



Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

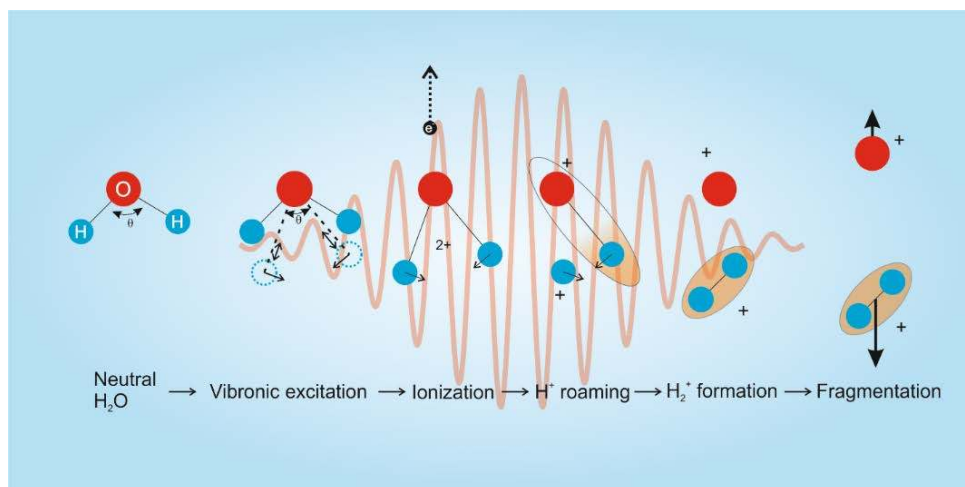
ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΚΑΙ ΜΟΡΙΑΚΗΣ ΦΥΣΙΚΗΣ

ΕΜΜΑΝΟΥΗΛ ΚΕΧΑΟΓΛΟΥ

Φυσικός

Αλληλεπίδραση ισοτοπολόγων του νερού με fs ασύμμετρα $\omega/2\omega$ πεδία laser



Διδακτορική Διατριβή

Ιωάννινα 2021



University of Ioannina

SCHOOL OF SCIENCE

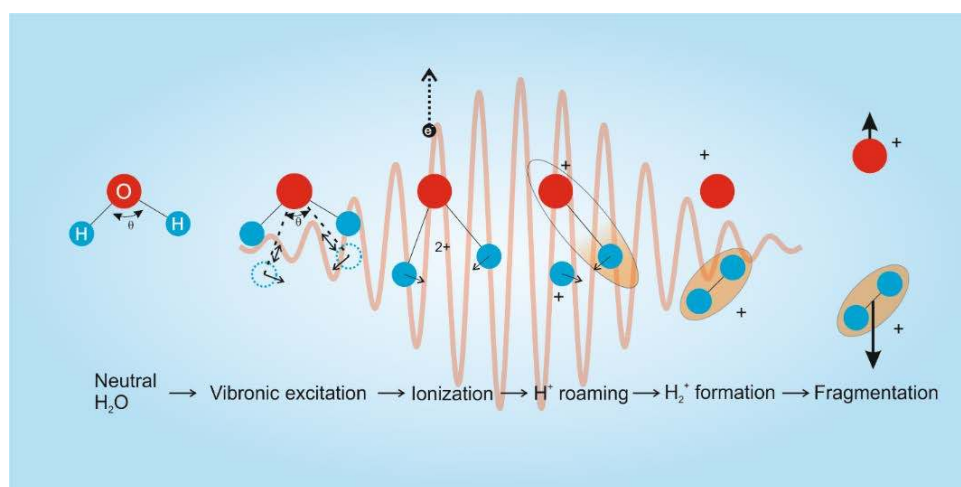
PHYSICS DEPARTMENT

ATOMIC AND MOLECULAR PHYSICS LABORATORY

EMMANOUIL KECHAOGLOU

Physicist

Interaction of water isotopologues with fs asymmetric $\omega/2\omega$ laser fields



PhD thesis

Ioannina 2021

Τριμελής Συμβουλευτική επιτροπή

Κωνσταντίνος Κοσμίδης, Καθηγητής Τμήματος Φυσικής, Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Σαμουήλ Κοέν, Καθηγητής Τμήματος Φυσικής, Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Παρασκευάς Τζάλλας, Διευθυντής Ερευνών, Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής Λέιζερ, Ίδρυμα
Τεχνολογίας και έρευνας

Επταμελής εξεταστική επιτροπή

Κωνσταντίνος Κοσμίδης (Επιβλέπων), Καθηγητής Τμήματος Φυσικής, Πανεπιστημίου
Ιωαννίνων

Σαμουήλ Κοέν, Καθηγητής Τμήματος Φυσικής, Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Παρασκευάς Τζάλλας, Διευθυντής Ερευνών, Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής Λέιζερ, Ίδρυμα
Τεχνολογίας και έρευνας

Εμμανουήλ Μπενής, Αναπληρωτής Καθηγητής Τμήματος Φυσικής, Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Πέτρος Ρακιτζής, Καθηγητής Τμήματος Φυσικής, Πανεπιστημίου Κρήτης

Πέτρος Σαμαρτζής, Κύριος Ερευνητής, Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής Λέιζερ, Ίδρυμα
Τεχνολογίας και έρευνας

Δημήτριος Σοφικίτης, Επίκουρος Καθηγητής Τμήματος Φυσικής, Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Ευχαριστίες

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο Ατομικής και Μοριακής φυσικής του τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Μέρος της χρηματοδοτήθηκε από κρατικούς και Ευρωπαϊκούς πόρους. Η Διδακτορικής Διατριβής μου αποτελεί τον καρπό των κόπων τόσο του εαυτού μου, όσο και των ανθρώπων γύρω μου.

Αρχικά θα ήθελα να εκφράσω τη βαθιά ευγνωμοσύνη μου στον επιβλέποντα καθηγητή μου, κύριο Κωνσταντίνο Κοσμίδη, για την επιστημονική καθοδήγηση που μου παρείχε όλα αυτά τα χρόνια. Επιπλέον, με υποστήριξε και με ενθάρρυνε σε όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της διατριβής, κάτι το οποίο εκτιμώ ιδιαίτερα. Τέλος, αυτά που μου προσέφερε δεν περιορίστηκαν στον επιστημονικό τομέα, αφού μου μετέφερε κάποιες ανθρώπινες αξίες -τις οποίες ελικρινά θαυμάζω-, όπως οφείλει να κάνει ένας Δάσκαλος.

Στη συνέχεια θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στα υπόλοιπα μέλη της τριμελούς επιτροπής, κύριους Σαμουήλ Κοέν και Παρασκευά Τζάλλα, για τις συμβουλές τους και το χρόνο που αφιέρωσαν. Επίσης δεν θα μπορούσα να παραλείψω να ευχαριστήσω και τα υπόλοιπα μέλη της επταμελούς επιτροπής.

Έπειτα νιώθω την ανάγκη να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στον επίκουρο καθηγητή κύριο Σπυρίδων Καζιάννη για όλη τη βοήθεια που μου προσέφερε. Ειδικότερα σε αυτόν οφείλω ένα πολύ μεγάλο μέρος των γνώσεων που κατέχω για τα συστήματα laser και τις λοιπές πειραματικές διατάξεις.

Η ανάλυση των δεδομένων μου θα ήταν μια πολύ πιο χρονοβόρα και επίπονη διαδικασία εάν δεν κατείχα το λογισμικό που ανέπτυξε ο κύριος Σωτήρης Ντανάκας. Τον ευχαριστώ θερμά για αυτό, καθώς και για όλη την βοήθεια που μου παρείχε στο εργαστήριο.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ για τους συνάδελφους και φίλους μου Παναγιώτης Καλαιτζή και Κατερίνα Φερεντίνου για τη βοήθεια και την παρέα εντός και εκτός εργαστηρίου καθώς και σε όλους του συμφοιτητές και φίλους που γνώρισα από τη στιγμή που ξεκίνησα τις σπουδές μου στα Ιωάννινα. Επίσης ευχαριστώ όλους τους φίλους που γνωριζόμαστε από παιδιά, για όλα όσα ζήσαμε αυτά τα χρόνια, με έμφαση τις ωραίες στιγμές που περάσαμε και περνάμε στο αγαπητό χωριό μου, Φυτειά Ημαθίας.

Ένα ιδιαίτερο ευχαριστώ θα ήθελα να απευθύνω σε όλους όσους με προέτρεψαν να σπουδάσω Φυσική και συγκεκριμένα θα ήθελα να αναφερθώ στον καθηγητή μου κύριο Μίλτο Λεοντάκη, ο οποίος αποτελεί πρότυπο δασκάλου και εύχομαι όλοι οι καθηγητές να είχαν το μεράκι που έχει για την δουλειά του. Επίσης θέλω να ευχαριστήσω τον καλό φίλο Γρηγόρη Καγκελάρη, ο οποίος κάποτε με συμβούλεψε να ακολουθήσω τον κλάδο που πραγματικά επιθυμώ ανεξάρτητα των δυσκολιών που πιθανώς να συναντούσα.

Δεν θα μπορούσα να παραλείψω να ευχαριστήσω από τα βάθη της καρδιάς μου την σύντροφο μου Άννα Τριανταφύλλου για τη στήριξη που μου παρέχει και για την κατανόηση που μου δείχνει ακόμα και σήμερα.

Ευχαριστώ βαθύτατα όλη την οικογένεια μου για τη στήριξη που μου παρείχε και θα ήθελα να ξεχωρίσω τη θεία μου Νόπη Κεχάογλου, η οποία αποτελεί ένα αξιομίμητο παράδειγμα Ανθρώπου και την ευχαριστώ για τα ιδανικά που μου έχει μεταφέρει και έμπρακτα υποστηρίζει.

Τέλος, οφείλω απεριόριστη ευγνωμοσύνη στους γονείς μου Άκη και Τασούλα και στην αγαπημένη μου αδερφή, Βάσια. Σε εσάς οφείλω την ωριμότητα, τη δύναμη και κυριότερο τις βάσεις που πλέον διαθέτω και μου επιτρέπουν να στέκομαι στα πόδια μου ανεξάρτητα των συνθηκών που μπορεί να με βαραίνουν. Εσείς μου επιτρέψατε όχι μόνο να σπουδάσω, αλλά να ανταπεξέλθω και να υπερνικήσω την όποια δυσκολία προέκυψε και για αυτό και σας αφιερώνω αυτή την εργασία.

Λίστα δημοσιεύσεων σε διεθνή έγκριτα επιστημονικά περιοδικά

1. E. Kechaoglou, S. Kaziannis, and C. Kosmidis, "Controlling intramolecular hydrogen migration by asymmetric laser fields: the water case", Phys. Chem. Chem. Phys. 21, 11259 (2019).
<https://doi.org/10.1039/c9cp01470e>
2. E. Kechaoglou and C. Kosmidis, "Enhanced H_2^+ and D_2^+ production from water isotopologues: Dependence on laser's wavelength", Chem. Phys. Lett. 756, 137835 (2020).
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.137835>
3. E. Kechaoglou, K. Ferentinou, S. Kaziannis, and C. Kosmidis, "Exploring the influence of experimental parameters on the interaction of asymmetric $\omega/2\omega$ fields with water isotopologues", J. Chem. Phys. 154, 244306 (2021) <https://doi.org/10.1063/5.0053496>
4. E. Kechaoglou and C. Kosmidis, "On the two-body dissociation of water isotopologues' dications", to be published

Κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της διδακτορικής μου διατριβής, έλαβα χρηματοδότηση από τα εξής προγράμματα:

- «ΣΥΜΜΕΤΟΧΗ ΤΟΥ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ ΣΤΟ ΕΡΓΟ HELLAS-CH (ΥΠΟΕΡΓΟ 4)» (κωδ. Ε.Ε. 82177) της Πράξης «Συνέργεια ELI - LASERLAB Europe, HiPER & IPERION-CH.gr». Αριθμός Απόφασης 2017ΣΕ14510042 και κωδικό MIS «5002735», του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Ανταγωνιστικότητα, Επιχειρηματικότητα και Καινοτομία» στο πλαίσιο του ΕΣΠΑ 2014-2020



- «ΕΠΙΛΕΚΤΙΚΗ ΜΟΡΙΑΚΗ ΔΙΑΣΠΑΣΗ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΑΣΥΜΜΕΤΡΩΝ ΠΕΔΙΩΝ LASER: Η ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΤΟΥ H_2O » (κωδικός Ε.Ε. 82632) της πράξης: «Υποστήριξη ερευνητών με έμφαση στους νέους ερευνητές – κύκλος Β'» και κωδικό ΟΠΣ (MIS) 5047636, της Ειδικής Υπηρεσίας Διαχείρισης Ε.Π. Ανάπτυξη Ανθρώπινου Δυναμικού, Εκπαίδευση και Διά Βίου Μάθηση



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο

Επιχειρησιακό Πρόγραμμα
Ανάπτυξη Ανθρώπινου Δυναμικού,
Εκπαίδευση και Διά Βίου Μάθηση
Ειδική Υπηρεσία Διαχείρισης

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ανάπτυξη - εργασία - αλληλεγγύη

Περιεχόμενα

Περίληψη	9
Εισαγωγή	12
1 Στοιχεία θεωρίας	14
1.1 Αλληλεπίδραση μορίων με πεδία laser	14
1.2 Προσέγγιση ισχυρού πεδίου	16
1.2.1 Ιονισμός από ισχυρά πεδία laser	18
1.2.2 Μη συντονιστικός πολυφωτονικός ιονισμός.....	19
1.2.3 Ιονισμός μέσω φαινομένου σήραγγας	20
1.2.4 Εξάρτηση του ρυθμού ιονισμού από τον προσανατολισμό του μορίου σε σχέση με την πόλωση του πεδίου.	21
1.2.5 Αλληλεπίδραση μορίων με πεδία laser: Ο ρόλος της χρονικής διάρκειας του παλμού	23
1.3 Μετά τον πρώτο ιονισμό	24
1.3.1 Αλληλεπίδραση πεδίου – ελεύθερου ηλεκτρονίου	24
1.3.2 Επαυξημένος ιονισμός (Enhanced ionization).....	25
1.3.3 Πολλαπλός ιονισμός και έκρηξη Coulomb	27
1.3.4 Δονητικά υποβοηθούμενη φωτοδιάσπαση	28
1.4 Μοριακές καταστάσεις και συμμετρία του μορίου του νερού.....	30
1.4.1 Πρώτος ιονισμός του νερού	33
1.4.2 Δεύτερος ιονισμός του νερού και διάσπαση	33
1.5 Αλληλεπίδραση μορίων με ασύμμετρα πεδία	36
1.5.1 Εγγενώς ασύμμετροι παλμοί λίγων οπτικών κύκλων	39
1.5.2 Ασύμμετρα διχρωματικά fs πεδία laser ($\omega/2\omega$).....	40
1.6 Κβαντομηχανική περιγραφή της αλληλεπίδρασης μορίων με ασύμμετρα πεδία.....	42
1.7 Πρόσφατα πειραματικά αποτελέσματα αλληλεπίδρασης ασύμμετρων παλμών με μόρια	45
1.7.1 Ομοιοπυρηνικά μόρια	45
1.7.2 Διατομικά ετεροπυρηνικά μόρια.....	46
1.7.3 Πολυατομικά ετεροπυρηνικά μόρια	47
2 Πειραματική διάταξη	49
2.1 Διάταξη παλμικού συστήματος laser χρονικής διάρκειας 30 fs.....	49
2.1.1 Ο ταλαντωτής Micra	50
2.1.2 Ο ενισχυτής.....	53
2.2 Χωρικός σταθεροποιητής της δέσμης (Beam-point Stabilizer)	57

2.3	Οπτικά παραμετρικός ενισχυτής	58
2.3.1	Παραγωγή συνεχούς και πρώτη ενίσχυση	59
2.3.2	Τελική ενίσχυση της σηματοκτικής δέσμης	61
2.4	Διάταξη σύνθεσης και ελέγχου ασύμμετρων $\omega/2\omega$ fs πεδίων	63
2.5	Σύστημα ανίχνευσης – Φασματογράφος μάζας χρόνου πτήσης (Time-of-flight, ToF).....	65
2.5.1	Φάσματα μάζας από τον ιονισμό μορίων από ασύμμετρα πεδία.....	69
2.6	Σύστημα άντλησης θαλάμου και σύστημα εισαγωγής του μοριακού δείγματος	70
3	Ιονισμός των ισοτοπολόγων νερού από ισχυρά πεδία laser στο κοντινό υπέρυθρο – Ταυτοποίηση των διασπαστικών καναλιών.....	72
3.1	Διασπαστικός διπλός ιονισμός από «μονοχρωματικά» πεδία laser – Ταυτοποίηση καναλιών διάσπασης.....	72
3.2	Εξάρτηση του διασπαστικού ιονισμού από τα χαρακτηριστικά της δέσμης laser	80
3.3	Κανάλι (II).....	85
3.4	Γωνιακές κατανομές ιοντικών θραυσμάτων	97
3.5	Αυτοϊονισμός του δικατιόντος: Θραύσματα H_2^+ και D_2^+ χαμηλής κινητικής ενέργειας.....	103
4	Ιονισμός από ασύμμετρα πεδία	105
4.1	Ταυτόχρονος ιονισμός νερού και μονοξειδίου του άνθρακα – Βαθμονόμηση της φάσης	105
4.2	Ιονισμός του νερού και του βαρέως ύδατος από ασύμμετρα fs $\omega/2\omega$ πεδία laser	108
4.2.1	Εξάρτηση των forward συνιστωσών από τη διαφορά φάσης του ασύμμετρου πεδίου .	112
4.2.2	Εξάρτηση της ασυμμετρίας των καναλιών διάσπασης από τη διαφορά φάσης του ασύμμετρου πεδίου.....	114
4.3	Εξάρτηση των καναλιών διάσπασης δύο σωμάτων από τις πειραματικές συνθήκες	118
4.3.1	Εξάρτηση των πλάτων ασυμμετρίας από το μήκος κύματος της βασικής δέσμης.....	118
4.3.2	Εξάρτηση των πλάτων ασυμμετρίας από τη μορφή του πεδίου (παράμετρος γ)	122
4.3.3	Εξάρτηση του πλάτους ασυμμετρίας από τη συνολική ένταση του πεδίου.....	127
5	Συμπεράσματα και προτάσεις για μελλοντική μελέτη	131
	Παράρτημα Α Παραμετρική ενίσχυση και παραγωγή δεύτερης αρμονικής	136
	Παράρτημα Β Μέθοδος χρονικής αλληλεπικάλυψης των δεσμών που συνθέτουν το ασύμμετρο πεδίο	137
	Βιβλιογραφία	140

Abstract

The subject of the present dissertation was the study of the interaction of water isotopologues (water and heavy water) with fs laser pulses and fs asymmetric $\omega/2\omega$ fields. The ultra-short, near-IR laser pulses are generated by an Optical Parametric Amplifier, seeded by a 30 fs pulsed Ti:Sapphire laser. The asymmetric fields are synthesized by the overlap of the fundamental beam and its second harmonic.

Water and heavy water molecules are multiply ionized in the presence of the strong field (Field Intensity: $10^{14} - 10^{15}$ W/cm²). The identification of the ionization process is not trivial since our study is focused on the highly unstable dications. After dissociative ionization, the released ionic fragments are studied by means of mass spectroscopy, using a time-of-flight mass spectrometer. A comparative study of the ionic fragments originated from the dications was performed as a function of the field's polarization and in addition, their angular distribution was recorded. We concluded that the ionization process, under the present experimental conditions (spectral region and field intensity), involves multiphoton absorption. These results are in good agreement with a recent study performed at 800 nm.

Both dissociation channels that lead to two-body fragmentation of the dications were meticulously studied. The first channel leads to the release of H⁺ and OH⁺, while the other leads to O⁺ and H₂⁺ formation. Their dependence on the experimental parameters is systematically explored. It is concluded that, the channel leading to H₂⁺/D₂⁺ production is considerably affected by the laser's wavelength. It is found that when the laser's wavelength leads to the resonant excitation of specific overtones and combinations of molecular vibrations, the formation probability of H₂⁺/D₂⁺ is increased by more than three times in the case of water and up to eight times for heavy water. Moreover, longer optical cycles facilitate the creation of H₂⁺/D₂⁺, while circular polarization does the opposite. Additionally, an autoionizing state of the water's cation, was identified and studied. This state leads to the release of H₂⁺/D₂⁺ and O⁺, even though it lays lower than the dication's energy threshold.

Formation of H₂⁺/D₂⁺ involves the creation of a new bond before dissociation. In order to gain additional information on the process, the dication's dissociation was studied using fs asymmetric two-color laser fields ($\omega/2\omega$). The first step was to characterize the field's anisotropy (determination of the fields' relative phase), which is done by studying the multiple ionization of carbon monoxide by asymmetric fields and comparing the results with previous studies. Subsequently, the dication's two-body dissociation channels are unambiguously identified by utilizing the asymmetric fields. Then, by taking into account the field's shape, it is determined that when the external laser field localizes the electronic cloud towards the OH⁺ site, the production of H₂⁺/D₂⁺ is favored. The dependence of the ejected ionic fragments' directionality (asymmetry or β parameter) as a function of the field's phase can provide additional information on the dissociation channels. More specifically, the two channels' dependence on the composite field's fundamental wavelength, shape (γ parameter) and total field intensity was parametrically investigated. It was concluded that as far as the channel that leads to the production of H₂⁺/D₂⁺ is concerned, these experimental parameters have an impact on its asymmetry amplitude (β parameter).

The evaluation of the experimental findings leads to the conclusion that the coupling of nuclear and electronic motion in a fs timescale, is involved in the dissociation of the water's isotopologues.

Περίληψη

Το αντικείμενο της παρούσας εργασίας αφορά στη μελέτη της αλληλεπίδρασης των μορίων του νερού αλλά και του πλήρως δευτεριομένου ισοτοπολόγου του (βαρύ ύδωρ) με fs παλμούς laser και ασύμμετρα fs $\omega/2\omega$ πεδία. Η μελέτη διεξήχθη στη φασματική περιοχή του κοντινού υπέρυθρου κάνοντας χρήση ενός οπτικού παραμετρικού ενισχυτή, ο οποίος αντλείται από ένα παλμικό Ti:Sapphire laser με χρονική διάρκεια παλμού ~ 30 fs. Τα ασύμμετρα πεδία προκύπτουν από τη σύνθεση μίας δέσμης laser του παραμετρικού ενισχυτή με τη δεύτερη αρμονική της.

Η ισχύς των πεδίων laser είναι υψηλή ($10^{14} - 10^{15}$ W/cm²) και η αλληλεπίδραση με τα μόρια οδηγεί στον πολλαπλό ιονισμό αυτών. Καθώς η μελέτη εστιάζεται στον διπλό ιονισμό των μορίων, ο προσδιορισμός της διαδικασίας ιονισμού απαιτεί ιδιαίτερη προσοχή καθότι το δικατιόν του νερού είναι ουσιαστικά ασταθές και οδηγείται άμεσα σε διάσπαση. Η καταγραφή των αποτελεσμάτων της αλληλεπίδρασης έγινε με την χρήση φασματογράφου μάζας χρόνου πτήσης. Από την συγκριτική μελέτη της εξάρτησης των ιοντικών θραυσμάτων από την πόλωση της δέσμης και αξιολογώντας την γωνιακή κατανομή των θραυσμάτων καταλήξαμε στον συμπέρασμα ότι στον ιονισμό, στην περιοχή του κοντινού υπέρυθρου, ενέχεται μια πολυφωτονική διαδικασία. Το συμπέρασμα αυτό βρίσκεται σε συμφωνία με πρόσφατα βιβλιογραφικά δεδομένα για τα 800nm.

Η διάσπαση προς δύο ιοντικά θραύσματα του δικατιόντος αποτέλεσε αντικείμενο ιδιαίτερης μελέτης. Το δικατιόν του νερού μέσω δύο διακριτών καναλιών διασπάται προς H⁺ και OH⁺ καθώς και προς H₂⁺ και O⁺. Μελετήθηκε συστηματικά η εξάρτηση των δύο αυτών καναλιών από τις πειραματικές παραμέτρους. Διαπιστώθηκε ότι η διάσπαση από την οποία προκύπτει H₂⁺/D₂⁺ εξαρτάται δραστικά από το μήκος κύματος του laser. Συγκεκριμένα, όταν το μήκος κύματος του laser οδηγεί σε συντονιστική διέγερση συνδυασμών των κανονικών τρόπων ταλάντωσης των μορίων, αυξάνει η πιθανότητα σχηματισμού των μοριακών αυτών θραυσμάτων περισσότερο από τρεις και έως οκτώ φορές για το νερό και το βαρύ ύδωρ αντίστοιχα. Επιπλέον, ο μεγαλύτερος οπτικός κύκλος ευνοεί επίσης την δημιουργία, ενώ η κυκλική πόλωση μειώνει την πιθανότητα σχηματισμού αυτών των θραυσμάτων. Επιπρόσθετα, μελετήθηκε και προσδιορίστηκε η αυτοϊονιζόμενη κατάσταση του κατιόντος, η οποία οδηγείται σε διάσπαση προς H₂⁺/D₂⁺ και O⁺, παρόλο που βρίσκεται ενεργειακά κάτω από το κατώφλι του διπλού ιόντος.

Ο σχηματισμός H₂⁺/D₂⁺ προϋποθέτει δημιουργία ενός νέου δεσμού πριν την διάσπαση - γεγονός ιδιαίτερα ενδιαφέρον- και προκειμένου να αποκτήσουμε βαθύτερη γνώση, η όλη διαδικασία της διάσπασης του δικατιόντος μελετήθηκε με την χρήση fs ασύμμετρων $\omega/2\omega$ πεδίων laser. Κάθε μέτρησης προηγήθηκε ο χαρακτηρισμός του ασύμμετρου $\omega/2\omega$ πεδίου (προσδιορισμός της σχετικής φάσης) με την αξιοποίηση δεδομένων της βιβλιογραφίας για τον ιονισμό του CO. Έπειτα, επικεντρώνοντας στον ιονισμό των ισοτοπολόγων του νερού, ταυτοποιήθηκαν με απόλυτο τρόπο τα διασπαστικά κανάλια του δικατιόντος. Λαμβάνοντας υπόψιν τη φορά του πεδίου, συμπεράναμε ότι το διασπαστικό κανάλι που οδηγεί προς H₂⁺/D₂⁺ ευνοείται όταν το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο ωθεί το ηλεκτρονικό νέφος προς τη μεριά του OH⁺. Η μελέτη της εξάρτησης της ανισότροπης εκτόξευσης ιοντικών θραυσμάτων (ασυμμετρία ή αλλιώς παράμετρος β) σε σχέση με τη φάση $\Delta\phi$ παρέχει επιπλέον γνώση πάνω στα δύο

διασπαστικά κανάλια. Συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκε παραμετρική μελέτη της εξάρτησης των καναλιών διάσπασης από το μήκος κύματος της βασικής δέσμης, τη μορφή του ασύμμετρου πεδίου (παράμετρος γ) και της συνολικής έντασης του πεδίου laser. Διαπιστώθηκε πως οι πειραματικές αυτοί παράμετροι επηρεάζουν σημαντικά το πλάτος της ασυμμετρίας (παράμετρος β) μόνο για το κανάλι διάσπασης προς H_2^+/D_2^+ .

Αξιολογώντας τα δεδομένα και από τις δύο τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν, αναδεικνύεται με σαφήνεια ότι στην δημιουργία και τελικά την διάσπαση των ισοτοπολόγων του νερού ενέχονται διαδικασίες σύζευξης πυρηνικών και ηλεκτρονιακών κινήσεων που λαμβάνουν χώρα σε fs χρονική κλίμακα.

Εισαγωγή

Το θέμα της παρούσας διατριβής είναι η μελέτη της αλληλεπίδρασης των ισοτοπολόγων του νερού με fs πεδία laser κοντινού υπέρυθρου. Η σπουδαιότητα του νερού είναι γνωστή σε όλους και το μέγεθος αυτής εμπεριέχεται στην κοινή ρήση: το νερό είναι ζωή. Αποτελεί πρωτεύων στοιχείο αναζήτησης σε μακρινούς πλανήτες ενώ στο δικό μας είναι αναμφισβήτητο ο σημαντικότερος φυσικός πόρος. Φυσικά η παρούσα εργασία δεν ενσκήπτει στο βιολογικό, ενεργειακό, περιβαλλοντικό, κ.ά. ενδιαφέρον που παρουσιάζει το νερό, αλλά στα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του ως ένα τριατομικό μόριο. Εστιάζουμε στην μελέτη της fs δυναμικής του μορίου και ιδιαίτερα σε αυτά που αφορούν στον διπλό ιονισμό και την επακόλουθη διάσπαση του δικατιόντος αυτού. Στα πλαίσια αυτά ιδιαίτερη μέριμνα έχει δοθεί στη κατανόηση των διαδικασιών που ενέχονται στην διάσπαση του μορίου προς ιόν μοριακού υδρογόνου. Οι διαδικασίες μετακίνησης ατόμων επί του μοριακού σκελετού, πριν τη μοριακή διάσπαση (ισομερισμός), που επάγονται από φωτεινές δέσμες αποτελούν αντικείμενο έρευνας αιχμής στην μοριακή φυσική [1].

Ένα εργαλείο άντλησης επιπλέον πληροφοριών, ειδικά για την περίπτωση όπου αναμένεται σύζευξη ηλεκτρονιακών και δονητικών βαθμών ελευθερίας, είναι η ισοτοπική αντικατάσταση ατόμων που συγκροτούν το σκελετό του μορίου. Εν προκειμένω η προσέγγιση αυτή οδηγεί στην δευτερίωση του νερού, δηλαδή στην συγκριτική μελέτη του βαρέως ύδατος. Αξίζει να σημειωθεί ότι η δευτερίωση παρέχει την μέγιστη δυνατότητα διάκρισης ισοτοπικών φαινομένων αφού πρόκειται για την μοναδική περίπτωση που η ισοτοπική αντικατάσταση συνεπάγεται αύξηση κατά 100% της μάζας.

Στα πλαίσια αυτά είναι ενταγμένη η αξιοποίηση ενός σύγχρονου πειραματικού εργαλείου όπως είναι τα fs ασύμμετρα πεδία laser. Ένας πιθανός τρόπος υλοποίησης τέτοιων πεδίων προκύπτει από σύνθεση μιας δέσμης με τη δεύτερη αρμονική της ($\omega/2\omega$) [2]. Η ασύμμετρη, ως προς τον άξονα της πόλωσης, μορφή του πεδίου συνεπάγεται σπάσιμο της συμμετρίας κατοπτρισμού και αυτό οδηγεί στην αύξηση της πιθανότητας ιονισμού προσανατολισμένων μορίων.

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, αναπτύχθηκε, εξελίσσοντας μια προϋπάρχουσα οπτική διάταξη η οποία παράγει και ελέγχει τα χαρακτηριστικά ενός πεδίου $\omega/2\omega$ [3]. Η φασματική περιοχή στην οποία ανήκει η βασική δέσμη ω , είναι το κοντινό υπέρυθρο και συγκεκριμένα στα 1200 – 2000 nm. Το ενδιαφέρον επικεντρώνεται στο δικατιόν του νερού, το οποίο επειδή είναι ασταθές, μελετάται καταγράφοντας σε φάσματα μάζας τα ιοντικά θραύσματα που προκύπτουν με βάση τις πέντε πιθανές διασπαστικές οδούς. Έτσι, η μελέτη της διαδικασίας διπλού ιονισμού δεν είναι άμεση και αποκτά ενδιαφέρον. Στη κατεύθυνση αυτή αξιοποιούνται τόσο η εξάρτηση από τις πειραματικές παραμέτρους όσο και οι δυνατότητες που προσφέρουν τα ασύμμετρα πεδία laser. Επίσης, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η διάσπαση προς H_2^+/D_2^+ καθώς ενέχεται μία διαδικασία ανακατανομής των μοριακών δεσμών.

Στο πρώτο κεφάλαιο της παρούσας διατριβής, παρουσιάζεται σε συντομία το απαραίτητο θεωρητικό υπόβαθρο που θα χρειαστεί κανείς για την κατανόηση των πειραματικών αποτελεσμάτων. Αρχικά περιγράφεται η αλληλεπίδραση ισχυρών πεδίων laser με ένα ατομικό/μοριακό σύστημα. Στη συνέχεια συζητείται η συμμετρία και οι μοριακές/ιοντικές καταστάσεις του μορίου του νερού. Έπειτα παρουσιάζονται ορισμένοι βασικοί μηχανισμοί μοριακού ιονισμού υπό την επίδραση ισχυρών ηλεκτρομαγνητικών πεδίων. Τέλος αναδεικνύονται τα χαρακτηριστικά του ασύμμετρου ισχυρού πεδίου, το πως συντίθεται και πως αλληλοεπιδρά με τα μόρια.

Στο δεύτερο κεφάλαιο, περιγράφονται τα μέρη της πειραματικής διάταξης, τα οποία είναι η πηγή παραγωγής των fs παλμών στο κοντινό υπέρυθρο, η διάταξη παραγωγής και ελέγχου των χαρακτηριστικών των ασύμμετρων $\omega/2\omega$ πεδίων, ο φασματογράφος μάζας, ο οποίος αποτελείται από το χώρο αλληλεπίδρασης, το σύστημα ανίχνευσης και τέλος το σύστημα καταγραφής των πειραματικών δεδομένων.

Στο τρίτο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα πειραματικά δεδομένα που καταγράφηκαν από την αλληλεπίδραση fs δεσμών laser με τα ισοτοπόλογα του νερού και τις πληροφορίες που προκύπτουν από αυτά. Πιο συγκεκριμένα, γίνεται αρχικά ταυτοποίηση των διασπαστικών καναλιών από τα φάσματα μάζας, ελέγχεται ο μηχανισμός διπλού ιονισμού, περιγράφεται η ιδιαίτερη περίπτωση του καναλιού ανακατανομής των δεσμών, ενώ εξετάζεται και η συμμετοχή των μοριακών τροχιακών του νερού στον διπλό ιονισμό. Επίσης, παρατηρούνται ισοτοπικά φαινόμενα, τα οποία αναλύονται με βάση τα πειραματικά δεδομένα. Τέλος, γίνεται αναφορά σε ένα διασπαστικό κανάλι, το οποίο προκύπτει από μια αυτοϊονιζόμενη ιοντική κατάσταση.

Στο τέταρτο κεφάλαιο, περιγράφεται η αλληλεπίδραση των ισοτοπολόγων νερού με τα ασύμμετρα πεδία $\omega/2\omega$. Αρχικά περιγράφεται η διαδικασία βαθμονόμησης της διαφοράς φάσης μεταξύ των δύο συνιστωσών του σύνθετου πεδίου. Έπειτα μελετώνται τα διασπαστικά κανάλια του δικατιόντος με τη βοήθεια των ασύμμετρων πεδίων, όπου αρχικά ταυτοποιούνται με μεγάλη πλέον ασφάλεια τα ζευγάρια ιοντικών θραυσμάτων που προκύπτουν από το ίδιο γονικό μόριο, ενώ στη συνέχεια περιγράφονται οι διαφορές των καναλιών, όπως αποτυπώνονται από την αλληλεπίδραση. Τέλος, καταγράφεται και αναλύεται η εξάρτηση των δύο καναλιών που οδηγούν σε διάσπαση δύο σωμάτων, από τα χαρακτηριστικά του ασύμμετρου πεδίου (μήκος κύματος, μορφή και συνολική ένταση). Η μελέτη πραγματοποιείται και για τα δύο ισοτοπόλογα και παρατηρούνται κάποιες διαφορές, οι οποίες αποδίδονται σε ισοτοπικά φαινόμενα.

Στο πέμπτο και τελευταίο κεφάλαιο, συνοψίζονται τα πειραματικά δεδομένα και παρατίθενται σκέψεις για μελλοντικές μελέτες.

1 Στοιχεία θεωρίας

1.1 Αλληλεπίδραση μορίων με πεδία laser

Για την περιγραφή της αλληλεπίδρασης μορίων με πεδία laser, χρησιμοποιείται η εξίσωση Schrödinger. Αρχικά, η περιγραφή του κβαντικού συστήματος, (δηλαδή ενός μορίου το οποίο βρίσκεται στην αέρια φάση εν απουσία του πεδίου), η χρονοεξαρτημένη εξίσωση γράφεται σε ατομικές μονάδες ($\hbar = m_e = e = 1$) ως:

$$\hat{H}(t) |\psi_0(t)\rangle = i \frac{d}{dt} |\psi_0(t)\rangle, \quad (1)$$

όπου $\hat{H}(t)$ είναι ο χρονοεξαρτημένος όρος του τελεστή Hamilton και $|\psi_0(t)\rangle$ η αρχική κυματοσυνάρτηση του μορίου, η οποία εν γένει εξαρτάται από τον χρόνο. Οι λύσεις της χρονοανεξάρτητης εξίσωσης Schrödinger υπακούουν την εξίσωση:

$$\hat{H}_0 |\varphi\rangle = E |\varphi\rangle, \quad (2)$$

όπου \hat{H}_0 είναι ο χρονοανεξάρτητος τελεστής Hamilton του αδιατάρακτου συστήματος, $|\varphi\rangle$ είναι τα ιδιοανύσματα της ενέργειας των χρονοανεξάρτητων καταστάσεων και E οι ιδιοτιμές της ενέργειας τους. Υποθέτοντας ότι αρχικά το σύστημα βρίσκεται στην κατάσταση $|\varphi_{In}\rangle$, η χρονικά μεταβαλλόμενη κυματοσυνάρτηση είναι τετριμμένη και γράφεται ως:

$$|\psi_0(t)\rangle = e^{-iEt} |\psi(t=0)\rangle = e^{-iEt} |\varphi_{In}\rangle. \quad (3)$$

Τα μόρια είναι συστήματα πολλών βαθμών ελευθερίας και η απευθείας επίλυση της εξίσωσης είναι αδύνατη αναλυτικά, εκτός από τις απλούστερες των περιπτώσεων. Στον τελεστή της Χαμιλτονιανής εμπεριέχονται όροι οι οποίοι έχουν να κάνουν με την αλληλεπίδραση μεταξύ ηλεκτρονίου – ηλεκτρονίου, ηλεκτρονίου – πυρήνων αλλά και πυρήνων – πυρήνων. Οι κινήσεις των πυρήνων, (ταλαντώσεις και περιστροφές των μορίων) προσθέτουν στην περιπλοκότητα του προβλήματος [4]. Η εξαγωγή αναλυτικών λύσεων σε απλά συστήματα όπως το H_2^+ , προϋποθέτει τη χρήση κάποιων προσεγγίσεων. Μία από τις βασικότερες παραδοχές που χρησιμοποιούνται είναι η προσέγγιση Bohr – Oppenheimer, η οποία θεωρεί του πυρήνες στατικούς σε σχέση με τα ηλεκτρόνια. Η προσέγγιση αυτή έχει βοηθήσει στην κατανόηση βασικών ιδιοτήτων των μορίων. Παρόλα αυτά, έχουν παρατηρηθεί φαινόμενα τα οποία δεν μπορούν να εξηγηθούν υπό

αυτή την προσέγγιση και γίνονται κατανοητά μόνον μέσω της θεώρησης συζευγμένης κίνησης ηλεκτρονίων και ατομικών πυρήνων.

Κατά την πειραματική μελέτη μοριακών συστημάτων με πεδία laser, ο τελεστής της Χαμιλτονιανής περιλαμβάνει πλέον και τον όρο αλληλεπίδρασης με το εξωτερικό πεδίο. Όπως θα εξηγηθεί και παρακάτω ο όρος αυτός μπορεί να είναι συγκρίσιμος με τους όρους της αδιατάρακτης Χαμιλτονιανής, δηλαδή συγκρίσιμος του εσωτερικού ηλεκτρικού πεδίου του συστήματος. Η γενική μορφή του τελεστή και της εξίσωσης είναι:

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{V}_{Int}(t), \quad (4)$$

$$\hat{H}(t) |\psi(t)\rangle = i \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle. \quad (5)$$

Και η γενική λύση της εξίσωσης:

$$|\psi(t)\rangle = e^{-i \int_{t_i}^t \hat{H}(\tau) d\tau} |\varphi_i\rangle, \quad (6)$$

όπου $e^{-i \int_{t_i}^t \hat{H}(\tau) d\tau}$ είναι ο τελεστής εξέλιξης και \hat{V}_{Int} είναι ο τελεστής αλληλεπίδρασης του συστήματος με το εξωτερικό πεδίο.

Για ασθενή εξωτερικά πεδία, ο τελεστής εξέλιξης μπορεί να υπολογισθεί μέσω της θεωρίας διαταραχών. Ένα παράδειγμα είναι η πολυφωτονική διέγερση ενός ατόμου από ένα πεδίο laser. Στην περίπτωση αλληλεπίδρασης του συστήματος με ένα ισχυρό πεδίο laser, η προσέγγιση αυτή δεν είναι εφαρμόσιμη, αφού το παραγόμενο από την δέσμη laser ηλεκτρικό πεδίο μπορεί να είναι συγκρίσιμο ή και μεγαλύτερο του ηλεκτρικού πεδίου του μοριακού συστήματος. Το ηλεκτρικό πεδίο που παράγει ένας παλμός έντασης I είναι:

$$E \left[\frac{V}{cm} \right] = \sqrt{\left(\frac{2I}{\epsilon_0 c} \right)} = 27.4 \sqrt{I \left[\frac{W}{cm^2} \right]}. \quad (7)$$

Το εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο των μορίων είναι της τάξης των 10^9 V/cm, ενώ για ένα εστιασμένο fs παλμό laser, ο μπορεί σχετικά εύκολα να έχει ένταση $\sim 10^{15}$ W/cm², το ηλεκτρικό πεδίο φτάνει τα $\sim 0.87 \times 10^9$ V/cm.

Αγνοώντας του όρους μαγνητικής διπολικής και ηλεκτρικής τετραπολικής ροπής, το δυναμικό αλληλεπίδρασης \hat{V}_{Int} γράφεται:

$$\hat{V}_{Int}(t) = -\hat{\mu} \vec{E}(t), \quad (8)$$

όπου $\hat{\mu}$ ο τελεστής της ηλεκτρικής διπολικής ροπής (μόνιμης ή επαγόμενης) του μορίου και $\vec{E}(t)$ το ηλεκτρικό πεδίο του laser. Η χρονικά μεταβαλλόμενη τελική κυματοσυνάρτηση αποδεικνύεται ότι είναι [5,6]:

$$|\psi(t)\rangle = |\psi(t_0)\rangle - i \int_{t_i}^t dt' e^{-i \int_{t_i}^{t'} \hat{H}(\tau) d\tau} \hat{V}_{Int}(t') e^{-i \hat{H}_0(t'-t_i)} |\varphi_i\rangle, \quad (9)$$

ενώ η μετάβαση σε μία τελική κατάσταση $|\psi_f\rangle$ έχει πλάτος πιθανότητας ανάλογο του:

$$a_{fi}(t) = \langle \psi_f | \psi(t) \rangle = -i \int_{t_i}^t dt' \langle \psi_f | e^{-i \int_{t_i}^{t'} \hat{H}(\tau) d\tau} \hat{V}_{Int}(t') e^{-i \hat{H}_0(t'-t_i)} |\varphi_i\rangle, \quad (10)$$

Αξίζει να σημειωθεί πως η τελική κατάσταση (η οποία μπορεί να είναι και ιοντική), μπορεί να είναι διασπαστική. Σε αυτή την περίπτωση η καμπύλη δυναμικής ενέργειας συναρτηθεί κάποιες ενδομοριακής απόστασης δεν παρουσιάζει κάποιο ελάχιστο. Έτσι το σύστημα διασπάται σε θραύσματα τα οποία εν γένει μπορεί να είναι ουδέτερα. Η περίσσεια ενέργεια του συστήματος σε αυτή την περίπτωση εκλύεται μη ακτινοβολητικά σαν κινητική ενέργεια των θραυσμάτων, ή οδηγεί τα θραύσματα σε διεγερμένες καταστάσεις. Η τιμή της αναμένεται να είναι ίση με τη ενεργειακή διαφορά $V(R_{\delta i \alpha \sigma \tau}) - V(R \rightarrow \infty)$.

Η εξίσωση (10) περιγράφει την χρονική εξέλιξη του κβαντικού συστήματος και χρησιμοποιείται για να δώσει μια εικόνα της αλληλεπίδρασης. Αρχικά το σύστημα βρίσκεται στην στάσιμη κατάσταση $|\varphi_i\rangle$ και εξελίσσεται στο χρόνο αποκτώντας φάση $e^{-i \hat{H}_0(t'-t_i)} = e^{-i E(t'-t_i)}$. Το laser αρχίζει και αλληλοεπιδρά με το σύστημα την χρονική στιγμή t' και έπειτα εξελίσσεται σύμφωνα με τον τελεστή εξέλιξης $e^{\int_{t_i}^{t'} \hat{H}(\tau) d\tau}$. Ο τελεστής $\hat{V}_{Int}(t)$ ορίζει τις επιτρεπόμενες μεταβάσεις στις καταστάσεις $|\psi_f\rangle$, οι οποίες μπορεί να ανήκουν στο συνεχές ($E_f > 0$ κατά σύμβαση), όπου το μόριο είναι ιονισμένο. Η τελευταία εξίσωση είναι σχεδόν αδύνατο να λυθεί αναλυτικά, ωστόσο για την μελέτη διαδικασιών που οδηγούν στον ιονισμό, έχουν αναπτυχθεί τεχνικές και προσεγγίσεις (οι οποίες συνήθως σχετίζονται με την διάρκεια του οπτικού κύκλου του laser, την χρονική διάρκεια του παλμού και το είδος της πόλωσης). Στα πλαίσια αυτών των προσεγγίσεων, ένα χρήσιμο εργαλείο που έχει αναπτυχθεί είναι η προσέγγιση ισχυρού πεδίου (Strong Field Approximation – SFA) [5,6], η οποία θα παρουσιαστεί σε συντομία.

1.2 Προσέγγιση ισχυρού πεδίου

Θεωρώντας ότι το εξωτερικό πεδίο, δηλαδή το ηλεκτρικό πεδίο του laser, είναι ισχυρότερο του εσωτερικού, ο ιονισμός αντιμετωπίζεται ως μετάβαση ενός ηλεκτρονίου από την αρχική

αδιατάρακτη κατάσταση σε μία κατάσταση ελεύθερου ηλεκτρονίου, αγνοώντας το εσωτερικό πεδίο. Η Χαμιλτονιανή αλληλεπίδρασης περιέχει το εξωτερικό πεδίο ως εξής:

$$\hat{H}_{Int}(t) = \frac{\hat{p}^2}{2} + \hat{V}_{Int}(t) = \frac{\hat{p}^2}{2} + \vec{\mu} \vec{E}(t) = \frac{\hat{p}^2}{2} - \frac{\vec{x} d\vec{A}(t)}{dt}, \quad (11)$$

όπου p η ορμή του ηλεκτρονίου, $\vec{A}(t)$ το διανυσματικό δυναμικό του ηλεκτρικού πεδίου, όπου $\vec{E}(t) = -\frac{d\vec{A}(t)}{dt}$ και \vec{x} η διεύθυνση της διπολικής ροπής του μορίου. Οι λύσεις της $\hat{H}_{Int}(t) |\psi(t)\rangle = E |\psi(t)\rangle$, είναι οι καταστάσεις Volkov [7]:

$$|\psi_V(t)\rangle = e^{i\vec{A}(t)\cdot\vec{r}} |\hat{p}\rangle e^{-iS_{\vec{p}}(t)} = |\hat{p} + \vec{A}(t)\rangle e^{-iS_{\vec{p}}(t)}, \quad (12)$$

όπου $|\hat{p}\rangle$ είναι η κυματοσυνάρτηση ενός επίπεδου κύματος με την ιδιότητα $\langle \vec{r} | \vec{p} \rangle = (2\pi)^{-\frac{3}{2}} e^{i\vec{p}\vec{r}}$, ενώ η δράση $S_{\vec{p}}(t)$, ορίζεται από την διαφορική εξίσωση:

$$\frac{dS_{\vec{p}}(t)}{dt} = \frac{[\vec{p} + \vec{A}(t)]^2}{2}. \quad (13)$$

Οι κυματοσυναρτήσεις $|\hat{p} + \vec{A}(t)\rangle$ αντιστοιχούν στην κανονική ορμή του συστήματος που προκύπτει από την αλληλεπίδραση με το εξωτερικό πεδίο και την αρχική ορμή του ηλεκτρονίου. Οι λύσεις της ενέργειας των ιδιοκαταστάσεων είναι

$$E(t) = \frac{1}{2} (p + A(t))^2, \quad (14)$$

δηλαδή η στιγμιαία κινητική ενέργεια του ηλεκτρονίου υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου [8]. Το πλάτος πιθανότητας μετάβασης του ηλεκτρονίου στην ενέργεια ιονισμού (I_P) μπορεί να βρεθεί χρησιμοποιώντας την εξίσωση (10) όπου η \hat{H} αντικαθιστάται από την \hat{H}_V και η τελική ενέργεια είναι ίση με την ποσότητα I_P (Ionization potential):

$$\begin{aligned} a_{fi}(t) &= -i \int_{t_i}^t dt' \langle \psi_f | e^{-i \int_{t_i}^{t'} \hat{H}_V(\tau) d\tau} \hat{V}_{Int}(t') e^{-i \hat{H}_0(t'-t_i)} | \varphi_i \rangle \\ &= -i \int_{t_i}^t dt' e^{\frac{1}{2} \int_{t_i}^{t'} ((p+A(\tau))^2 d\tau) + 2I_P(t-t')} \langle p + A(t') | \hat{V}_{Int}(t') | \varphi_i \rangle, \end{aligned} \quad (15)$$

ή αλλιώς:

$$a_{fi}(t) = -i \int_{t_i}^t dt' e^{-iS} \langle p + A(t') | \hat{V}_{Int}(t') | \varphi_i \rangle, \quad (16)$$

$$S_{\vec{p}} = \frac{1}{2} \int_{t_i}^{t'} ((p + A(\tau))^2 d\tau) + 2I_p(t - t'). \quad (17)$$

Τελικά προκύπτει ότι η πιθανότητα μετάβασης στο συνεχές (ιονισμός), εξαρτάται από το πλάτος του ηλεκτρικού πεδίου, την τελική ενέργεια του συστήματος (ενέργεια ιονισμού), και από τα στοιχεία πίνακα μετάβασης. Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι από το στοιχείο πίνακα, φαίνεται η εξάρτηση της πιθανότητας ιονισμού από την φορά και το είδος της πόλωσης του πεδίου. Στη συνέχεια θα αναλυθεί σε απλουστευμένο πλαίσιο η συνεισφορά του κάθε όρου.

1.2.1 Ιονισμός από ισχυρά πεδία laser

Θεωρώντας ότι το σύστημα έχει σφαιρική συμμετρία, το στοιχείο πίνακα έχει μικρή συνεισφορά σε σχέση με τον εκθετικό όρο. Στην πλειονότητα των μορίων αυτή η θεώρηση δεν είναι απαραίτητα σωστή, μιας και η κατανομή του ηλεκτρονιακού νέφους μπορεί να μην είναι ισότροπη γύρω από το μοριακό σκελετό. Ωστόσο για την κατανόηση του εκθετικού όρου, η απλούστευση αυτή είναι χρήσιμη. Το πλάτος πιθανότητας είναι:

$$a_{fi}(t) \sim \int_{t_i}^t dt' e^{-iS}. \quad (18)$$

Το ηλεκτρικό πεδίο του laser περιγράφεται από την σχέση:

$$\vec{E}(t) = \vec{E}_0(t) \cos(\omega t) \rightarrow \vec{A}(t) \propto -\frac{E_0}{\omega} \sin(\omega t) \hat{e}_p \quad (19)$$

όπου E_0 το πλάτος του ηλεκτρικού πεδίου, ω η συχνότητα, \hat{e}_p το διάνυσμα της πόλωσης. Για απλούστευση των αποτελεσμάτων, στο διανυσματικό δυναμικό δεν έχει ληφθεί υπόψη η μορφή του κυματοπακέτου του παλμού. Αντικαθιστώντας στην εξίσωση (17):

$$\begin{aligned} S &= \left(I_p + \frac{1}{2} p_L^2 \right) (t - t') + \frac{1}{2} \int_{t'}^t d\tau \left[p_{II} - \frac{E_0}{\omega} - \sin(\omega\tau) \right]^2 = \\ &= I_p(t - t') + \frac{1}{2} \int_{t'}^t d\tau \left[p_{II} - \frac{E_0}{\omega} - \sin(\omega\tau) \right]^2, \end{aligned} \quad (20)$$

όπου στην ενέργεια ιονισμού I_p έχει απορροφηθεί η κάθετη στο πεδίο συνιστώσα της της ορμής p_L . Δυστυχώς το ολοκλήρωμα είναι δύσκολο να υπολογιστεί, ωστόσο για την περίπτωση που η

περίοδος του laser είναι σημαντικά μεγαλύτερη της χρονικής κλίμακας κίνησης των ηλεκτρονίων (ένα laser με μήκος κύματος τα 800 nm, έχει περίοδο περίπου 2.7 fs, ενώ οι ηλεκτρονιακές μεταβάσεις γίνονται σε χρόνους της τάξης των 100 as), μπορεί να χρησιμοποιηθεί η προσέγγιση σαγματικού σημείου (saddle point approximation) [9]. Η επίλυση του ολοκληρώματος είναι πέραν του σκοπού της παρούσας διατριβής και παρατίθεται στις εργασίες [11,10]. Κατά την επίλυση εμφανίζεται ωστόσο η πιθανότητα το ηλεκτρόνιο να διαφύγει του γονικού μορίου μέσω φαινομένου σήραγγας. Τελικά ο ρυθμός ιονισμού προκύπτει να είναι:

$$\Gamma \propto \exp \left[-\frac{E_0^2}{\omega} \left\{ \left(\gamma^2 + \frac{1}{2} \right) \omega \tau_T - \frac{1}{4} \sinh(2\omega \tau_T) \right\} \right], \quad (21)$$

$$\omega \tau_T = \ln(\gamma + \sqrt{\gamma^2 + 1}), \quad (22)$$

όπου οι δύο νέες ποσότητες που εμφανίστηκαν είναι:

- I. τ_T , ο χρόνος που το σωματίο περνά υπό το φράγμα δυναμικού. Προκύπτει ότι $\tau_T = \frac{I_P}{2E_0^2}$ [11,12].
- II. $\gamma = \frac{I_P \omega^2}{E_0^2} \propto \tau_T \cdot \omega$ η παράμετρος Keldysh ή αδιαβατική παράμετρος [11,12]. Στην περίπτωση όπου $\gamma < 1$, η πιθανότητα ιονισμού μέσω φαινομένου σήραγγας γίνεται σημαντική, ενώ στην αντίστροφη περίπτωση ο πολυφωτονικός ιονισμός έχει κυρίαρχη συνεισφορά.

1.2.2 Μη συντονιστικός πολυφωτονικός ιονισμός

Στην περίπτωση όπου $\gamma > 1$, ο χρόνος που περνά το ηλεκτρόνιο υπό του φράγματος δυναμικού (τ_T) είναι μεγαλύτερος του οπτικού κύκλου, οπότε και η πιθανότητα ιονισμού μέσω αυτού πέφτει [13]. Ο χρόνος είναι πλέον $\tau_T \approx \frac{1}{\omega} \ln(2\gamma)$ και ο ρυθμός ιονισμού:

$$\Gamma \propto E_0^{\frac{2I_P}{\omega}} \propto I^N, \quad (23)$$

όπου $I \propto E_0^2$ είναι η ένταση του πεδίου και N ο αριθμός φωτονίων που απαιτείται να απορροφήσει το σύστημα ώστε να φτάσει στην ενέργεια ιονισμού.

Είναι άξιο αναφοράς ότι σε αυτή την προσέγγιση η απορρόφηση αφορά φωτόνια των οποίων η ενέργεια δεν αντιστοιχεί σε κάποια μετάβαση μεταξύ ιδιοκαταστάσεων του συστήματος,

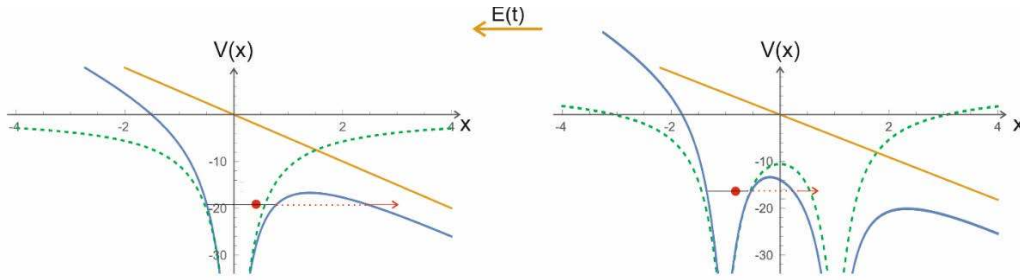
¹ Πρέπει να τονιστεί ότι έχουν παρατηρηθεί ιονισμός μέσω φαινομένου σήραγγας ακόμα και για $\gamma > 1$, στην περίπτωση αλληλεπίδρασης μορίων με ισχυρά πεδία. Το όριο $\gamma \sim 1$, ισχύει κυρίως για άτομα.

δηλαδή τα μόρια/άτομα ιονίζονται μη-συντονιστικά. Με την έλευση των laser, σε αντίθεση με το παρελθόν, ο πολυφωτονικός ιονισμός, έχει καταστεί πλέον κοινός τύπος. Η μη συντονιστική απορρόφηση πολλών φωτονίων, βασίζεται στην πολύ υψηλή ροή φωτονίων που προσφέρουν τα πεδία laser και καθίστανται κατανοητή με την θεώρηση εικονικών καταστάσεων (virtual states) δηλ. μη ιδιοκοταστάσεων του συστήματος με εξαιρετικά μικρό χρόνο ζωής [14, 15, 16, 17]. Για φωτόνια στο ορατό με υπέρυθρο και βάση της αρχής απροσδιοριστίας του Heisenberg, ο χρόνος ζωής των εν δυνάμει καταστάσεων είναι της τάξης των 100 as με 1 fs. Εάν η ισχύς της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας είναι μικρή (οπότε και η ροή φωτονίων), η διέγερση από ένα φωτόνιο εκτός συντονισμού, οδηγεί γρήγορα στην αποδιέγερση της εικονικής κατάστασης πριν προλάβουν να απορροφηθούν παραπάνω φωτόνια.

1.2.3 Ιονισμός μέσω φαινομένου σήραγγας

Για $\gamma < 1$ η εξίσωση (22) μπορεί να προσεγγισθεί ως $\tau_T = \frac{\gamma}{\omega}$ και έτσι $\tau_T < \frac{1}{\omega}$. Σε αυτή την περίπτωση, ο χρόνος που απαιτείται για την απελευθέρωση του ηλεκτρονίου μέσω φαινομένου σήραγγας, είναι σαφώς μικρότερη του οπτικού κύκλου. Το ηλεκτρόνιο μπορεί να θεωρηθεί ότι κινείται σε ένα πρακτικά στατικό δυναμικό το οποίο είναι το αποτέλεσμα της υπέρθεσης του εσωτερικού μοριακού δυναμικού και του διανυσματικού δυναμικού του πεδίου laser [18]. Μια αναπαράσταση των παραμορφωμένων δυναμικών ενός τυπικού ατόμου και ενός διατομικού μορίου παρουσιάζονται στο σχήμα 1.1 Είναι εμφανές ότι στην περίπτωση του ατόμου η εικόνα είναι πιο απλή, μιας και η σφαιρική συμμετρία ως προς την απόσταση πυρήνα – ηλεκτρονίου επιτρέπει τη διαφυγή του ηλεκτρονίου μόνο από το εξωτερικό φράγμα δυναμικού. Η ύπαρξη ωστόσο περισσότερων ατομικών κέντρων στα μόρια, συνεπάγεται την ύπαρξη εσωτερικών φραγμάτων δυναμικού. Αυτά τα φράγματα μπορεί να δυσχεραίνουν αλλά και ενίοτε να διευκολύνουν την διαδικασία ιονισμού, όπως θα αναφερθεί και παρακάτω. Για την απλούστερη περίπτωση που έχουμε διαφυγή μόνο μέσω του εξωτερικού φράγματος ιονισμού, η πιθανότητα ιονισμού γράφεται:

$$\Gamma \propto \exp \left[-\frac{2}{3} \frac{(2I_p)^{3/2}}{E_0} \right]. \quad (24)$$



Σχήμα 1.1 Αναπαράσταση υπέρθεσης εσωτερικών δυναμικών με το εξωτερικό πεδίο laser. Το αδιατάρακτο δυναμικό σχεδιάζεται με πράσινη διακεκομμένη γραμμή, το πεδίο του laser με πορτοκαλί και η υπέρθεση με μπλε γραμμή. Αριστερά αναπαριστάται το δυναμικό ενός ατόμου, ενώ δεξιά ενός διατομικού μορίου. Τα παραμορφωμένα δυναμικά, επιτρέπουν την έξοδο ενός ηλεκτρονίου στο συνεχές.

1.2.4 Εξάρτηση του ρυθμού ιονισμού από τον προσανατολισμό του μορίου σε σχέση με την πόλωση του πεδίου.

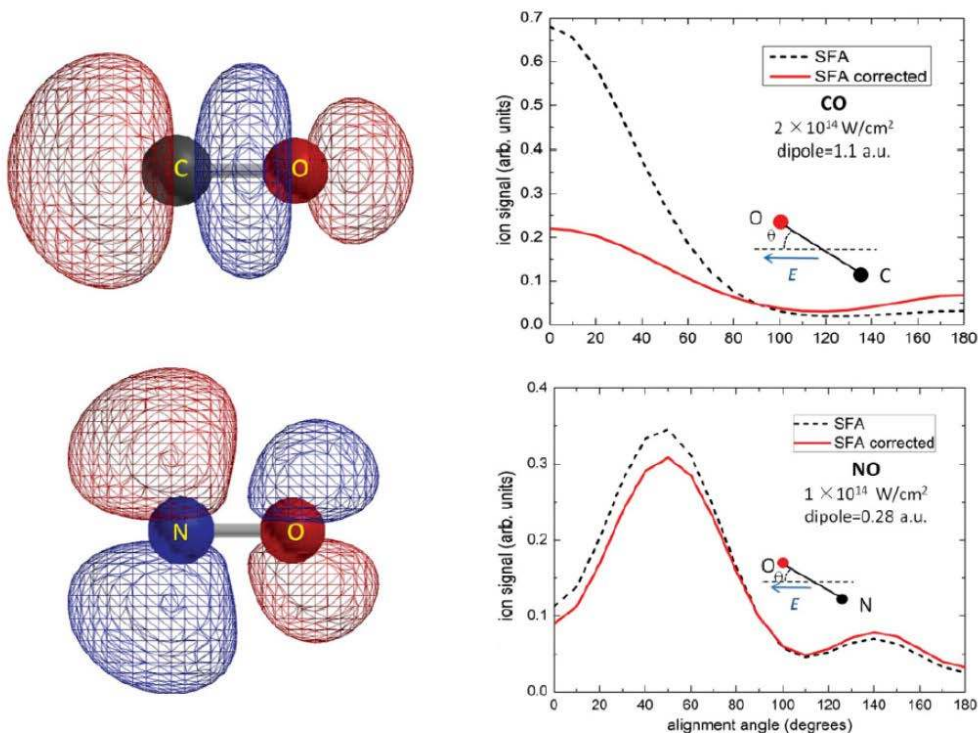
Ο δεύτερος όρος ενδιαφέροντος του ολοκληρώματος (15) είναι τα στοιχεία του πίνακα μετάβασης $\langle p + A(t) | \hat{V}_{Int}(t) | \varphi_i \rangle$. Ο τελεστής αλληλεπίδρασης προκύπτει από τις σχέσεις (8) και (19) :

$$V_{Int} = -\mu E_0 \cos(\theta), \quad (24)$$

όπου E_0 το πλάτος του ηλεκτρικού πεδίου του laser, μ το μέτρο της μόνιμης ή επαγόμενης ηλεκτρικής διπολικής ροπής του μορίου και θ η γωνία μεταξύ του διανύσματος της πόλωσης του πεδίου και του διανύσματος $\vec{\mu}$. Το διάνυσμα της ηλεκτρικής διπολικής ροπής ορίζεται από την κατανομή του ηλεκτρονιακού νέφους γύρω από το μοριακό σκελετό. Για την απλούστευση αυτής της εικόνας, συνήθως λαμβάνεται υπόψιν μόνο η γεωμετρία του ανώτερου κατειλημμένου μοριακού τροχιακού (Highest Occupied Molecular Orbital – HOMO), ωστόσο υπάρχουν και εξαιρέσεις οι οποίες θα αναλυθούν σε επόμενο κεφάλαιο.

Κατά την αλληλεπίδραση με το HOMO, ο ρυθμός ιονισμού ενός μορίου από ένα πεδίο laser γραμμικής πόλωσης, θα μεγιστοποιείται όταν το διάνυσμα της πόλωσης είναι παράλληλο με τη διπολική ροπή του μορίου. Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στην παρούσα διατριβή, το μόριο αλληλοεπιδρά με το πεδίο στην αέρια φάση, οπότε και ο προσανατολισμός των μορίων στο χώρο είναι ισοπίθανος. Ο ιονισμός θα είναι πιθανότερος για μόρια των οποίων η διπολική ροπή είναι ευθυγραμμισμένη με το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο του laser. Είναι άξιο αναφοράς, το γεγονός ότι το διάνυσμα $\vec{\mu}$ δεν συμπίπτει απαραίτητα με κάποιο διαπυρηνικό άξονα [19]. Για παράδειγμα στο διατομικό μόριο του οξειδίου του αζώτου (NO), η κατανομή του HOMO βρίσκεται κάθετα του διαπυρηνικού άξονα, με αποτέλεσμα η μέγιστη πιθανότητα ιονισμού να

προκύπτει όταν το πεδίο δεν είναι παράλληλο με τον άξονα N-O [20,21]. Σε άλλες περιπτώσεις ωστόσο όπως για παράδειγμα στο μονοξείδιο του άνθρακα (CO), τυχαίνει και η κατανομή του HOMO να βρίσκεται παράλληλα στο διαπυρηνικό άξονα και έτσι η πιθανότητα ιονισμού είναι μέγιστη για $\theta = 0^\circ$ μεταξύ του διανύσματος πόλωσης και άξονα C-O [20,21]. Η γεωμετρία των παραπάνω μορίων και ο ρυθμός ιονισμού συναρτήσει της γωνίας θ φαίνεται στο σχήμα 1.2 Στην περίπτωση που το πεδίο έχει ελλειπτική πόλωση, ο άξονας της πόλωσης μπορεί να αναλυθεί σε δύο μεταξύ τους κάθετα διανύσματα και αρκεί ένα εξ αυτών να είναι παράλληλο με την διπολική ροπή του μορίου.



Σχήμα 1.2 Αριστερά: Η κατανομή του ηλεκτρονικού νέφους του ανώτερα κατειλημένου μοριακού τροχιακού στα μόρια NO και CO. Δεξιά: Ο ρυθμός ιονισμού συναρτήσει της γωνίας που σχηματίζει ο άξονας της πόλωσης με τον άξονα του μοριακού δεσμού, βάσει της SFA [20,21]

Η εικόνα όπου η αλληλεπίδραση πεδίου – μορίων, ορίζεται από τα ηλεκτρόνια του HOMO, αποτελεί μια πρώτη προσέγγιση και ονομάζεται προσέγγιση μοναδικού ενεργού ηλεκτρονίου (single active electron approximation) [22]. Σε αυτή την εικόνα αλληλεπίδρασης το HOMO διαθέτει τα λιγότερο δέσμια ηλεκτρόνια, οπότε κατά την αλληλεπίδραση πεδίου – μορίου, θα αφαιρούνται κατά προτεραιότητα από το συγκεκριμένο τροχιακό. Ηλεκτρόνια τα οποία καταλαμβάνουν τα βαθύτερα τροχιακά μένουν σαν «στατικοί παρατηρητές». Κάποια από τα φαινόμενα που μπορούν να ερμηνευτούν σε αυτή την προσέγγιση είναι η γωνιακή κατανομή θραυσμάτων από τη διάσπαση ιονισμένων μορίων [23], ο ιονισμός άνω του φράγματος ιονισμού

(above barrier ionization) [24,25] και το φαινόμενο του ενισχυμένου ιονισμού (enhanced ionization) μορίων [26,27]. Επιπλέον, η προσέγγιση αυτή μπορεί να μελετηθεί από ένα ευρέως γνωστό θεωρητικό μοντέλο για το ρυθμό ιονισμού μορίων από ισχυρά πεδία μέσω φαινομένου το οποίο λέγεται Molecular-ADK [28]. Το μοντέλο αυτό αποτελεί τη γενίκευση του μοντέλου Ammoson – Delone – Krainov (ADK) [29] που χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό του ρυθμού ιονισμού ατόμων και βρίσκει εφαρμογή σε μια πληθώρα μορίων [30,31,32,33].

Στην γενική περίπτωση ιονισμού μορίων ωστόσο, ενδέχεται να συντελούν και τα βαθύτερα τροχιακά όπως τα HOMO-1, HOMO-2 κλπ. Έχει παρατηρηθεί πειραματικά [34] και επιβεβαιωθεί θεωρητικά [35], ότι στο μόριο του βαρέως ύδατος, ο ιονισμός από ισχυρά ($>10^{15}$ W/cm²) fs πεδία μπορεί να αφαιρέσει από το σύστημα ηλεκτρόνια τα οποία βρίσκονται στα HOMO-1 και HOMO-2 χωρίς να προηγηθεί ιονισμός από το HOMO. Είναι επίσης πολύ ενδιαφέρον το γεγονός ότι αυξάνοντας την ένταση, ο τριπλός ιονισμός του συγκεκριμένου μορίου μπορεί να είναι πιθανότερος του διπλού.

Η αφαίρεση ηλεκτρονίων από τα διάφορα τροχιακά μπορεί να οδηγήσει το σύστημα σε διαφορετικές ιοντικές καταστάσεις. Στην παρούσα διατριβή, θα αναφερθούν με λεπτομέρεια οι καταστάσεις του διπλά ιονισμένου ιόντος του νερού καθώς και με ποια διαδικασία μπορεί το μόριο να βρεθεί σε αυτές σε επόμενο κεφάλαιο.

1.2.5 Αλληλεπίδραση μορίων με πεδία laser: Ο ρόλος της χρονικής διάρκειας του παλμού

Λόγω της πυρηνικής δυναμικής κατά την αλληλεπίδραση ενός μορίου με το εξωτερικό πεδίο laser, η χρονική διάρκεια του παλμού του laser παίζει σημαντικό ρόλο στην έκβαση της. Τα ισχυρά πεδία laser προκύπτουν συνήθως από τέσσερις κατηγορίες παλμών, οι οποίοι διαχωρίζονται ανάλογα με τη χρονική τους διάρκεια. Οι κατηγορίες είναι:

- A. Οι παλμοί ns
- B. Οι παλμοί ps
- C. Οι υπερβραχείς παλμοί διάρκειας με χρονική διάρκεια από μερικές δεκάδες σε μερικές εκατοντάδες fs
- D. Οι παλμοί λίγων οπτικών κύκλων, οι οποίοι διαρκούν τυπικά 2 – 5 οπτικούς κύκλους και προκειμένου για ένα laser κεντρικού μήκους κύματος 800 nm, η χρονική διάρκεια είναι 5 – 13 fs

Για τους παλμούς των δύο πρώτων κατηγοριών, η κίνηση των πυρήνων (περιστροφή/δόνηση) είναι συγκρίσιμη, ή και ταχύτερη της χρονικής διάρκειας του παλμού. Τα μόρια μπορούν να δονούνται αλλά και να περιστρέφονται, είτε λόγω της τυχαίας περιστροφικής κίνησης, αλλά και από τη ροπή που ασκείται σε αυτά από το εξωτερικό πεδίο. Επίσης, εφόσον ο χρόνος διάσπασης ενός μορίου μπορεί να συγκριθεί χρονικά με την κίνηση των πυρήνων, το μόριο μπορεί και διασπάται και τα θραύσματα να βρίσκονται ακόμα υπό την επήρεια του παλμού [36,37]. Τέλος,

το πεδίο που παράγουν τέτοιοι παλμοί μπορεί να είναι αρκούντως ισχυρό ώστε να διεγείρει πολυφωτονικά τα ιόντα ή και τα θραύσματα αυτών μέσω διαδικασιών όπως η Lader Switching Molecular Ionization (LSMI) [38] και Absorption Ionization Dissociation (AID) [39]. Οι διαδικασίες αυτές ευνοούν τη διάσπαση του υπό μελέτη δείγματος, δυσχεραίνοντας την επιβίωση γονικών ιόντων.

Οι δύο τελευταίες κατηγορίες, έχουν χρονική διάρκεια μικρότερη από το χρόνο δόνησης ή περιστροφής των περισσότερων μορίων. Έτσι κατά την αλληλεπίδραση τέτοιων παλμών, το μόριο μπορεί να θεωρηθεί σε ικανοποιητικό βαθμό ακίνητο. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αλληλεπίδραση κυρίως μορίων με $\theta = 0$, δηλαδή με μόρια των οποίων η διπολική ροπή είναι ευθυγραμμισμένη με την πόλωση του laser. Οι πολύ ισχυρές εντάσεις αυτών των παλμών οδηγούν στον ιονισμό και σε διασπαστικές καταστάσεις, ωστόσο οι διαδικασίες που προαναφέρθηκαν (LSMI & AID) δεν ευνοούνται. Μπορεί να θεωρηθεί ότι η διαδικασία του ιονισμού και της διάσπασης αποτελούν ανταγωνιστικές διαδικασίες κατά την αλληλεπίδραση του μορίου με fs παλμούς laser. Το κυρίαρχο φαινόμενο είναι ο ιονισμός, ωστόσο όσο η χρονική διάρκεια του παλμού γίνεται συγκρίσιμη με τις πυρηνικές κινήσεις, η επικράτηση μιας εκ των δύο διαδικασιών δεν είναι ξεκάθαρη.

1.3 Μετά τον πρώτο ιονισμό

Μετά τον πρώτο ιονισμό (ή και διέγερση του συστήματος), το σύστημα laser – μόριο – ηλεκτρόνιο μπορεί να συνεχίσει να αλληλεπιδρά. Αλλά ακόμη και μετά το πέρας του παλμού, φαινόμενα όπως ο αυτοϊονισμός μπορούν να οδηγήσουν στην διαφυγή ηλεκτρονίων στο συνεχές. Στο παρόν υποκεφάλαιο θα αναφερθούν κάποια φαινόμενα τα οποία λαμβάνουν χώρα μετά τον ιονισμό ενός μορίου από ένα πεδίο laser.

1.3.1 Αλληλεπίδραση πεδίου – ελεύθερου ηλεκτρονίου

Το ηλεκτρικό πεδίο του laser μπορεί να διαμορφώσει την τροχιά ενός ηλεκτρονίου αμέσως μετά την διαφυγή του από το άτομο/μόριο. Το ηλεκτρόνιο υπό την επήρεια του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου επιταχύνεται και η πορεία του καθορίζεται από τη στιγμιαία διεύθυνση του διανυσματικού δυναμικού $\vec{A}(t)$. Στην γενικότητα, το ηλεκτρόνιο μπορεί να οδηγηθεί πίσω προς το γονικό ιόν ή και να οδηγηθεί μακριά από αυτό. Αυτό εξαρτάται από την πόλωση του πεδίου, από τη φάση του πεδίου τη στιγμή του ιονισμού και από την αρχική ταχύτητα του ηλεκτρονίου.

Για αρχή θα θεωρηθεί ότι το ηλεκτρόνιο ακριβώς μετά τον ιονισμό έχει μηδενική αρχική ταχύτητα (αυτό αποτελεί και μία αρκετά καλή προσέγγιση για ηλεκτρόνια τα οποία έχουν διαφύγει του μορίου μέσω φαινομένου σήραγγας) και το μόνο ηλεκτρικό πεδίο που το καθοδηγεί είναι το εξωτερικό, το οποίο έχει ημιτονοειδή μορφή.

Στην περίπτωση που η πόλωση είναι γραμμική, το ηλεκτρόνιο θα οδηγηθεί προς μία κατεύθυνση μέχρι να αλλάξει το πρόσημο του διανυσματικού δυναμικού. Από εκεί και πέρα, το ηλεκτρόνιο επιβραδύνεται, σταματά και έπειτα επιταχύνεται προς το γονικό ιόν, όπου και μπορεί να επανασκεδαστεί. Το ηλεκτρόνιο αποκτά κινητική ενέργεια κατά την επιτάχυνση του από το πεδίο. Η ενέργεια αυτή εξαρτάται και πάλι από τις αρχικές συνθήκες πριν την αλληλεπίδραση πεδίου- ηλεκτρονίου, καθώς και από την ένταση του πεδίου και το μήκος κύματος του. Η μέση κινητική ενέργεια που αποκτά το ηλεκτρόνιο κατά την κίνηση αυτή, λέγεται και ponderomotive energy, ενώ από υπολογισμούς κλασικής μηχανικής, η τιμή της είναι [24, 40]:

$$U_P(eV) = \frac{e^2 E_0^2}{4m_e \omega^2} = 9.33 \cdot 10^{-14} \cdot I \left[\frac{W}{cm^2} \right] \cdot \lambda^2 [\mu m], \quad (25)$$

όπου, e και m_e το φορτίο και η μάζα του ηλεκτρονίου, E_0 το πλάτος του ηλεκτρικού πεδίου, ω η κεντρική συχνότητα του laser, I η ένταση του πεδίου εκφρασμένη σε μονάδες W/cm^2 και λ το κεντρικό μήκος κύματος του laser εκφρασμένο σε μικρόμετρα. Είναι εμφανές ότι για ένα fs παλμό laser στα 800 nm, θα αρκούσε μία ένταση της τάξης του $10^{15} W/cm^2$ ώστε να επιταχύνει το ηλεκτρόνιο στα 60 eV [41]. Το ηλεκτρόνιο επανασκεδάζεται με το γονικό ιόν και μπορεί να του εναποθέσει ένα μέρος ή όλη την κινητική του ενέργεια. Στην περίπτωση όπου το αποτέλεσμα της σκέδασης είναι ο ιονισμός ενός ακόμα ηλεκτρονίου (είτε απευθείας είτε όχι, βλ. αυτοϊονισμός), η διαδικασία ονομάζεται μη-διαδοχικός πολλαπλός ιονισμός (non-sequential multiple ionization). Το ηλεκτρόνιο επίσης μπορεί να επανασυλληφθεί από το γονικό ιόν και στην συνέχεια η αποκτηθείσα ενέργεια αποδίδεται μέσω φωτονικής εκπομπής από το μόριο/άτομο, σε μια διαδικασία που ονομάζεται γέννηση υψηλών αρμονικών [41].

