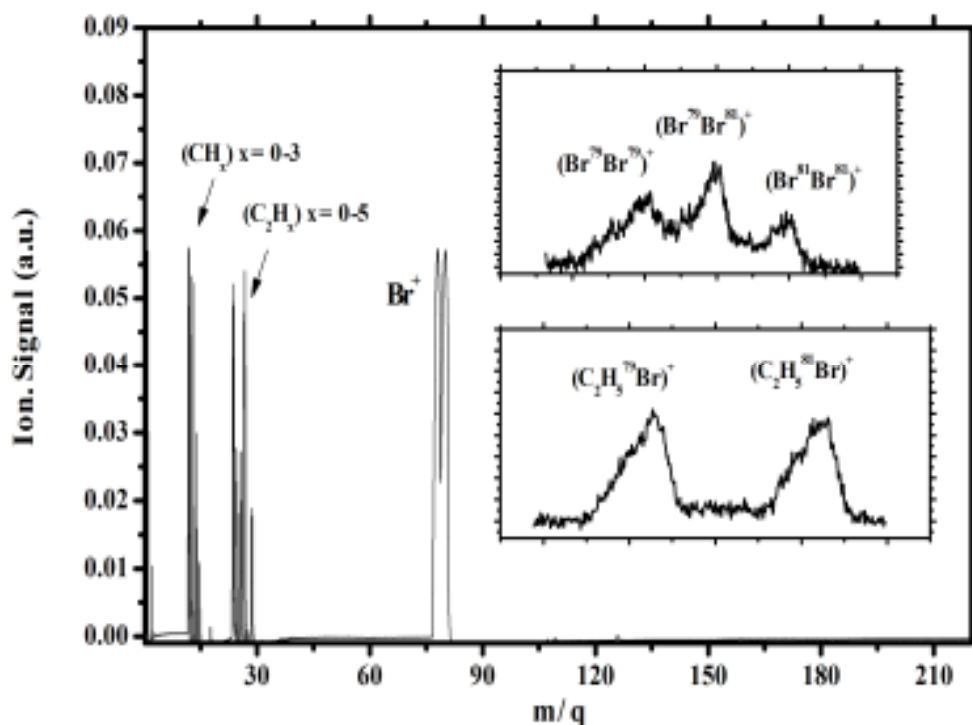
Στο γράφημα 4.1.9 παρουσιάζεται ένα τυπικό φάσμα μάζας του ανιοντικού σήματος που καταγράφηκε κατά την ακτινοβολήση συσσωματωμάτων ιωδοαιθανίου με παλμούς laser 35 ps στα 266 nm. Η ένταση κατωφλίου στην οποία καταγράφηκε το ανιόν του ιωδίου είναι $\sim 6.6 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ και ο σχηματισμός θεωρείται ότι επιτυγχάνεται από την ηλεκτρονιακή διασπαστική σύλληψη εντός του περιβάλλοντος του συσσωματώματος.



Γράφημα 4.1. 9 Φάσμα μάζας χρόνου πτήσης αρνητικά φορτισμένων ιόντων $(C_2H_5I)_n$ επαγόμενο από παλμούς laser 35 ps έντασης $6.6 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$.

4.1.3 Βρωμοαιθάνιο

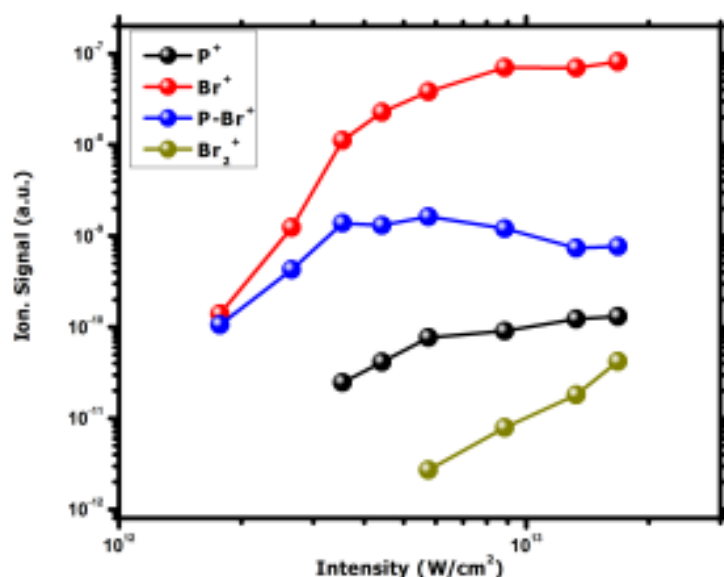
Ένα τυπικό φάσμα μάζας της αλληλεπίδρασης ps παλμών laser μήκους κύματος 266 nm με συσσωματώματα βρωμοαιθανίου φαίνεται στο γράφημα 4.1.10. Η ένταση του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου του laser είναι ίση με $5.5 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ και η πόλωσή του γραμμική, παράλληλη στον άξονα του φασματογράφου μάζας.



Γράφημα 4.1. 10 Φάσμα μάζας συσσωματωμάτων βρωμοαιθανίου επαγόμενο από παλμούς laser 35 ps στα 266 nm έντασης $5.5 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$.

Στο ένθετο του γραφήματος παραθέτεται το ιοντικό σήμα του μονομερούς ιόντος και του ιόντος του μοριακού αλογόνου, όπου είναι εμφανής η στατιστική φύση του σχηματισμού του, αντικατοπτρίζοντας τον φυσικό πληθυσμό των δύο ισοτόπων του ατόμου του βρωμίου (⁷⁹Br, ⁸¹Br). Όπως και στην περίπτωση του ιωδοαιθανίου, το ιόν του μοριακού αλογόνου είναι το μοναδικό θραύσμα που παραπέμπει άμεσα σε συσσωματώματα. Αυτό αποδίδεται και εδώ στην σταθερότητα των παραγόμενων συσσωματωμάτων του βρωμοαιθανίου. Η ενέργεια ιονισμού του μονομερούς μορίου είναι 10.31 eV και η αντίστοιχη για τον σχηματισμό του Br⁺ είναι ίση με 18.6 eV, επομένως ο απλός ιονισμός στα 266 nm επιτυγχάνεται με απορρόφηση τουλάχιστον τριών φωτονίων ενώ για την καταγραφή του Br⁺ απαιτείται η απορρόφηση ενός επιπλέον φωτονίου. Στην βιβλιογραφία δεν υπάρχουν διαθέσιμα δεδομένα για τις ενέργειες ιονισμού των συσσωματωμάτων του βρωμοαιθανίου μπορούμε ωστόσο να υποθέσουμε και εδώ ότι αυτές είναι παραπλήσιες του μονομερούς. Θεωρείται λοιπόν αναμενόμενο πως η περίσσια ενέργειας που λαμβάνει το σύστημα από την πολυφωτονική του διέγερση προκαλεί την διάσπασή του. Σε αυτό συνηγορεί και η καταγραφή των διπλά φορτισμένων ατομικών ιόντων του βρωμίου και του άνθρακα, Br²⁺ και C²⁺ αντίστοιχα.

Στο γράφημα 4.1.11 παρουσιάζεται η εξάρτηση του ιοντικού σήματος από την ένταση του laser για μερικά από τα θραύσματα που καταγράφηκαν και συγκεκριμένα για τα Br_2^+ , P^+ , Br^+ και $(\text{C}_2\text{H}_5)^+$. Από το γράφημα διαπιστώνεται ότι το μονομερές ιόν δεν αποτελεί γεννήτορα για το ιόν του αιθυλίου, για εντάσεις μέχρι $\sim 6 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$, αφού το η ένταση κατωφλίου του laser για το C_2H_5^+ είναι χαμηλότερη. Το συμπέρασμα ενισχύεται και από το φάσμα απορρόφησης του βρωμοαιθανίου, σχήμα 4.3 [Giulliani 2000], όπου παρατηρούμε ότι η *A*-διασπαστική ζώνη καταστάσεων του βρωμοαιθανίου από την οποία μπορεί να προκύψει το αιθύλιο, το οποίο στην συνέχεια με απορρόφηση φωτονίων από τον ίδιο παλμό μπορεί να οδηγήσει στην καταγραφή του C_2H_5^+ , βρίσκεται στην περιοχή 5-6.7 eV. Δηλαδή δεν υπάρχει συντονιστική διέγερση σε αυτή τη ζώνη καταστάσεων ακόμα και αν υφίσταται ερυθρά μετατόπιση αυτής λόγω της συσσωμάτωσης¹⁸.



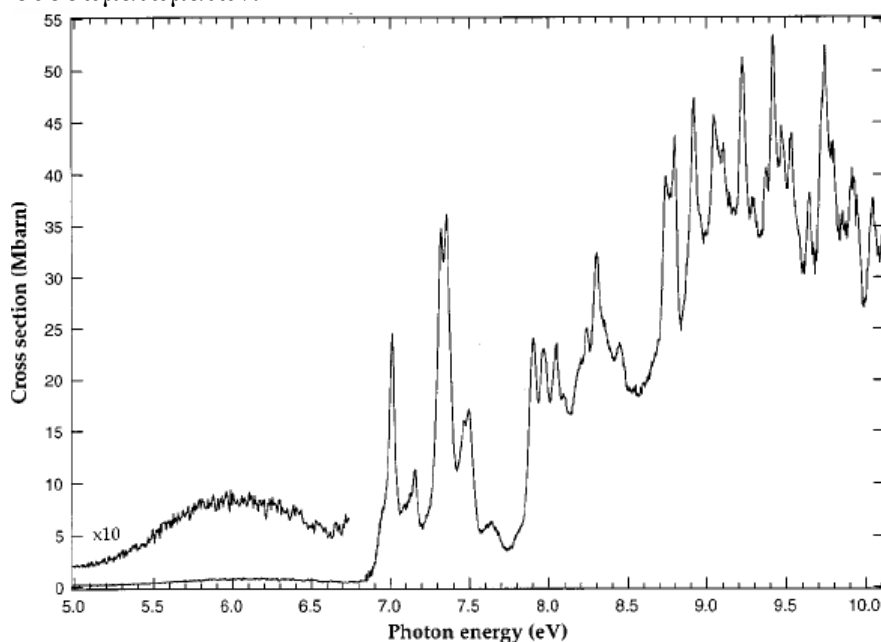
Γράφημα 4.1. 11 Εξάρτηση από την ένταση του laser του ιοντικού σήματος των θραυσμάτων P^+ , Br^+ , Br_2^+ και $(\text{P-Br})^+$. Οι άξονες είναι σε λογαριθμική κλίμακα.

Επιπλέον το μονομερές ιόν φτάνει σε κορεσμό σε χαμηλότερη ένταση από αυτή του που φτάνει το $(\text{C}_2\text{H}_5)^+$, ενώ η κλίση του ιοντικού ρεύματος του αιθυλίου ως συνάρτηση της έντασης του laser είναι ~ 4 ως την ένταση κορεσμού του, $\sim 3.5 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$. Έτσι πιθανότατα ο σχηματισμός του $(\text{C}_2\text{H}_5)^+$ επιτυγχάνεται μετά τον διασπαστικό ιονισμό κάποιου βαρύτερου συσσωματώματος με αποτέλεσμα να προκύπτει απευθείας στην ιοντική κατάσταση.

Όσον αφορά τις διαδικασίες σχηματισμού του μονομερούς ιόντος, για εντάσεις χαμηλότερες από $6 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ φαίνεται ότι προκύπτει είτε από τριφωτονική απορρόφηση ενός ουδέτερου μονομερούς, είτε από τον διασπαστικό ιονισμό ενός βαρύτερου γεννήτορα (συσσωμάτωμα) ύστερα από την απορρόφηση δύο ή/και τριών φωτονίων, μιας και η εξάρτηση του ιοντικού σήματος του P^+ από την ένταση του laser είναι σχεδόν κυβική, 2.7 ± 0.2 . Σε εντάσεις υψηλότερες από 6×10^{12}

¹⁸ Η μείωση της ενέργειας των διεγερμένων ηλεκτρονιακών καταστάσεων των μορίων, όταν αυτά βρίσκονται στο περιβάλλον ενός συσσωματώματος δεν πρέπει να θεωρείται δεδομένη. Μάλιστα σύμφωνα με τους Donaldson et [Donaldson 1987] για το μεθυλοϊώδιο ισχύει η αντίθετη περίπτωση. Συγκεκριμένα οι συγγραφείς έδειξαν ότι η *A*-ζώνη ηλεκτρονικά διεγερμένων καταστάσεων μετατοπίζεται προς υψηλότερες ενέργειες όσο αυξανόταν η πιθανότητα σχηματισμού συσσωματωμάτων, (αύξηση της πίεσης του φέροντος αερίου). Ωστόσο σημειώνεται ότι η συγκεκριμένη μεταβολή ήταν μόλις $\sim 0.13 \text{ eV}$.

W/cm^2 η γραμμική εξάρτηση του ιοντικού σήματος του P^+ από την ένταση του laser υποδεικνύει ότι η καταγραφή του πρέπει να αποδοθεί αποκλειστικά στον διασπαστικό ιονισμό συσσωματωμάτων.



Σχήμα 4.3 Φάσμα απορρόφησης του μορίου του βρωμοιθανίου για ενέργειες φωτονίων 5 έως 10 eV [Giulliani 2000].

Η εξάρτηση του ιοντικού σήματος του ατομικού βρωμίου είναι σχεδόν τετραγωνική για εντάσεις ακτινοβολίας από $4.5 \times 10^{12} W/cm^2$ έως $9.2 \times 10^{12} W/cm^2$. Η πρόσβαση στη διασπαστική κατάσταση που έχει ως προϊόν το Br^+ , είναι επιτρεπτή μέσω μιας εκ των καταστάσεων Rydberg του μονομερούς μορίου που φαίνονται στο σχήμα 4.3 ύστερα από την απορρόφηση δύο φωτονίων στα 266 nm. Εφόσον ο χρόνος ζωής αυτών των καταστάσεων είναι μεγάλος (της τάξης των ns), το ουδέτερο μόριο μπορεί να απορροφήσει δύο επιπλέον φωτόνια σε μεταγενέστερο χρονικό διάστημα, κατά τη διάρκεια του ίδιου παλμού laser, και να φτάσει στη διασπαστική κατάσταση από την οποία προκύπτει το Br^+ . Επιπροσθέτως ο σχηματισμός του Br^+ μπορεί εξίσου να αποδοθεί στη διφωτονική απορρόφηση (δίχως την συμμετοχή κάποιας κατάστασης Rydberg) ενός ήδη ιονισμένου συσσωματώματος, το οποίο διασπάται προς Br^+ .

Η καταγραφή του διπλά φορτισμένου ατομικού βρωμίου επιτυγχάνεται για εντάσεις κοντά στην ένταση κορεσμού του απλά φορτισμένου ατομικού ιόντος και η εξάρτησή του από την ένταση του laser είναι σχεδόν κυβική. Έτσι δεδομένου και των ενεργειών ιονισμού των δύο ιόντων (E.I. $Br^+=11.81 eV$, $Br^{2+}=21.8 eV$) συμπεραίνουμε ότι ο σχηματισμός του μπορεί να προκύπτει μέσω μιας διαδοχικής διαδικασίας ιονισμού του Br^+ , $Br \rightarrow Br^+ \rightarrow Br^{2+}$.

Τέλος ένα επιπλέον χαρακτηριστικό που προκύπτει από το γράφημα 4.1.11 είναι ότι το ιοντικό σήμα του πατρικού ιόντος και του ατομικού αλογόνου φτάνουν στον κορεσμό σε μεγαλύτερες εντάσεις σχετικά με τις αντίστοιχες των δύο προηγούμενων μοριακών συσσωματωμάτων, $(CH_3I)_n$ και $(C_2H_5I)_n$, ενώ κανένα από τα δύο ιοντικά σήματα δεν μειώνεται. Αυτό μπορεί να συσχετισθεί άμεσα με το ότι η καταγραφή του ανιόντος του βρωμίου ήταν εφικτή μόνο για την υψηλότερη διαθέσιμη ένταση laser η οποία για τις συγκεκριμένες μετρήσεις ήταν $2.6 \times 10^{13} W/cm^2$, αλλά και με το υψηλό δυναμικό εμφάνισης του Br^+ . Στη δεύτερη περίπτωση θεωρείται πιθανότερο ότι το εκάστοτε πρόδρομο ιόν, των Br^+ και P^+ , προκύπτει,

χρονικά, κοντά στην μέγιστη ένταση του παλμού του laser (peak intensity), εκεί που η πυκνότητα ροής φωτονίων είναι μεγάλη. Ως εκ τούτου τα ιονισμένα θραύσματα αλληλεπιδρούν με το μέρος του παλμού του laser που έχει χαμηλότερη ένταση και μικρότερη ροή φωτονίων, οπότε η διάσπασή τους έχει μικρότερη πιθανότητα.

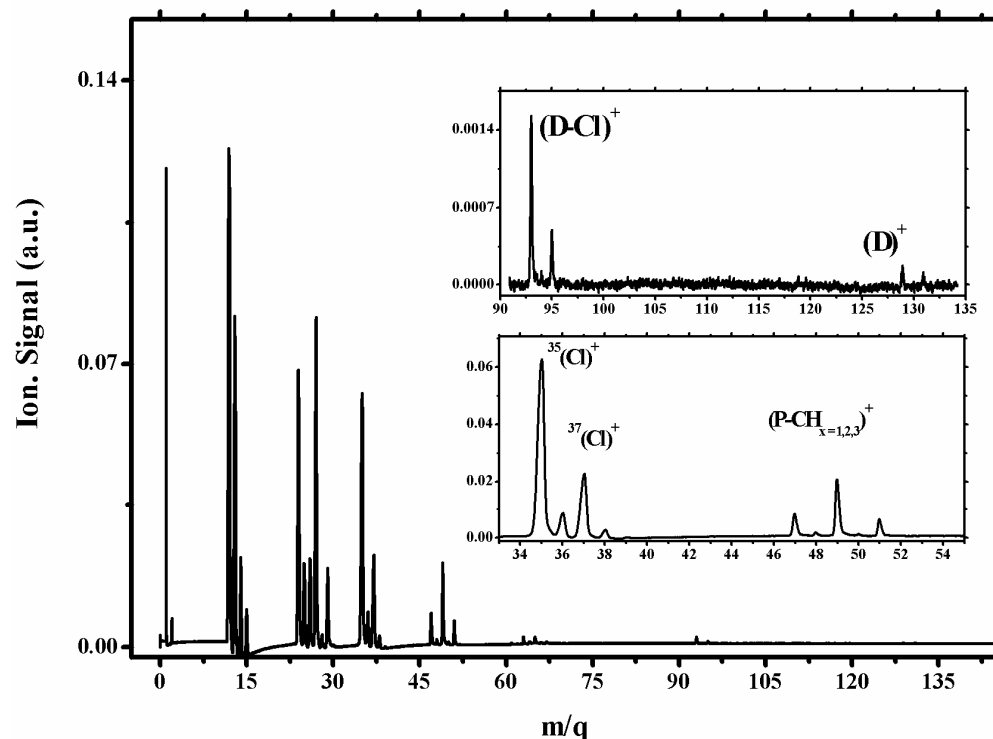
Στην συνέχεια επιχειρήσαμε να καταγράψουμε το φάσμα μάζας για τα ανιόντα. Παρατηρήθηκε ότι από το φάσμα απουσιάζουν τα Br^- . Αυτή η απουσία ανιόντων βρωμίου ερμηνεύεται βάσει των ενεργών διατομών για τη διασπαστική ηλεκτρονιακή σύλληψη, αλλά και της σταθεράς ρυθμού σκέδασης (k) των αλκυλαλογονιδίων οι οποίες φαίνονται στον παρακάτω πίνακα. Από τον πίνακα 4.2 είναι εμφανές ότι η αύξηση της ανθρακικής αλυσίδας καθώς και η μείωση του ατομικού αριθμού του αλογόνου έχουν ως αποτέλεσμα τη μείωση της πιθανότητας για ηλεκτρονιακή σύλληψη, είτε αυτή είναι διασπαστική είτε όχι. Επομένως βλέπουμε πως παρόλο που το άτομο του βρωμίου έχει υψηλότερη ηλεκτρονιακή συγγένεια (electron affinity E.A.) από το ιώδιο (E.A. I= -3.06 eV, Br= -3.37 eV) ο σχηματισμός του Br^- δεν ευνοείται όπως αυτός του I. Η παρατήρηση είναι ενδιαφέρουσα γιατί επαληθεύεται πως γεννήτορας του ανιοντικού σήματος είναι η αλληλεπίδραση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων με τα διάφορα συστατικά του συσσωματώματος.

Πίνακας 4.3 Ενεργές διατομές για διασπαστική ηλεκτρονιακή σύλληψη και σταθερές ρυθμού σκέδασης για διάφορα αλκυλο-αλογονίδια.

	R-X					
	CH_3I	CH_3Br	CH_3Cl	$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$
Ενεργός διατομή $\text{R-X} + e \rightarrow \text{R} + \text{X}^-$ Για ενέργειες $e < 1 \text{ eV}$	$10^{-20} - 10^{-13} \text{ cm}^2$	$10^{-22} - 10^{-18} \text{ cm}^2$	$10^{-24} - 10^{-22} \text{ cm}^2$			
Σταθερά ρυθμού σκέδασης $\text{R-X} + e \rightarrow (\text{R-X})^-$ Για ενέργειες $< 1 \text{ eV}$	$\approx 8.6 \times 10^{-8}$ (cm^3/sec)	3.45×10^{-9} (cm^3/sec)	6.55×10^{-11} (cm^3/sec)	$\approx 5.2^{-9}$ (cm^3/sec)	$\approx 1.5^{-12}$ (cm^3/sec)	$\approx 3.3^{-13}$ (cm^3/sec)

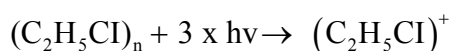
4.1.4 Χλωροαιθάνιο

Στο γράφημα 4.1.12 παρουσιάζεται ένα τυπικό φάσμα μάζας παραγόμενο από την αλληλεπίδραση συσσωματωμάτων χλωροαιθανίου με παλμούς laser 35 ps στα 266 nm. Η ένταση του laser είναι ίση με $8.7 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$.

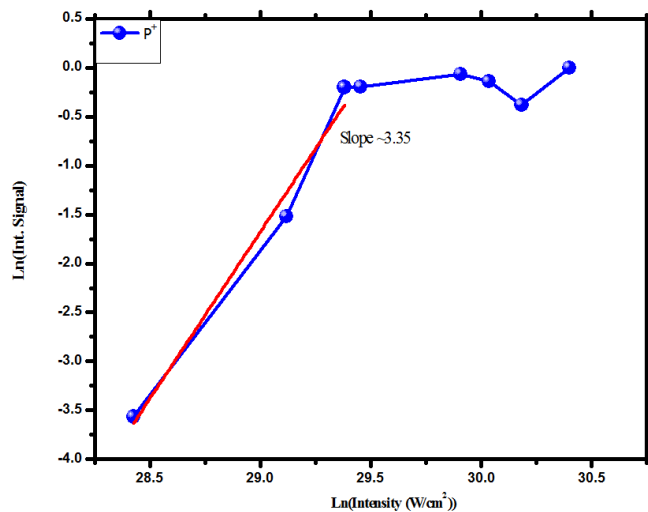


Γράφημα 4.1. 12 Φάσμα μάζας των συσσωματωμάτων του χλωροαιθανίου παραγόμενο από παλμούς laser 35ps στα 266 nm έντασης $8.7 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$.

Όπως και στην περίπτωση των τριών προηγούμενων μορίων θα προσπαθήσουμε να ερμηνεύσουμε αρχικά την εξάρτηση του ιοντικού σήματος του πατρικού μορίου (P^+) από τα χαρακτηριστικά του laser ώστε να αποσαφηνιστούν οι διαδικασίες ιονισμού και διάσπασης των συσσωματωμάτων $(C_2H_5Cl)_n$. Στο γράφημα 4.1.13 παρουσιάζεται η εξάρτηση του P^+ από την ένταση του laser. Για την περιοχή εντάσεων κάτω των $6.2 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ η κλίση του P^+ στο Log-Log γράφημα είναι ίση με 3.5. Η τιμή αυτή σε συνδυασμό με το πρώτο δυναμικό ιονισμού του C_2H_5Cl (I.P. = 10.95 eV) δείχνει ότι το P^+ πιθανότερα προέρχεται από τον διασπαστικό ιονισμό ενός συσσωματώματος όπως περιγράφεται από την διαδικασία 1. Στην ίδια περιοχή εντάσεων το ιοντικό σήμα του $(P-Cl)^+$ έχει γραμμική εξάρτησή από την ένταση του laser. Δεδομένου ότι η \tilde{A} -διασπαστική ζώνη καταστάσεων του C_2H_5Cl (6.2-7.75 eV) δεν είναι προσβάσιμη στα 266 nm και το δυναμικό ιονισμού του $(P-Cl)^+$ είναι 8.14 eV ο σχηματισμός του, αποδίδεται και αυτός στο διασπαστικό ιονισμό ενός συσσωματώματος.



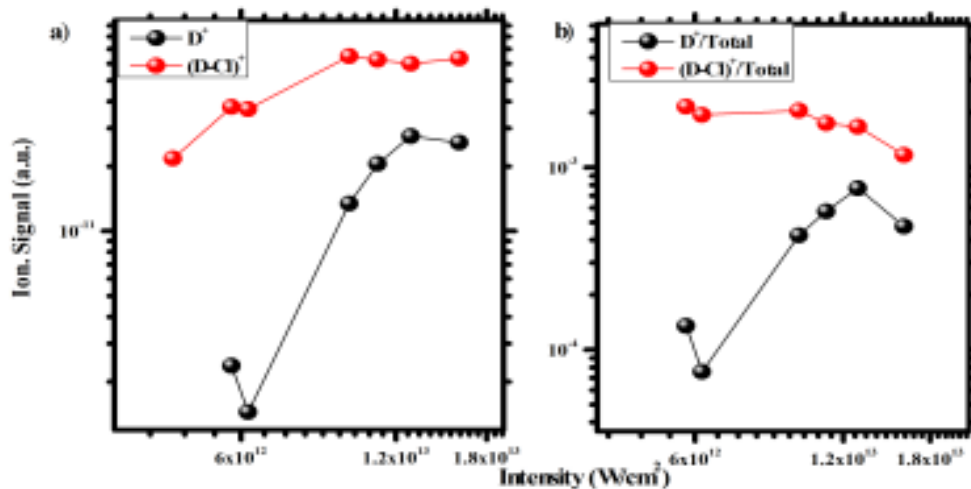
Το ιοντικό σήμα του Cl^+ στην ίδια περιοχή εντάσεων έχει σχεδόν κυβική εξάρτηση (κλίση $\sim 2.6 \pm 0.2$) από την ένταση του laser υποδεικνύοντας ότι προκύπτει από μια διαδικασία τριφωτονικής απορρόφησης.



Γράφημα 4.1. 13 Εξάρτηση του ιοντικού σήματος του πατρικού ιόντος από την ένταση του laser.

Εφόσον προηγουμένως δείξαμε ότι η ρίζα του αιθυλίου είναι αυτή που προκύπτει στην ιοντική κατάσταση από την αλληλεπίδραση laser-συσσωματώματος, θεωρείται πιθανότερο πως ο σχηματισμός του Cl^+ επιτυγχάνεται από την απορρόφηση τριών φωτονίων του ουδέτερου ατόμου, το οποίο προηγουμένως έχει προκύψει από τον διασπαστικό ιονισμό ενός βαρύτερου συσσωματώματος. Αυτό ενισχύεται και από το γεγονός ότι η ενέργεια εμφάνισης (A.E.) του Cl^+ για την περίπτωση του μονομερούς μορίου είναι ίση με 23.4 eV, σύμφωνα με τους [Irsa 1957].

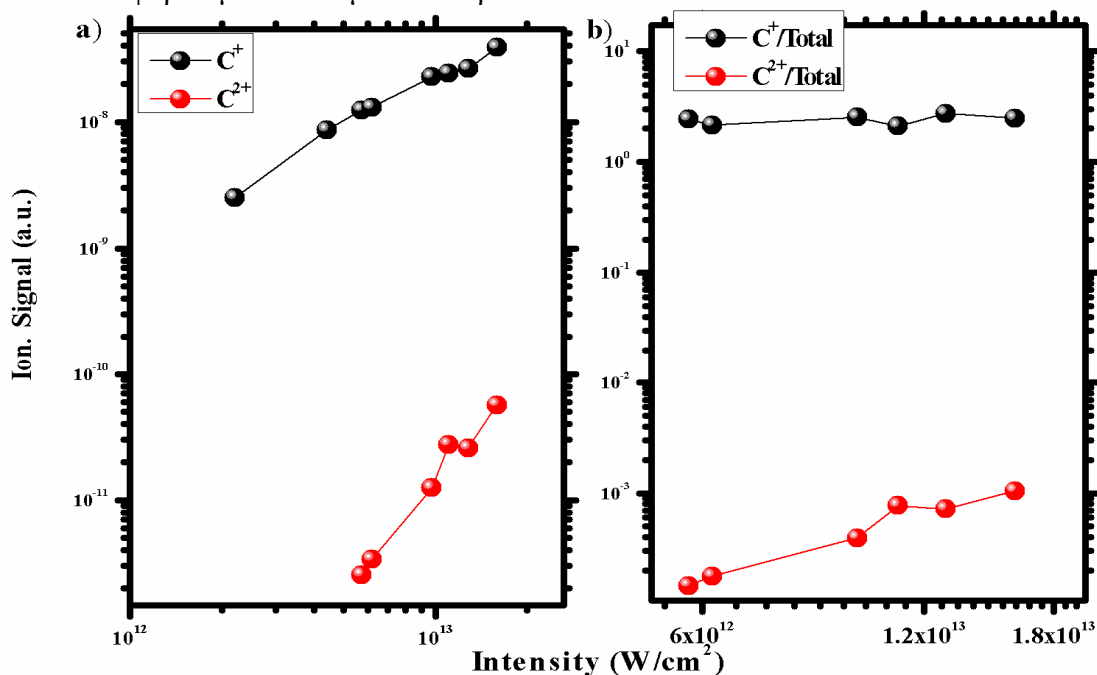
Τα ιοντικά θραύσματα που παραπέμπουν άμεσα σε συσσωματώματα και ανιχνεύθηκαν στα φάσματα μάζας είναι το διμερές ιόν, D^+ και το από-χλωριωμένο διμερές ιόν $(\text{D-Cl})^+$. Η εξάρτησή τους από την ένταση του laser παρουσιάζεται και στο γράφημα 4.1.14^a). Αρχικά είναι εμφανές πως το $(\text{D-Cl})^+$ δεν προέρχεται από την διάσπαση του D^+ αφού το κατώφλι της έντασης laser για την εμφάνιση του διμερούς ιόντος είναι υψηλότερο από αυτό του $(\text{D-Cl})^+$.



Γράφημα 4.1. 14 a) Εξάρτηση του ιοντικού σήματος του D^+ και του $(\text{D-Cl})^+$ από την ένταση του laser. b) Εξάρτηση από την ένταση του laser του λόγου D^+/Total και $(\text{D-Cl})^+/\text{Total}$.

Επιπλέον, στο γράφημα 4.1.14^{b)} παρουσιάζεται η εξάρτηση από την ένταση του laser του λόγου του ιοντικού σήματος του D^+ και του $(D-Cl)^+$ προς το συνολικό σήμα. Όσον αφορά το ιονισμένο διμερές βλέπουμε πως η αύξηση της έντασης ευνοεί τον σχηματισμό του, πιθανότατα μέσω μιας πολυφωτονικής διαδικασίας. Αντίθετη είναι η συμπεριφορά του λόγου $(D-Cl)^+/Total$, υποδεικνύοντας ότι το $(D-Cl)^+$ είτε διασπάται με την αύξηση της έντασης του laser, είτε πως η τελευταία ενεργοποιεί διαφορετικά κανάλια διάσπασης του πρόδρομου ιόντος του $(D-Cl)^+$.

Με την ίδια συλλογιστική εξετάζουμε την διαδικασία σχηματισμού του διπλά φορτισμένου ατόμου του άνθρακα. Στο γράφημα 4.1.15^{b)} παραθέτουμε την εξάρτηση από την ένταση του laser του λόγου του ιοντικού σήματος του C^+ και του C^{2+} προς το συνολικό σήμα. Από το γράφημα 4.1.15^{a)} όπου παρουσιάζεται η εξάρτηση από την ένταση του laser του ιοντικού σήματος του C^+ και του C^{2+} φαίνεται πως ο διπλός ιονισμός του ατόμου του άνθρακα παρατηρείται σε εντάσεις laser χαμηλότερες του σημείου όπου αρχίζει ο κορεσμός του σήματος του C^+ . Επιπλέον, από το γράφημα 4.1.15^{b)} φαίνεται ότι ο ρυθμός σχηματισμού του C^+ είναι ανεξάρτητος της έντασης του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου και είναι σχεδόν σταθερός σε όλο το εύρος των εντάσεων που χρησιμοποιήθηκαν. Η αύξηση του ρυθμού ιονισμού του C^{2+} θεωρείται αναμενόμενη και ουσιαστικά αποκλείει την ύπαρξη κοινού γεννήτορα μεταξύ απλά και διπλά φορτισμένου ατομικού άνθρακα.



Γράφημα 4.1. 15 a) Εξάρτηση του ιοντικού σήματος του C^+ και του C^{2+} από την ένταση του laser. b) Εξάρτηση από την ένταση του laser του λόγου $C^+/Total$ και $C^{2+}/Total$.

Τέλος από την συνολική κατανομή των θραυσμάτων στο φάσμα μάζας που προέκυψαν υπό τις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες για τα συσσωματώματα του χλωροαιθανίου μπορούν να γίνουν δύο ακόμη παρατηρήσεις. Η πρώτη αφορά την καταγραφή του θραύσματος $(D-Cl)^+$. Αντίστοιχα θραύσματα για τα μοριακά συσσωματώματα του $(C_2H_5I)_n$ και του $(C_2H_5Br)_n$ δεν καταγράφηκαν, παρά μόνο στα συσσωματώματα του μεθυλοϊωδίου¹⁹. Βέβαια η ενέργεια εμφάνισης (Α.Ε.) του Cl^+

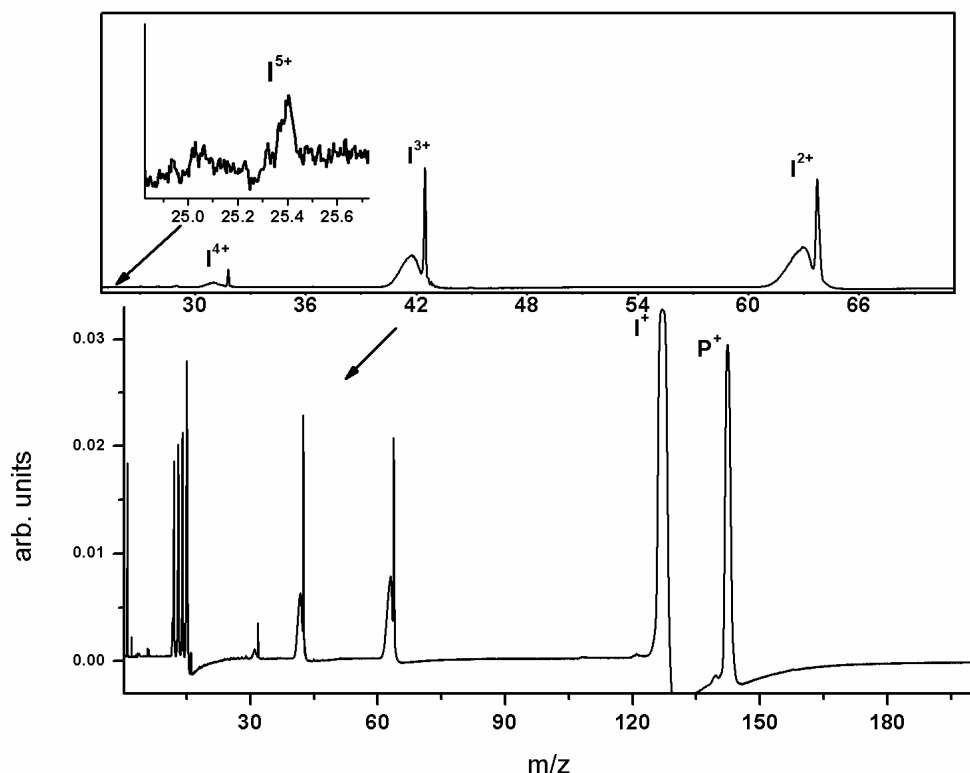
¹⁹ Ωστόσο και στην τελευταία περίπτωση το ιοντικό σήμα του $(D-I)^+$ ήταν χαμηλότερο σχεδόν δύο τάξεις μεγέθους από το σήμα του $(D-CH_3)^+$.

είναι ιδιαίτερα υψηλή, 24.3 eV, επομένως το συσσωμάτωμα έχει υψηλή πιθανότητα να διασπαστεί προτού απορροφήσει την απαιτούμενη ενέργεια. Η δεύτερη παρατήρηση αφορά την απουσία του ιόντος του μοριακού χλωρίου. Σε αντίθεση με την περίπτωση των υπόλοιπων συσσωματωμάτων αλκυλο-αλογονιδίων που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία. Σημειώνεται ότι ο σχηματισμός του μοριακού χλωρίου δεν έχει αναφερθεί σε παρόμοια πειράματα στην βιβλιογραφία, είτε αυτά διεξάγονταν με laser, είτε με δέσμες ηλεκτρονίων. Οι δύο παρατηρήσεις θεωρείται ότι είναι συμβατές μεταξύ τους και η πρώτη ερμηνεύει εν μέρει την δεύτερη. Εφόσον από την αλληλεπίδραση ευνοείται η απώλεια ενός ουδέτερου χλωρίου, ο σχηματισμός ενός, ασθενούς έστω, δεσμού εντός του συσσωματώματος μεταξύ των αλογόνων έχει πολύ χαμηλή πιθανότητα. Όπως θα δούμε και σε επόμενο κεφάλαιο η παρουσία ενός τέτοιου δεσμού στο εσωτερικό του συσσωματώματος είναι αναγκαία συνθήκη για τον σχηματισμό ιόντων μοριακού αλογόνου, X_2^+ .

4.2 Αλληλεπίδραση μοριακών συσσωματώτων με παλμούς laser 35 ps στα 532 nm

4.2.1 Μεθυλοϊώδιο

Στο παρακάτω γράφημα 4.2.1 παραθέτεται το φάσμα μάζας των συσσωματώτων του μεθυλοϊωδίου που επάγεται από παλμούς laser 35 ps στα 532 nm σε γραμμική πόλωση και για ένταση $5 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$.

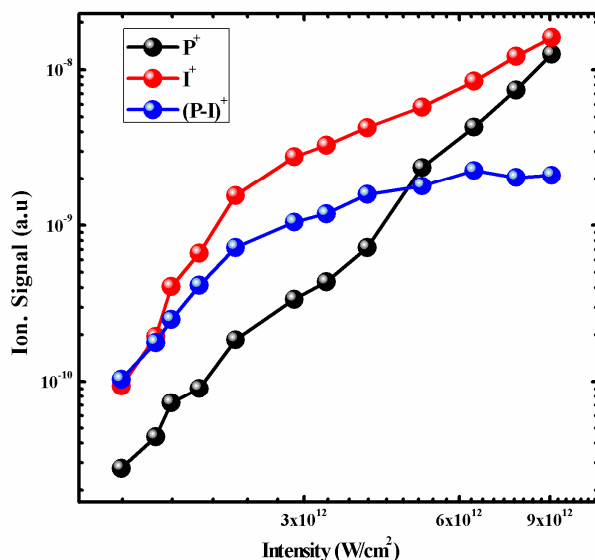


Γράφημα 4.2. 1 Φάσμα μάζας των συσσωματωμάτων του μεθυλοϊωδίου επαγόμενο από παλμούς laser 35ps στα 532 nm έντασης $5 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$.

Σε όλα τα φάσματα που καταγράφηκαν δεν κατέστη δυνατή η ανίχνευση ιοντικών θραυσμάτων μάζας μεγαλύτερης από αυτή του πατρικού ιόντος, τα οποία να παραπέμπουν άμεσα σε μοριακά συσσωματώματα. Αυτό συγκριτικά με τα αποτελέσματα στα 266 nm αποδίδεται στην χαμηλότερη ενέργεια των φωτονίων η οποία συνεπάγεται την μείωση της πιθανότητας ιονισμού για τις ίδιες εντάσεις laser (εάν δεν μεσολαβούν συντονισμοί) και επιβεβαιώνεται και από την αύξηση του κατωφλίου έντασης laser του αρχικού σήματος ιονισμού το οποίο τετραπλασιάζεται σε σχέση με τα όσα παρατηρήθηκαν στα 266 nm. Στο γράφημα 4.2.2 παρουσιάζεται η εξάρτηση από την ένταση του laser του ιοντικού σήματος του πατρικού μορίου, του ατομικού ιωδίου και της ρίζας του μεθυλίου. Το ιοντικό του σήμα είναι ανάλογο της τέταρτης δύναμης της έντασης του laser άρα ο σχηματισμός του μπορεί να αποδοθεί στην απορρόφηση 4 φωτονίων. Δεδομένου όμως ότι το δυναμικό ιονισμού του μεθυλοϊωδίου είναι 9.54 eV και ότι από την τετραφωτονική απορρόφηση η συνολική ενέργεια διέγερσης είναι 9.32 eV ως πιθανότεροι γεννήτορες του P⁺ θεωρούνται τα

ιονισμένα διμερή και τριμερή συσσωματώματα, τα δυναμικά ιονισμού των οποίων είναι 9.19 eV και 9.07 eV [Chen 2001] αντίστοιχα.

Όσον αφορά στο ιοντικό σήμα του ατομικού ιωδίου και του μεθυλίου φαίνεται ότι παρουσιάζει διαφορετική εξάρτηση από την ένταση laser από αυτή του πατρικού μορίου.



Γράφημα 4.2. 2 Εξάρτηση του ιοντικού σήματος του P^+ , I^+ και $(P-I)^+$ από την ένταση του laser.

Τα σήματα των δύο ιοντικών θραυσμάτων είναι ανάλογα της τέταρτης (CH_3^+) και της πέμπτης δύναμης (I^+) για εντάσεις ως και $2.5 \times 10^{12} W/cm^2$, ενώ από κει και πέρα η εξάρτησή τους είναι γραμμική και τετραγωνική αντίστοιχα. Όσον αφορά στη ρίζα του μεθυλίου για εντάσεις χαμηλότερες από $2.5 \times 10^{12} W/cm^2$ μπορεί να προκύπτει στην ουδέτερη κατάσταση από την διάσπαση είτε του ουδέτερου πατρικού μορίου είτε ενός βαρύτερου συσσωματώματος και απορροφώντας 4 φωτόνια φτάνει στη κατάσταση $5I^2E'$ από όπου με την απορρόφηση ενός ακόμη φωτονίου ιονίζεται. Το τελευταίο βήμα φτάνει πολύ γρήγορα στον κορεσμό για αυτό και δεν ανιχνεύεται στην τιμή της κλίσης. Σε εντάσεις υψηλότερες από $2.5 \times 10^{12} W/cm^2$ η γραμμική εξάρτηση από την ένταση του laser υποδεικνύει ότι προκύπτει απευθείας στην ιοντική κατάσταση από την διάσπαση ενός βαρύτερου πρόδρομου ιόντος.

Η εξάρτηση του ιόντος του ατομικού ιωδίου από την πέμπτη δύναμη της έντασης του laser για χαμηλές εντάσεις ($< 2.5 \times 10^{12} W/cm^2$) είναι συμβατή με τη θεώρηση ότι αρχικά προκύπτει και αυτό στην ουδέτερη κατάσταση και με την απορρόφηση πέντε φωτονίων ιονίζεται. Σε υψηλότερες εντάσεις ($> 2.5 \times 10^{12} W/cm^2$) η τετραγωνική του εξάρτηση οφείλεται είτε στο ότι είναι προϊόν ενός καναλιού διάσπασης κάποιου συσσωματώματος, το οποίο διεγείρεται με την απορρόφηση δύο φωτονίων, είτε στο ότι προκύπτει ως διεγερμένο προϊόν σε μια κατάσταση κάτω από το πρώτο δυναμικό ιονισμού η οποία απέχει ενεργειακά από το πρώτο δυναμικό ιονισμού το πολύ 4.66 eV.

Όπως φαίνεται από τον πίνακα 4.3 πέραν από τα απλά ιονισμένα θραύσματα η αλληλεπίδραση laser και συσσωματώματος οδήγησε και στην καταγραφή πολλαπλά φορτισμένων ατομικών ιόντων ιωδίου και άνθρακα. Από τα δεδομένα του πίνακα 4.3 προκύπτει ότι η αύξηση της πολλαπλότητας του ατομικού ιόντος συνεπάγεται και την αύξηση της έντασης κατωφλίου για την εμφάνισή του. Η αλλαγή της πόλωσης του laser από γραμμική σε κυκλική οδηγεί επίσης στην αύξηση της έντασης κατωφλίου

για την εμφάνιση της ίδιας πολλαπλότητας. Στον ίδιο πίνακα καταγράφονται οι τιμές των εντάσεων κατωφλίου για τις αντίστοιχες μετρήσεις με μονομερή μόρια μεθυλοϊωδίου οι οποίες είναι κατά περίπτωση μία ή/και δύο τάξεις μεγέθους υψηλότερες από αυτές των συσσωματωμάτων.

Πίνακας 4.3 Εντάσεις laser κατωφλίου, $\times 10^{12} W/cm^2$ για τα συσσωματώματα και $\times 10^{14} W/cm^2$ για τα μονομερή μόρια, για την καταγραφή πολλαπλά φορτισμένων ατομικών ιόντων για $(CH_3I)_n$ και CH_3I .

m/z	Συσσωματώματα		Μονομερή	
	Γραμμική Πόλωση	Κυκλική Πόλωση	Γραμμική Πόλωση	Κυκλική Πόλωση
Αρχικό σήμα Ιονισμού	0.8	1.1	-	-
I^{2+}	1.6	1.9	0.76	2.5
I^{3+}	1.7	2.1	1.7	5.9
I^{4+}	2.9	3.2	6.3	15.3
I^{5+}	4.1	5.3	15	32.7
C^{2+}	2.3	2.7	7.8	14

Προκειμένου να ερμηνευθούν τα δεδομένα για τα μονομερή προτάθηκε η συμμετοχή διαδικασιών ιονισμού πεδίου (φαινόμενο σήραγγας, ιονισμός λόγω συμπίεσης του δυναμικού ιονισμού). Η τόσο δραστική μείωση των τιμών κατωφλίου της έντασης του laser για τα συσσωματώματα, υποδεικνύει ότι η επίδραση του περιβάλλοντος του συσσωματώματος στις διαδικασίες διάσπασης και ιονισμού είναι σημαντική. Διαπιστώνεται επίσης ότι ο λόγος των εντάσεων κατωφλίου της κυκλικής προς την γραμμική πόλωση είναι μικρότερος στην περίπτωση των συσσωματωμάτων. Θεωρητικά αν ο ιονισμός ήταν αποτέλεσμα μόνο διαδικασιών πεδίου, θα περίμενε κανείς οι εντάσεις κατωφλίου των πολλαπλά φορτισμένων ατομικών ιόντων στην κυκλική πόλωση να είναι διπλάσιες αυτών της γραμμικής, επειδή η σχέση του ηλεκτρικού πεδίου σε κυκλική και γραμμική πόλωση δίνεται από την

$$E_0^{circ} = \frac{E_0^{lin}}{\sqrt{2}} \quad [1]$$

Έτσι καταλήγουμε στο συμπέρασμα πως εκτός από τις διαδικασίες ιονισμού πεδίου υπάρχει και μια άλλη διαδικασία η οποία συμβάλλει στον σχηματισμό των παραπάνω πολλαπλά φορτισμένων ατομικών ιόντων²⁰. Προκειμένου να εξηγήσουμε τη δραστική μείωση του λόγου των τιμών κατωφλίου κυκλικής προς γραμμική πόλωση laser, προτείνουμε έναν μηχανισμό που λαμβάνει υπόψη του τον αρχικό ιονισμό του συσσωματώματος, την δημιουργία ενός ηλεκτρικού πεδίου στο εσωτερικό του και το ίδιο το laser.

Πιο συγκεκριμένα ο αρχικός ιονισμός επιτυγχάνεται πιθανότατα στα αρχικά στάδια του παλμού μέσω της πολυφωτονικής απορρόφησης. Ο ιονισμός συνεπάγεται τη δημιουργία ενός ηλεκτρικού πεδίου στο εσωτερικό του συσσωματώματος. Το εσωτερικό αυτό ηλεκτρικό πεδίο είναι ικανό να “παραμορφώσει” τα φράγματα δυναμικού των συστατικών του σε βαθμό αντίστοιχο με αυτόν του laser ή/και μεγαλύτερο. Ενδεικτικά υπολογίζεται η τιμή του ηλεκτρικού πεδίου που δημιουργείται εντός του συσσωματώματος ύστερα από τον απλό ιονισμό του είναι ίση με $E \approx 9 \times 10^9 V/m$ όπως προκύπτει αν θεωρήσουμε ένα e^- σε απόσταση $\sim 4 \text{ \AA}$.

²⁰ Η απόκλιση στην περίπτωση των μονομερών είχε αποδοθεί στην ταυτόχρονη συμμετοχή διαδικασιών MPI [Σιώζος 2007]

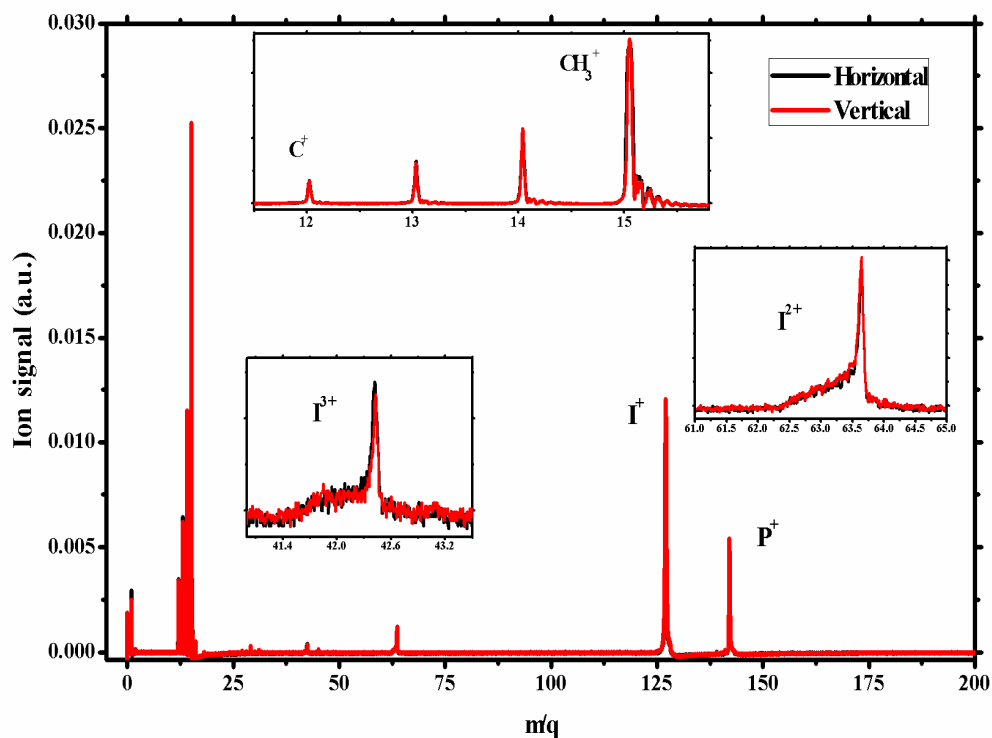
Προκειμένου η ηλεκτρική συνιστώσα του πεδίου laser να έχει την τιμή αυτή θα πρέπει σύμφωνα με την σχέση

$$I(W/cm^2) = 1.33 \cdot 10^{-3} E^2 (V/cm) \quad [2]$$

να έχει ένταση ίση με $1 \times 10^{13} W/cm^2$, δηλαδή, μεγαλύτερη των εντάσεων κατωφλίου laser που παρουσιάζονται στον πίνακα 4.3. Ωστόσο σε τέτοιες εντάσεις κανένα από τα δύο πεδία δεν μπορεί να προκαλέσει τον πολλαπλό ιονισμό κάποιου εκ των συστατικών του συσσωματώματος. Η συνδυαστική τους δράση όμως κατά την εξέλιξη της αλληλεπίδρασης πάνω στα ήδη παραμορφωμένα φράγματα δυναμικού μπορεί να οδηγήσει στον πολύ-ηλεκτρονιακό ιονισμό του συσσωματώματος. Ο πολλαπλός ιονισμός του συσσωματώματος συνεπάγεται την ανάπτυξη ισχυρών απωστικών δυνάμεων ανάμεσα στα συστατικά του οπότε το συσσωμάτωμα διαστέλλεται και τελικά διασπάται. Το αποτέλεσμα είναι η καταγραφή ατομικών ιόντων υψηλής πολλαπλότητας. Με άλλα λόγια, η επίδραση του πεδίου του laser λαμβάνει χώρα σε φράγματα δυναμικού που έχουν «συμπιεσθεί» λόγω του εσωτερικού ηλεκτρικού πεδίου του συσσωματώματος. Επομένως, ο ιονισμός λόγω των διαδικασιών πεδίου αναμένεται σε χαμηλότερες εντάσεις laser και το γεγονός αυτό διαφοροποιεί δραστικά την περίπτωση του πολλαπλού ιονισμού των συσσωματωμάτων από την αντίστοιχη των μονομερών. Η επίτευξη του πολλαπλού ιονισμού προκύπτει μέσω μιας αλυσιδωτής διαδικασίας: ο αρχικός απλός ιονισμός του συσσωματώματος προκαλεί τον σχηματισμό του εσωτερικού ηλεκτρικού πεδίου το οποίο παραμορφώνει μερικώς τα φράγματα δυναμικού των συστατικών του και διευκολύνει τον διπλό ιονισμό, ο διπλός ιονισμός δημιουργεί ακόμη μεγαλύτερο εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο και ενισχύει ακόμη περισσότερο τη δράση του ίδιου του laser ώστε να προκύψει περαιτέρω ιονισμός κ.ο.κ.

