

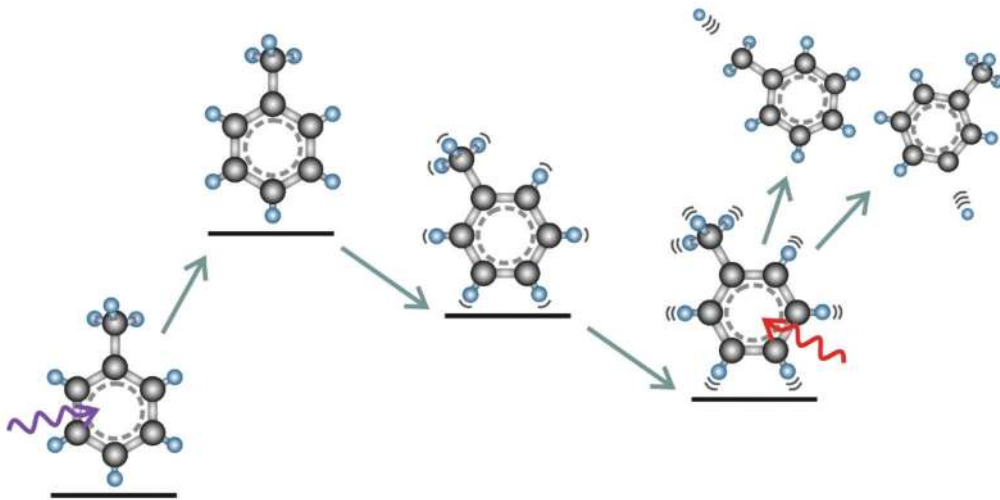


ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ



**ΥΠΕΡΤΑΧΕΙΑ (fs) ΜΟΡΙΑΚΗ ΔΥΝΑΜΙΚΗ
ΤΟΥ ΤΟΛΟΥΟΛΙΟΥ ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΩΓΩΝ ΑΥΤΟΥ
ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΟΥ ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ ΚΕΝΟΥ**



ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΟΥ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ
ΤΗΣ
ΧΡΙΣΤΙΝΑΣ ΠΑΠΑΔΟΠΟΥΛΟΥ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2017

**Υπερταχεία (fs) Μοριακή Δυναμική του Τολουολίου
και Παραγώγων αυτού στην Περιοχή του Υπεριώδους Κενού**

Διατριβή Διδακτορικού Διπλώματος

Χριστίνα Παπαδοπούλου

Τμήμα Φυσικής

Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Κοσμίδης Κωνσταντίνος (Επιβλέπων)

Καθηγητής, Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων



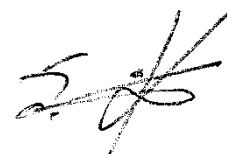
Κουρής Στυλιανός

Καθηγητής, Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Πατρών



Κοέν Σαμουήλ (Μέλος Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής)

Αναπλ. Καθηγητής, Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων



Ζαρκάδης Αντώνιος

Αναπλ. Καθηγητής, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων



Τζάλλας Παρασκευάς

Ερευνητής Β', Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας



Μπενής Εμμανουήλ (Μέλος Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής)

Επικ. Καθηγητής, Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων



Καζιάννης Σπυρίδων

Λέκτορας, Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

Στην οικογένειά μου

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες	v
Περίληψη	vii
Abstract	ix
1 Θεωρητική Περιγραφή	1
1.1 Κβαντομηχανική περιγραφή των ελεύθερων μορίων	1
1.1.1 Πλήρης κβαντομηχανική περιγραφή.....	1
1.1.2 Προσέγγιση Born-Oppenheimer	3
1.1.3 Αδιαβατική προσέγγιση	7
1.1.4 Κατάρρευση προσεγγίσεων.....	8
1.2 Κωνικές διασταυρώσεις δυναμικών επιφανειών	10
1.3 Μοριακές καταστάσεις και συμμετρία	16
1.3.1 Μοριακά τροχιακά	16
1.3.2 Μοριακή συμμετρία	19
1.4 Καταστάσεις Rydberg	23
1.5 Επίδραση των υποκαταστατών	24
1.6 Αλληλεπίδραση μορίων με ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία	27
1.7 Παραγωγή αρμονικών σε στατικό κελί.....	31
2 Πειραματικό Μέρος	35
2.1 Πειραματική διάταξη	35
2.1.1 Γενική περιγραφή	35
2.1.2 Πλακίδια πυριτίου (Si)	39
2.1.3 Παραγωγή αρμονικών	41
2.1.4 Φασματοόμετρο μάζας χρόνου πτήσης (Time-of-flight mass spectrometer)	44
2.2 Πειραματική διαδικασία	47
2.3 Διαδικασία ανάλυσης	50
2.4 Μόρια υπό μελέτη	53

3 Αποτελέσματα, Ανάλυση και Συζήτηση	55
3.1 Τολουόλιο και δευτεριωμένα παράγωγα αυτού	55
3.1.1 Εισαγωγή	55
3.1.2 Αποτελέσματα	57
3.1.3 Συζήτηση	62
3.1.3.1 Προέλευση σήματος στους αρνητικούς χρόνους	62
3.1.3.2 Δυναμική πατρικών ιόντων	63
3.1.3.3 Δυναμική ιοντικών θραυσμάτων	65
3.1.3.4 Ταλαντώσεις στο σήμα των ιοντικών θραυσμάτων	68
3.1.3.5 Τολουόλιο- $\alpha,\alpha,\alpha\text{-d}_3$	71
3.2 Ισομερή του ξυλολίου	75
3.2.1 Εισαγωγή	75
3.2.2 Αποτελέσματα	77
3.2.3 Συζήτηση	83
3.2.3.1 Προέλευση σήματος στους αρνητικούς χρόνους	83
3.2.3.2 Δυναμική ιόντων ο-ξυλολίου	84
3.2.3.3 Δυναμική ιόντων μ-ξυλολίου	87
3.2.3.4 Δυναμική ιόντων π-ξυλολίου	88
3.2.3.5 Συγκριτική συζήτηση	89
3.2.3.6 Αναλογία θραυσμάτων $[\text{P-CH}_3]^+$ και $[\text{P-H}]^+$	91
3.3 Αλογονωμένα παράγωγα του τολουολίου	95
3.3.1 Εισαγωγή	95
3.3.2 Αποτελέσματα	97
3.3.3 Συζήτηση	104
3.3.3.1 Προέλευση σήματος στους αρνητικούς χρόνους	104
3.3.3.2 Κορυφή του $[\text{P-X}]^+$ στα φάσματα μάζας	105
3.3.3.3 Σύγκριση με τα φάσματα μάζας από ηλεκτρονιακό ιονισμό (EI ionization) και ερμηνεία της απουσίας θραυσμάτων $[\text{P-F}]^+$	105
3.3.3.4 Δυναμική πατρικών ιόντων	106
3.3.3.5 Δυναμική ιοντικών θραυσμάτων	109
3.3.3.6 Αναλογία θραυσμάτων $[\text{P-Cl}]^+$ και $[\text{P-H}]^+$	110
Συμπεράσματα	113
Προτάσεις για Βελτίωση και Περαιτέρω Μελέτη	117

I. Πίνακες χαρακτήρων και γινομένων	
της ομάδας συμμετρίας σημείου D_{6h}	119
II. Σύστημα παλμικού laser χρονικής διάρκειας παλμού ~30 fs	120
III. Λογισμικό αυτοματοποιημένης λήψης μετρήσεων	123
IV. Αναλυτική περιγραφή του μοντέλου προσαρμογής (fitting)	127
Βιβλιογραφία	131
Λίστα Δημοσιεύσεων και Συνεδρίων	143

Ευχαριστίες

Φτάνοντας στο τέλος της πορείας αυτής οφείλω να ευχαριστήσω τους ανθρώπους που με στήριξαν και με βοήθησαν να την ολοκληρώσω.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Κ. Κοσμίδη για τη συνεργασία μας, η οποία αποτέλεσε για εμένα πηγή πολύ χρήσιμων και ωφέλιμων για την υπόλοιπη ζωή μου εμπειριών. Ευχαριστώ επίσης τα μέλη της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής Αναπλ. Καθηγητή Σ. Κοέν και Επίκ. Καθηγητή Ε. Μπενή, καθώς και το Λέκτορα Σ. Καζιάννη, για τη συνεισφορά και τις συμβουλές τους σε θέματα σχετικά με το αντικείμενο της διδακτορικής μου διατριβής.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες οφείλω στον αείμνηστο Αναπλ. Καθηγητή Π. Τσέκερη, ο οποίος προσπάθησε επανειλημμένα και με μεγάλη διακριτικότητα να με βοηθήσει σε δύσκολες φάσεις της προσπάθειάς μου.

Ευχαριστώ επίσης τη Δρ. Κ. Κοσμά για την παροχή του κώδικα ανάλυσης των δεδομένων που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διατριβή καθώς και το Dr. W. Fuß για τις υποδείξεις και τις συμβουλές του σχετικά με την ερμηνεία των αποτελεσμάτων.

Οφείλω επίσης να ευχαριστήσω τον υποψήφιο διδάκτορα κ. Δ.-Μ. Κολοτούρο και το μεταπτυχιακό φοιτητή κ. Α. Μπούση για την ανάπτυξη του λογισμικού αυτοματοποιημένης καταγραφής δεδομένων.

Θερμές ευχαριστίες οφείλω και στους πολύτιμους φίλους και συνεργάτες Δρ. Ν. Κωτσίνα, το μεταπτυχιακό φοιτητή κ. Ε. Παύλου, τον υποψήφιο διδάκτορα κ. Δ. Σπασόπουλο και το Δρ. Σ. Ντανάκα, με τους οποίους εργαστήκαμε στον ίδιο χώρο για αρκετά χρόνια, μοιραστήκαμε σημαντικές στιγμές αλλά και αγωνίες και με στήριξαν ποικιλοτρόπως, τόσο σε πρακτικό όσο και σε ηθικό επίπεδο. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω και όλους τους φίλους που μου συμπαραστάθηκαν στη διαδρομή μου αυτή.

Τη μεγαλύτερη όμως ευγνωμοσύνη οφείλω στους γονείς μου, Θεοδώρα και Χρυσόστομο, και τα αδέρφια μου, Περικλή, Αλέξανδρο και Λευκή, για την απέραντη αντοχή και υπομονή που επέδειξαν καθ' όλη τη διάρκεια της μακράς και επίπονης αυτής προσπάθειάς μου, την οποία δε θα κατάφερνα να ολοκληρώσω χωρίς την πολύπλευρη στήριξη και συμπάραστασή τους. Μεγάλο μέρος του πονήματος αυτού ανήκει σε εκείνους και για αυτό το λόγο τους το αφιερώνω.

Η έρευνα αυτή συγχρηματοδοτήθηκε από την Ελλάδα και την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο - ΕΚΤ) μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» του Εθνικού Στρατηγικού Πλαισίου Αναφοράς (ΕΣΠΑ) – Ερευνητικό Πρόγραμμα: ΘΑΛΗΣ (ISEPUMA), Επένδυση στην κοινωνία της γνώσης μέσω του ΕΚΤ.



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ

Περίληψη

Η παρούσα εργασία έχει ως στόχο τη μελέτη της δυναμικής του απλούστερου μεθυλιωμένου παραγώγου του βενζολίου, δηλαδή του τολουολίου ($C_6H_5CH_3$), στη χρονική κλίμακα των fs έπειτα από τη διέγερσή του σε ενεργειακά υψηλές ηλεκτρονιακές καταστάσεις. Επιπροσθέτως, αντικείμενο διερεύνησης αποτελεί και η επίδραση της υποκατάστασης με δευτέρια (D), με μία δεύτερη ομάδα μεθυλίου (CH_3) και με αλογόνα (F, Cl, Br) στη δυναμική αυτή. Το πρότυπο μόριο του βενζολίου έχει ήδη μελετηθεί εκτενώς, πειραματικά και θεωρητικά, ως προς τις διαδικασίες εσωτερικής μετατροπής (internal conversion), παραμόρφωσης του δακτυλίου καθώς και του «καναλιού 3», με διάφορες τεχνικές. Στην περίπτωση του τολουολίου η πλειονότητα της υπάρχουσας βιβλιογραφίας αναφέρεται κυρίως σε χαμηλότερα διεγερμένες καταστάσεις και σε χρονικές κλίμακες των ps ή ns.

Η τεχνική που χρησιμοποιήθηκε για τη διερεύνηση της δυναμικής των υπό μελέτη μορίων ήταν εκείνη της άντλησης-ανίχνευσης στη χρονική κλίμακα των fs και στην περιοχή του υπεριώδους κενού (VUV) σε συνδυασμό με τη φασματοσκοπία μάζας χρόνου πτήσης (pump-probe time-of-flight mass spectrometry). Η 5^η αρμονική, στα 160 nm, της θεμελιώδους συχνότητας υπερβραχείου παλμικού laser με διάρκεια παλμού ~30 fs και κεντρικό μήκος κύματος στα 800 nm, οδηγούσε σε μονοφωτονική διέγερση του μοριακού δείγματος. Ο παλμός της θεμελιώδους συχνότητας αλληλεπιδρούσε με τα διεγερμένα μόρια μετά από ελεγχόμενη χρονική καθυστέρηση, προκαλώντας τον ιονισμό ή/και τη διάσπασή τους. Η ανάλυση του καταγραφόμενου -ως προς τη μεταβαλλόμενη καθυστέρηση- ιοντικού σήματος έδωσε αποτελέσματα σχετικά με το χρόνο ζωής των διεγερμένων καταστάσεων, τα «μονοπάτια» αποδιέγερσης και κατ' επέκταση τις πιθανές αλλαγές δομής που λαμβάνουν χώρα.

Αρχικά εξετάστηκε το τολουόλιο και δύο δευτεριωμένα παράγωγά του, το πλήρως δευτεριωμένο και το δευτεριωμένο στο μεθύλιο. Συμπεράναμε ότι την αρχική διέγερση της τρίτης διεγερμένης απλής ηλεκτρονιακής κατάστασης σθένους S_3 και δύο υπερτιθέμενων καταστάσεων Rydberg 4p ακολουθούν δύο διαδικασίες αποδιέγερσης, οι $S_3 \rightarrow S_2 \rightarrow S_1$ και Rydberg $\rightarrow S_3 \rightarrow S_2 \rightarrow S_1$. Η μετάβαση Rydberg $\rightarrow S_3$ φαίνεται πως περιλαμβάνει φράγμα δυναμικού, ενώ η μετάβαση $S_3 \rightarrow S_2$ συμβαίνει μέσω μίας εύκολα προσβάσιμης κωνικής διασταύρωσης. Οι ταλαντώσεις που παρατηρήθηκαν στο σήμα των ιοντικών θραυσμάτων σε συνδυασμό με τους χρόνους ζωής της κατάστασης S_2 για τα τρία μόρια υποδεικνύουν πως κατά τη μετάβαση $S_2 \rightarrow S_1$ ο δακτύλιος παραμορφώνεται σχηματίζοντας δομή «μισής βάρκας» με το μεθύλιο να εξέχει εκτός επιπέδου.

Στη συνέχεια μελετήθηκαν τα τρία ισομερή του μεθυλιωμένου τολουολίου, δηλαδή το ο-, το μ- και το π-ξυλόλιο. Η αρχική διέγερση της υπέρθεσης της κατάστασης σθένους S_3 με καταστάσεις Rydberg 5s και 5p οδηγεί σε «μονοπάτια» αποδιέγερσης παρόμοια με εκείνα του τολουολίου, τα

$S_3 \rightarrow S_2 \rightarrow S_1/T_3$ (διακλάδωση στο τελευταίο βήμα προς την απλή S_1 και την τριπλή T_3) και Rydberg $\rightarrow S_3 \rightarrow S_2 \rightarrow S_1/T_3$. Παρατηρήθηκε ότι ο χαρακτηριστικός χρόνος της μετάβασης $S_3 \rightarrow S_2$ αυξάνεται κατά τη σειρά $o < \mu < \pi$, με το χρόνο για το o -ισομερές να είναι παρόμοιος με εκείνον για το τολουόλιο. Η ακριβώς αντίθετη συμπεριφορά προσδιορίστηκε για το χρόνο ζωής της S_2 . Οι παρατηρήσεις αυτές οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι κατά τη μετάβαση $S_3 \rightarrow S_2$ ο δακτύλιος παραμορφώνεται με τρόπο που περιλαμβάνει κίνηση του ατόμου άνθρακα που βρίσκεται απέναντι από το μεθύλιο, ενώ κατά τη μετάβαση $S_2 \rightarrow S_1/T_3$ ο δακτύλιος παραμορφώνεται στη μορφή της «μισής βάρκας».

Τελευταία μελετήθηκαν τα αλογονωμένα παράγωγα στη θέση 4 (ώστε να αποφευχθεί η αλληλεπίδραση μεταξύ μεθυλίου και αλογόνου) και συγκεκριμένα τα 4-φθορο-, 4-χλωρο- και 4-βρωμοτολουόλιο. Στα μόρια αυτά η συμμετοχή διασπαστικών καταστάσεων τύπου (π, σ^*) και (n, σ^*) περιπλέκει τις διαδικασίες αποδιέγερσης από την αρχικά διεγερμένη κατάσταση S_3 . Παρατηρήθηκε ότι το «μονοπάτι» αποδιέγερσης $S_3 \rightarrow S_2 \rightarrow S_1$ οδηγεί στην παραγωγή σχεδόν αποκλειστικά πατρικών ιόντων P^+ , ενώ το «μονοπάτι» που οδηγεί το κυματοπακέτο από το πρώτο ελάχιστο της S_3 στο δεύτερο και από εκεί σε μία διασπαστική κατάσταση, προκαλώντας επιμήκυνση του δεσμού C-X, παράγει σχεδόν αποκλειστικά τα ιοντικά θραύσματα $[P-H]^+$ και $[P-X]^+$, όπου X είναι το αλογόνο. Η χρονική εξάρτηση του λόγου των δύο θραυσμάτων ενισχύει τη διαπίστωση ότι η αποδιέγερση λαμβάνει χώρα κατά μήκος της συντεταγμένης C-X.

Abstract

The present work aims at the study of the dynamics of the simplest methyl-substituted derivative of benzene, that is toluene ($C_6H_5CH_3$), on the fs timescale after excitation of highly excited electronic states. Moreover, the influence of substitution with deuteriums (D), with a second methyl group (CH_3) and with halogen atoms (F, Cl, Br) is also a subject of investigation. The prototypical benzene molecule has been already extensively examined, both experimentally and theoretically, considering the processes of internal conversion, ring deformation and the so-called “channel 3” phenomenon, by utilizing several techniques. In the case of toluene the majority of the existing literature refers mainly to lower excited states on the ps or ns timescale.

The technique employed for the investigation of the dynamics of the molecules under study was the pump-probe time-of-flight mass spectrometry on the fs timescale and in the vacuum-ultraviolet (VUV) region. The 5th harmonic, at 160 nm, of the fundamental frequency of an ultrafast pulsed laser, with pulse duration ~ 30 fs and central wavelength at 800 nm, excited the molecular sample by single-photon absorption. The pulse of the fundamental frequency interacted with the excited molecules after a controlled time delay, leading to ionization and/or fragmentation. The analysis of the recorded -with respect to the variable delay- ionic signal resulted in the determination of the lifetime of the excited states, of the deactivation pathways and, by extension, of the possible deformations taking place.

Firstly, we investigated toluene and two deuterated derivatives, the fully deuterated and the deuterated in the methyl group. It was concluded that the initial excitation of the third excited singlet electronic valence state S_3 and of two superimposed 4p Rydberg states is followed by two deactivation processes: the $S_3 \rightarrow S_2 \rightarrow S_1$ and the Rydberg $\rightarrow S_3 \rightarrow S_2 \rightarrow S_1$. The Rydberg $\rightarrow S_3$ transition appears to involve an energy barrier, whereas the $S_3 \rightarrow S_2$ relaxation takes place through an easily accessible conical intersection. The oscillations observed on the ionic fragments' signal in combination with the lifetimes of the S_2 state for all the three molecules indicate that, upon the $S_2 \rightarrow S_1$ transition, the ring is deformed to the “half-boat” structure, with the methyl group lying out of plane.

The next group of molecules studied was the three isomeric methyl-substituted derivatives of toluene, that is the o-, m-, and p-xylene. Initial excitation of the superposition of the valence state S_3 with 5s and 5p Rydberg states leads to relaxation pathways similar to those of toluene, namely the $S_3 \rightarrow S_2 \rightarrow S_1/T_3$ (branching in the last step towards the singlet S_1 and the triplet T_3) and the Rydberg $\rightarrow S_3 \rightarrow S_2 \rightarrow S_1/T_3$. It was observed that the characteristic time of the $S_3 \rightarrow S_2$ transition increases in the order o-<m-<p-, with the time for the o-isomer being similar to that for toluene. Exactly the opposite behavior was determined for the lifetime of S_2 . From these observations it was concluded

that upon the $S_3 \rightarrow S_2$ transition the ring is distorted in a way that involves motion of the C atom lying opposite the methyl group, whereas upon the $S_2 \rightarrow S_1/T_3$ transition a deformation to the “half-boat” structure takes place.

The last category of toluene derivatives investigated was that of halogenated toluenes in the 4-position (in order to avoid interaction between the methyl group and the halogen atom), namely the 4-fluoro-, 4-chloro-, and 4-bromotoluene. In these molecules the involvement of repulsive states having (π, σ^*) and (n, σ^*) character complicates the deactivation processes from the initially excited valence state S_3 . It was observed that the deactivation pathway $S_3 \rightarrow S_2 \rightarrow S_1$ yields almost exclusively parent ions P^+ , whereas the pathway leading the wavepacket from the first minimum of S_3 to the second one and then to a repulsive state, causing elongation of the C-X bond, yields almost solely $[P-H]^+$ and $[P-X]^+$ ionic fragments (X stands for the halogen). The time dependency of the two fragments' ratio supports the conclusion that the relaxation takes place along the C-X coordinate.

Κεφάλαιο 1. Θεωρητική Περιγραφή

1.1 Κβαντομηχανική περιγραφή των ελεύθερων μορίων

1.1.1 Πλήρης κβαντομηχανική περιγραφή

Η εξίσωση Schrödinger που περιγράφει τα ελεύθερα μόρια, δηλαδή τα μόρια που βρίσκονται σε χώρο ελεύθερο εξωτερικών πεδίων και δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους, βρίσκονται δηλαδή στην αέρια φάση, γράφεται

$$\mathbb{H}\Psi = E\Psi, \quad (1.1)$$

όπου

$$\mathbb{H} = \mathbb{T} + \mathbb{V} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{j=1}^K \frac{1}{M_j} \nabla_j^2 + V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (1.2)$$

είναι η χαμιλτονιανή του συστήματος N ηλεκτρονίων μάζας m και K πυρήνων μάζα M_j . \mathbb{T} είναι ο τελεστής κινητικής ενέργειας ηλεκτρονίων και πυρήνων, ενώ με V συμβολίζεται η δυναμική ενέργεια. \mathbf{r} και \mathbf{R} είναι τα διανύσματα θέσης για τα ηλεκτρόνια και τους πυρήνες αντίστοιχα. Η δυναμική ενέργεια γράφεται

$$V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\sum_{j>j'}^K \sum_{j'=1}^K \frac{Z_j Z_{j'}}{R_{j,j'}} - \sum_{j=1}^K \sum_{i=1}^N \frac{Z_j}{r_{i,j}} + \sum_{i>i'}^N \sum_{i'=1}^N \frac{1}{r_{i,i'}} \right], \quad (1.3)$$

όπου e είναι το φορτίο του ηλεκτρονίου και Z των πυρήνων, $R_{j,j'}$ η απόσταση μεταξύ των πυρήνων j και j' , $r_{i,j}$ η απόσταση μεταξύ του i -ηλεκτρονίου και του j -πυρήνα, ενώ με $r_{i,i'}$ συμβολίζεται η απόσταση μεταξύ των ηλεκτρονίων i και i' .

Επισημαίνουμε ότι στη μέχρι στιγμής συζήτηση έχουμε αγνοήσει τις μαγνητικές αλληλεπιδράσεις καθώς και τις αλληλεπιδράσεις λόγω του σπιν των ηλεκτρονίων και των πυρήνων. Οι διορθώσεις αυτές αναμένεται να είναι μικρές σε σχέση με τη συνολική κινητική και δυναμική ενέργεια και να μην επηρεάζουν σημαντικά τα αποτελέσματα. Η μελέτη γίνεται στο σύστημα αναφοράς του εργαστηρίου για μόρια των οποίων το κέντρο μάζας θεωρείται ακίνητο. Επίσης σημειώνουμε ότι από εδώ και στο εξής θα χρησιμοποιούμε για απλούστευση το καθιερωμένο στην ατομική φυσική και την κβαντική χημεία ατομικό σύστημα μονάδων (a.u.), σύμφωνα με το οποίο $\hbar=m=e=1$.

Στη συνέχεια, λόγω του ότι η κινητική ενέργεια των πυρήνων είναι συγκριτικά μικρή σε σχέση με το άθροισμα της κινητικής ενέργειας των ηλεκτρονίων και της συνολικής δυναμικής ενέργειας, μπορούμε να θεωρήσουμε την πρώτη ως διαταραχή. Έτσι, η χαμιλτονιανή γράφεται ως

$$\mathbb{H} = \mathbb{H}_{el} + \mathbb{H}', \quad (1.4)$$

όπου $\mathbb{H}_{el} = \mathbb{V} + \mathbb{T}_{el}$ είναι η αδιατάρακτη χαμιλτονιανή και $\mathbb{H}' = \mathbb{T}_{nuc}$ είναι η διαταραχή. Η αδιατάρακτη εξίσωση Schrödinger είναι επομένως

$$\mathbb{H}_{el}\psi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E_{el,n}(\mathbf{R})\psi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R}). \quad (1.5)$$

Η ψ_n περιγράφει την κατανομή του ηλεκτρονιακού νέφους σε μία κατάσταση n , με το σύστημα των πυρήνων να είναι «παγωμένο» στις θέσεις \mathbf{R} . Η εξάρτηση από τις πυρηνικές συντεταγμένες \mathbf{R} είναι παραμετρική. Το σύστημα των εξισώσεων ψ_n μπορεί να επιλεγεί έτσι ώστε να είναι πλήρες και ορθοκανονικό, με αποτέλεσμα η πλήρης κυματοσυνάρτηση να γράφεται ως ένα άθροισμα πάνω στην αδιατάρακτη βάση, δηλαδή

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_m \varphi_m(\mathbf{R})\psi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R}). \quad (1.6)$$

Το άθροισμα (ονομάζεται και ανάπτυγμα Born-Huang) μπορεί να είναι εν γένει άπειρο, με αποτέλεσμα να μην αφαιρείται κάτι από τη γενική ισχύ της μέχρι στιγμής περιγραφής.

Αντικαθιστώντας την (1.2) και την (1.6) στην (1.1), πολλαπλασιάζοντας με ψ_n^* , ολοκληρώνοντας πάνω στις ηλεκτρονιακές συντεταγμένες και χρησιμοποιώντας την ορθοκανονικότητα $\int \psi_n^* \psi_m d\mathbf{r} = \delta_{nm}$

του συστήματος των ψ , προκύπτει [1] το συζευγμένο σύστημα εξισώσεων

$$\mathbb{H}_{el}\psi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E_{el,n}(\mathbf{R})\psi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (1.7)$$

$$\mathbb{H}'\varphi_n(\mathbf{R}) + \sum_m (c_{nm}\varphi_m(\mathbf{R})) = (E - E_{el,n}(\mathbf{R}))\varphi_n(\mathbf{R}), \quad (1.8)$$

όπου

$$c_{nm} = \int \psi_n^* \mathbb{H}' \psi_m d\mathbf{r} - \hbar^2 \left(\int \psi_n^* \sum_j \frac{1}{M_j} \frac{\partial \psi_m}{\partial \mathbf{R}_j} d\mathbf{r} \right) \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_j}. \quad (1.9)$$

Παρατηρούμε ότι η ύπαρξη των συντελεστών c_{nm} οδηγεί σε ανάμειξη των ηλεκτρονιακών καταστάσεων ψ λόγω της κίνησης των πυρήνων. Αν ο όρος του αθροίσματος έλειπε από την (1.8), οι κυματοσυναρτήσεις φ_n θα περιέγραφαν πυρήνες που κινούνται σε δυναμικό $E_{el,n}$ που δημιουργούν τα ηλεκτρόνια. Η ειδική αυτή περίπτωση ονομάζεται προσέγγιση Born-Oppenheimer και θα συζητηθεί στην αμέσως επόμενη παράγραφο.

1.1.2 Προσέγγιση Born-Oppenheimer

Στην προσέγγιση Born-Oppenheimer θεωρείται ότι όλα τα στοιχεία πίνακα c_{nm} έχουν αμελητέα συνεισφορά και αγνοούνται τελείως. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την πλήρη αποσύζευξη του συστήματος εξισώσεων (1.7) και (1.8), το οποίο εκπίπτει πλέον στην απλή μορφή

$$\mathbb{H}_{el}\psi_n(\mathbf{r};\mathbf{R}) = E_{el,n}(\mathbf{R})\psi_n(\mathbf{r};\mathbf{R}) \quad (1.10)$$

$$[\mathbb{H}' + E_{el,n}(\mathbf{R})]\varphi_{n,u}(\mathbf{R}) = E\varphi_{n,u}(\mathbf{R}). \quad (1.11)$$

Επειδή $\mathbb{H}' = T_{nuc}$, η εξίσωση (1.11) περιγράφει πυρήνες που κινούνται στο δυναμικό $E_{el,n}(\mathbf{R})$, το οποίο, όπως είδαμε προηγουμένως, είναι το άθροισμα της κινητικής ενέργειας των ηλεκτρονίων και της συνολικής δυναμικής ενέργειας του συστήματος. Ο δείκτης u στην πυρηνική κυματοσυνάρτηση $\varphi_{n,u}$ καθορίζει τις διάφορες καταστάσεις ταλάντωσης και περιστροφής των πυρήνων. Στην προσέγγιση των αποσυζευγμένων ταλαντώσεων και περιστροφών, η πυρηνική κυματοσυνάρτηση γράφεται $\varphi_{n,v,J}$, με το δείκτη v να αναφέρεται στην ταλαντωτική στάθμη και το δείκτη J στην περιστροφική.

Το άθροισμα άπειρων όρων της εξίσωσης (1.6) γίνεται ένα απλό γινόμενο της μορφής

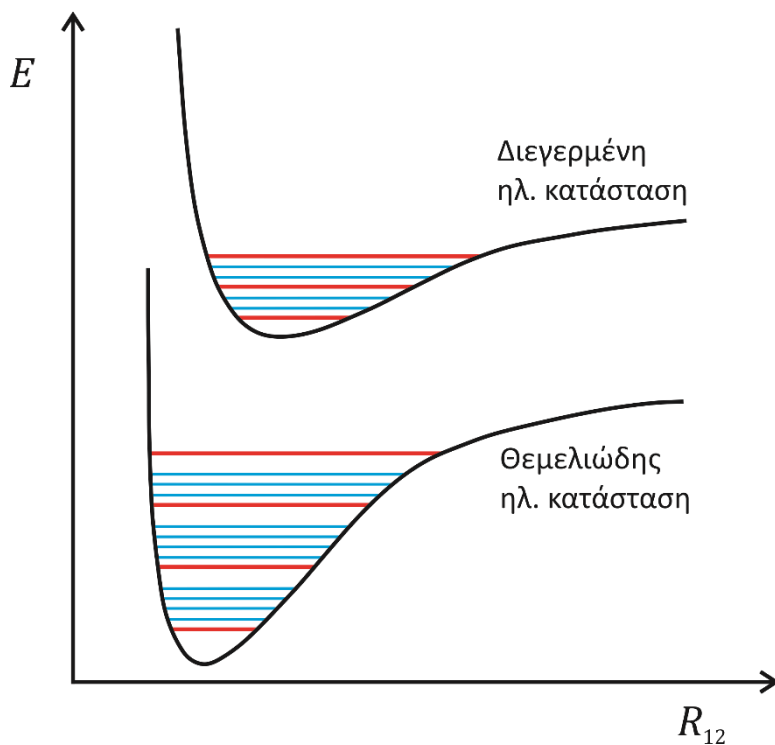
$$\Psi_{n,u} = \varphi_{n,u}(\mathbf{R})\psi_n(\mathbf{r};\mathbf{R}). \quad (1.12)$$

Η συνολική ενέργεια του συστήματος παραμένει σταθερή και ανεξάρτητη από τις ηλεκτρονιακές και πυρηνικές συντεταγμένες, δηλαδή $E = E_{el,n}(\mathbf{R}) + T_{nuc}(\mathbf{R})$.

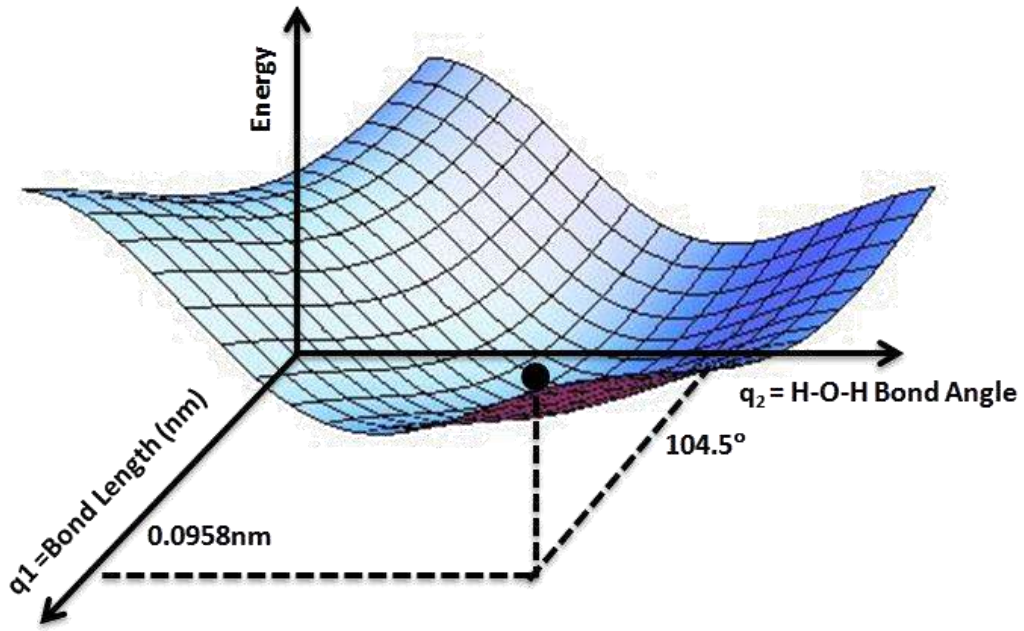
Έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον να εξηγήσουμε πώς ερμηνεύεται η αποσύζευξη των εξισώσεων Schrödinger που περιγράφουν το ελεύθερο μόριο. Το ότι τα ηλεκτρόνια και οι πυρήνες περιγράφονται πλέον από δύο ανεξάρτητες εξισώσεις Schrödinger με μοναδικό κοινό στοιχείο την $E_{el,n}(\mathbf{R})$ σημαίνει πως η κίνηση των πυρήνων δεν επηρεάζει την κατάσταση των ηλεκτρονίων, τα οποία προσαρμόζονται «ακαριαία» στην εκάστοτε θέση \mathbf{R} των πυρήνων. Με άλλα λόγια, το ηλεκτρονιακό νέφος ακολουθεί επακριβώς την κίνηση των πυρήνων, παραμένοντας πάντα στην ίδια κατάσταση n .

Η $E_{el,n}(\mathbf{R})$ στην ειδική περίπτωση ενός διατομικού μορίου εξαρτάται μόνο από τη διαπυρηνική απόσταση $R_{12} = |\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|$ και παρουσιάζει ένα ελάχιστο. Έτσι, η $E_{el,n}(\mathbf{R})$ μπορεί να παρασταθεί ως μία απλή καμπύλη, πάνω στην οποία «χτίζονται» οι ταλαντωτικές και περιστροφικές ενεργειακές στάθμες, με αποτέλεσμα η συνολική ενέργεια E να είναι σταθερή (βλ. Σχήμα 1.1). Στην περίπτωση ωστόσο των πολυατομικών μορίων ($K > 2$, όπου K ο αριθμός των ατόμων), οι εσωτερικοί βαθμοί ελευθερίας του συστήματος είναι τουλάχιστον τρεις ($3K-5$ για γραμμικά και $3K-6$ για μη γραμμικά μόρια) και η $E_{el,n}(\mathbf{R})$ περιγράφεται από μία πολυδιάστατη υπερεπιφάνεια (δυναμική επιφάνεια), με αποτέλεσμα να μη μπορεί να απεικονιστεί πλήρως. Συνήθως η απεικόνιση τέτοιων επιφανειών πραγματοποιείται κρατώντας σταθερές όλες τις συντεταγμένες εκτός από μία ή δύο ως προς τις οποίες μελετάται η

συμπεριφορά του συστήματος. Με αυτό τον τρόπο προκύπτουν απλές καμπύλες για μία ελεύθερη συντεταγμένη και διαγράμματα ισοδυναμικών καμπυλών ή τρισδιάστατα διαγράμματα για δύο ελεύθερες συντεταγμένες. Οι δυναμικές επιφάνειες των πολυατομικών μορίων εμφανίζουν τοπικά μέγιστα, ελάχιστα και σαγματικά σημεία. Στο Σχήμα 1.2 παρουσιάζεται ως παράδειγμα η δυναμική επιφάνεια για το μόριο του νερού.



Σχήμα 1.1 Ποιοτική απεικόνιση δύο ηλεκτρονιακών καταστάσεων ενός διατομικού μορίου, πάνω στις οποίες «χτίζονται» τα ταλαντωτικά (κόκκινες γραμμές) και τα περιστροφικά (μπλε γραμμές) ενεργειακά επίπεδα.



Σχήμα 1.2 Δυναμική επιφάνεια του μορίου του νερού σχεδιασμένη ως προς τη γωνία H-O-H και το μήκος ενός από τους δεσμούς H-O. Σημειώνεται η θέση ελαχίστου, που αποτελεί τη θέση ισορροπίας γύρω από την οποία ταλαντώνεται το μόριο. (By AimNature - Own work, CC BY-SA 3.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=29213158>)

Στο σημείο αυτό ας επανέλθουμε για λίγο στη συζήτηση για τις ταλαντώσεις και τις περιστροφές του μορίου. Όπως είδαμε προηγουμένως, η εξίσωση (1.11) περιγράφει πυρήνες οι οποίοι κινούνται στο δυναμικό $E_{el,n}(\mathbf{R})$ που δημιουργούν τα ηλεκτρόνια. Εξετάζοντας αρχικά την απλή περίπτωση του διατομικού μορίου, η κινητική ενέργεια των πυρήνων γράφεται ως

$$\mathbb{H}' = -\frac{\hbar^2}{2M_1} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2M_2} \nabla_2^2 \quad (1.13)$$

και μπορεί να απλοποιηθεί στη μορφή

$$\mathbb{H}' = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2, \quad (1.14)$$

όπου $\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$ είναι η ανηγμένη μάζα του συστήματος. Η λαπλασιανή ∇^2 σε σφαιρικές συντεταγμένες γράφεται

$$\nabla^2 = \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) + \frac{1}{R^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{R^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}. \quad (1.15)$$

Η πυρηνική κυματοσυνάρτηση μπορεί να γραφεί ως γινόμενο ενός ακτινικού και ενός γωνιακού μέρους, με το ακτινικό να περιγράφει ουσιαστικά την ταλάντωση και το γωνιακό την περιστροφή του μορίου, δηλαδή

$$\varphi_{n,v,J}(R_{12}, \theta, \phi) = \chi_{n,v}(R_{12}) Y_{n,v,J}(\theta, \phi), \quad (1.16)$$

όπου $Y_{n,v,J}(\theta, \phi)$ είναι οι σφαιρικές αρμονικές. Αντικαθιστώντας τις (1.14-1.16) στην (1.11) προκύπτουν δύο εξισώσεις που περιγράφουν την ταλάντωση και την περιστροφή. Θεωρώντας μόριο που δεν περιστρέφεται ($J=0$), έχουμε για το ταλαντωτικό μέρος:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R_{12}^2} + E_{el,n}(R_{12}) \right) \chi_{n,v}(R_{12}) = E \chi_{n,v}(R_{12}). \quad (1.17)$$

Αναπτύσσοντας κατά Taylor την $E_{el,n}(R_{12})$ γύρω από τη θέση ισορροπίας R_0 (θέση ελαχίστου), προκύπτει

$$E_{el,n}(R_{12}) = E_{el,n}(R_0) + \frac{1}{2} k (R_{12} - R_0)^2 + O((R_{12} - R_0)^3). \quad (1.18)$$

Αγνοώντας τους όρους υψηλότερης τάξης, παρατηρούμε ότι η ταλάντωση του μορίου γύρω από τη θέση ισορροπίας γίνεται μέσα σε πεδίο αρμονικού ταλαντωτή [1,2]. Στους όρους υψηλότερης τάξης, οι οποίοι δε μπορούν να θεωρηθούν αμελητέοι όταν το πλάτος της ταλάντωσης γίνει αρκετά μεγάλο, οφείλεται η αναρμονικότητα. Έτσι, για κάθε ηλεκτρονιακή κατάσταση $E_{el,n}$ υπάρχουν οι αντίστοιχες ταλαντωτικές ενεργειακές στάθμες $E_{n,v}$, ενώ θεωρώντας πλέον και την περιστροφή, προστίθενται και τα περιστροφικά ενεργειακά επίπεδα $E_{n,v,J}$. Οι ενεργειακές αυτές στάθμες απεικονίζονται ποιοτικά για τη θεμελιώδη και μία διεγερμένη ηλεκτρονιακή κατάσταση στο Σχήμα 1.1.

Όσα αναφέρθηκαν παραπάνω για την ταλάντωση και την περιστροφή των διατομικών μορίων μπορούν να γενικευτούν για την περίπτωση των πολυατομικών μορίων [1]. Η αναλυτική περιγραφή όμως είναι ιδιαίτερα περίπλοκη και δε θα παρουσιαστεί εδώ.

1.1.3 Αδιαβατική προσέγγιση

Η προηγούμενη περιγραφή του κβαντικού μοριακού συστήματος περιορίστηκε στην προσέγγιση Born-Oppenheimer (BO), η οποία δε μπορεί πάντα να θεωρηθεί επαρκής. Στην προσέγγιση BO αγνοήσαμε τελείως όλους τους όρους της εξίσωσης (1.9), που οδηγούν σε ανάμειξη των ηλεκτρονιακών καταστάσεων εξαιτίας της κίνησης των πυρήνων.

Στην αδιαβατική προσέγγιση, η οποία είναι γενικότερη της BO, μόνο οι μη διαγώνιοι όροι c_{nm} ($n \neq m$) θεωρούνται αμελητέοι. Χρησιμοποιώντας την ορθοκανονικότητα των ηλεκτρονιακών κυματοσυναρτήσεων ψ_n καθώς και τις ιδιότητες παραγωγίσις στην εξίσωση (1.9), προκύπτει [1] ότι οι διαγώνιοι όροι γράφονται ως εξής:

$$c_{mm} = \sum_j \frac{\hbar^2}{2M_j} \int \left(\frac{\partial \psi_n}{\partial \mathbf{R}_j} \right)^2 d\mathbf{r}. \quad (1.19)$$

Παρατηρούμε ότι στην αδιαβατική προσέγγιση οι όροι c_{nn} εξαρτώνται από το τετράγωνο της παραγώγου της ηλεκτρονιακής κυματοσυνάρτησης ως προς τις μεταβολές των πυρηνικών συντεταγμένων. Η εξίσωση (1.11) γίνεται τώρα

$$\left[\mathbb{H}' + E_{el,n}(\mathbf{R}) + \sum_j \frac{\hbar^2}{2M_j} \int \left(\frac{\partial \psi_n}{\partial \mathbf{R}_j} \right)^2 d\mathbf{r} \right] \varphi_{n,u}(\mathbf{R}) = E \varphi_{n,u}(\mathbf{R}) \quad (1.20)$$

και το ενεργό δυναμικό μέσα στο οποίο κινούνται οι πυρήνες εξαρτάται πλέον και από την κινητική ενέργειά τους. Τα ηλεκτρόνια επομένως δεν προλαβαίνουν να προσαρμοστούν ακαριαία στην κίνηση των πυρήνων, με αποτέλεσμα μία δεδομένη χρονική στιγμή οι πυρήνες να «βλέπουν» το δυναμικό που δημιουργεί ένα ηλεκτρονιακό νέφος προσαρμοσμένο στις θέσεις που είχαν οι πυρήνες μία προηγούμενη χρονική στιγμή (καθυστερημένο δυναμικό). Παρόλα αυτά, ούτε στην αδιαβατική προσέγγιση έχουμε ανάμειξη διαφορετικών ηλεκτρονιακών καταστάσεων και οι δυναμικές επιφάνειες μπορούν ακόμη να θεωρηθούν ανεξάρτητες μεταξύ τους. Η διόρθωση στην ενέργεια είναι συνήθως σχετικά μικρή και εξαρτάται από τη μάζα των πυρήνων.

1.1.4 Κατάρρευση προσεγγίσεων

Η προσέγγιση BO και η αδιαβατική προσέγγιση δεν είναι πάντα αρκετές για να περιγράψουν το μοριακό σύστημα, ιδίως σε διεγερμένες ηλεκτρονιακές καταστάσεις πολυατομικών μορίων, και πρέπει να ληφθούν υπόψιν και οι μη διαγώνιοι όροι c_{nm} της εξίσωσης (1.9). Σε αυτές τις περιπτώσεις γίνεται χειρισμός της κινητικής ενέργειας των πυρήνων ως διαταραχής πάνω στην αδιατάρακτη ηλεκτρονιακή χαμιλτονιανή με βάση τη θεωρία διαταραχών. Προκύπτει τελικά [1] ότι η ηλεκτρονιακή ενέργεια παίρνει τη μορφή

$$E_{el,n} = E_{el,n}^{(0)} + c_{nm} + \sum_{k \neq n} \frac{W_{nk} W_{kn}}{E_{el,n}^{(0)} - E_{el,k}^{(0)}} + \dots, \quad (1.21)$$

όπου $W_{nk} = \int \psi_n^{(0)*} \mathbb{H}' \psi_k^{(0)} d\mathbf{r}$ είναι το στοιχείο πίνακα της διαταραχής, που είναι υπεύθυνο για την ανάμειξη διαφορετικών ηλεκτρονιακών καταστάσεων, και $E_{el,n}^{(0)}$ είναι οι αδιατάρακτες ηλεκτρονιακές ενεργειακές στάθμες. Ο όρος c_{nm} είναι η διόρθωση πρώτης τάξης της αδιαβατικής προσέγγισης. Έχουν αγνοηθεί όροι τρίτης τάξης και πάνω, οι οποίοι σχετίζονται με ανάμειξη καταστάσεων λόγω περιστροφής, δυνάμεων Coriolis κτλ.

Παρατηρούμε ότι η συνεισφορά της διόρθωσης δεύτερης τάξης, δηλαδή του όρου του αθροίσματος της εξίσωσης (1.21), αυξάνεται όσο οι ενεργειακές στάθμες πλησιάζουν μεταξύ τους ή υπάρχει ακόμη και εκφυλισμός, όπως στην περίπτωση της διασταύρωσης δυναμικών επιφανειών. Σε τέτοιες περιπτώσεις οι δυναμικές επιφάνειες δε μπορούν να θεωρηθούν ανεξάρτητες μεταξύ τους, ωστόσο κατά σύμβαση εξακολουθούν να απεικονίζονται ως επιφάνειες BO, οι οποίες όμως τέμνονται ή ακουμπούν μεταξύ τους. Η ολική κυματοσυνάρτηση του συστήματος δε μπορεί πλέον να γραφεί ως γινόμενο τριών ανεξάρτητων όρων, του ηλεκτρονιακού, του ταλαντωτικού και του περιστροφικού.

Κάποιες αποκλίσεις από την προσέγγιση BO ή την αδιαβατική προσέγγιση μπορεί να οφείλονται στην αλληλεπίδραση σπιν-τροχιάς των ηλεκτρονίων, η οποία ευθύνεται για την ανάμειξη ηλεκτρονιακών καταστάσεων διαφορετικής πολλαπλότητας, και στην αλληλεπίδραση με το σπιν των πυρήνων, η οποία είναι υπεύθυνη για την υπέρλεπτη υφή των παρατηρούμενων φασμάτων. Τέτοιου είδους αλληλεπιδράσεις, που περιγράφονται υποχρεωτικά σχετικιστικά, έχουν αγνοηθεί στην εξίσωση Schrödinger (1.1).

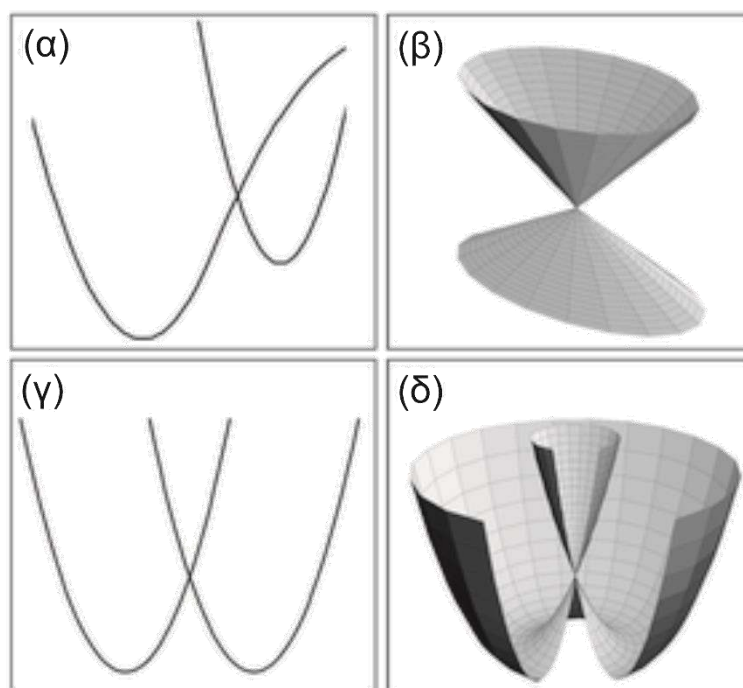
Η ανάμειξη καταστάσεων διέπεται από κανόνες επιλογής [1], που προκύπτουν από τη συμμετρία του μηχανισμού (τελεστή) ανάμειξης: 1) η συνολική στροφορμή του συστήματος πρέπει να είναι ίδια στις συζευγμένες καταστάσεις, 2) στα μόρια με κέντρο συμμετρίας η ισοτιμία (parity) πρέπει να είναι ίδια και 3) στα ομοπυρηνικά διατομικά ή τα συμμετρικά γραμμικά πολυατομικά μόρια,

όπως και στα πολυατομικά μόρια που περιγράφονται με τη θεωρία ομάδων [3], η συμμετρία των (ολικών) καταστάσεων πρέπει να είναι η ίδια.

Συμπερασματικά, οι διαταραχές της χαμιλτονιανής στα διάφορα μόρια μπορεί να οφείλονται σε ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις, οι οποίες οδηγούν στη σύζευξη ηλεκτρονιακών καταστάσεων και στην παραμόρφωση των δυναμικών καμπυλών και επιφανειών, στη σύζευξη σπιν-τροχιάς, που ευθύνεται για την ανάμειξη καταστάσεων διαφορετικής πολλαπλότητας, και στις αλληλεπιδράσεις λόγω περιστροφής. Λόγω τέτοιων διαταραχών μπορούν να παρατηρηθούν τα εξής φαινόμενα [1]: η *ταλαντωτική σύζευξη* (*vibronic coupling*), στην οποία κάποιοι κανονικοί τρόποι ταλάντωσης χάνουν την ταυτότητά τους και αναμιγνύονται μεταξύ τους με αποτέλεσμα η ταλαντωτική ενέργεια να μεταφέρεται από μία αρχικά διεγερμένη ταλάντωση σε άλλες οδηγώντας σε ανακατανομή της ενέργειας (*εσωτερική ταλαντωτική ανακατανομή*, *internal vibrational redistribution*), και τα φαινόμενα *Renner-Teller* (γραμμικά μόρια) και *Jahn-Teller* (μη γραμμικά μόρια), όπου αίρεται ο εκφυλισμός των αδιατάρακτων εκφυλισμένων καταστάσεων λόγω της αλληλεπίδρασης με τις ταλαντώσεις και δημιουργούνται δυναμικές επιφάνειες με συγκεκριμένα σημεία εκφυλισμού. Επίσης παρατηρούνται μη ακτινοβολητικές διαδικασίες όπως η *προδιάσπαση* (*predissociation*), δηλαδή η διάσπαση του μορίου ξεπερνώντας ένα φράγμα περιστροφικής ενέργειας με το φαινόμενο σήραγγας (διαδικασία που δεν απαιτεί σύζευξη) ή λόγω της σύζευξης της αρχικά διεγερμένης δέσμιας κατάστασης με μία διασπαστική, ο *αυτοϊονισμός* (*autoionization*), όπου δέσμια κατάσταση συνδέεται με το συνεχές και το αρχικά ουδέτερο μόριο ιονίζεται, η *εσωτερική μετατροπή* (*internal conversion*), στην οποία υπάρχει σύζευξη καταστάσεων ίδιου σπιν και το μόριο περνάει από τη μία στην άλλη διατηρώντας τη συνολική του ενέργεια, δηλαδή με μετατροπή ηλεκτρονιακής ενέργειας σε ταλαντωτική, και η *διασυστημική διασταύρωση* (*intersystem crossing*) με σύζευξη καταστάσεων διαφορετικού σπιν. Η σύζευξη μεταξύ ηλεκτρονιακών καταστάσεων μπορεί να οδηγεί ακόμη και σε ισομερισμό του μορίου. Τέτοιου είδους μη ακτινοβολητικές διαδικασίες σε αρωματικά μόρια στη χρονική κλίμακα των μερικών δεκάδων fs είναι το αντικείμενο της παρούσας διατριβής.

1.2 Κωνικές διασταυρώσεις δυναμικών επιφανειών

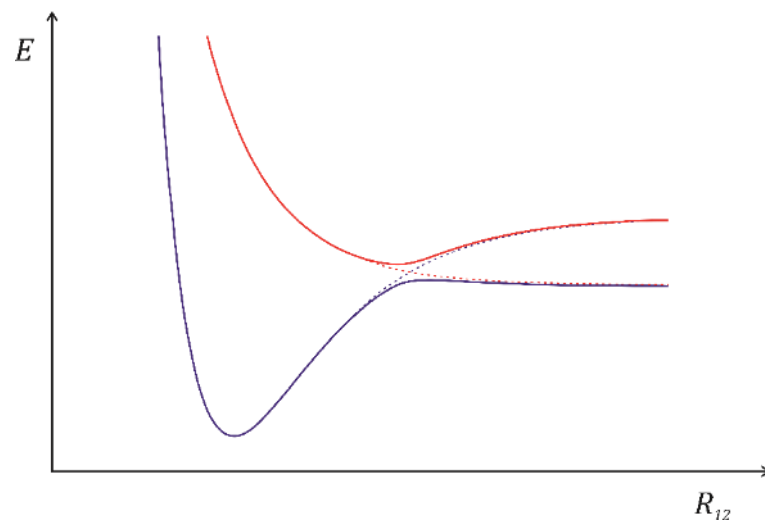
Όπως αναφέραμε στην προηγούμενη παράγραφο, η κατάρρευση των προσεγγίσεων οδηγεί σε ανάμειξη των ηλεκτρονιακών καταστάσεων και σε διασταύρωση των δυναμικών τους επιφανειών. Τέτοιου είδους διασταυρώσεις μπορούν να προκύψουν από την άρση του εκφυλισμού των ηλεκτρονιακών καταστάσεων. Όταν η άρση γίνεται γραμμικά ως προς απομακρύνσεις από τη θέση διασταύρωσης σε κάποιον υποχώρο, μιλάμε για *κωνικές διασταυρώσεις* (*conical intersections*) [4–6]. Πρέπει να τονίσουμε πως δεν είναι όλες οι διασταυρώσεις κωνικές. Ο υποχώρος στον οποίο ο εκφυλισμός αίρεται γραμμικά ονομάζεται *χώρος διακλάδωσης* (*branching space*), ενώ ο ορθογώνιος συμπληρωματικός του χώρος ονομάζεται *χώρος «ραφής»* (*seam space*). Στο χώρο διακλάδωσης η κωνική διασταύρωση παρουσιάζει τη μορφή διπλού κώνου. Στο Σχήμα 1.3 παρουσιάζονται δύο παραδείγματα κωνικών διασταυρώσεων.



Σχήμα 1.3 Παραδείγματα κωνικών διασταυρώσεων. (α) Τομή κωνικής διασταύρωσης με μορφή που συναντάται σε πολλές περιπτώσεις οργανικών φωτοχημικών αντιδράσεων. (β) Τρισδιάστατη απεικόνιση στο χώρο seam της διασταύρωσης του σχήματος (α). (γ), (δ) Τομή και τρισδιάστατη απεικόνιση κωνικής διασταύρωσης τύπου Jahn-Teller. (Προσαρμοσμένο σχήμα από την αναφορά [7] με την άδεια της Royal Society of Chemistry)

Οι κωνικές διασταυρώσεις ταξινομούνται ως προς τη συμμετρία των εμπλεκόμενων ηλεκτρονιακών καταστάσεων και ως προς την τοπολογία τους. Οι διασταυρώσεις μεταξύ επιφανειών ίδιας συμμετρίας ονομάζονται είτε *απαιτητές από τη συμμετρία* (*symmetry-required*), στην περίπτωση που οι δύο καταστάσεις ανήκουν στις εκφυλισμένες αναπαραστάσεις E ή T, είτε *συμπτωματικά ίδιας συμμετρίας* (*accidental same-symmetry*). Αντιθέτως, εκείνες που εμφανίζονται μεταξύ δυναμικών επιφανειών διαφορετικής συμμετρίας λέγονται *συμπτωματικά επιτρεπτές* (*accidental symmetry-allowed*) [5]. Στην κατηγορία των απαιτητών από τη συμμετρία κωνικών διασταυρώσεων ανήκουν οι διασταυρώσεις τύπου Jahn-Teller, οι οποίες προκύπτουν από την άρση του εκφυλισμού καταστάσεων συμμετρίας E ή T (βλ. Σχήμα 1.3(γ),(δ)) [7,8].

Σύμφωνα με τον *κανόνα μη διασταύρωσης* [5,9], διασταυρώσεις επιφανειών ίδιας συμμετρίας επιτρέπονται σε έναν υποχώρο το πολύ $N_{\text{int}}-2$ διαστάσεων (N_{int} είναι ο αριθμός των εσωτερικών βαθμών ελευθερίας του μορίου), ο οποίος είναι ο χώρος seam. Στην περίπτωση επομένως των διατομικών μορίων, όπου υπάρχει μόνο ένας βαθμός ελευθερίας, δεν επιτρέπεται η διασταύρωση ηλεκτρονιακών καταστάσεων ίδιας συμμετρίας και οι καμπύλες της δυναμικής ενέργειας απομακρύνονται μεταξύ τους στο σημείο που στην προσέγγιση BO θα υπήρχε εκφυλισμός. Στο Σχήμα 1.4 φαίνεται μία τέτοια περίπτωση αποφυγής της διασταύρωσης. Υπάρχουν ωστόσο ακόμη και στα διατομικά μόρια διασταυρώσεις καταστάσεων, διαφορετικής όμως συμμετρίας.



Σχήμα 1.4 Αποφυγή διασταύρωσης σε διατομικό μόριο. Οι διακεκομμένες καμπύλες περιγράφουν τη δυναμική ενέργεια στην προσέγγιση BO. (“Non-Crossing Rule for Energy Curves in Diatomic Molecules” from the Wolfram Demonstrations Project, <http://demonstrations.wolfram.com/NonCrossingRuleForEnergyCurvesInDiatomicMolecules/>, προσαρμοσμένο σχήμα)

Ως προς την μορφολογία τους οι κωνικές διασταυρώσεις κατηγοριοποιούνται ανάλογα με το σχήμα και τον προσανατολισμό του διπλού κώνου, ο οποίος εμφανίζεται όπως είπαμε παραπάνω απεικονίζοντας τις επιφάνειες στο χώρο διακλάδωσης. Ο διπλός αυτός κώνος μπορεί να είναι είτε *κάθετος* είτε *κεκλιμμένος* (βλ. Σχήμα 1.3). Μπορεί επίσης να είναι *συμμετρικός* ή *ασύμμετρος*, αν μια τομή του με επίπεδο κάθετο ως τον άξονά του είναι κύκλος ή έλλειψη αντίστοιχα.

Όπως αναφέραμε και προηγουμένως, οι διαστάσεις του χώρου seam είναι το πολύ $N_{\text{int}}-2$, ενώ ο χώρος διακλάδωσης είναι τουλάχιστον δύο διαστάσεων. Συνήθως ο χώρος διακλάδωσης είναι δύο διαστάσεων, εκτός αν ο αριθμός των ηλεκτρονίων του μορίου είναι περιττός και η αλληλεπίδραση σπιν-τροχιάς δεν είναι αμελητέα. Σε τέτοιες περιπτώσεις, ο χώρος διακλάδωσης μπορεί να είναι τριών ή πέντε διαστάσεων [5].

Προχωρώντας στην πιο λεπτομερή μαθηματική περιγραφή των κωνικών διασταυρώσεων, ας εξετάσουμε την περίπτωση δύο επιφανειών που διασταυρώνονται (υπάρχουν και περιπτώσεις διασταύρωσης τριών επιφανειών [10–12]). Έχουμε να αντιμετωπίσουμε ένα πρόβλημα δύο καταστάσεων, οι οποίες συζευγνύονται μεταξύ τους. Ο πίνακας της χαμιλτονιανής του μοριακού συστήματος στην αδιαβατική (αδιατάρακτη) βάση των δύο αυτών καταστάσεων ψ_1 και ψ_2 γράφεται

$$\mathbb{H} = \begin{bmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{bmatrix}, \quad (1.22)$$

όπου $H_{ij} = \langle \psi_i | \mathbb{H} | \psi_j \rangle$, $H_{11} = E_1$ και $H_{22} = E_2$, με E_1 και E_2 τις ενέργειες των δύο αδιατάρακτων καταστάσεων. Οι μη διαγώνιοι όροι $H_{12} = H_{21}$ περιγράφουν τη σύζευξη των καταστάσεων. Οι ιδιοτιμές και οι ιδιοκαταστάσεις του πίνακα (1.22), δηλαδή οι ενέργειες και οι καταστάσεις της διαταρακτικής βάσης, γράφονται

$$E'_{1,2} = \frac{E_1 + E_2}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{E_1 - E_2}{2}\right)^2 + H_{12}^2} \quad (1.23)$$

$$\psi'_1 = \cos(\alpha/2)\psi_1 + \sin(\alpha/2)\psi_2 \quad (1.24)$$

$$\psi'_2 = -\sin(\alpha/2)\psi_1 + \cos(\alpha/2)\psi_2, \quad (1.25)$$

όπου

$$\sin \alpha = \frac{H_{12}}{\sqrt{\left(\frac{E_1 - E_2}{2}\right)^2 + H_{12}^2}}, \quad \cos \alpha = \frac{H_{11} - H_{22}}{2\sqrt{\left(\frac{E_1 - E_2}{2}\right)^2 + H_{12}^2}}. \quad (1.26)$$

Στην περιοχή που υπάρχει εκφυλισμός, θα πρέπει να ισχύει $E'_1 = E'_2$, οπότε από την εξίσωση (1.23) προκύπτει ότι θα πρέπει να ικανοποιούνται ταυτόχρονα οι εξής συνθήκες:

$$\Delta H \equiv \frac{E_1 - E_2}{2} = 0 \quad (1.27)$$

$$H_{12} = 0. \quad (1.28)$$

Αναπτύσσοντας κατά Taylor (σε πρώτη προσέγγιση) γύρω από τη θέση της διασταύρωσης, έστω R_0 , οι εξισώσεις (1.27) και (1.28) γίνονται

$$\Delta H(\mathbf{R}) = 0 + (\nabla \Delta H)(\mathbf{R}_0) \cdot d\mathbf{R} \quad (1.29)$$

$$H_{12}(\mathbf{R}) = 0 + (\nabla H_{12})(\mathbf{R}_0) \cdot d\mathbf{R}. \quad (1.30)$$

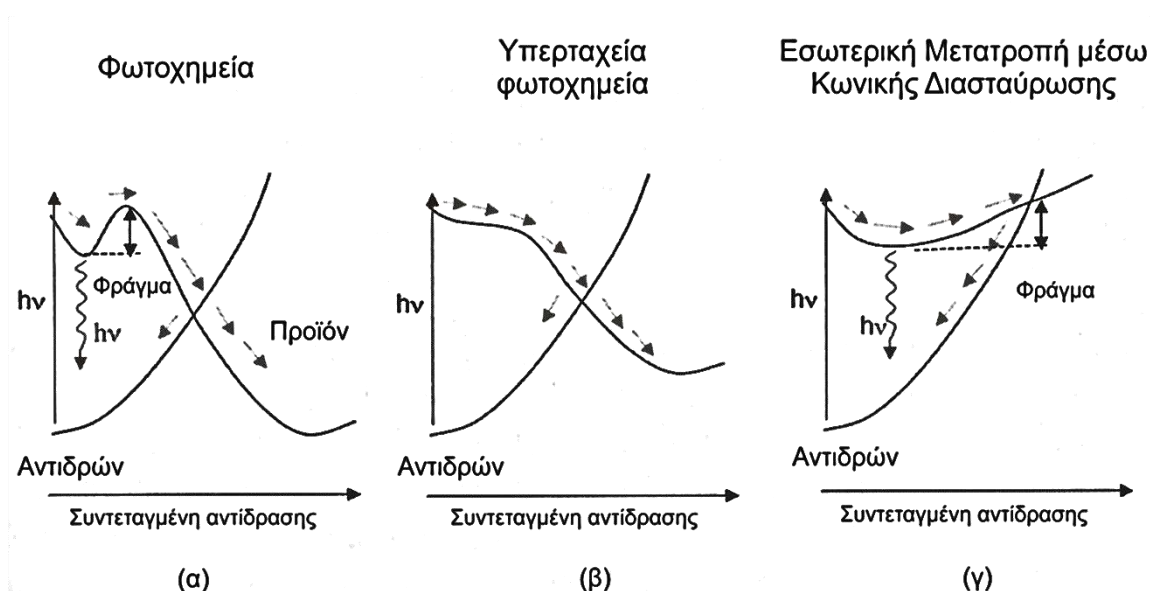
Επομένως, σε μετατοπίσεις $d\mathbf{R}$ κάθετες στα διανύσματα $(\nabla \Delta H)(\mathbf{R}_0) \equiv \mathbf{g}$ και $(\nabla H_{12})(\mathbf{R}_0) \equiv \mathbf{h}$ τα εσωτερικά γινόμενα των εξισώσεων (1.29) και (1.30) μηδενίζονται και ο εκφυλισμός διατηρείται. Οι συγκεκριμένες αυτές μετατοπίσεις ορίζουν το χώρο «ραφής» (χώρος seam), ενώ τα διανύσματα \mathbf{g} και \mathbf{h} ορίζουν το χώρο διακλάδωσης, ο οποίος για αυτό το λόγο αναφέρεται και ως χώρος \mathbf{g} - \mathbf{h} και στον οποίο αίρεται ο εκφυλισμός πέραν του σημείου \mathbf{R}_0 . Όπως έχουμε ήδη αναφέρει, υπάρχουν κάποιες περιπτώσεις, στις οποίες ο χώρος διακλάδωσης είναι περισσότερων διαστάσεων από δύο [5], επειδή όμως είναι σχετικά σπάνιες, δε θα τις αναλύσουμε στην παρούσα εργασία. Στις διασταυρώσεις τριών επιφανειών οι διαστάσεις του χώρου διακλάδωσης επίσης αυξάνονται.

Στις κωνικές διασταυρώσεις ο εκφυλισμός αίρεται γραμμικά κατά τις μετατοπίσεις $d\mathbf{R}$ που είναι παράλληλες στα \mathbf{g} και \mathbf{h} . Το σχετικό μέγεθος των διανυσμάτων αυτών καθώς και η προβολή του διανύσματος $\nabla((H_{11}+H_{22})/2)$ πάνω τους καθορίζουν τη μορφολογία του διπλού κώνου, δηλαδή τη συμμετρικότητα και την κλίση του [5,7,9]. Η μορφή του διπλού κώνου αλλάζει κατά τις μετατοπίσεις $d\mathbf{R}$ που ανήκουν στο χώρο seam, παραμένει όμως διπλός κώνος.

Οι κωνικές διασταυρώσεις παίζουν πάρα πολύ σημαντικό ρόλο στις μη ακτινοβολητικές φωτοφυσικές και φωτοχημικές διαδικασίες που παρατηρούνται στα μόρια. Η ύπαρξη τέτοιου είδους διασταυρώσεων επιταχύνει πάρα πολύ τα φαινόμενα αυτά, στην κλίμακα των femtosecond. Αντιστρόφως, η πειραματική παρατήρηση τέτοιου είδους πολύ γρήγορων φαινομένων αποτελεί ισχυρή ένδειξη της ύπαρξης κωνικών διασταυρώσεων. Μάλιστα, όσο πιο κάθετος είναι ο διπλός κώνος, τόσο πιο γρήγορα και αποδοτικά είναι τα φαινόμενα αυτά. Έτσι, ο θεωρητικός και πειραματικός προσδιορισμός της θέσης και της μορφολογίας των κωνικών διασταυρώσεων καθώς και του ελαχίστου της εκφυλισμένης ενέργειας στο χώρο seam έχει καταστεί σκοπός πολλών σύγχρονων ερευνών [6,12–15].

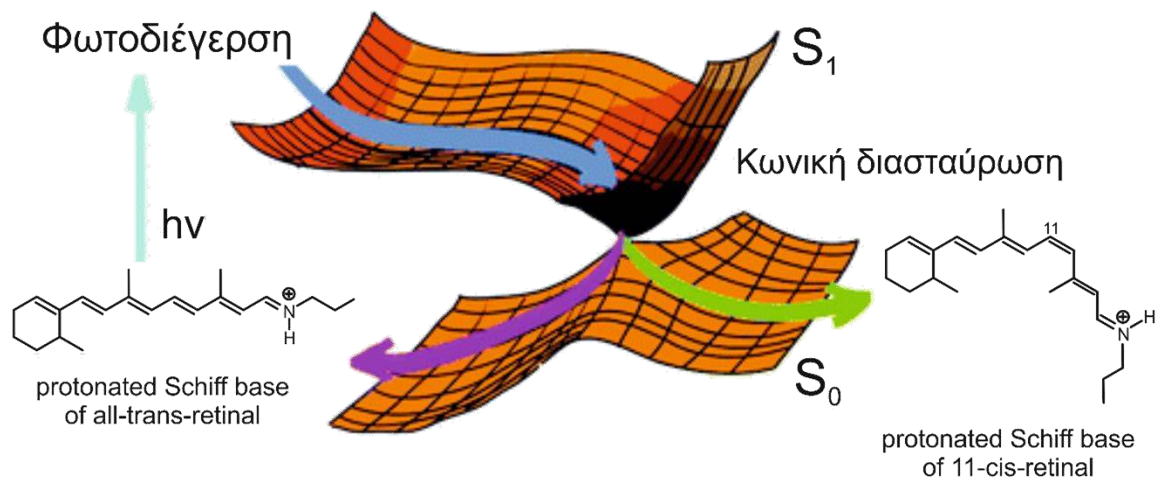
Στο Σχήμα 1.5 παρουσιάζονται συνοπτικά κάποιες μη ακτινοβολητικές διαδικασίες σχετιζόμενες με κωνικές διασταυρώσεις, παρουσία ή απουσία φράγματος δυναμικού. Το κυματοπακέτο του διεγερμένου μορίου διερχόμενο μέσα από κωνική διασταύρωση μπορεί να ακολουθήσει δύο διαφορετικές πορείες πάνω στη δυναμική επιφάνεια της θεμελιώδους κατάστασης

και να «ισορροπήσει» σε κάποια διαφορετική σχετική θέση των πυρήνων από ό,τι η αρχική. Έτσι, ξεκινώντας από ένα «αντιδρών», το σύστημα μπορεί να καταλήξει σε κάποιο διαφορετικό «προϊόν».



