

Atomares 3D-Imaging mit dem gepulsten Farbstofflaser

Christof Maul, Sebastian Kauczok, Nils Gödecke, Karl-Heinz Gericke und Ralph Delmdahl

Vor 20 Jahren haben David W. Chandler von den Sandia National Laboratories und Paul L. Houston von der Cornell University in einer gemeinsamen Arbeit mit dem Photofragment Imaging eine neue Methode eingeführt, die nicht nur eine detaillierte Untersuchung chemischer Elementarprozesse er-

mehr angewiesen. Dadurch ist die Echtzeitbeobachtung einer dreidimensionalen Produktverteilung ohne jede mathematische Manipulation möglich [4, 5]. Das Herzstück der Anlage ist ein schneller, ortsauflösender „Delay Line“-Detektor, der für jedes einzelne auf den Detektor auftreffende Teilchen nicht nur dessen Auftreffposition (x, y), sondern auch dessen Auftreffzeitpunkt und darüber die z -Koordinate mit hoher Genauigkeit registriert und so für jedes individuelle Reaktionsprodukt den ihm in der chemischen Reaktion aufgeprägten dreidimensionalen Impulsvektor misst. Die Methode ist besonders gut geeignet, um Prozesse mit keiner oder mit gestörter räumlicher Symmetrie zu untersuchen, wie etwa sequentiell ablaufende Ionisations- und Dissoziationsprozesse oder bimolekulare Reaktionen ausgerichteter Edukte, die nicht aus der zweidimensionalen Projektion rekonstruierbar sind.

Im experimentellen Aufbau (Abb. 1) werden zunächst die gasförmigen Reaktanten in einer Molekularstrahlexpansion auf wenige Kelvin gekühlt, um definierte Ausgangsbedingungen hinsichtlich der Erhaltungsgrößen Energie, Impuls und Drehimpuls zu gewährleisten. Der gekühlte Molekularstrahl wird je nach Fragestellung von einem oder mehreren linear polarisierten gepulsten Laserstrahlen mit definierter zeitlicher Abfolge gekreuzt, die die Reaktion initiieren und die Reaktionsprodukte zustandsselektiv mittels resonant erhöhter Multiphotonenionisation (REMPI) ionisieren. Aufgrund der geringen Masse des Elektrons ändert sich dabei der Impulsvektor des Produkts im Ionisationsschritt (fast) nicht, sodass das ionisierte Produkt den Impulsvektor besitzt, der ihm in der Reaktion aufgeprägt wurde.

Tatsächlich ist es sogar so, dass der verschwindend geringe Elektronenrückstoß im Ionisationsprozess die Untersuchung von chemischen Reaktionen zwar nicht beeinträchtigt, sich aber mit der 3D-Imaging-Methode sehr wohl sichtbar machen und untersuchen lässt, was erstmals am Stickstoffmonoxid (NO) überhaupt für ein Molekül gelang [6]. Ein konstantes elektrisches Feld beschleunigt die ionisierten Produkte in den Driftbereich eines Flugzeitspektrometers, an dessen Ende sie nach einer Zeit t nach dem Ionisationslaserpuls am Ort (x, y) auf der Detektoreinheit auftreffen. Diese besteht aus zwei Mikrokanalplatten mit einem aktiven Durchmesser von 80 mm in Chevron-Anordnung, denen die Delay Line-Anode nachgeschaltet ist. Die Delay Line-Anode besteht im Prinzip aus zwei etwa 50 m langen, im rechten Winkel zueinander angeordneten, vielfach gefalteten Drähten, deren jeweils zwei Enden mit je einem Vielkanalanalysator oder einem time-to-digital-Konverter versehen sind. Die von den Mikrokanalplatten durch Teilcheneinschlag erzeugten Elektronenwolken induzieren beim Passieren der Anode auf beiden Drähten einen Ladungspuls, der zu den jeweiligen Enden hin auseinander läuft. Aus der Zeitdifferenz der Teilpulse an den beiden Enden eines Drahtes lässt sich die ursprüngliche Ortskoordinate des Ladungsimpulses in einer Dimension bestimmen. Analog erhält man die Ortskoordinate der zweiten Dimension. Aus diesen Ortskoordinaten ergeben sich bei Kenntnis der Gesamtflugzeit die entsprechenden Impulskomponenten des Reaktionsproduktes. Die dritte Komponente ergibt sich aus der Abweichung der gemessenen Gesamtflugzeit von der Gesamtflugzeit eines ruhenden oder sich