Εάν η πόλωση είναι ελλειπτική, θα υπάρχουν πάντα δύο κάθετες συνιστώσες του ηλεκτρικού πεδίου, οι οποίες θα μειώσουν την πιθανότητα το ηλεκτρόνιο να περάσει από το σημείο από το οποίο ξεκίνησε. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη σχεδόν εξάλειψη της επανασκέδασης ηλεκτρονίου – ατόμου, αν και σε ότι αφορά στα μόρια η εικόνα είναι πιο περίπλοκη [42, 43].

Πέρα από τη διαδικασία της επανασκέδασης, το πεδίο μπορεί να προκαλέσει την πολλαπλή αφαίρεση ηλεκτρονίων από το μόριο και με άλλους τρόπους. Αυτό μπορεί να γίνει μέσω πολυφωτονικής απορρόφησης, διαφυγής ηλεκτρονίων μέσω φαινομένου σήραγγας, μη ακτινοβολιακής αποδιέγερσης υψηλά ενεργειακών καταστάσεων (αυτοϊονισμός), ιονισμός πάνω από το φράγμα δυναμικού, ή το συνδυασμό όλων των παραπάνω.

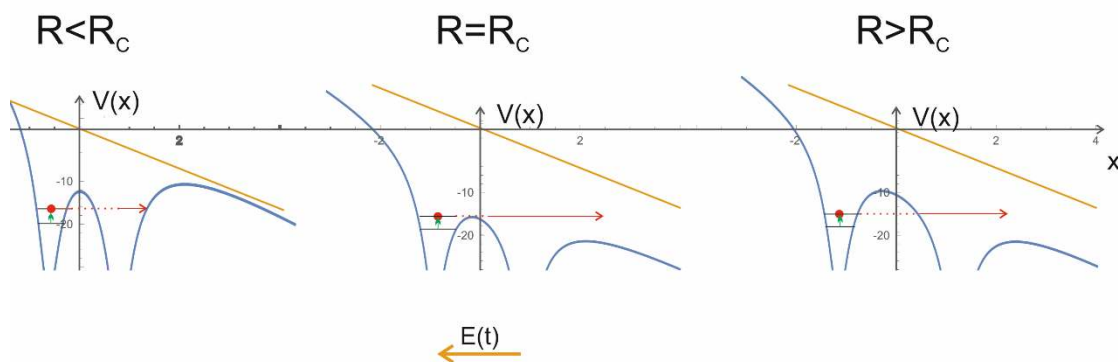
1.3.2 Επαυξημένος ιονισμός (Enhanced ionization)

Ενίοτε η αλληλεπίδραση του πεδίου με το μόριο/ιόν δεν μπορεί να περιγραφεί αδιαβατικά, ή έστω μέσα σε ένα οπτικό κύκλο του πεδίου του laser. Έχει παρατηρηθεί ότι για δεδομένα μόρια, ο ρυθμός ιονισμού είναι άμεσα εξαρτημένος από τη θέση των πυρήνων κατά την

αλληλεπίδραση με το πεδίο [44]. Για λόγους απλότητας στο παρακάτω παράδειγμα, θα θεωρηθεί ότι το διάνυσμα της πόλωσης είναι παράλληλο με ένα δεσμό ο οποίος επιμηκώνεται.

Κατά την αλληλεπίδραση μορίου-πεδίου και ενόσω το ηλεκτρικό πεδίο αναπτύσσεται, το μόριο μπορεί να επεκτείνει κάποια ενδομοριακή απόσταση (πχ από ταλάντωση, ή από άπωση Coulomb). Η μορφή των δυναμικών επιφανειών του συστήματος μεταβάλλεται στο χρόνο με αποτέλεσμα να είναι δυνατή η διαφυγή ενός ηλεκτρονίου στο συνεχές μέσω φαινομένου σήραγγας, αφού περάσει από ένα εσωτερικό φράγμα δυναμικού.

Μία γραφική αναπαράσταση του παραπάνω φαινομένου για στατικό εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο φαίνεται στο σχήμα 1.3. Ένα διατομικό μόριο αρχικά βρίσκεται στη θέση ισορροπίας, ενώ παρατηρείται ένα εσωτερικό φράγμα δυναμικού μεταξύ των πυρήνων. Καθώς μεγαλώνει η απόσταση μεταξύ των πυρήνων του (R), το ύψος του φράγματος μεταβάλλεται. Το ηλεκτρόνιο μπορεί να εντοπιστεί σε ένα εκ των δύο πυρηνικών κέντρων, εφόσον το ύψος του εσωτερικού φράγματος είναι υψηλότερο της ενέργειας του ηλεκτρονίου. Η παρουσία ισχυρού εξωτερικού πεδίου αυξάνει την ενέργεια του ηλεκτρονίου (φαινόμενο Stark) και κάμπτεται το εξωτερικό φράγμα δυναμικού. Σε μία κρίσιμη ενδοπυρηνική απόσταση (R_C), το ύψος του εσωτερικού φράγματος μπορεί να είναι ίσο ή λίγο μεγαλύτερο του εξωτερικού φράγματος, ενώ η ενέργεια του ηλεκτρονίου μπορεί να ισούται με αυτό. Υπό αυτές τις συνθήκες, η διαφυγή του ηλεκτρονίου στο συνεχές μπορεί να επιτευχθεί πάνω από το εξωτερικό φράγμα [45, 46, 47, 48]. Επίσης είναι φανερό ότι για μεγαλύτερες ενδομοριακές αποστάσεις το φράγμα γίνεται και πάλι υψηλότερο της ενέργειας του ηλεκτρονίου, οπότε η πιθανότητα να υπάρξει διαφυγή του ηλεκτρονίου μικραίνει. Κατά αυτό τον τρόπο, ο επαυξημένος ιονισμός συμβαίνει μόνο κοντά στη θέση $R = R_C$.



Σχήμα 1.3 Αναπαράσταση μοριακού δυναμικού, παραμορφωμένο από το πεδίο του Laser για τρεις ενδομοριακές αποστάσεις. Η ενέργεια του ηλεκτρονίου είναι μετατοπισμένη από το εξωτερικό πεδίο (φαινόμενο Stark, πράσινο βέλος). Για δεδομένη ενέργεια ηλεκτρονίου, η πιθανότητα ιονισμού μέσω φαινομένου σήραγγας είναι υψηλότερος στην περίπτωση όπου $R = R_C$. Στις άλλες δύο περιπτώσεις, το φράγμα δυναμικού είναι υψηλότερο ($R < R_C$), μειώνοντας την πιθανότητα ιονισμού.

Η πειραματική ένδειξη ύπαρξης του φαινομένου, προέκυψε από την ανίχνευση ιοντικών θραυσμάτων, τα οποία είχαν αυξημένη πιθανότητα να βρίσκονται σε κάποια συγκεκριμένη ενδοπυρηνική απόσταση πριν το διασπαστικό ιονισμό. Μάλιστα η απόσταση δεν άλλαζε

ιδιαίτερα με την πολλαπλότητα φορτίου του ιόντος. Τέλος η R_c είναι ίση με περίπου δύο φορές το μήκος ισορροπίας του μοριακού δεσμού [49].

Η ύπαρξη του φαινομένου οφείλεται στη συμμετρία και τον προσανατολισμό του μοριακού τροχιακού με το οποίο αλληλοεπιδρά το πεδίο. Σε ότι αφορά στη συμμετρία, ένα σ τύπου HOMO έχει μέγιστη πυκνότητα πάνω ή γύρω από κάποιο μοριακό δεσμό. Έτσι η μεταβολή του μήκους ενός τέτοιου δεσμού αναμένεται να συντελεί στην παρατήρηση επαυξημένου ιονισμού [50, 51], διότι για να μπορέσει να υπάρξει enhanced ionization (EI), πρέπει το πεδίο να μπορεί να ευθυγραμμιστεί με ένα μοριακό δεσμό. Αυτό εν γένει μπορεί να συμβεί για όλα τα είδη πόλωσης του πεδίου. Στην περίπτωση γραμμικής πόλωσης, ο δεσμός πρέπει ιδανικά να ευθυγραμμιστεί με το διάνυσμα του ηλεκτρικού πεδίου ώστε να παραμορφωθεί η επιφάνεια δυναμικής ενέργειας. Στην περίπτωση της ελλειπτικής πόλωσης, το πεδίο μπορεί να αναλυθεί σε δύο κάθετες μεταξύ τους συνιστώσες οι οποίες ορίζουν ένα επίπεδο. Για να επηρεαστεί επομένως το δυναμικό του μορίου/ιόντος αρκεί το διάνυσμα του ηλεκτρικού πεδίου να κείται σε αυτό το επίπεδο [51].

1.3.3 Πολλαπλός ιονισμός και έκρηξη Coulomb

Το φαινόμενο του πολλαπλού ιονισμού μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω όλων των προαναφερθέντων μηχανισμών. Κατά τη διάρκεια της αλληλεπίδρασης του μορίου με το laser, μπορεί να υπάρξει πολυφωτονική διέγερση και διαφυγή του πρώτου ηλεκτρονίου μέσω φαινομένου σήραγγας από κάποια διεγερμένη κατάσταση, ή ακόμα και να ιονιστεί κατευθείαν από πολυφωτονικές διαδικασίες.

Εν συνεχεία το μοριακό ιόν μπορεί να αρχίσει να επιμηκύνει ένα από τους δεσμούς του ενόσω το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο συνεχίζει να παραμορφώνει δυναμικά το εσωτερικό πεδίο του ιόντος, ενώ το ελεύθερο ηλεκτρόνιο, επιταχύνεται υπό την επήρεια του, οδηγούμενο πιθανώς σε επανασκέδαση [52]. Παράλληλα, το ιόν μπορεί και διεγείρεται από τα φωτόνια του παλμού, διευκολύνοντας την διαφυγή στο συνεχές και άλλων ηλεκτρονίων.

Μετά τον πολλαπλό ιονισμό, οι ισχυρές απωστικές δυνάμεις μεταξύ των πυρηνικών κέντρων του ιόντος οδηγούν στο φαινόμενο της έκρηξης Coulomb, όπου τα ιοντικά θραύσματα απομακρύνονται το ένα από το άλλο με μεγάλη ταχύτητα. Από αυτή τη διαδικασία μπορεί να εξαχθεί πληροφορία για την αρχική απόσταση μεταξύ των ιοντικών θραυσμάτων, αφού η κινητική ενέργεια που θα αποκτήσει το σύστημα είναι αντιστρόφως ανάλογη της απόστασης. Στην απλούστερη των περιπτώσεων όπου δύο ιόντα απωθούνται μεταξύ τους, η αρχή διατήρησης ενέργειας ορίζει ότι:

$$KER (eV) = 14.4 \frac{q_1 q_2}{R [\text{\AA}]}, \quad (26)$$

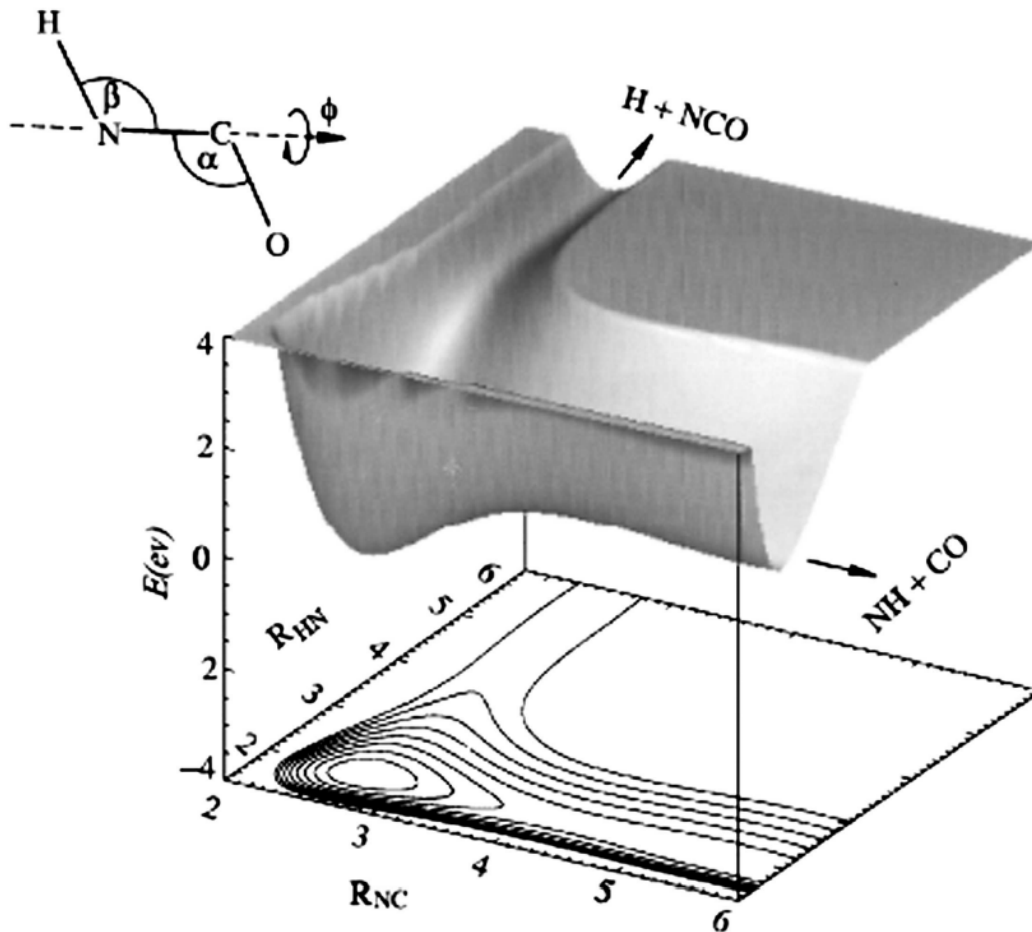
όπου KER είναι η κινητική ενέργεια που απελευθερώνεται (Kinetic Energy Release – KER) σε ηλεκτρονιοβόλτ (eV), q_i ο βαθμός ιονισμού των ιοντικών θραυσμάτων και R η μεταξύ τους απόσταση σε Angstrom ($1\text{\AA} = 10^{-10}\text{ m}$).

Η αποτύπωση της γωνιακής κατανομής θραυσμάτων που εκτοξεύονται από το μηχανισμό της έκρηξης Coulomb, ενδέχεται να δώσει πληροφορία για το μοριακό τροχιακό του μορίου. Εάν ο ιονισμός επέλθει από παλμούς laser με χρονική διάρκεια πολύ μικρότερης της περιστροφικής περιόδου του μορίου (περιστροφές μικρών μορίων $\sim 10^{-12}\text{ s}$), το μόριο ιονίζεται με μεγάλη πιθανότητα όταν $\theta = 0$. Στη συνέχεια, ο δεύτερος ιονισμός (ή και παραπάνω τάξης) θα συμβεί ενόσω το ιόν δεν έχει περιστραφεί [53]. Στην περίπτωση που η τελική κατάσταση του ιόντος είναι διασπαστική, το ιόν θα διασπαστεί έχοντας περίπου την ίδια φορά στο χώρο με το γονικό μόριο. Η κατεύθυνση των θραυσμάτων που εκτοξεύονται από τη διάσπαση, είναι άμεσα εξαρτημένη με την διεύθυνση του μοριακού δεσμού που «έσπασε». Έτσι γνωρίζοντας την διεύθυνση της πόλωσης του laser και συγκρίνοντας τη με την γωνιακή κατανομή των ιοντικών θραυσμάτων, μπορεί να αποτυπωθεί η κατανομή του τροχιακού από το οποίο ιονίστηκαν τα ηλεκτρόνια.

1.3.4 Δονητικά υποβοηθούμενη φωτοδιάσπαση

Η δονητικά υποβοηθούμενη φωτοδιάσπαση (Vibrationally mediated photodissociation -VMP) είναι μια ειδική κατηγορία μοριακής διάσπασης κατά την οποία, η δονητική διέγερση της βασικής κατάστασης προηγείται της διέγερσης στην τελική [54]. Οι πρώτες πειραματικές μελέτες πάνω στο φαινόμενο διεξήχθησαν από τον F. F. Crim, όπου μόρια του νερού διεγείρονται συντονιστικά σε συγκεκριμένους συνδυασμούς και αρμονικές δονήσεων και περιστροφών πριν τη φωτοδιάσπαση τους [55,56]. Μετά τη φωτοδιάσπαση, παρατηρήθηκε ότι τα μοριακά θραύσματα παραγόταν σε συγκεκριμένες δονητικοπεριστροφικές καταστάσεις, οι οποίες εξαρτιόταν άμεσα από την διέγερση πριν τη φωτοδιάσπαση.

Στη γενικότητα, ένα αέριο δείγμα μπορεί να βρίσκεται σε κάποια διεγερμένη δονητική κατάσταση, λόγω της θερμικής κατανομής, εκτός και αν το υπό μελέτη δείγμα βρίσκεται σε πολύ χαμηλή θερμοκρασία. Η μελέτη τέτοιων συστημάτων επικεντρώνεται συχνά στη διέγερση σε ανώτερες δονητικές καταστάσεις πριν την διάσπαση του δείγματος. Διεγείροντας με ένα laser τυπικά στο κοντινό υπέρυθρο, το μόριο αλλάζει θέση ισορροπίας σε μεγαλύτερες ενδομοριακές αποστάσεις. Η διέγερση από διαφορετική αρχική κατάσταση μπορεί να καταλήξει σε άλλες τελικές καταστάσεις, οι οποίες μπορεί τελικά να οδηγούν σε διαφορετικές διασπαστικές οδούς, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.4. Αυτό οφείλεται στη διαφορετική αλληλοεπικάλυψη της αρχικής και τελικής κατάστασης (Συντελεστές Franck – Condon) λόγω του διεγερμένου δονητικά δείγματος [57].



Σχήμα 1.4 Σχηματική περιγραφή του VMP [54]. Στο σχήμα παρουσιάζεται η τριδιάστατη αναπαράσταση της επιφάνειας δυναμικής ενέργειας της $\text{Å}^{-1} \text{A}''$ κατάσταση του HNC, συναρτήσει των εδομοριακών δεσμών NC και NH. Λοιπές γωνίες και αποστάσεις θεωρούνται αμετάβλητες [54]. Μέσω επιλεκτικής διέγερσης του τρόπου δόνησης, μέσω μιας δέσμης laser, είναι δυνατή η έκταση ενός εκ των δύο δεσμών και κατά συνέπεια είναι δυνατό να ευνοηθεί ένας εκ των δύο διασπαστικών οδών (NH+CO ή H + NCO).

Μία εφαρμογή του VMP παρατηρείται στον έλεγχο του ποσοστού διάσπασης του δεσμού O-D έναντι του O-H (branching ratio) στο ισοτοπόλογο του νερού HOD. Οι Akagi et al παρατήρησαν ότι η διέγερση του μορίου στην 3^η αρμονική της δόνησης του OD προτού ακτινοβοληθεί με ένα φωτόνιο στο υπεριώδες κενού (193 nm), μπορεί να αλλάξει θεαματικά το λόγο (D+OH)/(H+OD), από < 0.25 σε 2.6 [58], ενώ διεγείροντας στην 5^η αρμονική και ιονίζοντας με ένα φωτόνιο με $\lambda = 243 \text{ nm}$, κατάφεραν να πάνε αυτό το λόγο στην τιμή 12 .

Στα πειράματα που διεξάγονται με παλμούς laser, συνήθως χρησιμοποιείται ένα laser για την δονητική διέγερση ενώ ένα δεύτερο διεγείρει το σύστημα σε μια διασπαστική κατάσταση. Στο προηγούμενο παράδειγμα, ένα συνεχές laser μήκους κύματος στα 785 nm φροντίζει να επάγει την διέγερση των επιλεγθέντων δονήσεων, ενώ ένα παλμικό laser τα διασπά

Είναι πιθανό ωστόσο, η αρχική δονητική διέγερση της βασικής κατάστασης και η δεύτερη διέγερση στη διασπαστική να επέλθουν από ένα μόνο παλμό. Στα πειράματα που διεξήχθησαν στην παρούσα διατριβή, ένα ισχυρό fs laser με μήκος κύματος που αντιστοιχεί σε αρμονικές των υπό μελέτη μορίων, διεγείρει τα μόρια ενόσω η ισχύς δεν είναι αρκετά υψηλή ώστε να τα ιονίσει. Έτσι τα μόρια μέσα σε μερικά fs διεγείρονται δονητικά και το επόμενο και ισχυρότερο κομμάτι του παλμού εποικίζει μια διασπαστική ιοντική κατάσταση. Με αυτό τον τρόπο, παρατηρείται μια αλλαγή σχετικής αναλογίας μεταξύ δύο διασπαστικών δρόμων, η τιμή του οποίου μεταβάλλεται από το μήκος κύματος του laser.

1.4 Μοριακές καταστάσεις και συμμετρία του μορίου του νερού

Η επίλυση τους εξίσωσης (15) είναι πρακτικά αδύνατη για πολυατομικά μόρια, ωστόσο η γνώση των ιδιοτήτων των τροχιακών τους μορίου αποτελεί χρήσιμο εργαλείο για την κατανόηση των μοριακών διαδικασιών. Η σύνθεση των μοριακών τροχιακών γίνεται αξιοποιώντας την γνώση των ατομικών τροχιακών (Atomic Orbitals – AO) των ατόμων που το συνθέτουν. Ξεχνώντας αρχικά την αλληλεπίδραση μεταξύ των ηλεκτρονίων, τα μοριακά τροχιακά μπορούν να εκφραστούν σε πρώτη προσέγγιση μέσω του γραμμικού συνδυασμού ατομικών τροχιακών (Linear Combination of Atomic Orbitals – LCAO). Υπό αυτή τη θεώρηση, το κάθε μοριακό τροχιακό μπορεί να εκφραστεί ως ένα γραμμικός συνδυασμός των ατομικών τροχιακών των ατόμων που συνθέτουν το μόριο [59]. Η κυματοσυνάρτηση τους μοριακού τροχιακού μπορεί να γραφτεί:

$$|\Psi_n\rangle = \sum_i c_{ni} |\psi_i\rangle, \quad (27)$$

όπου $|\Psi_n\rangle$ η κυματοσυνάρτηση του μοριακού τροχιακού και c_{ni} οι συντελεστές βαρύτητας του κάθε $|\psi_i\rangle$ ατομικού τροχιακού. Οι συντελεστές προσδιορίζονται με μεθόδους ελαχιστοποίησης της ενέργειας. Επιπλέον, πρέπει να πληρούν τον κανόνα του Hund καθώς και την απαγορευτική αρχή του Pauli. Ακολουθώντας αυτή τη μεθοδολογία, προκύπτει αρχικά η ηλεκτρονιακή διάταξη τους βασικής κατάστασης του μορίου, ενώ έχουν αναπτυχθεί τεχνικές προσδιορισμού και των διεγερμένων ηλεκτρονιακών καταστάσεων [60].

Το μόριο του νερού αποτελείται από δύο άτομα υδρογόνου και ένα οξυγόνο. Το κάθε άτομο υδρογόνου έχει ένα ηλεκτρόνιο, το οποίο βρίσκεται στο 1s τροχιακό, ενώ η κυματοσυνάρτηση τους θα αναφέρεται ως ψ_A^H και ψ_B^H . Το άτομο του οξυγόνου έχει οχτώ ηλεκτρόνια και η διάταξη τους (nl) είναι $1s^2 2s^2 2p^4$. Τα ηλεκτρόνια τα οποία δεν βρίσκονται στη στοιβάδα σθένους ($1s^2$) του οξυγόνου μπορούν να θεωρηθούν ότι βρίσκονται πολύ πιο κοντά στον πυρήνα από τα υπόλοιπα, οπότε δε θα συντελέσουν ιδιαίτερα στο σχηματισμό των μοριακών τροχιακών με τα ηλεκτρόνια των υδρογόνων. Οι κυματοσυναρτήσεις του κάθε τροχιακού του οξυγόνου θα

αναφέρονται ως $\psi_{2s}^O, \psi_{2p_x}^O$ κλπ.. Λαμβάνοντας υπόψιν τα παραπάνω, η κυματοσυνάρτηση του μορίου έχει την γενική μορφή:

$$|\Psi\rangle = c_1|\psi_A^H\rangle + c_2|\psi_B^H\rangle + c_3|\psi_{2s}^O\rangle + c_4|\psi_{2p_x}^O\rangle + c_5|\psi_{2p_y}^O\rangle + c_6|\psi_{2p_z}^O\rangle. \quad (28)$$

Όπου έχουμε 6 μοριακά τροχιακά (Molecular Orbitals – MO) και οχτώ ηλεκτρόνια να κατανεμηθούν σε αυτά.

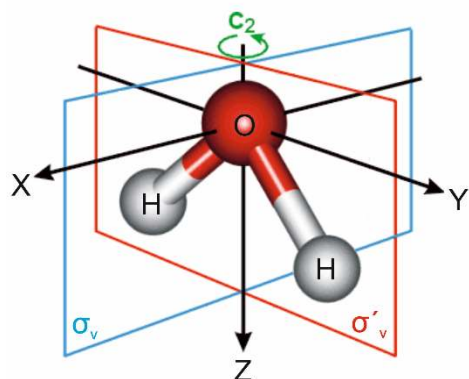
Αξιοποιώντας τη θεωρία ομάδων είναι δυνατόν να χαρακτηρισθούν τα MO που προκύπτουν και στην συνέχεια οι μοριακές καταστάσεις και τελικά η πιθανότητα διέγερσης προς αυτές ανάλογα με το είδος αλληλεπίδρασης με την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Κάθε πράξη συμμετρίας της ομάδας συμμετρίας στην οποία ανήκει το μόριο (έστω η πράξη R) που αφήνει αμετάβλητη τη Χαμιλτονιανή του συστήματος, αφήνει τις ιδιοτιμές της ενέργειας αμετάβλητες:

$$R(H\Psi) = R(E\Psi) \rightarrow H(R\Psi) = E(R\Psi). \quad (29)$$

Το τριατομικό μόριο του νερού στην βασική κατάσταση του δεν είναι ευθύγραμμο και σχηματίζει γωνία περίπου 104° . Η γεωμετρία του το κατατάσσει στην σημειακή ομάδα C_{2v} . Αυτό σημαίνει ότι:

1. Υπάρχει ένας άξονας περιστροφής C_2 . Κατά σύμβαση, ο άξονας αυτός θεωρείται ο z σε καρτεσιανές συντεταγμένες. Ο άξονας περνά από το άτομο του οξυγόνου και είναι κάθετος στη νοητή ευθεία που ενώνει τα δύο άτομα υδρογόνου.
2. Διαθέτει δύο επίπεδα κατοπτρισμού (σ_v, σ_v'), τα οποία περιλαμβάνουν τον άξονα C_2 και είναι παράλληλα με τα επίπεδα xz και yz.

Ο άξονας περιστροφής καθώς και τα επίπεδα κατοπτρισμού φαίνονται στο σχήμα 1.5 όπως και ο πίνακας χαρακτήρων της ομάδας C_{2v} . Οι στήλες του πίνακα αναγράφουν τις πράξεις συμμετρίας, οι γραμμές τις αναπαραστάσεις του πίνακα συμμετρίας και οι αριθμοί (στοιχεία πίνακα) αναφέρονται στο αποτέλεσμα της εκάστοτε πράξης πάνω στην αναπαράσταση. Εν τέλει οι μοριακές καταστάσεις προκύπτουν από τα ατομικά τροχιακά των ατόμων που τα συνθέτουν, επιλέγονται με βάση τους γραμμικούς συνδυασμούς βάσης συμμετρίας (Symmetry-Adapted Linear Combinations) [61].

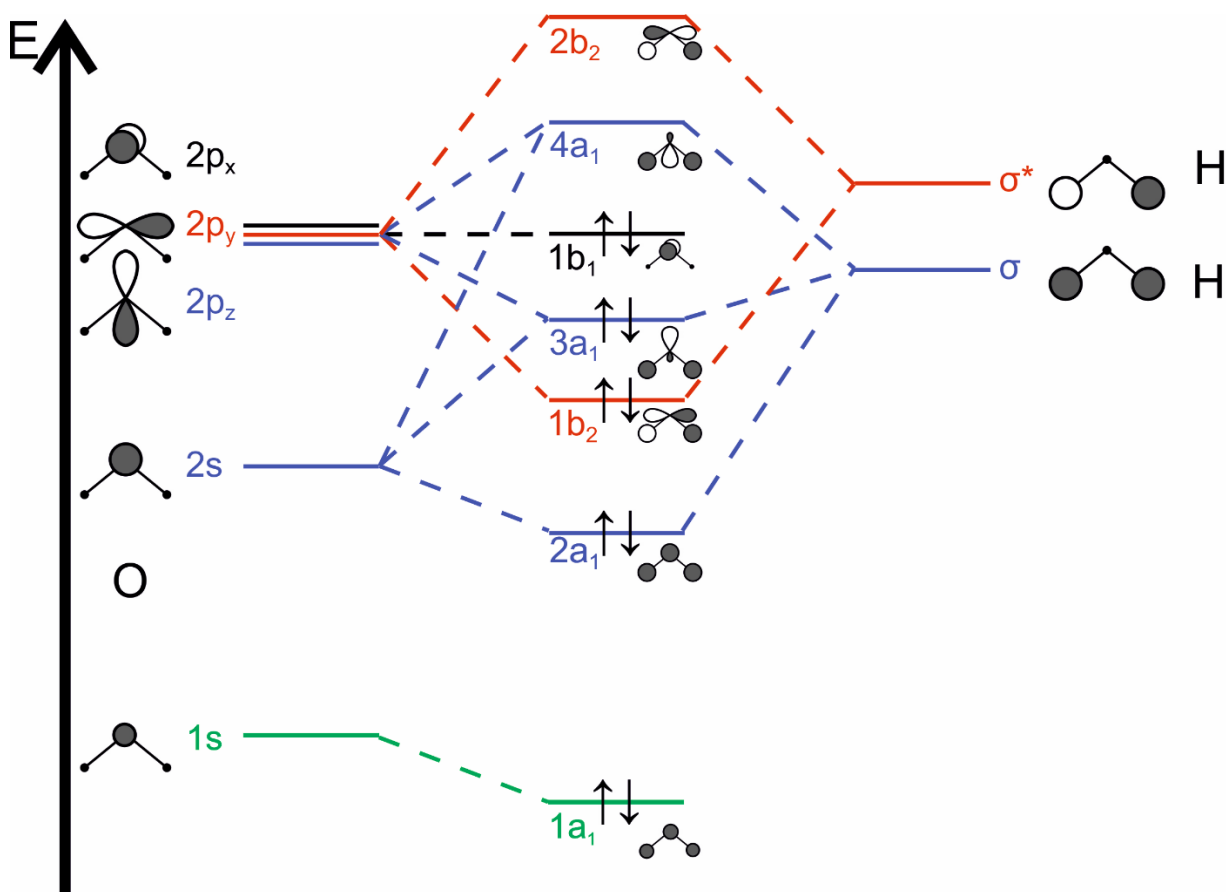


Character table for C_{2v} point group

	E	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	linear, rotations	quadratic
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz

Σχήμα 1.5 Αριστερά: Ο άξονας και τα επίπεδα συμμετρίας των μορίων που ανήκουν στην ομάδα C_{2v} . Δεξιά: Ο πίνακας χαρακτήρων της ομάδας C_{2v} από όπου μπορεί να εξαχθεί πληροφορία για τις επιτρεπτές μεταβάσεις.

Τελικά τα μοριακά τροχιακά του νερού, αντιστοιχούνται σε αναπαραστάσεις της ομάδας συμμετρίας, οι οποίες είναι οι a_1 , b_1 και b_2 . Η κατανομή των ηλεκτρονίων στο μόριο του νερού στη βασική κατάσταση φαίνεται στο σχήμα 1.6.



Σχήμα 1.6 Η κατανομή των ηλεκτρονίων του μορίου του νερού στα μοριακά τροχιακά

Η κατανομή των ηλεκτρονίων στη βασική ηλεκτρονιακή κατάσταση με βάση την ενέργεια των τροχιακών είναι: $(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2(1b_1)^2(4a_1)^0(2b_2)^0$, όπου τα τροχιακά $1b_1$, $3a_1$ και $1b_2$ αποτελούν τα ανώτερα κατειλημμένα μοριακά τροχιακά (Highest Occupied Molecular Orbitals – HOMOs) και από εδώ και στο εξής θα αναφέρονται ως HOMO, HOMO-1 και HOMO-2 αντίστοιχα.

1.4.1 Πρώτος ιονισμός του νερού

Ο ιονισμός ενός ή περισσότερων ηλεκτρονίων μπορεί να προέλθει από το HOMO (το οποίο έχει και την ελάχιστη ενεργειακή διαφορά με το συνεχές) αλλά και από ενεργειακά χαμηλότερα τροχιακά. Στην παρούσα διατριβή θα αναφερθούν κάποιες καταστάσεις του ιόντος και του δικατιόντος του νερού, οι οποίες φαίνονται και στο ενεργειακό διάγραμμα του σχήματος 1.7.

Η χαμηλότερη ενεργειακά μετάβαση του συστήματος στο συνεχές απαιτεί ενέργεια περίπου ίση με 12.6 eV [62]. Η ενέργεια αυτή θεωρείται και η ενέργεια πρώτου ιονισμού του μορίου του νερού. Λόγω του ότι το HOMO βρίσκεται εκτός επιπέδου του μορίου, η γεωμετρία του κατιόντος στην βασική ιοντική κατάσταση X^2B_1 δεν διαφέρει ιδιαίτερα από αυτή του ουδέτερου μορίου στην βασική και έτσι το σύστημα μπορεί να περιγράφεται στη βάση της ομάδας C_{2v} . Ο ιονισμός ωστόσο από το HOMO-1 οδηγεί στην κατάσταση A'^2A_1 [63]. Η γεωμετρία του ιόντος πλέον είναι γραμμική (το οποίο μπορεί να κατανοηθεί από την έλλειψη αρνητικού φορτίου μεταξύ των θετικά φορτισμένων πυρήνων υδρογόνου) και το ιόν σε αυτή την κατάσταση ανήκει στη γραμμική ομάδα συμμετρίας $D_{\infty h}$. Η κατάσταση A'^2A_1 στην ομάδα συμμετρίας C_{2v} αντιστοιχεί στην κατάσταση $^2\Sigma_g^+$ της ομάδας συμμετρίας $D_{\infty h}$.

1.4.2 Δεύτερος ιονισμός του νερού και διάσπαση

Στην βιβλιογραφία για τη περιγραφή των καταστάσεων του δικατιόντος χρησιμοποιούνται συμβολισμοί που αντιστοιχούν στην συμμετρία του ουδέτερου μορίου (C_{2v}) [64] αλλά και αυτές του δικατιόντος ($D_{\infty h}$ και C_S) [65, 66]. Προκειμένου να αποφευχθεί οποιαδήποτε σύγχυση για το συμβολισμό των καταστάσεων στο σχήμα 1.7 παρουσιάζονται οι καταστάσεις με την αντιστοίχιση αυτών στις δύο συμμετρίας C_{2v} και C_S .

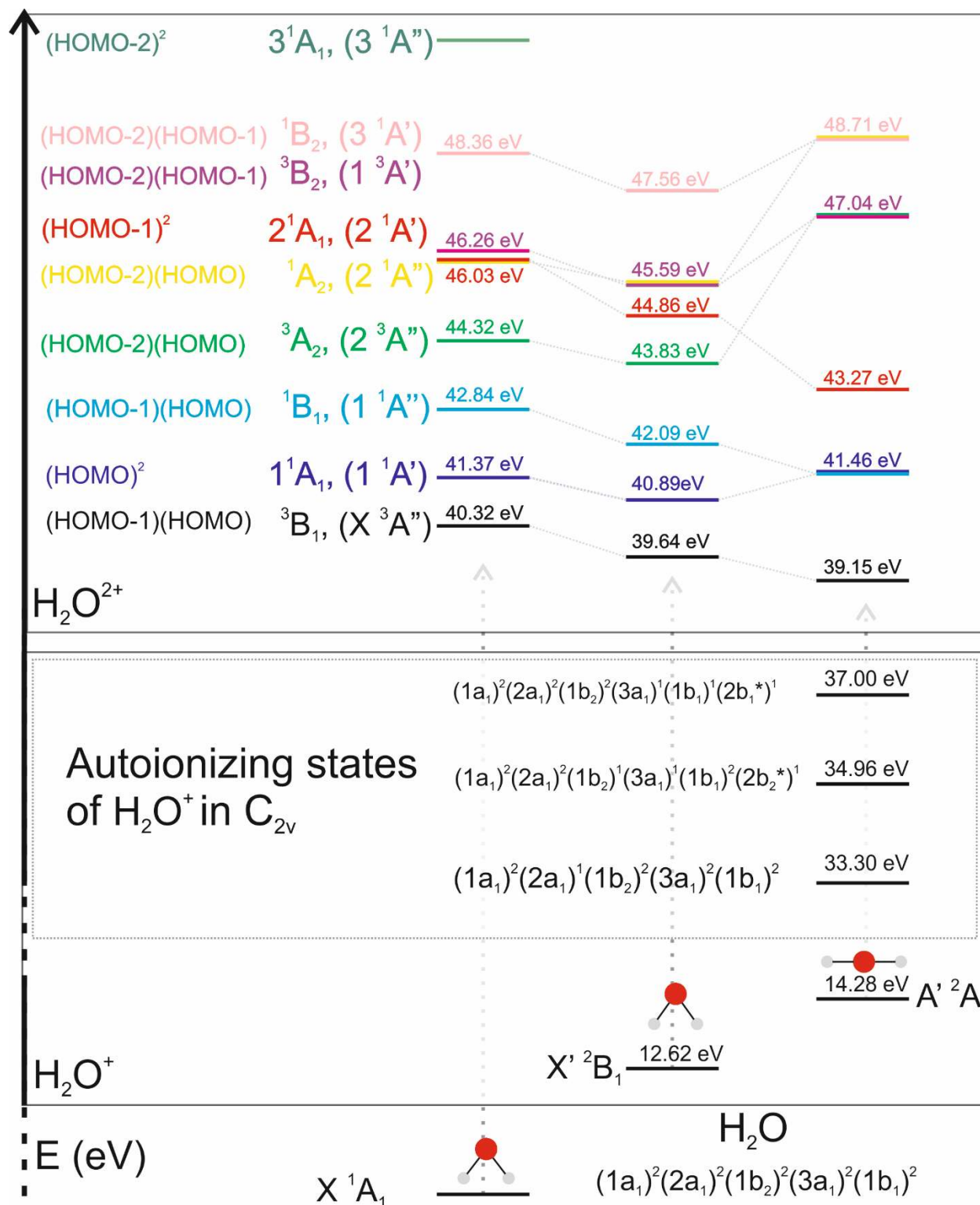
Ο διπλός ιονισμός μπορεί να γίνει με κάθετη διέγερση της βασικής κατάστασης του μορίου σε δικατιονικές καταστάσεις, ή περνώντας πρώτα από κάποια ιοντική κατάσταση. Στην πρώτη περίπτωση, το μόριο μπορεί να μεταβεί στις δικατιονικές καταστάσεις που φαίνονται στα αριστερά του σχήματος 1.7. Οι εννέα πιθανές καταστάσεις προκύπτουν από τον διπλό ιονισμό διαφόρων συνδυασμών των HOMO, HOMO-1 και HOMO-2 [64,66].

Το διπλά φορτισμένο ιόν στη βασική κατάσταση έχει γραμμική γεωμετρία και διαθέτει κέντρο αναστροφής (το άτομο του οξυγόνου), οπότε μεταπίπτει στην ομάδα συμμετρίας $D_{\infty h}$. Η

ηλεκτρονιακή διάταξη μπορεί να γραφεί ως: $(1\sigma_g)^2(2\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(1\pi_u)^2$, από την οποία προκύπτουν οι μοριακές καταστάσεις $^3\Sigma_g^-, ^1\Delta_g$ και $^1\Sigma_g^+$, από τις οποίες η τριπλή $^3\Sigma_g^-$ είναι και η χαμηλότερης ενέργειας. Το δικατιόν μπορεί επίσης να περιγραφεί από την ομάδα συμμετρίας C_s , στην περίπτωση όπου οι δύο δεσμοί O-H δεν είναι ισοδύναμοι. Αυτό δικαιολογείται εφόσον το δικατιόν είναι διασπαστικό. Η αναπαράσταση των καταστάσεων του δικατιόντος από την ομάδα συμμετρίας C_s έχει υιοθετηθεί από τις πιο πρόσφατες εργασίες πάνω στην διάσπαση του δικατιόντος του νερού [66,67,68,69]. Οι καταστάσεις που προκύπτουν φαίνονται εντός των παρενθέσεων στο σχήμα 1.7 με τη βασική να είναι η X^3A'' .

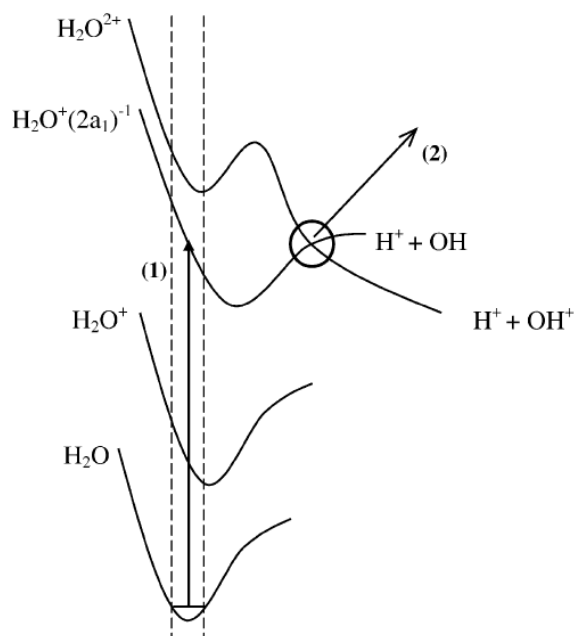
Εναλλακτικά, στην γεωμετρία του γονικού μορίου (ομάδα C_{2v}) τα ηλεκτρόνια είναι κατανομημένα ως: $(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^1(1b_1)^1$ από όπου προκύπτει ότι η βασική κατάσταση είναι η (X''^3B_1) .

Οι παραπάνω μοριακές καταστάσεις προκύπτουν από τον απευθείας διπλό ιονισμό του γονικού μορίου. Στο σχήμα 1.7 αναγράφονται και τα ενεργειακά επίπεδα των καταστάσεων του δικατιόντος που παρατηρήθηκαν σε πειράματα φωτοϊονισμού του H_2O^+ χρησιμοποιώντας laser ελεύθερων ηλεκτρονίων [70]. Στην περίπτωση που το σύστημα βρίσκεται αρχικά στη βασική ιοντική κατάσταση (X'^2B_1), η απαιτούμενη ενέργεια φωτονίων για την διέγερση στις καταστάσεις του δικατιόντος διαφοροποιείται, όπως και στην περίπτωση που το ιόν βρίσκεται αρχικά στην διεγερμένη ιοντική κατάσταση A'^2A_1 . Στην τελευταία περίπτωση κάποιες από τις καταστάσεις του δικατιόντος εκφυλίζονται, καθώς αλλάζει η γεωμετρία του μορίου στην διεγερμένη ιοντική κατάσταση (ευθυγράμμιση του ιοντικού σκελετού) και επομένως και ο χαρακτηρισμός αυτών στη βάση της νέας πλέον ομάδας συμμετρίας.



Σχήμα 1.7 Ενεργειακό διάγραμμα των καταστάσεων του μορίου, κατιόντος και δικατιόντος του νερού. Στο διάγραμμα, η κάθε δικατιονική κατάσταση αντιστοιχείται σε ένα χρώμα, ενώ αναγράφεται και από ποια τροχιακά έχουν αφαιρεθεί ηλεκτρόνια. Επίσης αναγράφεται ο συμβολισμός των καταστάσεων για τη συμμετρία C_{2v}, αλλά και για τη συμμετρία C_s εντός των παρενθέσεων. Οι καταστάσεις που προκύπτουν από την απευθείας αφαίρεση δύο ηλεκτρονίων, αποτελούν την αριστερή στήλη. Η μεσαία στήλη προκύπτει από τον ιονισμό από την βασική κατάσταση του ιόντος, ενώ η δεξιά από την πρώτη διεγερμένη ιοντική κατάσταση. Επιπρόσθετα παρουσιάζονται ορισμένες ιοντικές καταστάσεις που οδηγούν σε αυτοϊονισμό [64,70].

Το δικατιόν του νερού είναι εξαιρετικά ασταθές με αποτέλεσμα να μην έχει παρατηρηθεί ποτέ το ιόν H_2O^{2+} . Αντί αυτού η αποτύπωση του διπλού ιονισμού προέρχεται από την ανίχνευση ιοντικών θραυσμάτων που προέρχονται από τη διάσπαση του δικατιόντος. Έχει παρατηρηθεί ωστόσο ότι ενώ όλες οι δικατιονικές καταστάσεις είναι ιδιαίτερα διασπαστικές, δεν καταλήγουν απαραίτητα στα ίδια ιοντικά θραύσματα. Πιο συγκεκριμένα οι τρεις ενεργειακά χαμηλότερες καταστάσεις οδηγούν σχεδόν πάντα σε θραύση ενός δεσμού O-H, ενώ οι υψηλότερες οδηγούν σε θραύση τριών σωματιών, όπου σπάνε και οι δύο δεσμοί. Τέλος έχει παρατηρηθεί σε



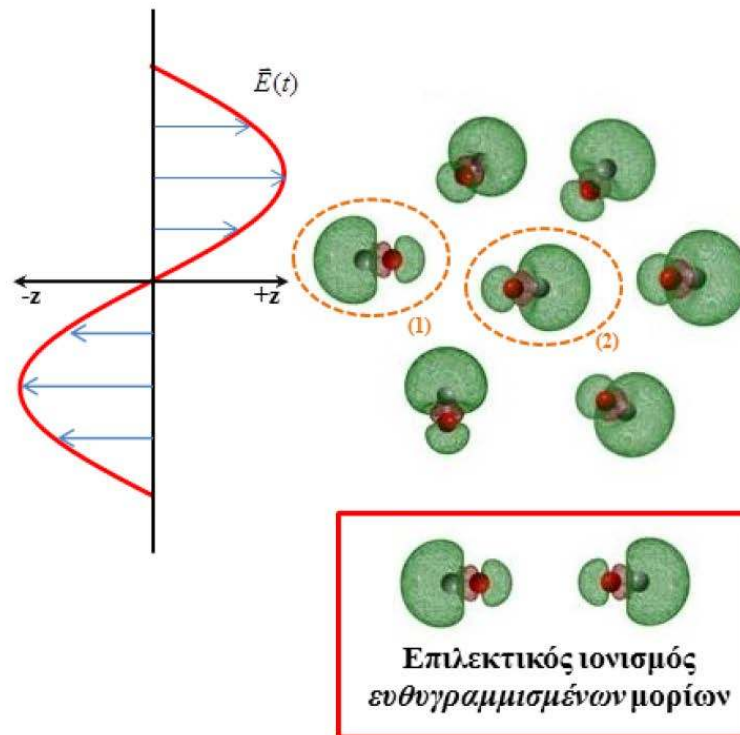
Σχήμα 1.8 Μια αναπαράσταση της διασάυρωσης μιας ιοντική διεγερμένης κατάστασης με τη δικατιονική βασική. Οι επιφάνειες έχουν τοποθετηθεί έτσι ώστε να φαίνεται καλύτερα το φαινόμενο και δεν αντιστοιχούν ενεργειακά σε πραγματικές καταστάσεις [72]

πειράματα φωτοηλεκτρονικής φασματοσκοπίας, διάσπαση προς δυο φορτισμένα θραύσματα με ενέργειες φωτονίων χαμηλότερες του κατωφλίου διπλού ιονισμού [71, 72]. Πρόκειται περί διαδικασιών αυτοϊονισμού και συγκεκριμένα διεγερμένες καταστάσεις του ιόντος που προκύπτουν από τον ιονισμό από το τροχιακό $2a_1$ και ταυτόχρονη διέγερση από κάποιο εσωτερικό τροχιακό. Οι καταστάσεις αυτές όπως φαίνονται και ποιοτικά στο σχήμα 1.8 μπορούν να διασταυρωθούν σε μεγάλες διαπυρηνικές αποστάσεις με διασπαστικές καταστάσεις του δικατιόντος με αποτέλεσμα τον αυτοϊονισμό και διάσπαση προς δύο φορτισμένα θραύσματα

1.5 Αλληλεπίδραση μορίων με ασύμμετρα πεδία

Στα πλαίσια της πειραματικής μελέτης ενδομοριακών φαινομένων, δηλαδή των διαδικασιών που εμπλέκουν τις διαδικασίες ενός απομονωμένου μορίου, το υπό μελέτη δείγμα εισάγεται σε ένα θάλαμο σε χαμηλή πίεση στην αέρια φάση. Σκοπός είναι τα υπό μελέτη φαινόμενα να οφείλονται στην αλληλεπίδραση του πεδίου με το μόριο και να μην υπάρχει επιρροή από γειτονικά μόρια. Υπό αυτές τις συνθήκες ωστόσο, το αέριο χαρακτηρίζεται από ιστροπική κατανομή ταχύτητας αλλά και ιστροπικό προσανατολισμό, γεγονός που δεν διευκολύνει την ακριβή διερεύνηση των μηχανισμών αλληλεπίδρασης με την ακτινοβολία.

Η χρήση υπερβραχέων παλμών laser προσφέρει μία λύση σε αυτό το πρόβλημα. Όπως αναφέρθηκε, στα πειράματα με fs παλμούς, η αλληλεπίδραση λαμβάνει χώρα με μεγαλύτερη πιθανότητα με ευθυγραμμισμένα με την πόλωση του πεδίου μόρια. Η ευθυγράμμιση αυτή έχει να κάνει με την κατανομή του ηλεκτρονιακού νέφους στο χώρο και συνήθως αφορά το ανώτερο κατειλημμένο τροχιακό. Ένα συμμετρικό εξωτερικό πεδίο αλληλεπιδρά με μεγαλύτερη πιθανότητα με μόρια ευθυγραμμισμένα με το διάνυσμα της πόλωσης, ανεξάρτητα του προσανατολισμού τους. Μια εικόνα του φαινομένου φαίνεται στο σχήμα 1.9, όπου φαίνεται πως ένα ηλεκτρικό πεδίο είναι εγγενώς συμμετρικό και θα αλληλοεπιδράσει με μόρια τα οποία είναι συμμετρικά προσανατολισμένα πάνω στον άξονα της πόλωσης. Συγκεκριμένα, για τη δεδομένη σύμβαση που φαίνεται στο σχήμα, το πεδίο ενόσω έχει φορά προς το +z θα αλληλοεπιδρά ισχυρά με τα μόρια του προσανατολισμού (2), μιας και το ηλεκτρονιακό νέφος σε αυτή την περίπτωση είναι συγκεντρωμένο προς τη μεριά του +z. Στο άλλο μισό του οπτικού κύκλου, το πεδίο θα αλληλοεπιδράσει με τα μόρια αντίθετου προσανατολισμού για τον ίδιο λόγο. Είναι προφανές ότι η πιθανότητα ιονισμού για τις δύο περιπτώσεις είναι ίδια.

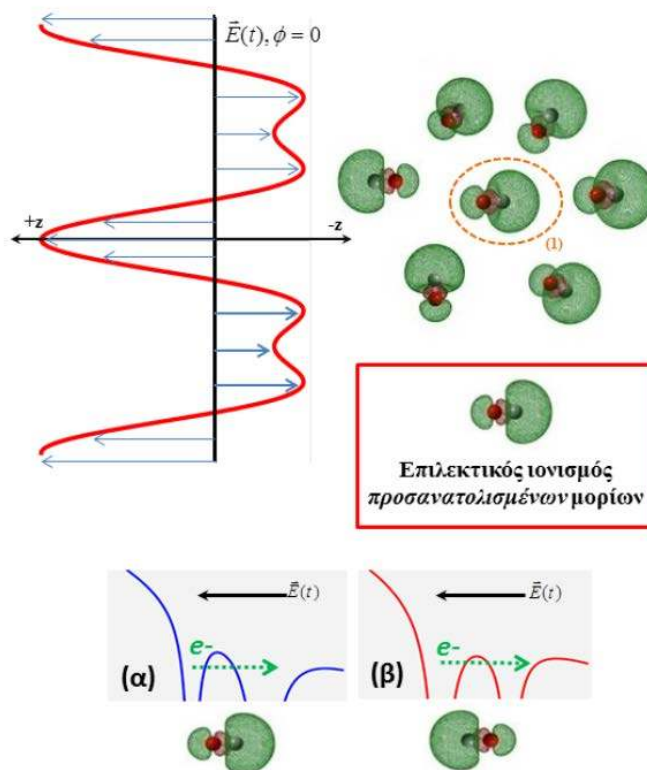


Σχήμα 1.9 Αναπαράσταση του επιλεκτικού ιονισμού ευθυγραμμισμένων μορίων. Ο υπερβραχύς παλμός βλέπει πρακτικά παγωμένα τα μόρια, ενώ ιονίζονται μόρια και των δύο προσανατολισμών (1&2)

Ένας τρόπος να σπάσει η συμμετρία με σκοπό την μελέτη προσανατολισμένων μορίων, μπορεί να επιτευχθεί με την δημιουργία ενός ασύμμετρου πεδίου. Στην περίπτωση όπου το πεδίο είναι

ασύμμετρο, οι προσανατολισμοί (1) και (2) πλέον διαχωρίζονται, εφόσον το πεδίο αλληλοεπιδρά ισχυρότερα με τον ένα από τους δύο. Για να γίνει καλύτερα κατανοητό αυτό, η αλληλεπίδραση ενός ασύμμετρου ημιτονοειδούς παλμού με μόρια τυχαίου προσανατολισμού φαίνεται στο σχήμα 1.10. Στο σχήμα φαίνεται πως η αλληλεπίδραση των μορίων με το πεδίο, και κατά συνέπεια ο ιονισμός, γίνεται πιο αποδοτικά σε μόρια συγκεκριμένου προσανατολισμού.

Μέσω της μελέτης της αλληλεπίδρασης μορίων με ασύμμετρα πεδία, μπορούν να αντληθούν επιπλέον πληροφορίες για τις διαδικασίες ιονισμού και διάσπασης. Αυτό επιτυγχάνεται γνωρίζοντας και ελέγχοντας την κατευθυντικότητα του πεδίου. Οι δύο παράμετροι που διαμορφώνουν την μορφή του ασύμμετρου πεδίου είναι πειραματικά ελεγχόμενοι και μάλιστα σε χρονικές κλίμακες που είναι υποδιαίρεσεις του οπτικού κύκλου. Δηλαδή παρέχεται η δυνατότητα μελέτης φαινομένων στην κλίμακα των εκατοντάδων attosecond.



Σχήμα 1.10 Σχηματική αναπαράσταση του επιλεκτικού ιονισμού προσανατολισμένων μορίων. Το ασύμμετρο πεδίο, λόγω της κατευθυντικότητάς του, θα αλληλοεπιδράσει κυρίως με τα μόρια, του προσανατολισμού (1). Αυτό φαίνεται και στα σχήματα (α) και (β), όπου το παραμορφωμένο δυναμικό του μορίου στα αριστερά, επιτρέπει την διαφυγή του ηλεκτρονίου μέσω φαινομένου σήραγγας. Στα δεξιά, η παραμόρφωση δεν είναι τόσο αποδοτική, οπότε τα μόρια αυτού του προσανατολισμού δεν ιονίζονται τόσο αποδοτικά μέσω φαινομένου σήραγγας από το ασύμμετρο πεδίο.

Οι δύο πιο διαδεδομένες τεχνικές για τη δημιουργία τέτοιων πεδίων είναι:

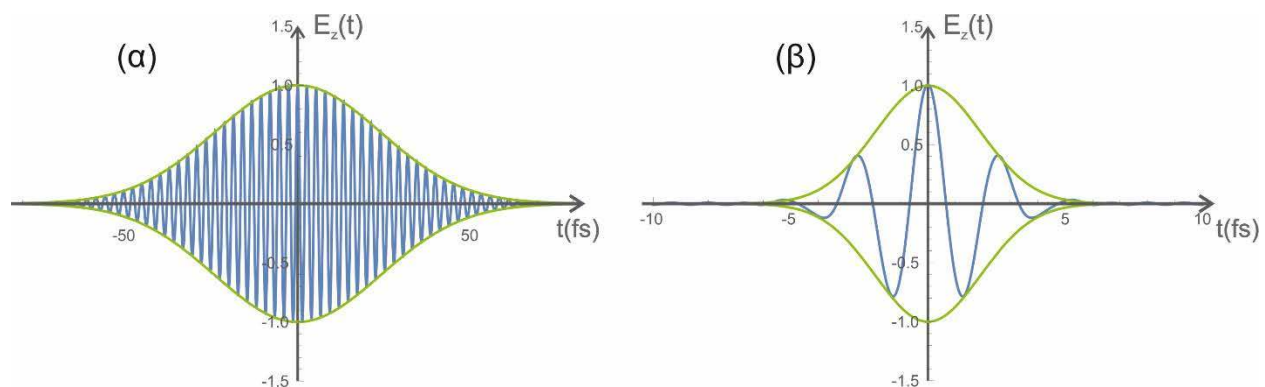
- 1 Η χρήση παλμών λίγων οπτικών κύκλων και ελεγχόμενης φάσης κυματοπακέτου (few cycle Carrier Envelope Phase -CEP pulses) οι οποίοι είναι εγγενώς ασύμμετροι [73, 74, 75, 76],
- 2 Η αλληλοεπικάλυψη ενός παλμού laser με την δεύτερη αρμονική του (ασύμμετρο πεδίο $\omega/2\omega$) [77, 78, 79, 80, 81].

1.5.1 Εγγενώς ασύμμετροι παλμοί λίγων οπτικών κύκλων

Ένας γκαουσιανός παλμός laser λίγων οπτικών κύκλων είναι ως ένα βαθμό ασύμμετρος. Το ηλεκτρικό πεδίο ενός παλμού συχνότητας ω περιγράφεται από την σχέση

$$\vec{E}(t) = \vec{E}_0 e^{-\frac{2\ln 2 t^2}{\tau^2}} \cos(\omega t + \varphi), \quad (30)$$

όπου τ η χρονική διάρκεια του παλμού στο μέσο του πλάτους του πεδίου (Full Width at Half Maximum -FWHM) και φ η φάση του φέροντος κύματος. Η κατανομή των οπτικών κύκλων μέσα στο γκαουσιανό κυματοπακέτο οδηγεί σε μία ανισότητα μεταξύ της μέγιστης απόλυτης θετικής τιμής του πεδίου και της αντίστοιχης αρνητικής. Το γεγονός αυτό εντείνεται αντίστροφα με τον αριθμό των οπτικών κύκλων που περιλαμβάνει ο παλμός, δηλαδή με την χρονική του διάρκεια. Στο σχήμα 1.11 (α) έχει σχεδιαστεί ένας παλμός με $\lambda = 800\text{nm}$ που εμπεριέχει 15 οπτικούς κύκλους ($\tau \approx 40\text{fs}$), ενώ στο σχήμα 1.11 (β) φαίνεται ένας παλμός δύο οπτικών κύκλων ($\tau \approx 5\text{fs}$). Είναι φανερό πως ο παλμός λίγων οπτικών κύκλων εμφανίζει πιο ανισότροπη κατανομή εκατέρωθεν του άξονα $E = 0$.

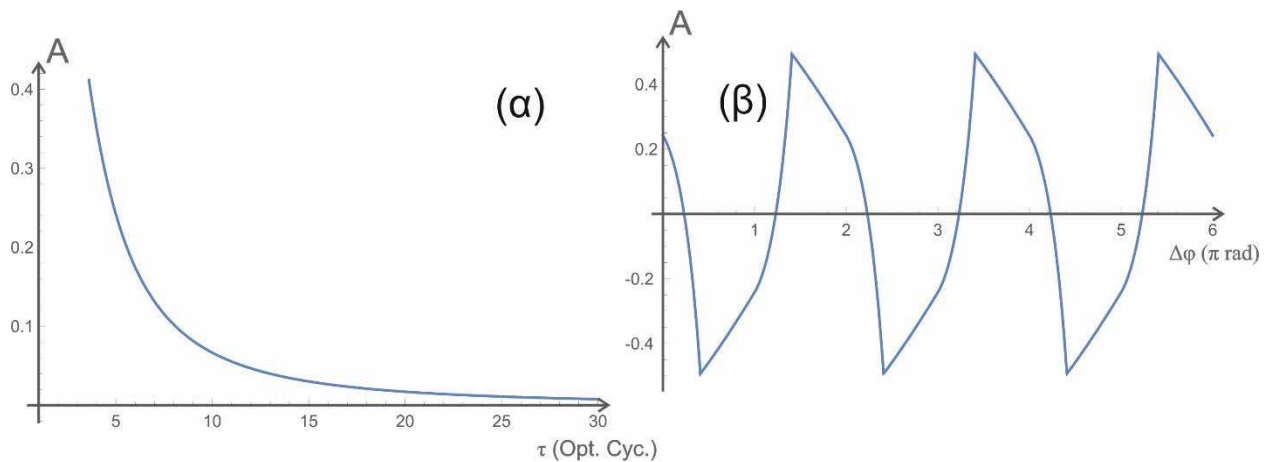


Σχήμα 1.11 Απεικόνιση δύο παλμών laser κεντρικού μήκους κύματος 800 nm. α): Ένας παλμός διάρκειας 40 fs (FWHM). β): Ένας παλμός διάρκειας 5 fs (FWHM). Είναι εμφανές ότι ο στενότερος χρονικά παλμός έχει ασύμμετρη κατανομή του πεδίου γύρω από τον άξονα πόλωσης

Η ποσοτικοποίηση της ασυμμετρίας μπορεί να δίνεται από τη σχέση:

$$A = \frac{E_{Max}^+ - E_{Max}^-}{E_{Max}^+ + E_{Max}^-}, \quad (31)$$

όπου E_{Max}^\pm είναι το μέγιστο του πεδίου στη θετική ή την αρνητική διεύθυνση του άξονα πόλωσης. Η ασυμμετρία εξαρτάται ωστόσο και από τη φάση. Η παράμετρος ασυμμετρίας για σταθερή φάση $\varphi = 0$ συναρτήσει της χρονικής διάρκειας του παλμού φαίνεται στο σχήμα 1.12 (α), ενώ η ασυμμετρία του παλμού 2 οπτικών κύκλων συναρτήσει της φάσης φαίνεται στο σχήμα 1.8 (β). Είναι εμφανές ότι το πεδίο είναι ασύμμετρο όσο η χρονική του διάρκεια μικραίνει, αλλά και όσο πλησιάζει συγκεκριμένες τιμές φάσης.



Σχήμα 1.12 α): Η ανισοτροπία ενός παλμού συναρτήσει του αριθμού των οπτικών κύκλων της βασικής του συχνότητας. β) Η ανισοτροπία ενός παλμού δύο οπτικών κύκλων συναρτήσει της φάσης του φέροντος κύματος (Envelope Phase).

Ο χειρισμός ενός τέτοιου πεδίου είναι ιδιαίτερα απαιτητικός. Για να είναι επαρκώς ασύμμετρος ο παλμός (2-4 οπτικούς κύκλους), συνήθως αξιοποιείται μια δευτερογενής πηγή, η οποία παράγει ένα ευρύ σύμφωνο φάσμα ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, το οποίο μπορεί να υποστηρίξει κατά Fourier στενούς παλμούς laser. Λόγω του μεγάλου οπτικού φάσματος, ο χειρισμός ενός τέτοιου παλμού είναι μια δύσκολη διαδικασία, εφόσον ο δείκτης διάθλασης των οπτικών στοιχείων της πειραματικής διάταξης είναι διαφορετικός για κάθε μέρος του φάσματος. Τέλος μια ακόμα δυσκολία έγκειται στην ανάγκη να διατηρείται η φάση του φέροντος κύματος σταθερή, ώστε ο κάθε παλμός να έχει τον ίδιο βαθμό ασυμμετρίας με τον επόμενο.

1.5.2 Ασύμμετρα διχρωματικά fs πεδία laser ($\omega/2\omega$)

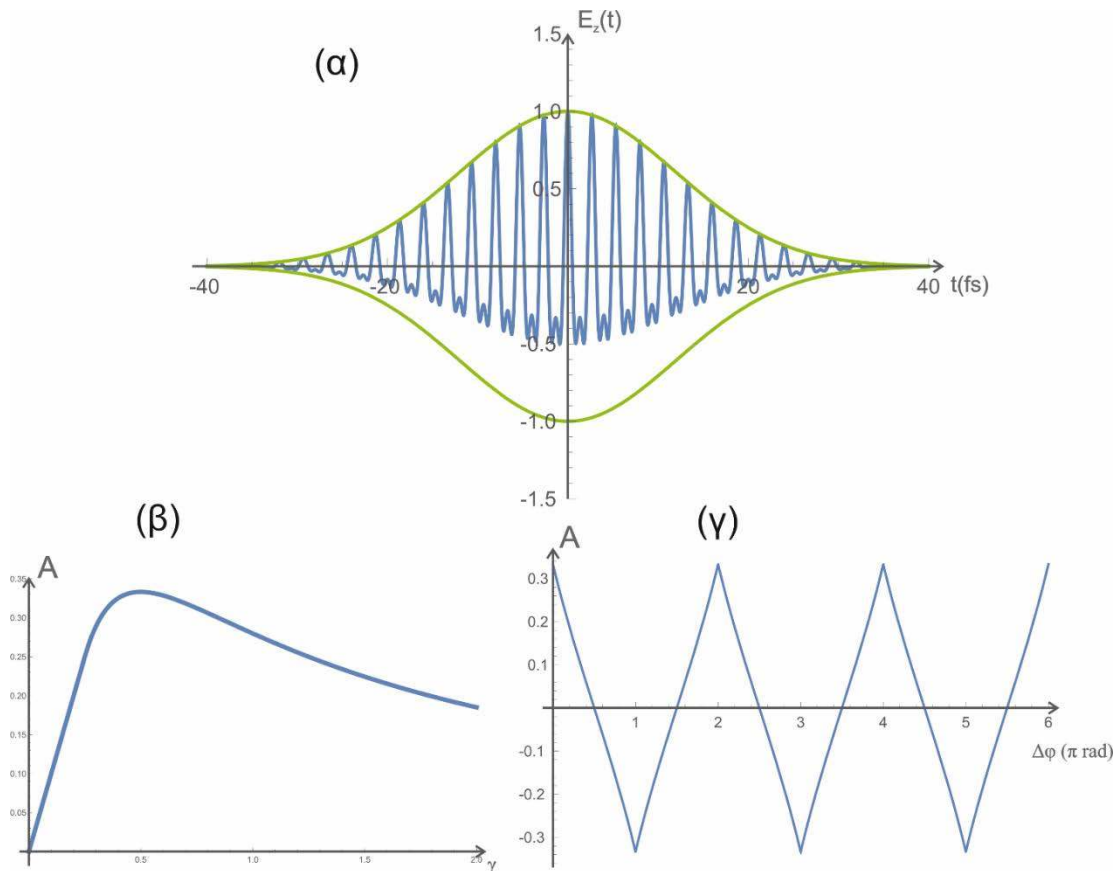
Η χρονική και χωρική ταύτιση δύο παλμών γραμμικής πόλωσης, όπου ο ένας είναι η δεύτερη αρμονική (2ω) του άλλου (ω) μπορεί να οδηγήσει στην δημιουργία ενός ασύμμετρου πεδίου. Εφόσον οι πολώσεις των δύο δεσμών είναι παράλληλες, η μαθηματική σχέση που περιγράφει το σύνθετο πεδίο στον άξονα της πόλωσης είναι:

$$E_{\omega/2\omega}(t) = E_{\omega}(t) \cos(\omega t) + E_{2\omega}(t) \cos(2\omega t + \varphi). \quad (32)$$

Θεωρώντας για λόγους απλότητας ότι και οι δύο παλμοί έχουν την ίδια χρονική διάρκεια ($\tau_\omega = \tau_{2\omega} = \tau$), η σχέση απλοποιείται ως:

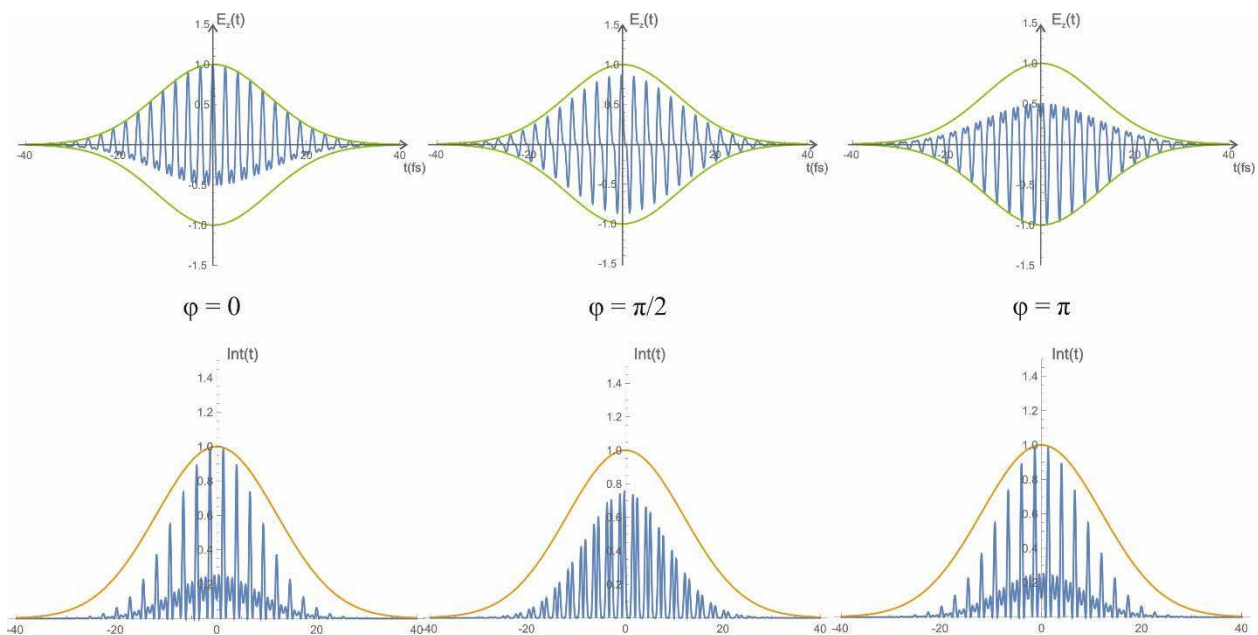
$$E_{\omega/2\omega}(t) = E_\omega e^{-\frac{2\ln 2 t^2}{\tau^2}} [\cos(\omega t) + \gamma \cos(2\omega t + \varphi)], \quad (33)$$

όπου E_ω ($E_{2\omega}$) το πλάτος του ηλεκτρικού πεδίου της βασικής δέσμης (δεύτερης αρμονικής), ω η κεντρική συχνότητα του πεδίου, φ η διαφορά φάσης μεταξύ της ω και 2ω συνιστώσας και $\gamma = \frac{E_\omega}{E_{2\omega}}$, ο λόγος πλατών τους. Ένα σχήμα του ηλεκτρικού πεδίου για $\varphi = 0$ φαίνεται στο σχήμα 1.13 (α), όπου είναι φανερό ότι ο παλμός παρουσιάζει ασυμμετρία πάνω στον άξονα πόλωσης. Η παράμετρος ασυμμετρίας (A) εξαρτάται και από την παράμετρο γ (η οποία αναφέρεται και ως ανισοτροπία). Αυτό φαίνεται και στο σχήμα 1.13 (β), όπου έχει σχεδιαστεί η ασυμμετρία του παλμού για σταθερή φάση $\varphi = 0$ συναρτήσει της παραμέτρου γ , ενώ στο σχήμα 1.13 (γ) φαίνεται η ασυμμετρία του πεδίου για σταθερό $\gamma = 0.5$ συναρτήσει της φάσης. Προκύπτει ότι η μέγιστη ασυμμετρία εμφανίζεται για $\gamma=0.5$ και φάσεις $\varphi = n\pi$, ($n = 0,1,2,3,\dots$).



Σχήμα 1.13 α): Σχηματική αναπαράσταση ενός ασύμμετρου $\omega/2\omega$ πεδίου, για $\gamma = 0.5$ και $\Delta\varphi = 0$. Η κατανομή ενός τέτοιου πεδίου είναι καθαρά ανισότροπη πάνω στον άξονα πόλωσης. β): Η ανισοτροπία ενός ασύμμετρου $\omega/2\omega$ πεδίου συναρτήσει της παραμέτρου γ , για $\Delta\varphi = 0$. γ): Η ανισοτροπία ενός ασύμμετρου $\omega/2\omega$ πεδίου συναρτήσει της φάσης $\Delta\varphi$ για σταθερό $\gamma = 0.5$.

Η εναλλαγή της φάσης φ μπορεί και αλλάζει την κατευθυντικότητα του πεδίου. Αυτό φαίνεται και στο σχήμα 1.14, όπου ένα ασύμμετρο πεδίο έχει σχεδιαστεί για τρεις τιμές φάσης ($0, \pi/2$ και π). Επιπρόσθετα, είναι φανερό ότι για $\varphi = \pi/2$ ο παλμός δεν παρουσιάζει ασύμμετρη μορφή. Προκύπτει λοιπόν ότι η κατευθυντικότητα αλλά και η ασυμμετρία παρουσιάζει ημιτονοειδή μορφή με περίοδο 2π και π αντίστοιχα. Στο ίδιο σχήμα, παρουσιάζεται και το τετράγωνο του πεδίου, το οποίο είναι και ανάλογο της έντασης. Διαπιστώνεται ότι η ένταση παρουσιάζει μέγιστο δύο φορές για $\Delta\varphi = 2\pi$, ενώ η κατευθυντικότητα του πεδίου προς μία συγκεκριμένη διεύθυνση παρατηρείται μόνο μία φορά για το ίδιο διάστημα [82]. Αυτό είναι μία χρήσιμη παρατήρηση, καθώς υπάρχουν φαινόμενα όπως ο ιονισμός του γονικού μορίου/ατόμου, ο οποίος επηρεάζεται μόνον από την τιμή της έντασης και όχι της κατευθυντικότητας του πεδίου. Άλλα φαινόμενα ωστόσο, όπως η ανακατανομή δεσμών πριν τη διάσπαση εξαρτώνται άμεσα από την κατευθυντικότητα του πεδίου αλλά και από την ένταση.



Σχήμα 1.14 Σχηματική αναπαράσταση ενός ασύμμετρου $\omega/2\omega$ πεδίου για τρεις τιμές της φάσης $\Delta\varphi$. Στο πάνω μέρος φαίνεται το ηλεκτρικό πεδίο, ενώ κάτω το τετράγωνο του, το οποίο είναι ανάλογο της έντασης. Είναι εμφανές ότι ασύμμετρο πεδίο έχει υψηλότερη ένταση για φάσεις $\Delta\varphi = 0$ και π , από ότι για $\Delta\varphi = \pi/2$. Επίσης φαίνεται πως η κατευθυντικότητα του πεδίου αλλάζει φορά κάθε $\Delta\varphi = \pi$.

1.6 Κβαντομηχανική περιγραφή της αλληλεπίδρασης μορίων με ασύμμετρα πεδία

Για την περιγραφή της αλληλεπίδρασης ενός μορίου με ασύμμετρα πεδία των οποίων η χρονική διάρκεια είναι συντομότερη των περιστροφών και παρόμοιας χρονικής κλίμακας με τις

ταλαντώσεις των μορίων, θα χρησιμοποιηθεί η αδιαβατική προσέγγιση. Υπό αυτή τη σκοπιά, η κίνηση των πυρήνων θεωρείται πολύ πιο αργή από των ηλεκτρονίων, οπότε οι συντεταγμένες τους μένουν στατικές κατά την αλληλεπίδραση πεδίου - μορίου. Η κυματοσυνάρτηση μπορεί να γραφτεί ως:

$$|\psi(r, \theta, \varphi, t, \rho_1, \rho_2, \dots, \rho_i) \rangle = |R(r, t) \rangle |\Theta(\theta, t) \rangle |\Phi(\varphi, t) \rangle |P_1(\rho_1) \rangle |P_2(\rho_2) \rangle \dots |P_i(\rho_i) \rangle, \quad (34)$$

όπου r , θ και φ οι συντεταγμένες του ηλεκτρονίου με $|R(r, t) \rangle$, $|\Theta(\theta, t) \rangle$ και $|\Phi(\varphi, t) \rangle$ οι αντίστοιχες κυματοσυναρτήσεις. Στην πραγματικότητα οι $|\Theta(\theta, t) \rangle$ και $|\Phi(\varphi, t) \rangle$ αποτελούνται από σφαιρικές αρμονικές των πολικών συντεταγμένων θ και φ . Οι συντεταγμένες ρ_i και οι κυματοσυναρτήσεις $|P_i(\rho_i) \rangle$ αφορούν το πυρηνικό κομμάτι και μπορούν να θεωρηθούν σταθερές.

