

# Kapitel 5

## Messergebnisse und Interpretation

### 5.1 Zweifarben-Ionisationsexperimente

Wie in Abschnitt 2.1.1 beschrieben, steht dem fundierten theoretischen Wissen zur Dissoziation von Wasser über den  $\tilde{A}$ -Zustand ein Mangel an zeitaufgelösten Experimenten gegenüber. Dieser Abschnitt beschreibt zum einen (Unterpunkt 5.1.1) ein erstes Echtzeit-Ionisationsexperiment, welches am VUV-Lasersystem durchgeführt wurde. Dabei erfolgt die Anregung in den  $\tilde{A}$ -Zustand bei einer Wellenlänge von 155 nm, was einer Anregungsenergie von 8 eV entspricht. Da das Ionisationspotenzial von Wasser 12.6 eV beträgt, werden Laserimpulse mit einer Wellenlänge von 258 nm (4.8 eV), der dritten Harmonischen an diesem Lasersystem, zeitverzögert zur Ionisation verwendet. Aufgrund des rein repulsiven Charakters der Potenzialfläche dieses Zustands geben dabei die zeitaufgelösten Ionensignale die Dynamik der Dissoziation im Frank-Condon-Bereich wieder. Die im folgenden verwendete Bezeichnung „Lebensdauer“ ist daher als eine Aufenthaltsdauer im Frank-Condon-Fenster zu verstehen.

Im Unterpunkt 5.1.2 wird die Möglichkeit einer impulsiven Schwingungsanregung von Wasser mit Hilfe der Multiphotonen-Ionisation untersucht. Bereits vor etwa 20 Jahren wurde die Anregung von Gitterschwingungen bei der Ausbreitung von Femtosekunden-Impulsen in elektro-optischen Medien nachgewiesen [ACV84] und auf die Relevanz dieser „impulsiven“ stimulier-

ten Raman-Streuung (SRS) im Hinblick auf molekulare Systeme hingewiesen [YGN85]. Dabei sollte für eine effiziente Anregung die Dauer der anregenden Laserimpulse vergleichbar oder kürzer als die molekulare Schwingungsperiode sein [KDN98]. Wegen der hohen Schwingungsfrequenzen (und damit kurzen Periodendauern) war eine Vibrationsanregung von molekularen Systemen lange Zeit nicht realisierbar. In letzter Zeit ermöglichte die Entwicklung spezieller Techniken zur Impulsverkürzung (siehe 3.4.2) Experimente zur Schwingungsanregung durch SRS auch in Gasen, wie zum Beispiel  $\text{SF}_6$  [KDN98].

### 5.1.1 Einphotonen-Dissoziation im VUV

Abbildung 5.1 stellt schematisch das Pump-Abtast Experiment im VUV an Wasser bei einer Anregungswellenlänge von 155 nm und einer Ionisationswellenlänge von 258 nm dar. Die Anregungswellenlänge liegt in der Nähe des Einphotonen-Absorptionsmaximums des  $\tilde{A}$ -Zustands. Sie entspricht der fünften Harmonischen an diesem Lasersystem und kann, unter Nutzung der dritten Harmonischen bei 258 nm, mit relativ hoher Impulsenergie in dem in Unterkapitel 3.4.1 beschriebenen Vier-Wellen-Mischungs-Schema erzeugt werden.

Während im sichtbaren Spektralbereich die nichtlineare Frequenzmischung in optischen Kristallen (zum Beispiel BBO) ein sensibles Instrument zur Bestimmung des Zeit-Nullpunktes darstellt, ist dies im VUV wegen der mangelnden Transparenz der Kristalle in diesem Bereich nicht möglich. Als Abhilfe sind mehrere Methoden vorstellbar:

- Rückführung des VUV-Impulses auf ein Signal im sichtbaren Spektralbereich (zum Beispiel die erzeugenden Impulse). Wegen der unter den experimentellen Bedingungen nur unzureichend bekannten Dispersion des Edelgases in der Erzeugungszelle einerseits und der zur Vakuumapparatur gehörenden Eintrittsfenster andererseits erscheint diese Methode als zu ungenau.
- Nichtresonante Zweifarben-Ionisation von Molekülen (meistens eines Edelgases). Diese am Probenort vorgenommene und daher sehr genaue Messmethode ließ sich aufgrund der zu niedrigen Intensitäten in diesem