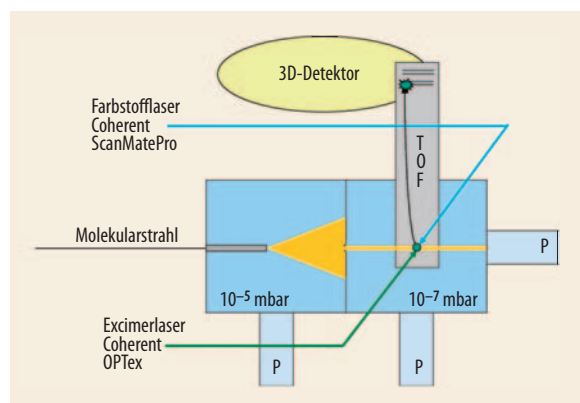


Abb. 1 Schema des experimentellen Aufbaus. TOF: Flugzeitspektrometer, P: Hochvakuumpumpe

laubt, sondern darüber hinaus auch deren anschauliche Visualisierung ermöglicht [1]. Daher hat sich die Methode schnell weit verbreitet, zumal die Weiterentwicklung zum Velocity Map Imaging 10 Jahre danach durch Andre T. J. B. Eppink und David H. Parker von der Universität Nijmegen das räumliche Auflösungsvermögen deutlich verbessert hat [2, 3]. Beiden Methoden liegt das Prinzip zugrunde, eine im verdünnten Gas durch gepulstes, polarisiertes Laserlicht erzeugte, dreidimensionale Produktverteilung auf einen zweidimensionalen, ortsauflösenden Detektor abzubilden. Die ursprüngliche dreidimensionale Verteilung ergibt sich dann mittels entsprechender mathematischer Rekonstruktionsmethoden.

Das am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der TU Braunschweig entwickelte Verfahren des 3D-Imaging ist auf Rekonstruktionsmethoden nicht

Dr. Christof Maul,
Sebastian Kauczok,
Nils Gödecke, Prof.
Dr. Karl-Heinz
Gericke, Institut für
Physikalische und
Theoretische Chemie,
Technische Universität
Braunschweig, Hans-Sommer-Str. 10, 38106
Braunschweig
Dr. Ralph Delmdahl,
Coherent GmbH,
Hans-Böckler-Str. 12,
37079 Göttingen

senkrecht zur Spektrometerachse bewegenden Teilchens.

Ein eindrucksvolles Beispiel für die Leistungsfähigkeit der 3D Imaging-Methode sind die Untersuchungen der konkurrierenden Ionisations- und Dissoziationsprozesse im Chlorwasserstoff-Molekül (HCl) [7]. Hier wird zunächst das Muttermolekül HCl durch Expansion im Molekularstrahl in den Rotations-Schwingungszuständen ($J''=0, v''=0$) und ($J''=1, v''=0$) des elektronischen Grundzustands $X^1\Sigma^+$ präpariert.

Hierzu kommt ein linear polarisierter, frequenzverdoppelter Farbstofflaser (ScanMatePro von Coherent) zum Einsatz, dessen Resonatorkonzept eine variable Bandbreitenwahl für höchste Auflösung ($0,03 \text{ cm}^{-1}$) und hohe Auflösung ($0,07 \text{ cm}^{-1}$) ausgehend von einer Standardbandbreite von $0,15 \text{ cm}^{-1}$ erlaubt. Ein wesentlicher Vorteil besteht dabei im stets uneingeschränkten Arbeitsbereich des Gitters des ScanMatePro, welches von 320 bis 860 nm einsetzbar ist sowie der optisch-mechanischen Stabilität des Resonatoraufbaus (Abb. 2).

Die zustandsselektive Anregung des HCl erfolgt nach Frequenzverdopplung im UV-Bereich zwischen 235 nm bis 240 nm, um den einen oder den anderen Zustand mittels resonanter Zweiphotonenabsorption in selektierte Rotations-Schwingungszustände des $B^1\Sigma^+$ -Zustands zu überführen. Der $B^1\Sigma^+$ -Zustand besitzt aufgrund einer vermiedenen Kreuzung eine einzigartige, komplizierte Doppelminimumstruktur, deren innerer Teil einem Rydberg-Zustand entspricht, der mit atomarem Chlor im Grundzustand und elektronisch angeregten Wasserstoffatomen ($n=2$) korreliert, und deren äußerer Teil mit dem Ionenpaar $\text{Cl}^- + \text{H}^+$ korreliert. Aufgrund der niedrigen Barriere zwischen den beiden Minima erstrecken sich die Wellenfunktionen im B-Zustand über einen Kernabstand zwischen etwa 100 pm und 400 pm, aus dem heraus durch Absorption eines weiteren Photons bei einer Wellenlänge von 193 nm (Excimerlaser OPTex, Coherent) eine Vielzahl meist dissoziativer höherer

