

Kapitel 1

Einleitung

Wasser bedeckt 71% der Oberfläche der Erde und wurde im Griechenland des Altertums zu den vier Grundelementen (Erde, Feuer, Luft, Wasser) gezählt, die die Grundlage des Lebens bilden. Thales von Milet soll vor etwa 2600 Jahren die These formuliert haben, alles sei aus Wasser entstanden. Er gilt damit als Mitbegründer der ionischen Naturphilosophie, welche erstmalig die Welt nicht auf der Basis der Mythologie, sondern auf der Grundlage von Beobachtungen zu erklären versucht und aus der die Naturwissenschaften, wie wir sie heute verstehen, hervorgegangen sind.

Das Wassermolekül H_2O gilt als das prototypische Beispiel für die Photochemie in der Gasphase. Die Dissoziation des Moleküls wird wie folgt untergliedert:

- Der erste elektronisch angeregte Zustand (um 7.5 eV) besitzt eine rein repulsive Potenzialhyperfläche. Die Dissoziation über diesen Zustand erfolgt direkt und sehr schnell [ESV92] und ist immer adiabatisch mit einem Dissoziationskanal ($\text{H} + \text{OH}(\text{X})$) korreliert.
- Die Dissoziation über den zweiten elektronisch angeregten Zustand (um 9.7 eV) wird von nichtadiabatischen Kopplungsprozessen (Renner-Teller-Kopplung, konische Durchschneidungen) zu den übrigen Zuständen dominiert [MAD94].
- Die energetisch höher liegenden elektronischen Zustände (≥ 10 eV) zeigen im Absorptionsspektrum stark strukturierte rovibronische Banden und werden Rydberg-Übergängen zugeordnet.

Aufgrund der Geschwindigkeit der Fragmentation und der energetisch großen Abstände zwischen dem elektronischen Grundzustand und den angeregten Zuständen wurde die Fragmentation bislang vor allem indirekt über das Absorptionsspektrum sowie die Verteilung der Fragmente beobachtet [Sch93]. Diese spektral hochaufgelösten Messungen erlaubten in Verbindung mit theoretischen Modellen Rückschlüsse auf die Dynamik der photoinduzierten Dissoziation. Die Entwicklung kohärenter Lichtquellen mit Impulsdauern im Bereich von Femtosekunden eröffnete unter der Bezeichnung „Femtochemie“ [Zew00] nicht nur die Möglichkeit, die Dynamik einer chemischen Reaktion mit Hilfe von Pump-Abtast-Experimenten in Echtzeit zu verfolgen. Sie hat durch die kohärente Kopplung von Schwingungen in angeregten Zuständen und der damit verbundenen Erzeugung von räumlich lokalisierten Wellenpaketen eine direkte Beobachtung der Wellenpaketdynamik in quasi-gebundenen Zuständen ermöglicht [CRH96].

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich einerseits mit der zeitaufgelösten Messungen zur Dynamik der angeregten Zustände von Wasser und seinen Isotopomeren. Dabei werden erstmalig nichtadiabatische Kopplungsprozesse sowie die interne Konversion zwischen den angeregten Zuständen dieses Moleküls auf der ultrakurzen Zeitskala verfolgt. Andererseits soll die Möglichkeit überprüft werden, durch gezielte Voranregung vibrationeller Moden im elektronischen Grundzustand mit ultrakurzen Laserimpulsen die Fragmentation von „halbschwerem“ Wasser HDO selektiv zu steuern. Experimente, welche mit Nanosekunden-Laserimpulsen bereits erfolgreich durchgeführt wurden (siehe zum Beispiel [BL97]), nutzen zur Dissoziation nur den niederenergetischen Teil des Absorptionsspektrums („Franck-Condon-Mapping“). Schemata zur kohärenten Kontrolle [SB93], welche eine Anregung eines vibrationellen Superpositioszustands mit ultrakurzen Infraroten Laserimpulsen erfordern, erzeugen die kohärente Überlagerung mehrerer zur Fragmentation führender Reaktionspfade und sind nicht an derartige Einschränkungen gebunden.

