



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

Dipartimento di Chimica

Tesi di Dottorato in Scienza dei Materiali

*” Meccanismi di decomposizione di idrocarburi su
catalizzatore intermetallico e fotostabilità dei prodotti di
reazione”*

Dott. Giorgio Scotti

Relatore:
Prof. Domenico Stranges

Referee:
Prof. Piergiorgio Casavecchia

alla mia stellina,
e ai miei genitori.

Ringraziamenti

Il mio lavoro di dottorato si è rivelato un lungo e tortuoso percorso nel campo della ricerca chimica.

Durante questa avventura sono entrato in contatto con molte realtà che mi hanno fatto crescere e maturare.

In primo luogo vorrei ringraziare il Prof. Domenico Stranges col quale ho lavorato per circa 5 anni:dalla tesi triennale fino ad oggi. Nel periodo trascorso assieme ho imparato a conoscerlo e a confrontarmi con lui. Grazie alla sua disponibilità e alla sua attenzione il lavoro di tesi si è rivelato stimolante.

Di certo la ricerca svolta non sarebbe stata possibile senza l'aiuto del Dott. Enrico Ripani: da sempre un grande studioso, dalla mente brillante e orientato al risultato. I ricordi delle notti passate ad acquisire i dati sperimentali, resteranno sempre impressi nella mia mente, oltre alle discussioni sugli esperimenti e sui possibili approcci, sui problemi nei programmi e le difficoltà riscontrate,ma sempre affrontate insieme. In Enrico ho trovato un ottimo aiuto e un grande amico.

Un'altra persona che mi ha dato molto e a cui sono grato oltre che riconoscente é il Dr. Patrick O'Keeffe:per merito del quale ho imparato ad affrontare un esperimento e a muovermi nella ricerca scientifica. Ringrazio Patrick, "il capo", moltissimo per tutti i suoi insegnamenti.

Nel laboratorio sono passati diversi studenti, che con la loro simpatia e la loro dinamicità, hanno portato in laboratorio un clima sempre gioviale e sereno. Alessandra, Carmen, Ivana e Francesco, sono stati degli ottimi studenti;pieni di domande e molto interessati.

I ringraziamenti per questa tesi vanno anche al professor Osvaldo Lanzalunga, che mi ha aiutato a sintetizzare le molecole necessarie alla mia sperimentazione mettendomi a completa disposizione il suo laboratorio. Assieme a lui non posso tralasciare il Dott. Marco Mazzonna, la Dr.ssa Romina Pelagalli e a Dott.ssa Francesca Palmarelli (tutti e tre miei colleghi di studio sin dal primo anno di chimica).

Come non citare anche la Professoressa Noschese, del dipartimento di matematica, per l'aiuto datomi nel risolvere un problema di ottimizzazione di variabili mediante il metodo del semplice.

Ringrazio anche il Dr. Alessandro Latini per l'ausilio datomi nella sintesi del catalizzatore

e per le spiegazioni sul lavoro da lui svolto su tale tipo di catalizzatore. In Alessandro ho trovato un amico oltre che un collega, sempre disponibile.

Il prof. Mario Bossa è stato per me di grande sostegno per i calcoli ab initio e per consigli su come portare avanti il dottorato. Una persona sempre sincera e molto professionale.

Non sarei mai arrivato alla fine del dottorato senza l'aiuto della mia famiglia.

I miei genitori, in primis, sempre pronti ad appoggiarmi, a consigliarmi e a stimolarmi a dare il massimo. Ma anche i miei fratelli e le mie sorelle, insieme ai miei nipoti, che mi hanno accompagnato lungo tutto questo periodo, tifando per me. Grazie veramente di cuore ad ognuno di loro. Non posso mettere i nomi, altrimenti non basterebbero due pagine, ma loro sono la mia forza. Ognuno di loro singolarmente, dalla più grande alla più piccola. Tutti loro credono in me.

La mia fidanzata, Sara, che ha creduto in me nei momenti in cui, nello sconforto, credevo di non riuscire a finire il dottorato. Lei mi ha dato la forza di continuare e la serenità per poter lavorare alla tesi, stimolandomi e incitandomi, vedendo sempre tutto in maniera positiva e guidandomi come solo una donna sa fare. Mi è stata vicino nel momento in cui pensavo che tutto sarebbe finito, e invece tutto è ricominciato. Mi ha fatto cambiare nel profondo.

I miei amici, ognuno di loro ha fatto in modo che questa tesi e questo lavoro fosse finito nel migliore dei modi.

Le birre con Filippo sotto casa la sera a chiederci dove stavamo andando, oltre alle mattine sul trenino per andare in università; il cappuccino a De Lollis e la classica sigaretta prima di iniziare a lavorare; le partite di calcetto. Paolo, che tra pochi mesi si sposa e di cui sarò testimone, amico da sempre. Sempre pronto ad ascoltarmi quando periodi complicati hanno fatto capolino nella mia vita e sempre presente nei momenti importanti.

Pietro, adesso marito di mia sorella (in attesa del primo figlio!!). Un grande uomo, e un amico tra i più veri e sinceri!!!! Filosofo e letterato, per questo in grado di trovare le parole adatte per spiegarmi gli avvenimenti nella profondità del loro significato; tutto ciò unito a un grande affetto e delicatezza per la mia persona.

Luigi: sempre pronto a darmi una mano, ad organizzare partite di calcetto, quando mi vedeva un po' stressato, grande!!! Grazie.

I miei amici di Milano, Davide, Giovanni e Andrea, conosciuti nell'ultimo anno, hanno sempre fatto in modo di non farmi sentire solo in una città nuova. Giovanni (Sghigo), il mio coinquilino di Milano, sempre pronto ad affrontare la giornata con me, sempre propositivo e sereno. Grazie mille.

Ringrazio tantissimo anche la signora Gabriella e Alberto, che mi hanno ospitato a Milano come un figlio, per la loro cortesia e il loro affetto.

Ringrazio anche i miei colleghi di lavoro presso l'Air Liquide. Sempre pronti ad ascoltare e sempre pronti a dare una mano.

Ringrazio infine il Prof. Caminiti, che mi ha guidato nel mio dottorato, attento alle mie esigenze e alle mie necessità.

Ringrazio tutti gli studenti di chimica ai quali ho fatto l'assistente in questi anni ai corsi

dei laboratori. In particolare Emanuele (Lino), Letizia e Mario.

Spero veramente di non aver dimenticato nessuno. L'esperienza del dottorato mi ha fatto maturare molto, e mi ha fatto diventare la persona che sono.

Contents

1	Introduzione	8
2	Descrizione Parte Sperimentale e Considerazioni	10
2.1	Introduzione alla spettroscopia traslazionale dei fotoframmenti - PTS	10
2.2	Apparato a sorgente rotante a Roma	15
2.3	Introduzione allo Scattering di Fasci Molecolari da Superficie	22
2.4	Modifiche apportate all'apparato RSM per esperimenti di Scattering di Fasci Molecolari da Superficie	26
3	Scattering di fasci molecolari di propano/He su NdNi₅	30
3.1	Introduzione	30
3.2	Sintesi e Caratterizzazione di NdNi ₅	31
3.3	Parte Sperimentale	32
3.3.1	Spettri di Massa	35
3.3.2	Tempi di Volo	37
3.4	Discussione	43
3.5	Conclusioni	48
3.6	Prossimi Sviluppi della tecnica	48
4	Fotodissociazione a 248 nm del nitrito di iso-butile e n-butile	51
4.1	Introduzione	51
4.2	Parte Sperimentale	53
4.3	Sintesi e caratterizzazione dei Nitriti	54
4.4	Calcoli <i>Ab initio</i>	56
4.5	Risultati Sperimentali e Analisi	60
4.5.1	Dissociazione primaria: confronto tra il nitrito di n-butile e di iso-butile	61
4.5.2	Dissociazione secondaria del radicale 1-butossilico: CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ O	66
4.5.3	Dissociazione secondaria del radicale 2-metil-1-propossilico: (CH ₃) ₂ CHCH ₂ O	68
4.6	Discussione e Conclusioni	71
5	Fotodissociazione a 248 nm del Radicale Isopropilico	75
5.1	Introduzione	75

5.2	Parte Sperimentale	77
5.3	Risultati sperimentali ed analisi	78
5.3.1	canali di perdita di H e H ₂	78
5.4	Calcoli <i>ab initio</i>	88
5.5	Discussione	93
5.6	Conclusioni	109
A	Distribuzione dei tempi di volo del fascio molecolare	112
A.1	Descrizione di un'espansione supersonica	112
A.2	Analisi termodinamica di un'espansione libera ideale	114
A.3	Distribuzione della velocità in un fascio molecolare supersonico	118
B	Codice sorgente Programma simulazione Integrali	124
B.1	Introduzione	124
B.2	Codice sorgente	124
C	Caratterizzazione della pirolisi Nitrito di isobutile	136
C.1	Parte sperimentale	138
C.2	Calcoli <i>ab initio</i>	139
C.3	Derivazione del modello cinetico	142
C.4	Analisi dei risultati e discussione	144
C.5	Conclusioni	147
D	Modello cinetico per la fotodissociazione del radicale isopropilico a 248 nm	150
D.1	Derivazione del modello cinetico	150
D.2	Calcolo della costante RRKM di perdita di H atomico	154
E	CMLab4	156
E.1	Introduzione	156
E.2	La spettroscopia traslazionale dei fotoframmenti - PTS	158
E.3	dissociazione primaria	159
E.3.1	Cinetica	159
E.3.2	Calcolo di $\int_0^T N_R(v_R, \omega_R, X, r_f, t) dt$ nell' equazione E.12	161
E.3.3	Integrale in X nella E.12	162
E.3.4	Semplificazione della notazione	163
E.3.5	Cinematica	165
E.4	Dissociazione secondaria	166
E.4.1	Dissociazione secondaria spontanea	166
E.5	Codice sorgente di CMLab 4	173
F	TOFPlot Program	210
F.1	Introduzione	210
F.2	Codice sorgente per il calcolo di Alfa e Speed ratio	212

F.2.1	Metodo del Gradiente	212
F.2.2	Metodo del Simpleso	230
G	Frequenze B3LYP/6-311+G(2d,p) e momenti di Inerzia del Nitrito di isobutile	233

Chapter 1

Introduzione

La mia tesi di dottorato ha affrontato due tipologie di esperimenti.

La prima riguarda lo studio dell'interazione tra un fascio molecolare supersonico e la superficie di una pasticca di NdNi_5 (catalizzatore intermetallico che decompone il propano a idrogeno molecolare e nanotubi di carbonio).

La seconda parte invece è uno studio sui processi di fotodissociazione dei nitriti di isobutile e n-butile, e del radicale isopropilico.

La tesi è stata organizzata nel seguente modo. Il capitolo 2 affronta una descrizione dettagliata dell'apparato sperimentale presente nel laboratorio del prof. D. Stranges. L'apparato illustrato è stato utilizzato per lo studio della spettroscopia traslazionale dei fotoframmenti (PTS) e modificato per lo studio dell'interazione fascio molecolare e superficie. In questo capitolo è illustrata, inoltre, la storia della PTS, fino a giungere allo strumento di terza generazione ed anche un'introduzione alla tecnica di interazione fascio/superficie.

La tesi continua quindi andando a illustrare i risultati ottenuti nello studio dell'interazione del fascio molecolare contenente propano e la superficie di NdNi_5 (capitolo 3).

Si comincia quindi con lo studio di fotodissociazione dei nitriti, che vengono illustrati nel capitolo 4. In questo capitolo vengono mostrati e discussi i dati sperimentali ottenuti e viene fatto un parallelo dei differenti due nitriti. Legato a questo capitolo vi è anche l'appendice C, che riporta lo studio di pirolisi effettuato sul nitrito di isobutile, utilizzato come precursore per produrre il radicale isopropilico.

Il capitolo 5 mostra i risultati sperimentali e la discussione sulla fotodissociazione del radicale isopropilico. Legato a questo capitolo vi è l'appendice D dove viene illustrato il modello cinetico proposto per il radicale.

Oltre all'appendici già citate sono presenti altre appendici per completare la lettura della tesi.

L'appendice A illustra il metodo sperimentale per ricavare la distribuzione di velocità del fascio molecolare e la derivazione matematica associata alla funzione che descrive tale distribuzione.

Tre appendici riguardano i programmi sviluppati durante il mio dottorato. L'appendice [B](#) mostra il programma scritto per la simulazione dei dati di superficie. Questo programma è stato scritto in fortran.

L'appendice [E](#) mostra una descrizione della matematica che c'è dietro il processo di fotodissociazione arrivando a determinare le equazioni che saranno poi utilizzate per simulare i dati. Inoltre riporta il codice sorgente del programma CMLab4, sviluppato e utilizzato nel corso del mio dottorato.

L'appendice [F](#) mostra infine il codice sorgente del programma TOFPlot, programma per simulare le distribuzioni di velocità del fascio molecolare.

In ultimo, nell'appendice [G](#), riporto le frequenze del nitrito di isobutile utilizzate per calcolare le costanti unimolecolari cinetiche mediante il metodo RRKM.

Chapter 2

Descrizione Parte Sperimentale e Considerazioni

2.1 Introduzione alla spettroscopia traslazionale dei fotoframmenti - PTS

La prima applicazione della Spettroscopia traslazionale dei fotoframmenti (Photofragment Translational Spectroscopy - PTS) è stata introdotta dal lavoro di K.R. Wilson sulla fotodissociazione di molecole biatomiche (IBr e I₂ [1] a 531 nm, e Cl₂ [2] a 347 nm).

Questi studi su molecole biatomiche hanno dato la possibilità di determinare le proprietà degli stati eccitati coinvolti nel processo di dissociazione. Con questi studi è stato possibile conoscere l'orientazione del momento di dipolo elettrico rispetto all'asse molecolare, il tempo di vita dello stato eccitato e la sua simmetria. Inoltre si sono ottenute informazioni sulle curve di energia potenziale e della correlazione tra i differenti stati elettronici molecolari coinvolti nel processo di fotodissociazione.

Queste informazioni sono state ottenute dalla misura dell'energia traslazionale dei fotoframmenti neutri, e dalla dipendenza del segnale dalla polarizzazione della radiazione laser.

Il sistema di rivelazione dei fotoframmenti neutri prodotti a seguito dell'assorbimento di un fotone si basava sulla spettrometria di massa accoppiata ad una ionizzazione a bombardamento elettronico. La geometria era fissa: il fascio molecolare, la radiazione luminosa e l'asse del detector erano mutuamente ortogonali (vedi figura 2.1, pagina successiva).

La geometria fissa, che da la possibilità di rivelare i soli frammenti che si propagano ad un angolo di 90°, genera una limitazione molto grande alle potenzialità di questa tecnica. I fotoframmenti misurabili saranno solo quelli con un alta velocità (nel sistema di riferimento del centro di massa, c.m.) rispetto alla velocità del fascio molecolare.

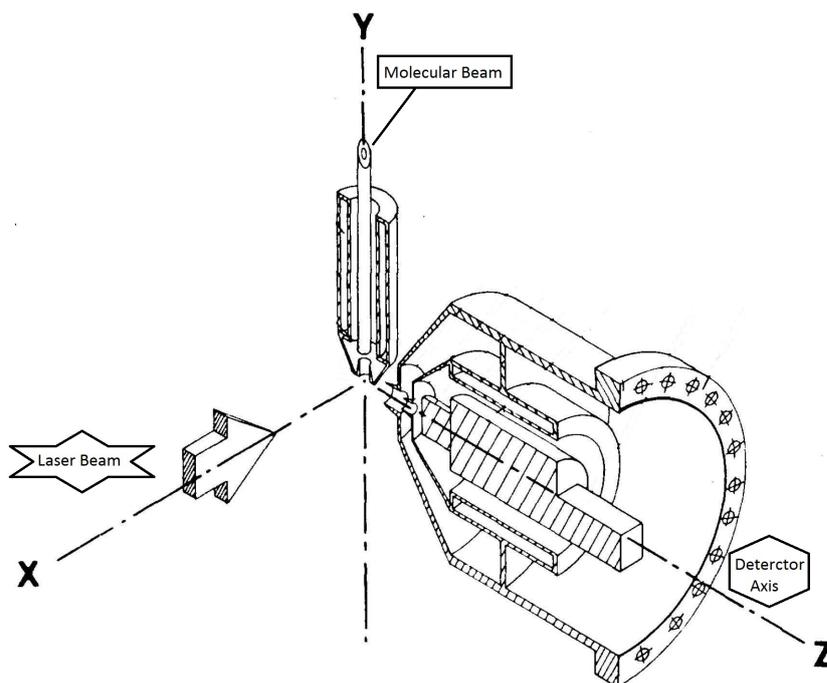


Figure 2.1: Schema di un apparato PTS a geometria fissa. Fascio molecolare, laser e asse del detector sono mutualmente ortogonali [3].

La velocità di un fotoframmento nel sistema di riferimento del laboratorio è la risultante della somma vettoriale tra la velocità del fascio molecolare e la velocità nel sistema di riferimento del centro di massa del fotoframmento stesso (vedi figura 2.2).

Se si considera che un fascio molecolare supersonico di una data specie diluita in elio per qualche per cento a temperatura ambiente può avere una velocità di 1000 - 1500 m/s, è possibile capire come un apparato a geometria fissa crei una grossa limitazione per la rilevazione dei frammenti pesanti. Infatti con questo tipo di geometria solo i frammenti leggeri, che hanno una elevata velocità a causa della conservazione del momento lineare, potranno raggiungere il rivelatore, mentre i frammenti pesanti, che hanno una bassa velocità, verranno diffusi solo a piccoli angoli e, quindi, non possono essere rivelati a 90° .

La prima evoluzione della tecnica PTS è stata apportata alla fine degli anni settanta. L'idea è stata quella di utilizzare l'apparato per lo studio di collisioni bimolecolari mediante la tecnica dei fasci molecolari incrociati e di sostituire uno dei fasci molecolari con un fascio laser [4] (vedi figura 2.3). Usando un detector rotante è possibile raggiungere piccoli angoli (prossimi al fascio molecolare) e, quindi rivelare anche quei frammenti lenti, cioè quelli più pesanti.

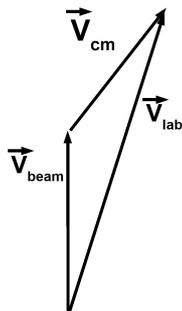


Figure 2.2: Diagramma di Newton: la velocità nel sistema di riferimento del laboratorio (\vec{v}_{lab}) è la risultante della somma tra la velocità del fascio molecolare (\vec{v}_{beam}) e la velocità del fotoframmento nel sistema di riferimento del centro di massa(\vec{v}_{cm}).

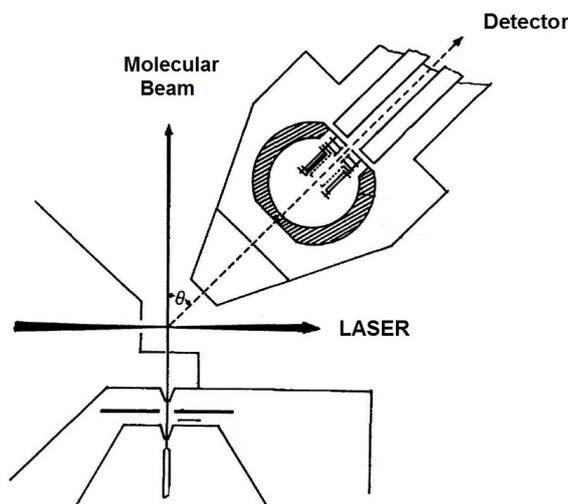


Figure 2.3: Schema di un apparato PTS con detector rotante ottenuto dalla modifica di un apparato per fasci molecolari incrociati. Il fascio laser sostituisce uno dei due fasci molecolari. [4])

Il detector universale, usato negli esperimenti di PTS (generalmente uno spettrometro a quadrupolo accoppiato ad uno ionizzatore a bombardamento elettronico), ha permesso di studiare sistemi molecolari poliatomici. Grazie a questo detector universale infatti, la tecnica PTS è la sola tecnica sperimentale che permette di identificare e caratterizzare tutti i differenti canali di dissociazione di un determinato sistema molecolare, quindi questa tecnica è in grado di determinare meccanismi complessi di fotodissociazione.

Anche l'apparato con detector rotante (DR) presenta, comunque dei problemi:

- ◆ Limitazione della distanza di volo del frammento neutro
- ◆ Limitazione al sistema di pompaggio del detector

Queste due limitazioni portano ad una bassa risoluzione e sensibilità.

Lo sviluppo delle tecnologie associate al laser, al sistema per generare il vuoto e al detector hanno reso possibile lo studio con la PTS di radicali idrocarburici.

Nel 1985 si sviluppa una nuova generazione di apparato per la PTS [5]. Questo nuovo apparato sperimentale possiede una sorgente rotante (Rotating Source Machine - RSM) e un detector fisso. Questo tipo di geometria permette di realizzare un sistema di pompaggio più efficiente per il rivelatore e, quindi, di ottenere dei segnali di fondo più bassi.

Queste due diverse geometrie (DR e RSM) non sono solo un differente modo per misurare lo stesso principio fisico, infatti le due differenti geometrie permettono di avere differenti informazioni sulla stessa dinamica molecolare.

Nell'esperimento RSM l'asse del fascio molecolare è sempre perpendicolare all'asse di propagazione del fascio laser, e quindi il vettore campo elettrico è sempre parallelo al piano di scattering (figure 2.4).

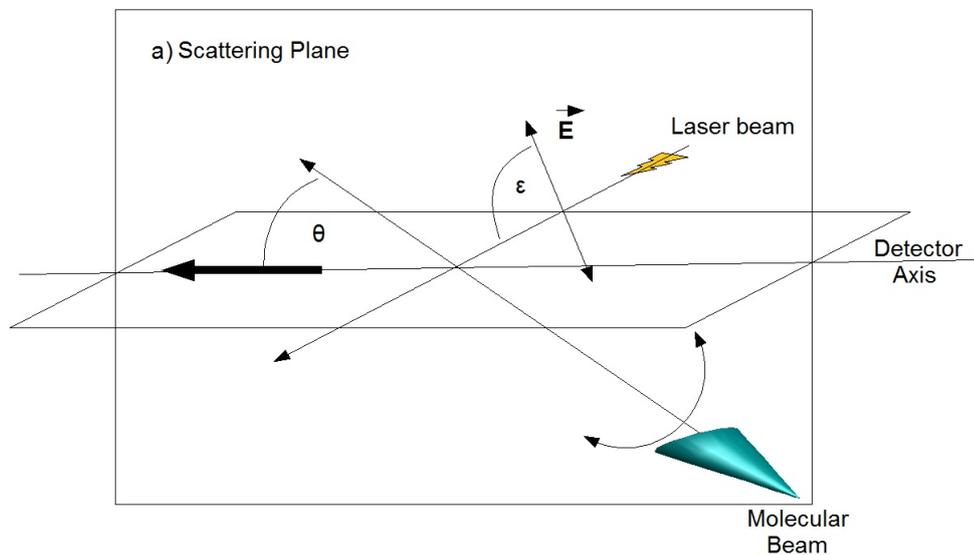


Figure 2.4: Schema di un apparato RSM per un esperimento di PTS. Il fascio molecolare è sempre perpendicolare all'asse di propagazione del fascio laser, e quindi il vettore campo elettrico è sempre parallelo all'asse del fascio molecolare e quindi del piano di scattering dei fotoframmenti.

Nell'apparato DR l'asse di rotazione del detector è generalmente perpendicolare alla direzione di propagazione del fascio laser, e quindi il vettore campo elettrico ha la possibilità di essere orientato arbitrariamente rispetto al piano di scattering (figura 2.5).

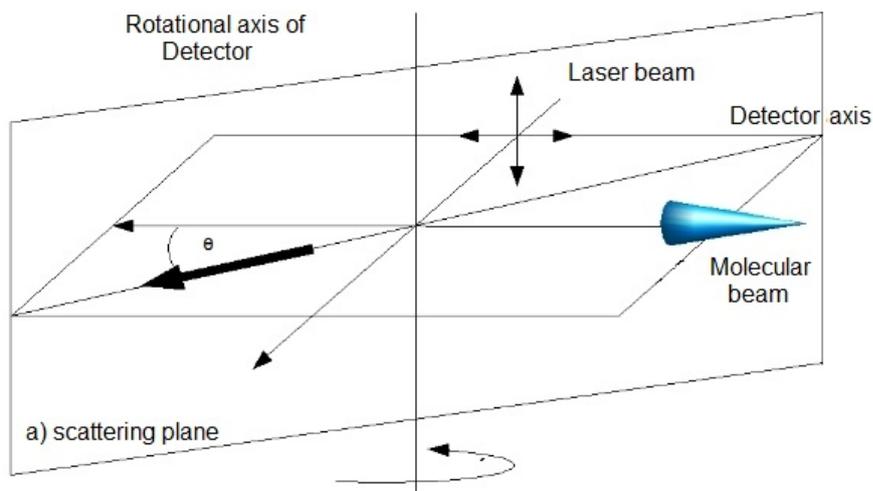


Figure 2.5: Shema di un apparato a detector rotante per esperimenti PTS. L'asse di rotazione del detector è generalmente perpendicolare alla direzione di propagazione del fascio laser, e quindi il vettore campo elettrico ha la possibilità di essere orientato arbitrariamente rispetto al piano di scattering.

In un apparato del tipo a sorgente rotante (RSM) possono essere eseguiti due diversi tipi di misure. In un primo caso si può utilizzare una luce laser non polarizzata e, quindi, misurare gli spettri di Tempo-di-Volo (ToF, Time-of-Flight) dei fari fotoframmenti a diversi angoli angoli formati dalla direzione del fascio molecolare e l'asse del detector. Questo tipo di misure permette di definire la distribuzione di energia traslazionale di ogni canale di dissociazione. Il secondo tipo di misure prevede la polarizzazione della luce laser e la misura del segnale (ToF) di un frammento per ogni canale di dissociazione in funzione dell'angolo formato dal campo elettrico della radiazione laser e l'asse del rivelatore. Questo tipo di esperimento permette di determinare il parametro di anisotropia per ogni canale di dissociazione.

Con l'apparato DR non è possibile separare queste due caratteristiche della dinamica molecolare associata all'evento di fotodissociazione (si genera un segnale in cui i due contributi sono accoppiati). In questo caso l'esperimento e la sua analisi si complicano notevolmente.

Per la descrizione della parte di simulazione dei dati sperimentali e dei programmi scritti per tale simulazione si rimanda all'appendice E nella quale è descritto il metodo di calcolo delle dissociazioni utilizzato nel programma CMLab4 e all'appendice F nella quale è riportato il codice sorgente del programma TOFPlot per caratterizzare il fascio molecolare supersonico. Entrambi i programmi sono stati sviluppati durante il mio dottorato.

2.2 Apparato a sorgente rotante a Roma

In figura 2.6 viene mostrato un dettaglio in scala dell'apparato sperimentale, RSM, usato negli esperimenti PTS presente nel laboratorio del professor Domenico Stranges, alla "Sapienza: università di Roma". Si darà in questo capitolo una descrizione dettagliata di tale apparato partendo dalla suddivisione in diverse zone dell'apparato. Questo apparato infatti può essere diviso in tre diverse parti:

- I) Camera Sorgente;
- II) Camera di interazione;
- III) Detector.

Camera sorgente

La camera sorgente è la parte dell'apparato sperimentale dove viene generato il fascio molecolare supersonico continuo o impulsato ed è, quindi, la regione in cui è presente la pressione più elevata.

In esperimenti di tipo impulsati è molto più conveniente utilizzare fasci molecolari impulsati invece che continui, perchè, a parità di velocità di pompaggio, si possono usare delle pressioni di stagnazione più elevate e ciò produce fasci molecolari più intensi e con temperature traslazionali, rotazionali e vibrazionali più basse. Nel mio esperimento di fotodissociazione viene utilizzato un laser ad eccimeri impulsato ed è per questo motivo che utilizzo una sorgente per fasci molecolari impulsata.

Il fascio molecolare impulsato viene prodotto facendo espandere nel vuoto un impulso di gas delle molecole di interesse, diluite in un gas raro (tipicamente He) ad una pressione di stagnazione totale di 1.0/1.5 bar, attraverso un foro (nozzle). L'impulso di gas viene generato mediante una valvola impulsata.

Uno schema dettagliato della valvola impulsata utilizzata nella produzione di radicali liberi mediante pirolisi termica, è mostrata in figura 2.7. Un pistone è connesso da un lato ad un cristallo piezoelettrico e sull'altro lato è posizionato un o'ring che serve per fare la tenuta da vuoto in prossimità del nozzle. Inviando un impulso elettrico al cristallo piezoelettrico è possibile aprire il foro e quindi permettere ad un piccolo pacchetto di molecole di espandersi nel vuoto all'interno della camera sorgente.

La valvola impulsata opera ad una frequenza di 100 Hz, con un tempo di apertura di circa 150 μ s.

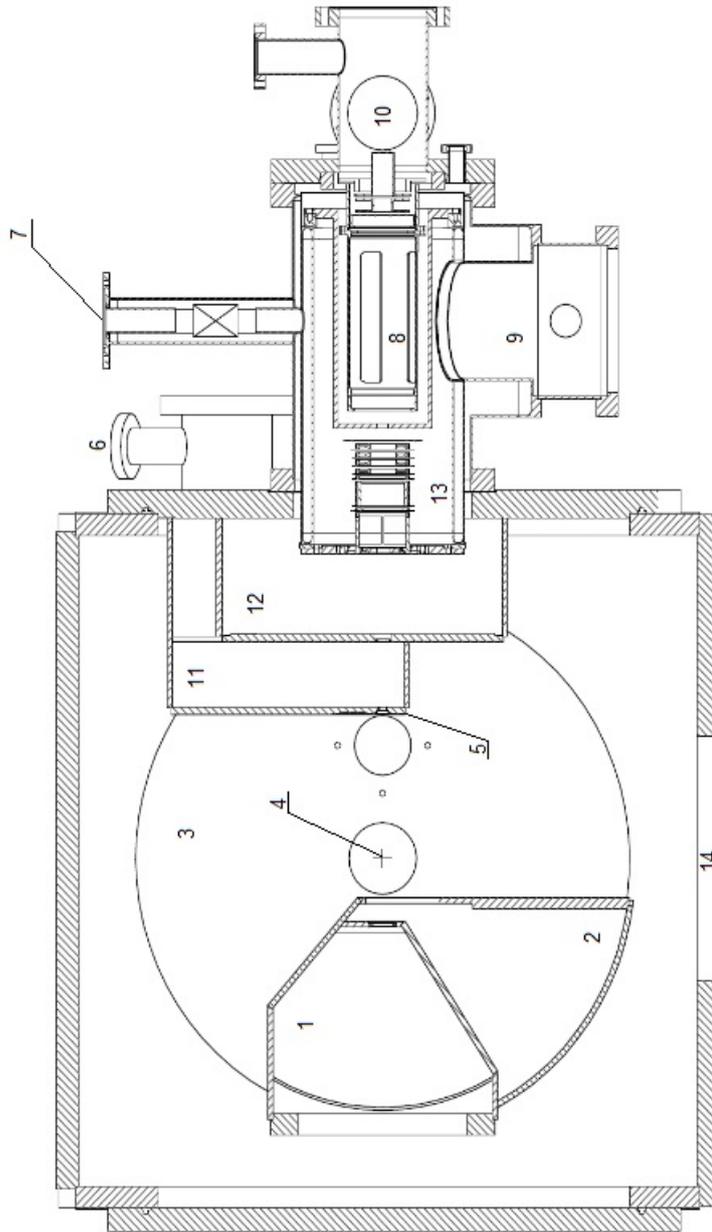


Figure 2.6: Apparato RSM per esperimenti PTS presente a Roma. 1: Sorgente fascio molecolare; 2: camera a pompaggio differenziale; 3: camera di interazione; 4: regione di interazione tra fascio molecolare e radiazione laser; 5: gate valve; 6: pompe turbomolecolari per la zona detector; 7: ingresso azoto liquido; 8: spettrometro di massa a quadrupolo; 9: pompa turbomolecolare a sospensione magnetica per la regione di ionizzazione; 10: contatore di ioni tipo Daly; 11,12: camere a pompaggio differenziale; 13: ionizzatore a impatto elettronico di tipo Brink; 14: pompa a diffusione per la camera di interazione. Per descrizione vedi testo.

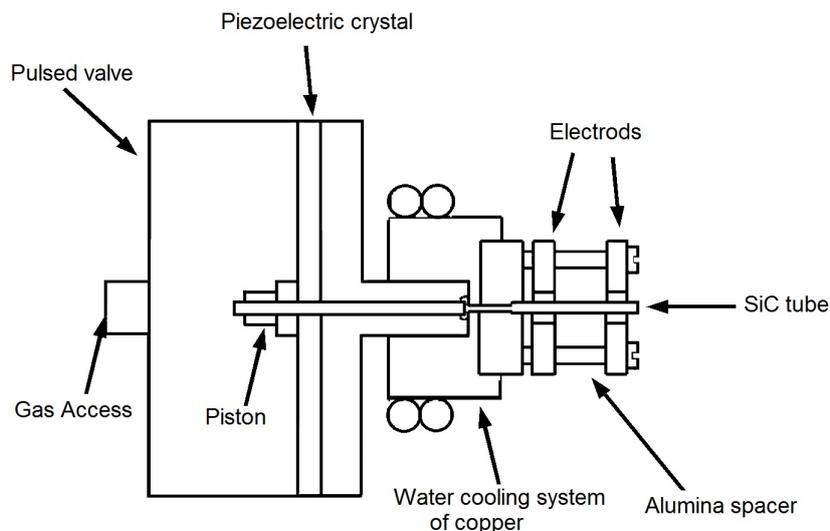


Figure 2.7: Schema della valvola pulsata con sorgente pirolitica. Per la descrizione vedi testo.

Prima dell'espansione la miscela di gas passa all'interno di un tubo di SiC (2 cm di lunghezza per 1 cm di diametro interno) che può essere riscaldato mediante effetto Joule. Il tubo di SiC ha un diametro maggiore di quello del foro della camera di stagnazione in modo da poter avere una prima espansione all'interno del tubo che porta le molecole ad una velocità prossima a quella del suono.

Il tempo di permanenza del gas all'interno del tubo è di circa 20/30 μs . Queste condizioni permettono di controllare la cinetica della pirolisi all'interno del tubo. Infatti in queste condizioni è possibile minimizzare la ricombinazione del radicale all'interno del tubo di SiC ed evitare un'ulteriore decomposizione del radicale. Questa tecnica di pirolisi è nota come "Flash Pyrolysis".

La potenza applicata al tubo di SiC è intorno a 20/25 Watt e permette di raggiungere temperature del tubo di circa 1000/1200 K.

Alla fine del tubo di carburo di silicio si ha l'espansione supersonica all'interno della camera sorgente. Questa camera serve per far avvenire l'espansione e per selezionare il fascio molecolare mediante uno skimmer (di forma aerodinamica) posto all'uscita di tale camera. La funzione di questo skimmer è di selezionare il fascio molecolare.

Prima di entrare all'interno della camera di interazione il fascio molecolare attraversa una seconda camera a pompaggio differenziale dotata di un secondo skimmer. La funzione di questa seconda camera è di abbassare la pressione all'interno della camera di interazione per evitare moti effusivi dalla camera sorgente ed avere una migliore definizione spaziale del fascio molecolare (vedi figura 2.8).

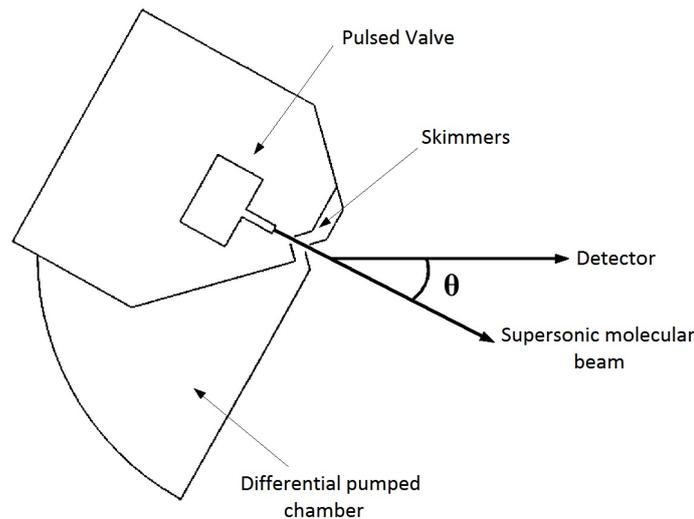


Figure 2.8: Schema della camera sorgente. Possiamo distinguere la valvola pulsata, la camera sorgente e la camera a pompaggio differenziale. θ è l'angolo tra la direzione di propagazione del fascio molecolare e l'asse di rivelazione del detector

Il sistema di pompaggio della camera sorgente prevede una pompa a diffusione (2000 l/s) con una pompa rotativa per il pre-vuoto. La pressione in questa regione durante la produzione del fascio molecolare è di 10^{-5} - 10^{-4} mbar. La camera a pompaggio differenziale è pompata da una turbo molecolare (400 l/s). In questa regione la pressione è di 10^{-6} mbar. La camera sorgente può ruotare tra 0 e 90 gradi intorno all'asse di propagazione del fascio laser senza rompere il vuoto, e quindi senza modificare le condizioni sperimentali.

Camera di interazione

In questa camera avviene l'interazione tra il fascio molecolare supersonico impulsato e la radiazione laser. Il punto di interazione si trova sull'asse del detector per qualsiasi angolo del fascio molecolare supersonico.

In questa regione il range di pressione è intorno ai $1 \cdot 10^{-7}$ mbar. La pressione in questa zona deve essere molto bassa in modo tale da assicurare che i fotoframmenti prodotti possono raggiungere il rivelatore senza subire collisioni molecolari (cammino libero medio molto più grande delle dimensioni dell'apparato) che potrebbero cambiare la loro natura chimica e la loro velocità.

Una pompa turbomolecolare con una velocità di pompaggio di 2000 l/s permette di raggiungere le condizioni richieste.

Prima dell'ingresso all'interno del detector sono state montate due camere a pompaggio differenziale. Come nel caso della camera sorgente queste due camere servono a minimizzare i moti effusivi all'interno del detector e quindi ad abbassare il rumore di fondo dell'esperimento.

All'ingresso della camera (11) c'è una gate valve (5) che permette di mettere in comunicazione il rivelatore con la camera d'interazione mediante due fori con diversi diametri. Il foro piccolo (di $50 \mu\text{m}$) viene utilizzato per la misura dello spettro del tempo di volo

del fascio molecolare supersonico (per determinare la sua distribuzione di velocità) ed il secondo con un diametro di 1 cm utilizzato per gli esperimenti di fotodissociazione.

All'interno della camera di interazione è stata posta, oltre al sistema di pompaggio turbomolecolare, una pompa criogenica a circuito chiuso di He. Questa pompa è posizionata all'uscita della camera sorgente intorno al secondo skimmer. La temperatura della placca di rame è di circa 10-20 K. La necessità di questa placca è di catturare le molecole che la urtano in modo da minimizzare la generazione di molecole con una traiettoria parallela all'asse del detector e quindi per minimizzare il rumore di fondo all'interno del detector.

Il sistema che permette di misurare, con la tecnica dei Tempi-di-Volo, la distribuzione di velocità del fascio molecolare si trova all'interno della camera d'interazione (3). Il sistema è composto da un disco (chopper) con quattro fenditure, montato su di un motore trifase asincrono che ruota a 200 giri al secondo, che può essere alzato, in modo da intercettare il fascio, o represso senza rompere il vuoto dell'apparato (vedi Appendice A). Mediante questo sistema è possibile misurare la velocità del fascio molecolare nel punto di interazione con il fascio laser (4 in figura 2.6).

Simulando la distribuzione di velocità dello spettro del tempo di volo con il programma TOFPlot (vedi appendice F), sviluppato durante il mio dottorato, è possibile ottenere le caratteristiche dell'espansione supersonica (α e Speed ratio. Appendice F).

Detector

L'ultima zona dell'apparato è il detector. Questa zona è il cuore dell'apparato sperimentale e della tecnica PTS. Il detector consiste in uno spettrometro di massa a quadrupolo (8) accoppiato ad uno ionizzatore bombardamento elettronico 13 (ionizzatore di tipo Brink, figura 2.9(a), per ionizzare i frammenti neutri della fotodissociazione), ed un contatore di ioni di tipo Daly (10).

Lo ionizzatore è composto da un filamento riscaldato di iridio toriato che emette elettroni verso una griglia metallica all'interno della quale vengono prodotti gli ioni. Questi ioni vengono estratti e focalizzati sull'entrata del quadrupolo mediante l'utilizzo di una serie di quattro lenti. In figura 2.9(a) viene mostrato uno schema che illustra lo ionizzatore.

All'uscita della griglia c'è la lente di estrazione EXT, che ha la capacità di estrarre gli ioni formati per impatto con gli elettroni. Dopo l'estrattore c'è una serie di tre lenti (L1, L2 e L3 in figura 2.9(a)). Tipicamente i valori dei potenziali applicati alle lenti rispetto alla Ion Energy (IE) sono: EXT=-40 v, L1=-475 V, L2=-775 V, L3= -475 V. La IE è di 45 V. L'energia degli elettroni è di 190 eV. La corrente di emissione è di 4 mA.

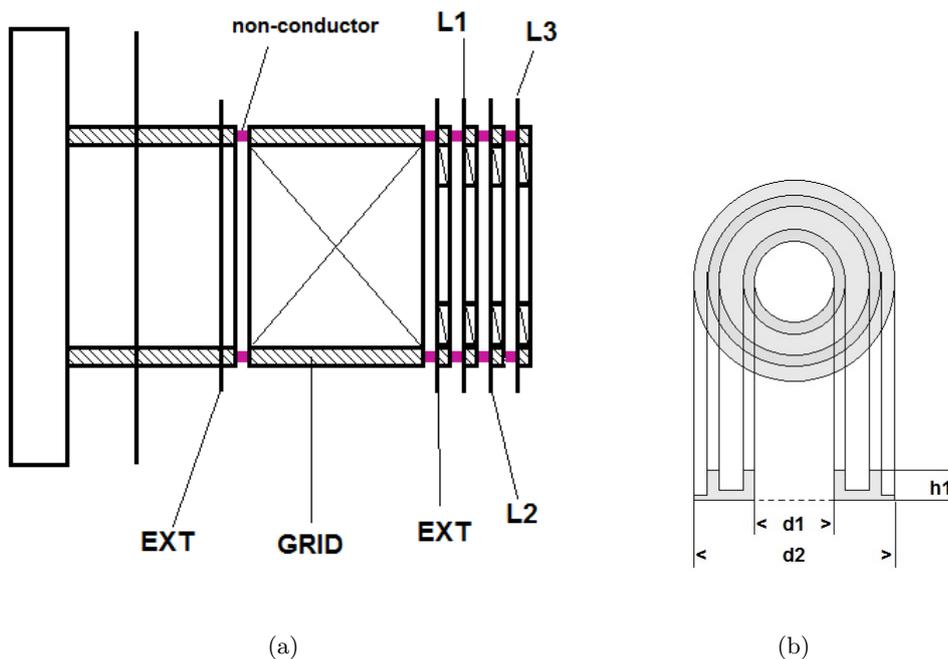


Figure 2.9: Schema dell'ionizzatore Brink.

Le dimensioni delle lenti sono: diametro interno, $d1$ in figura 2.9(b), di 29 mm, diametro esterno, $d2$, di 70 mm, altezza $h1$, di 6,5 mm.

Dopo essere stati ionizzati ed estratti gli ioni sono filtrati rispetto al rapporto massa carica da uno spettrometro di massa a quadrupolo e contati da un contatore di cationi di tipo Daly. Il contatore è composto da un elettrodo negativo, ricoperto da uno strato sottile di alluminio, perpendicolare alla direzione di propagazione degli ioni, di fronte al quale viene posto uno schermo fotosensibile e un fotomoltiplicatore.

I cationi selezionati dal quadrupolo saranno deviati verso l'anodo (solitamente a -25 kV negli esperimenti PTS) e dall'urto si libereranno elettroni che verranno accelerati verso lo scintillatore. Dall'urto degli elettroni sullo scintillatore si produrranno fotoni che verranno rivelati da un fotomoltiplicatore e quindi contati.

Il segnale sarà raccolto da un Multi Channel Scaler che registrerà il segnale di arrivo rispetto all'impulso laser.

Avere un rumore di fondo molto basso è molto importante per gli esperimenti PTS, poiché il livello di segnale è molto basso in questi esperimenti. Il livello del segnale sperimentale è basso per le seguenti ragioni:

- ◇ Le molecole di interesse sono diluite in un gas di trasporto; per molecole a guscio chiuso circa 2-3% in elio per evitare la formazione di cluster nell'espansione supersonica e per i radicali circa 0.1% per minimizzare reazioni di ricombinazione e disproporzione all'interno del tubo di SiC e durante l'espansione.
- ◇ Il segnale derivante dai fotoprodotti neutri è risolto sia temporalmente che spazialmente (il cono di accettazione del detector è di 2°)

◇ Il processo di ionizzazione per impatto elettronico è poco efficiente; in genere si forma un solo ione su circa diecimila molecole neutre che entrano nello ionizzatore.

Queste considerazioni rendono molto importante avere il valore più basso possibile di rumore di fondo (pressione) all'interno del detector.

Il sistema di pompaggio ad ultra alto vuoto spinto è composto da quattro pompe turbomolecolari a sospensione magnetica da 400 l/s poste nelle due camere a pompaggio differenziale, nella zone dello ionizzatore e nella camera del contatore di ioni. Queste pompe, non utilizzando oli, producono un vuoto "pulito" (vedi figura 2.10). Il sistema di pre-vuoto è composto da una pompa turbomolecolare da 70 l/s con una pompa a secco di tipo scroll. Con questo sistema di prevuoto è possibile avere un altro rapporto di compressione ed incrementare l'efficienza delle quattro pompe turbomolecolari.

L'ultimo accorgimento per avere un vuoto molto spinto è quello di usare un sistema di raffreddamento di tutta la zona di ionizzazione e spettrometro di massa mediante azoto liquido. Questo accorgimento permette di ottenere all'interno di questa regione una pressione di circa 10^{-11} - 10^{-12} mbar.

Queste condizioni sperimentali permettono di avere un buon rapporto segnale rumore negli esperimenti di PTS.

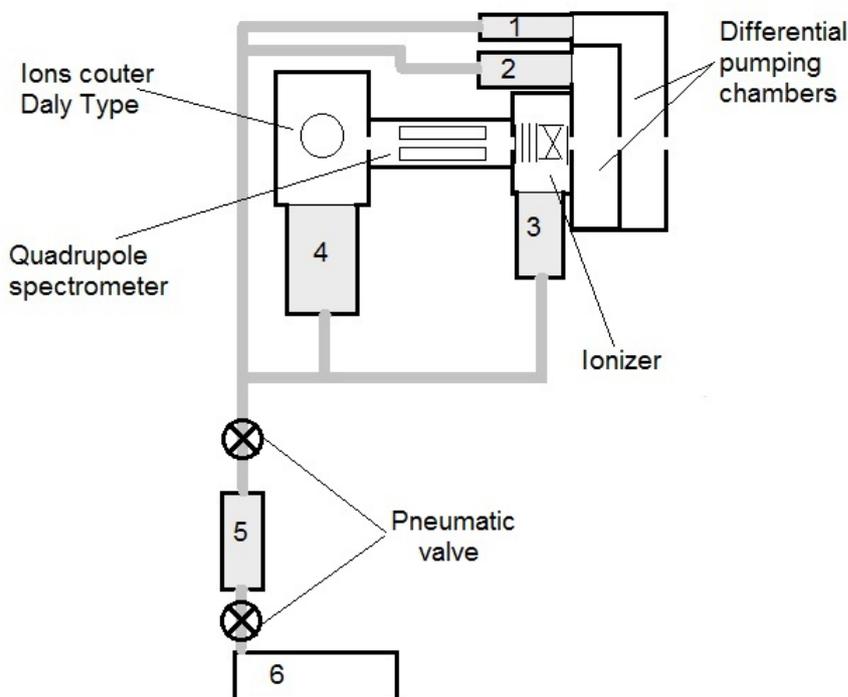


Figure 2.10: Schema del sistema di pompaggio della zona del detector; 1, 2, 3 e 4: pompe turbomolecolari a sospensione magnetica da 400 l/s; 5 :pompa turbomolecolare da 70 l/s; 6: pompa scroll

2.3 Introduzione allo Scattering di Fasci Molecolari da Superficie

Lo studio della dinamica di reazione gas-solido mediante interazione dei fasci molecolari supersonici è alla base dell'idea di utilizzare l'apparato attualmente presente nel laboratorio del prof. Domenico Stranges (descritto nel capitolo precedente), opportunamente modificato per studiare l'interazione di fasci molecolari su superfici.

Tale approccio è già stato portato avanti da altri laboratori producendo una vasta documentazione di tali studi in letteratura [6] - [19].

Uno dei primi esperimenti di interazione fascio molecolare-superficie è stato portato avanti nel 1984 da Samorjai *et al.* [19] presso i laboratori di Berkeley. In questo studio viene riportato lo studio dello scattering reattivo di un fascio molecolare contenente ammoniaca su Pt(111) per studiarne l'ossidazione a $\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$. Lo studio è stato fatto portando la superficie di Pt(111) in un range di temperature comprese tra 550-1100 K. Il sistema di rilevazione utilizzato in questo caso prevede la ionizzazione a due fotoni dell'NO prodotto dalla reazione ed è stato trovato che l'NO viene prodotto in due differenti cinetiche di reazione con la superficie. La distribuzione dell'NO prodotto (vibrazionale e rotazionale) è risultata inferiore alla temperatura del catalizzatore. Mediante questo studio, uno dei primi di questo tipo, è stato possibile proporre un meccanismo di reazione dell'ammoniaca su Pt(111).

Un altro esempio di studio di interazione fascio molecolare-superficie è quello riportato da Yamamoto *et al.* [6]. In questo lavoro del 2003 è stata studiata l'interazione di un fascio molecolare supersonico contenente metano su una superficie di Pt(111)-(2x2)-O. Si è visto che l'irradiazione con metano di questa superficie rimuove completamente l'ossigeno mediante la reazione di ossidazione del metano $\text{CH}_4 + \text{O} \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$. E' stato inoltre trovato che tale reazione è attivata traslazzionalmente.

Il gruppo di Pettersson, dell'università di Göteborg, ha portato avanti e sviluppato molto lo studio dell'interazione tra fasci molecolari e superfici. Dal 1999 al 2007 ha prodotto più di 10 pubblicazioni su questo tipo di esperimenti. Pettersson *et Al.* hanno affrontato lo studio di collisione di Ar su ghiaccio [7]; l'interazione di CO_2 su ghiaccio cristallino [8]; lo studio dell'interazione di CO su ghiaccio [9]; uno studio teorico dell'interazione tra cluster e superfici [10]; uno studio di scattering di He per studiare la formazione di ghiaccio di acqua-ammoniaca su grafite [11]; uno studio di proprietà di superficie di ghiaccio tra 150-191 K utilizzando lo scattering di He per mappare la superficie [12]; sullo stesso filone di mappatura di superfici mediante scattering di He è stata studiata la condensazione di H_2O su grafite [13]; studio teorico dello scattering di NO da grafite [14]; studio sperimentale-teorico di scattering di acqua da grafite [15]; simulazione teorica del meccanismo di trapping-desorption di argon su superficie di ghiaccio [16].

Come si può vedere il gruppo di Pettersson ha portato avanti un elevato numero di studi differenti di interazione fascio molecolare e superficie.

Il meccanismo che avviene sulla superficie dopo l'urto con le molecole nel fascio moleco-

lare può essere uno scattering elastico, come avviene per l'He, che porta a mantenere la stessa velocità e la stessa distribuzione del fascio incidente nel fascio riflesso, o uno scattering anelastico, nel quale si ha una redistribuzione dell'energia traslazionale contenuta dalle molecole in energia interna della molecola o della superficie. In questo secondo caso si ha un'allargamento della distribuzione di velocità delle molecole riflesse molto simile alla distribuzione di Maxwell-Boltzmann.

Si può razionalizzare in questo modo il meccanismo di superficie: il fascio molecolare prodotto urta con la superficie; dall'urto alcune molecole saranno riflesse elasticamente, altre saranno adsorbite dalla superficie; le molecole adsorbite saranno quindi rilasciate dalla superficie secondo un'equazione del tipo

$$\exp(-kt), \quad (2.1)$$

dove t è il tempo di permanenza delle molecole sulla superficie e k è la costante cinetica del primo ordine di desorbimento. Le molecole quindi acquisteranno una distribuzione di velocità di tipo Maxwell-Boltzmann dipendente dalla temperatura della superficie. Si può scrivere in questo caso un'equazione del tipo:

$$F(v) = C_1 v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T_S}\right) \quad (2.2)$$

con m la massa del frammento che desorbe dalla superficie, k_B la costante di Boltzmann e T_S la temperatura della superficie.

Quello che solitamente si ottiene in questi esperimenti, come osservabile fisica, è una distribuzione di tempi di arrivo. Bisogna quindi trasformare la funzione $F(v)$ in una funzione del tipo $F(t)$. Per fare questo, sapendo che tutti i frammenti percorrono lo stesso spazio s , si parte dalla definizione

$$v = \frac{s}{t} \quad (2.3)$$

si applica lo Jacobiano ($J(t)$) del sistema e si ottiene quindi:

$$F(t) = C_1 J(t) \left(\frac{s}{t}\right)^2 \exp\left(-\frac{m}{2k_B T_S} \left(\frac{s}{t}\right)^2\right) \quad (2.4)$$

Questa equazione rappresenta la distribuzione in funzione del tempo, e quindi in funzione dell'osservabile fisica. Per poter simulare il dato fisico però bisogna tener conto del fatto che non tutte le molecole arrivano nello stesso istante sulla superficie. Ma interagiscono in momenti differenti, dipendenti dalla distribuzione dei tempi di arrivo sulla superficie del fascio molecolare supersonico. Dalla proprietà del fascio molecolare si sa descrivere la distribuzione dei tempi di arrivo del fascio molecolare mediante un'equazione del tipo:

$$G(v_L) \propto v_L^2 \exp - \left(\frac{v_L}{\alpha} - S\right)^2 \quad (2.5)$$

Conoscendo la distribuzione dei tempi di arrivo del fascio molecolare sulla superficie, combinandola con l'equazione 2.4, è possibile cercare di simulare il dato sperimentale.

Infatti in questo caso le variabili si riducono. Caratterizzando il fascio molecolare è possibile ottenere i valori di α e di S , oltre a V_L . La massa della molecola riflessa è nota, come anche la temperatura della superficie. Quello che si deve determinare è la k della 2.1.

Il dato che si può estrarre quindi da questo tipo di dati è l'energetica che lega la molecola alla superficie. Infatti, modulando la temperatura della superficie, è possibile ottenere un set di $k(T)$ e quindi mediante un plot di Arrhenius, che segue l'equazione

$$\log(k) = \log(A) - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right), \quad (2.6)$$

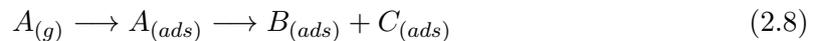
arrivare ad ottenere quindi l'energia di attivazione per il dato processo.

Questo caso appena descritto è applicato ad un sistema semplice, in qui l'unico processo sia l'assorbimento e il desorbimento della molecola, che può essere razionalizzato mediante la reazione:



con $A_{(g)}$ la molecola non legata alla superficie, mentre $A_{(ads)}$ la molecola adsorbita. Il processo di desorbimento ha associato una costante $k(T)$.

Consideriamo adesso un caso più complesso che può essere così riassunto:



Il processo considerato in questo caso è l'assorbimento della molecola A e la successiva reazione sulla superficie a formare B + C. Il processo di desorbimento sarà in questo caso associato al frammento B. La 2.8 ha la sua costante di reazione k_1 , e la 2.9 ha la sua costante di desorbimento k_2 (vedi figura 2.11).

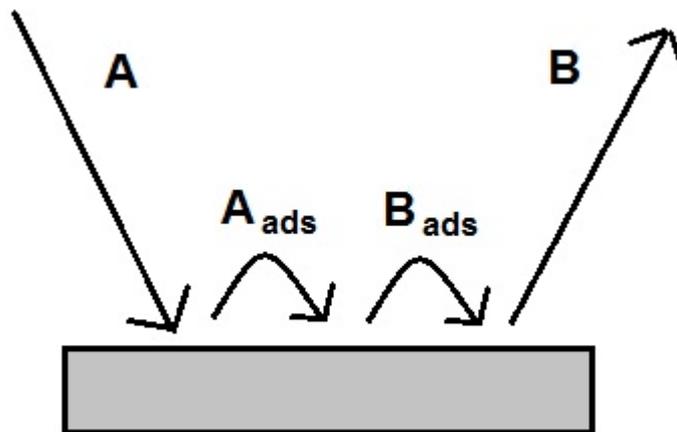


Figure 2.11: Schema del processo di assorbimento-reazione-desorbimento su superficie

Ci troviamo in questo caso in un processo più complicato nel quale la molecola prima di desorbire da luogo a reazione sulla superficie. Possiamo quindi scrivere per la specie B che desorbe un'equazione del tipo:

$$[B] = A_0 - A_0 \exp(-k_1 t) - \frac{k_1 A_0}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)] \quad (2.10)$$

La 2.10 rappresenta la variazione di B desorbito nel tempo t . Conoscendo come viene prodotto B in funzione del tempo è possibile quindi ricavare sperimentalmente le costanti k_1 e k_2 acquisendo i dati sperimentali in funzione della temperatura della superficie ed ottenendo un set di costanti in funzione della temperatura.

Partendo da queste considerazioni, è stato possibile ideare un esperimento che permettesse lo studio della dinamica di reazione di molecole in fase gassosa su catalizzatori solidi, modificando in maniera opportuna l'apparato per PTS presente nel laboratorio del prof. Domenico Stranges, presso l'università La Sapienza di Roma. L'idea era quella di sfruttare le proprietà dei fasci molecolari supersonici per andare ad indagare la dinamica della reazione in condizione di singolo urto gas-superficie.

La modifica dell'apparato prevede l'introduzione di un porta campioni nella zona della camera di interazione (descritto nella sezione 2.4) con la possibilità di scaldare la superficie di interazione. La geometria in questo caso è fissa e prevede un angolo tra l'asse del detector e la direzione di propagazione del fascio molecolare di 90° , ed entrambi formano un angolo di 45° con la normale della superficie (vedi figura 2.12).

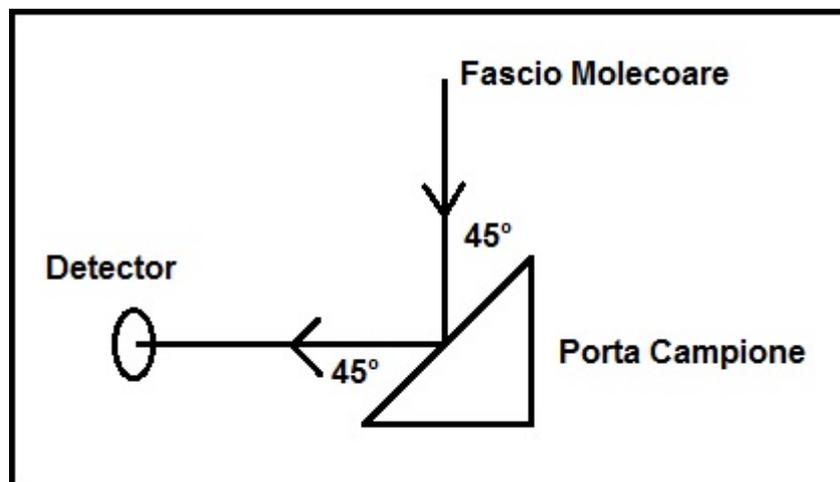


Figure 2.12: Schema dell'esperimento di studio di scattering di fasci molecolari da superficie

Con questo tipo di sistema è possibile ottenere due diversi tipi di dati sperimentali. Utilizzando la spettrometria di massa accoppiata ad uno ionizzatore a bombardamento elettronico si possono registrare differenti spettri di massa del fascio riflesso in funzione della temperatura della superficie. In questo modo è possibile visualizzare la presenza di canali di reazione dalla differenza degli spettri di massa stessi.

Il secondo tipo di esperimento permette invece di misurare le distribuzioni dei tempi di volo del fascio riflesso per i diversi rapporti massa/carica. Combinando le informazioni

ottenute dagli spettri di massa e dalle distribuzioni dei tempi di volo delle diverse masse, sarà possibile apprezzare le differenze nella forma delle distribuzioni di volo delle diverse masse e quindi identificare la presenza e i canali di reazione che si aprono in funzione della temperatura della superficie di interazione.

2.4 Modifiche apportate all'apparato RSM per esperimenti di Scattering di Fasci Molecolari da Superficie

La modifica dell'apparato RSM, presente nel laboratorio del prof. D. Stranges, prevede l'inserimento nella camera di interazione di un porta campione riscaldabile. Il disegno tecnico del porta campione è riportato in figura 2.13.

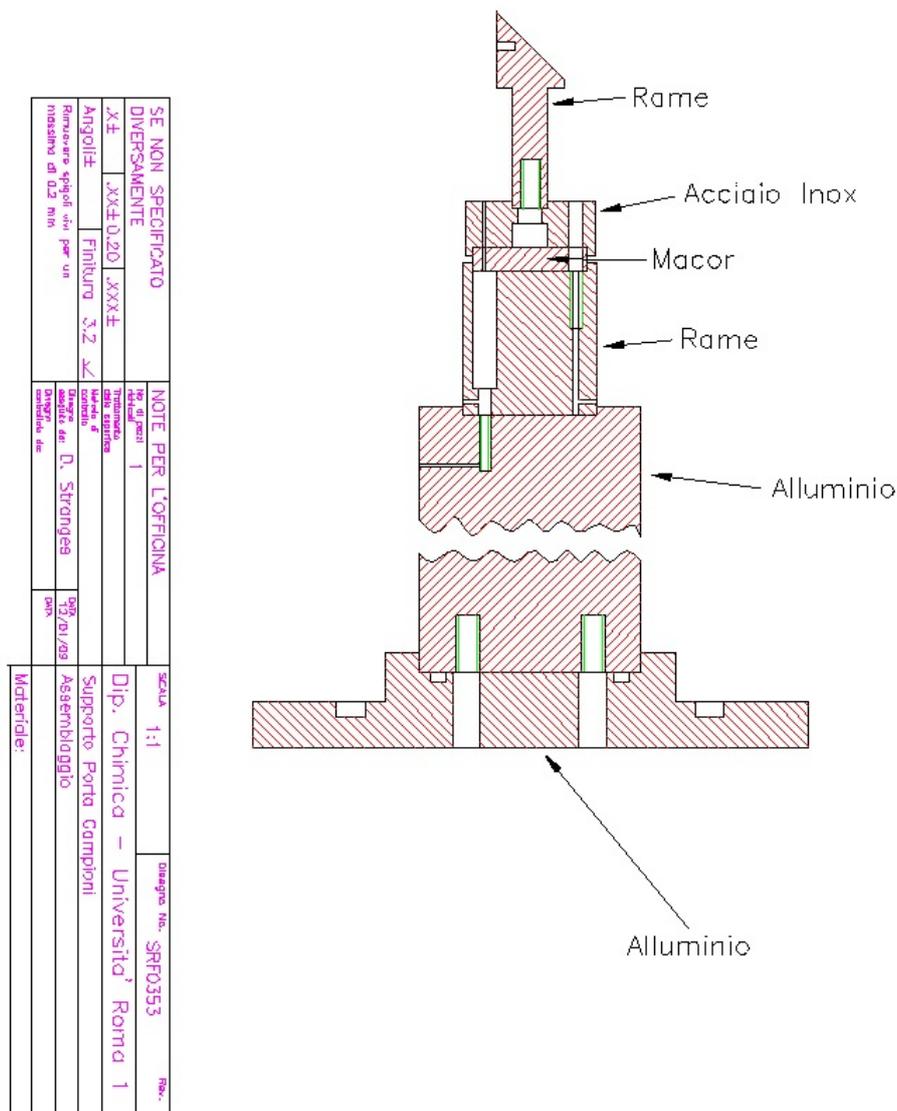


Figure 2.13: Disegno tecnico del porta campione introdotto all'interno della camera di interazione

Il portacampione è isolato termicamente mediante un disco di Macor interposta tra il porta campione ed il cilindro di rame raffreddato mediante circolazione di acqua corrente. Il

tutto è montato su di un cilindro di alluminio che serve per posizionare il porta campione alla corretta altezza. Il portacampione in rame è riscaldato mediante una spirale di ThermoCoax brasata su di esso e la sua temperatura viene misurata mediante una termocoppia. In questo modo è possibile raggiungere un range di temperature comprese tra 300 K e 850 K. Il vuoto nella camera di interazione è dell'ordine di 10^{-7} mbar. Dovendo comunque scaldare il campione a temperature superiori ai 350/400 K si è sicuri che la superficie sia pulita e priva di H_2O adsorbito sulla superficie.

Il porta campione fa sì che la pasticca della superficie da analizzare si trovi esattamente nel punto di incontro dell'asse del detector con il fascio molecolare.

Bibliography

- [1] G.E. Busch, R.T. Mahoney, R.I. Morse and K.R. Wilson; *J. Chem. Phys.*, **51** 449 (1969)
- [2] G.E. Busch, R.T. Mahoney, R.I. Morse and K.R. Wilson; *J. Chem. Phys.*, **51** 837 (1969)
- [3] M. Dzovnik, S. Yang and R. Bersohn; *J. Chem. Phys.*, **61**, 4408 (1974)
- [4] M.J. Coggiola, P.A. Schulz, Y.T. Lee and Y.R. Shen; *Phys. Rev. Lett.*, **38** 17 (1977)
- [5] A.M. Wodtke, Ph.D Thesis, Università della California, Berkeley (1986)
- [6] T. Kondo, T. Sasaki and S. Yamamoto, *J. Chem. Phys.*, **118** 760 (2003)
- [7] M.T. Suter, K. Bolton, P.U. Andersson, J.B.C. Pettersson, *Chem. Phys.*, **326** 280 (2006)
- [8] P.U. Andersson, M.B. Nagard, G. Witt, J.B.C. Pettersson, *J. Chem. Phys. A*, **108** 4627 (2004)
- [9] M.T. Suter, P.U. Andersson, J.B.C. Pettersson, *Phys. Scripta*, **T110** 350 (2004)
- [10] A. Tomsic, P.U. Andersson, N. Markovic, W. Piskorz, M. Svanderberg, J.B.C. Pettersson, *J. Chem. Phys.*, **115** 10509 (2001)
- [11] M.T. Suter, P.U. Andersson, J.B.C. Pettersson, *Chem. Phys. Lett.*, **445** 208 (2007)
- [12] M.T. Suter, P.U. Andersson, J.B.C. Pettersson, *J. Chem. Phys.*, **125** 174704 (2006)
- [13] P.U. Andersson, M.T. Suter, N. Markovic, J.B.C. Pettersson, *J. Phys. Chem. C*, **111** 15258 (2007)
- [14] G.Nyman, L. Holmild, J.B.C. Pettersson, *J. Chem. Phys.*, **93** 845 (1990)
- [15] N. Markovic, P.U. Andersson, M.B. Nagard, J.B.C. Pettersson, *Chem. Phys.*, **247** 413 (1999)
- [16] K. Bolton, J.B.C. Pettersson, *Chem. Phys. Lett.*, **312** 71 (1999)
- [17] T. Tomii, T. Kondo, T. Hiraoka, T. Ikeuchi, S. Yagyu, S. Yamamoto *J. Chem. Phys.*, **112** 9052 (2000)

[18] M.P. Schmid, P. Maroni, R.D. Beck, T.R. Rizzo *R. Scient. Instr.*, **74** 4110 (2003)

[19] M. Asscher, W.L. Guthrie, T.H. Lin, G.A. Somorjai *J. Phys. Chem.*, **88** 3233 (1984)

Chapter 3

Scattering di fasci molecolari di propano/He su NdNi₅

3.1 Introduzione

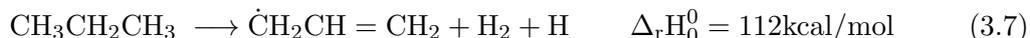
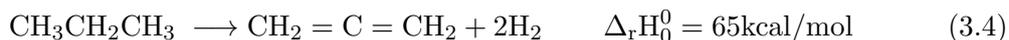
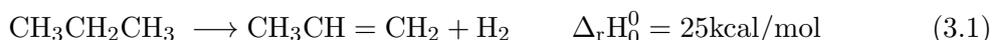
Lo studio della decomposizione del propano interviene in numerosi ambiti. La formazione di propene a seguito della deidrogenazione del propano è uno dei meccanismi più usati per produrre propene su scala industriale [1]. Numerosi studi sono stati effettuati sui processi di decomposizione del propano [1] - [4]. Il gruppo di Stoukides, del dipartimento di ingegneria chimica, ha pubblicato [1] nel 2005 un lavoro riguardante la produzione di H₂ mediante reazione catalitica su Pt e Pd del propano. Il range di temperature in questo lavoro varia dai 923 K ai 1023 K.

Il gruppo di Hanson, dell'università di Stanford, ha studiato la decomposizione ad alta temperatura di propano ed etano [2]. In questo studio il range di temperature varia dai 1343 ai 2034 K. Per entrambi i sistemi è stata studiata la reazione di decomposizione che porta alla perdita di CH₃, avendo un sistema di rilevazione sensibile unicamente a questo frammento. Hanson ha ricavato l'andamento della costante cinetica della reazione di decomposizione sia sperimentalmente che eseguendo calcoli RRKM e calcoli utilizzando la master equation. Un'altro importante filone di ricerca sulla decomposizione del propano riguarda lo studio della decomposizione termica di propano per formare nanotubi di carbonio e idrogeno molecolare.

Negli ultimi anni tra il 2007 e il 2008 due gruppi hanno portato avanti lo studio della decomposizione di propano per formare H₂ e nanotubi di carbonio [3]- [4]. Entrambi i gruppi hanno studiato la reazione di decomposizione su catalizzatori composti da Ni. Larachi *et Al.* hanno utilizzato un catalizzatore misto di Rame e Nichel, mentre Jacob *et Al.* hanno utilizzato un film di Nichel. In entrambi i casi è stata trovata una produzione di nanotubi di carbonio altamente puri sulla superficie del catalizzatore. La temperatura in questi esperimenti è di 673 K per lo studio di Larachi e di 1123 K per lo studio di Jacob.

All'interno di quest'ultima tipologia di ricerca si introduce lo studio presentato in questa tesi di dottorato. L'obiettivo di questa tesi è di andare a studiare il meccanismo di decomposizione del propano sul catalizzatore intermetallico NdNi₅. Questo catalizzatore, utilizzato negli esperimenti, ha già dato prova di catalizzare la decomposizione del metano a nanotubi di carbonio e idrogeno molecolare [6]. Il meccanismo di questa decomposizione non è ancora certo e lo studio dello scattering di propano dalla superficie del catalizzatore intende studiare il meccanismo in condizioni di singolo urto molecolare della reazione di tale decomposizione.

Qui di seguito riportiamo le reazioni di decomposizione più importanti del propano in fase gassosa:



La reazione 3.1 è l'eliminazione di idrogeno molecolare per formare propene, la reazione 3.2 è l'eliminazione di due molecole di idrogeno molecolare per formare propino, la 3.3 è l'eliminazione di metano con formazione di etilene (questa rappresenta energeticamente la reazione più favorita), la 3.4 è la doppia eliminazione di H₂ per formare allene, la 3.5 è l'eliminazione di metile con formazione di etile, la 3.6 è la perdita di H per formare radicale propilico (nelle due forme isomeriche: isopropile e n-propile), la 3.7 è la perdita di H e H₂ per formare radicale alilico.

Le reazioni che presentano l'energetica più bassa sono la reazione 3.3 e la 3.1. Tutte le altre reazioni presentano un'energetica di dissociazione maggiore di 60 kcal/mol. L'energetica di tali processi può variare notevolmente quando le reazioni avvengono sulla superficie di un substrato solido.

Il tipo di studio che si presenta in questa tesi, è un approccio innovativo di studio di catalisi eterogenea, non essendo stato affrontato questo tipo di studio su reazioni catalitiche ad alte temperature.

3.2 Sintesi e Caratterizzazione di NdNi₅

Il catalizzatore [5] utilizzato per gli esperimenti è una polvere di NdNi₅ ottenuta mediante macinazione con un mulino a tre palle. Il catalizzatore è stato sintetizzato [6] mediante fusione attraverso fascio di elettroni (cannone di fascio elettronico modello EV1-8, Ferrotec, Germany) di una pasticca composta da Nd(99+% Aldrich) e Ni (99.99%, Aldrich) in polvere

in quantità stechiometriche, opportunamente miscelati e pressati a temperatura ambiente. La polvere di catalizzatore ottenuta è stata caratterizzata misurando l'area superficiale (Micromeritics ASAP), effettuando analisi di diffrazione ai raggi-X (XRD) (Panalytical X Pert Pro, radiazione Cu KR1, risoluzione angolare di 0.001) e microscopia a scansione elettronica (SEM) (Zeiss LEO 1450 VP con una risoluzione di 3.5 nm) riportata in figura 3.1.

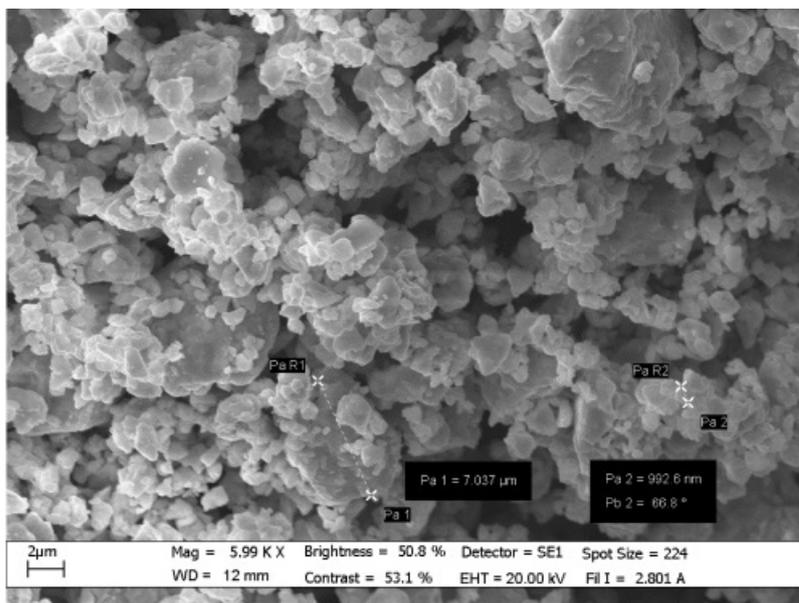


Figure 3.1: Immagine SEM del catalizzatore NdNi₅ sintetizzato. L'immagine mostra le dimensioni tipiche delle particelle che costituiscono il catalizzatore nell'ordine dei micron.

