

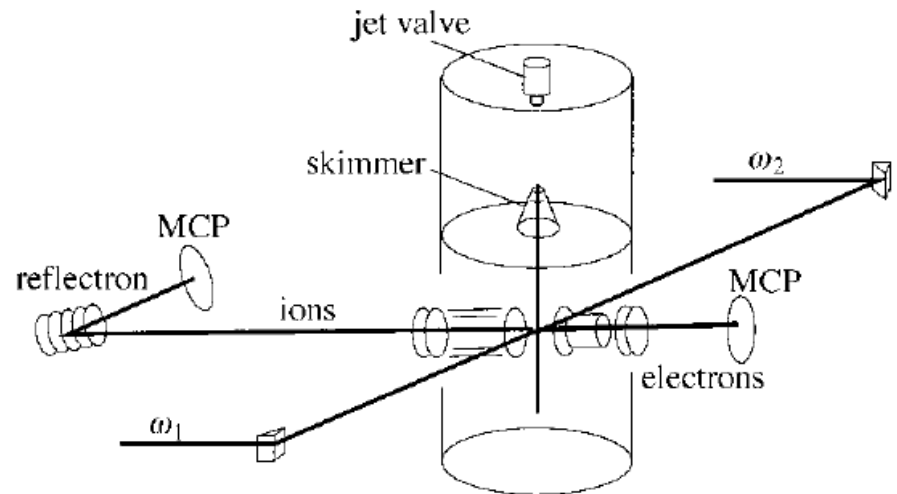
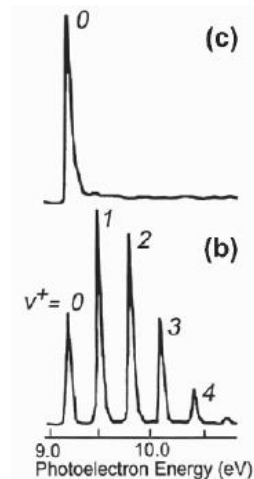
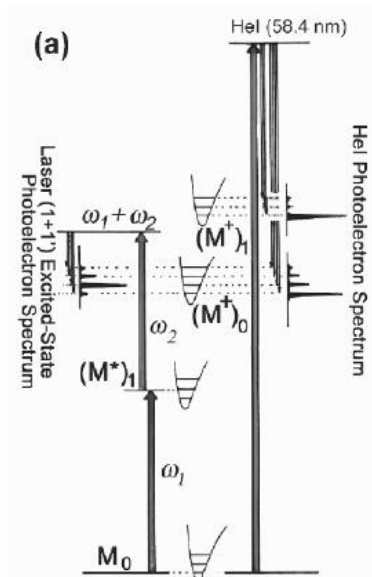


Εργαστήρια Λείζερ – Εφαρμογές στη Χημεία

ΧΗΜ-425, ΓΜΠ-081

Εαρινό εξάμηνο 2019-20

1. Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων



Βιβλιογραφία

- [HO] J.M. Hollas, *'Modern Spectroscopy'* (John-Wiley&Sons, NY 1996) Ch 8, 9.3, 11.4
- [AtΦX2] P.W. Atkins *'Φυσικοχημεία II'* (Πανεπ. Εκδόσεις Κρήτης 2009) Κεφ. 19.8
- [HB] D.C. Harris, M.D. Bertolucci, *'Symmetry and Spectroscopy'* (Dover, NY 1978) Ch. 4.3
- [ER] T. Engel, P. Reid, *'Physical Chemistry'* (Pearson Education Inc. San Francisco 2010) Ch. 22.9
-

Molecular multiphoton ionization spectroscopy

Philip M. Johnson

Acc. Chem. Res., 1980, 13 (1), 20-26 • DOI: 10.1021/ar50145a004

Development of laser photoelectron spectroscopy based on resonantly enhanced multiphoton ionization

Katsumi Kimura^{a,b,*}

Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 100 (1999) 273–296

Very-High-Resolution Laser Photoelectron Spectroscopy of Molecules

K. Kimura: *Very-High-Resolution Laser Photoelectron Spectroscopy of Molecules*, Lect. Notes Phys. 715, 215–239 (2007)

DOI 10.1007/3-540-68133-7_8

© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2007

K. Muller-Dethlefs, E. W. Schlag, Chemical Application of ZEKE PES *Angew. Chem. Int. Ed.* 37, 1346-74 (1998)

Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων

Σύνδεσμοι

[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Map%3A_Physical_Chemistry_\(McQuarrie_and_Simon\)/10%3A_Bonding_in_Polyatomic_Molecules/10.04%3A_Photoelectron_Spectroscopy](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Map%3A_Physical_Chemistry_(McQuarrie_and_Simon)/10%3A_Bonding_in_Polyatomic_Molecules/10.04%3A_Photoelectron_Spectroscopy)

Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων

Φωτοηλεκτρικό φαινόμενο

Hertz (1886) : Ιοντισμός παρατηρείται κατά την αλληλεπίδραση ακτινοβολίας-ύλης εφόσον η ακτινοβολία έχει επαρκή ενέργεια.

H. Hertz, Ann. Physik 31,983 (1887),

H. Hertz, "On an effect of UV light upon the electric discharge", (Sitzungsber d. Berl. Akad. d. Wiss., June 9, 1887)

Einstein (1905) : Δυαδική φύση του φωτός. (*A. Einstein, Ann. Phys. Leipzig 1905, 17, 132-148*)

ΦΩΣ : Η/Μ κύμα ↔ **σωματίδιο (φωτόνιο)**

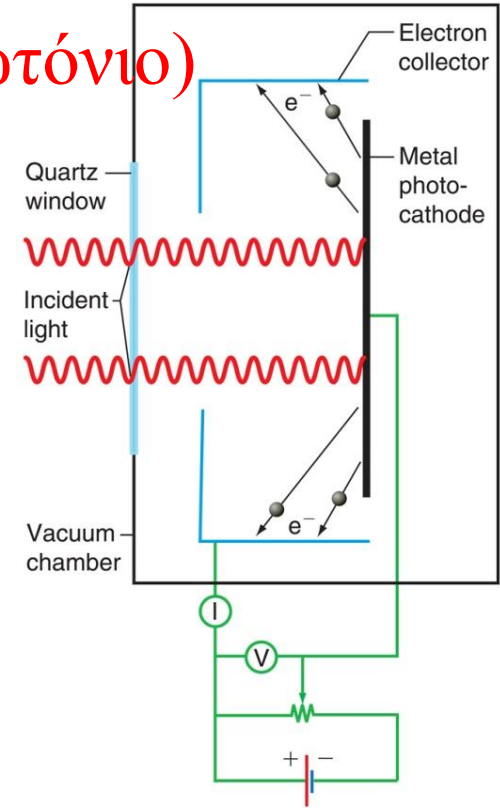
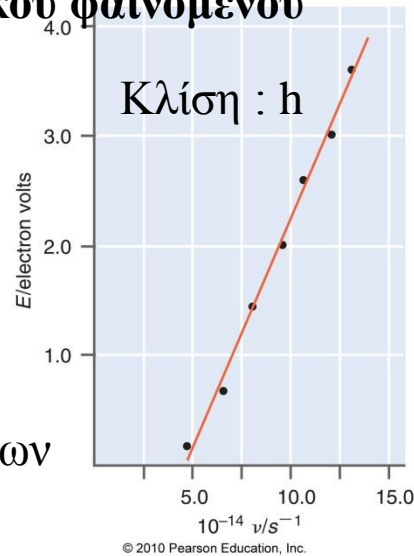
Nobel Φυσικής (1921) Ερμηνεία φωτοηλεκτρικού φαινομένου

$$E_e = h\nu - \phi$$

E_e : Κινητική ενέργεια e

ν : συχνότητα φωτός

ϕ : έργο εξαγωγής ή ενέργεια δέσμευσης ηλεκτρονίων (electron binding energy)



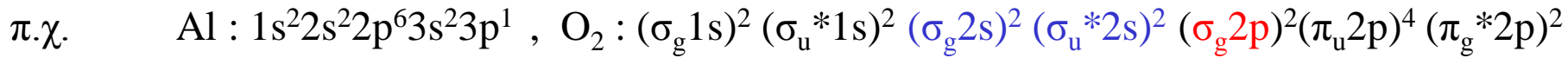
Άσκηση 1

Το έργο εξαγωγής για τα στοιχεία Ni και Na είναι αντίστοιχα 5,0 και 2,3 eV. Ποιό είναι το μέγιστο μήκος κύματος φωτός το οποίο επαρκεί για την εξαγωγή ηλεκτρονίου από τα δύο αυτά στοιχεία ; Ποιά θα είναι η κινητική ενέργεια του ελεύθερου ηλεκτρονίου στις δύο περιπτώσεις αν χρησιμοποιηθεί ακτινοβολία μήκους κύματος 230 nm ; (HB 2-9)

Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων

Η **φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων** εκμεταλλεύεται το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο με σκοπό τη μελέτη της ηλεκτρονιακής δομής της ύλης (ατόμων, μορίων, στερεών) μέσω μετρήσεων ενέργειας ιοντισμού των ηλεκτρονίων (σθένους και εσωτερικών).

Η περιγραφή της ηλεκτρονιακής δομής ατόμων/μορίων βασίζεται στην προσέγγιση των τροχιακών.



Άσκηση 2

$$\Psi = \prod_i^N \phi_i$$

Με βάση την προσέγγιση των τροχιακών να αναγράψετε την πλήρη έκφραση της κυματοσυνάρτησης για το άτομο του He ($1s^2$ και $1s^1 2s^1$), λαμβάνοντας υπόψη και το spin. Η επίλυση θα σας βοηθήσει στην κατανόηση του όρου ϕ_i . Στη συνέχεια να αναγράψετε την ολική κυματοσυνάρτηση για το άτομο του Li ($1s^2 2s^1$) κάνοντας χρήση των οριζουσών Slater.

Θεώρημα Koopmans

Η ενέργεια (κατα Hartree-Fock) κατειλημμένου τροχιακού ισούται με την ενέργεια που απαιτείται για τον ιοντισμό ενός ηλεκτρονίου από το τροχιακό αυτό.

$(I.E.)_i = -\epsilon(\phi_i) = E_b$ T. C. Koopmans, "Ordering of Wave Functions and Eigenvalues to the Individual Electrons of an Atom." Physica, 1, 104 (1933)

$M \rightarrow M^+ + e^-$ Η διεργασία ιοντισμού αποτελεί μετάβαση μεταξύ μίας ενεργειακής κατάστασης του αρχικού ατόμου ή μορίου και μίας κατάστασης του ιόντος που προκύπτει. Το Θ. Koopmans στηρίζεται στην προσέγγιση ότι η ενέργεια των τροχιακών δεν μεταβάλλεται κατά τον ιοντισμό (Frozen-orbital approximation).

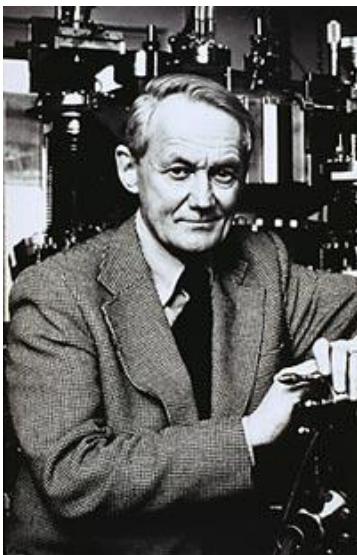
$E_b = E_{M^+}^{(N-1e's)} - E_M^{(Ne's)}$ Η πειραματικώς μετρούμενη ενέργεια δέσμωσης λαμβάνει υπόψη την όποια αναδιάταξη ηλεκτρονίων και ελαχιστοποίηση της ολικής ενέργειας στο ιόν.

Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων Ακτίνων X (XPS)

X-ray Photoelectron Spectroscopy

K. Siegbahn* (1957): Προτείνει τον ιοντισμό με ακτίνες X ως μιά νέα μέθοδο για τη μελέτη της ενέργειας δέσμευσης σε άτομα, μόρια και υλικά.
 C. Nordling, E. Sokolowski and K. Siegbahn, *Phys. Rev.* **1957**, *105*, 1676.

Nobel Φυσικής (1981) Precision Method for Obtaining Absolute Values of Atomic Binding Energies



CARL NORDLING, EVELYN SOKOLOWSKI, AND KAI SIEGBAHN
 Department of Physics, University of Uppsala, Uppsala, Sweden
 (Received January 10, 1957)

WE have recently developed a precision method of investigating atomic binding energies, which we believe will find application in a variety of problems in atomic and solid state physics. In principle, the method

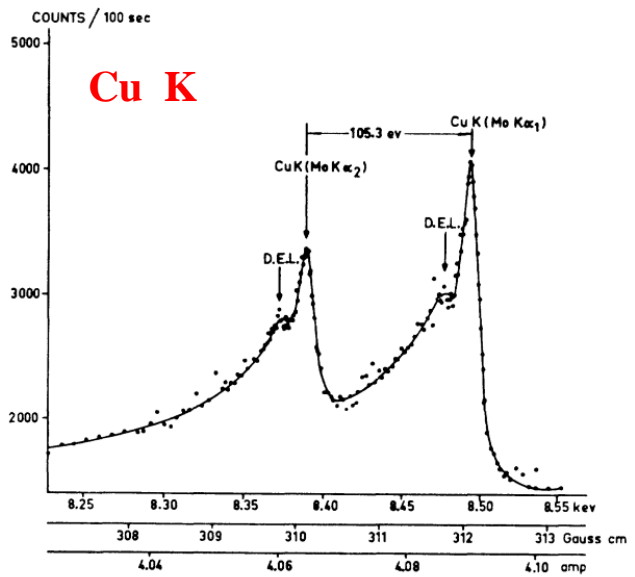
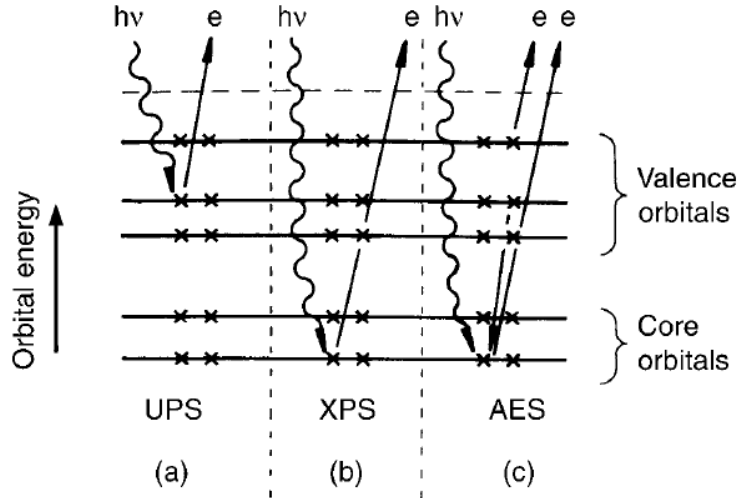


FIG. 1. Lines resulting from photoelectrons expelled from Cu by Mo K α_1 and Mo K α_2 x-radiation. The satellites marked D.E.L. are interpreted as due to electrons which have suffered a discrete energy loss when scattered in the source.

J.M. Hollas, 'Modern Spectroscopy' (1996)

Figure 8.1 Processes occurring in (a) ultraviolet photoelectron spectroscopy (UPS), (b) X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and (c) Auger electron spectroscopy (AES)

* Στον πατέρα του, Manne Siegbahn, απονεμήθηκε το βραβείο Nobel στη Φυσική το 1924 για την ανάπτυξη της φασματοσκοπίας ακτίνων X

Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων Ακτίνων Χ (XPS)

X-ray Photoelectron Spectroscopy ή Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA)

S. Hagström, C. Nordling and K. Siegbahn, *Phys. Lett.* **1964**, 9, 235.

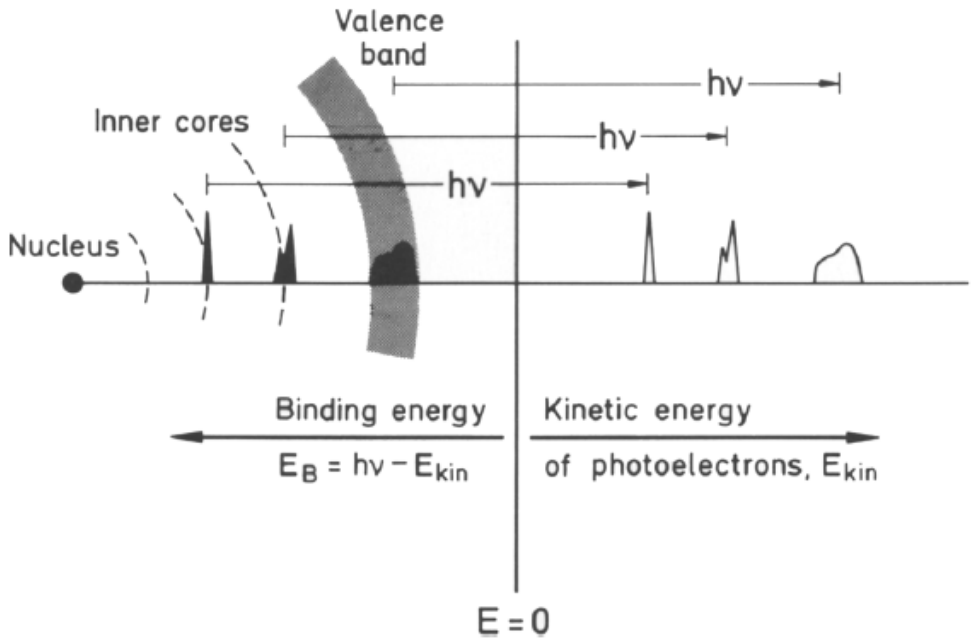


Fig. 18.15. Illustration of photoelectron spectroscopy. The kinetic energy of the photoelectrons is the difference between the quantum energy $h\nu$ of the excitation photons and the binding energy of the electrons in an atom or a solid. The dashed lines represent the orbitals of the electrons. One should note, however, that here the binding energies, and not the distance from the nucleus, are indicated

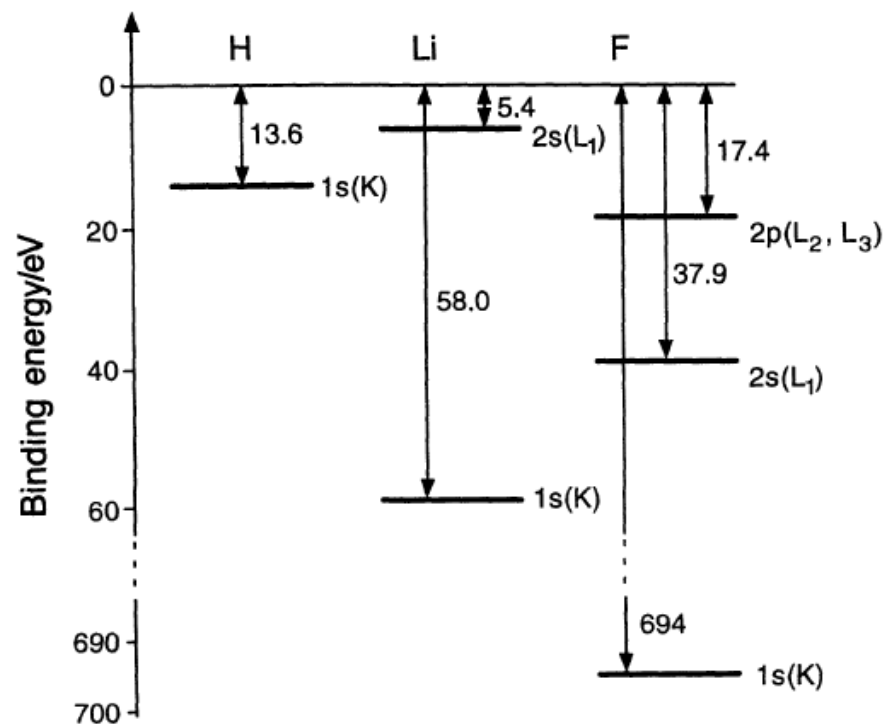


Fig. 18.16. Binding energy of the electrons in the H, Li, and F atoms; the atomic K, L₁, L₂, and L₃ shells are indicated. The zero point for the binding energy is the ionisation limit

Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων Ακτίνων X (XPS)

X-ray Photoelectron Spectroscopy ή Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA)

S. Hagström, C. Nordling and K. Siegbahn, *Phys. Lett.* **1964**, 9, 235.

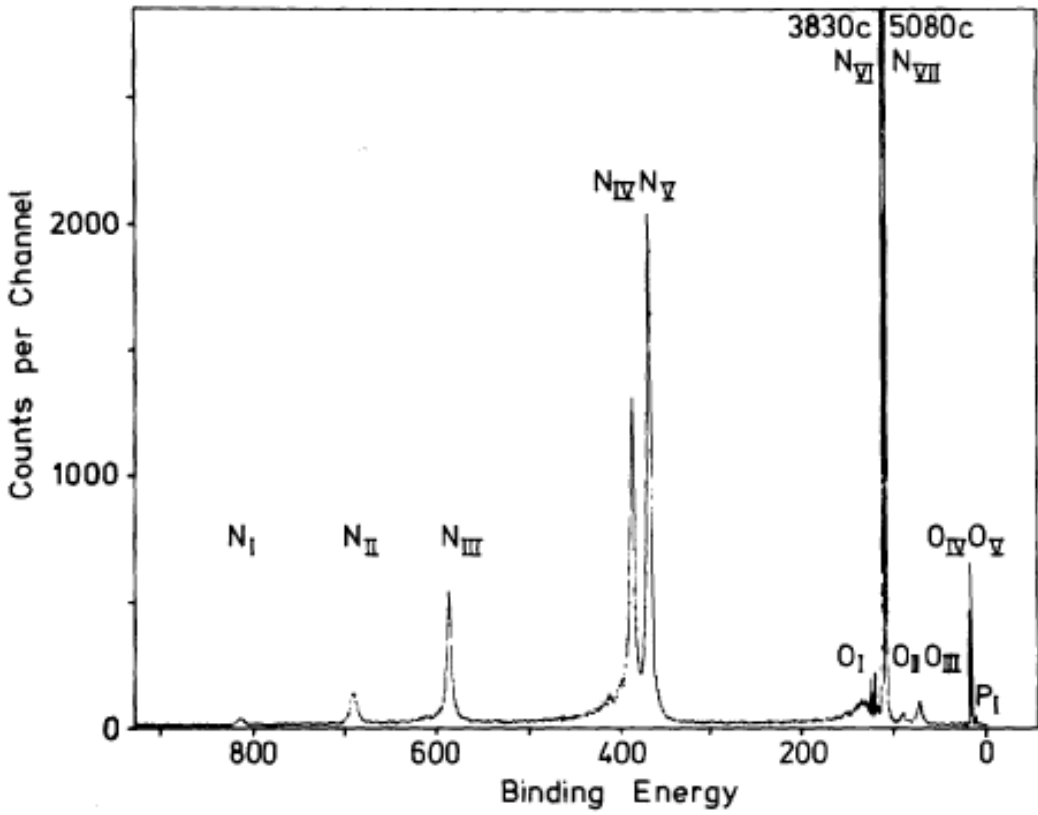
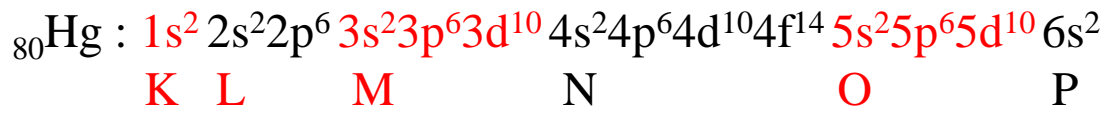


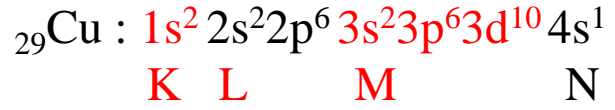
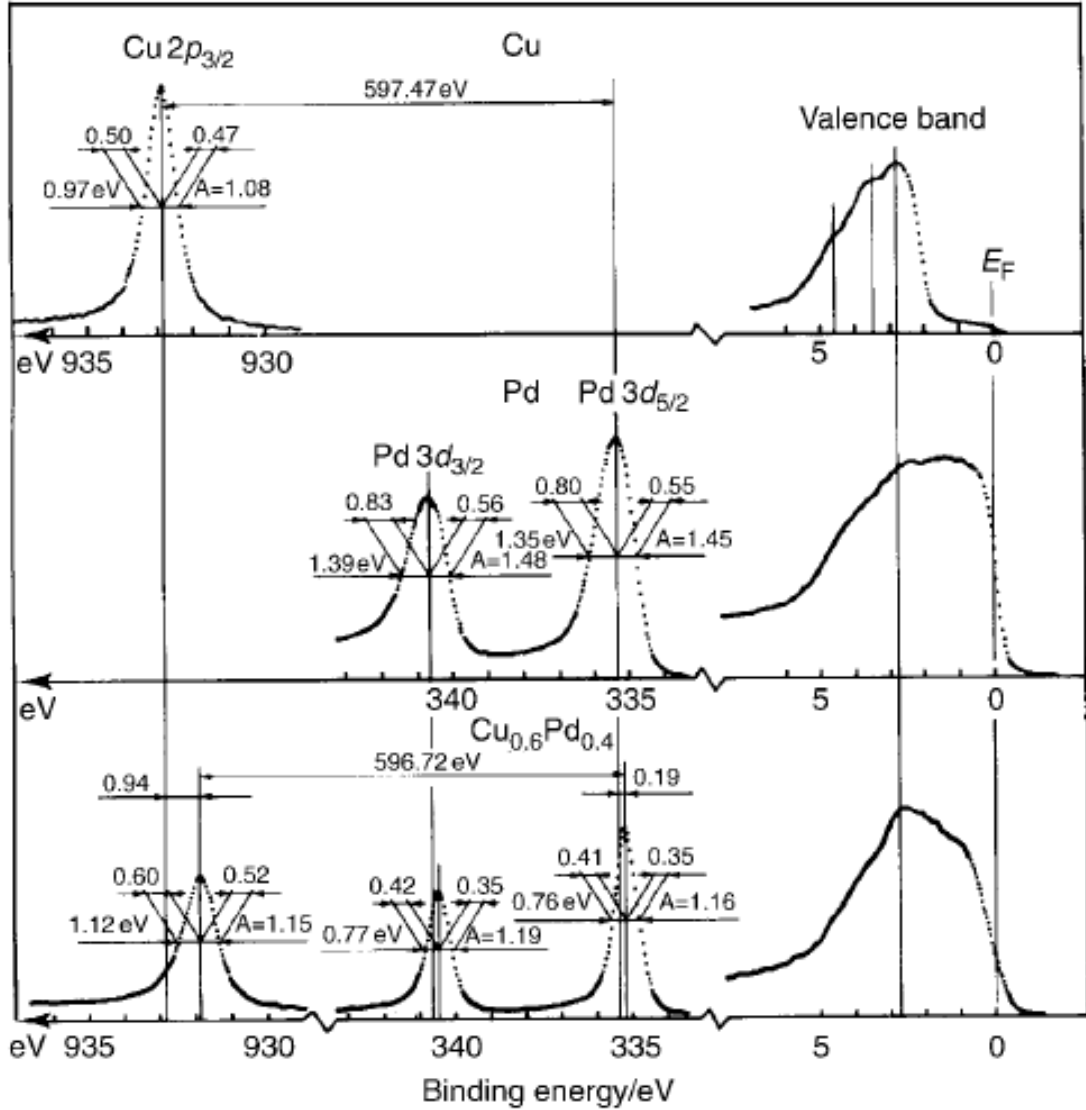
Fig. 18.17. The photoelectron spectrum of Hg vapour, after K. Siegbahn (overview of the spectrum). All the levels which can be excited with the K_{α} radiation from Al are to be seen. These are the N and O shells, as well as P_I . Compare also the electron configuration of the Hg atom from Table 19.3 b

H. Haken, H. C. Wolf; *The Physics of Atoms and Quanta*, Springer (2005)

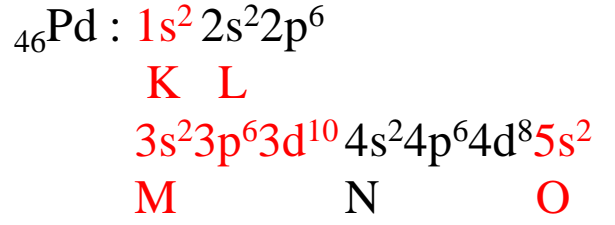


Ενέργεια 1^{00} ιοντισμού : 10.75 eV ($\phi(\text{Hg})$: ~ 4.5 eV)

Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων Ακτίνων Χ (XPS)



Ενέργεια 1^{ου} ιοντισμού : 7.63 eV
 φ(Cu): 4.7 eV

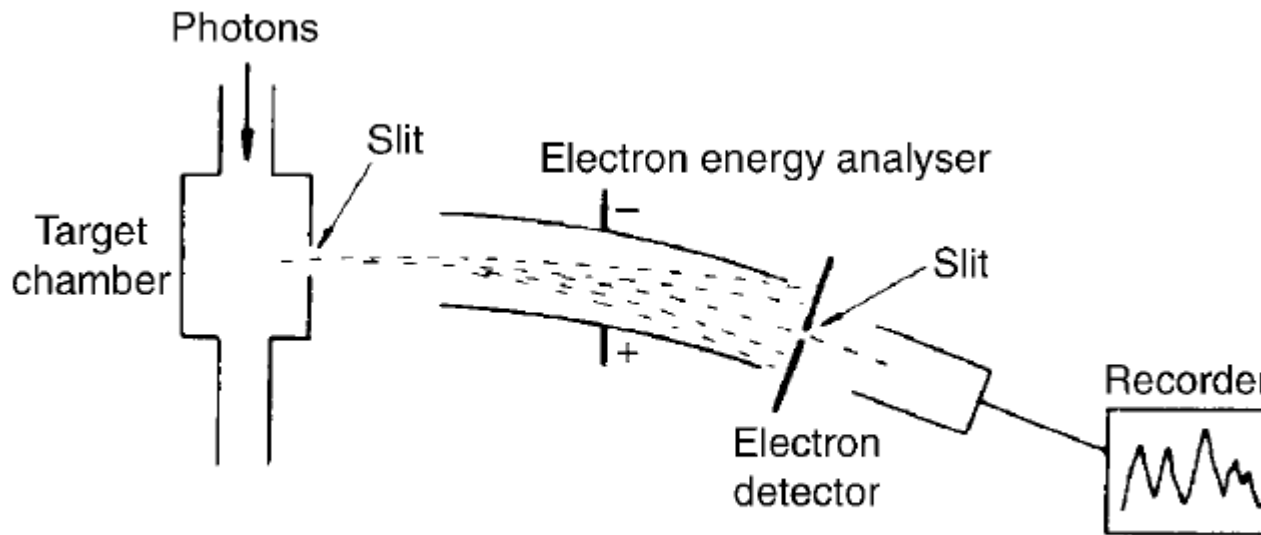


Ενέργεια 1^{ου} ιοντισμού : 8.34 eV
 φ(Pd): ~ 5.0 eV

Figure 8.19 X-ray photoelectron spectrum, showing core and valence electron ionization energies, of Cu, Pd, and a 60% Cu and 40% Pd alloy (face-centred cubic lattice). The ‘binding energy’ is the ionization energy relative to the Fermi energy, E_F , of Cu. (Reproduced, with permission, from Siegbahn, K., *J. Electron Spectrosc.*, 5, 3, 1974)

Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων Ακτίνων X (XPS)

Πειραματική διαδικασία



J.M. Hollas, 'Modern Spectroscopy' (1996)