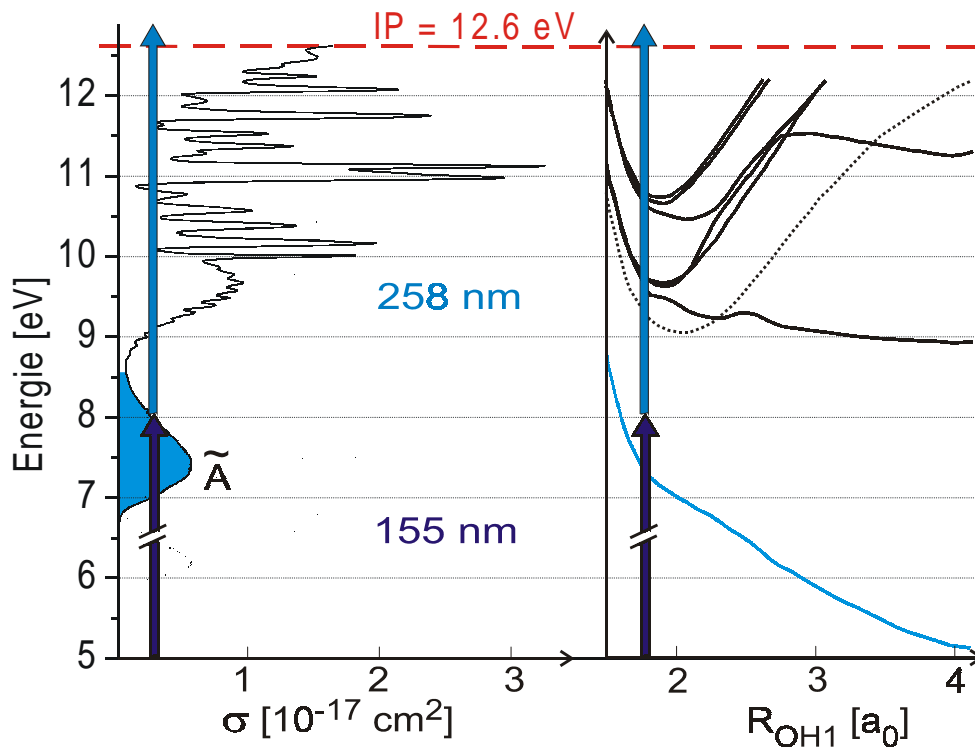


Abb. 5.1: Schematische Darstellung des Pump-Abtast Experimentes im VUV an Wasser (Absorptionsspektrum nach [FHR01], [YEP96] und [YEP97], Potenzialkurven in  $C_S$ -Symmetrie nach [HH00a]).

Experiment nicht verwenden, wird aber bei dem im Anschluss beschriebenen Experiment (5.1.2) eingesetzt.

- Vergleich mit anderen Ionensignalen. Dazu muss entweder die Lebensdauer des Vergleichsprozesses bekannt oder das transiente Ionensignal so asymmetrisch sein, dass eine Bestimmung der Lebensdauer über die Signalform erfolgen kann. Da ultrakurze Lebensdauern bei Anregung im VUV Spektralbereich (zunächst) nicht bekannt waren, wird hier die letztgenannte Methode verwendet.

Das Absorptionsspektrum von Toluol ( $C_6H_5CH_3$ ) besitzt diffuse Strukturen im Spektralbereich um 155 nm. Obwohl eine eindeutige Zuordnung der Anregung mit 8 eV zu den entsprechenden eng benachbarten Rydbergzuständen ( $S_n$ ) nicht möglich ist, deutet die Ausdehnung der Spektren auf eine

ultraschnelle Dynamik, wie es zum Beispiel eine ultraschnelle interne Konversion darstellt, hin. Aufgrund des Ionisationspotenzials von etwa 8.8 eV [SHM98] ist die Ionisation selbst mit der Fundamentalen bei 774 nm möglich. Diese Kombination fand zur zeitlichen Charakterisierung der VUV-Impulse (siehe Abschnitt 3.4.1) Verwendung. In der Vergleichsmessung erfolgt die Ionisation mit der zweiten Harmonischen bei 387 nm (Pulsdauer: 100 fs). Abbildung 5.2 verdeutlicht dieses Schema.

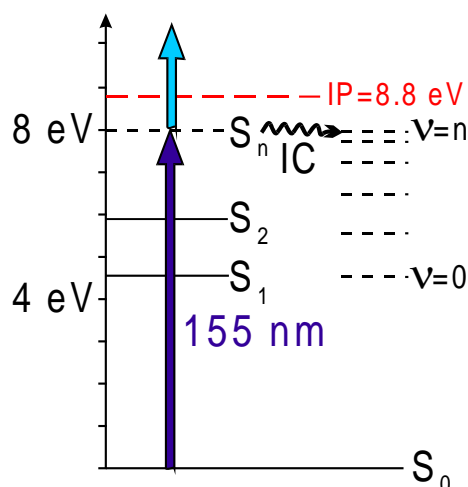


Abb. 5.2: Schematische Darstellung des Pump-Abtast Experimentes im VUV an Toluol

Das transiente Zweifarben-Ionisationssignal wird in Abbildung 5.3 gezeigt. Die Messpunkte ergeben sich aus einer Mittelung über etwa 100 Scans der Verzögerungseinheit über den gesamten gezeigten Zeitbereich, wobei bei jeder Verzögerungszeit jeweils 30 Laserschüsse akkumuliert wurden. Um eventuelle Ungenauigkeiten auszugleichen, welche durch die Mechanik der Verzögerungseinheit oder Langzeit-Fluktuationen in der Laserleistung verursacht werden könnten, wurden aufeinanderfolgende Scans in unterschiedlichen (Verzögerungs-) Richtungen ausgeführt. Der Untergrund (Einfarben-Ionisationssignale) liegt bei allen hier präsentierten Messungen unter 10% des Signal-Maximums.