Σχήμα 1.5 Μη ακτινοβολητικές διαδικασίες μέσω κωνικών διασταυρώσεων. (α) Φωτοχημική αντίδραση παρουσία φράγματος: εφόσον η ενέργεια του συστήματος είναι αρκετή, το κυματοπακέτο του διεγερμένου μορίου περνάει το φράγμα δυναμικού (κατάσταση μετάβασης) και καταλήγει σε κωνική διασταύρωση, από την οποία μπορεί να ακολουθήσει δύο διαφορετικές πορείες. Εναλλακτικά το μόριο μπορεί να αποδιεγερθεί ακτινοβολητικά από τη θέση ισορροπίας της διεγερμένης κατάστασης. (β) Φωτοχημική αντίδραση, η οποία είναι υπερταχεία λόγω της απουσίας φράγματος. (γ) Εσωτερική μετατροπή μέσω κωνικής διασταύρωσης: το κυματοπακέτο διέρχεται από κωνική διασταύρωση χωρίς τη δυνατότητα να δώσει διαφορετικά προϊόντα. (Προσαρμοσμένο σχήμα από την αναφορά [5])

Στο Σχήμα 1.6 παρουσιάζεται ένα παράδειγμα ισομερισμού στον οποίο εμπλέκεται μία κωνική διασταύρωση: μετά από την αρχική διέγερση μίας πρωτονιωμένης βάσης Schiff της όλο-trans-ρετινάλης στην πρώτη διεγερμένη κατάσταση με απορρόφηση ακτινοβολίας, το κυματοπακέτο διέρχεται μέσα από κωνική διασταύρωση και ακολουθεί δύο πιθανές πορείες επί της δυναμικής επιφάνειας της θεμελιώδους κατάστασης, η μία εκ των οποίων οδηγεί σε ισομερισμό προς την 11-cis δομή [16]. Σε τέτοιο ισομερισμό (προς την αντίθετη κατεύθυνση) βασίζεται και ο κύκλος της όρασης, όπου το σύμπλοκο της ροδοψίνης (οψίνη συνδεδεμένη με ρετινάλη) απορροφά φως και ισομερίζεται.



Σχήμα 1.6 Ισομερισμός μίας πρωτονιωμένης βάσης Schiff της όλο-trans-ρετινάλης μετά από φωτοδιέγερση και πέρασμα μέσα από κωνική διασταύρωση. Δύο πορείες μπορούν να ακολουθηθούν πάνω στην επιφάνεια της θεμελιώδους κατάστασης, η μία από τις οποίες οδηγεί σε νέο ισομερές με δομή 11-cis. Η αντίστροφη φωτοχημική αντίδραση παίζει καθοριστικό ρόλο στη διαδικασία της όρασης. (Προσαρμοσμένο σχήμα με άδεια από Zgrablić G, Novello A M and Parmigiani F Population Branching in the Conical Intersection of the Retinal Chromophore Revealed by Multipulse Ultrafast Optical Spectroscopy *J. Am. Chem. Soc.* **134** 955–61 2012. Copyright (2012) American Chemical Society)

1.3 Μοριακές καταστάσεις και συμμετρία

1.3.1 Μοριακά τροχιακά

Στο σημείο αυτό θα επιστρέψουμε στην κβαντική περιγραφή της Παραγράφου 1.1.1 με σκοπό να αναδείξουμε τη σημασία της μοριακής συμμετρίας στα πολυατομικά μόρια. Η αναλυτική λύση της πλήρους ηλεκτρονιακής εξίσωσης Schrödinger (εξίσωση (1.5)) προκειμένου να βρεθούν οι ιδιοσυναρτήσεις ψ_n και οι ιδιοτιμές $E_{el,n}$ της ηλεκτρονιακής ενέργειας ολόκληρου του μοριακού συστήματος είναι αδύνατη εξαιτίας του όρου της άπωσης μεταξύ των ηλεκτρονίων στη δυναμική ενέργεια (εξίσωση (1.3)). Για το λόγο αυτό έχουν αναπτυχθεί διάφορα μοντέλα και προσεγγιστικές μέθοδοι.

Σύμφωνα με την προσέγγιση των μοριακών τροχιακών (*Molecular Orbital, MO*) η ηλεκτρονιακή χαμιλτονιανή του συστήματος μπορεί να γραφτεί ως άθροισμα επιμέρους χαμιλτονιανών που περιγράφουν το κάθε ηλεκτρόνιο, δηλαδή

$$\mathbb{H}_{el} = \sum_i h_i. \quad (1.31)$$

Η μονοηλεκτρονιακή εξίσωση Schrödinger γράφεται

$$h_i y_i = \varepsilon_i y_i, \quad (1.32)$$

όπου οι ιδιοσυναρτήσεις y_i ονομάζονται *μοριακά τροχιακά*. Η ολική ηλεκτρονιακή ενέργεια είναι το άθροισμα των μονοηλεκτρονιακών ενεργειών. Ωστόσο, επειδή η μονοηλεκτρονιακή χαμιλτονιανή h_i περιέχει έναν όρο δυναμικής ενέργειας που οφείλεται στην παρουσία όλων των άλλων ηλεκτρονίων, η λύση της εξίσωσης (1.32) προϋποθέτει τη γνώση της κατανομής των υπολοίπων ηλεκτρονίων. Κατά συνέπεια, είναι απαραίτητο να χρησιμοποιηθεί η μέθοδος του αυτοσυνεπούς πεδίου των μοριακών τροχιακών με την τεχνική Hartree-Fock (*Self-Consistent Field method for Molecular Orbitals, SCF-MO*) [1] ώστε να βρεθούν οι ιδιοτιμές της ενέργειας ε_i .

Μία άλλη προσεγγιστική μέθοδος για τον προσδιορισμό των μοριακών τροχιακών και των ενεργειών τους είναι η μέθοδος του γραμμικού συνδυασμού ατομικών τροχιακών (*Linear Combination of Atomic Orbitals, LCAO-MO*), στην οποία κάθε μοριακό τροχιακό γράφεται

$$y_n = \sum_k c_{nk} f_k, \quad (1.33)$$

όπου f_k είναι τα ατομικά τροχιακά των ατόμων από τα οποία αποτελείται το μόριο. Οι συντελεστές c_{nk} και οι ενέργειες ε_n προσδιορίζονται με τη μέθοδο των μεταβολών. Σε πρώτη προσέγγιση αγνοούνται οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ηλεκτρονίων (*προσέγγιση μεμονωμένου σωματιδίου, single-particle approximation*) [1].

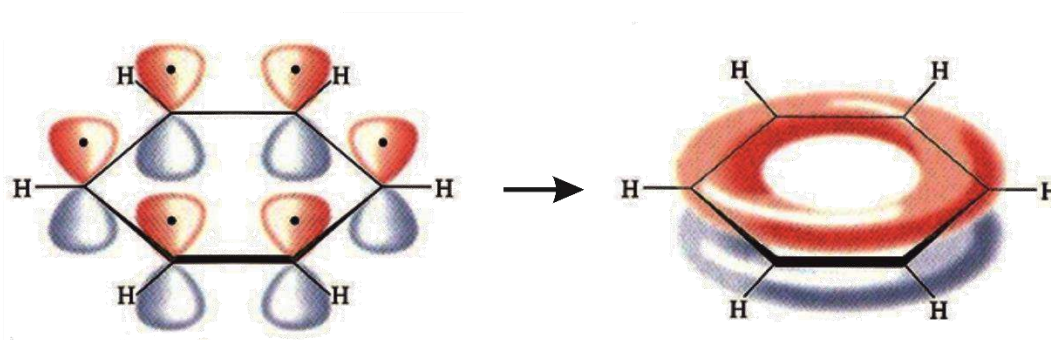
Μετά των προσδιορισμό των μοριακών τροχιακών και των ενεργειών τους, τα ηλεκτρόνια του μορίου τοποθετούνται σε αυτά με βάση την αρχή ελάχιστης ενέργειας, την απαγορευτική αρχή του Pauli και τον κανόνα του Hund, όπως ακριβώς και στην περίπτωση των ατόμων. Κατ' αυτό τον τρόπο προκύπτει η ηλεκτρονιακή διάταξη της θεμελιώδους κατάστασης του μορίου, η οποία σε πρώτη προσέγγιση περιγράφεται από το απλό γινόμενο των κατειλημμένων μοριακών τροχιακών. Φυσικά διεγείροντας ηλεκτρόνια σε τροχιακά υψηλότερης ενέργειας, προκύπτουν και οι διεγερμένες καταστάσεις του μορίου. Ακριβέστερα, επειδή τα ηλεκτρόνια είναι φερμιόνια, μία ηλεκτρονιακή διάταξη περιγράφεται από την ορίζουσα Slater των γινομένων των διαφόρων μοριακών τροχιακών με τις ιδιοσυναρτήσεις του σπιν.

Συχνά αναφερόμαστε στα ηλεκτρόνια σύμφωνα με το σχήμα των τροχιακών που καταλαμβάνουν, την ενέργειά τους και το βαθμό εντοπισμού τους σε κάποια περιοχή του μορίου. Έτσι, έχουμε 1) τα ηλεκτρόνια των εσωτερικών φλοιών των ατόμων του μορίου, τα οποία δε συμμετέχουν σε δεσμούς και είναι εντοπισμένα στα αντίστοιχα άτομα, 2) τα μη δεσμευτικά ηλεκτρόνια μονήρους ζεύγους (συμβολίζονται με n), που είναι εντοπισμένα κοντά σε κάποιο άτομο και συνήθως περιγράφονται από κάποιο υβριδικό ατομικό τροχιακό, 3) τα ηλεκτρόνια που σχηματίζουν σ δεσμούς, τα οποία είναι ισχυρώς δεσμευτικά, πολυκεντρικά και εντοπισμένα και 4) τα ηλεκτρόνια που σχηματίζουν π δεσμούς, τα οποία μπορεί να είναι εντοπισμένα ή να απλώνονται σε όλο ή μεγάλο μέρος του μορίου και είναι πολυκεντρικά.

Στα μόρια που θα μας απασχολήσουν στην παρούσα διατριβή, τα οποία περιέχουν ένα βενζολικό δακτύλιο, τα π ηλεκτρόνια παίζουν, όπως θα δούμε, καθοριστικό ρόλο. Για αυτό το λόγο, θα χρησιμοποιήσουμε την προσέγγιση των π ηλεκτρονίων, σύμφωνα με την οποία τα ηλεκτρόνια των εσωτερικών φλοιών καθώς και εκείνα των σ δεσμών αποτελούν την «καρδιά» του μορίου, ενώ τα π ηλεκτρόνια κινούνται σε ένα δυναμικό που οφείλεται στην «καρδιά» και στα υπόλοιπα π ηλεκτρόνια. Το δυναμικό που δημιουργούν τα τελευταία μπορεί να αντικατασταθεί από ένα μέσο δυναμικό που δρα σε κάθε π ηλεκτρόνιο λόγω της παρουσίας των υπολοίπων. Έτσι προκύπτει η ενεργός *μονοηλεκτρονιακή χαμιλτονιανή* για τα π ηλεκτρόνια. Με την προσέγγιση αυτή μπορούμε να χειριστούμε τα π τροχιακά και τις ενέργειές τους χωρίς να μας ενδιαφέρουν οι λεπτομέρειες που σχετίζονται με την «καρδιά» του μορίου.

Στην περίπτωση του βενζολίου, το οποίο αποτελείται από έξι άτομα άνθρακα, που σχηματίζουν εξαμελή δακτύλιο, και έξι άτομα υδρογόνου συνδεδεμένα με τους άνθρακες, η προσέγγιση των π ηλεκτρονίων αποδεικνύεται ιδιαίτερα χρήσιμη. Η ηλεκτρονιακή διάταξη των ατόμων άνθρακα είναι $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$, ενώ των ατόμων υδρογόνου είναι $(1s)$. Τα $(1s)^2$ ηλεκτρόνια των ανθράκων είναι ηλεκτρόνια εσωτερικού φλοιού και δε μας απασχολούν ιδιαίτερα. Τα $2s$, $2p_x$ και $2p_y$ τροχιακά των ανθράκων δημιουργούν υβριδικά τροχιακά τύπου sp^2 . Σε αυτά τα τροχιακά ανήκουν τα τρία από τα

τέσσερα ηλεκτρόνια της δεύτερης στιβάδας, τα οποία σχηματίζουν σ δεσμούς με τα (1s) ηλεκτρόνια των υδρογόνων. Όλα αυτά τα ηλεκτρόνια, συνολικά 36, αποτελούν την «καρδιά». Τα υπόλοιπα έξι ηλεκτρόνια που ανήκουν στα ατομικά τροχιακά $2p_z$ των ανθράκων σχηματίζουν μεταξύ τους απεντοπισμένα π μοριακά τροχιακά, τα οποία απλώνονται σε όλο το δακτύλιο. Στο Σχήμα 1.7 απεικονίζονται τα μεμονωμένα p_z τροχιακά των ατόμων άνθρακα και το απεντοπισμένο π τροχιακό που αυτά δημιουργούν. Τα ηλεκτρόνια των π τροχιακών είναι υπεύθυνα για τις διαδικασίες που θα συζητηθούν αργότερα στα παράγωγα του βενζολίου που μελετώνται εδώ.



Σχήμα 1.7 Απεικόνιση των έξι p_z τροχιακών των ατόμων άνθρακα του βενζολίου και του απεντοπισμένου π μοριακού τροχιακού που προκύπτει από αυτά. (Προσαρμοσμένο σχήμα από την αναφορά [17])

Αξίζει να σημειωθεί πως ό,τι αναφέρθηκε σε προηγούμενες παραγράφους σχετικά με τις ταλαντώσεις και τις περιστροφές του μορίου, την κατάρρευση της προσέγγισης Born-Oppenheimer, τη σύζευξη μεταξύ των καταστάσεων και τις κωνικές διασταυρώσεις εξακολουθεί να ισχύει και στην προσέγγιση των μοριακών τροχιακών και των π ηλεκτρονίων καθώς και στις μοριακές καταστάσεις που προκύπτουν από τις διεγέρσεις αυτών. Έχουμε απλώς εντοπίσει πλέον την προσοχή μας στα π τροχιακά λόγω της μεγάλης σημασίας που έχουν στα υπό μελέτη μόρια.

1.3.2 Μοριακή συμμετρία

Όπως είδαμε, η αναλυτική λύση της πλήρους εξίσωσης Schrödinger είναι αδύνατη, ειδικά σε πολυατομικά μόρια. Είναι επομένως απαραίτητο να χρησιμοποιηθούν προσεγγιστικές μέθοδοι, όπως εκείνη των μοριακών τροχιακών. Οι ιδιότητες της συμμετρίας του μορίου αποδεικνύονται επίσης ιδιαίτερα χρήσιμες, τόσο στον προσδιορισμό των μοριακών τροχιακών και των καταστάσεων, όσο και στη διαμόρφωση των κανόνων επιλογής διέγερσης και αποδιέγερσης των μορίων.

Ανάλογα με τις ιδιότητες που παρουσιάζουν ως προς συγκεκριμένες πράξεις συμμετρίας, οι οποίες αφήνουν τουλάχιστον ένα σημείο του μορίου ακίνητο, τα μόρια κατατάσσονται σε ομάδες, τις επονομαζόμενες *ομάδες συμμετρίας σημείου* [3]. Είναι επίσης σημαντικό να σημειώσουμε πως η ομάδα συμμετρίας προσδιορίζεται από τις ιδιότητες συμμετρίας του μορίου στη θέση ισορροπίας του. Ωστόσο, οι πράξεις συμμετρίας της ομάδας εφαρμόζονται και στην περίπτωση κινήσεων, όπως οι μεταφορές, οι ταλαντώσεις και οι περιστροφές. Ανάλογα με το αποτέλεσμα της δράσης των πράξεων συμμετρίας της εκάστοτε ομάδας επάνω τους, οι διάφορες κινήσεις κατατάσσονται σε συγκεκριμένες «αναπαραστάσεις» της ομάδας συμμετρίας.

Η χαμιλτονιανή μένει αμετάβλητη κάτω από πράξεις συμμετρίας, επειδή ούτε η κινητική ενέργεια ούτε οι όροι του δυναμικού Coulomb αλλάζουν. Έτσι, αν R είναι ένας τελεστής συμμετρίας, Ψ μία ιδιοσυνάρτηση και E η ιδιοτιμή της ενέργειας, θα ισχύει

$$R(\mathbb{H}\Psi) = R(E\Psi) \Rightarrow \mathbb{H}(R\Psi) = E(R\Psi), \quad (1.34)$$

οπότε θα πρέπει $R\Psi \propto \Psi$. Παρατηρούμε επομένως ότι οι ιδιοσυναρτήσεις της χαμιλτονιανής είναι και ιδιοσυναρτήσεις των τελεστών συμμετρίας. Κατά συνέπεια, οι διάφορες ιδιοσυναρτήσεις της χαμιλτονιανής (μοριακά τροχιακά και ιδιοκαταστάσεις) περιγράφονται από τις αναπαραστάσεις της ομάδας συμμετρίας σημείου στην οποία ανήκει το μόριο.

Η απαίτηση να ανήκουν τα μοριακά τροχιακά σε κάποια από τις αναπαραστάσεις της ομάδας συμμετρίας του μορίου χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των γραμμικών συνδυασμών ατομικών τροχιακών, από τους οποίους προκύπτουν τα μοριακά τροχιακά. Το βενζόλιο, το οποίο χρησιμοποιούμε εδώ ως πρότυπο μόριο [18,19], είναι μόριο υψηλής συμμετρίας και ανήκει στην ομάδα D_{6h} (στο Παράρτημα I παρουσιάζονται οι πίνακες χαρακτήρων και γινομένων της ομάδας D_{6h} [3]). Τα έξι π μοριακά τροχιακά που προκύπτουν από το συνδυασμό των έξι p_z ατομικών τροχιακών των ατόμων άνθρακα δίνονται στον Πίνακα 1.1 μαζί με την αναπαράσταση στην οποία ανήκουν. Με f_k συμβολίζουμε τα έξι p_z ατομικά τροχιακά. Στο Σχήμα 1.8 παρουσιάζεται το σχήμα των τροχιακών αυτών και η κατανομή των π ηλεκτρονίων σε ένα ενεργειακό διάγραμμα. Επίσης,

σημειώνονται το ανώτατο κατειλημμένο (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) και το κατώτατο μη κατειλημμένο (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO) π τροχιακό.

Πίνακας 1.1 Τα π μοριακά τροχιακά του βενζολίου και η αναπαράσταση στην οποία ανήκουν.

π μοριακά τροχιακά	Αναπαράσταση (είδος συμμετρίας)
$\pi_1 = \frac{1}{\sqrt{6}}(f_1 + f_2 + f_3 + f_4 + f_5 + f_6)$	a_{2u}
$\pi_2 = \frac{1}{2}(f_2 + f_3 - f_5 - f_6)$	e_{1g}
$\pi_3 = \frac{1}{\sqrt{12}}(2f_1 + f_2 - f_3 - 2f_4 - f_5 + f_6)$	
$\pi_4 = \frac{1}{2}(f_2 - f_3 + f_5 - f_6)$	e_{2u}
$\pi_5 = \frac{1}{\sqrt{12}}(2f_1 - f_2 - f_3 + 2f_4 - f_5 - f_6)$	
$\pi_6 = \frac{1}{\sqrt{6}}(f_1 - f_2 + f_3 - f_4 + f_5 - f_6)$	b_{2g}

Με βάση τη συμμετρία των μοριακών τροχιακών μπορούμε να βρούμε και τη συμμετρία των ηλεκτρονιακών καταστάσεων που προκύπτουν από διάφορες ηλεκτρονιακές διατάξεις. Κάθε ηλεκτρονιακή διάταξη περιγράφεται (σε πρώτη προσέγγιση) από το γινόμενο των αναπαραστάσεων των κατειλημμένων μοριακών τροχιακών. Οι κλειστοί φλοιοί ανήκουν στην ολικά συμμετρική αναπαράσταση, επομένως δε συνεισφέρουν στο γινόμενο αυτό. Η συμμετρία των ηλεκτρονιακών καταστάσεων συμβολίζεται με κεφαλαία γράμματα σε αντίθεση με τα μοριακά τροχιακά. Κατά συνέπεια, για να περιγράψουμε το βενζόλιο στη θεμελιώδη του διάταξη χρειαζόμαστε μόνο τα π ηλεκτρόνια. Η διάταξη αυτή συμβολίζεται με $(1a_{2u})^2(1e_{1g})^4$, οπότε η αντίστοιχη ηλεκτρονιακή κατάσταση ανήκει στην ολικά συμμετρική αναπαράσταση A_{1g} . Με διέγερση ενός π ηλεκτρονίου από το HOMO στο LUMO προκύπτουν τέσσερις διαφορετικές διατάξεις, τις οποίες μπορούμε να συμβολίσουμε με $\Delta_1=(\pi_1)^2(\pi_2)(\pi_3)^2(\pi_4)$, $\Delta_2=(\pi_1)^2(\pi_2)(\pi_3)^2(\pi_5)$, $\Delta_3=(\pi_1)^2(\pi_2)^2(\pi_3)(\pi_4)$ και

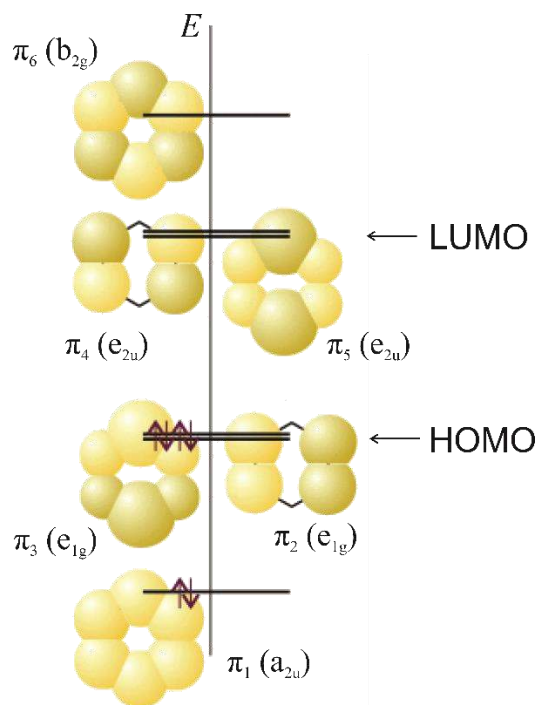
$\Delta_4 = (\pi_1)^2(\pi_2)^2(\pi_3)(\pi_5)$, με $\Delta = A, T$ για τις απλές και τις τριπλές διατάξεις αντίστοιχα, λαμβάνοντας υπόψιν και το σπιν των ηλεκτρονίων. Επειδή ισχύει $e_{1g} \otimes e_{2u} = B_{1u} \oplus B_{2u} \oplus E_{1u}$ (βλ. Παράρτημα Ι), από τη διέγερση $e_{1g} \rightarrow e_{2u}$ προκύπτουν οι μη εκφυλισμένες B_{1u} και B_{2u} καθώς και οι διπλά εκφυλισμένες E_{1u} καταστάσεις. Οι ιδιοσυναρτήσεις των καταστάσεων αυτών είναι γραμμικοί συνδυασμοί των $\Delta_1, \Delta_2, \Delta_3$ και Δ_4 και συγκεκριμένα

$$\begin{aligned} \Psi_{B_{2u}} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\Delta_3 - \Delta_2) \\ \Psi_{B_{1u}} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\Delta_4 + \Delta_1) \\ \Psi_{E_{1u}} &= \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2}}(\Delta_3 + \Delta_2) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(\Delta_4 - \Delta_1) \end{cases} \end{aligned} \quad (1.35)$$

Οι απλές και τριπλές ιδιοσυναρτήσεις προκύπτουν από τις απλές και τριπλές Δ αντιστοίχως.

Οι σχετικές ενέργειες των καταστάσεων αυτών εξαρτώνται από τις προσεγγίσεις που θα χρησιμοποιηθούν στη χαμιλτονιανή. Ωστόσο, από τα πειραματικά δεδομένα γνωρίζουμε ότι η ενέργεια αυξάνεται σύμφωνα με τη σειρά $\Psi_{B_{2u}} < \Psi_{B_{1u}} < \Psi_{E_{1u}}$. Για αυτό το λόγο θα ονομάσουμε τις καταστάσεις αυτές S_1, S_2 και S_3 αντίστοιχως, όταν πρόκειται για απλές, και T_1, T_2, T_3 , όταν πρόκειται για τριπλές. Η θεμελιώδης κατάσταση θα συμβολίζεται με S_0 . Είναι γνωστό ότι οι καταστάσεις S_2 και S_1 καθώς και οι S_1 και S_0 συζευγνύονται μεταξύ τους μέσω κωνικών διασταυρώσεων [20,21].

Στα παράγωγα του βενζολίου που θα συζητηθούν στην παρούσα διατριβή, δηλαδή το απλό και δευτεριωμένο τολουόλιο, τα ισομερή του ξυλολίου και αλογονωμένα παράγωγα του τολουολίου, η ομάδα συμμετρίας παύει να είναι η D_{6h} και εξαρτάται από το εκάστοτε μόριο. Παρόλα αυτά, θα διατηρήσουμε και σε αυτά τα μόρια κατά σύμβαση το συμβολισμό των καταστάσεων και την αναπαράσταση στην οποία ανήκουν στο βενζόλιο, επειδή πρόκειται πάντα για καταστάσεις που προκύπτουν από διέγερση των π ηλεκτρονίων. Φυσικά οι υποκαταστάτες επηρεάζουν και την ενέργεια αυτών των καταστάσεων και τους κανόνες επιλογής. Οι διαφοροποιήσεις αυτές θα συζητηθούν για κάθε μόριο ξεχωριστά σε επόμενες παραγράφους.



Σχήμα 1.8 Ενεργειακό διάγραμμα και σχήμα των π τροχιακών του βενζολίου. Σε παρένθεση σημειώνεται η συμμετρία του κάθε τροχιακού. Φαίνεται επίσης η κατανομή των π ηλεκτρονίων σε αυτά στη θεμελιώδη κατάσταση. HOMO: ανώτατο κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (Highest Occupied Molecular Orbital), LUMO: κατώτατο μη κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). (Προσαρμοσμένο σχήμα από την αναφορά [17])

1.4 Καταστάσεις Rydberg

Οι διεγερμένες ηλεκτρονιακές καταστάσεις τις οποίες έχουμε συζητήσει μέχρι στιγμής αναφέρονται ως *καταστάσεις σθένους*. Μία άλλη κατηγορία μοριακών καταστάσεων είναι οι *καταστάσεις Rydberg*. Οι καταστάσεις αυτές προκύπτουν από τη διεγερση ενός ηλεκτρονίου σε κάποιο τροχιακό πολύ μακριά από το υπόλοιπο μόριο. Λόγω της μεγάλης απόστασης μεταξύ του ηλεκτρονίου αυτού και του υπόλοιπου μορίου, της επονομαζόμενης «καρδιάς», η τελευταία μπορεί να θεωρηθεί κατά προσέγγιση σημειακό φορτίο. Έτσι, οι καταστάσεις Rydberg προσομοιάζουν τις καταστάσεις του ατόμου του υδρογόνου. Μεταβάσεις προς καταστάσεις Rydberg παρατηρούνται πολύ συχνά σε πολυηλεκτρονιακά άτομα, εμφανίζονται όμως πολλές φορές και σε φάσματα μορίων, συνήθως υπερτιθέμενες σε μεταβάσεις σθένους. Οι καταστάσεις Rydberg σχηματίζουν σειρές που συγκλίνουν προς το δυναμικό ιονισμού και οι ενέργειές τους περιγράφονται από τη σχέση

$$h\nu = IP - \frac{R}{(n - \delta)^2}. \quad (1.36)$$

Με IP συμβολίζεται το δυναμικό ιονισμού (Ionization Potential), R είναι η σταθερά Rydberg, n ο κύριος κβαντικός αριθμός της κατάστασης Rydberg και δ η κβαντική ατέλεια, η οποία εκφράζει την απόκλιση από την υδρογονοειδή συμπεριφορά και οφείλεται στη διείδυση του ηλεκτρονίου στην «καρδιά» καθώς και σε φαινόμενα ανταλλαγής [18]. Η κβαντική ατέλεια εξαρτάται από τον κβαντικό αριθμό της τροχιακής στροφορμής του ηλεκτρονίου, μεταβάλλεται όμως ελαφρώς και με τον κύριο κβαντικό αριθμό. Έτσι, για κάθε (σχεδόν σταθερή) τιμή του δ , υπάρχει μία σειρά καταστάσεων με διαφορετικό n , η οποία συγκλίνει στο δυναμικό ιονισμού.

Τα τροχιακά Rydberg, όπως και τα υπόλοιπα μοριακά τροχιακά, κατασκευάζονται από γραμμικούς συνδυασμούς ατομικών τροχιακών, με μεγαλύτερους όμως κύριους κβαντικούς αριθμούς. Η ολική κυματοσυνάρτηση του μορίου στην προσέγγιση Born-Oppenheimer γράφεται κανονικά $\Psi = (\psi_C \psi_R) \varphi$, όπου ψ_C είναι η ηλεκτρονιακή κυματοσυνάρτηση της «καρδιάς», ψ_R εκείνη του ηλεκτρονίου Rydberg και φ η πυρηνική κυματοσυνάρτηση. Όταν όμως ο κύριος κβαντικός αριθμός είναι αρκετά μεγάλος, η ολική κυματοσυνάρτηση θα γραφεί $\Psi = (\psi_C \varphi) \psi_R$, που σημαίνει ότι το ηλεκτρόνιο Rydberg κινείται στο πεδίο που δημιουργείται από την ταλαντωτικά και περιστροφικά διεγερμένη «καρδιά» χωρίς να την επηρεάζει. Τέλος, πρέπει να αναφέρουμε ότι παρότι το τροχιακό Rydberg βρίσκεται πολύ μακριά από την «καρδιά», η συμμετρία του μορίου εξακολουθεί να υπάρχει και να καθορίζει τους κανόνες επιλογής των μεταβάσεων.

1.5 Επίδραση των υποκαταστατών

Στην παρούσα εργασία μελετώνται μόρια που προκύπτουν με υποκατάσταση ενός ή περισσότερων ατόμων υδρογόνου του βενζολίου από μεθύλιο ή αλογόνα. Συγκεκριμένα εξετάζονται τα εξής μόρια: τολουόλιο (μεθυλοβενζόλιο) και δευτεριωμένα παράγωγα αυτού, ξυλόλιο (διμεθυλοβενζόλιο) στις τρεις ισομερείς του μορφές, φθοροτολουόλιο, χλωροτολουόλιο και βρωμοτολουόλιο. Λόγω της ύπαρξης του βενζολικού δακτυλίου στα μόρια αυτά και του ενδιαφέροντός μας για τις καταστάσεις που προκύπτουν από διεγέρσεις των ηλεκτρονίων που κινούνται σε αυτόν (π ηλεκτρόνια), χρησιμοποιούμε το βενζόλιο ως πρότυπο μόριο. Κρίνεται σκόπιμο επομένως να συζητήσουμε την επίδραση που έχουν οι συγκεκριμένοι υποκαταστάτες στις μεταβάσεις και τις ιδιότητες του βενζολίου.

Εν γένει, η επίδραση των υποκαταστατών χωρίζεται σε δύο κατηγορίες, την επαγωγική (*induction*) και τη συζυγική ή μεσομεριακή (*conjugation*) [18,19,22]. Η επαγωγική επίδραση οφείλεται στην αλλαγή του δυναμικού μέσα στο οποίο κινούνται τα ηλεκτρόνια των σ δεσμών, ενώ η συζυγική σχετίζεται με την επέκταση του χώρου μέσα στον οποίο μπορούν να κινηθούν τα απεντοπισμένα π ηλεκτρόνια. Η συζυγική επίδραση παρατηρείται όταν στον υποκαταστάτη υπάρχουν τροχιακά συμμετρίας π , τα οποία μπορούν να συζευχθούν με τα π τροχιακά του δακτυλίου αυξάνοντας το διαθέσιμο χώρο κίνησης για τα π ηλεκτρόνια. Επειδή η συζυγική επίδραση είναι απόρροια του φαινομένου συντονισμού, δηλαδή της ύπαρξης πολλών δομών συντονισμού (*resonance structures*), όπως συμβαίνει συχνά σε ακόρεστα οργανικά μόρια, συναντάται και ως επίδραση συντονισμού (*resonance effect*) [22]. Στην πραγματικότητα οι δύο αυτοί τύποι επίδρασης των υποκαταστατών είναι αλληλένδετοι: το συζυγικό φαινόμενο προκαλεί μετατόπιση του φορτίου, αλλαγή του πεδίου και κατά συνέπεια επαγωγική δράση, ενώ αντιστοίχως το επαγωγικό φαινόμενο οδηγεί σε μετατόπιση του φορτίου γύρω από τους πυρήνες, με αποτέλεσμα να μεταβάλλεται και η έλξη από αυτούς προς τα π ηλεκτρόνια και να αλλάζει ακολούθως η κατανομή των π ηλεκτρονίων. Παρόλα αυτά, τα δύο φαινόμενα μπορούν κατά κάποιον τρόπο να αποσυζευχθούν λαμβάνοντας υπόψιν ότι ένας υποκαταστάτης συνδεδεμένος με ένα κορεσμένο μόριο έχει μόνο επαγωγική επίδραση, ενώ όταν συνδεθεί με ένα ακόρεστο, ό,τι απομένει μετά την «αφαίρεση» της επαγωγικής επίδρασης από τη συνολική σχετίζεται με το συζυγικό φαινόμενο. Συμπερασματικά, μπορούμε να πούμε ότι το επαγωγικό φαινόμενο οφείλεται στη διαφορετική ηλεκτραρνητικότητα του υποκαταστάτη σε σχέση με το υδρογόνο, ενώ η συζυγική δράση οφείλεται στην ικανότητα του υποκαταστάτη να επεκτείνει το χώρο κίνησης των π ηλεκτρονίων. Μικρότερης σημασίας είναι και η

αλληλεπίδραση μεταξύ ενός π δεσμού και ενός γειτονικού σ δεσμού, φαινόμενο που ονομάζεται *υπερσυζυγιακό (hyperconjugation)* και μπορεί να αλλάζει με την υποκατάσταση [22].

Σύμφωνα με τη θεωρητική μελέτη του Petraska [23,24], οι ηλεκτρονιακές καταστάσεις των υποκατεστημένων αρωματικών υδρογονανθράκων χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες: 1) καταστάσεις του σκελετού των ανθράκων, οι οποίες είναι χαρακτηριστικές του μητρικού μορίου, 2) καταστάσεις χαρακτηριστικές του υποκαταστάτη και 3) καταστάσεις που οφείλονται στη μεταφορά φορτίου μεταξύ του ανθρακικού σκελετού και του υποκαταστάτη. Στην πραγματικότητα οι τρεις αυτοί τύποι καταστάσεων αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Αν όμως οι αλληλεπιδράσεις αυτές είναι σχετικά ασθενείς και οι πολλαπλές υποκαταστάσεις μπορούν να θεωρηθούν ανεξάρτητες μεταξύ τους, η συνολική επίδραση των υποκαταστατών αντιμετωπίζεται σε πρώτη προσέγγιση ως το άθροισμα της επίδρασης των επιμέρους υποκαταστατών.

Ο πρώτος υποκαταστάτης που μας ενδιαφέρει είναι το μεθύλιο, το οποίο παρουσιάζει και επαγωγική και συζυγιακή δράση. Ο συνδυασμός των δύο αυτών φαινομένων στην περίπτωση του μεθυλίου οδηγεί στην αύξηση της πυκνότητας των ηλεκτρονίων στο δακτύλιο. Για το λόγο αυτό το μεθύλιο είναι γνωστό ως *ομάδα που δίνει ηλεκτρόνια (electron-donating group)*. Πρέπει να σημειώσουμε ότι τα τροχιακά του άνθρακα του μεθυλίου είναι υβριδισμένα (sp^3) και δεν έχουν καθαρή π συμμετρία. Μπορούν ωστόσο να αναλυθούν σε άθροισμα τροχιακών, κάποια από τα οποία παρουσιάζουν π συμμετρία, με αποτέλεσμα να εμφανίζεται το συζυγιακό φαινόμενο. Η αύξηση του ηλεκτρονιακού φορτίου στο δακτύλιο έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του δυναμικού ιονισμού και τη μετατόπιση των μεταβάσεων των π ηλεκτρονίων σε χαμηλότερες ενέργειες [18,25]. Έτσι, το τολουόλιο έχει μικρότερο δυναμικό ιονισμού από το βενζόλιο, ενώ η μείωση είναι ακόμη πιο έντονη στην περίπτωση των ξυλολίων. Το ίδιο ισχύει και για τις ενέργειες των μεταβάσεων. Ωστόσο, στα ξυλόλια υπάρχει κάποια εξάρτηση από τη σχετική θέση των δύο μεθυλίων πάνω στο δακτύλιο, πράγμα που σημαίνει ότι οι υποκαταστάτες μπορούν να αλληλεπιδρούν μεταξύ τους και δεν πρέπει να θεωρούνται εντελώς ανεξάρτητοι.

Τα αλογόνα είναι άτομα ισχυρά ηλεκτραρνητικά. Κατά συνέπεια, έχουν αρνητική επαγωγική επίδραση στο δακτύλιο, δηλαδή τείνουν να έλκουν ηλεκτρόνια προς το μέρος τους. Περιέχουν ωστόσο δύο μονήρη ζεύγη ηλεκτρονίων σε τροχιακά π συμμετρίας. Για αυτό το λόγο παρατηρείται ταυτόχρονα μια αρκετά έντονη υπερσυζυγιακή επίδραση, η οποία τείνει να αυξήσει το ηλεκτρονιακό φορτίο στο δακτύλιο. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τα δύο φαινόμενα να αλληλοεξουδετερώνονται μερικώς. Τα αλογονωμένα βενζόλια έχουν ελαφρώς χαμηλότερο δυναμικό ιονισμού από το βενζόλιο, πράγμα που σημαίνει ότι υπερισχύει η ροή ηλεκτρονίων από το αλογόνο προς το δακτύλιο. Όσο πιο μεγάλη είναι όμως η ηλεκτραρνητικότητα του αλογόνου, τόσο μειώνεται η απόκλιση αυτή. Στην περίπτωση των αλογονωμένων τολουολίων, η σχετική θέση των δύο υποκαταστατών έχει σημασία. Στην παρούσα

εργασία ασχολούμαστε με τα παρα-αλογονωμένα τολουόλια (οι δύο υποκαταστάτες βρίσκονται απέναντι). Αν και δεν είναι γνωστές επακριβώς οι ενέργειες όλων των μεταβάσεων στα μόρια αυτά, το δυναμικό ιονισμού τους είναι ελαφρώς χαμηλότερο από εκείνο του τολουολίου, με τη διαφορά να μειώνεται με την αύξηση της ηλεκτραρνητικότητας.

Οι υποκαταστάτες αλλάζουν επίσης τη συμμετρία του μορίου. Η υψηλή D_{6h} συμμετρία του βενζολίου υποβαθμίζεται στα υπό μελέτη μόρια. Για διευκόλυνση θα θεωρήσουμε ότι οι πολυατομικοί υποκαταστάτες, όπως το μεθύλιο, είναι σημειακοί, όπως και τα αλογόνα. Με την προσέγγιση αυτή, το τολουόλιο, το ορθο- και το μετα-ξυλόλιο ανήκουν στην ομάδα συμμετρίας C_{2v} . Το παρα-ξυλόλιο έχει υψηλότερη συμμετρία και ανήκει στην ομάδα D_{2h} . Τα παρα-φθοροτολουόλιο, παρα-χλωροτολουόλιο και παρα-βρωμοτολουόλιο ανήκουν επίσης στην ομάδα C_{2v} .

Η υποβάθμιση της συμμετρίας οδηγεί συχνά σε άρση πιθανών εκφυλισμών, στη συγκεκριμένη περίπτωση του εκφυλισμού της διεγερμένης κατάστασης E_{1u} του βενζολίου. Στα υπό μελέτη μόρια υπάρχουν στη θέση της δύο διεγερμένα ενεργειακά επίπεδα, τα οποία παρατηρούνται και στα φάσματα απορρόφησης, άλλοτε περισσότερο και άλλοτε λιγότερο ευκρινώς. Η αλλαγή της συμμετρίας έχει ως συνέπεια και την τροποποίηση των κανόνων επιλογής, όπως θα δούμε στη συνέχεια. Παρόλα αυτά, θα συνεχίσουμε να χρησιμοποιούμε το βενζόλιο ως σημείο αναφοράς για λόγους ευκολίας. Όπου κριθεί απαραίτητο, θα αναφερθούμε και στα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά της αντίστοιχης ομάδας συμμετρίας.

1.6 Αλληλεπίδραση μορίων με ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία

Αφού περιγράψαμε αναλυτικά τα χαρακτηριστικά των μορίων απουσία εξωτερικών πεδίων, πρέπει τώρα να εξετάσουμε την αλληλεπίδρασή τους με την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Η πλήρης χαμιλτονιανή του συστήματος μορίου-φωτονίων γράφεται

$$\mathbb{H} = \mathbb{H}_M + \mathbb{H}_R + \mathbb{H}_I, \quad (1.37)$$

όπου \mathbb{H}_M είναι η χαμιλτονιανή του ελεύθερου μορίου, όπως την έχουμε περιγράψει μέχρι στιγμής, \mathbb{H}_R η χαμιλτονιανή του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου και \mathbb{H}_I η χαμιλτονιανή που περιγράφει την αλληλεπίδραση μεταξύ μορίου και πεδίου. Η χαμιλτονιανή της αλληλεπίδρασης είναι

$$\mathbb{H}_I = \mathbb{H}_{ED} + \mathbb{H}_{EQ} + \mathbb{H}_{MD} + \mathbb{H}_{NL}, \quad (1.38)$$

με τις \mathbb{H}_{ED} και \mathbb{H}_{MD} να περιγράφουν την αλληλεπίδραση της ηλεκτρικής και της μαγνητικής διπολικής ροπής του μορίου με το ηλεκτρικό και το μαγνητικό πεδίο αντίστοιχα, την \mathbb{H}_{EQ} να περιγράφει την αλληλεπίδραση της ηλεκτρικής τετραπολικής ροπής με την κλίση του ηλεκτρικού πεδίου και την \mathbb{H}_{NL} να αναφέρεται σε μη γραμμικές αλληλεπιδράσεις. Εξαιρουμένων των περιπτώσεων πολύ ισχυρών laser, μπορούμε σε καλή προσέγγιση να κρατήσουμε μόνο τον όρο της ηλεκτρικής διπολικής ροπής και να παραλείψουμε τους υπόλοιπους (προσέγγιση ηλεκτρικής διπολικής ροπής).

Ο ρυθμός της μετάβασης από μία αρχική κατάσταση $|i\rangle$ σε μία τελική $|f\rangle$, όπου οι τονούμενες καταστάσεις και ενέργειες αναφέρονται στο σύστημα μορίου-ακτινοβολίας, βρίσκεται από τη χρονοεξαρτημένη θεωρία διαταραχών και δίνεται από τη σχέση

$$W_{if} = \frac{2\pi}{\hbar^2} \left| \langle f' | \mathbb{H}_I | i' \rangle + \sum_l \frac{\langle f' | \mathbb{H}_I | l' \rangle \langle l' | \mathbb{H}_I | i' \rangle}{E'_l - E'_i} + \sum_{l,m} \frac{\langle f' | \mathbb{H}_I | m' \rangle \langle m' | \mathbb{H}_I | l' \rangle \langle l' | \mathbb{H}_I | i' \rangle}{(E'_l - E'_i)(E'_m - E'_i)} + \dots \right|^2 \times \delta \left(\frac{E'_f - E'_i}{\hbar} \right). \quad (1.39)$$

Η εξίσωση (1.39) περιγράφει μη συντονιστικές διαδικασίες, μονοφωτονικές και πολυφωτονικές [26]. Στη δική μας μελέτη θα περιοριστούμε στη μονοφωτονική περίπτωση, επειδή τα μόρια που μας ενδιαφέρουν διεγείρονται με ένα φωτόνιο στην περιοχή του υπεριώδους κενού. Έτσι, ο ρυθμός μετάβασης είναι ανάλογος του όρου $|\langle f' | \mathbb{H}_I | i' \rangle|^2$. Θέτοντας $\mathbb{H}_I = \mathbb{H}_{ED} = \mathbf{D} \cdot \mathbf{E}$, όπου \mathbf{D} είναι το διάνυσμα της ηλεκτρικής διπολικής ροπής του μορίου (μόνιμης συν επαγόμενης) και \mathbf{E} το διάνυσμα του ηλεκτρικού πεδίου στο κέντρο μάζας του μορίου, και διαχωρίζοντας τις μοριακές καταστάσεις (μη τονούμενα σύμβολα) από εκείνες του πεδίου, ισχύει για το ρυθμό μετάβασης

$$W_{if} \propto |\langle f | H_I | i \rangle|^2 = |\langle f | H_{ED} | i \rangle|^2 \propto |\langle f | \mathbf{D} | i \rangle|^2. \quad (1.40)$$

Για τη διπολική ροπή μπορούμε να γράψουμε

$$\mathbf{D} = \mathbf{D}_{el} + \mathbf{D}_{nuc} = -e \sum_i \mathbf{r}_i + e \sum_k z_k \mathbf{R}_k. \quad (1.41)$$

Τα διανύσματα θέσης των ηλεκτρονίων και των πυρήνων είναι γραμμένα στο σύστημα αναφοράς του μορίου. Είναι αναγκαίο ωστόσο να τα εκφράσουμε στο σύστημα αναφοράς του εργαστηρίου, επειδή αυτό χρησιμοποιείται και για την περιγραφή των χαρακτηριστικών της ακτινοβολίας. Από τη μετατροπή αυτή προκύπτουν εσωτερικά γινόμενα της μορφής $\alpha_j \cdot \alpha'_m$, όπου τα διανύσματα α και α' είναι τα μοναδιαία στα συστήματα αναφοράς του μορίου και του εργαστηρίου αντίστοιχα και οι δείκτες $j, m=1,2,3$ αναφέρονται στις τρεις καρτεσιανές συντεταγμένες. Έτσι έχουμε

$$\langle f | \mathbf{D} | i \rangle = \sum_{j,m} \langle f | D_j (\alpha_j \cdot \alpha'_m) | i \rangle. \quad (1.42)$$

Στην προσέγγιση Born-Oppenheimer θα γράψουμε την αρχική κατάσταση (και αντιστοίχως την τελική) ως ένα απλό γινόμενο της ηλεκτρονιακής, της ταλαντωτικής και της περιστροφικής κατάστασης, δηλαδή $|i\rangle = |i_{el}\rangle |i_v\rangle |i_r\rangle$. Ας εξετάσουμε τώρα ξεχωριστά το μέτρο ενός από τους όρους του αθροίσματος στην εξίσωση (1.42). Επειδή το εσωτερικό γινόμενο των μοναδιαίων διανυσμάτων σχετίζεται μόνο με την περιστροφή του μορίου (άρα και του συστήματος αναφοράς του), προκύπτει

$$\langle f | D_j (\alpha_j \cdot \alpha'_m) | i \rangle = (\langle f_{el} | \langle f_v |) D_j (|i_{el}\rangle |i_v\rangle) \langle f_r | (\alpha_j \cdot \alpha'_m) | i_r \rangle. \quad (1.43)$$

Ο δεύτερος όρος του δεξιού μέρους της εξίσωσης (1.43) αναφέρεται σε καθαρές περιστροφικές μεταβάσεις, οι κανόνες επιλογής των οποίων εξαρτώνται από τη συμμετρία του μορίου και το είδους του περιστροφέα στο οποίο ανήκει. Τέτοιες μεταβάσεις δε θα μας απασχολήσουν ιδιαίτερα εδώ, γιατί οι ενέργειές τους είναι πολύ μικρότερες από τις ενέργειες των φωτονίων που χρησιμοποιούμε.

Ο πρώτος όρος του δεξιού μέρους της (1.43) περιγράφει γενικά ηλεκτρονιακές-ταλαντωτικές μεταβάσεις. Στην ειδική περίπτωση που η ηλεκτρονιακή κατάσταση δεν αλλάζει, ο όρος αυτός γίνεται

$$(\langle f_{el} | \langle f_v |) D_j (|i_{el}\rangle |i_v\rangle) = \langle f_v | D_j | i_v \rangle = \langle f_v | D_{nuc,j} | i_v \rangle, \quad (1.44)$$

με τη δεύτερη ισότητα να προκύπτει, επειδή ο αντίστοιχος όρος με την ηλεκτρονιακή διπολική ροπή έχει περιττή ισοτιμία (parity) και οι ηλεκτρονιακές καταστάσεις είναι ορθοκανονικές [1]. Στα πολυατομικά μόρια μπορούν να υπάρχουν καθαρά ταλαντωτικές μεταβάσεις, χωρίς ταυτόχρονη αλλαγή των περιστροφικών καταστάσεων. Παρόλα αυτά, ούτε τέτοιου είδους μεταβάσεις θα μας απασχολήσουν εδώ.

Οι μεταβάσεις που περιλαμβάνουν και αλλαγή της ηλεκτρονιακής κατάστασης έχουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον στην παρούσα εργασία. Ο πρώτος όρος του δεξιού μέρους της (1.43) γράφεται

$$\langle\langle f_{el} | \langle f_v | \rangle D_j (|i_{el}\rangle |i_v\rangle)\rangle = \langle\langle f_{el} | \langle f_v | \rangle D_{el,j} (|i_{el}\rangle |i_v\rangle)\rangle + \langle\langle f_{el} | \langle f_v | \rangle D_{nuc,j} (|i_{el}\rangle |i_v\rangle)\rangle. \quad (1.45)$$

Η πυρηνική διπολική ροπή του δεύτερου όρου του αθροίσματος εξαρτάται μόνο από τις πυρηνικές συντεταγμένες, οπότε

$$\langle\langle f_{el} | \langle f_v | \rangle D_{nuc,j} (|i_{el}\rangle |i_v\rangle)\rangle = \langle f_{el} | i_{el} \rangle \langle f_v | D_{nuc,j} | i_v \rangle = 0, \quad (1.46)$$

επειδή $\langle f_{el} | i_{el} \rangle = 0$ εξαιτίας της ορθοκανονικότητας των ηλεκτρονιακών καταστάσεων. Ο πρώτος όρος μπορεί να γραφτεί

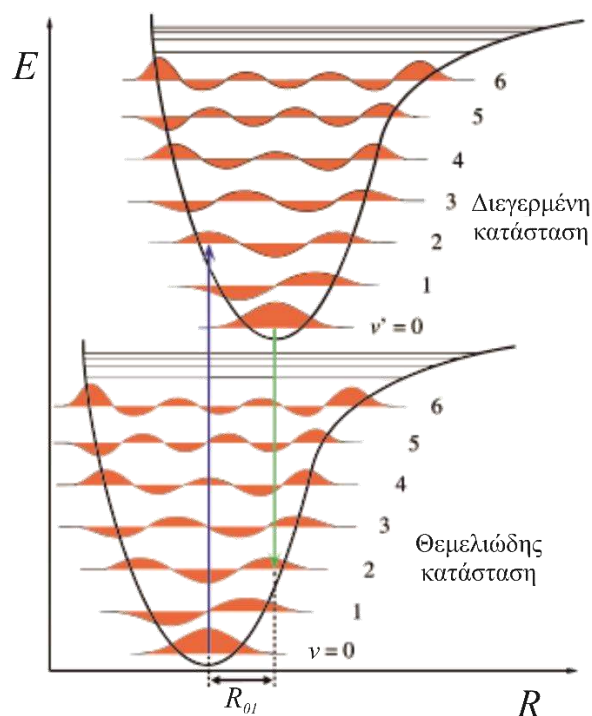
$$\langle\langle f_{el} | \langle f_v | \rangle D_{el,j} (|i_{el}\rangle |i_v\rangle)\rangle = \langle f_v | M_{if} | i_v \rangle, \quad (1.47)$$

όπου $M_{if} = \langle f_{el} | D_{el,j} | i_{el} \rangle$ είναι η ηλεκτρονιακή διπολική ροπή της μετάβασης. Θεωρώντας ότι η M_{if} δε μεταβάλλεται πολύ με τις πυρηνικές συντεταγμένες, η εξίσωση (1.47) γίνεται

$$\langle\langle f_{el} | \langle f_v | \rangle D_{el,j} (|i_{el}\rangle |i_v\rangle)\rangle = \langle f_v | i_v \rangle M_{if} = F_{if} M_{if}. \quad (1.48)$$

Οι ταλαντωτικές καταστάσεις είναι ορθοκανονικές μόνο όταν ανήκουν στην ίδια ηλεκτρονιακή κατάσταση, γι' αυτό και το εσωτερικό τους γινόμενο στην (1.48) δε μηδενίζεται. Ο όρος $F_{if} = \langle f_v | i_v \rangle$ ονομάζεται παράγοντας Franck-Condon και εκφράζει το ολοκλήρωμα επικάλυψης των δονητικών κυματοσυναρτήσεων της αρχικής και της τελικής κατάστασης. Η σημασία του είναι πάρα πολύ μεγάλη στον προσδιορισμό των επιτρεπτών ταλαντωτικών μεταβάσεων και της διάταξης των πυρήνων τη στιγμή της μετάβασης.

Το Σχήμα 1.9 απεικονίζει το ρόλο του παράγοντα Franck-Condon. Οι μεταβάσεις γίνονται τόσο γρήγορα που μπορούμε να θεωρήσουμε ότι οι πυρήνες δεν προλαβαίνουν να αλλάξουν ούτε θέση ούτε ταχύτητα (κατακόρυφες διαδικασίες). Εν γένει οι δυναμικές επιφάνειες είναι μετατοπισμένες μεταξύ τους και οι θέσεις ελαχίστου δε συμπίπτουν. Για να υπάρχει επομένως αρκετά μεγάλη επικάλυψη των ταλαντωτικών κυματοσυναρτήσεων άρα και μεγαλύτερη πιθανότητα για τη μετάβαση, αν η αρχική ταλαντωτική στάθμη είναι η θεμελιώδης, η τελική θα πρέπει να είναι διεγερμένη (βλ. Σχήμα 1.9). Επειδή η πιθανότητα διέγερσης είναι μεγάλη συνήθως μόνο σε μία συγκεκριμένη θέση των πυρήνων για δεδομένη αρχική ταλαντωτική στάθμη και ενέργεια διέγερσης, ο παράγοντας Franck-Condon οδηγεί σε περιοδική αυξομείωση της πιθανότητας μετάβασης συναρτήσει του χρόνου, με περίοδο εκείνη της μοριακής ταλάντωσης. Έτσι, είναι δυνατόν να προσδιοριστεί και η συχνότητα ταλάντωσης σε πειράματα άντλησης-ανίχνευσης όπως αυτά της παρούσας εργασίας. Αργότερα θα συζητήσουμε το φαινόμενο αυτό, το οποίο παρατηρήθηκε στην περίπτωση του τολουολίου.



Σχήμα 1.9 Σχηματική απεικόνιση του παράγοντα Franck-Condon. Οι δύο δυναμικές καμπύλες είναι μετατοπισμένες η μία ως προς την άλλη. Η μεγαλύτερη επικάλυψη ταλαντωτικών κυματοσυναρτήσεων από $v=0$ στη θεμελιώδη κατάσταση παρατηρείται σε $v'=2$ στη διεγερμένη. Κατά την αποδιέγερση η μεγαλύτερη επικάλυψη παρατηρείται από $v'=0$ σε $v=2$ και το σύστημα καταλήγει σε μια θέση μετατοπισμένη κατά R_{01} σε σχέση με τη θέση ισορροπίας. (By Samoza, CC BY-SA 3.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=33461268>, προσαρμοσμένο σχήμα)

Η χρήση της συμμετρίας του μορίου διευκολύνει πάρα πολύ τη μελέτη των μεταβάσεων των πολυατομικών μορίων και την πρόβλεψη των κανόνων επιλογής. Όλα τα στοιχεία πίνακα των μεταβάσεων που αναφέρθηκαν προηγουμένως είναι μη μηδενικά μόνο όταν το γινόμενο των αντίστοιχων αναπαραστάσεων είναι η ολικά συμμετρική αναπαράσταση ή την περιέχει. Οι συνιστώσες της ηλεκτρικής διπολικής ροπής ανήκουν στις ίδιες αναπαραστάσεις που ανήκουν και οι καρτεσιανές συντεταγμένες, οι οποίες δίνονται στους πίνακες χαρακτήρων των διαφόρων ομάδων. Έτσι, είναι εύκολο να προβλέψουμε αν μία μετάβαση είναι επιτρεπτή ή όχι χωρίς να χρησιμοποιήσουμε αναλυτικές μεθόδους.

1.7 Παραγωγή αρμονικών σε στατικό κελί

Η παραγωγή αρμονικών [27,28] αποτελεί ένα εξαιρετικά χρήσιμο εργαλείο σε εκείνους τους τομείς έρευνας, οι οποίοι απαιτούν τη χρήση ακτινοβολιών σε φασματικές περιοχές που δεν καλύπτονται από τα υπάρχοντα συστήματα laser. Στην παρούσα εργασία οι αρμονικές χρησιμοποιήθηκαν στη διέγερση ηλεκτρονιακών καταστάσεων στην περιοχή του υπεριώδους κενού (vacuum ultraviolet, VUV). Για το λόγο αυτό κρίνεται αναγκαία η παρουσίαση του υποβάθρου στο οποίο στηρίζεται η παραγωγή αρμονικών.

Η διαδικασία της παραγωγής συνίσταται στην αλληλεπίδραση ακτινοβολίας laser μεγάλης έντασης με κρυστάλλους ή αέρια σε κελιά. Πρόκειται για μη γραμμική διαδικασία. Πιο συγκεκριμένα, η επαγόμενη πόλωση P σε ένα υλικό λόγω ενός εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου E περιγράφεται από τη σχέση

$$P = \varepsilon_0 (\chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E^2 + \chi^{(3)} E^3 + \dots). \quad (1.49)$$

Για ευκολία έχουμε θεωρήσει εδώ την πόλωση και το πεδίο ως βαθμωτά μεγέθη. Ο όρος $\chi^{(1)}$ είναι η γραμμική ηλεκτρική επιδεκτικότητα, ενώ οι όροι $\chi^{(n)}$ για $n > 1$ αναφέρονται στη μη γραμμική ηλεκτρική επιδεκτικότητα τάξης n . Η ηλεκτρική επιδεκτικότητα είναι βαθμωτό μέγεθος για τα ισοτροπικά υλικά, ενώ παίρνει τη μορφή τανυστή για τα μη ισοτροπικά. Είναι απαραίτητο το ηλεκτρικό πεδίο να είναι αρκετά μεγάλο (σε σχέση με το ατομικό ηλεκτρικό πεδίο $E_{at} = e/a_0^2 = 5.14 \times 10^9$ V/cm) ώστε οι μη γραμμικοί όροι να μην είναι αμελητέοι.

Στην περίπτωση ενός μεταβαλλόμενου ημιτονοειδούς ηλεκτρικού πεδίου της μορφής

$$E(t) = E_0 e^{-i\omega_L t} + c.c. \quad (1.50)$$

προκύπτουν στην πόλωση μέσω της σχέσης (1.49) όροι που ταλαντώνονται με συχνότητα $2\omega_L$, $3\omega_L$ κτλ, οι οποίοι με τη σειρά τους οδηγούν στην παραγωγή ηλεκτρικού πεδίου με τις αντίστοιχες συχνότητες. Έτσι, από μια αρχική δέσμη laser συχνότητας ω_L προκύπτει μία υπέρθεση δεσμών, η οποία περιλαμβάνει εν γένει όλα τα ακέραια πολλαπλάσια της θεμελιώδους συχνότητας (αρμονικές συχνότητες) σε διαφορετικές αναλογίες.

Τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του μέσου που χρησιμοποιείται για την παραγωγή των αρμονικών, όπως η συμμετρία των στερεών ή το δυναμικό ιονισμού των αερίων, παίζουν σημαντικό ρόλο στην απόδοση των αρμονικών που παράγονται. Η συμμετρία του κρυσταλλικού πλέγματος καθορίζει τη μορφή του τανυστή της ηλεκτρικής επιδεκτικότητας [29]. Μια ιδιαίτερη κατηγορία, στην οποία εμπίπτουν και τα αέρια, είναι τα κεντροσυμμετρικά υλικά. Ας εξετάσουμε για παράδειγμα τον όρο δεύτερης τάξης της πόλωσης

$$P^{(2)} = \chi^{(2)} E^2. \quad (1.51)$$

Λόγω της ύπαρξης του κέντρου συμμετρίας, θα πρέπει για $E' = -E$ να ισχύει $P' = -P$. Επομένως, από τη σχέση (1.51) προκύπτει

$$-P^{(2)} = \chi^{(2)} (-E)^2 = \chi^{(2)} E^2 \Rightarrow -P^{(2)} = P^{(2)} \Rightarrow P^{(2)} = \chi^{(2)} = 0. \quad (1.52)$$

Το ίδιο ισχύει και για τους υπόλοιπους όρους άρτιας τάξης. Κατά συνέπεια, στα κεντροσυμμετρικά υλικά δεν παράγονται άρτιες αρμονικές αλλά μόνο περιττές.

Ειδικά για την περίπτωση των ατομικών αερίων, το μοντέλο του Corkum [27,29] προβλέπει ικανοποιητικά και την παραγωγή μόνο περιττών αρμονικών καθώς και τη μέγιστη τάξη των αρμονικών που μπορούν να παραχθούν. Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, γραμμικά πολωμένο laser κυκλικής συχνότητας ω_L ιονίζει το άτομο. Το ελεύθερο ηλεκτρόνιο αποκτά κάποια κινητική ενέργεια κινούμενο μέσα στο ταλαντούμενο ηλεκτρικό πεδίο (*ponderomotive energy* $U_p = E_0^2 / (4\omega_L^2)$ σε a.u.), επιστρέφει στη συνέχεια προς το ιόν (ατομική «καρδιά») και επανασυνδέεται μαζί του εκπέμποντας ακτινοβολία (βλ. Σχήμα 1.10). Περίπου τα μισά άτομα ιονίζονται κοντά στο θετικό μέγιστο του παλμού ενώ τα άλλα μισά κοντά στο αρνητικό. Έτσι, παράγεται μια σειρά παλμών ακτινοβολίας, οι οποίοι απέχουν μεταξύ τους χρόνο ίσο με τη μισή οπτική περίοδο του laser (βλ. Σχήμα 1.10). Η ανάλυση Fourier αυτής της σειράς παλμών δίνει μόνο τις περιττές αρμονικές της θεμελιώδους συχνότητας. Θα περίμενε κανείς ότι η μέγιστη ενέργεια του εκπεμπόμενου φωτονίου θα ήταν το άθροισμα της ενέργειας U_p και του δυναμικού ιονισμού. Στην πραγματικότητα όμως η μέγιστη ενέργεια δίνεται από τη σχέση

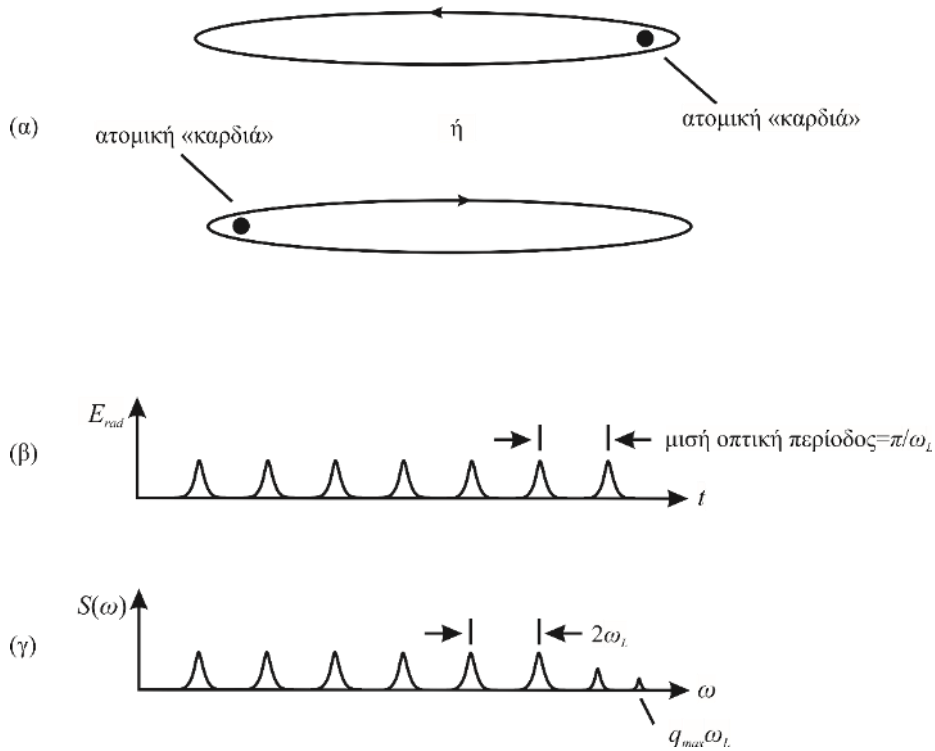
$$q_{\max} \hbar \omega_L = 3.17 U_p + IP, \quad (1.53)$$

όπου q_{\max} είναι η μέγιστη τάξη των παραγόμενων αρμονικών και IP το δυναμικό ιονισμού του ατόμου [27]. Αξίζει να σημειωθεί ότι πειραματικά έχει παρατηρηθεί παραγωγή έως και $221^{\text{ης}}$ τάξης αρμονικών σε ατομικά αέρια [30].

Πολύ κρίσιμη στη διαδικασία παραγωγής αρμονικών είναι η *συμφωνία φάσης* (*phase matching*). Πρόκειται για την ενισχυτική συμβολή των αρμονικών που παράγονται από τα διάφορα σημεία του μέσου. Στους κρυστάλλους η συμφωνία φάσης σχετίζεται με τον προσανατολισμό των κρυσταλλικών επιπέδων ως προς τη διεύθυνση της προσπίπτουσας δέσμης και με την πόλωση του laser. Στα αέρια η διασπορά μέσα στο ουδέτερο μέσο αλλά και στο δημιουργούμενο πλάσμα μπορεί να οδηγήσει σε συνθήκες ασυμφωνίας φάσης. Το φαινόμενο αυτό είναι εντονότερο όσο αυξάνεται η τάξη της αρμονικής. Σημαντικό ρόλο παίζουν επίσης οι γεωμετρικές μετατοπίσεις φάσης λόγω εστίασης της δέσμης laser (*Gouy phase*) και η ατομική διπολική φάση [31]. Με κατάλληλη ρύθμιση της πίεσης του αερίου, της έντασης της προσπίπτουσας δέσμης και του βάθους εστίασης μπορεί να επιτευχθεί καλή συμφωνία φάσης. Η συνθήκη συμφωνίας φάσης δίνεται από τη σχέση

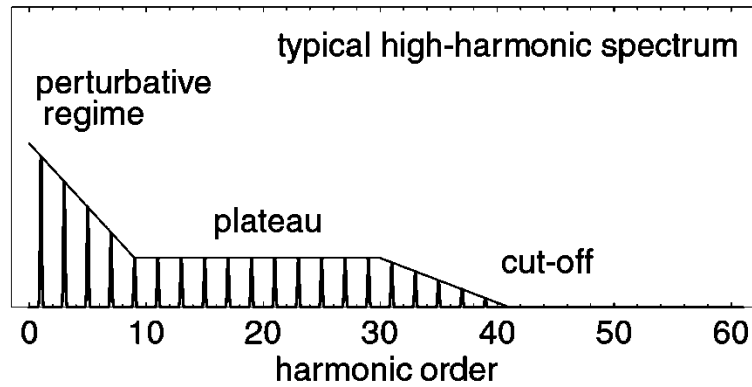
$$\Delta k = qk_L - k_q = 0, \quad (1.54)$$

όπου $k_L=2\pi/\lambda_L$ και $k_q=2\pi/\lambda_q$ είναι ο κυματάρριθμος για τη θεμελιώδη συχνότητα και την αρμονική q τάξης αντίστοιχα.



Σχήμα 1.10 (α) Η τροχιά ενός ηλεκτρονίου αμέσως μετά τον ιονισμό. Τα μισά περίπου άτομα ιονίζονται κοντά στο θετικό μέγιστο του ταλαντούμενου πεδίου, ενώ τα άλλα μισά κοντά στο αρνητικό. Το ελεύθερο ηλεκτρόνιο ταλαντώνεται με τη συχνότητα ω_L του laser, ενώ εκπέμπει ακτινοβολία κάθε φορά που περνάει κοντά από την ατομική «καρδιά». (β) Η σειρά παλμών που εκπέμπονται από τα ηλεκτρόνια που επανασυνδέονται με τους πυρήνες και απέχουν μεταξύ τους μισή οπτική περίοδο. (γ) Από την ανάλυση Fourier των παραγόμενων παλμών προκύπτουν συχνότητες που απέχουν μεταξύ τους $2\omega_L$, δηλαδή μόνο οι περιττές αρμονικές της θεμελιώδους συχνότητας. (Προσαρμοσμένο σχήμα από την αναφορά [29])

Μία ποιοτική απεικόνιση της έντασης των αρμονικών συναρτήσεως της τάξης παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.11 [32]. Μπορεί κανείς να παρατηρήσει ότι στις χαμηλές τάξεις η ένταση μειώνεται γρήγορα (περιοχή διαταραχής), φτάνει σε ένα πλατό στις μεσαίες τάξεις και στη συνέχεια μειώνεται στις υψηλές τάξεις μέχρι να μηδενιστεί στην ενέργεια αποκοπής (q_{max}).