La granulometria della polvere è nel range di 1-20 μm.

La polvere ottenuta è stata quindi compattata in pasticche, e, prima di essere utilizzata per l'esperimento, è stata tenuta per 24 ore ad una temperatura di 300 °C in una camera ad alto vuoto (circa 10⁻⁷ mbar) in modo da far eliminare eventuali tracce di acqua e di altri gas adsorbiti sulla superficie.

L'area superficiale misurata mediante metodo Brunauer-Emmett-Teller (BET) è di 0.6 m² g⁻¹.

3.3 Parte Sperimentale

L'apparato utilizzato e le modifiche ad esso apportate sono state già descritte nel capitolo 2.

Brevemente, una miscela al 5% di propano in He è stata fatta espandere per ottenere un fascio molecolare supersonico. Il fascio molecolare impulsato è stato fatto collidere con una pasticca del catalizzatore NdNi₅ ad un angolo di 45° rispetto alla normale della superficie. Il fascio riflesso a 45°, rispetto alla stessa normale, viene analizzato mediante lo spettrometro di massa.

La temperatura del catalizzatore può essere variata mediante riscaldamento del porta campione per effetto Joule. La misura della temperatura della superficie viene fatta mediante

una termocoppia inserita nel portacampione. Le temperature possono variare da quella ambiente fino ad un massimo di 800 K.

Al variare della temperatura è possibile seguire l'evoluzione di due variabili:

1. gli spettri di massa del fascio riflesso
2. gli spettri del tempo di volo (Time of Flight - TOF) per singolo rapporto m/e del fascio riflesso.

La temperatura in questi esperimenti è stata fatta variare in step di 100 K dalla temperatura ambiente fino a 733 K.

Per poter generare un bianco dello scattering del propano sono stati acquisiti una doppia serie di dati; una relativa allo scattering di propano da una superficie di quarzo a varie temperature, l'altra relativa allo scattering del propano dalla superficie del catalizzatore. Il quarzo in questo esperimento funziona da bianco. La scelta di utilizzare il quarzo risiede nell'assenza in letteratura di una particolare reattività tra propano e quarzo.

Il fascio molecolare che impinge sulla superficie del catalizzatore è stato caratterizzato mediante la registrazione dei tempi volo dell'impulso di gas come è mostrato in figura 3.2.

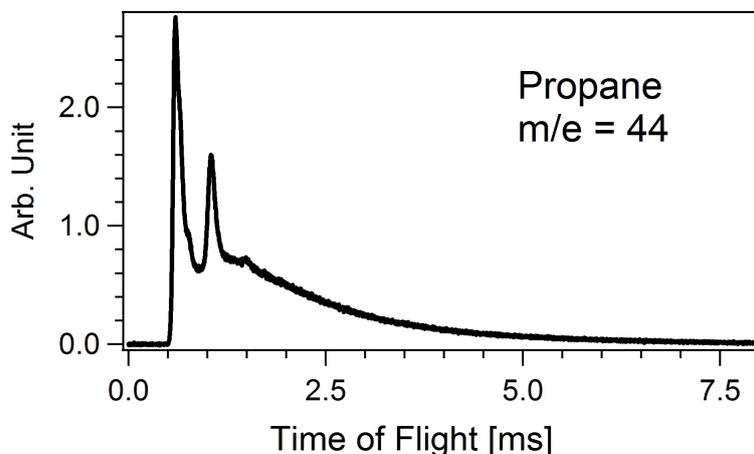


Figure 3.2: Tempo di volo registrato a $m/e=44$, la massa del propano, dell'impulso di gas del fascio molecolare. Si può vedere come la maggior parte (circa l'80% dell'impulso sia concentrato a tempi inferiori ai 2 ms.

Lo spettro TOF rappresenta il tempo che le molecole neutre di propano impiegano a percorrere la distanza esistente tra il nozzle e lo ionizzatore. Entro i primi 2-2.4 ms più dell'80% delle molecole hanno raggiunto lo ionizzatore. Per poter ottenere il tempo che l'impulso impiega per raggiungere la superficie, posta a 10.0 cm dal nozzle, si deve trasformare il tempo di arrivo registrato in velocità e ritrasformarlo quindi in tempo di arrivo dopo che abbia percorso 10.0 cm (figura 3.3). Questo è possibile perché si conosce la distanza totale percorsa per registrare il TOF iniziale, pari a 49.0 cm.

L'impulso di gas giunge sulla superficie dopo 0.1 ms e l'impulso ha una durata di circa 1 ms.

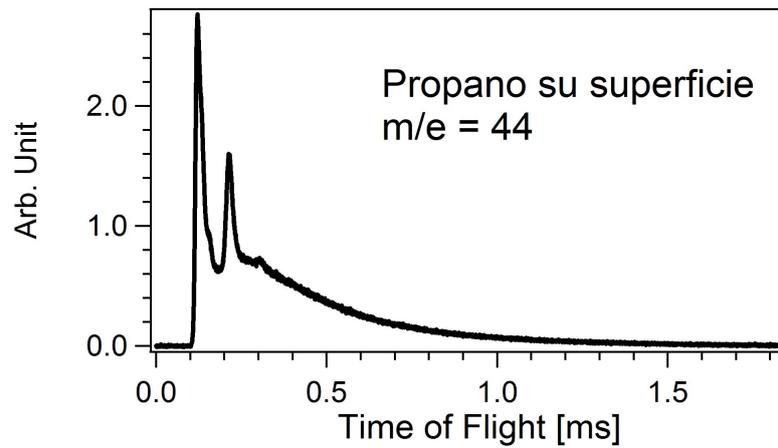


Figure 3.3: Tempo di arrivo sulla superficie del catalizzatore dell'impulso di gas, ottenuto dalla distribuzione registrata pre la massa 44 riportata per un percorso di 10 cm. L'impulso totale dura quindi meno di 1 ms.

L'impulso di gas inviato sulla superficie è stato mappato registrando ad intervalli regolari la distribuzione di velocità del fascio. In questo modo è stato possibile ottenere per tutto l'impulso il valore di alfa e speed ratio associato alla distribuzione. Nelle figure 3.4 e 3.5 è riportato l'andamento in tempo di alfa e speed ratio. Questi dati sono stati ottenuti simulando lo spettro TOF della distribuzione dei tempi di arrivo mediante il programma TOFPlot (vedi Appendice F).

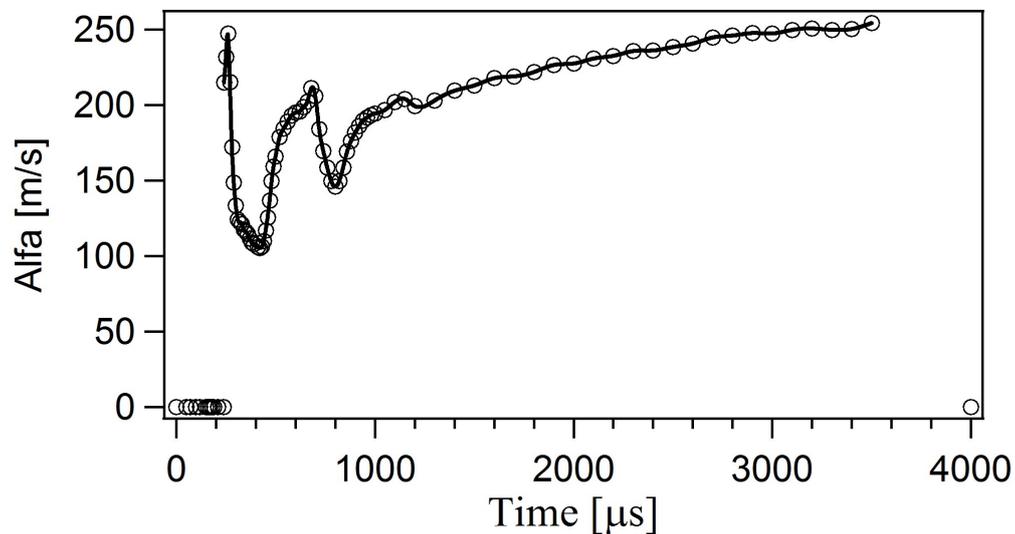


Figure 3.4: Andamento in tempo di alfa relativo al fascio incidente. La linea continua è il fit, i cerchi vuoti rappresentano i punti nel quale è stato calcolato alfa.

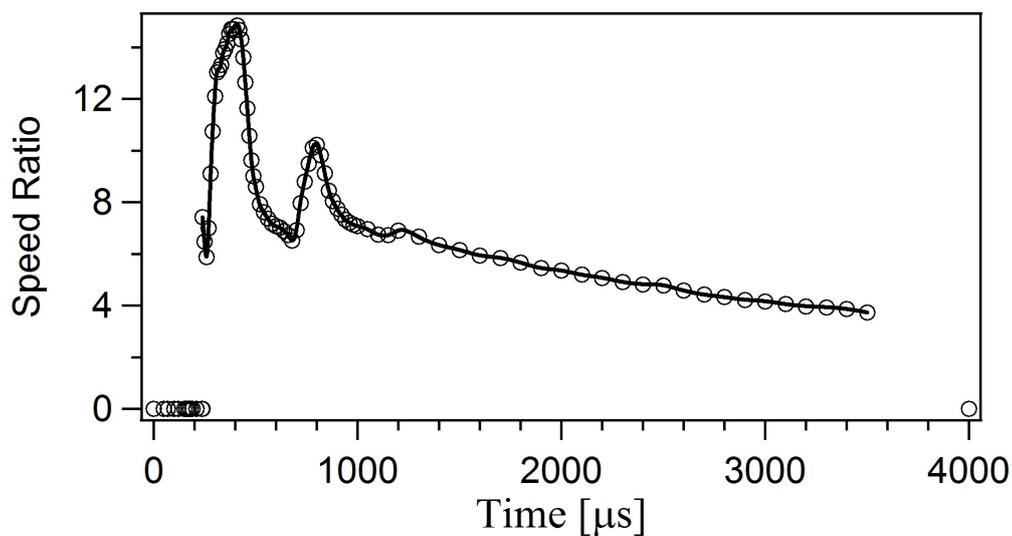


Figure 3.5: Andamento in tempo di Speed ratio relativo al fascio incidente. La linea continua è il fit, i cerchi vuoti rappresentano i punti nel quale è stato calcolato lo speed ratio

Come si può notare la distribuzione di velocità all'interno del fascio non è costante, ma passa da valori molto elevati di speed ratio e alfa, a valori più bassi.

La parte che segue della sezione 3.3 è stata divisa in due sottosezioni: la prima riguarda l'acquisizione degli spettri di massa; la seconda invece, riguarda l'acquisizione degli spettri TOF.

3.3.1 Spettri di Massa

La prima parte dell'esperimento prevede la registrazione degli spettri di massa alle diverse temperature della superficie sia del catalizzatore che del quarzo. In figura 3.6 sono presentati gli spettri di massa registrati per lo scattering di propano dal catalizzatore e dal quarzo alle diverse temperature della superficie, normalizzati al segnale della m/e 44, in modo da evidenziare differenze tra le tipologie di superfici.

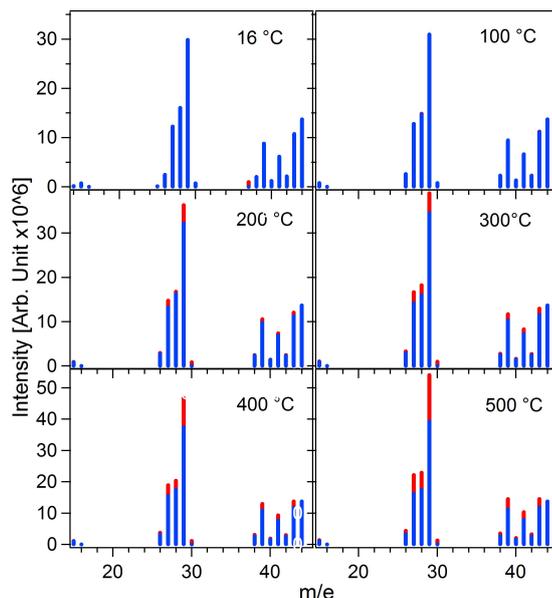


Figure 3.6: Serie di spettri di massa del propano diffuso da quarzo (linea blu) e dal catalizzatore (linea rossa). Le temperature vanno dai 16 °C ai 500 °C

Come è possibile vedere dagli spettri di massa riportati in figura 3.6, tra i 16 e i 100 °C il fascio riflesso dal quarzo è identico a quello riflesso dal catalizzatore. Le differenze si iniziano ad apprezzare dalla temperatura di 200 °C. In particolare da questa temperatura lo spettro di massa derivato dal catalizzatore presenta una maggiore frammentazione rispetto allo spettro di massa registrato sul quarzo. Le differenze aumentano all'aumentare della temperatura della superficie.

E' possibile quindi ricavare lo spettro di massa derivato dalla differenza degli spettri in figura 3.6. Tale differenza è mostrata in figura 3.7 (per i 16 e i 100 °C, essendo uguali gli spettri di massa la differenza è nulla e non è stata riportata).

Come è possibile notare, gli spettri di massa ottenuti dalla sottrazione presentano un segnale costante con poche differenze. La massa 28 non è presente in questi spettri perché all'interno del detector era presente una perdita di azoto liquido che produceva un segnale di fondo molto elevato e ha reso molto incerta la sottrazione tra i due spettri a questa massa. Tutti gli spettri di massa ottenuti dalla sottrazione, presentano il segnale della massa parente a $m/e = 43$, massa del propile, e una frammentazione preferenziale alle m/e dispari ($m/e=41, 39, 29$ e 27).

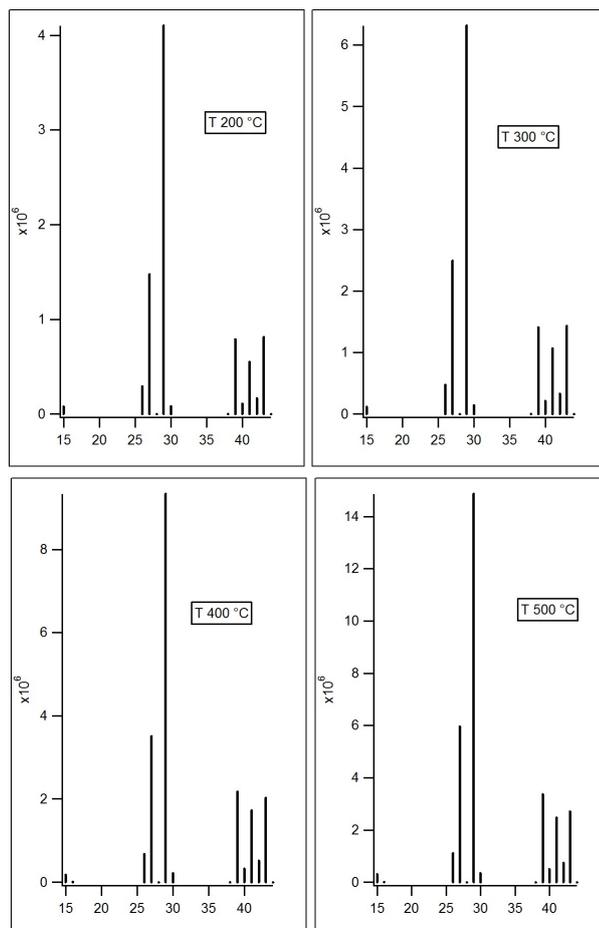


Figure 3.7: Spettri di massa ottenuti dalla sottrazione dello spettro ottenuto dall'interazione del fascio con catalizzatore meno lo spettro di massa registrato col quarzo.

3.3.2 Tempi di Volo

Gli spettri ToF per le masse 43 e 44 del propano scatterato dal catalizzatore alle varie temperature sono mostrati in figura 3.8. Gli spettri TOF sono normalizzati per il numero di scansioni.

Si può notare come, per entrambe le serie di spettri TOF, il massimo della distribuzione dei tempi di arrivo si sposti a valori inferiori all'aumentare della temperatura della superficie (passando da 1.8 ms per il TOF registrato a 16°C a circa 0.8 ms per quello registrato a 500°C). Anche la forma del TOF varia passando da un'ampiezza a metà altezza di 2.5 ms a 16 °C ad 1.7 ms per il TOF a 500 °C. Questa differenza è dettata unicamente dalla differenza della temperatura della superficie, visto che il fascio molecolare che interagisce con la superficie è sempre lo stesso.

Tra i TOF registrati a $m/e=44$ si ha una diminuzione dell'intensità del segnale del 49% tra la temperatura più bassa e quella più alta. Per quanto riguarda invece gli spettri TOF della m/e 43 tale decremento di segnale è inferiore (da 7000 a 5000 conteggi) arrivando ad una diminuzione del 28%. Questo era prevedibile già dall'andamento degli spettri di massa (vedi 3.3.1).

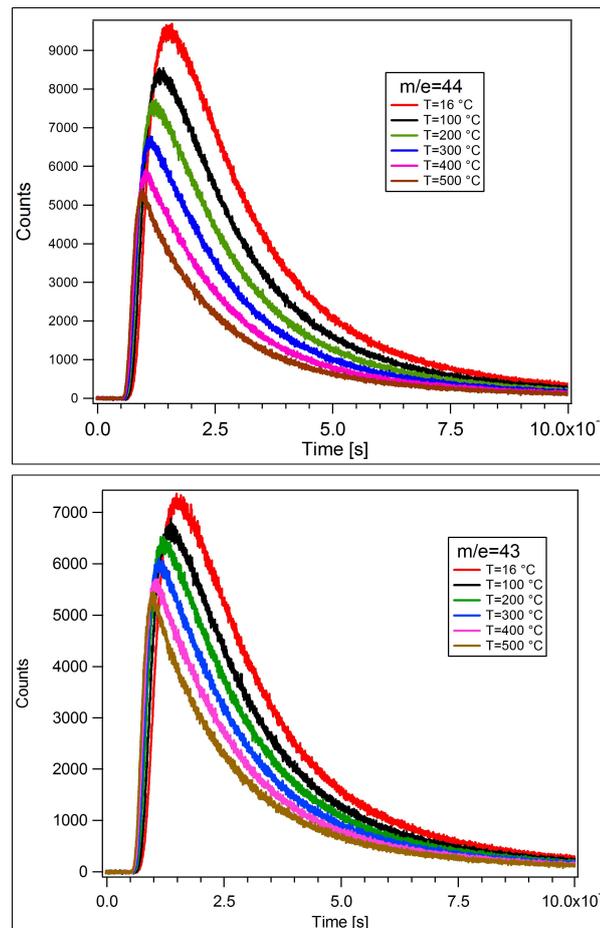


Figure 3.8: TOF del fascio rifleso da NdNi₅ per le temperature di 16, 100, 200, 300, 400 e 500 °C per le m/e 44 (grafico superiore) e 43 (grafico inferiore)

Gli spettri TOF sono stati registrati per le m/e 44, 43, 42, 41, 40, 39, 38, 29, 27, 16 e 15. Per poter vedere i diversi andamenti si è deciso di graficare gli andamenti dei TOF in grafici tridimensionali. Questo perché per un determinato rapporto m/e si hanno tre variabili: la temperatura della superficie, il tempo di volo e il numero di conteggi normalizzato. Operando in questo modo, mettendo sulla x il tempo di volo, sulla y la temperatura della superficie e sulla z il numero di conteggi, si può evidenziare l'andamento delle diverse m/e in funzione della temperatura della superficie. In figura 3.9 è riportata una selezione di TOF in 3D relativa alle m/e=44, 43, 42, 39 e 29 per il segnale diffuso dal catalizzatore NdNi₅.

Questi grafici mostrano una differenza di andamento molto pronunciata tra la m/e 44 e le altre m/e. In particolare mentre la 44 diminuisce di intensità all'aumentare della temperatura del catalizzatore, le altre masse presentano un andamento inverso, aumentando il segnale all'aumentare della temperatura della superficie.

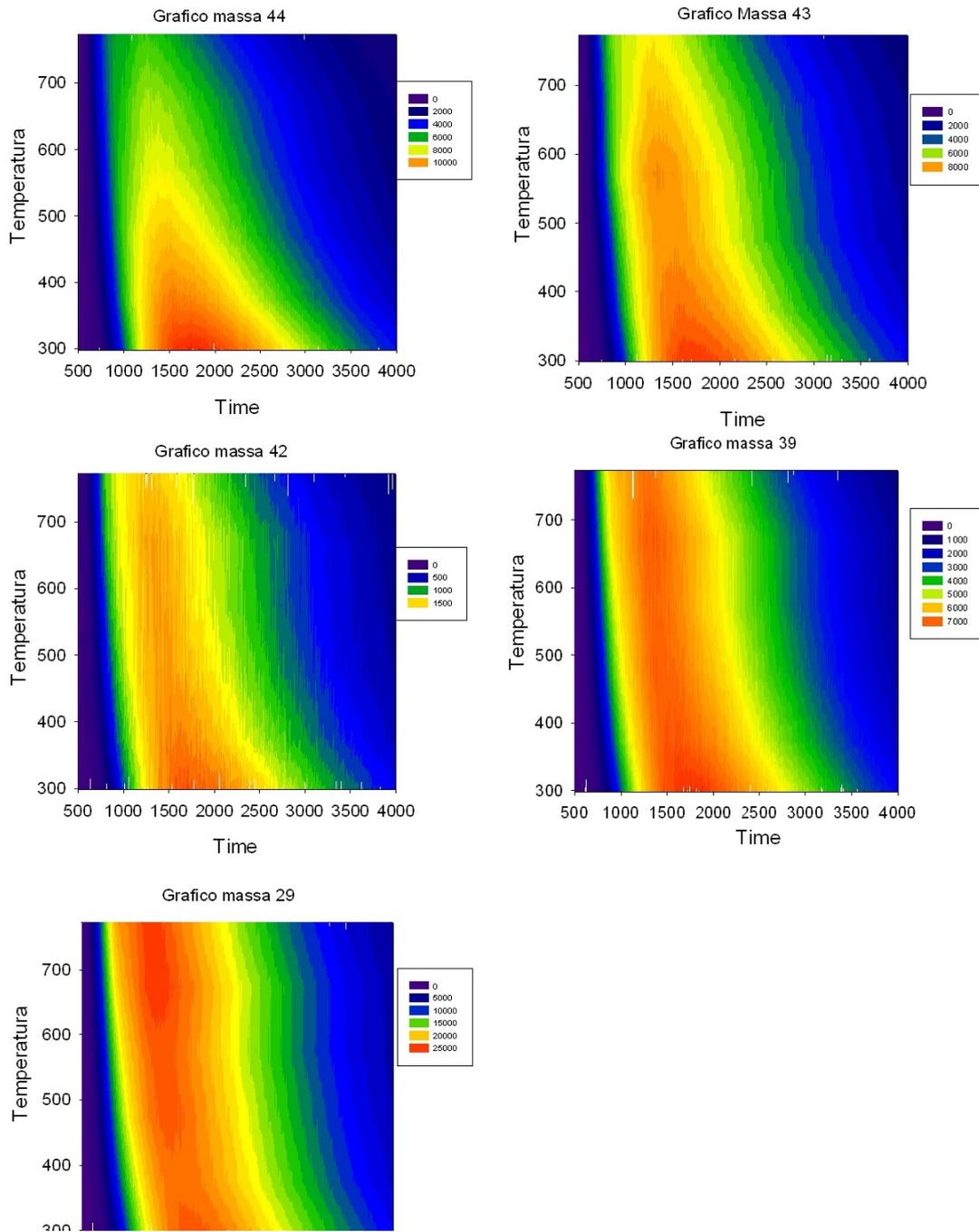


Figure 3.9: Serie di grafici in tre dimensioni delle $m/e=44, 43, 42,39$ e 29 . Sull'ascissa viene riportato il tempo di volo in μs , sull'ordinata la temperatura in K, e sull'asse delle z il numero di conteggi. L'intensità va dal blu (lo zero) al rosso (il massimo del grafico)

Utilizzando gli spettri TOF è stato possibile ricavare con maggiore precisione l'andamento degli integrali delle differenti m/e in funzione della temperatura. Graficando questi valori è stata eseguita una simulazione dei dati in modo da poter fittare questi andamenti per tutte le masse con l'utilizzo di due basi (vedi 3.4). Il risultato di questa simulazione è riportato in figura 3.10. In questa figura sono riportati gli andamenti delle m/e 44, 43, 42, 39 e 29 per il range di temperature comprese tra 16 e 500 °C.

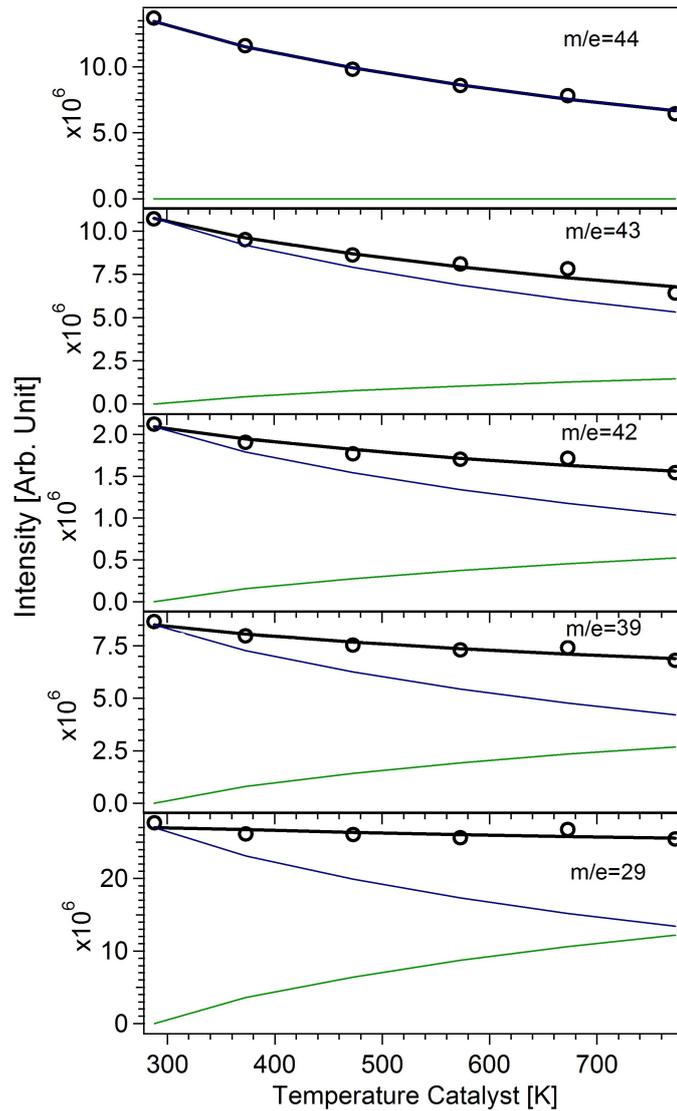


Figure 3.10: Andamento degli integrali dei TOF di $m/e=44, 43, 42, 39$ e 29 in funzione della temperatura della superficie. I cerchi rappresentano il valore dell'integrale, la linea nera la simulazione totale, in verde e in blu le due basi utilizzate per la simulazione.

L'andamento delle due basi utilizzate per la simulazione è riportato in figura 3.11.

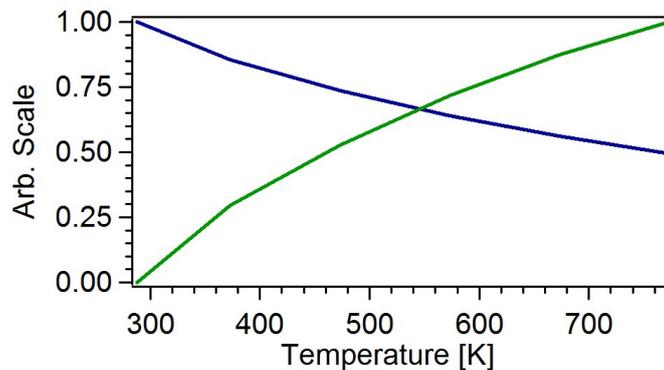


Figure 3.11: Andamento delle basi utilizzate per la simulazione degli integrali dei TOF del fascio riflesso dal catalizzatore di NdNi₅

In figura 3.12 è riportato il grafico delle costanti che scalano le basi per la simulazione delle diverse masse, che rappresentano lo spettro di massa del propano (la base in blu) e lo spettro di massa del prodotto di reazione sulla superficie (la base in verde), associato al radicale propilico.

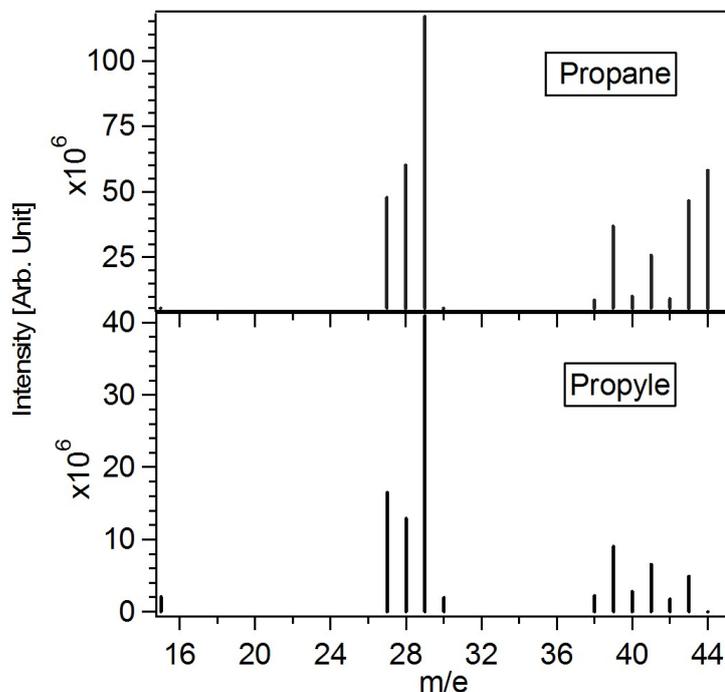


Figure 3.12: Costanti di simulazione delle diverse masse per le due basi. In alto quella relativa alla base in blu, assimilabile allo spettro di massa del propano; in basso quella relativa alla base in verde, assimilabile allo spettro di massa del prodotto di reazione (il propile)

Per verificare se la reazione su catalizzatore fosse traslazionalmente attivata, abbiamo preso un set di dati di scattering di propano su catalizzatore facendo espandere una miscela di propano in He al 15%. In questo caso la velocità dell'impulso di gas sarà inferiore e, quindi, minore l'energia di collisione.

Anche per questa miscela è stata fatta una analisi dell'andamento degli integrali delle diverse m/e in funzione della temperatura della superficie. In figura 3.13 viene riportato l'andamento degli integrali delle m/e=44, 43, 42, 39 e 29 acquisiti in un range di temperature compreso tra 16 °C e 550 °C.

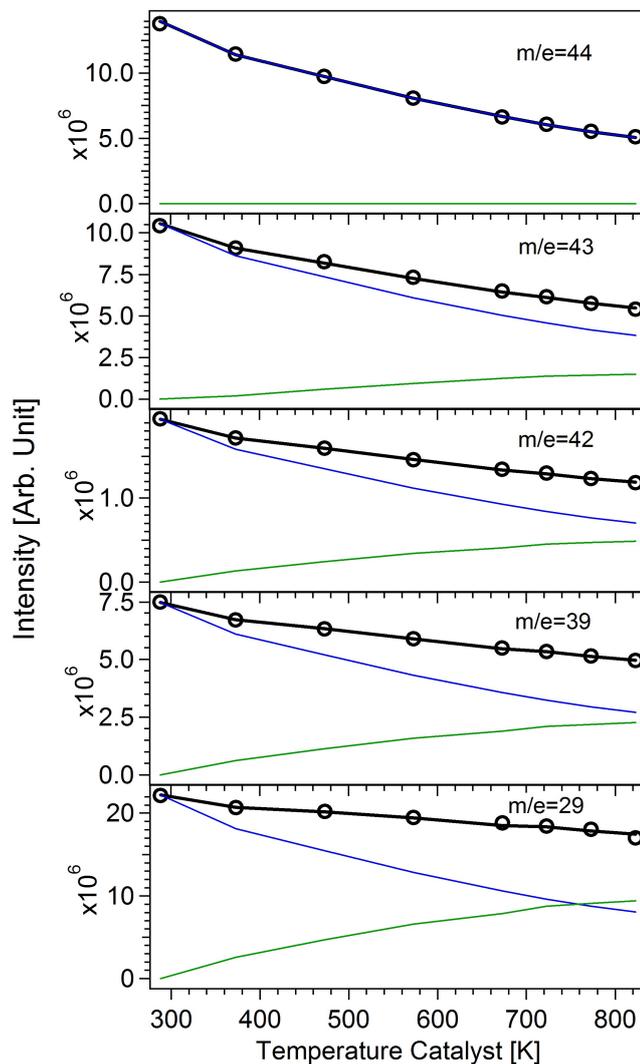


Figure 3.13: Andamento degli integrali dei TOF di $m/e=44, 43, 42, 39$ e 29 in funzione della temperatura della superficie per la miscela al 15% di propano in He. I cerchi rappresentano il valore dell'integrale, la linea nera la simulazione totale, in verde e in blu le due basi utilizzate per la simulazione.

Le basi utilizzate per la simulazione sono riportate in figura 3.14.

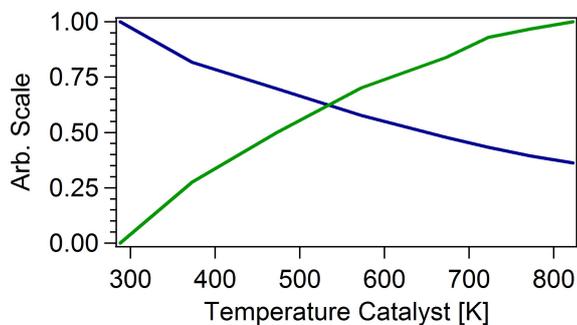


Figure 3.14: Andamento delle basi in funzione della temperatura per la miscela al 15 % di propano in He.

In figura 3.15 è riportato l'andamento delle costanti che moltiplicano le basi in funzione delle diverse m/e . Gli andamenti delle costanti rappresentano lo spettro di massa del

propano, e del prodotto di reazione, il radicale propilico.

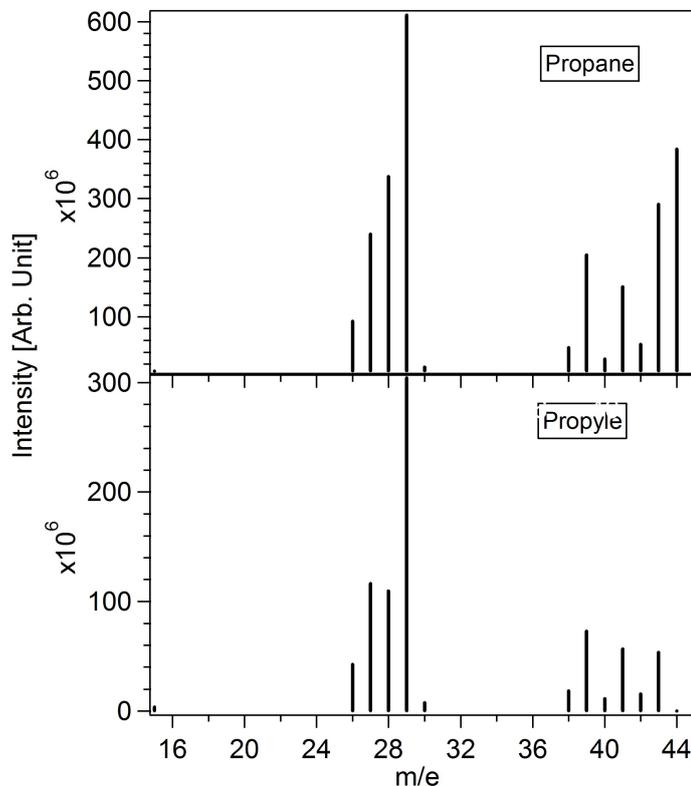


Figure 3.15: Costanti di simulazione delle diverse masse per le due basi ricavate dall'esperimento con la miscela al 15% di propano in He. In alto quella relativa alla base in blu, assimilabile allo spettro di massa del propano; in basso quella relativa alla base in verde, assimilabile allo spettro di massa del prodotto di reazione (il propile)

3.4 Discussione

Lo studio sull'effetto catalitico di NdNi₅ è stato condotto mediante la realizzazione di due diversi tipi di misure.

Nel primo tipo di esperimento, gli spettri di massa del gas diffuso dalla superficie di quarzo alle diverse temperature sono stati sottratti quelli registrati alle stesse temperature per il catalizzatore. Gli spettri di massa ottenuti da questo processo di sottrazione possono essere interpretati come dovuti alla formazione dei prodotti di reazione per la presenza del catalizzatore.

Gli spettri di massa ottenuti dalla sottrazione sono molto simili tra di loro. Tutti questi spettri possiedono come massa più grande la 43 e questo risultato può essere associato alla formazione di radicale propilico (n-isopropile e/o isopropile).

La seconda tipologia di analisi parte invece dalla misura degli spettri TOF del fascio scatterato, prendendo come zero della scala temporale il segnale che trigghera l'apertura della valvola impulsata.

Gli spettri TOF ottenuti alle diverse temperature aumentano la propria velocità (arrivando a tempi minori) all'aumentare della temperatura della superficie. Questo risultato evidenzia un effetto di termalizzazione durante la collisione dovuto ad un fisi e/o chemisorbimento sulla superficie. Sugli spettri TOF sono stati eseguiti due diversi tipi di analisi.

Nel primo tipo si parte dal grafico in tre dimensioni raffigurante l'andamento dei TOF in funzione della temperatura della superficie (vedi figura 3.9). Quello che si evidenzia da questi grafici è una netta differenza nell'andamento della frammentazione del propano alle diverse temperature. In particolare a m/e 43 si ha, nel range di temperature comprese tra 500 e 700 K un aumento di segnale, che poi diminuisce a temperature superiori. Lo stesso andamento si ha anche per la m/e 42. La m/e 39 insieme alla 29 presentato un andamento diverso. Infatti dopo una prima diminuzione aumentano nuovamente entrambe.

Questa variazione potrebbe essere giustificata dalla differente frammentazione del radicale propilico all'interno dello ionizzatore (ionizzazione dissociativa) all'aumentare della sua eccitazione interna.

La seconda tipologia di analisi parte invece dalla variazione dell'integrale degli spettri TOF registrati alle diverse temperature della superficie. L'andamento degli integrali di ogni massa in funzione della temperatura della superficie è stato simulato prendendo in considerazione il contributo della frammentazione del propano che non ha reagito e del prodotto di reazione (propile). Il programma utilizzato per questa simulazione è stato scritto in Fortran 90 durante il mio dottorato ed il codice sorgente è riportato nell' Appendice B. Il programma prende in input i dati degli integrali e restituisce in output il fit totale, le basi utilizzate per la simulazione (b1 per il propano e b2 per il propile) e le costanti che scalano le basi secondo l'equazione:

$$g(T) = c_1 * b_1(T) + c_2 * b_2(T) \quad (3.8)$$

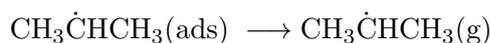
Per l'andamento della massa 44 è stata posta a zero la costante che moltiplica la seconda base, ed è stata quindi simulata solo con la b₁(T). Il programma quindi ottimizza b₁(T) e b₂(T) e le diverse costanti mediante un algoritmo di variazione genetico che agisce sull'array contenente le basi e tutte le costanti necessarie per simulare tutti i dati. Il programma genera 500 array con modificazione random dei numeri all'interno, ma non totale. Applica una sorta di "mutazione genetica" all'array andando poi a selezionare quello che migliora lo scarto quadratico medio. Si deve impostare il numero di cicli di mutazione.

Le costanti ottenute sono riportate nella figura 3.11 e in tabella 3.1 e rappresentano lo spettro di massa associato al propano e al prodotto di reazione.

Table 3.1: Tabella contenente i valori delle costanti ottenute dalla simulazione degli andamenti degli integrali degli spettri TOF alle diverse temperature della superficie

m/e	Costante C₁ x10 ⁸	Costante C₂ x10 ⁸
44	38.4	0
43	29.0	5.3
42	5.3	1.6
41	15.1	5.6
40	2.9	1.1
39	20.5	7.3
38	4.8	1.8
37	1.5	0.8
29	61.1	30.4
28	33.8	11.0
27	24.0	11.7
26	9.2	4.2
15	0.8	0.4

Si è deciso di simulare i dati con due sole basi perché non è stato possibile avere evidenze sperimentali per la presenza di altri canali di reazione. L'ipotesi fatta è che il propano collidendo con la superficie venga chemisorbito mediante la rottura di un legame C-H. Il radicale propilico legato alla superficie successivamente desorbe. Questo meccanismo viene illustrato dalle seguenti reazioni::



oppure



Andando a vedere l'energetica relativa alla dissociazione del propano riportata da Yang *et Al.* [7] all'interno del lavoro di fotodissociazione di questa molecola in fase gassosa notiamo che i canali a più bassa energia sono quelli relativi alla perdita di metano e idrogeno molecolare (vedi figura 3.16). Comunque queste reazioni prevedono la formazione di stati di transizione ciclici che sono molto rigidi e quindi con elevate barriere di energia potenziale. Ciò può rendere il canale con perdita di idrogeno atomico e formazione di radicale propilico il più probabile. Ovviamente il meccanismo della reazione catalizzata è molto diverso dalla decomposizione in fase gassosa. Un altro possibili meccanismo di decomposizione potrebbe essere l'iniziale chemisorbimento del propano mediante la rottura del legame C-C per formare metile ed etile chemisorbiti. Il metile può ricombinarsi con un atomo d'idrogeno chemisorbito e desorbire come metano. Noi, però non abbiamo alcuna evidenza di questo meccanismo poichè non abbiamo rivelato alcun segnale reattivo a massa 16.

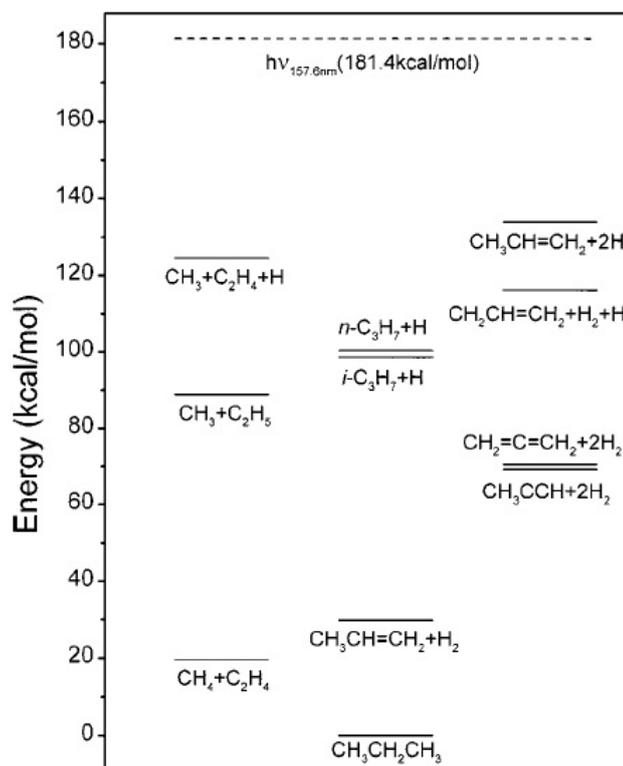


Figure 3.16: Diagramma energetico dei possibili canali di dissociazione del propano. [7]

Anche la perdita di H₂ con la formazione di propene è stata scartata, visto che i segnali TOF registrati a m/e=42 non presentano differenze, in forma e tempo di arrivo, rispetto a quelli registrati a m/e 43. Andando a vedere in dettaglio i segnali dei tempi di volo, si vede che i segnali associati a queste due masse, una volta normalizzati non presentano differenze.

Il segnale TOF registrato a m/e=43 è invece differente da quello registrato a m/e 44 a partire dai 200 °C. In particolare sulla parte veloce, quindi a tempi piccoli, dove il TOF a m/e 44 è più veloce di quello a m/e 43 (vedi figura 3.17).

Tale differenza indica che a massa 43 è presente il contributo di un'altra specie chimica oltre a quello dovuto alla frammentazione del metano. Infatti nel caso non fosse presente un'altra molecola i TOF a massa 43 e 44 dovrebbero essere identici. L'evidenza della presenza del radicale propilico nel fascio scatterato si evidenzia dalla differenza in velocità (il fascio diffuso contenente il radicale è più lento).

Considerando il processo di adsorbimento del propano sulla superficie e il successivo desorbimento con una distribuzione di tipo Maxwell-Boltzmann e una costante k associata al tale processo è possibile scrivere una equazione che descriva tale processo del tipo:

$$F(t) = C_1 J(t) \left(\frac{s}{t}\right)^2 \exp\left(-\frac{m}{2k_B T_S} \left(\frac{s}{t}\right)^2\right) \exp(-kt) \quad (3.9)$$

derivata dalle equazioni 2.4 e 2.1 nel capitolo 2. Nel caso della m/e 44 siamo sicuri della presenza del solo propano, mentre a m/e 43 può comparire un altro segnale, oltre alla ionizzazione dissociativa del propano all'interno dello ionizzatore. La differenza registrata tra gli spettri ToF di queste due masse è in accordo con un meccanismo che preveda la reazione sulla superficie del catalizzatore e il successivo desorbimento dei prodotti di reazione. Infatti la velocità del prodotto che desorbe, oltre ad essere sensibile alla massa della molecola, dipende anche dalla k associata al processo di desorbimento che è legata alla energia dell'interazione tra molecola e superficie. E' chiaro che, per il radicale propilico, questa energia è sicuramente maggiore e quindi il radicale desorbirà con un processo più lento dando luogo ad un ToF spostato a tempi superiori rispetto al ToF del propano. Non è stato possibile simulare i ToF sperimentali perché il fascio molecolare inviato sulla superficie ha un'estensione temporale troppo elevata e con una distribuzione di velocità della molecole di propano non omogenea. Ma la differenza dei TOF permette lo stesso di identificare la produzione del radicale propilico sulla superficie del catalizzatore.

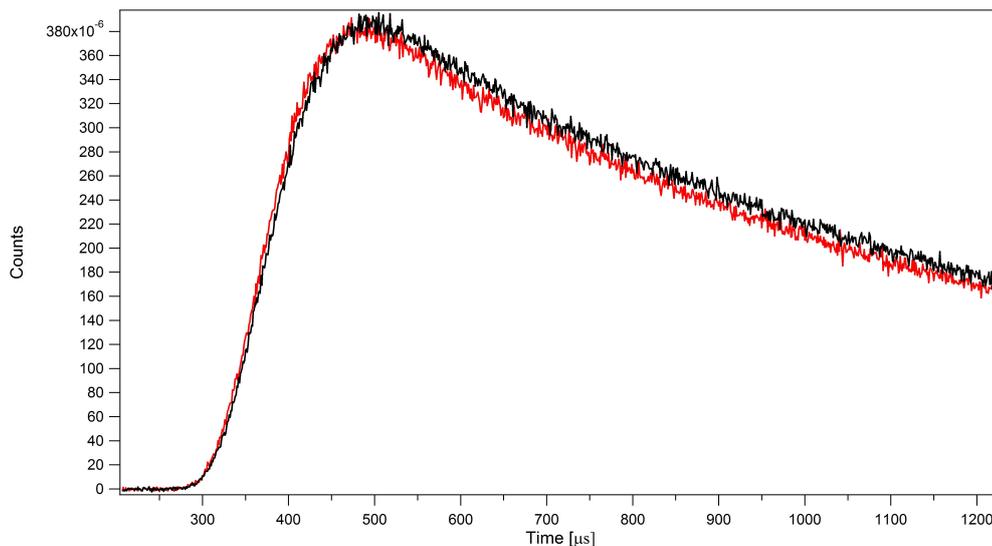


Figure 3.17: TOF registrati a 500 °C su superficie di NdNi₅ per m/e 44 (linea in rosso) e m/e 43 (linea in nero).

Un altro risultato è ottenuto da questo studio è la sostanziale indipendenza di questa reazione dall'energia di collisione. Questa informazione è fornita dagli esperimenti eseguiti utilizzando una miscela di propano in He al 15%. L'aumento della concentrazione di propano porta ad una diminuzione di velocità del fascio molecolare e, quindi, dell'energia di collisione. L'andamento degli integrali nelle due condizioni non presenta differenze sostanziali (vedi figure 3.10 e 3.13).

3.5 Conclusioni

Lo studio dello scattering di propano su catalizzatore di NdNi₅ è stato eseguito utilizzando un nuovo tipo di apparato sperimentale che utilizza le proprietà dei fasci molecolari supersonici accoppiati ad un sistema di rilevazione basato sulla spettrometria di massa. La geometria dell'esperimento è fissa e prevede un angolo speculare di 45 gradi tra la direzione di propagazione del fascio incidente e l'asse di rivelazione del detector rispetto alla normale della superficie del catalizzatore. E' stata investigata la reattività del propano in un range di temperature del catalizzatore che varia dai 16 ai 500 °C.

Sono state portate avanti due tipologie di analisi.

La prima analizza gli spettri di massa del fascio scatterato dalla superficie ed sottrae quello scatterato dal quarzo da quello scatterato dal catalizzatore per ottenere gli spettri di massa dei prodotti di reazione.

Il secondo approccio di analisi prevede invece l'acquisizione di spettri TOF del fascio diffuso per le diverse masse. Questi spettri TOF sono stati analizzati con due diverse metodologie: una riguardante la forma degli spettri TOF; l'altra relativa all'andamento degli integrali dei TOF in funzione della temperatura della superficie.

Dall'analisi delle forme degli spettri TOF si è evidenziata la presenza di un canale di reazione di perdita di H da propano con formazione di radicale propilico, la seconda ha permesso di ottenere lo spettro di massa del radicale prodotto dalla reazione di decomposizione del propano.

3.6 Prossimi Sviluppi della tecnica

I risultati ottenuti possono essere notevolmente migliorati ed analizzati in maniera quantitativa con una modifica opportuna dell'apparato, ben più onerosa economicamente di quella già apportata. Tale modifica consiste nell'introdurre un disco chopper prima che il fascio molecolare arrivi sulla superficie. In questo modo è possibile selezionare un impulso di gas con una durata temporale molto breve (anche 10 microsecondi) e con una distribuzione di velocità (energia di collisione) molto ristretta. Questa configurazione avrebbe permesso di definire uno zero della scala temporale e, quindi, di misurare i tempi di adsorbimento-desorbimento delle varie specie. Inoltre, poichè la velocità con cui desorbono i vari prodotti di reazione dipende dalle loro masse (i prodotti più pesanti avranno una velocità inferiore),

oltre che dalla temperatura della superficie e dalla dinamica del processo, si sarebbe potuto identificare qualsiasi processo primario di reazione e la loro abbondanza relativa dall'analisi dei TOF delle singole specie molecolari scatterate dalla superficie.

In questo modo è possibile riuscire a ricavare non solo l'energia che lega il propano alla superficie del catalizzatore, ma anche le costanti cinetiche del processo di reazione che avviene sulla superficie ed arrivare a determinare le reazioni primarie del propano su NdNi₅.

Questo tipo di approccio può far sviluppare un nuovo filone di ricerca sulla dinamica delle reazioni di interazione gas superficie.

Bibliography

- [1] G. Karagiannakis, C. Kokkofitis, S. Zisekas, M. Stoukides, *Catalysis Today*, **104** 204 (2005)
- [2] M.A. Oehlschlaeger, D.F. Davidson, R.K. Hanson, *Proc. Comb. Inst.*, **30** 1119 (2005)
- [3] S.T. Hussain, S. Glu, M. Mazhar, F. Larachi, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **29** 389 (2008)
- [4] J.Sengupta, S.K. Panda, C. Jacob, *Bull. Mat. Sci.*, **32** 135 (2009)
- [5] D. Gozzi, A. Latini; PCT Int. Appl. 2006, 21 pp., CODEN:PIXXD2 WO 2006040788 A1 20060420.
- [6] A. Latini, F. Di Pascasio e D. Gozzi, *J. Alloys Compd.*, **346** 311 (2002).
- [7] S.M. Wu, J.J Lin, Y.T. Lee e X. Yang, *J. Chem. Phys.*, **111** 1793 (1999)

Chapter 4

Fotodissociazione a 248 nm del nitrito di iso-butile e n-butile

4.1 Introduzione

La fotodissociazione dei nitriti alchilici (RONO, con R un generico gruppo alchilico) rappresenta una sorgente di radicali alcossilici e ossido nitrico. Queste due specie chimiche giocano un ruolo importante nell'ambito della chimica dell'atmosfera, in quanto portano a fenomeni quali l'alterazione del ciclo di reazioni dell'ozono e la produzione di smog fotochimico [1].

L'interesse per questi processi atmosferici, ha generato una larga documentazione in letteratura dei citati sistemi.

Oltre all'importanza di queste specie nella chimica dell'atmosfera questi sistemi rientrano in quella categoria di molecole chimiche utilizzate come precursori di radicali alchilici. Nello specifico, ciò è stato possibile sfruttando la proprietà della reazione di decomposizione termica in due step che prevede inizialmente la formazione dell'alcossido e successivamente la sua decomposizione in aldeide formica e radicale alchilico (per esempio la decomposizione dell'isobutossile a formare radicale isopropilico).



In questo capitolo verrà affrontato lo studio della fotodissociazione a 248 nm dei nitriti di isobutile e n-butile usati come precursori rispettivamente del radicale iso-propilico, studiato durante la mia tesi di dottorato (vedi capitolo 5), e n-propilico. Per poter effettuare lo studio di fotodissociazione del radicale isopropilico si è necessitato di approfondire la dinamica di fotodissociazione di nitriti per poter caratterizzare il sistema usato come precursore di radicale idrocarburico (vedi capitolo 5).

Un'altro importante motivo di studio dei nitriti risiede nel loro spettro di assorbimento nella regione dell'ultravioletto.

I nitriti infatti presentano due diversi tipi di stati elettronici eccitati a seconda della lunghezza d'onda assorbita [2] dando luogo a due diversi meccanismi di decadimento. Per questo motivo si prestano molto bene a studi sistematici di diverso decadimento per uno stesso sistema.

A basse frequenze di eccitazione i nitriti raggiungono uno stato di basso legame (vi è nello spettro di assorbimento una progressione vibrazionale) mentre ad alte frequenze lo spettro d'assorbimento presenta l'assenza di una struttura, con un'unica banda intensa (fattore molto breve di tempo di vita dello stato eccitato). Lo stato eccitato in questo caso decade in pochi femtosecondi con la rottura del legame RO-NO, a seguito dell'eccitazione che porta la molecola in uno stato elettronico repulsivo.

Tutti gli spettri di assorbimento dei nitriti presentano le stesse caratteristiche due bande di assorbimento. Un esempio di spettro di assorbimento del tert-butyl nitrito è mostrato in figura 4.1.

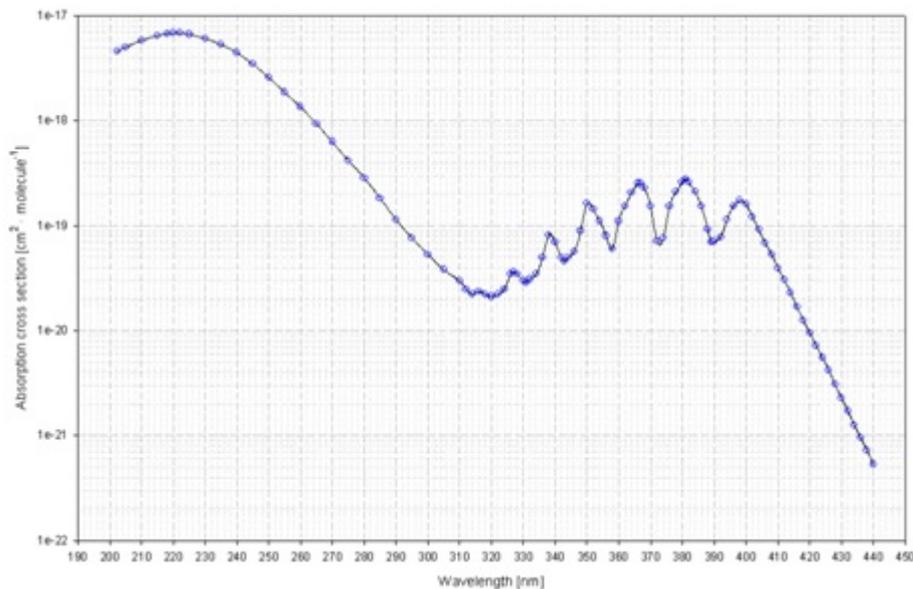


Figure 4.1: Tipico andamenti della sezione di assorbimento di nitriti; in figura è riportata la sezione d'urto di assorbimento del nitrito di tert-butile.

Come è possibile vedere in figura 4.1, le due zone di diverso tipo di assorbimento sono facilmente distinguibili:

- I) Zona tra i 300 - 400 nm: transizione $S_1(n\pi^*) \leftarrow S_0$, bassa intensità, vibrazionalmente strutturata. Questa transizione elettronica corrisponde all'eccitazione di un lone pair di elettroni nell'orbitale π^* .
- II) Massimo intorno ai 220 nm, transizione $S_1(\pi\pi^*) \leftarrow S_0$, alta intensità, non strut-

turata. Questa transizione elettronica corrisponde ad un'eccitazione di un elettrone nell'orbitale π in un orbitale π^* .

L'eccitazione del nitrito in $S_1(n\pi^*)$ e in $S_1(\pi\pi^*)$ porta alla formazione degli stessi prodotti di fotodissociazione: la rottura del legame RO-NO (circa 36 kcal/mol [3]). I prodotti di questa frammentazione sono il radicale alcossilico ($\text{RO}\cdot$) e il monossido di azoto (NO).

I nitriti hanno destato molta importanza perché le caratteristiche dell'assorbimento dipendono dal gruppo ONO, mentre i prodotti della fotodissociazione dipendono dal tipo di catena alchilica (anche l'acido nitroso presenta le stesse caratteristiche nello spettro di assorbimento ed il nitrito può essere considerato come una sua esterificazione). Questa caratteristica è molto importante nei nitriti e li ha resi un'importante insieme di molecole per lo studio sistematico [4] - [5].

La pirolisi dei nitriti di n-butile e isobutile è stata studiata per poter definire le caratteristiche migliori di formazione del radicale alchilico (n-propile e isopropile rispettivamente) [6]. I sistemi studiati in letteratura per la pirolisi sono l'acido nitroso (HONO) [7], il metil nitrito (CH_3ONO) [4] - [5] ed il nitrito di tert-butile ($(\text{CH}_3)_2\text{ONO}$) [4] - [8].

Lo studio della pirolisi di altri nitriti è poco presente in letteratura. Usando questi tipi di sistemi come precursori per il radicale alchilico, si necessita di una conoscenza approfondita, sia di fotodissociazione che di pirolisi, di questi due nitriti.

Lo studio di fotodissociazione è stato affrontato utilizzando la spettroscopia traslazionale dei fotoframmenti, mentre, per la cinetica di pirolisi, un metodo di analisi *ab initio* e sperimentale per trovare le condizioni di massima produzione di radicale alchilico.

In questo capitolo verrà affrontato lo studio della fotodissociazione dei nitriti di isobutile e n-butile. La pirolisi del nitrito di isobutile è stata indagata nell'appendice C. Si rimanda all'appendice per i dettagli della pirolisi.

4.2 Parte Sperimentale

L'apparato sperimentale è descritto nel capitolo 2.

In Breve: un fascio molecolare supersonico contenente il nitrito diluito in elio viene fatto incrociare con una radiazione laser a 248 nm. La miscela di gas è stata ottenuta sfruttando la tensione di vapore del nitrito nel quale è stato fatto gorgogliare He, in modo di avere una concentrazione del nitrito intorno al 2%.

I frammenti prodotti dalla fotodissociazione del nitrito, dopo un volo libero di 39.1 cm, entrano nel rivelatore e vengono ionizzati per impatto elettronico. Gli ioni prodotti vengono quindi filtrati per il rapporto massa/carica da uno spettrometro di massa a quadrupolo e contanti da un contatore di ioni di tipo Daly.

In questo modo è possibile ottenere, per i frammenti prodotti (neutri), spettri dei tempi di volo (TOF) dei frammenti prodotti (neutri), dal punto di interazione con la radiazione laser all'ingresso nello ionizzatore.

E' possibile quindi ricavare sperimentalmente la distribuzione di velocità dei frammenti nel sistema di riferimento del laboratorio e quindi, simulando lo spettro dei tempi di volo,

ottenere la distribuzione di energia traslazionale del frammento prodotto.

Nelle condizioni sperimentali riportate la velocità di flusso per il n-butil nitrito è di ~ 1500 m/s con uno Speed Ratio di 14, mentre per il nitrito di isobutile, la velocità di flusso del fascio molecolare supersonico è di ~ 1900 m/s con uno Speed Ratio di 19.

La radiazione ultravioletta a 248 nm viene prodotta da un laser ad eccimeri (KrF) pulsato, con una lunghezza dell'impulso di 30 ns ed un'energia di 40 mJ/pulse.

4.3 Sintesi e caratterizzazione dei Nitriti

La sintesi del nitrito di n-butile e isobutile è stata effettuata seguendo la procedura sperimentale riportata nei riferimenti [9] - [10].

La procedura di sintesi parte dagli alcool (butanolo e 2-metil-1-propanolo) e viene applicata una addizione nucleofila del gruppo idrossilico con il gruppo NO_2^- .

La reazione è preparata mediante aggiunta goccia a goccia di acido solforico al 30% ad una soluzione satura di NaNO_2 in alcool ed acqua. Viene quindi mantenuta per 90 minuti al buio e a 0°C in atmosfera inerte (Ar).

Il prodotto viene separato e purificato con quattro lavaggi, mediante soluzione di NaCl e bicarbonato di sodio per ottenere un liquido giallo che viene stoccato a -20°C .

La resa della reazione è di circa l'85%. La sintesi dei nitriti è stata ottimizzata e caratterizzata grazie al professor Osvaldo Lanzalunga, presso i suoi laboratori presso il dipartimento di chimica della "Sapienza - Università di Roma".

La caratterizzazione è stata eseguita mediante spettroscopia $^1\text{H-NMR}$ e spettrometria di massa.

Lo spettro di massa è stato registrato con l'apparato sperimentale descritto nel capitolo 2. In sintesi, il nitrito diluito in He viene prodotto in un fascio molecolare supersonico. Dopo un cammino libero, il fascio molecolare entra nella camera di ionizzazione dove viene ionizzato mediante ionizzazione ad impatto elettronico. Gli ioni vengono quindi selezionati in base al rapporto massa/carica da uno spettrometro di massa a quadrupolo e successivamente contati da un contatore di ioni di tipo Daly.

Il picco dello ione molecolare del nitrito è poco intenso ($m/e=103$ per entrambi i nitriti). Il picco caratteristico del nitrito è evidente a $m/e=60$ dovuto al frammento CH_2ONO^+ prodotto per ionizzazione dissociativa.

Gli spettri NMR sono stati registrati a 200 MHz usando lo spettrometro Varian Gemini 200, presente nel dipartimento di chimica della "Sapienza - Università di Roma".

Negli spettri NMR, mostrati in figura 4.2 e 4.3, si evidenziano solo i picchi dovuti ai sistemi del nitrito di n-butile e isobutile e non c'è evidenza delle impurezze dell'alcool di partenza.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) δ 4.704 (d, CH_2 , 2H), 1.742 (m, CH_2 , 2H), 1.419 (m, CH_2 , 2H), 0.950 (t, CH_3 , 3H) in figura 4.2

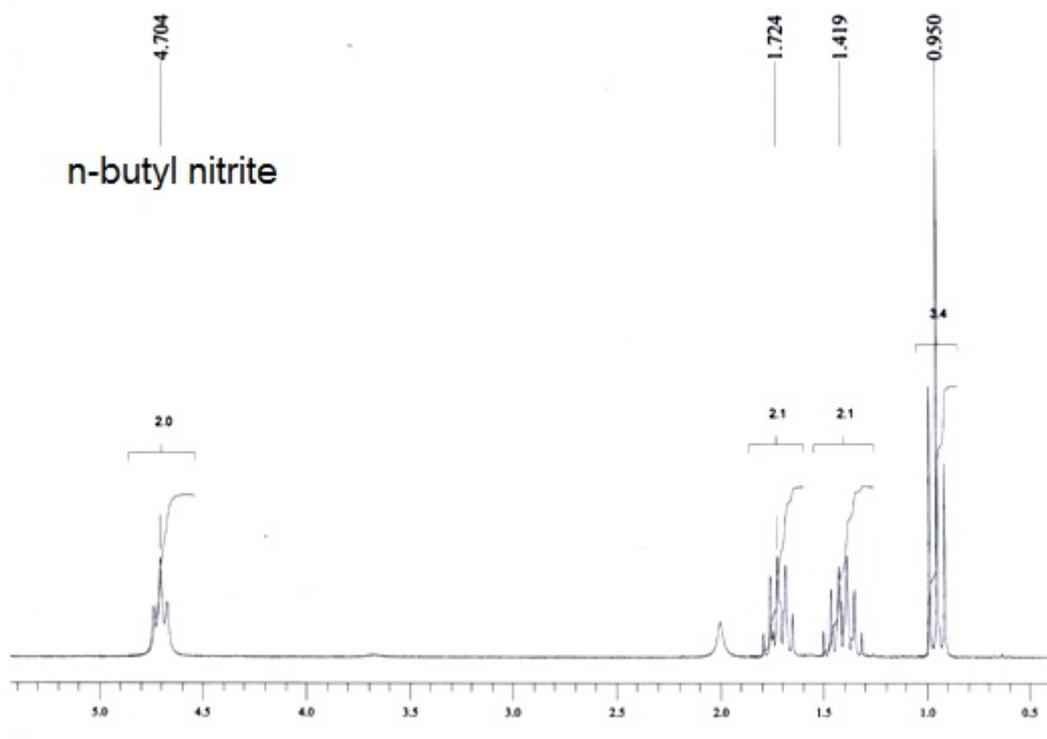


Figure 4.2: Spettro $^1\text{H-NMR}$ a 200 MHz del nitrito di isobutile

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) δ 4.51 (d, CH_2 , 2H), 2.00 (m, CH, H), 0.95 (t, CH_3 , 6H) in figura 4.3

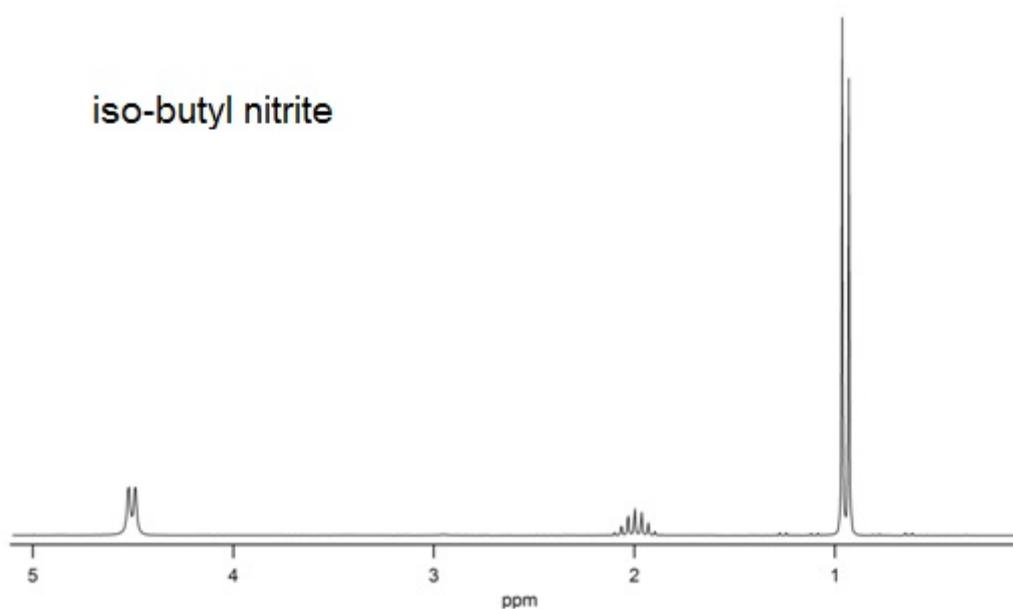


Figure 4.3: Spettro $^1\text{H-NMR}$ a 200 MHz del nitrito di n-butile

4.4 Calcoli *Ab initio*

I calcoli *ab initio* effettuati sulla superficie di energia potenziale dello stato fondamentale del nitrito di n-butile e nitrito di isobutile sono stati eseguiti utilizzando il pacchetto di programmi *Gaussian 03W* [11]. I calcoli sono stati eseguiti sia per ottimizzare le strutture degli stati stabili e degli stati di transizione che per il calcolo delle frequenze di vibrazione armoniche ; ciò ha permesso di ricavare lo ZPE e di calcolare e correggere le energie elettroniche.

Le geometrie degli stati stabili sono state determinate usando la teoria del funzionale di densità (Density Functional Theory - DFT) [12], sfruttando come metodo di calcolo il funzionale di densità ibrido "Becke, three-parameter, Lee-Yang-Parr" - B3LYP [13] - [14] con il set di base 6-311+G(2d,p).

Gli stati di transizione sono stati ottimizzati allo stesso livello di teoria, ma con una procedura diversa di localizzazione. In questo caso infatti bisogna cercare un punto di sella del primo ordine e la metodologia usata è differente da quella di ricerca di uno stato stabile. Il metodo utilizzato è il Synchronous Transit-guided Quasi Newton (STQN) [15] - [16].

I metodi per utilizzare questo tipo di modello sono due. Nel primo bisogna fornire al programma le geometrie dei reagenti e dei prodotti e il programma ipotizza da queste due strutture una geometria dello stato di transizione. Da questa geometria parte il processo di ottimizzazione. Nel secondo metodo invece vengono fornite, oltre alle geometrie del reagente e del prodotto, anche un'ipotesi di stato di transizione.

Una volta ottimizzata la struttura e verificato mediante analisi delle frequenze che le strutture ottimizzate siano realmente stati di transizione (una frequenza immaginaria - punto di sella del primo ordine), si è tramite il metodo "Intrinsic Reaction Coordinate" [17] che lo stato di transizione correla correttamente con i reagenti e i prodotti voluti.

Questo calcolo è stato eseguito per tutti gli stati di transizione a livello di teoria B3LYP/6-31G(d).

Per tutte le geometrie ottimizzate, sia degli stati stabili che per gli stati di transizione, sono state determinate le energie elettroniche mediante calcoli di Configuration Interaction (CI) comprendenti eccitazioni singole, doppie e triple (QCISD(T)) [18] con il set di base di Dunning [19] cc-pvdz.

In figura 4.4 e 4.5 sono riportati gli schemi energetici ottenuti da questi calcoli per i sistemi $C_4H_9O\cdot$ derivati dalla perdita di NO dal nitrito di n-butile e iso-butile. In Entrambe le figure tutte le energie sono state corrette per la ZPE, riportate in kcal/mol e riferite all'alcolossido formatosi a seguito della perdita di NO.

Per il sistema comprendente il radicale 1-butossilico in letteratura [20] è presente il calcolo relativo alla superficie di energia potenziale nello stato elettronico fondamentale, ma non di tutti i possibili canali considerati nel mio lavoro di dottorato. Per questo è stato necessario ricalcolare tutto il sistema. In tabella 4.1 viene presentato il confronto tra il mio lavoro e quello del gruppo di Méreau [20]. Il livello di teoria di Méreau è BAC-MP4/6-31G(d,p) e B3LYP/6-31G(d,p).

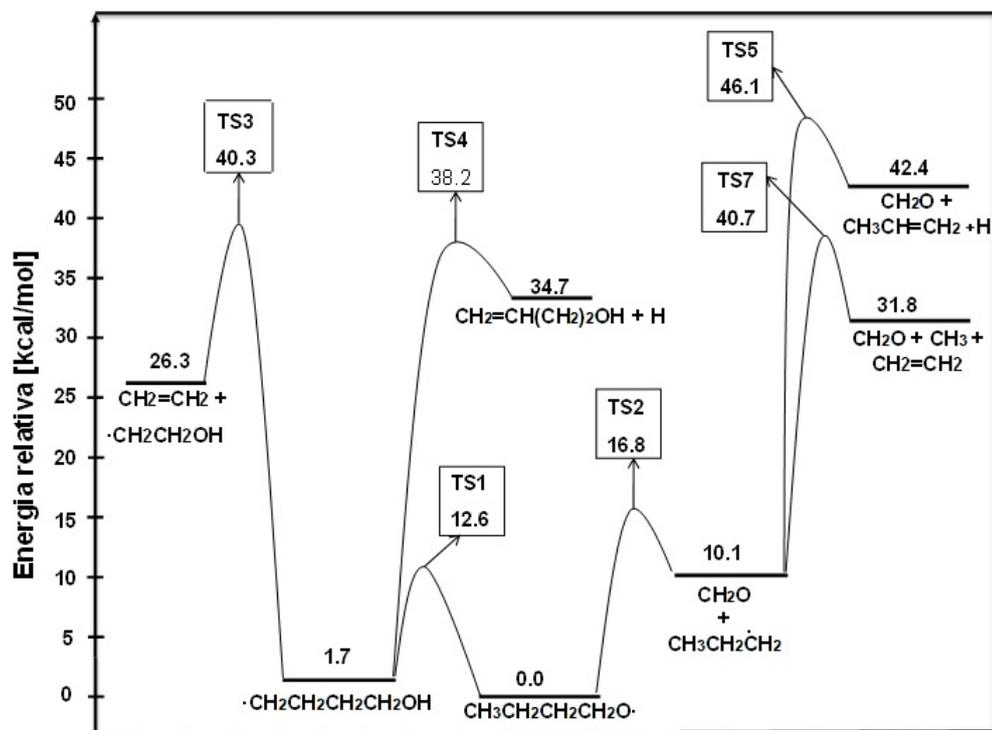


Figure 4.4: Diagramma energetico del sistema $C_4H_9O\cdot$ relativo al radicale 1-butossilico. Tutte le energie sono riferite al radicale 1-butossilico e corrette per lo ZPE armonico. Il livello di teoria utilizzato è QCISD(T)/cc-pvdz//B3LYP/6-311G(2d,p). L'analisi delle frequenze armoniche è stato eseguita a livello di teoria B3LYP/6-311G(2d,p).

