

VU Research Portal

High resolution slice imaging of nonadiabatic state-to-state photodynamics

Lipciuc, ML

2008

document version

Publisher's PDF, also known as Version of record

[Link to publication in VU Research Portal](#)

citation for published version (APA)

Lipciuc, ML. (2008). *High resolution slice imaging of nonadiabatic state-to-state photodynamics*. [PhD-Thesis - Research and graduation internal, Vrije Universiteit Amsterdam].

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

E-mail address:

vuresearchportal.ub@vu.nl

Samenvatting

Hoge resolutie slice imaging van niet-adiabatische toestand-naar-toestand fotodynamica

Door absorptie van één of meer fotonen kan een molecuul op verschillende manieren dissociëren. De gangbare definitie van fotodissociatie is de breking van een moleculaire binding door blootstelling van het molecuul aan licht. Als de fotonenergie en de bindingsenergie verschillen ontstaat er een energieoverschot. Dit kan verdeeld worden over de verschillende beschikbare vrijheidsgraden (zowel translatie als intern) van de vrijgekomen fragmenten. Het deel van het energieoverschot dat vrijkomt als kinetische energie en de massa's van de vrijkomende fragmenten bepalen de uiteindelijke snelheid van deze fragmenten. De rest van het overschot wordt verdeeld over de andere vrijheidsgraden en kan resulteren in rotationele, vibrationele en elektronische excitatie van de fragmenten. 'Velocity map slice imaging' is een krachtige techniek om moleculaire dynamica in de gasfase te bestuderen. Deze detectietechniek maakt het mogelijk om gelijktijdig de rotatie-, vibratie-, elektronische en translatie-energieverdeling van de producten van een uni- of bimoleculaire reactie te meten, en is in dit proefschrift toegepast voor het bestuderen van de reactie van gasfase moleculen met licht.

In hoofdstuk 2 wordt het ontwerp gepresenteerd van een elektrostatische lens waarmee fotodissociatie van ruimtelijk georiënteerde moleculen bestudeerd kan worden, in combinatie met slice imaging van de geïoniseerde fotofragmenten. Met slice imaging kan de ruimtelijke verdeling van de fotofragmenten gemeten worden met een hoge ruimtelijke resolutie en zonder symmetriebepkeringen. De oriëntatie-elektrodes zijn tussen de repeller en de extractor van de lens geplaatst. De exacte afmetingen en positie van deze elektrodes zijn cruciaal, aangezien hun aanwezigheid het elektrisch veld binnen de lens beïnvloedt, en daarmee de baan van de ionen. De combinatie van moleculaire oriëntatie en velocity map slice imaging wordt experimenteel gedemonstreerd aan fotodissociatie van rotatietoestand-geselecteerd en ruimtelijk georiënteerd CD_3I bij 266 nm, en (2+1)REMPI-detectie van de CD_3 fotofragmenten. Met behulp van deze elektrostatische lens is slice imaging van fotofragmenten van georiënteerde moleculen mogelijk, met hoge, kwantitatieve precisie.

In hoofdstuk 3 wordt het experimentele ontwerp en de prestaties van de detector voor hoge resolutie velocity map slice imaging in detail besproken. De detector combineert het snel

aan/uit-pulseren met "centroïderen" van inkomende ionen. Hierbij wordt de intensiteitsverdeling van de individuele licht puntjes vertaald naar positie-informatie met sub-pixel resolutie. Daardoor wordt de ruimtelijke resolutie slechts nog gelimiteerd door de grootte van de poriediameter van de MCP detector. We gebruiken deze 'centroiding imaging detector' om drie-dimensionale snelheidsverdelingen van het CD_3 fragment na CD_3I fotodissociatie te meten. De experimentele resultaten hiervan zijn beschreven in hoofdstuk 4. Voor de detectie van de CD_3 fotofragmenten gebruikten we een 2-kleuren REMPI schema om het verlies aan resolutie van de snelheidsverdeling van de CD_3^+ fragmenten ten gevolge van de terugslag van de elektronen tijdens de ionisatiestap te beperken. De uiteindelijk bereikte snelheidsresolutie is $1.9 \cdot 10^{-3}$ (FWHM). Dit is tevens de hoogste resolutie die tot nu toe gerapporteerd is in ion imaging experimenten.

In hoofdstuk 5 worden slice imaging experimenten beschreven aan state-to-state fotodissociatie, rond 230 nm, van grondtoestand en vibrationeel aangeslagen OCS molekulen. In 1-kleur experimenten waarbij de $\text{CO}(J)$ fragmenten worden gedetecteerd, zien we fotodissociatie van OCS molekulen met tot 2 quanta in de buigvibratie. Voor de hoog rotationeel aangeslagen $\text{CO}(J)$ fragmenten is een dissociatiekanaal waargenomen dat correleert met S atomen in de ^3P grondtoestand. 2-Kleuren experimenten waarbij $\text{CO}(J)$ fragmenten zijn gedetecteerd laten een sterke verandering zien in de β -parameter, van een hoge positieve naar een negatieve waarde, als de fotonenergie met circa 1000 cm^{-1} wordt verlaagd. Deze sterke verandering in de β -parameter wordt toegeschreven aan niet-axiale recoil, wat een sterke toename van de deflectiehoek in het moleculaire frame bij zeer lage recoil snelheid veroorzaakt. Voor de CO fragmenten in de $J=64$ rotatietoestand neemt de moleculaire frame deflectiehoek toe van 40° tot 95° als de anisotropieparameter β daalt van 1.91 tot -0.52. 2-Kleuren experimenten waarbij de $\text{S}(^1\text{D}_2)$ fragmenten worden gedetecteerd laten, met hoge resolutie, de interne toestandsverdeling van de $\text{CO}(J)$ co-fragmenten zien, alsmede het effect van de probelaser polarisatie op de resolutie van de slice images. Met de polarisatie van de probe laser kunnen we de terugslag van het elektron op het achterblijvende ion tijdens de ionisatiestap sturen. Door de polarisatie van de probelaser van parallel aan naar loodrecht op het slice imaging vlak te draaien wordt de verbreding in de snelheidsverdeling door de elektron-terugslag beperkt. De dissociatie energie van het OCS molecuul kan hierdoor bepaald worden tot een relatieve nauwkeurigheid van $7 \cdot 10^{-4}$.