Πηγές ακτίνων X

Mg K α

1253.7, 1253.4 eV

Al K α

1486.7, 1486..3 eV

Cu K α

8048 eV

Synchrotron sources

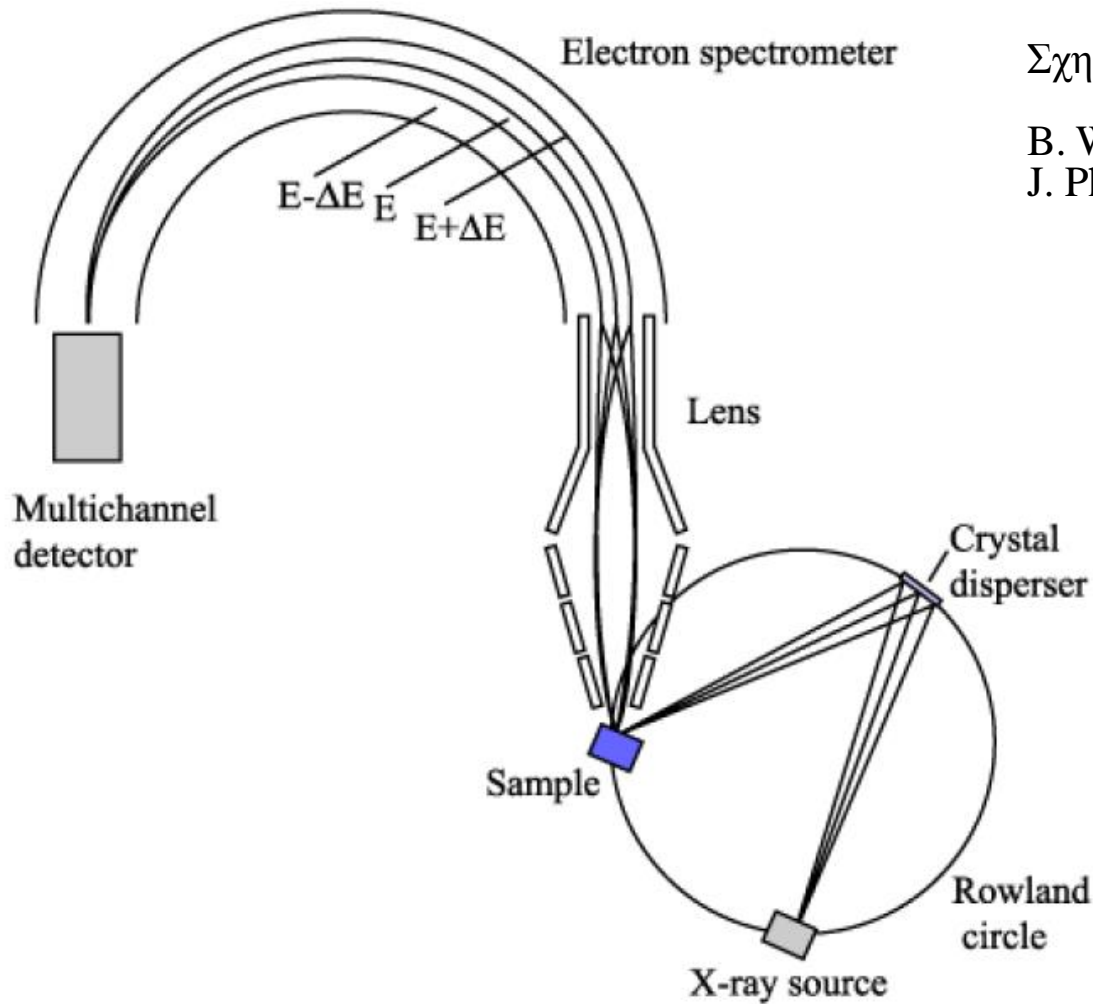
Figure 8.2 The principal components of a photoelectron spectrometer

Για τον ιοντισμό χρησιμοποιείται μονοχρωματική ακτινοβολία στην περιοχή των ακτίνων X (Soft X-rays, 200-2000 eV). Η καταγραφή του φάσματος φωτοηλεκτρονίων έγκειται στη μελέτη των εκπεμπομένων ηλεκτρονίων με βάση την τιμή της κινητικής ενέργειας η οποία συνδέεται με την ενέργεια ιοντισμού (και την ενέργεια δέσμευσης) με την ακόλουθη σχέση :

$$K.E. = h\nu - (I.E.)_i \Rightarrow -\varepsilon(\phi_i) = (I.E.)_i = h\nu - K.E.$$

Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων Ακτίνων X (XPS)

Πειραματική διάταξη



Σχηματικό διάγραμμα φασματομέτρου XPS

B. Wannberg, U. Gelius, K. Siegbahn,
J. Phys. E, Sci. Instrum., 7, 149-159 (1994)

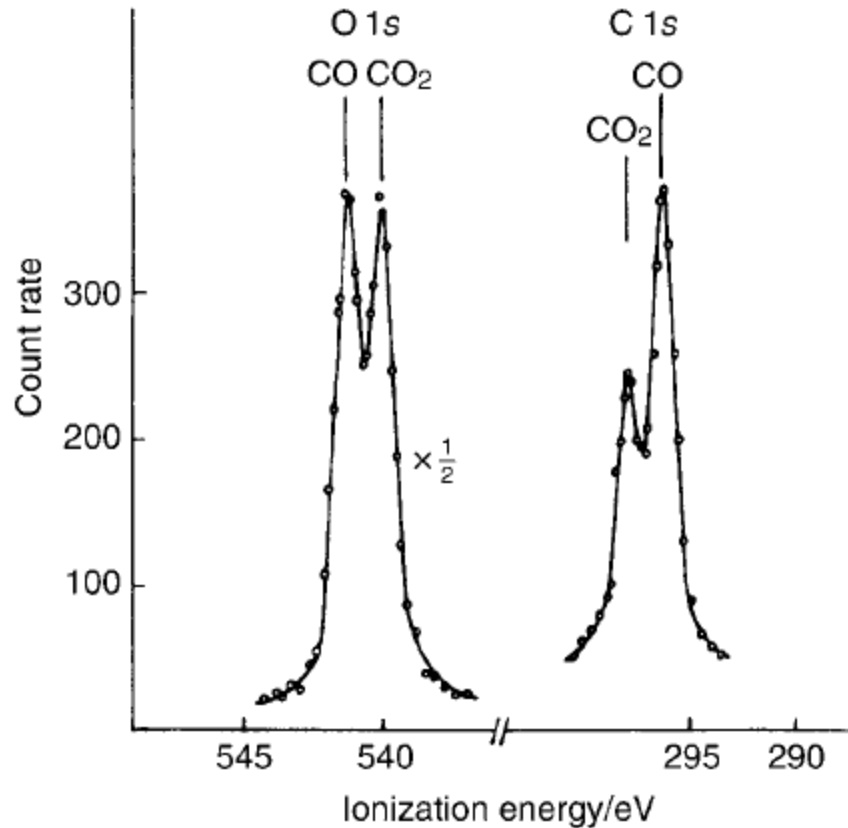
Η χρήση του μονοχρωμάτορα διασφαλίζει ικανή μονοχρωματικότητα της ιοντίζουσας ακτινοβολίας βελτιώνοντας σημαντικά την διακριτική ικανότητα της μέτρησης της ενέργειας των ηλεκτρονίων.

π.χ. Mg K α (fwhm \sim 0.2 eV (1600 cm $^{-1}$))

Μία σειρά από τεχνολογικές προκλήσεις είχαν ως συνέπεια η εφαρμογή της φασματοσκοπίας XPS να γίνει εφικτή με σημαντική καθυστέρηση (δεκατία 1950) σε σχέση με άλλες φασματοσκοπίες.

- Ανάπτυξη κατάλληλων πηγών ακτίνων X (soft X-rays) και τεχνολογίας κενού (UHV).
- Ανάπτυξη ανιχνευτών ηλεκτρονίων καθώς και αναλυτών ενέργειας ηλεκτρονίων με επαρκή διακριτική ικανότητα.

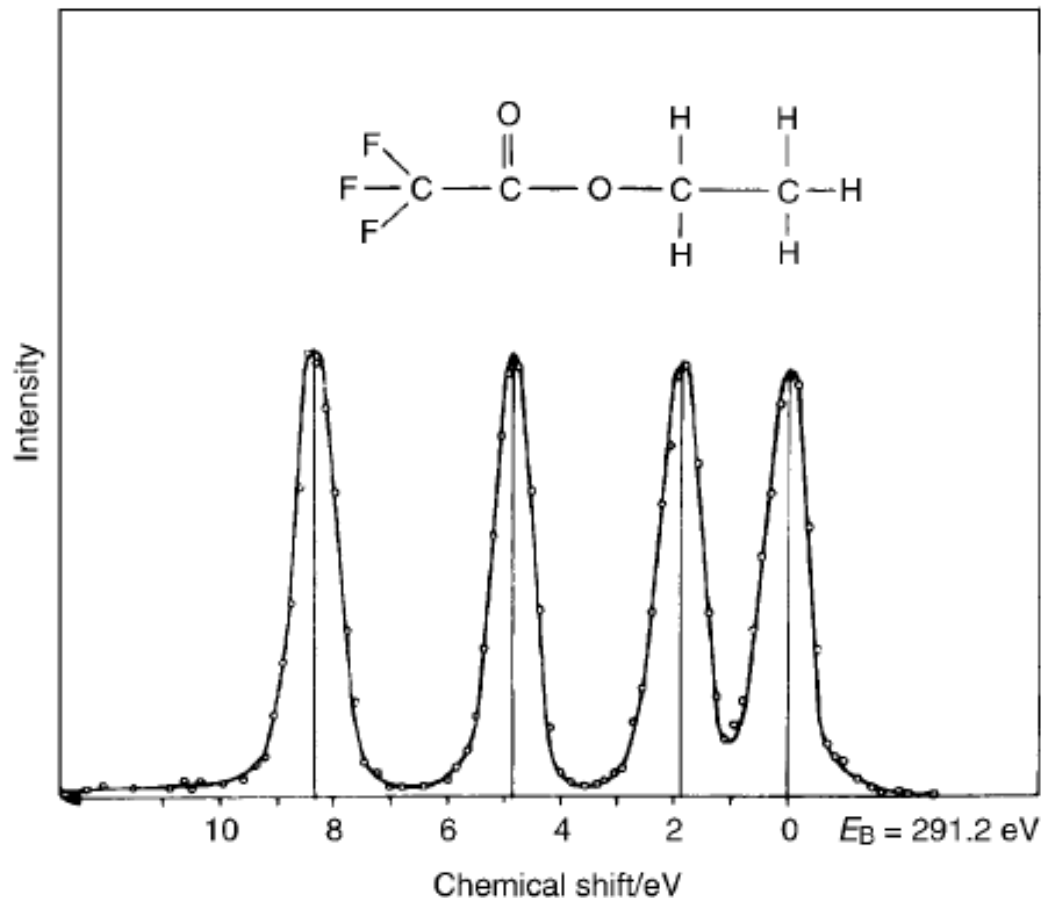
Χημική Μετατόπιση (Chemical Shift)



J.M. Hollas, 'Modern Spectroscopy' (1996)

Figure 8.13 The MgK α oxygen 1s and carbon 1s X-ray photoelectron spectra of a 2 : 1 mixture of CO and CO₂ gases. (Reproduced, with permission, from Allan, C. J. and Siegbahn, K. (November 1971), *Publication No. UUIP-754*, p. 48, Uppsala University Institute of Physics)

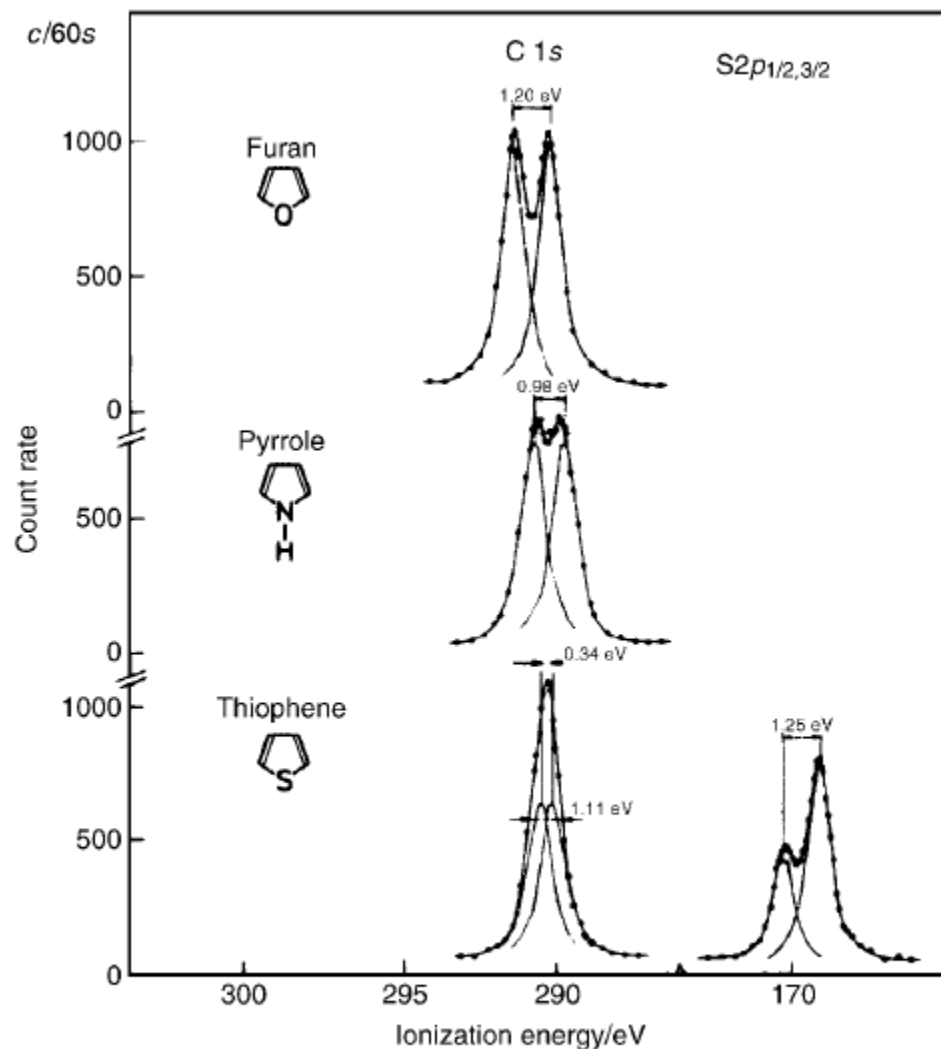
Χημική Μετατόπιση (Chemical Shift)



J.M. Hollas, 'Modern Spectroscopy' (1996)

Figure 8.14 The monochromatized AlK α carbon 1s X-ray photoelectron spectrum of ethyltrifluoroacetate showing the chemical shifts relative to an ionization energy of 291.2 eV. (Reproduced, with permission, from Gelius, U., Basilier, E., Svensson, S., Bergmark, T. and Siegbahn, K., *J. Electron Spectrosc.*, 2, 405, 1974)

Χημική Μετατόπιση (Chemical Shift)



J.M. Hollas, 'Modern Spectroscopy' (1996)

Figure 8.15 The carbon 1s X-ray photoelectron spectra of furan, pyrrole and thiophene. The sulphur 2p spectrum of thiophene is also shown. (Reproduced with permission from Gelius, U., Allan, C. J., Johansson, G., Siegbahn, H., Allison, D. A. and Siegbahn, K., *Physica Scripta*, 3, 237, 1971)

Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων στο Υπεριώδες (UPS)

D.W. Turner and M.I. Al Jobory, J. Chem. Phys. 1962, 37, 3007

Υπεριώδης ακτινοβολία από λυχνίες εκκένωσης, π.χ. Ηλίου (He), είναι επαρκώς μονοχρωματική και η ενέργειά της (21.22 eV, 58.43 nm) είναι κατάλληλη για να προκαλέσει φωτο-ιοντισμό σε ηλεκτρόνια της στοιβάδας σθένους σε άτομα αλλά και σε μόρια παρέχοντας σημαντικές πληροφορίες για τα μοριακά τροχιακά και τη συνεισφορά τους στη δημιουργία των δεσμών.

Σύμφωνα με το θεώρημα Koopmans η ενεργεία ιοντισμού αντιστοιχεί στην ενέργεια του ατομικού/μοριακού τροχιακού από το οποίο εξάγεται το ηλεκτρόνιο (στο πλαίσιο της προσέγγισης «παγωμένων τροχιακών» - frozen orbital approximation).

Πηγές ακτίνων X

He I ($^1P_1(1s^1 2p^1) \rightarrow ^1S_0(1s^2)$)

21.22 eV (58.43 nm)

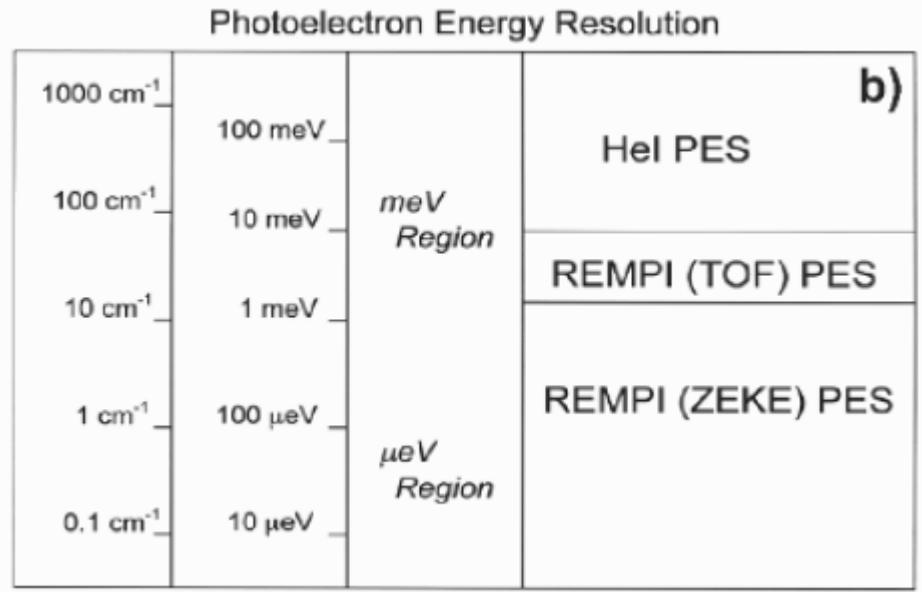
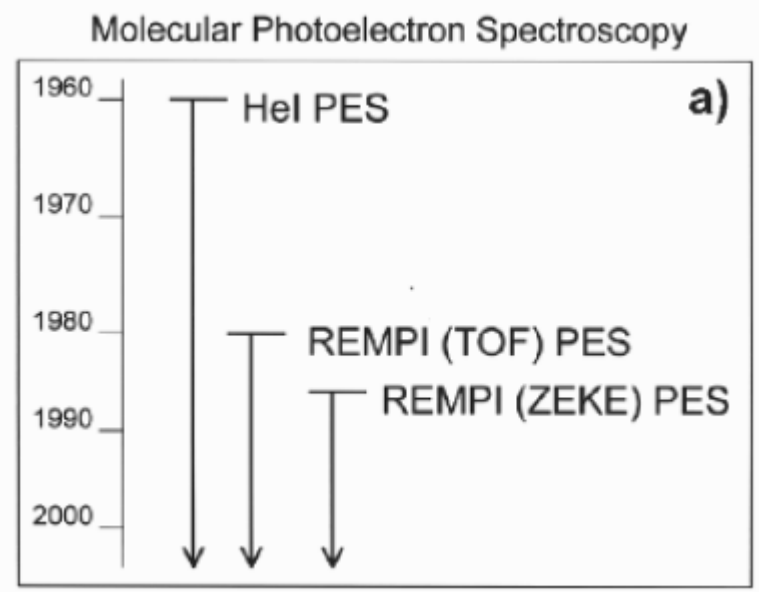
He II ($n = 2 \rightarrow n = 1$, Lyman α)

40.81 eV (30.4 nm)

Ne

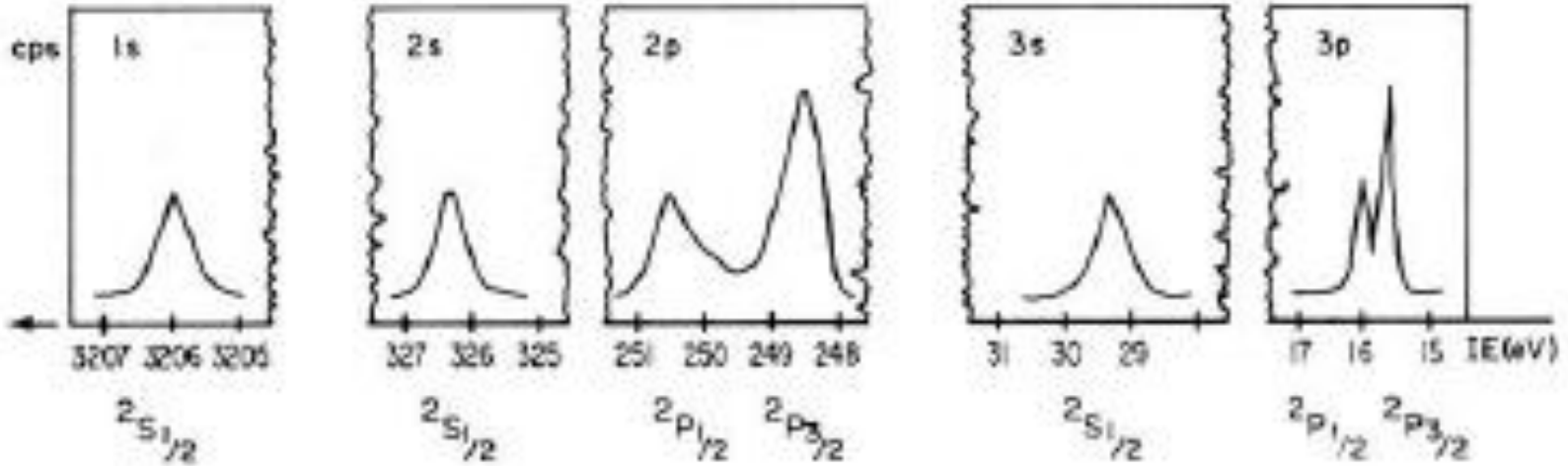
16.67, 16.86 eV

(74.4, 73.6 nm)



Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων στο Υπεριώδες (UPS)

Ar



Photoelectron spectra. An experimental approach to teaching molecular orbital models
 Hans Bock and Phillip D. Mollere
J. Chem. Educ., 1974, 51 (8), p 506
 Publication Date: August 1974 (Article)
 DOI: 10.1021/ed051p506

Άσκηση 3

Να ερμηνεύσετε τη μορφή του φάσματος φωτοηλεκτρονίων του Αργού με βάση την ηλεκτρονιακή διάταξη (electron configuration) του ουδέτερου ατόμου και τους αντίστοιχους φασματοσκοπικούς όρους του ιόντος.
 Στη συνέχεια να δείξετε το ενεργειακό διάγραμμα ατομικών τροχιακών του Αργού.

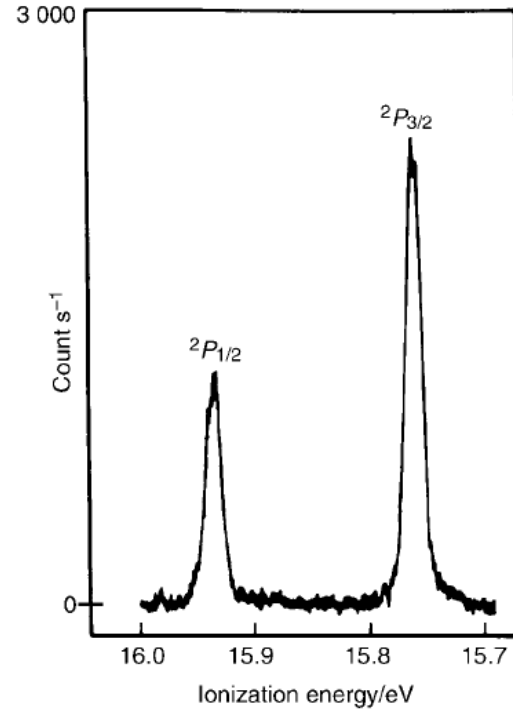
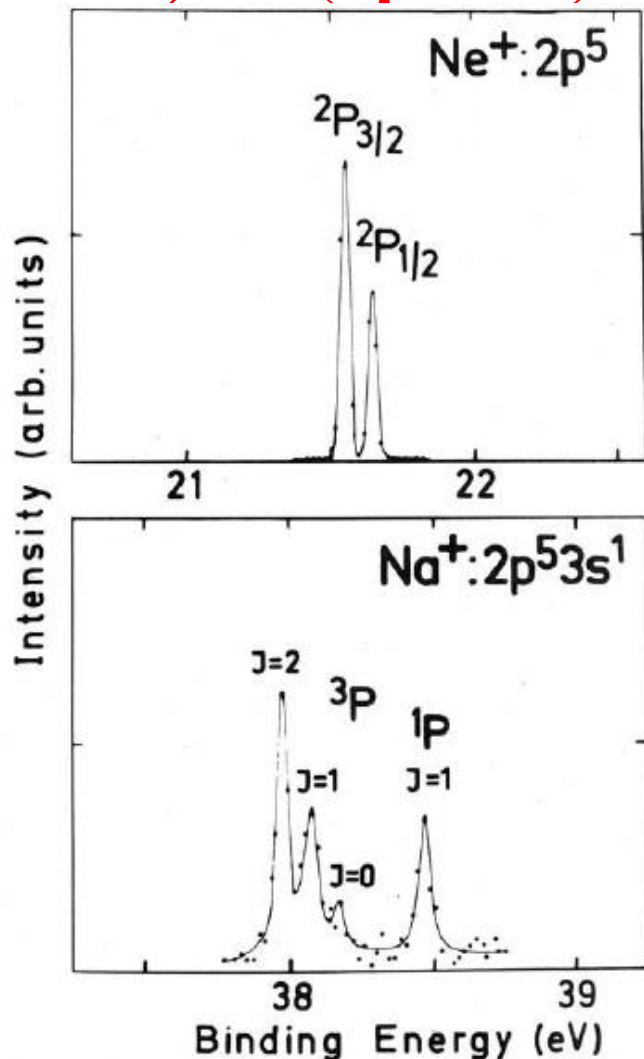


Figure 8.6 The He I ultraviolet photoelectron spectrum of argon. (Reproduced from Turner, D. W., Baker, C., Baker, A. D. and Brundle, C. R., *Molecular Photoelectron Spectroscopy*, p. 41, John Wiley, London, 1970)

Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων στο Υπεριώδες (UPS)

Ne, Na (2p PES)



Ag, Cd (4d PES)

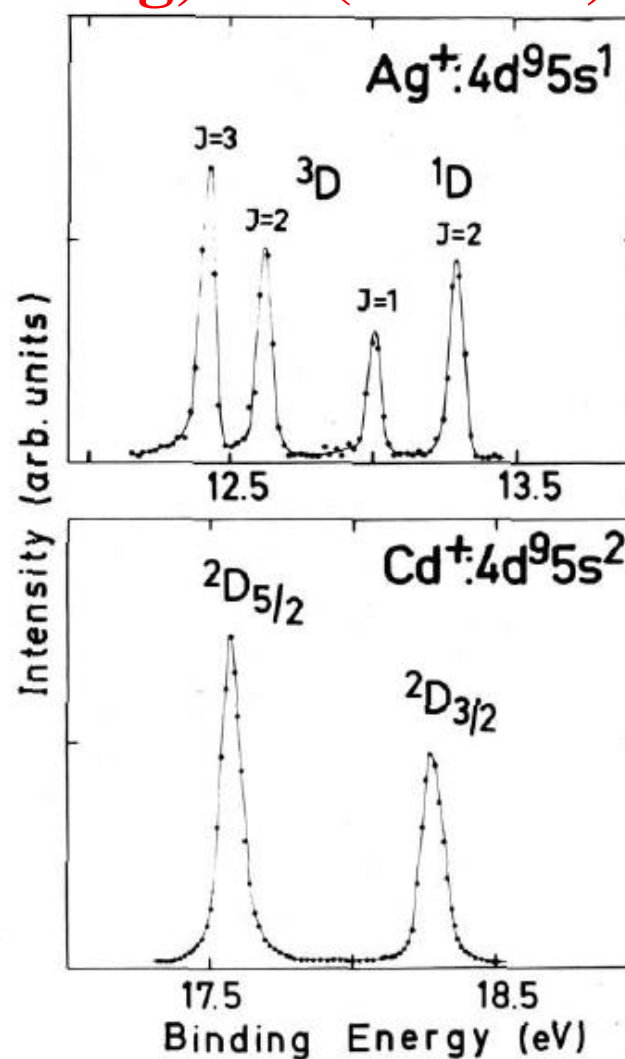


Figure 1. Photoelectron spectra of Ne (upper) and Na (lower) 2p levels, using He II 40.8 eV radiation source. Binding energy is defined as the energy difference between the ground state of the neutral atom and the final state of the ion.

Figure 2. Photoelectron spectra of Ag (upper) and Cd (lower) 4d levels, using He II 40.8 eV radiation source.

Multiplets in atoms and ions displayed by photoelectron spectroscopy

Sefik Suzer

J. Chem. Educ., 1982, 59 (10), p 814

Publication Date: October 1982 (Article)

DOI: 10.1021/ed059p814

Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων στο Υπεριώδες (UPS)

H_2

J.M. Hollas, 'Modern Spectroscopy' (1996)

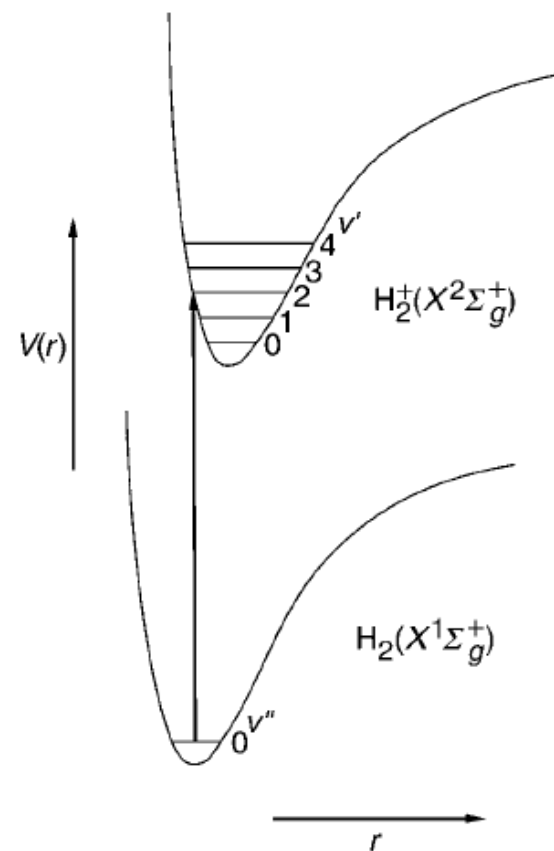
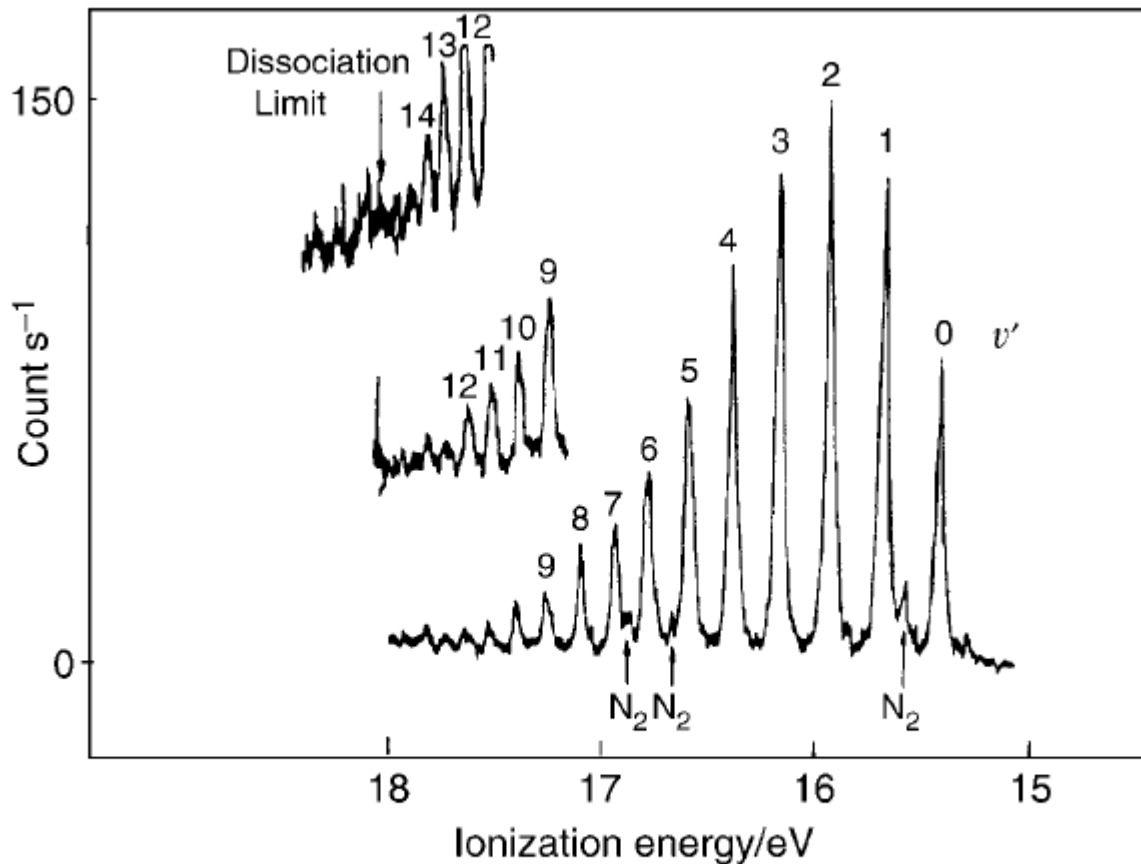


Figure 8.7 The He I ultraviolet photoelectron spectrum of H_2 . (Reproduced from Turner, D. W., Baker, C., Baker, A. D. and Brundle, C. R., *Molecular Photoelectron Spectroscopy*, p. 44, John Wiley, London, 1970)

Κατά το **φωτο-ιοντισμό μορίων** το μοριακό ιόν παράγεται σε διάφορες δονητικο-περιστροφικές καταστάσεις, που χαρακτηρίζονται από κβαντικούς αριθμούς v, J . Στα φάσματα φωτοηλεκτρονίων παρατηρείται δονητική υφή Franck-Condon η οποία αντανακλά τη μεταβολή του δεσμού κατά τη διαδικασία φωτο-ιοντισμού. Δηλαδή, γίνεται φανερό αν το ηλεκτρόνιο απομακρύνεται από δεσμικό, αντι-δεσμικό ή μη δεσμικό τροχιακό.

Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων στο Υπεριώδες (UPS)

H_2

J.M. Hollas, 'Modern Spectroscopy' (1996)

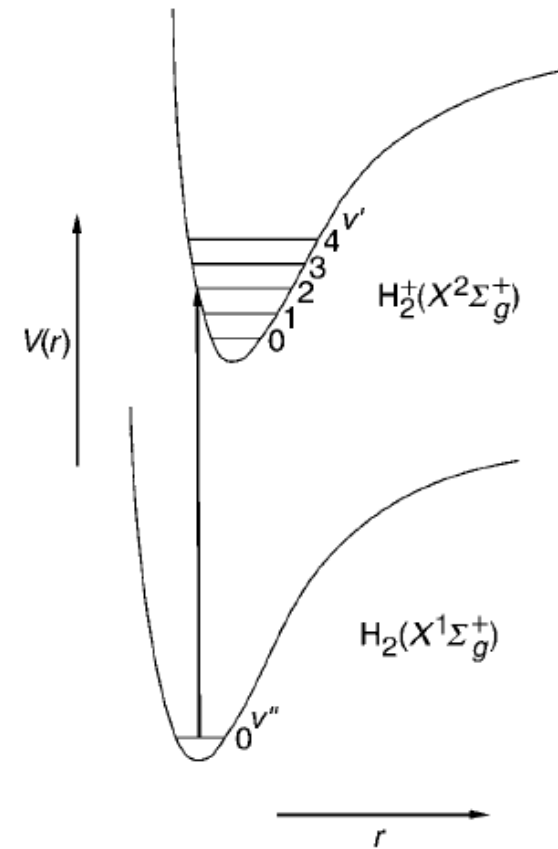
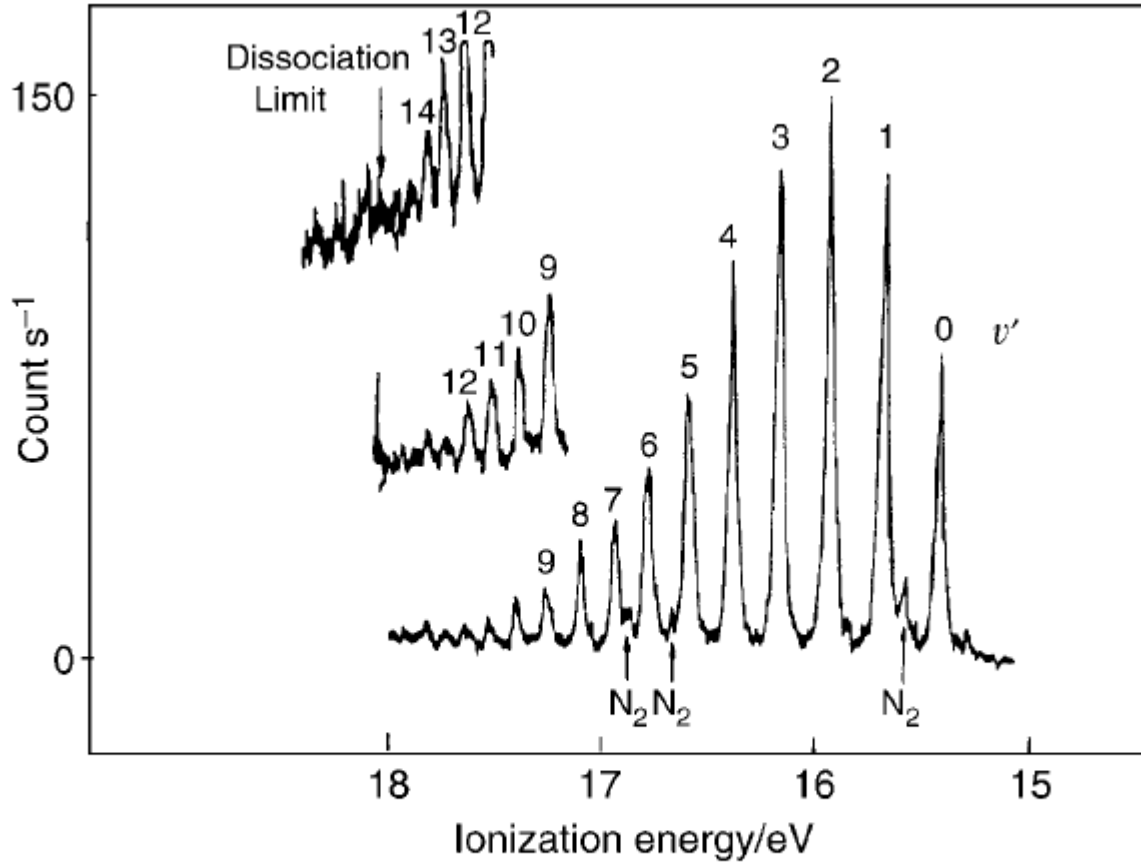


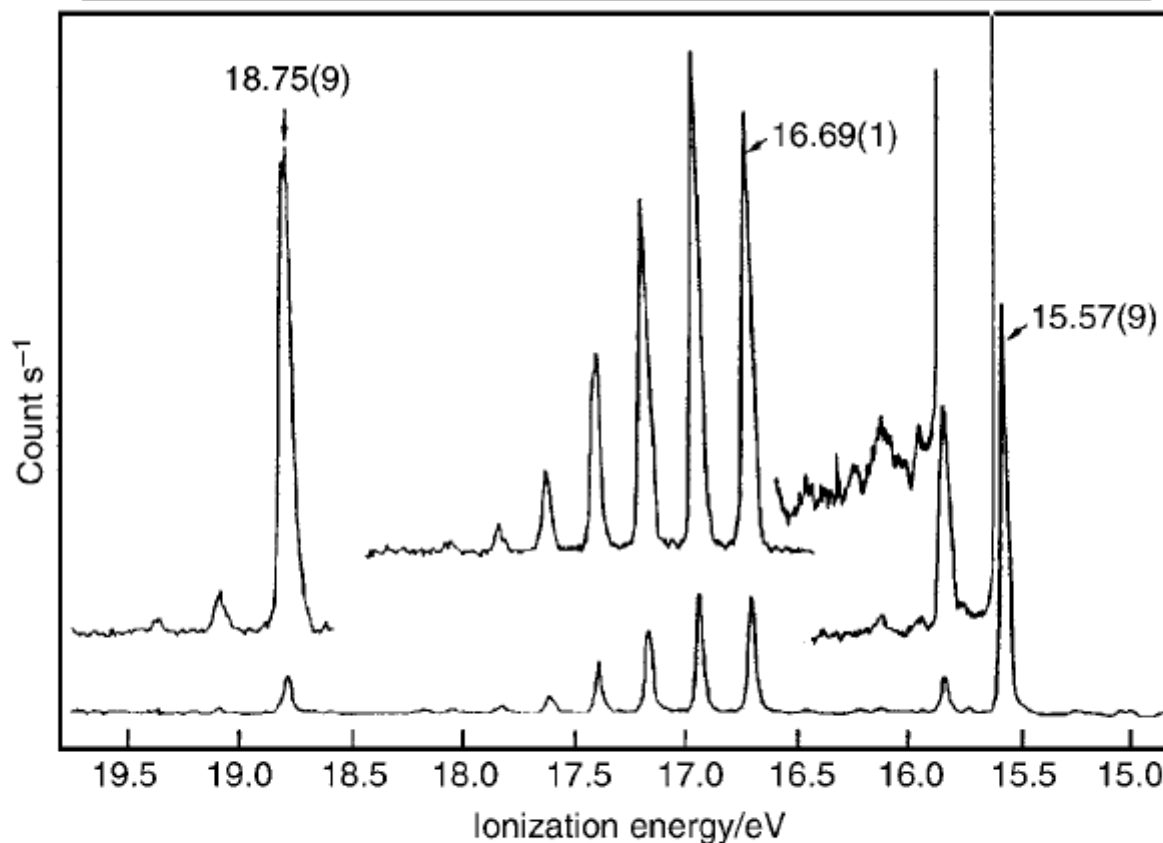
Figure 8.7 The He I ultraviolet photoelectron spectrum of H_2 . (Reproduced from Turner, D. W., Baker, C., Baker, A. D. and Brundle, C. R., *Molecular Photoelectron Spectroscopy*, p. 44, John Wiley, London, 1970)

Άσκηση 4

Με βάση το φάσμα φωτοηλεκτρονίων να καταρτίσετε κατάλληλο διάγραμμα Birge-Sponer και να προσδιορίσετε την ενέργεια διάσπασης του δεσμού στο H_2^+ , τη συχνότητα του αναρμονικού ταλαντωτή και την παράμετρο αναρμονικότητας. Να συγκρίνετε το αποτέλεσμα σας με τα αντίστοιχα μεγέθη του ουδέτερου H_2 (βλ. AtΦΧ).

Table 8.2 Bond lengths, r_e , of N_2^+ and N_2 in various electronic states

Molecule	MO configuration	State	$r_e/\text{\AA}$	
N_2	$\dots(\sigma_u^*2s)^2(\pi_u2p)^4(\sigma_g2p)^2$	$X^1\Sigma_g^+$	1.097 69	2358.6 cm^{-1}
N_2^+	$\dots(\sigma_u^*2s)^2(\pi_u2p)^4(\sigma_g2p)^1$	$X^2\Sigma_g^+$	1.116 42	2207.0 cm^{-1}
N_2^+	$\dots(\sigma_u^*2s)^2(\pi_u2p)^3(\sigma_g2p)^2$	$A^2\Pi_u$	1.174 9	1903.7 cm^{-1}
N_2^+	$\dots(\sigma_u^*2s)^1(\pi_u2p)^4(\sigma_g2p)^2$	$B^2\Sigma_u^+$	1.074	2419.8 cm^{-1}



J.M. Hollas, 'Modern Spectroscopy' (1996)

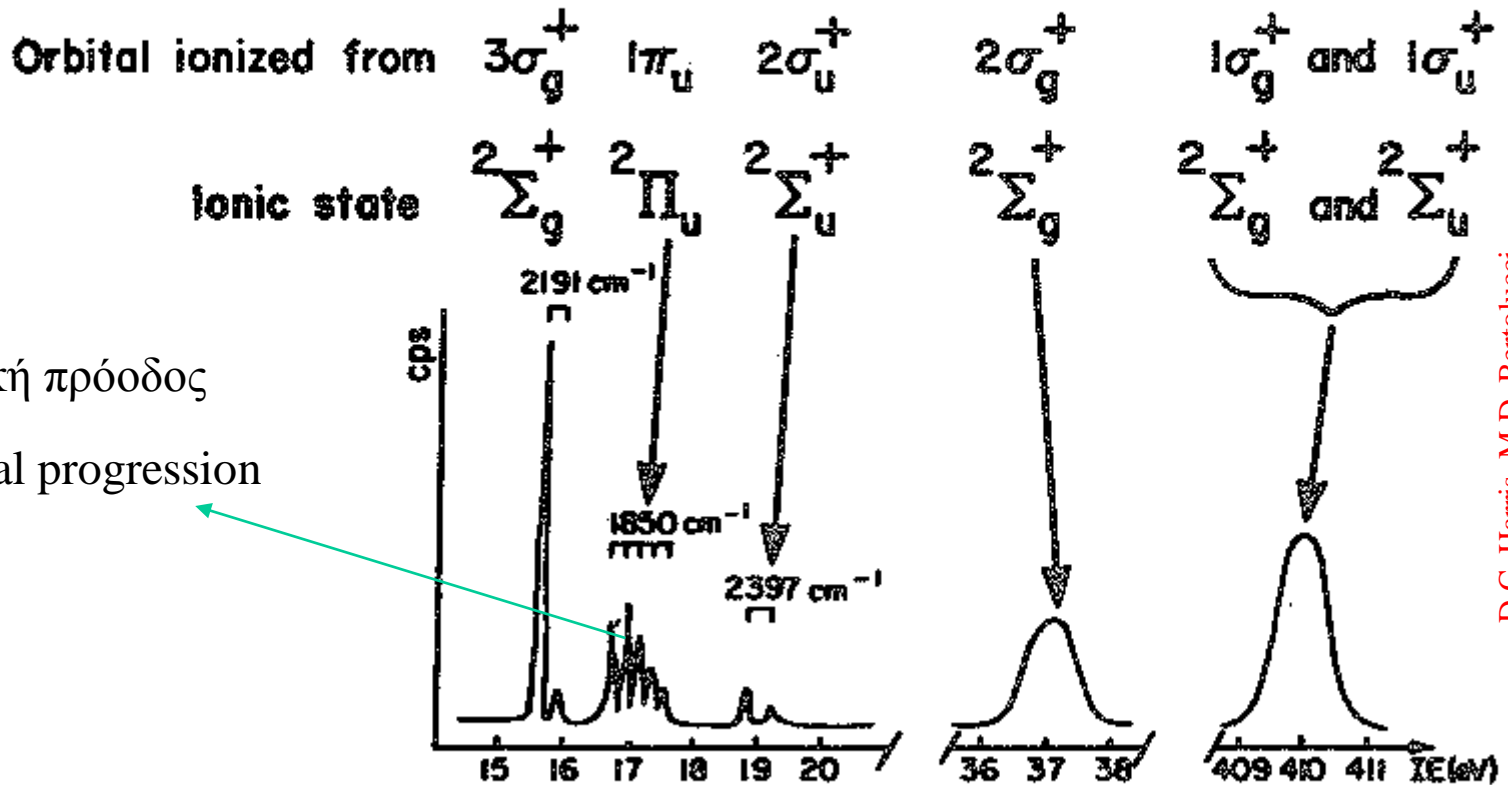
Figure 8.9 The He I ultraviolet photoelectron spectrum of N_2 . (Reproduced from Turner, D. W., Baker, C., Baker, A. D. and Brundle, C. R., *Molecular Photoelectron Spectroscopy*, p. 46, John Wiley, London, 1970)

N_2

Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων στο Υπεριώδες (UPS)

N_2 Άσκηση 5

5-57. Comparing the observed vibrational spacings in the photoelectron spectrum below to the N_2 ground state value of $\bar{\nu} = 2331 \text{ cm}^{-1}$, what can you say about the bonding or antibonding nature of the three highest filled orbitals of N_2 ?



D.C. Harris, M.D. Bertolucci, 'Symmetry and Spectroscopy' (1978)

He I photoelectron spectrum of N_2 reproduced from H. Bock and P.D. Mollère, *J. Chem. Ed.* 51, 506 (1974).

Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων στο Υπεριώδες (UPS)

N_2

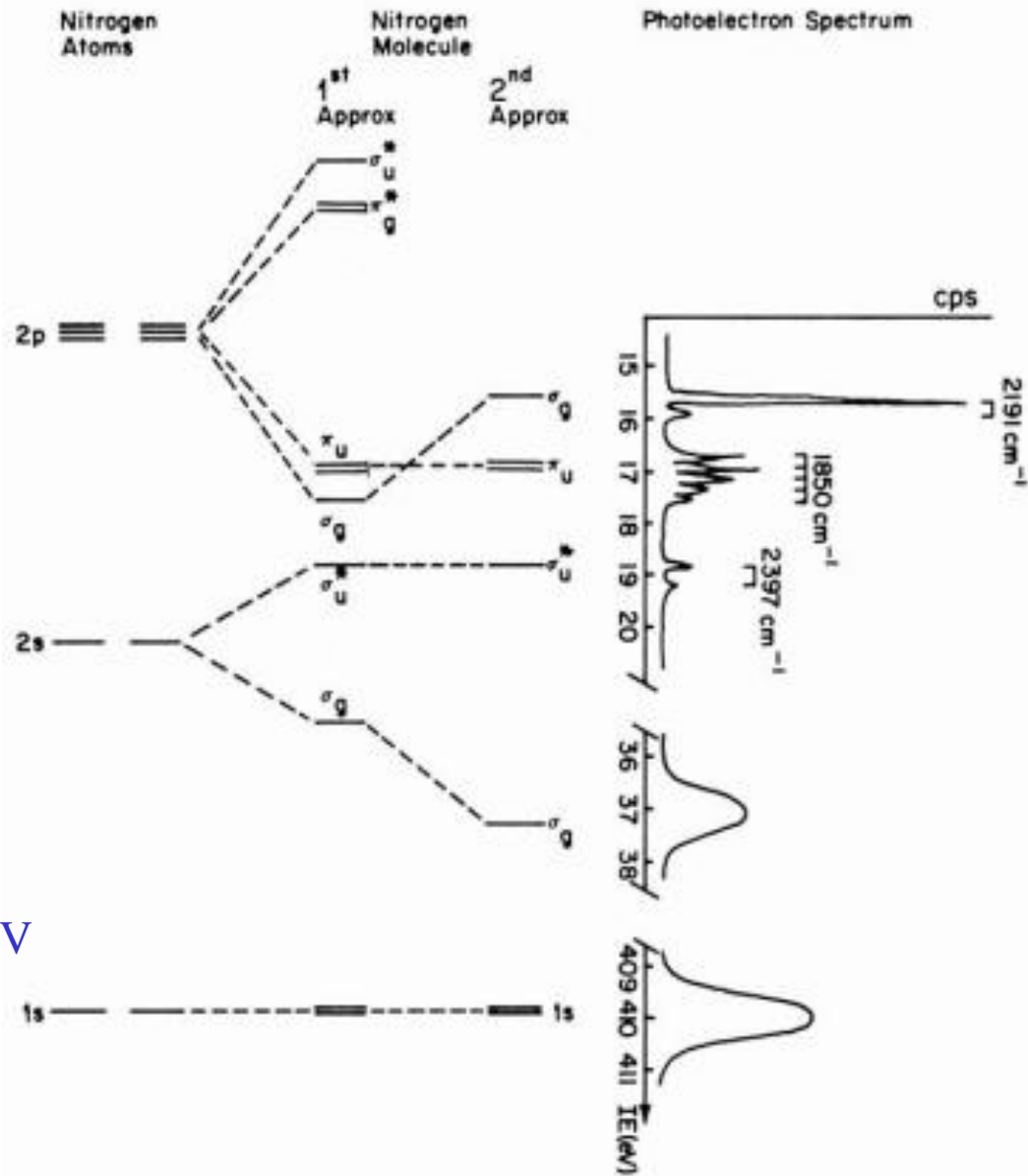


Figure 5. Nitrogen molecule comparison of qualitative MO scheme with the photoelectron spectrum.

${}^7N : 1s^2 2s^2 2p^3$

K L

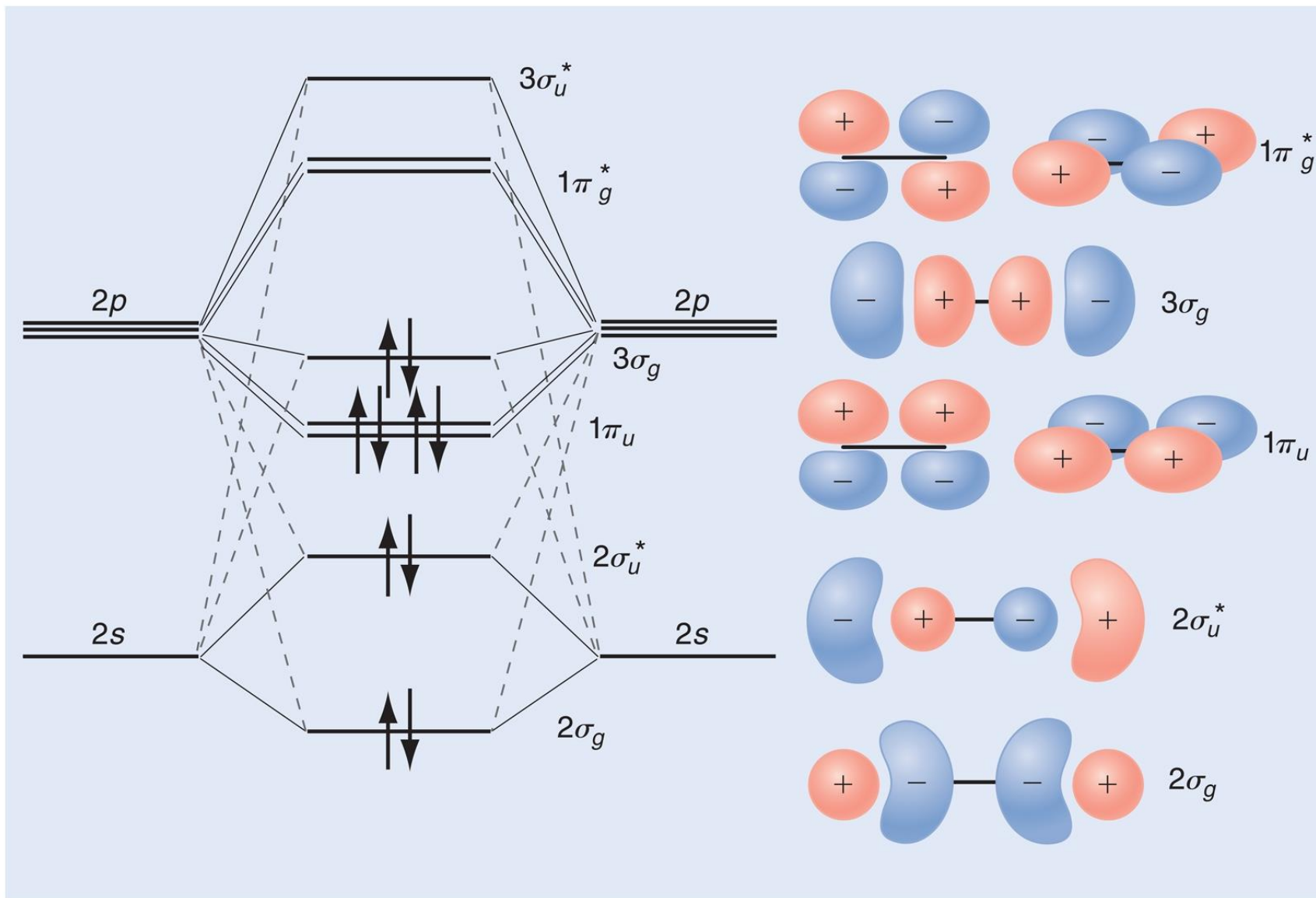
$E_b : 409.9 \text{ eV}$

37.3 eV

$\sim 14.5 \text{ eV}$

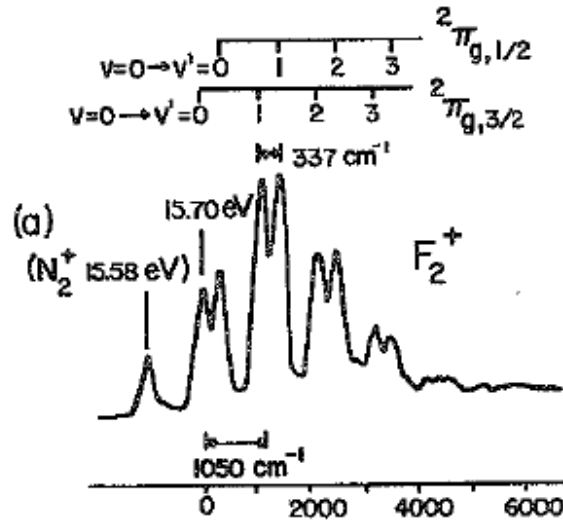
Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων στο Υπεριώδες (UPS)

N_2

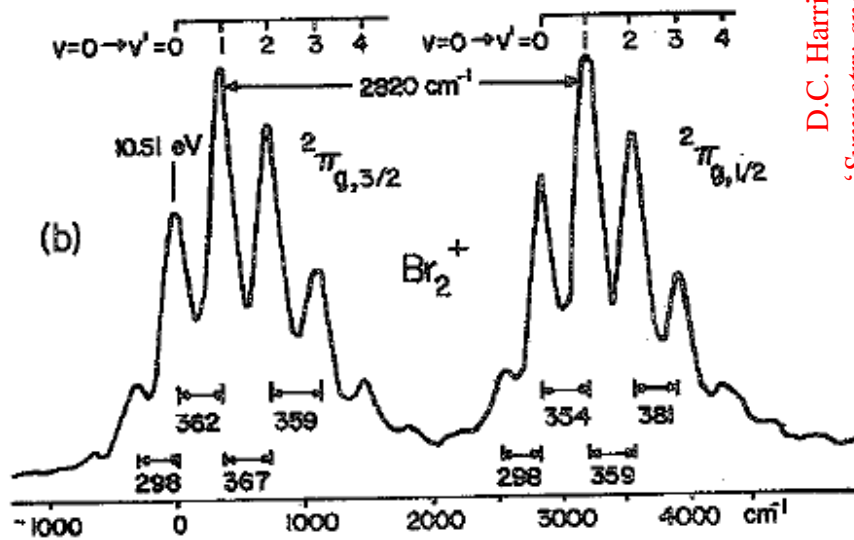


Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων στο Υπεριώδες (UPS)

F₂



Br₂



D.C. Harris, M.D. Bertolucci, 'Symmetry and Spectroscopy' (1978)

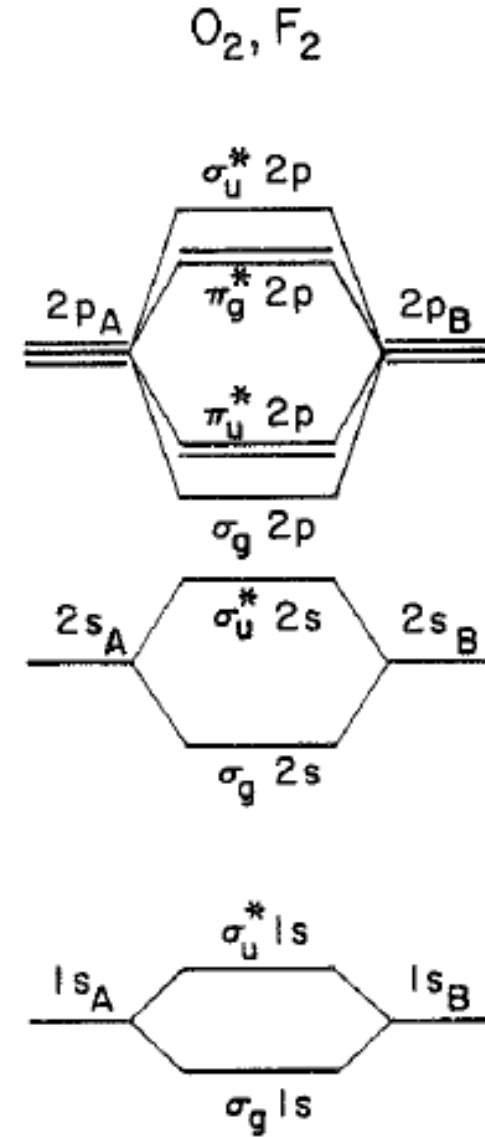
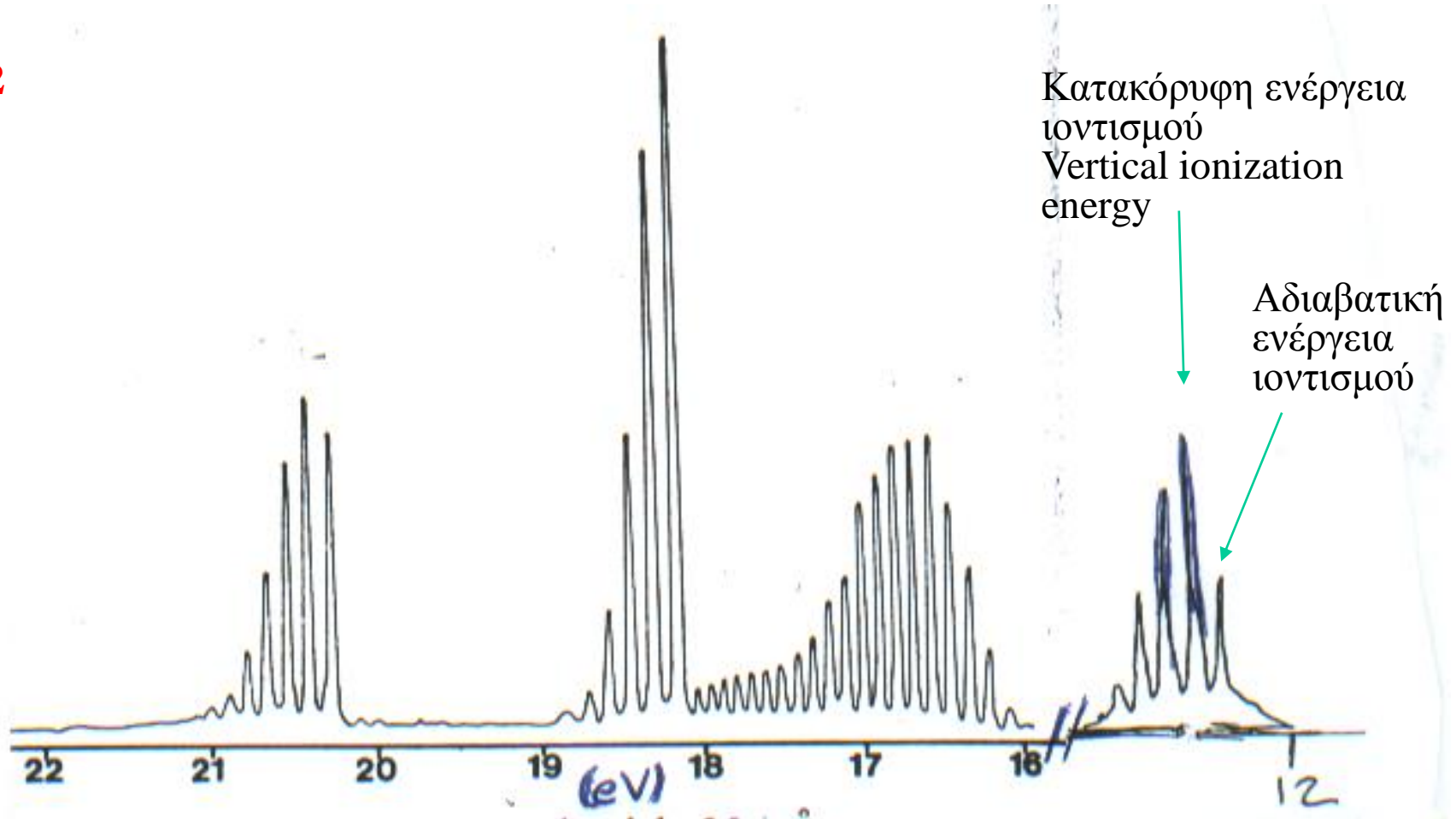


Fig. 5-18. He I photoelectron spectra of (a) F₂ and (b) Br₂, showing fine structure of the lowest ionic states. From A.B. Conford, D.C. Frost, C.A. McDowell, J.L. Ragle, and I.A. Stenhouse, *J. Chem. Phys.*, 54, 2651 (1971).

Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων στο Υπεριώδες (UPS)

O_2



Άσκηση 6

Με βάση την ηλεκτρονική δομή του O_2 να ερμηνεύσετε το φάσμα φωτοηλεκτρονίων.

Να συγκρίνετε τα πειραματικά αποτελέσματα με τις τιμές ενέργειας που δίδονται στην επόμενη διαφάνεια.

Να αναζητήσετε στη βιβλιογραφία στοιχεία σχετικά με το ιόν του O_2 (μήκος δεσμού, συχνότητα δόνησης) κατ'αντιστοιχία αυτών που παρουσιάζονται για το N_2 .

Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων στο Υπεριώδες (UPS)

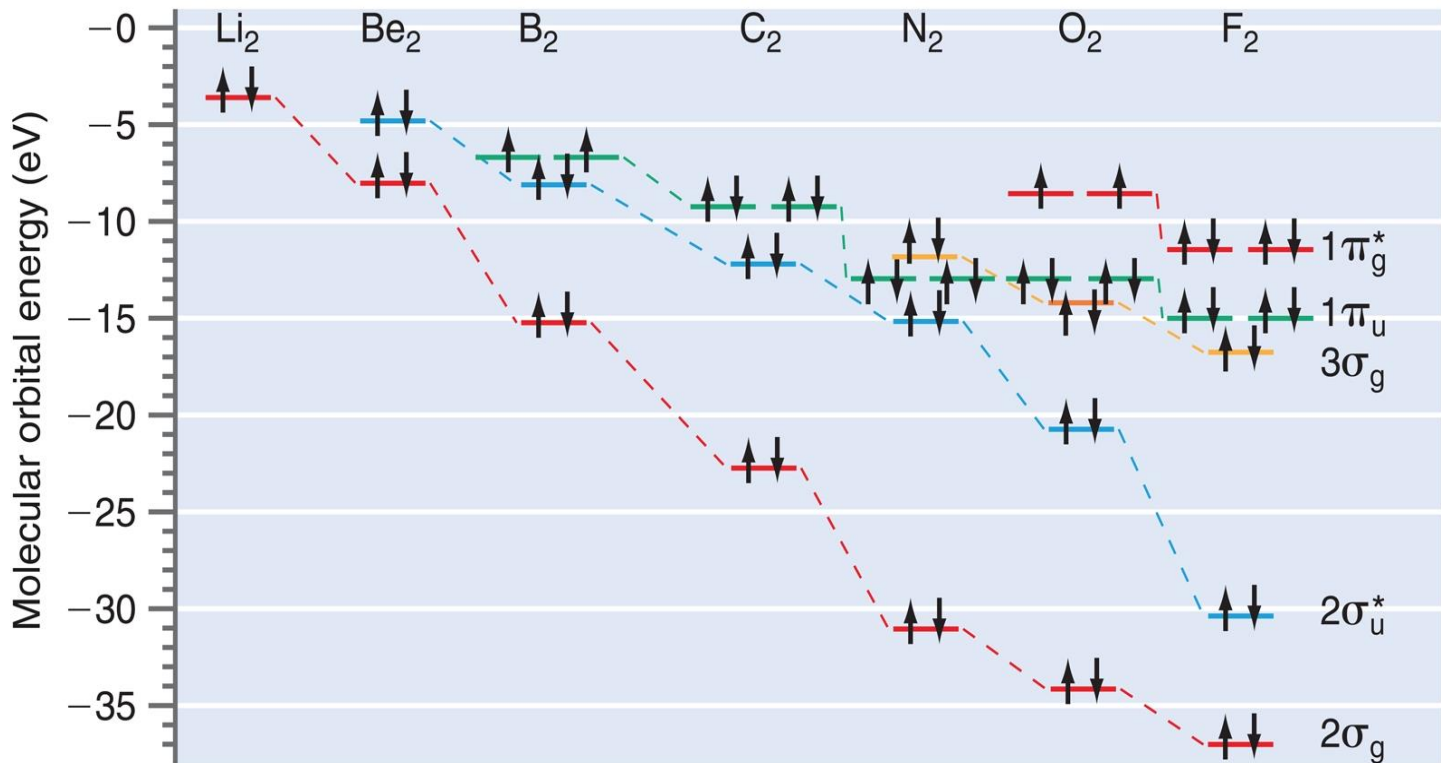
Άσκηση 7

Να παραθέσετε σε διάγραμμα τις τιμές ενέργειας δέσμευσης (binding energy) των ηλεκτρονίων στα στοιχεία της 2^{ης} περιόδου του περιοδικού συστήματος και να σχολιάσετε τη γενική εικόνα.