Table 4.1: Confronto dei calcoli *ab initio* effettuati nel mio dottorato e i risultati ottenuti per l'n-butil nitrito da Méreau *et al.* [20]. Livello di teoria per i risultati del mio dottorato, QCISD(T)/cc-pvdz//B3LYP/6-311G(2d,p), livello di teoria di Méreau, BAC-MP4/6-31G(d,p) e B3LYP/6-31G(d,p)

Specie	Nostri Calcoli	Méreau	Méreau
	[kcal/mol]	B3LYP [kcal/mol]	BAC-MP4 [kcal/mol]
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{O}\cdot$	0.0	0.0	0.0
$\cdot\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{OH}$	1.7	3.1	-5.8
$\text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$	10.1	12.0	8.8
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}$	34.7	-	-
$\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	26.3	-	-
TS1	12.6	9.9	8.5
TS2	16.8	15.2	15.5
TS3	40.3	-	-
TS4	38.2	-	-

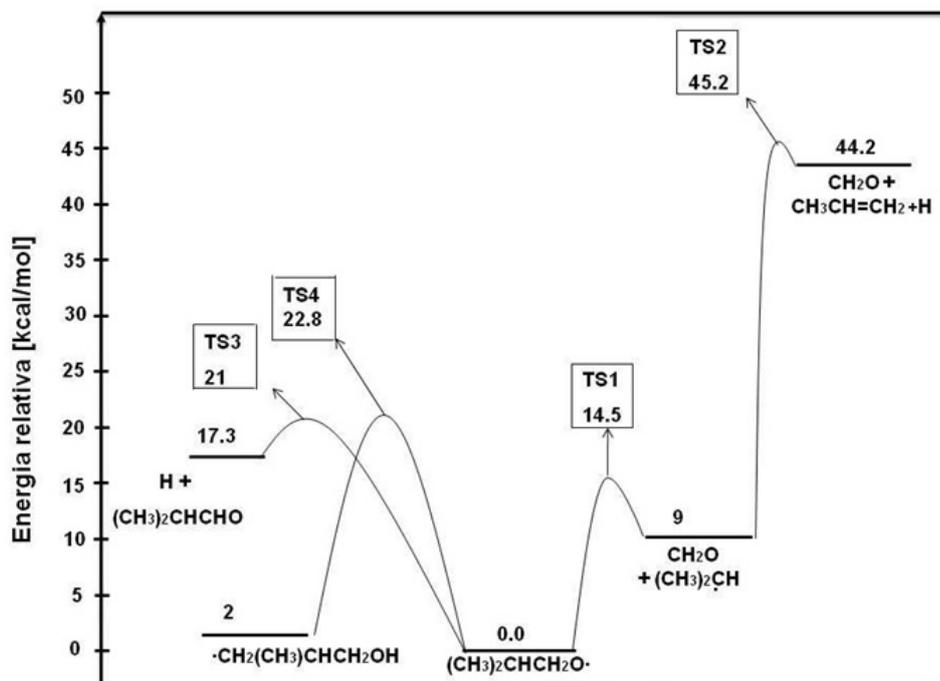


Figure 4.5: Diagramma energetico del sistema $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}\cdot$ relativo al radicale iso-butossilico. Tutte le energie sono riferite al radicale iso-butossilico e corrette per lo ZPE armonico. Il livello di teoria utilizzato è QCISD(T)/cc-pvdz//B3LYP/6-311G(2d,p). L'analisi delle frequenze armoniche è stato eseguita a livello di teoria B3LYP/6-311G(2d,p).

I risultati ottenuti da Méreau *et al.* [20] sono in accordo con i risultati presentati in

questo lavoro. Solo l'energia associata al radicale γ -idrossibutilico è differente da quella trovata. Infatti per Méreau, a livello BAC-MP4, tale stato risulta essere più stabile del relativo alcossido di circa 6 kcal/mol, mentre per lo stesso lavoro ma a livello B3LYP è a 3.1 kcal/mol. Il nostro modello trova un'energia per questo asintoto di 1.7 kcal/mol.

Come è possibile osservare dal diagramma energetico relativo al sistema del n-butil nitrito (figura 4.4), una volta formato l'1-butossile, questo può dissociare formando aldeide formica più radicale 1-propilico, oppure può isomerizzare formando il radicale γ -idrossibutilico.

Comunque l'altezza della barriera per la formazione di aldeide formica e radicale 1-propilico è più alta (16.8 kcal/mol) rispetto a quella del processo di isomerizzazione (12.6 kcal/mol) quindi è prevedibile che quest'ultimo sia favorito rispetto alla dissociazione. Una volta formatosi il γ -idrossibutile, questo può dissociare secondo due diversi meccanismi: perdita di un atomo di idrogeno oppure rottura del legame C-C con formazione di etilene e α -idrossietile ($\dot{C}H_2CH_2OH$). Vediamo però che le barriere relative a questi due processi sono molto elevate (38.2 e 40.3 kcal/mol) rispetto alla barriera del processo inverso di isomerizzazione (che porta di nuovo alla formazione dell'1-butossile). Quindi si può prevedere che anche se inizialmente si forma il radicale γ -idrossibutilico questi tornerà indietro e alla fine il sistema decadrà mediante dissociazione dell'1-butossile per formare aldeide formica e radicale 1-propilico.

In figura 4.5, invece, è riportato lo schema energetico del radicale 2-metil-1-propossilico. Tutte le energie sono riferite al radicale 2-metil-1-propossilico e sono state corrette per le energie di punto zero.

Dal diagramma energetico osserviamo che una volta formatosi il 2-metil-1-propossile, questo può:

1. Dissociare formando aldeide formica e radicale 2-propilico;
2. Isomerizzare formando radicale 3-idrossi-2-metil-1-propilico;
3. Dissociare formando aldeide isobutilica e H.

In questo caso la rottura del legame C-C per formare il radicale 2-propilico e aldeide formica ha una barriera di 8 kcal/mol minore dell'isomerizzazione e di 6.5 kcal/mol minore della formazione di aldeide isobutilica e H. Il canale energeticamente favorito sarà quindi la rottura del legame C-C, portando alla formazione di formaldeide e radicale 2-propilico. Quest'ultimo potrà subire a sua volta, un'ulteriore dissociazione portando alla formazione di propene e H.

In figura 4.6 e 4.7 sono mostrate le geometrie degli stati stabili e degli stati di transizioni relativi ai sistemi del n-butile e del isobutile.

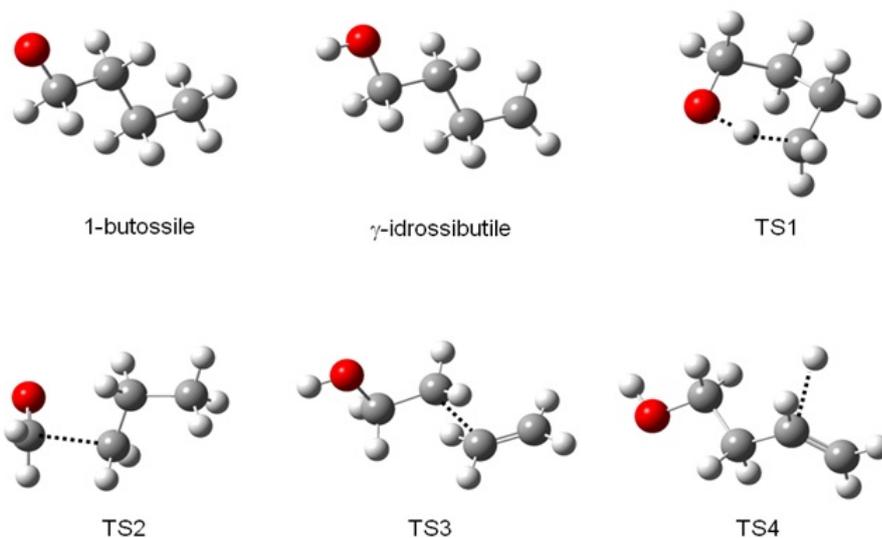


Figure 4.6: Strutture stabili e stati di transizione ottimizzati a livello B3LYp/6-311+G(2d,p) per il sistema del n-butil nitrito

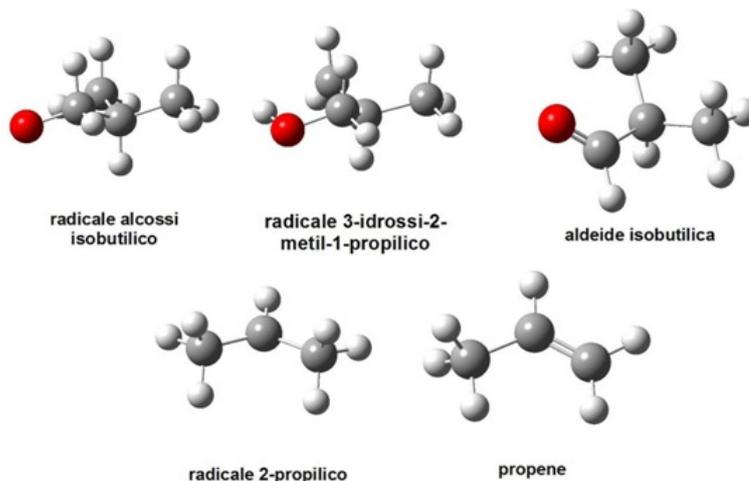


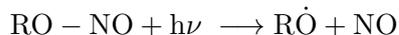
Figure 4.7: Strutture stabili ottimizzate a livello B3LYp/6-311+G(2d,p) per il sistema dell'isobutil nitrito

4.5 Risultati Sperimentali e Analisi

Spettri TOF a diversi rapporti m/e sono stati registrati per poter identificare i canali primari e secondari di dissociazione di entrambi i nitriti.

In questo paragrafo verranno mostrati solo alcuni spettri TOF tra quelli registrati e le distribuzioni di energia traslazionale utilizzate per la loro analisi, che risultano in ogni caso sufficienti a descrivere i processi di isomerizzazione e dissociazione coinvolti. Per entrambi i nitriti il canale primario di dissociazione, che è costituito dalla dissociazione diretta della molecola dallo stato elettronico eccitato, porta alla formazione di NO e al corrispondente

radicale alcossilico mediante la rottura del legame O-NO.



In tutti gli spettri TOF i dati sperimentali sono rappresentati da cerchi vuoti, mentre le simulazioni sono rappresentate da linee continue. Linee colorate indicano contributi di diversi canali di dissociazione mentre la linea nera indica il contributo totale (somma dei singoli contributi). Tutti gli spettri TOF sono stati normalizzati per il numero di impulsi laser necessari alla loro acquisizione e per la potenza stessa del laser. Ai fini grafici alcuni spettri meno intensi sono stati portati in scala con quelli più intensi, il fattore di scala è indicato di volta in volta. Tutti gli spettri TOF sono stati moltiplicati x1000 in modo da portarli su una scala di numeri interi. Nelle $P(E_T)$ utilizzate per le simulazioni, si ha un'incertezza sulle prime 2-3 kcal/mol, perché i frammenti prodotti con queste energie (cioè velocità molto basse) vengono diffusi ad angoli molto piccoli (inferiori a 3°). Non è possibile registrare spettri a tali angoli poiché si ha il parziale ingresso del fascio molecolare nel rivelatore oscurando qualsiasi segnale di fotodissociazione.

4.5.1 Dissociazione primaria: confronto tra il nitrito di n-butile e di iso-butile

Come abbiamo già anticipato, l'assorbimento di un fotone a 248 nm induce una transizione nello stato elettronico eccitato il quale, essendo repulsivo lungo il legame RO-NO da origine ad un processo rapido di dissociazione (dell'ordine di qualche decina di femtosecondi) producendo dei frammenti molto veloci. Qui di seguito vengono riportati, in figura 4.8, gli spettri TOF a massa 30 (NO^+ e CH_2O^+) a due diversi angoli per identificare i frammenti neutri NO, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{O}$ e $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$. Inoltre per il radicale 1-butossilico sono stati registrati spettri TOF anche a massa 72 ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}^+$) e 73 ($\text{C}_4\text{H}_9\text{O}^+$). Questi risultano essere sovrapponibili a quelli registrati a massa 31 (relativi al frammento CH_3O^+); questo significa che gli ioni a massa 31, 72 e 73 sono generati (mediante ionizzazione dissociativa per impatto elettronico) dalla stessa specie neutra, cioè dal radicale 1-butossilico. Il segnale a massa 31 è molto più intenso rispetto a quello a massa 72 e 73 e quindi riportiamo solamente gli spettri TOF a massa 31 in figura 4.9.

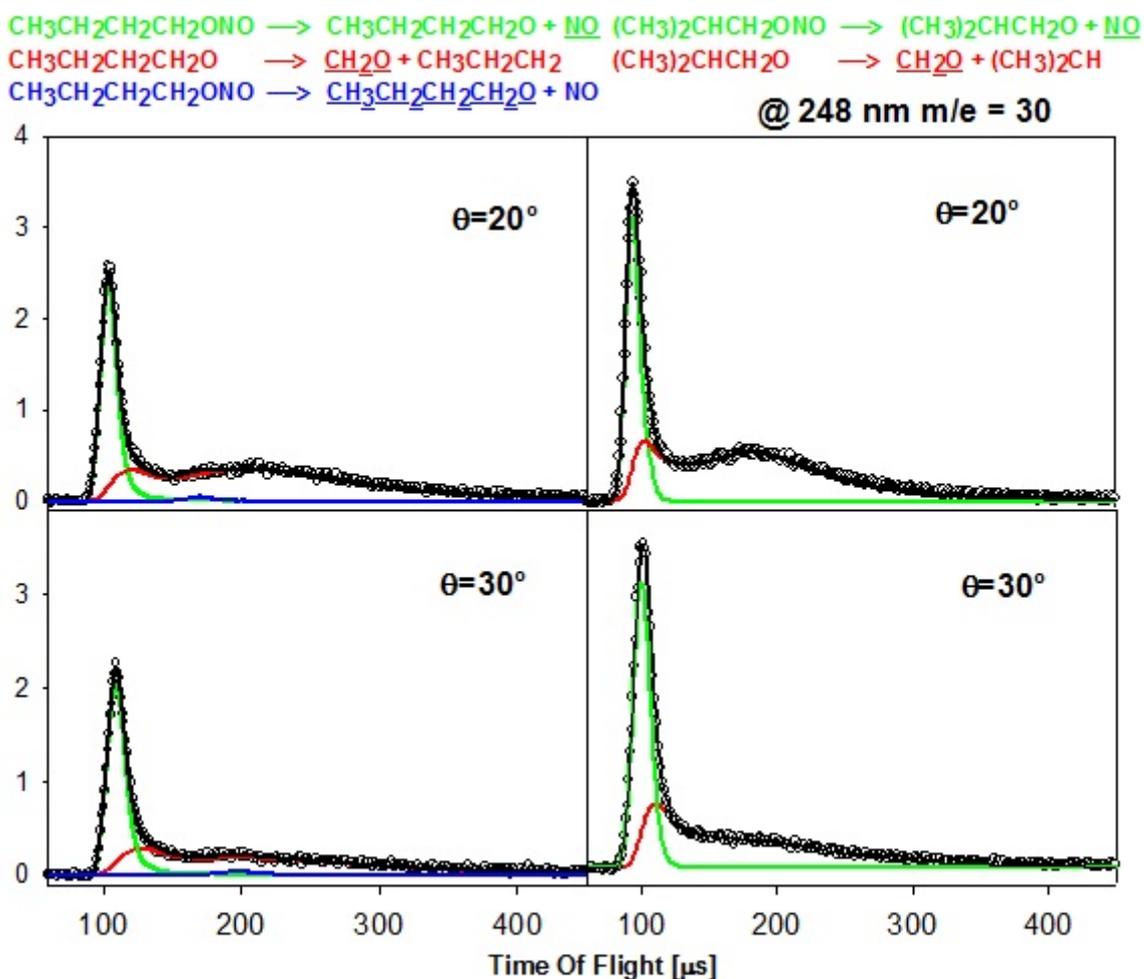


Figure 4.8: Spettri TOF registrati a m/e=30 a 20° e 30° per entrambi i nitriti. Sulla destra vengono riportati gli spettri TOF per il nitrito di iso-butile mentre sulla sinistra gli spettri TOF del nitrito di n-butile.

Negli spettri TOF a massa 30 il contributo riportato con la linea rossa è dovuto alla formazione di aldeide formica (dalla dissociazione secondaria dell'alcossido), mentre la linea verde rappresenta il contributo dovuto alla formazione di NO. E' bene notare che solo nel caso del nitrito di n-butile c'è anche un contributo molto piccolo dovuto alla frammentazione dell'1-butossile che sopravvive ed è riportato con la linea blu.

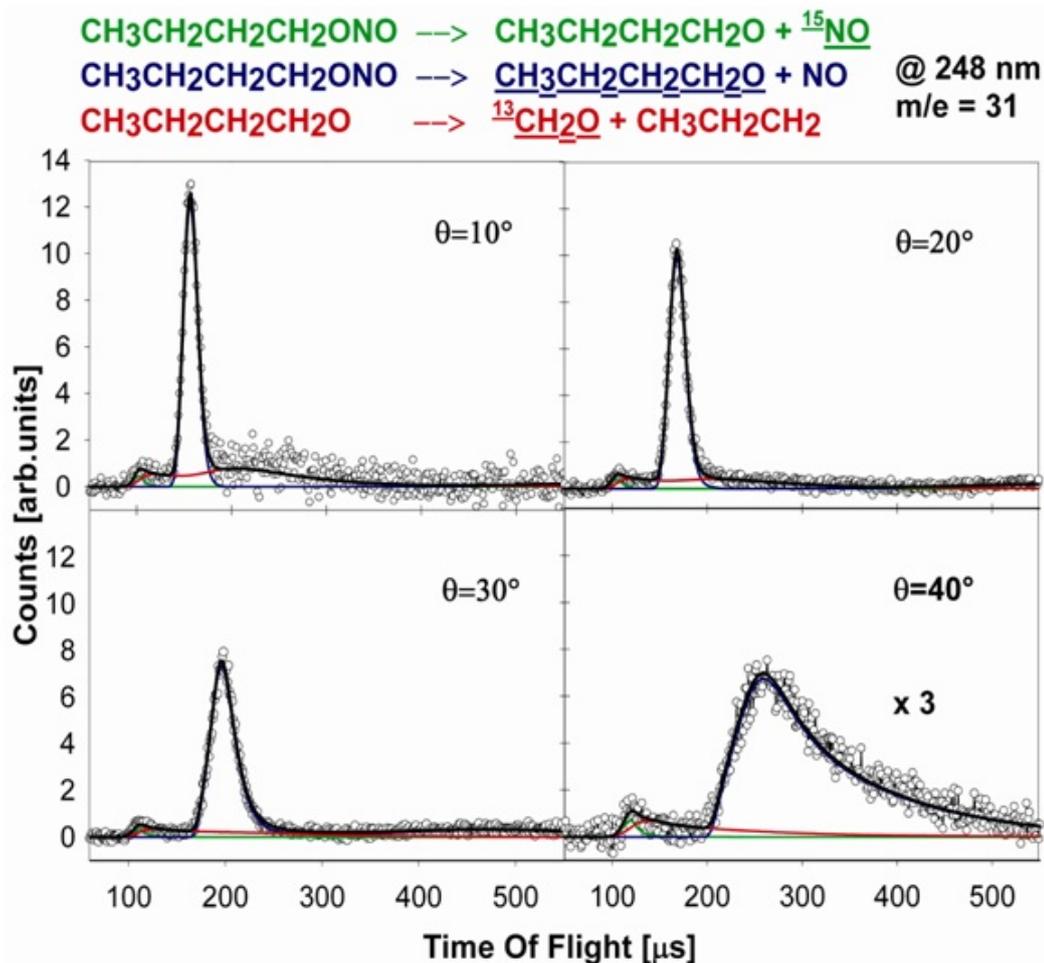


Figure 4.9: Spettri TOF registrati a $m/e=31$ a 10° , 20° , 30° e 40° . Si possono osservare tre contributi dovuti: all'1-butossile che sopravvive (linea blu), ${}^{15}\text{N}{}^{16}\text{O}$ (verde) e ${}^{13}\text{CH}_2\text{ }^{16}\text{O}$ (rosso.)

Negli spettri TOF a massa 31 la linea blu rappresenta il contributo dovuto all'1-butossile che sopravvive mentre le linee verde e rossa rappresentano i contributi, rispettivamente di ${}^{15}\text{N}{}^{16}\text{O}$ e ${}^{13}\text{CH}_2\text{ }^{16}\text{O}$. Questi ultimi contributi sono molto bassi in quanto proporzionali all'abbondanza relativa dell'isotopo ${}^{15}\text{N}$ (0,3%) e del carbonio ${}^{13}\text{C}$ (1,1%).

In figura 4.10 è riportata la $P(E_T)$ utilizzata per simulare il contributo di NO negli spettri TOF a massa 30 del nitrito di n-butile. Questa $P(E_T)$ presenta un massimo di energia traslazionale a 28 kcal/mol, un'energia media traslazionale di 28.6 kcal/mol e, quindi, la frazione, f_T , di energia disponibile che si trasforma in energia traslazionale è pari a 0,36. La stessa $P(E_T)$ dovrebbe simulare anche gli spettri TOF a massa 31 poiché questi sono dovuti al contro-frammento di NO, cioè il radicale 1-butossilico. La simulazione degli spettri a massa 31, utilizzando la precedente $P(E_T)$, sovrastima la componente lenta, come se negli spettri TOF a massa 31 mancasse una parte di molecole di 1-butossile con bassa energia traslazionale, vale a dire internamente eccitate.

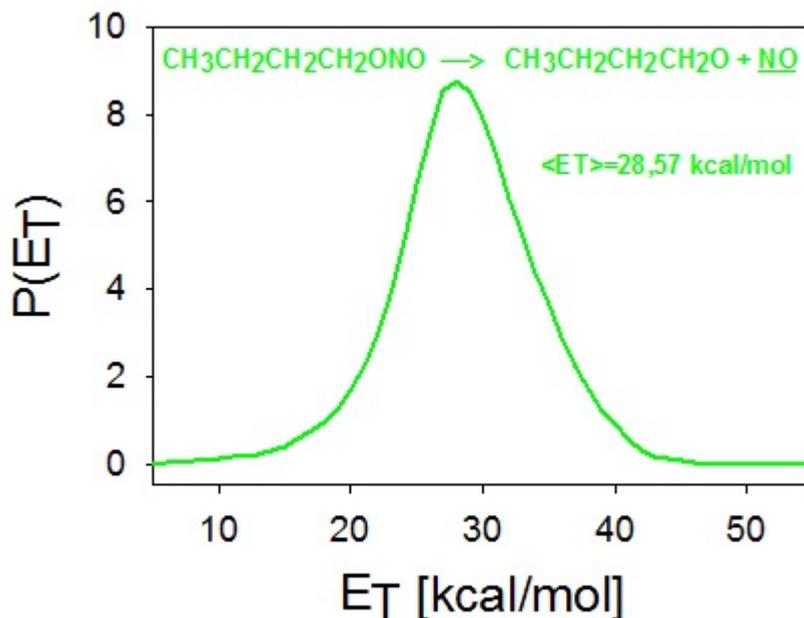


Figure 4.10: Distribuzione di energia traslazionale utilizzata per simulare il canale di perdita di NO dal nitrito di n-butile.

Nella figura 4.11 oltre alla $P(E_T)$ utilizzata per il fit degli spettri TOF del nitrito di n-butile a massa 30 è riportata la $P(E_T)$ utilizzata per simulare gli spettri TOF a massa 31 (la linea in blu). Questa $P(E_T)$ presenta un massimo di energia traslazionale pari a 30 kcal/mol ed un'energia traslazionale media di 30.8 kcal/mol. Da questa figura è chiaro che una parte di 1-butossile (la parte lenta) non è più presente nello spettro TOF, perché queste molecole vengono prodotte con un'eccitazione interna elevata tale da provocare la loro dissociazione (secondaria) per formare aldeide formica e radicale 1-propilico. Il rapporto delle aree di queste due $P(E_T)$ permette di determinare la frazione di radicale 1-butossilico che sopravvive e quella che dissocia. Si è calcolato che il $70 \pm 5\%$ dell'1-butossile dissocia per formare aldeide e radicale 1-propilico, mentre il $30 \pm 5\%$ sopravvive.

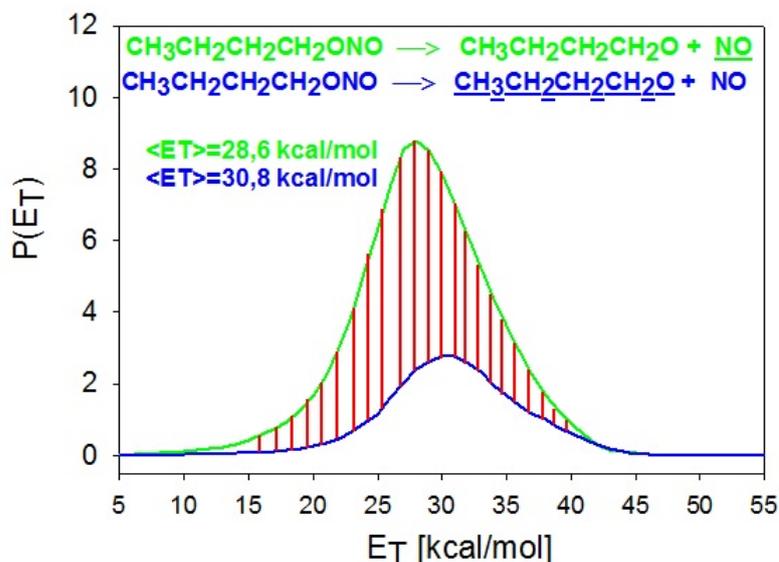


Figure 4.11: Confronto tra la $P(E_T)$ utilizzata per il fit degli spettri TOF a massa 30 (linea verde) e la $P(E_T)$ utilizzata per simulare gli spettri TOF a massa 31 (linea blu). L'area tratteggiata indica la frazione di 1-butossile che non sopravvive perché dissocia.

In figura 4.12 è riportata la $P(E_T)$ utilizzata per simulare il contributo di NO negli spettri TOF a massa 30 del nitrito di iso-butile. Questa $P(E_T)$ presenta un massimo di energia traslazionale pari a 28 kcal/mol, un'energia media traslazionale pari a 29.5 kcal/mol e, quindi, la frazione, f_T , di energia disponibile che si trasforma in energia traslazionale è pari a 0.36.

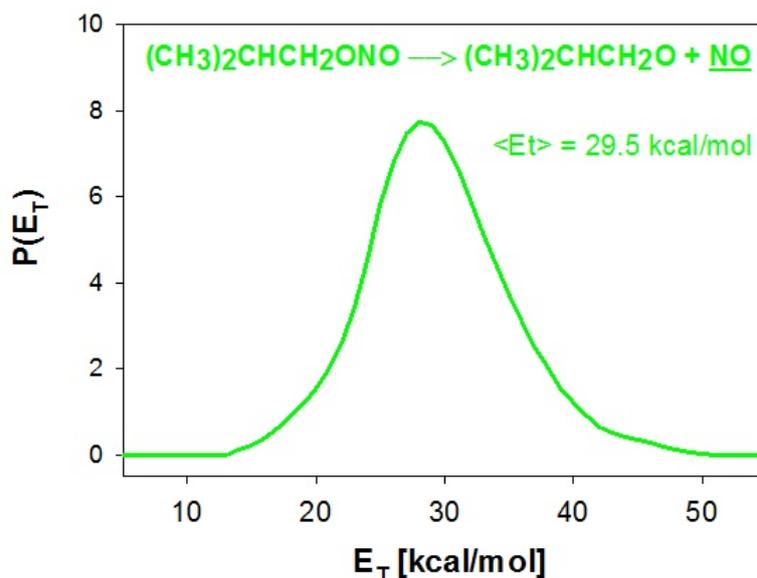


Figure 4.12: Distribuzione di energia traslazionale utilizzata per simulare il canale di perdita di NO dal nitrito di iso-butile.

4.5.2 Dissociazione secondaria del radicale 1-butossilico: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$

Come abbiamo visto nel diagramma energetico (figura 4.4) il radicale 1-butossilico che si forma nel processo di dissociazione primaria, quando viene prodotto con un'eccitazione vibrazionale maggiore di 16.8 kcal/mol non può sopravvivere poiché dissocerà formando aldeide formica e radicale 1-propilico. Questo canale di dissociazione secondaria è stato rivelato mediante la registrazione di spettri TOF a massa 29 (CHO^+), 30 (CH_2O^+ e NO^+), 43 (C_3H_7^+) e 41 (C_3H_5^+) a diversi angoli (5° , 10° , 15° , 20° , 25° , 30° , 35° , 40° , 45° e 50°). In figura 4.8, relativa agli spettri TOF per la m/e 30, sono presenti due contributi, parzialmente sovrapposti, dovuti alla formazione di NO e CH_2O . Il contributo dovuto alla sola aldeide formica può essere determinato a massa 29 (CHO^+) dove è assente il contributo dell' NO . Gli spettri TOF per questa massa, registrati a 10° , 20° , 30° e 50° , sono riportati in figura 4.13. Sempre in questi spettri come si può vedere nella figura prima citata è presente anche un piccolo contributo dovuto alla frammentazione del radicale 1-butossilico che sopravvive.

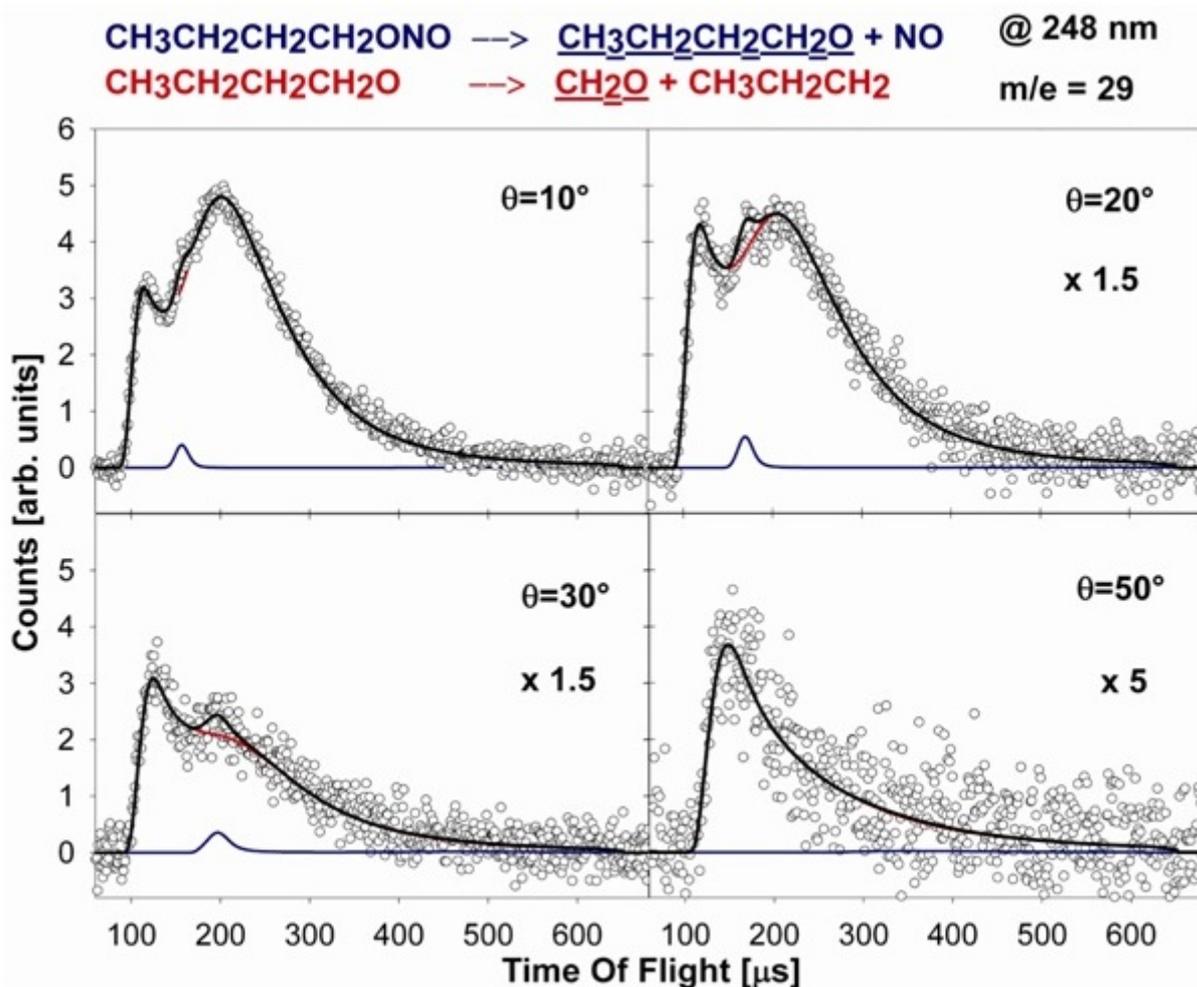


Figure 4.13: Spettri TOF registrati a $m/e=29$ ad angoli 10° , 20° , 30° e 50° . Si può osservare che il contributo maggiore è quello derivante dal frammento di formaldeide (linea rossa). E' inoltre visibile anche il contributo dovuto alla frammentazione di 1-butossile che sopravvive (linea blu).

La formazione del radicale 1-propilico, formatosi dalla dissociazione del radicale 1-butossilico è stato rivelato a massa 43 e 41 a diversi angoli e in figura 4.14 è riportato lo spettro TOF a 20° per la massa 43. Come si può notare anche a questa massa è presente un piccolo contributo dovuto alla frammentazione del radicale 1-butossilico.

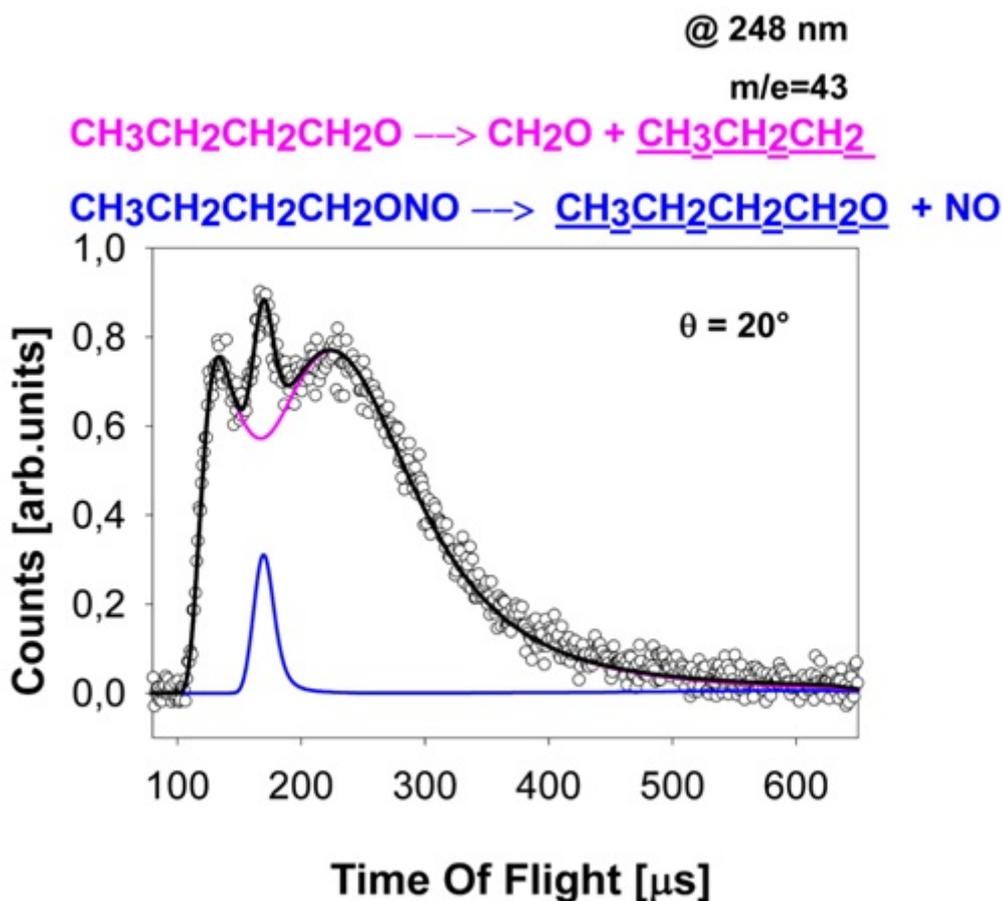


Figure 4.14: Spettro TOF registrato a $m/e=43$ a 20° . Si osserva un contributo principale dovuto al frammento di radicale 1-propilico (linea rosa), e un ulteriore contributo dovuto al foto-frammento di 1-butossile che sopravvive a seguito della ionizzazione dissociativa (linea blu).

Gli spettri TOF a massa 43 e 41 (radicale 1-propilico) e massa 30-29 (aldeide formica) sono stati simulati da due $P(E_T)$ apparentemente diverse mentre, essendo questi due frammenti prodotti nello stesso evento dissociativo, dovrebbero essere simulati da una stessa $P(E_T)$. L'apparente incongruenza è dovuta al fatto che il radicale 1-propilico che viene prodotto con un'eccitazione vibrazionale maggiore di 40.7 kcal/mol non potrà sopravvivere poiché dissocerà per formare metile e etilene (figura 4.4, diagramma energetico). Infatti, le due $P(E_T)$ differiscono solamente nell'intervallo compreso tra 0-8 kcal/mol, mentre per $E_T > 8$ kcal/mol sono identiche. I radicali 1-propilici prodotti con energie traslazionali molto basse sono anche quelli prodotti con energia interna più elevata e sono questi che non sopravvivranno. In figura 4.15 sono riportate le due $P(E_T)$ utilizzate e l'area tratteggiata rappresenta i radicali 1-propilici che dissocieranno (dissociazione terziaria) per formare $\text{CH}_3 + \text{CH}_2=\text{CH}_2$. Anche in questo caso dal rapporto delle aree è stato possibile determinare la

frazione di radicale 1-propilico che sopravvive ($90 \pm 1\%$) e la frazione di quello che dissocia ($10 \pm 1\%$).

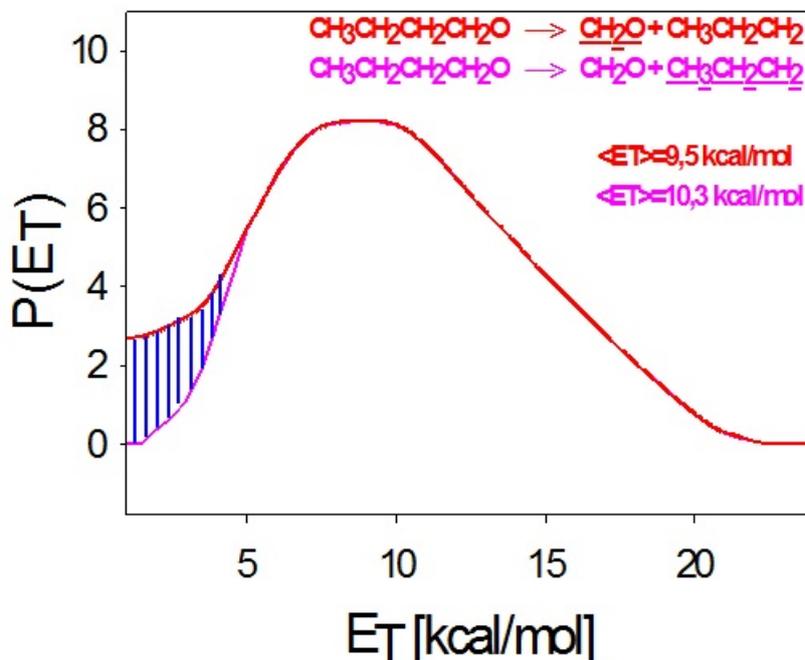


Figure 4.15: Confronto tra la $P(E_T)$ utilizzata per il fit degli spettri TOF a massa 29-30 (linea rossa) e la $P(E_T)$ utilizzata per simulare gli spettri TOF a massa 43 e 41 (linea rosa). L'area tratteggiata indica la frazione di 1-propile che non sopravvive perché dissocia.

4.5.3 Dissociazione secondaria del radicale 2-metil-1-propossilico: (CH_3)₂CHCH₂O

Il radicale 2-metil-1-propossilico che si forma nel processo di dissociazione primaria, quando viene prodotto con un'eccitazione vibrazionale maggiore di 14.5 kcal/mol (figura 4.5) non può sopravvivere poiché dissocerà formando aldeide formica e radicale 2-propilico. Questo canale di dissociazione secondaria è stato rivelato mediante la registrazione di spettri TOF a massa 29(CHO^+), 30(CH_2O^+ e NO^+), 39(C_3H_3^+) e 43 (C_3H_7^+) e a diversi angoli (5° , 10° , 15° , 20° , 30° , 40° e 50°). In figura 4.8 relativa agli spettri TOF per la massa 30 sono presenti due contributi, parzialmente sovrapposti, dovuti alla formazione di NO e CH_2O . Il contributo dovuto alla sola aldeide formica può essere determinato a massa 29 (CHO^+) dove è assente il contributo dell'NO. Gli spettri TOF per questa massa, registrati a 10° , 20° , 30° e 50° , sono riportati in figura 4.16. In questo caso però non è presente nessun contributo dovuto alla frammentazione del radicale 2-metil-1-propossilico perché questo non sopravvive.

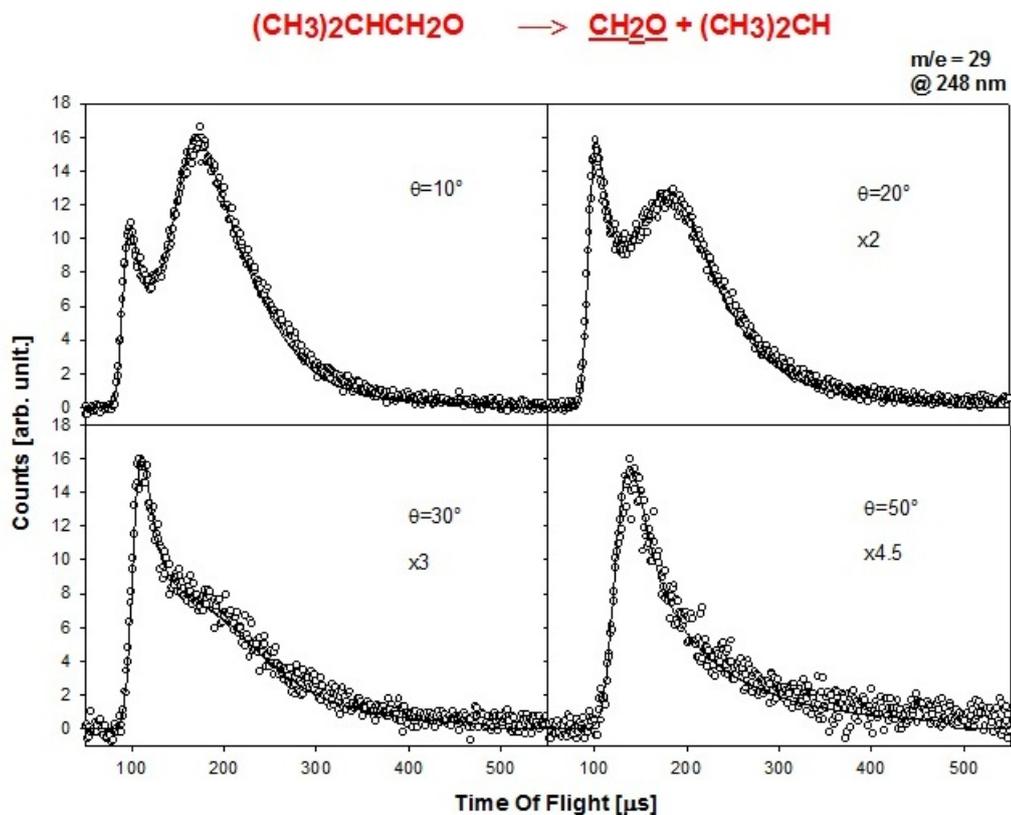


Figure 4.16: Spettri TOF registrati a $m/e=29$ ad angoli 10° , 20° , 30° e 50° . Si può osservare che l'unico contributo, dovuto alla formaldeide (linea rossa), risulta perfettamente coincidente con il fit totale (linea nera).

La formazione del radicale 2-propilico, formatosi dalla dissociazione del radicale 2-metil-1-propossilico è stato rivelato a massa 43 e 39 a diversi angoli e in figura 4.17 sono riportati gli spettri TOF a 10° . Come si può notare anche qui non c'è traccia del radicale 2-metil-1-propossilico.

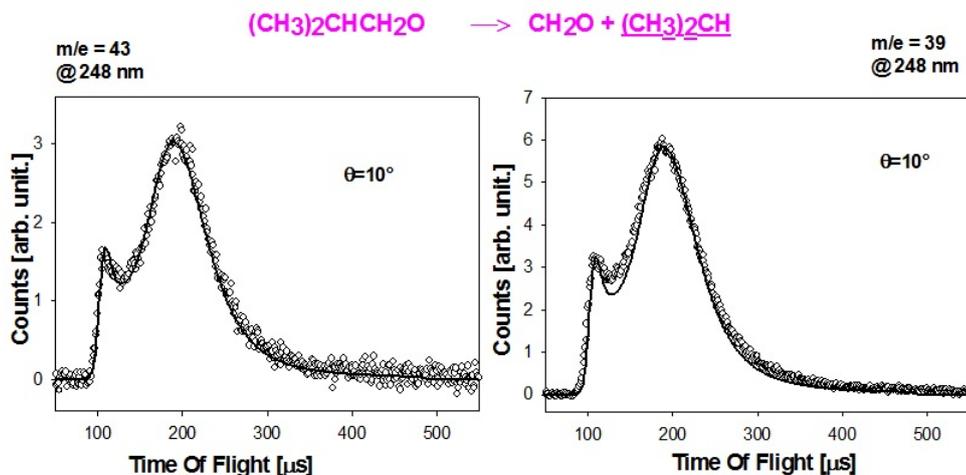


Figure 4.17: Spettro TOF registrato a $m/e=43$ e $m/e=39$ a 10° . In entrambi gli spettri si osserva che l'unico contributo dovuto al frammento di radicale 2-propilico (linea rosa) risulta perfettamente coincidente con il fit totale (linea nera).

Gli spettri TOF a massa 43 e 39 (radicale 2-propilico) e massa 30-29 (aldeide formica) sono stati simulati da due $P(E_T)$ a prima vista diverse mentre, essendo questi due frammenti prodotti nello stesso evento dissociativo, dovrebbero essere simulati da una stessa $P(E_T)$. L'apparente incongruenza è dovuta al fatto che il radicale 2-propilico che viene prodotto con un'eccitazione vibrazionale maggiore di 45.2 kcal/mol non potrà sopravvivere poiché dissocerà per formare idrogeno e propene (figura 4.5). Infatti, le due $P(E_T)$ differiscono solamente nell'intervallo compreso tra 0-8 kcal/mol, mentre per $E_T > 8$ kcal/mol sono identiche. Vi è una seconda evidenza sulla dissociazione terziaria del radicale 2-propilico. Se osserviamo lo spettro TOF della massa 39 notiamo che la simulazione (figura 4.17) nella ragione di separazione tra i due picchi (che corrisponde proprio alla formazione dei frammenti più lenti, cioè con energia traslazionale più bassa) sottostima il segnale sperimentale. Ciò è dovuto al fatto che a massa 39 oltre ad essere presente il contributo derivante dalla ionizzazione dissociativa della massa 43 (radicale 2-propilico) si ha anche il contributo della frammentazione del propene che è il prodotto che si forma dalla dissociazione terziaria del radicale 2-propilico.

I radicali 2-propilici prodotti con energie traslazionali molto basse sono anche quelli prodotti con energia interna più elevata e sono questi che non sopravvivranno.

In figura 4.18 sono riportate le due $P(E_T)$ utilizzate e l'area tratteggiata rappresenta i radicali 2-propilici che dissocieranno (dissociazione terziaria) per formare $H + CH_2=CHCH_2$. Anche in questo caso dal rapporto delle aree è stato possibile determinare la frazione di radicale 1-propilico che sopravvive ($90 \pm 1\%$) e la frazione di quello che dissocia ($10 \pm 1\%$).

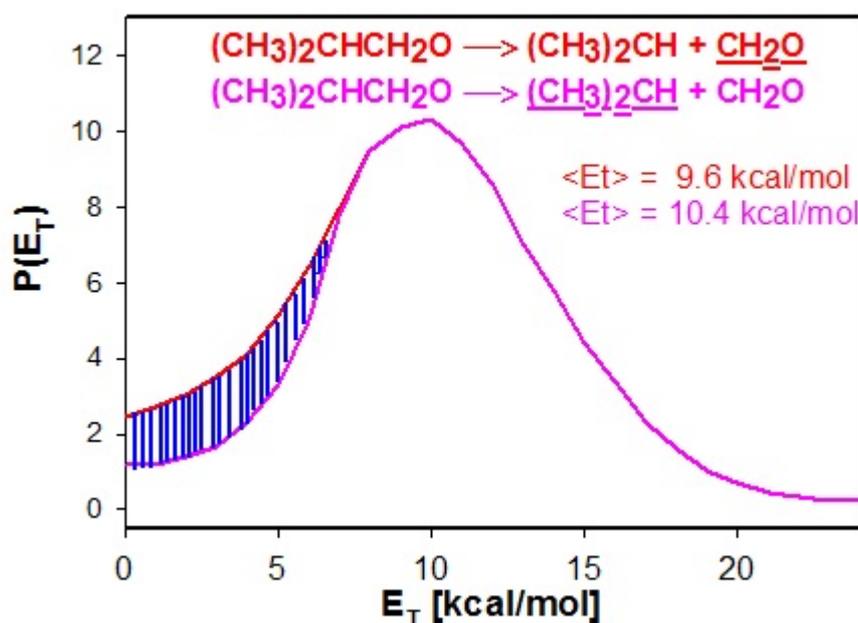


Figure 4.18: Confronto tra la $P(E_T)$ utilizzata per il fit degli spettri TOF a massa 29-30 (linea nera) e la $P(E_T)$ utilizzata per simulare gli spettri TOF a massa 43 e 39 (linea rossa). L'area tratteggiata indica la frazione di 2-propilico che non sopravvive perché dissocia.

I dati relativi a tutte le $P(E_T)$ utilizzate per simulare i sistemi sono riportate in tabella 4.2.

Table 4.2: Caratteristiche delle $P(E_T)$ associate ai diversi canali di dissociazione. Riportiamo per ogni canale l'energia media traslazionale del sistema, l'energia del massimo della distribuzione, la frazione di energia convertita in energia traslazionale, e la percentuale di segnale simulato con la $P(E_T)$. Tra parentesi quadre è evidenziato il frammento per il quale è stata ricavata la $P(E_T)$

Canale	$\langle E_T \rangle$ kcal/mol	E_T max kcal/mol	f_T	%
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{ONO} \rightarrow \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{O} + [\text{NO}]$	28.6	28.0	0.36	100
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{ONO} \rightarrow [\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{O}] + \text{NO}$	30.8	30.0		30
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{O} \rightarrow \text{CH}_3(\text{CH}_2)_2 + [\text{C}_2\text{O}]$	9.5	9.0		100
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{O} \rightarrow [\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2] + \text{C}_2\text{O}$	10.3	9.0		90
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{ONO} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{O} + [\text{NO}]$	29.5	28.0	0.36	100
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{O} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CH} + [\text{CH}_2\text{O}]$	9.6	10.0		100
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{O} \rightarrow [(\text{CH}_3)_2\text{CH}] + \text{CH}_2\text{O}$	10.4	10.0		90

4.6 Discussione e Conclusioni

I risultati ottenuti nel corso del mio lavoro di dottorato sulla fotodissociazione UV di questi due nitriti alchilici a 248 nm sono in ottimo accordo con simili nitriti alchilici studiati da altri gruppi.

Questo accordo è relativo al canale primario di dissociazione che porta alla formazione di NO e di un radicale alcossilico. Infatti è ben noto che lo stato elettronico eccitato S_2 è fortemente repulsivo rispetto al legame RO-NO. Questa caratteristica è confermata dalla distribuzione di energia traslazionale che ha un massimo a valori di E_T molto elevati (28 kcal/mol per entrambi). Poiché l'energia di dissociazione di questo legame per i due nitriti è molto simile [$D_0(\text{n-butilnitrito}) = 33.7$ kcal/mol e $D_0(\text{iso-butilnitrito}) = 35$ kcal/mol], avremo praticamente la stessa quantità di energia disponibile (circa 80 kcal/mol). Anche le distribuzioni di energia traslazionale sono molto simili tra di loro e ciò rende uguale la frazione di energia disponibile che viene trasformata in energia traslazionale (0,36) per i 2 nitriti.

L'obiettivo di questo studio è rivolto principalmente ai processi secondari di decomposizione dei radicali alcossilici inizialmente formati. Una molecola, in assenza di collisioni molecolari, risulta essere stabile se l'energia vibrazionale posseduta è inferiore alla barriera di energia potenziale presente lungo la coordinata di reazione relativa ai possibili processi di dissociazione. Per valutare la stabilità dei due radicali alcossilici prodotti nella dissociazione diretta dei relativi nitriti dobbiamo tener conto dell'energia disponibile, della distribuzione di energia traslazionale e dell'energia interna posseduta dal secondo frammento di dissociazione, cioè dalla molecola di NO.

È noto, da studi effettuati su nitriti alifatici [2], che la molecola di NO prodotta nella dissociazione si forma principalmente nel livello vibrazionale $v=0$ (95%) e solo una piccola parte (5%) in $v=1$. Inoltre NO viene prodotto rotazionalmente eccitato con una energia rotazionale media pari a circa 8 kcal/mol. Ora, a causa della conservazione del momento angolare totale, cioè la somma dei momenti angolari dovuti alla rotazione dei due frammenti prodotti dalla dissociazione, e del momento angolare orbitale, se uno dei due frammenti è rotazionalmente eccitato anche l'altro dovrà esserlo (e ruotare nella direzione opposta) affinché il momento angolare totale sia zero (perché zero è il valore del momento angolare totale della molecola prima della dissociazione). Da ciò deduciamo che anche i due radicali alcossilici dovranno essere prodotti rotazionalmente eccitati, ma la loro energia rotazionale non è nota.

Tenendo conto della distribuzione di energia traslazionale del canale di dissociazione primario, avremo che il radicale 1-butossilico sarà prodotto con un'energia interna compresa tra 34 e 75 kcal/mol se NO è prodotto in $v=0$ o tra 29 e 70 kcal/mol se NO è prodotto in $v=1$, mentre il radicale 2-metil-1-propossilico sarà prodotto con un'energia interna compresa tra 24 e 62 kcal/mol se NO si forma in $v=0$ o tra 19 e 55 kcal/mol se NO si forma in $v=1$. Per ottenere la distribuzione di energia vibrazionale, a questi valori bisogna ancora sottrarre l'eccitazione rotazionale posseduta dai due radicali alcossilici.

E' evidente che questi valori di energia interna sono elevati rispetto alle barriere relative al processo di dissociazione secondaria dei due radicali alcossilici. Ciò porterebbe a sostenere che entrambi i radicali alcossilici dissociano completamente mentre, si è osservato, che il 30% del radicale 1-butossilico che si forma non dà dissociazione secondaria. Invece tutto il radicale 2-metil-1-propossilico non sopravvive perché dissocia per formare aldeide formica e radicale 2-propilico. Vi è in realtà un ulteriore fattore che favorisce la sopravvivenza dei radicali alcossilici formati (internamente eccitati). La produzione dei radicali alcossilici rotazionalmente eccitati ha come conseguenza la generazione di un potenziale centrifugo che ha come effetto quello di aumentare le barriere di energia potenziale (cioè bisogna tener conto della barriera effettiva che è data dalla somma della barriera meccanica e di quella centrifuga).

Il 30% del radicale 1-butossilico sopravvive, mentre non sopravvive il radicale 2-metil-1-propossilico perché l'altezza della barriera, relativa alla dissociazione secondaria, è più elevata di oltre 2 kcal/mol per il primo radicale rispetto al secondo. Inoltre è anche possibile che la barriera centrifuga, sempre del primo radicale, sia più elevata di quella del secondo. In base ai diagrammi energetici dei due alcossidi (figure 4.4 e 4.5) possiamo dedurre che per il radicale 1-butossilico la reazione unimolecolare maggiormente favorita, da un punto di vista energetico, è l'isomerizzazione a radicale γ -idrossibutilico; questi però una volta formatosi non dissocerà per formare etilene più α -idrossietile oppure idrogeno più il corrispondente alcol γ insaturo poiché l'altezza delle barriere di queste due reazioni è molto più grande rispetto all'altezza della barriera del processo di isomerizzazione inverso.

Quindi, in definitiva, l'1-butossile scomparirà per formare aldeide formica e radicale 1-propilico.

Il radicale 2-metil-1-propossilico può dare origine a due diversi canali di dissociazione con

formazione di aldeide formica più radicale 2-propilico e aldeide isopropilica più idrogeno, oppure può isomerizzare per formare il radicale 3-idrossi-2-metil-1-propilico.

Comunque l'altezza della barriera per formare formaldeide più radicale 2-propilico è molto più bassa rispetto a quelle relative agli altri due processi unimolecolari. È quindi chiaro che questo canale di dissociazione sarà fortemente favorito rispetto agli altri due. Dunque dalla decomposizione del radicale ci si aspetta di formare esclusivamente formaldeide più radicale 2-propilico.

Quindi vediamo che entrambi i radicali alcossilici daranno essenzialmente come prodotti di decomposizione aldeide formica e un radicale alchilico. Infine abbiamo osservato dall'analisi dei dati sperimentali che i radicali alchilici formati dalla decomposizione dei relativi radicali alcossilici potranno avere eccitazione vibrazionale tale da decomporre a loro volta (dissociazione terziaria). Abbiamo osservato che per entrambi i radicali alchilici il 10% dava origine ad un processo di dissociazione terziaria e più precisamente il radicale 1-propilico decomporrà per formare $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{CH}_3$ mentre il radicale 2-propilico dissocerà per formare $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{H}$.

Bibliography

- [1] P. Wayne, *Chemistry of Atmosphere*, third edn., Oxford University Press, **2000**.
- [2] X.F. Yue, J.L. Sun, C.H. Zhou, S.B. Cheng, H.M. Yin and K.L.Han, *Chem. Phys. Lett.*, **452** 14 (2008)
- [3] *Ab Initio* calculation, level of theory B3LYP/6-311+G(2d,p)//QCISD(T)/cc-pvdz
- [4] C.S. Effenhauser, P. Felder and J. Robert Huber, *J. Phys. Chem.*, **94** 296 (1990)
- [5] X.F. Yue, J.L. Sun, H.M. Yin, Q. Wei and K.L. Han, *J. Phys. Chem.*, **113** (2009)
- [6] W. Wagner and K. Levsen, *Int. J. of Mass Spectr. and Ion Phys.*, **38** 147, (1991)
- [7] R. Vasudev, R.N. Zare, *Chem. Phys. Lett.*, **96** 399, (1983)
- [8] J. August, M. Brouard, M. P. Docker, C. J. Milne, J. P. Simons, R. Lavi, S. Rosenwaks, D. Schwartz-Lavi *J. Phys. Chem.*, **92** 5485 (1988)
- [9] P. Morabito and J. Heicklen, *Int. J. Chem. Kinet.*, **17**, 535-546 (1985).
- [10] S. Zabarnick and J. Heicklen, *Int. J. Chem. Kinet.*, **17**, 477-501(1985).
- [11] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel *et al.*, GAUSSIAN 03, Revision B. 01, M. J. Frisch, Gaussian Inc., Pittsburgh PA 2003.
- [12] R.G. Parr, W. Yang, "Density Functional Theory of atoms and molecules" Oxford Press 1989.
- [13] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **97**, 9137 (1992).
- [14] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **98**, 5648 (1992).ala
- [15] C. Peng, P.Y. Ayala, H.B. Schlegel and M.J. Frisch, *J. Comp. Chem.*, **17**, 49 (1996)
- [16] C. Peng and H.B. Schlegel, *Israel J. Chem.*, **33**, 449 (1994)
- [17] C. Gonzalez and H.B. Schlegel, *J. Chem. Phys.*, **90**, 2154 (1989)
- [18] J. A. Pople, M. Head-Gordon, and K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.*, **87**, 5968 (1987).
- [19] T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.*, **90**, 1007 (1989).
- [20] R. Mèreau, M.T. Rayez, F. Caralp and J.C. Rayez, *PCCP* (2000)

Chapter 5

Fotodissociazione a 248 nm del Radicale Isopropilico

5.1 Introduzione

Lo studio della fotodissociazione UV del radicale isopropilico è parte di quella linea di ricerca volta a determinare la dinamica della decomposizione unimolecolare dei radicali alchilici. I radicali alchilici sono un importante intermedio nei processi di combustione, nelle reazioni fotochimiche della terra e delle atmosfere planetarie (per esempio Titano [1,2]).

I risultati sperimentali possono essere comparati con le stime basate sulla teoria Rice-Ramsper-Kassel-Marcus (RRKM [1,2]) e quindi verificare la validità delle ipotesi applicate per lo studio della dinamica del sistema.

La possibilità di usare la teoria statistica si basa sull'assunzione che la distribuzione di energia nei diversi modi normali di vibrazione sia più rapida del processo di dissociazione (assunzione di ergodicità). In queste condizioni l'energia disponibile può essere statisticamente ripartita tra differenti gradi interni di libertà.

Un buon accordo tra risultati sperimentali e teorici si è ottenuto per molecole come il radicale allilico [5] e per il radicale propargilico [6,7].

Un comportamento non-RRKM è stato proposto per interpretare la fotodissociazione del radicale etilico [8] e tert-butilico [9]. Per questi ultimi radicali si è ottenuta una costante microcanonica di velocità associata al canale di perdita di idrogeno atomico di diversi ordini di grandezza inferiore a quella calcolata mediante la teoria RRKM.

Recentemente il radicale isopropilico è stato oggetto di uno studio [11] per verificare se il comportamento non-RRKM possa essere considerato una caratteristica di tutti i radicali alchilici saturi.

Lo studio sperimentale usa una tecnica pump-probe risolta nel tempo. La scala temporale è nei nanosecondi ed il sistema di rilevamento per gli atomi di idrogeno è la ionizzazione multifotonica (REMPI). Questi risultati sembrano confermare l'ipotesi di comportamento

non-RRKM per i sistemi di radicali alchilici saturi.

E' stata misurata una costante di velocità microcanonica per il canale di perdita di H quattro ordini di grandezza inferiore a quella ottenuta dai calcoli della teoria RRKM.

Durante il mio dottorato, lo studio della fotodissociazione del radicale isopropilico a 248 nm mediante spettroscopia traslazionale dei fotoframmenti ha evidenziato un buon accordo con le costanti di velocità microcanoniche ottenute dalla teoria RRKM e mi ha dato la possibilità di sviluppare un nuovo modello cinetico per giustificare le costanti microcanoniche apparenti ottenute da Ficher *et al.* [11].

Il radicale isopropilico presenta nello stato elettronico fondamentale una simmetria C_S (Figura 5.13(a)) [10]. Lo spettro di assorbimento (figura 5.1) ha un grande banda non strutturata tra i 260 e 240 nm [12], indice di un processo di decadimento rapido dallo stato elettronico eccitato.

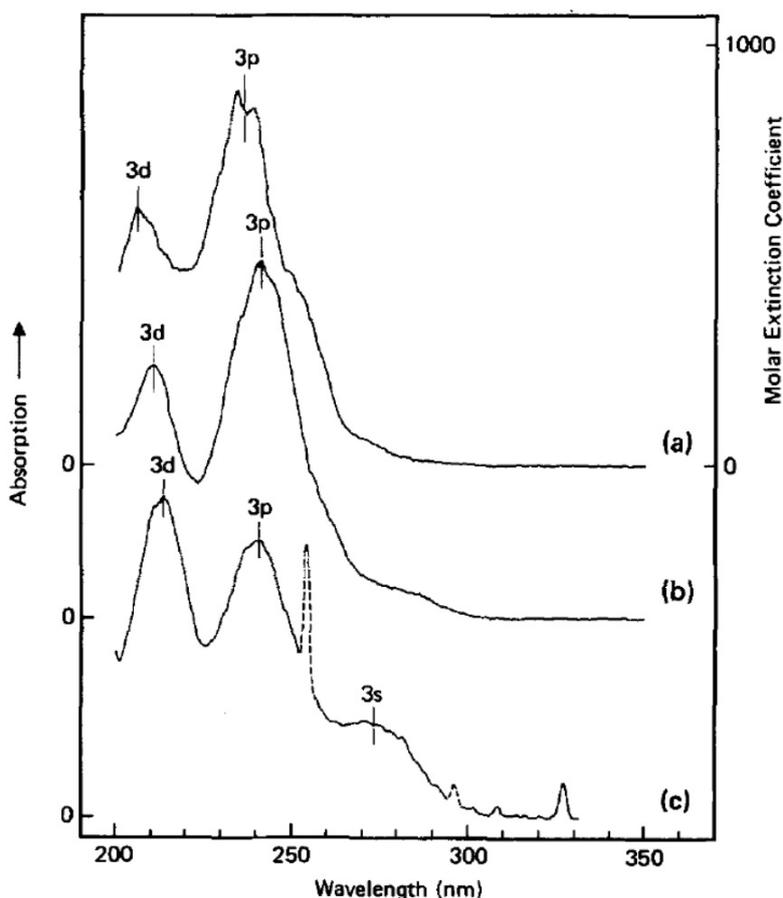


Figure 5.1: spettro di assorbimento del radicale isopropilico (a), radicale isobutilico (b) e 1,1,1-trimetil-2-propil radicale (c) [12]. Il coefficiente di estinzione molare è riportato solo per la figura (a)

Intorno a 250 nm avviene la transizione elettronica ${}^2A_1 \leftarrow X^2A_1$, eccitazione di un elettrone nello stato di Rydberg 3p. Il rapido meccanismo di decadimento dallo stato eccitato a

248 nm può essere identificato da un processo di conversione interna dallo stato di Rydberg allo stato elettronico fondamentale.

La dissociazione diretta non è stata presa in considerazione avendo effettuato misurazione di distribuzione angolare in luce polarizzata che ha evidenziato un comportamento isotropico del radicale ¹.

Dopo l'eccitazione prodotta usando un fotone a 248 nm si verifica un processo di rapida conversione interna che produce il radicale 2-propilico nello stato elettronico fondamentale, ma con un'energia interna vibrazionnale di ~ 115 kcal/mol.

Per la fotodissociazione a 248 nm, è stato possibile identificare, mediante la tecnica PTS, i seguenti tre canali di dissociazione:

1. Perdita di idrogeno atomico dal radicale isopropilico:



2. Perdita di idrogeno molecolare:

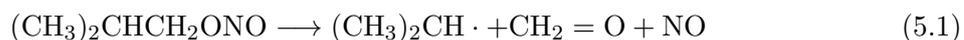


3. Isomerizzazione del radicale 2-propilico a radicale 1-propilico e rottura del legame carbonio carbonio $\alpha - \beta$ con formazione di radicale metilico e etilene



5.2 Parte Sperimentale

L'apparato sperimentale per esperimenti di PTS è descritto nel capitolo 2 e nell'appendice C. Il radicale isopropilico viene prodotto mediante pirolisi "flash" dal nitrito di isobutile, diluito utilizzando come gas di trasporto He ad una concentrazione di 0.1%. Il processo di produzione del radicale a partire dal nitrito è descritto nel capitolo 4. La reazione sfruttata per produrre il radicale isopropilico è a seguente:



Lo studio effettuato sulla pirolisi del nitrito di isobutile ha mostrato che la migliore temperatura di decomposizione è localizzata tra i 900 e i 1000 K.

La velocità di flusso del fascio molecolare supersonico in questi esperimenti è di ~ 2800 m/s. La radiazione UV a 248 nm è stata prodotta mediante un laser ad eccimeri di KrF con una durata dell'impulso di 30 ns ed un energia di 4a mJ/impulso.

¹Per maggiori dettagli vedi appendice E

5.3 Risultati sperimentali ed analisi

In tutti gli spettri di tempo di volo (Time Of Flight - TOF) mostrati in questa sezione, i dati sperimentali sono rappresentati da cerchi vuoti e la simulazione dei dati in linee continue. Nel caso di più contributi necessari per simulare uno spettro TOF, il segnale totale è in nero, mentre i singoli contributi colorati.

Tutti gli spettri TOF sono normalizzati per il numero di impulsi laser usati per l'acquisizione e per la potenza del laser. Per riportare tutti i dati alla stessa scala è stato applicato ai segnali più deboli un coefficiente di scala riportato nella singola figura. Tutti gli spettri TOF sono stati comunque moltiplicati per 10.000 per riportare i dati a numeri interi.

Nella distribuzione di energia traslazionale ($P(E_T)$) c'è un'incertezza sulle prime 2-3kcal/mol. La causa di questa incertezza deriva dalla cinetica del processo. I contributi delle masse che possiedono questa energia traslazionale è rilevabile ad angoli inferiore ai 3°. Al di sotto di questo angolo, però, non è possibile registrare spettri TOF poichè si ha un parziale ingresso del fascio molecolare all'interno del detector e quindi un rapporto segnale/rumore elevato. La simulazione di tutti gli spettri TOF è stata ottenuta utilizzando il programma CMLab4, sviluppato durante il mio dottorato (per le equazione che sono state usate e le diverse approssimazioni e per il codice sorgente del programma vedere l'appendice E).

5.3.1 canali di perdita di H e H₂

Per i canali di perdita di idrogeno atomico e molecolare sono stati registrati spettri TOF con rapporto massa/carica (m/e) 42, 41 e 39. Per ciascuna massa sono stati registrati spettri TOF ad angoli compresi tra 3 e 12 gradi, con uno step di 1 grado.

Per verificare l'assenza del contributo negli spettri TOF del segnale proveniente dalla fotodissociazione della molecola precursore (il nitrito di isobutile) è stata monitorata l'assenza di segnale a m/e 43 (vedi capitolo 4). Non ci sono state evidenze di segnale a questa massa dove la ionizzazione dissociativa del frammento $(CH_3)_2CHCH_2O\cdot$ dà segnale (frammento prodotto dall'eventuale presenza di nitrito non pirolizzato, per maggiori dettagli vedere capitolo 4).

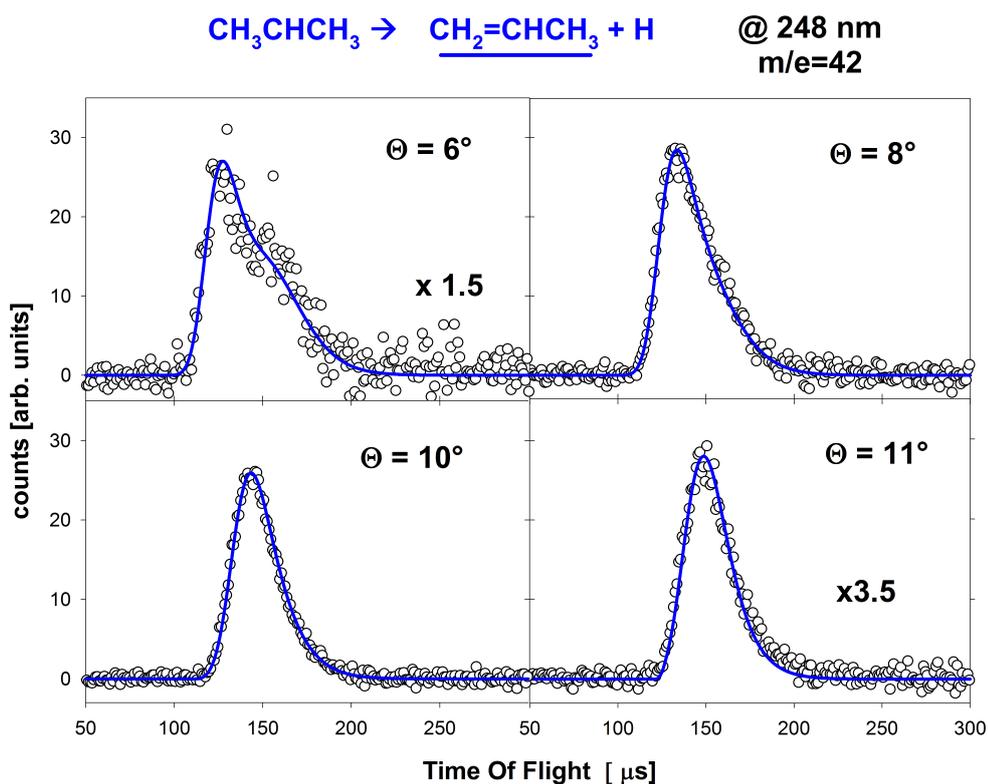


Figure 5.2: Spettri TOF registrati a $m/e=42$ ad angoli di 6, 8, 10 e 11 gradi. Il segnale è dovuto alla presenza del propene dal canale $\text{C}_3\text{H}_7 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}$. A 6° è possibile vedere la mancanza di segnale nella parte centrale del TOF dovuta alla decomposizione secondaria del propene dopo assorbimento di un secondo fotone.

In figura 5.2 sono mostrati gli spettri TOF registrati a $m/e=42$. In questi TOF è presente il segnale dovuto al propene, formatosi dalla perdita di idrogeno atomico dal radicale isopropilico.

In figura 5.3 è riportata a $P(E_T)$ usata per simulare questo canale.