Για τον ίδιο αριθμό φωτονίων η ένταση του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου του laser στην κυκλική πόλωση είναι η μισή με αυτή που αντιστοιχεί στη γραμμική πόλωση με αποτέλεσμα η πιθανότητα ιονισμού να μειώνεται και τα κατώφλια εμφάνισης των διαφόρων πολλαπλά φορτισμένων ατομικών ιόντων να αυξάνονται. Αυτό όμως δεν ισχύει στην περίπτωση της στροφής του επιπέδου πόλωσης όταν αυτή είναι γραμμική. Στο παρακάτω γράφημα 4.2.3 παρουσιάζονται δύο τυπικά φάσματα μάζας για οριζόντια και κάθετη πόλωση ως προς τον άξονα του φασματογράφου για ένταση $3 \times 10^{12} W/cm^2$. Όπως είναι εμφανές τα φάσματα έχουν ελάχιστες διαφορές. Αυτή η ισότροπη κατανομή του ιοντικού σήματος μπορεί να είναι αποτέλεσμα της σχέσης της περιόδου περιστροφής του συσσωματώματος με τον χρόνο διάσπασής του, ή/και της κατανομής των φορτισμένων ιόντων στο εσωτερικό του. Στην πρώτη περίπτωση αν η περίοδος περιστροφής είναι μικρότερη του χρόνου διάσπασης τότε η στροφή του επιπέδου πόλωσης δεν επηρεάζει τη γωνιακή κατανομή του ιοντικού σήματος, καθώς ιόντα εκπέμπονται κατά την περιστροφή του συσσωματώματος προς όλες τις κατευθύνσεις. Στη δεύτερη περίπτωση, η συμμετρική δομή των συσσωματωμάτων (ειδικά αυτά που περιέχουν περισσότερα των δύο μονομερών) και η ισοτροπία στην δράση του επαγόμενου από το laser εσωτερικού ηλεκτρικού πεδίου, προκαλούν την ισότροπη διάσπασή του. Και στις δύο περιπτώσεις όμως η αλλαγή της πόλωσης από γραμμική σε κυκλική, θα οδηγήσει στη μείωση του καταγραφόμενου ιοντικού σήματος και στην μείωση των κινητικών ενεργειών των θραυσμάτων. Στον πίνακα 4.4 παραθέτονται οι τιμές των κινητικών ενεργειών μερικών ατομικών θραυσμάτων, σε οριζόντια και κυκλική πόλωση, για δύο περιπτώσεις: η ένταση του laser να είναι ίδια σε οριζόντια και κυκλική πόλωση, η γραμμική συνιστώσα του ηλεκτρικού πεδίου να είναι ίδια σε οριζόντια και κυκλική πόλωση. Οι κινητικές ενέργειες στην πρώτη περίπτωση είναι χαμηλότερες για κυκλικά πολωμένο φως επειδή το πλάτος του ηλεκτρικού πεδίου είναι χαμηλότερο κατά $\sqrt{2}$. Στην δεύτερη

περίπτωση οι τιμές των κινητικών ενεργειών είναι υψηλότερες, για κυκλική πόλωση, γιατί η ένταση του laser αυτή φορά είναι διπλάσια.



Γράφημα 4.2. 3 Φάσματα μάζας $(CH_3I)_n$ επαγόμενα από παλμούς laser 35 ps στα 532 nm γραμμικά πολωμένο φως σε ένταση $3 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$. — πόλωση παράλληλη στον άξονα του φασματογράφου, — πόλωση κάθετη στον άξονα του φασματογράφου.

Αν λοιπόν η διάσπαση του συσσωματώματος είχε οποιοδήποτε είδους συμμετρία παράλληλη ή κάθετη στο ηλεκτρομαγνητικό πεδίο το καταγραφόμενο ιοντικό σήμα θα μειωνόταν αρκετά όταν άξονας πόλωσης του laser ήταν κάθετος στον άξονα του φασματογράφου μάζας.

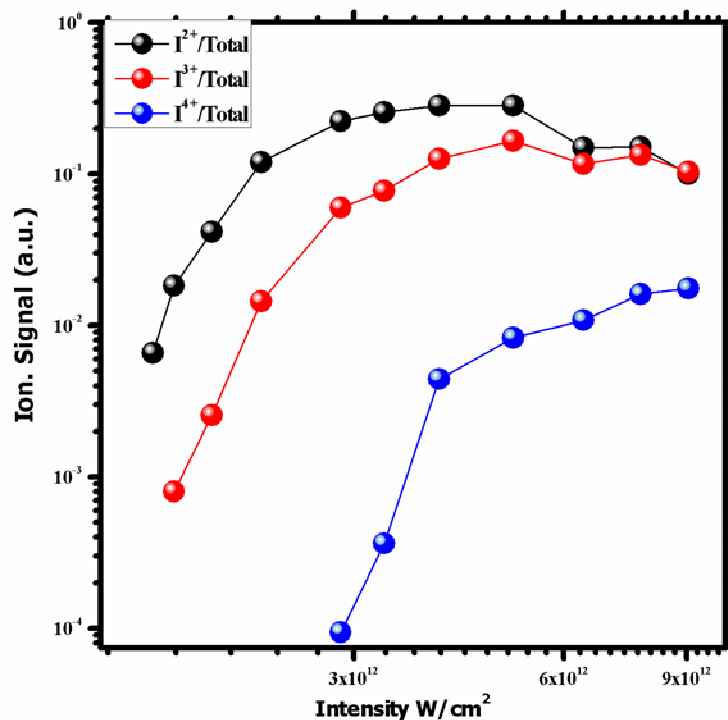
Πίνακας 4.4 Κινητικές ενέργειες πολλαπλά φορτισμένων ατομικών ιόντων σε γραμμική και κυκλική πόλωση. Αριστερά το πλάτος του ηλεκτρικού πεδίου είναι ίδιο και στις δύο περιπτώσεις, Δεξιά η ένταση του laser είναι ίδια στις δύο περιπτώσεις. Το σφάλμα στις τιμές είναι 15%.

m/z	Γραμμική	Κυκλική	Γραμμική	Κυκλική
	$E \approx 6 \times 10^7 \text{ V/cm}$		$I = 4.6 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$	
I^{2+}	6.1	65	6.1	3
I^{3+}	48.7	185	48.5	24.5
C^{2+}	103	340	103	67

Η εξάρτηση των κινητικών ενεργειών από την ένταση του laser υποδεικνύει τη συμμετοχή του στην διαδικασία του πολλαπλού ιονισμού καθώς μεγαλύτερες πολλαπλότητες συνεπάγονται μεγαλύτερες κινητικές ενέργειες για τα ιοντικά θραύσματα. Βεβαία οι τιμές των κινητικών ενεργειών, αν και τυπικές για τέτοιου είδους αλληλεπιδράσεις, θεωρείται δεδομένο πως δεν αντικατοπτρίζουν πλήρως την διαδικασία της διάσπασης, καθώς η επίδραση του φορτίου χώρου δεν είναι αμελητέα.

Παρόλα αυτά στο συγκεκριμένο φασματογράφο μάζας και για τις υψηλές πολλαπλότητες για τις οποίες γίνεται λόγος οι αντίστοιχες γωνίες αποδοχής του φασματογράφου είναι μικρότερες από 35° για κινητικές ενέργειες μεγαλύτερες από 3eV για θραύσματα με $m/q < \text{I}^{2+}$. Θεωρώντας λοιπόν πως η καταγραφή ενός τριπλά φορτισμένου ιόντος ατομικού ιωδίου προκύπτει από διάσπαση ενός τετραπλά ιονισμένου τριμερούς από «διαμοριακή» απόσταση $\sim 4.0 \text{ \AA}$ προκύπτει ότι η ελάχιστη κινητική ενέργεια που μπορεί να πάρει το I^{3+} είναι μεγαλύτερη από 3 eV . Άρα αν υπήρχε οποιαδήποτε ανισοτροποπία στην κατανομή του ιοντικού σήματος θα είχε ανιχνευθεί.

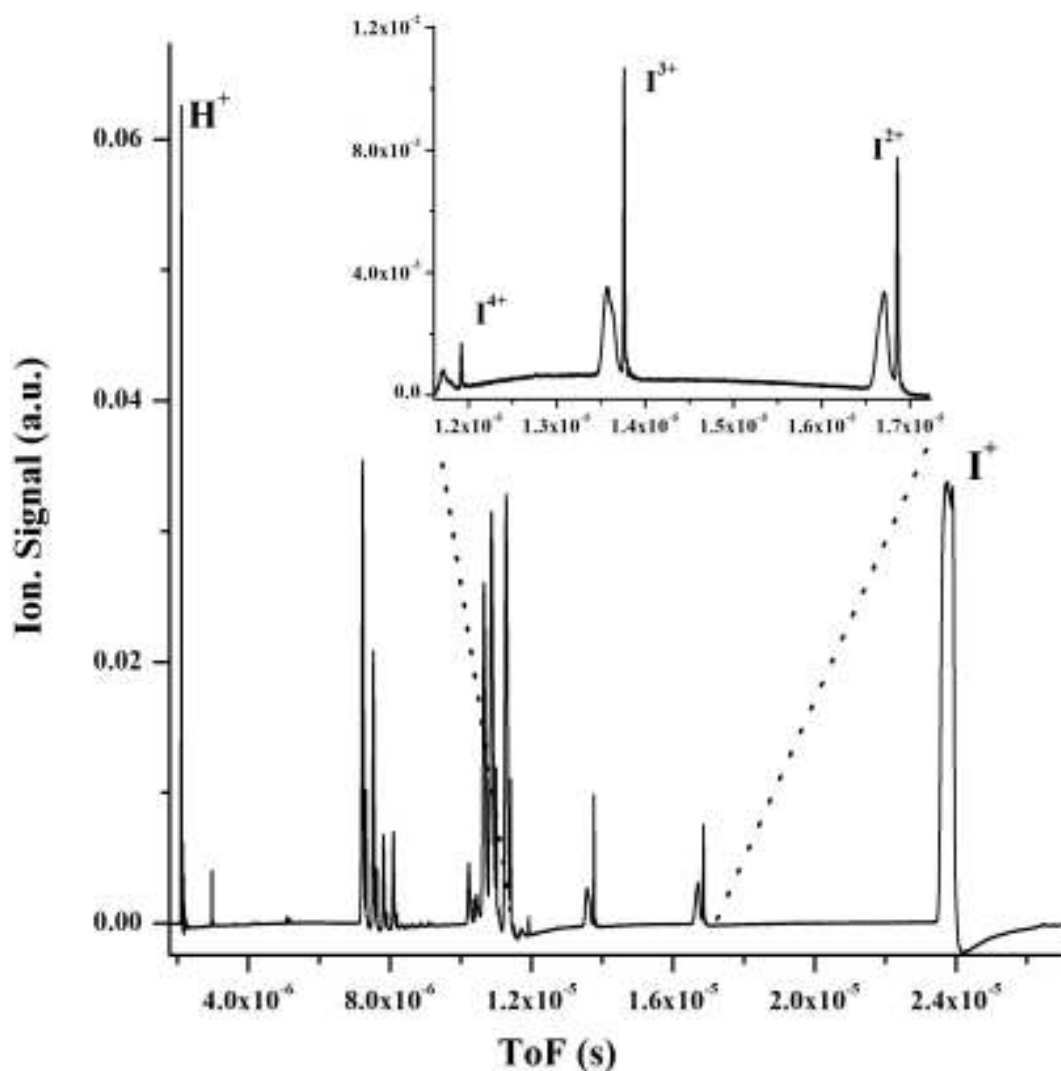
Στο γράφημα 4.2.4 παραθέτουμε την εξάρτηση του από την ένταση του laser του ιοντικού σήματος των ατομικών ιόντων I^{2+} , I^{3+} και I^{4+} προς το συνολικό ιοντικό σήμα. Από το γράφημα βλέπουμε ότι ο ρυθμός σχηματισμού των I^{2+} και I^{3+} έχει αρκετά παρόμοια εξάρτηση από την ένταση του laser. Αρχικά αυξάνεται όσο αυξάνεται η ένταση του laser και στη συνέχεια μειώνεται, από την ένταση κορεσμού και μετά, ευνοώντας τον σχηματισμό του I^{4+} . Ωστόσο η καταγραφή του I^{3+} πολύ κοντά στην ένταση κατωφλίου του I^{2+} , αφήνει πιθανό το ενδεχόμενο της συμμετοχής της διαδικασίας του απευθείας ιονισμού, ως αποτέλεσμα της υψηλής συμπίεσης του φράγματος δυναμικού. Εν τούτοις η ένταση κατωφλίου του I^{4+} αντιστοιχεί στην ένταση κορεσμού του I^{3+} το οποίο είναι πλήρως συμβατό με τον προτεινόμενο μηχανισμό.



Γράφημα 4.2. 4 Εξάρτηση του λόγου $\text{I}^{n+}/\text{Total}$ ($n = 2-4$) από την ένταση του laser.

4.2.2 Ιωδοαιθάνιο και Βρωμοαιθάνιο

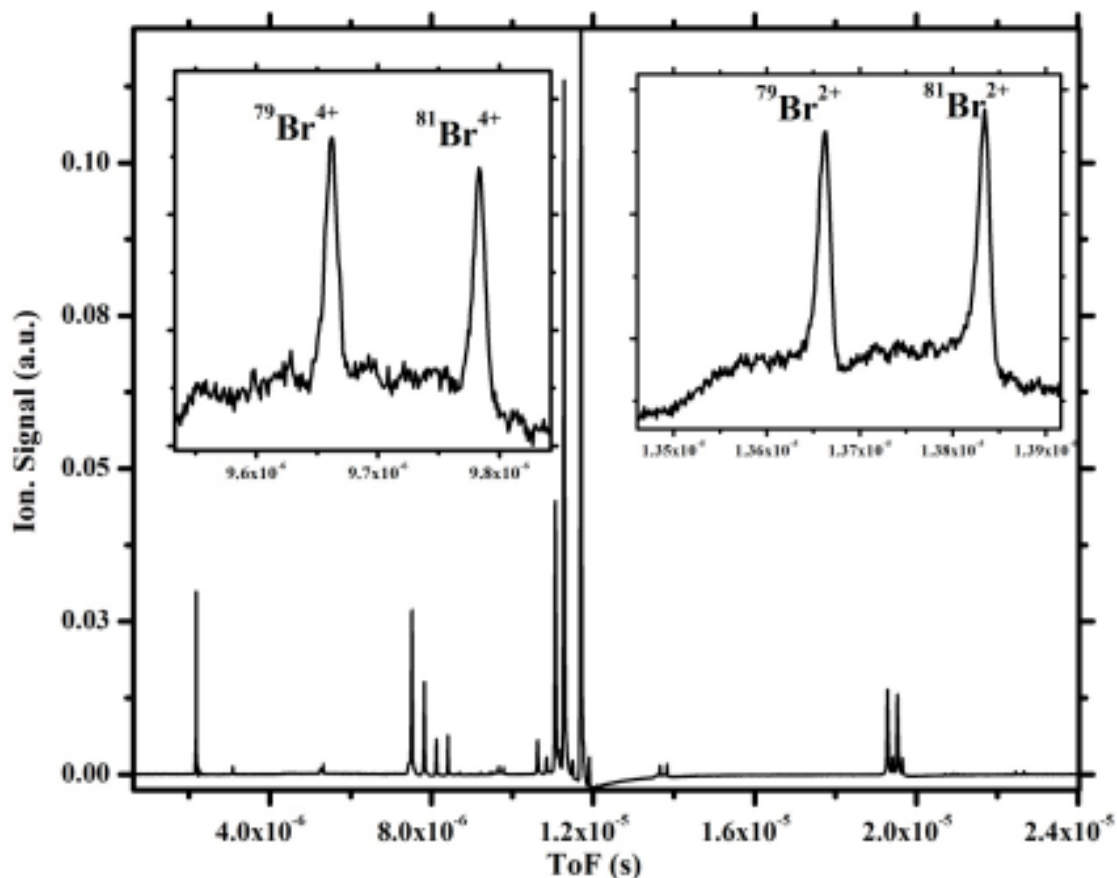
Τα φάσματα μάζας χρόνου πτήσης που παραθέτονται στα γραφήματα 4.2.5-6 είναι τυπικά φάσματα επαγόμενα από την αλληλεπίδραση παλμών laser 35 ps στα 532 nm με συσσωματώματα ιωδοαιθανίου και βρωμοαιθανίου. Η πόλωση του laser είναι γραμμική, παράλληλη στο άξονα του φασματογράφου και η ένταση είναι $5 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$.



Γράφημα 4.2.5 Φάσμα μάζας $(\text{C}_2\text{H}_5\text{I})_n$ επαγόμενα από παλμούς laser 35 ps στα 532 nm γραμμικά πολωμένο φώς σε ένταση $5 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$.

Η καταγραφή ιοντικών θραυσμάτων που παραπέμπουν άμεσα σε μοριακά συσσωματώματα δεν κατέστη δυνατή ούτε σε αυτή την περίπτωση. Εν τούτοις είναι εμφανές από τα φάσματα ότι η αλληλεπίδραση των $(\text{C}_2\text{H}_5\text{I})_n$ και $(\text{C}_2\text{H}_5\text{Br})_n$ με παλμούς laser στα 532 nm είχε ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό πολλαπλά φορτισμένων ατομικών ιόντων όπως και για τα $(\text{CH}_3\text{I})_n$. Επιπλέον, η γωνιακή κατανομή των θραυσμάτων είναι ισότροπη το οποίο αποδίδεται και εδώ είτε στην ισότροπη κατανομή του συνολικού φορτίου εντός του περιβάλλοντος

συσσωματώματος πριν την διάσπασή του, είτε στον μικρότερο χρόνο περιστροφής του συσσωματώματος σε σχέση με τον χρόνο διάσπασής του.



Γράφημα 4.2. 6 Φάσμα μάζας $(C_2H_5Br)_n$ επαγόμενο από παλμούς laser 35 ps στα 532 nm γραμμικά πολωμένο φώς σε ένταση $5 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$.

Στους πίνακες 4.5-6 παραθέτονται οι εντάσεις laser κατωφλίου παρατήρησης του αρχικού σήματος ιονισμού και μερικών πολλαπλά φορτισμένων ατομικών ιόντων που κατεγράφησαν, σε οριζόντια και κυκλική πόλωση. Από τις πειραματικές τιμές προκύπτει πως ο μηχανισμός που ενέχεται στην αλληλεπίδραση laser και συσσωματωμάτων (C_2H_5I) και (C_2H_5Br) είναι εν πολλοίς παρόμοιος με αυτόν που περιγράψαμε στην προηγούμενη ενότητα για τα συσσωματώματα μεθυλοϊωδίου. Συγκεκριμένα βλέπουμε ότι οι εντάσεις laser κατωφλίου παρατήρησης των καταγραφόμενων ιόντων είναι αρκετά χαμηλές ώστε να αποδοθεί ο σχηματισμός σε διαδικασίες ιονισμού πεδίου (BSI και φαινόμενο σήραγγας). Ενδεικτικά αναφέρουμε πως οι απαιτούμενες εντάσεις laser σύμφωνα με το μοντέλο BSI για το I^{4+} , Br^{4+} και Br^{5+} είναι 0.9, 1.25 και $2 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$ αντίστοιχα.

Πίνακας 4.5 Κατώφλια έντασης για την εμφάνιση του πρώτου σήματος ιονισμού και των πολλαπλά φορτισμένων ατομικών ιόντων σε γραμμική και κυκλική πόλωση. Το σφάλμα στις τιμές είναι 10%.

m/z	Γραμμική	Κυκλική
Πρώτο σήμα ιονισμού	1.33	1.65
Br^{2+}, C^{2+}	5.5	6.1
Br^{4+}	7.3	7.9
Br^{5+}	9.5	10.8

Οι τιμές του πίνακα είναι διαιρεμένες με 10^{12} W/cm^2

Επιπλέον η αύξηση των τιμών κατώφλιου για κυκλικά πολωμένο φως δεν αντιστοιχεί στο διπλάσιο της γραμμικής. Ως εκ τούτου η συμμετοχή του εσωτερικού ηλεκτρικού πεδίου, το οποίο σχηματίζεται ύστερα από τον απλό ιονισμό του συσσωματώματος, πρέπει να θεωρείται υπεύθυνη για τη συμπίεση των φραγμάτων δυναμικού και τον πολυηλεκτρονιακό ιονισμό του συσσωματώματος μέσω του φαινομένου σήραγγας ή/και του ιονισμού πάνω από το κατώφλι (ABI).

Πίνακας 4.6 Κατώφλια έντασης για την εμφάνιση του πρώτου σήματος ιονισμού και των πολλαπλά φορτισμένων ατομικών ιόντων σε γραμμική και κυκλική πόλωση. Το σφάλμα στις τιμές είναι 10%.

m/z	Γραμμική	Κυκλική
Πρώτο σήμα ιονισμού	1.15	2.1
I ²⁺	2.4	3.8
I ³⁺	3.2	4.4
I ⁴⁺ C ²⁺	5.7	7.7

Οι τιμές του πίνακα είναι διαιρεμένες με 10^{12} W/cm^2

Η παρουσία ατόμων με υψηλή πολλαπλότητα φορτίου στο περιβάλλον του συσσωματώματος, έχει ως αποτέλεσμα την εκτόξευση των θραυσμάτων με υψηλές κινητικές ενέργειες. Στους πίνακες 4.7-8 παρουσιάζονται οι κινητικές ενέργειες μερικών ατομικών και μοριακών θραυσμάτων σε γραμμική και κυκλική πόλωση για παρόμοιες εντάσεις laser.

Πίνακας 4.7 Κινητικές ενέργειες (σε eV) ατομικών και μοριακών θραυσμάτων για γραμμική και κυκλική πόλωση και για ένταση $16.5 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$. Το σφάλμα στις τιμές είναι 15%.

m/z	Γραμμική	Κυκλική
C ₂ H ₃ ⁺	62	3.5
CH ₃ ⁺	55	4.5
C ²⁺	168	115
Br ⁴⁺	350	180

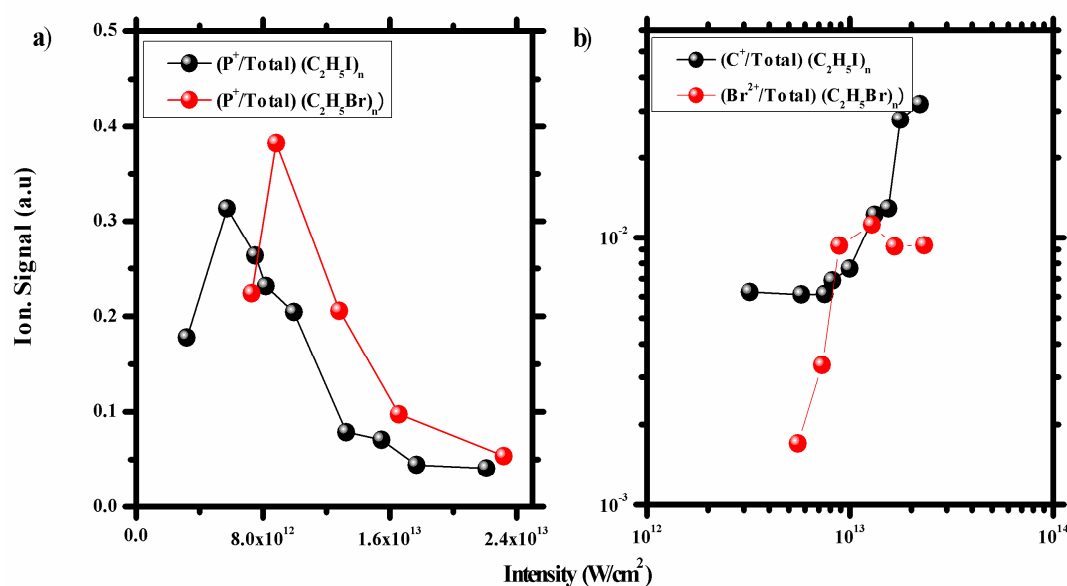
Πίνακας 4.8 Κινητικές ενέργειες (σε eV) ατομικών και μοριακών θραυσμάτων για γραμμική και κυκλική πόλωση και για ένταση $17.5 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$. Το σφάλμα στις τιμές είναι 15%.

m/z	Γραμμική	Κυκλική
I ²⁺	195	65
I ³⁺	285	185
C ²⁺	178	127
C ₂ H ₅ ⁺	75	35

Στο παρακάτω γράφημα 4.2.7^a παρουσιάζεται η εξάρτηση από την ένταση του laser του ιοντικού σήματος του λόγου του πατρικού ιόντος προς το συνολικό ιοντικό σήμα για τα συσσωματώματα του ιωδοαιθανίου και του βρωμοαιθανίου. Ο ρυθμός σχηματισμού του πατρικού ιόντος και στις δύο περιπτώσεις μειώνεται συνεχώς για

εντάσεις υψηλότερες από $5 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ για τα $(\text{C}_2\text{H}_5\text{I})_n$ και για εντάσεις υψηλότερες από $1 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ για τα $(\text{C}_2\text{H}_5\text{Br})_n$. Η διαφορά στις εντάσεις που παρατηρείται η μείωση για τα δύο συσσωματώματα αποδίδεται στο δυναμικό ιονισμού των μονομερών που τα απαρτίζουν²¹. Η μείωση του ρυθμού σχηματισμού των μονομερών ιόντων οφείλεται και στις δύο περιπτώσεις στην διάσπαση τους κατά την διάρκεια του ίδιου παλμού laser μέσα στον οποίον σχηματίζονται.

Τελείως διαφορετική συμπεριφορά παρουσιάζουν τα μικρότερης μάζας θραύσματα των οποίων ο πληθυσμός αυξάνεται ως συνάρτηση της έντασης του laser. Στο γράφημα 4.2.7^b παρουσιάζεται η εξάρτηση από την ένταση του laser του λόγου του ιοντικού σήματος του Br^{2+} και του C^+ προς το συνολικό ιοντικό σήμα, για $(\text{C}_2\text{H}_5\text{Br})_n$ και $(\text{C}_2\text{H}_5\text{I})_n$ αντίστοιχα. Όπως αναμένεται η αύξηση της έντασης του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου ευνοεί τον διασπαστικό ιονισμό των συσσωματωμάτων, άρα και το πλήθος των ιόντων μικρότερης μάζας. Στο ίδιο γράφημα είναι εμφανής ο κορεσμός του ρυθμού σχηματισμού του Br^{2+} για εντάσεις υψηλότερες από $8 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ και αποδίδεται στο ότι η ένταση κατωφλίου του Br^{4+} είναι $\sim 7.5 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$.

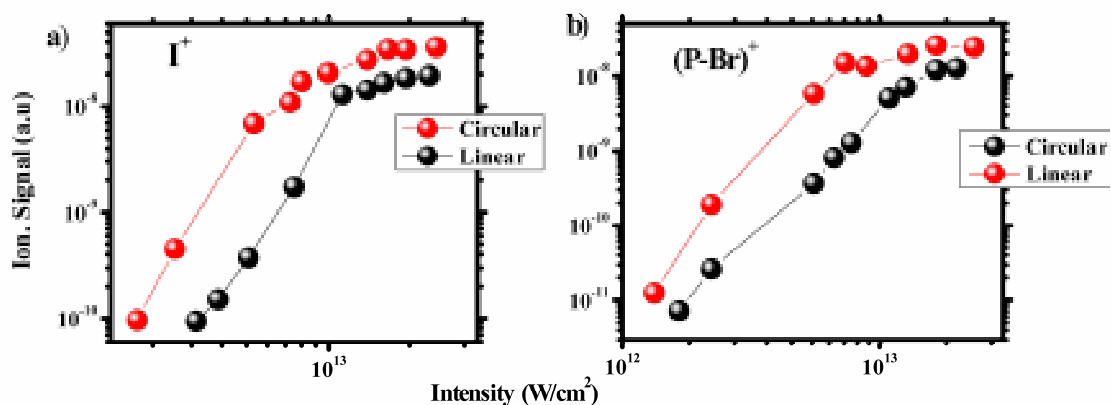


Γράφημα 4.2. 7 Εξάρτηση από την ένταση του laser των λόγων a) P^+/Total για τα $(\text{C}_2\text{H}_5\text{Br})_n$ και $(\text{C}_2\text{H}_5\text{I})_n$ b) C^+/Total για τα $(\text{C}_2\text{H}_5\text{I})_n$ και $\text{Br}^{2+}/\text{Total}$ για τα $(\text{C}_2\text{H}_5\text{Br})_n$.

Όσον αφορά στην εξάρτηση από την ένταση του laser των απλά ιονισμένων ιοντικών θραυσμάτων σε γραμμική και κυκλική πόλωση παρατηρήθηκε ένα ενδιαφέρον χαρακτηριστικό που διαφοροποιεί τη κατάσταση από τα πολλαπλά φορτισμένα ατομικά ιόντα. Στα παρακάτω γραφήματα 4.2.8^a και 8^b παρουσιάζεται η εξάρτηση από την ένταση του laser του I^+ και του ιόντος της ρίζας του αιθυλίου για $(\text{C}_2\text{H}_5\text{I})_n$ και $(\text{C}_2\text{H}_5\text{Br})_n$ σε οριζόντια γραμμική και κυκλική πόλωση αντίστοιχα. Όπως προκύπτει από τα γραφήματα η ένταση κατωφλίου laser για κάθε ιόν σε κυκλική πόλωση δεν αντιστοιχεί στη διπλάσια της γραμμικής. Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρήθηκε και στα πολλαπλά ιονισμένα ατομικά ιόντα και αποδόθηκε στην εμφάνιση του ηλεκτρικού πεδίου στο εσωτερικό του συσσωματώματος.

²¹ Το δυναμικό ιονισμού του ιωδοαιθανίου είναι χαμηλότερο από αυτό του βρωμοαιθανίου, 9.33 και 10.31 eV αντίστοιχα.

Ωστόσο οι εντάσεις κορεσμού των απλά φορτισμένων θραυσμάτων για κυκλική πόλωση είναι διπλάσιες των αντίστοιχων για γραμμική πόλωση. Αυτό δεν παρατηρείται για κανένα από τα ανωτέρω πολλαπλά φορτισμένα ατομικά ιόντα και υποδηλώνει την αποκλειστική συμμετοχή του laser στην διαδικασία σχηματισμού τους για εντάσεις $> \sim 5 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ για τα συσσωματώματα του ιωδοαιθανίου και για εντάσεις $> \sim 7 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ για τα συσσωματώματα του βρωμοαιθανίου. Παρατηρούμε λοιπόν ότι τα πρόδρομα ιόντα των απλά φορτισμένων θραυσμάτων δεν είναι τα ίδια στις δύο περιοχές εντάσεων, πριν και μετά το κατώφλι κορεσμού. Το πιθανότερο είναι ότι στη δεύτερη περιοχή ο ιονισμός επιτυγχάνεται μέσω της συμπίεσης του εκάστοτε φράγματος δυναμικού. Αν αυτή είναι ισχυρή τότε ο μηχανισμός είναι το ABI, αλλιώς το ηλεκτρόνιο διαφεύγει μέσω φαινομένου σήραγγας.

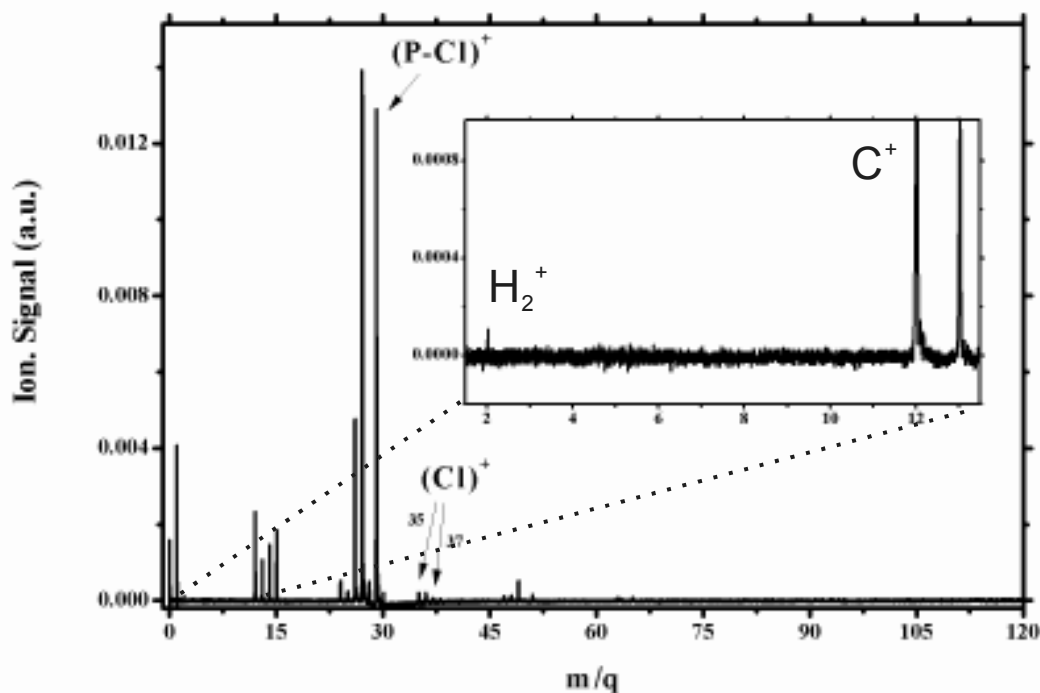


Γράφημα 4.2. 8 Εξάρτηση από τη ένταση laser σε γραμμική και κυκλική πόλωση των θραυσμάτων I^+ και $(P-Br)^+$.

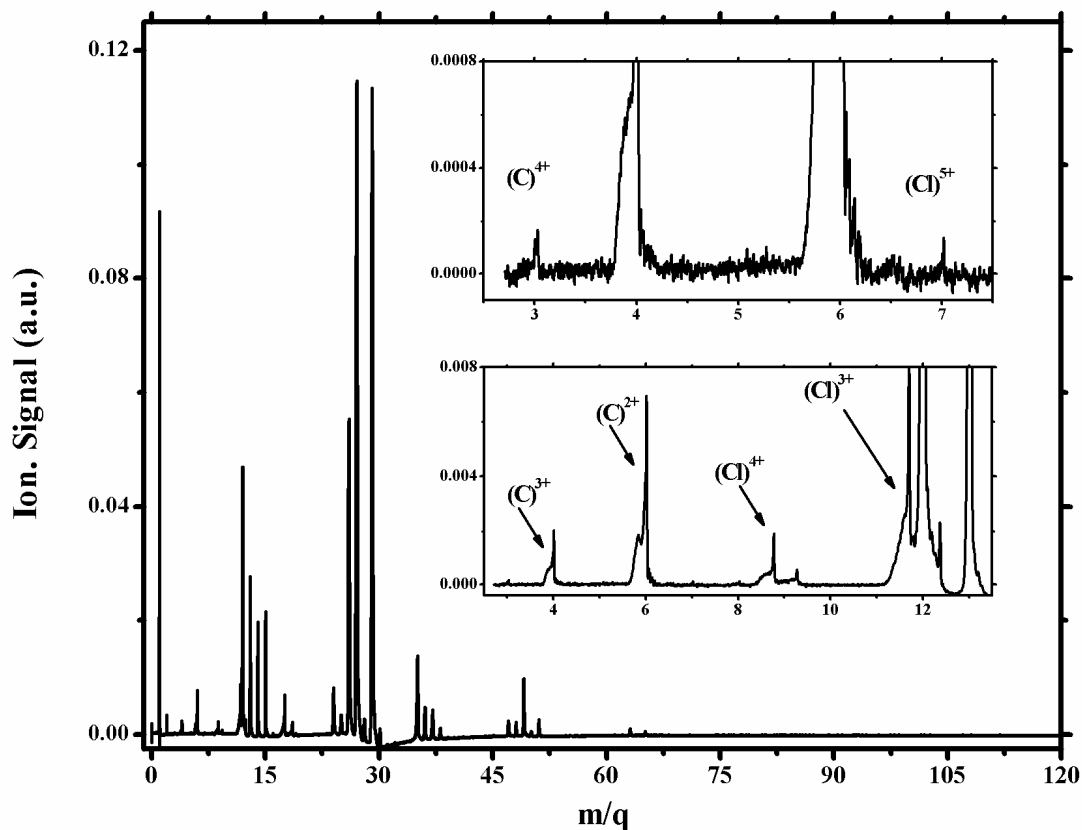
4.2.3 Χλωροαιθάνιο

Η αλληλεπίδραση των συσσωματωμάτων χλωροαιθανίου με ps παλμούς laser στα 532 nm έχει κοινά χαρακτηριστικά με την αλληλεπίδραση των συσσωματωμάτων στα 1064 nm. Ως εκ τούτου σε αυτήν την παράγραφο θα αναφερθούμε περιληπτικά στα αποτελέσματα της αλληλεπίδρασης και η αναλυτική περιγραφή θα ακολουθήσει στην επόμενη ενότητα.

Αρχικά επισημαίνεται ότι και σε αυτήν την περίπτωση η γωνιακή κατανομή του ιοντικού σήματος ήταν ισότροπη όπως και για τα προηγούμενα μοριακά συσσωματώματα. Η διαφορά στην ένταση κατώφλιου του πρώτου σήματος ιονισμού μεταξύ γραμμικής και κυκλικής πόλωσης, όπως φαίνεται στον πίνακα 4.9, υποδηλώνει πως θα πρέπει να αποκλεισθεί η συμμετοχή μιας και μόνο διαδικασίας, είτε αυτή είναι η πολυφωτονική απορρόφηση είτε μια διαδικασία ιονισμού πεδίου. Στον πίνακα 4.9 παρουσιάζονται οι τιμές έντασης κατώφλιου laser για τα πολλαπλά φορτισμένα ατομικά ιόντα και σε αντίθεση με τα προηγούμενα μοριακά συσσωματώματα αυτή παραμένει ίδια για πολλά πολλαπλά φορτισμένα ιόντα. Αυτό διαφοροποιεί τη συγκεκριμένη περίπτωση σε σχέση με όσα έχουν παρουσιασθεί έως τώρα. Στα γραφήματα 4.2.9 και 4.2.10 παρουσιάζονται τα φάσματα μάζας για εντάσεις $5.5 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ και $9 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$. Η πρώτη από τις δύο εντάσεις είναι χαμηλότερη από το κατώφλι έντασης που αναφέρεται παραπάνω ενώ η δεύτερη υψηλότερη από αυτό.



Γράφημα 4.2. 9 Φάσμα μάζας $(C_2H_5Cl)_n$ επαγόμενο από παλμούς laser 35 ps στα 532 nm γραμμικά πολωμένο φώς σε ένταση $5.5 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$.



Γράφημα 4.2. 10 Φάσμα μάζας $(C_2H_5Cl)_n$ επαγόμενο από παλμούς laser 35 ps στα 532 nm γραμμικά πολωμένο φως σε ένταση $9 \times 10^{12} W/cm^2$.

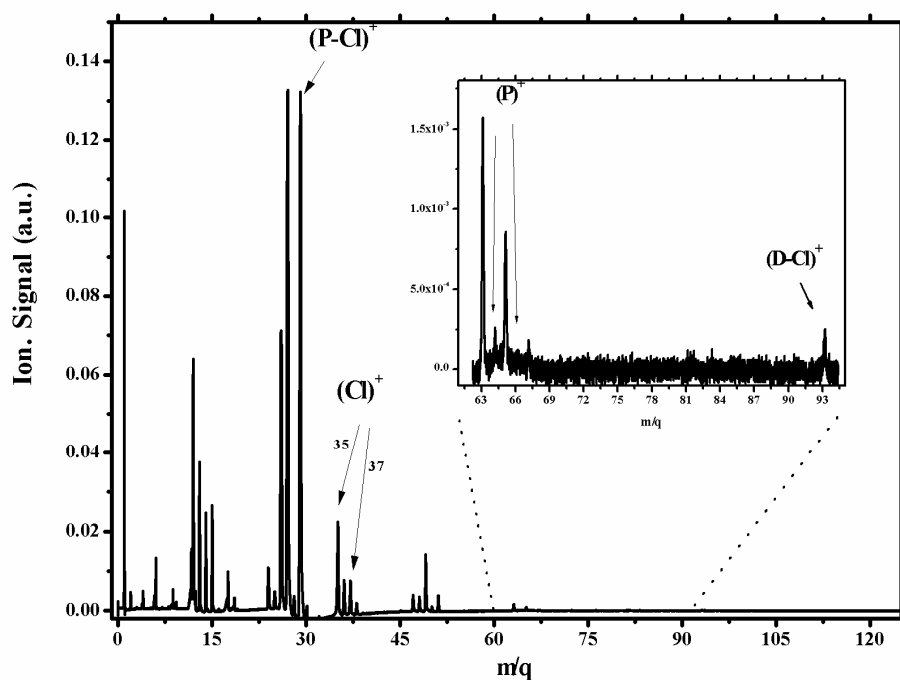
Από τα γραφήματα 4.2.9 και 10 βλέπουμε ότι στην περιοχή μαζών με $m/q < 12$ στο πρώτο γράφημα τα μόνα θραύσματα που καταγράφονται είναι το μοριακό και το ατομικό ιόν του υδρογόνου. Η αύξηση της έντασης του laser έχει αποτέλεσμα την καταγραφή στο γράφημα 4.2.10 ατομικών ιόντων αρκετά υψηλών πολλαπλοτήτων, όπως Cl^{5+} και C^{4+} . Η ένταση κατωφλίου για αυτή την μαζική εμφάνιση των πολλαπλά φορτισμένων ατομικών ιόντων αυξάνεται καθώς αλλάζει η πόλωση του laser από γραμμική σε κυκλική. Η αύξηση αυτή όπως βλέπουμε (πίνακας 4.9) δεν αντιστοιχεί στον διπλασιασμό της αντίστοιχης έντασης κατωφλίου για γραμμική πόλωση, δείχνοντας και σε αυτήν την περίπτωση πως σημαντικό ρόλο στον σχηματισμό των πολλαπλά φορτισμένων ατομικών ιόντων παίζει το ηλεκτρικό πεδίο που δημιουργείται στο εσωτερικό του συσσωματώματος ύστερα από τον απλό ιονισμό του. Επιπλέον από τις τιμές του πίνακα 4.9 παρατηρούμε πως υπάρχει μια ασυμμετρία στην κατανομή του συνολικού φορτίου. Στην ένταση laser που εμφανίζονται οι διάφορες πολλαπλότητες φορτίου βλέπουμε πως ενώ καταγράφονται ατομικά ιόντα όπως ο C^{4+} με δυναμικό εμφάνισης στα 64.49 eV, απουσιάζουν άλλα ατομικά ιόντα με χαμηλότερα ή/και παραπλήσια δυναμικά ιονισμού όπως Cl^{4+} (A.P.=53.46 eV) και Cl^{5+} (A.P. = 67.8 eV) η παρατήρηση των οποίων καθίσταται δυνατή σε μεγαλύτερες εντάσεις laser. Όπως θα δούμε στην επόμενη ενότητα ασυμμετρία στην κατανομή του φορτίου παρατηρείται και κατά την αλληλεπίδραση των μοριακών συσσωματωμάτων στα 1064 nm.

Πίνακας 4.9 Κατώφλια έντασης laser για την εμφάνιση του πρώτου σήματος ιονισμού και των πολλαπλά φορτισμένων ατομικών ιόντων σε γραμμική και κυκλική πόλωση. Το σφάλμα στις τιμές είναι 10%.

m/q	Linear	Circular
Πρώτο σήμα ιονισμού	2.2	3.5
$C^{2+,3+,4+}, Cl^{2+,3+}$	6.6	11.8
$Cl^{4+,5+}$	7.7	16.8

Οι τιμές του πίνακα είναι διαιρεμένες με $*10^{12} \text{ W/cm}^2$

Το δεύτερο χαρακτηριστικό στο οποίο διαφοροποιείται η περίπτωση των $(C_2H_5Cl)_n$ είναι ότι κατέστη δυνατή η καταγραφή θραυσμάτων μάζας μεγαλύτερης από αυτή του πατρικού μορίου. Όπως φαίνεται στο ένθετο του παρακάτω γραφήματος 4.2.11, στο οποίο παρουσιάζεται το φάσμα μάζας που καταγράφηκε σε ένταση laser $1.1 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$, ανιχνεύθηκε ιόν αντιστοιχεί στο από-χλωριωμένο διμερές και το κατώφλι της έντασης για την εμφάνισή του προσδιορίστηκε στα $5.5 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$.



Γράφημα 4.2. 11 Φάσμα μάζας $(C_2H_5Cl)_n$ επαγόμενο από παλμούς laser 35 ps στα 532 nm γραμμικά πολωμένο φώς σε ένταση $1.1 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$.

Για κυκλικά πολωμένο φως η ένταση laser κατωφλίου του διαπιστώθηκε ότι ήταν υψηλότερη από $2.6 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$. Η παρουσία του $(D-Cl)^+$ πιθανότατα δεν σχετίζεται άμεσα με το προηγούμενο φαινόμενο της καταγραφής διαφορετικών πολλαπλά φορτισμένων ατομικών φραγμάτων για την ίδια ένταση laser (ξαφνική έκρηξη). Η καταγραφή του θεωρείται πιθανό πως είναι αποτέλεσμα της διάσπασης ενός βαρύτερου συσσωματώματος σε $(D-Cl)$ και άλλα φορτισμένα και μη θραύσματα. Εάν όμως η διάσπαση πραγματοποιείται στα χρονικά όρια του παλμού του laser το ουδέτερο θραύσμα μπορεί να ιονιστεί μέσω της διαδικασίας της πολυφωτονικής απορρόφησης. Σε αυτή την περίπτωση η παρουσία του $(D-Cl)^+$ δικαιολογείται στις υψηλότερες εντάσεις επειδή η πυκνότητα ροής των φωτονίων είναι μεγαλύτερη και η πιθανότητα πολυφωτονικού ιονισμού αυξάνεται.

4.3 Αλληλεπίδραση μοριακών συσσωματωμάτων με παλμούς laser 35 ps στα 1064 nm

Κατά την αλληλεπίδραση των μοριακών συσσωματωμάτων με παλμούς laser χρονικής διάρκειας 35ps στα 1064 nm παρατηρήθηκαν κυρίως δύο φαινόμενα τα οποία στις περισσότερες των περιπτώσεων εμφανίζονται μαζί. Αυτά είναι η «ξαφνική έκρηξη» και η ασύμμετρη κατανομή φορτίου στα ιοντικά προϊόντα της διάσπασης του συσσωματώματος. Με τον όρο «ξαφνική έκρηξη» αναφερόμαστε στον πολύ-ηλεκτρονιακό διασπαστικό ιονισμό του συσσωματώματος ο οποίος έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό υψηλά φορτισμένων ατομικών ιόντων και λαμβάνει χώρα πάνω από μια συγκεκριμένη τιμή έντασης laser. Στην περίπτωση των μορίων, ο πολύ-ηλεκτρονιακός διασπαστικός ιονισμός οδηγεί στο σχηματισμό υψηλά φορτισμένων ατομικών ιόντων, όμως η ένταση κατωφλίου laser είναι διακριτή για την κάθε πολλαπλότητα φορτίου. Στην παρούσα περίπτωση όμως οι υψηλές πολλαπλότητες φορτίου καταγράφονται ταυτόχρονα όταν η ένταση laser υπερβεί μια συγκεκριμένη τιμή. Στον πίνακα 4.10 παρουσιάζονται οι εντάσεις laser κατωφλίου στις οποίες παρατηρείται η ξαφνική έκρηξη για κάθε μοριακό συσσωμάτωμα που μελετήθηκε. Όπως φαίνεται οι εντάσεις κατωφλίου διαφοροποιούνται για κάθε συσσωμάτωμα, όπως επίσης διαφέρουν και οι πολλαπλότητες φορτίου οι οποίες καταγράφονται.

Πίνακας 4.10 Εντάσεις κατωφλίου της ξαφνικής έκρηξης των υπό μελέτη συσσωματωμάτων και οι τιμές των υψηλότερων πολλαπλοτήτων που καταγράφονται σε κάθε περίπτωση για γραμμικά και κυκλικά πολωμένο φως. Το σφάλμα στις τιμές είναι 10%.

<u>Ιωδομεθάνιο</u>	<u>Ιωδοαιθάνιο</u>	<u>Βρωμοαιθάνιο</u>	<u>Χλωροαιθάνιο</u>	<u>Πόλωση</u>
<u>1064 nm</u>	<u>1064 nm</u>	<u>1064 nm</u>	<u>1064 nm</u>	
μέγιστες πολλαπλότητες*	μέγιστες πολλαπλότητες*	μέγιστες πολλαπλότητες*	μέγιστες πολλαπλότητες *	
$I^{6+}-C^+$	$I^{6+}-C^+$	$Br^{7+}-C^{3+}$	$Cl^{7+}-C^{4+}$	
3.3	5.5	9.3	10.5	Γραμμική
4.2	8.5	10.5	13.2	Κυκλική
			<u>532 nm</u>	
			μέγιστες πολλαπλότητες *	
			$Cl^{3+}-C^{4+}$	
			6.6	Γραμμική
			11.8	Κυκλική

*Οι μέγιστες πολλαπλότητες αφορούν στην ένταση laser κατωφλίου του φαινομένου, οι τιμές είναι $\times 10^{12} \text{ W/cm}^2$

Επιπλέον στην ένταση laser κατωφλίου για την ξαφνική έκρηξη η πολλαπλότητα φορτίου που καταγράφεται για το άτομο του αλογόνου δεν είναι απαραίτητα η ίδια με αυτή του άνθρακα. Από τον πίνακα 4.10 διαπιστώνεται ότι η πολλαπλότητα του αλογόνου είναι πάντα υψηλότερη από αυτή του άνθρακα. Η δεύτερη απαντάται μόνο στην περίπτωση του συσσωματωμάτων του χλωροαιθανίου όταν αυτά αλληλεπιδρούν με laser στα 532 nm, όπου η πολλαπλότητα του άνθρακα είναι υψηλότερη από την πολλαπλότητα του χλωρίου.

Στον πίνακα 4.11 καταγράφονται οι ενέργειες ιονισμού των παρατηρούμενων ατομικών ιόντων. Από τα δεδομένα του πίνακα 4.10 βλέπουμε ότι στην ένταση laser κατωφλίου της «ξαφνικής έκρηξης» των μοριακών συσσωματωμάτων του μεθυλοϊωδίου η υψηλότερη πολλαπλότητα φορτίου για ατομικό ιώδιο είναι I^{6+} , ενώ

για τον άνθρακα είναι το απλά φορτισμένο ιόν. Η ενέργεια ιονισμού του I^{6+} είναι 78.84 eV ενώ αυτή του C^+ είναι μόλις 11.26 eV (πίνακας 4.11). Εφόσον λοιπόν η ένταση του laser είναι αρκετή για να αποσπάσει από το άτομο του ιωδίου 6 ηλεκτρόνια θα έπρεπε σύμφωνα με τον ίδιο πίνακα να καταγράφουμε μέχρι και τετραπλά φορτισμένα άτομα άνθρακα, οπότε και η κατανομή του φορτίου θα ήταν ισότροπη. Κάτι τέτοιο όμως δεν παρατηρείται. Ίδια εικόνα παρατηρείται και στα μοριακά συσσωματώματα του ιωδοαιθανίου και του βρωμοαιθανίου.