Die Darstellung enthält weiterhin das simulierte Kreuzkorrelationssignal (Striche) und, zur weiteren Illustration, das um 130 fs zu positiven Verzögerungszeiten hin verschobene Kreuzkorrelationssignal (Punkte). Deut-

lich wird sowohl die Verschiebung des Signalmaximums, als auch die Asymmetrie des Signals sichtbar. Durch sorgfältiges Anpassen einer Fitkurve mit Hilfe des in Kapitel 4.2 beschriebenen Verfahrens lässt sich aus dieser Asymmetrie die Lebensdauer des angeregten  $S_n$ -Niveaus zu 100 fs bestimmen. Ein Fehler  $\pm 20$  fs kann in Übereinstimmung mit [FSR99] angenommen werden. Die Anpassung der Daten nach obengenanntem Schema liefert inhärent die Verschiebung des Signalmaximums um 130 fs relativ zum Zeitnullpunkt mit einem vergleichbaren Fehler.

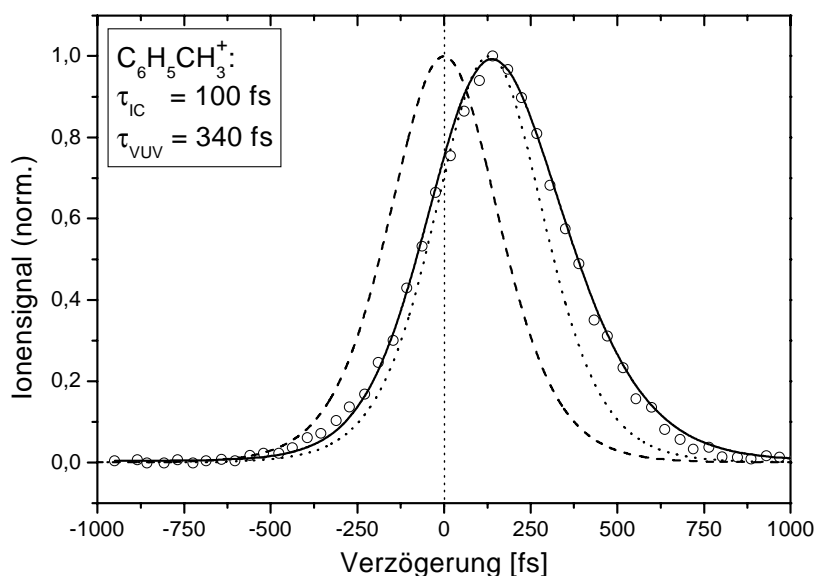


Abb. 5.3: Transientes Ionensignal an Toluol ( $\circ$ ) und Fit unter Verwendung der optischen Blochgleichungen (Linie) verglichen mit der Kreuzkorrelation (Striche) und der um 130 fs verschobenen Kreuzkorrelation (Punkte). Anregung: 155 nm; Ionisation: 387 nm

Die transienten Ionensignale an  $H_2O$ , HDO und  $D_2O$  werden in Abbildung 5.4 dargestellt. Die durchgezogenen Linien zeigen die phänomenologische Anpassung der Daten mit Hilfe der optischen Blochgleichungen (siehe Abschnitt 4.2), die gestrichelten Linien die gerechnete Kreuzkorrelation zwischen den Laserimpulsen.

