

## 5.2 Dissoziation über den $\tilde{B}$ -Zustand

Der folgende Abschnitt beschreibt Messungen zur direkten Infrarotanregung von vibrationellen Kombinationsmoden mit anschließender Dissoziation über den  $\tilde{B}$ -Zustand. Diese Messungen wurden am Multicolor-Lasersystem (vgl. Kapitel 3.5) durchgeführt. Dabei sollte in der ersten Ausbaustufe an diesem Lasersystem eine Schwingungs-Kombinationsmode um  $4100\text{ cm}^{-1}$  (beziehungsweise  $2.4\text{ }\mu\text{m}$ ) und in der zweiten Ausbaustufe die Modenkombination um  $2750\text{ cm}^{-1}$  (beziehungsweise  $3.6\text{ }\mu\text{m}$ ) mit Schwebungsfrequenzen von  $1.35\text{ THz}$  und  $1.75\text{ THz}$  (nach Shapiro et al.: [SB93]) angeregt werden. Der Vorteil der Infrarotanregung bei  $2.4\text{ }\mu\text{m}$  liegt darin, dass diese Strahlung unter Verwendung herkömmlicher BBO Kristalle mit relativ hoher Intensität erzeugt werden kann.

Die parametrische Erzeugung von Laserstrahlung bei  $3.6\text{ }\mu\text{m}$  gestaltet sich zwar deutlich schwieriger (siehe Abschnitt 3.4.3), da es sich jedoch um die energetisch niedrigste mögliche Modenkombination handelt, kann eine

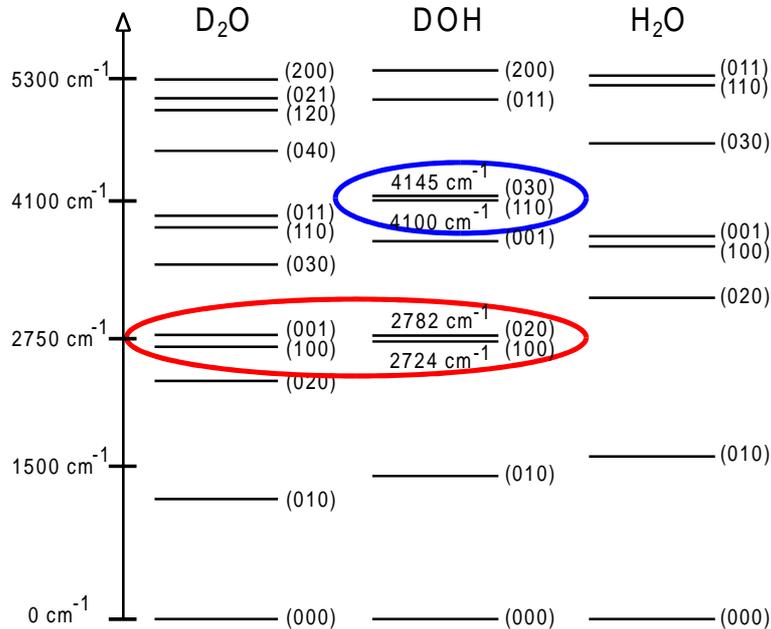


Abb. 5.9: Darstellung der Schwingungsenergien von  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HDO}$  und  $\text{D}_2\text{O}$ . Daten für  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{HDO}$  aus [RRG98], für  $\text{D}_2\text{O}$  aus [Tot99], [WU00] und [HU00].

größere Anregungseffizienz erwartet werden. Die Abbildung 5.9 stellt die Energien der Schwingungszustände von  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HDO}$  und  $\text{D}_2\text{O}$  unterhalb von  $5300\text{ cm}^{-1}$  dar. Die angeregten Kombinationsmoden sind dabei blau (um  $4100\text{ cm}^{-1}$ ) und rot (um  $2750\text{ cm}^{-1}$ ) hervorgehoben.

Da in den vorangehenden Ionisationsexperimenten das OH-Reaktionsprodukt nicht als Ion detektiert werden konnte, erfolgte der Nachweis mit Hilfe der OH-Fluoreszenz. Das Nachweisverfahren wurde bereits in Kapitel 4.1.2 beschrieben. Um die OH-Radikale möglichst effizient ohne die zusätzliche Zwischenstufe der laserinduzierten Fluoreszenz (LIF) nachzuweisen, benötigt man eine Reaktion, welche direkt zu elektronisch angeregtem OH ( $\text{A } ^2\Sigma^+$ ) führt. Die Dissoziation darf also nicht über den  $\tilde{\text{A}}$ -Zustand erfolgen, da dieser adiabatisch mit OH im elektronischen Grundzustand  $\text{X } ^2\Pi$  korreliert ist. Dissoziiert Wasser hingegen über den  $\tilde{\text{B}}$ -Zustand, so liegt OH auch im elektronisch angeregten Zustand  $\text{A } ^2\Sigma^+$  vor, welcher spontan fluoresziert. Wegen der dabei notwendigen Photonenenergien (Absorptionsmaximum bei  $9.7\text{ eV}$ ) wurde für die Dissoziation ein Zweiphotonen-Schema mit Wellenlängen um  $256\text{ nm}$  oder  $4.85\text{ eV}$  verwendet. Abbildung 5.10 stellt das Anregung und Nachweis anhand des Potenzialbildes schematisch dar.

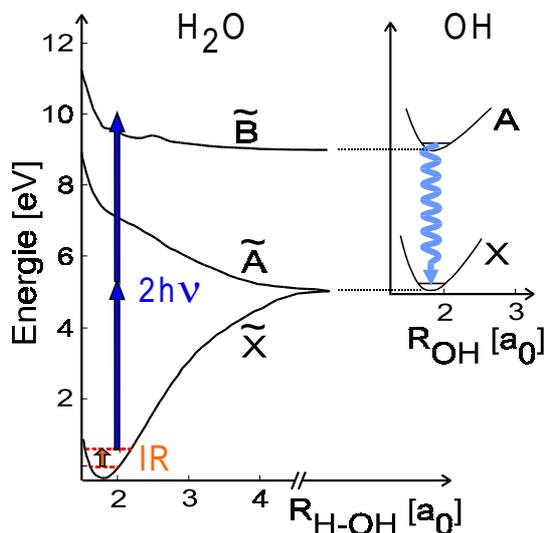


Abb. 5.10: Schematische Darstellung der Anregung und des OH-Nachweises

### 5.2.1 Voranregung/Abtastung mit 2.4 $\mu\text{m}$

Abbildung 5.11 zeigt die transienten Fluoreszenzsignale an HDO bei Anregungswellenlängen von 2418 nm, 2000 nm sowie 1650 nm und einer Dissoziationswellenlänge von 256 nm. Dabei waren die Anregungswellenlängen durch den Abstimmbereich des auf BBO basierenden OPA zu größeren wie auch kleineren Wellenlängen hin begrenzt, die Dissoziationswellenlänge entspricht dem Absorptionsmaximum des  $\tilde{B}$ -Zustands. Die Detektion der Fluoreszenz erfolgte bei einer Wellenlänge von 308 nm, also am  $v=0 \rightarrow v=0$  Übergang von OH und OD. Die Kurven wurden dabei auf die Signalhöhe, welche alleine der Dissoziationslaser verursacht, normiert.

In den Transienten sind negative Verzögerungszeiten gleichbedeutend mit einer vorangehenden IR-Einstrahlung. Im unteren Teil der Graphen ist jeweils die Abweichung der gemessenen Werte vom Fit (schwarze Linie) bei gleicher Ordinatenkalierung dargestellt. Wie in Kapitel 4.2 beschrieben erfolgte die phänomenologische Anpassung der Daten mit Hilfe des von [FRR96] beschriebenen Schemas: Optische Anregung eines Zwei-Niveau-Systems dargestellt mit Hilfe der optischen Bloch-Gleichungen in der "Rotating Wave"-Näherung mit anschließendem einfach exponentiellen Zerfall des angeregten Zustands. Dabei wurden die in Abschnitt 3.5, Tabelle 3.3 aufgelisteten Impulsdauern verwendet.

Die Messung wurden auch mit H<sub>2</sub>O und D<sub>2</sub>O durchgeführt, welche keine IR-Resonanzen bei 2418 nm besitzen (siehe Abb. 5.12). Um eine Verfälschung des Signals durch Restgas aus der vorhergehenden Messreihe zu vermeiden, erfolgte ein Zwischenpumpen ohne Gasballast von mindestens vier Stunden. Da es sich bei den dargestellten Messkurven um eine Mittelung aus 10 bis 20 Einzelmessungen handelt, kann ausgeschlossen werden, dass die Signale lediglich Schwankungen in der Laserleistung während der Messung widerspiegeln.

Neben einer Überhöhung der Signale um den Zeitnullpunkt lässt sich bei HDO eine Erhöhung des Fluoreszenzsignals um etwa. 2.5% bei negativen Verzögerungszeiten (IR Impuls zuerst) und nur bei 2418 nm feststellen. Desweiteren zeigen die Kurven für HDO bei 2000 nm bzw. H<sub>2</sub>O bei 2418 nm leicht erhöhte Fluoreszenz bei nachfolgender Einstrahlung der IR-Strahlung, was als deren Wirkung auf das angeregte Niveau zu werten ist.