Ο όρος αλληλεπίδρασης $\hat{V}_{Int}(t)$ θα πρέπει να περιλαμβάνει και τους όρους πολωσιμότητας και υπερπολωσιμότητας εφόσον η αλληλεπίδραση γίνεται με το ισχυρό $\omega/2\omega$ πεδίο, ενώ προς το παρόν αγνοείται ο τυχόν ιονισμός του μορίου από το πεδίο [3]:

$$\hat{V}_{Int}(\theta, t) = \hat{V}_\mu(\theta, t) + \hat{V}_{Pol}(\theta, t) + \hat{V}_{hyp}(\theta, t). \quad (35)$$

Οι όροι δίνονται από τις εξισώσεις:

$$\begin{aligned} \hat{V}_\mu(\theta, t) &= -\mu E_\omega e^{-\frac{2\ln 2 t^2}{\tau^2}} [\cos(\omega t) + \gamma \cos(2\omega t + \varphi')] \cos\theta, \\ \hat{V}_{Pol}(\theta, t) &= -\frac{1}{2} [(\alpha_{||} - \alpha_\perp) \cos^2 \theta + \alpha_\perp] E^2(t), \\ \hat{V}_{hyp}(\theta, t) &= -\frac{1}{6} [(\beta_{||} - 3\beta_\perp) \cos^3 \theta + 3\beta_{||} \cos\theta] E^3(t), \end{aligned} \quad (36)$$

όπου μ η μόνιμη διπολική ροπή του μορίου, $\alpha_{||}$ και α_\perp τα στοιχεία του πίνακα πολωσιμότητας παράλληλα και κάθετα του μοριακού άξονα αντίστοιχα, και $\beta_{||}$ και β_\perp τα στοιχεία του ταυυστή υπερπολωσιμότητας, αντίστοιχα οριζόντια και κάθετα του μοριακού άξονα. Η γωνία φ' αφορά στη φάση μεταξύ των δύο πεδίων και δεν αποτελεί συντεταγμένη του συστήματος.

Θεωρώντας ότι σε καρτεσιανές συντεταγμένες η πόλωση του laser συμπίπτει, κατά σύμβαση, με τον άξονα z , η συντεταγμένη θ είναι η πολική γωνία των σφαιρικών συντεταγμένων. Έτσι, φαίνεται ότι το δυναμικό αλληλεπίδρασης έχει εξάρτηση μόνο από την γωνία θ και το χρόνο. Για να απλουστευθεί η εικόνα, θα αγνοηθούν τα φαινόμενα επιμήκυνσης των μοριακών δεσμών λόγω φυγόκεντρης παραμόρφωσης. Το πρόβλημα είναι συμμετρικό ως προς τη γωνία φ και έτσι η εξίσωση Schrödinger γράφεται:

$$[\hat{H}_0 + \hat{V}_{Int}(\theta, t)] |\Theta(\theta, t) \rangle = i \frac{\partial |\Theta(\theta, t) \rangle}{\partial t}. \quad (37)$$

Από τη συμμετρία ως προς την γωνία ϕ , μπορεί να θεωρηθεί ότι η αδιατάρακτη Χαμιλτονιανή του συστήματος εξαρτάται μόνο από το σύνολο των περιστροφικών κινήσεων που εμπλέκουν τη γωνία θ , οπότε και $\widehat{H}_0 = B\hat{j}^2$, όπου B η σταθερά περιστροφής και \hat{j}^2 το τετράγωνο του τελεστή γωνιακής στροφορμής. Η λύση της αδιατάρακτης εξίσωσης Schrödinger:

$$\widehat{H}_0|J, M\rangle = E_J|J, M\rangle \quad (38)$$

προκύπτει να έχει λύση τα ιδιοανύσματα $|J, M\rangle$ τα οποία σχετίζονται με τις σφαιρικές αρμονικές με την εξίσωση $Y_{J,M}(\theta, \varphi) = \langle \theta, \varphi | J, M \rangle$ και οι ιδιοτιμές ενέργειας είναι $E_J = BJ(J+1)$. Η κυματοσυνάρτηση $|\theta(\theta, t)\rangle$ μπορεί να γραφεί σαν συνδυασμός των ιδιοανυσμάτων $|J, M\rangle$, μιας και αποτελούν πλήρη και ορθοκανονική βάση:

$$|\theta(\theta, t)\rangle = \sum_{J,M} A_{J,M}(t) e^{-iE_J t} |J, M\rangle, \quad (39)$$

όπου $A_{J,M}(t)$ είναι συντελεστές βαρύτητας που εκφράζουν το ποσοστό συμμετοχής της κάθε περιστροφικής κατάστασης $|J, M\rangle$ στο χρόνο. Αντικαθιστώντας στην εξίσωση (37) :

$$i \frac{\partial A_{J,M}(t)}{\partial t} = - \sum_{J',M'} A_{J',M'}(t) \langle J', M' | \widehat{V}_{Int}(\theta, t) | J, M \rangle e^{-i(E_{J'} - E_J)t}. \quad (40)$$

Τα στοιχεία πίνακα $\langle J', M' | \widehat{V}_{Int}(\theta, t) | J, M \rangle$, εκφράζουν τους κανόνες επιλογής της μετάβασης από μια κατάσταση $|J, M\rangle$ σε μια $|J', M'\rangle$. Αναπτύσσοντας το δυναμικό αλληλεπίδρασης, προκύπτει ότι για να μη μηδενίζεται η πιθανότητα μετάβασης, θα πρέπει να μη μηδενίζονται τα επιμέρους στοιχεία πίνακα που περιέχουν όρους αλληλεπίδρασης τα $\cos\theta$, $\cos^2\theta$ και $\cos^3\theta$. Εφαρμόζοντας το επιχείρημα της συμμετρίας κατοπτρισμού (parity), προκύπτει εν τέλει ότι οι κανόνες επιλογής για την αλληλεπίδραση μορίου -ασύμμετρου $\omega/2\omega$ πεδίου είναι: $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$ και $\Delta M = 0$. Έτσι ένα μόριο μπορεί να διεγερθεί περιστροφικά σε άρτια και περιττά J ενώ η προβολή της στροφορμής στο μοριακό άξονα μένει πάντα σταθερή.

Στην παρούσα διατριβή, τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν αξιοποιώντας ασύμμετρα πεδία μεγάλης έντασης και μικρής χρονικής διάρκειας. Ο ιονισμός σε τέτοιες συνθήκες θεωρείται σχεδόν δεδομένος, οπότε στο δυναμικό αλληλεπίδρασης πρέπει να προστεθεί ένας όρος της μορφής:

$$\widehat{V}_{ion} = -\frac{i}{2} K(t) \Gamma(\theta), \quad (41)$$

όπου $\Gamma(\theta)$ είναι η μέση τιμή του ρυθμού ιονισμού σε ένα οπτικό κύκλο συναρτήσεως της γωνίας μεταξύ του επιπέδου πόλωσης και του μοριακού άξονα, ενώ $K(t)$ είναι ένας παράγοντας αποδοτικότητας που σχετίζεται με την μορφή του κυματοπακέτου του παλμού.

Εν τέλει, προκύπτει ότι ο όρος \hat{V}_{ion} είναι σημαντικότερος των όρων πολωσιμότητας και υπερπολωσιμότητας για τα περισσότερα μόρια και έτσι τα πειραματικά αποτελέσματα οφείλονται κυρίως στον επιλεκτικό ιονισμό και αλληλεπίδραση προσανατολισμένων μορίων που προκύπτει από τους όρους \hat{V}_{ion} και \hat{V}_{μ} αντίστοιχα. Εν κατακλείδι η αλληλεπίδραση του ασύμμετρου πεδίου με το μόριο έχει να κάνει με τη σύζευξη του ασύμμετρου ισχυρού πεδίου $\omega/2\omega$, του οποίου ο προσανατολισμός εξαρτάται από τη φάση φ' , και της χωρικής κατανομής του ανώτερου κατελημμένου τροχιακού (HOMO) του μορίου, το οποίο ορίζει την πυκνότητα ηλεκτρονιακού νέφους πάνω στον μοριακό άξονα.

Δυστυχώς καθώς η ένταση της δέσμης laser αυξάνει και τα φαινόμενα πολλαπλού ιονισμού εμφανίζονται, δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί η ίδια επιχειρηματολογία για την εξέλιξη του φαινομένου. Η αλληλεπίδραση πεδίου-μορίου μπορεί να παραμορφώσει τη μορφή του HOMO και να δημιουργήσει σύνθετες μοριακές καταστάσεις (dressed states) οι οποίες εξαρτώνται από τη γεωμετρία του HOMO, τη μορφή και την ένταση του πεδίου. Επίσης, μπορεί να προκύψει ιονισμός από ηλεκτρόνια που βρίσκονται σε χαμηλότερα μοριακά τροχιακά (HOMO-1, κλπ) χωρίς απαραίτητα να προηγηθεί ο ιονισμός του HOMO.

1.7 Πρόσφατα πειραματικά αποτελέσματα αλληλεπίδρασης ασύμμετρων παλμών με μόρια

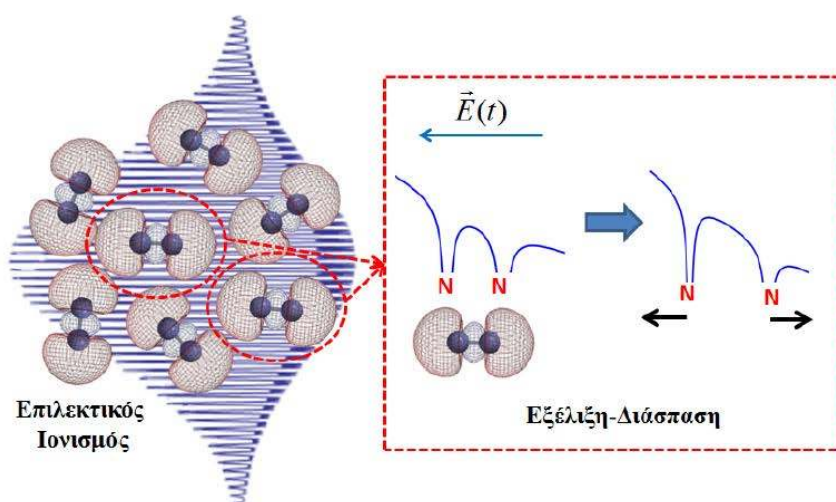
Από τα παραπάνω προκύπτει ότι η αλληλεπίδραση ενός ασύμμετρου πεδίου διαφοροποιείται από αυτήν ενός τυπικού παλμού laser λόγω της υπερπολωσιμότητας αλλά και λόγω της εξάρτησης του ρυθμού ιονισμού από τον προσανατολισμό του μορίου. Επιπρόσθετα, σε υψηλές εντάσεις laser, το ηλεκτρικό πεδίο μπορεί να παραμορφώσει το σχήμα του ηλεκτρονιακού νέφους ώστε ακόμα και μόρια χωρίς μόνιμη ηλεκτρική διπολική ροπή, να παρουσιάσουν μια δυναμικά επαγόμενη ηλεκτρική διπολική ροπή λόγω της μετατόπισης του ηλεκτρονιακού νέφους από τον παλμό. Ανάλογα με το πλήθος και το είδος των ατόμων που τα συγκροτούν, διαπιστώνεται διαφοροποίηση στην αλληλεπίδραση των μορίων με τα ασύμμετρα πεδία laser.

1.7.1 Ομοιοπυρηνικά μόρια

Η κατανομή του ηλεκτρονιακού νέφους γύρω από ομοιοπυρηνικά μόρια είναι τυπικά συμμετρική, διότι τα θετικά φορτισμένα κέντρα (πυρήνες) είναι ταυτόσημα. Λόγω αυτού, η αλληλεπίδραση γίνεται με ευθυγραμμισμένα σε σχέση με το πεδίο τροχιακά. Παρόλα αυτά, το σχήμα ενός ασύμμετρου πεδίου μπορεί να επάγει μία ασύμμετρη κατανομή στο ηλεκτρονιακό νέφος. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να έχει παρατηρηθεί παραγωγή ιοντικών θραυσμάτων που αντικατοπτρίζουν ασύμμετρη κατανομή φορτίου στο μόριο πριν την διάσπαση του. Ο εντοπισμός ηλεκτρονίων στην περιοχή ενός εκ των πυρήνων πριν τον ιονισμό, συμβάλλει σε

επαυξημένο ρυθμό ιονισμού (electron-localization-assisted enhanced ionization). Η επιλογή του πυρήνα δύναται να σχετίζεται με τη φορά του ασύμμετρου πεδίου [83, 84, 85].

Ένα πειραματικό παράδειγμα παρέχεται από τον ιονισμό του μορίου N_2 από ασύμμετρα πεδία. Κατά την αλληλεπίδραση του παλμού, οι δυναμικές επιφάνειες παραμορφώνονται ασύμμετρα ανάλογα με τη φάση του πεδίου, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.15. Αυτό συμβαίνει διότι το ηλεκτρονικό νέφος κατά την ταλάντωση του πεδίου μετατοπίζεται, ωστόσο η συνισταμένη της δύναμης είναι διάφορη του μηδενός, αφού το πεδίο έχει ασύμμετρο προφίλ. Μετά τον ιονισμό, οι πυρήνες απωθούνται προς διάσπαση και το εσωτερικό φράγμα δυναμικού αυξάνει, με αποτέλεσμα σε κάποια στιγμή, τα ηλεκτρόνια να εγκλωβιστούν σε ένα από τα δύο πηγάδια δυναμικού. Στον επερχόμενο διπλό ή πολλαπλό ιονισμό, τα ηλεκτρόνια εκπέμπονται με προτίμηση από ένα από τα δύο κέντρα του ιόντος. Αυτό αποτυπώθηκε πειραματικά από τους Wu *et al.* όπου και παρατηρήθηκε ότι το ιοντικό θραύσμα N^{2+} εκτοξεύεται σε δύο αντίθετες διευθύνσεις, ανάλογα με το αν προέρχεται από το N_2^{3+} ή από το N_2^{2+} .



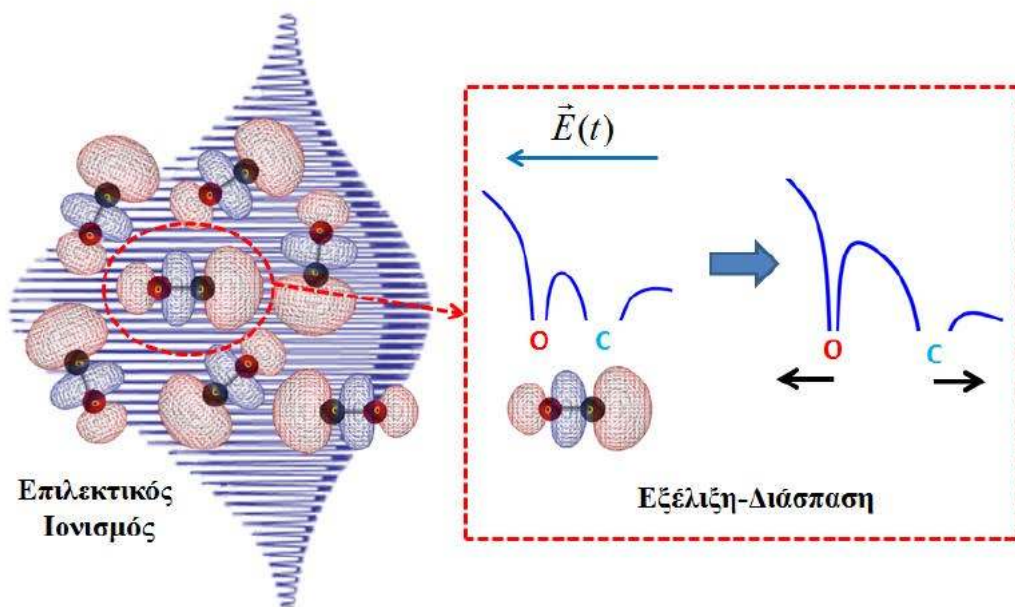
Σχήμα 1.15 Σχηματική αναπαράσταση ιονισμού ενός συμμετρικού διατομικού μορίου από ασύμμετρα πεδία. Το πεδίο εισάγει μια προτιμητέα διεύθυνση εντοπισμού του ηλεκτρονίου.

1.7.2 Διατομικά ετεροπυρηνικά μόρια

Τα ετεροπυρηνικά διατομικά μόρια απαρτίζονται από διαφορετικά άτομα και επομένως αναμένεται ανισότροπη κατανομή του ηλεκτρονικού νέφους επι του μοριακού σκελετού. Η εξάρτηση ιονισμού/διέγερσης ανάλογα με τον προσανατολισμό του μορίου, προέρχεται από την ασύμμετρη κατανομή του ηλεκτρονίου HOMO.

Ένα μόριο που έτυχε εκτεταμένης μελέτης με τη χρήση ασύμμετρων πεδίων, είναι αυτό του μονοξειδίου του άνθρακα. Το συγκεκριμένο μόριο διαθέτει μεγαλύτερη πυκνότητα ηλεκτρονιακού νέφους προς τη μεριά του ατόμου άνθρακα. Όταν το πεδίο έχει φορά αντίθετη από τη μέγιστη πυκνότητα ηλεκτρονιακού νέφους, ο ιονισμός μέσω φαινομένου σήραγγας είναι πιθανότερος [20, 86]. Σε συνέχεια του πρώτου ιονισμού, η ενδοπυρηνική απόσταση μεγαλώνει και μέσω του μηχανισμού EI το ιόν ιονίζεται περαιτέρω. Έτσι λόγω της ασύμμετρης κατανομής των γονικών ιόντων, τα ιοντικά θραύσματα απελευθερώνονται πιο πιθανά με συγκεκριμένο προσανατολισμό. Στο σχήμα 1.16 απεικονίζεται η δυνατότητα ελέγχου, μέσω της μορφής του ασύμμετρου πεδίου, της κατευθυντικότητας της μοριακής διάσπασης.

Η πειραματική επιβεβαίωση του παραπάνω προέρχεται και πάλι από τους Wu *et al.* οι οποίοι παρατήρησαν ότι το ιοντικό θραύσμα C^+ απελευθερώνεται προς διαφορετική κατεύθυνση ανάλογα με το εάν είναι προϊόν διάσπασης του κατιόντος ή του δικατιόντος [149].



Σχήμα 1.16 Σχηματική αναπαράσταση επιλεκτικού ιονισμού με βάση την κατανομή του ηλεκτρονιακού νέφους στο CO

1.7.3 Πολυατομικά ετεροπυρηνικά μόρια

Η χρήση ασύμμετρων πεδίων για τη μελέτη του ιονισμού και της διάσπασης πολυατομικών μορίων, έχει αποδειχθεί εξαιρετικά χρήσιμη για την μελέτη της ενδομοριακής μετανάστευσης υδρογόνου, τον ισομερισμό και την επιλεκτική διάσπαση δεσμών σε σχέση με τη φάση (φορά) του πεδίου. Παράλληλα, υπάρχει δυνατότητα διάκρισης μεταξύ διασπαστικών καναλιών τα οποία δίνουν παρόμοια θραύσματα, παρατηρώντας το αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης του πεδίου με τα γονικά μόρια.

Οι Endo *et al.* χρησιμοποίησαν ασύμμετρα $\omega/2\omega$ πεδία υψηλής έντασης ($\sim 10^{14}$ W/cm²) για τη μελέτη τους διάσπασης του δικατιόντος του διοξειδίου του άνθρακα [80]. Παρατηρήθηκε πως

με την αλλαγή της φάσης, υπήρξε προτιμητέα διάσπαση ενός εκ των δύο ισοδύναμων δεσμών C-O του μορίου (cleavage), με τα μέγιστα ασυμμετρίας να εμφανίζονται όταν ο παλμός είναι πιο ασύμμετρος. Ο μηχανισμός που πρότειναν δεν διαφοροποιείται δραστικά από αυτόν που περιγράφει την αλληλεπίδραση ομοπυρηνικών διατομικών μορίων με ασύμμετρα πεδία. Η επιλεκτική διάσπαση των δεσμών εξαρτάται από το σχήμα του πεδίου, το οποίο προκαλεί αλλαγή στην κατανομή του ηλεκτρονιακού νέφους πριν τον δεύτερο ιονισμό, ο οποίος προκύπτει μετά την επανασκέδαση του πρώτου ηλεκτρονίου με το γονικό ιόν. Είναι άξιο αναφοράς, ότι σε χαμηλότερη ένταση, παρατηρήθηκε μια μετατόπιση του μέγιστου σήματος σε φάσεις διάφορες του 0 ή π. Από αυτή την πληροφορία, συμπεράθηκε ότι ο ιονισμός σε αυτή την περίπτωση προέρχεται από μια πιο σύνθετη διαδικασία κατά την οποία, το επανασκεδαζόμενο ηλεκτρόνιο διεγείρει το ιόν πριν τον δεύτερο ιονισμό.

Οι Kotsina *et al.* μελέτησαν με τη χρήση ασύμμετρων $\omega/2\omega$ fs πεδίων το μόριο του υποξειδίου του αζώτου (N_2O , $N \equiv N - O$), το οποίο σε αντίθεση με το CO_2 διαθέτει δύο μη-ισοδύναμους μοριακούς δεσμούς [⁸⁷,⁸⁸]. Παρατηρήθηκε ότι το διπλά ιονισμένο μόριο, μπορεί να οδηγηθεί σε δύο διαφορετικούς τρόπους διάσπασης δύο σωμάτων, οι οποίοι προκύπτουν από την διάσπαση ενός εκ των δύο δεσμών. Επιπλέον, η διάσπαση σε NO^+ και N^+ αποδόθηκε σε δύο διασπαστικά κανάλια, τα οποία έχουν διαφορετική εξάρτηση από τη φάση του σύνθετου πεδίου. Το πρώτο κανάλι διάσπασης προκύπτει από την απευθείας μεταφορά πληθυσμού στην βασική κατάσταση του δικατιόντος. Το δεύτερο εμπλέκει την διέγερση του συστήματος σε μία μετασταθή κατάσταση του δικατιόντος και την αποδιέγερση του στη διασπαστική βασική δικατιονική κατάσταση. Στην περίπτωση του δεύτερου καναλιού, η διάσπαση συμβαίνει σε χρόνους πολύ μεγαλύτερους της χρονικής διάρκειας του παλμού (~ 400 ns). Το αποτέλεσμα είναι ότι δεν υπάρχει αποτύπωση της κατευθυντότητας του πεδίου σε αυτό το κανάλι, αφού το μόριο διασπάται αφού έχει περιστραφεί. Τέλος, από τη μελέτη του πολλαπλού ιονισμού ισοτοπολόγων του μορίου, παρατηρήθηκε ότι ο δεσμός N-O επιμηκύνεται ασύγχρονα σε σχέση με τον δεσμό $N \equiv N$ σε αυτό το κανάλι.

Σε ακόμα πιο μεγάλα μόρια, όπως οι οργανικές ενώσεις [⁸⁹], η χρήση ασύμμετρων πεδίων μπορεί να παρέχει πληροφορίες για δομικές αλλαγές οι οποίες κάποιες φορές μπορεί να ολοκληρώνονται στην κλίμακα των δεκάδων fs. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η ενδομοριακή μετανάστευση υδρογόνου, όπου ένα πρωτόνιο αποσπάται από ένα κομμάτι του μορίου και προσκολλιέται σε ένα άλλο. Η διαδικασία αυτή αποτελεί και ένα είδος ισομερισμού, αφού το πλήθος και το είδος των ατόμων που συνθέτουν το μόριο μένει σταθερό, ωστόσο αλλάζει η κατανομή τους στο χώρο. Επιπλέον, για ένα μόριο το οποίο διαθέτει πολλά άτομα υδρογόνου, η διαδικασία μπορεί να συμβεί με πολλούς τρόπους. Στο δικατιόν της μεθανόλης (CH_3OH^{2+}), υπό την παρουσία ισχυρών πεδίων, μπορεί να αποκολληθεί ένα υδρογόνο είτε από τη μεριά του ατόμου άνθρακα, είτε από αυτήν του οξυγόνου και έπειτα να σχηματίσει ιόντα H_2^+ ή και H_3^+ . Με τη χρήση fs ασύμμετρων $\omega/2\omega$ παλμών, οι Kotsina *et al.* προσδιόρισαν τον πιο πιθανό δρόμο σχηματισμού των H_2^+ ή και H_3^+ μοριακών θραυσμάτων [⁹⁰,⁹¹].

2 Πειραματική διάταξη

Σε αυτό το κεφάλαιο περιγράφεται με λεπτομέρεια η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιείται για τη σύνθεση και τον έλεγχο των ασύμμετρων πεδίων δύο χρωμάτων στο κοντινό υπέρυθρο ($\omega/2\omega$), όπως και το σύστημα ανίχνευσης και καταγραφής των πειραματικών δεδομένων.

Επιγραμματικά, η διάταξη αποτελείται από τα εξής:

- I. Παραγωγή και ενίσχυση της fs δέσμης laser που τροφοδοτεί τον οπτικά παραμετρικό ενισχυτή
- II. Χωρική σταθεροποίηση της δέσμης laser.
- III. Τροφοδοσία του οπτικά παραμετρικού ενισχυτή και επιλογή του μήκους κύματος της εξερχόμενης δέσμης laser.
- IV. Παραγωγή της δεύτερης αρμονικής της δέσμης του OPA και σύνθεση του ασύμμετρου $\omega/2\omega$ πεδίου.
- V. Φασματομέτρο μάζας χρόνου πτήσης (ToF spectrometer).
- VI. Σύστημα καταγραφής και επεξεργασίας πειραματικών δεδομένων

Το πρώτο τμήμα της διάταξης (I – III) αποτελείται από ένα fs σύστημα laser με κεντρικό μήκος κύματος τα 800 nm, χρονικής διάρκειας ~ 30 fs και έναν οπτικά παραμετρικό ενισχυτή (Optical Parametric Amplifier – OPA) με δυνατότητα παραγωγής fs παλμών laser στην φασματική περιοχή 190 – 2600 nm, τα οποία είναι εγκατεστημένα στο Κέντρο Εφαρμογών Laser του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Στο δεύτερο τμήμα (IV), με τη χρήση κατάλληλων οπτικών παράγεται η δεύτερη αρμονική της εξερχόμενης από τον OPA δέσμης (2ω) η οποία στην συνέχεια μαζί με την ω δέσμη συνθέτουν το ασύμμετρο $\omega/2\omega$ πεδίο laser, τα χαρακτηριστικά του οποίου διαμορφώνονται μέσω ηλεκτρονικά ελεγχόμενων διατάξεων.

Το τελευταίο τμήμα (V-VI) αποτελεί το σύστημα ανίχνευσης και συγκεκριμένα ένα φασματομέτρο μάζας υψηλής διακριτικής ικανότητας, το οποίο έχει αναπτυχθεί στο εργαστήριο Ατομικής και Μοριακής φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Η συλλογή των δεδομένων (φάσματα μάζας), πραγματοποιείται μέσω μίας κάρτα υπολογιστή, η οποία καταγράφει και αποθηκεύει τα δεδομένα σε ηλεκτρονικό υπολογιστή.

Στις παρακάτω παραγράφους θα αναλυθούν τα επιμέρους τμήματα της πειραματικής διάταξης.

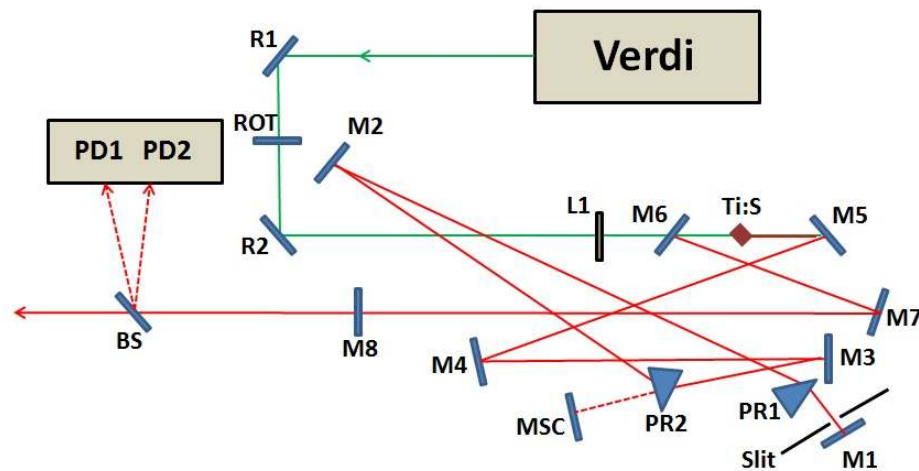
2.1 Διάταξη παλμικού συστήματος laser χρονικής διάρκειας 30 fs

Οι παλμοί laser στο κοντινό υπέρυθρο παράγονται στον οπτικά παραμετρικό ενισχυτή, ο οποίος τροφοδοτείται από ένα παλμικό laser κεντρικού μήκους κύματος στα 800 nm, χρονικής

διάρκειας ~ 30 fs του Κέντρου Εφαρμογών Laser του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Το σύστημα είναι ένα εμπορικό Ti:Sapphire fs Laser της εταιρίας Coherent και αποτελείται από έναν Ταλαντωτή (Oscillator, Coherent Micra) και έναν ενισχυτή (Amplifier, Coherent Legend Elite Duo Legend USX). Ο ταλαντωτής παράγει τους υπερ-βραχείς fs παλμούς, οι οποίοι οδηγούνται στον ενισχυτή, όπου και ενισχύονται σε δύο στάδια. Οι λειτουργίες αυτών, περιγράφονται στη συνέχεια πιο αναλυτικά.

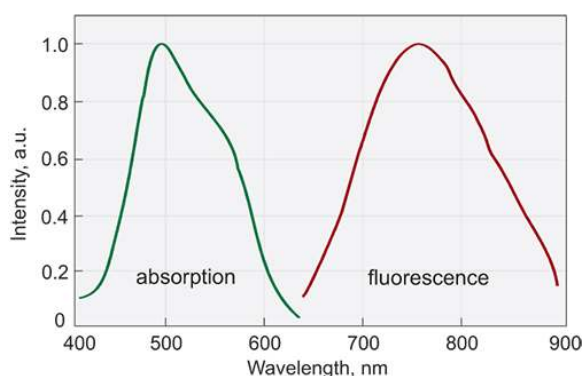
2.1.1 Ο ταλαντωτής Micra

Η σχηματική αναπαράσταση του ταλαντωτή φαίνεται στο σχήμα 2.1 [92]. Η παραγωγή μιας ευρείας μπάντας συχνοτήτων και η εγκλείδωση της φάσης των επιμέρους συχνοτήτων είναι απαραίτητη για την δημιουργία ενός χρονικά στενού παλμού (για παλμούς περιορισμένους κατά Fourier ισχύει $\Delta\nu\Delta t \sim 1$). Ως ενεργό μέσο του ταλαντωτή χρησιμοποιείται ένας κρύσταλλος ζαφειριού με προσμίξεις Τιτανίου (Ti:Sapphire crystal). Το φάσμα εκπομπής από την άντληση τέτοιων κρυστάλλων (Gain Bandwidth) είναι μεγάλο λόγω της παρουσίας των ιόντων Τιτανίου μέσα στο ενεργό μέσο και εκτείνεται από τα 600 – 1100 nm. Ένα τυπικό φάσμα απορρόφησης και εκπομπής του κρυστάλλου φαίνεται στο σχήμα 2.2. Το συγκεκριμένο ενεργό μέσο αποτελεί μια αρκετά καλή πηγή εκτεταμένου φάσματος για την παραγωγή στενών χρονικά παλμών.



Σχήμα 2.1 Η διάταξη του ταλαντωτή Micra. Τα κάτοπτρα R1 και R8 κατευθύνουν την αντλητική δέσμη προς το ενεργό μέσο (Ti:Sapphire crystal), ο φακός L1 την εστιάζει, ενώ το ROT είναι πολωτής της. Οι καθρέπτες M_i λειτουργούν στα 800 nm, ενώ είναι διαφανείς στην ακτινοβολία του αντλητικού laser (Verdi). Οι M1 και M8 είναι τα τελικά κάτοπτρα της κοιλότητας. Τα M5 και M6 είναι σφαιρικά κάτοπτρα. Τα πρίσματα PR1 & PR2 αντισταθμίζουν τη διασπορά της δέσμης από την κοιλότητα και επιλέγουν σε συνδυασμό με το Slit το φάσμα του παλμού. Ο διαχωριστής δέσμης BS ανακλά ένα μικρό κομμάτι της δέσμης για το συγχρονισμό με τον ενισχυτή, αλλά και για διαγνωστικούς λόγους.

Η αντιστροφή πληθυσμού στον κρύσταλλο επιτυγχάνεται από την εστίαση μιας δέσμης Laser στο ενεργό μέσο. Η δέσμη άντλησης προέρχεται από ένα Laser στερεάς κατάστασης με ενεργό μέσο ένα κρύσταλλο YVO_4 με προσμίξεις Νεοδυμίου. (Nd:YVO_4 , Coherent Verdi), που αντλείται από διοδικό laser στα 808 nm. Ο κρύσταλλος Nd:YVO_4 μέσω της εξαναγκασμένης εκπομπής παράγει ακτινοβολία laser στα 1064 nm και έπειτα με τη χρήση κρυστάλλου υποδιπλασιασμού παράγεται η δεύτερη αρμονική στα 532 nm. Ο κρύσταλλος διπλασιασμού συχνότητας είναι ένας LBO (Lithium Borate, LiB_3O_5), του οποίου το συνταίριασμα φάσης (Phase Matching conditions) επιτυγχάνεται αλλάζοντας την θερμοκρασία του. Η θερμοκρασία λειτουργίας του συγκεκριμένου είναι περίπου 148 °C. Η παραγόμενη ακτινοβολία στα 532 nm διαφεύγει της οπτικής κοιλότητας μέσω ενός διχρωμικού καθρέπτη που ανακλά τα 1064 nm αλλά είναι διάφανος στα 532 nm. Η ισχύς του laser στα 532 nm μπορεί να ξεπεράσει τα 5 W.



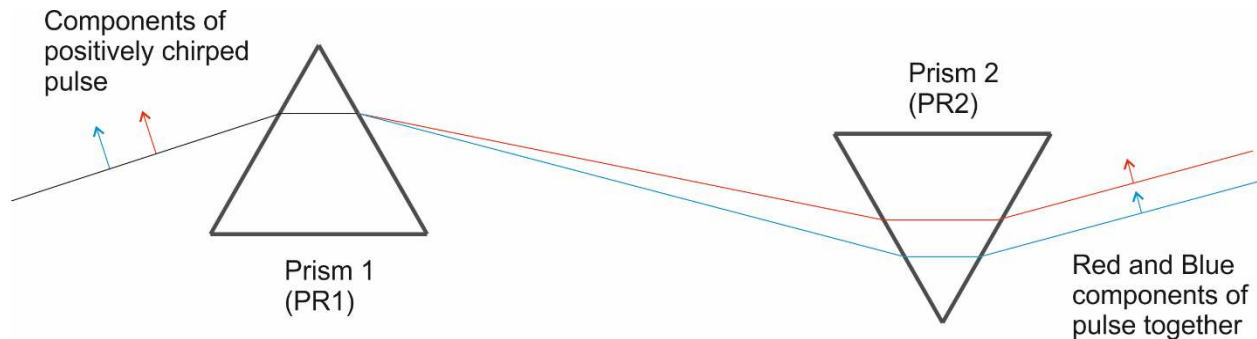
Σχήμα 2.2 Το φάσμα απορρόφησης και εκπομπής του ενεργού μέσου Ti:Sapphire

Στη συνέχεια, η δέσμη των 532 nm αντλεί το ενεργό μέσο δηλαδή τον κρύσταλλο Ti:Sapphire ο οποίος απορροφά έντονα σε αυτή την φασματική περιοχή. Μέσω της εξαναγκασμένης εκπομπής παράγεται ακτινοβολία περί τα 800 nm. Μέσα στο οπτικό αντηχείο του ταλαντωτή ενισχύονται συχνότητες οι οποίες καθορίζονται από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της κοιλότητας και συγκεκριμένα από το μήκος της. Αυτό ορίζεται από την απόσταση μεταξύ των τελικών κατόπτρων (M1 και M8). Το μήκος καθορίζει τη συχνότητα των φωτονίων που ικανοποιούν το κριτήριο ενισχυτικής συμβολής, δηλαδή για τους διαμήκεις ρυθμούς ταλάντωσης της κοιλότητας (Longitudinal modes). Η κοιλότητα μέχρι τώρα δουλεύει σε συνεχή λειτουργία (Continuous wave -CW mode) με τον κάθε διαμήκη ρυθμό να βρίσκεται εκτός φάσης με τους υπόλοιπους. Εάν με κάποιο τρόπο ένα πλήθος ρυθμών αποκτήσει κοινή φάση, ένας παλμός laser αρχίζει να αναπτύσσεται, ο οποίος τελικά θα είναι υψηλής ισχύος.

Η διαδικασία κατά την οποία ρυθμοί αποκτούν κοινή φάση είναι αυτή της εγκλείδωσης ρυθμών (mode-locking) και αποτελεί τον τρόπο επίτευξης υπερβραχέων παλμών στο laser Ti:Sapphire [93]. Στο συγκεκριμένο σύστημα, ένα κάτοπτρο (M4) είναι τοποθετημένο πάνω σε μία βάση, η οποία μπορεί και διαταράσσεται κατά βούληση, προκαλώντας την εγκλείδωση της φάσης μεταξύ κάποιων ρυθμών. Ένας παλμός δημιουργείται και η ένταση του υπερέρχει της συνεχούς δέσμης, ενώ είναι τόσο υψηλή ώστε κατά το πέρασμα του παλμού μέσα από τον κρύσταλλο

Ti:Sapphire προκαλείται αυτοεστίαση λόγω του οπτικού φαινομένου Kerr, δηλαδή της αλλαγής του δείκτη διάθλασης του υλικού λόγω της υψηλής ισχύος της προσπίπτουσας δέσμης. Έτσι, αλλάζει τη γεωμετρία της οπτικής κοιλότητας (παθητική εγκλείδωση ρυθμών, passive mode-locking), η οποία καθίσταται πλέον ιδανική για την ενίσχυση των παλμών του laser και όχι της συνεχούς δέσμης. Με αυτό τον τρόπο ένας fs παλμός laser παράγεται και διατηρείται μέσα στον ταλαντωτή.

Κατά τη διάδοση του παλμού μέσα στην οπτική κοιλότητα, τα οπτικά στοιχεία παρουσιάζουν μεγαλύτερο δείκτη διάθλασης για τις υψηλότερες συχνότητες λόγω του φαινομένου του διασκεδασμού. Το αποτέλεσμα είναι να εισάγεται διασπορά ομαδικής ταχύτητας (Group Velocity Dispersion, GVD) στα επιμέρους φασματικά τμήματα που συνθέτουν τον παλμό. Επίσης, κατά την αυτοεστίαση της δέσμης μέσα στον κρύσταλλο, προκαλείται αυτό-διαμόρφωση φάσης (Self-phase modulation, SPM) μέσω του οπτικού φαινομένου Kerr. Λόγω των παραπάνω ο παλμός διαπλατύνεται μιας και οι χαμηλότερες συχνότητες προηγούνται των υψηλότερων σε δεδομένη χρονική στιγμή (positive chirp). Δύο πρίσματα βρίσκονται στην πορεία της δέσμης εντός του ταλαντωτή (PR1, PR2), ώστε να αναιρέσουν την επίδραση των άλλων οπτικών της κοιλότητας στην παλμική δέσμη (negative chirp). Μια οπτική αναπαράσταση της διαδικασίας φαίνεται στο σχήμα 2.3. Επιλέγοντας κατάλληλα το ενεργό πάχος των πρισμάτων από τα οποία διέρχεται η δέσμη, αλλάζει το εύρος αλλά και το τμήμα του ενισχυόμενου φάσματος. Η χρήση όμως διαφορετικού πάχους υλικού μέσω των δύο πρισμάτων έχει αποτέλεσμα την αύξηση ή την μείωση της χρονικής διάρκειας του παλμού, η οποία αλλάζει την ένταση της δέσμης εντός της κοιλότητας με αποτέλεσμα της αλλαγής του SPM.



Σχήμα 2.3 Η διάταξη αντιστάθμισης κανονικής διασποράς. Τα πρίσματα μέσω της διάταξης τους, καθυστερούν τα μεγαλύτερα μήκη κύματος σε σχέση με τα μικρότερα.

Η κοιλότητα τελικά μπορεί σταθεροποιηθεί ώστε να παράγει φασματικό εύρος >100 nm με κεντρικό μήκος κύματος ~780 nm, τα οποία χαρακτηριστικά αντιστοιχούν σε παλμό με χρονική διάρκεια μικρότερη των 15 fs. Βάσει των προδιαγραφών η ισχύς του εξερχόμενου παλμού είναι περίπου 450 mW, με συχνότητα επανάληψης (Repetition Rate) περίπου 80 MHz. Η ενέργεια ανά παλμό υπολογίζεται στην τάξη των μερικών nJ. Η πόλωση της δέσμης είναι κάθετη στο επίπεδο πρόσπτωσης (τύπος S). Μετά από την έξοδο από την κοιλότητα, η δέσμη περνά από ένα λεπτό

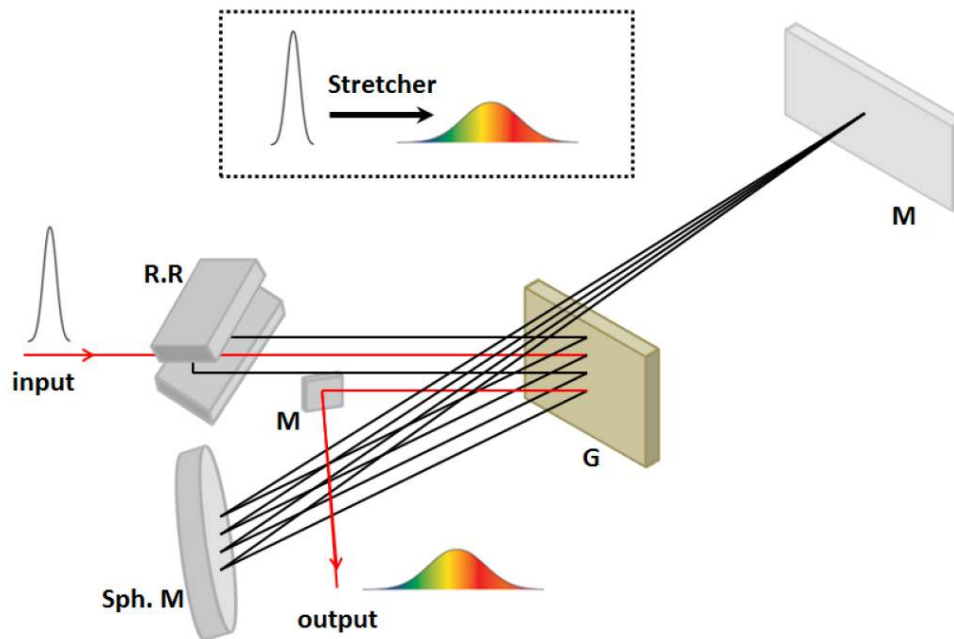
διαχωριστή δέσμης (sampler) ο οποίος στέλνει ένα πολύ μικρό ποσοστό της δέσμης σε δύο φωτοδιόδους. Η πρώτη (PD1) χαρακτηρίζεται ως γρήγορη φωτοδίοδος και αξιοποιείται στον συγχρονισμό οπτοηλεκτρονικών στοιχείων που χρησιμοποιούνται στην μετέπειτα ενίσχυση της δέσμης. Η δεύτερη (PD2) λέγεται αργή φωτοδίοδος και δίνει μία ένδειξη της ισχύος των παλμών laser πριν την έξοδο της δέσμης από το σύστημα του ταλαντωτή Micra. Τέλος, μετά την έξοδο, η δέσμη διευρύνεται σε διάμετρο από ένα τηλεσκόπιο και οδηγείται προς το πρώτο κομμάτι του ενισχυτή.

2.1.2 Ο ενισχυτής

Οι παλμοί του ταλαντωτή Micra, αν και χρονικά στενοί, υστερούν σε ενέργεια. Η διαδικασία ενίσχυσης επιτυγχάνεται από την εξαναγκασμένη εκπομπή φωτός που προκαλούν οι παλμοί, αφού διέλθουν μέσα από κρυστάλλους στους οποίους έχει προηγηθεί αντιστροφή πληθυσμού. Είναι ωστόσο πρακτικά αδύνατο να ενισχυθούν τόσο στενοί χρονικά παλμοί χωρίς να φθαρούν ή και να καταστραφούν οπτικά στοιχεία του ενισχυτή, λόγω της μεγάλης ισχύος της δέσμης. Για αυτό εφαρμόζεται η διαδικασία του Chirped pulse amplification [⁹⁴, ⁹⁵] κατά την οποία οι στενοί παλμοί αρχικά διευρύνονται χρονικά, ενισχύονται και έπειτα επανασυμπιέζονται. Οι επιμέρους οπτικές διατάξεις για τη διαδικασία αυτή είναι η διάταξη διεύρυνσης της χρονικής διάρκειας του παλμού (Stretcher), ο ενισχυτής δύο σταδίων (Amplifier) και ο συμπιεστής (Compressor), τα οποία στη συνέχεια αναλύονται σε όσα ακολουθούν.

2.1.2.1 Χρονική διαπλάτυνση της δέσμης

Μια συσκευή, η οποία μπορεί να εισάγει χρονική καθυστέρηση εξαρτώμενη από το μήκος κύματος μπορεί να διαπλάτνει ή να συμπιέσει χρονικά ένα παλμό. Τέτοια δυνατότητα παρέχεται από ένα φράγμα περίθλασης, που περιθλά σε διαφορετικές γωνίες τα διάφορα μήκη κύματος του φασματικού περιεχομένου του παλμού, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.4. Η διάταξη ονομάζεται διαπλατυντής (stretcher). Μετά από την ανάλυση του φάσματος από το φράγμα περίθλασης, κατάλληλα οπτικά στοιχεία καθοδηγούν τα επιμέρους τμήματα του φάσματος σε διαδρομή αντιστρόφως ανάλογη του μήκους κύματος τους. Με αυτό τον τρόπο διαπλάτνεται χρονικά ο παλμός. Σε αυτή την περίπτωση ο παλμός έχει θετική διασπορά ομαδικής ταχύτητας (θετικό Chirp). Το συγκεκριμένο σύστημα μπορεί να διαπλάτνει χρονικά τον εισερχόμενο από τον ταλαντωτή παλμό έως και 10^4 φορές χρησιμοποιώντας ένα μόνο φράγμα περίθλασης. Αυτό επιτυγχάνεται από τη γεωμετρία της οπτικής διάταξης, η οποία επιτρέπει τέσσερα περάσματα από το φράγμα περίθλασης, προτού η δέσμη περάσει στο στάδιο της ενίσχυσης.



Σχήμα 2.4 Οπτική διάταξη του stretcher. Το R.R. είναι ένα περισκόπιο, το G είναι ένα φράγμα περίθλασης και το Sph. M. είναι ένα σφαιρικό κάτοπτρο.

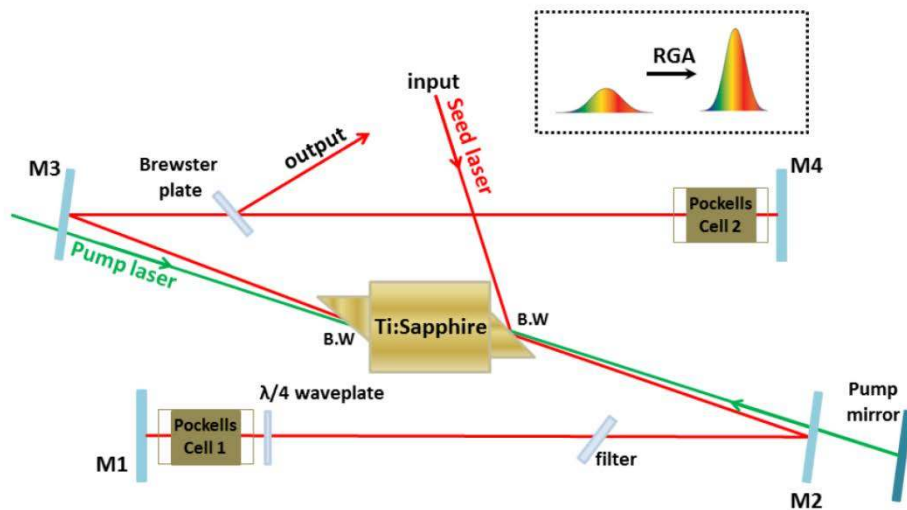
2.1.2.2 Ενισχυτής δέσμης δύο σταδίων

Η ενίσχυση της χρονικά διευρυμένης δέσμης πραγματοποιείται σε δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο, η δέση ενισχύεται από αλληπάλληλα περάσματα από ένα κρύσταλλο Ti:Sapphire (Regenerative Amplifier (RGA)) ο οποίος έχει προηγουμένως αντληθεί από ένα laser (Coherent, Evolution HE, χρονική διάρκεια παλμού ~ 150 ns, κεντρικό μήκος κύματος τα 527 nm και ισχύ άνω των 45W). Στο δεύτερο στάδιο (Single-pass Amplifier (SPA)) η δέση περνά μία φορά από δεύτερο κρύσταλλο ενίσχυσης Ti:Sapphire όποιος αντλείται επίσης από το Evolution laser.

Το Evolution είναι laser στερεάς κατάστασης, με ενεργό μέσο δύο κρυστάλλους Nd:YLF, οι οποίοι αντλούνται από μια διάταξη έξι διοδικών laser τύπου AlGaAs (Aluminium Gallium Arsenide). Το αντηχείο του περιλαμβάνει έναν ακουστικο-οπτικό διακόπτη αλλαγής παραάγοντα ποιότητας (acousto-optic Q-switch), ο οποίος ορίζει τη συχνότητα επανάληψης στα 1kHz. Οι παραγόμενοι παλμοί έχουν κεντρικό μήκος κύματος στα 1053 nm, ενώ η παραγωγή της δεύτερης αρμονικής (που θα χρησιμοποιηθεί για την άντληση των κρυστάλλων Ti:Sapphire) γίνεται από κρύσταλλο LBO (θερμοκρασία λειτουργίας $\sim 163^\circ$ C). Η εξερχόμενη δέση με $\lambda=527$ nm περνά από ένα πλακίδιο $\lambda/2$ και ένα πολωτή-διαχωριστή δέσμης, ώστε να αντλήσει τους δύο κρυστάλλους του ενισχυτή. Ο συγχρονισμός μεταξύ των παλμών της δέσμης άντλησης και της δέσμης του ταλαντωτή είναι μια πολύ κρίσιμη διαδικασία. Γενικά ο ενισχυτής πρέπει να επιτρέψει να

ενισχυθεί ένας παλμός από το ‘τρένο των παλμών’ του ταλαντωτή (Seed pulse) για κάθε παλμό του laser άντλησης. Για να επιτευχθεί αυτό, μια μονάδα συγχρονισμού υψηλής χρονικής ακριβείας (Synchronization and Delay Generator – SDG), αναλαμβάνει το συγχρονισμό του μηχανισμού Q-switch με ένα παλμό από τον ταλαντωτή, εισάγοντας την κατάλληλη χρονική καθυστέρηση μεταξύ της pump και της seed με ακρίβεια 250 ps. Η ίδια μονάδα στη συνέχεια ορίζει και το χρόνο παραμονής της δέσμης Seed στο πρώτο στάδιο ενίσχυσης ή αλλιώς RGA.

Η ενίσχυση της δέσμης seed μετά από ένα πέρασμα μέσα από τον κρύσταλλο αναμένεται να ενισχύσει τη δέσμη κατά 3-4 φορές, ωστόσο ο διαθέσιμος πληθυσμός που έχει αναστραφεί από τη δέσμη pump μπορεί να υποστηρίξει πολύ μεγαλύτερη ενίσχυση. Τελικά, δέσμη seed μπορεί και περνάει μέσα από τον κρύσταλλο έως και 15 φορές πριν διαφύγει της διάταξης εξ ου και το όνομα της (Regenerative Amplifier, - RGA). Στην RGA αξιοποιείται το μεγαλύτερο κομμάτι της ενέργειας της δέσμης Pump, το οποίο μέσω δύο διχρωμικών κατόπτρων που ανακλούν την seed αλλά είναι διαφανή στην pump (M2-M3), αντλεί τον πρώτο κρύσταλλο Ti:Sapphire. Ένα σχήμα της RGA φαίνεται στο σχήμα 4.5.



Σχήμα 2.5 Οπτική διάταξη της RGA. Τα κάτοπτρα M_i ανακλούν την δέσμη των 800 nm ενώ είναι διαφανή στην αντλητική. Το φίλτρο φροντίζει την ενίσχυση μεγαλύτερου μέρους του φάσματος.

Η seed δέσμη, έχοντας S πόλωση ανακλάται από ένα παράθυρο σε γωνία Brewster (B.W.) και έπειτα παγιδεύεται στην κοιλότητα ενίσχυσης RGA. Αυτό επιτυγχάνεται ως εξής:

Η δέσμη οδηγείται από τον καθρέπτη M2 σε ένα πλακίδιο $\lambda/4$ (RWP). Στη συνέχεια η δέσμη διέρχεται από το πρώτο Pockells Cell (PC1) το οποίο προς το παρόν συμπεριφέρεται σαν ένα απλό κομμάτι γυαλί, ανακλάται από τον M1 και ξαναπερνάει από το PC1 και το RWP. Έχοντας περάσει δύο φορές από το πλακίδιο $\lambda/4$, ο παλμός έχει στρέψει την πόλωση του κατά 90° η οποία είναι πλέον είναι τύπου P. Μετά τον M2, η δέσμη δεν ανακλάται πλέον από το BW αλλά

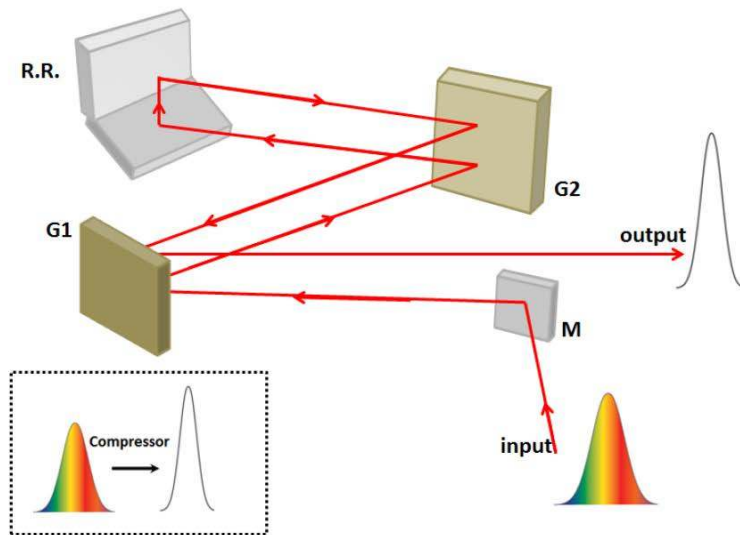
διέρχεται από τον αντλημένο κρύσταλλο και ενισχύεται. Κατόπιν ανακλάται από τον M3 και περνά μέσα από ένα πλακίδιο σε γωνία Brewster (Brewster Plate - BP). Η δέσμη περνά και από το δεύτερο Rockels Cell (PC2) το οποίο επίσης προς το παρόν συμπεριφέρεται σαν ένα κομμάτι γυαλί και ανακλάται από τον M4.

Η δέσμη ακολουθεί την αναστροφή πορεία, ωστόσο εάν περάσει πάλι από το RWP δύο φορές, θα αλλάξει την πόλωση της σε S με αποτέλεσμα να ανακλαστεί εκτός της RGA από το BW. Στο στάδιο αυτό υπεισέρχεται η μονάδα συγχρονισμού, η οποία σκανδαλίζει την τάση τροφοδοσίας στα άκρα των Rockels Cells. Τα PC1 και PC2 έχουν την δυνατότητα να μετατρέπονται σε πλακίδια $\lambda/4$ όταν τους ασκηθεί μια υψηλή τάση (της τάξης των μερικών kV). Έτσι κατά το 3^ο και 4^ο πέρασμα της δέσμης από το PC1, η SDG έχει φροντίσει να εφαρμόζεται τάση στα άκρα του και πλέον συμπεριφέρεται ως καθυστερητής φάσης $\lambda/4$. Πλέον αφού η δέσμη περάσει δύο φορές από το RWP και δύο φορές από το PC1, η πόλωση της δέσμης παραμένει P, οπότε και ξαναπερνάει από τον κρύσταλλο για να ενισχυθεί. Με αυτό τον τρόπο η δέσμη παραμένει μεταξύ των M1 και M4 για όσο χρόνο ορίζει η SDG. Έπειτα από το χρονικό διάστημα που απαιτείται για να κορεσθεί η ενίσχυση της Seed (περίπου 140 ns ή 15 περάσματα από τον κρύσταλλο), η SDG δίνει τάση στο PC2, ώστε η πόλωση της δέσμης να στραφεί σε S έπειτα από δύο περάσματα μέσα από αυτό και να ανακλαστεί από το PB προς το επόμενο στάδιο ενίσχυσης. Πρέπει να σημειωθεί ότι η δέσμη διέρχεται και από ένα οπτικό φίλτρο εντός της RGA (filter στο Σχήμα 2.5), το οποίο φροντίζει να ενισχυθεί μεγαλύτερο κομμάτι του φασματικού εύρους της Seed δέσμης, αλλάζοντας την κατανομή του σε “top-hat”.

Η ενισχυμένη δέσμη περνά από ένα ακόμα κρύσταλλο Ti:Sapphire, ο οποίος έχει αντληθεί από το κομμάτι της pump που ανακλάται από τον πολωτή-διαχωριστή δέσμης στην έξοδο του Evolution HE. Εκεί ενισχύεται περνώντας μία φορά από αυτόν, εξ ου και το όνομα του δεύτερου σταδίου ενίσχυσης (Single pass amplifier – SPA). Τελικά, η ενέργεια ανά παλμό φτάνει περίπου τα 7 mJ ανά παλμό πριν εισέλθει στον συμπιεστή χρονικής διάρκειας.

2.1.2.3 Συμπιεστής χρονικής διάρκειας

Η οπτική διάταξη του συμπιεστή (compressor) φαίνεται στο σχήμα 2.6. Επί της ουσίας, με τη βοήθεια δύο φραγμάτων περίθλασης (G1 & G2), τα μικρότερα μήκη κύματος του φάσματος του παλμού διανύουν μικρότερη διαδρομή από τα μεγαλύτερα λ , εισάγοντας έτσι αρνητική διασπορά (αρνητικό Chirp). Το αποτέλεσμα είναι η χρονική συμπίεση του παλμού που σύμφωνα με τις προδιαγραφές του κατασκευαστή μπορεί να φτάσει και τα 25 fs, ενώ το bandwidth του παλμού είναι περίπου 60 nm με κεντρικό μήκος κύματος τα 800 nm. Στην έξοδο από τον συμπιεστή, μέρος της ενέργειας του παλμού έχει απορροφηθεί από τα επιμέρους οπτικά στοιχεία και έτσι οι τελική τιμή ενέργειας ανά παλμό είναι περίπου 5.5 mJ/pulse.

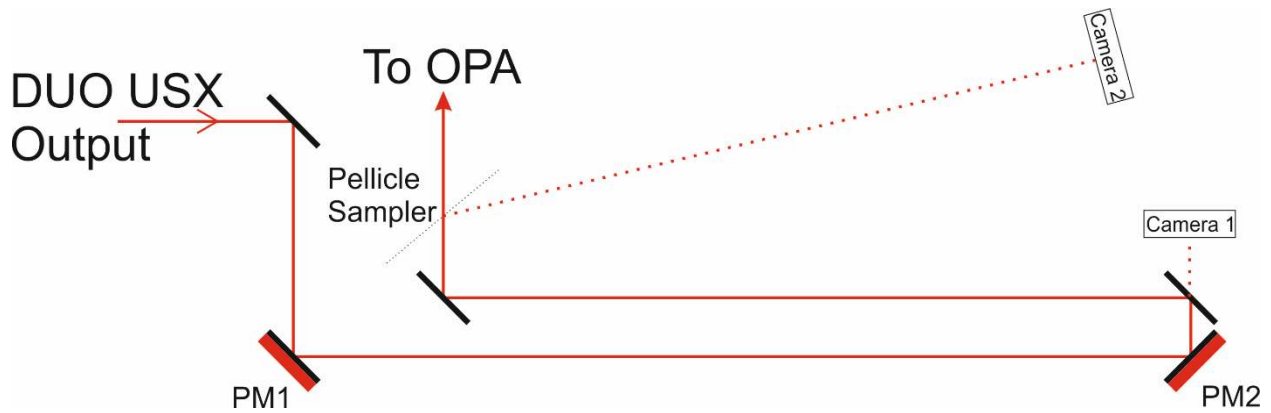


Σχήμα 2.6 Η οπτική διάταξη του compressor. Το R.R. είναι ένα περισκόπιο, ενώ τα φράγματα περίθλασης G1 & G2 φροντίζουν να επανασυμπιέσουν χρονικά τον παλμό, καθυστερώντας τα μεγαλύτερα μήκη κύματος.

2.2 Χωρικός σταθεροποιητής της δέσμης (Beam-point Stabilizer)

Το σύστημα laser καθώς και τα οπτικά που καθοδηγούν τη δέσμη είναι εξαιρετικά ευαίσθητα σε αλλαγές θερμοκρασίας του περιβάλλοντα χώρου. Το αποτέλεσμα είναι από μέρα σε μέρα, ή ακόμα και μέσα στην ίδια τη μέρα, η πορεία της δέσμης να διαταράσσεται λόγω θερμικών φαινομένων. Η δέσμη αμέσως μετά την έξοδο του ενισχυτή περνά από μια διάταξη, με σκοπό τη σταθεροποίηση της ως προς την στόχευση καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων.

Η διάταξη αυτή περιλαμβάνει έναν εμπορικό σταθεροποιητή δέσμης (Newport, Guidestar II), ο οποίος αποτελείται από δύο CCD κάμερες οι οποίες καταγράφουν τη θέση της δέσμης και από δύο αυτόματα ρυθμιζόμενες βάσεις οπτικών (PM1 & PM2), οι οποίες αλλάζουν την στόχευση της δέσμης, εφόσον αυτή έχει μετατοπιστεί από το σημείο αναφοράς που ορίζουν οι κάμερες. Μια σχηματική αναπαράσταση φαίνεται στο σχήμα 2.7. Η πρώτη κάμερα καταγράφει την κατανομή της δέσμης από την ποσοστό της δέσμης που διέρχεται ενός κατόπτρου, τοποθετημένη όσο το δυνατό κοντύτερα του PM2 για την καλύτερη λειτουργία του συστήματος. Η καταγραφή της δέσμης από τη δεύτερη κάμερα, γίνεται από την ανάκλαση της δέσμης από ένα δειγματολήπτη λεπτού υμενίου (Pellicle), ο οποίος ανακλά ένα πολύ μικρό μέρος της δέσμης. Η επιλογή του υμενίου έγινε αφενός για να εξαιρεθεί όσο το δυνατό περισσότερο η διασπορά στη διερχόμενη δέσμη και αφετέρου για να τοποθετηθεί η κάμερα, όσο δυνατόν μακρύτερα του PM2, βελτιστοποιώντας έτσι την διορθωτική ικανότητα της διάταξης.

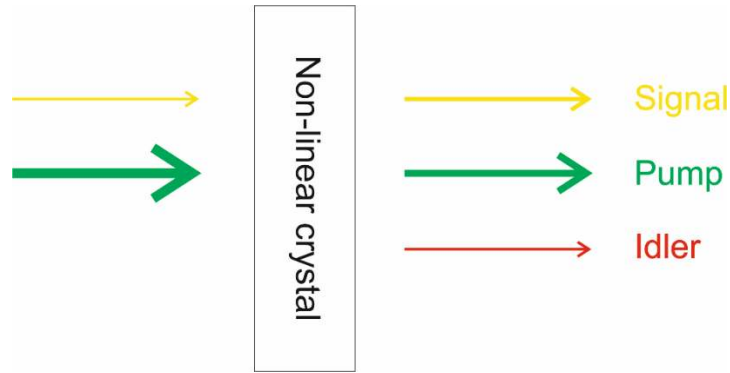


Σχήμα 2.7 Η διάταξη του σταθεροποιητή δέσμης. Οι κάμερες λειτουργούν σαν ίριδες ευθυγράμμισης. Ένα κατάλληλο λογισμικό πρόγραμμα στον υπολογιστή αναλύει την κατανομή των εικόνων της δέσμης που αναπαράγεται από αυτές. Σε περίπτωση αλλαγής της κατανομής, οι ηλεκτρονικά ελεγχόμενοι από το πρόγραμμα καθρέπτες PM1 & PM2 αλλάζουν ανάλογα την πορεία της δέσμης

2.3 Οπτικά παραμετρικός ενισχυτής

Για την παραγωγή παλμών laser στην περιοχή από το ορατό έως το κοντινό υπέρυθρο, χρησιμοποιήθηκε ένας οπτικός παραμετρικός ενισχυτής (Optical Parametric Amplifier – OPA). Ο OPA (Light Conversion, OPerA-Solo) που έχει εγκατασταθεί στο Κέντρο Εφαρμογών laser του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων τροφοδοτείται από το παλμικό σύστημα laser που Περιεγράφηκε προηγουμένως. Στην πραγματικότητα, ένα κομμάτι της δέσμης αξιοποιείται από τον OPA (~3 mJ/pulse) το οποίο ανακλάται από ένα διαχωριστή δέσμης, ενώ το υπόλοιπο κομμάτι μπορεί να χρησιμοποιηθεί από κάποιο άλλο σταθμό εργασίας. Πριν την είσοδο στον OPA η δέσμη περνά από δύο τηλεσκόπια, τα οποία αποτελούνται από κοίλα κάτοπτρα, με σκοπό την παραλληλοποίηση (Collimation) και σμίκρυνση της, ώστε τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της να είναι στις απαιτούμενες από τον κατασκευαστή προδιαγραφές.

Η διαδικασία παραγωγής ακτινοβολίας laser στο κοντινό υπέρυθρο από τον OPA αξιοποιώντας μια δέσμη μεγαλύτερης συχνότητας, ονομάζεται υπο-μετατροπή (Down-conversion) και βασίζεται στο φαινόμενο της παραμετρικής ενίσχυσης (Parametric Amplification) [96]. Πρόκειται για μια μη-γραμμική οπτική διαδικασία δεύτερης τάξης (βλ. Παράρτημα A), όπου μία ασθενής δέσμη της οποίας η συχνότητα λέγεται σηματική (Signal, ω_s), ενισχύεται ενώ βρίσκεται σε ένα μη-γραμμικό κρύσταλλο, παρουσία μίας ισχυρότερης δέσμης, η συχνότητα της οποίας λέγεται αντλητική (Pump, ω_p). Η ενίσχυση της σηματικής συχνότητας, συνοδεύεται από την παραγωγή μίας ακόμα δέσμης, της οποίας η συχνότητα (ω_i) δίδεται από τη σχέση: $\omega_p = \omega_s + \omega_i$ και λέγεται αδρανής (Idler) δέσμη. Μια γραφική αναπαράσταση της διαδικασίας φαίνεται στο σχήμα 2.8.

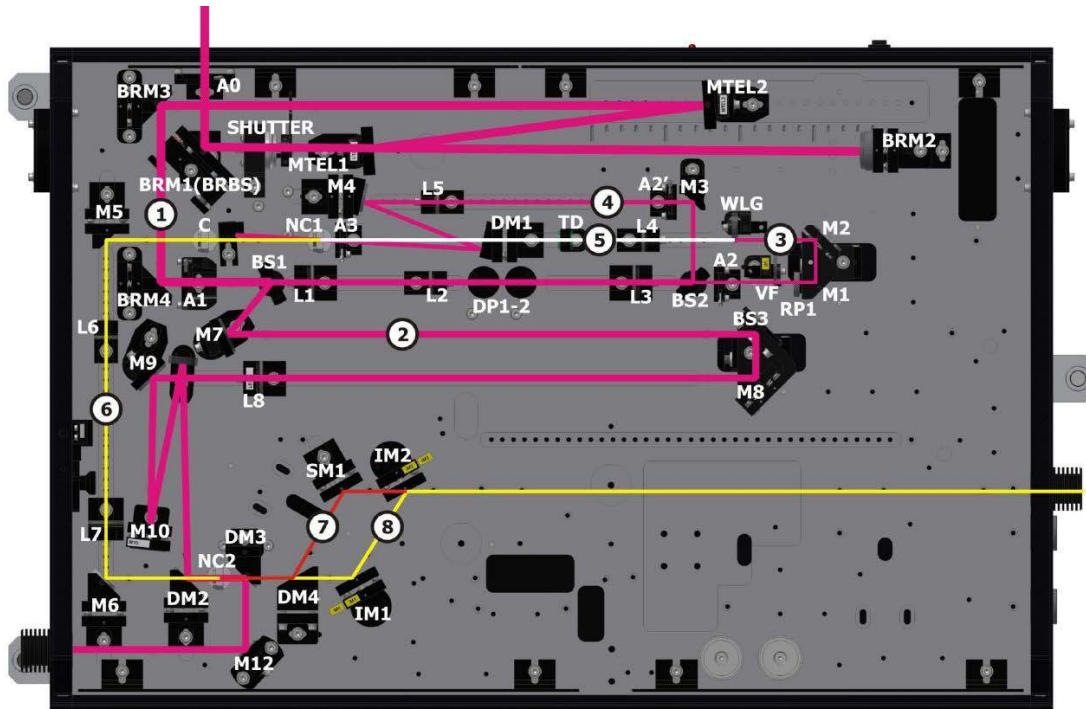


Σχήμα 2.8 Αναπαράσταση της παραμετρικής ενίσχυσης. Η σηματική (Signal) δέσμη ενισχύεται από την αντλητική (Pump), ενώ ταυτόχρονα παράγεται και η αδρανής δέσμη (Idler)

Στο συγκεκριμένο σύστημα OPA, το ρόλο της άντλησης έχει η δέσμη των 800 nm. Μετά την είσοδο στον OPA, η διαδικασία της παραμετρικής ενίσχυσης γίνεται εις διπλούν (προενίσχυση και ενίσχυση). Αναλυτικότερα [97]:

2.3.1 Παραγωγή συνεχούς και πρώτη ενίσχυση

Ένα σχέδιο του OPA καθώς και το πρώτο στάδιο παραγωγής της ακτινοβολίας στο κοντινό υπέρυθρο φαίνεται στα σχήματα 2.9 και 2.10. Η δέσμη μετά την είσοδο στη διάταξη διαχωρίζεται από ένα διαχωριστή δέσμης (BS1) (Σχ. 2.9). Το μεγαλύτερο κομμάτι της δέσμης (τυπικά 80 - 98% της ισχύος) ανακλάται ώστε να αξιοποιηθεί στην τελική ενίσχυση, ενώ το υπόλοιπο κομμάτι αξιοποιείται στην παραγωγή της σηματικής δέσμης (προενίσχυση).



Σχήμα 2.9 Η συνολική οπτική διάταξη του OPA. Η δέσμη διαχωρίζεται στον διαχωριστή δέσμης BS1. Από εκεί, η διερχόμενη παράγει την σηματική δέσμη στον NC1, η οποία θα ενισχυθεί από την ανακλώμενη στον NC2. Μετά από τον NC2 προκύπτει η τελική σηματική και η αδρανής δέσμη.



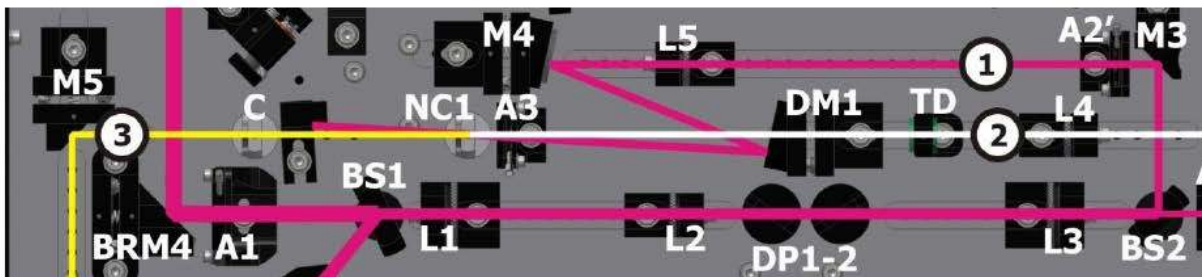
Σχήμα 2.10 Η οπτική διάταξη παραγωγής λευκού φωτός (συνεχούς). Η διερχόμενη αντλητική από τον BS1, διαχωρίζεται από τον BS2. Η διερχόμενη εστιάζεται στον κρύσταλλο παραγωγής λευκού φωτός (WLG). Έπειτα, αυτό οδηγείται προς το στάδιο πρώτης ενίσχυσης μαζί με το κομμάτι της αντλητικής που ανακλάστηκε από τον BS2.

Η διερχόμενη δέσμη, περνά πρώτα από ένα τηλεσκόπιο (L1 & L2), έπειτα από δύο πλακίδια Brewster (DP1 & DP2) και από ένα φακό εστίασης (L3) πριν διαχωριστεί πάλι από ένα διαχωριστή δέσμης (BS2). Η διερχόμενη από τον BS2 δέσμη, καθοδηγείται από δύο κάτοπτρα τα οποία βρίσκονται σε μία βάση παράλληλης μετατόπισης (Delay stage 1) και εστιάζεται από τον L3 σε ένα κρύσταλλο Ti:Sapphire (White Light Continuum generation crystal, WLC) (βλ. Σχήμα

2.10). Εκεί η μη-γραμμική αλληλεπίδραση του ισχυρού πεδίου με τον κρύσταλλο, παράγει ακτινοβολία με μεγάλο εύρος φάσματος (ορατό έως κοντινό υπέρυθρο), το οποίο αξιοποιείται ως σηματική ακτινοβολία στο στάδιο της προενίσχυσης.

Η οπτική διάταξη για την ενίσχυση της σηματικής αποδίδεται στο σχήμα 2.11. Το παραγόμενο συνεχές (λευκή γραμμή) περνά από έναν κρύσταλλο διασποράς (TD) ώστε να διαχωριστεί χρονικά ανάλογα με το μήκος κύματός του και εστιάζεται σε ένα μη-γραμμικό κρύσταλλο (NC1) αφού περάσει μέσα από ένα διχρωμικό κάτοπτρο (DM1). Η ανακλώμενη από τον BS2 δέσμη (αντλητική) κατευθύνεται στον C1 αφού εστιαστεί από ένα φακό (L5). Η αντλητική δέσμη συμπίπτει υπό γωνία (non-colinear) με την σηματική ακτινοβολία στον NC1, όπου και πραγματοποιείται παραμετρική ενίσχυση της σηματικής. Η μη-συγγραμμικότητα της σηματικής και αντλητικής δέσμης βοηθά στην αποκοπή της αντλητικής αλλά και της αδρανούς δέσμης μετά την ενίσχυση από ένα πέτασμα. Η σηματική δέσμη έπειτα περνά από ένα κρύσταλλο (C) ο οποίος είναι στραμμένος αντίθετα του NC1, ώστε να αντισταθμίσει την πιθανή χωρική μετατόπιση που εισάγει ο NC1.

Το μήκος κύματος της σηματικής που ενισχύεται επιλέγεται από τη χρονική επικάλυψη των παλμών της σηματικής και αντλητικής δέσμης. Ο κρύσταλλος TD αλλά και τα υπόλοιπα οπτικά στοιχεία στην πορεία του συνεχούς διαχωρίζουν χρονικά τις φασματικές συνιστώσες του συνεχούς. Μέσω του ελεγχόμενου Delay 1, η αντλητική δέσμη συμπίπτει με το επιλεγμένο κομμάτι του συνεχούς στον NC1. Με άλλα λόγια, μέσω του Delay 1 επιλέγεται το κομμάτι στο μέσο υπέρυθρο το οποίο ενισχύεται παραμετρικά, ενώ η γωνία πρόσπτωσης των δεσμών στον κρύσταλλο φροντίζει να ικανοποιούνται οι συνθήκες phase-matching για το επιλεγμένο μήκος κύματος. Η γωνία αυτή ελέγχεται ηλεκτρονικά μέσω του λογισμικού που ελέγχει και το Delay 1.

