

**Ultraschnelle Vibrationsanregung und  
zeitaufgelöste Untersuchungen zur  
Dissoziation von Wasser in der  
Gasphase**

am Fachbereich Physik  
der Freien Universität Berlin  
eingereichte Dissertation

von  
Oliver Steinkellner

Berlin 2003

Gutachter dieser Arbeit:

Erstgutachter: Prof. Dr. I. V. Hertel

Zweitgutachter: Prof. Dr. M. Wolf

Termin der Disputation: 03.12.2003

Diese Arbeit wurde durchgeführt am

Max-Born-Institut für nichtlineare Optik und Kurzzeitspektroskopie

# Abstract

This work presents time resolved investigations on the dissociation of water and its deuterated isotopomers and the excitation of vibrational states on the electronic ground state by ultrashort laser pulses.

Ultrashort pulses in the vacuum ultraviolet at 155 nm are generated and characterized. In addition laser pulses shortened up to 8 fs at 400 nm and 15 fs at 800 nm are used, as well as intensive radiation in the mid infrared up to 3.9  $\mu\text{m}$ . As experimental techniques pump-probe measurements connected with time-of-flight mass-spectrometry or the sampling of the spontaneous fluorescence of OH(A) are applied.

First time-resolved ionization measurements on the dynamics of the dissociation of H<sub>2</sub>O, HDO and D<sub>2</sub>O via the  $\tilde{\text{A}}$  state of these molecules are shown. Employing one-photon excitation an upper limit of the lifetime of this state of 20 fs can be estimated.

In the next part the preexcitation of the fundamental bending vibration in HDO by impulsive Raman scattering is demonstrated in an ionization experiment.

Further coherent control of the dissociation is tested by excitation of superpositions of vibrational modes with ultrashort laser pulses at 2.4  $\mu\text{m}$  and 3.6  $\mu\text{m}$  and subsequent dissociation on the  $\tilde{\text{B}}$  state.

This state shows influence of non-adiabatic coupling: Dependent on the dissociation wavelength and induced by an additional photon in the infrared spectral range the direct dissociation can be favored or the transit through a conical intersection can be stimulated.

The last part examines the dissociation via  $\tilde{\text{C}}$  state and  $\tilde{\text{D}}$  state. A heterogeneous predissociation mediated by rotation can be assigned to the  $\tilde{\text{C}}$  state, whereas the  $\tilde{\text{D}}$  state shows a homogeneous predissociation caused by the strong coupling to the  $\tilde{\text{B}}$  state.

# Kurzfassung

Diese Arbeit beschäftigt sich zum einen mit der zeitaufgelösten Untersuchung der Dissoziation von Wasser und seinen deuterierten Isotopomeren, zum anderen mit der Anregung von Vibrationszuständen im elektronischen Grundzustand durch ultrakurze Laserimpulse.

Dazu werden ultrakurze Laserpulse im Vakuum-Ultravioletten bei 155 nm erzeugt und charakterisiert. Desweiteren finden Laserimpulse Anwendung, die auf bis zu 8 fs bei 400 nm und 15 fs bei 800 nm verkürzt sind, sowie intensive Laserimpulse im mittleren Infrarot bis 3.9  $\mu\text{m}$ . Zum Nachweis dienen Pump-Abtast-Messungen in Verbindung mit Flugzeit-Massenspektrometrie und der Messung der spontanen Fluoreszenz von OH(A).

Zur Dynamik der direkten Dissoziation von H<sub>2</sub>O, HDO und D<sub>2</sub>O über den  $\tilde{\text{A}}$ -Zustand wird eine zeitaufgelöste Ionisationsmessung mit Einphotonenanregung dargestellt, durch welche die Lebensdauer dieses Zustands auf unter 20 fs eingegrenzt werden kann.

Der nächste Abschnitt zeigt die Möglichkeit der Voranregung der fundamentalen Biegeschwingung in HDO durch impulsive Ramanstreuung mit Hilfe eines Ionisationsexperiments.

Die kohärente Kontrolle der Dissoziation durch Voranregung von Kombinationsschwingungen wird mit ultrakurzen Laserimpulsen bei 2.4  $\mu\text{m}$  und 3.6  $\mu\text{m}$  getestet, wobei die Dissoziation über den  $\tilde{\text{B}}$ -Zustand erfolgt.

Dieser Zustand verdeutlicht den Einfluss nichtadiabatischer Kopplungsprozesse: Abhängig von der Dissoziationswellenlänge kann mit Hilfe eines zusätzlichen Photons im infraroten Spektralbereich die direkte Dissoziation bevorzugt angesteuert oder der Transit durch eine konische Durchschneidung stimuliert werden.

Der letzte Abschnitt untersucht die Dissoziation über  $\tilde{\text{C}}$ - und  $\tilde{\text{D}}$ -Zustand. Während dem  $\tilde{\text{C}}$ -Zustand eine durch Rotation vermittelte heterogene Prädissoziation zugeordnet werden kann, zeigt der  $\tilde{\text{D}}$ -Zustand eine durch die starke Kopplung zum  $\tilde{\text{B}}$ -Zustand bedingte homogene Prädissoziation.