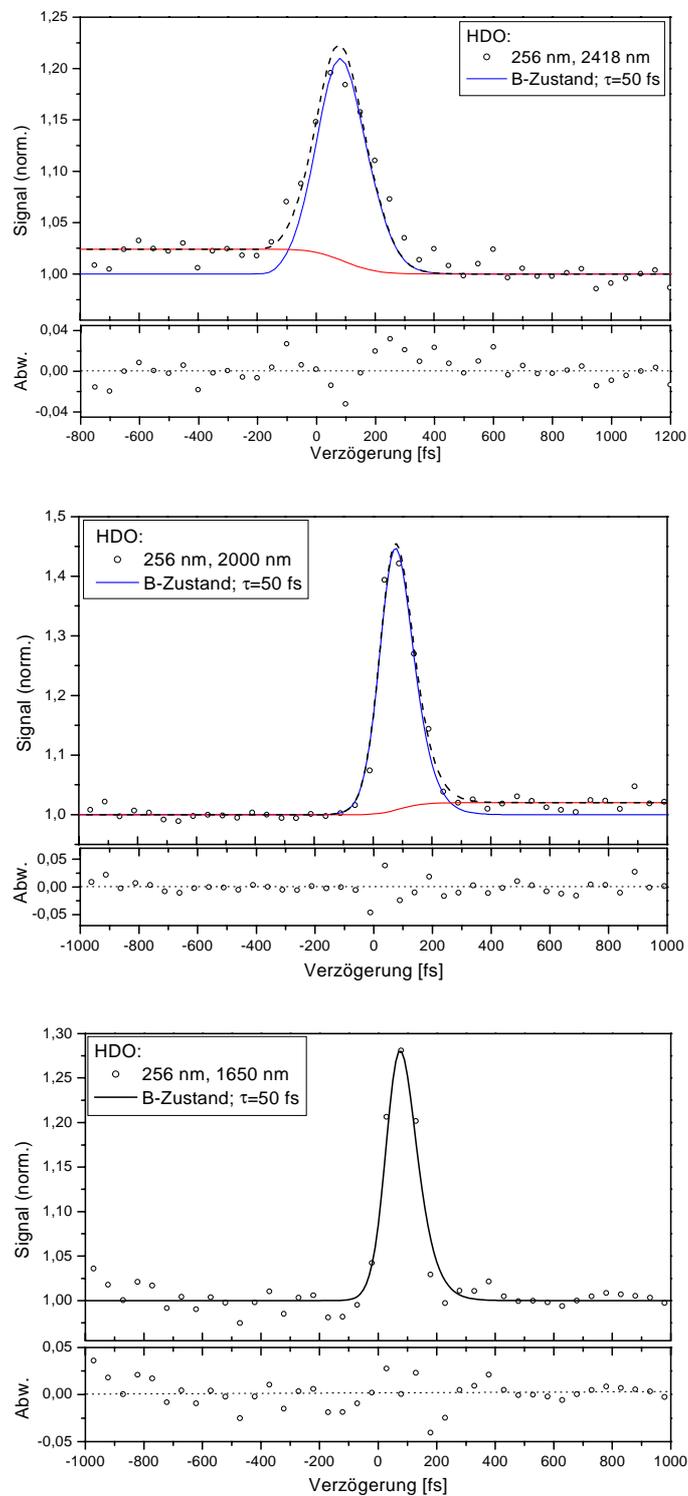


Abb. 5.11: Transiente OH/OD-Fluoreszenzsignale aus HDO; Detektion: 308 nm ( $v=0 \rightarrow v=0$  Übergang von OH/OD); Dissoziation: 256 nm; Anregung (von oben nach unten): 2418 nm, 2000 nm, 1650 nm; negative Verzögerungszeiten entsprechen vorangehender IR-Einstrahlung

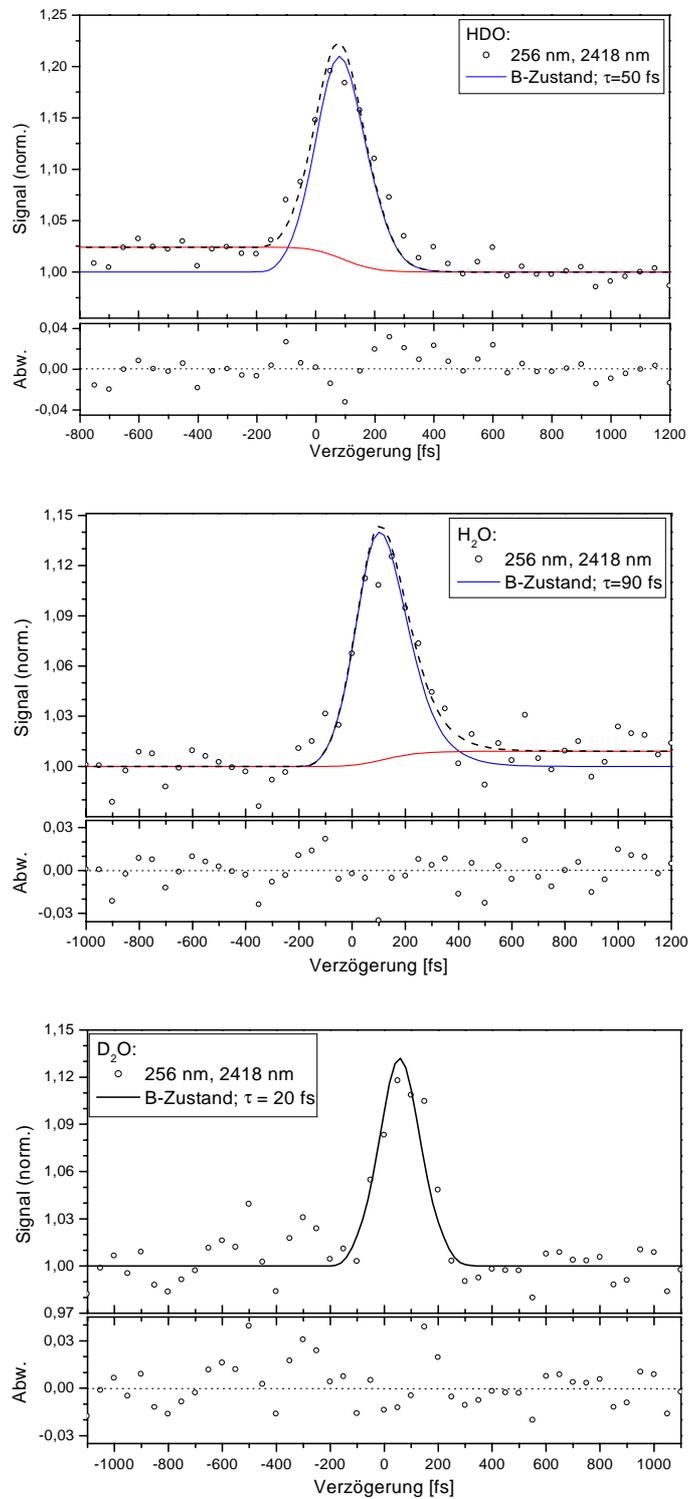


Abb. 5.12: Transiente OH/OD-Fluoreszenzsignale aus HDO, H<sub>2</sub>O und D<sub>2</sub>O (von oben nach unten); Anregung: 2418 nm; Dissoziation: 256 nm; Parameter sonst wie in Abb. 5.11

Die Überhöhungen der Signale um den Zeitnullpunkt sind symmetrisch oder zeigen eine Lebensdauer unter 90 fs. Aufgrund der Rauschens in den Messwerten (Standardabweichung  $\sigma_N \approx 0.02$ ) muss hierbei eine Unsicherheit von 50 fs angenommen werden.

## Diskussion

Bei der Zweiphotonen-Dissoziation von Wasser über den  $\tilde{B}$ -Zustand mit einer Wellenlänge von 256 nm (Gesamtenergie: 9.7 eV) muss zunächst berücksichtigt werden, dass die elektronische Anregung mit einer sehr hohen Vibrationsanregung verbunden ist. Dies illustrieren die Abbildungen 5.13 und 2.4 aus Abschnitt 2.1.2.

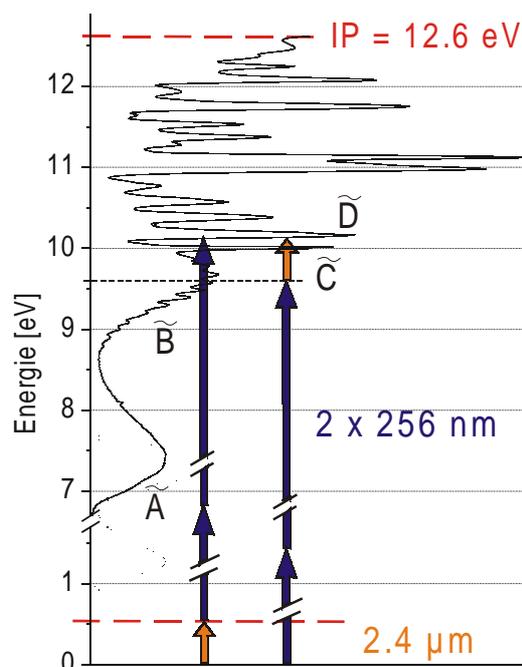


Abb. 5.13: Schematische Darstellung des Pump-Abtast Experimentes mit 2.4  $\mu$  und 256 nm (Absorptionsspektrum nach [FHR01, YEP96, YEP97]).

Für das in den Experimenten verwendete Detektionsverfahren (Messung der spontanen Fluoreszenz) spielen nur Beiträge von OH im elektronisch angeregten Zustand A  $^2\Sigma^+$  eine Rolle. Derartige Fragmente können nur aus

einer direkten asymmetrischen Dissoziation auf der  $\tilde{B}$ -Potentialfläche stammen. Die Theorie zur Dissoziation von Wasser im  $\tilde{B}$ -Band [HHS01] zeigt eine Erhöhung des Anteils von elektronisch angeregtem OH mit steigender Dissoziationsenergie, Abbildung 5.14 stellt die gerechnete Verteilung der unterschiedlichen Zerfallskanäle in Abhängigkeit von der Anregungsenergie dar.