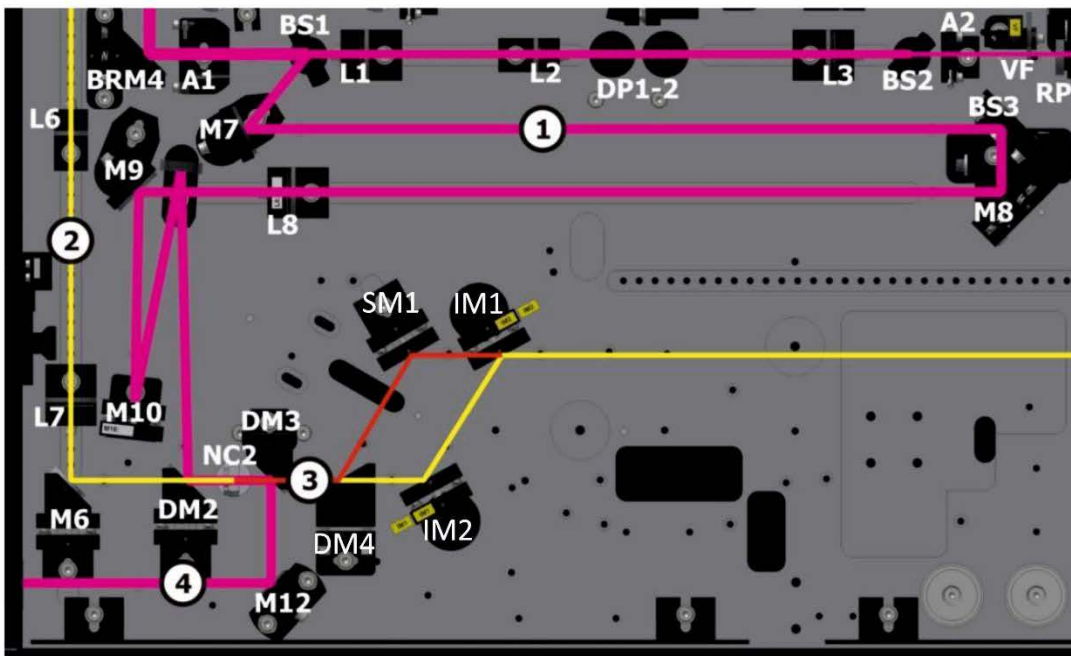


Σχήμα 2.11 Προενίσχυση της σηματικής. Το λευκό φως συμπίπτει υπό γωνία στον κρύσταλλο ενίσχυσης NC1. Η παραγόμενη αδρανής, όπως και η αντλητική δέσμη αποκόπτονται από ένα παραπέτασμα. Η παραγόμενη σηματική συνεχίζει μέσω του M5 προς το στάδιο τελικής ενίσχυσης.

2.3.2 Τελική ενίσχυση της σηματικής δέσμης

Μετά την παραγωγή και προενίσχυση, η ενέργεια ανά παλμό της σηματικής δέσμης είναι περίπου 1-3 μJ . Η τελική ενίσχυση, πραγματοποιείται από την χωροχρονική αλληλοεπικάλυψη

της σηματική δέσμης με το τμήμα της αντλητικής δέσμης που έχει ανακλαστεί από τον BS1 και δεν είχε χρησιμοποιηθεί μέχρι του σημείου αυτού η οποία αφού μεγεθυνθεί από ένα τηλεσκόπιο οδηγείται προς τον κρύσταλλο NC2. Ταυτόχρονα η σηματική δέσμη μεγεθύνεται από ένα τηλεσκόπιο (L6 & L7) και οδηγείται και αυτή στον NC2. Ένα σχήμα της διάταξης φαίνεται στο σχήμα 2.12. Με την επιλογή κατάλληλης χρονικής διαφοράς μεταξύ των δύο δεσμών, επιτυγχάνεται η επικάλυψη τους. Η χρονική διαφορά εισάγεται από την περιστροφή των πλακιδίων DP1 & DP2. Επίσης, επιλέγεται και η κατάλληλη γωνία του κρυστάλλου NC2 ώστε να επιτευχθεί η ενίσχυση του κατάλληλου μήκους κύματος. Οι παράμετροι αυτοί ελέγχονται και πάλι ηλεκτρονικά.



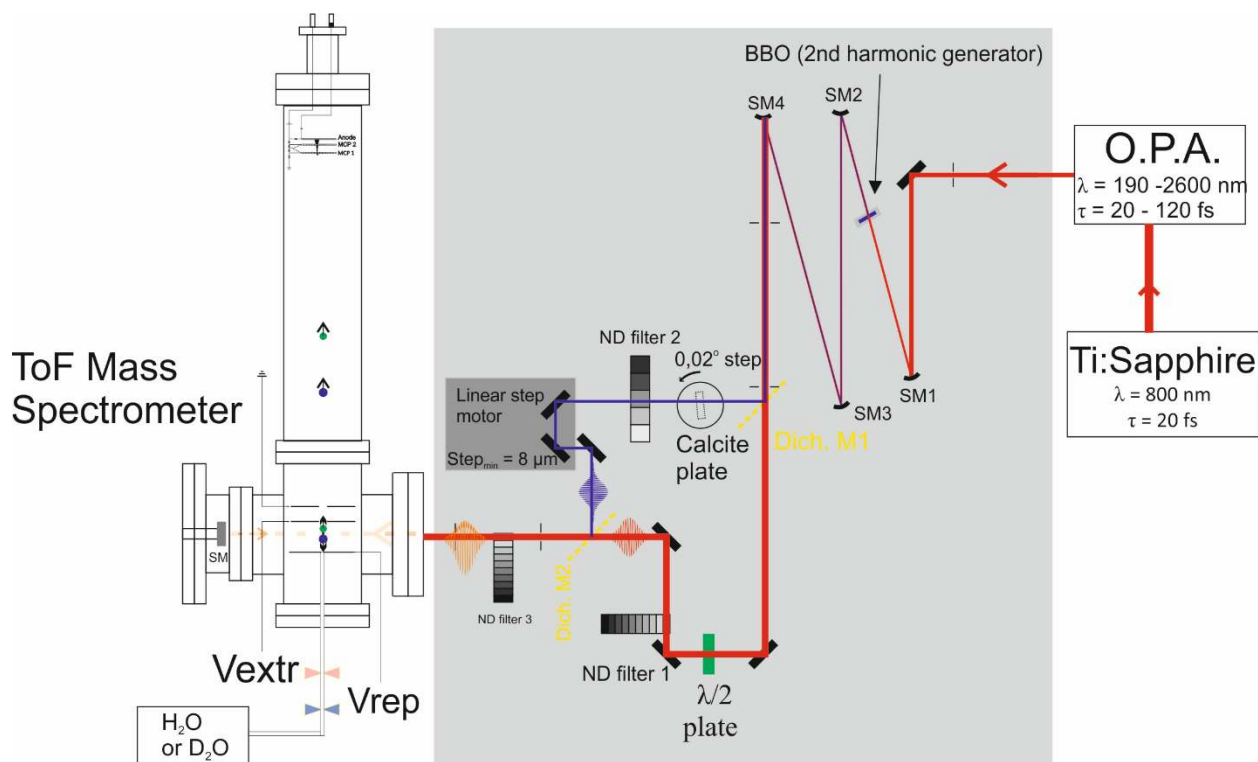
Σχήμα 2.12 Η τελική ενίσχυση της σηματικής και η παραγωγή της αδρανούς. Η σηματική δέσμη συμπίπτει μαζί με το κομμάτι της αντλητικής που έχει ανακλαστεί από τον BS1 στον κρύσταλλο NC2. Εκεί ενισχύεται ενώ παράγεται και η αδρανής δέσμη. Έπειτα η αντλητική διαχωρίζεται και οδηγείται εκτός της πορείας των άλλων δύο. Οι δύο δέσμες διαχωρίζονται από κατάλληλα κάτοπτρα (SM1, IM1, IM2)

Μετά τον C2 οι δέσμες προσπίπτουν σε ένα διχρωμικό κάτοπτρο (DM3) το οποίο ανακλά την αντλητική δέσμη (800 nm), οδηγώντας την εκτός του οπτικού δρόμου των άλλων δύο δεσμών. Τέλος η σηματική και η αδρανής δέσμη ανακλώνται εκτός του συστήματος από ένα σετ καθρεπτών. Το σύστημα διαθέτει δύο τέτοια σετ με το πρώτο να ανακλά μόνο τη σηματική (DM4 & SM1), ενώ παρεμβάλλοντας το δεύτερο (IM1 & IM2), αξιοποιείται η αδρανής δέσμη. Έτσι στην έξοδο υπάρχει είτε η σηματική δέσμη που καλύπτει τη φασματική περιοχή από τα 1150 – 1570 nm είτε η αδρανής που εκτείνεται από τα 1700 – 2600 nm. Η σηματική δέσμη γενικά διαθέτει μεγαλύτερη ενέργεια ανά παλμό (τυπικά 170 – 350 μJ ανάλογα το μήκος κύματος με μέγιστο στα ~1300 nm) αλλά είναι και στενότερη χρονικά (30 – 60 fs με ελάχιστο στα 1150 nm). Η

αδρανής διαθέτει μικρότερη ενέργεια παλμού και είναι και φαρδύτερη χρονικά (120 – 210 fs με μέγιστο στα ~2080 nm και 70 – 100 fs ανάλογα με το μήκος κύματος με ελάχιστο στα 1700 nm). Η πόλωση της αντλητικής είναι κάθετη στο επίπεδο της οπτικής τράπεζας, ενώ της αδρανούς παράλληλη. Τέλος αξίζει να αναφερθεί ότι υπάρχει δυνατότητα επιλογής παλμών με μήκος κύματος από το υπεριώδες κενού (~200 nm) μέχρι το κοντινό υπέρυθρο (1150 nm) αξιοποιώντας διατάξεις μη γραμμικών κρυστάλλων για την παραγωγή δεύτερης αρμονικής, σύνθεση τριών κυμάτων και παραγωγή τέταρτης αρμονικής.

2.4 Διάταξη σύνθεσης και ελέγχου ασύμμετρων $\omega/2\omega$ fs πεδίων

Ένα σχέδιο της πειραματικής διάταξης για τη σύνθεση και έλεγχο ασύμμετρων παλμών φαίνεται στο σχήμα 2.13



Σχήμα 2.13 Η πειραματική διάταξη παραγωγής και ελέγχου ασύμμετρων $\omega/2\omega$ fs παλμών Laser. Ο κρύσταλλος BBO παράγει τη δεύτερη αρμονική της δέσμης. Οι SM1-4 χρησιμεύουν για την εξασφάλιση της παραλληλίας και μεγέθυνσης της δέσμης. Ο Dich. M1 διαχωρίζει και ο Dich. M2 επαναφέρει τις δέσμες χωρικά. Τα ND filters 1&2 μεταβάλουν την ένταση της κάθε δέσμης ξεχωριστά, ενώ το ND filter 3 ταυτόχρονα. Το $\lambda/2$ πλακίδιο στρέφει την πόλωση της βασικής δέσμης, ώστε να ταυτίζεται με αυτήν της δεύτερης αρμονικής. Ο γραμμικός μεταφορέας (Linear Step Motor) αξιοποιείται για την χρονική αλληλοεπικάλυψη των δύο δεσμών, ενώ το πλακίδιο Calcite περιστρέφεται, εισάγοντας μια καθυστέρηση φάσης στην 2ω . Το σύνθετο πεδίο, εισέρχεται στο φασματογράφο μάζας και εστιάζεται μεταξύ των οπτικών ιόντων. Στην εστία ιονίζεται τα υπό μελέτη μόρια και τα θραύσματα ωθούνται, λόγω του ηλεκτρικού πεδίου, προς τον ανιχνευτή.

Ένας καθυστερητής φάσης $\lambda/2$ στρέφει την πόλωση κατά 90° στην περίπτωση που χρησιμοποιείται η αδρανής δέσμη. Δύο σετ σφαιρικών κατόπτρων με επίστρωση αργύρου που λειτουργούν ως τηλεσκόπια, αξιοποιούνται για την παραλληλοποίηση (SM1 & SM2) και μεγέθυνση (SM3 & SM4) της δέσμης laser. Η επιλογή σφαιρικών κατόπτρων έναντι φακών έγινε για δύο λόγους, αρχικά λόγω της εγγενούς ιδιότητας των σφαιρικών κατόπτρων, που είναι να εστιάζουν τη δέσμη στο ίδιο σημείο ανεξαρτήτως μήκους κύματος. Επίσης εφόσον η δέσμη ανακλάται και δεν περνάει μέσα από κάποιο υλικό, μηδενίζεται η διασπορά ομαδικής ταχύτητας που θα εισήγαγαν οι φακοί. Η δέσμη του OPA παρουσιάζει αρκετή διασπορά στη διάμετρο της (divergence) και το πρώτο τηλεσκόπιο την εξαλείφει. Στη συνέχεια το δεύτερο τηλεσκόπιο μεγεθύνει τη δέσμη φτάνοντας την σε διάμετρο περίπου 8mm. Η δέσμη με αυτό τον τρόπο έχει μικρότερη ένταση και δεν καταστρέφει τα οπτικά στοιχεία από τα οποία διέρχεται, ενώ ταυτόχρονα παρέχεται η δυνατότητα εστίασης σε μικρότερη διάμετρο εντός του φασματόμετρου μάζας, αυξάνοντας έτσι την διαθέσιμη μέγιστη ένταση πεδίου.

Μεταξύ των SM1 και SM2 παρεμβάλλεται ένας μη-γραμμικός κρύσταλλος διπλασιασμού συχνότητας τύπου II (BBO, $\beta(\text{Ba}(\text{BO}_2)_2)$). Η δέσμη μετά τον SM1 εστιάζεται, οπότε η τοποθέτηση του κρυστάλλου σε αυτό το σημείο έχει ως αποτέλεσμα την αποδοτικότερη παραγωγή δεύτερης αρμονικής. Στην περίπτωση της σηματικής δέσμης, ένας κρύσταλλος πάχους 300 μm χρησιμοποιείται (αποδοτικότητα $\sim 30\%$ στα 1300 nm), ενώ στην περίπτωση της αδρανούς ένας κρύσταλλος πάχους 600 μm χρησιμοποιείται (αποδοτικότητα $\sim 25\%$ στα 1800 nm). Η αδρανής δέσμη διαθέτει μικρότερη ισχύ, οπότε ο παχύτερος κρύσταλλος παρέχει υψηλότερη αποδοτικότητα, χωρίς να εισάγει ιδιαίτερη διασπορά στην αδρανή δέσμη.

Στη συνέχεια, η βασική δέσμη μαζί με την δεύτερη αρμονική ταξιδεύουν συγγραμικά και οι δρόμοι του διαχωρίζονται από το πρώτο εκ των δύο διχρωμικούς διαχωριστές δέσμης (DM1). Τα συγκεκριμένα οπτικά διαχωρίζουν τις δύο δέσμες με σκοπό την δυνατότητα ξεχωριστής μεταχείρισης της πόλωσης και της ισχύος της καθεμίας, ανακλώντας τη δεύτερη αρμονική ενώ είναι διαφανή στην βασική δέσμη. Για την φασματική περιοχή της σηματικής και της δεύτερης αρμονικής της, οι διαχωριστές έχουν μήκος κύματος ίσης ανάκλασης/διάθλασης τα 950 nm (Thorlabs, DMLP950), δηλαδή ανακλούν την φασματική περιοχή $\lambda < 950$ nm, ενώ είναι διαφανή σε μεγαλύτερα μήκη κύματος. Για την αδρανή δέσμη και την δεύτερη αρμονική, το αντίστοιχο μήκος κύματος βρίσκεται στα 1180 nm (Thorlabs, DMLP1180).

Μετά το διαχωρισμό των δεσμών, η δεύτερη αρμονική ανακλάται προς τον δεύτερο διχρωμικό διαχωριστή δέσμης από δύο κάτοπτρα τα οποία είναι τοποθετημένα πάνω σε έναν ηλεκτρονικά ελεγχόμενο γραμμικό μεταφορέα με ακρίβεια μικρομέτρων, περνά μέσα από ένα πλακίδιο ασβεστίτη (CaCO_3) ο οποίος βρίσκεται πάνω σε μια ηλεκτρονικά ελεγχόμενη περιστροφική βάση μεγάλης ακριβείας (ακρίβεια ανάγνωσης: 0.00001°) και διέρχεται μέσω ενός φίλτρο ουδέτερης πυκνότητας (ND1) ώστε να ελέγχεται η σχετική ένταση των δύο δεσμών (παράμετρος γ). Ο γραμμικός μεταφορέας αποτελεί στην ουσία τον κινούμενο βραχίονα ενός συμβολόμετρου τύπου Mach-Zender, μέσω του οποίου επιτυγχάνεται η χρονική αλληλοεπικάλυψη των δύο δεσμών (βλ. Παράρτημα β). Ο κρύσταλλος ασβεστίτη είναι παρέχει τη δυνατότητα ελέγχου της

φάσης μεταξύ της βασικής δέσμης και της αρμονικής. Περιστρέφοντας τον σε μικρές γωνίες ($<1^\circ$) και με βήμα $>0.01^\circ$ εισάγεται χρονική καθυστέρηση της τάξης των 200 as (10^{-18} second), η οποία μεταφράζεται σε αλλαγή της φάσης της τάξης των $20^\circ - 30^\circ$ για τη φασματική περιοχή των παλμών του OPA. Το πλακίδιο είναι τοποθετημένο πάνω σε μία περιστροφική βάση ακριβείας, ενώ ο έλεγχος της γωνίας περιστροφής, βασίζεται σε λογισμικό το οποίο έχει αναπτυχθεί σε περιβάλλον LabView [98]. Το φίλτρο ουδέτερης πυκνότητας παρέχει ανεξάρτητου, από την βασική, ελέγχου της έντασης της δεύτερης αρμονικής. Η δέσμη τελικά ανακλάται από τον δεύτερο διχρωμικό διαχωριστή δέσμης (DM2) προς το φασματόμετρο μάζας.

Η βασική δέσμη διέρχεται μέσω του DM1 και πριν διέλθει και από τον DM2 περνά μέσα από ένα φίλτρο ουδέτερης πυκνότητας (ND2) παρέχοντας ανεξάρτητου ελέγχου της έντασης της και επομένως ρύθμιση κατά το δοκούν της τιμής της παραμέτρου γ . αλλά και από ένα πλακίδιο $\lambda/2$ το οποίο περιστρέφει την πόλωση της ώστε να ταυτίζονται οι πολώσεις των δύο δεσμών. Δύο από τα κάτοπτρα του βραχίονα της βασικής δέσμης χρησιμοποιούνται για τον έλεγχο της πορείας της δέσμης προς το φασματόμετρο μάζας. Οι δύο δέσμες συνθέτουν το ασύμμετρο πεδίο αφού περάσουν τον DM2. Στη συνέχεια περνούν μέσα από ένα ακόμα φίλτρο ουδέτερης πυκνότητας (ND3), το οποίο ελέγχει την συνολική ένταση του ασύμμετρου πεδίου, κρατώντας την παράμετρο γ σταθερή. Τέλος το ασύμμετρο $\omega/2\omega$ πεδίο εισέρχεται στον θάλαμο κενού μέσω ενός παραθύρου χαλαζία (Quartz) και εστιάζεται στον χώρο αλληλεπίδρασης από ένα σφαιρικό κάτοπτρο με επικάλυψη αργύρου, η οποία παρέχει υψηλή ανακλαστικότητα σε όλα τα μήκη κύματος που χρησιμοποιήθηκαν. Η επιλογή σφαιρικού κατόπτρου έγινε ώστε όλες οι δέσμες διαφορετικής συχνότητας να εστιάζονται στο ίδιο σημείο δηλαδή για να αλληλεπικαλύπτονται κατά το δυνατόν οι δύο δέσμες στην εστία του φακού. Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν δύο σφαιρικά κάτοπτρα. Για τα ασύμμετρα πεδία τα οποία παράγονται από την σηματοδότηση, η εστιακή απόσταση του κατόπτρου ήταν 7.5 cm, ενώ για τα πεδία της αδρανούς, χρησιμοποιήθηκε ένα κάτοπτρο εστιακής απόστασης 5.0 cm.

2.5 Σύστημα ανίχνευσης – Φασματογράφος μάζας χρόνου πτήσης (Time-of-flight, ToF)

Η κάτοψη της διάταξης του φασματογράφου, ο οποίος χρησιμοποιείται για την μελέτη της αλληλεπίδρασης του μοριακού δείγματος με το ασύμμετρο $\omega/2\omega$ πεδίο παρουσιάζεται στο σχήμα 2.13.

Ο φασματογράφος έχει σχεδιαστεί και κατασκευαστεί στο εργαστήριο Ατομικής και Μοριακής Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων [3,36,37,99]. Αποτελείται από δύο θαλάμους κενού οι οποίοι είναι ο χώρος αλληλεπίδρασης (Interaction Chamber) και η «ελεύθερη από πεδία περιοχή» (Field-free region). Ο πρώτος έχει κυλινδρικό σχήμα, ενώ η διάμετρος και το ύψος του είναι 25 cm και 40 cm αντίστοιχα. Ο δεύτερος θάλαμος είναι ένας κύλινδρος διαμέτρου 15 cm και ύψους 150 cm. Οι δύο θάλαμοι ενώνονται και ο δεύτερος είναι κάθετος στον πρώτο. Αν και επικοινωνούν, ο κάθε θάλαμος διαθέτει από ένα σύστημα άντλησης κενού που αποτελείται από

μια μοριακή αντλία και μια μηχανική αντλία κενού. Ο άξονας του δεύτερου θαλάμου συμπίπτει και με τον άξονα του φασματογράφου (ToF axis), ο οποίος θεωρείται ως άξονας z.

Η δέσμη αφού περάσει στο θάλαμο αλληλεπίδρασης, περνάει ανάμεσα από δύο κυκλικά ηλεκτρόδια, και λειτουργούν ως οπτικά ιόντων. Τα ηλεκτρόδια είναι τοποθετημένα ώστε οι επιφάνειες τους να είναι κάθετες στον άξονα του φασματογράφου και παράλληλα της δέσμης laser. Το πρώτο οπτικό ιόντων ονομάζεται απωθητής (repeller), έχει διάμετρο 6 cm και διαθέτει μία οπή στο κέντρο του (~0.5 mm), από όπου εισάγεται το υπό μελέτη μόριο ή άτομο. Το δεύτερο κατά σειρά ηλεκτρόδιο, που ονομάζεται εξαγωγέας (extractor), έχει διάμετρο 10 cm και διαθέτει μία οπή ~1 mm, ενώ απέχει από το πρώτο ηλεκτρόδιο περίπου $d_1 = 2.6$ cm. Στο κάθε ηλεκτρόδιο εφαρμόζεται μία τάση, ώστε μεταξύ τους να υπάρχει ένα ομογενές ηλεκτρικό πεδίο. Η δέσμη εστιάζεται περίπου στο μέσο μεταξύ του απωθητή και του εξαγωγέα, ιονίζοντας τα μόρια στο χώρο αλληλεπίδρασης. Φροντίζοντας ο απωθητής να διαθέτει μεγαλύτερη τάση από τον εξαγωγέα, τα παραγόμενα κατιόντα επιταχύνονται προς τη μεριά του τελευταίου από το πεδίο:

$$E_1 = \frac{V_{Rep} - V_{Ext}}{d_1} \quad (42)$$

Έπειτα του εξαγωγέα, υπάρχει και ένα ακόμα οπτικό ιόντων, το οποίο είναι γειωμένο, οπότε και δημιουργείται ένα δεύτερο ομογενές πεδίο

$$E_2 = \frac{V_{Ext}}{d_2} \quad (43)$$

Τα ιόντα επιταχύνονται από τα πεδία E_1 και E_2 προς την άνευ πεδίων περιοχή, όπου και ταξιδεύουν μέχρι το σύστημα ανίχνευσης. Αυτό αποτελείται από ένα σύστημα δύο πολυκαναλικών πλακιδίων (El-Mul Multichannel Plates, MCPs) σε διάταξη τύπου Chevron. Από τον ανιχνευτή, το σήμα οδηγείται σε ένα προενισχυτή σήματος και έπειτα σε μία κάρτα ψηφιοποίησης (FastComTech, P7888, quad 1 GHz Time-of-Flight/Multiscaler) που είναι συνδεδεμένη σε ένα ηλεκτρονικό υπολογιστή, όπου και αποθηκεύεται. Η συγκεκριμένη κάρτα αποθηκεύει φάσματα μάζας με χρονική διακριτική ικανότητα 1 ns.

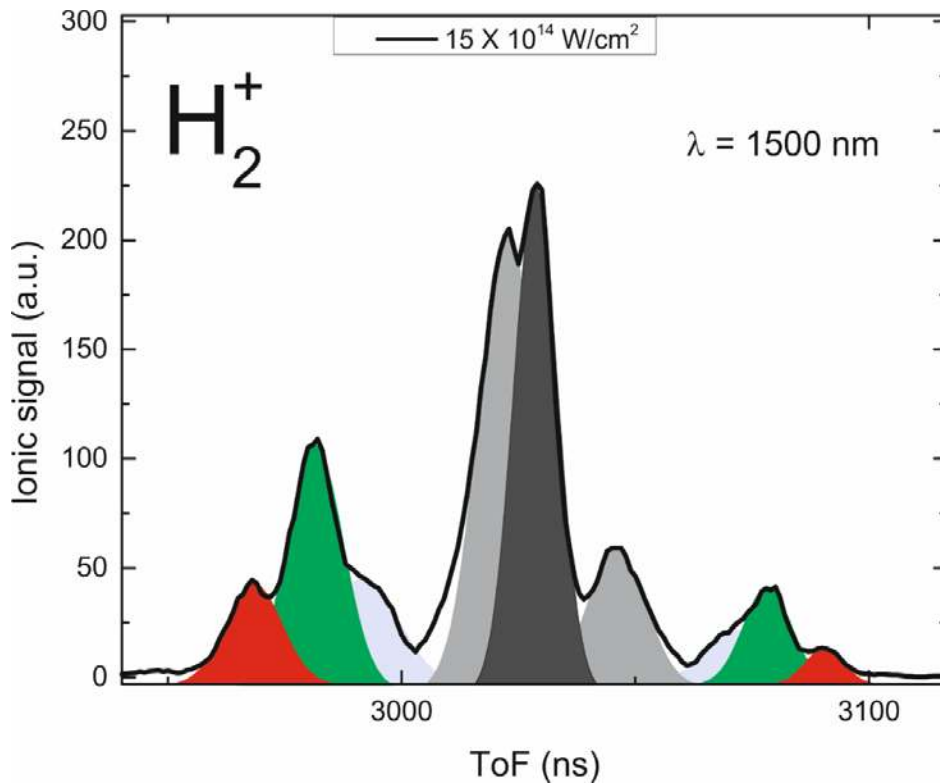
Τα επιταχυνόμενα ιόντα, θα φτάσουν στον ανιχνευτή σε χρόνο:

$$t_{ToF} = a \sqrt{\frac{m}{z}} \quad (44)$$

όπου m η μάζα του ιόντος, z η πολλαπλότητα του φορτίου του και a η σταθερά του φασματομέτρου, η οποία εξαρτάται από τις τάσεις των ηλεκτροδίων, τη θέση εστίασης και την απόσταση των ηλεκτροδίων από τον ανιχνευτή. Από την παραπάνω εξίσωση, είναι φανερό ότι ο χρόνος ανίχνευσης κάποιου ιόντος εξαρτάται από τη μάζα και το φορτίο του και η διακριτική ικανότητα του οργάνου υπολογίζεται από την σχέση $\frac{m}{\Delta m} = \frac{t}{2\Delta t}$, όπου Δt το εύρος της κορυφής στο μέσο του μεγίστου. Για την περιοχή μαζών ενδιαφέροντος στην παρούσα εργασία υπολογίστηκε ότι είναι ~200. Στην απλούστερη περίπτωση ανίχνευσης όπου το σήμα προέρχεται από ένα ιόν το οποίο δεν είναι προϊόν διάσπασης (π.χ. άτομα, ή γονικά ιόντα)

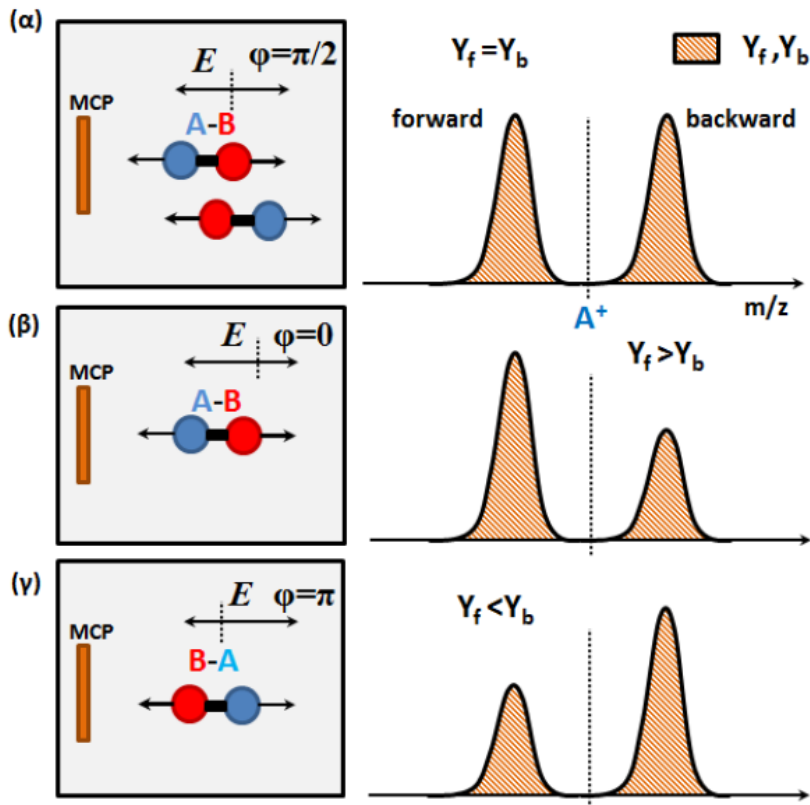
αναμένεται μία μόνο κορυφή, της οποίας το πλάτος έχει να κάνει με την γεωμετρία της διάταξης, την θερμική κατανομή του δείγματος και τη διάμετρο της εστιασμένης δέσμης. Η κορυφή θα πρέπει να διαπλατύνεται είτε όταν η ποσότητα $\Delta V/d$ μικραίνει διότι έτσι αυξάνει η διακριτική ικανότητα του φασματογράφου, ή όταν η αρχική ταχύτητα των μορίων – ατόμων έχει μεγαλύτερη μέση τιμή λόγω υψηλής θερμοκρασίας ή τέλος όταν αυξάνεται η διάμετρος της δέσμης, μιας και σε αυτή την περίπτωση η πηγή ιόντων θα είναι εξ αρχής πιο εκτεταμένη στο χώρο.

Στην περίπτωση ανίχνευσης ιοντικών θραυσμάτων, η εικόνα στο φάσμα μάζας είναι πιο περίπλοκη. Ένα τυπικό φάσμα μάζας του ιόντος του υδρογόνου (H_2^+) το οποίο προκύπτει από τον ιονισμό νερού από ισχυρό πεδίο με ένταση $\sim 10^{15} \text{ W/cm}^2$ παρουσιάζεται στο σχήμα 2.14, και παρατηρείται ότι η κορυφή αποτελείται από διάφορες επιμέρους συνιστώσες δεξιά και αριστερά της κεντρικής. Η κεντρική κορυφή αντιστοιχεί σε ιόντα τα οποία δεν διαθέτουν κινητική ενέργεια. Οι επιμέρους κορυφές αντιστοιχούν επίσης σε $m/z = 2$, ωστόσο ανιχνεύονται σε διαφορετικό χρόνο από την κεντρική, ενώ παρατηρούνται πάντα σε ζευγάρια. Ο λόγος είναι ότι αντιστοιχούν σε ιοντικά θραύσματα που διαθέτουν μία αρχική κινητική ενέργεια, η οποία προέρχεται από τη διάσπαση του ιονισμένου μορίου. Αξίζει να αναφερθεί ότι η οπή στον εξαγωγέα, διασφαλίζει την ανίχνευση κυρίως των θραυσμάτων τα οποία εκτοξεύονται παράλληλα στον άξονα του φασματογράφου.



Σχήμα 2.14 Τυπικό φάσμα μάζας του H_2^+ . Οι κορυφές ίδιου χρώματος προέρχονται από την ίδια διασπαστική οδό. Από αυτές, οι ηγούμενες χρονικά αποτελούν τη συνιστώσα *Forward*, ενώ αυτές που φτάνουν στο μεγαλύτερο χρόνο αποτελούν τη *Backward* συνιστώσα.

Για να γίνει κατανοητή η μορφή των ιοντικών θραυσμάτων στο φάσμα μάζας, θα περιγραφεί η αναμενόμενη μορφή του σήματος που προέρχεται από τη διάσπαση του διατομικού μορίου AB. Έστω ότι το γονικό ιόν $AB^{(Q+K)+}$ είναι ευθυγραμμισμένο με τον άξονα του φασματογράφου και προσανατολισμένο με το A άτομο προς τη μεριά του ανιχνευτή (Σχ. 2.15 (α)). Από τη διάσπαση θα εκτοξευθούν τα θραύσματα A^{Q+} προς τον ανιχνευτή και τα B^{K+} προς την αντίθετη μεριά. Λόγω του τυχαίου προσανατολισμού των μορίων στο χώρο αλληλεπίδρασης, αναμένεται να υπάρχει ίσος αριθμός γονικών ιόντων τα οποία είναι προσανατολισμένα με το B άτομο προς τη μεριά του ανιχνευτή (Σχ. 2.15 (α)). Οπότε είναι λογικό το φάσμα μάζας των ιοντικών θραυσμάτων A^{Q+} και B^{K+} να αποτελείται από δύο κορυφές σε διαφορετικούς χρόνους, λόγω του προσανατολισμού των γονικών τους ιόντων. Τα ιόντα που καταφθάνουν στον ανιχνευτή σε μικρότερους χρόνους συγκροτούν κορυφές που χαρακτηρίζονται ως forward κορυφές, ενώ αυτές που έπονται λέγονται backward κορυφές. Ο λόγος που οι backward κορυφές καταφθάνουν αργότερα, είναι διότι το θραύσμα αφού εκτοξευθεί προς την κατεύθυνση του απωθητή θα επιβραδυνθεί έως ότου μηδενισθεί η ταχύτητά του και στην συνέχεια θα επιταχυνθεί προς τον ανιχνευτή.



Σχήμα 2.15 Διάσπαση του AB^{2+} από ασύμμετρα πεδία. Όταν ο παλμός είναι συμμετρικός, αναμένεται οι Forward και Backward συνιστώσες να έχουν παρόμοιο σήμα (Πάνω). Στην περίπτωση ασύμμετρου παλμού, τα ύψη διαφέρουν ανάλογα με τη φάση του πεδίου

Στην περίπτωση όπου κάποιο από τα θραύσματα δεν διαθέτει κινητική ενέργεια, θα ανιχνευτεί σε χρόνο στο μέσο μεταξύ των forward και backward συνιστωσών. Η ύπαρξη κινητικής ενέργειας ενός θραύσματος, μπορεί να οφείλεται σε περίσσια ενέργεια που εναποτίθεται στο ιόν από την ηλεκτροστατική άπωση μεταξύ δύο κατιονικών θραυσμάτων που προέρχονται από πολλαπλά φορτισμένα γονικά ιόντα (όπως π.χ. προκύπτουν από μία από τις διασπαστικές οδούς του δικατιόντος νερού $H_2O^{2+} \rightarrow H_2^+ + O^+$). Οι κορυφές δεν είναι ισούψεις, μιας και κάποια από τα ιόντα που εκτοξεύονται προς τον απωθητή τελικά μετά την αντιστροφή της πορείας τους δεν διέρχονται δια της οπής του εξαγωγέα με αποτέλεσμα η backward συνιστώσα να υπολείπεται σε ένταση αυτής της forward.

Από τη χρονική διαφορά μεταξύ forward και backward κορυφής, μπορεί να υπολογισθεί η κινητική ενέργεια του εκάστοτε ιόντος. Η σχέση που δίνει την κινητική ενέργεια είναι [99]:

$$K[eV] = 9.65 \cdot 10^{-7} \frac{(\Delta t)^2 [ns] z^2 (\Delta V)^2 [V]}{8(d[cm])^2 m[amu]} \quad (45)$$

όπου Δt η διαφορά χρόνου μεταξύ forward και backward συνιστώσας, z και m το φορτίο και η μάζα του ιοντικού θραύσματος, ΔV η διαφορά τάσης μεταξύ απωθητή και εξαγωγέα και d η απόσταση τους. Ιδιαίτερα για ιόντα που μετά τη διάσπαση καταλήγουν σε δύο ιοντικά θραύσματα όπως λόγω χάριν



η συνολική κινητική ενέργεια που απελευθερώνεται από τη διάσπαση του ιόντος (KER) μπορεί να υπολογισθεί μετρώντας την κινητική ενέργεια ενός θραύσματος. Ωστόσο η KER πρέπει να υπολογίζεται ίση, ανεξάρτητα του επιλεγμένου θραύσματος, λόγω της αρχής διατήρησης της ενέργειας. Η σχέση που μας δίνει την KER είναι:

$$KER = \frac{K_{AB^+} [eV] \cdot (m_{AB} + m_{\Gamma})}{m_{\Gamma}} = \frac{K_{\Gamma^+} [eV] \cdot (m_{AB} + m_{\Gamma})}{m_{AB}} \rightarrow \frac{K_{A^+}}{K_{B^+}} = \frac{m_B}{m_A} \quad (47)$$

Είναι εμφανές ότι εφόσον η ικανοποίηση της παραπάνω σχέσης από τις κινητικές ενέργειες και των δύο ιοντικών θραυσμάτων, μπορεί να μας επιβεβαιώσει την αρχική υπόθεση ότι τα θραύσματα AB και Γ προέρχονται από το γονικό μόριο ABΓ.

2.5.1 Φάσματα μάζας από τον ιονισμό μορίων από ασύμμετρα πεδία.

Τα φάσματα μάζας που προκύπτουν από τη χρήση ασύμμετρων πεδίων για τον ιονισμό των υπό μελέτη μορίων, παρουσιάζουν ορισμένες ιδιαιτερότητες. Αρχικά χρησιμοποιώντας μια δέσμη laser (ή ένα $\omega/2\omega$ πεδίο με $\Delta\phi = n\pi/2$, $n=1,2,\dots$, βλ Σχήμα 2.15 (α)) και υποθέτοντας ότι η forward και backward συνιστώσα έχουν ίδια πιθανότητα ανίχνευσης, θα περίμενε κανείς να είναι ισούψη στο φάσμα μάζας. Αυτό είναι λογικό, μιας και τα μόρια είναι ισοπίθανα κατανομημένα ως προς τον προσανατολισμό τους στο χώρο αλληλεπίδρασης. Στην περίπτωση των ασύμμετρων

παλμών αυτό δεν ισχύει, μιας και κρατώντας την πόλωση παράλληλη στον άξονα του φασματογράφου, το πεδίο διαθέτει ασυμμετρία ως προς τη διεύθυνση του ανιχνευτή. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την ισχυρότερη αλληλεπίδραση του πεδίου με προσανατολισμένα μόρια. Έτσι οι κορυφές forward και backward δεν θα είναι ίσες αλλά θα εξαρτώνται από τη φάση του πεδίου. Ένα παράδειγμα για ένα τυχαίο ετεροατομικό μόριο φαίνεται στα σχήματα 2.15 (β) & (γ). Για δεδομένη φάση, έστω $\Delta\phi = 0$, ο επιλεκτικός ιονισμός μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα τον ιονισμό των μορίων που έχουν το άτομο A προς τη μεριά του ανιχνευτή, οπότε η forward συνιστώσα του A^+ θραύσματος θα είναι μεγαλύτερη από την backward. Αλλάζοντας την φάση κατά π , η εικόνα αντιστρέφεται.

Μία ποσότητα που εκφράζει την επιλεκτικότητα του ιονισμού από ασύμμετρα πεδία, ονομάζεται παράμετρος ασυμμετρίας β και εκφράζεται ως:

$$\beta = \frac{Y_{For} - Y_{Back}}{Y_{For} + Y_{Back}} \quad (48)$$

όπου Y_{For} και Y_{Back} είναι το εμβαδό κάτω από την καμπύλη της forward και backward συνιστώσας ενός ιοντικού θραύσματος αντίστοιχα. Η ποσότητα β έχει άμεση εξάρτηση από τη φάση του ασύμμετρου πεδίου και έχει ημιτονοειδή μορφή, μιας και η κατεύθυνση του πεδίου εξαρτάται με αντίστοιχο τρόπο από τη φάση $\Delta\phi$. Βέβαια η ποσότητα αυτή, αναμένεται να είναι ελαφρώς μετατοπισμένη προς τις θετικές τιμές της, μιας και πάντα η forward συνιστώσα είναι μεγαλύτερη της backward. Για τη σωστή μέτρηση του πλάτους ασυμμετρίας (peak – to – peak), οι συνιστώσες πολλαπλασιάζονται με ένα παράγοντα, ώστε στο μέσο όρο του φάσματος ως προς τη φάση του πεδίου, οι συνιστώσες να έχουν ίσο σήμα. Με αυτό τον τρόπο καταγράφονται τα πλάτη ασυμμετριών, τα οποία είναι ίσα τώρα με την μέγιστη θετική ή τη μέγιστη αρνητική τιμή της ασυμμετρίας.

2.6 Σύστημα άντλησης θαλάμου και σύστημα εισαγωγής του μοριακού δείγματος

Ο φασματογράφος λειτουργεί σε συνθήκες υψηλού κενού. Η πίεση υποβάθρου κυμαίνεται μεταξύ $1.2 - 1.5 \times 10^{-7}$ mbar στο χώρο αλληλεπίδρασης αλλά και στην περιοχή ελεύθερη από πεδία. Για την επίτευξη αυτής της πίεσης χρησιμοποιούνται δύο μοριακές αντλίες (turbo), οι οποίες υποστηρίζονται από μία μηχανική αντλία η καθεμία. Στον χώρο αλληλεπίδρασης, η μοριακή αντλία έχει δυνατότητα άντλησης 685 l/s (Pfeifer HiPace 700) ενώ στην περιοχή ελεύθερη από πεδία, η αντίστοιχη αντλία έχει δυνατότητα άντλησης 270 l/s (Varian model 9698919).

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν ιονίζοντας νερό και βαρύ ύδωρ (Sigma Aldrich, 99.9% D atom) τα οποία εισάγονται στον φασματογράφο από την τάση ατμών του δείγματος που βρίσκεται σε γυάλινο φιαλίδιο. Για τον λόγο αυτό, υπάρχει μια βαλβίδα ελεγχόμενης ροής, η οποία στην απόληξη της εφαρμόζει το εν λόγω φιαλίδιο με το δείγμα. Όταν ανοίξει η βαλβίδα, οι τάσεις ατμού του δείγματος, το οποίο βρίσκεται σε θερμοκρασία δωματίου κατευθύνονται

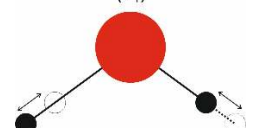
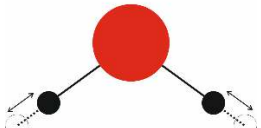
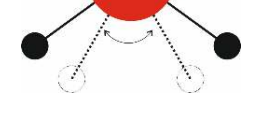
προς το θάλαμο και διαχέονται από μια μικρή οπή στο κέντρο του απωθητή. Η βαλβίδα είναι τύπου ακίδας με αποτέλεσμα να υπάρχει έλεγχος στην ροή του δείγματος, καθορίζοντας έτσι την πίεση στην οποία πραγματοποιούνται τα πειράματα ($3 - 5 \times 10^{-7}$ mbar).

Χρησιμοποιώντας ένα ροόμετρο και κατάλληλο σύστημα εισαγωγής που επιτρέπει την ταυτόχρονη εισαγωγή επιλεγμένων αερίων και νερού, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις από τις οποίες προσδιορίστηκε με απόλυτο τρόπο η φάση $\Delta\phi$ του σύνθετου πεδίου αλλά και η ένταση των δεσμών laser στο χώρο αλληλεπίδρασης. Για την πρώτη διαδικασία χρησιμοποιήθηκε μονοξείδιο του άνθρακα (CO, Sigma Aldrich 99%) και για την δεύτερη αργό (99.999%).

3 Ιονισμός των ισοτοπολόγων νερού από ισχυρά πεδία laser στο κοντινό υπέρυθρο – Ταυτοποίηση των διασπαστικών καναλιών

Το μόριο του νερού αποτελεί πηγή ερευνητικού ενδιαφέροντος για διάφορους τομείς [100]. Επιπρόσθετα, το ισοτοπόλογο του, D₂O (βαρύ ύδωρ), είναι ιδιαίτερα χρήσιμο σε πειράματα μελέτης ισοτοπικών αντικαταστάσεων καθώς είναι η μοναδική περίπτωση όπου έχουμε διπλασιασμό της μάζας [101]. Αυτό συνεπάγεται ευκρινέστερη διάκριση της όποιας συμμετοχής του ταλαντωτικού μέρους της κυματοσυνάρτησης. Οι κανονικοί τρόποι ταλάντωσης των ισοτοπολόγων για την βασική ηλεκτρονιακή κατάσταση του ουδέτερου μορίου και του ιόντος παρατίθενται στον πίνακα (1) [102].

Πίνακας 1 Οι κανονικοί τρόποι ταλάντωσης των μορίων και ιόντων νερού και του βαρέως ύδατος.

Τρόπος ταλάντωσης	Ενέργεια για το μόριο H ₂ O (cm ⁻¹)	Ενέργεια για το μόριο D ₂ O (cm ⁻¹)	Ενέργεια για το ιόν H ₂ O ⁺ (cm ⁻¹)	Ενέργεια για το ιόν D ₂ O ⁺ (cm ⁻¹)
Asymmetric stretch (b ₁) 	3756	2788	3259	2243
Symmetric stretch (a ₁) 	3657	2761	3213	2344
Bend (a ₁) 	1595	1178	1408	1044

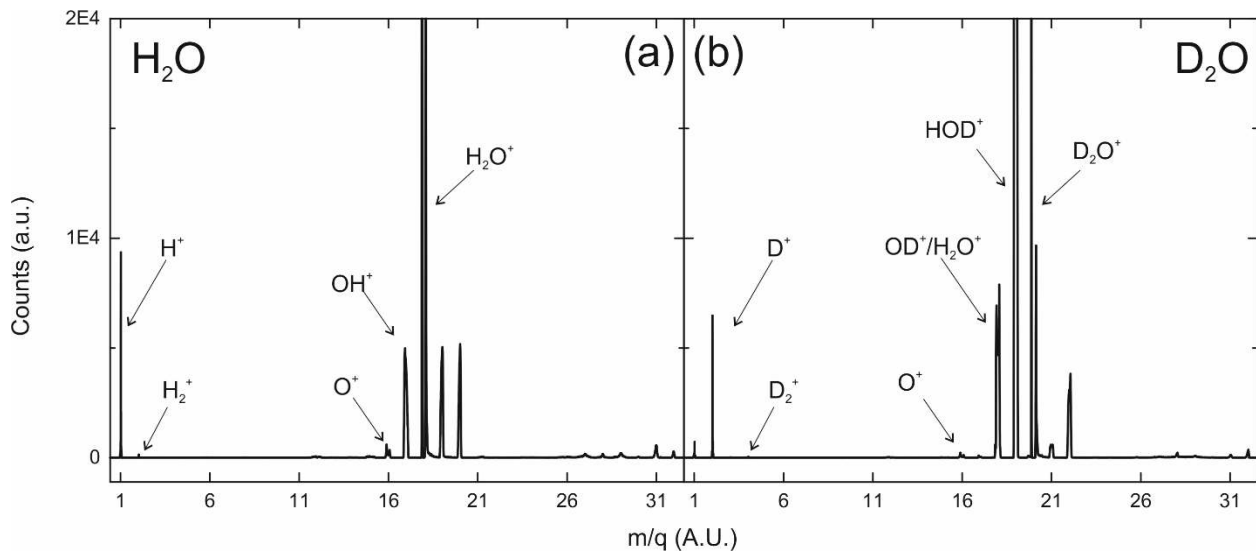
Πριν αναλυθεί η αλληλεπίδραση των μορίων με ασύμμετρα πεδία, είναι απαραίτητο να μελετηθεί αρχικά η αλληλεπίδραση τους με τυπικά ισχυρά πεδία laser. Στην ενότητα που ακολουθεί θα συζητηθεί η αλληλεπίδραση ισοτοπολόγων του νερού με συμβατικούς fs παλμούς laser στα 1400 nm σε δύο εντάσεις laser μέσω των επαγόμενων φασμάτων μάζας.

3.1 Διασπαστικός διπλός ιονισμός από «μονοχρωματικά» πεδία laser – Ταυτοποίηση καναλιών διάσπασης

Όπως έχει αναφερθεί προηγουμένως, η βασική κατάσταση του δικατιόντος δεν είναι ευσταθής και τα μόρια οδηγούνται σε διάσπαση [103]. Επομένως, η μελέτη του διπλού ιονισμού των μορίων καθίσταται δυνατή μόνο μέσω των καναλιών διάσπασης. Οπότε κρίνεται αναγκαίο-στο στάδιο αυτό- να ταυτοποιηθούν αρχικά τα κανάλια διάσπασης του δικατιόντος. Στα σχήματα 3.1 (α) και 3.1 (β) παρουσιάζονται φάσματα μάζας νερού και βαρέως ύδατος που επάγονται από πεδία laser έντασης ($\sim 3 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$) με κεντρικό μήκος κύματος στα 1400 nm, χρονικής διάρκειας παλμού $40 \pm 5 \text{ fs}$, με το διάνυσμα της πόλωσης να είναι παράλληλο με τον άξονα του φασματομέτρου. Οι τάσεις στα οπτικά ιόντων, είναι $V_{\text{Rep}} = 3500 \text{ V}$ και $V_{\text{Ext}} = 3000 \text{ V}$. Σε αυτά διακρίνονται τα γονικά ιόντα και κάποια ιοντικά θραύσματα τα οποία προκύπτουν από τη διάσπαση των ιόντων.

Τα γονικά ιόντα είναι ευσταθή και καταγράφονται στα φάσματα μάζας, ως η κορυφή με $m/q = 18$ για το νερό και ως η κορυφή $m/q = 20$ για το βαρύ ύδωρ. Επιπρόσθετα, η κορυφή με $m/q = 19$ εμφανίζεται επίσης στο φάσμα μάζας και αντιστοιχεί στο μερικώς δευτεριομένο ισοτοπόλογο HOD. Αξίζει να σημειωθεί, ότι σε αυτές τις συνθήκες το σήμα των γονικών ιόντων των υπό μελέτη μορίων εμφανίζεται κορεσμένο, εξ ου και η ασύμμετρη μορφή του στο φάσμα μάζας. Πέραν των γονικών ιόντων, καταγράφονται ιοντικά θραύσματα που αποδίδονται σε διάσπαση και από ανώτερης τάξης ιόντα. Τα πιθανά θραύσματα από τον ιονισμό του νερού που ανιχνεύονται είναι τα OH^+ , H^+ , O^+ αλλά και H_2^+ . Στο βαρύ ύδωρ παρατηρούνται αντίστοιχα τα OD^+ , D^+ , O^+ και D_2^+ .

Πρέπει να σημειωθεί ότι μεταξύ μετρήσεων που αφορούν στη μελέτη του κάθε ισοτοπόλογου, ο θάλαμος κενού αντλούταν επιμελώς και υπό θέρμανση ώστε να εξασφαλισθεί υψηλή καθαρότητα και να είναι, στην συνέχεια, ασφαλής η διάκριση του ιόντος OD^+ από το ιόν H_2O^+ καθώς και του ιόντος H_2^+ από το ιοντικό θραύσμα D^+ .



Σχήμα 3.1 Τυπικό φάσμα μάζας, του νερού (α) και του βαρέως ύδατος (β). Και στα δύο φάσματα διακρίνονται ιοντικά θραύσματα από τη διάσπαση των κατιόντων, αλλά και των δικατιόντων. Επίσης, διακρίνονται κορυφές, οι οποίες οφείλονται στο υπόβαθρο. Το κεντρικό μήκος κύματος της δέσμης laser είναι 1400 nm, η ένταση $\sim 5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$, ενώ η πίεση στο χώρο αλληλεπίδρασης είναι $\sim 3 \times 10^{-7} \text{ mbar}$ και για τα δύο φάσματα.

Εκτός από τα ιοντικά θραύσματα του νερού, παρατηρούνται κάποιες άλλες ασθενικές κορυφές. Οι κορυφές στις θέσεις 28 και 32 αντιστοιχούν στα γονικά μοριακά ιόντα N_2^+ και O_2^+ αντίστοιχα, τα οποία βρίσκονται στο υπόβαθρο του θαλάμου και εξασθενούν με την άντληση. Καταγράφονται επίσης ιόντα υποβάθρου τα οποία ωστόσο είναι κατά τάξεις μεγέθους μικρότερα από τα ιόντα που προέρχονται από τον διασπαστικό ιονισμό του νερού και βαρέως ύδατος και μπορούμε να ταυτοποιήσουμε απλά με την αύξηση της ροής εισαγωγής των υπό μορίων (αύξηση της πίεσης) στο χώρο αλληλεπίδρασης μέχρι του σημείου αποφυγής δημιουργίας φαινομένων φορτίων χώρου (space charge).

Η ένταση laser που χρησιμοποιείται στα πειράματα της παρούσας διατριβής, επαρκεί ώστε να επιτευχθεί διπλός ιονισμός των υπό μελέτη μορίων. Το διπλά φορτισμένο ιόν μπορεί να διασπαστεί σε δύο ή τρία σώματα, και σε κάθε περίπτωση το φορτίο και η ορμή πρέπει να διατηρείται. Οι πιθανοί τρόποι διάσπασης του δικατιόντος είναι:



Τα οποία, από εδώ και στο εξής, θα αποκαλούνται κανάλια I – V ακολουθώντας τη σειρά που παρουσιάζονται ανωτέρω. Τα παραπάνω κανάλια μπορούν να διακριθούν στο φάσμα μάζας από τα ιοντικά θραύσματα που προκύπτουν από τη διάσπαση του απλού ιόντος. Αυτό οφείλεται στην μεγαλύτερη κινητική ενέργεια που διαθέτουν, λόγω της ηλεκτροστατικής άπωσης. Για παράδειγμα, το ιοντικό θραύσμα OH^+ δύναται να προέρχεται από το κατιόν αλλά και από το δικατιόν. Στο φάσμα μάζας ωστόσο, οι κορυφές με την μεγαλύτερη κινητική ενέργεια θα αντιστοιχούν στο διπλά φορτισμένο ιόν, μιας και σε αυτή την περίπτωση υπάρχει ηλεκτροστατική άπωση από το ιοντικό θραύσμα H^+ .

Από τα παραπάνω κανάλια, το πιο άφθονο σε πειράματα με ισχυρά πεδία είναι το κανάλι (I), το οποίο ανιχνεύεται σε ποσοστό $>70\%$ [104,105]. Αντιθέτως, το κανάλι (II) έχει μικρότερη πιθανότητα να λάβει χώρα καθώς ενέχει μία πιο σύνθετη διαδικασία αφού προϋποθέτει το σπάσιμο δύο δεσμών οξυγόνου-υδρογόνου και τη δημιουργία ενός νέου πριν τη διάσπαση. Το ποσοστό ανίχνευσης του καναλιού (II) στη βιβλιογραφία, ιονίζοντας με ισχυρά πεδία laser, είναι της τάξης του 1.5% για το νερό [106] και 0.2% για το βαρύ ύδωρ [104]. Τα δύο πρώτα κανάλια αποτελούν και το κύριο ερευνητικό αντικείμενο της παρούσας διατριβής.

Στο σχήμα 3.2 παρουσιάζονται επιμέρους φασματικές κορυφές που αντιστοιχούν σε ιοντικά θραύσματα του νερού και βαρέως ύδατος που επάγονται από δέσμη laser έντασης $\sim 8 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ και μπορεί να προέρχονται από τα κανάλια I-IV. Προκειμένου να είναι ασφαλέστερος ο χαρακτηρισμός τα φάσματα μάζας καταγράφηκαν με διαφορετικές τάσεις στα οπτικά ιόντων (3300 και 3000 V), ώστε να διακρίνεται καλύτερα η παρουσία ιοντικών θραυσμάτων διαφορετικής κινητικής ενέργειας. Η μικρότερη διαφορά δυναμικού μεταξύ των ηλεκτροδίων,

συντελεί στη διάκριση κορυφών που έχουν διαφορετική κινητική ενέργεια, ωστόσο οδηγεί και σε ασθενέστερο σήμα. Για την καλύτερη καταγραφή του φάσματος μάζας, το κάθε ένα αποτελείται από την άθροιση 3×10^5 παλμών. Στα σχήματα αναγράφονται και οι κινητικές ενέργειες που υπολογίζονται με βάση την εξίσωση (47).

Κοιτώντας αρχικά το σχήμα 3.2 (α), η κορυφή που αντιστοιχεί στο ατομικό ιόν υδρογόνου, παρατηρούμε ότι έχει μία σύνθετη δομή που απαρτίζεται από επιμέρους συνιστώσες, δηλαδή μία κεντρική και εκατέρωθεν αυτής υπάρχουν τουλάχιστον τρία ζευγάρια, τα οποία αποτυπώνονται με διαφορετικό χρώμα. Οι επιμέρους συνιστώσες αντιστοιχούν σε ιόντα διαφορετικής κινητικής ενέργειας που αντικαθρεπτίζουν την συμμετοχή διαφορετικών δρόμων ιονισμού και διάσπασης. Η συνιστώσα της κορυφής που αντιστοιχεί σε ιόντα H^+ μηδενικής κινητικής ενέργειας προέρχεται από τη διάσπαση του απλού ιόντος νερού, ενώ υπάρχει και συμβολή από μόρια υποβάθρου (διαπιστώνεται από τη μεταβολή του φάσματος με την αύξηση παροχής του υπό μελέτη μορίου στο χώρο αλληλεπίδρασης). Η κορυφή με κινητική ενέργεια περίπου 0.4 eV αποδίδεται επίσης στην διάσπαση του H_2O^+ ιόντος [^{107,108}].

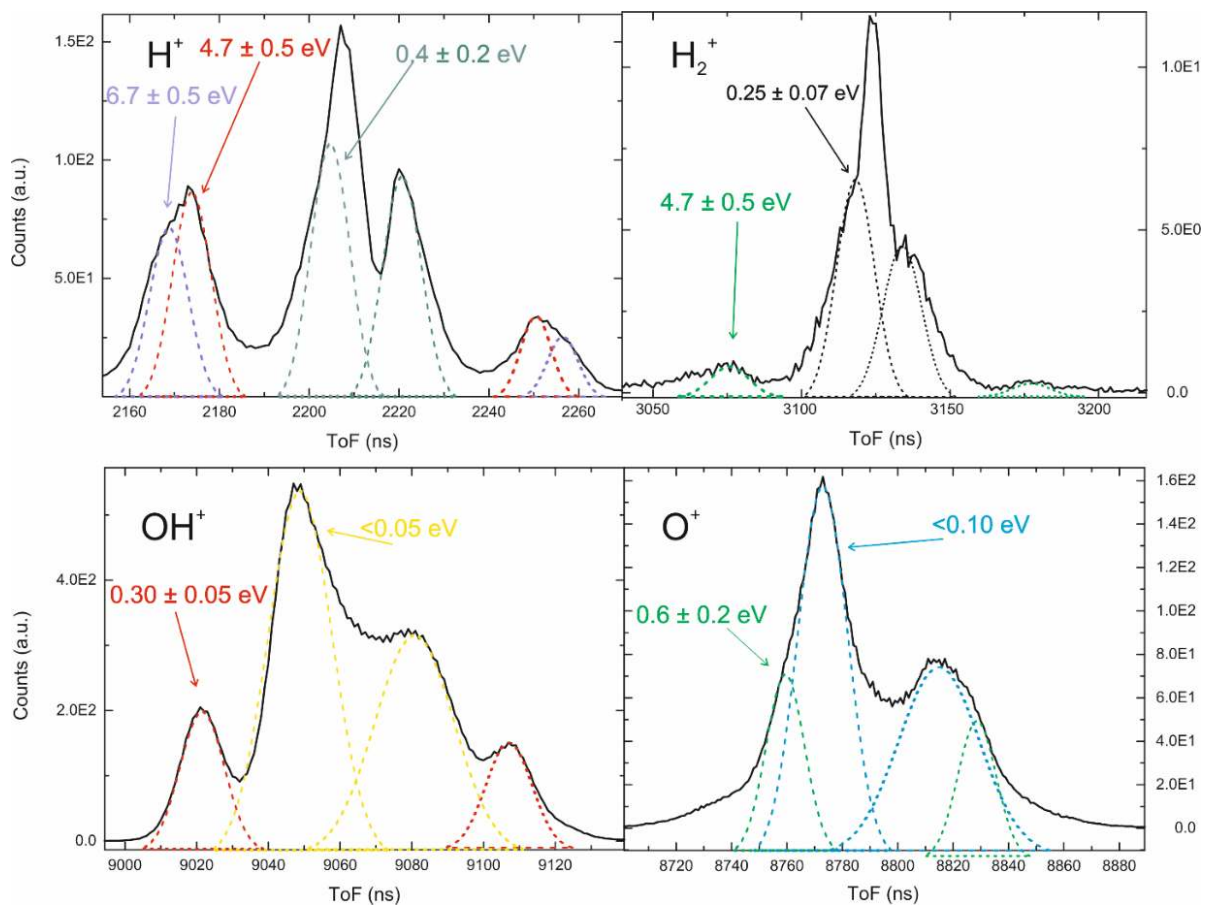
Η συνιστώσα που συγκροτείται από ιοντικά θραύσματα με κινητική 4.7 eV αντιστοιχεί στο κανάλι (I), καθώς σε συνδυασμό με τη συνιστώσα του θραύσματος OH^+ διαπιστώνεται διατήρηση της ορμής (εξίσωση (47)) . Επιπρόσθετα, η κινητική του ενέργεια βρίσκεται σε συμφωνία με τιμές της βιβλιογραφίας [^{34,109}].

Τα ιοντικά θραύσματα με κινητική 6.7 eV, αποδίδονται στη διάσπαση τριών σωμάτων του καναλιού (III) για τέσσερις λόγους. Αρχικά, η κινητική ενέργεια ταιριάζει με μελέτες στη βιβλιογραφία [^{34,109}]. Επίσης δεν παρατηρείται κάποιο θραύσμα οξυγόνου ή υδροξυλίου το οποίο με βάση την αρχή διατήρησης ορμής ικανοποιεί την εξίσωση (48). Έπειτα, η κορυφή διαθέτει μικρότερο σήμα για δεδομένη ένταση, άρα κατά πάσα πιθανότητα προέρχεται από κάποια ανώτερη ενεργειακά ηλεκτρονική κατάσταση του δικατιόντος. Αυτή η παρατήρηση ταιριάζει και με άλλες μελέτες, όπου έχει παρατηρηθεί, ότι μόνο οι 6 ενεργειακά υψηλότερες δικατιονικές καταστάσεις οδηγούν σε διάσπαση τριών σωμάτων. Ο τέταρτος λόγος έχει να κάνει με την εξάρτηση της κορυφής από τη φάση του ασύμμετρου πεδίου και θα αναλυθεί σε επόμενο κεφάλαιο.

Στο σχήμα 3.2 (β) απεικονίζεται η κορυφή που αντιστοιχεί στα ιόντα του H_2^+ . Η κορυφή διαθέτει πάλι μια κεντρική συνιστώσα που οφείλεται στα ιόντα H_2^+ παραγόμενα με μηδενική κινητική ενέργεια. Επίσης, καταγράφονται συνιστώσες που προκύπτουν από θραύσματα προερχόμενα από δύο άλλα κανάλια. Ιόντα H_2^+ με 0.3 eV κινητική ενέργεια τα οποία στην βιβλιογραφία αποδίδονται στη διάσπαση του απλού ιόντος, ύστερα από ανακατανομή των δεσμών [^{110,111}]. Στην παρούσα εργασία, και στη βάση ορισμένων δεδομένων που θα παρουσιασθούν στην συνέχεια, στοιχειοθετείται περαιτέρω η παραγωγή αυτών των ιόντων μέσω μίας διαδικασίας αυτοϊονισμού που λαμβάνει χώρα σε ενέργειες μικρότερες της ενέργειας κατωφλίου για την γέννηση του δικατιόντος. Σε ότι αφορά στη παραγωγή ιόντων H_2^+ υψηλότερης κινητικής ενέργειας (4.7 eV), παρότι υπάρχει αναφορά στη βιβλιογραφία [^{106,112}], η μελέτη του μηχανισμού γένεσης αυτών των ιόντων θα μας απασχολήσει εκτεταμένα στην συνέχεια.

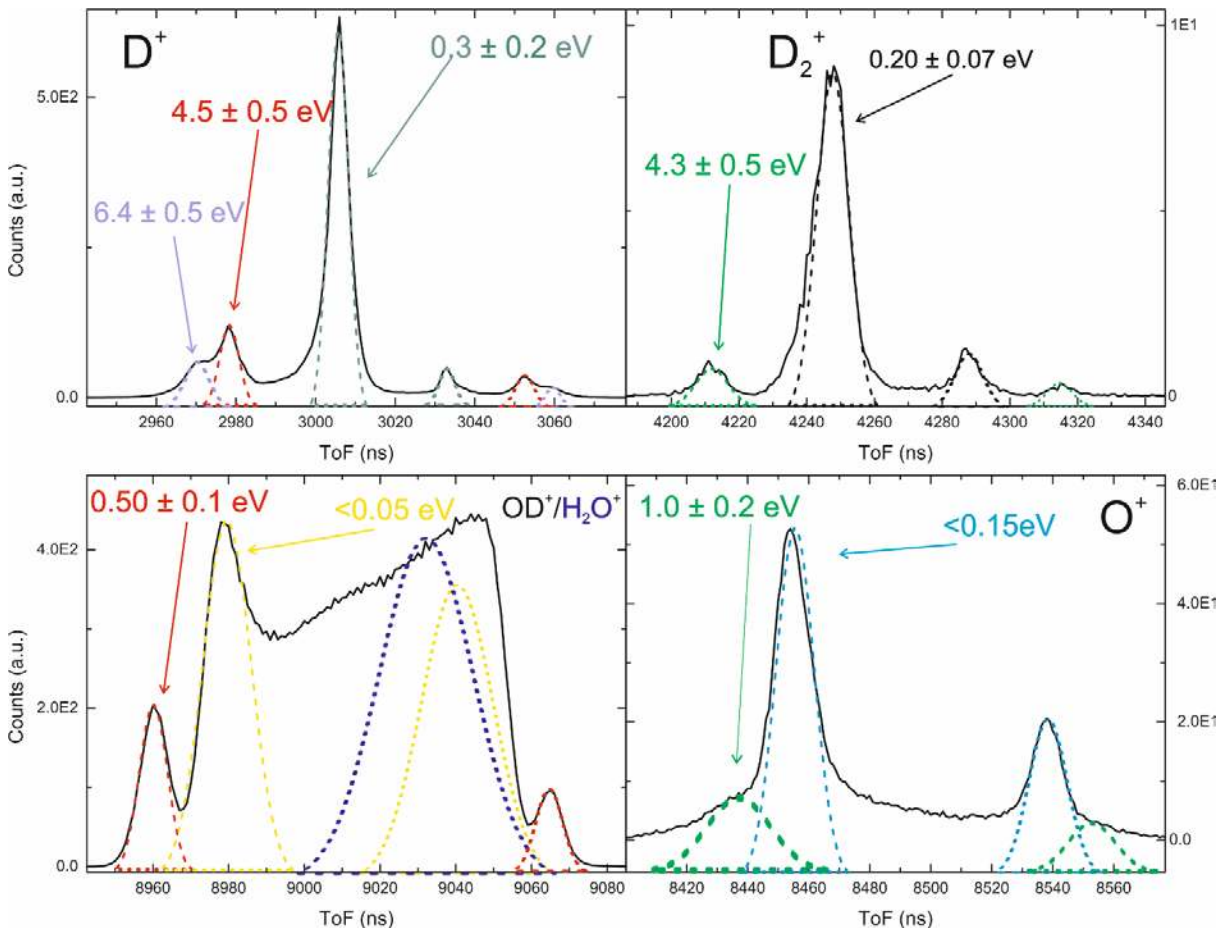
Στα σχήματα 3.2 (γ) και (δ) εμφανίζονται τα τμήματα του φάσματος μάζας που αντιστοιχεί στα θραύσματα OH^+ και O^+ . Οι εσωτερικές συνιστώσες των φασμάτων μάζας, συγκροτούνται από ιόντα που έχουν μικρή κινητική ενέργεια και προέρχονται από τη διάσπαση του απλού ιόντος. Η εξώτερη συνιστώσα της κορυφής που αντιστοιχεί στο OH^+ σχηματίζεται από ιόντα με περίπου 0.3 eV κινητική ενέργεια και με βάση την αρχή διατήρησης της ορμής (εξίσωση (47)), παράγονται στη βάση του καναλιού (I), έχοντας σαν συνοδό θραύσμα τα H^+ που συγκροτούν την συνιστώσα με 4.7 eV του σχήματος 3.2(α).

Με την ίδια προσέγγιση τα ιόντα O^+ με κινητική ενέργεια 0.6 eV, προκύπτει ότι προέρχονται από το κανάλι (II), έχοντας σαν συνοδό ιόν την κορυφή των 4.7 eV του σχήματος 3.2(β). Η διάκριση του καναλιού αυτού στο φάσμα μάζας του O^+ είναι ομολογουμένως δύσκολη και με μία πρώτη ματιά, θα μπορούσε κάποιος να πει ότι δεν υπάρχει στα δεδομένα. Θα δειχθεί ωστόσο αργότερα, ότι αξιοποιώντας τα ασύμμετρα $\omega/2\omega$ πεδία laser, είναι δυνατό να γίνει πιο ευδιάκριτη η παρουσία της κορυφής στο φάσμα μάζας.



Σχήμα 3.2 Τμήματα του φάσματος μάζας, που προέρχονται από τη διάσπαση των ιόντων νερού. Οι συνιστώσες κάθε φασματικής κορυφής που προέρχονται από κοινό διασπαστικό κανάλι, σημειώνονται με το ίδιο χρώμα.: (α) Ιοντικά θραύσματα υδρογόνου ($m/q=1$), (β) Ιοντικά θραύσματα μοριακού υδρογόνου ($m/q=2$) γ) Ιοντικά θραύσματα OH^+ ($m/q=17$), (δ) Ιοντικά θραύσματα οξυγόνου ($m/q=16$). Σε όλες τις περιπτώσεις διακρίνονται συνιστώσες που αποδίδονται σε τουλάχιστον-δύο διασπαστικά κανάλια.

Ανάλογα φάσματα μάζας καταγράφηκαν και για το βαρύ ύδωρ. Στο σχήμα 3.3 (α) παρουσιάζεται τμήμα του φάσματος μάζας που αντιστοιχεί στο ιόν του δευτερίου. Διακρίνονται τρία κανάλια. Η μορφολογία είναι πρακτικά ίδια με την κορυφή στο σχήμα 3.2 (α). Οι κορυφές που διακρίνονται διαφέρουν στην κινητική ενέργεια σε σχέση με το H^+ , διότι παρόλο που οι ηλεκτρονιακές καταστάσεις είναι κοινές στα δύο ισοτοπόλογα, η κατανομή της κινητικής ενέργειας στα θραύσματα είναι διαφορετική λόγω των διαφορετικών μαζών. Παρόλα αυτά, η συνιστώσα με τα ιόντα των 4.5 eV μπορεί και πάλι να συνδεθεί στο κανάλι (1) λόγω αρχής διατήρησης ορμής, συνυπολογίζοντας τα δεδομένα από το σχήμα 3.3 (γ). Ομοίως, στο σχήμα 3.3 (β) μπορεί να διακριθεί μια συνιστώσα συγκροτούμενη από ιόντα με 4.3 eV κινητικής ενέργειας η οποία αποδίδεται στο κανάλι (2), με συνοδό θραύσμα το O^+ το οποίο έχει 1.0 eV κινητική ενέργεια. Η διαφορετική μορφολογία του OD^+ σε σχέση με το πιο τυπικό OH^+ , οφείλεται στην ταυτόχρονη ανίχνευση του γονικού ιόντος νερού, η οποία επηρεάζει τη μορφή του φάσματος μάζας.



Σχήμα 3.3 Τμήματα του φάσματος μάζας, που προέρχονται από τη διάσπαση των ιόντων βαρέως ύδατος. Οι συνιστώσες κάθε φασματικής κορυφής που προέρχονται από κοινό διασπαστικό κανάλι, σημειώνονται με το ίδιο χρώμα.: (α) Ιοντικά θραύσματα δευτερίου ($m/q=2$), (β) Ιοντικά θραύσματα μοριακού δευτερίου ($m/q=4$) γ) Ιοντικά θραύσματα OD^+ ($m/q=18$), (δ) Ιοντικά θραύσματα οξυγόνου ($m/q=16$). Σε όλες τις περιπτώσεις διακρίνονται συνιστώσες που αποδίδονται σε τουλάχιστον-δύο διασπαστικά κανάλια.

Τα παραπάνω φάσματα μάζας, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για κάποια πρώτα συμπεράσματα σχετικά με τον διασπαστικό διπλό ιονισμό του νερού και του ισοτοπόλογου του. Αρχικά, το πιο πιθανό διασπαστικό κανάλι σε αυτές τις πειραματικές συνθήκες είναι το κανάλι (I), το οποίο οδηγεί σε θραύσματα 5.0 eV κινητικής ενέργειας (KER). Η παρατήρηση αυτή συμφωνεί με μελέτες της βιβλιογραφίας [104].

Το ιοντικό σήμα που προκύπτει μέσω του καναλιού (II) φαίνεται ότι έχει πολύ μικρή συμβολή στο ολικό σήμα. Συγκρινόμενα δε με το κανάλι 1 υπολείπεται μέχρι και 2 τάξεις μεγέθους. Πιο συγκεκριμένα για τις πειραματικές συνθήκες των ανωτέρω φασμάτων, ο λόγος του καναλιού (II) προς το κανάλι (I) (branching ratio) που ορίζεται ως:

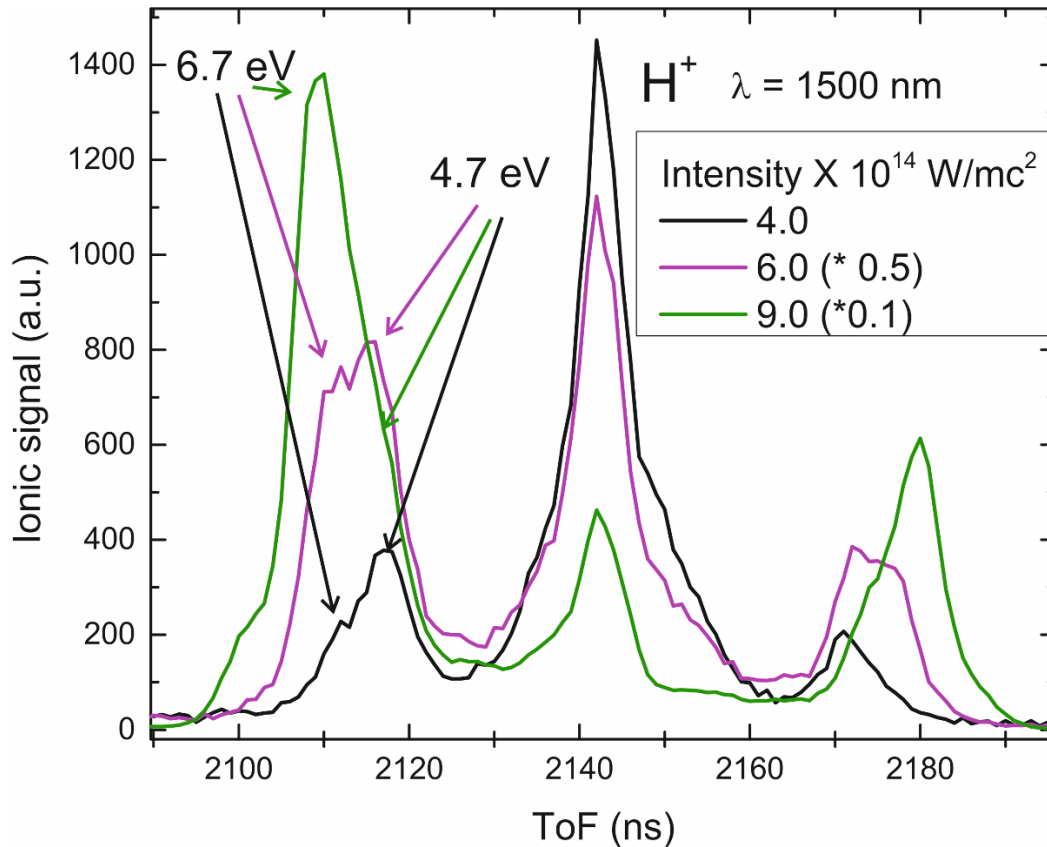
$$R = \frac{H_2^+ \text{yield}(E_{Kin} = 4.7 \text{ eV})}{OH^+ \text{yield}(E_{Kin} = 0.3 \text{ eV})} \text{ ή } \frac{D_2^+ \text{yield}(E_{Kin} = 4.3 \text{ eV})}{OD^+ \text{yield}(E_{Kin} = 0.5 \text{ eV})}, \quad (54)$$

προσδιορίστηκε ίσος με 1.5% για το νερό και 0.3% για το βαρύ ύδωρ. Οι τιμές αυτές βρίσκονται σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία [106,104]. Η διάσπαση δύο δεσμών απαιτεί περισσότερη ενέργεια, και σύμφωνα με θεωρητικές μελέτες, η πιθανότητα ανακατανομής των δεσμών δεν είναι ιδιαίτερα μεγάλη [106].

Η πολύ μεγάλη διαφορά μεταξύ των δύο ισοτοπολόγων πρέπει να οφείλεται στο γεγονός ότι τα άτομα δευτερίου έχουν διπλάσια μάζα από τα άτομα υδρογόνου, μιας και το ηλεκτρονιακό μέρος της χαμιλτονιανής των ισοτοπολόγων είναι πρακτικά ίδιο. Η δημιουργία του μοριακού θραύσματος H_2^+ ή D_2^+ προϋποθέτει τα δύο υδρογόνα να έρθουν σε μικρή απόσταση μεταξύ τους (και σε μεγάλη απόσταση από το οξυγόνο) ώστε να δημιουργηθεί ένας δεσμός μεταξύ τους. Προφανώς αυτή είναι μια πιο σύνθετη διαδικασία από την απλή διάσπαση κάποιου δεσμού, ενώ η παρουσία του πεδίου ενδέχεται να επιδρά στην κίνηση των ιοντικών θραυσμάτων. Πειραματικά έχει αποδειχθεί ότι η διαδικασία ολοκληρώνεται σε μικρό χρονικό διάστημα, δηλαδή σε λιγότερο από 15 fs [106, 113, 109]. Με αυτό τον τρόπο δικαιολογείται το ισοτοπικό φαινόμενο, αφού για δεδομένο χρόνο αλληλεπίδρασης του ιόντος με τον παλμό, τα άτομα δευτερίου διανύουν μικρότερη απόσταση από τα άτομα υδρογόνου.