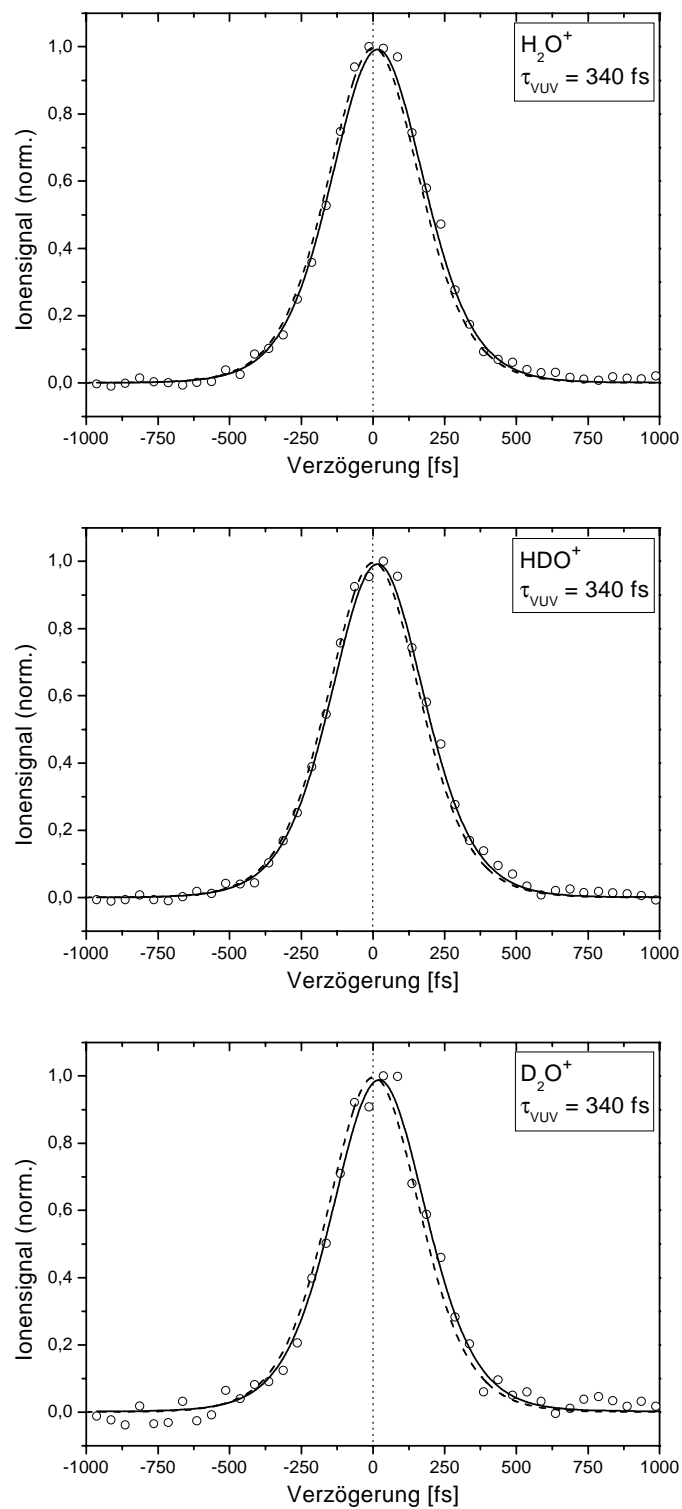


Abb. 5.4: Transiente Ionensignale an  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HDO}$  und  $\text{D}_2\text{O}$  ( $\circ$ ) und Fit unter Verwendung der optischen Blochgleichungen (Linie) verglichen mit der gerechneten Kreuzkorrelation (Striche). Anregung: 155 nm; Ionisation: 258 nm

Sowohl bei  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HDO}$  wie auch  $\text{D}_2\text{O}$  sind die transienten Ionensignale symmetrisch. Die Signalhalbwertsbreiten (FWHM) geben die Kreuzkorrelation zwischen den anregenden Impulsen im VUV (Pulsdauer: 340 fs) und den Ionisationsimpulsen bei 258 nm (Pulsdauer: 150 fs) wieder. Damit lässt sich über die Form der Kurven lediglich schließen, dass die Lebensdauer des ersten angeregten Zustands von Wasser und seinen Isotopomeren deutlich unterhalb der zur Verfügung stehenden Pulsdauern liegt. Wie Parameterstudien ([FSR99], siehe auch Abschnitt 4.2.3) zur verwendeten Fitroutine zeigen, stellt die Lage des Signalmaximums in der Relation zum Zeitnullpunkt zwischen den Laserimpulsen ein weitaus sensibleres Maß zur Bestimmung der Lebensdauer als die Signalform alleine dar. Zur weiteren Einschränkung der Lebensdauer bedarf es folglich einer exakten Bestimmung des Zeitnullpunktes.

Im Experiment wurden die Ionensignale zunächst mit der im Rahmen einer anderen Arbeit [Far01] untersuchten Fragmentationsdynamik des Ethylen-derivats Vinylchlorid ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ ) verglichen. Die interne Konversion in  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$  ist zwar deutlich langsamer ( $60 \pm 20$  fs) als die Dissoziation von Wasser über den  $\tilde{\text{A}}$ -Zustand und die Signalmaxima sind zeitlich deutlich getrennt, die Asymmetrie im Signalverlauf allerdings auch schwächer ausgeprägt. Erst der Vergleich der transienten Signale von Toluol sowie weiterer in [Far01] untersuchter und innerhalb dieser Arbeit in ein schlüssiges Bild eingeordneter Chlorderivate des Ethylens kann den Zeitnullpunkt in den obengenannten Fehlergrenzen liefern. Da die Signale von  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HDO}$  und  $\text{D}_2\text{O}$  weniger als dieser Fehler gegen den so ermittelten Zeitnullpunkt verschoben sind, wird die Fehlergrenze (20 fs) als eine obere Grenze für die Lebensdauer angenommen.

### 5.1.2 Multiphotonen-Ionisation im UV

Die fundamentale Biegeschwingung von  $\text{HDO}$  liegt bei einer Energie von  $1404 \text{ cm}^{-1}$ , was einer Periodendauer von 24 fs entspricht. Für eine impulsive Anregung sind Laserpulse mit einer kürzeren Impulsdauer nötig. Derartige Impulse können am Multipass-System (siehe 3.5) mit relativ hoher Energie bereitgestellt werden: Bei einer Zentralwellenlänge von 800 nm steht bei einer Impulsdauer von 15 fs eine Einzelimpulsenergie von  $70 \mu\text{J}$  zur Verfügung. Da die Laserimpulse mit Hilfe von Hohlfasern erzeugt und nur durch reflektive

Optik fokussiert werden, liegt die Laserstrahlung nahezu beugungslimitiert vor und eine Spitzenintensität von  $I_0 \simeq 10^{14} \text{ W/cm}^2$  kann unter Verwendung der Strahlparameter abgeschätzt werden.

Als Abtastimpulse dienen deutlich schwächere Laserpulse (Energie:  $4 \mu\text{J}$ , Pulsdauer:  $8 \text{ fs}$ ,  $I_0 \simeq 4 \cdot 10^{13} \text{ W/cm}^2$ ) bei einer Wellenlänge von  $400 \text{ nm}$ , wobei für eine Ionisation mehr als vier Photonen benötigt werden. Bei Anregung der fundamentalen Biegeschwingung sollten vier Probenphotonen für eine Ionisation ausreichen und sich in der Folge die Ionisationsrate deutlich erhöhen. Abbildung 5.5 stellt das entsprechende Anregungs- und Ionisations-Schema dar. Zur weiteren Illustration sind auch die Bandbreiten der Laserimpulse eingezeichnet.