Rydberg-Zustände, die aus anderen Zuständen heraus unzugänglich sind, populiert werden können. Entsprechend vielfältig stellt sich das Bild der Dissoziationsprodukte dar, die, chemisch und physikalisch identisch, auf unterschiedlichsten Wegen gebildet wurden und sich lediglich in ihrem Impulsvektor unterscheiden. Abb. 3 zeigt eine der möglichen zweidimensionalen Projektionen der direkt gemessenen dreidimensionalen Produktverteilung für Wasserstoffionen. Deutlich sind drei Klassen von Wasserstoffionen unterscheidbar, die sich den folgenden Wegen zuordnen lassen: Langsame H^+ (um 14500 m/s) entstehen aus dem B-Zustand heraus über eine Laseranregung in einen dissoziativen Rydberg-Zustand, der elektronisch angeregte Wasserstoffatome in $n=2$ generiert, die durch Absorption eines vierten Photons ionisiert und nachfolgend detektiert werden. Mittelschnelle H^+ (um 16000 m/s) entstehen im Ionenpaar-Kanal $\text{Cl}^- + \text{H}^+$, der von einem dissoziativen Rydberg-Zustand gekreuzt wird, der mit elektronisch angeregten Chloratomen korreliert. Hierfür sind insgesamt nur drei Photonen erforderlich. Schnelle H^+ (18000 m/s bis 23000 m/s) werden durch nicht-dissoziative Autoionisation von HCl aus einem dissozia-

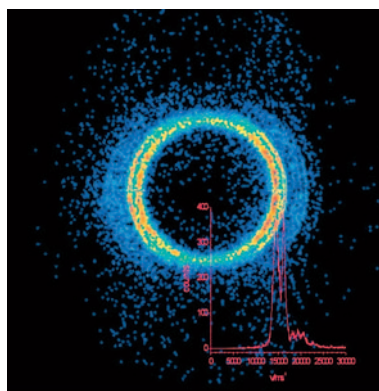


Abb. 3 Zweidimensionale Darstellung der Rohdaten einer gemessenen, dreidimensionalen Produktverteilung von Wasserstoffionen aus konkurrierender Dissoziation und Ionisation nach Anregung von Chlorwasserstoff bei 236 nm. Der Radius der konzentrischen Kugelschalen ist ein direktes Maß für den Betrag der Geschwindigkeit eines Teilchens auf der Kugelschale, und die Variation der Punktdichte auf einer Kugelschale spiegelt die räumlich anisotrope Verteilung der Teilchen wider.



Abb. 2 Der Farbstofflaser dient zum Präparieren der HCl-Moleküle.

tiven Rydberg-Zustand heraus und nachfolgende Photodissoziation des vibrationsangeregten HCl^+ erzeugt. Die Vibrationsstruktur des HCl^+ -Moleküls spiegelt sich dabei im Bild wider. Entsprechende Bilder werden für das Chloratom beobachtet, sodass der komplexe Gesamtprozess der Ionisation und Dissoziation sehr gut charakterisiert werden kann.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die auf dem Einsatz gepulster, durchstimmbarer Farbstofflaser basierte 3D-Imaging-Technik eine vollständige, mikroskopische Beschreibung einer chemischen Reaktion durch direkte Messung erlaubt, ohne auf mathematische Hilfsmittel angewiesen zu sein. Durch Einsatz zirkular oder linear polarisierter Laserstrahlung und Messung der dadurch hervorgerufenen Ausrichtungs- und Orientierungseffekte sind darüber hinaus Details der elektronischen Struktur der Reaktanten der Beobachtung zugänglich, sodass ein grundlegendes Verständnis der Natur einer chemischen Reaktion direkt durch das Experiment ermöglicht wird.

- [1] D. W. Chandler und P. L. Houston, *J. Chem. Phys.* **87**, 1445 (1987)
- [2] A. T. J. B. Eppink und D. H. Parker, *Rev. Sci. Instrum.* **68**, 3477 (1997)
- [3] D. H. Parker et al., *J. Chin. Chem. Soc.* **48**, 327 (2001)
- [4] A. I. Chichinin et al., *Rev. Sci. Instrum.* **73**, 1856 (2002)
- [5] A. I. Chichinin et al., *Imaging in Molecular Dynamics: Technology and Applications*, University Press, Cambridge (2003), S. 138
- [6] A. I. Chichinin et al., *Chem. Phys. Lett.* **390**, 50 (2004)
- [7] A. I. Chichinin, C. Maul und K.-H. Gericke, *J. Chem. Phys.* **124**, 224324 (2006)