Το κανάλι (III) που αφορά σε διάσπαση προς τρία θραύσματα (three body fragmentation) είναι πιο πιθανό από το κανάλι (II) αλλά και λιγότερο πιθανό από το κανάλι (I) στις δεδομένες πειραματικές συνθήκες. Έχει υπολογισθεί ότι περισσότερες από 6 υψηλά διεγερμένες καταστάσεις του δικατιόντος μπορούν να οδηγούνται προς διάσπαση σύμφωνα με το κανάλι (III) [64]. Είναι αναμενόμενο λοιπόν, η εποίκηση των κατώτερων ενεργειακά καταστάσεων να είναι πιθανότερη και έτσι το κανάλι (III) αναμένεται να παρατηρείται πιο δύσκολα. Όμως σε υψηλότερες εντάσεις laser, η εικόνα αυτή αντιστρέφεται, όπως φαίνεται στα σχήματα 3.4 και 3.5, καθώς καθίσταται πιθανότερη η διέγερση σε υψηλότερες ενεργειακά ηλεκτρονιακές καταστάσεις του δικατιόντος. Έχει αναφερθεί ότι σε εντάσεις κοντά στο 10^{15} W/cm^2 , ο ιονισμός από τα HOMO-1 και HOMO-2 είναι εξίσου πιθανός με τον ιονισμό του HOMO [34, 114, 115]. Η

αφαίρεση ηλεκτρονίων από αυτά τα τροχιακά, (σχήμα (1.13)), οδηγεί σε ιοντικές καταστάσεις που ευνοείται η διάσπαση προς τρία θραύσματα.

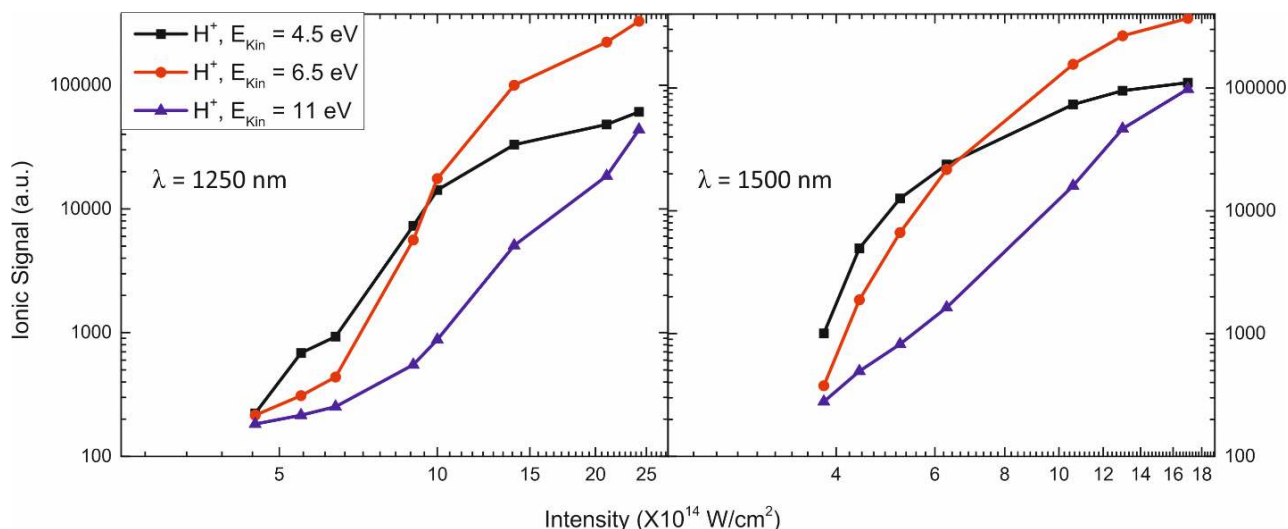


Σχήμα 3.4 Κομμάτι του φάσματος μάζας που αντιστοιχεί στο H^+ για τρεις εντάσεις του laser. Τα φάσματα που έχουν καταγραφεί σε μεγαλύτερες εντάσεις, έχουν συρρικνωθεί κατά ένα παράγοντα, ώστε να είναι ευδιάκριτα. Το φαινόμενο του space charge εμφανίζεται καθώς μεγαλώνει η ένταση, αυξάνοντας τη χρονική διαφορά μεταξύ των forward και backward κορυφών.

Το κανάλι (IV) δεν μπορεί να ταυτοποιηθεί με ασφάλεια στα φάσματα μάζας. Με βάση τα ιοντικά θραύσματα, θα περιμέναμε μια κορυφή χαμηλής κινητικής ενέργειας στην περιοχή του ιοντικού θραύσματος οξυγόνου και ένα θραύσμα υψηλής κινητικής ενέργειας στην περιοχή των πρωτονίων. Το πρώτο θα μπορούσε να είναι η κορυφή O^+ με κινητική ενέργεια <0.1 eV, ωστόσο η αναμενόμενη τιμή κινητικής ενέργειας του H^+ από την αρχή διατήρησης ορμής, θα αναμενόταν στα περίπου 1.6 eV. Ωστόσο στα φάσματα μάζας των σχημάτων 3.2 και 3.3 δεν διακρίνεται κορυφή με τέτοια κινητική ενέργεια. Επίσης, στα φάσματα μάζας διακρίνεται μία κορυφή O^{2+} η οποία αποδίδει αρκετά μικρό σήμα και δεν διαθέτει κινητική ενέργεια, άρα θα μπορούσε να αποδοθεί στο διασπαστικό κανάλι (V).

Τέλος αξίζει να αναφερθεί ότι ακόμα και θραύσματα του τριπλά φορτισμένου ιόντος είναι παρόντα στα φάσματα μάζας που καταγράφονται με υψηλές εντάσεις laser. Για παράδειγμα η κορυφή υδρογόνου με κινητική ενέργεια περίπου 11 eV μπορεί να αποδοθεί στο τριπλό ιόν νερού σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [116]. Η εξάρτηση του θραύσματος από την ένταση του

πεδίου φαίνεται στο σχήμα 3.5. Η μελέτη των ιοντικών θραυσμάτων του τριπλά φορτισμένου ιόντος δεν αποτελεί αντικείμενο της παρούσας διατριβής.



Σχήμα 3.5 Η εξάρτηση του σήματος H^+ από τρία διασπαστικά κανάλια συναρτήσει της έντασης του πεδίου. Αριστερά: Το πεδίο laser έχει κεντρικό μήκος κύματος τα 1250 nm. Δεξιά: Το πεδίο laser έχει κεντρικό μήκος κύματος τα 1500 nm.

3.2 Εξάρτηση του διασπαστικού ιονισμού από τα χαρακτηριστικά της δέσμης laser

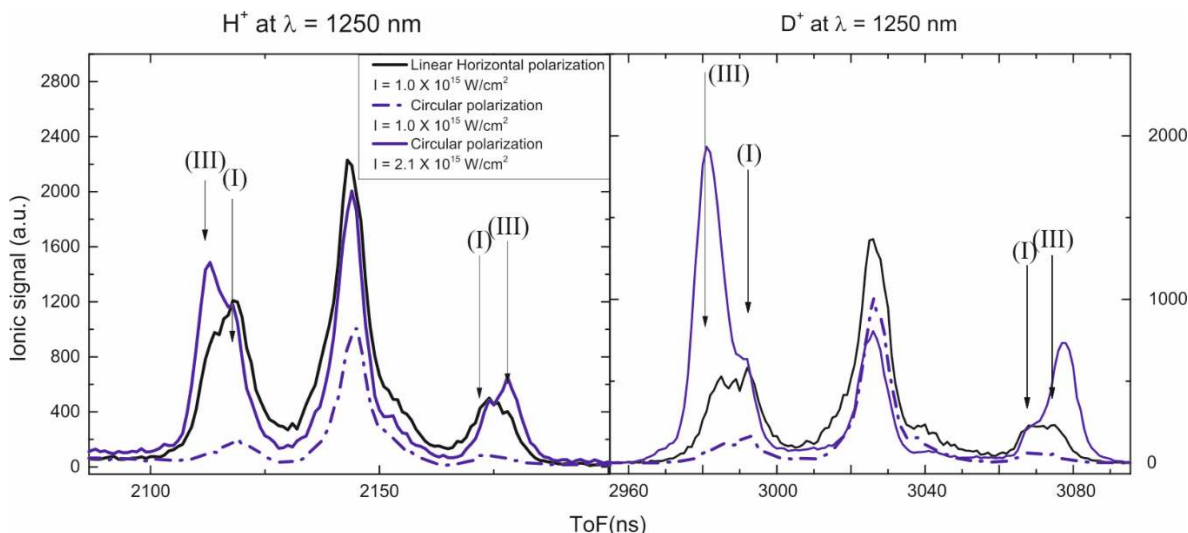
Όπως είναι αναμενόμενο, και εν πολλοίς προκύπτει και από την προηγούμενη ενότητα, για την μελέτη των δικατιόντων των ισοτοπολόγων του νερού έγινε χρήση fs laser υψηλής έντασης. Η μελέτη ωστόσο του διασπαστικού ιονισμού στη βιβλιογραφία, έχει περιοριστεί κυρίως στη χρήση fs δεσμών με κεντρική συχνότητα τα $\sim 800\text{nm}$ [34,112,117,118]. Όπως έχει περιγραφεί στο θεωρητικό μέρος, χρησιμοποιώντας ισχυρά πεδία στο κοντινό υπέρυθρο είναι δυνατό ο διπλός ιονισμός να επιτευχθεί και μέσω της διαδικασίας επανασκέδασης ηλεκτρονίου με το γονικό ιόν. Σε ότι αφορά στο μηχανισμό ιονισμού μόλις πρόσφατα οι Cheng *et al.* [115], χρησιμοποιώντας laser στα 800nm, απέκλεισαν την πιθανότητα να ενέχεται στον ιονισμό μια διαδικασία επανασκέδασης ηλεκτρονίου λόγω του ισχυρού πεδίου laser. Στην συγκεκριμένη μελέτη χρησιμοποιήθηκαν ισχυρά πεδία laser ($4 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$) στα 800 nm ($E_{ph} \sim 1.55 \text{ eV}$). Έτσι, αναδεικνύεται η αναγκαιότητα διερεύνησης του μηχανισμού ιονισμού με τη χρήση δεσμών laser σε άλλα μήκη κύματος καθώς επίσης και του κατά πόσο αυτό επηρεάζει (ή όχι) την διάσπαση των παραγόμενων δικατιόντων. Τέλος, από τη συγκριτική μελέτη των ισοτοπολόγων μπορεί να αντληθούν συμπεράσματα αναφορικά με ισοτοπικά φαινόμενα

Ο μηχανισμός ιονισμού μορίων σε εντάσεις laser κοντά στο 10^{15} W/cm^2 δεν είναι μοναδικός. Η ενέργεια απευθείας διπλού ιονισμού του νερού κυμαίνεται κοντά στα 40 eV [119, 120, 121, 122]. Με δεδομένο ότι η ενέργεια των φωτονίων των δεσμών laser, όπως που χρησιμοποιήθηκαν για την μελέτη του δικατιόντος είναι τουλάχιστον μια τάξη μεγέθους μικρότερη (0.6 – 2 eV), γίνεται κατανοητό ότι απαιτείται η απορρόφηση πολλών φωτονίων για το διπλό ιονισμό.

Ένα εύλογο ερώτημα που χρήζει απάντησης είναι λοιπόν εάν αυτή η εικόνα παραμένει σε πεδία μεγαλύτερου μήκους κύματος. Ένας τρόπος μελέτης του μηχανισμού είναι η σύγκριση φασμάτων από τον πολλαπλό ιονισμό των μορίων συναρτήσει του είδους της πόλωσης του πεδίου. Ένα ηλεκτρόνιο έχει μικρότερη πιθανότητα να επανασκεδαστεί με το γονικό ιόν, όταν το πεδίο έχει κυκλική πόλωση. Καθώς στο φάσμα μάζας δεν καταγράφεται ιόν που να αντιστοιχεί στο δικατιόν του γονικού μορίου (P^{2+}) η δυνατότητα διερεύνησης του μηχανισμού ιονισμού-με την τεχνική της φασματομετρίας μάζας- αναγκαστικά στρέφεται προς την αξιοποίηση των ιοντικών θραυσμάτων.

Όμως δεν είναι αυτονόητο ότι η όποια εξάρτηση των καναλιών διάσπασης από την πόλωση του διεγείροντος laser θα αποτυπώνει ευθέως το μηχανισμό ιονισμού. Διαισθητικά αναμένεται ότι θα αντικατοπτρίζει πληρέστερα τον μηχανισμό ιονισμού ενός γρήγορου καναλιού διάσπασης όπου ενέχεται η διάσπαση ενός μόνο δεσμού (two-body fragmentation channel). Στη περίπτωση του δικατιόντος τα δύο κανάλια με δύο ιοντικά θραύσματα είναι τα (I) και (II) με την παρατήρηση ότι στο δεύτερο ενέχεται η διάσπαση δυο και ο σχηματισμός ενός νέου δεσμού. Στα σχήματα 3.6 παρουσιάζονται τμήματα του φάσματος μάζας που επάγονται από fs laser στα 1250 nm και αντιστοιχούν στα H^+ και D^+ που παράγονται από το κανάλι (I) και έχουν καταγραφεί για διαφορετικά είδη πόλωσης της δέσμης laser. Η διάκριση των ιόντων που αντιστοιχούν στο κανάλι (I) γίνεται στη βάση της κινητικής ενέργειας αυτών, σύμφωνα με όσα αναπτύχθηκαν στη προηγούμενη ενότητα.

Τα φάσματα έχουν καταγραφεί στη μικρότερη τάση για το πρώτο οπτικό ιόντων (Repeller) (όπως και για τα Σχ. 3.2, 3.3 και 3.4). Για την περίπτωση του βαρέως ύδατος, χρησιμοποιήθηκε και υψηλότερη πίεση σε σχέση με το νερό. Στα παρακάτω φάσματα, περιλαμβάνεται η περίπτωση όπου η ένταση της δέσμης σε κυκλική πόλωση είναι διπλάσια της γραμμικής (συμπαγής μπλε γραμμή) αλλά και η περίπτωση που οι εντάσεις είναι ίσες (διακεκομμένη γραμμή).



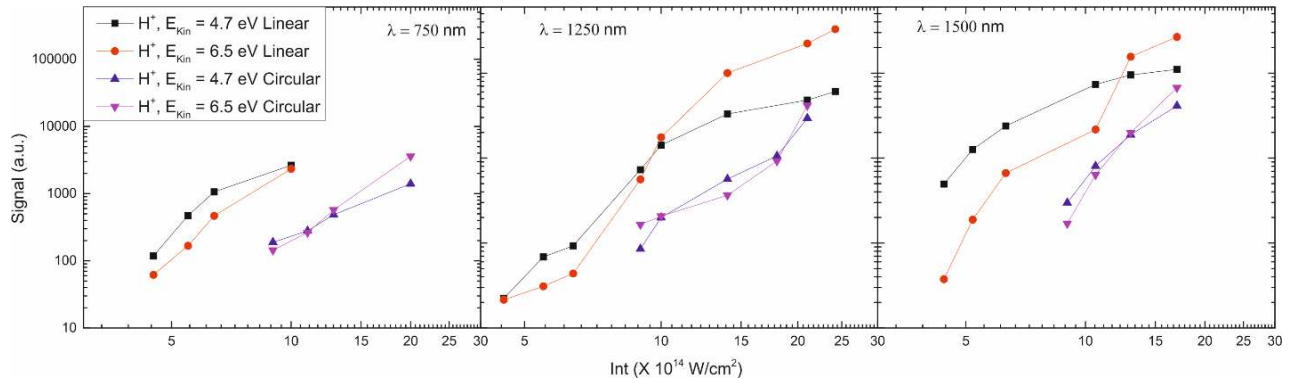
Σχήμα 3.6 Φάσματα μάζας γύρω από τις κορυφές του H^+ (αριστερά) και D^+ (δεξιά). Το κεντρικό μήκος κύματος του πεδίου είναι τα 1250 nm. Οι διάφορες καμπύλες αντιστοιχούν σε διαφορετικές πολώσεις του πεδίου. Οι μαύρες καμπύλες έχουν καταγραφεί με γραμμική πόλωση παράλληλη στον άξονα του φασματογράφου. Οι μπλε καμπύλες έχουν καταγραφεί με κυκλική πόλωση. Οι συμπαγείς γραμμές, αντιστοιχούν σε ίδιο πλάτος ηλεκτρικού πεδίου.

Επικεντρώνοντας στα φάσματα που καταγράφηκαν υπό ίση ένταση δέσμης για τις δύο πολώσεις laser, φαίνεται πως το σήμα είναι δραματικά μικρότερο χρησιμοποιώντας κυκλική πόλωση. Οι πιθανοί λόγοι είναι δύο, με τον πρώτο να έχει να κάνει με το πλάτος του ηλεκτρικού πεδίου. Το συνιστάμενο ηλεκτρικό πεδίο της κυκλικής πόλωσης μπορεί να αναλυθεί σε δύο κάθετες μεταξύ τους συνιστώσες γραμμικής πόλωσης. Η κάθε συνιστώσα θα έχει μικρότερο πλάτος από το συνιστάμενο. Το ηλεκτρικό πεδίο κάθε συνιστώσας (για δεδομένη ένταση), θα είναι πάντα μικρότερο στην περίπτωση της κυκλικής πόλωσης, από ότι εάν η πόλωση είναι γραμμική. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την μείωση του ιονισμού μέσω φαινομένου σήραγγας, το οποίο σε αυτές τις εντάσεις αποτελεί ένα σημαντικό ποσοστό του πρώτου βήματος ιονισμού. Ο δεύτερος λόγος έχει να κάνει με το γεγονός ότι η διαδικασία της επανασκέδασης ενός ιονισμένου ηλεκτρονίου με το γονικό ιόν καθίσταται λιγότερο πιθανή καθώς το ηλεκτρόνιο ακολουθεί την μορφή του πεδίου και δεν 'συναντάται' με το ιόν.

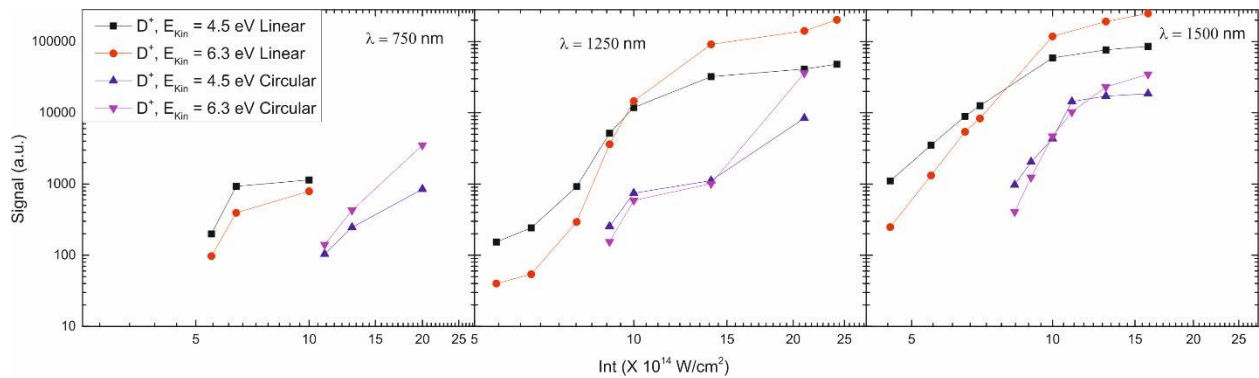
Ο μηχανισμός ιονισμού ωστόσο δεν μπορεί να αποδοθεί με καθαρό τρόπο στην επανασκέδαση. Προκειμένου να καταγραφούν τα φάσματα υπό το ίδιο πλάτος ηλεκτρικού πεδίου πρέπει να διπλασιασθεί η ένταση της δέσμης με κυκλική πόλωση (Σχ. 3.6). Θεωρητικά θα αναμένεται η αφθονία των ιόντων να παραμένει ίδια και για τις δύο πολώσεις. Από το σχήμα 3.6 όμως διαπιστώνεται ότι οι φασματικές κορυφές που συγκροτούνται από ιόντα που απελευθερώνεται στη βάση των καναλιών (I) και (III) κερδίζουν σε ένταση στα πειράματα με κυκλική πόλωση (βλέπε κορυφές 1 και 2). Ειδικά για το κανάλι (III), το οποίο συνδέεται με υψηλότερες ενεργειακά καταστάσεις του δικατιόντος, χρησιμοποιώντας κυκλική πόλωση παρατηρούμε εντυπωσιακή αύξηση. Η παρατήρηση γίνεται κατανοητή μόνο στο πλαίσιο μιας πολυφωτονικής διαδικασίας ιονισμού όπου η ένταση της δέσμης laser διαδραματίζει κυριαρχικό ρόλο. Έτσι επιβεβαιώνεται η πρόταση των Cheng et al για τη φύση της διαδικασίας που ενέχεται στον διπλό ιονισμό του νερού.

Ωστόσο, επιβάλλεται η παρατήρηση αυτή να ελεγχθεί και σε άλλα μήκη κύματος για τον αποκλεισμό της περίπτωσης εμπλοκής κάποιας συντονιστικής διαδικασίας (που δεν είναι άμεσα ορατή) και την διερεύνηση του ρόλου που θα μπορούσε να διαδραματίσει η U_p (που γνωρίζουμε ότι αυξάνει με το λ). Για τον λόγο αυτό πραγματοποιήθηκε μελέτη της εξάρτησης του σήματος του ιοντικού υδρογόνου και δευτερίου από την ένταση του πεδίου για κυκλική και γραμμική πόλωση σε τρία μήκη κύματος.

Στα σχήματα 3.7 και 3.8 φαίνεται η εξάρτηση των θραυσμάτων των ισοτοπολόγων για τρία μήκη κύματος (750 nm, 1250 nm & 1500 nm) συναρτήσει της έντασης για τα δύο ισοτοπόλογα.



Σχήμα 3.7 Εξάρτηση του σήματος των καναλιών (I) και (III) που προέρχονται από τη διάσπαση του H_2O^{2+} από την ένταση του πεδίου για δύο είδη πολώσεων και τρία μήκη κύματος.



Σχήμα 3.8 Εξάρτηση του σήματος των καναλιών (I) και (III) που προέρχονται από τη διάσπαση του D_2O^{2+} από την ένταση του πεδίου για δύο είδη πολώσεων και τρία μήκη κύματος.

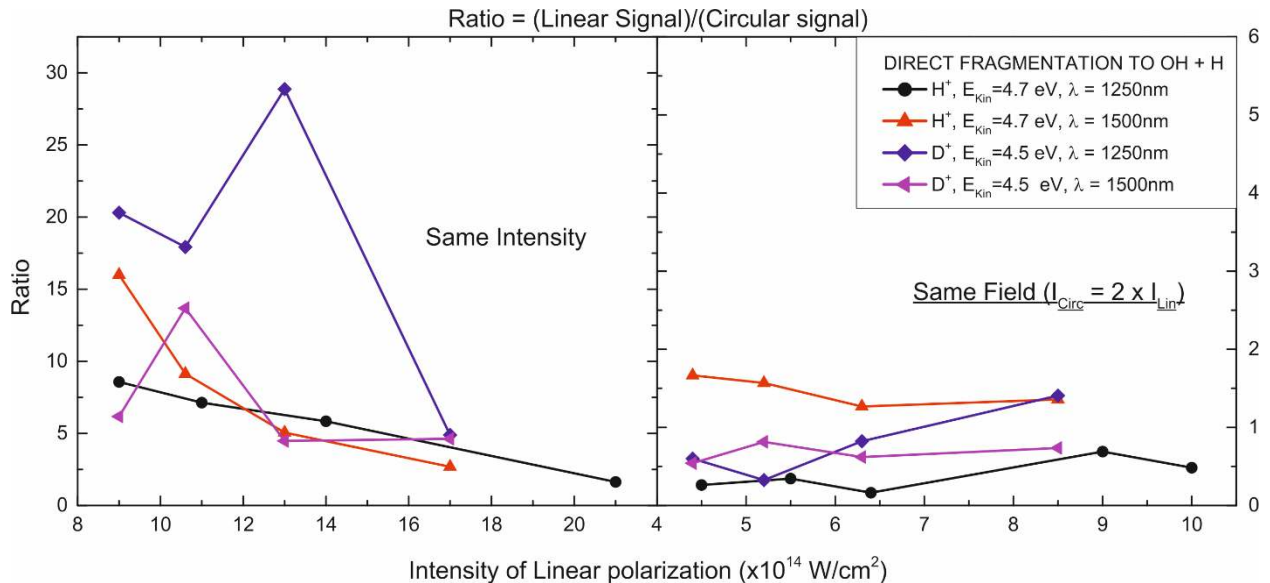
Το σήμα που προέρχεται από το κανάλι (III), υστερεί του καναλιού (I) σε χαμηλές εντάσεις ($\sim 10^{15}$ W/cm^2). Για μεγαλύτερες εντάσεις η εικόνα αντιστρέφεται και το κανάλι (III) αποδίδει περισσότερο σήμα από το κανάλι (I). Αυτό υποδεικνύει πως το κανάλι (III) προέρχεται από υψηλότερα διεγερμένες καταστάσεις του ιόντος.

Διαπιστώνουμε ότι στα πειράματα με ίδιας έντασης δέσμες laser το ιοντικό σήμα H^+ και D^+ που καταγράφεται με κυκλικά πολωμένη δέσμη είναι μικρότερο της αυτού της γραμμικής για όλα τα μήκη κύματος, όλα τα κανάλια και όλα τα ισοτοπόλογα. Ο λόγος του ιοντικού σήματος του H^+

που προέρχεται από διάσπαση σύμφωνα με το κανάλι (I) χρησιμοποιώντας γραμμική πόλωση ως προς αυτό με κυκλική πόλωση ορίζεται ως:

$$\Omega_{(I)} = \frac{\text{Σήμα από γραμμικά πολωμένα πεδία}}{\text{Σήμα από κυκλικά πολωμένα πεδία}}, \quad (55)$$

και παρατηρήθηκε πως η εξάρτησή του από την ένταση αλλάζει, και είναι εμφανές σε όλα τα μήκη κύματος που χρησιμοποιήθηκαν. Στο σχήμα 3.9 φαίνεται η εξάρτηση του λόγου από την ένταση για τα δύο μήκη κύματος. Στο σχήμα αποτυπώνονται οι λόγοι και για τα δύο ισοτοπόλογα, : ι) στο αριστερό μέρος, η ένταση των πεδίων laser είναι ίδια για τα δύο είδη πόλωσης ενώ ιι) στο δεξί μέρος το ηλεκτρικό πεδίο έχει κρατηθεί σταθερό ($I_{Cir} = 2 \times I_{Lin}$). Παρατηρείται πως για ίδιο πλάτος ηλεκτρικού πεδίου, οι λόγοι μένουν λίγο έως πολύ ίδιοι μετά της έντασης (και μάλιστα μπορούν να πάρουν και τιμές μικρότερες της μονάδας), ενώ για κάποια μήκη κύματος και κάποιες εντάσεις ο λόγος είναι μικρότερος της μονάδας, πράγμα που δικαιολογείται από το μηχανισμό της πολυφωτονικής απορρόφησης.



Σχήμα 3.9 Ο λόγος Ω του καναλιού (I) για τα δύο ισοτοπόλογα, συναρτήσει της έντασης. Οι λόγοι έχουν καταγραφεί για δύο μήκη κύματος ($\lambda=1250, 1500\text{nm}$). Από τα γραφήματα λείπουν οι μετρήσεις για $\lambda = 750 \text{ nm}$, διότι ο αριθμός των μετρήσεων ήταν μικρός. Αριστερά, η ένταση της δεσμής laser γραμμικής πόλωσης είναι ίση με αυτήν της κυκλικής. Δεξιά, η ένταση της δεσμής laser κυκλικής πόλωσης είναι διπλάσια της γραμμικής (δηλ. ίσο πλάτος ηλεκτρικού πεδίου)

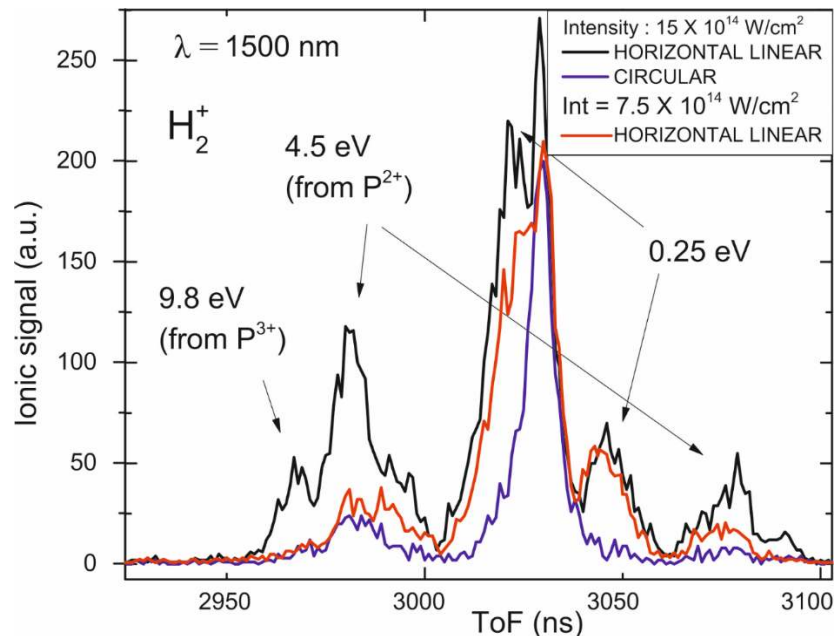
Έτσι η συνολική εικόνα είναι σύμφωνη με ένα διαδοχικό μηχανισμό ιονισμού (πολυφωτονική διέγερση) ενώ η επανασκέδαση φαίνεται πως δεν έχει ιδιαίτερη συνεισφορά στον διπλό ιονισμό του ιόντος στα μήκη κύματος και για τις εντάσεις laser που χρησιμοποιήθηκαν. Για ίδιας έντασης δέσμη γραμμικής και κυκλικής πόλωσης, οι λόγοι παρατηρείται πως πέφτουν μετά της έντασης. Η παρατήρηση αυτή θα συζητηθεί σε επόμενη παράγραφο σε συνδυασμό με τη μελέτη των γωνιακών κατανομών των ιοντικών θραυσμάτων.

Τέλος, χρήση πεδίων με κυκλική πόλωση επηρεάζει την παραγωγή ιοντικών θραυσμάτων σύμφωνα με το κανάλι (II). Στο σχήμα 3.10 παρουσιάζεται το κομμάτι του φάσματος που

αντιστοιχεί στο H_2^+ υπό σταθερή ένταση για γραμμική (μαύρο) και κυκλική (μπλε) πόλωση. Επιπλέον, συμπεριλαμβάνεται και ένα φάσμα το οποίο έχει καταγραφεί σε ίσο πλάτος πεδίου μεταξύ κυκλικής (μπλε) και γραμμικής (κόκκινο) πόλωσης. Παρατηρείται ότι, ακόμα και στην περίπτωση όπου $I_{\text{circ}} = 2 \times I_{\text{lin}}$, το κανάλι (II), έχει σαφώς μικρότερη πιθανότητα εμφάνισης χρησιμοποιώντας κυκλική πόλωση.

Με βάση τη βιβλιογραφία, η διαφορά υπέρ της γραμμικής πόλωσης, δεν αναμένεται να ισχύει καθολικά, αφού σε πολλές περιπτώσεις και για ίδια ένταση πεδίου, με κυκλική πόλωση μπορεί να παρατηρηθούν φαινόμενα επαυξημένου ιονισμού [123, 124]. Σε μία πρόσφατη εργασία, οι Das *et al.* μελέτησαν τον διασπαστικό φωτιονισμό μορίων μεθανόλης από πεδία κυκλικής και γραμμικής πόλωσης ίδιας έντασης και κατέληξαν στο συμπέρασμα, ότι η γραμμική πόλωση ευνοεί την παραγωγή των ιοντικών θραυσμάτων H_n^+ ($n=0-3$) [125]. Ωστόσο, δεν προτείνεται κάποια ερμηνεία της παρατήρησης και αναδεικνύεται η ανάγκη για περαιτέρω μελέτη.

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, η ερμηνεία της παρατήρησης προσεγγίζεται με τη βοήθεια των δεδομένων που καταγράφηκαν με τη χρήση ασύμμετρων $\omega/2\omega$ πεδίων. Αυτή βασίζεται στον εντοπισμό του ηλεκτρονιακού νέφους πάνω στο μοριακό σκελετό και πως αυτό επηρεάζεται από την κυκλική πόλωση του πεδίου.



Σχήμα 3.10 Κομμάτι του φάσματος από τον ιονισμό του νερού, γύρω από το H_2^+ . Το κεντρικό μήκος κύματος της δέσμης laser είναι τα 1500 nm. Η μαύρη γραμμή αντιστοιχεί σε γραμμική πόλωση, με το διάνυσμα της να είναι παράλληλο στο επίπεδο του φασματομέτρου. Η μπλε γραμμή αντιστοιχεί σε κυκλική πόλωση.

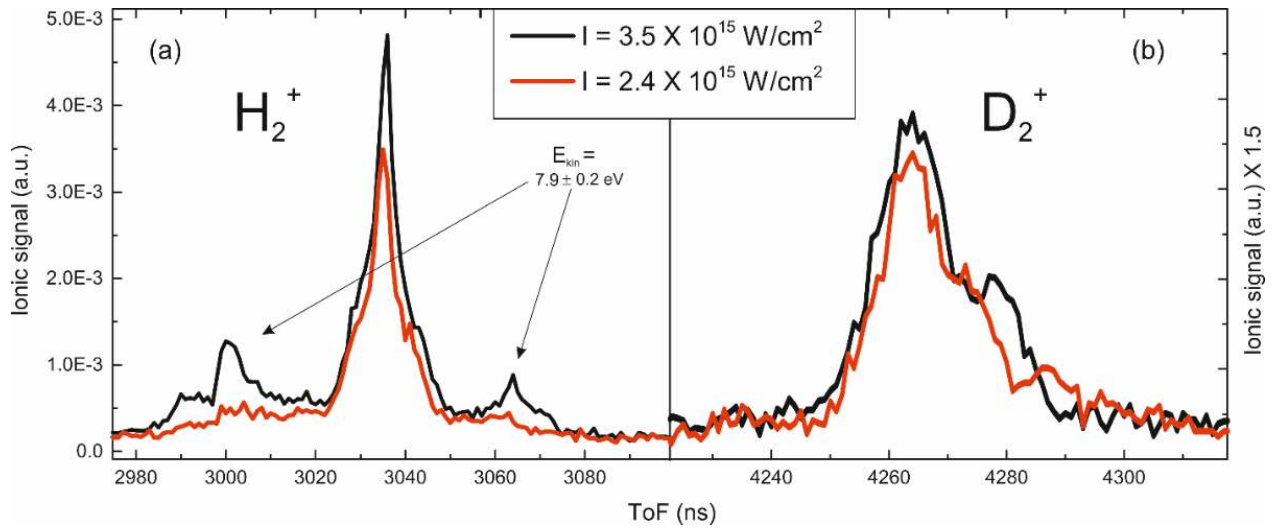
3.3 Κανάλι (II)

Η δημιουργία ιοντικών θραυσμάτων H_2^+ από το ιόν του νερού, απαιτεί ανακατανομή των δεσμών του μορίου. Η μελέτη αυτού του τύπου ισομερισμού, έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, μιας

και η κατανόηση και τελικά ο έλεγχος της ανακατανομής των δεσμών σε ένα μόριο με τη χρήση δεσμών laser, αποτελεί πεδίο με ευρύτατες εφαρμογές [^{126,127}]. Το κανάλι αυτό έχει ανιχνευθεί στο παρελθόν σε πληθώρα εργασιών. Σε κάποιες από αυτές, ο διασπαστικός ιονισμός επιτυγχάνεται μέσω σκέδασης ηλεκτρονίων [^{128,129,130,131,105}] ή ιόντων, διεγέρσεων εσωτερικών ηλεκτρονίων από ακτίνες Χ [^{132,133, 113}], του φωτιονισμού από πηγές υπεριώδους [⁷⁰], αλλά και ισχυρά πεδία laser [^{104, 106, 109,118}].

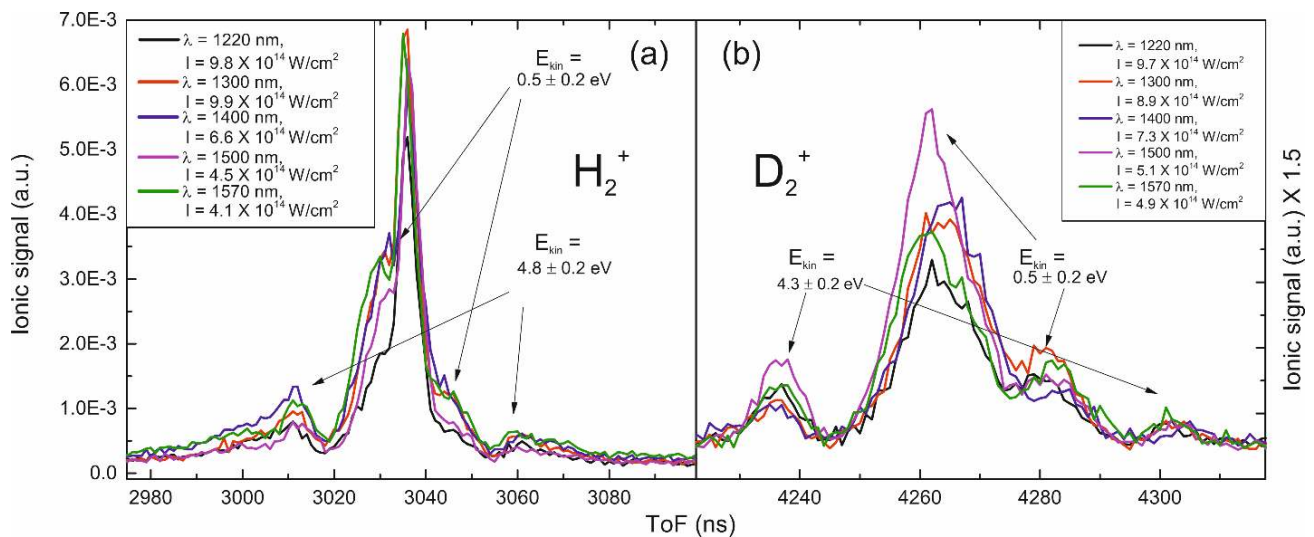
Στην περίπτωση των ισχυρών πεδίων, έχει παρατηρηθεί από τους Rajgara *et al.* [¹¹⁸], χρησιμοποιώντας fs παλμούς laser λίγων οπτικών κύκλων στα 800 nm. Το κατώφλι έντασης που προσδιόρισε η συγκεκριμένη ερευνητική ομάδα, είναι περίπου $2.0 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$. Αξίζει να αναφερθεί ότι οι McCracken *et al.* δεν κατάφεραν να εντοπίσουν το κανάλι χρησιμοποιώντας παλμούς διάρκειας 40 fs σε εντάσεις $1.5 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$ [³⁴], ενώ διευρύνοντας την μελέτη, οι Liu *et al.* κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι το H_2^+ μπορεί να παραχθεί και από διάσπαση του τριπλά φορτισμένου ιόντος [¹³⁴]. Έτσι γίνεται κατανοητό το ενδιαφέρον για τη συστηματική μελέτη της εξάρτησης του διασπαστικού καναλιού (II) από τις πειραματικές παραμέτρους, όπως η ένταση και το μήκος κύματος της δέσμης laser. Με αυτό τον τρόπο, είναι δυνατόν αφενός να εξαχθούν νέες πληροφορίες γύρω από το φαινόμενο και αφετέρου να αναδειχθούν τρόποι ελέγχου της διαδικασίας με τη χρήση ειδικά διαμορφωμένων παλμών laser. Ιδιαίτερα, σε ότι αφορά στο μήκος κύματος, η αξιοποίηση παλμών στο κοντινό υπέρυθρο μπορεί να συνδράμει στην άντληση πληροφοριών για τη δυναμική των πυρήνων, μιας και τα φωτόνια σε αυτή τη φασματική περιοχή μπορούν να διεγείρουν αρμονικές ή και συνδυασμούς των κανονικών τρόπων δόνησης των γονικών μορίων/ιόντων. Επιπρόσθετα, μπορεί να μελετηθεί και η επίδραση του μεγαλύτερου οπτικού κύκλου πάνω στο φαινόμενο, συγκριτικά πάντα με τις πηγές laser στα 800 nm.

Στα πειράματα που διεξήχθησαν στα πλαίσια της παρούσας διατριβής, και χρησιμοποιώντας δέσμες laser στο κοντινό υπέρυθρο ($\lambda > 800 \text{ nm}$), παρατηρήθηκε ότι το κατώφλι έντασης για την εμφάνιση του καναλιού (II), είναι μικρότερο του 10^{15} W/cm^2 . Οι τιμές αυτές είναι χαμηλότερες από αυτές που χρησιμοποίησαν οι Rajgara *et al.*, αλλά και οι McCracken *et al.* Για λόγους πληρότητας των μετρήσεων μας, καταγράφηκαν κάποια φάσματα μάζας χρησιμοποιώντας τη δέσμη των 800 nm, ώστε να συγκριθούν με τα δεδομένα της βιβλιογραφίας. Τα φάσματα μάζας που αντιστοιχούν στα ιοντικά θραύσματα H_2^+ και D_2^+ για δύο εντάσεις laser φαίνονται στο σχήμα 3.11 για παλμούς με $\lambda = 800 \text{ nm}$, ενώ για μεγαλύτερα μήκη κύματος στο σχήμα 3.12. Οι πειραματικές συνθήκες, είναι πανομοιότυπες με αυτές που χρησιμοποιήθηκαν για την καταγραφή των φασμάτων στο σχήμα 3.1. Είναι εμφανές πως οι κορυφές που αντιστοιχούν στο κανάλι (II) λείπουν, ωστόσο στην υψηλότερη ένταση ($3.5 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$), στα φάσματα που προέρχονται από τον ιονισμό του νερού, διακρίνονται κάποια θραύσματα τα οποία έχουν αρκετά υψηλότερη κινητική ενέργεια ($\sim 8 \text{ eV}$). Οι κορυφές αυτές αποδίδονται σε διάσπαση του τριπλά φορτισμένου ιόντος σύμφωνα με τους Liu *et al* [¹³⁴].



Σχήμα 3.11 Κομμάτι του φάσματος μάζας, όπου αναμένονται τα ιοντικά θραύσματα του καναλιού (II) από (α) το νερό και (β) το βαρύ ύδωρ. Το κεντρικό μήκος κύματος είναι τα 800 nm. Διαφορετικά χρώματα αντιστοιχούν σε διαφορετικές εντάσεις.

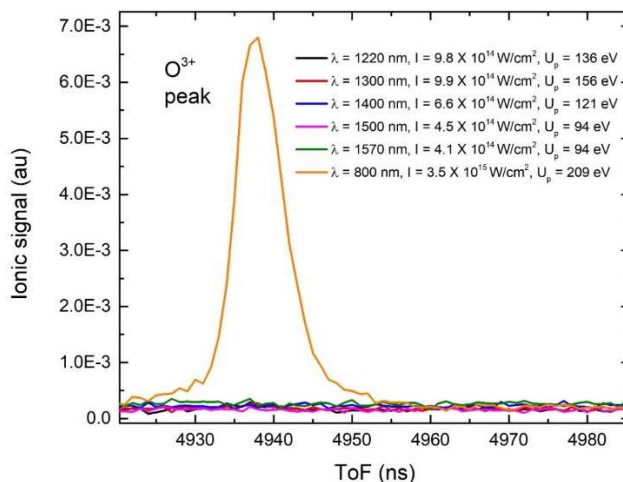
Στο σχήμα 3.12 παρουσιάζεται το ίδιο κομμάτι του φάσματος μάζας, χρησιμοποιώντας δέσμες laser με μεγαλύτερο κεντρικό μήκος κύματος των 800 nm. Παρατηρούμε ότι οι κορυφές που αντιστοιχούν στο κανάλι (II) είναι εμφανείς ακόμα και για μικρότερη ένταση από 10^{15} W/cm^2 .



Σχήμα 3.12 Κομμάτι του φάσματος μάζας, όπου αναμένονται τα ιοντικά θραύσματα του καναλιού (II) από (α) το νερό και (β) το βαρύ ύδωρ. Διαφορετικά χρώματα αντιστοιχούν σε διαφορετικό κεντρικό μήκος κύματος.

Μία πιθανή εξήγηση μπορεί να αποδοθεί στο ότι ο διπλός ιονισμός πραγματοποιείται μέσω της διαδικασίας επανασκέδασης, ωστόσο όπως αναλύθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, η διαδικασία αυτή δεν αποτελεί τον κύριο μηχανισμό διπλού ιονισμού. Αυτό μπορεί να επιβεβαιωθεί ξανά, εξετάζοντας το σχήμα 3.13, όπου παρουσιάζεται το κομμάτι του φάσματος που αντιστοιχεί στο ιοντικό θραύσμα O^{3+} και προέρχεται από την ίδια σειρά μετρήσεων με τα φάσματα των δύο προηγούμενων σχημάτων. Παρατηρείται πως με τη χρήση παλμών με $\lambda = 800$

nm, εμφανίζονται θραύσματα O^{3+} , το οποίο σύμφωνα με τη βιβλιογραφία προέρχονται από το τριπλό ή και τετραπλά φορτισμένο ιόν [134], ενώ η διέγερση στις ιοντικές καταστάσεις που οδηγούν στο διασπαστικό κανάλι, έχει αποδοθεί στον μηχανισμό της επανασκέδασης. Από σχήμα 3.13 φαίνεται, ότι παρά το μικρότερο μήκος κύματος, το πεδίο των 800 nm δίνει περισσότερη ενέργεια στο επανασκεδαζόμενο ηλεκτρόνιο, από ότι οι υπόλοιποι παλμοί, λόγω της υψηλής έντασης. Καταλήγουμε στο συμπέρασμα, ότι ο το μήκος κύματος παίζει ρόλο στην εμφάνιση του καναλιού (II), αν και δεν έχει να κάνει με την ενέργεια του επανασκεδαζόμενου ηλεκτρονίου.

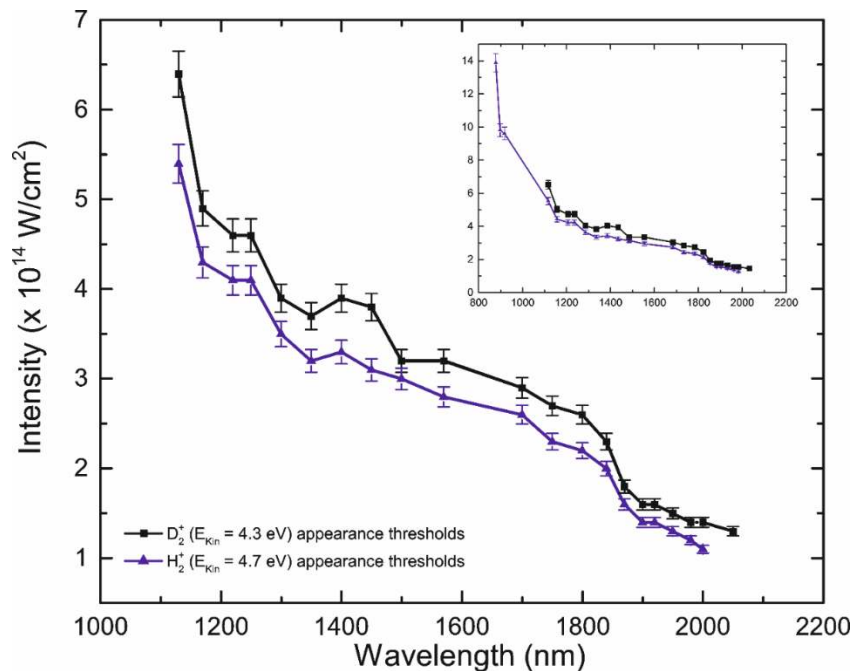


Σχήμα 3.13 Κομμάτι του φάσματος μάζας, όπου αναμένονται ιοντικά θραύσματα O^{3+} από τη διάσπαση πολλαπλά ιονισμένου νερού. Διαφορετικά χρώματα αντιστοιχούν σε διαφορετικό κεντρικό μήκος κύματος.

Προκειμένου να διερευνήσουμε τη σημασία του μήκους κύματος στην εμφάνιση του καναλιού (II), προχωρήσαμε σε συστηματική μελέτη μεταβάλλοντας το μήκος κύματος του πεδίου laser και διατηρώντας τις υπόλοιπες παραμέτρους σταθερές. Τα αποτελέσματα αποδίδονται σχηματικά στο Σχ. 3.14 όπου παρουσιάζεται η ελάχιστη απαιτούμενη ένταση του πεδίου για την εμφάνιση του καναλιού (II), από με το μήκος κύματος του πεδίου. Για τις συγκεκριμένες μετρήσεις, χρησιμοποιήθηκαν παρόμοιες πειραματικές συνθήκες και για τα δύο ισοτοπόλογα. Πιο συγκεκριμένα η πίεση ήταν περίπου 7×10^{-7} mbar, το κάθε φάσμα είναι αποτέλεσμα άθροισης 300000 παλμών, ενώ οι υπόλοιπες παράμετροι είναι ίδιες με τα σχήματα 3.13 και 3.14. Για την πιο έγκυρη καταγραφή των απαιτούμενων εντάσεων, τα φάσματα καταγράφηκαν πολλές φορές και η διακύμανση μεταξύ αλληπάλληλων μετρήσεων οριοθετεί και το σφάλμα. Τα σφάλματα που φαίνονται στο σχήμα είναι περίπου 5%. Οι μετρούμενες ελάχιστες τιμές έντασης που απαιτούνται για την εμφάνιση του καναλιού στα φάσματα μάζας, αποτελούν ένα άνω όριο αφού συναρτώνται με χαρακτηριστικά της συγκεκριμένης πειραματικής διάταξης. Οι τιμές ελάχιστης απαιτούμενης έντασης για το θραύσμα H_2^+ είναι ελαφρώς υπερτιμημένες, διότι το σήμα χιτίζεται πάνω σε ένα υπόβαθρο, λόγω ύπαρξης ιοντικών θραυσμάτων που προέρχονται από τον ιονισμό υδρογονανθράκων που βρίσκονται στο υπόβαθρο.

Λαμβάνοντας τα παραπάνω υπόψιν, παρατηρείται μία πτώση της ελάχιστης απαιτούμενης έντασης για την εμφάνιση του καναλιού (II) συναρτήσεως του μήκους κύματος. Πιο συγκεκριμένα,

για το μόριο του νερού η ένταση που απαιτείται όταν χρησιμοποιούνται παλμοί με $\lambda = 890$ nm, είναι περίπου 1.4×10^{15} W/cm², ενώ στην άλλη άκρη της φασματικής περιοχής που μελετήθηκε, για $\lambda = 2050$ nm, η απαιτούμενη ένταση πέφτει κατά μια τάξη μεγέθους, περίπου στα 1.1×10^{14} W/cm². Για το βαρύ νερό, οι τιμές είναι μονίμως υψηλότερες από αυτών του H₂⁺, ωστόσο η ελάχιστη απαιτούμενη ένταση, επίσης πέφτει όσο μεγαλώνει το μήκος κύματος της δέσμης. Η παρατήρηση αυτή δεν έχει να κάνει με τη διαδικασία της ανίχνευσης (π.χ. γωνία υποδοχής του φασματογράφου), αφού η μικρότερη κινητική ενέργεια των ιόντων D₂⁺ θα είχε το αντίθετο αποτέλεσμα (στη γενικότητα τα ιόντα έχουν συντελεστή ανίχνευσης από το σύστημα $\propto \frac{1}{\sqrt{E_{kin}}}$).



Σχήμα 3.14 Η ελάχιστη ένταση πεδίου που απαιτείται για την ανίχνευση των ιοντικών θραυσμάτων του καναλιού (II) συναρτήσει του κεντρικού μήκους κύματος του πεδίου. Με μαύρο φαίνονται οι τιμές για το D₂⁺, ενώ με μπλε για το H₂⁺. Στο ένθετο φαίνονται και τρεις τιμές σε μικρότερα μήκη κύματος που καταγράφηκαν για το H₂⁺.

Μια πιθανή εξήγηση για τα παραπάνω έχει να κάνει με τη διάρκεια του οπτικού κύκλου. Κατά την αλληλεπίδραση του πεδίου με το μόριο, α) το ηλεκτρονικό νέφος μετατοπίζεται πάνω στο μοριακό σκελετό από το ισχυρό πεδίο και ο μεγαλύτερος οπτικός κύκλος επεκτείνει χρονικά τη μετατόπιση αυτή, πριν να αλλάξει φορά το πεδίο, ενώ b) μπορεί να κάμψει για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα κάποιο φράγμα δυναμικού για δεδομένη ένταση πεδίου. Και τα δύο παραπάνω φαινόμενα ενδέχεται να επηρεάζουν την παραγωγή των ιοντικών θραυσμάτων του καναλιού (II) ως εξής:

- a) Η μετατόπιση του ηλεκτρονικού νέφους μπορεί να διαδραματίσει κομβικό ρόλο σε ό,τι αφορά στα προϊόντα της φωτοδιάσπασης. Με αυτό τον τρόπο, η μεγαλύτερη χρονικά μετατόπιση (που ορίζεται από τον οπτικό κύκλο), μπορεί να ευνοεί την ανακατανομή των δεσμών. Σε επόμενο κεφάλαιο, με τη βοήθεια των ασύμμετρων πεδίων, θα αναλυθεί με

λεπτομέρεια η σημασία της μετατόπισης του ηλεκτρονιακού νέφους.

Οι διαφορές μεταξύ των ισοτοπολόγων, δείχνουν τη σημασία της δυναμικής των πυρήνων στην ολοκλήρωση της ανακατανομής δεσμών. Στην περίπτωση που ενέχεται περιαγωγή (roaming) θραύσματος στον σχηματισμό των H_2^+ / D_2^+ και εφόσον τα μοριακά ιόντα δημιουργούνται κατά τη διάρκεια του παλμού, τότε η χρονική διάρκεια του οπτικού κύκλου είναι κρίσιμη, αφού το πιο βαρύ δευτέριο θα χρειαστεί μεγαλύτερο χρονικό διάστημα ώστε να ολοκληρώσει τη διαδικασία.

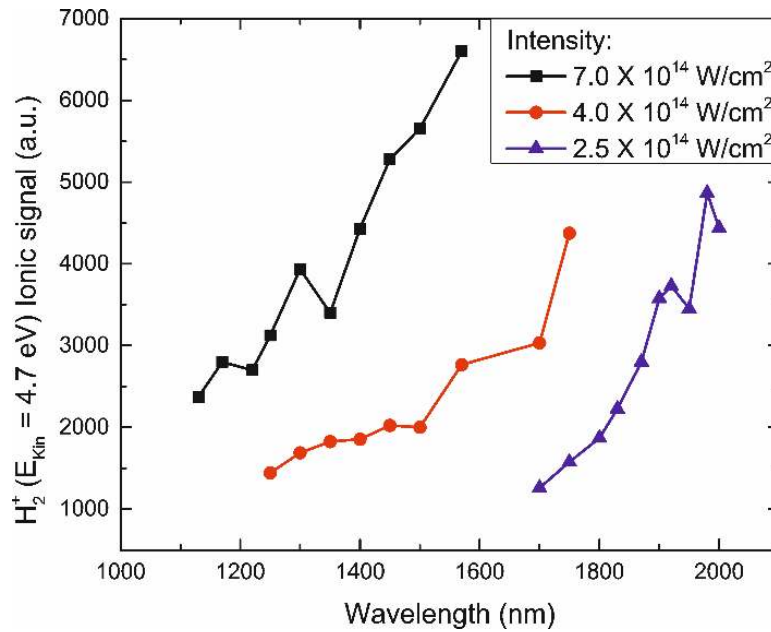
- b) Επίσης μπορεί να εμπλέκεται κάποιο φαινόμενο υπέρβασης κάποιου φράγματος δυναμικού. Ο μεγαλύτερος οπτικός κύκλος μπορεί να κάμψει για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα κάποιο εσωτερικό δυναμικό, διευκολύνοντας έτσι την διαδικασία. Αυτό μπορεί να δικαιολογήσει και το ισοτοπικό φαινόμενο. Η μάζα του δευτερίου θα δυσχεραίνει την όλη διαδικασία. Η πιθανότητα διέλευσης κάποιου σωματιδίου από ένα τετράγωνο φράγμα δυναμικού μέσω φαινομένου σήραγγας, είναι ανάλογη:

$$T \propto e^{-\sqrt{8m(V_0-E)}L}, \quad (56)$$

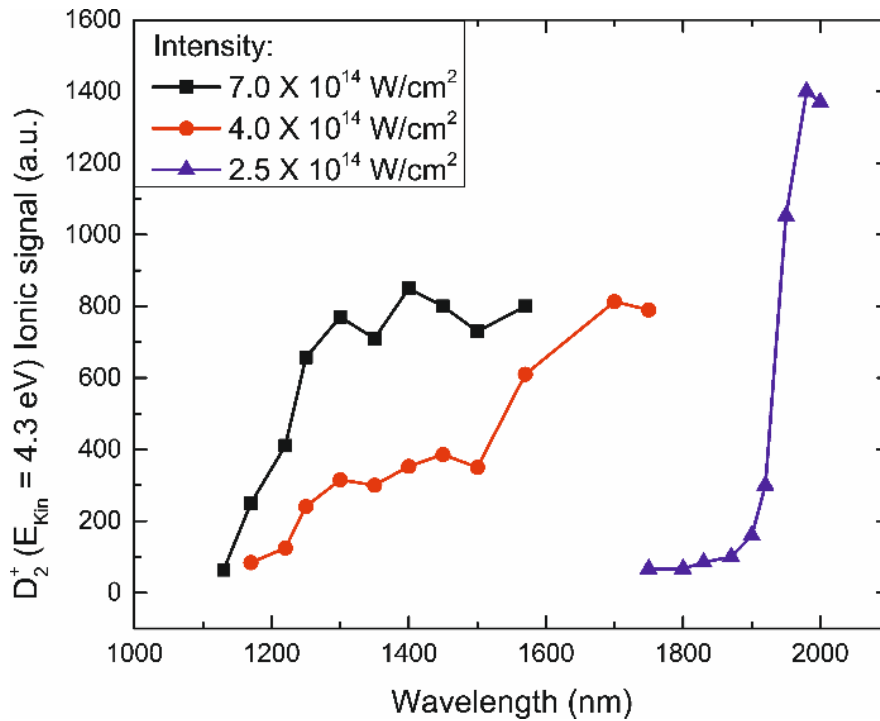
Όπου m και E η μάζα και η δυναμική ενέργεια του σωματιδίου αντίστοιχα, V_0 το ύψος του φράγματος και L το μήκος του φράγματος δυναμικού. Είναι προφανές ότι σε ένα περίπλοκο δυναμικό, όπως αυτό του ιόντος, το φράγμα δεν είναι απαραίτητα τετραγωνικό, ωστόσο από την παραπάνω σχέση φαίνεται πως η πιθανότητα είναι μικραίνει όσο μεγαλώνουν οι: i) μάζα του σωματιδίου, ii) το ύψος και iii) το μήκος του φράγματος, ενώ μετά της ενέργειας του σωματιδίου. Το βαρύτερο άτομο δευτερίου, θα έχει μειωμένη πιθανότητα διέλευσης, συγκριτικά με το άτομο του υδρογόνου. Για να ισοσταθμιστεί η πιθανότητα, θα πρέπει η κάμψη του δυναμικού να είναι μεγαλύτερη και επομένως να απαιτείται μεγαλύτερη ένταση πεδίου.

Σε κάθε περίπτωση, η μέτρηση της ελάχιστης έντασης δείχνει τη σημασία του ισοτοπικού φαινομένου σε διαδικασίες όπου υπάρχει σύζευξη πυρηνικών και ηλεκτρονιακών κινήσεων. Η κίνηση των πυρήνων φαίνεται να επηρεάζει την δημιουργία του θραύσματος H_2^+ (και D_2^+), οπότε ένα εύλογο ερώτημα είναι εάν η διέγερση δονητικών κυματοπακέτων επηρεάζει το διασπαστικά κανάλια με τον ίδιο τρόπο.

Στα σχήματα 3.15 και 3.16, φαίνεται η εξάρτηση του ιοντικού σήματος των H_2^+ και D_2^+ αντίστοιχα, υπό σταθερή ένταση, από το μήκος κύματος της ακτινοβολίας. Από αυτά τα δεδομένα φαίνεται πως το μεγαλύτερο μήκος κύματος, δεν μειώνει μόνο την ελάχιστα απαιτούμενη ένταση για την εμφάνιση των συγκεκριμένων ιοντικών θραυσμάτων, αλλά αυξάνει την παραγωγή σε κάποιο βαθμό. Ιδιαίτερα στην περίπτωση του D_2^+ και στην φασματική περιοχή των 1900 – 2000 nm, η αύξηση είναι εντυπωσιακή με το μετρούμενο σήμα να είναι μεγαλύτερο για τα συγκεκριμένα μήκη κύματος, από ότι σε μικρότερα (1120 – 1570 nm) με σχεδόν τριπλάσια ένταση πεδίου. Αυτό ωστόσο, μπορεί να οφείλεται σε συνολική αύξηση του σήματος, η οποία ενδέχεται να προκαλείται από τη χρήση δεσμών laser διαφορετικού μήκους κύματος.



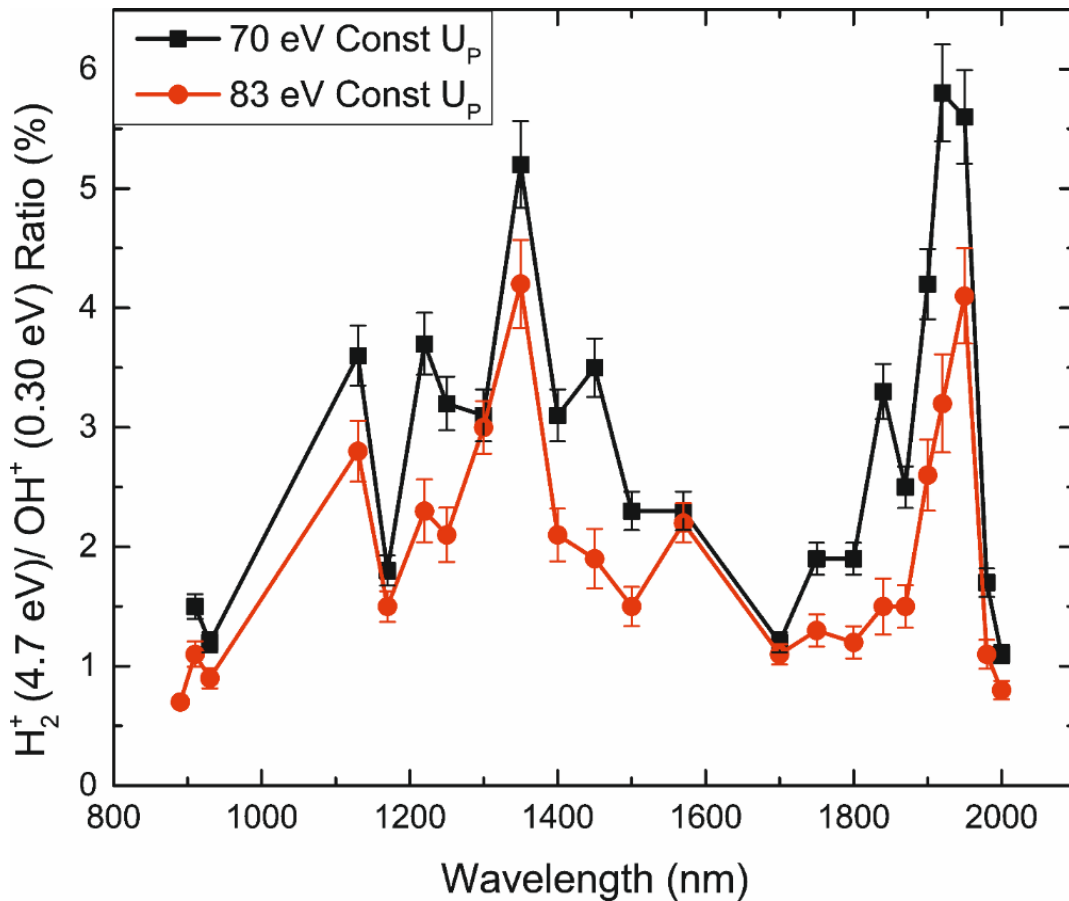
Σχήμα 3.15 Εξάρτηση του σήματος του καναλιού (II) που προέρχεται από τη διάσπαση του H₂O, συναρτήσει του μήκους κύματος της δέσμης. Διαφορετικά χρώματα αντιστοιχούν σε διαφορετικές εντάσεις



Σχήμα 3.16 Εξάρτηση του σήματος του καναλιού (II) που προέρχεται από τη διάσπαση του D₂O, συναρτήσει του μήκους κύματος της δέσμης. Διαφορετικά χρώματα αντιστοιχούν σε διαφορετικές εντάσεις.

Για να ελεγχθεί το κατά πόσο το μήκος κύματος της δέσμης laser επηρεάζει με διαφορετικό τρόπο τα διασπαστικά κανάλια (I) και (II), μελετήθηκε ο λόγος αφθονίας τους (εξ. 55) σε σχέση με το μήκος κύματος του πεδίου που χρησιμοποιείται για το διπλό ιονισμό. Οι λόγοι παρουσιάζονται στα σχήματα 3.17 και 3.19 για το νερό και στο σχήμα 3.18 και 3.20 για το βαρύ ύδωρ.

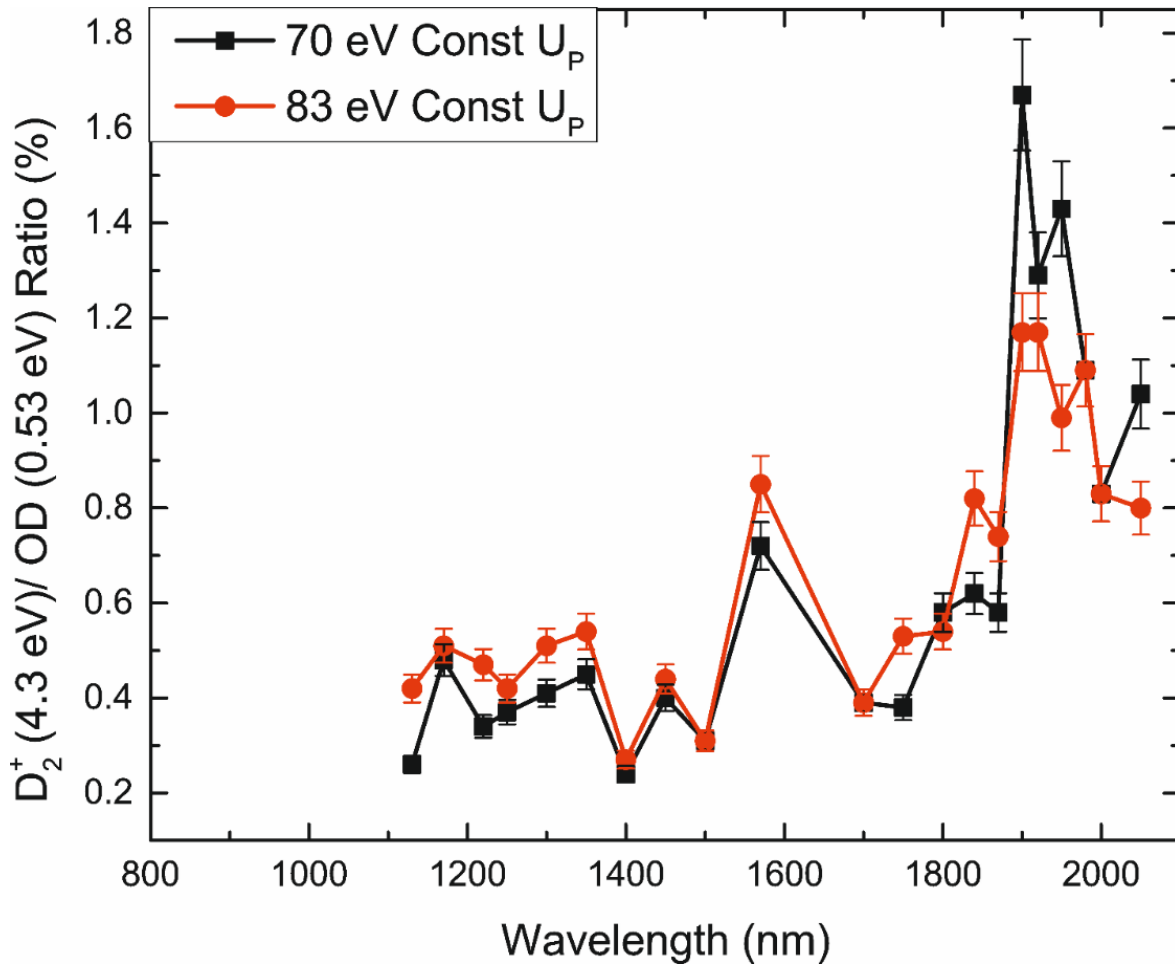
Το κάθε σημείο αντιστοιχεί στις ίδιες πειραματικές συνθήκες. Το κάθε φάσμα έχει συντεθεί από την άθροιση 200000 παλμών, η τάση στα οπτικά ιόντων είναι 3500 V και 3000 V στους repeller και extractor αντίστοιχα, ενώ η πίεση είναι σταθερή στα $\sim 4 \times 10^{-7}$ mbar. Και πάλι τα σφάλματα αντιστοιχούν τη διακύμανση των μετρήσεων ύστερα από διαδοχικές καταγραφές και έχουν μέγιστο απόλυτο σφάλμα 7%.



Σχήμα 3.17 Η αφθονία του καναλιού (II) προς το κανάλι (I) που προκύπτει από τον διασπαστικό διπλό ιονισμό του H_2O , συναρτήσει του κεντρικού μήκους κύματος του laser. Οι δύο καμπύλες αντιστοιχούν σε διαφορετικό ponderomotive energy.

Τα πρώτα δύο σχήματα έχουν καταγραφεί για σταθερή ενέργεια ponderomotive, ενώ τα δύο επόμενα για σταθερή ένταση πεδίου. Αυτό έγινε διότι δεν μπορούμε να αποκλείσουμε κάποιον από τους μηχανισμούς διέγερσης/ιονισμού του ιόντος στις εντάσεις laser που χρησιμοποιούνται ($>10^{14}$ W/cm²). Η αδιαβατική παράμετρος Keldysh την περίπτωση σταθερού ponderomotive

energy (~ 75 eV), είναι ίση περίπου με 0.3, ενώ για σταθερή ένταση $\sim 4 \times 10^{14}$ W/cm² (σχήματα 3.17 και 3.18), η παράμετρος κυμαίνεται από 0.22 – 0.32. Σε αυτές τις τιμές, και ιδιαίτερα στα μόρια, παρότι αναμένεται οι διαδικασίες ιονισμού λόγω πεδίου να κυριαρχούν, αυτό δεν θα πρέπει να θεωρείται δεδομένο καθώς έχουν αναφερθεί περιπτώσεις όπου κυριαρχούν οι πολυφωτονικές διαδικασίες [135].

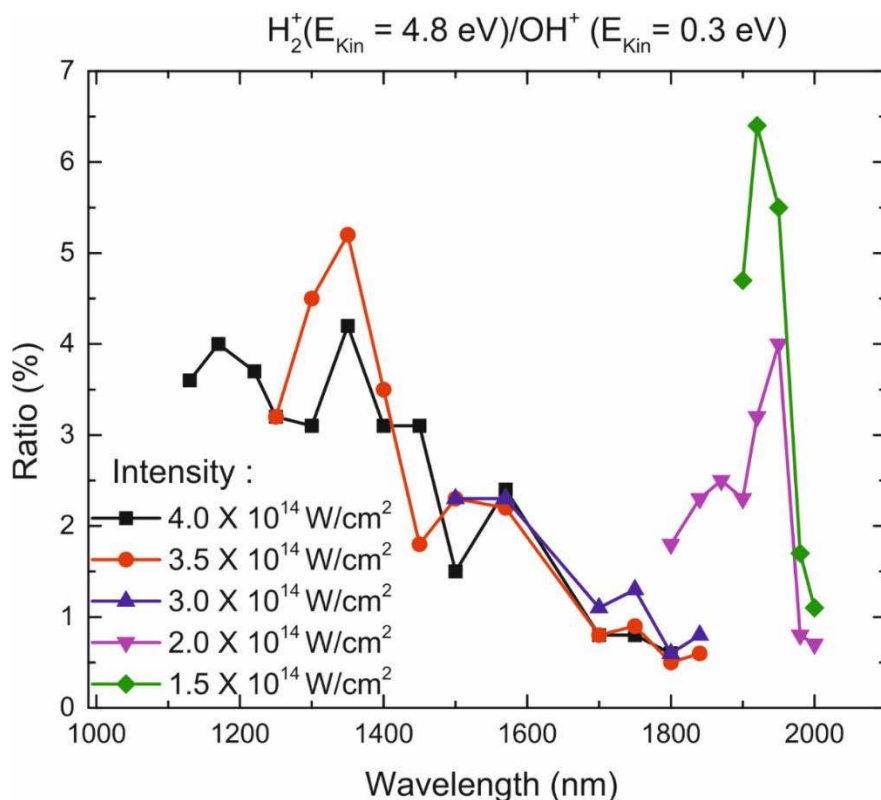


Σχήμα 3.18 Η αφθονία του καναλιού (II) προς το κανάλι (I) που προκύπτει από τον διασπαστικό διπλό ιονισμό του D₂O, συναρτήσει του κεντρικού μήκους κύματος του laser. Οι δύο καμπύλες αντιστοιχούν σε διαφορετικό ponderomotive energy.

Στα σχήματα 3.17 και 3.18, είναι εμφανές ότι ο λόγος δεν μένει σταθερός και για τις δύο τιμές U_P. Συγκεκριμένα παρατηρούνται κάποια μέγιστα, τα οποία μάλιστα εμφανίζονται για διαφορετικά μήκη κύματος μεταξύ των ισοτοπολόγων [136]. Με βάση τη βιβλιογραφία, οι τιμές που εμφανίζει ο λόγος της εξ. 55 για το H₂⁺ αγγίζει το 1.5%, ενώ στην προκειμένη περίπτωση, παρατηρείται μια αύξηση κατά τρεις φορές όταν το μόριο του νερού ιονίζεται από δέσμες laser κεντρικού μήκους κύματος 1350 nm. Ακόμα μεγαλύτερη αύξηση της τιμής παρατηρείται χρησιμοποιώντας παλμούς με $\lambda = 1950$ nm. Για την περίπτωση του δευτεριομένου, η αύξηση είναι ακόμα πιο δραστική, αφού από 0.2% στα 1120 nm (τιμή η οποία είναι τυπική της

βιβλιογραφίας), αυξάνει κατά περίπου 8 φορές χρησιμοποιώντας παλμούς laser στα 1900 nm. Επίσης ο λόγος για το D_2^+ αυξάνει και στα 1570 nm κατά περίπου 4 φορές.