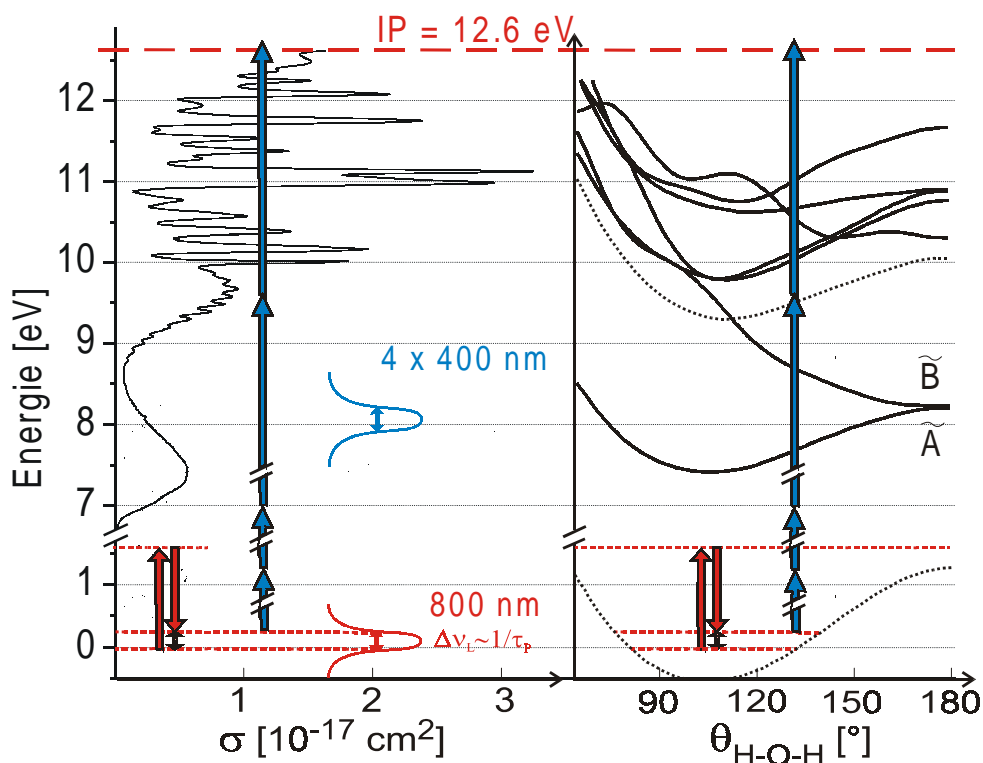


Abb. 5.5: Schematische Darstellung des Pump-Abtast Experimentes mit Multiphotonen Ionisation von Wasser (Absorptionsspektrum nach [FHR01], [YEP96] und [YEP97], Potenzialkurven nach [HH00a]).

Abbildung 5.6 stellt zwei Massenspektren bei unterschiedlichen Verzögerungszeiten zwischen dem Pumpimpuls bei  $800 \text{ nm}$  und dem Ab-



tastimpuls bei 400 nm gegenüber. Die Signalspitzen stellen die Isotopomere  $\text{H}_2\text{O}$  (Flugzeit:  $6.6 \mu\text{s}$ ),  $\text{HDO}$  (Flugzeit:  $6.7 \mu\text{s}$ ) und  $\text{D}_2\text{O}$  (Flugzeit:  $6.8 \mu\text{s}$ ) dar. Das Ionensignal erhöht sich um den Faktor 2, wenn der Pumpimpuls 130 fs vor dem Abtastimpuls eingestrahlt wird im Vergleich zur Situation, wenn der Puls bei 800 nm dem Puls bei 400 nm in einem zeitlichen Abstand von 130 fs folgt.

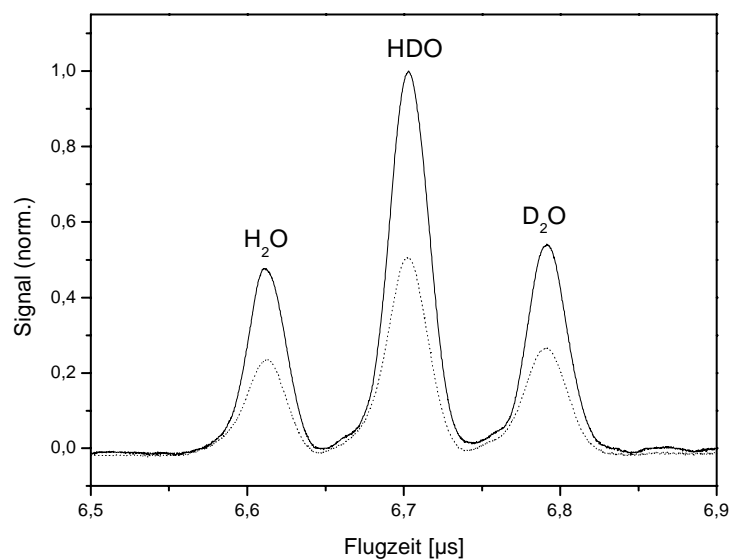


Abb. 5.6: Zwei Massenspektren bei unterschiedlichen Verzögerungszeiten: Linie: Pumpimpuls (800 nm) vor Abtastimpuls (400 nm), Abstand: 130 fs; Striche: Pumpimpuls folgt Abtastimpuls, Abstand: 130 fs