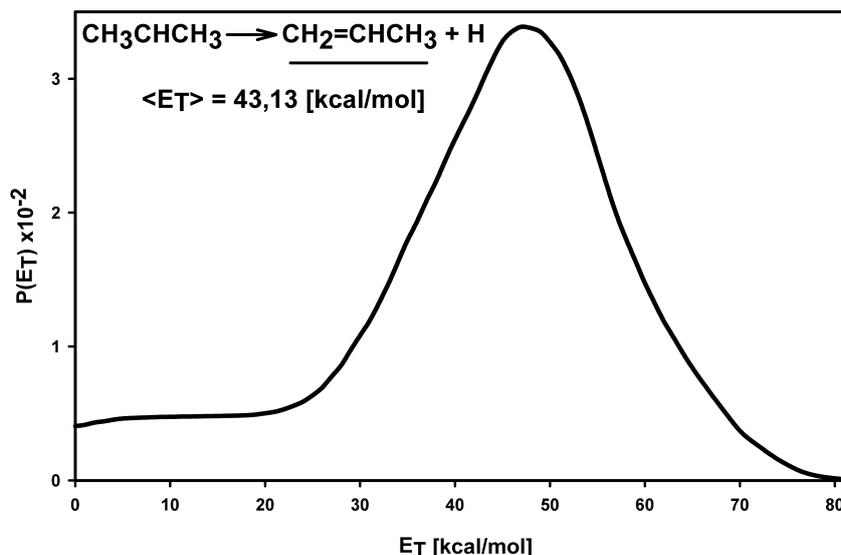


Figure 5.3: $P(E_T)$ usata per la simulazione dello spettro TOF a $m/e=42$. L'andamento della distribuzione è coerente con un meccanismo di decomposizione di un propene internamente caldo. Questo meccanismo è stato identificato con una decomposizione secondaria del propene a seguito dell'assorbimento di un secondo fotone quando il propene possiede un'energia interna maggiore di ≥ 30 kcal/mol (vedi capitolo 5.5).

La $P(E_T)$ presenta un picco ad energia traslazionale di $\simeq 47$ kcal/mol e un'energia traslazionale media di $\langle E_T \rangle \simeq$ di 43 kcal/mol (tutti i dati relativi alle $P(E_T)$ usati per la simulazione degli spettri TOF del radicale isopropilico sono mostrate in tabella 5.1).

Come è possibile vedere negli spettri TOF mostrati in figura 5.2, tra gli 11 e i 6 gradi c'è una variazione nella forma del picco.

A 6 gradi si ha una perdita di segnale nella parte centrale dello spettro TOF.

E' possibile giustificare questo andamento mediante un processo di assorbimento secondario di un fotone quando il propene presenta un'energia interna maggiore di 30 kcal/mol. A questa energia, l'energia traslazionale del propene è < 45 kcal/mol (vedi discussione paragrafo 5.5).

In queste condizioni la somma dell'energia interna del propene più l'energia del fotone a 248 nm è pari alla prima banda di assorbimento del propene [13, 14].

Il propene che assorbe il secondo fotone ha un'energia interna tale da aprire molti canali secondari di dissociazione e quindi una diminuzione di segnale per quelle molecole di propene che hanno una bassa energia traslazionale (alta energia interna).

Le $P(E_T)$ usate per simulare i segnali di decomposizione secondaria sono ricavati da un recente studio di PTS del propene a 157 nm [15].

Può essere interessante notare come a 6 gradi lo spettro TOF presenti la forma tipica dei contributi veloci ad angoli bassi.

Infatti, a piccoli angoli, il cerchio di Newton (vedi capitolo 2) delle molecole veloci, e quindi dei frammenti con il cerchio di Newton grande, viene incrociato dall'asse del detector in due differenti punti (uno veloce ed uno lento).

In figura 5.4 sono mostrati gli spettri TOF registrati a $m/e=41$. La variazione della forma a bassi angoli, rispetto al segnale a $m/e=42$, mostra la presenza di un nuovo canale di dissociazione a partire da $m/e=41$, che si aggiunge al segnale di ionizzazione dissociativa del propene a $m/e=41$.

Questo canale è stato identificato come perdita di idrogeno molecolare dal radicale isopropilico.

In figura 5.5 è rappresentata la $P(E_T)$ usata per simulare questo canale. Questa distribuzione mostra un picco a ~ 8 kcal/mol ed un'energia media traslazionale di 8.28 kcal/mol.

Il massimo dell'energia traslazionale alla quale è possibile vedere il segnale negli spettri TOF è di ~ 50 kcal/mol.

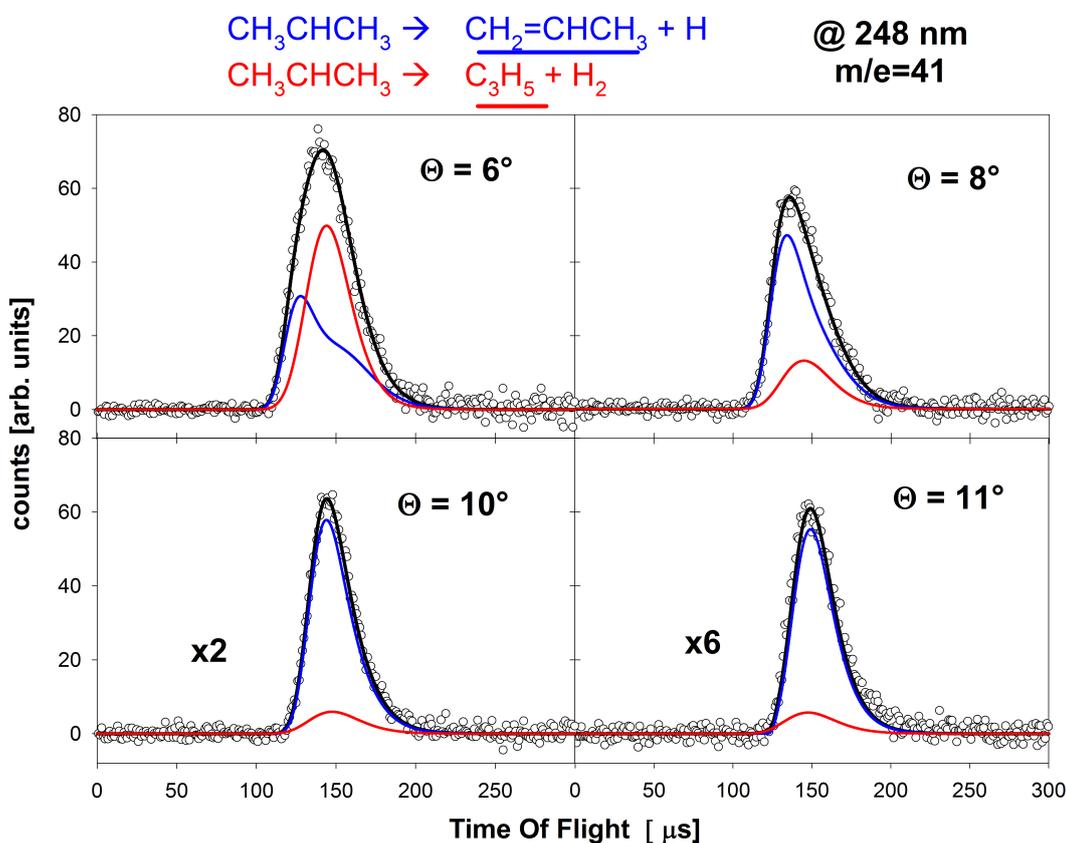


Figure 5.4: Spettri TOF registrati a $m/e=41$ a 6, 8, 10 e 11 gradi. Sono presenti due diversi contributi derivati dalla ionizzazione dissociativa del frammento pesante del canale di perdita di H (linea blu) e dalla ionizzazione del frammento prodotto dalla perdita di H_2 dal radicale isopropilico (linea rossa).

E' possibile identificare sei diversi meccanismi che possono portare alla perdita di idrogeno molecolare dal radicale con formazione di tre diversi isomeri: il radicale allilico, l'1-propenile e il 2-propenile. Questi frammenti possono essere prodotti dal radicale 2-propilico e 1-propilico (dopo isomerizzazione).

Rilevando il solo frammento pesante non è possibile distinguere e separare i diversi con-

tributi per ciascun canale.

A m/e 41 non è possibile vedere i canali di perdita di H dal propene (i canali che si aprono dopo l'assorbimento del secondo fotone) (per maggiori dettagli vedere il capitolo 5.5).

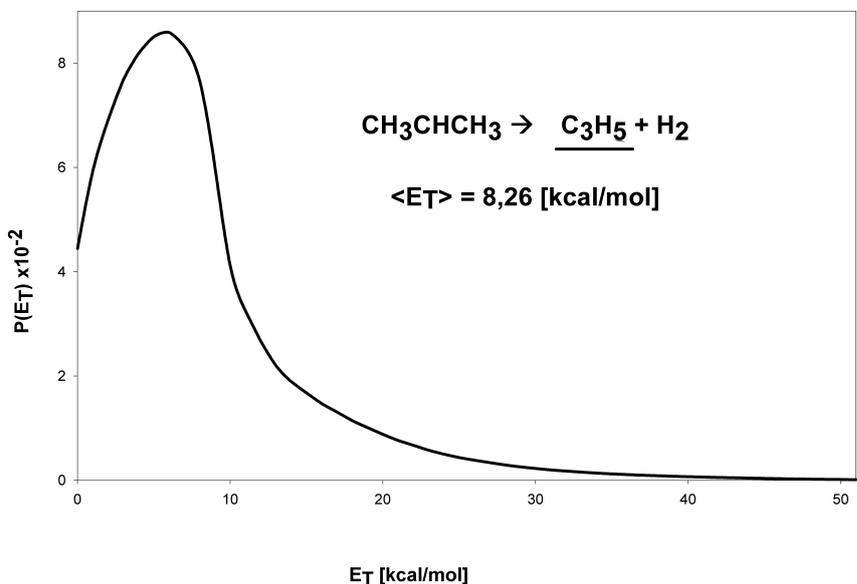


Figure 5.5: $P(E_T)$ usata per simulare il canale di perdita di H_2 dal radicale isopropilico.

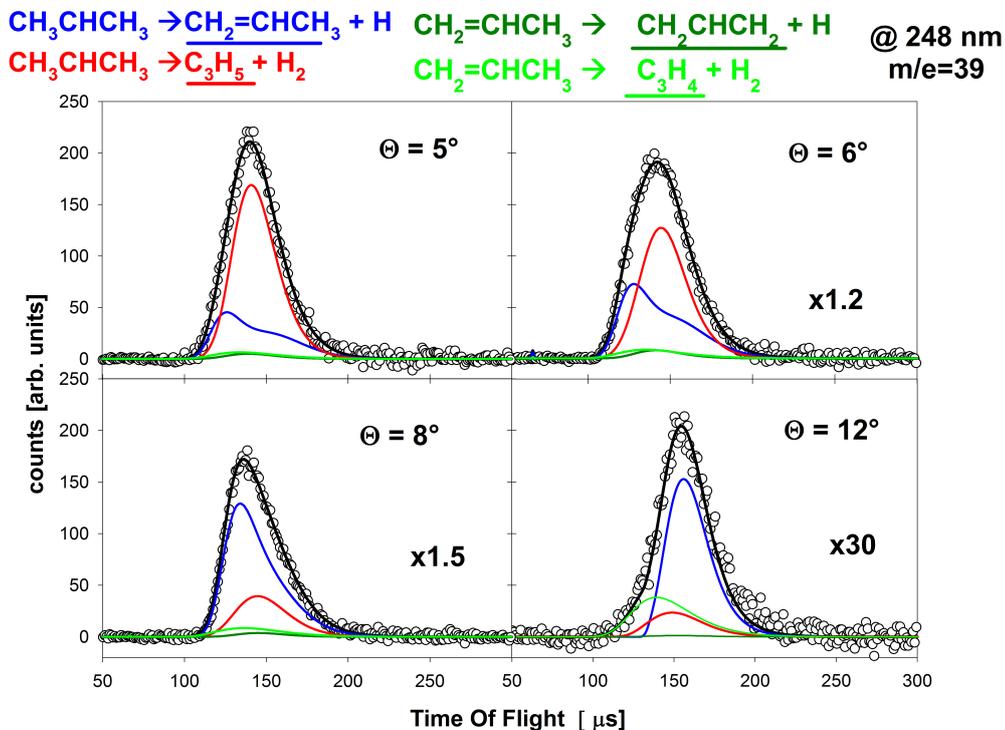


Figure 5.6: TOF registrati a $m/e=39$ a 5° , 6° , 8° e 12° . Oltre alla rivelazione dei prodotti di ionizzazione dissociativa dei frammenti pesanti dei canali di H e H_2 dal radicale si osservano i contributi dovuti alla fotodissociazione secondaria del propene. In particolare il canale di H_2 è osservato come una intensa spalla sul lato veloce del TOF a 12° .

In figura 5.6 sono riportati i TOF registrati a $m/e=39$ ad angolo di 5° , 6° , 8° e 12° . Come si può osservare risulta necessario inserire dei contributi aggiuntivi per poter simulare correttamente il segnale di questa massa.

In particolare a 12° è possibile notare la presenza di una spalla nel lato veloce della distribuzione dei tempi di volo, che può essere attribuita al canale di perdita di idrogeno molecolare dalla fotodissociazione secondaria del propene.

Anche se il suo contributo risulta essere molto basso, per il corretto fit dei TOF risulta esser necessario inserire il segnale derivante dal canale di perdita di idrogeno atomico dal propene che ha assorbito il secondo fotone, rivelabile come frammentazione per ionizzazione dissociativa della $m/e=40$ prodotta dal canale $C_3H_6 \rightarrow C_3H_4 + H + H$.

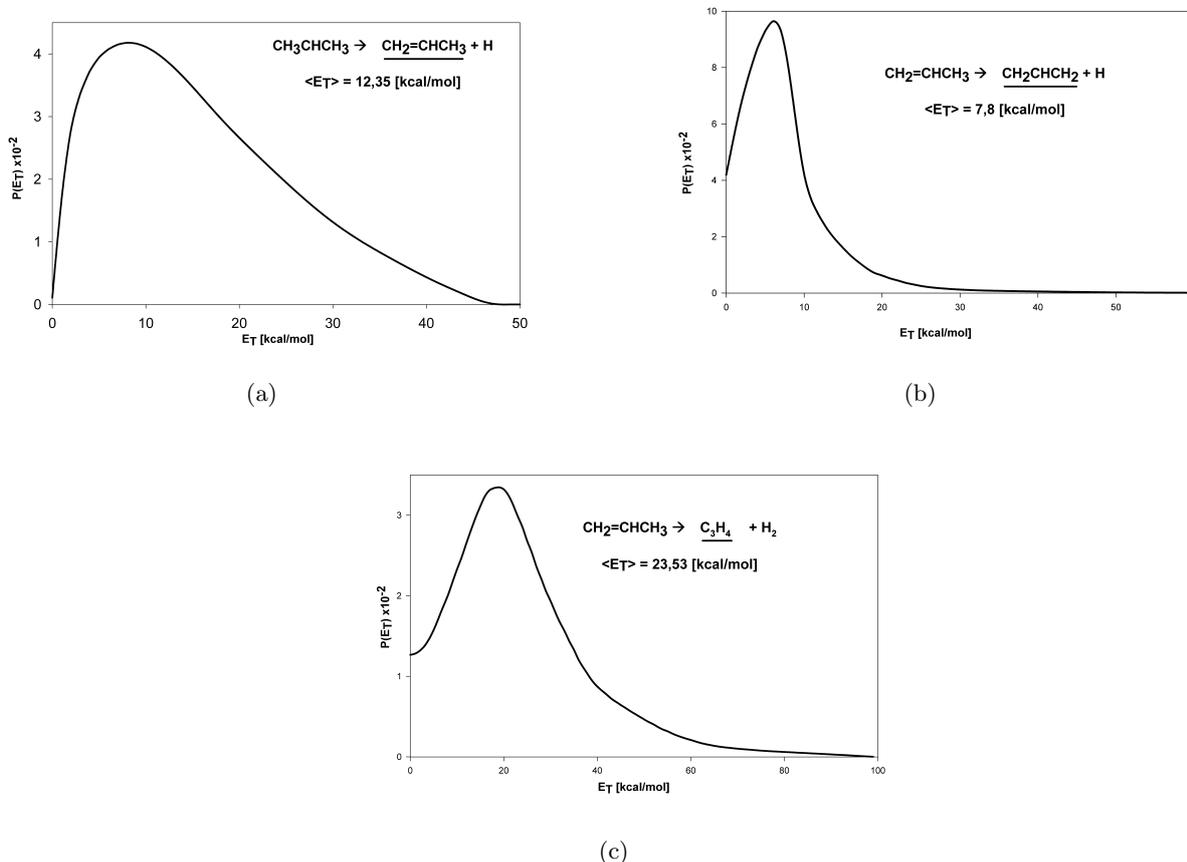


Figure 5.7: In figura 5.7(a) è riportata la distribuzione di energia traslazionale, relativa alla frazione di propene che assorbe il secondo fotone, ottenuta da Fischer *et al.* [11]. Nelle figura 5.7(b) 5.7(c) sono riportate le distribuzioni di energia traslazionale relative ai canali di perdita di idrogeno atomico e molecolare per la decomposizione secondaria del propene, a seguito dell'assorbimento del secondo fotone, ottenute da Lee *et al.* [15]

In figura 5.7(b),5.7(c) sono riportate le distribuzioni di energia traslazionale dei due canali di dissociazione del propene osservati a $m/e=39$ [15].

Trattandosi di processi secondari, per la loro simulazione è necessaria la conoscenza della distribuzione di energia traslazionale del processo primario da cui derivano, quindi della

distribuzione di energia traslazionale della frazione di propene che assorbe il secondo fotone.

Non potendo misurare sperimentalmente tale distribuzione, come $P(E_T)$ primaria è stata utilizzata quella ricavata mediante studi Doppler-LIF [11], ottenuta rivelando atomi di idrogeno (figura 5.7(a)).

Canale $C_2H_4 + CH_3$

Per il canale di rottura del legame carbonio-carbonio successivo al processo di isomerizzazione del radicale 2-propilico a radicale 1-propilico, sono stati registrati i TOF a $m/e=26$. In figura 5.8 sono riportati una selezione dei TOF registri a $m/e=26$ scegliendo di mostrare gli angoli 11° , 20° e 30° , mentre nelle figure 5.9 e 5.10 sono riportate tutte le $P(E_T)$ necessarie al fit.

Osservando il TOF a 11° si può notare come esso possa subito essere distinto in due contributi:

1. Un picco sul lato lento, imputabile al segnale dovuto alla ionizzazione dissociativa dei frammenti neutri prodotti dai canali di perdita di H e H_2 , sia dal radicale 2-propilico, che dal propene che ha assorbito il secondo fotone
2. Una spalla sul lato veloce, dovuta invece a canali di rottura del legame C-C.

La loro presenza è confermata andando a registrare i TOF ad angoli di 20° e 30° ai quali non sono più rivelabili i canali di H e H_2 sia dal radicale che dal propene.

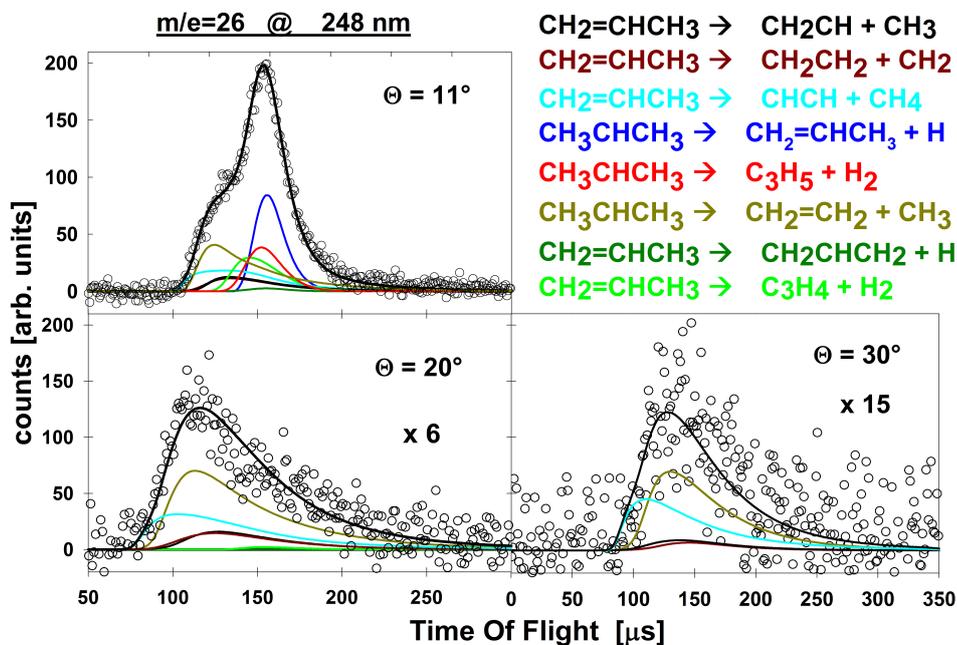


Figure 5.8: TOF registrati a $m/e=26$ a 11° , 20° , 30° . I colori relativi ad ogni contributo sono riportati in figura.

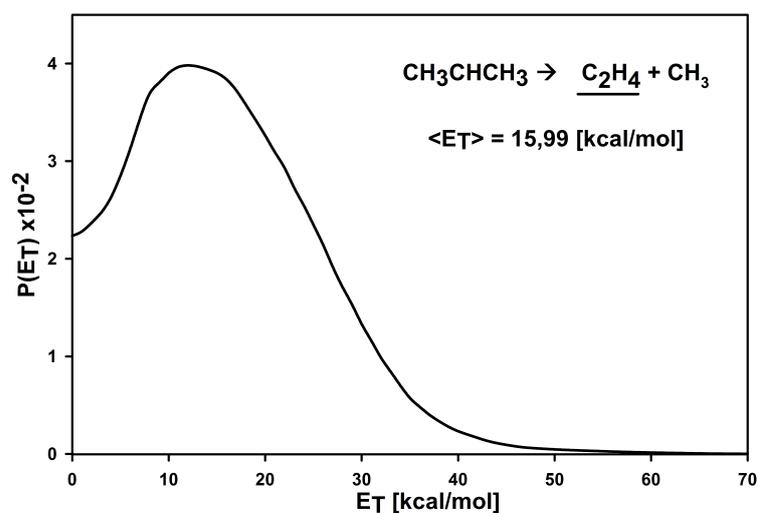
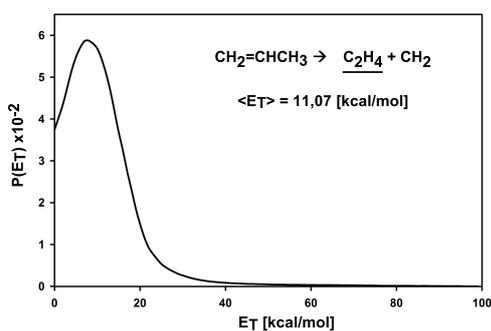
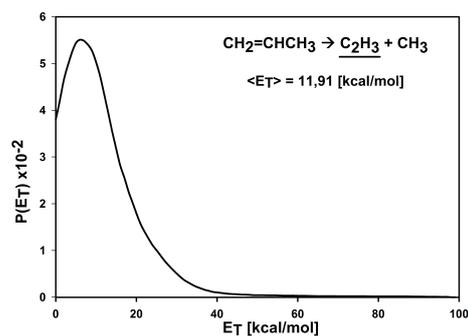


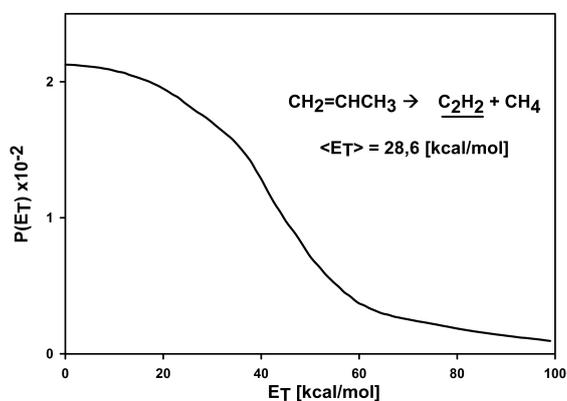
Figure 5.9: $P(E_T)$ utilizzata per simulare il canale di rottura del legame C-C nella dissociazione dell'1-propile ottenuto per isomerizzazione del radicale 2-propilico



(a)



(b)



(c)

Figure 5.10: $P(E_t)$ utilizzate per simulare i canali di rottura del legame C-C nella dissociazione secondaria del propene, a seguito dell'assorbimento di un secondo fotone.

La possibilità di rivelare i canali di rottura del legame C-C ad angoli maggiori rispetto ai canali di perdita di H e H₂ è dovuto al fatto che la velocità che acquistano i frammenti nel sistema di riferimento del centro di massa dipende dall'energia traslazionale associata con il particolare canale di dissociazione e dal rapporto delle masse dei frammenti.

$$E_T = \frac{1}{2} \left(\frac{m_1 + m_2}{m_2} \right) m_1 u_1^2 \quad (5.2)$$

Prendendo in considerazione il radicale isopropilico per i canali di perdita di idrogeno atomico, il rapporto di massa di 42:1 fa sì che sia piccola la velocità massima che può acquistare il frammento pesante. Infatti questo non è più rivelabile ad angoli superiori ai 12°. Diverso è invece il caso per il canale di rottura del legame carbonio-carbonio contraddistinto da un rapporto di massa di 28:15.

In figura è riportato il diagramma di Newton per i canali di dissociazione primari del radicale isopropilico. I cerchi di Newton riportati per ciascun canale si riferiscono alla velocità del frammento rivelato al limite termodinamico (quando tutta l'energia disponibile è incanalata in energia traslazionale dei due frammenti).

Come si può osservare dal diagramma per il canale di perdita di idrogeno atomico, l'asse di rivelazione non interseca più il circolo di Newton ad angoli maggiori di 12°. Questo rappresenta anche l'angolo massimo di rivelazione del canale di perdita di H₂, per il quale sperimentalmente non si riesce ad apprezzare il limite termodinamico.

I canali di rottura del legame C-C non sono invece più rivelabili ad angoli superiori a 30° e questo a causa di effetti cinematici.

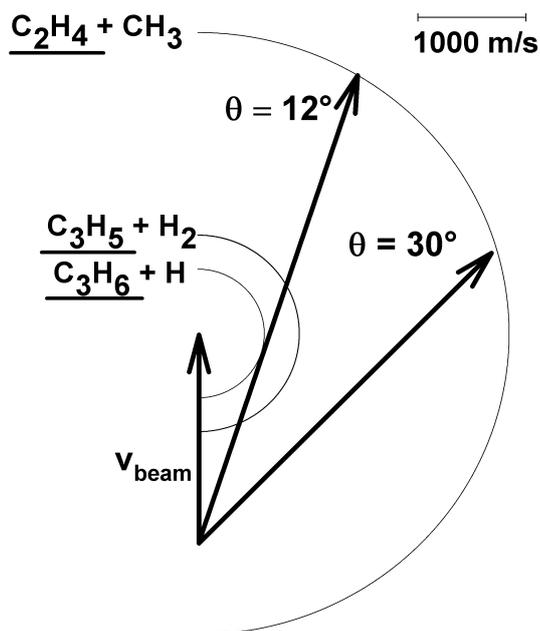


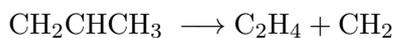
Figure 5.11: Diagramma di Newton per la fotodissociazione del radicale 2-Propilico. I cerchi rappresentano la velocità del frammento rivelato al limite termodinamico.

Si ha una diminuzione del segnale derivante dalle molecole più veloci poiché diminuisce la loro densità, dovendosi ripartire su cerchi di Newton di raggio crescente. Inoltre le molecole più veloci sono prodotte dalla coda ad alte energie della $P(E_T)$ e quindi dalla zona a minore probabilità della distribuzione di energia traslazionale.

Come riportato da Lee *at al.* [15], la dissociazione del propene a 157 nm è contraddistinta da numerosi canali di rottura del legame C-C. Questi devono essere necessariamente considerati nel fit della massa 26.

I canali di dissociazione del propene considerati sono tre e riguardano:

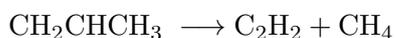
- 1) perdita di CH_2 e formazione di etilene ;



- 2) perdita di un radicale metilico e formazione di vinile;



- 3) perdita di una molecola di metano e formazione di acetilene.



Come può essere osservato dai fit ad angoli di 20° e 30° (figura 5.8), per la simulazione dei TOF, è indispensabile inserire un ulteriore contributo che rappresenta il segnale dovuto

al canale di rottura del legame C-C del radicale 1-propilico, ottenuto per isomerizzazione del radicale 2-propilico.

La $P(E_T)$ ricavata per questo canale di dissociazione è riportata in figura 5.9, essa presenta un picco a 13 kcal/mol e un'energia traslazionale media di ~ 16 kcal/mol.

Si è tentato di simulare le distribuzioni dei tempi di volo utilizzando solo le $P(E_T)$ relative ai canali di dissociazione secondaria del propene, ma tutte le combinazioni provate non riuscivano a fittare correttamente i TOF.

Osservando infatti i picchi registrati ad angoli di 20 e 30 gradi si può ben notare come nessuno dei contributi del propene permetta di ottenere un fit con il massimo corrispondente a quello dei TOF sperimentali.

Table 5.1: Valori di energia disponibile, energia traslazionale media, frazioni di energia traslazionale incanalate in traslazione per tutte le $P(E_T)$ utilizzate per il fit dei dati sperimentali

Canale	E_{av} [kcal/mol]	$\langle E_T \rangle$ [kcal/mol]	f_t %
$C_3H_6 + H$	80	43	54
$C_3H_5 + H_2$	91	8	9
$C_2H_4 + CH_3$	90	16	18

5.4 Calcoli *ab initio*

I calcoli *ab initio* sono stati eseguiti, utilizzando il pacchetto di programmi *Gaussian 03W* [16], per poter caratterizzare la superficie di energia potenziale dello stato elettronico fondamentale del sistema C_3H_7 che determina la dinamica dei processi unimolecolari studiati.

Calcoli *ab initio* sul sistema C_3H_7 sono stati eseguiti anche da Fischer *et al.* [11], ma poiché in quel lavoro non sono stati calcolati tutti gli stati di transizione (Transition State, TS) e gli stati stabili, si è deciso di ripetere lo studio computazionale.

In particolare, la motivazione di questi calcoli risiede nella mancanza in letteratura del calcolo dello stato di transizione per la perdita di idrogeno atomico dal radicale 1-propilico e, allo stesso livello di teoria utilizzato, dell'ottimizzazione dello stato di transizione per la perdita di H dal radicale 2-propilico.

Le geometrie sia degli stati stabili, che degli stati di transizione, sono state determinate usando la "Density Functional Theory" (DFT) [17, 18] sfruttando il funzionale di densità ibrido "Becke, three-parameter, Lee-Yang-Parr" B3LYP [19] e con il set di base di Dunning [20] cc-pvdz e le relative frequenze anarmoniche sono state calcolate con lo stesso

funzionale e con set di base 6-31G(d) 6D,7F mediante il metodo proposto da Barone [21].

La procedura di ottimizzazione delle geometrie degli stati stabili nello stato elettronico fondamentale parte da una geometria di prova dalla quale vengono calcolati i vettori di forza in modo da determinare le forze agenti sui nuclei.

La geometria della struttura viene poi modificata, seguendo la direzione indicata dal gradiente, in modo tale da ottenere una diminuzione dell'energia totale. La procedura si arresta quando vengono minimizzate le forze agenti sui nuclei e l'energia totale raggiunge il suo minimo.

Gli stati di transizione sono stati ottimizzati usando il metodo Synchronous Transit-guided Quasi-Newton (STQN) [22] che prevede due differenti procedure di calcolo.

La prima parte da una struttura di prova, ipotizzata come intermedia, tra la struttura dei reagenti e dei prodotti dati in input e procede alla localizzazione della struttura corrispondente al punto di sella del primo ordine lungo la coordinata di reazione.

La seconda sfrutta come ipotesi iniziale una terza struttura ricevuta in input, oltre a quella dei reagenti e dei prodotti.

Mediante l'analisi delle frequenze si può confermare che le strutture trovate siano dei veri stati di transizione, che devono presentare un'unica frequenza immaginaria, corrispondente al modo normale di vibrazione associato ad una coordinata interna definita come coordinata di reazione.

Inoltre per verificare che gli stati di transizione trovati correlassero effettivamente con reagenti ed con i prodotti dei canali unimolecolari considerati, sono stati effettuati calcoli Intrinsic Reaction Coordinate (IRC) [23] al livello di teoria B3LYP/6-31G(d).

Le energie sono state determinate effettuando dei calcoli CI (Configuration Interaction) [24] comprendenti eccitazioni singole doppie e triple (QCISD(T)) con il set di base cc-pvtz.

Mediante questa procedura di calcolo non è stato possibile caratterizzare lo stato di transizione della perdita di idrogeno atomico dal radicale isopropilico.

Cambiando il set di base a 6-311+G(2d,p), per l'ottimizzazione della struttura, si è potuto ottenere la geometria e procedere al calcolo delle frequenze armoniche di questo stato di transizione.

Le frequenze anarmoniche sono state ottenute con il set di base 6-31G(d) 6D,7F .

In figura 5.12 è riportato lo schema energetico del sistema C_3H_7 nello stato elettronico fondamentale.

Tutte le energie sono riferite al radicale isopropilico e sono state corrette per la ZPE anarmonica.

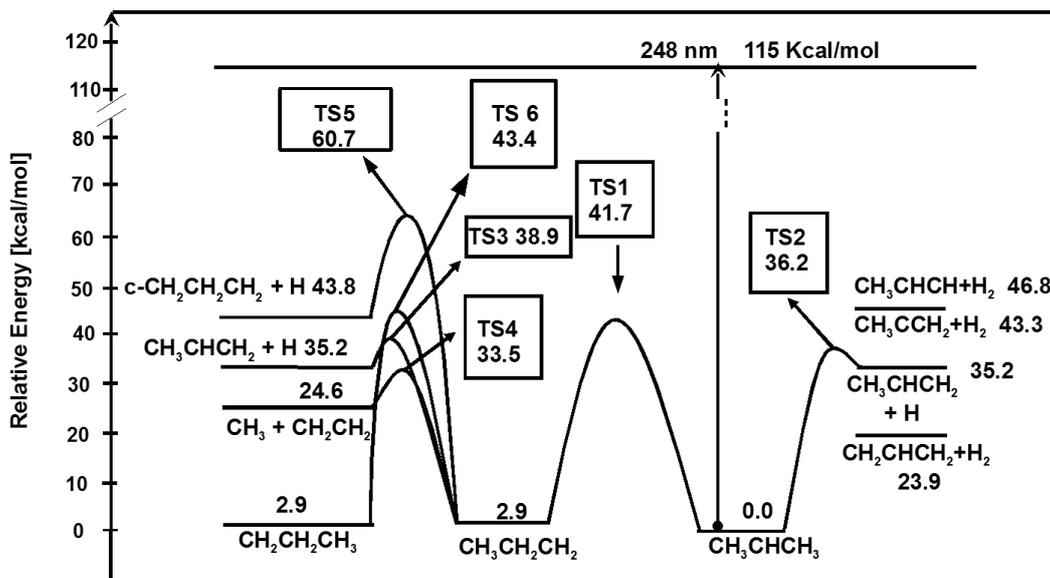


Figure 5.12: Schema energetico per il sistema C_3H_7 nello stato fondamentale. Le energie sono relative al radicale isopropilico e sono corrette per la ZPE anarmonica. E' riportato anche il valore dell'energia del fotone utilizzato per la fotodissociazione. I calcoli sono stati eseguiti a livello di teoria QCISD(T)/cc-pvtz//B3LYP/cc-pvdz, mentre per le frequenze anarmoniche a livello B3LYP/6-31G(d) 6D,7F. La geometria del TS2 è stata ottimizzata a livello B3LYP/6-311+G(2d,p)

In tabella è riportato un confronto tra i calcoli effettuati nel corso del lavoro di tesi e i calcoli effettuati da Fischer *et al.* a livello di teoria B3LYP/6-311G** [11] In figura 5.13(a) sono riportate invece le immagini delle strutture degli stati stabili mentre in figura 5.13(b) quelle degli stati di transizione ottimizzati.

Table 5.2: tabella riassuntiva dei risultati dei calcoli *ab initio* dello stato fondamentale del sistema C_3H_7 e confronto con i risultati riportati da Fischer *et al.* (J.Chem.Phys. 2007) I calcoli sono stati eseguiti al livello QCISD(T)/cc-pvtz//B3LYP/cc-pvdz. Frequenze anarmoniche B3LYP/6-31G(d) 6D,7F

Stati stabili	energia [kcal/mol]	Fischer <i>et al.</i> [kcal/mol]	TS	energia [kcal/mol]	Fischer <i>et al.</i> [kcal/mol]
$CH_3CH_2CH_2$	2.9	4.8	TS1 TS6	41.7 43.4	42.3
$CH_2CHCH_3 + H$	35.2	37.8	TS2 ^a TS3	36.3 38.9	32.5
$CH_2CH_2 + CH_3$	24.6	20.6	TS4	33.5	
$c-CH_2CH_2CH_2 + H$	43.8		TS5	60.7	
$CH_2CHCH_2 + H_2$	23.9				
$CH_3CCH_2 + H_2$	43.3				
$CH_3CHCH + H_2$	46.8				

^a struttura ottimizzata B3LYP/6-311+G(2d,p)

Non è stato possibile determinare gli stati di transizione per i possibili canali di perdita di idrogeno molecolare, sia dal radicale 2-propilico che dal radicale 1-propilico poiché, sebbene si riuscisse ad ottimizzare strutture corrispondenti a punti di sella del primo ordine lungo possibili coordinate di reazione per la perdita di H₂, calcoli IRC non correlavano i prodotti con i reagenti del canale considerato.

Tutti gli stati di transizione trovati, in effetti, correlano i prodotti della perdita di H₂ partendo però da un sistema propene+H.

Come si può osservare dallo schema energetico, la barriera più bassa (36,2 kcal/mol), partendo dal radicale isopropilico, risulta essere la perdita di idrogeno molecolare con formazione di propene (TS2).

Non molto più alta (41.7 kcal/mol) risulta essere la barriera per l'isomerizzazione a radicale 1-propilico mediante migrazione 1,2 di un atomo di idrogeno (TS1).

Il canale di perdita di un atomo di idrogeno dal radicale 1-propilico presenta una barriera (TS3), riferita all' 1-propile, di 36 kcal/mol uguale a quella relativa al TS2 riferita al 2-propile.

Una volta formato il radicale 1-propilico, la barriera più bassa risulta comunque quella relativa al canale di rottura del legame C-C che presenta un'altezza di 30.6 kcal/mol riferita all'1-propile.

E' stato caratterizzato anche un canale di migrazione 1,3 dell'idrogeno tra i carboni terminali che passa attraverso uno TS ciclico a quattro termini (TS6 43.4 kcal/mol, 40.5 kcal/mol riferite all'1-propile), che non influenza la dinamica del processo di dissociazione, portando nuovamente alla formazione di 1-propile.

E' stata anche presa in considerazione la possibilità di un canale di perdita di un atomo di idrogeno, con formazione di ciclopropano, dall' 1-propile, ma l'elevata energia di attivazione trovata (TS5 60.7 kcal/mol) porterebbe ad escludere l'osservazione sperimentale di questo canale di dissociazione.

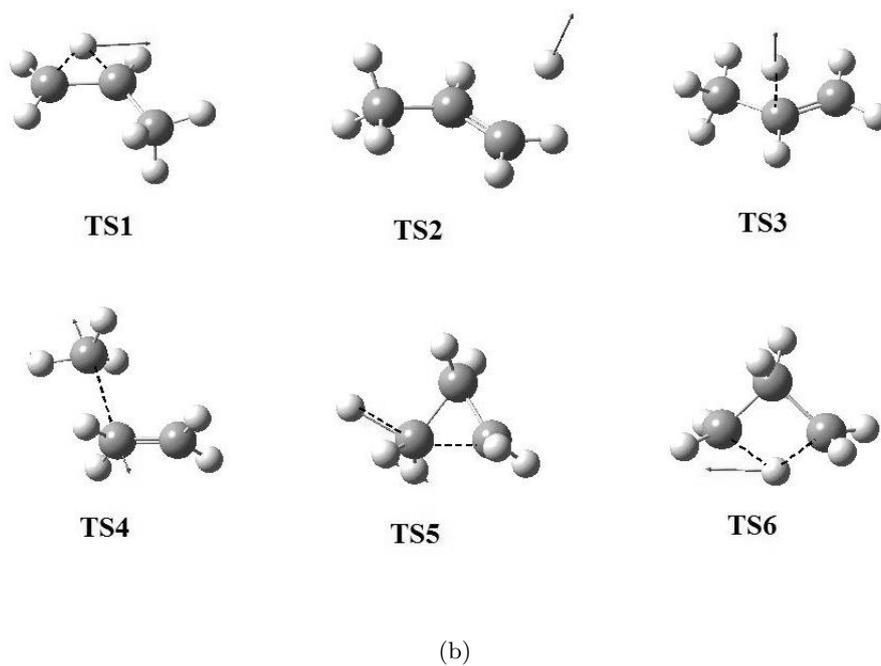
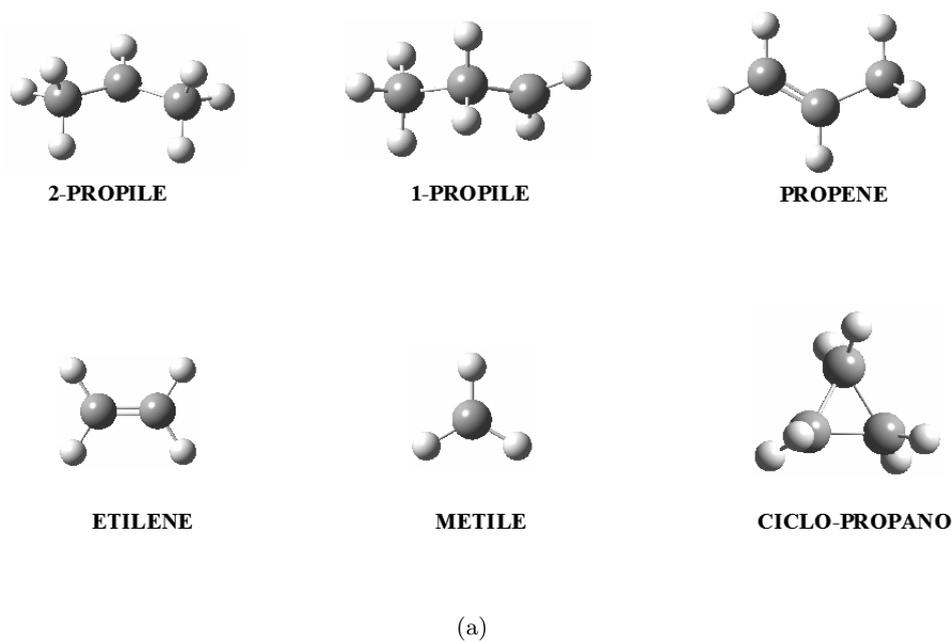


Figure 5.13: Stati stabili (a) e di transizione (b) ottimizzati a livello B3LYP/cc-pvdz, il TS2 è stato ottimizzato B3LYP/6-311+G(2d,p)

5.5 Discussione

L'analisi dei dati sperimentali ha permesso di osservare tre distinti canali di dissociazione primari dal radicale 2-propilico con un'eccitazione vibrazionale di 115 kcal/mol.

L'interpretazione dei risultati sperimentali è stata complicata da un processo di assorbimento multifotonico da parte del propene internamente eccitato formato dal canale di perdita di idrogeno atomico.

m/e=42

La forma dei TOF registrati a m/e=42 e la P(E_T) da essi ricavata per poter simulare i dati sperimentali (figure 5.2 e 5.3), mostrano chiaramente l'esistenza di un processo che causi una decomposizione secondaria del propene.

Considerazioni energetiche permettono di escludere che questo sia un processo secondario spontaneo. Nella fotodissociazione a 248 nm, il canale di perdita di idrogeno molecolare è contraddistinto da un valore di energia disponibile $E_{av}=E_{h\nu}-D_0$ pari a 80 kcal/mol, non sufficiente ad aprire canali di dissociazione secondaria del propene.

Nello schema in figura 5.14 sono riportate le endotermicità dei possibili canali di decomposizione del propene.

I tre canali contraddistinti da un $\Delta_{diss}H_0^0$ inferiore a 80 kcal/mol presentano delle barriere troppo elevate per poter risultare aperti. Questo perchè gli stati di transizione formano una struttura ciclica, "tight", che prevede elevate barriere di potenziale.

L'analisi delle P(E_T) relative al canale di perdita di idrogeno molecolare ricavate dal riferimento [15] indicano una barriera, sul canale di uscita della reazione, maggiore di 20 kcal/mol e quindi un'energia di attivazione ≥ 60 kcal/mol che non giustifica l'andamento registrato a m/e=42 poiché dovrebbe portare ad una perdita di segnale a valori di $E_T \leq 20$ kcal/mol. Per il canale di perdita di metano è stata invece calcolata una barriera di 90 kcal/mol [25].

La forma della P(E_T) registrata a m/e=42 potrebbe essere alternativamente spiegata ipotizzando un incremento della probabilità di ionizzazione dissociativa all'aumentare dell'energia interna del propene.

Quello che ci si aspetta in questo caso è di osservare un andamento complementare a m/e=41 e m/e=39.

Per verificare tale ipotesi si è tentato di fittare queste due masse mediante l'utilizzo di un'unica P(E_T), ma, in tutti i tentativi effettuati, si sono ottenute delle P(E_T) estremamente irregolari, non conciliabili con un'ipotesi di incremento della probabilità di ionizzazione a basse energie traslazionali.

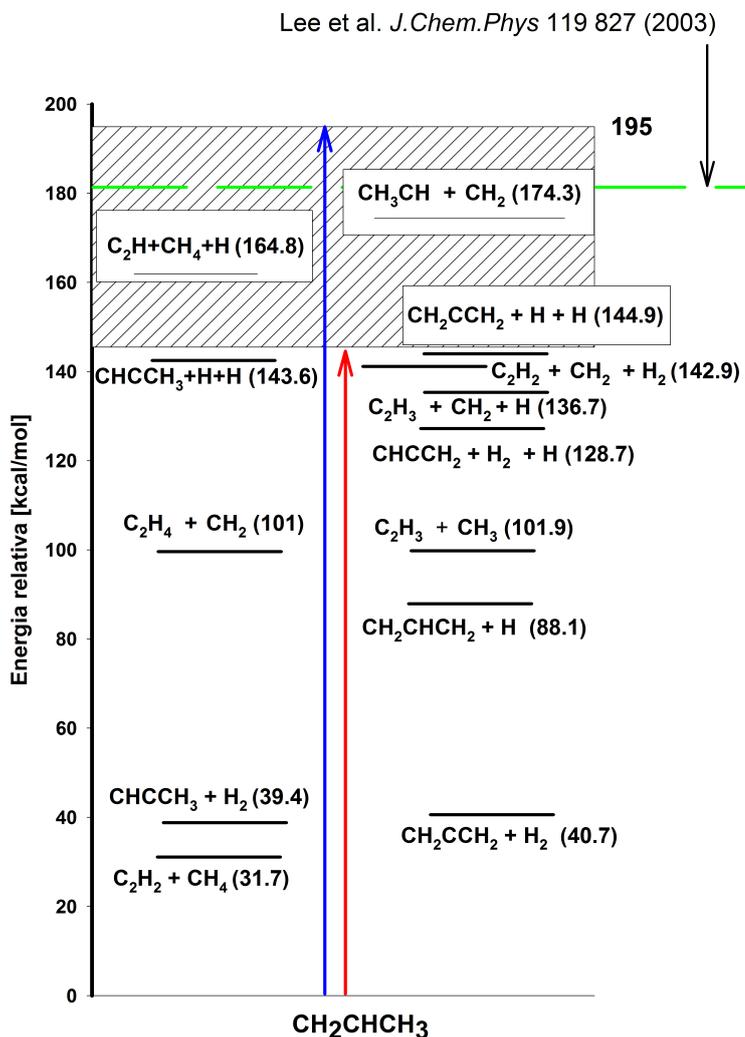


Figure 5.14: Endotermicità dei canali di dissociazione primari e secondari del propene. La zona tratteggiata rappresenta il range di energia interna che il propene acquista in seguito all'assorbimento del secondo fotone. Nella simulazione dei TOF si trascurano le decomposizioni secondarie perché la perdita di H atomico non altera la velocità del frammento pesante rivelato.

Avendo escluso le prime due ipotesi, il solo meccanismo in grado di giustificare l'andamento osservato sembra essere quindi quello di un assorbimento multifotonico in grado di depositare nel propene prodotto dal canale di perdita di idrogeno atomico dal radicale, sufficiente energia da indurre una decomposizione secondaria.

Per poter avvalorare tale ipotesi è necessario innanzitutto indagare sul possibile meccanismo di un eventuale processo multifotonico.

Considerazioni energetiche permettono di escludere che sia il radicale stesso ad assorbire il secondo fotone.

Questo porterebbe inizialmente alla produzione di radicale con 230 kcal/mol di eccitazione vibrazionale. Successivamente, a seguito della perdita di un atomo di idrogeno dal radicale eccitato, si verrebbe a formare una molecola di propene con 195 kcal/mol di energia

disponibile. Si può calcolare che in questo caso l'inizio della decomposizione secondaria si dovrebbe avere ad $E_T \simeq 90$ kcal/mol, ben al di sopra delle energie traslazionali osservate sperimentalmente.

Inoltre la dipendenza del segnale di fotodissociazione in funzione della potenza del laser è lineare e questo non è in accordo con un'ipotesi di un processo di assorbimento multifotonico sul radicale, per il quale ci si aspetta un segnale con una dipendenza quadratica dalla potenza.

Plausibile risulta essere invece un meccanismo che preveda l'assorbimento di un secondo fotone da parte del propene, internamente caldo, prodotto dall'evento di fotodissociazione. Il propene presenta una sezione d'urto di assorbimento trascurabile a 248 nm e una soglia a 197 nm (~ 145 kcal/mol) [13, 14].

Assumendo una non sostanziale variazione della sezione d'urto di assorbimento, al variare dell'eccitazione interna del propene, l'energia di soglia per l'assorbimento può essere anche raggiunta mediante l'assorbimento di un fotone a 248 nm (115 kcal/mol), quando l'energia interna del propene è ≥ 30 kcal/mol. Questo è consistente con il valore di E_T dove è localizzato il massimo dell'andamento della $P(E_T)$, che rappresenta l'energia alla quale diviene attivo il meccanismo di diminuzione del propene.

In figura 5.15 è mostrata una sovrapposizione tra la distribuzione di energia traslazione registrata a $m/e=42$ e la sezione d'urto di assorbimento del propene [13, 14] riportata sulla scala di energia interna del propene, ossia sottraendo all'energia corrispondente a ciascun valore di sezione d'urto tabulato, l'energia del fotone a 248 nm.

Per canali di dissociazione che portano alla formazione di un frammento atomico e di un frammento molecolare, è immediata la trasformazione tra energia interna del frammento poliatomico e traslazionale mediante il valore di energia disponibile. In questo caso infatti l'energia interna è ripartita solo all'interno del frammento molecolare.

La scala di energia interna del propene corrisponde quindi alla scala di energia traslazionale mediante relazione $E_I = E_{av} - E_T$.

Come si vede in figura 5.15, l'andamento della $P(E_T)$ può essere messo in relazione con la presenza di una banda di assorbimento per il propene che diviene accessibile quando l'energia interna è maggiore di 30 kcal/mol.

L'assorbimento di un fotone a 248 nm promuove il propene in uno stato elettronico eccitato, dal quale la molecola decadrà nello stato elettronico fondamentale mediante conversione interna [15].

Poichè l'intervallo di energia interna del propene, che permette l'assorbimento del secondo fotone, è compreso tra 30 e 80 kcal/mol, verranno prodotte molecole con un'eccitazione vibrazionale compresa tra 145 e 195 kcal/mol.

Questa quantità di energia è sufficiente per indurre nel propene un'estesa frammentazione e in questo può esser ritrovata la causa della perdita di segnale a $m/e=42$ da parte delle molecole internamente più eccitate.

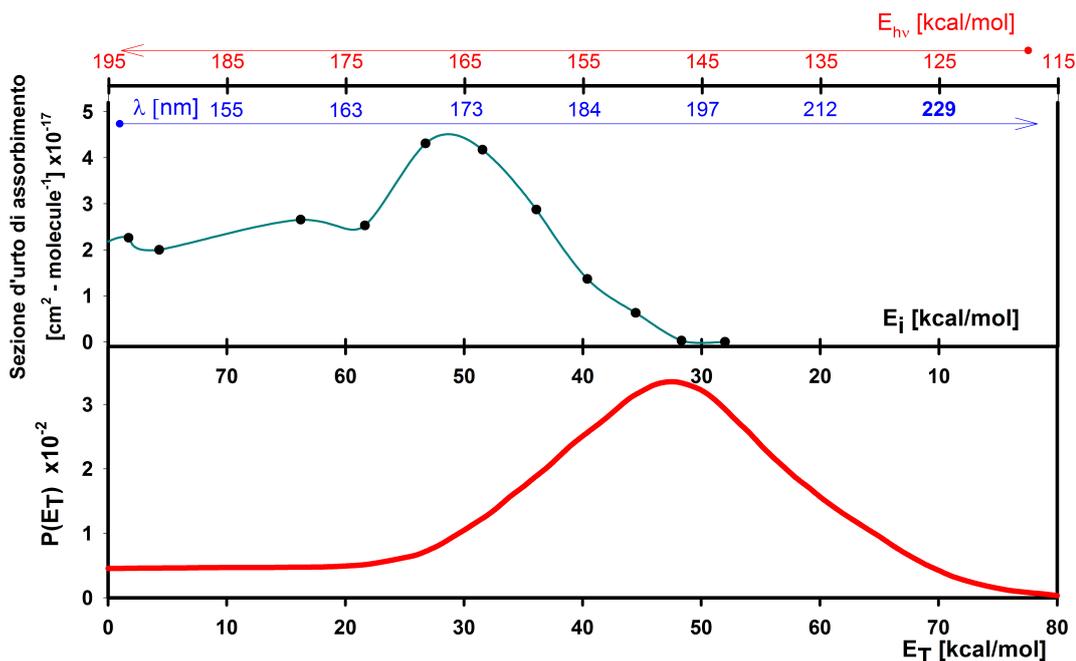


Figure 5.15: In figura si può osservare la corrispondenza esistente tra la $P(E_T)$ registrata a $m/e=42$ e la sezione d'urto di assorbimento del propene. Il massimo della distribuzione di energia traslazionale si ha proprio in corrispondenza della produzione di propene con sufficiente eccitazione interna da far sì che questa quantità di energia, sommata a quella del fotone a 248 nm, corrisponda all'energia di un fotone di lunghezza d'onda corrispondente all'inizio della soglia di assorbimento. Il propene che assorbe un fotone acquista sufficiente energia da andare incontro ad una estesa frammentazione, che non lo rende più rivelabile a $m/e=42$.

Per la simulazione dei canali di dissociazione del propene si sono utilizzate le $P(E_T)$ ricavate da uno studio di fotodissociazione eseguito a 157 nm mediante PTS [15].

Come si può osservare in figura 5.14 il range di energia nel quale viene prodotto il propene, a seguito dell'assorbimento del secondo fotone, comprende l'energia corrispondente a quella del fotone a 157 nm utilizzato nello studio di fotodissociazione riportato da Lee *et al.* [15].

Per questo motivo si è assunto che i meccanismi attivi nella fotodissociazione secondaria del propene da noi osservata, siano gli stessi riportati in letteratura.

Avendo individuato nella fotodissociazione secondaria del propene la causa dell'andamento registrato a $m/e=42$, è necessario dover considerare anche questi ulteriori canali di decomposizione nella simulazione dei TOF registrati a masse più basse.

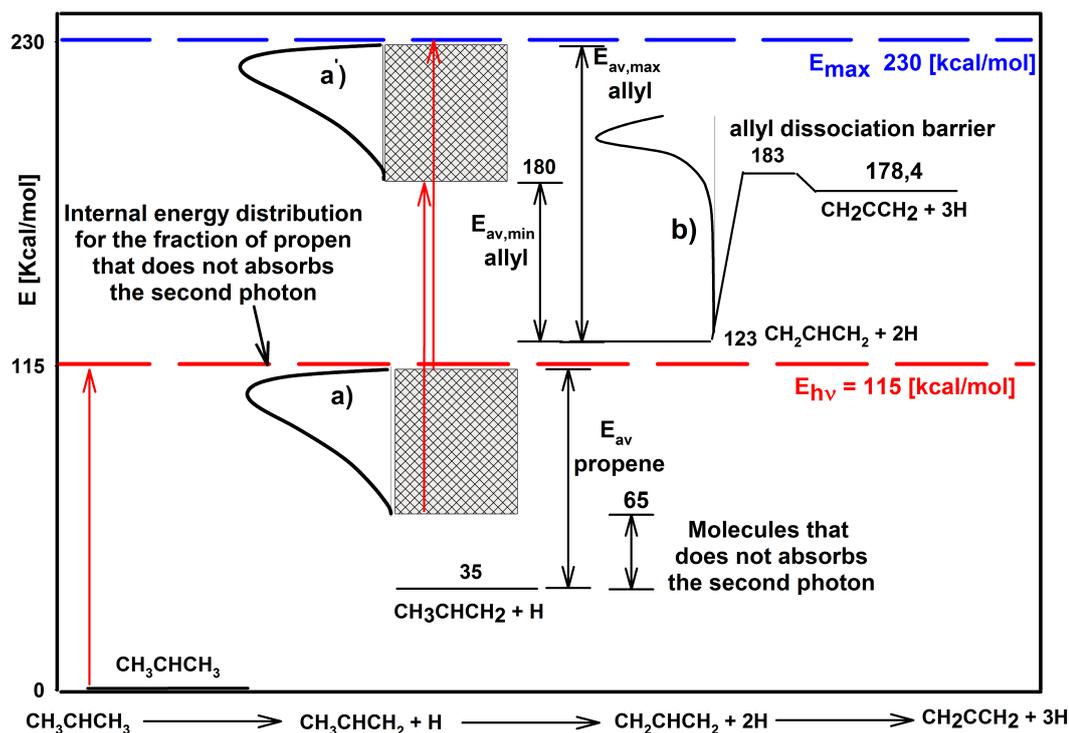


Figure 5.16: Qui è riportata la sequenza e l'energetica per il meccanismo di assorbimento del secondo fotone da parte del propene con più di 30 kcal/mol di energia interna. È riportata inoltre l'energetica associata al canale di dissociazione secondaria del propene con formazione di radicale allilico. Il radicale allilico prodotto dal propene che assorbe il secondo fotone ha a sua volta sufficiente energia interna per subire una dissociazione spontanea con perdita di un atomo di idrogeno. Tutte le energie sono riferite al radicale isopropilico. **a)** indica la distribuzione di energia interna del propene, prima dell'assorbimento del secondo fotone, che si riflette sulla distribuzione di energia dopo l'assorbimento (**a'**). **b)** rappresenta la distribuzione di energia interna dell'allile per un valore intermedio di energia disponibile.

$m/e=41$

Il confronto tra i TOF registrati a $m/e=41$ (figura 5.4) e $m/e=42$ (figura 5.2), a basso angolo, indica l'esistenza di un canale di dissociazione che porta direttamente alla formazione di un frammento a $m/e=41$.

Questo potrebbe essere identificato nella rivelazione del prodotto del canale di dissociazione secondaria di perdita di idrogeno atomico dal propene e/o in un canale di perdita di idrogeno molecolare dal radicale di partenza.

Considerazioni energetiche hanno permesso di escludere la presenza alla $m/e=41$ del canale secondario del propene. Di seguito è riportato il ragionamento che ha permesso di giungere a questa conclusione.

Il propene presenta tre canali di perdita di idrogeno atomico che portano alla formazione di radicale allilico, 2-propenile e 1-propenile.

La discussione che segue è effettuata facendo riferimento al solo canale che porta alla formazione di allile. Il ragionamento e le conclusioni alle quali si giunge sono comunque del tutto generalizzabili anche per gli altri canali di perdita di idrogeno atomico.

In figura 5.16 è mostrato uno schema energetico del processo di assorbimento multifotonico, che permette di dimostrare anche la non rivelabilità del frammento C_3H_5 prodotto

dal canale di perdita di idrogeno atomico dal propene.

E' utile ripercorrere brevemente il meccanismo del processo di assorbimento del secondo fotone.

Il propene viene formato, a seguito della dissociazione primaria, con un'energia disponibile di 80 kcal/mol. La frazione di molecole con meno di 30 kcal/mol di energia interna non può assorbire il secondo fotone ed è quindi rivelata a $m/e=42$.

Le molecole con più di 30 kcal/mol assorbono invece un fotone a 248 nm e questo porta alla formazione di propene con un'energia interna compresa tra 145 e 195 kcal/mol, sufficiente ad indurre una decomposizione secondaria.

Il canale di perdita di idrogeno atomico del propene, che porta alla formazione di radicale allilico, è caratterizzato da un $\Delta_{diss}H_0^0$ di 88.1 kcal/mol. Nei prodotti resterà quindi una quantità di energia disponibile compresa tra 57 e 107 kcal/mol.

Il radicale allilico, a sua volta, presenta una barriera per la perdita di idrogeno atomico di 60 kcal/mol. Quindi, tutto il radicale prodotto con un'energia interna maggiore di tale valore, dissocia e non è più rivelabile a $m/e=41$.

In figura 5.16 è riportata anche la curva che rappresenta la distribuzione di energia interna del propene per la frazione che ne acquista più di 30 kcal/mol (curva a)).

La curva presenta un picco a ~ 75 kcal/mol (riferite al propene), in prossimità del valore di energia disponibile.

Questo andamento si rifletterà sulla distribuzione dell'energia del propene dopo l'assorbimento del secondo fotone (curva a')) e quindi anche sulla distribuzione dell'energia disponibile nel radicale allilico. Nell'ipotesi in cui tutta l'energia disponibile nella specie C_3H_5 , sia incanalata in eccitazione vibrazionale, allora si può facilmente calcolare come la frazione di molecole con un'energia compresa tra 57 e 60 kcal/mol sia inferiore all'1%.

Tale frazione dipende, in realtà, da come viene ripartita l'energia disponibile tra energia interna e traslazionale. Ma la $P(E_T)$, relativa al canale di perdita di idrogeno atomico dal propene, registrata da Lee *et al.* per la fotodissociazione a 157 nm [15], mostra chiaramente come quasi il 90 % delle molecole posseda un'energia interna entro le prime 10 kcal/mol dal valore di energia disponibile. A titolo di esempio è riportata in figura 5.16 una curva di distribuzione di energia interna dell'allile per un valore intermedio di energia disponibile (curva b) [15]). Come si può osservare può essere considerata trascurabile la frazione di molecole di radicale allilico con meno di 60 kcal/mol di eccitazione interna.

Da questo si deduce come la frazione di molecole di radicale allilico che sopravvive e che può essere quindi rivelato a $m/e=41$ possa essere considerata pressoché nulla.

Si può ora tentare di quantificare quanto esposto fin qui in maniera qualitativa al fine di simulare il contributo al TOF sperimentale della frazione di C_3H_5 che sopravvive a $m/e=41$. Si continuerà anche in questa trattazione a far riferimento all'allile, ricordando però che i risultati sono generalizzabili anche ai canali che portano alla formazione dei due isomeri 1- e 2-propenile, poiché è simile l'energetica associata.

I canali che portano alla formazione di 1-propenile e 2-propenile sono più endotermici rispetto al canale che porta alla formazione di allile (rispettivamente 22.8 e 19.4 kcal/mol in più riferite all'allile) e quindi sono contraddistinti da un valore di E_{av} inferiore. Questo

è compensato, però, da una barriera per la perdita di idrogeno atomico più bassa rispetto a quella dell'allile: rispettivamente 35.8 kcal/mol dall'1-propenile e 37.3 kcal/mol dal 2-propenile [26].

Come già detto in precedenza, in un processo di dissociazione in cui solo uno dei due frammenti prodotti risulti essere un frammento molecolare, l'energia disponibile può esser ripartita solo come energia traslazionale dei due frammenti e come energia interna del frammento poliatomico.

Se l'energia disponibile è superiore al valore di una barriera di dissociazione del frammento molecolare, allora viene indotta una decomposizione secondaria spontanea che, nella $P(E_T)$ ottenuta dalla registrazione dei TOF del frammento poliatomico, produce un tipico effetto detto di "cut off".

Si osserva cioè una netta interruzione della distribuzione di energia traslazionale a valori corrispondenti all'energia interna del frammento molecolare maggiore dell'altezza della barriera per la decomposizione secondaria.

Questo è quanto riportato anche da Lee *et al.* [15] per la fotodissociazione del propene a 157 nm, nella quale si osserva un effetto di cut off nella $P(E_T)$ registrata rivelando il frammento C_3H_5 prodotto dal canale di perdita di idrogeno atomico.

Nei TOF da noi registrati per la fotodissociazione del radicale isopropilico, il cut off è alla base della non rivelabilità del frammento C_3H_5 prodotto dalla decomposizione secondaria del propene.

La simulazione di questo effetto nei TOF da noi registrati non è però altrettanto semplice che nel caso in cui il cut off insorga in un prodotto di dissociazione primaria, cioè sul primo prodotto di decomposizione della molecola in esame. L'energia disponibile posseduta dai frammenti prodotti da un processo primario è una costante regolata dalla sola energia del fotone utilizzato e dall'endotermicità del canale di dissociazione considerato ($E_{av} = h\nu - \Delta_{diss}H_0^0$). Questo è valido perché l'utilizzo dei fasci supersonici garantisce la produzione di un insieme microcanonico di molecole nel loro stato quantico vibrazionale fondamentale. In questo caso quindi è immediato poter prevedere la posizione del cut off, se si conosce l'altezza della barriera del canale di dissociazione secondaria del fotoframmento rivelato:

$$E_T^{\text{cut-off}} = E_{av} - E_0^{\text{II}} \quad (5.3)$$

dove E_0^{II} è l'altezza della barriera di potenziale per la decomposizione secondaria.

Nel nostro caso, il frammento che da origine al cut off, proviene già da processo secondario, ossia la fotodissociazione del propene prodotto dalla fotodissociazione del radicale. Non si ha più quindi un unico valore di energia disponibile nell'allile, ma una distribuzione di valori che riflette la distribuzione di energia interna del propene.

$$E_{av}^{\text{II}}(E_I^{\text{propene}}) = h\nu - \Delta_{diss}H_0^0 + E_I^{\text{propene}} \quad (5.4)$$

dove E_{av}^{II} indica l'energia disponibile nell'allile, come funzione dell'energia interna del propene e il $\Delta_{diss}H_0^0$ si riferisce al canale di perdita di idrogeno atomico dal propene.

In questo caso il cut off non si manifesta più ad un unico valore di energia traslazionale,

ma andrà considerato l'effetto ottenuto dalla convoluzione tra la distribuzione di energia interna del propene, che determina il valore di energia disponibile nell'allile e la distribuzione di energia interna del radicale allilico.

In altre parole, ogni valore di energia interna del propene genera un differente effetto di cut off nell'allile.

$$E_T^{\text{cut-off}}(E_I^{\text{propene}}) = E_{\text{av}}(E_I^{\text{propene}}) - E_0 \quad (5.5)$$

dove E_0 rappresenta il valore della barriera superata alla quale l'allile dissocia completamente.

Per verificare l'eventuale contributo a $m/e=41$ del canale secondario $C_3H_6 \xrightarrow{h\nu} C_3H_5 + H$ si è apportata una modifica al programma di simulazione CMLAB 4.

Viene dato in input il valore dei D_0 del processo primario ($C_3H_7 \rightarrow C_3H_6 + H$) e secondario ($C_3H_6 \rightarrow C_3H_5 + H$), nonché il valore dell'energia del fotone e della barriera del processo di dissociazione dell'allile.

Questi valori permettono di calcolare il valore di E_{av} nell'allile e la posizione del cut off.

Il programma riceve quindi in input la distribuzione di energia traslazionale del canale di decomposizione secondaria del propene e calcola i contributi al TOF solo di quella finestra energetica della $P(E_T)$ rappresentata dalla frazione di radicale allilico che sopravvive alla decomposizione per ogni energia iniziale del propene, ottenuta dalla $P(E_T)$ primaria del processo $C_3H_7 \rightarrow C_3H_6 + H$.

Il risultato è un contributo al TOF, registrato a $m/e=41$, estremamente basso e che non è in grado di fittare alcuna porzione del TOF. Inoltre, poiché l'unico allile rivelabile è quello prodotto dal propene meno eccitato internamente e quindi con energia traslazionale più elevata, si ottengono dei contributi per il processo secondario molto veloci e che non permettono di giustificare il segnale che può essere osservato ad angoli bassi.

Questo tipo di ragionamento ha permesso di escludere da $m/e=41$ il contributo del canale di decomposizione secondaria del propene e identificare invece il segnale come attribuibile ad un canale di perdita di H_2 dal radicale.

Non è stato possibile, mediante calcoli *ab initio*, trovare e caratterizzare gli stati di transizione per i possibili canali di perdita di idrogeno molecolare dal radicale.

La distribuzione di energia traslazionale, registrata sperimentalmente per questo canale, presenta un picco a 6-7 kcal/mol e un'energia traslazionale massima di 50 kcal/mol.

Possono essere ipotizzati sei differenti canali di perdita di idrogeno molecolare, tre dal radicale isopropilico e tre dal suo isomero con formazione di allile, 1- e 2-propenile.

Di questi, il canale che porta alla formazione di allile presenta un D_0 di ~ 24 kcal/mol mentre i canali di 1-propenile e 2-propenile presentano endotermicità rispettivamente di ~ 43 e ~ 47 kcal/mol.

L'energia traslazionale massima che può essere ricavata sperimentalmente non coincide con il valore del limite termodinamico che può essere ricavato dai dati su riportati.

La posizione del massimo della $P(E_T)$ sembrerebbe indicare una barriera sul canale di uscita della reazione non molto alta; si può prendere, ad esempio, un valore indicativo di 10 kcal/mol.

Ipotizzando questo valore per la barriera, i canali di 1- e 2-propenile presenterebbero un'energia di attivazione rispettivamente di 53 e 57 kcal/mol, probabilmente troppo alte per essere effettivamente osservate sperimentalmente, mentre quello che porta alla formazione di allile di 34 kcal/mol.

Quest'ultimo canale è contraddistinto da un valore di $E_{av} \simeq 90$ kcal/mol, l'allile potrebbe quindi avere sufficiente energia interna da andare incontro ad una decomposizione secondaria.

In questo caso l'effetto deve risultare meno evidente rispetto a quanto avviene per l'allile prodotto dal canale di decomposizione secondaria del propene. Nel caso in cui si vengano a formare due frammenti molecolari, infatti, l'energia disponibile deve esser ripartita anche come energia interna del secondo frammento.

Per il canale di formazione di allile e H_2 , l'eccitazione interna dell'idrogeno abbassa il contenuto energetico del radicale allilico, impedendo quindi la formazione di un effetto di cut off come per l'allile prodotto dal canale di perdita di idrogeno atomico dal propene.

In figura 5.17 è riportato lo spazio in cui è definita la distribuzione combinata dell'energia interna dei due frammenti, ossia la distribuzione di probabilità di formare allile con un determinato valore di energia interna, in coincidenza con un predetto valore di energia interna di H_2 . L'area all'interno della quale l'allile può dare decomposizione secondaria è l'11% del totale².

Come si può osservare, la decomposizione delle molecole di allile, prodotte con più di 60 kcal/mol di eccitazione interna, non porta ad una perdita totale del segnale poiché, come si osserva dalle linee di integrazione a energia interna costante³, ci sono tutta un'altra serie di combinazioni possibili dell'energia interna dei due frammenti che portano alla medesima energia traslazionale osservata sperimentalmente.

²la frazione si riferisce a intervalli di energia e non tiene conto della superficie di distribuzione dell'energia interna

³L'integrazione condotta su ogni linea di E_I costante porta al valore di energia interna totale dei due frammenti corrispondete ad un certo valore di E_T osservato sperimentalmente

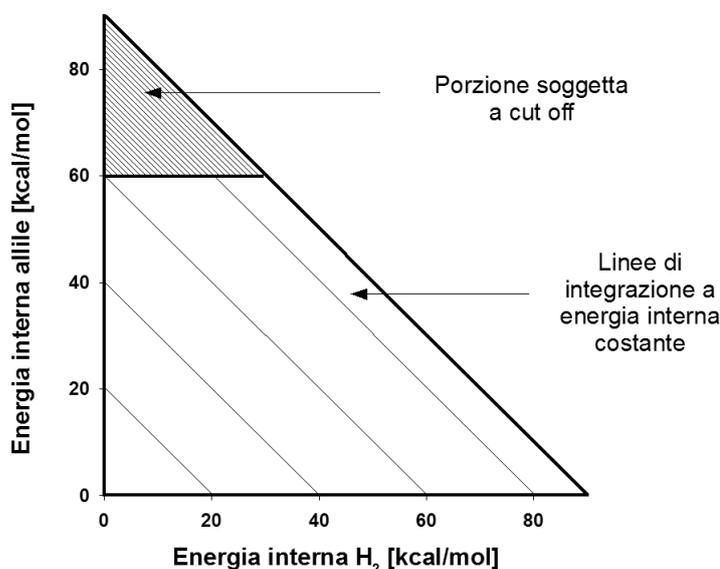


Figure 5.17: Spazio di definizione della distribuzione combinata dell'energia interna dei frammenti del canale allile+H₂. La zona che corrisponde alla produzione di allile con sufficiente energia per andare incontro a decomposizione secondaria è tratteggiata.

L'andamento della distribuzione di energia traslazionale registrato per il canale di perdita di idrogeno molecolare, presenta un andamento regolare alle basse energie traslazionali, senza variazione dall'andamento atteso. Non ci sono quindi evidenze di alcuna decomposizione secondaria dell'allile.

Quindi, nell'ipotesi in cui il canale osservato sia quello che porta alla formazione di allile, la misura sperimentale sarebbe consistente con una dinamica del processo di dissociazione che porti alla formazione di H₂ eccitato e allile internamente freddo.

Questo potrebbe indicare uno stato di transizione in cui il legame nascente tra i due atomi di idrogeno sia molto allungato o caratterizzato da una rottura asincrona dei due legami C-H coinvolti. Nel primo caso si verrebbe a formare una molecola di idrogeno eccitata vibrazionalmente, nel secondo eccitata anche rotazionalmente.

Nell'ipotesi quindi che gran parte dell'energia sia incanalata in eccitazione di H₂, si può giustificare anche l'impossibilità di registrare la distribuzione di energia traslazionale fino al limite termodinamico.