Σχήμα 1.11 Ποιοτική απεικόνιση της έντασης των αρμονικών συναρτήσει της τάξης. Παρουσιάζονται οι τρεις περιοχές του φάσματος: περιοχή διαταραχής, πλατό, περιοχή αποκοπής. (Σχήμα με άδεια από Winterfeldt C, Spielmann C and Gerber G Colloquium: Optimal control of high-harmonic generation *Rev. Mod. Phys.* **80** 117–40 2008. Copyright 2008 by the American Physical Society)

Είναι σημαντικό να αναφέρουμε ότι ο ιονισμός και η απομάκρυνση του ηλεκτρονίου από την ατομική «καρδιά» μπορεί να γίνει είτε 1) με πολυφωτονική απορρόφηση της προσπίπτουσας δέσμης από το αέριο μέσο (multiphoton ionization, MPI) είτε 2) μέσω του φαινομένου σήραγγας λόγω της παραμόρφωσης του πεδίου Coulomb από το (ισχυρό) εξωτερικό πεδίο. Η «επιλογή» της μίας ή της άλλης περίπτωσης εξαρτάται από το δυναμικό ιονισμού του αερίου και την ponderomotive energy, η οποία με τη σειρά της εξαρτάται από την ένταση και τη συχνότητα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Πιο συγκεκριμένα, σημαντικό ρόλο παίζει η τιμή της *παραμέτρου Keldysh* $\gamma_K = \sqrt{IP/(2U_p)}$ [33]. Όταν ισχύει $\gamma_K \gg 1$ κυριαρχεί η περίπτωση του ιονισμού μέσω πολυφωτονικής απορρόφησης, ενώ για $\gamma_K \ll 1$ υπερσχύει ο ιονισμός μέσω φαινομένου σήραγγας. Ωστόσο, η παράμετρος Keldysh δεν αποτελεί αποκλειστικό κριτήριο. Ειδικά στις περιπτώσεις που ισχύει $\gamma_K \approx 1$, δεν είναι προφανές ποιο από τα δύο φαινόμενα υπερσχύει [34]. Η παραγωγή χαμηλής τάξης αρμονικών συνήθως περιγράφεται καλύτερα από την εικόνα του πολυφωτονικού ιονισμού. Στην παρούσα εργασία η ένταση της θεμελιώδους δέσμης (800 nm) στην εστία εκτιμάται στην τιμή $\sim 6 \times 10^{14}$ eV, ενώ μέσω της σχέσης $U_p = (2e^2/c\epsilon_0 m)(I/4\omega_L^2)$, όπου I είναι η ένταση, e και m το φορτίο και η μάζα του ηλεκτρονίου και c η ταχύτητα του φωτός στο κενό, προκύπτει ότι $U_p \approx 38$ eV. Επειδή το μέσο παραγωγής είναι Ar με $IP = 15.76$ eV [35], ο παράγοντας Keldysh υπολογίζεται στην τιμή $\gamma_K \approx 0.46$. Για την παραγωγή της 5^{ης} αρμονικής, που κυρίως μας ενδιαφέρει εδώ, φαίνεται πως κυριαρχεί η διαδικασία του MPI, καθώς η ελαφρά μείωση της ενέργειας της θεμελιώδους δέσμης οδηγεί και σε μείωση της παραγωγής 5^{ης} αρμονικής.

Κεφάλαιο 2. Πειραματικό Μέρος

2.1 Πειραματική διάταξη

2.1.1 Γενική περιγραφή

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της φασματοσκοπίας μάζας άντλησης-ανίχνευσης (pump-probe). Ως πηγή ακτινοβολίας χρησιμοποιήθηκε το laser Ti:sapphire (Coherent Mica [36] και Legend Duo USX [37], βλ. Παράρτημα II για μία συνοπτική περιγραφή), το οποίο εκπέμπει παλμούς κεντρικού μήκους κύματος περίπου 800 nm (IR) και διάρκειας περίπου 30 fs με συχνότητα 1 kHz. Η αρχική πόλωση της δέσμης είναι παράλληλη με το επίπεδο πρόσπτωσης στα οπτικά εξαρτήματα. Η ανίχνευση των παραγόμενων ιόντων γινόταν από φασματόμετρο μάζας χρόνου πτήσης (Time-of-flight mass spectrometer, TOF-MS), η αναλυτική περιγραφή του οποίου θα γίνει σε επόμενη παράγραφο, ενώ οι μετρήσεις καταγράφονταν και αναλύονταν σε ηλεκτρονικό υπολογιστή μέσω της κάρτας P7888 Time-of-Flight/Multiscaler, Fast ComTec [38].

Το laser βρίσκεται εγκατεστημένο σε απομονωμένο χώρο αυστηρά ελεγχόμενων συνθηκών θερμοκρασίας και υγρασίας, όπως απαιτείται για τη σωστή λειτουργία του. Η δέσμη καταλήγει με τη χρήση ενός απλού συστήματος κατόπτρων και ιρίδων στο κυρίως μέρος της πειραματικής διάταξης μέσω μιας οπής στο διαχωριστικό τοίχο.

Στην κυρίως διάταξη (Σχήμα 2.1), η οποία είναι ουσιαστικά ένα συμβολόμετρο τύπου Mach-Zehnder, η δέσμη προσπίπτει αρχικά σε κάτοπτρο (M) υπό γωνία 45° και στη συνέχεια διέρχεται από πλακίδιο καθυστέρησης φάσης $\lambda/2$, το οποίο χρησιμοποιείται για την αλλαγή της πόλωσης. Έπειτα προσπίπτει σε φακό εστιακής απόστασης $f=150$ cm, ο οποίος είναι τοποθετημένος πάνω σε βάση XYZ με δυνατότητα μικρομετρικής μετακίνησης. Το επόμενο οπτικό εξάρτημα που συναντά η δέσμη laser είναι ένας διαχωριστής δέσμης (beam splitter, BS), που ανακλά το 10% και διαθλά το 90% της ενέργειας για παράλληλη πόλωση. Στο σημείο αυτό, κάθε τμήμα της δέσμης αρχίζει να ακολουθεί διαφορετική πορεία στα δύο σκέλη του συμβολομέτρου τύπου Mach-Zehnder.

Η διαθλώμενη δέσμη οδηγείται από δύο κάτοπτρα τοποθετημένα στις 45° μέσα σε σωλήνα, που αντλείται από μηχανική αντλία (πίεση υποβάθρου $\sim 10^{-3}$ mbar). Ο σωλήνας αυτός απομονώνεται από το περιβάλλον με ένα παράθυρο πάχους 2 mm από τετηγμένη πυριτύαλο (FS). Το παράθυρο αυτό είναι τοποθετημένο υπό κλίση, ώστε η ανακλώμενη από αυτό εστιασμένη δέσμη να μην προσπίπτει στα οπτικά εξαρτήματα. Ωστόσο, η ανακλώμενη αυτή δέσμη χρησιμοποιείται για το σκανδαλισμό (triggering), μέσω μιας γρήγορης φωτοδιόδου, των συστημάτων καταγραφής δεδομένων. Η εστίαση

της δέσμης laser από το φακό $f=150$ cm γίνεται εντός στατικού κελιού μήκους 4 cm, στο οποίο διοχετεύεται αργό (Ar) σε πίεση περίπου 100 mbar, με αποτέλεσμα την παραγωγή περιττής τάξης αρμονικών της θεμελιώδους συχνότητας του Ti:sapphire laser. Το στατικό κελί απομονώνεται από τον υπόλοιπο σωλήνα μέσω δύο μικρών οπών που υπάρχουν στα δύο άκρα του και αντλείται από διαφορετική μηχανική αντλία. Η δέσμη, η οποία περιλαμβάνει τη θεμελιώδη συχνότητα και τις συγγραμμικά διαδιδόμενες περιττές αρμονικές της, προσπίπτει στη συνέχεια σε σύστημα δύο παράλληλων πλακιδίων πυριτίου (Si wafers) τοποθετημένων σε γωνία Brewster για τα 800 nm (περίπου 75° , βλ. Παράγραφο 2.1.2). Ο πολύ μικρός συντελεστής ανακλαστικότητας συνεπάγεται τη δραστική μείωση της θεμελιώδους συχνότητας (800 nm), ενώ το μεγαλύτερο μέρος των αρμονικών ανακλάται και συνεχίζει την πορεία του. Τα πλακίδια Si βρίσκονται προστατευμένα μέσα σε θάλαμο κενού, που επικοινωνεί με τον υπόλοιπο σωλήνα. Έπειτα, η δέσμη, η οποία πλέον περιλαμβάνει σχεδόν αποκλειστικά αρμονικές, προσπίπτει υπό γωνία 45° σε κάτοπτρο ειδικά σχεδιασμένο, ώστε να ανακλά επιλεκτικά την 5^η αρμονική (5ω, 160 nm, δέσμη άντλησης). Επισημαίνεται ότι το συγκεκριμένο κάτοπτρο έχει μικρή ανακλαστικότητα (<5%) και στην περιοχή της 3^{ης} αρμονικής (266 nm), η οποία όμως παράγεται σε πολύ μεγαλύτερο ποσοστό από την 5^η. Κατά συνέπεια, η 3^η ενυπάρχει στην ανακλώμενη από το κάτοπτρο δέσμη. Θα δούμε αργότερα με ποιον τρόπο καταφέρνουμε να διαχωρίσουμε χρονικά τους παλμούς των δύο αυτών μηκών κύματος. Η ανακλώμενη δέσμη στη συνέχεια διέρχεται μέσα από κυκλική οπή διαμέτρου 4.5 mm στο κέντρο κατόπτρου από άργυρο (Ag) τοποθετημένου στις 45° ως προς την πορεία της δέσμης. Το κάτοπτρο αυτό κλείνει το συμβολόμετρο Mach-Zehnder και βρίσκεται σε θάλαμο κενού μαζί με το κάτοπτρο της 5ω, ο οποίος επικοινωνεί με τον προηγούμενο θάλαμο και το σωλήνα.

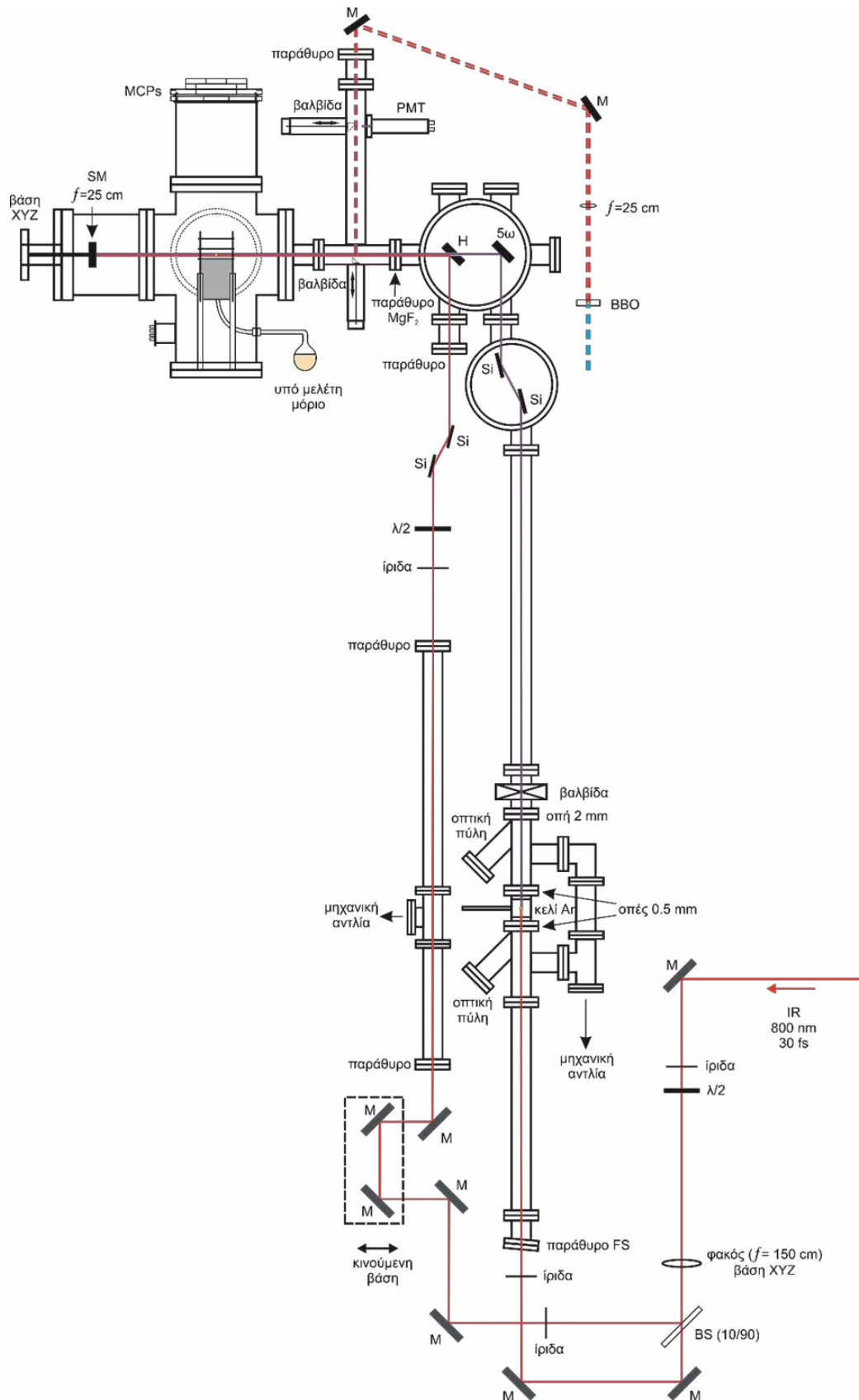
Επιστρέφοντας στο σημείο όπου η αρχική δέσμη διαχωρίστηκε σε δύο μέρη (BS), θα παρακολουθήσουμε την πορεία που ακολουθεί ο άλλος κλάδος του συμβολομέτρου (δέσμη ανίχνευσης). Η δέσμη αυτή οδηγείται από δύο κάτοπτρα στις 45° σε ελεγχόμενη από ηλεκτρονική μονάδα οδήγησης κινούμενη μικρομετρική βάση (delay stage, Newport LTA-HS [39,40]), πάνω στην οποία είναι τοποθετημένα δύο κάτοπτρα, επίσης στις 45° (Σχήμα 2.1). Τελικά, η δέσμη, μέσω ενός ακόμη κατόπτρου, εξέρχεται από το σύστημα της κινούμενης βάσης παράλληλα προς την αρχική της πορεία. Σε αρκετές περιπτώσεις χρησιμοποιήθηκε ένας επιπλέον διαχωριστής δέσμης μετά την κινούμενη βάση (δεν παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.1) προκειμένου να μειωθεί η ένταση στον κλάδο αυτό. Στη συνέχεια, η δέσμη εισέρχεται σε σωλήνα κενού, εντός του οποίου εστιάζεται, λόγω της προηγούμενης διέλευσής της από το φακό με $f=150$ cm. Η εστίαση γίνεται στο κενό, επειδή παρατηρήθηκε ότι στον αέρα αλλοιωνόταν το φασματικό της περιεχόμενο. Ο σωλήνας απομονώνεται από τον αέρα με δύο παράθυρα πάχους ~ 2 mm και αντλείται από μηχανική αντλία. Μετά το σωλήνα, η δέσμη του κλάδου αυτού διέρχεται από πλακίδιο $\lambda/2$ και προσπίπτει σε σύστημα παράλληλων

πλακιδίων Si σε γωνία Brewster για τα 800 nm. Τα οπτικά αυτά στοιχεία χρησιμοποιούνται για τον έλεγχο της έντασης της δέσμης, αλλάζοντας την πόλωση με το πλακίδιο $\lambda/2$. Η παράλληλα εξερχόμενη από το σύστημα των πλακιδίων δέσμη (με κάθετη πόλωση) εισέρχεται μέσω παραθύρου στο θάλαμο κενού με το κάτοπτρο που φέρει οπή (H, Σχήμα 2.1) και ανακλάται συμμετρικά γύρω από την κυκλική οπή. Από το σημείο αυτό συνεχίζει την πορεία της συγγραμμικά με τη δέσμη του άλλου κλάδου, η οποία έχει διέλθει μέσα από την οπή.

Οι δύο δέσμες μαζί συνεχίζουν να διαδίδονται στο κενό κατευθυνόμενες προς το σημείο αλληλεπίδρασης με τη μοριακή δέσμη. Ενδιάμεσα συναντούν και διέρχονται μέσα από παράθυρο MgF_2 πάχους 1 mm. Το παράθυρο αυτό χρησιμεύει για να αποκόπτει το χώρο του TOF-MS, ο οποίος απαιτεί πίεση υποβάθρου της τάξης των 10^{-7} mbar και αντλείται από μοριακή αντλία υψηλού κενού (turbo, Agilent Technologies), από το χώρο των θαλάμων, που αντλείται από μηχανική αντλία. Επιπλέον, προκαλεί καθυστέρηση μεταξύ των παλμών της $3^{η}$ και της $5^{η}$ αρμονικής του πρώτου κλάδου (που μέχρι αυτό το σημείο διαδίδονται μαζί χρονικά και χωρικά) λόγω της διαφοροποίησης του δείκτη διάθλασης. Έτσι, μπορούμε να χειριστούμε ξεχωριστά τα δύο αυτά μήκη κύματος (βλ. Παράγραφο 2.2).

Στην πορεία των δεσμών προς το χώρο αλληλεπίδρασης υπάρχουν βαλβίδες, που έχουν τη δυνατότητα να οδηγούν τις δέσμες είτε έξω από το χώρο κενού για έλεγχο της ευθυγράμμισης και εύρεση της χρονικής επικάλυψης των δύο παλμών, με τον τρόπο που θα περιγραφεί στην Παράγραφο 2.2, είτε σε φωτοπολλαπλασιαστή (solar blind photomultiplier tube, PMT, Electron Tubes) για τη μέτρηση των αρμονικών. Οι βαλβίδες παρεμβάλλουν στην πορεία των δεσμών πλακίδια Si με γωνία πρόσπτωσης 45° και χρησιμοποιούνται μόνο στην προετοιμασία του πειράματος.

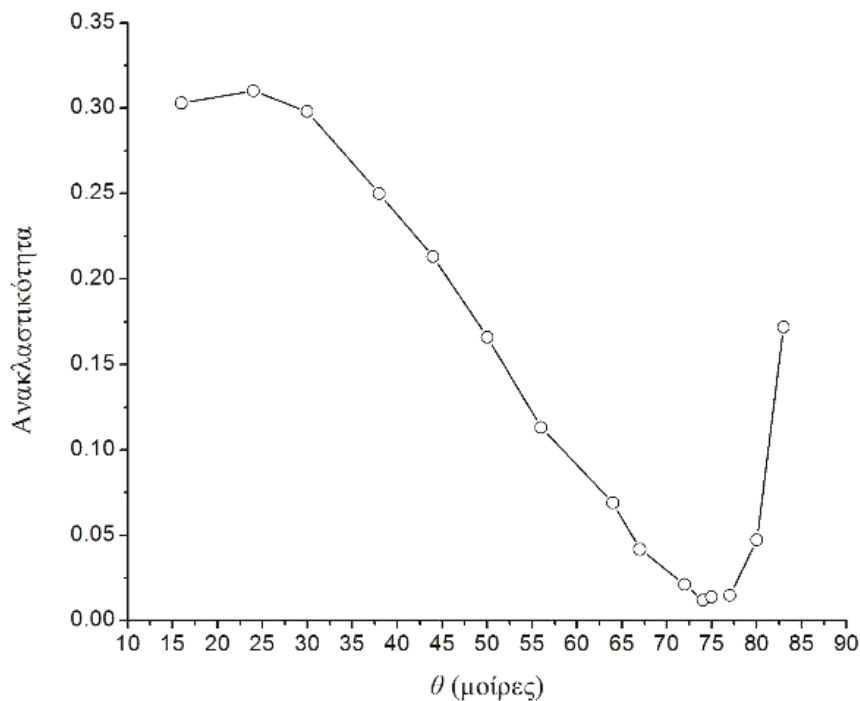
Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων οι δύο συγγραμμικές δέσμες διαδίδονται μέσα στο χώρο αλληλεπίδρασης και προσπίπτουν σε μεταλλικό σφαιρικό κάτοπτρο Al με εστιακή απόσταση $f=25$ cm, που βρίσκεται στην απέναντι πλευρά, επιστρέφουν και εστιάζονται στο σημείο αλληλεπίδρασης με τα υπό μελέτη μόρια. Το μοριακό δείγμα στην αέρια φάση εισάγεται με διάχυση στο χώρο μέσω οπής διαμέτρου μικρότερης των 100 μm . Τα θετικά ιόντα που παράγονται επιταχύνονται στην περιοχή επιτάχυνσης του φασματόμετρου μάζας χρόνου πτήσης και, αφού διανύσουν απόσταση περίπου 24.5 cm σε χώρο ελεύθερο πεδίου, προσπίπτουν σε ανιχνευτή μικροκαναλικών πλακιδίων (microchannel plates, dual chevron MCPs της Photonis, Model BOS-40, 6" conflat flange, P-46 phosphor screen για χρήση σε λειτουργία απεικόνισης VMI, Beam Imaging Solutions [41]). Το ηλεκτρικό σήμα που παράγεται οδηγείται σε προενισχυτή (TA1000B-x, Fast ComTec [42]) και στη συνέχεια σε ηλεκτρονικό υπολογιστή, όπου καταγράφεται και αναλύεται.



Σχήμα 2.1 Κάτοψη της πειραματικής διάταξης που χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη της δυναμικής του τολουολίου και παραγώγων του.

2.1.2 Πλακίδια πυριτίου (Si)

Προκειμένου να επιτευχθεί η επιλεκτική αφαίρεση της θεμελιώδους συχνότητας του laser (800 nm) από τη δέσμη άντλησης, χρησιμοποιήθηκε ένα σύστημα πλακιδίων Si σε γωνία Brewster για το συγκεκριμένο μήκος κύματος. Παρόμοιο σύστημα χρησιμοποιήθηκε και στη γραμμή της δέσμης ανίχνευσης (βλ. Σχήμα 2.1) για τον έλεγχο της έντασης. Η γωνία Brewster προσδιορίστηκε πειραματικά και τα δεδομένα παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.2. Παρόμοια τεχνική, με τη χρήση πλακιδίων Si και SiC, έχει χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή διαχωριστή δέσμης για υψηλές αρμονικές [43].



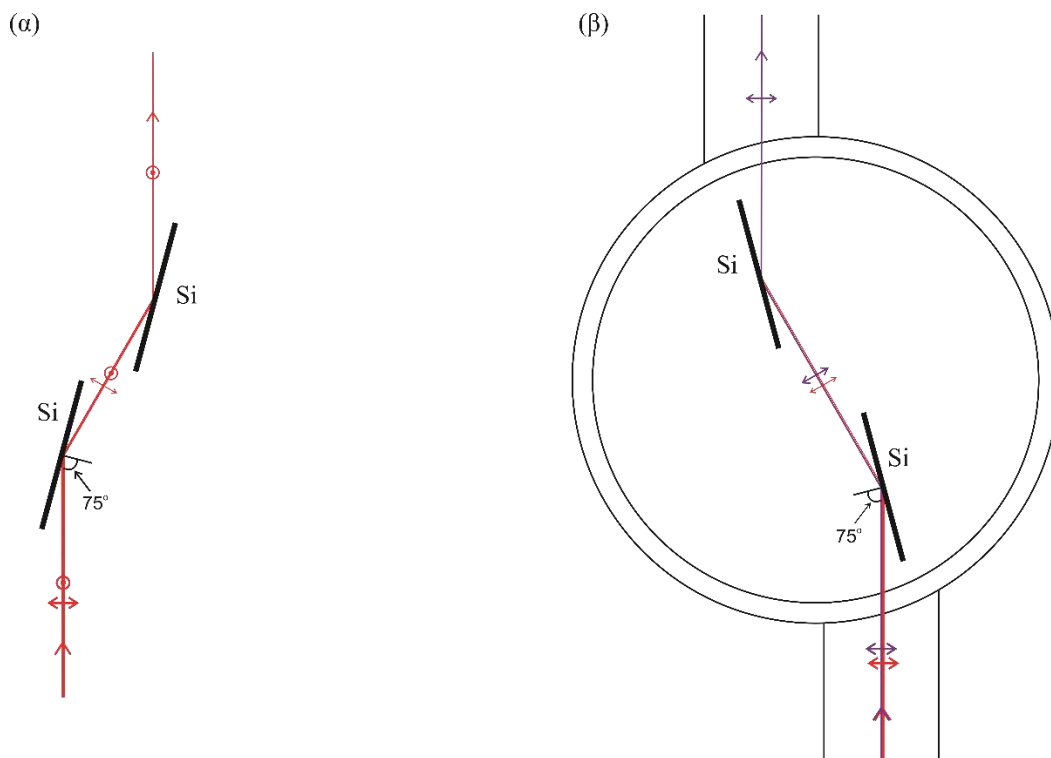
Σχήμα 2.2 Εύρεση της γωνίας Brewster πλακιδίου Si για τα 800 nm μέσω της μέτρησης της ανακλαστικότητας συναρτήσει της γωνίας πρόσπτωσης θ .

Η γωνία Brewster προσδιορίστηκε στις $(75 \pm 2)^\circ$. Η τιμή αυτή βρίσκεται σε απόλυτη συμφωνία με εκείνη που προσδιορίζεται με βάση το δείκτη διάθλασης του πυριτίου στα 800 nm, $n=3.681$ [44], και τη σχέση

$$\theta_B = \arctan\left(\frac{n}{n_{air}}\right) \Rightarrow \theta_B = 74.80^\circ. \quad (2.1)$$

Όπως μπορεί κανείς να παρατηρήσει στο Σχήμα 2.2, η τιμή της ανακλαστικότητας στη γωνία Brewster δεν είναι μηδενική αλλά περίπου 0.014. Η απόκλιση από την ιδανική περίπτωση του μηδενισμού της ανακλαστικότητας πιθανώς οφείλεται σε ατέλειες της μικροσκοπικής δομής του πλακιδίου, στο φασματικό εύρος του παλμού (~60 nm) καθώς και στην πιθανή ατελή γραμμική πόλωση ή παραλληλία της πόλωσης της προσπίπτουσας δέσμης με το επίπεδο πρόσπτωσης. Κατά συνέπεια, το σύστημα των δύο πλακιδίων Si μειώνει την ένταση της προσπίπτουσας δέσμης στα 800 nm με παράλληλη πόλωση κατά τρεις με τέσσερις τάξεις μεγέθους (περαιτέρω μείωση προκαλεί το κάτοπτρο 5ω, Σχήμα 2.1).

Στο Σχήμα 2.3 απεικονίζονται τα δύο συστήματα πλακιδίων πυριτίου που υπάρχουν στην πειραματική διάταξη. Στο πρώτο η προσπίπτουσα δέσμη στα 800 nm με τυχαία γραμμική πόλωση χάνει την παράλληλα πολωμένη συνιστώσα της και υφίσταται μείωση της κάθετα πολωμένης. Με στροφή της αρχικής πόλωσης επιτυγχάνεται έλεγχος της εξερχόμενης έντασης. Στο δεύτερο σύστημα η προσπίπτουσα δέσμη, η οποία είναι επαλληλία της θεμελιώδους και των αρμονικών συχνοτήτων με παράλληλη πόλωση, χάνει τη συνιστώσα της θεμελιώδους συχνότητας, ενώ μειώνεται ελαφρώς και η ένταση των αρμονικών.



Σχήμα 2.3 Τα δύο συστήματα πλακιδίων Si που βρίσκονται στην πειραματική διάταξη. (α) Η γραμμικά πολωμένη προσπίπτουσα δέσμη χάνει την παράλληλα πολωμένη συνιστώσα της. (β) Η προσπίπτουσα δέσμη χάνει τη συνιστώσα της θεμελιώδους συχνότητας.

2.1.3 Παραγωγή αρμονικών

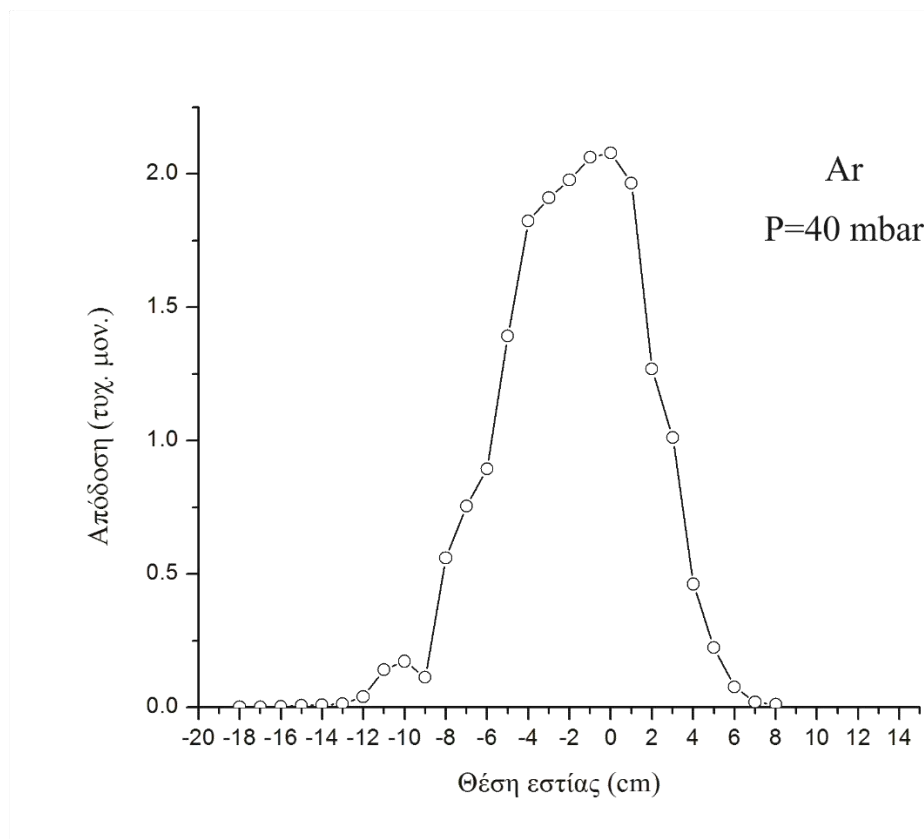
Όσον αφορά στην παραγωγή των αρμονικών, σκοπός ήταν να βρεθούν οι βέλτιστες συνθήκες ώστε η 5^η αρμονική να έχει επαρκή ένταση για μονοφωτονική απορρόφηση και το καλύτερο δυνατό φασματικό προφίλ, δηλαδή εκείνο που προσεγγίζει τη μορφή Gauss, ώστε και ο παλμός της να προσεγγίζει επίσης τη γκαουσιανή μορφή στο χρόνο, που είναι και το πιο σημαντικό για τα πειράματα μοριακής δυναμικής της παρούσας εργασίας. Οι παράμετροι από τις οποίες εξαρτάται η ποιότητα της δέσμης των αρμονικών και οι οποίες εξετάστηκαν είναι η θέση της εστίας στο στατικό κελί Ar καθώς και η πίεση του αερίου. Υπάρχει εξάρτηση και από την ένταση της δέσμης πάνω στην εστία καθώς και από το βάθος εστίασης (confocal parameter), αυτές όμως ήταν παράμετροι οι οποίες δε μπορούσαν εύκολα να μεταβληθούν στη συγκεκριμένη πειραματική διάταξη. Επιλέχθηκε ένα αρκετά μεγάλο βάθος εστίασης με τη χρήση φακού μεγάλης εστιακής απόστασης ($f=150$ cm), ενώ με κατάλληλο διαχωριστή δέσμης το 90% της συνολικής ενέργειας του laser διοχετευόταν στη γραμμή παραγωγής των αρμονικών. Με βάση τη σχέση

$$D' = \frac{4\lambda f}{\pi D} \quad (2.2)$$

για τη διάμετρο D' στην εστία γκαουσιανής δέσμης αρχικής διαμέτρου D και μήκους κύματος λ όταν φακός εστιακής απόστασης f έχει τοποθετηθεί κοντά στη θέση ελάχιστης διατομής (waist) και η αρχική δέσμη έχει πολύ μεγάλο βάθος εστίασης, η διάμετρος στην εστία D' εκτιμήθηκε περίπου στα 150 μm (για $D \approx 1$ cm και $\lambda=800$ nm). Η μέση ένταση στη διάρκεια ενός παλμού 30 fs ήταν περίπου 6×10^{14} W/cm².

Αρχικά έγινε προσπάθεια βελτιστοποίησης της παραγωγής 5^{ης} αρμονικής συναρτήσει της θέσης της εστίας ως προς το κέντρο του κελιού (όπως μετρήθηκε με βάση την ονομαστική τιμή της εστιακής απόστασης του φακού) με την πίεση Ar στα 40 mbar. Ελλείψει της δυνατότητας μέτρησης με μονοχρωμάτορα, στη διαδικασία αυτή χρησιμοποιήθηκε φωτοπολλαπλασιαστής, ο οποίος όμως μετράει ταυτόχρονα και την 3^η και την 5^η αρμονική. Η απόδοση της παραγωγής και των δύο αρμονικών ως προς τη θέση της εστίας παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.4. Μπορεί κανείς να παρατηρήσει ότι η απόδοση είναι αρκετά καλή ιδιαίτερα στην αρνητική πλευρά του κελιού, δηλαδή όταν η εστία βρίσκεται πριν το κέντρο του κελιού. Προκειμένου όμως να διαπιστωθεί και η ποιότητα του φασματικού περιεχομένου των αρμονικών, χρησιμοποιήθηκε κάμερα CCD (Andor Technology/Newton/Shamrock SR-303i-B [45]) για τον έλεγχο σκεδαζόμενου μέρους της 3^{ης} αρμονικής, ως ένα επιπλέον σημείο αναφοράς και ελέγχου. Με αυτό τον τρόπο, ως βέλτιστη προσδιορίστηκε μία θέση της εστίας περίπου 2 cm πριν από το κέντρο του κελιού. Στη θέση αυτή,

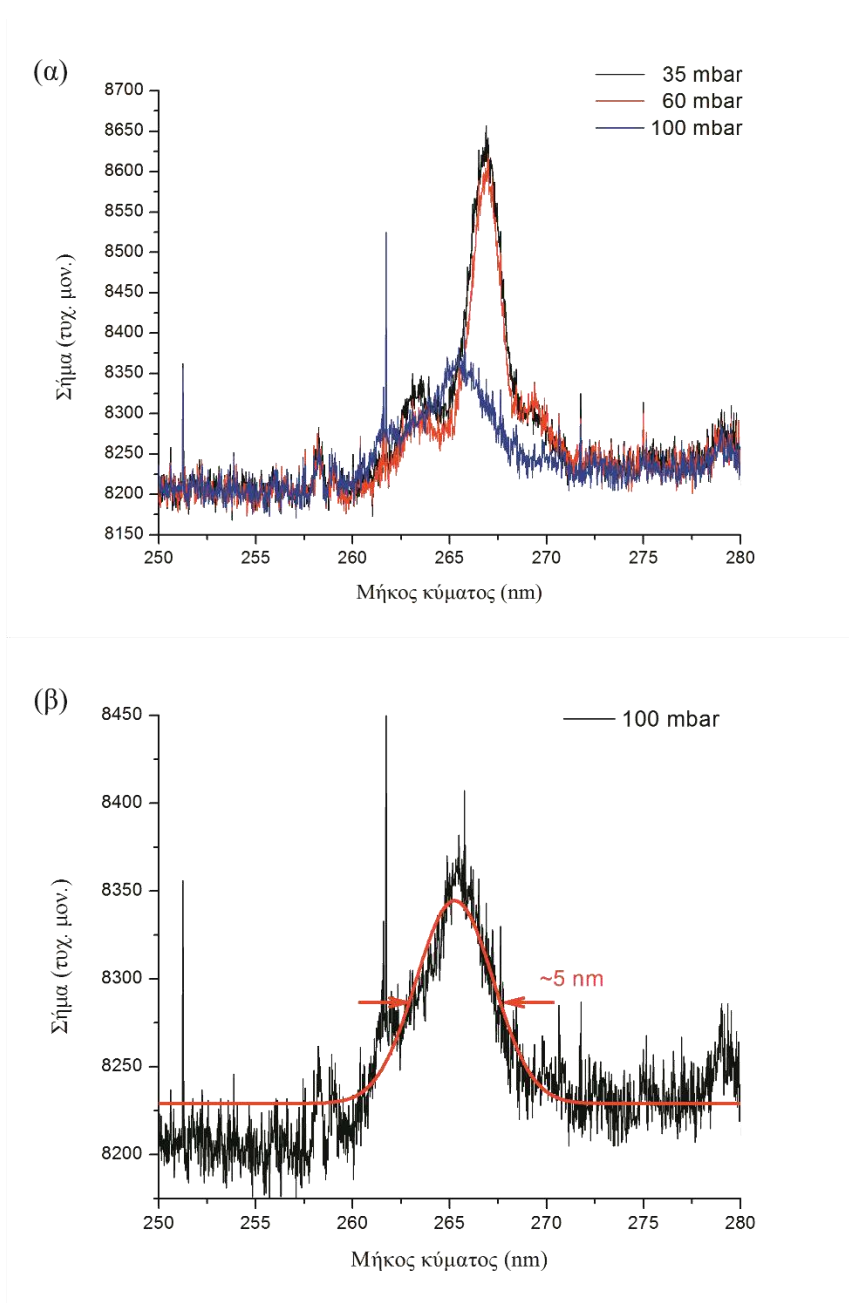
συγκρίνοντας το σήμα στο φωτοπολλαπλασιαστή και στην κάμερα, φαινόταν να αυξάνεται η παραγωγή της 5^{ης} αρμονικής και να μειώνεται εκείνη της 3^{ης}.



Σχήμα 2.4 Εξάρτηση της απόδοσης της 3^{ης} και 5^{ης} αρμονικής από τη θέση της εστίας (μετρημένης με βάση την ονομαστική τιμή της εστιακής απόστασης του φακού) σε κελί Ar πίεσης 40 mbar, όπως μετρήθηκε από φωτοπολλαπλασιαστή. Ως θέση 0 ορίζεται το κέντρο του κελιού, ενώ θετική είναι η διεύθυνση διάδοσης της δέσμης.

Σε επόμενη φάση εξετάστηκε για τη συγκεκριμένη θέση η εξάρτηση από την πίεση. Με τη βοήθεια της κάμερας CCD ελέγχθηκε το φασματικό προφίλ της 3^{ης} αρμονικής σε σχέση με την πίεση Ar στο κελί. Στο Σχήμα 2.5 παρουσιάζεται το φασματικό περιεχόμενο της 3^{ης} αρμονικής για τρεις διαφορετικές τιμές της πίεσης. Είναι εμφανές πως η αλλαγή της πίεσης επηρεάζει και την ένταση της δέσμης (σήμα) και το φασματικό της περιεχόμενο. Για πίεση 35 και 60 mbar η ένταση είναι μεγαλύτερη, το φασματικό προφίλ ωστόσο παρουσιάζει ανωμαλίες και περισσότερες από μία κορυφές. Αυτό οδηγεί σε ανωμαλίες και στο χρονικό προφίλ του παλμού, πράγμα που είναι πολύ αρνητικό για τα πειράματα δυναμικής, όπου απαιτείται χρονικό προφίλ όσο το δυνατόν πλησιέστερο στη γκαουσιανή μορφή. Στα 100 mbar αντιθέτως η ένταση είναι μειωμένη, το φασματικό περιεχόμενο όμως είναι πολύ πιο κοντά στη γκαουσιανή μορφή, με εύρος (full width at half-maximum, FWHM)

περίπου 5 nm. Έτσι, αφού εξετάσαμε την επάρκεια της έντασης και την ποιότητα του παλμού και της 5^{ης} αρμονικής (με δοκιμαστικές σαρώσεις στο σήμα του H₂O⁺) για τα πειράματα δυναμικής στην πίεση αυτή, επιλέξαμε να δουλέψουμε με πίεση Ar στο κελί περίπου στα 100 mbar, χρησιμοποιώντας ως βοηθητικό σημείο αναφοράς το φασματικό προφίλ της 3^{ης} αρμονικής όποτε χρειαζόταν.



Σχήμα 2.5 (α) Φασματικό περιεχόμενο της 3^{ης} αρμονικής για τρεις πιέσεις (35, 60 και 100 mbar) στο κελί Ar. Στα 35 και 60 mbar παρατηρείται μεγάλη ένταση αλλά και ανώμαλο φασματικό προφίλ, σε αντίθεση με τα 100 mbar. (β) Φασματικό περιεχόμενο της 3^{ης} αρμονικής στα 100 mbar και βέλτιστη γκαουσιανή καμπύλη (κόκκινη γραμμή). Το FWHM είναι περίπου 5 nm.

2.1.4 Φασματόμετρο μάζας χρόνου πτήσης (Time-of-flight mass spectrometer)

Στα πειράματα μελέτης της δυναμικής μορίων της παρούσας εργασίας τα παραγόμενα κατιόντα, μετά την αλληλεπίδραση των υπό μελέτη μορίων με τις δύο δέσμες υπερύθρου και υπεριώδους, ανιχνεύονται από ένα φασματόμετρο μάζας χρόνου πτήσης (Time-of-flight Mass Spectrometer, TOF-MS). Πρόκειται για ένα θάλαμο υψηλού κενού (πίεση υποβάθρου $\sim 10^{-7}$ mbar), μέσα στον οποίο βρίσκονται τρία ηλεκτρόδια με οπές στο κέντρο τους, στα οποία εφαρμόζονται τάσεις. Τα ηλεκτρόδια αυτά ορίζουν τρεις περιοχές σχεδόν ομογενούς ηλεκτρικού πεδίου.

Στο Σχήμα 2.6 απεικονίζεται σχηματικά το TOF-MS που χρησιμοποιήθηκε στα συγκεκριμένα πειράματα δυναμικής. Στα ηλεκτρόδια, που απέχουν μεταξύ τους ~ 2 cm, εφαρμόζονται τάσεις $V_r=3$ kV, $V_e=2.1$ kV και $V_g=0$ με σειρά από το σημείο εισόδου του μοριακού δείγματος προς τον ανιχνευτή. Το πρώτο ηλεκτρόδιο (repeller) φέρει οπή διαμέτρου μικρότερης των 100 μm , από την οποία εισάγεται το μοριακό δείγμα σε αέρια μορφή με διάχυση στην πρώτη περιοχή του TOF-MS, που ορίζεται από τα δύο πρώτα ηλεκτρόδια (repeller και extractor) και ονομάζεται *περιοχή ιονισμού*. Σε αυτό το χώρο τα μόρια αλληλεπιδρούν με τις δέσμες laser, που διαδίδονται κάθετα ως προς τη διεύθυνση εισαγωγής αυτών, με αποτέλεσμα να παράγονται κατιόντα με διάφορες μάζες καθώς και ηλεκτρόνια. Το ηλεκτρικό πεδίο ωθεί τα θετικά φορτισμένα ιόντα προς το δεύτερο ηλεκτρόδιο, ενώ τα ηλεκτρόνια γυρίζουν προς τα πίσω. Μέσω μίας οπής διαμέτρου ~ 2 cm τα ιόντα εισέρχονται στην περιοχή μεταξύ του δεύτερου και του τρίτου ηλεκτροδίου (*περιοχή επιτάχυνσης*), όπου επιταχύνονται από το ηλεκτρικό πεδίο. Τα ελαφρύτερα και πιο φορτισμένα ιόντα αποκτούν μεγαλύτερη ταχύτητα. Στη συνέχεια τα ιόντα εισέρχονται μέσω οπής διαμέτρου 2 cm σε περιοχή ελεύθερη πεδίου, μήκους περίπου 24.5 cm, όπου κινούνται με σταθερή ταχύτητα (εκείνη που απέκτησαν στην περιοχή επιτάχυνσης) προς τον ανιχνευτή. Τα ελαφριά και πιο φορτισμένα ιόντα προσπίπτουν πρώτα στον ανιχνευτή, ο οποίος αποτελείται από δύο μικροκαναλικά πλακίδια (microchannel plates, MCPs, Photonis, Beam Imaging Solutions) με ελεύθερη επιφάνεια ανίχνευσης διαμέτρου 4 cm.

Πιο συγκεκριμένα, αν τα ιόντα, τα οποία θεωρούμε κατά προσέγγιση ότι έχουν μηδενική αρχική ταχύτητα, επιταχύνονται από μία διαφορά δυναμικού V , τότε εισέρχονται στον ελεύθερο πεδίου χώρο με κινητική ενέργεια zV , όπου z είναι το φορτίο τους. Έτσι, ισχύει

$$\frac{1}{2} mu^2 = zV, \quad (2.3)$$

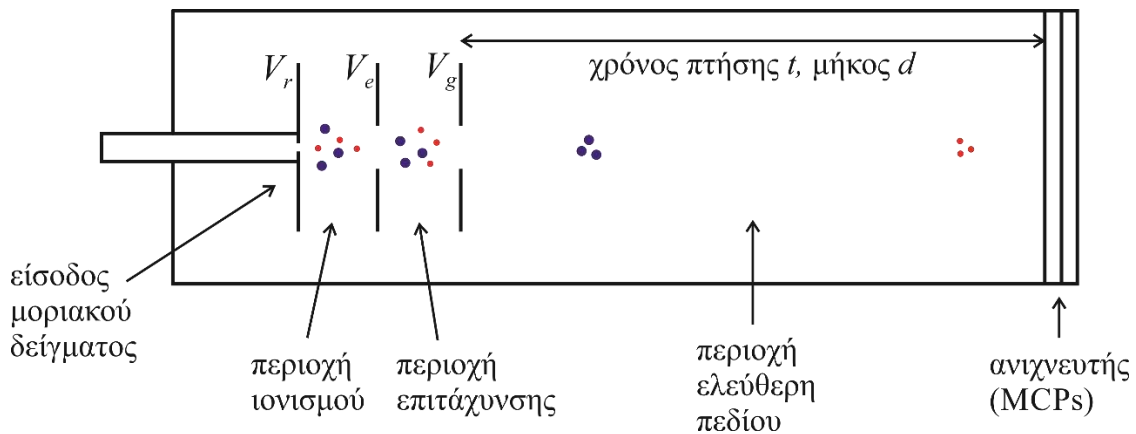
όπου u είναι η τελική ταχύτητα των ιόντων. Αν d είναι το μήκος της ελεύθερης πεδίου περιοχής και t ο χρόνος πτήσης, η ταχύτητα γράφεται $u = \frac{d}{t}$ και προκύπτει από την εξίσωση (2.3) ότι

$$t = \frac{d}{\sqrt{2V}} \sqrt{\frac{m}{z}}. \quad (2.4)$$

Ο όρος $c_1 = \frac{d}{\sqrt{2V}}$ είναι σταθερός για όλα τα ιόντα και εξαρτάται μόνο από τα χαρακτηριστικά του TOF-MS, οπότε ο χρόνος πτήσης είναι ανάλογος του $\sqrt{\frac{m}{z}}$. Επειδή όμως υπάρχει μία καθυστέρηση στην απόκριση των ηλεκτρονικών ως προς την ανίχνευση των ιόντων, στο μετρούμενο χρόνο πτήσης πρέπει να προστεθεί και μία ακόμη σταθερά ώστε να γίνει σωστή βαθμονόμηση, επομένως

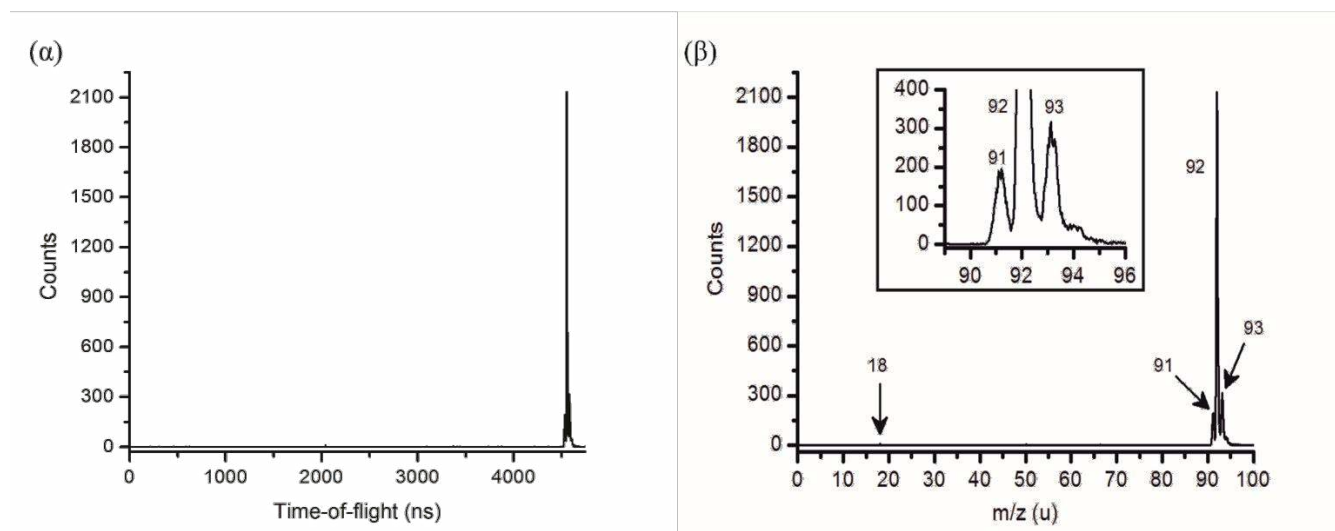
$$t_m = c_1 \sqrt{\frac{m}{z}} + c_2. \quad (2.5)$$

Για να βρεθούν οι δύο σταθερές c_1 και c_2 θα πρέπει να είναι γνωστές δύο τουλάχιστον κορυφές στο παρατηρούμενο φάσμα μάζας. Στην περίπτωση μας χρησιμοποιούμε για βαθμονόμηση τις κορυφές του H_2O^+ και του πατρικού ιόντος και προκύπτουν οι τιμές ~ 470.07 ns και ~ 46.66 ns για τις c_1 και c_2 αντίστοιχα. Πρέπει επίσης να σημειώσουμε ότι οι κορυφές του φάσματος μάζας εμφανίζουν κάποιο εύρος, το οποίο αντικατοπτρίζει τη χωρική κατανομή των ιόντων στην περιοχή ιονισμού και πιθανές μεταξύ τους αλληλεπιδράσεις.



Σχήμα 2.6 Φασματομέτρο μάζας χρόνου πτήσης. Τα μόρια αλληλεπιδρούν με τη δέσμη laser στην περιοχή ιονισμού, με αποτέλεσμα να παράγονται διαφόρων ειδών ιόντα, τα οποία επιταχύνονται από το πεδίο στην περιοχή επιτάχυνσης, με τα ελαφρύτερα και πιο φορτισμένα να αποκτούν μεγαλύτερη ταχύτητα. Έπειτα εισέρχονται σε περιοχή ελεύθερη πεδίου, πριν προσπέσουν στον ανιχνευτή μετά από χρόνο t .

Στο Σχήμα 2.7 παρουσιάζεται ένα τυπικό φάσμα μάζας για την περίπτωση των ιόντων που προέρχονται από το τολουόλιο, αρχικά το φάσμα ως προς το χρόνο πτήσης και στη συνέχεια ως προς το λόγο m/z . Στο ένθετο απεικονίζεται λεπτομερέστερα η περιοχή του πατρικού ιόντος ($m/z=92$).



Σχήμα 2.7 Φάσμα μάζας ιόντων προερχόμενων από το τολουόλιο (C_7H_8). (α) Σήμα ως προς το χρόνο πτήσης t . (β) Σήμα ως προς το λόγο m/z . Η τιμή 92 αντιστοιχεί στο πατρικό ιόν, ενώ οι 91 και 93 στο θραύσμα μετά από απόσχιση ενός ατόμου H και στο πατρικό μόριο με ένα άτομο ^{13}C αντιστοίχως. Η τιμή 18 αντιστοιχεί στο μόριο του νερού (εδώ δεν είναι ορατό λόγω της μεγάλης καθυστέρησης μεταξύ των παλμών άντλησης και ανίχνευσης, όπως θα εξηγήσουμε στο Κεφάλαιο 3.1), το οποίο χρησιμοποιήθηκε μαζί με το πατρικό ιόν για τη βαθμονόμηση. (Προσαρμοσμένο σχήμα από την αναφορά [46])

2.2 Πειραματική διαδικασία

Πριν τη λήψη μετρήσεων ήταν απαραίτητο να ακολουθείται πάντα μία συγκεκριμένη διαδικασία (η οποία προσδιορίστηκε δοκιμαστικά) προκειμένου να εξασφαλίζεται η ύπαρξη των κατάλληλων συνθηκών. Τα βήματα που ακολουθούνταν ήταν τα εξής:

- 1) έλεγχος του φασματικού εύρους και της ενέργειας του παλμού της δέσμης στην έξοδο του laser καθώς και διασφάλιση της απουσίας ενδείξεων σφάλματος. Ως ελάχιστες αποδεκτές τιμές για το φασματικό εύρος και την ενέργεια θεωρούνται αντιστοίχως τα 55 nm και τα ~5.5 mJ/pulse με σταθερή ένδειξη.
- 2) μέτρηση της χρονικής διάρκειας του παλμού με τη μέθοδο της αυτοσυσχέτισης (autocorrelation). Για αυτή τη διαδικασία χρησιμοποιείται η συσκευή Autocorrelator της Minioptic Technology. Η διάρκεια του παλμού πρέπει να κυμαίνεται στην περιοχή 28-33 fs.
- 3) ευθυγράμμιση της δέσμης στην πρώτη ίριδα της πειραματικής διάταξης (βλ. Σχήμα 2.1).
- 4) ευθυγράμμιση της δέσμης στη γραμμή αρμονικών. Εισάγεται Ar στο κελί σε πίεση ~100 mbar, η δέσμη οδηγείται προς το φωτοπολλαπλασιαστή (PMT) με τη βοήθεια των δύο βαλβίδων και γίνεται μέτρηση σε παλμογράφο του σήματος των αρμονικών καθώς και βελτιστοποίησή του με τη χρήση της βάσης XYZ του φακού εστίασης στο κελί. Τυπικά, για τάση 1 kV στον PMT, το σήμα ήταν περίπου 600 mV.
- 5) εύρεση της χωρικής και χρονικής επικάλυψης των δεσμών IR των δύο κλάδων του συμβολομέτρου. Αφού η πόλωση στραφεί με το αρχικό $\lambda/2$ κατά 90° , ώστε να ανακλάται η δέσμη των 800 nm στο σύστημα των πλακιδίων πυριτίου της γραμμής των αρμονικών, προστίθεται και η δέσμη του άλλου κλάδου του συμβολομέτρου και, με τη χρήση της πρώτης βαλβίδας εξόδου, οι δύο δέσμες εξέρχονται από το κυρίως μέρος της πειραματικής διάταξης. Με ένα σύστημα δύο κατόπτρων Au οδηγούνται σε φακό εστιακής απόστασης $f=25$ cm (Σχήμα 2.1) και εστιάζονται πάνω σε κρύσταλλο Beta Barium Borate (BBO). Όταν οι παλμοί των δύο δεσμών είναι χωρικά και χρονικά επικαλυμμένοι, στον κρύσταλλο παράγεται δέσμη $2^{η}$ αρμονικής, στα 400 nm. Επίσης, με πολύ προσεκτική παρατήρηση, διακρίνονται κροσσοί συμβολής με τη μορφή ομόκεντρων κύκλων. Η χωρική επικάλυψη επιτυγχάνεται με τη χρήση των μικρομετρικών βερνιέρων των βάσεων πάνω στις οποίες είναι στερεωμένα τα πλακίδια Si της γραμμής της θεμελιώδους συχνότητας, ενώ η χρονική επικάλυψη πραγματοποιείται με αργή μετακίνηση της κινούμενης βάσης. Σε επόμενη παράγραφο θα περιγράψουμε πώς μέσω της εύρεσης της χρονικής επικάλυψης των παλμών IR-IR (800-800 nm) προσδιορίζεται κατά προσέγγιση και η θέση της χρονικής επικάλυψης των παλμών IR-VUV (800-160 nm).

- 6) έλεγχος και βελτιστοποίηση της επικάλυψης IR-VUV στο σήμα του ιόντος H_2O^+ με επισκόπηση σε παλμογράφο. Αφαιρούνται από την πορεία των δύο δεσμών οι βαλβίδες εξόδου ώστε οι δέσμες να οδηγούνται στο TOF-MS, γίνεται στροφή του αρχικού $\lambda/2$ ώστε η πόλωση να είναι παράλληλη και η γραμμή των αρμονικών να αποτελείται (σχεδόν) αποκλειστικά από αρμονικές, η ένταση της γραμμής της θεμελιώδους συχνότητας ρυθμίζεται με το δεύτερο $\lambda/2$ σε μία χαμηλή τιμή, περίπου 2.5 $\mu J/pulse$ (μετريέται ακριβώς πριν το θάλαμο με το κάτοπτρο που φέρει οπή), και η επικάλυψη βελτιστοποιείται με πολύ λεπτές κινήσεις των βερνιέρων των πλακιδίων Si. Η ακριβής θέση της χρονικής επικάλυψης IR-VUV επιτυγχάνεται με πολύ μικρή κίνηση της κινούμενης βάσης.
- 7) εισαγωγή μοριακού δείγματος στο TOF-MS, ενίσχυση 100x (με τη χρήση του προενισχυτή TA1000B-x, Fast ComTec [42]) και οδήγηση του σήματος στον ηλεκτρονικό υπολογιστή για τη λήψη μετρήσεων. Ο σκανδαλισμός (triggering) της κάρτας καταγραφής γίνεται από το σήμα γρήγορης φωτοδιόδου, στην οποία προσπίπτει η ανακλώμενη δέσμη από το πρώτο παράθυρο της γραμμής αρμονικών (βλ. Σχήμα 2.1). Η πίεση στο TOF-MS κατά τη διάρκεια πειράματος είναι συνήθως $\sim 5 \times 10^{-6}$ mbar. Η λήψη μετρήσεων ξεκινά συνήθως από μία θέση περίπου -500 fs ως προς τη θέση της επικάλυψης IR-VUV (μηδενική χρονική καθυστέρηση) και συνεχίζεται με βήμα 10 fs (βήμα 1.5 μm στην κινούμενη βάση λόγω της διπλής διαδρομής της δέσμης επάνω της) προς τη θετική κατεύθυνση για περίπου 200 βήματα (συνολική διαδρομή: 2 ps). Σε κάποιες περιπτώσεις η λήψη μετρήσεων συνεχίζεται μέχρι και τα 5-6 ps. Σε κάθε βήμα λαμβάνονται και προστίθενται 10^4 φάσματα μάζας (sweeps) μέσα σε περίπου 10 s, τα οποία αποθηκεύονται σε ξεχωριστά αρχεία. Η διαδικασία αυτή της σάρωσης επαναλαμβάνεται αρκετές φορές, προκειμένου οι διάφορες σαρώσεις να προστεθούν μεταξύ τους, μειώνοντας το επίπεδο του θορύβου, διατηρώντας όμως όσο το δυνατόν πιο σταθερές συνθήκες κατά τη διάρκεια κάθε σάρωσης. Στο Παράρτημα III παρουσιάζεται το πρόγραμμα λήψης μετρήσεων.

Η χρονική επικάλυψη IR-VUV, ο σωστός προσδιορισμός της οποίας είναι βασικός για τα συγκεκριμένα πειράματα, δε συμπίπτει με εκείνη των δεσμών IR-IR μέσα στο TOF-MS εξαιτίας της διέλευσης των δεσμών από το παράθυρο MgF_2 , το οποίο, λόγω της διασποράς που παρουσιάζει, προκαλεί διαφορετική καθυστέρηση στα διάφορα μήκη κύματος. Με βάση την εξίσωση Sellmeier για το MgF_2 [47]

$$n^2 - 1 = 0.27620 + \frac{0.60967\lambda^2}{\lambda^2 - 0.08636^2} + \frac{0.0080\lambda^2}{\lambda^2 - 18.0^2} + \frac{2.14973\lambda^2}{\lambda^2 - 25.0^2} \quad (\lambda \text{ σε } \mu m) \quad (2.6)$$

και τη σχέση

$$n_g = n - \lambda \frac{dn}{d\lambda} \quad (2.7)$$

για το δείκτη διάθλασης ομάδας n_g (n είναι ο δείκτης διάθλασης για το κεντρικό μήκος κύματος λ του παλμού), μπορεί να υπολογιστεί η χρονική απόσταση μεταξύ των επικαλύψεων 800-800, 800-266 και 800-160 nm. Συγκεκριμένα, οι επικαλύψεις 800-266 και 800-160 nm απέχουν περίπου 265 και 1072 fs αντιστοίχως από τη θέση της επικάλυψης 800-800 nm. Έτσι, η διερεύνηση της επικάλυψης IR-VUV (βήμα 6) γίνεται σε συγκεκριμένη περιοχή. Εδώ πρέπει να τονίσουμε ότι το παράθυρο MgF₂ εξυπηρετεί στο χρονικό διαχωρισμό της 5^{ης} από την 3^η αρμονική (απέχουν ~800 fs), ώστε η 3^η αρμονική να μην επηρεάζει τα αποτελέσματα των πειραμάτων.

Το παράθυρο MgF₂ (όπως και όλα τα υπόλοιπα παράθυρα από τα οποία διέρχονται οι δέσμες) προκαλεί επίσης χρονική διεύρυνση των παλμών, εξαιτίας της διασποράς που παρουσιάζει. Η γενική σχέση [48] που δίνει τη διάρκεια του παλμού στην έξοδο τ_{out} ως προς τη διάρκεια στην είσοδο τ_{in} για παράθυρο πάχους d είναι

$$\tau_{out} [fs] = \tau_{in} [fs] \sqrt{1 + 2.4 \times 10^7 \frac{d^2 [mm^2]}{\tau_{in}^4 [fs^4]} \lambda^6 [\mu m^6] \left(\frac{d^2 n}{d \lambda^2} \right)^2 [\mu m^{-4}]} . \quad (2.8)$$

Από την εξίσωση Sellmeier (2.6) για το MgF₂ υπολογίζεται η δεύτερη παράγωγος του δείκτη διάθλασης. Ένας παλμός περίπου 30 fs στα 800 nm διευρύνεται ελάχιστα, ενώ ο παλμός στα 160 nm διευρύνεται πολύ περισσότερο λόγω της μεγάλης τιμής της δεύτερης παραγώγου στη συγκεκριμένη φασματική περιοχή. Αν και δεν είναι ακριβώς γνωστή η αρχική διάρκεια του παλμού της 5^{ης} αρμονικής, εκτιμάται περίπου στα 13 fs ($30/\sqrt{5}$ fs), πράγμα που σημαίνει ότι ο παλμός θα έχει διευρυνθεί περίπου στα 70 fs μετά τη διέλευσή του μέσα από το παράθυρο MgF₂ πάχους 1 mm. Η διεύρυνση αυτή λαμβάνεται υπόψιν στη διαδικασία της ανάλυσης, που θα συζητηθεί στην αμέσως επόμενη παράγραφο.

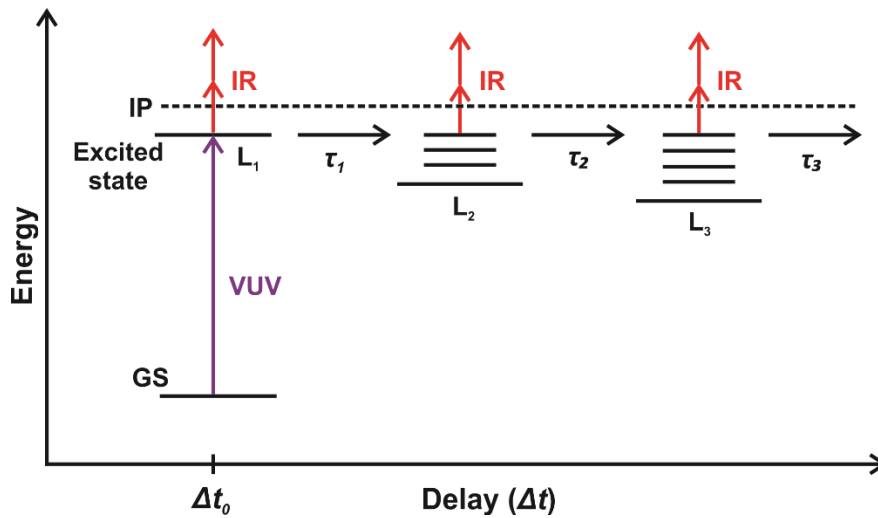
Το άνω όριο της ενέργειας ανά παλμό για τη δέσμη άντλησης στη θέση αλληλεπίδρασης εκτιμήθηκε περίπου στα 15 nJ, θεωρώντας ότι η ενέργεια της θεμελιώδους δέσμης από την οποία παράγονται οι αρμονικές είναι ~3.5 mJ/pulse, η απόδοση για την 5^η αρμονική είναι $\sim 5 \times 10^{-5}$ [49], η ανακλαστικότητα κάθε πλακιδίου Si σε γωνία πρόσπτωσης 75° για τα 160 nm είναι ~40% (ιδανικά ~50% [50], αλλά υπάρχουν απώλειες λόγω ατελειών), η ανακλαστικότητα του κατόπτρου 5ω σύμφωνα με τον κατασκευαστή είναι 92%, η διαπερατότητα του παραθύρου MgF₂ είναι ~85% (ιδανικά ~95%, αλλά υπάρχουν απώλειες λόγω δυσκολίας καθαρισμού του), η ανακλαστικότητα του σφαιρικού καθρέφτη Al είναι 78% και συνυπολογίζεται ένα ποσοστό περίπου 10% σε λοιπές απώλειες. Ομοίως, η συνήθης (ρυθμιζόμενη) ενέργεια ανά παλμό της δέσμης ανίχνευσης στη διάρκεια πειράματος εκτιμήθηκε στα 1.5 μJ (1.8 μJ μετά το κάτοπτρο H, 97% διέρχεται από το MgF₂ και 85% ανακλάται από το σφαιρικό κάτοπτρο).

2.3 Διαδικασία ανάλυσης

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιείται η τεχνική άντλησης-ανίχνευσης (pump-probe) για τη μελέτη της δυναμικής μορίων. Τα μόρια αρχικά διεγείρονται σε κάποια ηλεκτρονική κατάσταση από ένα φωτόνιο της 5^{th} αρμονικής στα 160 nm (pump). Στη συνέχεια αφήνονται να εξελιχθούν στο χρόνο αποδιεγείρομενα διαδοχικά προς άλλες καταστάσεις. Μετά από κάποια ελεγχόμενη καθυστέρηση Δt η δέσμη της θεμελιώδους συχνότητας (probe) αλληλεπιδρά με τα μόρια στην κατάσταση που βρίσκονται εκείνη τη στιγμή και τα ιονίζει ή/και προκαλεί τη διάσπασή τους. Τα διάφορα ιόντα συλλέγονται από το φασματόμετρο μάζας χρόνου πτήσης (TOF-MS) με τον τρόπο που περιγράψαμε σε προηγούμενη παράγραφο και καταγράφονται. Η κορυφή του φάσματος μάζας που αντιστοιχεί στο υπό μελέτη ιόν ολοκληρώνεται για κάθε καθυστέρηση Δt και έτσι προκύπτει το σήμα του ιόντος συναρτήσει της Δt (σάρωση). Οι διάφορες σαρώσεις κανονικοποιούνται ξεχωριστά προκειμένου να είναι ισοδύναμες. Μετά από την εφαρμογή γραμμικής παρεμβολής (linear interpolation) με ίδιο αριθμό σημείων για κάθε σάρωση (συνήθως 2048) και την άθροισή τους, γίνεται και πάλι κανονικοποίηση.

Η ανάλυση του σήματος ενός ιόντος ως προς την καθυστέρηση Δt γίνεται με βάση ένα μοντέλο που αναπτύχθηκε από την ομάδα του W. Fuß [51]. Σύμφωνα με το συγκεκριμένο μοντέλο, το μόριο περνάει διαδοχικά από διάφορες «τοποθεσίες» (locations) L_i καθώς αποδιεγείρεται μη ακτινοβολητικά, οι οποίες μπορεί να ανήκουν στην ίδια δυναμική επιφάνεια (ίδια ηλεκτρονική κατάσταση) ή σε διαφορετικές. Κάθε τοποθεσία χαρακτηρίζεται από μία σταθερά χρόνου τ_i , η οποία αντιστοιχεί σε μία εκθετική μείωση του πληθυσμού και είναι ο χρόνος ζωής της, καθώς και από μία ενεργό διατομή (cross-section) $s_{pr,i}^{(l)}$ για ιονισμό/διάσπαση από τη δέσμη probe. Η ενεργός διατομή εξαρτάται από τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά της L_i καθώς και από τον αριθμό l των φωτονίων της δέσμης probe που απαιτούνται για την παραγωγή του συγκεκριμένου ιόντος που μας ενδιαφέρει. Πρόκειται για καθαρό αριθμό (χωρίς μονάδες), επειδή εισέρχεται στη διαδικασία ως μη κανονικοποιημένη πιθανότητα. Έτσι, το χρονικό προφίλ των διαφόρων ιόντων φέρει πληροφορίες για τη χρονική εξέλιξη του κυματοπακέτου του ουδέτερου (διεγερμένου) μορίου. Πρέπει να υπογραμμίσουμε ότι το μοντέλο αυτό δε λαμβάνει υπόψιν του την πιθανότητα αρχικής διέγερσης περισσότερων της μίας καταστάσεων ή διακλαδώσεις στην κίνηση του κυματοπακέτου πάνω στις δυναμικές επιφάνειες: ο πληθυσμός από μία τοποθεσία L_i ρέει προς μία και μοναδική τοποθεσία L_n στο συγκεκριμένο μοντέλο. Μία εξαίρεση θα συζητήσουμε σε κάποιες συγκεκριμένες περιπτώσεις μορίων στο Κεφάλαιο 3. Στο Σχήμα 2.8 απεικονίζεται η διαδικασία αποδιέγερσης που μελετάται με το συγκεκριμένο μοντέλο. Μπορεί κανείς να παρατηρήσει ότι καθώς το κυματοπακέτο αποδιεγείρεται

προς τοποθεσίες χαμηλότερης ενέργειας, διεγείρονται ταλαντωτικά επίπεδα και η συνολική ενέργεια του συστήματος μένει σταθερή, καθότι πρόκειται για μη ακτινοβολητικές διαδικασίες.



