

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Stand der Forschung	5
2.1	Einige Vorbemerkungen zur Dissoziation von Wasser	5
2.1.1	Dissoziation über den \tilde{A} -Zustand	6
2.1.2	Dissoziation über den \tilde{B} -Zustand	9
2.1.3	Dissoziation über höhere Zustände	13
2.2	Vibrationsanregung und selektive Dissoziation von HDO . . .	15
2.2.1	Theoretische Arbeiten zur selektiven Dissoziation . . .	16
2.2.2	Experimentelle Arbeiten zur selektiven Dissoziation . .	20
2.2.3	Infrarotanregung mit kurzen Laserpulsen	21
3	Erzeugung und Vermessung ultrakurzer Lichtimpulse	23
3.1	Erzeugung ultrakurzer Lichtimpulse	23
3.2	Methoden der Frequenzkonversion	26
3.3	Vermessung der Laserparameter	30
3.4	Spezielle Erzeugungs- und Konversionstechniken	33
3.4.1	VUV-Erzeugung durch Vierwellen-Differenzfrequenz- Mischung	34
3.4.2	Spektrale Verbreiterung und Impulsverkürzung mit Hohlfasern	38
3.4.3	MIR-Erzeugung in BBO und MLN	43
3.5	Beschreibung der Lasersysteme	47
3.5.1	VUV-Lasersystem	47
3.5.2	Multipass-Lasersystem	50
3.5.3	Multicolor-Lasersystem	53

4	Nachweis und Analyse photoinduzierter Reaktionen	57
4.1	Nachweismethoden	57
4.1.1	Zeitaufgelöste Ionisation	58
4.1.2	Zeitaufgelöste Fluoreszenz	60
4.2	Datenauswertung	62
4.2.1	Optische Bloch-Gleichungen	62
4.2.2	Numerische Integration und Faltung	65
4.2.3	Grenzen des verwendeten Verfahrens	67
5	Messergebnisse und Interpretation	69
5.1	Zweifarb-Ionisationsexperimente	69
5.1.1	Einphotonen-Dissoziation im VUV	70
5.1.2	Multiphotonen-Ionisation im UV	75
5.2	Dissoziation über den \tilde{B} -Zustand	83
5.2.1	Voranregung/Abtastung mit $2.4 \mu\text{m}$	85
5.2.2	Voranregung/Abtastung mit $3.6 \mu\text{m}$	91
5.2.3	Höhe der Infrarot Voranregung	106
5.3	Dissoziation über den \tilde{C} - und \tilde{D} -Zustand	110
5.3.1	Dissoziation mit 248 nm (\tilde{C} -Zustand)	111
5.3.2	Dissoziation mit 244 nm (\tilde{D} -Zustand)	118
6	Zusammenfassung und Ausblick	123
A	Anhang	126
A.1	Phasenanpassung in einachsigen Kristallen	126
A.2	Flugzeitmassenspektrometer	128
A.3	Veröffentlichungen	130

Abbildungsverzeichnis

2.1	Absorptionsspektrum und Potenzialkurven der angeregten Zustände von Wasser in C_{2v} -Symmetrie	6
2.2	Absorptionsspektrum und Potenzialkurven der angeregten Zustände von Wasser in C_s -Symmetrie	7
2.3	PES von H_2O für \tilde{A} -Zustand	8
2.4	PES von H_2O für \tilde{X} -Zustand und \tilde{B} -Zustand	10
2.5	PES von H_2O für \tilde{A} -Zustand und \tilde{B} -Zustand	11
2.6	Absorptionsspektrum und Potenzialkurven der angeregten Zustände von Wasser in Abhängigkeit vom Bindungswinkel . .	14
2.7	Verzweigungsraten für verschiedene Ausgangszustände von HDO	17
2.8	Ausbeute des $H + OD$ Kanals bei der Photodissoziation von vibronisch angeregtem HDO	19
3.1	Schematischer Aufbau eines Lasersystems mit regenerativem Verstärker	25
3.2	Schematischer Aufbau eines Lasersystems mit Multipass-Verstärker	26
3.3	Autokorrelationsmessung durch Selbst-Diffraktion	32
3.4	Schema der nahe-resonanten Vierwellen-Differenzfrequenz-Mischung in Argon	34
3.5	Pulsdauer und Energie der erzeugten Pulse bei 155 nm	36
3.6	Druckabhängigkeit des Spektrums der VUV-Impulse	37
3.7	Spektral verbreiteter Laserimpuls bei 400 nm; Füllgas: Krypton; Gasdruck: 500 mbar; Faserdurchmesser: 130 μm	39
3.8	Einkopplungseffizienz $\eta_m(w/a)$ als Funktion des normierten Fokalradius w/a	41
3.9	Impulsdauer der komprimierten Laserimpulse bei 400 nm . . .	42