Die Arbeit ist wie folgt aufgebaut. In Kapitel 2 werden die für die Arbeit notwendigen Grundlagen zusammengestellt. Dabei beschäftigt sich der Abschnitt 2.1 mit Arbeiten zur Dissoziation von Wasser. In Abschnitt 2.2 werden theoretische wie experimentelle Veröffentlichungen zur selektiven Dissoziation von HDO vorgestellt. Da die effiziente Schwingungsanregung im Grundzustand mit Femtosekunden - Laserimpulsen einen kritischen Punkt darstellt,

werden auch die experimentellen Arbeiten dazu benannt.

Das Kapitel 3 widmet sich den optischen Aufbauten zur Erzeugung und Charakterisierung ultrakurzer Laserimpulse. Innerhalb dieser Arbeit, welche an unterschiedlichen Lasersystemen durchgeführt wurde, sind ultrakurze Laserimpulse angefangen vom Vakuum-Ultravioletten bis in den Spektralbereich des Mittleren Infrarot erzeugt und charakterisiert worden. Desweiteren wurde mit Impulsdauern unterhalb von 10 Femtosekunden gearbeitet. Einer allgemeinen Darstellung der Erzeugungs- und Vermessungstechniken in Abschnitt 3.1 folgt eine eingehende Beschreibung spezieller Techniken zur Frequenzkonversion und Kurzpulserzeugung (Abschnitt 3.4). Danach schließt sich eine detaillierte Übersicht über die Lasersysteme (Abschnitt 3.5) an.

Die Analyse ultraschneller photoinduzierter Reaktionen erfordert, dass auch der Nachweis auf dieser Zeitskala erfolgt. In Kapitel 4 erläutert zunächst der Abschnitt 4.1 die verwendeten Nachweistechiken, die zeitaufgelöste Messung von Ionisations- und Fluoreszenzsignalen. Im zweiten Teil dieses Kapitels wird dann die Datenauswertung unter Verwendung eines Modells mit optischen Bloch-Gleichungen beschrieben (Abschnitt 4.2).

Kapitel 5 stellt die Messergebnisse und deren Interpretation anhand in der Literatur vorhandener Modelle dar. In dieser Arbeit wurden ausschließlich zeitaufgelöste Zweifarben-Pump-Abtast-Messungen durchgeführt. Abschnitt 5.1 beschäftigt sich dabei mit Ionisationsexperimenten, welche unter Verwendung der Flugzeit-Massenspektrometrie durchgeführt wurden. Sie beinhalten die erste zeitaufgelöste Untersuchung zur Dynamik des ersten elektronisch angeregten Zustands von Wasser mit Femtosekunden-Impulsen im Vakuum-Ultravioletten Spektralbereich. Auch die Möglichkeit einer vibrationellen Voranregung durch impulsive Ramanstreuung wird betrachtet. Der Abschnitt 5.2 schildert Fluoreszenz-Experimente mit Multiphotonen-Dissoziation über den zweiten elektronisch angeregten Zustand. Dabei wird einerseits die Auswirkung von vibronischer Voranregung auf das Fluoreszenzsignal ermittelt und die Höhe der erreichten Voranregung am Ende des Abschnitts diskutiert. Andererseits erfolgt eine Betrachtung nichtadiabatischer Kopplungsprozesse bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen auf der Femtosekunden-Zeitskala. Abschnitt 5.3 schließlich untersucht die Dynamik der Prädissociation aus zwei Rydberg-artigen elektronisch angeregten Zuständen, dem \tilde{C} - und \tilde{D} -Zustand.

Kapitel 6 liefert eine Zusammenfassung der erzielten Ergebnisse sowie ein Ausblick auf weiterführende Experimente.

Die vorliegende Arbeit folgt in vielen Teilen einem durch den Sonderforschungsbereich 450, Teilprojekt A2, Unterprojekt 2 vorgegebenen Konzept.