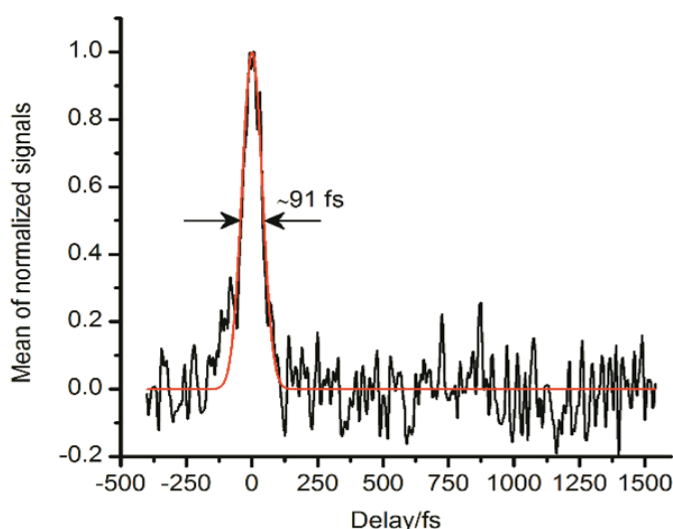
Σχήμα 2.8 Απεικόνιση της διαδικασίας αποδιέγερσης του μοριακού συστήματος μετά από διέγερσή του με ένα φωτόνιο στα 160 nm (VUV) από τη θεμελιώδη του κατάσταση (GS). Το σύστημα διέρχεται από τοποθεσία σε τοποθεσία μη ακτινοβολητικά, με αποτέλεσμα να διεγείρονται ταλαντωτικά επίπεδα. Η δέσμη στα 800 nm (IR) αλληλεπιδρά με το μόριο μετά από χρόνο Δt παράγοντας πατρικά ιόντα ή και ιοντικά θραύσματα. (Σχήμα από αναφορά [46])

Η διαδικασία αυτή της ροής από μία L_i σε άλλη περιγράφεται από ένα σύστημα διαφορικών εξισώσεων. Λόγω της στατιστικής φύσης του πειράματος (μελετάται μία συλλογή μορίων και όχι ένα μεμονωμένο μόριο), τα παραγόμενα ιόντα προέρχονται εν γένει από όλες τις L_i , με αποτέλεσμα το σήμα του εν λόγω ιόντος να είναι το άθροισμα των επιμέρους σημάτων από κάθε τοποθεσία. Προκύπτει (βλ. Παράρτημα IV για την αναλυτική παρουσίαση του μοντέλου) ότι το συνολικό σήμα είναι το άθροισμα εκθετικών συνελιγμένων (convoluted) με τη συνάρτηση απόκρισης του συστήματος, η οποία είναι η συνάρτηση αλληλοσυσχέτισης (cross-correlation) μεταξύ της έντασης της δέσμης pump και της I δύναμης της έντασης της δέσμης probe. Η συνάρτηση απόκρισης στην παρούσα εργασία βρίσκεται από το σήμα του πατρικού ιόντος του νερού H_2O^+ . Το μόριο του νερού παρουσιάζει μια εξαιρετικά βραχύβια κατάσταση στα 160 nm [52], με χρόνο ζωής 1.8 fs, ο οποίος μπορεί να θεωρηθεί αμελητέος σε σχέση με το σφάλμα στους χρόνους ζωής (≥ 10 fs) στα συγκεκριμένα πειράματα. Το σήμα του νερού χρησιμοποιείται επίσης για την ακριβή εύρεση της μηδενικής καθυστέρησης και τη βαθμονόμηση του χρόνου. Τελικά, το σήμα ενός ιόντος ως προς την καθυστέρηση Δt δίνεται από τη σχέση

$$Sig(\Delta t) = \sum_n a_n \times e^{-k_n \Delta t} \times \left(1 + \operatorname{erf} \left[\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\Delta t \gamma - \frac{k_n}{2\gamma} \right) \right] \right), \quad (2.9)$$

όπου $a_n = \sum_{i \geq n} \beta_i \times s_{pr,i}^{(l)}$, με το β_i να είναι μία παράμετρος στατιστικού βάρους, τα i και n αντιστοιχούν στις διάφορες τοποθεσίες μέσω των οποίων αποδιεγείρεται το μόριο, $\gamma^{-1} = \sqrt{l^{-1}\tau_{pr}^2 + \tau_{pu}^2}$ είναι το εύρος της συνάρτησης απόκρισης και $k_n = \tau_n^{-1}$ είναι ο ρυθμός αποδιέγερσης της L_n . Το εύρος του παλμού probe τ_{pr} μετρείται άμεσα με τη μέθοδο της αυτοσυσχέτισης (βήμα 2 στην πειραματική διαδικασία), ενώ το εύρος του παλμού pump τ_{pu} υπολογίζεται από την αποσυνέλιξη (deconvolution) του σήματος του H_2O^+ . Δε χρησιμοποιείται άμεσα το γ όπως προκύπτει από το H_2O^+ , επειδή ο αριθμός l των φωτονίων της δέσμης probe που απαιτούνται για την παραγωγή του υπό μελέτη ιόντος μπορεί να διαφέρει από εκείνον για την παραγωγή του H_2O^+ . Σημειώνουμε ότι το δυναμικό ιονισμού του H_2O είναι 12.62 eV [53], χρειάζεται επομένως ένα pump και τρία ή τέσσερα probe φωτόνια για να ιονιστεί, ανάλογα με το φασματικό εύρος της κάθε δέσμης. Στο Σχήμα 2.9 παρουσιάζεται ένα τυπικό φάσμα του H_2O^+ ως προς την καθυστέρηση Δt . Μετά από προσαρμογή (fitting) με συνάρτηση Gauss, το εύρος βρέθηκε στα 91 fs, οπότε το εύρος τ_{pu} της 5^{ης} αρμονικής εκτιμήθηκε στα ~89 fs, θεωρώντας τυπική τιμή $\tau_{pr}=30$ fs (η διακύμανση κατά ± 2 fs δεν αλλάζει σημαντικά τα αποτελέσματα εντός του πειραματικού σφάλματος) και $l=3$ για το H_2O^+ . Η περαιτέρω διεύρυνση του παλμού της 5^{ης} αρμονικής σε σχέση με εκείνη που προκύπτει από τη διέλευση μέσα από το MgF_2 (βλ. Παράγραφο 2.2) οφείλεται πιθανώς σε συνεισφορές από τα πλακίδια Si και από το κάτοπτρο 5ω.

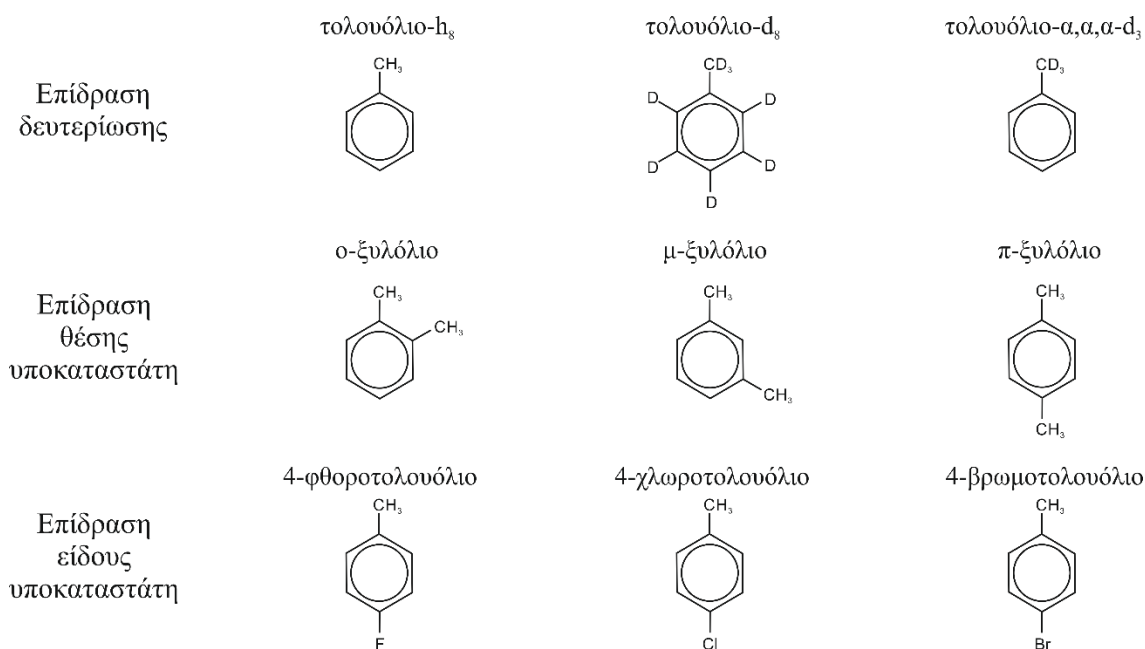
Για την ανάλυση των μετρήσεων χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα Origin 8.5. Περισσότερες λεπτομέρειες για τη διαδικασία ανάλυσης θα συζητηθούν σε επόμενο κεφάλαιο για τα επιμέρους μόρια.



Σχήμα 2.9 Μέση τιμή πέντε κανονικοποιημένων σαρώσεων για το ιόν H_2O^+ . Η προσαρμογή με συνάρτηση Gauss (κόκκινη γραμμή) δίνει εύρος (FWHM) ~91 fs. (Προσαρμοσμένο σχήμα με άδεια από Papadopoulou C C, Kaziannis S and Kosmidis C 2016 On the Dynamics of Xylene Isomers Excited in the Vacuum-Ultraviolet (VUV) Region *ChemPhysChem* **17** 2415–23. Copyright 2016 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim)

2.4 Μόρια υπό μελέτη

Στην παρούσα διατριβή μελετήθηκε η δυναμική διαφόρων ομάδων παραγώγων του τολουολίου. Στην πρώτη ομάδα που εξετάσαμε ανήκουν το απλό τολουόλιο (τολουόλιο- h_8), το πλήρως δευτεριωμένο ανάλογό του (τολουόλιο- d_8) καθώς και το δευτεριωμένο μόνο στο μεθύλιο (τολουόλιο- $\alpha,\alpha,\alpha\text{-d}_3$). Τα μοριακά δείγματα του τολουολίου- h_8 και -d_8 αποκτήθηκαν με ονομαστική καθαρότητα 99.5% από τη Sigma-Aldrich και τη Deutero GmbH αντίστοιχα ενώ το τολουόλιο- $\alpha,\alpha,\alpha\text{-d}_3$ με καθαρότητα 98% από τη Santa Cruz Biotechnology. Στη συνέχεια εξετάστηκαν τα τρία ισομερή του ξυλόλιου, δηλαδή του μεθυλιωμένου παραγώγου του τολουολίου. Η προμήθεια και των τριών δειγμάτων έγινε από τη Sigma-Aldrich, με ονομαστική καθαρότητα $\geq 99\%$ για το μ - και το π -ξυλόλιο και με 97% για το o -ξυλόλιο. Στην τρίτη ομάδα μορίων που μελετήθηκε ανήκουν τρία αλογονωμένα παράγωγα του τολουολίου, το 4-φθοροτολουόλιο, το 4-χλωροτολουόλιο και το 4-βρωμοτολουόλιο. Τα δείγματα είχαν ονομαστική καθαρότητα 97%, 98% και 98% αντιστοίχως και αποκτήθηκαν από τη Sigma-Aldrich. Τα εννέα αυτά μόρια απεικονίζονται στο Σχήμα 2.10. Εκτός από την απαέρωση με μερικούς κύκλους πήξης-άντλησης-τήξης με τη χρήση υγρού N_2 δεν έγινε περαιτέρω επεξεργασία τους.



Σχήμα 2.10 Απεικόνιση των υπό μελέτη μορίων.

Κεφάλαιο 3. Αποτελέσματα, Ανάλυση και Συζήτηση

3.1 Τολουόλιο και δευτεριωμένα παράγωγα αυτού

3.1.1 Εισαγωγή

Τις τελευταίες δεκαετίες η φωτοφυσική δυναμική των μικρών αρωματικών μορίων, συμπεριλαμβανομένων και των υποκατεστημένων αρωματικών, έχει συζητηθεί εκτεταμένα. Πέρα από τη θεμελιώδη σημασία που έχει η κατανόηση της δυναμικής τους, η οποία θα μπορούσε να συνεισφέρει ακόμη και στην ερμηνεία των ιδιοτήτων μεγάλων βιολογικών μορίων, η χρήση τους σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών, κυρίως στη χημεία, έχει συμβάλει καθοριστικά στο ενδιαφέρον που παρατηρείται ως προς τη μελέτη τους. Ιδιαίτερα το τολουόλιο ($C_6H_5CH_3$), δηλαδή ένα από τα απλούστερα υποκατεστημένα μονοκυκλικά αρωματικά μόρια (προκύπτει από την αντικατάσταση ενός ατόμου υδρογόνου του βενζολικού δακτυλίου από μία ομάδα μεθυλίου) θεωρείται μόριο κομβικής σημασίας χάρη στην εκτενέστατη χρήση του σε διάφορα πεδία της χημείας. Για το λόγο αυτό οι φωτοφυσικές και φωτοχημικές του ιδιότητες υπήρξαν αντικείμενο μελέτης, τόσο θεωρητικά όσο και πειραματικά.

Η εσωτερική μετατροπή (IC), ως ένας από τους βασικούς μηχανισμούς αποδιέγερσης υψηλών προς δονητικά διεγερμένες χαμηλές ηλεκτρονιακές καταστάσεις, έχει μελετηθεί εκτενώς στην περίπτωση του βενζολίου [54,55] και ορισμένων αλκυλιωμένων παραγώγων, όπως το τολουόλιο, το αιθυλοβενζόλιο και το βουτυλοβενζόλιο [55–58]. Οι καταστάσεις που κυρίως διερευνήθηκαν ήταν οι S_1 και S_2 ηλεκτρονιακές καταστάσεις σθένους (βλ. Παράγραφο 1.3.2). Η περίπτωση της υψηλά διεγερμένης κατάστασης S_3 αποτελεί μεγάλη πρόκληση εξαιτίας της υπέρθεσής της με καταστάσεις Rydberg [59]. Οι Suzuki *et al.* [55] προσδιόρισαν για την κατάσταση S_2 του τολουολίου ένα χρόνο ζωής περίπου 62 fs, ενώ οι Farmanara *et al.* [58], διερευνώντας τη διαδικασία αποδιέγερσης $S_2 \rightarrow S_1 \rightarrow S_0$, υπολόγισαν τους χρόνους ζωής των S_2 και S_1 στα 50 fs και 4.3 ps αντιστοίχως. Από την εργασία που είχαν πραγματοποιήσει προηγουμένως σχετικά με τη δυναμική διαφόρων μορίων μετά από διέγερση στα 155 nm [57] προέκυψε ένας χρόνος ζωής περίπου 100 fs για το τολουόλιο, ο οποίος ωστόσο δεν αποδόθηκε σε κάποια συγκεκριμένη κατάσταση.

Η ύπαρξη κωνικών διασταυρώσεων στο ουδέτερο μόριο αλλά και στο ιόν του τολουολίου καθώς και η επίδρασή τους στη δυναμική του έχουν επίσης μελετηθεί θεωρητικά [60,61]. Ειδικά στην περίπτωση της κωνικής διασταύρωσης S_1/S_0 , βρέθηκε ότι η πρώτη διεγερμένη τριπλή κατάσταση T_1

είναι επίσης εκφυλισμένη με τις δύο απλές, οδηγώντας έτσι και σε διασυστημική διασταύρωση (intersystem crossing, ISC) και διάσπαση (dissociation) εκτός από την εσωτερική μετατροπή [62].

Η πιθανότητα ισομερισμού του τολουολίου προς μία δομή επταμελούς δακτυλίου είναι μία ακόμη διαδικασία που έχει προσελκύσει το ερευνητικό ενδιαφέρον τις τελευταίες τέσσερις δεκαετίες [63–65]. Στις αρχές της δεκαετίας του '90 οι Lifshitz *et al.* πραγματοποίησαν ενδεδειγμένη μελέτη πάνω στο θέμα αυτό χρησιμοποιώντας την τεχνική της χρονοαναλυτικής φασματοσκοπίας μάζας φωτοϊονισμού (time-resolved photoionization mass spectrometry, TPIMS) [66–68]. Απέδειξαν ότι το ιοντικό θραύσμα με τη δομή του επταμελούς κυκλικού τροπυλίου (tropylium, Tr^+ , C_7H_7^+) παράγεται από το κατιόν του τολουολίου, με τον ισομερισμό να συμβαίνει είτε πριν είτε μετά την απόσχιση ενός ατόμου H. Πιο πρόσφατα οι Lin *et al.* εφάρμοσαν την τεχνική άντλησης-ανίχνευσης (pump-probe) στα 193 nm στη χρονική κλίμακα των ns σε ισοτοπικά σεσημασμένο τολουόλιο [69]. Η μελέτη αυτή έδειξε ότι ο συγκεκριμένος ισομερισμός συμβαίνει και στο ουδέτερο μόριο σε μία τόσο μεγάλη χρονική κλίμακα.

Η δυναμική και οι ιδιότητες του κυκλοεπτατριενίου (C_7H_8) καθώς και του κατιόντος και της ρίζας του τροπυλίου (tropylium C_7H_7^+ και troyl radical C_7H_7^* αντιστοίχως) κατόπιν διέγερσης σε διάφορα μήκη κύματος έχει επίσης μελετηθεί εκτενώς [70–79]. Δεδομένων των ενδείξεων στη βιβλιογραφία για πιθανό ισομερισμό του τολουολίου προς μία επταμελή δομή, ήταν απαραίτητο να ληφθούν υπόψιν και οι ιδιότητες των επταμελών αυτών δομών στη συζήτησή μας σχετικά με τα αποτελέσματα, ιδίως σε σύγκριση με τις ιδιότητες της βενζυλικής ρίζας (benzyl radical) καθώς και της ρίζας τολουλίου (tolyl radical, μεθυλο-φαινυλική ρίζα) [75,80–85]. Φυσικά δεν έπρεπε να αποκλειστούν και άλλα ισομερή της ομάδας C_7H_8 , όπως το νορβορνοδιένιο (norbornadiene), το τετρακυκλοεπτάνιο (quadricyclane) κ.ά. [86].

Στόχος της παρούσας εργασίας ήταν η μελέτη της δυναμικής του υψηλά διεγερμένου τολουολίου, στην κατάσταση σθένους S_3 , με τη χρήση της τεχνικής της φασματοσκοπίας μάζας άντλησης-ανίχνευσης στη χρονική κλίμακα των fs. Αντικείμενο έρευνας ήταν επίσης η επίδραση ισοτοπικών φαινομένων στη δυναμική, συνεπώς εκτός από το απλό τολουόλιο (τολουόλιο- h_8), μελετήθηκαν και δύο δευτεριωμένα παράγωγα αυτού, το πλήρως δευτεριωμένο (τολουόλιο- d_8) και το δευτεριωμένο στο μεθύλιο (τολουόλιο- $\alpha,\alpha,\alpha\text{-d}_3$). Η επίδραση της ισοτοπικής υποκατάστασης υπήρξε αντικείμενο ενδιαφέροντος στη βιβλιογραφία [56,87–90], χωρίς ωστόσο να μελετηθεί η δυναμική καναλιών διάσπασης, όπως η απόσχιση υδρογόνου ή δευτερίου. Η παρούσα διατριβή αποσκοπεί στην κάλυψη του κενού αυτού.

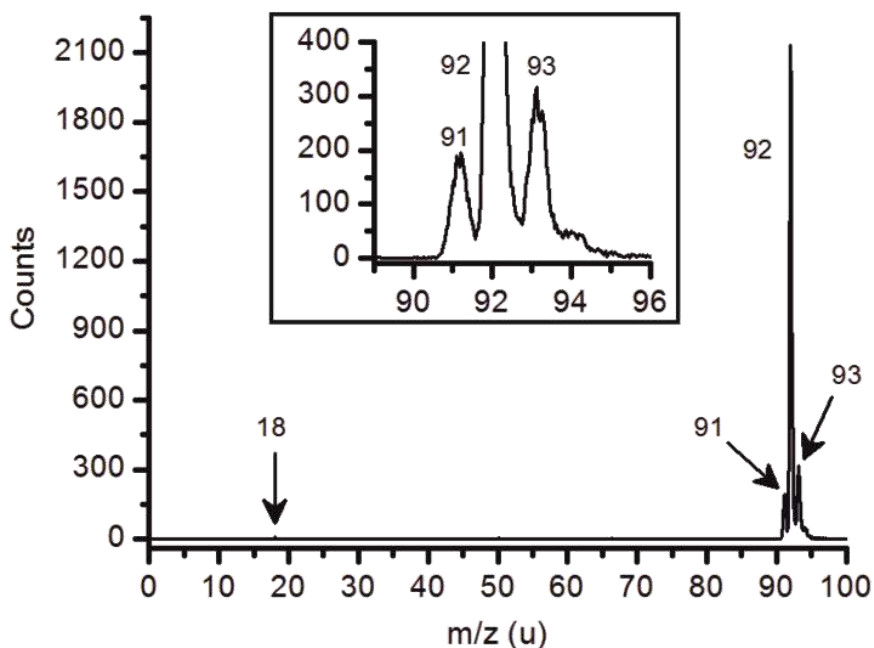
3.1.2 Αποτελέσματα

Όπως αναφέρθηκε ήδη στο πειραματικό μέρος, οι μετρήσεις σε όλα τα μόρια συνίστανται στη λήψη φασμάτων μάζας για μεταβαλλόμενη σχετική χρονική καθυστέρηση Δt μεταξύ των παλμών των δύο δεσμών (άντλησης και ανίχνευσης) με βήμα 10 fs. Η ένταση της δέσμης άντλησης (pump, 160 nm) στην περίπτωση του τολουολίου και των δευτεριωμένων παραγώγων του δεν επαρκούσε ώστε να παράγεται ανιχνεύσιμο σήμα κατόπιν της αλληλεπίδρασής της με το μοριακό δείγμα απουσία της δέσμης ανίχνευσης (probe, 800 nm). Η ενέργεια ανά παλμό πάνω στην εστία εκτιμήθηκε στα ~ 15 nJ. Από την άλλη πλευρά, η ένταση της δέσμης ανίχνευσης ρυθμίστηκε σε μία τιμή στην οποία επίσης δεν παραγόταν ιοντικό σήμα απουσία της δέσμης άντλησης, προκειμένου οι προς μελέτη διαδικασίες (δυναμική του ουδέτερου διεγερμένου μορίου) να μη διαταράσσονται από άλλες που θα μπορούσαν να σχετίζονται με την ιοντική κατάσταση του μορίου. Η ενέργεια της δέσμης ανίχνευσης ανά παλμό πάνω στην εστία εκτιμήθηκε στα ~ 1.5 μ J. Η είσοδος του αέριου μοριακού δείγματος στο χώρο αλληλεπίδρασης γινόταν με διάχυση από οπή, όπως αναφέρθηκε στο πειραματικό μέρος. Η πίεση κατά τη διάρκεια του πειράματος ήταν $\sim 5 \times 10^{-6}$ mbar.

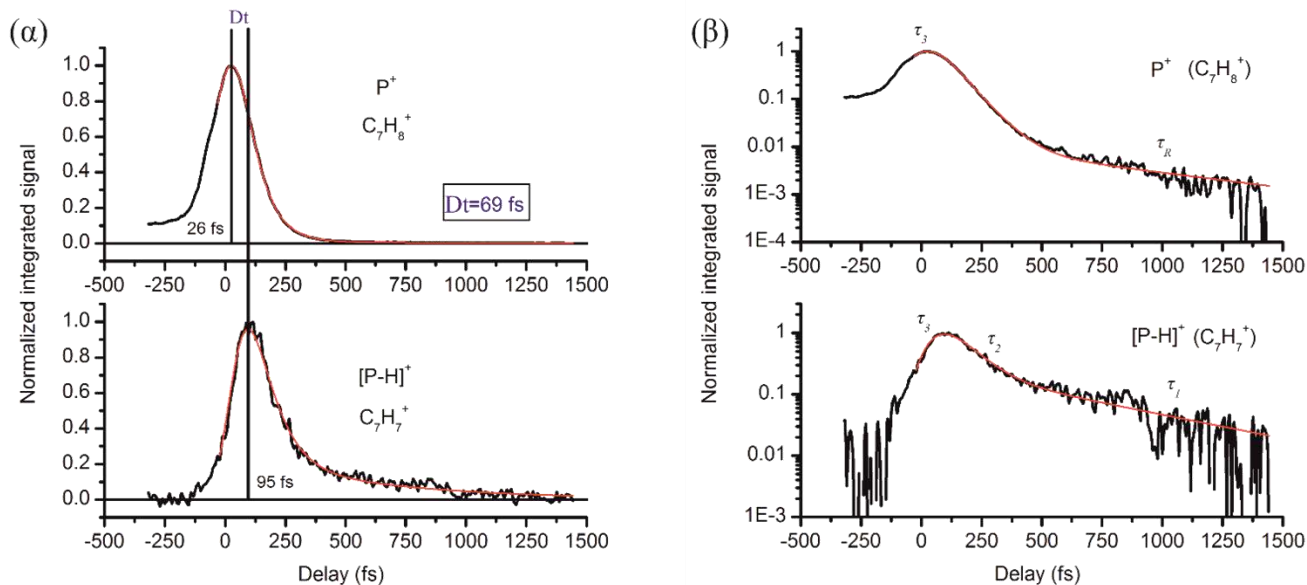
Στο Σχήμα 3.1 παρουσιάζεται ένα τυπικό φάσμα μάζας του τολουολίου- h_8 για καθυστέρηση $\Delta t = 44$ fs. Εμφανίζονται μόνο δύο ιόντα, το πατρικό P^+ και το ιοντικό θραύσμα $[P-H]^+$, το οποίο προκύπτει από απόσχιση ενός ατόμου υδρογόνου, σε τιμές $m/z = 92$ και 91 αντιστοίχως. Η τιμή $m/z = 93$ αντιστοιχεί στο πατρικό ιόν που περιλαμβάνει ένα άτομο ^{13}C . Στην περίπτωση του τολουολίου- d_8 το φάσμα μάζας παρουσιάζει μόνο το πατρικό ιόν P^+ και το θραύσμα $[P-D]^+$ σε τιμές $m/z = 100$ και 98 αντίστοιχα, σε διαφορετικές όμως αναλογίες από εκείνες του τολουολίου- h_8 . Τέλος, στο μερικώς δευτεριωμένο τολουόλιο- $\alpha, \alpha, \alpha-d_3$, το οποίο μελετήθηκε με σκοπό να διαφωτιστεί η προέλευση της απόσχισης του ατόμου H (από το μεθύλιο ή από το δακτύλιο), εκτός από το P^+ εμφανίζονται δύο θραύσματα, το $[P-H]^+$ και το $[P-D]^+$, σε τιμές $m/z = 95, 94$ και 93 . Η τιμή $m/z = 93$ αποδίδεται στο θραύσμα $[P-D]^+$ και όχι στο $[P-2H]^+$, επειδή τέτοιου είδους θραύσμα δεν εμφανίζεται στα δύο άλλα μόρια. Η κορυφή που αντιστοιχεί στο H_2O^+ ($m/z = 18$) είναι πολύ μικρή στη συγκεκριμένη χρονική καθυστέρηση, για το λόγο αυτό δεν είναι ευδιάκριτη στο Σχήμα 3.1.

Στα Σχήματα 3.2, 3.3 και 3.4 παρουσιάζεται το σήμα των υπό μελέτη ιόντων συναρτήσει της χρονικής καθυστέρησης Δt για την περίπτωση των τριών ισοτοπικών μορίων της ομάδας του τολουολίου, τολουόλιο- h_8 , τολουόλιο- d_8 και τολουόλιο- $\alpha, \alpha, \alpha-d_3$ αντιστοίχως. Τα πειραματικά δεδομένα που παρουσιάζονται προκύπτουν από την ολοκλήρωση των κορυφών του φάσματος μάζας (βλ. Σχήμα 3.1) για κάθε χρόνο Δt , την κανονικοποίηση στη μονάδα, τη γραμμική παρεμβολή και την άθροιση έξι ή επτά σαρώσεων για το κάθε μόριο. Σημειώνονται επίσης οι θέσεις των μεγίστων και οι

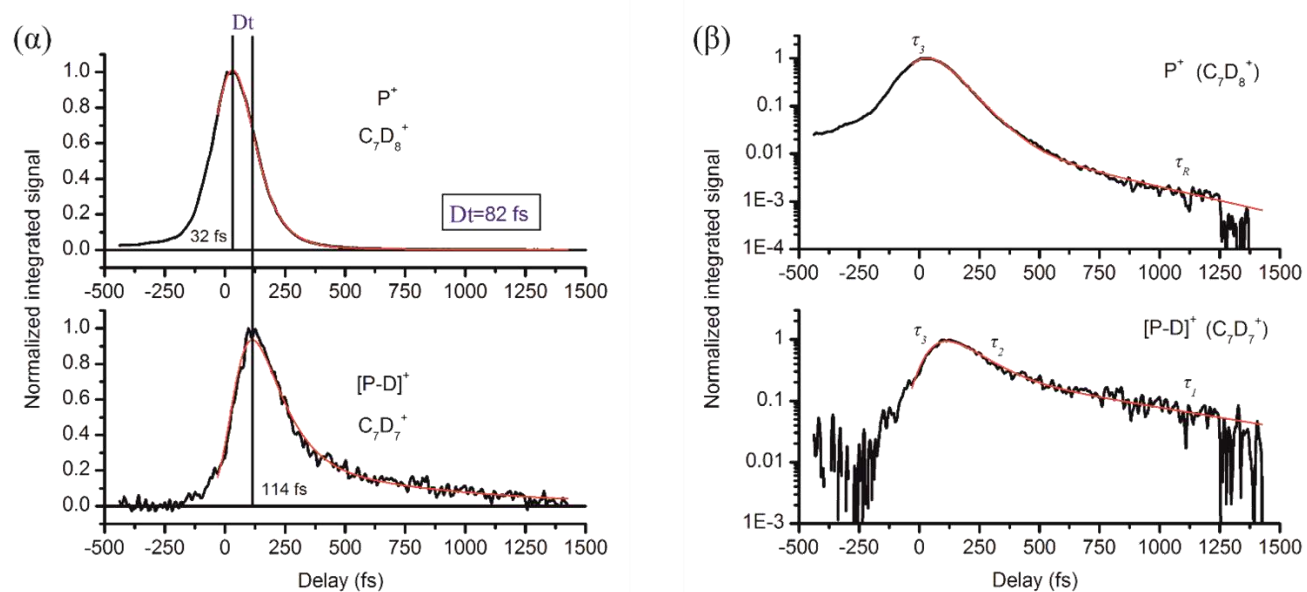
μεταξύ τους χρονικές αποστάσεις. Οι κόκκινες καμπύλες αντιστοιχούν στην προσαρμογή (fitting) με τη σχέση (2.9). Για καλύτερη επισκόπηση της ποιότητας της προσαρμογής σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα, οι καμπύλες δίνονται και σε λογαριθμική κλίμακα, όπου σημειώνονται και οι χρόνοι ζωής που προκύπτουν από την προσαρμογή. Όπως αναφέραμε ήδη, η βαθμονόμηση του χρόνου έχει γίνει με βάση το σήμα του κατιόντος του νερού H_2O^+ .



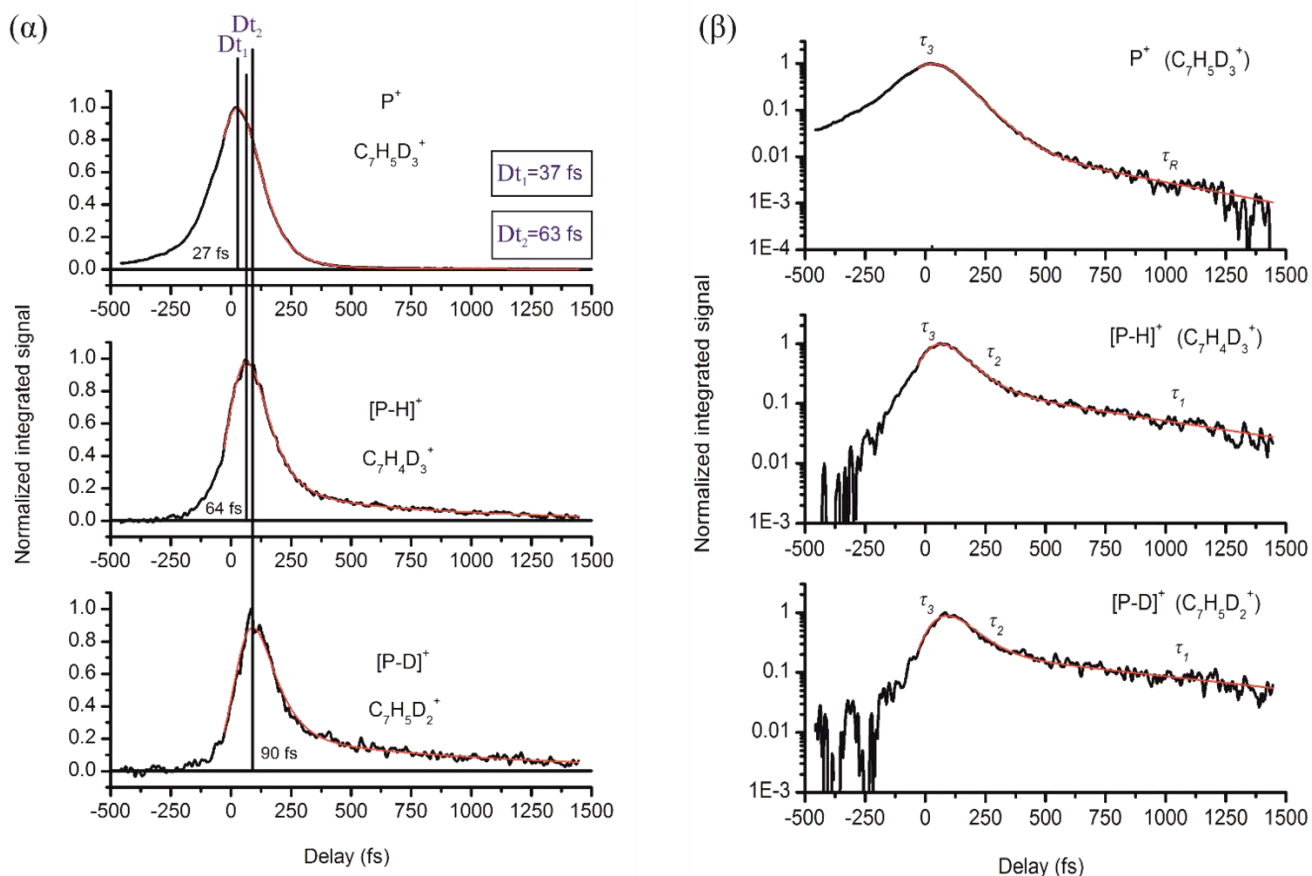
Σχήμα 3.1 Φάσμα μάζας προερχόμενο από το τολουόλιο- h_8 για $\Delta t=44$ fs. Εμφανίζεται το πατρικό ιόν P^+ ($m/z=92$) και το ιοντικό θραύσμα $[\text{P-H}]^+$ μετά από απόσχιση ενός ατόμου H ($m/z=91$). Η τιμή $m/z=93$ αντιστοιχεί στο πατρικό ιόν που περιέχει ένα άτομο ^{13}C , ενώ το H_2O^+ , το οποίο χρησιμοποιείται για τη βαθμονόμηση του χρόνου, εμφανίζεται στην τιμή $m/z=18$, με πολύ μικρό σήμα για τη συγκεκριμένη Δt . Στο ένθετο παρουσιάζεται ευκρινέστερα η περιοχή ενδιαφέροντος με τις κορυφές που ολοκληρώνονται προκειμένου να εξαχθεί η τιμή του σήματος. (Σχήμα από αναφορά [46])



Σχήμα 3.2 Κανονικοποιημένη μέση τιμή του ιοντικού σήματος έξι σαρώσεων ως προς το χρόνο Δt (delay) των P^+ και $[P-H]^+$ για την περίπτωση του τολουολίου- h_8 σε (α) γραμμική και (β) λογαριθμική κλίμακα. Οι κόκκινες καμπύλες αντιστοιχούν στην προσαρμογή με τη σχέση (2.9). Σημειώνονται επίσης οι θέσεις των μεγίστων και η μεταξύ τους απόσταση Dt . (Προσαρμοσμένα σχήματα από αναφορά [46])



Σχήμα 3.3 Κανονικοποιημένη μέση τιμή του ιοντικού σήματος επτά σαρώσεων ως προς το χρόνο Δt (delay) των P^+ και $[P-D]^+$ για την περίπτωση του τολουολίου- d_8 σε (α) γραμμική και (β) λογαριθμική κλίμακα. Οι κόκκινες καμπύλες αντιστοιχούν στην προσαρμογή με τη σχέση (2.9). Σημειώνονται επίσης οι θέσεις των μεγίστων και η μεταξύ τους απόσταση Dt . (Προσαρμοσμένα σχήματα από αναφορά [46])



Σχήμα 3.4 Κανονικοποιημένη μέση τιμή του ιοντικού σήματος έξι σαρώσεων ως προς το χρόνο Δt (delay) των P^+ , $[P-H]^+$ και $[P-D]^+$ για την περίπτωση του τολουολίου- α,α,α - d_3 σε (α) γραμμική και (β) λογαριθμική κλίμακα. Οι κόκκινες καμπύλες αντιστοιχούν στην προσαρμογή με τη σχέση (2.9). Σημειώνονται επίσης οι θέσεις των μεγίστων και οι μεταξύ τους αποστάσεις Dt_1 και Dt_2 . (Προσαρμοσμένα σχήματα από αναφορά [46])

Όπως μπορεί εύκολα να διαπιστώσει κανείς, το μέγιστο του $[P-D]^+$ στο πλήρως δευτεριωμένο μόριο εμφανίζεται αρκετά αργότερα από ό,τι το $[P-H]^+$ στο απλό. Από την άλλη μεριά, στο μερικώς δευτεριωμένο ανάλογο το μέγιστο του $[P-D]^+$ εμφανίζεται περίπου στον ίδιο χρόνο με το $[P-H]^+$ του απλού, ενώ το μέγιστο του $[P-H]^+$ του ίδιου μορίου εμφανίζεται σε μία ενδιάμεση χρονική στιγμή. Τα μέγιστα των πατρικών ιόντων εμφανίζονται περίπου στην ίδια χρονική στιγμή και για τα τρία μόρια. Επιπλέον, και στα τρία μόρια η δυναμική των ιοντικών θραυσμάτων διαφέρει από εκείνη του πατρικού ιόντος.

Πιο συγκεκριμένα, το δυναμικό ιονισμού (IP) του τολουολίου- h_8 είναι 8.828 eV [91], ενώ η ενέργεια εμφάνισης (appearance energy, AE) του θραύσματος $[P-H]^+$ είναι περίπου 10.7 eV [91]. Κατά συνέπεια, για την παραγωγή του πατρικού ιόντος και του ιοντικού θραύσματος απαιτούνται

τουλάχιστον ένα και δύο φωτόνια της δέσμης ανίχνευσης αντίστοιχα (1.55 eV), μετά από τη διέγερση από ένα φωτόνιο της δέσμης άντλησης (7.75 eV). Αυτό υποδεικνύει και τις τιμές των παραμέτρων, οι οποίες πρέπει να χρησιμοποιηθούν στη σχέση (2.9) στη διαδικασία προσαρμογής μαζί με τη χρονική διάρκεια του παλμού ανίχνευσης, που μετριέται άμεσα με τη συσκευή αυτοσυσχέτισης, και τη διάρκεια του παλμού άντλησης, που προσδιορίζεται έμμεσα μέσω της αποσυνέλιξης της συνάρτησης απόκρισης της πειραματικής διάταξης όπως βρίσκεται από το σήμα του H_2O^+ . Οι ίδιες τιμές χρησιμοποιήθηκαν και για τα δευτεριωμένα ανάλογα, επειδή τα IP και AE δεν αλλάζουν σημαντικά [90], λόγω του ότι αφορούν τις ηλεκτρονιακές καταστάσεις, οι οποίες δεν επηρεάζονται ιδιαίτερα από τη δευτερίωση. Οι μικρές αλλαγές οφείλονται στη διαφορετική ενέργεια μηδενικού σημείου λόγω της διαφορετικής μάζας των ατόμων, εμπίπτουν ωστόσο στα όρια του φασματικού εύρους των παλμών. Στα Σχήματα 3.2, 3.3 και 3.4 απεικονίζονται και οι καμπύλες προσαρμογής (κόκκινες καμπύλες), ενώ οι χρόνοι ζωής τ_n και οι αντίστοιχες ενεργοί διατομές s_n παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.1.

Πίνακας 3.1 Χρόνοι ζωής τ_n και ενεργοί διατομές s_n των διαφόρων τοποθεσιών L_n όπως προέκυψαν από τη διαδικασία προσαρμογής με τη σχέση (2.9) για το τολουόλιο-h₈, το τολουόλιο-d₈ και το τολουόλιο-α,α,α-d₃. Τα πλάγια γράμματα στους τ_2 και τ_1 του τολουολίου-α,α,α-d₃ αντιστοιχούν στις τιμές που βρέθηκαν για το [P-D]⁺.

Μόριο	Εκτιμώμενες σταθερές	Rydberg 4p	S ₃	S ₂	S ₁
τολουόλιο-h ₈	τ_n (fs)	690±50	76±10	55±10	560±50*
	s_n C ₇ H ₈ ⁺ (P ⁺)	0.0054±0.0005	0.93±0.09	0	0
	s_n C ₇ H ₇ ⁺ ([P-H] ⁺)	0	0	1.8±0.2	0.11±0.01
τολουόλιο-d ₈	τ_n (fs)	380±50	77±10	85±10	670±50*
	s_n C ₇ D ₈ ⁺ (P ⁺)	0.011±0.001	1.1±0.1	0	0
	s_n C ₇ D ₇ ⁺ ([P-D] ⁺)	0	0	1.3±0.1	0.13±0.01
τολουόλιο-α,α,α-d ₃	τ_n (fs)	450±50	78±10	27±10 40±10	790±50* 990±50*
	s_n C ₇ H ₅ D ₃ ⁺ (P ⁺)	0.011±0.001	0.93±0.09	0	0
	s_n C ₇ H ₄ D ₃ ⁺ ([P-H] ⁺)	0	0	3.3±0.3	0.089±0.009
	s_n C ₇ H ₅ D ₂ ⁺ ([P-D] ⁺)	0	0	2.2±0.2	0.11±0.01

* Για τις τιμές που αντιστοιχούν στην S₁, δείτε το κείμενο.

3.1.3 Συζήτηση

Παρατηρούμε ότι η χρονική συμπεριφορά των ιοντικών θραυσμάτων διαφέρει πολύ από εκείνη των αντίστοιχων πατρικών ιόντων και για τα τρία μόρια. Η διαπίστωση αυτή υπονοεί ισχυρά ότι τα πατρικά ιόντα και τα θραύσματα δεν έχουν την ίδια προέλευση όσον αφορά στο ουδέτερο πρόδρομο μόριο (precursor), διαφορετικά τα σήματά τους θα ήταν ανάλογα μεταξύ τους [73].

3.1.3.1 Προέλευση σήματος στους αρνητικούς χρόνους

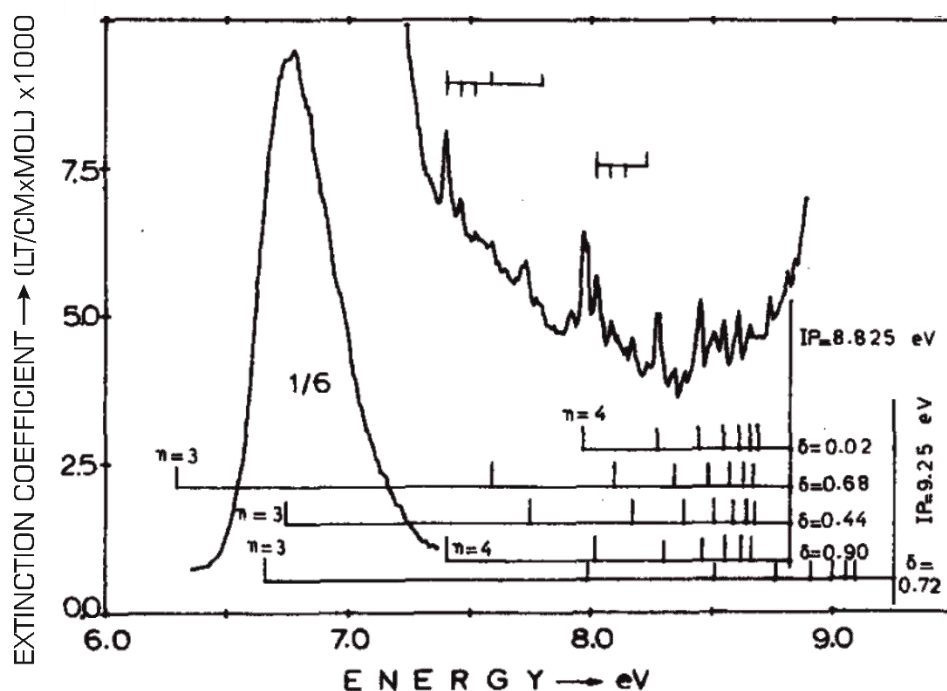
Αρχικά είμαστε υποχρεωμένοι να συζητήσουμε την προέλευση του σήματος στους αρνητικούς χρόνους, που παρατηρείται στο πατρικό ιόν και των τριών μορίων (Σχήματα 3.2-3.4). Προφανώς δε μπορεί να αποδοθεί σε σήμα υποβάθρου που παράγεται από διφωτονική απορρόφηση από τη δέσμη άντλησης, γιατί σε μία τέτοια περίπτωση θα εμφανιζόταν και στους θετικούς χρόνους. Εντούτοις, το σήμα στους θετικούς χρόνους είναι μειωμένο σε σχέση με τους αρνητικούς, οπότε η συγκεκριμένη εκδοχή δε μπορεί να ισχύει. Σήμα στους αρνητικούς χρόνους έχει αναφερθεί για διάφορα αρωματικά μόρια [92–94]. Δύο πιθανές ερμηνείες έχουν δοθεί: 1) δυναμική καταστάσεων που διεγείρονται από τη δέσμη ανίχνευσης (αντίστροφη διαδικασία άντλησης-ανίχνευσης) και 2) διφωτονική απορρόφηση της δέσμης άντλησης, η οποία προκαλεί διέγερση σε μια υπερδιεγερμένη κατάσταση του ουδέτερου μορίου ή/και ιονισμό, και αμέσως μετά αλληλεπίδραση με τη δέσμη ανίχνευσης, που προκαλεί διάσπαση και κατ' επέκταση μείωση του σήματος της γραμμής βάσης (baseline). Η δεύτερη περίπτωση θα θόλωνε την εικόνα των διαδικασιών που μελετούμε, γιατί θα ενέπλεκε τη δυναμική κάποιας υπερδιεγερμένης ή ιοντικής κατάστασης, ενώ η πρώτη δε θα τις επηρέαζε ιδιαίτερα, καθώς η αποδιέγερση θα γινόταν προς τους αρνητικούς χρόνους. Στην παρούσα εργασία, η ένταση της δέσμης άντλησης δεν επαρκούσε για να προκαλέσει διφωτονική απορρόφηση. Επιπλέον, η απορρόφηση δύο φωτονίων στα 7.75 eV θα ξεπερνούσε κατά πολύ την ΑΕ για διάσπαση του μορίου με αποτέλεσμα να παρατηρούνται ιοντικά θραύσματα παραγόμενα κατόπιν αλληλεπίδρασης μόνο με τη δέσμη άντλησης. Κάτι τέτοιο όμως δεν παρατηρήθηκε. Αντιθέτως, τριφωτονική απορρόφηση της δέσμης ανίχνευσης (4.65 eV) μπορεί να διεγείρει τα μόρια στην κατάσταση σθένους S_1 (~4.6 eV), από την οποία η δέσμη άντλησης μπορεί να προκαλέσει ιονισμό και πιθανώς διάσπαση σε ένα βαθμό. Παρότι δεν είναι εφικτό να προσδιορίσουμε επακριβώς το χρόνο αποδιέγερσης προς την αρνητική πλευρά, μπορούμε να εκτιμήσουμε ότι είναι της τάξης των μερικών εκατοντάδων fs. Στην αναφορά [57], όπου το σχήμα ιονισμού για το τολουόλιο είναι τέτοιο που η ενέργεια του φωτονίου της δέσμης ανίχνευσης ($\lambda_{pr}=387$ nm) δεν επαρκεί για τη διέγερση της S_1 , δεν παρατηρείται σήμα στους αρνητικούς χρόνους.

Ωστόσο ο χρόνος ζωής που αποδίδεται στην κατάσταση που διεγείρεται από τη δέσμη άντλησης ($\lambda_{pu}=155$ nm) βρίσκεται σε συμφωνία με αυτόν που υπολογίζουμε στην παρούσα εργασία για την S_3 , όπως θα δούμε στη συνέχεια. Κατά συνέπεια, συμπεραίνουμε ότι το σήμα στους αρνητικούς χρόνους οφείλεται στο αντίστροφο σχήμα ιονισμού (διέγερση της S_1 από τη δέσμη ανίχνευσης) και δεν επηρεάζει ιδιαίτερα τον προσδιορισμό των υπό μελέτη διαδικασιών αποδιέγερσης. Για το λόγο αυτό, η διαδικασία προσαρμογής εφαρμόζεται σε χρόνους $\Delta t > -30$ fs (βλ. Σχήματα 3.2-3.4).

3.1.3.2 Δυναμική πατρικών ιόντων

Ειδικά για την περίπτωση του τολουολίου- h_8 βρέθηκαν δύο χρονικές σταθερές για το P^+ και τρεις για το $[P-H]^+$. Για το P^+ προσδιορίστηκαν μία σχετικά μικρή σταθερά στα 76 fs (τ_3) και μία μεγάλη στα 690 fs (τ_R). Ο χρόνος ζωής τ_3 ευθύνεται επίσης για τη μετατόπιση του μεγίστου του σήματος του P^+ κατά περίπου 26 fs μετά τη θέση μηδενικής καθυστέρησης (Σχήμα 3.2). Φασματοσκοπικές μελέτες του τολουολίου- h_8 από τους Boloninos *et al.* [59] έδειξαν ότι υπάρχουν δύο καταστάσεις Rydberg στα 160.4 nm και στα 163.4 nm (και οι δύο βρίσκονται εντός του φασματικού εύρους του παλμού άντλησης), οι οποίες «χτίζονται» πάνω στην πλευρά υψηλής ενέργειας της τρίτης διεγερμένης κατάστασης σθένους S_3 (αντιστοιχεί στην $^1E_{1u}$ του βενζολίου), της οποίας η μετάβαση [0-0] βρίσκεται περίπου στα 188 nm (6.6 eV) [95,96]. Οι καταστάσεις αυτές χαρακτηρίζονται ως Rydberg 4p (βλ. Σχήμα 3.5). Οι χρόνοι ζωής τους, όπως εκτιμώνται από το φασματικό εύρος των αντίστοιχων κορυφών στο φάσμα, αναμένεται να είναι παρόμοιοι. Το μοντέλο προσαρμογής που χρησιμοποιείται στην παρούσα εργασία δε λαμβάνει υπόψιν του, όπως έχουμε ήδη αναφέρει, διακλαδώσεις και αρχική διέγερση περισσότερων από μία καταστάσεων. Ωστόσο, αν οι αρχικές καταστάσεις διαφέρουν πολύ μεταξύ τους ως προς το χρόνο ζωής και την ενεργό διατομή, μπορεί να γίνει μία καλή εκτίμηση των χαρακτηριστικών αυτών στα όρια του πειραματικού σφάλματος (θα το συζητήσουμε αναλυτικότερα παρακάτω). Συνεπώς, το μοντέλο προσαρμογής δε μπορεί να διαχωρίσει τις δύο καταστάσεις Rydberg. Ωστόσο, επειδή το φάσμα απορρόφησης υποδεικνύει ότι ο χρόνος ζωής της κατάστασης S_3 είναι μικρότερος από εκείνο των καταστάσεων Rydberg κατά μία τάξη μεγέθους, καθίσταται δυνατός ο διαχωρισμός της κατάστασης σθένους από τις καταστάσεις Rydberg. Είναι επομένως λογικό να αποδώσουμε το χρόνο ζωής των 76 fs στην S_3 ενώ εκείνο των 690 fs στις καταστάσεις Rydberg. Η χρονική εξάρτηση του ιόντος του τολουολίου έχει μελετηθεί και προηγουμένως υπό ένα παρόμοιο σχήμα διέγερσης [57,97], ενώ εκείνη για το $[P-H]^+$ και τα δευτεριωμένα ισοτοπομερή παρουσιάζεται για πρώτη φορά εδώ. Η τιμή $\tau_3=76\pm 10$ fs που προσδιορίσαμε βρίσκεται επίσης σε καλή συμφωνία με εκείνη που αναφέρεται (χωρίς να αποδοθεί σε κάποια συγκεκριμένη κατάσταση) στη βιβλιογραφία στα 100 ± 30 fs για διέγερση του τολουολίου στα

155 nm [57]. Για το τολουόλιο-d₈ και το τολουόλιο-α,α,α-d₃ προσδιορίσαμε παρόμοιους χρόνους ζωής (77±10 fs και 78±10 fs αντιστοίχως).



Σχήμα 3.5 Φάσμα του τολουολίου στην περιοχή της τρίτης διεγερμένης ηλεκτρονιακής κατάστασης S₃. Εμφανίζονται οι κορυφές των καταστάσεων Rydberg και παρουσιάζεται το είδος τους (ως δ ορίζεται η κβαντική ατέλεια, δ=0.90→s, δ=0.44, 0.68→p, δ=0.02→f). (Προσαρμοσμένο σχήμα από Bolvinos A, Philis J, Pantos E, Tsekeris P and Andritsopoulos G 1981 The methylbenzenes vis-a-vis benzene. Comparison of their spectra in the Rydberg series region *J. Chem. Phys.* **75** 4343–9, με την άδεια της AIP Publishing)

Η χρονική σταθερά $\tau_R=690\pm 50$ fs του τολουολίου-h₈ αποδίδεται σε αποδιέγερση από τις 4p καταστάσεις Rydberg, όπως αναφέραμε και προηγουμένως. Πιθανότατα αυτός ο χρόνος χαρακτηρίζει το πέρασμα από τις αρχικά διεγερμένες καταστάσεις Rydberg στην κατάσταση σθένους S₃ μέσω δύσκολα προσβάσιμων (εξαιτίας κάποιου ενεργειακού φράγματος) κωνικών διασταυρώσεων (CIs), όπως στην περίπτωση του αιθυλενίου [98]. Το κυματοπακέτο θα «έφευγε» τότε από την S₃ πολύ πιο γρήγορα, σε χρόνο τ_3 . Οι αντίστοιχοι χρόνοι αποδιέγερσης $\tau_R=380\pm 50$ fs και 450 ± 50 fs για το πλήρως και το μερικώς δευτεριωμένο τολουόλιο αντιστοίχως είναι πιο μικροί και με μεγαλύτερη ενεργό διατομή, ειδικά στην περίπτωση του πλήρως δευτεριωμένου. Αυτοί οι μεγάλοι χρόνοι υπονοούν, όπως είπαμε, ότι η πρόσβαση στην κωνική διασταύρωση απαιτεί κάποια ενέργεια ενεργοποίησης (activation energy). Στα δευτεριωμένα μόρια, η μείωση της ενέργειας μηδενικού σημείου οδηγεί πιθανώς σε

διέγερση υψηλότερα διεγερμένων ταλαντωτικών καταστάσεων, πιο κοντά στο φράγμα, από το φωτόνιο άντλησης, με αποτέλεσμα η πρόσβαση στην κωνική διασταύρωση να είναι ευκολότερη και η διαδικασία πιο γρήγορη.

Για να είμαστε ακριβείς, οι συνεισφορές της κατάστασης σθένους και των καταστάσεων Rydberg θα έπρεπε να έχουν απεμπλακεί αφαιρώντας εκείνη των Rydberg από το ολικό χρονοεξαρτημένο σήμα του P^+ πριν την εφαρμογή του μοντέλου προσαρμογής, το οποίο ισχύει μόνο σε μία-προς-μία διαδικασίες αποδιέγερσης. Στην πραγματικότητα, έγινε προσαρμογή του σήματος P^+ σε μεγάλους χρόνους με μία απλή εκθετική συνάρτηση, η οποία στη συνέχεια υπέστη συνέλιξη (convolution) με τη συνάρτηση απόκρισης, επεκτάθηκε μέχρι τους αρνητικούς χρόνους και έπειτα αφαιρέθηκε από το ολικό σήμα. Η διαδικασία προσαρμογής με τη σχέση (2.9) εφαρμόστηκε στη συνέχεια στο εναπομείναν σήμα. Παρόλα αυτά, βρήκαμε ότι η συγκεκριμένη διαδικασία δεν άλλαξε επί της ουσίας τους χρόνους τ_R και τ_3 (εντός των ορίων του σφάλματος), επειδή οι δύο διαδικασίες αποδιέγερσης διαφέρουν πολύ μεταξύ τους ως προς το χρόνο ζωής και την ενεργό διατομή. Έτσι δεν κρίθηκε απαραίτητη η συνεχής εφαρμογή της σε αντίστοιχες περιπτώσεις.

3.1.3.3 Δυναμική ιοντικών θραυσμάτων

Όσον αφορά στη δυναμική του ιοντικού θραύσματος $[P-H]^+$ του τολουολίου- h_8 , βρέθηκαν τρεις χρονικές σταθερές, με την πρώτη (τ_3) να έχει μηδενική ενεργό διατομή. Αυτό σημαίνει πως η κατάσταση σθένους S_3 οδηγεί στην παραγωγή πατρικού ιόντος P^+ μετά την αλληλεπίδραση με τη δέσμη ανίχνευσης αλλά όχι και στην παραγωγή θραυσμάτων. Η μηδενική ενεργός διατομή είναι υπεύθυνη για την εμφάνιση του μεγίστου του σήματος του θραύσματος με καθυστέρηση σε σχέση με το μέγιστο του πατρικού ιόντος ($\Delta t=69$ fs). Με άλλα λόγια, ενώ ο χρόνος τ_3 εμφανίζεται στο σήμα του P^+ ως χρόνος αποδιέγερσης από την S_3 , στο $[P-H]^+$ εμφανίζεται ως χρόνος ανόδου της επόμενης κατάστασης στη διαδικασία αποδιέγερσης, η οποία αποδίδεται στην S_2 όπως θα δούμε στη συνέχεια. Πρόκειται για ευθεία επιβεβαίωση της σχέσης πρόδρομης-διαδόχου (precursor-successor) κατάστασης του ουδέτερου διεγερμένου μορίου: η κατάσταση S_2 παίρνει πληθυσμό από τη αποδιεγειρόμενη S_3 . Η μηδενική ενεργός διατομή υποδεικνύει ότι η περίσσεια ενέργειας (excess energy) δεν επαρκεί για να φτάσει το μόριο το ενεργειακό όριο διάσπασης. Οι Traeger και McLoughlin [63] προσδιόρισαν την ενέργεια εμφάνισης (AE) του $C_7H_7^+$ στα 10.71 eV, ενέργεια η οποία απαιτεί διφωτονική απορρόφηση από τη δέσμη ανίχνευσης στην περίπτωσή μας προκειμένου να ξεπεραστεί. Ωστόσο, οι Schwell *et al.* [99] δίνουν μια τιμή στα 11.43 eV για την έναρξη παρατήρησης του $C_7H_7^+$ (απαιτείται τριφωτονική απορρόφηση), λέγοντας ταυτόχρονα πως το σήμα του θραύσματος αυτού ήταν ιδιαίτερα χαμηλό στην περιοχή 10.71-11.4 eV. Λαμβάνοντας υπόψιν πως

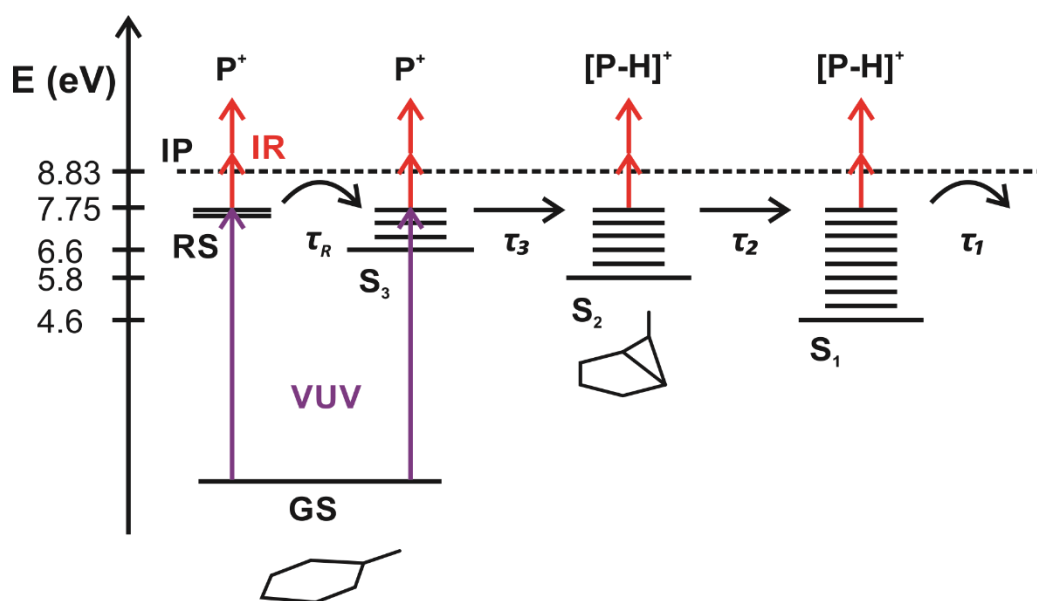
η ένταση της δέσμης ανίχνευσης κρατήθηκε σε χαμηλά επίπεδα, το ότι δεν παρατηρήθηκαν ιοντικά θραύσματα από την S_3 φαίνεται λογικό. Ο χρόνος ζωής της S_3 δεν αλλάζει ιδιαίτερα για τα δευτεριωμένα μόρια (77 ± 10 fs και 78 ± 10 fs για το $C_6D_5CD_3$ και το $C_6H_5CD_3$ αντίστοιχα). Εν γένει, οι μικροί χρόνοι (< 100 fs) υπονοούν ότι η αποδιέγερση γίνεται μέσω μιας εύκολα προσβάσιμης κωνικής διασταύρωσης. Προφανώς οι S_3 και S_2 διασταυρώνονται κοντά στο ελάχιστο της S_3 . Το γεγονός ότι η δευτερίωση δεν επηρεάζει το χρόνο τ_3 σημαίνει πως η σχετική μετατόπιση των δύο επιφανειών καθώς και η αποδιέγερση συμβαίνει κατά μήκος μίας συντεταγμένης που δεν περιλαμβάνει σημαντική μετατόπιση των ατόμων H αλλά παραμόρφωση του δακτυλίου (πιθανώς έκταση του δεσμού C-C στο σύστημα των π ηλεκτρονίων).

Η δεύτερη χρονική σταθερά που προσδιορίστηκε από το σήμα του $[P-H]^+$ είναι 55 ± 10 fs (τ_2) για το τολουόλιο- h_8 , ενώ αυξάνεται στα 85 ± 10 fs για το πλήρως δευτεριωμένο ανάλογο. Ο χρόνος αυτός αποδίδεται στη δεύτερη διεγερμένη κατάσταση σθένους S_2 (αντιστοιχεί στην κατάσταση $^1B_{1u}$ του βενζολίου, στα ~ 5.8 eV [95,96]). Οι Farmanara *et al.* [58] προσδιόρισαν μία χρονική σταθερά στα 50 ± 10 fs για την εσωτερική μετατροπή (IC) από την S_2 προς την S_1 , ενώ οι Suzuki *et al.* [55] έδωσαν ένα χρόνο ζωής στα 62 ± 4 fs. Και οι δύο τιμές βρίσκονται σε πολύ καλή συμφωνία με τη δική μας εντός των ορίων του σφάλματος. Το γεγονός ότι η ενεργός διατομή για την παραγωγή ιοντικών θραυσμάτων δεν είναι πλέον μηδενική υποδεικνύει ότι από την υψηλά ταλαντωτικά διεγερμένη S_2 παράγονται αρκετά «θερμά» (ταλαντωτικά διεγερμένα) πατρικά ιόντα, τα οποία υφίστανται σχεδόν ολική (μηδενική ενεργός διατομή για το P^+) διάσπαση. Γενικά η μεγάλη ταλαντωτική ενέργεια του ουδέτερου μορίου διατηρείται κατά τον ιονισμό, επειδή η διαδικασία είναι κάθετη και για λόγους που επιβάλλει ο παράγοντας Franck-Condon. Αυτή η περίσσεια ενέργειας οδηγεί το ιόν σε διάσπαση. Όπως προαναφέρθηκε, οι μικροί χρόνοι ζωής υποδεικνύουν την ύπαρξη εύκολα προσβάσιμων κωνικών διασταυρώσεων. Η αύξηση που παρατηρείται στον τ_2 κατά την πλήρη δευτερίωση (τολουόλιο- d_8) είναι μια ισχυρή ένδειξη ότι η συντεταγμένη της αντίδρασης (reaction coordinate) περιλαμβάνει μετατόπιση των ατόμων H. Μία πιθανή ερμηνεία θα μπορούσε να είναι μία εκτός επιπέδου παραμόρφωση με τη μορφή «μισής βάρκας», παρόμοια με εκείνη που υπολογίστηκε θεωρητικά από τους Palmer *et al.* [20] για την περίπτωση της κωνικής διασταύρωσης $S_2 \rightarrow S_1$ στο βενζόλιο (δομή της προφουλβένιο, prefulvene).

Ο τρίτος χρόνος ζωής τ_1 (560 ± 50 fs για το τολουόλιο- h_8 και 670 ± 50 fs για το τολουόλιο- d_8) αποδίδεται στην αποδιέγερση από την κατάσταση S_1 , στα ~ 4.6 eV [95,96]. Στην αναφορά [58], όπου η διέγερση γίνεται στα 200 nm, αυτή η αποδιέγερση λαμβάνει χώρα σε πολύ μεγαλύτερη χρονική κλίμακα (4.3 ± 0.2 ps). Η μεγάλη απόκλιση μεταξύ των δύο τιμών είναι αναμενόμενη, δεδομένου ότι η αποδιέγερση από την S_1 συμβαίνει περνώντας ένα φράγμα ενέργειας, όπως υπονοείται από τους μεγάλους χρόνους ζωής (προφανώς σε αντιστοιχία με το «κανάλι 3» στο βενζόλιο), επομένως

εξαρτάται ισχυρά από την περίσσεια ενέργειας. Κατά συνέπεια, οι τιμές που παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.1 για την αποδιέγερση από την κατάσταση S_1 είναι πολύ μικρότερες σε σχέση με αυτές που δίνονται στην αναφορά [58], όμως η εκτίμησή τους είναι χρήσιμη προκειμένου να αποκλειστεί η εκδοχή ότι οι μεγάλοι αυτοί χρόνοι ζωής, που ονομάζουμε τ_1 , χαρακτηρίζουν τις καταστάσεις Rydberg. Παρότι οι τ_1 και τ_R θα μπορούσαν να θεωρηθούν πολύ κοντινοί εντός των ορίων του σφάλματος για την περίπτωση του τολουολίου- h_8 , η συμπεριφορά τους κατά τη δευτερίωση είναι εντελώς διαφορετική όπως μπορεί κανείς να παρατηρήσει στον Πίνακα 3.1. Φαίνεται επομένως πως η προέλευσή τους δεν είναι η ίδια. Στο «μονοπάτι» αποδιέγερσης $S_1 \rightarrow S_0$ εμπλέκονται πιθανώς συντεταγμένες εκτός επιπέδου κατ' αναλογία με το βενζόλιο [21], οπότε αναμένονται πιο αργές διαδικασίες (μεγαλύτεροι χρόνοι) κατά τη δευτερίωση, πράγμα που συμφωνεί με τις πειραματικές μας παρατηρήσεις.

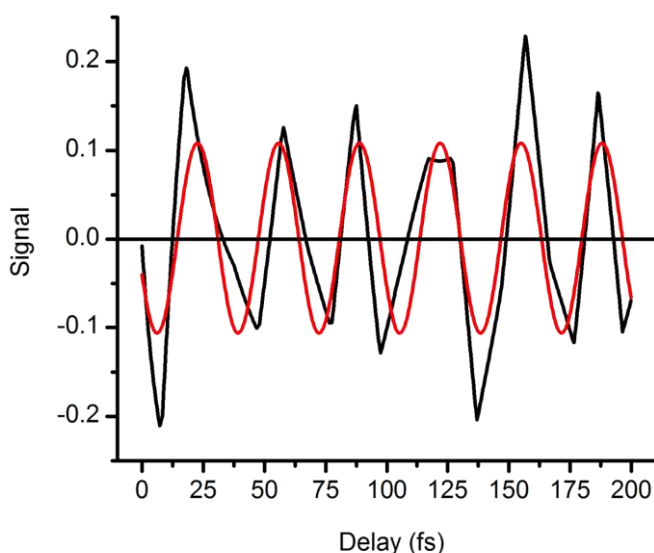
Το Σχήμα 3.6 συνοψίζει παραστατικά τις διαδικασίες αποδιέγερσης που λαμβάνουν χώρα μετά τη διέγερση του τολουολίου με ένα φωτόνιο στα 160 nm.



Σχήμα 3.6 Σχηματική απεικόνιση των διαδικασιών αποδιέγερσης που ακολουθούν τη διέγερση του τολουολίου από ένα φωτόνιο στα 160 nm (VUV). Αρχικά διεγείρονται δύο καταστάσεις Rydberg 4p και η κατάσταση σθένους S_3 . Η αλληλεπίδραση με τη δέσμη ανίχνευσης (800 nm, IR) οδηγεί μόνο σε πατρικά ιόντα P^+ από την S_3 και τις Rydberg, ενώ από τις S_2 και S_1 παράγονται μόνο ιοντικά θραύσματα $[P-H]^+$, επειδή για λόγους που σχετίζονται με τον παράγοντα Franck-Condon εμπλέκονται περισσότερα φωτόνια ανίχνευσης, οδηγώντας σε διάσπαση. Τα καμπυλωμένα βέλη υποδεικνύουν την ύπαρξη ενέργειας ενεργοποίησης για τις αντίστοιχες διαδικασίες. Παρουσιάζεται και η τρισδιάστατη δομή του μορίου στις διάφορες καταστάσεις. (Προσαρμοσμένο σχήμα από την αναφορά [46])

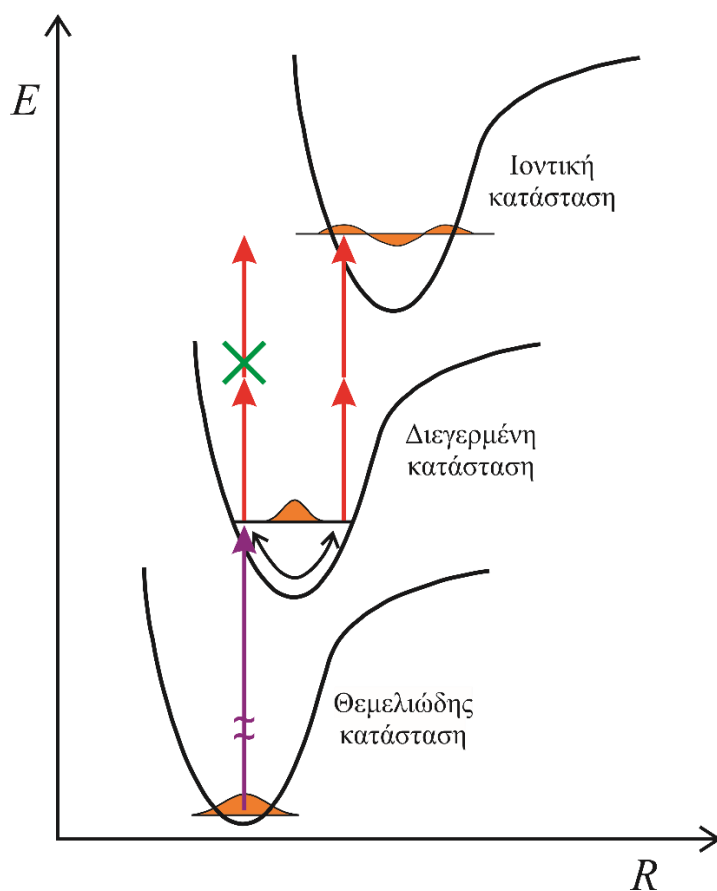
3.1.3.4 Ταλαντώσεις στο σήμα των ιοντικών θραυσμάτων

Μία ακόμη αξιοσημείωτη παρατήρηση είναι ότι κοντά στο μέγιστο του σήματος των θραυσμάτων εμφανίζονται συνεχώς (σε όλες τις σάρωσεις, οπότε δεν πρόκειται για θόρυβο) κάποιες μικρές κορυφές, οι οποίες απέχουν μεταξύ τους 30-40 fs. Προκειμένου να μπορέσουμε προσδιορίσουμε με ακρίβεια την απόσταση μεταξύ των κορυφών αυτών, εφαρμόσαμε σε κάθε σάρωση τη διαδικασία παρεμβολής (interpolation) στην περιοχή 0-200 fs, λείανσης (smoothing) τύπου Savitzky-Golay με 89 ή 95 σημεία, διαίρεσης του αρχικού σήματος με το αποτέλεσμα αυτής της επεξεργασίας και αφαίρεσης της μονάδας, ανάλυσης Fourier στο εναπομείναν σήμα και προσαρμογής με ημιτονοειδή συνάρτηση προκειμένου να βρεθούν οι συχνότητες που αντιστοιχούν στις κορυφές αυτές. Στη συνέχεια, από τις τιμές που βρέθηκαν για κάθε σάρωση υπολογίστηκε η μέση τιμή και το σφάλμα. Οι χαρακτηριστικές περίοδοι που βρέθηκαν μετά από αυτή τη διαδικασία είναι 30 ± 2 fs (1110 ± 80 cm^{-1}) για το C_7H_7^+ , 36 ± 3 fs (930 ± 80 cm^{-1}) για το C_7D_7^+ , 40 ± 4 fs και 41 ± 6 fs (830 ± 80 cm^{-1} και 800 ± 100 cm^{-1}) για το $\text{C}_7\text{H}_4\text{D}_3^+$ και το $\text{C}_7\text{H}_5\text{D}_2^+$, που παράγονται από το τολουόλιο-α,α,α-d₃, αντιστοίχως (τα σφάλματα στα θραύσματα του μερικώς δευτεριωμένου μορίου είναι μεγαλύτερα εξαιτίας του μικρότερου λόγου του σήματος προς το θόρυβο). Στο Σχήμα 3.7 παρουσιάζεται αυτή η διαμόρφωση του σήματος για την περίπτωση του ιοντικού θραύσματος C_7H_7^+ , προερχομένου από το τολουόλιο-h₈. Οι ταλαντώσεις αυτές είναι εμφανείς μέχρι τα 200 fs περίπου. Για μεγαλύτερους χρόνους το πλάτος των κορυφών μειώνεται ακολουθώντας την τάση του σήματος των $[\text{P-H}]^+$ και $[\text{P-D}]^+$.