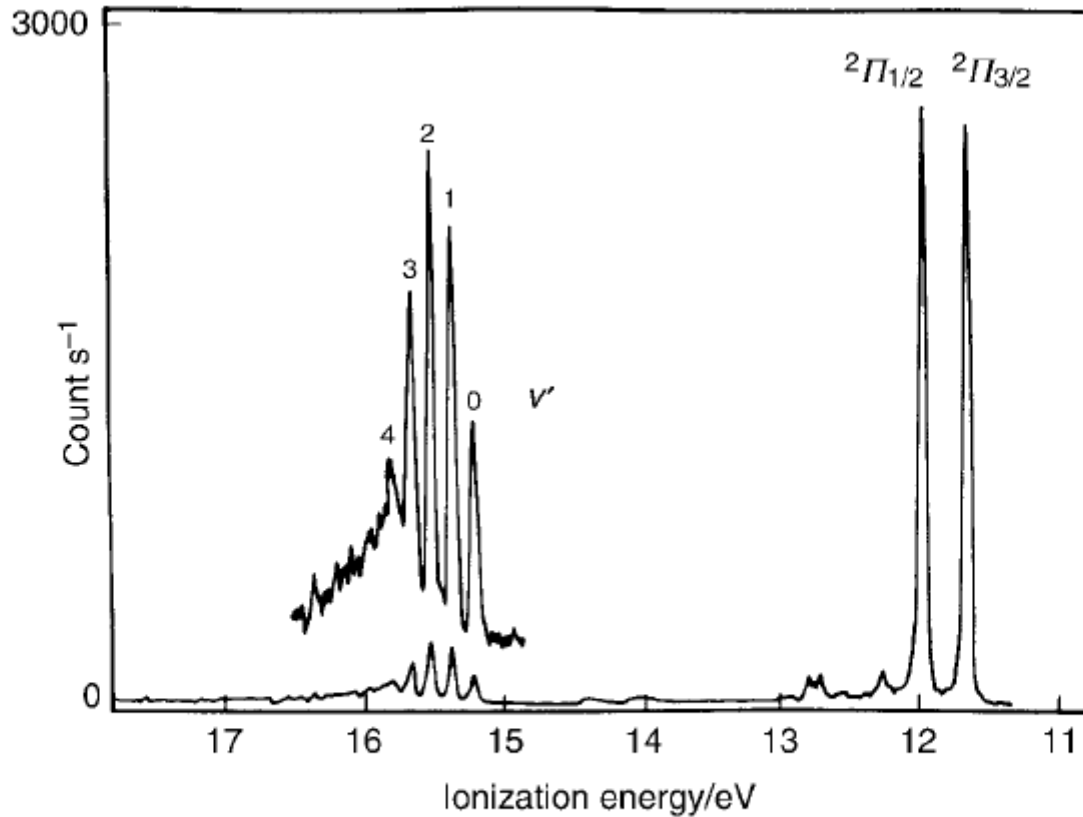
Υπόδειξη : Να κάνετε διάγραμμα μόνο για τη στοιβάδα σθένους (L) και στη συνέχεια για τις στοιβάδες K, L.

Άσκηση 8

Να συγκρίνετε τις τιμές ενέργειας των ατομικών τροχιακών με εκείνες των μοριακών τροχιακών των ομοπυρηνικών διατομικών, που φαίνονται στο κατωτέρω διάγραμμα.



HBr

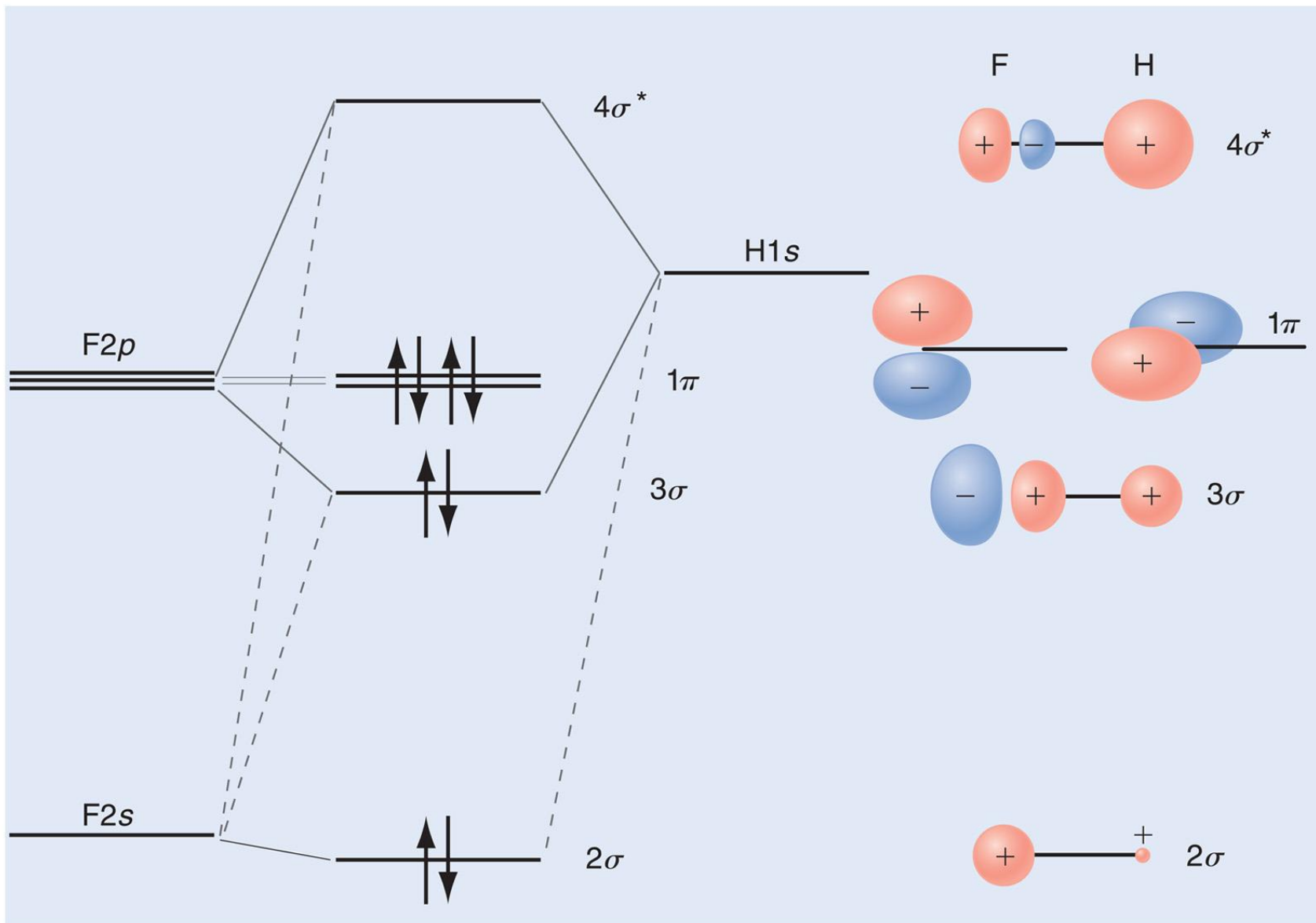


J.M. Hollas, 'Modern Spectroscopy' (1996)

Figure 8.10 The He I ultraviolet photoelectron spectrum of HBr. (Reproduced from Turner, D. W., Baker, C., Baker, A. D. and Brundle, C. R., *Molecular Photoelectron Spectroscopy*, p. 57, John Wiley, London, 1970)

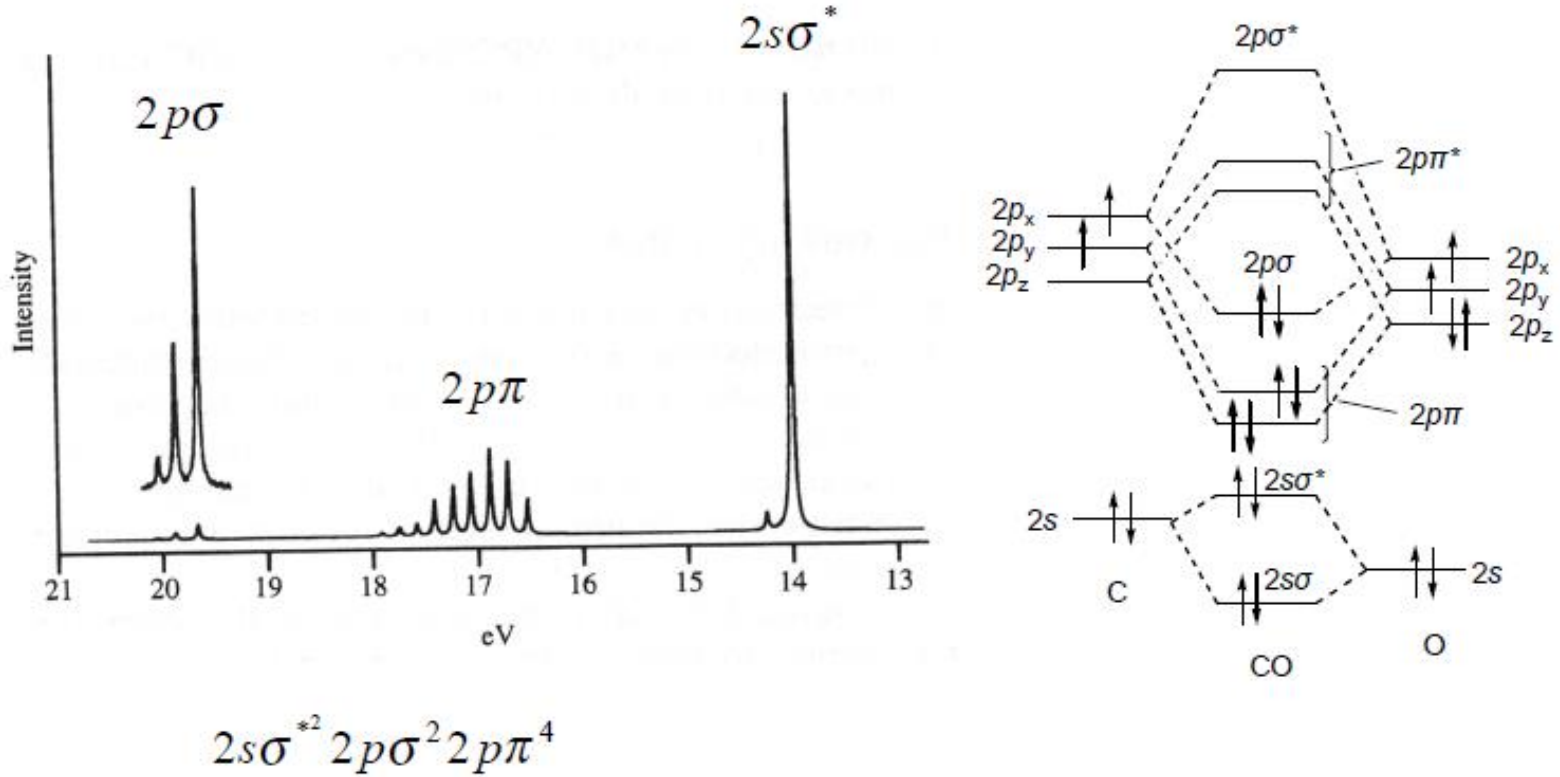
Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων στο Υπεριώδες (UPS)

HF



Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων στο Υπεριώδες (UPS)

CO



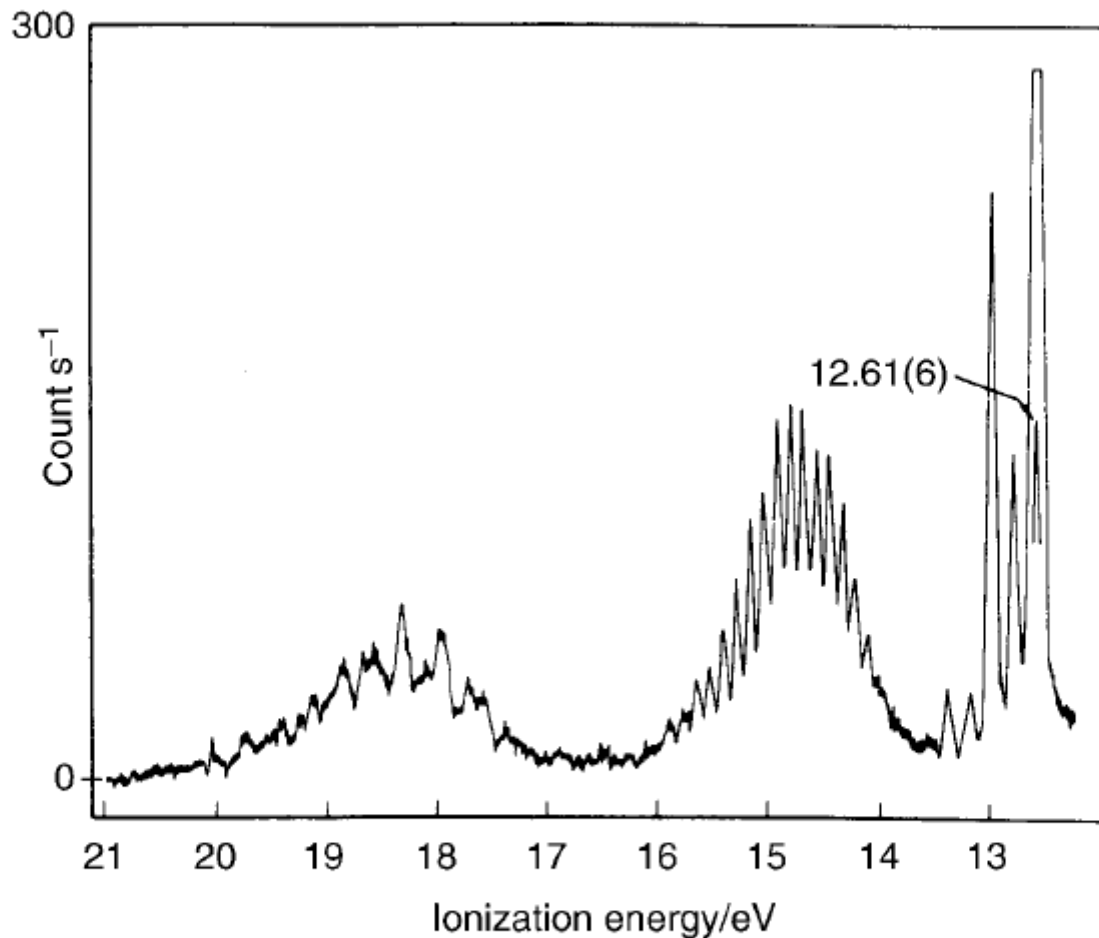
Άσκηση 9

Να παρουσιάσετε το ενεργειακό διάγραμμα μοριακών τροχιακών του CO στη σωστή κλίμακα ενέργειας με βάση το φάσμα φωτοηλεκτρονίων. Να συμπεριλάβετε και τα ατομικά τροχιακά C και O.

Να παρουσιάσετε σχηματικά τα μοριακά τροχιακά του CO (βλ. D.C. Harris, M.D. Bertolucci, 'Symmetry and Spectroscopy' 1978).

Από το προφίλ Franck-Condon της ταινίας στην περιοχή 16-18 eV να εξαγάγετε τις ποσότητες, που σας επιτρέπουν να παραστήσετε γραφικά την καμπύλη Morse του κατιόντος CO^+ .

H₂O

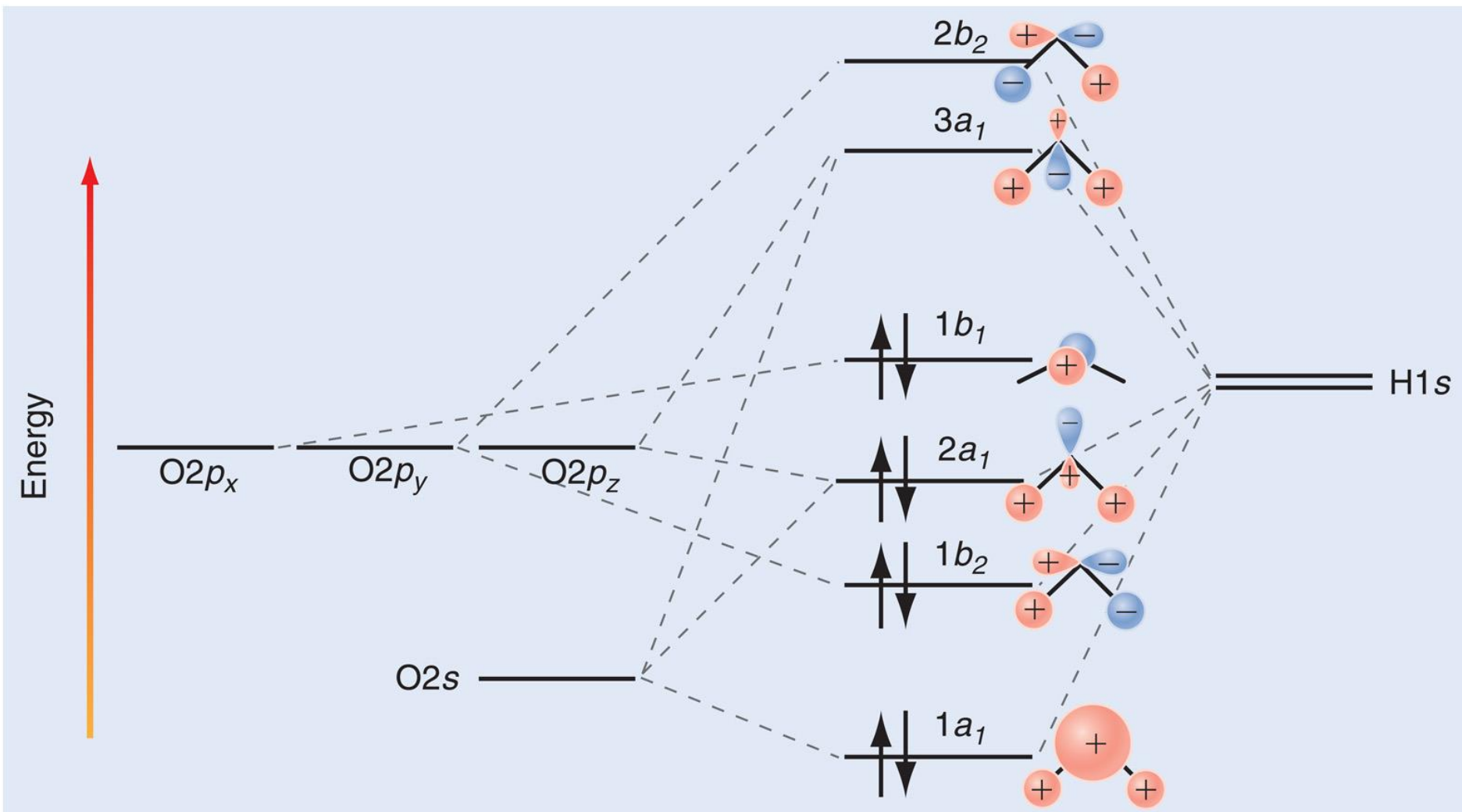


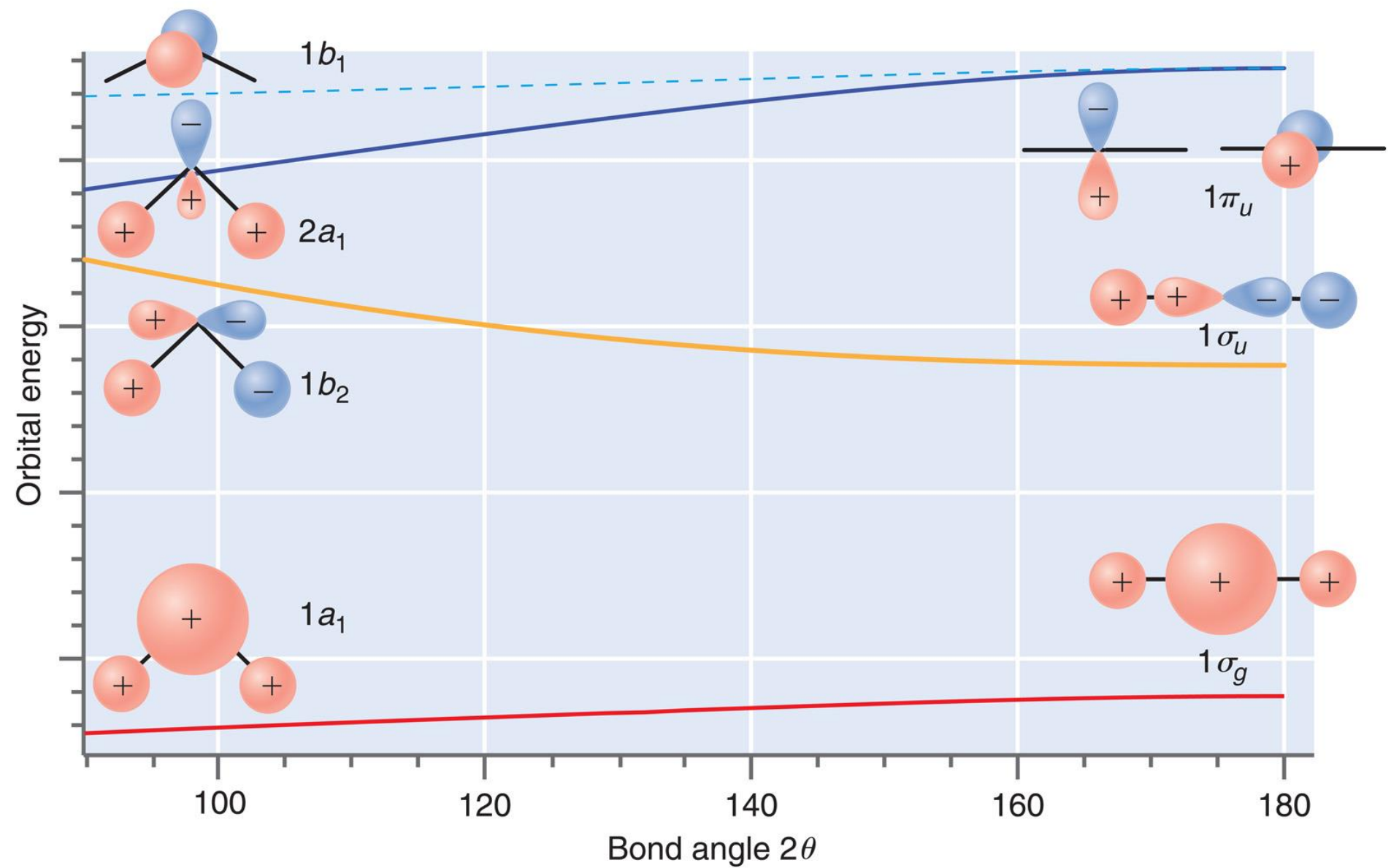
J.M. Hollas, 'Modern Spectroscopy' (1996)

Figure 8.11 The He I ultraviolet photoelectron spectrum of H₂O. (Reproduced from Turner, D. W., Baker, C., Baker, A. D. and Brundle, C. R., *Molecular Photoelectron Spectroscopy*, p. 113, John Wiley, London, 1970)

Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων στο Υπεριώδες (UPS)

H_2O





Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων στο Υπεριώδες (UPS)

H₂O, H₂S

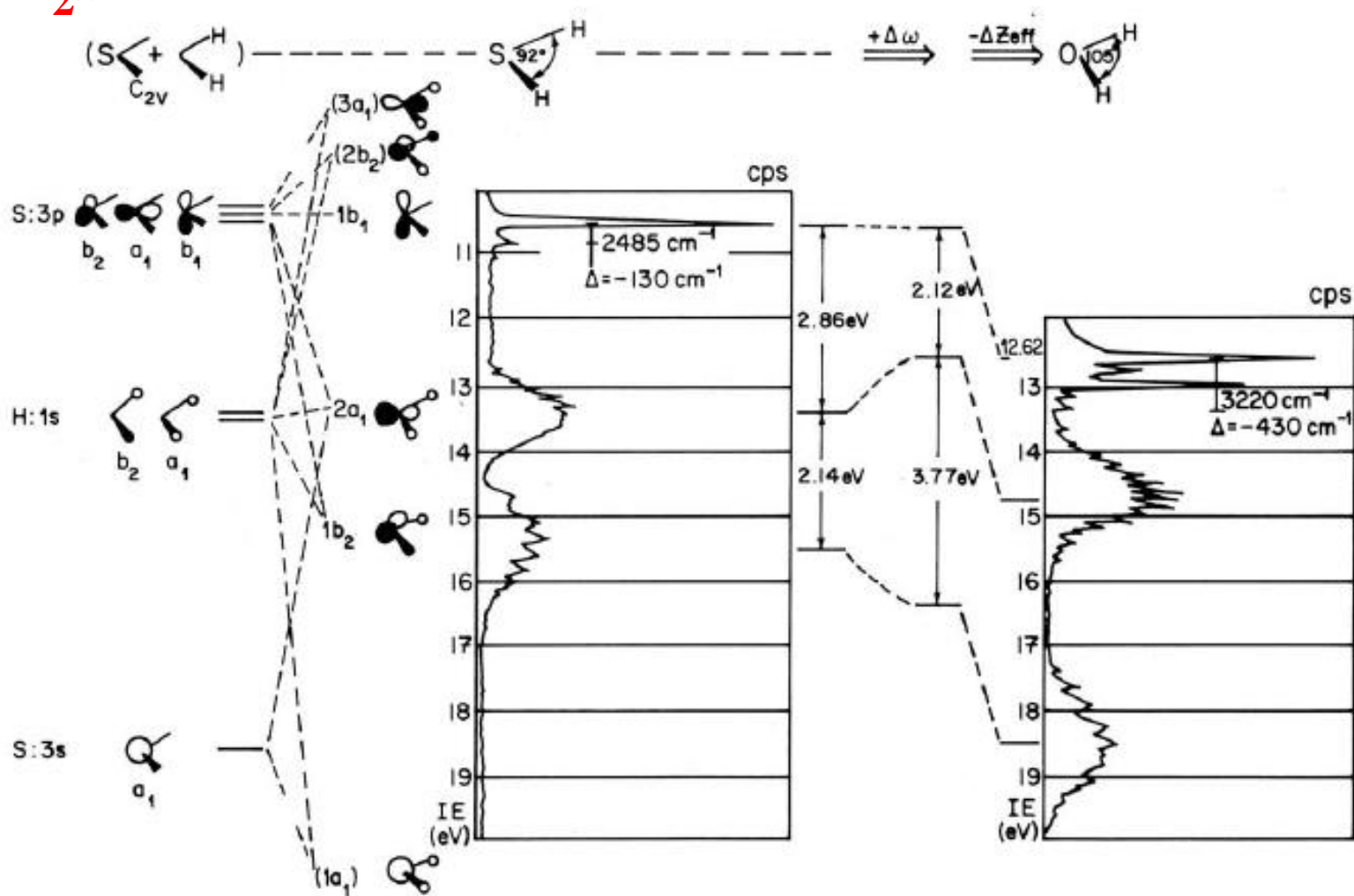


Figure 6. PE spectra of hydrogen sulfide and water, and their interpretation in an AH₂ correlation diagram.