Abbildung 5.7 zeigt das transiente Ionensignal von  $\text{HDO}^+$ . Dabei entsprechen negative Verzögerungszeiten einer vorangehenden Einstrahlung von Pumpimpulsen mit einer Wellenlänge von 800 nm und einer Impulsdauer von 15 fs. Das Untergrundsignal (bei positiven Verzögerungszeiten) wird hauptsächlich durch die Abtastimpulse bei einer Wellenlänge von 400 nm verursacht. Wiederum erfolgte die phänomenologische Anpassung der Daten mit Hilfe der optischen Blochgleichungen (siehe Abschnitt 4.2). Die Signalüberhöhung bei simultaner Einstrahlung beider Laserpulse (Verzögerungszeit: 0) kann dabei nur unter Annahme einer Wechselwirkung zwischen einem Pumpphoton und mehreren Probephtonen angepasst

werden (gepunktete Linie). Die Annahme einer Wechselwirkung mehrerer Pumpphotonen würde zu einer signifikanten Verringerung der zeitlichen Breite dieser Signalüberhöhung führen. Die bei einer Verzögerungszeit von 20 fs sichtbare Struktur korrespondiert zu der in der Kreuzkorrelation sichtbaren temporären Struktur der Pumpimpulse (siehe Abbildung 3.10 in Abschnitt 3.4.2).

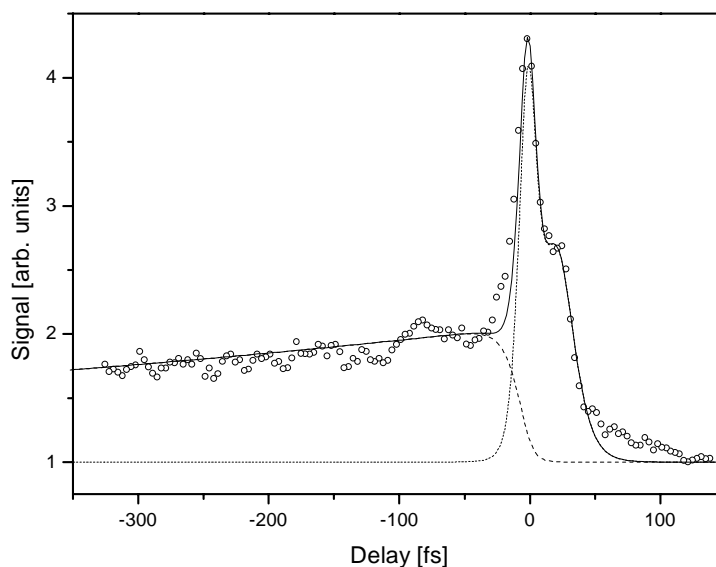


Abb. 5.7: Transientes  $\text{HDO}^+$  Ionensignal als Funktion der Verzögerung zwischen Pump- und Abtastimpuls. Pulsdauer des Pumpimpulses: 15 fs, Impulsenergie: 70  $\mu\text{J}$

Dementsprechend lässt sich auch der Signalanstieg bei negativen Verzögerungszeiten anpassen: Unter der Annahme einer resonanten Anregung mit einem Pumpphoton und der Ionisation mit vier Abtastphotonen liefert die Fitroutine (siehe 4.2) bei einem einfach exponentiellen Zerfall des angeregten Zustands eine Lebensdauer von 900 fs (gestrichelte Linie).

Um weitere Information über die Natur der Anregung zu erhalten, wurde auch eine Vergleichsmessung mit längeren Anregungsimpulsen durchgeführt. Dies kann durch eine Reduktion des Gasdrucks in der Hohlleiter bei gleichzeitigem Umgehen der “Chirped Mirrors” bewerkstelligt werden. Bei einem Restdruck von 80 mbar können auf diese Weise Laserpulse bei einer Wellenlänge von 800 nm erzeugt werden, die zwar kleinere spektrale Bandbreite

und längere Impulsdauer besitzen (30 fs), ansonsten aber über nahezu gleiche Parameter (Energie, Fokussierbarkeit) verfügen. In der Folge sinkt die Intensität der Strahlung auf die Hälfte. Abbildung 5.8 zeigt das transiente Ionensignal von  $\text{HDO}^+$  bei einer Anregung mit einer Pulsdauer von 30 fs.