Σχήμα 3.7 Ταλαντώσεις του σήματος του C_7H_7^+ στην περιοχή 0-200 fs σε μία τυπική σάρωση (βλ. κείμενο για αναλυτική περιγραφή της διαδικασίας εξαγωγής των ταλαντώσεων). Η κόκκινη καμπύλη είναι η προσαρμογή με ημιτονοειδή συνάρτηση. Εφαρμογή της ίδιας διαδικασίας σε κάθε σάρωση δίνει μέση περίοδο ταλάντωσης στα 30 ± 2 fs (1110 ± 80 cm^{-1}). (Σχήμα από την αναφορά [46])

Η παρατήρηση αυτή αποδίδεται σε ταλαντώσεις του κυματοπακέτου κατά μήκος της δυναμικής επιφάνειας (PES) του ουδέτερου πρόδρομου μορίου (διαφοροποίηση της πιθανότητας ιονισμού λόγω του παράγοντα Franck-Condon καθώς το κυματοπακέτο κινείται πάνω στην PES). Εν γένει οι ταλαντώσεις αυτές μπορούν να παρατηρηθούν πειραματικά μόνο όταν οδηγούν σε διαφοροποίηση της πιθανότητας ιονισμού ή διάσπασης (βλ. Σχήμα 3.8). Αν όμως οι δυναμικές επιφάνειες της διεγερμένης κατάστασης και της κατάστασης που προκύπτει μετά την αλληλεπίδραση με τη δέσμη ανίχνευσης είναι παράλληλες, όπως για παράδειγμα στην περίπτωση του ιονισμού από μία κατάσταση Rydberg, κάτι τέτοιο δε συμβαίνει και οι ταλαντώσεις, παρότι υπάρχουν, δε μπορούν να παρατηρηθούν πειραματικά. Επίσης, η έλλειψη ταλαντώσεων μπορεί να οφείλεται στην απουσία συμφωνίας λόγω της ελαφρώς διαφορετικής πορείας που μπορεί να ακολουθούν τα κυματοπακέτα των διαφόρων μορίων πάνω στη δυναμική επιφάνεια. Τέλος, οι πολύ γρήγορες ταλαντώσεις που ξεπερνούν τη χρονική διακριτική ικανότητα του πειράματος καθώς και αυτές που προκαλούν μικρή διαφοροποίηση στην πιθανότητα ιονισμού/διάσπασης, με αποτέλεσμα να χάνονται στο θόρυβο, δεν είναι πειραματικά ανιχνεύσιμες.



Σχήμα 3.8 Σχηματική απεικόνιση της διαφοροποίησης της πιθανότητας ιονισμού λόγω του παράγοντα Franck-Condon κατά την ταλάντωση του κυματοπακέτου πάνω στη δυναμική επιφάνεια κάποιας διεγερμένης κατάστασης.

Η διαμόρφωση αυτή του σήματος εμφανίζεται στα πειράματά μας μόνο στο σήμα των θραυσμάτων. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι η ταλάντωση αυτή δε μπορεί να έχει διεγερθεί ήδη από την κατάσταση S_3 . Αποδίδεται επομένως σε ταλάντωση στην S_2 , δεδομένου ότι εμφανίζεται αρκετά νωρίς για να ανήκει στην S_1 . Η ταλάντωση αυτή διεγείρεται κατά το πέρασμα του κυματοπακέτου από την S_3 στην S_2 , φέρει επομένως πληροφορίες για τη σχετική μετατόπιση των δυναμικών επιφανειών των δύο αυτών καταστάσεων και για την κωνική διασταύρωση μεταξύ τους.

Πιο συγκεκριμένα, το σήμα του $C_7H_7^+$ παρουσιάζει μία πιο γρήγορη διαμόρφωση σε σχέση με τα άλλα τρία ισοτοπομερή, για τα οποία η περίοδος είναι σχεδόν η ίδια εντός των ορίων του σφάλματος. Επειδή η διαμόρφωση αυτή φαίνεται να επηρεάζεται κυρίως από τη δευτερίωση στο μεθύλιο, είναι λογικό να την αποδώσουμε σε κάποιο τρόπο ταλάντωσης συσχετιζόμενο με το μεθύλιο, είτε 1) εντοπισμένο στο μεθύλιο (methyl-localized) είτε 2) σε κίνηση που παραμορφώνει το δακτύλιο (ring-deformative) περιλαμβάνοντας και το μεθύλιο. Για την πρώτη περίπτωση (1), από τα φάσματα IR και Raman του τολουολίου και των υπόλοιπων ισοτοπομερών που μελετήθηκαν είναι γνωστό ότι οι τιμές της συχνότητας των εντοπισμένων στο μεθύλιο ταλαντώσεων κάμψης/«λικνίσματος» (bending/rocking) βρίσκονται στην περιοχή $1450-770\text{ cm}^{-1}$ [89,100–102]. Ακολουθώντας το συμβολισμό του Varsányi, αυτοί οι τρόποι ταλάντωσης έχουν προσδιοριστεί ως δ_{as}^+ , δ_s και δ_{as}^- . Οι υψηλότερες συχνότητες αντιστοιχούν στο τολουόλιο- h_8 , ενώ για τα δευτεριώμενα ισοτοπομερή οι αντίστοιχες τιμές είναι σχεδόν ίδιες μεταξύ τους. Η τάση αυτή βρίσκεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματά μας εντός του πειραματικού σφάλματος. Θα πρέπει να αναφέρουμε ότι οι προαναφερθείσες τιμές συχνοτήτων έχουν προσδιοριστεί για τη θεμελιώδη κατάσταση (S_0). Από όσο γνωρίζουμε, οι συχνότητες των δ_{as}^+ , δ_s και δ_{as}^- για την S_2 δεν είναι γνωστές, αλλά αναμένεται να μειώνονται για τις διεγερμένες καταστάσεις, όπως βρήκαν με θεωρητικούς υπολογισμούς οι Gardner *et al.* [102] για την περίπτωση της S_1 . Για τη δεύτερη περίπτωση (2), μία κάμψη εκτός επιπέδου που να περιλαμβάνει το μεθύλιο, όπως μία παραμόρφωση «μισής βάρκας», θα μπορούσε να αποτελέσει μία πιθανή ερμηνεία των παρατηρούμενων συχνοτήτων, η οποία θα ήταν συμβατή και με τη συζήτηση που έγινε προηγουμένως για το χρόνο ζωής τ_2 . Κατά συνέπεια, τείνουμε να θεωρήσουμε αυτή τη δεύτερη προσέγγιση ως την πιο συμβατή με τα πειραματικά μας δεδομένα. Έτσι, θεωρούμε ότι το μόριο αποκτά τη μορφή που απεικονίζεται στο Σχήμα 3.6 κάτω από την S_2 .

3.1.3.5 Τολουόλιο- $\alpha,\alpha,\alpha\text{-d}_3$

Η περίπτωση του μερικώς δευτεριωμένου τολουολίου ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CD}_3$) συζητείται ξεχωριστά, επειδή δίνει τη δυνατότητα ταυτόχρονης μελέτης των καναλιών απόσχισης υδρογόνου και δευτερίου. Οι Davies *et al.* [103] έχουν συζητήσει εκτενώς το ρόλο των καταστάσεων «πύλης» (doorway states) στην επιτάχυνση της εσωτερικής ταλαντωτικής ανακατανομής (IVR) στο τολουόλιο- h_8 και στο τολουόλιο- $\alpha,\alpha,\alpha\text{-d}_3$ στη δυναμική επιφάνεια της S_1 . Χρησιμοποιώντας την τεχνική της χρονοαναλυτικής φασματοσκοπίας απεικόνισης φωτοηλεκτρονίων (Time-resolved Photoelectron Imaging Spectroscopy, TRPEI) στην κλίμακα των ps, κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι οι καταστάσεις «πύλης» παίζουν καθοριστικό ρόλο στη δυναμική αποδιέγερσης. Οι προσδιορισμένοι συνδυασμοί ταλαντωτικών καταστάσεων που δρουν ως «πύλες» ήταν διαφορετικοί για τα δύο ισοτοπομερή $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ και $\text{C}_6\text{H}_5\text{CD}_3$.

Η χρόνος ζωής που προσδιορίστηκαν από τη διαδικασία προσαρμογής στα ιόντα του $\text{C}_6\text{H}_5\text{CD}_3$ στην παρούσα εργασία έχουν παρουσιαστεί στον Πίνακα 3.1. Μπορεί κανείς εύκολα να παρατηρήσει ότι ο χρόνος ζωής που αποδίδεται στις καταστάσεις Rydberg βρίσκεται ανάμεσα στους αντίστοιχους για το τολουόλιο- h_8 και το τολουόλιο- d_8 , πράγμα που είναι συμβατό με τη θεώρηση της διέγερσης υψηλότερα ταλαντωτικά διεγερμένων καταστάσεων στα δευτεριωμένα μόρια, όπως συζητήθηκε προηγουμένως. Ο χρόνος ζωής τ_3 είναι παρόμοιος με αυτούς που προσδιορίστηκαν για τα άλλα δύο μόρια.

Τα σήματα συναρτήσεως του χρόνου για τα δύο διαφορετικά ιοντικά θραύσματα $[\text{P-H}]^+$ και $[\text{P-D}]^+$ παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Κατ' αρχάς, οι χρόνοι ζωής που αποδίδονται στην κατάσταση S_2 εμφανίζονται ελαφρώς διαφορετικοί για τα δύο θραύσματα (27 ± 10 fs και 40 ± 10 fs για το $[\text{P-H}]^+$ και το $[\text{P-D}]^+$ αντιστοίχως). Παρά το ότι αυτή η διαφοροποίηση θα μπορούσε να θεωρηθεί αμελητέα εντός των ορίων του πειραματικού σφάλματος, θα μπορούσε επίσης να σημαίνει ότι υπάρχουν δύο ελαφρώς διαφορετικά «μονοπάτια» πάνω στη δυναμική επιφάνεια της S_2 , που οδηγούν σε απόσχιση H ή D μετά τον ιονισμό. Επιπλέον, αξίζει να σημειωθεί ότι αυτοί οι δύο χρόνοι ζωής είναι μικρότεροι από τον αντίστοιχο τ_2 του $[\text{P-H}]^+$ στην περίπτωση του τολουολίου- h_8 . Οι Field και συνεργάτες σε μία από τις εργασίες τους [104] παρατήρησαν ότι «η απώλεια H ή D σε αυτό μόριο είναι ευκολότερη από ό,τι στα άλλα δύο ισοτοπικά τολουόλια». Αν και αναφέρονται στην ενέργεια, αυτό θα μπορούσε να σχετίζεται επίσης και με πιο γρήγορες διαδικασίες (π.χ. πέρασμα από φράγμα δυναμικού).

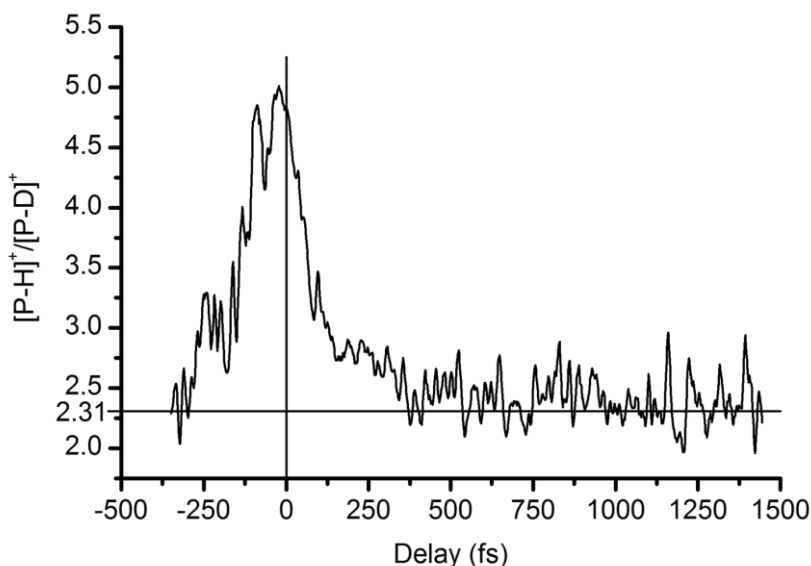
Οι χρόνοι ζωής τ_1 είναι επίσης διαφορετικοί για τα δύο ιοντικά θραύσματα του μερικώς δευτεριωμένου τολουολίου. Η τιμή του τ_1 που προσδιορίστηκε από το $[\text{P-H}]^+$ βρίσκεται μέσα στα όρια του σφάλματος της αντίστοιχης τιμής για το πλήρως δευτεριωμένο μόριο, ενώ εκείνη που προσδιορίστηκε από το $[\text{P-D}]^+$ είναι αρκετά μεγαλύτερη. Το γεγονός ότι ο τ_1 έχει διαφορετική τιμή

για τα δύο θραύσματα του τολουολίου- $\alpha,\alpha,\alpha\text{-d}_3$ (710 ± 50 fs και 990 ± 50 fs για το $[\text{P-H}]^+$ και το $[\text{P-D}]^+$ αντίστοιχα) φαίνεται να υποστηρίζει την υπόθεση των διαφορετικών «μονοπατιών». Αυτή η διαφοροποίηση δεν επηρεάζει τη διαδικασία προσαρμογής στο P^+ , καθώς οι αντίστοιχες ενεργοί διατομές είναι μηδενικές.

Ένα ενδιαφέρον σημείο, το οποίο έχει συζητηθεί εκτενώς στο παρελθόν για μεγάλες χρονικές κλίμακες ($> \text{ns}$) [67,87,88,104,105], είναι η αναλογία των ιόντων $[\text{P-H}]^+$ και $[\text{P-D}]^+$ ή, με άλλα λόγια, η σύγκριση μεταξύ των καναλιών απόσχισης H ή D. Τρεις διαφορετικές διαδικασίες είναι δυνατόν να λαμβάνουν χώρα στο κατιόν του τολουολίου- $\alpha,\alpha,\alpha\text{-d}_3$: (1) απόσχιση H από το δακτύλιο, (2) απόσχιση D από το μεθύλιο και (3) ανακατανομή των ατόμων (scrambling). Η επίδραση της θέσης του ατόμου H ή D περιγράφεται από τον παράγοντα προτίμησης (preference factor), ο οποίος εν γένει ευνοεί την απόσχιση από το μεθύλιο. Η επίδραση της δευτερίωσης περιγράφεται από τον ισοτοπικό παράγοντα (isotopic factor), που ευνοεί την απόσχιση H. Οι Howe και McLafferty [105] συμπέραναν ότι και το ισοτοπικό φαινόμενο και ο βαθμός του scrambling μειώνονται αυξάνοντας την εσωτερική ενέργεια του ιόντος. Οι Lifshitz *et al.* [67,68] αναφέρονται επίσης στη μείωση του λόγου απόσχισης H/D συναρτήσει της ενέργειας του φωτονίου χρησιμοποιώντας την τεχνική της χρονοαναλυτικής φασματοσκοπίας μάζας φωτοϊονισμού (TPIMS). Σύμφωνα με τους Field *et al.* [104], που προσδιόρισαν την ενέργεια εμφάνισης (AE) των καναλιών απόσχισης H και D χρησιμοποιώντας ακτινοβολία συγχρότρου, η AE για απόσχιση H στο τολουόλιο- $\alpha,\alpha,\alpha\text{-d}_3$ είναι χαμηλότερη από εκείνη για το τολουόλιο- h_8 . Επιπλέον, βρήκαν ότι είναι ευκολότερο να αφαιρεθεί ένα άτομο H που βρίσκεται αρχικά στον αρωματικό δακτύλιο από ό,τι ένα άτομο D που βρίσκεται αρχικά στο μεθύλιο. Προκειμένου να ξεκαθαρίσουν αν υπερισχύει το ισοτοπικό φαινόμενο δευτερίου ή το φαινόμενο προτίμησης θέσης, μέτρησαν το λόγο $R = [-\text{H}]/[-\text{D}]$ ως συνάρτηση της ιοντικής εσωτερικής ενέργειας. Τον προσδιόρισαν στην τιμή ~ 2.03 για ενέργεια διέγερσης στην περιοχή 25-100 eV, δηλαδή σε τιμή μεγαλύτερη από εκείνη που υποδεικνύει η στοιχειομετρία του μορίου ($5/3=1.67$). Έτσι συμπέραναν πως υπερισχύει το ισοτοπικό φαινόμενο, πιθανώς σε συνδυασμό με μία ανακατανομή των ατόμων υδρογόνου και δευτερίου (που θα οδηγούσε στην τοποθέτηση ατόμων H στο μεθύλιο). Όλες οι προαναφερθείσες εργασίες εξέτασαν επίσης την πιθανότητα ισομερισμού της δομής εξαμελούς δακτυλίου του κατιόντος προς μία δομή επταμελούς δακτυλίου ανεξάρτητα ή σε συνδυασμό με τις άλλες τρεις διαδικασίες που αναφέρθηκαν προηγουμένως και κατέληξαν ότι δεν είναι αμελητέα.

Στο Σχήμα 3.9 παρουσιάζεται ο λόγος R συναρτήσει του χρόνου. Προφανώς το κανάλι απώλειας H υπερισχύει στην κλίμακα των fs που εξετάζεται στο πείραμα. Επιπλέον, φαίνεται πως ο λόγος R εξαρτάται ισχυρά από το χρόνο και μειώνεται καθώς αυτός αυξάνεται (για $\Delta t > 0$). Για $\Delta t = 0$ ο λόγος είναι περίπου 5, αλλά για μεγαλύτερους χρόνους (της τάξης των ps), δείχνει να προσεγγίζει την τιμή που προσδιορίστηκε από τους Field *et al.* [104], δηλαδή τη στοιχειομετρική τιμή με την επίδραση

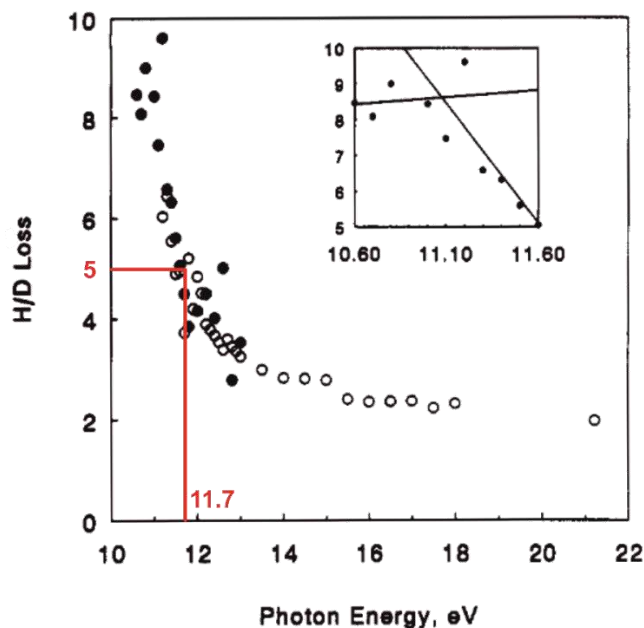
του ισοτοπικού παράγοντα και της ανακατανομής. Η τάση αυτή του λόγου R μοιάζει πολύ με την εξάρτηση των δύο αυτών φαινομένων από την εσωτερική ενέργεια του ιόντος. Πιο συγκεκριμένα, η τιμή 5 για $\Delta t=0$ αντιστοιχεί σε εσωτερική ενέργεια ~ 12 eV σύμφωνα με την αναφορά [67] (βλ. και Σχήμα 3.10), η οποία επιτυγχάνεται με ένα φωτόνιο της δέσμης άντλησης και τρία φωτόνια της δέσμης ανίχνευσης με τη δική μας πειραματική διαδικασία.



Σχήμα 3.9 Δυναμική του λόγου $[P-H]^+/[P-D]^+$ για την περίπτωση του τολουολίου- $\alpha,\alpha,\alpha-d_3$, όπως προέκυψε από τη μέση τιμή του λόγου για έξι σαρώσεις. Σε μεγάλο χρόνο προσεγγίζει τη στοιχειομετρική τιμή με την επίδραση του ισοτοπικού φαινομένου σε συνδυασμό με την ανακατανομή των ατόμων. (Σχήμα από την αναφορά [46])

Καθώς η χρονική καθυστέρηση μεταξύ των δύο δεσμών αυξάνεται και το κυματοπακέτο που δημιουργήθηκε από τη δέσμη άντλησης κινείται «προς τα κάτω» κατά μήκος της δυναμικής επιφάνειας, η περίσσεια ενέργειας (ταλαντωτική ενέργεια) αυξάνεται, οδηγώντας έτσι στην παραγωγή «θερμότερων» ιόντων μετά την αλληλεπίδραση με τη δέσμη ανίχνευσης. Αυτό υπονοεί πως η ταλαντωτική ενέργεια είναι εκείνη που παίζει το βασικό ρόλο στις διαδικασίες που εμπλέκονται στη διαμόρφωση του λόγου R. Η αύξηση της ταλαντωτικής ενέργειας θα μπορούσε να συνδέεται με τη διέγερση τρόπων ταλάντωσης που σχετίζονται με κίνηση του μεθυλίου. Με τον τρόπο αυτό θα ευνοούνταν η απώλεια D έναντι της απώλειας H, με αποτέλεσμα να μειώνεται ο λόγος R, τείνοντας προς τη στοιχειομετρική τιμή υπό την επίδραση του ισοτοπικού φαινομένου και της ανακατανομής. Ο συλλογισμός αυτός είναι συμβατός με τη συζήτηση που έγινε προηγουμένως σχετικά με τις παρατηρούμενες ταλαντώσεις και με τη δήλωση της Lifshitz [68] ότι «η απότομη αύξηση του

ισοτοπικού φαινομένου σε χαμηλές ενέργειες φωτονίων αντικατοπτρίζει τη διεύρυνση της κατανομής της θερμικής ενέργειας».



Σχήμα 3.10 Λόγος R απώλειας H/D συναρτήσει της ενέργειας φωτονίων στο $C_6H_5CD_3$, όπως προκύπτει από την παρατήρηση του $C_7X_7^+$ ($X=H$ ή D) χωρίς «αποθήκευση» των ιόντων (○) και με «αποθήκευση» των ιόντων για 40 ms (●). Με κόκκινο σημειώνεται η ενέργεια που αντιστοιχεί σε λόγο $R=5$. (Προσαρμοσμένο σχήμα με άδεια από Lifshitz C, Gotkis Y, Laskin J, Ioffe A and Shaik S 1993 Threshold formation of benzylium (Bz^+) and tropylium (Tr^+) from toluene. Nonstatistical behavior in Franck-Condon gaps *J. Phys. Chem.* **97** 12291–5. Copyright (1993) American Chemical Society)

Μία άλλη πιθανή ερμηνεία για τη συμπεριφορά του λόγου $[P-H]^+/[P-D]^+$ θα μπορούσε να είναι ο ισομερισμός της ιοντικής εξαμελούς δομής σε επταμελή (κυκλοεπτατριένιο⁺) στην περιοχή επιτάχυνσης του TOF-MS. Είναι γνωστό ότι η διαδικασία αυτή απαιτεί ενέργεια ενεργοποίησης, η οποία μπορεί να επιτευχθεί ευκολότερα καθώς η ουδέτερη πρόδρομη κατάσταση αποκτά μεγαλύτερη περίσσεια ενέργειας, δηλαδή καθώς η χρονική καθυστέρηση αυξάνεται. Η επταμελής δομή θα μπορούσε να ευνοεί την απώλεια ενός ατόμου που βρίσκεται αρχικά στο μεθύλιο, δηλαδή ενός ατόμου D στην περίπτωση του τολουολίου- $\alpha,\alpha,\alpha-d_3$. Σε κάθε περίπτωση, έχει βρεθεί ότι το κυκλοεπτατριένιο παρουσιάζει μεγάλες ομοιότητες με το τολουόλιο αναφορικά με το ισοτοπικό φαινόμενο και την ανακατανομή των ατόμων [105], επομένως δε μπορεί να αποκλειστεί από τη συζήτησή μας η περίπτωση να εμπλέκεται στις διαδικασίες που μελετάμε και μία τέτοια δομή.

Οι ίδιες διαδικασίες απώλειας H/D εμπλέκονται προφανώς και στα άλλα δύο μόρια, το τολουόλιο- h_8 και το τολουόλιο- d_8 , όμως η έλλειψη ισοτοπικής επισήμανσης καθιστά αδύνατη τη διερεύνησή τους χρησιμοποιώντας την τεχνική TOF-MS.

3.2 Ισομερή του ξυλολίου

3.2.1 Εισαγωγή

Μετά την εκτενή έρευνα, σε θεωρητικό και πειραματικό επίπεδο, στο υψηλής συμμετρίας βενζόλιο, όπου μελετήθηκαν το «κανάλι 3», η εσωτερική μετατροπή και η διασυστημική διασταύρωση από διάφορες διεγερμένες καταστάσεις καθώς και η παραμόρφωση του δακτυλίου κατά τις μη ακτινοβολητικές διαδικασίες [20,21,54,55,62,106,107], σειρά είχε το τολουόλιο, ως ο απλούστερος μονοϋποκατεστημένος αρωματικός υδρογονάνθρακας [55–58,67,69,108–110]. Στο προηγούμενο κεφάλαιο παρουσιάσαμε τα αποτελέσματά μας σε σχέση με την αποδιέγερση του τολουολίου από την τρίτη διεγερμένη ηλεκτρονιακή κατάσταση σθένους S_3 και τις υπερτιθέμενες καταστάσεις Rydberg 4p.

Στη συνέχεια, μελετήσαμε τη δυναμική των τριών ισομερών του μεθυλιωμένου τολουολίου, δηλαδή του ορθο-, του μετα- και του παρα-ξυλολίου ($C_6H_4(CH_3)_2$). Πρόσφατα, οι Liu *et al.* ερεύνησαν την αποδιέγερση του ο-ξυλολίου μετά από διέγερση στην κατάσταση σθένους S_2 χρησιμοποιώντας την τεχνική της χρονοαναλυτικής απεικόνισης ταχύτητας φωτοηλεκτρονίων/φωτοϊόντων (time-resolved photoelectron/photoion velocity map imaging) [111,112]. Προσδιόρισαν ένα χρόνο ζωής περίπου 60 fs για την S_2 , η οποία αποδιεγείρεται προς την πρώτη απλή διεγερμένη ηλεκτρονιακή κατάσταση S_1 και την τρίτη τριπλή T_3 μέσω εσωτερικής μετατροπής (IC) και διασυστημικής διασταύρωσης (ISC) αντιστοίχως. Οι αντίστοιχοι χρόνοι ζωής της S_1 και της T_3 εκτιμήθηκαν στα 550 fs και 7 ps περίπου.

Εξετάστηκαν επίσης οι λόγοι διακλάδωσης (branching ratios) για τα κανάλια απώλειας H ή CH_3 στα ουδέτερα μόρια στην κλίμακα των ns [109,113–116]. Αποδείχτηκε ότι το σπάσιμο του δεσμού C-H σε ένα από τα μεθύλια υπερισχύει σε σχέση με το σπάσιμο του δεσμού C- CH_3 σε όλα τα ισομερή. Οι Huang *et al.* βρήκαν επίσης πως ένα μέρος των ισοτοπικά σεσημασμένων μορίων μ-ξυλολίου ισομερίζεται από τη δομή εξαμελούς δακτυλίου προς μία δομή επταμελούς δακτυλίου, με ακόλουθη επιστροφή στην αρωματική δομή πριν τη διάσπαση του μορίου [116], ακριβώς όπως στην περίπτωση του ισοτοπικά σεσημασμένου τολουολίου [69]. Ο ισομερισμός αυτός θεωρήθηκε πολύ σημαντικός στην ανταλλαγή ατόμων άνθρακα και υδρογόνου μεταξύ του μεθυλίου και του δακτυλίου και στα δύο μόρια. Σταθερές χρόνου δόθηκαν για όλες αυτές τις διαδικασίες. Στις αρχές της δεκαετίας του 1990, η ομάδα της Lifshitz είχε ήδη αποδείξει ότι ο ισομερισμός αυτός συμβαίνει στο ιόν του τολουολίου, όπου το επταμελές θραύσμα του τροπυλίου παράγεται από το ιοντικό τολουόλιο, μετά από απόσχιση H ή αντιστρόφως [66–68]. Η διάσπαση και η αναδιάταξη (rearrangement) των ριζών ξυλλίου (xylyl radical) έχουν επίσης διερευνηθεί, και πειραματικά και θεωρητικά [117–119].

Ο ρόλος της υποκατάστασης με μεθύλιο και της εσωτερικής περιστροφής στην επιτάχυνση της εσωτερικής ταλαντωτικής ανακατανομής (IVR) προσείλκυσε το ενδιαφέρον των ερευνητών για αρκετά χρόνια [120–124]. Πιστεύεται ότι το υπερσυζυγιακό φαινόμενο και οι αλληλεπιδράσεις van der Waals μεταξύ του μεθυλικού περιστροφέα και του δακτυλίου επάγουν σύζευξη μεταξύ διαφόρων κανονικών τρόπων ταλάντωσης, η οποία οδηγεί σε γρηγορότερη IVR. Η περιστροφική δυναμική του μεθυλίου και η επίδρασή της στην έκταση του δεσμού C-H έχουν επίσης συζητηθεί εκτενώς [125,126].

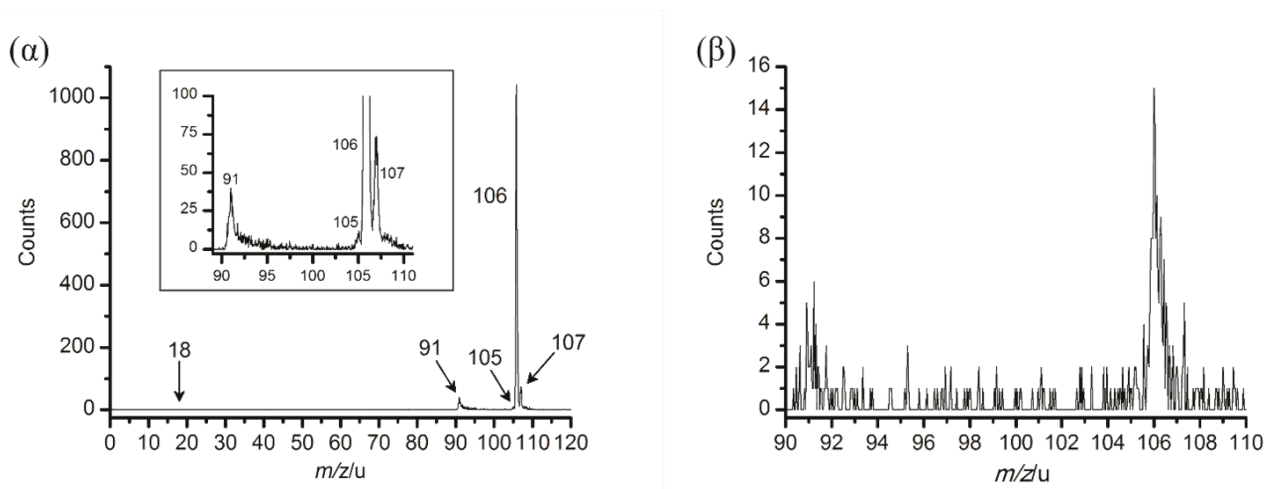
Στην παρούσα εργασία ερευνάται συγκριτικά η δυναμική και των τριών ηλεκτρονιακά διεγερμένων ισομερών του ξυλολίου στη χρονική κλίμακα των fs, χρησιμοποιώντας, όπως και στην περίπτωση του τολουολίου, την τεχνική άντλησης-ανίχνευσης σε συνδυασμό με τη φασματοσκοπία μάζας χρόνου πτήσης (pump-probe time-of-flight mass spectrometry). Η διέγερση γίνεται με ένα φωτόνιο της δέσμης άντλησης στα 160 nm και ο ιονισμός/διάσπαση από τη δέσμη ανίχνευσης στα 800 nm. Σκοπός είναι η διερεύνηση του ρόλου της σχετικής θέσης των δύο μεθυλίων στις διαδικασίες αποδιέγερσης, ο προσδιορισμός τυχόν παραμορφώσεων του δακτυλίου, όπως στην περίπτωση του βενζολίου [20,21] και του τολουολίου, καθώς και η μελέτη της χρονικής εξάρτησης του λόγου των δύο καναλιών διάσπασης που παρατηρούνται, δηλαδή της απώλειας H και CH₃.

3.2.2 Αποτελέσματα

Όπως και στην περίπτωση του τολουολίου, για τα ισομερή του ξυλολίου καταγράφονταν φάσματα μάζας συναρτήσει της χρονικής καθυστέρησης μεταξύ των παλμών της δέσμης άντλησης και της δέσμης ανίχνευσης με βήμα 10 fs. Η ένταση της δέσμης ανίχνευσης (800 nm) ρυθμίστηκε έτσι ώστε να μην παράγει ανιχνεύσιμο σήμα απουσία της δέσμης άντλησης (~ 1.5 $\mu\text{J}/\text{pulse}$ πάνω στην εστία). Η δέσμη άντλησης παρήγαγε ένα πολύ μικρό σήμα απουσία της δέσμης ανίχνευσης το οποίο αφαιρέθηκε από όλα τα φάσματα μάζας. Η ενέργειά της πάνω στην εστία εκτιμήθηκε στα 15 nJ/pulse. Οι ατμοί των δειγμάτων σε θερμοκρασία δωματίου εισάγονταν με διάχυση μέσω οπής στο χώρο αλληλεπίδρασης. Τα πειράματα πραγματοποιούνταν συνήθως σε πίεση $\sim 5 \times 10^{-6}$ mbar, ενώ η πίεση υποβάθρου ήταν της τάξης των 10^{-7} mbar.

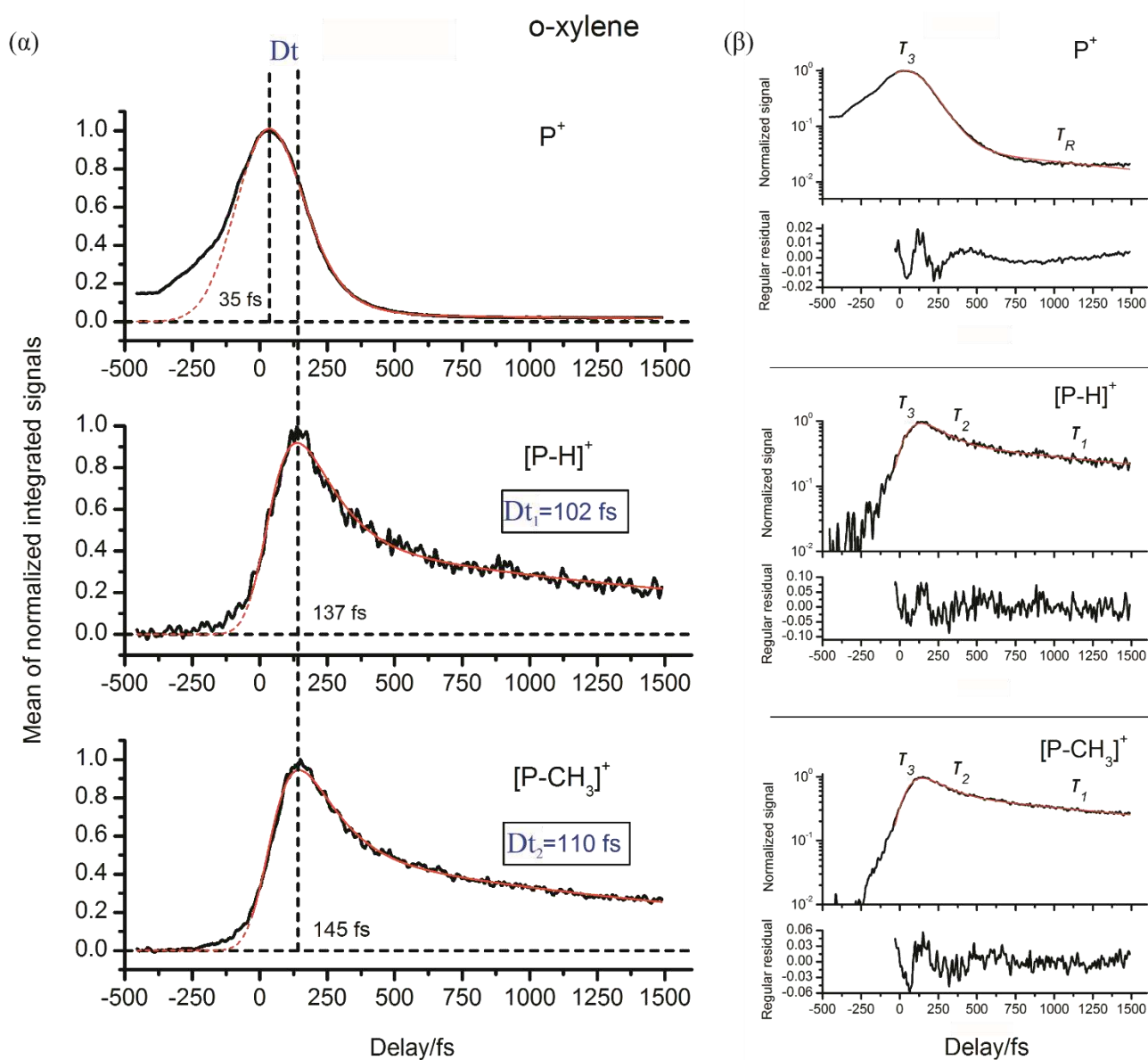
Ένα τυπικό φάσμα μάζας του ο-ξυλολίου παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.11 για $\Delta t = 132$ fs, δηλαδή κοντά στο μέγιστο των ιοντικών θραυσμάτων. Παρατηρούνται τρεις κορυφές ιόντων σε τιμές $m/z = 106$, 105 και 91, που αντιστοιχούν στο πατρικό ιόν P^+ , στο θραύσμα $[\text{P-H}]^+$ μετά από απώλεια ενός ατόμου H και στο θραύσμα $[\text{P-CH}_3]^+$ μετά από απώλεια μίας ομάδας μεθυλίου. Η τιμή $m/z = 107$ αντιστοιχεί στο πατρικό ιόν όπου ένα άτομο ^{12}C έχει αντικατασταθεί από ένα άτομο ^{13}C , ενώ η $m/z = 18$ αντιστοιχεί στο H_2O^+ (για $\Delta t = 132$ fs είναι μη ανιχνεύσιμο). Για τα άλλα δύο ισομερή (μ - και π -ξυλόλιο) τα φάσματα μάζας εμφανίζουν ακριβώς τις ίδιες κορυφές στις ίδιες τιμές m/z . Διαφέρει ελαφρώς η μεταξύ τους αναλογία και η καθυστέρηση Δt στην οποία εμφανίζονται τα μέγιστα του σήματος των θραυσμάτων, όπως θα δούμε και παρακάτω. Στο Σχήμα 3.11 παρουσιάζεται επίσης το σήμα υποβάθρου που παράγεται μόνο από τη δέσμη άντλησης. Όπως μπορεί να παρατηρήσει κανείς, είναι πολύ μικρό σε σχέση με το σήμα παρουσία και των δύο δεσμών, αφαιρέθηκε ωστόσο από όλα τα φάσματα μάζας.

Το σήμα των υπό μελέτη ιόντων συναρτήσει της σχετικής καθυστέρησης Δt των δύο δεσμών, όπως προέκυψε από την ολοκλήρωση των κορυφών του φάσματος μάζας για κάθε Δt , την κανονικοποίηση, τη γραμμική παρεμβολή και την άθροιση πέντε έως επτά σαρώσεων, παρουσιάζεται στα Σχήματα 3.12, 3.13 και 3.14. Οι κόκκινες καμπύλες είναι η προσαρμογή με τη σχέση (2.9). Προκειμένου να υπάρχει καλύτερη αντίληψη της ποιότητας της προσαρμογής, παρουσιάζουμε και σε λογαριθμική κλίμακα τα πειραματικά δεδομένα μαζί με τις καμπύλες προσαρμογής καθώς και τα υπόλοιπα (residuals) της διαδικασίας. Οι χρόνοι που προκύπτουν σημειώνονται δίπλα από τις καμπύλες στη θέση περίπου που αντιστοιχούν. Σημειώνονται επίσης οι θέσεις των μεγίστων και οι μεταξύ τους αποστάσεις. Υπενθυμίζεται ότι η βαθμονόμηση του χρόνου έχει γίνει με βάση το σήμα του H_2O^+ .

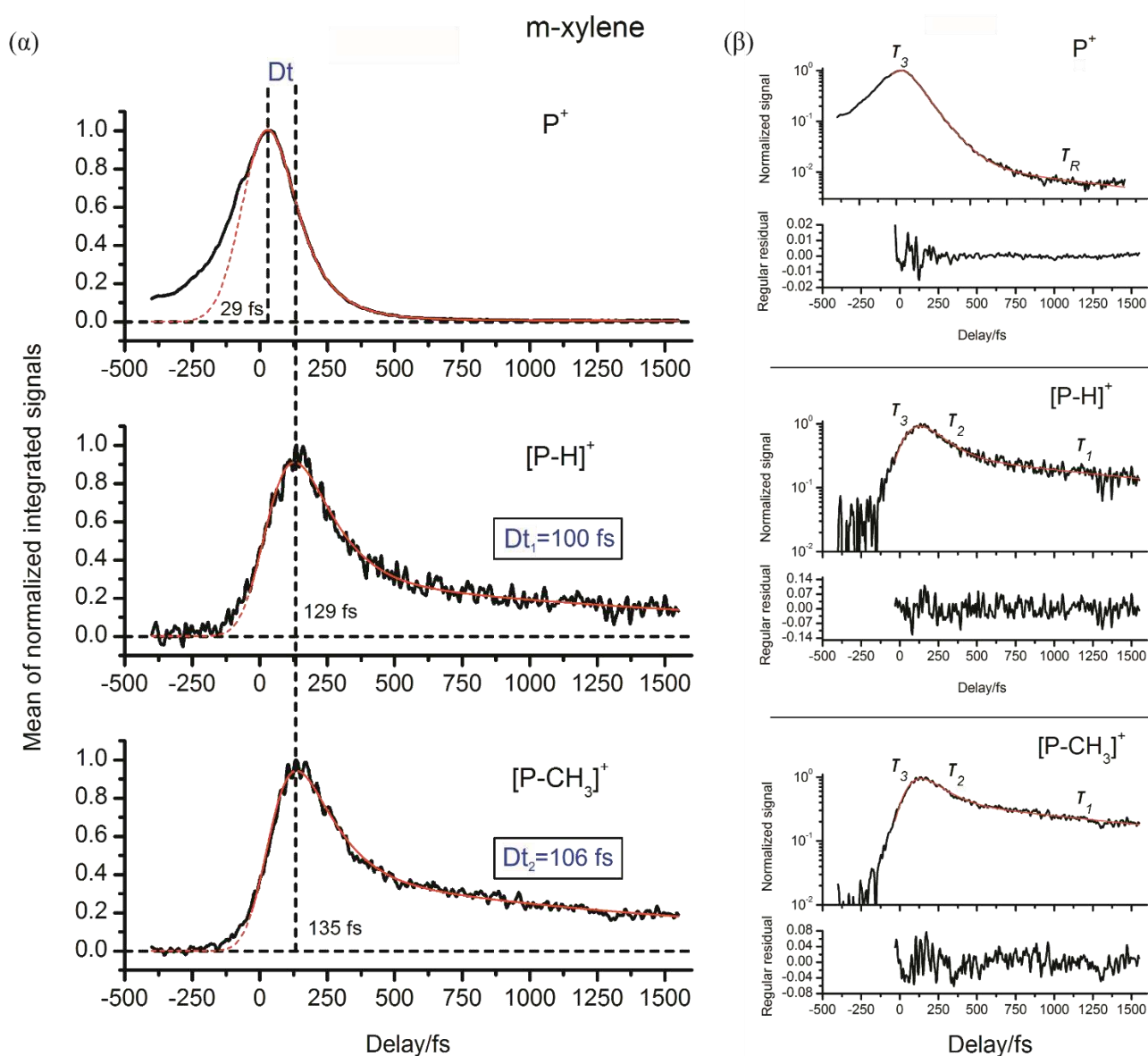


Σχήμα 3.11 (α) Φάσμα μάζας του ο-ξυλολίου για $\Delta t=132$ fs. Παρατηρούνται κορυφές στις τιμές $m/z=106$, 105 και 91, που αντιστοιχούν στο πατρικό ιόν P^+ , στο ιοντικό θραύσμα $[P-H]^+$ μετά από απώλεια H και στο θραύσμα $[P-CH_3]^+$ μετά από απώλεια CH_3 . Η κορυφή για $m/z=107$ αντιστοιχεί στο P^+ με ένα άτομο ^{13}C , ενώ η κορυφή για $m/z=18$ στο H_2O^+ . Στο ένθετο φαίνεται ευκρινέστερα η περιοχή ενδιαφέροντος. (β) Φάσμα μάζας υποβάθρου στην περιοχή ενδιαφέροντος, προερχόμενο από την αλληλεπίδραση μόνο με τη δέσμη άντλησης. Αφαιρέθηκε από όλα τα φάσματα μάζας. (Προσαρμοσμένο σχήμα με άδεια από Papadopolou C C, Kaziannis S and Kosmidis C 2016 On the Dynamics of Xylene Isomers Excited in the Vacuum-Ultraviolet (VUV) Region *ChemPhysChem* **17** 2415–23. Copyright 2016 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim)

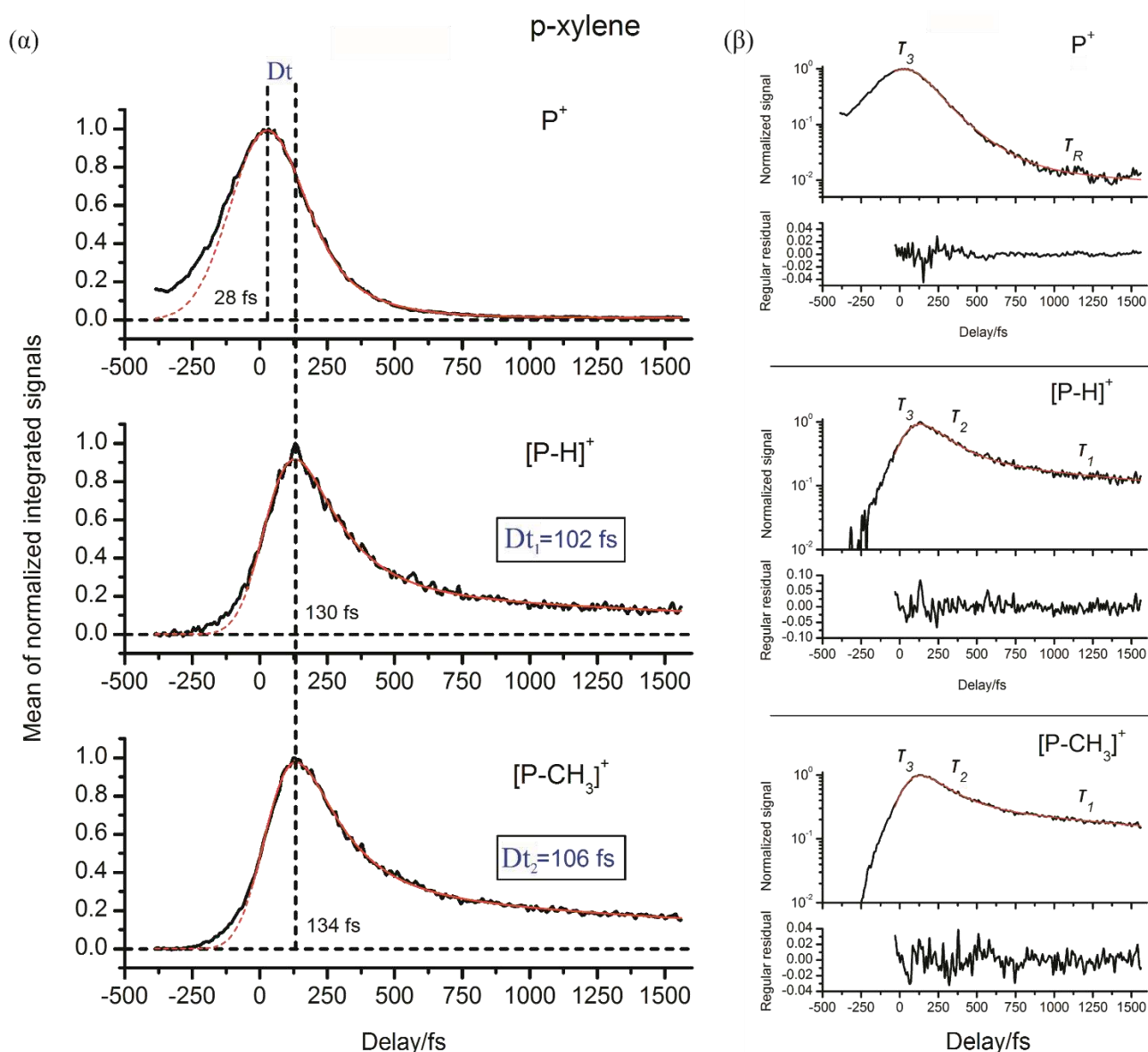
Στα Σχήματα 3.12-3.14 είναι εμφανές ότι τα θραύσματα παρουσιάζουν παρόμοια χρονική συμπεριφορά μεταξύ τους για το κάθε ισομερές ξεχωριστά, η οποία ωστόσο διαφέρει από εκείνη του αντίστοιχου πατρικού ιόντος. Κάτι παρόμοιο παρατηρήσαμε και στην περίπτωση του τολουολίου και των δευτεριωμένων αναλόγων του.



Σχήμα 3.12 Κανονικοποιημένη μέση τιμή του ιοντικού σήματος έξι σαρώσεων ως προς το χρόνο Δt (delay) των P^+ , $[P-H]^+$ και $[P-CH_3]^+$ για την περίπτωση του ο-ξυλολίου σε (α) γραμμική και (β) λογαριθμική κλίμακα. Οι κόκκινες καμπύλες αντιστοιχούν στην προσαρμογή με τη σχέση (2.9), ενώ με διακεκομμένη κόκκινη γραμμή παρουσιάζεται η επέκταση της προσαρμογής για $\Delta t < -30$ fs. Σημειώνονται επίσης οι θέσεις των μεγίστων και η μεταξύ τους απόσταση Δt , ενώ στο (β) παρουσιάζονται και τα υπόλοιπα της προσαρμογής. (Προσαρμοσμένο σχήμα με άδεια από Papadopoulou C C, Kaziannis S and Kosmidis C 2016 On the Dynamics of Xylene Isomers Excited in the Vacuum-Ultraviolet (VUV) Region *ChemPhysChem* **17** 2415–23. Copyright 2016 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim)



Σχήμα 3.13 Κανονικοποιημένη μέση τιμή του ιοντικού σήματος πέντε σαρώσεων ως προς το χρόνο Δt (delay) των P^+ , $[P-H]^+$ και $[P-CH_3]^+$ για την περίπτωση του μ-ξυλολίου σε (α) γραμμική και (β) λογαριθμική κλίμακα. Οι κόκκινες καμπύλες αντιστοιχούν στην προσαρμογή με τη σχέση (2.9), ενώ με διακεκομμένη κόκκινη γραμμή παρουσιάζεται η επέκταση της προσαρμογής για $\Delta t < -30$ fs. Σημειώνονται επίσης οι θέσεις των μεγίστων και η μεταξύ τους απόσταση Dt , ενώ στο (β) παρουσιάζονται και τα υπόλοιπα της προσαρμογής. (Προσαρμοσμένο σχήμα με άδεια από Papadopoulou C C, Kaziannis S and Kosmidis C 2016 On the Dynamics of Xylene Isomers Excited in the Vacuum-Ultraviolet (VUV) Region *ChemPhysChem* **17** 2415–23. Copyright 2016 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim)



Σχήμα 3.14 Κανονικοποιημένη μέση τιμή του ιοντικού σήματος επτά σαρώσεων ως προς το χρόνο Δt (delay) των P^+ , $[P-H]^+$ και $[P-CH_3]^+$ για την περίπτωση του π-ξυλολίου σε (α) γραμμική και (β) λογαριθμική κλίμακα. Οι κόκκινες καμπύλες αντιστοιχούν στην προσαρμογή με τη σχέση (2.9), ενώ με διακεκομμένη κόκκινη γραμμή παρουσιάζεται η επέκταση της προσαρμογής για $\Delta t < -30$ fs. Σημειώνονται επίσης οι θέσεις των μεγίστων και η μεταξύ τους απόσταση Δt , ενώ στο (β) παρουσιάζονται και τα υπόλοιπα της προσαρμογής. (Προσαρμοσμένο σχήμα με άδεια από Papadopolou C C, Kaziannis S and Kosmidis C 2016 On the Dynamics of Xylene Isomers Excited in the Vacuum-Ultraviolet (VUV) Region *ChemPhysChem* **17** 2415–23. Copyright 2016 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim)

Το δυναμικό ιονισμού (IP) του ο-ξυλολίου είναι 8.56 eV [127], επομένως απαιτείται ένα φωτόνιο της δέσμης άντλησης (7.75 eV) και ένα φωτόνιο της δέσμης ανίχνευσης (1.55 eV) για ιονισμό. Για το λόγο αυτό στη διαδικασία προσαρμογής για το P⁺ χρησιμοποιήθηκε η τιμή $l=1$ στη σχέση (2.9). Υπενθυμίζουμε ότι η διάρκεια του παλμού άντλησης τ_{pu} που περιέχεται στη σχέση (2.9) προσδιορίστηκε με βάση το σήμα του H₂O⁺ ως προς το χρόνο με τη διαδικασία της αποσυνέλιξης μετρώντας άμεσα τη διάρκεια του παλμού ανίχνευσης τ_{pr} , όπως περιγράψαμε στο πειραματικό μέρος. Οι τιμές της ενέργειας εμφάνισης (AE) για το ιοντικό θραύσμα [P-H]⁺ που αναφέρονται στη βιβλιογραφία ποικίλουν μεταξύ 11.3 και 12.1 eV, ενώ εκείνες για το [P-CH₃]⁺ κυμαίνονται μεταξύ 11.1 και 11.8 eV [127]. Συνεπώς, απαιτούνται τουλάχιστον ένα φωτόνιο άντλησης και τρία φωτόνια ανίχνευσης για την παραγωγή και των δύο ιόντων, οπότε στη διαδικασία προσαρμογής χρησιμοποιήθηκε η τιμή $l=3$ στη σχέση (2.9). Το IP του μ-ξυλολίου είναι 8.55 eV, ενώ οι αναφερόμενες τιμές της AE για τα [P-H]⁺ και [P-CH₃]⁺ βρίσκονται στην περιοχή 11.7-12.3 και 11.3-11.8 eV αντιστοίχως [128]. Έτσι, και για την περίπτωση του μ-ξυλολίου χρησιμοποιήθηκαν οι τιμές $l=1$ και $l=3$ για το πατρικό ιόν και για τα θραύσματα αντίστοιχα. Ομοίως, επειδή για το π-ξυλόλιο το IP είναι 8.44 eV, ενώ οι AEs των ιοντικών θραυσμάτων κυμαίνονται στις περιοχές 11.4-12.1 eV για το [P-H]⁺ και 11.1-11.9 eV για το [P-CH₃]⁺ [129], χρησιμοποιήθηκαν οι ίδιες τιμές του l στη σχέση (2.9) της προσαρμογής. Τα αποτελέσματα της προσαρμογής, δηλαδή οι χρόνοι ζωής και οι αντίστοιχες ενεργό διατομές, παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.2 και για τα τρία μόρια.

Πίνακας 3.2 Χρόνοι ζωής τ_n και ενεργό διατομές s_n των διαφόρων τοποθεσιών L_n όπως προέκυψαν από τη διαδικασία προσαρμογής με τη σχέση (2.9) για το ο-, το μ- και το π-ξυλόλιο.

Μόριο	Εκτιμώμενες σταθερές	Rydberg	S ₃	S ₂	S ₁ and/or T ₃
ο-ξυλόλιο	τ_n (fs)	1550±200	88±10	92±15	1840±200
	s_n C ₈ H ₁₀ ⁺ (P ⁺)	0.021±0.002	1.1±0.1	0	0
	s_n C ₈ H ₉ ⁺ ([P-H] ⁺)	0	0	1.2±0.1	0.22±0.02
	s_n C ₇ H ₇ ⁺ ([P-CH ₃] ⁺)	0	0	1.2±0.1	0.26±0.03
μ-ξυλόλιο	τ_n (fs)	1280±200	109±15	69±10	1740±200
	s_n C ₈ H ₁₀ ⁺ (P ⁺)	0.0078±0.0008	0.74±0.07	0	0
	s_n C ₈ H ₉ ⁺ ([P-H] ⁺)	0	0	1.7±0.2	0.15±0.02
	s_n C ₇ H ₇ ⁺ ([P-CH ₃] ⁺)	0	0	1.7±0.2	0.20±0.02
π-ξυλόλιο	τ_n (fs)	2500±300	163±30	40±15	1980±200
	s_n C ₈ H ₁₀ ⁺ (P ⁺)	0.0089±0.0009	0.51±0.05	0	0
	s_n C ₈ H ₉ ⁺ ([P-H] ⁺)	0	0	3.7±0.4	0.12±0.01
	s_n C ₇ H ₇ ⁺ ([P-CH ₃] ⁺)	0	0	3.9±0.4	0.16±0.02

3.2.3 Συζήτηση

Όπως ήδη αναφέρθηκε, και για τα τρία ισομερή του ξυλολίου η χρονική συμπεριφορά των ιοντικών θραυσμάτων $[P-H]^+$ και $[P-CH_3]^+$ διαφέρει από εκείνη του πατρικού ιόντος P^+ . Το γεγονός ότι τα ιοντικά σήματα συναρτήσει του χρόνου δεν είναι μεταξύ τους ανάλογα δείχνει πως δεν προέρχονται από την ίδια πρόδρομη κατάσταση, δηλαδή παράγονται από διαφορετικές «τοποθεσίες» της δυναμικής επιφάνειας του ουδέτερου μορίου που συμμετέχουν στη διαδικασία αποδιέγερσης. Πιο συγκεκριμένα, το σήμα των πατρικών ιόντων P^+ μπορεί να προσαρμοστεί χρησιμοποιώντας μόνο δύο χρονικές σταθερές, ενώ τα θραύσματα απαιτούν τρεις σταθερές προκειμένου να επιτευχθεί εξίσου καλό αποτέλεσμα (βλ. Πίνακα 3.2). Τα σήματα των δύο ειδών θραυσμάτων περιγράφονται από κοινές σταθερές χρόνου, με την πρώτη (σημειώνεται ως τ_3 , επειδή, όπως θα δούμε, αποδίδεται στην κατάσταση S_3), να είναι κοινή και για το πατρικό ιόν. Το ότι τα θραύσματα περιγράφονται από τους ίδιους χρόνους σημαίνει πως προέρχονται από την ίδια πρόδρομη κατάσταση. Η παρατήρηση αυτή δε μας εκπλήσσει δεδομένου ότι οι ενέργειες εμφάνισής τους (AEs) πρακτικά ταυτίζονται. Η ταύτιση του χρόνου τ_3 για το πατρικό ιόν και τα θραύσματα θα συζητηθεί στη συνέχεια.

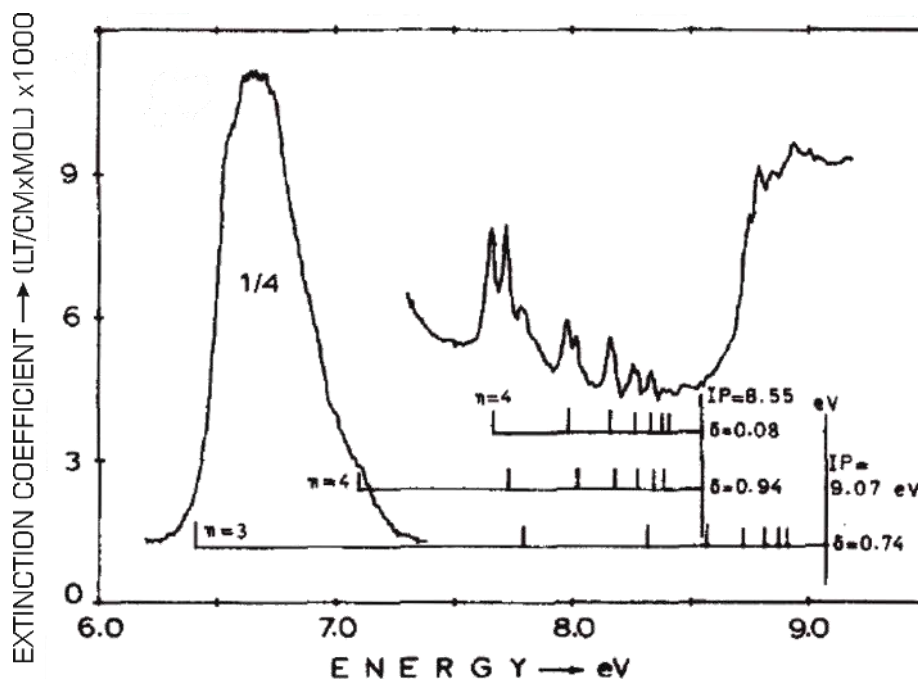
3.2.3.1 Προέλευση σήματος στους αρνητικούς χρόνους

Είναι σημαντικό να αναφερθούμε αρχικά στο σήμα που παρατηρείται στους αρνητικούς χρόνους στα πατρικά ιόντα και των τριών μορίων. Όπως και στην περίπτωση του τολουολίου (βλ. αντίστοιχο σχολιασμό στην Παράγραφο 3.1.3.1), το σήμα αυτό δε μπορεί να αποδοθεί σε σήμα υποβάθρου λόγω διφωτονικής απορρόφησης από τη δέσμη άντλησης, διότι σε μία τέτοια περίπτωση θα το παρατηρούσαμε και στους θετικούς χρόνους, αλλά και στο σήμα απουσία της δέσμης ανίχνευσης, το οποίο όπως ήδη εξηγήσαμε, ήταν πάρα πολύ μικρό και αφαιρέθηκε από όλα τα φάσματα μάζας. Επίσης, δε μπορούμε να το αποδώσουμε σε δυναμική υπερδιεγερμένων ή ιοντικών καταστάσεων διεγερμένων από δύο φωτόνια της δέσμης άντλησης και ακόλουθη διάσπαση του μορίου/ιόντος κατά την αλληλεπίδραση με τη δέσμη ανίχνευσης [92,93], διαδικασία η οποία θα οδηγούσε σε μείωση της γραμμής υποβάθρου στους θετικούς χρόνους, επειδή σε μία τέτοια περίπτωση θα ξεπερνούσαμε κατά πολύ την ΑΕ των ιοντικών θραυσμάτων και θα συλλέγαμε απευθείας θραύσματα. Όπως μπορεί εξάλλου να παρατηρήσει κανείς στο Σχήμα 3.11(β), η ένταση της δέσμης άντλησης είναι αρκετά μικρή ώστε η πιθανότητα τέτοιου είδους διαδικασιών να είναι επίσης πολύ μικρή. Συνεπώς, αποδίδουμε το σήμα στους αρνητικούς χρόνους στη δυναμική της κατάστασης σθένους S_1 (στα 4.6 eV περίπου), η οποία μπορεί να διεγερθεί από τρία φωτόνια της δέσμης

ανίχνευσης (4.65 eV) και να ακολουθήσει ιονισμός κατόπιν αλληλεπίδρασης με τη δέσμη άντλησης (αντίστροφη διαδικασία άντλησης-ανίχνευσης). Μία τέτοια διαδικασία σχετίζεται με αποδιέγερση προς τους αρνητικούς χρόνους και έτσι δεν επηρεάζει ιδιαίτερα τον προσδιορισμό των διαδικασιών που μας ενδιαφέρουν, όπως ακριβώς και στην περίπτωση του τολουολίου. Ο ακριβής προσδιορισμός του χρόνου ζωής αυτής της κατάστασης από τα πειραματικά μας δεδομένα δεν ήταν εφικτός, έγινε όμως μία εκτίμηση της τάξης των μερικών εκατοντάδων fs, ο οποίος είναι συμβατός με το χρόνο ζωής των 550 fs που προσδιορίστηκαν στην αναφορά [111] για την S_1 του ο-ξυλολίου. Η διαδικασία προσαρμογής στα πειραματικά μας δεδομένα πραγματοποιήθηκε για $\Delta t > 30$ fs, όμως στα Σχήματα 3.12-3.14 παρουσιάζεται με διακεκομμένη κόκκινη γραμμή η επέκτασή της και για μικρότερες τιμές.

3.2.3.2 Δυναμική ιόντων ο-ξυλολίου

Σύμφωνα με τους Boloninos *et al.* [25], το φάσμα απορρόφησης υπεριώδους κενού του ο-ξυλολίου, το οποίο ανήκει στην ομάδα συμμετρίας C_{2v} στην προσέγγιση των σημειακών ομάδων μεθυλίου, εμφανίζει μία μπάντα, η αρχή της οποίας βρίσκεται στα 6.61 eV και αποδόθηκε στη διεγερμένη ηλεκτρονιακή κατάσταση S_3 (που αντιστοιχεί στην $^1E_{1u}$ του βενζολίου). Στην πλευρά υψηλής ενέργειας της μπάντας αυτής «χτίζονται» διάφορες καταστάσεις Rydberg [59] (βλ. Σχήμα 3.15). Στην αναφορά [130] η αρχή της S_3 προσδιορίστηκε στα 6.49 eV. Σε κάθε περίπτωση, θεωρούμε ότι η δέσμη άντλησης που χρησιμοποιούμε διεγείρει αρχικά τα μόρια στην κατάσταση S_3 με περίσσεια ενέργειας περίπου 1.2 eV. Εντός του φασματικού εύρους του παλμού άντλησης βρίσκεται επίσης μία κατάσταση Rydberg 5s (160.6 nm) [59], την οποία δε μπορούμε να αποκλείσουμε από το σχήμα αρχικής διέγερσης. Κατά συνέπεια, υποθέτουμε ότι η κατάσταση σθένους S_3 και η κατάσταση Rydberg 5s διεγείρονται ταυτόχρονα από τη δέσμη άντλησης. Εν γένει, οι καταστάσεις Rydberg έχουν μεγαλύτερο χρόνο ζωής από τις καταστάσεις σθένους, είναι επομένως λογικό να αποδώσουμε το χρόνο ζωής των 88 fs (τ_3), που προσδιορίστηκε από το πατρικό ιόν P^+ του ο-ξυλολίου, στην κατάσταση S_3 και το μεγάλο χρόνο ζωής των 1550 fs (τ_R) στην κατάσταση Rydberg.



Σχήμα 3.15 Φάσμα του ο-ξυλολίου στην περιοχή της τρίτης διεγερμένης ηλεκτρονιακής κατάστασης S_3 . Εμφανίζονται οι κορυφές των καταστάσεων Rydberg και παρουσιάζεται το είδος τους (ως δ ορίζεται η κβαντική ατέλεια, $\delta=0.94 \rightarrow s$, $\delta=0.08 \rightarrow f$). (Προσαρμοσμένο σχήμα από Bolovinos A, Philis J, Pantos E, Tsekeris P and Andritsopoulos G 1981 The methylbenzenes vis-a-vis benzene. Comparison of their spectra in the Rydberg series region *J. Chem. Phys.* **75** 4343–9, με την άδεια της AIP Publishing)

Η προαναφερθείσα ερμηνεία είναι συνεπής με τις χρονικές σταθερές $\tau_3=76$ fs και $\tau_R=690$ fs που προσδιορίστηκαν για το τολουόλιο (βλ. Παράγραφο 3.1.2). Η σταθερά τ_3 είναι της ίδιας τάξης μεγέθους, ενώ η τ_R , ακόμη κι αν είναι ελαφρώς υπερεκτιμημένη (εξαιτίας της ευαισθησίας των υπολογισμών ως προς την αφαίρεση του σήματος υποβάθρου από μακρόβια χαμηλής έντασης σήματα), είναι σαφώς μεγαλύτερη για το ο-ξυλόλιο. Οι καταστάσεις Rydberg που διεγείραμε στην περίπτωση του τολουολίου ανήκαν στη σειρά 4p. Συνεπώς, η κατάσταση Rydberg 5s αναμένεται να έχει μεγαλύτερο χρόνο ζωής, αφού το 5s ηλεκτρόνιο βρίσκεται ακόμα πιο μακριά από τη μοριακή «καρδιά».

Ο μεγάλος χρόνος ζωής τ_R πιθανότατα περιγράφει την αποδιέγερση από την αρχικά διεγερμένη κατάσταση Rydberg προς την κατάσταση σθένους S_3 μέσω μία κωνικής διασταύρωσης (CI), η οποία απαιτεί μια μικρή ενέργεια ενεργοποίησης, κατ' αναλογία με το τολουόλιο. Ο πολύ πιο σύντομος χρόνος ζωής τ_3 υπονοεί την ύπαρξη μιας εύκολα προσβάσιμης κωνικής διασταύρωσης προς τη δεύτερη διεγερμένη ηλεκτρονιακή κατάσταση S_2 . Συμπεραίνουμε επομένως ότι η διασταύρωση S_3/S_2 βρίσκεται κοντά στο ελάχιστο της δυναμικής επιφάνειας της S_3 .