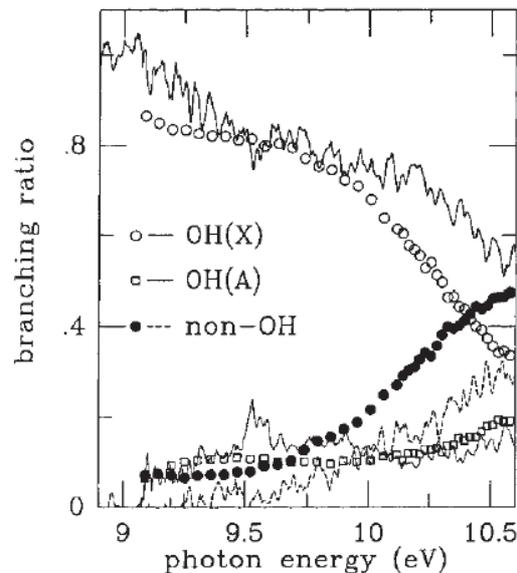


Abb. 5.14: Verteilung der Zerfallskanäle  $OH(X) + H$ ,  $OH(A) + H$  und "non-OH" ( $O + H_2$ ,  $O + 2H$ ) in Abhängigkeit von der Dissoziationsenergie. Linien: Quantenmechanische Rechnungen. Punkte: Quasi-klassische Rechnung. Abbildung entnommen aus [HHS01]

Da die Wahrscheinlichkeiten für die einzelnen Zerfallskanäle deutlich mit der Anregungsenergie variieren (siehe Abbildung 5.14), bewirkt bei der Anregung mit 256 nm die zusätzliche IR-Einstrahlung eine Erhöhung der vibronischen Anregung des  $\tilde{B}$ -Zustands und in Folge eine Verschiebung hin zu dem fluoreszierenden Zerfallskanal, im Prinzip ist sogar eine Anregung bis in den  $\tilde{D}$ -Zustand vorstellbar.

Im Falle von HDO und 2418 nm, gezeigt in den Abbildungen 5.11 und 5.12 jeweils oben, erfolgte die IR-Anregung sowohl im Grund-, als auch im angeregten Zustand (vergleiche Abbildung 5.13). Die Signalüberhöhung um 2.5% bei negativen Verzögerungszeiten stellt damit die Wirkung der vibrationellen Anregung im Grundzustand dar. Im Gegensatz dazu können durch

infrarote Laserstrahlung bei 2000 nm, Abbildung 5.11 mitte, beziehungsweise 1650 nm, Abbildung 5.11 unten, keine Schwingungen im elektronischen Grundzustand von HDO resonant angeregt werden.

Die deutliche Signalüberhöhung um den Zeit-Nullpunkt entspricht im wesentlichen der Kreuzkorrelation zwischen den beiden anregenden Laserimpulsen. Hier ist denkbar, dass die Absorption eines oder mehrerer IR-Photonen im elektronisch angeregten Niveau eine effektiv höhere Vibrationsanregung bewirkt und damit zu höheren Ausbeuten im spontan fluoreszierenden Kanal führt. Abbildung 5.15 stellt diesen Sachverhalt schematisch dar. Die in der Anpassung verwendeten Zeitkonstanten ( $\tau_B = 20 \text{ fs} - 90 \text{ fs}$ ) entsprechen der aus dem Absorptionsspektrum bestimmten Lebensdauer ( $\leq 100 \text{ fs}$ , siehe [ABD84a]) im reinen  $\tilde{B}$ -Zustand ohne Infrarot-Voranregung.

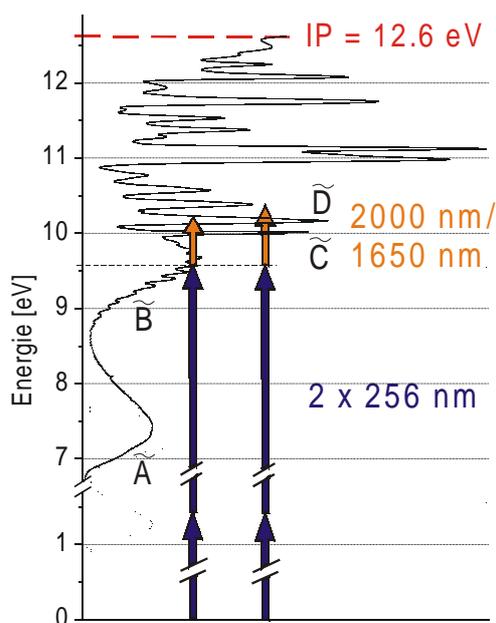


Abb. 5.15: Schematische Darstellung der Pump-Abtast Experimente mit 256 nm und 1.6  $\mu\text{m}$  bzw. 2.0  $\mu\text{m}$  (Absorptionsspektrum nach [FHR01, YEP96, YEP97]).

Bei 2418 nm hingegen ist die resonante Schwingungsanregung im elektronischen Grundzustand zwar bei HDO, jedoch nicht bei  $\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{D}_2\text{O}$  zu erwarten. Die Abbildungen 5.12 mitte und unten zeigen daher erwartungsgemäß keine Signalerhöhung bei negativen Verzögerungszeiten.

### 5.2.2 Voranregung/Abtastung mit 3.6 $\mu\text{m}$

Dieser Abschnitt stellt Ergebnisse bei einer Infrarotanregung mit 3.6  $\mu\text{m}$  vor. Bei dieser Wellenlänge kann im Prinzip sowohl der erste Oberton der Biegeschwingung, die (020) Mode, als auch die OD-Grundschiwingung, die (100) Mode, in HDO angeregt werden. Damit liegen allerdings auch die symmetrische (100) und asymmetrische (001) Streckschwingung von  $\text{D}_2\text{O}$  in diesem Wellenlängen-Bereich.

Die Abbildungen 5.16 und 5.17 stellen die transienten Fluoreszenzsignale bei fester Anregungswellenlänge von 3.63  $\mu\text{m}$  und variabler Dissoziationswellenlänge dar. Wiederum erfolgte die Detektion der Fluoreszenz bei einer Wellenlänge von 308 nm. Darstellung und Anpassung der Daten entsprechen dem in Abschnitt 5.2.1 angewandten Verfahren.

In allen Fällen erhöht sich das Fluoreszenzsignal bei vorangehender Infrarot-Einstrahlung um etwa 2%. Bei positiven Verzögerungszeiten weisen die Signale allerdings deutliche Unterschiede auf. Liegt die UV-Wellenlänge unterhalb von 259 nm (Abbildung 5.16), kann eine Überhöhung des Signals mit Relaxationszeiten zwischen 250 fs und 400 fs verzeichnet werden. Bei 259 nm (Abbildung 5.17 oben) verschwindet diese Überhöhung gänzlich. Der bei einer Verzögerung von etwa einer Pikosekunde sichtbare Peak kann Laserstrahlung bei einer Wellenlänge von 800 nm, welche nicht vollständig ausgefiltert werden konnte (Energie 3  $\mu\text{J}$  bzw. 0.5% der Pumpenergie), zugeordnet werden. Diese Überhöhung bleibt auch bei niedrigeren UV-Energien sichtbar. Eine Erläuterung dazu wird im Diskussionsteil dieses Kapitels gegeben. Die Messwerte bei 261.5 nm bzw. 264 nm können mit Hilfe von Signalanstiegen beschrieben werden, wobei die entsprechenden Zeitkonstanten bei 0.7 ps und 1.2 ps liegen.

Dabei steigt die Höhe des Fluoreszenzsignals mit zunehmender Photonenenergie der Dissoziationsimpulse, wobei bei den verwendeten UV-Wellenlängen sowohl die Impulsenergien mit 7  $\mu\text{J}$  – 8  $\mu\text{J}$  als auch die Impulsdauern mit 80 fs – 90 fs relativ konstant waren. Dies führt bei allen Wellenlängen zu Intensitäten von etwa  $10^{12}$  W/cm<sup>2</sup>. Abbildung 5.18 zeigt die Signalthöhe des Fluoreszenzsignals bei Zweiphotonen - Dissoziation ohne vorhergehende MIR-Anregung. Dargestellt ist das Energieintervall von 9.3 eV bis 9.9 eV. Die spektrale Breite (FWHM) der Laserimpulse auf der Energieskala beträgt 0.015 eV.

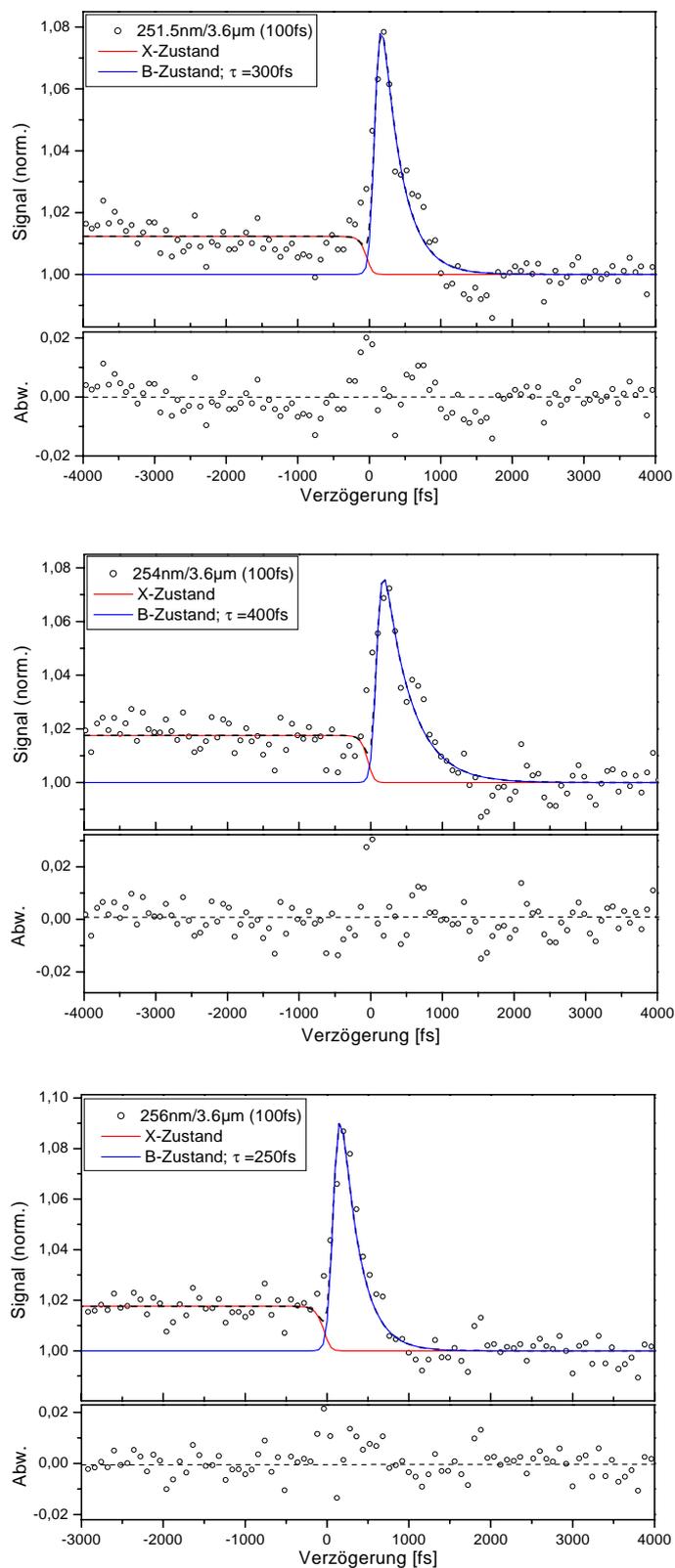


Abb. 5.16: Transiente OH/OD-Fluoreszenzsignale aus HDO; Detektion: 308 nm ( $v=0 \rightarrow v=0$  Übergang von OH/OD); Anregung: 3630 nm; Dissoziation (von oben nach unten): 251.5 nm, 254 nm, 256 nm; negative Verzögerungszeiten entsprechen vorangehender IR-Einstrahlung