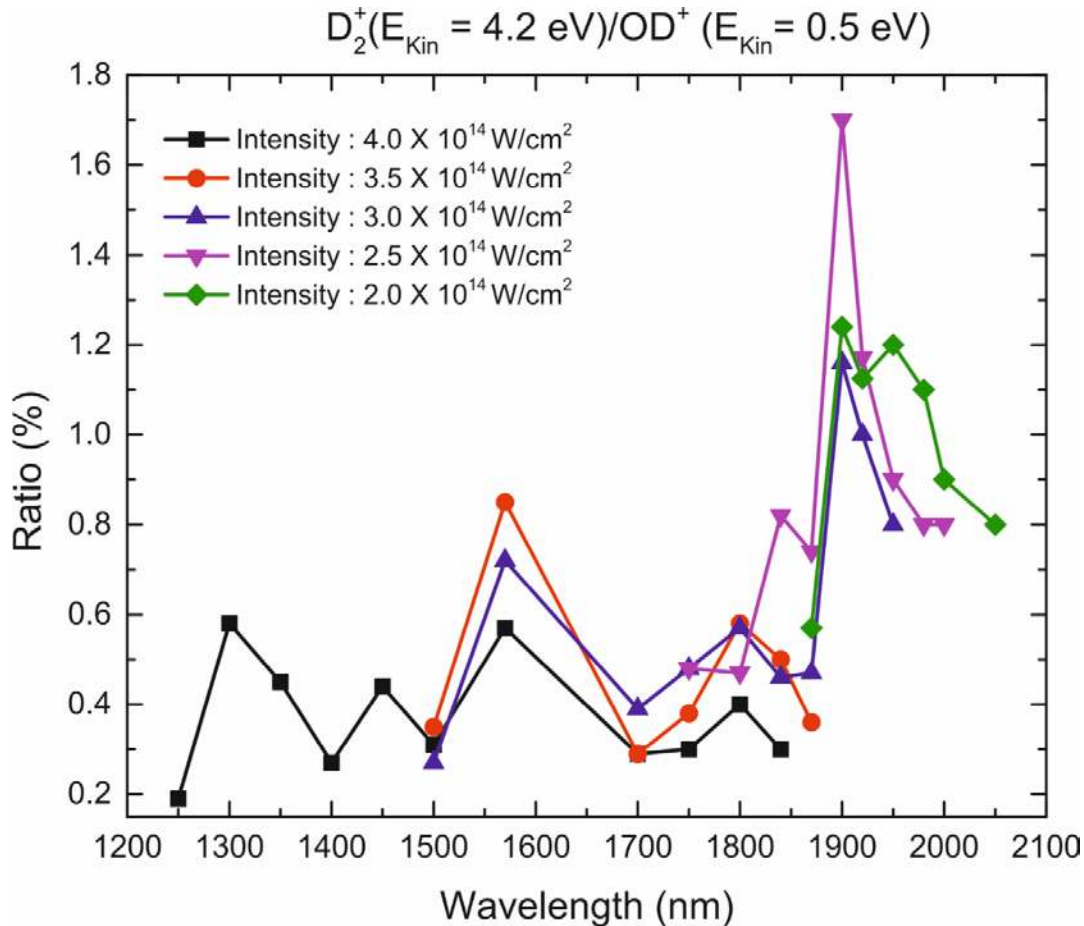
Στην περίπτωση που η ένταση του πεδίου διατηρείται σταθερή (Σχ. 3.19 & 3.20), η εξάρτηση του λόγου από το μήκος κύματος έχει παρόμοια συμπεριφορά με προηγούμενα (δηλ. με την περίπτωση που η σταθερή ποσότητα ήταν το U_p). Δυστυχώς η αποδοτικότητα του laser δεν είναι ίδια για όλα τα μήκη κύματος, με αποτέλεσμα να μην μπορεί να καταγραφεί το σήμα σε σταθερή υψηλή ένταση σε όλη τη φασματική περιοχή. Επιπλέον, σε μικρές εντάσεις το ιοντικό θραύσμα H_2^+ (ή D_2^+) δεν καταγράφεται χρησιμοποιώντας παλμούς μικρότερου μήκους κύματος (βλ. Σχήμα 3.14). Για τους παραπάνω λόγους τα γραφήματα έχουν χωριστεί σε περιοχές σταθερών εντάσεων. Τα μέγιστα εμφανίζονται στις ίδιες ακριβώς θέσεις με τα σχήματα 3.17 και 3.18. Μία προσεκτική ανάλυση των μηκών κύματος όπου παρατηρείται αύξηση του λόγου, υποδεικνύει ότι αντιστοιχούν σε συντονιστικές διεγέρσεις δονήσεων της βασικής ηλεκτρονιακής κατάστασης του ουδετέρου μορίου.



Σχήμα 3.19 Η αφθονία του καναλιού (II) προς το κανάλι (I) που προκύπτει από τον διασπαστικό διπλό ιονισμό του H_2O , συναρτήσει του κεντρικού μήκους κύματος του laser. Οι διαφορετικές καμπύλες αντιστοιχούν σε διαφορετική ένταση πεδίου.

Στον πίνακα 2 φαίνονται οι αναμενόμενες τιμές συνδυασμών κανονικών τρόπων ταλάντωσης των μορίων και οι τιμές στις οποίες καταγράφονται τα μέγιστα του λόγου R στην παρούσα εργασία. Οι αποκλίσεις μεταξύ των θεωρητικά αναμενόμενων τιμών και αυτών που

ανιχνεύονται τα μέγιστα είναι μικρή καθώς σε κάθε περίπτωση καλύπτεται από το φασματικό εύρος του παλμού (bandwidth >50 nm).



Σχήμα 3.20 Η αφθονία του καναλιού (II) προς το κανάλι (I) που προκύπτει από τον διασπαστικό διπλό ιονισμό του D_2O , συνάρτηση του κεντρικού μήκους κύματος του Laser. Οι διαφορετικές καμπύλες αντιστοιχούν σε διαφορετική ένταση πεδίου.

Τα παραπάνω οδηγούν στο συμπέρασμα ότι ακόμα και από τα αρχικά στάδια της αλληλεπίδρασης του μορίου και της ακτινοβολίας δημιουργείται ένα δονητικό κυματοπακέτο και η περαιτέρω διέγερση καθορίζεται από τα χαρακτηριστικά αυτού. Αποδεικνύεται ότι όταν αυτό το κυματοπακέτο διαμορφώνεται από συγκεκριμένες δονήσεις του μορίου τότε η περαιτέρω διέγερση οδηγεί σε τμήματα των δυναμικών επιφανειών του δικατιόντος από όπου ευνοείται η διάσπαση προς H_2^+/D_2^+ .

Επειδή στην διαδικασία του διπλού ιονισμού μπορεί να εμπλακούν και καταστάσεις του ιόντος κρίθηκε σκόπιμο αυτό να ελεγχθεί, οπότε στον πίνακα 1 παρουσιάζονται και οι τιμές των δονήσεων του ιόντος. Ωστόσο, διαπιστώθηκε ότι οι τιμές ενέργειας όπου παρατηρήθηκε αύξηση της τιμής του λόγου R δεν μπορούν να προκύψουν από οποιονδήποτε συνδυασμό των τιμών των δονήσεων του ιόντος.

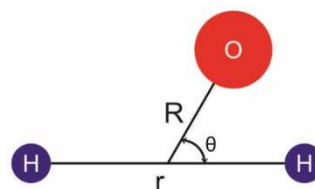
Τα δεδομένα των παραπάνω σχημάτων, παρουσιάζουν εξάρτηση της αφθονίας του διασπαστικού καναλιού (II) σε σχέση με το μήκος κύματος του ισχυρού πεδίου. Η διαδικασία αυτή συγκαταλέγεται στις δονητικά υποβοηθούμενες φωτοδιεγέρσεις (VMP). Υπό αυτή τη σκοπιά, κατά τα αρχικά στάδια της αλληλεπίδρασης του παλμού, και εφόσον η ενέργεια των φωτονίων αντιστοιχεί σε μεταβάσεις της βασικής κατάστασης σε κάποια δονητικά διεγερμένα, το μόριο αποκτά ταλαντωτική ενέργεια. Οπότε, η μετάβαση στην τελική κατάσταση, ξεκινά από διαφορετικό σημείο της επιφάνειας δυναμικής ενέργειας κάτι που συνεπάγεται αλλαγή των συντελεστών Franck-Condon της διέγερσης και τελικά της πιθανότητας να λάβει χώρα το κανάλι (II). Έτσι, παλμοί με διαφορετικό μήκος κύματος αλλάζουν το λόγο μεταξύ διασπαστικών καναλιών (branching ratio).

Πίνακας 2 Ενέργειες που αντιστοιχούν σε συνδυασμούς κανονικών τρόπων ταλάντωσης [137, 138, 139].

Μόριο και συνδυασμός	Πειραματική τιμή από φασματοσκοπία (nm)	Πειραματική τιμή στα παρόντα πειράματα (nm), {cm ⁻¹ }	Δλ (nm)
H ₂ O: 2 Symm. Stretch (200)	1389	1350	39
H ₂ O: 1 Symm Stretch & 1 Bend (110)	1910	1950	40
D ₂ O: 2 Symm. Stretch (200)	1890	1900	10
D ₂ O: 2 Symm. Stretch & 1 Bend (210)	1538	1570	32

Μία σημαντική παρατήρηση, είναι ότι οι κανονικοί τρόποι ταλάντωσης που εμπλέκονται στην αλλαγή του λόγου, είναι η συμμετρική έκταση και η κάμψη του μορίου, αλλά όχι η αντισυμμετρική έκταση. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί και διαισθητικά, μιας και αυτοί οι δύο τρόποι ταλάντωσης μπορούν να φέρουν κοντά τα άτομα υδρογόνου (ή δευτερίου). Πέραν αυτού, η διευκόλυνση της ανακατανομής δεσμών από συγκεκριμένες κινήσεις των πυρήνων έχει προβλεφθεί θεωρητικά και έχει συζητηθεί και σε πειραματικές μελέτες. Οι Garg *et al.* [106] οι οποίοι μελέτησαν το συγκεκριμένο κανάλι, αναφέρουν ότι η δονητική διέγερση του μορίου, μπορεί να οδηγήσει σε καλύτερη αλληλοεπικάλυψη με την κατάσταση του δικατιόντος η οποία οδηγεί στο διασπαστικό κανάλι (II), καταλήγοντας σε παραγωγή ιόντων H₂⁺. Ένα σύστημα συντεταγμένων που χρησιμοποιείται ευρέως από τη βιβλιογραφία για την περιγραφή και τη μελέτη της διάσπασης του δικατιόντος νερού είναι οι συντεταγμένες Jacobi, οι οποίες φαίνονται και στο σχήμα 3.21. Η συντεταγμένη r ορίζεται ως η απόσταση μεταξύ των δύο ατόμων υδρογόνου (ή δευτερίου), η συντεταγμένη R ισούται με το ευθύγραμμο τμήμα που ενώνει το άτομο οξυγόνου με το μέσο της συντεταγμένης r και θ είναι η γωνία που σχηματίζουν οι δύο προηγούμενες συντεταγμένες. Οι Garg *et al.* υπολόγισαν ότι η δημιουργία του H₂⁺ είναι πιθανή για ευθύγραμμη αρχική

Jacobi Coordinates in water



Σχήμα 3.21 Σχηματική αναπαράσταση των συντεταγμένων Jacobi στο μόριο του νερού

γεωμετρία του γονικού ιόντος. Οι υπολογισμοί τους έδειξαν υπαρκτή πιθανότητα για τη δημιουργία του θραύσματος μέσα σε 15 fs, μόνο στην περίπτωση που η γωνία είναι κοντά στις 175°, δηλαδή εφόσον το ιόν γίνει πρακτικά ευθύγραμμο. Επιπρόσθετα υπολογίσθηκε αυξημένη πιθανότητα όταν το κυματοπακέτο εμφανίζεται πάνω στην επιφάνεια δυναμικής ενέργειας στην περιοχή $r > 3.0a_0$ και $R > 2.0a_0$. Οι υπολογισμοί επί της ουσίας δείχνουν ότι η δημιουργία του θραύσματος είναι εφικτή, εφόσον τα άτομα υδρογόνου είναι αρκετά κοντά μεταξύ τους και παράλληλα είναι απομακρυσμένα από το άτομο οξυγόνου.

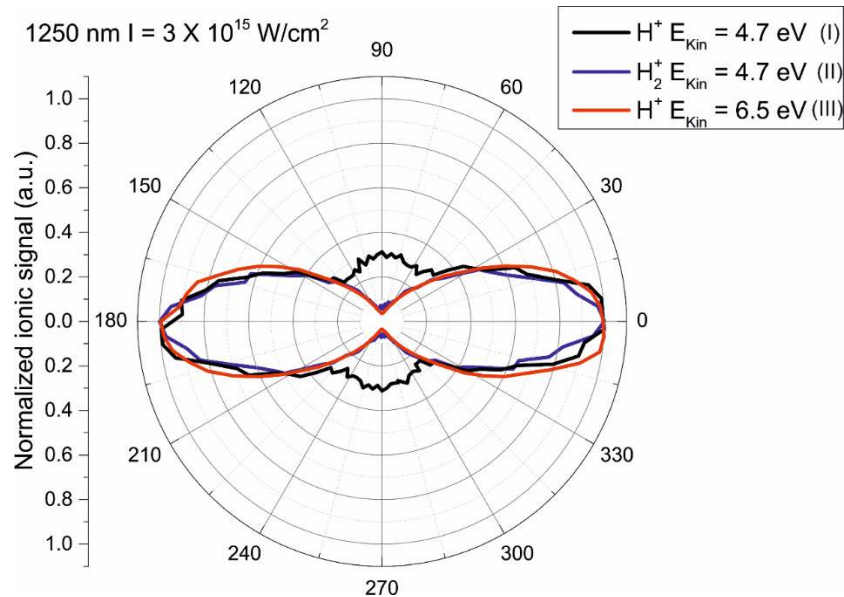
Επιπλέον, σε μια πιο πρόσφατη μελέτη των Leonard *et al.* [105] αναφέρεται ότι η αλληλοεπικάλυψη της μοριακής κατάστασης με το συνεχές του ιόντος, ορίζει την αφθονία του καναλιού (II) στο ιοντικό σήμα. Τέλος, στο άρθρο τους, αναφέρεται ότι η αλληλεπικάλυψη των καταστάσεων είναι μεγαλύτερη, εφόσον το μόριο είναι αρχικά σε κάποια διεγερμένη δονητική κατάσταση.

Από τα πειραματικά μας δεδομένα και την εξίσωση 27 μπορούμε προσεγγιστικά να υπολογίσουμε την απόσταση των θραυσμάτων λίγο πριν την έκρηξη Coulomb. Η απόσταση αυτή υπολογίστηκε περίπου 2.7 Å (~5.4 a_0) και για τα δύο ισοτοπόλογα και είναι μεγαλύτερη από την προβλεπόμενη από τους Garg *et al.* Η διαφορά αυτή γίνεται κατανοητή εάν υποθετηθεί ότι η μεταφορά του H^+ γίνεται πολύ γρήγορα ενόσω μεγαλώνει το R μέχρι του σημείου που ευνοείται ο επαυξημένος ιονισμός (enhanced ionization).

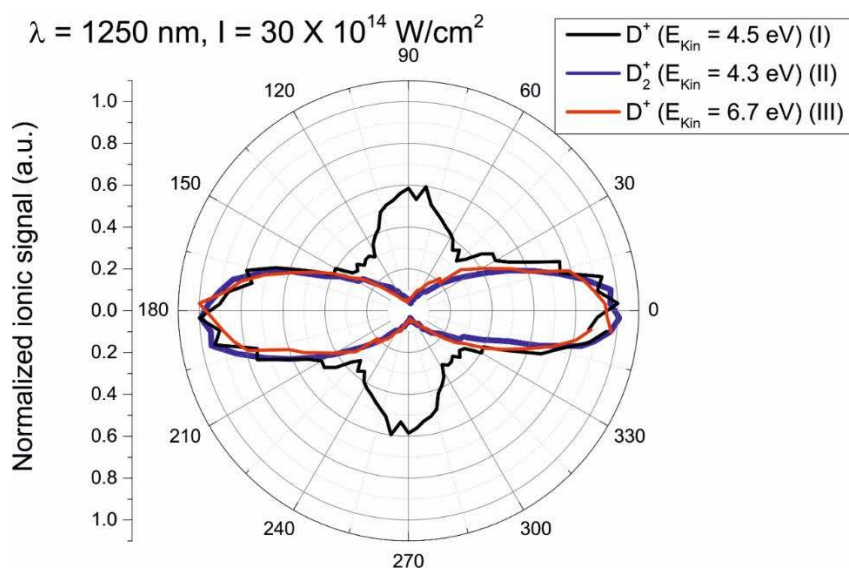
3.4 Γωνιακές κατανομές ιοντικών θραυσμάτων

Προκειμένου να γίνει πληρέστερη η μελέτη της δωτοδιάσπασης του δικατιόντος, προχωρήσαμε στην καταγραφή των γωνιακών κατανομών των θραυσμάτων. Όπως αναφέρθηκε και στην περιγραφή της πειραματικής διάταξης η ενός mm οπή στο δεύτερο οπτικό ιόντων, έχει σαν αποτέλεσμα να ανιχνεύονται ιόντα των οποίων το διάνυσμα της ταχύτητας τους είναι σχεδόν παράλληλο με τον άξονα του ToF. Αυτό παρέχει τη δυνατότητα καταγραφής της γωνιακής κατανομής των ιόντων αλλάζοντας την πόλωση της δέσμης laser.

Στα σχήματα 3.22 – 3.23 παρουσιάζεται η γωνιακή κατανομή των ελαφρύτερων ιοντικών θραυσμάτων από τα κανάλια (I), (II) και (III) για το νερό και το βαρύ ύδωρ, για μήκος κύματος δέσμης 1250 nm και ένταση $3 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$ για τα δύο ισοτοπόλογα. Οι πειραματικές συνθήκες είναι παρόμοιες με αυτές που υπήρχαν κατά την καταγραφή των φασμάτων μάζας των σχημάτων 3.6, με μόνη διαφορά τον αριθμό των παλμών για την καταγραφή κάθε φάσματος μάζας. Στην περίπτωση αυτή, το κάθε φάσμα είναι αποτέλεσμα 30000 παλμών, ενώ μεταξύ διαδοχικών μετρήσεων, η πόλωση της δέσμης laser έχει στραφεί σε βήματα των 3°.



Σχήμα 3.22 Γωνιακή κατανομή των θραυσμάτων που προέρχονται από τα τρία πρώτα διασπαστικά κανάλια του H_2O_2^+ . Οι γωνίες 0° και 180° αντιστοιχούν σε εκτόξευση των θραυσμάτων παράλληλα του φασματομέτρου μάζας. Η ταυτοποίηση των καναλιών διάσπασης γίνεται στη βάση της κινητικής ενέργειας των παραγόμενων H^+ .



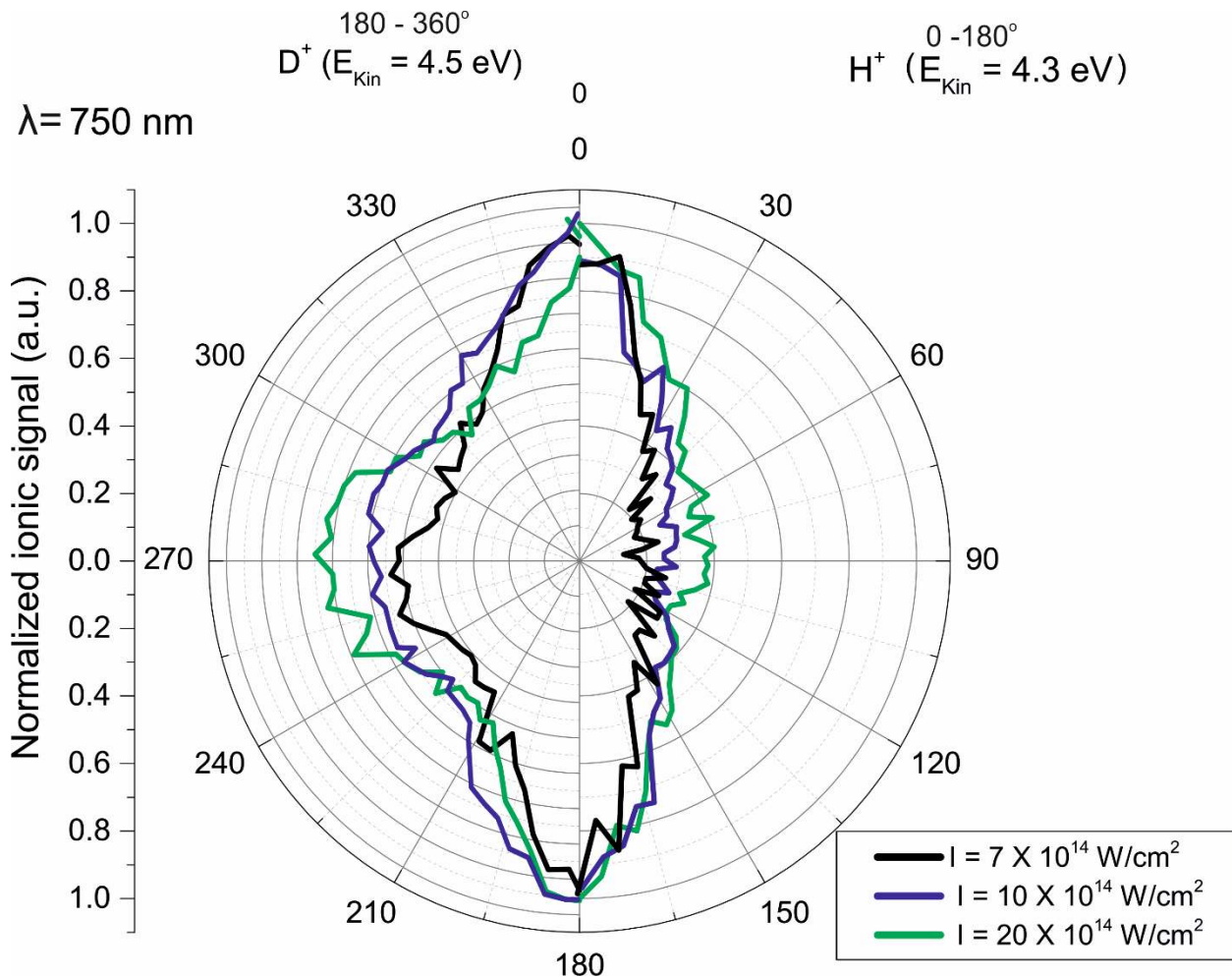
Σχήμα 3.23 Γωνιακή κατανομή των θραυσμάτων που προέρχονται από τα τρία πρώτα διασπαστικά κανάλια του D_2O_2^+ . Οι γωνίες 0° και 180° αντιστοιχούν σε εκτόξευση των θραυσμάτων παράλληλα του φασματομέτρου μάζας.

Στη γωνιακή κατανομή, αποτυπώνεται μια σημαντική διαφοροποίηση του 1^{ου} καναλιού από τα υπόλοιπα. Παρατηρείται ότι τα H^+/D^+ που παράγονται σύμφωνα με το κανάλι (I) εκτοξεύονται και σε διευθύνσεις κάθετες στον άξονα του ToF σε αντίθεση με τα υπόλοιπα δύο κανάλια. Αυτό δεν δικαιολογείται από την ικανότητα συλλογής ιόντων (acceptance angle) της διάταξης, μιας

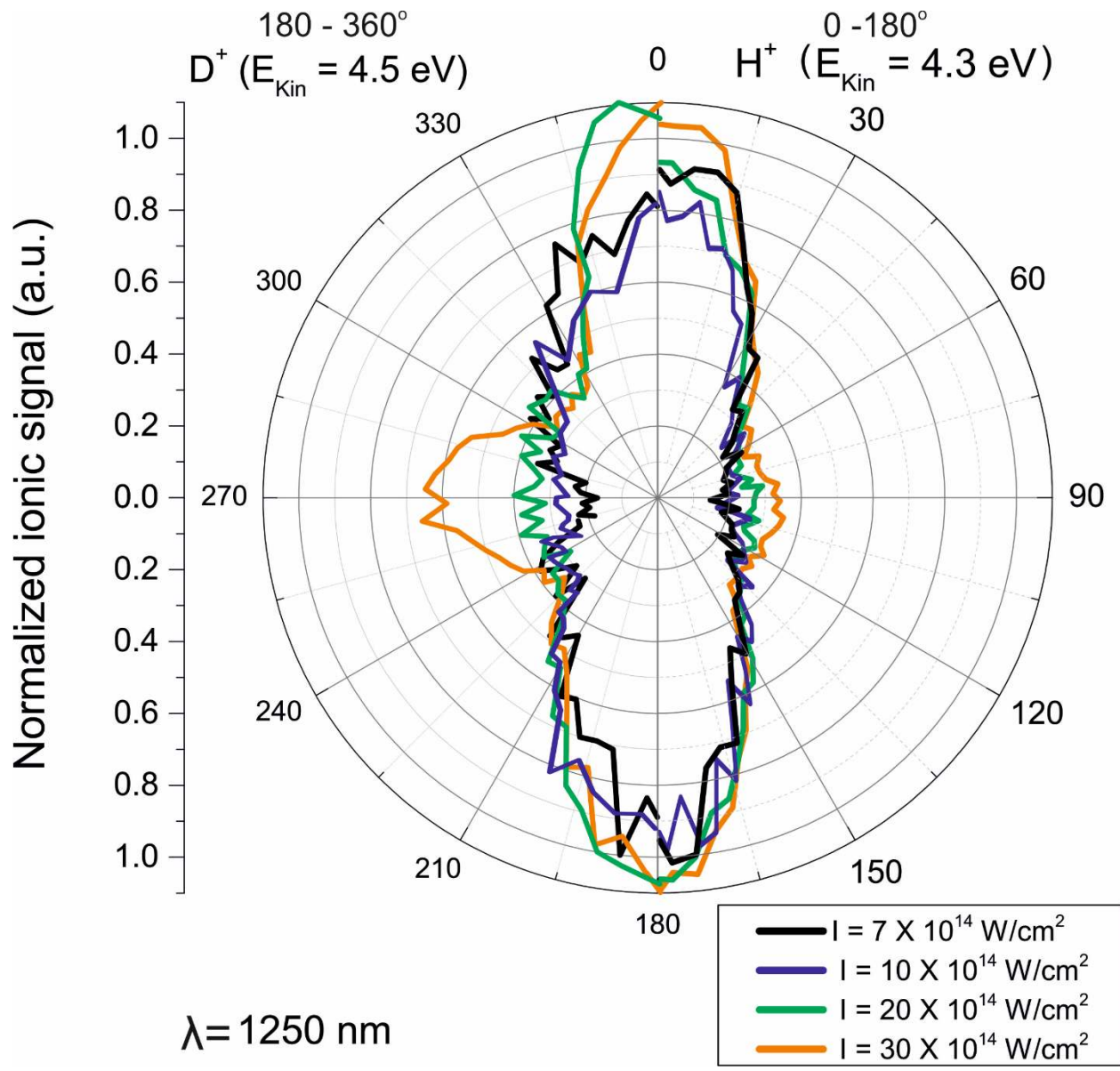
και συγκρίνοντας τα δύο πρώτα κανάλια, βλέπουμε ότι οι κινητικές ενέργειες των θραυσμάτων είναι πρακτικά ίσες, άρα ανιχνεύονται και με την ίδια αποδοτικότητα από τον ανιχνευτή.

Επειδή η κατανομή του ηλεκτρονιακού νέφους στο HOMO-1 είναι κάθετη αυτής του HOMO, αναμένεται ότι για μεγαλύτερες εντάσεις laser και φωτόνια μεγαλύτερης ενέργειας, ο πληθυσμός των καταστάσεων του δικατιόντος που προκύπτουν από την διέγερση των ηλεκτρονίων από το HOMO-1 (βλ. σχήμα 1.7) θα αυξάνει και κατά συνέπεια και ο αριθμός των θραυσμάτων που θα απελευθερωθεί κάθετα στον άξονα του ToF.

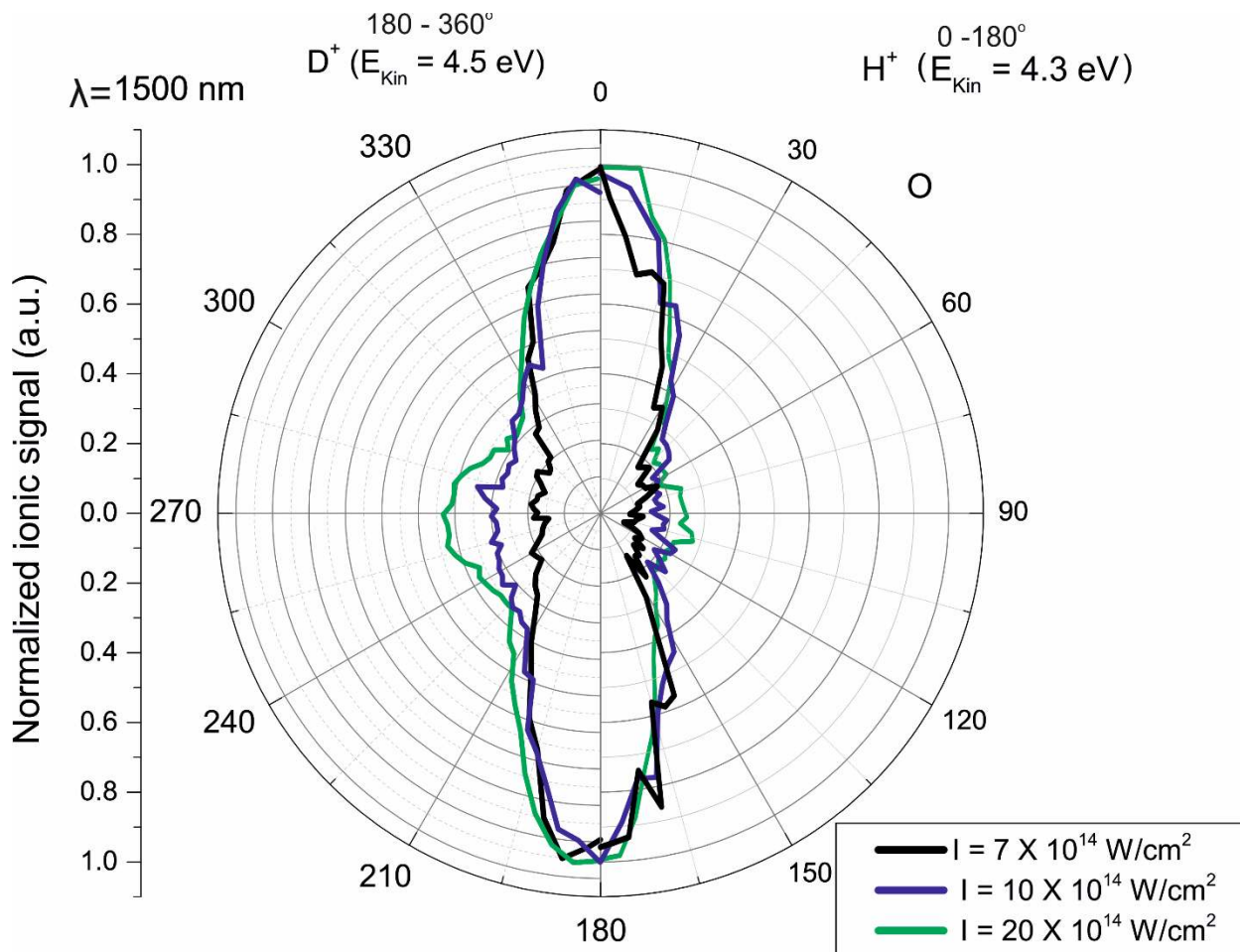
Στα σχήματα 3.24 – 3.26 παρουσιάζεται για κάθε ισοτοπόλογο η γωνιακή κατανομή των θραυσμάτων του καναλιού (I) για διάφορες τιμές της έντασης για τρία μήκη κύματος της δέσμης laser. Για να γίνει άμεσα η σύγκριση για τα δύο ισοτοπόλογα, γίνεται ταυτόχρονη παρουσίαση των γωνιακών κατανομών με το δεξιό μέρος ($0 - 180^\circ$) να αντιστοιχεί στα θραύσματα του νερού, ενώ η αριστερά ($180 - 360^\circ$) σε αυτά του βαρέως ύδατος.



Σχήμα 3.24 Γωνιακή κατανομή του καναλιού (I) από τον διασπαστικό διπλό ιονισμό του H_2O^{2+} ($0^\circ - 180^\circ$) και D_2O^{2+} ($180^\circ - 360^\circ$). Μετρήσεις έχουν γίνει για τρεις εντάσεις, οι οποίες αντιστοιχούν στις καμπύλες διαφορετικού χρώματος. Το κεντρικό μήκος κύματος της δέσμης είναι τα 750 nm.



Σχήμα 3.25 Γωνιακή κατανομή του καναλιού (I) από τον διασπαστικό διπλό ιονισμό του H_2O^{2+} ($0^\circ - 180^\circ$) και D_2O^{2+} ($180^\circ - 360^\circ$). Μετρήσεις έχουν γίνει για τρεις εντάσεις, οι οποίες αντιστοιχούν στις καμπύλες διαφορετικού χρώματος. Το κεντρικό μήκος κύματος της δέσμης είναι τα 1250 nm.

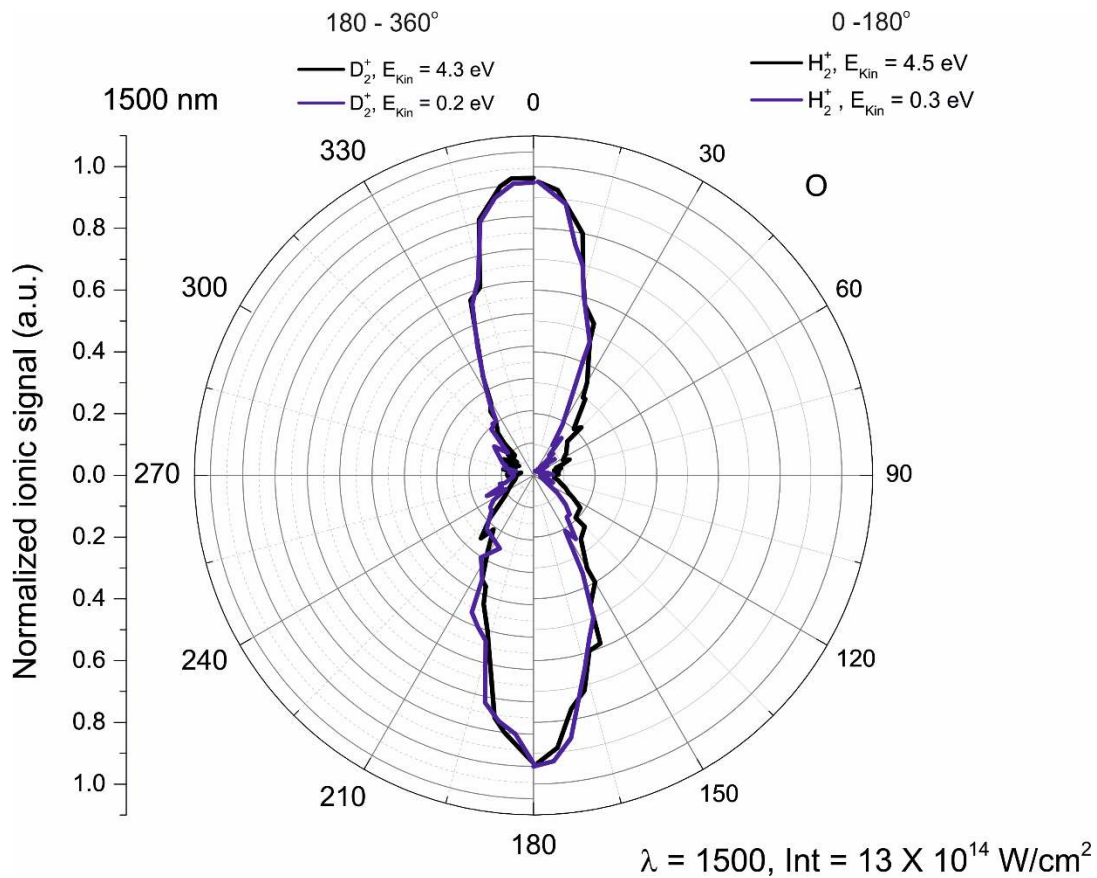


Σχήμα 3.26 Γωνιακή κατανομή του καναλιού (I) από τον διασπαστικό διπλό ιονισμό του H_2O^{2+} ($0^\circ - 180^\circ$) και D_2O^{2+} ($180^\circ - 360^\circ$). Μετρήσεις έχουν γίνει για τρεις εντάσεις, οι οποίες αντιστοιχούν στις καμπύλες διαφορετικού χρώματος. Το κεντρικό μήκος κύματος της δέσμης είναι τα 1500 nm.

Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι η αύξηση της ενέργειας των φωτονίων και της έντασης του laser συνεπάγεται στη συμμετοχή περισσότερων της μίας καταστάσεων του δικατιόντος. Από το σχήμα 1.7 είναι φανερό ότι σε ενεργειακό διάστημα που καλύπτεται από την ενέργεια ενός ή δύο φωτονίων βρίσκονται αρκετές καταστάσεις του δικατιόντος (π.χ. 3B_1 , 1A_1 και 1B_1). Οι διεγέρσεις σε αυτές τις καταστάσεις συνοδεύονται από ταλαντωτικές διεγέρσεις (λαμβάνοντας υπόψιν και το φασματικό εύρος του παλμού laser) και ο δονητικός εφησυχασμός συντελεί ώστε τελικά να αποτυπώνεται στις γωνιακές κατανομές όλες αυτές οι καταστάσεις. Δηλαδή ενέχεται μια διαδικασία σύζευξης ταλαντωτικών και ηλεκτρονιακών βαθμών ελευθερίας και ένεκα αυτής γίνεται κατανοητή η διαφοροποίηση μεταξύ των κατανομών του H^+ και D^+ .

Σημειώνεται ότι οι McCracken *et al.*, χρησιμοποιώντας ισχυρά πεδία laser ($\sim 10^{15}$ W/cm 2 , 800 nm, 40fs) έδειξαν ότι ο διπλός ιονισμός του D_2O μπορεί να προκύψει, σχεδόν ισοπίθανα, από την αφαίρεση ηλεκτρονίων από τροχιακά πέραν του HOMO [34]. Η παρατήρηση αυτή, έχει προβλεφθεί από τους Petretti *et al.* [35], ωστόσο οι υπολογισμοί έγιναν για ιονισμό από παλμούς λίγων οπτικών κύκλων

Ολοκληρώνοντας τη μελέτη των γωνιακών κατανομών, παρουσιάζονται τα θραύσματα του καναλιού (II). Στο σχήμα 3.27 παρουσιάζεται η γωνιακή κατανομή των ιόντων H_2^+ (D_2^+) που απελευθερώνονται με κινητική ενέργεια 0.3 eV (0.2 eV) και 4.7 eV (4.5 eV). Με βάση τα πειραματικά δεδομένα, η μορφή των κατανομών για τα ιόντα H_2^+ και D_2^+ δεν μεταβάλλεται ούτε μετά του μήκους κύματος της δέσμης laser, αλλά ούτε και από την ένταση της. Η παρατήρηση αυτή έρχεται να επιβεβαιώσει ότι ο μηχανισμός ιονισμού και διάσπασης είναι απολύτως διαφορετικοί για τα δύο κανάλια.



Σχήμα 3.27 Γωνιακή κατανομή του καναλιού (II) από τον διασπαστικό διπλό ιονισμό του H_2O^{2+} ($0^\circ - 180^\circ$) και D_2O^{2+} ($180^\circ - 360^\circ$). Στο σχήμα φαίνεται και η περίπτωση του αυτοιονισμού. Το κεντρικό μήκος κύματος της δέσμης είναι τα 1500 nm, ενώ η ένταση της δέσμης $1.3 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$. Οι κατανομές δε διαφέρουν για διαφορετικές εντάσεις ή/και κεντρικά μήκη κύματος.

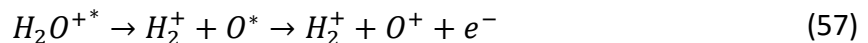
Από τη σύγκριση είναι προφανή τα παρακάτω:

1. Διαπιστώνεται σαφής διαφοροποίηση στη γωνιακή κατανομή των θραυσμάτων των καναλιών (I) και (II).
2. Η γωνιακή κατανομή των θραυσμάτων του καναλιού (I) αλλάζει μετά των μήκος κύματος και έντασης του πεδίου laser. Παρατηρείται απελευθέρωση ιόντων σε διευθύνσεις κάθετες στον άξονα ToF για μικρότερα μήκη κύματος και μεγαλύτερες εντάσεις laser.
3. Αποτυπώνονται ισοτοπικά φαινόμενα στην κατανομή καθώς τα D^+ όταν εκτοξεύονται κάθετα στον άξονα του ToF αναλογικά υπερτερούν των αντίστοιχων H^+ .

3.5 Αυτοϊονισμός του δικατιόντος: Θραύσματα H_2^+ και D_2^+ χαμηλής κινητικής ενέργειας

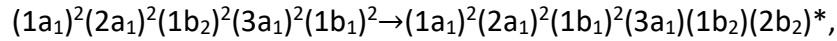
Από πειράματα με πηγές ακτινοβολίας στο υπεριώδες (XUV) με ενέργειες φωτονίων περίπου 35 eV [67,71], διαπιστώθηκε ότι είναι δυνατή η διάσπαση του δικατιόντος του νερού προς δύο ιοντικά θραύσματα. Η απαιτούμενη για τη συγκεκριμένη ενέργεια φωτονίου, είναι μικρότερη από αυτή που αντιστοιχεί στην κάθετη διεγερση (vertical transition) προς τη βασική κατάσταση του δικατιόντος (~40 eV). Στα φάσματα μάζας της παρούσας εργασίας καταγράφηκαν συνιστώσες στην κορυφή του H_2^+ (D_2^+) που έχουν δομή back- και forward και η κινητική ενέργεια που προκύπτει για τα ιόντα αυτά είναι 0.3 eV (0.2 eV).

Εάν υπολογιστεί με βάση την αρχή διατήρησης της ορμής, προκύπτει ότι εάν επρόκειτο για έκρηξη Coulomb, τότε η απόσταση των δύο ιοντικών θραυσμάτων πριν την έκρηξη θα ήταν ~44 Å, ωστόσο αυτή η απόσταση στερείται φυσικού νοήματος. Σε κάθε περίπτωση όμως πρόκειται για μία διάσπαση σε δύο θραύσματα (και μάλιστα ιοντικά) οπότε διερευνήθηκε περαιτέρω. Στο Σχ. 3.29 παρατηρούμε ότι τα ιόντα H_2^+ με κινητική ενέργεια 0.3 eV καταγράφονται ακόμα και σε αρκετά χαμηλότερες εντάσεις laser από εκείνη που απαιτείται για την ανίχνευση των H_2^+ με $E_{kin} = 4.7$ eV. Αυτό υποδεικνύει ότι η δημιουργία των ιόντων σχετίζεται με καταστάσεις του ιόντος και όχι του δικατιόντος. Ο πιο πιθανός μηχανισμός είναι αυτός του αυτοϊονισμού, δηλαδή:



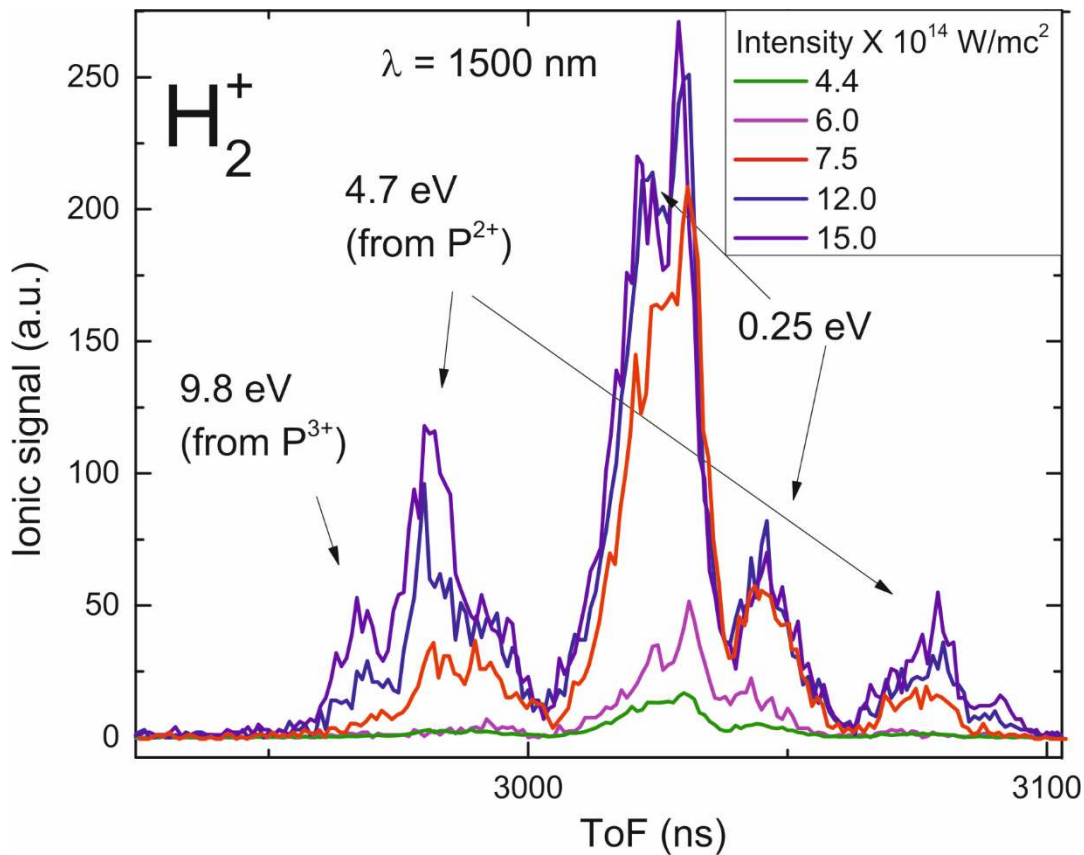
Σύμφωνα με την παραπάνω διαδικασία γνωρίζουμε ότι η ενέργεια που απαιτείται για την δημιουργία στην βασική κατάσταση των H_2^+ και O^* είναι 34.1 eV [72], ενώ ο ιονισμός του διεγερμένου οξυγόνου $O^* \rightarrow O^+ + e^-$ απελευθερώνει επιπλέον 0.5 eV [140]. Από την μελέτη των $\omega/2\omega$ φασμάτων (βλ. Κεφ. 4) προκύπτει εξάρτηση από την φάση και εκτιμάται ότι υπάρχει συνοδό O^+ θραύσμα, οπότε από τη διατήρηση της ορμής προκύπτει ότι θα έχει $E_{kin} \sim 0.037$ eV, οπότε οι πιθανές κορυφές στο φάσμα μάζας, είναι αδύνατο να διακριθούν με ασφάλεια χρησιμοποιώντας τις παρούσες πειραματικές μεθόδους. Παρόλα αυτά, μπορεί να προσδιοριστεί η κατάσταση από την οποία έλαβε χώρα η διάσπαση, συνυπολογίζοντας την κινητική ενέργεια του H_2^+ . Προκύπτει ότι η κατάσταση αυτή βρίσκεται ενεργειακά στα ~34.94 eV (=34.1 + 0.5 + 0.3 + 0.04) πάνω από την βασική κατάσταση του μορίου. Από το σχήμα 1.7 παρατηρούμε ότι πράγματι η κατάσταση 2A_1 εκτιμάται ότι βρίσκεται ενεργειακά στα 34.96 eV

δηλαδή πολύ κοντά σε όσα υπολογίσαμε προηγουμένως. Η μετάβαση από τη βασική ηλεκτρονιακή στην διεγερμένη γράφεται ως:



δηλαδή πρόκειται για διπλά διεγερμένη κατάσταση και έτσι ο αυτοϊονισμός στη συνέχεια προκύπτει ως αναμενόμενη εξέλιξη.

Έτσι τα H_2^+/D_2^+ που διαθέτουν αυτή τη χαμηλή κινητική ενέργεια προέρχονται από διαφορετική διαδικασία και η ταύτιση των γωνιακών κατανομών στο Σχ. 3.28 απλά υποδεικνύει κοινή κατευθυντικότητα των ιόντων. Η διαφοροποίηση των δύο καναλιών αποτυπώνεται ευκρινώς στις τιμές της παραμέτρου β (ασυμμετρία) που προσδιορίζεται παρακάτω με τη χρήση $\omega/2\omega$ πεδία laser και είναι μικρότερη για τα ιόντα που προκύπτουν από αυτοϊονισμό.



Σχήμα 3.28 Τμήμα του φάσματος μάζας όπου διακρίνεται το H_2^+ . Το κάθε χρώμα, αντιστοιχεί σε διαφορετική ένταση πεδίου laser. Το κεντρικό μήκος κύματος του laser είναι 1500 nm.

4 Ιονισμός από ασύμμετρα πεδία

Η χρήση ασύμμετρων $\omega/2\omega$ fs πεδίων laser για τον ιονισμό των μορίων, αποτελεί ένα χρήσιμο εργαλείο στη μελέτη της μοριακής δυναμικής [141, 142, 143, 144]. Ένα ασύμμετρο πεδίο, του οποίου η φορά είναι γνωστή, μπορεί να συνεισφέρει στην διαπίστωση της πλευράς από την οποία ένα ηλεκτρόνιο διαφεύγει του μοριακού δυναμικού [20, 86]. Επιπρόσθετα πρόσφατες μελέτες, συνέβαλλαν στη διάκριση της διάσπασης ισοδύναμων δεσμών, όπως στην περίπτωση της διάσπασης του CO_2^{2+} [80].

Πέρα από αυτό ωστόσο, μπορεί να βοηθήσει αρχικά στην ταυτοποίηση των θραυσμάτων που προέρχονται από κοινό γονικό ιόν. Όπως αναλύθηκε στο κεφάλαιο 2.5.1, τα φάσματα μάζας ιοντικών θραυσμάτων που προέρχονται από κοινό γονικό ιόν παρουσιάζουν ανεστραμμένες εικόνες για σταθερή φάση του ασύμμετρου πεδίου. Αυτό μπορεί να αξιοποιηθεί σε συνδυασμό με την αρχή διατήρησης ορμής, ώστε να ταυτοποιηθούν τα διασπαστικά κανάλια.

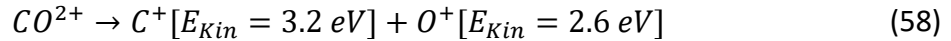
4.1 Ταυτόχρονος ιονισμός νερού και μονοξειδίου του άνθρακα – Βαθμονόμηση της φάσης

Όπως αναφέρθηκε, γνωρίζοντας τη φορά του ασύμμετρου πεδίου σε σχέση με την θέση του φασματογράφου, μπορούν να αντληθούν επιπλέον πληροφορίες πάνω στη διαδικασία του ιονισμού και της διάσπασης. Για να γίνει αυτό ωστόσο, πρέπει να βρεθεί ένας δείκτης της φοράς του πεδίου. Ένα από τα πιο μελετημένα μόρια, με τη χρήση ασύμμετρων πεδίων, είναι το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) [20]. Το μόριο είναι διατομικό και ετεροπυρηνικό, ενώ διαθέτει ΗΟΜΟ τύπου σ . Η μελέτη του υπήρξε εκτενής, μιας και είναι σχετικά εύκολο να περιγραφεί η αλληλεπίδραση του με ισχυρά ηλεκτρικά πεδία με τα διάφορα υπάρχοντα μοντέλα ιονισμού μορίων, γεγονός που συνέβαλλε στο να μπορεί να αξιοποιηθεί ως ένα είδος πρότυπου για την βαθμονόμηση της φάσης σε πειράματα αλληλεπίδρασης μορίων με ασύμμετρα πεδία laser.

Στην παρούσα διατριβή, μελετώντας τον ταυτόχρονο ιονισμό του CO και του νερού συναρτήσε της φάσης μεταξύ της ω και της 2ω δέσμης προσδιορίστηκε η φάση $\Delta\phi$ στα φάσματα μάζας των ισοτοπολόγων του νερού. Για την ταυτόχρονη εισαγωγή μονοξειδίου του άνθρακα και των ισοτοπολόγων του νερού στο χώρο αλληλεπίδρασης, χρησιμοποιήθηκαν ροόμετρα ώστε μέσω ελεγχόμενης ροής του CO διαμέσου το νερού να εισάγονται από κοινού στον φασματογράφο μάζας. Ασφαλώς σε μετρήσεις που απαιτείτο αύξηση της μερικής πίεσης του νερού ώστε να καταγραφούν ασθενικά σήματα, η ταυτόχρονη παρουσία CO οδηγούσε σε φαινόμενα φορτίου χώρου (space charge). Έτσι σήματα που αντιστοιχούν σε διαδικασίες με μικρή ενεργό διατομή (όπως το κανάλι (II)) καταγράφηκαν χωρίς την παρουσία CO. Για να προσπεραστεί αυτό το πρόβλημα, βαθμονομήθηκε, παρουσία CO, η φάση για το ιοντικό θραύσμα OH^+ το οποίο στη

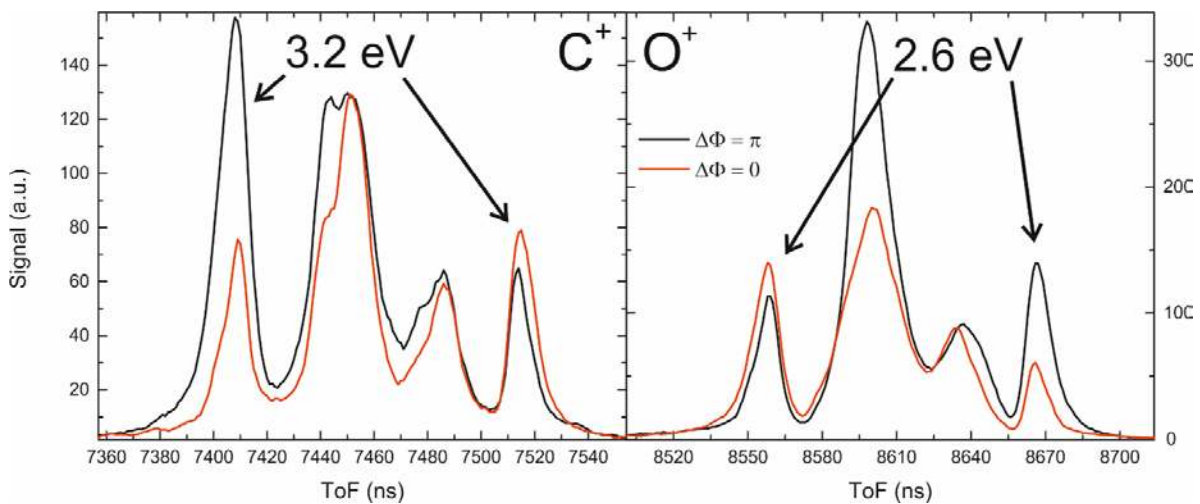
συνέχεια χρησιμοποιήθηκε ως 'εσωτερικός δείκτης' βαθμονόμησης της φάσης στην περίπτωση καταγραφής ασθενικών σημάτων.

Από τον ιονισμό του μονοξειδίου του άνθρακα από ισχυρά πεδία σε εντάσεις 10^{14} - 10^{15} W/cm², προκύπτουν διάφορα διασπαστικά κανάλια, και αυτό που αξιοποιείται για την βαθμονόμηση της φάσης των $\omega/2\omega$ πεδίων είναι το:



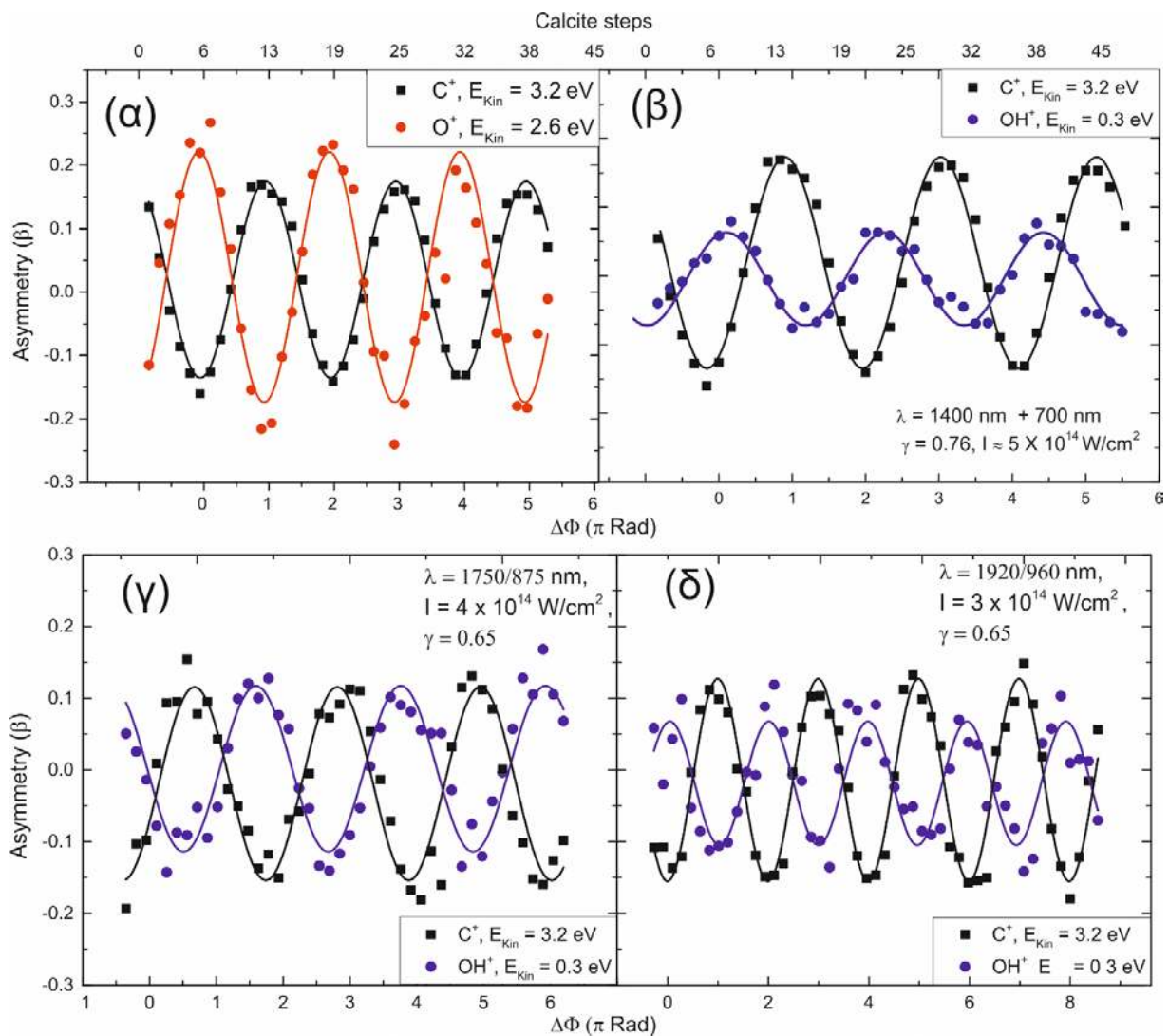
Οι Li *et al.* μελέτησαν το συγκεκριμένο κανάλι [20] με ταυτόχρονη παρουσία στο χώρο αλληλεπίδρασης ευγενούς αερίου Ξένο (Xe), ιονίζοντας τα με ασύμμετρα πεδία $\omega/2\omega$ (800/400 nm) με χρονική διάρκεια παρόμοια με τη παρούσα διατριβή (45 fs). Κατέγραψαν την κατανομή της κινητικής ενέργεια και της φοράς των ηλεκτρονίων που προέρχονται από τον ιονισμό του ατόμου, σε σχέση με τη φάση του σύνθετου πεδίου ($\Delta\phi$). Με τη βοήθεια μοντέλων ιονισμού βαθμονομήθηκε έτσι η απόλυτη φάση ϕ , άρα και η κατευθυντικότητα του πεδίου. Έπειτα έδειξαν ότι τα ιοντικά θραύσματα από τη φωτοδιάσπαση του $CO^{(n+p)+}$ σε συγκεκριμένο προσανατολισμό παρουσιάζουν μέγιστα σε κάποιες φάσεις του πεδίου. Πιο συγκεκριμένα τα ιοντικά θραύσματα C^{n+} παρουσιάζουν μέγιστο για φάση $\phi = \pi$, όπου τα μόρια έχουν τη μεριά του άνθρακα προς το μέγιστο του πεδίου. Αντίστοιχα τα ιοντικά θραύσματα O^{p+} παρουσιάζουν μέγιστο για $\phi = 0$. Η επέκταση αυτής της βαθμονόμησης και σε άλλες φασματικές περιοχές ενδιαφέροντος στηρίχθηκε σε θεωρητικές προβλέψεις και πειραματική επιβεβαίωση κατόπιν μετρήσεων και σε άλλα μήκη κύματος [145].

Για τη βαθμονόμηση της φάσης λοιπόν θα θεωρηθεί ότι όταν το $C_{Forward}^+$ ή η ασυμμετρία (εξ. 49) του καναλιού είναι μέγιστα, η φάση είναι ίση με π και το πεδίο είναι προσανατολισμένο προς τον Repeller. Τμήματα των φασμάτων μάζας των ιοντικών θραυσμάτων φαίνονται στο σχήμα 4.1.



Σχήμα 4.1 Φάσματα μάζας των ιοντικών θραυσμάτων C^+ (αριστερά) και O^+ (δεξιά) που προκύπτουν από το διασπαστικό ιονισμό του CO από διχρωματικά ασύμμετρα πεδία laser. Τα μήκη κύματος του ασύμμετρου $\omega/2\omega$ πεδίου που αξιοποιήθηκε για την καταγραφή των φασμάτων, είναι 1400/700 nm, η ένταση του 5×10^{14} W/cm² ενώ η παράμετρος $\gamma = 0.76$. Τα δύο χρώματα αντιστοιχούν σε φάσεις 0 και π του ασύμμετρου πεδίου.

Είναι προφανές ότι το σήμα της forward συνιστώσας του C^+ είναι μέγιστο για μία φάση, η οποία από εδώ και πέρα θεωρείται ότι είναι ίση με $\varphi = \pi$, ενώ η forward συνιστώσα του O^+ είναι μέγιστη για $\varphi = 0$. Η ασυμμετρία των παραπάνω θραυσμάτων συναρτήσεως της φάσης του πεδίου, για συνολική ένταση $5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ και $\gamma = 0.76$ φαίνεται στο σχήμα 4.2. Η ασυμμετρία του ιοντικού θραύσματος άνθρακα παρουσιάζει μέγιστο για $\varphi = 2n\pi$, ($n = 0,1,2, \dots$) ενώ το ιοντικό θραύσμα οξυγόνου παρουσιάζει μέγιστο για $\varphi = (2n + 1)\pi$, ($n = 0,1,2, \dots$). Είναι λοιπόν εμφανές ότι η ασυμμετρία των θραυσμάτων παρουσιάζει μια διαφορά φάσης $\Delta\varphi = \pi$ και αυτό οφείλεται στον επιλεκτικό ιονισμό προσανατολισμένων μορίων από το πεδίο. Στο ίδιο σχήμα (β-δ) παρουσιάζεται και η ασυμμετρία του θραύσματος OH^+ που προέρχεται από το κανάλι (I), χρησιμοποιώντας ασύμμετρα πεδία σε τρεις συνδυασμούς $\omega/2\omega$ (1400/700 nm, 1750/785 nm & 1920/960 nm).



Σχήμα 4.2 (α): Οι ασυμμετρίες των ιοντικών θραυσμάτων που προκύπτουν από τη διάσπαση του CO^{2+} συναρτήσεως της φάσης του ιονίζοντος ασύμμετρου $\omega/2\omega$ πεδίου, για $\lambda_\omega/\lambda_{2\omega} = 1400/700 \text{ nm}$, $I = 5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$, $\gamma = 0.76$. Η ασυμμετρία του ιοντικού θραύσματος C^+ και του ιοντικού θραύσματος OH^+ του καναλιού (I) συναρτήσεως της φάσης του πεδίου για (β) $\lambda_\omega/\lambda_{2\omega} = 1400/700 \text{ nm}$, (γ) $\lambda_\omega/\lambda_{2\omega} = 1750/875 \text{ nm}$, (δ) $\lambda_\omega/\lambda_{2\omega} = 1920/860 \text{ nm}$.

Η ασυμμετρία που παρουσιάζει το κανάλι (I) έχει διαφορά φάσης περίπου ίση με π , άρα η forward συνιστώσα του καναλιού μεγιστοποιείται όταν το πεδίο έχει φορά προς τον ανιχνευτή.

4.2 Ιονισμός του νερού και του βαρέως ύδατος από ασύμμετρα $f_s \omega/2\omega$ πεδία laser

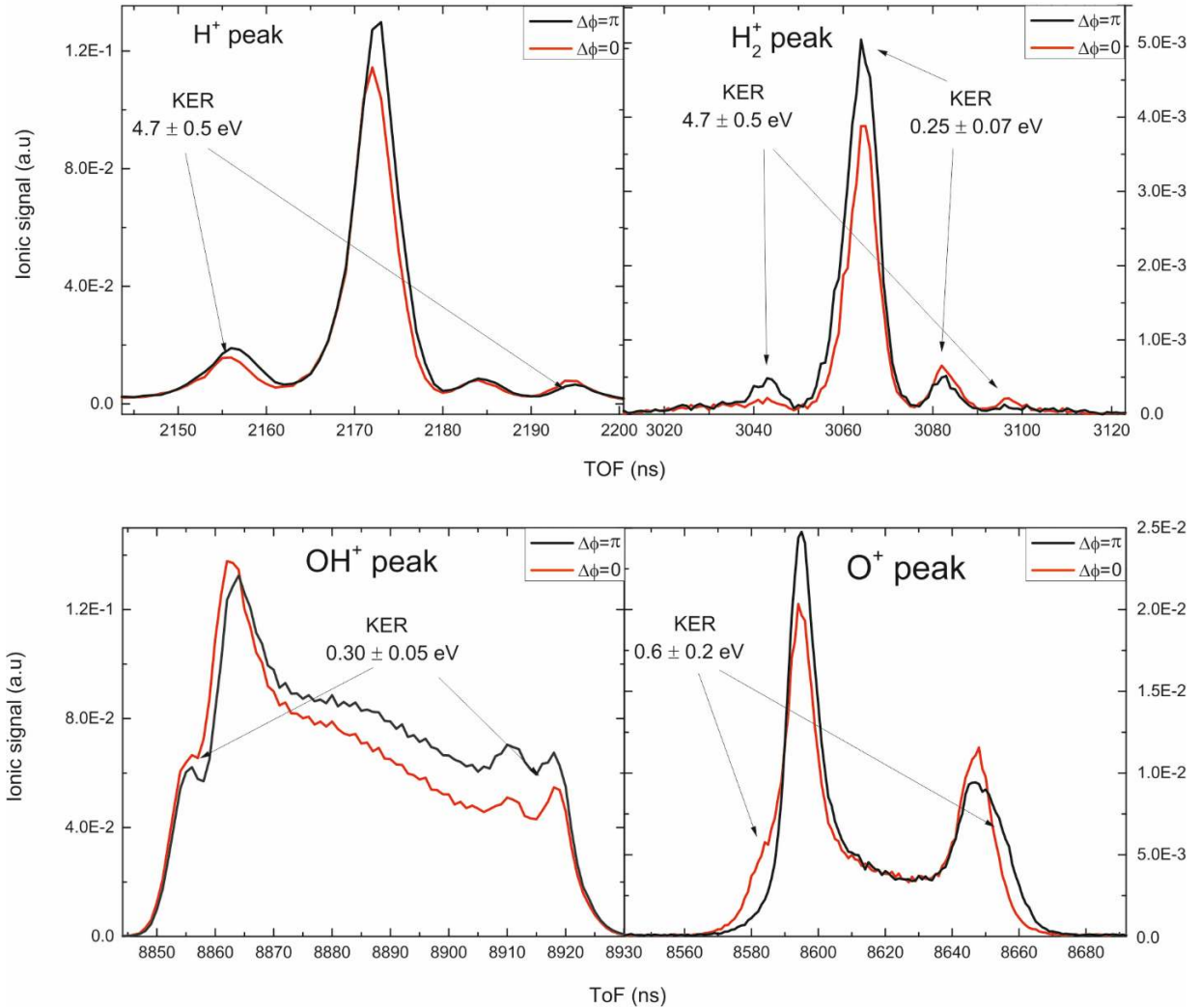
Η συζήτηση επι των καναλιών που προηγήθηκε (κεφ. 3.1) επέτρεψε μία πρώτη ταυτοποίηση αυτών. Ωστόσο, παραμένουν ερωτηματικά για την πληρότητα της προσέγγισης και τη ασφαλή διάκριση των συνοδών θραυσμάτων κάθε καναλιού διάσπασης. Η αναγκαιότητα αυτή καλύπτεται από τεχνικές όπως η COLTRIMS [146] καθώς και η αλληλεπίδραση με ασύμμετρα πεδία που ακολουθείται στην παρούσα εργασία.

Στα σχήματα 4.3 και 4.4 παρουσιάζονται οι κορυφές που προέρχονται από τα κανάλια (I)-(III) για δύο τιμές της φάσης (0 & π). Επειδή το κανάλι (II) δεν συνοδεύεται από ισχυρό ιοντικό σήμα στα 800nm (βλ. κεφ. 3.3), επιλέγουμε να πραγματοποιήσουμε αρχικά την μελέτη στα 1400/700nm και η βαθμονόμηση της φάσης γίνεται με βάση το κεφάλαιο 4.1. Στο πρώτο σχήμα, τα θραύσματα προέρχονται από τον ιονισμό του νερού, ενώ στο σχήμα 4.4 από τον ιονισμό του ισοτοπολόγου. Οι συνθήκες έντασης και παραμέτρου γ είναι ίδιες με αυτές του σχήματος 4.1.

Είναι εύλογο ότι τα δύο ιοντικά θραύσματα που αποδίδονται στο κανάλι (I) να έχουν αντίθετη εξάρτηση από τη φάση. Για φάση $\varphi = 0$ το θραύσμα OH^+ ($E_{\text{kin}} = 0.3 \text{ eV}$) παρουσιάζει μεγαλύτερη forward συνιστώσα από ότι σε φάση $\varphi = \pi$. Το ανάποδο συμβαίνει για το θραύσμα H^+ ($E_{\text{kin}} = 4.7 \text{ eV}$), του οποίου η forward συνιστώσα είναι πιο έντονη για φάση $\varphi = \pi$, από ότι για φάση $\varphi = 0$. Η παρατήρηση αυτή έχει να κάνει με την επιλεκτική διάσπαση μεταξύ των δύο ισοδύναμων δεσμών O-H, όπως στην περίπτωση του CO_2 , η οποία παρουσιάστηκε στο κεφάλαιο 1.7.3. Το πεδίο ανάλογα με τη φορά του διασπά έναν από τους δύο δεσμούς. Όταν έχει φορά προς τον ανιχνευτή ($\varphi = \pi$), σπάει προτιμητέα ο δεσμός που βρίσκεται από την μεριά του Repeller, ενώ η εικόνα αλλάζει για $\varphi = 0$.

$$\lambda = 1400 \text{ nm} + 700 \text{ nm}$$

$$\gamma = 0.76, I \approx 5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$$



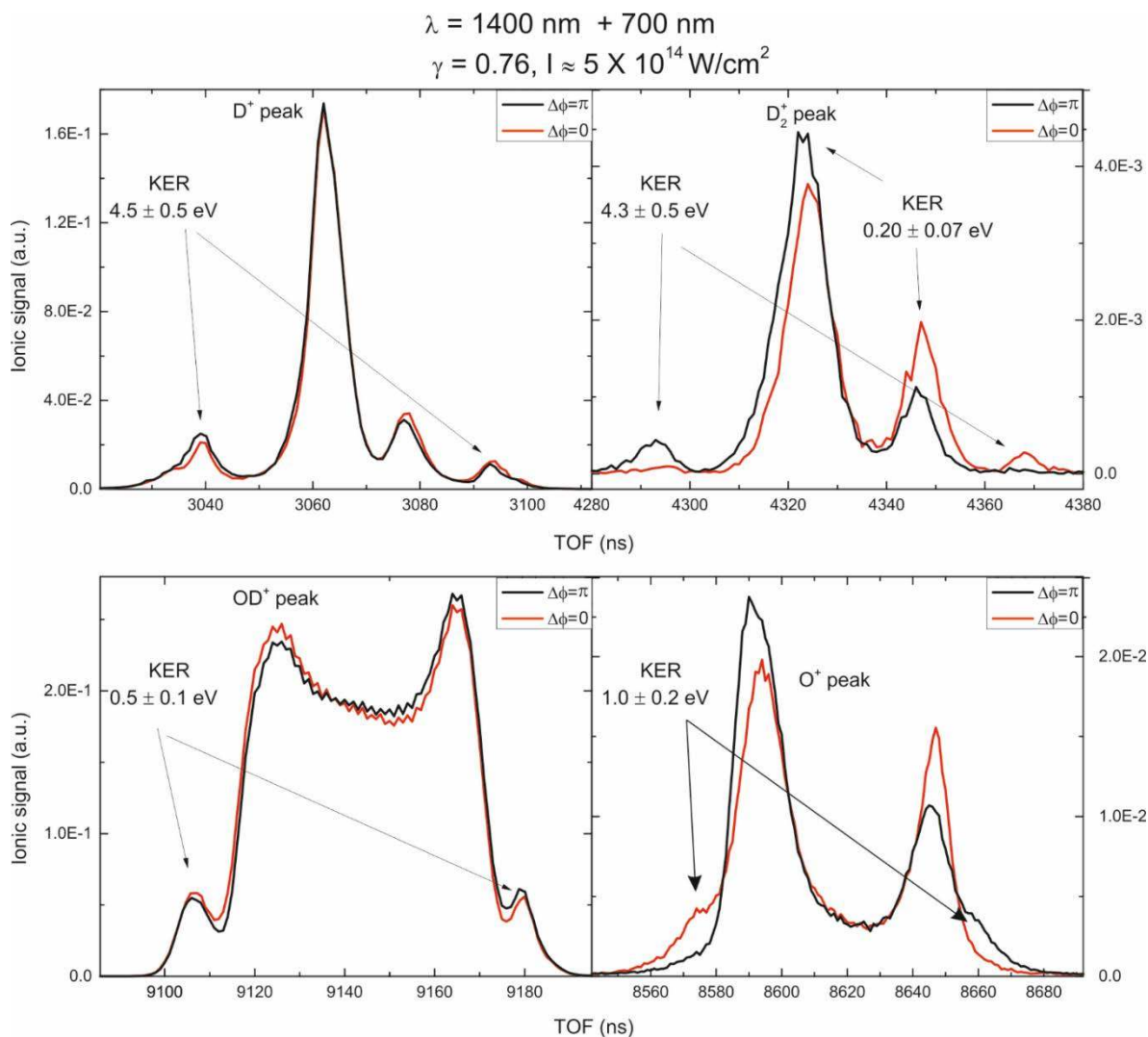
Σχήμα 4.3 Τμήματα του φάσματος μάζας νερού. Ο ιονισμός των μορίων προήλθε από την αλληλεπίδραση με ισχυρά $\omega/2\omega$ ασύμμετρα πεδία laser. Το κόκκινο χρώμα αντιστοιχεί σε $\Delta\phi = 0$, ενώ το μαύρο σε $\Delta\phi = \pi$. Πάνω αριστερά: Ιοντικά θραύσματα υδρογόνου ($m/q=1$). Πάνω δεξιά: Ιοντικά θραύσματα μοριακού υδρογόνου ($m/q=2$). Κάτω αριστερά: Ιοντικά θραύσματα OH^+ ($m/q=17$). Κάτω δεξιά: Ιοντικά θραύσματα οξυγόνου ($m/q=16$). Από την αντίθετη εξάρτηση των συνιστωσών forward και backward, μπορεί να επιβεβαιωθεί η καταγωγή δύο ιοντικών θραυσμάτων από το ίδιο κανάλι διάσπασης.

Συγκρίνοντας με τον ίδιο τρόπο τα θραύσματα του καναλιού (II), προκύπτει μια παρόμοια εικόνα. Για φάση $\varphi = \pi$, όπου το πεδίο έχει φορά αντίθετη του ανιχνευτή, η κορυφή H_2^+ ($E_{\text{kin}} = 4.7 \text{ eV}$) παρουσιάζει μέγιστο στην forward συνιστώσα. Για φάση $\varphi = 0$, η εικόνα όπως αναμένεται αντιστρέφεται. Επιπλέον, το ιοντικό θραύσμα H_2^+ που διαθέτει $E_{\text{kin}} = 0.3 \text{ eV}$, παρουσιάζει ίδια εξάρτηση από τη φάση, σε σχέση με το θραύσμα των 4.7 eV .

Προχωρώντας στο φάσμα μάζας του O^+ , πλέον διακρίνονται πιο καθαρά οι forward και backward συνιστώσες του θραύσματος ($E_{\text{kin}} = 0.6 \text{ eV}$) οι οποίες αναμένονται από τη διασπαστική οδό (II). Οι κορυφές κρύβονται εντός του σήματος του θραύσματος με μικρή κινητική ενέργεια. Το γεγονός ότι μέρος του φάσματος μάζας έχει αντίθετη εξάρτηση από τη φάση, επιβεβαιώνει

την ύπαρξη δύο διασπαστικών οδών που καταλήγουν σε O^+ , με διαφορετική ωστόσο κινητική ενέργεια. Η διαφορά φάσης $\Delta\varphi = \pi$ μεταξύ των συνιστωσών forward και backward των H_2^+ και O^+ δείχνει σε συνδυασμό με την αρχή διατήρησης ορμής (εξ. 48), ότι τα θραύσματα είναι προϊόντα του ίδιου καναλιού διάσπασης του δικατιόντος.

Μία αξιοσημείωτη διαφορά του καναλιού (II) σε σχέση με το κανάλι (I) είναι το μέγεθος της επίδρασης της αλλαγής φάσης του $\omega/2\omega$ πεδίου στις επιμέρους συνιστώσες αυτών. Συγκρίνοντας το φάσμα του H^+ (D^+) και του H_2^+ (D_2^+) παρατηρείται πως στην περίπτωση του καναλιού (I), η διαφορά σήματος (για παράδειγμα στην forward συνιστώσα) για αντίθετες φάσεις είναι πολύ μικρή. Στην περίπτωση του δεύτερου καναλιού, η διαφορά είναι πολύ μεγαλύτερη. Ειδικά στην περίπτωση του D_2^+ , παρατηρείται πως η forward συνιστώσα είναι σχεδόν απύσχα από το φάσμα για $\Delta\varphi = 0$, και αντίστοιχα η backward συνιστώσα για $\Delta\varphi = \pi$. Είναι φανερό ότι η αλλαγή της μορφής του $\omega/2\omega$ πεδίου επηρεάζει διαφορετικά αυτά τα δύο κανάλια, πράγμα το οποίο αποτυπώνεται και στα διαγράμματα ασυμμετρίας συναρτήσεως της φάσης.