De state-to-state botsingsdoorsnede voor de fotodissociatie van rovibrationele buigtoestanden van OCS wordt behandeld in hoofdstuk 6. Met behulp van een hexapool toestand-geselecteerde $\text{OCS}(v_2 = 0, 1, 2 | JM)$ en hoge-resolutie slice imaging van quantumtoestand-geselecteerd $\text{CO}(J)$, is de state-to-state botsingsdoorsnede gemeten voor $\text{OCS}(v_2 = 0, 1, 2 | JM) + h\nu \rightarrow \text{CO}(J) + \text{S}(^1\text{D}_2)$ tot $v_2=2$. De populatiedichtheid van het toestand-geselecteerde $\text{OCS}(v_2 = 0, 1, 2 | JM)$ in de moleculaire bundel is verkregen door middel van (2+1) REMPI via de $(^2\Pi_{3/2})4p\pi^3\Delta \leftarrow \leftarrow \tilde{X}^1\Sigma^+ 0_0^0, 2_1^1$ en 2_2^2 vibronische overgangen en een vergelijking met kamertemperatuur bulk gas. Het blijkt dat de botsingsdoorsnede afhangt van de uiteindelijke $\text{CO}(J)$ rotatietoestand. Een sterke toename van de botsingsdoorsnede met toenemende buigvibratie is waargenomen voor $\text{CO}(J)$ met hoge J-waarden ($J = 60-67$). Uit

integratie over alle J toestanden volgt dat de verhouding $\sigma(v_2=0) : \sigma(v_2=1) : \sigma(v_2=2) = 1 : 7 : 15$. Een kwantitatieve vergelijking is gemaakt met de afhankelijkheid van het overgangsdipoolmoment van de buighoek.

In hoofdstuk 7 beschrijven we de polarisatie van het $S(^1D_2)$ impulsmoment na de fotodissociatie van rovibrationeel toestandgeselecteerd $OCS(v_2 = 1 | JM=111)$ bij 234.68 nm. De hoge resolutie van de slice imaging techniek maakt het mogelijk om alignment momenten van $S(^1D_2)$ fragmenten in correlatie met individuele rotatie kanalen in het $CO(J)$ co-fragment te bepalen. De $S(^1D_2)$ fragmenten zijn gedetecteerd door middel van (2+1) REMPI via de 1P_1 en 1F_3 resonante tussentoestanden. De gecombineerde data van 5 verschillende pump-probe-laser geometrieën zijn gebruikt om de alignment momenten van het $S(^1D_2)$ fotofragment te bepalen. De hoekverdeling van de $S(^1D_2)$ "snelheidsringen" zijn verkregen met behulp van 2 polarisatieschema's. Het blijkt dat, voor hoge J-waarden, de experimentele data het best wordt beschreven door een dynamisch model, uitgaande van niet-axiale recoil over één enkel potentiaaloppervlak. Vanuit de moleculaire frame alignment momenten is de m-toestandverdeling van $S(^1D_2)$ berekend als functie van het $CO(J)$ kanaal. De verkregen waarden zijn vergeleken met de theoretische m-toestandverdeling die volgt uit het 'long-range' interactiemodel, waarin electrostatische dipool-dipool en quadropool interacties zijn meegenomen. De snelheidsverdeling van het $S(^1D_2)$ fotofragment vertoont een intense piek voor fragmenten die ontstaan zijn samen met $CO(J=61)$.

Fotodissociale experimenten aan rotationeel toestandgeselecteerd CH_3Br en CD_3Br bij 213 nm en rond 230 nm worden beschreven in hoofdstuk 8. De snelheidsverdeling van het methyl fragment, met name CD_3 , heeft een complexe structuur, die toegekend wordt aan vibrationeel aangeslagen methyl fragmenten in de v_1 en v_4 vibratietoestanden. Het is waargenomen dat het CH_3 fragment dat gevormd wordt in correlatie met het grondtoestand $Br(^2P_{3/2})$ ongeveer $230-340 \text{ cm}^{-1}$ meer rotatie-energie meekrijgt dan als het gevormd wordt in correlatie met het spin-baan aangeslagen $Br(^2P_{1/2})$. Voor verschillende methyl-toestanden zijn zowel de $Br(^2P_{3/2}) : Br(^2P_{1/2})$ verhoudingen als de hoekverdelingen bepaald. Het is waargenomen dat deze variëren met de fotodissociatie-energie. De niet-adiabatische overgangswaarschijnlijkheid is berekend vanuit de imaging-data, en er is een afhankelijkheid waargenomen voor de waterstof-isotoop in het molecuul. Een verhoogde niet-adiabatische overgangswaarschijnlijkheid is waargenomen voor het toestandgeselecteerde $K=1$ methylbromide molecuul ten opzichte van het niet toestandgeselecteerde molecuul. De bindingsenergieën van CH_3Br en CD_3Br werden bepaald door middel van state-to-state fotodissociatie-experimenten.