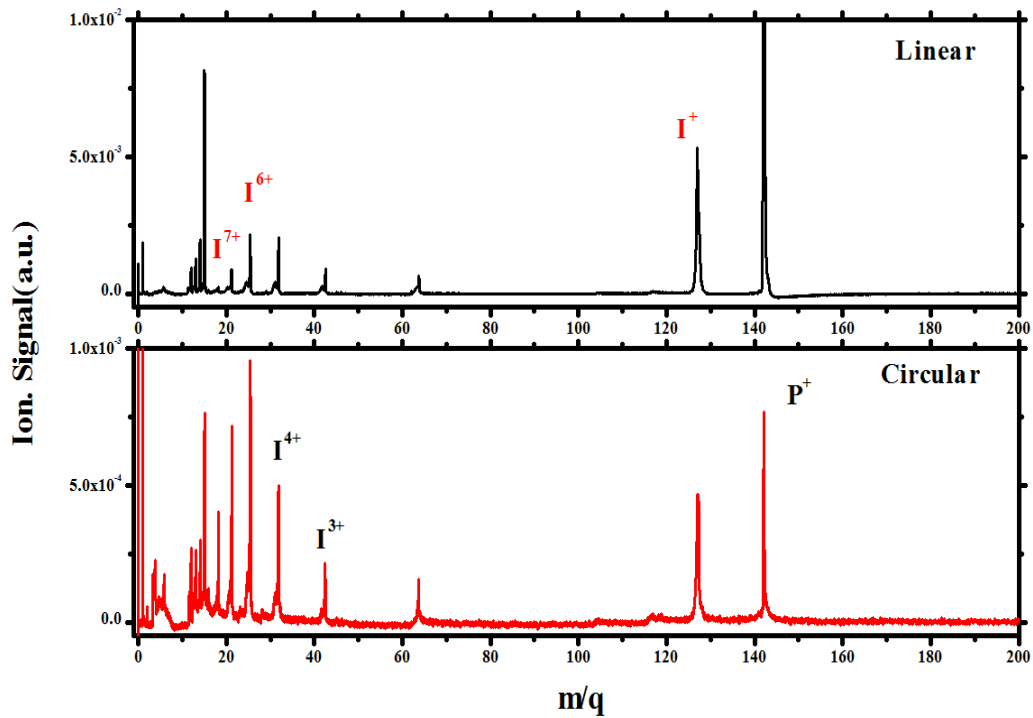
Πίνακας 4.11: Ενέργειες Ιονισμού των παρατηρούμενων ατομικών θραυσμάτων.

I^+	10.45	Br^+	11.81	Cl^+	12.9	C^+	11.26
I^{2+}	19.19	Br^{2+}	21.8	Cl^{2+}	23.08	C^{2+}	24.38
I^{3+}	32.2	Br^{3+}	35.97	Cl^{3+}	39.61	C^{3+}	48.89
I^{4+}	44.01	Br^{4+}	47.26	Cl^{4+}	53.46	C^{4+}	64.49
I^{5+}	55.32	Br^{5+}	59.7	Cl^{5+}	67.8	C^{5+}	392.06
I^{6+}	78.84	Br^{6+}	88.62	Cl^{6+}	97.03	C^{6+}	489.92
I^{7+}	92.35	Br^{7+}	103.03	Cl^{7+}	114.19		
I^{8+}	143.8	Br^{8+}	192.79	Cl^{8+}	348.3		

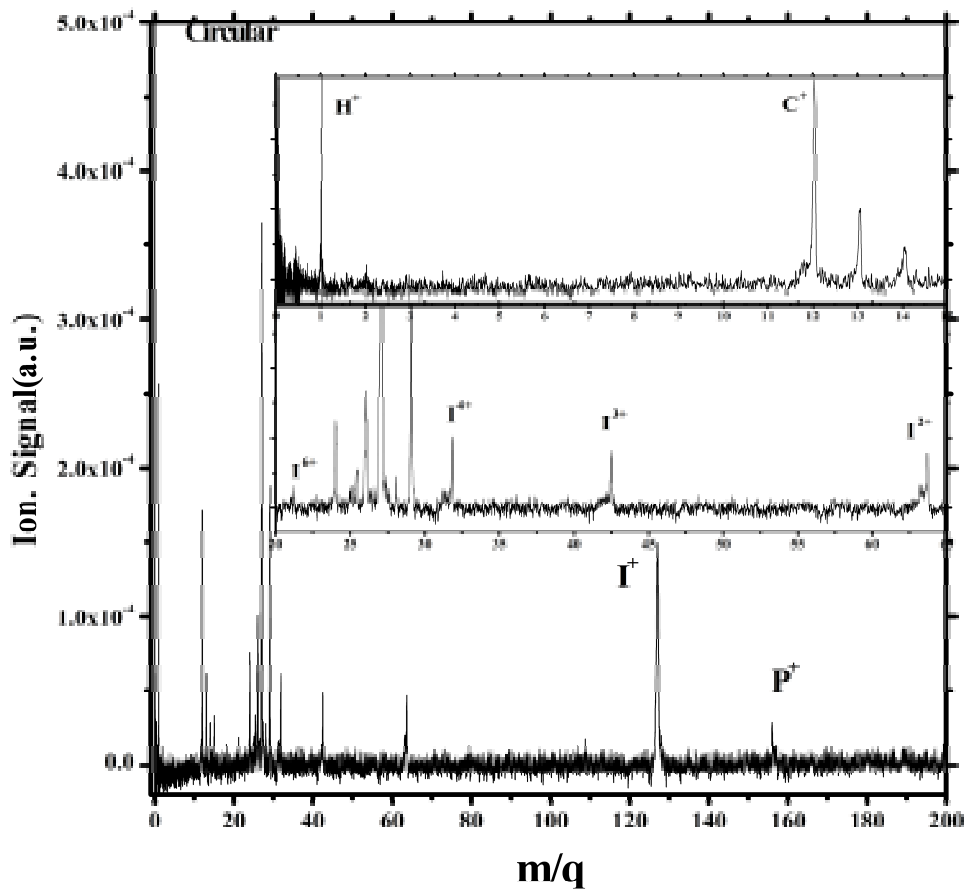
Οι πολλαπλότητες C^{5+} και C^{6+} δεν καταγράφηκαν, αναφέρονται για λόγους πληρότητας.

Η κατανομή του φορτίου στα ιοντικά θραύσματα των συσσωματωμάτων του C_2H_5I είναι ίδια με αυτή του μεθυλοιωδίου ενώ στα συσσωματώματα του C_2H_5Br οι αρχικές μέγιστες πολλαπλότητες είναι Br^{7+} και C^{3+} . Στην περίπτωση όμως των συσσωματωμάτων χλωροαιθανίου δεν παρατηρείται ασύμμετρη κατανομή φορτίου στην ένταση που εμφανίζεται η ξαφνική έκρηξη, καθώς η υψηλότερη καταγραφόμενη πολλαπλότητα για τον άνθρακα είναι C^{4+} με ενέργεια ιονισμού στα 64.49 eV και για το χλώριο Cl^{7+} με ενέργεια ιονισμού 114.19 eV. Η ενέργεια ιονισμού του C^{5+} είναι 392.06 eV και είναι υψηλότερη από αυτή για το Cl^{7+} . Υπενθυμίζεται ότι στα 532 nm η ασύμμετρη κατανομή φορτίου που εμφανίζεται στην ένταση κατωφλίου της «ξαφνικής έκρηξης» για τα $(C_2H_5Cl)_n$ έχει αντίθετη συμπεριφορά καθώς η υψηλότερη πολλαπλότητα άνθρακα που καταγράφεται είναι το C^{4+} ενώ για το χλώριο είναι το Cl^{3+} . Δηλαδή το φορτίο είναι ανισότροπα κατανεμημένο στον μοριακό σκελετό με το μέγιστό του προς την μεριά της ανθρακικής αλυσίδας.

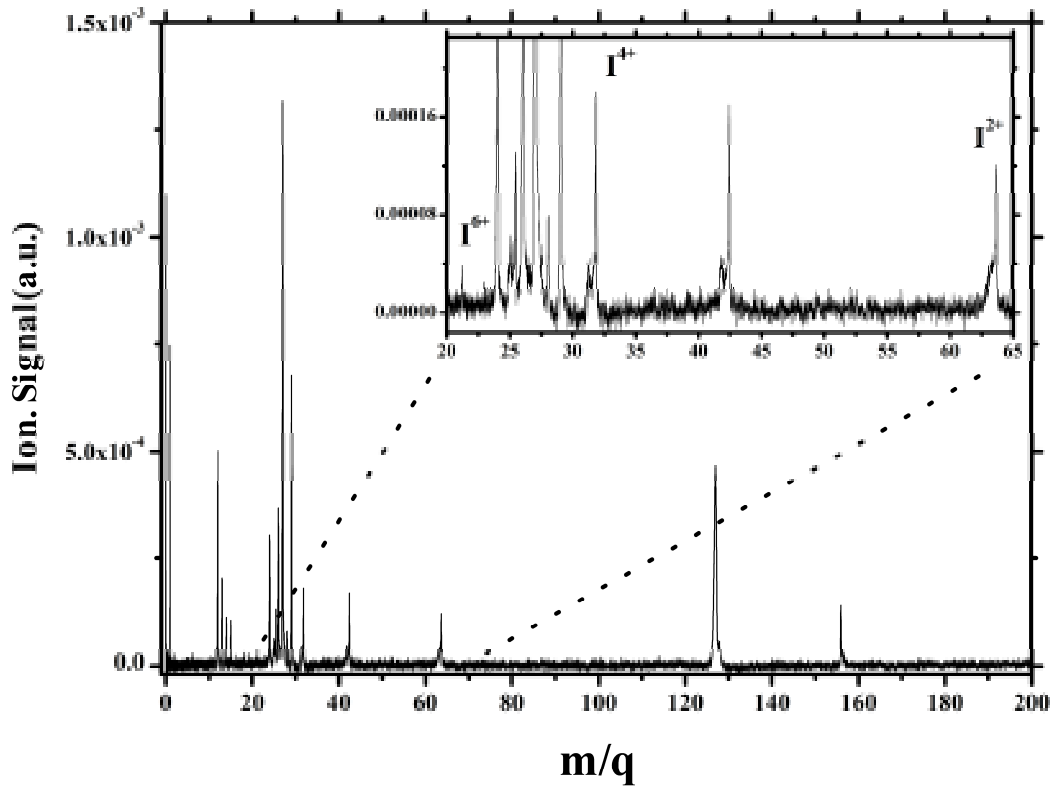
Στα γραφήματα 4.3.1-5 παραθέτονται μερικά τυπικά φάσματα μάζας που κατεγράφησαν από την αλληλεπίδραση των μοριακών συσσωματωμάτων $(CH_3I)_n$, $(C_2H_5I)_n$, $(C_2H_5Br)_n$, $(C_2H_5Cl)_n$, σε διάφορες εντάσεις στα 1064 nm για γραμμικά και κυκλικά πολωμένο φως.



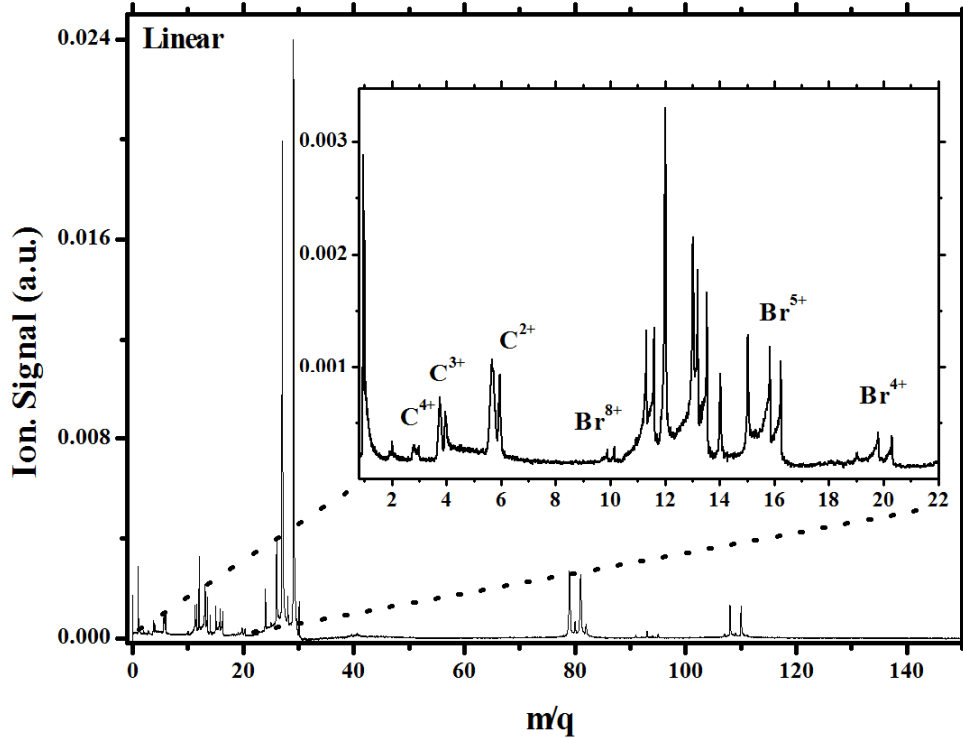
Γράφημα 4.3. 1 Φάσμα μάζας επαγόμενο κατά την ακτινοβόληση των $(CH_3I)_n$ 35ps παλμούς laser στα 1064 nm σε ένταση $9.6 \times 10^{12} W/cm^2$ για γραμμική και κυκλική πόλωση.



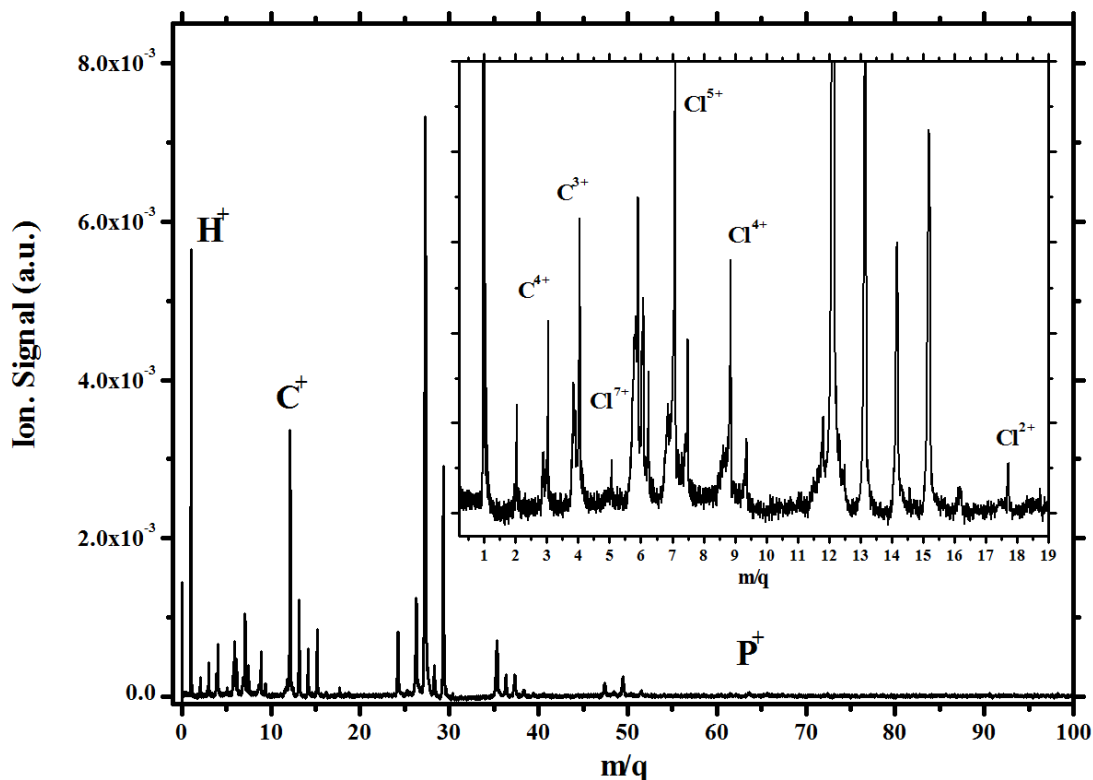
Γράφημα 4.3. 2 Φάσμα μάζας επαγόμενο κατά την ακτινοβόληση των $(C_2H_5I)_n$ με παλμούς laser 35ps στα 1064 nm σε ένταση $8.8 \times 10^{12} W/cm^2$ για κυκλική πόλωση.



Γράφημα 4.3. 3 Φάσμα μάζας επαγόμενο κατά την ακτινοβόληση των $(C_2H_5I)_n$ με παλμούς laser 35ps στα 1064 nm σε ένταση $6.3 \times 10^{12} W/cm^2$ για γραμμική πόλωση.



Γράφημα 4.3. 4 Φάσμα μάζας επαγόμενο από την ακτινοβόληση των $(C_2H_5Br)_n$ με παλμούς laser 35ps στα 1064 nm σε ένταση $1.3 \times 10^{13} W/cm^2$ για γραμμική πόλωση.



Γράφημα 4.3. 5 Φάσμα μάζας επαγόμενο από την ακτινοβόληση των $(C_2H_5Cl)_n$ με παλμούς laser 35ps στα 1064 nm σε ένταση $1.5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ για γραμμική πόλωση.

Η «ξαφνική έκρηξη» παρατηρήθηκε για όλα τα μοριακά συσσωματώματα για $\lambda=1064 \text{ nm}$ ενώ στην περίπτωση των συσσωματωμάτων χλωροαιθανίου καταγράφηκε και για $\lambda=532 \text{ nm}$. Η κύρια αιτία για την εμφάνιση του φαινομένου είναι η αποτελεσματικότερη δράση του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου laser (σε ότι αφορά τον πολύ-ηλεκτρονιακό ιονισμό) με το συσσωμάτωμα στο οποίο έχουν καμφθεί τα εσωτερικά φράγματα δυναμικού λόγω της παρουσίας του εσωτερικού ηλεκτρικού πεδίου που δημιουργείται μετά τον αρχικό ιονισμό. Η απουσία του κατά την ακτινοβόληση των υπολοίπων μοριακών συσσωματωμάτων για $\lambda=532 \text{ nm}$ αποδίδεται αφενός στην μικρότερη χρονική διάρκεια του οπτικού κύκλου του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου και αφετέρου στη γεωμετρία του κάθε συστήματος.

Όπως θα δούμε στο 6^ο κεφάλαιο της παρούσας διατριβής, ένα από τα στοιχεία που διαφοροποιεί την αλληλεπίδραση των υπό μελέτη μοριακών συσσωματωμάτων στα διάφορα μήκη κύματος, για παλμούς laser χρονικής διάρκειας 35 ps, είναι ο σχηματισμός ιόντων μοριακού αλογόνου (X_2^+). Στα αποτελέσματα των ps μετρήσεων ο τελευταίος επιβεβαιώθηκε μόνο για $\lambda=266 \text{ nm}$. Η παρουσία των X_2^+ στα καταγραφέντα φάσματα μάζας είναι ενδεικτική της γεωμετρίας αλλά και των διαδικασιών ιονισμού που λαμβάνουν χώρα κατά την παρουσία του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου του laser. Συγκεκριμένα, έχει παρατηρηθεί [Nichols et al] πως ο απλός ιονισμός του συσσωματώματος ευνοεί το σχηματισμό ενός 2c-3e δεσμού στο εσωτερικό του συσσωματώματος, ο οποίος με τη σειρά του ευνοεί το σχηματισμό των X_2^+ . Έτσι, ύστερα από τον απλό ιονισμό του συσσωματώματος αναπτύσσονται στο εσωτερικό του ελκτικές δυνάμεις οι οποίες μειώνουν τις αποστάσεις μεταξύ των μονομερών, με αποτέλεσμα την αύξηση του επαγόμενου εσωτερικού ηλεκτρικού πεδίου. Ωστόσο, για $\lambda=266 \text{ nm}$ η χρονική διάρκεια του ενός οπτικού κύκλου είναι $\sim 0.9 \text{ fs}$, οπότε η πιθανότητα ιονισμού μέσω φαινομένου σήραγγας η λόγω της

συμπίεσης των φραγμάτων δυναμικού (μοντέλο BSI) είναι μικρή. Αντίθετα, για $\lambda=532$ και 1064 nm η χρονική διάρκεια ενός οπτικού κύκλου διπλασιάζεται και τετραπλασιάζεται αντιστοίχως, οπότε η συνεισφορά των δύο παραπάνω διαδικασιών είναι αρκετά σημαντικότερη. Όσον αφορά στις γεωμετρίες των μοριακών συσσωματωμάτων οι θεωρητικοί υπολογισμοί που υπάρχουν στη βιβλιογραφία αφορούν μόνο τις περιπτώσεις των μεθυλαλογονιδίων και κυρίως αυτή του μεθυλοϊωδίου. Θεωρώντας πως και στην περίπτωση των αίθυλο-αλογονιδίων ισχύουν παρόμοιες γεωμετρίες, μπορούμε να δούμε γιατί το φαινόμενο της «ξαφνικής έκρηξης» καταγράφηκε στην περίπτωση των συσσωματωμάτων του χλωροαιθανίου για $\lambda=532$ nm. Οι De Visser et al [De Visser 1998] έδειξαν ότι οι δύο πιθανότερες γεωμετρίες του διμερούς ιόντος του χλωρομεθανίου είναι αυτές για τις οποίες ανάμεσα στα δύο μονομερή αναπτύσσεται είτε ένας 2c-3e δεσμός, είτε ένας δεσμός υδρογόνου. Για τα διμερή του μεθυλοϊωδίου και του βρωμομεθανίου οι Bogdanchikov et al [Bogdanchikov 2003], Nichols et al [Nichols 1998] και Ito et al [Ito 2006], έδειξαν ότι ο δεσμός στις γεωμετρίες των ιόντων είναι 2c-3e δεσμός. Έτσι, όσον αφορά στα $(\text{CH}_3\text{I})_n$, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{I})_n$ και $(\text{C}_2\text{H}_5\text{Br})_n$ η παρουσία ενός 2c-3e δεσμού στο εσωτερικό του συσσωματώματος διευκολύνει την μείωση των διαπυρηνικών αποστάσεων και λόγω της χρονικής διάρκειας του οπτικού κύκλου του laser, για $\lambda=1064$ nm, παρατηρείται το φαινόμενο της «ξαφνικής έκρηξης». Για $\lambda=532$ nm οι διαδικασίες ιονισμού πεδίου έχουν μικρότερη συνεισφορά γιατί ο οπτικός κύκλος του πεδίου του laser μικρότερος. Εν τούτοις, στην περίπτωση των $(\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl})_n$ η πιθανότητα ο δεσμός ανάμεσα στα μονομερή να είναι δεσμός υδρογόνου είναι μεγάλη, (κάτι το οποίο ενισχύεται και από την καταγραφή των θραυσμάτων $(\text{D-Cl})^+$ για $\lambda=532$ nm, - παράγραφος 4.2.3- αλλά και από την από την απουσία του Cl_2^+ -κεφάλαιο 6-). Έτσι, για τα $(\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl})_n$ οι διαμοριακές αποστάσεις είναι μικρότερες και η τιμή του εσωτερικού ηλεκτρικού πεδίου μεγαλύτερη, με αποτέλεσμα ο πολύ-ηλεκτρονιακός ιονισμός του συσσωματώματος να είναι εφικτός και για $\lambda=532$ nm, παρόλο που η χρονική διάρκεια ενός οπτικού κύκλου είναι ~ 1.8 fs.

Στον πίνακα 4.12 καταγράφονται οι εντάσεις laser κατωφλίου για την καταγραφή του αρχικού σήματος ιονισμού (για τον συγκεκριμένο φασματογράφο μάζας) των υπό μελέτη συσσωματωμάτων στα 1064 nm για γραμμικά και κυκλικά πολωμένο φώς.

Πίνακας 4.12 Εντάσεις laser κατωφλίου για την καταγραφή του αρχικού σήματος ιονισμού για γραμμικά και κυκλικά πολωμένο φώς στα 1064 nm. Το σφάλμα στις τιμές είναι 10%.

	<u><i>Iωδομεθάνιο</i></u>	<u><i>Iωδοαιθάνιο</i></u>	<u><i>Βρωμοαιθάνιο</i></u>	<u><i>Χλωροαιθάνιο</i></u>	
	<u><i>1064 nm</i></u>	<u><i>1064nm</i></u>	<u><i>1064nm</i></u>	<u><i>1064nm</i></u>	
Αρχικό σήμα ιονισμού	3.3	4.4	6.05	7.7	Γραμμική
	4.2	7	8.2	11.8	Κυκλική

Οι τιμές είναι $\times 10^{12}$ W/cm²

Από τις τιμές του πίνακα 4.12 παρατηρείται η ίδια συμπεριφορά η οποία παρατηρήθηκε και στα προηγούμενα δύο μήκη κύματος. Το αρχικό σήμα ιονισμού επιτυγχάνεται σε υψηλότερες εντάσεις, όταν αυξάνεται το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας και όταν μειώνεται ο ατομικός αριθμός του αλογόνου. Όταν ο αρχικός ιονισμός του μοριακού συσσωματώματος πραγματοποιείται σε υψηλότερη ένταση laser το ιονισμένο συσσωμάτωμα θα αλληλεπιδράσει με υψηλότερη ένταση φωτός δίχως να μεταβληθεί η αρχική γεωμετρία. Το συσσωμάτωμα δεν έχει χρόνο να

διασταλεί χωρικά με αποτέλεσμα τον αποτελεσματικότερο πολύ-ηλεκτρονιακό ιονισμό του. Αυτό φαίνεται να συμβαίνει στην περίπτωση των συσσωματωμάτων των μορίων του (C₂H₅Br) και του (C₂H₅Cl). Η αύξηση του πρώτου σήματος είναι απόρροια της αύξησης της ενέργειας ιονισμού του συσσωματώματος το οποίο είναι ανάλογο του εκάστοτε μονομερούς μορίου.

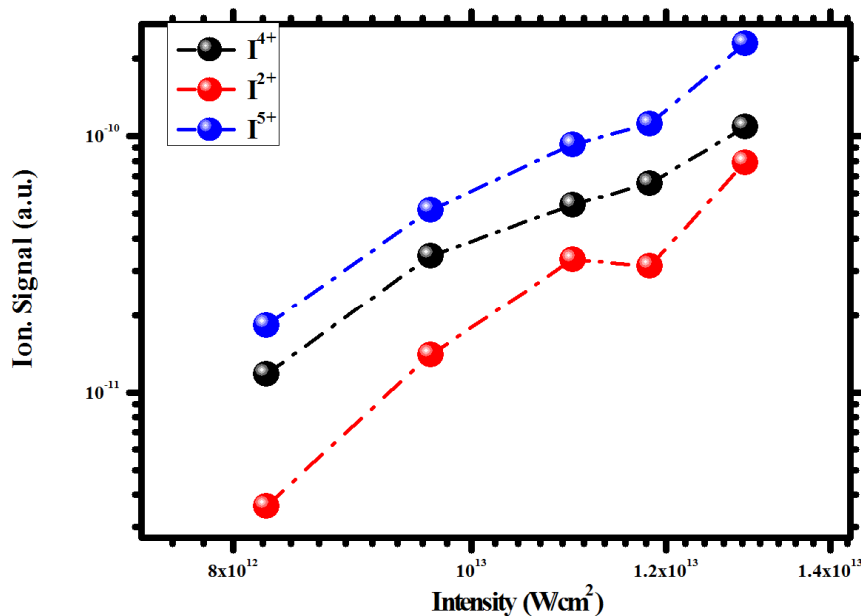
Ωστόσο η ενέργεια ιονισμού του μονομερούς μορίου, δεν είναι το μοναδικό κριτήριο που καθορίζει τη ενέργεια ιονισμού του συσσωματώματος. Αυτό προκύπτει από το γεγονός ότι ενώ η ενέργεια ιονισμού του ιωδοαιθανίου (9.32 eV) είναι χαμηλότερη από αυτή του μεθυλωιδίου (9.54 eV), οι εντάσεις laser κατωφλίου του πίνακα 4.10 δεν είναι χαμηλότερες για τα (C₂H₅I)_n από τις αντίστοιχες εντάσεις για τα (CH₃I)_n. Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι η σταθερότητα των συσσωματωμάτων που σχηματίζονται στις δύο περιπτώσεις είναι διαφορετική και όπως αναμένεται τα μικρότερα σε μέγεθος μονομερή μόρια σχηματίζουν πιο ευσταθείς δομές συσσωματωμάτων.

Ένα ακόμη ενδιαφέρον χαρακτηριστικό που προκύπτει από τα δεδομένα του πίνακα 4.10 σχετίζεται με την διαφορά στην πολλαπλότητα φορτίου μεταξύ του αλογόνου ατόμου και του άνθρακα. Συγκεκριμένα βλέπουμε πως για τα συσσωματώματα του (CH₃I) και του (C₂H₅I) η διαφορά στην κατανομή του συνολικού φορτίου είναι η ίδια, I⁶⁺ για το ιώδιο και C⁺ για τον άνθρακα. Αντιθέτως για τα συσσωματώματα των (C₂H₅Br) και (C₂H₅Cl) οι υψηλότερες πολλαπλότητες φορτίου που καταγράφονται αρχικά είναι Br⁷⁺ και C³⁺ στην πρώτη περίπτωση και Cl⁷⁺ και C⁴⁺ στη δεύτερη. Δηλαδή η ανισοτροπία φορτίου βαίνει μειούμενη. Η συγκεκριμένη συμπεριφορά αποδίδεται στην πολωσιμότητα του δεσμού C-I η οποία είναι μεγαλύτερη από αυτή των C-X, (X= Br, Cl) και ως εκ τούτου ο ιονισμός του ατομικού ιωδίου είναι πιθανότερος.

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, στην αλληλεπίδραση του laser με τα συσσωματώματα, ενέχονται διαδικασίες ιονισμού πεδίου. Εν προκειμένω αυτές μπορεί να είναι το φαινόμενο σήραγγας (tunneling) και ο ιονισμός πάνω από το κατώφλι (ABI) μιας και το φαινόμενο της επανασκέδασης αναμένεται να έχει μικρή συνεισφορά σε αυτές τις εντάσεις laser.

Αν λάβουμε υπόψη μας τη συμβολή του φαινομένου σήραγγας, τότε η ξαφνική έκρηξη που παρατηρείται στα τα υπό μελέτη συσσωματώματα στα 1064 nm θα μπορούσε να αιτιολογηθεί ως εξής: Ο απλός ιονισμός του συσσωματώματος συνεπάγεται το σχηματισμό ενός εσωτερικού ηλεκτρικού πεδίου σ' αυτό. Αυτό το εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο κάμπει τα φράγματα δυναμικού στο εσωτερικό του συσσωματώματος. Η παρουσία του laser συμβάλει στην περαιτέρω κάμψη των φραγμάτων δυναμικού, οπότε τα ηλεκτρόνια μπορούν να διαφύγουν μέσω φαινομένου σήραγγας. Σε αυτή την περίπτωση ο πολύ-ηλεκτρονιακός ιονισμός του συσσωματώματος αναμένεται να είναι διαδοχικός και να πραγματοποιείται κατά την διάρκεια του παλμού του laser σε διαφορετικούς οπτικούς κύκλους. Αυτό όμως σημαίνει ότι σε χαμηλές εντάσεις το σήμα π.χ. του I²⁺ θα είναι μεγαλύτερο από το αντίστοιχο των υπολοίπων πολλαπλά φορτισμένων ιόντων, ενώ με την αύξηση της έντασης του laser θα φτάνει σε ένα σημείο κορεσμού από όπου και μετά θα υπερτερεί το σήμα του I³⁺ κ.ο.κ. Ωστόσο αυτό δεν επιβεβαιώνεται από τα δεδομένα γραφήματος 4.3.6, όπου παρουσιάζεται η εξάρτηση του ιοντικού σήματος μερικών από τα πολλαπλά φορτισμένα άτομα ιωδίου (για τα (CH₃I)_n) από την ένταση του laser για εντάσεις από 8.2 x 10¹² W/cm² έως 1.3 x 10¹³ W/cm² σε κυκλική πόλωση, μιας και το καταγραφόμενο σήμα για το I⁵⁺ είναι μεγαλύτερο από αυτό του I⁴⁺ αλλά και του I²⁺. Αυτή η συμπεριφορά μπορεί να γίνει κατανοητή μέσω της ταυτόχρονης θεώρησης του μηχανισμού ABI όπου η συμπίεση των φραγμάτων δυναμικού μπορεί να είναι

τόσο δραστική ώστε να απελευθερωθούν ταυτόχρονα περισσότερα του ενός ηλεκτρόνια.

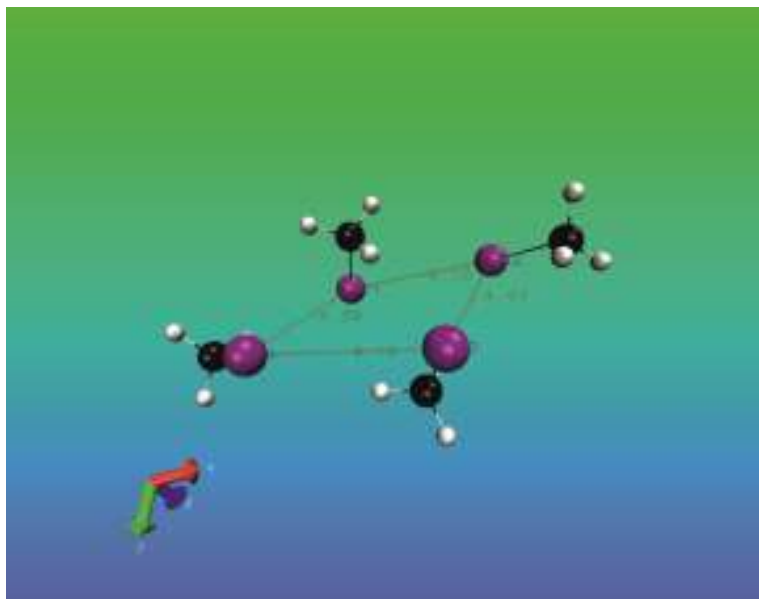


Γράφημα 4.3. 6 Εξάρτηση του ιοντικού σήματος των I^{2+} , I^{4+} και I^{5+} από την ένταση του laser για $(CH_3I)_n$.

Σε αυτήν την περίπτωση ο αρχικός ιονισμός του συσσωματώματος προκαλεί την διαφυγή ενός και μόνο ηλεκτρονίου. Αφού το ηλεκτρόνιο διαφύγει από το περιβάλλον του συσσωματώματος το ηλεκτροστατικό πεδίο που δημιουργείται από το απλά φορτισμένο ατομικό ιόν είναι ικανό να διαμορφώσει με τέτοιο τρόπο τα φράγματα δυναμικού εντός του συσσωματώματος ώστε ο ιονισμός των υπολοίπων συστατικών του να είναι ευκολότερος. Σε αυτή την φάση ο απλός ιονισμός πιθανόν να επιτυγχάνεται και μέσω φαινομένου σήραγγας με την συνδρομή του πεδίου του laser. Το ηλεκτροστατικό πεδίο που σχηματίζουν τα απλά φορτισμένα συστατικά του συσσωματώματος οδηγεί στην περαιτέρω διαμόρφωση των φραγμάτων δυναμικού. Αν θεωρήσουμε μάλιστα πως εντός ενός συσσωματώματος π.χ. τετραμερούς, έχουμε 4 απλά φορτισμένα ιόντα τα οποία βρίσκονται σε απόσταση $\sim 4.2 \text{ \AA}$, όπως φαίνεται από το σχήμα 4.4, τότε το ηλεκτρικό πεδίο που δημιουργούν είναι $\sim 3.2 \times 10^8 \text{ V/cm}$ το οποίο ισοδυναμεί με μια διαμόρφωση που θα επιτυγχάνετο από μια δέσμη laser έντασης $\sim 1.35 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$. Αυτή η τιμή είναι μία τάξη μεγέθους υψηλότερη από την ένταση laser για την οποία καταγράφηκε το αρχικό σήμα ιονισμού. Εν τούτοις σύμφωνα με το μοντέλο BSI η ένταση που απαιτείται για τον σχηματισμό του I^{6+} είναι $6.9 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$. Το μοντέλο BSI υπερτιμά συνήθως τις εντάσεις κατωφλίων για τα διάφορα πολλαπλά φορτισμένα ατομικά ιόντα όπως έχει επισημανθεί στην περίπτωση των μονομερών μορίων [Σιώζος 2007]. Στην περίπτωση δε των μοριακών συσσωματωμάτων η υπερτίμηση αυτή αναμένεται να είναι μεγαλύτερη μιας το ηλεκτρομαγνητικό πεδίο του laser δεν είναι το μόνο που επιδρά στο σύστημα.

Ο σχηματισμός των $I^{3+,4+,5+}$ οφείλεται στον απευθείας ιονισμό του ατομικού ιωδίου για τον οποίο, σύμφωνα πάλι με το μοντέλο BSI, απαιτούνται εντάσεις $4.6 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$, $9.4 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ και $1.5 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$ αντίστοιχα. Οι συγκεκριμένες εντάσεις αντιστοιχούν σε ηλεκτρικά πεδία $5.8 \times 10^8 \text{ V/cm}$, $8.3 \times 10^8 \text{ V/cm}$ και $1 \times 10^9 \text{ V/cm}$ και μπορούν να δημιουργηθούν από περίπου 7, 10 και 12 απλά φορτισμένα άτομα, στην ίδια απόσταση. Ο μηχανισμός ABI θεωρείται λοιπόν πως έχει κυρίαρχο ρόλο στην δημιουργία στη δημιουργία των πολλαπλά φορτισμένων ατομικών ιόντων. Το προτεινόμενο μοντέλο ιονισμού είναι συμβατό με τα όσα παρατηρήθηκαν στα 532

nm, όπου οι καταγραφόμενες πολλαπλότητες ήταν χαμηλότερες εφόσον ο οπτικός κύκλος του ηλεκτρικού πεδίου του laser σε αυτή την περίπτωση είναι ο μισός (1.8 fs) και οι δύο παραπάνω διαδικασίες έχουν πολύ ισχυρή εξάρτηση από την διάρκεια του οπτικού κύκλου.



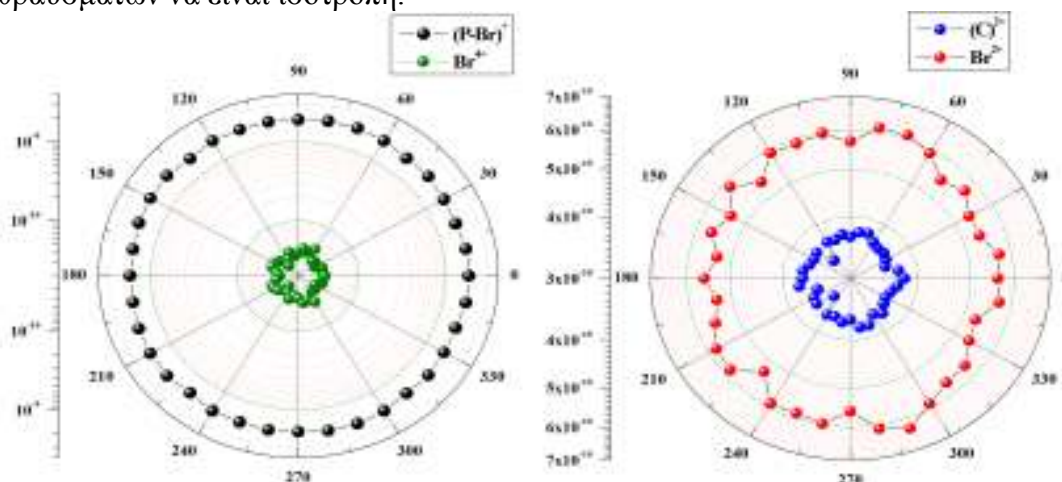
Σχήμα 4.4 Η δομή του τετραμερούς του CH_3I σύμφωνα με *ab initio* υπολογισμούς.[Ito υπό δημοσίευση, Ito 2003a]

Στον πίνακα 4.13 παρουσιάζονται οι τιμές της κινητικής ενέργειας των πολλαπλά φορτισμένων ιόντων ιωδίου που προέκυψαν από τη διάσπαση των $(CH_3I)_n$ σε διάφορες εντάσεις laser. Παρατηρούμε ότι οι εντάσεις αυτές για την πλειοψηφία των περιπτώσεων (εξάιρεση αποτελούν οι τιμές I^{5+} και I^{6+} στα $8.3 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$) παραμένουν σταθερές (μέσα στα όρια του πειραματικού σφάλματος). Παρότι οι τιμές αυτές υπόκεινται στην επίδραση του φορτίου χώρου (άρα είναι υπερτιμημένες) είναι ενδεικτικές του γεγονότος ότι η ξαφνική έκρηξη λαμβάνει χώρα από περίπου ίσες διαπυρηνικές αποστάσεις ανεξάρτητα από την μέγιστη ένταση του laser (peak intensity). Αυτό με τη σειρά του υποδεικνύει ότι έχουμε ταυτόχρονη διαφυγή πολλών ηλεκτρονίων (λόγω ABI) από μια κατάσταση η οποία δεν διαφοροποιείται, δραστικά τουλάχιστον, σε ότι αφορά τη γεωμετρία του συσσωμάτωματος. Η προσέγγιση αυτή συνάδει με την παρατήρηση του φαινομένου της ξαφνικής έκρηξης. Θεωρώντας την περίπτωση του I^{3+} που εκτινάσσεται από το συσσωμάτωμα με τη μικρότερη κινητική ενέργεια (50 eV) διαπιστώνουμε ότι η ταχύτητά του είναι $\sim 0.5 \text{ \AA}/3.6\text{fs}$ (3.6 fs είναι χρονική διάρκεια του οπτικού κύκλου για $\lambda=1064 \text{ nm}$). Οπότε, αν ο πολλαπλός ιονισμός ήταν μια διαδικασία με διαδοχικό χαρακτήρα θα αναμένετο διαφοροποίηση των τιμών της E_{kin} των θραυσμάτων.

Πίνακας 4.13 Κινητικές ενέργειες των πολλαπλά φορτισμένων ατομικών ιόντων $(CH_3I)_n$ για διάφορες εντάσεις laser σε γραμμική πόλωση. Το σφάλμα στις τιμές είναι 15%.

Intensity	E_{kin} (eV)			
	I^{3+}	I^{4+}	I^{5+}	I^{6+}
$5 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$	57.5	162	277	471
$5.7 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$	57.5	158	257	384
$6.6 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$	59.5	150	277	439
$7.5 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$	61.5	162	237	409
$8.3 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$	63.2	144	305	509

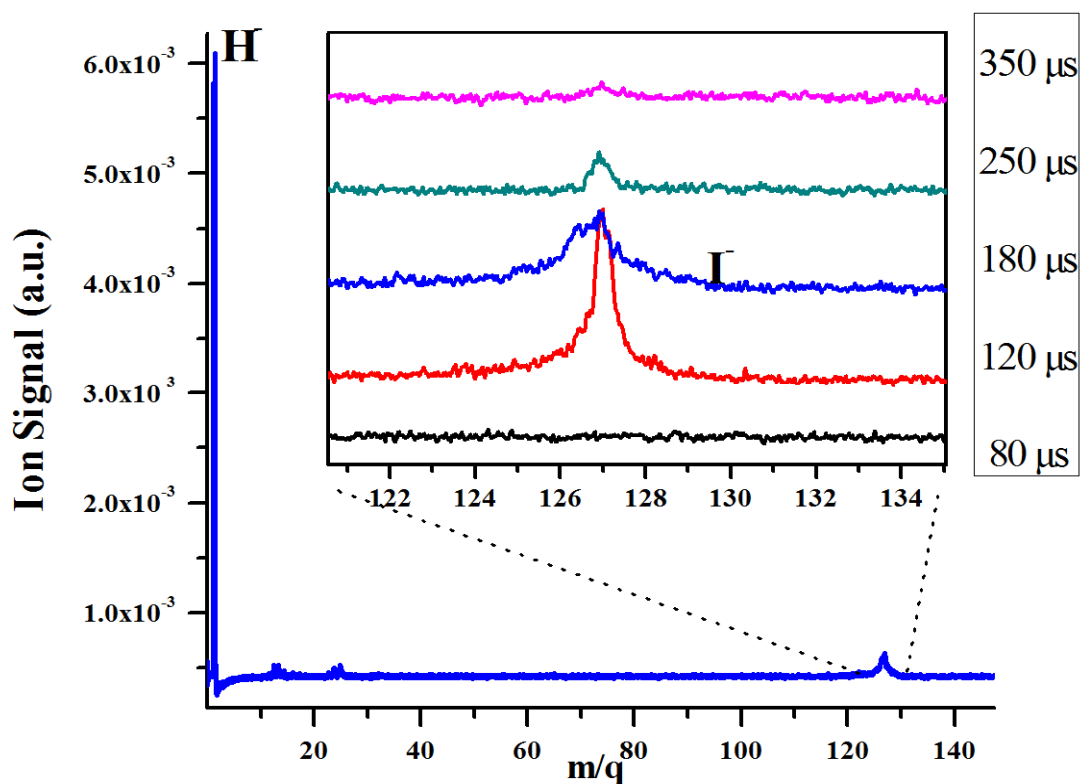
Όσον αφορά τη γωνιακή κατανομή των ιοντικών θραυσμάτων αυτή ήταν ισότροπη για όλες τις εντάσεις laser που χρησιμοποιήθηκαν και για όλα τα μοριακά συσσωματώματα. Στο γράφημα 4.3.8 καταγράφεται το ιοντικό σήμα μερικών από τα ιόντα που κατεγράφησαν για ένταση laser ίση με $1.2 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$. Είναι εμφανές ότι δεν παρουσιάζει καμία εξάρτηση από την γωνία που σχηματίζει το επίπεδο πόλωσης του laser με τον άξονα του φασματογράφου μάζας. Αιτία της ισότροπης γωνιακής κατανομής μπορεί να είναι είτε η κατανομή των φορτίων εντός του συσσωματώματος, είτε ότι η περίοδος περιστροφής του συσσωματώματος είναι πολύ μικρότερη του χρόνου διάσπασής του. Η πρώτη περίπτωση έγκειται στα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του συσσωματώματος, όπως έγινε φανερό και στο σχήμα 4.4 για την περίπτωση του τετραμερούς του CH_3I , και εφόσον το εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο είναι υψηλότερο του laser είναι αναμενόμενο η γωνιακή κατανομή των ιοντικών θραυσμάτων να είναι ισότροπη.



Γράφημα 4.3. 7 Γωνιακή κατανομή του $C_2H_5^+$, του Br^{2+} , του Br^{4+} και του C^{2+} για ένταση laser $1.2 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ για τα $(C_2H_5Br)_n$

Επιπλέον όπως στα 266 nm έτσι και εδώ κατέστη δυνατή η καταγραφή ανιόντων τα οποία έχουν παρόμοια εξάρτηση από την χρονική καθυστέρηση μεταξύ του χρόνου άφιξης της μοριακής δέσμης και του laser στην περιοχή αλληλεπίδρασης. Στο γράφημα 4.3.9 παραθέτουμε ένα τυπικό φάσμα μάζας ανιοντικού σήματος για ένταση laser $1.6 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ και στο ένθετο σχήμα φαίνεται η εξάρτηση του ιοντικού σήματος του ανιόντος του ιωδίου από τον χρόνο άφιξης του laser στην περιοχή αλληλεπίδρασης. Η διάσπαση του συσσωματώματος θα επιτευχθεί μόνον όταν οι απωστικές δυνάμεις υπερκεράσουν τις ελκτικές. Πρόκειται για μια δυναμική

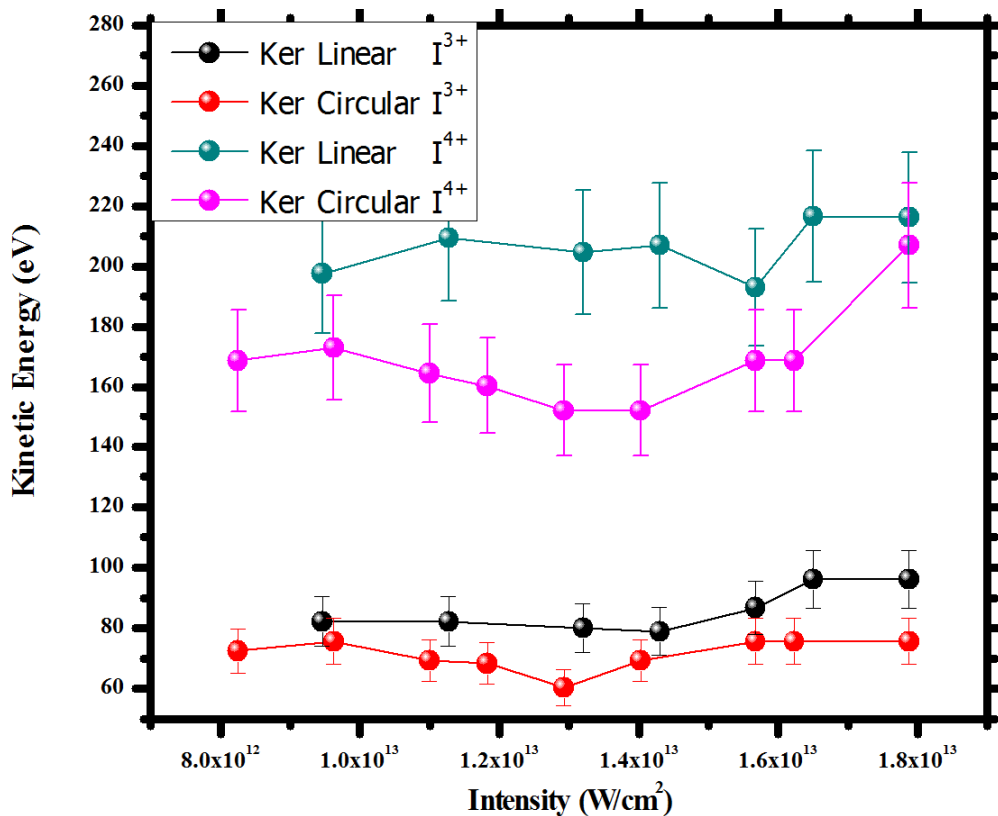
ισορροπία η οποία επιτρέπει την επίτευξη του πολλαπλού ιονισμού του συσσωματώματος.



Γράφημα 4.3. 8 Φάσματα μάζας αρνητικά φορισμένων ιόντων των συσσωματωμάτων του $(CH_3I)_n$ σε διάφορα χρονικά διαστήματα άφιξης στον χώρο αλληλεπίδρασης μεταξύ του laser και του παλμού της μοριακής δέσμης.

Για κυκλικά πολωμένο φως η πιο ουσιαστική διαφοροποίηση έγκειται στο γεγονός ότι τα κατώφλια εντάσεων του πρώτου σήματος ιονισμού αλλά και της ξαφνικής έκρηξης αυξήθηκαν (όπως φαίνεται και στον πίνακα 4.10). Η αύξηση όπως και στην περίπτωση των 532 nm δεν αντιστοιχεί στον διπλασιασμό της αντίστοιχης έντασης για γραμμική πόλωση αλλά είναι σαφώς μικρότερη από αυτή. Επιβεβαιώνεται λοιπόν ότι και στην περίπτωση των 1064 nm η δράση του ηλεκτρικού πεδίου που δημιουργείται στο εσωτερικό του συσσωματώματος ύστερα από τον απλό ιονισμό του, σε συνδυασμό με το ηλεκτρομαγνητικό πεδίο του laser προκαλεί τον πολύ-ηλεκτρονιακό διασπαστικό ιονισμό του συσσωματώματος.

Επίσης όπως φαίνεται και στο γράφημα 4.3.9 οι τιμές των κινητικών των ενεργειών των διαφόρων πολλαπλά φορισμένων ατομικών θραυσμάτων παραμένουν σταθερές και σε αυτή την περίπτωση για το μεγαλύτερο εύρος των εντάσεων που πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις. Στο ίδιο γράφημα παραθέτονται και οι αντίστοιχες τιμές των κινητικών ενεργειών του I^{3+} και του I^{4+} για γραμμική πόλωση στην ίδια περιοχή εντάσεων. Όπως προκύπτει η μέση κινητική ενέργεια μπορεί να αυξάνεται στην περίπτωση της γραμμικής πόλωσης όμως η αύξηση αυτή δεν ξεπερνά το 20% για το I^{4+} και το 15% για το I^{3+} παρόλο που το πλάτος του ηλεκτρικού πεδίου του laser είναι μεγαλύτερο κατά $\sqrt{2}$.



Γράφημα 4.3. 9 Κινητικές ενέργειες των I^{3+} και I^{4+} σε γραμμική και κυκλική πόλωση σε διάφορες εντάσεις laser για τα $(CH_3I)_n$.