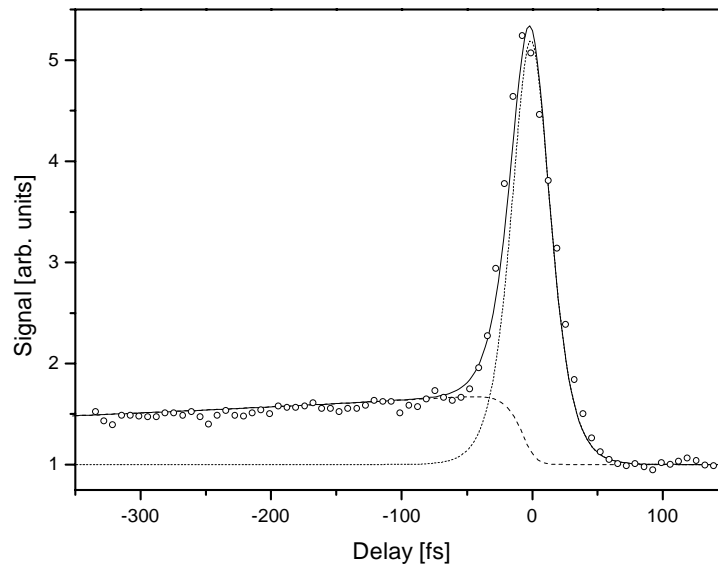


Abb. 5.8: Transientes  $\text{HDO}^+$  Ionensignal als Funktion der Verzögerung zwischen Pump- und Abtastimpuls. Pulsdauer des Pumpimpulses: 30 fs, Impulsenergie: 70  $\mu\text{J}$

Im Vergleich mit der Abbildung 5.7 ergeben sich folgende Unterschiede:

- Die Signalüberhöhung um den Zeitnullpunkt verbreitert sich entsprechend der längeren Impulsdauer. Für den Fit wurde dabei wieder von der Wechselwirkung eines Pumpphotons mit vier Abtastphotonen ausgegangen (siehe oben).
- Die Signalerhöhung bei negativen Verzögerungszeiten beträgt nur noch etwa die Hälfte des Untergrundsignals (Faktor 1.55 bei einer Verzögerung von -130 fs), wobei die gleiche Lebensdauer zugeordnet werden kann.

## Diskussion

Ziel dieser Messung war es, die fundamentale Biegeschwingung in HDO mit Hilfe eines Laserimpulses impulsiv anzuregen und in der Folge die Ionisationsrate in einem Multiphotonenexperiment zu erhöhen. In der Tat steigt das Ionensignal nach Einstrahlung eines intensiven ultrakurzen Pumpimpulses bei 800 nm. Dabei weisen die Ionensignale in den Abbildungen 5.7 und 5.8 folgende Merkmale auf:

- Die Verwendung von Anregungsimpulsen, deren Impulslänge (30 fs) die molekulare Schwingungsperiode (24 fs) übersteigt, führt zwar zu einer verminderten Überhöhung des Ionensignals, dennoch bleibt diese deutlich bestehen.

- Die Signalüberhöhungen besitzen eine mittlere Zerfallszeit von etwa 900 fs. Eine derartige Lebensdauer ist zwar auch bei Untersuchungen an HDO in der flüssigen Phase sichtbar ( $0.6 \text{ ps} \leq T_1 \leq 1.3 \text{ ps}$ , siehe [DRI00]), wird dort aber kurzreichweitigen intermolekularen Wechselwirkungen zugeschrieben. Im Molekularstrahl sind derartige Wechselwirkungen nicht relevant.

Aus diesem Grund müssen für die Anregung durch den Pumpimpuls bei 800 nm weitere mögliche Reaktionspfade in Betracht gezogen werden:

- Rein elektronische Anregung in einen energetisch hoch liegenden metastabilen Rydberg-Zustand und anschließende interne Konversion. Wie die Abbildung 5.5 und die Potenzialkurven im Abschnitt 2.1 zeigen, kommt dafür nur eine Multiphotonenanregung – zum Beispiel mit sechs Pumpphotonen in den  $1^1A_2$ -Zustand ( $2^1A''$  in  $C_S$ -Symmetrie) – in Frage. Da in diesem Fall die Signalausbeute  $\sigma$  über ein Potenzgesetz  $\sigma \propto I^n$  mit der Laserintensität  $I$  und der Anzahl der Photonen  $n$  verknüpft sein sollte, kann diese Möglichkeit zumindest als unwahrscheinlich angesehen werden.

- Infrarot-Anregung in ein hohes vibrationelles Niveau im elektronischen Grundzustand und anschließende Vibrationsrelaxation. Da einerseits der Absorptionswirkungsquerschnitt für derartige Niveaus – zum Beispiel vierter Oberton der OD-Streckschwingung [AH92] – sehr gering ist und andererseits eine Verlängerung der Impulsdauer bei konstanter Energie die Besetzung des Vibrationsniveaus erhöhen sollte (siehe Gleichung 5.9 in Abschnitt 5.2.3), kann diese Möglichkeit ausgeschlossen werden.

- Da bei der Wechselwirkung intensiver Laserstrahlung (hier:  $I_0 \simeq 10^{14} \text{ W/cm}^2$ ) mit Molekülen Feldstärken ( $E_0 \simeq 10^{10} \text{ V/m}$ ) auftreten,

die in der Größenordnung des Coulomb-Feldes liegen, kann das elektrische Feld nicht mehr als eine kleine Störung der molekularen Felder angesehen werden. Vielmehr führt das elektrische Feld zu einer merklichen Deformation des Potentials. Manz et al., welche in [MP93] die Anregung von Streckschwingungen in HDO durch intensive Laserimpulse im Infraroten betrachten, berücksichtigen diesen Umstand durch Einführung eines abstandsabhängigen Dipolmoments:

$$\mu(r_{OH/OD}) = r_{OH/OD} \mu_0 \exp(-r_{OH/OD}/r_0),$$

wobei  $r_{OH}$  für den Abstand O-H,  $r_{OD}$  für den Abstand O-D und  $r_0 = 0.6 \text{ \AA}$  für den Abstand beziehungsweise  $\mu_0 = 7.85 \text{ Debye/\AA}$  das Dipolmoment ohne äußere Felder stehen.