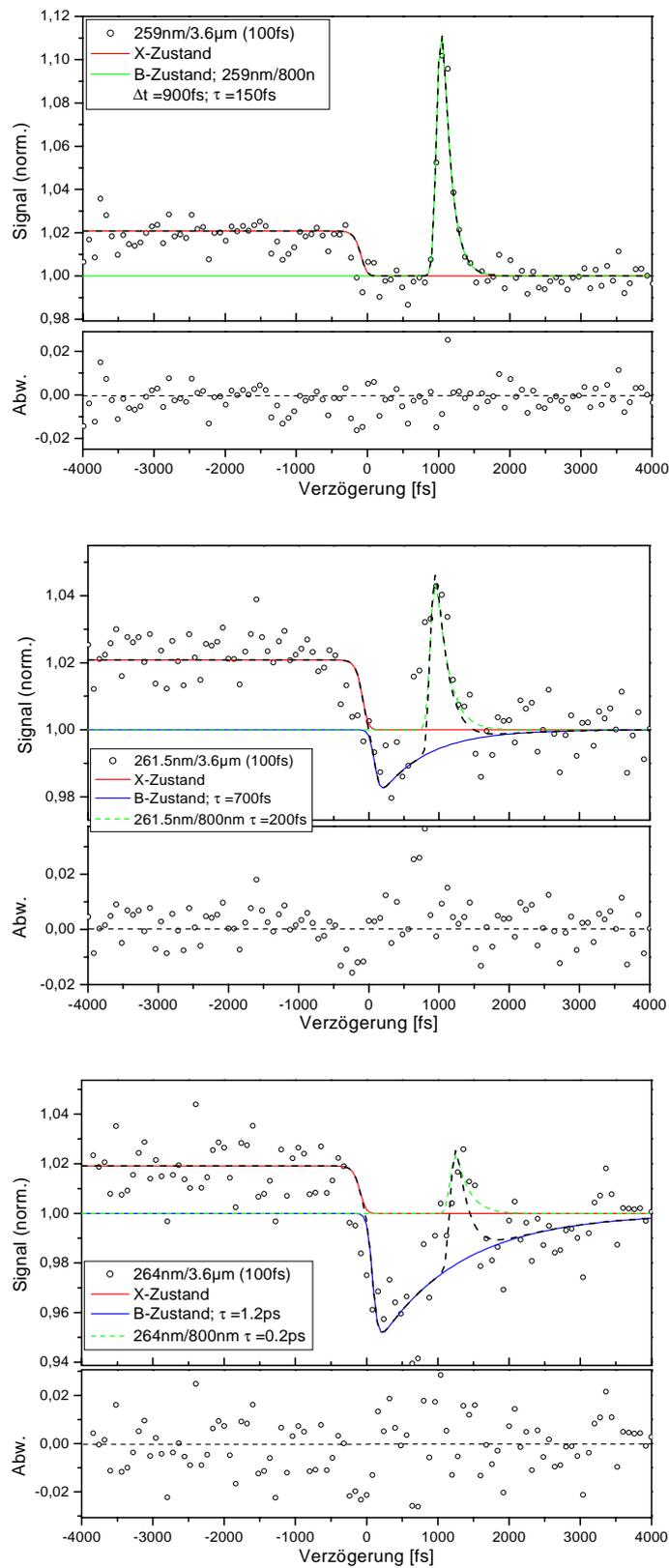


Abb. 5.17: Transiente OH/OD-Fluoreszenzsignale aus HDO; Dissoziation (von oben nach unten): 259 nm, 261.5 nm, 264 nm; Parameter sonst wie in Abb. 5.16

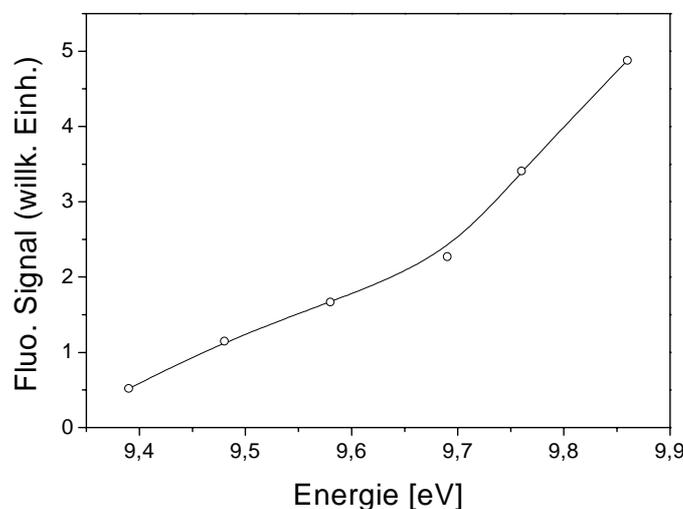


Abb. 5.18: Höhe des OH/OD-Fluoreszenzsignals bei Zweiphotonen-Dissoziation im Energieintervall von 9.3 eV bis 9.9 eV (Nur Probe-Laser).

Da im vorliegenden Experiment mit einer stöchiometrischen Mischung von H<sub>2</sub>O und D<sub>2</sub>O gearbeitet wurde, enthält das Testgas neben 50% HDO auch jeweils 25% H<sub>2</sub>O und D<sub>2</sub>O. Während in Wasser keine vibronischen Niveaus bei der Anregungswellenlänge erreicht werden können, liegen sowohl die asymmetrische als auch die symmetrische Streckschwingung in schwerem Wasser im energetisch relevanten Bereich um 2750 cm<sup>-1</sup>. Die Abbildung 5.9 in der Einleitung zu diesem Abschnitt verdeutlicht dies.

Um die Auswirkung auf das Signal zu testen, wurde bei der Wellenlängenkombination 256 nm / 3.6 μm auch mit einer reinen D<sub>2</sub>O Probe gearbeitet. Wie Abbildung 5.19 zeigt, kann eine vibronische Voranregung auch bei D<sub>2</sub>O verzeichnet werden. Bei ungefähr gleicher Grund-Signalthöhe betrug die Signalerhöhung nach vorangegangener MIR-Einstrahlung 1%. Die Signalüberhöhung bei positiven Verzögerungszeiten (MIR wirkt im elektronisch angeregten Zustand) entspricht mit 10% dem Wert bei HDO (9%). Auch die Signalabklingzeiten ,250 fs bei D<sub>2</sub>O beziehungsweise 200 fs bei HDO sind nahezu gleich groß.

Der D<sub>2</sub>O Anteil im Wasserdampf-Gemisch hat somit einen Anteil an den bei negativen Verzögerungszeiten verzeichneten Signalanstiegen, und die gewichtete Differenz entspricht dem interessanten Fluoreszenzanteil von HDO.

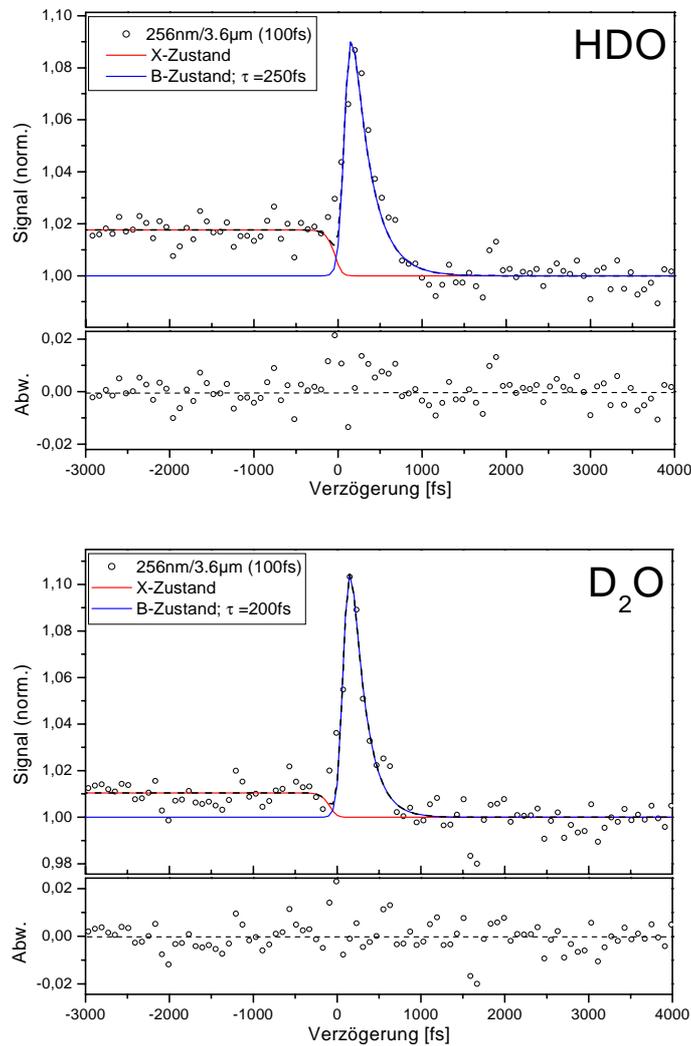


Abb. 5.19: Transiente OH/OD-Fluoreszenzsignale aus HDO und D<sub>2</sub>O, Anregung: 3630 nm, Dissoziation: 256 nm

Da die unterschiedlichen Fragmentationskanäle bei den im Gemisch vorkommenden Isotopomeren nahezu identisch gewichtet sind, lässt sich aus der Signalüberhöhung in Abbildung 5.19 oben (1.8 %) der Signalanstieg bei HDO bezogen auf den Signalanteil, welcher nur durch HDO verursacht wird, auf etwa 3 % abschätzen.