Photoelectron spectra. An experimental approach to teaching molecular orbital models

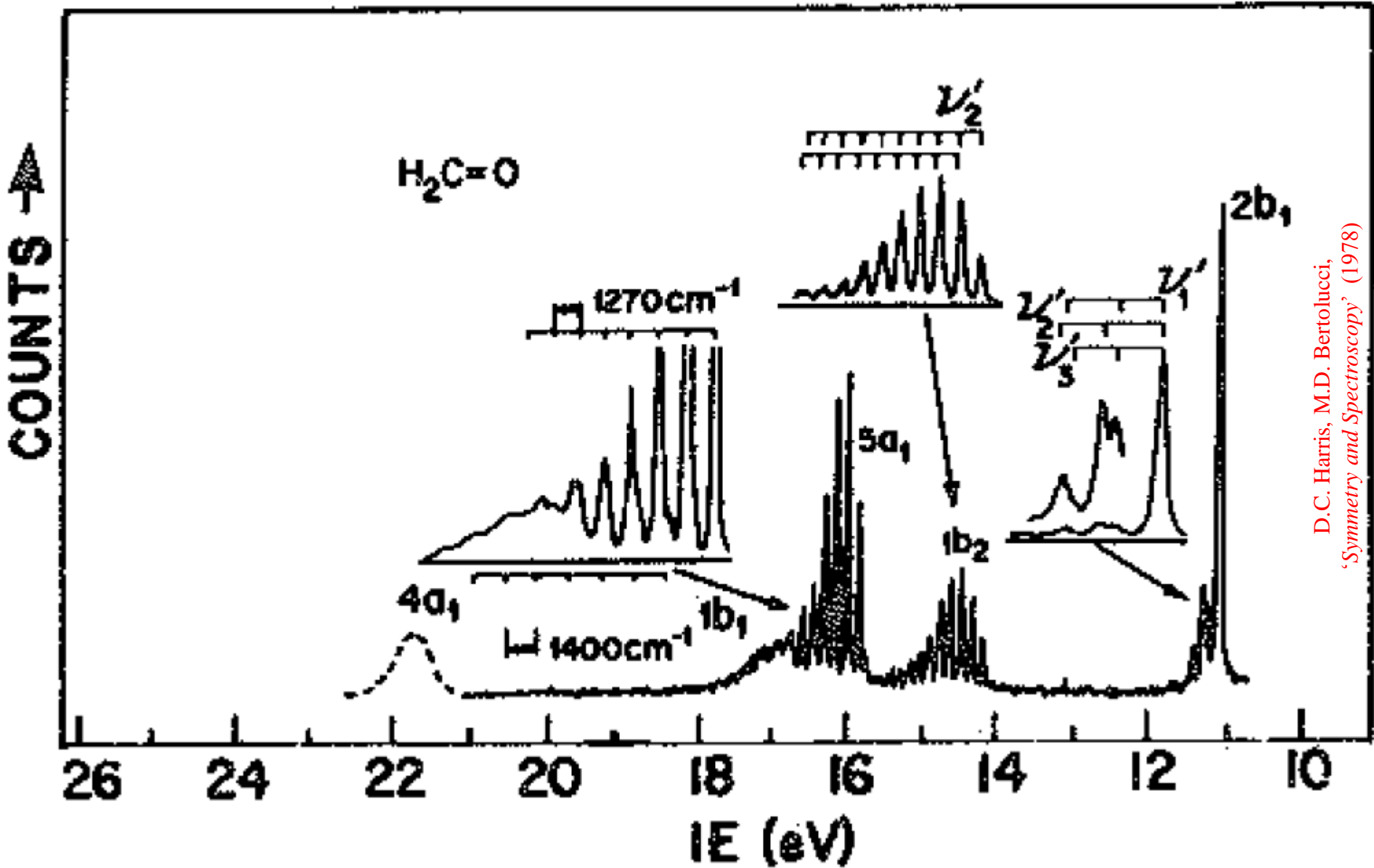
Hans Bock and Phillip D. Mollere

J. Chem. Educ., 1974, 51 (8), p 506

Publication Date: August 1974 (Article)

DOI: 10.1021/ed051p506

Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων στο Υπεριώδες (UPS)



D.C. Harris, M.D. Bertolucci,
'Symmetry and Spectroscopy' (1978)

Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων στο Υπεριώδες (UPS)

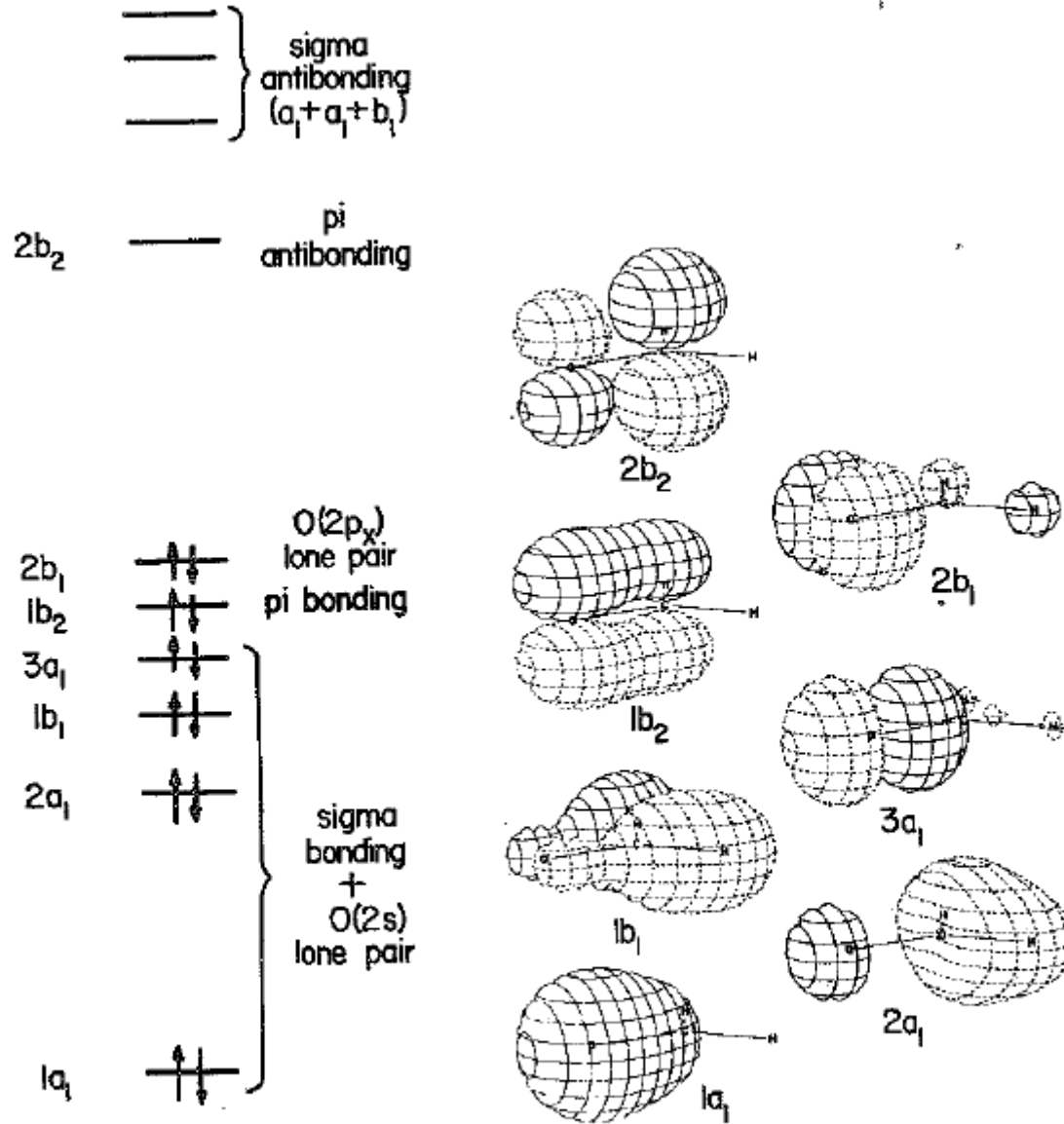
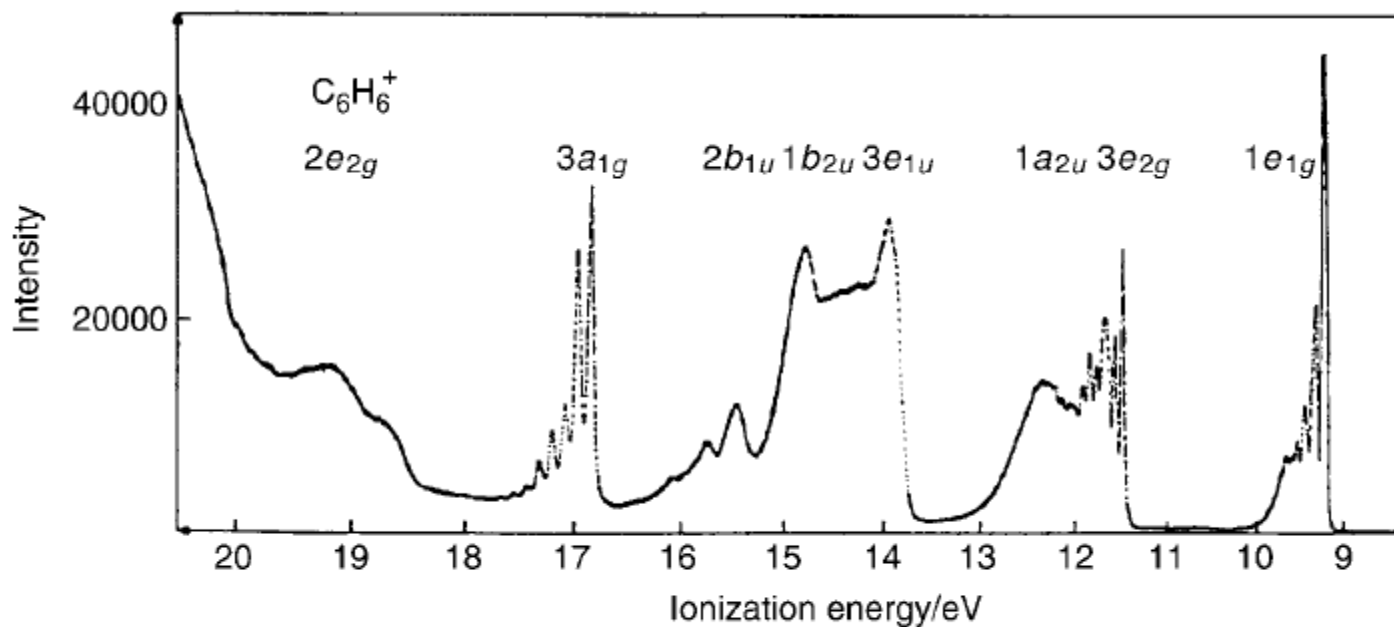


Fig. 4-36. Valence molecular orbitals of formaldehyde. Contour diagrams are as described in Fig. 4-27 and reproduced from W.L. Jorgensen and L. Salem, *The Organic Chemist's Book of Orbitals*, Academic Press, N.Y., 1973.

D.C. Harris, M.D. Bertolucci,
'Symmetry and Spectroscopy' 1978)

Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων στο Υπεριώδες (UPS)



J.M. Hollas, 'Modern Spectroscopy' (1996)

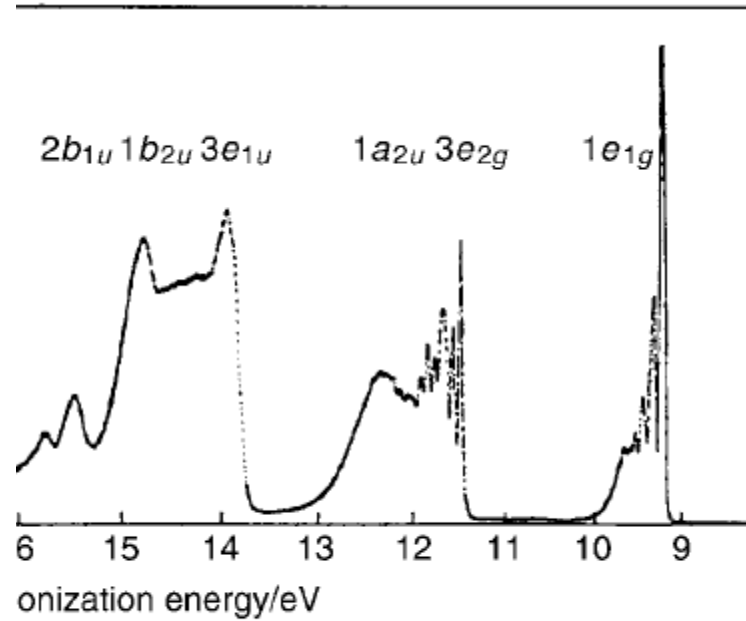
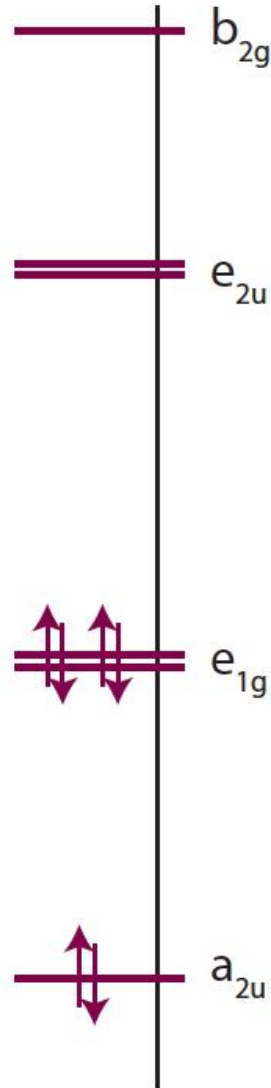
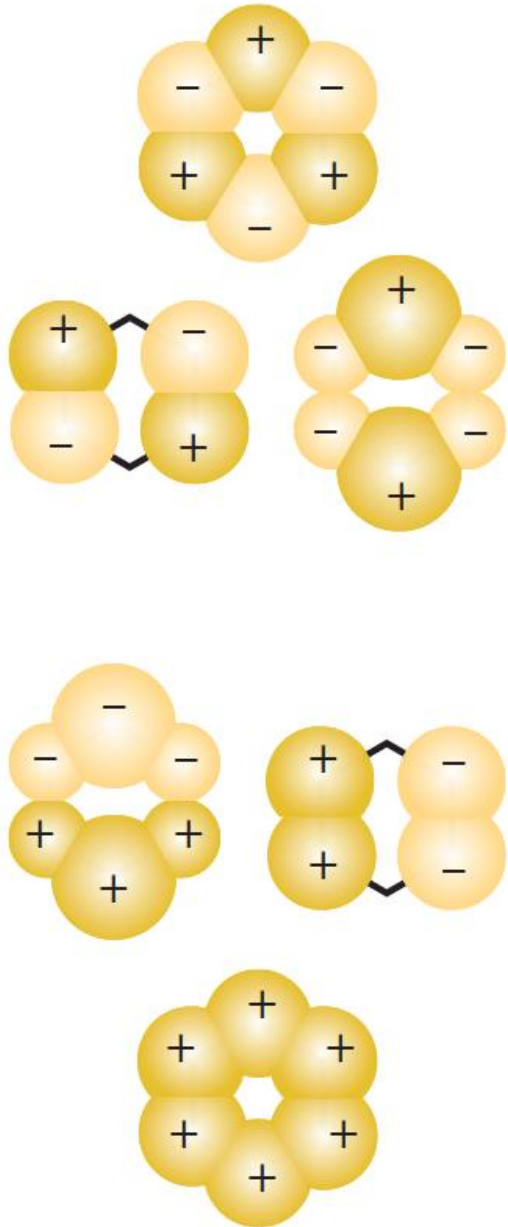
Figure 8.12 The He I ultraviolet photoelectron spectrum of benzene. (Reproduced from Karlsson, L., Mattsson, L., Jadrny, R., Bergmark, T. and Siegbahn, K., *Physica Scripta*, 14, 230, 1976)

Άσκηση 10

Να παρουσιάσετε το ενεργειακό διάγραμμα μοριακών τροχιακών του βενζολίου με βάση το φάσμα φωτοηλεκτρονίων.

Να παρουσιάσετε σχηματικά τα εμπλεκόμενα μοριακά τροχιακά.

Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων στο Υπεριώδες (UPS)



UPS spectrum of benzene. (Reproduced from Karlsson, Siegbahn, K., *Physica Scripta*, 14, 230, 1976)

Οριζόντιοι άξονες του βενζολίου με βάση το φάσμα φωτοηλεκτρονίων. Οριζόντια.

J.M. Hollas, 'Modern Spectroscopy' (1996)

Πολυφωτονική Φασματοσκοπία

Οι υψηλές τιμές έντασης που προσφέρουν τα λέιζερ έχουν ως αποτέλεσμα την πιθανότητα (ταυτόχρονης) απορρόφησης πέραν του ενός φωτονίων από ένα άτομο ή μόριο.

Έτσι όλες οι προαναφερθείσες τεχνικές δύναται να πραγματοποιηθούν και με απορρόφηση πολλαπλών φωτονίων.

Συνέπειες της πολυφωτονικής διαδικασίας : Αλλαγή των κανόνων επιλογής

Οι συνολικοί κανόνες επιλογής είναι το γινόμενο των κανόνων επιλογής που διέπει το κάθε μονοφωτονικό στάδιο της συνολικής διαδικασίας

Π.χ. Για μία διφωτονική διαδικασία ο κανόνας επιλογής ως προς κέντρο συμμετρίας είναι :

$$g \rightarrow u \rightarrow g$$

Άρα για διφωτονικές διαδικασίες οι επιτρεπτές μεταπτώσεις είναι $g \rightarrow g$ και $u \rightarrow u$!!

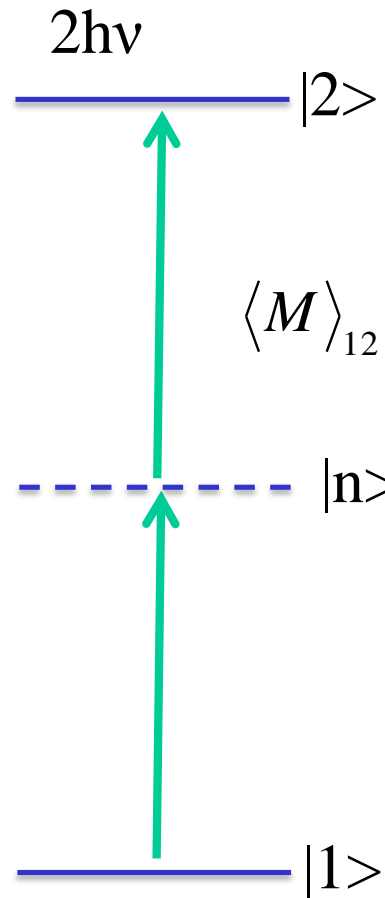
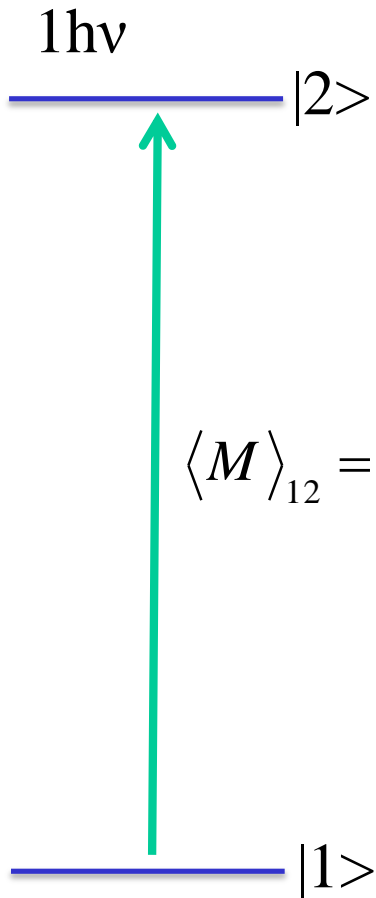
Παρατηρούμε λοιπόν ότι μεταβάσεις που απαγορεύονται με ένα φωτόνιο επιτρέπονται με δύο!

Ένα επιπλέον πλεονέκτημα της πολυφωτονικής διαδικασίας είναι ότι γίνονται εφικτές τιμές ενέργειας διέγερσης διπλάσιες ακόμη ή τριπλάσιες από αυτής που αντιστοιχεί στην ενέργεια της μονοφωτονικής διαδικασίας.

Πολυφωτονική Φασματοσκοπία

Διεργασίες πολυφωτονικής διέγερσης

Αλλαγή κανόνων επιλογής



$$\langle M \rangle_{12} = \sum_n |E^2| \langle 1 | \boldsymbol{\mu}_e | n \rangle \langle n | \boldsymbol{\mu}_e | 2 \rangle$$

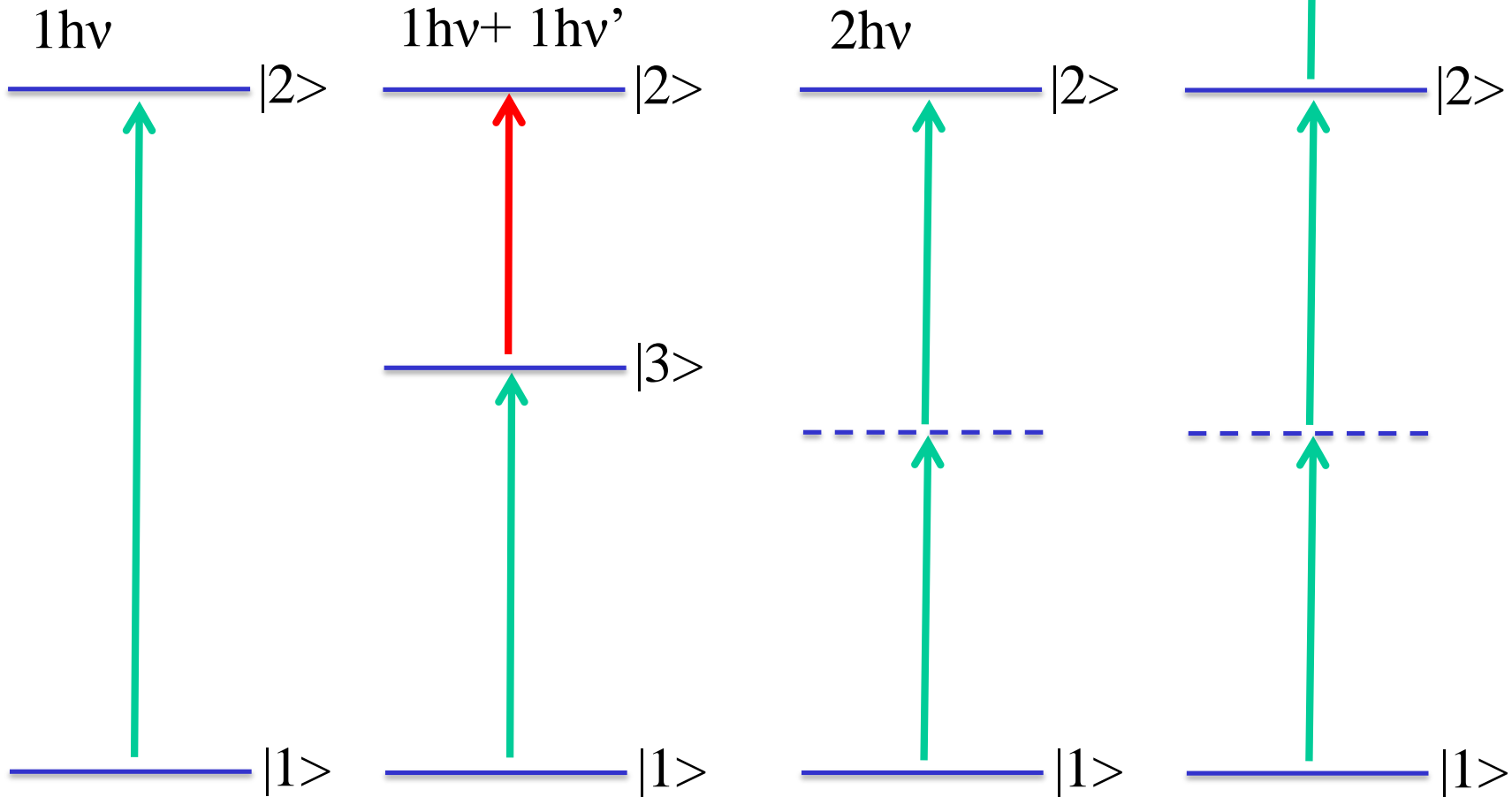
$$(g \rightarrow u)(u \rightarrow g) = g \rightarrow g$$

$$(\Delta J = 0, \pm 1)(\Delta J = 0, \pm 1) = \Delta J = 0, \pm 2$$

Φασματοσκοπία Πολυφωτονικού Ιοντισμού

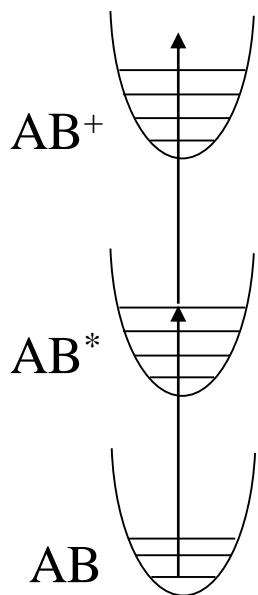
Διεργασίες πολυφωτονικής διέγερσης/ιοντισμού

MPI : Multi-photon Ionization



REMPI : Resonance enhanced multi-photon ionization

Φασματοσκοπία Πολυφωτονικού Ιοντισμού σε Συντονισμό (REMPI, Resonance Enhanced Multi Photon Ionization)



Καθώς μεταβάλλεται (σαρώνεται) το μήκος κύματος του λέιζερ, όταν η ακτινοβολία συντονιστεί με τη συχνότητα κάποιας ηλεκτρονικής-δονητικής-περιστροφικής μετάβασης, τότε λόγω της υψηλής έντασης του λέιζερ, μεταφέρεται ικανό ποσοστό του πληθυσμού στη διεγερμένη κατάσταση. Τα διεγερμένα μόρια στη συνέχεια απορροφούν ένα τουλάχιστον ακόμη φωτόνιο και ιοντίζονται.

Τα ιόντα που παράγονται δημιουργούν ηλεκτρικό ρεύμα το οποίο και καταγράφεται ως συνάρτηση του μήκους κύματος.

Έτσι λαμβάνουμε πληροφορίες για την διεγερμένη ηλεκτρονική κατάσταση.

Ο συμβολισμός της REMPI είναι $(m+n)$ όπου m είναι ο αριθμός των φωτονίων για *συντονισμένη* διέγερση του μορίου, και n ο αριθμός των φωτονίων που απαιτούνται για το ιοντισμό της διεγερμένης κατάστασης. Π.χ. $(1+1)$, $(2+1)$, $(3+1)$, $(2+2)$ κτλ.

Όταν τα φωτόνια διέγερσης και ιοντισμού είναι διαφορετικά τότε ο συμβολισμός είναι $(m+n')$

Μειονέκτημα της μεθόδου είναι ότι απαιτεί θαλάμους κενού διότι η ανίχνευση ιόντων δεν είναι δυνατό να πραγματοποιηθεί υπό συνθήκες υψηλής πίεσης.

Όρια ανίχνευσης: Περίπου 10^4 με 10^5 μόρια ανά κβαντική κατάσταση ανά cm^3

Φασματοσκοπία Πολυφωτονικού Ιοντισμού σε Συντονισμό (REMPI, Resonance Enhanced Multi Photon Ionization)

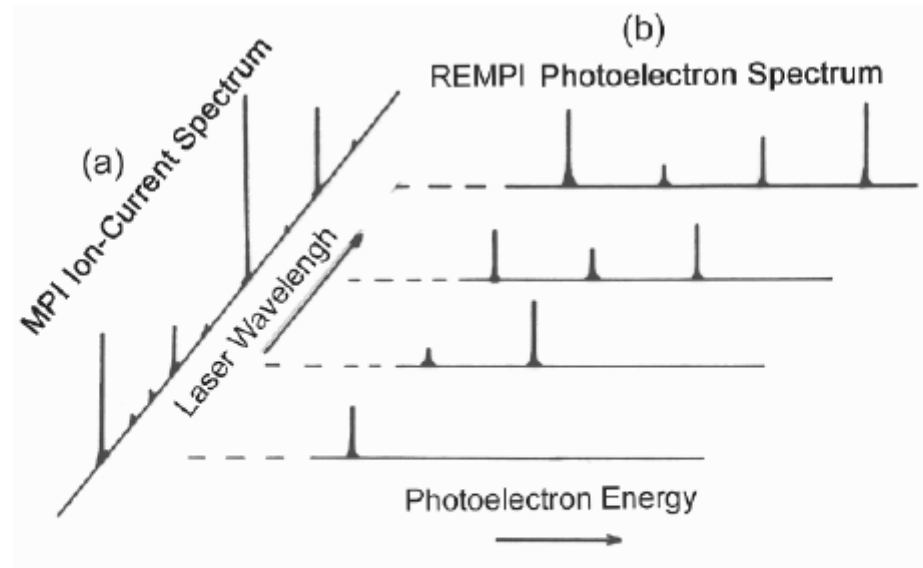
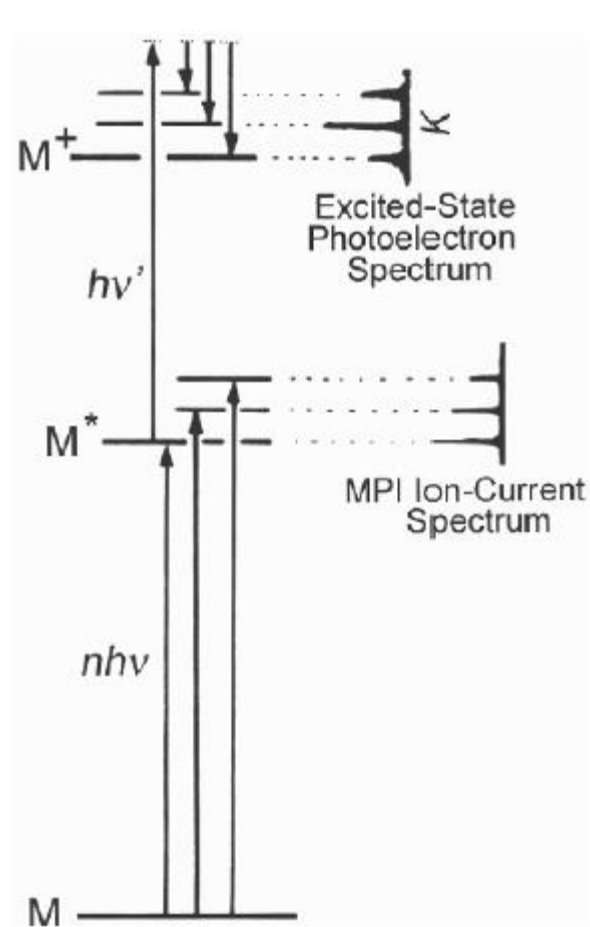


Fig. 8.2. Schematic drawing showing the relationship between (a) an MPI ion-current spectrum and (b) REMPI photoelectron spectra observed at the individual ion-current peaks

Fig. 8.3. Schematic drawing showing an energy level diagram, which is relevant to both the MPI ion-current and the REMPI photoelectron spectrum. The ion-current peaks correspond to the excited states (M^*), while the photoelectron peaks correspond to the ionic states (M^+). The photoelectron peak intensity depends on the ionization transition probability between the excited and the ionic state

Φασματοσκοπία Πολυφωτονικού Ιοντισμού σε Συντονισμό (REMPI, Resonance Enhanced Multi Photon Ionization)

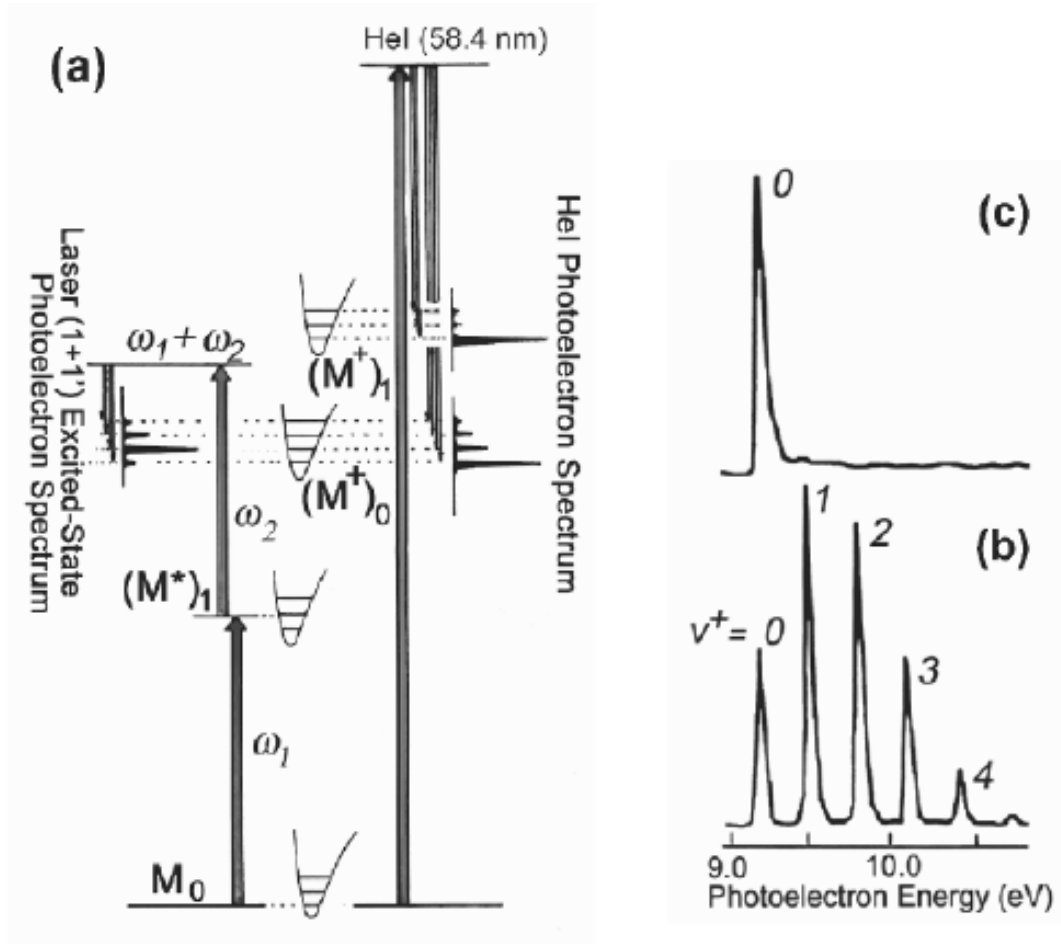


Fig. 8.4. (a) The single- and two-photon ionization processes associated with photoelectron spectroscopy are compared schematically with each other; (b) a He(I) photoelectron spectrum of NO showing the first ionization band, which consists of several vibrational peaks ($\nu^+ = 0-4$) [3]; (c) a REMPI photoelectron spectrum of NO showing only a single peak due to $\nu^+ = 0$, obtained by $(1 + 1')$ resonant ionization via the excited A state (${}^2\Sigma^+$) at the $\nu' = 0$ level [5](b)

Φασματοσκοπία Πολυφωτονικού Ιοντισμού σε Συντονισμό

(REMPI, Resonance Enhanced Multi Photon Ionization)

Παράδειγμα : Κατά τη φωτολυτική διάσπαση του μοριακού χλωρίου (Cl_2) παράγονται άτομα χλωρίου (Cl) σε διάφορα ενεργειακά επίπεδα (π.χ. $^2\text{P}_{3/2}$, $^2\text{P}_{1/2}$).

Ιοντισμός των ατόμων μέσω διαδικασίας REMPI επιτρέπει την ανάλυση της γωνιακής κατανομής των ταχυτήτων των προϊόντων της φωτόλυσης.