Non essendo riusciti a caratterizzare gli stati di transizione mediante calcoli *ab initio* questa ipotesi non può essere ulteriormente verificata.

m/e=39

I due contributi utilizzati per la simulazione della m/e=41 non sono sufficienti al fit della m/e=39. In particolare nel TOF registrato a 12°, riportato in figura 5.6, si può osservare una netta spalla sul lato veloce che non può essere simulata con nessuna delle due P(E_T) relative ai canali di decomposizione del radicale.

Questo contributo è stato identificato come un canale di perdita di idrogeno molecolare dal propene e rappresenta quindi la conferma che l'andamento registrato a m/e=42 sia

dovuto ad un processo di decomposizione secondaria del propene indotta dall'assorbimento di un secondo fotone.

m/e=26

Nella fotodissociazione del propene a 157 nm, i canali di perdita di idrogeno atomico hanno un'abbondanza relativa totale percentuale del 25% (dati riportati in tabella 5.3), il 75 % è invece rappresentato da canali di rottura del legame C-C ed essi danno un intenso segnale a m/e=26 che si sovrappone al segnale dovuto al canale di rottura del legame C-C del radicale.

La registrazione dei TOF a tale massa è stata complicata da un rumore di fondo particolarmente elevato causato da una perdita nella camicia di azoto liquido che racchiude la zona del detector e che porta all'ingresso di azoto nel rivelatore.

L'intenso picco che si forma quindi nello spettro di massa a m/e=28 presenta una lunga coda a masse più basse, portando ad un intenso fondo che rende particolarmente sfavorevole il rapporto segnale/rumore.

Questo ha impedito la registrazione del segnale a m/e=27, massa che sarebbe stata particolarmente vantaggiosa poiché, dei canali di rottura del legame C-C del propene, solo i meno abbondanti, che portano alla formazione di $C_2H_4 + CH_2$, $C_2H_3 + CH_3$, sono rivelabili. Mentre il più importante, che porta alla formazione di metano e presenta un branching ratio 65%, diviene rivelabile proprio a partire da m/e=26.

Non potendo effettuare un confronto tra le due masse, per la simulazione della m/e=26, si è deciso di effettuare il miglior fit escludendo il contributo del radicale per verificare che effettivamente nessuna combinazione dei contributi della dissociazione secondaria del propene fossero in grado di simulare correttamente i TOF sperimentali.

Una volta appurata la necessità di un ulteriore contributo, si è proceduto alla determinazione della distribuzione di energia traslazionale relativa al canale di rottura del legame C-C del radicale.

Il contributo che si ottiene simulando il canale di perdita di metile dal radicale è l'unico, di quelli necessari al fit della massa 26, che permette di ottenere un TOF calcolato con il picco coincidente con quello dei TOF sperimentali registrati ad angoli di 20° e 30°, ai quali possono esser rivelati solo i frammenti veloci dei canali di rottura del legame C-C.

In tabella 5.3 sono riportati tutti i dati delle distribuzioni di energia traslazionale dei canali di fotodissociazione del propene.

Come riportato da Lee *et al.* [15] i canali di dissociazione primaria sono seguiti da una decomposizione secondaria con perdita di un atomo di H.

Questo processo nella simulazione dei nostri dati andrebbe trattato come una decomposizione terziaria.

Si può però fare l'ipotesi semplificatrice e comunque molto buona, che, nella perdita di un ulteriore atomo di H, non venga variata sensibilmente la distribuzione di energia traslazionale del frammento pesante rivelato.

Questo permette di trascurare i processi secondari che hanno origine dai prodotti primari della fotodissociazione secondaria del propene e trattare il frammento a massa m-1 come

se fosse un prodotto della ionizzazione dissociativa.

Table 5.3: Energia cinetica disponibile, energia cinetica media, frazione di energia incanalata in traslazione e branching ratios sperimentali ricavati dal riferimento [15] per la fotodissociazione del propene a 157.6 nm e utilizzati per simulare i contributi dell'assorbimento multifotonico

Canale	E_{av} [kcal/mol]	$\langle E_T \rangle$ [kcal/mol]		f_t %	Branching %
		Primaria	Secondaria ^a		
$C_3H_5 + H^b$	93.3	49.7	0	53.3	1 ± 0.2
$C_3H_4 + H + H$	37.8	16.5	~ 7	~ 62	7 ± 1
$C_3H_4 + H_2 + H$	52.7	25.4	~ 7	~ 61	17 ± 4
$C_2H_4 + CH_2$	80.4	11.1	0	13.8	6 ± 1
$C_2H_3 + CH_3$	79.5	11.3	0	14.2	4 ± 1
$C_2H_2 + CH_4^c$	149.7	26.3	0	17.6	5 ± 1
$C_2H_2 + CH_3 + H^c$	44.7	11.6	~ 7	~ 42	60 ± 10

^a nei fit si è assunto che il processo secondario non alteri la velocità del frammento pesante e che non dia quindi contributo al TOF

^b non osservato rivelando il frammento pesante

^c non possono essere distinti rivelando il frammento pesante

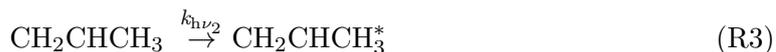
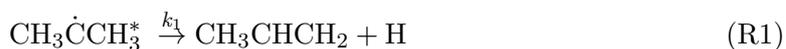
Dinamica del processo di fotodissociazione

Il modello dell'assorbimento multifotonico sembra riuscire quindi a simulare correttamente l'osservazione sperimentale.

E' utile indagare in maniera più approfondita circa la validità del modello, cercando prima di tutto di verificare la sua coerenza con l'osservazione sperimentale effettuata da Fischer *et al.* [11], di una costante microcanonica di dissociazione per il canale di perdita di H dell'ordine di $10^7 s^{-1}$, ben quattro ordini di grandezza inferiore a quella che può essere calcolata mediante la teoria RRKM.

A tal fine è stato costruito un semplice modello cinetico che simuli l'andamento della fotodissociazione⁴.

Le reazioni considerate nel modello riguardano i processi di assorbimento del fotone da parte del radicale e del propene e il canale di perdita di idrogeno atomico dal radicale:



Sono stati confrontati i risultati del modello cinetico ottenuti mediante l'utilizzo della costante di dissociazione microcanonica RRKM, con quelli ottenuti utilizzando la costante sperimentale riportata da Fischer *et al.*.

Alcuni risultati sono presentati in figura 5.18, dove si è fatto evolvere il sistema fino al raggiungimento di condizioni asintotiche, cioè per tempi molto lunghi. La durata dell'impulso laser è di 30 ns, quindi per tempi maggiori, l'evoluzione del modello cinetico dipende solo dalla decomposizione del radicale eccitato formato durante l'interazione con la radiazione UV.

Il valore di fluensa, utilizzato per il calcolo delle costanti di assorbimento, è circa la metà di quello caratteristico del sistema laser usato per il mio lavoro di tesi. E' stato comunque scelto di riportare questi risultati perché non molto dissimili da quelli calcolati a fluensa doppia e in più sono vicini anche alle condizioni sperimentali riportate da Fischer *et al.*.

Nel grafico sono riportati i seguenti andamenti:

- I) frazione di radicale che assorbe un fotone,
- II) frazione di radicale eccitato che sopravvive al processo di dissociazione,
- III) frazione di propene che assorbe il secondo fotone e che successivamente dissocia,
- IV) frazione di propene che non assorbe il secondo fotone.

⁴vedi appendice D

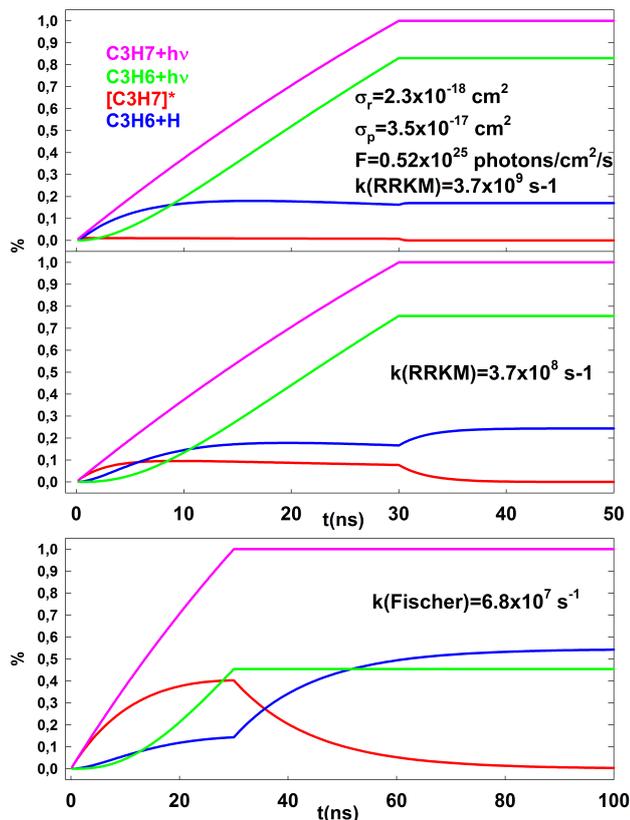


Figure 5.18: Evoluzione del modello cinetico creato per la simulazione della fotodissociazione. I tre grafici sono stati ottenuti con differenti valori della costante di dissociazione microcanonica per la perdita di H dal radicale. La costante è stata fatta variare dal valore RRKM ($3.7 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$) al valore riportato sperimentalmente da Fischer. Non si osservano variazioni nell'andamento temporale per valori della costante $\geq 10^9 \text{ s}^{-1}$

Nel grafico riportato nel pannello superiore in figura 5.18 sono riportati gli andamenti ottenuti ipotizzando una costante di decomposizione del radicale di $3.7 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$, due ordini di grandezza più bassa della costante calcolata mediante teoria RRKM.

Si è riportato detto grafico poiché è identico l'andamento che può essere calcolato mediante la costante RRKM tal quale ($3.7 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$).

L'andamento delle curve inizia invece ad esser differente se la costante viene abbassata ulteriormente a $3.7 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ e si diversifica notevolmente utilizzando la costante riportata da Fischer *et al.* (ultimo pannello).

Come si può osservare una costante dell'ordine di 10^7 s^{-1} , porta ad una frazione di circa il 50% di propene che non assorbe il secondo fotone.

I dati sperimentali, ottenuti mediante tecnica PTS, suggeriscono che una quantità inferiore al 10% di propene sopravviva al processo di assorbimento multifotonico seguito dalla frammentazione.

Solo il modello basato sulla costante RRKM è quindi in buon accordo con i risultati sperimentali, poiché prevede una frazione del 90% di propene che assorbe il secondo fotone.

La prima conclusione che si può trarre è che quindi una costante di dissociazione

dell'ordine di $10^7 s^{-1}$ risulta essere troppo bassa per giustificare l'osservazione sperimentale, mentre si trova un buon accordo per costanti maggiori di $10^9 s^{-1}$.

Per giustificare una fotodissociazione del propene così marcata, come si osserva sperimentalmente, è necessario che il processo di dissociazione primaria sia così rapido da far sì che tutto il propene prodotto dalla dissociazione del radicale sia formato prima della fine dell'impulso laser.

Al contrario, una costante di velocità per la perdita di H bassa, implica un processo di dissociazione primario che continui anche dopo l'impulso laser, facendo sì che la maggior parte del propene venga prodotto in condizioni nelle quali non può più andare incontro a decomposizione secondaria.

Il processo di dissociazione secondaria del propene può quindi essere utilizzato come una sorta di marcatore temporale, che permette di determinare un limite inferiore al valore della costante microcanonica di perdita di un atomo di idrogeno del radicale, calcolata mediante RRKM e di verificare la non correttezza dei risultati sperimentali precedentemente riportati in letteratura [11].

Nelle misure effettuate da Fischer *et al.*, la sola rivelazione degli atomi di idrogeno non permette di identificare il processo di assorbimento multifotonico.

E' probabile quindi che l'andamento temporale del segnale di H, che viene registrato mediante una tecnica pump and probe risolta nel tempo, sia dovuto alla convoluzione dei segnali derivanti dai numerosi canali di perdita di idrogeno molecolare dal radicale e dal propene, che globalmente portano alla misura di una costante di dissociazione apparente per il canale di perdita di idrogeno molecolare dal radicale dell'ordine di $10^7 s^{-1}$

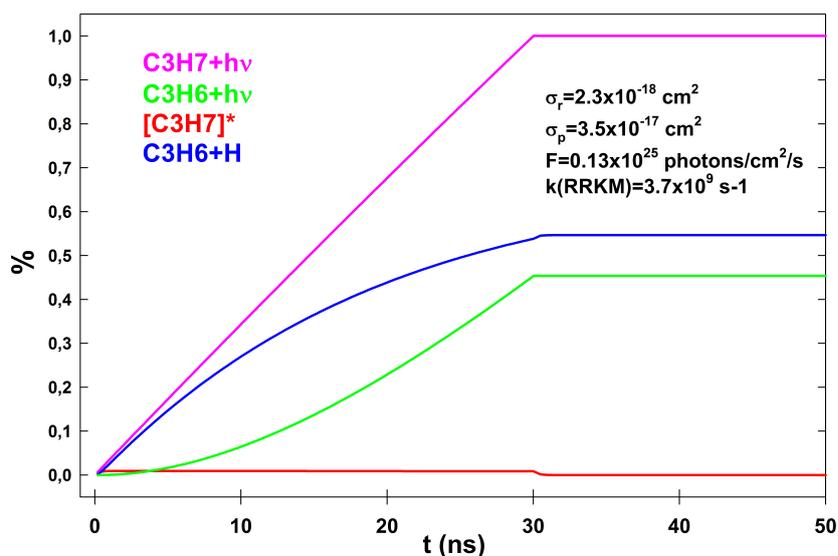


Figure 5.19: Evoluzione del modello cinetico nel caso di una fluensa 8 volte inferiore a quella utilizzata per la registrazione dei TOF. In questa condizione si otterrebbe di solo il 50% di propene e l'intensità della radiazione sarebbe così bassa da non permettere l'osservazione di alcun segnale.

Ci si potrebbe a questo punto chiedere se si possano trovare delle condizioni che im-

pediscano l'insorgere del processo multifotonico.

Se si eseguono misure in funzione della potenza del laser non si osserva variazione della forma dei picchi di $m/e=42$ in tutto il range sperimentalmente accessibile indicando quindi l'inevitabilità del processo multifotonico.

Sfruttando il modello cinetico creato, quello che si può osservare (figura 5.19) è che per ottenere il 50% di propene che non assorbe il secondo fotone, bisogna utilizzare una fluenza dell'ordine di 0.13×10^{25} fotoni/cm²/s (corrispondente ad una diminuzione della potenza del laser utilizzato di circa otto volte). Come conseguenza anche il segnale di fotodissociazione risulterebbe diminuito dello stesso fattore impedendo quindi qualsiasi osservazione sperimentale.

5.6 Conclusioni

Lo studio della fotodissociazione UV del radicale isopropilico ha permesso di osservare tre distinti canali di dissociazione, che comprendono la perdita di idrogeno atomico e molecolare e rottura del legame carbonio carbonio dal radicale 1-propilico, ottenuto a seguito di un processo di isomerizzazione del radicale 2-propilico.

Lo studio effettuato mediante PTS ha inoltre permesso di osservare un processo di assorbimento di un secondo fotone dal propene internamente caldo prodotto dalla dissociazione del radicale isopropilico.

L'insorgere di questo meccanismo ha portato ad una forte complicazione nell'interpretazione dei risultati sperimentali, impedendo di caratterizzare completamente il canale di perdita di idrogeno atomico e quindi ha precluso di fatto la possibilità di ottenere un branching ratio sperimentale.

Sotto un altro punto di vista, ha permesso di ottenere maggiori informazioni sulla dinamica del processo di dissociazione.

Utilizzando il processo di assorbimento multifotonico come una sorta di indicatore temporale, è stato infatti possibile verificare il comportamento RRKM del radicale isopropilico ed è stato possibile indicare come errata la conclusione di Fischer *et al.* di una costante di dissociazione ben quattro ordini di grandezza inferiore.

L'incapacità di poter caratterizzare, mediante calcolo *ab initio*, lo stato di transizione per il canale di perdita di idrogeno molecolare, ha impedito di effettuare la verifica completa del modello da noi proposto e ha impedito di calcolare i branching ratio mediante teoria RRKM.

Al fine di verificare e provare con sicurezza l'effettiva esistenza di questo canale di H₂, sono in programma una serie di misure da effettuare sul radicale 2-propilico-d₇.

L'utilizzo del radicale totalmente deuterato permetterebbe di rivelare la molecola di D₂ a m/e=4, in una zona dello spettro di massa che presenta un background particolarmente basso se si utilizza Ne come gas carrier.

Bibliography

- [1] E.H. Wilson, S.K. Atreya; *J.Geophys. Res.* **109** E06002 (2004)
- [2] Y.L. Yung, M. Allen, J.P. Pinto; *The Astrophysical Journal Supplement Series* **55** 465 (1984)
- [3] P.J. Robinson and K.A. Holbrook; *Unimolecular Reaction* Wiley-Interscience (1972)
- [4] R. G. Gilbert, S. C. Smith, Theory of unimolecular and recombination reactions, Blackwell Scientific, Oxford (1990).
- [5] D. Stranges, M. Stemmler, X. Yang, J.D. Chesko, A.G. Suits and Y.T. Lee; *J.Chem. Phys.* **109** 5372 (1998)
- [6] T.L. Nguyen, A.M. Mebel, S.H. Lin, R.I. Kaiser; *J. Phys. Chem. A* **105** 11549 (2001)
- [7] S.J. Goncher, D.T. Moore, N.E. Svenum and D.M. Neumark; *J. Chem. Phys.* **128**, 114304 (2008)
- [8] T. Gilbert, T.L. Grebner, I. Fischer and P. Chen; *J. Chem. Phys.* **110**, 5485 (1999)
- [9] M. Zierhut, W. Roth and I. Fischer; *J. Phys. Chem. A* **108** 8125 (2004)
- [10] H. Fan and S.T. Pratt; *J. Chem. Phys* **124** 114312 (2006)
- [11] I.Fischer and B. Noller; *J.Chem.Phys.* **126** 144302 (2007)
- [12] H.R. Wendt and H.E. Hunziker; *J. Chem. Phys* **81** 717 (1984)
- [13] K.A. Nayak, A. Fahr ; *Chem. Phys.* **203** 331 (1996)
- [14] J.A.M Samson, F.F Marmo, K. Watanabe; *J.Chem.Phys* **36** 783 (1962)
- [15] S.H. Lee, Y.Y. Lee, Y.T. Lee, X. Yang; *J. Chem. Phys.* **119** 827 (2003)
- [16] M. J. Frisch, G. W.Trucks, H. B. Schlegel *et al.*, GAUSSIAN 03, Revision B. 01, M. J. Frisch, Gaussian Inc., Pittsburgh PA 2003.
- [17] B. I. Dunlap; *J. Mol. Struct. (Theochem)* **529** 37 (2000).
- [18] B. I. Dunlap; *J. Chem. Phys.* **78** 3140 (1983).
- [19] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **97**, 9173 (1992); A.D. Becke *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).

- [20] T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989).
- [21] V. Barone, *J. Chem. Phys.* **122**, 014108 (2005).
- [22] C. Peng, P. Y. Ayala, H. B. Schlegel, M. J. Frisch, *J. Comput. Chem.* **17**, 49 (1996).
- [23] C. Gonzalez and H. B. Schlegel, *J. Phys. Chem.* **94**, 5523 (1990).
- [24] J. Gauss and C. Cremer; *Chem. Phys. Lett.* **150** 280 (1988).
- [25] Y.L. Zhao, A.H. Laufer, J.B. Halpern and A. Fahr; *J. Phys. Chem. A* **111** 8330 (2007)
- [26] D. Stranges, P. O’Keeffe, G. Scotti, R. di Santo and P.L. Houston; non pubblicato

Appendix A

Distribuzione dei tempi di volo del fascio molecolare

A.1 Descrizione di un'espansione supersonica

La realizzazione di una fascio molecolare utilizza l'espansione del gas, da una zona a pressione più alta, P_0 , ad una a pressione più bassa, P_b , attraverso un orifizio ("nozzle"), che separa le due camere. Le caratteristiche di un'espansione libera di un getto continuo sono rappresentate in figura A.1.

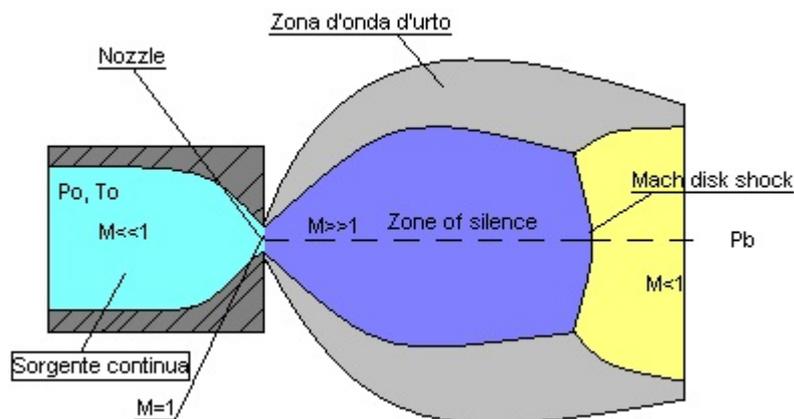


Figure A.1: Espansione di un flusso continuo attraverso un nozzle convergente.

Vediamo di analizzare le proprietà del gas durante il processo di espansione. Inizialmente il gas si trova all'interno della sorgente (P_0 , T_0), con una velocità media trascurabile. Man mano che si avvicina al nozzle convergente la sezione della sorgente diminuisce e, per mantenere un flusso costante di gas in uscita (dovuto alla differenza di pressione $P_0 - P_b$

esistente), la velocità media del gas deve aumentare e quindi, man mano che ci si avvicina al nozzle, il gas accelera fino a raggiungere, all'uscita del nozzle, una velocità media pari alla velocità del suono in quello stesso punto.

$$V_S = \sqrt{\frac{\gamma}{R} T m} \quad (\text{A.1})$$

con,

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} \quad (\text{A.2})$$

Quando ciò si verifica, si dice che il flusso di gas possiede un numero di Mach pari ad uno (M=1), poiché il numero di Mach è definito come il rapporto tra la velocità media del flusso e quella del suono. Affinché M=1 all'uscita del nozzle il rapporto di $\frac{P_0}{P_b}$ deve essere maggiore del valore critico G dato da:

$$G = \left(\frac{\gamma + 1}{2} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \quad (\text{A.3})$$

G=2.05 per i gas nobili La zona centrale è la cosiddetta zona di silenzio, la regione d'isoentropicità del fascio.

Se tale rapporto, $\frac{P_0}{P_b}$, è inferiore a G avremo che il flusso "uscita avrà una velocità subsonica (M1) e una pressione "uscita che sarà quasi uguale alla pressione esterna, P_b , senza subire quindi un'ulteriore espansione.

Se invece ci troviamo nell'altro caso, allora nella strozzatura d'uscita la pressione sarà indipendente dalla pressione esterna e pari a $\frac{P_0}{G}$. Questo vuol dire che la pressione sarà ancora maggiore della P_g e quindi si avrà un'ulteriore espansione, con conseguente aumento dalla velocità a valori superiori alla velocità del suono, $M > 1$.

L'espansione è contenuta da una zona esterna d'onde d'urto. Questa zona è molto densa, ha un'elevata pressione e un gradiente molto alto di velocità al suo interno, che ne permettono, quindi, una facile visualizzazione con tecniche di light-scattering. Questa zona circonda e isola la zona di silenzio (la regione di isoentropicità del fascio), che non è, in ogni caso, illimitata, ma, sempre questo sistema d'onde d'urto, chiude l'espansione creando una barriera chiamata Mach disk shock. La posizione del Mach disk shock non dipende da γ e, riportato in diametro del nozze, d, sarà:

$$\frac{X_M}{d} = 0.67 \left(\frac{P_0}{P_b} \right) \quad (\text{A.4})$$

L'isolamento della zona più interna ne giustifica il nome, poiché non risente delle condizioni esterne. Questa è la zona dalla quale si preleva il fascio molecolare, supersonico, ponendo uno skimmer al suo interno come mostrato in figura A.2. Per un getto continuo lo skimmer ha una forma conica.

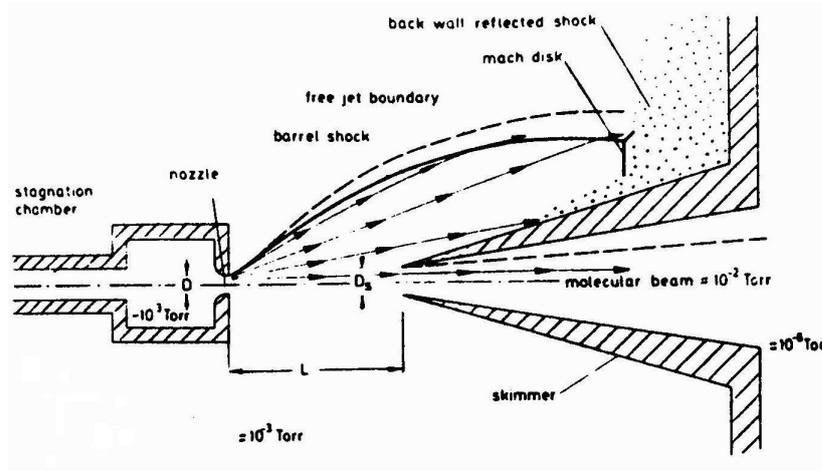


Figure A.2: Diagramma schematico di una sorgente di posizione di uno skimmer in un'espansione. La linea continua rappresenta la linea di onda d'urto che delimita la zona di silenzio.

Per esperimenti che utilizzano la modalità impulsata (ad esempio, laser impulsato) è più conveniente utilizzare sorgenti di fasci molecolari impulsati, poiché, a parità di velocità di pompaggio della camera sorgente, permette di utilizzare pressioni dentro la sorgente più elevate.

Questo porta ad un aumento della densità del fascio molecolare che modifica l'interazione del fascio con lo skimmer, nota sotto il nome d'interazione nozzle-skimmer, che abbassa la qualità del fascio. Per ovviare a questa perdita si deve modificare lo skimmer dandogli una forma non più conica, ma più aerodinamica, in modo da diminuire gli urti nelle vicinanze del foro.

A.2 Analisi termodinamica di un'espansione libera ideale

L'accelerazione del flusso di gas all'interno della zona di silenzio è dovuta alle collisioni tra le molecole. La frequenza di collisione sarà molto elevata in prossimità del nozzle e diminuirà man mano che ci allontaniamo da esso. È chiaro che per avere un'elevata frequenza di collisione in prossimità del nozzle, le dimensioni del foro (diametro) devono essere molto più piccole del cammino libero medio locale. Quando utilizziamo uno skimmer per prelevare la parte centrale del fascio nella zona di silenzio, le molecole che lo attraversano hanno raggiunto ormai una condizione dove la frequenza di collisione è praticamente nulla. Questo è un risultato importantissimo e rappresenta una delle caratteristiche principali dei fasci molecolari supersonici: le molecole nel fascio si troveranno sufficientemente distanti tra di loro da non interagire (molecole isolate) e viaggiano tutte nella stessa direzione, inoltre la densità di molecole rimane elevata. A titolo di esempio ricordiamo che un gas a $P=1$ atm e $T=300$ K ha una densità di circa 10^{19} molecole/cm³, mentre un fascio molecolare impulsato ed intenso può arrivare ad avere una densità dell'ordine di 10^{13} - 10^{14} molec/cm³ (~ 1 mtorr).

Consideriamo ora l'espansione di un gas a comportamento ideale, trascurando gli effetti dovuti alla viscosità e alla conduzione di calore. Queste condizioni sono una buona approssimazione per un flusso ad alta velocità quando il tempo caratteristico del flusso è piccolo rispetto al tempo di diffusione per un processo simile non all'equilibrio. L'equazione più importante per un'espansione a getto libero è l'equazione dell'energia (la prima legge della termodinamica) che per un flusso costituito da un unico gas può essere scritta come:

$$H + \frac{1}{2}mV_f^2 = H_0 \quad (\text{A.5})$$

dove H_0 rappresenta l'entalpia prima dell'espansione (o di stagnazione) ed è costante lungo ogni linea di campo, V_f è la velocità di flusso ed m la massa dell'atomo/molecola. Questa equazione è valida però solo nel caso che l'espansione sia adiabatica, cioè che non ci sia uno scambio d'energia con il sistema esterno. Nel nostro caso, selezionando il fascio nella zona di silenzio, tale condizione è soddisfatta.

Man mano che l'espansione procede, il gas si raffredda internamente (H diminuisce) ed aumenta la velocità del flusso.

Per un gas ideale possiamo scrivere:

$$dH = C_P dT \Rightarrow H_0 - H = \int_T^{T_0} C_P dT \quad (\text{A.6})$$

dove C_P è il calore specifico molare e T è la temperatura interna (traslazionale per un gas monoatomico) ad un certo stadio dell'espansione.

Possiamo ora utilizzare la prima legge della termodinamica sul bilancio dell'energia per correlare la temperatura con la velocità unendo le equazioni A.5 con la A.7:

$$\frac{1}{2}mV_f^2 = \int_T^{T_0} C_P dT \quad (\text{A.7})$$

Ora se C_P è costante nel processo d'espansione allora è facile ottenere V_f (ad esempio per gas monoatomico):

$$V_f = \sqrt{\frac{2C_P}{m}(T - T_0)} \quad (\text{A.8})$$

Per un gas ideale avremo inoltre che:

$$C_P = \frac{\gamma R}{\gamma - 1} \quad (\text{A.9})$$

con γ definito come nell'equazione A.2, ed R a ostante dei gas, e se il gas durante l'espansione subisce un notevole raffreddamento, vale a dire $T \ll T_0$, allora possiamo scrivere la velocità come:

$$V_\infty = \sqrt{\frac{2R}{m} \frac{\gamma}{\gamma - 1} T_0} = \sqrt{\frac{5RT_0}{m}} \quad (\text{A.10})$$

Tale velocità è la massima raggiungibile dal fascio.

Possiamo ora esprimere la velocità in funzione del numero di Mach ed avremo:

$$M = \frac{V}{V_S} = \frac{\sqrt{\frac{2R}{m} \frac{\gamma}{\gamma-1} (T_0 - T)}}{\sqrt{\frac{\gamma RT}{m}}} = \sqrt{\frac{2}{\gamma-1} \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right)} \quad (\text{A.11})$$

Dalla quale si può ottenere:

$$\frac{T_0}{T} = 1 + M^2 \frac{\gamma-1}{2} \quad (\text{A.12})$$

L'uso del numero di Mach in questo contesto serve ad indicare il grado di conversione di energia termica del gas in energia cinetica del flusso lungo la direzione del fascio. Infatti, tanto più elevato è M, tanto più maggiore sarà questa conversione e tanto minore sarà la temperatura traslazionale T. Vedremo in seguito che un basso valore di T (alto valore di M) implica una distribuzione di velocità del fascio molecolare supersonico molto ristretta. Se ora consideriamo una miscela di gas, la capacità termica del sistema è data dalla media molare dei calori specifici:

$$\overline{C_P} = \sum_i X_i C_{P_i} = \sum_i X_i R \frac{\gamma}{\gamma-1} \quad (\text{A.13})$$

e si userà una media molare dei pesi molecolari:

$$\overline{m} = \sum_i X_i m_i \quad (\text{A.14})$$

dove X_i è la frazione molare del componente i-esimo.

In questo modo la velocità del flusso massima diventa

$$V_\infty = \sqrt{\frac{2\overline{C_P}T_0}{\overline{m}}} \quad (\text{A.15})$$

Il massimo d'energia cinetica media di una miscela di gas dipenderà da $\overline{C_P}$, dalla T_0 , ed ogni specie molecolare acquisterà chi più, chi meno, energia secondo il proprio peso molecolare. La media delle velocità d'ogni specie tenderà ad essere la stessa, nel limite continuo.

Se C_{p_i} o γ_i sono costanti, per una stessa specie in una miscela, si ottiene un importante risultato dalla A.15: la velocità media è proporzionale al reciproco della media numerica dei pesi molecolari. Vale a dire, quindi, che possiamo accelerare una specie pesante diluita in un gas leggero o decelerare una specie leggera diluendola in un gas pesante.

Si ottiene che l'energia per ogni specie, trascurando la variazione dalla media del C_P al variare della composizione, dipenderà da:

$$E_i \approx \frac{m_i}{m} T_0 \quad (\text{A.16})$$

Quello che abbiamo ottenuto è valido sotto l'ipotesi che il C_P sia costante nell'intervallo di temperatura da noi considerato. In realtà però i salti di T sono così alti che C_P non può

essere considerato costante e diventa quindi un $C_P(T)$. L'integrale A.7, allora, dovrà essere calcolato. Se non si conosce l'andamento del C_P in funzione della temperatura, possiamo ovviare a tale problema, relativo alla risoluzione dell'integrale A.7, utilizzando un valore medio che ci permette di trattarlo come una costante e quindi di poterlo portare fuori dall'integrale procedendo come già detto.

Un esempio della dipendenza della capacità termica al variare della T per una molecola biatomica è mostrato in figura A.3.

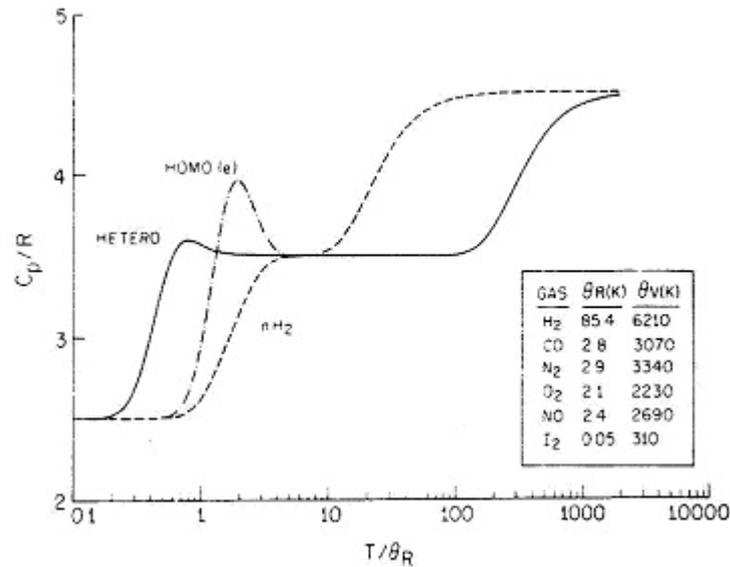


Figure A.3: Capacità termica in funzione della temperatura di un gas ideale diatomico, eteronucleare e omonucleare.

Per un gas nobile avremo che la C_P è costante e sarà pari a $\frac{5}{2}R$. Allora sostituendo nella A.8 otteniamo:

$$V = \sqrt{5 \frac{R}{m} T_0} \tag{A.17}$$

L'importanza di tale dipendenza della V del fascio in funzione della diluizione con atomi più o meno pesanti risiede nel fatto che è possibile, giocando sulle concentrazioni relative, sul tipo di gas che fa da "solvente" e sulla temperatura della sorgente (T_0) ottenere un intervallo di velocità molto elevato.

Così se si volesse un fascio veloce si userebbe l'elio o idrogeno in grande concentrazione relativa rispetto alla molecola da accelerare, se si volesse un fascio medio, sempre mantenendo le stesse concentrazioni, si utilizzerebbe argon, ed infine per fascio lento del cripton o xenon. In questo modo possiamo ottenere tutte le velocità che vogliamo, avendo la possibilità di utilizzare una miscela di più gas nobili.

A.3 Distribuzione della velocità in un fascio molecolare supersonico

Nel paragrafo precedente abbiamo visto che un fascio molecolare si muove nel sistema di laboratorio con una velocità di flusso V_f grazie all'espansione adiabatica del gas che raffredda sia i gradi di libertà interni che quelli traslazionali. La temperatura traslazionale T definisce la distribuzione maxwelliana di velocità delle molecole del fascio, la quale, però deve essere sovrapposta (sommata) alla velocità di flusso del fascio stesso.

Lobbiettivo di questo paragrafo è di descrivere come viene misurata sperimentalmente la distribuzione di velocità di un fascio molecolare supersonico e, quindi come è possibile derivare la temperatura traslazionale T .

La distribuzione di velocità osservata nel sistema di riferimento del laboratorio produce una distorsione di quella vera e ciò è dovuto alle dimensioni finite (cono di accettazione) del rivelatore che impone dei limiti alle traiettorie delle molecole che possono raggiungerlo. Per derivare la relazione che intercorre tra la distribuzione misurata nel sistema di laboratorio e quella vera, considereremo il nozzle puntiforme e il rivelatore rappresentato da un disco circolare di raggio r perpendicolare alla direzione di propagazione del fascio (asse z) e posto ad una distanza L dal nozzle.

Nel sistema di laboratorio il flusso avrà una velocità $(0, 0, V_f)$, mentre le molecole avranno una velocità (V_x, V_y, V_z+V_f) , dove (V_x, V_y, V_z) è la velocità maxwelliana delle molecole rispetto ad un sistema di riferimento che si muove con velocità V_f rispetto al sistema di laboratorio. Nel rivelatore entreranno le molecole che avranno una qualsiasi componente z della velocità, ma le componenti trasversali V_x e V_y dovranno essere tali che nel tempo t che la molecola impiega per percorrere la distanza L lungo z

$$t = \frac{L}{V_f + V_z} \tag{A.18}$$

sul piano xy dovrà aver percorso al massimo una distanza pari a r

$$\left[\sqrt{V_x^2 + V_y^2} \right]_{max} = \frac{r}{t} = \frac{r}{L} (V_f + V_z) \tag{A.19}$$

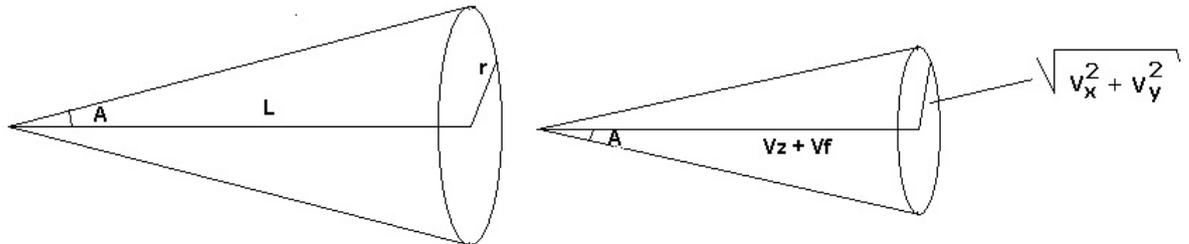


Figure A.4: A sinistra il cono formato tra il nozzle e il cerchio del detector ; a destra il cono nello spazio delle velocità per far sì che le molecole entrino nel rivelatore

Indichiamo con $N(V_x, V_y, V_z)dV_xdV_ydV_z$ la distribuzione di densità di velocità maxwelliana (indica la probabilità che una molecola abbia velocità compresa tra $(V_x+dV_x, V_y+V_y$ e

V_z+dV_z)), allora la distribuzione di velocità nel sistema di riferimento del laboratorio sarà:

$$N(V_x; V_y; V_f + V_z)dV_x dV_y dV_z = N(V_x; V_y; V_L)dV_x dV_y dV_L \quad (\text{A.20})$$

con $V_L = V_f + V_z$ e $dV_z = dV_L$. Eseguiamo il seguente cambio di variabili:

$$v_x = \rho \cos \theta \Rightarrow dv_x = \cos \theta d\rho - \rho \sin \theta d\theta \quad (\text{A.21})$$

$$v_y = \rho \sin \theta \Rightarrow dv_y = \sin \theta d\rho + \rho \cos \theta d\theta \quad (\text{A.22})$$

$$\rho = \sqrt{V_x^2 + V_y^2} \quad (\text{A.23})$$

Lo Jacobiano di questa trasformazione sarà:

$$I = \det \begin{vmatrix} \cos \theta & -\rho \sin \theta \\ \sin \theta & \rho \cos \theta \end{vmatrix} = \rho \cos^2 \theta + \rho \sin^2 \theta = \rho$$

Allora avremo:

$$N(V_x; V_y; V_z)dV_x dV_y dV_z = N(\rho; \theta; V_L)d\rho d\theta dV_L \quad (\text{A.24})$$

La distribuzione di Maxwell per V_x , V_y e V_z è data da:

$$N(V_x; V_y; V_z)dV_x dV_y dV_z \propto \exp \left[-\frac{m(V_x^2 + V_y^2 + V_z^2)}{2kT} \right] = e \left[-\frac{mV_z^2}{2kT} \right] e \left[-\frac{m(V_x^2 + V_y^2)}{2kT} \right] \quad (\text{A.25})$$

Passando alle coordinate sferiche:

$$N(\rho; \theta; V_L)d\rho d\theta dV_L \propto \exp \left[-\frac{m}{2kT}(V_L - V_f)^2 \right] \exp \left[-\frac{m\rho^2}{2kT} \right] \quad (\text{A.26})$$

e ponendo

$$\beta = \frac{m}{2kT} \quad (\text{A.27})$$

si ottiene:

$$N(\rho; \theta; V_L)d\rho d\theta dV_L \propto \exp \left[-\beta(V_L - V_f)^2 \right] \exp \left[-\beta\rho^2 \right] \quad (\text{A.28})$$

Vogliamo ora ottenere una distribuzione di densità di velocità solo per la componente V_L , $N(V_L)$ (poiché è ciò che noi misuriamo sperimentalmente), e quindi dobbiamo sommare tutti i contributi dovuti ai possibili valori di θ e ρ ricordando che $0 \leq \theta \leq 2\pi$ e $0 \leq \rho \leq \frac{r}{L}(V_z - V_f)$.

$$N(\rho; V_L)d\rho dV_L = \rho d\rho dV_L \int_0^{2\pi} N(\rho; \theta; V_L)d\theta \propto \rho e^{[-\beta(V_L - V_f)^2]} e^{[-\beta\rho^2]} d\rho dV_L \int_0^{2\pi} d\theta \quad (\text{A.29})$$

e quindi:

$$N(\rho; V_L)d\rho dV_L = 2\pi e^{[-\beta(V_L - V_f)^2]} e^{[-\beta\rho^2]} \rho d\rho dV_L \quad (\text{A.30})$$

Tramite opportune semplificazioni si può ottenere:

$$N(V_L) \propto e^{-\beta(V_L-V_f)^2} \left[e^{-\beta \frac{r^2}{L^2}(V_L-V_f)^2} - 1 \right] \quad (\text{A.31})$$

Per i rivelatori più comuni il rapporto $\frac{r}{L}$ vale circa 10^{-3} (nell'apparato utilizzato è pari a $5 \cdot 10^{-4}$) e ciò permette di sviluppare in serie di potenze della variabile:

$$x = \beta \frac{r^2}{L^2} V_L^2, \quad (\text{A.32})$$

ricordando che:

$$e^{-x} = 1 - x + \frac{x^2}{2} + \dots \quad (\text{A.33})$$

avendo definito $V_L = V_f + V_z$, si ottiene:

$$N(V_L) \propto e^{-\beta(V_L-V_f)^2} \left[\beta \frac{r^2}{L^2} V_L^2 + \frac{\beta}{2} \left(\frac{r^2}{L^2} V_L^2 \right)^2 + \dots \right] \quad (\text{A.34})$$

Introducendo lo "speed ratio", $S = \sqrt{\beta} V_f$ si ottiene:

$$N(V_L) \propto e^{-S^2 \left(\frac{V_L}{V_f} - 1 \right)^2} \left[S^2 \frac{r^2}{L^2} V_L^2 + \frac{S^2}{2} \left(\frac{r^2}{L^2} V_L^2 \right)^2 + \dots \right] \quad (\text{A.35})$$

Quando viene massimizzato il termine esponenziale, vale a dire $V_L = V_f$, allora il secondo termine dell'espansione potrà essere trascurato quando $S \leq 100$. Questa condizione è rispettata quasi sempre da tutti i fasci molecolari tranne che da fasci di He ad alta pressione. Concludendo, si ottiene una distribuzione di velocità proporzionale a:

$$N(V_L) \propto V_L^2 e^{-(\sqrt{\beta} V_L - S)^2} \quad (\text{A.36})$$

e, definendo $\alpha = \frac{1}{\sqrt{\beta}}$, si ottiene al relazione finale:

$$N(V_L) \propto V_L^2 e^{-\left(\frac{V_L}{\alpha} - S \right)^2} \quad (\text{A.37})$$

Sperimentalmente la distribuzione $N(V_L)$ viene misurata con la tecnica dei tempi di volo (time-of-flight) che mira a determinare i parametri S ed α , dove S , lo speed ratio, è una misura della qualità dell'espansione supersonica (più è grande S , più ristretta sarà la distribuzione di velocità e quindi minore la temperatura traslazionale) e αS è la velocità di flusso V_f come si può facilmente ottenere dalle definizioni di α e S .

La tecnica Time-Of-Flight (TOF) consiste nel misurare il tempo, t , che le molecole impiegano a percorrere una distanza nota, L , e da ciò si ricava la velocità. Tale tecnica può essere impiegata indistintamente per misure di velocità sia per fasci molecolari continui ed impulsati, ma la sua applicazione verrà descritta nel caso più semplice di fasci molecolari

continui. In questo caso per misurare il tempo di volo delle molecole è necessario generare meccanicamente uno zero della scala temporale e ciò viene fatto ponendo un disco perpendicolare alla traiettoria della fascio molecolare fra la sorgente e il rivelatore, alla distanza L da quest'ultimo, munito di alcune fenditure molto strette. Tale disco viene fatto ruotare con un'elevata velocità angolare (nel nostro caso 200 Hz) e ciò permette, quando la fenditura è aperta, di far passare un piccolo pacchetto di molecole. La distribuzione dei tempi di arrivo di queste molecole al rivelatore sarà determinata dalla loro distribuzione di velocità. La presenza della fenditura aperta viene segnalata dal segnale di un fotodiodo veloce (vedi figura ??) che determinerà lo zero della scala temporale.

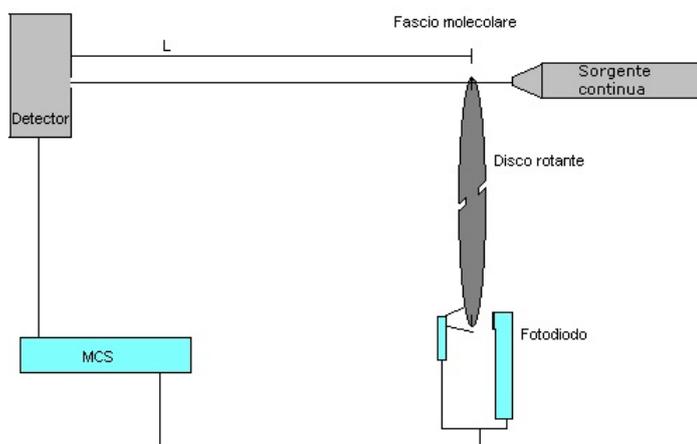


Figure A.5: Diagramma schematico per misure di tempi di volo

La distribuzione dei tempi di arrivo viene registrata da un Multi Channel Scaler (MCS) il quale acquisisce il segnale un intervalli temporali (canali) tutti uguali; in genere si utilizza una durata temporale per canale di $1 \mu s$. il segnale del fotodiodo viene inviato al MCS che lo utilizza per far partire la scansione temporale.

In figura A.6 è riportato a titolo illustrativo uno spettro di TOF di un fascio supersonico di He a temperatura ambiente.

Time-of-Flight di un fascio supersonico di He a T ambiente

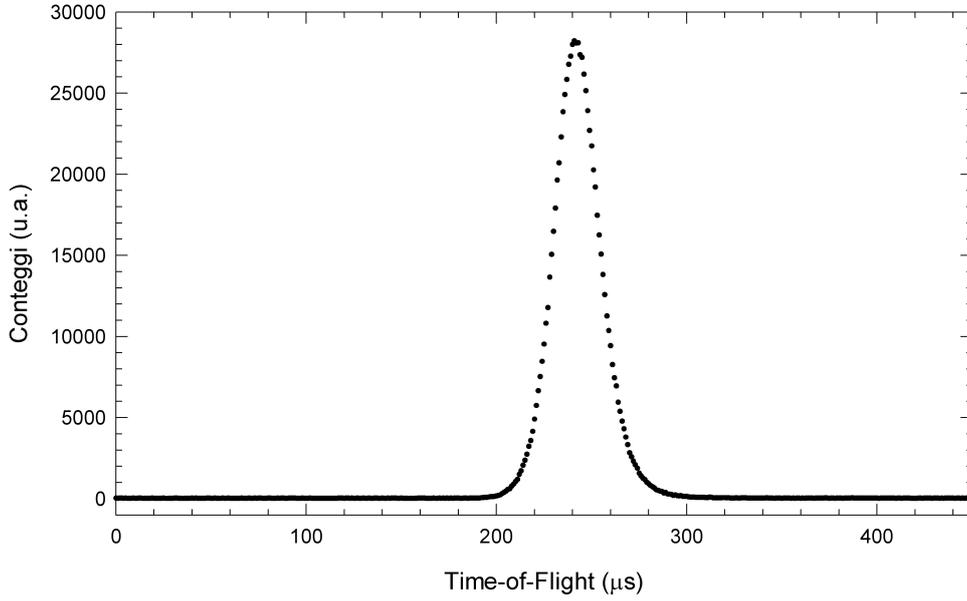


Figure A.6: Esempio di uno spettro TOF

La distribuzione dei tempi di arrivo determinata dal rivelatore in realtà non rappresenta la distribuzione dei tempi di volo delle molecole neutre poiché il rivelatore introduce dei ritardi, che sono caratteristici del tipo di rivelatore utilizzato, i quali devono essere determinati e sottratti da quelli misurati. Il nostro rivelatore è costituito da uno ionizzatore a bombardamento elettronico e da uno spettrometro di massa a quadrupolo. Le molecole viaggiano come neutri dal disco rotante allo ionizzatore e questa distanza determina la distanza di volo L delle molecole neutre. Nello ionizzatore si formano le specie ioniche ad un potenziale positivo rispetto al filtro di massa (nel nostro caso 75 eV) che determinerà l'energia cinetica con cui gli ioni viaggeranno all'interno del quadrupolo prima di raggiungere il sistema di conteggio degli ioni stessi. La velocità e quindi il tempo necessario ad uno ione per andare dallo ionizzatore al sistema di conteggio dipenderà dal rapporto massa/carica (m/e) e questo tempo sarà proporzionale alla $\sqrt{\frac{m}{e}}$. La costante di proporzionalità è nota come "ion flight time constant", α_{IFT} , e dipende essenzialmente dal potenziale al quale vengono formati gli ioni e dalle dimensioni del filtro di massa. Il tempo che gli ioni impiegheranno a raggiungere il sistema di conteggio sarà dato da:

$$t_{IFT} = \alpha_{IFT} \sqrt{\frac{m}{e}} \tag{A.38}$$

La costante α_{IFT} viene determinata sperimentalmente misurando tempi di volo dei diversi ioni prodotti (a causa del processo di ionizzazione dissociativa) da una stessa specie molecolare, quale ad esempio CF₃I (che produce ioni C⁺, F⁺, CF⁺, CF₂⁺, CF₃⁺, I⁺, CF₃I⁺). Riportando in un grafico tempo t_{IFT} per ogni frammento, relativo al massimo della distribuzione, in funzione di m , α_{IFT} si può ottenere da una regressione lineare. In figura A.7 sono riportati i tempi di volo misurati per i frammenti di CF₃I prodotto in un

fascio molecolare molto diluito in elio. I diversi tempi di arrivo dei frammenti sono dovuti unicamente a t_{IFT} poiché la molecola neutra che li origina è la stessa.

Time-of-Flight $\text{CF}_3\text{I}/\text{He}$ 2%

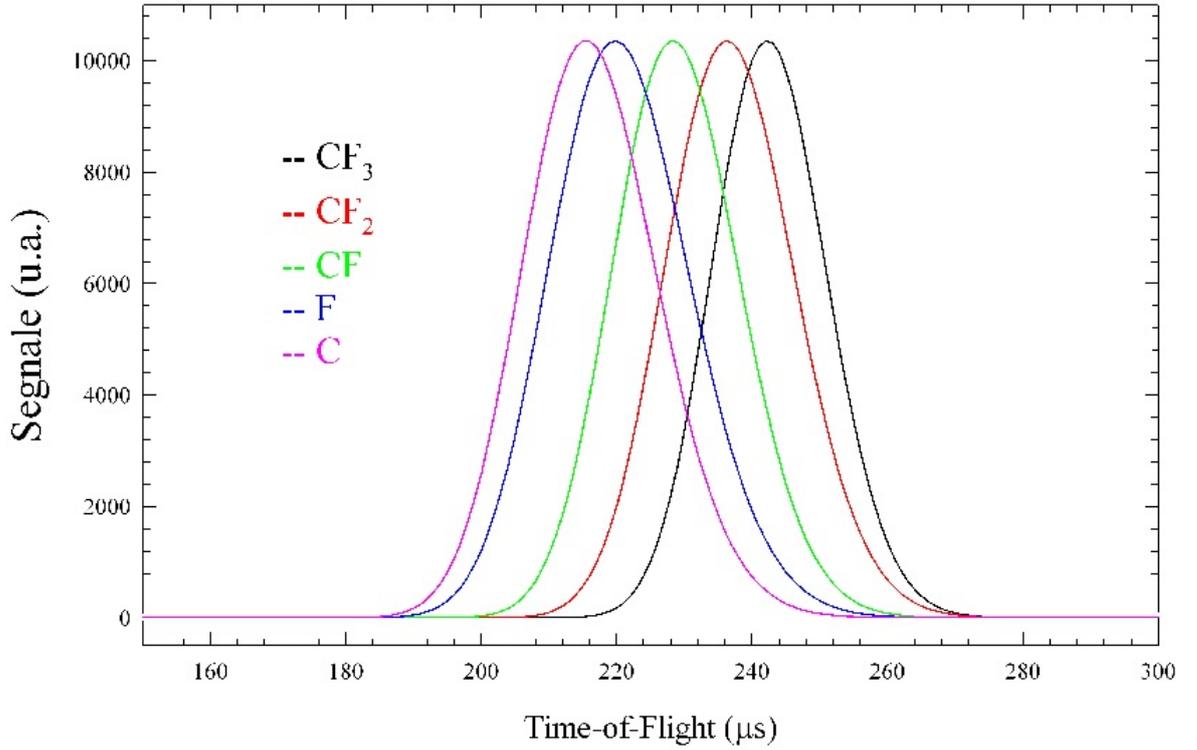


Figure A.7: Spettro TOF del CF_3I per la derivazione del ion time flight constant, α_{IFT}

Un altro offset che bisogna misurare è il cosiddetto offset meccanico che dipende dal non perfetto allineamento del fotodiode. Tale errore determina uno zero della scala dei tempi leggermente diverso da quello vero, cioè quando la fenditura è aperta nella direzione di propagazione del fascio. Il segno di questo errore dipende dalla direzione di rotazione del disco ma il modulo rimane costante, quindi misurando lo stesso TOF col disco ruotante in direzione oraria e, successivamente, antioraria è possibile determinare questo offset.

Un ultimo tipo di offset sarà determinato dalla risposta del fotodiode, cioè il tempo che il fotodiode impiega a mandare il segnale in uscita una volta che è stato eccitato dalla ricezione dei fotoni dell'emettitore che avviene quando la fenditura è in posizione aperta davanti al fotodiode. Nel nostro caso, ad esempio, noi utilizziamo un fotodiode IR veloce che ha un tempo di risposta (ritardo) di $2.3 \mu\text{s}$.

In definitiva le correzioni da apportare al TOF misurato, per ottenere il TOF della specie neutra, saranno le seguenti:

$$t_{vero} = t_{misurato} - t_{meccanico} - t_{elettronico} - \alpha_{IFT} \sqrt{t} \frac{m}{e} \tag{A.39}$$

Appendix B

Codice sorgente Programma simulazione Integrali

B.1 Introduzione

In questa appendice viene riportato il codice sorgente utilizzato per simulare l'andamento dell'integrale del segnale dello spettro TOF ricavato dallo studio dello scattering da superficie.

Il programma sfrutta un algoritmo genetico per minimizzare il "chisquare" della simulazione.

B.2 Codice sorgente

```
SUBROUTINE fitting

COMMON /ARRAYS/ inp(13,8)
COMMON /INFION/TINTIN(42)
CHARACTER*60 NAME2
INTEGER numfile,numpoint,nm,mm
dimension fitinp(13,8)
double precision base
PRINT *,'how many files to be fits_?'
READ 101,numfile
101 FORMAT(I2)
PRINT *,'how many points for any files_?'
READ 102,numpoint
102 FORMAT(I1)
PRINT *,'What is the file name of the files to be fits_?'
READ(*,'(A60)')NAME2
```

```

    OPEN(UNIT=8,FILE=NAME2,STATUS='UNKNOWN')
    DO 202 I=1,numfile
        DO 303 N=1,numpoint
            READ(8,*) inp(I,N)
303 CONTINUE
202 CONTINUE
    DO 204 I=1,numfile
        DO 305 N=1,numpoint
            PRINT *, inp(I,N)
305 CONTINUE
204 CONTINUE
    CLOSE(8)
c OPEN(UNIT=8,FILE='Basi71_56.out',STATUS='UNKNOWN')
c
c DO 201 I=1,2
c DO 301 N=1,13
c READ(8,*) base(I,N)
c301 CONTINUE
c201 CONTINUE
c CLOSE(8)
c
    CALL Fitting2
    DO n =1,numfile
        do m=1,numpoint
            nn=2*n
            mm=m+8
            fitinp(n,m)=TINTIN(m)*TINTIN(nn+15)+TINTIN(mm)*TINTIN(16+nn)
        enddo
    enddo

    PRINT *, 'The_fits_are_print_to_check1.out,check2.out,check3.out'
    PRINT *, 'Set_of_costants_are_print_in_costanti.out'
    PRINT *, 'The_basis_using_for_the_fits_are_print_in_basi.out'
    PRINT *, 'per_vedere_i_fit_aprire_questi_file_con_IGOR'

c PRINT *, 'Do_you_want_to_save_the_fit_result_in_an_array_?'
c READ 7000,ANS
c7000 FORMAT(A1)
c IF(ANS.EQ.'Y'.OR.ANS.EQ.'y') THEN

    OPEN(UNIT=10,FILE='check1.out',STATUS='UNKNOWN')
    write(10,*) 'm44fit',' ', 'm44b1', ' ', 'm44b2',
+ ' ', 'm43fit', ' ', 'm43b1', ' ', 'm43b2',
+ ' ', 'm42fit', ' ', 'm42b1', ' ', 'm42b2',
+ ' ', 'm41fit', ' ', 'm41b1', ' ', 'm41b2'
    DO m=1,8
        write(10,*) fitinp(1,m),TINTIN(m)*TINTIN(17),
+TINTIN(m+8)*TINTIN(18),

```

```

+fitinp(2,m),TINTIN(m)*TINTIN(19),
+TINTIN(m+8)*TINTIN(20),
+fitinp(3,m),TINTIN(m)*TINTIN(21),
+TINTIN(m+8)*TINTIN(22),
+fitinp(4,m),TINTIN(m)*TINTIN(23),
+TINTIN(m+8)*TINTIN(24)
enddo

close(10)

OPEN(UNIT=10,FILE='check2.out',STATUS='UNKNOWN')
write(10,*) 'm40fit','_', 'm40b1','_', 'm40b2',
+ '_', 'm39fit','_', 'm39b1','_', 'm39b2',
+ '_', 'm38fit','_', 'm38b1','_', 'm38b2',
+ '_', 'm30fit','_', 'm30b1','_', 'm30b2'
DO m=1,8
    write(10,*) fitinp(5,m),TINTIN(m)*TINTIN(25),
+TINTIN(m+8)*TINTIN(26),
+fitinp(6,m),TINTIN(m)*TINTIN(27),
+TINTIN(m+8)*TINTIN(28),
+fitinp(7,m),TINTIN(m)*TINTIN(29),
+TINTIN(m+8)*TINTIN(30),
+fitinp(8,m),TINTIN(m)*TINTIN(31),
+TINTIN(m+8)*TINTIN(32)
enddo

OPEN(UNIT=10,FILE='check3.out',STATUS='UNKNOWN')
write(10,*) 'm29fit','_', 'm29b1','_', 'm29b2',
+ '_', 'm28fit','_', 'm28b1','_', 'm28b2',
+ '_', 'm27fit','_', 'm27b1','_', 'm27b2',
+ '_', 'm26fit','_', 'm26b1','_', 'm26b2',
+ '_', 'm15fit','_', 'm15b1','_', 'm15b2'
DO m=1,8
    write(10,*) fitinp(9,m),TINTIN(m)*TINTIN(33),
+TINTIN(m+8)*TINTIN(34),
+fitinp(10,m),TINTIN(m)*TINTIN(35),
+TINTIN(m+8)*TINTIN(36),
+fitinp(11,m),TINTIN(m)*TINTIN(37),
+TINTIN(m+8)*TINTIN(38),
+fitinp(12,m),TINTIN(m)*TINTIN(39),
+TINTIN(m+8)*TINTIN(40),
+fitinp(13,m),TINTIN(m)*TINTIN(41),
+TINTIN(m+8)*TINTIN(42)
enddo

close(10)

OPEN(UNIT=8,FILE='Costanti.out',STATUS='UNKNOWN')

```

```

write(8,*) 'propano','_','propile'
  do i=17,42,2
write(8,*) TINTIN(i),TINTIN(i+1)
enddo
close(8)

OPEN(UNIT=8,FILE='basi.out',STATUS='UNKNOWN')
write(8,*) 'b1','_','b2'
  do i=1,8
write(8,*) TINTIN(i),TINTIN(i+8)
enddo
close(8)

9100 RETURN
END

c-----
SUBROUTINE Fitting2
c-----

external funct,genet,hpsort
parameter(maa=42,mgene=500)
c maa = number of fitting parameters
dimension a(maa),abest(maa),gues(maa)
dimension lis(maa),itest(mgene),alim(maa,2)
dimension fitnes(mgene),oldfit(mgene)
CHARACTER*1 iter
dimension gene(maa,mgene)
COMMON /INFION/TINTIN(42)
COMMON /ARRAYS/ inp(13,8)
COMMON /ext/ lis,mfit
COMMON /gen/ fact,sumfit,abest,alim
double precision oldfit,fitnes,abest,gene
double precision chisq,chisq0,a
double precision fact,sumfit
double precision base

integer mfit

mfit=42

PRINT *,'How_many_iterations?'
READ *, mit

DO I=1,mfit
  alim(I,1)=0.00001d0
  alim(I,2)=1000000000.0
  lis(I)=I
ENDDO

```

C LIMITI PER I PRIMI PUNTI DELLE BASI DEI CONTRIBUTI

```
alim(9,1)=0.000000000
alim(9,2)=0.000000001
alim(18,1)=0.000000000
alim(18,2)=0.000000001
```

```
do 20 i=1,mfit
    gues(i) = 1.0d0
20 continue
```

```
gues(1)=13777454
gues(2)=11450181
gues(3)=9745419
gues(4)=8081249
gues(5)=6626399
gues(6)=6058261
gues(7)=5524474
gues(8)=5110622
gues(9)=0.0
gues(18)=0.0
```

c Initial Guesses

```
do 80 i=1,maa
    a(i) = gues(i)
80 continue
```

c

c Setup for the fit

```
idum = 16
iout = 0
```

```
chisq0 = 1.0d12
fact = 1.0d0
```

```
itest(1) = 0
```

```
do 90 k=1,mgene
    itest(k) = 0
    do 100 i=1,mfit
        er = (alim(i,2)-alim(i,1))*ran1(idum)+alim(i,1)
        er = er*fact
        gene(i,k) = er
```

```
100 continue
```

```
90 continue
```

c The fit

```

fact = 0.05d0
c Looping through iterations
c OPEN(UNIT=10,FILE='output',STATUS='UNKNOWN')
  write (*,*) 'Calculating...please_wait'
  do 110 n=1,mit
  if (mod(n,1000).eq.0) then
    write(* ,*) 'iteration_',n,'_chisq_', chisq0
  else
    continue
  endif

  if ((n-mit).eq.-2) then
    write (*,*) 'Vuoi_aumentare_il_numero_di_iterazioni?'
    READ 104, iter
104 FORMAT(A1)
    if (iter.eq.'y'.or.iter.eq.'Y') then
      print *, 'Quante_sono_le_iterazioni_totali?'
      READ *, mit
    else
      continue
    endif
  else
    continue
  end if
  last=0
c last is set to 1 when fit is complete to make funct output final fitted
c curve.

c Looping through chromosomes
  do 120 k=1,mgene
    do 130 i=1,mfit
      a(lis(i)) = gene(i,k)
130 continue
    if (itest(k) .eq. 0) then
      call funct(inp,maxinp,base,a,chisq,last)
c After first call to function arrays have been evaluated

      iout = 10
      fitnes(k) = chisq
    else
      chisq = oldfit(k)
      fitnes(k) = chisq
    endif

c sumfit used in calculating average chisq to select genes for the next
c generation.
      sumfit = sumfit+chisq
c write(* ,*) sumfit
c Finding the best gene (lowest value of chisq).

```

```

        if (chisq .lt. chisq0) then
            chisq0 = chisq
c write(*,*) chisq0, chisq
            kbest = k
            do 150 i=1,maa
                abest(i) = a(i)
150 continue
        endif
c write(10,*) oldfit(k),fitnes(k),itest(k),chisq,chisq0
C do 131 i=1,mfit
c write(10,*) a(i)
c 131 continue
120 continue
        sumfit = sumfit/dble(mgene)
        if (n .eq. mit) goto 99
        call genet(mgene,maa,gene,fitnes,oldfit,itest)

110 continue
99 continue
c close(10)
    last=1

    call funct(inp,maxinp,base,abest,chisq,last)
    do n=1,maa
        TINTIN(n)=abest(n)
    enddo
    RETURN
    END

c -----
    subroutine funct(inp,maxinp,base,a,chisq,last)
c -----
c Evaluates the fitting function and chisq. Put in the required function
c here9

    parameter(maa=42)
    dimension a(maa),lis(maa)
    dimension fit(13,8),inp(13,8)
    double precision chisq,a
    common/ext/ lis,mfit
    double precision base
    Integer nn

    chisq = 0.0d0
    nion=42

    do n=1,13
        do m=1,8
            fit(n,m)=0.0d0

```

```

        enddo
    enddo
do n=1,13
    do m=1,8
        nn=2*n
        fit(n,m)=a(m)*a(nn+15)+a(8+m)*a(nn+16)
    enddo
enddo
do n=1,13
    do m=1,8
        chisq=chisq+(((inp(n,m)-fit(n,m))/inp(n,m))**2)
    enddo
enddo

if(last.eq.1) then
    write(*,*) 'finished_with_chisq', chisq
endif

return
end
c -----
subroutine genet(mgene,maa,gene,fitnes,oldfit,itest)
c -----
c Genetic Algorithm

c Make sure mg >= number of genes, ma is the number of fitting coeffs,
c nran is the number of random mutations.
parameter(mg=500,ma=42,nran=100)
dimension list(mg),oldgene(ma,mg),ftemp(mg),abest(ma),lis(ma)
dimension fitnes(mgene),oldfit(mgene),alim(ma,2)
dimension gene(maa,mgene),itest(mgene)
double precision fact,sumfit
integer mfit
double precision oldfit,fitnes,oldgene,ftemp,abest,gene
common/gen/ fact,sumfit,abest,alim
common/ext/ lis,mfit
do 5 k=1,mgene
    list(k) = k
5 continue
call hpsort(mgene,fitnes,list)
do 10 k=1,mgene
    itest(k) = 1
    oldfit(k) = fitnes(k)
    ftemp(k) = fitnes(k)
do 20 i=1,mfit
    oldgene(i,k) = gene(i,list(k))

```

```

20 continue
10 continue
    num = 1
    do 30 k=1,mgene
        if (fitnes(k) .lt. sumfit) then
            oldfit(num) = fitnes(k)
            do 40 i=1,mfit
                oldgene(i,num) = gene(i,list(k))
40 continue
        num = num+1
        ftemp(k) = fitnes(k)-sumfit
        if (num .gt. mgene) goto 230
    endif
30 continue
200 do 50 k=1,mgene
    val = sumfit*ran1(idum)
    if (ftemp(k) .lt. val) then
        oldfit(num) = fitnes(k)
        do 60 i=1,mfit
            oldgene(i,num) = gene(i,list(k))
60 continue
        num = num+1
        ftemp(k) = 0.0d0
    endif
    if (num .gt. mgene) goto 230
50 continue
    if (num .lt. mgene+1) goto 200
230 do 70 k=1,mgene,2
    if (oldfit(k) .eq. oldfit(k+1)) goto 70
    ipos = dint(dble(mfit)*ran1(idum))+1
    do 80 i=ipos,mfit
        hold = oldgene(i,k)
        oldgene(i,k) = oldgene(i,k+1)
        oldgene(i,k+1) = hold
80 continue
    itest(k) = 0
    itest(k+1) = 0
70 continue
    if(nran.ne.0) then
        do 90 m=1,nran
            imut = dint(dble(mfit)*ran1(idum))+1
            kmut = dint(dble(mgene)*ran1(idum))+1
            er = 2.0d0*ran1(idum)-1.0d0
            er = abest(lis(imut))+er*fact
            if (er .lt. alim(imut,1)) goto 90
            if (er .gt. alim(imut,2)) goto 90
            oldgene(imut,kmut) = er
            itest(kmut) = 0

```

```

90 continue
    do 95 m=1,nran
        imut = dint(dble(mfit)*ran1(idum))+1
        kmut = dint(dble(mgene)*ran1(idum))+1
        itest(kmut) = 0
        er = (alim(imut,2)-alim(imut,1))*ran1(idum)+alim(imut,1)
        oldgene(imut,kmut) = er
95 continue
    endif
    do 100 k=1,mgene
        do 110 i=1,mfit
            gene(i,k) = oldgene(i,k)
110 continue
100 continue
    return
    end

c -----
    double precision function ran1(idum)
c -----
c Random number generator

    implicit double precision (a-h,o-z)
    integer idum,ia,im,iq,ir,ntab,ndiv
    parameter (ia=16807,im=2147483647,iq=127773,ir=2836,
    *ntab=32,ndiv=1+(im-1)/ntab)
c change77 had to replace am=1.0d0/dble(im) to that below
    parameter (am=1.0d0/2147483647.0d0,eps=1.2d-7,rnmx=1.0d0-eps)
    integer j,k,iv(ntab),iy
    save iv,iy
    data iv /ntab*0/, iy /0/

    if ((idum.le.0) .or. (iy.eq.0)) then
        idum = max0(-idum,1)
        do 11 j=ntab+8,1,-1
            k = idum/iq
            idum = ia*(idum-k*iq)-ir*k
            if (idum .lt. 0) idum = idum+im
            if (j .le. ntab) iv(j) = idum
11 continue
        iy=iv(1)
    endif
    k = idum/iq
    idum = ia*(idum-k*iq)-ir*k
    if (idum .lt. 0) idum = idum+im
    j = 1+iy/ndiv
    iy = iv(j)

```

```

iv(j) = idum
ran1 = dmin1(am*dble(iy),rnmx)

return
end

c -----
subroutine hpsort(n,ra,list)
c -----

implicit double precision (a-h,o-z)
dimension list(n),ra(n)

c Heapsort routine

if (n .lt. 2) return
l = n/2+1
ir = n
10 continue
if (l .gt. 1) then
l = l-1
rra = ra(l)
lrr = list(l)
else
rra = ra(ir)
lrr = list(ir)
ra(ir) = ra(l)
list(ir) = list(l)
ir = ir-1
if (ir .eq. 1) then
ra(1) = rra
list(1) = lrr
return
endif
endif
i = 1
j = l+1
20 if (j .le. ir) then
if (j .lt. ir) then
if (ra(j) .lt. ra(j+1)) j = j+1
endif
if (rra .lt. ra(j)) then
ra(i) = ra(j)
list(i) = list(j)
i = j
j = j+j
else
j = ir+1
endif
endif

```

```
        goto 20
    endif
    ra(i) = rra
    list(i) = lrr
goto 10

return
end
```

Appendix C

Caratterizzazione della pirolisi Nitrito di isobutile

Il radicale isopropilico è stato prodotto dal nitrito di isobutile mediante la tecnica della pirolisi "flash" [1] (vedi capitolo 4).

Questa consiste nell'iniettare la miscela gassosa, formata dalla molecola precursore e da un gas di trasporto (He), all'interno di un tubo SiC collegato al nozzle di produzione del fascio molecolare supersonico. La pirolisi avviene quindi in una zona di pre-espansione e questo assicura tempi di permanenza nella regione calda molto brevi (intorno ai 20-30 μ s), minimizzando effetti dovuti a ricombinazione o disproporzione dei radicali appena formati.

La produzione di radicali mediante pirolisi necessita l'utilizzo di precursori volatili, o facilmente volatilizzabili e che presentino un unico legame sufficientemente debole, da dare una decomposizione quantitativa e selettiva, nel breve periodo di residenza nella regione calda.

Precursori efficaci utilizzati sono gli ioduri che, mediante la rottura del legame C-I, portano direttamente alla formazione del radicale di interesse.

Ad esempio, il 3-iodo-1-propene è stato utilizzato con successo per lo studio della fotodissociazione del radicale allilico [2,3].

Questo radicale è caratterizzato da un'elevata stabilità fisica ($\Delta_{diss}H^0 \sim 60$ kcal/mol per il legame C-H centrale), mentre il precursore presenta un $\Delta_{diss}H^0 = 42,5$ kcal/mol [4] per il legame C-I. Questo permette di trovare delle condizioni di pirolisi che permettano la decomposizione quantitativa dello ioduro di allile, senza causare l'ulteriore decomposizione del radicale.

Per poter produrre il radicale isopropilico si è provato ad utilizzare il 2-iodopropano, ma non è possibile ottenere risultati soddisfacenti ed avere un'elevata efficienza di pirolisi. Questo perché il 2-propile presenta una stabilità fisica molto più bassa dell'allile ($\Delta_{diss}H^0 \sim 35$ kcal/mol per il legame C-H terminale), mentre il $\Delta_{diss}H^0$ per la rottura del legame C-I del 2-iodo-propano è di ~ 57 kcal/mol [4].

In questo caso la decomposizione del precursore è quindi necessariamente seguita dalla dissociazione di una parte del radicale con formazione di propene + H.

Si è quindi scelto di utilizzare come precursore il nitrito di isobutile.

La pirólisi dei nitriti alchilici è stata oggetto di numerosi studi negli scorsi decenni [5,6] per la loro capacità di produrre facilmente radicali alcossilici e alchilici.