Der ähnliche Signalverlauf bei positiven Verzögerungszeiten erscheinen nicht verwunderlich, da hier elektronische Übergänge eine Rolle spielen, auf

welche die Isotopenmasse nur einen unwesentlichen Einfluss hat.

In den Experimenten zur modenspezifischen Anregung und selektiven Dissoziation von HDO wurde im weiteren mit einer stöchiometrischen Mischung gearbeitet, da einerseits eine Kombinationsschwingung aus (001) und (100) Mode in D<sub>2</sub>O mit 250 fs eine deutlich kleinere Periodendauer aufweist als die angestrebte Modenkombination in HDO. Andererseits sollte die selektive Detektion am OH-Fragment durch Nachweis des  $v=0 \rightarrow v=1$  Übergangs bei 346 nm erfolgen. Fluoreszenz aus dem  $v=0 \rightarrow v=1$  Übergang des OD bei 329 nm sollte also – weil spektral getrennt – keine Rolle spielen. Die stöchiometrische Mischung bietet den Vorteil, dass sie bei feststehendem Gasdruck den maximalen Anteil an HDO-Molekülen enthält, die Signalstärke also bei diesem Mischverhältnis am größten sein sollte.

Wie in Abschnitt 2.2.1 beschrieben und in Abbildung 2.8 gezeigt, sollte das Verzweigungsverhältnis weniger durch aktive Kontrolle, also kohärente Interferenzeffekte, sondern vielmehr durch passive Kontrolle gesteuert werden können. Dabei wird durch Variation der Anregungsenergie die relative Besetzung der Vibrationszustände zueinander und in Folge die Verzweigungsrate verändert [SB03]. Demnach sollte vor allem die spektrale Lage der infraroten Voranregung das Dissoziationsverhältnis beeinflussen. Dazu wurde im Experiment nicht nur bei einer Wellenlänge von 3.6  $\mu\text{m}$ , sondern auch bei 3.9  $\mu\text{m}$  angeregt. Die Dissoziation erfolgte bei 254 nm. Nach Shapiro et al. [SB93] sollte dies den Anteil des (H + OD)-Dissoziationskanals von über 90 % hin zu etwa 10 % verschieben. Im Experiment ergeben sich für den ( $v=0 \rightarrow v=0$ )-Fluoreszenzübergang in OH / OD beim Vergleich der beiden Infrarot-Energien ähnliche Signalüberhöhungen und Abklingzeiten (siehe Abbildung 5.20).

Bei einer Anregung mit 3.9  $\mu\text{m}$  sollte sich bei der Detektion im ( $v=0 \rightarrow v=1$ )-Kanal von OH eine sehr große Signalerhöhung ergeben, da nahezu alle angeregten Moleküle (90%) in D + OH dissoziieren. Demgegenüber sollte die Anregung bei 3.6  $\mu\text{m}$  eine maximale Änderung mit der Verzögerungszeit (0% bis 10% im OH Kanal) ergeben. Die Detektion des OH ( $v=0 \rightarrow v=1$ )-Übergangs bei 346 nm erfolgte, wie in Abschnitt 4.1.2 beschrieben, mit Hilfe einer Kombination aus Interferenzfilter und Excimerlaser Spiegel, wodurch dieser sehr gut vom dominanten, aber nicht selektiven ( $v=0 \rightarrow v=0$ )-Übergang diskriminiert wird. Trotz intensiver Bemühungen ließ

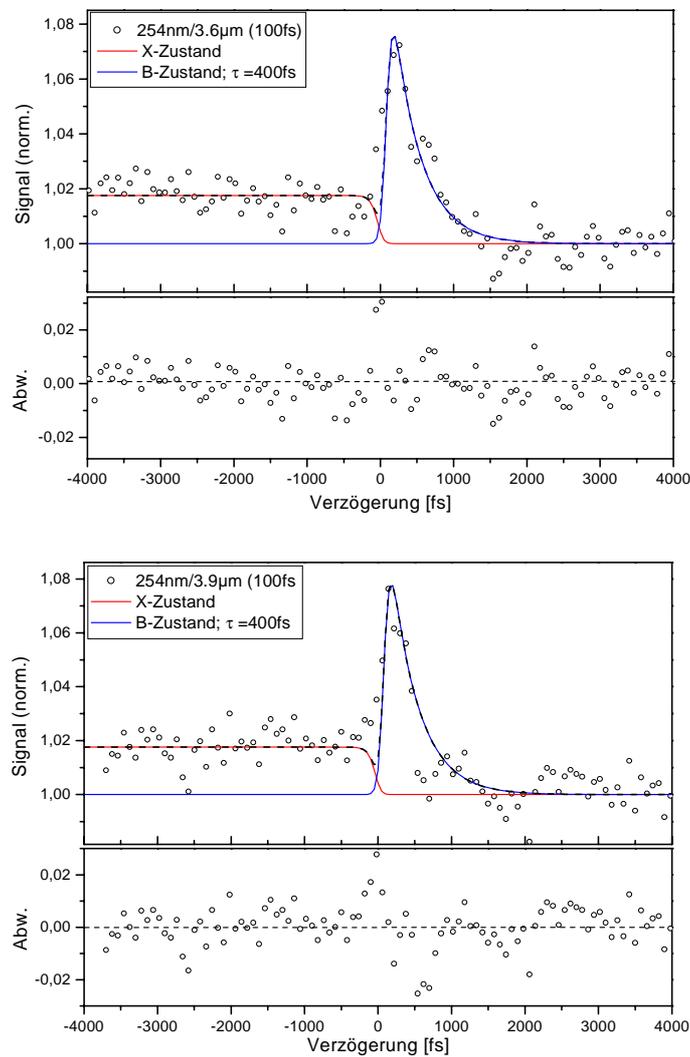


Abb. 5.20: Transiente OH/OD-Fluoreszenzsignale aus HDO, Anregung: 3630 nm und 3910 nm; Dissoziation: 254 nm

sich bei beiden MIR-Wellenlängen *kein* Signal bei 346 nm detektieren. Somit lässt sich zwar die Existenz einer vibronischen Voranregung mit Femtosekundenimpulsen und deren Einfluss auf die Dissoziation von Wasser nachweisen, ein Nachweis der selektiven Steuerung der Dissoziation „sowohl „aktiv“ als auch „passiv“, war aber mit den zur Verfügung stehenden Mitteln nicht möglich.

## Diskussion

In diesem Unterpunkt soll vor allem die Diskussion des Abschnitts 5.2.1 zur Fragmentationsdynamik im zweiten elektronisch angeregten Zustand fortgeführt werden, eine Abschätzung zur Vibrationsanregung im Grundzustand folgt in Abschnitt 5.2.3. Im Gegensatz zum  $\tilde{A}$ -Zustand, der aufgrund seines „glatten“ Absorptionsspektrums (siehe Abbildung 2.1 in Kapitel 2.1.1) als typisches Beispiel für eine direkte Photodissoziation gilt, zeigt der  $\tilde{B}$ -Zustand in seinem Absorptionsspektrum eine reguläre Anordnung diffuser Banden mit einem Abstand von ungefähr 0.1 eV. Während dieser regulären Anordnung von Resonanzen zunächst [WFM77] eine Sequenz von Biegeschwingungen zugeordnet wurde, gilt heute, aufgrund adiabatischer [WS89, Dix85] und neuerdings auch diabatischer Betrachtungen [HH00b] als erwiesen, dass es sich um die Kombination aus Biege- und Streckbewegung handelt.

Bei einer rein asymmetrischen Dissoziation ohne Barrieren direkt aus einem angeregten Zustand wäre zu erwarten, dass das Fluoreszenzsignal – mehr oder weniger – der durch die Absorption in diesen Zustand vorgegebenen Tendenz folgt. Dem widerspricht der in Abbildung 5.21 gezeigte Vergleich zwischen der Zweiphotonen Fluoreszenz und dem Absorptionswirkungsquerschnitt aus Abbildung 2.1 im relevanten Energiebereich.

Der qualitative Anstieg der spontanen Fluoreszenz entspricht vielmehr den in neueren Arbeiten [HH00b, HHS01] ermittelten Verzweigungsraten, welche dort unter Einbeziehung der in Abschnitt 5.2.1 genannten Dissoziationskanäle berechnet und der komplexen Resonanzstruktur angepasst wurden. Hierin werden als Schwellen-Energien für die Entstehung von OH(A) bei H<sub>2</sub>O 9.13 eV und von OD(A) bei D<sub>2</sub>O 9.25 eV ermittelt. Der energetische Unterschied gründet sich auf die unterschiedlichen vibronischen Nullpunktenergien der Moleküle (0.42 eV bei H<sub>2</sub>O und 0.26 eV bei D<sub>2</sub>O). Der Wert für die Schwelle zur Produktion von OH(A)/OD(A) dürfte bei dem Mittel zwischen beiden Werten, also 9.19 eV liegen. Tabelle 5.1 stellt den verwendeten Laserwellenlängen die entsprechenden Energien gegenüber.