Άσκηση E2 (Απεικονιστική φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων)

ASD DATA INFORMATION
 LINES LEVELS List of Spectra Ground States & Ionization Energies Bibliography Help

NIST Atomic Spectra Database Levels Data

Cl I 379 Levels Found

Z = 17, Cl isoelectronic sequence

Configuration	Term	J	Level (cm ⁻¹)	Landé-g	Leading percentages	Reference	
3s ² 3p ⁵	2P°	3/2	0.0000	1.333925	95	1 3s3p ⁵ (1P°)nd 2P°	L298
		1/2	882.3515	0.665662	95	1 3s3p ⁵ (1P°)nd 2P°	
3s ² 3p ⁴ (3P)4s	4P	5/2	71 958.363	1.599	100		
		3/2	72 488.568	1.722	98	2 3s ² 3p ⁴ (3P)4s 2P	
		1/2	72 827.038	2.652	99	1 3s ² 3p ⁴ (3P)4s 2P	
3s ² 3p ⁴ (3P)4s	2P	3/2	74 225.846	1.340	98	2 3s ² 3p ⁴ (3P)4s 4P	
		1/2	74 865.667	0.663	99	1 3s ² 3p ⁴ (3P)4s 4P	
3s ² 3p ⁴ (3P)4p	4P°	5/2	82 918.893	1.591	96	4 3s ² 3p ⁴ (3P)4p 4D°	
		3/2	83 130.900	1.723	94	3 3s ² 3p ⁴ (3P)4p 4D°	
		1/2	83 364.927	2.617	97	1 3s ² 3p ⁴ (3P)4p 4D°	
3s ² 3p ⁴ (3P)4p	4D°	7/2	83 894.037	1.422	100		
		5/2	84 132.262	1.308	66	32 3s ² 3p ⁴ (3P)4p 2D°	
		3/2	84 485.309	1.163	82	11 3s ² 3p ⁴ (3P)4p 2D°	
		1/2	84 688.637	0.059	96	2 3s ² 3p ⁴ (3P)4p 2P°	
3s ² 3p ⁴ (1D)4s	2D	5/2	84 120.263		100		
		3/2	84 121.872		100		
3s ² 3p ⁴ (3P)4p	2D°	5/2	84 648.100	1.269	68	30 3s ² 3p ⁴ (3P)4p 4D°	

Φασματοσκοπία Πολυφωτονικού Ιοντισμού σε Συντονισμό (REMPI, Resonance Enhanced Multi Photon Ionization)

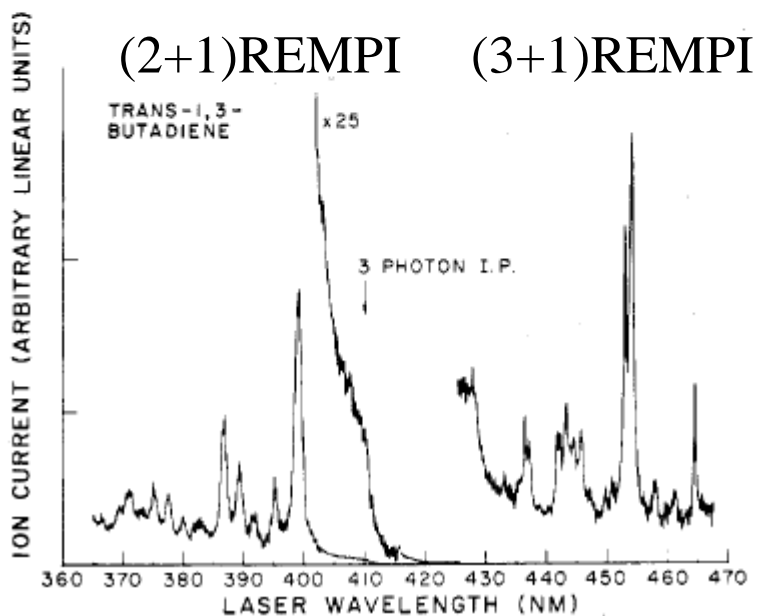
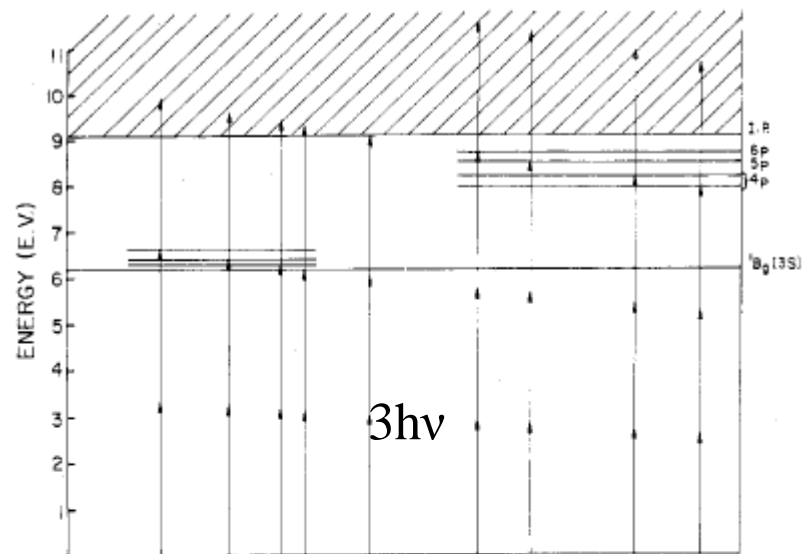
Πολυ-φωτονικός ιοντισμός του
1,3-βουταδιένιου

Καθώς πραγματοποιείται σάρωση του μήκους κύματος του λέιζερ από υψηλότερα προς χαμηλότερα μήκη κύματος (δηλ. αύξηση της ενέργειας φωτονίου) παρατηρούνται διαδοχικά οι εξής διεργασίες :

- $\lambda > 3hc/IP$ ($E=3h\nu = 3hc/\lambda < IP$)
(3+1) REMPI

- $\lambda \simeq 3hc/IP$ ($E=3h\nu = 3hc/\lambda \simeq IP$)
τρι-φωτονικός ιοντισμός

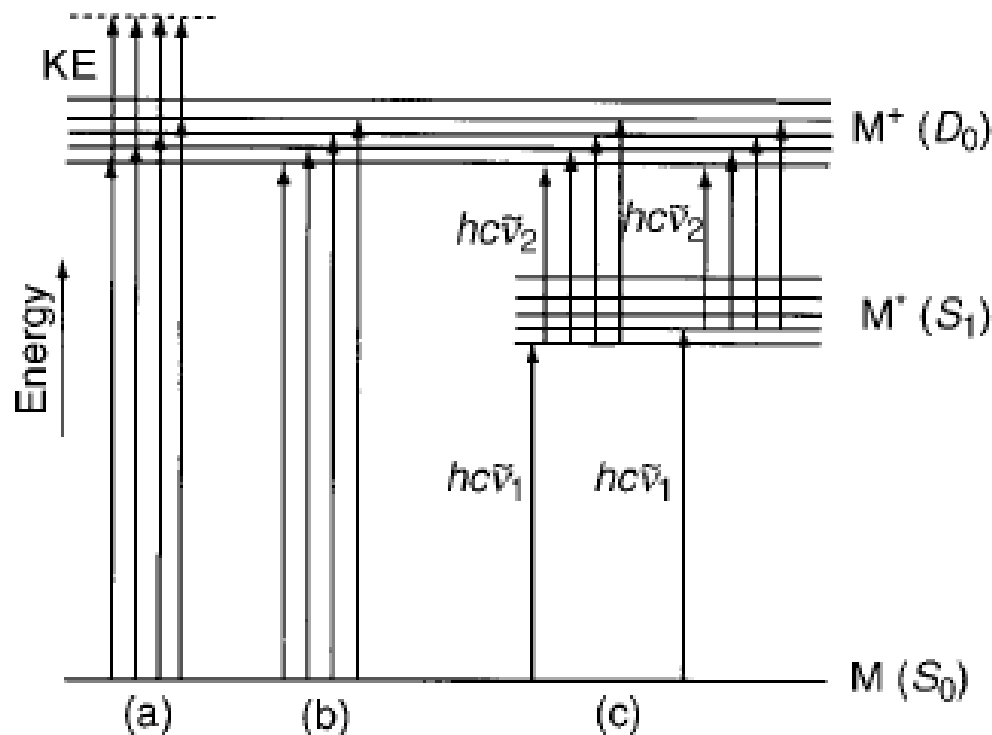
- $\lambda > 2hc/IP$ ($E=2h\nu = 2hc/\lambda < IP$)
(2+1) REMPI



Άσκηση 11

Να δώσετε διάγραμμα μοριακών τροχιακών του 1,3-βουταδιένιου. (βλ. D.C. Harris, M.D. Bertolucci, 'Symmetry and Spectroscopy') Με τη βοήθεια της βιβλιογραφίας να προσδιορίσετε τις ενδιάμεσες καταστάσεις στις δύο διεργασίες REMPI, (2+1) και (3+1)..

ZEKE : Zero Electron Kinetic Energy PES



J.M. Hollas, 'Modern Spectroscopy' (1996)

Figure 9.50 Processes involved in obtaining (a) an ultraviolet photoelectron spectrum, (b) a zero kinetic energy photoelectron (ZEKE-PE) spectrum by a one-photon process and (c) a ZEKE-PE spectrum by a two-photon process in which the first photon is resonant with an excited electronic state of the molecule

ZEKE : Zero Electron Kinetic Energy PES

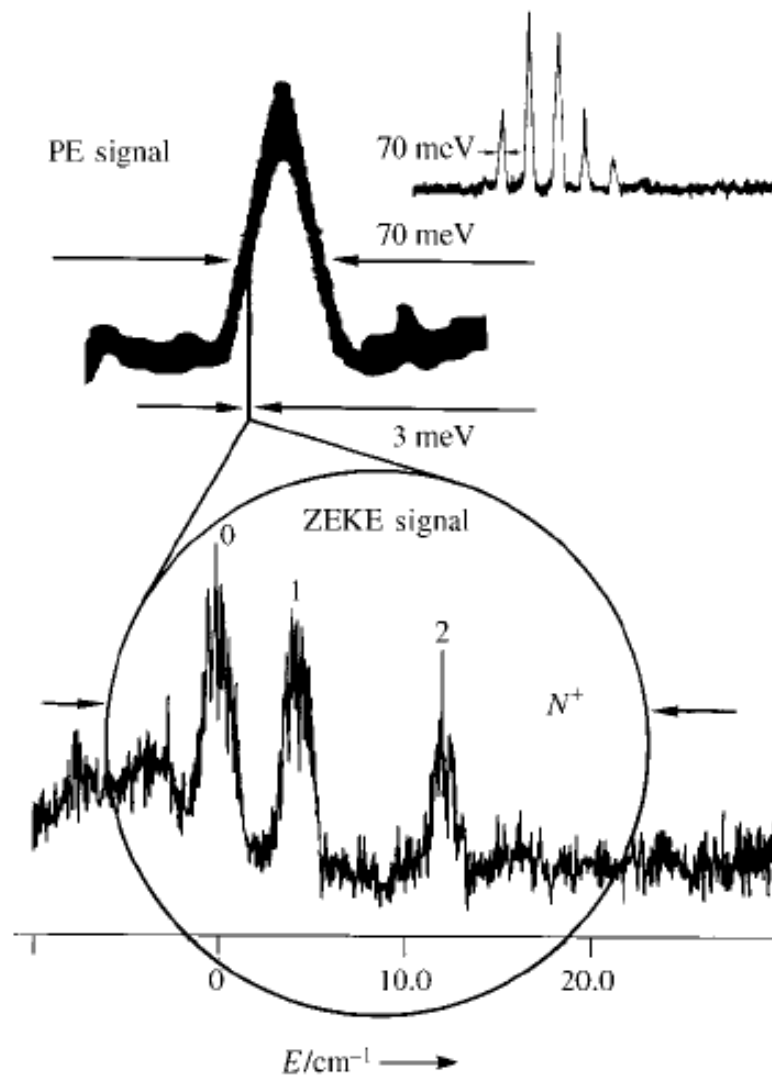


Figure 2. The first VUV photoelectron spectrum of NO^[4] (top) with a vibrational progression from $v^+ = 0$ to $v^+ = 4$ of the $^1\Sigma^+$ electronic ground state of NO⁺ and comparison of the $v^+ = 0$ peak with the first ZEKE spectrum obtained.^[14] The ZEKE spectrum shows the lowest rotational states in the vibrational state $v^+ = 0$ with $N^+ = 0-2$.

ZEKE : Zero Electron Kinetic Energy PES

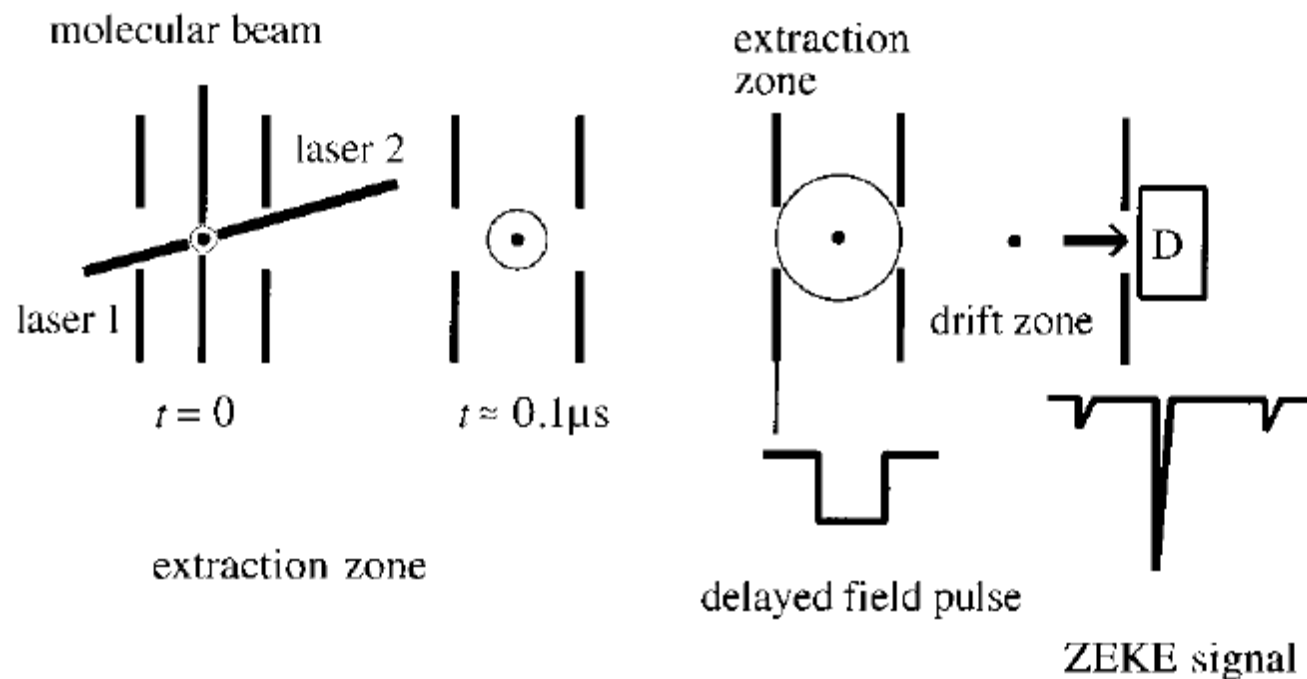


Figure 4. Principle of delayed pulsed field extraction. ZEKE electrons remain at their original position (assuming field-free conditions), whereas kinetic electrons disperse with increasing delay time. The delayed field pulse extracts the ZEKE electrons, which are measured by the detector (D).

ZEKE : Zero Electron Kinetic Energy PES

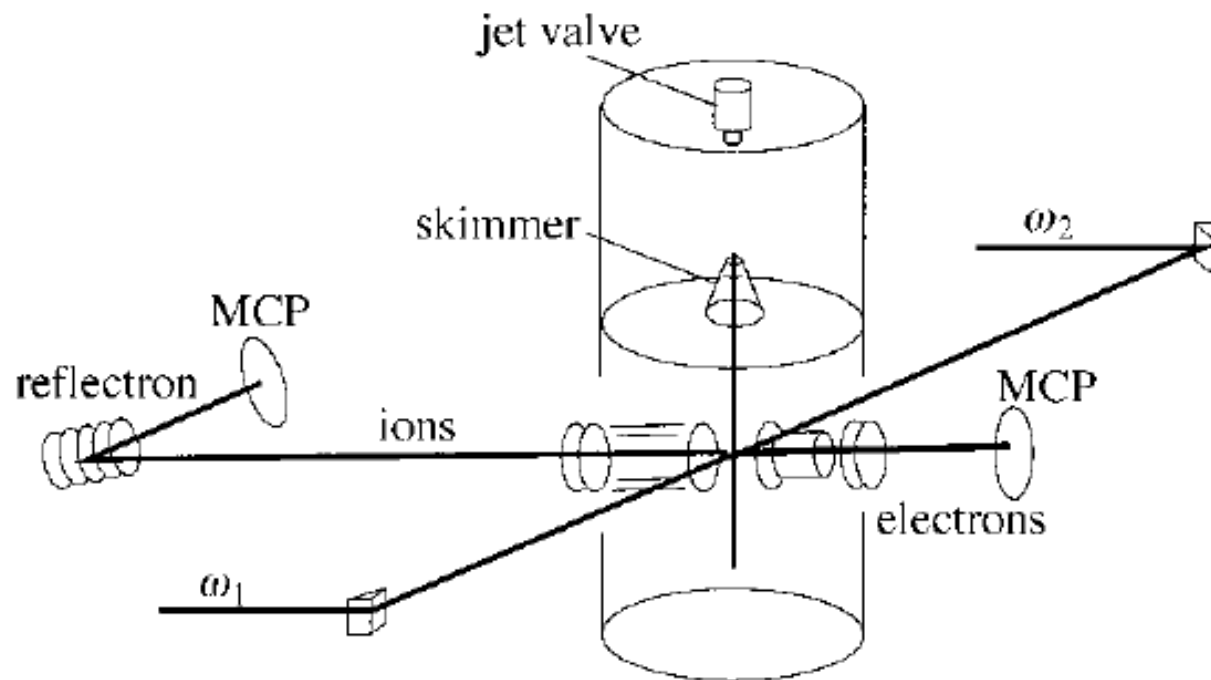


Figure 9. Schematic representation of a ZEKE apparatus for a two-color ZEKE experiment. MCP = multichannel plate (the detector), ω_1 = frequency of the pump laser, ω_2 = frequency of the ionization laser.

ZEKE : Zero Electron Kinetic Energy PES

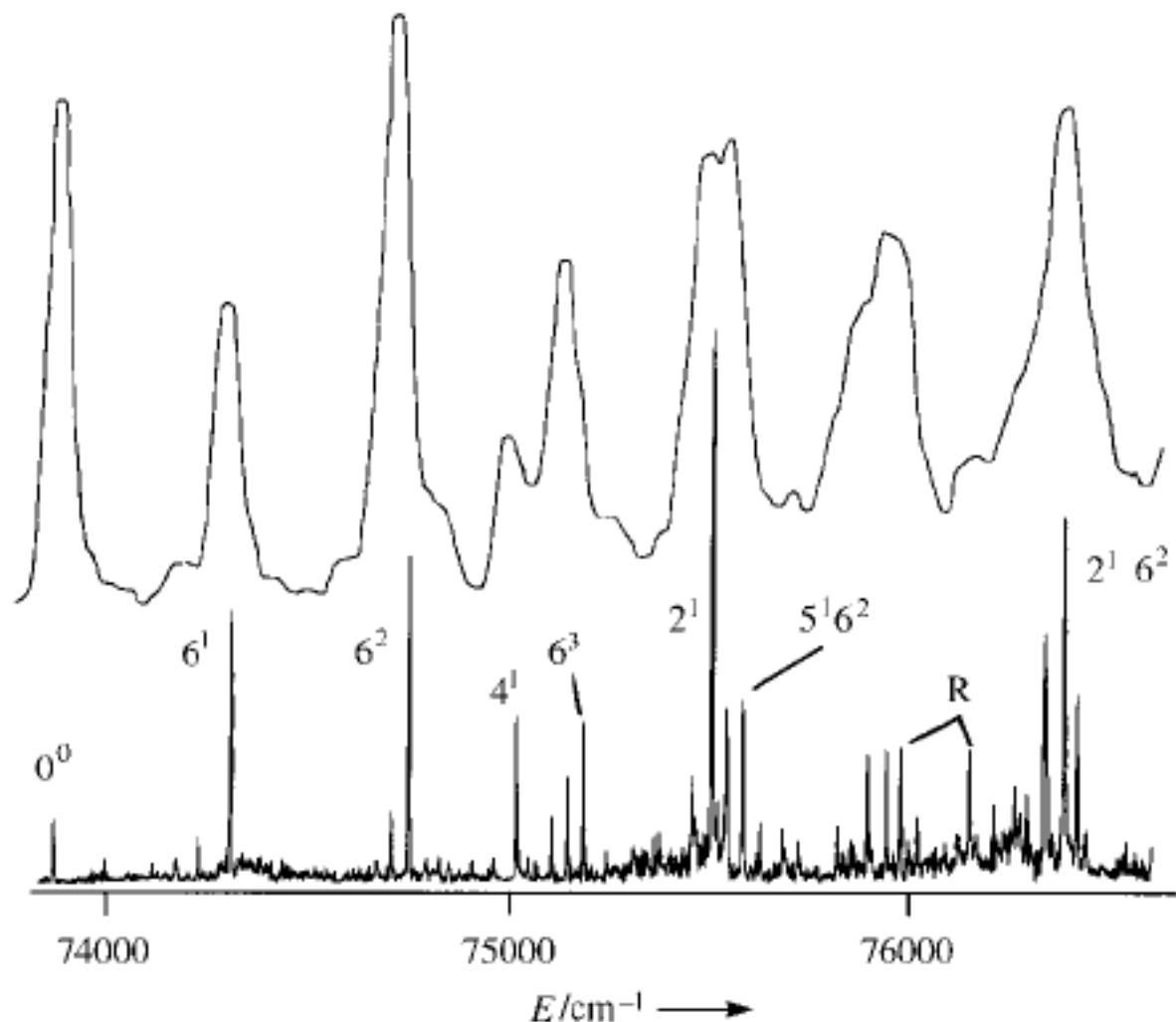


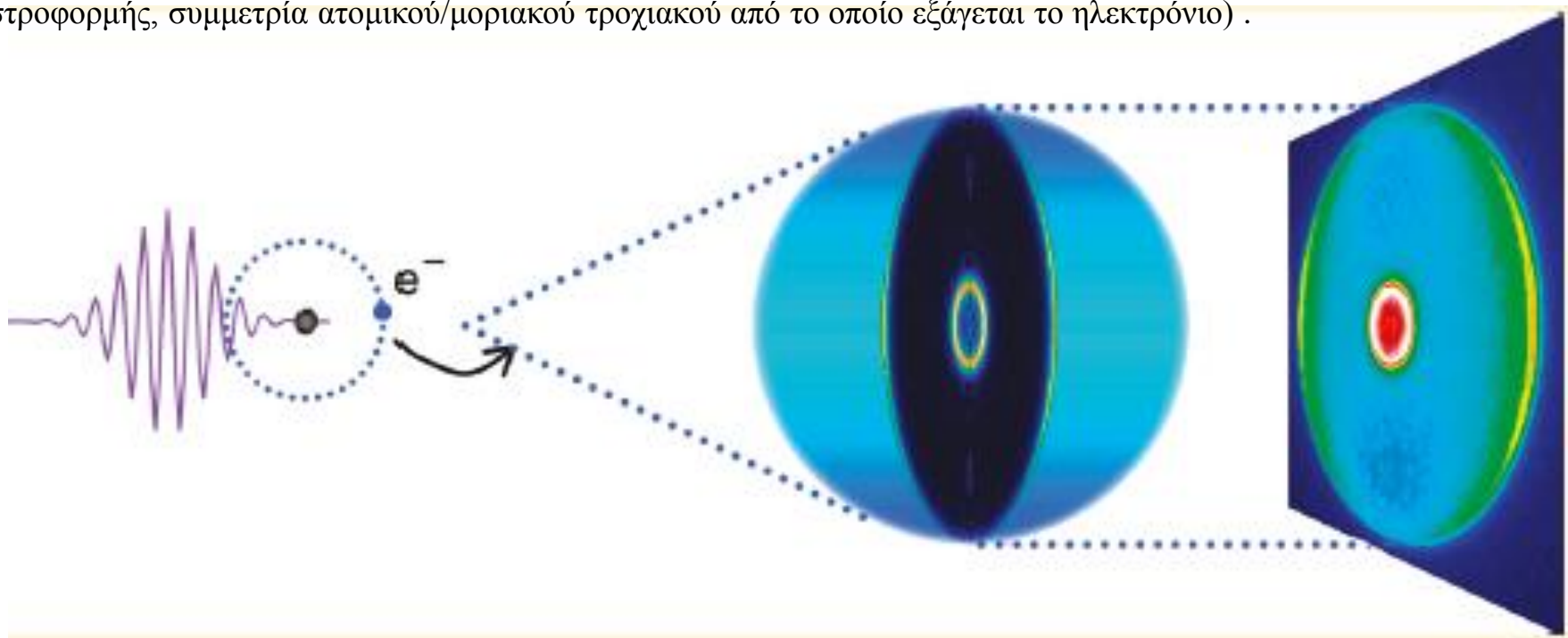
Figure 3. The time-of-flight photoelectron spectrum^[34] (top) and ZEKE spectrum^[33] (bottom) of *para*-difluorobenzene through the S_1 6^1 intermediate state. The improvement in vibrational resolution obtained in ZEKE spectroscopy is illustrated. R = accidental resonances of the second laser in the S_1 state.

Απεικονιστική φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων

Photoelectron Imaging

Η κατανομή ταχυτήτων των ηλεκτρονίων στο χώρο (σε μέτρο και διεύθυνση) κατά τον ιοντισμό ατόμου/μορίου σχετίζεται με τη δυναμική της διεργασίας ιοντισμού.

Σύγχρονες μέθοδοι 2-διάστατης απεικόνισης (και κατόπιν ανάλυσης, 3-διάστατης απεικόνισης) της κατανομής των ηλεκτρονίων σε συνδυασμό με διέγερση με πολωμένη ακτινοβολία επιτρέπουν τη λεπτομερή δυναμική μελέτη στοιχειωδών φωτο-φυσικών/χημικών διεργασιών και των κβαντικών μεγεθών που τις προσδιορίζουν (π.χ. κβάντωση στροφορμής, συμμετρία ατομικού/μοριακού τροχιακού από το οποίο εξάγεται το ηλεκτρόνιο).



Photoelectron Imaging as a Quantum Chemistry Visualization Tool

Emily R. Grumbling, Kostyantyn Pichugin, Richard Mabbs, and Andrei Sanov

J. Chem. Educ., 2011, 88 (11), pp 1515-1520

Publication Date (Web): August 5, 2011 (Article)

DOI: 10.1021/ed100177h

Απεικόνιση Photoel

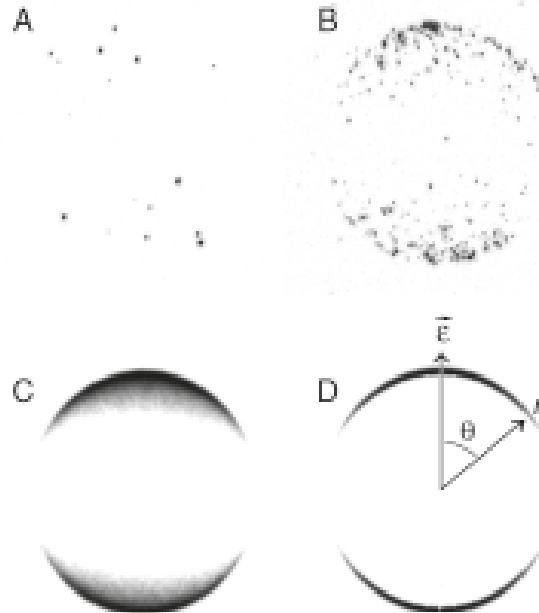
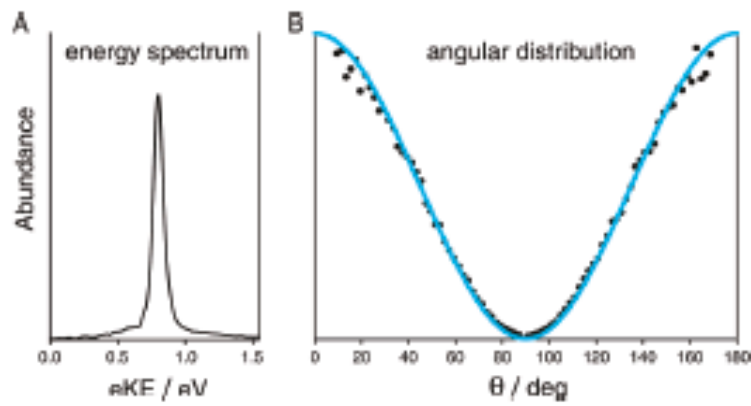


Figure 2. Recording of photoelectron impacts after detachment from H^- using 800 nm (1.55 eV) photons: (A) Electrons impact the detector as localized, seemingly random spots. Image c corresponding to detection of approximately 15 photoelectrons. (B) The emerging pattern due to many (~ 200) electron impacts. (C) The noise-subtracted, intensity-scaled distribution for $\sim 200,000$ photoelectrons. Darker areas indicate a greater number of electron impacts. (D) Reconstructed cross-section of the 3D distribution. The electric field polarization vector for the laser radiation is vertical in the plane of the image.

σηλεκ

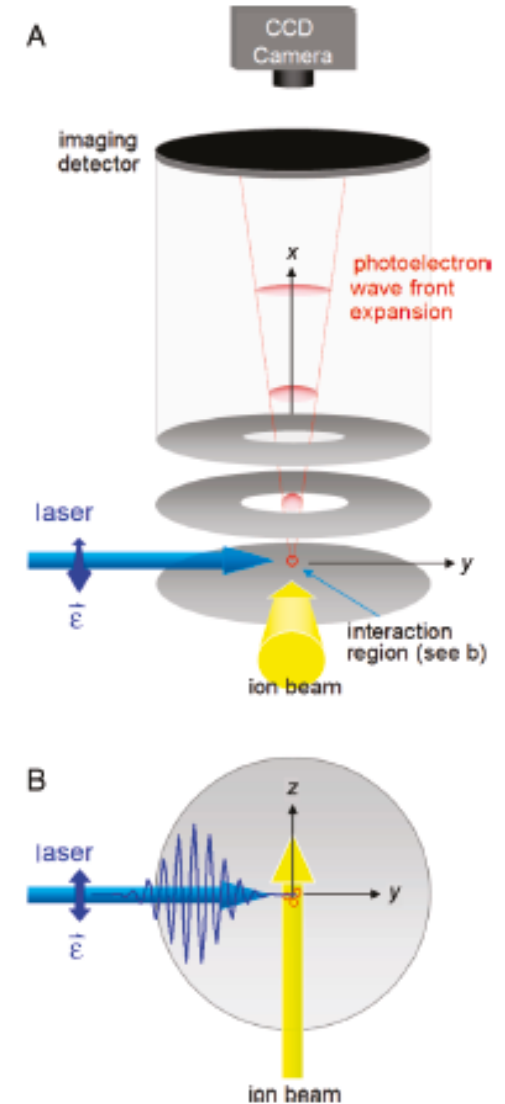


Figure 1. (A) Side view of the photoelectron imaging assembly. The three circular electrodes comprising the velocity-map imaging lens are shown in gray. The laser's electric field vector, \vec{E} , is parallel to the plane of the detector and indicated by the blue double-headed arrow (directed perpendicular to the plane of the page). The photoelectron wavefront (red) is projected onto the detector along the x axis. (B) Top view of the laser-ion interaction region. The laser beam (blue) propagates in the y direction; \vec{E} lies along the z axis, parallel to the ion beam (yellow). The electrodes and detector are parallel to the yz plane.

Απεικονιστική φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων

Photoelectron Imaging

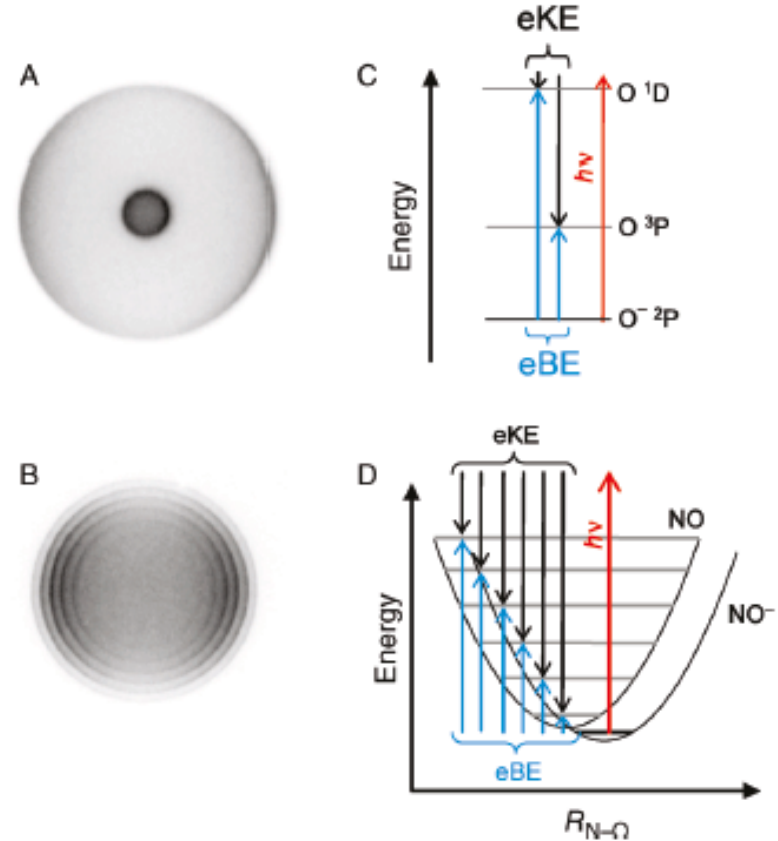


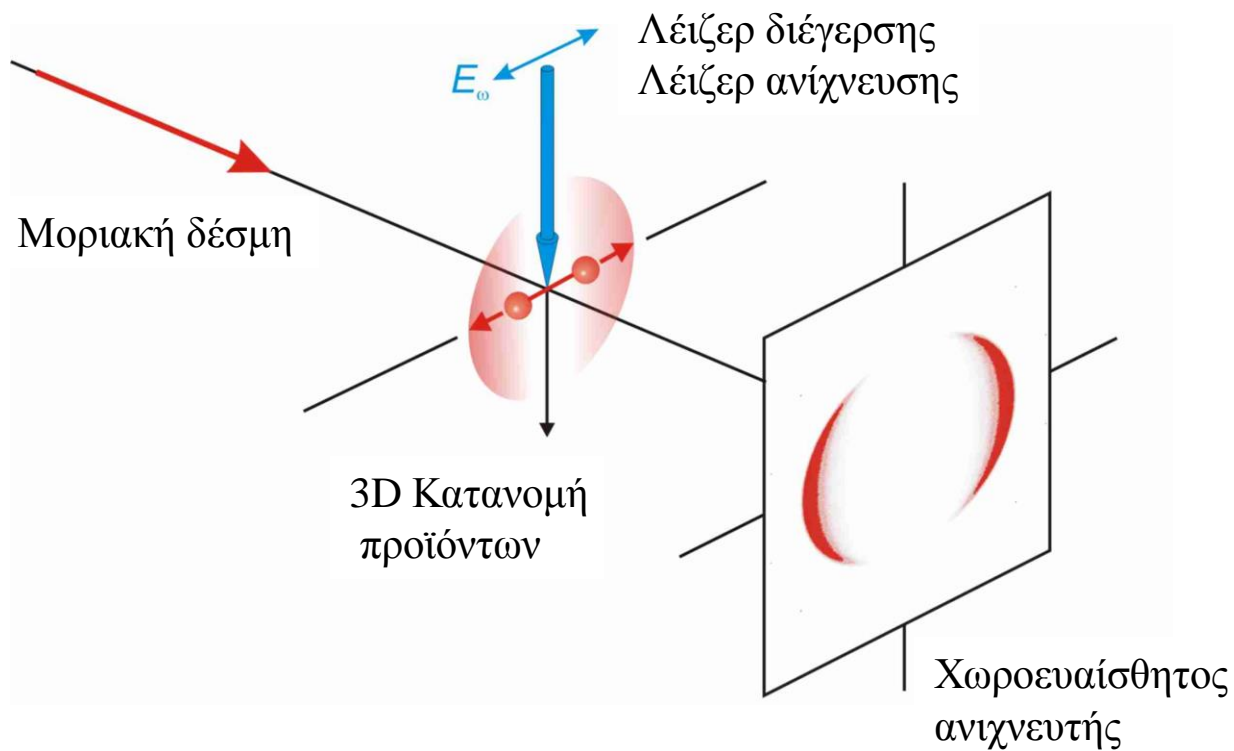
Figure 4. Photoelectron images for detachment from (A) O^- at 355 nm and (B) NO^- at 785 nm (images are not to scale). The multiple transitions in each image correspond to generation of multiple (A) electronic or (B) vibrational states of the remaining neutral species. The final state energy levels are indicated in C (electronic, for O^-) and D (vibrational, for NO^-).