Συνοψίζοντας είδαμε ότι ο απλός ιονισμός του συσσωματώματος οδηγεί στο σχηματισμό ενός (2c-3e) δεσμού στο εσωτερικό του. Έτσι, οι διαμοριακές αποστάσεις ανάμεσα στα μονομερή του είναι μειούμενες μετά του χρόνου σε αντίθεση με το πλάτος του εσωτερικού ηλεκτροστατικού πεδίου, το οποίο αυξάνεται. Ο λόγος που η ξαφνική έκρηξη δεν παρατηρείται, όπως θα δούμε, στα πειράματα των fs παλμών laser είναι γιατί η χρονική τους διάρκεια είναι πολύ μικρή, ~20 fs, με αποτέλεσμα η γεωμετρία του συσσωματώματος να μην αλλάζει κατά την αλληλεπίδρασή του με το laser. Ως εκ τούτου η τιμή του εσωτερικού ηλεκτρικού πεδίου είναι χαμηλότερη για fs από ότι για ps παλμούς laser και οι εντάσεις laser κατωφλίου στις οποίες παρατηρείται ο πολύ-ηλεκτρονιακός ιονισμός του συσσωματώματος σχεδόν δύο τάξεις μεγέθους υψηλότερες στην πρώτη περίπτωση. Όσον αφορά στα πειράματα για $\lambda=266$ και 532 nm (ps παλμοί laser) η απουσία της ξαφνικής έκρηξης αποδίδεται στην χρονική διάρκεια του οπτικού κύκλου του laser η οποία επηρεάζει δραστικά τις διαδικασίες ιονισμού μέσω πεδίου. Ωστόσο, εξαίρεση σε αυτή τη συμπεριφορά αποτελούν τα μοριακά συσσωματώματα του χλωροαιθανίου, όπου η ξαφνική έκρηξη παρατηρήθηκε όχι μόνο για $\lambda=1064$ nm αλλά και για $\lambda=532$ nm. Αυτό μπορεί να ερμηνευθεί βάσει της πιθανής γεωμετρίας των συσσωματωμάτων. Παρόλο που η τελευταία για την περίπτωση του χλωροαιθανίου δεν είναι γνωστή, μερικά συμπεράσματα μπορούν αντληθούν από την γεωμετρία των διμερών του χλωρομεθανίου. Πειραματικά αποτελέσματα καθώς και αποτελέσματα προσομοιώσεων έχουν δείξει ότι οι διαμοριακές αποστάσεις των τελευταίων είναι οι χαμηλότερες σε σχέση με αυτές των υπολοίπων διμερών, ειδικότερα όταν ο δεσμός ανάμεσα στα μονομερή του συσσωματώματος είναι δεσμός υδρογόνου [Futumi et al 2004 De Visser et al 1998]. Κατά αντιστοιχία χαμηλότερες διαμοριακές αποστάσεις και δεσμοί υδρογόνου αναμένονται και στην περίπτωση των συσσωματωμάτων του χλωροαιθανίου, όπως άλλωστε επιβεβαιώνεται και από τα αποτελέσματα του

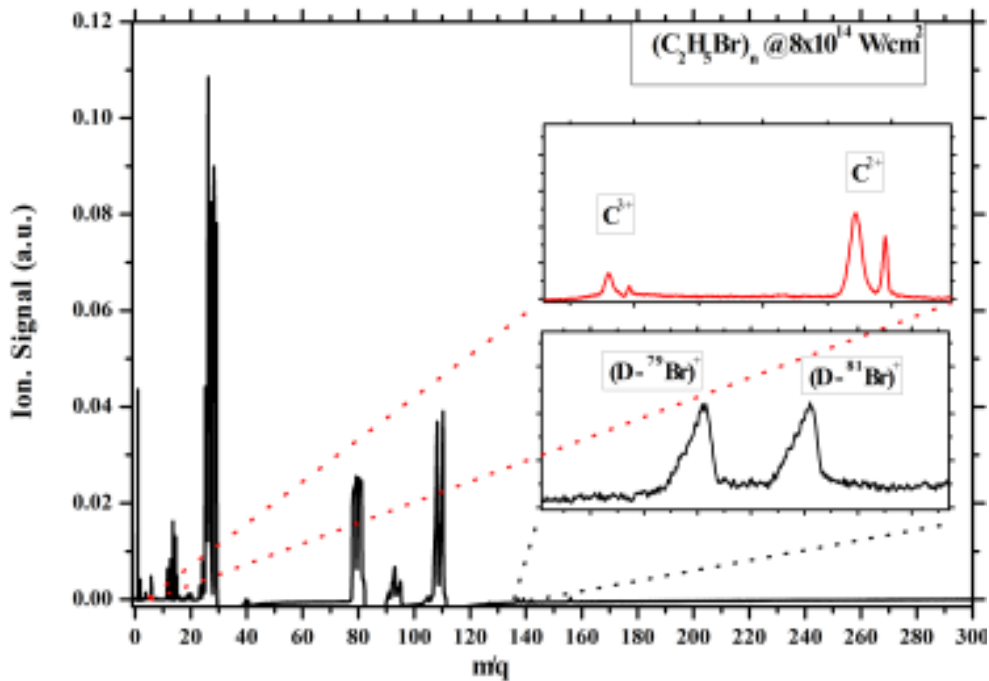
κεφαλαίου 6 και την μη-καταγραφή ιόντος μοριακού χλωρίου. Στην περίπτωση αυτή η ένταση του ηλεκτροστατικού πεδίου στο εσωτερικό των συσσωματωμάτων του χλωροαιθανίου αναμένεται να είναι αρκετά υψηλότερη από αυτή που αντιστοιχεί στα συσσωματώματα των άλλων μονομερών. Έτσι, ο πολλαπλός ιονισμός καθίσταται τελικά εφικτός μέσω της συνδρομής του πεδίου του laser και η ξαφνική έκρηξη λαμβάνει χώρα και για $\lambda=532$ nm.

5 Αλληλεπίδραση μοριακών συσσωματωμάτων με παλμούς laser χρονικής διάρκειας 20 fs

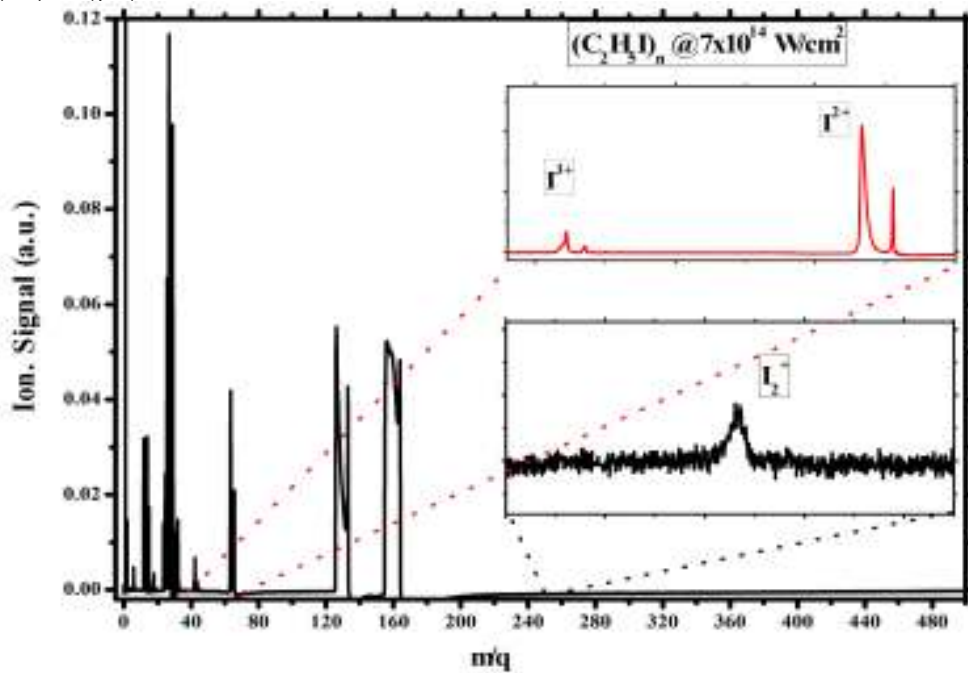
5.1 Αλληλεπίδραση μοριακών συσσωματωμάτων με παλμούς laser χρονικής διάρκειας 20 fs στα 800 nm

Η μέχρι τώρα μελέτη της αλληλεπίδρασης παλμών χρονικής διάρκειας fs με μοριακά συσσωματώματα που σχηματίζουν τα αλκυλο-αλογονίδια περιορίζεται σε αυτά του μεθυλοιωδίου και της αμμωνίας και μερικών έτερο-κυκλικών μορίων [Purnell 1993, Snyder 1996, Buzza 1996, Poth 1998, Ford 1999a,b Card 2002]. Οι Castleman et al είναι οι πρώτοι που μελέτησαν την αλληλεπίδραση με τη χρήση παλμών χρονικής διάρκειας, ~120 fs, στα 800 nm, στα 400 nm και στα 270 nm. Οι συγγραφείς κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι ο μηχανισμός που διέπει την αλληλεπίδραση βρίσκεται ανάμεσα στο μοντέλο CEMM και το μοντέλο ΠΜ. Αναφέρουν χαρακτηριστικά ότι κανένα από τα δύο δεν είναι ικανό από μόνο του να ερμηνεύσει τα αποτελέσματα τους. Ενδιαφέρον παρουσιάζει και η ερμηνεία που δίνουν στην αύξηση του χρόνου ζωής της κατάστασης Rydberg 10s του μεθυλοιωδίου (73954 cm^{-1}) όταν αυτό είναι μέσα στο περιβάλλον ενός συσσωματώματος, η οποία αποδίδεται στην μείωση της επικάλυψης της δυναμικής επιφάνειας της 10s Rydberg κατάστασης με την δυναμική επιφάνεια της \tilde{A} -διασπαστικής ζώνης καταστάσεων του ουδετέρου μορίου. Το 1987 οι Donaldson et al [Donaldson 1987] μελέτησαν το φάσμα απορρόφησης των συσσωματωμάτων μεθυλοϊωδίου με ns παλμούς και χρησιμοποιώντας έναν παρόμοιο μηχανισμό κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι ο ρυθμός διάσπασης του μεθυλοιωδίου μειώνεται επειδή η A -ζώνη ενεργειακών επιπέδων μετατοπίζεται προς υψηλότερες ενέργειες (blue shifted). Έτσι η διασταύρωση της δυναμικής επιφάνειας της A -ζώνης με την δυναμική επιφάνεια της B -ζώνης, όπου η τελευταία μετατοπίζεται ενεργειακά όσο και η βασική κατάσταση $\approx -(500 \text{ έως } 1000 \text{ cm}^{-1})$, γίνεται σε υψηλότερα ταλαντωτικά επίπεδα (άρα η επικάλυψη των δυναμικών επιφανειών είναι μικρότερη) με αποτέλεσμα την μείωση του ρυθμού διάσπασης του μονομερούς και κατ' επέκταση την αύξηση του χρόνου ζωής της B -ζώνης.

Η αλληλεπίδραση των μοριακών συσσωματωμάτων με υπερβραχείς παλμούς χρονικής διάρκειας μερικών οπτικών κύκλων παρουσιάζεται για πρώτη φορά και τα αποτελέσματα διαφοροποιούνται σημαντικά από τα όσα έχουν μέχρι τώρα περιγραφεί στη βιβλιογραφία. Παρακάτω παρουσιάζονται μερικά τυπικά φάσματα μάζας από τις μετρήσεις που διενεργήθηκαν με παλμούς χρονικής διάρκειας 20 fs στα 800 nm.

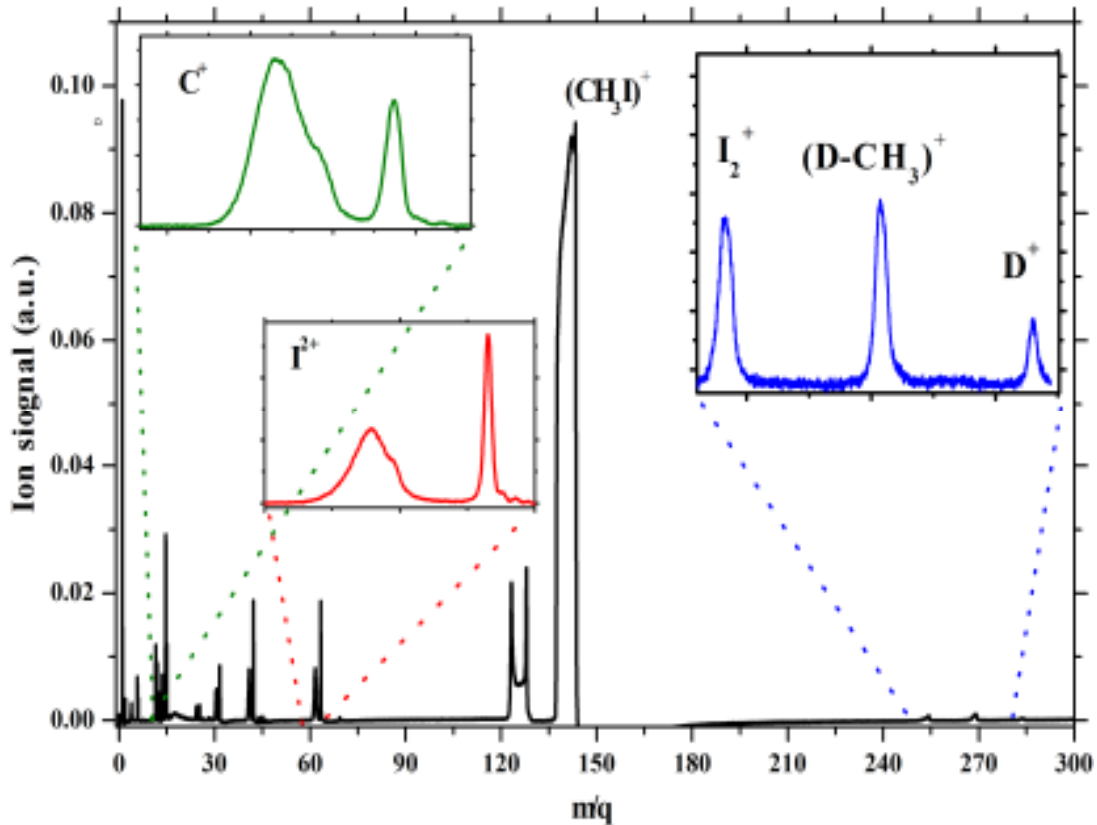


Γράφημα 5.1. 1 Φάσμα μάζας επαγόμενο από την ακτινοβολία των $(C_2H_5Br)_n$ με παλμούς laser 20 fs στα 800 nm σε ένταση $8 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ για γραμμική πόλωση παράλληλη στον άξονα του φασματογράφου.



Γράφημα 5.1. 2 Φάσμα μάζας επαγόμενο από την αλληλεπίδραση $(C_2H_5I)_n$ με παλμούς laser 20 fs στα 800 nm και ένταση $7 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ για γραμμική πόλωση, παράλληλη στον άξονα του φασματογράφου.

Ένα βασικό χαρακτηριστικό των φασμάτων μάζας που επάγονται από τους παλμούς χρονικής διάρκειας 20 fs στα 800 nm είναι ότι κατέστη δυνατή η καταγραφή ιοντικών συσσωματωμάτων. Όπως φαίνεται στο γράφημα 5.1.3 όπου παρουσιάζεται ένα τυπικό φάσμα μάζας από την ακτινοβολία των συσσωματωμάτων μεθυλοιωδίου με ένταση laser $2.5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ και γραμμική πόλωση, το ιοντικό σήμα των I_2^+ , $(D-CH_3)^+$, D^+ , είναι αρκετά ισχυρό.



Γράφημα 5.1. 3 Φάσμα μάζας επαγόμενο από την αλληλεπίδραση παλμών laser 20 fs στα 800 nm, έντασης $2.5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ για γραμμική πόλωση παράλληλη στον άξονα του φασματογράφου με συσσωματώματα (CH_3I).

Υπενθυμίζεται πως στην περίπτωση των 532 nm και 1064 nm στους ps παλμούς τα ανωτέρω ιοντικά θραύσματα δεν ανιχνεύθηκαν. Σε πρώτη προσέγγιση αυτό αποδίδεται στην ροή των φωτονίων για την κάθε χρονική διάρκεια παλμού, αλλά και στις διαδικασίες διάσπασης και ιονισμού που λαμβάνουν χώρα στην ένταση laser κατωφλίου του ιονισμού κάθε συσσωματώματος. Στην περίπτωση των παλμών χρονικής διάρκειας 35 ps είναι δυνατή η διέγερση των μοριακών συσσωματωμάτων ακόμη και μετά την διάσπαση των συσσωματωμάτων κάτι το οποίο δεν συμβαίνει για πειράματα με παλμούς 20 fs.

Πέρα από τα ιοντικά θραύσματα που παραπέμπουν άμεσα σε συσσωματώματα καταγράφησαν και σε αυτή την περίπτωση ατομικά ιόντα με υψηλές πολλαπλότητες φορτίου. Σε αντίθεση με τα πειράματα για $\lambda = 1064 \text{ nm}$ τα συγκεκριμένα ιόντα έχουν καλά καθορισμένες και διακριτές εντάσεις laser που εμφανίζονται, οι οποίες με την σειρά τους είναι διαφορετικές για γραμμικά και κυκλικά πολωμένο φως, (δεν παρατηρείται το φαινόμενο της ξαφνικής έκρηξης). Στον πίνακα 5.1 παραθέτονται οι εντάσεις κατωφλίου των πολλαπλά φορτισμένων ατόμων του ιωδίου και του άνθρακα για τα συσσωματώματα $(\text{CH}_3\text{I})_n$. Η τελευταία στήλη του πίνακα δίνει τον λόγο των κατωφλίων των ιοντικών θραυσμάτων για κυκλική προς γραμμική πόλωση. Επισημαίνεται ότι ο λόγος της έντασης laser κατωφλίου είναι ίσος με την μονάδα μόνο για το πρώτο σήμα ιονισμού. Σε αυτή την περίπτωση και δεδομένου ότι για την ίδια ένταση στην κυκλική πόλωση το πλάτος του ηλεκτρικού πεδίου μειώνεται κατά $\sqrt{2}$ σε σχέση με αυτό της γραμμικής, μπορούμε με ασφάλεια να θεωρήσουμε πως ο αρχικός ιονισμός των συσσωματωμάτων επιτυγχάνεται μέσω πολυφωτονικής απορρόφησης. Αντιθέτως

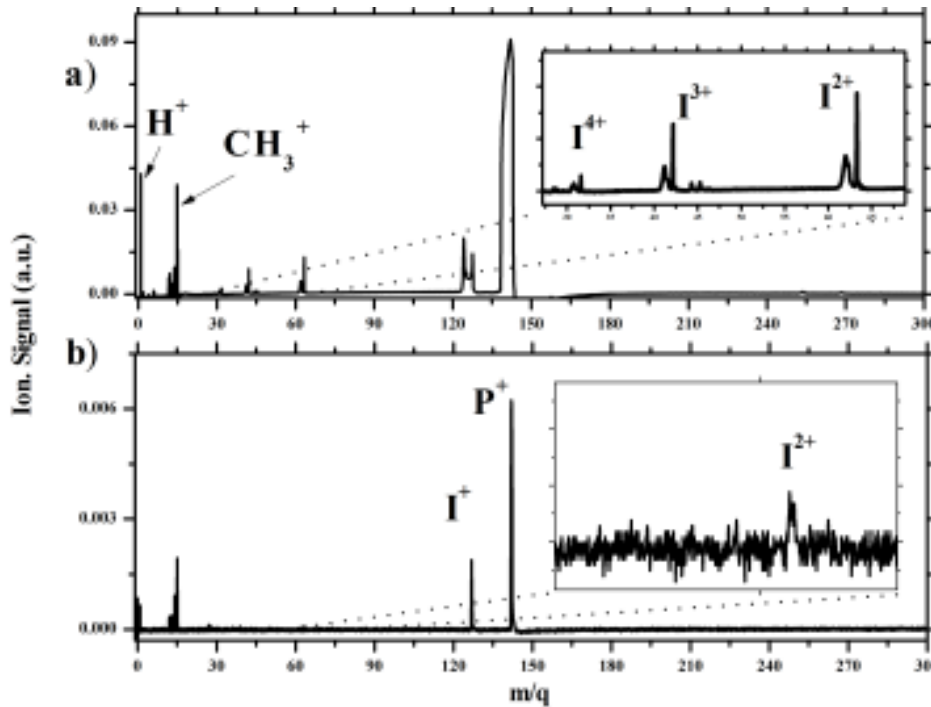
αυτό δε φαίνεται να ισχύει πλήρως για τον σχηματισμό των πολλαπλά φορτισμένων ατομικών ιόντων, όπου ο λόγος των εντάσεων laser κατωφλίου για κυκλικά προς γραμμικά πολωμένο φως είναι για όλα τα ιόντα υψηλότερος της μονάδας. Σε αυτή την περίπτωση θεωρείται πως και διαδικασίες ιονισμού πεδίου όπως αυτή της επανασκέδασης, το φαινόμενο σήραγγας και ο ιονισμός πάνω από το κατώφλι (ABI), εμπλέκονται στον σχηματισμό των ανωτέρω πολλαπλά φορτισμένων ιόντων. Όμως εάν οι διαδικασίες ιονισμού πεδίου ήταν αποκλειστικά υπεύθυνες για τον σχηματισμό των πολλαπλά φορτισμένων ιόντων τότε η ένταση laser κατωφλίου για κυκλική πόλωση θα έπρεπε να είναι διπλάσια από αυτή της γραμμικής.

Πίνακας 5.1 Εντάσεις laser κατωφλίου ($\times 10^{14} \text{ W/cm}^2$) για το αρχικό σήμα ιονισμού και τα πολλαπλά φορτισμένα ατομικά ιόντα που καταγράφησαν για τα $(\text{CH}_3\text{I})_n$. Το σφάλμα στις τιμές είναι 10%.

Μεθυλοϊώδιο (CH_3I)			
m/z	Πόλωση		Λόγος Κυκλική/Γραμμική
	Γραμμική	Κυκλική	
Αρχικό σήμα ιονισμού	1.3	1.3	1
I^{2+}	1.7	1.9	1.1
I^{3+}	1.9	2.3	1.2
I^{4+}	2.2	3	1.4
I^{5+}	2.6	3.5	1.3
I^{6+}	3.5	4.1	1.2
C^{2+}	2.2	2.6	1.2

Ως εκ τούτου και σε αυτή την περίπτωση το ηλεκτρικό πεδίο που δημιουργείται στο εσωτερικό του συσσωματώματος πρέπει να έχει σημαντική επίδραση στον σχηματισμό των πολλαπλά φορτισμένων ιόντων. Το συγκεκριμένο ηλεκτρικό πεδίο δημιουργείται ύστερα από τον απλό ιονισμό του συσσωματώματος και η παρουσία του διαφοροποιεί σημαντικά τα φράγματα δυναμικού με αποτέλεσμα τον πολύ-ηλεκτρονιακό ιονισμό του και τελικά την διάσπασή του. Στο γράφημα 5.1.4 όπου παρουσιάζεται το φάσμα μάζας του μεθυλοιωδίου στην περιοχή του παλμού της μοριακής δέσμης όπου αναμένονταν τα συσσωματώματα και εκτός αυτής όπου η αλληλεπίδραση του laser γινόταν κυρίως με μονομερή μόρια. Η ένταση της ακτινοβολίας ήταν και στις δύο περιπτώσεις ίση με $2.5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ (γραμμικής πόλωσης) και όπως φαίνεται στο ένθετο του γραφήματος 5.1.4^b δεν ήταν αρκετή για τον σχηματισμό κανενός πολλαπλά φορτισμένου ατομικού ιόντος πέραν του I^{2+} . Αντιθέτως στο τμήμα της μοριακής δέσμης που κυριαρχούν τα συσσωματώματα, (ένθετο του γραφήματος 5.1.4^a), ήταν δυνατή η καταγραφή μέχρι και του I^{4+} .

Όσον αφορά στην εξάρτηση της έντασης laser κατωφλίου των πολλαπλά φορτισμένων ατομικών ιόντων από το κάθε μοριακό συσσωμάτωμα, αυτή παρουσιάζεται στον πίνακα 5.2 για τα X^{2+} και X^{4+} . Από την σύγκριση των πειραματικών τιμών του πίνακα 5.2 και των αντίστοιχων θεωρητικών, όπως αυτές υπολογίζονται από το μοντέλο (BSI), προκύπτει ένα ενδιαφέρον στοιχείο. Βλέπουμε ότι για όλα τα συσσωματώματα η ένταση κατωφλίου του X^{2+} ($\text{X} = \text{Cl-Br-I}$) είναι υψηλότερη από αυτή που προβλέπεται από το μοντέλο BSI, ενώ η κατάσταση είναι αντιστρέφεται για τα X^{4+} των οποίων οι πειραματικές τιμές είναι σημαντικά χαμηλότερες από τις αντίστοιχες θεωρητικές.



Γράφημα 5.1. 4 Φάσμα μάζας επαγόμενο από την αλληλεπίδραση $(CH_3I)_n$ με παλμούς laser 20 fs στα 800 nm, έντασης $2.5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ για γραμμική πόλωση παράλληλη στον άξονα του φασματογράφου, a) στην περιοχή της μοριακής δέσμης όπου αναμένονται $(CH_3I)_n$ b) στην περιοχή της μοριακής δέσμης που κυριαρχούν τα μονομερή μόρια.

Για παράδειγμα η προβλεπόμενη από το BSI ένταση κατωφλίου για το Cl^{2+} είναι ίση με $2.8 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ και στις παρούσες μετρήσεις το συγκεκριμένο ιόν εμφανίζεται για εντάσεις $\geq 5.5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$. Αντιθέτως η θεωρητική τιμή για την ένταση laser κατωφλίου για το Br^{4+} είναι $1.3 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$ και η αντίστοιχη πειραματική είναι σχεδόν τρεις φορές χαμηλότερη. Η συμπεριφορά των X^{4+} , καθώς και των υπολοίπων X^{n+} για $n \geq 3$, είναι κατανοητή στο πλαίσιο του προτεινόμενου μηχανισμού όπου η δράση του πεδίου του laser ενισχύεται από την παρουσία του ηλεκτροστατικού πεδίου που σχηματίζεται στο εσωτερικό του συσσωματώματος ύστερα από τον απλό ιονισμό του.

Πίνακας 5.2 Πειραματικές και θεωρητικές τιμές των εντάσεων laser κατωφλίου ($\times 10^{14} \text{ W/cm}^2$) των διπλά και τετραπλά φορτισμένων ατομικών αλογόνων για όλα τα υπό μελέτη συσσωματώματα.

	$(CH_3I)_n$	$(C_2H_5I)_n$	$(C_2H_5Br)_n$	$(C_2H_5Cl)_n$
Πειραματικές τιμές. Το σφάλμα στις τιμές είναι 10%.				
I^{2+}, Br^{2+}, Cl^{2+}	1.7	1.8	3.6	5.5
I^{4+}, Br^{4+}, Cl^{4+}	2.6	3.5	4.7	9.4
Θεωρητικές τιμές (BSI)				
I^{2+}, Br^{2+}, Cl^{2+}	1.3	1.3	2.2	3.2
I^{4+}, Br^{4+}, Cl^{4+}	9.6	9.6	12.5	20

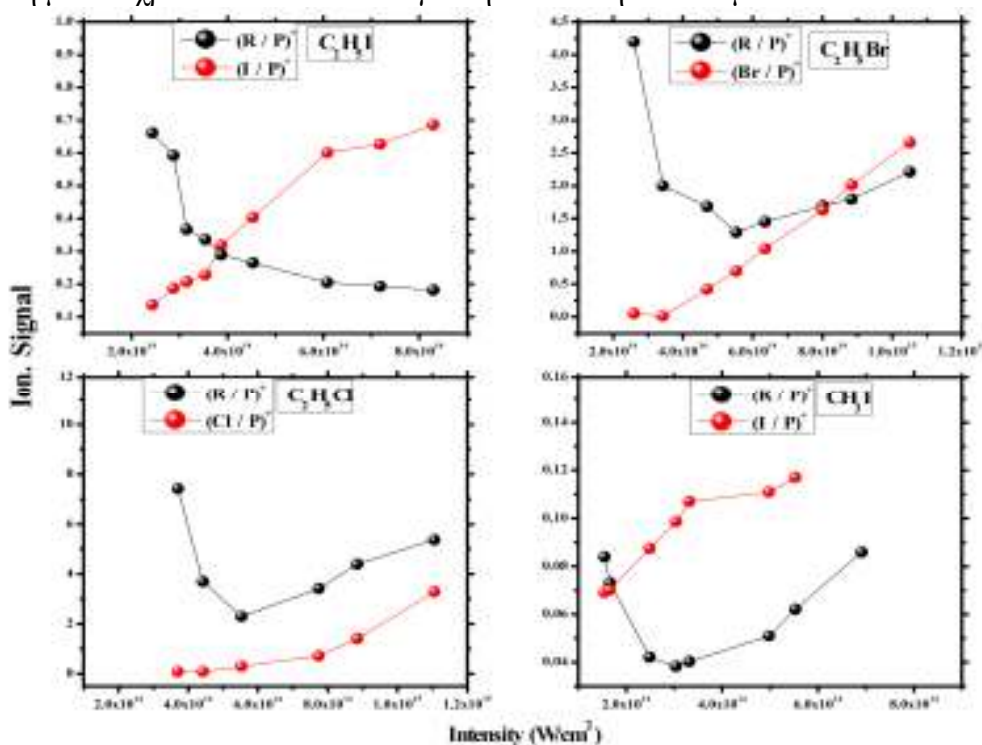
Το γεγονός πως οι εντάσεις laser κατωφλίου για τα X^{2+} είναι υψηλότερες από τις αντίστοιχες θεωρητικές τιμές μπορεί να αποδοθεί στην ικανότητα ανίχνευσης (collection efficiency) του σήματος των σχηματιζόμενων ιόντων από τον φασματογράφο. Όπως έχουμε ήδη εξηγήσει οι καταγραφόμενες τιμές των εντάσεων laser κατωφλίου είναι σχετικές και η καταγραφή τους επηρεάζεται δραστικά από την πειραματική διάταξη. Επιπλέον, δεν θα μπορούσε να αποκλειστεί η επίδραση στο

σχηματισμό των X^{2+} του φαινομένου της ηλεκτρονιακής σύλληψης, το οποίο όπως δείξαμε και στην παράγραφο 4.1 ευνοείται σε χαμηλές κινητικές ενέργειες των ηλεκτρονίων όπως αναμένεται να συμβαίνει σε αυτή την περιοχή εντάσεων laser.

Όπως ήδη επισημάνθηκε οι εντάσεις laser κατωφλίου των πολλαπλά φορτισμένων ιόντων είναι διακριτές και αλλάζουν για κάθε πολλαπλότητα φορτίου. Αυτό είναι ένα βασικό στοιχείο στο οποίο διαφοροποιούνται οι μετρήσεις με fs παλμούς laser σε σχέση με αυτούς χρονικής διάρκειας 35 ps, στην περιοχή της υπέρυθρης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Στην περίπτωση των ps μετρήσεων το εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο είχε υψηλότερη τιμή από το πεδίο του laser, σε ένα μεγάλο εύρος της διαθέσιμης έντασης laser. Για τους fs παλμούς laser όμως αυτό δεν ισχύει. Ειδικότερα στην περίπτωση του μεθυλοϊωδίου, όπου οι διαμοριακές αποστάσεις είναι $\sim 4.2 \text{ \AA}$, το εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο είναι σχεδόν τέσσερις φορές χαμηλότερο από αυτό που αντιστοιχεί στην θεωρητική τιμή της έντασης laser κατωφλίου για το I^{2+} . Αποδεικνύεται λοιπόν ότι η συνεισφορά του στα αρχικά στάδια του παλμού είναι μικρή. Ωστόσο όπως θα δείξουμε στο κεφάλαιο 6 ο ιονισμός του συσσωματώματος με ps παλμούς laser οδηγεί στον σχηματισμό ενός 2c-3e δεσμού στο εσωτερικό του, με αποτέλεσμα οι διαμοριακές αποστάσεις να μειώνονται μέσα στη χρονική διάρκεια του παλμού. Όμως η μείωση της διαμοριακής απόστασης κατά τη διάρκεια ενός 20 fs παλμού laser είναι μικρή και ένεκα τούτου οι τιμές του εσωτερικού ηλεκτρικού πεδίου είναι μικρότερες από τις αντίστοιχες για παλμούς ps χρονικής διάρκειας. Καθώς μάλιστα, ο αρχικός πολυφωτονικός ιονισμός του συσσωματώματος, σε χαμηλές εντάσεις laser, είναι πιθανότερο να λαμβάνει χώρα κοντά στην μέγιστη τιμή της έντασης του laser (peak intensity) με αποτέλεσμα το υπόλοιπο χρονικό διάστημα που έχει το ένα μονομερές για να κινηθεί προς το άλλο είναι μόλις μερικά fs οπότε η τιμή του εσωτερικού ηλεκτρικού πεδίου είναι σταθερή και η συνεισφορά του στην διαδικασία του ιονισμού μικρή. Η αύξηση της έντασης του laser συνεπάγεται τον ιονισμό του συσσωματώματος νωρίτερα μέσα στην χρονική διάρκεια του παλμού και ευνοεί την πιθανότητα διέγερσης ή/και ιονισμού των συστατικών του συσσωματώματος μέσω του φαινομένου της επανασκέδασης. Σε αυτή την περίπτωση η πυκνότητα φορτίου στο εσωτερικό του συσσωματώματος αυξάνεται σημαντικά και η τιμή του εσωτερικού ηλεκτρικού πεδίου είναι παραπλήσια ή/και υψηλότερη από αυτή του πεδίου του laser. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την μεγαλύτερη συμπίεση των φραγμάτων δυναμικού στο εσωτερικό του συσσωματώματος και την αύξηση της πιθανότητας πολύ-ηλεκτρονικού διασπαστικού ιονισμού.

Όσον αφορά στη εξάρτηση από την ένταση του laser του ιοντικού σήματος των πατρικών μορίων και των ιοντικών θραυσμάτων που παραπέμπουν άμεσα σε συσσωματώματα στις περισσότερες των περιπτώσεων δείχνει πως υπάρχουν κατώφλια έντασης πέραν των οποίων ο σχηματισμός τους δεν ευνοείται στην περιοχή της εστίασης της δέσμης του laser. Όπως προκύπτει από τα πειραματικά αποτελέσματα για εντάσεις έως και $5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ το σήμα των περισσοτέρων ανωτέρω ιόντων αυξάνεται ενώ για υψηλότερες παραμένει σταθερό. Δεδομένης της χωρικής κατανομής της έντασης της δέσμης του laser που παρουσιάσαμε στο πειραματικό μέρος η συγκεκριμένη συμπεριφορά υποδεικνύει ότι ο σχηματισμός τους είναι πιθανότερο να οφείλεται στην χρονική κατανομή της έντασης του laser. Ενώ δηλαδή η αλληλεπίδραση ευνοεί την διάσπαση των συσσωματωμάτων αλλά και των πατρικών μορίων, η αύξηση της ροής των φωτονίων στα χρονικά άκρα του παλμού, αύξηση της έντασης του laser, επιτρέπει πλέον την πολυφωτονική απορρόφηση και την καταγραφή θραυσμάτων μεγάλου μοριακού βάρους.

Η εξάρτηση του σήματος των πατρικών ιόντων από την ένταση του laser και η συμβολή τους στο συνολικό σήμα ιονισμού εξετάστηκε και ως συνάρτηση των δύο κύριων προϊόντων της διάσπασής τους X^+ και R^+ , όπου X το ατομικό αλογόνο και R η εκάστοτε ρίζα. Στο γράφημα 5.1.5 παρουσιάζεται η εξάρτηση του λόγου του σήματος του ατομικού αλογόνου προς το σήμα του πατρικού ιόντος $(X/P)^+$ και του λόγου του σήματος της ρίζας C_xH_y ($x=1-2$, $y=3-5$) προς αυτό του πατρικού ιόντος $(R/P)^+$ σαν συνάρτηση της έντασης του laser. Όπως είναι εμφανές η εξάρτηση είναι παρόμοια σε όλες τις περιπτώσεις. Ο λόγος $(R/P)^+$ για τα περισσότερα μοριακά συσσωματώματα αρχικά μειώνεται και στην συνέχεια αυξάνεται. Αυτή η συμπεριφορά είναι αποτέλεσμα του ρυθμού διάσπασης του πατρικού ιόντος σε σχέση με τον αντίστοιχο ρυθμό σχηματισμού του από την διάσπαση των ήδη ιονισμένων συσσωματωμάτων. Επειδή η χρονική διάρκεια του παλμού του είναι 20 fs, η διάσπαση στο επίπεδο της A -ζώνης καταστάσεων, κάτω από την ενέργεια ιονισμού, αναμένεται να είναι μικρή. Σε κάθε περίπτωση όμως δεν αναμένεται να συμβάλει στην παραγωγή ιοντικού σήματος λόγω του περιορισμένου εύρους του παλμού laser σε σχέση με τον χρόνο που απαιτείται για τη διάσπαση του δεσμού C-X.

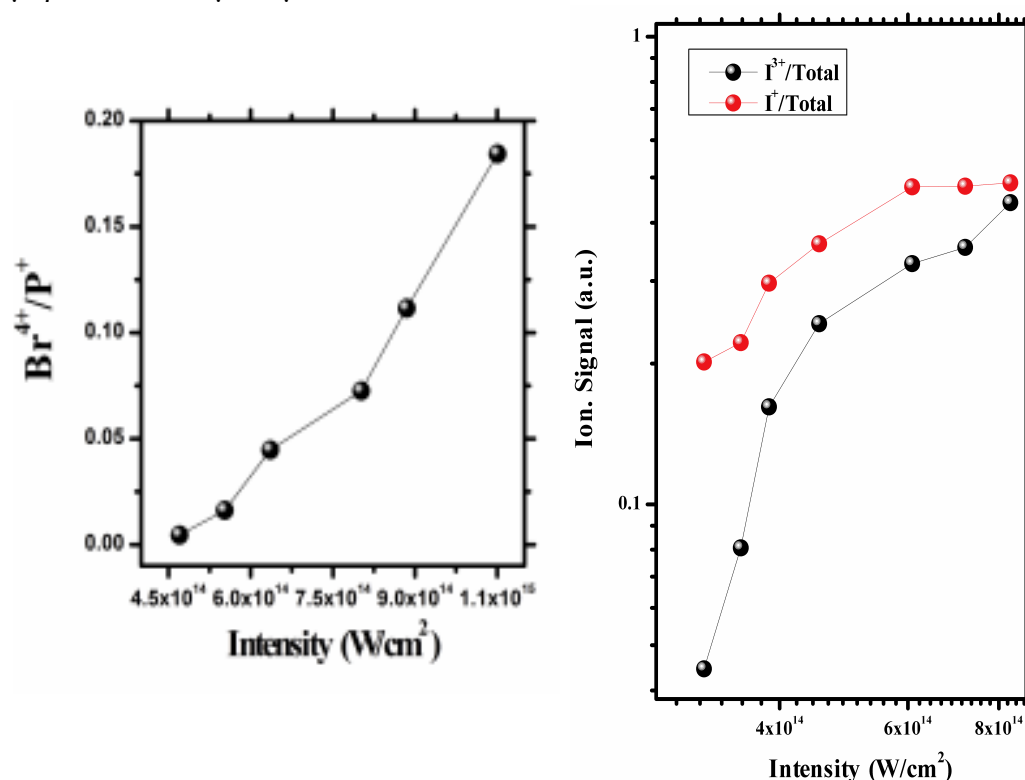


Γράφημα 5.1. 5 Εξάρτηση από την ένταση του laser των λόγων X^+/P^+ και R^+/P^+ όπου $R = CH_3$ και C_2H_5 και $X = I, Br$ και Cl , για όλα τα υπό μελέτη συσσωματώματα.

Ωστόσο, το σύστημα μπορεί να διασπαστεί από την \tilde{A} ζώνη καταστάσεων του ιόντος και αυτό είναι που αντικατοπτρίζεται στο γράφημα 5.1.5. Συγκεκριμένα στην περίπτωση του μεθυλοιωδίου και για εντάσεις μέχρι 3.5×10^{14} W/cm² ο ρυθμός σχηματισμού του P^+ είναι υψηλότερος από τον αντίστοιχο ρυθμό διάσπασής του σε R^+ . Για εντάσεις υψηλότερες από 3.5×10^{14} W/cm² ο ρυθμός σχηματισμού του P^+ μειώνεται και η πιθανότητα τα πατρικά ιόντα να παράγονται σε μια διεγερμένη κατάσταση, η οποία διασπάται σε R^+ , αυξάνεται. Καθώς γνωρίζουμε από την βιβλιογραφία, σε όλες τις περιπτώσεις η ενέργεια εμφάνισης του X^+ είναι υψηλότερη από αυτή του R^+ . Το γεγονός αυτό συνάδει με την παρατήρηση ότι ο ρυθμός σχηματισμού του X^+ ευνοείται συνεχώς από την αύξηση της έντασης του laser.

Συνεπώς καταλήγουμε στο συμπέρασμα πως η συνεισφορά της διάσπασης του πατρικού μορίου στον σχηματισμό του Γ^+ είναι μικρή, εάν υφίσταται.

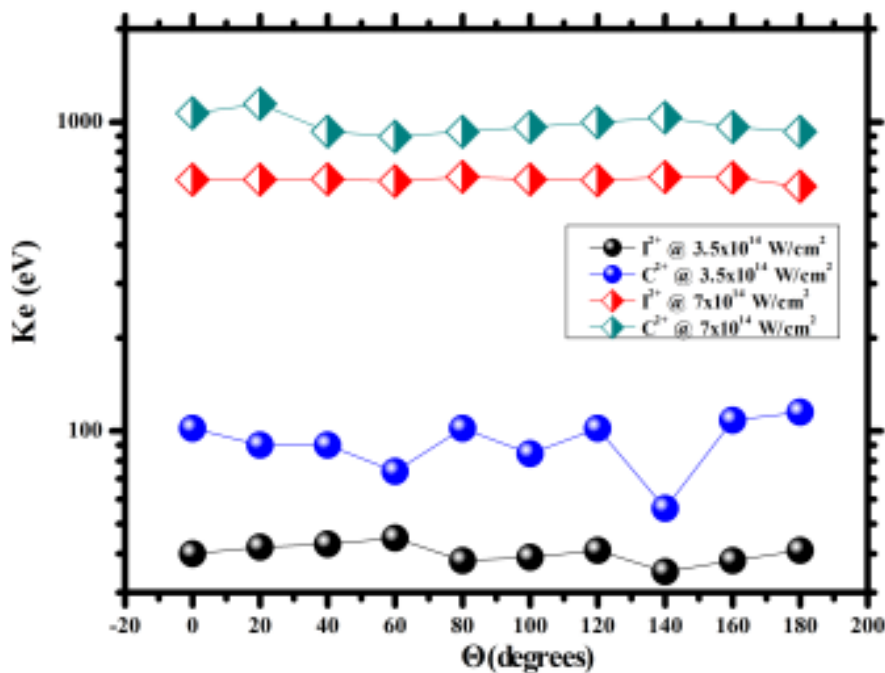
Η εξάρτηση από την ένταση του laser των λόγων $X^+/Total$, X^+/P^+ , X^{n+}/P^+ και $X^{n+}/Total$ (Total: ολικό σήμα ιονισμού για τα συσσωμάτωμα) που παρουσιάζεται στα γραφήματα 5.1.5-6 υποδεικνύει πως σε αντίθεση με τα ιόντα R^+ , τα απλά και τα πολλαπλά φορτισμένα άτομα αλογόνου είναι πιθανότατα προϊόντα του πολύ-ηλεκτρονιακού διασπαστικού ιονισμού των συσσωματωμάτων. Ειδικότερα στο γράφημα 5.1.6 όπου παρουσιάζεται η εξάρτηση του λόγου του Br^{4+}/P^+ αλλά και του λόγου $(\Gamma^+, I^{3+})/Total$ από την ένταση του laser είναι εμφανές ότι το πρόδρομο ιόν του Γ^+ είναι ίδιο με αυτό των I^{n+} . Παρόμοια συμπεριφορά χαρακτηρίζει και τα υπόλοιπα μοριακά συσσωματώματα.



Γράφημα 5.1. 6 Εξάρτηση από την ένταση του laser του λόγου Br^{4+}/P^+ για τα $(C_2H_5Br)_n$ και των λόγων $\Gamma^+/Total$, $I^{3+}/Total$ για τα $(C_2H_5I)_n$.

Στις μετρήσεις με ps παλμούς laser είδαμε ότι οι γωνιακές κατανομές των ιοντικών θραυσμάτων ήταν πάντα ισότροπες. Στην προκειμένη περίπτωση όμως, στα 800 nm και για παλμούς 20 fs, πέραν της ισότροπης γωνιακής κατανομής η οποία καταγράφεται για το σύνολο του ανιχνευόμενου σήματος σε χαμηλές εντάσεις, παρατηρείται και ανισότροπη γωνιακή κατανομή των ιοντικών θραυσμάτων σε υψηλότερες εντάσεις. Τα όρια των εντάσεων laser των δύο περιοχών όπου παρατηρούνται τα δύο είδη κατανομών δεν ταυτίζονται για όλα τα θραύσματα αλλά είναι χαρακτηριστικά του κάθε ιόντος. Σε αυτό το σημείο θα θέλαμε να υπενθυμίσουμε πως με τον όρο γωνιακή κατανομή αναφερόμαστε στην ποσότητα του ιοντικού ρεύματος που καταγράφεται για διαφορετικές γωνίες μεταξύ του επιπέδου πόλωσης του φωτός και του άξονα του φασματογράφου μάζας. Στην βιβλιογραφία απαντάται και ένας επιπλέον τύπος γωνιακής κατανομής ο οποίος σχετίζεται με την κινητική ενέργεια των ιοντικών θραυσμάτων. Συγκεκριμένα οι Mathur et al, Krishnamurthy et al, Hirokane et al [Hirokane 2004], Symes et al [Symes 2007], κ.α. αναφέρονται είτε σε ισότροπες είτε σε ανισότροπες γωνιακές κατανομές των

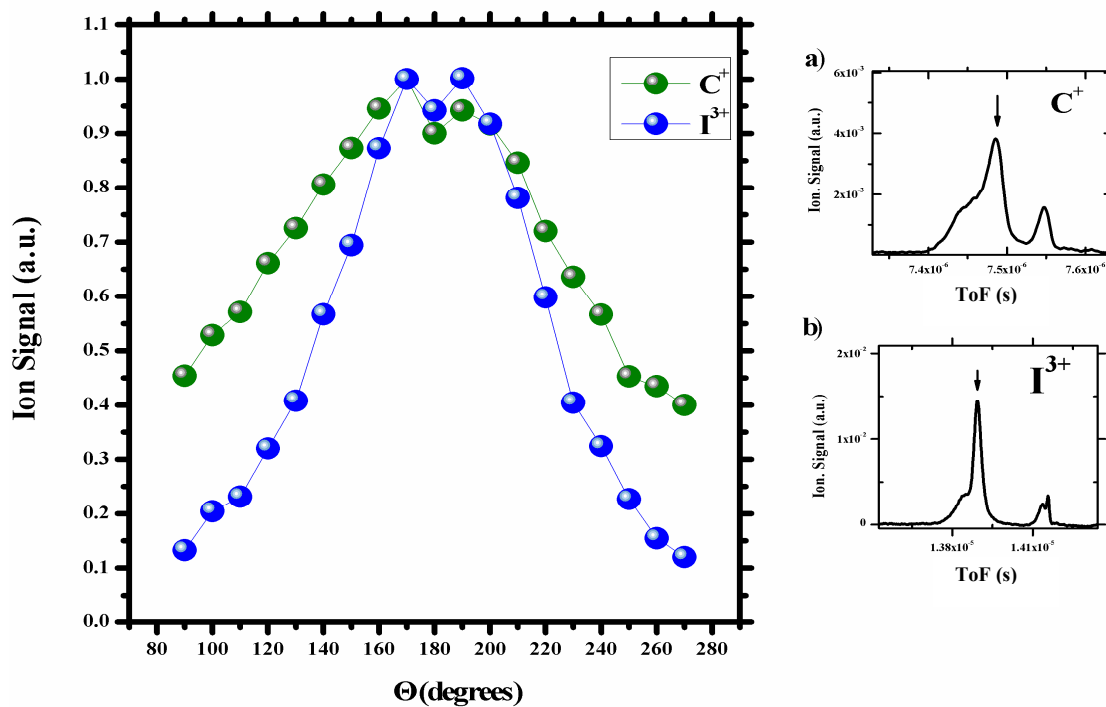
κινητικών ενεργειών των ιόντων τα οποία, στις περισσότερες των περιπτώσεων, προκύπτουν από την αλληλεπίδραση ατομικών συσσωματωμάτων με ισχυρά ηλεκτρομαγνητικά πεδία. Αυτού του είδους οι γωνιακές κατανομές μπορούν να είναι παράλληλες ή και κάθετες στον άξονα πόλωσης του laser. Στα πειράματα που διεξάγαμε διαπιστώθηκαν ανισότροπες γωνιακές κατανομές οι οποίες είναι παράλληλες ή/και κάθετες στον άξονα πόλωσης του laser, όμως η γωνιακή κατανομή των κινητικών ενεργειών παρέμεινε ισότροπη σε όλο το εύρος εντάσεων που χρησιμοποιήθηκαν. Αυτό φαίνεται και στο γράφημα 5.1.7, όπου παραθέτονται οι κινητικές ενέργειες των I^{2+} και C^{2+} για δύο διαφορετικές εντάσεις ακτινοβολίας για τα $(C_2H_5I)_n$.



Γράφημα 5.1. 7 Εξάρτηση των κινητικών ενεργειών των I^{2+} και C^{2+} , για τα $(C_2H_5I)_n$ από την γωνία του άξονα πόλωσης του laser σε σχέση με τον άξονα του φασματογράφου για εντάσεις $3.5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ και $7 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$.

Οι τιμές των κινητικών ενεργειών των θραυσμάτων παραμένουν σταθερές ανεξάρτητα με την γωνία που σχηματίζει ο άξονας πόλωσης με αυτόν του φασματογράφου. Αν στις εντάσεις όμως του γραφήματος 5.1.7, εξετάσει κανείς το ιοντικό ρεύμα των συγκεκριμένων ιόντων, διαπιστώνει ότι η γωνιακή κατανομή του είναι ανισότροπη και μάλιστα ακολουθεί το επίπεδο πόλωσης του laser.

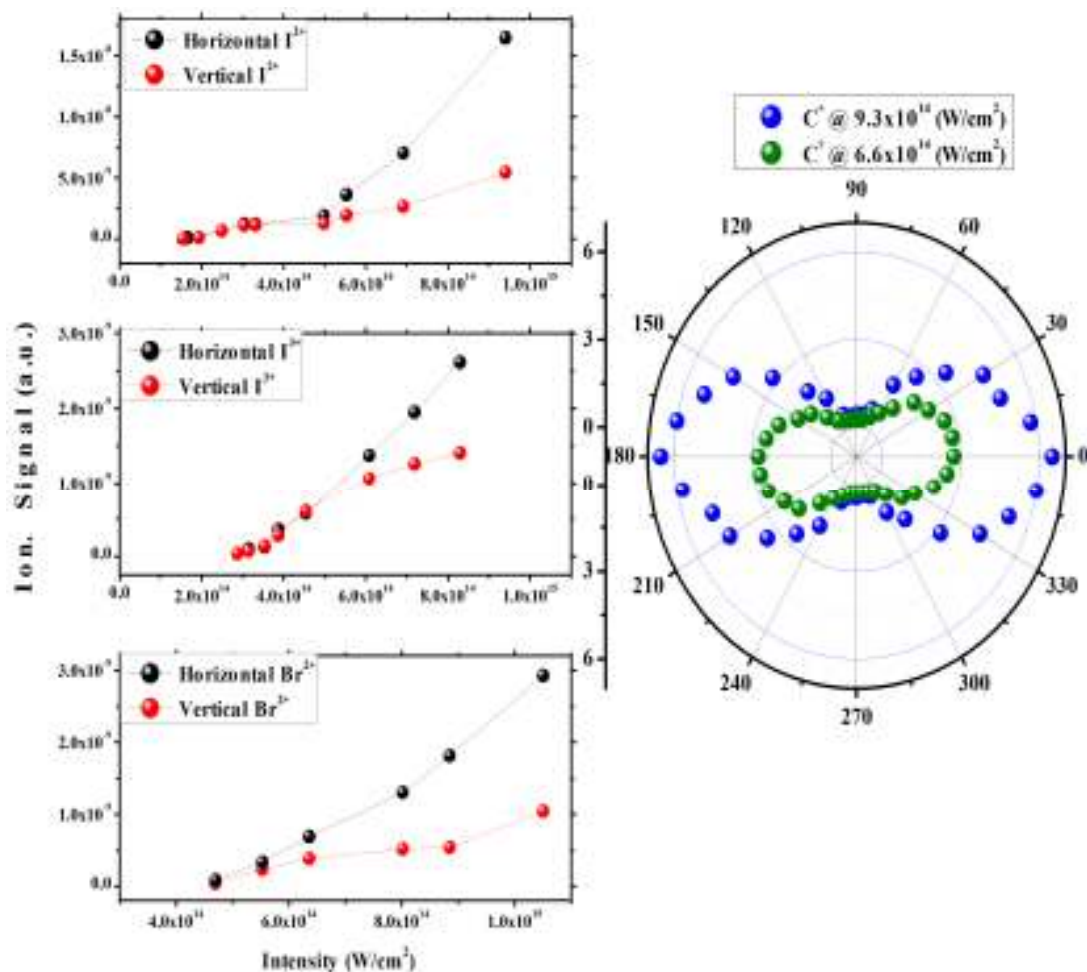
Στο γράφημα 5.1.8 βλέπουμε την γωνιακή κατανομή του ιοντικού σήματος του I^{3+} και C^+ για ένταση $9 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$, για τα $(C_2H_5I)_n$.