Abbildung 5.22 zeigt in einer aus [HH00b] entnommenen Darstellung die geschilderten Dissoziationsverhältnisse, wobei die in den Kurven sichtbaren Fluktuationen zur Resonanzstruktur im Absorptionsspektrum korrespondieren. Diese Struktur kann natürlich in den präsentierten Messungen nicht reproduziert werden, der monotone Anstieg des Fluoreszenzsignals wird jedoch

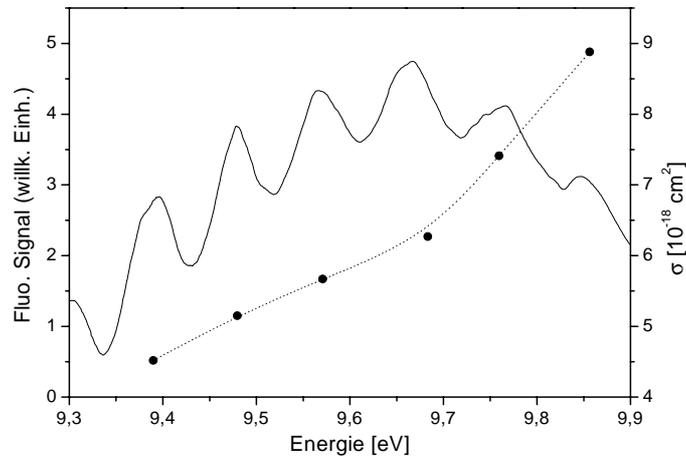


Abb. 5.21: Vergleich des Fluoreszenzsignals bei Zweiphotonen-Dissoziation aus Abbildung 5.18 (Punkte und gepunktete Linie) mit dem Einphotonen-Absorptionswirkungsquerschnitt aus Abbildung 2.1 (durchgezogene Linie) im Energieintervall von 9.3 eV bis 9.9 eV

Wellenlänge	(Multi-) Photonenenergie
(2 x) 256 nm	9.69 eV
(2 x) 259 nm	9.58 eV
(2 x) 261.5 nm	9.48 eV
3630 nm	0.34 eV

Tab. 5.1: Einige verwendete Laserwellenlängen und korrespondierende Energien

bestätigt.

Auf der Grundlage dieser Daten lassen sich die ausgeprägten Unterschiede in den Zwei-Farben Signalen in den Abbildungen 5.16 und 5.17 bei positiven Verzögerungszeiten als Konkurrenzprozesse im angeregten Zustand interpretieren. Prinzipiell sind als Auswirkung der infraroten Laserstrahlung bei 3.6  $\mu\text{m}$  zwei Szenarien vorstellbar:

Einerseits kann durch den IR-Impuls bei genügend großer Voranregung durch die ultravioletten Laserimpulse eine Anregung in einen höheren elektronischen Zustand erfolgen, was eine Erhöhung der spontanen Fluoreszenz bedingt. Auch weitere Anregung in ein höheres vibronisches Niveau im  $\tilde{B}$ -

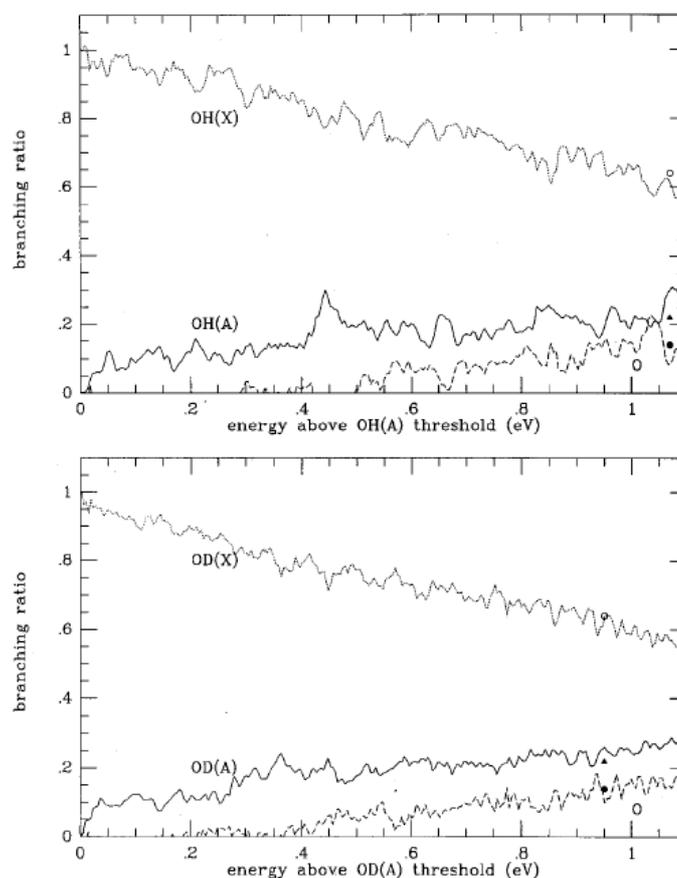


Abb. 5.22: Verteilung von OH/OD(X)-, OH/OD(A)- und O-Fragmenten bei  $H_2O$  und  $D_2O$  aus dreidimensionalen quantenmechanischen Rechnungen. Abbildung entnommen aus [HH00b]

Zustand ist prinzipiell denkbar, allerdings verglichen mit elektronischen Anregung eher unwahrscheinlich. Andererseits besteht die Möglichkeit einer stimulierten Abregung in einen niedrigeren elektronischen Zustand oder ein niedrigeres vibronisches Niveau im  $\tilde{B}$ -Zustand, was eine Verringerung der spontanen Fluoreszenz zur Folge hat. Werden dabei Energien unterhalb der besagten Schwelle erreicht, verlöscht die Fluoreszenz sogar vollständig. Abbildung 5.23 stellt diese Reaktionspfade bei einer UV-Wellenlänge von 259 nm schematisch anhand des Absorptionsspektrums dar.

Wie die linke Seite der Abbildung zeigt, ist hier nach Vibrationsvoranregung eine Zwei-Photonen-Dissoziation über den  $\tilde{C}$ -Zustand möglich. Ohne

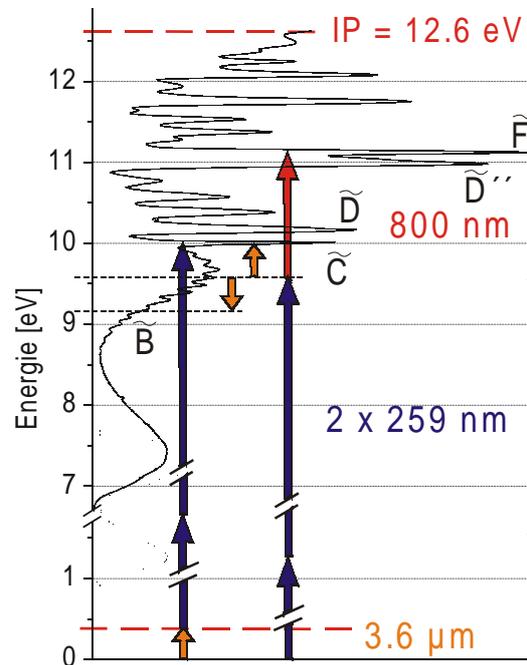


Abb. 5.23: Schematische Darstellung des Pump-Abtast Experiments mit 3.6  $\mu\text{m}$  und 259 nm (Absorptionsspektrum nach [FHR01, YEP96, YEP97]).

Vibrationsvoranregung dagegen (rechte Seite der Abbildung) erfolgt zunächst eine Anregung in ein hohes Vibrationsniveau des  $\tilde{B}$ -Zustandes. Durch die infrarote Laserstrahlung bei 3.6  $\mu\text{m}$  kann nun entweder eine elektronische Anregung oder eine stimulierte Abregung in den  $\tilde{X}$ - beziehungsweise  $\tilde{A}$ -Zustand erfolgen. Während die elektronische Anregung in den  $\tilde{C}$ -Zustand direkt am Absorptionsspektrum gezeigt werden kann, wird die energetische Nähe zu  $\tilde{X}$ - und  $\tilde{A}$ -Zustand erst bei dem Vergleich der Potenzialhyperflächen (siehe Abbildungen 2.4 und 2.5) bei großen Bindungswinkeln deutlich. Offensichtlich halten sich bei einer Anregung mit 259 nm beide Effekte die Waage. Lediglich die durch die vibrationelle Anregung im Grundzustand bedingte Stufe bleibt sichtbar. Der zeitlich vorauslaufende Impuls bei 800 nm (in roter Farbe dargestellt) ermöglicht eine weitere elektronische Anregung in den  $\tilde{F}$ -Zustand, ein 3d-Rydberg-Orbital um 11.1 eV.

Bei UV-Wellenlängen kleiner als 259 nm, gezeigt in Abbildung 5.16, dominiert die Anregung in höhere elektronische Zustände. Mit den vorhandenen

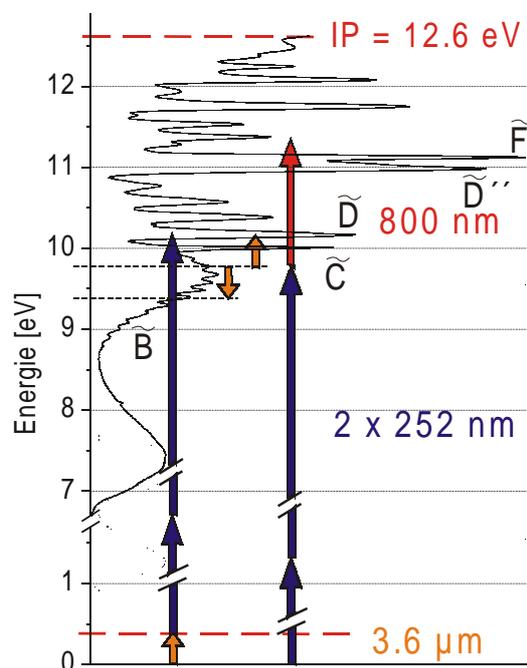


Abb. 5.24: Schematische Darstellung des Pump-Abtast Experiments mit  $3.6 \mu\text{m}$  und  $252 \text{ nm}$  (Absorptionsspektrum nach [FHR01, YEP96, YEP97]).

photonischen Energien ist der  $\tilde{C}$ -Zustand ( $10.0 \text{ eV}$ ), im weiteren sogar der  $\tilde{D}$ -Zustand ( $10.2 \text{ eV}$ ) erreichbar. In der Folge ist eine Signalerhöhung zu verzeichnen. Da der Laserimpuls bei  $800 \text{ nm}$  eine Bandbreite (FWHM) von  $23 \text{ nm}$  ( $0.045 \text{ eV}$ ) besitzt, können bei diesen UV-Wellenlängen (Energie  $E \geq 2 \times 4.86 \text{ eV}$ ) die 3d-Rydberg-Orbitale um  $11.1 \text{ eV}$  nicht mehr erreicht werden. Abbildung 5.24 illustriert dies bei einer UV-Wellenlänge von  $252 \text{ nm}$ .