Απεικονιστική φασματοσκοπία φορτισμένων σωματιδίων

Charged particle imaging

Αντιδράσεις = Κρούσεις (επιτυχημένες)

Είναι εφικτό να μετρήσουμε ταυτόχρονα την κινητική ενέργεια και την κατανομή στο χώρο των προϊόντων μιας αντίδρασης ?

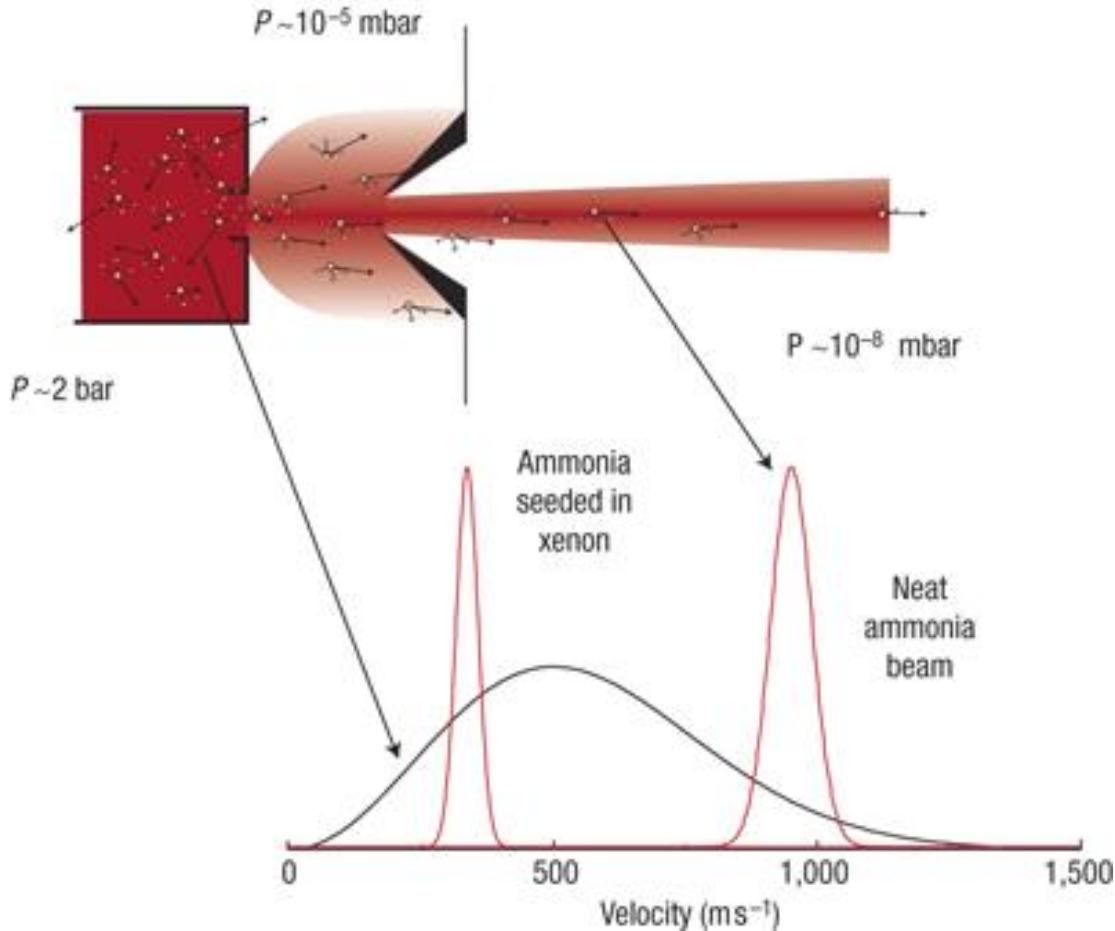


Τι χρησιμοποιούμε:

- Μοριακές δέσμες
- Κενό
- Λέιζερ
- Φασματομετρία μάζας
- Χωρο-ευαίσθητη ανίχνευση

Μοριακές δέσμες

Περιορίζουν την κατανομή των αρχικών ενεργειακών καταστάσεων



Pinhole: $\sim 1 \text{ mm}$

$$\frac{N}{N_0} \propto e^{-\frac{E}{kT}}$$

$T_{\text{translational}}$: **1-30 K**

$T_{\text{rotational}}$: **1-30 K**

$T_{\text{vibrational}}$: **$\sim 100 \text{ K}$**

Van der Meeraker *et al.*, Nature Physics **4**, 595 - 602 (2008)

G. Scholes, Atomic & Molecular Beam methods, Vol. 1

Κενό: Πίεση



Μονάδες

1 atm

- 1013 mbar ή 1,013 bar
- 760 Torr
- 760 mmHg
- $1,01 \times 10^5$ Pa
- ~14,7 psi

Περιοχές κενού

- Χαμηλό κενό: **760 – 25 Torr**
- Μέτριο/Προκαταρκτικό κενό (rough): **$25 – 1 \times 10^{-3}$ Torr**
- Υψηλό κενό (High vacuum): **$1 \times 10^{-3} – 1 \times 10^{-9}$ Torr**
- Υπερυψηλό κενό (Ultrahigh vacuum): **1×10^{-9} Torr – 1×10^{-12} Torr**
- Εξ. Υπερυψηλό κενό (Extr. Ultrahigh vacuum): **$< 1 \times 10^{-12}$ Torr**

Κενό: Χρήσιμες έννοιες

Μέση ταχύτητα: $\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$
Για αέρα: ~500 m/s

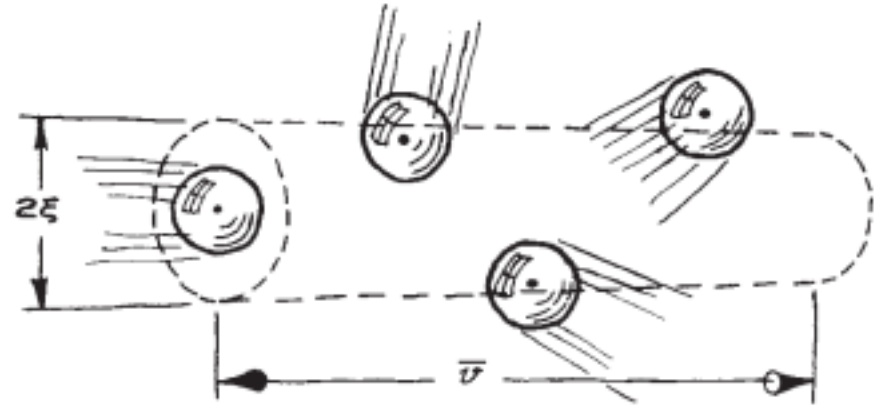
Αριθμητική πυκνότητα (μόρια/cm³): n

Συχνότητα κρούσεων Z : $Z = \sqrt{2}n\pi\xi^2\bar{v}$

Μέση ελεύθερη διαδρομή λ : $\lambda = \frac{\bar{v}}{Z} = \frac{1}{\sqrt{2}n\pi\xi^2}$

Εμπειρικά (20 °C): $\lambda \approx \frac{5}{P(\text{mtorr})} \text{ cm}$

Χρόνος σχηματισμού monolayer σε επιφάνεια: $t = \frac{2.5 \times 10^{-6}}{P(\text{torr})} \text{ s}$



Κενό: Ποσότητες ανά πίεση

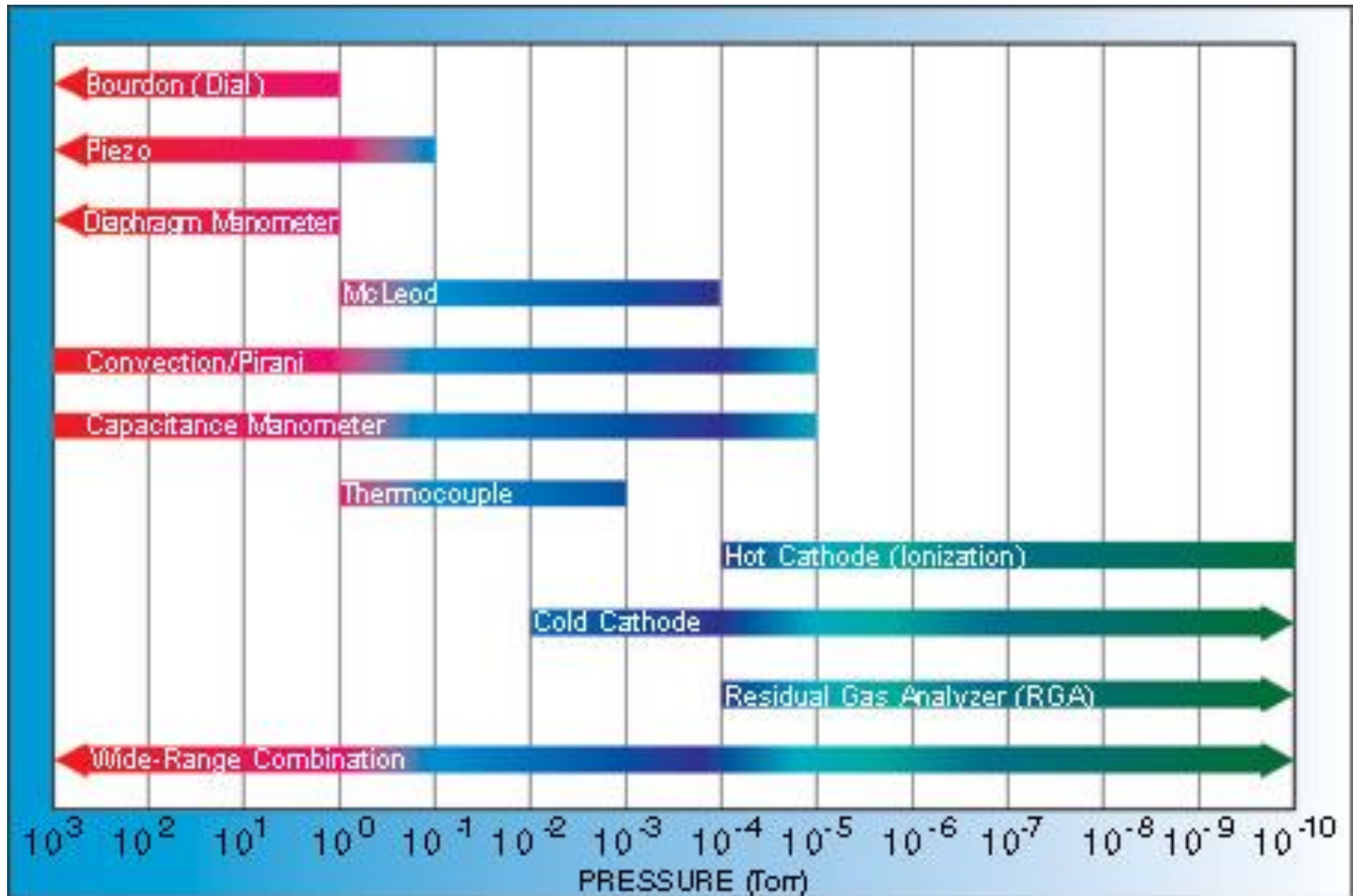
Table 3.1 Air at 20 °C

	Pressure (torr) ^a	Number Density (cm ⁻³)	Mean Free Path (cm)	Surface Collision Frequency (cm ⁻² s ⁻¹)	Time for Monolayer Formation ^b (s)
One atmosphere	760	2.7×10^{19}	7×10^{-6}	3×10^{23}	3.3×10^{-9}
<i>Lower limit of:</i>					
Rough Vacuum	10^{-3}	3.5×10^{13}	5	4×10^{17}	2.5×10^{-3}
High Vacuum	10^{-6}	3.5×10^{10}	5×10^3	4×10^{14}	2.5
Very High Vacuum	10^{-9}	3.5×10^7	5×10^6	4×10^{11}	2.5×10^3
7Ultrahigh Vacuum	10^{-12}	3.5×10^4	5×10^9	4×10^8	2.5×10^6

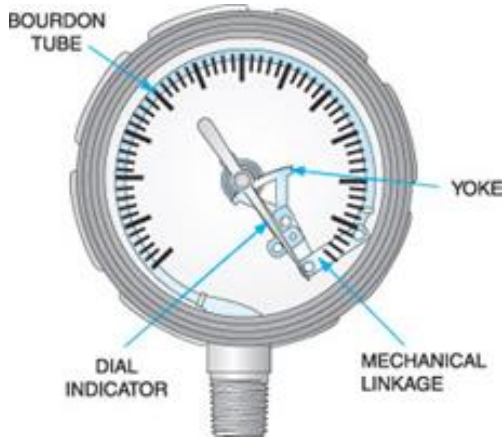
^a 1 torr = 1.33 mbarr = 133 Pa

^b assumes unit sticking coefficient and a molecular diameter of 3×10^{-8} cm

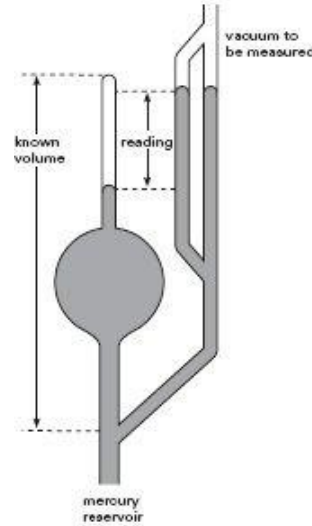
Κενό: Μέτρηση πίεσης



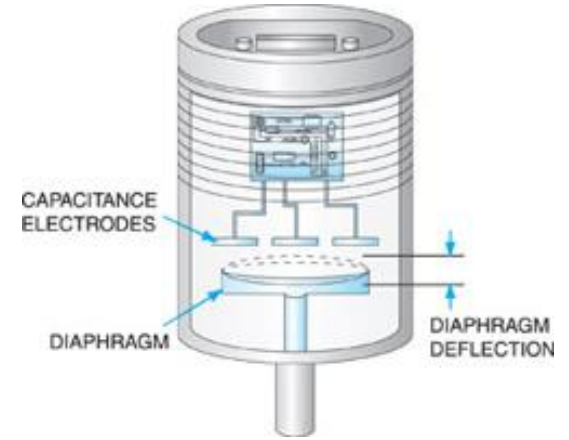
Κενό: Μετρητές προκαταρκτικού κενού



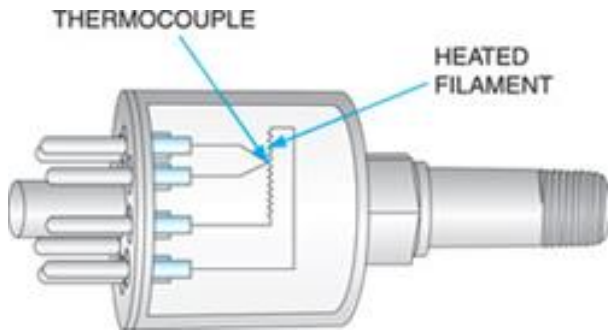
Bourdon
> 1 Torr



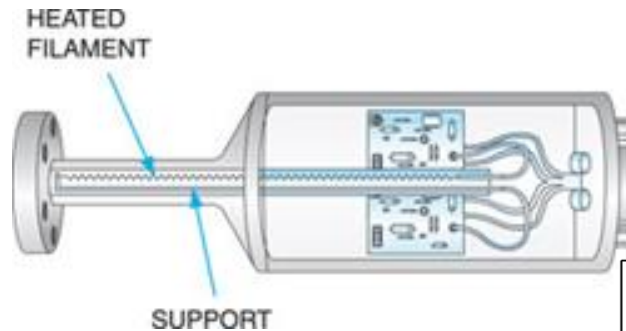
McLeod
1 Torr– 10^{-4} Torr



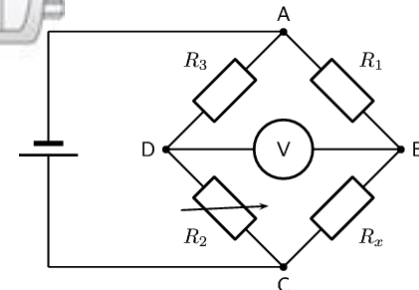
Χωρητικότητα
> 10^{-5} Torr



Θερμοζεύγους
 $10 - 10^{-3}$ Torr



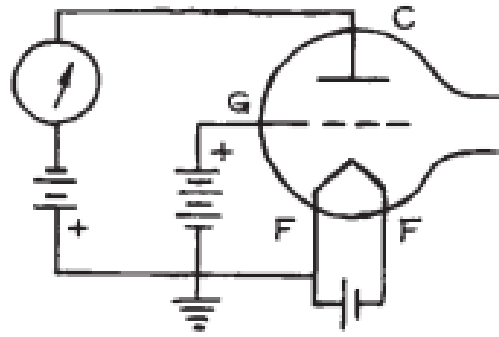
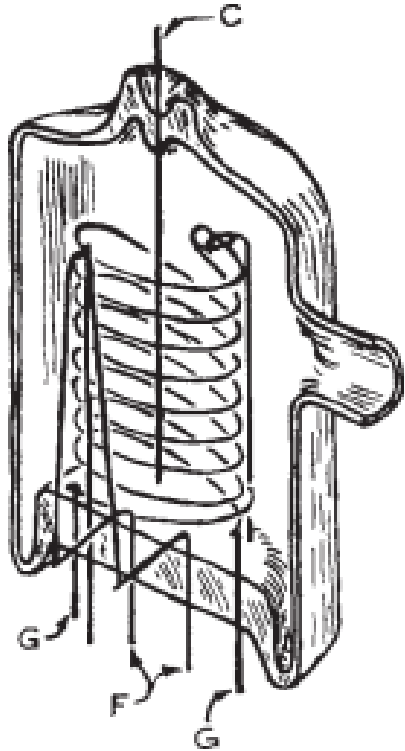
Pirani
 $10 - 10^{-5}$ Torr



Κενό: Μετρητές υψηλού κενού

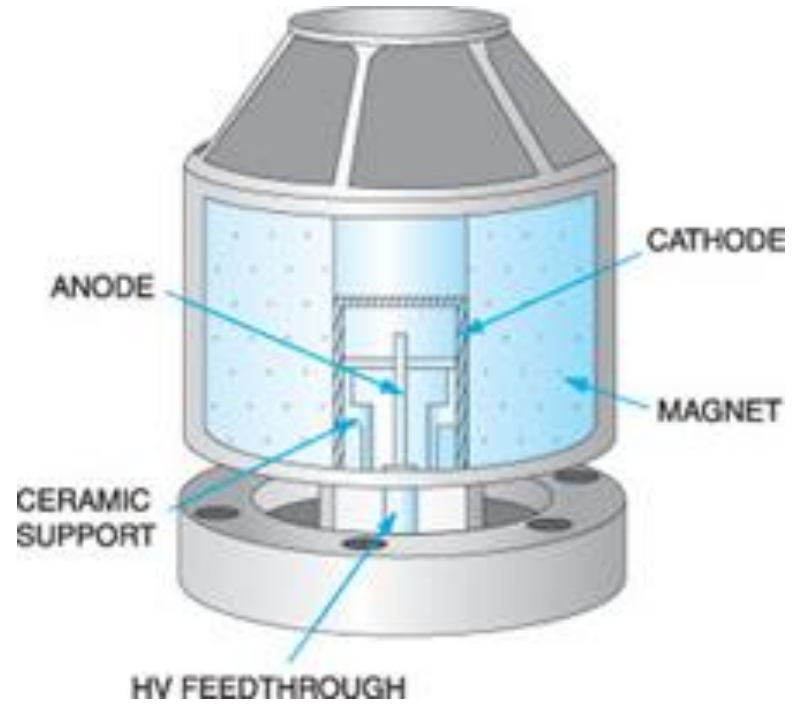
Θερμής Καθόδου

$10^{-4} - 10^{-9} / 10^{-11}$ Torr



Ψυχρής Καθόδου (Penning)

$10^{-2} - 10^{-9} / 10^{-11}$ Torr

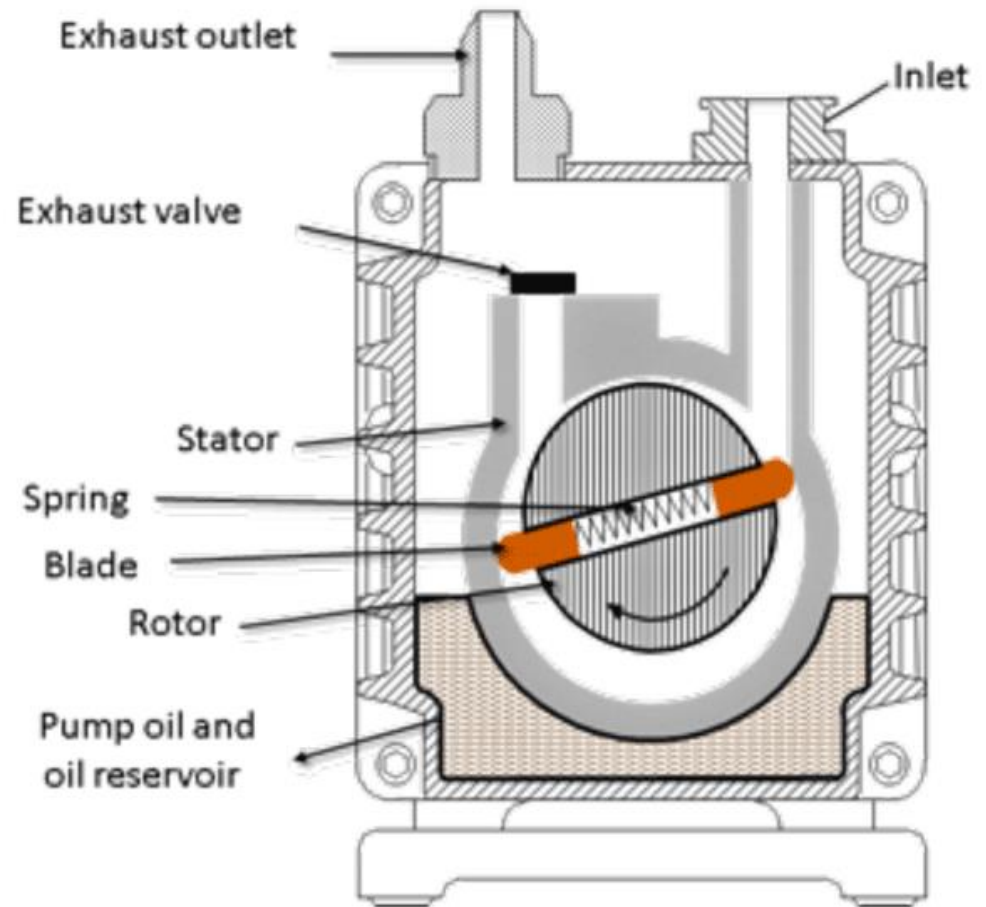


Κενό: Αντλίες κενού

Περιστροφική Αντλία λαδιού

Όρια πίεσης: $760 - 10^{-4}$ Torr

Ταχύτητα άντλησης: $0,25 - 500$ l/sec



Κενό: Αντλίες κενού

Αντλίες Scroll

Όρια πίεσης: $760 - 10^{-2}$ Torr

Ταχύτητα άντλησης: 5-12 l/s

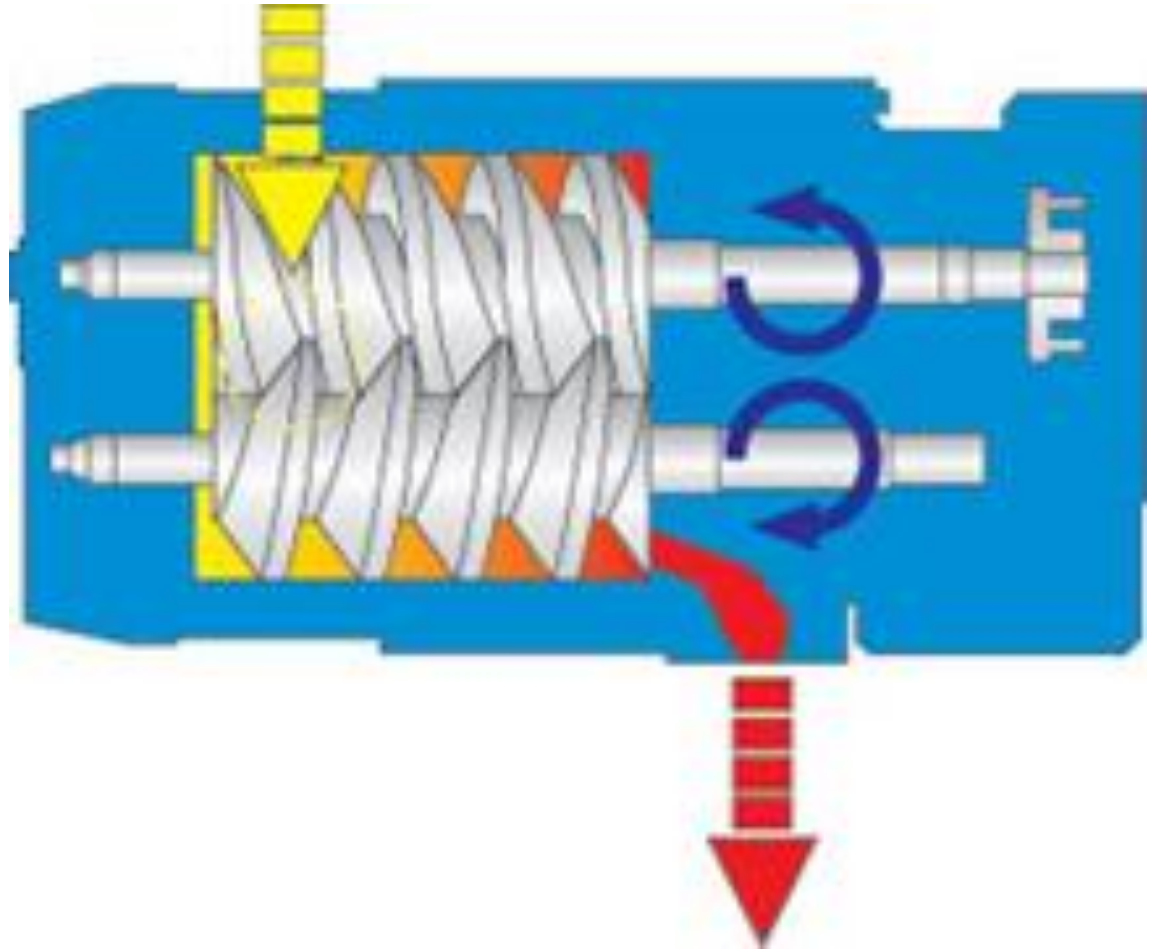


Κενό: Αντλίες κενού

Αντλίες Screw

Όρια πίεσης: **760 – 10⁻³ Torr**

Ταχύτητα άντλησης: **15-150 l/s**

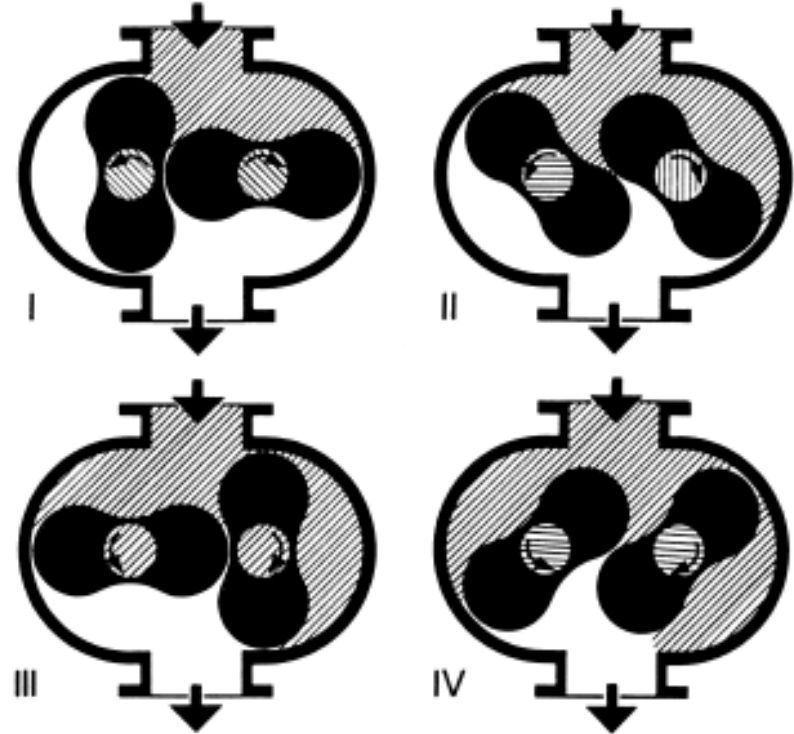


Κενό: Αντλίες κενού

Αντλία Roots (Blower)

Όρια πίεσης: $100 - 10^{-4}$ Torr

Ταχύτητα άντλησης: $50 - 100.000$ l/sec



Κενό: Αντλίες κενού

Στροβιλομοριακές Αντλίες (Turbo)

Όρια πίεσης: $10^{-3} - 10^{-10}$ Torr

Ταχύτητα άντλησης: 30 – 10.000 l/sec

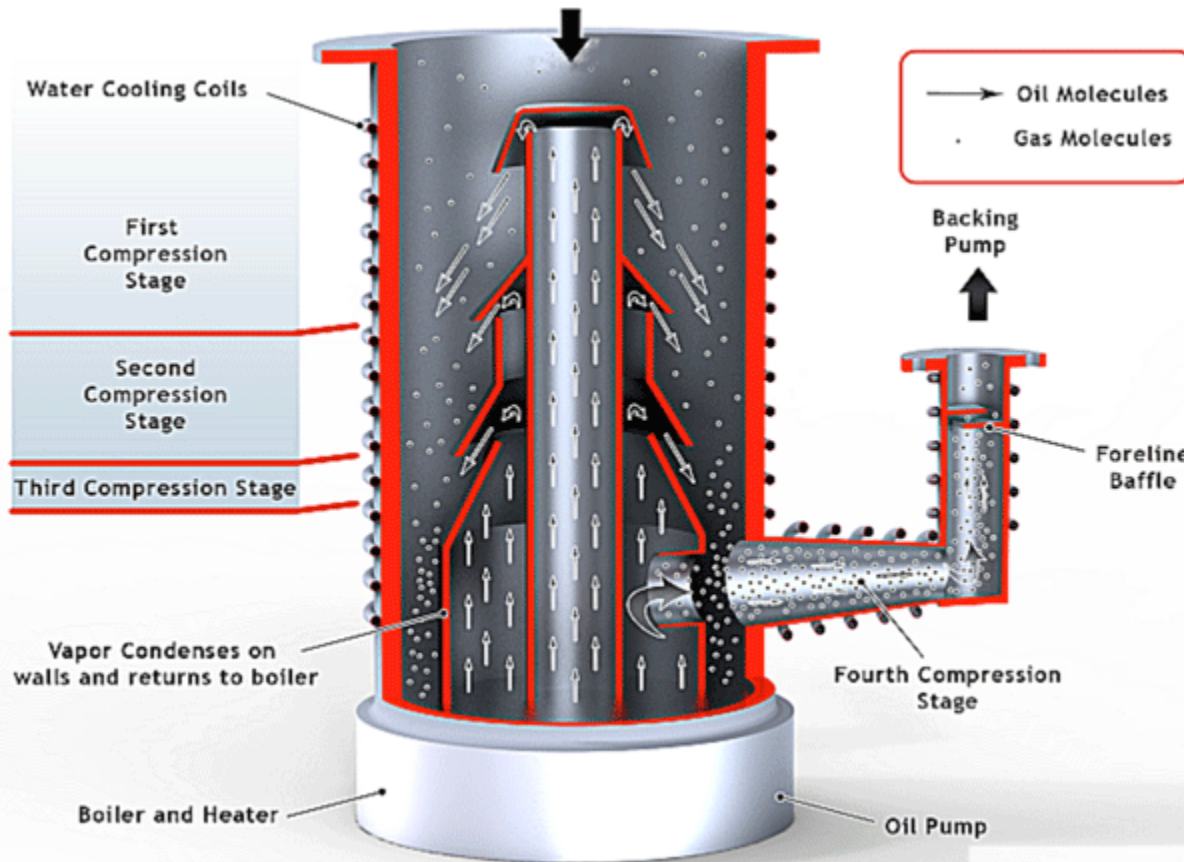


Κενό: Αντλίες κενού

Αντλίες Διαχύσεως (Diffusion)