3.10 Kreuzkorrelation der komprimierten Laserimpulse bei 800 nm und 400 nm	42
3.11 Transmission durch 1 cm Beta-Barium Borat (BBO)	43
3.12 Transmission durch 1 cm Lithium-Niobat (LNB)	44
3.13 Spektrum der erzeugten MIR-Strahlung	46
3.14 Aufbau am VUV-Lasersystem	48
3.15 Aufbau am Multipass-Lasersystem	50
3.16 Aufbau am Multicolor-Lasersystem bei Erzeugung von 1.6 μm bis 2.4 μm	54
3.17 Aufbau am Multicolor-Lasersystem bei Erzeugung von 3.6 μm und 3.9 μm	56
4.1 Schema: Molekularstrahlapparatur mit TOF-Detektion	60
4.2 Schema: Fluoreszenz von OH und OD	61
4.3 Transiente Signale bei unterschiedlichen Lebensdauern T_1	68
5.1 Schematische Darstellung des Pump-Abtast Experimentes im VUV an Wasser	71
5.2 Schematische Darstellung des Pump-Abtast Experimentes im VUV an Toluol	72
5.3 Transientes Ionensignal an Toluol	73
5.4 Transiente Ionensignale an H_2O , HDO und D_2O	74
5.5 Schematische Darstellung des Pump-Abtast Experimentes mit Multiphotonen Ionisation von Wasser	76
5.6 Zwei Massenspektren bei unterschiedlichen Verzögerungszeiten	77
5.7 HDO ⁺ Ionensignal. Pulsdauer des Pumpimpulses: 15 fs	78
5.8 HDO ⁺ Ionensignal. Pulsdauer des Pumpimpulses: 30 fs	79
5.9 Darstellung der Schwingungsenergien von H_2O , HDO und D_2O	83
5.10 Schematische Darstellung der Anregung und des OH-Nachweises	84
5.11 Transiente OH/OD-Fluoreszenzsignale aus HDO, Dissoziati- on: 256 nm	86
5.12 Transiente OH/OD-Fluoreszenzsignale aus HDO, H_2O und D_2O , Anregung: 2418 nm, Dissoziation: 256 nm	87
5.13 Schematische Darstellung des Pump-Abtast Experimentes mit 2.4 μ und 256 nm	88

5.14	Verteilung der Zerfallskanäle OH(X) + H, OH(A) + H und Zerfälle ohne OH	89
5.15	Schematische Darstellung der Pump-Abtast Experimente mit 256 nm und 1.6 μ bzw. 2.0 μ	90
5.16	Transiente OH/OD-Fluoreszenzsignale aus HDO, Anregung: 3630 nm	92
5.17	Transiente OH/OD-Fluoreszenzsignale aus HDO, Anregung: 3630 nm	93
5.18	OH/OD-Fluoreszenzsignal bei Zweiphotonen-Dissoziation im Energieintervall von 9.3 eV bis 9.9 eV	94
5.19	Transiente OH/OD-Fluoreszenzsignale aus HDO und D ₂ O, Anregung: 3630 nm	95
5.20	Transiente OH/OD-Fluoreszenzsignale aus HDO, Anregung: 3630 nm und 3910 nm	97
5.21	Fluoreszenzsignal bei Zweiphotonen-Dissoziation und Einphotonen-Absorptionswirkungsquerschnitt von 9.3 eV bis 9.9 eV	99
5.22	Verteilung von OH/OD(X)-, OH/OD(A)- und O-Fragmenten bei H ₂ O und D ₂ O	100
5.23	Schematische Darstellung des Pump-Abtast Experiments mit 3.6 μ m und 259 nm	101
5.24	Schematische Darstellung des Pump-Abtast Experiments mit 3.6 μ m und 252 nm	102
5.25	Schematische Darstellung des Pump-Abtast Experiments mit 3.6 μ m und 264 nm	103
5.26	Schnitte durch die PES der Abbildungen 2.4 und 2.5 bei den Bindungswinkeln 135° und 165°	104
5.27	Berechnete Besetzung der Vibrationsniveaus 110 und 030 . . .	107
5.28	Berechnete Besetzung der Vibrationsniveaus 100 und 020 . . .	108
5.29	Schematische Darstellung des Pump-Abtast Experiments am \tilde{C} -Zustand	111
5.30	Transiente OH-Fluoreszenzsignale aus H ₂ O, Dissoziation: 248 nm	112
5.31	Transiente OH/OD-Fluoreszenzsignale aus einer Mischung von H ₂ O, HDO und D ₂ O, Dissoziation: 248 nm	113

5.32	Transiente OD-Fluoreszenzsignale aus D_2O , Dissoziation: 248 nm	114
5.33	Darstellung der heterogenen Prädissoziation als Rotation um die a-Achse	116
5.34	Schematische Darstellung des Pump-Abtast Experiments am \tilde{D} -Zustand	118
5.35	Transiente OH-Fluoreszenzsignale aus H_2O , Dissoziation: 244 nm	119
5.36	Transiente OH/OD-Fluoreszenzsignale aus einer Mischung von H_2O , HDO und D_2O , Dissoziation: 244 nm	120
5.37	Transiente OD-Fluoreszenzsignale aus D_2O , Dissoziation: 244 nm	121
A.1	TOF mit einfachem Beschleunigungsfeld	128
A.2	Wiley-McLaren-TOF mit zwei Beschleunigungsfeldern	129

Tabellenverzeichnis

2.1	Dissoziationsenergien von Wasser	12
2.2	Korrelationstabelle für den Übergang von H ₂ O zu HDO	14
2.3	An HDO durchgeführte Experimente zur selektiven Dissoziation (nach vibronischer Anregung)	21
3.1	Am VUV-Lasersystem verfügbare Laserparameter	50
3.2	Am Multipass-Lasersystem verfügbare Laserparameter	52
3.3	Am Multicolor-Lasersystem verwendete Laserstrahlung	56
5.1	Einige verwendete Laserwellenlängen und korrespondierende Energien	99
5.2	In Abschnitt 5.2.2 betrachtete Prozesse und deren Reaktionszeiten	105
5.3	Übergangsdipolmomente von HDO	106
5.4	In Abschnitt 5.3 betrachtete Prozesse und deren Reaktionszeiten	122