Umgekehrt dominiert bei UV-Wellenlängen größer als  $259 \text{ nm}$  (Energie  $E \leq 2 \times 4.74 \text{ eV}$ ) eine effektive stimulierte Abregung in Niveaus, welche adiabatisch mit OH/OD-Fragmenten im Grundzustand korreliert sind. Ein deutlicher Signlrückgang kann verzeichnet werden. Der Impuls bei  $800 \text{ nm}$  dagegen ermöglicht eine weitere elektronische Anregung in den  $\tilde{D}''$ - beziehungsweise  $\tilde{E}'$ -Zustand, was einen Anstieg des Fluoreszenzsignals zur Folge hat. Abbildung 5.25 zeigt dies schematisch bei einer UV-Wellenlänge von  $264 \text{ nm}$ .

Ein weiteres Indiz liefert die ausgeprägte Fragmentationsdynamik bei den

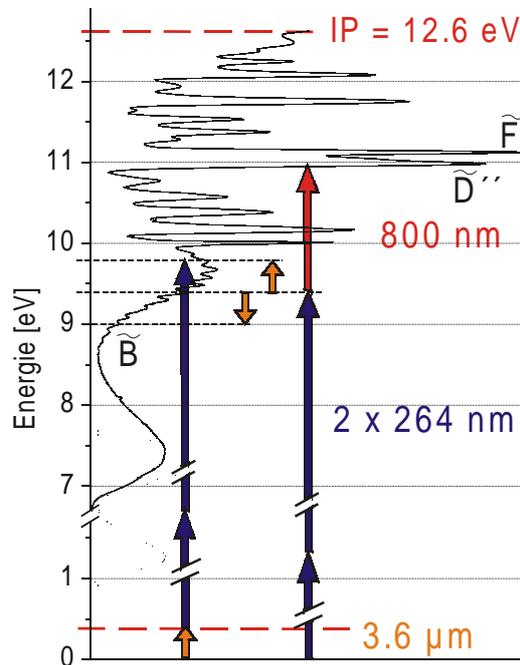


Abb. 5.25: Schematische Darstellung des Pump-Abtast Experiments mit 3.6  $\mu\text{m}$  und 264 nm (Absorptionsspektrum nach [FHR01, YEP96, YEP97]).

transienten Signalen bei 261.5 nm und 264 nm: Während bei beiden Wellenlängen ein Signalabfall verzeichnet werden kann, beträgt die Anstiegszeit bei 261.5 nm um 0.7 ps und bei 264 nm etwa 1.2 ps. Hierbei muss berücksichtigt werden, dass die Höhe der vibrationellen Anregung im  $\tilde{B}$ -Zustand mit der Vergrößerung der Wellenlänge fällt. Damit verringert sich auch die Wahrscheinlichkeit, sehr große Bindungswinkel zu erreichen und damit die Kopplung zu  $\tilde{X}$ - und  $\tilde{A}$ -Zustand. Sowohl die konische Durchschneidung zwischen  $\tilde{B}$ - und  $\tilde{X}$ -Zustand, als auch die energetische Entartung von  $\tilde{B}$ - und  $\tilde{A}$ -Zustand, welche Verlustkanäle für die Produktion von OH/OD im elektronisch angeregten Zustand darstellen, sind besonders bei großen Bindungswinkeln ausgeprägt. Abbildung 5.26 soll durch die Gegenüberstellung zweier Bindungswinkel diesen Sachverhalt verdeutlichen.

Hierbei stellen die adiabatisch mit OH/OD(A) korrelierte direkte Dissoziation auf der  $\tilde{B}$ -Hyperfläche einerseits und die Dissoziation über den  $\tilde{A}$ - oder  $\tilde{X}$ -Zustand (korreliert mit OH/OD(X)) andererseits limitierende klas-

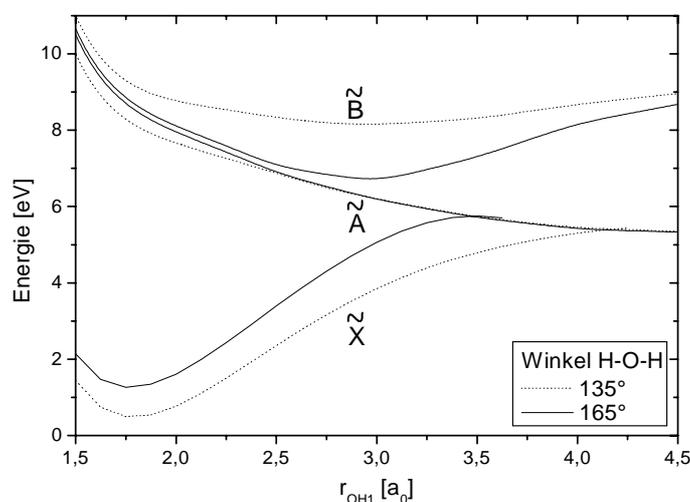
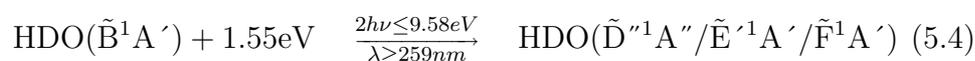
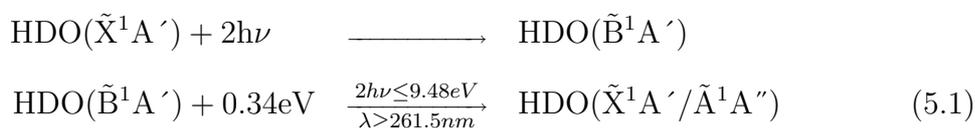


Abb. 5.26: Zwei Schnitte durch die Potenzialhyperflächen der Abbildungen 2.4 und 2.5 bei den Bindungswinkeln  $135^\circ$  (gestrichelt) und  $165^\circ$  (durchgezogen)

sische Trajektorien dar. Dabei verweilen nur wenig über die Schwelle angeregte Moleküle länger auf dem  $\tilde{B}$ -Potential, als solche, welche aufgrund der höheren Anregung über genügend Überschussenergie zur direkten Dissoziation verfügen. Diese können dann durch einen zeitverzögerten infraroten Laserimpuls in den  $\tilde{A}$ - oder  $\tilde{X}$ -Zustand abgeregt werden, was eine Verringerung des Fluoreszenzsignals zur Folge hat. Als Folge daraus verlängert sich die Signalanstiegszeit in den Transienten mit der Abnahme der Anregungsenergie.

Insgesamt lässt sich der Ablauf der Experimente des Abschnitts 5.2.2 bei positiven Verzögerungszeiten schematisch wie folgt darstellen:



Wie bereits in Abschnitt 2.1 ausgeführt, ist der Kanal 5.1 mit der Produktion von OH/OD(X) im Grundzustand verbunden, während es bei den Kanälen 5.3 und 5.4 mit steigender Anregungsenergie zu einer vermehrten Entstehung von OH/OD(A) im angeregten Zustand kommt.

Experimente mit niedrigen UV-Energien, welche nur gering über der Schwelle zur Produktion von OH/OD(A) liegen, in Kombination mit einem geeigneten Abtastimpuls im Infraroten, können somit ein zeitaufgelöstes Bild der nichtadiabatischen Kopplungsprozesse zwischen dem (vibronisch angeregten)  $\tilde{B}$ -Zustand und den energetisch niedriger liegenden elektronischen Zuständen liefern. Tabelle 5.2 fasst die in diesem Abschnitt beobachteten Lebensdauern nochmals zusammen.

Anregungsenergie [eV]	Energie des Probeimpulses [eV]	Ziel-Zustand	angepasste Lebensdauer
9.39	0.34	$\tilde{X}^1A'/\tilde{A}^1A''$	1.2 ps
9.48		$\tilde{X}^1A'/\tilde{A}^1A''$	0.7 ps
9.69		$\tilde{C}^1A''$	250 fs
9.76		$\tilde{D}^1A'$	400 fs
9.86		$\tilde{D}^1A'$	300 fs
9.39	1.55	$\tilde{D}''^1A''$	200 fs
9.48		$\tilde{E}'^1A'$	200 fs
9.58		$\tilde{F}^1A'$	150 fs

Tab. 5.2: In Abschnitt 5.2.2 betrachtete Prozesse und deren Reaktionszeiten

### 5.2.3 Abschätzung der Höhe der Infrarot Voranregung

Wie in Abschnitt 4.2 gezeigt, ist zur Abschätzung der Anregungswahrscheinlichkeit bei vorgegebener Laserintensität die Kenntnis der Übergangsdipolmomente notwendig. In dem für die Vibrationsanregung relevanten Bereich zwischen etwa  $1000\text{ cm}^{-1}$  und  $5000\text{ cm}^{-1}$  sind in den vergangenen zwei Jahrzehnten mit Hilfe von Fourier-Transformations Spektrometern mit teilweise enormen Weglängen (0.5 km) hochaufgelöste Absorptionsspektren von  $\text{H}_2\text{O}$  und seinen Isotopen vermessen worden (siehe [RRG98]).

Im Gegensatz zu  $\text{H}_2\text{O}$  fällt bei HDO (im Modell des starren Rotators) das elektrische Dipolmoment nicht mit einer Hauptträgheitsachse (b-Achse) zusammen, sondern ist um etwa  $20^\circ$  gegen diese verkippt. Da endliche Projektionen des Dipolmoments auf zwei Hauptträgheitsachsen (a-Achse und b-Achse) existieren, setzt sich das Rotationsschwingungsspektrum aus zwei Komponenten zusammen. Die Übergangsdipolmomente für diese beiden Anteile sind 1982 und 1983 von Toth et al. [TGB82, TB83] experimentell bestimmt und von Perrin et al. [PFC85, PCF86] theoretisch bestätigt worden. Tabelle 5.3 fasst diese Daten unter Angabe der jeweiligen Vibrationsbande zusammen.