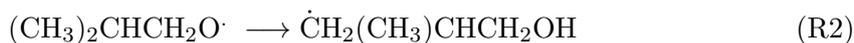
Sono quattro i principali processi a cui può andare incontro un nitrito alchilico sottoposto a pirólisi.

Questi possono essere così riassunti per il nitrito di isobutile:

- rottura del legame O-NO che presenta un $\Delta_{diss}H^0=33\text{kcal/mol}$



- il radicale alcossilico formato può isomerizzare attraverso la migrazione di un atomo di idrogeno verso il sito radicalico



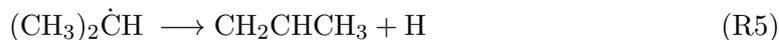
- rottura di un legame adiacente al sito radicalico. Per il radicale alcossi isobutilico ci sono due possibilità che sono la rottura di un legame C-H con formazione di aldeide isobutilica



o la rottura del legame C-C con formazione del radicale isopropilico e formazione di una molecola di formaldeide



- a temperature più elevate è indotta la decomposizione del radicale alchilico che perde un atomo di H con formazione propene.



La pirólisi è stata caratterizzata registrando una serie di spettri di massa a temperatura crescente del tubo di SiC.

Data la complessità dell'interpretazione degli spettri si è deciso di derivare un modello cinetico che simuli l'andamento della pirólisi alle varie temperature.

Le costanti cinetiche necessarie al modello sono state ottenute mediante la teoria dello stato di transizione, mentre geometrie, frequenze ed energie relative sia di minimi relativi che di punti di sella della superficie di energia potenziale del sistema $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{ONO}$ sono state ottenute mediante calcoli *ab initio*.

C.1 Parte sperimentale

L'apparato sperimentale utilizzato per la registrazione degli spettri di massa è stato descritto nel capitolo 2.

Per la registrazione degli spettri di massa viene preparato un fascio molecolare supersonico impulsato di isobutil nitrito in miscela con elio allo 0,1%.

La miscela è ottenuta facendo gorgogliare il gas carrier all'interno del composto in esame, mantenuto ad una temperatura di circa -20 °C. Regolando la pressione di He, in base alla tensione di vapore del nitrito di isobutile, alla temperatura fissata, è possibile ottenere il rapporto voluto tra i due componenti.

Il fascio supersonico è reso impulsato mediante l'utilizzo di una valvola piezoelettrica che opera ad una velocità di ripetizione di 100 Hz. Prima dell'espansione la miscela gassosa passa attraverso un tubo di carburo di silicio (vedi cap 2), riscaldato per effetto Joule, all'interno del quale avviene la pirólisi.

L'espansione supersonica, che si sviluppa all'uscita del tubo di pirólisi, raffredda i gradi di libertà interni della molecola ed elimina gli urti tra le diverse molecole componenti il fascio molecolare fino ad avere un fascio monocromatico in energia traslazionale. Tale effetto permette la stabilizzazione dei prodotti di pirólisi ed evita l'ulteriore decomposizione durante il tempo di volo verso lo ionizzatore ad impatto elettronico.

Gli andamenti in temperatura della pirólisi sono ottenuti registrando vari spettri di massa a differenti valori di corrente applicati al tubo di SiC.

Ad ogni spettro di massa viene quindi sottratto il contributo del background ottenuto registrando lo spettro nelle stesse condizioni, in assenza del fascio molecolare.

La potenza elettrica applicata può essere convertita in temperatura misurando la velocità di un fascio molecolare di He nelle stesse condizioni sperimentali.

La velocità di un fascio supersonico ideale può essere messa in relazione con la temperatura della sorgente mediante la relazione $T = \frac{mv^2}{5R}$, dove T è la temperatura della sorgente (quindi la temperatura del tubo di pirólisi), m la massa del gas, v la velocità del fascio e R la costante dei gas. [15]

Tale procedura di calibrazione ha permesso di determinare come il range di potenza applicato al tubo, per la registrazione degli spettri, corrisponda al range di temperatura compreso tra 600 e 1200 K.

La temperatura, ricavata per calibrazione con il fascio di He, rappresenta un limite superiore alla temperatura vibrazionale che determina la temperatura alla quale avviene la decomposizione termica delle molecole pirolizzate. È probabile infatti che il basso tempo di permanenza nella regione calda non permetta di raggiungere condizioni di equilibrio termico per i moti vibrazionali. Questo perché l'efficienza per lo scambio di energia di tipo traslazione-vibrazione e rotazione-vibrazione è molto più piccola rispetto allo scambio di tipo traslazione-traslazione.

C.2 Calcoli *ab initio*

Al fine di determinare le strutture e le energie relative di minimi relativi e di stati di transizione della superficie di energia potenziale (Potential Energy Surface, PES) associata allo stato fondamentale del sistema C_4H_9ONO , sono stati effettuati calcoli *ab initio* utilizzando il pacchetto di calcolo Gaussian03W [7].

Le geometrie sono state ottimizzate al livello della teoria del funzionale di densità (Density Functional Theory DFT [8,9]) sfruttando il funzionale di densità ibrido "Becke Three-parameter Lee Yang Parr" B3LYP [10] e con il set di base 6-311+G(2d,p).

Allo stesso livello di teoria è stata eseguita l'analisi delle frequenze armoniche per tener conto dell'energia di punto zero.

Gli stati di transizione sono stati ottimizzati usando il metodo Synchronous Transition-guided Quasi-Newton (STQN).

La conferma che le strutture trovate corrispondessero effettivamente a dei punti di sella della PES del sistema C_4H_9ONO , è stata effettuata mediante l'analisi delle frequenze armoniche, mentre dei calcoli Intrinsic Reaction Coordinate (IRC) hanno permesso di verificare che le strutture trovate correlassero effettivamente con i reagenti e con i prodotti del canale di dissociazione o isomerizzazione considerato.

Le energie sono state determinate effettuando dei calcoli CI (Configuration Interaction [16]) che comprendessero eccitazioni singole doppie e triple (QCISD(T)) usando il set di base di Dunning cc-pvtz [17]. A questo livello di teoria di calcolo non è stato possibile determinare la geometria dello stato di transizione per la perdita di NO dal nitrito di isobutile che è stata determinata a livello di teoria mp2/6-31G che, per il calcolo delle energie elettroniche, sfrutta la teoria delle perturbazioni Moller-Plesset [18] considerando termini perturbativi fino al secondo ordine.

In figura C.1 è riportato lo schema energetico determinato per il sistema C_3H_9ONO . In figura C.2 sono invece riportati le immagini degli stati stabili e in figura C.3 degli stati di transizione ottimizzati.

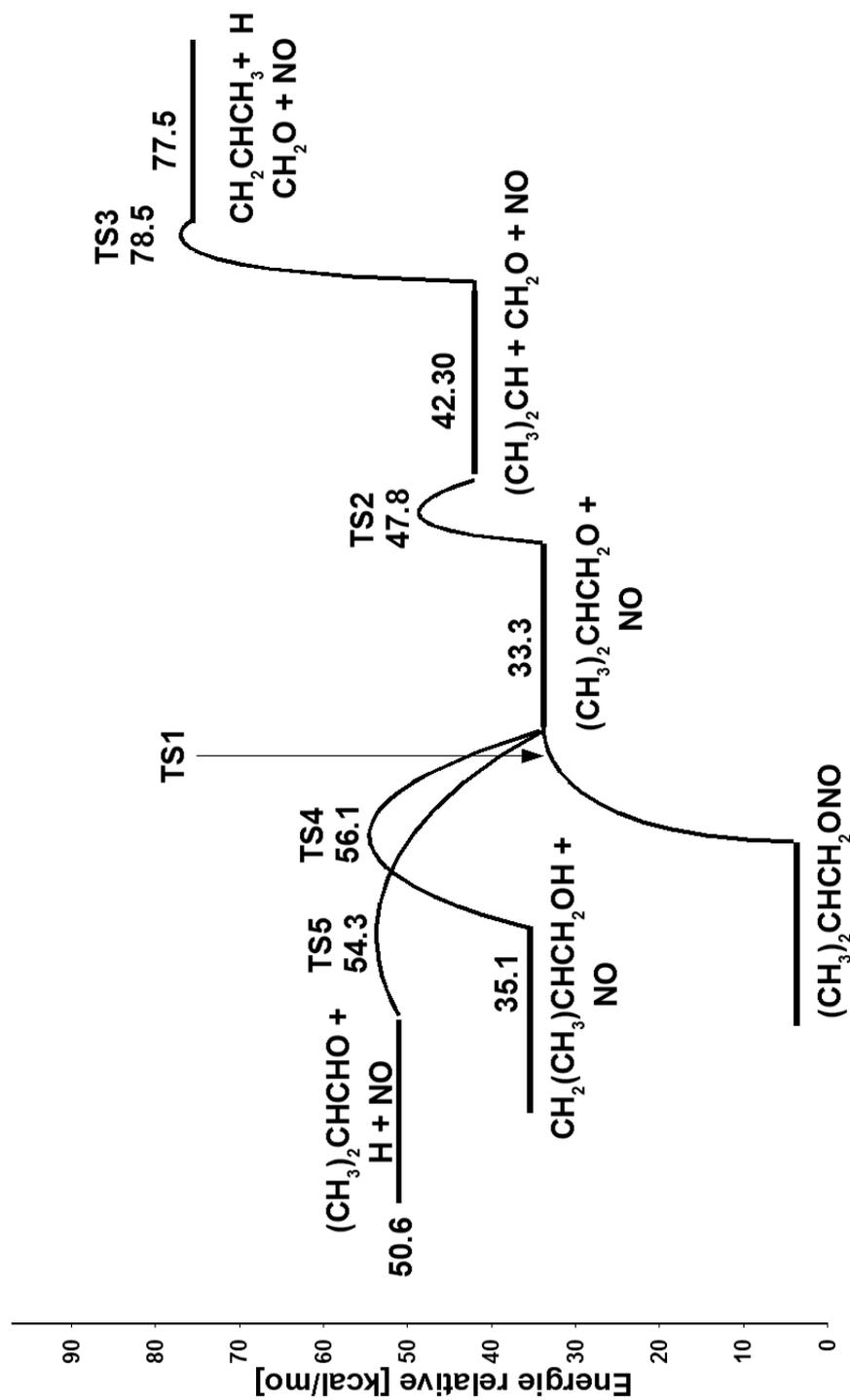


Figure C.1: Schema energetico per il sistema C₄H₉ONO nello stato fondamentale. Le energie sono relative al nitrito di isobutile e sono corrette per la ZPE armonica. I calcoli sono stati eseguiti a livello di teoria QCISD(T)/cc-pvdz//B3LYP/6-311+G(2d,p). La geometria corrispondente al TS1 è stata ottimizzata a livello mp2/6-31G

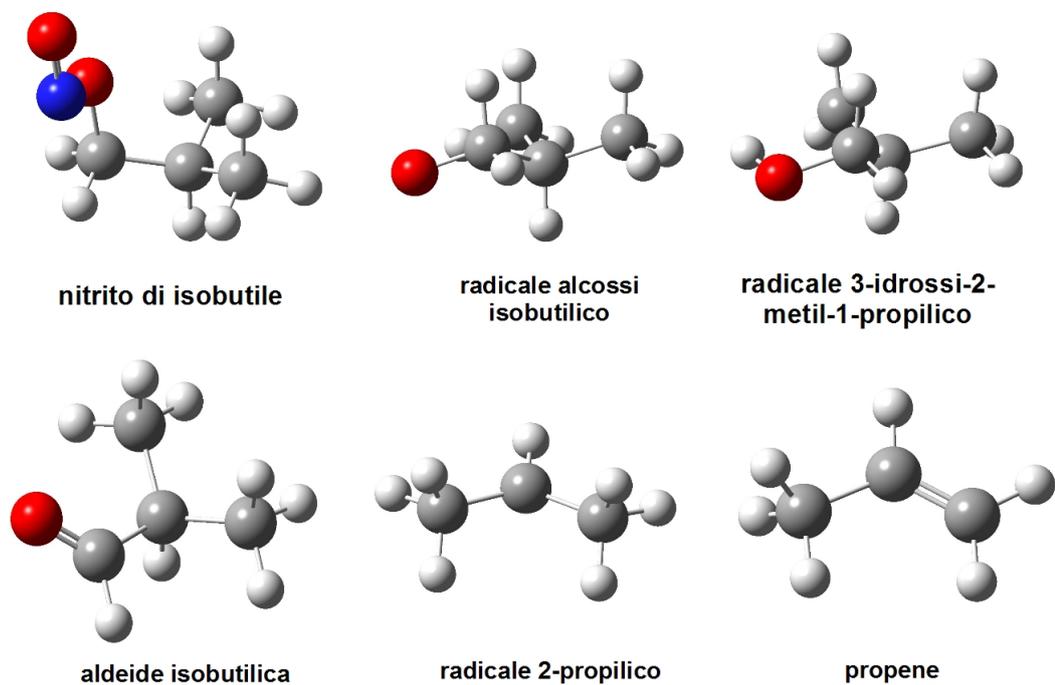


Figure C.2: minimi relativi ottimizzati della PES del sistema C_4H_9ONO

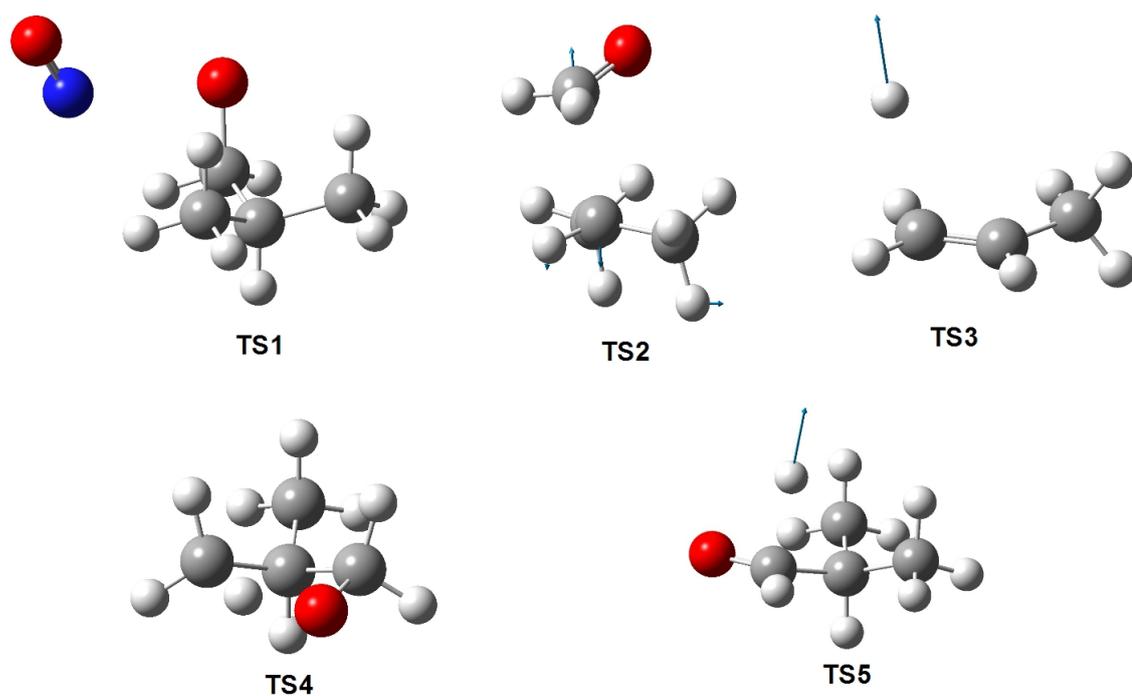


Figure C.3: Stati di transizione ottimizzati della PES del sistema C_4H_9ONO

C.3 Derivazione del modello cinetico

Per simulare l'andamento della pirolisi del nitrito di isobutile è stato impostato un modello cinetico che permetta di ricavare l'andamento in temperatura dei prodotti di pirolisi. Le costanti cinetiche, relative ai differenti canali di pirolisi ad ogni temperatura simulata, sono state ottenute mediante la teoria dello Stato di Transizione.

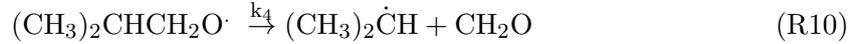
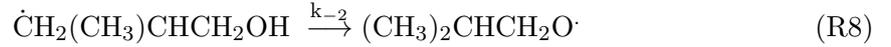
L'espressione che si ottiene per la costante cinetica è:

$$k_a(T) = \frac{k_b T}{h} \frac{Q^+}{Q_r} e^{-\frac{E_0}{k_b T}} \quad (\text{C.1})$$

dove Q^+ e Q_r rappresentano le funzioni di partizione totali dello stato di transizione e del reagente e E_0 l'altezza della barriera corretta per l'energia di punto zero.

Tutte le costanti utilizzate nel modello, con le temperature alle quali sono state calcolate, sono riportate in tabella C.2

Le reazioni considerate nel modello sono:



Per la derivazione del sistema di equazioni differenziali verranno utilizzate le abbreviazioni riportate in tabella C.1

Table C.1: Tabella riassuntiva delle abbreviazioni utilizzate

molecola	abbreviazione
$[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{ONO}]$	IBN
$[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{O}\cdot]$	RA
$[\dot{\text{C}}\text{H}_2(\text{CH}_3)\text{CHCH}_2\text{OH}]$	AMP
$[(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}]$	ALD
$[(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{H}]$	2P
$[\text{CH}_2\text{CHCH}_3]$	P

Di seguito è riportato il sistema di equazioni differenziali che regola la variazione temporale della frazione dei vari prodotti di pirolisi.

La velocità di scomparsa del nitrito di isobutile è data da:

$$\frac{dIBN}{dt} = -k_1IBN \quad (C.2)$$

La variazione della concentrazione del radicale alcossi isobutilico è data da:

$$\frac{dRA}{dt} = -(k_2 + k_3 + k_4)RA + k_{-2}AMP + k_1IBN \quad (C.3)$$

L'equazione che regola l'andamento del radicale 3-alcossi-2-metil-1-propilico:

$$\frac{dAMP}{dt} = k_2RA - K_{-2}AMP \quad (C.4)$$

L'andamento della concentrazione di aldeide isobutilica è data da:

$$\frac{dALD}{dt} = k_3RA \quad (C.5)$$

L'andamento temporale della concentrazione di radicale 2-propilico è espresso dall'equazione:

$$\frac{d2P}{dt} = k_4RA - k_52P \quad (C.6)$$

Infine, l'andamento del propene può essere ottenuto come differenza tra la concentrazione iniziale di isobutil nitrito e la concentrazione di tutte le specie intermedie che si formano nel corso della pirolisi.

Per risolvere questo sistema di equazioni differenziali accoppiate si applica l'approssimazione dello stato stazionario alla concentrazione del radicale alcossi isobutilico:

$$\frac{dRA}{dt} = 0 \quad (C.7)$$

dalla quale si ricava, sostituendo $k_a=(k_2+k_3+k_4)$:

$$RA = \frac{k_{-2}}{k_a}AMP + \frac{k_1}{k_a}IBN \quad (C.8)$$

Sostituendo questa nell'espressione C.4 si ottiene:

$$\frac{dAMP}{dt} = -\frac{(k_{-2}k_a - k_{-2}k_2)}{k_a}AMP + \frac{k_2k_1}{k_a}IBN \quad (C.9)$$

l'approssimazione dello stato stazionario permette ora di risolvere il sistema di equazioni differenziali non omogenee ottenuto.

L'integrazione dell'equazione C.2 permette di ottenere l'andamento temporale della frazione di precursore non decomposto:

$$\frac{IBN_t}{IBN_0} = e^{-k_1t} \quad (C.10)$$

Si inserisce quest'espressione nell'equazione C.9 e, per l'integrazione si moltiplica membro

a membro per $e^{k_b t}$ con $k_b = (k_{-2}k_a - k_2k_{-2})/k_a$

$$\left(\frac{dAMP}{dt} + k_b AMP \right) e^{k_b t} = \frac{k_2 k_1}{k_a} IBN_0 e^{(k_b - k_1)t} \quad (C.11)$$

si ottiene quindi:

$$\frac{AMP_t}{IBN_0} = k_c \left(e^{-k_1 t} - e^{-k_b t} \right) \quad (C.12)$$

con $k_c = (k_2 k_1) / (k_a (k_b - k_1))$. Inserendo l'equazione C.12 nell'equazione C.8 si ottiene l'espressione per l'andamento temporale della frazione di radicale alcossi isobutilico:

$$\frac{RA_t}{IBN_0} = k_e e^{-k_1 t} - k_d e^{-k_b t} \quad (C.13)$$

con $k_d = k_{-2}k_c/k_a$ e $k_e = k_1/k_a + k_d$.

Inserendo l'equazione C.13 nelle equazioni C.5 e C.6 si ottengono le espressioni per l'andamento della frazione di aldeide isobutilica e radicale isopropilico:

$$\frac{ALD_t}{IBN_0} = \frac{k_3 k_e}{k_1} \left(1 - e^{-k_1 t} \right) - \frac{k_3 k_d}{k_b} \left(1 - e^{-k_b t} \right) \quad (C.14)$$

$$\frac{2P_t}{IBN_0} = \frac{k_4 k_e}{k_5 - k_1} \left(e^{-k_1 t} - e^{-k_5 t} \right) - \frac{k_d k_4}{k_5 - k_b} \left(e^{-k_b t} - e^{-k_5 t} \right) \quad (C.15)$$

Infine, la frazione di propene formato dal processo di pirolisi può essere ottenuta dalla relazione:

$$\frac{P}{IBN_0} = 1 - \frac{IBN_t}{IBN_0} - \frac{RA_t}{IBN_0} - \frac{AMP_t}{IBN_0} - \frac{ALD_t}{IBN_0} - \frac{2P_t}{IBN_0} \quad (C.16)$$

C.4 Analisi dei risultati e discussione

In figura C.4 sono riportati gli andamenti in temperatura, risultanti dalla simulazione, dei diversi prodotti di pirolisi e del precursore.

Gli andamenti sono stati ottenuti riportando, per ogni temperatura, la frazione di ogni componente calcolata facendo evolvere il modello cinetico per $20\mu s$, tempo di permanenza dell'isobutil nitrito all'interno del tubo di SiC. Le costanti cinetiche utilizzate sono state calcolate per ogni temperatura nel range di acquisizione degli spettri di massa sperimentali (tabella C.2).

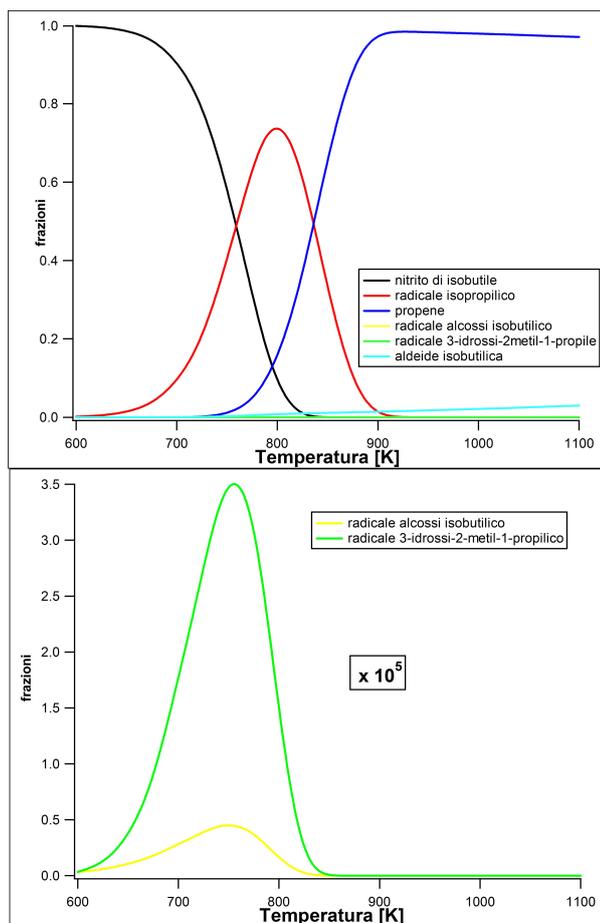


Figure C.4: andamenti in temperatura dei diversi prodotti di pirolisi e dell’isobutil nitrito ottenuti facendo evolvere il modello cinetico per $30\mu s$ per alcune temperature nel range esplorato sperimentalmente. Nel pannello inferiore è riportato un ingrandimento dell’andamento del radicale alcossi isobutilico e del radicale 3-idrossi-2-metil-1-propilico, in figura è indicato il fattore di scala. Come si può osservare la loro frazione può esser considerata nulla.

Come si può osservare in figura esiste un intervallo di temperatura nel quale è massimizzata la produzione di radicale e resa pressoché quantitativa la decomposizione del precursore.

Nel pannello inferiore è riportato un ingrandimento dell’andamento calcolato per il radicale alcossi isobutilico e per il radicale 3-idrossi-2-metil-1-propilico. Come si può osservare il loro contributo è nullo.

La frazione di aldeide isobutilica è dell’ordine dell’ 1-2% alla temperatura di massimizzazione di produzione del radicale isopropilico.

I risultati del modello cinetico concordano con quanto osservato sperimentalmente dalla registrazione degli spettri di massa in funzione della temperatura.

In figura C.5 sono riportati due di essi nel range di massa da $m/e=10$ a $m/e=61$ e normalizzati al picco base. Lo spettro nel pannello superiore è stato acquisito a temperatura ambiente mentre quello nel pannello inferiore a 900K.

Come si può notare, in seguito al riscaldamento, vi è una scomparsa dei segnali a $m/e=57$ e 60, masse diagnostiche della presenza di nitriti alifatici.

Inoltre si può osservare un aumento sostanziale delle masse $m/e=30,29,28$, con il picco a $m/e=30$ che diviene il picco base, dovute alla rivelazione dei frammenti NO^+ , CH_2O^+ , CHO^+ , CO^+ , formati dai canali di pirolisi R6 e R10.

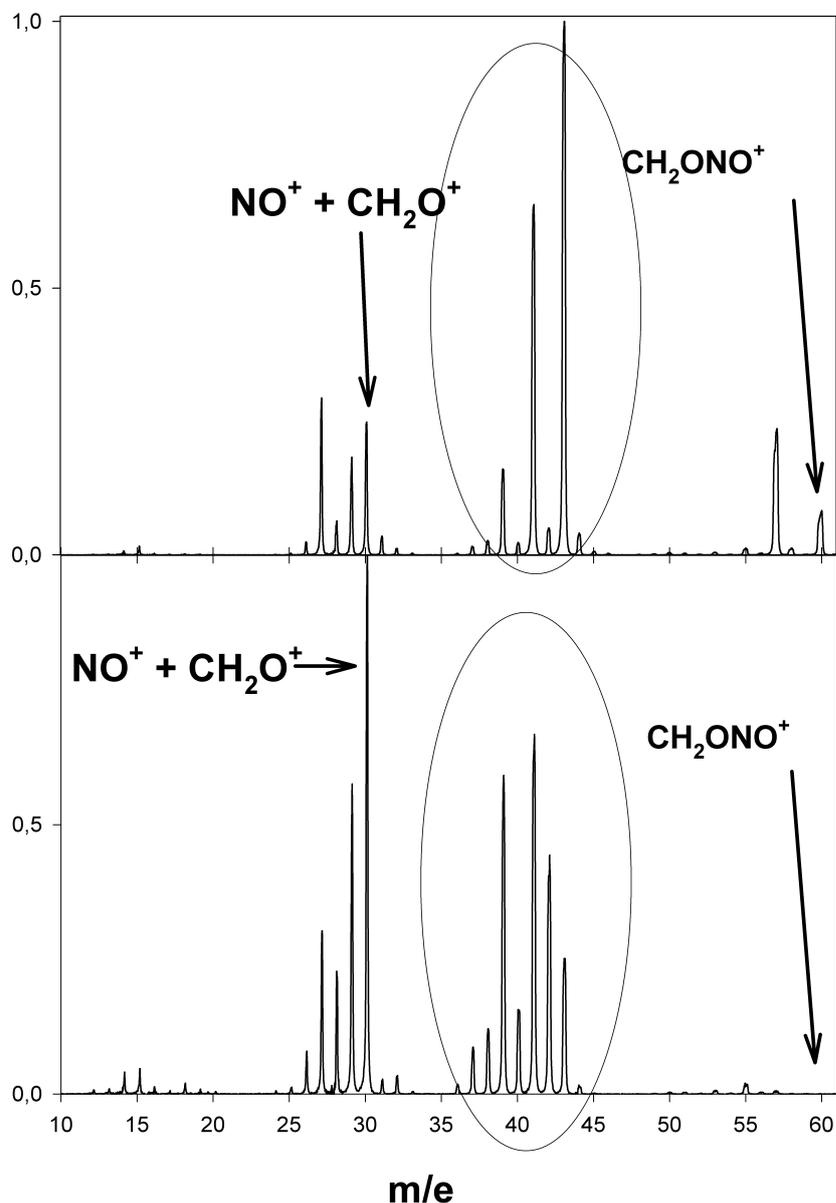


Figure C.5: spettri di massa del nitrito di isobutile registrati a temperature del tubo di SiC rispettivamente di 298 K(pannello superiore) e 900 K (pannello inferiore). Gli spettri sono normalizzati al picco base.

Se si analizza l'intervallo di $m/e=36\div 42$ si può osservare come il pattern di frammentazione si modifichi assumendo un andamento simile alla frammentazione del propene [4]. Il picco a $m/e=43$, picco base nello spettro a temperatura ambiente, si abbassa in intensità perchè il radicale isopropilico, prodotto dalla pirolisi del precursore, va incontro ad ionizzazione dissociativa che rende non più rivelabile lo ione molecolare.

I risultati ottenuti dal modello cinetico sono stati ulteriormente verificati nello studio della fotodissociazione del radicale isopropilico.

Si può infatti osservare la massimizzazione del segnale di fotodissociazione del radicale alle temperature corrispondenti alla produzione massima di radicale, ottenute dal modello cinetico. Parallelamente si può osservare la scomparsa dei segnali dovuti alla fotodissociazione del nitrito di isobutile rivelabili a $m/e=30$ e $m/e=43$.

C.5 Conclusioni

Lo studio di pirólisi ha permesso di verificare l'efficienza del nitrito di isobutile come precursore del radicale 2-propilico.

Poter sfruttare due distinti step di pirólisi permette infatti di poter trovare delle condizioni intermedie, tra la decomposizione del precursore e la produzione di propene, che permettano di massimizzare la produzione di radicale e al contempo rendere quantitativa la decomposizione della molecola precursore.

Quest'ultimo punto è di particolare importanza per lo studio della fotodissociazione a 248 nm del radicale Isopropilico perché il nitrito di isobutile, oltre al radicale, è l'unica molecola che può assorbire la radiazione utilizzata, andando incontro ad una frammentazione che si sovrappone a quella del radicale.

In conclusione quindi le caratteristiche che rendono il nitrito di isobutile un ottimo precursore per il radicale iso-propilico sono:

- decomposizione quantitativa della molecola parente in condizioni tali da massimizzare la produzione del radicale, che viene prodotto con un'efficienza maggiore del 60-70%;
- tranne il propene, le altre specie molecolari prodotte dal processo di pirólisi sono presenti in una frazione trascurabile. Il propene e gli altri sottoprodotti di pirólisi, comunque, non assorbono la radiazione a 248 nm.
- il nitrito di isobutile può esser sintetizzato facilmente e non richiede complesse procedure di purificazione.

Table C.2: costanti di velocità delle reazioni considerate nel modello cinetico. Le costanti vanno moltiplicate per il fattore statistico (vedi relazione D.4 appendice D)

temperatura K	costante [s ⁻¹]					
	k ₁	k ₂	k ₋₂	k ₃	k ₄	k ₅
600	8,14e+1	1,08e+4	1,36e+4	4,98e+5	2,47e+8	9,24e-1
650	7,63e+2	4,72e+4	5,08e+4	2,15e+6	6,85e+8	1,05e+1
700	5,20e+3	1,68e+5	1,57e+5	7,58e+6	1,64e+9	8,46e+1
750	2,74e+4	5,06e+5	4,18e+5	2,27e+7	3,51e+9	5,20e+2
800	1,18e+5	1,33e+6	9,86e+5	5,96e+7	6,83e+9	2,56e+3
850	4,24e+5	3,12e+6	2,10e+6	1,40e+8	1,23e+10	1,05e+4
900	1,33e+6	6,68e+6	4,13e+6	3,00e+8	2,07e+10	3,69e+4
950	3,69e+6	1,32e+7	7,56e+6	5,95e+8	3,31e+10	1,14e+5
1000	9,25e+6	2,44e+7	1,30e+7	1,10e+9	5,06e+10	3,15e+5
1050	2,12e+7	4,26e+7	2,14e+7	1,94e+9	7,41e+10	7,91e+5
1100	4,52e+7	7,08e+7	3,35e+7	3,23e+9	1,05e+11	1,83e+6
L _‡	1	6	1	1	1	6

Bibliography

- [1] D.W. Kohn, H. Clauberg and P. Chen; *Rev. Sci. Instrum* **63** 4003 (1992)
- [2] D. Stranges, M. Stemmler, X. Yang, J.D. Chesko, A.G. Suits and Y.T. Lee; *J.Chem. Phys.*
- [3] D. Stranges, P. O’Keeffe, G. Scotti, R. Di Santo and P.L. Houston ;*J. Chem. Phys* **128** 151101 (2008)
- [4] <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
- [5] H. W. Rohrs, C. T. Wickham-Jones, G. B. Hellyson, D. Berry and B. M. Argrow, *Rev. Sci. Instrum.* **66**, 2430-2441 (1995).
- [6] W. Wagner and K. Levsen, *Int. J. of Mass Spect. and Ion Phys.* **38**, 147-162 (1981).
- [7] M. J. Frisch, G. W.Trucks, H. B. Schlegel *et al.*, GAUSSIAN 03, Revision B. 01, M. J. Frisch, Gaussian Inc., Pittsburgh PA 2003.
- [8] B. I. Dunlap; *J. Mol. Struct. (Theochem)* **529** 37 (2000).
- [9] B. I. Dunlap; *J. Chem. Phys.* **78** 3140 (1983).
- [10] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **97**, 9173 (1992); A.D. Becke *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- [11] J. L. Durant, *Chem. Phys. Lett.* **256**, 595 (1996).
- [12] P. Morabito and J. Heicklen, *Int. J. Chem. Kinet.* **17**, 535-546 (1985).
- [13] S. Zabarnick and J. Heicklen, *Int. J. Chem. Kinet.* **17**, 477-501 (1985).
- [14] I. O. Sutherland, Ed., *Comprehensive Organic Chemistry*, Pergamon, New York, Vol. 2, Part 7 (1978).
- [15] Miller, D.R. in *Atomic and Molcular Beams* edito da G. Scoles (Oxford University Press, 1988)
- [16] J. Gauss and C. Cremer; *Chem. Phys. Lett.* **150** 280 (1988).
- [17] T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989).
- [18] M. Head-Gordon, J.A. Pople and M. Frisch; *Chem.Phys.Letter* **153** 503 (1988)

Appendix D

Modello cinetico per la fotodissociazione del radicale isopropilico a 248 nm

A supporto del capitolo sulla fotodissociazione si mostra in questa appendice il modello cinetico adoperato nel caso della fotodissociazione del radicale isopropilico.

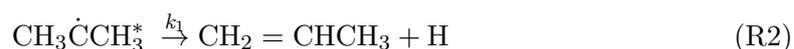
D.1 Derivazione del modello cinetico

Le reazioni considerate nel modello cinetico della fotodissociazione del radicale isopropilico a 248 nm sono:

- assorbimento di un fotone da parte del radicale isopropilico



- dissociazione del radicale isopropilico con formazione di propene e idrogeno atomico



- assorbimento di un fotone da parte del propene



Le costanti di velocità dei processi di assorbimento di un fotone possono essere calcolate come prodotto tra la fluensa (F) del laser, espressa come n° fotoni/(cm^2s), moltiplicata per la sezione d'urto di assorbimento della molecola considerata (σ_i [$\text{cm}^2 \cdot \text{molecole}^{-1}$]):

$$k_{h\nu_i} = \sigma_i \cdot F \quad (\text{D.1})$$

La fluenza del laser è ottenuta dai valori di energia/impulso (E_P), frequenza ν , durata temporale (Δt) dell'impulso e area (A) dello spot, tipici del sistema laser utilizzato:

$$F = \frac{E_P}{h\nu \cdot \Delta t \cdot A} \quad (\text{D.2})$$

La costante di velocità microcanonica dei processi di dissociazione della reazione [R2](#) è stata ottenuta mediante la teoria statistica Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus (RRKM [[1,2](#)]).

Per poter effettuare il calcolo sono necessari i valori delle frequenze dei modi normali di vibrazione e i momenti di inerzia della molecola reagente e dello stato di transizione nonché l'altezza della barriera di energia potenziale, corretta per l'energia di punto zero, lungo la coordinata di reazione e l'energia di eccitazione interna totale nella molecola reagente (valori tabulati nelle tabelle [D.2](#), [D.3](#) e in appendice [G](#)).

La teoria RRKM si fonda sulla teoria dello Stato di Transizione e da essa mutua le assunzioni di base.

I postulati di base consistono nella separabilità del moto nucleare da quello elettronico (equivalente al principio di Born-Oppenheimer in meccanica quantistica) e nell'assunzione che le molecole reagenti siano distribuite tra i loro stati quantici in accordo alla statistica di Maxwell-Boltzmann. Ulteriori assunzioni riguardano:

- assenza di recrossing della barriera di potenziale lungo la coordinata di reazione. Le molecole che hanno attraversato lo stato di transizione nella direzione dei prodotti non tornano indietro a formare i reagenti;
- il moto lungo la coordinata di reazione, allo stato di transizione, può essere separato dagli altri moti e trattato come un moto traslazionale monodimensionale;
- esistenza di un equilibrio tra reagenti e stati di transizione, anche in assenza di equilibrio chimico tra reagenti e prodotti

L'espressione finale che si ottiene per la costante di dissociazione microcanonica è la seguente:

$$k(E) = L^\ddagger \frac{N^\ddagger(E^\ddagger)}{h\rho(E)} \quad (\text{D.3})$$

dove E rappresenta l'energia interna della molecola energizzata, E^\ddagger è l'energia interna dello stato di transizione tale che $E^\ddagger + E_0 = E$, dove E_0 rappresenta l'energia della barriera corretta per le energie di punto zero.

$N(E^\ddagger)$ è il numero degli stati quantici dello stato di transizione compresi nell'intervallo energetico $[0, E^\ddagger]$ (zero riferito all'altezza della barriera di potenziale), $\rho(E)$ rappresenta la densità degli stati della molecola energizzata nell'intervallo $E, E+dE$.

L^\ddagger [1] rappresenta la degenerazione del cammino di reazione calcolata mediante la relazione:

$$L^\ddagger = \frac{\sigma m^\ddagger}{m \sigma^\ddagger} \quad (\text{D.4})$$

dove σ e σ^\ddagger sono i numeri di simmetria rispettivamente della molecola reagente e dello stato di transizione mentre m e m^\ddagger i rispettivi isomeri ottici.

Tutte le grandezze necessarie al calcolo della costante microcanonica per il canale di perdita di H atomico dal radicale sono state ottenute mediante calcoli *ab initio* (vedi appendice G).

Il semplice sistema di equazioni differenziali associato al modello cinetico ipotizzato può essere risolto analiticamente potendo quindi ottenerne le soluzioni esatte.

Per semplicità della trattazione seguente verranno utilizzate le abbreviazioni riportate in tabella D.1

Table D.1: Tabella riassuntiva delle abbreviazioni utilizzate

molecola	abbreviazione
$CH_3\dot{C}CH_3$	2P
$CH_3\dot{C}CH_3^*$	2P*
CH_2CHCH_3	P
$CH_2CHCH_3^*$	P*

La variazione temporale della concentrazione di radicale che non ha assorbito un fotone è data da:

$$-\frac{d[2P]}{dt} = k_{h\nu_1}[2P] \quad (\text{D.5})$$

l' andamento temporale di radicale eccitato è data da:

$$\frac{d[2P^*]}{dt} = k_{h\nu_1}[2P] - k_1[2P^*] \quad (\text{D.6})$$

mentre quella del propene

$$\frac{d[P]}{dt} = k_1[2P^*] - k_{h\nu_2}[P] \quad (\text{D.7})$$

con $k_{h\nu_2}[P]$ che rappresenta la velocità di assorbimento del secondo fotone

Per integrazione dell'equazione D.5 è possibile ottenere immediatamente l'espressione per la frazione di radicale isopropilico che non assorbe un fotone:

$$\int_0^{2P} \frac{d[2P]}{[2P]} = - \int_0^t k_{h\nu_1}[2P] dt \quad (\text{D.8})$$

da cui

$$\frac{[2P]_t}{[2P]_0} = e^{-k_{h\nu_1} t} \quad (D.9)$$

Da questa può poi essere anche ottenuta l'espressione che permette di calcolare frazione di radicale che assorbe un fotone, considerando solo il processo di assorbimento e non quello di dissociazione:

$$\frac{[2P^*]_t}{[2P]_0} = 1 - e^{-k_{h\nu_1} t} \quad (D.10)$$

Inserendo invece la relazione D.9 nell'equazione D.6 si ottiene l'espressione che regola l'andamento temporale della frazione del radicale eccitato, considerando sia il processo di assorbimento che quello di dissociazione.

Per l'integrazione si procede moltiplicando membro a membro per $e^{k_1 t}$

$$\left(\frac{d[2P^*]}{dt} + k_1 [2P^*] \right) e^{k_1 t} = k_{h\nu_1} [2P]_0 e^{(k_1 - k_{h\nu_1}) t} \quad (D.11)$$

Si riconosce nel primo membro la derivata rispetto al tempo di $[2P^*]e^{k_1 t}$ e si può ora quindi procedere all'integrazione ottenendo la seguente espressione per l'andamento temporale della frazione di radicale eccitato:

$$\frac{[2P^*]_t}{[2P]_0} = \frac{k_{h\nu_1}}{k_1 - k_{h\nu_1}} \left[e^{-k_{h\nu_1} t} - e^{-k_1 t} \right] \quad (D.12)$$

Una procedura di integrazione analoga si utilizza per determinare l'andamento temporale della frazione di propene ottenendo la seguente espressione:

$$\frac{[P]_t}{[2P]_0} = \frac{k_1 k_{h\nu_1}}{k_1 - k_{h\nu_1}} \left\{ \frac{1}{k_{h\nu_2} - k_{h\nu_1}} \left[e^{-k_{h\nu_1} t} - e^{-k_{h\nu_2} t} \right] - \frac{1}{k_{h\nu_2} - k_1} \left[e^{-k_1 t} - e^{-k_{h\nu_2} t} \right] \right\} \quad (D.13)$$

Infine, per ottenere l'andamento temporale del propene che assorbe il secondo fotone basta applicare il principio di conservazione della massa per ottenere:

$$\frac{[P^*]}{[2P]_0} = 1 - \frac{1}{[2P]_0} ([2P] - [2P^*] - [P]) \quad (D.14)$$

Questo sistema di equazioni è valido per tutto il periodo della durata dell'impulso laser. In assenza di radiazione, l'unica reazione del modello attiva è la decomposizione del radicale eccitato.

Per tempi maggiori della durata dell'impulso laser, le frazioni di radicale e di propene che hanno assorbito un fotone divengono una costante e gli unici termini che variano sono la frazione di radicale eccitato e la frazione di propene.

Se si indica con $[2P^*]_p$ e $[P]_p$ la frazione di radicale eccitato e di propene alla fine dell'impulso

laser, si ottengono le seguenti espressioni:

$$\frac{[2P^*]_t}{[2P^*]_p} = e^{-k_1(t-t_p)} \quad (D.15)$$

$$\frac{[P]_t - [P]_p}{[2P^*]_p} = 1 - e^{-k_1(t-t_p)} \quad (D.16)$$

D.2 Calcolo della costante RRKM di perdita di H atomico

Per il calcolo della costante RRKM per il canale di perdita di H atomico dal radicale è stato utilizzato il programma Multiwell [3].

Sono stati utilizzate frequenze armoniche ottenute da calcolo *ab initio* (vedi appendice ??) e si è calcolata la costante microcanonica nell'approssimazione dei rotori liberi.

Questa consiste nel considerare la vibrazione di torsione di gruppo metilici come se fosse una rotazione libera intorno al legame C-C. Il calcolo dei momenti di inerzia delle molecole e dei momenti di inerzia ridotti dei rotori liberi interni, è stato effettuato mediante un programma interno a MultiWell.

Il calcolo della degenerazione del cammino di reazione è stata effettuata mediante la relazione D.4. Tutti i dati necessari al calcolo sono riportati nelle tabelle sottostanti.

Il valore calcolato per la costante microcanonica è:

$$k=3.7 \times 10^{11} s^{-1}$$

Table D.2: dati utilizzati nel calcolo della costante microcanonica di velocità per la reazione R2

molecola	m	σ	L^\ddagger	Energia interna del reagente kcal/mol	Altezza barriera kcal/mol
CH ₃ ĊCH ₃	1	9	6	115	36
TS	2	3			

Table D.3: momenti di inerzia del 2-propile e dello TS per la perdita di H, momenti ridotti dei rotori interni e relativa simmetria rotazionale

molecola	momenti di inerzia			rotori interni amuÅ ²
	I _a amuÅ ²	I _b amuÅ ²	I _c amuÅ ²	
CH ₃ ĊCH ₃	13.5	60.8	68.0	2.8 $\sigma=3$ 2.8 $\sigma=3$
TS	16.0	62.1	65.67	2.8 $\sigma=3$

Bibliography

- [1] P.J. Robinson and K.A. Holbrook; *Unimolecular Reaction* Wiley-Interscience (1972)
- [2] R. G. Gilbert, S. C. Smith, Theory of unimolecular and recombination reactions, Blackwell Scientific, Oxford (1990).
- [3] MultiWell-2.08 Software, FEB 2007, designed and maintained by J. R. Barker with contributions from N. F. Ortiz, J. M. Preses, L. L. Lohr, A. Maranzana, and P. J. Stimac; University of Michigan, Ann Arbor, MI; <http://aoss.engin.umich.edu/multiwell/>.

Appendix E

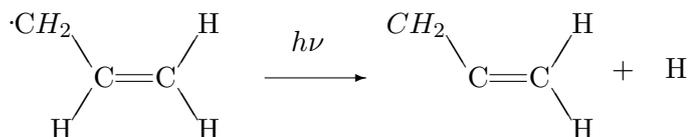
CMLab4

E.1 Introduzione

L'investigazione della dinamica delle reazioni è un soggetto molto interessante e molto approfondito. In particolare, la dinamica della fotodissociazione in fase gassosa si è evoluta nella moderna fisica chimica come un importante campo di studio [1] - [2]. Ci sono tre importanti ragioni per questo interesse.

Per primo, lo studio della dinamica delle reazioni di molecole isolate può essere considerato un prototipo di eventi chimici elementari. Questo principio fa sì che lo studio di questi sistemi in condizioni controllate sia di grande interesse sia per i teorici che per gli sperimentali, che trovano in questo campo di studio un obiettivo comune.

Si consideri per esempio la fotolisi ultravioletta del radicale allilico



per la quale bisogna rispondere alle seguenti domande:

*qual'è il rapporto dei diversi canali della reazione e come dipende dalla lunghezza d'onda?
in quale stato elettronico si formano i prodotti??*

qual'è l'energia vibrazionale (rotazionale e traslazionale) dei fotoframmenti C_3H_4 ?

c'è la possibilità di avere isomeri di C_3H_4 ?

il processo di fotodissociazione è isotropico?

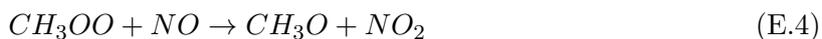
c'è una correlazione tra l'asse di rotazione e la direzione di rinculo del frammento C_3H_4 ?

Per questo radicale sono stati svolti numerosi studi e sono state date risposte alle numerose domande (sia dal punto di vista teorico che sperimentale).

La seconda importante ragione per lo studio dei processi di fotodissociazione risiede nell'importanza pratica di questi studi. Numerose reazioni di fotodissociazione giocano un ruolo chiave nella chimica dell'atmosfera. Nella nostra atmosfera specie chimica altamente reattive vengono formate a seguito dell'interazione delle molecole con la radiazione solare e si introducono all'interno di numerose reazioni. Inoltre è possibile capire la dinamica delle reazioni che avvengono nelle fiamme ed utilizzare gli studi di fotolisi per simulare le reazioni nelle fiamme. Dagli studi di fotodissociazione è possibile capire quanti canali si possono aprire e misurare le costanti cinetiche. Per esempio la reazione degli alchil nitriti sono una fonte di NO nella troposfera.



Se il frammento NO (reazione E.1) è prodotta in presenza di metano, il ciclo del metano cambia e da le seguenti reazioni:



Ma i processi fotochimici sono importanti anche a livello della stratosfera dove la presenza dei clorofluorocarburi è un importante sorgente di cloro che reagiscono con l'ozono in accordo con le seguente reazione:



La reazione E.5 fa parte di una piccola parte di serie di reazioni che spiegano la catalisi del cloro nell'eliminazione di ozono dalla stratosfera (il famoso problema del buco dell'ozono). Lo studio delle reazioni fotocatalizzate è importante per generare un database con le caratteristiche delle numerose reazioni fotoiniziate.

La terza ragione dell'importanza di questi studi risiede nella possibilità di controllo fotochimico: è possibile selezionare la reazione fotochimica desiderata? Un esempio di questo importante ruolo è la deposizione di vapori chimici laser assistita (CVD). Mediante questa tecnica è possibile generare film sottili di vari materiali.

Per riassumere le ragioni come lista possiamo scrivere:

- a) Prototipi di reazioni complesse.
- b) Creazione di database.
- c) Controllo fotochimico.

E.2 La spettroscopia traslazionale dei fotoframmenti - PTS

La spettroscopia traslazionale dei fotoframmenti (Photofragment Translational Spectroscopy - PTS) fa parte delle tecniche sperimentali che studiano la dinamica dei processi di dissociazione. Il lavoro di D. Herschbach iniziato all'inizio degli anni sessanta ha portato alla formulazione dei principi base della spettroscopia dei fotoframmenti¹. Il fondamento della PTS consiste nel misurare la velocità dei fotoframmenti nel sistema di riferimento del laboratorio. Misurando il tempo di volo del frammento neutro, è possibile ottenere tale velocità (V_{LRS}), conoscendo la distanza di volo (S), mediante la seguente equazione:

$$V_{LRS} = \frac{S}{t} \quad (E.6)$$

La tecnica PTS utilizza le caratteristiche dei fasci molecolari supersonici (SMB). Il SMB ha una densità di molecole elevate con una temperatura vibrazionale e rotazionale di pochi gradi Kelvin. Inoltre le molecole sono isolate. Queste proprietà sono essenziali per poter capire e studiare i processi di fotodissociazione. Ci sono una serie di caratteristiche dei fasci molecolari supersonici che giustifica il loro impiego nello studio della dinamica di fotodissociazione:

- I) Durante l'espansione supersonica, le collisioni molecolari permettono di raffreddare i gradi di libertà della molecola e l'energia viene convertita in velocità di flusso. In questo modo si riesce ad ottenere un fascio molecolare nel quale tutte le molecole si trovano nello stato vibrazionale fondamentale.
- II) Il fascio molecolare ha un'alta densità. Le molecole sono sufficientemente lontane e non hanno possibilità di interazione (le molecole sono isolate)
- III) Il fascio molecolare è definito spazialmente. E' possibile misurare un angolo tra la direzione di propagazione del laser e l'asse del detector
- IV) Il fascio molecolare ha una distribuzione di velocità molto stretta (quasi monocromatica). Questa proprietà è molto importante perché la quantità misurabile è la velocità del frammento.

In questa appendice affronteremo il dettaglio matematico necessario per poter simulare il segnale ottenuto dalla PTS. Si entrerà nel dettaglio perché durante il mio dottorato ho apportato delle modifiche ad un programma (precedentemente scritto in Fortran 90) in C++. Il programma si chiama CMLab4 ed è provvisto di parte grafica adesso. Alla fine dell'appendice troverete il codice sorgente della parte di calcolo, la parte di complementazione grafica non è riportata.

¹Premio nobel per la Chimica nel 1986 insieme a Y.T.Lee e J.C. Polany, per il loro lavoro nella dinamica dei processi chimici elementari

E.3 dissociazione primaria

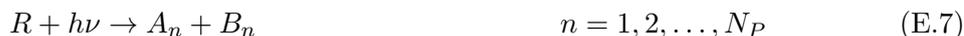
La dissociazione primaria è il processo che parte dopo l'assorbimento di un fotone. E' possibile avere differenti progetti:

- ◆ Dissociazione diretta dallo stato eccitato (pre-dissociazione).
- ◆ Dissociazione dopo conversione interna (IC) nello stato elettronico fondamentale.
- ◆ Dissociazione dopo Inter System Crossing (ISC).

E.3.1 Cinetica

Per semplicità, solo la dissociazione in due corpi iniziata da un fotone è considerata, anche se la generalizzazione all'assorbimento multifotonico è diretta.

Si consideri che una molecola R in un fascio molecolare abbia N_P canali di dissociazione primaria.



Dove n rappresenta l'ennesimo canale di reazione primario. Noi consideriamo il caso di una dissociazione diretta dallo stato eccitato popolato dall'assorbimento del fotone, e che tale stato possa essere depopolato sia dalla dissociazione che da un processo di rilassamento intramolecolare (inclusa anche l'emissione spontanea di un fotone).

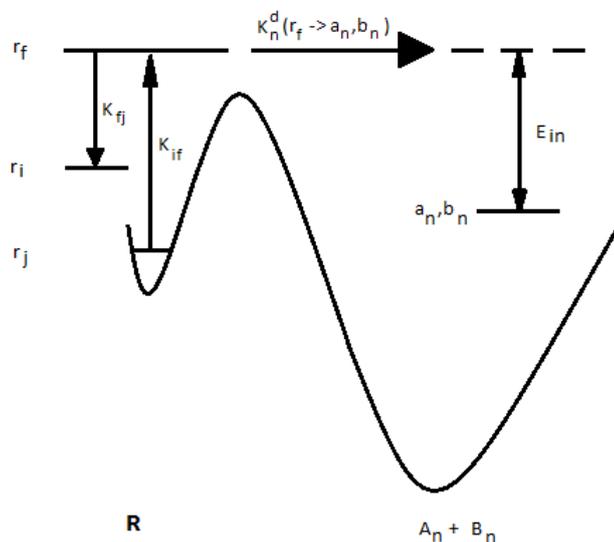


Figure E.1: Processo schematico di fotodissociazione

Un diagramma del sistema è mostrato in figura E.1, dove r_i e r_f rappresentano il set totale dei numeri quantici per i gradi di libertà interni dello stato iniziale i e dello stato finale f , connessi dall'eccitazione del fotone, a_n e b_n rappresentano il set totale dei numeri quantici dei gradi interni di libertà rispettivamente dei prodotti A_n e B_n , $K_n^d(r_f \rightarrow a_n, b_n)$ rappresenta la costante di dissociazione unimolecolare stato a stato nell'ennesimo canale di dissociazione, k_{fj} è la costante del primo ordine per dallo stato f allo stato j , e la costante

di eccitazione del fotone è

$$k_{if} = \sum_{\hat{\epsilon}} R_{if} |\langle i | \mu \cdot \hat{\epsilon} | f \rangle|^2 I(X, t) \quad (\text{E.8})$$

quando la transizione è di dipolo elettronico, dove R_{if} è una costante, μ è l'operatore momento di dipolo, e $\hat{\epsilon}$ e $I(X, t)$ sono il vettore di direzione unitario del campo elettrico e l'intensità della radiazione. Se l'eccitazione non è una transizione di dipolo elettrico l'equazione E.8 è rimpiazzata da un'altra equazione. Nella seguente discussione viene assunta la condizione di trovarsi in una transizione di dipolo elettrico.

Ci sono quattro quantità che identificano e definiscono il sistema: conservazione dell'energia, del momento e del momento angolare e restrizioni in simmetria. Poiché queste quattro restrizioni possono essere inserite all'interno della matrice degli elementi di transizione k_{if} , k_{fi} e $K_n^d(r_f \rightarrow a_n, b_n)$, non saranno esplicitate se non necessarie.

In un tipico esperimento di PTS, un laser impulsato incrocia un fascio molecolare con una dimensione della regione di interazione dell'ordine di 1 mm. Noi introduciamo un tempo effettivo di reazione, τ , definite come il tempo nel quale si completa la reazione. L'effettivo tempo di reazione è determinato dalla lunghezza dell'impulso laser e dal tempo di vita della molecola eccitata, ed è generalmente minore di un decimo della dimensione della regione di interazione. E' facile verificare che il momento di trasferimento del fotone alla molecola è trascurabile, se la lunghezza d'onda della radiazione è nella regione dell'UV o maggiore. Nella maggior parte dei casi la seguente approssimazione è valida :

- I) Non c'è variazione di momento della molecola quando assorbe il fotone.
- II) La molecola non cambia posizione durante il tempo effettivo di reazione τ .

Partendo dalle precedenti approssimazione, possono essere scritte le seguenti equazioni differenziali per descrivere la cinetica del sistema:

$$\begin{aligned} \frac{d(N_R(v_R, \omega_R, X, r_f, t))}{dt} &= \sum_i k_{if} N_R(v_R, \omega_R, X, r_i, t) - \sum_j k_{fi} N_R(v_R, \omega_R, X, r_f, t) - \\ &+ \sum_n \sum_{a_n, b_n} k_n^d(r_f \rightarrow a_n, b_n) N_R(v_R, \omega_R, X, r_f, t) \end{aligned} \quad (\text{E.9})$$

$$\frac{d(N_{A_n}(v_{A_n}, \omega_{A_n}, X, a_n, t))}{dt} = \sum_{f, b_n} \int_{v_A, \omega_A}^{v_n, \omega_n} k_n^d(r_f \rightarrow a_n, b_n) N_R(v_R, \omega_R, X, r_f, t) dv_R d\omega_R \quad (\text{E.10})$$

$$\frac{d(N_{B_n}(v_{B_n}, \omega_{B_n}, X, b_n, t))}{dt} = \sum_{f, a_n} \int_{v_B, \omega_B}^{v_n, \omega_n} k_n^d(r_f \rightarrow a_n, b_n) N_R(v_R, \omega_R, X, r_f, t) dv_R d\omega_R \quad (\text{E.11})$$

dove $N_Y(v_Y, \omega_Y, X, y, t)$ è la densità delle specie Y rispetto alla velocità v_Y e l'angolo solido ω_Y , e le coordinate spaziali nelle tre dimensioni X, nello stato quantico y al tempo t, e $\{w, z, \dots\}$ sta per la somma e l'integrazione quando è costretto ai valori w, z, Negli esperimenti PTS, il segnale prodotto è risolto secondo il tempo di arrivo, T, dei frammenti nel

detector, e la quantità misurata direttamente è il numero di segnali contati per il prodotto A_n per impulso laser come funzione del tempo di arrivo nel detector. Qui, utilizzeremo t come variabile di reazione (nella regione di interazione) e T come tempo variabile per la rilevazione (nella regione del detector).

Le seguenti approssimazioni sono generalmente valide.

III) Il tempo effettivo di reazione τ può essere considerato infinitesimale rispetto alla risoluzione di T .

IV) Le dimensioni della regione di interazione possono essere considerate infinitesimali rispetto alla risoluzione in T .²

Considerando (III) e (IV), lo spettro TOF della specie A_n è legata alla quantità:

$$N_{An}(v_{An}, \omega_{An}) dv_{An} d\omega_{An} = \sum_{f, A_n, B_n} \int_{V_{An}, \omega_{An}}^{dV_{An}, d\omega_{An}} k_n^d(r_f \rightarrow a_n, b_n) N_R(v_R, \omega_R, X, r_f, t) dv_R d\omega_R dX dt \quad (\text{E.12})$$

dove $N_{An}(v_{An}, \omega_{An})$ è la distribuzione di velocità rispetto al sistema di riferimento del laboratorio di A_n prodotto da un impulso laser

$$N_{An}^t = \int N_{An}(v_{An}, \omega_{An}) dV_{An}, d\omega_{An} \quad (\text{E.13})$$

è il numero totale di A_n prodotti da un impulso laser. L'analisi seguente è un approccio alla soluzione dell'equazione E.12 che è fondamentale per l'analisi dei dati.

E.3.2 Calcolo di $\int_0^\tau N_R(v_R, \omega_R, X, r_f, t) dt$ nell'equazione E.12

L'integrale dell'equazione E.9 rispetto a t da:

$$\int \frac{d(N_R(v_R, \omega_R, X, r_f, t))}{dt} = \int \left(\sum_i k_{if} N_R(v_R, \omega_R, X, r_i, t) - \sum_j k_{fj} N_R(v_R, \omega_R, X, r_f, t) \right) - \int \sum_n \sum_{a_n, b_n} k_n^d(r_f \rightarrow a_n, b_n) N_R(v_R, \omega_R, X, r_f, t) dt \quad (\text{E.14})$$

dove in accordo con la definizione di τ , il limite superiore dell'integrazione rispetto a t ci si può attendere che sia ∞ . Gli stati eccitati dal fotone, r_f , che possono contribuire all'equazione E.12 sono gli stati per i quali la popolazione è pari a 0 per entrambi $t=0$ e $t \geq \tau$, visto che la reazione è completa dopo il tempo τ . Per questi stati la parte sinistra

²Quando questa approssimazione necessita di essere applicata, deve essere introdotta una convoluzione di regioni di interazioni limitate. Ma, questo può essere fatto alla fine della derivazione, e la discussione affrontata non subisce cambiamenti, affermando che la seguente trattazione è valida per uno specifico punto della regione di interazione e quindi la convoluzione può essere applicata.

dell'equazione E.14 è 0, e E.14 diventa:

$$0 = \int \sum_i k_{if} N_R(v_R, \omega_R, X, r_i, t) dt - \sum_j k_{fj} N_R(v_R, \omega_R, X, r_f, t) dt - \int \sum_n \sum_{a_n, b_n} k_n^d(r_f \rightarrow a_n, b_n) N_R(v_R, \omega_R, X, r_f, t) dt \quad (\text{E.15})$$

Usando l'espressione della costante E.8, la E.15 può essere riscritta come:

$$\int N_R(v_R, \omega_R, X, r_f, t) dt = \frac{\sum_{i, \hat{\epsilon}} R_{if} |\langle i | \mu \cdot \hat{\epsilon} | f \rangle|^2 \cdot \int I(X, t) N_R(v_R, \omega_R, X, r_i, t) dt}{\sum_j k_{fj} \sum_n \sum_{a_n, b_n} k_n^d(r_f \rightarrow a_n, b_n)} \quad (\text{E.16})$$

Per le molecole in r_i , l'unico processo importante è l'eccitazione del fotone, quindi,

$$\frac{dN_R(v_R, \omega_R, X, r_i, t)}{dt} = \sum_{i, \hat{\epsilon}} R_{if} |\langle i | \mu \cdot \hat{\epsilon} | f \rangle|^2 I(X, t) N_R(v_R, \omega_R, X, r_i, t) \quad (\text{E.17})$$

La densità delle molecole di partenza al tempo t durante l'impulso laser è:

$$N_R(v_R, \omega_R, X, r_i, t) = N_R^0(v_R, \omega_R, X, r_i) \exp \left[- \sum_{f', \hat{\epsilon}} R_{if'} |\langle i | \mu \cdot \hat{\epsilon} | f' \rangle|^2 \int_0^t I(X, t') dt' \right] \quad (\text{E.18})$$

dove $N_R^0(v_R, \omega_R, X, r_i)$ è la densità di R nel fascio molecolare prima dell'irradiazione. Sostituendo la E.18 nella E.16, si ottiene:

$$\begin{aligned} \int N_R(v_R, \omega_R, X, r_f, t) dt &= \frac{\sum_{\hat{\epsilon}} R_{if} |\langle i | \mu \cdot \hat{\epsilon} | f \rangle|^2}{\sum_j k_{fj} \sum_n \sum_{a_n, b_n} k_n^d(r_f \rightarrow a_n, b_n)} N_R^0(v_R, \omega_R, X, r_i) \cdot \\ &\cdot \exp \left[- \sum_{f', \hat{\epsilon}} R_{if'} |\langle i | \mu \cdot \hat{\epsilon} | f' \rangle|^2 \int_0^t I(X, t') dt' \right] = \\ &= \sum_i \frac{\sum_{\hat{\epsilon}} R_{if} |\langle i | \mu \cdot \hat{\epsilon} | f \rangle|^2}{\sum_j k_{fj} \sum_n \sum_{a_n, b_n} k_n^d(r_f \rightarrow a_n, b_n)} N_R^0(v_R, \omega_R, X, r_i) \cdot \\ &\frac{1}{\sum_{f', \hat{\epsilon}} R_{if'} |\langle i | \mu \cdot \hat{\epsilon} | f' \rangle|^2} \\ &\left(1 - \exp \left[- \sum_{f', \hat{\epsilon}} R_{if'} |\langle i | \mu \cdot \hat{\epsilon} | f' \rangle|^2 \int_0^\infty I(X, t) dt \right] \right) \end{aligned} \quad (\text{E.19})$$

E.3.3 Integrale in X nella E.12

Chiaramente, se $N_R^0(v_R, \omega_R, X, r_i)$ e $\int_0^\infty I(X, t) dt$ sono considerati come funzioni non costanti per la posizione delle molecole X, l'integrale sarà moto complicato. La seguente approssimazione è necessariamente da introdurre:

V) $N_R^0(v_R, \omega_R, X, r_i)$ e $\int_0^\infty I(X, t) dt$ sono costanti rispetto a X senza il volume di interazione V.

con l'approssimazione (V), l'integrazione della E.12 su X porta semplicemente ad un fattore del volume V della regione d'interazione. Quindi, costituendo la ?? nella E.12, si ottiene:

$$N_{An}(v_{An}, \omega_{An}, X, r_i) = V \int \int_{v_{an}, \omega_{an}}^{dv_{an}, d\omega_{an}} \sum_{1, f, a'_n, b'_n} \frac{\sum_{\hat{\epsilon}} R_{if} |\langle i | \mu \cdot \hat{\epsilon} | f \rangle|^2 k_n^d(r_f \rightarrow a'_n, b'_n)}{\sum_j k_{fj} \sum_n \sum_{a_n, b_n} k_n^d(r_f \rightarrow a_n, b_n)} \frac{N_R^0(v_R, \omega_R, X, r_i)}{\sum_{f', \hat{\epsilon}} R_{if'} |\langle i | \mu \cdot \hat{\epsilon} | f' \rangle|^2} \left(1 - \exp \left[- \sum_{f', \hat{\epsilon}} R_{if'} |\langle i | \mu \cdot \hat{\epsilon} | f' \rangle|^2 \int_0^\infty I(X, t) dt \right] \right) dv_R d\omega_R \quad (\text{E.20})$$

dove a'_n e b'_n sono un altro paio di indici in corsa per gli stati quantici A_n e B_n .

E.3.4 Semplificazione della notazione

per semplificare la scrittura della E.20, definiamo le seguenti quantità:

$$I_0 = \int_0^\infty I(t) dt \quad (\text{E.21})$$

è la fluena del fotone dell'impulso laser (energy/cm²/pulse).

$$F(I_0, r_i) = \frac{1}{\sum_{f', \hat{\epsilon}} R_{if'} |\langle i | \mu \cdot \hat{\epsilon} | f' \rangle|^2} \left(1 - \exp \left[- \sum_{f', \hat{\epsilon}} R_{if'} |\langle i | \mu \cdot \hat{\epsilon} | f' \rangle|^2 I_0 \right] \right) \quad (\text{E.22})$$

è il fattore di dipendenza dalla potenza del laser dei prodotti. Nel limite di bassa potenza $F(I_0, r_i)$ è indipendente da r_i , e quindi è possibile usare

$$e^{-x} = 1 - x \quad (\text{E.23})$$

$$F(I_0, r_i) = I_0 \quad (\text{E.24})$$

Mentre nel limite di alta potenza, E.22 si avvicina al limite superiore:

$$F(I_0, r_i) = \frac{1}{\sum_{f', \hat{\epsilon}} R_{if'} |\langle i | \mu \cdot \hat{\epsilon} | f' \rangle|^2} \quad (\text{E.25})$$

nella quale è funzione di r_i ed è la base per quello che è chiamato effetto di saturazione. Le quantità stato a stato in E.20 non sono semplici da comparare con un esperimento PTS. E' meglio raggruppare la somma su r'_f , a'_n e b'_n in E.20 di termini che corrispondono all'energia traslazionale nel centro di massa E_{Tn} e l'angolo solido Ω_n dell'ennesimo canale. Possiamo quindi definire:

$$f_n(E_{Tn}, \Omega_n, r_i) dE_{Tn} d\Omega_n = V \sum_{f, a'_n, b'_n} \frac{\sum_{\hat{\epsilon}} R_{if} |\langle i | \mu \cdot \hat{\epsilon} | f \rangle|^2 k_n^d(r_f \rightarrow a'_n, b'_n)}{\sum_j k_{fj} \sum_n \sum_{a_n, b_n} k_n^d(r_f \rightarrow a_n, b_n)} \quad (\text{E.26})$$

Va sottolineato che il raggruppamento della somma f , a'_n e b'_n rispetto a u_{An} e Ω_{An} , la velocità e l'angolo solido di A_n nel sistema di riferimento del centro di massa di R , è sempre valida, ma bisogna utilizzare forme differenti della distribuzione di A_n e B_n , avendo differenti velocità nel centro di massa, legate le une alle altre dalla conservazione del momento. Il vantaggio della E.26 è che la distribuzione è la stessa per entrambi i frammenti di uno stesso canale di reazione n . Usando le definizioni, la E.20 può essere separata in:

$$N_{An}(v_{An}, \omega_{An}, X, r_i) = \int \sum_i F(I_0, r_i) f_n(E_{Tn}, \Omega_n, r_i) N_R^0(v_R, \omega_R, X, r_i) dv_R d\omega_R dE_{Tn} d\Omega_n \quad (\text{E.27})$$

Questo esprime la densità dei prodotti come una convoluzione sulle probabilità di assorbimento e dissociazione per ciascun tipo di molecola nella zona di interazione.

Definiamo adesso la seguente funzione,

$$P_n(E_{Tn}, \Omega_n, r_i) = \frac{F(I_0, r_i) f_n(E_{Tn}, \Omega_n, r_i)}{C_n(r_i)} \quad (\text{E.28})$$

che è normalizzata rispetto a E_{Tn} e Ω_n , e.g.,

$$\int P_n(E_{Tn}, \Omega_n, r_i) dE_{Tn}, d\Omega_n = 1 \quad (\text{E.29})$$

dove

$$C_n(r_i) = \int F(I_0, r_i) f_n(E_{Tn}, \Omega_n, r_i) dE_{Tn}, d\Omega_n \quad (\text{E.30})$$

Usando E.28 e E.30, la E.27 può essere scritta

$$N_{An}(v_{An}, \omega_{An}, X, r_i) = \int \sum_i C_n(r_i) P_n(E_{Tn}, \Omega_n, r_i) N_R^0(v_R, \omega_R, X, r_i) dv_R d\omega_R dE_{Tn} d\Omega_n \quad (\text{E.31})$$

$P_n(E_{Tn}, \Omega_n, r_i)$ è la distribuzione de prodotti dallo stato r_i dei reagenti.

I nostri risultati nella resa degli esperimenti sono la media su tutti gli stati molecolari e tutte le molecole nella zona di reazione. Per poter ottenere questo insieme di possibilità, si deve definire una probabilità media di popolazione dei fasci molecolari, che è:

$$P_n(E_{Tn}, \Omega_n) = \frac{\sum_i C_n(r_i) P_n(E_{Tn}, \Omega_n, r_i) N_R^0(v_R, \omega_R, r_i)}{\int \sum_i C_n(r_i) P_n(E_{Tn}, \Omega_n, r_i) N_R^0(v_R, \omega_R, X, r_i) dE_{Tn} d\Omega_n} \quad (\text{E.32})$$

con

$$C_n^0 = \frac{\int \sum_i C_n(r_i) P_n(E_{Tn}, \Omega_n, r_i) N_R^0(v_R, \omega_R, r_i) dE_{Tn} d\Omega_n}{N_R^0(v_R, \omega_R, X)} \quad (\text{E.33})$$

dove

$$N_R^0(v_R, \omega_R) = \sum_i N_R^0(v_R, \omega_R, r_i) \quad (\text{E.34})$$

$$\int P_n(E_{Tn}, \Omega_n) dE_{Tn}, d\Omega_n = 1 \quad (\text{E.35})$$

Si noti che entrambe $P_n(E_{Tn}, \Omega_n)$ e C_n^0 sono in realtà funzioni della popolazione dei fasci molecolari.

Si necessita di introdurre un ulteriore approssimazione:

VI) La distribuzione interna degli stati di R è indipendente da v_R e Ω_R in un dato fascio molecolare.

Usando (VI), E.31 diventa

$$N_{An}(v_{An}, \omega_{An}, X, r_i) = \int \sum_i C_n^0 P_n(E_{Tn}, \Omega_n) N_R^0(v_R, \omega_R) dv_R d\omega_R dE_{Tn} d\Omega_n \quad (\text{E.36})$$

Dove $P_n(E_{Tn}, \Omega_n)$ e C_n^0 sono costanti rispetto a v_R e ω_R . $P_n(E_{Tn}, \Omega_n)$ è la quantità che viene tipicamente determinata negli esperimenti PTS. E' una probabilità normalizzata, che quando è moltiplicata per C_n^0 da il numero assoluto di eventi di dissociazione.