Όσον αφορά στη δυναμική των θραυσμάτων $[P-H]^+$ και $[P-CH_3]^+$ που προέρχονται από το ο-ξυλόλιο, προσδιορίστηκαν τρεις σταθερές χρόνου, οι οποίες είναι κοινές και για τα δύο αυτά ιοντικά θραύσματα. (Παρότι ο χρόνος ζωής τ_R που αποδίδεται στην κατάσταση Rydberg δεν προέκυψε από την εφαρμογή της διαδικασίας προσαρμογής στο σήμα των θραυσμάτων, παρουσιάζεται στον Πίνακα 3.2 με μηδενική ενεργό διατομή για λόγους πληρότητας). Ο χρόνος ζωής $\tau_3=88\pm 10$ fs είναι ίδιος με το σύντομο χρόνο ζωής που παρατηρήθηκε στο P^+ , έχει όμως μηδενική ενεργό διατομή s_3 . Κατά συνέπεια, από την κατάσταση S_3 δεν παράγονται ιοντικά θραύσματα. Ο χρόνος τ_3 εμφανίζεται στο P^+ ως χρόνος αποδιέγερσης της S_3 , ενώ στα θραύσματα εμφανίζεται στην πλευρά αύξησης του σήματος, το οποίο αποδίδεται στην κατάσταση S_2 . Επομένως, η S_2 παίρνει πληθυσμό από την αποδιεγείρομενη S_3 (σχέση πρόδρομης-διάδοχης κατάστασης), όπως στην περίπτωση του τολουολίου. Η δεύτερη χρονική σταθερά $\tau_2=92\pm 15$ fs αποδίδεται στην κατάσταση σθένους S_2 , που βρίσκεται στα 5.78 eV ή στα 5.62 eV σύμφωνα με τις αναφορές [25] και [130] αντίστοιχα. Οι Liu *et al.* προσδιόρισαν στις εργασίες τους για το ο-ξυλόλιο ένα χρόνο ζωής περίπου 60 fs για την κατάσταση S_2 , χρησιμοποιώντας τεχνικές φασματοσκοπίας χρονοεξαρτημένης απεικόνισης φωτοηλεκτρονίων και ιοντικών θραυσμάτων στην κλίμακα των fs [111,112,131]. Ωστόσο, η τιμή που υπολογίζουμε στην παρούσα εργασία είναι πιο συμβατή με την περίπτωση του τολουολίου, για το οποίο ο χρόνος τ_2 που αποδόθηκε σε μία πιθανή εκτός επιπέδου παραμόρφωση με τη μορφή «μισής βάρκας» επηρεαζόταν ισχυρά από τη δευτερίωση (55 ± 10 fs και 85 ± 10 fs για το τολουόλιο- h_8 και το τολουόλιο- d_8 αντιστοίχως, βλ. Παράγραφο 3.1). Φαίνεται επομένως λογικό να περιμένει κανείς μεγαλύτερη τιμή κατά την αντικατάσταση ενός ατόμου H του δακτυλίου από ένα μεθύλιο. Επιπλέον, η προσπάθεια προσαρμογής (fitting) των δεδομένων μας με καθορισμένη τιμή $\tau_2=60$ fs δεν έδωσε ικανοποιητικό αποτέλεσμα.

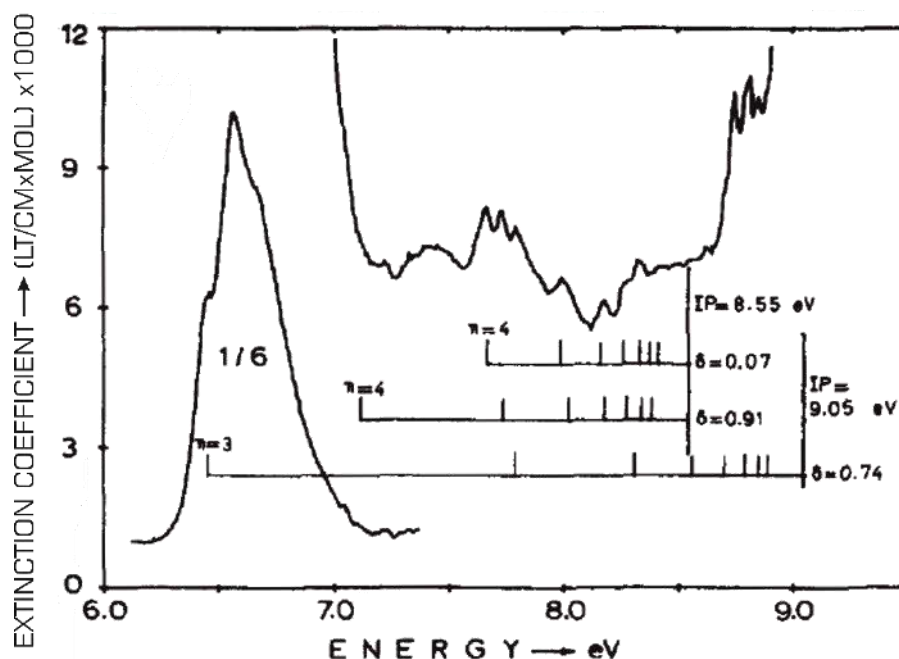
Η ενεργός διατομή s_2 για το πατρικό ιόν P^+ είναι μηδενική, πράγμα που υποδηλώνει ότι τα ταλαντωτικά διεγερμένα («θερμά») ιόντα που παράγονται από την κατάσταση S_2 υφίστανται θραύση σχεδόν εξ ολοκλήρου, γεγονός που οδηγεί στην ανίχνευση αποκλειστικά ιοντικών θραυσμάτων (μη μηδενική ενεργός διατομή για τα $[P-H]^+$ και $[P-CH_3]^+$). Αυτό μπορεί να γίνει εύκολα κατανοητό λαμβάνοντας υπόψιν ότι η ενέργεια διέγερσης διατηρείται κατά τη διαδικασία αποδιέγερσης (μη ακτινοβολητικές μεταβάσεις). Έτσι, το μόριο έχει περίσσεια ταλαντωτικής ενέργειας περίπου 2 eV όταν βρίσκεται στην κατάσταση S_2 . Λόγω του παράγοντα Franck-Condon και επειδή η απορρόφηση φωτονίων από τη δέσμη ανίχνευσης είναι κάθετη διαδικασία, η περίσσεια ενέργειας διατηρείται κατά τον ιονισμό, γεγονός που προκαλεί διάσπαση του ιόντος [73,112].

Η τρίτη σταθερά χρόνου (τ_1), η οποία προσδιορίστηκε στα 1840 ± 200 fs, θα μπορούσε να αντιστοιχεί στην πρώτη διεγερμένη κατάσταση S_1 , που βρίσκεται στα 4.63 eV [25,130], όπως και στο τολουόλιο. Ωστόσο, ο συγκεκριμένος χρόνος ζωής είναι αρκετά μεγαλύτερος από τον αντίστοιχο του

τολουολίου (560 ± 50 fs). Σύμφωνα με τους Liu *et al.* [111,112], η κατάσταση S_2 αποδιεγείρεται προς δύο άλλες καταστάσεις, την απλή S_1 και την τριπλή T_3 , η οποία βρίσκεται ενεργειακά πολύ κοντά στην S_2 , στα 5.5 eV, μέσω εσωτερικής μετατροπής (IC) και διασυστημικής διασταύρωσης (ISC) αντιστοίχως. Ο χρόνος ζωής της S_1 εκτιμήθηκε περίπου στα 550 fs (κοντά στην αντίστοιχη του τολουολίου), ενώ εκείνος της T_3 προσδιορίστηκε περίπου στα 7 ps. Στην παρούσα περίπτωση, αν συμβαίνει μία τέτοια σύνθετη διαδικασία, οι χρόνοι ζωής των δύο καταστάσεων δε θα μπορούσαν να προσδιοριστούν ξεχωριστά. Κατά συνέπεια, θα μπορούσαμε να θεωρήσουμε ότι η τιμή που υπολογίστηκε από τη διαδικασία προσαρμογής είναι μία μέση τιμή των δύο χρόνων ζωής, που προφανώς εξαρτάται από τους σχετικούς πληθυσμούς που διοχετεύονται προς την S_1 και την T_3 .

3.2.3.3 Δυναμική ιόντων μ-ξυλολίου

Η γενική εικόνα για την περίπτωση του μ-ξυλολίου δε διαφέρει ιδιαίτερα από εκείνη του ο-ξυλολίου που περιγράψαμε προηγουμένως. Πιο συγκεκριμένα, το μ-ξυλόλιο ανήκει επίσης στην ομάδα συμμετρίας σημείου C_{2v} , όμως η κατάσταση σθένους S_3 βρίσκεται λίγο χαμηλότερα, στα 6.57 eV [25] ή στα 6.39 eV [130]. Στο Σχήμα 3.16 απεικονίζεται το φάσμα απορρόφησης στην περιοχή της S_3 . Η χρονική σταθερά $\tau_3 = 109 \pm 15$ fs, που αποδίδεται στην κατάσταση αυτή, είναι ελαφρώς μεγαλύτερη, πράγμα που υποδεικνύει ότι η υποκατάσταση με μεθύλιο στη μετα-θέση έχει ισχυρότερη επίδραση στις διαδικασίες που κυριαρχούν στην αποδιέγερση $S_3 \rightarrow S_2$. Οι χρόνοι $\tau_R = 1280 \pm 200$ fs και $\tau_2 = 69 \pm 10$ fs, που αποδίδονται στην κατάσταση Rydberg και την κατάσταση σθένους S_2 αντίστοιχα είναι μικρότεροι από τους αντίστοιχους του ο-ξυλολίου. Στο φάσμα απορρόφησης υπεριώδους κενού του μ-ξυλολίου (Σχήμα 3.16) μία κατάσταση Rydberg βρίσκεται εντός του φασματικού εύρους του παλμού άντλησης: η 5s στα 160.2 nm [59]. Με επιχειρήματα παρόμοια με εκείνα που χρησιμοποιήσαμε στην περίπτωση του ορθο-ισομερούς, θεωρούμε ότι ο τ_R που υπολογίστηκε από το σήμα του πατρικού ιόντος P^+ αντιστοιχεί σε αυτή την κατάσταση Rydberg. Αξίζει να σημειωθεί ότι το φάσμα των καταστάσεων Rydberg που παρουσιάζεται στις αναφορές [59,132] είναι πιο διάχυτο, δηλαδή συνίσταται από κορυφές μεγαλύτερου φασματικού εύρους, στην περίπτωση του μ-ξυλολίου. Αυτό είναι πιθανώς συνέπεια του μικρότερου χρόνου ζωής των καταστάσεων Rydberg. Η μείωση στο χρόνο τ_2 υπονοεί ότι η αποδιέγερση από την S_2 (που έχει ενέργεια 5.74 eV [25] ή 5.53 eV [130]) επηρεάζεται επίσης από τη σχετική θέση των δύο μεθυλίων, με τρόπο όμως διαφορετικό από εκείνον του χρόνου τ_3 , ο οποίος αυξάνεται σε σχέση με το ο-ξυλόλιο. Όσον αφορά στο μεγάλο χρόνο ζωής $\tau_1 = 1740 \pm 200$ fs που αποδίδουμε στην κατάσταση σθένους S_1 (στα 4.58 eV [25,130]), μπορούμε να τον θεωρήσουμε παρόμοιο με τον αντίστοιχο του ορθο-ισομερούς εντός των ορίων του πειραματικού σφάλματος.

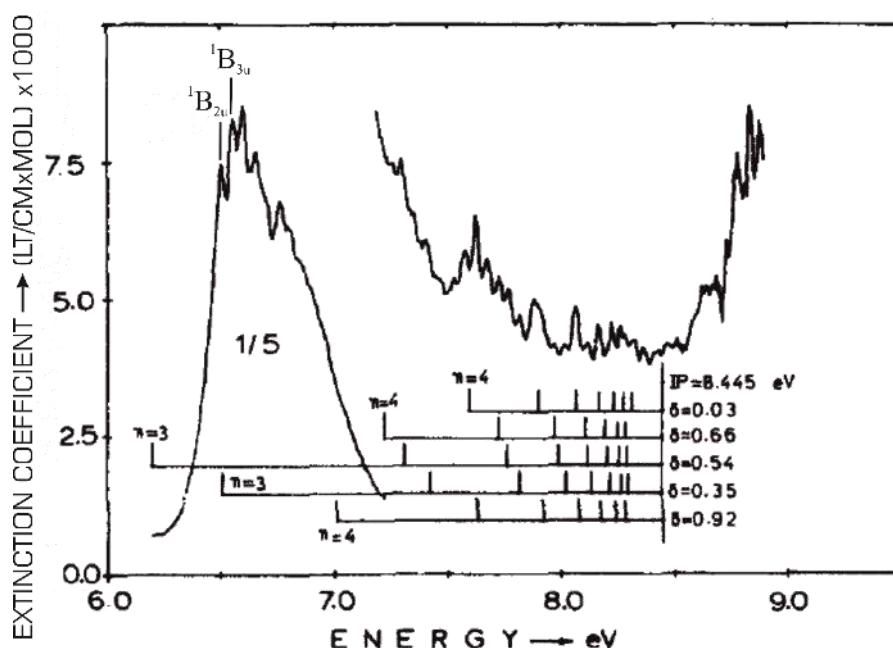


Σχήμα 3.16 Φάσμα του μ-ξυλολίου στην περιοχή της τρίτης διεγερμένης ηλεκτρονικής κατάστασης S_3 . Εμφανίζονται οι κορυφές των καταστάσεων Rydberg και παρουσιάζεται το είδος τους (ως δ ορίζεται η κβαντική ατέλεια, $\delta=0.91 \rightarrow s$, $\delta=0.07 \rightarrow f$). (Προσαρμοσμένο σχήμα από Bolovinos A, Philis J, Pantos E, Tsekeris P and Andritsopoulos G 1981 The methylbenzenes vis-a-vis benzene. Comparison of their spectra in the Rydberg series region *J. Chem. Phys.* **75** 4343–9, με την άδεια της AIP Publishing)

3.2.3.4 Δυναμική ιόντων π-ξυλολίου

Το π-ξυλόλιο είναι το μόνο από τα τρία ισομερή που παρουσιάζει διαφορετική συμμετρία: ανήκει στην ομάδα D_{2h} . Η άρση του εκφυλισμού των καταστάσεων σθένους $^1B_{2u}$ και $^1B_{3u}$, που προέρχονται από την $^1E_{1u}$ του βενζολίου και αντιστοιχούν στην τρίτη διεγερμένη απλή ηλεκτρονική κατάσταση S_3 , διακρίνεται αρκετά ξεκάθαρα στο φάσμα απορρόφησης στην περίπτωση του π-ξυλολίου σε αντίθεση με τα άλλα δύο ισομερή (Σχήμα 3.17). Σύμφωνα με τις αναφορές [25,133], η αρχή των δύο αυτών καταστάσεων εκτιμάται στα 6.51 eV και 6.56 eV αντιστοίχως. Το γεγονός ότι στο φάσμα παρατηρούνται πιο στενές κορυφές βρίσκεται σε συμφωνία με την αύξηση του χρόνου ζωής τ_3 , που υπολογίστηκε στα 163 ± 30 fs στο ισομερές αυτό. Το φάσμα απορρόφησης υπεριώδους κενού στην περιοχή των καταστάσεων Rydberg είναι πιο περίπλοκο σε σχέση με τα άλλα δύο μόρια. Τρεις καταστάσεις Rydberg βρίσκονται εντός του φασματικού εύρους του παλμού άντλησης, στα 159.6, 160.4 και 158.5 nm, οι οποίες είναι τύπου $5p$ [59] (βλ. Σχήμα 3.17). Ακόμη και αν η τιμή $\tau_R = 2500 \pm 300$ fs είναι υπερεκτιμημένη (επειδή το σήμα σε αυτή τη χρονική κλίμακα, ειδικά για το π-ξυλόλιο, είναι ιδιαίτερα χαμηλό και συνεπώς πολύ ευαίσθητο στην αφαίρεση του σήματος

υποβάθρου), παρατηρείται μία σαφής αύξηση. Η ευδιάκριτη δομή του φάσματος Rydberg είναι, τουλάχιστον εν μέρει, αποτέλεσμα του μεγάλου χρόνου ζωής των καταστάσεων Rydberg τύπου p. Ο μεγάλος χρόνος ζωής θα μπορούσε με τη σειρά του να συσχετιστεί με τη μείωση της κβαντικής ατέλειας. Από την άλλη πλευρά, η χρονική σταθερά $\tau_2=40$ fs, που προσδιορίστηκε από το σήμα των $[P-H]^+$ και $[P-CH_3]^+$, είναι ακόμη πιο μειωμένη σε σχέση με την αντίστοιχη σταθερά για τα άλλα δύο ισομερή, ενώ η μεγάλη χρονική σταθερά $\tau_1=1980$ fs παραμένει ίδια εντός του πειραματικού σφάλματος. Οι ενέργειες διέγερσης που αναφέρονται στη βιβλιογραφία για τις καταστάσεις S_2 και S_1 είναι 5.68 [25] ή 5.51 eV [130] και 4.55 eV [25,130] αντίστοιχα.



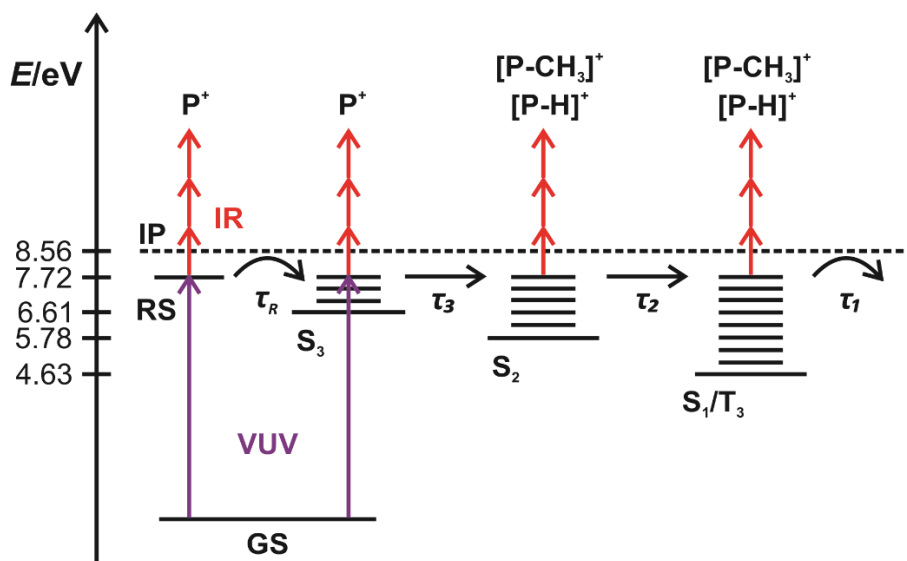
Σχήμα 3.17 Φάσμα του π-ξυλολίου στην περιοχή της τρίτης διεγερμένης ηλεκτρονιακής κατάστασης S_3 . Εμφανίζονται οι κορυφές των καταστάσεων Rydberg και παρουσιάζεται το είδος τους (ως δ ορίζεται η κβαντική ατέλεια, $\delta=0.92 \rightarrow s$, $\delta=0.35, 0.54, 0.66 \rightarrow p$, $\delta=0.03 \rightarrow f$). (Προσαρμοσμένο σχήμα από Bolovinos A, Philis J, Pantos E, Tsekeris P and Andritsopoulos G 1981 The methylbenzenes vis-a-vis benzene. Comparison of their spectra in the Rydberg series region *J. Chem. Phys.* **75** 4343–9, με την άδεια της AIP Publishing)

3.2.3.5 Συγκριτική συζήτηση

Συγκρίνοντας τη δυναμική των τριών μορίων που συζητήθηκε προηγουμένως, παρατηρούμε μία σαφή τάση αύξησης, κατά τη σειρά ορθο-<μετα-<παρα-, του χρόνου ζωής που σχετίζεται με την κατάσταση σθένους S_3 . Η διαπίστωση αυτή βρίσκεται σε συμφωνία με τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των φασμάτων VUV, όπως ήδη συζητήσαμε, και υπονοεί ότι, κατά τη μετάβαση $S_3 \rightarrow S_2$, ο ανθρακικός

δακτύλιος παραμορφώνεται κατά τρόπο που περιλαμβάνει κίνηση του ατόμου άνθρακα που βρίσκεται απέναντι από το μεθύλιο. Σύμφωνα με αυτό το σενάριο, η επίδραση πάνω στο χρόνο τ_3 του μεθυλικού υποκαταστάτη στην ορθο-θέση θα ήταν αμελητέα, ενώ θα αυξανόταν από τη μετα- προς την παρα-θέση. Η πρόταση αυτή είναι συμβατή με τα αποτελέσματα στο τολουόλιο, για το οποίο ο τ_3 δεν παρουσιάζει εξάρτηση από τη δευτερίωση (εντός των ορίων του πειραματικού σφάλματος): η επίδραση της δευτερίωσης θα ήταν ανεπαίσθητη σε σχέση με την παρατηρούμενη κατά την υποκατάσταση με το κατά πολύ βαρύτερο μεθύλιο. Ακριβώς η αντίθετη συμπεριφορά όσον αφορά στο δεύτερο βήμα αποδιέγερσης, δηλαδή τη μετάβαση $S_2 \rightarrow S_1/T_3$, παρατηρήθηκε κατά τη διπλή υποκατάσταση με μεθύλιο: ο χρόνος ζωής τ_2 μειώνεται κατά τη σειρά ορθο->μετα->παρα-. Φαίνεται πως η υποκατάσταση με μεθύλιο στην ορθο-θέση έχει ισχυρότερη επίδραση στο χρόνο τ_2 . Για το τολουόλιο, προτείνουμε μία εκτός επιπέδου παραμόρφωση του δακτυλίου, που περιλαμβάνει επίσης το μεθύλιο, παρόμοια με τη μορφή «μισής βάρκας» που έχει παρατηρηθεί στο βενζόλιο. Στην πραγματικότητα, ο τ_2 για το π-ξυλόλιο είναι παρόμοιος με εκείνον του τολουολίου, πράγμα που είναι συνεπές με την πρότασή μας για την εκτός επιπέδου παραμόρφωση του τύπου της «μισής βάρκας», θεωρώντας ότι το μεθύλιο και το γειτονικό άτομο άνθρακα θα βρίσκονται εκτός επιπέδου. Σε μία τέτοια περίπτωση, η υποκατάσταση στις θέσεις μετα- και παρα- θα είχε αντιστοίχως μικρή και αμελητέα επίδραση στον τ_2 . Στην περίπτωση των ξυλολίων δεν παρατηρήθηκε διαμόρφωση του σήματος που θα μπορούσε να συσχετισθεί με ταλαντώσεις του κυματοπακέτου, όπως έγινε στο τολουόλιο. Τέτοιου είδους διαμορφώσεις δίνουν εν γένει πρόσθετες πληροφορίες σχετικά με τη συντεταγμένη της αντίδρασης.

Η συνοπτική εικόνα των διαδικασιών αποδιέγερσης που λαμβάνουν χώρα μετά την αρχική διέγερση παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.18 για την περίπτωση του ο-ξυλολίου. Παρόμοιες διαδικασίες συμβαίνουν και για τα άλλα δύο ισομερή, με ελαφρώς διαφορετικές ενέργειες των διεγερμένων καταστάσεων.



Σχήμα 3.18 Απεικόνιση της διέγερσης και της ακόλουθης αποδιέγερσης στην περίπτωση του ο-ξυλολίου. Η αλληλεπίδραση με τη δέσμη ανίχνευσης από την κατάσταση Rydberg $5s$ (160.6 nm, 7.72 eV) και την κατάσταση σθένους S_3 οδηγεί στην παραγωγή μόνο πατρικών ιόντων, ενώ οι χαμηλότερες ηλεκτρονιακές καταστάσεις δίνουν μόνο ιοντικά θραύσματα. Η ενέργεια της T_3 (5.5 eV) δε σημειώνεται στον κατακόρυφο άξονα. Τα καμπυλωμένα βέλη υποδεικνύουν την ύπαρξη φράγματος στις αντίστοιχες διαδικασίες. Οι ενέργειες των διεγερμένων καταστάσεων ελήφθησαν από την αναφορά [25]. (Σχήμα με άδεια από Papadopoulou C C, Kaziannis S and Kosmidis C 2016 On the Dynamics of Xylene Isomers Excited in the Vacuum-Ultraviolet (VUV) Region *ChemPhysChem* **17** 2415–23. Copyright 2016 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim)

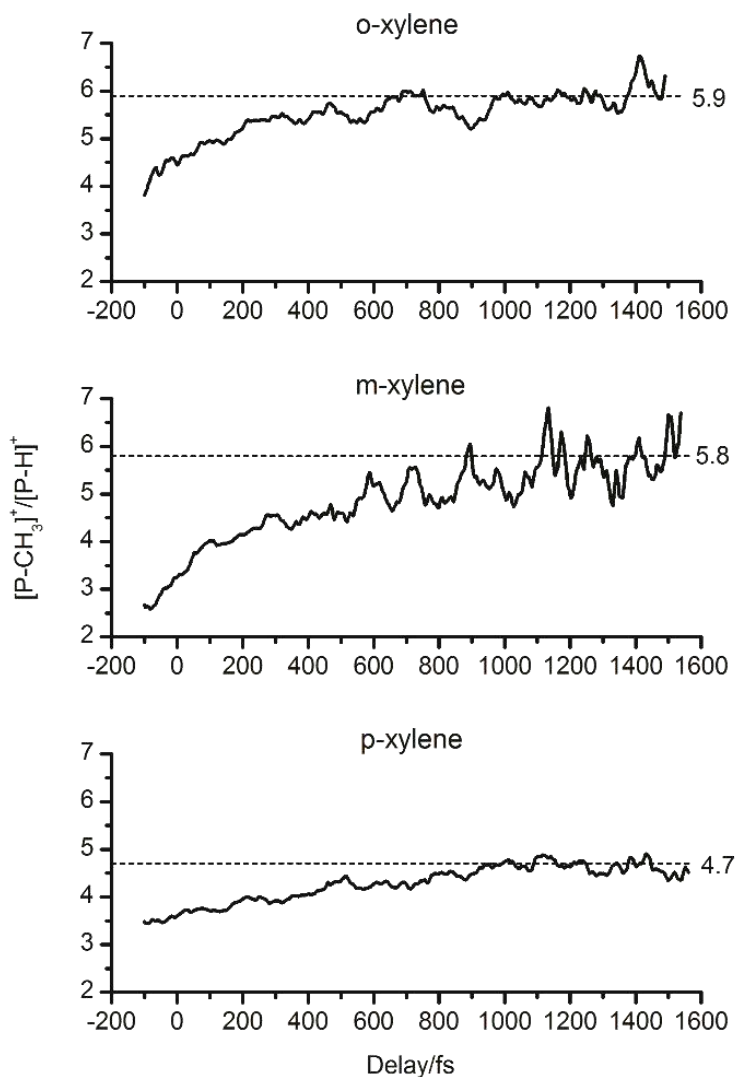
3.2.3.6 Αναλογία θραυσμάτων $[P-CH_3]^+$ και $[P-H]^+$

Ένα ενδιαφέρον σημείο που έχει συζητηθεί από διάφορους ερευνητές είναι η αναλογία των καναλιών απώλειας H και CH_3 στο ουδέτερο μόριο. Ο Troe και οι συνεργάτες του διαπίστωσαν ότι το κυρίαρχο «μονοπάτι» διάσπασης για όλα τα ξυλόλια μετά από διέγερση στα 193 nm είναι το σπάσιμο του δεσμού C-H σε ένα από τα μεθύλια [109,113]. Στα 6.57 eV μόλις το 15%, 11% και 13% των μορίων του ο-, μ- και π-ξυλολίου αντιστοίχως παρουσιάζουν σπάσιμο του δεσμού C-C [113]. Πιο πρόσφατα, οι Huang *et al.* διερεύνησαν το φωτοϊσομερισμό και τη φωτοδιάσπαση του μ-ξυλολίου μετά από διέγερση στα 6.4 eV και απέδειξαν ότι το «μονοπάτι» του ισομερισμού προς μία δομή επταμελούς δακτυλίου ανταγωνίζεται το άμεσο σπάσιμο των δεσμών C-C και C-H [116]. Στη δική μας περίπτωση η διάσπαση συμβαίνει στο ιόν μάλλον παρά στο ουδέτερο διεγερμένο μόριο. Η ενθαλπία της αντίδρασης για απώλεια ενός ατόμου H από το μεθύλιο στο ουδέτερο μόριο ποικίλει από 3.945 eV ως 3.963 eV για τα τρία ισομερή του ξυλολίου [117]. Δεδομένης της ενέργειας διέγερσης στα 7.75 eV, το μόριο θα μπορούσε να αποκτήσει επαρκή περίσσεια ενέργειας μόνο έχοντας φτάσει

σε μία ηλεκτρονιακή κατάσταση που βρίσκεται το πολύ στα 3.8 eV περίπου. Έτσι, το φράγμα αυτό θα μπορούσε να ξεπεραστεί μόνο όταν το κυματοπακέτο θα είχε φτάσει στη θεμελιώδη κατάσταση S_0 . Σε μία τέτοια περίπτωση, τα ιοντικά θραύσματα θα ανιχνεύονταν πολύ αργότερα από τη στιγμή που αρχίζουν να ανιχνεύονται στην πραγματικότητα. Το ίδιο ισχύει για την απώλεια H από το δακτύλιο και για την απώλεια CH_3 , διαδικασίες που απαιτούν ακόμα υψηλότερες ενέργειες ενεργοποίησης. Συνεπώς, η διάσπαση του ουδέτερου μορίου και ο ακόλουθος ιονισμός των ουδέτερων θραυσμάτων πρέπει να αποκλειστούν από τη συζήτησή μας σχετικά με τους μηχανισμούς σχηματισμού ιοντικών θραυσμάτων.

Όπως μπορεί να δει κανείς στο Σχήμα 3.19, η απώλεια CH_3 κυριαρχεί έναντι της απώλειας H. Κοιτώντας πιο προσεκτικά τη χρονική συμπεριφορά του λόγου $R=[P-CH_3]^+/[P-H]^+$ για τα τρία ισομερή, μπορούν να εξαχθούν περισσότερα συμπεράσματα. Σε αυτό το σημείο πρέπει να αναφέρουμε ότι η διαδικασία υπολογισμού του λόγου για κάθε μόριο περιελάμβανε τη «λείανση» του σήματος των ιοντικών θραυσμάτων (smoothing, Adjacent Averaging 7 σημείων) για κάθε σάρωση, τη διαίρεσή τους, την παρεμβολή (interpolation) και τον υπολογισμό της μέσης τιμής από όλες τις σαρώσεις, προκειμένου να αποφευχθούν οι απειρισμοί και οι μηδενισμοί εξαιτίας της διαίρεσης μικρών σημάτων. Το ενδιαφέρον είναι ότι η χρονική εξάρτηση του R δεν είναι η ίδια και για τα τρία μόρια. Τα ορθο- και μετα-ισομερή φτάνουν σχεδόν στην ίδια τιμή του R σε μεγάλη χρονική κλίμακα (5.8-5.9), όμως το ο-ξυλόλιο ξεκινά από μεγαλύτερη τιμή. Από την άλλη πλευρά, το π-ξυλόλιο παρουσιάζει πιο αργή αύξηση προς μία σχετικά χαμηλότερη τιμή (4.7). Οι τιμές αυτές διαφέρουν από αυτή που υποδεικνύει η στοιχειομετρία, δηλαδή $R=2/4=0.5$ για απώλεια H από το δακτύλιο ή $R=2/6=0.33$ για απώλεια H από τα μεθύλια. Στα φάσματα μάζας που προκύπτουν από ηλεκτρονικό ιονισμό (electron impact, EI) [127–129] οι λόγοι R για το ο- και το μ-ξυλόλιο είναι παρόμοιοι, περίπου 4.8 και 4.3 αντιστοίχως, ενώ εκείνος για το π-ισομερές είναι περίπου 3.3. Οι τιμές αυτές είναι επίσης μεγαλύτερες από τη στοιχειομετρική τιμή.

Δεδομένου ότι ο ιονισμός είναι μία κάθετη διαδικασία, η απόκλιση από τη στοιχειομετρική τιμή θα μπορούσε να γίνει κατανοητή υποθέτοντας ότι η αποδιέγερση με εσωτερική μετατροπή μεταξύ των ιοντικών καταστάσεων [92] συμβαίνει κατά μήκος συντεταγμένων που οδηγούν σε διέγερση τρόπων ταλάντωσης, οι οποίοι εμπλέκουν το δεσμό C- CH_3 . Αυτό φαίνεται πως συμβαίνει πιο αποτελεσματικά αν τα δύο μεθύλια είναι γειτονικά. Η σύζευξη μεταξύ των περιστροφικών μεθυλίου έχει συζητηθεί σε πολυάριθμες εργασίες επί της εσωτερικής ταλαντωτικής μετατροπής (IVR) των ξυλολίων. Έχει βρεθεί ότι, εν γένει, η υποκατάσταση με μεθύλιο επιταχύνει τη διαδικασία της IVR λόγω της αλληλεπίδρασης των περιστροφικών μεθυλίου με το δακτύλιο και μεταξύ τους [120–124]. Η ερμηνεία αυτή είναι συμβατή με την παρατήρηση στα φάσματα EI ότι ο λόγος R είναι μικρότερος για το π-ξυλόλιο, στο οποίο τα μεθύλια μπορούν να θεωρηθούν ασύζευκτα.



Σχήμα 3.19 Χρονική εξάρτηση των λόγων $[P-CH_3]^+/[P-H]^+$ για το ο-, μ- και π-ξυλόλιο. Έγινε λείανση (smoothing) των δεδομένων πριν τη διαίρεσή τους προκειμένου να αποφευχθούν απειρισμοί και μηδενισμοί. Οι διακεκομμένες γραμμές υποδεικνύουν την τιμή στην οποία φτάνει ο λόγος περίπου στα 1500 fs. (Σχήμα με άδεια από Papadopoulos C C, Kaziannis S and Kosmidis C 2016 On the Dynamics of Xylene Isomers Excited in the Vacuum-Ultraviolet (VUV) Region *ChemPhysChem* **17** 2415–23. Copyright 2016 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim)

Στο Σχήμα 3.19 μπορεί κανείς να παρατηρήσει ότι ο R δεν είναι σταθερός, αλλά αυξάνεται με τη χρονική καθυστέρηση μεταξύ των δύο παλμών και τελικά φτάνει σε τιμές υψηλότερες από αυτές που παρατηρούνται στα φάσματα EI. Κατά συνέπεια, οι τιμές του λόγου R εξαρτώνται από τα χαρακτηριστικά της ουδέτερης πρόδρομης κατάστασης των μορίων. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, η αποδιέγερση του ουδέτερου μορίου συμβαίνει κατά μήκος μίας συντεταγμένης που σχετίζεται με παραμόρφωση του δακτυλίου, η οποία περιλαμβάνει και κίνηση μεθυλίου. Συνεπώς, η

χρονική εξάρτηση του R αντικατοπτρίζει μία εξάρτηση από την αύξηση της περίσσειας ενέργειας (ταλαντωτική ενέργεια), η οποία διατηρείται κατά τον ιονισμό, πράγμα που οδηγεί σε ενίσχυση της απώλειας CH₃.

Επιπλέον, πρέπει να συζητηθεί η πιθανότητα ενός ισομερισμού προς μία δομή επταμελούς δακτυλίου. Τέτοιου τύπου ισομερισμός έχει παρατηρηθεί στο ουδέτερο μόριο και στο ιόν του τολουολίου [69] καθώς και στο ουδέτερο μ-ξυλόλιο σε μεγάλη χρονική κλίμακα με ένα φράγμα 3.77 eV [116]. Οι Meyerson και Rylander ανέφεραν ότι τα ιόντα C₇H₇⁺ από το τολουόλιο, το π-ξυλόλιο και το π-χλωροτολουόλιο έχουν τη δομή του επταμελούς τροπυλίου [134]. Αυτό είναι επίσης συμβατό με το γεγονός ότι στην περίπτωση του τολουολίου, όπου ένας τέτοιος ισομερισμός θα καθιστούσε το μεθύλιο μη διαθέσιμο για απόσχιση, δεν παρατηρήθηκαν καθόλου θραύσματα [P-CH₃]⁺ υπό τις ίδιες πειραματικές συνθήκες. Κατά συνέπεια, δε μπορούμε να αποκλείσουμε εκ των προτέρων την περίπτωση να συμβαίνει μία τέτοια αλλαγή στη δομή στο ιόν των ξυλολίων, μαζί με τις άλλες διαδικασίες που συζητήθηκαν.

3.3 Αλογονωμένα παράγωγα του τολουολίου

3.3.1 Εισαγωγή

Μέχρι στιγμής έχουμε εξετάσει τη δυναμική του τολουολίου και των μεθυλιωμένων παραγώγων του, δηλαδή των ξυλολίων, μετά από διέγερση με υπεριώδεις κενού στα 160 nm. Διαπιστώσαμε ότι η διαδικασία αποδιέγερσης από την αρχικά διεγερμένη κατάσταση σθένους S_3 οδηγεί σε παραμόρφωση του δακτυλίου στη μορφή «μισής βάρκας», όπως συμβαίνει και στο πρόδρομο μόριο του βενζολίου [20]. Εξετάζοντας τη χρονική εξέλιξη της αναλογίας των διαφόρων ιοντικών θραυσμάτων των ισομερών του ξυλολίου παρατηρήσαμε επίσης ότι κατά τη διαδικασία της αποδιέγερσης μεταφέρεται ταλαντωτική ενέργεια στο δεσμό C-CH₃, με αποτέλεσμα να ευνοείται η διάσπασή του. Στα μόρια αυτά οι καταστάσεις που εμπλέκονται στην αποδιέγερση έχουν χαρακτήρα (π , π^*), προκύπτουν δηλαδή από τη μετάβαση ενός ηλεκτρονίου από το υψηλότερο κατειλημμένο π μοριακό τροχιακό (HOMO) στο χαμηλότερο μη κατειλημμένο π^* μοριακό τροχιακό (LUMO). Τα ηλεκτρόνια αυτά είναι απεντοπισμένα και δεν ανήκουν σε κάποιο συγκεκριμένο δεσμό.

Τα αλογονωμένα παράγωγα του βενζολίου παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον, επειδή, εκτός από τα απεντοπισμένα π^* τροχιακά, εισάγονται στις υπό μελέτη διαδικασίες και τα εντοπισμένα στο δεσμό C-X (το X αναφέρεται στο αλογόνο) τροχιακά τύπου σ^* . Οι αντίστοιχες διεγερμένες καταστάσεις μπορούν να προκύψουν από την προώθηση ενός ηλεκτρονίου είτε από τα απεντοπισμένα π τροχιακά με κέντρο το δακτύλιο είτε από το μη δεσμευτικό n τροχιακό του αλογόνου σε κάποιο τροχιακό σ^* (διεγερμένες καταστάσεις τύπου (π , σ^*) και (n , σ^*) αντιστοίχως). Οι Liu *et al.* διερεύνησαν θεωρητικά, χρησιμοποιώντας τις μεθόδους CASSCF και CASPT2, τις ιδιότητες των διεγερμένων καταστάσεων του φθορο-, του χλωρο-, του βρωμο- και του ιωδοβενζολίου [135–137]. Υπολόγισαν τις καμπύλες δυναμικής ενέργειας (Potential Energy Curves, PECs) διαφόρων απλών και τριπλών διεγερμένων καταστάσεων κατά μήκος του δεσμού C-X και απέδωσαν σε συγκεκριμένες διαδικασίες τα κανάλια διάσπασης που είχαν παρατηρηθεί πειραματικά για αυτά τα μόρια. Συμπέραναν ότι λαμβάνει χώρα προδιάσπαση (predissociation) μέσω διασταυρώσεων με διασπαστικές (repulsive) διεγερμένες απλές και τριπλές καταστάσεις με χαρακτήρα (π , σ^*) και (n , σ^*). Η ίδια ομάδα προσδιόρισε επίσης, χρησιμοποιώντας παρόμοιες τεχνικές, τις δυναμικές καμπύλες κατά μήκος του δεσμού C-X για τα ισομερή του χλωροτολουολίου [138], του βρωμοτολουολίου [139] και του ιωδοτολουολίου [140]. Εξήγαγαν σημαντικά συμπεράσματα για τα «μονοπάτια» διάσπασης και τις διασπαστικές καταστάσεις που εμπλέκονται.

Τα αλογονωμένα παράγωγα του τολουολίου, ειδικά το φθοροτολουόλιο, έχουν επίσης μελετηθεί εκτενώς και σε σχέση με την εσωτερική ταλαντωτική ανακατανομή (IVR) [141–148]. Όπως

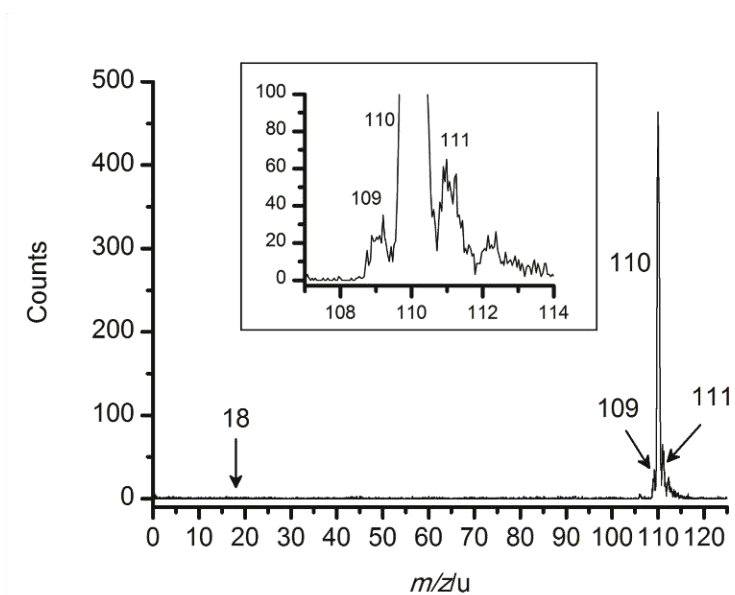
αναφέραμε και στις προηγούμενες ομάδες μορίων, έχει βρεθεί πως ο περιστροφάς του μεθυλίου επιταχύνει τη διαδικασία της IVR, επειδή οδηγεί σε αύξηση της πυκνότητας καταστάσεων. Λειτουργεί ως ελεύθερος περιστροφάς στις περιπτώσεις των μ- και π-ισομερών, όμως στην περίπτωση των ο-ισομερών η εσωτερική περιστροφή της ομάδας του μεθυλίου εμποδίζεται από την αλληλεπίδραση με το γειτονικό αλογόνο.

Στόχος στο τμήμα αυτό της εργασίας ήταν η διερεύνηση της δυναμικής των υψηλά διεγερμένων μονοκυκλικών αρωματικών μορίων, στα οποία εμπλέκονται διεγερμένες καταστάσεις τύπου (π, σ^*) και (n, σ^*). Με την τεχνική που περιγράφεται στο πειραματικό μέρος μελετήθηκαν τρία αλογονωμένα παράγωγα του τολουλίου: το φθοροτολουόλιο, το χλωροτολουόλιο και το βρωμοτολουόλιο. Επιλέχθηκαν τα π-ισομερή και για τα τρία μόρια, προκειμένου να αποφευχθεί εντελώς η αλληλεπίδραση του αλογόνου με το μεθύλιο και να παρατηρηθεί με σαφήνεια η επίδραση της εισαγωγής σ^* τροχιακών στις διαδικασίες αποδιέγερσης.

3.3.2 Αποτελέσματα

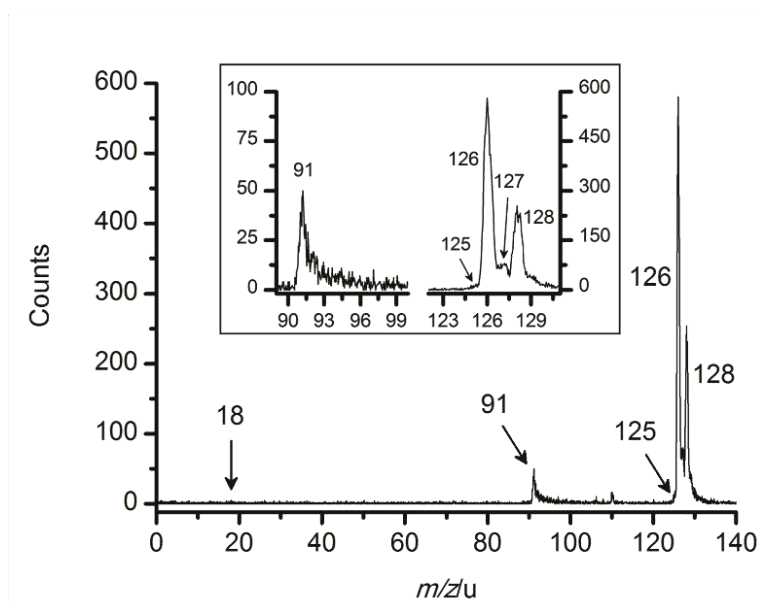
Η μελέτη της επίδρασης της υποκατάστασης με αλογόνο περιελάμβανε τη λήψη φασμάτων μάζας προερχομένων από το 4-φθοροτολουόλιο, το 4-χλωροτολουόλιο και το 4-βρωμοτολουόλιο (4-FT, 4-CIT και 4-BIT αντίστοιχα) με βήμα 10 fs. Η ένταση της δέσμης ανίχνευσης ρυθμίστηκε σε χαμηλή τιμή, έτσι ώστε να μην παράγεται ιοντικό σήμα απουσία της δέσμης άντλησης (~ 1.5 $\mu\text{J}/\text{pulse}$ πάνω στο εστιακό επίπεδο). Το πολύ μικρό σήμα που παρήγαγε η δέσμη άντλησης (με ενέργεια ~ 15 nJ/pulse στο εστιακό επίπεδο) απουσία της δέσμης ανίχνευσης αφαιρέθηκε από όλα τα φάσματα μάζας. Το μοριακό δείγμα στην αέρια φάση εισαγόταν με διάχυση στο χώρο αλληλεπίδρασης, με πίεση υποβάθρου της τάξης των 10^{-7} mbar και πίεση $\sim 8 \times 10^{-6}$ mbar κατά τη διάρκεια λήψης μετρήσεων.

Στο Σχήμα 3.20 παρουσιάζεται ένα τυπικό φάσμα μάζας του 4-φθοροτολουολίου για σχετική καθυστέρηση $\Delta t = 85$ fs μεταξύ των δύο παλμών. Παρατηρούνται ευκρινώς οι κορυφές του πατρικού ιόντος P^+ και του ιοντικού θραύσματος $[\text{P-H}]^+$ μετά από απώλεια ενός ατόμου υδρογόνου, που αντιστοιχούν στις τιμές $m/z = 110$ και 109. Η κορυφή στην τιμή $m/z = 111$ αντιστοιχεί στο P^+ με ένα άτομο ^{13}C . Σημειώνεται επίσης η θέση του ιόντος του νερού H_2O^+ ($m/z = 18$), το οποίο όμως δεν είναι ευδιάκριτο στη συγκεκριμένη χρονική καθυστέρηση.



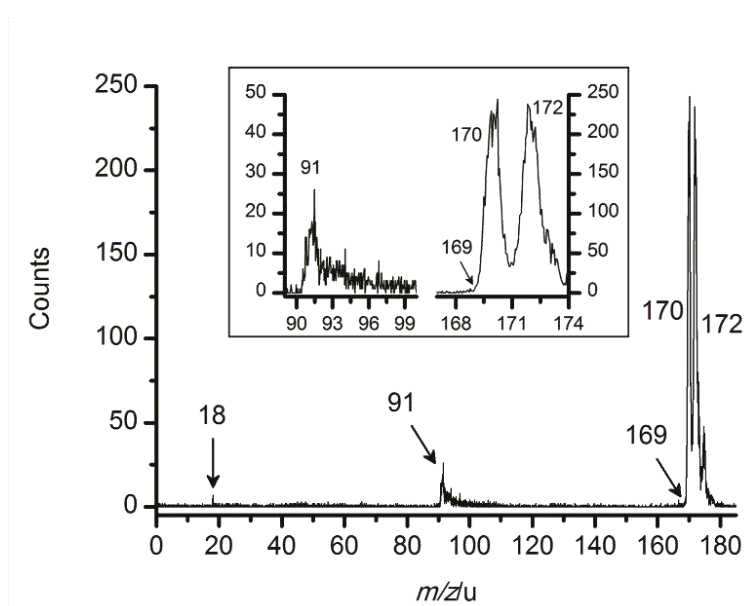
Σχήμα 3.20 Φάσμα μάζας του 4-φθοροτολουολίου για $\Delta t = 85$ fs. Παρατηρούνται κορυφές στις τιμές $m/z = 110$, 109 και 111, που αντιστοιχούν στο πατρικό ιόν P^+ , στο ιοντικό θραύσμα $[\text{P-H}]^+$ μετά από απώλεια H και στο P^+ με ένα άτομο ^{13}C , ενώ σημειώνεται και η θέση του H_2O^+ , το οποίο δεν είναι ευδιάκριτο στη συγκεκριμένη καθυστέρηση. Στο ένθετο φαίνεται ευκρινέστερα η περιοχή ενδιαφέροντος.

Ένα τυπικό φάσμα του 4-χλωροτολουολίου για καθυστέρηση $\Delta t=37$ fs απεικονίζεται στο Σχήμα 3.21. Οι κορυφές με τιμές $m/z=126$ και 128 αντιστοιχούν στο πατρικό ιόν P^+ με το ισότοπο ^{35}Cl και ^{37}Cl αντίστοιχα. Η κορυφή με $m/z=125$ αντιστοιχεί στο θραύσμα $[\text{P-H}]^+$ με ^{35}Cl , ενώ η τιμή $m/z=127$ προέρχεται από δύο ειδών ιόντα, το $(\text{C}_6^{13}\text{CH}_7^{35}\text{Cl})^+$, δηλαδή το πατρικό ιόν με ^{35}Cl και ^{13}C , και το $(\text{C}_7\text{H}_6^{37}\text{Cl})^+$, δηλαδή το θραύσμα $[\text{P-H}]^+$ με ^{37}Cl . Η τιμή $m/z=91$ αντιστοιχεί στο ιοντικό θραύσμα $[\text{P-Cl}]^+$ μετά από απώλεια του χλωρίου. Το κατιόν του νερού H_2O^+ εμφανίζεται σε χρόνο $\Delta t=0$ στη θέση $m/z=18$, ωστόσο στο συγκεκριμένο φάσμα μάζας δε διακρίνεται σχεδόν καθόλου.



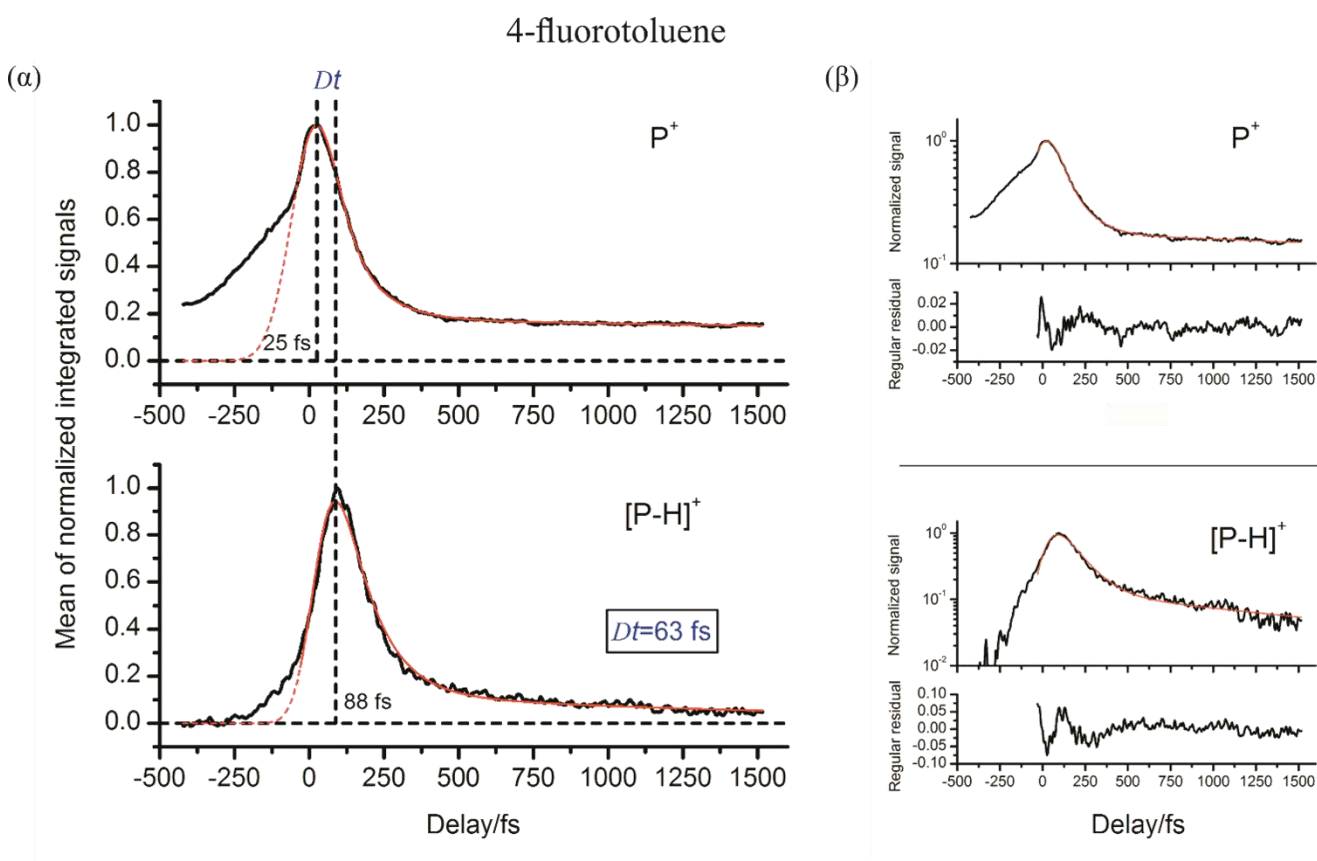
Σχήμα 3.21 Φάσμα μάζας του 4-χλωροτολουολίου για $\Delta t=37$ fs. Οι τιμές $m/z=126$ και 128 αντιστοιχούν στο πατρικό ιόν με ^{35}Cl και ^{37}Cl , ενώ η τιμή $m/z=127$ προέρχεται από τα ιόντα $(\text{C}_6^{13}\text{CH}_7^{35}\text{Cl})^+$ και $(\text{C}_7\text{H}_6^{37}\text{Cl})^+$. Οι κορυφές με $m/z=125$ και 91 αποδίδονται στο θραύσμα $[\text{P-H}]^+$ με ^{35}Cl και στο θραύσμα $[\text{P-Cl}]^+$ μετά από απώλεια του Cl αντίστοιχως. Στο ένθετο παρουσιάζεται ευκρινέστερα η περιοχή ενδιαφέροντος.

Για την περίπτωση του 4-βρωμοτολουολίου παρουσιάζουμε στο Σχήμα 3.22 ένα τυπικό φάσμα μάζας για καθυστέρηση $\Delta t=52$ fs. Όπως και στην περίπτωση του 4-χλωροτολουολίου, η ύπαρξη δύο ισοτόπων βρωμίου στη φύση οδηγεί στην εμφάνιση πολλών κορυφών στο φάσμα μάζας. Πιο συγκεκριμένα, παρατηρούνται δύο σχεδόν ισοϋψείς κορυφές στις θέσεις $m/z=170$ και 172 , οι οποίες αντιστοιχούν στο πατρικό ιόν P^+ με ^{79}Br και ^{81}Br . Το ελαφρύτερο από τα δύο ιοντικά θραύσματα $[\text{P-H}]^+$ διακρίνεται με δυσκολία στην τιμή $m/z=169$, ενώ το βαρύτερο, που επικαλύπτεται με το πατρικό ιόν με ^{79}Br και ^{13}C , δηλαδή το $(\text{C}_6^{13}\text{CH}_7^{79}\text{Br})^+$, δεν ξεχωρίζει καθόλου. Η κορυφή στη θέση $m/z=91$ αποδίδεται στο θραύσμα $[\text{P-Br}]^+$.



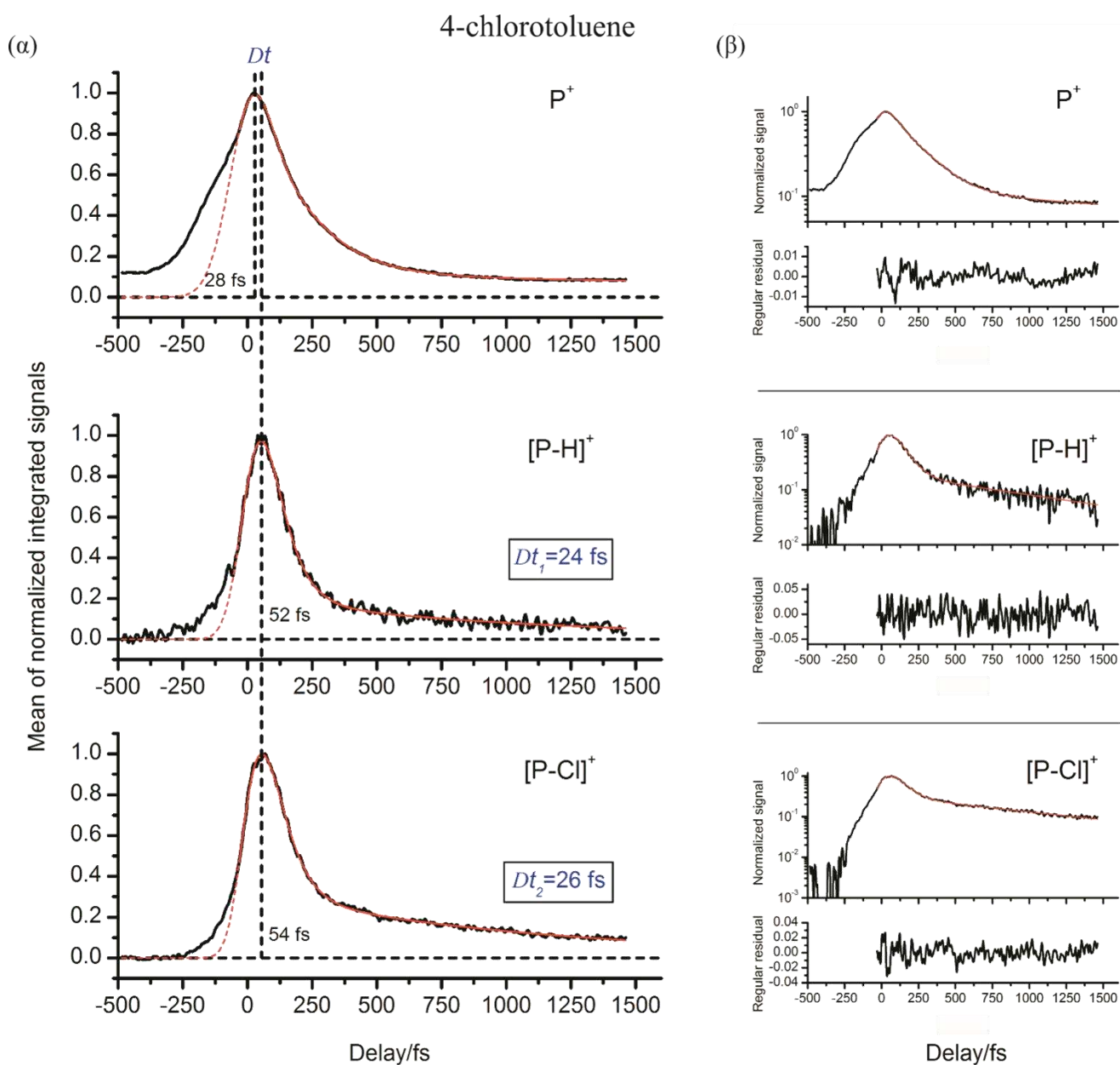
Σχήμα 3.22 Φάσμα μάζας του 4-βρωμοτολουολίου για $\Delta t=52$ fs. Οι τιμές $m/z=170$ και 172 αντιστοιχούν στο πατρικό ιόν με ^{79}Br και ^{81}Br , ενώ η κορυφή με $m/z=169$ αποδίδεται στο θραύσμα $[\text{P-H}]^+$ με ^{79}Br . Στη θέση $m/z=91$ εμφανίζεται η κορυφή του θραύσματος $[\text{P-Br}]^+$. Στο ένθετο απεικονίζεται ευκρινέστερα η περιοχή ενδιαφέροντος.

Στα σχήματα 3.23-3.25 παρουσιάζεται το σήμα των υπό μελέτη ιόντων συναρτήσει της χρονικής καθυστέρησης Δt για το 4-FT, το 4-CIT και το 4-BrT αντιστοίχως, όπως προέκυψε μετά από την ολοκλήρωση της κάθε κορυφής στα φάσματα μάζας, την κανονικοποίηση, τη γραμμική παρεμβολή και την άθροιση έξι ή επτά σαρώσεων. Το αποτέλεσμα της προσαρμογής με τη σχέση (2.9) απεικονίζεται με κόκκινες καμπύλες, ενώ σημειώνονται και οι θέσεις των μεγίστων καθώς και οι μεταξύ τους αποστάσεις Δt . Παρουσιάζονται επίσης τα υπόλοιπα (residuals) της προσαρμογής καθώς και τα πειραματικά δεδομένα μαζί με τις καμπύλες προσαρμογής σε λογαριθμική κλίμακα. Η βαθμονόμηση του χρόνου έχει γίνει με βάση το σήμα του κατιόντος του νερού.

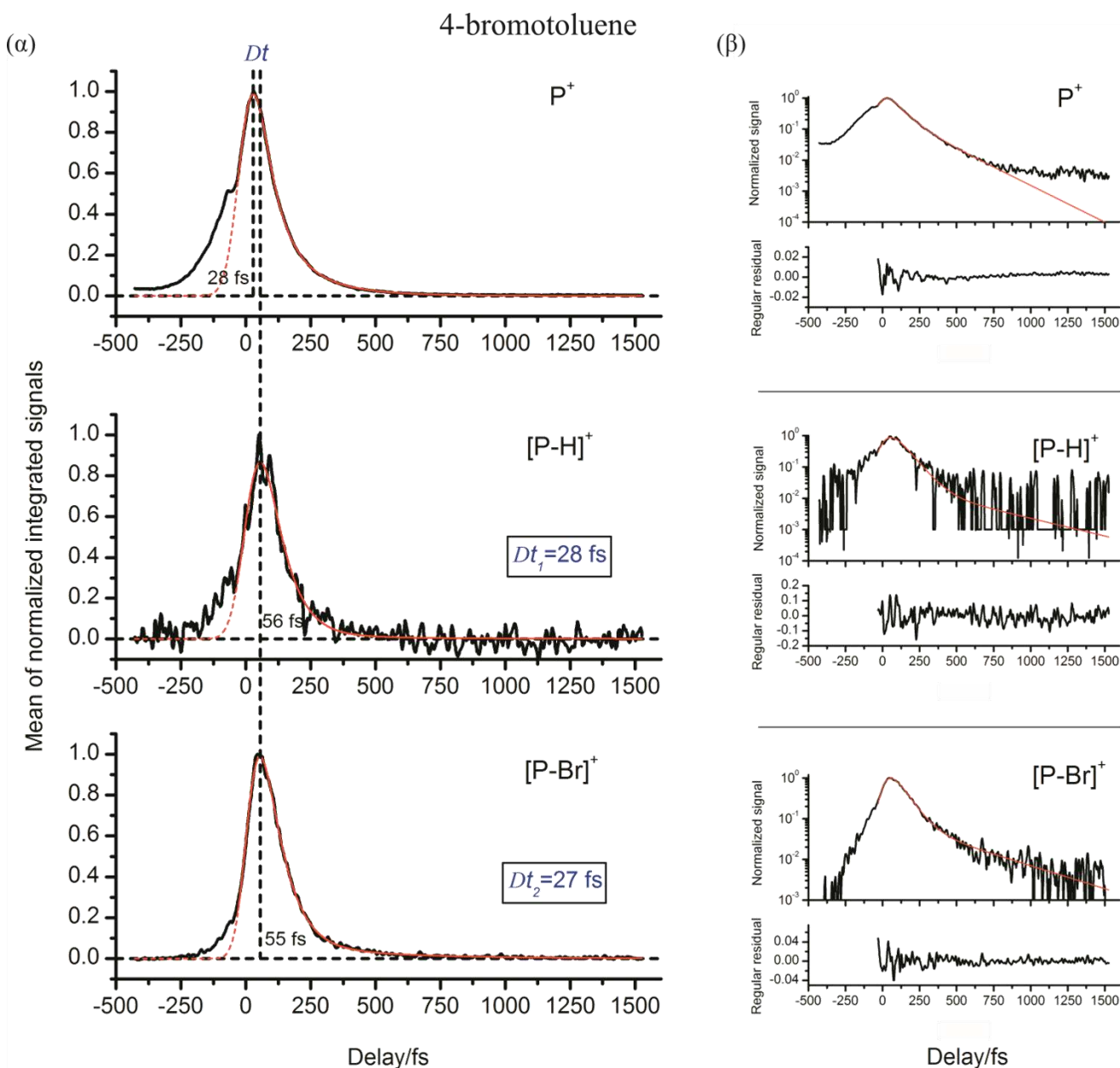


Σχήμα 3.23 Κανονικοποιημένη μέση τιμή του ιοντικού σήματος επτά σαρώσεων ως προς το χρόνο Δt (delay) των P^+ και $[P-H]^+$ για την περίπτωση του 4-φθοροτολουολίου σε (α) γραμμική και (β) λογαριθμική κλίμακα. Οι κόκκινες καμπύλες αντιστοιχούν στην προσαρμογή με τη σχέση (2.9), ενώ με διακεκομμένη κόκκινη γραμμή παρουσιάζεται η επέκταση της προσαρμογής για $\Delta t < 30$ fs. Σημειώνονται επίσης οι θέσεις των μεγίστων και η μεταξύ τους απόσταση Δt , ενώ στο (β) παρουσιάζονται και τα υπόλοιπα της προσαρμογής.

Μπορεί κανείς να παρατηρήσει ότι τα δύο ειδών ιοντικά θραύσματα $[P-H]^+$ και $[P-X]^+$ για το 4-CIT και το 4-BrT παρουσιάζουν παρόμοια δυναμική μεταξύ τους, η οποία όμως είναι διαφορετική από εκείνη του πατρικού ιόντος P^+ . Στην περίπτωση του 4-FT η δυναμική του μοναδικού ιοντικού θραύσματος $[P-H]^+$ διαφέρει επίσης από εκείνη του P^+ .



Σχήμα 3.24 Κανονικοποιημένη μέση τιμή του ιοντικού σήματος έξι σαρώσεων ως προς το χρόνο Δt (delay) των P^+ , $[P-H]^+$ και $[P-Cl]^+$ για την περίπτωση του 4-χλωροτολουολίου σε (α) γραμμική και (β) λογαριθμική κλίμακα. Οι κόκκινες καμπύλες αντιστοιχούν στην προσαρμογή με τη σχέση (2.9), ενώ με διακεκομμένη κόκκινη γραμμή παρουσιάζεται η επέκταση της προσαρμογής για $\Delta t < -30$ fs. Σημειώνονται επίσης οι θέσεις των μεγίστων και η μεταξύ τους απόσταση Dt , ενώ στο (β) παρουσιάζονται και τα υπόλοιπα της προσαρμογής.



Σχήμα 3.25 Κανονικοποιημένη μέση τιμή του ιοντικού σήματος έξι σαρώσεων ως προς το χρόνο Δt (delay) των P^+ , $[P-H]^+$ και $[P-Br]^+$ για την περίπτωση του 4-βρωμοτολουολίου σε (α) γραμμική και (β) λογαριθμική κλίμακα. Οι κόκκινες καμπύλες αντιστοιχούν στην προσαρμογή με τη σχέση (2.9), ενώ με διακεκομμένη κόκκινη γραμμή παρουσιάζεται η επέκταση της προσαρμογής για $\Delta t < -30$ fs. Σημειώνονται επίσης οι θέσεις των μεγίστων και η μεταξύ τους απόσταση Dt , ενώ στο (β) παρουσιάζονται και τα υπόλοιπα της προσαρμογής.

Πίνακας 3.3 Χρόνοι ζωής τ_n και ενεργοί διατομές s_n των διαφορών τοποθεσιών L_n/L_n' (οι L_n' αντιστοιχούν στις τοποθεσίες που βρέθηκαν από το σήμα του πατρικού ιόντος) όπως προέκυψαν από τη διαδικασία προσαρμογής με τη σχέση (2.9) για το 4-φθορο-, το 4-χλωρο- και το 4-βρωμοτολουόλιο.

Μόριο	Ιόν	Εκτιμώμενες σταθερές	L_3	L_2/L_2'	L_1/L_1'
4-φθοροτολουόλιο	P^+	τ_n (fs) s_n	109±20 0.54±0.05	8200±500 0.088±0.009	- -
	$[P-H]^+$	τ_n (fs) s_n	109±20 0	30±10 3.5±0.4	1600±200 0.062±0.006
4-χλωροτολουόλιο	P^+	τ_n (fs) s_n	68±10 0.19±0.02	160±20 0.48±0.05	3800±200 0.055±0.006
	Θραύσματα	τ_n (fs) s_n	68±10 0.50±0.05 0	33±10 1.5±0.2 2.2±0.3	1100±100 0.091±0.009 0.15±0.03
	$[P-H]^+$				
	$[P-Cl]^+$				
4-βρωμοτολουόλιο	P^+	τ_n (fs) s_n	71±10 0.84±0.08	180±30 0.11±0.01	- -
	Θραύσματα	τ_n (fs) s_n	71±10 0.47±0.05 0.56±0.06	35±10 1.4±0.1 1.2±0.2	380±50 0.035±0.004 0.011±0.002
	$[P-H]^+$				
	$[P-Br]^+$				

Το δυναμικό ιονισμού (IP) του 4-φθοροτολουολίου είναι 8.79 eV [149], πράγμα που σημαίνει ότι απαιτείται ένα φωτόνιο άντλησης (7.75 eV) και ένα φωτόνιο ανίχνευσης (1.55 eV) για τον ιονισμό. Για τη διαδικασία προσαρμογής του P^+ χρησιμοποιήθηκε επομένως η τιμή $l=1$ στη σχέση (2.9). Η ενέργεια εμφάνισης (AE) του θραύσματος $[P-H]^+$ είναι 11.9 eV [149], επομένως απαιτείται τουλάχιστον τριφωτονική απορρόφηση από τη δέσμη ανίχνευσης μετά τη διέγερση από ένα φωτόνιο της δέσμης άντλησης προκειμένου να παραχθεί το συγκεκριμένο ιόν. Κατά συνέπεια, στη σχέση (2.9) χρησιμοποιήθηκε η τιμή $l=3$ για το $[P-H]^+$. Το IP του 4-χλωροτολουολίου είναι 8.69 eV, ενώ οι αναφερόμενες στη βιβλιογραφία τιμές της AE για τα ιοντικά θραύσματα $[P-H]^+$ και $[P-Cl]^+$ είναι 12.11 eV και 11.1-11.7 eV αντιστοίχως [150]. Συνεπώς, ένα και τρία φωτόνια ανίχνευσης είναι απαραίτητα για την παραγωγή του πατρικού ιόντος και των θραυσμάτων από τη διεγερμένη κατάσταση αντίστοιχα, επομένως στη διαδικασία προσαρμογής με τη σχέση (2.9) χρησιμοποιήθηκαν οι τιμές $l=1$ και $l=3$. Τέλος, οι τιμές του IP και της AE για τα ιόντα που προέρχονται από το 4-βρωμοτολουόλιο είναι 8.68 eV για το P^+ , 12.48 eV για το $[P-H]^+$ και 11.1-11.3 eV για το $[P-Br]^+$ [151], οπότε στη σχέση (2.9) χρησιμοποιήσαμε τις τιμές $l=1$ και $l=3$ για το πατρικό ιόν και τα ιοντικά θραύσματα αντιστοίχως. Υπενθυμίζουμε ότι στη διαδικασία προσαρμογής η διάρκεια του παλμού

άντλησης τ_{pu} υπολογίστηκε με βάση το σήμα του H_2O^+ και της άμεσα μετρήσιμης διάρκειας του παλμού ανίχνευσης τ_{pr} μέσω της διαδικασίας της αποσυνέλιξης (βλ. Παράγραφο 2.3). Τα αποτελέσματα της προσαρμογής παρουσιάζονται γραφικά στα Σχήματα 3.23-3.25 (κόκκινες καμπύλες), ενώ στον Πίνακα 3.3 δίνονται οι τιμές που υπολογίστηκαν για τα ιόντα και των τριών μορίων.