Γράφημα 5.1. 8 Γωνιακή κατανομή του ιοντικού σήματος των I^{3+} και C^+ , για τα $(C_2H_5I)_n$ σε ένταση $9 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$. Στα ένθετα a) και b) παρουσιάζονται οι συνιστώσες (βέλος) των κορυφών για τις οποίες γίνεται λόγος.

Το ιοντικό σήμα αναφέρεται και στις δύο περιπτώσεις στις συνιστώσες της σύνθετης κορυφής των I^{3+} και C^+ που αντιστοιχούν στα ιοντικά θραύσματα χαμηλότερης κινητικής ενέργειας και τα οποία αρχικά κατευθύνονται προς τον ανιχνευτή. Είναι εμφανές ότι και τα δύο θραύσματα εκτοξεύονται προς την διεύθυνση της πόλωσης του φωτός. Το μεγαλύτερο εύρος της γωνιακής κατανομής του απλά φορτισμένου άνθρακα οφείλεται τιμή της γωνίας αποδοχής του φασματογράφου μάζας, για την συγκεκριμένη κινητική ενέργεια, η οποία είναι υψηλότερη από την τιμή που αντιστοιχεί στο τριπλά φορτισμένο ιώδιο.

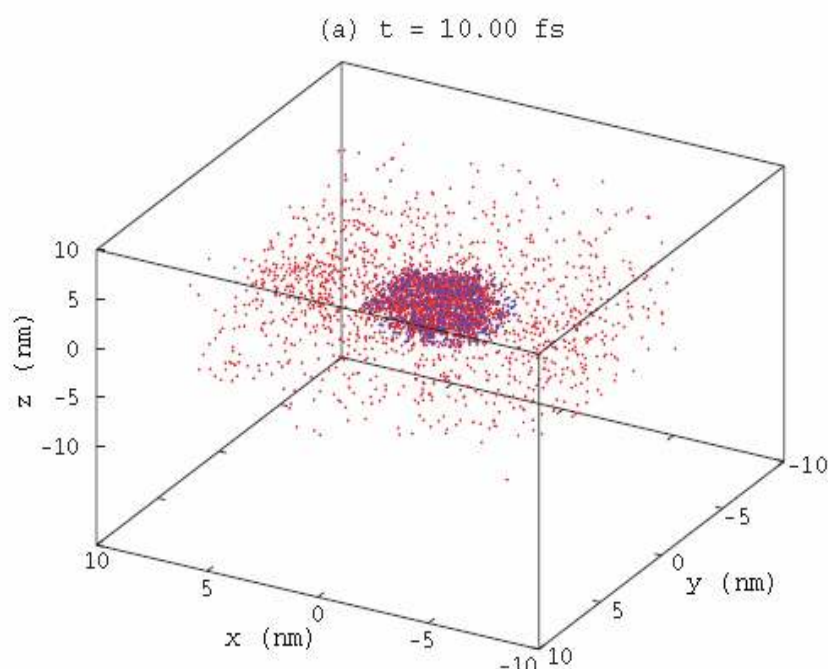
Η αύξηση της έντασης του laser έχει ως αποτέλεσμα να αυξάνεται ο βαθμός ανισοτροπίας καθώς επίσης και ο αριθμός της πολλαπλότητας για την οποία παρατηρείται η ανισότροπη γωνιακή κατανομή. Στο γράφημα 5.1.9 παρουσιάζεται η εξάρτηση του ιοντικού σήματος του I^{2+} και του C^+ για τα $(CH_3I)_n$, του I^{3+} για τα $(C_2H_5I)_n$, και του Br^{2+} για τα $(C_2H_5Br)_n$, από την ένταση του laser σε παράλληλη και κάθετη πόλωση προς τον άξονα του φασματογράφου μάζας.



Γράφημα 5.1. 9 Εξάρτηση από την ένταση του laser για οριζόντια και κάθετη πόλωση στον άξονα του φασματογράφου του I^{2+} για τα $(CH_3I)_n$, του I^{3+} για τα $(C_2H_5I)_n$ και του Br^{2+} για τα $(C_2H_5Br)_n$. Σε πολικές συντεταγμένες η γωνιακή κατανομή του C^+ για τα $(CH_3I)_n$ σε εντάσεις $9.3 \times 10^{14} W/cm^2$ και $6.6 \times 10^{14} W/cm^2$.

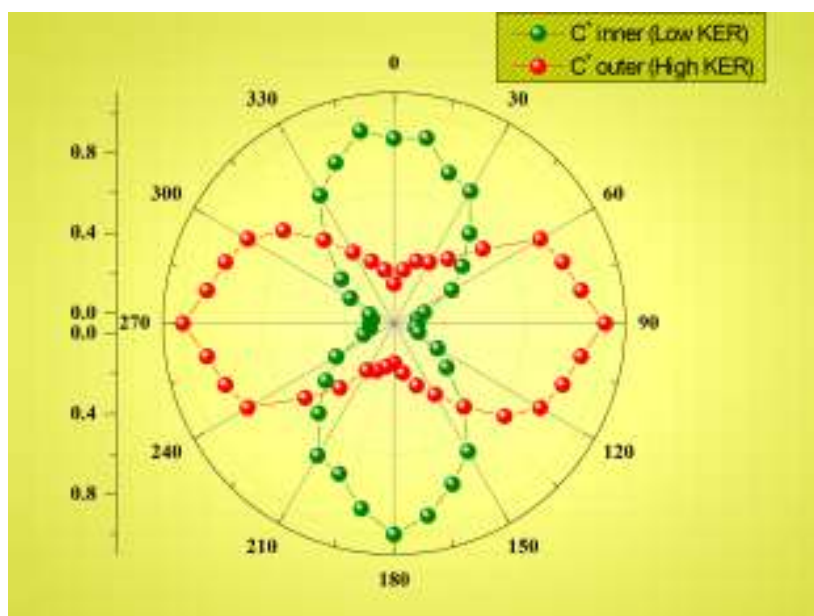
Πέραν όμως από τις ανισότροπες γωνιακές κατανομές οι οποίες είναι παράλληλες προς το άξονα πόλωσης του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου, καταγράφησαν και ιόντα η γωνιακή κατανομή των οποίων είναι κάθετη στην πόλωση του φωτός. Συγκεκριμένα για εντάσεις υψηλότερες από $5 \times 10^{14} W/cm^2$ η γωνιακή κατανομή των ιοντικών θραυσμάτων του C^+ για τα $(CH_3I)_n$ που παράγονται στις υψηλές κινητικές ενέργειες είναι κάθετη προς την αντίστοιχη των θραυσμάτων με χαμηλή κινητική ενέργεια. Αυτή η συμπεριφορά παρατηρήθηκε πρόσφατα και από τους Mathur et al κατά την ακτινοβόληση ατομικών συσσωματωμάτων Αργού, Ar, με παλμούς χρονικής διάρκειας 10-35 fs, καθώς επίσης και από τους Skopalova et al σε συσσωματώματα, Ar, και Xe. Οι πρώτοι αναφέρονται στην ποσότητα του ιοντικού σήματος και οι δεύτεροι στην κατανομή των κινητικών ενεργειών, ανάμεσα σε κάθετη και οριζόντια πόλωση. Τα αποτελέσματα και στις δύο περιπτώσεις ερμηνεύονται στη βάση της θωράκισης που προσφέρει το ηλεκτρονιακό νέφος εντός του συσσωματώματος στα ιόντα που βρίσκονται κοντά σε αυτό. Σύμφωνα μάλιστα με προσομοιώσεις των Mathur et al θεωρώντας πως αυτό είναι μια σφαίρα (σχήμα 5.3), αποτελούμενη από 1950 άτομα Ar αργού, από την αλληλεπίδραση της με έναν παλμό laser με το επίπεδο του άξονα πόλωσης του να βρίσκεται στην z διεύθυνση, θα προκύψει μια ασύμμετρη κατανομή ηλεκτρονίων πάνω σε αυτή την. Ως εκ τούτου η θωράκιση των ιόντων στα ακρότατα αυτής της περιοχής είναι υψηλότερη από ότι στην κάθετη

διεύθυνση με αποτέλεσμα κατά την εξέλιξη της αλληλεπίδρασης η έκρηξη του συσσωματώματος να γίνεται ανισότροπα με τα περισσότερα ιόντα να εκτοξεύονται κάθετα στον άξονα πόλωσης του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου. Με μια παρόμοια συλλογιστική οι Skopalova et al [Skopalova 2010] προσομοιώνοντας ένα συσσωμάτωμα Xe το οποίο αποτελείται από 2600 άτομα, έδειξαν πως η κινητική ενέργεια των θραυσμάτων που προκύπτουν από την διάσπασή του είναι ανισότροπη. Σ' αυτή την περίπτωση οι συγγραφείς αποδίδουν τα αποτελέσματά τους στο γεγονός πως το εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο θωρακίζεται από την εξαναγκασμένη ταλάντωση των ηλεκτρονίων εντός του συσσωματώματος. Έτσι οι πολλαπλότητες φορτίου που δημιουργούνται σ' αυτή τη διεύθυνση είναι χαμηλότερες από αυτές που δημιουργούνται στην κάθετη με αποτέλεσμα στην δεύτερη περίπτωση η κινητική ενέργεια των θραυσμάτων να είναι μεγαλύτερη. Είναι προφανές ότι και στις δύο περιπτώσεις η βασική περιγραφή στηρίζεται στον μηχανισμό ενίσχυσης του ιονισμού λόγω της πόλωσης, Polarization Enhanced Ionization, ο οποίος παρουσιάζεται στο θεωρητικό μέρος της παρούσας εργασίας.



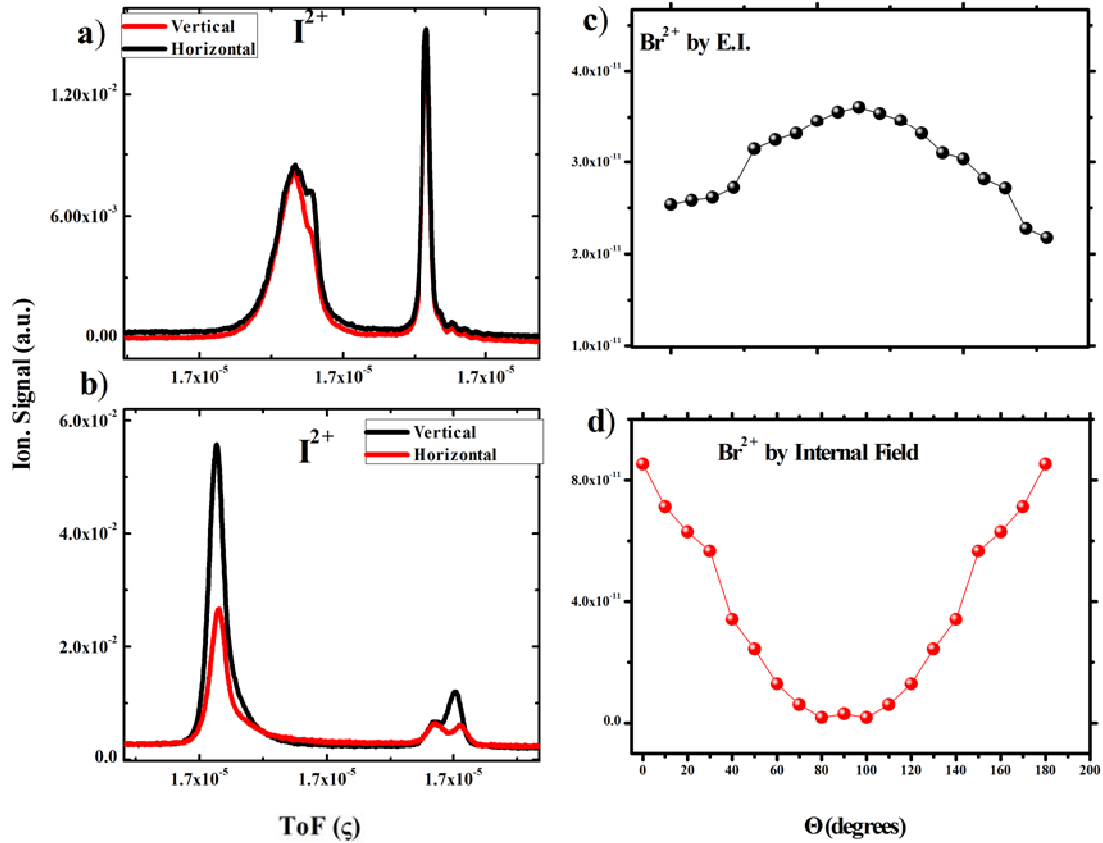
Σχήμα 5.3 Στιγμιότυπο της ασύμμετρης κατανομής των ηλεκτρονίων (μπλε κουκίδες) και των ιόντων (κόκκινες κουκίδες) σε ένα συσσωμάτωμα Αργού διαμέτρου 30 \AA ύστερα από την ακτινοβολή του με παλμούς χρονικής διάρκειας 10 fs . Η πόλωση του laser είναι παράλληλη στον άξονα z [Mathur 2010].

Στο γράφημα 5.1.10 παρουσιάζεται η γωνιακή κατανομή της συνιστώσας των θραυσμάτων του C^+ που οφείλονται σε ιόντα τα οποία εκτινάσσονται προς τον ανιχνευτή (forward peak component) μετά την διάσπαση των $(\text{CH}_3\text{I})_n$. Όπως φαίνεται από το γράφημα τα ιόντα με την υψηλότερη κινητική ενέργεια είναι περισσότερα όταν η πόλωση του laser είναι κάθετη στον άξονα του φασματογράφου μάζας, ενώ ισχύει το αντίθετο για τα θραύσματα χαμηλότερης κινητικής ενέργειας. Παρόλο που το μέγεθος των συσσωματωμάτων που σχηματίζονται στην παρούσα περίπτωση είναι σαφώς μικρότερου μεγέθους αυτών που αναφέρθηκαν προηγουμένως [Skopalova 2010], η συμπεριφορά των θραυσμάτων θα μπορούσε να ερμηνευτεί με βάση τους ανωτέρω μηχανισμούς. Η συγκεκριμένη ανισοτροπία μπορεί να υπάρχει και σε άλλα ιοντικά θραύσματα αλλά εξαιτίας του προφίλ των κορυφών τους δεν είναι δυνατό να ανιχνευθεί με μεγάλη ακρίβεια.



Γράφημα 5.1. 10 Γωνιακή κατανομή των συνιστωσών υψηλής και χαμηλής κινητικής ενέργειας της «forward» κορυφής του C^+ από τα $(CH_3I)_n$ σε εντάσεις $6.7 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ $\lambda=800 \text{ nm}$, 20 fs .

Στο γράφημα 5.1.11^{c-d}, παρουσιάζεται η γωνιακή κατανομή του ιοντικού σήματος του Br^{2+} από τα $(C_2H_5Br)_n$ σε ένταση $7 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ για τα θραύσματα τα οποία κατευθύνονται αντίθετα προς τον ανιχνευτή ιόντων (backward component). Σε αυτή την περίπτωση, 11^c, είναι φανερό πως η επίδραση του φορτίου χώρου στα αντίστοιχα ιόντα είναι σημαντική, για αυτό και το σήμα τους δεν έχει μεταβολή από οριζόντια σε κάθετη πόλωση όπως αυτή του C^+ στο γράφημα 5.1.10. Όσον αφορά στα ιόντα χαμηλής κινητικής ενέργειας όπως φαίνεται από το γράφημα 5.1.10 για την περίπτωση του C^+ , παρουσιάζουν ανισοτροπία στη γωνιακή κατανομή του σήματός τους με το μέγιστό τους να καταγράφεται για διεύθυνση παράλληλη με τον άξονα πόλωσης του laser. Ο ίδιος τύπος ανισοτροπίας παρατηρείται και στα υπόλοιπα πολλαπλά φορτισμένα ατομικά ιόντα. Στο γράφημα 5.1.11 παρουσιάζεται επίσης και η κορυφή του I^{2+} $(CH_3I)_n$ από τα σε οριζόντια και κάθετη πόλωση ως προς τον άξονα του φασματογράφου για εντάσεις laser $3.4 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ και $7 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ για τα $(CH_3I)_n$. Για την χαμηλότερη ένταση είναι εμφανές ότι η συνιστώσα της κορυφής των θραυσμάτων που αντιστοιχεί σε ιόντα που εκτινάσσονται προς το πρώτο οπτικό ιόντων και έχουν την μικρότερη κινητική ενέργεια ευνοείται στην οριζόντια πόλωση. Στην δεύτερη όμως περίπτωση η αντίστοιχη κορυφή έχει τόσο μεγάλο εύρος που τα διάφορα κανάλια διάσπασης δεν διακρίνονται. Παρόλα αυτά εστιάζοντας στην κορυφή των ιόντων που αρχικά εκτινάσσονται σε διεύθυνση αντίθετη του ανιχνευτή (backward συνιστώσα) βλέπουμε πως έχει και αυτή σύνθετη μορφή πλέον, η οποία όπως εξηγήσαμε στο πειραματικό μέρος οφείλεται στην κινητική ενέργεια των ιόντων. Στρέφοντας λοιπόν την πόλωση του laser επιβεβαιώσαμε πως και σε αυτή την περίπτωση τα ιόντα χαμηλής κινητικής ενέργειας είναι αυτά που παρουσιάζουν ανισοτροπία παράλληλη στον άξονα πόλωσης του φωτός.



Γράφημα 5.1. 11 Φασματική κορυφή του I^{2+} από τα $(CH_3I)_n$ σε παράλληλη και κάθετη πόλωση στον άξονα του φασματογράφου για εντάσεις laser a) $3.7 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ και b) $7 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$. Γωνιακή κατανομή των δύο συνιστωσών της backward κορυφής του Br^{2+} c) ιόντα υψηλής κινητικής ενέργειας d) ιόντα χαμηλής κινητικής ενέργειας.

Ωστόσο αυτό που παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, σχετίζεται με το γεγονός ότι η ανισοτροπία παρουσιάζει εξάρτηση από την ένταση του laser. Διαπιστώθηκε πειραματικά ότι η ανισοτροπία στη γωνιακή κατανομή των θραυσμάτων παρουσιάζεται πέραν μιας τιμής έντασης laser (κατώφλι έντασης) η οποία είναι διαφορετική για κάθε ιόν και αυξάνει με την αύξηση της έντασης του laser. Η εξάρτηση αυτή παρατηρείται για πρώτη φορά και προκειμένου να ερμηνευθεί επιχειρείται η συσχέτιση των κατωφλίων έντασης laser με την ενέργεια που μπορεί να πάρει ένα ηλεκτρόνιο στο πεδίο του laser. Συγκεκριμένα για τον απλά φορτισμένο άνθρακα η ένταση κατωφλίου για την παρατήρηση ανισοτροπίας είναι ίση με $2 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ ενώ για τα πολλαπλά φορτισμένα ατομικά ιόντα του ιωδίου I^{2+} , I^{3+} , I^{4+} είναι ίση με 3.8 , 5.6 και $7.8 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ αντίστοιχα. Σημειώνεται ότι για τα I^{5+} και I^{6+} δεν παρατηρήθηκε κανενός είδους ανισοτροπίας. Για να ερμηνεύσουμε την παραπάνω συμπεριφορά υπολογίσαμε την ενέργεια που λαμβάνει ένα ηλεκτρόνιο σε ηλεκτρομαγνητικό πεδίο (ponderomotive energy) σύμφωνα με την σχέση

$$U_p (eV) = 9.33 \cdot 10^{-14} \times I (W / cm^2) \times \lambda^2 (\mu m)$$

Για κάθε μια από τις παραπάνω περιπτώσεις αυτή είναι ίση με 12, 23, 34 και 47 eV αντίστοιχα. Αντιπαραβάλλοντας τώρα αυτές τις τιμές με τα δυναμικά ιονισμού των αντίστοιχων ιόντων βλέπουμε πως έχουν πολύ μικρή διαφορά μιας και αυτά είναι ίσα με 11.2, 21.4, 34 και 44 eV αντίστοιχα.

Φαίνεται λοιπόν ότι υπάρχει άμεση συσχέτιση μεταξύ των εντάσεων laser κατωφλίου που παρατηρείται ανισοτροπία, με μέγιστο κατά τη διεύθυνση της

πόλωσης του laser, και της ενέργεια που λαμβάνει το ηλεκτρόνιο από το πεδίο. Η διαπίστωση αυτή μας οδηγεί στο συμπέρασμα πως τα ιόντα που παρουσιάζουν αυτού του είδους την ανισοτροπία σχηματίζονται από την πρόσκρουση ενεργητικών ηλεκτρονίων (electron impact E.I.). Για παράδειγμα η κινητική ενέργεια που λαμβάνει ένα ηλεκτρόνιο κατά την διάρκεια ενός οπτικού κύκλου με ένταση π.χ. $2 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ είναι ικανή να ιονίσει απλά ένα άλλο ουδέτερο άτομο άνθρακα. Σε αυτήν την περίπτωση είναι προφανές ότι ο ιονισμός θα γίνει κατά την διεύθυνση του άξονα πόλωσης και οι πολλαπλότητες φορτίου θα είναι υψηλότερες σε αυτή τη διεύθυνση. Η αύξηση της έντασης του laser είναι αναμενόμενο να οδηγήσει στον περαιτέρω ιονισμό μέσω E.I. και στην ανισότροπη γωνιακή κατανομή θραυσμάτων υψηλότερης πολλαπλότητας φορτίου, σε απόλυτη συμφωνία με ότι παρατηρήθηκε πειραματικά.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, ανισοτροπία απαντάται και στα θραύσματα χαμηλής κινητικής ενέργειας. Προκειμένου να ερμηνευθεί η παρατήρηση αυτή, στο πλαίσιο του προτεινόμενου μηχανισμού, θα πρέπει να ληφθεί υπόψη ο χρόνος που λαμβάνει χώρα ο ιονισμός. Η χρήση παλμών 20 fs, δηλαδή παλμών με ~ 8 οπτικούς κύκλους διευκολύνει τη λεπτομερή θεώρηση του ιονισμού. Η ερμηνεία που προτείνουμε εδράζεται σε μια θεωρητική υπόδειξη του Reiss [Reiss 2005] και συνίσταται στην διάκριση του κβαντικού από τον ηλεκτροδυναμικό (κλασσικό) χρόνο. Η διαδικασία της μέτρησης αφορά μόνο τον δεύτερο μιας και ο πρώτος είναι αποτέλεσμα της αρχής αβεβαιότητας του Heisenberg. Η διαφυγή ενός ηλεκτρονίου (ιονισμός) για παράδειγμα μέσω πολυφωτονικής απορρόφησης ή μέσω φαινομένου σήραγγας είναι εξαιρετικά γρήγορη διαδικασία (10^{-17} sec) ιδιαίτερος αν συγκριθεί με την χρονική διάρκεια του οπτικού κύκλου ($\sim 10^{-15} \text{ sec}$).

Αξιοποιώντας αυτό το δεδομένο επιχειρήσαμε να διακρίνουμε στα πειραματικά μας αποτελέσματα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα σε κλασσικό και σε κβαντικό χρόνο και στη βάση αυτή να ερμηνεύσουμε την διαφοροποίηση των γωνιακών κατανομών. Όπως έχουμε ήδη αναφέρει στα πλαίσια των πειραμάτων διαπιστώθηκε η συμβολή στον ιονισμό τριών διαφορετικών μηχανισμών: του πολυφωτονικού ιονισμού, του ιονισμού μέσω πεδίου (φαινόμενο σήραγγας) και του ιονισμού που επάγεται από την πρόσκρουση ηλεκτρονίων. Οι δύο πρώτοι μηχανισμοί εντάσσονται ασφαλώς στην κλίμακα του κβαντικού κατά Reiss χρόνου ενώ ο τρίτος (E.I.) σε αυτήν του κλασσικού χρόνου, καθώς η χρονική διάρκεια του οπτικού κύκλου είναι 2.67 fs. Έτσι ενώ ο ιονισμός του μοριακού συσσωματώματος γίνεται πρακτικά από τη θέση ισορροπίας μέσω της πολυφωτονικής απορρόφησης και του φαινομένου σήραγγας, αυτό δεν είναι αναγκαστικά εφαρμόσιμο για την περίπτωση του μηχανισμού E.I.. Κατά τη διάρκεια του οπτικού κύκλου το φορτισμένο μοριακό συσσωμάτωμα αρχίζει να εκτείνεται. Εάν μάλιστα απαιτείται, προκειμένου να τα ηλεκτρόνια που ενέχονται στον μηχανισμό E.I. να αποκτήσουν την απαιτούμενη κινητική ενέργεια (ένταση κατωφλίου), να παρέλθει χρόνος δύο ή και περισσότερων οπτικών κύκλων, τότε η διαστολή του συστήματος είναι σημαντική. Η διαστολή αυτή συνεπάγεται ότι η έκρηξη Coulomb τελικά λαμβάνει χώρα σε μεγαλύτερες αποστάσεις οπότε η κινητική ενέργεια των θραυσμάτων είναι μικρότερη. Αξιοποιώντας τα πειραματικά αποτελέσματα διαπιστώνεται ότι η μετρούμενη διαφορά στην κινητική ενέργεια των θραυσμάτων θα μπορούσε να ερμηνευθεί στα πλαίσια του ανωτέρου μηχανισμού. Συγκεκριμένα για το I^{2+} η κινητική ενέργεια των θραυσμάτων που προκύπτουν από τον ιονισμό μέσω E.I. είναι ίση 98 eV και η κινητική ενέργεια των θραυσμάτων που προκύπτουν λόγω της δράσης του εσωτερικού ηλεκτρικού πεδίου είναι 130 eV. Θεωρώντας πως και στις δύο περιπτώσεις η κινητική ενέργεια προκύπτει από την ηλεκτροστατική άπωση ανάμεσα

σε δύο φορτισμένες σφαίρες, η μια είναι το I^{2+} και η άλλη είναι όλο το υπόλοιπο συσσωμάτωμα, η δυναμική ενέργεια του συστήματος των δύο φορτίων q_1 και q_2 θα δίνεται από την σχέση

$$E_{oi}(eV) = \frac{14.4q_1q_2}{r(A)} \quad [5.1]$$

Η κινητική ενέργεια των 130 eV για το I^{2+} , λόγω του ιονισμού που προκύπτει από την δράση του εσωτερικού ηλεκτρικού πεδίου, συνεπάγεται ότι κινείται με μια ταχύτητα 0.14Å/fs. Θεωρώντας επιπλέον ότι η απόσταση μεταξύ των ιόντων είναι ίση με 4.2 Å (περίπτωση ενός τετραμερούς), και ότι χρειάζεται να περάσει ένα διάστημα 2 οπτικών κύκλων (~5 fs) για να αποκτήσει το ηλεκτρόνιο την κινητική ενέργεια από το πεδίο (ponderomotive) που θα οδηγήσει στον ιονισμό, καταλήγουμε ότι η απόσταση στην οποία θα σχηματιστεί το I^{2+} μέσω του Ε.Ι. μηχανισμού είναι ίση ~4.9Å. Από την 5.1 μπορούμε να υπολογίσουμε τον αριθμό των φορτίων που απαιτούνται ώστε από την διάσπαση του συστήματος να προκύψουν διπλά φορτισμένα άτομα ιωδίου με κινητική ενέργεια 130 eV. Χρησιμοποιώντας την αρχή διατήρησης της ορμής καταλήγουμε ότι η ολική δυναμική ενέργεια του συστήματος συνδέεται με την κινητική των θραυσμάτων μέσω της σχέσης

$$E_i = E_{oi} \left(1 - \frac{m_i}{M}\right) \quad [5.2]$$

Έτσι λοιπόν βρίσκουμε πως για να αποκτήσουν τα διπλά φορτισμένα άτομα ιωδίου κινητική ενέργεια ίση με 130 eV θα πρέπει η διάσπαση του τετραμερούς να πραγματοποιηθεί από αρχική απόσταση 4.2 Å μεταξύ των μονομερών μορίων και ο συνολικός αριθμός των φορτίων στο εσωτερικό του συσσωμάτωματος να είναι ίσος με 26. Εν συνεχεία θεωρώντας ότι το συσσωμάτωμα εκτείνεται για 5 fs η αρχική διαπυρηνική απόσταση είναι ίση με 4.9 Å. Η ολική δυναμική ενέργεια σε αυτή την περίπτωση είναι ίση με 135.5 eV και αντιστοιχεί σε κινητική ενέργεια για το I^{2+} ίση με 104.8 eV. Η τιμή αυτή είναι μέσα στο πειραματικό σφάλμα του 15% της μετρούμενης κινητικής ενέργειας (98 eV). Είναι σαφές ότι η ακριβής περιγραφή ενός τόσο πολύπλοκου συστήματος δεν είναι καθόλου εύκολη ακόμη και με τεχνικές προσομοίωσης. Θεωρείται αναμενόμενο λοιπόν ότι θα γίνουν κάποιες παραδοχές στους ανωτέρω υπολογισμούς, οι οποίες όμως θα επιτρέψουν να έχουμε μια εικόνα που σε πρώτη προσέγγιση θεωρείται ικανοποιητική. Μια παραδοχή την οποία κάναμε στην ως τώρα ανάλυση είναι ότι ο μηχανισμός ο οποίος είναι υπεύθυνος για την διάσπαση του συσσωμάτωματος είναι η έκρηξη Coulomb. Αυτό εν γένει ισχύει εφόσον η συνολική αντιμετώπιση του προβλήματος γίνεται δίχως την συμμετοχή του μοντέλου νανοπλάσματος το οποίο περιγράφηκε στην θεωρία και κατά το οποίο η διάσπαση του συσσωμάτωματος αποδίδεται στην υδροδυναμική του διαστολή. Χρησιμοποιώντας όμως τις τιμές των κινητικών ενεργειών των διαφόρων πολλαπλά φορτισμένων ιόντων μπορούμε εξετάσουμε την συνεισφορά των δύο διαδικασιών. Στην περίπτωση της έκρηξης Coulomb μπορούμε να προσεγγίσουμε την μέση

κινητική ενέργεια των ιόντων ως $\bar{E} = \frac{\sum_{j=1}^N E_j}{N}$ και την μέση πολλαπλότητα

φορτίου ως $\bar{Q} = \frac{\sum_{j=1}^N Q_j}{N}$ όπου E_j και Q_j είναι η κινητική ενέργεια και πολλαπλότητα του ιόντος j και N είναι ο αριθμός των ατόμων που αποτελούν το συσσωμάτωμα. Τα δύο παραπάνω μεγέθη σε αυτή την περίπτωση συνδέονται μέσω της σχέσης

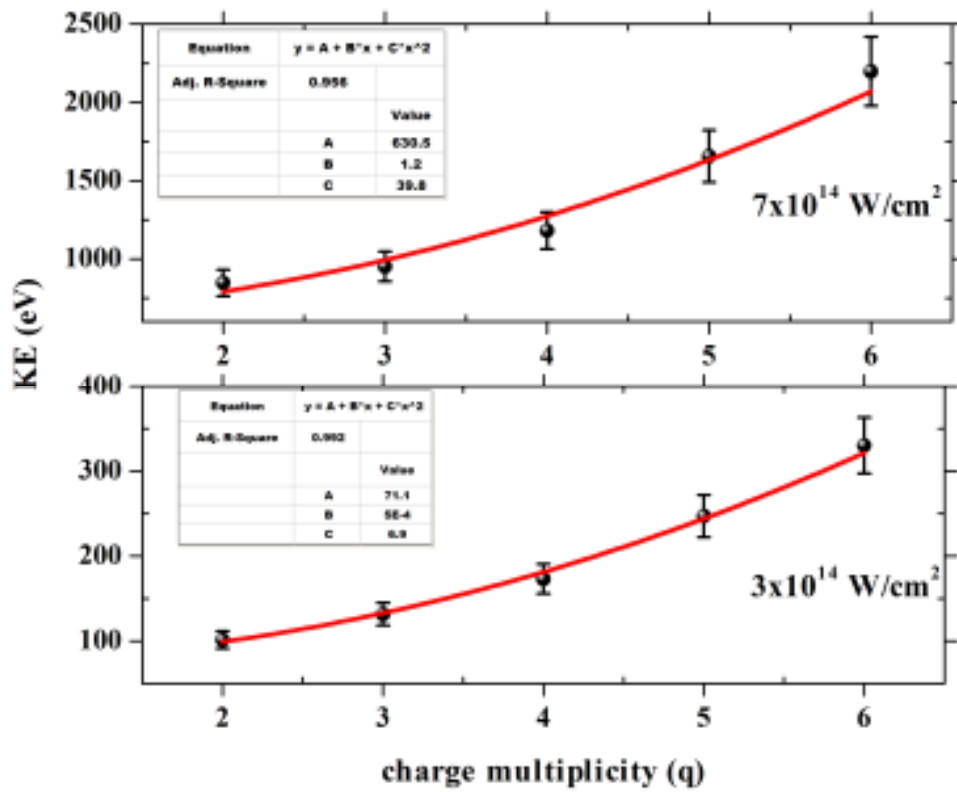
$$\bar{E} = \frac{\bar{Q}^2}{N} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \left(\frac{1}{R_i - R_j} \right) \quad [5.3]$$

Εάν το συσσωμάτωμα διασπάται λόγω της υδροδυναμικής διαστολής τα περισσότερα ηλεκτρόνια θα παραμείνουν στο εσωτερικό του και η θερμική τους ενέργεια θα μετασχηματιστεί σε κινητική ενέργεια των ιόντων. Σε αυτή την περίπτωση η μέση κινητική ενέργεια των ιόντων και η μέση πολλαπλότητα φορτίου συνδέονται μέσω της σχέσης

$$\bar{E} = \frac{3}{2} \bar{Q} k_B T_e \quad [5.4]$$

όπου k_B η σταθερά του Boltzmann και T_e η θερμοκρασία των ηλεκτρονίων. Σύμφωνα λοιπόν με την σχέση 5.3 η εξάρτηση της κινητικής ενέργειας από την πολλαπλότητα φορτίου είναι τετραγωνική ενώ σύμφωνα με την σχέση 5.4 είναι γραμμική. Οι Ishikawa et al στα αποτελέσματά τους από την προσομοίωση της αλληλεπίδρασης των συσσωματωμάτων Ar_{55} , Ar_{147} , Xe_{55} , και Xe_{147} με παλμούς laser 20 fs στα 800 nm έδειξαν ότι για εντάσεις από $0.35 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$ έως $8.8 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$ ο κύριος μηχανισμός διάσπασης είναι η έκρηξη Coulomb. Εν τούτοις για τις υψηλές πολλαπλότητες φορτίου παρατηρήθηκε γραμμική εξάρτηση, η οποία όμως αποδόθηκε στην χωρική κατανομή της έντασης του laser. Από την άλλη τα πειραματικά αποτελέσματα των Lezious et al [Lezious 1998] έδειξαν ότι η κατάσταση δεν είναι τόσο ξεκάθαρη όσο αυξάνεται το μέγεθος των συσσωματωμάτων. Συγκεκριμένα για συσσωματώματα $(Ar)_n$, όπου $n=1.8 \times 10^5$, παρατηρήθηκε ότι η εξάρτηση της κινητικής ενέργειας από την πολλαπλότητα φορτίου είναι τετραγωνική για όλες τις πολλαπλότητες φορτίου. Από την άλλη για συσσωματώματα $(Xe)_n$, όπου $n=2 \times 10^6$, και για πολλαπλότητες φορτίου μικρότερες του 6 η εξάρτηση είναι τετραγωνική ενώ για υψηλότερες πολλαπλότητες $Q > 10$ είναι γραμμική.

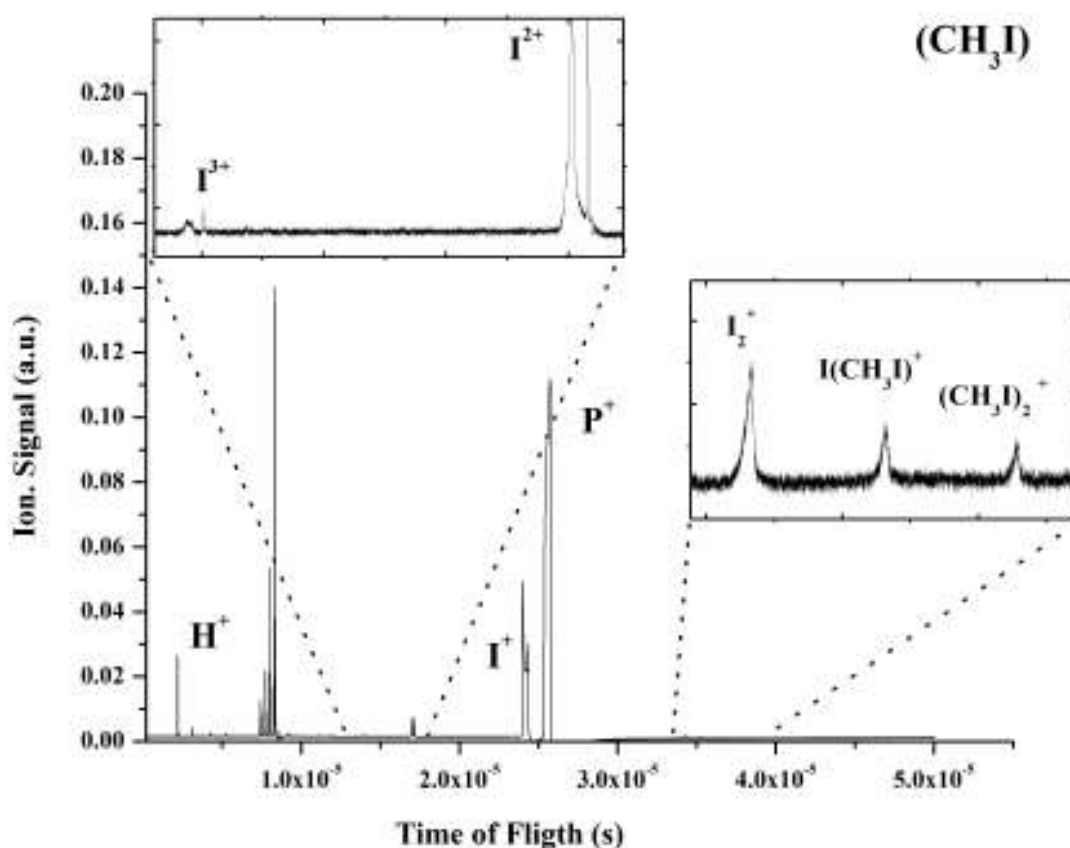
Όσον αφορά τις μετρήσεις της παρούσας εργασίας στο γράφημα 5.1.12 παρουσιάζεται η εξάρτηση των κινητικών ενεργειών των διαφόρων πολλαπλά φορτισμένων ατόμων του ιωδίου από την πολλαπλότητα φορτίου σε δύο διαφορετικές εντάσεις, $3 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ και $7 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$. Όπως είναι εμφανές και στις δύο περιπτώσεις η εξάρτηση είναι κυρίως τετραγωνική. Επιπλέον για να δούμε αν υπάρχει συνεισφορά από γραμμικούς όρους στην εξάρτηση της κινητικής ενέργειας προσομοιάσαμε τα δεδομένα του γραφήματος με την συνάρτηση $y = a + Bx + Cx^2$. Τα αποτελέσματα για την κάθε περίπτωση φαίνονται στους ένθετους πίνακες και αδιαμφισβήτητα υποδεικνύουν πως ο κύριος μηχανισμός διάσπασης των υπό μελέτη συσσωματωμάτων και στις δύο περιπτώσεις είναι η έκρηξη Coulomb. Η αύξηση του λόγου B/C με την αύξηση της έντασης του laser, η οποία υποδηλώνει την συμμετοχή της [5.4] στην τιμή της κινητικής ενέργειας, στις παρούσες μετρήσεις μπορεί να αποδοθεί στην χωρική κατανομή της έντασης του laser. Ωστόσο σημειώνεται ότι η χωρική κατανομή εδώ, μπορεί να αφορά μόνο την διαμήκη κατανομή της έντασης της δέσμης και όχι την εγκάρσια.



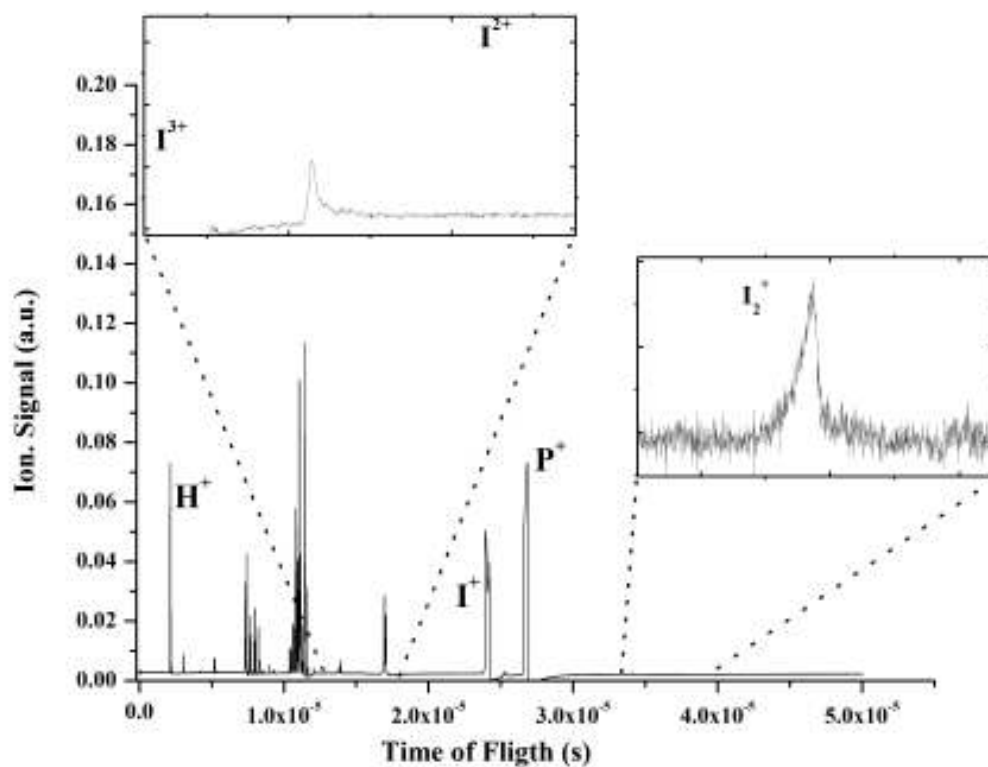
Γράφημα 5.1. 12 Κινητικές ενέργειες των πολλαπλά φορτισμένων ατόμων του ιωδίου από τα $(\text{CH}_3)_n$ για εντάσεις $3 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ και $7 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$.

5.2 Αλληλεπίδραση μοριακών συσσωματωμάτων με παλμούς laser 20 fs στα 400 nm

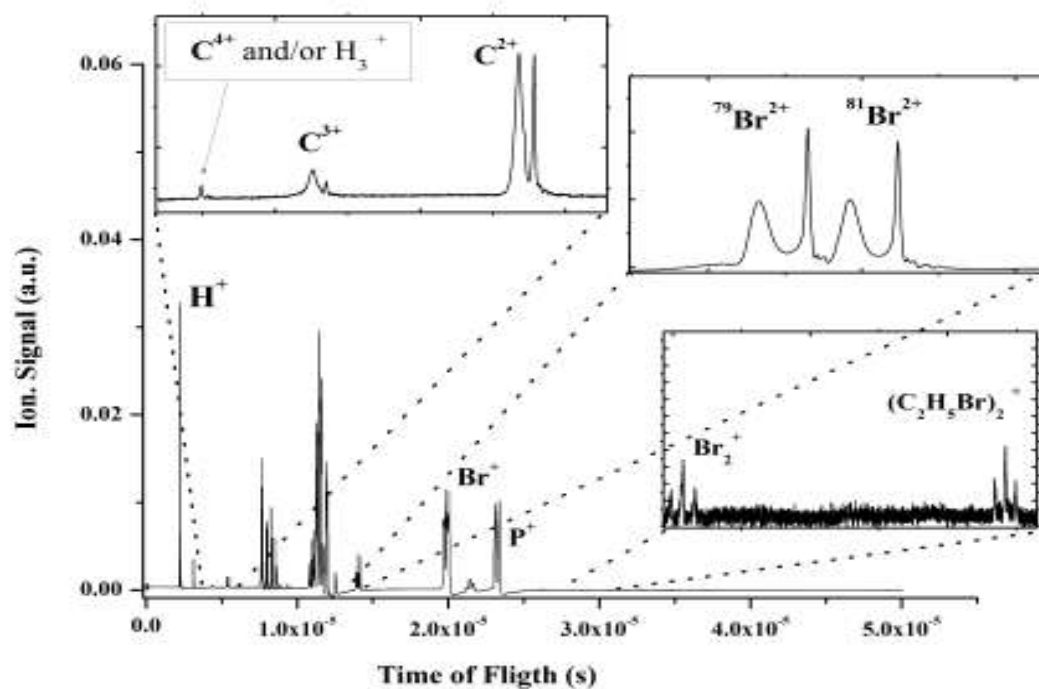
Όπως αναφέρθηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο η διαθέσιμη βιβλιογραφία για την αλληλεπίδραση μοριακών συσσωματωμάτων αλκυλό-αλογονιδίων με παλμούς laser χρονικής διάρκειας fs είναι αρκετά περιορισμένη. Η μόνη διαθέσιμη αναφορά που γίνεται στη βιβλιογραφία σχετίζεται με τα συσσωματώματα του μεθυλοιωδίου [Ford 1999b], και εξετάζει την εφαρμογή μερικών από τα προτεινόμενα μοντέλα αλληλεπίδρασης laser και ατομικών, κυρίως, συσσωματωμάτων σε αυτή την περίπτωση. Σε αυτή την παράγραφο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μελέτης της αλληλεπίδρασης παλμών laser χρονικής διάρκειας 20 fs στα 400 nm με συσσωματώματα αλκυλαλογονιδίων με τη χρήση φασματογράφου μάζας χρόνου πτήσης. Στα σχήματα 5.2.1-4 παρουσιάζονται μερικά τυπικά φάσματα μάζας τα οποία αφορούν τα μοριακά συσσωματώματα ((CH₃I)_n, (C₂H₅I)_n, (C₂H₅Br)_n και (C₂H₅Cl)_n). Σε όλες τις περιπτώσεις η πόλωση του laser είναι παράλληλη στον άξονα του φασματογράφου μάζας.



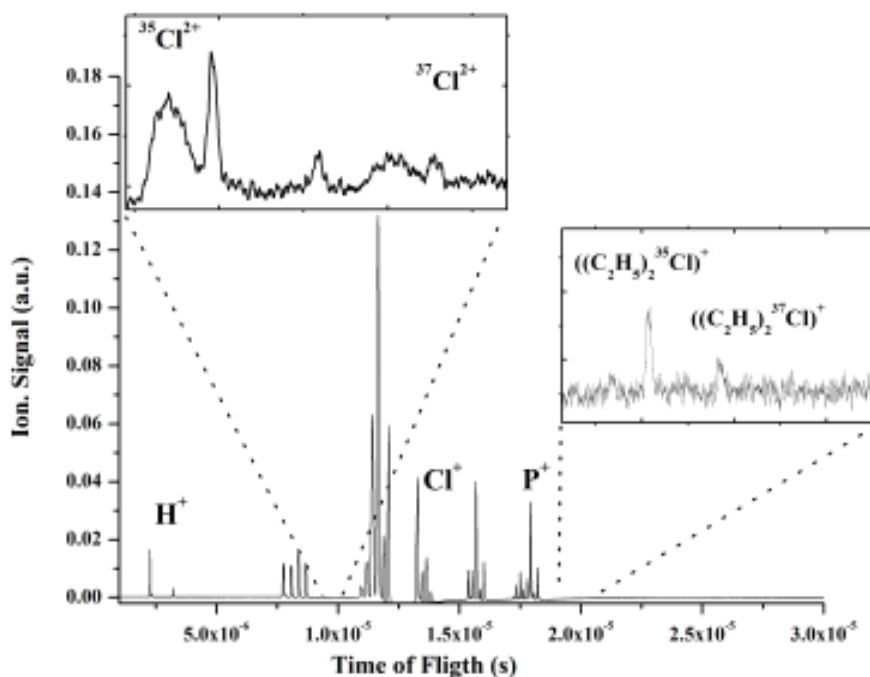
Γράφημα 5.2. 1 Φάσμα μάζας χρόνου πτήσης παραγόμενο από την αλληλεπίδραση παλμών laser 20 fs στα 400 nm, έντασης $3 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ για γραμμική πόλωση παράλληλη στον άξονα του φασματογράφου με συσσωματώματα (CH₃I).



Γράφημα 5.2. 2 Φάσμα μάζας χρόνου πτήσης παραγόμενο από την αλληλεπίδραση παλμών laser 20 fs στα 400 nm, έντασης $3.5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ για γραμμική πόλωση παράλληλη στον άξονα του φασματογράφου με συσσωματώματα (C_2H_5I).

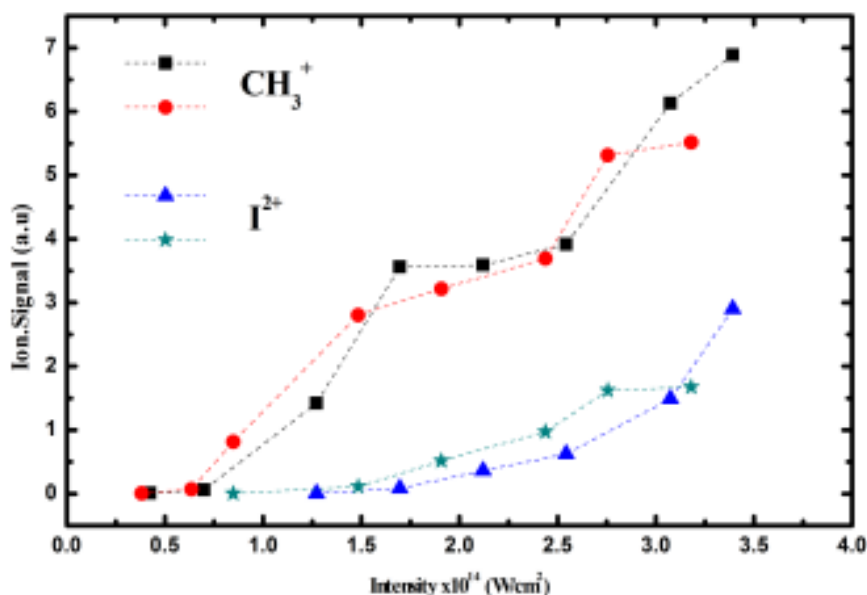


Γράφημα 5.2. 3 Φάσμα μάζας παραγόμενο από την αλληλεπίδραση παλμών laser 20 fs στα 400 nm, έντασης $3 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ για γραμμική πόλωση παράλληλη στον άξονα του φασματογράφου με συσσωματώματα (C_2H_5Br).



Γράφημα 5.2. 4 Φάσμα μάζας παραγόμενο από την αλληλεπίδραση παλμών laser 20 fs στα 400 nm, έντασης $3.5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ για γραμμική πόλωση παράλληλη στον άξονα του φασματογράφου με συσσωματώματα ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$).

Από τα φάσματα μάζας φαίνεται ότι σε όλες τις περιπτώσεις ήταν δυνατή η καταγραφή ιόντων που σχετίζονται άμεσα με μοριακά συσσωματώματα ενώ η γωνιακή κατανομή του ιοντικού σήματος ήταν σε όλο το εύρος των εντάσεων που χρησιμοποιήθηκαν και για όλα τα θραύσματα ισότροπη, όπως φαίνεται στο γράφημα 5.2.5.



Γράφημα 5.2. 5 Εξάρτηση από την ένταση του laser των CH_3^+ και I^{2+} από τα $(\text{CH}_3\text{I})_n$ σε παράλληλη (■ ●) και κάθετη (▲ ★) πόλωση σχετικά με τον άξονα του φασματογράφου.