H.-H. Ritze (Max-Born-Institut, Berlin) hat die Besetzung der OH- beziehungsweise OD-Streckschwingung im Rahmen eines Modells, welches diese Dipolnäherung verwendet, abgeschätzt. Dabei wird das anregende Feld durch einen Rechtecksimpuls mit der Periodendauer  $T = 2.67 \text{ fs}$ , was einer Wellenlänge von  $800 \text{ nm}$  entspricht, mit den entsprechenden Impulsdauern  $\Delta t = 15 \text{ fs}$  (5.5 Perioden) und  $\Delta t = 30 \text{ fs}$  (11 Perioden) wiedergegeben. Weiterhin werden OH- und OD-Streckschwingung durch ein harmonisches Potential angenähert. Innerhalb dieses vereinfachten Modells ergibt sich eine Anregung von  $0.45 \%$  für die erste OH-Streckschwingung und  $3.50 \%$  für die erste OD-Streckschwingung bei einer Impulsdauer von  $15 \text{ fs}$  beziehungsweise  $0.22 \%$  ( $v_{OH} = 1$ ) und  $1.77 \%$  ( $v_{OD} = 1$ ) bei einer Impulsdauer von  $30 \text{ fs}$ . Diese Anregung erscheint zwar relativ gering, aufgrund der Bandbreite der Ionisationsimpulse ist aber dadurch ein deutlich größerer Effekt auf das Ionensignal vorstellbar.

Zwar existieren keine Modelle, mit denen sich eine Anregung der Biegeschwingung derart quantitativ erfassen lässt, da aber aus oben genannten Gründen sowohl rein elektronische Voranregung als auch eine Infrarotanregung hoher Schwingungsobertöne ausgeschlossen werden können, kann nur in der impulsiven Anregung von Grundschwingungen eine Begründung der in den Abbildungen 5.7 und 5.8 sichtbaren Signalerhöhungen liegen.

Grundschwingungen isolierter Moleküle verfügen im Prinzip über eine unendliche Lebensdauer. Bedingt durch die Bandbreite ( $2000 \text{ cm}^{-1}$ ) der Anregungsimpulse erfolgt allerdings eine kohärente Anregung sehr vieler Rotationsniveaus. Da die gemessene Lebensdauer von  $900 \text{ fs}$  in der Größenordnung

von Rotationszeiten liegt, kann hier eine Begründung für den Signalverlauf gesucht werden: Der intensive Laserimpuls bei 800 nm erzeugt eine kohärente Superposition dieser Rotationsniveaus im vibrationell angeregten Zustand. Besitzt dieser Superpositionszustand einen erhöhten Ionisationswirkungsquerschnitt, so führt der Zerfall dieser Kohärenz letztendlich zu dem in den Abbildungen sichtbaren Abfall des Ionensignals.

Dynamische Ausrichtung (“Alignment”) liegt vor, wenn die Wechselwirkung zwischen dem elektrischen Feld des Lasers und dem Dipolmoment der Moleküle zu einer Ausrichtung der Moleküle führt [FH95]. Die Ausrichtung mehratomiger planarer Moleküle unter dem Einfluss von Laserstrahlung wurde bei  $C_6H_5I$  in [LSS99] demonstriert. Bei Wasser im elektronischen Grundzustand liegt das permanente Dipolmoment in dem in Abschnitt 2.1 eingeführten Koordinatensystem in z-Richtung. Erfolgt durch den intensiven Laserimpuls bei 800 nm eine Ausrichtung der z-Achse der Wassermoleküle aus der ursprünglich isotropen Verteilung hin zur Polarisationsrichtung des Pumpimpulses, so verringert sich in der Folge die Effizienz der Ionisation durch den senkrecht zum Pumpimpuls polarisierten Abtastimpuls bei 400 nm.

Bei den geschilderten Möglichkeiten handelt es sich um gerichtete Effekte, das heißt, für eine weitere Untersuchung sind Experimente mit unterschiedlichen Polarisierungen notwendig [EC99]. Da eine Variation der Polarisation des Lasers zum Zeitpunkt der Experimente nicht möglich war, können in diesem Fall keine eindeutigen Aussagen getroffen werden. Zukünftige Experimente mit derartigen Laserimpulsen müssen demzufolge der Möglichkeit einer dynamischen Ausrichtung Rechnung tragen und eine Variation der Polarisation vorsehen.

Wie dieses erste Experiment zeigt, kann eine Vibrationsvoranregung auch mit extrem kurzen Laserimpulsen erreicht werden. Auch zeigen sich interessante Rotations-Effekte. Zur genaueren Zuordnung der Ergebnisse ist aber – neben einer technischen Möglichkeit zur Änderung der Polarisationsrichtung – die Ionisation durch ein einziges Laserphoton im VUV erforderlich.

In allen Ionisationsexperimenten konnten keine Fragmente von Wasser und seinen Isotopomeren detektiert werden, weshalb in der Folge zum Nachweis durch OH-Fluoreszenz (siehe Abschnitt 5.2 und folgender) übergegangen wurde.