Όρια πίεσης: $10^{-3} - 10^{-8}$ Torr

Ταχύτητα άντλησης: 100 – 60.000 l/sec

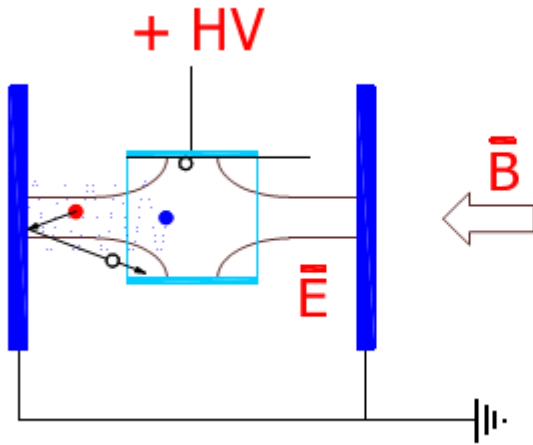
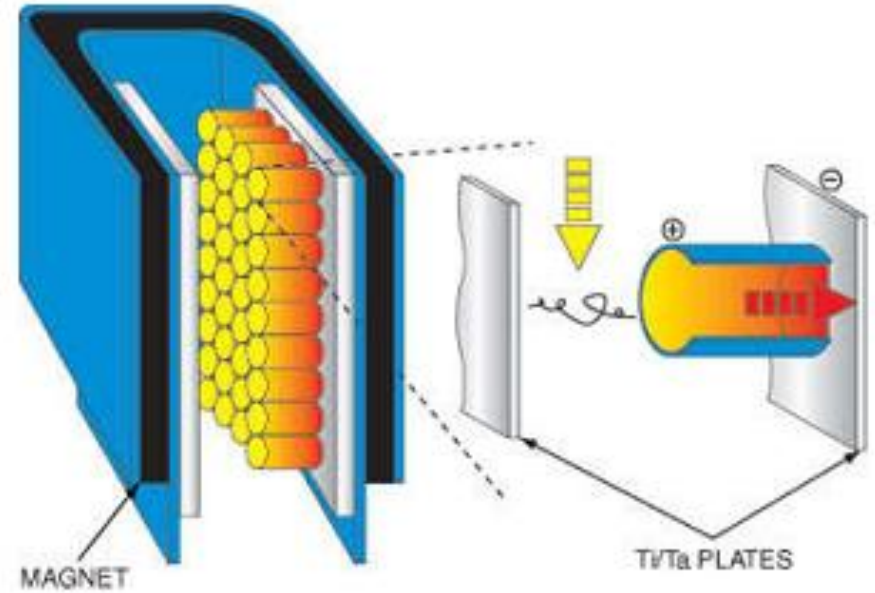


Κενό: Αντλίες κενού

Αντλίες Ιόντων

Όρια πίεσης: $10^{-2} - 10^{-11}$ Torr

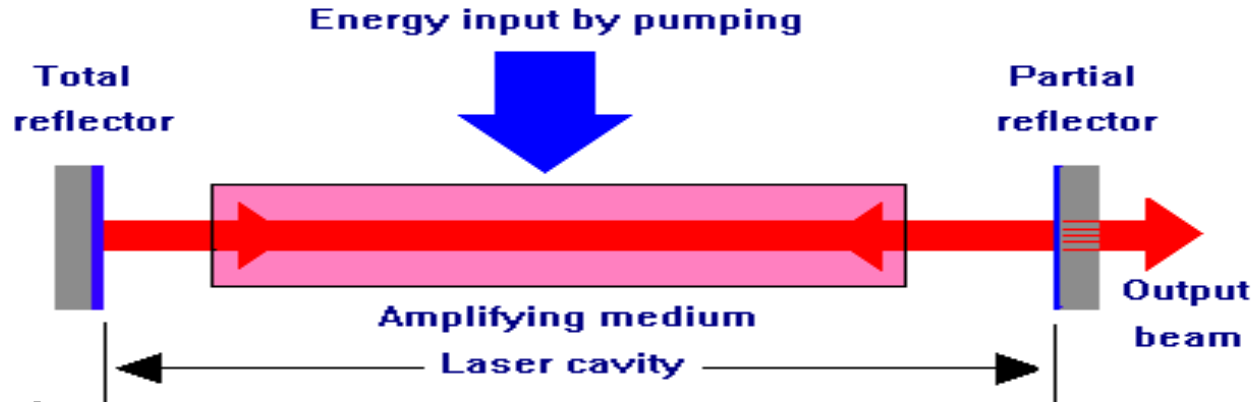
Ταχύτητα άντλησης: $1 - 10.000$ l/sec



- electron
- positive ion
- Ti-molecule



Λείζερ: Επανάληψη



Χαρακτηριστικά

Συμφωνία (coherence)

Κατευθυντικότητα (directionality)

➤ Divergence: 0.5 – 1 mrad for a dye laser

Φωτεινότητα (brightness)

Μονοχρωματικότητα (monochromaticity)

➤ Bandwidth : 0.01 – 0.1 cm^{-1} for a dye

Πόλωση : Δεν είναι όλα τα λείζερ πολωμένα!

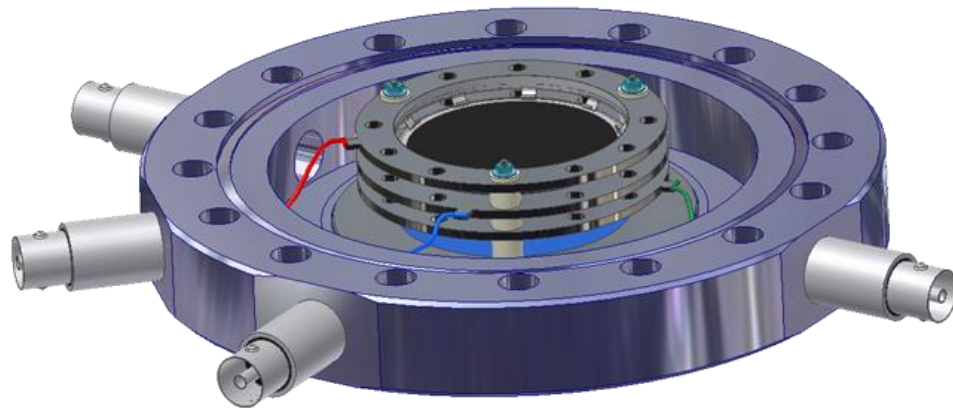
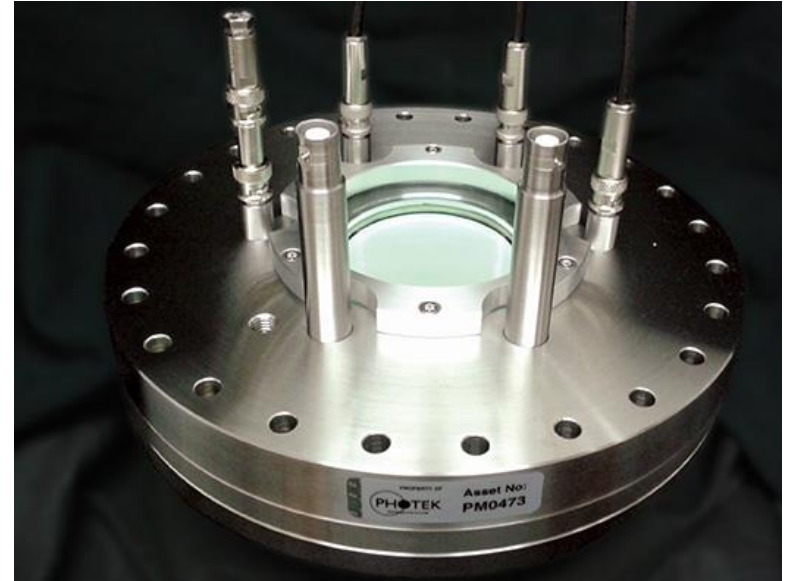
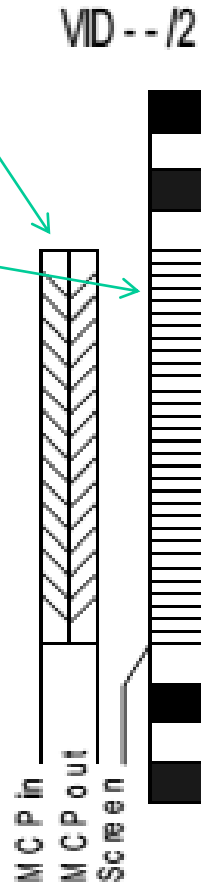
Ανιχνευτές θέσης

Position-sensitive detectors

Ανιχνευτές φορτισμένων σωματιδίων
ευαίσθητοι στη ΘΕΣΗ του σωματιδίου
στο χώρο

Μικροκαναλικό πλακίδιο
Microchannel plate (MCPs)

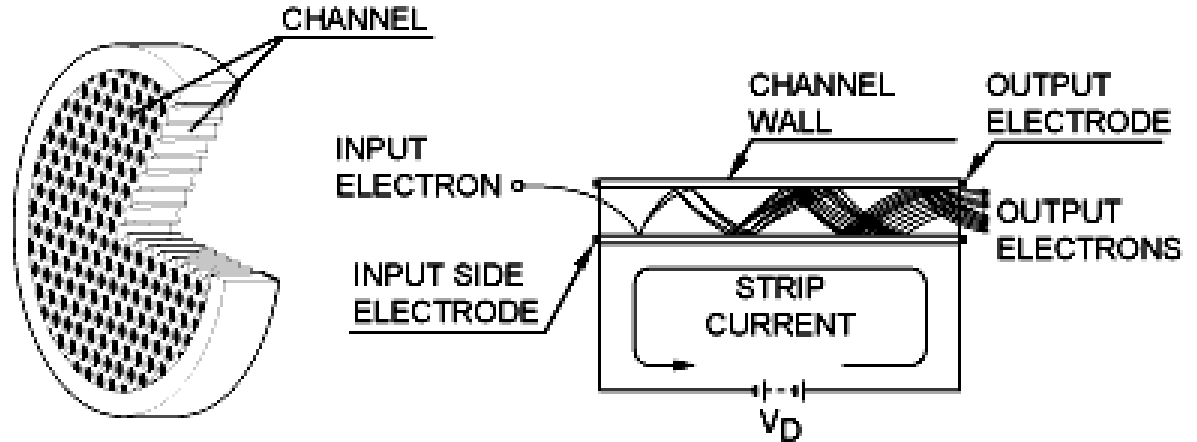
Οθόνη φωσφόρου



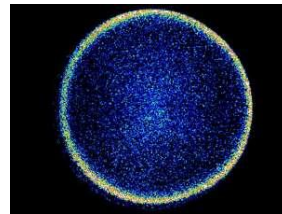
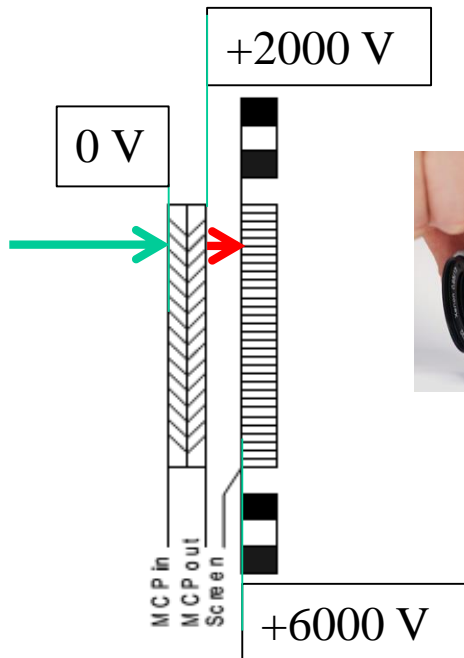
Ανιχνευτές θέσης: Λειτουργία

Position-sensitive detectors

Μικροκαναλικό πλακίδιο
Microchannel Plate



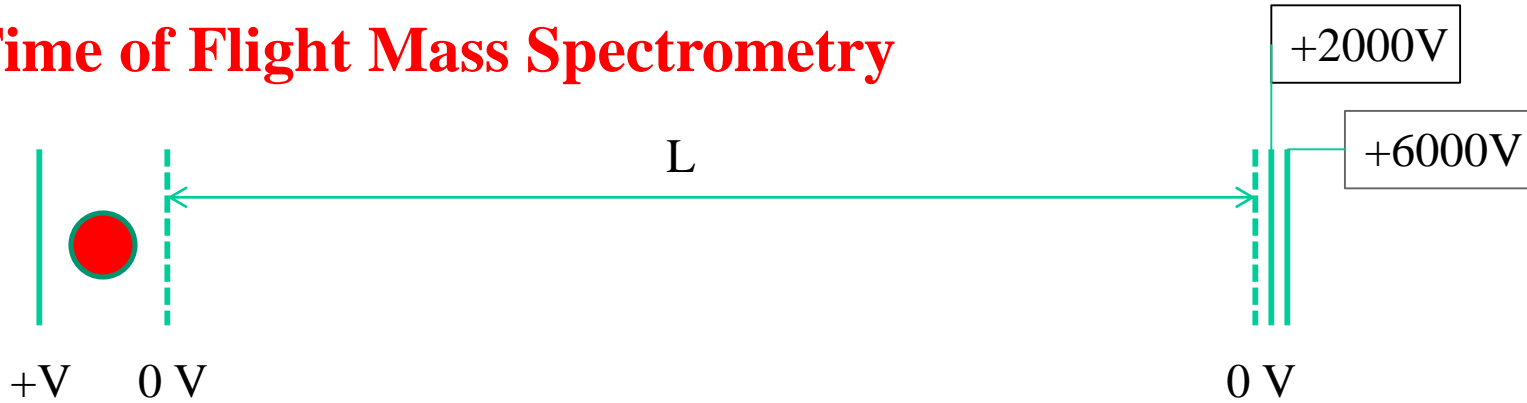
http://www.dmpotonics.com/MCP_MCPImageIntensifiers/microchannel_plates.htm



Για κάθε ιόν που προσπίπτει στο MCP, παράγονται $\sim 10^6$ ηλεκτρόνια τα οποία προκαλούν την εκπομπή φωτονίων από την οθόνη φωσφόρου. Τα φωτόνια αυτά τα μετράμε με ψηφιακή κάμερα

Φασματομετρία Μάζας Χρόνου Πτήσης

Time of Flight Mass Spectrometry



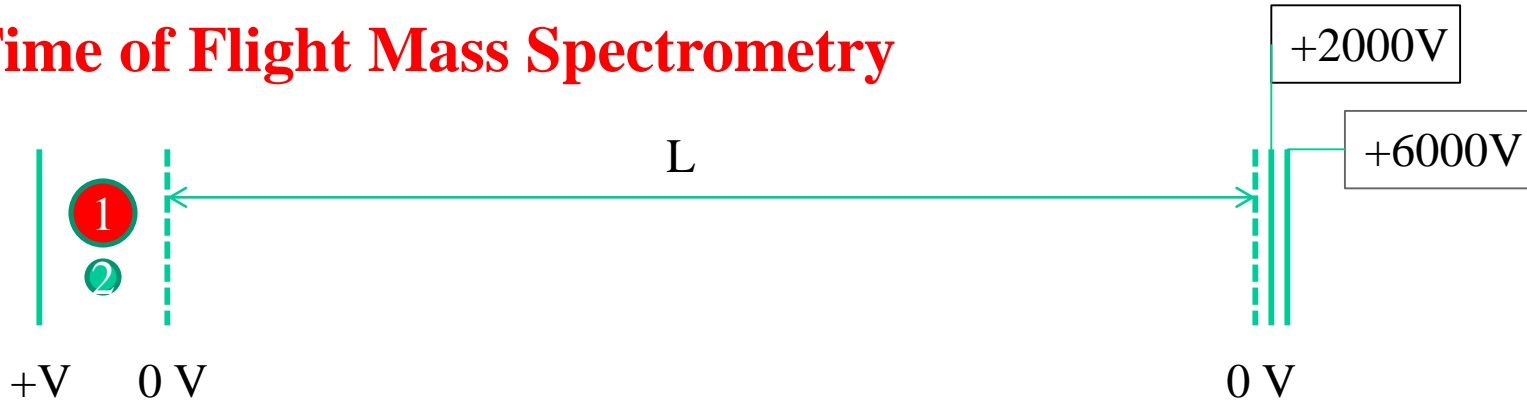
$$Vq = \frac{1}{2}mv^2 \Rightarrow v = \sqrt{\frac{2Vq}{m}}$$

$$v = \frac{L}{T} \Rightarrow T = \frac{L}{v} = \frac{L}{\sqrt{\frac{2Vq}{m}}} = L\sqrt{\frac{m}{2Vq}}$$

$$T = L\sqrt{\frac{m}{2Vq}}$$

Φασματομετρία Μάζας Χρόνου Πτήσης

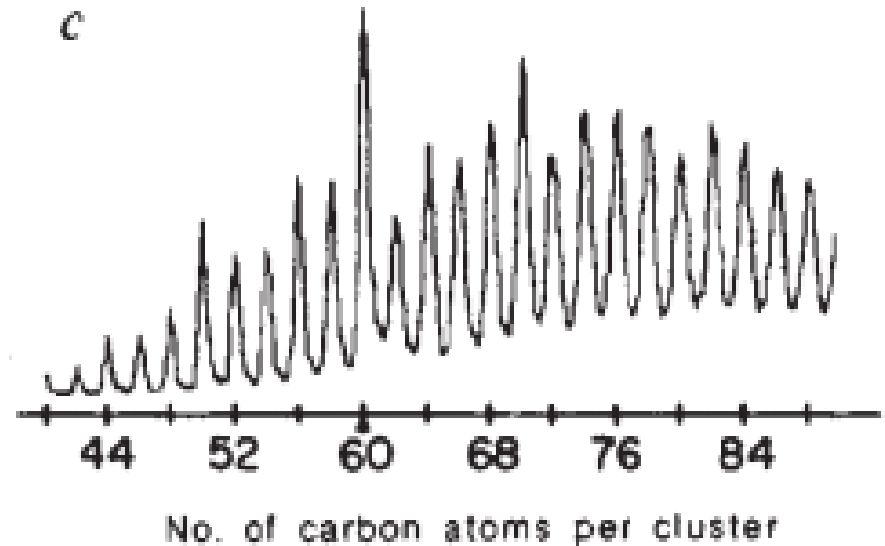
Time of Flight Mass Spectrometry



$$T_1 = L \sqrt{\frac{m_1}{2Vq}}$$

$$T_2 = L \sqrt{\frac{m_2}{2Vq}}$$

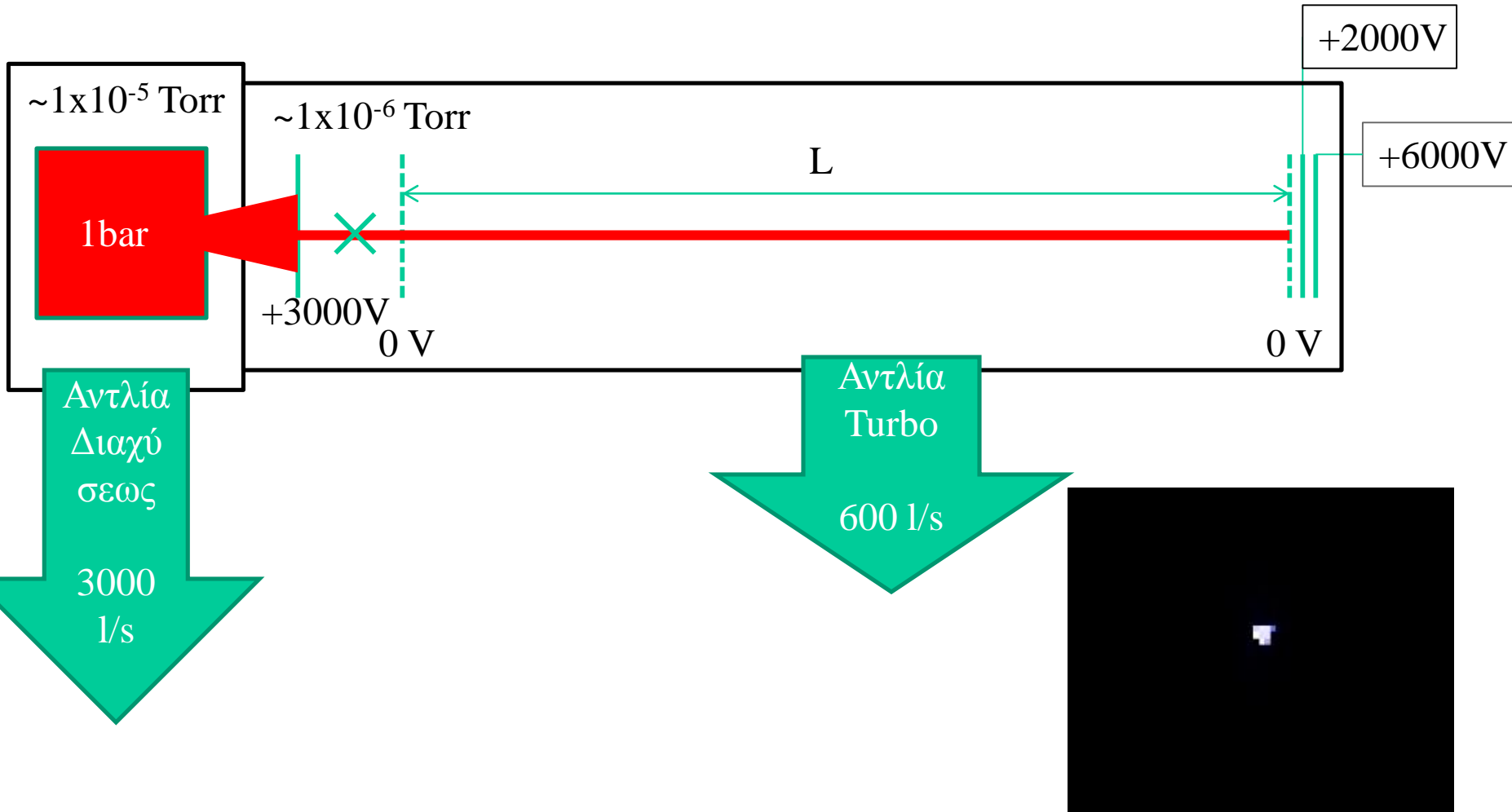
$$\frac{T_1}{T_2} = \sqrt{\frac{m_1}{m_2}}$$



Kroto *et al.*, Nature **318**, 162 (1985)

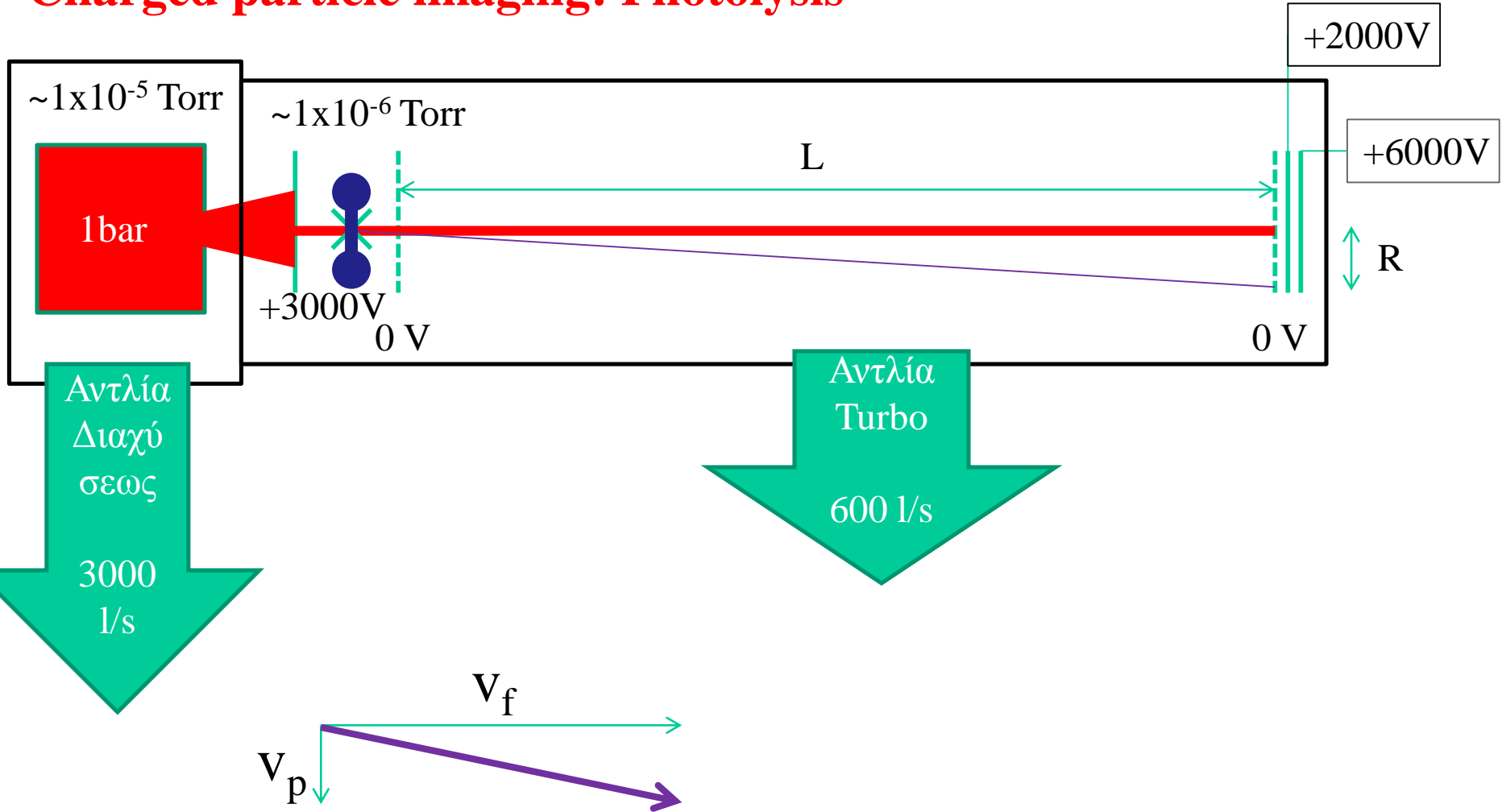
Απεικονιστική φασματοσκοπία φορτισμένων σωματιδίων: Δέση

Charged particle imaging: Beam



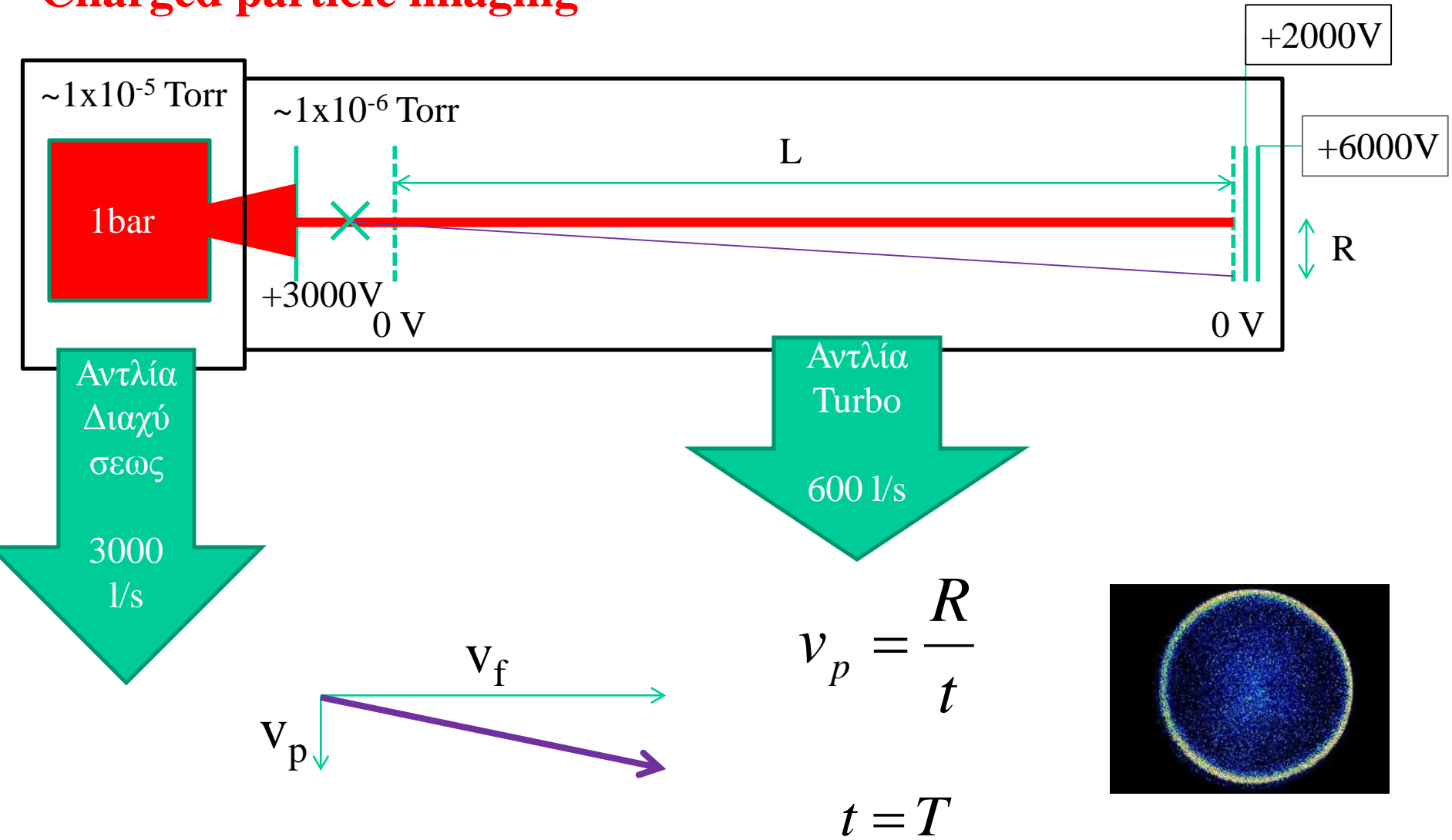
Απεικονιστική φασματοσκοπία φορτισμένων σωματιδίων: Φωτόλυση

Charged particle imaging: Photolysis



Απεικονιστική φασματοσκοπία φορτισμένων σωματιδίων

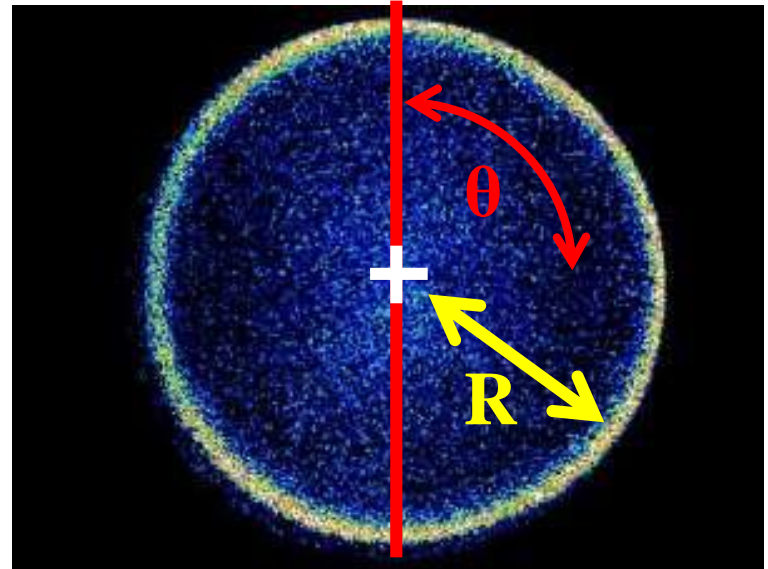
Charged particle imaging



Charged particle imaging: Analysis

$$v_p = \frac{R}{T}$$

$$\frac{1}{2} m v_p^2 = \frac{1}{2} m \frac{R^2}{T^2} = C * R^2$$



Ολοκληρώνουμε (αθροίζουμε) τις εντάσεις στην εικόνα ώστε να πάρουμε δυο γραφήματα:

- Ένταση ως προς απόσταση από το κέντρο R : $\mathbf{I}(R)$
- Ένταση ως προς γωνία θ από τον άξονα: $\mathbf{I}(\theta)$

$$I(\theta) = \frac{1}{4\pi} \left(1 + \beta \frac{3 * (\cos\theta)^2 - 1}{2} \right)$$