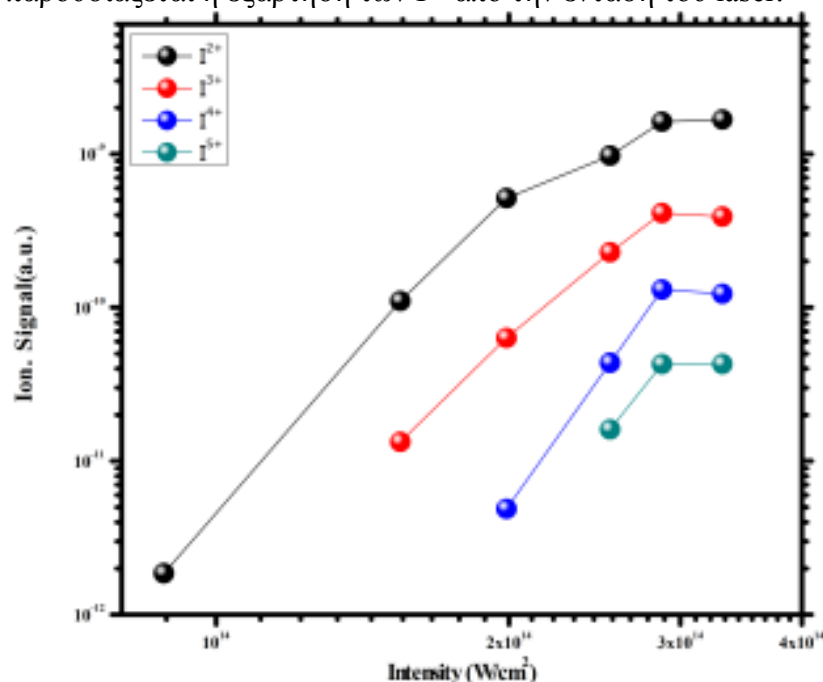
Επιπλέον η παρουσία πολλαπλά φορτισμένων ατομικών ιόντων στα φάσματα μάζας υποδηλώνει πως κάτω από τις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες επάγεται ο πολυηλεκτρονικός ιονισμός των συσσωματωμάτων ο οποίος οδηγεί μέσω της έκρηξης Coulomb στην διάσπασή τους. Οι εντάσεις laser κατωφλίου για το κάθε πολλαπλά φορτισμένο ατομικό ιόν παραθέτονται στον παρακάτω πίνακα 5.7 για την περίπτωση των $(\text{CH}_3\text{I})_n$. Στον ίδιο πίνακα παρουσιάζονται και οι αντίστοιχες εντάσεις στα 800 nm. Σημειώνεται, για ακόμη μια φορά, ότι εντάσεις laser κατωφλίου είναι στενά συνδεδεμένες με τα χαρακτηριστικά του συγκεκριμένου φασματογράφου μάζας (γεωμετρία, γωνία αποδοχής, τάσεις, κλπ) και ενώ δεν έχουν γενικό χαρακτήρα μπορούν να αξιοποιηθούν για τη συγκριτική μελέτη των διαφόρων ιόντων.

Πίνακας 5.7 Εντάσεις κατωφλίου για την καταγραφή του πρώτου σήματος ιονισμού και των πολλαπλά φορτισμένων ατομικών ιόντων για γραμμικά πολωμένο φως στα 800 και 400 nm για τα $(\text{CH}_3\text{I})_n$. Το σφάλμα στις τιμές είναι 10%.

m/z	400 nm	800 nm
Πρώτο σήμα Ιονισμού	0.25	1.3
I^{2+}	0.85	1.7
I^{3+}	2.3	1.9
I^{4+}	3.0	2.2
I^{5+}	3.4	2.6
C^{2+}	1.8	2.2

Οι τιμές του πίνακα είναι $\times 10^{14} \text{ W/cm}^2$

Όπως φαίνεται η ένταση laser κατωφλίου είναι διαφορετική για κάθε πολλαπλότητα φορτίου παραπέμποντας αρχικά στον διαδοχικό ιονισμό των πρόδρομων ιόντων των I^{n+} , $n=2-5$. Ωστόσο αυτό δεν επιβεβαιώνεται από το γράφημα 5.2.6, όπου παρουσιάζεται η εξάρτηση των I^{n+} από την ένταση του laser.



Γράφημα 5.2. 6 Εξάρτηση από την ένταση του laser των πολλαπλά φορτισμένων ατομικών ιόντων από τα $(\text{CH}_3\text{I})_n$.

Συγκεκριμένα βλέπουμε πως η ένταση κατωφλίου του $I^{(n-1)+}$ είναι μεν μικρότερη από αυτή του I^{n+} αλλά δεν αντιστοιχεί στην ένταση κορεσμού του. Έτσι, συμπεραίνουμε πως η καταγραφή των I^{n+} είναι αποτέλεσμα απευθείας και όχι διαδοχικού ιονισμού. Όπως έχουμε δείξει και σε άλλα σημεία της παρούσας διατριβής χρησιμοποιώντας την σχέση

$$I_{th} = 4 \cdot 10^9 \frac{(E.I.)^4}{Z^2} \quad 5.2.1$$

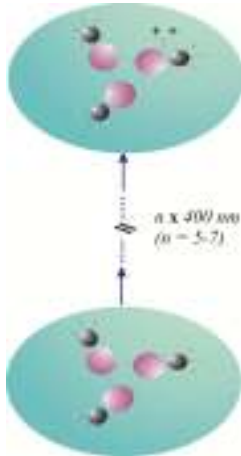
από το μοντέλο BSI μπορούμε να δούμε αν η ένταση του laser που χρησιμοποιούμε είναι αρκετή για να προκαλέσει τον απευθείας πολυηλεκτρονιακό ιονισμό του συσσωματώματος.

Εφαρμόζοντας την 5.2.1 π.χ. για το I^{4+} , βλέπουμε ότι σύμφωνα με το μοντέλο BSI η απαιτούμενη ένταση ενός ηλεκτρομαγνητικού πεδίου είναι ίση με 9.4×10^{14} W/cm². Από τις τιμές του πίνακα 5.7 φαίνεται ότι η ένταση κατωφλίου του συγκεκριμένου ιόντος είναι τουλάχιστον τέσσερις φορές χαμηλότερη. Παρόλο που είναι γνωστό ότι οι τιμές του μοντέλου BSI είναι συνήθως υπερεκτιμημένες [Σιώζος 2007], δεν μπορεί να αποκλεισθεί η πιθανότητα ότι η προσδιορισθείσα απόκλιση οφείλεται και στη συνδρομή του εσωτερικού ηλεκτρικού πεδίου, το οποίο όπως διαπιστώθηκε στην περίπτωση των ps παλμών έχει δραστική συμμετοχή (με παρόμοια συλλογιστική καταλήγουμε στο ίδιο συμπέρασμα και για τα υπόλοιπα πολλαπλά φορτισμένα ιόντα). Στην δεύτερη στήλη του πίνακα 5.7 παρουσιάζονται οι τιμές των εντάσεων laser κατωφλίου των αντίστοιχων I^{n+} για την περίπτωση των 800 nm. Όπως είναι γνωστό οι πολυφωτονικές διαδικασίες ευνοούνται στα μικρότερα μήκη κύματος (μεγαλύτερη ενέργεια φωτονίου συνεπάγεται δυνατότητα ιονισμού από χαμηλότερης τάξης πολυφωτονική διαδικασία) ενώ αντιθέτως στην περιοχή του υπερύθρου καθίστανται πιο πιθανές οι διαδικασίες ιονισμού πεδίου (διάρκεια του οπτικού κύκλου, εξάρτηση της ενέργειας που μπορεί να αποσπάσει το ηλεκτρόνιο από το λ^2). Η σύγκριση των δύο στηλών υποδεικνύει πως η γέννηση των I^{n+} με $n=3-5$, οφείλεται αποκλειστικά σε διαδικασίες ιονισμού πεδίου καθώς η ένταση laser κατωφλίου των συγκεκριμένων ιόντων είναι υψηλότερη στα 400 nm από αυτή στα 800 nm.

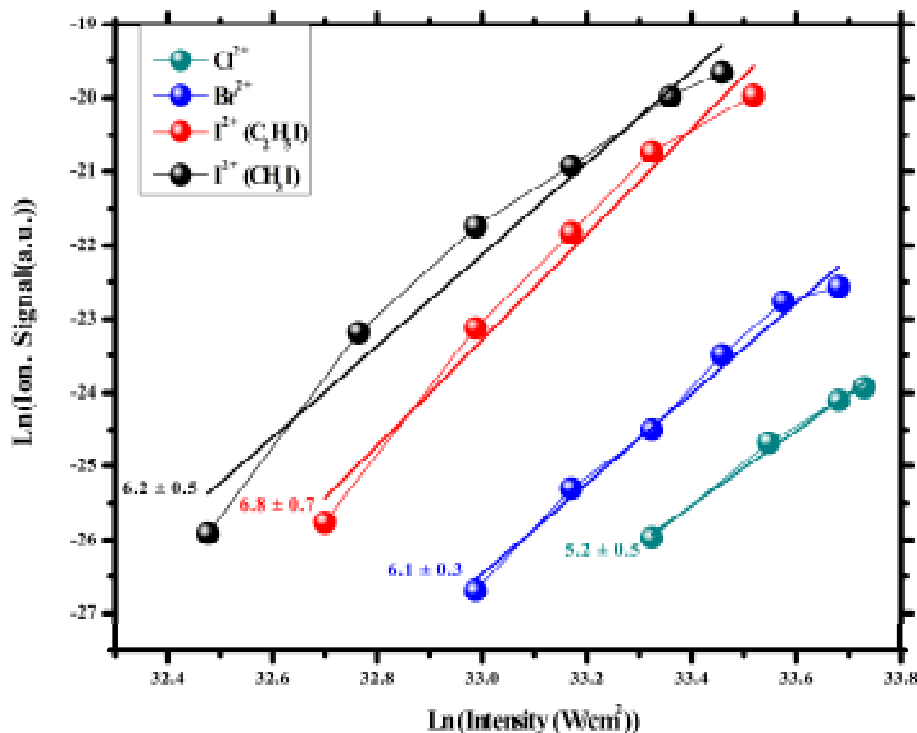
Απεναντίας ο απλός και ο διπλός ιονισμός των μοριακών συσσωματωμάτων στα 400 nm δεν μπορεί να είναι αποτέλεσμα μιας διαδικασίας ιονισμού πεδίου γιατί η ένταση κατωφλίου του πρώτου σήματος ιονισμού και του I^{2+} είναι χαμηλότερη στα 400 nm από τα 800 nm. Ως εκ τούτου καταλήγουμε στο συμπέρασμα πως ο απλός και ο διπλός ιονισμός των μοριακών συσσωματωμάτων οφείλονται στον μηχανισμό της πολυφωτονικής απορρόφησης. Με αυτό το συμπέρασμα συνάδει και η υψηλή μη γραμμική εξάρτηση ως προς την ένταση του laser που παρουσιάζει το ιοντικό σήμα των διπλά φορτισμένων ατομικών ιόντων, όπως φαίνεται στο γράφημα 5.2.7. Σε αυτή την περίπτωση βέβαια ο πολυφωτονικός ιονισμός του συσσωματώματος σε πρώτη φάση ενδεχομένως εντοπίζεται σε ένα από τα μονομερή συστατικά του όπως παρουσιάζεται στο (σχήμα 5.2), για την περίπτωση του τριμερούς του μεθυλοϊωδίου, και έχει πρόσφατα αποδειχθεί ότι ισχύει για τα διμερή του Ag [Ulrich 2010] [Manschwet 2010]. Όπως θα δούμε στο επόμενο κεφάλαιο αυτή η συμπεριφορά δρα ανασταλτικά στο σχηματισμό ιόντων μοριακών αλογόνων ενώ ευνοεί τον πολύ-ηλεκτρονιακό ιονισμό του συσσωματώματος.

Ένα ακόμη χαρακτηριστικό που προκύπτει από το γράφημα 5.2.7 είναι η διαφοροποίηση των εντάσεων κατωφλίου των διπλά φορτισμένων αλογόνων που αντιστοιχούν για κάθε μοριακό αλογόνο οι οποίες παραθέτονται στον πίνακα 5.8. Στον ίδιο πίνακα παρουσιάζονται και οι τιμές των εντάσεων κατωφλίου του πρώτου σήματος ιονισμού. Τα κατώφλια έντασης laser για τα διπλά ιονισμένα αλογόνα και

για το πρώτο σήμα ιονισμού ακολουθούν την ενέργεια ιονισμού του μονομερούς μορίου και αυξάνονται καθώς αυτή αυξάνεται. Επειδή η ενέργεια ιονισμού του μεθυλοιωδίου είναι υψηλότερη από αυτή του ιωδοαιθανίου, συμπεραίνουμε πως η αύξηση της ανθρακικής αλυσίδας μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό ασταθέστερων συσσωματωμάτων των οποίων τα δυναμικά ιονισμού είναι πιθανό να είναι και υψηλότερα από τα αντίστοιχα των μονομερών μορίων.



Σχήμα 5.2 Σχηματική αναπαράσταση του εντοπισμένου πολυφωτονικού ιονισμού στο περιβάλλον ενός τριμερούς συσσωματώματος για το $(CH_3I)_3$.



Γράφημα 5.2. 7 Εξάρτηση από την ένταση του laser των διπλά φορτισμένων ατομικών ιόντων για όλα τα υπό μελέτη συσσωματώματα..

Πίνακας 5.8 Εντάσεις κατωφλίου του αρχικού σήματος ιονισμού και των X^{2+} για όλα τα υπό μελέτη συσσωματώματα. Το σφάλμα στις τιμές είναι 10%.

	X^{2+}	Αρχικό σήμα Ιονισμού

$(\text{CH}_3\text{I})_n$	I^{2+}	0.85	0.25
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{I})_n$	I^{2+}	1.3	0.4
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{Br})_n$	Br^{2+}	2.2	0.6
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl})_n$	Cl^{2+}	3	0.7

Οι τιμές του πίνακα είναι $\times 10^{14} \text{ W/cm}^2$

Εξετάζοντας τις κινητικές ενέργειες των ιόντων στην ίδια ένταση ακτινοβολήσης μπορούμε να βγάλουμε έμμεσα συμπεράσματα για τη δομή των συσσωματωμάτων πριν τη διάσπασή τους. Στον παρακάτω πίνακα 5.9 παρουσιάζονται οι τιμές των κινητικών ενεργειών για τα διπλά φορτισμένα ατομικά ιόντα για κάθε συσσωμάτωμα στην ίδια ένταση laser, $\sim 3.4 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$. Στην δεύτερη στήλη παραθέεται η μέγιστη πολλαπλότητα φορτίου που καταγράφηκε για το κάθε συσσωμάτωμα, στην συγκεκριμένη ένταση.

Πίνακας 5.9 Κινητικές ενέργειες των διπλά φορτισμένων ατομικών αλογόνων για όλα τα συσσωματώματα που μελετήθηκαν και η μέγιστη πολλαπλότητα φορτίου που καταγράφηκε σε ένταση laser $3.4 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ για κάθε περίπτωση.

Συσσωμάτωμα	X^{2+}	Κινητική ενέργεια (eV)	Μέγιστη πολλαπλότητα φορτίου
$(\text{CH}_3\text{I})_n$	I^{2+}	67 ± 7	I^{6+}
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{I})_n$	I^{2+}	20 ± 2	I^{4+}
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{Br})_n$	Br^{2+}	22 ± 2	Br^{4+}
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl})_n$	Cl^{2+}	17 ± 1	Cl^{2+}

Από τις τιμές του πίνακα 5.9 είναι προφανές ότι μεγάλη συνεισφορά στην υψηλή κινητική ενέργεια του I^{2+} που προκύπτει από τα $(\text{CH}_3\text{I})_n$ έχει η υψηλά φορτισμένη κατάσταση που φτάνουν τα συσσωματώματα πριν διασπαστούν, υψηλότερη από κάθε άλλη περίπτωση. Επιπλέον σημαντικό ρόλο παίζει ενδεχομένως και η διαμοριακή απόσταση στο εσωτερικό του συσσωματώματος η οποία αναμένεται να είναι μικρότερη για μικρότερα μονομερή. Για τα αίθυλο-αλογονίδια και ειδικά για τα $(\text{C}_2\text{H}_5\text{I})_n$ και $(\text{C}_2\text{H}_5\text{Br})_n$, βλέπουμε πως οι τιμές των κινητικών ενεργειών είναι σχεδόν ίδιες, μέσα στα όρια του πειραματικού σφάλματος. Αυτό αρχικά υποδεικνύει πως οι διαμοριακές αποστάσεις των μονομερών εντός του συσσωματώματος είναι παρόμοιες και στις δύο αυτές περιπτώσεις και σίγουρα είναι μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες των $(\text{CH}_3\text{I})_n$. Επιπλέον είναι ενδιαφέρον ότι οι τιμές της κινητικής ενέργειας παρουσιάζουν αυτή την ομοιότητα παρόλο που οι ενέργειες ιονισμού διαφέρουν.

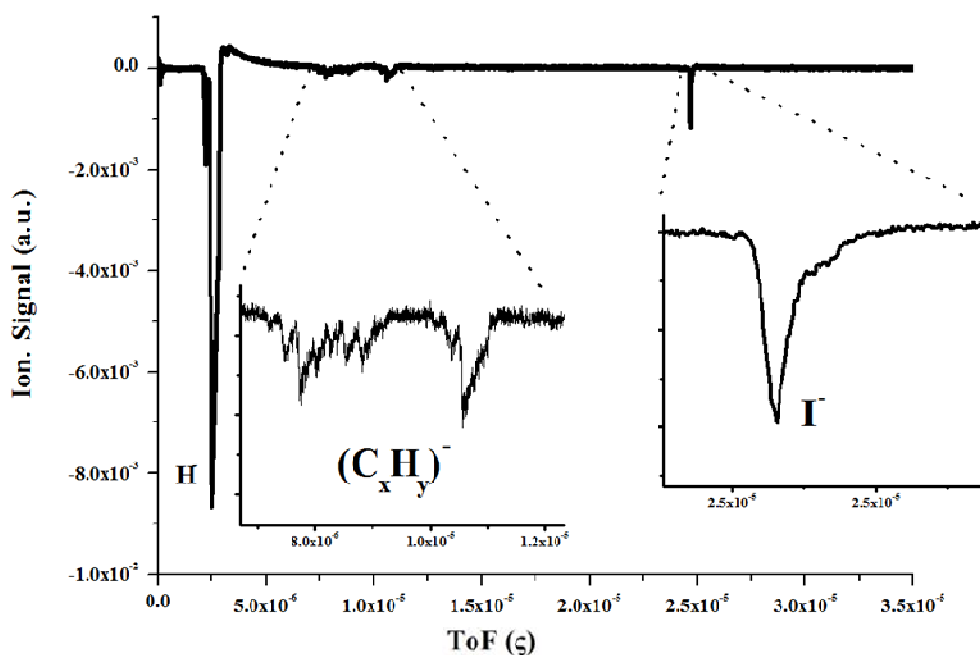
Σε αναλογία με τα πειράματα στα 800 nm επιχειρήσαμε να καταγράψουμε το φάσμα μάζας των παραγόμενων ανιόντων. Ένα τυπικό φάσμα μάζας παρουσιάζεται στο γράφημα 5.2.8. Είναι η πρώτη φορά που παρατηρείται ένα τέτοιο φάσμα μάζας, επιβεβαιώνοντας με αυτό τον τρόπο την παρουσία ανιόντων στο συσσωμάτωμα. Είναι προφανές ότι η παρουσία των ανιόντων επηρεάζει την δυναμική εξέλιξη των συσσωματωμάτων, ωστόσο αυτή η παράμετρος δεν έχει συμπεριληφθεί από κανένα θεωρητικό μοντέλο μέχρι στιγμής. Πρέπει να σημειωθεί ότι ανιόντα δεν ανιχνεύθηκαν μόνο στην περίπτωση των συσσωματωμάτων του χλωροαιθανίου, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl})_n$.

Στη συνέχεια αυτού του κεφαλαίου θα παρουσιάσουμε κάποια ενδιαφέροντα χαρακτηριστικά που προέκυψαν από την αλληλεπίδραση παλμών laser 20 fs στα 400

nm με τα συσσωματώματα του μεθυλοιωδίου και αφορούν την καταγραφή των αρνητικά φορτισμένων ιόντων.

Αρνητικά φορτισμένα ιόντα παραγόμενα από την αλληλεπίδραση fs παλμών laser με συσσωματώματα (CH₃I).

Κατά την ανάλυση του φάσματος μάζας των ανιόντων αντιμετωπίσαμε δυσκολίες με τον χαρακτηρισμό των φασματικών κορυφών. Συγκεκριμένα παρατηρήθηκε πως η βαθμονόμηση του φάσματος μάζας στην περίπτωση καταγραφής ανιοντικού σήματος δεν ήταν εφικτή για τάσεις λειτουργίας -3,6 kV και -1,6 kV στον απωθητή και στο 1^ο οπτικό ιόντων αντίστοιχα. Αντιθέτως, κατά την καταγραφή του κατιοντικού σήματος, με τις ίδιες ονομαστικές τιμές τάσης (+3,6 kV και +1,6 kV) η βαθμονόμηση του φάσματος ήταν δυνατή. Το κύριο πρόβλημα στην περίπτωση του φάσματος ανιόντων ήταν η διεύρυνση των φασματικών κορυφών, με αποτέλεσμα την μείωση της διακριτικής ικανότητας, και η μετατόπιση στους χρόνους πτήσης τους.



Γράφημα 5.2. 8 Φάσμα μάζας χρόνου πτήσης ανιόντων επαγόμενο από την αλληλεπίδραση παλμών laser 20 fs στα 400 nm, έντασης $3 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ για γραμμική πόλωση παράλληλη στον άξονα του φασματογράφου με συσσωματώματα (CH₃I).

Δεδομένου ότι η συνολική διαφορά χρόνου Δt στον ολικό χρόνο πτήσης για ένα ιόν που δημιουργείται στη θέση x_1 και ενός στην θέση $x_1 + \Delta x$, εντός της πρώτης περιοχής επιτάχυνσης του φασματογράφου, είναι ανάλογη του Δx , $\Delta t \propto \Delta x$, η πιθανότερη αιτία για την συγκεκριμένη συμπεριφορά θεωρήθηκε ότι ήταν ο σχηματισμός μετασταθών ανιόντων στον χώρο αλληλεπίδρασης. Τα μετασταθή ιόντα διασπώνται αφού διανύσουν μια απόσταση μέσα στο πρώτο πεδίο επιτάχυνσης, με

αποτέλεσμα οι εξισώσεις κίνησης για τα προϊόντα της διάσπασής τους να είναι πιο σύνθετες από αυτές που περιγράφουν όσα δεν υπόκεινται σε διάσπαση στο χώρο αυτό. Είναι προφανές ότι η θέση που θα σχηματιστεί ένα ιόν εξαρτάται δραστικά από τον χρόνο ζωής του μετασταθούς ιόντος.

Αυτό αποτυπώνεται στο φάσμα μάζας και η είναι χαρακτηριστική η διεύρυνση ή/και η μετατόπιση στους χρόνους πτήσης των ιοντικών θραυσμάτων σε σχέση με τα αντίστοιχα που παράγονται στον κύριο χώρο αλληλεπίδρασης. Όπως φαίνεται στον πίνακα 5.10 όπου καταγράφονται, για τις ίδιες ονομαστικές τάσεις λειτουργίας, ο συνολικός χρόνος πτήσης των ανιόντων και ο αντίστοιχος των κατιόντων, υπάρχει μεγάλη χρονική μετατόπιση στην δεύτερη περίπτωση προς μεγαλύτερους χρόνους πτήσης.

Πίνακας 5.10 Πειραματικοί χρόνοι πτήσης για μερικά ιοντικά θραύσματα, για θετικές και αρνητικές τάσεις στα οπτικά ιόντων.

3.6/1.6 (kV)		
Κατιόντα (μs)	Ανιόντα (μs)	Δt (ns)
<i>m/z = 127 (I)</i>		
24.432	24.582	150
<i>m/z 24 (C₂)</i>		
10.490	10.610	120
<i>m/z = 13 (CH)</i>		
7.750	7.850	100
<i>m/z 12 C</i>		
7.420	7.530	110

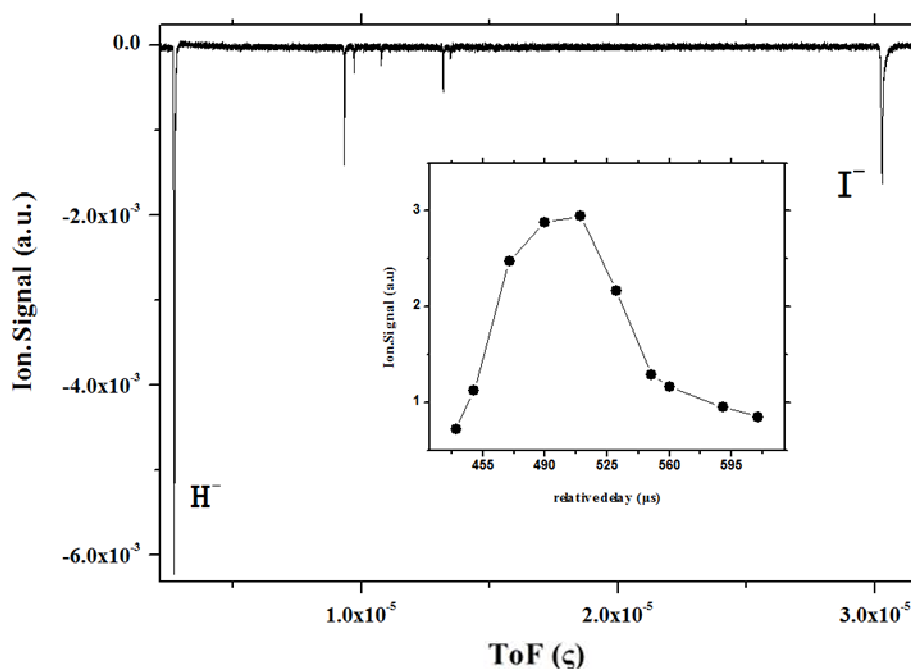
Στην προσπάθεια μας να προσδιορίσουμε τους μετασταθείς γεννήτορες του ανιοντικού φάσματος μάζας πέραν από τις παραμέτρους της δέσμης του laser, αλλάξαμε και τις τάσεις λειτουργίας του φασματογράφου, ώστε να μπορέσουμε να καταλήξουμε σε κάποια συμπεράσματα για τους χρόνους ζωής τους. Κύριο εργαλείο για την μελέτη αυτή ήταν το πρόγραμμα προσομοιώσεων SIMION 7.0 στο οποίο και στηριχθήκαμε για την εξαγωγή των συμπερασμάτων μας. Η εξάρτηση του συνολικού ανιοντικού σήματος από τον χρόνο άφιξης του παλμού του laser στον χώρο αλληλεπίδρασης, μαζί με ένα τυπικό φάσμα μάζας, φαίνεται στο γράφημα 5.2.9. Ουσιαστικά το ένθετο γράφημα επιβεβαιώνει την χωρική αλληλοεπικάλυψη των δεσμών (μοριακής και laser) και εφόσον σε αυτές τις συνθήκες εκτόνωσης της μοριακής δέσμης έχει διαπιστωθεί πειραματικά η παρουσία συσσωματωμάτων, οι γεννήτορες του ανιοντικού σήματος είναι συσσωματώματα. Στον πίνακα 5.11 παραθέτονται οι πειραματικοί χρόνοι πτήσης για διάφορα ανιοντικά θραύσματα καθώς και οι χρόνοι πτήσης όπως προσδιορίζονται από το πρόγραμμα προσομοίωσης. Η αρχική θέση των ιόντων προέκυψε από την βαθμονόμηση στο φάσμα μάζας των θετικών ιόντων για τάσεις λειτουργίας +3.6kV για τον απωθητή και +1.6kV για το πρώτο οπτικό ιόντων. Εφόσον η εστίαση του laser δεν άλλαξε, παρά μόνον οι τάσεις λειτουργίας του φασματογράφου, θεωρούμε αυτή την θέση εκκίνησης για οποιοδήποτε άλλο ζεύγος τάσεων.

Πίνακας 5.11 Οι πειραματικοί χρόνοι πτήσης και οι αντίστοιχοι που προέκυψαν από την προσομοίωση τ για μερικά ιοντικά θραύσματα, για αρνητικές τάσεις στα οπτικά ιόντων.

-3.6/-1.6 (kV)		
Πειραματικός Χρόνος πτήσης (μs)	Χρόνος πτήσης βάσει προσομοίωσης (μs)	$\Delta\tau$ (ns)
$m/z = 127$ (I)		
24.353	23.363	-990
$m/z = 24$ (C_2)		
10.638	10.156	-482
$m/z = 12$ (C)		
7.539	7.181	-358

Από τον πίνακα 5.11 φαίνεται η μεγάλη, αδικαιολόγητη, απόκλιση πειραματικών και προσομοιωτικών δεδομένων. Στην περίπτωση που η υπόθεσή μας περί συμμετοχής μετασταθών ανιόντων δεν ευσταθεί, θα περιμέναμε οι διαφορές στους χρόνους πτήσης να είναι της τάξης των δεκάδων ns λαμβάνοντας υπόψη το μέγεθος της εστιασμένης δέσμης αλλά και το γεγονός ότι το πρόγραμμα προσομοίωσης θεωρεί το σημείο εκκίνησης της πτήσης των ιόντων δεν έχει διαστάσεις.

Γράφημα 5.2. 9 Ανιοντικό φάσμα μάζας επαγόμενο από laser 400 nm, με ένταση $1.5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ για τάσεις στα οπτικά ιόντων -2.06/-1.6 kV. Στο ένθετο παρουσιάζεται η εξάρτηση του ιοντικού σήματος του I από την διαφορά στον χρόνο άφιξης της μοριακής δέσμης και του laser στον χώρο αλληλεπίδρασης.



Αλλάζοντας την τάση λειτουργίας των οπτικών ιόντων μεταβάλλουμε την κινητική ενέργεια των μετασταθών ιόντων στις δύο ζώνες επιτάχυνσης οπότε καταγράφοντας τα αντίστοιχα φάσματα μάζας μας παρέχεται η δυνατότητα να βγάλουμε συμπεράσματα για τον χρόνο ζωής και την μάζα αυτών. Έτσι, μειώνοντας την τάση

λειτουργίας του απωθητή διαπιστώνεται πειραματικά πως μειώνεται το πλάτος στο μισό της μέγιστης τιμής (FWHM) των διαφόρων κορυφών και η βαθμονόμηση του φάσματος καθίσταται πλέον εφικτή. Αυτό είναι αποτέλεσμα της χωρικής απόστασης που διανύει ένα μετασταθές ιόν μέσα στην πρώτη ζώνη επιτάχυνσης. Εφόσον η τιμή του ηλεκτροστατικού πεδίου είναι χαμηλότερη συνεπάγεται ότι και η απόσταση Δx που διανύουν τα ιόντα προτού διασπαστούν θα είναι μικρότερη.

Η ονομαστική τιμή της τάσης στον απωθητή για την οποία είχαμε την καλύτερη δυνατή βαθμονόμηση στο φάσμα μάζας ήταν 2.06 kV. Το φάσμα μάζας που καταγράφηκε για αυτή την τάση και για ένταση laser 1.5×10^{14} W/cm² παραθέτεται στο γράφημα 5.2.10 όπου καταγράφονται φασματικές κορυφές με το τυπικό προφίλ που συνεπάγεται διακριτική ικανότητα για το φασματογράφο $m/\Delta m = 220$ για την μάζα $m/q = 24$.

Ενδεικτικά αναφέρεται ότι εάν θεωρήσουμε ένα μετασταθές μονομερές ιόν με χρόνο ζωής της τάξης των 100 ns, τότε η απόσταση που διανύει για -2.06 kV στον απωθητή είναι 50 μm ενώ για τάση ίση με -3.6 kV η απόσταση είναι 200 μm . Στον πίνακα 5.12 οι παραθέτονται οι πειραματικοί χρόνοι πτήσης για μερικά ανιοντικά θραύσματα καθώς και οι χρόνοι πτήσης από το πρόγραμμα προσομοίωσης για το δεύτερο ζεύγος τάσεων απωθητή και πρώτου οπτικού ιόντων, 2.06/1.6 kV.

Πίνακας 5.12

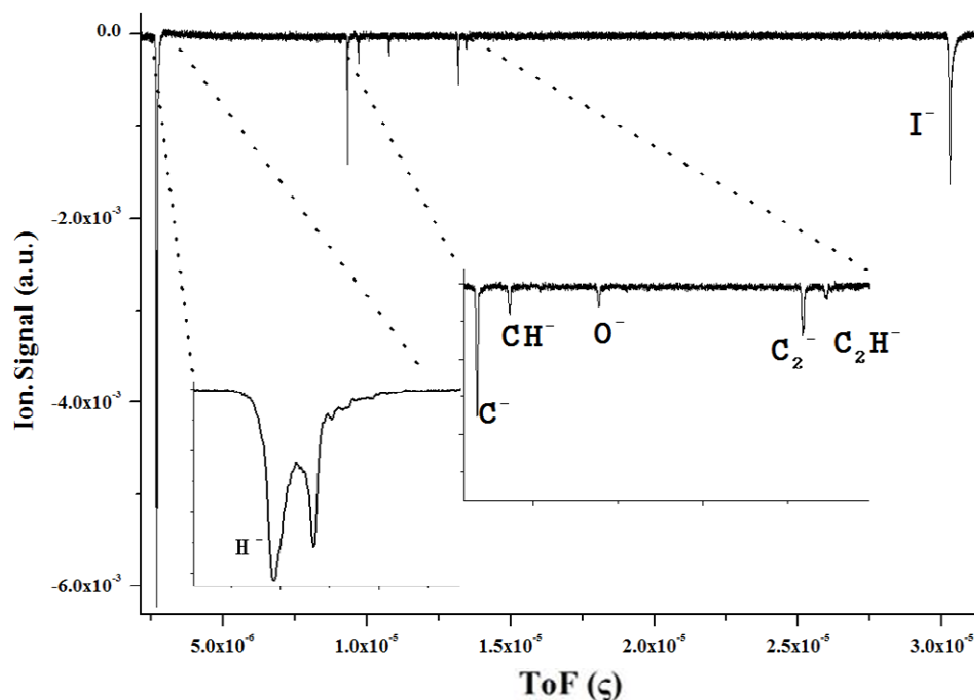
-2.06/-1.6 (kV)		
Πειραματικός Χρόνος πτήσης (μs)	Χρόνος πτήσης βάσει προσομοίωσης (μs)	Δt (ns)
$m/z = 127$ (I)		
30.295	30.395	100
m/z 24 (C₂)		
13.184	13.189	5
$m/z = 12$ (C)		
9.339	9.326	-13

Όπως προκύπτει, οι αποκλίσεις στους χρόνους πτήσης είναι αρκετά μικρότερες από τις αντίστοιχες για τάση στον απωθητή -3.6 kV γεγονός που παρέχει και τη δυνατότητα βαθμονόμησης του φάσματος μάζας.

Έχοντας λοιπόν προσδιορίσει τις συνθήκες υπό τις οποίες τα πειραματικά αποτελέσματά μας συμφωνούν με το πρόγραμμα προσομοίωσης δουλέψαμε αντίστροφα για να υπολογίσουμε τον χρόνο ζωής και το μέγεθος των μετασταθών ανιόντων. Η συλλογιστική ήταν η εξής: Έστω ότι η αρχική θέση από την οποία ξεκινούν όλα τα ιόντα είναι η x_0 . Το μετασταθές ιόν διανύει μια επιπλέον απόσταση εντός του 1^{ου} πεδίου επιτάχυνσης και σε αυτή τη θέση, έστω x_m , διασπάται σε ανιόντα Γ , C^- και C_2^- . Αν ο ολικός χρόνος πτήσης των ανιοντικών θραυσμάτων που προκύπτει από το πρόγραμμα βρίσκεται μέσα στο FWHM της καταγραφόμενης κορυφής τότε ο χρόνος ζωής του μετασταθούς ιόντος είναι ίσος με τον χρόνο που χρειάστηκε για να διανύσει την απόσταση $x_m - x_0$ προτού διασπαστεί.

Η κορυφή με το μικρότερο FWHM είναι αυτή του C^- , (~23 ns) και επιλέγεται για την διασφάλιση της όσο το δυνατόν μεγαλύτερης ακρίβειας στους υπολογισμούς. Αφήνουμε λοιπόν τον C^- να ξεκινά από διαφορετικές θέσεις, $\neq x_0$ από αυτή που υπολογίστηκε αρχικά, επιβάλλοντας τον περιορισμό ο ολικός χρόνος πτήσης του C^- να βρίσκεται κάθε φορά εντός του FWHM. Το αποτέλεσμα είναι ότι αν ο C^- κινηθεί μια απόσταση ~ 0.95 mm μέσα στο πρώτο πεδίο επιτάχυνσης ο χρόνος άφιξης του βρίσκεται μέσα στη πειραματική τιμή του FWHM της κορυφής του. Επιβάλλοντας

τώρα σε ένα ιονισμένο συσσωμάτωμα να κινηθεί και αυτό στην ίδια περιοχή για την ίδια απόσταση και να διασπαστεί σε C^- και άλλα προϊόντα, μπορούμε να υπολογίσουμε ένα ανώτατο όριο για τον χρόνο ζωής του συσσωματώματος. Τα αποτελέσματα παραθέτονται στον παρακάτω πίνακα 5.13.



Γράφημα 5.2. 10 Ανιοντικό φάσμα μάζας χρόνου πτήσης επαγόμενο από laser 400 nm, με ένταση $1.5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ για τάσεις -2.06/-1.6 kV. Στα ένθετα παρουσιάζονται με λεπτομέρεια οι φασματικές κορυφές των καταγραφόμενων θραυσμάτων.

Πίνακας 5.13 Χρόνοι ζωής των $(CH_3I)_{n=1-4}^-$ όπως προέκυψαν από προσομοίωση.

		Χρόνος Ζωής
$(CH_3I)^-$		0.42 μs
$(CH_3I)_2^-$		0.60 μs
$(CH_3I)_3^-$		0.74 μs
$(CH_3I)_4^-$		0.84 μs

Η ορθότητα της ανωτέρω διαδικασίας μπορεί να ελεγχθεί χρησιμοποιώντας τους παραπάνω υπολογισμένους χρόνους ζωής στην περίπτωση που η τάση στον απωθητή είναι ίση με -3.6 kV. Αν οι χρόνοι πτήσης των ιόντων βρίσκονται εντός του FWHM της κάθε κορυφής τότε τα αποτελέσματα είναι συνεπή, κάτι που όπως φαίνεται από τον παρακάτω πίνακα 5.14 ισχύει.

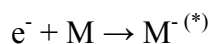
Τα αποτελέσματα του πίνακα 5.14 μπορούν να επεκταθούν και σε μεγαλύτερα συσσωματώματα ή και για συσσωματώματα της μορφής $[C_x H_y I_z]^-$ όπου $x \neq y \neq z$. Στην παρούσα όμως μελέτη θα ασχοληθούμε μόνο με την περίπτωση όπου $x = z = n$ και $y = 3 \times n$ ώστε να συγκρίνουμε τα αποτελέσματά μας με αυτά της βιβλιογραφίας. Επιπλέον το γεγονός ότι παρουσιάζονται οι χρόνοι ζωής μόνο για τέσσερα πρώτα συσσωματώματα έγκειται και στον περιορισμό που προκύπτει από το φάσμα μάζας των θετικών ιόντων. Υπενθυμίζεται ότι το βαρύτερο συσσωμάτωμα που καταγράφηκε αντιστοιχεί στο τετραμερές του μεθυλοιωδίου. Όπως έχει ήδη

αποδειχθεί οι μετασταθείς γεννήτορες του ανιοντικού σήματος προκύπτουν από διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα εντός του περιβάλλοντος του συσσωματώματος. Άρα ο σχηματισμός ενός μετασταθούς $(\text{CH}_3\text{I})_n^-$ προϋποθέτει a priori τη παρουσία ενός $(\text{CH}_3\text{I})_{n+1}^+$ (ή ισοδύναμα ενός $(\text{CH}_3\text{I})_{n+1}$). Βάσει λοιπόν των παραπάνω ο αριθμός των πιθανών γεννητόρων περιορίζεται κυρίως στους τρεις πρώτους $(\text{CH}_3\text{I})_{n=1-3}^-$, με το $(\text{CH}_3\text{I})_4^-$ να έχει λιγότερες πιθανότητες.

Πίνακας 5.14

-3.6/-1.6 (kV)		
Πειραματικός Χρόνος πτήσης (μs)	Χρόνος πτήσης βάσει προσομοίωσης (μs)	Δτ (ns)
<i>m/z = 127 (I)</i>		
24.353	24.397	-44
<i>m/z 24 (C₂)</i>		
Exp (μs)	Sim (μs)	
10.638	10.606	32
<i>m/z = 12 (C)</i>		
Exp (μs)	Sim (μs)	
7.539	7.499	40

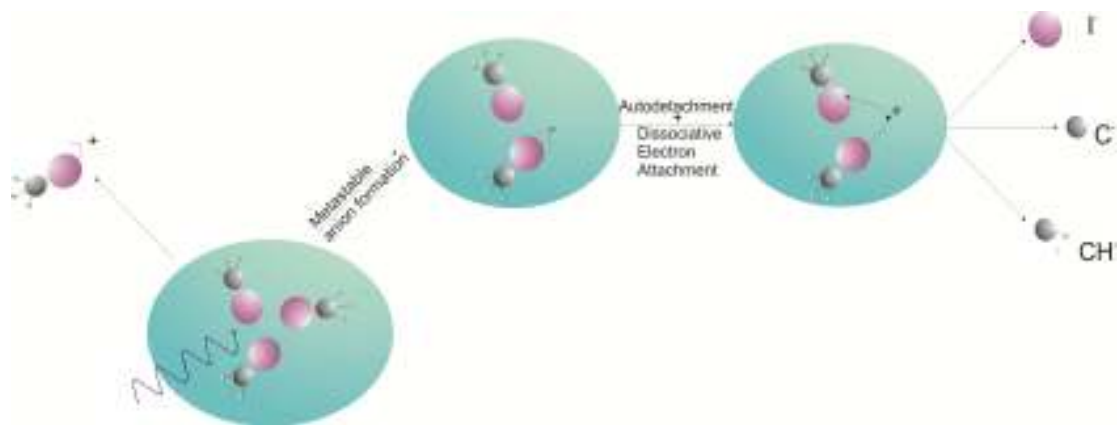
Στην συνέχεια θα παρουσιάσουμε έναν μηχανισμό σύμφωνα με τον οποίον ερμηνεύεται ο σχηματισμός των μετασταθών ανιόντων καθώς και η καταγραφή των διάφορων θραυσμάτων. Σύμφωνα με τους Hotop et al [Weber 2000, Hotop 2004] και Pllenberger [Pllenberger 1992] η αλληλεπίδραση ενός ηλεκτρονίου με ένα μόριο ή/και ένα συσσωμάτωμα έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό ενός μετασταθούς ανιόντος



Το μετασταθές ανιόν μπορεί να αποδιεγερθεί με μια από τις παρακάτω διαδικασίες

- i) $M^{(*)-} \rightarrow M^{*-} + e^-$ σκέδαση (αυτό-απόσπαση)
- ii) $M^{(*)-} \rightarrow M^- + h\nu$ ακτινοβολητικός εφησυχασμός
- iii) $M^{(*)-} \rightarrow X + Y^-$ διασπαστική σύλληψη

Από τις διαδικασίες αυτές η (i) λαμβάνει χώρα σε $10^{-14} - 10^{-3}$ sec, η (ii) σε $10^{-9} - 10^{-8}$ sec και η (iii) σε $10^{-14} - 10^{-11}$ sec. Γίνεται επομένως αντιληπτό πως οι χρόνοι ζωής που υπολογίσαμε αφορούν αρχικά μόνο την διαδικασία (i). Σε αυτή την περίπτωση θα περίμενε κανείς στο φάσμα μάζας την καταγραφή ανιόντων της μορφής $(\text{CH}_3\text{I})_{n=1-4}^-$, τα θραύσματα όμως που καταγράφηκαν είναι τα Γ^- , $(\text{C}_2\text{H})^-$, $(\text{C}_2)^-$, CH^- και H^- , γεγονός που υποδεικνύει ότι ενέχεται η διαδικασία όχι μόνο της αυτό-απόσπασης αλλά και της διασπαστικής σύλληψης (iii). Το παράδοξο είναι πως η μετατόπιση μέσα στην πρώτη περιοχή επιτάχυνσης για τους χρόνους στους οποίους υφίσταται η διαδικασία (iii) είναι ελάχιστη και δεν είναι ικανή να προκαλέσει την “αλλοίωση” στο φάσμα μάζας όπως έχει ήδη περιγραφεί. Δεδομένου ότι από την αλληλεπίδραση των μονομερών μορίων με ηλεκτρόνια κινητικής ενέργειας 0-30 eV τα κυριότερα θραύσματα είναι Γ^- , CH^- και H^- [Nagesha 1995] συμπεραίνουμε ότι το καταγραφέν ιοντικό σήμα προέρχεται από τη διασπαστική ηλεκτρονιακή σύλληψη των μονομερών που βρίσκονται εντός του συσσωματώματος. Σχηματικά ο προτεινόμενος μηχανισμός παρουσιάζεται στο σχήμα 5.3.



Σχήμα 5.3 Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού που διέπει τον σχηματισμό των μετασταθών ανιόντων.

Αρχικά το laser επάγει τον σχηματισμό ενός μετασταθούς ανιοντικού συσσωματώματος το οποίο έχει ένα συγκεκριμένο χρόνο ζωής π.χ. για την περίπτωση του διμερούς αυτός είναι 600 ns. Στην συνέχεια καθώς αυτό κινείται στην πρώτη ζώνη επιτάχυνσης το ηλεκτρόνιο του αυτό-αποσπάται και αλληλεπιδρά με το δεύτερο μονομερές εντός του συσσωματώματος. Η αλληλεπίδραση του αυτό-αποσπώμενου ηλεκτρονίου με το ουδέτερο μονομερές οδηγεί στην διάσπασή του μέσω της διαδικασίας (iii).

Όσον αφορά τα θραύσματα με δύο άνθρακες αυτά πιθανότατα προκύπτουν με πανομοιότυπο τρόπο μόνο που το ρόλο του μονομερούς τον αναλαμβάνει κάποιο από τα συσσωματώματα $(\text{CH}_3\text{I})_{n=2-4}^-$.

Σύμφωνα βεβαία με τους Hotop [Hotop 2004] και Klots [Klots 1980] η διασπαστική ηλεκτρονιακή σύλληψη των $(\text{CH}_3\text{I})_n^-$ έχει ως κύριο αποτέλεσμα την καταγραφή ανιοντικών θραυσμάτων της μορφής $(\text{CH}_3\text{I})_{n-1}\text{I}^-$. Η διαφοροποίηση που παρατηρείται εδώ (δεν καταγράφηκε θραύσμα της μορφής $(\text{CH}_3\text{I})_{n-1}\text{I}^-$) οφείλεται στην διαφορετική φύση της αλληλεπίδρασης και στην ενεργοποίηση επιπλέον καναλιών διάσπασης λόγω της διαφορετικής αρχικής διέγερσης του συστήματος η οποία πιθανότατα προκύπτει από την ενέργεια που λαμβάνει το ηλεκτρόνιο (Ponderomotive) μέσω του πεδίου του laser.

Τέλος σε παρόμοια πειράματα σε συσσωματώματα μεθυλοϊωδίου, $(\text{CH}_3\text{I})_n$, αλλά με χρήση δέσμης ηλεκτρονίων οι Klots και Compton [Klots 1980] αναφέρουν έναν παρόμοιο μηχανισμό ο οποίος λαμβάνει χώρα εντός του περιβάλλοντος του συσσωματώματος και είναι υπεύθυνος για τον σχηματισμό ιόντων $(\text{CH}_3\text{I})_{n-1}\text{I}^-$.

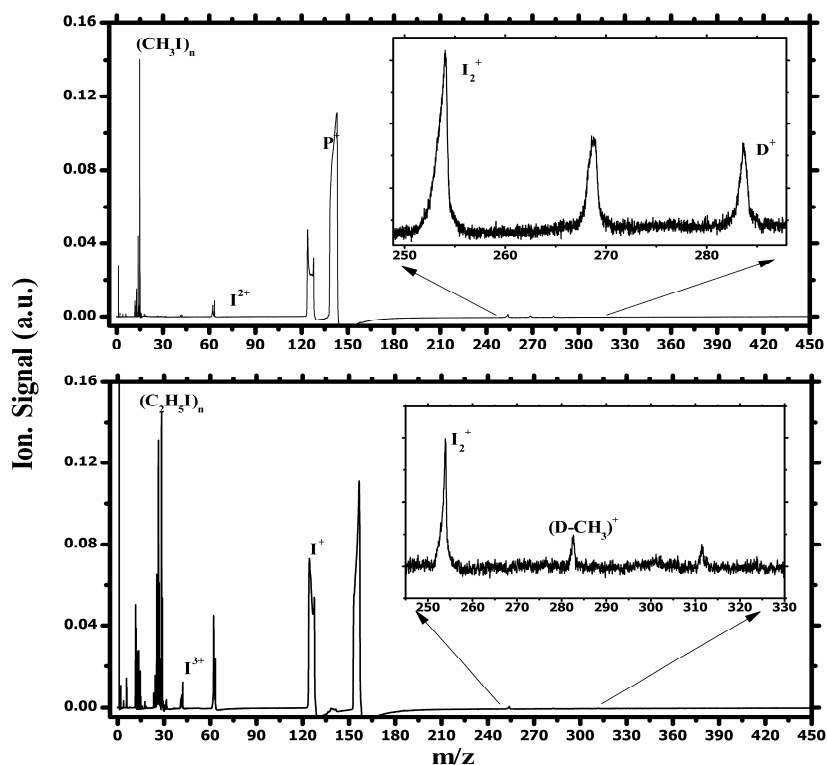
6 Σχηματισμός ιόντων μοριακού αλογόνου, από την αλληλεπίδραση συσσωματωμάτων αλκυλαλογονιδίων με παλμούς laser fs και ps χρονικής διάρκειας.

Από την προηγηθείσα περιγραφή της αλληλεπίδρασης των συσσωματωμάτων των αλκυλαλογονιδίων με ισχυρούς παλμούς laser προκύπτει ότι επάγεται ο ιονισμός και η διάσπαση αυτών. Σε αυτή την ενότητα θαδειχθεί ότι πέρα από αυτές τις διαδικασίες, ανάλογα με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας και την χρονική της διάρκεια, είναι δυνατός και ο σχηματισμός νέων μορίων. Συγκεκριμένα παρατηρήθηκε ότι υπό ορισμένες πειραματικές συνθήκες, η ακτινοβόληση των μοριακών συσσωματωμάτων οδηγεί στον σχηματισμό ιόντων μοριακού αλογόνου. Το φαινόμενο αυτό δεν παρατηρείται για πρώτη φορά και έχει περιγραφεί στην περιοχή του ορατού και του υπεριώδους φάσματος, για παλμούς laser με χρονική διάρκεια στην περιοχή των ns και των ps. Ωστόσο οι ερμηνείες που έχουν αποδοθεί είναι αποκλίνουσες. Αφορούν στον σχηματισμό κυρίως των ιόντων I_2^+ και δεν αναφέρονται στην περιοχή του υπερύθρου και των fs παλμών laser.