E.3.5 Cinematica

In un esperimento PTS, il prodotto A_n con velocità nel sistema di riferimento del laboratorio v_{An} a $v_{An} + dv_{An}$ a un angolo solido rilevato di ω_D , è risolto in accordo con il tempo di attivo T dopo un volo di lunghezza L. Quindi, il segnale TOF rilevato, $N_{An}^T(T, \omega_D)$, è dato da:

$$N_{An}^T(T, \omega_D) = \left(\int N_{An}(v_{An}, \omega_{An}) \left| \frac{\delta v_{An}}{\delta T} \right| d\omega_{An} \right) dT \quad (\text{E.37})$$

dove, da $v_{An} = \frac{L}{T}$,

$$\left| \frac{\delta v_{An}}{\delta T} \right| = \frac{v_{An}}{T} \quad (\text{E.38})$$

Per arrivare alla formula finale, bisogna cambiare le variabili dell'equazione E.36 dal sistema di riferimento del centro di massa ((E_{Tn}, Ω_n)) alle variabili (v_{An}, ω_{An}) nel sistema di riferimento del laboratorio. Usando

$$E_{Tn} = \frac{1}{2} \frac{M_R M_{An}}{M_{Bn}} u_{An}^2 \quad (\text{E.39})$$

e

$$\frac{\delta(u_{An}, \Omega_n)}{\delta(v_{An}, \omega_{An})} = \frac{v_{An}^2}{u_{An}^2} \quad (\text{E.40})$$

dove M_Y è la massa della specie Y, e E.40 è semplicemente lo Jacobiano della trasformazione di coordinate, si ottiene l'espressione per lo spettro TOF di A_n :

$$N_{An}^T(T, \omega_D) = C_n^0 \frac{v_{An}^3}{T} \frac{M_R M_{An}}{M_{Bn}} \iiint \frac{P_n(E_{Tn}, \Omega_n)}{u_{An}} N_R^0(v_R, \omega_R) dv_R d\omega_r d\omega_{An} \quad (\text{E.41})$$

Lo spettrometro di Massa non rileva i frammenti neutri direttamente, ma necessita di uno ionizzatore ad impatto elettronico per generare gli ioni. L'efficienza dello ionizzatore Brink, che è presente nell'apparato utilizzato in questa tesi (vedi capitolo 2), dipende dalla velocità delle molecole. E' possibile scrivere:

$$N_{An}^T(T+) = \frac{\eta_{An}(v_{An})}{v_{An}} N_{An}^T(T) \quad (\text{E.42})$$

dove $N_{An}^T(T)$ il segnale reale del TOF e $N_{An}^T(T+)$ è il segnale del TOF somma dei diversi contributi di tutte le m/e prodotte dallo ionizzatore. A volte $\eta_{An}(v_{An})$ può dipendere dall'energia interna di A_n e $\propto v_{An}$ al limite $v_{An} \rightarrow 0$. Questa approssimazione può essere fatta in una vasta gamma di velocità che sono impiegate in questi esperimenti. $\eta_{An}(v_{An}) = \eta_{An}^0$ è una costante.

Usando questa approssimazione, il TOF calcolato è:

$$N_{An}^{T+}(T, \omega_D) = C_n^0 \eta_{An}^0 \frac{v_{An}^2}{T} \frac{M_R M_{An}}{M_{Bn}} \iiint \frac{P_n(E_{Tn}, \Omega_n)}{u_{An}} N_R^0(v_R, \omega_R) dv_R d\omega_r d\omega_{An} \quad (\text{E.43})$$

Questa equazione finale mostra come la distribuzione dei prodotti nel centro di massa, $P_n(E_{Tn}, \Omega_n)$, determina la forma dello spettro TOF osservato sperimentalmente per una dissociazione primaria.

E.4 Dissociazione secondaria

Anche se la discussione sulla dissociazione secondaria segue un concetto simile a quello descritto precedentemente, la validità di alcune delle approssimazioni fatte è ora più debole. Comunque, nella pratica la situazione non è molto grave, visto che in molti casi la misura della distribuzione dello spettro TOF del prodotto secondario è così ampia e priva di dettagli che la possibilità di errori introdotti dalle approssimazioni è più che tollerabile. In questa sezione tutte le approssimazioni considerate precedentemente sono quindi ancora ritenute valide. Bisogna però tenere conto che in caso di inconsistenza osservata del calcolo bisogna restringere le approssimazioni.

E.4.1 Dissociazione secondaria spontanea

Si consideri un evento di dissociazione dove il prodotto primario A_n sia sufficientemente energetico da procedere a un'ulteriore dissociazione. N_{ns} rappresenta il numero di canali di dissociazione secondari di A_n , dove le reazioni sono rappresentate da:



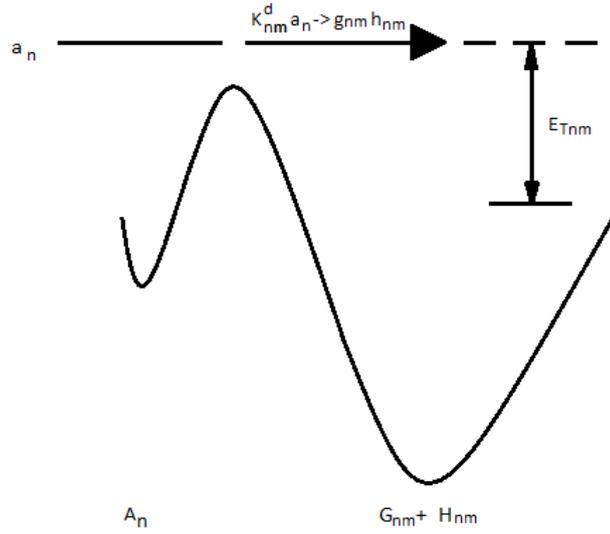


Figure E.2: Processo schematico di una dissociazione secondaria

Un diagramma del sistema per una dissociazione spontanea è riportato in figura E.2, che può essere considerata un'espansione della figura E.1, dove g_{nm} e h_{nm} rappresentano rispettivamente il set totale dei numeri quantici interni per G_{nm} e H_{nm} , e $k_{nm}^d(a_n \rightarrow g_{nm}, h_{nm})$ è la costante di dissociazione unimolecolare stato a stato per l'm canale secondario associato al frammento A_n , prodotto dalla dissociazione primaria.

Nella dissociazione secondaria spontanea, per semplicità, viene considerata solo la dissociazione diretta dallo stato A_n che è stato popolato dalla dissociazione primaria. In questo caso le equazioni differenziali di interesse per il nostro caso, usando queste definizioni delle variabili:

$$N_R = N_R(v_R, \omega_R, X, r_f, t) \quad (\text{E.45})$$

$$N_{A_n} = N_{A_n}(E_{T_n}, \Omega_n, X, a_n, t) \quad (\text{E.46})$$

$$k_n^d = k_n^d(r_f \rightarrow a_n, b_n) \quad (\text{E.47})$$

$$k_{nm}^d = k_{nm}^d(a_n \rightarrow g_{nm}, h_{nm}) \quad (\text{E.48})$$

sono le seguenti:

$$\frac{dN_R}{dt} = \sum_i k_{if} N_R - \sum_j k_{fj} N_R - \sum_n \sum_{a_n, b_n} k_n^d N_R \quad (\text{E.49})$$

$$\frac{dN_{A_n}}{dt} = \sum_{f,b} \iint k_n^d N_R dv_R d\omega_R - \sum_m \sum_{g_{nm}, h_{nm}} k_{nm}^d N_{A_n} \quad (\text{E.50})$$

dove la variabile (E_{T_n}, Ω_n) , al posto di (v_{A_n}, ω_{a_n}) o (u_{A_n}, Ω_{a_n}) , viene usata per la stessa ragione utilizzata per derivare l'equazione E.26 nella sezione E.3.4, e usando la notazione:

$$N_{G_{nm}} = N_{G_{nm}}(v_{G_{nm}}, \omega_{G_{nm}}, X, g_{nm}, t) \quad (\text{E.51})$$

l'ultima equazione:

$$\frac{dN_{Gnm}}{dt} = \iint \sum_{a_n, h_{nm}} k_{nm}^d N_{A_n} dE_{T_n} d\Omega_n \quad (\text{E.52})$$

In accordo con il modello, gli A_n che sopravvivono sono quelli per i quali non si ha evento dissociativo e quindi $k_{nm}^d = 0$.

Così la forma funzionale dello spettro TOF per gli A_n stabili è esattamente la stessa derivata nella sezione E.3.4, a condizione che la somma su a_n sia E.12 e le seguenti equazioni relative non contengano gli stati di A_n dove A_n dissocia.

Per ottenere lo spettro TOF di G_{nm} si necessita di conoscere la quantità

$$N_{Gnm}(v_{Gnm}, \omega_{Gnm}) dv_{Gnm} d\omega_{Gnm} = V \iiint \sum_{a_n, g_{nm}, h_{nm}} k_{nm}^d N_{A_n}(E_{T_n}, \Omega_n, a_n, t) dE_{T_n} d\Omega_n dt \quad (\text{E.53})$$

nella quale l'integrale in X è stato già ottenuto. Il procedimento per valutare l'equazione E.53 è simile a quella utilizzata precedentemente.

Per gli stati a_n che contribuiscono alla dissociazione secondaria, l'integrale della E.50 è:

$$\int \frac{dN_{A_n}}{dt} dt = 0 = \sum_{f,b} \iiint k_n^d N_R dv_R d\omega_R dt - \sum_m \sum_{g_{nm}, h_{nm}} k_{nm}^d \int N_{A_n} dt \quad (\text{E.54})$$

Riarrangiando la E.54, si ha:

$$\int N_{A_n} dt = \frac{\sum_{f,b} \iiint k_n^d N_R dv_R d\omega_R dt}{\sum_m \sum_{g_{nm}, h_{nm}} k_{nm}^d} \quad (\text{E.55})$$

dove, in accordo alla derivazione precedente della E.19 e della E.22,

$$\int N_{A_n} dt = \sum_i \frac{\sum_{\hat{e}} R_{if} |\langle i|\mu \cdot \hat{e}|f \rangle|^2}{\sum_j k_{fj} + \sum_n \sum_{a_n, b_n} k_n^d} F(I_0, r_i) N_R^0(v_R, \omega_R, r_i) \quad (\text{E.56})$$

Usando E.55 e E.56, la E.53 diventa:

$$N_{Gnm}(v_{Gnm}, \omega_{Gnm}) dv_{Gnm} d\omega_{Gnm} = V \iiint \sum_{a'_n, g'_{nm}, h'_{nm}} f E_{T_n}, d\Omega_n dv_R d\omega_R \frac{k_{nm}^d(a'_n \rightarrow g'_{nm}, h'_{nm})}{\sum_j k_{fj} + \sum_n \sum_{g_{nm}, h_{nm}} k_{nm}^d(a'_n \rightarrow g_{nm}, h_{nm})} \sum_{i,f,b'} k_n^d(r_f \rightarrow a'_n, b'_n) \frac{\sum_{\hat{e}} R_{if} |\langle i|\mu \cdot \hat{e}|f \rangle|^2}{\sum_j k_{fj} + \sum_n \sum_{a_n, b_n} k_n^d} F(I_0, r_i) N_R^0(v_R, \omega_R, r_i) \quad (\text{E.57})$$

Prima di fare altre approssimazioni, cerchiamo di sottolineare due fatti divertenti:

Primo, quando $m=1$ nella E.57 entrambi il numeratore ed il denominatore contengono termini $\sum_{g_{nm}, h_{nm}} k_{nm}^d(a'_n \rightarrow g_{nm}, h_{nm})$ ma on possono essere cancellati, perché nel denominatore la somma è su tutto il $\{g_{nm}, h_{nm}\}$, mentre la somma del numeratore è soggetta alla restrizione di $\{v_{Gnm}, \omega_{Gnm}, dv_{Gnm}, d\omega_{Gnm}\}$, e quindi per quest'ultimo la somma è una

somma parziale. Questa restrizione è indicata dal simbolo '. Quando la E.55 è integrata su tutto $\{v_{Gnm}, \omega_{Gnm}\}$, che rappresenta la totale produzione di G_{nm} , allora le due somme di a_n nella E.20 devono essere confinate a quegli stati dove A_n dissocia, che è la quantità totale nella quale A_n subisce dissociazione secondaria. Questa uguaglianza è quello che si ci deve aspettare.

Secondo, parte dell'equazione E.57 appare molto simile all'equazione E.20 eccetto che la somma su a'_n nella E.57 abbinata alla dissociazione secondaria.

L'equazione E.57 ha la forma:

$$N_{Gnm}(v_{Gnm}, \omega_{Gnm})dv_{Gnm}d\omega_{Gnm} = \sum_{y_B} \{f(y_B) \sum_{y_1} [f(y_B, y_1) \sum_{y_2} f(y_1, y_2)]\} \quad (E.58)$$

dove y_2 , y_1 e y_B rappresentano rispettivamente i prodotti secondari, i prodotti primari e le molecole iniziali. Per evidenziare questo punto con chiarezza, si definiscono le seguenti funzioni. La prima funzione descrive $f(y_1, y_2)$,

$$P_{nm}(E_{Tnm}, \Omega_{nm}, a_n)dE_{Tnm}d\Omega_{nm} = \sum_{g'_{nm}, h'_{nm}} \frac{k_{nm}^d(a_n \rightarrow g'_{nm}, h'_{nm})}{\sum_j k_{fj} + \sum_n \sum_{g_{nm}, h_{nm}} k_{nm}^d(a_n \rightarrow g_{nm}, h_{nm})} \frac{1}{C_{nm}(a_n)} \quad (E.59)$$

che è analoga alla E.28 per la dissociazione secondaria, dove E_{Tnm} e Ω_{nm} sono rispettivamente l'energia traslazionale e l'angolo solido del canale di reazione secondario nel sistema di riferimento del centro di massa di A_n . Il simbolo ' è usato per indicare che la somma è solo una parte del totale, e

$$C_{nm}(a_n) = \frac{\sum_{g_{nm}, h_{nm}} k_{nm}^d}{\sum_m \sum_{g_{nm}, h_{nm}} k_{nm}^d} \quad (E.60)$$

mentre E.28 non è semplicemente proporzionale alla costante di dissociazione unimolecolare ed è una combinazione di eccitazione fotonica, deattivazione e dissociazione, l'equazione E.59 da direttamente la resa della dissociazione secondaria relativa dallo stato a_n di A_n , e $C_{nm}(a_n)$

$$\sum_m C_{nm}(a_n) = 1 \quad (E.61)$$

La seconda delle due funzioni rappresenta $f(y_B, y_1)$:

$$P_{nm}(E_{Tnm}, \Omega_{nm}, r_i, a'_n) = V \frac{F(I_0, r_i)}{C_n(r_i, a'_n)} \sum_{f, b'_n} \frac{\sum_{\hat{\epsilon}} R_{if} |\langle i | \mu \cdot \hat{\epsilon} | f \rangle|^2 k_n^d(r_f \rightarrow a'_n, b'_n)}{\sum_j k_{fj} + \sum_n \sum_{a_n, b_n} k_n^d} \quad (E.62)$$

dove

$$\iint P_{nm}(E_{Tnm}, \Omega_{nm}, r_i, a'_n)dE_{Tnm}d\omega_{nm} = 1 \quad (E.63)$$

e

$$C_n(r_i, a'_n) = V \iint dE_{Tnm} d\Omega_{nm} F(I_0, r_i) \sum_{f, b'_n} \frac{\sum_{\hat{e}} R_{if} |\langle i | \mu \cdot \hat{e} | f \rangle|^2 k_n^d(r_f \rightarrow a'_n, b'_n)}{\sum_j k_{fj} + \sum_n \sum_{a_n, b_n} k_n^d} \quad (\text{E.64})$$

Usando le definizioni date e noto che la somma su a'_n deve essere raggruppata in accordo a E_T e Ω_n , la E.57 diventa:

$$N_{Gnm}(v_{Gnm}, \omega_{Gnm}) dv_{Gnm} d\omega_{Gnm} = \int dE_{Tnm} d\Omega_{nm} dE_{Tn} d\Omega_n dv_R d\omega_R N_R^0(v_R, \omega_R, r_i) \sum_{a'_n} C_n(r_i, a'_n) C_{nm}(a'_n) P_n(E_{Tn}, \Omega_n, r_i, a'_n) P_{nm}(E_{Tnm}, \Omega_{nm}, a'_n) \quad (\text{E.65})$$

Introduciamo a questo punto una nuova approssimazione.

VII) La quantità secondaria in E.65 può essere rimpiazzata dalla quantità media soggetta al vincolo $\{E_{Tn}, \Omega_n\}$

La quantità media è:

$$C_{nm}(E_{Tn}, \Omega_n) P_{nm}(E_{Tn}, \Omega_n, E_{Tnm}, \Omega_{nm}) = \frac{\sum_{a'_n} N(a'_n) C_{nm}(a'_n) P_{nm}(E_{Tnm}, \Omega_{nm}, a'_n)}{\sum_{a'_n} N(a'_n)} \quad (\text{E.66})$$

dove $N(a'_n)$ è la popolazione di A_n in a'_n , e

$$\iint P_{nm}(E_{Tn}, \Omega_n, E_{Tnm}, \Omega_{nm}) dE_{Tnm} d\Omega_{nm} = 1 \quad (\text{E.67})$$

$$\sum_m C_{nm}(E_{Tn}, \Omega_n) = 1 \quad (\text{E.68})$$

$C_{nm}(E_{Tn}$ è la percentuale che dissocia di A_n e E_{Tn} e Ω_n attraverso il canale secondario m rispetto al totale dissociato di A_n e E_{Tnm} e Ω_n , e $P_{nm}(E_{Tn}, \Omega_n, E_{Tnm}$ è la distribuzione secondari nel centro di massa del canale secondario m dal primario nel punto E_{Tn} e Ω_n .

Usando la E.66, la E.65 può essere scritta come:

$$N_{Gnm}(v_{Gnm}, \omega_{Gnm}) dv_{Gnm} d\omega_{Gnm} = \int dE_{Tnm} d\Omega_{nm} dE_{Tn} d\Omega_n dv_R d\omega_R N_R^0(v_R, \omega_R, r_i) \sum_{a'_n} \{C_n(r_i, a'_n) P_n(E_{Tn}, \Omega_n, r_i, a'_n)\} C_{nm}(E_{Tn}, \Omega_n) P_{nm}(E_{Tn}, \Omega_n, E_{Tnm}, \Omega_{nm}) \quad (\text{E.69})$$

dove a'_n è usata per enfatizzare che la somma riguarda solo per gli stati A_n che dissociano.

Usando le definizioni date in precedenza nella sezione [E.3.4](#), si ha:

$$\sum_{a'_n} \{C_n(r_i, a'_n) P_n(E_{Tn}, \Omega_n, r_i, a'_n)\} = C_n(r_i) P_n(E_{Tn}, \Omega_n, r_i) \quad (\text{E.70})$$

La parte destra dell'espressione della ?? non è esattamente la stessa riportata nella [E.31](#), perché $\{a'_n\} \neq \{a_n\}$, il che significa che in genera la distribuzione della parte di A_n che dissocia è diversa dalla distribuzione della parte di A_n che non dissocia. Quindi l'equazione equivalente alla [E.31](#) è stata ottenuta:

$$N_{Gnm}(v_{Gnm}, \omega_{Gnm}) dv_{Gnm} d\omega_{Gnm} = \int dE_{Tnm} d\Omega_{nm} dE_{Tn} d\Omega_n dv_R d\omega_R N_R^0(v_R, \omega_R, r_i) \\ C_n(r_i) P_n(E_{Tn}, \Omega_n, r_i) C_{nm}(E_{Tn}, \Omega_n) P_{nm}(E_{Tn}, \Omega_n, E_{Tnm}, \Omega_{nm}) \quad (\text{E.71})$$

Usando le definizioni delle equazioni [E.32](#) e [E.33](#), l'equazione [E.71](#) diventa:

$$N_{Gnm}(v_{Gnm}, \omega_{Gnm}) dv_{Gnm} d\omega_{Gnm} = \int dE_{Tnm} d\Omega_{nm} dE_{Tn} d\Omega_n dv_R d\omega_R N_R^0(v_R, \omega_R) \\ C_n^0(r_i) P_n(E_{Tn}, \Omega_n) C_{nm}(E_{Tn}, \Omega_n) P_{nm}(E_{Tn}, \Omega_n, E_{Tnm}, \Omega_{nm}) \quad (\text{E.72})$$

Le proprietà della dissociazione secondaria $C_{nm}(E_{Tn}, \Omega_n)$ e $P_{nm}(E_{Tn}, \Omega_n, E_{Tnm}, \Omega_{nm})$ sono funzioni delle variabili del processo primario E_{Tn} e Ω_n . Comunque, quando $m=1$, $C_{nm}(E_{Tn}, \Omega_n) = 1$ in accordo con la [E.68](#), indipendentemente da E_{Tn} e Ω_n .

L'equazione [E.72](#) è un buon punto di partenza per simulare i dati, se si conosce come gestire $C_{nm}(E_{Tn}, \Omega_n)$ e $P_{nm}(E_{Tn}, \Omega_n, E_{Tnm}, \Omega_{nm})$. Comunque, in un caso generale, per poter fare in modo di rendere il calcolo possibile, si introduce un'altra approssimazione:

VIII) $C_{nm}(E_{Tn}, \Omega_n)$ and $P_{nm}(E_{Tn}, \Omega_n, E_{Tnm}, \Omega_{nm})$ sono costanti rispetto a E_{Tn} e Ω_n .

L'approssimazione numero VIII significa semplicemente:

$$C_{nm}(E_{Tn}, \Omega_n) = C_{nm}^0 \quad (\text{E.73})$$

$$P_{nm}(E_{Tn}, \Omega_n, E_{Tnm}, \Omega_{nm}) = P_{nm}(E_{Tnm}, \Omega_{nm}) \quad (\text{E.74})$$

Usando la [E.73](#) e la [E.74](#), la [E.72](#) diventa:

$$N_{Gnm}(v_{Gnm}, \omega_{Gnm}) dv_{Gnm} d\omega_{Gnm} = \int dE_{Tnm} d\Omega_{nm} dE_{Tn} d\Omega_n dv_R d\omega_R N_R^0(v_R, \omega_R) \\ C_n^0(r_i) P_n(E_{Tn}, \Omega_n) C_{nm}^0 P_{nm}(E_{Tnm}, \Omega_{nm}) \quad (\text{E.75})$$

Tutti gli altri procedimenti sono simili a quelli illustrati nella sezione [E.3.4](#).

Quindi, solo l'equazione finale equivalente alla [E.43](#) è presentata:

$$N_{Gnm}^{T+}(T, \omega_D) = C_{nm}^0 C_n^0 \eta_{Gnm}^0 \frac{v_{Gnm}^2}{T} \frac{M_R M_{An}}{M_{Bn}} \frac{M_{Gnm} M_{An}}{M_{Hnm}} \iiint dv_R d\omega_R d\Omega_{An} du_{An} d\omega_{Gnm} P_n(E_{Tn}, \Omega_n) u_{An} \frac{P_{nm}(E_{Tnm}, \Omega_{nm})}{u_{Gnm}} N_R^0(v_R, \omega_R) \quad (\text{E.76})$$

dove u_{Gnm} è la velocità nel sistema di riferimento del centro di massa di A_n .

L'equazione [E.76](#) è l'equazione finale che descrive la dissociazione secondaria spontanea.

Nel caso di una dissociazione secondaria fotocatalizzata si può impostare che si arriva alla stessa equazione [E.76](#) ottenuta nel caso della dissociazione secondaria spontanea.

E.5 Codice sorgente di CMLab 4

Viene riportato in questo paragrafo il codice sorgente scritto per il programma di simulazione del segnale di fotodissociazione, CMLab4, sviluppato durante il mio lavoro di dottorato.

Il programma è molto esteso (circa un milione di righe di codice) poiché vi è tutta la parte relativa al formato grafico. In questa sezione viene riportata unicamente la parte relativa al calcolo del segnale simulato per la fotodissociazione primaria e secondaria secondo le equazioni sopra riportate.

Si riportano le figure relative al programma come viene visualizzato dall'operatore. Il programma è organizzato in due parti principali. Una di inserimento dati (i parametri sperimentali e i dati acquisiti), l'altra di visualizzazione e gestione della distribuzioni di energia traslazionale.

Il programma lavora in real time, dando la possibilità di modificare graficamente la distribuzione di energia traslazionale e ottenere subito le modifiche della simulazione con la nuova $P(E_T)$. Permette di visualizzare i singoli contributi allo spettro TOF dei diversi punti della distribuzione di energia traslazionale. Non ha limiti in distribuzioni utilizzabili per simulare, e permette di simulare in contemporanea tre diversi spettri TOF (tre diversi angoli di acquisizione dati). La parte di inserimento dati è divisa in quattro sotto-sessioni (vedi figure E.3, E.4, E.5, E.6 e E.7).

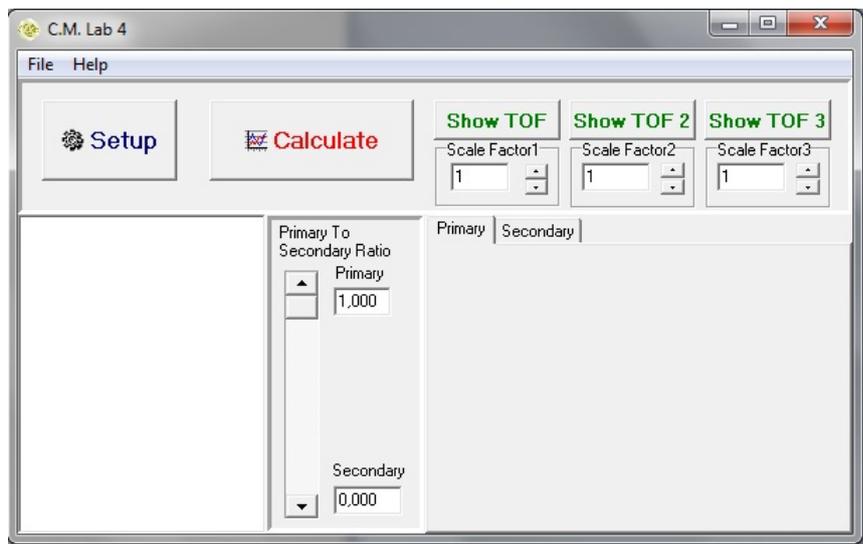


Figure E.3: Schermata iniziale di CMLab4

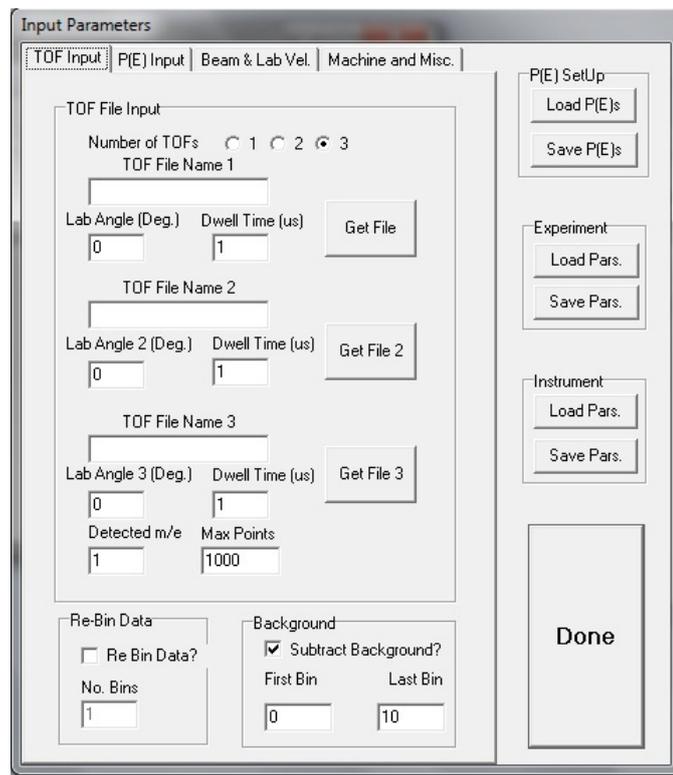


Figure E.4: Schermata di inserimento TOF

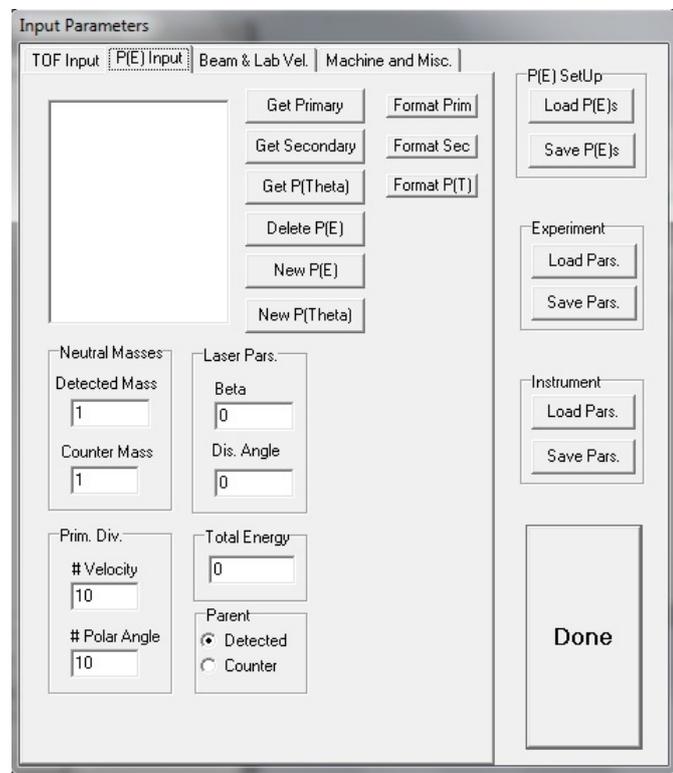


Figure E.5: Schermata inserimento delle distribuzioni di energia traslazionale

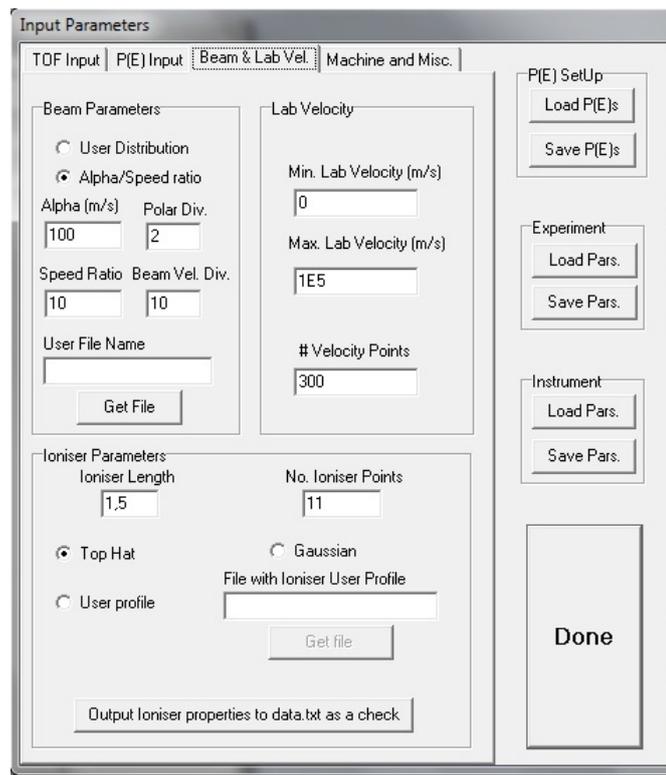


Figure E.6: Schermata inserimento delle caratteristiche del fascio molecolare

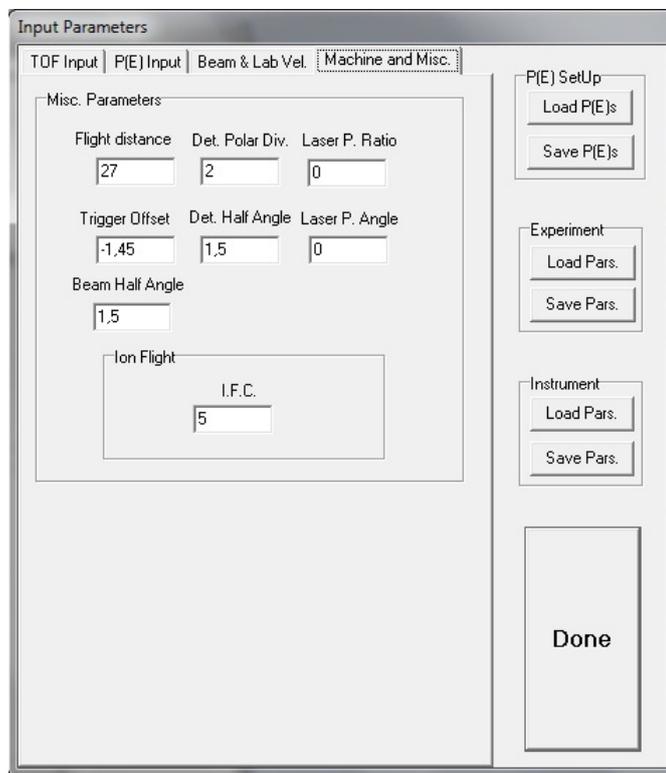


Figure E.7: Schermata inserimento dei dati dell'apparato

Inserendo tutti i parametri necessari è possibile quindi eseguire la simulazione del dato sperimentale e ottenere le distribuzioni di energia traslazionale associate ai diversi canali

di dissociazione primaria e secondaria.

Da qui viene mostrato il codice sorgente:

```

_fastcall TCalculation::TCalculation(bool CreateSuspended)
    : TThread(CreateSuspended)
{
    FreeOnTerminate = false;
    Priority = tpHigher;
}
//-----
void _fastcall TCalculation::Execute()
{
    InterlockedExchange(&ThisPofE,0);
    InterlockedExchange(&ThisCount,0);
    for(int i=0;i<=NPrimePofE && !Terminated ;i++){
        if (oneTOF)
            {PrimaryCalculation(i);
            }
        if (twoTOF)
            {PrimaryCalculation(i);
            PrimaryCalculation2(i);
            }
        if (threeTOF)
            {PrimaryCalculation(i);
            PrimaryCalculation2(i);
            PrimaryCalculation3(i);
            }
    InterlockedExchange(&ThisCount,0);
    InterlockedIncrement(&ThisPofE);
}

ThetaTOF = new float **[NSecPofE];
ThetaTOF2 = new float **[NSecPofE];
ThetaTOF3 = new float **[NSecPofE];
ThisCount = 0;
for(int i=0;i<=NSecPofE && !Terminated;i++){
    if (oneTOF)
        {SecondaryCalculation(i);
        }
    if (twoTOF)
        {SecondaryCalculation(i);
        SecondaryCalculation2(i);
        }
    if (threeTOF)
        {SecondaryCalculation(i);
        SecondaryCalculation2(i);
        SecondaryCalculation3(i);
        }
}

```

```

        InterlockedExchange(&ThisCount,0);
        InterlockedIncrement(&ThisPofE);
    }
    if(!Terminated)
    {
        Calculated = true;
    }
    InterlockedExchange(&ThisCount,-99);
    Terminate();
}
//-----
void TCalculation::PrimaryCalculation (int thisone)
{
    TPrimePofEData* Data = PofEData[thisone];
    int NPTS = Data->NPoints;
    float **Sig = new float*[NPTS];
    for(int i=0;i<NPTS;i++){
        Sig[i] = new float[NLabV];
        memset(Sig[i],0,4*NLabV);
    }
    float cost1,cost2;
    float EInc_1 = 1/Data->EInc;
    float VL_CThD,VL_SPhiD_SThD,***cosB,**cosC,*cosD;
    float cp = Data->cp,
        cp_1 = 1/Data->cp,
        EMin = Data->EMin, X;
    float cost5=cos(RADIAN(Data->ThetaD));
    float beta = Data->Beta*P2(cost5),
        p;
    float *sigtemp=new float [NPTS];
    for (int i=0;i<NPTS;i++) sigtemp[i]=0;
    float pmass = Data->m1 * ((float)Data->m1+Data->m2)/((float)Data->m2);
    float u2,u2pred,VBeam_VLab,u_1,y1,y2;
    float u2max,u2min,min_u2,max_u2,temp,V2Lab_mv,mphmax_1;
    float *add3 = new float[NPTS];
    add3 = Data->Data;
    u2min = cp *Data->EMin;
    u2max = cp * (Data->EMin + (NPTS-1)*Data->EInc);
    for(int mv = 0;mv<NLabV;mv++){
        if(Terminated) return;
        V2Lab_mv = V2Lab[mv];
        float cost3=V2Lab_mv/DetPolarDiv*pmass;
        int a=DetPolarDiv-1;
        int b=int(DetPolarDiv/2);
        int c=NBmPolarDiv-1;
        int d=int((3*NBmPolarDiv-1)/2);
        if (NBmPolarDiv==1) temp=VLab[mv]*twoCosA[a][b][0][0];
    }
}

```

```

else temp = VLab[mv]*twoCosA[a][b][c][d];
min_u2 = V2Beam[0] + V2Lab_mv - VBeam[0]*temp;
for(int mvv=1;mvv<NBmVDiv;mvv++) min_u2 = min(min_u2,V2Beam[mvv]+
V2Lab_mv-VBeam[mvv]*temp);
max_u2=1;
if (u2min){
  if (DetPolarDiv==1)temp=VLab[mv]*
  twoCosA[0][0][c][int(NBmPolarDiv/2)];
  else temp =VLab[mv]*
  twoCosA[a][int(3*DetPolarDiv-1)/2][c][int(NBmPolarDiv/2)];
  max_u2 = V2Beam[0] + V2Lab_mv - VBeam[0]*temp;
  for(int mvv = 1;mvv<NBmVDiv;mvv++) max_u2 =
  max(max_u2,V2Beam[mvv]+V2Lab_mv-VBeam[mvv]*temp);
}
if(min_u2 < u2max&& max_u2 >=u2min ) {
  for(int mth = 0; mth < DetPolarDiv ; mth++){
    VL_CThD = VLab[mv]*CThDet[mth];
    cosB = twoCosA[mth];
    int mphmax = 2*mth+1;
    //Brought out of inner loop to get rid of divide
    mphmax_1 = 1/(float)mphmax;
    for(int mph=0;mph<mphmax;mph++){
      InterlockedExchange(&ThisCount,(long)(mv*1000/(float)NLabV));
      VL_SPhiD_SThD = VLab[mv]*SPhiDet[mth][mph]*SThDet[mth];
      cosC = cosB[mph];
      for(int l=0;l<NBmVDiv;l++){
        u2pred = V2Beam[l]+V2Lab_mv;
        VBeam_VLab = VBeam[l]*VLab[mv];
        int mult;
        // THIS BIT IS QUITE STRANGE BUT COMES DIRECTLY FROM cmlab2
        for(int i=0;i<(NBmPolarDiv);i++){
          cosD = cosC[i];
          mult=2*i+1;
          for(int j=0;j<mult;j++){
            //looking down the mbeam, as j increases,phbm increases, rotating ccw
            //at 90 degrees it points toward det.
            //LAW OF COSINES
            //u2pred=a**2+b**2
            //vbmoftimesvlofmv=-ab;
            //u2=a**2+b**2-2*a*b*cos(theta)
            //cosD includes the factor of 2 already
            u2 = u2pred-VBeam_VLab*cosD[j];
            if(u2>u2min && u2<u2max){
              u_1 = 1/sqrt(u2);
              X = (u2*cp_1-EMin)*EInc_1;
              int index= int(X);
              if (index<(NPTS-1)){
                sigtemp[index]=1-fabs(index-X);

```

```

        sigtemp[index+1]=fabs(index-X);
        y1= u_1*(V1.CThD - VBeam[l]*(SPhiBm[i][j]*SThBm[i]
        *SThLab + CThBm[i]*CThLab));
        y2= u_1*(V1.SPhiD_SThD + VBeam[l]*
        (CThBm[i]*SThLab-SPhiBm[i][j]*SThBm[i]*CThLab));
        if(y1 > 1)y1 = 1;
        else if(y1 < -1)y1 = -1;
        if(y2>1)y2=1;
        else if(y2<-1)y2=-1;
        cost1= y1*CThPol-y2*SThPol;
        cost2= y2*CThPol+y1*SThPol;
        float cost4=(depol1*(1+beta*P2(cost1))*0.5 +
        depol2*(1+beta*P2(cost2))*0.5)*ProbBeam[l][i][j]
        *u_1*mphmax_1*cost3;
        Sig[index][mv] += sigtemp[index]*cost4;
        Sig[index+1][mv] += sigtemp[index+1]*cost4;
    }
    }
    } //j
    } // i
    } //l
    } //mph
    } //mth
} //if
} //mv

// THIS PART AVERAGES OVER THE IONISER
// QUESTA PARTE CONTROLLA CHE TIPO DI DISTRIBUZIONE è STATA USATA
// VERIFICA SE SIA GAUSSIANA, PIATTA O DEI PUNTI DATI DAGLI UTENTI
float * add1 = new float[NPTS];
float dl = 0;
if (NIonizerPoints != 1)dl = DIonizer/(NIonizerPoints-1);
if (NIonizerPoints != 1 && Gauss)dl = 2.5*DIonizer/(NIonizerPoints-1);
float **ISig = new float*[NPTS],
        vprime,del;

int index;
for(int i=0;i < NPTS;i++){
    ISig[i] = new float[NLabV];
    memset(ISig[i],0,4*NLabV);
}
float IncLabV_1 = 1/IncLabV;
if(NIonizerPoints > 1){
    if(!add1) Application->Terminate();
    int jj = NIonizerPoints/2;
    for(int i=0;i<NLabV;i++){
        memset(add1,0,4*NPTS);
        for(int j=-jj;j<=jj;j++){
            vprime = VLab[i]/(1+j*dl/DFlight);

```

```

    if(vprime>=MaxLabV || vprime<MinLabV) continue;
    X = (vprime-MinLabV)*IncLabV_1;
    index = (int)X;
    del = X-index;
    for(int m=0;m<NPTS;m++)
        add1[m] += ProbIon[j+jj]*(Sig[m][index] +
            del*(Sig[m][index+1]-Sig[m][index]));
    } //j
    for(int m=0;m<NPTS;m++) ISig[m][i] = add1[m];
} //i
}
else{
    for(int i=0;i<NPTS;i++) memcpy(ISig[i],Sig[i],4*NLabV);
}
for(int i=0;i < NPTS;i++)delete Sig[i];
delete Sig;
//THIS PART GETS REAL TOF IN LAB FRAME
float **OSig = PrimeTOF[thisone];
for(int j=0;j<=NPTS;j++)memset(OSig[j],0,4*NTOFPoints);
for(int j=0;j<NTOFPoints;j++){
    t[j]=(j+0.5)*DwellTime+TriggerOffset-IFC*sqrt(m_e);
    if(t[j]<0) continue;
    memset(add1,0,4*NPTS);
    for(int k=0;k<=9;k++){
        vprime = DFlight*100/((0.1*k-0.4)*DwellTime+t[j]);
        if(vprime >= MaxLabV || vprime < MinLabV) continue;
        X = (vprime-MinLabV)*IncLabV_1;
        index =(int)X;
        del = X-index;
        if(index >= NLabV-1) continue;
        for(int i=0;i<NPTS;i++)
            add1[i] += 0.1*(ISig[i][index] + del*(ISig[i][index+1]-
                ISig[i][index]));
    } //k
    for(int i=0;i<NPTS;i++) OSig[i][j] = add1[i]/t[j];
} //j
for(int i=0;i<NPTS;i++)delete ISig[i];
delete ISig;
delete add1;
for(int i=0;i<NTOFPoints;i++)
    for(int j=0;j<NPTS;j++)
        OSig[NPTS][i] += add3[j] * OSig[j][i];
}
//-----
void TCalculation::PrimaryCalculation2 (int thisone)
{
    TPrimePofEData* Data = PofEData[thisone];
    int NPTS = Data->NPoints;

```

```

float **Sig = new float*[NPTS];
for(int i=0;i<NPTS;i++){
    Sig[i] = new float[NLabV];
    memset(Sig[i],0,4*NLabV);
}
float cost1,cost2;
float EInc_1 = 1/Data->EInc;
float VL_CThD,VL_SPhiD_SThD,***cosB,**cosC,*cosD;
float cp = Data->cp,
      cp_1 = 1/Data->cp,
      EMin = Data->EMin, X;
float cost5=cos(RADIAN(Data->ThetaD));
float beta = Data->Beta*P2(cost5),
      p;
//bool dobeta = true;
float *sigtemp=new float [NPTS];
for (int i=0;i<NPTS;i++) sigtemp[i]=0;
float pmass=Data->m1*((float)Data->m1+Data->m2)/(float)Data->m2;
float u2,u2pred,VBeam_VLab,u_1,y1,y2;
float u2max,u2min,min_u2,max_u2,temp,V2Lab_mv,mphmax_1;
float * add = new float[NPTS];
add= Data->Data;
u2min = cp *Data->EMin;
u2max = cp * (Data->EMin + (NPTS-1)*Data->EInc);
//ofstream testfile("test.txt");
for(int mv = 0;mv<NLabV;mv++){
    if(Terminated) return;
    V2Lab_mv = V2Lab[mv];
    float cost3=V2Lab_mv/DetPolarDiv*pmass;
    int a=DetPolarDiv-1;
    int b=int(DetPolarDiv/2);
    int c=NBmPolarDiv-1;
    int d=int((3*NBmPolarDiv-1)/2);
    if (NBmPolarDiv==1) temp=VLab[mv]*twoCosA2[a][b][0][0];
    else temp = VLab[mv]*twoCosA2[a][b][c][d];
    min_u2 = V2Beam[0] + V2Lab_mv -VBeam[0]*temp;
    for(int mvv=1;mvv<NBmVDiv;mvv++) min_u2 = min(min_u2,V2Beam[mvv]
    +V2Lab_mv-VBeam[mvv]*temp);
    max_u2=1;
    if (u2min){
        if (DetPolarDiv==1) temp = VLab[mv]*
        twoCosA2[0][0][c][int(NBmPolarDiv/2)];
        else temp = VLab[mv]*
        twoCosA2[a][int((3*DetPolarDiv-1)/2)][c][int(NBmPolarDiv/2)];
        max_u2 = V2Beam[0] + V2Lab_mv -VBeam[0]*temp;
        for(int mvv = 1;mvv<NBmVDiv;mvv++) max_u2 =
        max(max_u2,V2Beam[mvv]+V2Lab_mv-VBeam[mvv]*temp);
    }
}

```

```

if(min_u2 < u2max&& max_u2 >=u2min ) {
  for(int mth = 0; mth < DetPolarDiv ; mth++){
    VL_CThD = VLab[mv]*CThDet[mth];
    cosB = twoCosA2[mth];
    int mphmax = 2*mth+1;
    //Brought out of inner loop to get rid of divide
    mphmax_1 = 1/(float)mphmax;
    for(int mph=0;mph<mphmax;mph++){
      InterlockedExchange(&ThisCount,(long)(mv*1000/(float)NLabV));
      VL_SPhiD_SThD = VLab[mv]*SPhiDet[mth][mph]*SThDet[mth];
      cosC = cosB[mph];
      for(int l=0;l<NBmVDiv;l++){
        u2pred = V2Beam[l]+V2Lab_mv;
        VBeam_VLab = VBeam[l]*VLab[mv];
        int mult;
// THIS BIT IS QUITE STRANGE BUT COMES DIRECTLY FROM cmlab2
        for(int i=0;i<(NBmPolarDiv);i++){
          cosD = cosC[i];
          mult=2*i+1;
          for(int j=0;j<mult;j++){
//looking down the mbeam, as j increases,phbm increases, rotating ccw
//at 90 degrees it points toward det.
          //LAW OF COSINES
          //u2pred=a**2+b**2
          //vbmoflimesvloffmv=-ab;
          //u2=a**2+b**2-2*a*b*cos(theta)
          //cosDincludes the factor of 2 already
          u2 = u2pred-VBeam_VLab*cosD[j];
          if(u2>u2min && u2<u2max){
            u_1 = 1/sqrt(u2);
            X = (u2*cp_1-EMin)*EInc_1;
            int index= int(X);
            if (index<(NPTS-1)){
              sigtemp[index]=1-fabs(index-X);
              sigtemp[index+1]=fabs(index-X);
              if (sigtemp[index]==0) continue;
              y1= u_1*(VL_CThD - VBeam[l]*(SPhiBm[i][j]
              *SThBm[i]*SThLab2 + CThBm[i]*CThLab2));
              y2= u_1*(VL_SPhiD_SThD + VBeam[l]*(CThBm[i]
              *SThLab2-SPhiBm[i][j]*SThBm[i]*CThLab2));
              if(y1 > 1)y1 = 1;
              else if(y1 < -1)y1 = -1;
              if(y2>1)y2=1;
              else if(y2<-1)y2=-1;
              cost1= y1*CThPol-y2*SThPol;
              cost2= y2*CThPol+y1*SThPol;
              float cost4=(depol1*(1+beta*P2(cost1))*0.5
              + depol2*(1+beta*P2(cost2))*0.5)*ProbBeam[l][i][j]

```

```

        *u_1*mphmax_1*cost3;
        Sig[index][mv] += sigtemp[index]*cost4;
        Sig[index+1][mv] += sigtemp[index+1]*cost4;
    }
}
} //j
} // i
} //l
} //mph
} //mth
} //if
} //mv
// THIS PART AVERAGES OVER THE IONISER
// QUESTA PARTE CONTROLLA CHE TIPO DI DISTRIBUZIONE è STATA USATA
// VERIFICA SE SIA GAUSSIANA, PIATTA O DEI PUNTI DATI DAGLI UTENTI
float dl = 0;
if (NIonizerPoints != 1)
    dl = DIonizer/(NIonizerPoints-1);
if (NIonizerPoints != 1 && Gauss)
    dl = 2.5*DIonizer/(NIonizerPoints-1);
float * add1 = new float[NPTS];
float **ISig = new float*[NPTS],
        vprime,del;

int index;
for(int i=0;i < NPTS;i++){
    ISig[i] = new float[NLabV];
    memset(ISig[i],0,4*NLabV);
}
float IncLabV_1 = 1/IncLabV;
if(NIonizerPoints > 1){
    if(!add1) Application->Terminate();
    int jj = NIonizerPoints/2;
    for(int i=0;i<NLabV;i++){
        memset(add1,0,4*NPTS);
        for(int j=-jj;j<=jj;j++){
            vprime = VLab[i]/(1+j*dl/DFlight);
            if(vprime>=MaxLabV || vprime<MinLabV) continue;
            X = (vprime-MinLabV)*IncLabV_1;
            index = (int)X;
            del = X-index;
            if(index>NLabV-2)continue;
            for(int m=0;m<NPTS;m++)add1[m] += ProbIon[j+jj]*(Sig[m][index]
                + del*(Sig[m][index+1]-Sig[m][index]));
        } //j
        for(int m=0;m<NPTS;m++)ISig[m][i] = add1[m];
    } //i
}
else{

```

```

    for(int i=0;i<NPTS;i++) memcpy(ISig[i],Sig[i],4*NLabV);
}
for(int i=0;i < NPTS;i++)delete Sig[i];
delete Sig;
//THIS PART GETS REAL TOF IN LAB FRAME
float **OSig = PrimeTOF2[thisone];
for(int j=0;j<=NPTS;j++)memset(OSig[j],0,4*NTOFPoints);
for(int j=0;j<NTOFPoints;j++){
    t[j]=(j+0.5)*DwellTime+TriggerOffset-IFC*sqrt(m.e);
    if(t[j]<0) continue;
    memset(add1,0,4*NPTS);
    for(int k=0;k<=9;k++){
        vprime = DFlight*100/((0.1*k-0.4)*DwellTime+t[j]);
        if(vprime >= MaxLabV || vprime < MinLabV) continue;
        X = (vprime-MinLabV)*IncLabV_1;
        index =(int)X;
        del = X-index;
        if(index >= NLabV-1) continue;
        for(int i=0;i<NPTS;i++)add1[i] += 0.1*(ISig[i][index]
            + del*(ISig[i][index+1]-ISig[i][index]));
    }//k
    for(int i=0;i<NPTS;i++)OSig[i][j] = add1[i]/t[j];
}//j
for(int i=0;i<NPTS;i++)delete ISig[i];
delete ISig;
delete add1;
for(int i=0;i<NTOFPoints;i++)
    for(int j=0;j<NPTS;j++)
        OSig[NPTS][i] += add[j] * OSig[j][i];
}
//-----
void TCalculation::PrimaryCalculation3 (int thisone)
{
    TPrimePofEData* Data = PofEData[thisone];
    int NPTS = Data->NPoints;
    float **Sig = new float*[NPTS];
    for(int i=0;i<NPTS;i++){
        Sig[i] = new float[NLabV];
        memset(Sig[i],0,4*NLabV);
    }
    float cost1,cost2;
    float EInc_1 = 1/Data->EInc;
    float VL_CThD,VL_SPhiD_SThD,***cosB,**cosC,*cosD;
    float cp = Data->cp,
        cp_1 = 1/Data->cp,
        EMin = Data->EMin, X;
    float cost5=cos(RADIAN(Data->ThetaD));
    float beta = Data->Beta*P2(cost5),

```

```

    p;
    float *sigtemp=new float [NPTS];
    for (int i=0;i<NPTS;i++) sigtemp[i]=0;
    float pmass=Data->m1 * ((float)Data->m1+Data->m2)/(float)Data->m2;
    float u2,u2pred,VBeam_VLab,u_1,y1,y2;
    float u2max,u2min,min_u2,max_u2,temp,V2Lab_mv,mphmax_1;
    float * add = new float[NPTS];
    add= Data->Data;
    u2min = cp*Data->EMin;
    u2max = cp*(Data->EMin + (NPTS-1)*Data->EInc);
    for(int mv = 0;mv<NLabV;mv++){
        if(Terminated) return;
        V2Lab_mv = V2Lab[mv];
        float cost3=V2Lab_mv/DetPolarDiv*pmass;
        int a=DetPolarDiv-1;
        int b=int(DetPolarDiv/2);
        int c=NBmPolarDiv-1;
        int d=int((3*NBmPolarDiv-1)/2);
        if (NBmPolarDiv==1) temp=VLab[mv]*twoCosA3[a][b][0][0];
        else temp = VLab[mv]*twoCosA3[a][b][c][d];
        min_u2 = V2Beam[0] + V2Lab_mv -VBeam[0]*temp;
        for(int mvv=1;mvv<NBmVDiv;mvv++) min_u2 = min(min_u2,V2Beam[mvv]
        +V2Lab_mv-VBeam[mvv]*temp);
        max_u2=1;
        if (u2min){
            if (DetPolarDiv==1) temp = VLab[mv]
            *twoCosA3[0][0][c][int(NBmPolarDiv/2)];
            else temp = VLab[mv]
            *twoCosA3[a][int(3*DetPolarDiv-1)/2][c][int(NBmPolarDiv/2)];
            max_u2 = V2Beam[0] + V2Lab_mv -VBeam[0]*temp;
            for(int mvv = 1;mvv<NBmVDiv;mvv++) max_u2 =
            max(max_u2,V2Beam[mvv]+V2Lab_mv-VBeam[mvv]*temp);
        }
        if(min_u2 < u2max&& max_u2 >=u2min ) {
            for(int mth = 0; mth < DetPolarDiv ; mth++){
                VL_CThD = VLab[mv]*CThDet[mth];
                cosB = twoCosA3[mth];
                int mphmax = 2*mth+1;
                //Brought out of inner loop to get rid of divide
                mphmax_1 = 1/(float)mphmax;
                for(int mph=0;mph<mphmax;mph++){
                    InterlockedExchange(&ThisCount,(long)(mv*1000/(float)NLabV));
                    VL_SPhiD_SThD = VLab[mv]*SPhiDet[mth][mph]*SThDet[mth];
                    cosC = cosB[mph];
                    for(int l=0;l<NBmVDiv;l++){
                        u2pred = V2Beam[l]+V2Lab_mv;
                        VBeam_VLab = VBeam[l]*VLab[mv];
                        int mult;

```

```

// THIS BIT IS QUITE STRANGE BUT COMES DIRECTLY FROM cmlab2
    for(int i=0;i<(NBmPolarDiv);i++){
        cosD = cosC[i];
        mult=2*i+1;
        for(int j=0;j<mult;j++){
//looking down the mbeam, as j increases,phbm increases, rotating ccw
//at 90 degrees it points toward det.
            //LAW OF COSINES
            //u2pred=a**2+b**2
            //vbmofltimevloffmv=-ab;
            //u2=a**2+b**2-2*a*b*cos(theta)
            //cosDincludes the factor of 2 already
            u2 = u2pred-VBeam_VLab*cosD[j];
            if(u2>u2min && u2<u2max){
                u_1 = 1/sqrt(u2);
                X = (u2*cp_1-EMin)*EInc_1;
                int index= int(X);
                if (index<(NPTS-1)){
                    sigtemp[index]=1-fabs(index-X);
                    sigtemp[index+1]=fabs(index-X);
                    y1= u_1*(VLCThD - VBeam[l]*
                    (SPhiBm[i][j]*SThBm[i]*SThLab3+ CThBm[i]*CThLab3));
                    y2= u_1*(VLSPhiD_SThD + VBeam[l]*(CThBm[i]*SThLab3
                    -SPhiBm[i][j]*SThBm[i]*CThLab3));
                    if(y1 > 1)y1 = 1;
                    else if(y1 < -1)y1 = -1;
                    if(y2>1)y2=1;
                    else if(y2<-1)y2=-1;
                    cost1= y1*CThPol-y2*SThPol;
                    cost2= y2*CThPol+y1*SThPol;
                    float cost4=(depol1*(1+beta*P2(cost1))*0.5
                    + depol2*(1+beta*P2(cost2))*0.5)*ProbBeam[l][i][j]
                    *u_1*mphmax_1*cost3;
                    Sig[index][mv] += sigtemp[index]*cost4;
                    Sig[index+1][mv] += sigtemp[index+1]*cost4;
                }
            }
        } //j
    } // i
} //l
} //mph
} //mth
} //if
} //mv
// THIS PART AVERAGES OVER THE IONISER
// QUESTA PARTE CONTROLLA CHE TIPO DI DISTRIBUZIONE è STATA USATA
// VERIFICA SE SIA GAUSSIANA, PIATTA O DEI PUNTI DATI DAGLI UTENTI
float dl = 0;

```

```

if (NIonizerPoints != 1)dl = DIonizer/(NIonizerPoints-1);
if (NIonizerPoints != 1 && Gauss)dl = 2.5*DIonizer/(NIonizerPoints-1);
float **ISig = new float*[NPTS], vprime,del;
float * add1 = new float[NPTS];
int index;
for(int i=0;i < NPTS;i++){
    ISig[i] = new float[NLabV];
    memset(ISig[i],0,4*NLabV);
}
float IncLabV_1 = 1/IncLabV;
if(NIonizerPoints > 1){
    if(!add1) Application->Terminate();
    int jj = NIonizerPoints/2;
    for(int i=0;i<NLabV;i++){
        memset(add1,0,4*NPTS);
        for(int j=-jj;j<=jj;j++){
            vprime = VLab[i]/(1+j*dl/DFlight);
            if(vprime>=MaxLabV || vprime<MinLabV) continue;
            X = (vprime-MinLabV)*IncLabV_1;
            index = (int)X;
            del = X-index;
            for(int m=0;m<NPTS;m++) add1[m] += ProbIon[j+jj]*(Sig[m][index]
                + del*(Sig[m][index+1]-Sig[m][index]));
        } //j
        for(int m=0;m<NPTS;m++) ISig[m][i] = add1[m];
    } //i
}
else
    for(int i=0;i<NPTS;i++)memcpy(ISig[i],Sig[i],4*NLabV);
for(int i=0;i < NPTS;i++) delete Sig[i];
delete Sig;
//THIS PART GETS REAL TOF IN LAB FRAME
float **OSig = PrimeTOF3[thisone];
for(int j=0;j<=NPTS;j++) memset(OSig[j],0,4*NTOFPoints);
for(int j=0;j<NTOFPoints;j++){
    t[j]=(j+0.5)*DwellTime+TriggerOffset-IFC*sqrt(m_e);
    if(t[j]<0) continue;
    memset(add1,0,4*NPTS);
    for(int k=0;k<=9;k++){
        vprime = DFlight*100/((0.1*k-0.4)*DwellTime+t[j]);
        if(vprime >= MaxLabV || vprime < MinLabV) continue;
        X = (vprime-MinLabV)*IncLabV_1;
        index =(int)X;
        del = X-index;
        if(index >= NLabV-1) continue;
        for(int i=0;i<NPTS;i++) add1[i] += 0.1*(ISig[i][index] +
            del*(ISig[i][index+1]-ISig[i][index]));
    } //k
}

```

```

    for(int i=0;i<NPTS;i++)OSig[i][j] = add1[i]/t[j];
} //j
for(int i=0;i<NPTS;i++)delete ISig[i];
delete ISig;
delete add1;
for(int i=0;i<NTOFPoints;i++)
    for(int j=0;j<NPTS;j++)
        OSig[NPTS][i] += add[j] * OSig[j][i];
}
//-----
void TCalculation::SecondaryCalculation(int thisone)
{
//=====
// DISSOCIAZIONE SECONDARIA 1
//=====
TSecPofEData* SData = SecPofEData[thisone];
TPrimePofEData* PData = PofEData[SData->NPrimary];
TPofThetaData* TData = 0;
if(SData->NTheta != -1) TData = PofThetaData[SData->NTheta];
// LETTURA DI ANGULAR E RADIAL DELLA DISTRIBUZIONE SECONDARIA
int NuTh = SData->NAngular,
    NuR = SData->NRadial;
float cost1,cost2,pofe21;
int mphmax,
    pnpts = PData->NPoints, //numeri di punti della P(E) primaria
    snpts = SData->NPoints; //numeri di punti della P(E) secondaria
// Sig viene usato come array nel quale viene calcolato
//il tof primario, ancora senza Ionizer
float **Sig = new float*[snpts];
for(int i=0;i<snpts;i++){
    Sig[i] = new float[NLabV];
    for(int j=0;j<NLabV;j++) Sig[i][j]=0;
}
// Sig viene usato come array nel quale viene
// calcolato il tof primario, ancora senza Ionizer
// ma mettendo in ogni contributo per ciascun punto della P(theta)
//per poter visualizzare i diversi
// contributi della P(theta) NON PRESENTE IN CMLAB2.
float **SSig;
if (TData){
SSig = new float*[TData->NPoints];
for(int i=0;i<TData->NPoints;i++){
    SSig[i] = new float[NLabV];
    for(int j=0;j<NLabV;j++) SSig[i][j]=0;
}
}
}
float del = 180./NuTh,
    *uTh = new float[NuTh],

```

```

        *CuTh = new float[NuTh],
        *SuTh = new float[NuTh];
for(int i=0;i<NuTh;i++){
    uTh[i] = (i+0.5)*del;
    CuTh[i] = cos(RADIAN(uTh[i]));
    SuTh[i] = sin(RADIAN(uTh[i]));
}
float e,X,mphmax_1,
    pemin = PData->EMin,
    peinc = PData->EInc,
    peinc_1 = 1/peinc,
    cp,smass;
// diverso rapporto delle masse a seconda che
// la secondaria si detector o meno
if(SData->Detected){
    cp = PData->cp;
    smass = (PData->m1 + PData->m2)* PData->m1 / (float)PData->m2 *
        (SData->m1 + SData->m2)* SData->m1 / (float)SData->m2;
}
else{
    cp = 836.8 * PData->m1 / PData->m2 / (PData->m1+PData->m2);
    smass = (PData->m1 + PData->m2)* PData->m2 / (float)PData->m1 *
        (SData->m1 + SData->m2)* SData->m1 / (float)SData->m2;
}
float cp_1 = 1/cp;
float EMin = SData->EMin,
    EInc = SData->EInc,
    EInc_1 = 1/EInc,
    EMax = EMin + (snpts-1)*EInc,
    cs = SData->cp,
    cs_1 = 1/cs,
    etotal = SData->ETotal;
float umin = sqrt(cp * pemin),
    umax = sqrt(cp *(pemin + (PData->NPoints-1) * PData->EInc)),
    uinc = (umax-umin)/NuR;
float *usp = new float[NuR];
float *u2sp = new float[NuR];
float *sspofe = new float[NuR];
// in dp viene letto e messo la P(E) primaria
float *dp = PData->Data;
// in dd viene letto e messo la P(E) secondaria
float *ds = SData->Data;
// in dt viene letto e messo la P(Theta) se presente
float *dt = 0;
if(TData)dt = TData->Data;
// BETA ANCHE IN QUESTO CASO è MOLTIPLICATA PER P2 COME CMLAB2,
// IN CMLAB4 NON C'ERA QUESTO CALCOLO
float betap = PData->Beta*P2(cos(RADIAN(PData->ThetaD))),

```

```

        betas = SData->Beta*P2(cos(RADIANT(SData->ThetaD)));
int index,jj;
for(int i=0;i<NuR;i++){
    usp[i] = umin + uinc*(i+0.5);
    u2sp[i] = usp[i]*usp[i];
    e = u2sp[i]*cp_1;
    X = (e-pemin)*peinc_1;
    index = (int)X;
    if(index>pnpts) continue;
    sspofe[i] = dp[index] + (X-index)*(dp[index+1]-dp[index]);
}
float w2min,w2max,emaxs,emins,u,w,u2,w2,V2Lab_mv,VLab_mv,temp
    ,vref2,vref,vref_1,
    vref2max,eprime,e2max,probths,pofe2,y1,y2,wth1,wth2,wths1,wths2,
    sigtemp,csecond,p2cs,sth,polar,tca,pe2;
float dcth, dcth_1,cth;
if(TData){
    dcth = 2./(TData->NPoints - 1.);
    dcth_1 = 1/dcth;
}
else {
    dcth = 1;
    dcth_1 = 1;
}
//-----
// PARTE I:CALCOLO DEI DIVERSI CONTRIBUTI
//-----
float *add = new float [snpts];
add = SData->Data;
emins = EMin;
w2min = emins*cs;
emaxs = min(etotal,EMax);
w2max = emaxs*cs;
for(int mv=0;mv<NLabV;mv++){
// InterlockedExchange serve per visualizzare a che punto
// sta il calcolo
InterlockedExchange(&ThisCount,(long)(mv* 1000/(float)NLabV));
if(Terminated) return;
V2Lab_mv = V2Lab[mv];
VLab_mv = VLab[mv];
    for(int mth=0;mth<DetPolarDiv;mth++){
        mphmax = 2*mth+1;
        mphmax_1 = 1/(float)mphmax;
        for(int mph=0;mph<mphmax;mph++){
            for(int i=0;i<NBmPolarDiv;i++){
                jj = 2*i+1;
                for(int j=0;j<jj;j++){
// IL COSENO DI ALFA VIENE MESSO DENTRO UN FLOAT

```

```

// PER VELOCIZZARE IL CALCOLO
    tca = twoCosA[mth][mph][i][j];
    for(int l=0;l<NBmVDiv;l++){
        vref2 = V2Beam[l]+V2Lab_mv-VBeam[l]*VLab_mv*tca;
//QUESTO IF è IL CONTRARIO DI QUELLO UTILIZZATO DA CMLAB2
//QUESTO METODO SEMBRA PIÙ EFFICACE
        if(vref2==0) continue;
        vref = sqrt(fabs(vref2));
        vref_1 = 1/vref;
        for(int nusp=0;nusp<NuR;nusp++){
            eprime = u2sp[nusp]*cp_1;
            e2max=etotal-eprime;
            float npe2;
            if(e2max < EMax){
                npe2 = ((e2max-EMin)*EInc_1)+1;
                if (npe2<2) npe2=2;
                for (int le2=1;le2<npe2;le2++){
                    pe2 += (ds[le2] + ds[le2-1])*0.5;
                    if (pe2) pe2=EInc_1/pe2;
                }
                else pe2 = 1;
                for(int nthsp=0;nthsp<NuTh;nthsp++){
//W2 è LA VELOCITÀ DEL FRAMMENTO DELLA DISSOCIAZIONE SECONDARIA
//NEL SISTEMA DI RIFERIMENTO DEL LABORATORIO
                    w2 = fabs(u2sp[nusp]+vref2-2*usp[nusp]
                        *vref*CuTh[nthsp]);
                    if(w2>w2max) continue;
                    else
                    if(w2>w2min){
                        e = w2*cs_1;
                        w = sqrt(w2);
                        if((e+eprime)<= etotal){
                            cths = (vref2-w2-u2sp[nusp])/
                                (2.0*w*usp[nusp]);
                            int INDX;
                            if(TData){
                                X = (1-cths)*dcths_1;
                                INDX = X;
                                probths = dt[INDX] + (X-INDX)
                                    *(dt[INDX+1]-dt[INDX]);
                            }
                            else probths =0.5;
                            X=(e-EMin)*EInc_1;
                            int indexsec = X;
                            if (indexsec>snpts-1||indexsec<0) continue;
                            pofe2 = pe2-fabs(X-indexsec)*pe2;
                            pofe21 = pe2-pofe2;
                            y1=(VLab_mv*CThDet[mth]-VBeam[l]

```

```

*(SPhiBm[i][j]*SThBm[i]*SThLab
+ CThBm[i]*CThLab))*vref_1;
y2=(VLab_mv*SPhiDet[mth][mph]*SThDet[mth]
+VBeam[l]*(CThBm[i]*SThLab-
SPhiBm[i][j]*SThBm[i]*CThLab))*vref_1;
if(y1>1) y1 = 1;
else if(y1<-1) y1 = -1;
if(y2>1) y2=1;
else if(y2<-1) y2 = -1;
//costanti di appoggio
cost1= y1*CThPol-y2*SThPol;
cost2= y2*CThPol+y1*SThPol;
float p2c1=P2(cost1);
float p2c2=P2(cost2);
float cost5=0.5*betap*P2(CuTh[nthsp]);
wth1 = 0.5+cost5*p2c1;
wth2 = 0.5+cost5*p2c2;
sths = sqrt(abs(1-cths*cths));
csecond = cths*CuTh[nthsp] + sths*SuTh[nthsp];
if(fabs(csecond)>1) csecond /= fabs(csecond);
p2cs = P2(csecond);
wth1 = 1.0+betas*p2c1*p2cs;
wth2 = 1.0+betas*p2c1*p2cs;
polar = depol1*wth1*wths1+depol2*wth2*wths2;
float cost4;
//costante di appoggio
cost4=ProbBeam[l][i][j]/w*probths*SuTh[nthsp]
*mpymax_1*polar*usp[nusp]*sspofe[nusp];
Sig[indexsec][mv]+=cost4*pofe2;
Sig[indexsec+1][mv]+=cost4*pofe21;
if (TData) SSig[INDX][mv]+=cost4*(add[indexsec]
*pofe2+add[indexsec+1]*pofe21);
    }
  }
} //nthsp //
} //nusp
} //l
} //j
} //i
} //mph
} //mth
for (int ii=0;ii<snpts;ii++)
  Sig[ii][mv]*=7.5086e-3*V2Lab_mv*uinc*smass/NuTh/DetPolarDiv;
if (TData) for (int iii=0;iii<TData->NPoints;iii++)
  SSig[iii][mv]*=7.5086e-3*V2Lab_mv*uinc*smass/NuTh/DetPolarDiv;
} //mv
//-----
// PARTE II: CALCOLO DEL CONVOLUZIONE CON LO IONIZZATORE

```

```

//-----
float dl = 0;
if (NIonizerPoints != 1) dl = DIonizer/(NIonizerPoints-1);
if (NIonizerPoints != 1 && Gauss) dl = 2.5*DIonizer/(NIonizerPoints-1);
float **ISig = new float*[snpts],vprime;
for(int i=0;i < snpts;i++){
    ISig[i] = new float[NLabV];
    memset(ISig[i],0,4*NLabV);
}
float **ISSig;
float *add2;
float *add1 = new float [snpts];
if(TData){
    ISSig = new float*[TData->NPoints];
    for(int i=0;i < TData->NPoints;i++){
        ISSig[i] = new float[NLabV];
        memset(ISSig[i],0,4*NLabV);
    }
    add2 = new float[TData->NPoints];
}
float IncLabV_1 = 1/IncLabV;
jj = NIonizerPoints/2;
if(NIonizerPoints > 1){
    for(int i=0;i<NLabV;i++){
        memset(add1,0,4*snpts);
        if (TData) memset(add2,0,4*(TData->NPoints));
        for(int j=-jj;j<=jj;j++){
            vprime = VLab[i]/(1+j*dl/DFlight);
            if(vprime>=MaxLabV || vprime<MinLabV) continue;
            X = (vprime-MinLabV)*IncLabV_1;
            index = (int)X;
            del = X-index;
            for(int m=0;m<snpts;m++){
                add1[m] += ProbIon[j+jj]*(Sig[m][index]
                + del*(Sig[m][index+1]-Sig[m][index]));
                if (TData) for(int m=0;m < TData->NPoints;m++){
                    add2[m] += ProbIon[j+jj]*(SSig[m][index]
                    + del*(SSig[m][index+1]-SSig[m][index]));
                } //j
            }
            for(int m=0;m<snpts;m++) ISig[m][i] = add1[m];
            if (TData)
                for(int m=0;m<TData->NPoints;m++) ISSig[m][i] = add2[m];
        } //i
    }
}
else {
    for(int i=0;i < snpts;i++)
        memcpy(ISig[i],Sig[i],4*NLabV);
    if (TData) for(int i=0;i < TData->NPoints;i++)

```

```

    memcpy(ISSig[i],SSig[i],4*NLabV);
}
for(int i=0;i < snpts;i++) delete Sig[i];
delete Sig;
if(TData){
    for(int i=0;i < TData->NPoints;i++) delete SSig[i];
    delete SSig;
}
if (TData){
ThetaTOF[thisone]=new float *[TData->NPoints];
for(int i=0;i < TData->NPoints;i++)
ThetaTOF[thisone][i]=new float [NTOFPoints];
for(int i=0;i < TData->NPoints;i++)
    for(int j=0;j < NTOFPoints;j++)
        ThetaTOF[thisone][i][j]=0;
}
//-----
// PARTE III:TRASFORMAZIONE CM A SIST LABORATORIO
//-----
float **OSSig;
if (TData){
    OSSig = ThetaTOF[thisone];
    for(int i=0;i < TData->NPoints;i++) memset(OSSig[i],0,4*NTOFPoints);
}
float **OSig = SecTOF[thisone];
for(int j=0;j<=snpts;j++)memset(OSig[j],0,4*NTOFPoints);
for(int j=0;j<NTOFPoints;j++){
    t[j]=(j+0.5)*DwellTime+TriggerOffset-IFC*sqrt(m.e);
    if(t[j]<0) continue;
    memset(add1,0,4*snpts);
    if (TData) memset(add2,0,4*TData->NPoints);
    for(int k=0;k<=9;k++){
        vprime = DFlight*100/((0.1*k-0.4)*DwellTime+t[j]);
        if(vprime >= MaxLabV || vprime < MinLabV) continue;
        X = (vprime-MinLabV)*IncLabV_1;
        index =(int)X;
        del = X-index;
        if(index >= NLabV-1) continue;
        for(int i=0;i<snpts;i++) add1[i] += 0.1*(ISig[i][index]
            + del*(ISig[i][index+1]-ISig[i][index]));
        if (TData) for(int i=0;i<TData->NPoints;i++) add2[i]
            += 0.1*(ISSig[i][index] + del*(ISSig[i][index+1]-ISSig[i][index]));
    }//k
    for(int i=0;i<snpts;i++)OSig[i][j] = add1[i]/t[j];
    if (TData) for(int i=0;i<TData->NPoints;i++) OSSig[i][j] =
        add2[i]/t[j];
} //j
for(int i=0;i<snpts;i++)delete ISig[i];