Übergang	Übergangsdipolmoment [Debye]	
	A-Typ	B-Typ
(100) Band	$0.0435 \pm 0.0004$	$0.0039 \pm 0.0003$
(020) Band	$0.0145 \pm 0.0006$	$0.0098 \pm 0.0002$
(110) Band	$0.0137 \pm 0.0001$	$0.0042 \pm 0.0004$
(030) Band	$0.0016 \pm 0.0002$	$0.0025 \pm 0.0001$

Tab. 5.3: Übergangsdipolmomente von HDO.  
Werte aus [TGB82] und [TB83]

Zur Abschätzung der Anregungswahrscheinlichkeit wurden die Besetzungen der angeregten Vibrationsniveaus separat in dem in Kapitel 4.2 beschriebenen Formalismus ermittelt und beide Bandentypen aufsummiert. Die Besetzungswahrscheinlichkeiten bei Anregung um  $2.4\ \mu\text{m}$  und  $3.6\ \mu\text{m}$  unter Einbeziehung der entsprechenden Laserparameter sind in den Abbildungen 5.27 und 5.28 dargestellt. Dabei geben schwarze Kurven die Besetzung der Vibrationsniveaus bei statistischer Orientierung der Moleküle, roten Kurven

die Besetzung bei optimaler Ausrichtung wieder.

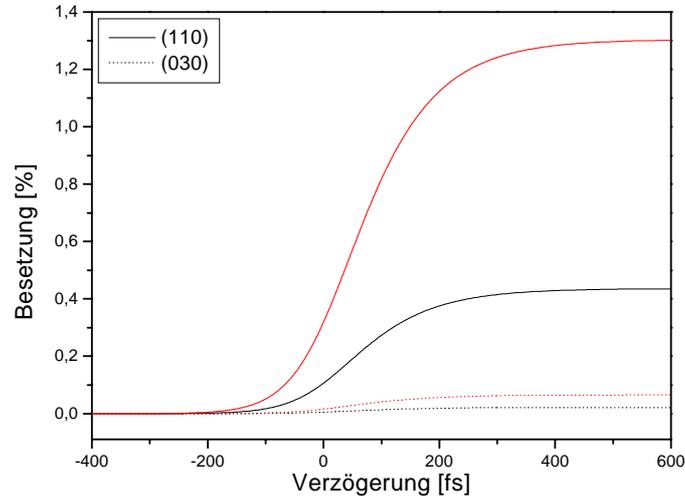


Abb. 5.27: Berechnete Besetzung der Vibrationsniveaus 110 (durchgezogen) und 030 (gepunktet) bei statistischer (schwarz) und optimaler (rot) Ausrichtung der Moleküle; Laserparameter:  $\lambda = 2418\text{nm}$ ,  $\Delta t = 160\text{fs}$ ,  $I_0 = 1.4 \cdot 10^{12} \text{ W/cm}^2$

Auffällig ist, dass die so ermittelten Besetzungen bei statistischer Orientierung deutlich unter den experimentell ermittelten Signalanstiegen liegen. Eine Begründung hierfür liefert einerseits die in den Kapiteln 5.2.1 und 5.2.2 diskutierte und in Abbildung 5.18 dargestellte Verschiebung der Dissoziation hin zum spontan fluoreszierenden Kanal. Andererseits werden optimal ausgerichtete Moleküle bevorzugt angeregt und tragen somit überproportional zum Fluoreszenzsignal bei.

Um die Auswirkung der Laserparameter zu zeigen, soll nun ein Spezialfall betrachtet werden, der es ermöglicht, Lösungen für die optischen Blochgleichungen anzugeben. Betrachtet sei die resonante Anregung eines Zwei-Niveau Systems, dessen angeregter Zustand eine sehr lange Lebensdauer im Vergleich zur Pulsdauer des anregenden Laserimpulses aufweist. In diesem Fall kann man  $T_1 \rightarrow \infty$  setzen und die Gleichungen 4.8 bis 4.10 vereinfachen sich zu:

$$\dot{\rho}_{22} = -\dot{\rho}_{11} = -\frac{i}{2}\Omega(t) [\rho_{21} - \rho_{12}] \quad (5.5)$$

$$\dot{\rho}_{i2} = \dot{\rho}_{i2}^* = \frac{i}{2}\Omega(t) [\rho_{22} - \rho_{11}]. \quad (5.6)$$

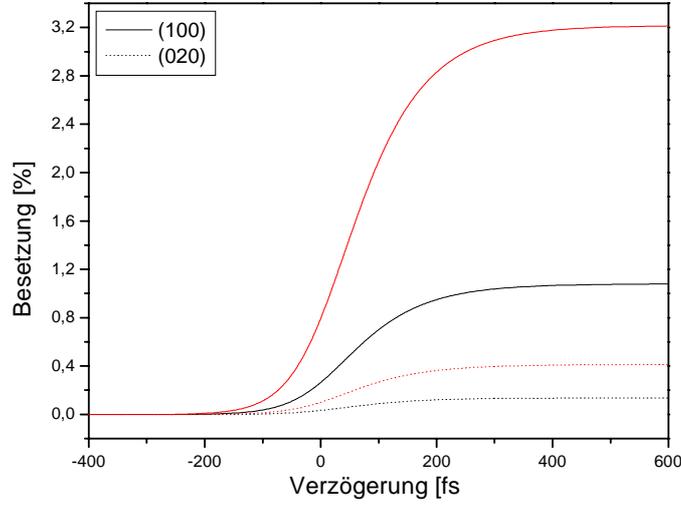


Abb. 5.28: Berechnete Besetzung der Vibrationsniveaus 100 (durchgezogen) und 020 (gepunktet) bei statistischer (schwarz) und optimaler (rot) Ausrichtung der Moleküle; Laserparameter:  $\lambda = 3630\text{nm}$ ,  $\Delta t = 150\text{fs}$ ,  $I_0 = 4 \cdot 10^{11} \text{ W/cm}^2$

Dieses Gleichungssystem lässt sich mit einem Exponentialansatz  $\rho_{ij} = \rho_{ij}^{(0)} \exp(\lambda(t))$ , bei welchem die Zeitabhängigkeit lediglich im Exponentialfaktor steckt, exakt lösen. Die allgemeinste Lösung hat folgende Form:

$$\rho_{ij} = \rho_{ij}^{(1)} + \rho_{ij}^{(2)} \exp \left[ i \int_{-\infty}^t \Omega(t) dt \right] + \rho_{ij}^{(3)} \exp \left[ -i \int_{-\infty}^t \Omega(t) dt \right]. \quad (5.7)$$

Unter den Anfangsbedingungen  $\rho_{22}(t \rightarrow -\infty) = \rho_{12}(t \rightarrow -\infty) = 0$  sowie  $\rho_{11}(t \rightarrow -\infty) = 1$  gilt für die Besetzung des angeregten Zustands:

$$\rho_{22} \propto \sin^2 \left[ \frac{\int_{-\infty}^t \Omega(t) dt}{2} \right] \simeq \left[ \frac{\int_{-\infty}^t \Omega(t) dt}{2} \right]^2. \quad (5.8)$$

Dabei ist die Zeitabhängigkeit von  $\Omega(t)$  nur durch die Einhüllendenfunktion  $g(t)$  bestimmt. Wegen

$$\Omega(t) = \frac{\mu_{12} E_0}{\hbar} \cdot g(t) \quad \text{und} \quad \int_{-\infty}^{\infty} g(t) dt = \tau$$

gilt bei hinreichend großer Zeit  $t > \tau$ :

$$\rho_{22} \propto \left[ \frac{\mu_{12} E_0 \tau}{2\hbar} \right]^2 \propto \mu_{12}^2 \cdot E_0^2 \cdot \tau^2. \quad (5.9)$$

Die Laserintensität  $I(t)$  ist mit der Gesamtlaserfluenz  $F$  über  $F = \int I(t) dt$  verknüpft, es gilt:

$$F = \int I(t) dt = \frac{E_0^2}{2c\epsilon_0} \int g(t)^2 dt \propto E_0^2 \cdot \tau \quad \text{und daher} \quad \rho_{22} \propto \mu_{12}^2 \cdot F \cdot \tau. \quad (5.10)$$

Hält man unter diesen vereinfachten Bedingungen die Laserfluenz konstant, so besteht ein linearer Zusammenhang zwischen Besetzung und Pulsdauer. Für eine Erhöhung der Besetzung sind also entweder eine Verlängerung der Pulsdauer und/oder eine Steigerung der Impulsenergie nötig. Die Vergrößerung beider Parameter ist aber nicht ohne weiteres möglich. Eine Verlängerung der Impulsdauer kann zwar die Besetzung erhöhen, dies widerspricht aber der Zielsetzung zeitaufgelöster Experimente.

Desweiteren werden durch die mit einer Steigerung der Impulsenergie verbundene Intensitätserhöhung vor allem nichtlineare Effekte wie zum Beispiel Mehrphotonen-Absorption und -Ionisation verstärkt. Da das ponderomotive Potenzial  $U_p \propto I \cdot \lambda^2$  des Strahlungsfeldes – und damit die mittlere kinetische Energie der im Feld beschleunigten Elektronen – quadratisch von der Wellenlänge  $\lambda$  abhängt, ist bei einer Anregung im mittleren Infrarot schon bei relativ niedrigen Intensitäten  $I$  mit derartigen Effekten zu rechnen. Bei der in den Experimenten verwendeten Laserstrahlung ergeben sich ponderomotive Potenziale von  $U_p \approx 0.3eV$  bei  $3.6 \mu m$  und  $U_p \approx 0.8eV$  bei  $2.4 \mu m$ . Unter Zuhilfenahme des Ionisationspotenzials von Wasser ( $IP = 12.6eV$ ) lassen sich die entsprechenden Keldysh-Parameter  $\Gamma = \sqrt{IP/2U_p}$  zu  $\Gamma \approx 5$  bei  $3.6 \mu m$  und  $\Gamma \approx 3$  bei  $2.4 \mu m$  bestimmen. Dies bedeutet, dass eine Intensitätserhöhung um den Faktor 10 bereits zu elektrischer Feldionisation führen würde.

Daher sollten Systeme mit großen Übergangsdipolmomenten  $\mu_{12}$ , wie zum Beispiel die CO-Streckschwingung in Karbonylen [WWY02], für die Anregung mit Femtosekunden-Impulsen favorisiert werden.