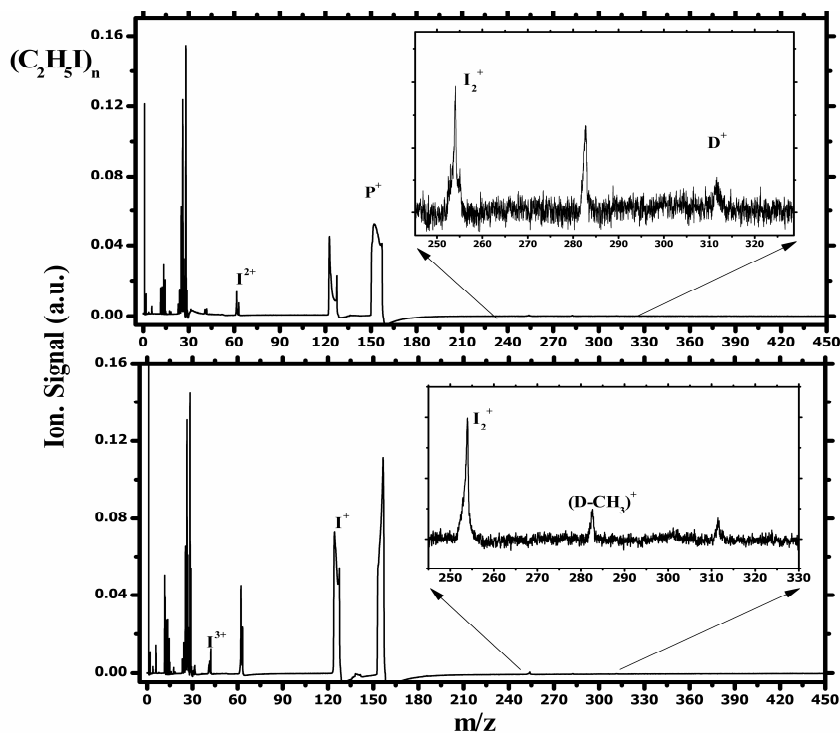
Η πρώτη αναφορά σχηματισμού I_2^+ γίνεται από τους Sapers et al [Saper 1988] οι οποίοι μελέτησαν την αλληλεπίδραση συσσωματωμάτων μεθυλοϊωδίου με παλμούς χρονικής διάρκειας ~ns και απέδωσαν τον σχηματισμό του I_2^+ στον πολυφωτονικό ιονισμό του αντίστοιχου μονομερούς μορίου. Το τελευταίο σχηματίζεται από την διαδοχική διάσπαση δύο δεσμών C-I στο εσωτερικό ενός διμερούς. Οι Vidma et al [Vidma 2005] υπό πανομοιότυπες πειραματικές συνθήκες, εφαρμόζοντας την απεικονιστική τεχνική ανίχνευσης (VMI), έδειξαν ότι το I_2^+ είναι πιθανότερο να σχηματίζεται απευθείας στην ιοντική κατάσταση, προερχόμενο από την ταυτόχρονη διάσπαση των δεσμών C-I ενός διμερούς. Τα αποτελέσματα τους επιβεβαιώθηκαν πρόσφατα από τους Vidma et al [Vidma 2010] οι οποίοι κατέληξαν στα ίδια συμπεράσματα για τα μοριακά συσσωματώματα του υδροϊωδίου. Οι Syage και Steadman [Syage 1990] μελέτησαν την αλληλεπίδραση συσσωματωμάτων μεθυλοϊωδίου με παλμούς laser χρονικής διάρκειας 20 ps στα 266 και 532 nm και χρησιμοποιώντας και δέση ηλεκτρονίων ενέργειας 20-60 eV και συμπέραναν ότι ο σχηματισμός του ουδετέρου μοριακού αλογόνου προηγείται του ιονισμού του. Πέραν όμως του σχηματισμού του μοριακού ιωδίου, μέχρι σήμερα δεν είχε παρατηρηθεί η δυνατότητα “δημιουργίας” άλλου μοριακού αλογόνου από κάποιο αντίστοιχο μοριακό συσσωμάτωμα. Μάλιστα οι Fan et al [Fan 1993] χρησιμοποιώντας ns παλμούς στην περιοχή του υπεριώδους μελέτησαν συσσωματώματα διάφορων αλκυλαλογονιδίων και το μοναδικό μοριακό αλογόνο που κατέγραψαν ήταν το I_2 . Σε ένα διαφορετικό πείραμα ωστόσο, οι Nichols et al [Nichols 1998] εξετάζοντας την αλληλεπίδραση μεταξύ ουδετέρων και ιονισμένων μεθυλαλογονιδίων, είδαν ότι πέρα από τον σχηματισμό του I_2^+ από το $(CH_3I)_2^+$, το μετασταθές διμερές ιόν του βρωμομεθανίου $(CH_3Br)_2^+$ είναι δυνατό να διασπασθεί και αυτό προς Br_2^+ . Ο σχηματισμός των μοριακών αλογόνων ευνοείται επειδή στο εσωτερικό του διμερούς ιόντος σχηματίζεται ένας δεσμός μεταξύ των δύο αλογόνων τα οποία σε αυτή την περίπτωση μοιράζονται τρία ηλεκτρόνια (two center-three electron 2c-3e bond [Pauling 1931]).

Στη παρούσα διατριβή διαπιστώθηκε η δημιουργία ιόντων μοριακού αλογόνου (I_2^+ , Br_2^+) στην περίπτωση των πειραμάτων με ps παλμούς laser μόνο στα 266 nm για όλα τα μοριακά συσσωματώματα που μελετήθηκαν, ενώ για πειράματα με παλμούς laser χρονικής διάρκειας 20 fs, ανιχνεύθηκαν ιόντα μοριακού ιωδίου για $\lambda = 400$ και 800 nm στην περίπτωση των συσσωματωμάτων μεθυλοϊωδίου και ιωδοαιθανίου, ενώ τα ιόντα Br_2^+ καταγράφηκαν μόνο στα 400 nm. Ιόντα μοριακού

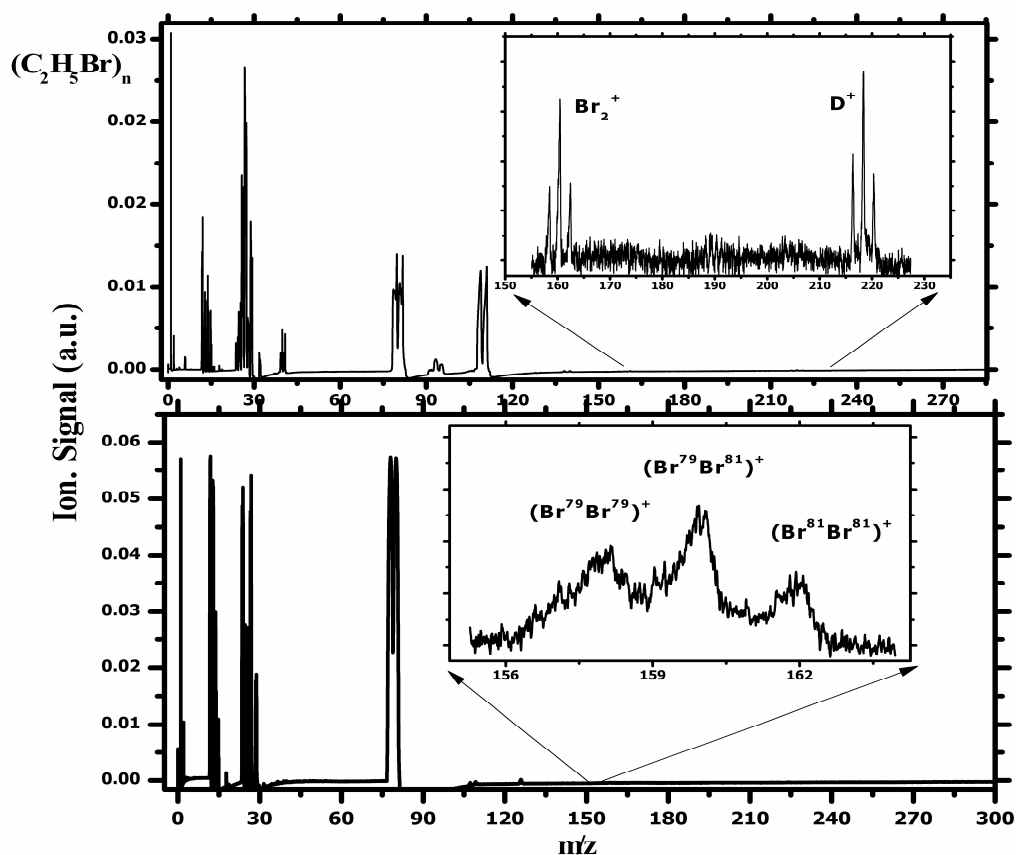
χλωρίου δεν καταγράφηκαν σε καμία περίπτωση. Στα παρακάτω γραφήματα 6.1-3 παρουσιάζονται μερικά τυπικά φάσματα μάζας στα ένθετα των οποίων επισημαίνονται οι φασματικές κορυφές των θραυσμάτων που αντιστοιχούν στα X_2^+ , ($X=I, Br$).



Γράφημα 6.1 Φάσματα μάζας συσσωματωμάτων ιωδοαιθανίου και μεθυλιωδίου επαγόμενα από παλμούς laser 20 fs στα 400 nm σε εντάσεις 4×10^{14} και $2.5 \times 10^{14} W/cm^2$ αντίστοιχα.



Γράφημα 6.2 Φάσματα μάζας συσσωματωμάτων ιωδοαιθανίου επαγόμενα από παλμούς laser 20 fs στα 400 (κάτω) και στα 800 (πάνω) nm σε εντάσεις 3.5×10^{14} και 4×10^{14} W/cm² αντίστοιχα.



Γράφημα 6.3 Φάσματα μάζας συσσωματωμάτων ιωδοαιθανίου επαγόμενα από παλμούς laser 35 ps και 20 fs στα 266 (κάτω) και στα 400 (πάνω) nm σε εντάσεις 6×10^{12} και 4×10^{14} W/cm² αντίστοιχα.

Μια πρώτη γενική παρατήρηση που προκύπτει από τα φάσματα μάζας είναι ότι το ιοντικό σήμα του X_2^+ είναι πάντα μεγαλύτερο από με αυτό των υπόλοιπων φασματικών κορυφών που αποδίδονται σε ιοντικά συσσωματώματα. Επιπλέον, είναι χαρακτηριστικό ότι ο σχηματισμός του Br_2^+ έχει καθαρά στατιστικό χαρακτήρα, μιας και το ισχυρότερο ιοντικό σήμα τόσο στα πειράματα με ps όσο και στα αντίστοιχα με fs παλμούς καταγράφεται για το ιόν $(^{79}Br^{81}Br)^+$. Για να προσδιοριστεί πρωτογενώς ο μηχανισμός που διέπει την “παραγωγή” των X_2^+ εξετάστηκε η εξάρτησή του ιοντικού σήματος από τις παραμέτρους του laser (πόλωση και ένταση) για κάθε μήκος κύματος και χρονική διάρκεια στις οποίες ανιχνεύθηκαν. Σε καμία περίπτωση δεν παρατηρήθηκε εξάρτηση από την στροφή του επιπέδου πόλωσης του laser όταν αυτό ήταν γραμμικά πολωμένο. Επιπροσθέτως, όπως αποτυπώνεται στον πίνακα 6.1 οι εντάσεις laser κατωφλίου δεν αλλάζουν ούτε στην περίπτωση των 800 nm όταν η πόλωση του φωτός αλλάζει από γραμμική σε κυκλική. Ακόμη από τον ίδιο πίνακα είναι εμφανής η αύξηση της εντάσεως laser κατωφλίου με την αύξηση του μεγέθους της ανθρακικής αλυσίδας αλλά και με την μείωση του ατομικού αριθμού του αλογόνου.

Η αλλαγή των εντάσεων laser κατωφλίου του μοριακού ιωδίου για την περίπτωση των συσσωματωμάτων $(CH_3I)_n$ και $(C_2H_5I)_n$ αποκλείει την πιθανότητα το I_2^+ να προέρχεται από ίχνη του αντίστοιχου ουδέτερου μορίου το οποίο όπως είναι γνωστό μπορεί να σχηματιστεί όταν τα υπό μελέτη δείγματα εκτίθενται σε φυσικό φως [Galvert 1966]. Επίσης, παράγοντες που συνηγορούν σε αυτό το συμπέρασμα,

είναι η απουσία των X_2^+ όταν καταγράφηκε το φάσμα μάζας του ίδιου δείγματος δίχως υπερηχητική εκτόνωση (effusive beam), η ακτινοβολήση της μοριακής δέσμης σε χρονικές στιγμές που δεν ευνοούν την παρουσία συσσωματωμάτων, καθώς και όπως θα δούμε στην συνέχεια η εξάρτηση του ιοντικού τους σήματος από την ένταση του laser.²² Η εξάρτηση του ιοντικού σήματος του κάθε ιόντος μοριακού αλογόνου από την ένταση του laser παρουσιάζεται στο γράφημα 6.4.

Πίνακας 6.1 Εντάσεις κατωφλίου laser για την καταγραφή ιόντων μοριακού αλογόνου.

Ιόν μοριακού αλογόνου	στα 266nm Γραμμική πόλωση ($\times 10^{12} \text{W/cm}^2$)	στα 400 nm Γραμμική πόλωση ($\times 10^{14} \text{W/cm}^2$)	στα 800 nm Γραμμική πόλωση ($\times 10^{14} \text{W/cm}^2$)	στα 800 nm Κυκλική πόλωση ($\times 10^{14} \text{W/cm}^2$)
I_2^+ από $(\text{CH}_3\text{I})_n$	2 ± 0.1	1.7 ± 0.2	1.6 ± 0.2	1.6 ± 0.2
I_2^+ από $(\text{C}_2\text{H}_5\text{I})_n$	4.5 ± 0.2	2.6 ± 0.2	2.8 ± 0.2	2.8 ± 0.2
Br_2^+ από $(\text{C}_2\text{H}_5\text{Br})_n$	5.75 ± 0.2	3.7 ± 0.3	-	-

Σε κάθε περίπτωση είναι εμφανής η μη-γραμμική εξάρτηση του σήματος από την ένταση του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου του laser, αν όχι σε όλο, στο μεγαλύτερο εύρος των εντάσεων που χρησιμοποιήθηκαν και η οποία υποδηλώνει την συμμετοχή της πολυφωτονικής απορρόφησης στον μηχανισμό σχηματισμού του X_2^+ . Συγκεκριμένα, παρατηρούμε ότι στα 266 nm η κλίση στα log-log γραφήματα είναι μεταξύ 2 και 3 για όλα τα μοριακά συσσωματώματα (2.5 για το I_2^+ και 2.7 για το Br_2^+) που συνεπάγεται ότι ο αρχικός ιονισμός των πρόδρομων ιόντων των X_2^+ είναι το πιθανότερο μια διαδικασία τριφωτονικής απορρόφησης. Η μείωση του σήματος του I_2^+ για τα $(\text{CH}_3\text{I})_n$ για εντάσεις υψηλότερες από $1.2 \times 10^{13} \text{W/cm}^2$ είναι ενδεικτική είτε μιας ανταγωνιστικής διαδικασίας, είτε της διάσπασης των πρόδρομων ιόντων των I_2^+ .

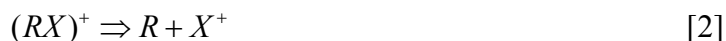
Στην περίπτωση των fs παλμών η εξάρτηση του ιοντικού σήματος για το I_2^+ από την ένταση του laser ήταν επίσης μη γραμμική και συγκεκριμένα στα 400 nm ήταν σχεδόν κυβική, ενώ στα 800 nm η κλίση στο log-log διάγραμμα είναι ίση με ~5.5 και για τα δύο μοριακά συσσωματώματα, $[(\text{CH}_3\text{I})_n$ και $(\text{C}_2\text{H}_5\text{I})_n]$. Η μέγιστη διαθέσιμη ένταση laser στα 400 nm ήταν ίση με $\sim 4.5 \times 10^{14} \text{W/cm}^2$ η οποία όπως φαίνεται από τον πίνακα 6.1 συμπίπτει με την ένταση κατωφλίου του Br_2^+ όποτε η εξάρτηση αυτού από την ένταση του laser δεν ήταν δυνατό να ελεγχθεί.

Σε γενικές γραμμές ο σχηματισμός των ιόντων των μοριακών αλογόνων μπορεί να γίνει αντιληπτός μέσω μιας διαδικασίας

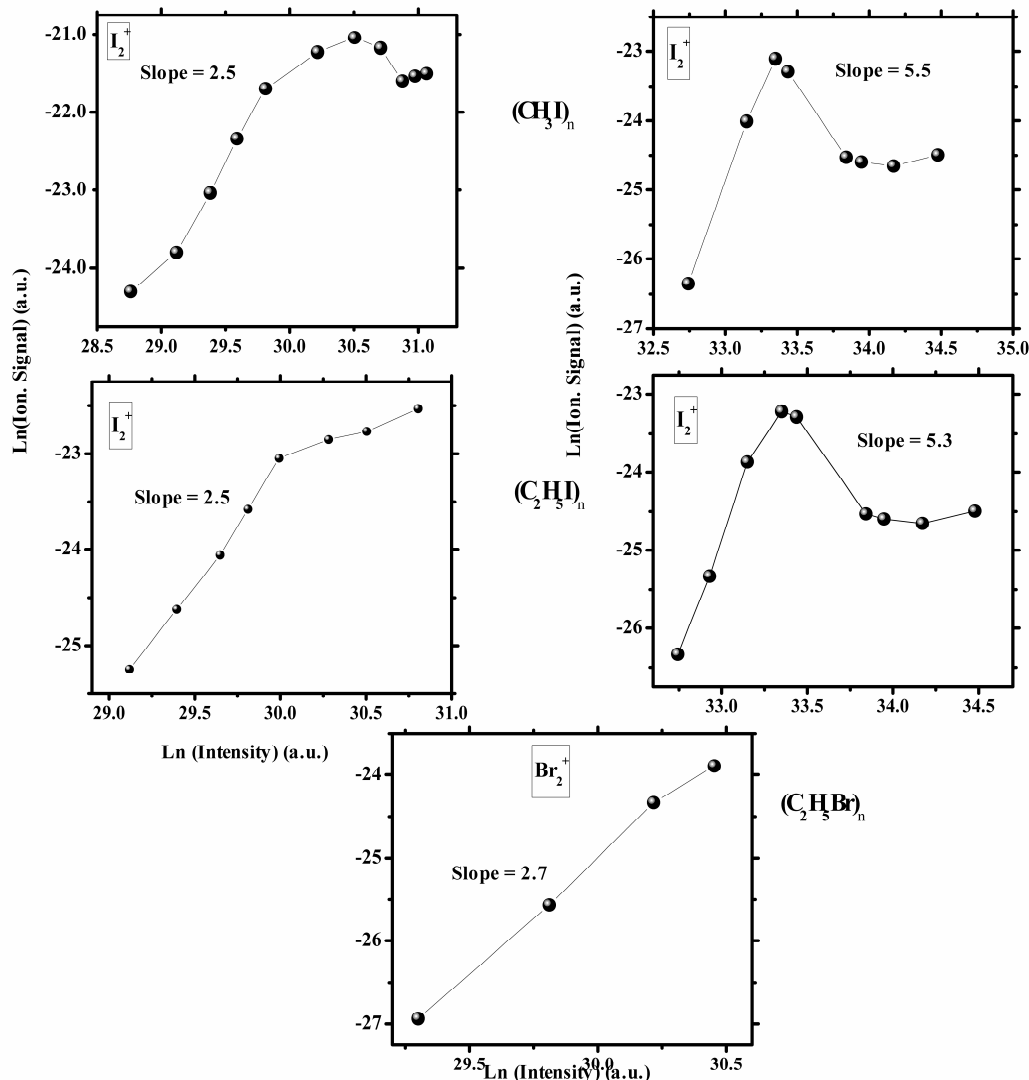


Τα αντιδρώντα των [1] και [1α] είναι δυνατό να προκύψουν από την διάσπαση μονομερών εντός του συσσωματώματος είτε στην ιοντική κατάσταση, είτε στο ουδέτερο φορτισμένο σύστημα. Προκειμένου για ιονισμένο συσσωμάτωμα η διάσπαση ενός μονομερούς μπορεί να δώσει X^+ ή/και R^+ καθώς και τα αντίστοιχα ουδέτερα θραύσματα σύμφωνα με τις αντιδράσεις [2],[3]

²² Σημειώνεται ότι τα δυναμικά ιονισμού των I_2 και Br_2 είναι 9.3 και 10.5 eV αντίστοιχα οπότε η κλίση του log-log γραφήματος στα 266 nm θα έπρεπε να είναι ίση με 2.



Στα ουδέτερα συσσωματώματα η διάσπαση μπορεί να προκύψει από την διέγερση στην A-ζώνη καταστάσεων, όπου



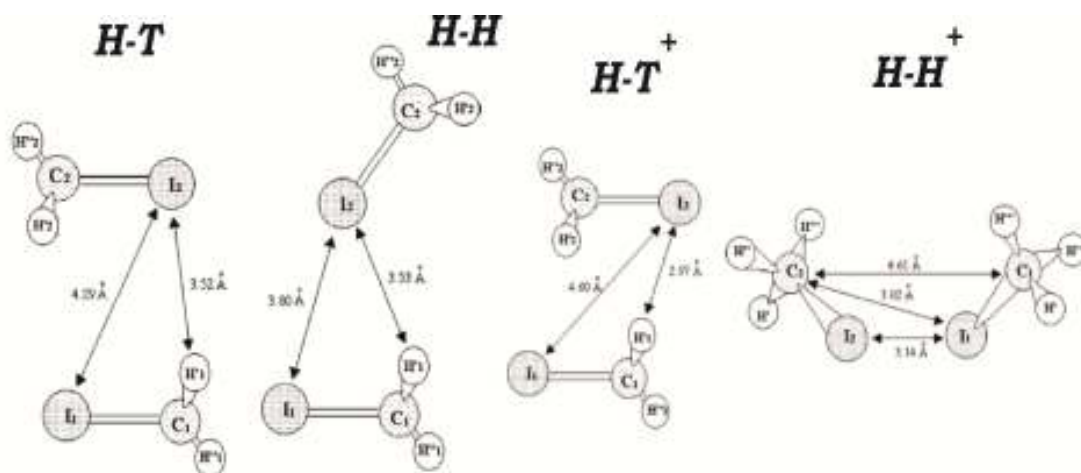
Γράφημα 6.4 Εξάρτηση του ιοντικού σήματος των X_2^+ από την ένταση του laser στα 266 και 800 nm.

Οπότε, τίθεται το ερώτημα εάν ο σχηματισμός του ουδέτερου X_2 προηγείται του ιονισμού. Για την περίπτωση των fs πειραμάτων αυτό αποκλείεται εύκολα καθώς ο σχηματισμός του μοριακού αλογόνου προϋποθέτει την διάσπαση δύο δεσμών C-I και είναι γνωστό ότι η διάσπαση αυτή απαιτεί χρόνο ~ 170 fs. Έτσι, η καταγραφή των X_2^+ με αυτή την διαδικασία είναι αδύνατη (ο παλμός που χρησιμοποιήθηκε είχε χρονικό εύρος ~ 20 fs). Σε ότι αφορά τα πειράματα με $\lambda = 266$ nm, παλμός laser 35 ps, η διάσπαση των αλκυλαλογονιδίων σε δύο ουδέτερα θραύσματα, ρίζα και αλογόνο [1a], λαμβάνει χώρα κατόπιν συντονιστικής διέγερσης στην A-ζώνη καταστάσεων. Ωστόσο στο μόριο του βρωμοαιθανίου δεν είναι δυνατή η συντονιστική διέγερση με απορρόφηση ενός φωτονίου στην αντίστοιχη κατάσταση²³, ενώ για τα μόρια $(CH_3)_n$

²³ Βλέπε σχήμα 4.3.

και (C_2H_5I) έχει αποδειχθεί ότι κατά τη διέγερση με ps παλμούς laser σε αυτές τις εντάσεις η μοριακή διάσπαση υπολείπεται του ιονισμού [Σιώζος 2007]. Δεδομένων ακόμη και των τιμών των κλίσεων για κάθε σύστημα, οι οποίες υποδεικνύουν ότι στα 266 nm η συνολική απορρόφηση ενέργειας είναι 13.98 eV, θεωρείται πιθανότερο ότι μοριακό αλογόνο να σχηματίζεται απευθείας από ιοντική κατάσταση. Ο σχηματισμός του στα fs πειράματα λαμβάνει χώρα μετά το τέλος του παλμού του laser ενώ αντιθέτως στα ps πειράματα το πιθανότερο είναι ότι ο σχηματισμός του λαμβάνει χώρα παρουσία του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου.

Φυσικά ο σχηματισμός των X_2^+ επηρεάζεται από την γεωμετρία των μοριακών συσσωματωμάτων και αναμένεται ότι οι αποστάσεις μεταξύ των μονομερών (και ιδιαίτερα μεταξύ των αλογόνων) να είναι μικρότερες στα διμερή συσσωματώματα. Αυτός είναι ο λόγος που η “παραγωγή” του X_2^+ αποδίδεται κυρίως στην διάσπαση των διμερών κάτι που έχει άλλωστε επιβεβαιωθεί πειραματικά [Vidma 2005]. Οι γεωμετρίες όμως των περισσοτέρων μοριακών συσσωματωμάτων δεν είναι γνωστές. Οι Bogdanchikov et al [Bogdanchikov 2003] και Ito et al [Ito 2006] έχουν υπολογίσει πως για το διμερές του μεθυλοϊωδίου υπάρχουν δύο πιθανές ευσταθείς γεωμετρίες οι οποίες παρουσιάζονται στο σχήμα 6.1.



Σχήμα 6.1 Οι δύο προτεινόμενες γεωμετρίες για τα διμερή του μεθυλοϊωδίου στην ουδέτερη και την ιοντική κατάσταση [Bogdanchikov 2003].

Η παρουσία διμερών σε αυτές τις δύο γεωμετρίες έχει επιβεβαιωθεί πειραματικά από τους Ito et al [Ito 2003b] σε πειραματικές συνθήκες παρόμοιες με αυτές που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διατριβή. Ένα διμερές στην γεωμετρία H-H, (Head to Head, H-H) έχει δυναμικό ιονισμού 9.2 eV ενώ στην H-T (Head to Tail, H-T) έχει 9.74 eV. Τα αποτελέσματα των Vidma et al [Vidma 2005] έδειξαν ότι ο σχηματισμός του I_2^+ εννοείται στην περίπτωση της γεωμετρίας H-H επειδή τα δύο ατομικά ιώδια βρίσκονται σε μικρότερη διαπυρηνική απόσταση. Ο σχηματισμός του μοριακού ιωδίου κατά την αλληλεπίδραση με παλμούς fs χρονικής διάρκειας είναι ενδεικτικός της συνεισφοράς μιας εκ των δύο γεωμετριών, της H-H. Παρόλο που το X_2^+ σχηματίζεται μετά το πέρας του παλμού η διαδικασία σχηματισμού του θα πρέπει πέραν του ιονισμού να περιλαμβάνει και την εναπόθεση ενός ποσού ενέργειας στο συσσωμάτωμα. Δεδομένου ότι οι τιμές των κλίσεων στα 400 και στα 800 nm είναι ίσες με ~ 3 και ~ 6 συνεπάγεται ότι το μόνο που επιτυγχάνεται από την πολυφωτονική απορρόφηση είναι ο ιονισμός. Εφόσον όμως ο πολυφωτονικός ιονισμός συμβαίνει σε χρόνους $< 10^{-16}$ sec, ένα διμερές στην γεωμετρία H-H μπορεί να απορροφήσει ενέργεια από το laser και να σχηματίσει το I_2^+ . Στην γεωμετρία H-T ωστόσο, αν το σύστημα απορροφήσει ενέργεια προτού τα δύο άτομα του ιωδίου έρθουν κοντά, τότε

θα διασπαστεί σε θραύσματα διαφορετικά του I_2^+ , και τούτο γιατί ο χρόνος που χρειάζονται τα δύο ατομικά ιώδια για να έρθουν κοντά θα πρέπει να είναι ανάλογος της περιστροφής του μορίου, η οποία όμως είναι της τάξης του ~ps. Άρα η συνεισφορά της γεωμετρίας H-T στον σχηματισμό του I_2^+ αναμένεται να είναι ελάχιστη, εάν υφίσταται, στα πειράματα με fs παλμούς laser.

Η μικρότερη απόσταση των ατομικών ιωδίων στη γεωμετρία H-H ευνοεί επίσης και το σχηματισμό ενός δεσμού ανάμεσα τους. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως πρόκειται για ένα (2c-3e) δεσμό η ενέργεια σύνδεσης του οποίου είναι ισχυρότερη από αυτή των δεσμών van der Waals. Έχει μετρηθεί πως για το διμερές του μεθυλοϊωδίου η ενέργεια ενός I...I δεσμού είναι ~1.4 eV [Illies 1991]. Οι Nichols et al [Nichols 1998] έδειξαν ότι τέτοιοι δεσμοί σχηματίζονται στα διμερή των μεθυλαλογονιδίων εκτός της περίπτωσης του χλωρομεθανίου. Στην τελευταία περίπτωση θεωρητικοί υπολογισμοί έχουν δείξει ότι το διμερές $(CH_3Cl)_2$ [Nichols 1998] σταθεροποιείται μέσω ενός δεσμού υδρογόνου μεταξύ των μονομερών, με πιθανότερη πριν τη διάσπαση μορφή $CH_2Cl - H - ClCH_3$, οπότε εδώ δεν αναμένεται ο σχηματισμός του Cl_2^+ . Ωστόσο στα υπόλοιπα μοριακά συσσωματώματα η παρουσία του (2c-3e) δεσμού σημαίνει ότι η απόσταση μεταξύ των αλογόνων θα πρέπει να μειωθεί σε σχέση με την αντίστοιχη πριν τον ιονισμό. Για τα διμερή του μεθυλοϊωδίου (σχήμα 6.1) η απόσταση μεταξύ των ιωδίων είναι ~3.8 Å και επειδή η απόσταση που διανύουν τα ατομικά ιώδια στην περίπτωση των 20 fs παλμών είναι ελάχιστη, το σύστημα βρίσκεται εν γένει «παγωμένο» στην αρχική διαμοριακή απόσταση. Αντίθετα όταν χρησιμοποιούνται παλμοί φωτός 35 ps η αλληλεπίδραση του laser με το συσσωμάτωμα μπορεί να λάβει χώρα ενόσω έχουν μειωθεί οι αποστάσεις στο συσσωμάτωμα.

Το τελευταίο συμπέρασμα είναι ιδιαίτερα σημαντικό και ερμηνεύει τις διαφορές στις εντάσεις κατωφλίου μεταξύ των δύο περιοχών, ps-fs, που παρατηρούνται στον πίνακα 6.1. Η διαφυγή του πρώτου ηλεκτρονίου από το συσσωμάτωμα οδηγεί στο σχηματισμό ενός ηλεκτρικού πεδίου στο εσωτερικό του, το οποίο συμπιέζει τα φράγματα δυναμικού των υπολοίπων συστατικών του και λόγω και της παρουσίας του laser ο περαιτέρω ιονισμός ενισχύεται. Το εσωτερικό αυτό ηλεκτρικό πεδίο δεν είναι αμελητέο. Αποστάσεις μεταξύ των μονομερών ίσες με 3.14 Å και 3.8 Å αντιστοιχούν σε ισοδύναμο ηλεκτρικό πεδίο μιας δέσμης laser έντασης 3.5×10^{13} και 1.3×10^{13} W/cm² αντίστοιχα²⁴. Όμως οι εντάσεις αυτές είναι περισσότερο από μια τάξη μεγέθους μεγαλύτερες από την ένταση κατωφλίου του αρχικού σήματος ιονισμού. Το γεγονός επίσης ότι η ένταση κατωφλίου του διπλά ιονισμένου ατομικού αλογόνου X^{2+} (όπου αυτό καταγράφηκε) είναι μικρότερη από αυτή του X_2^+ , οδηγεί στο συμπέρασμα ότι ο σχηματισμός του μοριακού αλογόνου έχει περισσότερες πιθανότητες να προκύψει από διπλά παρά από απλά ιονισμένα συσσωματώματα. Επομένως για τα πειράματα με τους ps παλμούς βλέπουμε ότι η απαιτούμενη ένταση του laser για τον επιπλέον ιονισμό του δεύτερου μονομερούς αναμένεται να είναι αρκετά μικρότερη από την αντίστοιχη στην περίπτωση των fs παλμών. Γενικά η παραγωγή I^{2+} ή I_2^+ σχετίζεται άμεσα με τη κατανομή του φορτίου στο διπλά ιονισμένο συσσωμάτωμα. Εάν δηλαδή τα δύο ηλεκτρόνια διαφεύγουν από το ίδιο μονομερές (ανισοκατανομή φορτίου) ή ένα από το καθένα (ισοκατανομή φορτίου). Όπως πρόσφατα παρουσιάστηκε από τους Manschwetus et al [Manschwetus 2010] και Ulrich et al [Ulrich 2010] η πιθανότητα της ανισοκατανομής του φορτίου στο διπλά φορτισμένο διμερές, και συνεπώς η παραγωγή X^{2+} , είναι ιδιαίτερα σημαντική

²⁴ Οι αποστάσεις αφορούν το διμερές του μεθυλοϊωδίου μιας και είναι τα μόνα διαθέσιμα δεδομένα στην βιβλιογραφία.

στην περιοχή εντάσεων που πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις με τους fs παλμούς laser για $\lambda=800$ nm. Όμως, εν προκειμένω, αν ίσχυε κάτι τέτοιο η τιμή του εσωτερικού ηλεκτρικού πεδίου θα ήταν διπλάσια και ο ιονισμός του δεύτερου μονομερούς θα ήταν εφικτός από μεγαλύτερες αρχικές διαμοριακές αποστάσεις. Αυτό θα είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της μέσης πυκνότητας φορτίου στο εσωτερικό του συσσωματώματος η οποία με τη σειρά της θα οδηγούσε στον πολύ-ηλεκτρονιακό διασπαστικό ιονισμό του συσσωματώματος οπότε, λόγω των ισχυρών απωστικών δυνάμεων η πιθανότητα σχηματισμού του (2c-3e) δεσμού θα ήταν μικρότερη. Αντιθέτως αν η κατανομή του φορτίου είναι ισότροπη στο εσωτερικό του συσσωματώματος, τότε ο σχηματισμός του μοριακού αλογόνου είναι πιθανότερος εξαιτίας της δυνατότητας σχηματισμού του (2c-3e) δεσμού. Ο ιονισμός του δεύτερου μονομερούς μέσω της συνδυαστικής δράσης του εσωτερικού πεδίου και του laser το αφήνει στην βασική ηλεκτρονιακή ιοντική κατάσταση. Για το σχηματισμό όμως των X_2^+ σύμφωνα με την [1] πρέπει και τα δύο απλά ιονισμένα μονομερή $(RX)^+$ να διεγερθούν στη διασπαστική κατάσταση \tilde{A} (σχήμα 4.1) ώστε να παραχθούν τα X^+ ($(RX)^+ \rightarrow R+X^+$) και X ($(RX)^+ \rightarrow R^++X$).

Στα 266 nm η αρχική πολυφωτονική απορρόφηση οδηγεί σε όλες τις περιπτώσεις σε διασπαστικές καταστάσεις πάνω από το πρώτο δυναμικό ιονισμού και άρα στον σχηματισμό είτε του X^+ είτε του R^+ . Η διέγερση του δεύτερου ιονισμένου μονομερούς μπορεί να επιτευχθεί είτε με την απορρόφηση ενός ακόμη φωτονίου είτε μέσω διαδικασιών μεταφοράς ενέργειας από το πρώτο μονομερές με τελικό αποτέλεσμα τη διάσπασή του και τον σχηματισμό του έτερου αντιδρώντος της [1]. Από το φάσμα φωτοηλεκτρονίων των μοριακών ιόντων οι Kimura et al [Kimura 1981] διαπίστωσαν την ύπαρξη ηλεκτρονιακών ιοντικών καταστάσεων των οποίων η διέγερση είναι δυνατή με απορρόφηση φωτονίων στα 266 nm και οδηγεί σε διεγερμένες ιοντικές καταστάσεις για όλα τα υπό μελέτη συσσωματώματα, από τις οποίες η διάσπαση μπορεί να προκύψει είτε άμεσα, είτε έμμεσα (μέσω μη ακτινοβολητικής μετάβασης). Επιπλέον η πιθανότητα να επιτυγχάνεται μέσω της πολυφωτονικής απορρόφησης η μετάβαση για το πρώτο μονομερές σε μια διπλά διεγερμένη κατάσταση, (σε συνδυασμό με το ότι το μόριο βρίσκεται εντός του συσσωματώματος) δεν μπορεί να αποκλειστεί. Σε αυτή την περίπτωση η διέγερση του δεύτερου μονομερούς ιόντος επιτυγχάνεται με κάποια από τις γνωστές διαδικασίες μεταφοράς ενέργειας, όπως αυτής της διαμοριακής αποδιέγερσης Coulomb (Inter-Molecular Coulombic Decay, ICD) ή μέσα από “συνήθειες” διαδικασίες μεταφοράς ενέργειας (trivial processes) [Turro 2009].

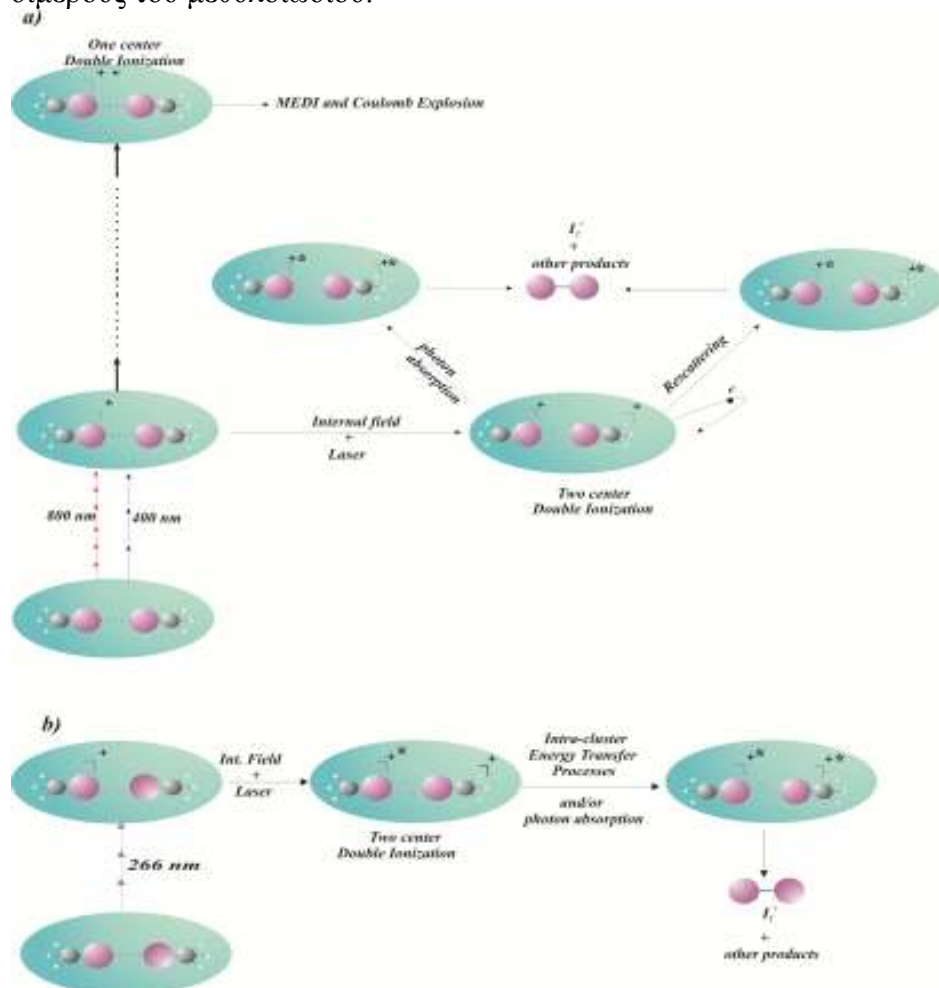
Στην περίπτωση των fs παλμών σημειώνεται καταρχήν ότι η ένταση κατωφλίου του X_2^{2+} είναι για όλα τα συσσωματώματα χαμηλότερη από αυτή του X_2^+ . Μάλιστα, επειδή σε αυτές τις εντάσεις τα X_2^{2+} παράγονται με σημαντική κινητική ενέργεια θεωρείται ότι ο σχηματισμός προκύπτει από τον διπλό ιονισμό ενός εκ των δύο μονομερών και τον απλό ιονισμό του δεύτερου άρα η πολλαπλότητα του συσσωματώματος είναι τουλάχιστον τρία. Η συγκεκριμένη διαδικασία ενισχύει τις απωστικές δυνάμεις και θεωρείται ότι δρα ανταγωνιστικά στον σχηματισμό του X_2^+ . Οι τιμές των κλίσεων από το γράφημα 6.4 δείχνουν ότι τα X_2^+ παράγονται μέσω ενός αρχικού (τριφωτονικού ή εξαφωτονικού) απλού ιονισμού του συσσωματώματος. Βέβαια σε τέτοιες χρονικές διάρκειες παλμών ακόμη και αν μετά τον αρχικό ιονισμό λάμβανε χώρα μια διαδικασία απορρόφησης χαμηλότερης τάξης από την αρχική, η αποτύπωση της στην τιμή της κλίσης δεν θεωρείται ιδιαίτερα πιθανή. Τα αντιδρώντα της [1] μπορούν να προκύψουν με περαιτέρω απορρόφηση φωτονίων από τα ιονισμένα μονομερή και συγκεκριμένα δύο φωτόνια στα 800 nm ή ένα φωτόνιο στα

400 nm. Σε αυτή την περίπτωση τα μονομερή μεταβαίνουν σε διασπαστικές καταστάσεις της ιοντικής πολλαπλότητας (Βλέπε σχήμα 4.1).

Ωστόσο, η διέγερση των μονομερών μπορεί να προκύψει ακόμη και μέσω της επανασκέδασης του δεύτερου εκπεμπόμενου ηλεκτρονίου. Σε αυτή την περίπτωση η ponderomotive ενέργεια που θα λάβει το ηλεκτρόνιο (ponderomotive energy) κυμαίνεται από μερικά eV μέχρι μερικές δεκάδες eV, είναι επομένως αρκετή για την διέγερση σε μια διασπαστική κατάσταση. Αναφερόμαστε στην περίπτωση που η τιμή της ponderomotive ενέργειας του e^- είναι τέτοια που δεν οδηγεί σε περαιτέρω ιονισμό, δηλαδή σε υψηλότερες πολλαπλότητες φορτίου.

Η απουσία του Br_2^+ στα 800 nm είναι κατανοητή και με τα δύο προτεινόμενα σχήματα διέγερσης, πολυφωτονική απορρόφηση ή επανασκέδαση, μιας και η ενέργεια εμφάνισης (A.E.) του Br^+ είναι 18.06 eV. Έτσι, αφενός απαιτούνται περισσότερα φωτόνια για την μετάβαση του εκάστοτε μορίου στην κατάσταση που προκύπτει το ατομικό ιόν, αφετέρου η ένταση του laser αυξάνεται και ενισχύει τον πολλαπλό ιονισμό του συσσωματώματος είτε αυτό γίνεται μέσω της συμπίεσης του φράγματος, είτε μέσω της επανασκέδασης.

Στο παρακάτω σχήμα 6.2 παρουσιάζεται ο προτεινόμενος μηχανισμός για τον σχηματισμό του X_2^+ τόσο με τους ps όσο με τους fs παλμούς για την περίπτωση του διμερούς του μεθυλοιωδίου.



Σχήμα 6. 2 Σχηματική αναπαράσταση του προτεινόμενου μηχανισμού σχηματισμού ιόντων μοριακού αλογόνου για την περίπτωση του $(\text{CH}_3\text{I})_2$ όταν αυτό αλληλεπιδρά με παλμούς laser a) fs χρονικής διάρκειας και $\lambda=400$ και 800 nm, b) ps χρονικής διάρκειας και $\lambda=266$ nm.

Συνοψίζοντας, είδαμε ότι ο σχηματισμός των ιόντων μοριακού αλογόνου είναι εφικτός κατά την ακτινοβολήση μοριακών συσσωματωμάτων με παλμούς laser ps και fs χρονικής διάρκειας. Ιόντα μοριακού αλογόνου καταγράφησαν για όλα τα υπό μελέτη συσσωματώματα εκτός των συσσωματωμάτων του χλωροαιθανίου. Για παλμούς laser ps χρονικής διάρκειας, ο σχηματισμός των X_2^+ επιβεβαιώθηκε μόνο για $\lambda=266$ nm. Ο μηχανισμός παραγωγής των X_2^+ εξαρτάται από την χρονική διάρκεια παλμού laser όμως και στις δύο περιπτώσεις (ps και fs) τα X_2^+ σχηματίζονται μετά τον διπλό ιονισμό του συσσωματώματος. Η μετάβαση στην πρώτη ιοντική κατάσταση επιτυγχάνεται μέσω της διαδικασίας της πολυφωτονικής απορρόφησης (MPI). Εν συνεχεία, στο εσωτερικό του συσσωματώματος σχηματίζεται ένας (2c-3e) δεσμός ανάμεσα σε δύο άτομα αλογόνου. Το εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο που σχηματίζεται από τη διαφυγή του πρώτου ηλεκτρονίου από το συσσωμάτωμα σε συνδυασμό με το πεδίο του laser, συμπιέζει το δυναμικό του ουδέτερου μονομερούς και οδηγεί στον διπλό ιονισμό του συσσωματώματος.

Στην περίπτωση των ps μετρήσεων η διάσπαση των μονομερών στο εσωτερικό του συσσωματώματος επιτυγχάνεται από την μετάβασή τους σε αντι-δεσμειτικές καταστάσεις. Θεωρώντας την περίπτωση ενός διμερούς μεθυλοϊωδίου, η διέγερση σε αυτές τις διασπαστικές καταστάσεις είναι απόρροια του αρχικού σχήματος διέγερσης (η απορρόφηση 3 φωτονίων οδηγεί σε διασπαστική κατάσταση, βλέπε σχήμα 4.1) ενώ όσον αφορά στο δεύτερο μονομερές προκύπτει, είτε από την απορρόφηση ενός επιπλέον φωτονίου (διάσπασή του από την *A*-ζώνη καταστάσεων), είτε από διαδικασίες διαμοριακής μεταφοράς ενέργειας όπως ICD ή/και trivial processes.

Για $\lambda=400$ και 800 nm (fs laser), η μετάβαση των μονομερών σε αντι-δεσμειτικές καταστάσεις επιτυγχάνεται είτε από την μεταφορά ενέργειας στο συσσωμάτωμα λόγω της σκέδασης του δεύτερου ηλεκτρονίου (καθοδηγούμενο από το πεδίο του laser), είτε μέσω της απορρόφησης ενός (400 nm) και δύο (800 nm) φωτονίων κατά τη διάρκεια του παλμού laser, μετά τον διπλό ιονισμό του συσσωματώματος.

Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η αλληλεπίδραση των μοριακών συσσωματωμάτων μερικών αλκυλαλογονιδίων με laser παλμικής ακτινοβολίας. Τα μοριακά συσσωματώματα παρήχθησαν με τη μέθοδο της αδιαβατικής εκτόνωσης αέριου μίγματος στο θάλαμο αλληλεπίδρασης όπου επικρατούσαν συνθήκες υψηλού κενού. Το αέριο μίγμα αποτελείτο από άτομα ηλίου, He, και το εκάστοτε μονομερές μόριο. Τα μονομερή μόρια που μελετήθηκαν ήταν το μεθυλοϊώδιο, (CH₃I), το ιωδοαιθάνιο, (C₂H₅I), το βρωμοαιθάνιο, (C₂H₅Br) και το χλωροαιθάνιο, (C₂H₅Cl). Η μελέτη των διαδικασιών ιονισμού και διάσπασης για τα μοριακά συσσωματώματα των αιθυλο-αλογονιδίων εξετάστηκε για πρώτη φορά για παλμούς laser χρονικής διάρκειας 35 ps και 20 fs. Ένα κοινό χαρακτηριστικό των αποτελεσμάτων μας είναι ότι οι εντάσεις laser κατωφλίου για την εμφάνιση πολλαπλά φορτισμένων ατομικών θραυσμάτων από τα μοριακά συσσωματώματα είναι σημαντικά χαμηλότερες από τις αντίστοιχες στην περίπτωση των μονομερών. Επίσης, οι κινητικές ενέργειες των παραγόμενων ιόντων είναι σημαντικά υψηλότερες εκείνων με τις οποίες 'απελευθερώνονται' κατά τη διάσπαση των αντίστοιχων μορίων. Η παρατήρηση αυτή είναι σε συμφωνία με τα δημοσιευμένα αποτελέσματα περιπτώσεων άλλων συσσωματωμάτων, στην παρούσα διατριβή όμως η συγκριτική αξιολόγηση εδράζεται στη χρήση της ίδιας πειραματικής διάταξης.

Η αλληλεπίδραση των μοριακών συσσωματωμάτων με παλμούς laser ps χρονικής διάρκειας οδήγησε στις παρακάτω διαπιστώσεις:

- Για μήκος κύματος ακτινοβολίας $\lambda=266$ nm ο ιονισμός των συσσωματωμάτων επιτυγχάνεται κυρίως μέσω της διαδικασίας της πολυφωτονικού ιονισμού, (MPI). Τα ιόντα που παράγονται δεν έχουν πολύ υψηλές πολλαπλότητες φορτίου (≤ 2). Με αυτή τη διαπίστωση συνάδει επίσης και το γεγονός ότι οι φασματικές κορυφές των διπλά φορτισμένων ιόντων (όπου αυτά καταγράφησαν) δεν έχουν σύνθετη μορφή (back- and forward- components). Η καταγραφή των διπλά φορτισμένων ατομικών ιόντων, X²⁺ (X= Br, Cl, I) κατέστη δυνατή μόνο για την περίπτωση των συσσωματωμάτων των αιθυλο-αλογονιδίων και είναι ενδεικτική της αύξησης της ενέργειας εμφάνισης των απλά φορτισμένων αλογόνων και πιθανότατα της αύξησης της ενέργειας ιονισμού των αντίστοιχων μοριακών συσσωματωμάτων. Διαπιστώθηκε επίσης ότι η δημιουργία των X²⁺ οδηγεί στη μείωση των καταγραφόμενων ιόντων που παραπέμπουν άμεσα σε ιοντικά συσσωματώματα ενώ ο σχηματισμός τους αποδίδεται στον διαδοχικό ιονισμό των απλά φορτισμένων ιόντων. Για το μεγαλύτερο εύρος εντάσεων laser που χρησιμοποιήθηκαν διαπιστώθηκε ότι ο ιονισμός των συσσωματωμάτων οδηγεί στο σχηματισμό ασταθών δομών, οι οποίες διασπώνται σε μικρότερα θραύσματα. Συγκεκριμένα για εντάσεις laser μεγαλύτερες από 10¹² W/cm² το ιοντικό ρεύμα των θραυσμάτων που παραπέμπουν άμεσα σε μοριακά συσσωματώματα, με περισσότερα από δύο μονομερή (για την περίπτωση των (CH₃I)_n, n≥3), βρέθηκε μειούμενο μετά της έντασης. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει πως σε αυτή την περιοχή εντάσεων laser ευνοείται ο διασπαστικός ιονισμός τέτοιων συσσωματωμάτων. Αντίστοιχα συμπεράσματα προκύπτουν και για τα μοριακά συσσωματώματα των υπόλοιπων μορίων που χρησιμοποιήθηκαν. Τέλος, στις περισσότερες περιπτώσεις ο σχηματισμός των μοριακών και των ατομικών θραυσμάτων προκύπτει μέσω της διαδικασίας AID (Above Ionization Dissociation), όπου η διάσπαση του συσσωματώματος έπεται του ιονισμού του.

-Για μήκος κύματος του παλμού του laser $\lambda=532$ nm διαπιστώθηκε ότι ο μηχανισμός που διέπει την αλληλεπίδραση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και συσσωματώματος είναι διαφορετικός από ότι για $\lambda=266$ nm. Συγκεκριμένα για όλα τα μοριακά συσσωματώματα δεν κατέστη δυνατή η καταγραφή ιόντων που αντιστοιχούν άμεσα σε μοριακά συσσωματώματα (εξαιρέση αποτελεί μία και μόνο περίπτωση για τα συσσωματώματα του χλωροαιθανίου). Το γεγονός αυτό αποδίδεται στο ότι ο πολυφωτονικός ιονισμός του συσσωματώματος γίνεται σε στιγμιαίες εντάσεις του παλμού πλησιέστερες προς τη μέγιστη τιμή του λόγω του απαιτούμενου, προς τούτο, μεγαλύτερου αριθμού χαμηλότερης ενέργειας φωτονίων, οπότε και η επίδραση του πεδίου του laser στα εσωτερικά δυναμικά του συσσωματώματος όντας εντονότερη, ευνοεί μαζί με την αύξηση της περιόδου του ηλεκτρομαγνητικού κύματος την συμμετοχή διαδικασιών ιονισμού πεδίου (εν προκειμένω, BSI και φαινόμενο σήραγγας). Όπως προκύπτει από την εξάρτηση των διάφορων ιοντικών θραυσμάτων από την ένταση του laser ο αρχικός ιονισμός του συσσωματώματος επάγεται μέσω της διαδικασίας της πολυφωτονικής απορρόφησης (MPI), όπως και για $\lambda=266$ nm. Η σημαντικότερη διαφοροποίηση όμως ανάμεσα στα δύο μήκη κύματος έγκειται στο γεγονός ότι για $\lambda=532$ nm καταγράφησαν πολλαπλά φορτισμένα ατομικά ιόντα, έως και X^{5+} . Επιπλέον, δεδομένου του εύρους των εντάσεων (10^{12} - 10^{13} W/cm²) στο οποίο πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις της παρούσας εργασίας, η καταγραφή ιόντων τόσο υψηλής πολλαπλότητας διαφοροποιεί δραστικά την περίπτωση του πολλαπλού ιονισμού των συσσωματωμάτων από την αντίστοιχη των μονομερών μορίων. Τόσο από την εξάρτηση του ιοντικού ρεύματος των θραυσμάτων από την ένταση του laser, όσο και από τις καταγραφόμενες τιμές των κινητικών τους ενεργειών, προέκυψε ότι ο σχηματισμός τους προήλθε από διαφορετικά πρόδρομα ιόντα και όχι από τον διαδοχικό ιονισμό ιόντων χαμηλότερης πολλαπλότητας, (π.χ. X^+ , X^{2+}). Οι εντάσεις laser για την εμφάνιση των πολλαπλά φορτισμένων ατομικών ιόντων ήταν διακριτές για κάθε πολλαπλότητα φορτίου και για κάθε μοριακό συσσωμάτωμα (εκτός από την περίπτωση των μοριακών συσσωματωμάτων του χλωροαιθανίου). Διαφοροποίηση των ανωτέρω εντάσεων παρατηρήθηκε και με την αλλαγή της πόλωσης του laser από γραμμική σε κυκλική, όπου διαπιστώθηκε πως οι ανωτέρω εντάσεις αυξάνονται για κυκλική πόλωση. Επειδή ο λόγος των εντάσεων καταπόλωσης της κυκλικής προς τη γραμμική πόλωση είναι σημαντικά μικρότερος του δύο (μ.ο. ~ 1.3) θεωρήθηκε προφανής η συνεισφορά μιας επιπλέον διαδικασίας στον ιονισμό του συσσωματώματος.