```

```

delete ISig;
delete add1;
if (TData){
    for(int i=0;i<TData->NPoints;i++)delete ISSig[i];
    delete ISSig;
    delete add2;
}
for(int i=0;i<NTOFPoints;i++){
    for(int j=0;j<snpts;j++)
        OSig[snpts][i] += add[j] * OSig[j][i];
}
}
//-----
void TCalculation::SecondaryCalculation2(int thisone)
{
//=====
// DISSOCIAZIONE SECONDARIA 2
//=====
TSecPofEData* SData = SecPofEData[thisone];
TPrimePofEData* PData = PofEData[SData->NPrimary];
TPofThetaData* TData = 0;
if(SData->NTheta != -1)
TData = PofThetaData[SData->NTheta];
// LETTURA DI ANGULAR E RADIAL DELLA DISTRIBUZIONE SECONDARIA
int NuTh = SData->NAngular,
    NuR = SData->NRadial;
float cost1,cost2,pofe21;
int mphmax,
    pnpts = PData->NPoints,
    snpts = SData->NPoints;
float **Sig = new float*[snpts];
for(int i=0;i<snpts;i++){
    Sig[i] = new float[NLabV];
    for(int j=0;j<NLabV;j++) Sig[i][j]=0;
}
float **SSig;
if (TData){
SSig = new float*[TData->NPoints];
for(int i=0;i<TData->NPoints;i++){
    SSig[i] = new float[NLabV];
    for(int j=0;j<NLabV;j++) SSig[i][j]=0;
}
}
float del = 180./NuTh,
    *uTh = new float[NuTh],
    *CuTh = new float[NuTh],
    *SuTh = new float[NuTh];
for(int i=0;i<NuTh;i++)

```

```

    {
        uTh[i] = (i+0.5)*del;
        CuTh[i] = cos(RADIAN(uTh[i]));
        SuTh[i] = sin(RADIAN(uTh[i]));
    }
float e,X,mphmax_1,
        pemin = PData->EMin,
        peinc = PData->EInc,
        peinc_1 = 1/peinc,
        cp,smass;
if(SData->Detected)
    {
        cp = PData->cp;
        smass = (PData->m1 + PData->m2)* PData->m1 / (float)PData->m2 *
                (SData->m1 + SData->m2)* SData->m1 / (float)SData->m2;
    }
else
    {
        cp = 836.8 * PData->m1 / PData->m2 / (PData->m1+PData->m2);
        smass = (PData->m1 + PData->m2)* PData->m2 / (float)PData->m1 *
                (SData->m1 + SData->m2)* SData->m1 / (float)SData->m2;
    }
float cp_1 = 1/cp;
float EMin = SData->EMin,
        EInc = SData->EInc,
        EInc_1 = 1/EInc,
        EMax = EMin + (snpts-1)*EInc,
        cs = SData->cp,
        cs_1 = 1/cs,
        etotal = SData->ETotal;
float umin = sqrt(cp * pemin),
        umax = sqrt(cp *(pemin + (PData->NPoints-1) * PData->EInc)),
        uinc = (umax-umin)/NuR;
float *usp = new float[NuR];
float *u2sp = new float[NuR];
float *sspofe = new float[NuR];
float *dp = PData->Data;
float *ds = SData->Data;
float *dt = 0;
if(TData)dt = TData->Data;
// BETA ANCHE IN QUESTO CASO è MOLTIPLICATA PER P2 COME CMLAB2,
// IN CMLAB4 NON C'ERA QUESTO CALCOLO
float betap = PData->Beta*P2(cos(RADIAN(PData->ThetaD))),
        betas = SData->Beta*P2(cos(RADIAN(SData->ThetaD)));
int index,jj;
for(int i=0;i<NuR;i++){
    usp[i] = umin + uinc*(i+0.5);
    u2sp[i] = usp[i]*usp[i];

```

```

    e = u2sp[i]*cp_1;
    X = (e-pemin)*peinc_1;
    index = (int)X;
    if(index>pnpts) continue;
    sspofe[i] = dp[index] + (X-index)*(dp[index+1]-dp[index]);
}
float w2min,w2max,emaxs,emins,u,w,u2,w2,V2Lab_mv,VLab_mv,
temp,vref2,vref,vref_1,
    vref2max,eprime,e2max,probths,pofe2,y1,y2,wth1,wth2,wths1,wths2,
    sigtemp,csecond,p2cs,sth,polar,tca,pe2;
float dcth, dcth_1,cth;
if(TData){
    dcth = 2./(TData->NPoints - 1.);
    dcth_1 = 1/dcth;
}
else {
    dcth = 1;
    dcth_1 = 1;
}
float *add = new float [snpts];
add = SData->Data;
emins = EMin;
w2min = emins*cs;
emaxs = min(etotal,EMax);
w2max = emaxs*cs;

for(int mv=0;mv<NLabV;mv++){
    InterlockedExchange(&ThisCount,(long)(mv* 1000/(float)NLabV));
    if(Terminated) return;
    V2Lab_mv = V2Lab[mv];
    VLab_mv = VLab[mv];
    for(int mth=0;mth<DetPolarDiv;mth++){
        mphmax = 2*mth+1;
        mphmax_1 = 1/(float)mphmax;
        for(int mph=0;mph<mphmax;mph++){
            for(int i=0;i<NBmPolarDiv;i++){
                jj = 2*i+1;
                for(int j=0;j<jj;j++){
//IL COSENO DI ALFA VIENE MESSO DENTRO
// UN FLOAT PER VELOCIZZARE IL CALCOLO
                    tca = twoCosA2[mth][mph][i][j];
                    for(int l=0;l<NBmVDiv;l++){
                        vref2 = V2Beam[l]+V2Lab_mv-VBeam[l]*VLab_mv*tca;
//QUESTO IF è IL CONTRARIO DI QUELLO UTILIZZATO DA CMLAB2
//QUESTO METODO SEMBRA PIÙ EFFICACE
                        if(vref2 == 0) continue;
                        vref = sqrt(fabs(vref2));
                        vref_1 = 1/vref;

```

```

for(int nusp=0;nusp<NuR;nusp++){
    eprime = u2sp[nusp]*cp_1;
    e2max=etotal-eprime;
// QUESTA PARTE è DIVERSA DA CMLAB2 MA è STATA TESTATA,
// E DA LO STESSO RISULTATO
    if(e2max < EMax){
        X = ((e2max-EMin)*EInc_1)+1;
        if (X<2) X=2;
        for (int le2=1;le2<X;le2++)
            pe2 += (ds[le2] + ds[le2-1])*0.5;
        if (pe2) pe2=EInc_1/pe2;
    }
    else pe2 = 1;
    for(int nthsp=0;nthsp<NuTh;nthsp++){
//W2 è LA VELOCITÀ DEL FRAMMENTO DELLA DISSOCIAZIONE SECONDARIA
//NEL SISTEMA DI RIFERIMENTO DEL LABORATORIO
        w2 = fabs(u2sp[nusp]+vref2-2*usp[nusp]
            *vref*CuTh[nthsp]);
        if(w2>w2max) nthsp=NuTh;
        else
        if(w2>w2min){
            e = w2*cs_1;
            w = sqrt(w2);
            if((e+eprime)<= etotal){
                cths = (vref2-w2-u2sp[nusp])/
                    (2.0*w*usp[nusp]);
                int INDX=0;
                if(TData){
                    X = (1-cths)*dcths_1;
                    INDX = X;
                    probths = dt[INDX] + (X-INDX)*
                        (dt[INDX+1]-dt[INDX]);
                }
                else probths =0.5;
                X=(e-EMin)*EInc_1;
                int indexsec = X;
                if (indexsec>snpts-1||indexsec<0) continue;
                pofe2 = pe2-fabs(X-indexsec)*pe2;
                pofe21 = pe2-pofe2;
                y1=(VLab_mv*CThDet[mth]-VBeam[l]*
                    (SPhiBm[i][j]*SThBm[i]*SThLab2 +
                    CThBm[i]*CThLab2))*vref_1;
                y2=(VLab_mv*SPhiDet[mth][mph]*SThDet[mth]+VBeam[l]*
                    (CThBm[i]*SThLab2-
                    SPhiBm[i][j]*SThBm[i]*CThLab2))*vref_1;
                if(y1>1) y1 = 1;
                else if(y1<-1) y1 = -1;
                if(y2>1) y2=1;

```

```

else if(y2<-1) y2 = -1;
cost1= y1*CThPol-y2*SThPol;
cost2= y2*CThPol+y1*SThPol;
float p2c1=P2(cost1);
float p2c2=P2(cost2);
float cost5=0.5*betap*P2(CuTh[nthsp]);
wth1 = 0.5+cost5*p2c1;
wth2 = 0.5+cost5*p2c2;
sths = sqrt(abs(1-cths*cths));
csecond = cths*CuTh[nthsp] + sths*SuTh[nthsp];
if(fabs(csecond)>1) csecond /= fabs(csecond);
p2cs = P2(csecond);
wth1 = 1.0+betas*p2c1*p2cs;
wth2 = 1.0+betas*p2c1*p2cs;
polar = depol1*wth1*wth1+depol2*wth2*wth2;
float cost4;
cost4=ProbBeam[l][i][j]/w*probths*SuTh[nthsp]*mphmax.1*
polar*usp[nusp]*sspofe[nusp];
Sig[indexsec][mv]+=cost4*pofe2;
Sig[indexsec+1][mv]+=cost4*pofe21;
if (TData) SSig[INDX][mv]+=cost4*(add[indexsec]*
pofe2+add[indexsec+1]*pofe21);
}
}
} //nthsp
} //nusp
} //l
} //j
} //i
} //mph
} //mth
for (int ii=0;ii<snpts;ii++)
    Sig[ii][mv]*=7.5086e-3*V2Lab_mv*uinc*smass/NuTh/DetPolarDiv;
if (TData) for (int iii=0;iii<TData->NPoints;iii++)
    SSig[iii][mv]*=7.5086e-3*V2Lab_mv*uinc*smass/NuTh/DetPolarDiv;
} //mv
//THIS PART AVERAGES OVER THE IONISER
float dl = 0;
if (NIonizerPoints != 1)dl = DIonizer/(NIonizerPoints-1);
if (NIonizerPoints != 1 && Gauss)dl = 2.5*DIonizer/(NIonizerPoints-1);
float **ISig = new float*[snpts],vprime;
for(int i=0;i < snpts;i++){
    ISig[i] = new float[NLabV];
    memset(ISig[i],0,4*NLabV);
}
float **ISSig;
float *add2;
if(TData){

```

```

ISSig = new float*[TData->NPoints];
for(int i=0;i < TData->NPoints;i++){
    ISSig[i] = new float[NLabV];
    memset(ISSig[i],0,4*NLabV);
}
add2 = new float[TData->NPoints];
}
float *add1 = new float [snpts];
float IncLabV_1 = 1/IncLabV;
jj = NIonizerPoints/2;
if(NIonizerPoints > 1){
    for(int i=0;i<NLabV;i++){
        memset(add1,0,4*snpts);
        if (TData) memset(add2,0,4*(TData->NPoints));
        for(int j=-jj;j<=jj;j++){
            vprime = VLab[i]/(1+j*dl/DFlight);
            if(vprime>=MaxLabV || vprime<MinLabV) continue;
            X = (vprime-MinLabV)*IncLabV_1;
            index = (int)X;
            del = X-index;
            for(int m=0;m<snpts;m++){
                add1[m] += ProbIon[j+jj]*(Sig[m][index]
                + del*(Sig[m][index+1]-Sig[m][index]));
                if (TData) for(int m=0;m < TData->NPoints;m++){
                    add2[m] += ProbIon[j+jj]*(SSig[m][index]
                    + del*(SSig[m][index+1]-SSig[m][index]));
                } //j
            }
            for(int m=0;m<snpts;m++) ISig[m][i] = add1[m];
            if (TData) for(int m=0;m<TData->NPoints;m++) ISSig[m][i] = add2[m];
        } //i
    }
}
else {
    for(int i=0;i < snpts;i++)
        memcpy(ISig[i],Sig[i],4*NLabV);
    if (TData) for(int i=0;i < TData->NPoints;i++)
        memcpy(ISSig[i],SSig[i],4*NLabV);
}
for(int i=0;i < snpts;i++) delete Sig[i];
delete Sig;
if(TData){
    for(int i=0;i < TData->NPoints;i++) delete SSig[i];
    delete SSig;
}
if (TData){
ThetaTOF2[thisone]=new float *[TData->NPoints];
for(int i=0;i < TData->NPoints;i++)
ThetaTOF2[thisone][i]=new float [NTOFPoints];
for(int i=0;i < TData->NPoints;i++)

```

```

    for(int j=0;j < NTOFPoints;j++)
        ThetaTOF2[thisone][i][j]=0;
}
//THIS PART GETS REAL TOF IN LAB FRAME
float **OSSig;
if (TData){
    OSSig = ThetaTOF2[thisone];
    for(int i=0;i < TData->NPoints;i++)
        memset(OSSig[i],0,4*NTOFPoints);
}
float **OSig = SecTOF2[thisone];
for(int j=0;j<=snpts;j++)memset(OSig[j],0,4*NTOFPoints);

for(int j=0;j<NTOFPoints;j++){
    t[j]=(j+0.5)*DwellTime+TriggerOffset-IFC*sqrt(m.e);
    if(t[j]<0) continue;
    memset(add1,0,4*snpts);
    if (TData) memset(add2,0,4*TData->NPoints);
    for(int k=0;k<=9;k++){
        vprime = DFlight*100/((0.1*k-0.4)*DwellTime+t[j]);
        if(vprime >= MaxLabV || vprime < MinLabV) continue;
        X = (vprime-MinLabV)*IncLabV_1;
        index =(int)X;
        del = X-index;
        if(index >= NLabV-1) continue;
        for(int i=0;i<snpts;i++) add1[i] +=
            0.1*(ISig[i][index] + del*(ISig[i][index+1]-ISig[i][index]));
        if (TData) for(int i=0;i<TData->NPoints;i++) add2[i] +=
            0.1*(ISSig[i][index] + del*(ISSig[i][index+1]-ISSig[i][index]));
    }//k
    for(int i=0;i<snpts;i++)OSig[i][j] = add1[i]/t[j];
    if (TData) for(int i=0;i<TData->NPoints;i++) OSSig[i][j] =
        add2[i]/t[j];
} //j

for(int i=0;i<snpts;i++)delete ISig[i];
delete ISig;
delete add1;
if (TData){
    for(int i=0;i<TData->NPoints;i++)delete ISSig[i];
    delete ISSig;
    delete add2;
}

for(int i=0;i<NTOFPoints;i++){
    for(int j=0;j<snpts;j++)
        OSig[snpts][i] += add[j] * OSig[j][i];
}

```

```

} //Sec.Calc. 2
//-----
void TCalculation::SecondaryCalculation3(int thisone)
{
//=====
// DISSOCIAZIONE SECONDARIA 3
//=====
// DICHIARAZIONE DELLE COSTANTI

TSecPofEData* SData = SecPofEData[thisone];
TPrimePofEData* PData = PofEData[SData->NPrimary];
TPofThetaData* TData = 0;
if(SData->NTheta != -1)TData = PofThetaData[SData->NTheta];
// LETTURA DI ANGULAR E RADIAL DELLA DISTRIBUZIONE SECONDARIA
int NuTh = SData->NAngular,
    NuR = SData->NRadial;
float cost1,cost2,pofe21;
int mphmax,
    pnpts = PData->NPoints,
    snpts = SData->NPoints;
float **Sig = new float*[snpts];
for(int i=0;i<snpts;i++){
    Sig[i] = new float[NLabV];
    for(int j=0;j<NLabV;j++) Sig[i][j]=0;
}
float **SSig;
if (TData){
SSig = new float*[TData->NPoints];
for(int i=0;i<TData->NPoints;i++){
    SSig[i] = new float[NLabV];
    for(int j=0;j<NLabV;j++) SSig[i][j]=0;
}
}
float del = 180./NuTh,
    *uTh = new float[NuTh],
    *CuTh = new float[NuTh],
    *SuTh = new float[NuTh];
for(int i=0;i<NuTh;i++){
    uTh[i] = (i+0.5)*del;
    CuTh[i] = cos(RADIAN(uTh[i]));
    SuTh[i] = sin(RADIAN(uTh[i]));
}
float e,X,mphmax_1,
    peminc = PData->EMin,
    peinc = PData->EInc,
    peinc_1 = 1/peinc,
    cp,smass;
if(SData->Detected){

```

```

    cp = PData->cp;
    smass = (PData->m1 + PData->m2)* PData->m1 / (float)PData->m2 *
            (SData->m1 + SData->m2)* SData->m1 / (float)SData->m2;
}
else{
    cp = 836.8 * PData->m1 / PData->m2 / (PData->m1+PData->m2);
    smass = (PData->m1 + PData->m2)* PData->m2 / (float)PData->m1 *
            (SData->m1 + SData->m2)* SData->m1 / (float)SData->m2;
}
float cp_1 = 1/cp;
float EMin = SData->EMin,
    EInc = SData->EInc,
    EInc_1 = 1/EInc,
    EMax = EMin + (snpts-1)*EInc,
    cs = SData->cp,
    cs_1 = 1/cs,
    etotal = SData->ETotal;
float umin = sqrt(cp * pemin),
    umax = sqrt(cp *(pemin + (PData->NPoints-1) * PData->EInc)),
    uinc = (umax-umin)/NuR;
float *usp = new float[NuR];
float *u2sp = new float[NuR];
float *sspofe = new float[NuR];
float *dp = PData->Data;
float *ds = SData->Data;
float *dt = 0;
if(TData)dt = TData->Data;
// BETA ANCHE IN QUESTO CASO è MOLTIPLICATA PER P2 COME CMLAB2,
// IN CMLAB4 NON C'ERA QUESTO CALCOLO
float betap = PData->Beta*P2(cos(RADIAN(PData->ThetaD))),
    betas = SData->Beta*P2(cos(RADIAN(SData->ThetaD)));
int index,jj;
for(int i=0;i<NuR;i++){
    usp[i] = umin + uinc*(i+0.5);
    u2sp[i] = usp[i]*usp[i];
    e = u2sp[i]*cp_1;
    X = (e-pemin)*peinc_1;
    index = (int)X;
    if(index>pnpts) continue;
    sspofe[i] = dp[index] + (X-index)*(dp[index+1]-dp[index]);
}
float w2min,w2max,emaxs,emins,u,w,u2,w2,V2Lab_mv,VLab_mv,
temp,vref2,vref,vref_1,
    vref2max,eprime,e2max,probths,pofe2,y1,y2,wth1,wth2,wths1,wths2,
    sigtemp,csecond,p2cs,sths,polar,tca,pe2;
float dcths, dcths_1,cths;
if(TData){
    dcths = 2./(TData->NPoints - 1.);

```

```

    dcths_1 = 1/dcths;
}
else {
    dcths = 1;
    dcths_1 = 1;
}
float *add = new float [snpts];
add = SData->Data;
emins = EMin;
w2min = emins*cs;
emaxs = min(etotal,EMax);
w2max = emaxs*cs;

for(int mv=0;mv<NLabV;mv++){
    InterlockedExchange(&ThisCount,(long)(mv* 1000/(float)NLabV));
    if(Terminated) return;
    V2Lab_mv = V2Lab[mv];
    VLab_mv = VLab[mv];
    for(int mth=0;mth<DetPolarDiv;mth++){
        mphmax = 2*mth+1;
        mphmax_1 = 1/(float)mphmax;
        for(int mph=0;mph<mphmax;mph++){
            for(int i=0;i<NBmPolarDiv;i++){
                jj = 2*i+1;
                for(int j=0;j<jj;j++){
//IL COSENO DI ALFA VIENE MESSO DENTRO UN FLOAT PER VELOCIZZARE IL CALCOLO
                    tca = twoCosA3[mth][mph][i][j];
                    for(int l=0;l<NBmVDiv;l++){
                        vref2 = V2Beam[l]+V2Lab_mv-VBeam[l]*VLab_mv*tca;
//QUESTO IF è IL CONTRARIO DI QUELLO UTILIZZATO DA CMLAB2
//QUESTO METODO SEMBRA PIÙ EFFICACE
                        if(vref2 == 0) continue;
                        vref = sqrt(fabs(vref2));
                        vref_1 = 1/vref;
                        for(int nusp=0;nusp<NuR;nusp++){
                            eprime = u2sp[nusp]*cp_1;
                            e2max=etotal-eprime;
// QUESTA PARTE è DIVERSA DA CMLAB2 MA è STATA TESTATA,
// E DA LO STESSO RISULTATO
                            if(e2max < EMax){
                                X = ((e2max-EMin)*EInc_1)+1;
                                if (X<2) X=2;
                                for (int le2=1;le2<X;le2++)
                                    pe2 += (ds[le2] + ds[le2-1])*0.5;
                                if (pe2) pe2=EInc_1/pe2;
                            }
                        }
                        else pe2 = 1;
                    }
                    for(int nthsp=0;nthsp<NuTh;nthsp++){

```

```
//W2 è LA VELOCITÀ DEL FRAMMENTO DELLA DISSOCIAZIONE SECONDARIA
//NEL SISTEMA DI RIFERIMENTO DEL LABORATORIO
```

```
w2 = fabs(u2sp[nusp]+vref2-2*usp[nusp]*vref*CuTh[nthsp]);
if(w2>w2max) nthsp=NuTh;
else
if(w2>w2min){
  e = w2*cs_1;
  w = sqrt(w2);
  if((e+eprime)<= etotal){
    cths = (vref2-w2-u2sp[nusp])/(2.0*w*usp[nusp]);
    int INDX=0;
    if(TData){
      X = (1-cths)*dcths_1;
      INDX = X;
      probths = dt[INDX] + (X-INDX)*(dt[INDX+1]-dt[INDX]);
    }
    else probths =0.5;
    X=(e-EMin)*EInc_1;
    int indexsec = X;
    if (indexsec>snpts||indexsec<0) continue;
    pofe2 = pe2-fabs(X-indexsec)*pe2;
    pofe21 = pe2-pofe2;
    y1=(VLab_mv*CThDet[mth]-VBeam[l]*(SPhiBm[i][j]
    *SThBm[i]*SThLab3 + CThBm[i]*CThLab3))*vref_1;
    y2=(VLab_mv*SPhiDet[mth][mph]*SThDet[mth]+
    VBeam[l]*(CThBm[i]*SThLab3-
    SPhiBm[i][j]*SThBm[i]*CThLab3))*vref_1;
    if(y1>1) y1 = 1;
    else if(y1<-1) y1 = -1;
    if(y2>1) y2=1;
    else if(y2<-1) y2 = -1;
    cost1= y1*CThPol-y2*SThPol;
    cost2= y2*CThPol+y1*SThPol;
    float p2c1=P2(cost1);
    float p2c2=P2(cost2);
    float cost5=0.5*betap*P2(CuTh[nthsp]);
    wth1 = 0.5+cost5*p2c1;
    wth2 = 0.5+cost5*p2c2;
    sths = sqrt(abs(1-cths*cths));
    csecond = cths*CuTh[nthsp] + sths*SuTh[nthsp];
    if(fabs(csecond)>1) csecond /= fabs(csecond);
    p2cs = P2(csecond);
    wths1 = 1.0+betas*p2c1*p2cs;
    wths2 = 1.0+betas*p2c1*p2cs;
    polar = depol1*wth1*wths1+depol2*wth2*wths2;
    float cost4;
    cost4=ProbBeam[l][i][j]/w*probths*SuTh[nthsp]*mphmax_1*
    polar*usp[nusp]*sspofe[nusp];
```

```

        Sig[indexsec][mv]+=cost4*pofo2;
        Sig[indexsec+1][mv]+=cost4*pofo21;
        if (TData)
            SSig[INDX][mv]+=cost4*(add[indexsec]*pofo2
            +add[indexsec+1]*pofo21);
    }
}
} //nthsp //
} //nusp
} //l
} //j
} //i
} //mph
} //mth
for (int ii=0;ii<snpts;ii++)
    Sig[ii][mv]*=7.5086e-3*V2Lab_mv*uinc*smass/NuTh/DetPolarDiv;
if (TData) for (int iii=0;iii<TData->NPoints;iii++)
    SSig[iii][mv]*=7.5086e-3*V2Lab_mv*uinc*smass/NuTh/DetPolarDiv;
} //mv
//THIS PART AVERAGES OVER THE IONISER
float dl = 0;
if (NIonizerPoints != 1)dl = DIonizer/(NIonizerPoints-1);
if (NIonizerPoints != 1 && Gauss)dl = 2.5*DIonizer/(NIonizerPoints-1);
float **ISig = new float*[snpts],vprime;
for(int i=0;i < snpts;i++){
    ISig[i] = new float[NLabV];
    memset(ISig[i],0,4*NLabV);
}
float **ISSig;
float *add2;
if(TData){
    ISSig = new float*[TData->NPoints];
    for(int i=0;i < TData->NPoints;i++){
        ISSig[i] = new float[NLabV];
        memset(ISSig[i],0,4*NLabV);
    }
    add2 = new float[TData->NPoints];
}
float *add1 = new float [snpts];
float IncLabV.1 = 1/IncLabV;
jj = NIonizerPoints/2;
if(NIonizerPoints > 1){
    for(int i=0;i<NLabV;i++){
        memset(add1,0,4*snpts);
        if (TData) memset(add2,0,4*(TData->NPoints));
        for(int j=-jj;j<=jj;j++){
            vprime = VLab[i]/(1+j*dl/DFlight);
            if(vprime>=MaxLabV || vprime<MinLabV) continue;

```

```

X = (vprime-MinLabV)*IncLabV_1;
index = (int)X;
del = X-index;
for(int m=0;m<snpts;m++)
    add1[m] += ProbIon[j+jj]*(Sig[m][index] +
    del*(Sig[m][index+1]-Sig[m][index]));
if (TData) for(int m=0;m < TData->NPoints;m++)
    add2[m] += ProbIon[j+jj]*(SSig[m][index] +
    del*(SSig[m][index+1]-SSig[m][index]));
} //j
for(int m=0;m<snpts;m++) ISig[m][i] = add1[m];
if (TData) for(int m=0;m<TData->NPoints;m++)
    ISSig[m][i] = add2[m];
} //i
}
else {
    for(int i=0;i < snpts;i++)
        memcpy(ISig[i],Sig[i],4*NLabV);
    if (TData) for(int i=0;i < TData->NPoints;i++)
        memcpy(ISSig[i],SSig[i],4*NLabV);
}
for(int i=0;i < snpts;i++) delete Sig[i];
delete Sig;
if(TData){
    for(int i=0;i < TData->NPoints;i++) delete SSig[i];
    delete SSig;
}
if (TData){
ThetaTOF3[thisone]=new float *[TData->NPoints];
for(int i=0;i < TData->NPoints;i++)
    ThetaTOF3[thisone][i]=new float [NTOFPoints];
for(int i=0;i < TData->NPoints;i++)
    for(int j=0;j < NTOFPoints;j++)
        ThetaTOF3[thisone][i][j]=0;
}
//THIS PART GETS REAL TOF IN LAB FRAME
float **OSSig;
if (TData){
    OSSig = ThetaTOF3[thisone];
    for(int i=0;i < TData->NPoints;i++) memset(OSSig[i],0,4*NTOFPoints);
}
float **OSig = SecTOF3[thisone];
for(int j=0;j<=snpts;j++)memset(OSig[j],0,4*NTOFPoints);
for(int j=0;j<NTOFPoints;j++){
    t[j]=(j+0.5)*DwellTime+TriggerOffset-IFC*sqrt(m.e);
    if(t[j]<0) continue;
    memset(add1,0,4*snpts);
    if (TData) memset(add2,0,4*TData->NPoints);
}

```

```

for(int k=0;k<=9;k++){
    vprime = DFlight*100/((0.1*k-0.4)*DwellTime+t[j]);
    if(vprime >= MaxLabV || vprime < MinLabV) continue;
    X = (vprime-MinLabV)*IncLabV_1;
    index =(int)X;
    del = X-index;
    if(index >= NLabV-1) continue;
    for(int i=0;i<snpts;i++) add1[i] += 0.1*(ISig[i][index]
    + del*(ISig[i][index+1]-ISig[i][index]));
    if (TData) for(int i=0;i<TData->NPoints;i++) add2[i] +=
    0.1*(ISSig[i][index] + del*(ISSig[i][index+1]-ISSig[i][index]));
} //k
for(int i=0;i<snpts;i++)OSig[i][j] = add1[i]/t[j];
if (TData) for(int i=0;i<TData->NPoints;i++) OSSig[i][j] =
add2[i]/t[j];
} //j
for(int i=0;i<snpts;i++)delete ISig[i];
delete ISig;
delete add1;
if (TData){
    for(int i=0;i<TData->NPoints;i++)delete ISSig[i];
    delete ISSig;
    delete add2;
}
for(int i=0;i<NTOFPoints;i++){
    for(int j=0;j<snpts;j++)
        OSig[snpts][i] += add[j] * OSig[j][i];
}
} //Sec.Calc.
//-----

```

Bibliography

- [1] A. Stolow, J.G. Underwood, *Time-resolved photoelectron spectroscopy of nonadiabatic dynamics in polyatomic molecules* *Adv. in Chem. Phys.* , **139** 497 (2008)
- [2] P.L Houston; *Chemical Kinetics and Reaction Dynamics*, 1st ed., Mc Graw Hill (2001)

Appendix F

TOFPlot Program

F.1 Introduzione

In questa appendice viene mostrato il codice sorgente utilizzato per il programma TOF plot. Come nel caso del codice di CMLab4, il codice della parte grafica viene omissso. Verrà riportato solo il codice della parte del calcolo dei parametri del fascio molecolare.

Questo programma in realtà permette di calcolare non solo la distribuzione di velocità del fascio molecolare supersonico, ma anche di modificare i file apportando normalizzazioni, moltiplicando per costanti, sottraendo il background. Questo programma, abbinato a CMLab4, permette la completa gestione di tutti i file e dell'analisi necessaria per la simulazione corretta dell'evento di dissociazione. Anche TOFPlot è diviso in due parti, una di inserimento dati e una di elaborazione, nella quale si ottengono i valori di alfa e Speed ratio, necessari poi in CMLab4 per simulare i TOF. I valori di Alfa e Speed ratio sono importanti perché descrivono la distribuzione di velocità del fascio secondo l'equazione:

$$G(v_L) \propto v_L^2 \exp - \left(\frac{v_L}{\alpha} - S \right)^2 \quad (\text{F.1})$$

Nelle figure [F.1](#), [F.2](#) e [F.3](#) sono riportate le diverse visualizzazioni grafiche.

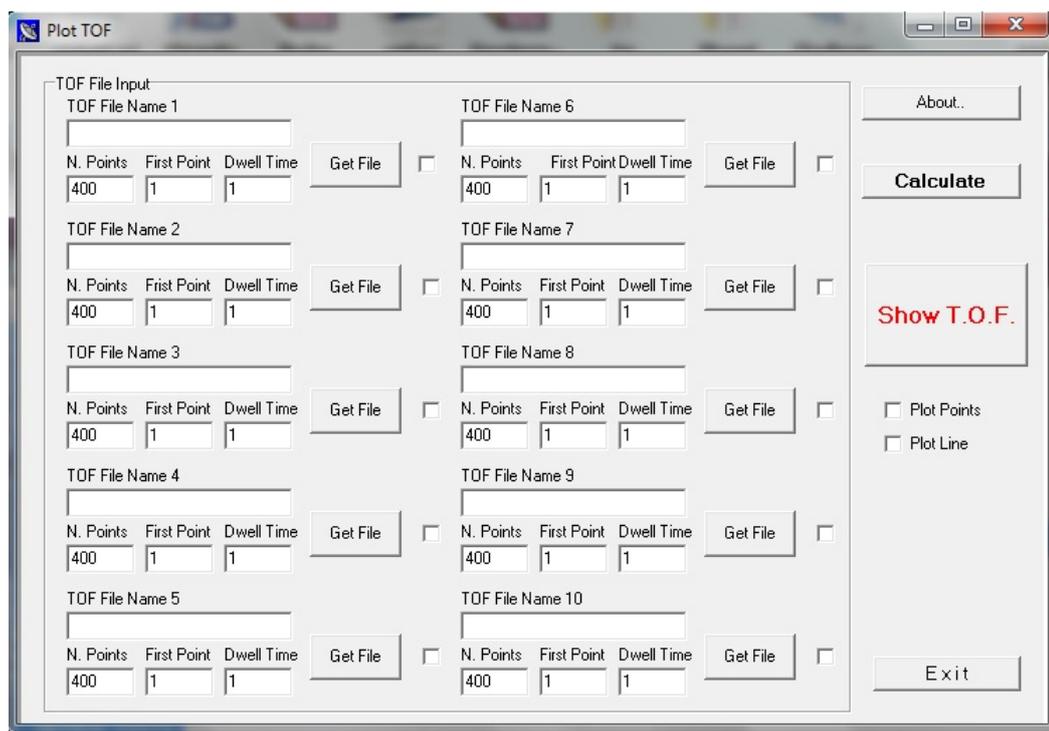


Figure F.1: Schermata iniziale di TOFPlot

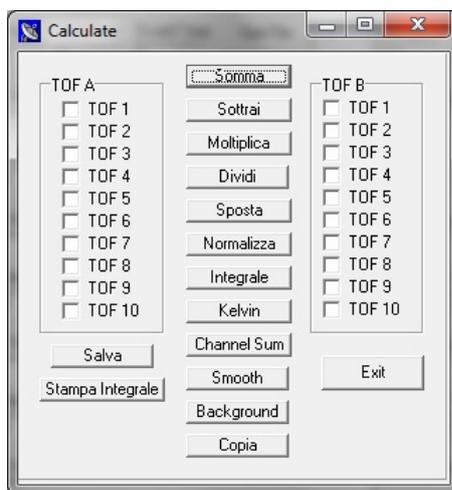


Figure F.2: Schermata delle elaborazioni possibili con TOFPlot

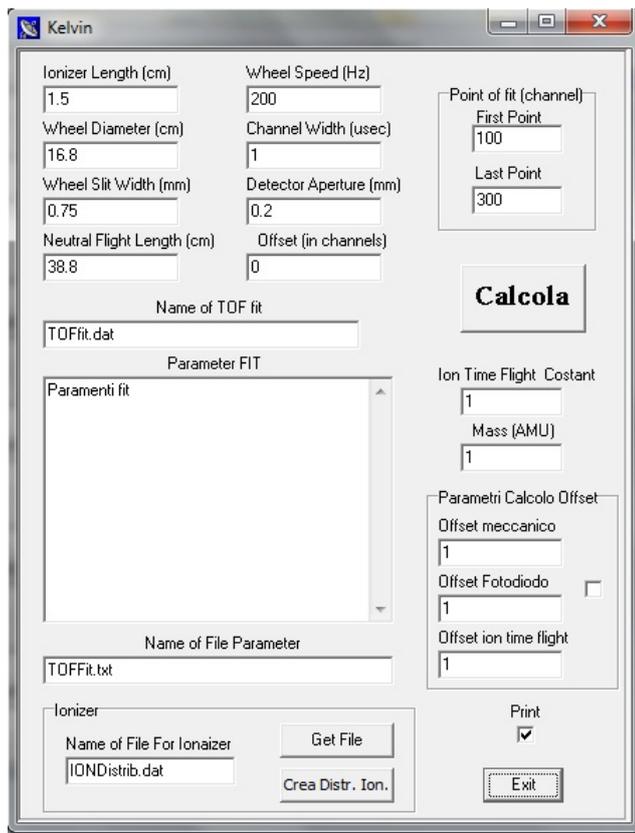


Figure F.3: Schermata della sezione kelvin, adibita al calcolo di alfa e speed ratio

Mediante questo programma è possibile gestire 10 TOF in contemporanea. Il programma è stato sviluppato in due metodi diversi per l’ottimizzazione delle variabili. Uno utilizza il metodo del gradiente, l’altro il metodo del semplice. Verrà riportato il codice completo del calcolo mediante il metodo del gradiente, e solo la parte diversa di calcolo inserita per ottimizzare le variabili mediante il metodo del semplice.

F.2 Codice sorgente per il calcolo di Alfa e Speed ratio

F.2.1 Metodo del Gradiente

```
//-----
#include <vcl.h>
#pragma hdrstop
#include <math.h>
#include <fstream.h>
#define max(a,b) (((a) > (b)) ? (a) : (b))
#define min(a,b) (((a) < (b)) ? (a) : (b))

#include "MethodKelvin.h"
#include "Calculate.h"
#include "parameters.h"
#include "PlotMain.h"
#include "PlotTOF.h"
```

```

#include "ChannelSumTOF.h"
#include "SceltaArrey.h"
#include "CreaIonDistribution.h"
//-----
#pragma package(smart_init)
#pragma resource "*.dfm"
TForm2 *Form2;
//-----
__fastcall TForm2::TForm2(TComponent* Owner)
    : TForm(Owner)
{
    dl=1.5;
    hz=200;
    dia=16.8;
    sa=0.75;
    sb=0.2;
    lmid=38.8;
    offset=0;
    chan=1;
    bchan=100;
    echan=300;
    NINT=51;
    NION=51;
    PIon=new float [51];
    for (int i=0;i<51;i++) PIon[i]=1;
    P = new double*[3];
    for (int i=0;i<3;i++) P[i] = new double[2];
    for (int i=0;i<3;i++)
        for (int j=0;j<2;j++) P[i][j]=0;
    chi=new double [3];
    for (int i=0;i<3;i++) chi[i]=0;
    pbar=new double [2];
    for (int i=0;i<2;i++) pbar[i]=0;
    pr=new double [2];
    for (int i=0;i<2;i++) pr[i]=0;
    prr=new double [2];
    for (int i=0;i<2;i++) prr[i]=0;
}
//-----
void __fastcall TForm2::Button1Click(TObject *Sender)
{
    Form2->Close();
}
//-----
void __fastcall TForm2::Button2Click(TObject *Sender)
{
    nchan=echan-bchan+1;
    int i;

```

```

int j=0;
width=chan;
iflag=0;
trap1();
maxe=-1;
int selecttof=0;
for (int i=0;i<10;i++)if(Boxs[i]==1)selecttof=i;
// Acquisizione dei dati dal main program
// e ricerca del massimo
maxdata();
// Inizializzazione dei parametri vzro, beta, half
inicialization();
// Calcolo dei parametri reali, vzro, beta
sf=0;
dc=0;
ilow=bchan+itrshf;
ihigh=echan-itrshf;
ifit=500;
flamda=.001;
ch=(nchan-4-2*itrshf);
jcyc=0;
done=0;
velo(beta,vzro);
fit(sf,dc);
a=0.0;
// ciclo per sistemare i valori dei parametri del fit
calc();
// L'ultimo ciclo viene eliminato perchè nell'ultimo
// ciclo non si modificano i parametri
float vv=vzro*10;
float ss=vzro*sqrt(beta);
float vrmsi=vv*(1.+7./(4.*ss*ss));
float vmaxn=vv*0.5*(1+sqrt(1+8/(ss*ss)));
AnsiString FileName = SaveDialog1->FileName;
ofstream testfile3(FileName.c_str());
int h=0;
// Scrittura del TOF in uscita su l'array 10,
// sempre vuoto e visualizzabile solo nel caso
// di selezione del checkbox1
if (TOF[10]) delete TOF[10];
TOF[10]= new double [NTOFPoints];
for(int j=0;j<ilow;j++){
    TOF[10][j]=dc;
    Tempo[j]=h*DwellTime[selecttof];
    h+=1;
    testfile3<<TOF[10][j]<<endl;
}
for(j=ilow;j<ihigh+1;j++){

```

```

    TOF[10][j]=sigcal[j];
    Tempo[j]=h*DwellTime[selecttof];
    h+=1;
    testfile3 << TOF[10][j] << endl;
}
for(j=ihigh+1;j<NTOFPoints;j++){
    TOF[10][j]=dc;
    Tempo[j]=h*DwellTime[selecttof];
    h+=1;
    testfile3<<TOF[10][j]<<endl;
}
testfile3.close();
// Stampa i dati ottenuti a video dentro il memo1
Memo1->Lines->Add(AnsiString("Max_occurs_in_channel=_")
+FloatToStr(maxe));
Memo1->Lines->Add(AnsiString("Average_Deviation=_")
+FloatToStr(a));
Memo1->Lines->Add(AnsiString("Vo=_")
+FloatToStr(vzro*1000));
Memo1->Lines->Add(AnsiString("S_=_")
+FloatToStr(vzro*sqrt(beta)));
Memo1->Lines->Add(AnsiString("Vrms_I(v)=_")
+FloatToStr(vrmsi*100));
Memo1->Lines->Add(AnsiString("Vmax_N(t)=_")
+FloatToStr(vmaxn*100));
Memo1->Lines->Add(AnsiString("Beta=_")
+FloatToStr(beta/100));
Memo1->Lines->Add(AnsiString("Background=_")
+FloatToStr(dc));
Memo1->Lines->Add(AnsiString("Alfa=_")
+FloatToStr(1000/sqrt(beta)));
Memo1->Lines->Add(AnsiString("Iterazioni=_")+
FloatToStr(jcyc)+AnsiString("/500"));
Memo1->Lines->Add(AnsiString("-----"));
AnsiString FileName2=FileName.
SubString(FileName.LastDelimiter("\\")+1,FileName.Length()-4);
AnsiString Fname2 = FileName2.
SubString(FileName2.LastDelimiter("\\")+1,
FileName2.Length()-4)+AnsiString(".txt");
if (Fname2.c_str()) {
    ofstream testfile2 (Fname2.c_str());
    // Stampa i dati ottenuti dentro un file di testo il nome
    // è lo stesso di quello con qui si salva il fit
    testfile2<<"===== "<<endl;
    testfile2<<" "<<endl;
    testfile2<<" _____ "<<endl;
    testfile2<<" _____|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_| "<<endl;
    testfile2<<" _____|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_| "<<endl;
}

```

```

testfile2<<" " <<endl;
testfile2<<" .....Versione_2.0.1_Rome_15/01/2009_" <<endl;
testfile2<<" .....giorgio.scotti@uniroma1.it....." <<endl;
testfile2<<" _versione_con_calcolo_del_fit_con
.....il_metodo_del_gradiente...." <<endl;
testfile2<<" " <<endl;
testfile2<<" " <<endl;
testfile2<<" =====" <<endl;
testfile2<<" " <<endl;
testfile2<<" .....DATI_IMMESSI_PER_FARE_IL_FIT" <<endl;
testfile2<<" " <<endl;
testfile2<<" _First_Point.....=" <<bchan<<endl;
testfile2<<" _Last_Point.....=" <<echan<<endl;
testfile2<<" _Ionizer_Length.....=" <<dl<<" _cm" <<endl;
testfile2<<" _Wheel_Speed.....=" <<hz<<" _Hz" <<endl;
testfile2<<" _Wheel_Diameter.....=" <<dia<<" _cm" <<endl;
testfile2<<" _Channel_Whidth.....=" <<chan<<" _usec" <<endl;
testfile2<<" _Wheel_Slit_Width.....=" <<sa<<" _mm" <<endl;
testfile2<<" _Detector_Aperture.....=" <<sb<<" _mm" <<endl;
testfile2<<" _Neutral_Flight_Lenght=" <<lmid<<" _cm" <<endl;
testfile2<<" _Offset.....=" <<offset<<" _channel" <<endl;
testfile2<<" _Ionizer_Points.....=" <<NION<<" _points" <<endl;
testfile2<<" " <<endl;
testfile2<<" =====" <<endl;
testfile2<<" .....IONIZER_DISTRIBUTION_" <<endl;
testfile2<<" " <<endl;
for (int i=0;i<NION;i++) testfile2<<" _Point_" <<(i+1)<<" _Value_:
....." <<PIon[i]<<endl;
testfile2<<" " <<endl;
testfile2<<" =====" <<endl;
testfile2<<" " <<endl;
testfile2<<" .....DATI_UTILIZZATI_PER_IL_FIT" <<endl;
testfile2<<" " <<endl;
testfile2<<" _Max_occurs_in_channel=" <<(maxe)<<endl;
testfile2<<" SPEED_RATIO.....=" <<(vzro*sqrt(beta))<<endl;
testfile2<<" _Vmax_N(t).....=" <<(vmaxn*100)<<" _m/s" <<endl;
testfile2<<" _Vrms_I(v).....=" <<(vrmsi*100)<<" _m/s" <<endl;
testfile2<<" _Vo.....=" <<(vzro*1000)<<" _m/s" <<endl;
testfile2<<" _Alfa.....=" <<(1000/sqrt(beta))<<" _m/s" <<endl;
testfile2<<" _Iterazioni.....=" <<jcyc<<endl;
testfile2<<" _Average_Deviation.....=" <<a<<endl;
testfile2<<" _La_funzione_trapezio_è_stata
.....stampata_su_trap.dat" <<endl;
testfile2<<" " <<endl;
testfile2<<" =====" <<endl;
testfile2<<" " <<endl;
testfile2<<" _Nome_path_file_contenente_il_fit" <<endl;
testfile2<<" ..... " <<FileName.c_str()<<endl;

```

```

    testfile2.close();
}
Edit16->Text=Fname2;
if (BOXFit->Checked){
    Form6->Show();
    TOFPlot->AddTOFData();
}
}
//-----
void TForm2::maxdata()
{
    for (int i=0;i<10;i++){
        if(Boxes[i]==1){
            for(int h=0;h<NTOFPoint[i];h++){
                expt[h]=TOF[i][h];
                if (expt[h]==0) expt[h]=1;
            }
        }
    }
    float sigmax=0.0;

    // read the max of the TOF in channel

    for(int i=int(bchan);i<=echan;i++)
        if(expt[i]>sigmax){
            sigmax=expt[i];
            maxe=i;
            // is +1 perchè in fortran start count to 1
        }
        if(maxe<0){
            Application->MessageBox("Non_è stato possibile
            leggere il TOF", "Bad_Parameter", MB_OK | MB_ICONEXCLAMATION);
            exit;
        }
    }
}
//-----
void TForm2::inizialization()
{
    vzro=(lmid/((float)(maxe+1)+offset))/(0.1)/chan;

    dc=expt[bchan+2];

    halfheight=(expt[maxe]+dc)/2;

    t1=0.0;
    int i=0;
    for(i=bchan;i<maxe;i++){
        if (expt[i-1]>halfheight){

```

```

    t1=expt[i-1]-expt[i-2];
    float B=expt[i-1]+expt[i-2]-t1*(2*(i)-1);
    //modificato perchè fortran parte a contare da 1
    B/=2;
    half=(halfheight-B)/t1;
    i=maxe+1;
}
}
vtem=lmid/(half+offset)/.1/chan;

// inizatization vaulue of beta and v0

beta=.693/(pow((vtem-vzro),2));
vzro=(pow(vzro,2))/(vzro+1/beta);
}
//-----
void TForm2::calc()
{
    for(jcyc=0;((jcyc<ifit)&&!done);jcyc++){
        double b1=0;
        double b2=0;
        float w=1;
        a11=0;
        a12=0;
        a22=0;
        sum=0;
        for(int i=ilow;i<=ihigh;i++){
            float dfdb=sig2[i-1]*sf;
            float dfdv=sig1[i-1]*sf;
            w=1;
            float d=expt[i-1]-sigcal[i-1];
            float dw=d*w;
            b1+=dw*dfdv;
            b2+=dw*dfdb;
            a11+=dfdv*dfdv*w;
            a22+=dfdb*dfdb*w;
            a12+=dfdv*dfdb*w;
            sum+=d*dw;
        }
        chi1=sum/ch;
        do {
            a1=1+flamda;
            if(!a11) a11 = 1;
            if(!a22) a22 = 1;
            float den2=sqrt(a11*a22);
            a2=a12/den2;
            float den1=a1*a1-a2*a2;
            a1nv=a1/den1;

```

```

    a2nv=-a2/den1;
    dvzro=b1*a1nv/fabs(a11)+b2*a2nv/den2;
    dbeta=b1*a2nv/den2+b2*a1nv/fabs(a22);
    while((beta+dbeta)<=0){
        iflag=1;
        dbeta/=2;
    }
    sf=0;
    dc=0;
    velo(beta+dbeta,vzro+dvzro);
    fit(sf,dc);
    sum=0.0;
    for(int i=int(ilog);i<=ihigh;i++){
        float cost=expt[i-1]-sigcal[i-1];
        sum+=cost*cost;
    }
    chi2=sum/ch;
    if((chi1-chi2)<0)flamda*=10;
    if(flamda>1e+09){
        float app;
        app=chi1;
        chi1=chi2;
        chi2=app;
    }
    while((chi1-chi2)<-1);
    a=sqrt(sum/float(nchan-2*itrshf));
    vzro+=dvzro;
    beta+=dbeta;
    flamda/=10;
    //Condizioni di uscita dal ciclo
    if(a<=0.05)done=1;
    if((fabs(dbeta)<=(.000005*beta))&&(fabs(dvzro)
    <=(.000005*vzro)))done=1;
}
}
//-----
void TForm2::fit(float &scale,float &dc)
{
    // funzione per fittare i dati ottenuti.
    // Quello che fa è riscalarare i valori ottenuti dai calcoli
    // in modo da ottenere una buona
    // Sovrapposizione dei fit e se è presente un rumore di
    // fondo ne tiene conto
    // funzione per fittare i dati ottenuti.
    // Quello che fa è riscalarare i valori ottenuti dai calcoli
    // in modo da ottenere una buona
    // Sovrapposizione dei fit e se è presente un
    // rumore di fondo ne tiene conto

```

```

int ilow=bchan+itrshf;
int ihigh=echan-itrshf;
double rchan=0;
double x=0;
double y=0;
double yx=0;
double yy=0;
int i;
for(i=ilow;i<=ihigh;i++){
    y+=sigcal[i-1];
    yx+=sigcal[i-1]*expt[i-1];
    yy+=sigcal[i-1]*sigcal[i-1];
    rchan++;
    x+=expt[i-1];
}
// scale è il fattore di normalizzazione
dc=0;
scale=yx/yy;
for(i=bchan;i<=echan;i++) sigcal[i-1]=sigcal[i-1]*scale+dc;
}
//-----
void TForm2::velo(float beta,float vzro)
{
int i,j,k;
float sigtem[4000];
const N=3;
for(i=0;i<=echan;i++)
    {
        sigcal[i]=0;
        sigtem[i]=0;
        sigca1[i]=0;
        sigca2[i]=0;
        sig1[i]=0;
        sig2[i]=0;
    }
int ilow=bchan+itrshf;
int ihigh=echan-itrshf;
float s2=NINT-1;
int N12=NINT-2;
int nmid=(NION+1)/2;
float S=NION-1;
float c1=chan*.1;
float c2=c1*(-.5);
for(i=0;i<NION;i++){
    float L=lmid+(i+1-nmid)*dl/S;
//diveso da fortran perchè fortran inizia a contare da 1.
    for(j=bchan;j<=echan;j++){
        if(iflag){

```

```

        float t1=c1*(j-1+offset);
//diverso da fortran perchè fortran iniia a contare da 1.
        float v1=L/t1;
        float x1=pow(v1,N)*exp(-beta*(pow((v1-vzro),2)))/t1;
        float w1,w2,w;
        w=0;
        w1=0;
        w2=0;
        float dt=c1/s2;
        for(k=0;k<N12;k+=2){
            float t2=t1+dt;
            float t3=t2+dt;
            float v2=L/t2;
            float v3=L/t3;
            float x2=pow(v2,N)*exp(-beta*(pow((v2-vzro),2)))/t2;
            float x3=pow(v3,N)*exp(-beta*(pow((v3-vzro),2)))/t3;
            w+=PIon[i]*(x1+4*x2+x3);
            w1+=PIon[i]*(x1*2*beta*(v1-vzro)+x2*8*beta*
            (v2-vzro)+x3*2*beta*(v3-vzro));
            w2+=-PIon[i]*(x1*pow((v1-vzro),2)-x3*pow((v3-vzro),2)
            -4*x2*pow((v2-vzro),2));
            x1=x3;
            t1=t3;
        }
        sigtem[j-1]+=w*dt/3;
        sigca1[j-1]+=w1*dt/3;
        sigca2[j-1]+=w2*dt/3;
    }else{
        float t=c1*(j+offset)+c2;
//diverso da fortran perchè fortran inizia a contare da 1.
        float v=0.0;
        if(t) v=L/t;
        float c=0.0;
        float dv=v-vzro;
        float dv2=pow(dv,2);
        if(t) c=PIon[i]*pow(v,N)*exp(-beta*dv2)/t;
//diverso da fortran perchè nn c'è diverso peso delo ionizzatore.
        sigca1[j-1]+=2*beta*dv*c;
        sigca2[j-1]+=c*(-dv2);
        sigtem[j-1]+=c;
        // testfile3<<c<<endl;
    }
}
}
for(i=ilow;i<=ihigh;i++){
    int itemp=10-i;
//anche in questo caso non deve essere come fortran
    int jlow=i-itrfshf;

```

```

    int jhigh=i+itrshf;
    for(j=jlow;j<=jhigh;j++){
        k=j+itemp-1;
        sig1[i-1]+=trp[k]*sigca1[j-1];
        sig2[i-1]+=trp[k]*sigca2[j-1];
        sigcal[i-1]+=trp[k]*sigtem[j-1];
    }
}

//-----
void TForm2::trap1(void)
{
    // FUNZIONE TRAPEZIO
    // STESSI PASSAGGI DI PAN
    // Ultima revisione 16/12/2008 Roma
    // giorgio.scotti@uniroma1.it
    // Trap1 è una funzione che calcola la funzione trapezio
    // per simulare l'apertura del chopper
    // Questa funzione è uguale a quella di PAN
    // stesse variabili dichiarate con lo stesso nome.

    for(int I=0;I<19;I++) trp[I]=0;
    const long int CON=100000;
    for(int I=0;I<19;I++) trp[I]=0;
    float T=CON/(M_PI*dia*hz*2.*width);
    float TT=T*(sa+sb);
    float STEMP=min(sa,sb) ;
    float TA=TT-STEMP*T*2. ;
    float ITT=int(TT-.5);
    float ITA=int(TA-.5);
    float ITRSIZ,AREA,ITRSHF,ILOW,IHIGH;
    if(TT<=.5) {
        trp[9]=1;
        ITRSIZ=1;
        ITRSHF=0;
        AREA=TA+TT;
        trp[9]=trp[9]/AREA;
    }
    else {
        ITRSIZ=1+2*(ITT+1) ;
        ITRSHF=ITT+1;
        if(TA>=.5){
            trp[9]=1.;
            if(ITA) {
                for(int I=1;I<ITA+1;I++) {
                    int k=9+I;
                    int j=9-I;

```

```

        trp[k]=1.;
        trp[j]=1. ;
    }
}
if(ITT==ITA){
    int k=10+ITT;
    int j=8-ITT;
    trp[k]=(TA+TT-1)*.5-float(ITA) ;
    trp[j]=trp[k];
}
else {
    float TERM=FLOAT(ITA)+1.5-TA;
    int k=10+ITA;
    int j=8-ITA;
    trp[k]=1.-TERM*TERM/(2*(TT-TA));
    trp[j]=trp[k];
    if (2+ITA-ITT<=0) {
        ILOW=2+ITA;
        for(int I=ILOW;I<ITT+1;I++) {
            trp[I+9]=(TT-float(I))/(TT-TA) ;
            trp[9-I]=trp[9+I] ;
        }
    }
    k=10+ITT;
    j=8-ITT;
    trp[k]=pow((TT-.5-float(ITT)),2)/
    (2.*(TT-TA));
    trp[j]=trp[k];

} //close if ITT=ITA
AREA=TA+TT;
ILOW=9-ITRSHF;
IHIGH=9+ITRSHF;
for (int I=ILOW;I<IHIGH+1;I++)trp[I]=trp[I]/AREA;
}
else {
    trp[9]=(TT-TA*TA-.25)/(TT-TA);
    if(ITT) {
        for(int I=1;I<ITT+1;I++){
            trp[I+9]=(TT-float(I))/(TT-TA) ;
            trp[9-I]=trp[9+I] ;
        }
    }
    int k=10+ITT;
    int j=8-ITT;
    trp[k]=pow((TT-.5-float(ITT)),2)/(2.*(TT-TA));
    trp[j]=trp[k];
    AREA=TA+TT;

```

```

        ILOW=9-ITRSHF;
        IHIGH=9+ITRSHF;
        for (int I=ILOW;I<IHIGH;I++)trp[I]=trp[I]/AREA;
    } //close if TA > 5
} //close if TT < .5
itrsiz=ITRSIZ;
itrshf=ITRSHF;

// stampa nel file trap.dat la funzione trapezio calcolata

ofstream filename("trap.dat");
for(int i=0;i<=18;i++)filename<<trp[i]<<endl;
filename.close();
}

//-----
void _fastcall TForm2::Edit10Change(TObject *Sender)
{
    bchan = (int)Edit10->Text.ToInt();
    if (bchan>echan||bchan<1)
    {
        Application->MessageBox("Il valore inserito
        .....deve essere maggiore di zero e minore del valore
        .....Last_Point", "Bad_Parameter", MB_OK | MB_ICONEXCLAMATION);
        bchan = 100;
        Edit10->Text = "100";
        return;
    }
}

//-----
void _fastcall TForm2::Edit1Change(TObject *Sender)
{
    dl= Edit1->Text.ToDouble();
    if (dl<=0||!dl)
    {
        Application->MessageBox("Ionizer_Length_is_<_of_zero"
        ,"Bad_Parameter", MB_OK | MB_ICONEXCLAMATION);
        dl = 1,5;
        Edit1->Text = "1,5";
        return;
    }
}

//-----
void _fastcall TForm2::Edit2Change(TObject *Sender)
{
    hz= Edit2->Text.ToDouble();
    if (hz<0||hz==0)
    {

```

```

        Application->MessageBox(" Wheel_Speed_is_<_of_zero"
        ,"Bad_Parameter", MB_OK | MB_ICONEXCLAMATION);
        hz = 200;
        Edit2->Text = "200";
        return;
    }
}
//-----
void _fastcall TForm2::Edit3Change(TObject *Sender)
{
    dia= Edit3->Text.ToDouble();
    if (dia<0||dia==0||!dia)
    {
        Application->MessageBox(" Controllare_il_valore_immesso",
        "Bad_Parameter", MB_OK | MB_ICONEXCLAMATION);
        dia = 16,8;
        Edit3->Text = "16,8";
        return;
    }
}
//-----

void _fastcall TForm2::Edit11Change(TObject *Sender)
{
    echan = (int)Edit11-> Text.ToInt();
    if (bchan>echan)
    {
        Application->MessageBox(" Il_valore_inserito_deve
        -----essere_maggiore_del_valore_First_Point",
        "Bad_Parameter", MB_OK | MB_ICONEXCLAMATION);
        echan = 300;
        Edit11->Text = "300";
        return;
    }
}
//-----

void _fastcall TForm2::Edit4Change(TObject *Sender)
{
    sa= Edit4->Text.ToDouble();
    if (sa<=0||!sa||sa>=10)
    {
        Application->MessageBox(" Controllare
        -----valore_immesso_per_Wheel_Slit_Width",
        "Bad_Parameter", MB_OK | MB_ICONEXCLAMATION);
        sa = 0,75;
        Edit4->Text = "0,75";
        return;
    }
}

```

```

    }
}
//-----

void _fastcall TForm2::Edit5Change(TObject *Sender)
{
    sb = Edit5->Text.ToDouble();
    if (sb<=0||!sb||sb>=10)
    {
        Application->MessageBox("Controlla
        .....valore immesso per Detector Aperture",
        "Bad_Parameter", MB_OK | MB_ICONEXCLAMATION);
        sb = 0,2;
        Edit5->Text = "0,2";
        return;
    }
}
//-----

void _fastcall TForm2::Edit6Change(TObject *Sender)
{
    lmid= Edit6->Text.ToDouble();
    if (lmid<=0||!lmid)
    {
        Application->MessageBox("Controlla valore immesso
        .....per Enter Nominal Neutral Flight Lenght",
        "Bad_Parameter", MB_OK | MB_ICONEXCLAMATION);
        lmid = 38,8;
        Edit6->Text = "38,8";
        return;
    }
}
//-----

void _fastcall TForm2::Edit8Change(TObject *Sender)
{
    dl= Edit1->Text.ToDouble();
    if (dl<=0||!dl)
    {
        Application->MessageBox("Ionizer
        .....Length is < of zero",
        "Bad_Parameter", MB_OK | MB_ICONEXCLAMATION);
        dl = 1,5;
        Edit1->Text = "1,5";
        return;
    }
}
//-----

void _fastcall TForm2::Edit7Change(TObject *Sender)

```

```

{
    chan= Edit7->Text.ToDouble();
    if (chan<=0||!chan)
    {
        Application->
        MessageBox("Controllare_valore
        .....immeso_per_Channel_Whidth",
        "Bad_Parameter", MB_OK | MB_ICONEXCLAMATION);
        chan = 1;
        Edit7->Text = "1";
        return;
    }
}
//-----

void _fastcall TForm2::Edit9Change(TObject *Sender)
{
    offset= Edit9->Text.ToDouble();
    if (offset>100||offset<-100)
    {
        Application->
        MessageBox("Controlla_dato_immeso
        .....in_Offset", "Bad_Parameter",
        MB_OK | MB_ICONEXCLAMATION);
        offset = 0;
        Edit9->Text = "0";
        return;
    }
}
//-----

void _fastcall TForm2::Edit12Change(TObject *Sender)
{
    SaveDialog1->FileName = "";
    SaveDialog1->FilterIndex = 1;
    SaveDialog1->Title = "Save_TOF_Fit";
    if(!SaveDialog1->Execute())
        return;
    AnsiString FileName = SaveDialog1->FileName;
    AnsiString Fname =
    FileName.SubString(FileName.LastDelimiter("\\")
    +1,FileName.Length()-4);
    if(SaveDialog1->FileName.SubString(SaveDialog1->
    FileName.Length()-2,3).LowerCase()!=".dat")
    {
        int pos = SaveDialog1->
        FileName.LastDelimiter(AnsiString(".dat"));
        if(pos) SaveDialog1->FileName.Delete(pos,4);
        FileName = SaveDialog1->FileName

```

```

        + AnsiString(".dat");
    }
    Edit12->Text=Fname;
}
//-----

void __fastcall TForm2::CheckBox1Click(TObject *Sender)
{
    if (CheckBox1->Checked)
    {
        float offsetmecc=Edit13->Text.ToDouble();
        float offsetdiod=Edit14->Text.ToDouble();
        float offsetion=Edit15->Text.ToDouble();
        offset = offsetmecc + offsetdiod + offsetion;
        Edit9->Text = offset;
    }
}
//-----
void __fastcall TForm2::Edit13Change(TObject *Sender)
{
    float Massa=Edit8->Text.ToDouble();
    float Alfacost=Edit17->Text.ToDouble();
    float offsetion=-Alfacost*sqrt(Massa);
    Edit15->Text=offsetion;
}
//-----
void __fastcall TForm2::Edit14Change(TObject *Sender)
{
    float Massa=Edit8->Text.ToDouble();
    float Alfacost=Edit17->Text.ToDouble();
    float offsetion=-Alfacost*sqrt(Massa);
    Edit15->Text=offsetion;
}
//-----
//-----

void __fastcall TForm2::Button3Click(TObject *Sender)
{
    CreaIonDist->Show();
}
//-----

void __fastcall TForm2::Button4Click(TObject *Sender)
{
    OpenFileDialog1->FileName = "";
    OpenFileDialog1->FilterIndex = 1;
    OpenFileDialog1->Title = "Get_Ionizer_Data";
    if(!OpenFileDialog1->Execute()) return;
}

```

```
IonizerFileName = OpenFileDialog1-> FileName;
AnsiString Fname = IonizerFileName.SubString
(IonizerFileName.LastDelimiter("\\")
+1,IonizerFileName.Length()-4);
ifstream dataFile(IonizerFileName.c_str());
if (!dataFile.good())return;
dataFile>>NION;
NINT=NION;
if (PIon) delete PIon;
PIon = new float [NION];
for (int i=0;i<NION;i++) dataFile>>PIon[i];
Edit18->Text=Fname;
}
```

F.2.2 Metodo del Simplexso

```

// inserisco all'interno di kelvin il downhill
// simplex method per l'ottimizzazione
// dei parametri v0 e beta come in PAN
int ndim=2;
int mpts=ndim+1;
float alpha1=1.0;
float BETA=0.5;
float gamma=2.0;
float ftol=0.005;
done=0;
for(jcyc=1;((jcyc<(ifit+1))&&!done);jcyc++){
  ilo=0;
  if(chi[0]>chi[1]) {
    ihi=0;
    inhi=1;
  }
  else {
    ihi=1;
    inhi=0;
  }
  for (int i=0;i<mpts;i++) {
    if (chi[i]<=chi[ilo]) ilo=i;
    if (chi[i]>chi[ihi]) {
      inhi=ihi;
      ihi=i;
    } else if (chi[i]>chi[inhi]&&i!=ihi) inhi=i;
  }
  rtol=2*fabs(chi[ihi]-chi[ilo])/
  (fabs(chi[ihi])+fabs(chi[ilo]));
  if (rtol<ftol){
    done=1;
    break;
  }
  for(int i=0;i<ndim;i++) pbar[i]=0;
  for (int i=0;i<mpts;i++)
    if (i!=ihi)
      for (int j=0;j<ndim;j++)
        pbar[j]+=P[i][j];
  for (int j=0;j<ndim;j++){
    pbar[j]/=ndim;
    pr[j]=(1+alpha1)*pbar[j]-alpha1*P[ihi][j];
  }
  sf=0;
  dc=0;
  chi1=0;
  velo(pr[0],pr[1]);

```

```

fit(sf,dc);
for (int i=ilow;i<ihigh+1;i++) chi1 +=
pow((sigcal[i]-expt[i]),2);
chi1/=ihigh-ilow+1;
if (chi1<=chi[ilo]){
    for (int j=0;j<ndim;j++)pr[j]=
gamma*pr[j]+(1-gamma)*pbar[j];
    sf=0;
    dc=0;
    chi2=0;
    velo(pr[0],pr[1]);
    fit(sf,dc);
    for (int i=ilow;i<ihigh+1;i++)chi2 +=
pow((sigcal[i]-expt[i]),2);
    chi2/=ihigh-ilow+1;
    if (chi2<chi[ilo]){
        for (int j=0;j<ndim;j++)P[ihi][j]=pr[j];
        chi[ihi]=chi2;
    }
    else {
        for (int j=0;j<ndim;j++)P[ihi][j]=pr[j];
        chi[ihi]=chi1;
    }
}
else {
    if (chi1>=chi[inhi]){
        if (chi1<chi[ihi]){
            for (int j=0;j<ndim;j++)P[ihi][j]=pr[j];
            chi[ihi]=chi1;
        }
        for (int j=0;j<ndim;j++)pr[j]=
BETA*P[ihi][j]+(1-BETA)*pbar[j];
        sf=0;
        dc=0;
        chi2=0;
        velo(pr[0],pr[1]);
        fit(sf,dc);
        for (int i=ilow;i<ihigh+1;i++)chi2 +=
pow((sigcal[i]-expt[i]),2);
        chi2/=ihigh-ilow+1;
        if (chi2<chi[ihi]){
            for(int j=0;j<ndim;j++)P[ihi][j]=pr[j];
            chi[ihi]=chi2;
        }
        else {
            for(int i=0;i<mpts;i++)
                if (i!=ilo){
                    for(int j=0;j<ndim;j++) {

```

```
        pr[j]=0.5*(P[i][j]+P[ilo][j]);
        P[i][j]=pr[j];
    }
    sf=0;
    dc=0;
    chi3=0;
    velo(pr[0],pr[1]);
    fit(sf,dc);
    for (int i=ilow;i<ihigh+1;i++) chi3+=
        pow((sigcal[i]-expt[i]),2);
    chi3/=ihigh-ilow+1;
    chi[i]=chi3;
}
}
else {
    for(int j=0;j<ndim;j++)P[ihi][j]=pr[j];
    chi[ihi]=chi1;
}
}
}
}
```

Appendix G

Frequenze B3LYP/6-311+G(2d,p) e momenti di Inerzia del Nitrito di isobutile

Sono riportate le frequenze armoniche calcolate a livello B3LYP/6-311+G(2d,p) e i momenti di inerzia dei reagenti e degli stati di transizione utilizzati per il calcolo delle costanti di velocità che sono servite alla costruzione del modello cinetico per la pirolisi del nitrito di isobutile (appendice C) e del modello cinetico per la fotodissociazione del radicale isopropilico (capitolo 5 e appendice D).

La numerazione degli stati di transizione si riferisce allo schema energetico del sistema $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{ONO}$ (appendice C).

Il TS3 rappresenta lo stato di transizione per la perdita di idrogeno atomico dal radicale isopropilico che è stato utilizzato anche nel calcolo della costante microcanonica di dissociazione unimolecolare riportata in appendice D

Table G.1: frequenze degli stati stabili

	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{ONO}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{O}\cdot$
ν_1	55	123
ν_2	82	220
ν_3	171	230
ν_4	215	261
ν_5	237	334
ν_6	263	371
ν_7	309	441
ν_8	374	502
ν_9	407	818
ν_{10}	516	920
ν_{11}	660	936
ν_{12}	776	970
ν_{13}	820	1006
ν_{14}	921	1056
ν_{15}	954	1136
ν_{16}	968	1191
ν_{17}	978	1221
ν_{18}	1027	1313
ν_{19}	1129	1344
ν_{20}	1177	1354
ν_{21}	1207	1376

	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{ONO}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{O}\cdot$
ν_{22}	1291	1403
ν_{23}	1353	1424
ν_{24}	1366	1490
ν_{25}	1398	1494
ν_{26}	1407	1504
ν_{27}	1430	1511
ν_{28}	1488	2848
ν_{29}	1490	2895
ν_{30}	1498	3008
ν_{31}	1509	3014
ν_{32}	1514	3019
ν_{33}	1755	3070
ν_{34}	2998	3077
ν_{35}	3026	3087
ν_{36}	3029	3099
ν_{37}	3036	
ν_{38}	3079	
ν_{39}	3087	
ν_{40}	3089	
ν_{41}	3092	
ν_{42}	3098	

Table G.2: frequenze degli stati stabili

	$\dot{\text{C}}\text{H}_2(\text{CH}_3)\text{CHCH}_2\text{OH}$	$(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{H}$
ν_1	76	103
ν_2	143	112
ν_3	221	353
ν_4	242	392
ν_5	330	883
ν_6	343	941
ν_7	416	947
ν_8	466	1029
ν_9	588	1142
ν_{10}	830	1180
ν_{11}	901	1372
ν_{12}	931	1410
ν_{13}	951	1414
ν_{14}	1030	1467
ν_{15}	1060	1476
ν_{16}	1138	1477
ν_{17}	1152	1490
ν_{18}	1237	2933
ν_{19}	1307	2937
ν_{20}	1355	3007
ν_{21}	1377	3008
ν_{22}	1396	3080
ν_{23}	1419	3082
ν_{24}	1467	3166
ν_{25}	1492	
ν_{26}	1499	
ν_{27}	1508	
ν_{28}	2969	
ν_{29}	3020	
ν_{30}	3030	
ν_{31}	3074	
ν_{32}	3083	
ν_{33}	3097	
ν_{34}	3121	
ν_{35}	3228	
ν_{36}	3794	

Table G.3: frequenze degli stati di transizione

	TS1	TS2
ν_1	40	74
ν_2	56	166
ν_3	100	167
ν_4	138	225
ν_5	228	235
ν_6	235	343
ν_7	254	423
ν_8	284	626
ν_9	389	792
ν_{10}	390	880
ν_{11}	602	933
ν_{12}	790	943
ν_{13}	873	1047
ν_{14}	894	1135
ν_{15}	974	1138
ν_{16}	1002	1195
ν_{17}	1006	1239
ν_{18}	1120	1366
ν_{19}	1147	1410
ν_{20}	1258	1412

	TS1	TS2
ν_{21}	1276	1458
ν_{22}	1361	1470
ν_{23}	1418	1479
ν_{24}	1433	1483
ν_{25}	1457	1499
ν_{26}	1479	1601
ν_{27}	3121	2884
ν_{28}	3130	2937
ν_{29}	3142	2982
ν_{30}	3148	2987
ν_{31}	1524	3065
ν_{32}	1561	3066
ν_{33}	1573	3097
ν_{34}	1576	3105
ν_{35}	1588	3121
ν_{36}	1906	
ν_{37}	3006	
ν_{38}	3021	
ν_{39}	3042	
ν_{40}	3050	
ν_{41}	3077	

Table G.4: frequenze degli stati di transizione

	TS3	TS4	TS5
ν_1	143	163	101
ν_2	160	226	203
ν_3	222	309	221
ν_4	428	413	267
ν_5	613	444	319
ν_6	922	562	358
ν_7	943	615	431
ν_8	951	834	464
ν_9	1017	901	593
ν_{10}	1069	940	797
ν_{11}	1194	958	918
ν_{12}	1328	1012	925
ν_{13}	1409	1022	942
ν_{14}	1450	1120	974
ν_{15}	1478	1159	1128
ν_{16}	1493	1162	1146
ν_{17}	1680	1174	1205
ν_{18}	3013	1227	1313
ν_{19}	3054	1320	1331
ν_{20}	3092	1349	1390
ν_{21}	3126	1375	1404
ν_{22}	3132	1410	1425
ν_{23}	3215	1459	1487
ν_{24}		1496	1492
ν_{25}		1497	1503
ν_{26}		1512	1509
ν_{27}		1728	1680
ν_{28}		2968	2847
ν_{29}		3018	2961
ν_{30}		3027	3022
ν_{31}		3047	3031
ν_{32}		3072	3079
ν_{33}		3077	3087
ν_{34}		3083	3093
ν_{35}		3157	3116

Table G.5: momenti di inerzia di stati stabili e di transizione

	I_a amuÅ	I_b amuÅ	I_c amuÅ
(CH₃)₂CHCH₂ONO	100	349	376
(CH₃)₂CHCH₂O·	79	124	158
·CH₂(CH₃)CHCH₂OH	63	143	187
(CH₃)₂·CH	13	61	68
TS1	119	407	462
TS2	80	146	182
TS3	16	62	66
TS4	73	116	145
TS5	68	134	181