3.3.3 Συζήτηση

Όπως μπορεί κανείς να παρατηρήσει από τις τιμές των χρόνων ζωής και των ενεργών διατομών, οι οποίες υπολογίστηκαν με την εφαρμογή της διαδικασίας προσαρμογής στα ιοντικά σήματα ως προς το χρόνο και παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.3, η δυναμική των ιόντων περιγράφεται από κοινούς χρόνους μεταξύ των ιοντικών θραυσμάτων του κάθε μορίου, οι οποίοι ωστόσο διαφέρουν από εκείνους που περιγράφουν τη δυναμική των αντίστοιχων πατρικών ιόντων. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι τα διάφορα ιόντα προέρχονται όχι απλώς από διαφορετικές τοποθεσίες επάνω στο ίδιο «μονοπάτι» αποδιέγερσης, όπως είδαμε στις περιπτώσεις του τολουολίου και των ξυλολίων, αλλά και από διαφορετικό «μονοπάτι» επάνω στο οποίο κινείται το κυματοπακέτο κατά την αποδιέγερση. Επισημαίνουμε ότι η αρχική προσπάθεια για προσαρμογή του πατρικού ιόντος και των θραυσμάτων με κοινούς χρόνους για κάθε μόριο απέτυχε. Στον Πίνακα 3.3 σημειώνονται με L_n οι τοποθεσίες για τα ιοντικά θραύσματα και με L_n' οι τοποθεσίες για τα πατρικά ιόντα, οι οποίες είναι εν γένει διαφορετικές. Ως L_3 ορίζεται η αρχικά διεγερμένη κατάσταση, η οποία είναι κοινή για όλα τα ιόντα και αποδίδεται στην κατάσταση σθένους S_3 , όπως θα δούμε στη συνέχεια.

3.3.3.1 Προέλευση σήματος στους αρνητικούς χρόνους

Ακριβώς όπως στο τολουόλιο και τα ισομερή του ξυλολίου, παρατηρείται και στην περίπτωση των αλογονωμένων παραγώγων του τολουολίου σήμα στους αρνητικούς χρόνους, το οποίο αποδίδεται σε ιονισμό/διάσπαση από την πρώτη διεγερμένη κατάσταση σθένους, την S_1 . Η κατάσταση αυτή βρίσκεται στα 4.57 eV, 4.50 eV και 4.50 eV για το 4-FT [141,152], το 4-CIT [153] και το 4-BrT [154] αντιστοίχως, μπορεί επομένως να διεγερθεί από τρία φωτόνια της δέσμης ανίχνευσης (4.65 eV). Από

την κατάσταση αυτή ένα φωτόνιο της δέσμης άντλησης μπορεί να προκαλέσει τον ιονισμό ή τη διάσπαση των διεγερμένων μορίων (αντίστροφη διαδικασία άντλησης-ανίχνευσης), οδηγώντας σε αύξηση του σήματος στους αρνητικούς χρόνους σε σχέση με αυτό που υποδεικνύει η εφαρμοζόμενη σε θετικούς χρόνους διαδικασία προσαρμογής (για περισσότερες λεπτομέρειες βλ. Παράγραφο 3.1.3.1). Το σήμα αυτό δεν επηρεάζει ωστόσο δραστικά τους υπολογισμούς σε θετικούς χρόνους, επειδή η συγκεκριμένη αποδιέγερση συμβαίνει προς τις αρνητικές τιμές του Δt . Κατά συνέπεια, η προσαρμογή εφαρμόστηκε για $\Delta t > -30$ fs, στα Σχήματα 3.23-3.25 όμως παρουσιάζεται με διακεκομμένη κόκκινη γραμμή και η επέκτασή της σε μικρότερους χρόνους.

3.3.3.2 Κορυφή του $[P-X]^+$ στα φάσματα μάζας

Στα φάσματα του 4-χλωροτολουολίου και του 4-βρωμοτολουολίου (Σχήματα 3.21 και 3.22) παρατηρείται ότι οι κορυφές που αντιστοιχούν στην τιμή $m/z=91$, δηλαδή στο θραύσμα $[P-X]^+$ μετά από απώλεια του αλογόνου X, έχουν ένα χαρακτηριστικό σχήμα. Συγκεκριμένα, παρουσιάζουν μία «ουρά» προς την κατεύθυνση των μεγαλύτερων τιμών m/z , πράγμα που υποδηλώνει ότι το αντίστοιχο ιόν προέρχεται από μία μετασταθή κατάσταση του πατρικού ιόντος P^+ . Τα μακρόβια πατρικά ιόντα διασπώνται κατά τη διάρκεια της πτήσης τους μέσα στην περιοχή επιτάχυνσης του φασματομέτρου μάζας χρόνου πτήσης, οδηγώντας στη δημιουργία μίας κορυφής με «ουρά» ~200 ns στο φάσμα μάζας (για τις συγκεκριμένες τάσεις στο TOF-MS), η οποία παρατηρείται σε όλο το εύρος της χρονικής καθυστέρησης μεταξύ των δύο παλμών που μελετάται στην παρούσα εργασία. Από τη στιγμή που αυτό το φασματικό χαρακτηριστικό σχετίζεται με την ιοντική κατάσταση, δεν επηρεάζει τις διαδικασίες που μας ενδιαφέρουν, οι οποίες αφορούν τα διεγερμένα ουδέτερα μόρια, και δε θα συζητηθεί περαιτέρω.

3.3.3.3 Σύγκριση με τα φάσματα μάζας από ηλεκτρονιακό ιονισμό (EI ionization) και ερμηνεία της απουσίας θραυσμάτων $[P-F]^+$

Με μία πρώτη ματιά στα φάσματα μάζας χρόνου πτήσης μπορεί να παρατηρήσει κανείς ότι στην περίπτωση του 4-FT παράγονται μόνο $[P-H]^+$ ιοντικά θραύσματα, ενώ στα φάσματα μάζας του 4-CIT και του 4-BrT εμφανίζονται και θραύσματα $[P-X]^+$ εκτός από τα $[P-H]^+$. Επιπλέον, η απώλεια του αλογόνου κυριαρχεί επί της απώλειας H όσο το αλογόνο γίνεται βαρύτερο. Οι παρατηρήσεις αυτές είναι συνεπείς με τα χαρακτηριστικά των φασμάτων μάζας που προέρχονται από ηλεκτρονιακό ιονισμό [149–151], όπου η διάσπαση μπορεί να λαμβάνει χώρα αρκετό χρόνο μετά τον ιονισμό. Η εκτιμώμενη ενέργεια διάσπασης του δεσμού C-F είναι 484 kJ/mol (~5 eV) [17], η οποία είναι

χαμηλότερη από την ενέργεια του απορροφώμενου φωτονίου στην περίπτωση μας (7.75 eV). Η ενέργεια που χρησιμοποιείται στα φάσματα ηλεκτρονιακού ιονισμού είναι ακόμα υψηλότερη (~80 eV). Το γεγονός ότι δεν παρατηρούνται ιοντικά θραύσματα $[P-F]^+$ σε καμία από τις δύο περιπτώσεις υποδηλώνει ότι δεν είναι δυνατή η απευθείας διάσπαση που οδηγεί σε απώλεια F εντός της φασματοσκοπικής περιοχής. Επιπροσθέτως, φαίνεται πως δε λαμβάνει χώρα ούτε προδιάσπαση στο ουδέτερο διεγερμένο 4-FT, δηλαδή δεν υπάρχει διασταύρωση μεταξύ της αρχικά διεγερμένης κατάστασης (πρόκειται για την κατάσταση S_3 με χαρακτήρα (π, π^*) , όπως θα δούμε στη συνέχεια) με κάποια διασπαστική που να οδηγεί σε ουδέτερα θραύσματα C_7H_7 .

3.3.3.4 Δυναμική πατρικών ιόντων

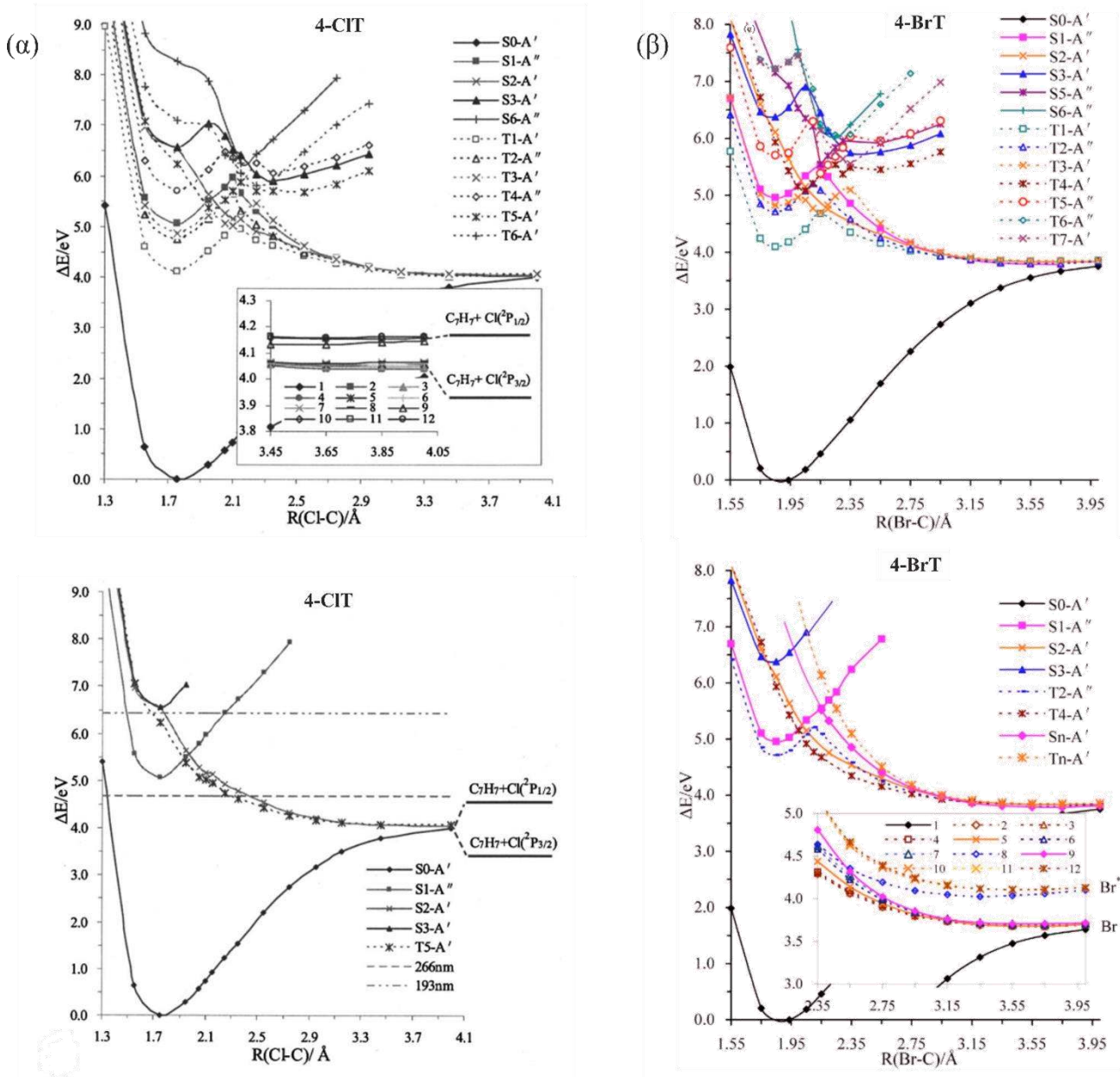
Η συζήτηση που θα ακολουθήσει σχετικά με τους χρόνους ζωής και τα «μονοπάτια» αποδιέγερσης βασίζεται σε υπολογισμούς *ab initio* των καμπυλών δυναμικής ενέργειας (PECs) συναρτήσεως του μήκους του δεσμού C-X, οι οποίοι έγιναν από τους Liu *et al.* [138,139]. Δυστυχώς δεν έχουν πραγματοποιηθεί υπολογισμοί των PECs του φθοροτολουολίου, κατά συνέπεια η συζήτησή μας θα επικεντρωθεί κυρίως στις περιπτώσεις του χλωροτολουολίου και του βρωμοτολουολίου.

Σε πρώτη φάση μπορεί κανείς να παρατηρήσει ότι ο χρόνος ζωής της αρχικά διεγερμένης κατάστασης (τ_3) είναι κοινός για όλα τα ιόντα κάθε μορίου, ενώ οι υπόλοιποι χρόνοι ζωής είναι ίδιοι για τα θραύσματα, αλλά διαφέρουν από εκείνους του πατρικού ιόντος. Αυτό υποδεικνύει ότι το πατρικό ιόν και τα θραύσματα παράγονται από δύο διαφορετικά «μονοπάτια» αποδιέγερσης πάνω στις δυναμικές επιφάνειες. Η αρχικά διεγερμένη τοποθεσία (L_3), με χρόνους ζωής 68 ± 10 fs και 71 ± 10 fs για το 4-CIT και το 4-BrT αντιστοίχως, αποδίδεται στην τρίτη διεγερμένη απλή ηλεκτρονιακή κατάσταση S_3 . Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [138,139], η κάθετη ενέργεια διέγερσής της είναι 6.56 και 6.54 eV αντίστοιχα. Η κατάσταση S_3 έχει χαρακτήρα (π, π^*) και για τα δύο μόρια, πράγμα που είναι συμβατό με την παρατήρηση ότι παράγονται από αυτή κυρίως πατρικά ιόντα. Επισημαίνουμε ότι οι ενεργοί διατομές των θραυσμάτων από την S_3 είναι μικρότερες από εκείνες των επόμενων βημάτων ή ακόμη και μηδενικές, ειδικά όσον αφορά στο $[P-H]^+$ από το 4-FT και το $[P-Cl]^+$ από το 4-CIT. Από το σημείο αυτό και μετά τα κυματοπακέτα που δημιουργήθηκαν στην S_3 ακολουθούν δύο διαφορετικά «μονοπάτια» (διακλάδωση), από τα οποία το ένα οδηγεί στην παραγωγή σταθερών πατρικών ιόντων και το άλλο ιοντικών θραυσμάτων.

Όσον αφορά στο «μονοπάτι» από το οποίο παράγονται πατρικά ιόντα P^+ , η δεύτερη χρονική σταθερά, δηλαδή οι χρόνοι 160 ± 20 και 180 ± 30 fs για το 4-CIT και το 4-BrT αντίστοιχα, θα μπορούσε να αποδοθεί στη δεύτερη διεγερμένη απλή κατάσταση S_2 . Η S_2 διασταυρώνεται με την S_3 κοντά στο ελάχιστο της δεύτερης [138,139] (βλ. και Σχήμα 3.26), συνεπώς η μετάβαση από την S_3 προς την S_2

αναμένεται να συμβαίνει γρήγορα (σε 68 fs και 71 fs για το 4-CIT και το 4-BrT). Η κατάσταση S_2 είναι διασπαστική, με χαρακτήρα (π, σ^*) και (n, σ^*) για το 4-CIT και το 4-BrT αντιστοίχως, επομένως το μήκος του δεσμού C-X αυξάνεται καθώς το κυματοπακέτο κινείται πάνω στη δυναμική της επιφάνεια. Φαίνεται πως ο ιονισμός από αυτή την κατάσταση είναι πιο πιθανός σε σχέση με την κατάσταση S_3 για την περίπτωση του 4-CIT, διότι από την ανάλυση προκύπτει μεγαλύτερη τιμή για την ενεργό διατομή, πράγμα που υποδηλώνει ευρύτερη επικάλυψη των κυματοσυναρτήσεων της κατάστασης S_2 και της ιοντικής κατάστασης. Αυτό σημαίνει πως η δεύτερη είναι μετατοπισμένη προς την κατεύθυνση αύξησης του μήκους του δεσμού C-Cl, ενώ κάτι τέτοιο δεν ισχύει για το 4-BrT, όπου η ενεργός διατομή s_2 είναι μικρότερη από την s_3 . Αυτός ο χρόνος ζωής που αποδίδεται στην S_2 απουσιάζει από τα αποτελέσματα της προσαρμογής στην περίπτωση του 4-FT, πράγμα που υποδεικνύει ότι η κατάσταση S_3 δεν αποδιεγείρεται προς την S_2 .

Ο μεγάλος χρόνος ζωής που εμφανίζεται στη δυναμική του 4-FT και του 4-CIT (8.2 ± 0.5 ps και 3.8 ± 0.2 ps αντιστοίχως, βλ. Πίνακα 3.3), ο οποίος απουσιάζει στην περίπτωση του 4-BrT, θα μπορούσε να αποδοθεί στην πρώτη διεγερμένη απλή κατάσταση S_1 . Το κυματοπακέτο θα μπορούσε να φτάσει σε αυτή την κατάσταση είτε απευθείας από την S_3 μέσω εσωτερικής μετατροπής (IC) είτε μέσω μίας κωνικής διασταύρωσης από την S_2 . Στην περίπτωση του 4-CIT και του 4-BrT, η S_1 διασταυρώνεται με την S_2 και θα μπορούσε να οδηγήσει το κυματοπακέτο προς την περιοχή Franck-Condon (FC region), δηλαδή προς μία διαμόρφωση με μειωμένο μήκος του δεσμού C-X (Σχήμα 3.26). Για το 4-FT (για το οποίο δεν υπάρχουν διαθέσιμες πληροφορίες σχετικά με τις PECs και τις PESSs), το σενάριο της απευθείας αποδιέγερσης $S_3 \rightarrow S_1$ μέσω IC φαίνεται πως ευνοείται, αφού η δεύτερη χρονική σταθερά απουσιάζει, όπως ήδη αναφέρθηκε. Αυτό το μακρόβιο «παράθυρο» δεν παρατηρείται στη δυναμική του P^+ του 4-BrT, πιθανώς λόγω μίας πολύ μικρής ενεργού διατομής, η οποία καθιστά το παραγόμενο σήμα μη ανιχνεύσιμο. Οι αναφερθέντες χρόνοι ζωής της S_1 μετά από διέγερση στα 270 nm είναι 150 ± 4 ps για το 4-CIT [155] και 19 ± 1 ps για το 4-BrT [156]. Η απόκλιση από τις τιμές της παρούσας εργασίας μπορεί να γίνει κατανοητή λαμβάνοντας υπόψιν ότι στην περίπτωσή μας η διέγερση γίνεται με απορρόφηση ενός φωτονίου στα 160 nm, συνεπώς η περίσσεια ταλαντωτικής ενέργειας του μορίου στην κατάσταση S_1 είναι πολύ μεγαλύτερη, πράγμα που διευκολύνει την υπερνίκηση τυχόν ενεργειακών φραγμάτων και οδηγεί σε πιο γρήγορες διαδικασίες αποδιέγερσης. Πρέπει να τονίσουμε ότι ο προσδιορισμός, μέσω της διαδικασίας προσαρμογής, αυτών των μεγάλων χρόνων ζωής παρουσιάζει μεγάλη ευαισθησία ως προς την αφαίρεση του σήματος υποβάθρου από το σήμα των πατρικών ιόντων. Επιπλέον, όπως υποδεικνύεται και από τις μικρές αντίστοιχες ενεργούς διατομές, τα «παράθυρα» αυτά οδηγούν στην παραγωγή μικρού σήματος πατρικών ιόντων, το οποίο δεν είναι εύκολα ανιχνεύσιμο. Κατά συνέπεια, οι αντίστοιχοι εκτιμώμενοι χρόνοι ζωής οδηγούν με επιφύλαξη στην εξαγωγή των προαναφερθέντων συμπερασμάτων.



Σχήμα 3.26 Καμπύλες δυναμικής ενέργειας (PECs) του 4-χλωροτολουολίου (α) και του 4-βρωμοτολουολίου (β) ως προς το μήκος του δεσμού C-X (X: αλογόνο). Οι διακεκομμένες καμπύλες αναφέρονται σε τριπλές καταστάσεις. Στο πάνω μέρος των σχημάτων παρουσιάζονται οι αδιαβατικές καμπύλες, ενώ στο κάτω μέρος απεικονίζονται οι διαβατικές καμπύλες έτσι ώστε να ακολουθείται μία συγκεκριμένη ηλεκτρονιακή διαμόρφωση στις περιοχές αποφυγής διασταύρωσης καταστάσεων ίδιας συμμετρίας (βλ. Παράγραφο 1.2). (Προσαρμοσμένα σχήματα από Tian Y-C, Liu Y-J and Fang W-H 2007 Theoretical investigation on o-, m-, and p-chlorotoluene photodissociations at 193 and 266 nm *J. Chem. Phys.* **127** 044309 και Liu Y-J, Tian Y-C and Fang W-H 2008 Spin-orbit ab initio investigation of the photolysis of o-, m-, and p-bromotoluene *J. Chem. Phys.* **128** 064307, με την άδεια της AIP Publishing)

3.3.3.5 Δυναμική ιοντικών θραυσμάτων

Καθώς η δυναμική των ιοντικών θραυσμάτων περιγράφεται από διαφορετικούς χρόνους ζωής, είναι λογικό η παραγωγή τους να αποδοθεί σε διαφορετικό «μονοπάτι» αποδιέγερσης σε σχέση με αυτό των πατρικών ιόντων. Πιο συγκεκριμένα, προκύπτει ότι στη διαδικασία αποδιέγερσης εμπλέκεται ένας πολύ σύντομος χρόνος ζωής (30 ± 10 , 33 ± 10 και 35 ± 10 fs για το 4-FT, το 4-CIT και το 4-BiT αντίστοιχα), στον οποίο μάλιστα αντιστοιχεί και η μεγαλύτερη ενεργός διατομή. Η γρήγορη αποδιέγερση της αρχικά διεγερμένης κατάστασης, η οποία στην πραγματικότητα αντικατοπτρίζει το μέσο χρόνο ζωής των διαφορετικών «μονοπατιών» που ακολουθούνται (το ένα πηγαίνει προς την κατάσταση S_2 και το άλλο προς την υπό συζήτηση «τοποθεσία»), υπονοεί ότι αυτή η δεύτερη τοποθεσία είναι εύκολα προσβάσιμη. Θα μπορούσε να είναι το δεύτερο ελάχιστο της κατάστασης S_3 , το οποίο εμφανίζεται σε μία θέση με επιμηκυμένο το δεσμό C-X (βλ. Σχήμα 3.26). Ανάμεσα στα δύο ελάχιστα της S_3 υπάρχει ένα ενεργειακό φράγμα, περίπου στα 7 eV πάνω από το ελάχιστο της θεμελιώδους κατάστασης, ενώ η ενέργεια διέγερσης είναι μεγαλύτερη (7.75 eV). Ο χρόνος ζωής της «τοποθεσίας» που αποδίδεται στο δεύτερο ελάχιστο της S_3 είναι παρόμοιος για τα τρία μόρια εντός του πειραματικού σφάλματος, πράγμα που υποδηλώνει ότι δεν επηρεάζεται από τη διαφοροποίηση του αλογόνου. Αυτό μπορεί να γίνει εύκολα κατανοητό, καθώς η S_3 έχει χαρακτήρα (π , π^*) και είναι εντοπισμένη στο δακτύλιο. Η πολύ μικρή σταθερά χρόνου (~ 30 fs) υποδηλώνει επίσης ότι δεν υπάρχει κάποιο ενεργειακό φράγμα (ή υπάρχει κάποιο πολύ μικρό), το οποίο να εμποδίζει την αποδιέγερση από το δεύτερο ελάχιστο της S_3 προς την επόμενη τοποθεσία.

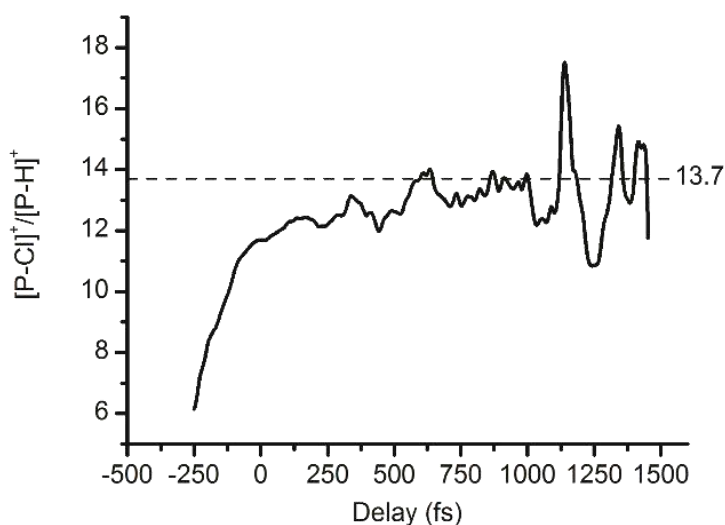
Η τρίτη χρονική σταθερά που προσδιορίστηκε από το σήμα των ιοντικών θραυσμάτων (1600 ± 200 , 1100 ± 100 και 380 ± 50 fs για το 4-FT, το 4-CIT και το 4-BiT αντίστοιχως) παρουσιάζει μία τάση μείωσης από τον ελαφρύτερο προς το βαρύτερο υποκαταστάτη αλογόνου. Εξαιτίας του εξαιρετικά περίπλοκου σχήματος των καμπυλών δυναμικής ενέργειας σε αυτή την περιοχή (βλ. Σχήμα 3.26), δε μπορεί να εξαχθεί σαφές συμπέρασμα σχετικά με μία συγκεκριμένη ηλεκτρονιακή κατάσταση, προς την οποία αποδιεγείρεται το μόριο από το δεύτερο ελάχιστο της S_3 . Υπάρχουν διάφορες διασπαστικές καταστάσεις, είτε απλές είτε τριπλές, που προσεγγίζουν αυτή την τοποθεσία της S_3 και μπορούν να συζευχθούν μαζί της (για το χλωροτολουόλιο έχουν προταθεί διάφορα κανάλια διάσπασης στα 193 nm, τα οποία εμπλέκουν απλές και τριπλές καταστάσεις [157,158]). Έτσι, το κυματοπακέτο μεταφέρεται σε μία δυναμική επιφάνεια που οδηγεί το μόριο σε μία διαμόρφωση με ακόμη πιο επιμηκυμένο το δεσμό C-X. Η συσσωρευμένη, κατά τη διάρκεια της «καθοδικής κίνησης» του κυματοπακέτου, περίσσεια ταλαντωτικής ενέργειας διατηρείται εν γένει κατά τον ιονισμό, οδηγώντας το ιόν σε διάσπαση, πράγμα που εξηγεί το γεγονός ότι δεν ανιχνεύονται πατρικά ιόντα από αυτές τις τοποθεσίες. Η τάση μείωσης που παρατηρείται στο χρόνο ζωής σε σχέση με το ατομικό βάρος του αλογόνου παραπέμπει στο «φαινόμενο βαρέως ατόμου» (heavy atom effect), σύμφωνα με

το οποίο «ο ρυθμός μίας απαγορευμένης λόγω σπιν διαδικασίας ενισχύεται από την παρουσία ενός ατόμου μεγάλου ατομικού αριθμού» [159]. Με άλλα λόγια, αυτή η τελευταία «τοποθεσία» που παρατηρείται ίσως αντιστοιχεί σε μία απλή διασπαστική κατάσταση, η οποία αποδιεγείρεται προς μία τριπλή κατάσταση (διασυστημική διασταύρωση). Ο χρόνος ζωής θα μπορούσε επίσης να μειώνεται καθώς το αλογόνο βαραίνει λόγω της μεγαλύτερης πυκνότητας καταστάσεων.

3.3.3.6 Αναλογία θραυσμάτων $[P-Cl]^+$ και $[P-H]^+$

Στην περίπτωση του 4-CIT, όπου και τα δύο κανάλια διάσπασης είναι ευκρινή και η χρονική τους εξάρτηση είναι εύκολα διαχειρίσιμη, η διερεύνηση της αναλογίας των ιόντων $[P-Cl]^+$ και $[P-H]^+$ παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Στο Σχήμα 3.27 απεικονίζεται ο λόγος $R=[P-Cl]^+/[P-H]^+$ συναρτήσει της χρονικής καθυστέρησης. Πρέπει να επισημάνουμε ότι, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, μελετήθηκε μόνο η δυναμική του θραύσματος $[P-H]^+$ που αντιστοιχεί στην τιμή $m/z=125$, επειδή το άλλο θραύσμα με τιμή $m/z=127$ (το οποίο έχει το ισότοπο ^{37}Cl) επικαλύπτεται με το P^+ με ^{13}C . Ωστόσο, επειδή το ιόν $[P-Cl]^+$ στην τιμή $m/z=91$ προέρχεται και από τα δύο πατρικά ανάλογα, πρέπει να λάβουμε επίσης υπόψιν μας και τα δύο ισοτοπικά ανάλογα του $[P-H]^+$. Από τη στιγμή που $\sim 76\%$ της συνολικής ποσότητας χλωρίου στη φύση αντιστοιχεί σε ^{35}Cl και $\sim 24\%$ σε ^{37}Cl ($^{37}Cl/^{35}Cl \approx 0.32$) [160], ο αρχικά υπολογισμένος λόγος R (με τη διαδικασία που περιγράφεται στην Παράγραφο 3.2.3.6 για τα ξυλόλια) διορθώθηκε διαιρώντας με έναν παράγοντα 1.32. Μπορεί κανείς να παρατηρήσει ότι το κανάλι απώλειας Cl υπερισχύει έναντι του καναλιού απώλειας H σε όλο το χρονικό εύρος που εξετάσαμε. Πιο συγκεκριμένα, για $\Delta t=0$ ο λόγος R είναι περίπου 11, όμως αυξάνεται με τη χρονική καθυστέρηση και καταλήγει σε μία σχεδόν σταθερή τιμή ~ 14 για χρόνους 0.9-1.5 ps. Στο φάσμα μάζας ηλεκτρονιακού ιονισμού (electron impact, EI) του 4-CIT ο λόγος R , διαιρεμένος με 1.32, είναι ~ 5.7 [150]. Η τιμή που υποδεικνύεται από τη στοιχειομετρία, θεωρώντας απώλεια H μόνο από το μεθύλιο, όπου ο δεσμός $C-H$ είναι ασθενέστερος όπως γνωρίζουμε από το τολουόλιο [161], θα ήταν $R=1/3=0.33$. Θεωρώντας επιπλέον απώλεια H από το δακτύλιο, ο R θα ήταν ακόμα μικρότερος. Το γεγονός ότι ο R είναι πολύ μεγαλύτερος από 1 ακόμα και στο φάσμα EI υποδηλώνει ότι ταλαντωτική ενέργεια μεταφέρεται στο δεσμό $C-Cl$ στην ιοντική κατάσταση (αφού ο ηλεκτρονιακός ιονισμός είναι κάθετη διαδικασία). Στη δική μας περίπτωση, ο R είναι ακόμα πιο ενισχυμένος για $\Delta t=0$. Πιθανώς το σχήμα διέγερσης-ιονισμού της παρούσας εργασίας διαφοροποιεί την ιοντική κατάσταση, η οποία είναι διαπιστωμένα μετασταθής (βλ. Παράγραφο 3.3.3.2), σε σχέση με την περίπτωση του EI, αλλάζοντας και τα δεδομένα προς την κατεύθυνση ενίσχυσης της διάσπασης του δεσμού $C-Cl$ για $\Delta t=0$. Επιπλέον, ο R παρουσιάζει αυξητική τάση ως προς τη χρονική καθυστέρηση, πράγμα που σημαίνει ότι μία ποσότητα ταλαντωτικής ενέργειας εντοπισμένης στο

δεσμό C-Cl έχει συσσωρευτεί ήδη στο ουδέτερο διεγερμένο μόριο (πριν την αλληλεπίδραση με τη δέσμη ανίχνευσης). Αυτό είναι συνεπές με την προηγούμενη συζήτηση σχετικά με το «μονοπάτι» που ακολουθείται κατά την αποδιέγερση. Για την περίπτωση του 4-BrT το σήμα του $[P-H]^+$ είναι πολύ χαμηλό και θορυβώδες, με αποτέλεσμα να μη μπορούν να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα από τον R, ο οποίος είναι αποτέλεσμα διαίρεσης.



Σχήμα 3.27 Χρονική εξάρτηση του λόγου $[P-Cl]^+/[P-H]^+$ για το 4-χλωροτολουόλιο. Έγινε λείανση (smoothing) των δεδομένων πριν τη διαίρεσή τους προκειμένου να αποφευχθούν απειρισμοί και μηδενισμοί. Η διακεκομμένη γραμμή υποδεικνύει την τιμή στην οποία φτάνει ο λόγος περίπου στα 1500 fs.

Όπως στην περίπτωση του τολουόλιου [69] και των ξυλολίων [116], έχει αναφερθεί «μονοπάτι» ισομερισμού από τη δομή εξαμελούς δακτυλίου προς μία δομή με επταμελή δακτύλιο και για το 4-φθοροτολουόλιο [162]. Επιπλέον, σύμφωνα με τους Meyerson και Rylander, τα ιόντα $C_7H_7^+$ που παράγονται από το τολουόλιο, το π-ξυλόλιο και το 4-χλωροτολουόλιο έχουν δομή επταμελούς τροπυλίου [134]. Από τη στιγμή που στα φάσματα μάζας των 4-FT, 4-CIT και 4-BrT της παρούσας εργασίας δεν εμφανίζονται καθόλου ιοντικά θραύσματα $[P-CH_3]^+$, δε μπορεί να αποκλειστεί ένας τέτοιος ισομερισμός (ο οποίος θα καθιστούσε το μεθύλιο μη διαθέσιμο για απόσχιση) στην ιοντική κατάσταση σε συνδυασμό με τις διαδικασίες που ήδη συζητήσαμε.

Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η δυναμική, στην κλίμακα των fs, του τολουολίου και ορισμένων παραγώγων του μετά από μονοφωτονική διέγερση στην περιοχή του υπεριώδους κενού. Χρησιμοποιήθηκε η τεχνική άντλησης-ανίχνευσης σε συνδυασμό με τη φασματοσκοπία μάζας χρόνου πτήσης. Η 5^η αρμονική (160 nm) της θεμελιώδους συχνότητας (800 nm) του παλμικού Ti:sapphire laser με διάρκεια παλμού ~30 fs αποτέλεσε τη δέσμη άντλησης για τη διέγερση των υπό μελέτη μορίων σε υψηλά διεγερμένες καταστάσεις, ενώ η θεμελιώδης συχνότητα (δέσμη ανίχνευσης) οδηγούσε μετά από ελεγχόμενη καθυστέρηση σε ιονισμό/διάσπαση. Τα παραγόμενα ιόντα συλλέγονταν από το φασματόμετρο μάζας χρόνου πτήσης και αναλύονταν με τη χρήση κατάλληλων λογισμικών. Οι εξαχθείσες τιμές για τους χρόνους ζωής των καταστάσεων, από τις οποίες διέρχεται το μόριο καθώς αποδιεγείρεται, καθώς και για τις αντίστοιχες ενεργούς διατομές για ιονισμό/διάσπαση οδήγησαν στην εξαγωγή συμπερασμάτων για τα «μονοπάτια» αποδιέγερσης που ακολουθούνται μετά την απορρόφηση ενός φωτονίου στα 160 nm. Η σύγκριση μεταξύ των αποτελεσμάτων για τα διάφορα παράγωγα οδήγησε και στην εξαγωγή γενικότερων συμπερασμάτων για τη συμπεριφορά του τολουολίου ως προς την αλλαγή γεωμετρίας και την επίδραση των υποκαταστατών.

Πιο συγκεκριμένα, αρχικά μελετήθηκε η δυναμική του τολουολίου και δύο δευτεριωμένων παραγώγων του, του πλήρως δευτεριωμένου τολουολίου-d₈ και του δευτεριωμένου στο μεθύλιο τολουολίου-α,α,α-d₃, προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση της δευτερίωσης καθώς και η προέλευση του ατόμου του υδρογόνου κατά τη διάσπαση προς το θραύσμα [P-H]⁺. Στη συνέχεια εξετάστηκε η επίδραση της θέσης ενός δεύτερου υποκαταστάτη μεθυλίου με τη μελέτη της δυναμικής των τριών ισομερών του ξυλολίου, δηλαδή του ο-, του μ- και του π-ξυλολίου. Τέλος, διερευνήθηκε η επίδραση της εισαγωγής τροχιακών τύπου σ* (δηλαδή καταστάσεων (π, σ*) ή (n, σ*)) στη διαδικασία αποδιέγερσης μέσω της μελέτης τριών αλογονωμένων παραγώγων του τολουολίου, του φθορο-, του χλωρο- και του βρωμοτολουολίου. Επιλέχθηκαν τα ισομερή με το αλογόνο στη θέση παρα- (θέση 4-) προκειμένου να αποφευχθεί η αλληλεπίδρασή του με το μεθύλιο.

Στην περίπτωση του τολουολίου και των δευτεριωμένων παραγώγων αυτού παρατηρήθηκαν δύο υπερτιθέμενες διαδικασίες αποδιέγερσης λόγω της αρχικής διέγερσης διαφορετικών καταστάσεων, της τρίτης διεγερμένης κατάστασης σθένους S₃ και δύο καταστάσεων Rydberg 4p, οι οποίες βρίσκονται εντός του φασματικού εύρους του παλμού άντλησης: 1) αποδιέγερση από τις καταστάσεις Rydberg προς την S₃ και 2) αποδιέγερση από την αρχικά διεγερμένη S₃ προς τη δεύτερη διεγερμένη κατάσταση σθένους S₂. Η πρώτη διαδικασία λαμβάνει χώρα πάνω από ένα φράγμα δυναμικού και ο χαρακτηριστικός της χρόνος επηρεάζεται από τη δευτερίωση, πιθανότατα λόγω της

διαφοροποίησης της ενέργειας μηδενικού σημείου και της πυκνότητας ταλαντωτικών καταστάσεων. Από την άλλη μεριά, ο χρόνος αποδιέγερσης της S_3 προς την S_2 δεν παρουσιάζει ιδιαίτερες μεταβολές με τη δευτερίωση, πράγμα που υποδεικνύει την ύπαρξη μίας εύκολα προσβάσιμης (χωρίς ή με μικρό ενεργειακό φράγμα) κωνικής διασταύρωσης μεταξύ των δύο δυναμικών επιφανειών. Στο σήμα των ιοντικών θραυσμάτων συναρτήσει της χρονικής καθυστέρησης μεταξύ των δύο δεσμών παρατηρήθηκε μία ταλάντωση, η οποία αποδίδεται σε ταλάντωση του κυματοπακέτου πάνω στη δυναμική επιφάνεια της κατάστασης S_2 . Οι συχνότητες που μετρήθηκαν από τα θραύσματα και των τριών μορίων οδηγούν στο συμπέρασμα ότι πρόκειται για μία εκτός επιπέδου ταλάντωση που εμπλέκει και το μεθύλιο, δεδομένου ότι επηρεάζεται αποκλειστικά από τη δευτερίωση στο μεθύλιο. Συγκρίνοντας και τους χρόνους ζωής της κατάστασης S_2 (η οποία αποδιεγείρεται προς την πρώτη διεγερμένη S_1) προκύπτει πως η παραμόρφωση που συμβαίνει οδηγεί στη δομή «μισής βάρκας», η οποία έχει ήδη προταθεί για τις αντίστοιχες διαδικασίες και στην περίπτωση του βενζολίου. Η ανάλυση των καναλιών απώλειας H και D από το τολουόλιο-α,α,α-d₃ έδειξε ότι η σχετική τους αναλογία εξαρτάται από τη χρονική καθυστέρηση. Η εξάρτηση του ισοτοπικού φαινομένου και της ανακατανομής των ατόμων (scrambling) από την περίσσεια ταλαντωτικής ενέργειας στο πατρικό ιόν (η οποία αυξάνεται με το χρόνο, καθώς το κυματοπακέτο κινείται προς ηλεκτρονιακές καταστάσεις χαμηλότερης ενέργειας) εξηγεί την παρατηρούμενη συμπεριφορά της αναλογίας. Τέλος, δεν πρέπει να αποκλειστεί και ο ισομερισμός του ιόντος προς μία δομή επταμελούς δακτυλίου, ο οποίος είναι γνωστό ότι συμβαίνει στο ιόν του τολουολίου και μπορεί να λαμβάνει χώρα ταυτόχρονα με τις άλλες διαδικασίες.

Στα μεθυλιωμένα παράγωγα του τολουολίου, δηλαδή στα τρία ισομερή του ξυλολίου, παρατηρήθηκε και πάλι υπέρθεση δύο διαδικασιών λόγω της αρχικής διέγερσης της κατάστασης σθένους S_3 και ορισμένων καταστάσεων Rydberg, συγκεκριμένα μίας 5s για το ο- και το μ-ξυλόλιο και τριών 5p για το π-ξυλόλιο. Ο χρόνος ζωής των καταστάσεων Rydberg, οι οποίες αποδιεγείρονται προς την S_3 , είναι σημαντικά μεγαλύτερος σε σχέση με τον αντίστοιχο στην περίπτωση του τολουολίου, γεγονός που αποδίδεται στον υψηλότερο κύριο κβαντικό αριθμό και βρίσκεται σε συμφωνία με τα φασματικά χαρακτηριστικά των μορίων αυτών. Διαπιστώθηκε επίσης ότι η υποκατάσταση με μεθύλιο στο δακτύλιο του τολουολίου επηρεάζει τη διαδικασία αποδιέγερσης από τις υψηλά διεγερμένες καταστάσεις σθένους και μάλιστα με τρόπο που παρουσιάζει ισχυρή εξάρτηση από τη σχετική θέση μεταξύ των μεθυλίων. Πιο συγκεκριμένα, τα χαρακτηριστικά της μετάβασης $S_3 \rightarrow S_2$ διευκρινίστηκαν συγκρίνοντας την αντίστοιχη χρονική σταθερά για τα τρία ισομερή και καταλήγοντας στο συμπέρασμα ότι αυξάνεται κατά τη σειρά ορθο-<μετα-<παρα-, με το χρόνο αυτό για το ορθο-ισομερές να είναι παρόμοιος με τον αντίστοιχο του τολουολίου. Ακριβώς η αντίθετη συμπεριφορά (μείωση κατά τη σειρά ορθο->μετα->παρα-) προσδιορίστηκε για το χρόνο ζωής της

κατάστασης S_2 , που σχετίζεται με τη μετάβαση $S_2 \rightarrow S_1/T_3$ (υπάρχει διακλάδωση και μετάβαση από την S_2 προς την πρώτη διεγερμένη απλή και την τρίτη διεγερμένη τριπλή κατάσταση, όπως έχει συζητηθεί και στη βιβλιογραφία), ενώ ο χρόνος αυτός για το παρα-ισομερές είναι παρόμοιος με τον αντίστοιχο του τολουολίου. Οι παρατηρήσεις αυτές οδηγούν στο συμπέρασμα ότι, κατά τη μετάβαση $S_3 \rightarrow S_2$, ο ανθρακικός δακτύλιος των ξυλολίων παραμορφώνεται κατά τρόπο που περιλαμβάνει κίνηση του ατόμου άνθρακα που βρίσκεται απέναντι από το μεθύλιο. Αντιθέτως, κατά την αποδιέγερση από την S_2 ο δακτύλιος παραμορφώνεται εκτός επιπέδου σε μορφή «μισής βάρκας», παρόμοιας με εκείνη του τολουολίου, και στην περίπτωση των ξυλολίων. Επιπλέον, η προσεκτική εξέταση του λόγου $[P-CH_3]^+/[P-H]^+$ των δύο ιοντικών θραυσμάτων που παρατηρήθηκαν οδήγησε στη διαπίστωση ότι, κατά την «καθοδική κίνηση» $S_3 \rightarrow S_2 \rightarrow S_1/T_3$, διεγείρονται τρόποι ταλάντωσης που περιλαμβάνουν κίνηση των μεθυλίων. Η διαδικασία αυτή είναι πιο αποτελεσματική στην περίπτωση του ο-ξυλολίου, όπου τα δύο μεθύλια γειτνιάζουν και αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Διαδικασίες ισομερισμού των κατιόντων προς δομές επταμελούς δακτυλίου είναι πιθανό να λαμβάνουν χώρα και στα ξυλόλια.

Η τρίτη κατηγορία παραγώγων του τολουολίου που μελετήθηκε, τα αλογονωμένα παράγωγα 4-φθορο-, 4-χλωρο- και 4-βρωμοτολουόλιο, έχει ως βασικό χαρακτηριστικό την εισαγωγή (π, σ^*) και (n, σ^*) διασπαστικών καταστάσεων στις διαδικασίες αποδιέγερσης από την αρχικά διεγερμένη κατάσταση στα 160 nm, η οποία αποδίδεται στην S_3 . Οι χρόνοι ζωής που προσδιορίστηκαν με την εφαρμογή του μοντέλου προσαρμογής στο σήμα του πατρικού ιόντος P^+ και των ιοντικών θραυσμάτων (αποκλειστικά $[P-H]^+$ για το φθοροτολουόλιο, $[P-H]^+$ και $[P-X]^+$ για τα άλλα δύο μόρια, όπου το X αναφέρεται στο αλογόνο) υποδεικνύουν ότι ακολουθούνται δύο διαφορετικά «μονοπάτια» αποδιέγερσης από την S_3 : 1) αποδιέγερση από την S_3 προς τη δεύτερη διεγερμένη διασπαστική κατάσταση S_2 και έπειτα προς την S_1 , που οδηγεί το κυματοπακέτο πίσω προς την περιοχή Franck-Condon και 2) το πέρασμα από το πρώτο ελάχιστο της S_3 στο δεύτερο, σε μία θέση όπου ο δεσμός C-X έχει επιμηκυνθεί, και ακολούθως αποδιέγερση προς μία διασπαστική κατάσταση, όπου ο δεσμός C-X επιμηκύνεται ακόμη περισσότερο. Το πρώτο «μονοπάτι», στο οποίο φαίνεται πως περιλαμβάνεται και απευθείας εσωτερική μετατροπή από την S_3 στην S_1 , οδηγεί σχεδόν αποκλειστικά στην παραγωγή πατρικών ιόντων, ενώ από το δεύτερο παράγονται τα ιοντικά θραύσματα. Στην περίπτωση του φθοροτολουολίου δεν ανιχνεύτηκαν θραύσματα $[P-F]^+$, παρατήρηση που βρίσκεται σε συμφωνία με τα φάσματα ηλεκτρονιακού ιονισμού (EI). Η διερεύνηση του λόγου $[P-Cl]^+/[P-H]^+$ συναρτήσεως της χρονικής καθυστέρησης για το χλωροτολουόλιο έδειξε πως κατά τη διαδικασία αποδιέγερσης μεταφέρεται ταλαντωτική ενέργεια προς το δεσμό C-Cl, η οποία ενισχύει την απώλεια Cl και οδηγεί σε αύξηση του λόγου με το χρόνο. Η διαπίστωση αυτή είναι συμβατή με την πρότασή μας ότι η αποδιέγερση λαμβάνει χώρα κατά μήκος της συντεταγμένης C-X.

Συνοψίζοντας, η εφαρμογή της διαδικασίας άντλησης-ανίχνευσης με μονοφωτονική διέγερση στην περιοχή του υπεριώδους κενού στην κλίμακα των fs σε συνδυασμό με τη φασματοσκοπία μάζας χρόνου πτήσης, τεχνική που χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά στα συγκεκριμένα μόρια, έδωσε σημαντικές πληροφορίες για τη δυναμική του τολουολίου και την επίδραση της υποκατάστασης. Τα «μονοπάτια» αποδιέγερσης από τις υψηλά διεγερμένες καταστάσεις Rydberg και S_3 έπειτα από μονοφωτονική απορρόφηση στα 160 nm διερευνήθηκαν διεξοδικά με την εφαρμογή ενός μοντέλου ανάλυσης ακριβέστερου από το ευρέως χρησιμοποιούμενο μοντέλο της απλής άθροισης εκθετικών συναρτήσεων συνελιγμένων με τη συνάρτηση απόκρισης της πειραματικής διάταξης. Τα αποτελέσματα που εξήχθησαν δείχνουν την παραμόρφωση του δακτυλίου στη μορφή «μισής βάρκας», ενώ η υποκατάσταση με αλογόνο περιπλέκει τις διαδικασίες που ακολουθούν την αρχική διέγερση, αυξάνοντας τον αριθμό των «μονοπατιών» αποδιέγερσης και τροποποιώντας το είδος των καταστάσεων που εμπλέκονται. Τα συμπεράσματα αυτά μπορούν να αποδειχτούν ιδιαίτερα σημαντικά ακόμη και στη μελέτη της δυναμικής μορίων βιολογικού ενδιαφέροντος κατόπιν της αλληλεπίδρασής τους με υπεριώδη ακτινοβολία.

Προτάσεις για Βελτίωση και Περαιτέρω Μελέτη

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε πειραματικά η δυναμική του τολουολίου και παραγώγων του με τη χρήση της τεχνικής άντλησης-ανίχνευσης με συγκεκριμένα και μη μεταβλητά μήκη κύματος. Ως συνέχεια και διεύρυνση της μελέτης αυτής θα μπορούσαν να γίνουν κάποιες βελτιώσεις και αναβαθμίσεις σε επίπεδο πειραματικής διάταξης και διαδικασίας καθώς και σε θεωρητικό επίπεδο. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν επίσης και άλλα μοριακά συστήματα, τα οποία μπορούν να μελετηθούν με την ίδια ή παρόμοιες τεχνικές.

Αρχικά θα μπορούσε να εφαρμοστεί η τεχνική άντλησης-ανίχνευσης χρησιμοποιώντας αρμονικές και στους δύο κλάδους, για παράδειγμα την 5^η και την 3^η, προκειμένου και η διέγερση και ο ιονισμός/διάσπαση να γίνονται μονοφωτονικά, σχήμα που μέχρι στιγμής δεν έχει εφαρμοστεί στην περίπτωση υψηλά διεγερμένων καταστάσεων σε παράγωγα του βενζολίου. Η εισαγωγή ενός συστήματος παραγωγής 3^η αρμονικής με τη χρήση κρυστάλλων στον κλάδο ανίχνευσης θα μπορούσε να οδηγήσει σε μία τροποποίηση της διάταξης προς αυτή την κατεύθυνση χωρίς να χρειαστεί να γίνουν περαιτέρω αλλαγές. Ωστόσο, αν η τεχνική αυτή εφαρμοστεί σε παράγωγα του βενζολίου ή του τολουολίου, όπως στην παρούσα εργασία, περιπλέκεται το σχήμα αρχικής διέγερσης, διότι η 3^η (266 nm) και η 5^η αρμονική (160 nm) μπορούν να διεγείρουν την πρώτη διεγερμένη κατάσταση S₁ και την τρίτη διεγερμένη S₃ μαζί με καταστάσεις Rydberg αντίστοιχα. Και οι δύο δέσμες θα λειτουργούν επομένως ως δέσμες άντλησης ή ανίχνευσης. Θα ήταν ενδιαφέρον να διερευνηθεί αν αυτές οι δύο διαδικασίες, που θα εκτυλίσσονται προς αντίθετους χρόνους, μπορούν να αποσυζευχθούν δίνοντας χρήσιμα αποτελέσματα.

Η πειραματική διαδικασία θα αναβαθμιζόταν ιδιαίτερα αν υπήρχε η δυνατότητα μεταβολής του μήκους κύματος της δέσμης άντλησης, προκειμένου να γίνεται επιλεκτική διέγερση συγκεκριμένων ηλεκτροδονητικών επιπέδων. Ο οπτικός παραμετρικός ενισχυτής (Optical Parametric Amplifier, OPA) που είναι ήδη εγκατεστημένος στο Κέντρο Εφαρμογών Laser του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί, εφόσον η έντασή του επαρκεί, για την παραγωγή αρμονικών μεταβλητού μήκους κύματος. Μία τέτοια αναβάθμιση βέβαια απαιτεί αρκετές τροποποιήσεις στην υπάρχουσα πειραματική διάταξη, σε επίπεδο οπτικών εξαρτημάτων αλλά και γενικότερου σχεδιασμού.

Επιπλέον, η αντικατάσταση της τεχνικής της φασματοσκοπίας μάζας χρόνου πτήσης από την τεχνική απεικόνισης ταχυτήτων (Velocity Map Imaging, VMI), είτε ηλεκτρονίων είτε ιόντων είτε ακόμα και συνδυασμού τους μέσω της φασματοσκοπίας σύμπτωσης φωτοηλεκτρονίων-φωτοϊόντων (Photoelectron Photoion Coincidence Spectroscopy, PEPICO), θα μπορούσε πιθανώς να δώσει

περισσότερες πληροφορίες σχετικά με τις καταστάσεις από τις οποίες προέρχονται τα ηλεκτρόνια ή τα ιοντικά θραύσματα. Ωστόσο, μία τέτοια τεχνική απαιτεί θωράκιση του χώρου ανίχνευσης από το μαγνητικό πεδίο της Γης με τη χρήση μ-metal, κάμερα καταγραφής και λοιπό εξοπλισμό συνοδευόμενο από το κατάλληλο λογισμικό ανάλυσης.

Πέραν του καθαρά πειραματικού μέρους της μελέτης της δυναμικής αρωματικών μορίων, κρίνεται ιδιαίτερα σημαντική η δυνατότητα πραγματοποίησης θεωρητικών υπολογισμών, με ειδικά λογισμικά, των καμπυλών και επιφανειών δυναμικής ενέργειας καθώς και των αντίστοιχων δομών των υπό μελέτη μορίων. Η ύπαρξη τέτοιων θεωρητικών δεδομένων σε συνδυασμό με τα πειραματικά εξασφαλίζει μία πολύ πληρέστερη εικόνα για τη δυναμική των μορίων, απαιτεί όμως ειδική γνώση της χρήσης των λογισμικών.

Τα μοριακά συστήματα που θα μπορούσαν να μελετηθούν ως συνέχεια της παρούσας διατριβής ή με τη χρήση κάποιων από τις τεχνικές που αναφέρθηκαν προηγουμένως είναι είτε αρωματικά μόρια με υποκαταστάτες διαφορετικούς από αυτούς που ήδη μελετήθηκαν περιμετρικά του βενζολικού δακτυλίου είτε ακόμα περισσότερο επάνω στο βενζολικό δακτύλιο. Στη δεύτερη κατηγορία συγκαταλέγονται μόρια όπως η πυριδίνη, η πυριμιδίνη, η πυραζίνη και η πυριδαζίνη, τα οποία περιλαμβάνουν έναν ή δύο υποκαταστάτες αζώτου (N) επάνω στο δακτύλιο και έχουν ήδη μελετηθεί φασματοσκοπικά από μέλη της ομάδας [18]. Μία δεύτερη ομάδα μορίων θα μπορούσαν να αποτελέσουν οι πικολίνες, με έναν υποκαταστάτη αζώτου επάνω στο δακτύλιο και ένα μεθύλιο περιμετρικά. Τα μόρια αυτά παρουσιάζουν γενικά αυξημένο βιολογικό ενδιαφέρον, επειδή αποτελούν πρόδρομα μόρια των βάσεων των νουκλεοτιδίων του DNA και του RNA [19,163,164]. Σε επόμενη φάση θα μπορούσε να διερευνηθεί και η δυναμική μορίων με περισσότερους του ενός αρωματικούς δακτυλίους, όπως το αζωβενζόλιο, το οποίο παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον λόγω του ισομερισμού του από την *trans* στη *cis* δομή με απορρόφηση υπεριώδους ακτινοβολίας, φαινόμενο που βρίσκει εφαρμογή στους μοριακούς διακόπτες [165,166], καθώς και μακρομόρια βιολογικού ενδιαφέροντος.

Τέλος, η γνώση που έχουμε αποκομίσει σχετικά με μόρια που αποτελούνται από ένα βενζολικό δακτύλιο σε συνδυασμό με την εμπειρία στη χρήση της τεχνικής άντλησης-ανίχνευσης θα μπορούσε να αποτελέσει τη βάση για τη μελέτη πιο σύνθετων δομών με εφαρμογές στη νανοτεχνολογία. Ένα τέτοιο παράδειγμα αποτελεί το γραφένιο, του οποίου δομικό συστατικό είναι ο βενζολικός δακτύλιος. Η ακτινοβολία με παλμό υπεριώδους ακτινοβολίας σε ένα σημείο ενός φύλλου γραφενίου και η ανίχνευση ιδιοτήτων που σχετίζονται με την πυκνότητα ηλεκτρονιακού νέφους, όπως η ανακλαστικότητα, σε κάποιο άλλο σημείο, θα μπορούσε να δώσει πληροφορίες για τη ροή του ηλεκτρονιακού νέφους μέσα στο πλέγμα δακτυλίων μετά την ακτινοβολία. Τέτοιου είδους διαδικασίες έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον ερευνητών [167,168] και βρίσκουν εφαρμογή σε συστήματα μοριακών οπτοηλεκτρονικών.

Παράρτημα Ι

Πίνακες χαρακτήρων και γινομένων
της ομάδας συμμετρίας σημείου D_{6h}

Πίνακας χαρακτήρων

	E	2C ₆	2C ₃	C ₂	3C' ₂	3C'' ₂	i	2S ₃	2S ₆	σ _h	3σ _d	3σ _v	Linear, rotations	Quadratic
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	1	1	-1	-1	1	1	1	1	-1	-1	R _z	
B_{1g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		
B_{2g}	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1		
E_{1g}	2	1	-1	-2	0	0	2	1	-1	-2	0	0	(R _x , R _y)	(xz, yz)
E_{2g}	2	-1	-1	2	0	0	2	-1	-1	2	0	0		(x^2-y^2, xy)
A_{1u}	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	z	
B_{1u}	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1		
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1		
E_{1u}	2	1	-1	-2	0	0	-2	-1	1	2	0	0	(x, y)	
E_{2u}	2	-1	-1	2	0	0	-2	1	1	-2	0	0		

Πίνακας γινομένων

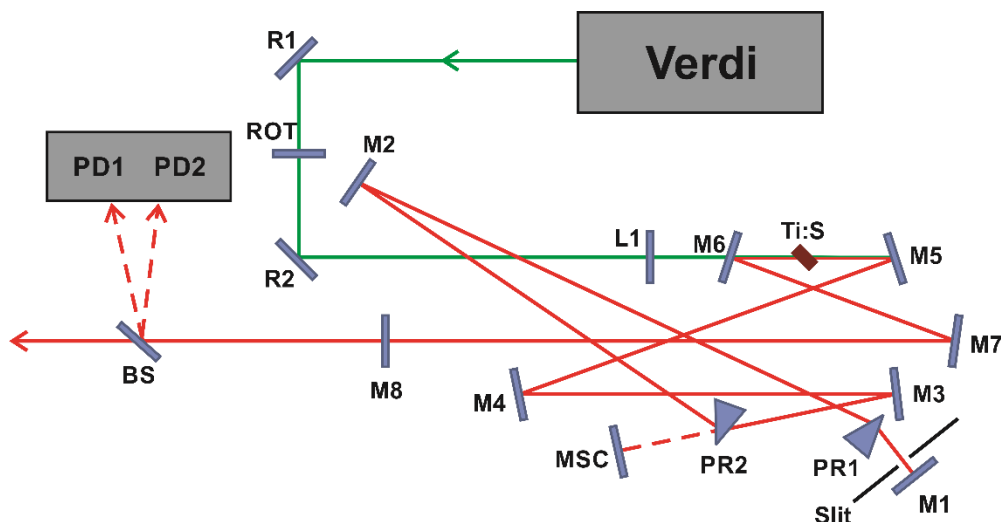
	A _{1g}	A _{2g}	B _{1g}	B _{2g}	E _{1g}	E _{2g}	A _{1u}	A _{2u}	B _{1u}	B _{2u}	E _{1u}	E _{2u}
A_{1g}	A _{1g}	A _{2g}	B _{1g}	B _{2g}	E _{1g}	E _{2g}	A _{1u}	A _{2u}	B _{1u}	B _{2u}	E _{1u}	E _{2u}
A_{2g}	A _{2g}	A _{1g}	B _{2g}	B _{1g}	E _{1g}	E _{2g}	A _{2u}	A _{1u}	B _{2u}	B _{1u}	E _{1u}	E _{2u}
B_{1g}	B _{1g}	B _{2g}	A _{1g}	A _{2g}	E _{2g}	E _{1g}	B _{1u}	B _{2u}	A _{1u}	A _{2u}	E _{2u}	E _{1u}
B_{2g}	B _{2g}	B _{1g}	A _{2g}	A _{1g}	E _{2g}	E _{1g}	B _{2u}	B _{1u}	A _{2u}	A _{1u}	E _{2u}	E _{1u}
E_{1g}	E _{1g}	E _{1g}	E _{2g}	E _{2g}	A _{1g} +A _{2g} +E _{2g}	B _{1g} +B _{2g} +E _{1g}	E _{1u}	E _{1u}	E _{2u}	E _{2u}	A _{1u} +A _{2u} +E _{2u}	B _{1u} +B _{2u} +E _{1u}
E_{2g}	E _{2g}	E _{2g}	E _{1g}	E _{1g}	B _{1g} +B _{2g} +E _{1g}	A _{1g} +A _{2g} +E _{2g}	E _{2u}	E _{2u}	E _{1u}	E _{1u}	B _{1u} +B _{2u} +E _{1u}	A _{1u} +A _{2u} +E _{2u}
A_{1u}	A _{1u}	A _{2u}	B _{1u}	B _{2u}	E _{1u}	E _{2u}	A _{1g}	A _{2g}	B _{1g}	B _{2g}	E _{1g}	E _{2g}
A_{2u}	A _{2u}	A _{1u}	B _{2u}	B _{1u}	E _{1u}	E _{2u}	A _{2g}	A _{1g}	B _{2g}	B _{1g}	E _{1g}	E _{2g}
B_{1u}	B _{1u}	B _{2u}	A _{1u}	A _{2u}	E _{2u}	E _{1u}	B _{1g}	B _{2g}	A _{1g}	A _{2g}	E _{2g}	E _{1g}
B_{2u}	B _{2u}	B _{1u}	A _{2u}	A _{1u}	E _{2u}	E _{1u}	B _{2g}	B _{1g}	A _{2g}	A _{1g}	E _{2g}	E _{1g}
E_{1u}	E _{1u}	E _{1u}	E _{2u}	E _{2u}	A _{1u} +A _{2u} +E _{2u}	B _{1u} +B _{2u} +E _{1u}	E _{1g}	E _{1g}	E _{2g}	E _{2g}	A _{1g} +A _{2g} +E _{2g}	B _{1g} +B _{2g} +E _{1g}
E_{2u}	E _{2u}	E _{2u}	E _{1u}	E _{1u}	B _{1u} +B _{2u} +E _{1u}	A _{1u} +A _{2u} +E _{2u}	E _{2g}	E _{2g}	E _{1g}	E _{1g}	B _{1g} +B _{2g} +E _{1g}	A _{1g} +A _{2g} +E _{2g}

Παράρτημα II

Σύστημα παλμικού laser χρονικής διάρκειας παλμού ~30 fs

Το femtosecond laser του Κέντρου Εφαρμογών Laser του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων (Mica και Legend Elite DUO USX, Coherent) [169,170], το οποίο χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα της παρούσας εργασίας, αποτελείται από δύο βασικά μέρη, τον ταλαντωτή (oscillator, Mica) [36] και τον ενισχυτή (amplifier, Legend Elite DUO USX) [37].

Προκειμένου να παραχθεί παλμός διάρκειας μερικών fs χρησιμοποιείται ως ενεργό υλικό κάποιος κρύσταλλος, επειδή το ενεργειακό εύρος στις μπάντες των κρυστάλλων εξασφαλίζει την εκπομπή ενός εύρους συχνοτήτων άρα και την πεπερασμένη διάρκεια του παλμού σύμφωνα με τη σχέση $\Delta\omega\Delta t \sim 1$. Συγκεκριμένα, στον ταλαντωτή Mica (Σχήμα Π1) χρησιμοποιείται κρύσταλλος ζαφειριού με προσμίξεις τιτανίου (Ti:sapphire). Η αντιστροφή πληθυσμού στον κρύσταλλο επιτυγχάνεται με την εστίαση επάνω του δέσμης laser στα 532 nm (Verdi, Coherent), παραγόμενης κατόπιν διπλασιασμού συχνότητας (από τα 1064 nm) από την εστίαση δέσμης laser διόδου πάνω σε κρύσταλλο YVO_4 με προσμίξεις νεοδυμίου (Nd:YVO₄). Από τον κρύσταλλο Ti:S παράγονται με εξαναγκασμένη εκπομπή φωτόνια με μεγάλο εύρος μηκών κύματος γύρω από τα 800 nm. Από αυτά ενισχύονται στο οπτικό αντηχείο (ορίζεται από τα κάτοπτρα M1 και M8) μόνο εκείνα για τα οποία το μήκος του αντηχείου είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος (διαμήκεις ρυθμοί, longitudinal modes). Αρχικά οι διαμήκεις ρυθμοί έχουν τυχαίες διαφορές φάσης μεταξύ τους, με αποτέλεσμα να μην παράγεται σταθερός παλμός (continuous wave, CW). Στη συνέχεια, το κάτοπτρο M4, το οποίο είναι τοποθετημένο σε βάση με κατάλληλο μηχανισμό, προκαλεί μία διαταραχή, με αποτέλεσμα οι ρυθμοί να αποκτήσουν κάποια στιγμή κατάλληλη διαφορά φάσης ώστε να παραχθεί ένας πρώτος παλμός. Τότε, η ένταση της δέσμης πάνω στον κρύσταλλο αυξάνεται πολύ και, λόγω του οπτικού φαινομένου Kerr, ο κρύσταλλος λειτουργεί ως φακός ενισχύοντας περαιτέρω τον παλμό. Με τον τρόπο αυτό (παθητική εγκλείδωση ρυθμών, passive modelocking) προκύπτουν παλμοί διάρκειας μερικών fs. Προκειμένου να αποφευχθεί η χρονική διαπλάτυνση του παλμού εξαιτίας της διασποράς στα διάφορα οπτικά εξαρτήματα της οπτικής κοιλότητας, χρησιμοποιούνται δύο πρίσματα (PR1, PR2), τα οποία αντισταθμίζουν το θετικό chirp που έχει αποκτήσει ο παλμός εισάγοντας αρνητική διασπορά της ταχύτητας ομάδας (negative GVD). Η εξερχόμενη από την κοιλότητα δέσμη αποτελείται τελικά από σειρά παλμών διάρκειας ~15 fs, κεντρικού μήκους κύματος 780 nm, φασματικού εύρους >100 nm, πόλωσης s, ισχύος ~350 mW και συχνότητας παλμών 80 MHz. Ένας διαχωριστής δέσμης (BS), οδηγεί μέρος της δέσμης σε δύο φωτοδιόδους (PD1, PD2), προκειμένου να ελέγχονται τα χαρακτηριστικά της και να συγχρονίζονται τα επόμενα τμήματα του συστήματος του laser.



Σχήμα Π1 Απεικόνιση του συστήματος του ταλαντωτή (Micra). Ως ενεργό υλικό χρησιμοποιείται ο κρύσταλλος Ti:S, ενώ τα κάτοπτρα M1 και M8 ορίζουν το οπτικό αντηχείο. Τα πρίσματα PR1 και PR2 διορθώνουν τη διαπλάτυνση του παλμού εξαιτίας της διασποράς και ο διαχωριστής δέσμης BS οδηγεί μέρος της δέσμης στις φωτοδιόδους PD1 και PD2. R1, R2: κάτοπτρα, ROT: πολωτής, L1: συγκεντρωτικός φακός

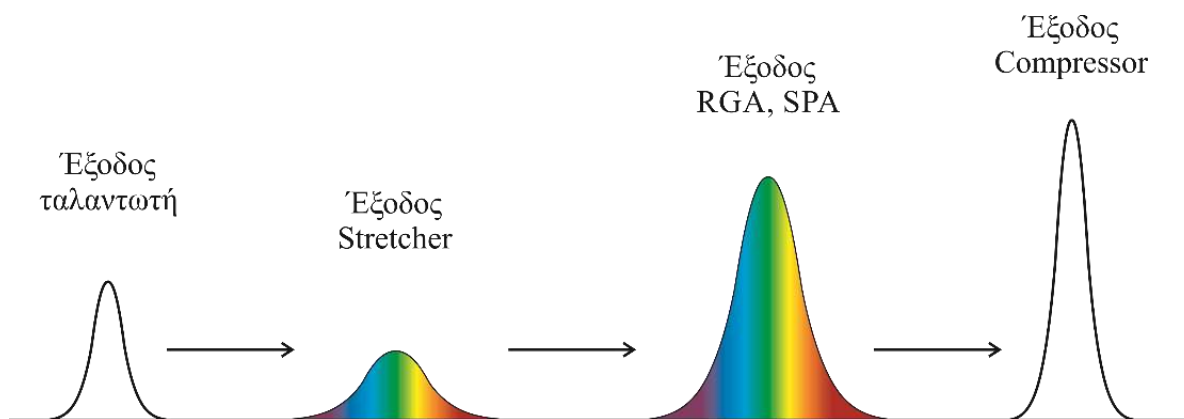
Η δέσμη που εξέρχεται από τον ταλαντωτή δεν έχει την ένταση που απαιτείται για την πραγματοποίηση πειραμάτων, για το λόγο αυτό πρέπει στη συνέχεια να ενισχυθεί. Λόγω όμως της μικρής διάρκειας του παλμού, η ενισχυμένη δέσμη θα μπορούσε να καταστρέψει τα οπτικά εξαρτήματα του συστήματος ενίσχυσης. Κατά συνέπεια, ο παλμός πρέπει πρώτα να διευρυνθεί χρονικά, έπειτα να ενισχυθεί και στο τέλος να συμπιεστεί και πάλι στο χρόνο προκειμένου να χρησιμοποιηθεί. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται Chirped Pulse Amplification (CPA). Το σύστημα του ενισχυτή περιλαμβάνει επομένως τρία τμήματα: 1) το Stretcher, 2) τον κυρίως ενισχυτή (Amplifier, RGA, SPA) και 3) τον Compressor.

Στο Stretcher η δέσμη από τον ταλαντωτή προσπίπτει σε φράγμα περίθλασης, το οποίο επάγει χωρικό διαχωρισμό των συχνοτήτων από τις οποίες αποτελείται ο παλμός. Με ένα σύστημα επίπεδων και σφαιρικών κατόπτρων η δέσμη προσπίπτει συνολικά τρεις φορές πάνω στο φράγμα, με το κάθε μήκος κύματος να διανύει λίγο διαφορετικό οπτικό δρόμο. Όταν τελικά η δέσμη ανασυγκροτηθεί χωρικά και εξέλθει από το Stretcher, έχει εισαχθεί στον παλμό θετικό chirp, δηλαδή τα μικρά μήκη κύματος (μεγάλες συχνότητες) έχουν καθυστερήσει περισσότερο από τα μεγάλα (μικρές συχνότητες). Ο παλμός αρχικής διάρκειας ~ 15 fs έχει διευρυνθεί κατά 10^4 φορές.