Η ερμηνεία όλων των παραπάνω εδράζεται στο μηχανισμό που προτείνουμε και ο οποίος περιγράφει την αλληλεπίδραση των μελετηθέντων μοριακών συσσωματωμάτων με παλμούς laser χρονικής διάρκειας 35 ps για $\lambda=532$ nm. Σύμφωνα με αυτόν τον μηχανισμό ο ιονισμός του συσσωματώματος επιτυγχάνεται στα αρχικά στάδια του παλμού του laser μέσω της διαδικασίας της πολυφωτονικής απορρόφησης (MPI). Στην συνέχεια στο εσωτερικό του συσσωματώματος σχηματίζεται ένα ηλεκτρικό πεδίο λόγω του ιονισμού του, το οποίο έχει πλάτος ίσο ή/και μεγαλύτερο από το πλάτος της ηλεκτρικής συνιστώσας του πεδίου του laser. Η δράση του εσωτερικού ηλεκτρικού πεδίου προκαλεί τη συμπίεση των φραγμάτων δυναμικού των συστατικών του συσσωματώματος. Έτσι, η επίδραση του πεδίου του laser λαμβάνει χώρα σε «συμπιεσμένα» φράγματα δυναμικού και ο πολλαπλός ιονισμός των συσσωματωμάτων είναι εφικτός. Ο πολλαπλός ιονισμός έχει διαδοχικό χαρακτήρα, επιτυγχάνεται μέσω διαδικασιών ιονισμού πεδίου και οδηγεί στην αύξηση της πυκνότητας φορτίου εντός του συσσωματώματος. Η υψηλή πυκνότητα φορτίου οδηγεί στην ανάπτυξη ισχυρών απωστικών δυνάμεων ανάμεσα στα συστατικά του συσσωματώματος, με αποτέλεσμα τη διάσπασή του. Η αλλαγή στην

πόλωση του πεδίου του laser από γραμμική σε κυκλική επιφέρει την αύξηση των εντάσεων laser κατωφλίου των πολλαπλά φορτισμένων ιόντων. Η συγκεκριμένη συμπεριφορά είναι σε απόλυτη συμφωνία με τον προτεινόμενο μηχανισμό, αφού το πλάτος της ηλεκτρικής συνιστώσας του κυκλικά πολωμένου φωτός είναι μικρότερο κατά $\sqrt{2}$ σε σχέση με το γραμμικά πολωμένο φως, για την ίδια ένταση laser, και ως εκ τούτου η πιθανότητα ιονισμού μειώνεται.

-Για $\lambda=1064$ nm ο μηχανισμός αλληλεπίδρασης laser και συσσωματωμάτων έχει κοινά χαρακτηριστικά με αυτόν που περιγράψαμε για $\lambda=532$ nm. Σε αυτή την περίπτωση όμως η χρονική διάρκεια του οπτικού κύκλου του laser είναι διπλάσια, αυτής των $\lambda=532$ nm, οπότε οι διαδικασίες ιονισμού πεδίου καθίστανται ακόμη περισσότερο πιθανές. Αυτό αποτυπώνεται στα αποτελέσματά μας μέσω δύο φαινομένων, της «ξαφνικής έκρηξης» (το οποίο παρατηρείται για πρώτη φορά με ps laser) και της ασύμμετρης κατανομής φορτίου στα ιοντικά προϊόντα της διάσπασης του συσσωματώματος. Ο όρος «ξαφνική έκρηξη» αφορά την ταυτόχρονη εμφάνιση στο φάσμα μάζας, για μία συγκεκριμένη τιμή της έντασης laser, ατομικών ιόντων υψηλής πολλαπλότητας φορτίου ($n=2-7$) ενώ για εντάσεις laser ελαφρά χαμηλότερες η μέγιστη πολλαπλότητα ήταν $n=1$. Η ασύμμετρη κατανομή φορτίου αφορά την απουσία από τα φάσματα μάζας πολλαπλά φορτισμένων ιόντων τα οποία έχουν χαμηλότερη ενέργεια ιονισμού σε σχέση με τα ιόντα που ανιχνεύονται.

Όπως και στα 532 nm, ο αρχικός ιονισμός του συσσωματώματος για $\lambda=1064$ nm επιτυγχάνεται πιθανότατα μέσω της διαδικασίας της πολυφωτονικής απορρόφησης (MPI). Εξαιτίας του ιονισμού του συσσωματώματος, σχηματίζεται στο εσωτερικό του ένα ηλεκτρικό πεδίο το οποίο συμπιέζει τα φράγματα δυναμικού των συστατικών του και σε συνδυασμό με τη δράση του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου του laser διευκολύνεται ο πολλαπλός ιονισμός του. Όμως σε αντίθεση με την περίπτωση των $\lambda=532$ nm, όπου ο πολλαπλός ιονισμός έχει κυρίως διαδοχικό χαρακτήρα, στα $\lambda=1064$ nm η διαπίστωση αυτή δεν στοιχειοθετείται πειραματικά. Όπως προέκυψε από την εξάρτηση του ιοντικού ρεύματος των πολλαπλά φορτισμένων ιόντων από την ένταση laser, ο πολλαπλός ιονισμός όλων των υπό μελέτη συσσωματωμάτων στα $\lambda=1064$ nm λαμβάνει χώρα απευθείας και η κυριότερη εμπλεκόμενη διαδικασία είναι αυτή του ιονισμού πάνω από το φράγμα δυναμικού (ABI). Επιπλέον, διερευνώντας την εξάρτηση των κινητικών ενεργειών των πολλαπλά φορτισμένων ιοντικών θραυσμάτων για διαφορετικές εντάσεις laser διαπιστώθηκε ότι η ταυτόχρονη διαφυγή των ηλεκτρονίων λαμβάνει χώρα από μια σταθερή περιοχή τιμών των διαπυρηνικών αποστάσεων η οποία είναι ανεξάρτητη της έντασης (peak intensity) του ηλεκτρικού πεδίου του laser. Αυτό το συμπέρασμα συνάδει με το φαινόμενο της ξαφνικής έκρηξης και είναι συμβατό με θεωρητικούς υπολογισμούς που έχουν πραγματοποιηθεί για συσσωματώματα ευγενών αερίων καθώς επίσης και με το καθιερωμένο μοντέλο του ιονισμού και της διάσπασης διατομικών μορίων όπως αυτό διατυπώθηκε από τους Seideman et al [Seideman 1995] και Posthumus et al [Posthumus 1996].

Παρόλα αυτά, η καταγραφή της ξαφνικής έκρηξης στα $\lambda=532$ nm στην περίπτωση των συσσωματωμάτων του χλωροαιθανίου δε θα μπορούσε να ερμηνευθεί αν δε λαμβάναμε υπόψη τις πιθανές τους γεωμετρίες (οι οποίες ωστόσο έχουν προκύψει για τα συσσωματώματα του χλωρομεθανίου) στην κατάσταση του ιόντος. Οι δεσμοί υδρογόνου που σχηματίζονται μεταξύ των μονομερών για τα $(C_2H_5Cl)_n$ μειώνουν σημαντικά τις διαμοριακές αποστάσεις στο εσωτερικό του συσσωματώματος με αποτέλεσμα η τιμή που λαμβάνει το επαγόμενο ηλεκτρικό πεδίο στο εσωτερικό του συσσωματώματος να είναι πολύ μεγαλύτερη από την αντίστοιχη των υπολοίπων μοριακών συσσωματωμάτων. Σε αυτή την περίπτωση ο πολλαπλός

ιονισμός επιτυγχάνεται και για $\lambda=532$ nm, μέσω διαδικασιών ιονισμού πεδίου (ABI), παρόλο που η χρονική διάρκεια του οπτικού κύκλου είναι δύο φορές μικρότερη από ότι για $\lambda=1064$ nm.

Η μελέτη της αλληλεπίδρασης των μοριακών συσσωματωμάτων με παλμούς laser fs χρονικής διάρκειας οδήγησε στις παρακάτω διαπιστώσεις:

-Ο αρχικός ιονισμός των μοριακών συσσωματωμάτων κατά την αλληλεπίδραση με ακτινοβολία στα 800nm επιτυγχάνεται μέσω της διαδικασίας της πολυφωτονικής απορρόφησης. Ως κριτήριο για αυτή τη συμπεριφορά, πέρα από την υψηλής τάξης μη-γραμμικότητα που παρουσίασε το ιοντικό σήμα ορισμένων θραυσμάτων όσον αφορά στην εξάρτησή του από την ένταση του laser, χρησιμοποιήθηκε και η ταύτιση των εντάσεων laser κατωφλίου του αρχικού σήματος ιονισμού για γραμμικά και κυκλικά πολωμένο φως. Στην ίδια διαδικασία, (MPI), αποδόθηκε και η καταγραφή ιόντων που παραπέμπουν άμεσα σε μοριακά συσσωματώματα. Η καταγραφή ιόντων υψηλής πολλαπλότητας φορτίου, για όλα τα μοριακά συσσωματώματα που μελετήθηκαν, αποδίδεται και σε αυτή την περίπτωση στη δράση του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου του laser πάνω στα «συμπιεσμένα», από το εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο, φράγματα δυναμικού στο εσωτερικό του συσσωματώματος. Το γεγονός ότι οι εντάσεις laser κατωφλίου είναι διακριτές για κάθε πολλαπλά φορτισμένο ατομικό ιόν (απουσία ξαφνικής έκρηξης) καθώς και το γεγονός ότι οι κινητικές τους ενέργειες είναι διαφορετικές για την ίδια ένταση laser, υποδεικνύουν ότι ο γεννήτορας για κάθε X^{n+} είναι διαφορετικός. Η αύξηση των εντάσεων laser κατωφλίου των πολλαπλά φορτισμένων ιόντων κατά δύο τάξεις μεγέθους στις μετρήσεις με παλμούς laser χρονικής διάρκειας 20 fs συγκριτικά με την περίπτωση των μετρήσεων με ps παλμούς laser, εδράζεται στο ότι η τιμή του ηλεκτρικού πεδίου στο εσωτερικό του συσσωματώματος είναι υψηλότερη στην τελευταία περίπτωση. Αυτό το συμπέρασμα προκύπτει από το ότι η μείωση των διαμοριακών αποστάσεων εντός του συσσωματώματος (λόγω του 2c-3e δεσμού) είναι ελάχιστη στο χρόνο των 20 fs που διαρκεί ο παλμός του laser, οπότε η αλληλεπίδραση λαμβάνει χώρα από μεγαλύτερες διαμοριακές αποστάσεις και το πλάτος του εσωτερικού ηλεκτρικού πεδίου είναι χαμηλότερο.

Η σημαντικότερη διαφοροποίηση όμως στην περίπτωση των fs παλμών laser έγκειται πρωτίστως στην σύνθετη δομή που παρουσιάζουν οι κορυφές των πολλαπλά φορτισμένων ιόντων που καταγράφησαν (είτε αυτά αρχικά κινούνται προς τον απωθητή, είτε προς τον ανιχνευτή) και στην ανισοτροπία του καταγραφόμενου ιοντικού σήματος. Η σύνθετη δομή των φασματικών κορυφών υποδεικνύει την συμμετοχή διαφορετικών καναλιών διάσπασης στο σχηματισμό των παραγόμενων ιόντων. Η αλλαγή επίσης της διεύθυνσης της ηλεκτρικής συνιστώσας του γραμμικά πολωμένου πεδίου laser, σε σχέση με τον άξονα του φασματογράφου, ανέδειξε, για πρώτη φορά στην παρούσα εργασία, γωνιακή ανισοτροπία στην ποσότητα του καταγραφόμενου ιοντικού σήματος. Διαπιστώθηκε ότι η ανισοτροπία δεν ήταν ίδια για όλα τα κανάλια διάσπασης. Τα κανάλια διάσπασης που οδηγούν σε παραγωγή ιόντων χαμηλής κινητικής ενέργειας παρουσιάζουν μέγιστο σήμα σε διεύθυνση παράλληλη προς αυτή της πόλωσης του laser. Αντιθέτως, αυτά που οδηγούν σε ιόντα υψηλής κινητικής ενέργειας εμφανίζουν είτε ισότροπη κατανομή στο χώρο, είτε παρουσιάζουν το μέγιστο σήμα σε διεύθυνση κάθετη της προηγούμενης. Τα διαφορετικά κανάλια διάσπασης οφείλονται στη συμμετοχή δύο διαφορετικών διαδικασιών στον ιονισμό του συσσωματώματος. Η πρώτη συνίσταται στη συνδυαστική δράση του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου του laser και του επαγόμενου εσωτερικού ηλεκτρικού πεδίου και οδηγεί στην καταγραφή ιόντων υψηλής κινητικής

ενέργειας. Η δεύτερη διαδικασία σχετίζεται με τον ιονισμό που επάγεται από ηλεκτρόνια τα οποία αρχικά επιταχύνονται από το πεδίο laser και στη συνέχεια προσκρούουν σε συστατικά του συσσωματώματος με αποτέλεσμα τον σχηματισμό ιόντων χαμηλότερης κινητικής ενέργειας. Πρόκειται δηλαδή για μια διαδικασία ιονισμού λόγω κρούσεων (electron impact ionization) επανασκεδαζόμενων (rescattered) ηλεκτρονίων με συστατικά του συσσωματώματος. Η θεώρηση αυτού του μηχανισμού ιονισμού βρίσκεται σε απόλυτη συμφωνία με τα κατώφλια έντασης laser για την εμφάνιση των συγκεκριμένων φασματικών συνιστωσών (η ενέργεια που αποκτούν τα επανασκεδαζόμενα ηλεκτρόνια στο εκάστοτε κατώφλι έντασης laser είναι πάντοτε λίγο μεγαλύτερη από την απαιτούμενη ενέργεια ιονισμού του συγκεκριμένου ιόντος). Η ερμηνεία του γεγονότος ότι τα ιόντα που παράγονται μ' αυτή την διαδικασία αναμένεται να έχουν μικρότερη κινητική ενέργεια στηρίζεται στην διάκριση κλίμακας χρόνου στον οποίον λαμβάνει χώρα ο ιονισμός (κβαντικός και κλασσικός χρόνος, όπως προτάθηκε από τον Reiss). Συγκεκριμένα ο ιονισμός λόγω πρόσκρουσης ηλεκτρονίου αντικατοπτρίζει την κλασσική κίνηση του ηλεκτρονίου υπό την επίδραση του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου του laser. Το χρονικό διάστημα που μεσολαβεί για να πάρει το ηλεκτρόνιο την απαιτούμενη κινητική ενέργεια αντιστοιχεί πιθανότατα σε διάστημα μερικών οπτικών κύκλων, μέσα στο οποίο όμως οι διαμοριακές αποστάσεις στο εσωτερικό του συσσωματώματος αυξάνονται, με αποτέλεσμα η διάσπαση να λαμβάνει χώρα από μεγαλύτερες διαμοριακές αποστάσεις και οι κινητικές ενέργειες των θραυσμάτων να είναι μικρές. Στην περίπτωση που ο ιονισμός του συσσωματώματος επιτευχθεί σε χρονικό διάστημα καθοριζόμενο από τα κβαντομηχανικά φαινόμενα του πολυφωτονικού ιονισμού και του φαινομένου σήραγγας (10^{-17} sec), οι διαμοριακές αποστάσεις στο εσωτερικό του παραμένουν ανεπηρέαστες ('παγωμένες') και ως εκ τούτου τα παραγόμενα ιόντα έχουν υψηλότερες κινητικές ενέργειες σε σχέση με αυτές που θα είχαν αν ιονισμός είχε επιτευχθεί μέσω των κρούσεων μονομερών και ηλεκτρονίων. Έτσι, επειδή η κατανομή των ιόντων στο εσωτερικό του συσσωματώματος είναι συμμετρική, αναμένεται, όπως και ανιχνεύεται, ισοτροπία στην κατανομή του ιοντικού σήματος σε αυτή την περίπτωση. Αντίθετα ο ιονισμός των συστατικών του συσσωματώματος εξαιτίας των κρούσεων με τα επανασκεδαζόμενα ηλεκτρόνια είναι αναμενόμενο να οδηγήσει στη διάσπαση του συσσωματώματος σε διεύθυνση παράλληλη με την πόλωση του laser.

- Στα fs πειράματα με $\lambda=400$ nm, διαπιστώθηκε ότι η διαδικασία της πολυφωτονικής απορρόφησης έχει μεγαλύτερη συνεισφορά στο καταγραφόμενο ιοντικό σήμα από ότι για $\lambda=800$ nm. Οι εντάσεις laser κατωφλίου των απλά και διπλά φορτισμένων ιόντων βρέθηκαν να είναι μικρότερες για $\lambda=400$ nm σε σύγκριση με τα αντίστοιχα στα $\lambda=800$ nm. Αντιθέτως οι αντίστοιχες εντάσεις laser κατωφλίου των πολλαπλά φορτισμένων ιόντων βρέθηκαν να είναι υψηλότερες. Αυτή η συμπεριφορά θεωρείται αναμενόμενη εξαιτίας του γεγονότος ότι η διαδικασία MPI ευνοείται στα μικρότερα μήκη κύματος ενώ οι διαδικασίες ιονισμού πεδίου είναι πιθανότερες για μεγαλύτερα μήκη κύματος. Αναμενόμενη θεωρείται επίσης και η καταγραφόμενη ισοτροπία στην κατανομή του ιοντικού σήματος, εφόσον η ponderomotive ενεργεία των ηλεκτρονίων είναι, για την ίδια ένταση laser, τέσσερις φορές χαμηλότερη στα $\lambda=800$ nm. Έμμεσα συμπεράσματα προέκυψαν για τη δομή των υπό μελέτη συσσωματωμάτων από την σύγκριση των κινητικών ενεργειών των διπλά φορτισμένων ιόντων και της έντασης laser κατωφλίου του αρχικού σήματος ιονισμού. Συγκεκριμένα, διαπιστώθηκε ότι η αύξηση του μεγέθους της ανθρακικής αλυσίδας είναι πιθανό να οδηγήσει και σε συσσωματώματα με ενέργεια ιονισμού υψηλότερη

από αυτή των μονομερών μορίων. Επιπλέον βρέθηκε ότι οι διαμοριακές αποστάσεις των συσσωματωμάτων των αιθυλο-αλογονιδίων έχουν παραπλήσια τιμή, ανεξάρτητα από το άτομο του αλογόνου. Παρόμοια συμπεράσματα όσον αφορά στη δομή και τις ενέργειες ιονισμού των υπό μελέτη συσσωματωμάτων προέκυψαν και από τα αποτελέσματα της αλληλεπίδρασης τους με τα υπόλοιπα μήκη κύματος.

Στις περισσότερες περιπτώσεις της αλληλεπίδρασης των μοριακών συσσωματωμάτων με το ηλεκτρομαγνητικό πεδίο του laser κατέστη δυνατή η καταγραφή του φάσματος αρνητικά φορτισμένων ιόντων. Ο σχηματισμός ανιόντων κάτω από τις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες παρουσιάζεται για πρώτη φορά στη βιβλιογραφία. Όπως προέκυψε τα ανιόντα προκύπτουν από την ηλεκτρονιακή σύλληψη η οποία λαμβάνει χώρα στο εσωτερικό του συσσωματώματος. Η παρουσία τους στο εσωτερικό του συσσωματώματος έχει σημαντική συνεισφορά στη δυναμική του εξέλιξη, καθώς μειώνει την μέση πυκνότητα φορτιού στο εσωτερικό του και διευκολύνει τον πολλαπλό ιονισμό του. Ωστόσο, όπως διαπιστώθηκε σε μερικές περιπτώσεις, το φάσμα μάζας των καταγραφόμενων ανιοντικών θραυσμάτων ήταν αποτέλεσμα βαρύτερων ανιόντων τα οποία βρίσκονταν σε μετασταθείς καταστάσεις. Με τη χρήση τεχνικών προσομοίωσης προτείναμε ένα μηχανισμό για τον σχηματισμό τους στην περίπτωση της αλληλεπίδρασης συσσωματωμάτων μεθυλοϊωδίου με παλμούς laser χρονικής διάρκειας 20 fs στα $\lambda=400\text{nm}$. Σύμφωνα με αυτό τον μηχανισμό η αλληλεπίδραση του πεδίου laser με το ουδέτερο συσσωμάτωμα οδηγεί στο σχηματισμό ενός μετασταθούς, ελαφρύτερου, συσσωματώματος στον χρόνο ζωής του οποίου λαμβάνουν χώρα οι διαδικασίες της αυτό-απόσπαση (auto-detachment) και της διασπαστικής σύλληψης (dissociative electron attachment). Ο χρόνος ζωής των πιθανών μετασταθών συσσωματωμάτων βρέθηκε παρόμοιος με αυτούς που αναφέρονται στη βιβλιογραφία, ενώ ο προτεινόμενος μηχανισμός αποδιέγερσης τους είναι επίσης συμβατός με αντίστοιχες διαδικασίες που έχουν προταθεί για την αλληλεπίδραση μοριακών συσσωματωμάτων με δέσμες ηλεκτρονίων.

Ο σχηματισμός ιόντων μοριακού αλογόνου διαπιστώθηκε ότι ήταν ένα κοινό χαρακτηριστικό της αλληλεπίδρασης μοριακών συσσωματωμάτων με παλμούς laser χρονικής διάρκειας 35 ps και 20 fs. Ειδικότερα η καταγραφή των X_2^+ για παλμούς laser 20 fs παρουσιάζεται για πρώτη φορά στη βιβλιογραφία. Από τα υπό μελέτη μοριακά συσσωματώματα ο σχηματισμός των X_2^+ δεν επιβεβαιώθηκε μόνο για την περίπτωση των συσσωματωμάτων του χλωροαιθανίου. Διαπιστώθηκε ότι η αποδοτικότητα της διαδικασίας σχηματισμού των X_2^+ έχει ισχυρή εξάρτηση από τα χαρακτηριστικά της δέσμης του laser (χρονική διάρκεια, μήκος κύματος, πόλωση και ένταση). Για να ερμηνεύσουμε τα πειραματικά αποτελέσματα, προτείναμε ένα μηχανισμό, ο οποίος συμπεριλαμβάνει όλα τα στοιχεία της αλληλεπίδρασης laser και συσσωματώματος τα οποία οδηγούν στην καταγραφή των X_2^+ .

Κατά τον προτεινόμενο μηχανισμό ο απλός ιονισμός των συσσωματωμάτων για παλμούς laser ps και fs χρονικής διάρκειας, επάγεται μέσω του πολυφωτονικού ιονισμού (MPI). Έτσι, στο εσωτερικό του συσσωματώματος σχηματίζεται ένα ηλεκτρικό πεδίο το οποίο συμπίεζει τα φράγματα δυναμικού των συστατικών του. Ο απλός ιονισμός του συσσωματώματος οδηγεί στο σχηματισμό ενός (2c-3e) δεσμού ανάμεσα σε δύο άτομα αλογόνου και έχει σαν αποτέλεσμα το πλάτος του επαγόμενου πεδίου να είναι υψηλότερο στην περίπτωση των παλμών laser ps χρονικής διάρκειας, λόγω της μειούμενης τιμής της διαμοριακής απόστασης. Η συνέργεια του εσωτερικού

ηλεκτρικού πεδίου και του πεδίου του laser προκαλούν τον διπλό ιονισμό του συσσωματώματος, αφήνοντας όμως τα μονομερή ιόντα στη βασική ιοντική κατάσταση. Ο σχηματισμός των ιόντων μοριακού αλογόνου, X_2^+ , προκύπτει από τη μετάβαση των ιονισμένων μονομερών μορίων σε αντι-δεσμευτικές καταστάσεις.

Στην περίπτωση των παλμών laser ps χρονικής διάρκειας η μετάβαση αυτή, για το πρώτο μονομερές, επιτυγχάνεται από την αρχική διαδικασία της πολυφωτονικής απορρόφησης, ενώ για το δεύτερο μονομερές προκύπτει είτε από την απορρόφηση ενός φωτονίου, είτε από διαδικασίες μεταφοράς ενέργειας, όπως ICD ή/και «συνήθεις» διαδικασίες (trivial processes).

Στην περίπτωση των παλμών laser fs χρονικής διάρκειας, η μετάβαση των μονομερών σε αντι-δεσμευτικές καταστάσεις επιτυγχάνεται μετά το διπλό ιονισμό του συσσωματώματος. Η διέγερση των μονομερών προκύπτει από τη μεταφορά ενέργειας μέσω της σκέδασης του δεύτερου ηλεκτρονίου (καθοδηγούμενου από το πεδίο του laser) από το συσσωμάτωμα ή/και μέσω της απορρόφησης ενός (400 nm) και δύο (800 nm) φωτονίων κατά τη χρονική διάρκεια του παλμού laser.

Προτάσεις για παραπέρα μελέτη

Στο ζήτημα της αλληλεπίδρασης των μοριακών συσσωματωμάτων με ηλεκτρομαγνητικά πεδία laser τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής κατέληξαν σε σημαντικά συμπεράσματα, όμως σε καμία περίπτωση δεν απαντούν όλα τα ερωτήματα που αφορούν στην εν λόγω αλληλεπίδραση. Αντιθέτως, θα μπορούσε κανείς να πει ότι προτάσσουν ως αναγκαία την περαιτέρω διερεύνηση του ζητήματος.

Καταρχήν δεν παραγνωρίζουμε το γεγονός ότι το μέγεθος των συσσωματωμάτων που μελετήθηκαν δεν ήταν ούτε απολύτως γνωστό, ούτε μοναδικό κάθε φορά. Αυτό εν γένει, για τέτοιου είδους πειραμάτων, θέτει ορισμένους περιορισμούς στην ερμηνεία των πειραματικών δεδομένων η υπέρβαση των οποίων δεν είναι εφικτή με την τεχνολογία που χρησιμοποιήσαμε στην παρούσα διατριβή. Εν τούτοις μια λύση θα μπορούσε να δοθεί αν χρησιμοποιούσαμε την τεχνολογία της «δίδυμης» (διπλή) φασματομετρίας μάζας MS/MS.

Δύο προσφερόμενες τεχνικές είναι i) της παγίδευσης ιόντων (Ion Trapping) [Palumbo 2011] και ii) της φασματοσκοπίας μάζας «σε σειρά» (Tandem Mass Spectrometry) [Jia 1996]. Η συλλογιστική που ακολουθείται και στις δύο τεχνικές είναι η έξις: το δείγμα βρίσκεται αρχικά στην ουδέτερη κατάσταση και φορτίζεται, (είτε μέσω ιονισμού, είτε μέσω ηλεκτρονιακής σύλληψης), στη συνέχεια με τη χρήση μιας φασματομετρικής τεχνικής επιλέγεται το μόριο με την συγκεκριμένη μάζα και σε ένα τρίτο βήμα το επιλεγέν μόριο αλληλεπιδρά με το ηλεκτρομαγνητικό πεδίο του laser. Στο τελικό στάδιο τα προϊόντα της αλληλεπίδρασης ανιχνεύονται σε έναν φασματογράφο μάζας.

Με τον τρόπο αυτό θα μπορούσαμε μεταξύ άλλων να προσδιορίσουμε και το ρόλο του μεγέθους του συσσωματώματος στη ξαφνική έκρηξη.

Όσον αφορά στην ασύμμετρη κατανομή φορτίου (CAD) η ερμηνεία που δόθηκε στην παρούσα διατριβή δεν μπορεί να θεωρηθεί κατηγορηματική γιατί δεν το επιτρέπει το σύνολο των πειραματικών δεδομένων. Χρήσιμα συμπεράσματα θα μπορούσαν εξαχθούν και από την μελέτη μοριακών συσσωματωμάτων τα οποία περιέχουν τα άτομα του φθορίου μιας και όπως έχει αποδειχθεί η πυκνότητα της ηλεκτρονιακής κυματοσυνάρτησης είναι σε αυτή την περίπτωση μεγαλύτερη για το άτομο του άνθρακα παρά για το αλογόνο [Ohmura 2006]. Επιπλέον, σημαντική συνεισφορά στην κατανόηση του ίδιου φαινομένου θα είχε η χρησιμοποίηση ακόμη στενότερων παλμών (few cycle pulses), η μελέτη συσσωματωμάτων διατομικών μορίων υψηλής διπολικής ροπής και η χρήση της τεχνικής pump/probe.

Η εφαρμογή της τεχνικής pump-probe θα μπορούσε να αναδείξει επίσης την δυναμική εξέλιξη των συσσωματωμάτων και τις διάφορες διαδικασίες που έπονται της διέγερσής τους. Ασφαλώς, μέσω αυτής τεχνικής θα μπορούσε να καθοριστεί ο χρόνος που λαμβάνει χώρα το φαινόμενο της ξαφνικής έκρηξης, ο σχηματισμός ιόντων μοριακού αλογόνου και η διαδικασία της ηλεκτρονιακής σύλληψης, η οποία οδηγεί στο σχηματισμό ανιόντων στο εσωτερικό του συσσωματώματος.

Η χρήση μηκών κύματος στην περιοχή VUV και XUV (χαμηλής ροής φωτονίων) είναι πιθανό να ευνοήσει το σχηματισμό των ιόντων μοριακού αλογόνου μιας και οι καταστάσεις που ενέχονται στην δημιουργία τους βρίσκονται πάνω από το πρώτο δυναμικό ιονισμού.

Παλμοί μεταβλητής χρονικής διάρκειας συνίστανται για τον πρωταρχικό καθορισμό της συμμετοχής του φαινομένου ICD στη μεταφορά ενέργειας στο

εσωτερικό του συσσωματώματος αν και η καταγραφή του φάσματος των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων πιθανότατα θα έδινε ασφαλέστερα αποτελέσματα.

Στην παρούσα εργασία καταγράφηκε η παρουσία αρνητικών ιόντων. Η παρατήρηση αυτή αναδεικνύει μια επιπλέον πολυπλοκότητα και συνθετότητα στο πολύ-ηλεκτρονιακό διασπαστικό ιονισμό των μοριακών συσσωματωμάτων. Παρόλα αυτά η μελέτη του σχηματισμού των ανιόντων είναι από μόνη της ενδιαφέρουσα. Η χρήση παλμικής τάσης στην πρώτη ζώνη επιτάχυνσης των ιόντων σε συνδυασμό με τεχνικές προσομοίωσης θα μπορούσε δώσει ενδιαφέροντα αποτελέσματα για τον σχηματισμό μετασταθών ανιόντων, όπως ο χρόνος ζωής τους και η συμμετοχή τους στο φάσμα μάζας των κατιόντων. Επιπλέον, ο σχηματισμός ανιόντων σχετίζεται με αναδυόμενους κλάδους στην έρευνα που αφορούν το επιλεκτικό σπάσιμο δεσμών έπειτα από τη διαδικασία της ηλεκτρονιακής σύλληψης σε συγκεκριμένη θέση του μοριακού σκελετού [Alizadeh 2011]. Η επέκταση ης μελέτης προς αυτή την κατεύθυνση αποτελεί επίσης ένα ιδιαίτερα ελκυστικό αντικείμενο μελέτης.

Τέλος, τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής αξιολογούνται τουλάχιστον την επιβεβαίωση τους από ολοκληρωμένα θεωρητικά μοντέλα, τουλάχιστον για τις συμβατικές πηγές laser που είναι διαθέσιμες μέχρι σήμερα.

Βιβλιογραφία

- Alizadeh, E., Gschliesser, D., Bartl, P., Hager, M., Edtbauer, A., Vizcaino, V., Mauracher, A., Probst, M., Märk, T. D., Ptasinska, S., Mason, N. J., Denifl, S., Scheier, P. *J. Chem. Phys.* 5, 134, (2011).
- Amirav, A., *Chem Phys*, 124, 163, (1988).
- Ammosov, M.V., Delone, N.B., Krainov, V.P., *Sov. Phys. JEPT.*, 64, 1191, (1986).
- Arnold, S. J., Finlayson, N., Ogryzlo, E. A., *J. Chem. Phys.* 44, 2529 (1966).
- Askenas, H., Sherman, C.K., *Rarefied Gas Dynamics (4th Symposium, Vol. 11, J.H. de Leeuw ed., Academic Press New York 1966)*, pp 84-1 05
- Augst, S., Meyerhofer, D., Strickland, D., Chin, S. L. *J. Opt. Soc. Am. B.* 8, 858, (1991).
- Bashkansky, M., Bucksbaum, P.H., Schumacher, D.W., *Phys. Rev. Lett.* 59, 274 (1987).
- Bauer D. *J. Phys. B.*, 37, 3085, (2004).
- Beijerinck, H.C.W., Verster, N.F., *Physica B&C*, 111, 327, (1981).
- Bethe H.A., Salpeter, E. E., *Quantum Mechanics of One- and Two-Electron Atoms*, Springer, Berlin (1957).
- Bier, K., Schmidt, B., *Z. Angew. Phys.*, 13, 34, (1961).
- Bogdanchikov, G.A. , Baklanov A.V., Parker, D.H., *Chem. Phys. Lett.* 376, 395, (2003).
- Bornath T., Hilse P., Schlanges M., *Laser Phys.*, 17, 591, (2007).
- Boyer, K., Rhodes, C. K. *Phys. Rev. Lett.* 54, 1490, (1985).
- Boyer, K., Thompson, B. D., McPherson, A., Rhodes, C. K., *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 27, 4373 (1994).
- Bunker D.L., *J. Chem. Phys.* 32, 1001 (1960).
- Burnett N. H., Corkum P. B., *J. Opt. Soc. Am. B*, 6, 1195,(1989).
- Buzza S.A., Snyder, E.M., Castleman, A.W. *J. Chem. Phys.* 104, 5040 (1996).
- Calvert, J.G., Pitts, J.N., *Photochemistry*, Wiley, New York , p. 522, (1966).
- Card, D. A., Wisniewski, E. S., Folmer, D. E., Castleman, A. W. Jr., *J. Chem. Phys.* 116, 3554 (2002).
- Cederbaum, L. S. , Zobeley, J., Tarantelli, F. *Phys. Rev. Lett.* 79, 4778, (1997).
- Chen, J., Pei, L., Shu, J., Chen, C., Ma, X., Shen, L., Zhang, Y.W., *Chem. Phys. Lett.* 345, 57, (2001).
- De Visser., S. P. , de Koning, L J., Nibbering, N. M. M. *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 7, (1998).
- Deiss C. et al., *Phys. Rev. Lett.* 96, 013203, (2006).
- Delone, N. B., Krainov, V.P., *Physics Uspekhi*, 41, (5), 469, (1998).
- Delone, N.B., Krainov, V.P. “Multiphoton processes in atoms”, Springer-Verlag, Berlin (1993).

Demekhin, Ph. V., Scheit, S., Stoychev, S. D., and Cederbaum, L. S., Phys. Rev. A 78, 043421, (2008).

Dermota, T. E., Zhong, Q., Castleman, A. W. Jr. Chem. Rev. 104, 1861,(2004).

DeWitt, M. J., Levis, R. J., Phys. Rev. Lett. 98, 5101 (1998)a.

DeWitt, M. J., Levis, R. J., Jour. Chem. Phys. 108, 7045, (1998)b.

Ditmire T., Donnelly T., Rubenchik A. M., Falcone R. W., Perry M. D., Phys. Rev. A,53,3379, (1996).

Ditmire T., Springate E., Tisch J. W. G., Shao Y. L., Mason M. B., Hay N., Marangos J. P., and Hutchinson M. H. R., Phys. Rev. A 57, 369, (1998).

Donaldson, D. J., Vaida, V., Naaman R., J. Chem. Phys. 87, 2522 (1987).

Donaldson, D. J., Vaida, V., Naaman R., J. Phys. Chem 92, 1204, (1988).

Fan, Y. B. Randall, K. L. Donaldson, D. J. J. Chem. Phys. 98, 4700, (1993).

Fennel, Th., Meiwes-Broer, K.-H., Tiggesbäumker, J., Reinhard, P. G., Dinh, P. M., Surau, E., Rev. Mod. Phys. 82, 1793,(2010).

Ford, J. V., Zhong, Q., Poth, L., Castleman, A. W. Jr., Int. J. Mass. Spectrom. 192, 327 (1999)b.

Ford, J. V., Zhong, Q., Poth, L., Castleman, A. W. Jr., J. Chem. Phys. 110, 6257 (1999)a.

Futami, Y., Kudoh, S., Ito, F., Nakanaga, T., Nakata, M., Journal of Molecular Structure 690, 9, (2004).

Gets, A.V., Krainov V.P., J. Phys. B, 39, 1787, (2006).

Giuliani, A., Motte-Tollet, F., Delwiche, J., Mason, N. J., Jones, N. C., Gingell, J. M., Walker, I. C., Hubin-Franski, M.-J. J. Chem Phys. 112, 6285, (2000).

Golomb D. et al., J. Chem. Phys. 52, 1545, (1970).

Graham, P., et al ,J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 34 4015 (2001).

Guo, C., Li, M., Gibson, G. N., Phys. Rev. Lett. 82, 2492 (1999).

Hagena O.F., Obert W. J., Chem. Phys. 56, 1793, (1972).

Hirokane, M., Shimizu, S., Hashida, M.,Okada, S., Okihara, S., Sato, F., Iida, T., Sakabe, S. Phys. Rev. A 69, 063201, (2004).

Hertel, I. V., Radloff, W., Rep. Prog. Phys. 69,1897, (2006).

Hotop, H., Ruf, M.W., Fabrikant, I. I. Physia Scripta T110, 22, (2004).

<http://webbook.nist.gov/chemistry/>

Hutchinson M. H. R., Ditmire T., Springate E., Tisch J. W. G., Shao Y. L., Mason M. B., Hay N., Marangos J. P., Phil. Trans. R. Soc. Lond. A, 356, 297, (1998).

Illenberger, E., Chem. Rev. 92, 1589-1609, (1992).

Illies, A. J., Livant, P., J. Am. Chem. Soc. 113, 1510(1991).

Irsa, A.P.J. Chem. Phys., 26, 18,(1957).

Ishikawa K., Blenski T., Phys. Rev. A, 62 063204, (2000).

Ito, F., Nakanaga, T., Futami, Y., Nakata. M., Chem. Phys. 286, 337, (2003)a.

Ito, F., Nakanaga,T., J. Chem. Phys. 119, 5527, (2003)b.

Ito, F., Ohmura, H., Nakanaga, T. Chem. Phys. Lett. 420, 157, (2006).

Ito, F., υπό δημοσίευση

Jia W. J., Ledingham, K. W. D., Schott, C. T. J., Kosmidis, C., Singhal, R. P., *Rap Comm. Mass Spectr.* 10, 1597, (1996).

Jiang, Y., Giorgi-Arnazzi, M. R. Bernstein R.B. *Chemical Physics*, 106 171, (1986).

Jungreuthmayer C., Geissler M., Zanghellini J., Brabec T., *Phys. Rev. Lett.*, 92, 133401, (2004).

Jungreuthmayer C., Rammuno L., Zanghellini J., Brabec T., *J. Phys. B*, 38, 3029, (2005).

Keldysh, I. V. *Sov. Phys. JEPT*. 20, 1307, (1965).

Kimura, K., Katsumata, S., Achiba, Y., Yamazaki, T., Iwata, S., *Handbook of HeI Photoelectron Spectra of Fundamental Molecules*, Japan Scientific Society Press, Tokyo, 1981.

Klots, C., Compton, R. N., *Chem. Phys. Lett.* 73, 589, (1980).

Kong, X.L., Luo, X.L., Niu, D.M., Li, H.Y., *Chem. Phys. Lett.* 388, 139, (2004).

Krainov V. P., Smirnov M. B., *Phys. Rep.* 370 237, (2002).

Krainov V.P., *Sov. Phys. – JETP*, 92, 960, (2001).

Krainov, V. P., *J. Opt. Soc. Am. B* 14 425 (1997).

Krainov, V.P., *Physics Uspekhi* 50, (9), 907, (2007).

Krishnamurthy M. et al., *J. Phys. B* 39, 625, (2006).

Krishnakumar, E., Nagesha. K., *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 9, 336, (1995).

Krishnamurthy, M., Mathur, D., Kumarappan V., *Phys rev A* 69, 033202, (2004).

Kuleff, A. I., Gokhberg, K., Kopelke, S., Cederbaum, L.S., *Phy. Rev. Lett.*, 105, 043004, (2010).

Kumarappan V., Krishnamurthy M., Mathur D., *Phys. Rev. Lett.* 87, 085005 (2001) b.

Kumarappan V., Krishnamurthy M., Mathur D., Tribedi L.C., *Phys. Rev. A* 63, 023203 (2001) a.

Kundu, M., Bauer D., *Phys. Rev A*, 74, 063202, (2006)a.

Kundu, M., Bauer D., *Phys. Rev. Lett.*, 96, 123401, (2006)b.

Landau L. D., Lifshitz E.M., *Mechanics*, Pergamon Press, Oxford (1960).

Last, I., Jortner, J., *Phys. Rev. A* 58, 3826 (1998).

Last, I., Jortner, J., *Chem. Phys. Chem.* 3 845 (2002).

Last, I., Jortner, J., *Phys. Rev. A* 60, 2215, (1999).

Last, I., Jortner, J., *Phys. Rev. A* 62 13201 (2000).

Lennon, M.A., Bell, K.L., Gilbody, H.B., Hughes, J.G., Kingston, A.E., Murray, M.J., Smith, F.J., *J. Phys. Chem. Ref. Data* 17, 1285, (1988).

Lewerenz M., Schilling B., Toennies J.P., *Chem. Phys. Lett.* 206, 381, (1993).

Lezius, M., Dobosz, S., Normand, D., Schmidt, M. *Phys. Rev. Lett.* 80, 261, (1998).

Li, X. F., L’Huillier, A., Ferray, M., Lompré, L. A., Mainfray, G. *Phys. Rev. A* 39, 5751–5761 (1989).

Locht, R., Dehareng, D., Hottmann, K., Jochims, H. W., Baumgärtel, H., Leyh, B., *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 43, 105101, (2010).

Lotz W., *Z. Phys.*, 216, 241, (1968)a.

Lotz, W. J., *Opt. Soc. Am.* 58, 915 (1968)b.

Luo, X., Niu, D., Kong, X., Wen, L., Liang, F., Pei, K., Wang, B., Li, H., *Chem. Phys.* 310, 17 (2005).

Manschwetetus, B., Rottke, H., Steinmeyer, G., Foucar, L., Czasch, A., H. Schmidt-Böcking, H., Sandner, W., *Phys. Rev. A* 82, 013413, (2010).

Mathur, D., Rajgara, F. A., Holkundkar, A. R., Gupta, N. K. *Phys. Rev. A* 82, 025201, (2010).

McPherson A., Schroeder W.A., Rhodes C.K., *Appl. Phys. B*, 65, 667 (1994)b.

McPherson, A., Schroeder, W.A., Rhodes, C.K. *Appl. Phys. B* 65, 667, (1997).

McPherson, A., Thompson, B. D., Borisov, A. B., Boyer, K., Rhodes, C. K., *Nature (London)* 370, 631 (1994)a.

Mendham, K. J., Hay, N., Mason, M. B., Tisch, J. W. G., Marangos, J. P., *Phys. Rev. A* 64, 055201 (2001).

Milchberg H.M., McNaught S.J., Parra E., *Phys. Rev. E*, 64, 056402, (2001).

Miller D.R, *Atomic and Molecular beam Methods*, Oxford University Press New York, Vol. I (1988).

Mishima, K., Hayashi, ., Lin, S. H. *Phys. Rev A* 71, 053411, (2005).

Mulser P., Kanapathipallai M., *Phys. Rev. A*, 71, 063201 (2005).

Nagai, H., Ohmura, H., Ito, F., Nakanaga, T., *Chem. Phys. Lett.* 383, 240 (2004).

Nagesha, K., Marathe, V. R., Krishnakumar, E., *Int. J. Mass spec. and Ion Proc.* 145, 89, (1995).

Nichols, L. S., Michael, L. M. Illies, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* 120, 1538, (1998).

Niu, D., Li, D., Liang, F., Wen, L., Luo, X., Wang, B., Qu, H., *J. Chem. Phys.* 122, 151103 (2005).

O'Connell J. P., Haile J. P. *Thermodynamics fundamentals for applications* Cambridge University Press, (2005).

Ohmura, H., Ito, F., Tachiya, M. *Phys. Rev. A* 74, 043410, (2006).

Öhrwall, G., Tchapyguine, M., Lundwall, M., Feifel, R., Bergersen, H., Rander, T., Lindblad, A., Schulz, J., Peredkov, S., Barth, S., Marburger, S., Hergenahn, U., Svensson, Björneholm, O. *Phys. Rev. Lett.* 93, 17340 (2004).

Palumbo, A. M., Smith, A. S., Kaldich, L. C., Dantus, M., Stemmer, M. P., Reid, E. ., *Mass Spectrometry Reviews* 30, 600, (2011).

Pauling, L. J., *J. Am. Chem. Soc.* , 53, 3225, (1931).

Pelemolov, A. M., Popov, V. S., Terentev, M. V., *Sov. Phys. JETP.*, 23, 924 (1966).

Posthumus, J. H. *Rep. Prog. Phys.*, 67, 623, (2004).

Posthumus, J. H., Giles, A. J., Codling, K. *J. Phys. B: Atom. Mol. Opt. Phys.*, 29, 5811, (1996).

Posthumus, J. H., Frasinski, L. J., Giles, A. J., Codling, K. *J. Phys. B. At. Mol. Op1. Phys.* 28, L349 , (1995).

Posthumus, J. H., Plumridge, J., Thomas, M. K., Codling, K., Frasinski, L. J., Langley, A. J., Taday, P. F. *J. Phys. B: Atom. Mol. Opt. Phys.*, 31, L533(α) (1998).

Poth, L., Zhong, Q., Ford, J. V., Castleman, A. W. Jr. *J. Chem. Phys.* 109, 4791 (1998).

Protopapas, M., Keitel, C. H., Knight, P. L., *Rep. Prog. Phys.* 60, 389, (1997) .

Purnell, J., Wei, S., Buzza S.A., Castleman, A.W. *J. Phys. Chem.* 97, 12530, (1993).

Ramunno L., Jungreuthmayer C., Reinholz H., Brabec T., *J. Phys. B.*, 39, 4923 (2006).

Ramunno, L., Jungreuthmayer, C., Brabec, T., *Laser Physics* 17, 618, (2007).

Ramunno, L., Brabec, T., Krainov, V., "Intense Laser Interaction with Noble Gas Clusters" in "Strong Field Laser Physics" edited by T. Brabec, Springer, NY, (2008).

Reiss, H. R., Hatzilambrou N. *J. of Mod. Opt.* 53, 221, (2005).

Reiss, H. R., *Prog. Quant. Electr.* Vol. 16, 1, (1992).

Rose-Petruck, C., Schafer, K. J., Barty, C. P. J., in *Applications of Laser Plasma Radiation II*, edited by M. C. Richardson and G. A. Kyrala (SPIE, Bellingham), Vol. 2523, p.272, (1995).

Rose-Petruck, C., Schafer, K. J., Barty, C. P. J., *Phys. Rev. A* 55, 1182, (1997).

Sanna, G., Tomassetti, G., *Introduction to molecular beams gas dynamics*, Imperial College Press, London, (2005).

Saalmann U., Rost J.M., *Phys. Rev. Lett.*, 91, 223401, (2003).

Saalmann U., Siedschlag C., Rost J.M., *J. Phys. B.* 39, R39, (2006).

Santra R., Greene C.H., *Phys. Rev. Lett.*, 91, 233401, (2003).

Sapers, S.P., Vaida, V., Naaman, R., *J. Chem. Phys.* 88, 3638 (1988).

Scott, C.T.J., Kosmidis, C., Jia, W.J., Ledingham, K.W.D., Singhal, R.P., *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 8, 829, (1994).

Seely, J.F., Harris E. G., *Phys. Rev. A* 7, 1064, (1973).

Seideman, T., Ivanov, M. Yu., Corkum, P. B. *Phys Rev. Lett.* 75, 2819 (1995).

Sharma P., Vatsa R. K., *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 21, 2663, (2007).

Sharma, P., Vatsa, R. K., *Europhys. Lett.* 84 43003, (2008).

Sharma, P., Vatsa, R.K., *Current Appl. Phys.* 9, 140, (2009).

Sharma, P., Vatsa, R.K., Kulshreshtha, S.K., Jha, J., Mathur, D., Krishnamurthy, M. J. *Chem. Phys.* 125,034304 (2006).

Siedschlag C., Rost J.M., *Phys. Rev. Lett.*, 89, 173401, (2002).

Siedschlag C., Rost J.M., *Phys. Rev. Lett.*, 93, 043402, (2004).

Silin V., *JETP* 20, 1510,(1965).

Siozos, P., Kaziannis, S., Kosmidis, C., *Int. J. Mass. Spectrom.* 225, 249 (2003).

Skopalová, E. El-Taha, Y. C. Zair, A.; Hohenberger, M. Springate, E. Tisch, J. W. G. Smith, R. A. Marangos, J. P. *Phys. Rev. Lett.* 104, 203401, (2010).

Smirnov M.B., Krainov V.P., *Phys. Plasmas*, 10, 443, (2003).

Smirnov M.B., Krainov V.P., *Phys. Rev. A* ,69, 043201, (2004).

Snyder, E. M., Purnell, J., S. A. Buzza, Castleman, A. W. Jr., *Phys. Rev. Lett.* 77, 3347 (1996).

Snyder, E.M., Wei, S., Purnell, J., Buzza S.A, Castleman, A.W. Jr., *Chem. Phys. Lett.* 248, 1, (1996).

Steadman, J., Fournier, E. W., Syage, J. A. *Appl. Opt.* 29, 4962 (1990).

Syage, J. A.; Steadman, J. *Chem. Phys. Lett.* 166, 159, (1990).

Syage, J.A., *J. Chem. Phys.* 92, 1804, (1990).

Symes, D. R., Hohenberger, M., Henig, A., Ditmire, T. *Phys. Rev. Lett.* 98, 123401, (2007).

Szaflarski, D.M., Elsayed, M.A., J. Phys. Chem. 92, 2234 (1988).

Tanaka, Y., Kawasaki, M., Matsumi, Y., Bull. Chem. Soc. 71, 2539 (1998).

Turro, N., Scaiano, J. C., Ramamurthy, V., Principles of Molecular Photochemistry; University Science Books: Herndon, VA, 2009.

Ulrich, B., Vredenburg, A., Malakzadeh, A., Meckel, M., Cole, K., Smolarski, M., Chang, Z.; Jahnke, T., Dörner, R. Phys. Rev. A 82, 013412, (2010).

Vidma, K. V., Baklanov, A. V., Khvorostov, E. B., Ishchenko, V. N., Kochubei, S. A. Eppink, A. T. J. B., Chestakov, D. A., Parker, D. H., J. Chem. Phys. 122, 204301 (2005).

Vidma, K. V., Baklanov, A. V., Zhang, Y., Parker, D. H., J. Chem. Phys. 125, 133303 (2006).

Vidma K, V.; Parker, D. H., Bogdanchikov, G. A.; Baklanov, A. V.; Kochubei, S. A. J. Phys. Chem. A 114 9, 3067, (2010).

Volkov D.M. Zeit. Phys. 94 , 250, (1935).

Wabnitz, H., et al Nature, 420, 482, (2002).

Wang C.-R., Huang R.B., Liu Z.Y., Zheng L.S., Chem. Phys. Lett. 227,103, (1994).

Wang, W.G., Li, H.Y., Niu, D.M., Wen, L.H., Zhang, N.Z., Chem. Phys. 352 ,111, (2008).

Weber, J.M., Fabrikant,I.I., Leber, E., Ruf, M.-W.,Hotop, H. Eur. Phys. J. D. 11, 247-256, (2000).

Zel'dovich, Y. B. and Raizer, Y. P., in Physics of Shock Waves and High-Temperature Hydrodynamic Phenomena, edited by W. D. Hayes and R. F. Probstein ~Academic, New York, Vol. 1, (1966).

Yu, H. T., Zuo, T., Bandrauk, A. D. J. Phys.B: At. Mol. Opt. Phys, 31, 1533,(1998).

Zuo T., Bandrauk A. D., Phys. Rev. A, 52, R2511 (1995).

Zuo T., Bandrauk A. D., Phys. Rev. A, 48 3837, (1993).