Σχήμα 4.4 Τμήματα του φάσματος μάζας, τυ βαρέως ύδατος. Ο ιονισμός των μορίων προήλθε από την αλληλεπίδραση με ισχυρά $\omega/2\omega$ ασύμμετρα πεδία laser. Το κόκκινο χρώμα αντιστοιχεί σε $\Delta\phi = 0$, ενώ το μαύρο σε $\Delta\phi = \pi$. Πάνω αριστερά: Ιοντικά θραύσματα δευτερίου ($m/q=2$). Πάνω δεξιά: Ιοντικά θραύσματα μοριακού δευτερίου ($m/q=4$). Κάτω αριστερά: Ιοντικά θραύσματα OD^+ ($m/q=18$). Κάτω δεξιά: Ιοντικά θραύσματα οξυγόνου ($m/q=16$). Από την αντίθετη εξάρτηση των συνιστωσών forward και backward, μπορεί να επιβεβαιωθεί η καταγωγή δύο ιοντικών θραυσμάτων από το ίδιο κανάλι διάσπασης.

Η δημιουργία του νέου δεσμού και η φορά εκτόξευσης των προϊόντων επηρεάζεται από το ασύμμετρο πεδίο. Μια φαινομενολογική προσέγγιση στην διαπίστωση αυτή μπορεί να γίνει στη βάση της κίνησης του ηλεκτρονιακού νέφους επί του μοριακού σκελετού σαν συνάρτηση της φάσης του ασύμμετρου πεδίου laser. Λόγω του ασύμμετρου προφίλ του, το πεδίο μπορεί να ωθήσει το ηλεκτρονιακό νέφος αποτελεσματικότερα προς μία συγκεκριμένη διεύθυνση. Έτσι όταν $\varphi=0$, με βάση τα όσα έχουν αναφερθεί, το μέγιστο του πεδίου θα είναι προς την μεριά του ανιχνευτή, και το ηλεκτρονιακό νέφος θα μετατοπιστεί στην αντίθετη διεύθυνση. Έστω λοιπόν ότι ένα μόριο ιονίζεται και στην συνέχεια σπάει ένας δεσμός O-H. Η πορεία του παραγόμενου πρωτονίου προς το OH^+ θα διευκολυνθεί λόγω έλξης coulomb καθώς το ηλεκτρονιακό νέφος θα είναι μετατοπισμένο προς αυτήν την μεριά του μορίου. Αυτό αναμένεται να διευκολύνει το σχηματισμό H_2^+ οπότε και αναμένουμε να αυξηθεί η backward συνιστώσα. Αυτό σημαίνει ότι η

forward συνιστώσα του O^+ γίνεται ελάχιστη. Αντιθέτως για φάση $\varphi = \pi$, η backward συνιστώσα του οξυγόνου γίνεται μέγιστη, ενώ μεγαλώνει η forward συνιστώσα του H_2^+ . Η προσέγγιση αυτή φαίνεται να βρίσκεται σε απόλυτη συμφωνία με τα πειραματικά μας δεδομένα.

Οι κορυφές H_2^+ μικρής κινητικής ενέργειας ($E_{kin} = 0.25$ eV) παρουσιάζουν παρόμοια εξάρτηση με την κορυφή υψηλής κινητικής ενέργειας. Παρόλα αυτά δεν έχει παρατηρηθεί κάποια κορυφή οξυγόνου που να παρουσιάζει αντίθετη εξάρτηση από τη φάση. Αυτό μπορεί να οφείλεται και στο γεγονός ότι η συνοδός κορυφή οξυγόνου θα έπρεπε να έχει πολύ μικρή κινητική ενέργεια (~ 30 meV) και ως εκ τούτου μπορεί να επισκιάζεται από την κύρια κορυφή του φάσματος μάζας του O^+ . Η δομή ωστόσο των κορυφών (ύπαρξη forward και backward συνιστώσας) υποδεικνύει άπωση coulomb γεγονός που αποκλείει την διάσπαση από το H_2O^+ . Η μικρή κινητική ενέργεια μπορεί να είναι αποτέλεσμα μίας διαδικασίας αυτοιονισμού, όπως αναλύθηκε και στο υποκεφάλαιο 3.2.3. Η εξάρτηση από τη φάση, δίνει την επιπλέον πληροφορία, ότι ο σχηματισμός του H_2^+ (ή D_2^+) επηρεάζεται από την φορά του πεδίου, άρα και από την κατανομή του ηλεκτρονιακού νέφους.

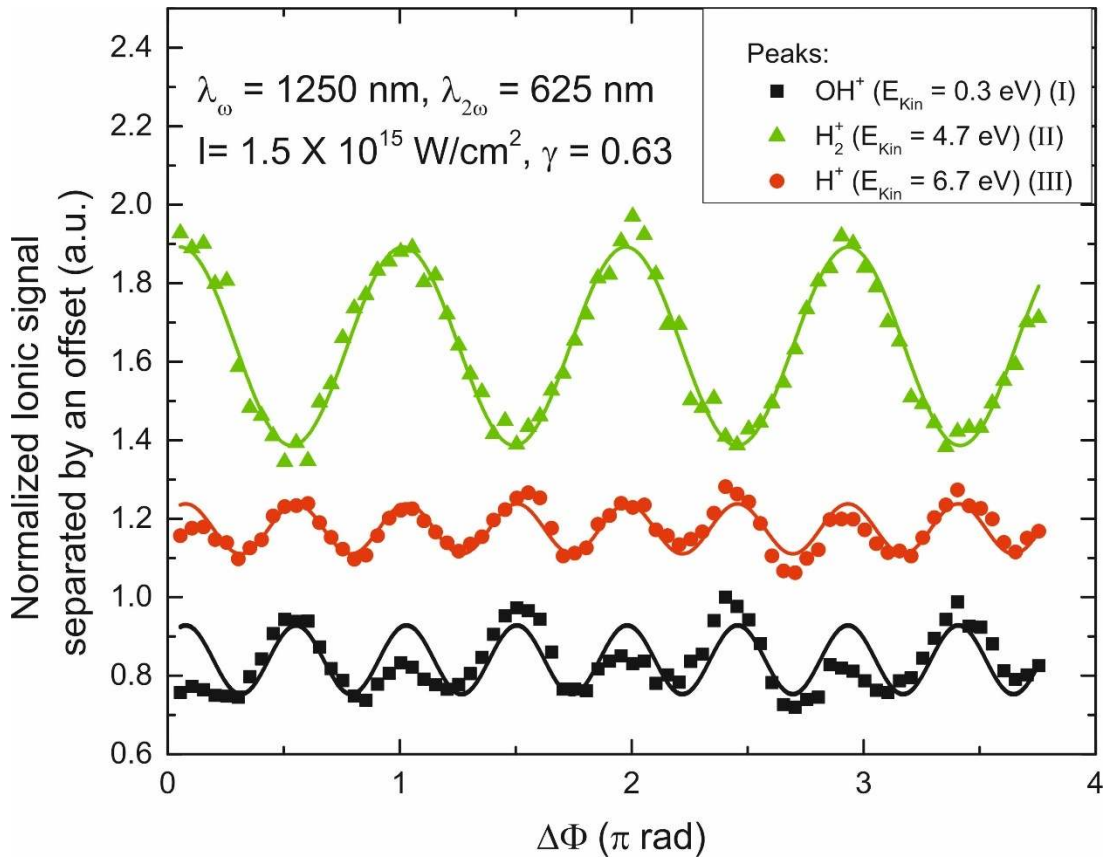
Τα θραύσματα του δικατιόντος του ισοτοπόλογου παρουσιάζουν παρόμοια εξάρτηση από τη φάση. Το αποτέλεσμα είναι λογικό, μιας και το ηλεκτρονιακό κομμάτι των δύο ισοτοπολόγων είναι πρακτικά ίδιο. Μία σημαντική διαφορά η οποία θα συζητηθεί στη συνέχεια είναι ο βαθμός της εξάρτησης της κατευθυντικότητας (ασυμμετρία β) των θραυσμάτων, από τις πειραματικές παραμέτρους. Η ποσότητα αυτή αποτυπώνεται στην ασυμμετρία (εξ. 48), η οποία θα δειχθεί ότι για τα ιοντικά θραύσματα του βαρέως ύδατος, παίρνει γενικά μεγαλύτερες τιμές.

4.2.1 Εξάρτηση των forward συνιστωσών από τη διαφορά φάσης του ασύμμετρου πεδίου

Στο σχήμα 4.5 φαίνεται η εξάρτηση της forward συνιστώσας των θραυσμάτων που προέρχονται από τα διασπαστικά κανάλια (I), (II) και (III). Οι κορυφές backward παρουσιάζουν την ίδια αλλά ανεστραμμένη εικόνα, οπότε και παραλήφθηκε η παρουσίαση τους για λόγους συντομίας. Οι πειραματικές συνθήκες αναγράφονται στο ίδιο το σχήμα, ωστόσο πρέπει να αναφερθεί ότι τα σήματα έχουν κανονικοποιηθεί στη μονάδα και έχουν τοποθετηθεί στο σχήμα με μία μετατόπιση ώστε να είναι πιο εύκολα διαχωρίσιμες. Οι συμπαγείς γραμμές προέρχονται από προσομοίωση μιας ημιτονοειδούς συνάρτησης στα δεδομένα. Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι τα δεδομένα προέρχονται από τα ίδια φάσματα μάζας και με μία πρώτη ματιά, φαίνεται μια σημαντική διαφορά μεταξύ των καναλιών.

Ξεκινώντας με το κανάλι (III), παρατηρούμε ότι το σήμα είναι ίσο για φάση $\varphi = 0$ και $\varphi = \pi$. Με άλλα λόγια, το κανάλι αυτό έχει εξάρτηση μόνο από την ένταση του πεδίου, η οποία και μεγιστοποιείται για $\Delta\varphi = 0$ και για $\Delta\varphi = \pi$ (βλ. κεφ. 1.4.2) και όχι από τον προσανατολισμό των μορίων σε σχέση με την πόλωση του πεδίου. Αυτό συμβαίνει διότι λύονται δύο ισοδύναμοι δεσμοί O-H, με αποτέλεσμα να απελευθερώνονται δύο πρωτόνια τα οποία δε διαχωρίζονται στο φάσμα μάζας λόγω παρόμοιας κινητικής ενέργειας (θεωρώντας σε πρώτη προσέγγιση ότι

πρόκειται για σύγχρονη διάσπαση (concert dissociations) ότι δηλ. οι δύο δεσμοί διασπώνται ταυτόχρονα, άρα και από ίδια R_{O-H}). Η διαμόρφωση των κορυφών των καναλιών (I) και (III) παρουσιάζει ημιτονοειδή διακύμανση με διπλάσια συχνότητα σε σχέση με την ασυμμετρία (παράμετρος β) του σχήματος 4.2. Η συχνότητα αυτή λοιπόν υποδηλώνει ότι το θραύσμα δεν εξαρτάται από την μορφή του πεδίου αλλά από την ένταση αυτού, και από δω και στο εξής θα αναφέρεται ως συχνότητα 2ω .



Σχήμα 4.5 Εξάρτηση της forward συνιστώσας των τριών πρώτων καναλιών του νερού, από την φάση $\Delta\Phi$ του ασύμμετρου πεδίου. Και τα τρία θραύσματα προέρχονται από τα ίδια φάσματα μάζας.

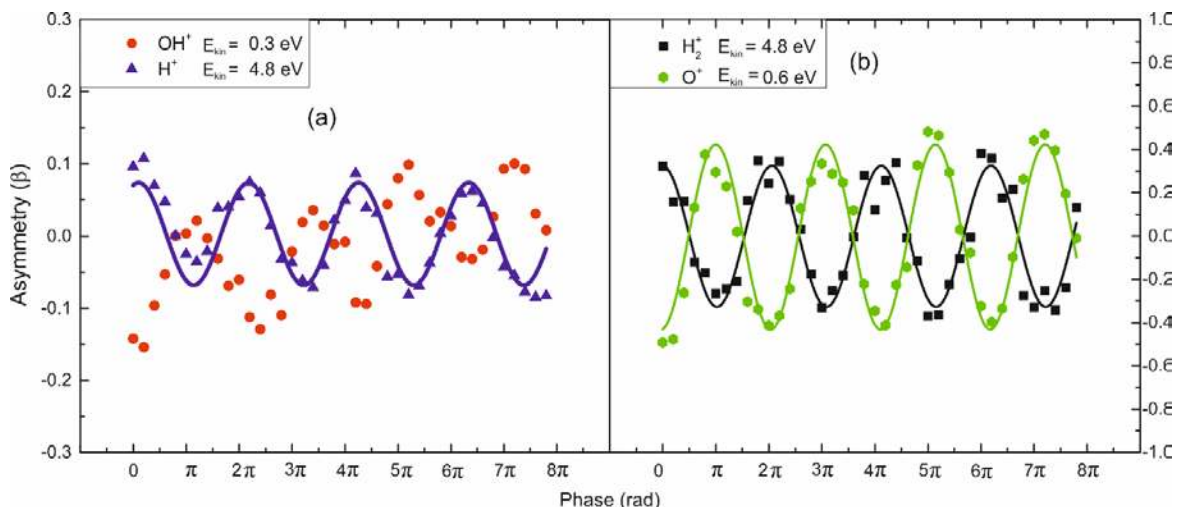
Η forward συνιστώσα του δεύτερου καναλιού μεγιστοποιείται με συχνότητα ω , το οποίο δηλώνει την εξάρτηση της κορυφής από την ένταση αλλά και την διεύθυνση του πεδίου. Η εξήγηση έγκειται στο γεγονός ότι το κανάλι εξαρτάται πολύ από την κατανομή του ηλεκτρονιακού νέφους, η οποία με τη σειρά της επηρεάζεται από την φορά του πεδίου. Επιπλέον, στην περίπτωση όπου για την ολοκλήρωση της διαδικασίας είναι απαραίτητη η κάμψη κάποιας επιφάνειας δυναμικής ενέργειας, η διεύθυνση του πεδίου θα ορίζει και τη διεύθυνση που θα απελευθερωθεί το θραύσμα (βλ. σχήμα 1.11). Σημειώνεται ότι στο κανάλι (II) παρατηρείται εντονότερη διαμόρφωση σήματος σε σχέση με τα άλλα δύο κανάλια, το οποίο υποδεικνύει ότι είναι πιο ευαίσθητο στην αλλαγή της έντασης και της διεύθυνσης του πεδίου.

Η διαμόρφωση της forward συνιστώσας του καναλιού (I) παρουσιάζει μία ειδοποιός διαφορά σε σχέση με τα υπόλοιπα κανάλια. Συγκεκριμένα, ενώ εμφανίζει συμπεριφορά 2ω , οι κορυφές που απέχουν κατά $\Delta\varphi = \pi$ δεν έχουν το ίδιο ύψος. Στο κεφάλαιο 3.2.1 δείχθηκε πως παρόμοια ιοντικά θραύσματα προκύπτουν από τον ιονισμό από διαφορετικά μοριακά τροχιακά και μάλιστα εκτοξεύονται σε κάθετες μεταξύ τους διευθύνσεις. Μάλιστα, αυτό είναι πιο έντονο για μικρότερα μήκη κύματος. Η εξάρτηση της κορυφής από τη φάση του πεδίου δείχνει ότι εξαρτάται από την ένταση και από την κατευθυντικότητα του πεδίου. Ωστόσο, οι ενδιάμεσες μικρότερες κορυφές μπορεί να προέρχονται από ιοντικά θραύσματα τα οποία εκτοξεύονται κάθετα της πόλωσης του πεδίου (βλ. κεφ. 3.4). Τα θραύσματα αυτά ανιχνεύονται ανεξαρτήτως της κατευθυντικότητας του πεδίου, ωστόσο λόγω της αρχικής τους ταχύτητας κάθετα στον άξονα του φασματομέτρου έχουν μικρότερη πιθανότητα ανίχνευσής (μικρότερη γωνία αποδοχής (acceptance angle)). Η μελέτη λοιπόν των επιμέρους κορυφών των ιοντικών θραυσμάτων μπορεί να δώσει πληροφορία σε σχέση με τα τροχιακά τα οποία συνεισφέρουν στον ιονισμό των μορίων.

4.2.2 Εξάρτηση της ασυμμετρίας των καναλιών διάσπασης από τη διαφορά φάσης του ασύμμετρου πεδίου

Η μελέτη των καναλιών διάσπασης του δικατιόντος διευρύνεται με την αξιοποίηση της ασυμμετρίας (παράμετρος β) όπως αυτή ορίστηκε στην εξίσωση 48. Η ασυμμετρία των ιοντικών θραυσμάτων που προέρχονται από τα κανάλια (I) & (II) φαίνονται στο σχήμα 4.6 για το μόριο του νερού, ενώ για το βαρύ ύδωρ στο σχήμα 4.7. Οι πειραματικές συνθήκες είναι όμοιες με αυτές των σχημάτων 4.3 και 4.4.

Οι τιμές της ασυμμετρίας των ιοντικών θραυσμάτων τα οποία προέρχονται από το ίδιο γονικό ιόν, κατόπιν διάσπασης δύο σωμάτων, έχουν διαφορά φάσης $\Delta\varphi = \pi$. Αυτό σημαίνει ότι όταν η ασυμμετρία ενός ιοντικού θραύσματος παρουσιάζει μέγιστη θετική τιμή (για κάποια τιμή της φάσης $\Delta\varphi$), η forward συνιστώσα είναι πιο ισχυρή στο φάσμα μάζας από την backward συνιστώσα, άρα ο προσανατολισμός του μορίου σε αυτή την περίπτωση είναι τέτοιος ώστε η πλευρά του ιοντικού θραύσματος με τη θετική ασυμμετρία, να βρίσκεται προς τον ανιχνευτή. Είναι αναμενόμενο για ένα τέτοιο κανάλι, στην συγκεκριμένη φάση το συνοδό θραύσμα να έχει μέγιστη αρνητική τιμή, και η εικόνα να αναστρέφεται αλλάζοντας τη φάση κατά π , όπως επιβεβαιώνεται και από τα σχήματα 4.6 α και 4.6 β. Τα θραύσματα OH^+ και OD^+ παρουσιάζουν μέγιστη θετική ασυμμετρία σε φάση $\varphi = (2n + 1)\pi$, ($n = 0,1,2 \dots$), όπως ορίστηκε προηγουμένως, ενώ τα 'συμπληρωματικά' της διάσπασης ιόντα H^+ και D^+ αντίστοιχα, εμφανίζουν μέγιστη θετική ασυμμετρία σε φάση $\varphi = 2n\pi$ ($n = 0,1,2,3 \dots$).

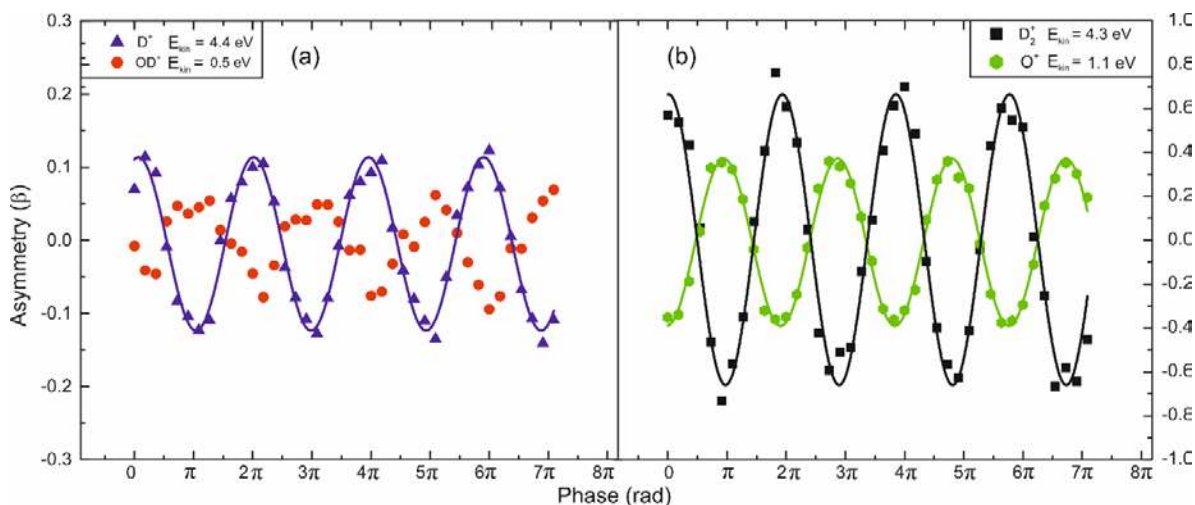


Σχήμα 4.6 Ασυμμετρία ιοντικών θραυσμάτων από τον διασπαστικό διπλό ιονισμό του νερού συναρτήσει της φάσης του ασύμμετρου πεδίου. (α) Τα ιοντικά θραύσματα του πρώτου καναλιού, (β) Τα ιοντικά θραύσματα του δεύτερου καναλιού

Στα σχήματα 4.6 b παρουσιάζεται η μεταβολή της παραμέτρου ασυμμετρίας β για το κανάλι (II) συναρτήσει της φάσης του πεδίου. Το πλάτος ασυμμετρίας και των δύο ιοντικών θραυσμάτων είναι αισθητά μεγαλύτερο από το κανάλι (I). Το εύρος της διακύμανσης της τιμής της β για τα θραύσματα από το κανάλι (I) είναι περίπου 10%, ενώ για το κανάλι (II) αγγίζει το 40% στις παρούσες πειραματικές συνθήκες. Το αποτέλεσμα αυτό δείχνει πως το δεύτερο κανάλι εξαρτάται ισχυρά από την ανισοτροπία του πεδίου.

Η εικόνα είναι παρόμοια για το βαρύ ύδωρ (Σχ. 4.7), σε ότι αφορά στη σύγκριση των δύο καναλιών. Μάλιστα η διαφορά στο εύρος της διαμόρφωσης της β είναι εντονότερη. Το κανάλι (I) για το βαρύ ύδωρ παρουσιάζει και πάλι πλάτη ασυμμετρίας κοντά στο 10%, ενώ το κανάλι (II), παρουσιάζει πλάτος το οποίο αγγίζει το 80%, διπλάσιο σε σχέση με τη μέτρηση στο νερό. Τα αποτελέσματα αυτά έχουν καταγραφεί υπό τις ίδιες πειραματικές συνθήκες για τα δύο ισοτοπόλογα, άρα η διαφορά στα πλάτη ασυμμετρίας του καναλιού (II), υποδεικνύει ότι πρόκειται για ισοτοπικό φαινόμενο.

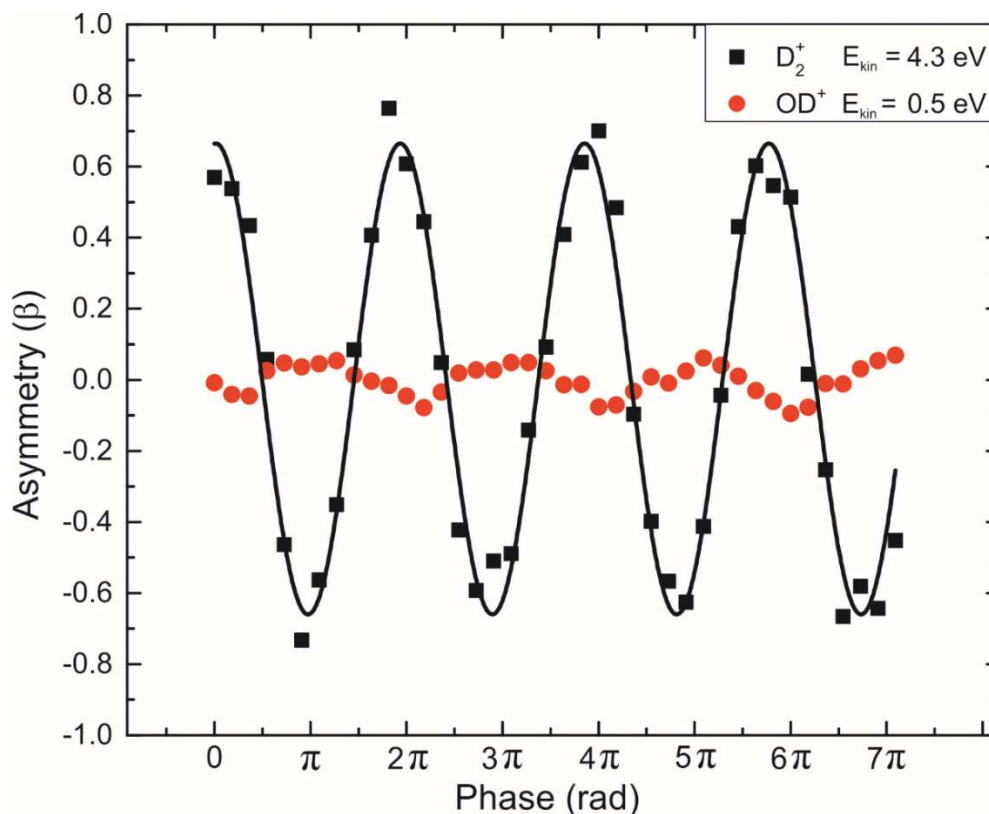
Σε όσα ακολουθούν η διαμόρφωση της τιμής της παραμέτρου β θα αναφέρεται σε αυτή που προκύπτει για τα ιόντα $\text{OH}^+ / \text{OD}^+$ προκειμένου για το κανάλι (I) και σε αυτή των $\text{H}_2^+ / \text{D}_2^+$ για το κανάλι (II). Ο λόγος της επιλογής είναι διττός καθώς τα ιόντα αυτά αφενός αποτελούν ενδεικτικά των αντίστοιχων καναλιών αφετέρου ο προσδιορισμός της β συνοδεύεται από μικρότερο σφάλμα.



Σχήμα 4.7 Ασυμμετρία ιοντικών θραυσμάτων από τον διασπαστικό διπλό ιονισμό του βαρέως ύδατος συναρτήσει της φάσης του ασύμμετρου πεδίου. (α) Τα ιοντικά θραύσματα του πρώτου καναλιού, (β) Τα ιοντικά θραύσματα του δεύτερου καναλιού

Συγκρίνοντας την εξάρτηση της ασυμμετρίας, από τη φάση του πεδίου, που παρουσιάζει το θραύσμα OH^+/OD^+ (το οποίο χρησιμοποιείται ως δείκτης της φοράς του πεδίου) και του H_2^+/D_2^+ , μπορεί να εξαχθεί πληροφορία σχετικά με τον τρόπο που επηρεάζει το ασύμμετρο πεδίο τη δημιουργία του δεύτερου ιοντικού θραύσματος. Συγκεντρωτικά λοιπόν, στο σχήμα 4.8 φαίνεται η ασυμμετρία των δύο ενδεικτικών ιοντικών θραυσμάτων για τα δύο κανάλια για το βαρύ ύδωρ. Η διαφορά φάσης μεταξύ τους, όπως και στην περίπτωση των OD^+ και D_2^+ , είναι περίπου $\Delta\varphi = \pi$, και η forward συνιστώσα του δεύτερου ευνοείται όταν το πεδίο έχει φορά αντίθετα του ανιχνευτή, ή αλλιώς προς το άτομο του οξυγόνου. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένα, αυτό σημαίνει ότι όταν το πεδίο ωθεί το ηλεκτρονιακό νέφος προς τη μεριά του OH^+ , σχηματίζεται πιο αποδοτικά ο νέος δεσμός. Ο μηχανισμός μεταφοράς του ηλεκτρονιακού νέφους προς μία πλευρά του μοριακού σκελετού από το εξωτερικό ασύμμετρο πεδίο, είναι παρόμοιος με το μηχανισμό που προηγείται της εκτόξευσης των ιοντικών θραυσμάτων C^+ από τον διπλό ιονισμό του μονοξειδίου του άνθρακα [20].

Η μετατόπιση του ηλεκτρονιακού νέφους, σημαίνει αυτόματα την παραμόρφωση των επιφανειών δυναμικής ενέργειας του μορίου. Οι εντάσεις που χρησιμοποιήθηκαν ($\sim 5 \times 10^{14}$ W/cm²) αντιστοιχούν σε ηλεκτρικό πεδίο ~ 6 V/Å, το οποίο είναι της τάξης μεγέθους του εσωτερικού ηλεκτρικού πεδίου. Κατά τη διάρκεια λοιπόν του παλμού, το ηλεκτρικό πεδίο διαμορφώνεται και πιθανώς το μέγεθος κάποιων φραγμάτων δυναμικού μεταβάλλεται, διευκολύνοντας διαδικασίες όπως φαινόμενα σήραγγας. Επιπλέον, σε μία εικόνα περιαγωγής (roaming) η συγκέντρωση του ηλεκτρονιακού νέφους σε περιοχές του μοριακού σκελετού (OH^+) ευνοεί την κίνηση του H^+ που παράγεται από τη διάσπαση του δεσμού O-H προς συγκεκριμένη φορά. Έτσι το κανάλι (II) έχει έντονη εξάρτηση από τη φάση του ασύμμετρου πεδίου σε σχέση με την περίπτωση του καναλιού (I), όπου η διαδικασία ολοκληρώνεται με τη θραύση ενός δεσμού. Κατά αυτό τον τρόπο, γίνεται κατανοητό ότι ένα ισχυρό ασύμμετρο ηλεκτρικό πεδίο μπορεί να συμβάλλει στην δημιουργία του H_2^+ , ενώ η διαδικασία είναι εξαιρετικά γρήγορη, αφού συμβαίνει κατά τη διάρκεια του οπτικού κύκλου.



Σχήμα 4.8 Σύγκριση πλάτους ασυμμετρίας μεταξύ των δύο πρώτων καναλιών του βαρέως ύδατος, συναρτήσει της φάσης του ασύμμετρου πεδίου.

Στα πλαίσια των παραπάνω, πρέπει να προσεγγισθεί και η μεγαλύτερη ασυμμετρία που παρουσιάζει το θραύσμα D_2^+ συγκριτικά με το H_2^+ . Εφόσον το αδιατάρακτο ηλεκτρονικό μέρος της Χαμιλτονιανής είναι πρακτικά ίδιο για τα δύο ισοτοπόλογα, το σχεδόν διπλάσιο πλάτος ασυμμετρίας πρέπει να σχετίζεται με την κίνηση του βαρύτερου δευτερίου.

Στην περίπτωση όπου η διαδικασία καθορίζεται από την κατανομή του ηλεκτρονικού νέφους γύρω από το ιόν, το ισοτοπικό φαινόμενο έχει να κάνει με τη μεταφορά του ιοντικού θραύσματος προς το άλλο υδρογόνο (ή δευτέριο). Για δεδομένο μήκος κύματος, ένταση, φάση και μορφή πεδίου (παράμετρος γ), η μετατόπιση του ηλεκτρονικού νέφους είναι δεδομένη και για τα δύο ισότοπα. Το βαρύτερο δευτέριο χρειάζεται περισσότερο χρόνο ώστε να μεταφερθεί στην περιοχή όπου θα δημιουργηθεί ο δεσμός. Η παρουσία του νέφους γύρω από την περιοχή που θα σχηματιστεί ο δεσμός, θα προκαλέσει μία έλξη προς το ελεύθερο ιόν δευτερίου. Τελικά, το βραδύτερο δευτέριο θα χρειαστεί ιδανικότερες συνθήκες για τη δημιουργία του δεσμού. Έτσι μόνο κοντά στις φάσεις $\varphi = 0, \pi, 2\pi, \dots$ όπου η τιμή της έντασης του πεδίου και συνακόλουθα η μετατόπιση του ηλεκτρονικού νέφους είναι κοντά στο μέγιστο και προς τη μεριά του άλλου ιόντος, η απόδοση της ανακατανομής των δεσμών είναι μέγιστη. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την ολοκλήρωση της διαδικασίας κυρίως σε καλά προσανατολισμένα ιόντα του ισοτοπόλογου, αυξάνοντας έτσι το πλάτος ασυμμετρίας [147].

Σε μία διαδικασία στην οποία ενέχεται διέλευση μέσω φράγματος δυναμικού, για τη δημιουργία του H_2^+ είναι φανερό από τη σχέση (57), ότι η μεγαλύτερη μάζα του δευτερίου μικραίνει την πιθανότητα ολοκλήρωσης της διαδικασίας. Έτσι το βαρύτερο δευτέριο, έχει μικρότερη πιθανότητα διέλευσης από το φράγμα συγκριτικά με ένα πρωτόνιο. Το ασύμμετρο πεδίο έχει μέγιστη ένταση για τιμές της φάσης $\varphi = 0, \pi, 2\pi \dots$. Εάν το σύνθετο πεδίο αποκτά την απαιτούμενη ένταση για να κάμψει το δυναμικό και να ολοκληρωθεί η διαδικασία μόνο κοντά στις φάσεις $\varphi = 0, \pi, 2\pi, \dots$ τότε η ασυμμετρία αυξάνει μιας και θα ανιχνευθούν θραύσματα κυρίως σε μία από τις δύο συνιστώσες (forward ή backward) στο φάσμα μάζας. Αντίστροφα, η ελαφρύτερη μάζα του υδρογόνου, του επιτρέπει να ολοκληρώσει με την ίδια πιθανότητα τη διαδικασία της διέλευσης του φράγματος ακόμα και όταν η κάμψη του δυναμικού είναι μικρότερη. Έτσι ακόμα και κοντά στις φάσεις $\varphi = 0, \pi, 2\pi, \dots$ θα ολοκληρώνεται η διαδικασία για ιόντα με μη συγκεκριμένο προσανατολισμό και έτσι η μετρούμενη ασυμμετρία θα έχει μικρότερο πλάτος [147].

4.3 Εξάρτηση των καναλιών διάσπασης δύο σωμάτων από τις πειραματικές συνθήκες

Η πειραματική διάταξη που αναπτύχθηκε στα πλαίσια της παρούσας διατριβής, επιτρέπει την παραμετροποίηση των χαρακτηριστικών του ασύμμετρου πεδίου. Η μελέτη των αλλαγών που προκαλεί η κάθε παράμετρος του ασύμμετρου πεδίου σε κάποιο παρατηρούμενο μέγεθος μπορεί να επιτρέψει την περαιτέρω μελέτη του φαινομένου. Συγκεκριμένα μελετήθηκε η εξάρτηση του πλάτους ασυμμετρίας του δικατιόντος και των δύο ισοτοπολόγων συναρτήσει της φάσης. Τα διασπαστικά κανάλια που μελετήθηκαν είναι αυτά τα οποία αφορούν τη διάσπαση σε δύο σώματα (κανάλια (I) & (II)), ενώ η μελέτη έγινε σε σχέση με στις εξής παραμέτρους:

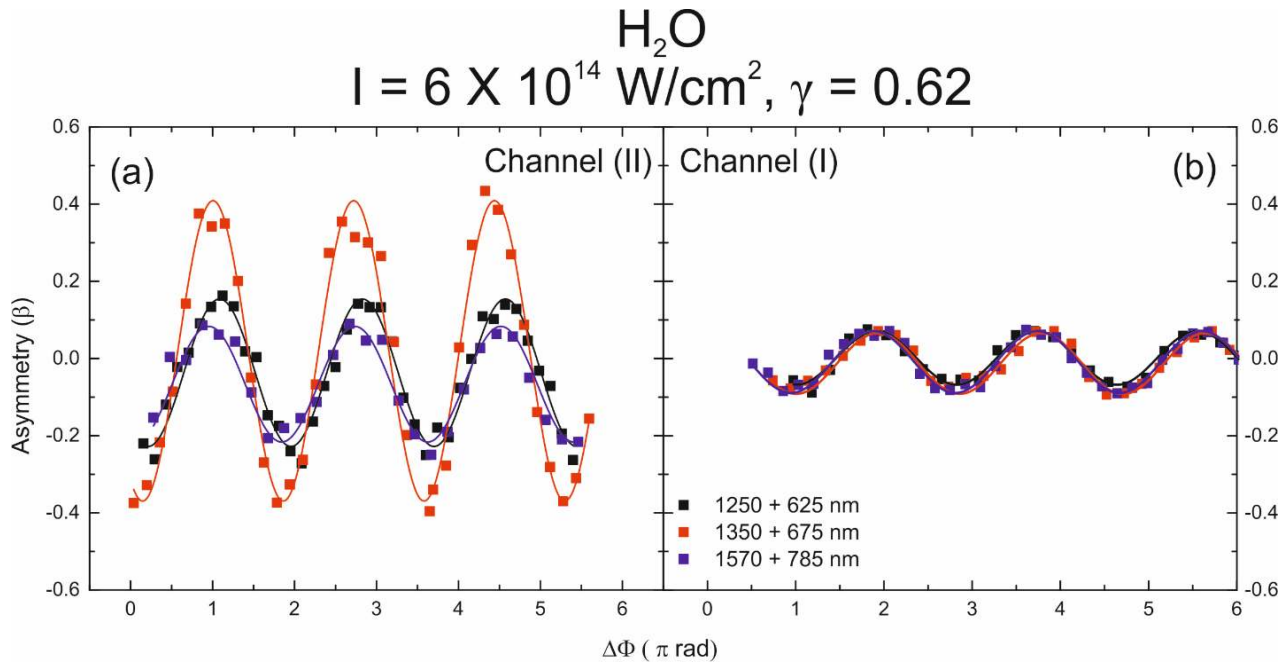
- I. Μήκος κύματος
- II. Ανισοτροπία του ασύμμετρου πεδίου (παράμετρος γ)
- III. Συνολική ένταση του πεδίου

Να σημειωθεί πως η μελέτη του καναλιού (II), αφορά στα ιοντικά θραύσματα H_2^+ (D_2^+)τα οποία διαθέτουν $E_{kin} = 4.7$ (4.3) eV. Σε ότι αφορά στα θραύσματα που προέρχονται από τον αυτοϊονισμό, μέσω της παραμετρικής μελέτης διαπιστώθηκε ότι το πλάτος ασυμμετρίας για το κανάλι αυτό είναι πάντα μικρότερο από τα θραύσματα H_2^+/D_2^+ υψηλότερης κινητικής ενέργειας, ενώ ταυτόχρονα μεγαλύτερο του καναλιού (I).

4.3.1 Εξάρτηση των πλάτων ασυμμετρίας από το μήκος κύματος της βασικής δέσμης

Στα σχήματα 4.9 και 4.10 παρουσιάζεται η ασυμμετρία των καναλιών (I) και (II) για τρία μήκη κύματος για το νερό και το βαρύ νερό αντίστοιχα. Οι πειραματικές συνθήκες μεταξύ διαφορετικών μηκών κύματος είναι σταθερές, με την συνολική ένταση να είναι περίπου ίση με

$6 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$, την παράμετρο γ ίση με 0.62, ενώ οι τάσεις στα οπτικά ιόντων να είναι $V_{\text{Rep}} = 3500 \text{ V}$ & $V_{\text{Ext}} = 3000 \text{ V}$. Η πίεση στο χώρο αλληλεπίδρασης στα πειράματα που αφορούν στον ιονισμό του νερού είναι μικρότερη σε σχέση με την πίεση στα φάσματα που αφορούν στο βαρύ νερό για τους λόγους που προαναφέρθηκαν στο κεφάλαιο 3.1, ωστόσο αυτή η παράμετρος δεν επηρεάζει το πλάτος ασυμμετρίας.

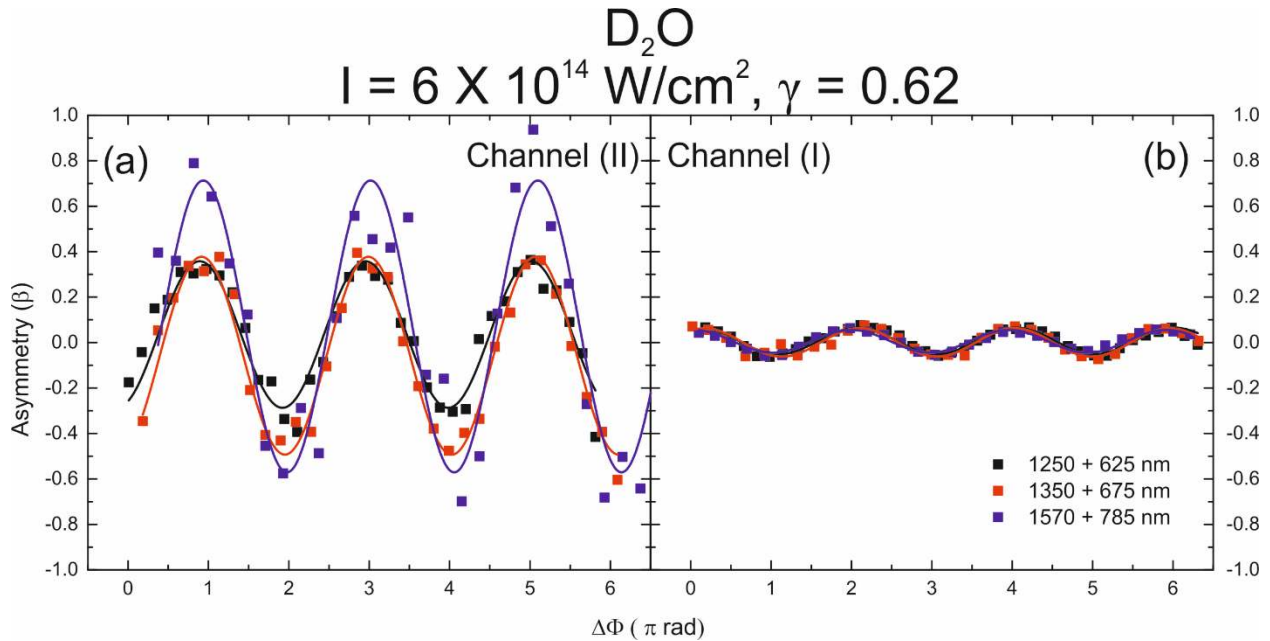


Σχήμα 4.9 Εξάρτηση της παραμέτρου ασυμμετρίας β των καναλιών διάσπασης από την μορφή (φάση) του $\omega/2\omega$ πεδίου. Το κανάλι (I) φαίνεται στα δεξιά, ενώ το κανάλι (II) στα αριστερά. Τα διαφορετικά χρώματα, αντιστοιχούν διαφορετικά μήκη κύματος που συνθέτουν το ασύμμετρο πεδίο laser.

Είναι εμφανές ότι το κανάλι (II) και συγκεκριμένα το μέγεθος της διαμόρφωσης της παραμέτρου β , επηρεάζεται από την επιλογή του μήκους κύματος του σύνθετου πεδίου [148]. Το πλάτος ασυμμετρίας του καναλιού (II) για το νερό φαίνεται στο σχήμα 4.9 (a). Για δεδομένη ένταση και μορφή πεδίου (παράμετρος γ), η ασυμμετρία του καναλιού διπλασιάζεται όταν το μήκος κύματος της βασικής δέσμης διεγείρει συντονιστικά τον συνδυασμό κανονικών τρόπων ταλάντωσης (200). Αυτό προκύπτει όταν το κεντρικό μήκος κύματος της βασικής δέσμης είναι τα 1350 nm. Όταν το μήκος κύματος ενός από τους παλμούς που συνθέτουν το πεδίο δεν αντιστοιχεί σε κάποια δονητική διέγερση, η παράμετρος β του συγκεκριμένου καναλιού δεν φαίνεται να επηρεάζεται σημαντικά. Αυτό φαίνεται από τα παρόμοια πλάτη ασυμμετρίας για $\lambda_\omega = 1250$ ή 1570 nm. Από τα ίδια φάσματα μάζας, προκύπτει και η ασυμμετρία του πρώτου καναλιού στο σχήμα 4.9 (β). Εδώ πέραν του γενικά μικρότερου πλάτους ασυμμετρίας, το μήκος κύματος της βασικής συχνότητας φαίνεται πως δεν επηρεάζει το μέγεθος της προσανατολισμένη εκτόξευσης των θραυσμάτων OH^+ , μιας και οι διακυμάνσεις είναι κάτω από το όριο του πειραματικού σφάλματος.

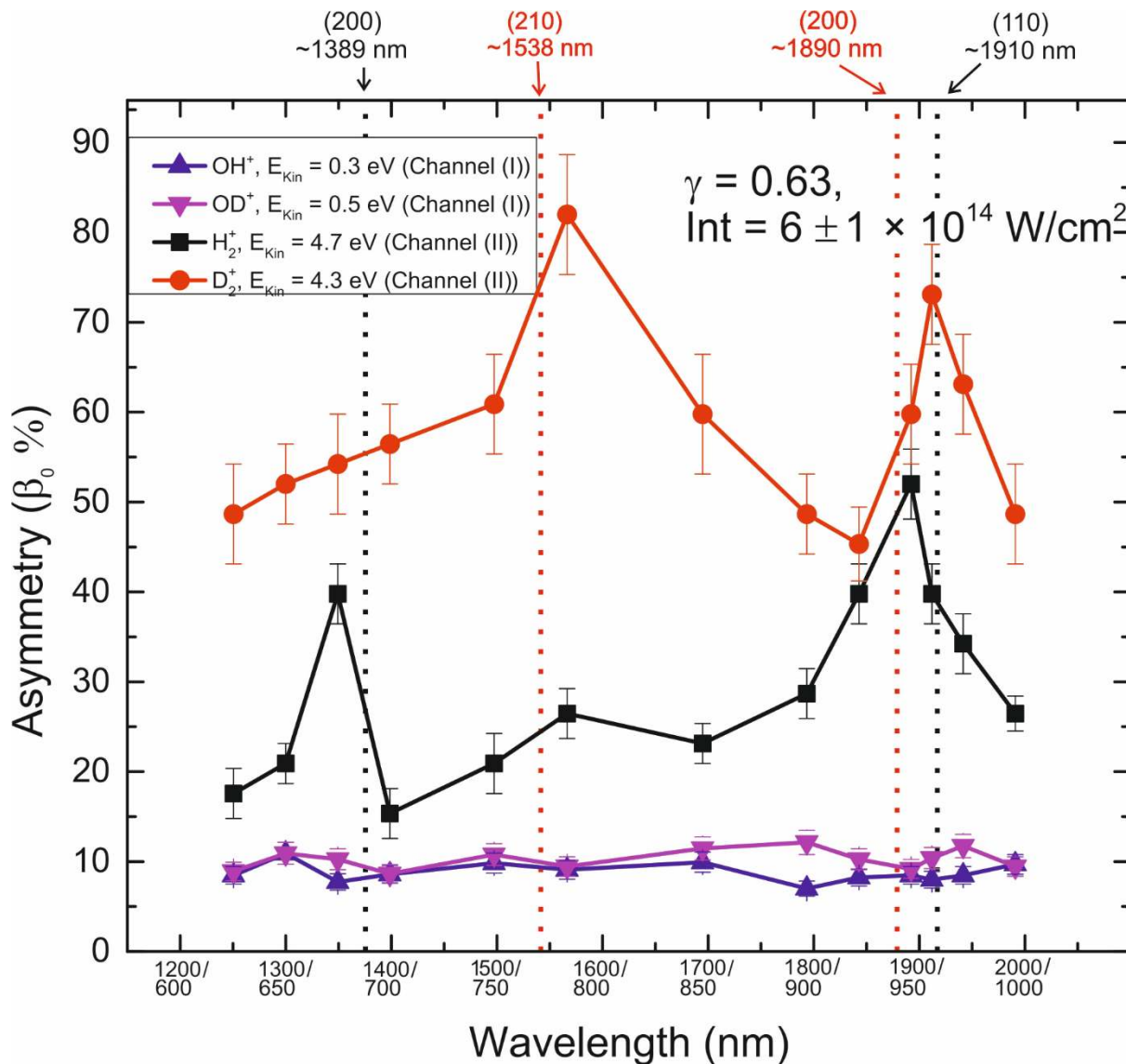
Περνώντας στο σχήμα 4.10 (α), φαίνεται πως το κανάλι (II) του βαρέως ύδατος επηρεάζεται με παρόμοιο τρόπο, ωστόσο το σημαντικό είναι ότι αυτό συμβαίνει για διαφορετικό μήκος

κύματος. Πιο συγκεκριμένα, ιονίζοντας με το ασύμμετρο πεδίο που συνίσταται από δέσμη με κεντρικό μήκος κύματος στα 1570 nm, διεγείρεται η συνδυασμένη δόνηση (210) στο βαρύ νερό. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το πλάτος ασυμμετρίας να αγγίζει το 80%, ενώ για $\lambda_\omega = 1250$ ή 1350 nm, το πλάτος είναι κοντά στο 50%. Είναι εμφανές οπότε ότι η αλλαγή στο μήκος κύματος, όπου παρατηρείται η αύξηση, έχει να κάνει με ένα ισοτοπικό φαινόμενο, και σχετίζεται με τη διαφορά στις συχνότητες των κανονικών τρόπων δόνησης των δύο ισοτοπολόγων. Στο μόριο του βαρέως ύδατος, η ασυμμετρία του καναλιού (I) δεν επηρεάζεται ιδιαίτερα από το μήκος κύματος του ισχυρού πεδίου, όπως και στην περίπτωση του νερού [148].



Σχήμα 4.10 Ασυμμετρία των δύο πρώτων καναλιών του βαρέως ύδατος, συναρτήσει της φάσης του ασύμμετρου πεδίου. Το κανάλι (I) φαίνεται στα δεξιά, ενώ το κανάλι (II) στα αριστερά. Τα διαφορετικά χρώματα, αντιστοιχούν σε διαφορετικό μήκος κύματος της βασικής συχνότητας που χρησιμοποιείται στη σύνθεση του ασύμμετρου πεδίου.

Η μελέτη της επίδρασης του μήκους κύματος στα ύψη της ασυμμετρίας των διασπαστικών καναλιών δύο σωμάτων, επεκτάθηκε σχεδόν σε όλα τα μήκη κύματος που παρουσιάζονται στο σχήμα 3.10. Στο σχήμα 4.11 παρουσιάζεται η παράμετρος β των δύο καναλιών για τα δύο ισοτοπόλογα συναρτήσει του μήκους κύματος των δεσμών laser που συνθέτουν το $\omega/2\omega$ πεδίο. Τα ασύμμετρα πεδία μπορούν και συντίθενται με μήκος κύματος της βασικής συχνότητας, το οποίο μπορεί να διεγείρει συντονιστικά ένα συνδυασμό κανονικών τρόπων δόνησης. Στο σχήμα, η συνεισφορά της αρμονικής ως προς την βασική δέσμη έχει κρατηθεί σταθερή ($\gamma=0.62$), όπως και η ένταση. Η μέτρηση του πλάτους ασυμμετρίας εξάγεται από προσαρμογή μιας ημιτονοειδούς συνάρτησης στα πειραματικά δεδομένα. Το σφάλμα που παρουσιάζεται είναι η διακύμανση της τιμής της ασυμμετρίας ύστερα από επανάληψη της κάθε σειράς μετρήσεων. Η μέγιστη τιμή, αποτελεί και τα σφάλματα στο σχήμα 4.11 και είναι περίπου 7%.



Σχήμα 4.11 Εξάρτηση του μεγέθους της παραμέτρου β των δύο πρώτων καναλιών και για τα δύο ισοτοπόλογα, συναρτήσει των ζευγών μήκους κύματος του ασύμμετρου πεδίου. Η ύπαρξη μεγίστων για το κανάλι (II) είναι εμφανής, ωστόσο δεν παρατηρείται κάτι τέτοιο για το κανάλι (I).

Η ασυμμετρία (παραμέτρος β) των καναλιών (I) και (II) έχει διαφορετική εξάρτηση από το μήκος κύματος. Αυτό παρατηρείται και στα δύο ισοτοπόλογα. Όπως φάνηκε και στα σχήματα 4.9 και 4.10, το κανάλι το οποίο ολοκληρώνεται από τη διάσπαση ενός δεσμού O-H, φαίνεται να μην επηρεάζεται ιδιαίτερα από το μήκος κύματος της δέσμης, αφού το πλάτος ασυμμετρίας βρίσκεται στο $9 \pm 1\%$. Αυτό δείχνει πως στην φασματική περιοχή των ισχυρών πεδίων που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διατριβή, ο ιονισμός και η διάσπαση των ιόντων δεν επηρεάζονται από τη συχνότητα των παλμών για αυτό το κανάλι, ή έστω δεν αποτυπώνεται στο ύψος της ασυμμετρίας.

Εν αντιθέσει, το κανάλι (II) παρουσιάζει μεγάλη διαμόρφωση στο πλάτος ασυμμετρίας συναρτήσει του μήκους κύματος των δεσμών laser που συγκροτούν το ασύμμετρο πεδίο. Τα ιοντικά θραύσματα των ισοτοπολόγων παρουσιάζουν γενικά μεγαλύτερη κατευθυντικότητα, δηλαδή υψηλότερες τιμές του β , σε σχέση με τα θραύσματα του νερού.

Τα πλάτη ασυμμετρίας για το νερό, είναι κοντά στο 25-30% όταν το μήκος κύματος της βασικής δεν αντιστοιχεί στη δονητική διέγερση του μορίου. Το πλάτος διπλασιάζεται και ξεπερνά το 50% όταν το σύνθετο πεδίο συντίθεται από τα 1900/950 nm, ενώ υπάρχει και ένα δεύτερο μέγιστο στα 1350/675 nm, όπου το πλάτος ξεπερνά το 40%. Στο βαρύ νερό, το πλάτος ασυμμετρίας είναι τυπικά περίπου 50 – 55%, ενώ στα 1570/785 nm, το πλάτος αγγίζει το 85%. Το δεύτερο μέγιστο, όπου το πλάτος ξεπερνά το 70% εμφανίζονται στα 1920/960 nm για το βαρύ ύδωρ.

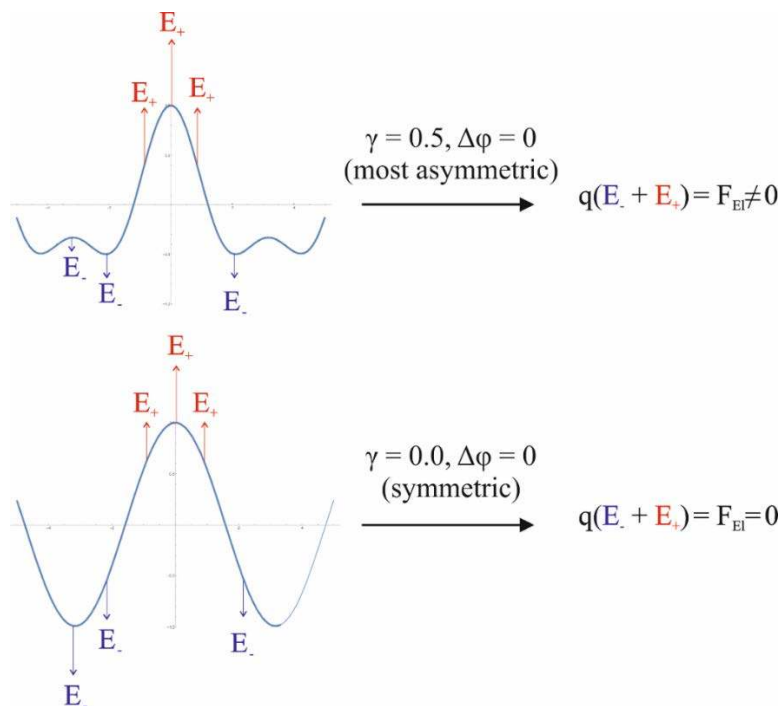
Όπως συζητήθηκε στο κεφάλαιο 3.2.2, φωτόνια που επάγουν διέγερση ορισμένων τρόπων δόνησης του γονικού μορίου διευκολύνουν την παραγωγή ιοντικών θραυσμάτων H_2^+ (και D_2^+). Τα μέγιστα του πλάτους ασυμμετρίας των ιοντικών θραυσμάτων, παρουσιάζονται και πάλι όταν διεγείρονται οι συγκεκριμένοι τρόποι δόνησης, δηλαδή οι (200) και (110) για το νερό και ο (210) και (200) για το βαρύ ύδωρ. Όπως και πριν, πρέπει να σημειωθεί πως τα μέγιστα εμφανίζονται αφού διεγερθούν μόνο η συμμετρική έκταση ή/και η κάμψη του μορίου, ενώ δεν παρατηρείται κάποια αλλαγή σε συνδυασμούς από τον 3^ο τρόπο δόνησης (ασύμμετρη έκταση). Είναι χαρακτηριστικό ότι παρουσιάζεται μέγιστο στην τιμή της παραμέτρου β , όταν εμπλέκεται ο συνδυασμός (200) και στα δύο ισοτοπόλογα, μολονότι αυτό απαιτεί διαφορετική ενέργεια φωτονίου. Η κίνηση των πυρήνων λοιπόν πριν τον ιονισμό, οδηγεί όχι μόνο σε ενίσχυση του καναλιού (II), αλλά οδηγεί και σε αλλαγή του πρόδρομου μορίου πριν τον ιονισμό. Αυτό με τη σειρά του, οδηγεί σε αύξηση της πιθανότητας προσανατολισμένης εκτόξευσης των ιοντικών θραυσμάτων.

Η σημαντική διαφορά στα πλάτη ασυμμετρίας μεταξύ των δύο καναλιών παραμένει. Το κανάλι (II) είναι σύνθετο, αφού για την διάσπαση πρέπει να αλλάξει ριζικά η θέση των ατόμων που συνθέτουν το μόριο. Αυτό διευκολύνεται από συγκεκριμένες κινήσεις, όπως η συμμετρική έκταση και η κάμψη του μορίου, ενώ σημαντικό ρόλο παίζει επίσης και η κατανομή του ηλεκτρονιακού νέφους επί του ιοντικού σκελετού. Από την άλλη, το κανάλι (I) διαφοροποιείται στη κατανομή των θραυσμάτων καθώς αυξάνει η ένταση του laser αφού συμμετέχουν πλέον στον ιονισμό και άλλα μοριακά τροχιακά πέραν του HOMO (βλ. 3.2.1). Η εξάρτηση αυτή δείχνει πως οι κινήσεις των πυρήνων σε συνδυασμό με την κατευθυντικότητα του ηλεκτρονιακού νέφους, έχουν επίδραση πάνω στο κανάλι (II).

4.3.2 Εξάρτηση των πλάτων ασυμμετρίας από τη μορφή του πεδίου (πaráμετρος γ)

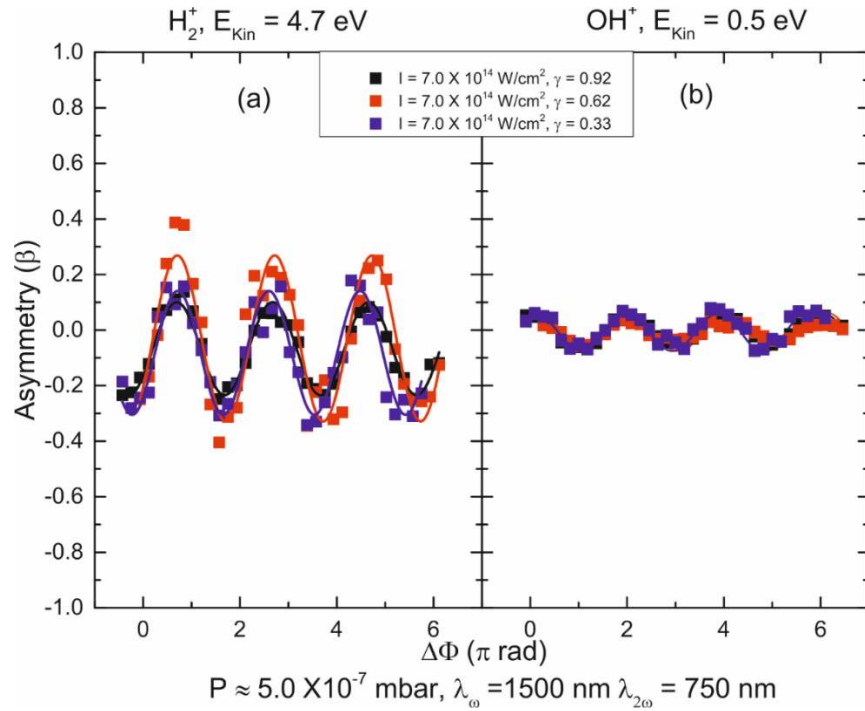
Όπως φαίνεται στο σχήμα 1.13, η ανισοτροπία ενός ασύμμετρου πεδίου έχει να κάνει με την παράμετρο γ , ή αλλιώς με το σχετικό πλάτος των δύο παλμών που συνθέτουν το πεδίο. Η μέγιστη ανισοτροπία, επιτυγχάνεται όταν $\gamma=0.5$ (προφανώς για $\Delta\varphi = 2n\pi, n = 0,1,2 \dots$),

δηλαδή όταν η ένταση της δεύτερης αρμονικής γίνει ίση με το ένα τέταρτο της βασικής. Κατά την αλληλεπίδραση ενός μορίου με ένα ασύμμετρο πεδίο, ο επιλεκτικός ιονισμός προσανατολισμένων μορίων γίνεται πιθανότερος για τιμές του γ κοντά στο 0.5. Επίσης η συνισταμένη ηλεκτρική δύναμη θα είναι μεγαλύτερη όταν $\gamma=0.5$ από ότι για οποιαδήποτε άλλη τιμή, οπότε η επίδραση επι του ηλεκτρονιακού νέφους θα είναι εντονότερη. Μια σχηματική αναπαράσταση φαίνεται στο σχήμα 4.12, όπου φαίνεται η συνιστώσα του ηλεκτρικού πεδίου και η ηλεκτροστατική δύναμη που ασκείται σε ένα σημειακό φορτίο q . Στην περίπτωση συμμετρικών ή μικρής ασυμμετρίας πεδίων, η συνισταμένη δύναμη ελαχιστοποιείται ή ακόμα μηδενίζεται.

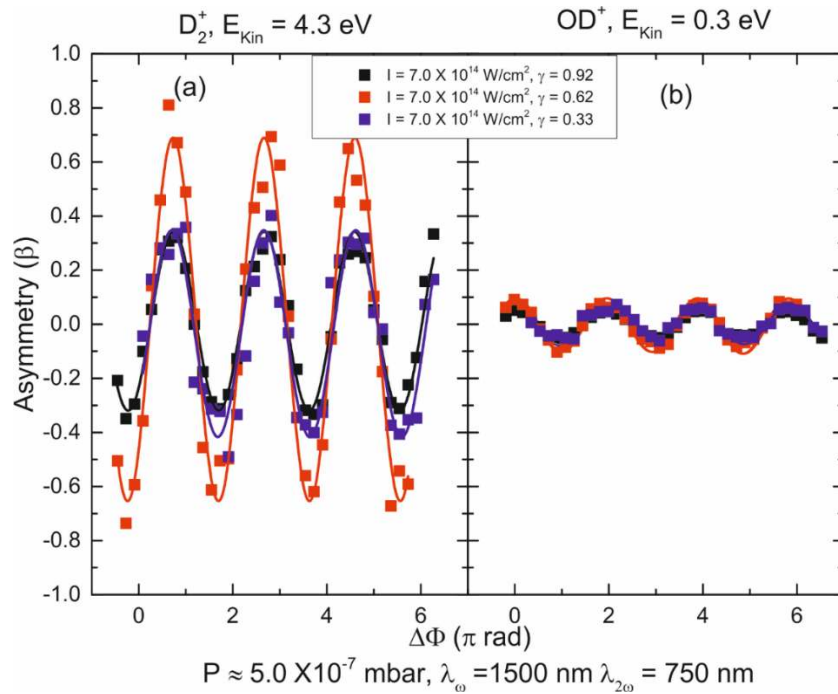


Σχήμα 4.12 Σχηματική αναπαράσταση ενός ασύμμετρου (πάνω) και ενός συμμετρικού πεδίου laser (κάτω). Στην περίπτωση του πρώτου, σε ένα οπτικό κύκλο η συνισταμένη δύναμη είναι μη μηδενική.

Η ασυμμετρία των καναλιών (I) & (II) συναρτῆσει της φάσης για σταθερές τιμές έντασης και μήκους κύματος και για τρεις τιμές του γ φαίνεται στο σχήμα 4.13 για το νερό και στο σχήμα 4.14 για το βαρύ ὕδωρ. Το μήκος κύματος επιλέχθηκε ὡστε να μην αντιστοιχεί σε συντονιστική διέγερση των μορίων. Τα πλάτη ασυμμετρίας του καναλιού (II) φαίνεται και πάλι να είναι μεγαλύτερα για το ισοτοπόλογο. Η γενική εικόνα για το κανάλι (II) δείχνει ὅτι για $\gamma = 0.62$, το πλάτος ασυμμετρίας μεγιστοποιείται για τα ιοντικά θραύσματα και των δύο ισοτοπολόγων. Η τιμή αυτή είναι πολύ κοντά στην τιμή για την οποία το πεδίο είναι πιο ανισότροπο και φαίνεται πως αυτό εκφράζεται στο πλάτος ασυμμετρίας του δεύτερου καναλιού. Αυτό ωστόσο δεν φαίνεται να ισχύει για τα ιοντικά θραύσματα του καναλιού (I), τα οποία φαίνονται στο σχήμα 4.13 β και 4.14 β.



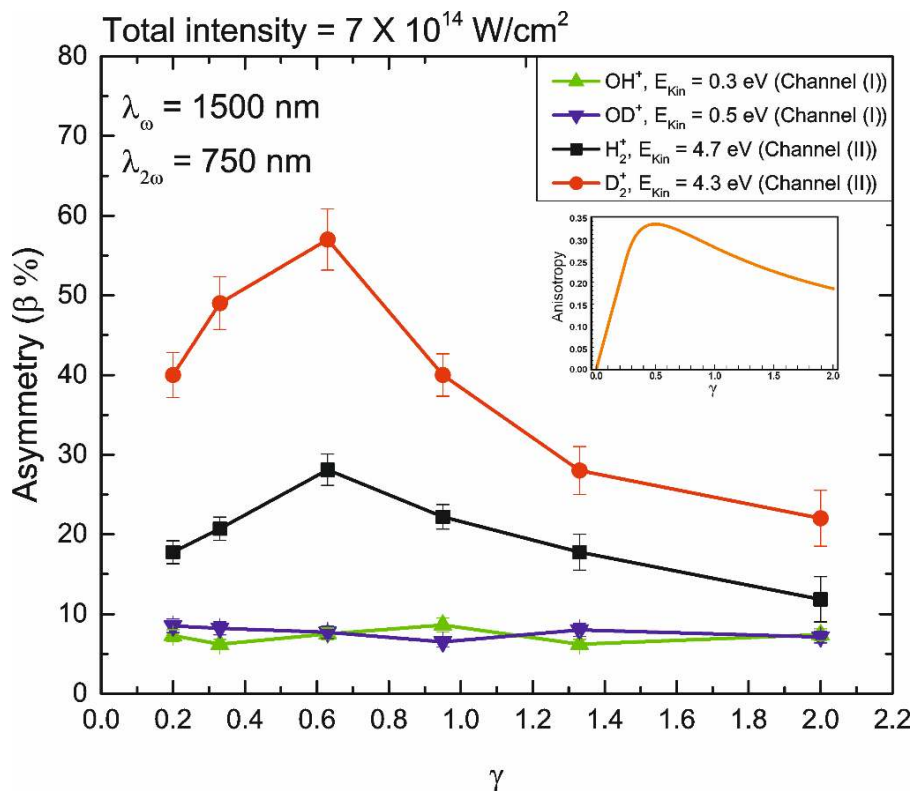
Σχήμα 4.13 Ασυμμετρία των δύο πρώτων καναλιών του βαρέως ύδατος, συναρτήσει της φάσης του ασύμμετρου πεδίου. Το κανάλι (I) φαίνεται στα δεξιά, ενώ το κανάλι (II) στα αριστερά. Τα διαφορετικά χρώματα, αντιστοιχούν σε διαφορετική παράμετρο γ του πεδίου.



Σχήμα 4.14 Ασυμμετρία των δύο πρώτων καναλιών του βαρέως ύδατος, συναρτήσει της φάσης του ασύμμετρου πεδίου. Το κανάλι (I) φαίνεται στα δεξιά, ενώ το κανάλι (II) στα αριστερά. Τα διαφορετικά χρώματα, αντιστοιχούν σε διαφορετική παράμετρο γ του πεδίου.

Στο σχήμα 4.15 παρουσιάζεται το πλάτος της παραμέτρου β συναρτήσει της παραμέτρου γ , για τα δύο κανάλια και για τα δύο ισοτοπόλογα, μετρούμενο υπό σταθερή ένταση και μήκος κύματος. Μέσα στο σχήμα αποδίδεται η ανισοτροπία του πεδίου συναρτήσει του γ για σταθερή φάση $\Delta\varphi = 0$ μεταξύ των παλμών. Τα σφάλματα προσδιορίζονται όπως προηγουμένως. Και πάλι η μέγιστη ποσοστιαία απόκλιση είναι κοντά στο 7% και έχει αντιστοιχηθεί στο ποσοστιαίο σφάλμα. Είναι εμφανές ότι για το κανάλι (II), τα πλάτη ασυμμετρίας ακολουθούν την ανισοτροπία του παλμού με το μέγιστο να εμφανίζεται για γ κοντά στην τιμή 0.5. Αυτό ισχύει και για τα δύο ισοτοπόλογα, σε ότι αφορά το κανάλι (II) [148].

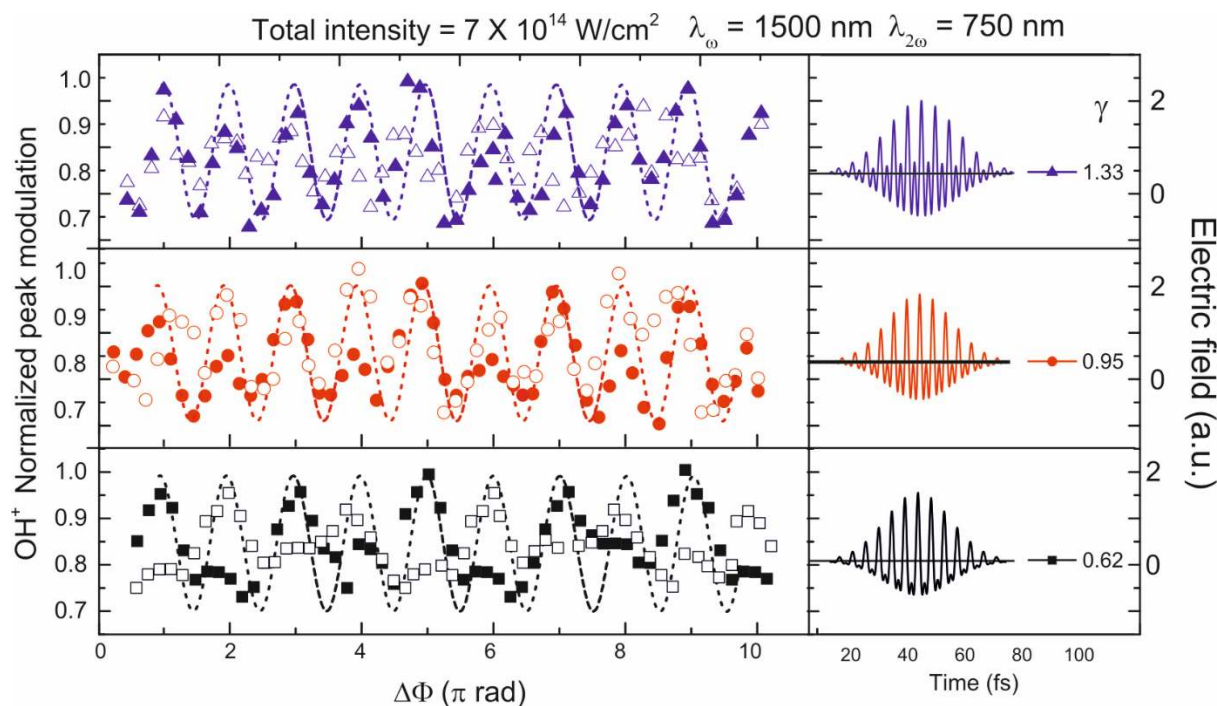
Η εξήγηση μπορεί να δοθεί με βάση τις προηγούμενες παρατηρήσεις σχετικά με την μετατόπιση του ηλεκτρονικού νέφους. Η έντονη ασυμμετρία του πεδίου (τιμές γ πιο κοντά στο 0.5) επιδρά στην κατανομή του ηλεκτρονικού νέφους πάνω στον μοριακό σκελετό επηρεάζοντας την δυναμική της μοριακής διάσπασης. Αυτό αποτυπώνεται στην καταγραφή της τιμής της παραμέτρου β για το κανάλι (II).



Σχήμα 4.15 Εξάρτηση της παραμέτρου β των δύο πρώτων καναλιών και για τα δύο ισοτοπόλογα, συναρτήσει της παραμέτρου γ . Η εξάρτηση του καναλιού (II) ακολουθεί την ανισοτροπία του πεδίου συναρτήσει της παραμέτρου γ (βλ. ένθετη γραφική παράσταση), ωστόσο δεν παρατηρείται κάτι τέτοιο για το κανάλι (I).

Η εξάρτηση του πρώτου καναλιού ωστόσο από την παράμετρο γ δεν έχει την ίδια συμπεριφορά με το κανάλι (II). Από τα σχήματα 4.13-4.15, είναι εμφανές ότι για κανένα από τα δύο ισοτοπόλογα δεν εμφανίζει σαφείς διαφορές στα πλάτη της παραμέτρου β από την παράμετρο

γ για σταθερή ένταση και μήκος κύματος. Οι τιμές είναι και πάλι κοντά στο $9 \pm 1\%$ και αυτή η διακύμανση βρίσκεται εντός πειραματικού σφάλματος. Αν και το κανάλι αυτό προέρχεται από τη διάσπαση ενός εκ των δύο ισοδύναμων δεσμών O-H (ή O-D), η αλλαγή στη χωρική ανισοτροπία θα ήταν λογικό να εμφανίζει κάποιες διαφορές στα παρατηρήσιμα μεγέθη. Η διαφορά φαίνεται στην εξάρτηση του σήματος των επιμέρους κορυφών (forward ή backward) από τη φάση του πεδίου. Στο σχήμα 4.16 φαίνεται η εξάρτηση των forward και backward συνιστωσών του καναλιού (I) από τη φάση μεταξύ των δύο παλμών. Πιο συγκεκριμένα, η εξάρτηση φαίνεται για τρεις τιμές γ σε σταθερή ένταση και μήκος κύματος.

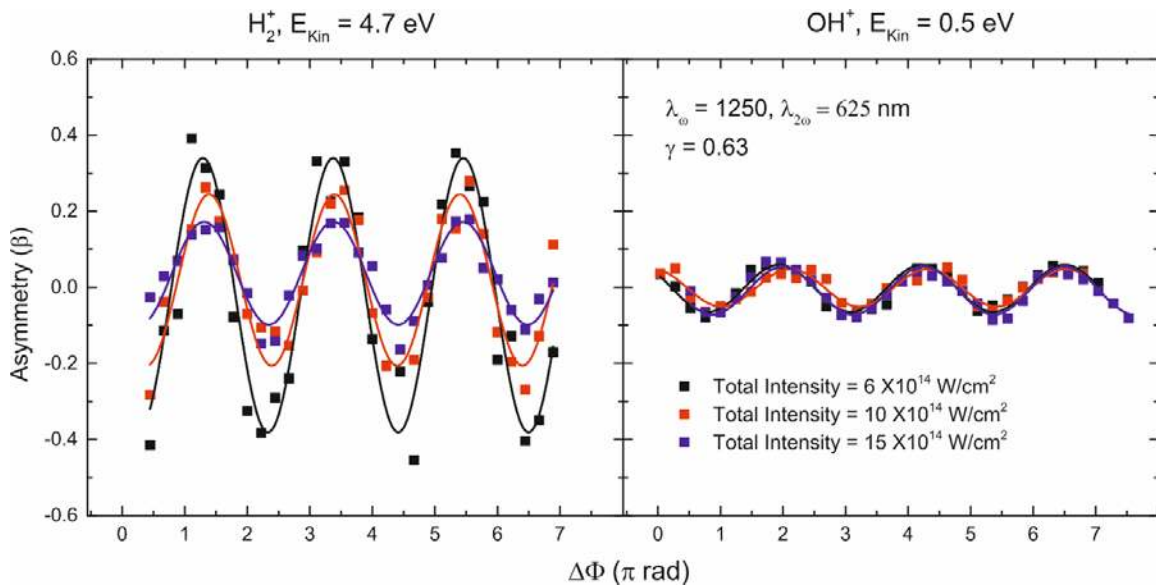


Σχήμα 4.16 Εξάρτηση της forward (συμπαγή σύμβολα) και backward (κενά σύμβολα) συνιστώσας του καναλιού (I), συναρτήσει της φάσης $\Delta\phi$ του ασύμμετρου $\omega/2\omega$ πεδίου για τρεις τιμές του γ .