Στο επόμενο τμήμα, τον κυρίως ενισχυτή, η δέσμη ενισχύεται σε δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο (RGA) η δέσμη εισέρχεται σε οπτική κοιλότητα με ενεργό υλικό ένα κρύσταλλο Ti:sapphire, ο οποίος αντλείται από παλμικό laser διάρκειας παλμού ~ 150 ns, κεντρικού μήκους κύματος 527 nm και ισχύος 60 W (Evolution, Coherent). Ένα σύστημα κατόπτρων, πλακιδίων σε γωνία Brewster και δύο κελιών Pockels (Pockels cells) αναγκάζει τη δέσμη να επαναλάβει τη διαδρομή μέσα στην κοιλότητα περίπου 15 φορές. Αφού επιτευχθεί η επιθυμητή ενίσχυση, η πόλωση αλλάζει κατάλληλα με τη χρήση του δεύτερου κελιού Pockel, η δέσμη ανακλάται σε πλακίδιο Brewster και εξέρχεται από την κοιλότητα. Στη συνέχεια οδηγείται στο δεύτερο στάδιο ενίσχυσης (single pass amplifier, SPA), όπου διέρχεται από έναν ακόμη κρύσταλλο Ti:sapphire, ο οποίος έχει αντληθεί με μέρος της δέσμης που αντλεί και τον κρύσταλλο της RGA. Μετά τα δύο στάδια ενίσχυσης, η ενέργεια του παλμού έχει αυξηθεί κατά περίπου 10^6 φορές σε σχέση με την αρχική. Ο συγχρονισμός της δέσμης άντλησης, της εξερχόμενης από τον ταλαντωτή δέσμης και των κελιών Pockels επιτυγχάνεται με τη χρήση εξωτερικής παλμογεννήτριας (synch and delay generator, SDG), η οποία σκανδαλίζεται από το σήμα της φωτοδιόδου PD1 του ταλαντωτή.

Στο τελευταίο τμήμα του ενισχυτή Legend (Compressor), η δέσμη εισέρχεται σε σύστημα φραγμάτων, το οποίο προκαλεί στον παλμό αρνητικό chirp (τα μεγάλα μήκη κύματος καθυστερούν περισσότερο από τα μικρά). Έτσι ο διευρυμένος από το Stretcher παλμός συμπιέζεται τώρα χρονικά και δεν παρουσιάζει πλέον chirp (unchirped pulse).

Με βάση τις προδιαγραφές, ο εξερχόμενος από το σύστημα παλμικού laser παλμός έχει διάρκεια ~ 20 fs, ενέργεια ~ 5.5 mJ/pulse, φασματικό εύρος ~ 60 nm και κεντρικό μήκος κύματος 800 nm. Η μέγιστη συχνότητα της σειράς παλμών είναι 1 kHz με δυνατότητα ρύθμισης από την SDG. Το Σχήμα Π2 παρουσιάζει συνοπτικά τη διαδικασία ενίσχυσης του παλμού.



Σχήμα Π2 Απεικόνιση της διαδικασίας ενίσχυσης του παλμού με τη μέθοδο Chirped Pulse Amplification (CPA).

Παράρτημα III

Λογισμικό αυτοματοποιημένης λήψης μετρήσεων

Η λήψη μετρήσεων γίνεται με αυτοματοποιημένο τρόπο μέσω λογισμικού ειδικά σχεδιασμένου σε περιβάλλον LabVIEW, ώστε να ελέγχει ταυτόχρονα και να συντονίζει την κινούμενη βάση που προκαλεί τη σχετική καθυστέρηση των δύο παλμών άντλησης και ανίχνευσης και την κάρτα καταγραφής P7888, να λαμβάνει τα φάσματα μάζας από την κάρτα, να τα αποθηκεύει σε προεπιλεγμένο φάκελο και να κάνει μία πολύ γρήγορη ανάλυση σε πραγματικό χρόνο για τον έλεγχο των συνθηκών λήψης μετρήσεων. Για να λειτουργήσει το πρόγραμμα πρέπει η συσκευή οδήγησης της κινούμενης βάσης να είναι ενεργοποιημένη, το πρόγραμμα της κάρτας να είναι ήδη ανοιχτό και να έχουν οριστεί οι επιθυμητές παράμετροι. Σε αντίθετη περίπτωση εμφανίζεται ένδειξη σφάλματος.

Πιο συγκεκριμένα, ο χρήστης του προγράμματος ορίζει αρχικά, μέσω της πρώτης επιφάνειας του προγράμματος (Panel, Σχήμα Π3) το φάκελο στον οποίο θα αποθηκεύονται τα φάσματα μάζας και ένα όνομα για τα αρχεία, το οποίο τίθεται στην αρχή του ονόματος του προς αποθήκευση αρχείου και ακολουθεί ο αριθμός που ορίζει τη θέση της κινούμενης βάσης χωρίς κόμμα ή τελεία (π.χ. a1234567). Ορίζεται επίσης ο τύπος αρχείου (π.χ. .csv, .dat) και το διαχωριστικό (delimiter) μεταξύ των στηλών που αποθηκεύονται (π.χ. «,», «.», «tab»). Έπειτα καθορίζεται το βήμα για τη λήψη φασμάτων μάζας (Accuracy step) και ο αριθμός των επαναλήψεων, δηλαδή ο αριθμός των βημάτων που θα πραγματοποιηθούν σε κάθε σάρωση. Κατά τη διάρκεια λήψης φασμάτων εμφανίζεται και η θέση στην οποία βρίσκεται εκείνη τη στιγμή η κινούμενη βάση (Position status), το φάσμα μάζας όπως λαμβάνεται από την κάρτα σε πραγματικό χρόνο και μπάρες, οι οποίες δείχνουν την εξέλιξη του τρέχοντος φάσματος καθώς και την εξέλιξη του συνόλου της σάρωσης.

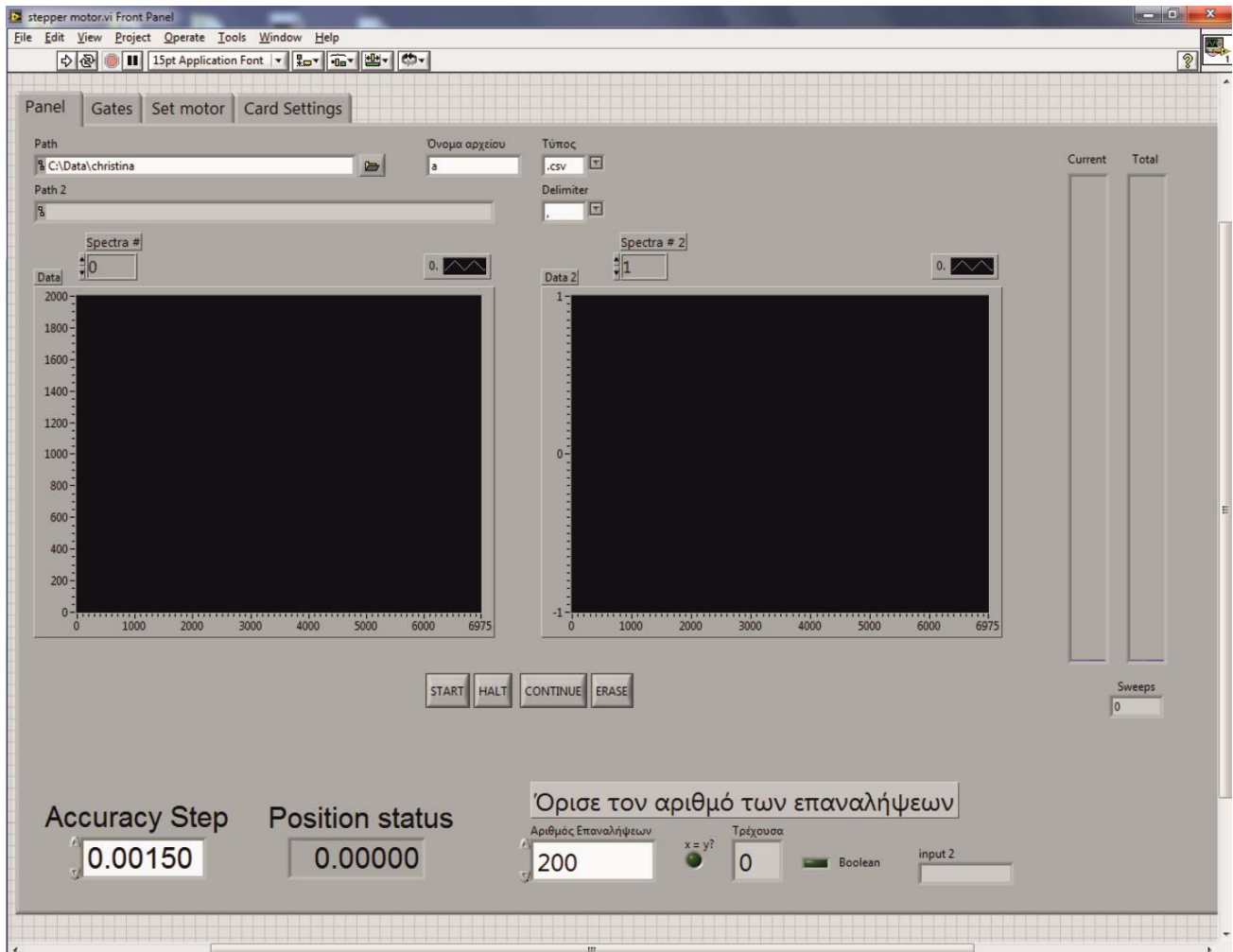
Στη δεύτερη επιφάνεια του προγράμματος (Gates, Σχήμα Π4) ορίζονται τα όρια μεταξύ των οποίων αθροίζεται το σήμα του φάσματος μάζας των ήδη αποθηκευμένων αρχείων της σάρωσης. Τα αποτελέσματα σχεδιάζονται δίπλα από τα όρια της αντίστοιχης κορυφής, προκειμένου να υπάρχει ένας πολύ γρήγορος τρόπος ελέγχου των συνθηκών, δεδομένου ότι η ολοκλήρωση μίας σάρωσης είναι συνήθως αρκετά χρονοβόρα. Υπάρχει η δυνατότητα ορισμού και παρακολούθησης μέχρι τριών κορυφών για δύο κανάλια λήψης σήματος. Επισημαίνεται ότι η ανάλυση αυτή συνίσταται στην απλή άθροιση (και όχι ολοκλήρωση) μεταξύ των καθορισμένων ορίων, χωρίς την αφαίρεση σήματος υποβάθρου ή οποιασδήποτε άλλης επεξεργασίας. Επίσης τα αποτελέσματά της δεν αποθηκεύονται. Στην επιφάνεια αυτή υπάρχει επίσης μπάρα που δείχνει την εξέλιξη του τρέχοντος φάσματος.

Στην τρίτη επιφάνεια (Set motor, Σχήμα Π5) δίνεται η δυνατότητα εξ αποστάσεως ρύθμισης ορισμένων παραμέτρων της συσκευής οδήγησης της κινούμενης βάσης. Συγκεκριμένα, ορίζεται η

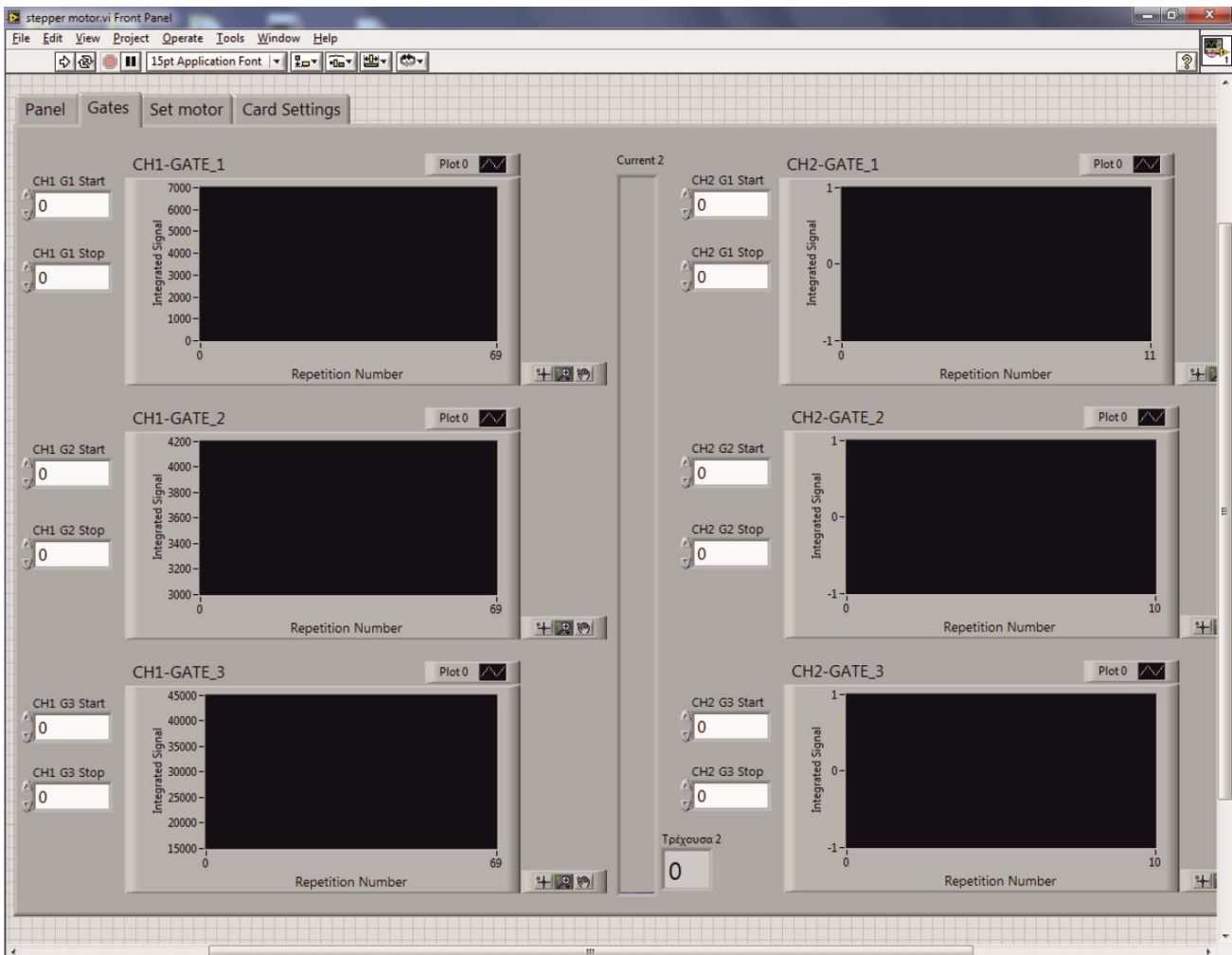
Παραρτήματα

αρχική θέση από την οποία θα ξεκινήσει η σάρωση (Start position), η ταχύτητα κίνησης, η επιτάχυνση και η επιβράδυνση. Μπορεί επίσης να γίνει κίνηση κατά βήματα με τη χρήση των πλήκτρων + και -.

Στην τέταρτη και τελευταία επιφάνεια (Card settings) παρουσιάζονται οι ήδη επιλεγμένες ρυθμίσεις της κάρτας καταγραφής. Δεν υπάρχει η δυνατότητα αλλαγής τους μέσω του προγράμματος αυτού.

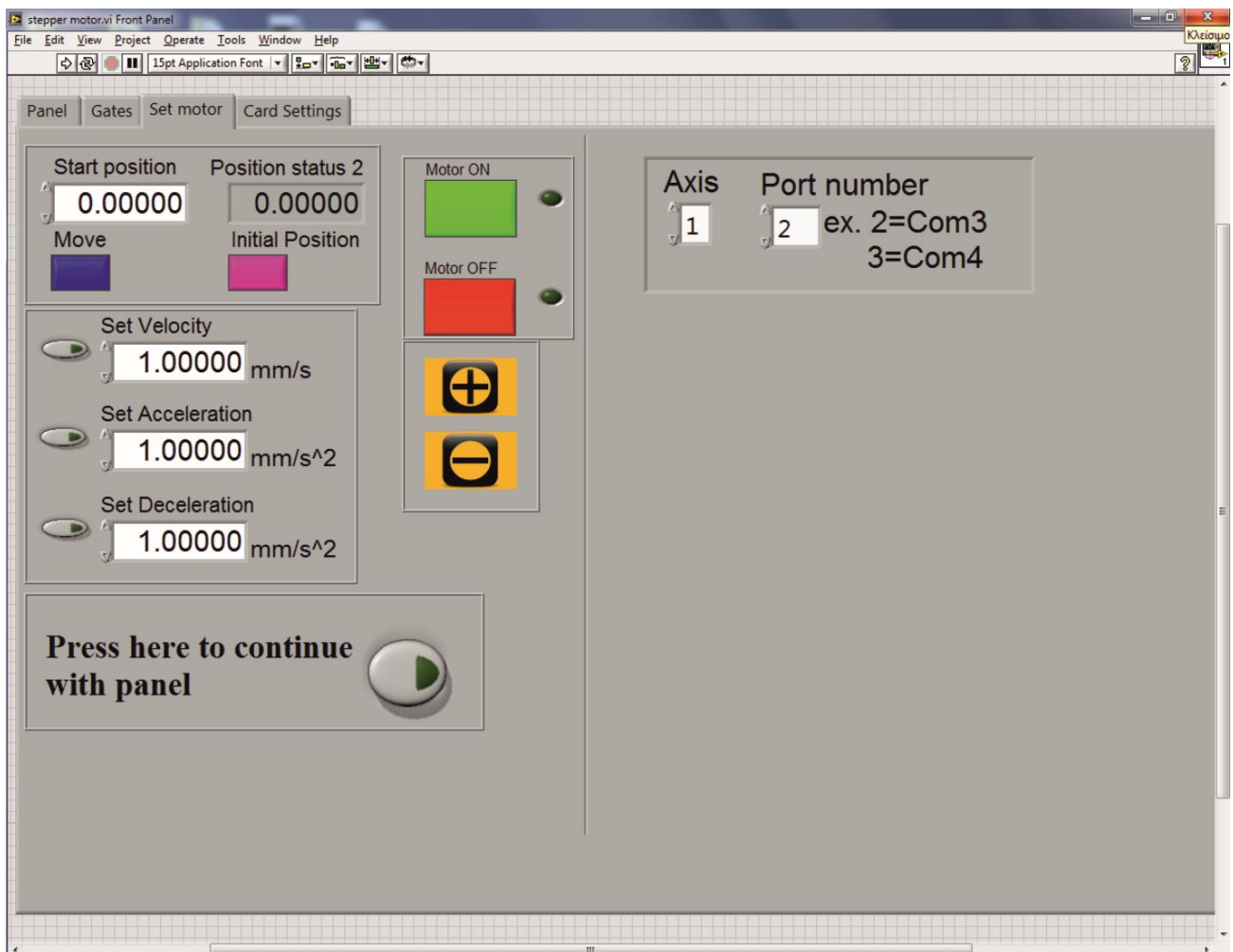


Σχήμα Π3 Πρώτη επιφάνεια του λογισμικού λήψης μετρήσεων. Ορίζεται ο φάκελος αποθήκευσης και το όνομα των αρχείων, το βήμα καθώς και ο αριθμός επαναλήψεων. Από την επιφάνεια αυτή γίνεται η εκκίνηση, η παύση και ο τερματισμός της σάρωσης (Start, Halt, Erase).



Σχήμα Π4 Δεύτερη επιφάνεια του λογισμικού λήψης μετρήσεων. Ορίζονται τα όρια των κορυφών ενδιαφέροντος και παρατηρείται σε πραγματικό χρόνο η εξέλιξη του αθροίσματος του σήματος μεταξύ των ορίων. Υπάρχει η δυνατότητα ορισμού μέχρι τριών κορυφών για δύο κανάλια.

Η εκκίνηση της σάρωσης γίνεται πιέζοντας το πλήκτρο Start στο Panel. Υπάρχει η δυνατότητα προσωρινής παύσης με τη χρήση του πλήκτρου Halt, συνέχισης με το Continue και τερματισμού με το Erase. Η σάρωση σταματά αυτομάτως όταν ολοκληρωθεί ο προκαθορισμένος αριθμός επαναλήψεων. Ένα αναδυόμενο παράθυρο ειδοποιεί για την ολοκλήρωσή της.



Σχήμα Π5 Τρίτη επιφάνεια του λογισμικού λήψης μετρήσεων. Ρυθμίζονται παράμετροι της συσκευής της κινούμενης βάσης, όπως η αρχική θέση, η ταχύτητα, η επιτάχυνση και η επιβράδυνση.

Παράρτημα IV

Αναλυτική περιγραφή του μοντέλου προσαρμογής (fitting)

Όπως ήδη αναφέρθηκε στην Παράγραφο 2.3, το πρόγραμμα προσαρμογής των δεδομένων που χρησιμοποιήθηκε για την εξαγωγή των χρόνων ζωής και των ενεργών διατομών των καταστάσεων των υπό μελέτη μορίων αναπτύχθηκε από την ομάδα του W. Fuβ και παρουσιάζεται αναλυτικά στη διατριβή της K. Κοσμά [51].

Ας θεωρήσουμε αρχικά την περίπτωση N μορίων, τα οποία βρίσκονται στη θεμελιώδη κατάσταση $|1\rangle$ και διεγείρονται με μονοφωτονική απορρόφηση από τη δέσμη άντλησης σε κάποια διεγερμένη κατάσταση $|2\rangle$, από όπου οδηγούνται στο συνεχές ιονισμού $|3\rangle$ μετά την αλληλεπίδραση με τη δέσμη ανίχνευσης (σύστημα τριών καταστάσεων). Η ισχύς του παλμού της γκαουσιανής δέσμης άντλησης περιγράφεται από τη σχέση

$$I_{pu}(t, r) = I_{pu}^0 \exp[-(t / \tau_{pu})^2] \exp[-2(r / w_{pu})^2], \quad (\text{II.1})$$

όπου τ_{pu} είναι η διάρκεια του παλμού, η οποία συνδέεται με το εύρος στο μισό του μεγίστου (FWHM) μέσω της σχέσης $\tau_{FWHM} = 2\sqrt{\ln 2} \tau_{pu}$, r είναι η κάθετη απόσταση από τον άξονα της δέσμης και w_{pu} η ακτίνα της δέσμης πάνω το εστιακό επίπεδο. Το μέγιστο του παλμού εμφανίζεται σε $t=0$. Ο αριθμός των φωτονίων άντλησης ανά μονάδα επιφάνειας και ανά μονάδα χρόνου είναι $F_{pu} = I_{pu} / \hbar \omega_{pu}$, επομένως ο αριθμός των μορίων που διεγείρονται ανά μονάδα χρόνου στην κατάσταση $|2\rangle$ είναι $n_2 = s_{pu} F_{pu} N$, όπου ω_{pu} είναι η φέρουσα κυκλική συχνότητα του παλμού και s_{pu} η ενεργός διατομή για απορρόφηση ενός φωτονίου άντλησης.

Με παρόμοιο τρόπο, η ισχύς της γκαουσιανής δέσμης ανίχνευσης περιγράφεται από τη σχέση

$$I_{pr}(t, r) = I_{pr}^0 \exp[-((t - \Delta t) / \tau_{pr})^2] \exp[-2(r / w_{pr})^2], \quad (\text{II.2})$$

θεωρώντας ότι ο παλμός αυτός αλληλεπιδρά με τα διεγερμένα μόρια μετά από χρόνο Δt . Ο αριθμός των μορίων που ιονίζονται είναι $n_3 = s_{pr}^{(l)} F_{pr}^l n_2$, όπου $s_{pr}^{(l)}$ είναι η ενεργός διατομή για απορρόφηση l φωτονίων της δέσμης ανίχνευσης. Τα υπόλοιπα μεγέθη ορίζονται όπως και στην περίπτωση της δέσμης άντλησης.

Ο ρυθμός μετάβασης από τη θεμελιώδη στη διεγερμένη κατάσταση είναι $W_{pu} = s_{pu} F_{pu}$, ενώ ο ρυθμός ιονισμού είναι $W_{pr} = s_{pr}^{(l)} F_{pr}^l$. Θεωρώντας ότι δεν υπάρχει κορεσμός, δηλαδή ο πληθυσμός της θεμελιώδους κατάστασης n_1 παραμένει πρακτικά σταθερός και ίσος με N , ενώ ισχύει $n_2, n_3 \ll n_1$, αν η διεγερμένη κατάσταση αποδιεγείρεται με ρυθμό k , η διαδικασία περιγράφεται από το εξής σύστημα διαφορικών εξισώσεων:

$$\frac{dn_1}{dt} = 0 \Rightarrow n_1 = N \quad (\text{Π.3})$$

$$\frac{dn_2}{dt} = W_{pu}(t)n_1 - kn_2 \Rightarrow \frac{dn_2}{dt} = W_{pu}(t)N - kn_2 \quad (\text{Π.4})$$

$$\frac{dn_3}{dt} = W_{pr}(t - \Delta t)n_2. \quad (\text{Π.5})$$

Για χρόνους πολύ πριν την άφιξη του παλμού άντλησης, δηλαδή για $t \rightarrow -\infty$, ισχύει $n_1 = N$ και $n_2 = n_3 = 0$. Η σχέση (Π.4), χρησιμοποιώντας τον παράγοντα ολοκλήρωσης $\exp(kt)$, δίνει

$$n_2(t) = N \int_{-\infty}^t \exp[-k(t-x)]W_{pu}(x)dx = A \exp(-kt) \left(1 + \operatorname{erf} \left[\frac{1}{\sqrt{2}} (t / \tau_{pu} - \tau_{pu}k) \right] \right), \quad (\text{Π.6})$$

όπου η A είναι μία σταθερά ανάλογη της ενεργού διατομής s_{pu} και $\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-u^2)du$ είναι η συνάρτηση σφάλματος. Μετά από ολοκλήρωση στη σχέση (Π.5) και αντικατάσταση του $n_2(t)$ από την

(Π.6), προκύπτει για το σήμα, δηλαδή τον αριθμό των ιόντων n_3 ,

$$\begin{aligned} S_1(\Delta t) \equiv n_3(\Delta t) &= \int_{-\infty}^{\infty} W_{pr}(t - \Delta t) \left[\int_{-\infty}^t N \exp[-k(t-x)]W_{pu}(x)dx \right] dt \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^t W_{pr}(t - \Delta t) N \exp[-k(t-x)]W_{pu}(x)dx dt. \end{aligned} \quad (\text{Π.7})$$

Με αλλαγή μεταβλητής $y = x - t + \Delta t$ η σχέση (Π.7) γράφεται

$$\begin{aligned} S_1(\Delta t) &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\Delta t} W_{pr}(t - \Delta t) N \exp[-k(\Delta t - y)]W_{pu}(y + t - \Delta t) dy dt \\ &= \int_{-\infty}^{\Delta t} \int_{-\infty}^{\infty} W_{pr}(t - \Delta t) N \exp[-k(\Delta t - y)]W_{pu}(y + t - \Delta t) dt dy \\ &= \int_{-\infty}^{\Delta t} N \exp[-k(\Delta t - y)] \left[\int_{-\infty}^{\infty} W_{pr}(t - \Delta t)W_{pu}(y + t - \Delta t) dt \right] dy \\ &= \int_{-\infty}^{\Delta t} N \exp[-k(\Delta t - y)] \left[\int_{-\infty}^{\infty} W_{pr}(x - y)W_{pu}(x) dx \right] dy \\ &= \int_{-\infty}^{\Delta t} N \exp[-k(\Delta t - y)]G(y) dy. \end{aligned} \quad (\text{Π.8})$$

Στη σχέση (Π.8) η συνάρτηση $G(y) = \int_{-\infty}^{\infty} W_{pr}(x - y)W_{pu}(x)dx$ είναι η αλληλοσυσχέτιση των

συναρτήσεων W_{pu} και W_{pr} , η οποία είναι ανάλογη της συνάρτησης $R(y) = \int_{-\infty}^{\infty} I_{pr}^l(x - y)I_{pu}(x)dx$,

δηλαδή της αλληλοσυσχέτισης των παλμών των δύο δεσμών ή, με άλλα λόγια, της συνάρτησης

απόκρισης της πειραματικής διάταξης. Κάνοντας την ολοκλήρωση της σχέσης (Π.8), προκύπτει για το σήμα:

$$S_1(\Delta t) = B \times e^{-k\Delta t} \times \left(1 + \operatorname{erf} \left[\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\Delta t \gamma - \frac{k}{2\gamma} \right) \right] \right), \quad (\text{Π.9})$$

όπου η B είναι σταθερά ανάλογη της ενεργού διατομής $s_{pr}^{(l)}$ και $\gamma^{-1} = \sqrt{t^{-1}\tau_{pr}^2 + \tau_{pu}^2}$ είναι το εύρος της συνάρτησης απόκρισης.

Στη συνέχεια θα εξετάσουμε την περίπτωση δύο διεγερμένων καταστάσεων ή «τοποθεσιών»: η δέσμη άντλησης διεγείρει τα μόρια στην κατάσταση $|2\rangle$, εκείνα αποδιεγείρονται αποκλειστικά προς την κατάσταση $|3\rangle$ με ρυθμό k_2 , η οποία χάνει πληθυσμό με ρυθμό k_3 (αριθμούμε τους ρυθμούς κατ' αντιστοιχία με τις καταστάσεις για λόγους διευκόλυνσης της κατανόησης). Θεωρώντας και πάλι ότι δεν υπάρχει κορεσμός, η διαδικασία αυτή περιγράφεται από το ακόλουθο σύστημα διαφορικών εξισώσεων:

$$\frac{dn_1}{dt} = 0 \Rightarrow n_1 = N$$

$$\frac{dn_2}{dt} = W_{pu}(t)N - k_2 n_2 \quad (\text{Π.10})$$

$$\frac{dn_3}{dt} = k_2 n_2 - k_3 n_3 \quad (\text{Π.11})$$

$$\frac{dn_4}{dt} = W_{pr}(t - \Delta t) n_3. \quad (\text{Π.12})$$

Στο σύστημα αυτό έχουμε θεωρήσει πως η δέσμη ανίχνευσης, η οποία αλληλεπιδρά με τα μόρια μετά από χρόνο Δt , ιονίζει μόνο εκείνα τα μόρια που βρίσκονται στην κατάσταση $|3\rangle$ (για το λόγο αυτό η εξίσωση (Π.12) εμφανίζει την εξάρτηση μόνο από τον πληθυσμό n_3). Η εξίσωση (Π.10) καταλήγει και πάλι στη σχέση (Π.6) για τον πληθυσμό n_2 . Με αντικατάστασή της στην (Π.11) προκύπτει

$$\begin{aligned} n_3(t) &= \frac{k_2}{k_3 - k_2} \left(N \int_{-\infty}^t \exp[-k_2(t-x)] W_{pu}(x) dx - N \int_{-\infty}^t \exp[-k_3(t-x)] W_{pu}(x) dx \right) \\ &= A_1 \exp(-k_2 t) \left(1 + \operatorname{erf} \left[\frac{1}{\sqrt{2}} (t / \tau_{pu} - \tau_{pu} k_2) \right] \right) + A_2 \exp(-k_3 t) \left(1 + \operatorname{erf} \left[\frac{1}{\sqrt{2}} (t / \tau_{pu} - \tau_{pu} k_3) \right] \right). \end{aligned} \quad (\text{Π.13})$$

Το σήμα S_2 που προκύπτει από τον ιονισμό του πληθυσμού n_3 , δηλαδή ο πληθυσμός n_4 , δίνεται τώρα από τη σχέση

$$\begin{aligned} S_2(\Delta t) &= \frac{k_2}{k_3 - k_2} \left(\int_{-\infty}^{\Delta t} N \exp[-k_2(\Delta t - y)] G(y) dy - \int_{-\infty}^{\Delta t} N \exp[-k_3(\Delta t - y)] G(y) dy \right) \\ &= B_1 \times e^{-k_2 \Delta t} \times \left(1 + \operatorname{erf} \left[\frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta t \gamma - k_2 / 2\gamma) \right] \right) + B_2 \times e^{-k_3 \Delta t} \times \left(1 + \operatorname{erf} \left[\frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta t \gamma - k_3 / 2\gamma) \right] \right). \end{aligned} \quad (\text{Π.14})$$

Στην πραγματικότητα, επειδή μέρος του δείγματος των μορίων βρίσκεται ακόμα στην κατάσταση $|2\rangle$, ενώ κάποια άλλα έχουν ήδη αποδιεγερθεί προς την $|3\rangle$ όταν το δείγμα αλληλεπιδρά με τη δέσμη ανίχνευσης, το συνολικό σήμα είναι το άθροισμα των σημάτων από την κάθε κατάσταση, δηλαδή

$$\begin{aligned}
 \text{Sig}(\Delta t) &= S_1(\Delta t) + S_2(\Delta t) \\
 &= B \times e^{-k_2 \Delta t} \times \left(1 + \text{erf} \left[\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\Delta t \gamma - \frac{k_2}{2\gamma} \right) \right] \right) \\
 &\quad + B_1 \times e^{-k_2 \Delta t} \times \left(1 + \text{erf} \left[\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\Delta t \gamma - k_2 / 2\gamma \right) \right] \right) \\
 &\quad + B_2 \times e^{-k_3 \Delta t} \times \left(1 + \text{erf} \left[\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\Delta t \gamma - k_3 / 2\gamma \right) \right] \right). \tag{Π.15}
 \end{aligned}$$

Οι σταθερές B είναι ανάλογες των ενεργών διατομών όπως και προηγουμένως.

Στη γενική περίπτωση των πολλών καταστάσεων ή «τοποθεσιών» L_i από τις οποίες διέρχεται το μόριο καθώς αποδιεγείρεται, το σήμα δίνεται από τη σχέση

$$\text{Sig}(\Delta t) = \sum_n a_n \times e^{-k_n \Delta t} \times \left(1 + \text{erf} \left[\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\Delta t \gamma - \frac{k_n}{2\gamma} \right) \right] \right), \tag{Π.16}$$

όπου $a_n = \sum_{i \geq n} \beta_i \times s_{pr,i}^{(l)}$, β_i είναι μία παράμετρος στατιστικού βάρους, $s_{pr,i}^{(l)}$ είναι η ενεργός διατομή για απορρόφηση l φωτονίων ανίχνευσης από την κάθε τοποθεσία, ενώ τα i και n αντιστοιχούν στις διάφορες τοποθεσίες.

Βιβλιογραφία

- [1] Demtröder W 2005 *Molecular physics: theoretical principles and experimental methods* (Weinheim: Wiley-VCH-Verl)
- [2] Serway R A and Jewett J W 2004 *Physics for scientists and engineers*. (Belmont, CA: Thomson-Brooks/Cole)
- [3] Barrow G M 1962 *Introduction to molecular spectroscopy* (Auckland; London: McGraw-Hill)
- [4] Baer M 2006 *Beyond Born-Oppenheimer: conical intersections and electronic nonadiabatic coupling terms* (Hoboken, NJ: Wiley-Interscience)
- [5] Domcke W, Yarkony D R and Köppel H 2004 *Conical intersections: electronic structure, dynamics & spectroscopy* (Singapore: World Scientific)
- [6] Matsika S and Krause P 2011 Nonadiabatic events and conical intersections *Annu. Rev. Phys. Chem.* **62** 621–43
- [7] Applegate B E, Barckholtz T A and Miller T A 2003 Explorations of conical intersections and their ramifications for chemistry through the Jahn–Teller effect *Chem. Soc. Rev.* **32** 38–49
- [8] Paterson M J, Bearpark M J, Robb M A, Blancafort L and Worth G A 2005 Conical intersections: A perspective on the computation of spectroscopic Jahn–Teller parameters and the degenerate “intersection space” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7** 2100–15
- [9] Κωτσίνα Ν 2009 *Κωνικές διασταυρώσεις επιφανειών* (Ιωάννινα: Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων)
- [10] Matsika S and Yarkony D R 2002 Accidental conical intersections of three states of the same symmetry. I. Location and relevance *J. Chem. Phys.* **117** 6907–10
- [11] Matsika S and Yarkony D R 2003 Beyond two-state conical intersections. Three-state conical intersections in low symmetry molecules: the allyl radical *J. Am. Chem. Soc.* **125** 10672–6
- [12] Domcke W, Yarkony D R and Köppel H 2011 *Conical intersections: theory, computation and experiment* (Singapore: World Scientific)
- [13] Levine B G and Martínez T J 2007 Isomerization through conical intersections *Annu. Rev. Phys. Chem.* **58** 613–34
- [14] Matsika S, Zhou C, Kotur M and Weinacht T C 2011 Combining dissociative ionization pump-probe spectroscopy and ab initio calculations to interpret dynamics and control through conical intersections *Faraday Discuss.* **153** 247–60
- [15] Matsika S and Yarkony D R 2002 Intersecting Conical Intersection Seams: Their Location, Representation, and Effect on Local Topography *J. Phys. Chem. A* **106** 2580–91
- [16] Zgrablić G, Novello A M and Parmigiani F 2012 Population Branching in the Conical Intersection of the Retinal Chromophore Revealed by Multipulse Ultrafast Optical Spectroscopy *J. Am. Chem. Soc.* **134** 955–61

- [17] Atkins P W and De Paula J 2010 *Atkins' Physical chemistry* (Oxford ; New York: Oxford University Press)
- [18] Μπολοβίνος Α 1982 *Ηλεκτρονικά φάσματα απορρόφησης των μεθυλοπαραγώγων και των αζωαρωματικών μορίων στο υπεριώδες - υπεριώδες κενού*, PhD Thesis (Ιωάννινα: Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Φυσικομαθηματική Σχολή)
- [19] Κοσμίδης Κ 1989 *Φασματοσκοπία διεγερμένων ηλεκτρονικών καταστάσεων των πικολινών*, PhD Thesis (Ιωάννινα: Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Σχολή Θετικών Επιστημών, Τμήμα Φυσικής)
- [20] Palmer I J, Ragazos I N, Bernardi F, Olivucci M and Robb M A 1993 An MC-SCF study of the S_1 and S_2 photochemical reactions of benzene *J. Am. Chem. Soc.* **115** 673–82
- [21] Smith B R, Bearpark M J, Robb M A, Bernardi F and Olivucci M 1995 “Classical wavepacket” dynamics through a conical intersection. Application to the S_1/S_0 photochemistry of benzene *Chem. Phys. Lett.* **242** 27–32
- [22] McMurry J 2008 *Organic chemistry* (Belmont, CA: Thomson Brooks/Cole)
- [23] Petruska J 1961 Changes in the Electronic Transitions of Aromatic Hydrocarbons on Chemical Substitution. I. Perturbation Theory for Substituted Cyclic Polyenes *J. Chem. Phys.* **34** 1111-20
- [24] Petruska J 1961 Changes in the Electronic Transitions of Aromatic Hydrocarbons on Chemical Substitution. II. Application of Perturbation Theory to Substituted-Benzene Spectra *J. Chem. Phys.* **34** 1120–36
- [25] Bolovinos A, Philis J, Pantos E, Tsekeris P and Andritsopoulos G 1982 The methylbenzenes vis-à-vis benzene: Comparison of their spectra in the valence-shell transitions region *J. Mol. Spectrosc.* **94** 55–68
- [26] Κοέν Σ Σ 1990 *Πολυφωτονική φασματοσκοπία του Sr-Αυτοϊονιζόμενες καταστάσεις με $J=3$ και διπλός ιονισμός*, PhD Thesis (Ιωάννινα: Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων)
- [27] Corkum P B 1993 Plasma perspective on strong field multiphoton ionization *Phys. Rev. Lett.* **71** 1994–7
- [28] Lewenstein M, Balcou P, Ivanov M Y, L’Huillier A and Corkum P B 1994 Theory of high-harmonic generation by low-frequency laser fields *Phys. Rev. A* **49** 2117–32
- [29] Boyd R W 2008 *Nonlinear optics* (Amsterdam: Elsevier/Academic Press)
- [30] Chang Z, Rundquist A, Wang H, Murnane M M and Kapteyn H C 1997 Generation of Coherent Soft X Rays at 2.7 nm Using High Harmonics *Phys. Rev. Lett.* **79** 2967–70
- [31] Dachraoui H, Auguste T, Helmstedt A, Bartz P, Michelswirth M, Mueller N, Pfeiffer W, Salieres P and Heinzmann U 2009 Interplay between absorption, dispersion and refraction in high-order harmonic generation *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **42** 175402
- [32] Winterfeldt C, Spielmann C and Gerber G 2008 Colloquium: Optimal control of high-harmonic generation *Rev. Mod. Phys.* **80** 117–40

- [33] Keldysh L V 1965 Ionization in the field of a strong electromagnetic wave *Sov. Phys. JETP* **20** 1307–14
- [34] Kosmidis C, Siozos P, Kaziannis S, Robson L, Ledingham K W D, McKenna P and Jaroszynski D A 2005 Interaction Mechanism of Some Alkyl Iodides with Femtosecond Laser Pulses *J. Phys. Chem. A* **109** 1279–85
- [35] NIST Chemistry WebBook, Argon, <http://webbook.nist.gov>, accessed May 2015
- [36] Coherent, Inc. 2009 *Operator's manual, Micra-5 Modelocked Titanium:Sapphire Laser System*
- [37] Coherent, Inc. 2009 *Operator's manual, Coherent Legend Elite Ultrafast Amplifier Laser Systems*
- [38] FAST ComTec GmbH 2012 *P7888 Quad 0.5/1 GHz Time-of-Flight /Multiscaler User Manual*
- [39] Newport 2010 *LTA Series, Precision Long-Travel & High-Speed Motorized Actuators, User's Manual*
- [40] Newport 2010 *ESP301, Integrated 3-Axis Motion Controller/Driver, User's Manual*
- [41] BIS - BOS-40, <http://beamimaging.com/product/bos-40/>, accessed February 2017
- [42] FAST ComTec GmbH 2011 *TA1000B-x, Fast, Very Low Noise Pulse /Timing Preamplifier, User Manual*
- [43] Takahashi E J, Hasegawa H, Nabekawa Y and Midorikawa K 2004 High-throughput, high-damage-threshold broadband beam splitter for high-order harmonics in the extreme-ultraviolet region *Opt. Lett.* **29** 507–9
- [44] Green M A and Keevers M J 1995 Optical properties of intrinsic silicon at 300 K *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **3** 189–92
- [45] Andor Technology 2008 *Andor Shamrock SR-303i, Users Guide*
- [46] Papadopoulou C C, Kaziannis S and Kosmidis C 2015 Probing the dynamics of highly excited toluene on the fs timescale *Phys Chem Chem Phys*
- [47] RefractiveIndex.INFO, Refractive index of MgF₂, <http://refractiveindex.info/?shelf=main&book=MgF2&page=Li-o>, accessed November 2015
- [48] Rosete-Aguilar M, Estrada-Silva F C, Bruce N C, Román-Moreno C J and Ortega-Martínez R 2008 Calculation of temporal spreading of ultrashort pulses propagating through optical glasses *Rev. Mex. Física* **54** 141–8
- [49] Kosma K, Trushin S A, Schmid W E and Fuß W 2008 Vacuum ultraviolet pulses of 11 fs from fifth-harmonic generation of a Ti:sapphire laser *Opt. Lett.* **33** 723–5
- [50] RefractiveIndex.INFO, Refractive index of Si, <http://refractiveindex.info/?shelf=main&book=Si&page=Pierce>, accessed May 2015

- [51] Kosma K 2008 *UV-pump IR-probe spectroscopy of molecules with time-resolution reaching the 10-fs range*, PhD Thesis (Ludwig-Maximilians-Universität München)
- [52] Trushin S A, Schmid W E and Fuß W 2009 A time constant of 1.8 fs in the dissociation of water excited at 162 nm *Chem. Phys. Lett.* **468** 9–13
- [53] NIST Chemistry WebBook, Water, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>, accessed November 2015
- [54] Radloff W, Stert V, Freudenberg T, Hertel I V, Jouvét C, Dedonder-Lardeux C and Solgadi D 1997 Internal conversion in highly excited benzene and benzene dimer: femtosecond time-resolved photoelectron spectroscopy *Chem. Phys. Lett.* **281** 20–6
- [55] Suzuki Y-I, Horio T, Fuji T and Suzuki T 2011 Time-resolved photoelectron imaging of $S_2 \rightarrow S_1$ internal conversion in benzene and toluene *J. Chem. Phys.* **134** 184313
- [56] Kajii Y, Obi K, Tanaka I, Ikeda N, Nakashima N and Yoshihara K 1987 Deuterium isotope effects on photodecomposition of alkylbenzenes *J. Chem. Phys.* **86** 6115–8
- [57] Farmanara P, Steinkellner O, Wick M T, Wittmann M, Korn G, Stert V and Radloff W 1999 Ultrafast internal conversion and photodissociation of molecules excited by femtosecond 155 nm laser pulses *J. Chem. Phys.* **111** 6264–70
- [58] Farmanara P, Stert V, Radloff W and Hertel I V 2001 Ultrafast Internal Conversion in Highly Excited Toluene Monomers and Dimers *J. Phys. Chem. A* **105** 5613–7
- [59] Bolovinos A, Philis J, Pantos E, Tsekeris P and Andritsopoulos G 1981 The methylbenzenes vis-a-vis benzene. Comparison of their spectra in the Rydberg series region *J. Chem. Phys.* **75** 4343–9
- [60] Vacher M, Mendive-Tapia D, Bearpark M J and Robb M A 2015 Electron dynamics upon ionization: Control of the timescale through chemical substitution and effect of nuclear motion *J. Chem. Phys.* **142** 094105
- [61] Vacher M, Meisner J, Mendive-Tapia D, Bearpark M J and Robb M A 2015 Electronic Control of Initial Nuclear Dynamics Adjacent to a Conical Intersection *J. Phys. Chem. A* **119** 5165–72
- [62] Cogan S, Haas Y and Zilberg S 2007 Intersystem crossing at singlet conical intersections *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **190** 200–6
- [63] Traeger J C and McLoughlin R G 1978 A photoionization study of the energetics of the $C_7H_7^+$ ion formed from C_7H_8 precursors *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **27** 319–33
- [64] Moon J H, Choe J C and Kim M S 2000 Kinetic Energy Release Distribution in the Dissociation of Toluene Molecular Ion. The Tropylium vs Benzylum Story Continues *J. Phys. Chem. A* **104** 458–63
- [65] Huang F-S and Dunbar R C 1991 Time-resolved photodissociation of toluene ion *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* **109** 151–70
- [66] Lifshitz C, Gotkis Y, Ioffe A, Laskin J and Shaik S 1993 Is the tropylium ion (Tr^+) formed from toluene at its thermochemical threshold? *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* **125** R7–11

- [67] Lifshitz C, Gotkis Y, Laskin J, Ioffe A and Shaik S 1993 Threshold formation of benzylium (Bz^+) and tropylium (Tr^+) from toluene. Nonstatistical behavior in Franck-Condon gaps *J. Phys. Chem.* **97** 12291–5
- [68] Lifshitz C 1994 Tropylium Ion Formation from Toluene: Solution of an Old Problem in Organic Mass Spectrometry *Acc. Chem. Res.* **27** 138–44
- [69] Lin C-K, Huang C-L, Jiang J-C, Chang A H H, Lee Y T, Lin S H and Ni C-K 2002 Photoisomerization and Photodissociation of Toluene in Molecular Beam *J. Am. Chem. Soc.* **124** 4068–75
- [70] Meyer F and Harrison A G 1964 A Mechanism for Tropylium Ion Formation by Electron Impact *J. Am. Chem. Soc.* **86** 4757–61
- [71] Traeger J C and McLoughlin R G 1977 Threshold photoionization and dissociation of toluene and cycloheptatriene *J. Am. Chem. Soc.* **99** 7351–2
- [72] Kuck D and Grützmacher H-F 1979 The activation energy of the skeletal isomerization in the radical cations of toluene and cycloheptatriene by mass spectrometry of their 2-phenylethyl derivatives *Org. Mass Spectrom.* **14** 86–97
- [73] Trushin S A, Diemer S, Fuß W, Kompa K L and Schmid W E 1999 Femtosecond dynamics of hydrogen migration and internal conversion in cycloheptatriene and derivatives studied by intense-field dissociative ionization *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1** 1431–40
- [74] Pino T, Güthe F, Ding H and Maier J P 2002 Gas-Phase Electronic Spectrum of the Tropylium C_7H_7 Radical *J. Phys. Chem. A* **106** 10022–6
- [75] Satink R G, Meijer G and von Helden G 2003 Infrared spectroscopy of neutral C_7H_7 isomers: benzyl and tropylium *J. Am. Chem. Soc.* **125** 15714–5
- [76] Stakhursky V L, Sioutis I, Tarczay G and Miller T A 2008 Computational investigation of the Jahn-Teller effect in the ground and excited electronic states of the tropylium radical. Part I. Theoretical calculation of spectroscopically observable parameters *J. Chem. Phys.* **128** 084310
- [77] Sioutis I, Stakhursky V L, Tarczay G and Miller T A 2008 Experimental investigation of the Jahn-Teller effect in the ground and excited electronic states of the tropylium radical. Part II. Vibrational analysis of the $\tilde{A}^2E''_3$ - $\tilde{X}^2E''_2$ electronic transition *J. Chem. Phys.* **128** 084311
- [78] Fischer K H, Hemberger P, Bodi A and Fischer I 2013 Photoionisation of the tropylium radical *Beilstein J. Org. Chem.* **9** 681–8
- [79] Schalk O, Boguslavskiy A E, Schuurman M S, Brogaard R Y, Unterreiner A N, Wrona-Piotrowicz A, Werstiuk N H and Stolow A 2013 Substituent Effects on Dynamics at Conical Intersections: Cycloheptatrienes *J. Phys. Chem. A* **117** 10239–47
- [80] Morrison V J and Laposa J D 1976 Luminescence of benzyl radical and deuterium-substituted benzyl radicals at 77°K in polycrystalline methylcyclohexane *Spectrochim. Acta Part Mol. Spectrosc.* **32** 1207–13
- [81] Baer T, Morrow J C, Shao J D and Olesik S 1988 Gas-phase heats of formation of $C_7H_7^+$ isomers: m-tolyl, p-tolyl, and benzyl ions *J. Am. Chem. Soc.* **110** 5633–8

- [82] Zierhut M, Noller B, Schultz T and Fischer I 2005 Excited-state decay of hydrocarbon radicals, investigated by femtosecond time-resolved photoionization: Ethyl, propargyl, and benzyl *J. Chem. Phys.* **122** 094302
- [83] Margraf M, Noller B, Schröter C, Schultz T and Fischer I 2010 Time- and frequency-resolved photoionization of the C²A₂ state of the benzyl radical, C₇H₇ *J. Chem. Phys.* **133** 074304
- [84] Song Y, Zheng X, Lucas M and Zhang J 2011 Ultraviolet photodissociation dynamics of the benzyl radical *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** 8296–305
- [85] Savee J D, Zádor J, Hemberger P, Sztáray B, Bodi A and Osborn D L 2015 Threshold photoelectron spectrum of the benzyl radical *Mol. Phys.* **113** 2217–27
- [86] Rudakov F and Weber P M 2012 Ultrafast structural and isomerization dynamics in the Rydberg-excited Quadricyclane: Norbornadiene system *J. Chem. Phys.* **136** 134303
- [87] Beynon J H, Corn J E, Baitinger W E, Caprioli R M and Benkeser R A 1970 The “preference factor” and isotope effect in the loss of hydrogen or deuterium from labeled toluenes *Org. Mass Spectrom.* **3** 1371–7
- [88] Bertrand M, Beynon J H and Cooks R G 1973 Isotope effects upon hydrogen atom loss from molecular ions *Org. Mass Spectrom.* **7** 193–201
- [89] Balfour W J and Fried Y 1994 Spectroscopic studies on toluene and some deuterated derivatives. I. Vibrational spectra *Can. J. Phys.* **72** 1218–24
- [90] Balfour W J and Ram R S 1994 Spectroscopic studies on toluene and some deuterated derivatives. II. Electronic spectra *Can. J. Phys.* **72** 1225–35
- [91] NIST Chemistry WebBook, Toluene, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>, accessed May 2015
- [92] Liu Y, Radi P, Gerber T and Knopp G 2014 Study on the ultrafast dynamics of o-xylene cation by combined fs-photoelectron imaging-photofragmentation spectroscopy *Chem. Phys.* **442** 48-52
- [93] Montero R, Castaño F, Martínez R and Longarte A 2009 Relaxation Dynamics of Naphthalene and 1-Aminonaphthalene in Superexcited States *J. Phys. Chem. A* **113** 952–8
- [94] Wang B, Liu B, Wang Y and Wang L 2010 Dynamics of Highly Excited Nitroaromatics *J. Phys. Chem. A* **114** 12972–8
- [95] H. H. Perkampus, I. Sandeman, C. J. Timmons, in collaboration with the Photoelectric Spectrometry Group and the Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie 1966 *UV atlas of organic compounds* vol II (Weinheim/Bergstr. and London: Verlag Chemie and Butterworth)
- [96] Cucchiara G, Dovesi R, Ricca F and Cerruti L 1978 Singlet-singlet electron transitions in isoelectronic monosubstituted benzenes. A semi-empirical study by a modified CNDO—CI method *J. Mol. Struct.* **43** 61–74

- [97] Wittmann M, Wick M T, Steinkellner O, Farmanara P, Stert V, Radloff W, Korn G and Hertel I V 2000 Generation of femtosecond VUV pulses and their application to time resolved spectroscopy in the gas phase *Opt. Commun.* **173** 323–31
- [98] Kosma K, Trushin S A, Fuß W and Schmid W E 2008 Ultrafast Dynamics and Coherent Oscillations in Ethylene and Ethylene-d₄ Excited at 162 nm *J. Phys. Chem. A* **112** 7514–29
- [99] Schwell M, Dulieu F, Gée C, Jochims H-W, Chotin J-L, Baumgärtel H and Leach S 2000 Photoionization mass spectrometry of six isomers of C₇H₈ in the 7–22 eV photon energy range *Chem. Phys.* **260** 261–79
- [100] Wilmschurst J K and Bernstein H J 1957 The infrared and Raman spectra of toluene, toluene- α -d₃, m-xylene, and m-xylene- $\alpha\alpha'$ -d₆ *Can. J. Chem.* **35** 911–25
- [101] Varsanyi G 1974 *Assignment for vibrational spectra of seven hundred benzene derivatives* vol 1 (London: Adam Hilger)
- [102] Gardner A M, Green A M, Tamé-Reyes V M, Wilton V H K and Wright T G 2013 Vibrations of the low energy states of toluene (\tilde{X}^1A_1 and \tilde{A}^1B_2) and the toluene cation (\tilde{X}^2B_1) *J. Chem. Phys.* **138** 134303
- [103] Davies J A, Green A M, Gardner A M, Withers C D, Wright T G and Reid K L 2014 Critical influences on the rate of intramolecular vibrational redistribution: a comparative study of toluene, toluene-d₃ and p-fluorotoluene *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 430–43
- [104] Field T A, Dulieu F, Fillion J-H, Chotin J-L, Douin S, Lemaire J-L and Leach S 1999 Fragmentation of three isotopic toluene monocations in the 15-100 eV photon energy range *Chem. Phys.* **250** 81–110
- [105] Howe I and McLafferty F W 1971 Metastable ion characteristics. XVII. Unimolecular decomposition of toluene and cycloheptatriene molecular ions. Variation of the degree of scrambling and isotope effect with internal energy *J. Am. Chem. Soc.* **93** 99–105
- [106] Sobolewski A L 1990 An approach to the “channel three” phenomenon of benzene *J. Chem. Phys.* **93** 6433–9
- [107] Minns R S, Parker D S N, Penfold T J, Worth G A and Fielding H H 2010 Competing ultrafast intersystem crossing and internal conversion in the “channel 3” region of benzene *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12** 15607–15
- [108] Ikeda N, Nakashima N and Yoshihara K 1985 Photochemistry of toluene vapor at 193 nm. Direct measurements of formation of hot toluene and the dissociation rate to benzyl radical *J. Chem. Phys.* **82** 5285–6
- [109] Brand U, Hippler H, Lindemann L and Troe J 1990 Carbon-carbon and carbon-hydrogen bond splits of laser-excited aromatic molecules. 1. Specific and thermally averaged rate constants *J. Phys. Chem.* **94** 6305–16
- [110] Shaw D A, Holland D M P, MacDonald M A, Hayes M A, Shpinkova L G, Rennie E E, Johnson C A F, Parker J E and von Niessen W 1998 An experimental and theoretical study of the spectroscopic and thermodynamic properties of toluene *Chem. Phys.* **230** 97–116

- [111] Liu Y, Knopp G, Hemberger P, Sych Y, Radi P, Bodi A and Gerber T 2013 Ultrafast imaging of electronic relaxation in o-xylene: a new competing intersystem crossing channel *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** 18101–7
- [112] Liu Y-Z, Knopp G, Xiao S-R and Gerber T 2014 Ultrafast Imaging of Electronic Relaxation in Ortho-xylene: New Features from Fragmentation-Ion Spectroscopy *Chin. Phys. Lett.* **31** 127802
- [113] Lange S, Luther K, Rech T, Schmoltner A M and Troe J 1994 C-C and C-H Bond Splits of Laser-Excited Aromatic Molecules. 4. Specific Rate Constants and Branching Ratios for the Dissociation of the Xylenes *J. Phys. Chem.* **98** 6509–13
- [114] Shimada T, Ojima Y, Nakashima N, Izawa Y and Yamanaka C 1992 Dissociation rate constants of alkylbenzenes from hot molecules formed by 158-nm (F₂ laser) irradiation *J. Phys. Chem.* **96** 6298–302
- [115] Huang C L, Jiang J C, Lin S H, Lee Y T and Ni C K 2001 Photodissociation and photoisomerization of small aromatic molecules in a molecular beam *Aust. J. Chem.* **54** 561–71
- [116] Huang C-L, Jiang J-C, Lee Y T and Ni C-K 2003 Photoisomerization and Photodissociation of m-Xylene in a Molecular Beam *J. Phys. Chem. A* **107** 4019–24
- [117] da Silva G, Moore E E and Bozzelli J W 2009 Decomposition of methylbenzyl radicals in the pyrolysis and oxidation of xylenes *J. Phys. Chem. A* **113** 10264–78
- [118] Hemberger P, Trevitt A J, Ross E and da Silva G 2013 Direct Observation of *para*-Xylylene as the Decomposition Product of the *meta*-Xylyl Radical Using VUV Synchrotron Radiation *J. Phys. Chem. Lett.* **4** 2546–50
- [119] Hemberger P, Trevitt A J, Gerber T, Ross E and da Silva G 2014 Isomer-Specific Product Detection of Gas-Phase Xylyl Radical Rearrangement and Decomposition Using VUV Synchrotron Photoionization *J. Phys. Chem. A* **118** 3593–604
- [120] Longfellow R J and Parmenter C S 1988 How a (nearly) free methyl rotor accelerates intramolecular vibration relaxation. Theory and Experiment *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 Mol. Chem. Phys.* **84** 1499–510
- [121] Suzuki T, Ikegami T, Fujii M and Iwata S 1999 Theoretical studies of internal methyl rotations in m-xylene: comparison of Franck–Condon factors with the experimental spectral *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **461–462** 79–90
- [122] von Benten R, Link O, Abel B and Schwarzer D 2004 The Impact of a Solvent and a Methyl Rotor on Timescales of Intramolecular Vibrational Energy Redistribution in Aromatic Molecules *J. Phys. Chem. A* **108** 363–7
- [123] Kirstein O, Prager M, Dimeo R M and Desmedt A 2005 Rotational dynamics of methyl groups in m-xylene *J. Chem. Phys.* **122** 14502
- [124] Biswas P, Panja S S, Manogaran S and Chakraborty T 2005 Impact of extended π conjugation on methyl rotor-induced IVR in aromatic molecules *J. Phys. Chem. A* **109** 3225–34
- [125] Anastasakos L and Wildman T A 1993 The effect of internal rotation on the methyl CH-stretching overtone spectra of toluene and the xylenes *J. Chem. Phys.* **99** 9453–9

- [126] Rong Z and Kjaergaard H G 2002 Internal Methyl Rotation in the CH Stretching Overtone Spectra of ortho-, meta-, and para-Xylene *J. Phys. Chem. A* **106** 6242–53
- [127] NIST Chemistry WebBook, o-Xylene, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>, accessed November 2015
- [128] NIST Chemistry WebBook, 1,3-dimethyl-Benzene, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>, accessed November 2015
- [129] NIST Chemistry WebBook, p-Xylene, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>, accessed November 2015
- [130] Studzinski H 2007 *Ultrafast radiationless dynamics of selected electronically excited aromatic molecules by femtosecond time-resolved mass spectrometry and photoelectron imaging*, PhD Thesis (Kiel: Christian-Albrechts-Universität zu Kiel)
- [131] Liu Y, Tang B, Shen H, Zhang S and Zhang B 2010 Probing ultrafast internal conversion of o-xylene via femtosecond time-resolved photoelectron imaging *Opt. Express* **18** 5791–801
- [132] Hammond V J, Price W C, Teegan J P and Walsh A D 1950 The absorption spectra of some substituted benzenes and naphthalenes in the vacuum ultra-violet *Discuss. Faraday Soc.* **9** 53-60
- [133] Katz B, Brith M, Sharf B and Jortner J 1971 Electronic Spectra of Some Methyl Substituted Benzenes in a Rare-Gas Solid *J. Chem. Phys.* **54** 3924–34
- [134] Meyerson S and Rylander P N 1957 Organic Ions in the Gas Phase. IV. $C_7H_7^+$ and $C_5H_5^+$ Ions from Alkylbenzenes and Cycloheptatriene *J. Chem. Phys.* **27** 901–4
- [135] Liu Y-J, Persson P and Lunell S 2004 Theoretical Study of the Fast Photodissociation Channels of the Monohalobenzenes *J. Phys. Chem. A* **108** 2339–45
- [136] Liu Y-J, Persson P and Lunell S 2004 Multireference calculations of the phosphorescence and photodissociation of chlorobenzene *J. Chem. Phys.* **121** 11000–6
- [137] Chen S-F, Liu F-Y and Liu Y-J 2009 An ab initio investigation of the mechanisms of photodissociation in bromobenzene and iodobenzene *J. Chem. Phys.* **131** 124304
- [138] Tian Y-C, Liu Y-J and Fang W-H 2007 Theoretical investigation on o-, m-, and p-chlorotoluene photodissociations at 193 and 266 nm *J. Chem. Phys.* **127** 044309
- [139] Liu Y-J, Tian Y-C and Fang W-H 2008 Spin-orbit ab initio investigation of the photolysis of o-, m-, and p-bromotoluene *J. Chem. Phys.* **128** 064307
- [140] Liu Y-J, Tian Y-C and Fang W-H 2010 Spin-orbit ab initio investigation of photolysis of o-, m-, and p-iodotoluene *J. Chem. Phys.* **132** 014306
- [141] Okuyama K, Mikami N and Ito M 1985 Internal rotation of the methyl group in the electronically excited state: o-, m-, and p-fluorotoluene *J. Phys. Chem.* **89** 5617–25
- [142] Baskin J S, Rose T S and Zewail A H 1988 Picosecond IVR dynamics of p-difluorobenzene and p-fluorotoluene in a molecular beam: Comparison with chemical timing data *J. Chem. Phys.* **88** 1458–9

- [143] Moss D B and Parmenter C S 1993 Acceleration of intramolecular vibrational redistribution by methyl internal rotation. A chemical timing study of p-fluorotoluene and p-fluorotoluene-d₃ *J. Chem. Phys.* **98** 6897–905
- [144] Timbers P J, Parmenter C S and Moss D B 1994 Acceleration of intramolecular vibrational redistribution by methyl internal rotation. II. A comparison of m-fluorotoluene and p-fluorotoluene *J. Chem. Phys.* **100** 1028–34
- [145] King A K, Bellm S M, Hammond C J, Reid K L, Towrie M and Matousek P 2005 Picosecond time-resolved photoelectron spectroscopy as a means of elucidating mechanisms of intramolecular vibrational energy redistribution in electronically excited states of small aromatic molecules *Mol. Phys.* **103** 1821–7
- [146] Hammond C J, Ayles V L, Bergeron D E, Reid K L and Wright T G 2006 Progress in understanding the intramolecular vibrational redistribution dynamics in the S₁ state of para-fluorotoluene *J. Chem. Phys.* **125** 124308
- [147] Hammond C J and Reid K L 2008 Applications of slow electron velocity map imaging to the study of spectroscopy and dynamics in small aromatic molecules *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10** 6762
- [148] Davies J A and Reid K L 2011 Intramolecular vibrational dynamics in S₁ p-fluorotoluene. I. Direct observation of doorway states *J. Chem. Phys.* **135** 124305
- [149] NIST Chemistry WebBook, 1-fluoro-4-methyl-Benzene, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>, accessed October 2016
- [150] NIST Chemistry WebBook, 1-chloro-4-methyl-Benzene, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>, accessed October 2016
- [151] NIST Chemistry WebBook, 1-bromo-4-methyl-Benzene, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>, accessed October 2016
- [152] Seliskar C J, Leugers M A, Heaven M and Hardwick J L 1984 On the p-fluorotoluene 2710-Å band system *J. Mol. Spectrosc.* **106** 330–6
- [153] Kojima H, Suzuki T, Ichimura T, Fujii A, Ebata T and Mikami N 1995 Laser-induced fluorescence of jet-cooled chlorotoluene molecules *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **92** 1–5
- [154] Balfour W J and Ristic-Petrovic D 1993 Spectroscopic studies on the monobromotoluenes *J. Phys. Chem.* **97** 11643–8
- [155] Yuan L-W, Zhu J-Y, Wang Y-Q, Wang L, Bai J-L and He G-Z 2005 Real-time investigation of the photodissociation dynamics of p-chlorotoluene and p-dichlorobenzene *Chem. Phys. Lett.* **410** 352–7
- [156] Kadi M, Ivarsson E and Davidsson J 2004 The photodissociation dynamics of o-, m- and p-bromotoluene in the gas phase studied with femtosecond pump–probe spectroscopy *Chem. Phys. Lett.* **384** 35–9

- [157] Ichimura T, Mori Y, Shinohara H and Nishi N 1997 Photofragmentation of chlorotoluenes and dichlorobenzenes: Substituent effects on the dissociation mechanism, and angular distribution of the Cl fragment *J. Chem. Phys.* **107** 835–42
- [158] Lin M-F, Huang C-L, Kislov V V, Mebel A M, Lee Y T and Ni C-K 2003 H and CH₃ eliminations in the photodissociation of chlorotoluene *J. Chem. Phys.* **119** 7701
- [159] Nič M, Jirát J, Košata B, Jenkins A and McNaught A 2009 Heavy Atom Effect *IUPAC Compendium of Chemical Terminology* (Research Triangle Park, NC: IUPAC)
- [160] NIST Basic Atomic Spectroscopic Data, Atomic Data for Chlorine (Cl), <http://physics.nist.gov/PhysRefData/Handbook/Tables/chlorinetable1.htm>, accessed October 2016
- [161] Zhang T, Zhang L, Hong X, Zhang K, Qi F, Law C K, Ye T, Zhao P and Chen Y 2009 An experimental and theoretical study of toluene pyrolysis with tunable synchrotron VUV photoionization and molecular-beam mass spectrometry *Combust. Flame* **156** 2071–83
- [162] Huang C-L, Jiang J-C, Dyakov Y A, Lin M-F, Tseng C-M, Lin S H, Lee Y T and Ni C-K 2006 Photodissociation and photoisomerization of α -fluorotoluene and 4-fluorotoluene in a molecular beam *J. Chem. Phys.* **125** 133305
- [163] Zgierski M Z, Patchkovskii S and Lim E C 2005 Ab initio study of a biradical radiationless decay channel of the lowest excited electronic state of cytosine and its derivatives *J. Chem. Phys.* **123** 081101
- [164] Zgierski M Z, Patchkovskii S, Fujiwara T and Lim E C 2005 On the Origin of the Ultrafast Internal Conversion of Electronically Excited Pyrimidine Bases *J. Phys. Chem. A* **109** 9384–7
- [165] Beharry A A and Woolley G A 2011 Azobenzene photoswitches for biomolecules *Chem. Soc. Rev.* **40** 4422–37
- [166] Bandara H M D and Burdette S C 2012 Photoisomerization in different classes of azobenzene *Chem. Soc. Rev.* **41** 1809–25
- [167] Fujii S, Tada T, Komoto Y, Osuga T, Murase T, Fujita M and Kiguchi M 2015 Rectifying Electron-Transport Properties through Stacks of Aromatic Molecules Inserted into a Self-Assembled Cage *J. Am. Chem. Soc.* **137** 5939–47
- [168] Gruber E, Wilhelm R A, Pétuya R, Smejkal V, Kozubek R, Hierzenberger A, Bayer B C, Aldazabal I, Kazansky A K, Libisch F, Krasheninnikov A V, Schleberger M, Facsko S, Borisov A G, Arnau A and Aumayr F 2016 Ultrafast electronic response of graphene to a strong and localized electric field *Nat. Commun.* **7** 13948
- [169] Καρράς Γ 2011 *Μελέτη της αλληλεπίδρασης μοριακών συσσωματωμάτων αλκυλο-αλογονιδίων με ισχυρά πεδία laser*, PhD Thesis (Ιωάννινα: Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Σχολή Θετικών Επιστημών, Τμήμα Φυσικής)
- [170] Κωτσίνα Ν 2015 *Αλληλεπίδραση μορίων με ασύμμετρο $\omega/2\omega$ fs πεδίο laser*, PhD Thesis (Ιωάννινα: Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Σχολή Θετικών Επιστημών, Τμήμα Φυσικής)

Λίστα Δημοσιεύσεων και Συνεδρίων

Δημοσιεύσεις

1. Christina C. Papadopoulou, Spiridon Kaziannis, Constantine Kosmidis
Studying the Influence of Halogen Substitution on Toluene's Dynamics in the Vacuum-Ultraviolet (VUV) Region
Εστάλη προς δημοσίευση
2. Christina C. Papadopoulou, Spiridon Kaziannis, Constantine Kosmidis
On the Dynamics of Xylene Isomers Excited in the Vacuum-Ultraviolet (VUV) Region
ChemPhysChem **17** (2016) 2415–23
3. Christina C. Papadopoulou, Spiridon Kaziannis, Constantine Kosmidis
Probing the dynamics of highly excited toluene on the fs timescale
Physical Chemistry Chemical Physics **17** (2015) 31727–34

Συνέδρια

1. Chr. Papadopoulou, S. Kaziannis, C. Kosmidis
Investigation of the H- (D-) loss from toluene's isotopologues at the fs timescale
47th Conference of the European Group on Atomic Systems, 14-17 July 2015, Riga, Latvia
2. Papadopoulou C., Kaziannis S., Danakas S., Benis E.P. and Kosmidis C.
Ultrafast dynamics of toluene excited at 160 nm
32nd European Congress on Molecular Spectroscopy 24.-29. August 2014, Düsseldorf, Germany
3. Papadopoulou C., Kaziannis S., Benis E.P. and Kosmidis C.
Molecular rearrangement in toluene and 2-nitrotoluene studied by VUV/IR fs pump-probe technique
Turkish Physical Society – 31st International Physics Congress 21st -24th July 2014, Bodrum, Turkey
4. Papadopoulou C., Kaziannis S., Danakas S., Benis E.P. and Kosmidis C.
Molecular Dynamics Utilizing Pump-Probe Technique at the VUV Region
COST Action MP1203 meeting, 21-23 October 2013, Dublin, Ireland