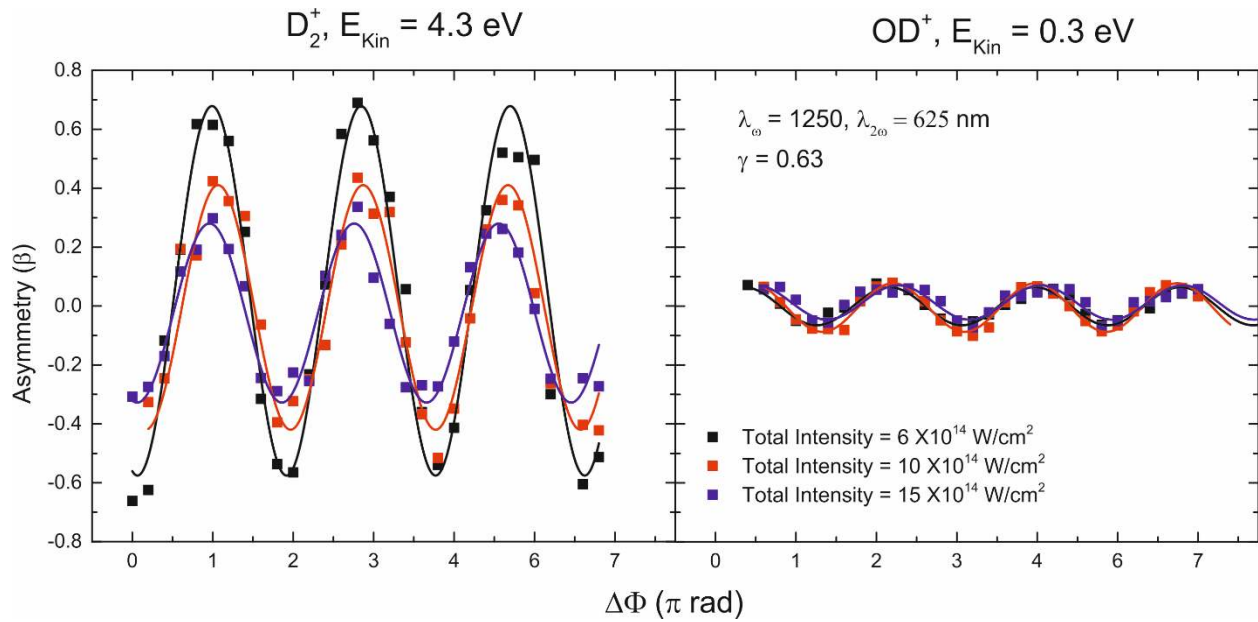
Στο σχήμα 4.16 φαίνεται μία μεταβολή του ιοντικού σήματος με συχνότητα 2ω (όμοια με εκείνη του σχ. 4.5) παρόλο που διαδοχικές κορυφές δεν είναι ισοψείς. Η νέα πληροφορία που αντλείται από το σχήμα 4.16 είναι ότι το ύψος των χαμηλότερων κορυφών εξαρτάται από την παράμετρο γ . Μάλιστα όσο πιο ισοτροπική είναι η μορφή του πεδίου (μεγάλες τιμές του γ), η διαφορά αυτή μειώνεται [148]. Η διαφορά μεταξύ των κορυφών μπορεί να μικραίνει διότι το λιγότερο ασύμμετρο πεδίο δεν μπορεί να διακρίνει μεταξύ των ισοδύναμων δεσμών O-H οπότε και η γένεση OH^+ ιόντων εξαρτάται λιγότερο από την ασυμμετρία του πεδίου με αποτέλεσμα οι δύο συνιστώσες να τείνουν να γίνουν ισοψείς. Η παρατήρηση αυτή, αναδεικνύει επιπλέον το γεγονός ότι υπάρχει επίδραση της μεταβολής του γ στην μοριακή διάσπαση παρόλο που αυτό δεν προκύπτει παρατηρώντας μόνο τις τιμές της παραμέτρου β επειδή υπεισέρχεται η διαίρεσης των σημάτων των forward και backward συνιστωσών.

4.3.3 Εξάρτηση του πλάτους ασυμμετρίας από τη συνολική ένταση του πεδίου

Η τελευταία παράμετρος που χαρακτηρίζει το σύνθετο πεδίο, είναι η συνολική ένταση του. Σε αυτή τη σειρά μετρήσεων, για τον ιονισμό των ισοτοπολόγων χρησιμοποιήθηκαν ασύμμετρα πεδία σε δεδομένα μήκη κύματος, κρατώντας σταθερό το λόγο της έντασης των δύο παλμών που τα συνθέτουν ($\gamma=0.62$), ενώ μεταβαλλόταν η συνολική ένταση του ασύμμετρου πεδίου παλμού. Στο σχήμα 4.17 παρουσιάζεται η εξάρτηση της ασυμμετρίας για τα κανάλια (I) και (II) από τη φάση, για σταθερό μήκος κύματος (1250/625nm) και παράμετρο γ , για τρεις τιμές της συνολικής έντασης. Αντίστοιχα στο σχήμα 4.18 παρουσιάζεται η εξάρτηση της ασυμμετρίας των καναλιών από τον ιονισμό του βαρέως ύδατος.

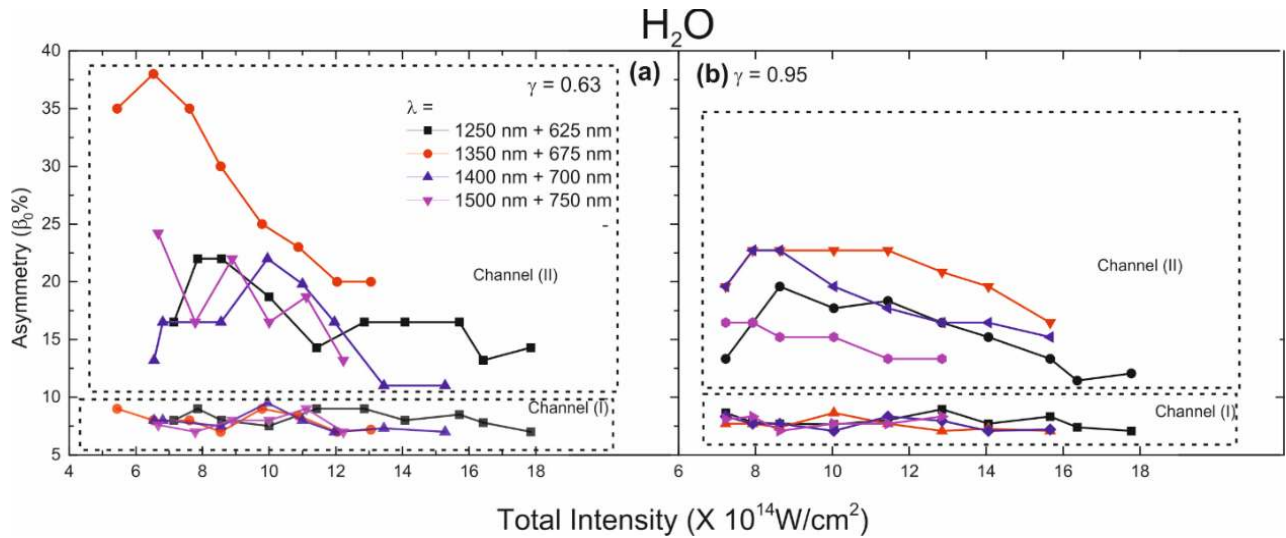


Σχήμα 4.17 Ασυμμετρία των δύο πρώτων καναλιών του βαρέως ύδατος, συναρτήσει της φάσης του ασύμμετρου πεδίου. Το κανάλι (I) φαίνεται στα δεξιά, ενώ το κανάλι (II) στα αριστερά. Τα διαφορετικά χρώματα, αντιστοιχούν σε διαφορετική συνολική ένταση πεδίου, ενώ οι υπόλοιπες παράμετροι παραμένουν σταθερές.

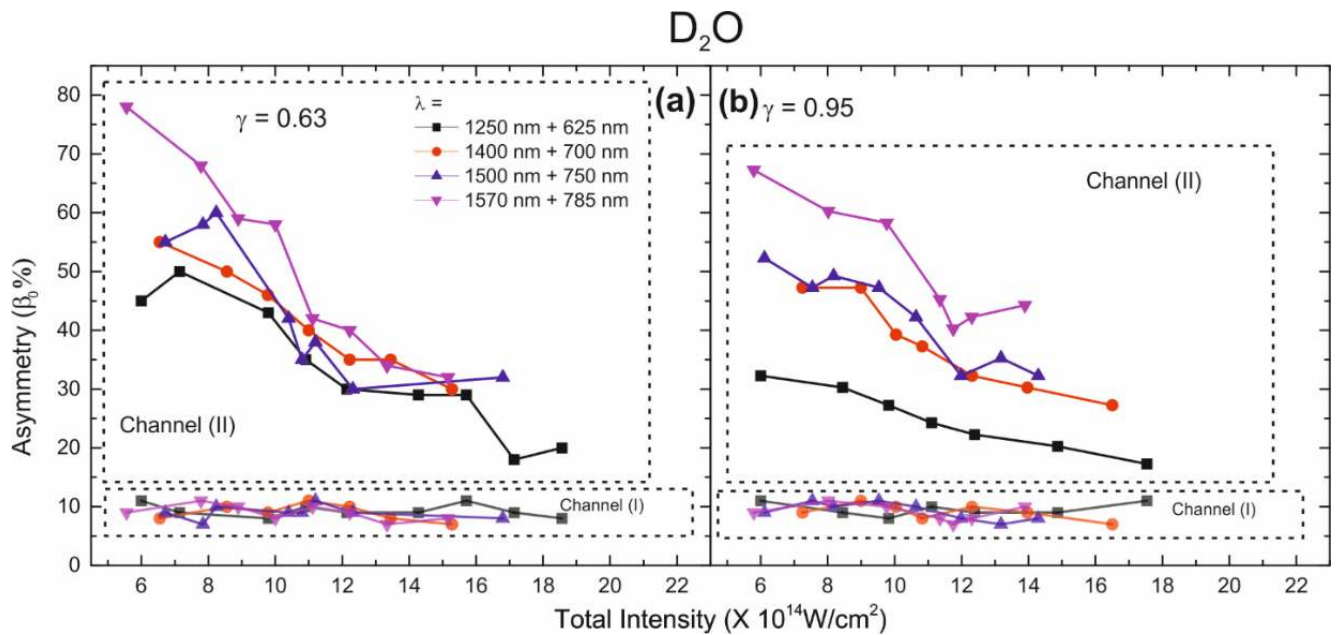


Σχήμα 4.18 Ασυμμετρία των δύο πρώτων καναλιών του βαρέως ύδατος, συναρτήσει της φάσης του ασύμμετρου πεδίου. Το κανάλι (I) φαίνεται στα δεξιά, ενώ το κανάλι (II) στα αριστερά. Τα διαφορετικά χρώματα, αντιστοιχούν σε διαφορετική συνολική ένταση πεδίου, ενώ οι υπόλοιπες παράμετροι παραμένουν σταθερές.

Αλλάζοντας την συνολική ένταση φαίνεται πως το κανάλι (I) και πάλι δεν επηρεάζεται ιδιαίτερα σε ότι αφορά το πλάτος της παραμέτρου β . Αντιθέτως, σε ότι αφορά το κανάλι (II), η συγκεκριμένη παράμετρος φαίνεται πως εξαρτάται από τη συνολική ένταση, και μάλιστα είναι αντιστρόφως ανάλογη αυτής. Το φαινόμενο μάλιστα φαίνεται με μία πρώτη ματιά να είναι εντονότερο στα θραύσματα του δευτεριωμένου μορίου, ωστόσο για να επιβεβαιωθεί ο ισχυρισμός, οι μετρήσεις επεκτάθηκαν και σε άλλα μήκη κύματος. Συγκεκριμένα μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν για τα μήκη κύματος: 1250/625 nm, 1350/675 nm, 1400/700 nm, 1500/750 nm, 1570/785 nm. Επιπρόσθετα, οι μετρήσεις επαναλήφθηκαν για μία ακόμα τιμή του γ ($\gamma = 0.95$). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα σχήματα 4.19 και 4.20 για το νερό και το βαρύ ύδωρ αντίστοιχα.



Σχήμα 4.19 Εξάρτηση της ασυμμετρίας (παράμετρος β) των δύο πρώτων καναλιών για τα νερό, συναρτήσει της συνολικής έντασης. (Α) $\gamma = 0.63$, (Β) $\gamma = 0.95$. Το πλάτος του καναλιού (II) μειώνεται συναρτήσει της συνολικής έντασης, ωστόσο δεν παρατηρείται κάτι τέτοιο για το κανάλι (I).



Σχήμα 4.20 Εξάρτηση της ασυμμετρίας (παράμετρος β) των δύο πρώτων καναλιών για τα βαρύ νερό, συναρτήσει της συνολικής έντασης. (Α) $\gamma = 0.63$, (Β) $\gamma = 0.95$. Το πλάτος του καναλιού (II) μειώνεται συναρτήσει της συνολικής έντασης, ωστόσο δεν παρατηρείται κάτι τέτοιο για το κανάλι (I).

Στα σχήματα 4.19-20, παρουσιάζονται μετρήσεις στις εντάσεις όπου και τα δύο κανάλια είναι ανιχνεύσιμα στο φάσμα μάζας. Τα σφάλματα λείπουν από τα σχήματα, ώστε να είναι πιο ευκρινή τα πειραματικά σημεία. Και πάλι το ποσοστιαίο σφάλμα είναι περίπου 7% και υπολογίζεται και πάλι βάση της απόκλισης μεταξύ επαναλαμβανόμενων μετρήσεων σε πανομοιότυπες πειραματικές συνθήκες.

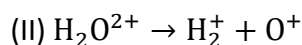
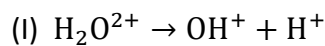
Το κανάλι (I) φαίνεται πως δεν εξαρτάται από την ένταση για μια περιοχή εντάσεων από ~ 5 έως $\sim 20 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$, για όλα τα διαθέσιμα μήκη κύματος. Το γεγονός αυτό δεν μπορεί να αποδοθεί σε φαινόμενα κορεσμού. Για να αποκλεισθεί αυτή η πιθανότητα καταγράφηκαν φάσματα σε πολύ χαμηλή ένταση ($\leq 10^{14} \text{ W/cm}^2$) και μάλιστα σε τιμές έντασης μικρότερες και από το κατώφλι ανίχνευσης του καναλιού (II). Οι μετρήσεις αυτές έδειξαν πως ούτε σε αυτές τις εντάσεις φαίνεται κάποια αισθητή διαφοροποίηση του πλάτους ασυμμετρίας του καναλιού. Η αύξηση της συνολικής έντασης μπορεί να επάγει ιονισμό από τροχιακά πέραν το HOMO. Όπως δείξαμε προηγουμένως, ο ιονισμός από πιο δέσμια τροχιακά συνοδεύεται από αλλαγή στην γωνιακή κατανομή των θραυσμάτων, με αποτέλεσμα να ανιχνεύονται ιόντα και σε διευθύνσεις κάθετες προς την πόλωση του πεδίου. Εάν η κινητική ενέργεια των ιόντων αυτών δεν είναι μεγάλη, η ανίχνευση τους συνεπάγεται μείωση της καταγραφόμενης ανισοτροπίας.

Το κανάλι (II) φαίνεται πως ακολουθεί μία γενική τάση σε όλα τα μήκη κύματος που χρησιμοποιήθηκαν. Φαίνεται λοιπόν πως στα σχήματα 4.19-20 ότι και για τα δύο ισοτοπόλογα, το πλάτος της παραμέτρου β μειώνεται με την αύξηση της συνολικής έντασης. Επίσης, μία σημαντική παρατήρηση είναι ότι ακόμα και στα μήκη κύματος τα οποία προκαλούν διέγερση των προαναφερθέντων δονητικών διεγέρσεων, η ασυμμετρία μειώνεται. Σημειώνεται ότι η παρατήρηση ισχύει άσχετα με την αρχική δονητική κατάσταση του μορίου, αφού ούτε στα 1350/675 nm για το νερό, ούτε στα 1570/685 nm για το βαρύ ύδωρ παρατηρείται κάποια ιδιαίτερη διαφορά στην εξάρτηση του β από την συνολική ένταση. Ο ισχυρισμός υποστηρίζεται και από κάποια δεδομένα τα οποία καταγράφηκαν στα 1900/950 – 2000/1000 nm και στα δύο ισοτοπόλογα. Δυστυχώς το εύρος της έντασης σε αυτά τα μήκη κύματος είναι πολύ μικρότερο και για αυτό απουσιάζουν από τα παραπάνω σχήματα. Η παρατηρούμενη μείωση, μπορεί να εξηγηθεί από την μείωση της αποδοτικότητας του εντοπισμού του ηλεκτρονικού νέφους γύρω από την περιοχή των υδρογόνων, όταν η ένταση του ασύμμετρου πεδίου μεγαλώσει [148].

5 Συμπεράσματα και προτάσεις για μελλοντική μελέτη

Στα πλαίσια της παρούσας διατριβής, μελετήθηκε η αλληλεπίδραση ισοτοπολόγων του νερού, με ισχυρά πεδία laser στη φασματική περιοχή του κοντινού υπέρυθρου. Αξιοποιήθηκαν τόσο fs παλμοί, όσο και ασύμμετρα διχρωματικά $\omega/2\omega$ πεδία, τα οποία προκύπτουν από τη χωρική και χρονική επικάλυψη μιας δέσμης laser με τη δεύτερη αρμονική της. Για την πραγματοποίηση της μελέτης του δικατιόντος αναπτύχθηκε στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, μια τροποποιημένη (σε σχέση με την προ-υπάρχουσα [3]) διάταξη $\omega/2\omega$, η οποία επιτρέπει την αξιοποίηση παλμών laser στην φασματική περιοχή 890 – 2050 nm. Πέραν τούτου, η διάταξη δίνει τη δυνατότητα της παραμετροποίησης κάποιων κρίσιμων χαρακτηριστικών των ασύμμετρων $\omega/2\omega$ πεδίων. Το πρώτο είναι η ανισοτροπία (παράμετρος γ), η οποία ρυθμίζεται από την ανεξάρτητη επιλογή της έντασης των επιμέρους δεσμών που συνθέτουν το πεδίο. Επιπρόσθετα, υπάρχει δυνατότητα ρύθμισης της συνολικής έντασης του πεδίου, χωρίς την αλλαγή της παραμέτρου γ .

Τα μόρια που μελετήθηκαν είναι το νερό (H_2O) και το πλήρως δευτεριομένο ισοτοπόλογο του, βαρύ ύδωρ (D_2O). Κύριο αντικείμενο μελέτης, υπήρξε ο διασπαστικός διπλός ιονισμός των ισοτοπολόγων του νερού. Το δικατιόν του νερού δεν είναι σταθερό και για αυτό η μελέτη πραγματοποιήθηκε καταγράφοντας τα ιοντικά θραύσματα τα οποία ελευθερώνονται από τη διάσπαση. Αρχικά, καταγράφηκαν φάσματα μάζας, χρησιμοποιώντας παλμούς laser στο κοντινό υπέρυθρο. Σκοπός ήταν η ταυτοποίηση των διασπαστικών καναλιών και του μηχανισμού διπλού ιονισμού των μορίων. Με βάση τη βιβλιογραφία, υπάρχουν πέντε διασπαστικοί οδοί του δικατιόντος, οι περισσότεροι εκ των οποίων έχουν ταυτοποιηθεί στα καταγεγραμμένα φάσματα μάζας. Αυτό γίνεται αρχικά μετρώντας την κινητική ενέργεια του κάθε ιοντικού θραύσματος και κάνοντας χρήση της αρχής διατήρησης της ορμής. Δύο από τα διασπαστικά κανάλια, καταλήγουν σε διάσπαση δύο σωμάτων, ενώ από τη βιβλιογραφία είναι γνωστό ότι μόνο οι τρεις χαμηλότερες ενεργειακά καταστάσεις του δικατιόντος δεν οδηγούν σε διάσπαση τριών σωμάτων [64]. Αυτά τα δύο κανάλια αποτελούν και το κυρίως ερευνητικό ενδιαφέρον της παρούσας διατριβής και έχουν ως εξής:



Προκειμένου να γίνει κατανοητός ο μηχανισμός διπλού ιονισμού, έγινε σύγκριση των φασμάτων μάζας τα οποία καταγράφηκαν από πεδία γραμμικής πόλωσης, με φάσματα που καταγράφηκαν με πεδία κυκλικής πόλωσης. Έχει ενδιαφέρον η διαπίστωση ότι η εξάρτηση από την πόλωση του laser των δύο καναλιών διάσπασης είναι διαφορετική. Επομένως η αξιολόγηση του χαρακτήρα της διαδικασίας του διπλού ιονισμού (πολυφωτονικός ή ιονισμός πεδίου) δεν είναι εκ προοιμίου δεδομένη. Το κανάλι (I) αναφέρεται σε μία διαδικασία άμεσης διάσπασης προς δύο θραύσματα, ενώ στο κανάλι (II) υπεισέρχεται μία επιπλέον διαδικασία πριν την διάσπαση. Αυτή επίσης εξαρτάται από την πόλωση του πεδίου, με αποτέλεσμα να μην αποτυπώνεται τελικά στην μέτρηση η πραγματική εξάρτηση του διπλού ιονισμού από την πόλωση του laser.

Με βάση λοιπόν την εξάρτηση του καναλιού (I) από την πόλωση καθώς και την ένταση του laser καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι ο διπλός ιονισμός του νερού είναι αποτέλεσμα πολυφωτονικής διαδικασίας. Αυτό έχει προταθεί για την περιοχή των 800nm ^[115] και η παρούσα εργασία το επιβεβαιώνει και για την περιοχή του κοντινού υπέρυθρου, όπου λόγω του αυξημένου ponderomotive energy που αποκτά το ηλεκτρόνιο, θα μπορούσε να είναι πιθανός και ο ιονισμός πεδίου (επανασκέδαση). Επίσης, η εξάρτηση του καναλιού (II) από την πόλωση γίνεται κατανοητή από τις μετρήσεις με πεδίο $\omega/2\omega$ όπου διαπιστώνεται η άμεση σχέση του με την κίνηση του ηλεκτρονιακού νέφους επί του μοριακού σκελετού ^[147].

Επιπροσθέτως, σε ότι αφορά στην διαδικασία ιονισμού αντλήθηκαν επιπλέον στοιχεία μελετώντας την γωνιακή κατανομή των εκτοξευόμενων ιοντικών θραυσμάτων. Παρατηρήθηκε πως στην περίπτωση του καναλιού (I), ιοντικά θραύσματα εκτοξεύονται και κάθετα στην πόλωση του πεδίου. Το ποσοστό των θραυσμάτων που παρατηρείται σε αυτές τις γωνίες, αυξάνει όσο μεγαλώνει η ένταση του πεδίου και η ενέργεια φωτονίου, το οποίο οδηγεί στο συμπέρασμα ότι βαθύτερα τροχιακά συμβάλουν στον ιονισμό των γονικών μορίων. Επίσης, παρατηρείται ένα ισοτοπικό φαινόμενο, όπου το ποσοστό των θραυσμάτων που εκτοξεύονται κάθετα, είναι μεγαλύτερο για το βαρύ ύδωρ, πράγμα που μαρτυρά την ύπαρξη σύζευξης των κινήσεων των πυρήνων και ηλεκτρονίων. Επίσης επιβεβαιώθηκε η ύπαρξη μιας αυτοϊονιζόμενης ιοντικής κατάστασης, η οποία βρίσκεται κάτω από το κατώφλι διπλού ιονισμού. Η κατάσταση καταλήγει στην εκτόξευση θραυσμάτων H_2^+/D_2^+ χαμηλής κινητικής ενέργειας, τα οποία έχουν παρόμοια γωνιακή κατανομή με τα ιοντικά θραύσματα υψηλότερης κινητικής ενέργειας.

Μετρώντας τον λόγο του σήματος των καναλιών (II) και (I), παρατηρήθηκε πως η αφθονία του καναλιού (II), επηρεάζεται σημαντικά από την ενέργεια των φωτονίων του παλμού ^[148]. Πιο συγκεκριμένα, στην περίπτωση του νερού, ο λόγος αυξάνει κατά τρεις φορές σε σχέση με τις τιμές που αναγράφονται στη βιβλιογραφία, όταν τα φωτόνια της δέσμης αντιστοιχούν στη διέγερση της δόνησης (200) και πάνω από τρεις φορές, στην περίπτωση της (110). Στην περίπτωση του δευτεριομένου ισοτοπολόγου, η αύξηση είναι εντονότερη και συγκεκριμένα κατά τέσσερις φορές, όταν διεγείρεται η δόνηση (210) και οχτώ φορές όταν διεγείρεται η (200) του γονικού μορίου. Είναι αξιοσημείωτο το ότι και στα δύο ισοτοπόλογα, οι τρόποι δόνησης που αυξάνουν το λόγο, είναι η συμμετρική έκταση και η κάμψη του μορίου, αλλά όχι η αντισυμμετρική έκταση. Αναμφίβολα λοιπόν διαπιστώνεται ότι λαμβάνει χώρα μια δονητικά υποβοηθούμενη φωτοδιάσπαση ^[54] η οποία αλλάζει τον λόγο αφθονίας των δύο καναλιών.

Η αλληλεπίδραση μορίων στην αέρια φάση, με fs ασύμμετρα $\omega/2\omega$ πεδία laser έχει ως αποτέλεσμα τον ιονισμό κυρίως προσανατολισμένων μορίων. Τα μόρια τα οποία ιονίζονται με μεγαλύτερη πιθανότητα, έχουν την κατανομή του ηλεκτρικού φορτίου στην αντίθετη μεριά από τη φορά του εξωτερικού πεδίου. Η μορφή του πεδίου αλλάζει με τη φάση μεταξύ των δύο συνιστωσών του, οπότε είναι δυνατή η επιλογή του προσανατολισμού των μορίων που ιονίζονται με μεγαλύτερη πιθανότητα. Η διαδικασία ονομάζεται “επιλεκτικός ιονισμός προσανατολισμένων μορίων” και μία βασική προϋπόθεση για τη μελέτη μοριακών συστημάτων, με πειραματικές μεθόδους που βασίζονται σε αυτή, είναι η γνώση της φοράς του πεδίου, ή

αλλιώς η εύρεση της απόλυτης φάσης Δφ. Για αυτό το λόγο, μελετήθηκε ο ταυτόχρονος ιονισμός μορίων CO και H₂O σε σχέση με τη φάση του πεδίου, χρησιμοποιώντας ω/2ω πεδία σε τρεις φασματικές περιοχές (1400/700 nm, 1750/875 nm, 1920/960 nm)). Τα ιοντικά θραύσματα που προκύπτουν από το διπλό ιονισμό του CO²⁺, ορίζουν την απόλυτη φάση του πεδίου και την κατευθυντικότητα του. Παράλληλα, εξετάζοντας τα ιοντικά θραύσματα του H₂O²⁺, προκύπτει ότι όταν η φορά του πεδίου έχει κατεύθυνση προς τον ανιχνευτή, τα θραύσματα OH⁺ που προέρχονται από το κανάλι (I), εκτοξεύονται προτιμητέα προς τον ανιχνευτή.

Συγκρίνοντας φάσματα μάζας που έχουν καταγραφεί με τη χρήση πεδίων σε αντίθετες φάσεις, είναι δυνατό να ταυτοποιηθούν με ακόμα μεγαλύτερη ασφάλεια τα ζεύγη των ιοντικών θραυσμάτων ιοντικά θραύσματα που προκύπτουν από διάσπαση δύο σωμάτων, μιας και το κάθε ένα από αυτά θα έχει αντίθετη εξάρτηση από τη φάση Δφ. Με αυτό τον τρόπο επιβεβαιώνονται για άλλη μια φορά τα κανάλια (I) και (II). Η μέτρηση του πλάτους ασυμμετρίας των καναλιών (I) και (II), έδειξε ότι το δεύτερο εξαρτάται περισσότερο από την κατευθυντικότητα του πεδίου [147]. Η διαφορά είναι ακόμα πιο έντονη στα θραύσματα του δευτεριομένου μορίου γεγονός που, αποδίδεται στη μεγαλύτερη μάζα των θραυσμάτων που συμμετέχουν στη διαδικασία [147]. Μελετώντας ιδιαίτερα το κανάλι (II) σε σχέση με τη μορφή του πεδίου διαπιστώνουμε ότι ευνοείται η δημιουργία των H₂⁺/D₂⁺ όταν το πεδίο ωθεί το ηλεκτρονικό νέφος προς την μεριά του OH⁺, γεγονός που αποδεικνύεται ότι συντελεί τελικά στην δημιουργία του νέου δεσμού.

Τέλος πραγματοποιήθηκε παραμετρική μελέτη της εξάρτησης των δύο πρώτων καναλιών διάσπασης για τα δύο ισοτοπόλογα, από i) τα μήκη κύματος του ασύμμετρου πεδίου, ii) την παράμετρο γ (ασυμμετρία) και iii) την συνολική ένταση του [148]. Συγκεκριμένα:

i) Ο ιονισμός των δύο ισοτοπολόγων με ασύμμετρα πεδία που συντίθενται από δέσμες laser με μήκος κύματος που αντιστοιχεί σε δονητικές διεγέρσεις του γονικού μορίου, οδηγεί σε αυξημένη ασυμμετρία του καναλιού (II), ενώ για το κανάλι (I) δεν διαπιστώνεται σημαντική εξάρτηση. Αυτό αποδίδεται στην πολυπλοκότητα του δεύτερου καναλιού, το οποίο ευνοείται από συγκεκριμένες πυρηνικές κινήσεις σε συνδυασμό με την κίνηση του ηλεκτρονικού νέφους που επιβάλλει το ω/2ω πεδίο.

ii) Η αλληλεπίδραση των μορίων με ω/2ω πεδία μεγαλύτερης ανισοτροπίας (τιμή $\gamma \approx 0.5$), οδηγεί σε αυξημένο πλάτος ασυμμετρίας του καναλιού (II), και ειδικά στην περίπτωση του D₂⁺. Η αλληλεπίδραση των μορίων με ω/2ω πεδία στην μετατόπιση του ηλεκτρονικού νέφους, η οποία παρακολουθεί την ανισότροπη χρονικά κατανομή της έντασης του πεδίου. Το πλάτος της ασυμμετρίας (παράμετρος β) για το κανάλι (I) δεν επηρεάζεται ιδιαίτερα από την μεταβολή της παραμέτρου ασυμμετρίας του πεδίου (παράμετρος γ). Ωστόσο, διαπιστώνουμε μια εξάρτηση του καταγραφόμενου σήματος των επιμέρους συνιστωσών (backward ή forward) από την τιμή της παραμέτρου γ. Η πληροφορία αυτή χάνεται στην διαίρεση που υπεισέρχεται στον υπολογισμό του πλάτους της ασυμμετρίας, οπότε αναδεικνύεται η χρησιμότητα μελέτης και των επιμέρους κορυφών σε σχέση με τη φάση του πεδίου.

iii) Η αύξηση της συνολικής έντασης του πεδίου, οδηγεί σε δραστική μείωση του πλάτους ασυμμετρίας του καναλιού (II) και για τα δύο ισοτοπόλογα. Η παρατήρηση αυτή γίνεται κατανοητή από την θεώρηση ότι, ενόσω διατηρείται σταθερή η μορφή του ασύμμετρου πεδίου, καθώς αυξάνει η έντασή του καθίσταται δυνατή η παραγωγή ιόντων μοριακού υδρογόνου, από γονικά μόρια ευθυγραμμισμένα με το άξονα πόλωσης, και στα δύο μέγιστα του οπτικού κύκλου. Επομένως, αναμένεται μείωση της τιμής της παραμέτρου γ . Σημειώνεται ότι καθώς αυξάνει η ένταση της δέσμης laser διαπιστώθηκε (από τα πειράματα με μία μόνο δέσμη) ότι η γωνιακή κατανομή των H_2^+/D_2^+ δεν διαπλατύνεται, γεγονός που υποδεικνύει ότι η αλληλεπίδραση που οδηγεί σε διάσπαση προς αυτά τα ιόντα λαμβάνει χώρα κυρίως με ευθυγραμμισμένα με το πεδίο μόρια.

Με βάση τα παραπάνω, μπορούν να αντληθούν πληροφορίες σχετικά με τη διαδικασία της ανακατανομής των δεσμών στο μόριο του νερού, που οδηγεί στο κανάλι (II):

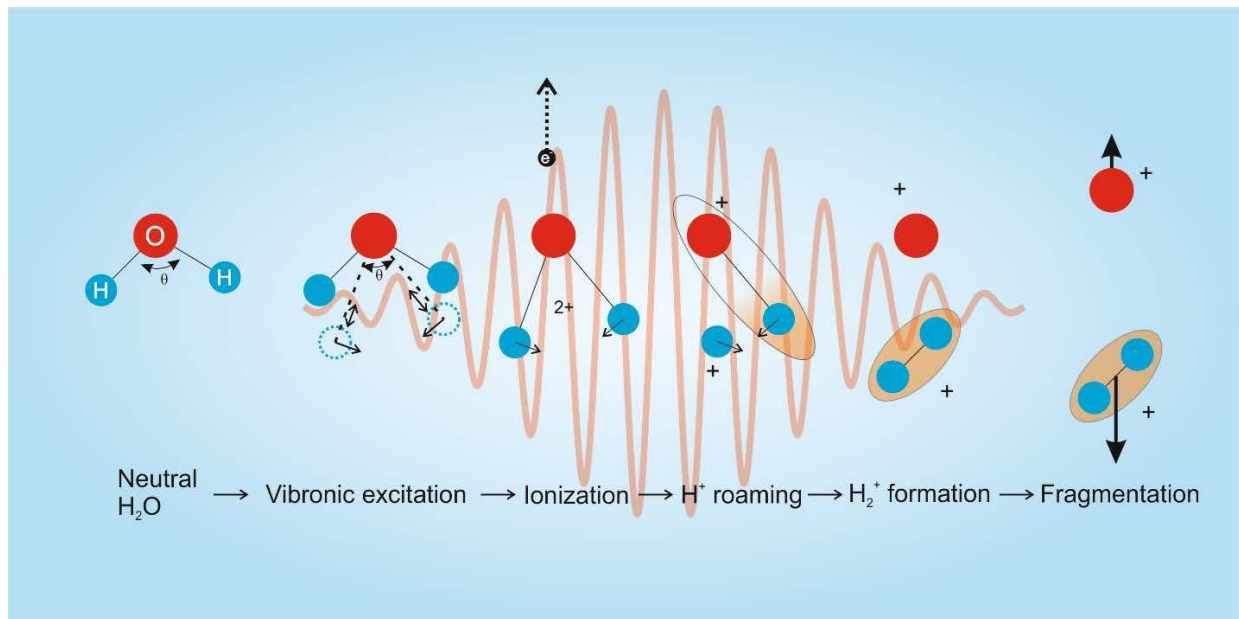
Ένα δονητικά διεγερμένο μόριο νερού ιονίζεται διπλά και οδηγείται σε διάσπαση προς H^+ . Το παραχθέν H^+ , όταν το πεδίο μετακινήσει το ηλεκτρονιακό νέφος προς την μεριά του OH^+ , περιάγει στην περιοχή και αυξάνονται οι πιθανότητες σχηματισμού νέου δεσμού μεταξύ των υδρογόνων. Ο σχηματισμός του νέου δεσμού διευκολύνεται από την αλλαγή του μοριακού σκελετού που συνεπάγεται η διεγερσης δονήσεων συμμετρικής έκτασης και κάμψης. Επιπλέον, η αύξηση της διάρκειας του οπτικού κύκλου του πεδίου (μεγαλύτερα μήκη κύματος) συμβάλλει στην αύξηση της πιθανότητας παραγωγής H_2^+/D_2^+ . Η διαδικασία είναι λιγότερο αποδοτική στο βαρύ ύδωρ, το οποίο φαίνεται στην αφθονία του καναλιού (II) σε σχέση με το κανάλι (I) και στην ασυμμετρία που παρουσιάζουν τα ιοντικά θραύσματα σε σχέση με τη φάση του ασύμμετρου πεδίου. Αυτό οφείλεται στη μεγαλύτερη μάζα του δευτερίου, η οποία δυσχεραίνει την ανακατανομή των δεσμών. Μια σχηματική αναπαράσταση του φαινομένου, παρουσιάζεται στο σχήμα 5.1.

Σε ότι αφορά στις προτάσεις/σκέψεις για μελλοντική έρευνα και αναφορικά με τις πειραματικές διατάξεις εκτιμάται ότι χρήσιμα συμπληρωματικά στοιχεία θα μπορούσαν να αντληθούν από την παράλληλη χρήση απεικονιστικών τεχνικών (Velocity Map Imaging) για ηλεκτρόνια. Η τεχνική αυτή είναι ήδη αναπτυγμένη στο εργαστήριο και ο συνδυασμός της με την διάταξη παραγωγής ασύμμετρων πεδίων μπορεί να αποδειχθεί εξαιρετικά γόνιμος.

Σε σχέση δε με τους ερευνητικούς στόχους θα μπορούσαμε να επισημάνουμε τα εξής:

- Από τη μελέτη της επίδρασης των πειραματικών παραμέτρων που χαρακτηρίζουν ένα ασύμμετρο (ή μη) πεδίο laser στην μοριακή διάσπαση διαπιστώθηκε ότι η επιλογή του μήκους κύματος διεγερσης διαδραματίζει κρίσιμο ρόλο σε ότι αφορά στην παραγωγή H_2^+/D_2^+ . Μια φυσιολογική πρόταση για μελλοντική διεύρυνση της παρούσας μελέτης είναι η επέκτασή της σε φασματικές περιοχές του υπέρυθρου όπου αναμένονται οι δονητικές διεγέρσεις (100) και (010). Αυτή η μελέτη θα επέτρεπε να διερευνηθεί εάν η ενδομοριακή μετατόπιση του H/D διευκολύνεται έτι περαιτέρω καθώς επίσης και πια ακριβώς εκ των δονήσεων διαδραματίζει

κομβικό ρόλο. Επί του παρόντος η μελέτη αυτή βρίσκεται πέραν των δυνατοτήτων του εργαστηρίου μας.



Σχήμα 5.1: Αναπαράσταση της ανακατανομής των δεσμών πριν τη διάσπαση του δικατιόντος του νερού. Αρχικά το μόριο διεγείρεται δονητικά. Του ιονισμού έπεται η διάσπαση ενός δεσμού. Το ηλεκτρονικό νέφος μετατοπίζεται από το ισχυρό πεδίο προς την πλευρά του OH^+ . Τέλος δημιουργείται ένας νέος δεσμός μεταξύ των δύο υδρογόνων πριν της απομάκρυνση των δύο θραυσμάτων.

- Η χρήση fs $\omega/2\omega$ ασύμμετρων πεδίων ως μέσον ελεγχόμενης μετατόπισης του ηλεκτρονικού νέφους επι του μοριακού σκελετού, μπορεί να επεκταθεί σε μοριακά συστήματα όπου μελέτη της ενδομοριακής Η-μετανάστευσης (H-migration) παρουσιάζει πρόσθετο ενδιαφέρον (π.χ. βιολογικό, κλπ)
- Επιπλέον ενδιαφέρον παρουσιάζει και η διαμοριακή μετανάστευση υδρογόνου. Ξεκινώντας από το διμερές του νερού όπου ενδιαφέρει η κατανομή φορτίου πριν να δημιουργηθεί το ιόν υδροξωνίου (H_3O^+).
- Η γενίκευση της προηγούμενης πρότασης οδηγεί στην αξιοποίηση της διάταξης παραγωγής fs $\omega/2\omega$ ασύμμετρων πεδίων για την μελέτη συσσωματωμάτων (clusters). Η πρόταση αυτή δεν αφορά μόνο σε μελέτη συσσωματωμάτων με νερό ($H_2O - X$) αλλά και άλλων μορίων. Εκτιμάτε ότι με το τρόπο αυτό παρέχονται ιδιαίτερες δυνατότητες διάκρισης του τρόπου σχηματισμού συσσωματωμάτων. Παραδείγματος χάρη εάν η δομή τους έχει τη μορφή Head -Tail, Tail -Tail, Head -Head και πως αυτή εξαρτάται από τις συνθήκες σχηματισμού των συσσωματωμάτων.

Παράρτημα Α Παραμετρική ενίσχυση και παραγωγή δεύτερης αρμονικής

Η λειτουργία του οπτικά παραμετρικού ενισχυτή που αξιοποιήθηκε στα πειράματα της παρούσας διατριβής, όπως και η παραγωγή της δεύτερης αρμονικής, βασίζεται στη μη-γραμμική αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με ένα μέσο. Η επαγόμενη πόλωση ενός μέσου, παρουσία ενός ηλεκτρομαγνητικού κύματος είναι:

$$P = \varepsilon_0(\chi^{(1)}E + \chi^{(2)}E^2 + \chi^{(3)} + \dots \chi^{(n)}E^n), \quad (59)$$

όπου $\varepsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12} \frac{F}{m}$ είναι η ηλεκτρική δεκτικότητα του κενού και $\chi^{(1)}$ η ηλεκτρική επιδεκτικότητα του μέσου. Οι όροι $\chi^{(n)}$, ($n > 1$) εκφράζουν τη n-οστής τάξης μη-γραμμική επιδεκτικότητα του μέσου. Για τα περισσότερα υλικά, οι όροι αυτοί είναι εξαιρετικά μικροί, οπότε και δεν παρουσιάζονται μη γραμμικά φαινόμενα κατά την αλληλεπίδραση τους με συμβατικές πηγές ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας.

Με την έλευση των ισχυρών πεδίων laser, τα εξωτερικά ηλεκτρικά πεδία επαρκούν ώστε να εμφανιστούν μη-γραμμικά φαινόμενα. Για τις διαδικασίες της παραμετρικής ενίσχυσης και της παραγωγής δεύτερης αρμονικής, αρκεί να επικεντρωθούμε στον 2^{ης} τάξης μη-γραμμικό όρο. Η δεύτερης τάξης μη-γραμμική πόλωση του μέσου γράφεται ως:

$$P^{(2)} = \varepsilon_0 \chi^{(2)} E^2 \quad (60)$$

Για ένα μέσο που διεγείρεται από ημιτονοειδή κύματα με πλάτης E_1 και E_2 και γωνιακές συχνότητες ω_1 και ω_2 αντίστοιχα, ο 2^{ης} τάξης μη γραμμικός όρος της πόλωσης είναι:

$$\begin{aligned} P^{(2)} &= \varepsilon_0 \chi^{(2)} E_1 E_2 \cos(\omega_1 t) \cos(\omega_2 t) \\ &= \frac{1}{2} \varepsilon_0 \chi^{(2)} E_1 E_2 \{ \cos[(\omega_1 + \omega_2)t] + \cos[(|\omega_1 - \omega_2|)t] \}. \end{aligned} \quad (61)$$

Προκύπτει δηλαδή, ότι η μη γραμμική απόκριση δεύτερης τάξης προκαλεί πόλωση που ταλαντώνεται με το άθροισμα και τη διαφορά των συχνοτήτων των δύο αρχικών πεδίων. Με αυτό τον τρόπο παράγονται δύο νέες συχνότητες από την προσθετική μίξη συχνοτήτων ($\omega_1 + \omega_2$) και την αφαιρετική μίξη συχνοτήτων ($\omega_1 - \omega_2$).

Η παρουσία της δεύτερης συνιστώσας οδηγεί στο φαινόμενο της παραμετρικής ενίσχυσης. Θεωρώντας χωρίς βλάβη της γενικότητας, ότι $\omega_1 > \omega_2$, η αφαιρετική μίξη συχνοτήτων θα οδηγήσει στην παραγωγή της $\omega_3 = \omega_1 - \omega_2$. Η παρουσία της ω_3 στο μέσο, θα οδηγήσει στη συνέχεια στην αφαιρετική μίξη της ω_1 και ω_3 , η οποία παράγει την ω_2 . Δεδομένου ότι η ω_2 είναι μέρος της αρχικής ακτινοβολίας, παρατηρούμε ότι ενισχύεται. Η κατάλληλη επιλογή συνθηκών ταύτισης φάσης (γωνία και πάχος κρυστάλλου), φροντίζει για την ενίσχυση μίας εκ των παραγόμενων συχνοτήτων. Στο παραπάνω παράδειγμα, η συχνότητα ω_2 , ονομάζεται σηματική συχνότητα, η ω_3 ονομάζεται αδρανής συχνότητα, ενώ η μεγαλύτερη συχνότητα (ω_1) ονομάζεται αντλητική.

Στην περίπτωση όπου $\omega_1 = \omega_2$, η διαδικασία ονομάζεται παραγωγή δεύτερης αρμονικής και φαίνεται εύκολα ότι το πλάτος της εξαρτάται από την ένταση του πεδίου laser.

Παράρτημα Β Μέθοδος χρονικής αλληλεπικάλυψης των δεσμών που συνθέτουν το ασύμμετρο πεδίο

Η επίτευξη της χρονικής αλληλεπικάλυψης της βασικής δέσμης με την δεύτερη αρμονική, είναι μια απαραίτητη προϋπόθεση για τη σύνθεση των $\omega/2\omega$ πεδίων. Οι δύο παλμοί ωστόσο, έχουν πολύ μικρή χρονική διάρκεια (30 – 100 fs) και επομένως δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν φωτοδιόδοι για την επίτευξη της. Για το λόγο αυτό, χρησιμοποιείται η τεχνική της φασματικής συμβολομετρίας φάσης (Spectral Phase Interferometry). Ένας Γκαουσιανός παλμός εκφράζεται στο χρόνο ως:

$$E(t) = E_0 e^{-2 \ln(2) \frac{t^2}{\tau^2}} e^{-i \frac{2\pi c}{\lambda} t}, \quad (62)$$

όπου τ η διάρκεια παλμού, E_0 το πλάτος του ηλεκτρικού πεδίου και λ το μήκος κύματος. Χρησιμοποιώντας μετασχηματισμό κατά Fourier, παίρνουμε την έκφραση του κυματοπακέτου ως συνάρτηση του μήκους κύματος:

$$E(\lambda) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{2i\pi c}{\lambda} t} E(t) dt = \frac{1}{2\tau \sqrt{\ln(2)}} e^{-\frac{1}{2 \ln(2)} \left(\frac{\pi c (\lambda - \lambda_p) \tau}{\lambda \lambda_p} \right)^2}, \quad (63)$$

Όπου λ_p το κεντρικό μήκος κύματος του παλμού. Στην περίπτωση που σε ένα φασματόμετρο καταγράφονται δύο παλμοί ίσης χρονικής διάρκειας, ίδιας πόλωσης και μήκους κύματος, με τον δεύτερο παλμό να απέχει χρονικά από τον πρώτο κατά Δt , εισάγεται μία φάση, η οποία μεταφράζεται ως $e^{-\frac{2i\pi c}{\lambda} \Delta t}$.

Η συμβολή των δύο παλμών έχει ως εξής:

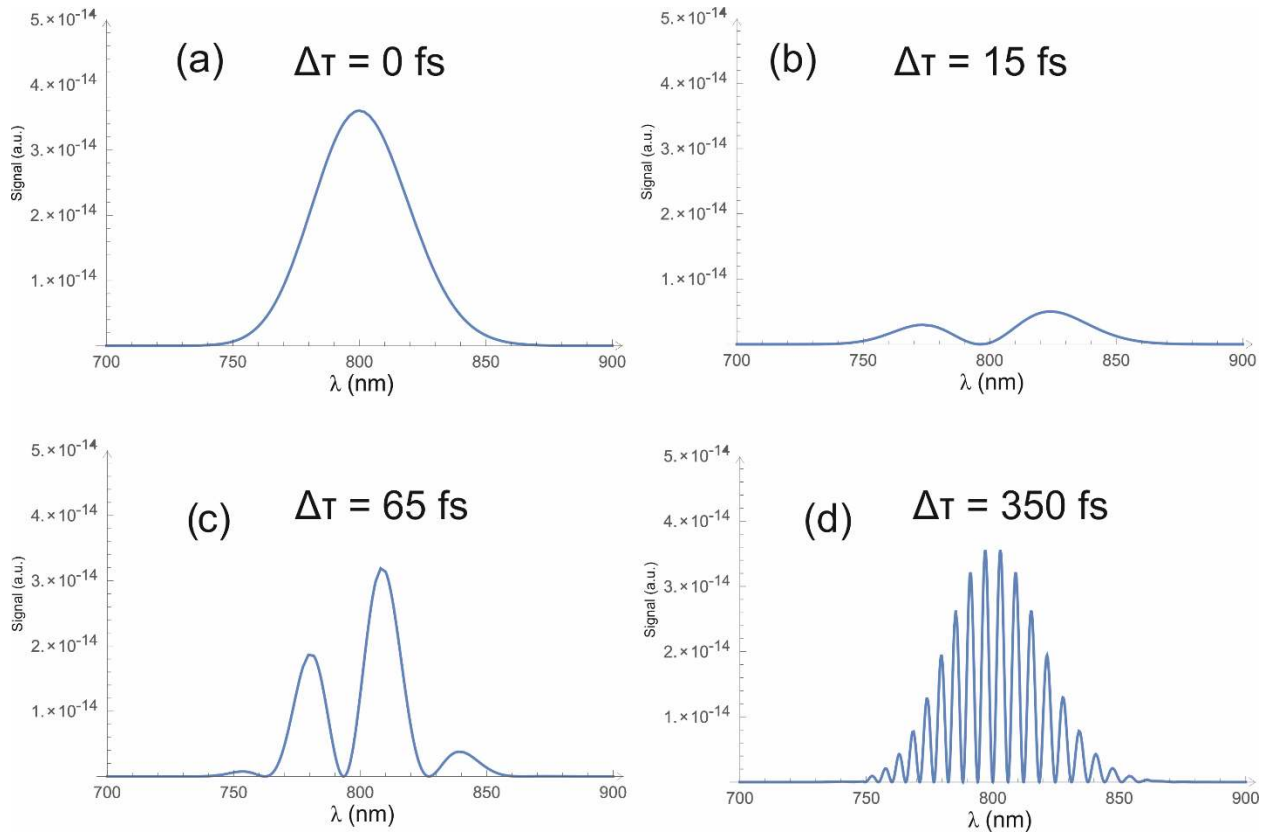
$$E_{tot}(\lambda, t) = E_1(\lambda) + E_2(\lambda) e^{-\frac{2i\pi c}{\lambda} \Delta t}. \quad (64)$$

Κρατώντας το πραγματικό μέρος της εξ. 67, έχουμε:

$$E_{tot}(\lambda, t) = \frac{1}{\tau \sqrt{\ln(2)}} e^{-\frac{1}{2 \ln(2)} \left(\frac{\pi c (\lambda - \lambda_p) \tau}{\lambda \lambda_p} \right)^2} \cos^2 \left(\frac{c\pi}{\lambda} \Delta t \right) \quad (65)$$

Η παραπάνω σχέση περιγράφει ένα κυματοπακέτο, το οποίο έχει πλάτος ανάλογο του τετραγώνου του συνημιτόνου (ταλάντωση) της φάσης μεταξύ των δύο παλμών. Η συχνότητα ταλάντωσης του πλάτους, είναι ανάλογη της χρονικής διαφοράς μεταξύ των δύο παλμών και αντιστρόφως ανάλογη του μήκους κύματος. Η συμβολή δύο παλμών σε ένα φασματόμετρο λοιπόν μπορεί να εξάγει τη χρονική διαφορά μεταξύ των δύο παλμών, μετρώντας τη συχνότητα της διακύμανσης των μεγίστων και ελαχίστων στο φάσμα των παλμών. Αυτό φαίνεται και στα σχήμα Π.1, όπου παρουσιάζεται μια προσομοίωση της συμβολή δύο παλμών με κεντρικό μήκος κύματος 800 nm και ίδιας χρονικής διάρκειας (30 fs) για διαφορετικές χρονικές διαφορές μεταξύ

των παλμών. Είναι εμφανές ότι η συχνότητα διακύμανσης αλλάζει, ενώ στην περίπτωση όπου οι παλμοί πλησιάσουν πολύ κοντά, η διακύμανση εξαφανίζεται.



Σχήμα Π.1: Προσομοίωση του φάσματος που προκύπτει από τη συμβολή δύο fs παλμών laser για τέσσερις διαφορετικές χρονικές καθυστερήσεις μεταξύ των δύο. Και για τους δύο παλμούς, η χρονική διάρκεια είναι 30 fs και το κεντρικό μήκος κύματος 800 nm. Οι χρονική καθυστέρηση του ενός παλμού από τον άλλο είναι α) 0 fs, b) 15fs, c) 65 fs & d) 350 fs.

Πειραματικά, πρέπει να οι δύο παλμοί να έχουν ίδιο (η παραπλήσιο) κεντρικό μήκος κύματος, οι πολώσεις τους να είναι παράλληλες, ενώ ιδανικά να έχουν και τη ίδια ένταση. Η συμβολομετρία των δύο παλμών στην πειραματική διάταξη, γίνεται αμέσως μετά τον δεύτερο διχρωικό διαχωριστή δέσμης, όπου τοποθετείται ένας κρύσταλλος διπλασιασμού (BBO), ο οποίος παράγει 2^η αρμονική από τη βασική συχνότητα. Το πλακίδιο λ/2 της βασικής δέσμης, βρίσκεται στον οπτικό δρόμο της δέσμης, αλλά για τους σκοπούς της συμβολομετρίας, δεν στρέφει την πόλωση της. Οι δύο αρμονικές, ανιχνεύονται από ένα φασματόμετρο. Στην πορεία πριν τον 2^ο BBO παρεμβάλλεται ένα οπτικό παράθυρο, ίδιο με αυτό που χρησιμοποιείται στο παράθυρο εισόδου του φασματογράφου μάζας, ώστε να συνυπολογιστεί η διαφορά οπτικού δρόμου που εισάγει το συγκεκριμένο οπτικό στοιχείο. Έπειτα, αφού έχουμε φροντίσει οι δύο δέσμες να ακολουθούν όσο το δυνατό ίσους δρόμους στα οπτικά στοιχεία της διάταξης, με τη βοήθεια του γραμμικού μεταφορέα, επιτυγχάνεται η χρονική αλληλοεπικάλυψη των δύο δεσμών. Αυτό συμβαίνει, όταν η διαμόρφωση στο φάσμα έχει τη μικρότερη δυνατή συχνότητα.

Η αλληλοεπικάλυψη ωστόσο δεν είναι η καλύτερη δυνατή, εφόσον οι δέσμες περνούν μέσα από ένα καινούργιο οπτικό στοιχείο, τον 2^ο BBO. Βέβαια, χρησιμοποιώντας πολύ λεπτούς

κρυστάλλους BBO, η διαφορά δρόμου που εισάγει μεταξύ των δύο συνιστωσών δεν είναι πολύ μεγάλη. Η τελική ρύθμιση γίνεται παρατηρώντας το σήμα ιονισμού μέσω ενός παλμογράφου σε πραγματικό χρόνο. Το ιοντικό σήμα μεγαλώνει σημαντικά όταν οι δύο παλμοί συνθέσουν το ασύμμετρο πεδίο, αφού η ένταση του είναι μεγαλύτερη των δύο επιμέρους πεδίων.

Βιβλιογραφία

- ¹ H. H. Telle, A. G. Ureña, R. J. Donovan. *Laser Chemistry: Spectroscopy, Dynamics and Applications*, Wiley, (2007)
- ² N. Dudovich, O. Smirnova, J. Levesque, et al., *Nat. Phys.*, (2006), 2, 781–786.
- ³ N. Κοτσίνα, PhD thesis, «Αλληλεπίδραση μορίων με ασύμμετρο $\omega/2\omega$ fs πεδίο laser», Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων (2015)
- ⁴ W. Demtroeder. *Molecular physics: theoretical principles and experimental methods*, (2005), Wiley
- ⁵ M. Ivanov. *Theory of intense laser matter interaction: Lectures III-IV*. Imperial, College, London.
- ⁶ M. Ivanov and O. Smirnova. *Ionization in strong low-frequency fields: from s-matrix to classical pictures*. Imperial College, London.
- ⁷ D. B. Milošević and W. Becker *Phys. Rev. A*, (2019), 99, 043411.
- ⁸ D.M. Wolkow, *Zeitschrift fur Physik*, (1935), 94(3):250.
- ⁹ C. Goutis and G. Casella, *The American Statistician*, (1999), 53(3):216.
- ¹⁰ J. H Bauer, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, (2016), 49 145601
- ¹¹ L.V. Keldysh, *Sov. Phys. JETP*, (1965), 20(4):1018.
- ¹² S V Popruzhenko, (2014), *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 47 204001
- ¹³ F. Grossmann, *Theoretical Femtosecond Physics “Atoms and Molecules in Strong Laser Fields”*, Second Edition, (2013)
- ¹⁴ A. Gold and H. B. Bebb, *Phys. Rev. Lett.*, (1965), 14, 60.
- ¹⁵ H. R. Reiss, , *Progress in Quantum electronics*, (1992), 16(1):1.
- ¹⁶ M. Protopapas, Ch.H. Keitel, and P.L. Knight., *Reports on Progress in Physics*, (1997), 60(4): 389
- ¹⁷ W. Becker, F. Grasbon, R. Kopold, D.B. Milosevic, G.G. Paulus, and H. Walther, *Adv. in At., Mol., and Opt. phys.*, (2002), 48:35.
- ¹⁸ A. M. Perelomov, V.S. Popov, Terent'ev *MV Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, (1966), 50, 1393
- ¹⁹ X.-M. Tong, Z.X. Zhao, and C.-D. Lin. *Phys. Rev. A*, (2002), 66(3):033402.
- ²⁰ H. Li, D. Ray, S. De, I. Znakovskaya, W. Cao, G. Laurent, Z. Wang, M. F. Kling, A.T. Le, and C.L. Cocke, , *Phys. Rev. A*, (2011), 84(4):043429.
- ²¹ M. Busuladžić, E. Hasović, W. Becker, and D. B. Milošević, *The J. of Chem. Phys.*, (2012), 137 134307
- ²² Manohar Awasthi, Yulian V. Vanne, Alejandro Saenz, Alberto Castro, and Piero Decleva *Phys. Rev. A*, (2008), 77, 063403

-
- ²³ C. Blaga, F. Catoire, P. Colosimo, *et al.*, *Nat. Phys.*, (2009), 5, 335–338.
- ²⁴ N.B. Delone, V.P. Krainov, “Multiphoton processes in atoms”, Springer – Verlag (1993).
- ²⁵ N B Delone and V. P. Krainov, *Phys.-Usp*, (1998), 41 469.
- ²⁶ T. Seideman, M. Yu. Ivanov, and P. B. Corkum, *Phys. Rev. Lett.*, (1995), 75, 5
- ²⁷ E. Constant, H. Stapelfeldt, and P. B. Corkum, *Phys. Rev. Lett.*, (1996), 76, 4140
- ²⁸ X.M. Tong, Z.X. Zhao, and C.D. Lin., *Phys. Rev. A*, (2002), 66(3):033402.
- ²⁹ M.V. Ammosov, N.B. Delone, V.P. Krainov, A.M. Perelomov, V.S. Popov, M.V. Terent'ev, G. L. Yudin, and M. Y. Ivanov, *Sov. Phys. JETP*, (1986), 64(6):1191.
- ³⁰ D. Pinkham and R. R. Jones, *Phys. Rev. A*, (2005), 72 023418.
- ³¹ X. Zhou, X. M. Tong, Z. X. Zhao, and C. D. Lin, *Phys. Rev. A*, (2005), 72 033412.
- ³² A. Jaroń-Becker, A. Becker, and F. H. M. Faisal, *Phys. Rev. Lett.*, (2006), 96 143006.
- ³³ S. Minemoto, T. Kanai, and H. Sakai, *Phys. Rev. A*, (2008), 77 041401.
- ³⁴ G. A. McCracken, A. Kaldun, C. Liekhuis-Schmaltz, and P. H. Bucksbaum, *J. Chem. Phys.*, (2017), 147, 24308.
- ³⁵ S. Petretti, A. Saenz, A. Castro, P. Decleva, *Chem. Phys.*, (2013), 414, 45-52.
- ³⁶ Γ. Καρράς, PhD Thesis, «Μελέτη της αλληλεπίδρασης μοριακών συσσωματωμάτων αλκυλο-αλογονιδίων με ισχυρά πεδία laser», Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων (2001)
- ³⁷ Π. Τζάλλας, PhD Thesis, «Φωτοδιάσπαση και ιονισμός κυκλικών μορίων με παλμούς laser διαφορετικής χρονικής διάρκειας», Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων (2011)
- ³⁸ V.S. Antonov and V S Letokhov, *Appl. Phys.*, (1981), 24, 89
- ³⁹ R. J. Levis, M.J. DeWitt, *J. Phys. Chem. A*, (1999), 103, 6493
- ⁴⁰ P. B. Corkum, *Phys.Rev. Lett.*, (1993), 71:1994.
- ⁴¹ R.W. Boyd. *Nonlinear optics*. Academic press, (2003).
- ⁴² R. Kopold, D. B. Milošević, and W. Becker *Phys. Rev. Lett.*, (2000), 84, 3831.
- ⁴³ F. A. Rajgara, M. Krishnamurthy, and D. Mathur, *J. Chem. Phys.* (2003), 119, 12224.
- ⁴⁴ E. Constant, H. Stapelfeldt, and P.B. Corkum. *Phys. Rev. Let.*, (1996), 76(22):4140.
- ⁴⁵ H. Posthumus, L. J. Frasinski, A.J. Giles, K. Codling, *J. Phys. B-At. Mol. Opt. Phys*, (1995), **28**, L349
- ⁴⁶ K. Codling, L. J. Frasinski, and P. A. Hatherly, *J. Phys. B*, 1989, **22**, L321 (1989).
- ⁴⁷ T. Zuo and A. D. Bandrauk, *J. Phys. Rev. A*, (1995), 52:2511.
- ⁴⁸ S. Chelkowski and A.D. Bandrauk. *J. Phys. B: At., Mol. and Opt. Phys.*, (1995), 28(23):L723.

-
- ⁴⁹ M. Schmidt, D. Normand and C. Cornaggia, *Phys. Rev. A*, (1994), 50, 5037.
- ⁵⁰ G. Lagmago Kamta and A. D. Bandrauk, *Phys. Rev. A*, (2007), 75, 041401.
- ⁵¹ W. Lai and C. Guo, *Phys. Rev. A*, (2016), 93, 043401.
- ⁵² F. Légaré et. al., *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, (2009), 42 235601.
- ⁵³ C.D. Lin, Anh-Thu Le, Cheng Jin, Hui Wei, *Attosecond and Strong-Field Physics*, Cambridge University Press, (2018)
- ⁵⁴ S. Rosenwaks, *Vibrationally Mediated Photodissociation*, RSC Publishing, (2009)
- ⁵⁵ F. F. Crim, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, (1993), 44, 397.
- ⁵⁶ F. F. Crim, *Science*, (1990), 249, 1387.
- ⁵⁷ R. L. Vander Wal and F. F. Crim, *J. of Phys. Chem.*, (1989), 93, 5331.
- ⁵⁸ H. Akagi, H. Fukazawa, K. Yokoyama, A. Yokoyama, *J. Chem. Phys.*, (2005), 123, 184305
- ⁵⁹ R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, (1995), 23, 1833.
- ⁶⁰ D. C. Cartwright *Phys. Rev. A*, (1970), 2, 1331.
- ⁶¹ E. B. Wilson, J. C. Decius, P.C. Cross, *Molecular Vibrations*. Dover: New York, (1980)
- ⁶² K.B. Snow, T.F. Thomas, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, (1990), 96, 49
- ⁶³ A. G. Sage , T. A.A. Oliver , R. N. Dixon & M. N.R. Ashfold, *Mol. Phys.*, (2010), 108:7-9, 945-955,
- ⁶⁴ B. Gervais, E. Giglio, L. Adoui, A. Cassimi, D. Duflot, and M. E. Galassi, *J. Chem. Phys.*, (2009), 131, 024302.
- ⁶⁵ T. J. Van Huis, S. S. Wesolowski, Y. Yamaguchi, and H. F. Schaefer, *J. Chem. Phys.*, (1999), 110, 11856.
- ⁶⁶ Z. L. Streeter, F. L. Yip, R. R. Lucchese, B. Gervais, T. N. Rescigno, and C. W. McCurdy, *Phys. Rev. A*, (2018), 98, 053429.
- ⁶⁷ D. Reedy, J. B. Williams, B. Gaire, A. Gatton, M. Weller, A. Menssen, T. Bauer, K. Henrichs, Ph. Burzynski, B. Berry, Z. L. Streeter, J. Sartor, I. Ben-Itzhak, T. Jahnke, R. Dörner, Th. Weber, and A. L. Landers, *Phys. Rev. A*, (2018), 98, 053430.
- ⁶⁸ G. A. McCracken and P. H. Bucksbaum, *J. Chem. Phys.*, (2020), 152, 134308.
- ⁶⁹ C. Cheng, Z. L. Streeter, A. J. Howard, M. Spanner, R. R. Lucchese, C. W. McCurdy, T. Weinacht, P.H. Bucksbaum, and R. Forbes, *Phys. Rev. A*, (2021), 104, 023108.
- ⁷⁰ H. B. Pedersen, C. Domesle, L. Lammich, S. Dziarzhyski, N. Guerassimova, R. Treusch, L. S. Harbo, O. Heber, B. Jordon-Thaden, T. Arion, M. Förstel, M. Stier, U. Hergenhahn, and A. Wolf, *Phys. Rev. A*, (2013), 87, 013402.
- ⁷¹ H. Sann, T. Jahnke, et al. *Phys. Rev. Lett.*, (2011), 106, 133001.

-
- ⁷² S.Y. Truong, A.J. Yencha, A.M. Juarez, S.J. Cavanagh, P. Bolognesi, G.C. King., *Chem. Phys. Let.*, (2009), 474:1-3, 41-44.
- ⁷³ X.M. Tong and C.D. Lin, *Phys. Rev. Let.*, (2007), 98(12):123002.
- ⁷⁴ I. Znakovskaya, P. von Den Hof, S. Zherebtsov, A. Wirth, O. Herrwerth, M. J.J. Vrakking, R. de Vivie-Riedle, and M. F. Kling. *Phys. Rev. Let.*, (2009), 103(10):103002.
- ⁷⁵ J. K. Betsch. Exploring ultrafast molecular dynamics in asymmetric laser fields, PhD thesis, University of Virginia, Department of Physics, Virginia, (2010).
- ⁷⁶ J. Yang, M. Chen, J. Yu, and S.L. Cong, *The Eur. Phys. J. D-At., Mol., Opt., and Plas. Phys.*, (2012), 66(4):1.
- ⁷⁷ E. Charron, A. Giusti-Suzor, and F.H. Mies. *Phys. Rev. A*, (1994), 49(2):641.
- ⁷⁸ B. Sheehy, B. Walker, and L.F. DiMauro. *Phys. Rev. Let.*, (1995), 74(24):4799.
- ⁷⁹ H. Yun, H. T. Kim, C. M. Kim, C. H. Nam, and J. Lee, *Phys. Rev. A*, (2011), 84(6):065401.
- ⁸⁰ T. Endo, H. Fujise, Y. Kawachi, A. Ishihara, A. Matsuda, M. Fushitani, H. Kono and A. Hishikawa, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, (2017), 19, 3550,
- ⁸¹ T. Endo, H. Fujise, H. Hasegawa, A. Matsuda, M. Fushitani, O. I. Tolstikhin, T. Morishita, and A. Hishikawa, *Phys. Rev. A*, (2019), 100, 053422.
- ⁸² C.M. Dion, A.D. Bandrauk, O. Atabek, A. Keller, H. Umeda, and Y. Fujimura, *Chem. phys. let.*, (1999), 302(3):215.
- ⁸³ K.J. Betsch, D.W. Pinkham, and R.R. Jones, *Phys. Rev. Let.*, (2010), 105(22):223002.
- ⁸⁴ M. Kubel, N. G. Kling, K. J. Betsch, N. Camus, A. Kaldun, U. Kleineberg, I. Ben- Itzhak, R. R. Jones, G. G. Paulus, T. Pfeifer, J. Ullrich, R. Moshhammer, M. F. Kling, and B. Bergues, *Phys. Rev. A*, (2013), 88(2):023418.
- ⁸⁵ D. Ray, F. He, S. De, W. Cao, H. Mashiko, P. Ranitovic, K.P. Singh, I. Znakovskaya, U. Thumm, G.G. Paulus, M.F. Kling, I.V. Litvinyuk, and C.I. Cocke., *Phys. Rev. Let.*, (2009), 103(22):223201.
- ⁸⁶ H. Ohmura, N. Saito, and M. Tachiya, . *Phys. Rev. Let.*, (2006), 96(17):173001.
- ⁸⁷ N. Kotsina, S. Kaziannis, S. Danakas, and C. Kosmidis *J. Chem. Phys.*, (2013), 139, 104313.
- ⁸⁸ N. Kotsina, S. Kaziannis, C. Kosmidis, *Chem. Phys. Lett.*, (2016), 651, 97.
- ⁸⁹ S. Kaziannis, N. Kotsina, and C. Kosmidis, *J. Chem. Phys.*, (2014), 141, 104319.
- ⁹⁰ N. Kotsina , S. Kaziannis and C. Kosmidis , *Chem. Phys. Lett.*, (2014), 604 , 27.
- ⁹¹ N. Kotsina , S. Kaziannis and C. Kosmidis , *Int. J. Mass Spectrom.*, (2015), 380 , 34.
- ⁹² Inc. Coherent. Operator's manual, micra-5 modolocked Titanium:Sapphire laser system, (2009).
- ⁹³ C. Antoncini. Ultrashort laser pulses. University of Reading, Reading.

-
- ⁹⁴ D. Strickland and G. Mourou, *Opt. Commun.*, (1985), 56, 219.
- ⁹⁵ Inc. Coherent. Operator's manual, coherent legend elite ultrafast amplifier lasersystems, (2009)
- ⁹⁶ M. Fox, *Quantum optics: An introduction*, Oxford University Press, (2006)
- ⁹⁷ OPerA-Solo: Optical Parametric Amplifier of White-Light Continuum User's Manual, Light Conversion (2012)
- ⁹⁸ Κολοτούρος Δ. Μ. Ανάπτυξη λογισμικού σε περιβάλλον LabView για την ρύθμιση της διαφοράς φάσης ασύμμετρου πεδίου $\omega/2\omega$. Πανεπιστήμιου Ιωαννίνων, Τμήμα Φυσικής, (2012)
- ⁹⁹ Σ. Καζιάννης, PhD Thesis, Ευθυγράμμιση-ιονισμός και διάσπαση αλκυλο-αλογονιδίων από ισχυρά παλμικά πεδία laser, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, (2007).
- ¹⁰⁰ F. Franks, *The Physics and Physical Chemistry of Water*, Springer, (1972)
- ¹⁰¹ S Legendre et al, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, (2005), 38 L233
- ¹⁰² T. Shimanouchi, *Tables of Molecular Vibrational Frequencies Consolidated Volume I*, National Bureau of Standards, (1972), 1-160.
- ¹⁰³ T. J. Van Huis, S. S. Wesolowski, Y. Yamaguchi, and H. F. Schaefer, *J. Chem. Phys.*, (1999), 110, 11856.
- ¹⁰⁴ S. Zhao, B. Jochim, P. Feizollah, J. Rajput, F. Ziaee, P. Kanaka Raju, B. Kaderiya, K. Borne, Y. Malakar, B. Berry, J. Harrington, D. Rolles, A. Rudenko, K. D. Carnes, E. Wells, I. Ben-Itzhak, and T. Severt, *Phys. Rev. A*, (2019), 99, 053412.
- ¹⁰⁵ M. Leonard, A. M. Sayler, K. D. Carnes, E. M. Kaufman, E. Wells, R. Cabrera-Trujillo, B. D. Esry, and I. Ben-Itzhak, *Phys. Rev. A*, (2019), 99, 012704.
- ¹⁰⁶ M. Garg, A.K. Tiwari, D. Mathur, *J. Chem. Phys.*, (2012), 136, 02432
- ¹⁰⁷ Alan G. Sage, Thomas A.A. Oliver, Richard N. Dixon & Michael N.R. Ashfold, *Mol. Phys.*, (2010), 108:7-9, 945-955
- ¹⁰⁸ J. Suárez, L. Méndez, and I. Rabadán, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, (2018), 20, 28511.
- ¹⁰⁹ D. Mathur, A. K. Dharmadhikari, J. A. Dharmadhikari, and P. Vasa, *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.*, (2017), 50, 154004.
- ¹¹⁰ A. M. Sayler, E. Wells, K. D. Carnes, and I. Ben-Itzhak, *AIP Conf. Proc.*, (2001), 576, 33.
- ¹¹¹ I. Ben-Itzhak, A. M. Sayler, M. Leonard, J. Maseberg, D. Hathiramani, E. Wells, M. Smith, J. Xia, P. Wang, K. Carnes and B. Esry, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, (2005), 233, 284.
- ¹¹² D. Mathur, K. Dota, D. Dey, A. K. Tiwari, J. A. Dharmadhikari, A. K. Dharmadhikari, S. De, and P. Vasa, *J. Chem. Phys.*, (2015), 143, 244310.
- ¹¹³ J. Laksman, E.P. Mansson, A. Sankari, D. Ceolin, M. Gisselbrecht, S.L. Sorensen, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, (2013), 15, 19322.
- ¹¹⁴ G. A. McCracken and P. H. Bucksbaum, *J. Chem. Phys.*, (2020), 152, 134308.

-
- ¹¹⁵ C. Cheng, R. Forbes, A. J. Howard, M. Spanner, P. H. Bucksbaum, and T. Weinacht, *Phys. Rev. A*, (2020), 102, 052813.
- ¹¹⁶ A. J. Howard, C. Cheng, R. Forbes, G. A. McCracken, W. H. Mills, V. Makhija, M. Spanner, T. Weinacht, and P. H. Bucksbaum, *Phys. Rev. A*, (2021), 103, 043120
- ¹¹⁷ J.H. Sanderson, A. El-Zein, W.A. Bryan, W.R. Newell, A.J. Langley, P.F. Taday, *Phys. Rev. A*, (1999), 59, R2567
- ¹¹⁸ F. A. Rajgara, A. K. Dharmadhikari, D. Mathur, and C. P. Safvan., *J. Chem. Phys.*, (2009), 130, 23.
- ¹¹⁹ K. H. Tan , C. E. Brion , Ph. E. Van der Leeuw and M. J. van der Wiel , *Chem. Phys.*, (1978), 29 , 299 — 309
- ¹²⁰ D Winkoun et al, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, (1988), 21 1385.
- ¹²¹ P. J. Richardson, J. H. D. Eland, P. G. Fournier, D. L. Cooper, *J. Chem. Phys.*, (1986), 84, 3189-3194.
- ¹²² Montenegro E.C., Scully S.W.J., J.A.Wyer, Senthil V., Shah M.B., *J. of El. Spec. and Rel. Phen.*, (2007), 155 (1-3) , pp. 81-85.
- ¹²³ G. D. Gillen, M. A. Walker and L. D. Van Woerkom, *Phys. Rev. A*, (2001), 64, 043413.
- ¹²⁴ F. Mauger, C. Chandre and T. Uzer, *Phys. Rev. Lett.*, (2010), 105, 083002.
- ¹²⁵ R. Das *et al.* *Faraday Discuss.*, (2021), 228, 432-450
- ¹²⁶ H. Yazawa, T. Shioyama, Y. Suda, M. Yamanaka, F. Kannari, R. Itakura, and K. Yamanouchi, *J. Chem. Phys.*, (2007), 127, 124312.
- ¹²⁷ A. Hishikawa, A. Matsuda, E. J. Takahashi, and M. Fushitani, *J. Chem. Phys.*, (2008), 128, 084302.
- ¹²⁸ H.C. Straub, B.G. Lindsay, K.A. Smith, R.F. Stebbings, *J. Chem. Phys.*, (1998), 108, 109.
- ¹²⁹ A.M. Saylor, E. Wells, K.D. Carnes, I. Ben-Itzhak, *A.I.P. Conf Proc.*, (2001), 576, 33
- ¹³⁰ J.H.D. Eland, *Chem. Phys.*, (2006), 323, 391.
- ¹³¹ S.J. King, S.D. Price, *Int. Journ. of Mass Spectr.*, (2008), 277, 84.
- ¹³² M.N. Piancastelli, A. Hempelmann, F. Heiser, O. Gessner, A. Rüdell, U. Becker, *Phys. Rev. A*, (1999), 59, 300.
- ¹³³ A. Hiraya, et al. *Phys. Rev. A*, (2001), 63, 042705
- ¹³⁴ L. Hong, L. Min, X. Xi-Guo, *Chin. Phys. Lett.*, (2015), 32 063301.
- ¹³⁵ P. Tzallas, C. Kosmidis, K.W.D. Ledingham, R.P. Singhal, T. McCanny, P. Graham, S.M. Hankin, P.F. Taday, A.J. Langley, *J. Phys. Chem. A*, (2001), 105, 529-536
- ¹³⁶ E. Kechaoglou and C. Kosmidis, *Chem. Phys. Lett.*, (2020), 756, 137835.
- ¹³⁷ J. Tennyson, N. F. Zobov, R. Williamson, O. L. Polyansky, and P. F. Bernath, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, (2001), 30, 735–831

-
- ¹³⁸ G. Avila, G. Tejada, J. M. Fernández, and S. Montero, *J. Mol. Spectrosc.*, (2003), 220, 259.
- ¹³⁹ S. N. Mikhailenko, S. A. Tashkun, L. Daumont, A. Jenouvrier, M. Carleer, S. Fally, and A. C. Vandaele, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, (2010), 111, 2185.
- ¹⁴⁰ P. M. Dehmer, W. L. Luken, and W. A. Chupka, *J. Chem. Phys.*, (1977), 67, 195.
- ¹⁴¹ H. Ohmura, T. Nakanaga and M. Tachiya, *Phys. Rev. Lett.*, (2004), 92, 113002
- ¹⁴² H. Ohmura and T. Nakanaga, *J. Chem. Phys.*, (2004), 120, 5176
- ¹⁴³ K. Kondo, Y. Kobayashi, A. Sagisaka, Y. Nabekawa, and S. Watanabe, *J. Opt. Soc. Am. B*, (1996), 13, 424.
- ¹⁴⁴ S. Watanabe, K. Kondo, Y. Nabekawa, A. Sagisaka, and Y. Kobayashi, *Phys. Rev. Lett.*, (1994), 73, 2692.
- ¹⁴⁵ S Kaziannis et. al., *Laser Phys. Lett.*, (2016), 13, 055301
- ¹⁴⁶ D Reedy et al, *J. Phys.: Conf. Ser.*, (2015), 635, 112141
- ¹⁴⁷ E. Kechaoglou, S. Kaziannis, and C. Kosmidis, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, (2019), 21, 11259.
- ¹⁴⁸ E. Kechaoglou, K. Ferentinou, S. Kaziannis, and C. Kosmidis, *J. Chem. Phys.*, (2021), 154, 244306.
- ¹⁴⁹ J. Wu, A. Vredenburg, L. Ph. H. Schmidt, T. Jahnke, A. Czasch, and R. Dorner, *Phys. Rev. A*, (2013), 87(2):023406